

荔枝种子脂溶性成分的 GC-MS 分析

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, 陕西 西安

710062)

摘 要: 本文用索氏提取法提取荔枝种子中脂溶性成分, 进行甲酯化处理后, 采用气相色谱-质谱联用技术分离和鉴定其组成和含量, 共鉴定出 30 种脂溶性成分, 主要为油酸、亚油酸、棕榈酸、硬脂酸和 2-辛基-环丙烷辛酸, 相对含量分别为 30.42%、11.77%、8.74%、4.94% 和 32.93%。荔枝核脂溶性成分具有较高的营养保健价值, 值得进一步开发利用。

关键词: 荔枝种子; 脂溶性成分; 气相色谱-质谱联用

Analysis of Fat-soluble Components in *Litchi chinensis* Seeds by GC-MS

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: Fat-soluble components in seed of *Litchi chinensis* were extracted by Soxhlet extraction method. The fat-soluble components were esterified and then analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. 30 fat-soluble components were identified respectively. 9-octadecenoic acid, 9,12-octadecadienoic acid, hexadecanoic acid, octadecanoic acid and 2-octyl-cyclopropanoic acid are the chief components, and their relative contents are 30.42%, 11.77%, 8.74%, 4.94% and 32.93% respectively. The fat-soluble components in seed of *Litchi chinensis* have high nutritional and healthy function, and further development and application potential.

Key words seed of *Litchi chinensis*; fat-soluble components; GC-MS

中图分类号: 0657.63

文件标识码 A

文章编号: 1002-6630(2007)04-0267-04

荔枝(*Litchi chinensis* Sonn.)是无患子科(*Sapindaceae*)植物, 具有生津、益血、理气、止痛、治烦渴、胃痛、牙痛、外伤出血等功能^[1]。荔枝的种子又称荔枝核, 成熟干燥的荔枝核(*semen litchi*)是一味常用中药,

其性味甘、微苦、温, 归肝、肾经, 具有行气散结、祛寒止痛之功效, 主治寒疝腹痛、睾丸肿痛等症^[2]。我国荔枝资源丰富, 药学和临床研究表明, 荔枝核有降血糖、调血脂、抗氧化等作用, 是乙型肝炎病毒表面

收稿日期 2006-05-09

*通讯作者

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目(2004BA701A35)

作者简介: 张媛(1983-), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然资源成分分析。

3 结 论

本文建立了鱼肉中氟含量的扩散-离子色谱测定法。并用国标法中扩散复色法对方法进行了评价, 两种方法的测量结果没有明显差异。与复色法相比, 离子色谱法的检测限更低, 精密度更高, 选择性更好。该法可望用于生物样品中微量氟的测定。

参考文献:

[1] GB/T 5009. 18—2003 食品中氟的测定[S]. 2003.

[2] 马运明, 马蔚. 氟化物的分析方法进展[J]. 环境与健康杂志, 2003, 20(2): 125.

[3] 郑和辉, 林少彬, 井海宁, 等. 离子选择电极法和离子色谱法测定水中氟化物的比较[J]. 环境与健康杂志, 2003, 20(1): 37-39.

[4] 林少彬, 王倩, 陈昌杰, 等. 扩散-电极法测定食品中氟[J]. 卫生研究, 1995, 24(2): 111-113.

[5] 陈小丽, 沈珑珑, 朱建晖. 离子色谱法检验牙膏中的氟化物[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(1): 56.

[6] 许惠英, 金建忠. 样品中微量氟化物的测定方法[J]. 广州化学, 2004, 29(2): 62-66.

[7] 牟世芬. 离子色谱方法及应用[J]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 81.

抗原的高效抑制剂,对蛋白质、RNA的合成也有一定作用^[3-5]。荔枝作为我国特有的一种营养丰富的水果和药物,栽培面积已达60万公顷。除鲜食外,每年生产荔枝干和荔枝罐头所得的废弃种核约有50~70万吨。文献报道荔枝核的主要化学成分为皂苷、脂肪酸、聚合花色素、氨基酸及挥发性成分等^[6]。屠鹏飞等^[7]采用70%乙醇提取荔枝核,经不同极性的溶剂萃取后再用硅胶柱色谱进行分离纯化,采用GC-MS分析油脂类成分,结果分离鉴定了13种化合物,主要为甾类和糖苷类化合物;乐长高^[1]利用水蒸汽蒸馏、乙醚萃取法提取新鲜荔枝核、荔枝膜中的挥发油,采用GC-MS联用技术鉴定了其中43种和52种化学成分,主要为醇、醛、醚、脂肪酸、脂肪酸酯以及含氧萜类化合物;赵谋明等^[8]曾对荔枝核的淀粉特性进行了研究;郭洁文等^[9]采用高效液相色谱法建立了荔枝核及其制剂中原儿茶酸的含量测定方法。而对于荔枝种子中脂溶性部分的化学成分,尚无详细报道。因此,本研究采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对荔枝核脂溶性部分的化学成分进行了较为全面的定性定量分析,为其进一步开发和利用提供了理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

