

气相色谱法分析超临界 CO₂ 萃取刺梨籽油的 脂肪酸组成

滕桂平^{1,2}, 唐泽群^{1,2}, 田弋夫², 余德顺^{1,2*}

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵阳 550025; 2. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550081)

摘要: 目的 采用气相色谱法(gas chromatography, GC)对超临界 CO₂ 萃取得到的贵州产刺梨籽油进行脂肪酸组成分析。**方法** 刺梨籽油经脂肪酸甲酯化处理后, 以 37 种脂肪酸甲酯混合标准品为参照, 采用气相色谱法进行测量, 根据保留时间和峰面积归一化法对刺梨籽油的脂肪酸组成进行定性定量分析。**结果** 该刺梨籽油主要含有棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸及花生酸 6 种脂肪酸, 以不饱和脂肪酸亚油酸、油酸、亚麻酸为主, 这 3 种脂肪酸含量占比高达 90.97%, 其中 n-6/n-3 不饱和脂肪酸的比例为 3.1:1。**结论** 刺梨籽油是一种富含不饱和脂肪酸, 且 n-6/n-3 脂肪酸比例合理、营养健康价值高的功能性油脂, 研究结果可为刺梨资源高附加值综合开发利用提供支撑。

关键词: 刺梨籽油; 超临界 CO₂; 萃取; 气相色谱法; 脂肪酸

DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2020.14.019

Analysis on fatty acid composition of *Rosa roxburghii* Tratt seed oil extracted by supercritical CO₂ using gas chromatography

TENG Gui-Ping^{1,2}, TANG Ze-Qun^{1,2}, TIAN Yi-Fu², YU De-Shun^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the fatty acid composition of *Rosa roxburghii* Tratt seed oil produced in Guizhou extracted by supercritical CO₂ using gas chromatography (GC). **Methods** *Rosa roxburghii* seed oil was treated with fatty acid methyl ester, then the fatty acid components were determined by gas chromatography with a mixed standard with 37 kinds of fatty acid methyl used as reference. The qualitative and quantitative analysis of the fatty acid composition were carried out according to retention time and normalization method for peak area. **Results** The *Rosa roxburghii* seed oil mainly contained 6 fatty acids, including palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid and arachidonic acid. It was mainly composed of unsaturated fatty acid linoleic acid, oleic acid and linolenic acid, and the content of these 3 main fatty acids together was 90.97%. The ratio of n-6/n-3 fatty acids was 3.1:1. **Conclusion** *Rosa roxburghii* Tratt seed oil is a kind of functional oil with reasonable n-6/n-3 fatty acid ratio and high nutritional and health value. These results can provide support for the comprehensive development and utilization of *Rosa roxburghii* Tratt resources.

KEY WORDS: *Rosa roxburghii* Tratt seed oil; supercritical CO₂; extraction; gas chromatography; fatty acid

基金项目: 中国科学院科技促进发展局农业科技项目(KFJ-FP-201703)

Fund: Supported by Bureau of Science & Technology for Development Chinese Academy of Sciences (KFJ-FP-201703)

*通讯作者: 余德顺, 研究员, 主要研究方向为超临界流体技术及生物资源综合利用。E-mail: yudeshun@vip.skleg.cn

*Corresponding author: YU De-Shun, Professor, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, No. 99 West Lincheng Road, Guiyang 550081, China. E-mail: yudeshun@vip.skleg.cn

1 引言

刺梨(*Rosa roxbunghii* Tratt)为蔷薇科多年生落叶灌木缢丝花的果实,中国西南地区特有天然野果,富含维生素 C 和超氧化歧化酶,有“维 C 之王”美誉^[1,2]。在贵州省有大面积人工种植,对长江、珠江上游生态保护屏障建设及当地脱贫攻坚发挥了非常重要的作用。目前刺梨资源开发利用产品主要为以果脯形式为主的果肉和榨汁后的果汁,附加值较低;刺梨果废渣中的刺梨籽在产品加工过程中未被破坏,但没有得到有效综合利用^[3]。刺梨籽中含刺梨籽油,出油率在 5%~10%左右^[4,5],目前刺梨籽油脂脂肪酸组成的分析研究大都以气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法进行^[6-8],其中含大量不饱和脂肪酸。采用 GC-MS 法时,常需要人工检索解析,操作麻烦耗时,且仪器费用较高,用脂肪酸甲酯标准品进行油脂脂肪酸组成分析的气相色谱法成熟且应用普遍,但现有对刺梨籽油中脂肪酸组成分析的 GC 法研究较少,特别是用 37 种混合脂肪酸甲酯标准对刺梨籽油进行全面分析的研究尚未见。本研究对产于贵州的刺梨籽用超临界 CO₂ 进行刺梨籽油提取,对所得油品经脂肪酸甲酯化后对标 37 种脂肪酸甲酯混合标准品,用气相色谱法对刺梨籽油中所含脂肪酸进行全面分析测定,以期发现潜在特色功能性食用油资源,为刺梨籽油高附加值利用及刺梨资源的综合开发提供理论支撑。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

