中国油料作物学报
Chinese Journal of Oil Crop Sciences
2017,39(6):861 - 868
doi:10.7505/j.issn.1007 - 9084.2017.06.019

不同产地火麻籽油脂溶性活性成分研究

从仁怀[1],许春芳[2],郑明明[2*],肖俊勇[1],董 喆[2],吕 昕[2],黄凤洪[2]
(1.无限极(中国)有限公司,广东 广州,510665;
2.中国农业科学院油料作物研究所,油料油脂加工技术国家地方联合工程实验室,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,农业部油料作物生物学与遗传育种重点实验室,湖北 武汉,430062)

摘要:选取20个产地的火麻籽油,分析了脂肪酸、甘油三酯、植物甾醇及生育酚等脂溶性活性成分的组成及含量。火麻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,不饱和脂肪酸含量89.4% ~91.8%,多不饱和脂肪酸含量73.8% ~80.5%;火麻籽油含有28种甘油三酯结构,含量最多的为三亚油酸甘油酯(LLL)、二亚油酸亚麻酸甘油酯(LLLn)、二亚油酸油酸甘油酯(OLL)三种甘油三酯。火麻籽油含有菜油甾醇、豆甾醇、β-谷甾醇、岩藻甾醇、α-1谷甾醇、环阿廷醇等6种植物甾醇,总甾醇含量为92.5 ~590.4 mg/100g,其中β-谷甾醇含量最高,占总甾醇含量的60%左右;火麻籽油含有α-、β-、γ-、ζ-四种生育酚,总的生育酚含量27.7 ~91.2mg/100g,其中γ-生育酚含量最高,占生育酚总量的90%左右。根据脂溶性活性成分含量差异,通过聚类分析将20个产地的火麻籽油分成5大类。

关键词:火麻籽油;α-亚麻酸;甘油三酯;植物甾醇;生育酚
中图分类号:S565.9 **文献标识码**:A **文章编号**:1007 -9084(2017)06 -0861 -08

Liposoluble nutrients in hemp seed oils from different production area

CONG Huai - ren[1], XU Chun - fang[2], ZHENG Ming - ming[2*],
XIAO Jun - yong[1], DONG Zhe[2], LYU Xin[2], HUANG Feng - hong[2]
(1. *Infinite Co. LTD.*, *Guangzhou* 510665, *China*;
2. *Oil Crops Research Institute of Chinese Academy of Agricultural Sciences*, *Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition*, *Oil Crops and Lipids Process Technology National & Local Joint Engineering Laboratory*, *Key Laboratory of Biology and Genetic Improvement of Oil Crops*, *Ministry of Agriculture*, *Wuhan* 430062, *China*)

Abstract:20 samples of hemp seed oil were selected and their composition and contents of fatty acids, triglycerides, phytosterols and tocopherols in the oils were determined. Hemp seed oil mainly contained 5 kinds of fatty acids, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid and linolenic acid. The unsaturated fatty acid content was 89.4% -91.8%, polyunsaturated fatty acid content was 73.8% -80.5%. Hemp seed oil contained 28 kinds of triglyceride structure, the 3 highest contents of triglyceride structure in hemp seed oil were Trilinolein (LLL), Dilinoleic acid linolenic acid glyceride (LLLn), Dilinoleic acid oleic acid glyceride (OLL). Hemp seed oil contained 6 kinds of phytosterols of campesterol, stigmasterol, beta sitosterol, fucosterol, alpha -1 sitosterol and 9,19 -cyclolanost -24 -en -3 -ol. The total phytosterols content was 92.5 -590.4mg/100g. Beta sitosterol content was the highest, accounted for about 60% of the total content; Hemp seed oil contained α-, β, γ- and ζ-tocopherol. The total tocopherols ranged from 27.7 to 91.2mg/100g. Gamma tocopherol content was the highest, accounted for about 90% of the total content. According to clustering analysis on the basis of various nutrients content, the 20 origins of hemp seed oil could be divided into 5 types.

Key words:hemp seed oil;α-linolenic acid; triglyceride; phytosterol;tocopherols

收稿日期:2017-06-21
基金项目:国家自然科学基金(31371843,31671820);国家留学基金(201603250035);武汉市应用基础研究计划项目(2016020101010095);湖北省青年科技晨光计划(201633)
作者简介:从仁怀(1982 -),男,湖北枣阳人,工程师,硕士,主要从事保健食品研发,E-mail:Renhuai.cong@infinitus-int.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

火麻又名大麻、汉麻、线麻,为一年生草本植物,在亚洲、欧美等地均有种植。作为重要药食同源资源,火麻是我国传统种植的一种重要的经济作物,已有6 500多年的种植历史,产量居世界首位。《本草纲目》对火麻的医用价值也早有记载[1~3]。火麻籽营养丰富,含有约25% ~35%的油脂,其中不饱和脂肪酸含量约为90%,多不饱和脂肪酸高达75%以上,且亚油酸(ω-6)与亚麻酸(ω-3)之比约为3∶1,符合世界卫生组织的推荐值(2~4∶1)[4~6]。研究发现,火麻籽油在降低胆固醇、预防心脑血管疾病、抗炎、抗衰老、抗动脉粥样硬化等方面均有显著作用,对治愈眼鼻喉手术后的黏膜皮肤创伤具有很好的疗效[7]。调查结果表明,广西巴马地区人群心脑血管疾病的发病率明显低于其它地区,可能跟当地人喜食火麻籽油的生活习惯有关[3]。此外,火麻籽油还富含维生素E、植物甾醇、多酚、黄酮等活性成分,具有良好的抗氧化活性[8~11]。

