

莱菔子脂肪酸成分的 GC-MS 分析

白成科, 张媛, 王喆之

(陕西师范大学生命科学学院, 教育部药用植物资源与天然药物化学重点实验室, 西安 710062)

摘要: 采用索氏提取法提取莱菔(*Raphanus sativus*)种子中的脂肪酸成分, 进行甲酯化处理后用气相色谱-质谱联用技术分离和鉴定脂肪酸成分的组成和含量。结果表明, 从莱菔子中共分离鉴定出 12 种脂肪酸成分, 占总量的 99.32%, 主要包括芥酸(32.47%)、油酸(29.07%)、亚油酸(9.45%)、亚麻酸(8.41%)、棕榈酸(4.31%)和硬脂酸(2.08%)等脂肪酸, 其中饱和脂肪酸占 9.25%, 不饱和脂肪酸高达 90.07%。

关键词: 莱菔子; 脂肪酸; 气相色谱-质谱联用技术

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2006)05-0409-04

Analysis of Fatty Acids in *Raphanus* Seeds by GC-MS

BAI Cheng-ke, ZHANG Yuan, WANG Zhe-zhi

(College of Life Sciences, Shaanxi Normal University, Key Laboratory of Ministry of Education for Medicinal Plant Resource and Natural Pharmaceutical Chemistry, Xi'an 710062, China)

Abstract: The fatty acids from the seeds of *Raphanus sativus* were extracted with petroleum ether by Soxhlet extraction. The extracted fatty acids were esterified and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. Twelve fatty acids were detected and identified, amounting to 99.32% of the total fatty acids, mainly including 13-docosenoic acid (32.47%), 9-octadecenoic acid (29.07%), 9,12-octadecadienoic acid (Z,Z) (9.45%), 9,12,15-octadecatrienoic acid (8.41%), hexadecanoic acid (4.31%), and octadecanoic acid (2.08%). The saturated fatty acids and unsaturated fatty acids were 9.25% and 90.07% in amount, respectively.

Key words: *Raphanus* seed; Fatty acids; GC-MS

莱菔子, 异名萝卜子, 为十字花科植物莱菔(*Raphanus sativus* L.)的干燥成熟种子, 始载于《日华子本草》, 临床上除了沿用其消食除胀、降气化痰之功而治疗饮食停滞、脘腹胀痛、大便秘结、积滞泻痢、痰壅喘咳等外^[1], 现代医学研究还发现莱菔子具有抗菌、抗病毒^[2]、降压^[3]以及增加离体兔回肠节律性收缩^[4]等作用。已有研究表明, 莱菔子主要含脂肪油、微量挥发油以及微量抗生素莱菔子素和降压物质芥子碱硫氰酸盐等物质^[5]。但是目前关于莱菔子的脂肪酸具体成分及其含量尚未见报道。本研究利用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对中药莱菔子

中的脂肪酸成分进行了较为全面的定性、定量分析, 为进一步研究莱菔子的药理药效以及对莱菔子的开发利用提供理论依据。

1 材料和方法

材料 莱菔子购自西安市药材市场, 经陕西师范大学生命科学学院任毅教授鉴定为十字花科植物莱菔(*Raphanus sativus* L.)的种子。

主要仪器 日本 SHIMADZU 公司生产的 QP2010 型气相色谱-质谱联用仪。

主要试剂 氢氧化钾、石油醚(沸程 60℃-

90℃) (西安化学试剂厂)、甲醇 (西安化学试剂厂)、苯 (天津市津东天正精细化学试剂厂)、丙酮 (天津市河东区红岩试剂厂), 以上试剂均为分析纯, 水为超纯水。

脂溶性成分的提取 将 30℃ 干燥至恒重的莱菔子粉碎后过 40 目筛, 精密称取 20.37 g 置于索氏提取器中, 以石油醚为溶剂 80℃ 回流提取 8 h, 旋转蒸馏回收溶剂, 得到亮黄色具特殊气味的清亮油状液体 7.60 g, 得率为 37.31%。

脂肪酸的甲酯化 采用氢氧化钾-甲醇直接酯化法。取莱菔子提取物 50 mg 置于 20 ml 试管中, 加入 4 ml 苯-石油醚 (1:1, V:V) 混合溶剂使之溶解, 再加入 0.4 mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液 4 ml, 振荡混匀, 40℃ 恒温水浴 30 min, 再加入 10 ml 超纯水, 静置, 待分层清晰后取上清液, 丙酮稀释 10 倍后作为色谱分析试样。

GC-MS 分析条件 GC 条件: RTX-5MS 5% diphenyl-95% dimethyl polysiloxane 型弹性石英毛细管 (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm); 柱前压 99.8 kPa; 载气为高纯度氦气 (99.999%); 柱内载气流量 1.46 ml min⁻¹; 分流比为 20:1; 升温程序: 从 200℃ 开始, 先以 1℃ min⁻¹ 升至 220℃, 保留 2 min 后, 以 10℃ min⁻¹ 升至 280℃; 汽化室温度为 250℃, 进样量为 2 μl。MS 条件: EI 源, 离子源温度 200℃; 接口

