

郑雅琪, 武艺, 袁玮琼, 等. 多产地油用牡丹籽油脂肪酸构成及基本理化指标评价 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(15): 312–319. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022090172

ZHENG Yaqi, WU Yi, YUAN Weiqiong, et al. Study on the Fatty Acid Composition and Basic Physical and Chemical Indicators of Peony Seed Oil in Different Origins[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(15): 312–319. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022090172

· 分析检测 ·

多产地油用牡丹籽油脂肪酸构成及 基本理化指标评价

郑雅琪¹, 武 艺¹, 袁玮琼¹, 汪 涛¹, 吕兆林^{1,2,*}

(1. 北京林业大学生物科学与技术学院, 北京 100083;

2. 北京林业大学林业食品加工与安全重点实验室, 北京 100083)

摘 要:目的: 研究黄土高原地区不同品种不同产地油用牡丹籽油的脂肪酸成分构成, 并对比评价不同油用牡丹籽油差异。方法: 以甘肃‘紫斑’牡丹, 甘肃、内蒙古、山西、陕西‘凤丹’牡丹为原料, 制备牡丹籽油, 对牡丹籽的含油量、籽油基本理化指标进行测定, 并利用全二维气相色谱-飞行时间质谱联用技术 (GC×GC-TOF/MS) 对籽油脂肪酸的构成进行研究。结果: ‘紫斑’牡丹和‘凤丹’牡丹籽的含油量为 27.97~36.12 g/100 g, 油用牡丹籽油的皂化值为 141~152 mg/g, 过氧化值为 1.24~1.48 mmol/kg, 折光率为 1.465~1.467, 色泽均呈淡黄、透亮。五种牡丹籽油共含有 17 种脂肪酸, 较一维检测结果多检出二十四烷酸、二十四烯酸 (神经酸)。产自甘肃的‘紫斑’牡丹中的 α -亚麻酸和油酸显著高于‘凤丹’牡丹, 但亚油酸显著低于‘凤丹’牡丹 ($P<0.05$)。产自陕西的‘凤丹’牡丹含油量最低, 虽在不饱和脂肪酸含量以及油酸、亚油酸方面较优秀, 但整体品质低于其他品种。随着海拔的增加, 降水量的降低, 油用牡丹籽油含油量逐渐升高。结论: 不同产地、不同品种的油用牡丹籽油在含油率、基本理化指标以及脂肪酸含量中存在差异, 不同的生长条件和品种是产生差异的原因。本研究可为油用牡丹籽油脂肪酸成分检测技术提供数据支撑和理论支持。

关键词: 牡丹籽油, 不同产地, 脂肪酸构成, 全二维气相色谱-飞行时间质谱联用技术 (GC×GC-TOFMS)

中图分类号: TS222^{+.1}

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)15-0312-08

本文网刊:

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022090172



Study on the Fatty Acid Composition and Basic Physical and Chemical Indicators of Peony Seed Oil in Different Origins

ZHENG Yaqi¹, WU Yi¹, YUAN Weiqiong¹, WANG Tao¹, LÜ Zhaolin^{1,2,*}

(1. College of Biological Sciences and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

2. Department of Beijing Key Laboratory of Forest Food Process and Safety, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Objective: The fatty acid composition of peony seed oil for oil of different varieties and different origins in the Loess Plateau was studied, and the differences in peony seed oil for different oils were compared and evaluated. Methods: Gansu ‘*Paeonia rockii*’, Gansu, Inner Mongolia, Shanxi, Shaanxi ‘Fengdan’ peony was used as raw materials, peony seed oil was prepared, the oil content and basic physical and chemical indicators of peony seed oil were determined, and the composition of seed oil fatty acids was studied by two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS). Results: The oil content of ‘*Paeonia rockii*’ and ‘Fengdan’ peony seed were 27.97~36.12 g/100 g, the saponification value of peony seed oil were 141~152 mg/g, the peroxide value were 1.24~1.48 mmol/kg, the refractive index were 1.465~1.467, and the color was light yellow and translucent. Peony seed oils contained a total of 17

收稿日期: 2022-09-16

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (NO. 2015ZCQ-SW-05)。

作者简介: 郑雅琪 (1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 天然提取物结构及功能研究, E-mail: zyq360473698@163.com。

* 通信作者: 吕兆林 (1971-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 天然产物的分离与加工应用, E-mail: zhaolinlv@bjfu.edu.cn。

fatty acids, more nervous acid and tetracosanoic acid were detected than the GC-MS results. The α -linolenic acid and oleic acid in 'Paeonia rockii' from Gansu were significantly higher than those in 'Fengdan' peony, but the linoleic acid was lower than that ($P<0.05$). There was the lowest oil content in Shaanxi 'Fengdan' peony, but it was better in terms of unsaturated fatty acid content and oleic acid and linoleic acid, its overall quality was lower than other varieties. With the increase of altitude and the decrease of precipitation, the oil content of peony seed oil for oil gradually increased. Conclusion: Peony seed oil for oil from different origins and varieties were different in terms of oil content, basic physical and chemical indicators and fatty acid content, and different growing conditions and varieties were the reasons for the differences. This study provided data support and theoretical support for the detection of fatty acid composition of peony seed oil for oil.

Key words: peony seed oil ; different origin; fatty acid composition; comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS)

油用牡丹(*Paeonia suffruticosa* Andr.)是我国近年来新兴的一种木本油料作物,是适宜用作油料作物栽培的牡丹品种,‘紫斑’牡丹(*Paeonia rockii* (S. G. Haw & Lauener) T. Hong & J. J. Li)和‘凤丹’牡丹(*Paeonia ostii* 'Feng Dan')则是其中较为重要的两个品种,主要分布于黄土高原^[1-2],具有抗干旱、耐贫瘠^[3-4]的特点,油用牡丹籽油是油用牡丹最具价值的深加工产品,包含大量的不饱和脂肪酸^[5],其中油酸、亚油酸、亚麻酸含量极高^[6],营养丰富、药用价值高^[7-8],在抗菌消炎、降血脂、提高免疫力等方面具有显著作用^[9],在水土保持、医药和食用油用方面也具有较高的应用和经济价值^[10]。

