

文章编号:1001-6880(2014)3-0380-04

# 凤丹籽油理化特性及脂肪酸 GC-MS 分析

钱明月,李梅青\*,吴 悠,孙 强

安徽农业大学茶与食品科技学院,合肥 230036

**摘要:**凤丹,因产于安徽铜陵凤凰山而得名。采用索氏提取法提取得到凤丹籽油,并对其部分理化特性进行测定;经甲酯化处理后,应用气相色谱/质谱(GC-MS)联用仪分析鉴定其组分,采用峰面积归一化法确定各组分含量。结果表明:凤丹籽含油率为 34.86%;凤丹籽油的相对密度( $d_4^{20}$ )0.91、酸值(KOH)3.85 mg/g、碘值(I)175.63 g/100 g、皂化值(KOH)113.66 mg/g、过氧化值 2.91 meq/kg;凤丹籽油中共分离鉴定出 21 种组分,主要是亚油酸、亚麻酸、棕榈酸和硬脂酸等,不饱和脂肪酸占 89.00%,饱和脂肪酸占 10.77%;除脂肪酸外,还检测出少量的酚类和烷烃。凤丹籽油是一种高不饱和脂肪酸含量的油脂,可作为油脂新资源进行深度开发。

**关键词:**凤丹籽油;气相色谱/质谱;脂肪酸;理化特性

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

## Analysis of Physicochemical Properties and Fatty Acids of *Paeonia ostii* Seed Oil by GC-MS

QIAN Ming-yue, LI Mei-qing\*, WU You, SUN Qiang

College of Tea &amp; Food Science &amp; Technology, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China

**Abstract:** *Paeonia ostii* was produced in Phoenix mountain of Tongling in Anhui. In this study, the oil from *P. ostii* seed was extracted by Soxhlet extraction and some of the physicochemical properties of *P. ostii* seed oil were determined. After being methyl-esterified, the fatty acid composition of *P. ostii* seed oil was analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) and the relative contents of fatty acids were determined by peak area normalization method. The results showed that *P. ostii* seed contained about 34.86% oil; the physicochemical properties of the oil were as follows: relative density ( $d_4^{20}$ ) was 0.91, acidity value was 3.85 mg KOH/g, iodine value was 175.63 g/100 g, saponification value was 113.66 mg KOH/g, peroxide value was 2.91 meq/kg, 21 components were identified from *P. ostii* seed oil, which included 89.00% of unsaturated fatty acids, 10.77% of saturated fatty acids and a small amount of phenols and alkanes. The major fatty acids were 9,12,15-octadecatrienoic acid, 9,12-octadecadienoic acid (Z,Z), hexadecanoic acid and octadecanoic acid. *P. ostii* seed oil had abundant unsaturated fatty acids and can be used as a new resource of oil industry for future development.

**Key words:** *Paeonia ostii* seed oil; gas chromatography/mass spectrometry; fatty acid; physicochemical properties

牡丹在河南洛阳、安徽铜陵和山东菏泽等地被广泛种植,而铜陵凤丹在药用牡丹中最为著名<sup>[1]</sup>。凤丹(*Paeonia ostii* T. Hong et J. X. Zhang),即铜陵牡丹,因主要产于安徽省南陵西山和铜陵凤凰山一带,故称之为凤丹<sup>[2]</sup>,属毛茛科芍药属灌木。因其独特的气候、土壤等条件,铜陵产的牡丹具有根粗、粉足、肉厚、木心细、久贮不变质等特点,与白芍、茯苓、菊花并称为安徽四大中药材。凤丹皮即凤丹

根皮,富含丹皮酚等多种生物活性物质,有着抗菌、抗病毒、抗炎、降血糖、抑制癌细胞增殖、清热凉血和活血散瘀等功效,具有较高的医疗、保健及药用价值<sup>[3]</sup>,被历代医药实践证明为药效最好,在 2006 年时被列为“国家地理标志保护产品”<sup>[4]</sup>,已成为生产药材牡丹皮的主流品种,在全国范围内被广泛引种<sup>[5]</sup>。

