

香叶树挥发油、油脂等主要成分分析

罗凡¹, 费学谦^{1*}, 车运舒², 吴东顺³, 辛成莲², 李康雄^{1,4}

(1. 中国林业科学研究院亚热带林业研究所, 浙江 富阳 311400; 2. 国家油茶科学中心腾冲红花油茶试验站, 云南 腾冲 679100; 3. 腾冲高黎贡山生态食品发展有限公司, 云南 腾冲 679100; 4. 中南林业科技大学, 湖南 长沙 410004)

关键词: 香叶树; 挥发油; 油脂; 成分

中图分类号: S759.3

文献标识码: A

Main Component Analysis of Essential Oil, Fat and Other Substances in Chinese Spicehush

LUO Fan¹, FEI Xue-qian¹, CHE Yun-shu², WU Dong-shun³, XIN Cheng-lian², LI Kang-xiong^{1,4}

(1. Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Fuyang 311400, Zhejiang, China; 2. Camellia Reticulata Experimental Station of China National Center for Oil-tea Science, Tengchong 679100, Yunnan, China; 3. Tengchong Gaoligongshan Ecological Food Development Limited, Tengchong 679100, Yunnan, China; 4. Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, Hu'nan, China)

Abstract: The components of essential oil and fat in different parts of Chinese spicehush (*Lindera communis*) were extracted and analyzed. By comparing the essential components, it was found that the essential oil content in different parts of the tree was peel > fruit > twig > branch > leaf > kernel, and the highest content was up to 8.0 mL · kg⁻¹ in peel. The glaucic acid, 1H-Cycloprop [e] azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1aR-(1a.α., 4a.α., 7.α., 7a.β), 7b.α.] and caryophyllene oxide were the major components of the essential oils. The oil contents of the fruit, peel and kernel were 45.2%, 39.1% and 60.4% respectively. The main fatty acid compositions of the fruit were lauric acid (44.77%), decanoic acid (12.92%), oleic acid (10.91%), 11-oleic acid (9.84%), palmitic acid (6.91%), and linoleic acid (5.12%). The unsaturated fatty acid content in the peel is higher, and the total content of 11-oleic acid (28.06%), oleic acid (27.02%), linoleic acid (13.50%), palmitoleic acid (7.84%) is 76.42%. Lauric acid (72.07%) and decanoic acid (21.13%) were the two main fatty acid compositions in kernels, which were accounted for 93.20% of total fatty acids. After the oil was extracted, the protein was richer in kernel cake than in other samples, and the content was 41.56 g · 100 g⁻¹. In this paper, the main oils from *L. communis* were analyzed, and the results could be used to lay a basis for the comprehensive utilization of *L. communis*.

Key words: *Lindera communis*; essential oil; oil; components

香叶树 (*Lindera communis* Hemsl.) 为樟科 (Lauraceae) 山胡椒属 (*Lindera* Thunb.) 植物, 主要分布在我国四川、湖北、湖南、广西、广东、海南、贵州、

云南、福建、台湾等省(区)^[1]。由于生态条件、资源保护以及对其经济价值了解程度的不同, 许多地区的香叶树零星分布和灌木化, 资源数量不大, 但云

收稿日期: 2014-07-25

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目 (RISF2013006)

作者简介: 罗凡 (1980—), 女, 河北保定人, 助理研究员, 博士, 主要从事经济林产品加工利用研究。

* 通讯作者: 研究员, 主要从事经济林产品加工利用和质量安全研究。E-mail: fxq6565@163.com

南西部的腾冲及其附近几个县却有种植香叶树和捡果榨油的习俗,因此成为我国香叶树的主要产区。腾冲地区香叶树干果年产可达5 000 t,具有较大的经济开发潜力。

民间对香叶树油的利用历史已近200 a,主要用途包括燃烧照明、食用、药用^[2]等。近年来,有学者从热效率的角度分析了香果油用作生物柴油的适用条件^[3],也有研究人员通过动物实验考查壳油、仁油的抗炎作用等^[4],还有研究人员提出利用种子油提取癸酸、月桂酸用于日化产品等。开发利用香叶树的前提是对油脂成分的分析,而目前针对香叶树油脂的分析主要集中在香叶树果、叶中挥发油成分分析及香果油的脂肪酸组成分析。

