

油料资源

8种薏苡仁油的化学成分分析

王青霞^{1,2}, 余佳浩^{1,2}, 张连富^{1,2,3}

(1. 江南大学 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 3. 北京工商大学 北京食品营养与人类健康高精尖创新中心, 北京 100048)

摘要:以我国北部、中部、南部的脱皮、未脱皮(包括由康莱特公司提供的未脱皮薏苡仁)8种薏苡仁为原料,对其油脂中甘油酯、脂肪酸、甘油三酯、生育酚、角鲨烯和甾醇组成进行了分析比较。结果表明:首次在薏苡仁油中发现了25-羟基-24-甲基胆固醇、(3 α)-豆甾-7,24(28)-二烯-3-醇和(3 α ,5 α)-豆甾-3-醇;康莱特公司提供的未脱皮薏苡仁中活性物质PLO与OLO的总含量最高;薏苡仁油中含有丰富的不饱和脂肪酸,其UFA与SFA的比值(5.06~6.62)接近于橄榄油(4.57~5.83);薏苡仁油中角鲨烯和甾醇含量(5.13~8.30 mg/g)和生育酚含量(0.64~1.57 mg/g)也比橄榄油(0.96~1.79 mg/g, 0.26~1.0 mg/g)的高;表明薏苡仁油是具备较大开发潜力的健康油脂。

关键词:薏苡仁油;脂肪酸;1-棕榈酸-2-亚油酸-3-油酸甘油酯(PLO);1,3-二油酸-2-亚油酸甘油酯(OLO);甾醇;生育酚

中图分类号:TS225.1;TQ646 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)08-0063-06

Chemical compositions of eight kinds of coix seed oils

WANG Qingxia^{1,2}, YU Jiahao^{1,2}, ZHANG Lianfu^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 3. Beijing Food Nutrition and Human Health Highly Sophisticated Innovation Center, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Eight kinds of coix seeds with or without peel (including coix seeds without peel from Kanglaite corporation) were collected from northern, central and southern China, and the possible bioactive chemical compositions including sterols, tocopherols, squalene, triglyceride, fatty acid and glyceride in the coix seed oils (CSOs) were determined. The results showed that 25-hydroxy-24-methylcholesterol, (3 α)-stigmasta-7,24(28)-dien-3-yl and (3 α ,5 α)-stigmastan-3-yl were first found in CSOs. The active substance total content of PLO and OLO in coix seed from Kanglaite corporation was the highest. CSOs were rich in unsaturated fatty acids and the ratio of UFA to SFA was between 5.06 and 6.62, close to that of olive oil (4.57-5.83). Also, CSOs contained abundant bioactive substances such as sterols and squalene (5.13-8.30 mg/g) and tocopherols (0.64-1.57 mg/g), higher than those in olive oil (0.96-1.79 mg/g, 0.26-1.0 mg/g), thus CSO could be considered as a potential source of oil with health-enhancing value.

Key words: coix seed oil; fatty acid; 1-palmitoyl-2-linoleyl-3-oleylglycerol (PLO); 1,3-dioleoyl-2-linoleylglycerol (OLO); sterol; tocopherol

收稿日期:2017-12-20;修回日期:2018-04-24

作者简介:王青霞(1991),女,硕士研究生,研究方向为功能性食品(E-mail)1522944305@qq.com。

通信作者:张连富,教授,博士(E-mail)lianfu@jiangnan.edu.cn。

薏苡仁(*Coix lachryma-jobi*)又名薏苡仁、菩提珠、六谷子,为亚洲典型的一年生或多年生草本植物,其营养价值在禾本科植物中名列第一,有“生命健康之禾”之称^[1]。自20世纪60年代以来,国内外学者陆续报道了薏苡仁酯类的抑制肿瘤、抗炎、抗

突变等生理功能^[2],其中由李大鹏院士研发的经过美国三期临床验证的薏苡仁油制剂——康莱特注射液已被广泛应用于肺癌、肝癌、胃癌等的治疗或辅助治疗中^[3-4]。最近研究表明薏苡仁抗肿瘤的主要活性成分为其中的两种甘油三酯,1,3-二油酸-2-亚油酸甘油酯(OLO)^[5],1-棕榈酸-2-亚油酸-3-油酸甘油酯(PLO)^[6]。

目前国外对薏苡仁油的研究比较深入,而关于其成分研究特别是微量活性成分:生育酚、甾醇和角鲨烯以及 PLO、OLO 的研究还相对较少。越来越多的研究表明 α -生育酚及 γ -生育酚也分别具有抑制食道癌和肺癌的作用^[7];角鲨烯也能有效抑制化学诱导的啮齿目动物的乳腺癌、结肠癌、胰腺癌、肺癌和皮肤癌等多种癌症的发生^[8];甾醇则能降低血清胆固醇,以及宫颈癌的发生^[9]。所以要综合评价薏苡仁油的品质,对薏苡仁油微量成分的分析必不可少。