温度 250℃; 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 结果和分析

2.1 莱菔子脂肪酸提取物的组成及成分分析

按照上述色谱-质谱条件对样品进行分析, 获得的莱菔子脂肪酸成分的总离子流图 (图 1)。各色谱峰相应的质谱图经人工解析及 NIST27 和 NIST147 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, 最终共鉴定出 12 种脂肪酸 (结果见表 1), 包括: 5 种饱和脂肪酸及其酯, 占总含量的 9.25%, 分别为硬脂酸、花生酸、棕榈酸、山萘酸和木焦油酸, 其中以棕榈酸 (4.31%)、硬脂酸 (2.08%) 和花生酸 (1.20%) 为主; 7 种不饱和脂肪酸, 占总含量的 90.07%, 其中单不饱和脂肪酸分别为芥酸 (32.47%)、油酸 (29.07%)、二十碳烯酸 (8.62%) 和 15-二十四烯酸 (1.98%), 多不饱和脂肪酸分别为亚油酸 (9.45%)、亚麻酸 (8.41%) 和 8,11,14-二十碳三烯酸 (0.11%)。

2.2 莱菔子脂肪酸成分的功效评价

莱菔子中脂肪酸种类较多, 饱和脂肪酸含量较低, 仅有 9.25%, 不饱和脂肪酸含量较高 (90.07%), 其中单不饱和脂肪酸 (MUFA) 和多不饱和脂肪酸

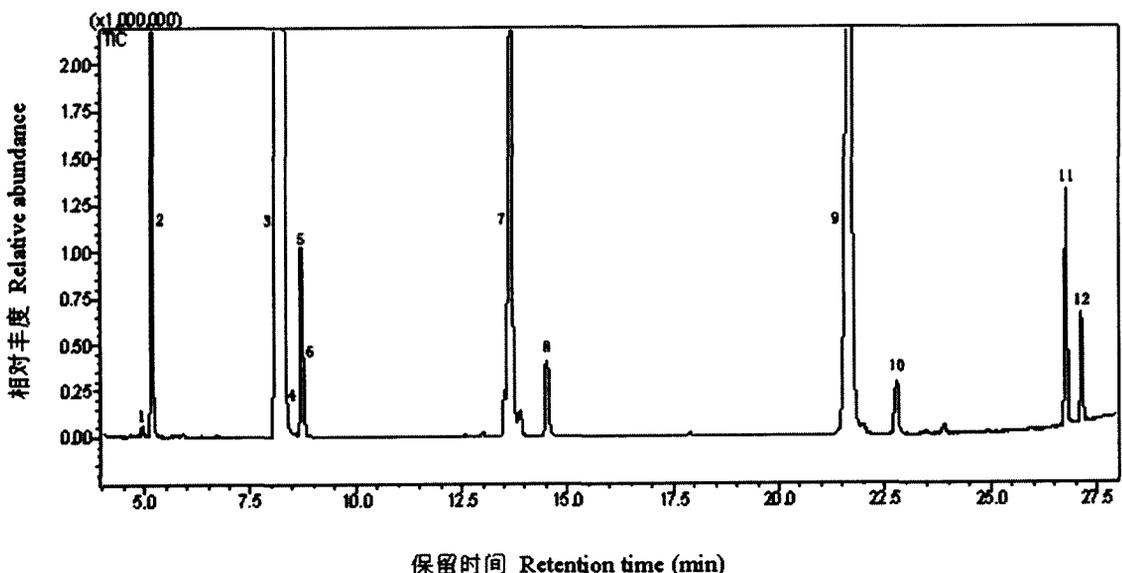


图 1 莱菔子脂肪酸成分总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of fatty acids in the seeds of *Raphanus sativus*

表 1 莱菔子脂肪酸成分的组成及其相对含量
Table 1 Fatty acids in *Raphanus* seed and their relative contents

编号 No.	保留时间 Retention time (min)	化合物 Components	分子式 Molecular formular	分子量 Molecular weight	相对含量 Relative content (%)	与参考峰的 相似度 Similitile (%)
1	4.93	8, 11, 14-二十碳三烯酸甲酯 8, 11, 14-Eicosatrienoic acid methyl ester	C ₂₁ H ₃₆ O ₂	320	0.11	81
2	5.157	棕榈酸甲酯 Hexadecanoic acid methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	4.31	96
3	8.098	亚油酸甲酯 (Z, Z)-9, 12-Octadecadienoic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	9.45	91
4	8.150	亚麻酸甲酯 9, 12, 15-Octadecatrienoic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	8.41	89
5	8.205	油酸甲酯 9-Octadecenoic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	29.07	93
6	8.704	硬脂酸甲酯 Octadecanoic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	2.08	96
7	13.649	二十碳烯酸甲酯 11-Eicosenoic acid methyl ester	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324	8.62	95
8	14.498	花生酸甲酯 Eicosanoic acid methyl ester	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326	1.20	93
9	21.665	芥酸甲酯 13-Docosenoic acid methyl ester	C ₂₃ H ₄₄ O ₂	352	32.47	91
10	22.765	山萘酸甲酯 Docosanoic acid methyl ester	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	354	0.84	94
11	26.768	15-二十四烯酸甲酯 15-Tetracosenoic acid methyl ester	C ₂₅ H ₄₈ O ₂	380	1.98	93
12	27.133	木焦油酸 Tetracosanoic acid	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	382	0.78	92

