

楮实子油精提前后脂肪酸的 GC-MS 分析比较

袁晓¹, 袁萍¹, 徐秀清²

(1. 中国科学院武汉植物园, 武汉 430074; 2. 湖北省黄冈卫生学校, 湖北黄冈 438000)

摘要: 首次采用皂化、水解和冷冻等方法纯化楮实子油中的不饱和脂肪酸, 确定较好的皂化条件为: 碱含量为原油重的 35%, 温度为 80~90℃; 冷冻处理的最佳条件为: 加 5 倍楮实子油重的丙酮溶解后, 置入 -8~-10℃ 保持 48 h, 去掉饱和脂肪酸, 可使不饱和脂肪酸的含量由 65% 提高到 88%。

关键词: 楮实子油; 亚油酸; 皂化; 水解; 冷冻法

中图分类号: Q946.81; TQ645.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-470X(2006)01-0093-02

Comparison of GC-MS Analysis on *Fructus broussonetiae* Oil before and after purification

YUAN Xiao¹, YUAN Ping¹, XU Xiu-Qing²

(1. Wuhan Botanical Garden, The Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430074, China,
 2. Huanggang Health School, Huanggang, Hubei 438000, China)

Abstract: *Fructus broussonetiae* oil contains rich linoleic acid for human body, which has high potential pharmaceutical value. In order to remove saturated fatty acids and purify linoleic acid in *F. broussonetiae* oil, a method was developed for purification of linoleic acid, which included saponification, hydrolysis and freezing. Raw *F. broussonetiae* oil was saponified, in the alkali base of 35% self-weight at 80-90℃. The freezing procedure was carried out at -8 to -10℃ after adding 5 time weight of acetone for 48 hours. The purified content of linoleic acid was raised from 65% to 88%.

Key words: *Fructus broussonetiae* oil; Linoleic acid; Saponification; Hydrolysis; Refrigeration

桑科植物构树 [*Broussonetia papyrifera* (L.) Vent.] 原名楮树, 在中国有广泛的分布^[1]。干燥成熟果实楮实子具有补肾清肝、明目、利尿的功效, 临床上用于治疗腰膝酸软、虚劳骨蒸、头晕目昏、目生膜、水肿胀满, 还可以治疗顽癣、神经性皮炎、湿疹等皮肤病。《名医别录》载为上品^[2]。楮实子不仅具有开发治疗老年性疾病新药的潜力, 还可以制成美容保健类的产品^[3-5]。为了更充分地利用楮实子, 我们对楮实子油中的不饱和脂肪酸含量进行了纯化研究。

1 实验部分

1.1 材料

晒干的楮实子果实由湖北省药材公司提供。

1.2 仪器及测试条件

美国 HP 公司 6890A 气相色谱仪, 美国 HP 公司 HP6890A 气相色谱/HP5973MSD 色质联用仪。

气相色谱分析条件 SE-30 弹性石英毛细管柱, 柱长 30 m, 内径 0.25 mm, 检测器 FID, 温度 50~290℃, 升温速率 4℃/min, 分流比 30:1。

气相色谱/质谱联用分析条件 SE-30 弹性石英毛细管柱, 柱长 30 m, 内径 0.25 mm, 初始温度 50℃, 升温速率 6℃/min, 终止温度 290℃。质谱条件: 电子能量 70 eV, 离子源温度 230℃, 扫描范围 35~650 u, 分辨率 1000。WILEY 质谱数据库^[6,7]。

1.3 样品的制备及纯化

楮实子油的制备 取干果碾碎后过 20 目筛, 用干果粉: 石油醚 1:1 (W/V) 的比例浸泡 24 h 后渗漉, 回收渗漉后的溶剂即得楮实子油, 得率为 27.23%。

楮实子油精提 将楮实子油称量、搅拌加热到 40~50℃ 后, 逐步加入 0.5 mol/L KOH 溶液。升温至 80~90℃, 边加 KOH 溶液边搅拌, 直至加到油

收稿日期: 2005-05-31, 修回日期: 2005-09-15。

基金项目: 中国科学院武汉植物园知识创新工程园主任基金资助项目 (02035109)。

作者简介: 袁晓 (1962-), 男, 副研究员, 博士生, 长期从事天然产物研究和新药开发 (E-mail: myuan33@hotmail.com)。

量的 35%，保持 3 h。趁热加入浓度为 5% 的 H_2SO_4 溶液，加入量为油量的 37% ~ 40%，保持 2 ~ 3 h 冷却后，用 1 mol/L KOH 溶液调 pH 值到 7，静置 3 ~ 5 h 后，分离去水。加 5 倍油量的丙酮溶解，置于 -8 ~ -10℃ 中保持 48 h。溶液中有白色的固体沉淀析出，即为饱和脂肪酸。其重量为栝实子油量的 15%。再抽干溶剂即为精提后的栝实子油样品。

精提前后测试样品溶液的制备 准确吸取原油及精提后的油各 0.5 mL，分别置于两个 25 mL 容量瓶中，各加入乙醚：正己烷 (2:1) 2.5 mL，0.8 mol/L KOH 甲醇溶液 2.5 mL，摇匀，静置 10 min，加蒸馏水至容量瓶刻度，取上层脂肪酸甲酯，经无水硫酸钠干燥，即可进样分析。

