

桑叶中脂肪酸的 GC-MS分析

Analysis of Fatty Acids in Mulberry Leaves by GC-MS

周永红

Zhou Yonghong

(广西大学化学化工学院 南宁市大学路 100号 530004)

(College of Chem. & Chemical Engi., Guangxi Univ., 100 Daxuelu, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要 用正己烷提取桑叶中的脂肪酸,经皂化、酯交换法处理后,气相色谱-质谱(GC-MS)联用分析和鉴定脂肪酸的化学成分。结果是,共分离出24种化合物,鉴定了其中的19种脂肪酸,占脂肪酸总含量的93.18%。桑叶中脂肪酸的成分以棕榈酸(26.87%)、亚麻酸(22.99%)、亚油酸(13.40%)、硬脂酸(6.99%)、油酸(3.17%)、花生酸(3.43%)、棕榈油酸(3.05%)、山萘酸(2.93%)、蜡酸(1.63%)等为主。

关键词 桑叶 脂肪酸 GC-MS法

中图法分类号 0657.63

Abstract Mulberry leaves were extracted with n-hexane, and the extractive was saponified and esterified. The chemical components of fatty acids were separated and identified by GC-MS. 24 fatty acids were separated and 19 fatty acids of them were identified, and their relative contents were 93.18%. The main components of the fatty acids in mulberry leaves were palmitic acid(26.87%), linolenic acid(22.99%), linoleic acid(13.40%), stearic acid(6.99%), oleic acid(3.17%), arachidic acid(3.43%), palmitoleic acid(3.05%), behenic acid(2.93%), cerotic acid(1.63%).

Key words mulberry leaf, fatty acid, GC-MS

桑叶异名铁扇子,为桑科植物桑树(*Morus alba* L.)的叶,全国各地均有栽培,以江苏、浙江等南方养蚕区产量较大^[1]。桑叶中不仅含有大量的碳水化合物和植物蛋白,还含有较多纤维素、多种维生素、脂肪酸、17种氨基酸及Ca、P、Fe、Mn、Zn等多种矿物微量元素,此外,桑叶中还含有黄酮类、鞣质以及精油等特殊功能成分^[2],对人体具有疏风散风、清肝明目、利关节、利尿、降血压、降血糖、降血脂、抗菌和抗病毒等功效作用。近年来,由日本中央桑业所开发的桑茶,风行全日本。此外,日本还推出了桑叶面、桑叶小甜饼、桑叶荞麦面等保健食品。我国的桑叶资源极为丰富,每年在养蚕之余都有不少桑叶被废弃,未能得到充分利用。有关桑叶中脂肪酸的化学成分及含量的研究未见报道。本文运用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术,对桑叶中脂肪酸的化学成分及含量进行分析和鉴定,为桑叶的合理开发利用,研制保健功能食品提供了科学依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

桑叶购自南宁市药材批发站,粉碎过20目筛。

1.2 实验仪器和方法

1.2.1 仪器 日本岛津GC-MS/QP5050A型气相色谱-质谱联用仪

1.2.2 脂肪酸的提取 称取50g样品于索氏提取器中,加正己烷200ml回流提取10h,冷却过滤,于旋转蒸发器上回收溶剂至干,得软膏状物3.1g

1.2.3 样品的甲酯化 取软膏状物0.5g,加入0.5mol/L KOH-CH₃OH溶液4ml,置60℃水浴上皂化30min(至油珠完全消失),冷却后加入150g/L BF₃-CH₃OH溶液2ml,于60℃水浴上酯化5min,冷却后加正己烷和饱和氯化钠水溶液各2ml,取上清液供GC-MS分析^[3]。

1.2.4 分析条件 (1)GC条件 DB-1弹性石英毛细管柱,30m×0.25mm×0.25μm,载气为高纯氮气,柱前压100kPa,分流比1:50,程序升温:150℃(1min)3.5℃/min 220℃(1min)10℃/min 280℃(5

min),进样口 280°C,接口 250°C,进样量 1 μ l (2)MS 条件。EI离子源,电子能量 70 eV,电子倍增器 1.5 kV,溶剂延迟 2 min,扫描范围 40~ 500 amu,全扫描方式

