

不同油茶物种及品种果实中甘油三酯成分分析

田潇潇^{1,2}, 方学智^{2,3*}, 孙汉洲¹, 杜孟浩²

(1. 中南林业科技大学理学院, 湖南 长沙 410004; 2. 中国林业科学研究院亚热带林业研究所, 浙江 杭州 311400;
3. 浙江大学生命科学学院, 浙江 杭州 310004)

摘要: [目的] 探明不同油茶物种及品种果实中甘油三酯的组成。 [方法] 采用 HPLC-MS、主成分分析方法对 6 个不同油茶物种和 9 个不同普通油茶品种果实中甘油三酯成分进行分析。 [结果] 表明: 共检测出 24 种甘油三酯, 主要为 OOO (三油酸甘油三酯)、OOL (1,2-二油酸-3-亚油酸甘油三酯)、OOP (1,2-二油酸-3-棕榈酸甘油三酯) 等不饱和甘油三酯, 其中, 不同油茶物种果实 OOO、OOL 含量较高的均为浙江红花油茶 (21.18%、17.70%), OOP 含量较高的为普通油茶 (14.62%); 不同普通油茶品种果实 OOO 含量较高的为长林 166 号 (45.83%), OOL 含量较高的为长林 18 号 (21.05%), OOP 含量较高的为长林 53 号 (16.90%), 含量均超过 10.00%。不同油茶物种和品种果实甘油三酯的综合排名与其含油率排名均存在差异。 [结论] 结合含油率与甘油三酯主成分分析结果得出, 不同油茶物种果实中, 浙江红花油茶表现较优, 不同普通油茶品种果实中, 长林 21 号表现较优。研究结果为油茶籽油指纹图谱构建、品质鉴定提供了依据。

关键词: 甘油三酯; 油茶籽油; HPLC-MS; 主成分分析

中图分类号: S794.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-1498(2018)02-0041-07

Analysis of Triacylglycerols in Different Oil-tea *Camellia* Cones

TIAN Xiao-xiao^{1,2}, FANG Xue-zhi^{2,3*}, SUN Han-zhou¹, DU Meng-hao²

(1. College of Science, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, Hu'nan, China;
2. Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Hangzhou 311400, Zhejiang, China;
3. College of Life Science, Zhejiang University, Hangzhou 311400, Zhejiang, China)

Abstract: [Objective] To analyze the content of triacylglycerols (TAGs) in different oil-tea camellia cones. [Method] The TAGs composition of six oil-tea camellia species and nine varieties of *Camellia oleifera* cones were analyzed by HPLC-MS and principal component analysis (PCA). [Result] Twenty-four kinds of TAGs were detected, mainly OOO (triolein), OOL (1,2-dioleoyl-3-linoleoyl-rac-glycerol) and OOP (1,2-dioleoyl-3-palmitoyl-rac-glycerol). Among oil-tea camellia species, the cones of *C. chekiangoleosa* had the highest contents of OOO and OOL (21.18%, 17.70%), the common *C. oleifera* had the highest OOP content (14.62%). Among the common *C. oleifera* species, Changlin-166 had higher OOO (45.83%), Changlin-18 had higher OOL (21.05%), and Changlin-53 had higher OOP (16.90%), all of them were over 10%. The comprehensive evaluation ranking of TAGs was inconsistent with the oil content in different oil-tea camellia cones. [Conclusion] From the analysis of oil content and PCA of TAGs, it is concluded that the nutritional value of *C. chekiangoleosa* is better among oil-tea camellia species and Changlin-21 is better among common varieties of *C. oleifera*. The results could provide references in the construction of fingerprint and quality identification of oil-tea camellia oil.

Keywords: triacylglycerols; oil-tea camellia oil; HPLC-MS; principal component analysis

收稿日期: 2017-05-16

基金项目: 浙江省科技重点研发计划(2017C02003)

作者简介: 田潇潇(1993—),女,湖南娄底人,硕士研究生。从事经济林产品加工研究。

* 通讯作者: 方学智(1978—),男,湖南岳阳人,高级工程师,博士,从事油脂精深加工及生物化学研究。E-mail: fxzhn@163.com

甘油三酯(TAGs)是天然植物油的主要成分,占油脂含量的95%~98%^[1],由1个甘油分子与3个脂肪酸分子缩合而成^[2]。组成甘油三酯的脂肪酸种类及其在甘油骨架上的位置共同决定了植物油脂的营养价值,并且各种植物油脂具有各自独特的甘油三酯成分,因此,可作为油脂营养价值、品质和真实性的指标^[3-4]。

