

花椒籽油中脂肪酸成分的GC-MS分析

林云¹, 邓娟^{2,3}, 周玉碧²

(1. 甘肃省陇南市经济林研究院花椒研究所; 2. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810008;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:采用气相色谱-质谱联用法(GC-MS), 分析了4种不同成熟期的花椒籽油中的脂肪酸成分. 结果表明: 不同成熟期花椒籽油中共有17种化合物得到鉴定, 主要为反式-油酸(43.07%~47.94%)、亚油酸(15.52%~32.75%)、正十六烷酸(15.30%~22.96%). 聚类分析结果表明, 4种不同成熟期的花椒可聚为2组, 成熟期较晚的2种花椒‘八月椒’和‘二红袍’为一组, 而成熟期较早的2种花椒‘大红袍’和‘梅花椒’聚为另一组. 对4种花椒籽油的品质评价结果表明, 相对于成熟期较早的‘大红袍’和‘梅花椒’, 成熟期较晚的‘八月椒’和‘二红袍’评价较优.

关键词:花椒; 籽油; GC-MS; 脂肪酸; 品质评价

中图分类号: S 573+.9

文献标志码: A

文章编号: 1003-4315(2015)06-0132-04

DOI: 10.13432/j.cnki.jgsau.2015.06.023

Analysis of fatty acids in the prickly ash seed oil by GC-MS

LIN Yun¹, DENG Juan^{2,3}, ZHOU Yu-bi²

(1. Research Institute of Prickly Ash, Longnan Academy of Economic Forest, Longnan 742500, China;

2. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The fatty acids in four prickly ash seed oil were analyzed by GC-MS. 17 fatty acids were identified, and main compositions were trans-oleic acid (43.07%~47.94%), linoleic acid (15.52%~32.75%) and n-hexadecane acid (15.30%~22.96%). Cluster analysis of the percentage composition of 17 compounds showed differences in chemical composition which were related to the maturity. The quality evaluation of four prickly ash seed oil showed ‘Bayuejiao’ and ‘Erhongpao’ had better than ‘Dahongpao’ and ‘Meihuajiao’.

Key words: prickly ash; seed oil; GC-MS; fatty acid; quality evaluation

花椒是芸香科植物青椒(*Zanthoxylum schini-folium* sieb. et Zucc.)或花椒(*Z. bungeanum* Maxim.)的干燥成熟果实, 主要分布在喜马拉雅山脉附近、东南亚半岛及东亚, 在我国西北、西南, 华北、华中、华南地区均有分布. 甘肃天水、陇南地区的花椒自古有名. 甘肃省陇南市2012年和2013年花椒的

年产量均达到2~3万吨. 花椒中的化学成分有生物碱、酰胺类化合物、木脂素、香豆素、挥发性物质, 还含有三萜、甾醇、烷烃以及黄酮甙类等^[1]. 花椒具有温中散寒、抗癌、麻醉、镇痛、抗菌杀虫、抗血凝、降血脂、抗动脉硬化等多种药理作用^[2]. 花椒不仅是很好的调味品, 而且花椒在食用、药用、工业等方面具有

第一作者: 林云(1979-), 男, 工程师, 研究方向为经济林资源开发. E-mail: 80674048@qq.com

通信作者: 周玉碧, 男, 副研究员, 主要研究方向为药用植物资源. E-mail: ybzhou@nwpb.cas.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(81102744); 国家科技支撑计划(2012BAC08B06)

收稿日期: 2014-09-22; 修回日期: 2014-11-17

一定的实用价值,花椒籽油中含有丰富的多不饱和脂肪酸,其中富含 α -亚麻酸可直接开发为保健食品, α -亚麻酸还具有降血脂、软化血管、健脑和通络等功效^[3],在预防动脉粥样硬化和心肌梗塞等心血管疾病^[4]方面有良好作用.李孟楼等^[5]报道了花椒籽油用作一般和高档涂料用油时的处理方法,并介绍了花椒籽油生产或调配涂料的工艺.梁若珍^[6]用花椒籽油皂角试制了壬二酸为花椒在工业上的运用提供了重要依据.花椒籽油的开发应用在我国将具有广阔的前景和显著的经济效益.陈青等^[7]对刺梨籽油中脂肪酸的成分进行了研究,马养民等^[8]运用气相-质谱联用法(GC-MS)分析陕西省韩城市金太阳油脂厂花椒籽油中的脂肪酸成分,得到 12 种化合物.本研究拟采用气相色谱-质谱联用法分析 4 种不同成熟期的花椒籽油中脂肪酸成分,并进行聚类分析及品质评价,以期对花椒籽油的深入研究和开发运用提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

GC6890N/MSD5973N 联用仪(美国 Agilent 公司);分析天平(感量 0.000 1 g,上海申生科技有

限公司);电热恒温箱(天津市泰斯特仪器有限公司);无水乙醚(分析纯,西安化学试剂厂).

