

- their free radical scavenging activities. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 1999, 95(9):343-349.
- [9] 李月. 苦荞麦营养、生物活性和加工利用的研究[D]. 无锡轻工大学博士学位论文, 2000.
- [10] 肖崇厚. 中药化学[M]. 上海科学技术出版社, 1997. 289-292, 2971.
- [11] 段金彪, 周荣汉, 车镇涛. 中国蒽醌科植物黄酮类化学成分分析及其化学分类学意义[J]. 西北植物学报, 1999. 19(4):725-731.
- [12] Eskin N A M, et al. 杨斌译. 温度和水活度对贮藏荞麦芦丁、叶绿素及其色度的影响[C]. 第7届国际荞麦会议论文集III, 3-6.

山楂果中多元酸和高级脂肪酸的分析研究

张文叶¹, 贾春晓², 毛多斌¹, 王石磊³, 张峻松¹

(1. 郑州轻工业学院食品与生物工程系, 郑州 450002)

(2. 郑州轻工业学院化学工程系, 郑州 450002)

(3. 郑州市质量技术监督局, 郑州 450006)

摘 要: 采用硫酸甲酯化处理山楂果样品, 二氯甲烷作萃取剂, 用气相色谱-质谱联用法对山楂果中的多元酸和高级脂肪酸进行了全面分析。共分离、鉴定出25种酸性成分, 其中多元酸4种, 主要是柠檬酸、苹果酸和丁烯二酸; 高级脂肪酸21种, 主要是棕榈酸(C_{16:0})、亚油酸(C_{18:2})、油酸(C_{18:1})和亚麻酸(C_{18:3})、硬脂酸(C_{18:0})等。

关键词: 山楂果; 多元酸; 高级脂肪酸; 气相色谱-质谱联用; 分析

Abstract: A new method for the total analysis of the polybasic acids and higher fatty acids in hawthorn fruit by gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)was developed. The acidic components were esterified in 12.5% H₂SO₄-CH₃OH solution. The organic acid methyl esters were extracted by CH₂Cl₂ and analyzed by HP-UITRA 2 column(50m × 320μm × 0.17μm).25 acidic components were separated and the chemical structures were identified.There were 4 polybasic acids and 21 higher fatty acids in the acidic components. The main polybasic acids were citric acid, malic acid and 2-butenedioic acid. The main higher fatty acids were hexadecanoic acid, linolenic acid, linoleic acid, oleic acid and octadecanoic acid etc.

Key words: hawthorn fruit; polybasic acid; higher fatty acid; gas chromatography-mass spectrometry; analysis

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2003)06-0117-03

山楂别名红果子、棠梨子。山楂果是卫生部第一批列入食药兼用的水果之一。山楂果作为中药使用更是有着悠久的历史, 具有消食化滞, 行气散瘀的功效^[1]。山楂已被公认为加工保健食品的最佳原料之一。我国种植山楂的面积广泛, 河南辉县市是我国三大山楂生产基地之一, 年产量超过300万公斤^[4], 因此深入研究山楂原料基本特性, 对于开发多种营养保健功能的山楂类食品, 提高山楂原料的工业化转化率, 增加附加值, 为山楂开辟更广阔的加工途径, 提高果农种植经济效益, 带动地区的经济发展都具有较大的经济和社会效益。

山楂中富含有机酸, 其中多元酸和高级脂肪酸可以促进脂肪分解, 是山楂果中起消食导滞作用的有效成分^[2,3], 分析和研究山楂果中多元酸和高级脂肪酸

不仅能为科学评价山楂果的内在质量提供科学依据, 更重要的是能指导山楂加工过程中制定合理的工艺参数, 最大程度的保持山楂制品的有效活性成分。文献[2]曾对山楂果中的柠檬酸、苹果酸、酒石酸和琥珀酸四种多元酸进行了分析, 而对山楂果中多元酸和高级脂肪酸进行全面分析, 国内尚未见有文献报道。因此, 本文采用硫酸甲酯化处理山楂果样品, 二氯甲烷作萃取剂, 用气相色谱-质谱联用法分离并分析鉴定了其中多元酸和高级脂肪酸成分, 并用气相色谱面积归一化法测定了各成分的相对百分含量, 较全面的分析了山楂果的有机酸组成及含量。

1 实验部分

1.1 仪器

收稿日期: 2002-11-15

作者简介: 张文叶(1965-), 女, 工程师, 硕士, 研究方向: 食品生物技术。

美国 Agilent GC 6890-MS 5973N 型气相色谱—质谱联用仪；配全自动进样器、G1701DA MSD 化学工作站和 NIST98 标准谱库；LA-230S 型电子天平 精确至 0.1mg，北京赛多利斯仪器公司；HYG-II 回转式恒温调速摇瓶柜 上海欣蕊自动化设备有限公司。

