

油桐种籽油脂合成 及其在品种类型上的差异

陈炳章

(中国林业科学研究院亚热带林业研究所)

摘 要

油桐种籽成熟过程中,种籽的含油量和水分含量是负相关。水分的亏缺,严重影响了油脂合成。从8月25日至9月15日含油量上升23.8%,而含水量下降24.55%,桐酸含量也上升,与此同时棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸以及亚麻酸的含量下降。桐酸在总脂肪酸含量中占79.42%。脂肪酸的累积、转化最活跃时期在8月份和9月上旬,这时期油桐栽培水分供应是至关重要的。

油桐不同种和品种(类型)脂肪酸组成有明显差异,以桐酸变化幅度最大,差值达16.06%。在这些样品中,桐酸含量超过76%的有15份,均为三年桐,其中少花单生果品种(类型)占12份,千年桐桐酸含量均不到70%。从油质来说,三年桐优于千年桐。在三年桐中少花单生果品种(类型)具有桐酸含量高,亚油酸、油酸含量较低的优点。

关键词 油脂合成;脂肪酸;桐酸;品种

油桐是亚热带地区主要经济树种,桐油是重要的工业原料和传统的出口物资,提高油桐的产量、品质对国计民生有积极意义。研究油桐种籽油分累积、转化和调节控制,可以为提高桐籽产量和含油量提供理论依据和栽培措施。桐油中主要含有大戟科油桐属植物油的特异酸——桐酸,它使桐油具有特殊的工业用途,并直接影响到油质的优劣。研究油桐主要农家品种脂肪酸为进行油桐资源的开发、品种培育和生产利用积累科学资料。

一、材料与 方法

油分累积规律的研究,经1979、1980二年在四个油桐品种(类型)重复取样测定,得到类似的结果。本文以六年生葡萄桐为试材,在桐果长油期分五次采样,标定采样树3株,每株在同方位标定采样枝,每枝采集生长良好桐果4个供分析测定用,每一时期样品测定重复3次,每次重复脂肪酸测定相对误差小于2%。主要农家品种脂肪酸组成测定材料来自川、滇、粤、桂、鄂、湘、赣、浙、豫、苏、鲁等11个省(区),均为当地的主栽农家品种,表型典型单株采集共计33份(包括千年桐4份,三年桐29份)。

样品处理方法：将样品在105℃烘箱中烘30分钟，剥壳，将桐仁刨成薄片放于扁型称量瓶，在65℃ 700mmHg真空干燥箱烘8小时，然后用直滴式索氏抽提器测含油量。在抽出的油样中取0.1g放入带瓶塞的10ml试管中，并放入7ml 5/10000丁基羟基甲苯(B. H. T.)的甲醇溶液，保存在冰箱内供分析脂肪酸组成之用。

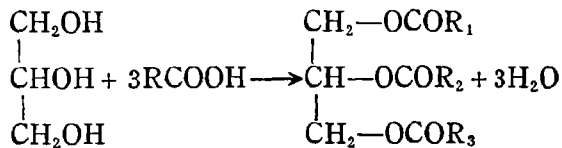
脂肪酸测定液制备：向装有0.1g油样5/10000B. H. T.的甲醇溶液加2ml石油醚，振荡5分钟，分层后，吸取50μl注入带塞10ml试管，加1ml 0.4N氢氧化钾的甲醇溶液，以及1ml苯—石油醚(沸程30—60℃)(1:1V/V)混合液，充分摇匀，静置15分钟，加水定容至10ml，摇匀放置过夜，将上层溶液吸入具塞圆锥型小试管中，减压蒸去溶剂，得到纯净的脂肪酸甲酯，低温保存备用。

色谱分析，采用上海分析仪器厂103型带积分仪气相色谱仪。担体为Chromosord. W. AW. DMCS, 60—80目或80—100目。担体上渍涂30%聚二乙二醇丁二酸酯(DEGS)固定液。用直径4mm、长4m不锈钢柱，柱槽温度180—190℃，进样温度220℃，检测器采用氢火焰检测器，温度200℃，进样量0.2—0.4μl。采用数字式积分仪，将色谱峰的面积变成数字显示出，据此换算各组成克分子百分比。