1.2 样品处理

花椒籽来源于甘肃省陇南市不同成熟期的花椒,把准备试验花椒籽去除杂质后,取净试样 20 g, 105 °C 温度下烘 2 h,再将样品粉碎,称取 5 g 试样,用滤纸包好,放入索氏提取器中,加入无水乙醚 60 mL,回流提取 2 h,然后进行溶剂回收,得到提取物.

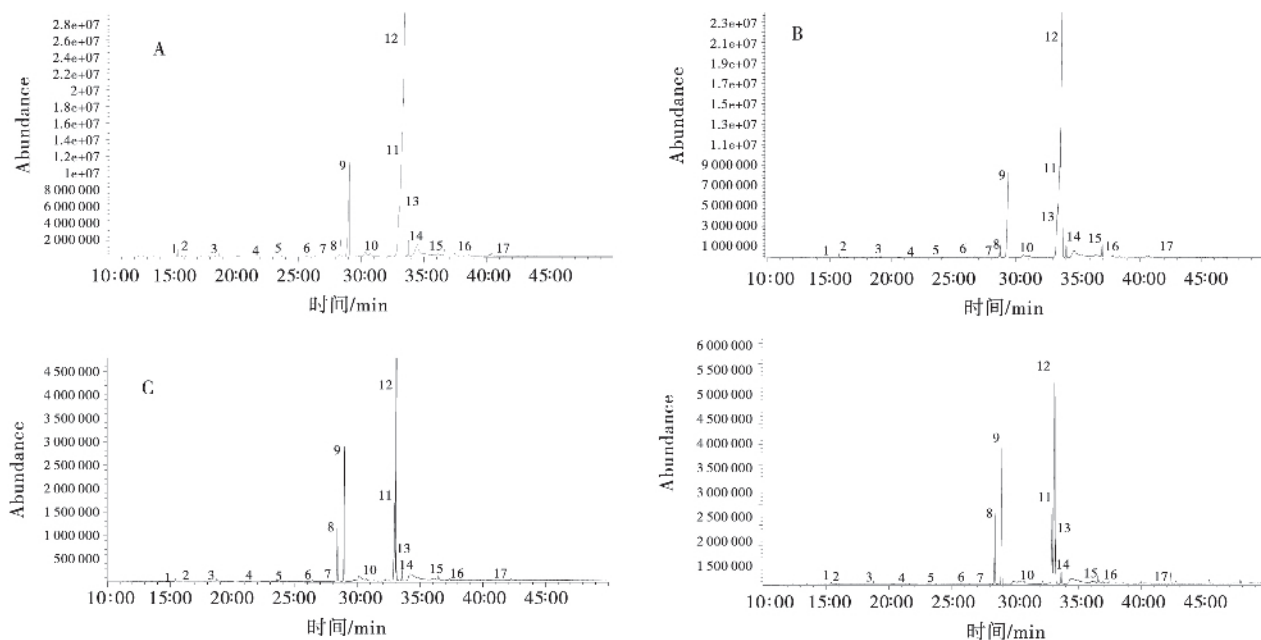
1.3 测定条件

GC 条件:美国 J&W. HP-5(30 m×0.25 mm×0.25 μ m)弹性石英毛细管柱;汽化室温度 250 °C,柱温以 4 °C/min 的升温速率由 80 °C 程序升温至 290 °C,恒温 30 min,载气为 99.999% 高纯氦.

MS 条件:MSD 离子源为 EI 源,离子源温度 230 °C;四极杆温度 150 °C;离子源电离能 70 eV;进样口温度 280 °C;成分鉴定使用美国 NIST02L 谱库.

2 结果与分析

本试验采用索氏提取法提取 4 种不同成熟期的花椒:‘梅花椒’‘大红袍’‘二红袍’‘八月椒’的花椒籽油,提取率分别为:‘梅花椒’为 27.97%、‘大红



A:梅花椒;B:大红袍;C:二红袍;D:八月椒.