历经十几年的研究,学者们普遍确定了香叶树果实和叶片中含有丰富的挥发性成分,种子富含油脂。但是不同研究者对挥发性成分的含量和组成的测定结果大不相同^[5-9],对香叶树果实油脂含量和脂肪酸组成的研究结果也有很大差异^[10-11],造成了对香叶树精油和油脂利用价值的困惑。因此,有必要对其成分进行更全面、系统的分析测定。

香叶树作为我国半特有树种,其民间广泛利用的历史和目前较少的开发利用现状有很大落差,如何正确认识和合理开发,是香叶树树种面临的主要问题。本文针对香叶树枝条、叶片、果实各部分挥发油含量和组成以及果实、果皮、种仁的含油率、脂肪酸组成、提油后的营养成分组成等进行了详细分析,为研究香叶树树种的油脂和果实营养成分以及综合利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

香叶树的新鲜果实、枝条、叶片样品均由云南省腾冲高黎贡山生态食品发展有限公司提供。乙醚、氢氧化钾、石油醚(沸程30~60℃)、甲醇、硫酸等试剂均为分析纯。

1.2 香叶树挥发油含量及提取

将香叶树果实样品分为两份,一份剥下果皮作为果皮样和种仁样,另一份为果实样,另取当年生细枝、叶片及2~3年生粗枝样品,参考国家标准胡椒精油含量测定方法^[12],将干燥的果实、果皮、种仁及枝条、叶片粉碎后,过20目筛,样品蒸馏前分别称质量,用水蒸汽蒸馏法提取挥发油,提取时间为10 h,记录馏出液体积并计算挥发油含量。

将馏出液用乙醚萃取,合并乙醚相,用无水硫酸钠脱水,蒸馏回收乙醚,得到黄绿色、澄清、有浓郁香味的香叶树挥发油样品,样品于4℃冷藏保存,用以测定挥发油组成成分。

1.3 香叶树果实油脂含量及提取

将果实、果皮和种仁样品适当粉碎分别测定其含水率和含油率。

另取干燥并粉碎的果实、果皮和种仁样品索氏抽提12 h,回收石油醚,得到香叶树果实油脂,所得油样于4℃冷藏保存,用以测定脂肪酸和维生素E(V_E)、总酚、角鲨烯和 β -谷甾醇等营养成分。

1.4 果实提油后饼粕营养成分测定

按上述油脂提取方法提油后的香叶树果实、果皮和种仁饼粕分别去除溶剂、低温通风烘干后,按相应方法测定可溶性糖、可溶性淀粉和蛋白质等营养物质含量。

1.5 测定方法

含水率、出仁率、含油率、酸价、过氧化值、 V_E 、角鲨烯、甾醇、挥发性成分、脂肪酸提取及测定参考课题组之前采用的方法^[13],油脂中总酚测定采用福林酚比色法^[14]。

可溶性糖、可溶性淀粉、蛋白质含量等分别采用农业标准和国家标准^[15-17]方法测定。

2 结果与分析

2.1 香叶树挥发油含量及组成

分别提取香叶树粗枝、细枝、叶片、果实、果皮、种仁等部位的挥发油,经计算得到各部分精油含量(图1)。从图中可以看出,所测香叶树的各个部位中,果皮的精油含量最高,达 $8.0 \text{ mL} \cdot \text{kg}^{-1}$,其它依次为果实、细枝、粗枝、叶片和种仁;种仁中精油含量很低,而香叶树果实含仁率约为35%,因此可以判断果实中的精油成分主要分布在果皮中。对其它组

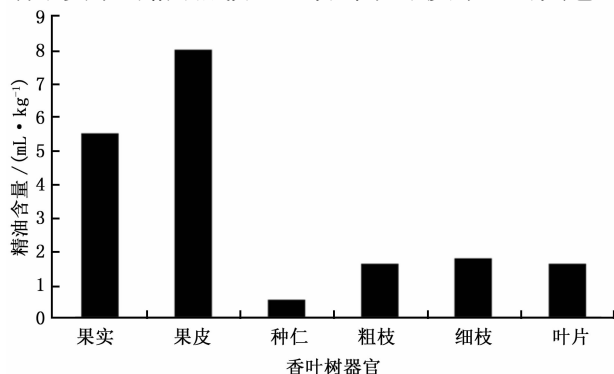


图1 香叶树不同部位的精油含量

织器官中精油分布和对不同贮藏时间样品的多次分析发现,新鲜组织的精油含量高于贮藏时间长的,而粗枝中精油主要分布在枝皮中,具体数据有待于进一步实验验证。

通过气相色谱-质谱分析了香叶树粗枝、细枝、

叶片、果实、果皮、种仁等部位所提取挥发油的主要组成,所测到的挥发性成分分别为73、71、74、42、72和59种,其中相对含量大于1%的成分及其相对含量列于表1。