油脂的掺伪是近年来关注的热点,除了地理和气候等自然环境因子对油脂中甘油三酯产生影响外,掺假也是影响到油脂品质的一个重要因素^[5]。不同的脂肪酸以其特定的位置和方式存在于每个甘油分子中,限制分布、均匀分布和随机分布理论表明,单一脂肪酸含量的变化并不影响甘油三酯的定性研究,因此,甘油三酯是用于鉴定植物油极佳的指纹信息^[6-7]。在可可脂中用其作为定性和定量代可可脂的方法,甘油三酯的含量和组成也被国际橄榄油理事会(IOOC)作为判定纯正橄榄油的官方方法^[8]。甘油三酯的组成受脂肪酸控制较多,因此,可以依据甘油三酯的甘油骨架上结合的脂肪酸的种类以及脂肪酸的分布及构型,来识别植物油脂的种类。根据甘油三酯识别分析不同的植物油脂,首先需要采用合适的高效液相色谱条件,将不同油脂的甘油三酯有效分离;其次需要合适的数据处理和结果表达方法。针对多变量的分析,目前采用统计学或化学计量学方法较多。

目前,甘油三酯已用于花生油、大豆油、芝麻油等油脂的真实性鉴定。范璐等^[9]应用甘油三酯-主成分分析法对大豆油、玉米油、花生油等7种油脂进行鉴别,除玉米油和菜籽油的识别率为90%和92%外,其它识别模型的准确率和验证准确率均为100%。向智敏等^[10]利用HPLC-MS(液相色谱-质谱联用技术)对薏苡仁油中的甘油三酯进行分离鉴定,共鉴定出12种甘油三酯,作为薏苡仁注射液指纹图谱中组分的定性依据。

油茶籽油是公认的高档食用植物油,受到消费者和市场的广泛关注;但目前对油茶籽油脂研究主要集中于脂肪酸及其伴随物^[11],由于利用GC-MS(气相色谱-质谱联用技术)测定脂肪酸时采用甲酯化法,不能直接得到甘油三酯的信息,故其结果不适用于甘油三酯的定性分析^[12],而从油茶物种、品种层面对于油茶籽油中甘油三酯成分进行研究目前尚未见报道。本文采用HPLC-MS和主成分分析方法,以6个不同油茶物种、9个不同普通油茶品种果实

为材料,研究其油脂中甘油三酯的成分,以期为油茶籽油的营养价值评价、品质鉴定提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 不同油茶物种果实 于2014年采集位于浙江省杭州市富阳区中国林科院亚热带林业研究所的6个不同油茶物种果实(表1),各物种选择树龄9年生的样株10株,每株随机采摘30个新果,随机采样后将样品混合均匀装于封口袋密封带回实验室,油茶果于105℃杀青,剥去果蒲,于105℃烘至恒质量,提取油脂备用。

表1 试验所用的不同油茶物种

Table 1 Oil-tea camellia species

物种 Species	原产地 Provenance	花色 Colours
腾冲红花油茶 <i>Camellia reticulata</i> Lindl.	云南 Yunnan	红色 Red
毛蕊山茶 <i>C. mairei</i> (Lévl.) Melch.	贵州 Guizhou	红色 Red
多齿红山茶 <i>C. polyodonta</i> How	广西 Guangxi	红色 Red
普通油茶 <i>C. oleifera</i> Abel.	江西 Jiangxi	白色 White
茶梨 <i>C. octopetala</i> Hu	浙江 Zhejiang	白色 White
浙江红花油茶 <i>C. chekiangoleosa</i> Hu	浙江 Zhejiang	红色 Red

1.1.2 不同普通油茶品种果实 于2014年采集位于浙江省金华市东方红林场的普通油茶长林系列果实(表2),各品种选择树龄9年生的样株10株,每株随机采摘30个新果,随机采样后将样品混合均匀后装于封口袋密封带回实验室,油茶果于105℃杀青,剥去果蒲,于105℃烘至恒质量,提取油脂备用。

1.2 仪器及方法

索式提取仪(Buchi B-811,瑞士);旋转蒸发仪(RE-52A,上海亚荣生化仪器厂);液相色谱仪(Agilent 1200,美国);质谱仪(Applied Biosystems 4000 Q-Trap,美国)。石油醚为分析纯,乙腈、异丙醇均为色谱纯。

含油率的测定参考GB/T 5009.6-2003。

样品前处理:取适量油样溶解在正己烷中,用乙腈/异丙醇(1/1,v/v)稀释,过0.45 μm滤膜,待测。

液相色谱条件:色谱柱:Zorbax Eclipse Plus C18柱(4.6 mm × 150 mm × 5 μm)。流动相A为乙腈,流动相B为异丙醇。梯度洗脱模式:0.00~20.00 min 70%~30% A;20.00~23.00 min 30%~70% A;23.00~23.10 min 30%~70% A;23.10~28.00 min 70% A;流速1 mL · min⁻¹;进样体积:5 μL;柱温:35℃。

