DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2016.03.004

不同物种茶油脂肪酸组成及其在 Sn-2 位上的分布

Analysis of fatty acids component and distribution in Sn-2 in oils from different *Camellia spp*.

冯　纳[1,2]　钟海雁[1,2]　周　波[1,2]　钟瑾璟[3]　马　力[4]　余　姣[1,2]

FENG Na[1,2]　*ZHONG Hai-yan*[1,2]　*ZHOU Bo*[1,2]　*ZHONG Jin-jing*[3]　*MA Li*[1,2]　*YU Jiao*[1,2]

(1.中南林业科技大学食品科学与工程学院,湖南 长沙　410004;2.粮油深加工与品质控制湖南省重点实验室,湖南 长沙　410004;3. 湖南农业大学,湖南 长沙　420128;4. 国家油茶技术研究中心,湖南 长沙　410004)

(1. *School of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan* 410004, *China*; 2. *Hunan Province Key Laboratory of Grain and Oil Processing and Quality Control, Changsha, Hunan* 410004, *China*; 3. *Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan* 420128, *China*; 4. *National Technology Research Center of Camellia, Changsha, Hunan* 410004, *China*)

摘要:试验以十五烷酸为内标,定量分析 9 种不同物种茶油的脂肪酸组成;用胰脂肪酶专一性地水解茶油甘油三酯中 Sn-1 和 Sn-3 位上的脂肪酸,并经薄层层析分离出 Sn-2 位甘一酯,采用气相色谱仪对 Sn-2 位脂肪酸组成进行测定。结果表明:9 个不同物种茶油主要由棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸 5 种脂肪酸组成,浙江红花油茶的油酸和不饱和脂肪酸的含量最高,分别为 82.79 g/100 g 和 84.77 g/100 g;且脂肪酸之间存在一定的相关性;Sn-2 位上的脂肪酸主要为油酸和亚油酸,短柱茶在 Sn-2 位的油酸和不饱和脂肪酸含量最高,分别为 82.96%,92.89%。表明茶油是一种不饱和脂肪酸含量高且容易被人体消化吸收的油脂。

关键词:茶油;脂肪酸;Sn-2 位脂肪酸;气相色谱

Abstract: The contents of fatty acids in nine different oils of *Camellia spp*. wereanalyzed by GC using methyl pentadecanoate as the internal standard. The triglycerides were specially hydrolyzed by the use of pancreatic lipase, 2-monoglyceride was isolated by thin-layer chromatography and then was analyzedby gas chromatography. The results showed that five kinds of fatty acids presented in tested samples of which were palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic aicd and linolenic acid. Contents of oleic acid and unsaturated fatty acids in *Camellia chekiangoleosa* were the highest with 82.79 and 84.77 g/100 g, respectively. The fatty acids in Sn-2 were mainly oleic acid and linoleic acid, and of which were the highest in *C. brevistyla* oil with 82.96% and 92.89%, respectively. It means that the major fatty acids present in camellia seed oil were the unsaturated fatty acidswhich are easily digested.

Keywords: camellia seed oil; fatty acid; Sn-2 fatty acid; gas chromatography

油茶属于山茶科(theaceae)山茶属(camellia) 植物,已有 2 300 年的栽培历史,遍布中国 14 个省、市、自治区,是中国特有的木本油料树种[1]。其中以普通油茶分布最为广泛,其它如浙江红花油茶、攸县油茶、小果油茶、越南油茶、红山茶和广宁红山茶等也有一定规模的栽培面积。茶油不饱和脂肪酸含量高,有"东方橄榄油"之美誉,含有维生素、角鲨烯、甾醇等微量成分,是一种具有多种保健作用的功能性食用油[2]。脂肪酸种类、碳链长度、双键位置以及双键的构型是影响油脂营养的重要因素,决定着油脂的应用价值。Sn-2 位上的脂肪酸比在 Sn-1,3 位上的脂肪酸更易被人体消化吸收,因此,在评价油脂对人体的营养价值时,除考虑其脂肪酸组成外,还应考虑其中各脂肪酸在甘油分子上的位置分布。

