

## 硒与老鹰茶黄酮复配对山茶油的抗氧化效果

杨 薇,张承旭,袁勤翰,杨 涛,毛 敏,张 驰

(湖北民族大学 生物与食品工程学院,生物资源保护与利用湖北省重点实验室,湖北 恩施 445000)

**摘要:**为了促进天然抗氧化剂的开发,以过氧化值为指标,以硒代蛋氨酸、甲基硒代半胱氨酸、亚硒酸钠和老鹰茶黄酮(HTTF)为研究对象,采用 Schaal 烘箱法对比单独和复配使用对山茶油的抗氧化效果。结果表明:硒代蛋氨酸、甲基硒代半胱氨酸和亚硒酸钠对山茶油均有抗氧化效果,且加入量越高,抗氧化效果越好;硒代蛋氨酸和亚硒酸钠与 HTTF 复配对山茶油的抗氧化效果均优于各单一组分,而甲基硒代半胱氨酸与 HTTF 复配对山茶油的抗氧化效果优于 HTTF,但逊于甲基硒代半胱氨酸;硒代蛋氨酸、甲基硒代半胱氨酸、亚硒酸钠和 HTTF 单独使用和复配使用对山茶油的抗氧化效果均弱于 TBHQ。综上,不同的硒与 HTTF 复配对山茶油的抗氧化效果不同。

**关键词:**山茶油;老鹰茶黄酮;硒;抗氧化效果;Schaal 烘箱法

**中图分类号:**TS225.1;TS201.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2023)08-0030-04

### Antioxidant effect of selenium combined with hawk tea total flavonoids on oil – tea camellia seed oil

YANG Wei, ZHANG Chengxu, YUAN Qinhan, YANG Tao, MAO Min, ZHANG Chi

(Hubei Key Laboratory of Biological Resources Protection and Utilization, School of Biological Science and Food Engineering, Hubei Minzu University, Enshi 445000, Hubei, China)

**Abstract:** In order to promote the development of natural antioxidants, the peroxide value was used as an indicator, the antioxidant effects on oil – tea camellia seed oil of single selenium antioxidant (selenomethionine, methylselenocysteine, sodium selenite) and hawk tea total flavonoids (HTTF) and their combination were determined by Schaal oven method. The results showed that selenomethionine, methylselenocysteine and sodium selenite all had antioxidant effects on oil – tea camellia seed oil, and the higher the amount added, the better the antioxidant effect. The antioxidant effects of selenomethionine and sodium selenite in combination with HTTF on oil – tea camellia seed oil were better than those of the individual components, whereas the antioxidant effect of methylselenocysteine and HTTF in combination was better than that of HTTF but inferior to those of methylselenocysteine. The antioxidant effects of selenomethionine, methyl selenocysteine, sodium selenite and HTTF on oil – tea camellia seed oil were weaker than those of TBHQ when used alone or in combination. In conclusion, the antioxidant effects of different selenium combined with HTTF on oil – tea camellia seed oil are different.

**Key words:** oil – tea camellia seed oil; hawk tea total flavonoids; selenium; antioxidant effect; Schaal oven method

收稿日期:2022-04-22;修回日期:2023-04-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(81402225);硒食品营养与健康湖北省工程研究中心开放资助项目(PT082008);湖北民族大学生物科学与技术学院研究生创新计划资助项目(2019)

作者简介:杨 薇(1997),女,硕士研究生,研究方向为天然产物在油脂食品中的应用(E-mail)15272975906@163.com。

通信作者:张 驰,教授(E-mail)zhtzu@163.com。

老鹰茶,又名白茶、大树茶,是以樟科木姜子属植物毛豹皮樟[*Litsea coreana* Levl. var. *lanuginosa* (Migo)Yang et P. H. Huang]嫩叶为原料,经烘干、炒制等工序制成的一种植物代用茶<sup>[1]</sup>,在四川、贵州、重庆等地有悠久的饮用历史,2012年被国家质检总局批准为国家地理标志产品。老鹰茶含有黄

酮、多糖、多酚、皂苷等多种成分<sup>[2-4]</sup>,其中的黄酮具有抗炎、抗氧化、提高免疫力、降血糖、降血脂等功效<sup>[5-8]</sup>。老鹰茶黄酮(Hawk tea total flavonoids, HTTF)具有较高的抗氧化活性,是良好的油脂天然抗氧化剂。

