

基于 UPLC-Triple-TOF-MS 液质联用技术分析薏苡仁中的脂肪酸及其酯类化学成分

朱伟豪¹, 杜伟锋^{2,3*}, 罗云云¹, 洪浩¹, 洪智慧¹, 葛志伟⁴, 李昌煜⁵, 葛卫红^{2,3}

1. 浙江中医药大学药学院, 浙江 杭州 310053
2. 浙江中医药大学中药炮制技术研究中心, 浙江 杭州 311401
3. 浙江中医药大学中药饮片有限公司, 浙江 杭州 311400
4. 浙江大学农生环测试中心, 浙江 杭州 310058
5. 浙江中医药大学中医药科学研究院, 浙江 杭州 310053

摘要: 目的 通过超高压液相色谱串联三重四级杆飞行时间质谱法 (UPLC-Triple-TOF-MS) 建立一种对薏苡仁中的脂肪酸及其酯类化学成分进行快速定性分析的方法。方法 采用 Agilent ZORBAX-SB C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5.0 μm), 流动相为乙腈-异丙醇 (1:1), 等度洗脱, 体积流量为 1.0 mL/min, 检测波长为 210 nm, 柱温为 30 ℃, 进样量为 10 μL。采用电喷雾离子源正离子模式, 扫描范围为 m/z 100~1 500, 并采用全扫描模式对样品数据进行收集, 根据高分辨质谱结合二级质谱所得的信息对薏苡仁中脂肪酸及其酯类化学成分进行快速的鉴定。结果 检测出薏苡仁中 29 种脂肪酸及其酯类化学成分, 并对化合物的裂解规律进行分析。通过分子离子峰和碎片离子的质荷比、Scifinder 和 Reaxy 网络数据库以及文献得知, 这些化合物在离子源的作用下通过失去油酸、亚油酸、棕榈酸、氧化油酸等结构, 得到不同质荷比的碎片离子, 从而推测出 29 种脂肪酸及其酯类化合物的名称及结构式。结论 研究建立的薏苡仁脂肪酸及其酯类化学成分定性分析的方法准确、快速、灵敏, 为提高薏苡仁的质量控制水平及后续阐明薏苡仁的药效物质基础提供了实验依据。

关键词: 薏苡仁; UPLC-Triple-TOF-MS; 脂肪酸及其酯类; 定性分析; 油酸; 亚油酸; 棕榈酸; 氧化油酸

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2020)15-3876-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.15.006

Analysis of chemical constituents of fatty acids and their esters of *Coicis Semen* by UPLC-Triple-TOF-MS

ZHU Wei-hao¹, DU Wei-feng^{2,3}, LUO Yun-yun¹, HONG Hao¹, HONG Zhi-hui¹, GE Zhi-wei⁴, LI Chang-yu⁵, GE Wei-hong^{2,3}

1. College of Pharmacy, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 310053, China
2. Research Center of TCM Processing Technology, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 311401, China
3. Chinese Herbal Pieces Co., Ltd., Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 311400, China
4. Analysis Center of Agrobiological and Environmental Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China
5. Academy of Chinese Medical Sciences, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 310053, China

Abstract: Objective To establish a rapid qualitative analysis method for fatty acids and esters in *Coicis Semen* by ultra-performance liquid chromatography triple quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Triple-TOF-MS). **Methods** Agilent ZORBAX-SB C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5.0 μm) column was used. The mobile phase was acetonitrile-isopropanol (1:1) elution, the flow rate was 1 mL/min, the detection wavelength was 210 nm, the column temperature was 30 ℃, and the injection quantity was 10 μL. Electrospray ion source positive ion mode was adopted, and the scanning range was m/z 100—1 500. The sample data were collected by full

收稿日期: 2020-03-14

基金项目: 国家重点研发计划——中药饮片质量识别关键技术研究 (2018YFC1707001); 国家中药标准化项目 (ZYBZH-H-ZY-45); 中华中医药学会青年人才托举工程项目 (QNRC2-C12); 浙江省药监局委托产地加工项目, 浙江中医药大学校级重点项目 (2019ZZ10); 象山县科技计划项目

作者简介: 朱伟豪 (1996—), 男, 在读研究生, 从事中药炮制及中药药理研究。Tel: 17376599647 E-mail: 923577465@qq.com

***通信作者** 杜伟锋 (1984—), 男, 河北任县人, 副研究员, 从事中药炮制及质量控制研究。

Tel: (0571)87195895 E-mail: duweifeng_200158@sohu.com

scanning mode, and the fatty acid chemical composition of *Coicis Semen* was quickly identified according to the information obtained by high-resolution mass spectrometry combined with secondary mass spectrometry. **Results** A total of 29 kinds of fatty acids and esters in *Coicis Semen* were detected, and the cracking rules of the compounds were analyzed. Through the mass-to-charge ratio of molecular ion peaks and fragment ions, the Scifinder and Reaxy network databases, and the literature, these compounds were different under the action of ion source by losing the structure of oleic acid, linoleic acid, palmitic acid, oxidizing oleic acid and the like. The mass-to-charge ratio of the fragment ions, and the name and structural formula of the 29 fatty acids and their ester compounds were inferred. **Conclusion** The method of qualitative analysis of the fatty acids and esters of *Coicis Semen* established in this study is accurate, rapid and sensitive, which provides experimental basis for improving the quality control level of *Coicis Semen* and further elucidating the pharmacodynamic substance basis of *Coicis Semen*.