左继林等[3]研究了赣石无性系油茶的经济性状和脂肪酸的百分含量,并对其优劣进行排序,品质最好的为赣石 84-8;王开良等[4]对不同产地浙江红花油茶的脂肪酸组成进行了分析,发现不同产地的浙江红花茶油脂肪酸存在差异性;袁小武等[5]、朱桃花等[6]对几种食用植物油 Sn-2 位上的脂肪酸组成进行了测定,研究发现不同植物油间 Sn-2 位上脂肪酸的含量存在差异;Yoon 等[7]对紫苏油中的脂肪酸的位置分布进行了研究,结果表明紫苏油中的 Sn-2 位脂肪酸主要为不饱和脂肪酸,在多数情况下,脂肪酸在 1 位和3 位的分布是相似的,但没有任何一种油脂是完全对称的。目前关于

基金项目:国家自然科学基金(编号:31070612);国家油茶工程技术研究中心开放基金项目(编号:2014C201-2)

作者简介:冯纳,女,中南林业科技大学在读研究生。

通讯作者:钟海雁(1963—),男,中南林业科技大学教授,博导,博士。E-mail:zhonghaiyan631210@126.com

收稿日期:2015-11-25

茶油中脂肪酸的定量分析研究较少，特别是对不同物种茶油 Sn-2 位脂肪酸组成进行系统分析的相关文献未见报道。

本试验拟以 9 个不同物种油茶为试验材料，分析其甘油三酯脂肪酸组成和 Sn-2 位脂肪酸的组成，以探讨不同物种油茶脂肪酸的组成规律，旨为推动油茶产业发展，进一步开发营养、保健型的茶油提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

攸县油茶(*C. yuhsienensis*)：采于湖南攸县；

福建小果油茶(*C. meiocarpa*)：采于福建；

宛田红花油茶(*C. polyodonta*)、溆浦大红山茶(*C. magniflora*)、广宁红山茶(*C. semiserrata*)：采于湖南怀化；

短柱茶(*C. brevistyla*)：采于湖南省林业科学院试验林场；

越南油茶(*C. vietnamensis*)：采于广西；

浙江红花油茶(*C. chekiangoleosa*)：采于浙江；

怒江油茶(*C. saluenensis*)：采于江西省林业科学院试验林场；

脂肪酸甲酯标准品(fatty acid methyl ester，FAMEs)：纯度＞99%，美国 Sigama 公司；

猪胰脂酶：酶活≥3 000 U/mg，上海瑞丰生物科技有限公司；

胆酸钠、三羟甲基氨基甲烷：生化试剂，国药集团化学试剂有限公司；

氢氧化钾、盐酸：优级纯，天津市恒兴化学试剂制造有限公司；

甲醇、正庚烷：色谱纯，美国 TEDIA 公司；

无水硫酸钠、氯化钙、正己烷、乙醚、碘、冰乙酸：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；

硅胶板：10 cm×20 cm，青岛海洋化工有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

电子分析天平(0.000 1 g)：AUW-D 型，日本岛津公司；

电热恒温水浴锅：DZKW-S-8 型，北京市永光明医疗仪器有限公司；

涡旋混匀器：XW-80A 型，上海精科实业有限公司；

层析槽：100 mm×200 mm，蜀牛玻璃仪器有限责任公司；

气相色谱仪(配备氢火焰离子检测器)：SHIMADZUGC 2014 型，日本岛津公司。

1.2 方法

1.2.1 脂肪酸甲酯的制备和检测方法 参照文献[8]。

1.2.2 甘油三酯的纯化 取 15 g 氧化铝和 50 mL 正己烷，混合均匀后缓慢、均匀地倒入层析柱中，打开塞子，使正己烷缓慢淋洗下来，直至液面达吸附剂以上 2 cm，确保柱中填料均匀，不出现气泡和断层现象[9]；称取 5 g 左右的茶油样品于小烧杯中，并加入 25 mL 正己烷，混匀后一并倒入小柱中，打开旋塞，收集滤液至锥形瓶中，用旋转蒸发仪浓缩滤液，然后用氮吹仪氮吹至干。

