

# 瓜蒌籽油理化性质及瓜蒌酸结构分析

周 亮, 刘元法, 金青哲, 王兴国\*

(江南大学食品学院, 教育部食品科学与安全重点实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘 要:** 对瓜蒌籽油的理化性质进行了测定, 通过红外、紫外光谱法分析了瓜蒌籽油所含的特殊脂肪酸——瓜蒌酸的结构, 并采用杂环化法衍生化瓜蒌籽油, 应用气相色谱-质谱联用法对瓜蒌酸进行结构鉴定及含量测定, 确定了瓜蒌酸的结构为  $C_{18:3\ 9c, 11t, 13c}$ , 采用峰面积归一化法计算出其质量分数为 16.15%。

**关键词:** 瓜蒌; 瓜蒌酸; 杂环化法

Analysis on Physic-chemical Properties of *Trichosanthes kirilowii* Seed Oil and Structure of Trichosanic Acid

ZHOU Liang, LIU Yuan-fa, JIN Qing-zhe, WANG Xing-guo\*

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Key Laboratory of Food Science and Security, Ministry of Education, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** The determination of physic-chemical properties of the *Trichosanthes kirilowii* seed oil was studied. By means of spectral analysis of UV, IR, the specific fatty acid in the *Trichosanthes kirilowii* seed oil—trichosanic acid was preliminarily analyzed. The *Trichosanthes kirilowii* seed oil was derived with heterocyclicization method and then analyzed with GC-MS. The structure of trichosanic acid is identified as  $C_{18:3\ 9c, 11t, 13c}$  and the content is 16.15%.

**Key words** *Trichosanthes kirilowii*; trichosanic acid; heterocyclicization

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)11-0116-03

瓜蒌(*Trichosanthes kirilowii*)为葫芦科多年生草质藤本植物, 又名“栝楼”, “吊瓜”, 常见生长于山坡、草边、林边、阴湿山谷中, 在我国江苏、浙江、山东、广西、云南、湖北、四川等地种植较多。瓜蒌含有多种营养成分, 其根、茎、叶、果皮、种子都可供药用。瓜蒌产籽量多, 大而饱满, 仁含苷、皂甙、有机酸及其盐类、油及色素等<sup>[1]</sup>。瓜蒌籽为一味常用中药, 能润肺化痰, 滑肠通便。另外, 瓜蒌籽富含的瓜蒌酸<sup>[2]</sup>具有抗血栓形成、降血脂、减少胆固醇和动脉粥样硬化的作用<sup>[3]</sup>, 日益受到人们的重视。本研究对瓜蒌籽油理化性质进行测定, 并采用杂环化衍生处理方法处理瓜蒌籽油, 应用GC-MS以及红外光谱法对瓜蒌籽油所含的瓜蒌酸进行分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

瓜蒌籽 江苏宜兴农林局。

衍生化试剂(色谱纯) AG公司; 氢氧化钠、环己烷、二氯甲烷和甲醇等均为分析纯。

HH.S112型电热恒温水浴锅 上海沪南科学仪器联

营厂; W201型恒温浴锅 上海申生科技有限公司; UV-紫外可见分光光度计 Shimadzu公司; FT-IR光谱仪 美国热电公司Nicolet Ncus; GC-2000/Trace MASS型气相色谱-质谱连用仪(GC-MASS) 美国Finnigan公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 瓜蒌籽油理化指标测定

含油率测定采用索式抽提法; 水分含量测定按照GB-5497-85; 酸值测定按照GB5530-85; 碘值测定按照GB/T 5532-1995; 皂化值测定按照GB5534-85。

