

油脂制备

桂花籽核仁油的提取及 GC-MS 分析

彭凡¹, 尹霞¹, 杨瑾¹, 朱攀宇¹, 罗小芳^{1,2,3}, 王宗成^{1,2,3}

(1. 湖南科技学院 化学与生物工程学院, 湖南 永州 425199; 2. 湖南科技学院 湘南优势植物资源综合利用湖南省重点实验室, 湖南 永州 425199; 3. 湖南科技学院 湖南省银杏工程技术研究中心, 湖南 永州 425199)

摘要:研究了超声波辅助提取桂花籽核仁油的工艺。在单因素试验的基础上,以料液比、超声时间、超声温度、超声功率4个因素进行四因素三水平正交试验优化桂花籽核仁油的提取条件,并通过气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对桂花籽核仁油成分进行定性定量分析。结果表明:桂花籽核仁油的最佳提取条件为料液比1:12、超声时间30 min、超声温度40℃和超声功率240 W,在此条件下桂花籽核仁油的得率为31.69%;从桂花籽核仁油中鉴定出7种主要成分,其中含量较高的是油酸(37.98%)、亚油酸(30.21%)、肉豆蔻酸(11.02%)、棕榈油酸(6.94%)。

关键词:超声波辅助提取;桂花;核仁油;GC-MS分析

中图分类号:TS224;TQ646

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)12-0009-04

Extraction and GC-MS analysis of kernel oil of *Osmanthus fragrans* seedsPENG Fan¹, YIN Xia¹, YANG Jin¹, ZHU Panyu¹,
LUO Xiaofang^{1,2,3}, WANG Zongcheng^{1,2,3}

(1. College of Chemical and Biological Engineering, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425199, Hunan, China; 2. Hunan Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Advantage Plants Resources of Southern Hunan, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425199, Hunan, China; 3. Hunan Provincial Engineering Research Center for Ginkgo Biloba, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425199, Hunan, China)

Abstract: The process of ultrasound-assisted extraction of kernel oil from *Osmanthus fragrans* seeds was studied. On the basis of single factor experiment, ratio of material to liquid, ultrasonic time, ultrasonic temperature and ultrasonic power were selected to optimize the extraction process of kernel oil from *Osmanthus fragrans* seeds by four factors and three levels orthogonal experiment. The components of kernel oil of *Osmanthus fragrans* seeds were analyzed qualitatively and quantitatively by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that the optimal extraction conditions were obtained as follows: ratio of material to liquid 1:12, ultrasonic time 30 min, ultrasonic temperature 40℃ and ultrasonic power 240 W. Under these conditions, the yield of kernel oil of *Osmanthus fragrans* seeds was 31.69%.

Seven main constituents were identified from the kernel oil of *Osmanthus fragrans* seeds. The contents of

oleic acid (37.98%), linoleic acid (30.21%), myristic acid (11.02%) and palmitoleic acid (6.94%) were higher.

Key words: ultrasound-assisted extraction; *Osmanthus fragrans*; kernel oil; GC-MS analysis

收稿日期:2018-04-03;修回日期:2018-09-18

基金项目:湖南省自然科学基金项目(2018JJ3196);湖南科技学院湘南优势植物资源综合利用湖南省重点实验室开放基金(XNZW15C04);湖南省高校科技创新团队支持计划资助(2012-318);湖南科技学院科研项目(17XKY009);湖南科技学院大学生研究性学习和创新性实验计划项目(湘科院教发[2017]24号);湖南科技学院生物工程重点学科资助

作者简介:彭凡(1997),女,在读本科,专业为制药工程(E-mail)1648309674@qq.com。

通信作者:王宗成,讲师,硕士(E-mail) wangzongche@163.com。

桂花(*Osmanthus fragrans* Lour)又名木犀、九里香、金粟,是我国十大传统名花之一,既是著名的香料植物,也是优良的园林绿化树种,兼有良好的生态效益、社会效益和经济效益^[1]。桂花以花、果实及

根入药^[2],其花散寒破结、化痰止咳,可用于牙痛、咳嗽痰多、经闭腹痛^[3];其果暖胃、平肝、散寒,可用于虚寒胃痛^[4];其根祛风湿、散寒,可用于风湿筋骨疼痛、腰痛、肾虚牙痛^[5]。桂花秋季开花,次年春季结果,果实外观椭圆形,4月中下旬成熟,最外层为外果皮,果肉部分为中果皮,角质化的硬壳为内果皮,其中包被着种子,称为桂花子或桂花籽。桂花籽味甘、辛,性温,具有温中散寒、行气止痛之功效,在《本草纲目》及《江苏药材志》中均有记载^[6]。目前,人们主要是对桂花在食品、药品、化妆品等领域进行开发利用^[7],随着桂花种植增多,桂花果则大量散落于地,造成资源的浪费。桂花果中化学成分复杂多样,据报道有色素、糖苷类、萜类、多羟基酚类、挥发油、脂肪酸、微量元素、甾体、香豆素、脂肪酸盐等^[8-9],但有关桂花籽核仁油研究报道较少。因此,本文对超声辅助提取桂花籽核仁油工艺进行优化研究,并通过GC-MS确定其化学成分,为其工业化生产、经济价值提升提供一定的依据和理论参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