由于对火麻籽油的活性成分及营养功能缺乏深入了解,目前市面上关于火麻籽油的产品依然很少。开发火麻籽油对提高火麻加工的综合效益,满足消费者对功能性油脂的需求均具有重要意义。因此,本研究收集了我国20个产地的火麻籽,对火麻籽油的脂肪酸、甘油三酯、维生素E、植物甾醇等脂溶性活性成分进行了系统检测和数据分析,并对不同产地的火麻籽油进行了聚类分析和分组,为火麻籽油营养研究和相关食品及保健品的开发提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

2016年1月-6月从全国20个产地收集了20个品种的火麻种子,详细信息如表1所示。将各产地火麻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、乙腈(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),气相色谱-质谱仪(7890A/5975C,美国Agilent公司),岛津LC-20AD串联A B sciex Qtrap 4000质谱仪。

表1 20个品种的火麻籽编号及产地

Table 1 20 samples of hemp seeds and their origins

编号 Number	产地 Origin	编号 Number	产地 Origin
HM1	陕西 Shaanxi	HM11	甘肃 Gansu
HM2	山西 Shanxi	HM12	河南 Henan
HM3	江苏 Jiangsu	HM13	秦巴山区 Qinba
HM4	浙江 Zhejiang	HM14	内蒙古2 Inner Mongolia 2
HM5	内蒙古1 Inner Mongolia 1	HM15	广西1 Guangxi 1
HM6	湖北 Hubei	HM16	广西2 Guangxi 2
HM7	湖南 Hunan	HM17	广西3 Guangxi 3
HM8	河北 Hebei	HM18	云南1 Yunnan 1
HM9	吉林 Jilin	HM19	辽宁 Liaoning
HM10	四川 Sichuan	HM20	云南2 Yunnan 2

1.2 火麻籽油的制备

20个批次的火麻籽样品经筛选除杂后,各取500g进榨油机冷榨(<60℃),收集毛油并离心分离得到压榨油,于4℃条件下避光保存并尽快完成品质分析。

1.3 火麻籽油脂肪酸组成分析

参考欧盟标准方法EN14103。

甲酯化条件:称取0.1g火麻籽油,加入2mL正己烷溶剂和0.8mL甲醇钠溶液(0.5mol/mL),涡旋5min后,在5 000r/min的条件下离心10min,取上清液进行气相色谱分析。

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N_2,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。用面积归一化法计算火麻籽油样品中各种脂肪酸的相对含量。

1.4 火麻籽油甘油三酯组成分析

采用鸟枪质谱法(shotgun - MS)分析火麻籽油的甘油三酯组成。

样品前处理:用0.5%氨水氯仿/甲醇(1∶1,*V/V*)溶液将火麻籽油稀释成浓度为0.01mg/mL,过0.22μm的有机滤膜后,10 000r/min离心5min后取上清进样分析。

进样方式:直接进样,流速20μL/min,进样量:500μL。

质谱条件:ESI源正离子模式,中性丢失(NL)扫描;NL扫描范围:m/z 600 - 1 000Da;扫描速度:1 000u/s;去簇电压(DP):84V;碰撞电压(CE):35V。温度:450℃。

采用脂质分析软件Lipidview 1.2和网络在线数据库Lipidmaps分析实验结果。

1.5 火麻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)中振荡反应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。

MS条件:离子源温度:230℃;四级杆温度:150℃;扫描质量范围:50~550u;EM电压:1 329V。

1.6 火麻籽油生育酚组成分析

生育酚系列标准品的配制及标准曲线的绘制:各取10mg的α-生育酚、β-生育酚、γ-生育酚和ζ-生育酚,溶于100mL正己烷中。各取10mL的标准品,在氮气保护下旋转蒸发(<40℃)除去正己烷,然后迅速地取出加入10mL甲醇,涡旋1min使生育酚充分地溶解于甲醇中。分别在292、296、298、298nm的紫外波长下测4种生育酚的吸光度,除以吸光度值0.007 6、0.008 9、0.009 1、0.008 7就得到α-、β-、γ-、ζ-生育酚的浓度(μg/mL);将4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。