SFE HA120-40-0.5 型超临界 CO₂ 萃取装置(江苏南通华安超临界萃取有限公司);FW100 高速万能粉碎机(天津泰斯特仪器有限公司);安捷伦 GC-7890A 气相色谱仪,配备氢火焰离子化检测器(美国安捷伦仪器公司)。

37 种脂肪酸甲酯混合标准品(10 mg/mL,上海安谱实验科技股份有限公司);氢氧化钠、无水硫酸钠(分析纯)、甲醇、正己烷(色谱纯)(国药集团);实验用水均为超纯水。

2.2 实验方法

2.2.1 刺梨籽油的提取

刺梨果购于贵州六盘水,经适当破碎后分离出刺梨籽,干燥后粉碎至 20~40 目备用。取适量粉状刺梨籽粉置于超临界 CO₂ 萃取装置中进行萃取,萃取压力 25 MPa,萃取温度 45 °C,萃取时间 1 h。萃取所得油脂,除去水分,称重并计算出油率为 7.89%。

2.2.2 刺梨籽油甲酯化

油脂甲酯化参照 GB5009.168-2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》^[9]进行,称取 0.5g 刺梨籽油,加入 2%(V/V)氢氧化钠甲醇溶液 8 mL,连接回流冷凝器,于 (80±1) °C 水浴上回流,直至油滴消失。甲酯化完全后水浴

冷却,加入适量无水硫酸钠,用 5 mL 正己烷进行萃取,静置分层,取 1mL 上清液稀释 100 倍后经 0.22 μm 滤膜过滤后上气相色谱仪。

2.2.3 色谱分析条件

色谱柱: CD-2560 石英毛细管柱(100 m×0.25 mm, 0.2 μm);升温程序:初始温度 140 °C, 4 °C/min 升温至 220 °C,保持 2 min;再以 1.5 °C/min 升温至 240 °C,保持 10 min;载气:高纯氮(99.999%),流速 1.0 mL/min;进样口温度 240 °C;检测器温度 250 °C;空气流量 300 mL/min,氢气流量 30 mL/min;尾吹气流量 30 mL/min;进样量 2 μL,分流比为 10:1。

2.2.4 数据处理

根据混合脂肪酸甲酯标准品出峰保留时间进行定性,峰面积归一化法进行定量分析。

3 结果与分析

3.1 混合脂肪酸甲酯标准品气相色谱分析

在上述仪器分析条件下,45 min 内混合标准中的 37 种脂肪酸甲酯达到了较好分离,且峰形较好,各种脂肪酸包括 C_{20:0} 和 C_{18:3n3}、C_{20:3n6} 和 C_{22:1n9} 和 C_{20:3n3} 完全分离,C_{24:0} 和 C_{20:5} 也得到较好的分离(见表 1 和图 1)。

表 1 37 种脂肪酸甲酯混合标准品保留时间

Table 1 Retention times of mixed standard for 37 kinds of fatty acid methyl ester

序号	脂肪酸甲酯	保留时间/min	序号	脂肪酸甲酯	保留时间/min
1	C _{4:0}	10.393	20	C _{18:2n6c}	24.100
2	C _{6:0}	10.773	21	C _{20:0}	24.735
3	C _{8:0}	11.413	22	C _{18:3n6}	25.270
4	C _{10:0}	12.471	23	C _{20:1}	25.772
5	C _{11:0}	13.199	24	C _{18:3n3}	25.929
6	C _{12:0}	14.072	25	C _{21:0}	26.396
7	C _{13:0}	15.087	26	C _{20:2}	27.414
8	C _{14:0}	16.229	27	C _{22:0}	28.138
9	C _{14:1}	17.312	28	C _{20:3n6}	28.684
10	C _{15:0}	17.476	29	C _{22:1n9}	29.257
11	C _{15:1}	18.627	30	C _{20:3n3}	29.410
12	C _{16:0}	18.816	31	C _{20:4n6}	29.713
13	C _{16:1}	19.811	32	C _{23:0}	29.953
14	C _{17:0}	20.175	33	C _{22:2}	31.043
15	C _{17:1}	21.227	34	C _{24:0}	31.838
16	C _{18:0}	21.620	35	C _{20:5}	31.941
17	C _{18:1n9t}	22.298	36	C _{24:1}	33.066
18	C _{18:1n9c}	22.602	37	C _{22:6ns}	37.365
19	C _{18:2n6t}	23.391			

