

六种新疆陆地棉棉籽脂肪酸成分分析

杨艳, 王贤磊, 李冠*

(新疆大学生命科学与技术学院生物工程研究所, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:目的:通过分析六种新疆陆地棉棉籽脂肪酸成分与含量的变化,为更好的开发,利用丰富的棉籽资源提供实验数据。方法:采用索氏提取法提取了 6 种新疆陆地棉棉籽油,其棉籽脂肪酸经甲酯化后用气相色谱-质谱联用仪进行分析。结果:不同品种棉籽油所含脂肪酸成分基本相同,但各脂肪酸成分的相对含量差异较大,其中亚油酸含量变化范围为 50.30%~57.25%,棕榈酸、油酸含量的变化范围分别为 22.24%~30.98%和 12.93%~16.84%。不同棉花品种棉籽的多不饱和脂肪酸(PUFA)与饱和脂肪酸(SFA)相对含量比值也不同,变化范围为 1.66~2.59。结论:不同品种棉籽,其营养价值及经济价值存在较大差异,其中,新陆早 27 号棉籽具有相对更好的开发利用价值。

关键词:新疆陆地棉;棉籽;脂肪酸;GC-MS

中图分类号:Q949.757.3 文献标识码:A 文章编号:1004-311X(2009)04-0054-03

Analysis on Fatty Acid Composition of Six Species of Upland Cotton

YANG Yan, WANG Xian-lei, LI Guan*

(College of Life Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: Objective: The components and relative contents of six species of Xinjiang Upland cotton were analyzed to provide scientific basis for exploitation and utilization. Method: The cottonseed oil of six varieties of Xinjiang Upland Cotton was extracted by Soxhlet extraction, and the fatty acids they contained were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Result: The results showed that different varieties of Upland Cotton have the similar composition but the different contents of fatty acids, the contents of 9, 12-Octadecadienoic acid were different from 50.30%~57.25%, and the Hexadecanoic acid, 9-Octadecadienoic acid were 22.24%~30.98%, 12.93%~16.84% respectively. In addition, the ratio of polyunsaturated fatty acids (PUFA) and saturated fatty acids (SFA) is also different for different varieties of cotton (1.66~2.59). Conclusion: The nutritional and application value for different varieties of Upland Cotton was different. Among them, the 27th Xinluzao cottonseed has a relatively higher value of utilization.

Key words: cottonseed oil; fatty acid; gas chromatography-mass spectrometry

长期食用饱和脂肪酸含量高的动物油易导致人体高血压、高血脂、动脉粥样硬化等疾病的发生,而食用不饱和脂肪酸含量高的植物油则有利于人体正常新陈代谢,因此,少吃动物油,多吃多不饱和脂肪酸含量高的植物油更利于身体健康,但花生油、菜籽油、豆油等常见植物油又因其成本过高而难以被普通消费者接受。棉籽油富含多种不饱和脂肪酸^[1],包括维持人体正常身体健康的必需脂肪酸——亚油酸^[2]。这些不饱和脂肪酸具有降血脂、降血压、抑制血小板凝聚、减少血栓形成等作用,在食品、医药、保健品等领域具有广阔的开发前景^[3]。

我国是世界上最大的棉花生产国和消费国,棉籽作为棉花的副产品每年生产达数百万吨,但由于目前对棉籽脂肪酸组成及其含量缺乏了解,导致对其的利用率较低,而有关我国棉花主栽品种棉籽油脂脂肪酸的研究报道甚少。1997 年,韩菊、冯冬等对低酚棉籽与普通棉籽脂肪酸成分进行比较发现,二者的脂肪酸组成一致^[4]。2004 年,回瑞华、侯冬岩等用不同的甲酯化方法对辽宁黑山产棉区棉籽进行化学成分分析,鉴定出 10 种脂肪酸,共占棉籽油总量的 97.67%^[5]。至今,有关不同新疆陆地棉品种中棉籽油的脂肪酸组成及含量的分析与比较未见报道。因此,本研究对 6 个新疆棉花主栽品种棉籽脂肪酸进行组分和含量分析,对于了解其营养价值及经济价值,更好地开发利用丰富的棉籽资源具有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 实验材料

