

气相色谱-质谱法分析水果黄瓜中的化学成分

侯冬岩, 回瑞华, 李学成, 刘晓媛, 邢晓燕

(鞍山师范学院化学系, 辽宁 鞍山 114007)

摘要: 采用索氏提取法提取水果黄瓜中的脂肪酸, 用气相色谱-质谱联用仪进行分析, 分离鉴定出 11 种脂肪酸, 其主要化学成分为 9,12-十八碳二烯酸和 9,12,15-十八碳三烯酸。用同时蒸馏-萃取法提取水果黄瓜中的挥发性物质, 用 GC/MS 法从水果黄瓜的挥发油中分离并鉴定出 28 种化学成分。

关键词: 水果黄瓜; 脂肪酸; 挥发性物质; 气相色谱-质谱

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2007)02-78-05

Analysis of Chemical Components in Fruit Cucumber by GC/MS

HOU Dong-yan, HUI Rui-hua, LI Xue-cheng, LIU Xiao-yuan, XING Xiao-yan

(Department of Chemistry, Anshan Normal University, Anshan 114007, China)

Abstract: The fatty acids of fruit cucumber were extracted by Soxhlet extraction, 11 fatty acids were separated and identified by GC/MS. The major fatty acids are 9,12-octadecadienoic acid and 9,12,15-octadecatrienoic acid. The simultaneous distillation extraction method was used for extracting the volatile substances of fruit cucumber. 28 chemical components are identified by GC/MS.

Key words: fruit cucumber; fatty acid; volatile substance; GC/MS

随着生活水平的提高,人们对蔬菜产品的质量要求也日益提高,不仅要求外观美、风味佳、农药及有害物质残留低,而且要求其具有丰富、均衡的营养成分和较高的保健价值。黄瓜是重要的蔬菜作物之一,近年来,为了顺应市场需求,我国选育出一些适合我国气候和栽培特点的欧美温室型黄瓜新品种。水果黄瓜属葫芦科一年生蔓生植物,又名无刺小黄瓜,也称迷你黄瓜,因其能作水果食用而得名^[1-3]。它是我国近年来从荷兰引进的一种高产优质、水果蔬菜两用型蔬菜品种,多为强雌性品种,不经授粉即能完成果实发育,连续结果能力极强。植株长势强健,适应性

广,抗病性强,耐贮运,风味优良,营养价值较高。由于水果黄瓜引种时间较短,对其营养成分的分析研究未见报道,本研究拟对水果黄瓜中脂肪酸和挥发性化学成分进行提取,以气相色谱-质谱联用仪进行分析,为评价水果黄瓜的保健价值提供依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

HP6890GC/5973MS 型气相色谱-质谱联用仪;美国惠普公司产品;R2-201 型旋转蒸发器;上海中科机械研究所产品;同时蒸馏-萃取

(SDE)装置(自制);无水乙醇、无水甲醇、无水乙醚及硫酸等均为分析纯。水果黄瓜:2004 年夏季购于鞍山超市;样品处理:洗净并吸干黄瓜表面的水分,切成薄片,自然晾干,备用。

1.2 脂肪酸的提取^[4]

称取经 1.1 处理过的水果黄瓜样品 520 g 于 105 ℃ 烘箱中干燥,除去水后粉碎过 0.3 mm 筛,得干样 26 g。将 25 g 干样放入滤纸筒中,装入索氏提取器,加入适量的石油醚,回流萃取 8 h 得黄绿色透明萃取液,再用旋转蒸发器除去石油醚,平均产率为 0.12%。

1.3 脂肪酸的甲酯化^[4]

取提取的脂肪酸 2.0 mL,加入 4 mL 正己烷和 2 mL 0.5 mol KOH-甲醇溶液,振荡 2 min,置于 70 ℃ 水浴上回流 30 min,取出冷却,并移至带刻度的试管中,加水至 20 mL,摇匀、超声提取、离心,取上层清液,待 GC/MS 分析。

1.4 水果黄瓜挥发油的提取^[5]

取 50 g 经 1.1 处理过的水果黄瓜样品置于 1 000 mL 圆底烧瓶中,加入 250 mL 去离子水,接至同时蒸馏-萃取装置的一端,控制温度保持沸腾。另取 50 mL 重蒸乙醚置于 250 mL 单颈圆底烧瓶中,接在 SDE 装置的另一端,以恒温水浴加热烧瓶,在 40 ℃ 下连续萃取 6 h。水果黄瓜挥发油的乙醚萃取液用无水硫酸钠脱水,然后用旋转蒸发器除去乙醚,得到具有特殊芳香气味的淡黄色透明状液体,收率为 0.60%。

