

油料资源

省沽油种仁油脂肪酸及不皂化物分析

王衍彬^{1,2}, 秦玉川¹, 王丽玲¹, 张都海¹, 柏明娥¹, 贺亮¹, 刘本同¹

(1. 浙江省林业科学研究院, 杭州 310023; 2. 浙江省森林食品研究重点实验室, 杭州 310023)

摘要:采用 GC-MS 分析省沽油种仁油中脂肪酸和不皂化物的组成与含量。结果表明:省沽油种仁油中不饱和脂肪酸含量达 86.68%, 主要为油酸、亚油酸和亚麻酸; 油中不皂化物共鉴定出 6 种植物甾醇、3 种烯烃、1 种维生素和 12 种烷烃类化合物, 其中 γ -谷甾醇、角鲨烯和维生素 E 含量最高, 分别为 411.21、257.72 mg/kg 和 151.94 mg/kg, 经质谱离子碎片对比分析, 省沽油种仁油中的维生素 E 为 α -生育酚。

关键词:省沽油; 种仁油; 脂肪酸; 不皂化物

中图分类号: TS225.1; TQ646 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)09-0121-04

Analysis of fatty acid and unsaponifiable matter in *Staphylea bumalda* seed oilWANG Yanbin^{1,2}, QIN Yuchuan¹, WANG Liling¹, ZHANG Duhai¹,
BAI Ming'e¹, HE Liang¹, LIU Bentong¹

(1. Zhejiang Academy of Forestry, Hangzhou 310023, China;

2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Forest Food, Hangzhou 310023, China)

Abstract: The compositions and contents of fatty acid and unsaponifiable matter in *Staphylea bumalda* seed oil were analyzed by GC-MS. The results showed that the content of unsaturated fatty acid in *Staphylea bumalda* seed oil was 86.68%, mainly were oleic acid, linoleic acid and linolenic acid. Six phytosterols, three olefins, one vitamin and twelve alkane compounds were identified from the unsaponifiable matter, and γ -sitosterol, squalene and vitamin E were abundant with contents of 411.21, 257.72 mg/kg and 151.94 mg/kg. The vitamin E in *Staphylea bumalda* seed oil was α -tocopherol by the mass spectrometry ion fragment analysis.

Key words: *Staphylea bumalda*; seed oil; fatty acid; unsaponifiable matter

省沽油 (*Staphylea bumalda* DC.) 是省沽油科 (Staphyleaceae) 省沽油属 (*Staphylea* L.) 的传统药食两用植物, 我国北至黑龙江、南至四川均有分布^[1]。省沽油的嫩叶、花蕾中 8 种必需氨基酸齐全, 矿物元素中钙、镁、铁、硒含量丰富, 钾高钠低, 可作蔬菜食用; 种子油富含不饱和脂肪酸, 可作为食用油或肥皂原料; 果实和根可以入药, 具有清热解毒、润肺止咳的功效^[2-3]。

省沽油是一种优质的野生蔬菜, 亦是一种优质的野生木本食用油原料, 其种仁油具有悠久的食用和制皂历史。毛多斌^[4]、刘正祥^[3,5]、贾春晓^[6]等对省沽油中脂肪酸组成进行了研究, 发现其不饱和脂肪酸含量丰富, 其中亚麻酸和亚油酸含量远超一般的木本食用油。贾春晓等^[7]以正三十二烷为内标, 样品不经皂化, 直接进行 GC-MS 进样分析, 研究发现超临界二氧化碳萃取省沽油种子油中含有较高的角鲨烯和维生素 E, 并分离鉴定出一种植物甾醇。

植物油中的不皂化物一般包括脂肪烃、鲨烯类三萜、四环类三萜、脂溶性维生素、微量的色素和蜡质等成分, 其含量虽然比较少, 仅占植物油的 1% 左右, 但一般都具有重要的营养和保健功能。

目前对省沽油种仁油脂肪酸组成的研究较多,

收稿日期: 2017-12-25; 修回日期: 2018-05-28

基金项目: 浙江省院所专项 (2015F50003)