前期对牡丹的研究,大多集中在产自洛阳、菏泽的一些牡丹品种,而对地理保护标志产品——凤丹的研究还十分局限,主要集中在丹皮上,而对作为丹皮副产物的凤丹花、凤丹籽的研究与开发利用更是匮乏。如:孙强<sup>[6]</sup>利用 HS/SPME/GC/MS 技术对凤

丹白和凤丹粉两种鲜花中挥发性成分进行了研究,共检测出 50 种挥发性成分,并与其它品种牡丹花相比有两种特有成分。凤丹籽产率较高,根据铜陵地区凤丹的种植面积数据和平均产籽率推算,仅该地区凤丹籽的产量就约为 1500 吨/年。前期对凤丹籽的研究主要集中在种子培养上<sup>[7,8]</sup>。吴悠对凤丹籽总黄酮的超声波辅助提取工艺进行了研究,并采用 Box-Behnken 响应面设计分析方法优化了该工艺<sup>[9]</sup>;周海梅<sup>[10]</sup>对牡丹籽油脂进行提取并分析,得到提油率为 27%,共检测出 17 种脂肪酸,而以凤丹籽为原料提取油脂及对其中脂肪酸组分分析的研究尚未见报道。本研究对采用索氏提取法提取出的凤丹籽油进行部分理化特性分析,并应用气相色谱/质谱(GC/MS)联用仪对其脂肪酸组分进行分析和鉴定,确定脂肪酸各组分相对含量,为凤丹籽油的进一步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

凤丹籽:由北京同仁堂安徽分公司提供,经除杂挑选后去壳备用;石油醚(沸程 30 ~ 60 °C)、乙醚、氢氧化钾、甲醇,均为分析纯。

#### 1.1.2 主要仪器

GC/MS-QP2010 型气相色谱/质谱联用仪,日本岛津公司;索氏提取装置;RE-52A 型旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵,GZX-9146 MBE 数显鼓风干燥箱,H H-6 型数显恒温水浴锅,金坛市杰瑞尔电器有限公司;ML204 型电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

#### 1.2 凤丹籽油的提取

将凤丹籽粉碎后干燥并过 40 目筛,准确称取凤丹籽粉 10.0 g,用滤纸包好放入索氏提取器中,加入 150 mL 无水乙醚,连接好冷凝装置,放入 40 °C 水浴中回流提取 8 h,待冷却过滤后用将得到的提取液置于真空旋转蒸发仪上回收溶剂,得到黄色澄清油状液体,即凤丹籽油,保存于-4 °C 冰箱中分析备用。

为精确计算凤丹籽出油率,取平行试验中的一份放入 105 °C 烘箱中干燥至质量恒重,经计算,出油率为 34.86%。

#### 1.3 凤丹籽油部分理化特性的测定

相对密度、酸值、碘值、皂化值、过氧化值分别参

照 GB/T5526、GB/T5530、GB/T5532、GB/T5535. 2-2008、GB/T5538-2005。

### 1.4 凤丹籽油脂肪酸组分的 GC/MS 分析

#### 1.4.1 凤丹籽油的甲酯化

取凤丹籽油 0.2 g 于 10 mL 刻度试管中,加乙醚/石油醚混合溶剂(体积比为 1:1)2 mL 使其溶解,再加入浓度为 0.4 mol/L 的氢氧化钾-甲醇溶液 1 mL,振摇 1 min 后静置 15 min,加蒸馏水至刻度,静置使其分层,移出上层液体并加入无水硫酸钠静置过夜,取 1.0 μL 待测液进行 GC/MS 分析。