1.5 测定条件

1.5.1 脂肪酸甲酯气相色谱条件 色谱柱:HP-5 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:初始温度 100 ℃,以 15 ℃·min⁻¹升至 250 ℃;汽化温度 230 ℃;进样量:0.4 μL;溶剂延迟:3 min;载气(He)流量:1 mL·min⁻¹;分流比:10:1。

1.5.2 脂肪酸甲酯质谱条件 电子轰击(EI)离子源;离子源温度:200 ℃;电子能量:70 eV;发射电流:34.6 μA;电子倍增器电压:1 482 V;接口温度 280 ℃;质量扫描范围: m/z 20~500。

1.5.3 挥发油气相色谱条件 色谱柱:HP-5 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:初始温度 60 ℃,以 5 ℃·min⁻¹升至 200 ℃;汽化温度 230 ℃;进样量:0.2 μL;溶剂延迟:3 min;载气(He)流量:1 mL·min⁻¹;分流比:20:1。

1.5.4 挥发油质谱条件 同 1.5.2。

1.6 实验步骤

1.6.1 定性分析 分别取经 1.3、1.4 处理过的水果黄瓜脂肪酸和挥发油样品 0.4 μL 和 0.2 μL,用气相色谱-质谱仪进行分析鉴定。通过 G170LBA 化学工作站数据处理系统,检索 Nist98 谱图库,确定样品中的化学成分。

1.6.2 定量分析 通过 G170LBA 化学工作站数据处理系统,按面积归一化法进行定量分析,求得各化学成分的相对百分含量。

2 结果与讨论

水果黄瓜脂肪酸的总离子流图示于图 1。水果黄瓜脂肪酸化学成分及其相对百分含量列于表 1。

水果黄瓜挥发油的总离子流图示于图 2。水果黄瓜挥发油中的化学成分及其相对百分含量列于表 2。

由表 1 可知,水果黄瓜中有 11 种脂肪酸,占检出总量的 86.65%。其中 14-甲基十五酸占 21.71%,9,12,15-十八碳三烯酸占 35.77%;9,12-十八碳二烯酸占 15.88%。所确定的化学成分质谱图用计算机谱图库检索,并分别与 EPA/NIH 及有关文献^[5]对照确定其结果。

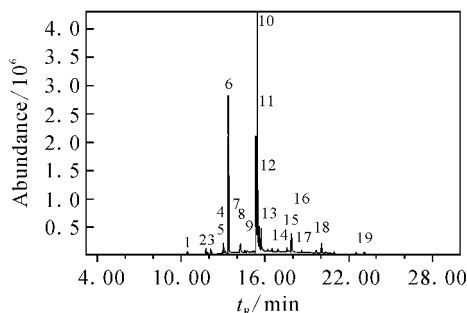


图 1 水果黄瓜脂肪酸的总离子流色谱图

Fig. 1 TIC of fatty acids in fruit cucumber

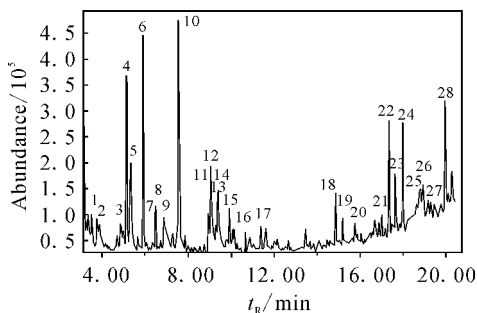


图 2 水果黄瓜挥发油总离子流色谱图

Fig. 2 TIC of volatile oil in fruit cucumber

表 1 水果黄瓜脂脂肪酸中化学成分鉴定结果

Table 1 The identification results of chemical components in fatty acids of fruit cucumber

