

广西河池、百色和梧州油茶种子含油率和脂肪酸组成测定

陈毓静, 王琳琳*, 陈小鹏, 李莹
(广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 选取广西油茶重点产区河池、百色和梧州的主要油茶品种普通油茶、岑溪软枝油茶及大果红花油茶的种子为原料, 石油醚为溶剂提取油茶种子的油脂及测定含油率, 利用气相色谱-质谱联用技术对不同油茶籽油试样的脂肪酸成分进行分析鉴定。结果表明: 4个不同产地不同品种的油茶种子出仁率为53.29%~68.91%; 干籽含油率为47.05%~59.51%; GC-MS共鉴定出14种脂肪酸, 单不饱和酸含量为72.91%~80.11%, 其中河池巴马软枝油茶籽油的单不饱和酸含量最高, 为80.11%, 主要成分是油酸; 多不饱和酸含量为5.85%~9.14%, 其中梧州岑溪软枝油茶籽油的多不饱和酸含量最高, 为9.14%, 主要成分是亚油酸; 饱和脂肪酸含量为13.62%~17.95%, 主要成分为棕榈酸和硬脂酸; 同时, 广西油茶籽油中含有少量的9,10-环氧-十八碳烷酸尚未见报道。

关键词: 油茶; 含油率; 脂肪酸; 气相色谱-质谱联用

Oil Content and Fatty Acid Composition of *Camellia oleifera* Seed in Guangxi

CHEN Yu-jing, WANG Lin-lin*, CHEN Xiao-peng, LI Ying
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Petroleum ether extraction was used to determine the oil contents and fatty acid composition of four samples (consisting of 3 cultivars: *Camellia oleifera* Abel from Baise, *Camellia semiserrata* Chi from Wuzhou and two samples of *Camellia oleifera* Ruanzhi from Hechi and Wuzhou, respectively) of *Camellia oleifera* seeds from the primary production areas of Hechi, Baise and Wuzhou in Guangxi. The determination of fatty acid composition was achieved using GC-MS. The results showed that kernel percentages and oil contents (expressed on the basis of seed dry weight) of four samples of *Camellia oleifera* seeds ranged from 53.29% to 68.91% and from 47.05% to 59.51%, respectively. Totally 14 fatty acids were identified in them by GC-MS, including monounsaturated fatty acids (MUFAs), polyunsaturated fatty acids (PUFAs) saturated and fatty acids (SFAs) accounting for 72.91% to 80.11%, 5.85% to 9.14% and 13.62% to 17.95% of the total fatty acids, respectively. *Camellia oleifera* Ruanzhi seeds from Hechi had the highest content of MUFAs (80.11%), and the predominant MUFA was oleic acid. The sample having the highest content of PUFAs was *Camellia oleifera* Ruanzhi seeds from Wuzhou, which contained mostly linoleic acid. The SFAs found in four samples of *Camellia oleifera* seeds were mainly made up of palmitic acid and stearic acid. Moreover, a small amount of 9,10-epoxystearic acid was first found in *Camellia oleifera* seeds from Guangxi.

Key words: *Camellia oleifera* seed oil; oil content; fatty acid; GC-MS

中图分类号: S794.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)08-0172-05

油茶籽油系从山茶科植物油茶(*Camellia oleifera* Abel)种子中提取的油脂, 又名茶籽油、茶树油或山茶油, 是我国特有的木本油料。油茶籽油不仅色、香、味俱佳, 其不饱和脂肪酸组成与橄榄油相似, 而且具

有预防高血压、冠心病、动脉粥样硬化等心血管疾病的功效, 被誉为“东方橄榄油”, 特别是广西河池长寿之乡巴马的茶籽油更有“长寿油”和“美容油”之美誉。目前全国油茶林面积约为400多万hm², 占我国

收稿日期: 2010-06-23

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(20976031); 国家自然科学基金地区项目(31060102);

广西自然科学基金项目(2010GXNSFA013042); 梧州市科技计划项目(200901011); 广西大学科研基金项目(081020)