表2 试验所用不同普通油茶品种

Table 2 Varieties of *C. oleifera*

品种号 Variety	良种编号 Number	花色 Flower colour	果形 Shape	果色 Fruit colour
3	国 S-SC-CO-005-2008 Nation S-SC-CO-005-2008	白色 White	桃形或近橄榄形 Peach or near olivary	偏黄 Near yellow
4	国 S-SC-CO-006-2008 Nation S-SC-CO-006-2008	白色 White	桃形 Peach	青带红 Bluish red
18	国 S-SC-CO-007-2008 Nation S-SC-CO-007-2008	白色 White	桔形 Orange	红色 Red
21	国 S-SC-CO-008-2008 Nation S-SC-CO-008-2008	白色 White	近桔形 Near orange	黄绿色 Kelly
23	国 S-SC-CO-009-2008 Nation S-SC-CO-009-2008	白色 White	球形 Globular	青黄色 Cyan yellow
27	国 S-SC-CO-010-2008 Nation S-SC-CO-010-2008	白色 White	球形 Globular	红色 Red
53	国 S-SC-CO-012-2008 Nation S-SC-CO-012-2008	白色 White	梨形 Pyriform	黄带红 Orange red
55	国 S-SC-CO-013-2008 Nation S-SC-CO-013-2008	白色 White	桃形或近橄榄形 Peach or near olivary	青色 Cyan
166	浙 R-SC-008-2011 Zhe R-SC-008-2011	白色 White	橄榄形 Olivary	深红色 Deepred

质谱条件:APCI 模式:正离子;气帘气(CUR):137.9 kPa;碰撞气(CAD):medium;雾化气流(NC):27.38 kPa;温度(TEM):450℃;扫描模式:EMS-EPI、MRM-EPI;扫描速度:1 000 u · s⁻¹;离子源气体 1(GS 1):344.75 kPa;辅助加热:开;电压(DP):90 V;碰撞电压(CE):35 V 和 55 V;碰撞电压摆幅(CES):5 V;碰撞室输出电压(CXP):17 V;扫描范围:500~1 100 m · z⁻¹。EMS 扫描模式主要应用于甘油三酯的定性分析,而 MRM 模式主要应用于甘油三酯的定量分析。

1.3 数据处理

所有数据采用 Excel 2016、Minitab v16 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 不同油茶物种果实的含油率分析

对 6 个不同油茶物种果实的含油率进行分析,结果(表 3)表明:不同油茶物种果实的含油率存在显著差异($P < 0.05$)。含油率从高到低依次为浙江红花油茶、普通油茶、茶梨、腾冲红花油茶、毛蕊山茶、多齿红山茶。

2.2 不同普通油茶品种果实的含油率分析

对 9 个不同普通油茶品种长林系列果实的含油率进行分析,结果(表 4)表明:不同油茶品种果实的含油率存在显著差异($p < 0.05$)。含油率均值为

表3 不同油茶物种果实的含油率

Table 3 Oil content of different oil-tea camellia species

物种 Species	含油率 Oil content (Mean ± SE) / %
普通油茶 <i>C. oleifera</i>	53.50 ± 1.89b
腾冲红花油茶 <i>C. reticulata</i>	45.98 ± 1.76d
浙江红花油茶 <i>C. chekiangoleosa</i>	61.24 ± 3.11a
多齿红山茶 <i>C. polyodonta</i>	35.92 ± 1.03f
毛蕊山茶 <i>C. mairei</i>	40.16 ± 2.18e
茶梨 <i>C. octopetala</i>	47.08 ± 0.98c

注:显著性水平为 5%,字母不同为差异显著。下同。

Note: At the significant level of 5%, different letters for the significant difference. The same as following.

表4 不同普通油茶品种果实的含油率

Table 4 Oil content of different varieties of *C. oleifera*

品种号 Variety	含油率 Oil content (Mean ± SE) / %
3	46.81 ± 1.27c
4	46.57 ± 0.98c
18	48.60 ± 2.10b
21	53.50 ± 1.89a
23	49.70 ± 2.58b
27	48.60 ± 1.63b
53	45.12 ± 1.64b
55	53.50 ± 0.77a
166	44.25 ± 1.31d