荔枝种子购自药材市场,经鉴定为无患子科(*Sapindaceae*)植物荔枝(*Litchi chinensis* Sonn.)的干燥成熟种子。

1.2 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。

1.3 仪器

GC/MS-QP2010型气相色谱-质谱联用仪 日本SHIMADZU公司;FZ102微型植物粉碎机 黄骅市中兴有限责任公司;Q/BKYY31-2000型电热恒温鼓风干燥箱 上海跃进医疗器械厂;SL202N型药物电子天平 上海明桥精密科学仪器有限公司;HH-6B数显恒温水浴锅 国华电器有限公司;RE-52AA旋转蒸发仪 上海亚荣生化仪器厂;MILLI-Q超纯水仪;索氏提取装置等。

1.4 方法

1.4.1 荔枝种子脂溶性成分的提取

将30℃干燥至恒重的材料粉碎后过40目筛,精密称取21.84g置于索氏提取器中,以石油醚为溶剂80℃回流提取8h,旋转蒸馏回收溶剂,得深棕色具特殊气味的半透明油状液体1.83g,得率为8.38%。

1.4.2 样品的甲酯化

取荔枝种子提取物50mg置于20ml试管中,加入4ml苯-石油醚(1:1, V:V)混合溶剂使之溶解,再加入0.4mol/L氢氧化钾-甲醇溶液4ml,振荡混匀,40℃恒温水浴30min,再加入10ml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。

1.4.3 GC-MS分析条件

GC条件:RTX-5MS 5% diphenyl-95% dimethyl polysiloxane型弹性石英毛细管(0.25mm×30m, 0.25μm);柱前压99.8kPa;载气为高纯度氦气(99.999%);柱内载气流量1.46ml/min;分流比为20:1;升温程序:从80℃开始,先以10℃/min升至160℃,再以3℃/min升至200℃,然后1℃/min升至215℃,最后以10℃/min升至280℃;汽化室温度为250℃;进样量2μl。

MS条件:EI源,离子源温度200℃;接口温度250℃;电子能量70eV;倍增器电压0.9kV;溶剂延时4min;扫描范围40~600amu。

2 结果与分析

2.1 荔枝种子脂溶性提取物的组成

按照上述色谱-质谱条件对样品进行分析,获得的荔枝种子脂溶性成分的总离子流图(见图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法计算出各成分的相对百分含量,结果见表1。

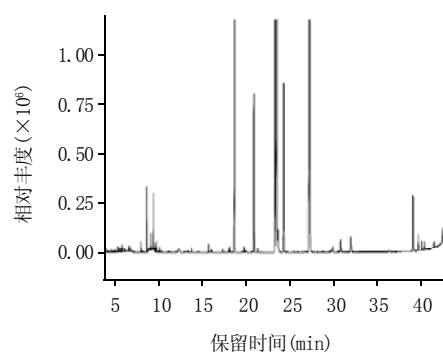


图1 荔枝种子脂溶性成分总离子流色谱图
Fig.1 TIC of fat-soluble components in seed of *Litchi chinensis*

2.2 荔枝种子脂溶性提取物的成分分析

由表1可以看出,荔枝种子脂溶性提取物的品质较好,直链饱和脂肪酸的含量较低,不饱和脂肪酸含量占优势,富含环丙烷基脂肪酸。含量较高的脂肪酸为棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和2-辛基-环丙烷辛酸,占脂溶性成分的88.80%。

单不饱和脂肪酸(MUFA)具有保护心脏、降血糖、调节血脂、降低胆固醇等多种有益于人体健康的生理活

表1 荔枝核脂溶性成分的组成及其相对含量

Table 1 Components of fat-soluble components in seed of *Litchi chinensis* and their relative contents