#### 1.2.2 VE含量测定

采用HPLC法<sup>[4]</sup>。

#### 1.2.3 瓜蒌籽油FT-IR分析

取一定量的瓜蒌籽油, 按规定方法<sup>[5]</sup>甲酯化后进行红外光谱分析。

#### 1.2.4 GC-MS法分析瓜蒌酸结构

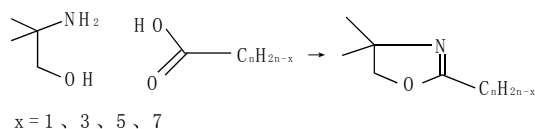
##### 1.2.4.1 杂环化原理

采用杂环化法对瓜蒌籽油进行衍生化, 衍生化试剂易与脂肪酸(即使为长链脂肪酸)发生缩合反应, 生成相应的噁唑啉, 反应如下:

收稿日期: 2006-08-18

\*通讯作者

作者简介: 周亮(1982-), 男, 硕士研究生, 主要从事于新型食品脂质的研究开发。



在杂环衍生化样品时须保证衍生化试剂适当过量,这样可以防止N, O-二酰基化合物的产生。另外反应温度须足够高,因为反应在低温下进行,会产生少量不纯的非完全环化的N-酰基中间体而干扰图谱<sup>[6]</sup>。

#### 1.2.4.2 瓜蒌籽油的杂环化预处理

取瓜蒌籽油约0.1g于25ml圆底烧瓶中,加入约0.5g衍生化试剂,于170℃油浴锅中反应,期间不断充入氮气保护,1h后取出,加入2ml二氯甲烷,振荡混匀,静置供分析用。

#### 1.2.4.3 色谱条件

OV-1701毛细管色谱柱,柱长30m,内径0.25mm,液膜厚度0.25μm,载气He,分流比30:1,进样口温度250℃,接口温度250℃。质谱条件:电离方式EI,电子能量70eV,发射电流150μA,检测器电压350V。

## 2 结果与分析

### 2.1 瓜蒌籽油理化指标

瓜蒌籽经剥壳、取仁及索氏抽提处理。瓜蒌籽含仁56.11%,瓜蒌籽仁含油56.87%,瓜蒌籽油理化指标如表1所示。

表1 瓜蒌籽油理化指标  
Table 1 Physico-chemical properties of *Trichosanthes kirilowii* seed oil

色泽	酸值 (mg KOH/g)	碘值	皂化值 (mg KOH/g)	VE含量 (mg/100g)
透明浅绿色	0.437	128.42	193.43	11.99

### 2.2 瓜蒌籽油的紫外光谱分析

对瓜蒌籽油进行全波长紫外扫描,结果如图1所示。

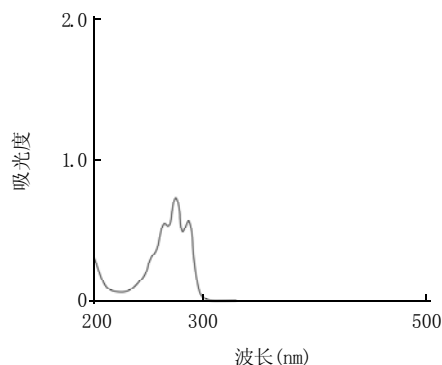


图1 瓜蒌籽油紫外扫描图  
Fig.1 UV analysis of *Trichosanthes kirilowii* seed oil

紫外光谱分析表明,瓜蒌籽油样品在261、271、281nm三处出现了较强烈吸收,这是因为共轭三烯体系的存在,这一强烈吸收是由瓜蒌酸的存在而产生的,因为在这一区域内其余的脂肪酸没有吸收。