根据 Xi 等^[10]的研究,我国薏苡仁按特征可分为北方、南方、中部三大产区,另外由于薏苡仁麸皮中也富含活性物质^[11],因此本实验分别选取了三大产区有麸皮和无麸皮两种薏苡仁以及由康莱特集团提供的康莱特注射液的提取原料——康莱特薏苡仁,共 8 种薏苡仁油进行了系统比较,以期对薏苡仁油的进一步研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

薏苡仁原料分别选取来自原产地为河北、辽宁两个北部省份、浙江、福建两个中部省份和贵州、云南两个南部省份的已去皮和未去皮的市售 8 个薏苡仁品种,其中来自浙江省的薏苡仁由浙江康莱特公司提供。对 8 种薏苡仁进行了编号,具体见表 1。

乙腈、二氯甲烷、正己烷、异丙醇为色谱纯;美国 Thermo Fisher 公司;纯棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸(纯度大于 99%);美国 Sigma 公司。

表 1 薏苡仁编号

薏苡仁种类	编号	薏苡仁油种类	编号
河北省脱皮薏苡仁	HB	贵州省未脱皮薏苡仁	GZR
辽宁省脱皮薏苡仁	LN	云南省脱皮薏苡仁	YN
福建省脱皮薏苡仁	FJ	浙江省康莱特的未脱皮薏苡仁	ZJ
福建省未脱皮薏苡仁	FJR		
贵州省脱皮薏苡仁	GZ		

1.1.2 仪器与设备

安捷伦 7820A 气相色谱仪,配氢火焰离子化检

测器(FID);LC-20AT 高效液相色谱仪(Shimadzu, Japan)、RID-10A 示差折光检测器(Shimadzu, Japan);蒸发光散射检测器(Waters Crop., Milford, MA, USA)。

1.2 实验方法

1.2.1 薏苡仁油的提取

取各产地的薏苡仁烘干粉碎,按料液比 1:12 加入丙酮提取 3 次,合并上清液并于 50℃ 旋转蒸发得薏苡仁油。

1.2.2 薏苡仁油脂肪酸组成分析

薏苡仁油样品经甲酯化后采用气相色谱仪,参比脂肪酸混标,分析不同品种薏苡仁油的脂肪酸组成及含量。甲酯化方法参照 GB/T 17376—2008,采用 KOH-甲醇法。

气相色谱条件:色谱柱为 PEG-20000(60 m × 0.25 mm × 0.25 mm);载气为 N₂,燃烧气为 H₂ 和空气;初始柱温 100℃,以 8℃/min 的速度升温至 245℃ 恒温 10 min,进样口和检测器的温度均为 250℃,进样量 1 μL,分流比 10:1。

1.2.3 薏苡仁油甘油酯组成测定

采用 HPLC 进行测定。

HPLC 示差检测条件:Sepax 硅胶柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm),流动相为正己烷-异丙醇-甲酸(体积比 99:1:0.01);柱温 25℃,进样量 5 μL,流速 1.0 mL/min。

1.2.4 甘油三酯组成测定

采用 HPLC 进行测定。

HPLC 条件:Nacalai Cosmosil C18-MS-II 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm);流动相 A 相为乙腈,流动相 B 相为二氯甲烷,柱温 30℃;梯度洗脱条件为 0 min 30% B,20 min 35% B,35 min 40% B,40 min 35% B,50 min 30% B。

1.2.5 角鲨烯与甾醇含量测定

样品前处理:准确称取油样 0.2 g 于 50 mL 离心管中,加入 0.1 mg/mL 的内标 0.5 mL,加入 2 mol/L KOH-乙醇溶液 3 mL,85℃ 水浴 1 h;取出冷却后加入 2 mL 水和 5 mL 正己烷,收集上清液,并加入 2 mL 水,振荡后再次收集上清液并用氮气吹干,然后加入 BSTFA-TMCS(99:1)硅烷化试剂 300 μL,于 75℃ 水浴中反应 30 min,取出冷却后备用。

气相色谱条件及质谱条件参考文献[12]。

1.2.6 生育酚含量测定

生育酚含量测定参照 GB/T 26635—2011。

1.2.7 数据分析

采用 SPSS 16.0 进行数据统计与分析,表中不

同小写字母表示在 $P < 0.05$ 水平上存在显著性差异。

2 结果与分析

2.1 8种薏苡仁的含油量及甘油酯组成(见表2)