Key words: *Coicis Semen*; UPLC-Triple-TOF-MS; fatty acid and their esters; qualitative analysis; oleic acid; linoleic acid; palmitic acid; oxidizing oleic acid

薏苡仁为禾本科植物薏苡 *Coix lacryma-jobi* L. var. *mayuen* (Roman.) Stapf 的干燥成熟种仁^[1]。作为一种药食两用的中药材, 薏苡仁具有健脾化湿、消肿散结、除痹等功效, 目前已被广泛的用于治疗脾虚湿热证、痹症等病症的治疗中^[2]。现代药理研究表明, 薏苡仁具有抗肿瘤、提高免疫力、降血糖、降血压、调节血脂、抗炎等药理作用^[3-5], 并且起主要作用的化合物为脂肪酸及其酯类化合物^[6]。目前已被用于治疗肿瘤性疾病^[7]、高血压、高血糖^[8]、关节炎^[9]、癌症、免疫性疾病等病症^[10-11]。因此对薏苡仁的脂肪酸类化学成分的研究十分具有意义。近年来, 质谱检测方法通常与液相检测法组合使用。液质联用技术作为一种先进的检测方法, 通过其串联的高分辨飞行时间质谱, 能够稳定、高效对化合物的相对分子量进行精确测定, 提高了对中药多种化学成分测定的效率^[12-13]。本实验采用 UPLC-Triple-TOF-MS 技术对薏苡仁的脂肪酸及其酯类化学成分进行定性分析, 推测出了其中 29 种化学成分, 主要对脂肪酸及其酯类成分进行总结, 为薏苡仁的脂肪酸及其酯类化学成分物质基础提供了科学依据。

1 仪器与试药

1.1 仪器

UPLC-Triple-TOF/MS 系统: AcquityTM ultra 型高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司), Triple TOF 5600⁺型飞行时间质谱, 配有电喷雾离子源 (美国 AB SCIEX 公司); Eppendorf minispin 离心机 (德国 Eppendorf 公司); ME-204E 型 1/100 电子分析天平 (瑞士 Mettler Toledo 公司)。

1.2 药材与试剂

薏苡仁药材来自浙江中医药大学中药饮片有限公司 (批号 190813), 经由浙江中医药大学中药饮片有限公司钱敏主管药师鉴定为禾本科植物薏

苡 *Coix lacryma-jobi* L. var. *mayuen* (Roman.) Stapf 的干燥成熟种仁; 乙腈和异丙醇为色谱纯 (美国 Tedia 公司); 水为 Milli-Q 超纯水; 其余试剂均为分析纯。

2 方法

2.1 色谱条件

色谱柱为 Agilent ZORBAX-SB C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5.0 μm), 流动相乙腈-异丙醇 (1:1), 等度洗脱, 体积流量 1.0 mL/min, 检测波长为 210 nm, 柱温为 30 °C, 进样量为 10 μL。

2.2 质谱条件

UPLC-Triple-TOF 5600⁺飞行时间液质联用仪: 正离子扫描模式; 扫描范围: m/z 100~1 500; 雾化气 (GS1): 344.76 kPa; 雾化气 (GS2): 344.76 kPa; 气帘气 (CUR): 241.32 kPa; 离子源温度 (TEM): 550 °C; 离子源电压 (IS): 5 500 V; 一级扫描: 去簇电压 (DP): 100 V; 聚焦电压 (CE): 10 V; 二级扫描: 使用 TOF MS~Product Ion~IDA 模式采集质谱数据, CID 能量为 40、60、80 eV, 进样前, 用 CDS 泵做质量轴校正, 使质量轴误差小于 2×10^{-6} 。

2.3 样品溶液制备

取供试品粉末 (过三号筛) 约 0.6 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入乙腈-二氯甲烷 (65:35) 50 mL, 称定质量, 浸泡 2 h, 超声处理 (功率 300 W, 频率 50 kHz) 30 min, 放冷, 再称定质量, 用流动相补足减失的质量, 摇匀, 滤过, 取续滤液, 即得。

3 结果和分析

3.1 化合物结构分析

将薏苡仁供试品溶液按“2.1”和“2.2”项下的色谱和质谱条件进行分析, 得到薏苡仁正离子模式下的总离子流图, 结果见图 1。查阅国内外薏苡仁

化学成分研究相关文献,同时借助 Scifinder 和 Reaxys 数据库,收集整理了薏苡仁中各类化学成分。利用 Peakview 1.2 分析软件,对正离子模式下收集的薏苡仁提取物总离子流图进行提取。根据加合离子 $[M+Na]^+$ 信息判断并得到一级质谱精确相对分子质量,通过 Peakview 1.2 软件在 2×10^{-6} 的质量偏差范围内拟合化合物分子式,并将结果与文献及数据库进行比对,对色谱峰进行初步推测。