序号 No.	保留时间 <i>t</i> _R /min	化 合 物 Compound	分 子 式 Molecular formula	相对百分含量 Relative content/%	相似度 Similarity / %
1	10.47	十七烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	0.37	97
2	11.78	十八烷 Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	0.99	96
3	12.13	十五酸甲酯 Pentadecanoic acid methyl ester	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.94	95
4	13.03	十九烷 Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	1.33	97
5	13.17	9-十六碳烯酸甲酯 9-Hexadecenoic acid methyl ester	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0.74	82
6	13.37	14-甲基十五酸甲酯 14-Methyl-pentadecanoic acidmethyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	21.71	98
7	13.54	十六烷酸甲酯 Hexadecanoic acid methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.85	88
8	14.24	二十烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	2.21	98
9	14.58	十七烷酸甲酯 Heptadecanoic acid methyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.58	96
10	15.38	9,12,15-十八碳三烯酸甲酯 9,12,15-Octadecatrienoic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	35.77	99
11	15.46	9,12-十八碳二烯酸甲酯 9,12-Octadecadienoic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	15.88	99
12	15.59	十八烷酸甲酯 Octadecanoic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	4.30	99
13	15.73	叶绿醇 Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	4.78	91
14	16.92	二十烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	1.57	97
15	17.58	二十三烷 Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	1.41	95
16	17.90	二十烷酸甲酯 Eicosanoic acid methyl ester	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	3.14	99
17	18.61	二十四烷 Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	0.21	96
18	20.05	二十二酸甲酯 Docosanoic acid methyl ester	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	2.09	99
19	23.14	二十四酸甲酯 Tetracosanoic acid methyl ester	C ₂₅ H ₅ O ₂	0.65	97

表 2 水果黄瓜挥发油中化学成分鉴定结果

Table 2 The identification results of chemical components in volatile oil of fruit cucumber

序号 No.	保留时间 <i>t</i> _R /min	化 合 物 Compound	分子式 Molecular formula	相对分子质量 Relative molecular mass	相对百分含量 Relative content/%	相似度 Similarity/%
1	3.51	1-(1-甲基乙氧基)-丁烷 1-(1-Methylethoxy)-butane	C ₇ H ₁₆ O	116.12	1.69	83
2	3.77	2,6-二甲基吡嗪 2,6-Dimethyl pyrazine	C ₆ H ₈ N ₂	108.07	1.14	91
3	4.86	5-甲基-4-庚烯-3-酮 5-Methyl-4-hepten-3-one	C ₈ H ₁₄ O	126.10	1.23	92
4	5.14	2-戊基呋喃 2-Pentyl furan	C ₉ H ₁₄ O	138.10	6.88	91
5	5.35	1-亚甲基螺[4.4]壬烷 1-Methylene-spiro[4.4]nonane	C ₁₀ H ₁₆	136.13	5.62	88
6	5.90	2-乙基-1-己醇 2-Ethyl-1-hexanol	C ₈ H ₁₈ O	130.14	8.67	82
7	6.46	1,1,1-二环己基-2-酮 1,1,1-Bicyclohexyl-2-one	C ₁₂ H ₂₀ O	180.15	1.14	87

续表

序号	保留时间	化合物	分子式	相对分子质量	相对百分含量	相似度
				Relative molecular mass	Relative content/%	
No.	t _R /min	Compound	Molecular formula			Similarity/%
8	6.50	4-甲基-4-氢-1,2,4-三唑-3-胺 4-Methyl-4H-1,2,4-triazol-3-amine	C ₃ H ₆ N ₄	98.06	1.82	81
9	6.87	苯乙酮 Acetophenone	C ₈ H ₈ O	120.06	0.72	84
10	7.56	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇 3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154.14	10.09	96
11	8.92	3-甲基-环辛烯 3-Methyl-cyclooctene	C ₉ H ₁₆	124.13	2.71	86
12	9.01	1,5-二甲基-1,5-环辛二烯 1,5-Dimethyl-1,5-cyclooctadiene	C ₁₀ H ₁₆	136.13	8.22	84
13	9.25	龙脑 Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154.14	1.38	90
14	9.34	6-壬烯-1-醇 6-Nonen-1-ol	C ₉ H ₁₈ O	142.14	4.10	93
15	9.88	α-萜品醇 α-Terpineol (p-menth-1-en-8-ol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154.14	1.81	87
16	10.63	2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-甲醛 2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde	C ₁₀ H ₁₆ O	152.12	0.98	91
17	11.57	2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙醛 2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexene-1-acetaldehyde	C ₁₁ H ₁₈ O	166.14	1.56	85
18	14.82	1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯)-2-丁烯-1-酮 1-(2,6,6-Trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-2-buten-1-one	C ₁₃ H ₁₈ O	190.14	2.13	96
19	15.15	十四烷 Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	198.24	1.04	96
20	15.72	十氢-4,4,8,9,10-五甲基萘 Decahydro-4,4,8,9,10-pentamethylnaphthalene	C ₁₅ H ₂₈	208.22	0.96	95
21	16.96	3,5-二甲氧基苯乙酮 3,5-Dimethoxyacetophenone	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180.08	1.01	86
22	17.31	4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯)-3-丁烯-2-酮 4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one	C ₁₃ H ₂₀ O	192.15	6.49	95
23	17.59	十五烷 Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	212.25	3.06	96
24	17.95	丁基化羟基甲苯 Butylated hydroxytoluene	C ₁₅ H ₂₄ O	220.18	6.12	98
25	18.60	8-甲基-9-十四烯-1-醇醋酸酯 8-Methyl-9-tetradecen-1-ol acetate	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268.24	3.43	82
26	18.72	十二烷 Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	170.2	3.50	86
27	18.88	十六烷 Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	226.27	4.92	98
28	19.92	二十一烷 Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	296.34	3.31	84