二、结果与讨论

(一) 油桐种籽油脂形成、积累

油桐一般于4月中旬子房开始膨大，6月底到7月初果实形状固定，但在内部尚未形成种胚。7月9日采样测定，尚未发现种籽油脂积累，但含有大量水分，达93.7%。7月中旬种胚开始形成，种仁也即开始长油。7月24日采样分析，含油量已有3.85%。到8月11日达8.11%。8月中旬起含油量增长加快，8月11日—25日14天中增加了17.26%，同时种仁中水分丧失9.24%；8月25日到9月15日的21天中含油量增加了23.87%，含水量丧失了24.55%。由此可见水分与油脂积累有很大关系(图1)。



在油桐种籽中油脂主要是甘油三酸酯，它的形成是甘油与三分子脂肪酸化合，同时放出三分子水，油脂合成反应是放水反应(见上述反应式)。在油分形成过程中，种籽内含油量的增加与含水量的变化是负相关，可以认识到，油脂的转化和积累，都是在水分直接参加下完成，是水分和有机物之间相互作用的结果。水分供应不足，就会直接影响甘油、脂肪酸的形成，使脂肪的合成受到抑制，实际上油分形成、积累，是决定于植物体内水分的有效平衡。在长油期保证油桐的水分供应，是保证油脂合成的重要因素。

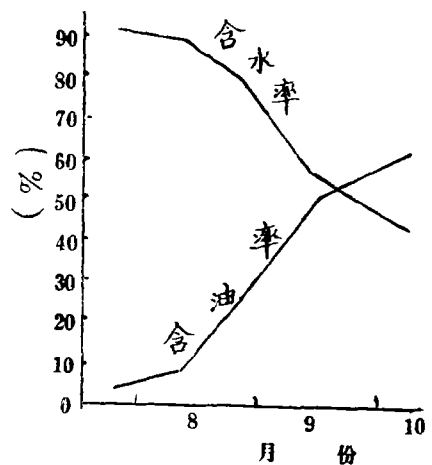


图1 油桐种籽发育过程中含水率含油率变化图

(二) 成熟油桐种籽脂肪酸组成

经样品定性分析,成熟油桐种籽主要脂肪酸组成有棕榈酸(16:0)、硬脂酸(18:0)、油酸[(18:1)9]、亚油酸[(18:2)9、12]、亚麻酸[(18:3)9、12、15]、桐酸[(18:3)9、11、13]其中以桐酸含量最多达79.4%。桐酸是不饱和酸,由于具有三个共轭双键,在色谱图上峰的出现,要比不具有共轭双键的18碳三烯酸峰晚20分钟(图2)。也正由于共轭双键的存在,性质比较活泼,它被空气氧化并聚合成复杂的物质,形成坚硬的薄膜,所以桐油是良好的干性油。桐酸在油分组成中的多寡是评价油质优劣的主要指标。

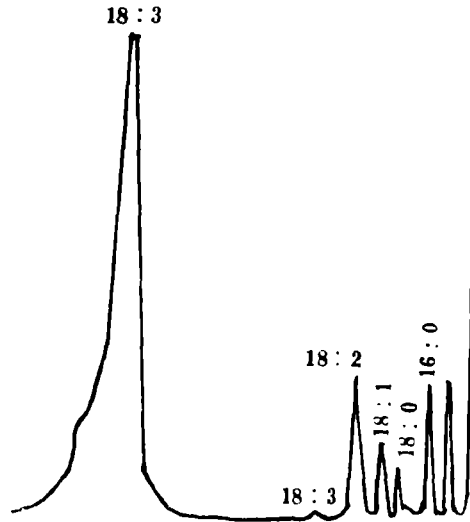


图2 成熟桐种籽脂肪酸组成气相色谱图

(三) 油桐种籽发育过程中脂肪酸的代谢

不同时期采集的油桐种籽脂肪酸组成及含量见表1。表中看到在油桐种籽发育进程中,脂肪酸的种类没有变化,但各脂肪酸的含量都发生了变化,其中以桐酸、亚油酸、亚麻酸、棕榈酸变化为最大(表2),棕榈酸含量从7月24日的18.31%下降到种籽成熟采收时的2.83%,其中8月11日~25日14天中就下降了6.69%。亚油酸含量在7月24日高达50.11%,是当时含量最高的脂肪酸,可是随着种籽发育,下降迅速,在8月11日~25日14天竟下降19.01%,8月25日以后的21天下降10.98%。亚麻酸含量从7月24日的19.70%到采收时只有0.83%,它在7月24日到8月11日的18天下降最快,下降了11.18%。硬脂酸、油酸变化平缓,含量比较稳定。