筛选信噪比较好的二级质谱图以获取色谱峰的二级质谱信息,并获得化合物相应的碎片离子,根据离子的裂解情况及文献数据进一步比对并推测化学成分。

3.2 薏苡仁脂肪酸及其酯类化合物结果分析

薏苡仁样品在“2.1”“2.2”项的色谱及质谱条件下,分析出薏苡仁样品 UPLC-Triple-TOF/MS 的正离子基峰离子色谱图,见图 1。根据“3.1”项下数据分析方法,共得到 29 种化学成分,结果见表 1。

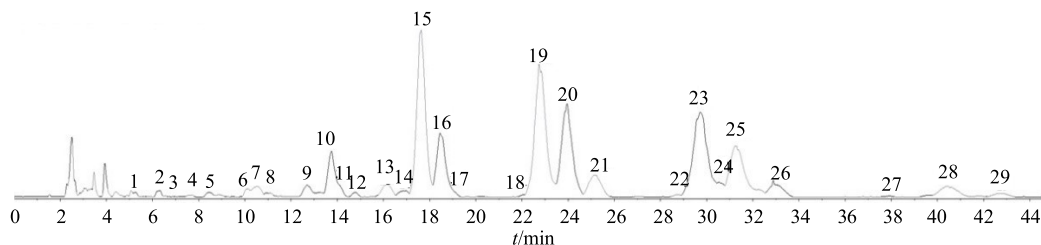


图 1 薏苡仁样品 UPLC-Triple-TOF/MS 的正离子基峰离子色谱图

Fig. 1 UPLC-Triple-TOF/MS base peak chromatogram of *Coicis Semen* in positive ion mode

表 1 薏苡仁化学成分鉴定分析

Table 1 Identification analysis of each chemical constituent in *Coicis Semen*

峰号	t_R/min	监测离子	测定值 (m/z)	理论值 (m/z)	误差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	二级质谱 (m/z)	化合物
1	5.29	$[M+Na]^+$	639.494 7	639.495 9	-1.9	$C_{39}H_{68}O_5$	639.492 7, 533.294 1, 375.198 5, 199.089 9	1,3-二亚油精
2	6.19	$[M+Na]^+$	641.510 7	641.511 5	-1.2	$C_{39}H_{70}O_5$	641.510 3, 641.408 4, 359.269 9	1-油酸-2-亚油酸甘油酯
3	6.60	$[M+Na]^+$	615.494 9	615.495 9	-1.6	$C_{37}H_{68}O_5$	615.494 9, 359.256 9, 313.272 5, 337.273 0	1-棕榈酸-3-亚油酸甘油酯
4	7.71	$[M+Na]^+$	643.526 9	643.527 2	-0.5	$C_{39}H_{72}O_5$	643.526 3, 361.269 8, 339.288 4, 305.244 9, 135.117 3, 121.100 9, 83.086 4	1,3-甘油二油酸酯
5	8.41	$[M+Na]^+$	917.715 9	917.720 5	-5.0	$C_{57}H_{98}O_7$	917.718 4, 637.478 0, 621.482 5, 319.224 3	1-(油酸-环氧乙烷)-2,3-二亚油酸甘油酯
6	9.98	$[M+Na]^+$	919.736 6	919.736 1	0.5	$C_{57}H_{100}O_7$	919.735 4, 639.494 6, 321.239 7	2-油酸-1-(油酸-环氧乙烷)-3-亚油酸甘油酯
7	10.36	$[M+Na]^+$	919.737 3	919.736 1	1.3	$C_{57}H_{100}O_7$	919.737 3, 637.480 1, 319.224 2, 639.496 6, 623.501 7, 601.519 6	1-油酸-2-(油酸-环氧乙烷)-3-亚油酸甘油酯
8	10.95	$[M+Na]^+$	893.720 6	893.720 5	0.1	$C_{55}H_{98}O_7$	893.719 4, 637.478 2, 319.222 5, 613.477 4, 597.483 4, 575.501 2	1-棕榈酸-2-(油酸-环氧乙烷)-3-亚油酸甘油酯
9	11.07	$[M+Na]^+$	899.709 2	899.709 9	-0.8	$C_{57}H_{96}O_6$	899.700 8, 619.468 3, 621.483 6, 599.501 8, 597.486 3	亚麻酸亚油酸甘油酯
10	12.55	$[M+Na]^+$	921.749 3	921.751 8	-2.7	$C_{57}H_{102}O_7$	921.751 8, 639.493 2, 321.240 3, 641.511 2, 623.498 8, 601.515 8	环氧二油酸亚油酸甘油酯
11	13.59	$[M+Na]^+$	901.725 0	901.725 6	-0.7	$C_{57}H_{98}O_6$	901.726 2, 621.485 7, 599.504 0, 263.237 3, 303.230 1, 319.263 3, 245.226 2, 189.164 5, 175.148 0, 133.101 2, 95.087 2, 81.072 0	1,2,3-三 (9,12-十八碳二烯酸) 甘油酯 ^[14]
12	14.61	$[M+Na]^+$	875.709 9	875.709 9	0.0	$C_{55}H_{96}O_6$	875.707 5, 876.716 9, 595.470 0, 303.226 3, 161.134 2, 81.071 4, 597.483 6, 599.503 5, 619.465 3, 621.486 2	α -亚油酸- β -棕榈酸- α -亚油酸甘油酯
13	16.01	$[M+Na]^+$	923.766 5	923.767 4	-1.0	$C_{57}H_{104}O_7$	923.766 3, 641.510 0, 625.514 2, 321.239 3, 477.392 5, 361.270 5, 321.239 3, 265.251 1, 121.100 7	1-硬脂酸-2-亚油酸-3-蓖麻酸-甘油酯