风干桂花籽,采收于湖南科技学院校园,人工去壳得核仁,充分烘干后粉碎,过40目筛备用;石油醚(60~90℃)、正己烷、甲醇、氢氧化钾为分析纯。

超声波萃取仪,TE124S电子天平,RE-52B旋转蒸发仪,中兴FW-200粉碎机,QP2010 Plus气质联用仪。

1.2 试验方法

1.2.1 桂花籽核仁油的提取

称取桂花籽核仁粉5g于圆底烧瓶中,再按一定料液比加入石油醚,设置一定超声时间、超声温度和超声功率,提取完成后过滤,滤液转置一个称重的蒸发瓶中,在40℃下使用减压旋转蒸发仪将溶剂完全回收,干燥后冷却,将蒸发瓶与提取油脂一起称重,按下式计算桂花籽核仁油得率。

$$P = (m' - m) / M \times 100\%$$

式中: P 为桂花籽核仁油得率,%; m' 为桂花籽核仁油与蒸发瓶的总质量,g; m 为蒸发瓶的质量,g; M 为桂花籽核仁粉的质量,g。

1.2.2 GC-MS分析

样品制备:取0.5 mL桂花籽核仁油于容量瓶中,加入2 mL正己烷、0.5 mL 0.4 mol/L KOH-CH₃OH溶液,70℃水浴10 min,冷却后再加入10 mL蒸馏水,振荡,静置,取上层清液,待测^[10]。

GC-MS分析条件^[11]:色谱柱为Rt®-5MS石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气为He,流速1.0 mL/min;进样口温度250℃;检测器温度230℃;升温程序为初始柱温80℃,保持4 min,以8℃/min速率升至280℃,保持4 min;无分流进样,进样量0.5 μL;离子化方式为EI,电子能量70 eV,离子源温度250℃,质量扫描范围40~550。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 料液比对得率的影响

固定超声温度50℃、超声时间20 min和超声功率200 W条件下,考察不同料液比对桂花籽核仁油得率的影响,结果见图1。

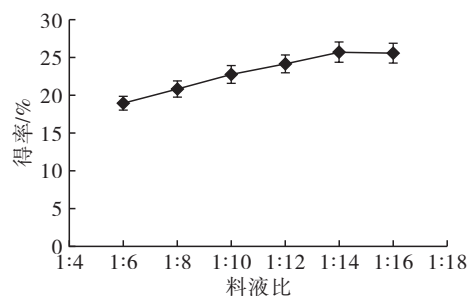


图1 料液比对得率的影响

从图1可以看出,料液比从1:6增加至1:14,桂花籽核仁油得率逐渐提高,继续增加料液比,桂花籽核仁油得率变化较小。增加料液比可以提高有效成分的扩散速度,有助于桂花籽核仁油从基质中溶出。考虑到提取液浓缩所需的能耗,正交试验选择料液比范围为1:12~1:16。

2.1.2 超声时间对得率的影响

固定超声温度50℃、料液比1:12和超声功率200 W条件下,考察不同超声时间对桂花籽核仁油得率的影响,结果见图2。

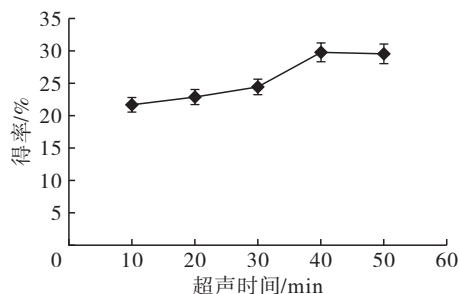


图2 超声时间对得率的影响

由图2可以看出,在超声时间10~40 min之间,随着超声时间的延长桂花籽核仁油得率增大,但随着超声时间继续延长,桂花籽核仁油得率不再明显增加,可能40 min时提取得比较完全。所以正交试验选择超声时间范围为30~50 min。