作者简介: 陈毓静(1986—), 女, 硕士研究生, 研究方向为农林产品加工及油脂工程。E-mail: tanee012@sina.com

* 通信作者: 王琳琳(1971—), 女, 教授, 博士, 研究方向为农林产品与精细化学品深加工。

E-mail: wanglinlin1971@163.com

木本食用油料面积的 80% 以上^[1-2]。

油茶籽油的成分随油茶树品种、地域和气候的不同存在差异。王湘南等^[3]采集湖南、河南和贵州的油茶种子进行研究,发现不同品系,不同地点种植的油茶种子脂肪酸组成并不相同;陈永忠等^[4]在对湖南油茶“寒露籽”优良无性系选育及其脂肪酸组成进行研究时发现,除了棕榈酸和油酸外其他的脂肪酸在无性系之间含量均存在差异,部分无性系中含有芥酸;李大明等^[5]研究发现广东、江西同地区普通油茶不饱和脂肪酸含量与海拔成有关;Aranda 等^[6]对橄榄油的甘三酯、总脂肪酸组成和 *sn*-2 位脂肪酸组成研究时也指明,脂肪酸组成不仅受品种的影响,也受到气候、培植灌溉条件和果实成熟程度等条件的影响。油茶是广西重要的传统经济林树种,全区油茶面积 40 万 hm^2 , 占全国总面积的 10%, 年产茶油约 4 万 t, 占全国产量的 20%^[7], 但目前对广西油茶品质和成分的研究较少。本实验对广西油茶重点产区河池、百色和梧州的主要油茶品种——普通油茶、岑溪软枝油茶和大果红花油茶种子的含油率和脂肪酸组成进行研究, 以期对油茶树的选择育种、营养分析和油茶籽油脂加工提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

普通油茶籽购于广西百色市; 岑溪软枝油茶籽分别购于广西河池市和梧州市; 大果红花油茶籽购于广西梧州市。

石油醚(沸程 60~90℃)、正己烷、甲醇、氢氧化钾、无水硫酸钠均为分析纯。

GC-MS-QP5050A 气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司; RE-52 型旋转蒸发器 上海亚荣公司; 1793 型脂肪抽出器 上海申迪玻璃仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 出仁率、仁壳比测定

依据 SN/T 0803.10—1999《进出口油料出仁率检测方法》测定。将油茶种子去壳, 将外壳及籽仁分离, 分别称质量, 计算出仁率和仁壳比。

1.2.2 脂肪的提取

依据 GB/T 5009.6—2003《食品中脂肪的测定》, 索式抽提法。取粉碎的油茶籽仁, 烘干至质量恒定过 40 目筛, 以石油醚为溶剂, 提取油茶籽中的脂肪, 然后使用旋转蒸发器除去石油醚, 于 100℃ 干燥至质量恒定。

1.2.3 油脂甲酯化衍生

按文献[8]在室温下将脂肪酸甘油酯转化为脂肪酸甲酯。取油茶籽 0.3g, 置于 10mL 容量瓶中, 加入 3mL

正己烷溶解, 然后加入 3mL 无水甲醇, 摇匀; 再加入 3mL 0.8mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液, 摇动 15min, 静置分层, 立即取上层溶液进行 GC-MS 分析。

1.2.4 GC-MS 分析

色谱条件: DB-5(30m × 0.25mm, 0.25 μm)弹性石英毛细管柱, 载气为高纯氮, 分流比 60:1, 进样量 0.07 μL , 进样口温度 270℃, 柱温采用程序升温: 初温 140℃以 2℃/min 升至 190℃, 保持 10min, 再以 10℃/min 升至 250℃。

质谱条件: 电子轰击源(EI), 电子能量 70eV, 接口温度 250℃, 倍增电压 1.2kV, 质量扫描范围 33~800u, 扫描间隔 0.5s。

2 结果与分析

2.1 出仁率、仁壳比和含油率

油茶种子的油脂主要存在于茶籽仁中, 茶壳主要由多缩戊糖、纤维素和木质素组成, 含油极少^[9]。分别依据 SN/T 0803.10—1999《进出口油料出仁率检测方法》和 GB/T 5009.6—2003《食品中脂肪的测定》测定河池巴马软枝油茶籽、百色普通油茶籽、梧州岑溪软枝油茶籽、梧州大果红花油茶籽的出仁率、仁壳比以及含油率, 结果如表 1 所示。

表 1 油茶籽的出仁率、仁壳比和含油率

Table 1 Kernel percentage, kernel-to-shell ratio and oil content of four samples of *Camellia oleifera* seeds

