

检测分析

桂花籽油的理化性质、脂肪酸组成及挥发性成分分析

毕淑峰,张巧云,袁红飞,翟大才,谢 军,徐芬芬

(黄山学院 生命与环境科学学院,安徽 黄山 245041)

摘要:以成熟的桂花种子为原料,采用超声波辅助法提取桂花籽油,测定桂花籽油的理化性质,并用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分别测定桂花籽油的脂肪酸组成和挥发性成分。结果表明:桂花籽油的碘值(I)为124.38 g/100 g,过氧化值为1.16 mmol/kg,皂化值(KOH)为190.28 mg/g,酸值(KOH)为1.24 mg/g,相对密度(20℃)为0.931 3;从桂花籽油中鉴定出12种脂肪酸,占脂肪酸总量的99.39%,主要含有油酸(45.16%)、亚油酸(36.75%)、棕榈酸(11.46%)和硬脂酸(4.68%),不饱和脂肪酸含量为82.38%,不饱和脂肪酸与饱和脂肪酸的比值为4.84;从桂花籽油中鉴定出10种挥发性成分,占挥发性成分总量的88.85%,以烷烃和醇类为主,含有 α -生育酚(1.04%)和 β -谷甾醇(14.30%)两种功能性成分。桂花籽油可以作为功能性植物油开发利用。

关键词:桂花籽油;脂肪酸;挥发性成分;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)08-0148-04

Physicochemical properties, fatty acid composition and volatile components of *Osmanthus fragrans* seed oil

BI Shufeng, ZHANG Qiaoyun, YUAN Hongfei, ZHAI Dacai, XIE Jun, XU Fenfen

(College of Life and Environment Science, Huangshan University, Huangshan 245041, Anhui, China)

Abstract: With the mature seed of *Osmanthus fragrans* as raw material, the seed oil was obtained by ultrasound-assisted extraction. The physicochemical properties of *O. fragrans* seed oil were determined and the fatty acid composition and volatile components of *O. fragrans* seed oil were analyzed by GC-MS. The results showed that the iodine value, peroxide value, saponification value, acid value and relative density (20℃) of *O. fragrans* seed oil were 124.38 gI/100 g, 1.16 mmol/kg, 190.28 mgKOH/g, 1.24 mgKOH/g and 0.931 3, respectively. Twelve fatty acids were identified from *O. fragrans* seed oil which occupied 99.39% of total fatty acids and the major fatty acids were oleic acid (45.16%), linoleic acid (36.75%), palmitic acid (11.46%) and stearic acid (4.68%). The content of unsaturated fatty acids was up to 82.38%, and the ratio of unsaturated fatty acids to saturated fatty acids was 4.84. Ten volatile components were identified from *O. fragrans* seed oil which occupied 88.85% of total volatile components, and alkanes and alcohols were the major components. There were two kinds of functional components α -tocopherol (1.04%) and β -sitosterol (14.30%) in volatile components. Therefore, *O. fragrans* seed oil could be developed and utilized as functional vegetable oil.

Key words: *Osmanthus fragrans* seed oil; fatty acid; volatile component; GC-MS

桂花(*Osmanthus fragrans*)系木犀科(Oleaceae)

木犀属(*Osmanthus*)常绿乔木或灌木,又名木犀、岩桂、九里香、山桂等,原产我国西南部,具有观赏、食用、药用、材用等多种应用价值,在我国广泛栽培,其花是我国传统十大名花之一。桂花花期在9—10月上旬,果期翌年3月,果实成熟时为紫黑色椭圆形核果^[1]。《本草纲目》记载桂花果实味甘、辛,性温,能暖胃、益胃、驱寒。桂花果实含有环烯醚萜苷、黄酮、

收稿日期:2017-12-12;修回日期:2018-01-29

基金项目:国家林木种质资源平台(2016-48);黄山学院科学研究计划项目(2015xkj004);安徽省大学生创新计划项目(201610375034)

