

橄榄果实中脂肪酸组成的 GC/MS 分析

何志勇 (江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘要 [目的] 促进橄榄的深加工利用, 为更好地开发利用橄榄资源提供依据。[方法] 采用索氏抽提法提取橄榄果实中的果肉油和核仁油, 运用气相色谱-质谱联用(GC/MS)技术对其脂肪酸组分进行对比分析。[结果] 橄榄果实中的脂肪主要存在于核仁中, 果肉脂肪含量较少。橄榄核仁油和果肉油中的主要脂肪酸种类基本相同, 但各组分相对含量有所差异。橄榄核仁油中检出13种脂肪酸, 其中不饱和脂肪酸含量达73.3%, 以亚油酸为主。橄榄果肉油中检出10种脂肪酸, 其中不饱和脂肪酸含量为70.4%, 以油酸为主。橄榄果肉油和核仁油的油酸相对含量分别为55.2%和30.5%, 亚油酸相对含量分别为4.7%和41.8%。[结论] 橄榄的营养保健价值较高, 具有很好的开发利用前景。

关键词 橄榄; 橄榄油; 脂肪酸; GC/MS

中图分类号 S667.5 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)27-11804-02

Analysis of Fatty Acid Composition in Fruit from *Canarium album* by GC/MS

HE Zhi-yong (State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122)

Abstract [Objective] The aim was to promote the process and utilization of *Canarium album* deeply and provide the basis for better development and utilization of *Canarium album* resources. [Method] The flesh oil and kernel oil in *Canarium album* fruit were extracted by Soxhlet extraction method and its fatty acid composition was analyzed comparatively by gas chromatography-mass spectroscopy (GC/MS). [Result] The fat in *Canarium album* fruit existed mainly in nucleus and the fat content in flesh was less. The main fatty acid species in *Canarium album* kernel oil and flesh oil was basically same, but the relative content of every component had a little difference. 13 fatty acids were detected in *Canarium album* kernel oil. Among them, the content of unsaturated fatty acid was 73.3% with the linoleic acid as the main. 10 fatty acids were detected in *Canarium album* flesh oil. Among them, the content of unsaturated fatty acid was 70.4% with the oleic acid as the main. The relative content of oleic acid in *Canarium album* flesh oil and kernel oil was 55.2% and 30.5%, resp. and that of linoleic acid was 4.7% and 41.8%, resp. [Conclusion] The nutrition and health value of *Canarium album* was higher and it had better development and utilization prospect.

Key words *Canarium album*; *Canarium album* oil; Fatty acid; GC/MS

橄榄(*Canarium album* L.)又名青果,为橄榄科橄榄属常绿乔木,主要分布在福建、广东、广西等地区^[1]。橄榄自古就为我国常用中药材,据《本草纲目》记载,橄榄具有清热、利咽、祛痰、生津、健脾、解毒等功效,常用于咽喉肿痛、咳嗽、烦渴、鱼蟹中毒等症^[2]。橄榄果实为核果,具有很高的食用和药用价值,目前一般被加工成果脯、蜜饯及果汁饮料等各种产品^[3]。橄榄核呈梭形,质地坚硬,内含核仁2~3粒。橄榄果实含丰富的脂肪,但果实中脂肪的分布及不同分布的脂肪酸组成的对比分析还未见报道。因此,笔者采用索氏抽提法提取了橄榄果实中果肉油和核仁油,并通过GC/MS对它们的脂肪酸组分进行了对比分析,以期为更好地开发利用橄榄资源提供依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料 试验采用新鲜檀香橄榄果实,由福州大世界橄榄有限公司提供。主要试剂为石油醚(30~60)、乙醚、苯、甲醇、NaOH等,均为国产分析纯。主要仪器有恒温水浴锅(上海一恒科技有限公司);电热恒温干燥箱(上海一恒科技有限公司);Trace气相色谱/质谱计算机联用仪(美国Finnigan公司)。