续表 1

峰号	t_R/min	监测离子	测定值 (m/z)	理论值 (m/z)	误差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	二级质谱 (m/z)	化合物
14	16.62	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	897.751 5	897.751 8	-0.3	$\text{C}_{55}\text{H}_{102}\text{O}_7$	897.751 0, 641.509 0, 321.239 7, 615.492 6, 599.498 8, 577.516 5	[(2R)-1-十六烷酰氧基-3-[8-(3-辛基环氧乙烷-2-基) 辛酰氧基]丙-2-基] (Z)-十八碳-9-烯酸酯
15	17.51	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	903.742 3	903.741 2	1.2	$\text{C}_{57}\text{H}_{100}\text{O}_6$	903.741 4, 904.742 4, 905.263 5, 623.501 0, 621.485 6, 601.518 8, 599.503 0, 263.236 1, 81.071 5, 303.229 2, 263.236 1, 135.116 7, 81.071 5	1,2-二亚油酸-3-油酸甘油酯 ^[14]
16	18.38	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	877.726	877.725 6	0.5	$\text{C}_{55}\text{H}_{98}\text{O}_6$	877.724 8, 878.726 8, 621.485 0, 597.485 1, 263.236 3, 95.086 8, 575.503 0, 303.229 0, 123.117 0	棕榈酸二亚油酸甘油酯 ^[14]
17	18.76	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	851.709 8	851.709 9	-0.1	$\text{C}_{55}\text{H}_{96}\text{O}_6$	851.709 2, 852.719 3, 595.468 2, 95.088 0, 597.483 2, 623.501 7, 573.487 2, 549.488 0, 547.475 1	1,3-二十六烷酰基-2-(9,12,15-十八碳三烯基) 甘油酯
18	22.06	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	931.772 5	931.772 5	0.0	$\text{C}_{59}\text{H}_{104}\text{O}_6$	931.772 4, 932.774 7, 651.530 7, 601.514 9, 649.519 5, 629.552 9, 621.485 1	二亚油酸油酸甘油酯 ^[15]
19	22.79	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	905.758 1	905.756 9	1.3	$\text{C}_{57}\text{H}_{102}\text{O}_6$	905.757 0, 906.760 0, 625.517 0, 623.501 4, 603.534 8, 265.252 3, 95.086 7, 601.519 7, 303.230 0, 135.116 7, 95.086 7	1,2-二油酸-3-亚油酸甘油酯 ^[14]
20	23.96	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	879.742	879.741 2	0.9	$\text{C}_{55}\text{H}_{100}\text{O}_6$	879.742 0, 880.743 4, 623.501 2, 265.253 1, 95.086 9, 601.518 6, 599.500 8, 597.485 3, 577.518 6, 575.503 2	1-棕榈酸-2-油酸-3-亚油酸甘油酯 ^[14]
21	25.22	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	853.726 4	853.725 6	0.9	$\text{C}_{55}\text{H}_{98}\text{O}_6$	853.725 9, 597.485 5, 573.485 4, 599.495 9, 575.503 5, 550.489 7, 501.475 3	1,3-二十六烷酰基-2-(9,12-十八碳三烯基) 甘油酯 ^[14]
22	28.80	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	901.724 5	901.725 6	-1.2	$\text{C}_{57}\text{H}_{98}\text{O}_6$	901.723 8, 621.484 1, 599.502 8, 263.236 7, 95.087 1	1,2,3-三(9,12-十八二烯酸) 甘油酯
23	29.87	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	907.773 7	907.772 5	1.3	$\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6$	907.771 4, 625.515 7, 265.252 1, 305.244 4, 135.116 7	甘油三油酸酯 ^[14]
24	30.78	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	881.756 1	881.756 9	-0.9	$\text{C}_{55}\text{H}_{102}\text{O}_6$	881.758 4, 599.501 0, 265.252 5, 603.534 6, 625.515 6, 577.518 6	1-棕榈酸-2,3-二甘油酸酯 ^[14]
25	31.46	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	881.758 4	881.756 9	1.7	$\text{C}_{55}\text{H}_{102}\text{O}_6$	881.757 4, 625.516 9, 599.501 1, 265.252 4, 95.086 9, 603.534 3, 577.519 1	1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油酯 ^[14]
26	33.24	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	855.739 2	855.741 2	-2.3	$\text{C}_{55}\text{H}_{100}\text{O}_6$	855.742 1, 599.500 4, 573.484 9, 239.236 8, 95.087 4, 577.518 5, 551.503 2	2-甘油二软脂酸油酸酯 ^[14]
27	38.05	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	935.804 4	935.803 8	0.6	$\text{C}_{59}\text{H}_{108}\text{O}_6$	935.804 6, 653.546 6, 603.530 9, 631.564 2, 625.515 7	二油酸花生酸甘油酯
28	40.93	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	909.789 1	909.788 2	1.0	$\text{C}_{57}\text{H}_{106}\text{O}_6$	909.787 2, 627.530 4, 625.515 5, 605.548 1, 603.533 3	1-硬脂酸-2,3-二油酸甘油酯
29	43.03	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	883.772 9	883.772 5	0.5	$\text{C}_{55}\text{H}_{104}\text{O}_6$	883.771 4, 599.499 1, 605.547 0, 627.538 0, 577.515 3	1-棕榈酸-2-油酸-3-硬脂酸甘油酯

