

不同产地的紫苏籽油活性成分检测与主成分分析

许春芳¹, 董 喆¹, 郑明明^{1*}, 从仁怀^{2*}, 肖俊勇², 黄凤洪¹

(1. 中国农业科学院油料作物研究所, 农业部油料加工重点实验室, 油料脂质化学与营养湖北省重点实验室, 油料油脂加工技术国家地方联合工程实验室, 湖北 武汉, 430062;

2. 无限极(中国)有限公司, 广东 广州, 510665)

摘要:为评价油品质与营养功能, 有效开发不同产地的紫苏籽油, 收集 19 个产地的紫苏籽, 分析了油的理化性质, 脂肪酸、维生素 E、植物甾醇等活性成分的组成及含量。结果发现: 紫苏籽油主要含有棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸五种脂肪酸, 亚麻酸含量 58.8% ~ 70.9%, 不饱和脂肪酸含量 91.1% ~ 93.8%; 紫苏籽油含有 $\Delta-5$ 燕麦甾醇、菜籽甾醇、 β -谷甾醇及环阿廷醇, 总甾醇含量 67.0mg/100g ~ 94.4mg/100g; 紫苏籽油含有 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚, γ -生育酚占总生育酚含量 95% 左右, 总生育酚含量为 63.4mg/100g ~ 99.4mg/100g。通过主成分分析及主成分中各性状载荷分析发现, α -亚麻酸、 γ -生育酚、菜籽甾醇是紫苏籽油的特征活性成分, 对不同产地的紫苏籽油差异影响较大。对紫苏籽油的 12 个脂溶性活性成分进行分层聚类热图分析, 可将 19 个产地的紫苏籽油分成 6 大类。

关键词: 紫苏籽油; α -亚麻酸; 植物甾醇; 生育酚; 主成分分析

中图分类号: S565.9 文献标识码: A 文章编号: 1007-9084(2019)02-0275-08

Active compound and principal component analysis of perilla seed oils from different production areas

XU Chun-fang¹, DONG Zhe¹, ZHENG Ming-ming^{1*},
CONG Ren-huai^{2*}, XIAO Jun-yong², HUANG Feng-hong¹

(1. Oil Crops Research Institute of Chinese Academy of Agriculture Sciences, Key Laboratory of Oil Seed Processing of Ministry of Agriculture, Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition, Oil Crops and Lipids Process Technology National & Local Joint Engineering Laboratory, Wuhan 430062, China;

2. Infinite Co. LTD., Guangzhou 510665, China)

Abstract: To evaluate perilla seeds oil and its nutrition for exploring the products from different regions in China, physicochemical of perilla oils from 19 regions were tested on fatty acid compositions, tocopherols, phytosterols, etc. Results showed that fatty acid in perilla oils included palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid as the main constituent. Their linolenic acid content ranged from 58.8% to 70.9% and unsaturated fatty acid content varied between 91.1% and 93.8%; phytosterol compositions of perilla seed oils mainly consisted of $\Delta-5$ avenasterol, β -sitosterol and 9,19-cyclolanost-24-en-3-ol with the total phytosterols content in the range of 67.0 to 94.4 mg/100g. α -, β -, γ -tocopherol were found in the oils with γ -tocopherol accounting for about 95% of total tocopherol from 63.4 to 99.4 mg/100g. Three main components in perilla seed oils could be extracted through principal component analysis. α -linolenic acid, γ -tocopherol, rapeseed sterol as the characteristic active ingredients in perilla oils had greater influence on the difference among oils from different origins. By clustering analysis based on the basis of various nutrients, the 19 origins of perilla oils were divided into 6 types.

Key words: perilla seed oil; α -linolenic acid; phytosterol; tocopherols; principal component analysis

收稿日期: 2018-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(31671820); 武汉市应用基础研究计划(2016020101010095)

作者简介: 许春芳(1990-), 女, 湖北秭归人, 研究实习员, 硕士, 主要从事油脂产品研发, E-mail: xcfclx092@163.com

* 通讯作者: 郑明明, 博士, 副研究员, 主要从事功能脂质研究, E-mail: zhengmingming@caas.cn

从仁怀, 硕士, 工程师, 主要从事保健食品研发, E-mail: renhuai.cong@infinitus-int.com

紫苏又名赤苏、红苏、苏子、回回苏等,在我国有2000多年的栽培历史,是国家卫生部颁布的首批药食同源的60种药品之一,在多个国家均有种植。紫苏籽因产地不同含油率在24%~50%之间^[1,2],紫苏籽油中不饱和脂肪酸含量在90%以上,其中 α -亚麻酸占55%~65%^[3,4],是迄今发现的种子油中 α -亚麻酸含量最高的植物油脂^[5]。 α -亚麻酸是 ω -3长链多不饱和脂肪酸的前体物质,只能从外界摄取,在人体内可以合成DHA和EPA,这两种活性因子是构成大脑细胞和人体神经细胞的主要成分,具有降低胆固醇、促进神经系统视网膜的发育、提高脑功能和学习记忆力、延缓机体衰老、抗癌等功效^[6~9]。因此,紫苏油被医学界认为是深海鱼油的更替替代品^[10]。此外,紫苏油中还含有丰富的多酚、黄酮、维生素E及植物甾醇,具有一定的抗氧化性^[10~14],其中维生素E的含量高于常见的花生油和菜籽油等^[14]。

崔凯等人^[2]对从全国13个省市收集的18个品种的紫苏种子的脂肪酸组成以及油含量进行了分析测定,得知紫苏籽油中不饱和脂肪酸约占总脂肪酸含量的90%,其中亚麻酸含量占56.14%~64.82%;各品系油含量为24.75%~39.52%,饼粕蛋白含量介于25.38%~37.19%。朱正明^[15]对来自江苏、四川、湖北等不同产地的紫苏籽油进行气相色谱分析,得知紫苏籽油中脂肪酸主要由硬脂酸、棕榈酸、油酸、花生四烯酸、亚油酸、 α -亚麻酸组成,亚麻酸含量介于55%~63%,油酸和亚油酸占30%。许万乐等人^[16]对9个不同品系紫苏籽油的理化性质和感官指标进行了测定,主要测定了紫苏