作者简介: 王衍彬 (1979), 男, 副研究员, 硕士, 研究方向为森林食品加工与森林天然产物化学 (E-mail) numbsword@126.com。

通信作者: 刘本同, 高级工程师 (E-mail) lbtct@126.com。

亦有部分不皂化物的分析研究^[7],但系统的省沽油种仁油不皂化物方面的研究尚未见报道。本研究针对省沽油种子,进行了种仁油提取、脂肪酸组成分析和种仁油中不皂化物组成与含量的分析,并与油茶籽油和橄榄油脂肪酸组成进行了比较,为省沽油种仁油产品的开发提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

省沽油种子,采自安徽汤山百花村。

石油醚(30~60℃)、氢氧化钾、甲醇、硫酸氢钠、无水硫酸钠,分析纯;异辛烷、正己烷、正庚烷,色谱纯,购自 Tedia 公司;γ-谷甾醇标准品,纯度96%,购自 ChromDex 公司;角鲨烯标准品,纯度98%,购自 Sigma 公司。

1.1.2 仪器与设备

7890A-5975C GC-MS 联用仪,安捷伦公司;AL204-IC 电子天平,梅特勒公司。

1.2 实验方法

1.2.1 省沽油种仁油的提取

省沽油种子40℃干燥至含水率8%以下,剥去种皮,粉碎至60目,精确称取10.0000g物料加入索氏抽提器中,倒入250mL石油醚,60℃水浴加热提取省沽油种仁油,提取液于旋转蒸发器中脱去溶剂,称重,备用。

1.2.2 脂肪酸分析

脂肪酸甲酯化方法和分析方法参考文献^[8]进行。

1.2.3 省沽油种仁油不皂化物的萃取

准确称取2.0000g省沽油种仁油,加入到250mL平底烧瓶中,根据GB/T 5535.2-2008第二部分:己烷提取法萃取、计算不皂化物总含量,然后用10mL正己烷溶解省沽油种仁油的不皂化物,过0.22μm有机滤膜,待测。

1.2.4 不皂化物分析

采用DB-5MS毛细管色谱柱(30m×0.25mm,0.25μm),进样量1μL,分流比100:1,溶剂延迟10min,质量扫描范围33.00~550.00,进样口温度300℃,接口温度280℃,离子源温度230℃,四极杆温度150℃;升温程序:初始温度50℃,保持1min,以8℃/min升至150℃,保持1min,以5℃/min升至300℃,保持10min。

1.2.5 不皂化物的定量

用色谱纯正己烷溶解角鲨烯标准品,配制成0.05、0.1、0.2、0.4mg/mL和0.8mg/mL5个质量

浓度,采用1.2.4方法分析,根据质量浓度和质谱响应峰面积绘制标准曲线。γ-谷甾醇的定量方法与角鲨烯相同。不皂化物中饱和烷烃与其他烯烃的含量根据其峰面积与角鲨烯峰面积的比值计算,维生素E与其他甾醇的含量根据其峰面积与γ-谷甾醇峰面积的比值进行计算。

1.2.6 加样回收率计算

准确称取省沽油种仁油2.0000g两组各6份,一组加入角鲨烯和γ-谷甾醇标准样品0.2000g和0.4000g,一组不加标准样品,按1.2.3方法制备,1.2.4和1.2.5方法分析,计算样品平均含量和标准差,和角鲨烯、γ-谷甾醇的平均加样回收率和标准差。

1.2.7 数据处理

采用WPS10.1进行数据计算与处理,Origin 9.0绘图。

2 结果与分析

2.1 省沽油种仁油脂肪酸组成

按照1.2.1提取省沽油种仁油,经计算,省沽油种仁的含油率为42.21%±1.70%。对其脂肪酸组成进行分析,结果见表1。

表1 省沽油种仁油脂肪酸组成($\bar{x} \pm s$)(n=3)