1.2 试验方 法

1.2.1 原料预处理。新鲜橄榄清洗干净,用刀剖开将橄榄核取出,核破碎后得到橄榄核仁。分别收集橄榄果肉和橄榄核仁并称重(其中果肉占74.3%,橄榄核仁6.2%),在干燥箱中105℃烘烤30min,研碎,置于索氏抽提仪中,用石油醚水

浴回流提取8h,挥发干溶剂得到果肉油和核仁油。

1.2.2 脂肪含量测定。参照GB5009.6-1985。

1.2.3 油脂的甲酯化处理。取橄榄油样50mg,置于10mL具塞试管中,依次加入0.5mL苯、0.5mL乙醚和1.0mL2%NaOH甲醇溶液,45℃水浴酯化20min,冷却后加水定容至10mL,待分层后吸取上清液用于GC/MS分析^[4]。

1.2.4 脂肪酸组成分析。样品上清液用Trace GC/MS联用仪进行脂肪酸的分析,气相色谱的分离柱为PEG20M(30m×0.25mm×0.25μm),N₂作为柱中的载气,以0.80mL/min的流速恒定流动,样品进样方式为260℃分流,流速32mL/min。质谱仪中离子化方式为EI⁺,发射电流200μA,电子能量为70eV,汽化温度260℃,接口温度为250℃,而离子源温度为200℃,检测器电压为350V,炉升温方式为程序升温:起始温度为180℃,按3℃/min的速率逐渐升温至240℃,并在240℃条件下维持10min。测定完后,经计算机化学工作站分析检索其中的脂肪酸组分,并经数据处理系统按峰面积归一化法计算各脂肪酸组分的相对百分含量。

2 结果与分析

2.1 脂肪含量 由测定可知,我国的橄榄含油量比较低,新鲜橄榄果肉含油量为1.1%,橄榄核仁含油量52.8%,整果含油量不到5.0%,远远低于地中海油橄榄中的油含量(一般为20%~30%,最高可达70%^[5])。这也是中外2种橄榄在化学成分上最大的不同之处,从而决定了它们具有各自完全不同的加工利用方式,其中,地中海油橄榄主要用于生产橄榄油,而我国橄榄大部分作为中药材或食品进行加工利用。

2.2 脂肪酸组成 橄榄中的脂肪主要集中在橄榄核仁部分,果肉中含量较少。为了评价橄榄油的营养价值,该试验采用气相色谱和质谱(GC/MS)联用仪对橄榄核仁油和果肉油脂肪酸进行了对比分析,总离子流图如图1所示,将所得