脂肪酸甲酯在色谱分离时的规律性和杨明等^[10]报道一致, 饱和类脂肪酸, 碳原子数小先出峰, 如辛酸和癸酸; 不饱和脂肪酸, 不饱和度大的脂肪酸后出峰, 如油酸和亚油酸等。与李梓铭^[11]等的相关研究对比, 验证了其使用长色谱柱分离效果好的结论; 与李焕^[12]等的相关研究相比本研究的分析时间进一步缩短。实验结果和文献比较分析均表明本研究实验条件下 37 种脂肪酸甲酯混合标准 GC 法进行脂肪酸甲酯的检测分析可靠有效。

3.2 刺梨籽油脂肪酸组成分析

超临界 CO₂ 萃取刺梨籽油, 并经甲酯化后的样品在相同气相色谱仪器条件下进行分析, 其色谱图如图 2, 根据峰面积归一法计算各成分组成比例, 结果如表 2 所示。

由图 2 和表 2 可知, 刺梨籽油中主要脂肪酸组成为不

饱和脂肪酸, 其总含量高达 90.97%, 其中有作为人体“必要脂肪酸”的 n-6 系列亚油酸和 n-3 系列 α -亚麻酸^[13,14], n-6/n-3 比例为 3.1:1。相关研究表明亚油酸可改善心衰患者的心功能^[15], 还可降低血脂, 防止动脉硬化^[16]。 α -亚麻酸具有调节血脂, 降低血压、预防心脑血管疾病, 增强免疫力、抑制癌症的发生及转移, 保护视力及减肥等生理功能^[17,18]; 此外, 人类饮食中 n-6/n-3 多不饱和脂肪酸摄入及其比例对人体健康与疾病预防也有非常重要的意义, 邓泽元^[19]在对食用油脂消费状况及风险分析的研究中指出我国主要食用油脂中脂肪酸不平衡, n-6/n-3 多不饱和脂肪酸比值较高具健康风险, 而刺梨籽油 n-6/n-3 比例较低, 在 n-6/n-3 脂肪酸摄入比例对慢性病预防的推荐范围 1:1~4:1 内, 因此具有较高的营养及健康价值^[20,21]。