硒是人体必需的微量元素之一,在自然界中以有机硒和无机硒两种形式存在,其中:无机硒价格便宜,但生物利用率低,有毒副作用;有机硒生物利用率高,毒性小,生物活性强,更容易在人体内同化,故常用有机硒作为人体硒补充剂。现代医学研究证明,硒具有抗炎、抗癌、抗氧化、抑制细胞凋亡、解毒等多种生理功能<sup>[9-10]</sup>。另外,硒在油脂中能发挥双重作用:在低浓度时它充当抗氧化剂,抑制脂质过氧化,而在较高浓度时,它是促氧化剂,可增强脂质过氧化产物的积累<sup>[11]</sup>。

山茶油是从油茶树的种子中提取的,主要产于南方气温较高的省份,我国拥有全世界约95%的油茶资源,可以说山茶油是我国独有的一种食用油<sup>[12]</sup>。山茶油因其油酸含量高(油酸含量超过80%)和脂质伴随物(维生素E、角鲨烯、多酚等)丰富而被认为是一种优质食用油<sup>[13]</sup>。然而,富含不饱和脂肪酸的油脂在加工和储藏过程易发生酸败。油脂酸败过程中产生的氢过氧化物等产物,会对人体造成多方面危害,如呕吐、头晕、腹泻,严重的可导致畸形、癌症<sup>[14-15]</sup>。添加抗氧化剂是一种有效延缓或抑制脂质氧化的方法。

油脂的抗氧化剂根据来源可分为化学抗氧化剂和天然抗氧化剂。天然抗氧化剂以其高效、安全、无副作用而受到广泛关注。研究显示,硒与茶多酚二者联用抗氧化效应强于其单一物质,但主要应用于动物生产中<sup>[16]</sup>,尚未有二者联用于油脂抗氧化方面的研究。本文在对老鹰茶黄酮和硒单一抗氧化活性研究的基础上,将两种物质复配使用,探究其对山茶油的抗氧化活性,以期对油脂的天然抗氧化剂的开发利用提供数据支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

老鹰茶,产自四川省宜宾市;山茶油,江西天成油脂有限公司;亚硒酸钠、甲基硒代半胱氨酸、硒代蛋氨酸,上海麦克林生物有限公司;三氯甲烷、冰醋酸、乙醇、石油醚等均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;D101大孔吸附树脂,北京索莱宝科技有限公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

GXZ-9140鼓风干燥箱,上海博迅视野有限公司;5810R冷冻离心机,德国艾本公司;RE-52AA旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 老鹰茶黄酮的提取及精制

将老鹰茶置于60℃鼓风干燥箱中烘干24h,粉碎,过0.25mm(60目)筛。取老鹰茶粉,按料液比1:5加入石油醚,常温浸泡24h,离心取沉淀,于40℃烘干,得脱脂老鹰茶粉。

参考计红芳等<sup>[7]</sup>的方法并稍作修改提取老鹰茶黄酮。精密称取5.000g脱脂老鹰茶粉,按料液比1:35加入体积分数70%的乙醇溶液,在60℃下磁力搅拌浸提90min,冷却至室温后以1000r/min离心15min,取上清液,于40℃烘干,即得老鹰茶黄酮粗提物。

参照陆维丽<sup>[17]</sup>的方法对老鹰茶黄酮粗提物进行纯化。取老鹰茶黄酮粗提物,加水超声促溶,静置后离心,加水定容至250mL,制得样品液。取35g经95%乙醇浸泡24h的D101大孔吸附树脂于具塞三角瓶中,加入样品液中,常温下振荡吸附24h,过滤,得到吸附饱和的大孔树脂。将大孔树脂加入250mL95%乙醇溶液中,常温下振荡解吸24h,过滤、干燥,即得精制老鹰茶黄酮(参考文献[18]采用三氯化铝比色法测得黄酮含量为4.24%)。

#### 1.2.2 油脂加速氧化试验

采用Schaal烘箱法加速油脂氧化进程。硒抗氧化剂的加入梯度为1、2、3、4、5μg/g(以油质量计),老鹰茶黄酮的加入量为0.05%(以油质量计),复配组为4μg/g或5μg/g硒抗氧化剂与0.05%老鹰茶黄酮复配,均是溶解于10mL体积分数70%的乙醇溶液中再加入油脂中。分别精确称取30.00g山茶油于烧杯中,加入抗氧化剂,再加入1.2%单甘酯(以油质量计),超声处理10min使其混合均匀,将油样放入60℃鼓风干燥箱中,定时取样,参照GB5009.227-2016测定油样的过氧化值(POV)。以不添加抗氧化剂的山茶油为空白对照,以添加0.02%TBHQ的山茶油为阳性对照,每个试验组设置3个平行。