表2 8种薏苡仁的含油量及甘油酯组成

样品	含油量	甘油三酯	甘油二酯	单甘酯	游离脂肪酸
GZR	7.60 ± 0.06 ^a	88.41 ± 1.51 ^{bc}	8.82 ± 0.63 ^{ab}	0.34 ± 0.13 ^c	2.44 ± 0.16 ^{bc}
GZ	6.44 ± 0.08 ^c	90.66 ± 0.57 ^{abc}	7.82 ± 0.15 ^{ab}	0.71 ± 0.05 ^{ab}	0.83 ± 0.37 ^d
FJR	7.17 ± 0.06 ^b	94.39 ± 1.73 ^a	2.49 ± 0.68 ^c	0.19 ± 0.08 ^c	2.94 ± 0.38 ^{ab}
FJ	6.46 ± 0.12 ^c	88.60 ± 0.87 ^{bc}	9.52 ± 0.13 ^a	0.28 ± 0.05 ^c	1.61 ± 0.19 ^{cd}
HB	5.85 ± 0.18 ^d	93.20 ± 1.51 ^a	3.84 ± 0.74 ^{bc}	0.72 ± 0.14 ^{ab}	2.24 ± 0.24 ^{bc}
LN	6.16 ± 0.11 ^{cd}	88.39 ± 1.32 ^{bc}	6.95 ± 1.04 ^{bc}	1.01 ± 0.05 ^a	3.66 ± 0.23 ^a
YN	6.11 ± 0.09 ^{cd}	86.96 ± 0.33 ^c	9.75 ± 0.86 ^a	0.50 ± 0.10 ^{bc}	2.80 ± 0.43 ^{ab}
ZJ	7.77 ± 0.06 ^a	92.57 ± 1.70 ^{ab}	5.20 ± 0.59 ^{cd}	0.23 ± 0.06 ^c	2.01 ± 0.19 ^{bc}

从表2可以看出,薏苡仁含油量变化范围为5.85%~7.77%。ZJ含油量最高(7.77%),HB含量油最低(5.85%)。FJR中甘油三酯含量最高(94.39%),含量最低的为YN(86.96%),各品种间差异较大。另外从表2还可以看出,甘油三酯是薏

苡仁油的主要成分,在油脂中含量高达86.96%~94.39%,其次是甘油二酯,这与之前文献报道的一致^[13]。

2.2 8种薏苡仁油的脂肪酸组成(见表3)

表3 8种薏苡仁油的脂肪酸组成

脂肪酸	GZR	GZ	HB	FJ	FJR	LN	YN	ZJ
C16:0	12.96 ± 0.18 ^a	10.38 ± 0.18 ^c	12.50 ± 0.55 ^{ab}	12.19 ± 0.47 ^{ab}	12.09 ± 0.23 ^{ab}	11.46 ± 0.09 ^{bc}	11.57 ± 0.50 ^{bc}	11.49 ± 0.37 ^{bc}
C17:0	0.19 ± 0.01 ^a	0.17 ± 0.04 ^a	0.20 ± 0.04 ^a	0.18 ± 0.05 ^a	0.17 ± 0.04 ^a	0.14 ± 0.03 ^a	0.14 ± 0.02 ^a	0.12 ± 0.04 ^a
C18:0	2.09 ± 0.06 ^a	1.81 ± 0.11 ^{abc}	1.47 ± 0.18 ^{cd}	1.63 ± 0.08 ^{bcd}	1.60 ± 0.04 ^{bcd}	1.80 ± 0.09 ^{abc}	1.40 ± 0.10 ^d	1.88 ± 0.09 ^{ab}
C18:1	44.68 ± 0.23 ^c	53.38 ± 1.53 ^{ab}	54.12 ± 0.19 ^a	50.79 ± 0.73 ^b	50.87 ± 0.62 ^b	52.61 ± 0.63 ^{ab}	53.74 ± 0.81 ^a	51.99 ± 0.57 ^{ab}
C18:2	38.02 ± 0.23 ^a	33.21 ± 1.51 ^{bc}	30.93 ± 0.62 ^c	33.83 ± 0.63 ^b	33.80 ± 0.59 ^b	32.68 ± 0.69 ^{bc}	32.06 ± 0.46 ^{bc}	33.09 ± 0.59 ^{bc}
C20:1	0.80 ± 0.08 ^a	0.30 ± 0.04 ^c	ND	0.31 ± 0.05 ^c	0.38 ± 0.06 ^{bc}	0.60 ± 0.13 ^{ab}	0.41 ± 0.08 ^{bc}	0.49 ± 0.06 ^{bc}
C21:0	0.39 ± 0.04 ^a	0.30 ± 0.05 ^a	0.32 ± 0.06 ^a	0.42 ± 0.11 ^a	0.31 ± 0.04 ^a	0.29 ± 0.04 ^a	0.31 ± 0.05 ^a	0.43 ± 0.06 ^a
C22:0	0.21 ± 0.02 ^a	0.18 ± 0.04 ^a	0.20 ± 0.06 ^a	0.31 ± 0.10 ^a	0.22 ± 0.04 ^a	0.17 ± 0.05 ^a	0.22 ± 0.04 ^a	0.33 ± 0.14 ^a
C23:0	0.67 ± 0.01 ^a	0.30 ± 0.09 ^c	0.28 ± 0.05 ^c	0.37 ± 0.11 ^{bc}	0.59 ± 0.13 ^{ab}	0.28 ± 0.07 ^c	0.18 ± 0.01 ^c	0.20 ± 0.08 ^c
UFA/SFA	5.06 ± 0.20 ^c	6.62 ± 0.04 ^a	5.69 ± 0.19 ^{cd}	5.63 ± 0.07 ^d	5.63 ± 0.06 ^d	6.09 ± 0.10 ^{bc}	6.25 ± 0.14 ^{ab}	5.93 ± 0.02 ^{bcd}