3.3 化合物裂解规律分析

通过薏苡仁二级质谱,以成分 **4**、**15**、**20**、**23** 为例,对裂解规律进行分析,结果如下。

化合物 **4** ($t_R=7.71 \text{ min}$) 在正离子模式下 m/z

643.526 3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 二级质谱中主要碎片离子峰 m/z 361.269 8 $[\text{M}+\text{Na}-\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2]^+$, 见图 2。发现

该化合物的质谱行为与文献报道一致^[14], 并通过 Scifinder 及 Reaxys 数据库检索, 鉴定该化合物为 1,3-甘油二油酸酯。推测其裂解途径见图 2。

化合物 **15** ($t_R=17.51$ min) 在正离子模式下 m/z 903.741 4 $[M+Na]^+$, 二级质谱中主要碎片离子峰 m/z 621.485 6 $[M+Na-C_{18}H_{34}O_2]^+$, m/z 623.501 0 $[M+Na-C_{18}H_{32}O_2]^+$, 见图 3。发现该化合物的质谱行为与文献报道一致^[14], 并通过 Scifinder 及 Reaxys 数据库检索, 鉴定该化合物为 1,2-二亚油酸-3-油酸甘油酯。推测其裂解途径见图 4。

化合物 **20** ($t_R=23.96$ min) 在正离子模式下

m/z 879.742 0 $[M+Na]^+$, 二级质谱中主要碎片离子峰 m/z 623.501 2 $[M+Na-C_{16}H_{32}O_2]^+$, m/z 599.500 8 $[M+Na-C_{18}H_{32}O_2]^+$, m/z 597.485 3 $[M+Na-C_{18}H_{34}O_2]^+$, 见图 5。发现该化合物的质谱行为与文献报道一致^[14], 并通过 Scifinder 及 Reaxys 数据库检索, 鉴定该化合物为 1-棕榈酸-2-油酸-3-亚油酸甘油酯。推测其裂解途径见图 5。

化合物 **23** ($t_R=29.87$ min) 在正离子模式下 m/z 907.771 4 $[M+Na]^+$, 二级质谱中主要碎片离子峰 m/z 625.515 7 $[M+Na-C_{18}H_{34}O_2]^+$, 见图 6。发现该化合物的质谱行为与文献报道一致^[14], 并通过

