文章编号:1001-7380(2019)04-0013-03

圆锥梾木种仁油理化性质及脂肪酸成分分析

李冬林1,薛 源2,于成景2,许 松2

(1. 江苏省林业科学研究院,江苏 南京 211153; 2. 南京珍珠泉园林建设有限公司,江苏 南京 211805)

摘要:采用索氏抽提法提取圆锥梾木种仁油,分析了种仁油理化指标,并利用气相色谱质谱联用技术(GC-MS)对油的脂肪酸组成进行了分析。结果表明:圆锥梾木种仁出油率为 7.0%,折光指数为 1.4804,相对密度 0.98,酸值 (KOH) 39.46 mg/g,皂化值(KOH) 175.94 mg/g。经 GC-MS 分析鉴定,圆锥梾木种仁油检出 11 种脂肪酸成分,检出率 99.70%。其中,饱和脂肪酸 4 种,含量占比为 7.51%,不饱和脂肪酸 7 种,含量占比 92.19%,未知成分 0.3%。关键词:圆锥梾木;种仁油;理化性质;脂肪酸成分

中图分类号: Q949. 93; S759. 3+3; S794. 9

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1001-7380.2019.04.003

Analysis of physicochemical properties and fatty acid composition from *Cornus racemosa* seed kernel oil

Li Donglin¹, Xue Yuan², Yu Chengjing², Xu Song²

(1. Forestry Academy of Jiangsu, Nanjing 211153, China;

2. Nanjing Pearl Spring Garden Construction Co., Ltd., Nanjing 211805, China)

Abstract: The *Cornus racemosa* seed kernel oil was obtained by Soxhlet extraction, and its physical and chemical indexes were analyzed. The fatty acid composition was identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that the seed kernel oil production rate of *C. racemosa* seeds was 7.0%, with refractive index of 1.480 4, relative density of 0.98, acid value(KOH) of 39.46 mg/g, saponification value (KOH) of 175.94 mg/g. The results of GC-MS analysis showed that there were 11 kinds of fatty acids determined from the seeds oil, with detectable rate of 99.70%. Among them, there were 4 kinds of saturated fatty acids, accounting for 7.51%, and 7 kinds of unsaturated fatty acids, accounting for 92.19%.

Key words: Cornus racemosa; Seed kernel oil; Physicochemical property; Fatty acid composition

引进世界优良的木本油料植物和先进的栽培技术是解决我国植物种质资源缺乏,丰富我国经济植物物种多样性,提高物种资源利用率的一条重要途径。梾木为梾木属(Cornus)植物的统称,隶属于山茱萸科[1]。据文献报道,本属全世界约有40余种,主要分布于北温带至北亚热带[1-2]。梾木多为灌木或小乔木,树型优美,叶色鲜艳,果实亮丽,很具有观赏价值,适合城乡园林绿化和植物造景应用。果实为核果,种子多数含油,可作食用或工业用油,具有广阔的应用前景和开发潜力[3]。开展梾

木属植物资源的培育和应用,对于保护和利用本属 珍贵的种质资源,提高生物物种多样性,提升城乡 生态环境建设具有重要的现实意义。

圆锥梾木(Cornus racemosa)原产于加拿大东南部和美国东北部。生长高度2—5 m,树皮灰色,树冠直立、圆形,叶互生,叶表面有明显纤毛;5—6月开花,花白色,小型,花瓣4,聚伞花序,花径4.5—5.1 cm。果实初期绿色,夏末逐渐变成白色;核果,果梗红色;秋天,叶略带红色或紫色^[4]。多年的栽培试验表明,本种较耐水湿,在江苏的沼泽及排水不良的

收稿日期:2019-06-10;修回日期:2019-06-30

基金项目:江苏省林业科技创新与推广项目"能源观赏兼用树种梾木优良种质繁育与栽培应用示范"(LYKJ[2018]32); 国家林业局 948 项目"美洲梾木优良种质资源及培育技术引进"(2011-4-30)

作者简介:李冬林(1969-),男,河南睢县人,研究员,博士。主要从事植物学研究。E-mail:704020830@ qq.com。

洼地及坡地均能生长良好,很有推广前景。目前,尚 无圆锥梾木种仁含油量及脂肪酸成分的研究报道。 本文利用现行的国家标准方法,测定了圆锥梾木种仁 油的理化性质,并应用气相色谱-质谱(GC-MS)法分 析了脂肪酸成分,以期为该植物的开发利用和应用推 广提供一定的参考依据。

1 材料与方法

1.1 种实来源及前处理

种源来自美国密苏里植物园(4344 Shaw Blvd., St. Louis, MO 63110)。种实于 2012 年秋由中国林木子公司引进,种植于江苏省林业科学研究院实验林场(南京市江宁区东善桥,118°46′00″E,31°51′25″N)。在南京,本种陆地栽培生长良好,2017 年开始正常开花结实,每株结实 0. 2—0. 4 kg。供试材料于2018 年 9 月人工采集,经 45 ℃温水浸泡 3 d 后,进行手搓、去肉、过滤、晾干,获得纯净的核果(带有骨质的内果皮)2 kg 待测分析。