籽油的皂化值、烟点、相对密度、酸值、碘值、过氧化值以及气、水分及挥发物含量等参数。但是,以上这些研究并未对紫苏籽油的脂肪酸、维生素E、植物甾醇等活性成分的组成及含量进行系统研究。

为了加大紫苏籽油的开发力度,了解产地特色,本研究收集了19个产地的紫苏籽,对油的理化性质、脂肪酸、维生素E、植物甾醇等活性成分进行了系统检测和数据分析,还通过主成分分析和聚类分析,提取反映紫苏籽油脂溶性活性成分的主要信息,为紫苏籽油的营养研究及开发利用提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 材料和主要仪器

从全国19个产地收集了19个品种的紫苏种子(表1)。将各产地紫苏种子于密封袋中封口并置于实验室4℃冰箱保存。

正己烷、甲醇、乙醇、氨水、氯仿(分析纯,国药集团),氢氧化钠、氢氧化钾(分析纯,天津科密欧试剂公司),正己烷、异丙醇(色谱纯,德国Merck公司)。 5α -胆甾醇(>98%)购于西安蓝天生物科技有限公司。维生素E系列标准品 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 ζ -生育酚(>99%)等购于美国Sigma公司。冷榨机(CA59G,德国Komet公司),落地式离心机(Avanti J-26XP型,美国Beckman公司),涡旋仪,恒温水浴振荡器,紫外-可见分光光度计(DU800,美国Beckman公司),气相色谱仪(7890A型,美国Agilent公司),高效液相色谱仪(LC-6AD/SPD-M20A,日本岛津公司)。

表 1 19 个品种的紫苏籽编号及产地
Table 1 19 samples of perila seeds and their origins

编号 Code	产地 Origin	编号 Code	产地 Origin
ZS1	吉林老爷岭 Laoyeling, Jilin	ZS11	辽宁丹东 Dandong, Liaoning
ZS2	安徽亳州 Bozhou, Anhui	ZS12	江苏睢宁 Suining, Jiangsu
ZS3	江苏南京 Nanjing, Jiangsu	ZS13	甘肃礼县 Lixian, Gansu
ZS4	黑龙江海伦 Hailun, Heilongjiang	ZS14	黑龙江齐齐哈尔 Qiqihar, Heilongjiang
ZS5	吉林长白山 Changbai Mountain, Jilin	ZS15	甘肃天水 Tianshui, Gansu
ZS6	吉林延吉 Yanji, Jilin	ZS16	湖北襄阳 Xiangyang, Hubei
ZS7	江苏如皋 Rugao, Jiangsu	ZS17	山西晋中 Jinzhong, Shanxi
ZS8	江西丰城 Fengcheng, Jiangxi	ZS18	河北保定 Baoding, Hebei
ZS9	黑龙江桦南 Huanan, Heilongjiang	ZS19	安徽淮北 Huaibei, Anhui
ZS10	甘肃庆阳 Qingyang, Gansu		

1.2 紫苏籽油理化性质的测定

紫苏籽油酸价的测定参照标准 GB 5009.229-2016;过氧化值的测定参照标准 GB 5009.227-2016;碘值的测定参照 GB/T 5532-2008;色泽的测定采用罗维朋比色法。

1.3 紫苏籽油脂肪酸组成分析

甲酯化条件:称取0.1紫苏籽油,加入2mL正己烷溶剂和0.8mL甲醇钠溶液(0.5mol/mL),涡旋5min后,在5000r/min的条件下离心10min,取上清液进气相色谱分析。气相色谱条件:色谱柱为HP-

INNOWAX 毛细管柱 (30m × 0.32mm × 0.25μm, 美国 Agilent 公司),载气为 N₂,流速为 1.5mL/min,进样口温度 260℃,分流比 80:1,升温程序 210℃ 保持 9min,20℃/min 升至 250℃,保持 10min。

1.4 紫苏籽油植物甾醇组成分析

皂化前处理:准确称取 0.03g 油样 (精确到 0.000 1g)于 10mL 皂化管中,依次加入 3mL 氢氧化钾-95% 乙醇 (2mol/L) 溶液和 150μL 内标溶液 (0.5mg/mL 的 5α-胆甾醇),涡旋 30s 后,在 90℃ 的恒温振荡器 (220r/min) 中震荡反应 20min,皂化后冷却,加入 2mL 去离子水和 1.5mL 正己烷,涡旋 5min 后,5 000r/min 离心 10min,取上清液,进 GC-MS 分析。

GC 条件:色谱柱为 Agilent DB-5HT 毛细管柱 (30.0m × 320mm × 0.10μm);进样器温度:260℃;柱温:60℃,保持 1min,然后以 40℃/min 升温到 310℃,保持 6min;载气:氦气,流速 2mL/min;分流比 25:1,分流流量 37.5mL/min。

1.5 紫苏籽油维生素 E 组成分析

样品前处理:准确称取 2g (精确到 0.000 1g) 油样溶于 25mL 正己烷,混合均匀后,过 0.22μm 滤膜,进 HPLC 分析。

HPLC 条件:色谱柱为 SHIMADZU Inertsil SIL-100A (250mm × 4.6mm × 5μm),流动相为异丙醇:正己烷 (0.5:99.5, V/V),流速为 1.0mL/min,等度洗脱,柱温 30℃。α-生育酚的检测波长为 292nm,β