从表3可以看出,薏苡仁油中含有9种常见脂肪酸,其中油酸(C18:1)、亚油酸(C18:2)和棕榈酸(C16:0)为主要脂肪酸,占总脂肪酸的95.7%~97.5%;薏苡仁油中不饱和脂肪酸含量较高,主要有亚油酸、油酸和二十碳烯酸,其中GZR的不饱和脂肪酸含量最低为83.50%,GZ含量最高为86.89%。本研究中薏苡仁油中的亚油酸(30.93%~38.02%)和油酸(44.68%~54.12%)与其他品种报道的一致^[13]。薏苡仁油的不饱和脂肪酸/饱和脂肪酸的比值(UFA/SFA)在5.06~6.62之间,其中GZ和YN的UFA/SFA分别达到了6.62和6.25,这和橄榄油的(4.57~5.83)相近,并且远高于大豆油的(3.69)^[14]和其他常用植物油^[15-16]。具有较高的UFA/SFA比值的油,可以有效降低血清胆固醇和动脉粥样硬化以及预防心脏病,所以薏苡仁油也是具备较大开发潜力的健康油脂^[17]。另外,从表3中可以看出,不同地区脱皮与未脱皮的薏苡仁油的脂肪

酸组成之间的差异不明显,说明土壤条件、海拔高度、降雨量和温度对薏苡仁油的脂肪酸组成影响较小。

2.3 8种薏苡仁油的甘油三酯组成(见表4)

从表4可以看出,薏苡仁油中主要的甘油三酯是OLO(21.87%~32.21%)、LOL(18.01%~24.78%)、OOO(15.35%~23.73%)和PLO(11.75%~17.33%)。这与Xi等^[10]报道的基本一致:OLO(17.4%)、LLO(17.1%)、OOO(19.0%)和PLO(13.5%)。

根据最新研究,薏苡仁油中的主要活性成分为PLO与OLO。从表4可以看出,GZ品种OLO的甘三酯含量最高(32.21%),GZR品种的PLO含量最高(17.33%),而两种活性物质在甘油三酯中总含量最高的为GZ(43.96%),最低的为GZR(39.20%),其他品种的OLO、PLO含量为39.84%~41.77%,但活性物质的含量不仅取决

于甘油三酯中活性物质的相对含量,还取决于油中甘油三酯的含量以及薏苡仁品种的含油量(活性物质含量 = 活性物质在甘油三酯中的相对含量 × 油中甘油三酯含量 × 薏苡仁含油量)。综合三方面,ZJ 品种每克油中所含的活性物质最多,FJR 品种次之。

