

· 基础研究 ·

番荔枝子油化学成分 GC-MS 分析[△]

邱燕, 陈勇*, 苗筠杰, 施叶叶, 陈建伟, 李祥*

(南京中医药大学药学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 目的: 研究番荔枝子油的化学组成及相对含量。方法: 采用石油醚提取番荔枝子油, 对番荔枝子油进行甲酯化后, 应用 GC-MS 分析其主要成分及相对含量。结果: 番荔枝子的得油率为 8.27%, GC-MS 分析鉴定出 14 个化学成分, 主要成分为棕榈酸(12.5%)、亚油酸(13.2%)、油酸(24.3%)、硬脂酸(16.3%)和反油酸(12.8%)。结论: 番荔枝子油富含不饱和脂肪酸, 相对含量为 58.2%。

[关键词] 番荔枝子油; GC-MS; 不饱和脂肪酸

GC-MS Analysis of Oils from *Annonasquamosa* Seed

QIU Yan, CHEN Yong*, MIAO Yunjie, SHI Yeye, CHEN Jianwei, LI Xiang*

(College of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210046, China)

[Abstract] **Objective:** To research the components and their relative amount of oil from *Annonasquamosa* seed. **Methods:** Petroleum ether was used to extract oils from *A. squamosa* seed. The components and their relative amount of methyl esterification of the oils was analyzed by GC-MS. **Results:** The yield of the oil from *A. squamosa* seed was 8.27%. The major chemical constituents of the oil were arepalmitic acid(12.5%), linoleic acid(13.2%), oleic acid(24.3%), stearic acid(16.3%) and elaidic acid(12.8%). **Conclusion:** *A. squamosa* seed oil was rich in unsaturated fatty acid with the relative content of 58.2%.

[Keywords] *Annonasquamosa* seed oil; GC-MS; unsaturated fatty acid

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.2015.6.007

《广东省中药材标准》记载番荔枝子为番荔枝科植物番荔枝 *Annonasquamosa* Linn. 的干燥成熟种子, 有消积杀虫之功, 临床主要用于恶疮肿痛、驱虫等^[1]。目前对于番荔枝子的研究主要集中在番荔枝内酯类成分, 药效研究表明该类化合物具有较强的体内外抗肿瘤作用^[2-4]。而番荔枝子中主要成分为脂肪油, 前期本课题组对番荔枝子油进行甲酯化后, 应用 GC 分析与混合对照品对照, 分析了其主要成分及含量, 由于 FID 检测器灵敏度及混合对照品种类的限制, 只鉴定出番荔枝子脂肪油中 4 个主要成分, 分别为棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸, 其中不饱和脂肪酸含量大于 50%^[5]。为了更全面地揭示番荔枝子油的化学成分, 本论文采用 GC-MS 分析法

分析了番荔枝子油的主要化学成分。

1 材料

1.1 仪器

Agilent 6890 N 气相色谱仪(Palo Alto, CAUSA), 5973 型质谱联用仪, Agilent 7683 自动进样器, NIST-02 质谱库。分析天平(BT-125D, Sartorius, German)。

1.2 药材与试剂

番荔枝子购自广东澄海, 经南京中医药大学药学院陈建伟教授鉴定为番荔枝科番荔枝属植物番荔枝 *Annonasquamosa* L. 的成熟干燥种子。

[△]**[基金项目]** 国家自然科学基金资助项目(81274057, 81403082); 国家教育部博士点专项基金资助项目(20113237110009); 江苏省自然科学基金资助项目(SBK2012853); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD); 南京中医药大学青年自然科学基金项目(13XZR23); 2012年江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(588)

***[通信作者]** 陈勇, 讲师, 研究方向: 中药化学与分析; Tel: (025)85811512, E-mail: achenyong@gmail.com; 李祥, 教授, 研究方向: 中药化学与分析; Tel: (025)85811512; E-mail: lixiang_8182@163.com

石油醚(沸程 60 ~ 90 ℃, 广东光华科技股份有限公司)。

2 方法

2.1 番荔枝子油的提取

称取番荔枝子粗粉(20目)3份, 每份 500 g, 分别用 10 倍量石油醚渗漉, 渗漉液减压回收得番荔枝子油, 称重, 计算出油率。

番荔枝子出油率计算公式为: 出油率(%) = 油质量(g)/物料质量(g) × 100%。

2.2 甲酯化处理

参考文献^[5], 取 2.1 项下提取的番荔枝子油 150 mg, 精密称定, 置于 10 mL 具塞玻璃管中。加入 0.5 mol·L⁻¹ 氢氧化钠-甲醇溶液 5 mL, 置 60 ℃ 水浴皂化 40 min (至油珠完全消失), 冷却至室温, 加入 14% 三氟化硼-甲醇 3 mL, 继续水浴 5 min, 冷却至室温, 加入正己烷 3 mL, 饱和氯化钠 3 mL, 振摇, 静置分层, 取上清液 300 μL, 正己烷定容至 5 mL, 取适量溶液用无水硫酸钠脱水, 12 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 过 0.45 μm 微孔滤膜, 得番荔枝子油甲酯化样品, 置于 4 ℃ 冰箱保存, 备用。