1.2 种仁油提取方法

种仁油的提取参考国家标准 GB/T5518-2008, 采用无水乙醚提取,超声波提取法^[5-6]:将核果敲碎,取纯净种仁30—35 g,磨碎,过筛(孔径1 mm)后备用。用石油醚包扎、浸泡 30 min,超声波提取80 min (每次 20 min) 4次,经过滤、合并滤液、浓缩干燥后称重即得到油,并计算出油率。

1.3 种仁油理化性质测定

种仁油的相对密度的测定依据 GB/T5518-2008, 采用量筒法[6]; 酸值(S)的测定依据

GB/T5530-2005,采用热乙醇测定法^[7];皂化值(I_s)的测定依据 GB/T5534-2008^[8];折光指数的测定依据 GB/T5527-2010,阿贝折光仪测定^[9]。

1.4 油脂肪酸组成及相对含量测定

1.4.1 甲酯化方法 取种仁油 0.5 g 放于 25 mL 烧杯中,加入 5 mL 的无水乙醇溶解,加入 1 滴 1% 酚酞指示溶液,用 6%的四甲基氢氧化胺甲醇溶液滴定至粉红色 30 s,至不褪色为止。

1.4.2 GC-MS 分析条件 仪器使用德国产 Agilent 7890/5975 气相质谱连用仪;色谱柱:HP-5MS 30 m× 250 μ m×0. 25 μ m;色谱条件:汽化温度 280 $^{\circ}$ C,载气 He,流速 1 mL/min,进样 0. 2 μ L,分流比 100:1,升 温条件 150 $^{\circ}$ C,保持 2 min,以 2 $^{\circ}$ C/min 升温至 250 $^{\circ}$ C,保持 10 min。质谱条件:离子源温度 230 $^{\circ}$ C,电压 70 eV,扫描范围 50—550 amu。

2 结果与分析

2.1 种仁油的理化性质

经检验,圆锥梾木种仁油色泽为褐色,清亮透明, 出油率为7.00%,相对密度0.98,带有香味。圆锥梾 木种仁油的折光指数为1.4804,酸值9.46 mg/g,皂 化值175.94 mg/g。

2.2 种仁油肪酸成分及相对含量

采用 GC-MS 检测圆锥梾木种仁油中的脂肪酸成分。图 1 为脂肪酸甲酯的总离子流图。各色谱峰相应的质谱图经 NIST 2005 版谱库检索与分析,采用面积归一化法,计算出各成分的相对含量,结果见表 1。

表 1	圆锥梾木种仁油肪酸种类及含量测定结果
-----	--------------------

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	分子量	含量/%		
					进样 1	进样 2	平均
1	20. 72	十六碳酸甲酯(棕榈酸甲酯)	$C_{17}H_{34}O_{2}$	270	2. 72	2. 71	2. 72
2	22. 09	十六碳酸乙酯(棕榈酸乙酯)	$C_{18}H_{36}O_2$	284	2. 57	2. 57	2. 57
3	24. 10	9,12-十八二烯酸甲酯(亚油酸甲酯)	$C_{19}H_{34}O_{2}$	294	33. 14	32. 59	32. 87
4	24. 20	9-十八烯酸甲酯(油酸甲酯)	$C_{19}H_{36}O_{2}$	296	9. 91	9.49	9.70
5	24. 30	11-十八烯酸甲酯	$C_{19}H_{36}O_{2}$	296	0.49	0	0. 25
6	24. 68	十八碳酸甲酯(硬脂酸甲酯)	$C_{19}H_{38}O_{2}$	298	1. 14	1.09	1. 12
7	25. 03	9,11-十八二烯酸甲酯	$C_{19}H_{34}O_{2}$	294	2. 09	2. 23	2. 16
8	25. 19	10, 12-十八二烯酸甲酯	$C_{19}H_{34}O_{2}$	294	2. 4	2. 56	2.48
9	25. 38	9,12-十八二烯酸乙酯(亚油酸乙酯)	$C_{20}H_{36}O_{2}$	308	34. 65	36. 38	35. 52
10	25. 46	9-十八烯酸乙酯(油酸乙酯)	$C_{20}H_{38}O_2$	310	9. 17	9. 28	9. 23
11	25. 58	未知成分	_	_	0.6	0	0.30
12	25. 93	十八碳酸乙酯	$C_{20}H_{40}O_2$	312	1. 12	1. 10	1. 11

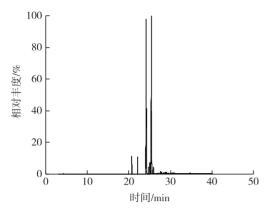


图 1 圆锥梾木种仁油肪酸甲酯总离子流图

由表1可以看出,圆锥梾木种仁油共检出11种脂肪酸成分,检出率99.70%。其中,饱和脂肪酸4种,分别是十六碳酸甲酯(棕榈酸甲酯,2.72%)、十六碳酸乙酯(棕榈酸乙酯,2.57%),总含量占比为7.51%;共检出不饱和脂肪酸7种,分别是9,12-十八二烯酸甲酯(亚油酸甲酯,32.87%)、9-十八烯酸甲酯(油酸甲酯,9.70%)、11-十八烯酸甲酯(0.25%)、9,11-十八二烯酸甲酯(2.16%)、10,12-十八二烯酸甲酯(2.48%)、9,12-十八二烯酸乙酯(亚油酸乙酯,35.52%)、9-十八烯酸乙酯(油酸乙酯,9.23%),总含量占比92.19%,为饱和脂肪酸成分的11.27倍。比较而言,以亚油酸类占比最大(68.39%),其次是油酸类(18.92%)。未知成分仅占0.30%。