作者简介:毕淑峰(1975),男,教授,博士,研究方向为天然产物化学(E-mail)bsfhs@aliyun.com。

香豆素、甾醇等化学成分^[2-3];桂花成熟果实的黑色素具有抗氧化活性^[4-6];桂花成熟果实含有精油,主要成分为酯类,含量较高成分为5-乙炔基-3-吡啶羧酸甲酯、对甲酰基苯甲酸甲酯等,具有良好的体外抗氧化活性^[7]。

植物种子是食用植物油的主要原料,功能性食用油有利于人体健康。桂花的花、果实含有生物活性成分,而对桂花籽油化学成分的研究报道极少。本文采用超声波辅助法提取桂花籽油,使用气相色谱-质谱联用仪测定桂花籽油的脂肪酸组成和挥发性成分,为桂花籽油的开发利用及探索功能性食用油提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

成熟桂花果实于2017年4月中旬采自黄山学院南校区,除去果肉,将种子洗净后晒干,剥去种皮得种仁,粉碎后过20目筛,装棕色瓶,备用。石油醚(沸程为30~60℃)、无水硫酸钠、甲醇、氯化钠、正己烷、氢氧化钾等均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

HP7890-5975C型气相色谱-质谱联用仪,美国Agilent公司;KQ-100E型超声波清洗机;N-1001型旋转蒸发仪,日本东京理化公司。

1.2 实验方法

1.2.1 超声波辅助提取桂花籽油

准确称取6.0 g样品,用脱脂滤纸包好,共包12份,放入500 mL三角瓶中,加400 mL石油醚浸泡提取36 h,间断超声10次,每次超声15 min。提取液抽滤除去残渣,滤液用旋转蒸发仪减压蒸馏,回收石油醚。反复提取3次,得浅黄色油状液体即桂花籽油,得率为19.62%。

1.2.2 理化性质的测定

碘值测定参照GB/T 5532—2008;酸值测定参照GB/T 5530—2005;过氧化值测定参照GB/T

5538—2005;皂化值测定参照GB/T 5534—2008;相对密度测定参照GB/T 5526—1985;透明度测定参照GB/T 5525—2008。

1.2.3 脂肪酸组成的测定

甲酯化:采用氢氧化钾-甲醇法甲酯化,参考文献[8]的方法,并进行适当修改。取80 μL桂花籽油置于20 mL带盖试管中,加4 mL正己烷与2 mL 0.5 mol/L的氢氧化钾-甲醇溶液,混匀,60℃水浴恒温加热30 min。加12 mL蒸馏水和2 mL饱和氯化钠溶液,混匀,静置,取上清液,无水硫酸钠干燥,过滤后进行GC-MS分析。

色谱条件:进样量0.5 μL;HP-5 MS色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),分流比45:1;进样口温度250℃;柱温升温程序为130℃保持5 min,以5℃/min升到285℃,保持5 min;载气为高纯氮气(纯度>99.99%),流速1.0 mL/min。

质谱条件:电子轰击(EI)离子源,电子能量70 eV;溶剂延迟4 min;离子源温度230℃,四级杆温度150℃;全扫描采集模式;质量扫描范围(*m/z*) 50~500 u;质谱数据库NIST08。

1.2.4 挥发性成分的测定

取桂花籽油用无水乙醚稀释,用GC-MS测定其挥发性成分。

色谱条件:选用HP-5 MS色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),分流比10:1;进样口温度250℃;进样量0.50 μL;色谱柱初始温度为40℃,保持3 min,以4℃/min升至160℃,保持3 min,再以6℃/min升至285℃,保持10 min。

质谱条件:电子轰击(EI)离子源,电子能量70 eV;溶剂延迟3 min;离子源温度230℃,四级杆温度150℃;全扫描采集模式;质量扫描范围(*m/z*) 50~550 u;质谱数据库NIST08。

2 结果与讨论

2.1 桂花籽油的理化性质(见表1)

表1 桂花籽油的理化指标

碘值(I)/(g/100 g)	过氧化值/(mmol/kg)	皂化值(KOH)/(mg/g)	酸值(KOH)/(mg/g)	相对密度(20℃)	透明度
124.38	1.16	190.28	1.24	0.9313	透明、澄清