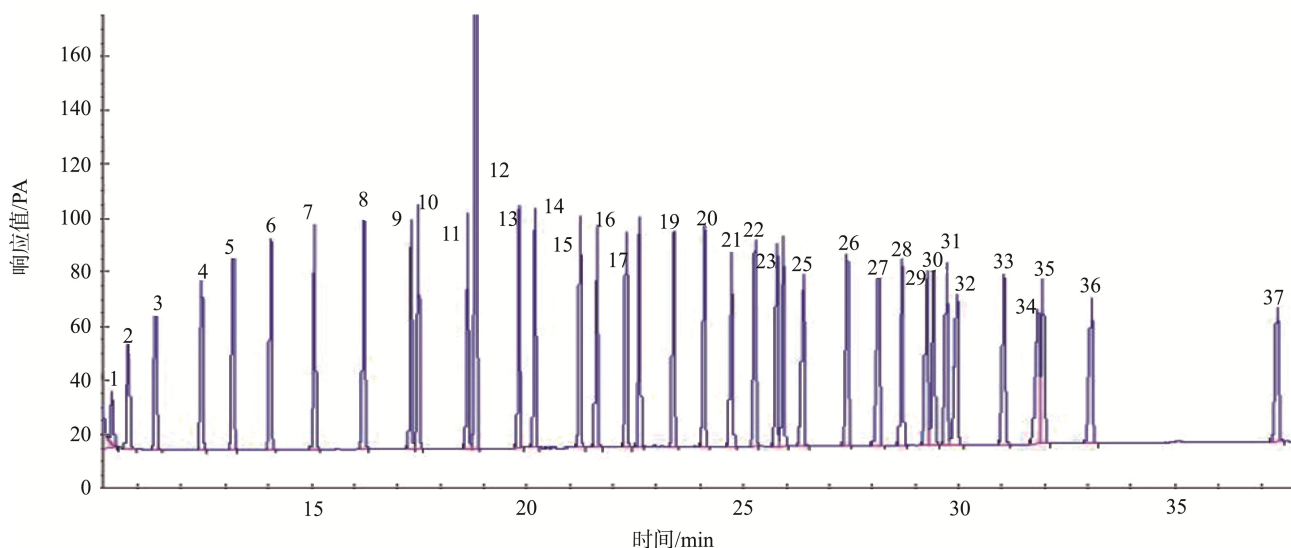


图 1 37 种脂肪酸甲酯混合标准品气相色谱图

Fig.1 Gas chromatograms of mixed standard for 37 kinds of fatty acid methyl ester

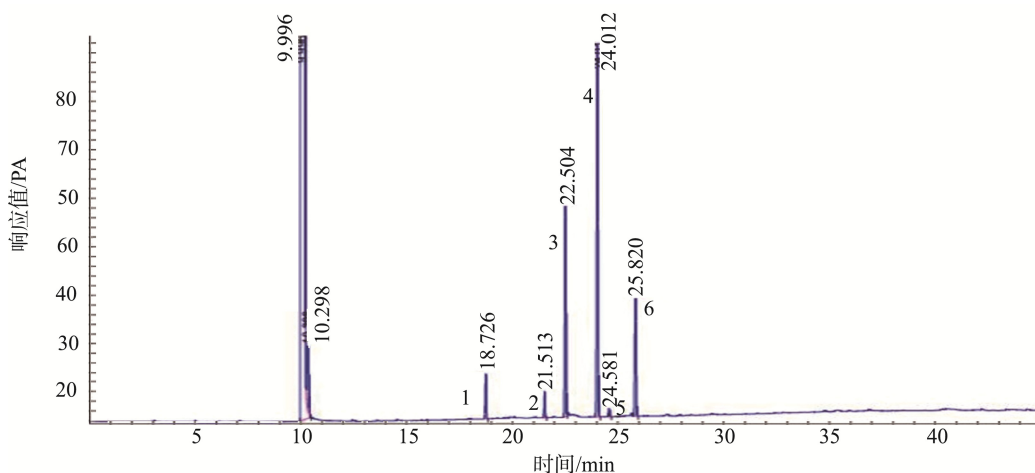


图 2 刺梨籽油的气相色谱图

Fig.2 Gas chromatogram of *Rosa roxburghii* Tratt seed oil

表 2 刺梨籽脂肪酸组成的测定结果

Table 2 Measurement results of fatty acid composition of *Rosa roxburghii* Tratt seed oil

序号	保留时间/min	分子式	化学名称	相对百分含量/%
1	18.726	C _{16:0}	棕榈酸	4.95
2	21.513	C _{18:0}	硬脂酸	3.04
3	22.504	C _{18:1n9c}	油酸	26
4	24.012	C _{18:2n6c}	亚油酸	49
5	24.581	C _{20:0}	花生酸	0.96
6	25.820	C _{18:3n3}	亚麻酸	15.97

4 结论与讨论

本研究对超临界 CO₂ 萃取的贵州产刺梨籽油采用 GC 进行分析,发现该刺梨籽油含 6 种脂肪酸:棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、花生酸和亚麻酸。其中不饱和脂肪酸含量高,且 n-6/n-3 多不饱和脂肪酸比例较低,说明刺梨籽油具有较高营养及疾病预防保健价值,可作为重要的功能性油脂进行高附加值开发,对贵州刺梨资源综合利用有重要意义。