刘建华等^[11]、Qi 等^[12]采用一维 GC-MS 联用技术分别对山东菏泽市牡丹籽油成分进行探究,结果表明山东菏泽牡丹籽油包含 10 余种脂肪酸,但由于植物油脂脂肪酸存在同分异构体的影响以及一维 GC-MS 峰容量不足等问题,并不能准确、完整检测出牡丹籽油中的脂肪酸成分,全二维气相色谱-飞行时间质谱联用技术(GC×GC-TOFMS)是一种高灵敏度、高分辨率、高峰容量的分离技术^[13],与一维 GC-MS 相比,它通过两根不同极性的色谱柱提高目标分析物及其同分异构体的分离效果,增加定性的可靠性,并在更短的分析时间内获得更多的样品痕量成分信息^[14-15],使结果更加准确完整。Yuan 等^[16]利用 GC×GC-TOFMS 技术分析黄土高原野生翅果油脂脂肪酸含量,较一维色谱结果^[17]检测出更多的脂肪酸成分。现有文献大多仅对油用牡丹籽油中主要脂肪酸成分进行研究,且在脂肪酸成分的同分异构体确定以及痕量成分检测方面鲜有人关注,利用 GC×GC-TOFMS 技术可确定并补充油用牡丹籽油脂肪酸成分种类。

本研究选取分布在黄土高原地区的‘紫斑’牡丹和‘凤丹’牡丹两个油用牡丹品种,提取油用牡丹籽油,对籽油的含油量、皂化值、过氧化值、折光率、色泽进行检测,利用 GC×GC-TOFMS 技术检测其籽油脂肪酸种类,探究其营养价值,并分析不同品种不同产地黄土高原油用牡丹品种籽油在含油率、基本理化指标和脂肪酸成分的差异,以期油用牡丹籽油脂肪酸成分检测技术提供数据支撑,为黄土高原地区油用牡丹籽油脂肪酸成分差异提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

正己烷、甲醇、无水乙醇、盐酸、石油醚、三氯甲烷、无水硫酸钠 北京化工厂;冰醋酸 天津永大化学试剂有限公司;碘化钾、氢氧化钾 光复科技发展有限公司;可溶性淀粉 上海麦克林生化科技有限公司;以上试剂均为分析纯,水为双蒸馏水。选取完整、饱满、无虫害的油用牡丹籽作为试验材料。详细样品信息见表 1。

日本岛津 GCMS-QP2010Ultra 气质联用仪 日本岛津公司;Agilent 5977A MSD 全二维气相色谱-飞行时间质谱联用仪(GC×GC-TOF/MS) 美国 Agilent 公司;雪景固态热调制器 SSM1810 雪景科技;RE-201D 旋转蒸发仪 郑州市亚荣仪器有限公司;电子天平(感量 0.0001 g) 赛多利斯仪器(北京)有限公司;98-1-B 型电子调温电热套 天津市泰斯特仪器有限公司;DR-M4 多波长数字式阿贝折射计 陕西华夏亨通电子公司。

1.2 实验方法

1.2.1 牡丹籽油的提取 采用索氏提取法^[18]提取牡

表 1 样品信息
Table 1 Sample information

油用牡丹品种	编号	采样年份	采集地	经纬度	海拔(m)	降雨(mm)	年平均气温(℃)
‘紫斑’	ZBG	2018年	甘肃	经度104°63; 纬度35°58	1910	350	6.9
‘凤丹’	FDG	2018年	甘肃	经度104°63; 纬度35°58	1910	350	6.9
‘凤丹’	FDN	2018年	内蒙古	经度111°47; 纬度40°48	1600	410	8.0
‘凤丹’	FDS	2018年	山西	经度110°98; 纬度35°02	1000	555	11.8
‘凤丹’	FDX	2018年	陕西	经度109°10; 纬度35°32	826	516	7.0

丹籽油:称取一定量的牡丹籽包在滤纸中,利用正己烷在索氏提取装置中加热回流提取4 h,加热温度保证虹吸速度保持在5 min一次,提取结束后,在旋转蒸发仪除去正己烷,待接收瓶内溶剂剩余1~2 mL时水浴蒸干,再于100℃(±5℃)干燥1 h,放干燥器内冷却0.5 h后称量。重复以上操作直至恒重(两次称量的差不超过2 mg)。牡丹籽油含油量计算公式如下:

$$X = \frac{m_1 - m_0}{m_2} \times 100$$

式中: X 为牡丹籽油含油量(g/100 g DW); m_1 为恒重后接收瓶和脂肪的含量(g); m_0 为接收瓶的质量(g); m_2 为试样的质量(g)。

1.2.2 油脂基本理化指标测定 皂化值测定参照 GB/T 5534-2008《动植物油脂皂化值的测定》; 油脂过氧化值测定方法参照 GB 5009.227-2016《食品安全国家标准食品中过氧化值的测定》; 折光率测定参照 GB/T 5527-2010《动植物油脂折光指数的测定》; 色泽测定参照 GB/T 5525-2008《植物油脂透明度、气味、滋味鉴定法》。

1.2.3 油脂脂肪酸测定

1.2.3.1 脂肪酸衍生化处理 参照 Yuan 等^[16]的方法, 取25 mg 籽油于具塞试管内, 加入2 mL 的正己烷溶解油脂, 振荡器上振荡2 min, 加入0.5 mL 的5% KOH/CH₃OH 溶液, 在振荡器上振摇2 min, 静置分层后, 取上层清液(正己烷相)进行测定。

1.2.3.2 全二维气相色谱-飞行时间质谱联用技术测定脂肪酸组成 参照 Wu 等^[14]的方法并在此基础上作适当修改。

色谱条件: 一维柱: DB-Wax(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 二维柱: DB-17MS(1.195 m×0.25 mm×0.15 μm); 载气: 高纯氦气, 流速1 mL/min; 进样口温度250℃, 不分流进样; 柱温箱的升温程序为: 初温40℃, 保持10 min, 以每分钟3℃升到230℃, 共73.33 min。