表1 不同采集期油桐种籽脂肪含量

采集日期	数值	脂 肪 酸 组 分 (%)					
		棕 桐 酸	硬 脂 酸	油 酸	亚 油 酸	亚 麻 酸	桐 酸
80.7.24		18.31	3.77	6.14	50.11	19.70	1.97
8.11		15.49	2.21	5.82	43.48	8.52	24.47
8.25		8.80	1.82	5.46	24.47	4.53	54.92
9.15		4.37	2.34	6.84	13.48	1.87	71.10
10.10		2.83	2.88	5.39	8.65	0.83	79.42

表2 不同采集期桐种籽脂肪酸各组成含量的变化

日期(80年)	数值	脂 肪 酸 (%)					
		棕 桐 酸	硬 脂 酸	油 酸	亚 油 酸	亚 麻 酸	桐 酸
7.24-8.11 18天		-2.82	-1.58	-0.32	-6.63	-11.18	+22.50
8.11-8.25 14天		-6.69	-0.39	-0.36	-19.01	-3.93	+30.45
8.25-9.15 21天		-4.33	+0.52	+1.38	-10.98	-2.66	+16.18
9.15-10.10 25天		-1.90	+0.54	-1.45	-4.83	-1.04	+8.32

桐酸的含量变化却与棕榈酸、亚油酸、亚麻酸相反, 它从7月24日的1.97%随着种籽成熟急剧上升到79.42%, 尤其在7月24日到8月25日这一个月时间内剧增52.95%, 到9月15日就日趋平缓。综上所述, 在油桐长油期, 种籽内脂肪酸含量变化最剧烈的时期是8月份到9月上旬。因此, 8月份到9月上旬这段时间是油桐长油期生物化学过程最旺盛的时期。

(四) 主要农家品种脂肪酸组成

供试品种33份, 经分析, 每份材料得到六种脂肪酸: 棕榈酸(16:0)、硬脂酸(18:0)、油酸(18:1)、亚油酸(18:2)、亚麻酸(18:3)、桐酸(18:3)。其含量平均值分别为: 棕榈酸3.44%, 硬脂酸2.84%, 油酸7.15%, 亚油酸10.04%, 亚麻酸1.50%, 桐酸75.03%(表3)。