1.2.3 胰脂酶的水解 称取 0.2 g 纯化过的甘油三酯于 10 mL玻璃试管中，加入胰脂肪酶 40 mg 及 1 mol/L 的 Tris—HCl 缓冲液(pH 为 8)4 mL，摇匀 1 min；再加入 2 g/L 的胆酸钠溶液 1 mL 及 220 g/L 的氯化钙溶液 0.4 mL，摇匀 1 min；后置于 40 ℃的恒温水浴锅中保温 1 min(缓慢摇动离心管)，在超声波清洗机中超声 2 min，加入 6 mol/L 的盐酸 1 mL和乙醚 1 mL，塞上塞子，摇匀 1 min。

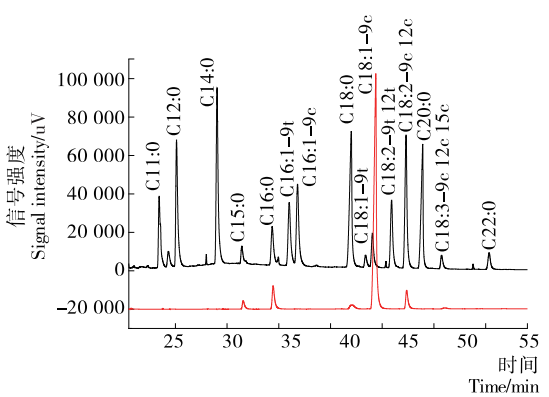
1.2.4 酶解产物的分离 用铅笔分别在距离薄板 1 cm 和 1.5 cm 处轻划一横线，用毛细管点样，样点间距 2.5 cm，多次重复点样，需等前次样点干燥后再点。展开剂为正己烷：乙醚：冰乙酸＝70：30：1($V:V:V$)，在通风橱中预饱和 25～30 min，将点好样的硅胶板放入展开槽中，下端浸入展开剂中，展开剂高度不应超过硅胶板的下划线，待展开剂到达上划线时，将硅胶板取出，晾干后置于一盛有碘蒸气的密闭容器中显色；将甘油一酯的谱带刮下，用正庚烷浸提 3 次，然后参照 1.2.1 的方法进行处理。

1.2.5 数据分析 所有数据采用 Microsoft Excel 2007、SPSS statistics 17.0 和 Orange 18.5 对数据进行统计分析，$P<0.05$ 则认为具有显著性差异。

2 结果与分析

2.1 不同物种茶油脂肪酸的组成及含量

由图 1 可知，各脂肪酸甲酯在试验条件下分离良好，通过保留时间对样品中的脂肪酸进行定性，将样品与脂肪酸甲酯标准品的保留时间进行比对发现茶油中含有棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油和亚麻酸，与卢锟等[10]报道的茶油中所含的 5 种脂肪酸一致。



上为脂肪酸甲酯标准品的色谱图，下为茶油样品脂肪酸甲酯的色谱图

图 1 脂肪酸甲酯标准品和茶油样品脂肪酸甲酯的气相色谱图

Figure 1 The GC chromatograms of fatty acid methyl ester derived from standard and camellia seed oil sample

2.1.1 不同物种茶油脂肪酸组成的差异性分析 由表 1 可知，9 种不同物种茶油中的脂肪酸主要由棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸组成，平均含量由高到低依次是油酸(C18:1-9c)、棕榈酸(C16:0)、亚油酸(C18:2-9c12c)、硬脂酸(C18:0)、亚麻酸(C18:3-9c12c15c)。

表 1　不同物种茶油的脂肪酸含量†

Table 1　The compositions of fatty acid in different oils of *Camellia spp.* (n=3)　　g/100 g