-生育酚的检测波长为 296nm,γ,ζ-生育酚的检测波长为 298nm。将四种生育酚逐级稀释后进 HPLC,绘制生育酚浓度与峰面积的标准曲线。

1.6 主成分分析

采用 SPSS 23.0 对 19 个产地的紫苏籽油进行主成分分析,采用软件 Heml 1.0 进行分层聚类热图分析。

2 结果与分析

2.1 紫苏籽油的理化性质

19 个产地紫苏籽油理化性质 (表 2) 中,酸价是衡量油脂抗氧化性能的重要指标之一。19 个产地的紫苏籽油酸价范围为 0.2 ~ 11.2mg KOH/g,酸价高于 4.0mg KOH/g 的紫苏籽油产地有黑龙江齐齐哈尔、黑龙江桦南、辽宁丹东、江苏睢宁、湖北襄阳和山西晋中 6 个产地。由于榨油是在相同的条件下进行的,因此酸价的差异主要源自种子的质量及贮存时间,所以还需要后续的脱酸处理才能达到我国主要食用植物油标准对四级油的要求;过氧化值是衡量油脂氧化程度的指标,19 个产地的紫苏籽油过氧化值范围为 0.2 ~ 1.3mmol/kg,低于 6mmol/kg,过氧化值均符合四级油的标准;碘值是衡量油脂中不饱和程度的重要指标,19 个产地的紫苏籽油碘值范围为 194.8 ~ 228.1g/100g,说明紫苏籽油中不饱和脂肪酸含量较高;紫苏籽油黄色值为 9.8 ~ 30,红色值为 0.1 ~ 2.0,产地间存在明显不同。

表 2 19 个产地紫苏籽油的理化性质
Table 2 Physicochemical characteristics of perilla seed oils

编号 Code	酸价 Acid value/(mg KOH/g)	过氧化值 Peroxide value/(mmol/kg)	碘值 Iodine value/(g/100g)	色泽 Color
ZS1	0.6 ± 0.0	0.4 ± 0.0	203.3 ± 1.3	Y16 R0.3
ZS2	0.5 ± 0.0	0.4 ± 0.0	226.5 ± 2.1	Y25 R0.5
ZS3	0.7 ± 0.0	1.3 ± 0.0	222.6 ± 1.0	Y28 R1.0
ZS4	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	224.9 ± 1.6	Y15 R1.0
ZS5	2.6 ± 0.2	0.3 ± 0.0	214.9 ± 3.5	Y10 R0.5
ZS6	0.3 ± 0.0	1.0 ± 0.1	220.7 ± 2.7	Y15 R2.0
ZS7	3.2 ± 0.1	1.0 ± 0.1	218.4 ± 1.9	Y20 R0.8
ZS8	3.8 ± 0.3	1.3 ± 0.1	215.2 ± 2.8	Y10 R1.5
ZS9	11.2 ± 0.5	0.8 ± 0.0	219.5 ± 0.2	Y15 R1.0
ZS10	2.2 ± 0.0	1.0 ± 0.0	202.6 ± 0.6	Y18 R0.3
ZS11	4.2 ± 0.2	0.5 ± 0.0	228.1 ± 4.3	Y15 R1.0
ZS12	7.2 ± 0.1	0.6 ± 0.1	214.2 ± 2.7	Y30 R2.0
ZS13	1.3 ± 0.1	0.5 ± 0.1	220.2 ± 1.2	Y10 R0.1
ZS14	7.4 ± 0.0	0.2 ± 0.0	224.9 ± 2.5	Y30 R1.8
ZS15	1.7 ± 0.0	0.6 ± 0.0	217.1 ± 1.3	Y10 R0.3
ZS16	6.8 ± 0.5	0.2 ± 0.0	216.9 ± 4.0	Y20 R1.9
ZS17	7.6 ± 0.4	0.3 ± 0.0	195.8 ± 0.6	Y20 R1.4
ZS18	1.4 ± 0.0	0.5 ± 0.0	194.8 ± 0.5	Y16 R1.8
ZS19	1.9 ± 0.0	0.5 ± 0.0	219.4 ± 1.2	Y9.8 R1.0

2.2 紫苏籽油脂肪酸组成及含量

采用气相色谱法分析紫苏籽油的脂肪酸组成发现,19 个产地紫苏籽油的脂肪酸组成均含有棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸 5 种(表 3)。其中,棕榈酸含量 5.1%~7.0%;硬脂酸 1.1%~2.3%;油酸 9.6%~20.8%;亚油酸 9.5%~14.4%;亚麻酸 58.8%~70.9%;不饱和脂肪酸含量 91.1%~93.8%;多不饱和脂肪酸含量 70.7%~83.4%。

亚麻酸含量最多的 5 个产地为黑龙江海伦、江

苏南京、黑龙江桦南、安徽亳州和安徽淮北,含量依次为70.9%、70.4%、70.2%、70.1%和 69.7%(表 3)。不饱和脂肪酸含量最多的 5 个产地为黑龙江桦南、安徽淮北、黑龙江海伦、江苏南京和安徽亳州,含量依次为 93.8%、93.2%、93.0%、93.0%和 93.0%。多不饱和脂肪酸含量最多的 5 个产地为黑龙江海伦、安徽亳州、辽宁丹东、江苏南京和安徽淮北,含量依次为 83.4%、83.0%、82.6%、82.6%和 81.5%(表 3)。

表 3 19 个产地紫苏籽油的脂肪酸组成和含量
Table 3 Main fatty acid compositions and contents of perilla seed oil samples from 19 origins/%