样品前处理:准确称取2g(精确到0.0001g)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。

2 结果与分析

2.1 火麻籽油中主要脂肪酸组成分析

火麻籽油中含有大量的不饱和脂肪酸,具有较高的营养价值。本研究采用气相色谱对火麻籽油的主要脂肪酸组成及含量进行分析,结果见表2。

火麻籽油中含量最高的脂肪酸是亚油酸和α-亚麻酸。20个不同产地的火麻籽油中,α-亚麻酸含量15.4%~22.9%,平均含量19.3%,最高的火麻籽产地依次是云南2、广西3、河南,α-亚麻酸含量分别为22.9%、22.8%、22.6%。火麻籽油中α-亚麻酸的含量高于菜籽油、大豆油和玉米油等,α-亚麻酸是ω-3长链多不饱和脂肪酸的前体物质,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、提高记忆力、延缓机体衰老、抗癌等功效。亚油酸占脂肪酸总量的55.8%~60.3%,平均含量58.5%,含量前三位火麻籽油产地依次是山西、甘肃、吉林,分别为60.3%、60.1%、60.1%。总的不饱和脂肪酸含量为89.4%~91.8%,平均含量90.5%,不饱和脂肪酸含量最高的火麻籽产地依次是甘肃、江苏、河北,分别为91.8%、91.5%、91.1%;多不饱和脂肪酸相对含量为73.8%~80.5%,平均含量77.6%,含量前三位火麻籽产地依次是江苏、云南2、湖南,分别为80.5%、79.8%、79.7%。

日本科学家曾推荐饮食中多不饱和脂肪酸中ω-6脂肪酸与ω-3脂肪酸含量之比为4∶1,火麻籽油中ω-6脂肪酸与ω-3脂肪酸含量之比约为3∶1,常见的植物油脂如橄榄油、大豆油、菜籽油、葵花籽油中这一比例为4-5∶1[12],ω-3脂肪酸含量较低。由于不饱和脂肪酸具有降低血脂等功效,认为不饱和脂肪酸尤其是作为ω-3系列的α-亚麻酸含量越高,棕榈酸和硬脂酸含量越低,则油品品质越优良。上述20个产地的火麻籽油中,河南、广西3、云南2三个产地火麻籽油中ω-6与ω-3脂肪酸之比最低,都为2.5∶1。

对火麻籽油的脂肪酸组成进行相关性分析,结果如表3所示。

表 2 20 个产地的火麻籽油中 5 种主要脂肪酸组成及含量

Table 2 Five main fatty acids composition of hemp seed oil samples from 20 areas

编号 Number	棕榈酸 Palmitic acid/%	硬脂酸 Stearic acid/%	油酸 Oleic acid/%	亚油酸 Linoleic acid/%	α-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/%	ω-6:ω-3
HM1	6.7±0.1	2.4±0.0	12.4±0.1	59.7±0.0	18.7±0.1	90.9±0.1	78.4±0.1	3.2:1
HM2	6.4±0.5	3.6±1.8	12.6±0.8	60.3±0.0	17.2±0.6	90.0±1.4	77.4±0.6	3.5:1
HM3	6.6±0.0	2.2±0.0	11.0±0.0	59.2±0.5	21.3±0.8	91.5±0.4	80.5±0.4	2.8:1
HM4	6.8±0.0	2.4±0.0	12.1±0.1	59.6±0.2	18.8±0.1	90.5±0.4	78.4±0.3	3.2:1
HM5	6.8±0.1	2.5±0.1	13.1±0.1	59.9±0.4	17.0±0.2	90.1±0.7	77.0±0.6	3.5:1
HM6	6.6±0.3	2.5±0.0	15.3±0.6	59.7±0.1	15.9±0.8	90.8±0.3	75.5±0.9	3.8:1
HM7	7.5±0.0	2.2±0.1	10.6±0.1	58.2±0.1	21.6±0.3	90.3±0.1	79.7±0.2	2.7:1
HM8	6.6±0.0	2.3±0.0	11.7±0.0	59.1±0.1	20.3±0.2	91.1±0.0	79.4±0.1	2.9:1
HM9	6.8±0.0	2.5±0.0	13.3±0.1	60.1±0.0	17.0±0.1	90.3±0.1	77.0±0.0	3.5:1
HM10	6.6±0.0	2.8±0.0	13.1±0.0	58.4±0.0	19.1±0.1	90.7±0.0	77.6±0.1	3.1:1
HM11	6.0±0.1	2.3±0.0	13.0±0.2	60.1±0.6	18.7±0.3	91.8±0.1	78.8±0.2	3.2:1
HM12	7.9±0.1	1.9±0.1	11.0±0.1	55.8±0.7	22.6±0.2	89.4±1.0	78.4±1.0	2.5:1
HM13	6.5±0.0	3.1±0.0	13.7±0.0	58.2±0.0	18.5±0.0	90.4±0.0	76.7±0.0	3.2:1
HM14	7.1±0.0	3.2±0.0	16.0±0.0	58.4±0.0	15.4±0.0	89.7±0.0	73.8±0.0	3.8:1
HM15	6.2±0.0	3.2±0.0	14.8±0.0	56.5±0.0	19.3±0.0	90.6±0.0	75.8±0.0	2.9:1
HM16	7.0±0.0	3.2±0.0	13.2±0.0	57.7±0.0	18.9±0.0	89.8±0.0	76.6±0.0	3.1:1
HM17	7.0±0.1	2.2±0.0	11.1±0.1	56.9±0.0	22.8±0.1	90.8±0.1	79.7±0.1	2.5:1
HM18	6.3±0.0	3.1±0.0	14.1±0.0	57.2±0.0	19.3±0.0	90.6±0.0	76.5±0.0	3.0:1
HM19	6.6±0.0	2.7±0.0	12.3±0.1	58.1±0.0	20.3±0.1	90.7±0.1	78.4±0.0	2.9:1
HM20	6.5±0.0	2.8±0.0	11.0±0.0	56.9±0.0	22.9±0.0	90.8±0.0	79.8±0.0	2.5:1