1.2 试剂

无水硫酸钠、甲醇 AR，洛阳化学试剂厂；浓硫酸 AR，郑州特种化学试剂厂；二氯甲烷 AR，天津市瑞金特化学品有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 12.5% $H_2SO_4-CH_3OH$ 溶液的配制

在冰冷却和搅拌条件下，将 25ml 浓 H_2SO_4 缓慢加入 200ml CH_3OH 中，摇匀。

1.3.2 样品的预处理

山楂果原料取自辉县市八里沟，将新鲜成熟的山楂切片在烘箱 (45~50℃) 中烘干、粉碎、过 40 目筛子，备用。注意样品处理过程中避免接触铁或铜金

属器具。

1.3.3 甲酯化及萃取

准确称 5.000g 山楂果样品，置于 150ml 碘量瓶中，加 50ml 12.5% 的硫酸甲醇溶液，混匀放入 35℃ 的摇瓶柜中 (转速 120r/min)，恒温振荡，酯化 24h。然后滤去残渣，滤液分别用 8ml 二氯甲烷萃取 3 次，合并萃取液并往其中加入 10g 无水硫酸钠，干燥过夜。滤出干燥剂，滤液定容至 25ml，从中取出 1.0 μl，进行 GC-MS 分析。

1.3.4 GC-MS 分析条件

色谱条件 弹性石英毛细管柱 HP-ULTRA2 (50m × 320 μm × 0.17 μm)；载气为氦气 (99.999%)；进样口温度 250℃；接口温度 280℃；不分流进样，进样量 1.0 μl；升温程序：初始柱温 55℃，一阶程升每分钟 6℃ 至 72℃，保持 8min；二阶程升每分钟 8℃ 至 180℃，保持 5min；三阶程升每分钟 5℃ 至 220℃，保持 5min，四阶程升每分钟 8℃ 至 280℃，保持 3min。

表 1 山楂果多元酸和高级脂肪酸的定性测定结果

峰的序号	保留时间	分子式	英文名称	中文名称	相对百分含量
1	9.476	$C_5H_{10}O_3$	Pentanoic acid, 4-oxo-	4-氧代戊酸	5.341
2	15.687	$C_6H_{10}O_5$	Malic acid	苹果酸	1.848
3	16.492	$C_6H_8O_4$	2-butendioic acid	丁烯二酸	4.119
4	19.416	$C_9H_{16}O_5$	2-Oxiranecarboxylic acid	3,3-二甲氧基丙酸	1.112
5	22.669			待定	0.369
6	23.326	$C_9H_{14}O_7$	Citric acid	柠檬酸	46.81
7	24.012	$C_{13}H_{26}O_2$	Lauric acid	月桂酸	0.957
8	24.446	$C_{11}H_{20}O_4$	Nonanedioic acid	壬二酸	0.467
9	27.530	$C_{15}H_{30}O_2$	Myristic acid	肉豆蔻酸	0.308
10	32.091	$C_{17}H_{32}O_2$	Palmitic acid	棕榈油酸	0.146
11	32.693	$C_{17}H_{34}O_2$	Palmitic acid	棕榈酸	8.885
12	35.015	$C_{18}H_{36}O_2$	Heptadecanoic acid	十七酸	0.192
13	35.519	$C_{17}H_{34}O_3$	Hexadecanoic acid, 2-hydroxy-	2-羟基十六酸	0.159
14	36.603	$C_{19}H_{34}O_2$	Linoleic acid	亚油酸	5.841
15	36.764	$C_{19}H_{36}O_2$ ($C_{19}H_{32}O_2$)	Oleic acid (linolenic acid)	油酸 (亚麻酸)	8.480
16	37.254	$C_{19}H_{38}O_2$	Steric acid	硬脂酸	2.208
17	39.520	$C_{20}H_{40}O_2$	Nonadecanoic acid	十九碳酸	0.159
18	40.290	$C_{15}H_{28}O_4$	Tridecanedioic acid	十三碳二酸	0.605
19	41.542	$C_{21}H_{40}O_2$	11-Eicosenoic acid	花生烯酸	0.178
20	42.347	$C_{21}H_{42}O_2$	Arachidic acid	花生酸	1.242
21	44.930	$C_{22}H_{44}O_2$	Heneicosanoic acid	二十一碳酸	0.406
22	45.571	$C_{20}H_{38}O_4$	Octadecanedioic acid	十八碳二酸	0.047
23	46.873	$C_{23}H_{46}O_2$	Docosanoic acid	山芋酸	1.235
24	48.446	$C_{24}H_{48}O_2$	Tricosanoic acid	二十三碳酸	0.166
25	49.804	$C_{25}H_{50}O_2$	Tetracosanoic acid	二十四碳酸	0.608
26	52.525	$C_{27}H_{54}O_2$	Cerotic acid	蜡酸	0.092