基金项目 科技部农业科技成果转化资金项目(03EFN217100327);江南大学青年科学研究基金项目(2007LQN21)。

作者简介 何志勇(1978-),男,江西于都人,博士,副教授,从事天然资源的开发研究。

收稿日期 2008-06-30

结果经计算机化学工作站分析检索其中的脂肪酸成分,并经数据处理系统按峰面积归一化法计算出各脂肪酸的相对百

分含量,结果见表2。

从表2 可知,橄榄核仁油和果肉油中主要脂肪酸种类基

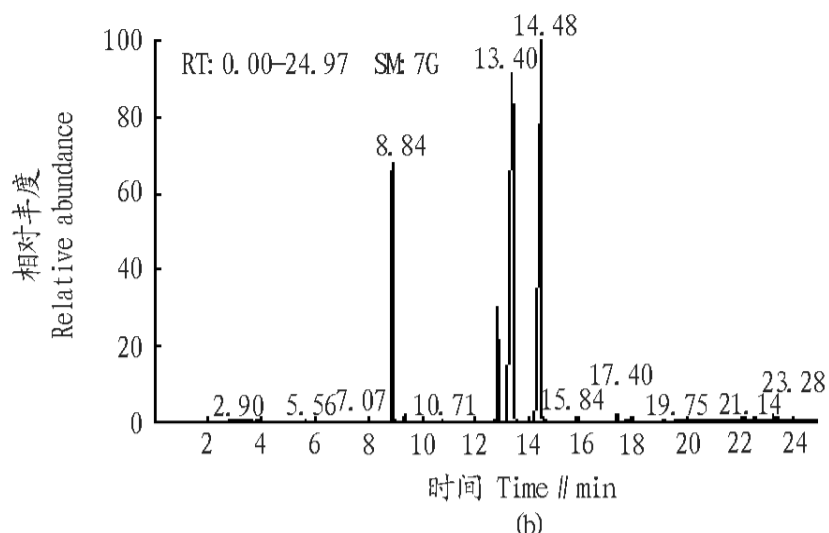
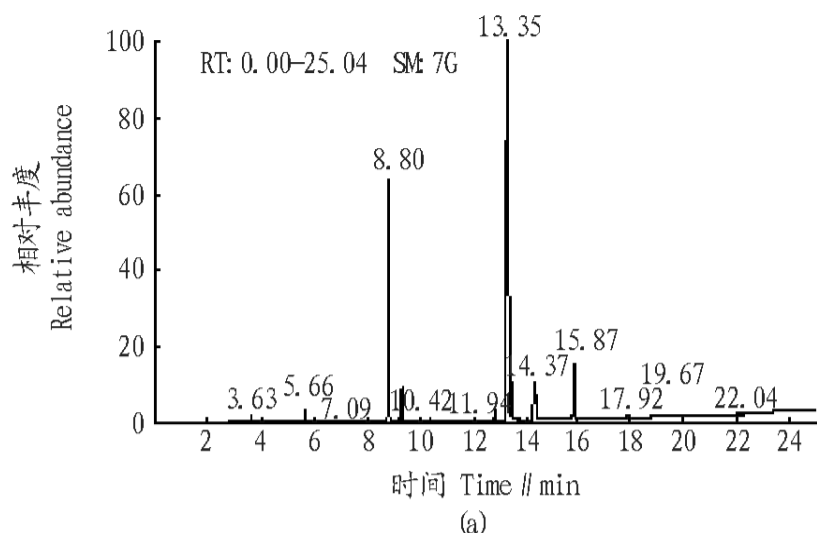


图1 橄榄果肉油(a)和核仁油(b)脂肪酸甲酯总离子流

Fig.1 Total ion current of fatty acid ester in pulp oil (a) and kernel oil (b) from *Canarium album* L. fruit

本相同,而各组分相对含量有所差异。橄榄核仁油中检出13种脂肪酸,其中不饱和脂肪酸6种,主要含亚油酸41.8%、油酸30.5%、棕榈酸18.0%、硬脂酸7.8%,以亚油酸成分为主,不饱和脂肪酸含量达73.3%。橄榄果肉油中检出10种脂肪酸,其中不饱和脂肪酸5种,主要有油酸55.2%、棕榈酸26.7%、亚麻酸7.1%、亚油酸4.7%、棕榈油酸3.4%、硬脂酸1.3%,以油酸成分为主,不饱和脂肪酸含量占70.4%,果肉

油中亚麻酸含量明显高于核仁油中的含量,而亚油酸含量非常低。橄榄核仁油中亚油酸和油酸含量与花生油、核桃仁油相当,高于菜籽油^[6]。另外,我国橄榄核仁油中脂肪酸组成与欧洲橄榄油相比也存在较大的差异,欧洲橄榄油中脂肪酸主要以油酸为主(75%~80%),亚油酸含量不高(7%~10%)^[7]。

