

# 采用 GC/MS联机技术分析喜树果实脂肪酸的组份

殷丽君<sup>1</sup>, 胡锦涛<sup>1</sup>, 王 洋<sup>2</sup>, 祖元刚<sup>2\*</sup>

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083; 2. 东北林业大学 森林植物生态学开放研究实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040)

喜树 *Camptotheca acuminata* Decaisne 为珙桐科喜树属多年生植物, 阔叶落叶乔木, 广泛分布于我国长江流域及其以南诸省区<sup>[1]</sup>。我国是喜树的唯一原产国。目前, 国内外对喜树的研究主要集中于研究喜树中具有独特抗癌机制的喜树碱 (CPT)<sup>[2]</sup>, 而对喜树中其他成分的研究很少报道, 尤其是未见有关喜树脂肪酸组成的报道。本文采用 GC-MS 联机方法研究了喜树果实中脂肪酸的组成。

## 1 材料与方法

1.1 实验原料: 喜树果实为四川都江堰 1997 年 12 月所产; 喜树果实油脂采用超临界二氧化碳流体萃取获得。

1.2 实验设备: VG PLATFORM II 气相色谱 (GC) 质谱 (MS), 英国 VG 公司; BPX 70 石英毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm), 英国 VG 公司。

1.3 分析样品的制备: 称取 2 g 喜树种子油, 加入 50 mL 的 0.5 mol/L 的 NaOH 甲醇溶液于水中加热回流 1 h, 回收大部分甲醇后加水稀释, 用乙醚振摇 2~3 次去除不皂化物, 用稀硫酸酸化。合并醚层, 水洗至 pH 试纸呈中性后, 加入 10% 无水硫酸钠干燥。蒸去乙醚得混合脂肪酸, 再加入 5 mL BF<sub>3</sub> 甲醇 (1:2) 溶液, 装入带有 CaCl<sub>2</sub> 干燥管的回流冷凝器, 加热至微沸反应 30 min。室温放置后, 用 25 mL 乙醚饱和食盐水振摇提取 1 次, 弃去水层, 减压浓缩乙醚提取液, 制得喜树果实油脂的脂肪酸甲酯混合物。

1.4 GC/MS 分析气相色谱柱程序升温方法: 以 15 °C/min 的速率从 60 °C 程序升温至 160 °C, 再以 6 °C/min 的速率从 160 °C 程序升温至 220 °C, 并保持 2 min, 载气为氦气。

质谱分析条件: 电子轰击法 (EI), 电子能量 70 eV, 灯丝发射电流为 0.25 mA, 电子倍增器电压 1250 V, 接口温度为 250 °C, 扫描速度 33~500 AMu/s。用微量进样器取 1 μL 甲酯化样品进样, 根据标准图谱进行组份的质谱定性。

1.5 数据处理: 采用计算机自动处理系统, 用 PLATFORM II 所配置的标准谱库进行检索, 并进一步与标准质谱图进行核实, 面积归一化法计算各组份的相对含量, 各组份的响应因子没有校正。

## 2 结果与讨论

在上述分析条件下, 测得样品的 GC-MS 总离子流图。喜树种子脂肪酸甲酯组份较为复杂, 要将每个色谱峰都进行鉴定是很困难的, 也很难测定每一个组份的相对校正因子, 因此, 在本文所涉及到的组份含量中, 都假设相对校正因子为 1。考虑到本文感兴趣的组份是亚麻酸、亚油酸以及与它们碳原子数相近的其它脂肪酸组份, 本文仅对这些色谱峰进行了确认。经数据库检索及与质谱标准对照确认出 C<sub>15</sub>:0, C<sub>16</sub>:0, C<sub>17</sub>:0, C<sub>18</sub>:0, C<sub>18</sub>:1, C<sub>18</sub>:2, C<sub>18</sub>:3, C<sub>20</sub>:1 等 10 种脂肪酸组份。各组份以及相应的保留时间和相对含量见表 1。

由表 1 可见, 超临界二氧化碳萃取的油脂中亚麻酸和亚油酸的相对含量分别达到 45.684% 和 28.263%, 因此喜树果实油脂中富含有人体必需的 ω-3 系列不饱和脂肪酸——α-亚麻酸。α-亚麻酸是人体的必需脂肪酸 (EFA), 它是合成类二十碳烷酸化合物 (如 EPA 和构成人脑和视网膜的重要脂质成分的 DHA 等) 及其它 ω-3 系列多不饱和脂肪酸的前体, 在稳定细胞膜功能、调节基因表达、维持细胞因子和脂蛋白平衡、抗心血管疾病、抗感染、抑制肿瘤并保持癌症患者正常代谢和体能、增强自身免疫功能、促进生长发育等方面具有重要的作用。

喜树果实油脂是一种富含人体必需的脂肪酸 α-亚麻酸的植物油, 在喜树碱的开发过程中一直被废弃。喜树资源相对短缺, 单纯从喜树中提取喜树碱使得珍贵的喜树资源无法有效利用, 因此, 在提取喜树碱的同时开发 α-亚麻酸对在当前资源相对不足的情况下提高喜树资源的综合利用效率和商品化程度以及产品的价值增值幅度具有重要的意义。