表1 香叶树不同部位精油主要挥发性成分及其相对含量

挥发油主要成分	相对含量/%					
	果实	果皮	种仁	粗枝	细枝	叶片
(E)-b-罗勒烯	30.22	23.68	24.72	5.83	7.85	
雪松烯	18.58	5.90	4.87			
a-愈创木烯	9.16	3.61	2.83	4.53	3.35	1.22
乙酸冰片酯	5.42	7.65	1.90			
山胡椒酸	4.61	14.25	10.71	31.61	52.65	36.95
1-石竹烯	3.56			1.30	1.31	
香树烯	2.98	4.17	5.11	7.31		10.64
茨烯	2.65	4.21				
(1R)-(+) - α -蒎烯	2.21	3.00				
愈创醇	1.58		1.26	2.35	1.05	1.49
2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene, E, E-	1.55					
γ -橄榄烯	1.49					
β -蒎烯	1.47	2.32				
a-石竹烯	1.18					
2,6-Dimethyl-3,5,7-octatriene-2-ol, ,E, E-	1.16					
d-愈创木烯		4.15	5.20	6.75	4.33	3.19
(E)-罗勒烯		1.79			4.70	
桉叶油醇		1.56				
Glaucyl alcohol		1.48	1.62	3.32	1.85	
氧化石竹烯		1.31		2.00		3.33
b-芹子烯		1.10				1.44
月桂酸			13.92			
正癸酸			6.38			
(E)-罗勒烯			4.39	3.56		
棕榈酸			1.69			
Aciphyllal alcohol			1.04	1.87	1.01	1.91
丁酸,2,7-dimethyl-oct-7-en-5-yn-4-yl ester			1.04			
cis- β -愈创木烯				6.39	4.30	2.05
a, a-二异丙基-大茴香醇				1.81		
别香树烯氧化物-(1)				1.29		1.38
a-芹子烯				1.09	1.22	
Furan,2-[(2-ethoxy-3,4-dimethyl-2-cyclohexen-1-ylidene)methyl]-				1.05		
Himbaccol					3.35	
3-Desoxyisopetasol						3.22
桔利酮						2.78
b-律草烯						2.28
罗汉柏烯-13						2.15
(+) -g-古芸烯						1.971
H-Cycloprop[e]甘菊环,十氢-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-, [1aR-(1a. α . ,4a. β . ,7. α . ,7a. β . ,7b. α .)]-						1.58
叶绿醇						1.57
Velleral						1.41
亚麻酸乙酯						1.40
(-) -Isoaromadendrene-(V)						1.21
总含量	87.83	80.18	86.61	82.04	86.95	83.16

注:仅列相对含量>1%成分。

从表中可以看出,(E)-b-罗勒烯、雪松烯、a-愈创木烯、乙酸冰片酯和山胡椒酸是香叶树果实、果皮、种仁馏出物中的主要共有挥发性成分,符合山胡椒属植物的共性^[18],其相对含量分别为67.99%、55.09%和45.03%。而山胡椒酸、a-愈创木烯、d-愈创木烯、愈创醇、cis-β-愈创木烯和 Aciphyllyl alcohol 等是其它3种组织器官中的主要共有挥发性成分,其含量分别占挥发性物质总含量的53.5%、66.69%和46.81%。其中(E)-b-罗勒烯、雪松烯、愈创醇等都有特殊香气,而香树烯具有抗菌作用,山胡椒酸具有祛风通络、理气活血、利湿消肿、化痰止咳的功效^[19],因此香叶树挥发油具有较高的开发利用价值。

本文的测定结果与文献报道的精油组分相差很大,可能是该树种处于野生状态,地域生态地理环境不同所造成的种间或种内生态变异,这也说明该树种具有很大的定向选种潜力。

2.2 果实油脂含量及脂肪酸组成分析

经测定,香叶树果实的含仁率约为35.71%,果实、果皮、种仁的含水率均不超过10%,含油率分别为45.2%、39.1%和60.4%。通过索氏提取得到香叶树果实(包括果实、果皮、种仁)的粗脂肪成分,常温下为白色或淡黄色固态,微热后融化,融化后的液体显棕黄色,透明且香气浓郁,流动性比普通油脂好。香叶树果实浸提油的脂肪酸成分及相对含量列于表2。