油茶种子品种	出仁率/%	仁壳比	含油率/%
河池巴马软枝油茶	68.91	2.22	49.78
百色普通油茶	71.14	2.48	50.14
梧州岑溪软枝油茶	53.72	1.17	47.05
梧州红花大果油茶	53.29	1.15	59.51

由表 1 可见, 在所测试的 4 种油茶种子中, 出仁率由高到低依次为百色普通油茶、巴马软枝油茶、梧州岑溪软枝油茶、红花大果油茶。基于干籽的含油率最高的是红花大果油茶, 为 59.51%, 最低的是梧州种植的软枝油茶, 含油率为 47.05%, 比巴马种植的软枝油茶含油率低 2.73%。百色普通油茶和巴马种植油茶的出仁率和含油率指标均较高。4 种油茶种子含油率平均值为 51.62%, 根据文献[3]报道, 湖南、贵州、河南 3 省的油茶干籽含油率平均值分别为 35.83%、37.93%、31.13%。综合分析可知, 含油率和出仁率除了受品种本身的遗传性决定外, 油茶种子在生长发育过程中, 所处的生态环境条件不同, 气候条件差异也是引起其变化的重要外因。

2.2 脂肪酸组成分析

2.2.1 色谱条件的选择

为了使分析样品中各组分快速汽化,确定进样汽化室温度 250℃;为了避免检测器中产生冷凝液,确定检测器温度 250℃。油茶籽油中甘三酯的脂肪酸组成主要是十四碳至二十碳的饱和酸及不饱和酸,相对分子质量相接近,特别是十八碳酸中的一烯酸和二烯酸,很难分离,先后采用文献中曾用于分析油脂脂肪酸组成的柱子 DB-1、DB-5 和 INNOWAX^[10]来分析油茶籽油的脂肪酸组成,发现 DB-5 柱子的分离效果要比其他柱子好,在相同条件下,其谱图的峰形对称,稳定性好,能分离更多的峰且分离效果较理想,故选用 DB-5 柱来进行本研究分析。程序升温条件也是影响组分峰分离的主要原因之一。采用不同的初始温度以及不同的一阶升温速率来分离脂肪酸,但由于油茶籽油中亚油酸和油酸的含量较多且沸点相近,太高的初始温度和太快的升温速率将造成峰形重叠而无法分离。通过调节载气流量、氢气流量、空气流量以及分流比得到了分离效果良好,峰形规则,分离时间较短的 GC 分析条件:初温 140℃以 2℃/min 升至 190℃,保持 10min,再以 10℃/min 升至 250℃。

2.2.2 油脂脂肪酸测定结果

在选定的最佳色谱条件下,分别对不同产地不同品种的油茶籽油进行 GC-MS 分析,河池巴马软枝油茶、百色普通油茶、梧州岑溪软枝油茶、梧州红花大果油茶的脂肪酸甲酯的总离子流图见图 1~4。

脂肪酸组分总离子流图直接与联用仪中的 NIST07.LIB、NIST21.LIB、NIST08.LIB、NIST08S.LIB、WILEY7.LIB 谱库对照,并结合文献[11-12]进行人工校对;确认各油茶籽油的脂肪酸组成,相似度(SI)为 85% 以上。由于油茶籽油甘三酯的脂肪酸组成质谱信号强度响应因子十分接近,故采用峰面积归一化法计算各组分的相对含量。广西不同产地 4 种油茶籽油脂肪酸成分测定结果见表 2。