编号 Code	棕榈酸 Palmitic acid	硬脂酸 Stearic acid	油酸 Oleic acid	亚油酸 Linoleic acid	亚麻酸 α -linolenic acid	不饱和脂肪酸 Unsaturated fatty acid	多不饱和脂肪酸 Polyunsaturated fatty acid
ZS1	5.8±0.1 ef	2.1±0.0 abc	16.6±0.2 f	13.1±0.2 d	62.4±0.6 b	92.1±1.0 a	75.5±0.8 bc
ZS2	5.7±0.0 ef	1.3±0.0 ef	10.0±0.2 k	12.9±0.2 de	70.1±0.5 a	93.0±0.9 a	83.0±0.7 a
ZS3	5.7±0.0 ef	1.4±0.0 e	10.3±0.0 k	12.3±0.1 fg	70.4±1.2 a	93.0±1.3 a	82.6±1.3 a
ZS4	5.6±0.1 f	1.4±0.0 e	9.6±0.0 l	12.5±0.1 ef	70.9±2.0 a	93.0±2.1 a	83.4±2.1 a
ZS5	5.7±0.1 ef	2.2±0.0 ab	16.2±0.0 g	12.4±0.1 f	63.6±2.5 b	92.2±2.6 a	76.0±2.6 b
ZS6	5.7±0.2 ef	2.2±0.1 ab	17.1±0.2 e	12.1f±0.3g	62.9±2.4 b	92.1±2.9 a	75.0±2.7 bc
ZS7	6.3±0.0 cd	2.2±0.2 ab	18.4±0.2 bc	14.3±0.3 a	58.8±2.2 b	91.5±2.7 a	73.2±2.5 bc
ZS8	6.3±0.0 cd	2.0±0.0 c	18.0±0.1 d	13.9±0.4 ab	59.7±3.0 b	91.6±3.5 a	73.6±3.4 bc
ZS9	5.1±0.1 g	1.1±0.0 g	12.5±0.1 i	11.1±0.2 h	70.2±2.4 a	93.8±2.7 a	81.3±2.6 a
ZS10	6.7±0.0 b	1.8±0.0 d	20.8±0.2 a	10.5±0.0 i	60.2±1.2 b	91.5±1.4 a	70.7±1.2 c
ZS11	5.9±0.2 e	1.3±0.0 e	10.2±0.1 k	14.4±0.2 a	68.2±2.4 a	92.8±2.7 a	82.6±2.6 a
ZS12	6.3±0.0 cd	2.3±0.2 a	15.5±0.2 h	13.8±0.2 bc	62.2±2.0 b	91.4±2.4 a	75.9±2.2 b
ZS13	6.3±0.0 cd	1.8±0.0 d	20.7±0.1 a	9.5±0.2 j	61.7±2.4 b	91.9±2.7 a	71.2±2.6 bc
ZS14	6.3±0.2 cd	2.1±0.2 bc	18.1±0.2 cd	14.1±0.2 ab	59.3±0.6 b	91.6±1.0 a	73.4±0.8 bc
ZS15	6.2±0.1 d	2.0±0.2 c	20.8±0.2 a	11.3±0.0 h	59.8±0.4 b	91.8±0.6 a	71.0±0.4 c
ZS16	6.4±0.2 c	2.1±0.1 bc	18.1±0.4 d	13.3±0.2 cd	60.2±0.8 b	91.5±1.4 a	73.5±1.0 bc
ZS17	6.4±0.0 c	2.1±0.1 bc	18.6±0.3 b	13.7±0.2 bc	59.2±0.6 b	91.5±1.1 a	72.9±0.8 bc
ZS18	7.0±0.3 ab	2.0±0.2 cd	17.0±0.5 e	13.1±0.0 d	61.0±1.2 b	91.1±1.7 a	74.1±1.2 bc
ZS19	5.6±0.0 f	1.2±0.0 fg	11.7±0.3 j	11.9±0.3 g	69.7±1.4 a	93.2±2.0 a	81.5±1.7 a
平均 Average	6.1±0.1	1.8±0.1	15.8±0.2	12.6±0.2	63.7±1.6	92.1±2.0	76.3±1.8

注:小写英文字母表示在 5% 水平显著。下同
Note:Lowercase letters represent significant differences at 0.05 level. Same as below

2.3 紫苏籽油植物甾醇组成及含量

气相色谱分析发现,紫苏籽油甾醇含量丰富,包括 Δ -5 燕麦甾醇、菜籽甾醇、 β -谷甾醇及环阿廷醇,其中 β -谷甾醇的含量最高(表 4)。

紫苏籽油中 Δ -5 燕麦甾醇含量 7.1~13.1 mg/100g,含量多的两个产地依次是江苏睢宁、甘肃庆阳,含量分别为 13.1 和 10.8mg/100g;菜籽甾醇 5.1~9.4mg/100g,含量最多的两个产地依次是河北保定和江苏睢宁,含量依次为 9.4 和 9.2mg/100g; β -谷甾醇含量 46.8~65.3mg/100g,含量最多的两个产地依次是黑龙江海伦和安徽亳州,含量均为 65.3mg/100g;环阿廷醇 6.0~10.6mg/100g,含量最多的两个产地是江苏睢宁和黑龙江海伦,含量依次为 10.6 和 9.9mg/100g;总甾醇含量 67~94.4mg/100g,含量最多的两个产地为江苏睢宁和

河北保定,含量依次为 94.4 和 90.5mg/100g。

2.4 紫苏籽油维生素 E 组成及含量

紫苏籽油中含有 α -、 β -、 γ -生育酚三种生育酚。19 个产地的紫苏籽油中, β -生育酚含量较少(表 5)。 α -生育酚含量为 1.0~4.3mg/100g。 γ -生育酚含量为 61.2~96.4mg/100g,占总生育酚含量 95% 左右。总生育酚含量为 63.4~99.4mg/100g。生育酚含量最高的 3 个产地为安徽亳州、黑龙江海伦和江苏南京,总生育酚含量依次为 99.4、96.1 和 93.8mg/100g。

2.5 不同产地的紫苏籽油的聚类分析及主成分分析

对脂肪酸、植物甾醇、维生素 E 含量进行主成分分析,按照特征值大小确定方差贡献率(表 6)。按照主成分提取原则,前 3 个主成分对应的累计方差贡献率达到81.73%,故选择前3个主成分反映

表 4 19 个产地紫苏籽油的植物甾醇组成及含量
Table 4 Compositions and contents of phytosterols in perilla seed oils from 19 origins/(mg/100g)