SSM 调制器条件: 进口温度: 较 GC 柱箱温度高30℃; 出口温度较 GC 柱箱温度高120℃, 最高温度320℃; 冷区温度: -51℃; 调制周期: 6 s。

质谱条件: 电子电离源; 电离电压-70 eV; 离子源温度220℃; 传输线温度230℃。采用全扫描方式; 质量扫描范围40~500 amu; 检测器电压: -1750 V。

利用 NIST11 和 NIST11s 标准质谱库对采集到的质谱图进行检索。利用脂肪酸混合标准品和质谱库数据进行脂肪酸定性分析, 脂肪酸含量采用面积归一化^[16]的方法, 以单个脂肪酸峰面积占总峰面积百分比表示。

1.3 数据处理

所有实验重复三次, 采用 Origin 2021 进行绘图, 采用 SPSS26.0 进行统计学分析($P < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 油用牡丹籽的含油量

由图1可得, 五种牡丹籽的含油量(DW)为27.97~36.12 g/100 g, 符合已有研究结果^[19], 其中, ZBG 的含油量为36.12 g/100 g, 显著高于 FDN、FDS、FDX($P < 0.05$), 其次为 FDG、FDN, 含油量分别为34.50、33.90和31.46 g/100 g, FDX 的含油量最小。

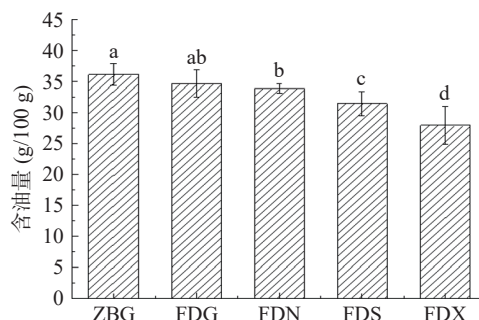


图1 油用牡丹籽含油量

Fig.1 Oil content of peony seed oil

2.2 油用牡丹籽油的基本理化性质

皂化值即测定油脂中游离脂肪酸和甘油酯的含量, 油脂的皂化值越小, 脂肪酸的分子量越高, 油脂越接近于固态^[20]。由表2可知, 五种牡丹籽油中 FDX 皂化值最高, 为152 mg/g, FDN 皂化值(137 mg/g)最低, 但‘紫斑’牡丹籽油和‘凤丹’牡丹籽油的皂化值均小于大豆(184~190 mg/g)与花生(185~246 mg/g)^[21-24], 说明‘紫斑’牡丹籽油和‘凤丹’牡丹籽油的油脂较大豆和花生相比更接近固态, 脂肪酸的分子量更高。油脂的过氧化值表示过氧化物的含量, 是脂肪氧化降解、异味和酸度的指标^[25], 过氧化值越高表示油脂被氧化程度越高, 新鲜程度越低, 五种牡丹籽油中过氧化值为1.24~1.48 mmol/kg, 其中 FDN 和 FDS 的过氧化值最高, 显著高于 FDG 和 FDX($P < 0.05$)。油脂的折光率与组成油脂的脂肪酸双键数目有关, 双键越多, 油脂的折光率就越高。‘紫斑’牡丹和‘凤丹’牡丹籽油折光率为1.465~1.467, 折光率之间无显著差异($P > 0.05$)。油脂的色泽是消费者对其品质的最直观感受, 良好的色泽是高品质植物油所具备的要素, 通过感官观察, 油用牡丹籽油的色泽呈现出淡黄、透亮, 表明实验制得的油脂具有良好的感官特性。

表2 油用牡丹籽油基本理化性质

Table 2 Basic physical and chemical properties of peony seed oil

样品编号	皂化值(mg/g)	过氧化值(mmol/kg)	折光率	色泽
ZBG	150±5.00 ^a	1.39±0.14 ^{ab}	1.467±0.001 ^a	淡黄色
FDG	141±9.01 ^{ab}	1.24±0.06 ^b	1.466±0.001 ^a	淡黄色
FDN	137±9.02 ^b	1.48±0.08 ^a	1.467±0.003 ^a	淡黄色
FDS	150±4.32 ^a	1.48±0.05 ^a	1.465±0.002 ^a	淡黄色
FDX	152±3.89 ^a	1.29±0.09 ^b	1.466±0.006 ^a	淡黄色

注: 同列不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。

参照 LS/T 3242-2014 牡丹籽油标准, ‘紫斑’牡丹籽油和‘凤丹’牡丹籽油接近或符合标准中对皂化值(158~195 mg/g)、过氧化值(≤ 6.0 mmol/kg)、折光率(1.465~1.490)的要求, 且颜色和过氧化值为一 级牡丹籽油标准。

2.3 油用牡丹籽油脂肪酸构成

2.3.1 全二维气相色谱-飞行时间质谱联用技术检测油用牡丹籽油的脂肪酸的构成 牡丹籽油脂肪酸全二维色谱轮廓图和 3D 视图分别见图 2、图 3, 表 3 为油用牡丹籽油肪酸种类及含量。由表 3 可知, ‘紫斑’牡丹籽油和‘凤丹’牡丹籽油不饱和脂肪酸含量在 86.17%~88.05% 之间, 油用牡丹籽油中共检测出 17 种脂肪酸, 分别为十四烷酸、十五烷酸、棕榈酸、棕榈油酸、十七烷酸、十七烯酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、 α -亚麻酸、花生酸、花生一烯酸、花生二烯酸、山嵛酸、二十二烯酸、二十四烷酸、二十四烯酸, 其中 α -亚麻酸含量最高, 为 32.43%~38.48%, 其次是油酸、亚油酸, 含量分别为 20.88%~24.42 %、18.98%~28.31%。符合研究者对油用牡丹籽油主要脂肪酸成分^[7, 11-12, 26] 研究结果, 与此同时二维 GC $\times$ GC-TOF/MS 技术检出二十四烷酸(1.14%~1.28%), 二十四烯酸(0.43%~0.54%), 而研究者利用一维 GC-MS 却未能将其检测出。因为 GC-MS 的一维柱存在共流出的问题, 并存在多种成分的信号未能分开的现象, 从而导致 GC-MS 未能检测出二十四烷酸, 二十四烯酸。而 GC $\times$ GC-TOF/MS 通过两种不同极性的柱系