## 2 结果与分析

### 2.1 单一硒抗氧化剂对山茶油的抗氧化效果

分别以硒代蛋氨酸、甲基硒代半胱氨酸、亚硒酸钠作为硒的来源,按1.2.2方法以不同梯度加入山茶油中,考察单一硒抗氧化剂对山茶油的抗氧化效果,结果如图1所示。

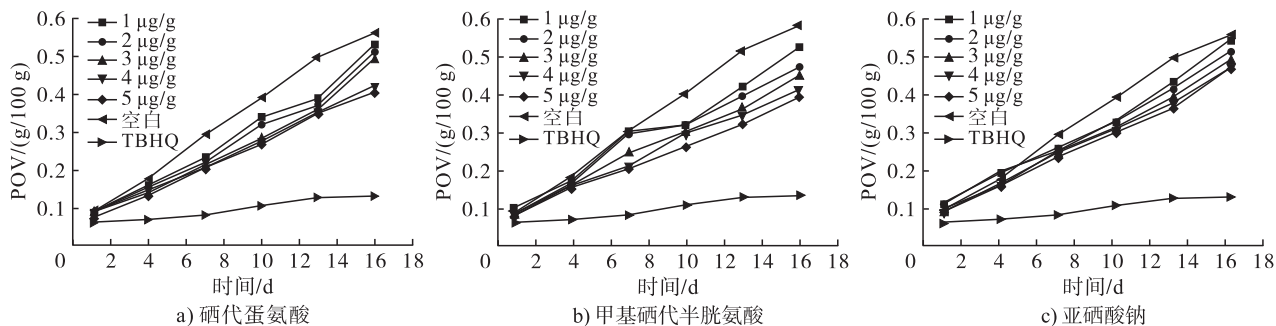


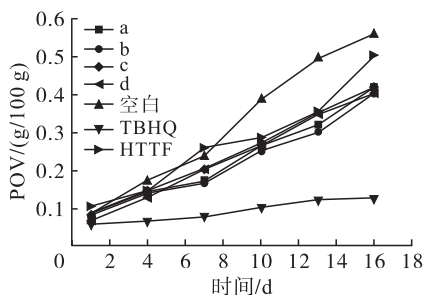
图1 单一硒抗氧化剂对山茶油的抗氧化效果

由图1可知:硒代蛋氨酸、甲基硒代半胱氨酸、亚硒酸钠对山茶油均有明显的抗氧化效果,且加入的硒抗氧化剂越多,对油脂的抗氧化效果越强,但其抗氧化效果明显低于TBHQ。

## 2.2 复配抗氧化剂对山茶油的抗氧化效果

### 2.2.1 硒代蛋氨酸与老鹰茶黄酮复配

按1.2.2方法,考察硒代蛋氨酸与老鹰茶黄酮复配对山茶油的抗氧化效果,结果如图2所示。



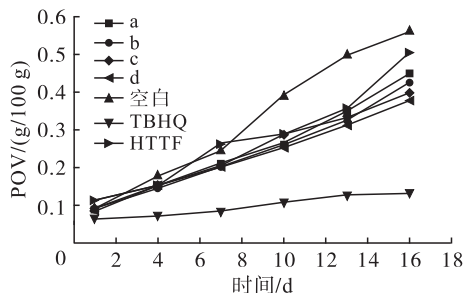
注:a. 4  $\mu\text{g/g}$  硒代蛋氨酸 + HTTF; b. 5  $\mu\text{g/g}$  硒代蛋氨酸 + HTTF; c. 4  $\mu\text{g/g}$  硒代蛋氨酸; d. 5  $\mu\text{g/g}$  硒代蛋氨酸

图2 硒代蛋氨酸与老鹰茶黄酮复配对山茶油的抗氧化效果

由图2可知,总体而言空白对照的过氧化值最高,阳性对照的过氧化值最低,而硒代蛋氨酸与老鹰茶黄酮复配加入山茶油中,与单独加入老鹰茶黄酮和单独加入硒代蛋氨酸相比,单独加入老鹰茶黄酮的油样过氧化值最高,其次是单独加入4  $\mu\text{g/g}$  与5  $\mu\text{g/g}$  硒代蛋氨酸的油样,而硒代蛋氨酸与老鹰茶黄酮复配的油样过氧化值最低,其中5  $\mu\text{g/g}$  硒代蛋氨酸与老鹰茶黄酮复配的抗氧化效果优于4  $\mu\text{g/g}$  硒代蛋氨酸与老鹰茶黄酮复配的。综上所述,硒代蛋氨酸与老鹰茶黄酮复配对山茶油的抗氧化效果明显优于单一组分,且复配组硒代蛋氨酸添加量越多,抗氧化效果越好,但依然远低于TBHQ。