表2 香叶树果实不同部位油脂脂肪酸组成

主要脂肪酸成分	相对含量/%		
	果实	果皮	种仁
月桂酸 C12:0	44.77	1.48	72.07
癸酸 C10:0	12.92	0.52	21.13
油酸 C18:1	10.91	27.02	3.25
11-十八烯酸	9.84	28.06	
棕榈酸 C16:0	6.90	4.49	0.40
亚油酸 C18:2	5.12	13.50	0.93
棕榈烯酸 C16:1	3.92	7.84	
肉豆蔻酸 C14:0	1.16		1.96
二十一酸 C21:0	0.81		
硬脂酸 C18:0	0.72	2.01	
亚麻酸 C18:3	0.55	1.42	0.14
γ-亚麻酸 C18:3	0.51	0.40	
顺-11-二十碳烯酸 C20:1	0.36	0.45	
5,8,11,14-二十碳四烯酸 C20:4	0.21		
己酸 C6:0	0.19	0.78	
十一酸 C11:0	0.07		0.08
8,11-十八碳二烯酸		0.52	
11-十六烯酸		0.24	
十四酸 C14:0		0.15	
辛酸 C8:0			0.04
总含量	98.95	88.63	100.00

从表中可以看出,果实油脂中主要脂肪酸组成为月桂酸(44.77%)、癸酸(12.92%)和油酸(10.91%),果皮油脂中主要脂肪酸组成为11-十八烯酸(28.06%)、油酸(27.02%)、亚油酸(13.50%)和棕榈烯酸(7.84%),而种仁油脂中的主要脂肪酸成分为月桂酸,相对含量高达72.07%,癸酸其次,相对含量为21.13%。种仁油脂中月桂酸相对含量高于目前已经报道的任何植物油,碳原子数在8~12的中链脂肪酸的代谢方式与碳原子数大于12的长链脂肪酸不同,在人体中被发现有降低血脂、降低胆固醇、降低体脂的作用,因此如果能从营养保健方面加以利用,生产经济附加值高的油脂产品,则可以进一步发掘香叶树这一宝贵树种资源的开发潜力。

2.3 果实油脂中其它成分分析

对香叶树果实(包括果实、果皮、种仁)所提油脂中总酚、角鲨烯、β-谷甾醇、V_E等营养成分指标进行分析,结果列于表3。

表3 香叶树果实不同部位油脂主要成分

样品名称	总酚/ (μg·g ⁻¹)	角鲨烯/ (μg·g ⁻¹)	β-谷甾醇/ (mg·g ⁻¹)	V _E / (μg·g ⁻¹)
果实	56.28	48.75	2.16	85.51
果皮	66.24	90.49	1.64	124.75
种仁	4.41	27.68	2.49	62.58

从表中可以看出,香叶树果实油脂中含有丰富的营养成分,其果实中总酚、角鲨烯、β-谷甾醇和V_E的含量都较高,是不可多得的天然营养成分和抗氧化剂的植物原料。其中香叶树果皮中总酚、角鲨烯和V_E的含量分别为种仁中含量的15.0、3.3和2.0倍,而香叶树种仁中含有丰富的β-谷甾醇,其含量比果皮高出51.36%。

2.4 果实其它成分分析

对香叶树果实(包括果实、果皮、种仁)提油后饼粕中的可溶性糖、蛋白质和淀粉含量进行了测定,结果列于表4。

表4 香叶树果实提油后饼粕主要成分分析

样品名称	可溶性糖/%	蛋白质/%	淀粉/%
果实	7.052	16.36	4.731
果皮	7.518	5.94	4.722
种仁	5.485	41.56	2.855

从表中可以看出,香叶树果实、果皮和种仁饼粕中可溶性糖、蛋白质和淀粉三者的总含量分别为28.14%、18.18%和49.90%,其中种仁饼粕中蛋白质含量高达41.56%,丰富的蛋白质含量为提油后种仁饼粕营养价值方面的后续利用提供了可能。