2.3 GC-MS 分析条件

GC 条件设置: HP-5 毛细管色谱柱 (30 m × 250 μm, 0.25 μm), 进样口温度为 230 ℃。升温程序: 初始温度 130 ℃, 保持 5 min, 以 3 ℃·min⁻¹ 的速率升温至 230 ℃。载气为高纯氦气, 流量为 1.0 mL·min⁻¹。进样量为 1 μL, 分流比为 10:1。

MS 参数设置: 电子轰击(EI), 离子源电离电压 70 eV, 离子源温度 230 ℃, 加速电压 200 eV, 扫描质量范围 m/z 50 ~ 550。

3 结果

3.1 番荔枝子得油率

根据 3.1 项下的实验方案, 提取得到的番荔枝子油在常温下呈淡黄色透明油状, 对所得番荔枝子油称重, 质量分别为 40.34、42.17、41.54 g, 结合出油率计算公式计算, 得油率分别为 8.07%、8.43%、8.31%, 平均得油率为 (8.27 ± 0.18)%。

3.2 番荔枝子油化学成分分析

将番荔枝子油甲酯化样品按 2.3 项下条件进行分析, 获得总离子流图, 见图 1。对总离子流图中各峰经质谱扫描后得到质谱图, 通过 Agilent 工作站

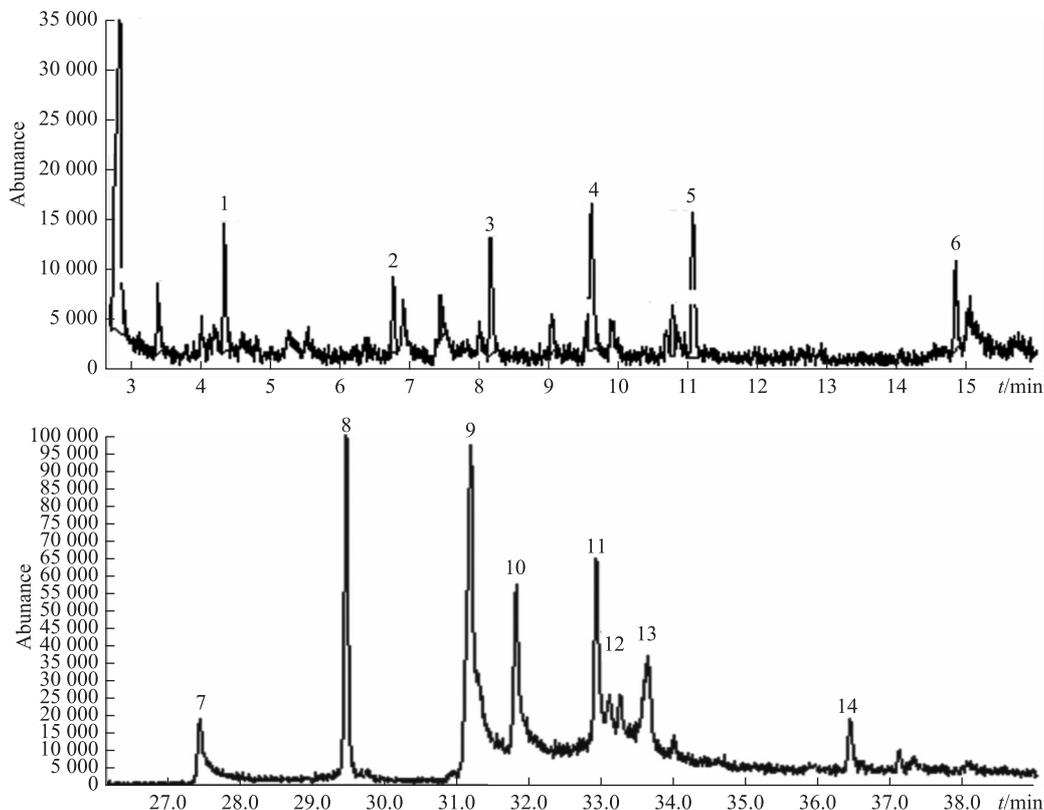


图 1 番荔枝子油的总离子流色谱图

NIST-02 标准质谱图库进行检索, 对匹配度 $\geq 95\%$ 的再人工比对解析, 确认各化合物, 按峰面积归一化法计算各化合物在挥发油中的相对百分含量, 共鉴定的 14 个化合物及其相对百分含量结果见表 1。