### 2.3 瓜蒌籽油的红外光谱分析

用FT-IR对瓜蒌籽油进行分析,结果如图2所示。

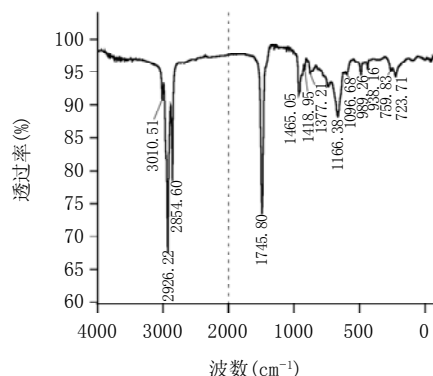


图2 瓜蒌籽油 FT-IR 图  
Fig.2 FT-IR Analysis of *Trichosanthes kirilowii* seed oil

瓜蒌籽油 FT-IR 图谱分析可知,723cm<sup>-1</sup>处的吸收峰符合顺式双键 C-H 弯曲振动的特征吸收(730~655cm<sup>-1</sup>),而在989cm<sup>-1</sup>处出现了一个中强的吸收峰,这个吸收频率与已见报道的来源于植物油的长链不饱和脂肪酸中反式双键的吸收频率都不相同。反式双键 C-H 弯曲振动的特征吸收为980~960cm<sup>-1</sup>,共轭效应使这个频率向高频区位移,例如在十八碳二烯酸系列中,9,11反式-反式结构的 C-H 弯曲振动特征吸收峰在980cm<sup>-1</sup>附近;9,11顺式-反式结构的 C-H 弯曲振动特征吸收峰在984cm<sup>-1</sup>附近;而在十八碳三烯酸系列中9,11,13顺式-反式-反式结构的 C-H 弯曲振动特征吸收峰位移至992cm<sup>-1</sup>附近,9,11,13反式-反式-反式共轭结构由于 C-H 弯曲振动在995cm<sup>-1</sup>附近会有中强吸收峰<sup>[7-8]</sup>。瓜蒌籽油中主要不饱和脂肪酸为油酸、亚油酸、亚麻酸以及瓜蒌酸,此吸收峰由瓜蒌酸产生,与相关文献[2,9]中瓜蒌酸的结构相比较,确定瓜蒌酸为十八碳三烯酸(9,11,13顺式-反式-顺式共轭结构)。

### 2.4 瓜蒌酸的 GC-MS 分析

用杂环化法处理瓜蒌籽油,其总离子色谱图见图3。应用GC-MS分析,其中出峰时间为16.973min的物质为瓜蒌酸,瓜蒌酸的质谱图如图4所示。

由图3根据峰面积归一化法计算出瓜蒌酸质量分数达16.15%。根据图4,可以利用瓜蒌酸杂环化物的质谱图来确定不饱和脂肪酸双键位置<sup>[10]</sup>。双键位置的判断规则如下:如果含n和n-1个碳原子的碎片离子(羧基部分)的质荷比之差为12而不是14时,表示在n和n+1个碳原子之间存在着不饱和双键。从图4中可以看出,

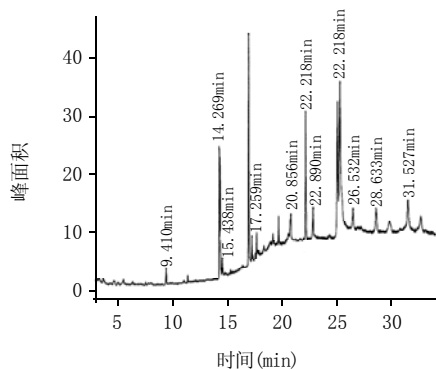


图3 杂环化衍生化法测定的脂肪酸成分总离子色谱图

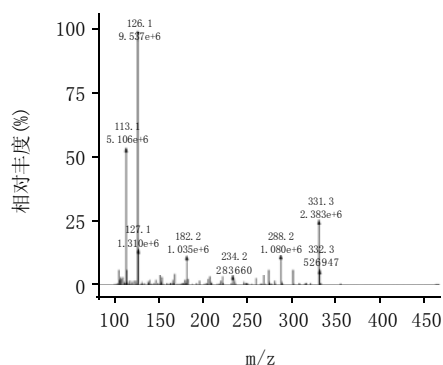
Fig.3 Reconstructed ion chromatograms of fatty acids components in *Trichosanthes kirilowii* seed oil of with heterocyclization