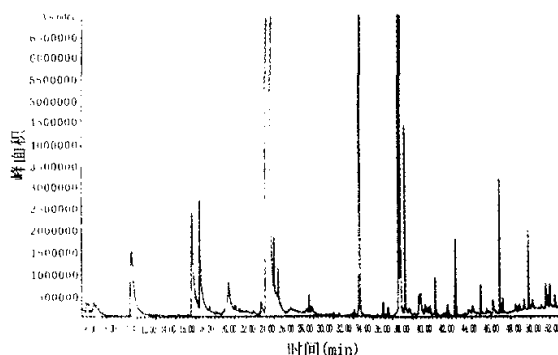


图1 山楂果多元酸和高级脂肪酸总离子流图(TIC)

质谱条件 EI 源, 电子轰击能量 70eV, 电子倍增器电压 1435eV, 扫描范围 $M/Z=35-500$, 检测器: 质谱检测器: 柱流速 1.0 $\mu\text{l}/\text{min}$, 溶剂延迟 4.2min。

2 结果与讨论

按上述实验条件, 对山楂果样品进行了 GC-MS 分析, 其总离子流色谱图(TIC)如图 1 所示。化合物的定量使用 Hewlett-packard 软件按峰面积归一化法计算各峰峰面积的相对百分含量。成分分析是根据 GC-MS 联用所得质谱信息经计算机用 NIST98 MS 数据库检索, 确认了其中的 25 种酸性成分, 结果见表 1。

由表 1 可知, 山楂果中的多元酸主要是柠檬酸(枸橼酸), 含量为 46.84%, 其次是苹果酸和丁烯二酸, 含量分别为 4.848% 和 4.119%; 山楂中含饱和脂肪酸 16 种, 总含量为 16.87%, 其中以软脂酸、硬脂酸、花生酸、山 酸、月 酸和肉豆 酸为主; 不饱和脂肪酸 5 种, 总含量为 14.51%, 其中以亚油酸、油酸和亚麻酸为主。从峰面积相对百分含量可以看出, 4-氧代戊酸的百分含量较高, 仅次于亚油酸, 其原因是否和果实的成熟度或其它因素有关, 有待于进一步研究。

山楂果中含有多种重要的高级脂肪酸, 特别是不

饱和脂肪酸含量较高, 如亚油酸是人体必需脂肪酸在人体内可以转变为花生四烯酸, 对于合成磷脂, 形成细胞结构, 维持一切组织的正常功能, 以及对于合成前列腺素, 都是必要的^[5]。亚麻酸是人体重要的营养素, 具有抑制肿瘤转移、降低冠心病发病率, 提高免疫力等功效^[6]。因此, 山楂果具有更多潜在的研究开发和利用价值, 本项研究为进一步开发山楂类的功能性食品, 提高山楂药品的疗效提供了可靠的理论依据。

3 结论

本文首次采用硫酸甲酯化方法处理山楂果样品, 用毛细管气相色谱-质谱联用法对山楂果中的多元酸和高级脂肪酸进行了全面分析研究, 确认了 25 种酸性成分, 除柠檬酸和苹果酸外, 其他酸性成分均为国内首次报道。实验结果表明: 山楂果中的多元酸主要是柠檬酸、苹果酸和丁烯二酸。主要的高级脂肪酸是棕榈酸($C_{16:0}$)、亚油酸($C_{18:2}$)、油酸($C_{18:1}$)和亚麻酸($C_{18:3}$)、硬脂酸($C_{18:0}$)等。该方法可以同时分离鉴定出多种多元酸和高级脂肪酸, 适合含酸性成分较多的天然植物果实分析。

参考文献:

- [1] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编(上册)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1990. 115-117.
- [2] 高光跃, 冯毓秀, 秦秀芹. 山楂果实的化学成分分析及其质量评价[J]. 药学学报, 1995, 30(2): 138-143.
- [3] 冯凤莲, 聂凤桐, 张卉朱. 山楂的研究进展[J]. 河北医科大学学报, 1997, (6): 383-384.
- [4] 庄礼忠, 林翠微. 山中的凤凰为何不飞翔[J]. 河南机电高等专科学校校报, 2002, 8(3): 66-68.
- [5] 乔卫红, 李化民, 张树彪等. 油酸的精制[J]. 日用化学科学, 1999, (8) 增刊: 66-67.
- [6] 杨玉林, 芮振荣, 潘希和. 毛细管气相色谱法分析鸡蛋中 DHA/EPA 和亚麻酸的含量[J]. 上海预防医学杂志, 2001, 13(4): 169-170.

萃食品精华

探索科研动态