碘值是判断油脂脂肪酸不饱和程度的重要指标,碘值越大,不饱和脂肪酸含量越高。由表1可知,桂花籽油的碘值(I)为124.38 g/100 g,碘值较大,脂肪酸不饱和程度较高,在加工、存储过程中需防止被氧化;桂花籽油的碘值(I)小于130 g/100 g,说明桂花籽油为半干性油脂。过氧化值是衡量油脂

氧化程度的指标,其数值越大,被氧化的程度越高,油脂的品质相对较差。桂花籽油过氧化值较小,为1.16 mmol/kg,低于GB 2716—2005《食用植物油卫生标准》的规定,满足国家食用油的卫生标准。皂化值是反映油脂中脂肪酸相对分子质量大小和碳链长度的指标,皂化值越大,油脂中脂肪酸相对分子质

量越小、碳链长度越短。桂花籽油的皂化值(KOH)为 190.28 mg/g, 略低于常见食用油的皂化值(KOH)(200 mg/g), 说明桂花籽油脂肪酸相对分子质量稍大、长碳链脂肪酸含量略高。酸值是衡量油脂中游离脂肪酸含量的指标, 与油脂的抗氧化性能和精炼程度密切相关; 酸值大, 游离脂肪酸含量高, 油脂易氧化。桂花籽油的酸值(KOH)为 1.24 mg/g, 在国家食用油标准范围内。此外, 桂花籽油为透明、澄清的油状物。

2.2 桂花籽油脂肪酸组成(见表2)

表2 桂花籽油脂肪酸组成与含量

脂肪酸	含量/%
棕榈油酸	0.04
棕榈酸	11.46
十七烷酸	0.07
亚油酸	36.75
油酸	45.16
硬脂酸	4.68
11,13-二十碳二烯酸	0.07
顺式-13-二十碳烯酸	0.36
花生酸	0.49
二十一烷酸	0.02
山嵛酸	0.22
木蜡酸	0.07
饱和脂肪酸(SFA)	17.01
单不饱和脂肪酸(MUFA)	45.56
多不饱和脂肪酸(PUFA)	36.82

由表2可知,从桂花籽油中共鉴定出12种脂肪酸,占桂花籽油脂肪酸总量的99.39%。桂花籽油的脂肪酸种类较多,包括3种单不饱和脂肪酸(45.56%)、2种多不饱和脂肪酸(36.82%)、7种饱和脂肪酸(17.01%),饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸含量分别为17.01%和82.38%。桂花籽油中鉴定出的脂肪酸的碳链长度为16~24,其中有3种C₁₈脂肪酸,含量高达86.59%,2种C₁₆脂肪酸,含量为11.50%,3种C₂₀脂肪酸,含量为0.92%;其他碳链长度的脂肪酸种类少、含量低。桂花籽油中含量高的脂肪酸有油酸(45.16%)、亚油酸(36.75%)、棕榈酸(11.46%)和硬脂酸(4.68%),这4种主要脂肪酸包括2种饱和脂肪酸和2种不饱和脂肪酸,总含量为98.05%;其他8种脂肪酸含量,均低于0.50%,总含量只有1.34%。桂花籽油不饱和脂肪酸含量达82.38%,高于同科大叶女贞籽油^[9],低于同科小叶女贞籽油^[8];桂花籽油油酸含量低于大叶女贞籽油^[9]和小叶女贞籽油^[8],但亚油酸含量高于大叶女贞籽油^[9]和小叶女贞籽油^[8]。桂花籽油的

不饱和脂肪酸与饱和脂肪酸的比值为4.84,高于黄秋葵籽油^[10]、棉籽油^[11]、南天竹籽油^[12],但低于牡丹籽油^[10]、蓝莓籽油^[13]、小叶女贞籽油^[8]、大叶女贞籽油^[9]。

