

检测分析

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

马君义^{1,2}, 朱建朝¹, 盛爱霞¹, 后春静¹, 宋丽平¹

(1. 西北师范大学生命科学院, 兰州 730070; 2. 甘肃特色植物有效成分制品工程技术研究中心, 兰州 730070)

摘要:采用超声波辅助提取法对甘肃永靖产紫斑牡丹籽和凤丹牡丹籽中油脂进行提取, 对其主要理化指标进行测定, 采用气相色谱-质谱联用仪对其脂肪酸组成进行分析。结果表明: 紫斑牡丹籽与凤丹牡丹籽得油率分别为 $(27.08 \pm 3.09)\%$ 和 $(28.69 \pm 2.69)\%$, 紫斑牡丹籽油与凤丹牡丹籽油酸值(KOH)、碘值(I)、皂化值(KOH)、过氧化值分别为 (2.13 ± 0.08) 、 (2.05 ± 0.11) mg/g; (178.13 ± 3.18) 、 (172.56 ± 3.58) g/100 g; (188.23 ± 3.49) 、 (183.56 ± 3.29) mg/g 和 (1.47 ± 0.06) 、 (1.55 ± 0.04) mmol/kg, 符合粮食行业标准 LS/T 3242—2014《牡丹籽油》。紫斑牡丹籽油与凤丹牡丹籽油的主要脂肪酸组成相似, 以亚麻酸、亚油酸、油酸、硬脂酸和棕榈酸为主, 不饱和脂肪酸含量均接近90%, 其中 $\omega-3$ 系列亚麻酸的含量尤其突出, 分别达到44.90%和47.48%, 远高于世界卫生组织推荐的多不饱和脂肪酸含量高于8.00%的保健型营养油脂标准。综合分析, 永靖紫斑牡丹籽油和凤丹牡丹籽油是优质的 $\omega-3$ 脂肪酸保健食用油。

关键词:紫斑牡丹; 凤丹牡丹; 脂肪酸; 理化指标; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: TS225.1; TQ646 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)01-0147-04

Physicochemical properties and fatty acid compositions of seed oils of *Paeoniarockii* and *Paeoniaostii* cultivated in Yongjing

MA Junyi^{1,2}, ZHU Jianzhao¹, SHENG Aixia¹, HOU Chunjing¹, SONG Liping¹

(1. College of Life Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;

2. Gansu Engineering and Technology Research Center of Effective Component Products from Characteristic Plants, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The seed oils of *Paeoniarockii* and *Paeoniaostii* cultivated in Yongjing, Gansu province were extracted by ultrasound-assisted extraction method, and the main physicochemical indexes of *Paeoniarockii* seed oil and *Paeoniaostii* seed oil were determined, also the fatty acid compositions were analyzed by GC-MS. The results indicated that the oil yields of *Paeoniarockii* seed and *Paeoniaostii* seed were $(27.08 \pm 3.09)\%$ and $(28.69 \pm 2.69)\%$, respectively. The physicochemical indexes of *Paeoniarockii* seed oil and *Paeoniaostii* seed oil were: acid values (2.13 ± 0.08) , (2.05 ± 0.11) mgKOH/g, iodine values (178.13 ± 3.18) , (172.56 ± 3.58) g/100 g, saponification values (188.23 ± 3.49) , (183.56 ± 3.29) mgKOH/g, peroxide values (1.47 ± 0.06) , (1.55 ± 0.04) mmol/kg, which were accordance with the grain industry standard of LS/T 3242—2014 *Peony Seed Oil*. The main fatty acids of *Paeoniarockii* seed oil were linolenic acid, linoleic acid, oleic acid, stearic acid and palmitic acid, which was similar to that of *Paeoniaostii* seed oil. The contents of unsaturated fatty acids in *Paeoniarockii* seed oil

and *Paeoniaostii* seed oil were close to 90%, in which $\omega-3$ series linolenic acids accounted for 44.90% and 47.48%, respectively, far higher than 8.00% of the provision of the healthcare nutritional oil recommended by WHO. Through com-

收稿日期: 2017-04-11; 修回日期: 2017-11-13

基金项目: 甘肃省基础研究创新群体计划项目(1506RJIA116)

作者简介: 马君义(1967), 男, 教授, 硕士生导师, 博士, 研究方向为天然产物化学、农产品贮藏与加工(E-mail) skymjy@nwnu.edu.cn。

prehensive analysis, the Yongjing *Paeonia rockii* seed oil and *Paeonia ostii* seed oil were extremely high - quality health edible oil rich in $\omega - 3$ fatty acid.