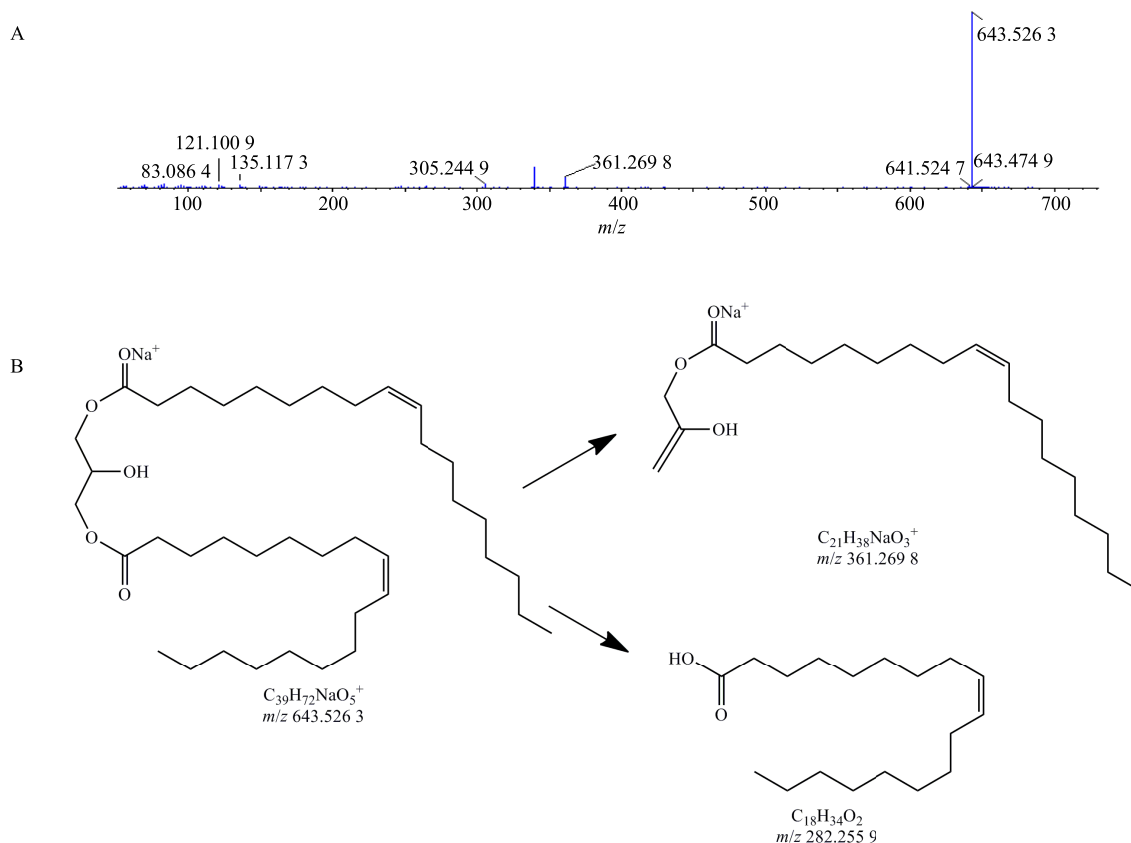


图 2 1,3-甘油二油酸酯的质谱裂解图 (A) 和裂解途径推测图 (B)

Fig. 2 Mass spectrogram (A) and speculation of fragmentation pathway (B) of 1,3-diolein