由表 2 可知,从水果黄瓜的挥发油中鉴定出 28 种化合物,占挥发油总量的 95.76%,其主要成分为:醇类化合物占 24.67%,酮类化合物占 12.75%,萜类化合物占 12.31%,萜类氧化物占 9.42%,酯类化合物占 3.43%,苯的衍生物占 7.08%,含氮化合物占 9.42%,烷烃化合物占

23.14%。

由实验结果可知,水果黄瓜中的脂肪酸 9,12,15-十八碳三烯酸(即亚麻酸)占 35.77%,亚麻酸是一种含三个双键的不饱和脂肪酸,其生理功能主要是通过转化成 EPA、DHA 镶入组织,如感光感受器或杆状体的外围部分(ROS),大脑的灰质等以发生作用,调节神经脉冲的传递,对视力智力和维持人体的正常生长起着重要的作用。因此,对水果黄反应中亚麻酸等化学成分进行分析为评价水果黄瓜的保健价值和营养价值提供了依据。

参考文献:

[1] 金海刚,滕利生,寿新红. 水果黄瓜新品种比较试验[J]. 上海蔬菜, 2004(2): 23.

[2] 李 磊,张守才,秦玉红,等. 水果黄瓜[J]. 长江蔬菜, 2002(11): 9.

[3] 苏令学. 水果黄瓜的栽培技术[J]. 蔬菜世界, 2004(2): 7.

[4] 回瑞华,侯冬岩,李铁纯. 棉籽油中脂肪酸不同的酯化方法与气相色谱-质谱分析[J]. 质谱学报, 2005, 26(2): 90-92.

[5] 回瑞华,侯冬岩,李铁纯. 黄柏挥发性化学成分分析[J]. 分析化学, 2001, 29(3): 361-364.

=====

关于召开 2007 年全国无机质谱、同位素质谱、
质谱仪器与教育学学术交流会的通知
(第一轮)

中国质谱学会无机质谱、同位素质谱、质谱仪器与教育学学术交流会将于 2007 年 10 月初在湖北省宜昌市召开。本次会议由无机质谱、同位素质谱、质谱仪器与教育三个专业委员会主办。会议将邀请国内外有经验的质谱专家作大会专题报告,举行分组专题报告交流各个领域最新研究成果及应用经验。欢迎相关领域的科技人员、研究生踊跃参加。

会议征稿内容:凡未公开发表的有关无机质谱、同位素质谱、质谱仪器及质谱教育学的研究成果,包括测量方法研究和应用、质谱仪器研制和改进、质谱新技术、新思维和质谱教育学的心得、体会及综述文章均可投稿。征稿截止日期:2007 年 6 月 30 日(以邮戳为准)。

会议其他详细内容,请参见质谱学会和质谱学报网站信息,或者向相关联系人咨询。

报名内容:姓名、性别、年龄;工作单位及通讯地址、职称及职务,电话和 E-mail;有无参会论文。

会议联系人:

1、无机质谱技术与应用

刘虎生:北京学院路 38 号,北京大学公共卫生学院中心仪器室,邮编 100083;

E-mail:lus-4023@163.com

2、质谱仪器和教育

陈大舟:北京北三环东路 18 号,中国计量科学研究院化学所,邮编 100013;

E-mail:chendz@nim.ac.cn

3、同位素质谱、同位素稀释及其他

赵墨田:北京北三环东路十八号 中国计量科学研究院化学所,邮编 100013;

E-mail:motian_zhao@263.net.cn

主办单位:无机质谱专业组
同位素质谱专业组
仪器与教育专业组