Key words: *Paeonia rockii*; *Paeonia ostii*; fatty acid; physicochemical index; GC - MS

牡丹为毛茛科芍药属多年生落叶小灌木,主产于山东、河南、安徽、陕西、四川、甘肃等地。牡丹籽含油丰富,且富含亚麻酸、亚油酸、油酸等不饱和脂肪酸,具有较好的食用、药用和保健功效^[1-4]。牡丹籽油作为新资源食品^[5-6]已成为我国食用油大军中的一员,并正向医药、食品加工、高级化妆品等众多领域延伸拓展,成为当代的新兴优势资源,市场潜力巨大。

具备油用潜力的牡丹品种主要为紫斑牡丹和凤丹牡丹。紫斑牡丹抗寒、抗旱、耐盐碱,属耐寒性的西北牡丹,凤丹牡丹属耐湿热性的江南牡丹,引种甘肃永靖后其籽的含油量、理化性质及牡丹籽脂肪酸组成和含量鲜见报道。本文以正己烷为溶剂,采用超声波辅助提取法对甘肃永靖产紫斑牡丹籽和凤丹牡丹籽中油脂进行提取,并对牡丹籽油的主要理化指标及脂肪酸组成进行测定,以期对牡丹籽油的深度开发利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

紫斑牡丹籽、凤丹牡丹籽,由甘肃永靖县瑞华山庄牡丹园提供,经脱皮去壳后于 45 °C 烘干至恒重,粉碎后过 60 目筛,保存备用。

10 种脂肪酸甲酯混标 ($C_{16} \sim C_{22}$, 美国 NU - CHEK - PREP 公司);正己烷、石油醚(60 ~ 90 °C)、二氯甲烷、甲醇、氢氧化钠、氢氧化钾、无水硫酸钠、碘化钾、硫代硫酸钠、重铬酸钾、邻苯二甲酸氢钾等均为分析纯;实验用水为去离子水。

1.1.2 仪器与设备

Focus GC - Polaris Q 气相色谱 - 质谱联用仪(美国 Thermo 公司);Baygene BG - Qspin 微型离心机;HH - S8 型电热恒温水浴锅;RE - 52 型旋转蒸发器;KQ - 250DE 型数控超声波清洗器;索氏提取器;BS210S 型电子天平。

1.2 实验方法

1.2.1 牡丹籽油的提取

超声波辅助提取法:准确称取紫斑牡丹籽与凤丹牡丹籽粉末各 10 g,置于 250 mL 锥形瓶中,加入正己烷并封口,将其置于超声波清洗器中超声辅助浸提。设置超声功率 250 W、料液比 1:10、浸提时间

30 min、浸提温度 30 °C。超声浸提结束后,4 500 r/min 离心分离 20 min,上清液经脱溶,无水硫酸钠脱水并避光敞口放置 1 d 后称重,计算得油率后置冰箱冷藏保存。

索氏提取法:以正己烷为提取剂,提取温度 92 °C,提取时间 6 h。

每个样品重复提取 3 次,实验结果用“平均值 \pm 标准差”表示。

1.2.2 牡丹籽油的主要理化指标测定

酸值测定参照 GB/T 5530—2005《动植物油脂酸值和酸度的测定》;过氧化值测定参照 GB/T 5538—2005《动植物油脂 过氧化值测定》;碘值测定参照 GB/T 5532—2008《动植物油脂 碘值的测定》;皂化值测定参照 GB/T 5534—2008《动植物油脂 皂化值的测定》;折光指数测定参照 GB/T 5527—2010《动植物油脂 折光指数的测定》;相对密度测定参照 GB/T 5526—1985《植物油脂检测 比重测定法》;水分及挥发物含量测定参照 GB/T 5528—2008《动植物油脂 水分及挥发物含量的测定》。

