

炮制对莱菔子中脂肪油的含量影响及 GC-MS 分析

孙忠迪,王群,李书云,吕文海*
(山东中医药大学,济南 250355)

[摘要] 目的:探讨炮制对莱菔子及水煎液中脂肪油含量及组分的影响。方法:用质量法测定供试品及水煎液中脂肪油含量,脂肪油经甲酯化用气质联用技术对脂肪酸分析其组分。结果:莱菔子生炒品脂肪油含量相近,水煎液中炒品含量高于生品。生、炒品脂肪油中均检出了芥酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、11-二十碳烯酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山嵛酸。结论:炒制有利于莱菔子中脂肪油在水煎液中的溶出,对其组分和含量没有影响。

[关键词] 莱菔子; 生炒品; 脂肪酸; 气相色谱质谱联用

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2013)01-0067-03

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20121029.1633.004.html>

[网络出版时间] 2012-10-29 16:33

The Effect and Analysis by GC-MS of Fatty Acid Content In Roasted Semen Raphani

SUN Zhong-di, WANG Qun, LI Shu-yun, LV Wen-hai*
(Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China)

[Abstract] **Objective:** To explore the effects of processing on the content and components on the fatty acid in Semen Raphani and decocting. **Method:** The content of the fatty acid in the product and decocting was determined by gravimetric method. The oil from Semen Raphani was esterified with carbinol and analyzed by GC-MS. **Result:** The major fatty acids in Semen Raphani were 13- (Z) -docosenoic acid, 9- (Z) -octadecenoic acid, 9, 12- (Z, Z) -octad-ecadienoic acid, 9, 12, 15- (Z, Z, Z) -octadecatrienoic acid, 11-eicosenoic acid, hexadecanoic acid, octadecanoic acid, eicosanoic acid and behenic acid. **Conclusion:** The constituents and reletive content on the fatty acid in crude Semen Raphani were very close to the fatty acid in roasted Semen Raphani. The processing of Semen Raphani facilitate the quantity of fatty acid, and had no effect on the constituents and reletive content on the fatty acid.

[Key words] Semen Raphani; the crude and roasted products; fatty acids; GC-MS

[收稿日期] 20120407(008)
[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(81173554)
[第一作者] 孙忠迪, 硕士, E-mail: sunzhongdi8296@126.com
[通讯作者] * 吕文海, 教授, 从事饮片炮制理论与制备规范化研究, E-mail: luwenhaitcm@163.com

[3] 王君明, 崔瑛, 王峥涛, 等. 超氧化物歧化酶参与肝损伤的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(7): 265.

[4] 王君明, 崔瑛, 申玲玲, 等. 中药致药源性肝损伤的氧化应激机制研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(5): 247.

[5] 陈业高, 王红艳. 金石斛属植物化学成分及药理活性研究进展[J]. 时珍国医国药, 2005, 16(8): 725.

[6] 罗文汇, 谭志灿, 李养学, 等. HPLC 测定布渣叶中牡

荆苷的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(5): 110.

[7] 张可峰, 陈旭. 金花茶叶中 3 种黄酮苷元的含量测定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(23): 60.

[8] 徐方方, 范春林, 王磊, et al. 枳椇子的化学成分[J]. 暨南大学学报, 自然科学版, 2011, 32(3): 304.

[责任编辑 顾雪竹]

莱菔子系中医临床常用消导药,具有生升熟降、生熟异治的药性特点。生品主升散,长于涌吐风痰,炒品长于消食除胀、降气化痰,临床中主用炒制品。

莱菔子富含脂肪油,含量达 35% ~ 40%,有文献认为^[1],其脂肪油部位具有明显的促进小鼠胃排空和肠推进的作用。笔者在实验中发现,小鼠在给予莱菔子脂肪油灌胃后会在胃中凝结成块,长时间难以排空。中医临床主要使用炒莱菔子,配入复方煎剂内服。经实验考察,10 g 炒莱菔子水煎液中每 100 mL 仅有 0.112 9 g 脂肪油被煎出,95% 以上的脂肪油随药渣弃之未用。莱菔子经炒制后对脂肪油的含量与在水煎液中的溶出有何影响? 脂肪油的内在组分有何改变? 本文对莱菔子生、炒品及其在水煎液中脂肪油进行了含量检测和气质联用分析,以期探讨莱菔子的炮制机理与脂肪油的综合利用提供部分实验依据。