脂肪酸	相对含量/%
十三烷酸 C13:0	0.01 ± 0.00
肉豆蔻酸 C14:0	0.04 ± 0.01
十五烷酸 C15:0	0.01 ± 0.00
棕榈酸 C16:0	8.60 ± 0.37
十七烷酸 C17:0	0.21 ± 0.03
硬脂酸 C18:0	3.82 ± 0.17
花生酸 C20:0	0.44 ± 0.02
棕榈油酸 C16:1	0.07 ± 0.02
顺-10-十七碳烯酸 C17:1	0.14 ± 0.01
油酸 C18:1	22.03 ± 0.60
顺-13-二十碳烯酸 C20:1	0.45 ± 0.03
亚油酸 C18:2	56.01 ± 1.92
顺-11,14-二十二碳二烯酸 C22:2	0.20 ± 0.01
亚麻酸 C18:3	7.78 ± 0.11

从表1可以看出,省沽油种仁油脂肪酸组成中饱和脂肪酸占13.13%,主要是棕榈酸和硬脂酸,其中棕榈酸含量最高,达8.60%;不饱和脂肪酸占86.68%,其中单不饱和脂肪酸占22.69%,主要为油酸,达22.03%,多不饱和脂肪酸占63.99%,主要为亚油酸和亚麻酸,分别达56.01%和7.78%。亚麻酸属于ω-3系多烯脂肪酸,是构成人体组织细胞的主要成分,也是DHA和EPA的重要合成前体。亚麻酸缺乏,会导致大脑和视力发育迟缓,免疫力降

低,动脉粥样硬化等症状发生。

表2为省沽油种仁油与油茶籽油和橄榄油的主要脂肪酸含量比较。

表2 省沽油种仁油主要脂肪酸与油茶籽油和橄榄油比较

脂肪酸	相对含量/%		
	省沽油种仁油	油茶籽油 ^[9]	橄榄油 ^[9]
棕榈酸 C16:0	8.60	8.13	10.12
硬脂酸 C18:0	3.82	2.01	3.54
油酸 C18:1	22.03	80.64	76.16
亚油酸 C18:2	56.01	8.07	7.14
亚麻酸 C18:3	7.78	0.26	0.77

从表2可以看出,与目前市场上高端食用油油

茶籽油和橄榄油相比,省沽油种仁油饱和脂肪酸差异不大,油酸含量低于油茶籽油和橄榄油,但亚油酸含量和亚麻酸含量均高于后两者,特别是亚麻酸,油茶籽油和橄榄油中的含量均低于1%,省沽油种仁油中的含量达7.78%,是一种优质的食用油。

2.2 省沽油种仁油不皂化物组成

2.2.1 方法学结果

表3为 γ -谷甾醇和角鲨烯标准样品的线性拟合回归方程、相关系数、重复性和加样回收率的计算结果。由表3可知,省沽油种仁油不皂化物的定量分析方法和精度可以满足研究的需要。

表3 角鲨烯与 γ -谷甾醇的定量方法学数据($n=5$)

化合物	回归方程	相关系数(R^2)	线性范围/(mg/L)	平均回收率/%	相对标准偏差/%	样品含量/(mg/kg)
角鲨烯	$y = 1.653\ 00E + 10x - 1.508\ 79E + 8$	0.992 91	0.05 ~ 0.25	103.65	2.61	257.72 ± 14.20
γ -谷甾醇	$y = 1.674\ 14E + 10x - 1.378\ 16E + 9$	0.977 34	0.08 ~ 0.50	98.40	1.30	411.21 ± 9.13

2.2.2 不皂化物组成

表4为省沽油种仁油鉴定出的不皂化物组分与含量。

表4 省沽油种仁油不皂化物种类与含量

序号	时间/min	不皂化物	含量/(mg/kg)
1	18.178	十七烷	1.45
2	19.710	十八烷	0.87
3	19.850	3-甲基-十七烷	0.29
4	22.591	二十烷	0.29
5	23.918	二十一烷	0.58
6	24.263	3-二十烯	0.87
7	25.202	二十二烷	4.07
8	25.310	1-二十二烯	4.94
9	26.421	二十六烷	2.32
10	27.597	二十四烷	1.74
11	28.752	三十一烷	1.16
12	34.438	角鲨烯	257.72
13	35.755	二十九烷	3.78
14	37.513	二十八烷	6.10
15	38.258	17 β -28-降藿烷	22.08
16	39.596	维生素E	151.94
17	40.944	菜油甾醇	136.09
18	41.408	豆甾醇	125.15
19	41.861	8-羊毛甾烯-3-酮	1.51
20	42.282	γ -谷甾醇	411.21
21	42.466	岩藻甾醇	91.11
22	44.095	α -谷甾醇	1.90