表 4 8 种薏苡仁油的甘油三酯组成

甘油三酯	GZR	GZ	FJR	FJ	HB	LN	YN	ZJ
LLL	2.91 ± 0.48 ^a	1.33 ± 0.26 ^{cd}	2.36 ± 0.02 ^{ab}	2.15 ± 0.01 ^{abc}	1.69 ± 0.05 ^{bed}	1.25 ± 0.10 ^d	1.60 ± 0.17 ^{bed}	1.81 ± 0.39 ^{bed}
LOL	24.78 ± 1.61 ^a	22.93 ± 1.80 ^{bc}	22.16 ± 1.16 ^{abc}	19.23 ± 1.30 ^{bc}	18.01 ± 0.80 ^c	21.31 ± 1.76 ^{abc}	18.88 ± 0.10 ^{bc}	21.96 ± 1.21 ^{abc}
LPL	7.20 ± 0.13 ^a	2.88 ± 0.37 ^e	4.96 ± 0.05 ^b	4.26 ± 0.02 ^c	3.66 ± 0.11 ^{cd}	3.55 ± 0.02 ^{cde}	3.12 ± 0.21 ^{de}	4.18 ± 0.38 ^c
OLO	21.87 ± 0.48 ^d	32.21 ± 0.85 ^a	25.67 ± 0.21 ^{bc}	27.11 ± 0.48 ^{bc}	27.51 ± 0.58 ^{bc}	27.89 ± 0.38 ^{bc}	28.84 ± 1.08 ^a	25.47 ± 2.08 ^c
PLO	17.33 ± 0.33 ^a	11.75 ± 0.24 ^d	15.50 ± 0.14 ^b	14.54 ± 0.35 ^{bc}	14.13 ± 0.57 ^{bc}	13.74 ± 0.36 ^{bc}	12.93 ± 0.60 ^{cd}	14.36 ± 1.17 ^{bc}
PLP	1.55 ± 0.15 ^a	0.51 ± 0.01 ^c	1.22 ± 0.16 ^{ab}	1.11 ± 0.13 ^{abc}	0.99 ± 0.21 ^{abc}	0.89 ± 0.13 ^{abc}	0.80 ± 0.27 ^{bc}	1.09 ± 0.32 ^{abc}
OOO	15.35 ± 0.15 ^a	21.40 ± 1.17 ^{bc}	18.87 ± 0.13 ^d	20.74 ± 0.41 ^c	22.69 ± 0.37 ^{ab}	22.00 ± 0.50 ^{bc}	23.73 ± 0.25 ^a	21.51 ± 0.07 ^{bc}
OPO	8.00 ± 0.27 ^{bc}	6.54 ± 0.57 ^c	8.37 ± 0.51 ^{ab}	9.78 ± 0.59 ^{ab}	10.22 ± 0.26 ^a	8.56 ± 0.59 ^{ab}	9.05 ± 0.67 ^{ab}	8.51 ± 0.61 ^{ab}
OPP	0.78 ± 0.10 ^a	0.33 ± 0.06 ^a	0.66 ± 0.11 ^a	0.73 ± 0.17 ^a	0.80 ± 0.17 ^a	0.57 ± 0.13 ^a	0.61 ± 0.20 ^a	0.62 ± 0.18 ^a
OOS	0.24 ± 0.03 ^{bc}	0.12 ± 0.01 ^c	0.22 ± 0.09 ^{bc}	0.35 ± 0.11 ^{ab}	0.31 ± 0.02 ^{abc}	0.24 ± 0.04 ^{bc}	0.42 ± 0.03 ^{ab}	0.49 ± 0.06 ^{ab}
PLO + OLO	39.20 ± 0.51 ^a	43.96 ± 4.75 ^a	41.16 ± 1.79 ^a	41.66 ± 5.67 ^a	41.63 ± 0.32 ^a	41.64 ± 6.71 ^a	41.77 ± 1.77 ^a	39.84 ± 3.58 ^a

2.4 8 种薏苡仁油的角鲨烯、甾醇含量(见表 5)

由表 5 可知,25-羟基-24-甲基胆甾醇、(3 α)-豆甾-7,24(28)-二烯-3-醇和(3 α ,5 α)-豆甾-3-醇为首次在薏苡仁油中发现的甾醇类。然而,Wu 等^[17]报道的 Friedelin、菜油甾醇和豆甾-5,22-二烯-3-醇在此次实验中没有被发现,这种差异可能是由于环境条件和遗传因素造成的。在薏苡仁油中, α -谷甾醇是主要的甾醇,含量为 2.48 ~ 3.54 mg/g,其次是(3 α ,5 α)-豆甾-3-醇(0.91 ~ 2.17 mg/g)。在不同薏苡仁品种的油中,GZR 的甾醇和角鲨烯含量较高,为 8.30 mg/g,而 LN 的角鲨

烯和甾醇的含量却较低,为 5.13 mg/g。同时,仅有 ZJ、YN 和 GZR 3 个薏苡仁品种的油中含有(3 α)-麦角甾-8(14)-烯-3-醇,其中 ZJ 薏苡仁油中含量甚至高达 0.74 mg/g。从表 5 还可以看出,薏苡仁油植物甾醇含量与菜籽油中(7.8 mg/g)含量相当,并显著高于橄榄油(0.96 ~ 1.79 mg/g)、红花油(0.15 ~ 1.20 mg/g)和茶籽油(2.86 ~ 7.63 mg/g)。 β -谷甾醇、菜油甾醇^[18]和豆甾醇^[19]可以降低血清 LDL 胆固醇和动脉粥样硬化的风险,表明薏苡仁油可以作为开发角鲨烯和甾醇的原料油,具有潜在的商业价值。

