

芡实壳中脂肪酸及其微量元素的测定

李红缨, 覃亮

(肇庆学院化学化工学院, 肇庆 526061)

摘要: 分析了芡实壳中微量元素和脂肪酸的含量。用石油醚作溶剂在索氏提取器中提取芡实壳的脂肪酸, 0.5 mol/L 氢氧化钠-甲醇溶液做甲酯化处理, 气相色谱-质谱联用法进行定性分析, 按峰面积归一化法, 求出脂肪酸成分的百分含量。经硝酸-高氯酸体系消解, 应用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定芡实壳微量元素的含量。结果表明, 从脂肪酸中鉴定出 8 个化学组分, 和占总成分的 83.72%, 主要成分为棕榈酸、亚油酸和油酸, 含量分别为 10.72%、28.35%、12.62%; 检测出 14 种微量元素, 其中铜、锰、锌和铁的含量较高, 分别为 0.248 mg/g、0.164 mg/g、0.217 mg/g 和 0.305 mg/g。

关键词: 芡实壳; 脂肪酸; 微量元素; 含量分析

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1006-2513(2011)06-0215-03

Study on fatty acid and trace elements of Euryale Ferox shell

LI Hong-ying, QIN Liang

(Dept of Light Industry & Chemistry, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061)

Abstract: The contents of trace elements and fatty acids in Euryale Ferox shell were analysed. The fatty acids in the Euryale shell were extracted with petroleum ether in Soxhlets extractor, using 0.5 mol/L NaOH-CH₃OH as the methyl esterification solvent and separated by GC-MS. The constituents of fatty acids were identified and their amount were determined by normalization method. Sample of Euryale shell was digested with a mixture of HNO₃ and HClO₄, and contents of trace elements were determined by ICP-AES. The result shows that 8 compounds were identified, accounting for 83.72% of its total content. The main components were palmitic acid, linoleic acid and oleic acid, their contents were 10.72%, 28.35% and 12.62%. Fourteen kinds of trace elements were obtained, Euryale shell was rich in Cu, Mn, Zn and Fe with the contents of 0.248 mg/g, 0.164 mg/g, 0.217 mg/g and 0.305 mg/g.

Key words: Euryale shell; fatty acids; trace elements; content analysis

芡实 (Euryale ferox Salisb. ex DC), 别名鸡头米、鸡头苞、鸡头莲、刺莲藕、肇实等, 为睡莲科植物芡的干燥成熟种仁^[1]。芡实集食用、药用、保健功能为一体, 每 100g 芡实含蛋白质 9.8~11.8g、碳水化合物 75g 左右、磷 86~264mg, 还含有钙、铁及 VB、VC 等; 芡实、茎、根均可入药^[2]。据统计, 广东肇庆鼎湖区的芡实种植面

积已有 3.5 万亩, 每年可产芡实 10850t, 其中芡实壳 5250~7000t。然而当地农民们把芡实壳只是作为一种普通燃料, 其价值没有很好的开发和利用, 既浪费了芡实壳资源还破坏了环境。本实验通过对芡实壳的脂肪酸成分及微量元素测定, 初步研究其营养价值, 为芡实壳的变废为宝, 增加农民收入, 提供研究基础。

收稿日期: 2011-07-12

作者简介: 李红缨 (1955-), 女, 广东高要人, 副教授, 从事有机化学的教学与科研工作。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

芡实壳 (采自广东省肇庆市鼎湖区, 样品采集后洗净, 自然风干后备用); 石油醚 (60℃ - 90℃)、正己烷; 甲醇, 盐酸; 氢氧化钠等试剂均为分析纯; 实验用水均为蒸馏水; DHG-9070B 数显恒温干燥箱 (上海圣欣科学仪器有限公司); SX2 系列箱式电炉 (上海圣欣科学仪器有限公司制造); Advantage 等离子体原子发射光谱仪 (美国 TJA 公司); QP2010 气相色谱质谱连用仪 (日本岛津公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 脂肪酸的提取与分析

1.2.1.1 脂肪酸的提取^[3]

称取粉碎后的芡实壳粉末 100g, 分别放入滤纸筒中, 再装入索氏提取器中, 各加入 250mL 的石油醚于 500mL 圆底烧瓶, 用索氏提取器回流萃取直至提取器中的溶剂无油渍, 加入活性炭煮沸 30min, 趁热过滤, 挥干石油醚, 得脂肪酸。

1.2.1.2 脂肪酸的甲酯化

取提取所得的脂肪酸, 加入 6mL 0.5mol/L NaOH - CH₃OH 溶液, 置 60℃ 水浴上回流 30min, 加入 2mol/L HCl 溶液酸化至溶液 pH 为 2, 正己烷萃取, 萃取液再加入 6mL 0.5mol/L NaOH - CH₃OH 溶液, 60℃ 水浴回流 30min, 冷却, 正己烷萃取 3 次, 每次 10mL, 合并萃取液, 挥干溶剂得甲酯化的脂肪酸。

1.2.1.3 脂肪酸的 GC - MS 分析

GC 条件: RTX - 5 石英毛细管柱 (30m × 0.25m × 0.25μm); 升温程序: 初始温度 100℃,

以 10℃/min 升至 280℃, 保持 15min; 进样量 1μL; 进样模式: 分流进样; 分流比: 20:1; 载气为氦气; 控制流速模式: 压力控制; 压力为 70.0kPa; 溶剂延迟 2.5min。MS 条件: 离子源温度 200℃, 接口温度 240℃; 质量扫描范围 (m/z): 40.00 ~ 500.00。

