

· 技术与方法 ·

白芥子中脂溶性成分的气相色谱-质谱联用分析

李日葵¹, 林一星²

(1. 海南省中医院药学部, 海口 570203; 2. 海南省药检所, 海口 570216)

摘要:目的 分析和鉴定白芥子中脂肪酸及其他脂溶性成分。方法 将白芥子粉碎后过 40 目筛, 用石油醚(60~90℃)回流提取, 提取液经浓缩后进行甲酯化, 并由气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对其脂肪酸及其他脂溶性成分进行分析和鉴定。结果 从白芥子石油醚提取物中检测出 23 种物质, 鉴定出其中的 18 种脂肪酸和 5 种非脂肪酸成分。主要脂肪酸成分为: 芥酸(45.93%)、油酸(23.66%)、亚油酸(9.72%)和顺-11-二十碳烯酸(4.81%), 以及少见的脂肪酸 2-己烷基环丙烷羧酸和 2-己烷基环丙烷辛酸。结论 白芥子中不饱和脂肪酸为其主要成分, 主要为芥酸、油酸、亚油酸和顺-11-二十碳烯酸的含量较高。

关键词:主成分分析; 脂肪酸类; 色谱法, 气相; 质谱法; 白芥

doi: 10.3969/j.issn.1671-8348.2012.26.028

文献标识码: A

文章编号: 1671-8348(2012)26-2749-02

Analysis of liposoluble components in seeds of *Sinapis alba* by GC-MSLi Rikui¹, Lin Yixing²

(1. Department of Pharmacy, Hainan Provincial Hospital of TCM, Haikou, Hainan 570203, China; 2. Hainan Provincial Institute for Drug Control, Haikou, Hainan 570216, China)

Abstract: Objective To analyze and identify fatty acids and other liposoluble components in seeds of *Sinapis alba*. Methods Seeds of *Sinapis alba* were shattered into powder, sifted through 40 mesh fineness, extracted by petroleum ether heating reflux extraction(60~90 °C), concentrated and performed methyl esterification. Finally fatty acids and other liposoluble components were determined and identified by using GC-MS. Results 23 kinds of substances were detected in petroleum ether extract of seeds of *Sinapis alba*. 18 kinds of fatty acid and 5 kinds of non fatty acid compositions were identified. The major fatty acids components were erucic acid(45.93%), oleic acid(23.66%), linoleic acid(9.72%), cis-11-eicosapentaenoic acid(4.81%) as well as the rare fatty acids of 2-hexyl-cyclopropanedecanoic acid and 2-hexyl-cyclopropaneoctanoic acid. Conclusion Unsaturated fatty acids are the major components in seeds of *Sinapis alba*. Among them, erucic acid, oleic acid, linoleic acid and cis-11-eicosapentaenoic acid have the higher content.

Key words: principal component analysis; fatty acids; chromatography, gas; mass spectrometry; *Sinapis alba*

白芥子为十字花科植物白芥 *Sinapis alba* L. 的干燥成熟种子, 白芥子辛、温, 归肺经, 具有温肺豁痰利气、散结通络止痛之功能^[1]。中医临床常用于治疗哮喘、肿毒、风湿、乳腺增生等疾病。近年来, 随着人们对其研究的深入, 白芥子的一些新的药理作用已被逐渐认识, 如抗氧化、抗辐射、抗衰老以及抑制前列腺增生^[2]。白芥子的主要成分有白芥子苷(sinabin)、芥子碱(sinapine)、芥子酸(sinapic acid)等^[3]。另外白芥子含油量较高, 以芥酸、油酸为主。为了更好地综合开发利用白芥子油脂资源, 本研究运用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对白芥子中脂肪酸及其他脂溶性成分进行分析和鉴定, 为进一步合理开发利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料 (1)白芥子购于海南国瑞堂药业, 经海南省药检所中药室药师鉴定为十字花科植物白芥 *Sinapis alba* L. 的干燥种子, 符合《中国药典》2010 版之规定品种。(2)石油醚、无水乙醚、苯、氢氧化钾、Na₂SO₄、无水甲醇等均为分析纯。(3)GC6890N/5975BMS GC-MS 仪, 为美国 Agilent 公司产品。

1.2 方法

1.2.1 白芥子脂肪酸及其脂溶性成分的提取 白芥子粉碎过 40 目筛, 称取 20.00 g, 用定量滤纸包裹后置于索氏提取器中, 加入石油醚(60~90 °C)300 mL, 80 °C 回流 8 h, 回收石油醚, 得黄色油状物。提取 3 个平行样, 其平均值为 5.07 g。

