

莱菔子脂溶性成分的 GC-MS 分析

韩娜¹, 赵建邦^{1*}, 宋平顺²(1.甘肃农业大学农学院, 兰州 730000; 2.甘肃省药品检验所, 兰州 730000)

摘要: 目的 探讨莱菔子脂溶性成分的组成及相对含量。方法 采用超声法提取莱菔子油, KOH 甲醇溶液甲酯化, 通过气相色谱-质谱联用技术分析莱菔子中脂溶性成分。结果 从莱菔子油中共分离鉴定出 27 中脂溶性成分, 15 种脂肪酸成分, 其相对含量占总成分的 50.47%; 另有 12 种成分未见文献报道。结论 本方法简便、快速、分离效果好, 适用于莱菔子脂溶性成分的分析研究。

关键词: 莱菔子; 脂溶性成分; 气相色谱-质谱联用技术

中图分类号: R917.103

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2011)01-0074-03

Analysis of Fat-soluble Components in Raphani Semen by GC-MS

HAN Na¹, ZHAO Jianbang^{1*}, SONG Pingshun²(1. Gansu Agriculture University, Lanzhou 730000, China; 2. Gansu Institute for Drug Control, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To discuss the constituents and relative contents on fat-soluble components in Raphani Semen.

METHODS The oil from Raphani Semen was extracted by ultrasonic technology, then esterified with KOH-CH₃OH and analysed by GC-MS. **RESULTS** There were 27 fat-soluble components identified, including 15 fatty acids components which were accounting for 50.47% of the total components, 12 components had not been reported in documents.

CONCLUSION The method is simple, efficient and could be used for the study of the fat-soluble components in Raphani Semen.

KEY WORDS: Raphani Semen; fat-soluble components; GC-MS

莱菔子属十字花科植物萝卜 (*Raphanus sativus* L.) 的干燥成熟种子, 味辛、甘, 性平, 归肺、脾、胃经, 消食除胀, 降气化痰, 用于饮食停滞, 脘腹胀痛, 大便秘结, 积滞泻痢, 痰壅喘咳^[1]。为中医常用中药, 种子中含有微量挥发油和 45% 脂肪油, 脂肪油中多含有芥酸、

亚油酸、亚麻酸以及芥酸甘油酯等, 此外尚含有抗菌物质莱菔素及少量植物甾醇, 正三十烷^[2]。有关莱菔子油中脂溶性成分的研究报道尚少, 本试验拟采用 GC-MS 分析莱菔子油中脂溶性成分及其相对含量, 为今后莱菔子的开发利用提供参考。

基金项目: 甘肃省科学技术攻关计划项目(GS035-A43-048-03)

作者简介: 韩娜, 女, 硕士生 Tel: 13919078188 E-mail: hanna1986@163.com

*通信作者: 赵建邦, 男, 主任药师, 硕导

Tel: 13893108911 E-mail: zjb@gtsyjs.org

1 仪器与试剂

Clarus600 型气相色谱-质谱联用仪(美国 PE 公司), HS10260D 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司), RE-52A 型旋转蒸发器(上海亚荣仪器厂), AL-204 电子分析天平(梅特勒), HH-6 数显恒温水浴锅(国华电器有限公司)。莱菔子样品购自甘肃, 经甘肃省药品检验所宋平顺主任药师鉴定为十字花科植物萝卜 *Raphanus sativus* L. 的干燥成熟种子。石油醚、苯、氢氧化钾、甲醇和丙酮均为分析纯, 水为娃哈哈纯净水。

2 方法与结果

2.1 脂肪油的提取

取样品约 60 g, 粉碎, 过 2 号筛, 精密称定, 置锥形瓶中, 先后加入 400 mL、300 mL 石油醚(60~90 °C)进行超声提取(功率 250 W, 频率 40 kHz), 每次 30 min, 滤过, 合并滤液, 减压回收石油醚(60~90 °C)至无液体滴出, 即得脂肪油^[3]。

2.2 样品的甲酯化处理

取莱菔子脂肪油 50 mg, 精密称定, 置于 25 mL 量瓶中, 加入 5 mL 苯-石油醚(1:1)混合溶剂使之溶解, 精密加入 0.5 mol·L⁻¹ KOH 甲醇溶液 5 mL, 于 60 °C 水浴锅中加热 30 min, 取出, 放冷, 加 10 mL 水, 静置, 待完全分层后, 取上清液 2 mL, 加入 10 mL 丙酮, 用 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 进样^[4]。