47.94%,其中,长林 21 号含油率最高,为 53.50%,长林 166 号含油率最低,为 44.25%,具有显著差异。

2.3 油茶籽油中甘油三酯定性分析

根据脂肪酸在甘油骨架上的分布,甘油三酯分

为aaa型、aab型(aab型和aba型异构体)和abc型(a、b、c分别代表不同的脂肪酸,aaa型即表示甘油骨架上有3个相同的脂肪酸,aab型即表示有2个相同的脂肪酸,而abc型即表示3个脂肪酸均不同)。根据APCI-MS谱图中,各峰中m/z值确定该化合物的CN(酰基链总碳数)和DB(双键数),并计算得到其ECN值($ECN = CN - 2DB$)。根据APCI-MS/MS谱图中的甘二酯碎片离子($[DG]^+$)信息来确定可能的甘油三酯组成,从而完成对该色谱峰的鉴定。对反相C18柱而言,随着ECN值的增加,保留时间随之变长,而ECN值相同的甘油三酯则因保留时间相同而呈现共洗脱。

由典型的油茶籽油中甘油三酯HPLC-MS/MS总离子流图(图1)可看出:各甘油三酯的分离效果良好。

2.4 不同油茶物种果实中甘油三酯成分分析

由表5可看出:6种不同油茶物种果实共检测到24种甘油三酯,除毛蕊山茶外(未检出SSS,三硬脂酸甘油三酯),其等价碳数(ECN)为40~54,最小的为LnLL(1-亚麻酸-2,3-二亚油酸甘油三酯),最大的为SSS、OSA(1-油酸-2-硬脂酸-3-花生酸甘油三酯)。

表5 不同油茶物种果实中甘油三酯组成及含量

Table 5 TAGs content and composition of different oil-tea camellia species

序号 Number	甘油三酯 TAGs	等价碳 数 ECN	物种 Species						%
			普通油茶 <i>C. oleifera</i>	茶梨 <i>C. octopetala</i>	腾冲红花油茶 <i>C. reticulata</i>	多齿红山茶 <i>C. polyodonta</i>	毛蕊山茶 <i>C. mairei</i>	浙江红花油茶 <i>C. chekiangoleosa</i>	
1	LnLL	40	0.17	0.13	0.21	0.38	0.30	0.06	
2	LLL	42	1.90	4.21	3.33	4.67	5.79	1.12	
3	LlnP	42	0.10	0.17	0.39	0.37	0.32	0.09	
4	LLO	44	10.10	9.59	7.73	8.73	11.44	6.48	
5	LLP	44	3.84	3.97	3.18	4.11	4.94	1.65	
6	OLnP	44	0.71	0.58	1.46	1.03	0.90	0.66	
7	PLnP	44	0.10	0.12	0.41	0.18	0.13	0.09	
8	OOL	46	16.26	10.80	12.85	12.43	15.47	17.70	
9	OLP	46	8.01	7.09	8.01	7.06	8.18	6.90	
10	PLP	46	1.93	3.88	3.91	3.26	2.81	1.23	
11	OOO	48	18.59	16.90	16.01	18.85	16.09	21.18	
12	OOP	48	14.62	12.51	11.38	11.91	11.45	14.59	
13	POP	48	4.95	7.55	8.20	6.85	4.43	6.34	
14	OOG	50	6.41	4.62	5.01	6.71	5.63	6.29	
15	PGO	50	0.71	0.78	0.77	0.73	0.66	0.64	
16	SOO	50	8.95	11.23	9.97	8.29	8.89	10.85	
17	POS	50	1.71	3.70	4.67	3.00	1.80	2.74	
18	OGG	52	0.05	0.03	0.02	0.03	0.03	0.04	
19	PGG	52	0.21	0.18	0.24	0.22	0.16	0.19	
20	OOA	52	0.26	0.66	0.35	0.39	0.19	0.40	
21	SSO	52	0.22	0.98	1.58	0.53	0.23	0.53	
22	SGP	52	0.05	0.19	0.13	0.09	0.04	0.07	
23	OSA	54	0.02	0.08	0.04	0.03	0.01	0.03	
24	SSS	54	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	

注:P,棕榈酸;O,油酸;S,硬脂酸;L,亚油酸;Ln,亚麻酸;A,花生酸;G,花生烯酸。下同。

Note: P, Palmitic acid; O, Oleic acid; S, Stearic acid; L, Linoleic acid; Ln, Linolenic acid; A, Arachic acid; G, Arachidonic acid. The same as following.

