

薯蓣块茎脂肪酸和挥发油成分的 GC-MS 分析

李晓菲¹, 宋文东^{1*}, 纪丽丽², 刘娟花¹, 全绍伟¹, 安静波¹

(1. 广东海洋大学, 广东 湛江 524088; 2. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 200051)

[摘要] 目的: 分析测定薯蓣 *Dioscorea Cirrhosa* Lour. 块茎中的脂肪酸和挥发油的含量及种类。方法: 采用气相色谱-质谱联用仪进行测定。结果: 从脂肪酸组份中分离出 50 个峰, 鉴定出 12 种脂肪酸, 其中主要成分有 9,12-十八碳二烯酸(亚油酸, 21.59%)、十六酸(棕榈酸, 16.22%)等; 挥发油组份中分离出 32 个峰, 鉴定出 32 种化合物, 其中间甲基苯酚、苯酚、2-甲基苯酚含量较高, 分别占挥发油总量的 26.92%, 18.95%, 12.12%。结论: 对薯蓣块茎中脂肪酸、挥发性组分进行了分析测定, 为进一步综合利用薯蓣提供了一定的理论依据。

[关键词] 薯蓣; 脂肪酸; 挥发油; GC-MS

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)04-0129-03

Study on Volatile Oil and Fatty Acids from *Dioscorea cirrhosa* by GC-MS

LI Xiao-fei¹, SONG Wen-dong^{1*}, JI Li-li², LIU Juan-hua¹, TONG Shao-wei¹, AN Jing-bo¹

(1. Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China;

2. School of Environment Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China)

[Abstract] **Objective:** The volatile oil and fatty acid of the *Dioscorea cirrhosa*. were analyzed. **Method:** In this study, the capillary GC-MS was used. **Result:** Fifty peaks were separated, 12 compounds were identified from the fatty acids, the tuber of *D. cirrhosa* contained abundant octadecadienoic acid and hexadecanoic acid, they were 21.59% and 16.22% of total fatty acids respectively. And 32 peaks were separated and 32 compounds were identified from the volatile oil, m-cresol (26.92%), phenyl hydroxide (18.95%), o-cresylic acid (12.12%) were the dominant constituents. **Conclusion:** The results provide the scientific basis for comprehensive development and utilization of *D. Cirrhosa*.

[Key words] *Dioscorea cirrhosa*; fatty acid; volatile oil; GC-MS

薯蓣是薯蓣科薯蓣属的一种多年生藤本野生植物, 药用其块茎, 现广泛分布于我国浙江南部、福建、台湾、湖南、江西南部、广东、广西等地区^[1]。民间将其作为草药主要用于止血、收缩子宫、抗菌等^[2-3], 其色素作为天然染料^[4]。此外, 由于其含有淀粉及丰富的酚类物质, 又可用于酿酒^[5]。薯蓣的

化学成分主要是鞣质^[6], 还含有苷类、糖类及多种氨基酸、矿质元素等成分^[7]。目前对于薯蓣化学成分的研究基本局限于对其色素、单宁、鞣革和栲胶的提取工艺研究^[8-10]。对于薯蓣块茎的挥发油和脂肪酸的研究目前尚未见报道。鉴于此, 笔者对薯蓣块茎的挥发油及脂肪酸成分进行了 GC-MS 分析, 并初步确定了各组分的相对含量。

1 材料

薯蓣块茎由广东省顺德复兴晒莪场提供, 由广东海洋大学韩维栋教授鉴定为薯蓣 *Dioscorea cirrhosa* Lour., 清洗, 去皮阴干, 粉碎备用。

高速中药粉碎机(QE-500 g, 武义县屹立工具有

[收稿日期] 20110921(011)

[第一作者] 李晓菲, 硕士, 从事植物保护及天然产物化学研究, Tel: 18998721717, E-mail: lixiaofei198532@163.com

[通讯作者] * 宋文东, 教授, 博士, 博士生导师, Tel: 0759-2396163, E-mail: songwd60@163.com

限公司),挥发油提取器,KQ-300DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),EV201 型旋转蒸发器(北京莱伯泰科仪器有限公司),QP-2010A 型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司)。