同张鑫等^[8]和Kameoka H^[9]分析的干橄榄药材中脂肪

表2 橄榄中的脂肪酸成分

Table 2 Fatty acids in *Canarium album* L. fruit

脂肪酸 Fatty acid	分子式 Formula	相对含量 %Relative content	
		橄榄果肉油 Pulp oil	橄榄核仁油 Kernel oil
肉豆蔻酸 Myristic acid	C ₁₃ H ₂₇ COOH	0.9	0.1
十五烷酸 Pentadecanic acid	C ₁₄ H ₂₉ COOH	未测出 Not detected	微量 Trace
棕榈酸 Palmitic acid	C ₁₅ H ₃₁ COOH	26.7	18.0
十七烷酸 Heptadecanic acid	C ₁₆ H ₃₃ COOH	微量 Trace	0.1
硬脂酸 Stearic acid	C ₁₇ H ₃₅ COOH	1.3	7.8
花生酸 Arachidic acid	C ₁₉ H ₃₉ COOH	微量 Trace	0.4
二十二烷酸 Behenic acid	C ₂₁ H ₄₃ COOH	未测出 Not detected	0.1
棕榈油酸 Palmitic acid	C ₁₅ H ₂₉ COOH	3.4	0.3
油酸 Oleic acid	C ₁₇ H ₃₃ COOH	55.2	30.5
11-二十碳烯酸 Eicosenic acid	C ₁₉ H ₃₇ COOH	微量 Trace	0.3
9,12-十六碳二烯酸 Hexadecadenic acid	C ₁₅ H ₂₇ COOH	未测出 Not detected	0.2
亚油酸 Linoleic acid	C ₁₇ H ₃₁ COOH	4.7	41.8
亚麻酸 Linolenic acid	C ₁₇ H ₂₉ COOH	7.1	0.2

注:微量即< 0.1%。

Note: Trace means less than 0.1%.

酸成分相比,笔者的试验首次从橄榄中检测出了十五烷酸、十七烷酸、9,12-十六碳二烯酸和二十二烷酸,其中十五烷酸和十七烷酸在一般的植物油中较少见。曾有报道,奇数碳的脂肪酸具有抗癌活性^[10]。另外,二十三烷酸和碳数十二以下的脂肪酸如月桂酸、癸酸、辛酸、己酸在笔者的试验橄榄中未检测出。

分析结果表明,橄榄核仁油和果肉油均富含不饱和脂肪酸,其中的亚油酸、亚麻酸是人体必需的脂肪酸,具有抗肿瘤、抗血栓、降血脂、营养脑细胞、调节植物神经等作用^[11];而油酸作为单不饱和脂肪酸,具有比多不饱和脂肪酸更高的氧化稳定性,同时还具有降低LDL胆固醇但不降低HDL胆固醇的独特作用,可更有效地防止动脉硬化^[12],有较高的营养

保健价值。并且橄榄核仁油中饱和脂肪酸、多不饱和脂肪酸及单不饱和脂肪酸的含量大体符合3:4:3的比例关系(27:42:31),属于当今营养学家所推荐的最适合人体食用的保健油品。

3 结论

橄榄果实中脂肪酸含量丰富,不饱和脂肪酸相对含量达70%以上,橄榄果肉油和核仁油在不饱和脂肪酸组成上有所差异,油酸相对含量分别为55.2%和30.5%,亚油酸含量分别为4.7%和41.8%;并首次从橄榄核仁油中检测出了十五烷酸、十七烷酸、9,12-十六碳二烯酸和二十二烷酸等脂肪酸,具有较高的营养保健价值。因此,橄榄资源具有很好的开发

(下转第11817页)

代谢中的能源物质和抗病毒、抗肿瘤药物的中间体。九州虫草中的核苷酸种类和含量为:5-UMP 0.497 5 $\mu\text{g}/\text{ng}$,5-GMP 0.013 3 $\mu\text{g}/\text{ng}$,5-IMP 0.983 2 $\mu\text{g}/\text{ng}$,5-AMP 0.038 3 $\mu\text{g}/\text{ng}$ 。其中5-核苷酸具有明显的药理作用,可用于治疗冠心病、心肌梗塞及放射病,5-鸟核苷酸和5-肌苷酸添加到鲜味剂氨基酸类物质中,可使鲜度提高几十至上百倍,而5-核苷酸对甜味有增效作用,对咸、酸、苦、腥味有消杀作用。