### 2.2.2 甲基硒代半胱氨酸与老鹰茶黄酮复配

按1.2.2方法,考察甲基硒代半胱氨酸与老鹰茶黄酮复配对山茶油的抗氧化效果,结果如图3所示。



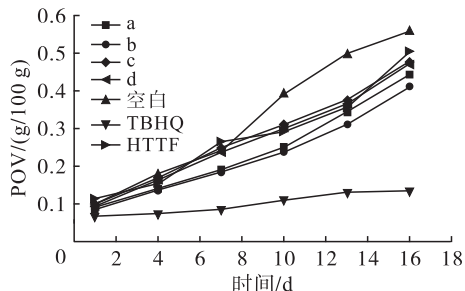
注:a. 4  $\mu\text{g/g}$  甲基硒代半胱氨酸 + HTTF; b. 5  $\mu\text{g/g}$  甲基硒代半胱氨酸 + HTTF; c. 4  $\mu\text{g/g}$  甲基硒代半胱氨酸; d. 5  $\mu\text{g/g}$  甲基硒代半胱氨酸

图3 甲基硒代半胱氨酸与老鹰茶黄酮复配对山茶油的抗氧化效果

由图3可知,总体而言空白对照的过氧化值最高,阳性对照的过氧化值最低,而甲基硒代半胱氨酸与老鹰茶黄酮复配加入山茶油中,与单独加入老鹰茶黄酮和单独加入甲基硒代半胱氨酸相比,单独加入老鹰茶黄酮的油样过氧化值最高,其次是甲基硒代半胱氨酸与老鹰茶黄酮复配的油样,单独加入4  $\mu\text{g/g}$  与5  $\mu\text{g/g}$  甲基硒代半胱氨酸的油样过氧化值最低,但抗氧化效果依然远低于TBHQ。综上,甲基硒代半胱氨酸与老鹰茶黄酮复配对山茶油的抗氧化效果优于老鹰茶黄酮单独使用,但比甲基硒代半胱氨酸单独使用效果差。

### 2.2.3 亚硒酸钠与老鹰茶黄酮复配

按1.2.2方法,考察亚硒酸钠与老鹰茶黄酮复配对山茶油的抗氧化效果,结果如图4所示。



注:a. 4  $\mu\text{g/g}$  亚硒酸钠 + HTTF; b. 5  $\mu\text{g/g}$  亚硒酸钠 + HTTF; c. 4  $\mu\text{g/g}$  亚硒酸钠; d. 5  $\mu\text{g/g}$  亚硒酸钠

图4 亚硒酸钠与老鹰茶黄酮复配对山茶油的抗氧化效果

由图4可知,总体而言空白对照的过氧化值最高,阳性对照的过氧化值最低,而亚硒酸钠与老鹰茶黄酮复配加入山茶油中,与单独加入老鹰茶黄酮和单独加入亚硒酸钠相比,单独加入老鹰茶黄酮的油样过氧化值最高,其次是单独加入4  $\mu\text{g/g}$ 与5  $\mu\text{g/g}$ 亚硒酸钠的油样,亚硒酸钠与老鹰茶黄酮复配的油样过氧化值最低,其中5  $\mu\text{g/g}$ 亚硒酸钠与老鹰茶黄酮复配的抗氧化效果优于4  $\mu\text{g/g}$ 亚硒酸钠与老鹰茶黄酮复配的。综上,亚硒酸钠与老鹰茶黄酮复配对山茶油的抗氧化效果优于单一组分,且复配组中亚硒酸钠加入量越多,抗氧化效果越好,但仍远低于TBHQ。

### 3 结论

硒代蛋氨酸、甲基硒代半胱氨酸和亚硒酸钠对山茶油均有抗氧化效果,且加入量越高,抗氧化效果越好。硒代蛋氨酸、甲基硒代半胱氨酸和亚硒酸钠分别与老鹰茶黄酮复配使用时,硒代蛋氨酸和亚硒酸钠与老鹰茶黄酮复配对山茶油的抗氧化效果均优于单一组分,而甲基硒代半胱氨酸与老鹰茶黄酮复配对山茶油的抗氧化效果优于单独使用老鹰茶黄酮,但逊于单独使用甲基硒代半胱氨酸。不同的硒与老鹰茶黄酮复配对山茶油的抗氧化效果不同。

### 参考文献:

[1] 秦昭,冯堃,王文蜀. 中国传统民族老鹰茶黄酮类成分研究进展[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(2): 173-177.