统将复杂的基质分离, 完美解决了一维柱上的共流出问题, 还可以分离同分异构体, 大大提高了色谱系统

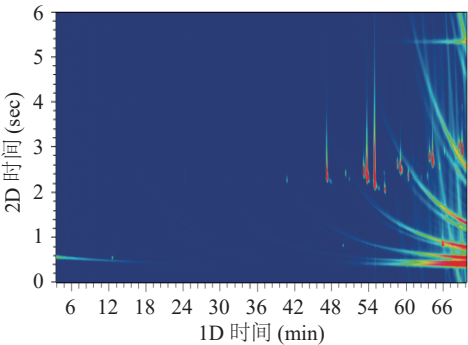


图 2 牡丹籽油脂肪酸全二维色谱轮廓图
Fig.2 Full two-dimensional chromatographic profile of fatty acids in peony seed oil

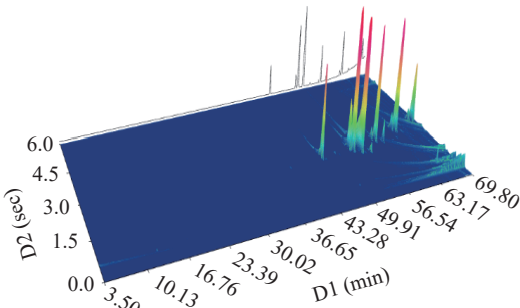


图 3 牡丹籽油脂肪酸全二维色谱 3D 视图
Fig.3 3D View of full two-dimensional chromatography of fatty acids in peony seed oil

表 3 油用牡丹籽油肪酸种类及含量
Table 3 Types and content of fatty acids in peony seed oil

脂肪酸	ZBG 含量 (%)	FDG 含量 (%)	FDN 含量 (%)	FDS 含量 (%)	FDX 含量 (%)
十四烷酸(C14:0)	0.93±0.00 ^b	0.97±0.01 ^a	0.78±0.01 ^c	1.01±0.02 ^a	0.06±0.00 ^d
十五烷酸(C15:0)	0.03±0.00 ^a	0.03±0.00 ^a	0.03±0.00 ^a	0.02±0.00 ^a	0.03±0.00 ^a
棕榈酸(C16:0)	5.29±0.17 ^b	5.35±0.18 ^b	5.65±0.04 ^b	5.68±0.29 ^b	6.81±0.02 ^a
棕榈油酸(C16:1)	0.98±0.03 ^a	1.00±0.04 ^a	0.81±0.02 ^b	1.01±0.03 ^a	0.12±0.04 ^c
十七烷酸(C17:0)	1.00±0.00 ^a	1.01±0.05 ^a	0.80±0.03 ^b	1.06±0.02 ^a	0.15±0.01 ^c
十七烯酸(C17:1)	1.12±0.07 ^a	0.97±0.06 ^a	0.79±0.01 ^b	0.99±0.03 ^a	0.12±0.00 ^c
硬脂酸(C18:0)	2.42±0.03 ^a	2.54±0.04 ^a	2.55±0.05 ^a	2.87±0.01 ^a	2.67±0.16 ^a
油酸(C18:1)	24.42±0.13 ^a	21.14±0.50 ^c	22.25±0.03 ^b	20.88±0.13 ^c	22.91±0.06 ^b
亚油酸(C18:2)	18.98±0.12 ^d	24.37±0.34 ^b	20.09±0.01 ^c	24.13±0.22 ^b	28.31±0.01 ^a
α -亚麻酸(C18:3)	36.75±2.98 ^b	34.44±0.50 ^c	38.48±0.03 ^a	34.21±0.27 ^c	32.43±0.03 ^d
花生酸(C20:0)	0.98±0.05 ^{ab}	0.97±0.16 ^{ab}	0.85±0.00 ^b	1.08±0.05 ^a	0.14±0.02 ^c
花生一烯酸(C20:1)	0.94±0.01 ^c	1.22±0.04 ^a	0.96±0.08 ^c	1.13±0.05 ^b	0.29±0.01 ^d
花生二烯酸(C20:2)	1.71±0.04 ^a	1.61±0.00 ^b	1.60±0.02 ^b	1.58±0.01 ^b	1.64±0.02 ^b
山嵛酸(C22:0)	0.93±0.04 ^a	0.89±0.03 ^{ab}	0.85±0.02 ^{ab}	0.89±0.05 ^{ab}	0.87±0.04 ^{ab}
二十二烯酸(C22:1)	1.86±0.04 ^a	1.76±0.03 ^b	1.75±0.02 ^b	1.73±0.07 ^b	1.75±0.03 ^b
二十四烷酸(C24:0)	1.28±0.01 ^a	1.20±0.11 ^a	1.22±0.03 ^a	1.14±0.09 ^a	1.28±0.12 ^a
二十四烯酸(C24:1)	0.50±0.02 ^b	0.54±0.02 ^a	0.49±0.02 ^b	0.43±0.02 ^c	0.47±0.01 ^b
单不饱和脂肪酸含量 (%)	29.74±0.91 ^a	26.62±0.39 ^b	27.07±0.10 ^b	26.22±0.17 ^{bc}	25.69±0.10 ^c
多不饱和脂肪酸含量 (%)	57.41±1.11 ^c	60.42±0.26 ^b	60.18±0.05 ^b	59.96±0.05 ^b	62.36±0.05 ^a
不饱和脂肪酸含量 (%)	87.14±0.20 ^b	87.04±0.42 ^b	87.25±0.06 ^b	86.17±0.14 ^c	88.05±0.14 ^a
饱和脂肪酸含量 (%)	12.86±0.20 ^b	12.95±0.42 ^b	12.75±0.06 ^b	13.82±0.12 ^a	11.95±0.14 ^c
(ω -6)/(ω -3)	0.52±0.04 ^c	0.71±0.03 ^b	0.52±0.01 ^c	0.70±0.01 ^b	0.87±0.02 ^a