5.5 挥发油组分 九州虫草所含亚油酸、油酸、棕榈油酸等不饱和脂肪酸占子座挥发油成分含量的2/3以上。现代研究认为,不饱和脂肪酸可以直接与肿瘤细胞膜结合,从而使肿瘤细胞膜上的脂肪酸组成发生改变,进而使肿瘤细胞膜结构破坏,以致肿瘤细胞完全崩解;不饱和脂肪酸还可以参与体内的免疫调节,通过影响免疫细胞的结构和功能来发挥免疫功能。所以,在抗肿瘤治疗时,不饱和脂肪酸除了能杀伤肿瘤细胞外,还能使肿瘤病人的免疫功能不受影响。除了以上功能,不饱和脂肪酸由于其结构或构型的不同,还有各自独特的生理功能。亚油酸(十八碳二烯酸)简称 ω -6类,是人体必需脂肪酸,亚油酸能降低血脂水平,促进体内多余胆固醇分解为胆酸,从而降低血液的胆固醇浓度,提高血管壁的弹性,预防动脉粥样硬化。棕榈油酸属 ω -7系列单元不饱和脂肪酸,被视为对补充脑营养血管营养、加固血管壁十分有效的成分。

同时,蒙山虫草子座挥发油中还含有部分微量物质,它们的生理功能亦不容忽视。如 α -榄香烯是非细胞毒性的广谱抗癌物质,可以逆转肿瘤细胞耐药性,有效地控制恶性胸腔积液;而花生酸产生的血栓素A₂则有着极强的收缩血管和血小板聚集作用。

5.6 其他成分 九州虫草子座和菌丝体干粉中水分含量分别为5.02%、5.44%;灰分的含量相差略大,分别为2.95%、7.46%。九州虫草子座和菌丝体的蛋白质含量分别为16.23%、18.55%,均低于蛹虫草子座和冬虫夏草菌丝体的19.62%和49.34%。九州虫草子座和菌丝体的粗脂肪含量分别为8.0%和13.0%,而粗纤维的含量分别为2.9%和3.2%。九州虫草的粗蛋白和灰分含量高于冬虫夏草,而粗脂肪和虫草素含量明显较低。灰分元素含量,九州虫草的大量元素如Zn、Cu等含量比冬虫夏草高出很多,微量元素如Se等含量也很高,而Cr、Co等含量较低,其他元素含量差别不大。与

蛹虫草和冬虫夏草相比,九州虫草菌丝体和子座中含有丰富的甘露醇,在干粉中含量分别为10.84%和6.53%,冬虫夏草菌丝体和蛹虫草子座中甘露醇的含量分别为6.32%和7.80%,可见九州虫草可以替代日益消失的冬虫夏草。

6 结语

笔者综述了九州虫草的生物学特性,包括九州虫草的生活史和分布;九州虫草的人工栽培技术;九州虫草的化学成分、药用价值及生物活性成分。作为具有地方特色的新纪录种,其无性型九州轮枝菌是一新种,九州虫草对生长环境的要求不像冬虫夏草那样严格,且寄主便宜易得,现已通过无性型菌株回接天然寄主获得了人工栽培成功。九州虫草含有较丰富的多糖、蛋白质、虫草素等营养、活性成分,对限制性免疫、氧自由基的净化、抗衰老、抗肿瘤、抗动脉粥样硬化等方面有着重要的作用,这对于探讨以九州虫草代替资源枯竭的冬虫夏草,进一步开发利用九州虫草资源具有重要的影响,对我国药用真菌资源的保护及开发利用具有重要意义。