\* 收稿日期: 2003-03-15  
基金项目: 国家林业局引进国际先进林业技术项目资助项目  
\* 通讯作者

表 1 喜树种子脂肪酸的组成及相对含量

Table 1 Composition and content of fatty acid in *C. acuminata* seed oil

序号	保留时间 /min	化合物名称	分子式*	相对分子质量*	相对含量 %
1	11.970	2,8-二甲基十三烷酸 C <sub>15</sub> : <sub>0</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	8.792 5
2	12.320	14-甲基十五烷酸 C <sub>16</sub> : <sub>0</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	0.266 4
3	12.671	壬二酸	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	216	0.092 3
4	12.790	9-氧基壬酸	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	186	0.128 2
5	12.940	十七烷酸 C <sub>17</sub> : <sub>0</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	0.143 1
6	13.983	16-甲基十七烷酸 C <sub>18</sub> : <sub>0</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298	3.809 4
7	14.373	油酸 C <sub>18</sub> : <sub>1</sub> ( $\omega$ -6)	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	12.517 3
8	15.065	亚油酸 C <sub>18</sub> : <sub>2</sub> ( $\omega$ -6)	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	28.3263 9
9	15.906	亚麻酸 C <sub>18</sub> : <sub>3</sub> ( $\omega$ -3)	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292	45.684 4
10	16.378	11-二十碳烯酸 C <sub>20</sub> : <sub>1</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	324	0.302 2
合计		脂肪酸			100.00
		其中:饱和脂肪酸			13.232 2
		不饱和脂肪酸			86.767 8

\* 为脂肪酸甲酯的分子式和相对分子质量

C <sub>$\alpha$</sub> : <sub>$\beta$</sub> ( $\omega$ - $\gamma$ ):表示双键, $\alpha$ 表示碳原子数, $\beta$ 表示双键数, $\omega$ - $\gamma$ 表示第一个双键位于从碳链末端甲基算起第 $\gamma$ 碳原子上

\* Molecular formula and relative molecular weight of fatty acid methyl ester

C <sub>$\alpha$</sub> : <sub>$\beta$</sub> ( $\omega$ - $\gamma$ ) indicates double bond, $\alpha$  indicates number of carbon atom, $\omega$ - $\gamma$  indicates place of first double bond located in carbon atom $\gamma$  from terminal methyl of carbon chain

References

[1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.  
 [2] Zhang Q M, Wang D K. A review on research of antitumor activity of camptothecin [J]. *Shenyang Pharm Univ* (沈阳药学院学报), 1990, 7(4): 297-302.  
 [3] Liu Y J. Biological effect and mechanism of  $\alpha$ -linolenic acid [J]. *Rev Physiol Sci* (生理科学概论), 1987, 18(3): 230-235.

## 十八症挥发油成分的研究

刘建华,高玉琼,霍昕\*

(贵州省生物技术研究开发基地,贵州 贵阳 550002)

十八症为胡椒科胡椒植物光轴味苈叶药 *Piper boehmeriaefolium* var. *tonkinense* C. DC. 性味辛、温,祛风散寒、散瘀止痛。分布于广东、广西、云南等地<sup>[1,2]</sup>。本品挥发性成分尚未见报道。本文利用气相色谱-质谱-计算机联用系统对十八症挥发油化学组成进行定性定量研究,分离鉴定了 53 个化学成分。

### 1 仪器、试剂与材料

1.1 仪器:美国惠普公司(Hewlett Packard) HP-6890/HP5973 GC-MS 气质联用仪;挥发油提取仪  
 1.2 试剂与材料:所用试剂均为国产分析纯试剂  
 药材:采自广西,由贵阳医学院药学系生药教研室龙庆德老师鉴定为 *P. boehmeriaefolium* var. *tonkinense* C. DC.

### 2 实验方法

2.1 十八症挥发油的提取:取十八症干燥藤茎 250 g,粉碎,进行水蒸气蒸馏,收集上层油状物,无水硫酸钠干燥得油状物 0.5 mL,收率为 0.2%。  
 2.2 十八症挥发油定性定量分析:取十八症水蒸气蒸馏提取物适量,用乙醚稀释后用 GC-MS 进行分离测定

气相色谱条件:SE-30 弹性石英毛细管柱(30 m $\times$  250 $\mu$  m, 0.25 $\mu$  m) 柱温:50 $^{\circ}$ C,以 4 $^{\circ}$ C/min 升温至 180 $^{\circ}$ C,再以 20 $^{\circ}$ C/min 升温至 280 $^{\circ}$ C;载气:99.999% 的氦气;柱前压:52.6 kPa 载气流量:1.0 mL/min;进样量:1 $\mu$ L(乙醚溶液),流速:1 mL/min;分流比:40:1

\* 收稿日期:2003-02-15

基金项目:贵州省跨世纪科技人才工程专项基金资助(黔科合人专字(2000)9816号)

作者简介:刘建华(1958-),男,天津市人,副研究员,主要从事生物技术制药研究,主持完成省级科研项目十余项,发表论文十余篇,获省部级成果奖 3 项,科技新产品奖 2 项