图 1 4 种花椒籽油脂肪酸 GC/MS 总离子流图

Fig. 1 TIC of the seed oil from four prickly ashes

表 1 四种不同成熟期花椒籽油的脂肪酸成分

Tab. 1 Compound of four prickly ashes in different maturity

编号	化合物名称	相似度	分子式	相对含量/%				X_0
				梅花椒	大红袍	二红袍	八月椒	
1	9-羧基-壬酸	86	$C_{10}H_{18}O_3$	0.63	0.43	0.45	0.29	0.29
2	邻苯二甲酸	98	$C_{10}H_{10}O_4$	0.09	0.07	0.10	0.10	0.07
3	壬二酸	91	$C_{11}H_{20}O_4$	0.26	0.18	0.40	0.49	0.18
4	癸二酸	82	$C_{12}H_{22}O_4$	0.02	0.03	0.07	0.08	0.08
5	正十四烷酸	93	$C_{15}H_{30}O_2$	0.09	0.11	0.13	0.11	0.09
6	正十五烷酸	98	$C_{16}H_{32}O_2$	0.12	0.15	0.23	0.18	0.12
7	异-十六烷酸	90	$C_{17}H_{34}O_2$	0.02	0.03	0.09	0.08	0.02
8	9-正十六烯酸	91	$C_{17}H_{32}O_2$	1.69	1.44	8.52	9.85	9.85
9	正十六烷酸	99	$C_{17}H_{34}O_2$	15.61	15.30	22.96	21.55	22.96
10	正十七烷酸	93	$C_{18}H_{36}O_2$	0.11	0.11	0.15	0.10	0.10
11	亚油酸	94	$C_{19}H_{34}O_2$	32.75	30.93	15.81	15.52	32.75
12	反式-油酸	92	$C_{19}H_{36}O_2$	45.75	47.94	43.92	43.07	43.07
13	顺式-油酸	91	$C_{19}H_{38}O_2$	1.01	0.93	3.91	4.96	4.96
14	正十八烷酸	99	$C_{19}H_{40}O_2$	0.96	0.88	1.95	1.91	1.95
15	8,10-二甲氧基-十八烷酸	80	$C_{21}H_{42}O_4$	0.65	1.37	0.88	1.23	1.37
16	二十烷酸	96	$C_{21}H_{42}O_2$	0.13	0.08	0.29	0.30	0.30
17	二十二烷酸	92	$C_{23}H_{46}O_2$	0.10	0.05	0.14	0.19	0.05
提取率				27.97	30.14	28.11	27.64	

袍’为 30.14%、‘二红袍’为 28.11%、‘八月椒’为 27.64%。

采用 GC-MS 对 4 种不同成熟期的花椒籽油中脂肪酸成分分析,共检出 17 种化合物(图 1),为 4 种花椒籽油所共有,并用面积归一法确定其相对含量,其主要成分为反式-油酸、亚油酸、正十六烷酸,其中含量最多的为反式-油酸,含量达到 43.07%~47.94%,其次为亚油酸,含量达到 15.52%~32.75%,正十六烷酸的含量达到 15.30%~22.96%。含量极少的邻苯二甲酸(0.07%~0.10%)、癸二酸(0.02%~0.08%)、异-十六烷酸(0.02%~0.09%)。

4 种花椒籽油聚类分析结果表明,不同成熟期的花椒可以聚为明显的 2 类,成熟期为 5 月份的‘梅花椒’和 6 月份的‘大红袍’聚为一类,成熟期为 7 月份的‘二红袍’和‘八月份’的‘八月椒’聚为一类(图 2)。可见成熟期较早的 2 种花椒脂肪酸成分较为相似,成熟期较晚的 2 种花椒脂肪酸成分同样比较相近。

对 4 种不同成熟时期花椒的脂肪酸成分进行品质评价。数据在 DPS 14.0 分析软件^[9]中相应模块中进行数据处理和灰色关联分析。灰色关联分析依

据按照邓聚龙灰色理论^[10]进行灰色关联度分析。17 种化学成分视为一个灰色系统。每一个成熟期作为该系统的一个因素,设参考数列为 X_0 ,比较数列为 $X_i = \{X_i(k) \quad k=1,2,\dots,n\}, i=1,2,\dots,m$,参考数列为 $X_0 = \{X_0(k) \quad k=1,2,\dots,n\}, m$ 为不同时期, n 为评价化学成分数。

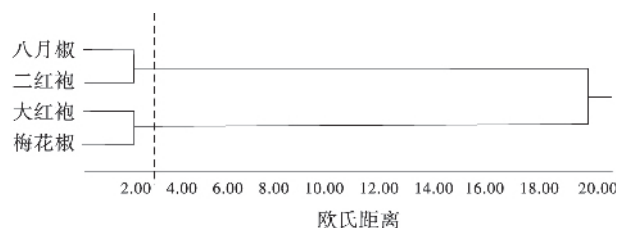


图 2 花椒籽油聚类分析

Fig. 2 Dendrogram obtained by cluster analysis of the percentage composition of seed oils from four prickly ashes based on Euclidean distance

采用灰色关联度分析法分析所得数据时,对于 17 种化学成分值的参考序列(X_0)设置,采取对健康有害化学成分 9-羧基-壬酸、邻苯二甲酸、壬二酸、正十四烷酸、正十五烷酸、异-十六烷酸、正十七烷酸、反式-油酸、二十二烷酸以最低值为品质较佳^[11-12],其余人体必需及具有药理作用的化学成分^[13-14]以最高值为佳(表 2)。关联系数计算时采用 DPS 软件数

