

油脂中脂肪酸的气相毛细管色谱法分析

楼献文 张桐凤 王清海 朱道乾 周良模

(中国科学院大连化学物理研究所, 116012)

人类利用油脂已有悠久的历史。油脂是人类不可缺少的营养物质,而且对人体具有重要的生理功能^[1]。

油脂的主要成分是脂肪酸甘油酯。自然界中油脂的种类很多,不同的油脂具有不同的脂肪酸组成,因而具有不同的功能和价值。亚油酸是人体必需的脂肪酸,而芥酸对人体不利。食用油中脂肪酸的测定具有十分重要的意义。

脂肪酸甘油酯具有很高的沸点,直接进行气相色谱分析要求固定相耐高温(至少 330℃)。要使各组分按脂肪酸的不饱和度分离,应使用极性固定相。极性固定相的耐温性较差,又限制了这种应用。另外,高温还会导致脂肪酸甘油酯的分解^[2]。虽然超临界流体色谱法和高效液相色谱法能对一些油脂进行直接分离测定,但对各种脂肪酸的定量分析比较困难^[3,4]。

油脂中脂肪酸的气相色谱定量分析,首先要对样品进行衍生化,其中甲酯化是最常用的衍生化方法。油脂中脂肪酸组成比较复杂,有多种异构体存在。毛细管气相色谱法具有很高的分离效能,各种常见脂肪酸甲酯可以在 PEG 20M 毛细管柱上得到很好的分离^[5,6]。因此,油脂中脂肪酸含量定量分析的关键是选择一种快速、简便的甲酯化方法。

本文选用一种快速、简便的甲酯化方法,测定了月见草油、黄油、葡萄籽油、蕙苡仁油、芝麻油等的脂肪酸含量。

实验部分

(一)试剂 十七酸甲酯,进口试剂, SIGMA 公司;三油酸甘油酯、三硬脂酸甘油酯,上海试剂二厂,分析纯;石油醚,抚顺石油三厂服务公司化工试剂厂,分析纯;浓硫酸、甲苯、甲醇,大连试剂厂,分析纯。

(二)甲酯化试剂的配制 混合 150ml 甲醇和 70ml 甲苯,用冰水冷却,缓慢加入 7.5ml 浓硫酸,放入冰箱保存^[7]。

(三)甲酯化反应 取 50~150mg 油脂样品,放

入小玻璃衍生瓶中,加 2ml 甲酯化试剂,在 110℃ 下恒温 2 小时,冷却,用石油醚萃取,萃取物用少量的蒸馏水洗涤一次。

(四)色谱条件 GC R1A 气相色谱仪,氢火焰离子化检测器,PEG 20M 交联石英毛细管柱,20m × 0.25mm i.d.^[8]。柱温 200℃,进样温度 350℃,检测温度 350℃。

结果与讨论

油脂一般采用甲醇钠甲酯化^[9]或甲醇在酸催化条件下加热回流^[10]。采用甲醇钠法,由于甲酯化试剂甲醇钠不稳定,需要临时配制。经典的酸催化甲酯化,需要加热回流,操作复杂。本文采用的甲酯化试剂比较稳定,配制后可以长期使用,而且操作简便,不需回流,只需用小玻璃衍生瓶恒温反应即可。

用十七酸甲酯作为内标,测定了三油酸甘油酯和三硬脂酸甘油酯的甲酯化转化率,前者为 92.0%,后者为 92.3%。

几种油脂的脂肪酸相对含量的测定结果列于表 1。

表 1 油脂中脂肪酸的相对含量(%)

油品	月桂酸	软脂酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	γ-亚麻酸	其他
葡萄籽油		8.2	2.4	13.9	73.4	0.3	1.8
芝麻油		9.9	6.4	43.1	38.6	0.3	1.7
液体黄油	24.2	19.3	8.1	39.9			8.5
固体黄油	21.9	26.4	13.4	30.0			8.3
蕙苡仁油		14.2	1.9	42.9	39.2		1.8
月见草油		6.9	1.7	7.0	73.6	9.5	1.3

月见草油在国际市场上的需求量不断上升,它含有丰富的 γ-亚麻酸。γ-亚麻酸是早为人所知的化合物,是一种少见的不饱和脂肪酸,在一般的天然油料植物中并不存在。这种物质与人体健康很有关系,是人体中合成前列腺素必需的重要成分,能阻止血液中胆固醇积累,防止血小板凝集,对降低血压、防治心脏病等多种疾病都有一定的疗效^[11]。月见草油的价格主要由其 γ-亚麻酸的相对含量决定。