2 方法

2.1 脂肪酸的提取及甲酯化 脂肪酸的提取:准确称取洗净阴干后粉碎的薯蓣 50.00 g,以石油醚为溶剂,超声 30,30,15 min,得黄色具特殊气味的油状物,产率为 1.12%。

皂化甲酯化:取上述提取所得油状液体 0.5 g 放入试管中,加入 4 mL 0.5 mol·L⁻¹ 的 KOH-CH₃OH 于 60 °C 水浴 30 min 至油珠消失,加入 2 mol·L⁻¹ HCl 酸化至溶液 pH 2。用乙醚进行萃取,得到油层,加入 2.5% 的 H₂SO₄-CH₃OH 在 60 °C 水浴中甲酯化 1 h,加入乙醚、饱和盐水各 2 mL,振荡萃取,取上层油层,再加入 2 mL 乙醚重复萃取 1 次。将萃取液合并,加入无水 MgSO₄ 过夜除水;分离去除 MgSO₄,旋转蒸发浓缩以获得待测液,用 QP-2010A 型气相色谱-质谱联用仪进行检测。

2.2 挥发油的提取 称取粉碎过筛的薯蓣块茎 500 g,置于挥发油提取器中,加入 600 mL 饱和 NaCl 振荡混合后,浸泡 1 h,加入数粒玻璃珠,连接提取装置,采用水蒸气蒸馏法,将烧瓶置电热炉上加热至沸,调温并保持微沸 3 h,将接收到的油水混合液用乙醚进行萃取,得到淡黄色乙醚萃取液。取上层乙醚萃取液,加入无水 MgSO₄ 过夜除水,最后分离除去 MgSO₄,将乙醚挥发除去,得到淡黄色油状物,出油率为 0.53%。用 QP-2010A 型气相色谱-质谱联用仪进行检测。

2.3 脂肪酸和挥发油检测条件

2.3.1 脂肪酸检测条件 GC 条件:FFAP 石英毛细管柱(0.25 mm×50 m),载气为氦气,进样器温度 250 °C,柱压 53.6 kPa,载气流量 3.0 mL·min⁻¹,进样方式为分流进样,分流比 10:1,压力 53.6 kPa,总流量 24.0 mL·min⁻¹,柱流量 1.00 mL·min⁻¹,清洗流量 3.0 mL·min⁻¹,柱温箱升温程序(50 °C 保持 3 min 后,以 8 °C·min⁻¹ 升温至 280 °C,保持 20 min)。

MS 条件:EI 离子源,电子能量 70 eV,离子源温度 200 °C,界面温度 230 °C,扫描时间 5~30 min,扫描质量范围 *m/z* 20~500,质谱检测电压 1 000 V。

2.3.2 挥发油检测条件 GC 条件:FFAP 石英毛细管柱(0.25 mm×50 m),进样器温度 250 °C,柱压 53.6 kPa。进样方式:分流进样,分流比 20:1,总流量 24.0 mL·min⁻¹,柱流量 1.00 mL·min⁻¹,清洗流

量 3.0 mL·min⁻¹,柱温箱升温程序(50 °C 保持 1 min 后,以 10 °C·min⁻¹ 升温至 280 °C,保持 30 min)。

MS 条件:EI 离子源,电子能量 70 eV,离子源温度 200 °C,界面温度 250 °C,扫描时间 2~40 min,扫描质量范围 *m/z* 20~500,质谱检测电压 1 000 V。

2 结果与讨论

2.1 脂肪酸的测定 按实验方法所述 GC-MS 条件,对薯蓣块茎脂肪酸甲酯化产物进行 GC-MS 分析,共检出 50 个峰。对脂肪酸的总离子流图进行分析,鉴定出薯蓣块茎中脂肪酸 12 种,其相对含量(%)见表 1。