注: 同行不同的小写字母代表差异显著性(P<0.05)。

的分离能力,同时 GC×GC 通过调制柱的聚焦特性还提高了检测的灵敏度,适用于油用牡丹籽油中痕量组分的定性定量分析。

不饱和脂肪酸指含有一个或多个双键的脂肪或脂肪酸链,从植物油中摄入不饱和脂肪酸有利于改善血栓的形成,降低产生心血管疾病的风险,对肥胖人群和老年人的健康有益^[27-28], α -亚麻酸属于 ω -3 系脂肪酸,它不仅作为构成细胞膜结构的磷脂成分,为身体提供能量,还在抗癌、抗炎、降血脂等方面也有一定的作用^[29];油酸是存在植物油脂中的 ω -9 脂肪酸,在预防糖尿病、降血脂^[30]等方面具有一定的作用。棕榈油酸不仅在改善 II 型糖尿病患者的胰岛素抵抗症状^[31]上有一定效果、还具有抗炎等作用^[32]。‘紫斑’牡丹和‘凤丹’牡丹籽油是补充油酸、 α -亚麻酸、棕榈油酸等对人体健康有好处的脂肪酸的良好来源。

不仅如此,由于 ω -3 和 ω -6 多不饱和脂肪酸两者之间存在代谢竞争抑制:而当摄入 ω -3 不饱和脂肪酸不足时,则 ω -6 多不饱和脂肪酸衍生的类二十烷酸、血栓素生成过多,不利于人体健康^[33]。一般而言只要将 ω -6 系脂肪酸和 ω -3 系脂肪酸的摄入比例限制在 4:1 就足以让人体代谢得到良好保障^[34],油用牡丹籽油脂酸中(ω -6)/(ω -3)的比例为 0.52~0.87,均小于 4,油用牡丹籽油是为补充优质 ω -3 系脂肪酸的良好来源。

GC×GC-TOFMS 技术新检出神经酸即二十四烯酸,是组成神经细胞膜的重要成分,有利于提高神经细胞的活跃性并延缓衰老^[35]。在改善中枢神经系统以及提高免疫力等方面也有一定作用^[36]。人体自身很难合成神经酸,必须靠食物摄取补充。油用牡丹籽油可作为补充神经酸来源。

2.4 油用牡丹差异分析

2.4.1 油用牡丹在品种和产地方面的差异分析 对产自甘肃的不同品种油用牡丹研究发现,两者在含油量和籽油不饱和脂肪酸含量方面不存在显著差异($P>0.05$),但 ZBG 中的 α -亚麻酸和油酸显著高于 FDG,亚油酸含量显著低于 FDG($P<0.05$),两种籽油的脂肪酸成分在含量和比例方面存在差异,与研究者结果研究一致^[37],‘紫斑’牡丹和‘凤丹’牡丹品种的不同,繁殖方式存在差异,‘紫斑’牡丹通过嫁接和分枝进行无性繁殖,而‘凤丹’牡丹通过播种有性繁殖,不同的种源以及种植方式可能是脂肪酸含量不同的原因。

在不同产地的‘凤丹’牡丹籽油研究中,四种‘凤丹’牡丹籽油中 FDX 不饱和脂肪酸含量(88.05%)显著高于其他三个品种($P<0.05$)。四种‘凤丹’牡丹籽油中脂肪酸含量最高的均为 α -亚麻酸,其中 FDN 中 α -亚麻酸含量(38.48%)较其他三种油用牡丹籽油差异显著($P<0.05$),FDX 中油酸和亚油酸含量在 4 种凤丹牡丹籽油中最高,但 FDX 在油酸含量上显著低于 ZBG($P<0.05$)。FDG 和 FDN 的含油量也显著高

于 FDS 和 FDX($P<0.05$),将‘紫斑’牡丹和‘凤丹’牡丹籽的含油量、籽油皂化值、过氧化值、脂肪酸含量与环境因子进行相关性分析,结果见表 4, α -亚麻酸与纬度和海拔呈正相关,与降雨呈显著负相关($P<0.05$);亚油酸与海拔呈负相关,与降雨呈显著正相关($P<0.05$);油酸与年平均气温呈显著负相关($P<0.05$),说明种植过程中由于生长条件的不同可能会导致‘凤丹’牡丹籽油脂酸含量产生差异。

油用牡丹含油量和经度、降雨、棕榈酸、硬脂酸、亚油酸、多不饱和脂肪酸呈显著负相关($P<0.05$),和海拔、十四烷酸、棕榈油酸、十七烷酸、十七烯酸、 α -亚麻酸、花生酸、花生一烯酸、花生二烯酸、神经酸(二十四烯酸)、单不饱和脂肪酸等呈显著正相关($P<0.05$),说明油用牡丹籽油在海拔较高,降水量较少干旱条件下,含油量较高,这可能与植物的抗逆生长作用有关。并且随着含油量的升高,油用牡丹籽油中的棕榈油酸、 α -亚麻酸、神经酸(二十四烯酸)等脂肪酸含量会增加,棕榈酸、亚油酸等脂肪酸含量会减少。

油用牡丹籽油皂化值与经度、年平均气温、 α -亚麻酸呈显著正相关($P<0.05$),与神经酸呈显著负相关($P<0.05$)。过氧化值与纬度呈显著负相关($P<0.05$),说明经度和年平均气温越高,油用牡丹籽油的皂化值越高, α -亚麻酸含量越高,神经酸含量越低;纬度越高,油用牡丹籽油的过氧化值越低。

2.4.2 油用牡丹的主成分分析 利用主成分分析法对‘紫斑’牡丹和‘凤丹’牡丹籽油成分和性质进行分析,使用 18 个变量进行统计评估,变量包括含油量、不饱和脂肪酸含量以及含量在 0.5% 以上的油用牡丹籽油脂酸成分。结果见图 4、图 5,PCA 选取了二个主要成分,对总变量累计贡献率为 85.35%(其中 PC1=59.19%、PC2=26.16%)。