[2] 陈玉璞,程文明,李俊. 老鹰茶中黄酮类化学成分分析[J]. 安徽医科大学学报, 2008, 43(1): 65-67.

[3] 陆维丽,陈玉璞,汤文建,等. HPLC法测定老鹰茶中主要黄酮的含量[J]. 安徽医科大学学报, 2009, 44(5): 653-654.

[4] 夏欢. 老鹰茶抗氧化活性物质基础研究[D]. 武汉:华中农业大学, 2016.

[5] 戴前莉,朱恒星,卢敏,等. 老鹰茶开发利用现状及产业化发展对策[J]. 现代农业科技, 2022(5): 195-199.

[6] 计红芳,张令文,张磊,等. 微波辅助提取老鹰茶总黄酮及其抑菌活性研究[J]. 河南科技学院学报(自然科学版), 2011, 39(6): 27-31.

[7] 计红芳,南海娟,张令文,等. 老鹰茶总黄酮的提取工艺及抗氧化活性研究[J]. 中国食品添加剂, 2011(2): 121-125.

[8] 周维晨. 老鹰茶总黄酮中黄酮类单体对TGF- $\beta$ 1诱导的肝星状细胞增殖的影响及部分机制研究[D]. 合肥:安徽医科大学, 2010.

[9] 刘芳印. 硒的生物酶与抑癌机制研究进展[J]. 右江医学, 2008(5): 620-622.

[10] 邵世和,孙丽媛. 微量元素硒与肿瘤的关系[J]. 北华大学学报(自然科学版), 2003(3): 223-226.

[11] BROWN K, ARTHUR J. Selenium, selenoproteins and human health: a review[J]. Public Health Nutr, 2001, 4(2b): 593-599.

[12] 钟小荣. 山茶油营养价值和发展研究[J]. 中国食品工业, 2021(22): 72-75, 128.

[13] 冯小刚,骆文进,王丽英. 山茶油脂脂肪酸组成及微量活性物质测定[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(12): 61-65.

[14] 肖菁,吴卫国,彭思敏. 食用油抗氧化剂及其安全性研究进展[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(9): 10-13, 17.

[15] 魏红艳,张玉斌,石岩. 3种天然抗氧化剂在双低菜籽油中的抗氧化效果[J]. 中国油脂, 2022, 47(3): 38-40.

[16] 杨凯丽,卓锐文,肖圆圆,等. 硒与茶多酚的协同生物学效应及其在动物生产中的应用[J]. 动物营养学报, 2021, 33(1): 68-76.

[17] 陆维丽. 老鹰茶总黄酮的制备工艺及主要成分含量测定的研究[D]. 合肥:安徽医科大学, 2009.

[18] 杨晓凤,韩梅,胡莉. 分光光度法测定老鹰茶中黄酮类化合物[J]. 西南农业学报, 2011, 24(3): 1234-1235.

(上接第29页)

[38] YOSHIKAWA S, KIDA H, SATO K. Promotional effects of new types of additives on fat crystallization[J]. J Oleo Sci, 2014, 63(4): 333-345.

[39] YOSHIKAWA S, KIDA H, SATO K. Fat crystallization with talc particles is influenced by particle size, concentration, and cooling rate[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2015, 117(6): 858-868.

[40] YOSHIKAWA S, KIDA H, MATSUMURA Y, et al. Adding talc particles improves physical properties of palm oil-based shortening[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2016, 118(7): 1007-1017.

[41] BAYÉS-GARCÍA L, YOSHIKAWA S, AGUILAR-JIMÉNEZ M, et al. Heterogeneous nucleation effects of talc particles on polymorphic crystallization of cocoa butter[J]. Cryst Growth Des, 2022, 22(1): 213-227.

[42] ZHANG L, WEI K J, CHEN J C. Effect of *cis-trans* isomerization on the crystallization behavior of triacylglycerols[J]. Cryst Growth Des, 2020, 20(3): 1655-1664.

[43] SHIMAMURA K, UENO S, MIYAMOTO Y, et al. Effects of polyglycerine fatty acid esters having different fatty acid moieties on crystallization of palm stearin[J]. Cryst Growth Des, 2013, 13(11): 4746-4754.