1.2.2 芡实壳中微量元素的提取和测定

1.2.2.1 微量元素的提取

芡实壳用粉碎机粉碎至能通过 200 目筛。称取粉末 1g 置瓷坩埚中, 放入马福炉, 于 800℃ 灰化 8h, 用 5mL 稀盐酸溶解灰分, 蒸馏水定容至 50mL 备用。平行两份, 同时做空白试验^[10]。

1.2.2.2 ICP - AES 分析

DAD 检测器程序: 0 ~ 20 min 波长 338 nm, Bw 10, 参比波长 390 nm, Bw 20; 20 ~ 25min 波长 262 nm, Bw 16, 参比波长 324 nm, Bw 8。

ICP - AES 测定条件: 高频功率: 1mL/min (Ar); 冷却气: 10L/min (Ar); 辅助气: 1.0 L/min; 分析速度: 5 ~ 30 个样品/h; 检测范围: B ~ U, 68 个元素; 检测限: 0.1 ~ 100 μg/L; 短程稳定性: <2%。

2 结果与讨论

2.1 芡实壳脂肪酸 GC-MS 分析结果

按实验方法所述 GC - MS 条件, 对芡实壳脂肪酸提取液进行 GC - MS 分析, 由该提取液中共分离出 10 个峰。与标准谱库对照分析, 鉴定出 8 个化学组分, 和占总成分的 83.72%, 结果见表 1。

表 1 芡实壳脂肪酸的组成及其相对含量

相对百分含量/%	序号	名称	分子式	保留时间/min
1	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	13.269	10.72
2	亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	15.043	28.35
3	油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	15.082	12.62
4	十五酸甲酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	17.158	2.8
5	4, 8, 12 - 三甲基十三酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	15.298	11.74
6	二十四酸甲酯	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	21.103	9.7
7	D - 去甲雄烷 - 16 - 羧酸	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	23.617	4.31
8	二十七酸甲酯	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	24.112	3.48

从表 1 可看出芡实壳脂肪酸提取物中检测出 8 种脂肪酸。其中含 5 种饱和脂肪酸, 分别为棕榈酸、二十七酸、十五酸、二十四酸、4, 8, 12-三甲基十三酸, 占脂肪酸总量的 38.44%; 3 种不饱和脂肪酸, 分别为亚油酸、油酸、D-去甲基雄烷-16-羧酸, 占脂肪酸总量的 45.28%。

近年来研究发现, 不饱和脂肪酸具有调节人体脂质代谢、治疗和预防心脑血管疾病^[4]等功效。此外, 单不饱和脂肪酸作为膳食脂肪酸中的一类, 在日常饮食中也与我们接触密切^[5]。如果将芡实壳中的这些不饱和脂肪酸加以开发利用, 做成食品添加剂和不同种类的保健食品, 将会大大提高芡实的食品和保健功效。

2.2 芡实壳微量元素的 ICP-AES 检测结果

从表 2 可以看出芡实壳中共检测出 14 种微量元素, 其中砷、铬、铜、铁、锰、镍、锌、锶等 8 种是与人体健康和生命有关的必需微量元素^[6]。在测定的元素中, 常量元素含量均较高, 其中钙含量以 10.263 mg/g 为最高。而微量元素中铜、锰、锌和铁的含量居高, 分别为 0.248 mg/g、0.164 mg/g、0.217 mg/g 和 0.305 mg/g。特别是铁元素含量最高, 说明芡实壳对铁元素具有极强的富集能力。

表 2 芡实壳微量元素的含量 (mg/g)

微量元素	含量	微量元素	含量
铝 Al	0.244	镁 Mg	5.937
钡 Ba	8.756×10^{-3}	锰 Mn	0.164
钙 Ca	10.263	镍 Ni	9.02×10^{-3}
镉 Cd	2.313×10^{-4}	砷 As	1.321×10^{-3}
铬 Cr	2.775×10^{-3}	锶 Sr	6.271×10^{-2}
铜 Cu	0.248	钛 Ti	1.173×10^{-2}
铁 Fe	0.305	锌 Zn	0.217

3 结论

本实验采用气相色谱-质谱联用技术对芡实壳的脂肪酸进行分析, 结果表明芡实壳中含有棕榈酸、亚油酸、油酸等 8 种脂肪酸。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法对芡实壳的微量元素进行测定, 该仪器可同时进行多元素定量分析, 具有基体干扰小、灵敏度高、方法精度高, 线性范围宽等优点而得到广泛应用^[7]。结果表明, 芡实壳中含有 14 种微量元素。

本实验通过对芡实壳的部分营养物质进行初步研究, 为深入研究、开发芡实壳相关食品、保健品提供研究依据, 对于促进芡实产业综合效益的提高具有一定的意义。

参考文献:

- [1] 毕胜, 李桂兰, 李洪亮, 张利. 山东著名特产芡实 [J]. 特产研究, 1994 (3): 47.
- [2] 张素斌, 许瑞兰. 肇实营养成分分析 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38 (33): 18780-18781.
- [3] 王瑞, 孙长霞, 卢树昌. 几种作物中脂肪酸含量的分析研究 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38 (10): 5322-5323.
- [4] 郭红卫, 席静. 膳食脂肪对高血压人群血脂水平的影响 [J]. 中华预防医学杂志, 2002, 36 (4): 250-25.
- [5] 吴时敏. 功能性油脂 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 82-110.
- [6] 李剑鸣. 微量元素及其功能 [J]. 乐山师范学院学报, 2002, 17 (4): 100-102.
- [7] 邓江华, 王进, 杨柳, 昌慧娟. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定橡胶中微量元素 [J]. 理化检验-化学分册, 2011, 47: 229-230, 232.

《中国食品添加剂》杂志—双核心期刊, 欢迎投稿!