

葡萄籽油中脂肪酸和非皂化物的 GC/MS 分析研究*

李华民 张仕斌 朱冬彦 张铁垣
(北京师范大学分析测试中心 100875)

[摘要] 本文采用 GC/MS 联用仪结合快速层析技术和化学衍生法对葡萄籽油中脂肪酸和非皂化物成分进行分析研究。鉴定了 8 种脂肪酸甲酯, 4 种甾醇乙酰化物和 11 种烃类化合物。

关键词: 葡萄籽 脂肪酸 非皂化物 气质联用法

1 引言

葡萄科植物葡萄(*Vitis Vinifera L.*)的果实是著名的果品,其根、藤、叶和种子均可入药,其种子油除具有降低胃酸、利胆等功效^[1]外,还是一种有待开发的优良的食用油。近年来,国外已大量开发生产高品质的葡萄籽油并投放市场。我国有着极为丰富的葡萄籽资源,我们的分析研究结果可为开发利用这一新的食用油源提供一定的参考依据。

2 实验部分

2.1 样品制备

实验所用葡萄籽油由某制药厂提供,黄绿色,碘值 132,皂化值 194,酸值 1.59。

非皂化物的制取和分离:100g 油样加 1600mL 毫升 1:6(W/W)的氢氧化钾乙醇溶液,在氮气保护下加热回流 5hr,冷却后用乙醚提取,得棕黄色蜡状非皂化物。非皂化物在油中含量为 0.79%。采用快速层析技术将非皂化物初步分离为烃类和甾醇类两大部分^[2]。

混合脂肪酸甲酯的制备:去除非皂化物的皂液用 1:4(V/V)的硫酸酸化后,用乙醚提取,得到混合脂肪酸,采用 Metcalfe 的 BF_3 -甲醇甲酯化法提取,得到混合脂肪酸甲酯^[3]。

甾醇类的乙酰化:从非皂化物中分离得到的混合甾醇加入适当过量的无水吡啶和乙酸酐(V/V=1:1)乙酰化,经乙醚提取得到混合甾醇乙酸酯。

2.2 仪器操作条件

1994 年 7 月 20 日收

* 第 6 届全国 F 四级质谱学术会议论文

气相色谱分析:岛津 GC-9A 气相色谱仪,SE-54 弹性石英毛细管柱(30m × 0.25mm × 0.25 μ m),气化室温度 300 $^{\circ}$ C,检测器(FID)温度 280 $^{\circ}$ C,载气 N₂,柱前压 69Pa,分流比 40:1;纸速 0.25cm/min,进样量 0.3 μ L。柱温:100 $^{\circ}$ C-4 $^{\circ}$ C/min-280 $^{\circ}$ C(用于分析烃类),220 $^{\circ}$ C-6 $^{\circ}$ C/min-280 $^{\circ}$ C(用于分析甾醇乙酰化物),140 $^{\circ}$ C-4 $^{\circ}$ C/min-250 $^{\circ}$ C(用于分析脂肪酸甲酯)。

气-质联用分析:Finnigan MAT 4510 型气-质联用仪,电离方式 EI,离子化能量 70eV,发射电流 0.25mA,电子倍增器电压 1.2kV,打拿极电压 3000V,扫描速度 2s,质量范围 35~500amu,采集方式为中心正离子,扫描方式 MIS,源温 190 $^{\circ}$ C,载气 He,柱前压 10Psi,分流比 40:1,进样器温度 250 $^{\circ}$ C,传输线温度 220 $^{\circ}$ C,柱型柱温同气相色谱分析。

3 结果与讨论

葡萄籽油中的脂肪酸甲酯、烃类和甾醇的乙酰化物在所设定条件下作 GC/MS 分析。所得结果经机内 NBS 谱库检索并和有关文献反复核对,结果见表 1~3 及图 1、2。