1.2.3 牡丹籽油的脂肪酸组成分析

1.2.3.1 甲酯化

准确称取牡丹籽油 0.5 g 于 20 mL 具塞试管中,加入 0.5 mol/L 氢氧化钠 - 甲醇溶液 5 mL,摇匀,25 °C 下水浴反应 40 min,每 5 min 振摇 1 次。反应结束后,向试管中加入 5 mL 石油醚,摇匀并静置,再加入 5 mL 去离子水,使所有的有机相到试管顶部,用移液枪吸取上层有机相于 Eppendorf 管中,加入适量无水硫酸钠脱水,离心,经 0.22 μ m 有机相滤头过滤后 GC - MS 进样分析。

1.2.3.2 GC - MS 分析

GC 条件:ZKAT - FFAP 弹性石英毛细管柱(30 m \times 0.32 mm, 0.33 μ m);载气为 99.999% 的高纯氦气;进样口温度 250 °C;升温程序为 160 °C 保持 3 min,以 4 °C/min 的速率升至 190 °C,再以 1 °C/min 的速率升至 210 °C,保持 3 min,再以 5 °C/min 的速率升至 240 °C,保持 1 min;进样量 0.4 μ L;进样方式为分流进样,分流比 50:1;载气模式为恒流模式;载气流速 1.0 mL/min;GC - MS 接口温度 250 °C。

MS 条件:传输线温度 250 ℃;电离方式 EI;电离电压 70 eV;离子源温度 250 ℃;质量扫描方式:Full Scan;质量扫描范围:50 ~ 650 u;溶剂延迟 3 min;NIST 2011 版标准质谱检索库。

2 结果与分析

2.1 紫斑牡丹籽与凤丹牡丹籽的得油率

以正己烷为溶剂,超声波辅助提取紫斑牡丹籽和凤丹牡丹籽中油脂,其得油率如表 1 所示。由表 1 可知,甘肃永靖栽培紫斑牡丹籽和凤丹牡丹籽得油率分别为 27.08% 和 28.69%,与索氏提取法比较接近,与文献[7]报道基本一致,但超声波辅助提取

法提取时间短,高效节能。

表 1 永靖紫斑牡丹籽与凤丹牡丹籽得油率 %

提取方法	紫斑牡丹籽	凤丹牡丹籽
超声波辅助提取法	27.08 ± 3.09	28.69 ± 2.69
索氏提取法	29.38 ± 1.66	31.35 ± 0.42

2.2 紫斑牡丹籽油与凤丹牡丹籽油的主要理化指标

对超声波辅助提取法获得的永靖紫斑牡丹籽油和凤丹牡丹籽油的主要理化指标进行检测分析,其结果如表 2 所示。

表 2 永靖紫斑牡丹籽油与凤丹牡丹籽油的主要理化指标

理化指标	紫斑牡丹籽油	凤丹牡丹籽油	LS/T 3242—2014
折光指数(n_D^{40})	1.471 ± 0.002	1.473 ± 0.005	1.465 ~ 1.490
相对密度(d_{20}^{20})	0.921 ± 0.001	0.925 ± 0.002	0.910 ~ 0.938
水分及挥发物/%	5.36 ± 0.15	5.58 ± 0.23	≤ 0.15
酸值(KOH)/(mg/g)	2.13 ± 0.08	2.05 ± 0.11	≤ 3.0
过氧化值/(mmol/kg)	1.47 ± 0.06	1.55 ± 0.04	≤ 7.5
碘值(I)/(g/100 g)	178.13 ± 3.18	172.56 ± 3.58	162 ~ 190
皂化值(KOH)/(mg/g)	188.23 ± 3.49	183.56 ± 3.29	158 ~ 195