茶油	C16:0	C18:0	C18:1-9c	C18:2-9c12c	C18:3-9c12c15c
攸县油茶	11.40±0.56^{b}	1.62±0.13^{f}	68.50±3.54^{d}	13.34±0.52^{a}	0.83±0.04^{a}
福建小果油茶	6.92±0.03^{e}	1.59±0.04^{f}	72.27±1.14^{c}	7.94±0.07^{d}	0.72±0.02^{b}
宛田红花油茶	9.40±0.10^{c}	1.96±0.08^{e}	66.84±0.37^{d}	9.88±0.06^{c}	0.60±0.02^{c}
溆浦大红山茶	9.64±0.15^{c}	3.38±0.02^{b}	80.03±1.05^{b}	7.11±0.12^{c}	0.71±0.01^{b}
广宁红花油茶	9.27±0.26^{cd}	4.25±0.02^{a}	79.52±1.69^{b}	8.01±0.25^{d}	0.54±0.08^{c}
短柱茶	7.31±0.19^{e}	1.93±0.03^{e}	72.55±0.35^{c}	6.53±0.03^{d}	0.46±0.04^{d}
越南油茶	12.40±0.12^{a}	2.26±0.11^{d}	74.13±1.34^{c}	11.65±0.20^{b}	0.61±0.01^{c}
浙江红花油茶	8.95±0.07^{d}	3.08±0.05^{c}	82.79±1.20^{a}	6.89±0.11^{c}	0.55±0.03^{c}
怒江油茶	6.05±0.32^{f}	1.97±0.13^{e}	73.29±0.86^{c}	5.12±0.08^{e}	0.67±0.01^{bc}
均值	9.02±1.80	2.56±0.84	75.95±5.84	8.20±2.39	0.61±0.11

†　同列中各数据带有相同的字母则认为不具有差异性(P>0.05)。

不同物种间脂肪酸含量存在差异,油酸作为茶油中的单不饱和脂肪酸,被营养学界称为"安全脂肪酸",对血浆蛋白的作用可以认为是中性的[11],其中含量最高的为浙江红花油茶(82.79 g/100 g),且显著高于其它物种的茶油,含量最低的为宛田红花油茶(66.84 g/100 g),和攸县油茶无显著性差异;9 种物种茶油中亚油酸含量范围 5.12～13.34 g/100 g,含量较高的为攸县油茶、越南油茶、宛田红花油茶,其中广宁红花油茶和福建小果油茶无显著性差异,溆浦大红山茶和浙江红花油茶无显著性差异;亚麻酸含量最高的为攸县油茶(0.83 g/100 g),且显著高于其它物种的茶油,含量最低的为短柱茶(0.46 g/100 g)。

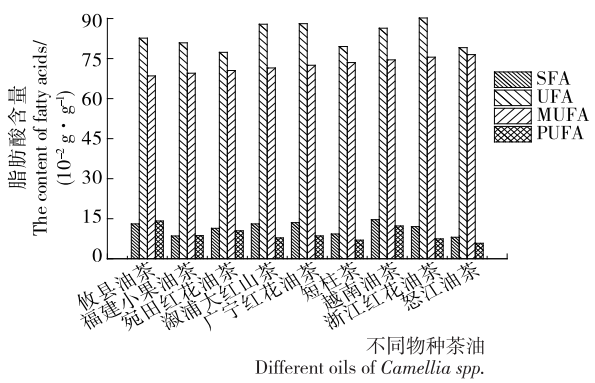


图 2　茶油中各类脂肪酸的组成和比例

Figure 2　The contents and proportion of fatty acids in camellia oil

由图 2 可知,9 种不同物种茶油的饱和脂肪含量范围为 8.01～14.65 g/100 g,含量最高的为越南油茶,最低的为怒江油茶;不饱和脂肪酸的含量范围为 77.31～90.23 g/100 g,均值为 84.77 g/100 g,其中含量最高的为浙江红花油茶,其次为广宁红花油茶,含量最低的为宛田红花油茶;与其它植物油相比较,茶油中的不饱和脂肪酸含量高于牡丹籽油(75.48 g/100 g)[12],低于文献[13]中报道的普通茶油(90.10 g/100 g);多不饱和脂肪酸具有帮助降低胆固醇促进体内饱和脂肪酸代谢,防止脂肪在血管壁的沉积、预防心血管疾病的作用[14],其中多不饱和脂肪酸含量最高的为攸县油茶(14.17 g/100 g),其次为越南油茶和宛田红花油茶。

2.1.2　茶油中脂肪酸的相关性分析　植物体内的脂质先是经过一系列途径合成饱和脂肪酸,然后在脱氢酶的作用下生成各种不饱和脂肪酸[15]。由表 3 可知,棕榈酸与油酸呈负相关,硬脂酸与亚油酸和亚麻酸呈负相关,同时棕榈酸与亚油酸呈极显著正相关,硬脂酸与油酸呈极显著正相关,相关系数分别为 0.839 和 0.808,可见饱和脂肪酸转化为了相应的不饱和脂肪酸。油酸与亚油酸、亚麻酸呈负相关,与朱勇等[13]和马力等[16]的研究结果一致,说明油酸与另外两种不饱和脂肪酸之间存在相互制约的关系。