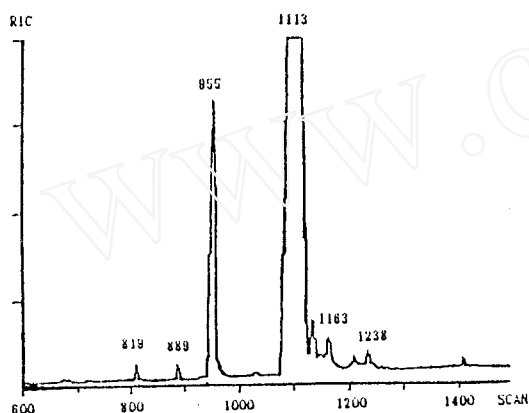


图 1 葡萄籽油脂肪酸甲酯 RIC 图

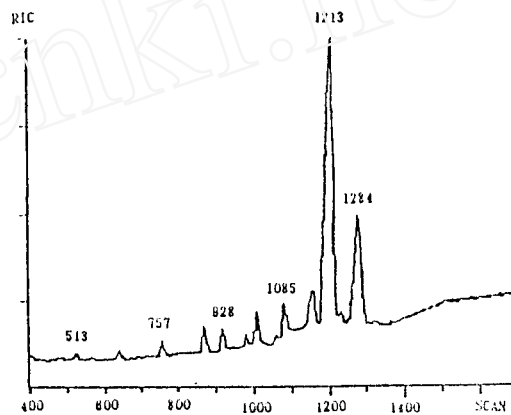


图 2 非皂化物中烃类 RIC 图

表 1 葡萄籽油脂肪酸甲酯 GC/MS 分析结果

扫描数	分子式	分子量	化合物名称		相对含量%
819	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214	十二烷酸甲酯	Lauric acid methylester	0.51
889	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	十四烷酸甲酯	Myristic acid methylester	0.41
955	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	十六烷酸甲酯	Palmitic acid methylester	9.2
1113	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	十八碳二烯酸甲酯	Octadecadienoic acid methylester	82.5
1135	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	十八碳烷酸甲酯	Stearic acid methylester	3.6
1163	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	十八碳三烯酸甲酯	Octadecatrienoic acid methylester	2.5
1209	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326	二十烷酸甲酯	Arachidic acid methylester	0.46
1238	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	354	二十二烷酸甲酯	Behenic acid methylester	0.84

表 2 非皂化物中烃类 GC/MS 分析结果

扫描数	分子式	分子量	化 合 物 名 称		相对含量%
513	C ₁₀ H ₂₂	132	癸烷	Decane	微
640	C ₁₂ H ₂₆	170	十二烷	Dodecane	0.64
757	C ₁₃ H ₂₈	184	2-甲基-6-乙基癸烷	2-Methyl-6-ethyldecane	0.88
872	C ₁₄ H ₃₀	198	十四烷	Tetradecane	1.10
928	C ₁₅ H ₃₂	212	十五烷	Pentadecane	1.61
1012	C ₁₆ H ₃₄	226	4-甲基十五烷	4-Methylpentadecane	1.58
1085	C ₁₇ H ₃₆	240	十七烷	Heptadecane	1.65
1163	C ₁₈ H ₃₈	254	十八烷	Octadecane	1.67
1175	C ₁₉ H ₄₀	268	十九烷	Nonadecane	8.81
1213	C ₂₀ H ₄₂	282	二十烷	Icosane	64.1
1284	C ₂₂ H ₄₆	310	二十二烷	Docosane	17.8

表 3 甾醇乙酰化物 GC/MS 分析结果

扫描数	分子式	分子量	化 合 物 名 称		相对含量%
516	C ₃₁ H ₅₂ O ₂	456	β -谷甾醇乙酰	β -sitosterol actate	74.2
798	C ₃₁ H ₅₀ O ₂	454	豆甾醇乙酰	Stigmasterol actate	9.5
876	C ₃₁ H ₅₀ O ₂	454	Δ^5 -燕麦甾醇乙酰	Δ^5 -avenasterol actate	13.0
1012	C ₃₁ H ₅₀ O ₂	454	芦竹甾醇乙酰	Gramisterol actate	3.3

注:表 1、表 2、表 3 中的相对含量均采用色谱峰面积归一化法。

在葡萄籽油中,我们分析鉴定了 8 种脂肪酸。在非皂化部分,分析鉴定了 4 种甾醇和 11 种烃类化合物。其中,不饱和脂肪酸含量很高,尤以十八碳二烯酸为主,有较高的医用和保健价值。非皂化物中含有较大比例的 β -谷甾醇,其它甾类和烃类化合物与大多数植物油类似,未发现不可食用的有毒和三致物质。以上分析研究结果对开发利用葡萄籽油这一新的食用油源具有一定参考价值。

参 考 文 献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典, 上海科学技术出版社, 1986
- 2 严梅和, 李华民. 质谱学报, 1988, 9(增刊): 48-52
- 3 Metcalfe L D *et al*, *Analyt Chem*, 1966, 38: 514-515
- 4 严梅和, 管正学. 植物学报, 1993, 25: 254-263
- 5 Misso N L *et al* *Phytochemistry*, 1984, 23: 73-82
- 6 Smith A G. *Biochem J*, 1973, 135: 443-455

Analytical Study on Fatty Acids and Unsaponifiable Constituents of *Vitis Vinifera L.* Seed Oil

Li Huamin, Zhang Shibin, Zhu Dongyan, Zhang Tiejuan

(Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, 100875 Beijing, China)

Received 1994-07-20

Abstract

Analytical study of fatty acids and unsaponifiables in seed oil of *Vitis Vinifera L.* was carried out by GC/MS/DS. Eight fatty acids, four sterols eleven hydrocarbon matters were identified.

Key Words: seed of *Vitis Vinifera L.*, fatty acids, unsaponifiables, GC/MS

简讯

KYKY 质谱工程部成立

根据中国科学院有关二十三种大型仪器的改造、维修、零备件国产化的指示精神,以及国内广大用户要求与希望,中国科学院北京科学仪器研制中心于 1995 年初专门成立了 KYKY 质谱工程部。本部集合了多年从事质谱仪器研制、开发、维修的多方人才,技术力量雄厚。其宗旨是把国内质谱仪器的改造、维修工作做好,保证国内广大用户在科研和生产工作上的需要。竭诚希望国内质谱界同仁与我们共同合作把这项工作做好,充分发挥质谱仪这一大型精密仪器在科研、生产中应起的作用,为国民经济的发展做出更大的贡献。

联系人:洪世榕 张守山 通讯地址:100080 北京 2724 信箱质谱工程部
电 话:2565522 转 643 或 653

(本刊讯)