1 材料

药材购于鄆城良海中药饮片有限公司,经山东中医药大学药学院生药系周凤琴教授鉴定为十字花科植物萝卜 *Raphanus sativus* L. 的干燥成熟的种子。所用试剂均为分析纯。气相色谱-质谱联用仪(岛津 GCMS-QP2010)。

2 方法

2.1 脂肪油的提取

2.1.1 莱菔子生炒品脂肪油的提取 精密称定供试品粗粉 5.00 g,置索式提取器中,加石油醚 100 mL,回流提取 6 h,收集提取液,回收石油醚,置已干燥至恒重的蒸发皿中,在水浴上低温蒸干,在 100 ℃干燥 1 h,移置干燥器中,冷却 30 min,得黄色油状物。提取 3 个平行样,生菜菔子平均值为 2.167 5 g, RSD 2.89%;炒莱菔子 2.173 3 g, RSD 1.38%。经 *t* 检验,两者无显著差异。

2.1.2 莱菔子生炒品水煎液中脂肪油的提取 精密称定莱菔子粗粉 30.00 g,用 10 倍、8 倍量水各提取 1 h,抽滤,合并滤液,旋蒸至 120 mL 用石油醚萃取 5 次,每次 40 mL,合并萃取液,旋蒸回收石油醚,置已干燥至恒重的蒸发皿中,水浴低温挥干,在 100 ℃干燥 1 h,移置干燥器中,冷却 30 min,得水煎液中脂肪油。提取 3 个平行样,生菜菔子为 1.267 8 g, RSD 1.06%;炒莱菔子为 1.828 8 g, RSD 2.36%。经 *t* 检验,两者存在极显著差异。

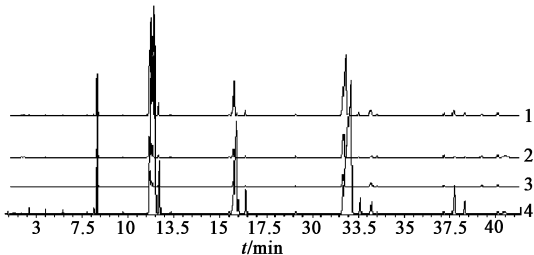
2.2 脂肪酸的甲酯化^[2] 称取脂肪油约 0.1 g,置于 10 mL 量瓶中,加入 1 mL 乙醚,0.5 mL 正己烷溶解,再加入 1 mL 甲醇及 1 mL 0.8 mol·L⁻¹ 的 KOH 甲

醇溶液,振摇 5 min,40 ℃水浴 30 min。移至分液漏斗内,用正己烷洗涤 2 次,每次 3 mL,己烷层加适量无水硫酸钠脱水,加正己烷定容至 10 mL,过 0.45 μm 微孔滤膜作为供试品溶液。

2.3 脂肪酸 GC-MS 分析

2.3.1 GC-MS 条件 DB-5 石英毛细管色谱柱(0.25 mm × 30 m),载气高纯氦气,流速 1 mL·min⁻¹,柱前压 65.2 KPa,进样口温度 250 ℃,气化室温度 270 ℃,进样量 1 μL,分流比 10:1,进样方式 split,扫描方式 scan,升温程序:80 ~ 200 ℃,25 ℃·min⁻¹,(4 min);200 ~ 220 ℃,2 ℃·min⁻¹,(3 min);220 ~ 250 ℃,4 ℃·min⁻¹,(2 min)。MS 条件:EI 离子源,70 eV,扫描范围 *m/z* 30 ~ 500。

2.3.2 莱菔子中脂肪酸分析 样品在上述 GC-MS 条件下分析,总离子流(TIC)见图 1,通过 GC-MS 标准质谱数据库 NIST147/WILEY7/NIST27 进行检索,确认脂肪酸;通过气质联用仪工作站数据处理系统,按峰面积归一化法计算各脂肪酸相对含量,结果见表 1。