表 2　茶油各脂肪酸间的相关性分析†

Table 2　Correlation analysis among individual fatty acids in camellia seed oil

脂肪酸	棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸
棕榈酸	1.000	0.153	−0.031	0.839**	0.223
硬脂酸	0.153	1.000	0.808**	−0.277	−0.357
油酸	−0.031	0.808**	1.000	−0.488	−0.323
亚油酸	0.839**	−0.277	−0.488	1.000	0.454
亚麻酸	0.223	−0.357	−0.323	0.454	1.000

†　在 0.01 水平(双侧)上,**显著相关。

2.2　不同物种茶油 Sn-2 位脂肪酸组成分析

由表 3 可知,茶油 Sn-2 位上的脂肪酸主要由棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸组成。Sn-2 位主要以不饱和脂肪酸为主,含量为 62.89%～92.89%,其中油酸的含量范围为 66.90%～76.47%,亚油酸为 8.49%～26.19,亚麻酸为 1.84%～22.31%;不饱和脂肪酸含量较高的为短柱茶、福建小果油茶、溆浦大红花油茶和宛田红花油茶,且不同物种茶油均存在显著性差异。而饱和脂肪酸的含量很少,包括棕榈酸和硬脂酸;即不饱和脂肪酸主要分布在 Sn-2 位上,而饱和脂肪酸更多的分布在 Sn-1 和 Sn-3 位上,说明脂肪酸在甘油三酯中的分布并不是随机的,与 Noh 等[17]的研究结果一致,但不饱和脂肪酸含量与其研究结果相比较低,除了 Sn-2 位脂肪酸的分布与样品的品种和来源有关以外,很可能是由于不饱和脂肪酸在气相色谱高温条件下发生了降解或者结构的改变。

表 3 茶油中 Sn-2 位脂肪酸组成†

Table 3 The composition of Sn-2 fatty acid in camellia seed oil ($n=3$) %

茶油样品名	脂肪酸					
	C16:0	C18:0	C18:1-9c	C18:2-9c12c	C18:3-9c12c15c	UFA
攸县油茶	12.89±0.69^{e}	3.30±2.23^{f}	61.65±5.24^{c}	21.07±3.84^{e}	1.10±1.51^{h}	83.82±2.92^{e}
福建小果油茶	8.37±0.35^{h}	2.00±0.15^{h}	65.22±0.03^{b}	23.16±0.89^{d}	1.25±0.66^{g}	89.63±0.20^{b}
宛田红花油茶	11.77±2.26^{f}	3.00±3.06^{g}	58.41±3.35^{e}	24.79±0.96^{c}	2.03±1.02^{d}	85.23±5.32^{d}
溆浦大红山茶	10.80±0.87^{g}	2.00±7.09^{h}	59.17±4.01^{d}	26.19±7.97^{a}	1.84±4.01^{e}	87.20±7.96^{c}
广宁红花油茶	23.47±0.39^{a}	13.64±0.86^{a}	45.67±2.47^{h}	13.61±1.75^{g}	3.61±0.25^{a}	62.89±0.47^{i}
短柱茶	1.93±1.23^{i}	5.18±0.67^{e}	82.96±2.03^{a}	8.49±5.39^{i}	1.45±0.86^{f}	92.89±1.57^{a}
越南油茶	20.20±0.20^{c}	9.26±0.13^{c}	42.63±1.21^{i}	25.60±1.85^{b}	2.31±1.28^{c}	70.54±0.31^{g}
浙江红花油茶	17.67±0.58^{d}	8.35±0.23^{d}	51.93±5.08^{f}	19.44±5.78^{f}	2.62±0.33^{b}	73.99±0.64^{f}
怒江油茶	20.39±1.15^{b}	12.26±1.67^{b}	50.92±3.34^{g}	12.86±2.57^{h}	3.56±3.39^{a}	67.34±1.61^{h}
均值	14.16±2.81	6.55±3.51	57.62±6.96	19.47±5.91	2.20±2.78	79.28±5.17