处理据,其中原始数据经灰色关联度^[10]分析常用的初值化处理,且令 Δ_{\min} 为 0,分辨系数设为 0.1,得到四个不同成熟时期花椒籽油的 17 种化学成分灰色关联度分析结果(表 2)。根据关联系数(ξ)评价不同成熟时期的花椒籽油的品质。评价结果表明,评价较优的为‘八月椒’和‘二红袍’,而评价较差的为‘大红袍’和‘梅花椒’。说明花椒籽油基于化学成分含量品质评价得出的品质差异,确实存在较为明显的差异。

表 2 灰色关联度分析结果

Tab. 2 The results of grey correlation analysis

序号	因子	关联系数
X_4	八月椒	0.895 3
X_3	二红袍	0.841 2
X_2	大红袍	0.750 6
X_1	梅花椒	0.766 0

3 讨论与结论

4 种不同成熟时期的花椒籽油中反式油酸的含量几乎达到一半,但反式脂肪酸对人体危害极大。反式脂肪酸抑制生长发育、对心脑血管产生不利影响^[15]、容易引发并罹患老年痴呆症,另外还降低人体胰岛素敏感性,增加糖尿病的患病风险^[16]。然而花椒籽油中所含的亚油酸又在预防动脉粥样硬化和心肌梗塞等心血管疾病方面有良好作用,是人体必不可少的脂肪酸。

本试验通过 GC-MS 对 4 种不同成熟期的花椒籽油中脂肪酸成分分析,鉴定得到 17 种化合物,有 9 种成分与文献^[8]相一致。本研究检出的 6 种化合物 9-羧基-壬酸、邻苯二甲酸、壬二酸、癸二酸、异十六烷酸、二十二烷酸在文献^[7]未有报道,而其检出的 9,12-十六碳二烯酸、 α -亚麻酸和 9,17-十八碳二烯酸 3 种脂肪酸,未在此 4 种花椒籽油中检出。

成熟时期不同的花椒籽油中脂肪酸的组分未发生变化,但其各成分的含量发生了变化。‘梅花椒’和‘大红袍’籽油与‘二红袍’和‘八月椒’籽油中亚油酸的含量发生了很大变化,相对含量从 30%~32%减少到 15%~16%,成熟时期不同的花椒籽油中,反

式油酸的含量也发生了变化,但变化不大。

参考文献

- [1] 尹靖先,彭玉华,张三印. 花椒药用的研究进展[J]. 四川中医,2004,22(12):29
- [2] 梁辉,赵镭,杨静,等. 花椒化学成分及药理作用的研究进展[J]. 华西药学杂志,2014,29(1):91-94
- [3] 陶国琴,李晨. α -亚麻酸的保健功效及应用[J]. 食品科学,2000,21(12):140-143
- [4] 张春娥,张慧,刘楚怡,等. 亚油酸的研究进展[J]. 粮油加工,2010(5):18-21
- [5] 李孟楼,郭新荣,庄世宏. 花椒种籽油生产有机涂料的工艺[J]. 陕西林业科技,2000(3):4-6
- [6] 梁芳珍. 相转移催化法从花椒籽油皂角制备壬二酸[J]. 中国油脂,1997,22(3):43-44
- [7] 陈青,陈琳,罗江鸿,等. 刺梨籽油脂脂肪酸的提取及其成分测定[J]. 甘肃农业大学学报,2014,49(2):147-149
- [8] 马养民,张巧云,朱军峰. GC-MS 分析花椒籽油脂脂肪酸组分[J]. 粮食与油脂,2010(8):40-41
- [9] 唐启义. DPS 数据处理系统:实验设计、统计分析及数据挖掘[M]. 2 版. 北京:科学出版社,2010
- [10] 邓聚龙. 灰色系统基本方法[M]. 武汉:华中理工大学出版社,1987
- [11] 张飞,柏云爱,鲁海龙. 饱和脂肪酸与健康研究进展[J]. 中国油脂,2012(4):29-33
- [12] 苏宜香. 脂肪酸与健康概要[J]. 中国卫生标准管理,2010(1):8-10
- [13] 毛峰,秦振华. 长链多不饱和脂肪酸与人体健康[J]. 医药产业资讯,2006(3):40-41
- [14] 宋伟,杨慧萍,沈崇钰,等. 食品中的反式脂肪酸及其危害[J]. 食品科学,2005,26(8):500-504
- [15] Alonso L,Fontecha J,Lozada L, et al. Fatty acid composition of caprine milk: major, branched-chain, and trans fatty acids[J]. Dairy Science,1999,82(5):878-884
- [16] Mozaffarian D,Katan M B,Ascherio A, et al. Trans fatty acids and cardiovascular disease[J]. New England Journal of Medicine,2006,354(15):1601-1613

(责任编辑 李辛)