表3 油桐不同种和品种(类型)含油率、脂肪酸组成

品种(类型)	产地	含油率 (%)	脂肪酸组成 (%)					
			棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	桐酸
建德千年桐	浙江富阳	50.59	5.80	4.19	7.72	17.48	0.94	63.86
乐平千年桐	江西乐平	65.87	3.39	2.21	9.66	14.29	1.40	69.05
广西千年桐	广西崇左	65.99	4.18	3.50	10.66	13.61	1.82	66.23
广东千年桐	广东连山	56.34	4.02	2.50	9.83	13.00	1.54	69.11
浙江五爪桐	浙江临安	64.37	4.60	2.97	4.77	10.31	1.94	75.41
河南股爪青	河南西峡	52.43	3.53	3.14	7.48	10.31	1.14	74.40
湖北小米桐	湖北恩施	63.23	3.66	2.72	7.62	10.94	1.67	73.38
湖南葡萄桐	湖南慈利	61.94	3.34	2.95	8.24	10.92	2.32	72.23
湖南小米桐	湖南慈利	62.39	3.23	2.30	7.43	10.12	1.79	74.11
河南五爪桐	河南西峡	52.77	3.90	3.01	8.58	9.58	1.38	73.55
云南高脚米桐	云南奕良	51.73	2.88	3.09	5.73	10.93	1.45	75.92
云南矮脚米桐	云南奕良	56.40	3.44	3.50	6.65	8.89	1.63	75.89
四川小米桐	四川万县	67.22	3.35	2.23	8.08	10.27	0.90	75.17
山东小米桐	山东胶南	66.68	3.97	2.84	6.00	11.18	1.16	74.86
陕西小米桐	陕西山阳	65.13	3.60	3.08	8.33	9.24	1.83	73.92
江苏小米桐	江苏溧阳	66.58	2.66	2.89	8.51	8.31	1.48	76.15
湖北九子桐	湖北郧县	61.33	3.59	2.83	9.34	10.02	1.69	72.54
湖南高脚米桐	湖南慈利	52.78	3.08	2.68	7.23	8.41	1.69	76.92
浙江座桐	浙江临安	60.01	3.51	2.60	6.10	10.19	1.43	75.45
浙江桃形桐	浙江临安	64.60	3.69	2.59	5.60	9.66	1.44	77.02
湖北大米桐	湖北恩施	54.75	2.74	2.24	5.65	9.30	1.55	78.53
湖南大米桐	湖南慈利	64.30	2.96	3.22	5.11	8.62	1.40	78.69
湖南寿桃桐	湖南慈利	63.41	2.75	2.64	5.09	9.78	1.44	78.31
陕西紫桐	陕西山阳	65.47	3.04	2.65	6.19	8.87	0.73	78.51
四川大米桐	四川万县	70.81	2.91	1.99	6.02	8.21	0.96	79.92
陕西柿并桐	陕西山阳	69.05	3.55	2.63	7.37	8.71	1.87	75.87
陕西尖桐	陕西山阳	72.63	2.90	3.50	6.60	8.62	1.40	76.98
陕西大米桐	陕西山阳	68.09	3.30	2.65	7.17	8.78	1.82	76.27
陕西寿桃桐	陕西山阳	68.93	2.98	2.57	6.57	8.03	1.24	78.61
陕西墨桐	陕西山阳	68.70	3.13	2.50	7.49	8.83	1.27	76.79
河南叶里藏	河南西峡	54.69	2.98	2.48	6.58	9.84	1.18	76.95
广东大米桐	广东连山	62.56	3.30	3.35	6.38	7.44	2.32	77.21
湖南柴桐	湖南慈利	68.09	3.56	3.54	5.17	8.63	1.68	78.20
平均值		62.42	3.44	2.84	7.15	10.04	1.50	75.03

从以上平均值可以看出,我国油桐主要农家品种脂肪酸组成中,除含有少量的饱和酸外,93%以上均为不饱和脂肪酸。而其中主要成分桐酸的平均含量约占脂肪酸总量的3/4。饱和酸中的棕榈酸和硬脂酸含量相近且较低,不饱和酸中亚麻酸含量最少,亚油酸含量略高于油酸,而桐酸的含量普遍较高(表4),是桐油具有特殊工业用途的主要原因。

我国油桐农家品种多,种植地区广泛,其脂肪酸含量变幅范围也较大,若以各种农家品种脂肪酸含量最高最低值为例,可看出桐酸含量差值可达16.06%,其他脂肪酸含量差值也较大(表5),这说明我国油桐品种资源丰富,可以为品质育种提供丰富的亲本。

表4 油桐主要农家品种脂肪酸含量

脂 肪 酸	含量幅度 (%)	占供测样品 (%)	脂 肪 酸	含量幅度 (%)	占供测样品 (%)
棕 桐 酸	2—3	27.27	亚 油 酸	7—9	39.39
	3—4	60.60		9—11	45.45
	4—5	9.09		11—13	3.03
	5—6	3.03		13—15	9.09
>15				3.03	
硬 脂 酸	1—2	3.03	亚 麻 酸	0.5—1	12.12
	2—3	63.64		1—1.5	45.46
	3—4	30.30		1.5—2	33.33
	4—5	3.03		2—2.5	9.09
油 酸	4—6	21.21	桐 酸	60—65	3.03
	6—8	51.51		65—70	9.09
	8—10	24.24		70—75	24.24
	10—12	3.03		75—80	63.64