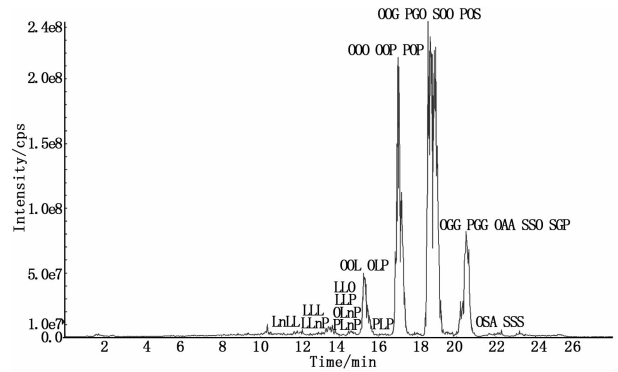


图1 典型油茶籽油甘油三酯HPLC-MS/MS总离子图

Fig. 1 Total ion chromatography of TAGs of camellia seed oil

不同油茶物种果实间甘油三酯的含量存在差异。油酸作为油茶籽油中含量最高的单不饱和脂肪酸,被营养学界称为“安全脂肪酸”,能有效预防动脉粥样硬化、调节血脂、清理血栓等,其结合甘油酯化生成的油酸甘油三酯,决定着油茶籽油的品质与营养价值^[13-15]。由表5可知:OOO(三油酸甘油三酯)的ECN为48,含量最高的为浙江红花油茶(21.18%),明显高于其它物种果实的油茶籽油,含量最低的为腾冲红花油茶(16.01%),与毛蕊山茶

(16.09%)差异不显著; OOP(1,2-二油酸-3-棕榈酸甘油三酯)的 ECN 为 48, 含量最高的为普通油茶(14.62%), 与浙江红花油茶(14.59%)差异不显著, 含量最低的为腾冲红花油茶(11.38%), 与毛蕊山茶(11.45%)差异不显著; OOL(1,2-二油酸-3-亚油酸甘油三酯)的 ECN 为 46, 含量最高的为浙江红花油茶(17.70%), 含量最低的为茶梨(10.80%), 腾冲红花油茶与多齿红山茶差异不显著; LLO(1,2-二亚油酸-3-油酸甘油三酯)的 ECN 为 44, 含量最高的为毛蕊山茶(11.44%), 含量最低的为浙江红花

油茶(6.48%); SOO(1-硬脂酸-2,3-油酸甘油三酯)的 ECN 为 50, 含量 8.29%~11.23%, 含量较高的为茶梨、浙江红花油茶和腾冲红花油茶, 普通油茶、毛蕊山茶和多齿红山茶差异不显著。

2.5 不同普通油茶品种果实油茶籽油中甘油三酯成分分析

对 9 个不同普通油茶品种果实甘油三酯组成进行分析(表 6), 共检测到 24 种甘油三酯, 除长林 18 号外(未检出 SSS), 其等价碳数(ECN)为 40~54, 最小的为 LnLL, 最大的为 SSS、OSA。

表 6 不同普通油茶品种果实中甘油三酯组成及含量
Table 6 TAGs content and composition of different varieties of *C. Oleifera*

序号 Number	甘油三酯 TAGs	等价碳数 ECN	品种号 Variety									
			3	4	18	21	23	27	53	55	166	
1	LnLL	40	0.12	0.11	0.14	0.11	0.10	0.09	0.18	0.22	0.16	
2	LLL	42	3.52	1.44	1.92	2.42	0.77	1.06	1.78	2.93	0.69	
3	LLnP	42	0.20	0.11	0.14	0.15	0.09	0.10	0.14	0.18	0.04	
4	LLO	44	8.06	5.38	5.17	7.80	2.88	4.44	3.31	3.76	2.12	
5	LLP	44	3.70	1.47	1.38	3.47	0.83	1.46	1.17	1.02	0.47	
6	OLnP	44	0.60	0.39	0.44	0.79	0.29	0.37	0.33	0.26	0.13	
7	PLnP	44	0.08	0.06	0.07	0.10	0.05	0.08	0.05	0.05	0.02	
8	OOL	46	13.97	20.59	21.05	16.09	16.80	18.36	16.53	16.19	11.63	
9	OLP	46	7.84	6.20	5.31	7.99	3.74	4.62	3.58	3.65	2.98	
10	PLP	46	2.08	1.10	1.01	1.91	0.75	1.14	0.73	0.62	0.49	
11	OOO	48	17.30	37.33	34.24	21.59	32.22	35.20	38.01	43.19	45.83	
12	OOP	48	14.61	15.66	16.10	11.63	13.36	14.35	16.90	16.38	12.51	
13	POP	48	5.58	2.72	2.15	5.60	2.97	4.26	2.61	2.43	1.88	
14	OOG	50	6.19	1.40	2.42	6.65	5.13	4.03	3.49	2.28	5.87	
15	PGO	50	0.87	0.20	0.26	0.78	0.47	0.39	0.26	0.22	0.46	
16	SOO	50	11.55	4.53	6.82	10.17	15.24	7.93	8.55	5.05	10.93	
17	POS	50	2.40	0.79	0.77	1.84	2.56	1.24	1.20	0.63	2.30	
18	OGG	52	0.03	0.03	0.01	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02	0.05	
19	PGG	52	0.19	0.09	0.08	0.16	0.22	0.14	0.14	0.11	0.21	
20	OOA	52	0.42	0.11	0.15	0.24	0.45	0.21	0.31	0.25	0.42	
21	SSO	52	0.46	0.16	0.29	0.27	0.85	0.35	0.54	0.34	0.56	
22	SGP	52	0.08	0.02	0.02	0.05	0.07	0.04	0.05	0.04	0.07	
23	OSA	54	0.03	0.02	0.01	0.01	0.04	0.03	0.05	0.04	0.03	
24	SSS	54	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	