2.3 桂花籽油挥发性成分

使用GC-MS直接测定稀释后桂花籽油中的挥发性成分,结果见表3。

表3 桂花籽油挥发性成分组成与含量

挥发性成分	含量/%
1,3-二甲基环戊烷	3.16
1,2-二甲基环戊烷	7.12
庚烷	5.88
甲基环己烷	2.11
2,6-二叔丁基对甲酚	0.67
十八烷	16.56
α -生育酚	1.04
十九烷	19.37
β -谷甾醇	14.30
二十烷	18.64

由表3可知,从桂花籽油中鉴定出10种挥发性成分,占挥发性成分总量的88.85%,包括7种烷烃(72.84%)、2种酚(1.71%)和1种醇(14.30%),以烷烃和醇类为主,含量较高的成分有十九烷(19.37%)、二十烷(18.64%)、十八烷(16.56%)和 β -谷甾醇(14.30%)。桂花籽油中含有 α -生育酚(1.04%)和 β -谷甾醇(14.30%),均为食用植物油中的功能性成分。 α -生育酚在食用植物油中广泛存在,花生油、玉米油、葵花籽油、大豆油等食用植物油均含有 α -生育酚^[14]。 α -生育酚可以抑制脂质过氧化,阻断自由基的链式反应,具有优良的抗氧化活性,对于提高植物油的氧化稳定性具有重要意义;同时, α -生育酚可预防和减轻体内细胞膜脂质过氧化损伤,保持组织完整性,具有增加机体免疫、预防和治疗心血管疾病功能^[14-15]。 β -谷甾醇是食用植物油中的主要甾醇,常用其含量衡量食用植物油中甾醇的含量,具有抗氧化、抗癌、降脂、抗炎等功能^[16-17]。

3 结论

桂花籽油透明、澄清,碘值(I)124.38 g/100 g,过氧化值1.16 mmol/kg,皂化值(KOH)190.28 mg/g,酸值(KOH)1.24 mg/g,相对密度(20℃)0.9313,未精炼的桂花籽油各项理化指标均符合国家食用油标准。从桂花籽油中鉴定出12种脂肪酸,包括7种饱和脂肪酸和5种不饱和脂肪酸,饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸含量分别为17.01%和

82.38%,以油酸、亚油酸含量最高。从桂花籽油中鉴定出10种挥发性成分,以烷烃和醇类为主,含有 α -生育酚和 β -谷甾醇两种功能性成分,含量分别为1.04%、14.30%。桂花籽油脂脂肪酸种类较丰富,不饱和脂肪酸含量高,还含有 α -生育酚、 β -谷甾醇功能性成分。因此,桂花籽油可以作为一种优质的功能性食用油开发利用。

参考文献:

- [1] 雷明. 桂花果类黄酮分离纯化工艺及其抗氧化研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2011, 33(4): 77-82.
- [2] 李异政. 桂花种子和酸浆全草的化学成分研究 [D]. 广西桂林: 广西师范大学, 2007.
- [3] 陶阿丽, 冯学花, 曹殿洁, 等. 响应面优化桂花果实总黄酮超声辅助提取工艺研究 [J]. 食品工业科技, 2014, 35(22): 264-267, 272.
- [4] 王恒山, 潘英明, 李海云, 等. 桂花种子皮黑色素的提取及其抗氧化活性研究 [J]. 云南大学学报(自然科学版), 2004, 26(6A): 55-57.
- [5] 潘英明, 李海云, 王恒山, 等. 桂花种子皮黑色素总酚含量的测定及其脂质抗氧化活性研究 [J]. 食品研究与开发, 2005, 26(5): 145-147.
- [6] 尹伟, 刘金旗, 张国升, 等. 桂花果实的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(24): 4329-4334.
- [7] 毕淑峰, 张铃杰, 高慧, 等. 桂花果实精油化学成分及体外抗氧化活性 [J]. 现代食品科技, 2014, 30(6): 238-243.
- [8] 毕淑峰, 孙芳芳, 张素勤, 等. 小叶女贞籽油脂脂肪酸组成及对自由基的清除作用 [J]. 中国油脂, 2016, 41(11): 33-35.
- [9] 谢岩黎, 何保山, 杜蘅. 大叶女贞籽油脂脂肪酸组成分析 [J]. 现代食品科技, 2009(8): 987-988.
- [10] 王青, 孙金月, 郭淑, 等. 7种特种油脂的脂肪酸组成及抗氧化性能 [J]. 中国油脂, 2017, 42(6): 125-128, 154.
- [11] 孟桂元, 孙方, 周静, 等. 大麻种子含油量及油脂脂肪酸组成分析 [J]. 中国油脂, 2017, 42(3): 140-143, 147.
- [12] 王静宇, 伋莉, 任梦影, 等. 南天竹籽油的理化性质及脂肪酸组成 [J]. 中国油脂, 2014, 39(9): 91-93.
- [13] 陈亮, 刘玮, 吴志明, 等. 蓝莓籽油成分研究 [J]. 中国油脂, 2013, 38(10): 84-86.
- [14] 温运启, 刘玉美, 王璐阳, 等. 不同食用植物油中维生素E组分及含量研究 [J]. 中国油脂, 2017, 42(3): 35-39.
- [15] 贾春晓, 毛多斌, 杨靖, 等. 省沽油种子超临界CO₂萃取物中角鲨烯和维生素E的GC-MS分析 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(2): 256-258, 289.
- [16] 钟冬莲, 莫润宏, 沈丹玉, 等. 气相色谱-串联质谱法测定食用植物油中 β -谷甾醇含量 [J]. 中国油脂, 2015, 40(2): 95-97.
- [17] 贺成, 李伟, 张建军, 等. 阿萨伊油中 β -谷甾醇及总甾醇含量测定和抗氧化活性研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(23): 4620-4624.
- [10] DILLON J T, APONTE J C, TAROZO R, et al. Efficient liquid chromatographic analysis of mono-, di-, and triglycerols using silver thiolate stationary phase [J]. J Chromatogr A, 2012, 1240(6): 90-95.
- [11] 邢飞, 朱靖博, 丁燕, 等. Ag⁺改性乙二胺基偶联接枝硅胶柱色谱分离EPA和DHA [J]. 食品科技, 2014(5): 84-87.
- [12] 王文栋, 张健伟, 郑积烽, 等. 三聚氰胺改性木质素的制备及银离子吸附性能 [J]. 化工学报, 2013, 64(4): 1478-1484.
- [13] 李玲, 沈雨洁, 程平, 等. 纳米铜吸附光度法定量检测三聚氰胺的研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2015, 37(9): 32-36.
- [14] 黄美荣, 李振宇, 谢芸, 等. 三聚氰胺对银离子的吸附性能 [J]. 工业水处理, 2006, 26(1): 36-39.
- [15] 张旭冬, 胡志雄, 张维农, 等. 巯基键合银离子色谱固定相的制备及其在油脂分析中的应用 [J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(4): 1607-1612.

(上接第147页)

- [4] 杨芹, 石先哲, 单圆鸿, 等. 银离子高效液相色谱-质谱法分析血清中甘油三酯类化合物的组成 [J]. 色谱, 2012, 30(9): 876-882.
- [5] 李星, 孙芸, 熊晓辉, 等. 银离子配位法在天然活性物质分离和测定中的应用 [J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(11): 1400-1404.
- [6] 田金苗, 陈大为, 胡海洋. HPLC-ELSD法测定鸡胆子油中四种甘油三酯的含量 [J]. 中国药师, 2014, 17(7): 1146-1148.
- [7] 朱靖博, 邢飞, 耿慧琴. 一种银离子改性氨基硅胶分离EPA和DHA的方法: CN201310612383.3 [P]. 2013-11-28.
- [8] 宋戈, 亢美娟, 杨金宝. 正相液相色谱法测定婴幼儿配方乳粉中1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯 [J]. 色谱, 2016, 34(3): 351-355.
- [9] ADLOF R O. Separation of conjugated linoleic acid methyl esters by silver-ion high performance liquid chromatography in semi-preparative mode [J]. J Chromatogr A, 2004, 1033(2): 369-371.