3 结论

圆锥梾木种子的出油率为 7.00%, 折光指数为 1.480 4, 相对密度 1.02, 酸值(S) 为 9.46 mg/g, 皂化值(I_s) 为 175.94 mg/g, 这些物理性质的测定有助于了解本植物种仁油的可食性和相对利用价值。酸值是用来检验油中游离脂肪酸含量的一项指标,测定油酸值既可以评价油品质的好坏, 为选择油料用途的重要考量指标^[5]。本试验表明, 圆锥梾木种仁油的酸值(9.46) 显著高于山茱萸(C. officinalis)籽油(0.97)^[10], 与丝瓜籽油的酸值相当(9.9)^[11],均属于高酸值油, 表明油中游离脂肪酸含量较多,这与 GC-MS 的检测结果相一致。

一般而言,油的皂化值与油的相对分子质量有密切关系一般呈负相关,即脂肪酸相对分子质量小的油其皂化值大;反之,脂肪酸相对分子质量大的油皂化值小^[5]。由此可以推断,组成圆锥梾木种仁油的脂肪酸相对分子质量较小,长碳链的脂肪酸含量较低。圆锥梾木种仁油的皂化值小于樱桃(*Prunus pseudocerasus*)

仁油(185.3)^[12]、油菜(*Brassica napus*)油(182.8)^[13],和无患子(*Sapindus mukorossi*)油(215.81)^[14]的皂化值,说明圆锥梾木种仁油的流动性不良。

圆锥梾木种仁油共检出 11 种脂肪酸。其中,饱和脂肪酸检出 4 种,总含量占比为 8.09%;不饱和脂肪酸检出 7 种,总含量占比为 92.2%。而以亚油酸类 检出率最高(68.39%),其次是油酸类(18.92%)。亚油酸是功能性多不饱和脂肪酸中被最早认识的一种,具有胆固醇脂化、降低血清和肝脏中的胆固醇水平,预防糖尿病和抑制动脉血栓的形成和重要作用[15]。油酸则可降低血液总胆固醇和有害胆固醇,却不降低有益胆固醇,被称为"安全脂肪酸",能够减少胆固醇在血管上的沉积,有预防动脉硬化等作用,对中老年人的心脑血管健康非常有益[16]。因此,该种仁油可尝试进行深加工作为优质食用油的原料,但整体出油率偏低(7%)。

参考文献:

- [1] 中国植物志编辑委员会.中国植物志(第56卷)[M].北京: 科学出版社,1990.
- [2] WASSON E, RODD T. 世界园林乔灌木[M]. 包志毅,译. 北京:中国林业出版社,2004.
- [3] 李冬林,向其柏. 梾木属种质资源研究进展[J]. 西南林业大学学报,2012,32(2):95-100.
- [4] ALFRED R. Manual of cultivated trees and shrubs hardy in North America M. The MacMillan Company, 1951.
- [5] 李桂华, 钱向明, 毕艳兰. 油料油检验与分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 36-188.
- [6] 全国粮油标准化技术委员会. GB/T 5518-2008 粮油检验粮食、油料相对密度的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- [7] 国家粮食局. GB/T 5530-2005 动植物油酸值和酸度测定[S]. 北京;中国标准出版社, 2005.
- [8] 全国粮油标准化技术委员会. GB/T 5534-2008 动植物油皂化值的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- [9] 全国粮油标准化技术委员会. GB/T 5527-2010 动植物油折光 指数的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2010.
- [10] 李 红,张培旗,刘 军,等. 山茱萸籽油的理化性质及脂肪酸组成分析[J]. 中国油, 2012,37(3):85-87.
- [11] 卢 奎,林 强,马 丽,等. 丝瓜籽油的理化性质及成分分析 [J]. 中国油, 2008,33(10):77-79.
- [12] 张玲丽,卢 奎. 樱桃仁油的理化性质及成分分析[J]. 中国油, 2009, 34(9):74-76.
- [13] 龙伶俐, 薛雅琳, 张 东, 等. 油茶籽油主要特征成分的研究 分析[J]. 中国油, 2012, 37(4);78-82.
- [14] 黄素梅,王敬文,杜孟浩,等.无患子籽油肪酸成分分析[J]. 中国油,2009,34(1):74-67.
- [15] 张小平,邓东周,鄢武先,等.山桐子作为木本油料资源的开发潜力[J].四川林业科技,2011,32(2):80-83.
- [16] 张越华,曾和平. 脂肪酸在生命过程中的作用研究进展[J]. 中国油,2006,31(12):11-16.