#### 1.4.2 气相色谱/质谱分析

##### 1.4.2.1 气相色谱条件

色谱柱:DB-5MS(30 m × 0.25 mm,0.25 μm)弹性石英毛细管色谱柱;载气:纯度为 99.995% 的高纯氦气;柱流量:0.8 mL/min;柱温程序:初始温度 80 °C,停留 5 min,以 6 °C/min 的速度升至 180 °C,停留 5 min,再以 8 °C/min 的速率升至 250 °C,停留 8 min;柱前压 47 kPa;分流比 1:20;进样口温度:250 °C,接口温度 250 °C;进样量 1.0 μL。

##### 1.4.2.2 质谱条件

电离源(EI)电离能量:70 eV;EM 电压:1294 V;离子源温度:230 °C;四级杆温度:150 °C;质量扫描范围:27 ~ 260 amu。

##### 1.4.2.3 数据处理和质谱检索

凤丹籽油经 GC/MS 分析后,根据质谱裂解规律并结合相关文献,利用计算机对凤丹籽油各组分进行 NIST08 谱库检索,确定其化学结构,采用峰面积归一化法计算相对含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 凤丹籽油理化特性

利用索氏提取器萃取的凤丹籽油的部分理化特性按照实验方法中 1.3 进行检测,结果见表 1。

表 1 凤丹籽油的理化特性

Table 1 Physicochemical properties of *P. ostii* seed oil

| 序号<br>No. | 理化特性<br>Physicochemical properties | 结果<br>Result |
|-----------|------------------------------------|--------------|
| 1         | 相对密度( $d_4^{20}$ )                 | 0.91         |
| 2         | 酸值(KOH)(mg/g)                      | 3.85         |
| 3         | 碘值(I)(g/100 g)                     | 175.63       |
| 4         | 皂化值(KOH)(mg/g)                     | 113.66       |
| 5         | 过氧化值(meq/kg)                       | 2.91         |

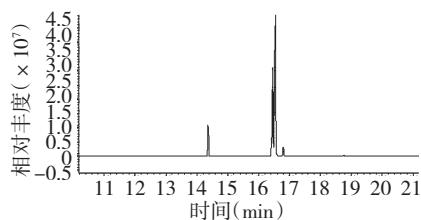


图 1 凤丹籽油脂肪酸甲酯的总离子流色谱图

Fig. 1 GC-MS Total ion current chromatogram of fatty acid in *P. ostii* seed oil

## 2.2 凤丹籽油中脂肪酸组分分析

按照上述 GC/MS 条件,凤丹籽油经甲酯化后进行 GC/MS 分析,得到凤丹籽油脂肪酸总离子流色谱图(TIC)如图 1 所示。

利用计算机对各色谱峰相应的质谱图进行 NIST08 标准谱库检索,再结合人工解析,确定凤丹籽油中各脂肪酸组分,各脂肪酸组分的相对含量按照峰面积归一化法计算,凤丹籽油 GC/MS 分析结果见表 2。