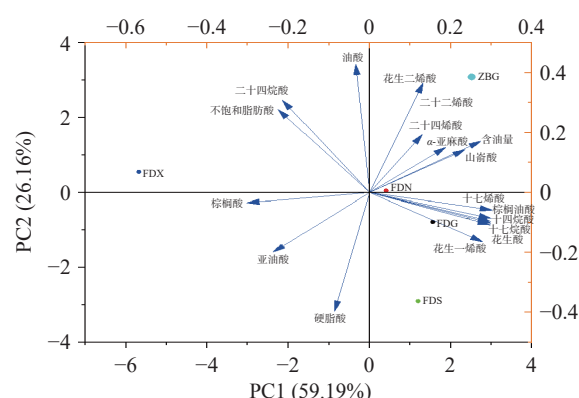


图4 牡丹籽油脂酸和性质主成分分析图

Fig.4 Principal component analysis of fatty acids and properties of peony seed oil

含油量、 α -亚麻酸、十四烷酸、棕榈油酸、十七烷酸、十七烯酸、花生酸、花生一烯酸与 PC1 有较大正相关,不饱和脂肪酸、棕榈酸与 PC1 有较大负相关,油酸、花生二烯酸、二十二烯酸、二十四烷酸和

表 4 油用牡丹含油量、脂肪酸组分与环生态因子相关性

Table 4 Correlation between oil content, fatty acid components and cyclic ecological factors of peony for oil

	经度	纬度	海拔	降雨	年平均气温	含油量	皂化值	过氧化值
含油量	-0.529*	0.255	0.944*	-0.836*	-0.217	1	0.118	-0.347
皂化值	0.541*	0.378	-0.117	0.256	0.535*	0.118	1	0.130
过氧化值	-0.078	-0.583*	-0.403	0.376	0.137	-0.347	0.130	1
十四烷酸	-0.236	0.045	0.623*	-0.397	0.369	0.793*	0.277	-0.268
十五烷酸	-0.498	-0.019	0.453	-0.517*	-0.489	0.339	-0.230	0.075
棕榈酸	0.417	-0.124	-0.809*	0.637*	-0.075	-0.917*	-0.196	0.381
棕榈油酸	-0.267	0.037	0.645*	-0.423	0.340	0.810*	0.292	-0.248
十七烷酸	-0.253	-0.001	0.606*	-0.380	0.376	0.781*	0.312	-0.216
十七烯酸	-0.297	0.035	0.669*	-0.452	0.306	0.835*	0.248	-0.225
硬脂酸	0.599*	-0.254	-0.733*	0.828*	0.759*	-0.602*	0.076	0.312
油酸	-0.354	0.023	0.237	-0.360	-0.566*	0.216	-0.119	0.135
亚油酸	0.157	-0.495	-0.722*	0.607*	0.057	-0.870*	-0.447	0.293
α -亚麻酸	0.086	0.756*	0.602*	-0.522*	-0.088	0.703*	0.545*	-0.416
花生酸	-0.170	0.069	0.574*	-0.343	0.415	0.763*	0.383	-0.188
花生一烯酸	-0.201	0.086	0.600*	-0.384	0.351	0.721*	0.181	-0.393
花生二烯酸	-0.575*	-0.193	0.496	-0.494	-0.315	0.572*	-0.040	0.191
山萘酸	-0.488	-0.406	0.290	-0.249	-0.060	0.356	-0.016	0.160
二十二烯酸	-0.507	-0.213	0.418	-0.407	-0.236	0.485	-0.106	0.127
二十四烷酸	-0.236	0.013	0.091	-0.220	-0.485	-0.004	-0.170	0.314
二十四烯酸	-0.652*	0.164	0.735*	-0.822*	-0.727**	0.518*	-0.514*	-0.438
单不饱和脂肪酸	-0.529*	0.057	0.687*	-0.651*	-0.312	0.771*	0.044	-0.081
多不饱和脂肪酸	0.425	0.002	-0.656*	0.528*	-0.010	-0.822*	-0.182	0.045
不饱和脂肪酸	-0.125	0.135	-0.114	-0.137	-0.758*	-0.355	-0.378	-0.071
饱和脂肪酸	0.125	-0.135	0.114	0.137	0.758*	0.355	0.378	0.071

注: “*”表示在 0.05 级别相关性显著。

不饱和脂肪酸与 PC2 有较大正相关,硬脂酸与 PC2 有较大的负相关。ZBG 在 PC1 和 PC2 上得分较高,说明它含有更多的 α -亚麻酸、十四烷酸、棕榈油酸、十七烷酸、十七烯酸、花生酸、花生一烯酸、油酸、花生二烯酸、二十二烯酸、二十四烷酸,并且含油量和不饱和脂肪酸较高;FDX 与 PC1 有较大负相关,说明它含油量低,但它的不饱和脂肪酸含量高。主成分分析结果与实验检测结果相一致。

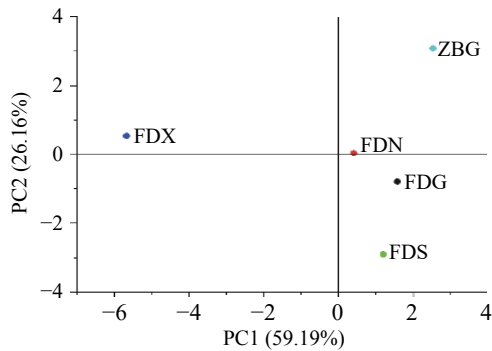


图 5 五种牡丹籽油的得分图

Fig.5 Score chart of five kinds of peony seed oil

3 结论

本研究采用 GC×GC-TOF/MS 技术检测了黄土高原地区‘紫斑’牡丹和‘凤丹’牡丹籽油的脂肪酸构成,并检测了含油量等基础指标,对其脂肪酸构成等

方面进行了差异分析,黄土高原地区‘紫斑’牡丹和‘凤丹’牡丹的含油量为 27.97%~36.12%,基本理化指标接近或符合 LS/T 3242-2014 牡丹籽油标准。利用 GC×GC-TOF/MS 技术测定脂肪酸构成,其中共含有 17 种脂肪酸,较研究者结果多检出二十四烷酸、二十四烯酸。GC×GC-TOF/MS 技术可以更全面准确地检测出油用牡丹籽油的脂肪酸成分。不同品种、不同产地的油用牡丹籽油在脂肪酸成分比例和含量、含油量、皂化值、过氧化值之间存在差异,不同的经纬度、海拔、年平均气温以及不同品种是产生差异的部分原因,由于植物的抗逆生长作用以及在不同生长期油用牡丹的变化对籽油的含油量、基本理化指标和脂肪酸成分的影响未能在本实验中研究,这可以是之后研究油用牡丹籽油产生差异的方向。

本研究可以为‘紫斑’牡丹、‘凤丹’牡丹籽油中脂肪酸成分检测技术、后续黄土高原油用牡丹种植以及功能性产品开发提供数据支撑和理论支持。

参考文献

[1] 邓瑞雪,杨晓,屈春笑,等.3 种芍药属植物种子不同部位成分分析[J].食品科学,2019,40(8):149-156. [DENG R X, YANG X, QU C X, et al. Compositional analysis of different parts of seeds of three kinds of *Paeonia lactiflora*[J]. Food Science, 2019, 40(8): 149-156.]