不同普通油茶品种果实中甘油三酯的含量存在差异, 其中, OOO 的 ECN 为 48, 含量最高的为长林 166 号(45.83%), 与长林 55 号(43.19%)差异不显著, 明显高于其它品种的油茶籽油, 含量最低的为长林 3 号(17.30%); OOL 的 ECN 为 46, 含量最高的为长林 18 号(21.05%), 与长林 4 号(20.59%)差异不显著, 含量最低的为长林 166 号(11.63%); OOP 的 ECN 为 48, 含量最高的为长林 53 号(16.90%), 与长林 55 号(16.38%)差异不显著, 含量最低的为长林 21 号(11.63%)。

2.6 不同油茶物种果实的甘油三酯主成分分析

为了排除数据信息的重叠, 把甘油三酯 24 个指标整合成几个较为重要的综合指标, 即降维, 将不同油茶物种果实的甘油三酯平均值进行主成分分析。依据累计贡献率大于 75.00% 的原则, 不同油茶物种果实样品的前 3 个主成分因子的累计贡献率达 87.99%, 基本能够反应不同油茶物种果实甘油三酯的信息, 其中, 在第 1 主成分(Z1)中, PLnP(1,3-二棕榈酸-2-亚麻酸甘油三酯)、OOL、PLP(1,3-二棕榈酸-2-亚油酸甘油三酯)、OOO、OOP、POP(1,3-二棕

桐酸-2-油酸甘油三酯)、OOG(1,2-二油酸-3-花生烯酸甘油三酯)、PGO(1-棕榈酸-2-花生烯酸-3-油酸甘油三酯)、POS(1-棕榈酸-2-油酸-3-硬脂酸甘油三酯)、OGG(1-油酸-2,3-二花生烯酸甘油三酯)、SSO(1,2-二硬脂酸-3-油酸甘油三酯)、SGP(1-硬脂酸-2-花生烯酸-3-棕榈酸甘油三酯)、OSA、SSS 具有较高的载荷值;在第2主成分(Z2)中,LnLL、LLL(三亚油酸甘油三酯)、LLnP(1-亚油酸-2-亚麻酸-3-棕榈酸甘油三酯)、LLO、LLP(1,2-二亚油酸-3-棕榈酸甘油三酯)、OLP(1-油酸-2-亚油酸-3-棕榈酸甘油三酯)、SOO、OOA(1,2-二油酸-3-花生酸甘油三酯)具有较高的载荷值;在第3主成分(Z3)中,OLnP(1-油酸-2-亚麻酸-3-棕榈酸甘油三酯)、PGG(1-棕榈酸-2,3-二花生烯酸甘油三酯)具有较高的载荷值。根据主成分 Z1、Z2、Z3 与相应的贡献率之积的和,计算不同油茶物种果实甘油三酯差异程度的综合得分(表7),得分越高,说明综合表现越优,6个物种中,腾冲红花油茶得分最高。综合比较表3和表7,不同油茶物种果实甘油三酯的综合排名与其含油率排名存在差异,腾冲红花油茶含油率排名第4,而其综合排名最高;浙江红花油茶的含油率排名最高,且其综合排名第2。

表7 不同油茶物种果实甘油三酯主成分综合评价及排名

Table 7 Per principal component and F value of comprehensive evaluation of different oil camellia species

物种 Species	Z1	Z2	Z3	总计 Total	排名 Ranking
腾冲红花油茶 <i>C. reticulata</i>	-10.73	13.40	5.11	7.78	1
浙江红花油茶 <i>C. chekiangoleosa</i>	-29.75	24.06	9.20	3.51	2
茶梨 <i>C. octopetala</i>	-12.26	13.36	0.58	1.68	3
多齿红山茶 <i>C. polyodonta</i>	-18.45	10.72	4.21	-3.51	4
普通油茶 <i>C. oleifera</i>	-29.16	13.31	5.18	-10.67	5
毛蕊山茶 <i>C. mairei</i>	-22.11	3.76	1.08	-17.27	6