表 3 火麻籽油中 5 种主要脂肪酸相关性分析

Table 3 Correlation analysis of five main fatty acids in hemp seed oil

	棕榈酸 $C_{16:0}$	硬脂酸 $C_{18:0}$	油酸 $C_{18:1}$	亚油酸 $C_{18:2}$	α-亚麻酸 $C_{18:3}$
棕榈酸 $C_{16:0}$	1				
硬脂酸 $C_{18:0}$	-0.403	1			
油酸 $C_{18:1}$	-0.352	0.591**	1		
亚油酸 $C_{18:2}$	-0.343	-0.025	0.148	1	
α-亚麻酸 $C_{18:3}$	0.285	-0.470*	-0.822**	-0.633**	1

注:**相关性显著(P<0.01),*相关性显著(P<0.05)

Note: **: highly significant correlation (P<0.01), *: significant correlation (P<0.05)

从表 3 可以看出,火麻籽油中各脂肪酸的含量之间存在密切的相关性,α-亚麻酸的含量与硬脂酸的含量呈显著负相关,与油酸、亚油酸的含量呈极显著负相关。油酸和硬脂酸呈极显著正相关。研究结果表明,不同的脂肪酸在相同的品种中积累时间和速度不一样[13]。由表 2 可以看出火麻籽油中硬脂酸、油酸、亚油酸和 α-亚麻酸含量之和相对稳定。通过相关性分析,可推测在果实逐渐成熟的过程中,4 种脂肪酸之间存在一种内部的平衡和转化关系。因此,20 个产地火麻籽油脂肪酸含量的差异性可能和火麻种子的生长环境、自身基因以及成熟程度有关。

2.2 火麻籽油中甘油三酯含量分析

按照亚麻酸含量高中低选取三个产地的火麻籽油进行 shotgun-MS 分析,得到甘油三酯的组成及含量如表 4 所示。

甘油三酯是油脂存在的主要形式,其分子结构、脂肪酸在甘油骨架上不同空间位置的分布,对消化吸收、生物合成、晶体结构、熔点等性质都有重大的影响[14,15]。火麻籽油中共含有 28 种结构甘油三酯,所有的甘油三酯中都含有不饱和脂肪酸。其中含量最多的是 LLL、LLLn、OLL、PLL、OLnL 五种甘油三酯,含量分别为 20.31%~22.93%、14.72%~20.10%、10.59%~13.57%、9.49%~10.32%、6.21%~7.55%。LLLn 结构的甘油三酯含量差异最为显著,这是因为亚麻酸含量不同的缘故。植物油中不饱和脂肪酸主要分布在 Sn-2 位上,Sn-2 位上的脂肪酸比 Sn-1,3 位上的脂肪酸更易被消化吸收,花生油 Sn-2 位上的不饱和脂肪酸含量为 92%,大豆油为 97%,玉米油为 96%,茶油为 95%[16]。火麻籽油中 Sn-2 位上的脂肪酸几乎全为不饱和脂肪酸,含量在 99.8% 以上,主要为油酸、

表 4 火麻籽油的甘油三酯组成及含量

Table 4 Compositions and contents of triglycerides in hemp seed oil

Lipids/Samples	脂肪酸组成 Fatty acid component	HM12 HALA/%	HM1 MALA/%	HM14 LALA/%
TAG 52: 1	PoSS	0.09	0.13	0.03
TAG 52: 2	POO	0.25	0.40	0.62
TAG 52: 3	POL	1.58	2.02	2.54
TAG 52: 4	PLnO	1.16	1.09	1.09
TAG 52: 4	PLL	9.49	9.77	10.32
TAG 52: 5	PLLn	4.35	3.56	3.20
TAG 52: 6	PLnLn	0.93	0.66	0.54
TAG 54: 2	OOS	0.39	0.66	1.06
TAG 54: 3	SOL	0.98	1.44	1.89
TAG 54: 3	OOO	0.69	1.39	2.24
TAG 54: 4	SLnO	2.38	3.04	3.35
TAG 54: 4	OOL	3.49	5.17	5.70
TAG 54: 5	SLLn	1.97	2.11	1.83
TAG 54: 5	OLL	10.59	11.48	13.57
TAG 54: 5	OOLn	1.78	2.11	2.17
TAG 54: 6	SLnLn	0.49	0.41	0.32
TAG 54: 6	OLnL	7.55	6.86	6.21
TAG 54: 6	LLL	20.31	22.93	22.27
TAG 54: 7	OLnLn	1.89	1.40	1.18
TAG 54: 7	LLLn	20.10	16.94	14.72
TAG 54: 8	LLnLn	5.00	3.28	2.49
TAG 54: 9	LnLnLn	2.68	1.59	1.03
TAG 56: 3	OOG	0.26	0.30	0.37
TAG 56: 4	ALL	0.55	0.48	0.47
TAG 56: 4	OLG	0.12	0.11	0.14
TAG 56: 5	LLnA	0.34	0.24	0.23
TAG 56: 5	GLL	0.33	0.26	0.28
TAG 56: 6	ALnLn	0.25	0.17	0.14