新陆早 8 号、新陆早 17 号、新陆早 19 号、新陆早 23 号、新陆早 27 号、新陆早 36 号,由新疆农业科学院核生所提供;

1.1.2 试剂

无水乙醚、氢氧化钾、甲醇、苯均为色谱纯。

1.1.3 仪器

收稿日期:2009-03-10;修回日期:2009-05-05

基金项目:国家自然科学基金项目(30760030);高等学校博士学科点专项科研基金项目(200807550001)资助

作者简介:杨艳(1984-),女,在读硕士,从事棉花转基因育种,Email:26204152@qq.com。*通讯作者:李冠(1949-),男,博士生导师,教授,从事植物生理生化与分子生物学研究。

真空旋转蒸发仪,GC-2010 气相色谱仪(FID 检测器),FA1604S 电子分析天平,IDA8002 电子恒温水浴锅,索氏抽提器,蒸馏装置。珀金埃尔默 Autosystem XL-Turbomass 气相色谱-质谱联用仪。

1.2 方法

1.2.1 棉籽油的提取:索氏抽提-残余法^[6]。

将 6 个品种的棉籽去壳,置于烘箱中干燥至恒重,粉碎。称取 5g 已粉碎的棉籽放入滤纸筒,用脱脂线将其包扎好,置于索氏提取器中,加入适量无水乙醚,回流萃取 6h,真空旋转蒸发仪回收乙醚,然后将油脂置于真空干燥器中至恒重,计算得率。

1.2.2 脂肪酸甲酯的制备^[7]

取两滴棉籽油于试管中,依次加入 4ml 苯、2ml 0.5mol/L 氢氧化钾甲醇溶液,摇匀,60℃水浴 45min,静置 5~10min,冷却至室温后加入 2ml 乙醚及适量的水,静置待其分层,吸取上清液至另一新试管中,再次加入适量水,反复清洗上清液,直到下层为无色透明液为止,取上层清液进行 GC-MS 测定^[8]。

1.2.3 气相色谱-质谱(GC-MS)连用测定脂肪酸

1.2.3.1 气相色谱条件

色谱柱为 Supelcowax-10 毛细管柱(60m×250μm,0.25μm),采用程序升温,初温 100℃保持 2min,以 4℃/min 升至 200℃,再以 6.0℃/min 升至 240℃保持 28.20min 结束。进样口温度 260℃,汽化室温度 200℃,载气为氮气,流速 1ml/min,进样量 0.5μL,分流比 50:1。

1.2.3.2 质谱条件

电离方式:EI;离子源温度:200℃;传输线温度:220℃;扫描范围:35~500amu;电子能量:70eV;光电倍增:270V。

1.2.4 定性分析

取 6 个不同品种,经过甲酯化的棉籽油样品各 0.5μL,分别用气相色谱-质谱-计算机联用仪进行分析鉴定。通过 Turbomass 4.1 化学工作站数据处理系统,检索 Nist-Wiley 谱图库,再结合有关文献进行人工谱图解析,确定样品各个化学成分。

1.2.5 定量分析

通过 Turbomass 4.1 化学工作站数据处理系统,按面积归一化法进行定量分析,先计算每种组分的峰面积,然后以各个峰

面积占有所有峰总面积的百分数表示样品中每个组分的相对浓度,分别求得各个棉花品种各化学成分的质量分数,实验重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 棉籽脂肪酸定性分析