2.1.3 超声温度对得率的影响

固定料液比 1:12、超声时间 20 min 和超声功率 200 W 条件下,考察不同超声温度对桂花籽核仁油得率的影响,结果见图 3。

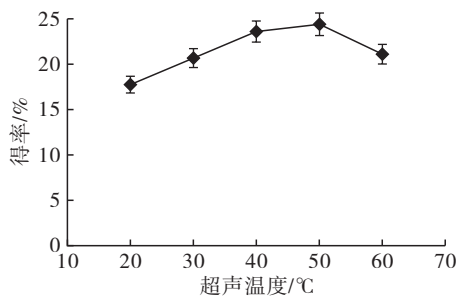


图3 超声温度对得率的影响

从图3可以看出,随着超声温度的升高,桂花籽核仁油得率呈先增加后减小的趋势。超声温度过高,接近石油醚沸点,可能造成石油醚汽化或者破坏了桂花籽核仁油,导致得率下降^[12]。因此,正交试验选择超声温度范围为 40 ~ 60 °C。

2.1.4 超声功率对得率的影响

固定料液比 1:12、超声时间 20 min 和超声温度 50 °C 条件下,考察不同超声功率对桂花籽核仁油得率的影响,结果见图 4。

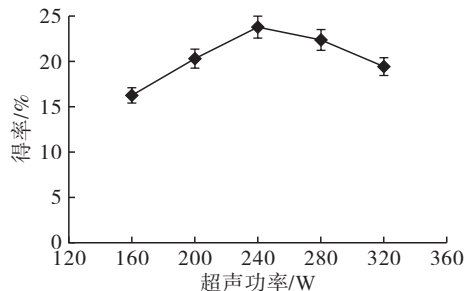


图4 超声功率对得率的影响

从图4可以看出,随着超声功率的增加,桂花籽核仁油得率呈先增加后减小的趋势。随着超声功率的增大,空化和机械作用越强烈,分子扩散速度越快,一定功率范围内油脂渗出就越快,但是超声功率过大,可能破坏了桂花籽核仁油,从而不利于提取^[13]。因此,正交试验选择超声功率范围为 200 ~ 280 W。

2.2 正交试验

在单因素试验的基础上,对桂花籽核仁油提取工艺的料液比(A)、超声时间(B)、超声温度(C)和超声功率(D)4个因素按照 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交试验,正交试验因素水平见表1,以桂花籽核仁油得率为考察指标,并对各因素水平结果进行极差分析和方差分析,正交试验设计及结果见表2,正交试验方差分析见表3。

表1 正交试验因素水平

水平	A 料液比	B 超声时间/min	C 超声温度/°C	D 超声功率/W
1	1:12	30	40	200
2	1:14	40	50	240
3	1:16	50	60	280

表2 正交试验设计及结果

试验号	A	B	C	D	得率/%
1	1	1	1	1	23.46
2	1	2	2	2	30.18
3	1	3	3	3	27.37
4	2	1	2	3	26.78
5	2	2	3	1	25.73
6	2	3	1	2	30.07
7	3	1	3	2	29.48
8	3	2	1	3	27.32
9	3	3	2	1	25.85
k_1	27.003	26.573	26.950	25.013	
k_2	27.527	27.743	27.603	29.910	
k_3	27.550	27.763	27.527	27.157	
R	0.547	1.190	0.653	4.897	

表3 正交试验方差分析

方差来源	离差平方和	自由度	均方差	F
A(误差)	0.573	2	0.287	1.000
B	2.785	2	1.393	4.860
C	0.765	2	0.383	1.335
D	36.152	2	18.071	63.092**

注: $F_{0.05} = 19.000$ 。

由表2可知,4个因素的极差分析结果为 $R_D > R_B > R_C > R_A$,即影响桂花籽核仁油提取效果的因素依次为:超声功率 > 超声时间 > 超声温度 > 料液比,最佳试验因素组合为 $A_3B_3C_2D_2$,即最佳工艺条件为料液比 1:16、超声时间 50 min、超声温度 50 °C、超声功率 240 W。由表3可知,超声功率对试验结果具有显著性影响,而超声时间、超声温度和料液比影响均不显著,因此从节约时间、溶剂、能源的角度考虑,可以选择最佳工艺条件为料液比 1:12、超声时间 30 min、超声温度 40 °C 和超声功率 240 W。

为了验证工艺条件的可靠性,在最佳工艺条件下进行3次平行试验,桂花籽核仁油得率分别为 30.98%、31.72%、32.36%,平均值为 31.69%。

2.3 GC-MS 分析

对所得桂花籽核仁油进行 GC-MS 分析,利用计算机标准谱库对比,从桂花籽核仁油中鉴定出7种主要成分,桂花籽核仁油的 GC-MS 谱图见图5,桂花籽核仁油的主要成分见表4。