表 1 薯蓣块茎中脂肪酸的相对含量

No.	<i>t</i> _R /min	化合物	分子式	相似度 /%	含量 /%
1	17.416	十五烷酸甲酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	96	1.10
2	18.460	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	95	16.22
3	19.233	油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	91	1.27
4	19.458	十七烷酸甲酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	95	0.83
5	20.123	亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	97	20.13
6	20.178	8,11,14-二十碳三烯酸甲酯	C ₂₁ H ₃₆ O ₂	86	7.14
7	20.232	反-9-十八碳烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	89	1.01
8	20.415	硬脂酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	94	0.65
9	20.477	亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	91	1.46
10	23.859	二十二碳酸甲酯	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	91	0.28
11	24.687	二十三酸甲酯	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	83	0.17
12	25.631	二十四酸甲酯	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	88	0.51

由表 1 可见,薯蓣块茎中脂肪酸的含量占总提取液的 50.77%,亚油酸、棕榈酸的含量较高,相对含量分别为 21.59%,16.22%,二十三酸含量最低,仅为 0.17%,其中饱和脂肪酸(SFA)7 种,分别为十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、二十二碳酸、二十三酸、二十四酸,占脂肪酸总含量的 19.76%;单不饱和脂肪酸(MUFA)4 种,分别为油酸、亚油酸(2 个同分异构体)、反-9-十八碳烯酸,占脂肪酸总含量的 23.87%;多不饱和脂肪酸(PUFA)1 种,为 8,11,14-二十碳三烯酸,其含量为 7.14%。

薯蓣块茎中脂肪酸成分以不饱和脂肪酸为主,其中亚油酸含量较高。亚油酸属于多烯类不饱和脂肪酸,是人体内不能合成但又必须的脂肪酸,易在人体内氧化吸收转化为亚麻酸和花生四烯酸,亚麻酸是前列腺素的合成物质,花生四烯酸则能促进脑细胞代谢^[11];同时,亚油酸还具有调节脂代谢紊乱、减轻高脂血症对动脉内膜的毒性和损害作用,并可提高超氧化物歧化酶(SOD)活性、降低丙二醛(MDA)水平,具有较强的抗脂质过氧化损伤作用^[12],以降低血清胆固醇和甘油三酯,防止动脉粥样硬化及血

栓形成、防止心脑血管疾病^[13]。

2.2 挥发油的测定 按实验方法所述 GC-MS 条件,对薯蓣块茎挥发油进行 GC-MS 分析,其总离子流色谱图共检出 32 个峰。

根据质谱图和标准图谱对照分析,鉴定出 32 种化合物,采用色谱峰面积归一化法计算挥发油各组成成分相对含量(%),见表 2。

表 2 薯蓣块茎挥发油化学成分及含量

No.	t_R /min	化合物	分子式	相似度 /%	含量 /%
1	5.049	2-乙酰基咪喃	C ₆ H ₆ O ₂	97	2.16
2	5.467	2-乙酰基咪唑	C ₅ H ₆ N ₂ O	81	0.43
3	5.599	顺式-3-己烯醇甲酸酯	C ₇ H ₁₂ O ₂	71	0.35
4	5.798	丙酸乙酯	C ₅ H ₈ O ₂	87	1.50
5	5.874	5-甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₂	92	3.46
6	6.017	2-乙酰基-5-甲基咪喃	C ₇ H ₈ O ₂	80	1.24
7	6.074	苯酚	C ₆ H ₆ O	97	18.95
8	6.383	4,4-二甲基-2-环戊烯-1-酮	C ₇ H ₁₀ O	87	0.26
9	6.429	4-亚甲基环己酮	C ₇ H ₁₀ O	85	0.74
10	7.064	2,3-二甲基-2-环戊烯酮	C ₇ H ₁₀ O	90	2.52
11	7.198	3-乙酰氧基吡啶	C ₇ H ₇ NO ₂	79	0.33
12	7.274	2-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	98	12.12
13	7.442	2,3,4 三甲基-2-环戊烯酮	C ₈ H ₁₂ O	88	0.27
14	7.615	间甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	97	26.92
15	7.800	3-乙酰基-2,5-二甲基咪喃	C ₈ H ₁₀ O ₂	95	0.35
16	7.842	邻甲氧基苯酚	C ₇ H ₈ O ₂	96	3.80
17	8.052	4,4-二甲基-2-环己烯-1-酮	C ₈ H ₁₂ O	78	0.54
18	8.194	2,5-二甲基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	93	1.18
19	8.250	2-甲基苯并咪喃	C ₉ H ₈ O	85	0.37
20	8.558	5-乙基-2-糠醛	C ₇ H ₈ O ₂	77	0.36
21	8.612	2-乙基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	93	0.97
22	8.785	3,5-二甲基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	93	2.97
23	8.815	2,5-二甲基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	94	5.29
24	9.114	2,3-二甲基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	95	6.89
25	9.233	3,5-二甲基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	86	2.05
26	9.408	2-甲氧基-5-甲基苯酚	C ₈ H ₁₀ O ₂	80	0.36
27	9.462	2-甲氧基-4-甲基苯酚	C ₈ H ₁₀ O ₂	86	0.63
28	9.551	3,4-二甲基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	86	0.82
29	10.008	4-乙酰乙酸酯	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	80	0.41
30	10.180	4-乙基苯甲醛	C ₉ H ₁₂ O	88	0.29
31	10.500	3-乙基-5-甲基苯酚	C ₉ H ₁₂ O	81	0.77
32	10.734	4-乙基-2-甲氧基苯酚	C ₉ H ₁₂ O ₂	79	0.69