编号 Code	$\Delta-5$ 燕麦甾醇 $\Delta-5$ avenasterol	菜籽甾醇 Campesterol	β -谷甾醇 β -sitosterol	环阿廷醇 9,19-cyclolanost-24-en-3-ol	总甾醇 Total content
ZS1	9.0 $\pm$ 0.3 bcde	6.4 $\pm$ 0.3 cdef	64.7 $\pm$ 0.5 a	9.6 $\pm$ 0.0 ab	89.7 $\pm$ 1.1 ab
ZS2	9.8 $\pm$ 0.0 bcde	5.7 $\pm$ 0.1 fgh	65.3 $\pm$ 0.9 a	9.7 $\pm$ 0.2 ab	90.4 $\pm$ 1.2 ab
ZS3	9.5 $\pm$ 0.2 bcde	5.1 $\pm$ 0.0 h	65.1 $\pm$ 4.4 a	9.7 $\pm$ 0.5 ab	89.4 $\pm$ 5.0 abc
ZS4	9.1 $\pm$ 0.0 bcde	5.4 $\pm$ 0.1 gh	65.3 $\pm$ 3.8 a	9.9 $\pm$ 0.5 ab	89.7 $\pm$ 4.4 ab
ZS5	8.0 $\pm$ 0.0 bcde	5.7 $\pm$ 0.0 fgh	59.8 $\pm$ 1.9 abc	9.5 $\pm$ 0.4 ab	81.4 $\pm$ 2.3 bcde
ZS6	8.2 $\pm$ 0.1 bcde	5.5 $\pm$ 0.1 gh	57.5 $\pm$ 0.2 bcd	8.0 $\pm$ 0.0 cde	79.2 $\pm$ 0.4 def
ZS7	8.3 $\pm$ 0.0 bcde	7.6 $\pm$ 0.1 cd	61.7 $\pm$ 0.4 ab	9.0 $\pm$ 0.1 bc	86.5 $\pm$ 0.6 abcd
ZS8	7.5 $\pm$ 0.3 cde	7.5 $\pm$ 0.0 cd	62.9 $\pm$ 0.4 ab	9.6 $\pm$ 0.0 ab	87.5 $\pm$ 0.7 abcd
ZS9	10.4 $\pm$ 0.5 abcd	6.3 $\pm$ 0.0 cdef	57.7 $\pm$ 1.0 bcd	8.0 $\pm$ 0.1 cde	82.5 $\pm$ 1.6 bcde
ZS10	10.8 $\pm$ 0.6 ab	7.2 $\pm$ 0.0 cdef	47.4 $\pm$ 1.2 e	6.5 $\pm$ 0.4 gh	71.9 $\pm$ 2.2 fgh
ZS11	10.7 $\pm$ 0.7 abc	7.9 $\pm$ 1.4 bc	61.2 $\pm$ 2.3 abc	8.8 $\pm$ 0.8 bcd	88.6 $\pm$ 5.2 abcd
ZS12	13.1 $\pm$ 0.8 a	9.2 $\pm$ 0.1 ab	61.5 $\pm$ 1.0 ab	10.6 $\pm$ 0.5 a	94.4 $\pm$ 2.4 a
ZS13	8.4 $\pm$ 1.2 bcde	5.8 $\pm$ 0.4 efgh	46.8 $\pm$ 0.7 e	6.0 $\pm$ 0.3 h	67.0 $\pm$ 2.6 h
ZS14	7.3 $\pm$ 0.4 de	6.9 $\pm$ 1.0 cdef	53.4 $\pm$ 0.5 d	7.6 $\pm$ 0.0 efg	75.2 $\pm$ 1.9 efgh
ZS15	9.8 $\pm$ 3.1 bcde	6.2 $\pm$ 0.1 defg	47.0 $\pm$ 0.5 e	6.8 $\pm$ 0.3 fgh	69.8 $\pm$ 4.0 gh
ZS16	8.3 $\pm$ 0.3 bcde	6.3 $\pm$ 0.4 cdef	53.7 $\pm$ 3.1 d	7.5 $\pm$ 0.2 efg	75.8 $\pm$ 4.0 efg
ZS17	7.1 $\pm$ 0.8 f	7.4 $\pm$ 0.6 cde	54.9 $\pm$ 2.0 cd	7.7 $\pm$ 0.6 def	77.1 $\pm$ 4.0 efg
ZS18	9.7 $\pm$ 0.8 bcde	9.4 $\pm$ 0.8 a	63.2 $\pm$ 2.6 ab	8.2 $\pm$ 0.2 cde	90.5 $\pm$ 4.4 ab
ZS19	8.1 $\pm$ 1.3 bcde	6.3 $\pm$ 0.1 cdef	58.9 $\pm$ 1.5 abc	7.5 $\pm$ 0.1 efg	80.8 $\pm$ 3.0 cde
平均 Average	9.1 $\pm$ 0.5	6.7 $\pm$ 0.3	58.3 $\pm$ 1.5	8.4 $\pm$ 0.3	82.5 $\pm$ 2.7

表 5 19 个产地紫苏籽油中维生素 E 组成及含量
Table 5 Compositions and contents of tocopherols in perilla seed oils from 19 origins/(mg/100g)