利用气相色谱-质谱(GC-MS)-计算机联用仪分析棉籽脂肪酸成分,由化学工作站给出棉籽油脂脂肪酸甲酯的总离子图(见图 1)。按照脂肪酸成分出峰先后顺序,所测 6 种新疆陆地棉棉籽脂肪酸主要有:十四酸(豆蔻酸)、十六酸(棕榈酸)、7,10-十八碳二烯酸、十七酸、8,11-十八碳二烯酸、9-十八碳烯酸(油酸)、9,12-十八碳二烯酸(亚油酸)。所检出的 7 种脂肪酸与谱图库中的对应成分均达到了很高的相似度(88%~96%)(如表 1 所示)。

表 1 6 种新疆陆地棉棉籽脂肪酸成分分析

Table 1 Identification results of chemical constituents in six species of Xinjiang Upland cotton

序号	tR/min	化学成分	分子式	分子量(Da)	数据来源
1	37.506	十四酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	96(Nbs)
2	43.132	十六酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	95(Nbs)
3	44.801	7,10-十八碳二烯酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	88(Nbs)
4	46.391	十七酸	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	96(Nist)
5	46.916	8,11-十八碳二烯酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	89(Nist)
6	49.600	9-十八碳烯酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	95(Nist)
7	51.009	9,12-十八碳二烯酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	96(Nbs)

2.2 棉籽脂肪酸定量分析

6 种棉籽油所含脂肪酸成分大致相同(如图 2),但各脂肪酸成分的相对含量差异较大(见表 2 所示)。所测新疆陆地棉

棉籽脂肪酸中相对含量最高的均为亚油酸,其次为棕榈酸、油酸。在不同的品种中,亚油酸含量变化范围为 50.30%~57.25%,其中新陆早 27 号的亚油酸含量最高,高达 57.25%;棕榈酸、油酸含量的变化范围分别为 22.24%~30.98%和 12.93%~16.84%。此外棉籽中还含有少量的 7,10-十八碳二烯酸,0.93%~1.39%;8,11-十八碳二烯酸,1.90%~2.4%;极少量的十四酸(豆蔻酸)、十七酸(两者含量均低于 1%)。油脂评价的重要指标:多烯不饱和脂肪酸(PUFA)与饱和脂肪酸(SF)相对含量的比值(PUFA/SF)变化范围为 1.66~2.59。