† 同列中各数据带有相同的字母则认为不具有差异性($P>0.05$)。

不同物种茶油中油酸含量最高的为短柱茶,最低的为越南油茶,且不同物种茶油间均存在显著性差异;亚油酸为人体必需脂肪酸,是降低胆固醇水平最有效的脂肪酸,亚油酸含量最高的为溆浦大红山茶,其次为越南油茶和宛田红花油茶;亚麻酸具有重要的生理功能,含量最高的为广宁红花油茶,且和怒江油茶无显著性差异。不同物种茶油 Sn-2 位脂肪酸含量存在差异,除了种质差异这一因素外,油茶实地生长环境和储藏保存等因素也可能影响 Sn-2 位脂肪酸的含量,有待进一步研究。

3 结论

9 个不同物种茶油中主要含有棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸,其中油酸是主要脂肪酸,平均含量为 75.95 g/100 g,不饱和脂肪酸平均含量为 84.77 g/100 g,且不同物种茶油间各脂肪酸含量存在差异。脂肪酸间存在一定的相关性,棕榈酸与亚油酸为极显著正相关,硬脂酸与油酸为极显著正相关。茶油 Sn-2 位上的脂肪酸主要为油酸和亚油酸,不饱和脂肪酸的平均含量为 79.28%,说明茶油是一种高油酸和高不饱和脂肪酸含量的油脂。

参考文献

[1] 朱晓阳,钟海雁,周波,等. 油茶籽多酚超声辅助提取的响应面优化[J]. 食品与机械,2012,28(1):166-170.

[2] 罗晓岚,朱文鑫. 油茶籽油加工和油茶资源综合利用[J]. 中国油脂,2010,35(9):13-17.

[3] 左继林,龚春,汪建平,等. 赣油茶 25 个优良无性系品质评价[J]. 浙江林学院学报,2008,25(5):624-629.

[4] 王开良,曹福亮,姚小华,等. 浙江红花油茶茶油中脂肪酸主要成分分析[J]. 南京林业大学学报:自然科学版,2011,35(2):131-134.

[5] 袁小武,邓泽元,李静,等. 胰脂肪酶法测定食用油甘油三酯中脂肪酸的位置分布[J]. 食品科学,2008,29(11):544-547.

[6] 朱桃花,范璐,胡乐乾,等. Sn-2 位脂肪酸分析结合化学计量学识别 7 种植物油脂[C]// 河南省化学会 2010 年学术年会论文摘要集. 2010:1-8.

[7] Yoon S H, Noh S. Positional distribution of fatty acids in Perilla (Perilla frutescens L.) oil [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2011, 88(1): 157-158.

[8] Zhu Yong, Zhong Hai-yan, Sun Han-zhou, et al. Development of quantitative analysis of fatty acid for monitoring changes of fatty acid profile of camellia oil [J]. Advanced Materials Research, 2012, 554(556): 1 202-1 210.

[9] 国家粮食局. GB/T 24894—2010 甘油三酯分子 2-位脂肪酸组分的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2010.

[10] 卢锟,袁军,贺舍予,等. 5 个山茶物种茶籽油理化性质及脂肪酸分析[J]. 食品工业,2013,34(11):230-232.

[11] 张伟敏,钟耕,王炜. 单不饱和脂肪酸营养及其生理功能研究概况[J]. 粮食与油脂,2005(3):13-15.

[12] 韩雪源,张延龙,牛立新,等. 不同产地'凤丹'牡丹籽油主要脂肪酸成分分析[J]. 食品科学,2014,35(22):181-184.

[13] 朱勇,王湘莹,马锦林,等. 不同物种油茶籽仁含油率及其茶油的脂肪酸组成[J]. 经济林研究,2013,31(2):134-137.

[14] 鲍建民. 多不饱和脂肪酸的生理功能及安全性[J]. 中国食物与营养,2006(1):45-46.

[15] 郭蔼光. 基础生物化学[M]. 北京:高等教育出版社,2000:229-230.

[16] 马力,钟海雁,陈永忠,等. 11 个山茶属植物种子性状及其成分研究[J]. 西南林业大学学报,2015,35(1):21-25.

[17] Noh S, Yoon S H. Stereospecific positional distribution of fatty acids of camellia(Camellia japonica L.) seed oil [J]. Journal of Food Science, 2012, 77(10): 1 055-1 057.