1.2.2 脂肪酸的甲酯化^[4] 以上粗脂置烧瓶中, 按 1 mL/0.1 g 加入浓硫酸-甲醇(2:98)混合液, 于 70 °C 回流 60 min, 冷却

后, 用 15 mL 正己烷分 3 次萃取并合并, 加无水 Na₂SO₄ 干燥。用 0.45 μm 微孔滤膜过滤备用。

1.2.3 脂肪酸组成及脂溶性成分 GC-MS 分析测定 (1)GC-MS 条件: 色谱柱为 HP-5 弹性石英毛细管柱(30 m×250 μm, 0.25 μm), 载气为 99.999% 氦气, 流量为 1 mL/min, 柱前压为 63 kPa, 进样口温度为 250 °C, 接口温度为 280 °C, 柱温初为 80 °C。先以 8 °C/min 升温至 150 °C, 再以 5 °C/min 升温至 210 °C 保持 3 min, 最后以 4 °C/min 升温至 280 °C 保持 10 min。进样量为 0.2 μL; 分流比为 40:1。(2)MS 条件: EI 离子源, 70 eV, 离子源温度为 230 °C, 连接器温度为 250 °C, 溶剂延迟 3 min, 加速电压为 250 eV, 扫描质量范围为 50~550 amu。白芥子中脂肪酸、烷烃及其衍生物成分的分析, 对总离子流图中的各峰进行质谱扫描后得到质谱图, 通过 NIST2.0 标准质谱图库进行检索, 确认各化合物; 通过 GC-MS 工作站数据处理系统, 按峰面积归一化法计算各化合物相对的质量分数。

2 结果

白芥子提取液甲酯化产物运用 GC-MS 分析, 共检测出 25 个峰, 鉴定了其中 23 个色谱峰, 其中有 18 个脂肪酸和 5 个非脂肪酸类成分(表 1)。所鉴定的 23 个化合物的含量占油脂甲酯化物总量的 99.91%, 其中脂肪酸含量占油脂甲酯化物总量的 99.51%。白芥子中不饱和脂肪酸含量占油脂甲酯化物总量的 90.13%, 总脂肪酸含量的 90.21%, 为白芥子的主要成分。主要脂肪酸成分为芥酸(45.93%)、油酸(23.66%)、亚油酸(9.72%)和顺-11-二十碳烯酸(4.81%)。

表 1 白芥子中的脂肪酸及其他脂溶性成分

序号	保留时间(min)	化合物名称	分子式	质量分数(%)	匹配度(%)
1	10.015	(+)- β -葑澄茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	0.033	90
2	10.925	2,4,6-三甲基-辛烷	C ₁₁ H ₂₄	0.070	89
3	18.198	7,10-十六碳二烯酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.035	86
4	18.312	顺-9,12,15-十八碳三烯酸甲酯(亚麻酸甲酯)	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	0.110	85
5	18.398	顺-十六烯酸甲酯(棕榈油酸甲酯)	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0.190	93
6	18.467	1-十四炔	C ₁₄ H ₂₆	0.090	90
7	18.781	14-甲基十五烷酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	2.501	93
8	21.877	顺-9,顺-12-十八碳二烯酸甲酯(亚油酸甲酯)	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	9.722	96
9	22.009	顺-9-十八烯酸甲酯(油酸甲酯)	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	23.656	87
10	22.077	12-十八碳烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	1.077	89
11	22.443	十八酸甲酯(硬脂酸甲酯)	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	1.100	91
12	25.236	1,3-环辛二烯	C ₈ H ₁₂	0.093	89
13	25.573	顺-11,14-二十碳二烯酸甲酯	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	0.160	90
14	25.665	顺-11-二十碳烯酸甲酯(贡多酸甲酯)	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	4.806	98
15	25.785	反-11-二十碳烯酸甲酯	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	1.067	95
16	26.140	二十酸甲酯(花生酸甲酯)	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0.857	87
17	29.430	顺-13-二十二碳烯酸甲酯(芥子酸甲酯)	C ₂₃ H ₄₄ O ₂	45.924	99
18	29.499	2-己烷基环丙烷癸酸甲酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	2.989	97
19	29.808	二十二酸甲酯(山萘酸甲酯)	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	1.195	95
20	31.158	2-己烷基环丙烷辛酸甲酯	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.070	87
21	32.920	顺-15-二十四碳烯酸甲酯(神经酸甲酯)	C ₂₅ H ₄₈ O ₂	3.458	95
22	33.338	二十四酸甲酯(木蜡酸甲酯)	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	0.561	89
23	43.975	β -谷甾醇	C ₂₉ H ₅₀ O	0.150	93