2.7 不同普通油茶品种果实的甘油三酯主成分分析

不同普通油茶品种果实样品的前3个主成分因子累计贡献率达88.58%,基本能够反应不同普通油茶品种果实甘油三酯的信息,其中,在第1主成分(Z1)中,LLO、LLP、OLnP、PLnP、OLP、PLP、OOO、POP、PGO 具有较高的载荷值;在第2主成分(Z2)中,OOL、OOP、OOG、SOO、POS、OGG、PGG、OOA、SSO、SGP 具有较高的载荷值;在第3主成分(Z3)中,LnLL、LLL、LLnP、OSA、SSS 具有较高的载荷值。不同普通油茶品种果实甘油三酯差异程度的综合得分(表8)表明,9个品种中,长林3号得分最高,结合表4可知,其含油率排名第6,而长林21号含油率最

高,且综合排名第2。

表8 不同普通油茶品种果实甘油三酯主成分综合评价及排名

Table 8 Per principal component and F value of comprehensive evaluation of different varieties of *C. Oleifera*

品种号 Variety	Z1	Z2	Z3	总计 Total	排名 Ranking
3	11.86	-10.00	2.44	4.30	1
21	7.40	-11.07	-0.50	-4.18	2
23	-18.74	-2.63	-2.57	-23.95	3
166	-34.99	-0.41	-0.67	-36.07	4
27	-21.61	-14.56	-1.26	-37.44	5
53	-29.39	-13.47	0.98	-41.88	6
18	-24.10	-21.39	-0.81	-46.30	7
55	-35.74	-17.93	2.26	-51.41	8
4	-26.91	-23.67	-0.89	-51.47	9

3 讨论

对6个不同油茶物种的含油率进行分析,结果表明:不同油茶物种平均含油率为47.31%,其中,浙江红花油茶含油率最高,为61.24%,多齿红山茶含油率最低,为35.93%,有差异显著。陈炳章等^[16]对我国主要油茶物种含油率研究发现,不同油茶物种间含油量的差异相当大,可达2~3倍,说明我国油茶物种中油脂含量具有丰富的多样性。朱勇等^[17]认为,不同物种油茶的含油率与其分布纬度无相关性,因此认为含油率不同主要是由物种本身差异引起。对9个不同普通油茶品种的含油率进行分析,结果表明:9个普通油茶品种的含油率介于41.93%~53.50%,与文献报道的测定值^[18]范围接近。

对6种不同油茶物种进行甘油三酯定性分析,共检测到24种甘油三酯,主要为不饱和甘油三酯,即OOO、OOL、OOP、LLO、SOO,与文献报道^[19]基本一致,说明油茶籽油是一种凝固点低、不饱和和脂肪含量高且具有较好营养价值的食用油。5种主要不饱和甘油三酯的平均含量由高到低依次是的OOO(17.94%)、OOL(14.25%)、OOP(12.74%)、LLO(9.70%)、SOO(9.01%)。姚小华等研究发现,油茶籽油的脂肪酸组成与其生长环境有一定相关性^[20]。6个不同物种按其经度由高到低排列依次为浙江红花油茶、茶梨、普通油茶、多齿红山茶、毛蕊山茶、腾冲红花油茶。比较各物种OOO、OOP、OOL含量可以发现,其含量由高到低的排列顺序与其经度排列基本一致,油茶籽油中甘油三酯的含量与其生长环境也有一定的相关性。杨柳等^[21]从营养成分角度分

析浙江红花油茶并说明其营养价值较高,作者研究发现,浙江红花油茶中3种甘油三酯(OOO、OOP、OOL)的含量均最高,这可能是浙江红花油茶果实的营养价值优于其它物种果实的原因,由此可见,对9个不同普通油茶品种甘油三酯进行定性分析,共检测到24种甘油三酯,主要为不饱和甘油三酯,即OOO、OOL、OOP,其平均含量由高到低依次是OOO(33.88%)、OOL(16.80%)、OOP(14.61%),含量均超过10.00%。此外,长林3号、21号、23号、166号中SOO含量超过10.00%,分别为11.55%、10.17%、15.24%、10.93%。不同普通油茶品种间甘油三酯含量存在一定差异,可能与遗传因素、生长条件有关。

对6个不同油茶物种和9个不同普通油茶品种果实甘油三酯进行主成分分析,结果表明,不同油茶物种和普通油茶品种果实甘油三酯的综合排名与其含油率排名均存在差异。不同油茶物种果实中,腾冲红花油茶得分最高,其含油率排名第4,而浙江红花油茶的含油率排名最高,且其综合排名第2;不同普通油茶品种果实中,长林3号得分最高,其含油率排名第6,而长林21号含油率最高,且综合排名第2。