(PUFA)的含量分别达到 72.10%和 17.97%。不饱和脂肪酸是人类的必需脂肪酸,具有抗氧化、抗自由基、抗肿瘤和增强免疫力的作用,可明显降低高密度脂蛋白血清胆固醇含量,进而减少高血压、心脏病及中风等疾病的发病率^[6]。尤其是多不饱和脂肪酸(PUFA)对人体有重要的生理功能,能调节人体的脂质代谢、治疗和预防心脑血管疾病、抗癌、对抗肥胖,促进生长发育和提高幼体的成活率等^[7]。

莱菔子中含有较高含量的油酸(29.07%)、亚油酸(9.45%)和亚麻酸(8.41%),这3种脂肪酸是人体重要的必需脂肪酸。现代医学研究表明,油酸作为一价不饱和脂肪酸,代替膳食中的饱和脂肪酸,具有降低 LDL 胆固醇的效果^[8],而多不饱和脂肪酸亚油酸不但具有营养脑细胞、调节交感神经、显著的降血脂作用及抗炎效果,而且对于降低血液中胆固醇的含量、预防高血压和动脉粥样硬化具有明显效果^[9]。亚麻酸也是人体的必需脂肪酸,可代谢生成 DHA(二十二碳六烯酸)和 EPA(二十碳五烯酸),它是前列腺素和花生四烯酸的来源。亚麻酸及其衍生物的主要保健功效体现在它是维系大脑和神经功能所必需的物质,能够降血脂、降胆固醇、降

血压、抗血栓、改善心脑血管疾病,长期食用能延长生命期,此外研究还证明亚麻酸具有抑制和预防结肠癌的作用^[10]。

莱菔子含有高含量的不饱和脂肪酸,特别是较高含量的多不饱和脂肪酸亚油酸和亚麻酸,这可能是莱菔子具有增强消化道运动和降低血压等药效的原因之一。萝卜作为蔬菜在我国种植范围相当广泛,其种子—莱菔子产量较高,成本较低,因此,莱菔子的开发利用在该植物资源的综合利用和医疗保健产品的开发方面具有非常大的潜力,值得进一步深入探索。

参考文献

- [1] The People's Republic of China Ministry of Health Pharmacopoeia Commission (中华人民共和国卫生部药典委员会). PRC Pharmacopoeia (The front page) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 208-209. (in Chinese)
- [2] Jiangsu New Medical College (江苏新医学院). Chinese Medicine Big Dictionary [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1986. 1801. (in Chinese)
- [3] Liu J Z(刘继增). Observation on the rapeutic effect of *Raphanus* seed with hypertension [J]. J Integrat Trad Chin West Med(中西医结合杂志), 1986, 6(2):110. (in Chinese)

- [4] Li L(李玲), Tan F(谈斐). Effects of *Radish* seed, dandelion and *atractylodes macrocephala* on muscles of stomach and duodenum in rabbit [J]. *Chin J Integrat Trad West Med Gastro-Spleen*(中国中西医结合脾胃杂志), 1998, 6(2):107-108. (in Chinese)
- [5] Tan P(谭鹏), Jiang H Y(姜虹玉), Lü W H(吕文海). A review on *Raphanus* seed [J]. *Res Inform Trad Chin Med*(实用中医药杂志), 2005, 21(4): 254-255. (in Chinese)
- [6] Zheng Z X(郑子新), Zhang R X(张荣欣). The Fatty Acid Composition of Fat and Essential Fatty Acid (Nutrition and Health Book) [M]. Sichuan: Sichuan People Press, 1999. 50-51. (in Chinese)
- [7] Cai S L(蔡双莲), Li M(李敏). Advances in polyunsaturated fatty acids [J]. *Life Sci Res*(生命科学研究), 2003, 7(4):289-304. (in Chinese)
- [8] Tang C H(唐传核), Xu J X(徐建祥), Peng Z Y(彭志英). Recent study on nutrition and function of fatty acids [J]. *Chin Oils Fats*(中国油脂), 2000, 25(6):20-23. (in Chinese)
- [9] Liu X X(刘兴信). Review of nutrition characters of sunflower seed oil [J]. *J Oil Sci Techn*(油脂科技), 1984, 9:5-9. (in Chinese)
- [10] Horrobin D F. High levels of polyunsaturated fat may inhibit cancer growth [J]. *British Med J*, 1996, 312 (7029):511.