注:P:棕榈酸;Po:十六碳一烯酸;S:硬脂酸;O:油酸;L:亚油酸;Ln:亚麻酸;A:二十烷酸;G:二十碳一烯酸;HALA:高 α - 亚麻酸火麻油;MALA:中 α - 亚麻酸火麻油;LALA:低 α - 亚麻酸火麻油

Note:P:Palmitic acid; Po:Palmitoleic acid; S:Stearic acid; O:Oleic acid; L:Linoleic acid; Ln:linolenic acid; A:Arachidic acid; G:Eicosaenoic acid; HALA:High α:linolenic acid content oil; MALA:Middle α:linolenic acid content oil; LALA:Low α - linolenic acid content oil

亚油酸和 α - 亚麻酸。在 α - 亚麻酸含量高中低的三份火麻籽油中,Sn - 2 位为油酸的甘油三酯含量依次为 9.4%、13.5%、16.6%,Sn - 2 位为亚油酸的甘油三酯含量依次为 67.8%、67.6%、66.8%,Sn - 2 位为亚麻酸的甘油三酯含量依次为 22.7%、18.7%、16.6%。由于油酸、亚麻酸在三份火麻籽油中的含量差异显著,因此 Sn - 2 位为油酸、亚麻酸的甘油三酯含量呈现相同的变化趋势。

2.3 火麻籽油中植物甾醇组成分析

火麻籽油中不皂化物的含量约为 0.8%,黎文生等采用气相色谱质谱联用法测出了火麻籽油中含有 6 种甾醇、4 种 4 - 甲基甾醇和 6 种三萜醇[17]。火麻籽油经皂化萃取后的提取液经气相色谱质谱分析,得到 6 种主要的植物甾醇。结果如表 5 所示。

火麻籽油中含量最多的是 β - 谷甾醇和豆甾醇。在火麻籽油中还存在其它植物油中不常见的 α - 1 谷甾醇及岩藻甾醇。α - 1 谷甾醇是豆甾醇的同分异构体,但与豆甾醇的性质不同[18]。盐藻甾醇是一种常见于褐藻等海洋生物中的一种组分,具有抗癌、抗氧化、预防糖尿病、保护肝脏、降血脂、预防骨质疏松等多种功效[19~21]。火麻籽油中 β - 谷甾醇含量为 49.2 ~ 416.7mg/100g,平均含量为126.3 mg/100g。β - 谷甾醇含量最高的火麻籽油产地为河南、湖南,含量依次为 416.7mg/100g、230.3mg/100g。火麻籽油豆甾醇含量为 16.7 ~ 126.4mg/100g,平均含量 43.0 mg/100g;江苏、吉林两个产地的火麻籽油中豆甾醇含量最高,依次为 126.4mg/100g、115.7mg/100g。甾醇的总量为 92.5 ~ 590.4 mg/100g,平均含量 217.9mg/100g。含量最高的为河南、湖南的火麻籽油,植物甾醇总量分别为590.4 mg/100g、380.5mg/100g,甾醇在降低血清胆固醇、抗菌、消炎等方面具有显著疗效[22,23]。

2.4 火麻籽油中生育酚的组成

生育酚是一种天然的抗氧化剂,具有抑制胆固醇合成及肿瘤细胞生长,改善动脉粥样硬化及预防心血管疾病等生理功效。根据甲基位置及数量的不

同分为α-、β-、γ-和ζ-四种生育酚。其中α-生育酚的生理活性最强,γ-生育酚对人体有很强的抗氧化能力。有研究表明,相比α-生育酚,γ-生育酚具有独特的生理功能,更易被消化吸收,在抗炎、抑制环氧合酶活性、预防前列腺癌等方面均具有明显的功效[24]。β-生育酚是γ-生育酚的同分异构体,存在于少数植物油中,且含量很少。除大豆油外,其他植物油中ζ-生育酚含量都较少。植物油中生育酚的存在对油脂的氧化稳定性亦具有重要意义。

采用高效液相色谱检测火麻籽油中的生育酚含量,结果如表6所示。

表5 20个产地的火麻籽油中植物甾醇组成及含量

Table 5 Contents of phytosterols in hemp seed oil from 20 areas of origin/(mg/100g)