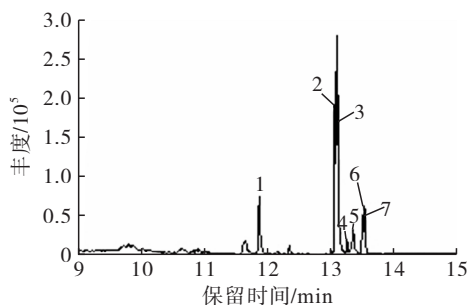


图5 桂花籽核仁油的GC-MS谱图

表4 桂花籽核仁油的主要成分

序号	保留时间/min	化合物	相对含量/%
1	11.859	肉豆蔻酸	11.02
2	13.058	亚油酸	30.21
3	13.093	油酸	37.98
4	13.249	15-甲基十六烷酸	1.95
5	13.344	棕榈酸	5.65
6	13.493	硬脂酸	6.25
7	13.525	棕榈油酸	6.94

由表4可知,桂花籽核仁油共鉴定出的7种主要成分分别为油酸(37.98%)、亚油酸(30.21%)、肉豆蔻酸(11.02%)、棕榈油酸(6.94%)、硬脂酸(6.25%)、棕榈酸(5.65%)、15-甲基十六烷酸(1.95%)。不饱和脂肪酸(油酸、亚油酸、棕榈油酸)含量较高,达到了75.13%,油酸含量虽然比山茶油、橄榄油中低一些,但是多烯不饱和脂肪酸(亚油酸)比山茶油、橄榄油高很多^[14]。此外,棕榈油酸与亚油酸一样具有降低血脂、软化血管、降低血压、促进微循环的作用,可预防或减少心血管疾病的发生^[15-16],可见桂花籽核仁油有可能成为一种非常健康的植物油脂。

3 结论

在单因素试验基础上采用正交试验优化桂花籽核仁油的超声波辅助提取工艺,得到最佳的工艺条件为:料液比1:12,超声时间30 min,超声温度40℃和超声功率240 W。在最佳工艺条件下,桂花籽核仁油得率为31.69%。

通过GC-MS分析,从桂花籽核仁油中鉴定出7种主要成分,主要为油酸(37.98%)、亚油酸(30.21%)、肉豆蔻酸(11.02%)和棕榈油酸(6.94%),具有较高的不饱和脂肪酸含量(75.13%)。由于含有的棕

榈油酸与亚油酸具有广泛的保健作用,桂花籽核仁油有可能成为一种健康的植物油脂,具有较好的开发前景和市场潜力。

参考文献:

- [1] 张世琦. 咸安区桂花商品生产基地建设项目可行性研究[J]. 中国商界, 2012(11): 174.
- [2] 李述春. 桂花芽插栽培管理技术[J]. 农村百事通, 2006(5): 32.
- [3] 周利兵. 不同品种桂花氨基酸的灰色模式识别[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2014(13): 166-167.
- [4] 刘燕. 化痰散淤药——桂花[J]. 长寿, 2009(7): 42.
- [5] 蔡姮婧. 桂花入药亦治病[J]. 开卷有益——求医问药, 2005(5): 40-41.
- [6] 邹登峰, 叶妹, 窦锡彬, 等. 正交试验优选桂花籽中原花青素的提取工艺[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(23): 28-30.
- [7] 鄢洪星, 黄义林, 周传涛, 等. 桂花经济价值及其繁育技术[J]. 现代农业科技, 2009(1): 62-63.
- [8] 尹伟, 刘金旗, 张国升. 桂花果实的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2013, 38(24): 4329-4334.
- [9] 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(6): 238-243.
- [10] 殷家福, 高华, 张雪. 刀把木种仁油化学成分的GC-MS分析[J]. 中国油脂, 2017, 42(11): 42-44.
- [11] 姜红宇, 刘郁峰, 谢国飞, 等. 陆英挥发油超临界CO₂萃取工艺优化及其成分分析[J]. 食品与机械, 2017(10): 154-157.
- [12] 刘花花, 康健, 欧荣, 等. 新疆石榴籽油的超声辅助提取工艺及GC-MS分析[J]. 中国油脂, 2015, 40(1): 6-9.
- [13] 金玲, 娄涛涛, 贺凤秋, 等. 鬼脸菩提种仁油提取工艺及GC-MS分析[J]. 中国油脂, 2016, 41(5): 11-14.
- [14] 李曼曼, 柏伟荣, 徐振秋, 等. 海菜籽油与山茶油、橄榄油不饱和脂肪酸含量比较研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(增刊): 130-132.
- [15] 高山, 王晶, 刘暄, 等. 沙棘果油中棕榈油酸分离方法的研究[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(2): 40-45.
- [16] 水栋, 徐泉, 翁新坤, 等. 沙枣仁油的成分分析及清除自由基能力的研究[J]. 时珍国医国药, 2014, 25(5): 1058-1060.