由表 2 可知,薯蓣块茎提取的挥发油共检出 32 种化合物,其中芳香族化合物占挥发油总含量的 85.48%,主要有间甲基苯酚(26.92%)、苯酚

(18.95%)、2-甲基苯酚(12.12%),此外还含有少量的酯、醛酮及咪喃类化合物等。由此可见,酚类是薯蓣块茎挥发油中最主要的成分。

3 小结

采用气相色谱-质谱联用仪,对薯蓣块茎中的脂肪酸和挥发油进行测定,研究表明:薯蓣块茎中检测到 12 种脂肪酸,32 种挥发性组分,其中脂肪酸成分以不饱和脂肪酸为主,挥发性组分则以酚类物质含量较多,这都较全面地反映了薯蓣中脂肪酸、挥发性组分的分布,可以作为完善薯蓣质量标准、进一步开发利用薯蓣资源的依据。

[参考文献]

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京:科学出版社, 1993:16.

[2] 中国科学院植物研究所. 中国经济植物志 [M]. 北京:科学出版社, 1961:649, 1245.

[3] 张文德. 植物鞣质化学及鞣料 [M]. 北京:中国轻工业出版社, 1985.

[4] 程志波, 陈国强. 棉织物天然染料薯蓣的轧染研究 [J]. 印染, 2008, 34(6): 4.

[5] 深圳市梁子时装实业有限公司. 一种薯蓣保健酒的配方及生产工艺, 中国:101748027A [P]. 2010-06-23.

[6] 江苏新医学院. 中药大辞典. 下册 [M]. 上海:上海科学技术出版社, 2005:2644.

[7] 李晓菲, 秦培文, 胡世伟, 等. 薯蓣块茎中氨基酸及矿物质元素成分分析 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39(6): 3240.

[8] 钟超, 严奉祥. 薯蓣的研究进展 [J]. 现代医药卫生, 2007, 23(5): 675.

[9] 张淑云, 王玉杰, 陈国强. 薯蓣色素的提取以及稳定性研究 [J]. 染整技术, 2010, 32(3): 36.

[10] 熊晓燕, 陈曼群, 黎碧娜. 从薯蓣中提取单宁的最佳工艺条件研究 [J]. 广东工业大学学报, 1998, 15(S1): 35.

[11] 张志国, 邱泉若, 生庆海. 气相色谱法测定乳粉中亚油酸 [J]. 乳业科学与技术, 2002(4): 16.

[12] 衣丹, 林学政, 沈继红, 等. 共轭亚油酸降血脂及抗动脉粥样硬化作用的研究 [J]. 现代医学生物进展, 2011(7): 1228.

[13] 陈健初, 徐斐燕, 夏其乐. 杨梅核仁油的理化指标和脂肪酸成分分析 [J]. 林产化工通讯, 2005, 39(1): 21.

[责任编辑 邹晓翠]