编号 Number	菜油甾醇 Campesterol	豆甾醇 Stigmasterol	β-谷甾醇 β-sitosterol	岩藻甾醇 Fucosterol	α-1 谷甾醇 α-1 sitosterol	环阿廷醇 9,19-cyclolan-ost-24-en-3-ol	总量 Total content
HM1	15.4±1.0	22.5±0.1	129.5±4.5	26.2±0.8	4.1±0.1	12.6±0.3	210.2±6.8
HM2	13.4±1.0	20.4±0.6	120.75±1.2	20.1±1.7	2.8±0.2	10.3±0.7	187.6±5.3
HM3	12.4±0.5	126.4±0.1	158.8±0.5	19.8±0.3	3.3±0.6	9.0±0.7	329.7±2.8
HM4	18.4±0.9	35.3±0.7	149.6±2.1	25.8±1.2	4.1±0.8	10.7±0.8	243.8±6.5
HM5	16.0±1.2	28.3±0.5	171.0±1.5	23.6±1.2	3.4±1.1	11.6±1.1	254.0±6.7
HM6	9.8±0.1	33.6±0.2	92.5±0.3	18.8±1.7	2.2±0.1	7.6±0.1	164.4±2.6
HM7	19.5±1.4	84.0±0.1	230.3±0.3	33.2±1.7	3.8±0.3	9.8±0.7	380.5±4.6
HM8	15.1±0.9	20.5±0.7	71.6±1.5	23.4±1.7	4.5±0.7	11.2±0.8	146.3±6.4
HM9	12.3±0.7	115.7±0.1	144.9±0.1	18.7±0.6	2.9±0.5	8.8±0.6	303.3±2.6
HM10	13.5±1.0	17.7±1.2	49.9±1.4	17.3±1.3	3.1±0.6	8.5±0.8	110.0±6.2
HM11	20.6±1.2	31.5±0.7	177.4±1.5	26.9±0.8	5.0±1.1	12.9±0.6	274.3±6.0
HM12	37.1±0.4	70.3±0.1	416.7±2.6	42.7±0.5	8.9±0.7	14.9±0.2	590.4±4.3
HM13	7.4±0.2	21.6±0.0	78.3±1.0	11.1±3.5	2.3±0.1	8.0±0.2	128.7±4.9
HM14	8.9±0.6	19.4±0.1	67.4±1.2	16.7±1.0	1.8±0.1	7.9±0.0	122.2±3.0
HM15	7.3±1.7	19.5±0.6	64.0±0.8	16.9±1.2	1.9±0.8	6.8±0.4	116.4±5.5
HM16	11.4±0.8	23.5±1.0	81.1±1.2	20.3±0.7	2.2±0.7	9.3±1.6	147.9±5.9
HM17	13.4±1.7	21.7±1.0	78.5±2.1	18.6±2.8	2.0±0.9	8.5±0.3	142.7±8.7
HM18	6.5±0.0	17.7±0.1	49.2±1.4	12.3±1.4	2.0±0.4	4.9±0.8	92.5±4.0
HM19	23.2±1.0	113.5±0.8	144.3±0.6	15.7±1.0	3.4±0.7	7.2±0.8	307.4±4.9
HM20	12.1±2.2	16.9±1.5	50.0±1.3	16.4±0.3	2.0±0.5	9.3±1.2	106.6±7.0

表6 20个产地的火麻籽生育酚的组成及含量

Table 6 Contents of tocopherols in hemp seed oil from 20 areas of origin/(mg/100g)

编号 Number	α生育酚 α-tocopherol	β生育酚 β-tocopherol	γ生育酚 γ-tocopherol	ζ生育酚 ζ-tocopherol	总量 Total content
HM1	1.4±0.1	ND	43.5±4.1	1.0±0.2	45.8±4.2
HM2	1.34±0.2	1.1±0.6	39.6±2.9	1.3±0.3	43.4±2.2
HM3	4.0±1.4	1.2±0.7	50.6±1.0	1.1±0.2	56.9±3.4
HM4	1.4±0.0	1.2±0.5	46.1±0.7	1.3±0.2	50.0±0.4
HM5	1.3±0.1	ND	45.7±0.7	1.6±0.1	48.6±0.7
HM6	2.3±0.0	ND	34.8±0.3	1.3±0.1	38.5±0.3
HM7	2.7±0.6	3.3±1.6	55.2±1.0	2.6±0.0	63.9±2.0
HM8	1.3±0.0	ND	41.6±0.2	2.0±0.1	44.9±0.3
HM9	1.4±0.1	ND	50.0±3.7	1.8±0.3	53.2±4.1
HM10	2.5±1.1	ND	23.7±5.6	1.6±0.2	27.7±4.3
HM11	1.4±0.1	0.2±0.3	35.0±1.0	2.3±0.1	38.8±0.9
HM12	6.6±2.3	ND	72.4±1.9	2.5±0.0	81.5±4.3
HM13	ND	ND	43.5±2.9	1.0±0.1	44.5±2.8
HM14	1.1±1.1	ND	36.3±4.7	1.4±0.1	39.4±4.8
HM15	ND	ND	52.7±2.5	1.4±0.3	54.1±2.8
HM16	2.5±1.7	ND	43.1±1.6	1.0±0.1	46.7±3.4
HM17	0.9±0.3	2.5±0.1	32.1±1.7	0.9±0.1	36.4±1.9
HM18	0.2±0.0	ND	44.6±2.2	1.1±0.0	45.9±2.2
HM19	1.5±0.1	ND	52.0±3.6	2.1±0.2	55.6±3.9
HM20	ND	2.6±0.0	86.6±2.8	2.0±0.4	91.2±3.2