参考文献

- [1] 孙迎节. 蒙山九州虫草虫草药用价值及其诱导肿瘤细胞凋亡的分子机理研究[D]. 济南: 山东大学,2003.
- [2] 凌建亚. 九州虫草无性型鉴定暨虫草属分子系统学及虫草素与DNA直接作用机理研究[D]. 济南: 山东大学,2003.
- [3] 包天桐. 冬虫夏草的开发与应用[J]. 中草药,1983,14(5):32-34.
- [4] 杨立志. 我国冬虫夏草的资源开发及前景[C]. 第三届心血管学术会议论文摘要汇编,1986:40.
- [5] 楼雅卿. 冬虫夏草的化学成分分析[J]. 中草药,1986,17(5):17-21.
- [6] 任青. 冬虫夏草对HEYMANN肾炎的疗效观察[J]. 中国医科大学学报,1992,21(6):35-40.
- [7] 孟明, 谢蜀生. 冬虫夏草提取物的免疫抑制功能[J]. 上海免疫学杂志,1993,12(5):261-265.
- [8] 臧其中. 冬虫夏草的生物学特性[J]. 中草药,1985,16(7):18-24.
- [9] YOSHIDA J, TAKAMURA S, YAMAGUCHI N, et al. Antitumor activity of an extract of *Cordyceps sinensis* (Brk.) Sacc. against murine tumor cell lines[J]. *Jpn J Exp Med*,1989,59(4):157-61.
- [10] YAMAGUCHI N, YOSHIDA J, REN LJ, et al. Augmentation of various immune reactivities of tumor-bearing hosts with an extract of *Cordyceps sinensis*[J]. *Biotherapy*,1990,2(3):199-205.
- [11] KUO Y C, TSAI W J, SHAO M S, et al. *Cordyceps sinensis* as an immunomodulatory agent[J]. *Am J Clin Med*,1996,24(2):111-25.
- [12] CHEN G Z, CHEN G L, SUN T, et al. Effects of *Cordyceps sinensis* on murine T lymphocyte subsets[J]. *Clin Med J (Engl)*,1991,104(1):4-8.
- [13] 张正. 20种真菌抑制HBV的实验研究[J]. 北京医科大学学报,1989,21(6):455-458.
- [14] 孟祥贤, 张志光, 刘选明, 等. 古尼虫草生理活性物质的检测与分析[J]. 湖南大学学报:自然科学版,2002,29(1):14-17.
- [15] 张梅红, 王基伟. 氨基酸药用现状[J]. 中国生化药物杂志,2002,23(4):214.
- [6] 刘祥义, 付惠. 元宝枫油理化特性及脂肪酸组成研究[J]. 中国油脂,2003,28(3):66.
- [7] MARIETTE GERBER. Olive oil, monounsaturated fatty acids and cancer[J]. *Cancer Letters*,1997,114:91-92.
- [8] 张鑫, 陈楚城, 孔庚星, 等. 青果脂肪油的超临界CO₂萃取及其GC-MS测定[J]. 中药材,1996,19(8):408-409.
- [9] KAMEOKA H. The fatty acid composition of the seed oil of *Canarium album* Rausch[J]. *Journal of Japan Oil Chemist's Society (Yukagaku)*,1976,25(9):561.
- [10] 许仁博. 脂肪酸的抗癌作用[J]. 粮油食品科技,1988,12(3):44.
- [11] 李志香, 沈翠平. 多不饱和脂肪酸对人体的作用[J]. 生物学通报,1998(33):9-11.
- [12] 唐传核, 徐建祥, 彭志英. 脂肪酸营养与功能的最新研究[J]. 中国油脂,2000(25):20-23.

(上接第11805页)

利用前景。

参考文献

- [1] 苑景春. 橄榄辨析[J]. 北京中医杂志,2002,21(1):42-43.
- [2] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典一部[M]. 北京: 人民卫生出版社,1995.
- [3] UMAR SONKO LUE, 夏文水. 酶法生产橄榄混浊油[J]. 饮料工业,2004(6):8-11.
- [4] 罗荣喜, 杨军. 印楝籽油脂肪酸组成的分析[J]. 中国油脂,2002,27(4):78.
- [5] 于长青. 橄榄油的化学组成及对人体的营养价值[J]. 食品科技,2000,12(2):59-60.