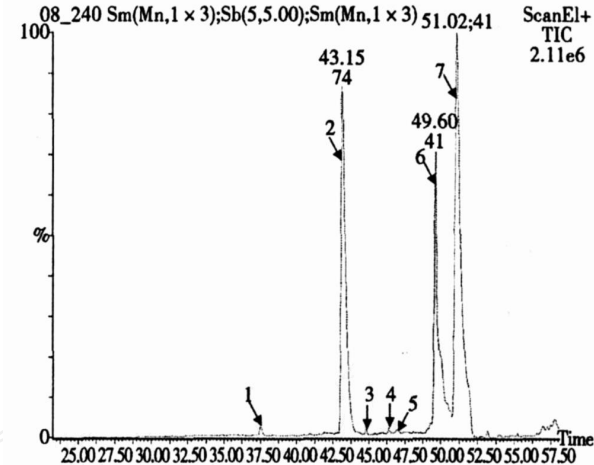


图 1 棉籽油脂脂肪酸的总离子流色谱图

Figure 1 Total ion current chromatogram of fatty acids in cottonseed oil

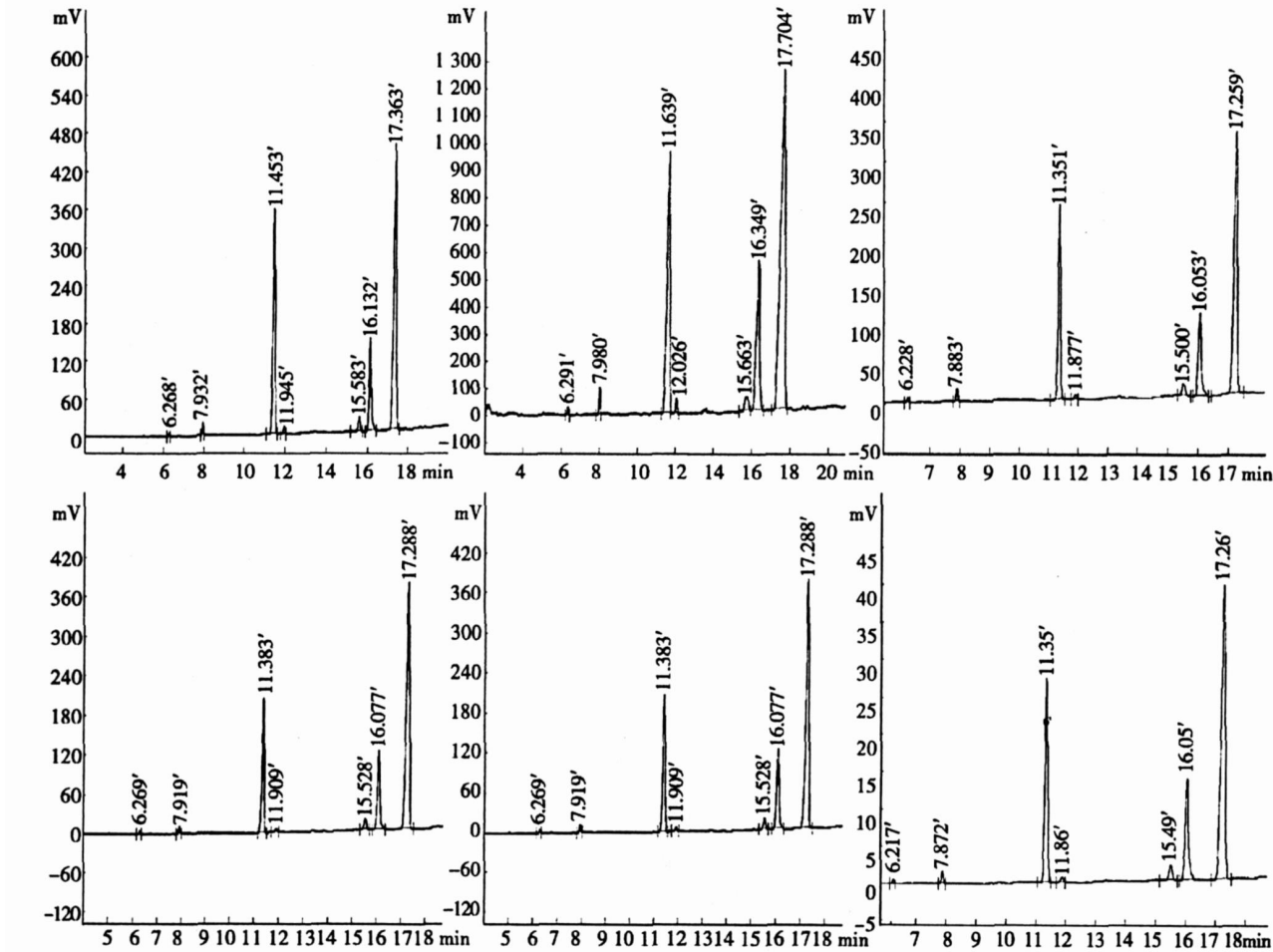


图 2 6 种棉籽脂肪酸的离子流色谱图比较

Figure 2 Total ion current chromatogram of fatty acids in six varieties of cottonseed oil

表 2 不同品种棉籽脂肪酸的相对含量

Table 2 Peak area percentages of fatty acids in different varieties of cottonseed oil