精密度、重现性实验 均按“国家标准/动植物油脂脂肪酸甲酯气相色谱分析”方法 (T17377-1998) 操作。

2 结果与讨论

栝实子经过粗提脂肪油后，再通过皂化、水解等方法纯化不饱和脂肪酸，甲酯化后用 GC-MS 测试。对栝实子油精提前后的成分如十四酸、十五酸、十六酸、十八酸、十八碳烯酸、十八碳二烯酸等的测试结果进行了分析比较，结果见表 1。同时用气相色谱对皂化前后脂肪酸含量的变化进行了分析比较，结果见图 1、图 2。

表 1 栝实子油精提前后主要脂肪酸成分的气相色谱/质谱测试对照

Table 1 Comparison of *Fructus broussonetiae* oil's GC/MS results before and after process

化合物 Compound	精提前相 对含量 (%) Content before process	精提后相 对含量 (%) Content after process
Methyl myristate	0.314	0.258
Methyl pentadecanoic	0.085	0.200
Methyl palmitate	20.914	7.674
Ethyl palmitate	0.043	0.181
9,12-octadecadienoic acid methyl ester	0.350	7.065
Heptadecanoic acid, methyl ester	0.362	
10,13-octadecadienoic acid, methyl ester	60.982	60.509
9-octadecenoic acid, methyl ester	3.505	18.345
Octadecanoic acid, methyl ester	4.263	2.120
11,13-eicosadienoic acid, methyl ester	0.221	2.803

从实验结果及表 1 可以看出：栝实子的干燥成熟果实含油率为 27.23%，油中不饱和脂肪酸的相对含量为 65.05%，经过皂化精提后的不饱和脂肪酸的含量上升到 88.72%，饱和脂肪酸中降得最多的是棕榈酸甲酯 (methyl palmitate)，降低了 13.84%，这表明在低温沉淀的固体中，绝大部分是棕榈酸。气相色谱测试结果也进一步证明，棕榈酸的

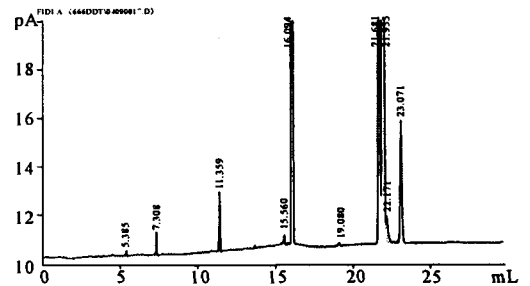


图 1 栝实子原油的气相色谱图
Fig. 1 *F. broussonetiae* oil's GC spectra before process

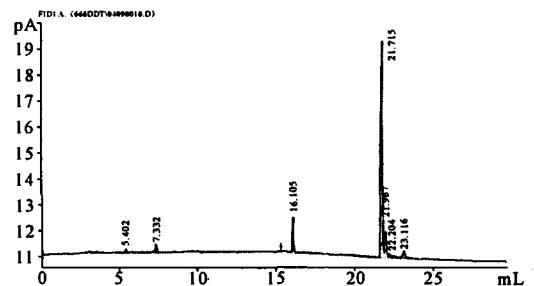


图 2 栝实子油精提后的气相色谱图
Fig. 2 *F. broussonetiae* oil's GC spectra after process

峰面积已减少很多 (保留时间为 16.094 的峰面积即为棕榈酸，已做过栝实子油化学成分分析^[8])，而 9,12-亚油酸甲酯 (9,12-octadecadienoic acid methyl ester) 提高了 6.7%。9,12-亚油酸甲酯经过异构化产生的 9,11-共轭亚油酸有抗癌、降血脂等功能，目前这也是国际上研究的热门。实验中，栝实子油皂化、水解后也曾采取过用水洗的方法，但水解产物很难达到 pH 值呈中性，且出现乳状油，在温度高于 100℃ 下也很难抽干水。所以采取用碱调 pH 值后再用溶剂冷冻，效果更好。我们通过对栝实子油的精提，提高了不饱和脂肪酸的含量，为栝实子油的综合利用提供了科学依据。

参考文献：

- [1] 郑虎占, 董泽宏, 余靖. 中药现代研究与应用 (第 6 卷) [M]. 北京: 学苑出版社, 1999. 5867.
- [2] 陶弘景. 名医别录 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986. 414.
- [3] 李玉莺. 益气补肾中药制剂的抗衰老实验研究 [J]. 中医杂志, 1991, 32(8): 493.
- [4] 张尊祥, 戴新民, 杨然. 栝实对老年痴呆血液 LPO、SOD 和脂蛋白的影响 [J]. 解放军药学报, 1999, 15(4): 5.
- [5] 戴新民, 张尊祥, 杨然, 傅中先, 张奋奋. 栝实对小鼠学习和记忆促进作用及临床研究 [J]. 中国老年医学杂志, 1999(9): 47.
- [6] Jennings W. Qualitative Analysis of Flavor Capillary Gas Chromatography [M]. New York: N Y Academic Press, 1980.
- [7] Heller S R, Milnc Q W A NIH/EPA/MASS Spectral Data Base [M]. New York: U S Government Printing Office 1978.
- [8] 袁晓, 袁萍. 栝实子油的化学成分及含量分析 [J]. 植物资源与环境学报, 2005, 14(1): 54-55.