表 5 8 种薏苡仁油中角鲨烯和甾醇含量

项目	GZR	GZ	HB	FJ	FJR	LN	YN	ZJ
角鲨烯	0.44 ± 0.01 ^a	0.21 ± 0.06 ^{bc}	0.20 ± 0.03 ^{bc}	0.39 ± 0.01 ^a	0.42 ± 0.06 ^a	0.20 ± 0.02 ^{bc}	0.16 ± 0.01 ^c	0.34 ± 0.08 ^{ab}
(3 α ,24R)-麦角甾-5-烯-3-醇	0.81 ± 0.01 ^{ab}	0.84 ± 0.03 ^{ab}	0.83 ± 0.01 ^{ab}	1.02 ± 0.15 ^a	0.99 ± 0.11 ^{ab}	0.78 ± 0.07 ^{ab}	0.90 ± 0.05 ^{ab}	0.73 ± 0.01 ^b
(3 α)-麦角甾-8(14)-烯-3-醇	0.04 ± 0.01 ^c	ND	ND	ND	ND	ND	0.43 ± 0.06 ^b	0.74 ± 0.12 ^a
3 β -(三甲基)-5 β -麦角甾-7-烯	0.60 ± 0.01 ^b	0.02 ± 0.00 ^c	0.96 ± 0.06 ^a	0.05 ± 0.01 ^c	0.06 ± 0.01 ^c	0.04 ± 0.01 ^c	0.06 ± 0.01 ^c	0.05 ± 0.01 ^c
豆甾醇	0.67 ± 0.01 ^{ab}	0.66 ± 0.01 ^{ab}	0.57 ± 0.01 ^a	0.61 ± 0.01 ^{ab}	0.64 ± 0.04 ^a	0.57 ± 0.01 ^d	0.60 ± 0.06 ^c	0.59 ± 0.01 ^{bc}
α -谷甾醇	3.38 ± 0.02 ^{ab}	3.34 ± 0.05 ^{ab}	3.54 ± 0.09 ^a	3.36 ± 0.05 ^{ab}	3.44 ± 0.02 ^a	2.48 ± 0.02 ^d	3.06 ± 0.11 ^c	3.20 ± 0.05 ^{bc}
25-羟基-24-甲基胆甾醇	0.04 ± 0.01 ^a	0.03 ± 0.01 ^a	0.05 ± 0.01 ^a	0.04 ± 0.01 ^a	0.03 ± 0.02 ^a	0.05 ± 0.03 ^a	0.04 ± 0.01 ^a	0.03 ± 0.01 ^a
(3 α)-豆甾-7,24(28)-二烯-3-醇	0.15 ± 0.01 ^{ab}	0.08 ± 0.01 ^b	0.13 ± 0.01 ^b	0.24 ± 0.05 ^a	0.14 ± 0.01 ^{ab}	0.10 ± 0.01 ^b	0.14 ± 0.01 ^{ab}	0.15 ± 0.06 ^{ab}
(3 α ,5 α)-豆甾-3-醇	2.17 ± 0.01 ^a	1.39 ± 0.01 ^c	1.13 ± 0.03 ^d	1.34 ± 0.01 ^c	1.89 ± 0.08 ^b	0.91 ± 0.03 ^e	1.03 ± 0.08 ^{de}	1.91 ± 0.05 ^b
总含量	8.30 ± 0.03 ^a	6.56 ± 0.02 ^d	7.41 ± 0.53 ^{cd}	7.05 ± 0.14 ^{bc}	7.60 ± 0.09 ^b	5.13 ± 0.05 ^e	6.42 ± 0.12 ^d	7.74 ± 0.02 ^{ab}

2.5 8种薏苡仁油的生育酚含量(见表6)

样品	α -生育酚	γ -生育酚	δ -生育酚	总生育酚
GZR	1 175.52 ± 46.25 ^b	366.08 ± 2.10 ^{ab}	1.27 ± 0.64 ^b	1 542.87 ± 43.52 ^a
GZ	319.20 ± 12.26 ^f	321.54 ± 9.91 ^{bc}	2.35 ± 0.26 ^{ab}	643.09 ± 18.81 ^d
HB	447.11 ± 1.30 ^{de}	357.60 ± 0.37 ^{ab}	3.27 ± 0.08 ^a	807.98 ± 0.84 ^c
FJ	504.56 ± 32.35 ^d	158.05 ± 0.88 ^e	3.38 ± 0.40 ^a	665.98 ± 33.63 ^d
FJR	1 295.79 ± 58.76 ^a	275.30 ± 8.35 ^{cd}	2.38 ± 0.04 ^{ab}	1 573.47 ± 67.28 ^a
LN	354.82 ± 53.77 ^{ef}	395.74 ± 38.29 ^a	2.68 ± 0.66 ^a	753.24 ± 52.72 ^{cd}
YN	527.75 ± 14.79 ^d	230.14 ± 1.09 ^d	1.31 ± 0.09 ^b	759.20 ± 14.59 ^{cd}
ZJ	759.17 ± 11.77 ^c	246.99 ± 6.22 ^d	1.24 ± 0.20 ^b	1 007.40 ± 5.36 ^b

由表6可知,薏苡仁油的生育酚含量范围为0.64~1.57 mg/g,其中生育酚含量最高的是FJR(1.57 mg/g)和GZR(1.54 mg/g)两个品种,另外ZJ品种的油中生育酚含量(1.01 mg/g)也比其他薏苡仁油的高(0.64~0.81 mg/g)。大多数未脱皮的薏苡仁中角鲨烯和甾醇的含量也比脱皮的要高(表5)。所以大多数未脱皮的薏苡仁油中角鲨烯、甾醇和生育酚的含量要比脱皮的薏苡仁油的含量高,说明薏苡仁麸皮中含有植物甾醇和生育酚,这与Duke^[20]的实验结果一致。值得一提的是,本研究首次报告了薏苡仁油中的生育酚含量。另外,薏苡仁油中生育酚含量(0.64~1.57 mg/g)比橄榄油的含量(0.26~1.0 mg/g)高^[21],这也许与其具有较强的生理活性有关,但具体情况有待进一步研究。