从表4可以看出,省沽油种仁油中的不皂化物,共鉴定出22种成分,其中烷烃类有12种,烯烃类3种,维生素1种,甾醇类6种。

植物甾醇是一种三萜醇类化合物,是植物细胞膜的重要组成部分。在所有来源于植物种子的油脂中一般都含有甾醇,包括谷甾醇、豆甾醇、菜油甾醇、羊毛甾醇等,植物甾醇具有阻断致癌物诱发癌细胞形成的功能,以及降血脂、预防动脉粥样硬化等生理功能^[10]。在省沽油种仁油不皂化物中,共鉴定出6种甾醇类化合物,占总不皂化物的62.50%,其中 γ -谷甾醇含量最高,达411.21 mg/kg,其次为菜油甾醇、豆甾醇、岩藻甾醇、 α -谷甾醇和8-羊毛甾烯-3-酮。

角鲨烯是一种三萜类多烯,含有6个异戊二烯双键。角鲨烯在体内胆固醇合成过程中具有重要作用,并具有增强人体免疫力、延缓衰老、抗肿瘤、防治心血管疾病和保护皮肤细胞免受紫外线伤害等功能^[11-13]。角鲨烯广泛存在于植物油脂中,但含量均较低,只有橄榄油中含量较高,最高达8300 mg/kg^[14]。省沽油种仁油中角鲨烯含量达257.72 mg/kg,虽比橄榄油低,但远高于茶叶籽油、棕榈油、菜籽油、葵花籽油等食用油^[15-16]。

维生素E是食用植物油中常见的脂溶性维生素,具有强抗氧化能力,对植物油本身的氧化稳定性具有重要作用。研究表明,维生素E在体内具有保护神经系统、视网膜和心血管系统的作用,并具有减轻成人轻度过敏性哮喘的作用^[17]。省沽油种仁油不皂化物中,维生素E含量为151.94 mg/L,占不皂化物总量的12.38%。图1为省沽油种仁油中维生素E的离子碎片图和 α -生育酚标准离子碎片图。

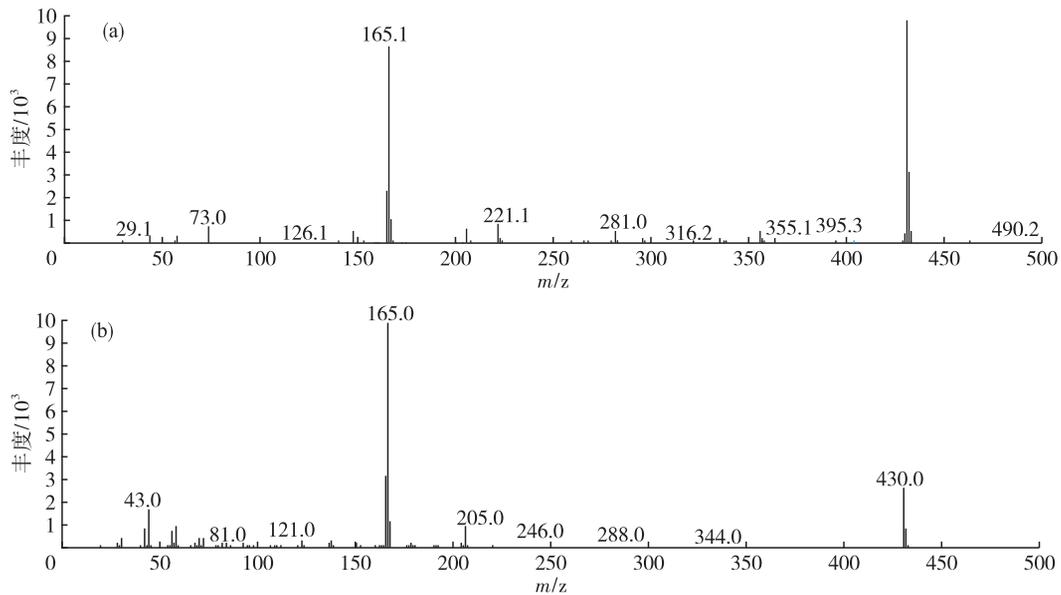


图1 样品中维生素E的离子碎片图(a)和 α -生育酚标准离子碎片图(b)