编号 Code	α -生育酚 α -tocopherol	β -生育酚 β -tocopherol	γ -生育酚 γ -tocopherol	ζ -生育酚 ζ -tocopherol	总生育酚 Total content
ZS1	4.0 $\pm$ 0.2 ab	0.1 $\pm$ 0.0 bc	67.9 $\pm$ 0.5 bc	ND	72.0 $\pm$ 0.7 bc
ZS2	2.8 $\pm$ 0.0 cdef	0.2 $\pm$ 0.0 a	96.4 $\pm$ 1.2 a	ND	99.4 $\pm$ 1.2 a
ZS3	2.1 $\pm$ 0.1 ghi	0.1 $\pm$ 0.0 bc	91.6 $\pm$ 2.5 a	ND	93.8 $\pm$ 2.6 a
ZS4	2.7 $\pm$ 0.0 defg	0.2 $\pm$ 0.0 a	93.2 $\pm$ 0.6 a	ND	96.1 $\pm$ 0.6 a
ZS5	3.4 $\pm$ 0.2 bc	ND	67.7 $\pm$ 0.2 bc	ND	71.2 $\pm$ 0.4 bc
ZS6	3.3 $\pm$ 0.4 cd	0.1 $\pm$ 0.0 bc	66.0 $\pm$ 0.0 bc	ND	69.4 $\pm$ 0.4 bc
ZS7	4.3 $\pm$ 0.5 a	0.1 $\pm$ 0.0 bc	75.0 $\pm$ 0.5 b	ND	79.4 $\pm$ 1.0 b
ZS8	3.3 $\pm$ 0.0 cd	ND	69.9 $\pm$ 0.3 bc	ND	73.3 $\pm$ 0.3 bc
ZS9	2.8 $\pm$ 0.2 cdef	0.1 $\pm$ 0.1 bc	71.7 $\pm$ 2.2 bc	ND	74.6 $\pm$ 2.5 bc
ZS10	2.1 $\pm$ 0.2 fghi	0.1 $\pm$ 0.0 bc	61.2 $\pm$ 1.2 bc	ND	63.4 $\pm$ 1.4 bc
ZS11	1.3 $\pm$ 0.6 jk	0.1 $\pm$ 0.0 abc	78.4 $\pm$ 0.1 bc	ND	79.8 $\pm$ 0.7 bc
ZS12	1.7 $\pm$ 0.2 ijk	0.2 $\pm$ 0.0 abc	77.5 $\pm$ 0.2 bc	ND	79.3 $\pm$ 0.4 bc
ZS13	1.3 $\pm$ 0.2 jk	0.1 $\pm$ 0.0 abc	67.8 $\pm$ 0.3 bc	ND	69.2 $\pm$ 0.5 bc
ZS14	2.5 $\pm$ 0.5 efgh	0.1 $\pm$ 0.0 abc	74.1 $\pm$ 0.1 bc	ND	76.6 $\pm$ 0.6 b
ZS15	2.2 $\pm$ 0.1 fghi	0.1 $\pm$ 0.0 bcd	63.1 $\pm$ 0.0 c	ND	65.4 $\pm$ 0.1 c
ZS16	1.8 $\pm$ 0.3 hij	0.1 $\pm$ 0.1 ab	68.8 $\pm$ 2.9 bc	ND	70.7 $\pm$ 3.3 bc
ZS17	2.6 $\pm$ 0.2 efg	0.1 $\pm$ 0.0 abc	67.6 $\pm$ 0.4 bc	ND	70.3 $\pm$ 0.6 bc
ZS18	1.0 $\pm$ 0.4 k	0.2 $\pm$ 0.0 abc	71.7 $\pm$ 3.1 bc	ND	72.9 $\pm$ 3.5 bc
ZS19	2.9 $\pm$ 0.0 cde	0.1 $\pm$ 0.0 cd	72.2 $\pm$ 2.6 bc	ND	75.2 $\pm$ 2.6 bc
平均 Average	2.5 $\pm$ 0.2	0.1 $\pm$ 0.0	73.8 $\pm$ 1.0	ND	76.4 $\pm$ 1.2

紫苏籽油脂溶性活性成分的主要信息。

主成分中,各性状载荷分析发现,第一主成分与棕榈酸、硬脂酸、油酸高度负相关,与 α -亚麻酸、 β -谷甾醇、环阿廷醇、 γ -生育酚正相关;第二主成分与亚油酸、菜籽甾醇高度正相关;第三主成分与 $\Delta-5$ 燕麦甾醇、 β -生育酚负相关,与 α -生育酚高

度正相关(表 7)。每个主成分都有与其高度相关的元素,这表明该主成分基本可以反映与其高度相关活性成分的信息,由表 6 可知总方差 60% 以上的贡献率来自第 1 和第 2 主成分,由此可知棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、菜籽甾醇、 β -谷甾醇、环阿廷醇和 γ -生育酚是紫苏油的特征活性成分。

表 6 主成分特征值及累计贡献率
Table 6 Eigenvalue and cumulative variance contribution of principal component

成分 Component	特征值 Eigenvalue	方差百分比 Variance percentage/%	累积方差贡献 Cumulative variance contribution/%
1	4.890	40.748	40.748
2	2.624	21.863	62.610
3	2.294	19.118	81.728
4	0.738	6.148	87.876
5	0.620	5.165	93.041
6	0.351	2.928	95.970
7	0.229	1.911	97.880
8	0.168	1.403	99.284
9	0.051	0.422	99.705
10	0.022	0.182	99.888
11	0.013	0.112	100.000
12	5.712E-05	0.000	100.000

表 7 主成分中各性状载荷
Table 7 The loading of each characteristics in principal components

元素 Element	主成分因子 Principal component (PC) factor		
	PC1	PC2	PC3
棕榈酸 Palmitic acid	-0.712	0.515	-0.274
硬脂酸 Stearic acid	-0.703	0.444	0.347
油酸 Oleic acid	-0.974	0.005	0.055
亚油酸 Linoleic acid	0.161	0.772	0.426
α -亚麻酸 α -linolenic acid	0.917	-0.324	-0.181
Δ -5 燕麦甾醇 Δ -5 avenasterol	0.281	0.310	-0.661
菜籽甾醇 Campesterol	-0.300	0.801	-0.272
β -谷甾醇 β -sitosterol	0.754	0.471	0.348
环阿廷醇 9,19-cyclolanost-24-en-3-ol	0.660	0.551	0.373
α -生育酚 α -tocopherol	0.108	-0.115	0.858
β -生育酚 β -tocopherol	0.381	0.387	-0.606
γ -生育酚 γ -tocopherol	0.863	0.181	-0.077