4 小结

目前,我国尚未颁布食用植物油甘油三酯的分析标准,且国内外对油茶籽油中甘油三酯的研究较少。本文采用HPLC-MS、主成分分析方法对不同油茶物种及品种果实中甘油三酯进行研究,结果表明,不同物种及品种果实中甘油三酯主要为OOO(三油酸甘油三酯)、OOL(1,2-二油酸-3-亚油酸甘油三酯)、OOP(1,2-二油酸-3-棕榈酸甘油三酯)等不饱和甘油三酯,平均含量均超过10.00%。结合含油率与甘油三酯主成分分析结果得出,不同油茶物种果实中,浙江红花油茶表现较优,不同普通油茶品种果实中,长林21号表现较优。研究结果为油茶籽油指纹图谱构建提供了定性依据,可用于有关制剂质量标准的制定,同时为油茶籽油营养价值评价、品质鉴定提供了科学依据。

参考文献:

[1] Wei F, Ji S X, Hu N, *et al.* Online profiling of triacylglycerols in plant oils by two-dimensional liquid chromatography using a single column coupled with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1312(17): 69-79.

[2] Dugo P, Favoino O, Tranchida P Q, *et al.* Off-line coupling of non-

aqueous reversed-phase and silver ion high-performance liquid chromatography-mass spectrometry for the characterization of rice oil triacylglycerol positional isomers[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1041(1): 135-142.

[3] Aparicio R, Aparicio-ruiz R. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques[J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 881(1-2): 93-104.

[4] Fauconnot L, Hau J, Aeschlimann J M, *et al.* Quantitative analysis of triacylglycerol regioisomers in fats and oils using reversed-phase high-performance liquid chromatography and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2004, 18(2): 218-224.

[5] 原姣姣. 近红外光谱法对茶油化学成分及快速鉴别的研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2012.

[6] Buchgraber M, Ulberth F, Emons H, *et al.* Triacylglycerol profiling by using chromatographic techniques[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2004, 106(9): 621-648.

[7] 朱桃花. 甘油三酯分析结合化学计量学识别5种植物油脂[D]. 郑州: 河南工业大学, 2011.

[8] Flores G, Ruiz del Castillo M L, Blanch G P, *et al.* Detection of the adulteration of olive oils by solid phase microextraction and multidimensional gas chromatography[J]. *Food Chemistry*, 2006, 97(2): 336-342.

[9] 范璐, 周亚利, 霍权恭, 等. 甘油三酯-主成分分析识别7种植物油脂的研究[J]. *河南工业大学学报: 自然科学版*, 2014, 35(1): 1-5.

[10] 向智敏, 祝明, 陈碧莲, 等. HPLC-MS分析薏苡仁油中的甘油三酯成分[J]. *中国中药杂志*, 2005, 30(18): 1436-1438.

[11] 冯纳, 钟海雁, 周波, 等. 不同物种茶油脂肪酸组成及其在Sn-2位上的分布[J]. *食品与科技*, 2016, 32(3): 20-23.

[12] 籍淑贤, 魏芳, 胡娜, 等. 食用植物油中甘油三酯色谱分析方法研究进展[J]. *分析测试学报*, 2014, 33(1): 112-118.

[13] 程军勇, 李良, 周席华, 等. 油茶优树脂脂肪酸组成和相关性分析的研究[J]. *林业科技开发*, 2010, 24(6): 41-43.

[14] 尹岭, 张笑明, 李莉, 等. 茶油对兔血脂及动脉粥样硬化的影响[J]. *食品科学*, 2011, 32(7): 289-292.

[15] 潘超然, 林剑阳, 邱松林. 提高油茶籽油中油酸含量的工艺研究[J]. *农业工程学报*, 2006, 22(7): 163-165.

[16] 陈炳章, 庄瑞林, 黄爱珠. 中国主要油茶物种的脂肪酸含量[J]. *植物生理学通讯*, 1985(2): 26-28.

[17] 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.

[18] 原姣姣, 王成章, 陈虹霞, 等. 不同品种油茶籽的含油率和脂肪酸组成分析研究[J]. *中国油脂*, 2012, 37(1): 75-79.

[19] 廖学焜, 陈文祥. 橄榄油和茶油的甘油三酯组成的比较研究[J]. *植物学报*, 1987, 29(2): 225-228.

[20] 姚小华, 王亚萍, 王开良, 等. 地理经纬度对油茶籽中脂肪及脂肪酸组成的影响[J]. *中国油脂*, 2011, 36(4): 31-34.

[21] 杨柳, 吴雪辉, 沈冰, 等. 三种红花油茶花营养成分分析及氨基酸评价[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(23): 358-362.