

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

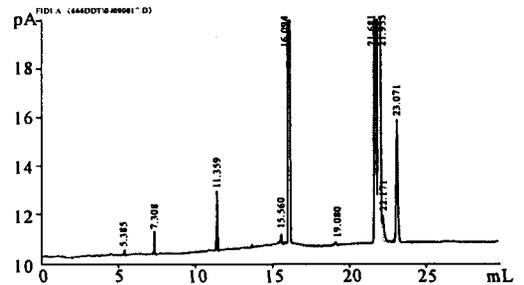


图1 栝实子原油的气相色谱图
Fig. 1 *F. broussonetiae* oil's GC spectra before process

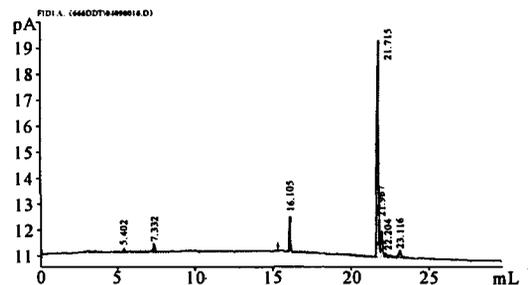


图2 栝实子油精提后的气相色谱图
Fig. 2 *F. broussonetiae* oil's GC spectra after process

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.