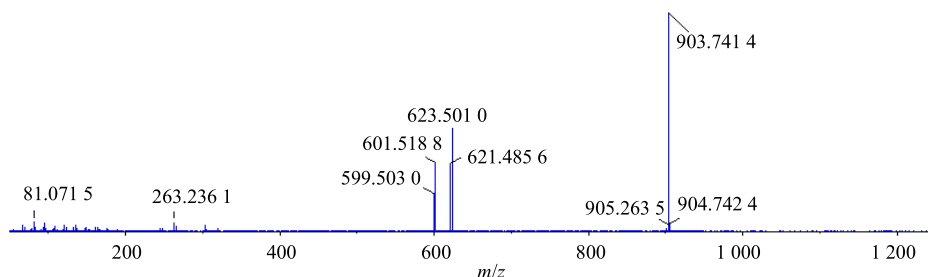


图 3 1,2-二亚油酸-3-油酸甘油酯的质谱裂解图

Fig. 3 Mass spectrogram of 1,2-dilinoleoyl-3-oleoyl-glycerol

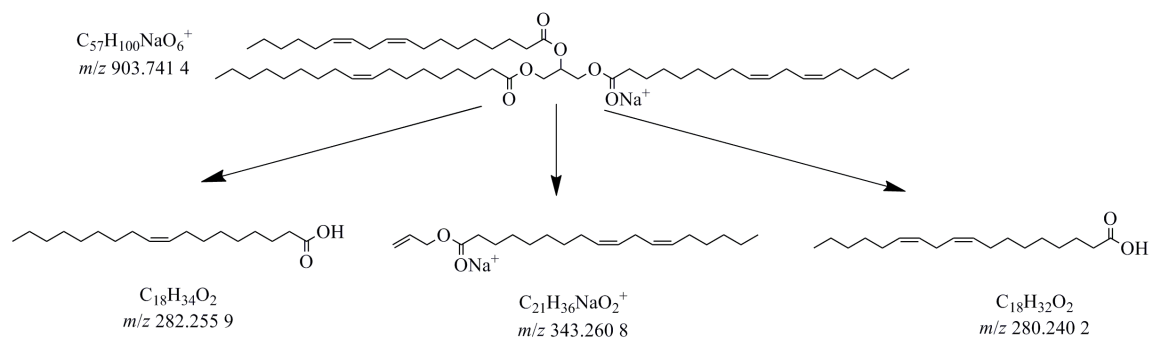


图 4 1,2-二亚油酸-3-油酸甘油酯的裂解途径推测

Fig. 4 Speculation of fragmentation pathway of 1,2-dilinoleoyl-3-oleoyl-glycerol

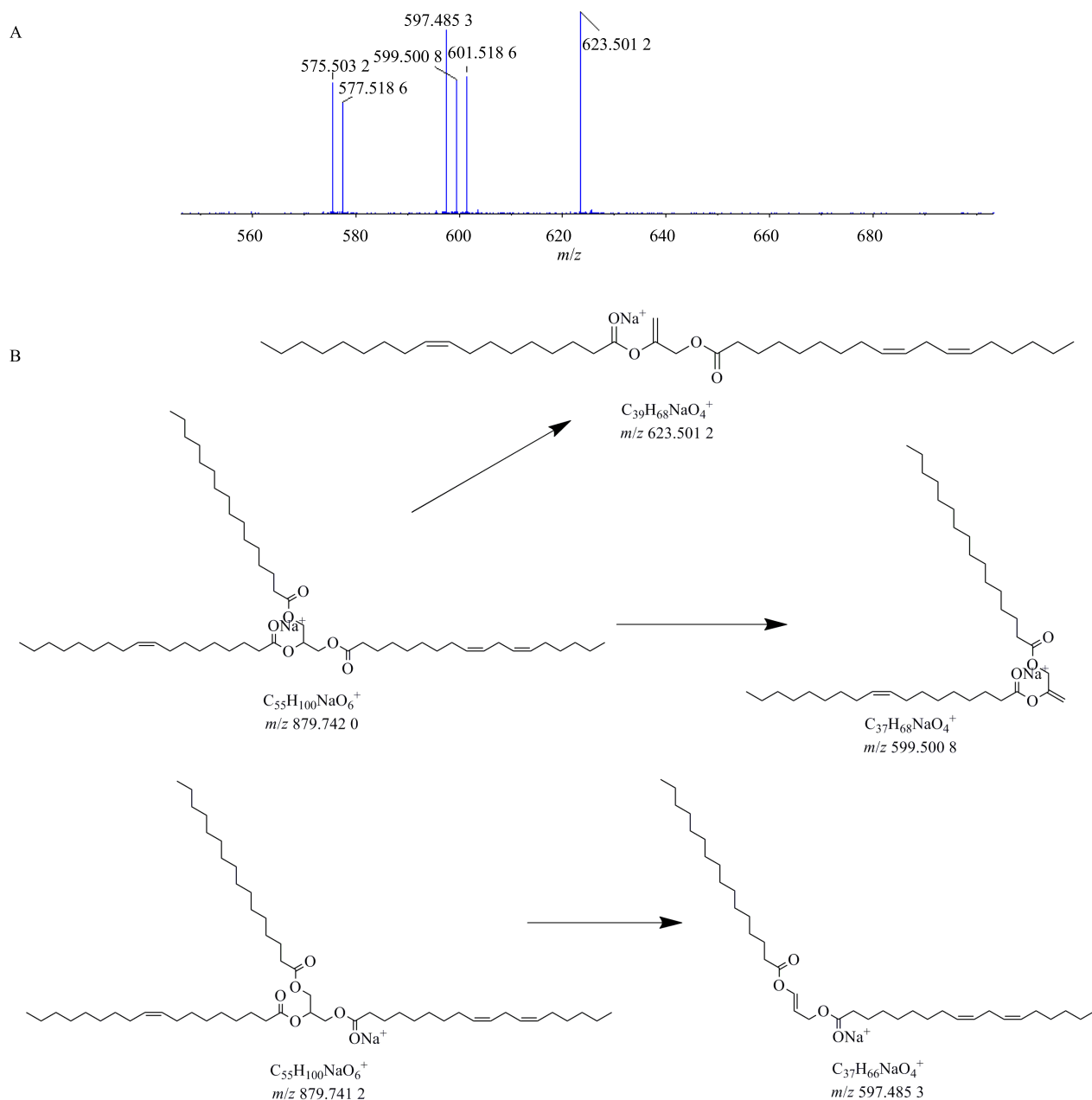


图 5 1-棕榈酸-2-油酸-3-亚油酸甘油酯的质谱裂解图 (A) 和裂解途径推测图 (B)

Fig. 5 Mass spectrogram (A) and speculation of fragmentation pathway (B) of 1-palmitoyl-2-oleoyl-3-linoleoyl-glycerol

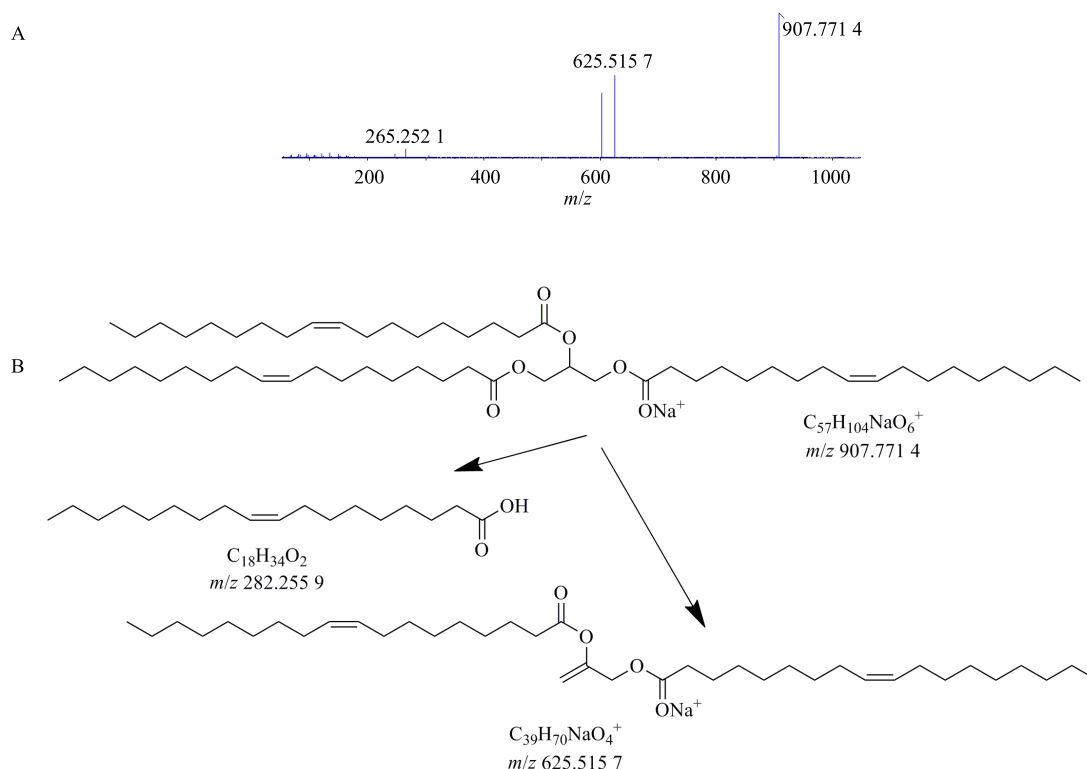


图 6 甘油三油酸酯的质谱裂解图 (A) 和裂解途径推测图 (B)