样品	脂肪酸的相对百分含量(%)								PUFA/SF
	十四酸	十六酸	7,10-十八碳二烯酸	十七酸	8,11-十八碳二烯酸	9-十八碳烯酸	9,12-十八碳二烯酸		
新陆早 8 号	0.61	29.21	1.26	0.84	2.19	12.93	50.74	1.77	
新陆早 17 号	0.34	30.98	1.17	0.87	2.11	14.23	50.30	1.66	
新陆早 19 号	0.30	25.91	1.27	0.79	1.90	16.84	52.99	2.08	
新陆早 23 号	0.49	27.79	1.39	0.70	1.98	14.75	52.90	1.94	
新陆早 27 号	0.38	22.24	0.93	0.70	2.19	16.30	57.25	2.59	
新陆早 36 号	0.39	25.86	1.15	0.67	2.40	15.69	53.86	2.13	

注:其中 PUFA 为多不饱和脂肪酸总含量; SF 为饱和脂肪酸总含量。

PUFA: total content of Polyunsaturated fatty acid; SF: total content of saturated fatty acid.

3 讨论

3.1 棉籽脂肪酸化学成分

多不饱和脂肪酸对维持正常身体健康,防治一些慢性疾病有多种生理功能已为人们所广泛认识。天然存在的多不饱和脂肪酸中,亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸因被人体所必需又不能自身合成而最为重要,被称为必需脂肪酸^[9]。所测 6 种新疆陆地棉棉籽的亚油酸含量均较高,分别达到 50.74%、50.30%、52.99%、52.90%、57.25%、53.86%,高于常见食用油:花生油(22~28%)、菜籽油(5~10%),接近于玉米油(56~60%)、豆油(50~55%)。亚油酸能增强血管的柔性和渗透性,起到利尿,降低高血压、高血脂、防治动脉粥样硬化、冠心病、脑血管病的作用。另外,亚油酸可通过 EPA 途径生成 γ -亚麻酸,并最终生成前列腺素,从而参与调节人体的各种基本生理过程^[10],新陆早 27 号的亚油酸含量明显高于其它品种,因此,较其它品种而言,新陆早 27 棉籽油具有更高的营养价值和经济利用价值。

棉籽中所含的油酸属于单烯类不饱和类脂肪酸^[11],较易在人体内被氧化吸收,它可以通过降低人体内血脂,抑制低密度脂蛋白的升高,从而抑制体内胆固醇的升高,防止高血压、心脏病和血栓的形成^[12]。

此外, γ -亚麻酸作为具有生理作用的药物已经广泛受到国内外医学界的重视,天然棉籽油中虽不含 γ -亚麻酸,但 γ -亚麻酸的合成前体物亚油酸的含量很高。因此可通过基因工程的手段利用棉花生物反应器将亚油酸转化为 γ -亚麻酸,棉籽将作为生产 γ -亚麻酸的原材料得到更充分的开发利用。

3.2 棉籽多不饱和脂肪酸与饱和脂肪酸相对含量

人们在研究多不饱和脂肪酸的作用时发现,与饱和脂肪酸相比,多不饱和脂肪酸(PUFA)具有多种独特的生理功能,如:降低血清中的胆固醇和甘油三酯、调控一些编码代谢关键酶的基因表达、影响机体的免疫机能,尤其是 n-3PUFA 在降低心血管和炎症疾病的发生率上作用明显。因此,在油脂的评价指标中,多烯不饱和脂肪酸(PUFA)与饱和脂肪酸(SF)相对含量的比值(PUFA/SF)是一个很重要的指标。前人研究表明,只有当 PUFA/SF 值大于 2 时,植物油脂才具有降血脂的功能,而且 PUFA/SF 值越大,油脂降血脂的作用就越明显。我们对 6 种新疆陆地棉棉籽脂肪酸的 PUFA/SF 值作了分析,结果表明:不同棉花品种的 PUFA/SF 值有较大差异。6 个品种中,新陆早 17 号的 PUFA/SF 值仅为 1.66,新陆早 27 号的 PUFA/SF 值达 2.59,其它品种的 PUFA/SF 值介于他们之间。新陆早 27