参考文献

- [1] 贵州省中医研究所. 贵州中草药名录[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1988.
Institute of traditional Chinese Medicine, Guizhou, China. List of Chinese herbal medicine in Guizhou [M]. Guiyang: People's Press of Guizhou, 1988.
- [2] 何照范, 熊绿芸, 国兴民. 刺梨果实的营养成分[J]. 营养学报, 1988, 10(3): 262-266.
He ZF, Xiong LY, Guo XM, et al. A study on the content of nutrients in *Rosa roxburghii* Tratt fruit [J]. Acta Nutr Sin, 1988, 10(3): 262-266.
- [3] 曾荣妹, 刘昕, 蔡倪. 刺梨果渣的加工性能研究及综合利用[J]. 食品工业, 2018, 39(12): 230-234.
Zeng RM, Liu X, Cai N. The processability study and comprehensive utilization of *Rosa roxburghii* Pomace [J]. Food Ind, 2018, 39(12): 230-234
- [4] 涂小艳, 余剑锋, 陈纤纤, 等. 贵州刺梨种子油提取工艺研究及理化性质分析[J]. 中国酿造, 2018, 37(3): 145-148.
Tu XY, Yu JF, Chen QQ, et al. Extraction technology and physicochemical property of seed oil from Guizhou *Rosa roxburghii* [J]. China Brew, 2018, 37(3): 145-148.
- [5] 张峻松, 张文叶, 姚二民, 等. 刺梨籽油中脂肪酸成分的 GC-MS 分析[J]. 中国粮油报, 2007, 22(3): 85-87.
Zhang JS, Zhang WY, Yao EM, et al. Analysis of fatty acids of *Rosa roxburghii* Tratt seed oil by GC-MS [J]. J Chin Cere Oil Ass, 2007, 22(3): 85-87.
- [6] 史亚男, 王道平, 马琳, 等. 刺梨籽油的脂肪酸组成和抗氧化活性研究[J]. 山地农业生物学报, 2013, 32(1): 24-28.
Shi YN, Wang DP, Ma L, et al. Constituents and antioxidant activity of

fatty acids in seed oil of *Rosa roxburghii* [J]. J Mount Agric Biol, 2013, 32(1): 24-28.

- [7] 陈青, 陈琳, 罗江鸿, 等. 刺梨籽脂肪酸的提取及其成分测定[J]. 甘肃农业大学学报, 2014, 49(2): 147-149.
Chen Q, Chen L, Luo JH, et al. Analysis on the components of fatty acids extracted from *Rosa roxburghii* seed oil with different extraction solvents [J]. J Gansu Agric Univ, 2014, 49(2): 147-149.
- [8] 邹涛, 吉云, 阮培均, 等. 刺梨籽油超临界 CO₂ 萃取工艺研究[J]. 中药材, 2018, 41(12): 2876-2878.
Zou T, Ji Y, Ruan PJ, et al. A Study on Process for *Rosa roxburghii* Trattseed oil extracted by SC-CO₂ [J]. J Chin Med Mater, 2018, 41(12): 2876-2878.
- [9] GB 5009.168-2016 食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定[S].
GB 5009.168-2016 National food safety standard-Determination of fatty acids in food [S]
- [10] 杨明, 邵鹏, 赵建业, 等. GC-MS 双内标法测定植物油中脂肪酸组成[J]. 分析试验室, 2018, 37(7): 801-808.
Yang M, Shao P, Zhao JY, et al. Determination of fatty acids in plant oils using GC-MS with dual internal standard method [J]. Chin J Anal Lab, 2018, 37(7): 801-808.
- [11] 李梓铭, 李爱红, 余佳荣, 等. 不同色谱柱对 37 种脂肪酸甲酯的分离条件优化及分离效果比较[J]. 食品工业科技, 2017, 38 (24): 53-57.
Li ZM, Li AH, She JR, et al. 37 fatty acid methyl esters separation with different chromatographic columns under optimal condition [J]. Sci Technol Food Ind, 2017, 38(24): 53-57.
- [12] 李焕, 李美萍, 张生万. 37 种脂肪酸甲酯的色谱分离及 QSRR 研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(19): 49-53.
Li H, Li MP, Zhang SW. Study on chromatographic separation and quantitative structure-retention relationship of 37 fatty acid methyl esters [J]. Sci Technol Food Ind, 2013, 34(19): 49-53.
- [13] 孔祥瑞, 孙维兴. 必需脂肪酸的营养功能及临床意义[J]. 皖南医学, 1980, (13): 13-19.
Kong XR, Sun WX. Nutritional function and clinical significance of essential fatty acids [J]. Wannan Med, 1980, (13): 13-19.
- [14] 徐立峰. 人体必需但又不能合成的有机物[J]. 生物学教学, 2019, 44(6): 80.
Xu LF. Organic matter that human body is necessary but cannot be synthesized [J]. Biol Teach, 2019, 44(6): 80.
- [15] Maekawa S, Takada S, Nambu H, et al. Linoleic acid improves assembly of the CII subunit and CIII2/CIV complex of the mitochondrial oxidative phosphorylation system in heart failure [J]. Cell Commun Signal, 2019, 17(1): 1-11.
- [16] 戚登斐, 张润光, 韩海涛, 等. 核桃油中亚油酸分离纯化技术研究及其降血脂功能评价[J]. 中国油脂, 2019, 44(2): 104-108.
Qi DF, Zhang RG, Han HT, et al. Separation and purification of linoleic acid from walnut oil and its hypolipidemic function evaluation [J]. China Oil Fat, 2019, 44(2): 104-108.
- [17] 吴俏瑾, 杜冰, 蔡尤林, 等. α -亚麻酸的生理功能及开发研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(10): 386-390.
Wu QJ, Du B, Cai YL, et al. Research development of α -linolenic acid [J]. Sci Technol Food Ind, 2016, 37(10): 386-390.
- [18] 田福忠, 彭勇, 周天华, 等. α -亚麻酸在疾病治疗中的研究进展[J]. 农业与技术, 2019, 39(17): 23-24.