2 结果和分析

图 1 为上述条件下经 DB-1 分离出的桑叶脂肪酸甲酯总离子流色谱图 (TIC),共分离出 24 个峰,鉴定了其中的 19 种脂肪酸。从图 1 中结果看出分离效果较好。采用不做校正的峰面积归一化法得出各组分的相对含量,各色谱峰相应的质谱图检索采用 NIST 标准谱库进行检索,并逐个解析各峰相应的质谱图的定性定量结果见表 1

表 1 桑叶中的脂肪酸组成及相对含量

Table 1 Components of fatty acids in mulberry leaves and their relative content

峰号 Peak No.	相似度 Similarity (%)	脂肪酸 Fatty acid	分子量(甲酯) Molecular mass (methyl ester)	分子式(甲酯) Molecular formula (methyl ester)	相对含量 Relative content (%)
1	95	肉豆蔻酸 Myristic acid	242	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	1.09
2	94	棕榈油酸 Palmitoleic acid	268	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	3.05
3	95	棕榈酸 Palmitic acid	270	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	26.87
5	92	十七烷酸 Margaric acid	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1.00
7	96	亚油酸 Linoleic acid	294	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	13.40
8	96	亚麻酸 Linolenic acid	292	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	22.99
9	94	油酸 Oleic acid	296	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	3.17
10	95	硬脂酸 Stearic acid	298	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	6.99
11	90	十九烷酸 Nonadecylic acid	312	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.57
12	90	花生四烯酸 Arachidonic acid	318	C ₂₁ H ₃₄ O ₂	1.26
13	95	花生酸 Arachidic acid	326	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	3.43
15	91	二十一烷酸 Heneicosoic acid	340	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	0.70
16	96	山黧酸 Behenic acid	354	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	2.93
17	90	二十三烷酸 Tricosanoic acid	368	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	0.71
19	90	木焦油酸 Lignocenic acid	382	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	1.44
20	90	鲨烯 Squalene	410	C ₃₀ H ₅₀	1.07
21	89	二十五烷酸 Pentacosanoic acid	396	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	0.24
23	91	蜡酸 Cerotic acid	410	C ₂₇ H ₅₄ O ₂	1.63
24	89	褐煤酸 Montanic acid	438	C ₂₉ H ₅₈ O ₂	0.64
未鉴定 Not identify					6.82

由表 1 可以看出,桑叶中含饱和脂肪酸 13 种,占总含量的 49.3%,其中以棕榈酸 (26.87%)、硬脂酸 (6.99%)、花生酸 (3.43%)、山黧酸 (2.93%)、蜡酸 (1.63%) 为主;含不饱和脂肪酸 5 种,占总含量的 43.8%,其中以亚麻酸 (22.99%)、亚油酸 (13.40%)、油酸 (3.17%)、棕榈油酸 (3.05%)、花生四烯酸 (1.26%) 为主

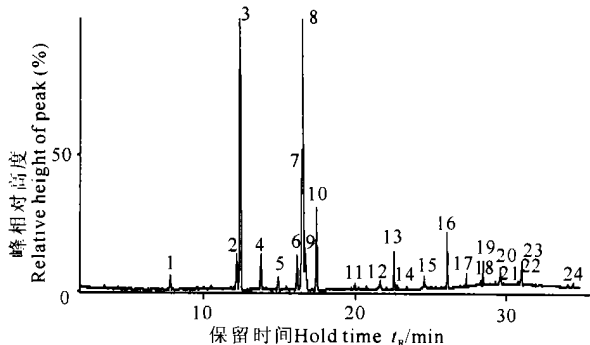


图 1 桑叶中脂肪酸甲酯的总离子流色谱图

Fig. 1 TIC of the fatty acid methyl ester compounds in mulberry leaves

3 结束语

本文分析得知桑叶中所含的亚麻酸含量很高,达到 22.99%,其不饱和脂肪酸几乎占到脂肪酸总量的一半。亚麻酸 (ω -3 型不饱和脂肪酸) 对心血管疾病及高血脂病都有很好的防治作用,特别是在消退动脉粥样硬化和抗血栓形成方面都有极好的疗效^[4]。而亚油酸是人体必需的营养成分,可促进胆固醇和胆汁酸的