表 1 番荔枝子油化学成分分析

序号	保留时间/ min	化合物	分子式	匹配度	相对含量/ %
1	4.340	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	95	0.9
2	6.769	辛酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	97	0.6
3	8.163	2-癸烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	98	0.6
4	9.632	2, 4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	98	1.3
5	11.078	9-甲基-1-十一碳烯	C ₁₂ H ₂₄	96	1.0
6	14.845	9-羧基-壬酸	C ₉ H ₁₆ O ₃	96	0.7
7	27.642	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	99	12.5
8	29.713	亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	98	13.2
9	31.195	油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	99	24.3
10	31.865	硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	98	16.3
11	33.141	反油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	99	12.8
12	33.424	二十六碳烯	C ₂₆ H ₅₂	96	2.0
13	33.730	二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	95	1.9
14	36.436	芥酸	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	97	5.9
合计					94.0

由表 1 可知, GC-MS 分析鉴定出的主要化合物为棕榈酸 (12.5%)、亚油酸 (13.2%)、油酸 (24.3%)、硬脂酸 (16.3%) 和反油酸 (12.8%), 与前期本课题组用 GC 分析与混合对照品对照的方法鉴定的主要成分基本一致^[5]。本实验结果表明, 番荔枝子富含不饱和脂肪酸, 相对含量为 58.2%。另外, 还鉴定出一些相对含量比较低的成分, 如 2-癸烯醛 (0.6%)。

本实验运用 MS 作为检测器, 克服了 FID 检测器灵敏度及混合对照品种类的限制, 尽可能多地鉴定出了番荔枝子油中的一些相对含量比较低的化学成分。番荔枝子作为一种热带果实, 在我国台湾、广东、海南等地大量食用, 而种子丢弃后造成自然资源的浪费。同时番荔枝子油具有一定的体外抑制人肿瘤细胞增殖的活性, 尤其对人肝癌细胞 HepG2

表现出高的选择活性^[5]。癌细胞和正常组织在脂质代谢上有着根本的区别, 利用不饱和脂肪酸可达到治疗肿瘤同时不伤害正常组织的目的^[6]。本研究提示番荔枝子中富含不饱和脂肪酸, 具有一定的营养及药用价值。本课题组前期研究表明其含有一类抗肿瘤活性成分番荔枝内酯 (Annonaceous acetogenins, ACCGs)^[7]。根据该类化合物结构特征^[8], 其极性较小, 在提取番荔枝子的过程中也会提取出少量的 ACCGs, 该类成分无法在 GC-MS 上检测到, 本课题组后期研究将进行番荔枝子油的 LC-MS 检测分析, 进一步揭示番荔枝子油抗肿瘤的的物质基础。

参考文献

- [1] 广东省食品药品监督管理局. 广东省中药材标准: 第一册[S]. 广州: 广东科技出版社, 2004: 194.
- [2] Pettit GR, Mukku VJRV, Cragg G, et al. Cancer cell growth inhibitory constituents[J]. J Nat Prod, 2008, 71: 130-133.
- [3] éparvier V, Nguyen VH, Thoison O, et al. Cytotoxic monotetrahydrofuran acetogenins from *Disepalum plagioneurum*[J]. J Nat Prod, 2006, 69: 1289-1294.
- [4] Liaw CC, Chang FR, Wu YC, et al. Montacin and cis-montacin, two new cytotoxic monotetrahydrofuran annonaceous acetogenins from *Annona montana*[J]. J Nat Prod, 2004, 67: 1804-1808.
- [5] 邱燕, 陈勇, 陈建伟, 等. 番荔枝子脂肪油化学成分及其抗肿瘤活性[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(21): 109-111.
- [6] Simonsen N, Van't Veer P, Strain J J, et al. Adipose tissue omega-3 and omega-6 fatty acid content and breast cancer in the EURAMIC study [J]. American Journal of Epidemiology, 1998, 147: 342-352.
- [7] Yang H J, Li X, Tang Y P, et al. Supercritical fluid CO₂ extraction and simultaneous determination of eight annonaceous acetogenins in Annona genus plant seeds by HPLC-DAD method[J]. J Pharm Biomed Anal, 2009, 49: 140-141.
- [8] Bermejo A, Figadere B, Zafra-Polo MC, et al. Acetogenins from Annonaceae: recent progress in isolation, synthesis and mechanisms of action [J]. Nat Prod Rep, 2005, 22: 269-303.

(收稿日期 2015-03-13)