Tian FZ, Peng Y, Zhou TH, *et al.* Research progress of α -linolenic acid in disease therapy [J]. *Agric Technol*, 2019, 39(17): 23–24.

(责任编辑: 李磅礴)

[19] 邓泽元. 我国食用调和油存在的问题和对策探讨[J]. *中国食品学报*, 2014, 14(5): 1–12.

Deng ZY. Problems of vegetable blend oils in China and countermeasures [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2014, 14(5): 1–12.

[20] 段叶辉, 李凤娜, 李丽立, 等. n-6/n-3 多不饱和脂肪酸比例对机体生理功能的调节[J]. *天然产物研究与开发*, 2014, (26): 626–631

Duan YH, Li FN, Li LL, *et al.* The regulation of n-6/n-3 polyunsaturated fatty acid ratio in physiological functions of the body [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2014, (26): 626–631.

[21] 陈蝶玲, 黄巍峰, 郑晓辉, 等. n-3 系多不饱和脂肪酸膳食参考摄入量的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(11): 378–387.

Chen DL, Huang WF, Zheng XH, *et al.* Research status of the dietary reference intakes of n-3 polyunsaturated fatty acids [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2015, 36(11): 378–387.

作者简介



滕桂平, 硕士研究生, 主要研究方向为绿色化学工艺。

E-mail: 2908365261@qq.com



余德顺, 研究员, 主要研究方向为超临界流体技术及生物资源综合利用。

E-mail: yudeshun@vip.skleg.cn

“现代分析仪器在食品检测中的应用”专题征稿函

DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2020.14.020

食品不仅是维持人体生命活动所必需的各种营养物质和能量的最主要来源,而且以其色、香、味、质地及口感给人们以愉悦的感官享受。随着食品工业和食品科学技术的不断发展,民众对食品品质和卫生要求也越来越高。因此,对食品质量的控制与安全保障尤为重要,而这在很大程度上依赖于先进的分析检测技术。现代仪器分析技术在生命科学、环境科学、材料科学等领域发挥着越来越重要的作用,在食品科学和食品安全领域同样有着不可替代的重要作用。

鉴于此,本刊特别策划了“现代分析仪器在食品检测中的应用”专题。本专题将围绕气相色谱、液相色谱、离子色谱、质谱、原子光谱、红外光谱、拉曼光谱、表面等离子共振等现代分析仪器在食品检测与质量安全控制领域的应用,阐述现代仪器的原理、特点、适用范围、优势与局限性,展示这些仪器技术在食品安全检测中的应用实例,或您认为有意义的相关领域展开论述和研究,综述及研究论文均可。本专题计划在**2020年10月出版**(学报为中国科技核心,2019年知网影响因子1.201)。

鉴于您在该领域的成就,学报主编国家食品安全风险评估中心吴永宁研究员及编辑部特别邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件,以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述及研究论文均可,请在**2020年8月20日**前通过网站或E-mail投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下,希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题**现代分析仪器在食品检测中的应用**):

网站: www.chinafoodj.com(备注:投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者登录-注册投稿-投稿选择“专题:现代分析仪器在食品检测中的应用”)

邮箱投稿: E-mail: jfoods@126.com(备注:现代分析仪器在食品检测中的应用专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部