[2] WANG W X, LIU Z G, KONG F, et al. Quantitative analysis of resveratrol derivatives in the seed coats of tree peonies and their

- hypoglycemic activities *in vitro/vivo*[J]. *Food & Function*, 2022, 13(2): 846–856.
- [3] 张雯, 徐先英, 师生波, 等. ‘紫斑’牡丹的光合特性及对土壤干旱胁迫的响应[J]. *分子植物育种*, 2020, 18(7): 8. [ZHANG W, XU X Y, SHI S B, et al. Photosynthetic characteristics of *Paeonia rockii* and its response to soil drought stress[J]. *Molecular Plant Breeding*, 2020, 18(7): 8.]
- [4] 唐立红, 赵雪梅, 朱月, 等. 不同品种‘紫斑’牡丹叶片结构与耐寒性的关系比较[J]. *江苏农业科学*, 2011(6): 3. [TANG L H, ZHAO X M, ZHU Y, et al. Comparison of leaf structure and cold tolerance of different varieties of purple-spotted peony[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2011(6): 3.]
- [5] 李喜悦, 高哲, 毛文岳, 等. 牡丹种皮、种子及4种干果油脂的脂肪酸组成分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015(4): 1389–1393. [LI X H, GAO Z, MAO W Y, et al. Fatty acid composition analysis of peony seed coat, seeds and four kinds of dried fruit oils[J]. *Journal of Food Safety and Quality Inspection*, 2015(4): 1389–1393.]
- [6] DENG R X, GAO J Y, YI J P, et al. Could peony seeds oil become a high-quality edible vegetable oil? The nutritional and phytochemistry profiles, extraction, health benefits, safety and value-added-products[J]. *Food Research International*, 2022, 156: 111200–111200.
- [7] ZHEN G, YAN, L H, et al. Phenotypic characteristics and fatty acid composition of seeds from different herbaceous peony species native to China[J]. *Chemistry & Biodiversity*, 2019, 16(3): e1800589.
- [8] SU J, MA C, LIU C, et al. Hypolipidemic activity of peony seed oil rich in α -linolenic, is mediated through inhibition of lipogenesis and upregulation of fatty acid β -oxidation[J]. *Journal of Food Science*, 2016, 81(4): H1001–H1009.
- [9] 刘子怡. 牡丹籽油营养功效及产品开发生的研究进展[J]. *农村实用技术*, 2021(4): 2. [LIU Z Y. Research progress on nutritional efficacy and product development of peony seed oil[J]. *Rural Practical Technology*, 2021(4): 2.]
- [10] 尹丹丹, 李珊珊, 吴倩, 等. 我国6种主要木本油料作物的研究进展[J]. *植物学报*, 2018, 53(1): 110–125. [YIN D D, LI S S, WU Q, et al. Research progress on six major woody oil crops in my country[J]. *Chin Bull Bot*, 2018, 53(1): 110–125.]
- [11] 刘建华, 程传格, 王晓, 等. 牡丹籽油中脂肪酸的组成分析[J]. *化学分析计量*, 2006, 15(6): 2. [LIU J H, CHENG C G, WANG X, et al. Composition analysis of fatty acids in peony seed oil[J]. *Chemical Analysis and Metrology*, 2006, 15(6): 2.]
- [12] QI Q L, LI Y, XING G, et al. Fertility variation among *Paeonia lactiflora* genotypes and fatty acid composition of seed oil[J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 152: 112540.
- [13] 陈丽丽, 白春清, 袁美兰, 等. 全二维气相色谱-质谱法对鱼露发酵过程中挥发性风味成分分析[J]. *食品科学*, 2020, 41(22): 7. [CHEN L L, BAI C Q, YUAN M L, et al. Analysis of volatile flavor components during fish sauce fermentation by comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2020, 41(22): 7.]
- [14] WU Y, YUAN W Q, HAN X, et al. Integrated analysis of fatty acid, sterol and tocopherol components of seed oils obtained from four varieties of industrial and environmental protection crops[J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 154(1): 112655.
- [15] XU B, ZHANG L, HUA W, et al. Characterization and authentication of four important edible oils using free phytosterol profiles established by GC-GC-TOF/MS[J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(17): 6860–6870.
- [16] YUAN W Q, HU J Z, YIN L Q, et al. Comparative Analysis of essential bioactive components of oils originating from three Chinese Loess Plateau wild crops[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2021, 98(5): 531–540.
- [17] 汪雪芳, 杨瑞楠, 薛莉, 等. 28种功能性食用油脂脂肪酸组成研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(11): 8. [WANG X F, YANG R N, XUE L, et al. Study on fatty acid composition of 28 functional edible oils[J]. *Journal of Food Safety and Quality Inspection*, 2017, 8(11): 8.]
- [18] 谢虹, 马骏, 尹江, 等. 昆明地区油用牡丹‘凤丹’引种适应性研究[J]. *西南林业大学学报(自然科学)*, 2019, 39(5): 182–188. [XIE H, MA J, YIN J, et al. Study on the adaptability of ‘Fengdan’ introduction of oil peony in Kunming[J]. *Journal of Southwest Forestry University (Natural Science)*, 2019, 39(5): 182–188.]
- [19] 高健. 油用牡丹‘凤丹’果实性状及其脂肪酸组分的变异分析[J]. *花卉*, 2019(12): 14. [GAO J. Variation analysis of fruit traits and fatty acid components of peony ‘Fengdan’ for oil[J]. *Flowers*, 2019(12): 14.]
- [20] CERCHIARA T, CHIDICHIMO G, RAGUSA M I, et al. Characterization and utilization of Spanish broom seed oil[J]. *Industrial Crops and Products*, 2010, 31(2): 423–426.
- [21] SHAD M A, PERVEZ H, ZAFAR Z I, et al. Physicochemical properties, fatty acid profile and antioxidant activity of peanut oil[J]. *Pakistan Journal of Botany*, 2012, 44(1): 435–440.
- [22] 武利春, 孙禹凡, 陈亚双, 等. 巴氏灭菌对不同油脂体乳液氧化稳定性的影响[J]. *食品科学*, 2022, 43(7): 23–30. [WU L H, SUN Y F, CHEN Y H, et al. Effects of pasteurization on oxidative stability of different oil body emulsions[J]. *Food Science*, 2022, 43(7): 23–30.]
- [23] 枫雅, 林琳, 陆剑锋, 等. 性早熟蟹蟹油与四种食用油组成和理化性质比较[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(10): 9. [WANG F Y, LIN L, LU J F, et al. Comparison of composition and physicochemical properties between precocious crab oil and four edible oils[J]. *Food and Fermentation Industry*, 2019, 45(10): 9.]
- [24] 王博, 鞠兴荣, 周润松, 等. 大豆油和月桂酸制备 MLM 型结构脂工艺优化及其性质分析[J]. *食品科学*, 2018, 39(18): 249–254. [WANG B, JU X G, ZHOU R S, et al. Process optimization and property analysis of MLM-type structured lipids from soybean oil and lauric acid[J]. *Food Science*, 2018, 39(18): 249–254.]
- [25] GORDON V C, RAINEY C C, STUDEMIRE W C. Validation of the saffTest peroxide test kit for the measurement of the peroxide content of oils, tallows, meat meals, potato chips, and grain-based snacks: AOAC performance tested method SM 101001[J]. *Journal of AOAC International*, 2020, 104(2): 325–338.
- [26] 马君义, 朱建朝, 盛爱霞, 等. 永靖‘紫斑’牡丹籽油与‘凤丹’牡丹籽油理化性质与脂肪酸组成分析[J]. *中国油脂*, 2018, 43(1): 4. [MA J Y, ZHU J C, SHENG A X, et al. Analysis of physicochemical properties and fatty acid composition of Yongjing peony seed oil and phoenix peony seed oil[J]. *China Oils and Fats*, 2018, 43(1): 4.]
- [27] OLIVERIRA P, KOVACS C, MOERIRA P, et al. Unsaturated fatty acids improve atherosclerosis markers in obese and overweight non-diabetic elderly patients[J]. *Obesity Surgery*, 2017, 27(10): 2663–2671.
- [28] ZHANG Y, XU Y J, LIU Y F. Influences of dietary oils and fats, and the accompanied minor content of components on the gut microbiota and gut inflammation: A review[J]. *Trends in Food Sci-*