号的 PUFA/SF 值比新陆早 17 高出 56%。6 个品种中只有新陆早 19 号、新陆早 27 号和新陆早 36 号脂肪酸的 PUFA/SF 值大于 2,所以,可能只有这 3 个品种的棉籽油具有降血脂的功能。

研究显示,植物中多不饱和脂肪酸含量的高低与植物抗冻性密切相关,所以,棉籽中各脂肪酸成分含量因种的不同而有所差异可能与它们对低温胁迫的不同抗性相关。

4 结论

综上所述,与其它常见的食用油相比,6 种新疆陆地棉棉籽油不饱和脂肪酸含量高,成本低,在食品、医药、保健品等领域具有非常广阔的开发前景。其中,新陆早 19 号、新陆早 27 号和新陆早 36 号的棉籽油还可能具有降血脂的功能。就不饱和脂肪酸含量和降血脂功能等方面综合评价而言,新陆早 27 号是食品、医药、保健品开发最理想的原材料。

参考文献:

[1]宋立人,丁绪亮.现代中药学大辞典(下)[M].北京:人民卫生出版社,2001.
[2]张永刚,印遇龙,黄瑞林,等.多不饱和脂肪酸的营养作用及其基因表达调控[J].食品科学,2006,27(1):273-277.
[3]刘利江,刘辉.多不饱和脂肪酸的营养功能及其与运动能力的关系研究[J].和田师范专科学校学报,2007,27(6):203-204.
[4]韩菊,冯冬,何春林,等.低酚棉籽仁中脂肪酸成分的研究[J].分析测试学报,1997,6(2):19-21.
[5]回瑞华,侯冬岩,李铁纯,等.棉籽油中脂肪酸不同的酯化方法与气相色谱-质谱分析[J].中国油脂,2008,33(1):62-64.
[6]曾昭琼.有机化学实验[M].北京:高等教育出版社,2000:58-151.
[7]丁旭光,侯冬岩,回瑞华,等.棉籽化学成分的分析[J].分析实验室,2005,24(11):57-60.
[8]Kenichi Ichiara, Akira Shibahara, Kohei Yamamoto, et al. An improved method for rapid analysis of the fatty acid of glycerolipids[J]. Lipids, 1996, 31(5): 535-539.
[9]回瑞华,侯冬岩,李铁纯,等.棉籽油中脂肪酸的 GC-MS 分析[J].鞍山师范学院学报,2004,6(6):48-49.
[10]Inger Lauritzen, Nicolas Blondeau, Catherine Heurteaux, et al. Polyunsaturated fatty acids are potent neuroprotectors[J]. MBO J, 2000, 19(8):1784-1793.
[11]Moussa, Le Boucher, Garcia, et al. In vivo effects of olive oil-based lipid emulsion on lymphocyte activation in rats[J]. Clin Nutr, 2000, 19:49-54.
[12]王雪青,苗惠,胡萍.膳食中多不饱和脂肪酸营养与生理功能的研究进展[J].食品科学,2004,25(11):337-339.

新疆有毒植物骆驼蓬挥发油的化学成分测定

艾力·沙吾尔,古丽斯玛依·艾拜都拉*

(新疆大学生命科学与技术学院生物工程系,新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:目的:研究骆驼蓬挥发油的化学成分。方法:利用水蒸气蒸馏法提取了新疆骆驼蓬挥发油,测的含量为 0.04%。采用 GC/MS 技术对骆驼蓬的挥发油成分进行分离鉴定。结果:分离出 18 种成分确认其中 17 种成分。用峰面积归一化法确定了各成分的相对含量,其中主要成分为四氯乙烯(29.87%)、十二烷(16.44%)、十一烷(12.34%)、二(2-甲基丙基)邻苯二甲酸酯(9.09%)、1,3-二甲苯(7.57%)、乙苯(5.84%)、1,2-二甲苯(2.81%)。结论:四氯乙烯含量最高,通过分析评价为开发骆驼蓬农