编号	保留时间(min)	化合物	分子式	分子量	相对含量(%)	相似度(%)
1	4.495	丙烯醇	C ₃ H ₆ O	58	0.03	91
2	5.439	1, 1-二甲基丁基苯	C ₁₂ H ₁₈	162	0.05	81
3	8.082	可巴烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.11	86
4	8.292	丁酸-2-丙烯酯	C ₇ H ₁₂ O ₂	128	0.03	89
5	8.72	丁香烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.73	97
6	9.209	α-丁香烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.34	90
7	9.489	1-(1, 5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基苯	C ₁₅ H ₂₂	202	0.77	95
8	9.659	雪松萜烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.18	80
9	9.838	绿叶烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.18	83
10	13.805	肉豆蔻酸甲酯	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	0.23	85
11	16.128	12-甲基-肉豆蔻酸甲酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.08	81
12	18.013	15-二十四碳烯酸甲酯	C ₂₅ H ₄₈ O ₂	380	0.09	86
13	18.129	9-十二碳烯酸甲酯	C ₁₃ H ₂₄ O ₂	212	0.10	86
14	18.649	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	8.74	95
15	19.748	二丁基邻苯二甲酸	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.12	89
16	20.855	棕榈油酸甲酯	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	3.63	92
17	23.251	亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	11.77	96
18	23.436	油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	30.42	93
19	23.596	异油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	0.71	86
20	24.229	硬脂酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	4.94	97
21	27.129	2-辛基-环丙烷辛酸甲酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310	32.93	95
22	29.512	5, 10-十五碳二烯-1-醇	C ₁₅ H ₂₈ O	224	0.05	85
23	29.805	11, 14, 17-二十碳三烯酸甲酯	C ₂₁ H ₃₆ O ₂	320	0.22	81
24	30.675	11-二十烯酸甲酯	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324	0.39	85
25	31.818	花生酸甲酯	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326	0.58	90
26	38.867	芥酸甲酯	C ₂₃ H ₄₄ O ₂	352	1.36	90
27	39.473	山萘酸甲酯	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	354	0.37	90
28	39.858	邻苯二甲酸二异辛酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	0.20	90
29	41.239	二十三烷酸甲酯	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368	0.11	88
30	42.569	二十四烷酸甲酯	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	382	0.54	91

性^[10], 其中, 油酸是最具有代表性的单不饱和脂肪酸, 能够降低低密度脂蛋白胆固醇, 预防动脉硬化, 而且并不降低对人体有益的高密度脂蛋白胆固醇水平^[11]。荔枝核脂溶性成分中单不饱和脂肪酸含量为 36.70%。亚油酸是人体重要的必需脂肪酸, 它通过 EPA 途径生成 γ-亚麻酸, 并最终生成前列腺素, 从而参与调节人体各种基本生理过程^[12]。亚油酸主要的生理功能是营养脑细胞、调节植物神经及降血脂, 对于降低血液中胆固醇的含量、预防高而压和动脉粥样硬化具有明显效果^[13]。比较特殊的是, 荔枝核脂溶性提取物富含 32.93% 的环丙烷基脂肪酸。环丙烷基脂肪酸中环丙基的位置为 n-9, 且为顺式, 其脂肪酸链的实际分子长度与比其少一个碳的脂肪酸长度基本相等, 因此, 从分子的结构特征看, 环丙烷基脂肪酸中顺式环丙烷基结构对脂链构象的影响类似于顺式双键, 可使脂链产生类似于单不饱和脂肪酸的 30° 扭曲, 它对生物膜脂双层的影响可能与单不饱和脂肪酸相似^[14]。环丙烷基脂肪酸进入机体后, 主要是通过代谢渗入到极性脂类(主要是膜脂)分子, 从而可有效改善生物膜的结构和功能。在环丙烷基脂肪酸脂链分子

中, 由于无脂链双键, 在机体内不易与体内自由基作用而产生脂质交联^[15], 因此, 环丙烷基脂肪酸有很好的保健功效。

荔枝核脂溶性提取物的营养保健作用还在于它不仅含有含量较高的脂肪酸, 而且含有其它的生物活性物质, 如烯类、芳香族化合物和醇类。这些物质中不少成分有芬芳的气味, 对人体器官具有刺激或镇静作用, 而且有些具有特殊的药效, 如醇类具有麻醉催眠和消毒防腐两大作用, 当分子中引入不饱和键时作用增强; 石竹烯具有一定的平喘作用; 丁香烯具有抗过敏、消炎、抗诱癌物、驱虫等作用, 有很高的安全性和很好的皮肤耐药性等^[16], 这将为开发荔枝核新的药理作用提供理论根据。

参考文献:

- [1] 乐长高, 付红蕾. 荔枝壳和核挥发性成分研究[J]. 中草药, 2001, 32(8): 688-689.
- [2] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] 郭洁文, 廖惠芳, 潘竞锵, 等. 荔枝核皂苷对高脂血症脂肪肝大鼠的