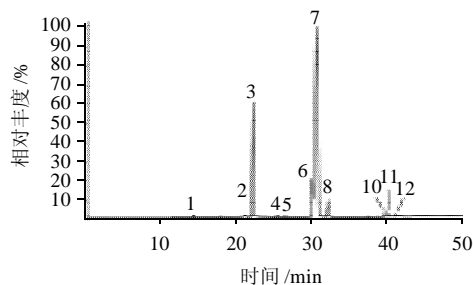


图 1 河池巴马软枝油茶脂肪酸甲酯总离子流图

Fig.1 TIC of FAME in *Camellia oleifera* Ruanzhi seeds from Hechi

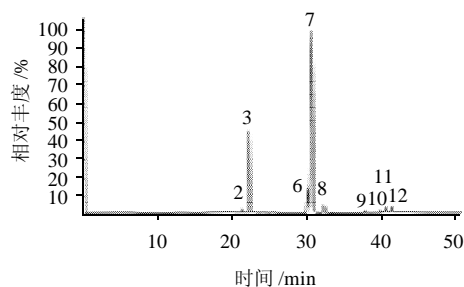


图 2 百色普通油茶的脂肪酸甲酯总离子流图

Fig.2 TIC of FAME in *Camellia oleifera* Abel seeds from Baise

表 2 4 种油茶籽油脂肪酸化学成分及相对含量

Table 2 Fatty acids and their relative contents in four samples of *Camellia oleifera* seeds

峰号	脂肪酸成分	分子式	相对分子质量	相对含量/%			
				河池巴马软枝油茶	百色普通油茶	梧州岑溪软枝油茶	梧州红花大果油茶
1	十四碳烷酸(14:0) tetradecanoic	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	0.09	—	0.12	0.32
2	棕榈油酸(9c-16:1) hexadecenoic	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	0.17	0.20	0.23	0.33
3	棕榈酸(16:0) hexadecanoic	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	11.49	14.56	14.74	11.41
4	十七碳烯酸(10c-17:1) heptadecenoic	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	0.07	—	0.09	0.11
5	十七碳烷酸(17:0) heptadecanoic	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.07	—	0.09	0.12
6	亚油酸(9c,12c-18:2) cis-9,2-octadecadienoic	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	5.85	5.76	8.98	7.63
7	油酸(9c-18:1) cis-9-octadecenoic	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	79.75	76.22	71.88	70.13
8	硬脂酸(18:0) octadecanoic	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	1.92	1.85	2.04	3.71
9	亚油酸(13c,16c-18:2) cis-13,6-octadecadienoic	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	—	0.13	0.16	0.64
10	9,10-环氧-十八碳烷酸(9,10-epoxy-18:0) 9,10-epoxystearic	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	298	0.40	0.20	0.51	0.12
11	二十碳一烯酸(11c-20:1) cis-11-eicosenoic	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310	0.12	0.48	0.71	3.11
12	花生酸(20:0) eicosanoic	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	0.05	0.41	0.34	1.40
13	山嵛酸(22:0) behenic	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340	—	—	0.11	0.53
14	二十四碳一烯酸(15c-24:1) cis-15-selacholeic	C ₂₄ H ₄₆ O ₂	366	—	—	—	0.15
	其他			0.02	0.19	0.00	0.29
	饱和脂肪酸			13.62	17.02	17.95	17.61
	总不饱和脂肪酸			85.96	82.79	82.05	82.10
	单不饱和脂肪酸			80.11	76.90	72.91	73.83
	多不饱和脂肪酸			5.85	5.89	9.14	8.27

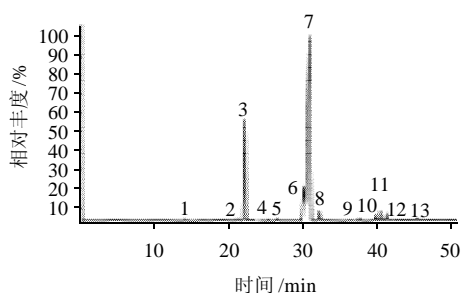


图3 梧州岑溪软枝油茶的脂肪酸甲酯总离子流图

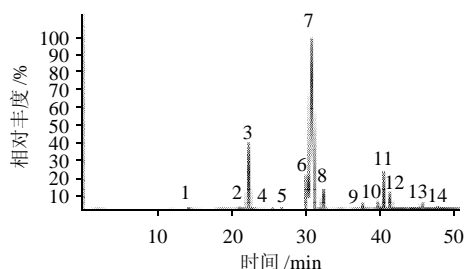
Fig.3 TIC of FAME in *Camellia oleifera* Ruanzhi seeds from Wuzhou