1. 炒莱菔子水煎油;2. 炒莱菔子索提脂肪油;
3. 生菜菔子水煎油;4. 生菜菔子索提脂肪油

图 1 莱菔子脂肪油总离子流

表 1 脂肪酸相对含量

脂肪酸	生品	炒品	生品水煎液	炒品水煎液	%
棕榈酸	5.22	5.80	4.49	5.22	
亚油酸	17.09	17.22	15.03	18.22	
油酸	19.42	20.71	22.54	20.57	
亚麻酸	9.14	9.96	10.07	9.65	
硬脂酸	2.17	2.13	2.14	2.25	
11-二十碳烯酸	9.39	8.48	8.93	9.19	
花生酸	1.45	1.23	1.17	1.34	
芥酸	35.00	33.53	34.81	32.53	
山嵛酸	1.12	0.94	0.82	1.03	

3 结果

从气相色谱图中,莱菔子共分离鉴定出 9 种脂肪酸,按相对含量大小依次为:芥酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、11-二十碳烯酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山

烯酸。生炒品、生炒品水煎液中所含脂肪酸种类与相对含量十分接近,莱菔子炮制前后其脂肪酸没有本质变化,结果见表 1。

4 讨论

实验表明,莱菔子炒制前后脂肪油含量没有明显差异,内在组分相同。但在水煎煮过程中,炒品有利于脂肪油的溶出,在加热回流 2 h 的煎液中炒品高于生品 27.4%。这可能是炒制导致莱菔子外种皮破裂,内胚乳细胞与子叶细胞中所含脂肪油滴在炒制过程中膨胀,导致细胞破裂所致。实验中观察到继续延长煎煮时间,生、炒品脂肪油含量趋于相同,从另一侧面证明了这一推测。

莱菔子在水煎剂中脂肪油利用率很低,只有不到 5% 的脂肪油被煎出,因此脂肪油是莱菔子消食导滞作用部位的可能性较小。入丸散剂,或单方研末冲服,脂肪油会在分散状况下进入人体被利用,而且剂量一般在 10 g,提示我们观察莱菔子脂肪油是否有药效活性,不宜提取脂肪油部位直接给实验动物灌胃的方法,该方法似与中医用药实际有较大差异。

脂肪酸甲酯化可以将高沸点不易挥发、汽化的脂肪酸转变成低沸点易挥发、汽化的物质,利于气相色谱法分离并逐一测定其组成和含量的方法^[3]。本实验采用 KOH 甲醇溶液甲酯化,不仅反应时间短,而且甲酯化程度高,获得分离效果较好的总离子流图,以便莱菔子油中脂肪酸成分的分析及相对含量的确定。

莱菔子脂肪油中,芥酸含量占近 1/3,达 32.53%。芥酸食用对人体不利,是食用油的限制性标准之一,但芥酸是重要的化工原料,可用于制造芥酸酰胺、芥醇、山萘酸、芥酸的各种金属盐类及酯类

等各种表面活性剂和塑料助剂,应用于食品工业和化妆品制造业。因此莱菔子脂肪油可作为芥酸的工业来源之一,从而提高莱菔子的利用价值。莱菔子脂肪油中其他组分对人体有益,如已知:棕桐酸、油酸具有降血脂、抗动脉粥样硬化、抗血小板聚集及血栓形成等作用^[4];亚油酸具有降血脂等作用^[5];α-亚麻酸具有降血脂,降血压,抗血栓,抗癌和抑制过敏反应等作用^[5];γ-亚麻酸具有预防高脂血症和动脉粥样硬化性血栓性心血管病、抗炎、抗癌等作用^[6]。可以考虑将莱菔子油提取出芥酸后再进一步利用。

因此,在莱菔子综合利用中,既要避免脂肪油部位的丢弃,又要保证脂肪油部位的剂量以发挥其主要药效,或在确定药效基础上与其他组分进一步配伍应用。

[参考文献]

- [1] 唐健元,张磊,彭成,等. 莱菔子行气消食的机制研究[J]. 中国中西医结合消化杂志,2003,11(5):287.
- [2] 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.
- [3] 范亚苇,邓泽元,余永红,等. 不同脂肪酸甲酯化方法对共轭亚油酸分析的影响[J]. 中国油脂,2007,32(1):52.
- [4] 王威,王永奇. 气相色谱-质谱联用技术在中草药脂肪油化学成分研究中的应用[J]. 中草药,1998,29(6):420.
- [5] 李英霞,武继彪,钟方晓. α-亚麻酸的研究进展[J]. 中草药,2001,32(7):667.
- [6] 邢旭光,郭国庆,孙晗笑,等. γ-亚麻酸的防病抗病作用[J]. 中国公共卫生,2002,18(12):1513.

[责任编辑 顾雪竹]