3 讨 论

不饱和脂肪酸多具有抗炎症、抗肿瘤、调节血脂、提高免疫力、预防心血管疾病及治疗精神分裂病等多种生理功能^[5-7]。白芥子中不饱和脂肪酸含量占油脂甲酯化物总量的 90.13%，总脂肪酸含量的 90.21%，为白芥子的主要成分。主要为芥酸、油酸、亚油酸和顺-11-二十碳烯酸的含量较高，具有一定的保健作用^[8-10]。与 Vorobev^[11]报道的黄芥子的脂肪酸成分，以及陈振德等^[12]、吴国欣等^[13]报道的白芥子脂肪酸成分基本一致。但未检测到棕榈酸、十四酸、十五酸以及十九酸。本实验所测得芥酸的含量远比文献报道的高^[14]。

另外，在白芥子中还发现了 2-己烷基环丙烷癸酸和 2-己烷基环丙烷辛酸两种较为少见的奇数碳脂肪酸，首次从白芥子中鉴定的成分或成分的甲酯化产物为 2-己烷基环丙烷辛酸甲酯，在相关白芥子的文献中未见报道。高毓涛等^[15]在狗肝菜中发现了 2-己烷基环丙烷辛酸和 2-辛烷基环丙烷辛酸两种脂肪酸，并认定其对狗肝菜药材的定性鉴别有一定的指导意义。因此，2-己烷基环丙烷辛酸和 2-己烷基环丙烷癸酸两种少见脂肪酸的发现，对药材白芥子的定性鉴别有一定的指导意义，能否作为白芥子药材定性标准之一，有待进一步验证。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 2010 年版中国药典[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 78.
 [2] 欧敏锐, 吴国欣, 林跃鑫. 中药白芥子研究概述[J]. 海峡药学报, 2001, 13(2): 8-11.
 [3] Soledade M, Pedras C, Irina L. Sinalbin salba, phytoalexins from *Sinapis alba*: licitation, isolation, and synthesis [J]. *Phytochemistry*, 2000, 5(5): 213-216.

[4] 常小龙, 吴立军, 屠鹏飞. 白花银背藤中脂肪酸成分的 GC-MS 分析[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(8): 626-627.
 [5] Erkkla A, de-Mello VD, Riserus U, et al. Dietary fatty acids and cardiovascular disease: an epidemiological approach[J]. *Prog Lipid Res*, 2008, 47(8): 172-187.
 [6] 鲍建民. 多不饱和脂肪酸的生理功能及安全性[J]. 中国食物与营养, 2006(1): 45-46.
 [7] Lefevre M, Kris-Etherton PM, Zhao G, et al. Dietary fatty acids, hemostasis, and cardiovascular disease risk [J]. *J Am Diet Assoc*, 2004, 104(3): 410-419.
 [8] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977: 401.
 [9] 冯宝民, 余正江, 段礼新, 等. 炒白芥子中化学成分的研究[J]. 中草药, 2008, 39(3): 331-334.
 [10] 刘强, 张璐, 易廷速, 等. 炒制对白芥子挥发油成分的影响[J]. 中成药, 2007, 29(10): 1473-1479.
 [11] Vorobev NV. Fatty acids in some varieties of Indian mustard[J]. *Maslo Zhir Prom*, 1966, 32(1): 10-12.
 [12] 陈振德, 庄志铨, 许重远. 白芥子油含量及其脂肪酸测定[J]. 广东药学院学报, 2001, 17(2): 113.
 [13] 吴国欣, 欧敏锐, 林跃鑫, 等. 白芥子脂肪酸成分的研究[J]. 海峡药学报, 2002, 14(3): 37-40.
 [14] 史丽颖, 吴海歌, 姚子昂, 等. 白芥子中脂肪酸成分的分析[J]. 大连大学学报, 2003, 24(4): 98-99.
 [15] 高毓涛, 杨秀伟, 艾铁民. 狗肝菜的化学成分研究[J]. 中草药, 2007, 38(1): 20-23.