小麦粉中甲醛本底值的测定

都 薇, 杨秀兰, 陆美斌, 吴丽娜, 王步军*

(中国农业科学院作物科学研究所, 农业部谷物品质监督检验测试中心, 北京 100081)

摘 要: 甲醛次硫酸氢钠是一种化工原料, 国家已明令禁止将其作为添加剂加入食品。目前, 还没有测定面粉中甲醛次硫酸氢钠的国家标准方法。本文用2002年国家质检总局推荐的方法对我国不同地区种植的122份小麦自磨粉的甲醛本底值进行了测定, 进而为测定小麦粉中甲醛次硫酸氢钠含量提供科学依据。122份小麦自磨粉的本底平均值为3.85mg/kg, 变幅为0.92~6.77mg/kg。95%概率下的置信区间最大值为6.31mg/kg, 该数值即可作为运用该方法时所有小麦粉样品的甲醛本底值。

关键词: 面粉; 甲醛; 本底值; 甲醛次硫酸氢钠

Determination of Background Value of Formaldehyde in Wheat Flour

DU Wei, YANG Xiu-lan, LU Mei-bin, WU Li-na, WANG Bu-jun*

(Institute of Crop Science, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Cereal Quality Supervision and Testing Center, Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China)

Abstract: Sodium formaldehyde sulfoxylate is a chemical raw material prohibited to be added into food as a food additive. There is no national standard method for determination of sodium formaldehyde sulfoxylate in wheat flour so far. In this paper, the background values of 122 wheat flour samples were determined with the method recommended by General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine in 2002. It was expected that the values can provide scientific principles for inspecting sodium formaldehyde sulfoxylate content in wheat flour. The average background value of the (formaldehyde in 122 wheat flour samples is 3.85mg/kg and the variations range is between 0.92mg/kg and 6.77mg/kg. For the 95% probability, the confidence interval range for the 122 wheat flour samples is from 1.40mg/kg to 6.31mg/kg, whereas the maximum confidence value of 6.31mg/kg can function as the background value of wheat flour this way.

收稿日期 2006-04-30

*通讯作者

基金项目: 2005 年食品放心工程综合评价品种-小麦粉检测项目

作者简介: 都薇(1982-), 女, 硕士研究生, 研究方向为农产品质量安全与检测技术。

-
- | | |
|--|--|
| [4] 郭洁文, 刘惠纯, 韩超, 等. 荔枝核的药理实验研究[J]. 中国新药杂志, 2000, 9(1): 14-16. | [10] 张伟敏, 钟耕, 王炜. 单不饱和脂肪酸营养及其生理功能研究概况[J]. 粮食与油脂, 2005(3): 13-15. |
| [5] YAGNANG L. Pharmaceutical composition containing a safe extracts of fruits and vegetables for the treating and preventing of diabetes: United States, 498524[P]. 1991. | [11] 黄凤洪, 黄庆德, 刘昌盛. 脂肪酸的营养与平衡[J]. 食品科学, 2004, 25(增刊): 262-265. |
| [6] 蔡长河, 曾庆孝, 段冬洋. 荔枝的营养保健功能、加工研究现状及开发利用前景[J]. 食品科学, 2005, 26(8): 530-533. | [12] 张永刚, 印遇龙, 黄瑞林, 等. 多不饱和脂肪酸的营养作用及其基因表达调控[J]. 食品科学, 2006, 27(1): 273-277. |
| [7] 屠鹏飞, 罗青, 郑俊华. 荔枝核的化学成分研究[J]. 中草药, 2002, 33(4): 300-303. | [13] 纳智. 滇南红厚壳种子油的脂肪酸成分[J]. 热带亚热带植物学报, 2005, 13(6): 505-506. |
| [8] 赵谋明, 杨宝, 李宝珍, 等. 荔枝核淀粉特性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(4): 415-417. | [14] 宁正祥, 彭凯文, 秦燕. 荔枝种仁油对大鼠血脂水平的影响[J]. 营养学报, 1996, 18(2): 159-162. |
| [9] 潘竞锋, 叶碧波, 郭洁文. 高效液相色谱法测定荔枝核及其制剂中原儿茶酸的含量[J]. 中国药房, 2002, 13(10): 617-618. | [15] OUDEJANS R C H M, VANDER HORST D J, OPMEER F A, et al. On the function of cyclopropane fatty acids in millipedes (diplopoda) [J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology, 1976, 54(2): 227-230. |
| | [16] 张继, 刘阿萍, 杨永利, 等. 百里香挥发性成分的研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2004, 41(4): 890-892. |