(下转第 120 页 Continue on page 120)

很大的,开始时产品酸值随着微波辐射功率的增大而下降,但是功率增加到一定程度时反应速率下降,酸值上升。微波辐射功率高,对反应有利,但加热强度太大,分水精馏设备产生液泛,使分水效率大大下降,反应程度下降。最佳微波功率为 607.5 W,这时酸值为 52 mgKOH/g

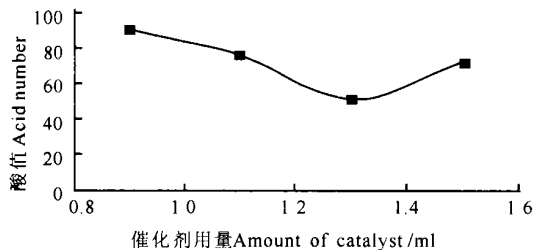


图 5 催化剂对酸值的影响

Fig. 5 The effect of catalyst on acid number

2.4 催化剂用量的影响

图 5 是 70 ml 丁醇及 607.5 W 微波功率时催化剂用量的影响。从图 5 知,浓硫酸用量太少时,催化能力不强,酸值偏高;但硫酸用量太多时,酸值反而有偏高。这是因为浓硫酸的氧化、脱水等作用,导致副反应加剧。最佳的催化剂用量为 1.3 ml (即为松香用量的 6%), 这时酸值为 52 mgKOH/g

3 小结

(1) 在相同的条件下,微波加热法合成松香丁

酯时的酸值为 52 mgKOH/g, 而用传统加热法的酸值仅为 96 mgKOH/g, 大部分松香没有反应

(2) 利用硫酸作催化剂, 在具有共沸精馏分水的微波酯化装置合成松香丁酯的最佳反应条件为: 正丁醇与松香的摩尔比为 6:1 催化剂用量为松香用量的 6%、反应时间为 120 min, 微波功率为 607.5 W, 这时产率为 92%。

参考文献

- 1 黄雪红. 硫酸铈作为松香酯化催化剂的研究. 林产化学与工业, 1994, 14(1): 57~ 60.
- 2 范平, 葛春华, 刘葵, 等. 微波常压法合成水杨酸酯. 化学合成, 1998, 6(4): 342~ 344.
- 3 苑克国, 樊兴君, 李楠, 等. 微波诱导 PTSA 催化酯化合成没食子酸正丁酯. 精细化工, 1998, 15(5): 8~ 10.
- 4 韦藤幼, 童张法. 具有部分冷凝的共沸精馏分水方法及设备. 中国专利, CN 1382510A, 2002, 11.
- 5 陀雄信, 韦藤幼. 共沸精馏分水法合成乳酸乙酯. 广西科学, 2002, 9(4): 281~ 283.
- 6 韦藤幼, 陀雄信, 童张法. 共沸精馏分水酯化新装置合成乙酸异戊酯. 广西大学学报, 2003, 28(2): 91~ 94.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 117 页 Continue from page 117)

排出,降低血中胆固醇的含量^[5]。桑叶作为功能保健食品的开发利用前景必将看好。

参考文献

- 1 邹盛勤, 陈武. 桑叶的化学成分、药理活性及应用研究进展. 林产化工通讯, 2003, 37(1): 22~ 25.
- 2 张传部. 桑叶及其保健饮料中总黄酮含量测定的研究. 食品科技, 2002, (2): 53.

- 3 张学杰, 李法曾, 程传格. 栲树种油中脂肪酸组成的气相色谱-质谱分析. 分析测试学报, 2000, 19(4): 46~ 47.
- 4 陈其秀, 吴宁远, 高建平. 枸杞籽油脂的提取及其成分测定. 中国油脂, 2000, 25(2): 53~ 54.
- 5 郑健仙. 功能性食品. 第 1 卷. 北京: 中国轻工业出版社, 1995. 178~ 180.

(责任编辑: 邓大玉)