火麻籽油中含有 4 种生育酚,含量最多的为 γ -生育酚,含量在 23.7 ~86.6mg/100g 之间,平均含量 46.5 mg/100g,占生育酚总量的 90% 左右。火麻籽油中还含有少量的 β - 生育酚,含量为 0 ~3.3 mg/100g。α - 生育酚、ζ - 生育酚含量较少。总的生育酚含量在 27.7 ~91.2mg/100g 之间,平均含量为 50.3mg/100g。含量最多的火麻籽产地为云南 2、河南,分别为 91.2mg/100g、81.5mg/100g。生育酚含量在 20 个产地的火麻籽油中差异显著,这可能和火麻籽的生长环境及品种有关。

2.5 火麻籽油的聚类分析

以脂肪酸、植物甾醇、生育酚等 15 种脂溶性化合物含量作为聚类变量,对 20 个产地的火麻籽油样品进行系统聚类分析,采用欧氏距离平均法,得到 20 个样品的聚类分析图,如图 1 所示。

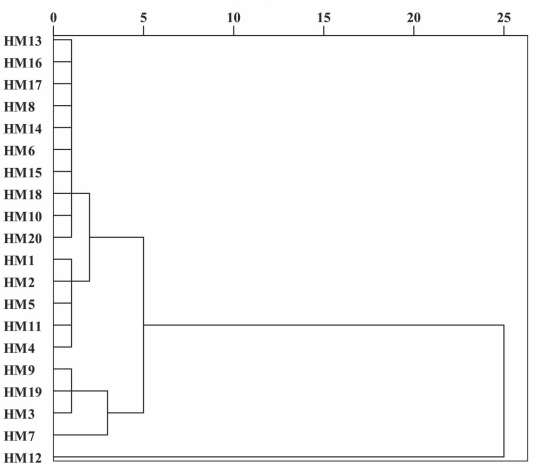

图 1 20 个产地的火麻籽油的聚类树状图
Fig. 1 Custering tree of hemp seed oil from 20 areas of origin

当取临界值 λ = 1.5 时,可以将 20 个产地的火麻籽油分成 5 类,河南的火麻籽油为第 1 类,α - 亚麻酸、棕榈酸、菜油甾醇、谷甾醇、岩藻甾醇、α - 1 谷甾醇、环阿廷醇、α - 生育酚、γ - 生育酚含量较高,硬脂酸、亚油酸含量较低;湖南的火麻籽油为第 2 类,β - 谷甾醇、β - 生育酚、ζ - 生育酚含量最高,同时,α - 亚麻酸、棕榈酸、谷甾醇、岩藻甾醇、γ - 生育酚含量也较高;江苏、吉林、辽宁为第 3 类,亚油酸、豆甾醇、β - 谷甾醇、γ - 生育酚含量也较高;山西、陕西、内蒙古 1、甘肃、浙江的火麻籽油为第 4 类,β - 谷甾醇、岩藻甾醇、环阿廷醇含量较高;剩余 10 种火麻籽油为第 5 类,硬脂酸、油酸含量较高,豆甾醇、β - 谷甾醇、岩藻甾醇、β - 生育酚含量较低。第 1 类和第 2 类火麻籽油 α - 亚麻酸、植物甾醇、生育酚含量在 20 个品种的火麻籽油中含量都较高,具有较高营养价值。

3 结论与讨论

本文以 20 个产地的火麻籽油为原料,系统分析检测了火麻籽油中脂肪酸、甘油三酯、植物甾醇、生育酚等脂溶性活性成分的组成及含量,得到结论如下:

1) 火麻籽油主要含有棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、α - 亚麻酸五种脂肪酸,不饱和脂肪酸含量为 89.4% ~91.8%,多不饱和脂肪酸含量为 73.8% ~80.5%。ω -6 与 ω -3 脂肪酸之比都在 2 ~4∶1 之间,符合世界卫生组织对食用植物油中 ω -6 与 ω -3 脂肪酸之比的推荐值。

2) 在火麻籽油中共检测出 28 种甘油三酯结构,主要含有 LLL、LLLn、OLL、PLL、OLnL 五种甘油三酯。火麻籽油中 Sn -2 位上的脂肪酸几乎均为不饱和脂肪酸,包括油酸、亚油酸和亚麻酸。由于 Sn -2 位上的脂肪酸比 Sn -1,3 位上的更易被吸收,火麻籽油甘油三脂结构有利于不饱和脂肪酸的吸收利用。

3) 火麻籽油中主要含有菜油甾醇、豆甾醇、β - 谷甾醇、岩藻甾醇、α -1 谷甾醇、环阿廷醇 6 种植物甾醇,存在其它植物油中罕见的 α -1 谷甾醇及岩藻甾醇。总甾醇含量 92.49 ~590.41 mg/100g。植物甾醇含量在各个产地火麻籽油里的含量差异显著,可能是不同产地的地理环境、气候条件以及火麻品种的差异导致的。

4) 在火麻籽油中共检测出 α -、β -、γ -、ζ - 四种生育酚。γ - 生育酚含量最多,占生育酚总量的 90% 左右。云南 2、河南、湖南三个产地的火麻籽油中总生育酚含量最高,其含量与菜籽油相当。因此,火麻籽油具有较好的氧化稳定性。

5) 通过聚类分析可以将 20 个产地的火麻籽油分成 5 类。第 1 类和第 2 类火麻籽油 α - 亚麻酸、植物甾醇、生育酚含量在 20 个产地的火麻籽油中含量最高,具有较高营养价值。

本研究通过对 20 个产地火麻籽油的脂溶性活性成分进行分析,探明了不同产地火麻籽油活性成分含量的差异,从而为火麻籽油相关的食品、保健品等健康产品的研发提供了重要的基础数据支撑。

参考文献:

[1] Blade S F, Gaudiel R G, Kerr N. Low - THC hemp research in the black and brown soil zones of Alberta, Canada[A]. Perspectives on new crops and new uses[C].