表 2 凤丹籽油脂肪酸组分及相对含量

Table 2 Compositions and relative contents of *P. ostii* seed oil

| 峰号<br>Peak number | 保留时间<br>Retention time( min) | 化合物<br>Compound  | 分子式<br>Molecular formula                       | 相对含量<br>Relative content( % ) |
|-------------------|------------------------------|------------------|--|-------------------------------|
| 1                 | 8.589                        | 4-甲基-2,6-二叔丁基-苯酚 | C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 0.02                          |
| 2                 | 11.713                       | 肉豆蔻酸甲酯           | C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> | 0.08                          |
| 3                 | 12.718                       | 2-辛基环丙烷十二酸甲酯     | C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> | 0.01                          |
| 4                 | 12.865                       | 8-壬烯酸甲酯          | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 0.02                          |
| 5                 | 13.072                       | 十五烷酸甲酯           | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> | 0.03                          |
| 6                 | 14.045                       | 二十碳烯酸甲酯          | C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> | 0.06                          |
| 7                 | 14.101                       | 棕榈油酸甲酯           | C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> | 0.12                          |
| 8                 | 14.369                       | 棕榈酸甲酯            | C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 8.07                          |
| 9                 | 15.325                       | 十七碳烯酸甲酯          | C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 0.11                          |
| 10                | 15.608                       | 十七酸甲酯            | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> | 0.16                          |
| 11                | 16.452                       | 亚油酸甲酯            | C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 33.34                         |
| 12                | 16.547                       | 亚麻酸甲酯            | C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> | 54.81                         |
| 13                | 16.798                       | 硬脂酸甲酯            | C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> | 2.29                          |
| 14                | 17.192                       | 12,15-十八碳二烯酸甲酯   | C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 0.01                          |
| 15                | 17.268                       | 8,11,14-二十碳三烯酸甲酯 | C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> | 0.02                          |
| 16                | 17.522                       | 11,14-二十碳二烯酸甲酯   | C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> | 0.03                          |
| 17                | 17.634                       | 二十二碳烯酸甲酯         | C <sub>23</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> | 0.06                          |
| 18                | 18.507                       | 5,8-十八碳二烯酸甲酯     | C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 0.1                           |
| 19                | 18.755                       | 顺-11-二十碳烯酸甲酯     | C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> | 0.32                          |
| 20                | 19.027                       | 花生酸甲酯            | C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> | 0.13                          |
| 21                | 23.451                       | 十八烷              | C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>                | 0.15                          |

从表 2 中可看出,凤丹籽油经 GC/MS 分析后共鉴定出 21 种物质。饱和脂肪酸有 7 种,占 10.77%,以棕榈酸(8.07%)、硬脂酸(2.29%)为主;不饱和脂肪酸有 12 种,占 89.00%,其中单不饱和脂肪酸相对含量较少,占 0.69%,多不饱和脂肪酸相对含量高达 88.31%,亚油酸(33.34%)、亚麻酸(54.81%)占据大部分;除主要脂肪酸外,还分析

出了少量的奇数碳的脂肪酸(十七碳烯酸和十七酸)、烷烃(十八烷)和酚类(4-甲基-2,6-二叔丁基-苯酚)。与刘建华等<sup>[11]</sup>报道的牡丹籽油中脂肪酸组成(棕榈酸 7.716%、硬脂酸 0.177%、亚油酸 28.121%、亚麻酸 57.931%)相比,除硬脂酸外,结果较为相近,其中多不饱和脂肪酸(亚油酸和亚麻酸)相对含量非常接近。但与戚军超等<sup>[12]</sup>(亚油酸

20.57%、亚麻酸 32.72%) 和周海梅等<sup>[10]</sup>(亚油酸 21.40%、亚麻酸 33.87%) 所测定的牡丹籽油脂肪酸组成比较,亚麻酸和亚油酸的相对含量有较大差异。由此可看出,品种、气候条件和生长地域的不同对牡丹籽油脂肪酸组分存在着一定的影响。研究结果表明,凤丹籽油中人体必需的亚油酸和亚麻酸含量较为丰富,高达 88.15%。

### 3 结论

凤丹籽含油率为 34.86%;凤丹籽油的相对密度( $d_4^{20}$ )0.91、酸值(KOH)3.85 mg/g、碘值(I)175.63 g/100 g、皂化值(KOH)113.66 mg/g、过氧化值 2.91 meq/kg;通过采用 GC-MS 分析凤丹籽油,共分离鉴定出 21 种组分,主要是亚油酸、亚麻酸、棕榈酸和硬脂酸等,不饱和脂肪酸占 89.00%,饱和脂肪酸占 10.77%;除脂肪酸外,还检测出少量的酚类和烷烃。凤丹籽油是一种高不饱和脂肪酸含量的油脂,可作为油脂新资源进行深度开发。