由表 2 可知,永靖紫斑牡丹籽油与凤丹牡丹籽油的折光指数、相对密度、水分及挥发物含量、酸值、过氧化值、碘值、皂化值等主要理化指标均比较接近。永靖紫斑牡丹籽油与凤丹牡丹籽油的酸值(KOH)、过氧化值分别为 2.13、2.05 mg/g 和 1.47、1.55 mmol/kg。碘值是判断油脂脂肪酸不饱和程度的指标,碘值越高,不饱和脂肪酸含量越高,永靖紫斑牡丹籽油与凤丹牡丹籽油的碘值(I)分别为 178.13、172.56 g/100 g,表明其不饱和程度很高,表现出一种很好的干性油脂特性;皂化值表示油脂中

脂肪酸相对分子质量的大小,皂化值越大,脂肪酸相对分子质量越小,永靖紫斑牡丹籽油与凤丹牡丹籽油的皂化值(KOH)分别为 188.23、183.56 mg/g,表明其脂肪酸主要以 18 个碳的长链脂肪酸为主。两种牡丹籽油的主要理化指标达到或接近我国粮食行业标准 LS/T 3242—2014《牡丹籽油》。

2.3 紫斑牡丹籽油与凤丹牡丹籽油的脂肪酸组成

永靖紫斑牡丹籽油和凤丹牡丹籽油的主要脂肪酸组成及含量如表 3 所示。

表 3 永靖紫斑牡丹籽油与凤丹牡丹籽油主要脂肪酸组成及含量

脂肪酸	保留时间/min	脂肪酸含量/%		LS/T 3242—2014
		紫斑牡丹籽油	凤丹牡丹籽油	
棕榈酸(C16:0)	9.76	3.78	4.10	未作规定
十七酸(C17:0)	11.70	0.16	—	未作规定
硬脂酸(C18:0)	14.08	1.24	1.19	未作规定
油酸(C18:1, ω -9)	14.63	20.91	23.15	≥ 21.0%
亚油酸(C18:2, ω -6)	16.00	22.84	17.35	≥ 25.0%
亚麻酸(C18:3, ω -3)	18.03	44.90	47.48	≥ 38.0%
二十酸(C20:0)	20.38	0.13	0.11	未作规定
二十碳烯酸(C20:1)	21.13	0.20	0.23	未作规定
单不饱和脂肪酸(MUFA)		21.11	23.38	
多不饱和脂肪酸(PUFA)		67.74	64.83	
不饱和脂肪酸(UFA)		88.85	88.21	
饱和脂肪酸(SFA)		5.31	5.40	

由表3可知,甘肃永靖栽培紫斑牡丹籽油和凤丹牡丹籽油中含有亚麻酸、亚油酸、油酸、硬脂酸和棕榈酸等多种脂肪酸,其中不饱和脂肪酸(UFA)含量丰富,达到88%以上,尤其是多不饱和脂肪酸(PUFA)亚麻酸含量高达44.90%和47.48%,亚油酸含量分别为22.84%和17.35%,远高于世界卫生组织推荐的PUFA高于8.00%的保健型营养油脂标准^[8];油酸含量分别为20.91%和23.15%,达到或接近LS/T 3242—2014标准。饱和脂肪酸(SFA)被认为是导致胆固醇升高的元凶,可引起心脏病、高血压等疾病,而甘肃永靖栽培紫斑牡丹籽油和凤丹牡丹籽油的SFA含量较低,仅为5.31%和5.40%。