ence & Technology, 2021, 113: 255–276.

[29] 晁红娟, 雷占兰, 刘爱琴, 等. Omega-3 多不饱和脂肪酸性质、功能及主要应用[J]. *中国食品添加剂*, 2019, 30(10): 122–130.

[CHAO H J, LEI Z L, LIU A Q, et al. Properties, functions and main applications of omega-3 polyunsaturated fatty acids[J]. *China Food Additives*, 2019, 30(10): 122–130.]

[30] PASTOR R, BOUZAS C, TUR J A. Beneficial effects of dietary supplementation with olive oil, oleic acid, or hydroxytyrosol in metabolic syndrome: Systematic review and meta-analysis[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2021, 172: 372–385.

[31] KAMISAKA Y, KIMURA K, UEMURA H, et al. Addition of methionine and low cultivation temperatures increase palmitoleic acid production by engineered *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2015, 99(1): 201–210.

[32] SOUZA C O, TEIXEIRA A, LIMA E A, et al. Palmitoleic acid (n-7) attenuates the immunometabolic disturbances caused by a high-fat diet independently of PPAR α [J]. *Mediators Inflamm*, 2014, 2014: 582197.

[33] 王萍, 张银波, 江木兰. 多不饱和脂肪酸的研究进展[J]. *中国油脂*, 2008, 33(12): 5. [WANG P, ZHANG Y B, JIANG M L.

Research progress on polyunsaturated fatty acids[J]. *China Oil and Fats*, 2008, 33(12): 5.]

[34] 蒋瑜, 熊文珂, 殷俊玲, 等. 膳食中 ω -3 和 ω -6 多不饱和脂肪酸摄入与心血管健康的研究进展[J]. *粮食与油脂*, 2016, 29(11): 5. [JIANG Y, XIONG W K, YIN J L, et al. Research progress on dietary omega-3 and omega-6 polyunsaturated fatty acid intake and cardiovascular health[J]. *Food and Oil*, 2016, 29(11): 5.]

[35] 玛依乐·艾海提, 侯晨, 等. 神经酸的来源与功能研究进展[J]. *中国油脂*, 2019, 44(10): 105–109. [MAYILE A H T, HOU C, et al. Research progress on the source and function of nervonic acid[J]. *China Oils and Fats*, 2019, 44(10): 105–109.]

[36] YANG T Q, YU Q, et al. Transcriptome analysis reveals crucial genes involved in the biosynthesis of nervonic acid in woody *Malania oleifera* oil seeds[J]. *Bmc Plant Biology*, 2018, 18(1): 247.

[37] 张姗姗, 赵凡, 魏小豹, 等. ‘凤丹’和‘紫斑’牡丹 6 个产地种子脂肪酸组分的比较[J]. *中国粮油学报*, 2021, 36(3): 84–90.

[ZHANG S S, ZHAO F, WEI X B, et al. Comparison of fatty acid components in seeds of ‘Fengdan’ and *Paeonia suffruticosa* from six producing areas[J]. *Chinese Journal of Cereals and Oils*, 2021, 36(3): 84–90.]