ASHS Press, Alexandria, VA. 1999. 306 – 310.

[2] Callaway J C. Hempseed as a nutritional resource: an overview[J]. Euphytica, 2004, 140(1): 65 – 72.

[3] 陈聪颖,唐年初,崔 淼,等. 巴马火麻仁的组分测定及营养评价[J]. 食品工业科技,2011(12):435 – 437, 440.

[4] Teh S S, Birch J. Physicochemical and quality characteristics of cold – pressed hemp, flax and canola seed oils [J]. Journal of Food Composition & Analysis, 2013, 30(1): 26 – 31.

[5] Vonapartis E, Aubin M P, Seguin P, et al. Seed composition of ten industrial hemp cultivars approved for production in Canada [J]. Journal of Food Composition & Analysis, 2015, 39: 8 – 12.

[6] 周永红. 火麻仁油中脂肪酸的 GC – MS 分析[J]. 中国油脂,2004,29(1):72 – 73.

[7] Grigoriev O V. Application of hempseed (*Cannabis sativa* L.) oil in the treatment of ear, nose and throat (ENT) disorders[J]. Journal of Industrial Hemp, 2002, 7(2): 5 – 15.

[8] 董海胜,朱景涛,臧 鹏,等. 火麻仁油超临界 CO_2 梯度萃取与分析[J]. 北京工商大学学报(自然科学版),2013,31(1):55 – 59.

[9] 韦 凤,涂冬萍,王柳萍,等. 火麻仁食用开发和药理作用研究进展[J]. 中国老年学杂志,2015(12):3 486 – 3 488.

[10] Smeriglio A, Galati E M, Monforte M T, et al. Polyphenolic compounds and antioxidant activity of cold – pressed seed oil from finola cultivar of *Cannabis sativa* L [J]. Phytotherapy Research Ptr, 2016, 30(8): 1 298 – 1 307.

[11] Yang M, Huang F, Liu C, et al. Influence of microwave treatment of rapeseed on minor components content and oxidative stability of oil [J]. Food & Bioprocess Technology, 2013, 6(11): 3 206 – 3 216.

[12] Torres – Salas P, Pedrali A, Bavaro T, et al. Preparation of PUFA concentrates as acylglycerols via, enzymatic hydrolysis of hempseed oil (*Cannabis sativa* L.) in a homogeneous low – water medium[J]. European Journal of Lipid Science & Technology, 2014, 116(11): 1 496 – 1 504.

[13] 李成磊,付三雄,戚存扣. 甘蓝型油菜种子发育过程中主要脂肪酸的积累及相关分析[J]. 江苏农业学报,2011,27(2):258 – 263.

[14] Fauconnot L, Hau J, Aeschlimann J, 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, 8(2): 218 – 224.

[15] 傅伟昌. 癞葡萄籽油甘油三酯结构及其体外抗肿瘤功效研究[D]. 无锡:江南大学,2009.

[16] 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.

[17] 黎文生,阮栋梁,丁雅韵,等. 大麻籽油不皂化物的分离与分析[J]. 中国油料作物学报,2002,24(3):55 – 57.

[18] Bernstein S, Wallis E S. Studies in the sitosterol complex. The structure of α1 – sitosterol [J]. American Journal of Anatomy, 2005, 9(1): 493 – 562.

[19] Abdul Q A, Choi R J, Jung H A, et al. Health benefit of fucosterol from marine algae: a review[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2015, 96(6): 1 856 – 1 866.

[20] 李 盈,宋冬雪,汲晨锋,等. 岩藻甾醇诱导人早幼粒白血病 HL – 60 细胞凋亡[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版),2011,27(6):788 – 793.

[21] Lee S, Lee Y S, Sang H J, et al. Anti – oxidant activities of fucosterol from the marine algae Pelvetia siliquosa [J]. Archives of Pharmacal Research, 2003, 26(9): 719 – 722.

[22] 周鸿翔,吴凤智,王广莉,等. 火麻仁油研究进展[J]. 食品研究与开发,2013,(24):275 – 279.

[23] Moreau R A, Whitaker B D, Hicks K B. Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health – promoting uses[J]. Progress in Lipid Research, 2002, 41(6): 457 – 500.

[24] Jiang Q, Christen S, Shigenaga M K, et al. Gamma – tocopherol, the major form of vitamin E in the US diet, deserves more attention[J]. American Journal of Clinical Nutrition, 2001, 74(6): 714 – 722.

(责任编辑:肖唐华)