图4 瓜蒌酸杂环化物的质谱图

Fig.4 Mass spectra of trichosanic acid with heterocyclization

质荷比 196 与 208 之间相差 12, 质荷比为 208 的碎片离子含 8 个碳原子, 质荷比为 196 的碎片离子含 9 个碳原子, 根据判断规则, 在  $C_9$  和  $C_{10}$  之间含有不饱和双键。同样, 质荷比为 222 和 234 之间相差 12, 质荷比 248 和 260 之间相差 12, 即在  $C_{11}$  和  $C_{12}$  之间,  $C_{13}$  和  $C_{15}$  之间含有不饱和双键, 这三个双键共同构成了一个共轭三烯结构。

### 3 结 论

瓜蒌籽具有多种生理活性功能, 能润肺化痰, 滑肠通便, 其含油量较大, 达 56.87%。测定了瓜蒌籽油的各项理化指标, 包括酸值、碘值、皂化值以及 V E 含量。瓜蒌籽油碘值较高, 说明其中富含不饱和脂肪酸。通过紫外光谱, 红外光谱以及 GC-MS 综合分析确定了瓜蒌籽油中所含的特殊不饱和脂肪酸——瓜蒌酸的结构为  $C_{18:3} \ 9c, 11t, 13c$ , 并采用峰面积归一化法计算出其质量分数为 16.15%, 为瓜蒌籽油的进一步综合应用提供了依据。

### 参考文献:

- [1] 巢志茂, 何波. 桔梗果实的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 1999, 24(10): 612-613.
- [2] JOH Y G, KIM S J, CHRISTIE W W. The structure of the triacylglycerols, containing punicic acid, in the seed oil of *Trichosanthes kirilowii*[J]. J Am Oil Chem Soc, 1995, 72: 1037-1042.
- [3] 屠婕红, 余菁, 陈伟光. 瓜蒌的化学成分和药理作用研究概况[J]. 中国药师, 2004, 7(7): 562-563.
- [4] 王丽, 宋志峰, 纪锋, 等. 高效液相色谱法测定大豆中的维生素 E 含量及其粗脂肪含量的线性回归分析[J]. 2006, 25(2): 113-117.
- [5] 中国油脂植物编写委员会. 中国油脂植物[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 525, 574.
- [6] 孙素玲, 顾小红, 汤坚, 等. 海狗油中脂肪酸的组成成分[J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24(2): 107-110.
- [7] 张仲平, 丁作超. 红外光谱对瓜蒌籽油质量的研究[J]. 山东中医药大学学报, 1997, 21(4): 302.
- [8] L·J 贝拉米. 复杂分子的红外光谱[M]. 北京: 科学出版社, 1975: 49.
- [9] HUANG Y, HE P, BADER K P, et al. Seeds of *Trichosanthes kirilowii*, an energy-rich diet[J]. Z Naturforsch, 2000, 55c: 189-194.
- [10] SPITZER V. Structure analysis of fatty acids by gas chromatography—low resolution electron impact mass spectrometry of their 4, 4-dimethylloxazoline derivatives—A review[J]. Prog Lipid Res, 1997, 35(4): 387-408.

## 信 息

# 太空花生试种成功出油率高

江西省展示了我国新近试种成功的“太空一号”花生, 出油率比普通花生高出 20% 以上。专家称, “太空花生”的试种成功不仅为我国农民提供了一个优质高产新品种, 其高出油率也将显著提高我国花生食用油行业的竞争力。

江西省农业部门介绍, “太空一号”花生于 2003 年 11 月搭载我国第 18 颗返回式科学实验卫星, 在太空进行科学实验后, 由中国科学院提供种子在江西靖安县农业生态园进行试种。经过连续两年试种试验, “太空一号”花生独特的优势显现出来: 耐旱、耐寒、耐高温、抗病, 适应红壤、沙质、潮泥地栽培, 而且结实率高、籽粒饱满、壳薄、质重, 平均每荚产果达 200~300 g, 出油率比普通花生高出 20% 以上。