永靖凤丹牡丹籽油的 $\omega-3$ 脂肪酸含量显著高于韩雪源等^[9]采用超临界CO₂萃取的陕西彬县、安徽铜陵、河南洛阳、山东聊城等地凤丹牡丹籽油的 $\omega-3$ 脂肪酸含量;永靖紫斑牡丹籽油的 $\omega-3$ 、 $\omega-6$ 和 $\omega-9$ 脂肪酸含量也高于张延龙等^[10]采用超临界CO₂萃取的甘肃舟曲与合水的野生紫斑牡丹的 $\omega-3$ 、 $\omega-6$ 和 $\omega-9$ 脂肪酸含量。PUFA是心脏的保护神,PUFA作为细胞膜磷脂、胆固醇酯和血浆脂蛋白的重要成分,在体内代谢转化过程中有重要的生理功能,能够调节机体的脂质代谢。 $\omega-3$ 脂肪酸具有明显的降血压、降血脂、降胆固醇、抗动脉粥样硬化、促进脂肪代谢、调节免疫和益智等作用,并显示出良好的预防和治疗肿瘤的潜力,有“植物脑黄金”之称; $\omega-6$ 脂肪酸有抑制人体内胆固醇的合成、抗氧化、抗癌、预防糖尿病的作用,在预防动脉粥样硬化和心肌梗塞等心血管疾病方面有良好作用; $\omega-9$ 脂肪酸可降低血液中的胆固醇,抑制低密度脂蛋白的升高,减少胆固醇在血管上的沉积,预防动脉粥样硬化,被称为“安全脂肪酸”。紫斑牡丹籽油和凤丹牡丹籽油富含 $\omega-3$ 系列亚麻酸,其摄入人体后在酶的作用下转变成EPA和DHA,EPA和DHA在胎儿和婴幼儿的大脑神经细胞发育中起着不可或缺的作用。因此,永靖紫斑牡丹籽油和凤丹牡丹籽油是优质的 $\omega-3$ 脂肪酸保健食用油。

3 结 论

永靖紫斑牡丹籽和凤丹牡丹籽得油率高,其超

声波辅助提取得油率分别为 $(27.08 \pm 3.09)\%$ 和 $(28.69 \pm 2.69)\%$,永靖紫斑牡丹籽油与凤丹牡丹籽油的酸值(KOH)、碘值(I)、皂化值(KOH)、过氧化值分别为 (2.13 ± 0.08) 、 (2.05 ± 0.11) mg/g; (178.13 ± 3.18) 、 (172.56 ± 3.58) g/100 g; (188.23 ± 3.49) 、 (183.56 ± 3.29) mg/g和 (1.47 ± 0.06) 、 (1.55 ± 0.04) mmol/kg,符合粮食行业标准LS/T 3242—2014《牡丹籽油》。永靖紫斑牡丹籽油和凤丹牡丹籽油富含不饱和脂肪酸,亚麻酸含量分别达到44.90%和47.48%,远高于世界卫生组织推荐的PUFA高于8.00%的保健型营养油脂标准,这一优点能弥补其他食用油类亚麻酸含量低的缺点。永靖紫斑牡丹籽油和凤丹牡丹籽油是优质的 $\omega-3$ 脂肪酸保健食用油。

参考文献:

- [1] 段续,任广跃,刘丽莉,等. 牡丹深加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,2014.
- [2] 李静,姚茂君,李俊,等. 响应面法优化牡丹籽油的水酶法提取工艺[J]. 中国油脂,2014,39(10):14-18.
- [3] 周海梅,马锦琦,苗春雨,等. 牡丹籽油的理化指标和脂肪酸成分分析[J]. 中国油脂,2009,34(7):72-74.
- [4] 朱献标,翟文婷,董秀勋,等. 牡丹籽油化学成分及功能研究进展[J]. 中国油脂,2014,39(1):88-91.
- [5] 江连洲,王海晴,陈思,等. 响应面法优化超声波辅助水酶法提取牡丹籽油工艺研究[J]. 食品工业科技,2016,37(8):247-251.
- [6] 毛善巧,李西俊. 牡丹籽油的研究进展及油用牡丹综合利用价值分析[J]. 中国油脂,2017,42(5):123-126.
- [7] 易军鹏,朱文学,马海乐,等. 牡丹籽油超声波辅助提取工艺的响应面法优化[J]. 农业机械学报,2009,40(6):103-110.
- [8] 徐洲,李倩倩,周晴芬,等. 15株雅安红花油茶茶树茶籽含油率及脂肪酸组成分析[J]. 食品工业科技,2014,35(17):305-307,346.
- [9] 韩雪源,张延龙,牛立新,等. 不同产地‘凤丹’牡丹籽油主要脂肪酸成分分析[J]. 食品科学,2014,35(22):181-184.
- [10] 张延龙,韩雪源,牛立新,等. 9种野生牡丹籽油主要脂肪酸成分分析[J]. 中国粮油学报,2015,30(4):72-75,79.