维生素E包括生育酚和生育三烯酚两种化合物,每种化合物又分为 α 、 β 、 γ 和 δ 4种结构类型。从图1的离子碎片对比可以看出,省沽油种仁油中鉴定出的是 α -生育酚,未发现含有其他7种 V_E 组分。

3 结论

本文从省沽油种仁油的含油率、油中脂肪酸组成、皂化物组成与含量等方面进行了全面的分析,研究发现,省沽油种仁含油率 $42.21\% \pm 1.70\%$,种仁油中不饱和脂肪酸占 86.68% ,其中亚麻酸含量达 7.78% 。在省沽油种仁油的不皂化物中,主要鉴定出6种植物甾醇,占总不皂化物的 62.50% ,含量最高的3种不皂化物分别为 γ -谷甾醇、角鲨烯和维生素E,在省沽油种仁油中的含量分别为 411.21 、 257.72 mg/kg和 151.94 mg/kg。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社,1981:20.
- [2] 谢宗万,余友岑. 全国中药药名鉴[M]. 北京:人民卫生出版社,1996:599.
- [3] 刘正祥,张华新,刘涛. 省沽油种子油脂分析与功能特性评价[J]. 林业科学,2008,44(2):48-54.
- [4] 毛多斌,贾春晓,金保全,等. 省沽油种子油中脂肪酸的GC-MS分析[J]. 中国油脂,2004,29(3):64-66.
- [5] 刘正祥,张华新,俞海升,等. 省沽油种子营养成分分析与评价[J]. 经济林研究,2008,26(3):68-73.
- [6] 贾春晓,毛多斌,杨靖,等. 省沽油种子超临界 CO_2 萃取物中角鲨烯和维生素E的GC-MS分析[J]. 天然产物研究与开发,2007,19(2):256-258,289.
- [7] 贾春晓,毛多斌,杨靖,等. 超临界 CO_2 萃取物省沽油籽油及其化学成分研究[J]. 粮油加工,2008(12):52-55.
- [8] 王衍彬,刘本同,秦玉川,等. 不同品种香榧种子脂肪酸及香味物质组成分析[J]. 中国油脂,2016,41(2):101-105.
- [9] 汤富彬,沈丹玉,刘毅华,等. 油茶籽油和橄榄油中主要化学成分分析[J]. 中国粮油学报,2013,28(7):108-113.
- [10] 常翠青. 植物甾醇与心血管疾病的研究进展和应用现状[J]. 中国食物与营养,2016,22(6):76-80.
- [11] 李颂,刘洋,王春玲. 角鲨烯的健康功效及应用[J]. 食品研究与开发,2016,37(14):206-209.
- [12] 王宝琴,任丽丽. 角鲨烯的来源及其制备方法研究进展[J]. 食品研究与开发,2015,36(21):193-197.
- [13] SABEENA FARVIN K H, ANANDAN R, KUMAR S H, et al. Effect of squalene on tissue defense system in isoproterenol-induced myocardial infarction in rats[J]. Pharmacol Res, 2004, 50(3):231-236.
- [14] 耿树香,宁德鲁,张艳丽,等. 不同品种及成熟度橄榄油中角鲨烯的检测分析[J]. 广东农业科学,2013(3):79-81.
- [15] 肖义坡,邓丹雯,罗家星,等. 茶叶籽油中角鲨烯的定性与定量分析[J]. 中国粮油学报,2016,31(4):108-112.
- [16] 王李平,林晨,方军,等. 凝胶色谱-气相色谱法测定11种动植物油脂中角鲨烯的含量[J]. 食品工业科技,2015,36(6):69-71.
- [17] HOSKINS A, ROBERTS J L, MILNE G, et al. Natural-source d - α -tocopheryl acetate inhibits oxidant stress and modulates atopic asthma in humans in vivo[J]. Allergy, 2012, 67(5):676-682.