图4 梧州红花大果油茶的脂肪酸甲酯总离子流图

Fig.4 TIC of FAME in Honghuadaguo seed oil from Wuzhou

表2数据表明,油茶籽油中主要有14种脂肪酸,以油酸、棕榈酸、亚油酸、硬脂酸为主。其中9,10-环氧-十八碳烷酸在以往的油茶分析报道中尚未发现,在小油桐种子油中曾发现报道^[13]。十八碳烷酸是中性脂肪酸,研究认为增加饮食中硬脂酸的含量并不会增加血浆中胆固醇的浓度,膳食中十八烷酸通过降低肠道胆固醇吸收从而降低血清和肝脏中胆固醇含量^[14]。9,10-环氧-十八碳烷酸甲酯的质谱碎片图谱如图5所示。

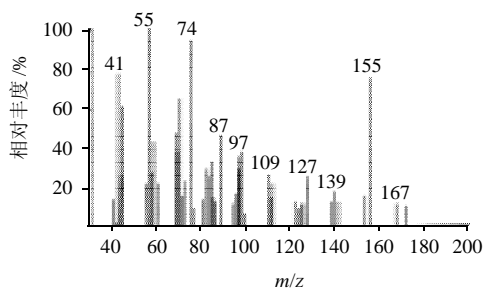


图5 9,10-环氧-十八碳烷酸甲酯的质谱图

Fig.5 Mass spectrum of methyl 9,10-epoxy-octadecanoate

图5中主要离子峰归属如下: m/z 74、87和155为9,10-环氧-十八碳烷酸甲酯的分子离子峰分别通过麦式重排 α 断裂、置换裂解和环氧基右边支链处 σ 断裂得到; m/z 155失去一个CO,得到 m/z 127;9,10-环氧-十八碳烷酸甲酯分子离子峰通过麦式重排, i 断裂(诱导

断裂)产生 $[M - 74]^+$ 离子,该离子继续断裂产生系列离子 m/z 41、55、69、83; m/z 41、55也可以是甲酯麦式重排得到的中性分子继续断裂得到;甲酯麦式重排得到的中性分子在环氧基团处断裂产生系列 m/z 125、97、69、41。离子流图直接与联用仪中的NIST107.LIB、NIST21.LIB、NIST08.LIB、NIST08S.LIB、WILEY7.LIB谱库对照,该物质的相似度(SI)为93%,初步判定为9,10-环氧-十八碳烷酸甲酯。

不饱和酸的含量从高到低依次为河池巴马软枝油茶85.96%,百色普通油茶82.79%,梧州红花大果油茶82.10%和岑溪软枝油茶82.05%。其中单不饱和酸最高含量为河池巴马软枝油茶80.11%,主要是油酸,占79.75%,另外还检测出棕榈油酸、二十四碳一烯酸,以及在植物油中少见的奇数碳的十七碳烯酸。研究表明,高含量的油酸可以减缓脂肪酸进入动脉壁的渗透率,单不饱和脂肪酸对血清胆固醇水平的影响是有利的^[15],它既能降低有害的低密度脂蛋白胆固醇水平,又不降低有益的高密度脂蛋白胆固醇的水平,被营养界称为“安全脂肪酸”^[11]。广西的巴马被誉为“长寿之乡”,与当地长期食用本地的油茶籽油有一定的关系。测定的4种油茶中,多不饱和脂肪酸为亚油酸,含量为6%~9%。亚油酸是人体必需脂肪酸,具有抗癌、降血压、防止动脉硬化等作用^[16]。

油茶籽油中饱和脂肪酸主要是棕榈酸和硬脂酸,分别含有12%~15%和2%~4%,含量相对稳定,变化不大。同时还检测出有十四碳酸、花生酸和山嵛酸。其中山嵛酸只在梧州红花大果油茶和岑溪软枝油茶中测出有少量存在,分别为0.53%和0.11%,曾有文献^[17]指出,油茶籽油中不含难消化的山嵛酸,但进一步研究表明^[12,18]油茶籽油中含有山嵛酸。可见油茶籽油的脂肪酸组成与其品种,种植地的气候等因素确有很大关系。

3 结论

3.1 广西河池、百色、梧州不同品种的油茶籽油种子的出仁率为53.29%~68.91%;含油率为47.05%~59.51%。属于较高含油率的油料,其中百色普通油茶和巴马种植的油茶籽油的出仁率和含油率指标均较高。