选取前三个主成分绘制主成分三维谱图(图1)。通过三维谱图可以看出 α -亚麻酸、 γ -生育酚在主因子1上得分较高,菜籽甾醇在主因子2上得分较高,总方差50%以上的贡献来自第一第二主成分,因此, α -亚麻酸、 γ -生育酚和菜籽甾醇是紫苏籽油的主要特征活性成分,对不同产地的紫苏籽油差异影响较大。

对紫苏籽油的12个脂溶性活性成分进行分层聚类热图分析,用颜色变化直观地将数据值大小表现出来,颜色的深浅梯度及相似程度反映出数据的相似性和差异性(图2)。

进而通过欧氏距离法拟合聚类分析,将19个产地的紫苏籽油分成6类(图2),甘肃礼县、甘肃天水 and 甘肃庆阳为第一类,油酸含量最高,亚油酸含量较低, β -谷甾醇和 γ -生育酚含量最低;辽宁丹东、安徽淮北和黑龙江桦南为第二类,油酸和亚油酸含量较低, α -亚麻酸含量较高;江苏睢宁、河北保定、江西丰城和江苏如皋为第三类,各种活性成分含量比较接近;山西晋中、湖北襄阳、黑龙江齐齐哈尔、吉林延吉和吉林长白山为第四类;黑龙江海伦、江苏南京和安徽亳州为第五类,油酸含量最低, α -亚麻酸、 β -谷甾醇和 γ -生育酚含量最高,具有较高营养价值;吉林老爷岭为第六类。

3 结论

本文以19个产地的紫苏籽油为研究对象,系统分析检测了紫苏籽油的理化性质及脂溶性活性成分,得到结论如下:

紫苏油酸价0.2~11.2mg KOH/g,过氧化值0.2~1.3mmol/kg,碘值194.8~228.1g/100g,黄色值9.8~30,红色值为0.1~2.0。除部分产地紫苏籽油的酸价过高外,其它紫苏籽油酸价、过氧化值、色泽等指标均符合国家主要食用植物油标准对四级油的要求。

紫苏油主要含有棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸5种脂肪酸,亚麻酸含量58.8%~70.9%,不饱和脂肪酸含量91.1%~93.8%,多不饱和脂肪酸含量70.7%~83.4%。

紫苏油中含有 Δ -5燕麦甾醇、菜籽甾醇、 β -谷甾醇及环阿廷醇四种植物甾醇,其中 β -谷甾醇的含量最高,总甾醇含量67~94.4mg/100g。还含有 α -、 β -、 γ -生育酚三种生育酚, γ -生育酚含量61.2~96.4mg/100g,占总生育酚含量95%左右,总

的生育酚含量为 63.4 ~ 99.4mg/100g。

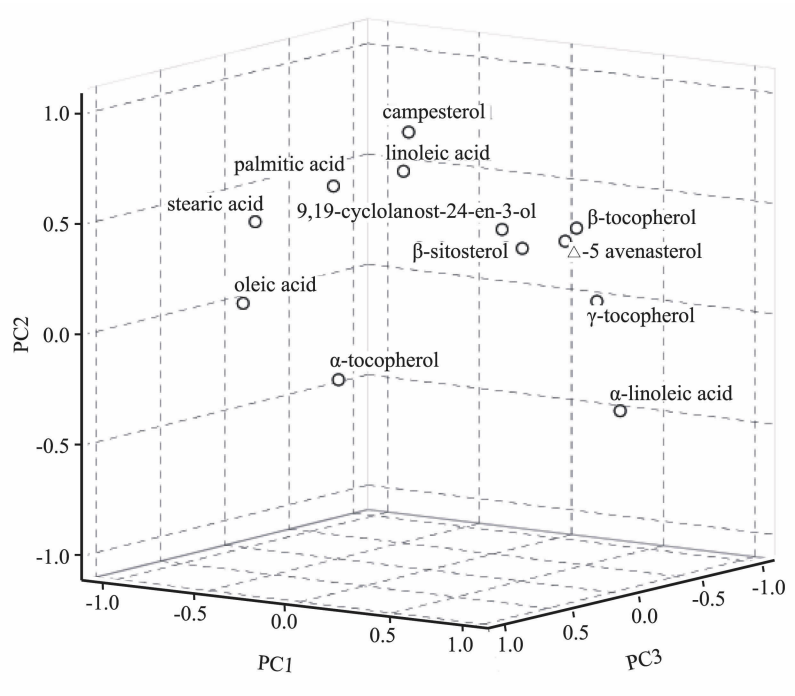


图 1 紫苏籽油中 12 种脂溶性活性成分的三维谱图
Fig. 1 3D spectra of 12 liposoluble nutrients in perilla seed oils