3 结论

从含油量、脂肪酸、甘油三酯、生育酚和角鲨烯、甾醇对各个地区的薏苡仁油进行了综合评定,结果表明地理环境对薏苡仁油的影响较小,而薏苡仁麸皮对薏苡仁油的微量成分特别是生育酚的含量影响较大,所以建议食用薏苡仁时不要脱皮。综合含油量和甘油三酯含量和甘油三酯中活性物质的相对含量3个方面筛选出了提取抑制肿瘤的活性成分OLO和PLO的优质品种为ZJ。但GZR薏苡仁油的微量营养成分含量最高,所以要根据不同的需要选取不同的薏苡仁品种。

另外,薏苡仁油的微量营养素(甾醇,生育酚和角鲨烯)含量也比其他油高,其中25-羟基-24-甲基胆固醇、(3 α)-豆甾-7,24(28)-二烯-3-醇和(3 α ,5 α)-豆甾-3-醇为首次在薏苡仁油中发现的甾醇类物质。高微量营养素表明薏苡仁油具有高营养价值,因此薏苡仁油具有较大的市场前景。

参考文献:

[1] CHOI G, HAN A R, LEE J H, et al. A comparative study on hulled adlay and unhulled adlay through evaluation of their LPS-induced anti-inflammatory effects and isolation

of pure compounds[J]. Chem Biodivers, 2015, 12(3): 380-387.

- [2] HUANG B W, CHIANG M T, YAO H T, et al. The effect of adlay oil on plasma lipids, insulin and leptin in rat[J]. Phytomedicine, 2005, 12(6/7): 433-439.
- [3] LU Y, LI C S, DONG Q. Chinese herb related molecules of cancer-cell-apoptosis: a minireview of progress between Kanglaite injection and related genes[J]. J Exp Clin Cancer Res, 2008, 27(1): 31.
- [4] LI Y S. Progress in advanced pancreatic cancer treatment with kanglaite injection[J]. Chin J Clin Oncol, 2012, 29(16): 1158-1160.
- [5] LI D. Glyceric 1, 3-dioleate-2-linoleate compound, formulation, and preparation method and application thereof; WO 2016/008436 A1[P]. 2016-01-21.
- [6] LI D. Glyceric 1-palmitate-2-linoleate-3-oleate compound, formulation, and preparation method and application thereof; WO 2016/008437 A1[P]. 2016-01-21.
- [7] GUPTA S D, SUH N. Tocopherols in cancer: an update[J]. Mol Nut Food Res, 2016, 60(6): 1354-1363.
- [8] RAO C V, NEWMARK H L, REDDY B S. Chemopreventive effect of squalene on colon cancer[J]. Carcinogenesis, 1998, 19(2): 287-290.
- [9] KATAN M B, GRUNDY S M, JONES P, et al. Efficacy and safety of plant stanols and sterols in the management of blood cholesterol levels[J]. Mayo Clin Proc, 2003, 78(8): 965-978.
- [10] XI X J, ZHU Y G, TONG Y P, et al. Assessment of the genetic diversity of different job's tears(*Coix lacryma-jobi* L.) accessions and the active composition and anticancer effect of its seed oil[J]. Plos One, 2016, 11(4): e0153269.
- [11] LEE M Y, LIN H Y, CHENG F, et al. Isolation and characterization of new lactam compounds that inhibit lung and colon cancer cells from adlay(*Coix lacryma-jobi* L. var. *ma-yuen* Stapf) bran[J]. Food Chem Toxicol, 2008, 46(6): 1933-1939.

(下转第75页)