表5 各种油桐农家品种脂肪酸最高、最低含量

脂肪酸含量 (%)	棕桐酸	硬脂酸	油 酸	亚油酸	亚麻酸	桐 酸
最 高	5.80	4.19	10.66	17.48	2.32	79.92
最 低	2.66	1.99	4.77	7.44	0.73	63.86
差 值	3.14	2.20	5.89	10.04	1.59	16.06

(五) 油桐不同种和品种类型脂肪酸组成的特点

油桐通常分为千年桐(皱桐)、三年桐(光桐)两个种,在三年桐中又分为少花单生果类型(包括以单生果为主偶有2~5个果组成丛生果序的农家品种)和中花丛生果类型,前者有四川大米桐、浙江座桐、桃形桐、湖南寿桃桐、广东大米桐、湖北大米桐、陕西紫桐、湖南紫桐;后者有四川小米桐、湖南小米桐、葡萄桐、高脚米桐、河南股爪青、五爪桐、浙江五爪桐、云南高脚米桐、矮脚米桐、江苏小米桐、陕西小米桐、湖北小米桐、九子桐、山东小米桐等。上述这些供试种和品种(类型)有他们各自的特性。为了解其脂肪酸组成的特点,将供试品种分成千年桐、三年桐少花单生果品种(类型)和三年桐中花丛生果品种(类型),观察其脂肪酸含量(表6)。

表6说明,桐酸含量以千年桐最低,其平均值比三年桐低7.81~10.36%,三年桐的中花

表 6 油桐不同种和品种(类型)脂肪酸平均含量

种 和 品 种 (类型)		品 种 数	棕 桐 酸 (%)	硬 脂 酸 (%)	油 酸 (%)	亚 油 酸 (%)	亚 麻 酸 (%)	桐 酸 (%)
千 年 桐		4	4.35	3.09	9.47	14.60	1.43	67.06
三 年 桐	少花单生果	15	3.16	2.72	6.15	8.83	1.42	77.42
	中花丛生果	14	3.48	2.90	7.19	10.05	1.61	74.87

丛生果类型比三年桐少花单生果类型低2.61%。亚麻酸、硬脂酸的含量千年桐与三年桐差异不大。千年桐与三年桐的棕榈酸含量相差1%左右。油酸、亚油酸含量与桐酸含量相反，千年桐为最高，三年桐的少花单生果类型最低，中花丛生果类型居中。从中可以初步看出，千年桐脂肪酸组成特点是：桐酸低于三年桐，亚油酸高于三年桐。三年桐少花单生果品种(类型)脂肪酸组成特点是高桐酸、低亚油酸；中花丛生果品种(类型)脂肪酸组成居中。

千年桐和三年桐的两大品种(类型)的脂肪酸含量变化幅度也有明显的差异(表7)。

表 7 油桐种和品种(类型)脂肪酸含量变化幅度

项 目	千 年 桐	三 年 桐	
		少花单生果品种 (类型)	中花丛生果品种 (类型)
桐 酸 (%)	63.86—69.11	75.29—79.89	72.23—76.92
亚 油 酸 (%)	13.00—17.48	7.44—9.84	7.84—11.18
油 酸 (%)	7.72—10.66	5.09—7.49	4.77—8.58

(六) 各主要脂肪酸之间及与含油量之间的关系

不同种类植物有不同脂肪酸组成，同一经济林木不同种或品种(类型)间脂肪酸含量各不相同，这已被以上33份油桐农家品种取得的测定结果所证实。由于对各种脂肪酸的不同需要，通过人工培育手段可以改变其构成比例，因此，研究各脂肪酸之间的关系可以为育种工作提供科学依据。

1. 桐酸与油酸、亚油酸含量的关系 作为理想的油桐品种要求桐酸含量高，而油酸与亚油酸含量应低些，这样其干性油的特点就越明显，质量就越好。据测定，凡桐酸含量低的油桐品种其亚油酸和油酸的含量就高，尤其亚油酸更为明显，经相关测定 r 值为 -0.902 ，桐酸和油酸含量相关测定， r 值为 -0.728 ，桐酸含量和油酸、亚油酸含量呈明显的负相关。