Fig. 6 Mass spectrogram (A) and speculation of fragmentation pathway (B) of triglyceride

Scifinder 及 Reaxys 数据库检索, 鉴定该化合物为甘油三油酸酯。推测其裂解途径见图 6。

由裂解规律可以得知, 薏苡仁脂肪酸及其酯类成分中含有油酸、亚油酸、棕榈酸^[16]等结构。同理, 其余色谱峰均得到推测。

4 讨论

4.1 检测条件的优化

为获得更好的色谱分离和质谱效应, 本实验考察了不同梯度的洗脱条件, 考虑到对色谱柱及仪器的保护, 根据脂肪酸及其酯类化合物的化学性质, 选择以乙腈-异丙醇 (1:1), 等度洗脱。质谱条件中比较了正负离子检测模式, 发现正离子模式质谱响应明显优于负离子模式, 同时结合脂肪酸及其酯类化合物结构性性质差异, 因此本实验在正离子下定性分析样品。

4.2 质谱解析

对薏苡仁脂肪酸及其酯类化合物的裂解, 根据二级碎片离子质荷比及文献所报道的该类化合物的裂解规律, 同时结合在线数据库的检索和筛查, 鉴定了相应的化合物。对于薏苡仁中其他类化学成分以及在总离子流图中色谱峰响应值较低、浓度较低、

无法产生二级碎片离子的化合物, 并没有进行定性分析。在鉴定薏苡仁脂肪酸及其酯类化学成分分析上, 该方法较 LC-MS 技术具有灵敏度更高、分析种类更多, 速度更快等优点。

4.3 小结

本实验利用 UPLC-Triple-TOF/MS 液质联用技术, 首次建立了薏苡仁中的脂肪酸及其酯类化合物定性分析方法, 共分析了薏苡仁 29 种脂肪酸及其酯类化合物, 为薏苡仁脂肪酸及其酯类化学成分定性提供了一种快速、稳定、高效的分析方法。本研究结果可以为薏苡仁的药效物质基础和质量控制的研究提供进一步的理论依据。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 喻巧容, 黄锁义. 薏苡化学成分与药理作用研究概况 [J]. 中国医药导报, 2019, 16(15): 21-24.
- [3] 杨爽, 王李梅, 王姝麒, 等. 薏苡化学成分及其活性综述 [J]. 中药材, 2011, 34(8): 1306-1312.
- [4] 黄锁义, 李容, 潘勇, 等. 薏苡研究的新进展 [J]. 食品研究与开发, 2012, 33(11): 223-227.
- [5] 罗云云, 杜伟锋, 康显杰, 等. 薏苡仁历史应用概况及现代研究 [J]. 中华中医药杂志, 2018, 33(12): 396-403.

- [6] 巩晓杰, 滕建业. 药食两用中药薏苡仁研究进展 [J]. 亚太传统医药, 2013, 9(8): 74-75.
- [7] 八木晟, 周德文. 薏苡仁的抗癌、消炎活性 [J]. 现代药物与临床, 1989(2): 75-77.
- [8] 徐梓辉, 周世文, 黄林清. 薏苡仁多糖的分离提取及其降血糖作用的研究 [J]. 第三军医大学学报, 2000, 22(6): 578-581.
- [9] 岳 静. 薏苡仁及其组分对类风湿关节炎大鼠抗炎作用研究 [D]. 济南: 山东中医药大学, 2017.
- [10] Normile D. Asian medicine. The new face of traditional Chinese medicine [J]. *Science*, 2003, 299(5604): 188-190.
- [11] Li D. The anticancer drug Kang-Lai-Te emulsion for infusion [J]. *Vestnik Rossiiskoi Akademii Meditsinskikh Nauk*, 2005(9): 32-37.
- [12] Peng Y, Zhao L L, Lin D J, *et al.* Determination of the chemical constituents of the different processed products of *Anemarrhena Asphodeloides Rhizomes* by high-performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Biomed Chromatogr*, 2016, 30(4): 508-519.
- [13] Zhang F, Qi P, Xue R, *et al.* Qualitative and quantitative analysis of the major constituents in *Acorus tatarinowii* Schott by HPLC/ESI-QTOF-MS/MS [J]. *Biomed Chromatogr*, 2015, 29(6): 890-901.
- [14] 向智敏, 祝 明, 陈碧莲, 等. HPLC-MS 分析薏苡仁油中的甘油三酯成分 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(18): 1436-1438.
- [15] Xi X J, Zhu Y G, Tong Y P, *et al.* Assessment of the genetic diversity of different job's tears (*Coix lacryma-jobi* L.) accessions and the active composition and anticancer effect of its seed oil [J]. *PLoS One*, 2016, 11(4): e0153269.
- [16] 雷正杰, 张忠义, 王 鹏, 等. 薏苡仁油脂脂肪酸组成分析 [J]. 中药材, 1999, 22(8): 405.