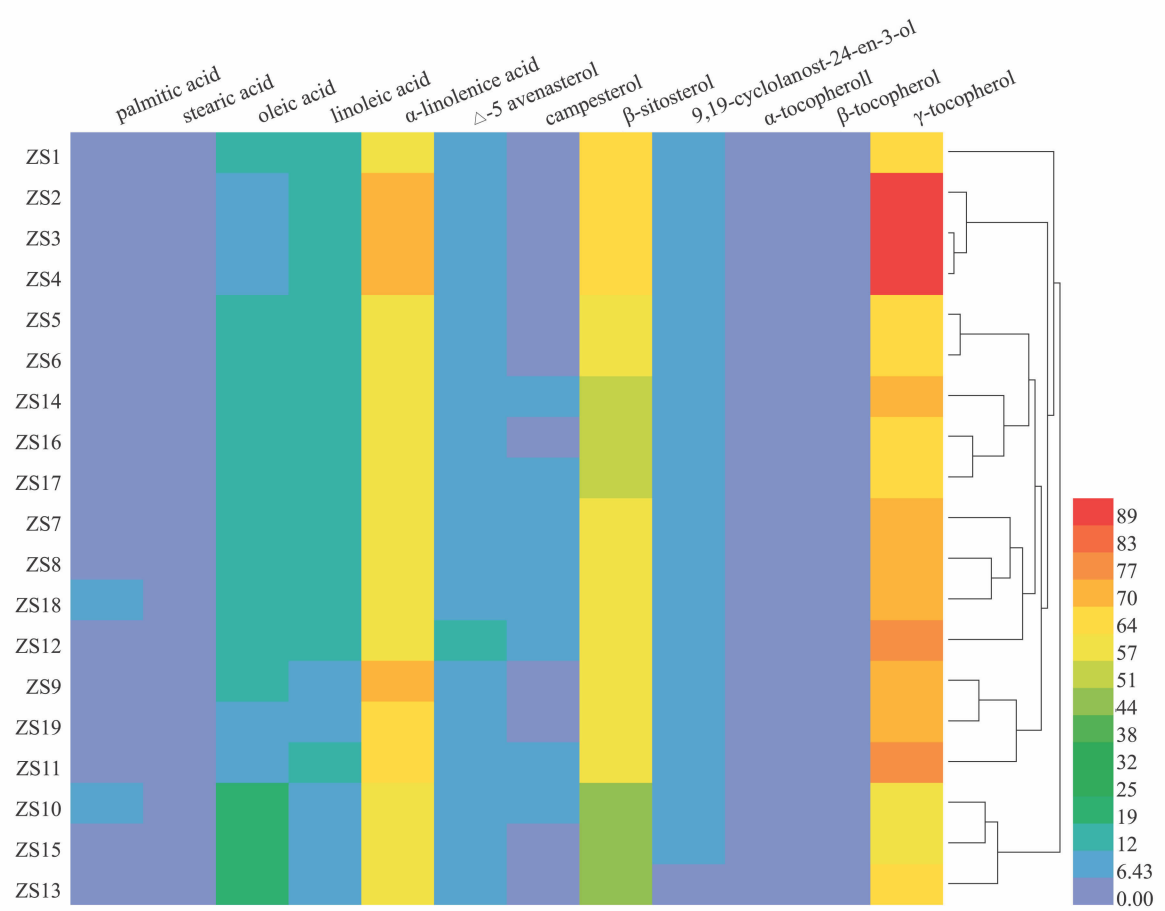


图 2 19 个产地紫苏籽油的 分层聚类热图分析
Fig. 2 Hierarchical clustering analysis of perilla seed oil from 19 origins

对脂肪酸、植物甾醇、维生素 E 含量进行主成分分析,提取 3 个主成分反映紫苏籽油脂溶性活性成分的主要信息。 α -亚麻酸、 γ -生育酚、菜籽甾醇是紫苏籽油的特征活性成分,对不同产地的紫苏籽油差异影响较大。通过分层聚类热图分析,可将 19 个产地的紫苏籽油分成 6 组。其中黑龙江海伦、江苏南京、安徽亳州 α -亚麻酸、 β -谷甾醇、 γ -生育酚含量最高,具有较高的营养价值。

本研究通过对 19 个产地紫苏籽油的理化指标、脂溶性活性成分进行分析,探明了不同产地紫苏籽油活性成分含量的差异,并对不同产地的紫苏籽油进行了主成分分析和聚类分析,为紫苏籽油的开发利用提供数据支撑。

参考文献:

[1] 蔡红梅,宋 宁. 紫苏籽油理化特性及脂肪酸组成的研究[J]. 青海科技,2002,9(4):48-49.

[2] 崔 凯,丁霄霖. 中国紫苏属植物种子含油量及其脂肪酸组成研究[J]. 食品与生物技术学报,1998(1):78-81.

[3] 张志军,孙子文,李会珍,等. 不同品种紫苏种子营养成分及脂肪酸组分分析[J]. 中国粮油学报,2012,27(8):57-59.

[4] 张志军,张 鑫,李会珍,等. 发育紫苏种子营养累积与脂肪酸组分变化[J]. 中国粮油学报,2011,26(5):30-32.

[5] 胡 彦,丁友芳,温春秀,等. 紫苏属植物种子含油率及其脂肪酸组成[J]. 食品科学,2010,31(14):165-169.

[6] 周晓晶. 紫苏种子脂肪酸、醇提物成分含量分析及其抗氧化活性研究[D]. 北京:北京林业大学,2014.

[7] 王丽梅,叶 诚,吴 晨,等. 紫苏油对衰老模型大鼠的抗衰老作用研究[J]. 食品科技,2013(1):280-284.

[8] 丁晶晶,徐 婧,霍天瑶,等. 紫苏油对大鼠降血脂的量效时效研究[J]. 中国油脂,2004,29(10):61-64.

[9] Chang H H, Chen C S, Lin J Y. Dietary perilla oil lowers serum lipids and ovalbumin-specific IgG1, but increases total IgE levels in ovalbumin-challenged mice[J]. Food Chem Toxicol,2009,47(4):848-854.

[10] 王计平,史华平,李润植. 紫苏种子脂肪酸组成及合成代谢研究进展[J]. 生物技术通报,2011(4):31-34.

[11] 许万乐. 紫苏籽油的提取工艺及理化特性研究[D]. 太原:中北大学,2014.

[12] 牟朝丽,陈锦屏. 紫苏油的脂肪酸组成、维生素 E 含量及理化性质研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2006,34(12):195-198.

[13] You C, Wang Y, Zhang W, et al. Chemical constituents and biological activities of the purple perilla essential oil against *Lasioderma serricorne*[J]. Ind Crop Prod, 2014,61(11):331-337.

[14] Li H Z, Zhang Z J, Hou T Y, et al. Optimization of ultrasound-assisted hexane extraction of perilla oil using response surface methodology[J]. Ind Crop Prod,2015,76(12):18-24.

[15] 朱正明. 紫苏油的质量分析及其保健功能[J]. 林产化工通讯,2000,34(6):25-26.

[16] 许万乐,李会珍,张志军,等. 紫苏籽油理化性质测定及脂肪酸组分分析[J]. 中国粮油学报,2013,28(12):106-109.

(责任编辑:郭学兰)