2. 桐酸、亚油酸、油酸与含油量之间的关系 将品种样品的分析结果作含油量与桐酸、亚油酸、油酸三者的相关性测定，得到的相关系数是：桐酸和油分的 r 值为 $+0.251$ ；亚油酸和油分的 r 值为 -0.195 ；油酸和油分的 r 值为 0.0395 ，这三种脂肪酸含量与含油量均未表现出明显的相关性。

三、小 结

油桐种籽在成熟过程中，油分形成和累积的特点是种籽内的含油率在不断增加，水分在不断丧失。种籽成熟过程中，脂肪酸的成分没有发生变化，但其数量变化很大，棕榈酸、亚

油酸、亚麻酸的含量在不断下降，而桐酸的含量一直在上升。桐酸的变化，在前期，主要与亚麻酸转化关系较大，7月24日到8月11日的18天中亚麻酸含量下降11.18%，占桐酸这时期增加量的49.7%；后期，与棕榈酸、亚油酸的转化有密切关系，棕榈酸、亚油酸在8月11日后的35天中下降了41.01%占桐酸同期增加量的87.9%。

油桐种籽油分形成、累积、转化最旺盛时期是8月—9月上旬，这时期要保证有足够水分，以促使植株体内物质转化，使种籽累积更多的油分，提高油的品质。

33个油桐主要农家品种，它们的脂肪酸含量，除含有少量饱和酸外，93%以上均为不饱和酸，而其中决定桐油品质的主要脂肪酸桐酸含量约占到脂肪酸总量的3/4，这是我国油桐资源宝贵之所在。从油质分析看，三年桐优于千年桐。

油桐不同种和品种(类型)间脂肪酸组成的含量有明显的差异，三年桐中少花单生果品种(类型)的脂肪酸组成较为理想，它具有桐酸含量高，亚油酸、油酸含量较低的优点。

各脂肪酸含量变化及其相互间关系，从测定数据研究表明以桐酸、亚油酸、油酸变化较大，它们的相互关系是：桐酸与亚油酸、油酸呈明显的负相关；亚油酸、油酸呈中度正相关；其余关系不明显。

参 考 文 献

- [1] 邱凯、冉启才，1980，亚林科技，(3):8—10。
- [2] 苏维埃等，1980，植物生理学通讯，(3):58—59。
- [3] H·N沙拉波夫，黄观程、杜亦真等译，1965，油料植物及油的形成过程，科学出版社。
- [4] 苏企洵，1958，有机化学，人民教育出版社，124—125。

**OIL SYNTHESIS OF SEEDS OF
TUNG TREE (*ALEURITES FORDII*)
AND ITS DIFFERENCES AMONG VARIETIES**

Chen Bingzhang

(*The Research Institute of Subtropical Forestry CAF*)

Abstract

The increase of oil content in the ripening seeds of tung tree (*Aleurites fordii*) was negatively correlated with water content, but water stress greatly affected the synthesis of triacylglycerols and fatty acids. From 25 August to 15 September, the oil content of the seeds rose by 23.87% and the water content fell by 24.55%. The elaeostearic acid content also rose while the palmitic, stearic, oleic, linoleic and linolenic acid contents decreased. Elaeostearic acid comprised 79.42% of the total fatty acids. The most active period for synthesis, accumulation and transformation of fatty acids was in the first 10 days of August and the first 10 days of September, during that time, water supply was critical.

An obvious difference was obtained from the comparisons among the compositions of fatty acid of 33 varieties. More differences (about 16.06%) appeared in the percentage of elaeostearic acid. 15 varieties of them had their elaeostearic acid more than 76%. They are all belong to *A. fordii*. 12 varieties of them have few flowers and single fruit. The contents of this acid in all varieties of *A. montana* were less than 70%. The quality of oil in *A. fordii* was better than that of *A. montana*. The varieties of the type with few flowers and single fruit had more content of elaeostearic acid, and less contents of linoleic and oleic acid.

Key words: oil synthesis; fatty acid; elaeostearic acid; variety