- [18] SEN C K, KHANNA S, ROY S. Tocotrienols in health and disease: the other half of the natural vitamin E family [J]. *Mol Aspects Med*, 2007, 28(5/6):692-728.
- [19] MAIER T H, SCHIEBER A, KAMMERER D R, et al. Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants [J]. *Food Chem*, 2009, 112:551-559.
- [20] WANG X, CHENG M, ZHAO M, et al. Differential effects of high-fat diet rich in lard oil or soybean oil on osteopontin expression and inflammation of adipose tissue in diet-induced obese rats [J]. *Eur J Nutr*, 2013, 52(3):1181-1189.
- [21] LIMA E A, SILVEIRA L S, MASI L N, et al. Macadamia oil supplementation attenuates inflammation and adipocyte hypertrophy in obese mice [J]. *Mediat Inflamm*, 2014, 2014:870634.
- [22] LAPILONNE A, CLARKE S D, HEIRD W C. Polyunsaturated fatty acids and gene expression [J]. *Curr Opin Clin Nutr*, 2004, 7(2):151.
- [23] FLACHS P, HORAKOVA O, BRAUNER P, et al. Polyunsaturated fatty acids of marine origin upregulate mitochondrial biogenesis and induce *beta*-oxidation in white fat [J]. *Diabetologia*, 2005, 48(11):2365-2375.
- [24] SIMOPOULOS A P. *Omega*-3 fatty acids in health and disease and in growth and development [J]. *Am J Clin Nutr*, 1991, 54(3):438-463.
- [25] WILCOX G. Insulin and insulin resistance [J]. *Clin Biochem Rev*, 2005, 26(2):19-39.
- [26] KOVACS P, STUMVOLL M. Fatty acids and insulin resistance in muscle and liver [J]. *Best Pract Res Clin En*, 2005, 19(4):625-635.
- [27] BODEN G, SHULMAN G I. Free fatty acids in obesity and type 2 diabetes: defining their role in the development of insulin resistance and *beta*-cell dysfunction [J]. *Eur J Clin Invest*, 2002, 32(s3):14-23.
- [28] KALUPAHANA N S, CLAYCOMBE K J, MOUSTAID-MOUSSA N. (*n*-3) Fatty acids alleviate adipose tissue inflammation and insulin resistance: mechanistic insights [J]. *Adv Nutr*, 2011, 2(4):304-316.
- [29] CREWS C, HOUGH P, GODWARD J, et al. Quantitation of the main constituents of some authentic grape-seed oils of different origin [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(17):6261-6265.
- [30] ZHAO L, YAGIZ Y, XU C, et al. Muscadine grape seed oil as a novel source of tocotrienols to reduce adipogenesis and adipocyte inflammation [J]. *Food Funct*, 2015, 6(7):2293-2302.
- [31] ZHAO L, KANG I, FANG X, et al. *Gamma*-tocotrienol attenuates high-fat diet-induced obesity and insulin resistance by inhibiting adipose inflammation and M1 macrophage recruitment [J]. *Int J Obesity*, 2015, 39(3):438-446.
- [32] SHI J, YU J, POHORLY J E, et al. Polyphenolics in grape seeds - biochemistry and functionality [J]. *J Med Food*, 2003, 6(4):291-299.
- [33] CHUANG C C, MCINTOSH M K. Potential mechanisms by which polyphenol-rich grapes prevent obesity-mediated inflammation and metabolic diseases [J]. *Annu Rev Nutr*, 2011, 31(1):155-176.
- [34] OH D Y, TALUKDAR S, BAE E J, et al. GPR120 is an *omega*-3 fatty acid receptor mediating potent anti-inflammatory and insulin-sensitizing effects [J]. *Cell*, 2010, 142(5):687-698.
- [35] GUILHERME A, VIRBASIS J V, PURI V, et al. Adipocyte dysfunctions linking obesity to insulin resistance and type 2 diabetes [J]. *Nat Rev Mol Cell Bio*, 2008, 9(5):367-377.
-
- (上接第67页)
- [12] 石金娥, 王莹, 王庆峰, 等. GC-MS测定藻油中角鲨烯含量 [J]. *中国油脂*, 2015, 40(4):90-94.
- [13] HU A, ZHANG Z, ZHENG J, et al. Optimizations and comparison of two supercritical extractions of adlay oil [J]. *Innov Food Sci Emerg*, 2012, 13(1):128-133.
- [14] JUN J, WARDA P, MU H, et al. Characteristics of mango kernel fats extracted from 11 China-specific varieties and their typically fractionated fractions [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2016, 93(8):1115-1125.
- [15] CUI Y, HAO P, LIU B, et al. Effect of traditional Chinese cooking methods on fatty acid profiles of vegetable oils [J]. *Food Chem*, 2017, 233:77-84.
- [16] ZHANG Q, SALEH A S, SHEN Q. Monitoring of changes in composition of soybean oil during deep-fat frying with different food types [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2016, 93(1):1-13.
- [17] WU T T, CHARLES A L, HUANG T C. Determination of the contents of the main biochemical compounds of Adlay (*Coxi lachrymal-jobi*) [J]. *Food Chem*, 2007, 104(4):1509-1515.
- [18] SIMONSEN A C, BAGATOLLI L A, DUELUND L, et al. Effects of seaweed sterols fucosterol and desmosterol on lipid membranes [J]. *Chem Phys Lipids*, 2009, 96(3):606.
- [19] HAMDAN I J, CLAUMARCHIRANT L, GARCIALLATAS G, et al. Sterols in infant formulas: validation of a gas chromatographic method [J]. *Int J Food Sci Nutr*, 2017, 68(6):695.
- [20] DUKE J A. Handbook of phytochemical constituents of GRAS herbs and other economic plants [M]. Florida: CRC Press, 1992: 218.
- [21] HE Z, ZHU H, LI W, et al. Chemical components of cold pressed kernel oils from different *Torreya grandis* cultivars [J]. *Food Chem*, 2016, 209:196-202.