3.2 通过GC-MS分析,广西主要品种油茶中共鉴定出14种成分,不同品种、不同产地和不同地域气候的油茶种子的脂肪酸种类和含量存在一定的差异,不饱和酸是主要成分,其中不饱和酸含量为82.05%~85.96%,主要是油酸;多不饱和酸含量为5.85%~9.14%,主要成分是亚油酸;饱和脂肪酸含量为13.62%~17.95%,主要成分为棕榈酸和硬脂酸。

3.3 对比国际上关于橄榄油中油酸含量的要求^[19](55%~

83%), 油茶籽油中的油酸含量完全可以与橄榄油媲美, 是优质健康的食用油。广西 4 个油茶种子中还检测到奇数碳的十七碳酸以及 9,10- 环氧 - 十八碳烷酸、二十碳一烯酸、花生酸、山嵛酸、二十四碳一烯酸, 其中 9,10- 环氧 - 十八碳烷酸尚未见报道。

参考文献:

- [1] 马力. 茶油与橄榄油营养价值的比较[J]. 粮食与食品工业, 2007, 14(2): 19-21.
- [2] WANG Li, LEE F S C, WANG Xiaoru, et al. Feasibility study of quantifying and discriminating soybean oil adulteration in camellia oils by attenuated total reflectance MIR and fiber optic diffuse reflectance NIR [J]. Food Chemistry, 2006, 95(3): 529-536.
- [3] 王湘南, 陈永忠, 伍利奇, 等. 油茶种子含油率和脂肪酸组成研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2008, 28(3): 11-17.
- [4] 陈永忠, 王德斌, 苏贻铨, 等. 油茶寒露籽优良无性系选育及其脂肪酸组成的研究[J]. 经济林研究, 1996, 14(3): 1-4.
- [5] 李大明, 刘厚培. 外界生态因子对油茶品质影响到研究[J]. 林业科学, 1990, 26(5): 389-395.
- [6] ARANDA F, GOMEZ-ALONSO S, RIVERA DEL ALAMO R M, et al. Triglyceride, total and 2-position fatty acid composition of *Cornicabra virgin* olive oil: comparison with other Spanish cultivars[J]. Food Chemistry, 2004, 86(4): 485-492.
- [7] 张乃燕. 广西油茶良种化的现状及发展策略[J]. 广西林业科学, 2003, 32(4): 211-213.
- [8] 吴慧勤, 黄晓兰, 林晓珊, 等. 脂肪酸的色谱保留时间规律与质谱特征研究及其在食品分析中的应用[J]. 分析化学, 2007, 35(7): 998-1003.
- [9] 刘玉兰. 油脂制取工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 19.
- [10] 孙晓丽, 贾春晓, 毛多斌, 等. 山楂籽超临界 CO₂ 萃取物中脂肪酸的 GC-MS 分析[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(11): 127-129.
- [11] 张国武, 阙龙善, 赖笋芽, 等. 6 个油茶优良无性种子脂肪酸组分与含量分析[J]. 江西科学, 2007, 25(1): 33-36.
- [12] 黄玉华, 邓泽元. 植物油中脂肪酸成分的调查与分析[J]. 食品科技, 2007(10): 248-250.
- [13] 王兆玉, 林敬明, 徐增富. 几个不同产地的小油桐种子含油率及其脂肪酸组成[J]. 南方医科大学学报, 2008, 28(6): 1045-1046.
- [14] 陈银基, 鞠兴荣, 周光宏. 饱和脂肪酸分类与生理功能[J]. 中国油脂, 2008, 33(3): 35-38.
- [15] PINELLIA P, GALARDIA C, MULINACCIA N, et al. Minor polar compound and fatty acid analyses in monocultivar virgin olive oils from Tuscany[J]. Food Chemistry, 2003, 80(3): 331-336.
- [16] 田洪磊, 詹萍. 新疆小白杏杏仁油的超临界 CO₂ 萃取及其脂肪酸组成分析[J]. 食品科学, 2009, 30(1): 48-49.
- [17] 庄瑞林. 中国油茶[M]. 北京: 中国林业出版社, 1986: 341.
- [18] 郭华, 周建平, 罗军武, 等. 茶籽油的脂肪酸组成测定[J]. 中国油脂, 2008, 33(7): 71-73.
- [19] 韩深, 卢晓宇, 邵瑞婷, 等. GC-FID 甲酯化法测定橄榄油中六种脂肪酸[J]. 分析实验室, 2007, 26(增刊 1): 136-139.