### 参考文献

- 1 Li MQ(李梅青),Wu Y(吴悠),Sun Q(孙强),et al. The summarization of research of peony seed. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), Accepted.
- 2 Hong DY(洪德元),Pan KY(潘开玉). Taxonomical history and revision of Paeonia sect. Moutan (Paeoniaceae). *J Syst Evol* (植物分类学报),1999,37:351-368.
- 3 Qin YM(覃逸明),Huang YQ(黄雨清),Wang Q(王千),et al. Effects of different treatments on seed germination of *Paeonia ostii*. *China Seed Ind* (中国种业),2009,1:38-40.
- 4 Sun ZG(孙志国),Chen Z(陈志),Liu CW(刘成武),et al. Protection situation and countermeasures of national geo-
- graphical indication products of genuine medicinal materials in Anhui province. *J Anhui Agric Sci* (安徽农业科学),2010,38:7353-7355.
- 5 Guo BL(郭宝林),Basang DJ(巴桑德吉),Xiao PG(肖培根),et al. Research on the quality of original plants and material medicine of Cortex Paeoniae. *Chin J Chin Mat Med* (中国中药杂志),2002,27:654-657.
- 6 Sun Q(孙强),Li MQ(李梅青),Wu Y(吴悠),et al. Analysis of volatile components in two *Paeonia ostii* flowers by HS-SPME-GC/MS. *Chin J Spectro Lab* (光谱实验室),Accepted.
- 7 Jia Z(贾昭),Shi L(史莉). Sowing and breeding experiment of Peony. *Shaanxi J Agric Sci* (陕西农业科学),2011,57(6):96-98.
- 8 Qian XY(钱仙云),Xu YC(徐迎春),Chai CC(柴翠翠),et al. Effects of different chilling time and different concentrations of gibberellic acid on the epicotyl germination and seedling quality in *Paeonia ostii* 'Fengdan'. *China Forest Sci Technol* (林业科技开发),2009,23(6):48-51.
- 9 Wu Y(吴悠),Li MQ(李梅青),Sun Q(孙强),et al. Ultrasonic-assisted extraction technology of total flavonoids from *Paeonia ostii* T. Hong et J. X. Zhang seed. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), Accepted.
- 10 Zhou HM(周海梅),Ma JQ(马锦琦),Miao CY(苗春雨),et al. Physicochemical indexes and fatty acid composition of peony seed oil. *China Oils Fats* (中国油脂),2009,34(7):72-74.
- 11 Liu JH(刘建华),Cheng CG(程传格),Wang X(王晓),et al. Analysis of fatty acids in *Paeonia suffruticosa* andr. seeds. *Chem Anal Meter* (化学分析计量),2006,15(6):30-31.
- 12 Qi JC(戚军超),Zhou HM(周海梅),Ma JQ(马锦琦),et al. Analysis of the chemical constituents in Peony seed oil by GC-MS. *J Cere Oils* (粮食与油脂),2005,11:22-23.

(上接第 409 页)

- 3 Wei Q,He YP,Li JC. The Pharmacological effects of *Oxytropis Falcata* Bunge on the hypothalamo-pituitary-adrenocortical system. *Chin J Med*,1979,59:677-679.
- 4 Celiktas OY,Kocabas EEH,Bedir E,et al. Antimicrobial activities of methanol extracts and essential oils of *Rosmarinus officinalis*, depending on location and seasonal variations. *Food Chem*,2007,100:553-559.

- 5 Tim Cushnie TP,Lamb AJ. Antimicrobial activity of flavonoids. *Int J Antimicrob Ag*,2005,26:343-356.
- 6 Huang HS,Ma CG,Chen ZW. Pharmacological research progress of flavonoid compounds. *China J Chin Mater Med*,2000,25:589-591.
- 7 Jiang H,Hu JR,Zhan WQ,et al. Screening for fractions of *Oxytropis falcata* Bunge with antibacterial activity. *Nat Prod Res*,2009,23:953-959.