2.3 GC-MS 分析条件

GC 条件: Elite-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm), 柱前压 99.8 kPa, 载气为高纯度氦气(99.99%), 柱内载气流量 1.0 mL·min⁻¹, 分流比 10:1, 程序升温: 从 80 °C 开始, 先以 10 °C·min⁻¹ 升至 220 °C, 维持 1 min 后, 以 5 °C·min⁻¹ 升至 280 °C, 维持 3 min, 气化室温度为 280 °C, 进样量 2 μL。

MS 分析条件: EI 源, 离子源温度 200 °C, 接口温度 250 °C, 电子能量 70 eV, 倍增器电压 0.9 kV, 溶剂延时 4 min, 扫描范围 40~600 amu。

2.4 莱菔子中脂肪油含量

本实验采用超声法获得亮黄色的莱菔子脂肪油, 收油量为 15.735 g, 得油率为 26.16%。

2.5 莱菔子脂溶性成分分析

按照上述色谱-质谱条件对样品进行分析, 获得莱菔子脂溶性成分的总离子流图见图 1, 各色谱峰相应的质谱图经人工解析及谱库检索定性, 定量分析采用面积归一化法计算出各成分的

相对百分含量, 结果见表 1。最终共鉴定出 27 种脂溶性成分, 脂肪酸成分 15 种, 占总含量的 50.47%, 其中, 饱和脂肪酸包括棕榈酸(1.76%)、花生酸(3.49%)、硬脂酸(0.06%), 不饱和脂肪酸包括芥酸(10.89%)、油酸(7.24%)、亚油酸(5.62%)、亚麻酸(2.09%)、1,19-二十碳二烯酸(5.68%)、11,14,17-二十碳三烯酸甲酯(3.99%)、7-十六碳烯酸甲酯(3.84%)、15-二十四碳烯酸甲酯(1.98%)等, 占脂肪酸成分 88%以上。此外, 莱菔子脂溶性成分还包括 6 种醇、2 种烯、2 种烷、1 种酮和 1 种醛, 相对含量占脂溶性成分总含量的一半, 其中 1-己基-2-硝基环己烷(21.49%)和 6,9-十五烯酸-1-醇(10.98%)的含量最高, 但在前人的文献中未见报道。

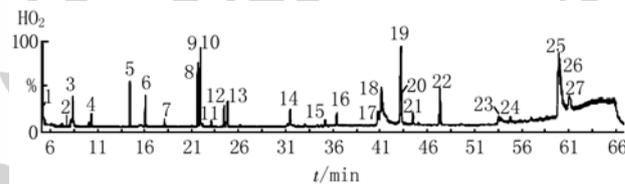


图 1 莱菔子脂溶性成分总离子流色谱图

Fig 1 TIC of fat-soluble constituents in Raphani Semen

3 讨论

脂溶性成分的分析首先需进行甲酯化, 其目的是把高沸点不易挥发, 汽化的脂肪酸转化成低沸点易挥发, 汽化的物质, 从而降低汽化温度, 提高分离效果, 有利于气相色谱法分析其组成和含量^[5]。本实验采用 KOH 甲醇溶液进行甲酯化, 不仅反应时间短, 而且甲酯化程度高, 获得分离效果较好的总离子流图, 以便莱菔子油中脂溶性成分的分析及相对含量的确定。

本实验所鉴定的莱菔子脂溶性成分中饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸的组成与文献报道基本一致, 但相对含量差异较大^[6-8], 这可能是由于莱菔子来源不同, 实验方法不同所造成的。

在所有脂肪酸中芥酸的相对含量最高, 这与文献^[9]报道的一致。芥酸可以用于制造芥酸酰胺、芥醇、山俞酸、芥酸的各种金属盐类及酯类等各种表面活性剂和塑料助剂, 应用于食品工业和化妆品制造业, 从而提高莱菔子的利用价值。