3 结 论

本文对我国半特有树种香叶树枝条、叶片和果实的挥发油和油脂成分组成进行了分析研究,结果表明:香叶树不同组织中挥发油含量由高到低分别为果皮、果实、细枝、粗枝、叶片和种仁,其中果皮中精油成分含量最高,达 $8.0 \text{ mL} \cdot \text{kg}^{-1}$,组成香叶树果实挥发油成分的主要物质为(E)-b-罗勒烯、雪松烯和 a-愈创木烯,组成香叶树枝条和叶片中挥发油主要成分的为山胡椒酸、d-愈创木烯和 cis- β -愈创木烯等。这些成分除了具有特殊香气——香料中的主要组成成分,有些成分还具有祛风通络、理气活血、利湿消肿、化痰止咳、抗菌功效,以及保护肝脏修复受损性细胞和促进细胞再生的作用,因此香叶树挥发油具有较大的开发利用价值。

香叶树果实、果皮、种仁的含油率都较高,分别为 45.2%、39.1% 和 60.4%,种仁油脂中主要脂肪酸成分为月桂酸,相对含量高达 72.07%,癸酸其次,相对含量为 21.13%。种仁油脂中碳链脂肪酸占优势,高于目前任何植物油,以往学者分析香叶树种仁油脂用于制造肥皂,但因为原料脱果皮困难,肥皂经济价值低而不能成行,如果针对其中丰富的中链脂肪酸的降血脂、降胆固醇和降体脂作用,能从营养保健方面加以利用,生产经济附加值高的产品,则可以进一步发掘香叶树这一宝贵树种资源的开发潜力。种仁中高含量的蛋白质等营养成分也将提高提油后饼粕的利用价值。香叶树果皮所提油脂中总酚、角鲨烯和 V_E 的含量分别是 $66.24 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $90.49 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $124.75 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,是不可多得的天然营养成分和抗氧化剂的植物原料。对香叶树果实进行合理的开发利用,将进一步提高该树种的经济价值,发挥我国这一半特有树种的巨大潜力。

参 考 文 献:

- [1] 肖正春,钱学射. 香果的经济调查[J]. 野生植物研究, 1984, (4): 28-31.
- [2] 国家中医药管理局. 中华本草 第三册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999:61.
- [3] 肖正春,张卫明,张广伦,等. 燃油植物香叶树的开发利用与栽培[J]. 中国野生植物资源, 2007, 26(6):9-12.
- [4] 杨天奎,毕艳兰,虞江新,等. 新油源香果的开发与利用[J]. 郑州粮食学院学报, 1999, 20(2):20-22.
- [5] 王发松,杨得坡,任三香,等. 香叶树果挥发油的化学成分和抗菌活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 1999, 11(6):1-5.
- [6] 张先俊,杜 萍. 香果挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 食品科学, 2009, 30(16):247-250.
- [7] 杨得坡,王发松,彭劲甫,等. 香叶树叶精油的 GC-MS 分析与抑菌活性[J]. 中药材, 1999, 22(3):128-131.
- [8] 佟 健. 香叶中挥发性组分的超临界萃取及气相色谱-质谱分析[J]. 质谱学报, 2006, 27(2):94-98.
- [9] 陈佳龄,郭 微,彭 维,等. SPME-GC-MS 分析香叶树叶的挥发性成分[J]. 光谱实验室, 2013, 30(1):105-107.
- [10] 张世新,郑泽贤. 香果油的脂肪酸组成和应用[J]. 表面活性剂工业, 1995, (3):49-52,44.
- [11] 杜 萍,张先俊. 香果果仁脂肪酸成分的 GC-MS 分析[J]. 食品科学, 2009, 30(18):267-269.
- [12] GB/T 17527-2009, 胡椒精油含量的测定[S].
- [13] 罗 凡,费学谦,方学智,等. 油茶籽采摘时间对茶油品质的影响研究[J]. 江西农业大学学报, 2012, 34(1):87-92.
- [14] Zhong H Y, Bedgood D, Bishop A, et al. Endogenous biophenols fatty acid and volatile profiles of selected oils[J]. Food Chemistry, 2007, 100: 1544-1551.
- [15] NY/T 1278-2007, 蔬菜及其制品中可溶性糖的测定 铜还原碘量法[S].
- [16] GB/T 5009.9-2008, 食品中淀粉的测定[S].
- [17] GB 5009.5-2010, 食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定(含第1号修改单)[S].
- [18] 赵利琴. 山胡椒属茜类及其生物活性研究进展[J]. 时珍国医国药, 2006, 17(2):171-174.
- [19] 赵冰清,李 青,熊银鹰. 湖南少数民族常用中药调查报告[J]. 时珍国医国药, 2003, 14(8):510-512.