图 1 是月见草油中脂肪酸测定的色谱图。

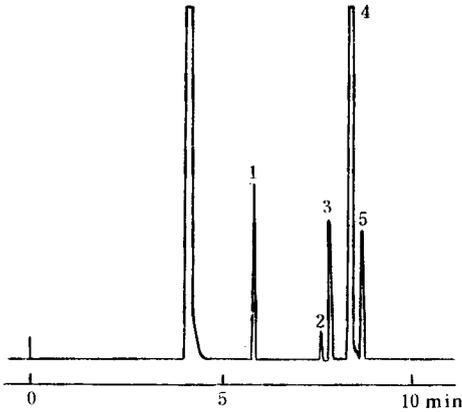


图1 月见草油的脂肪酸分析

1. 软脂酸甲酯, 2. 硬脂酸甲酯, 3. 油酸甲酯, 4. 亚油酸甲酯, 5. γ -亚麻酸甲酯

本工作质谱测定由王加宁、田玉增进行, 特此致谢。

参考文献

[1] 日比野英彦等, 油化学(日), 34, 371(1985).
 [2] K, Grob, Jr., J. Chromatogr., 205, 289(1981).
 [3] 沈玉峰、周玉新、楼献文、王清海、周良模, 色谱, 9, 379 (1991).
 [4] 龙义成, 博士论文, 中国石化科研院, 1988.
 [5] 周良模、王光华, 分析化学, 10, 937(1987).

[6] M. J. Waechter, M. C. Pfaff-Dessales, G. Mahuzier., J. Chromatogr., 204, 245(1981).
 [7] L. V. Holdeman, E. P. Cato, W. E. C. Moore., "Anaerobe Laboratory Manual", 4th ed. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 1977.
 [8] 周良模、黄明贤、王光华、朱道乾, 分析化学, 15, 542 (1987).
 [9] Danial R. Knapp, "Handbook of Analytical Derivatization Reactions", A Wiley-Interscience Publication, P. 164, 1979.
 [10] R. Misir, B. Learveld, R. Blair, J. Chromatogr., 331, 141(1985).
 [11] 陈钦耀, 生物学杂志, 47(1987).

(收稿日期: 1992年5月28日, 修回日期: 7月21日)

Determination of Fatty Acids in Glycerides by Capillary Gas Chromatography
 Lou Xianwen, Zhang Tongfeng, Wang Qinghai, Zhu Daoqian and Zhou Liangmo, Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, 116012

The fatty acids in grape-seed oil, sesame-seed oil, liquid butter, solid butter, coixenolide and evening primrose oil were determined by gas chromatography on a crosslinked PEG 20M capillary with a rapid and reliable esterification method.

用手性毛细管柱分离硒蛋氨酸对映体

翟翠萍 蔡端仁 欧阳政

(暨南大学化学系, 广州, 510632)

硒是人体必需的微量元素, 而硒蛋氨酸 (SeMet) 是硒在生物体中重要的有机形态之一。因此研究 DL-SeMet 的拆分方法, 从而确定 SeMet 在生物体中的 SeMet 的光学构型以及 D/L 比值, 具有重要的意义。Boehm 等^[1]曾用非手性柱法成功地拆分了 DL-SeMet, 但至今国内外尚未见有手性柱拆分 DL-SeMet 的报道。本文探讨了用手性柱拆分 DL-SeMet 的色谱条件、样品衍生方法和衍生物的组成, 以及保留指数、检测限、干扰的防止等, 并用此法确定了硒酵母中 SeMet 的光学构型。

实验方法

(一) 试剂

DL-型普通氨基酸和硒蛋氨酸均为 Sigma 公司产品。三氟乙酸酐 (TFA) 为 Merck 公司产品。乙酰氯, 用前需重新蒸馏。硒酵母由华中理工大学化学系提供。

(二) 仪器及色谱条件

北分厂 SQ-204 型气相色谱仪, 附 FID。色谱柱为 0.25mm × 29m 玻璃毛细管柱, 涂布 OV-225-*t*-缬氨酸-*t*-丁基酰胺手性固定相 (中科院大连化学物理研究所提供)。载气为 N₂, 线速 18cm/sec, 尾吹气为 30ml/min。汽化及检测室温度为 220°C, 柱温为 150~160°C。

(三) 氨基酸衍生物的制备及其组成测定

1. 酯化 取 0.2mg 氨基酸, 放入 5ml 安瓿瓶