本实验通过超声法获得莱菔子油, KOH 甲醇溶液进行甲酯化, 得到更多的成分, 如醇类、烷

表1 莱菔子脂溶性成分的组成及相对含量

Tab 1 Fatty acids in Raphani Semen and their relative contents

峰号	保留时间/min	化合物	分子式	相对含量/%	相似度/%
1	5.39	4-甲基-4-羟基-2-戊酮	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.05	85
2	7.84	3,7-二甲基十一烷	C ₁₃ H ₂₈	0.24	93
3	8.24	环戊烷十三酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0.20	83
4	10.25	4-丁氧基-1-丁醇	C ₈ H ₁₈ O ₂	0.12	81
5	14.59	2-甲基-1,2-苯二甲酸乙酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	2.45	95
6	16.23	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1.76	93
7	18.26	2-甲基-二十六烷酸甲酯	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	0.62	85
8	21.78	亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	5.62	97
9	22.01	11,14,17-二十碳三烯酸甲酯	C ₂₁ H ₃₆ O ₂	3.99	95
10	22.10	油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	7.24	97
11	23.25	硬脂酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0.06	86
12	24.61	亚麻酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	2.09	92
13	24.94	花生酸甲酯	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	3.49	94
14	31.58	15-二十四碳烯酸甲酯	C ₂₅ H ₄₈ O ₂	1.98	89
15	35.30	十二烷基丙烯酸酯	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	0.83	80
16	36.56	5-甲基-2-十一碳烯	C ₁₂ H ₂₄	1.75	85
17	40.88	13-十四烯-11-炔-1-醇	C ₁₄ H ₂₄ O	3.05	94
18	41.30	6,9-十五烯酸-1-醇	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	10.98	89
19	43.35	芥酸甲酯	C ₂₃ H ₄₄ O ₂	10.89	94
20	43.42	7-十六碳烯酸甲酯	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	3.84	91
21	44.65	9-甲基-3-十一碳烯	C ₁₂ H ₂₄	2.20	86
22	47.48	1,19-二十碳二烯酸	C ₂₀ H ₃₈	5.68	91
23	53.68	3-癸基-2-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.21	82
24	54.94	十六醛	C ₁₆ H ₃₂ O	0.93	88
25	60.10	1-己基-2-硝基环己烷	C ₁₂ H ₂₃ O ₂ N	21.49	93
26	60.36	8-十七醇	C ₁₇ H ₃₆ O	5.98	81
27	60.61	4-十三醇	C ₁₃ H ₂₈ O	2.26	79

烃类物质，这些成分可能对莱菔子的药效有一定的作用，尚需进一步研究。

REFERENCES

- [1] Ch.P(2010) Vol I (中国药典 2010 年版.一部)[S]. 2010: 255-256.
- [2] LOU Z C, XIAO P G, XU G J, et al. Chinese Materia Medica(中药志)[M]. Vol 3. Beijing: People's Medical Publishing House, 1984: 545-547.
- [3] SI B K, ZHAO Y Q. Determination of a-linolenic acid and linolenic acid in Linseed from different place [J]. Res Inf Tradit Chin Med (中药研究与信息), 2005, 7(3): 18-19.
- [4] ZHANG Y, WANG Z Z. GC-MS analysis of fat-soluble constituents of Hemp Kernels [J]. Acta Bot Boreal-Occident Sin (西北植物学报), 2006, 26(9): 1955-1958.
- [5] FAN Y W, DENG Z Y, YU Y H, et al. Effect of fatty acid methyl esterification methods on analysis of conjugated linoleic acids [J]. Chin Oils Fats(中国油脂), 2007, 32(1): 52-55.
- [6] YANG J, WANG X N, LIU P. Study on extraction fatty acids in semen Raphani and their analysis by GC-MS [J]. China Pharm (中国药业), 2009, 18(4): 26-27.
- [7] BAI C K, ZHANG Y, WANG Z Z. Analysis of fatty acids in Raphanus Seeds by GC-MS [J]. J Trop Subtrop Bot (热带亚热带植物学报), 2006, 14(5): 409-412.
- [8] TAN P, JIANG H Y, LÜ W H. A review on Raphanus seed [J]. J Pract Tradit Chin Med(实用中医药杂志), 2005, 21(4): 254-255.
- [9] XING X Y, HUI R H, HOU D Y, et al. Analysis of fatty acids in Raphanus Seed [J]. Chin J Anal Lab (分析试验室), 2005, 24(10): 96-97.

收稿日期: 2010-05-19