

决明子(Cassia Tora)中脂类的GC测定

邓泽元, 余迎利

(南昌大学食品科学与工程系 教育部食品科学重点实验室, 江西 南昌 330047)

摘 要: 在干冰环境下粉碎的决明子, 用甲醇和氯仿提取脂类, 通过TLC来分离脂类中的组成成分; 并将分离后的各组分脂肪甲基化, 用100m × 0.25mm的GC毛细管柱来测定脂类中脂肪酸的组成。结果表明, 决明子脂类由TG、CE、FFA等组成, 且TG为主要成分占74.689%, FFA和CE分别为17.840%和7.470%, 这种差异主要是由于16:0、18:0、18:1C、9c12c18:2和18:3n3含量不同引起。CE中饱和脂肪酸比TG和FFA高, 分别为30.8315%、26.469%和24.221%, 除16:0脂肪酸的含量FFA和TG比CE高(分别为17.613%、16.287%和12.148%)外, CE中14:0、20:0、21:0、22:0和24:0脂肪酸都比FFA和TG中相应的脂肪酸高得多。多不饱和脂肪酸为主要的脂肪酸, 且其在FFA和TG中比CE高得多, 分别为46.156%、45.107%和41.042%, 这种差异主要是9c12c18:2含量(分别为44.252%、43.598%和38.833%)不同所致。总之, 决明子脂类中FFA和TG组成成分极为相近, 而与CE的组成有较大的差异。

关键词: 决明子; 脂类; 提取; 测定

GC Determination of Cassia Tora Lipids

DENG Ze-yuan, YU Ying-Li

(Key Lab of Food Science, Ministry of Education; Department of Food Science and Engineering,
Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: The lipids were extracted by using methanol and chloroform after comminuting the seeds of Cassia Tora in the environment of dry ice. Different components of lipids separated with thin layer chromatogram (TLC) were methylated and determined by GC equipped with 100m × 0.25mm capillary column. The results indicated that the lipids were composed of triglyceride (TG), cholesterol ester (CE) and free fatty acids (FFA). Among them TG, a main component, was 74.689%, while FFA and CE were 17.840% and 7.470% respectively. This difference was resulted from 16:0, 18:0, 18:1C, 9c12c18:2 and 18:3n3. Saturated fatty acids (SFA) in CE was higher than that in TG and FFA, 30.8315%, 26.469% and 24.221% respectively, in which 14:0, 20:0, 21:0, 22:0 and 24:0 in CE were all higher than that in TG and FFA except for 16:0 (12.148%, 16.287% and 17.613% respectively). Polyunsaturated fatty acids (PUFA) had the highest concentration in TG, CE and FFA, and were higher in FFA and TG than in CE, 46.156%, 45.107% and 41.042% respectively. This difference was mainly caused by different content of 9c12c18:2 (44.252%, 43.598% and 38.833% in FFA, TG and CE respectively). In conclusion, lipids in FFA were similar to those in TG, but differed from those in CE.

Key words: Cassia Tora; lipids; extraction; determination

中图分类号: R151.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)02-0162-04

决明(Semen Cassiae)属豆科植物。是常用中药, 始载于《神农本草经》, 列为上品, 味甘、苦, 微寒, 入肝肾经, 有清肝、明目、利水、通便之功, 具有降压、降脂、保肝、明目、抗菌等作用^[1]。

决明种子中含有蒽醌类、萘并吡咯酮类、脂肪酸类、氨基酸和无机元素等。钝叶决明中含蒽醌类成分约1.2%。其中有大黄素(emodin)、大黄素甲醚(phycion)、芦荟大黄素(aloe-emodin)、大黄酚(chrysophanol)、决明

收稿日期: 2004-03-01

基金项目: 国家留学基金委项目; 江苏省自然科学基金(0220013); 江苏省卫生厅2003年中药基础研究基金

作者简介: 邓泽元(1963-), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品营养和功能食品。

素(obtusin)、决明子素(obtusifolin)、橙黄决明素(aurantio-obtusin)、大黄酸(rhein)、有翅决明素 1-O- β -D-吡喃葡萄糖甙、大黄素蒽酮(emodin anthrone)等^[2]；从小决明中得到决明酮(torachrysone)、决明甙、红镰霉素(rubrofusarin)、去甲基红镰霉素(norrubrofusarin)、红镰霉素-6- β -龙胆二糖甙(rubrofusarin-6- β -gentiobioside)、决明内酯-9- β -龙胆二糖甙(toralactone-9- β -gentiobioside)^[3]。决明子游离氨基酸总量为 9.584~15.995 μ mol/g，其中以 γ -氨基丁酸、谷氨酸及天门冬氨酸含量较高，人体必需氨基酸为 2.050~3.502 μ mol/g，占总量的 19.34%~21.89%^[4]。决明子中含有丰富的人体必需微量元素(mg/kg)：铁 82.79、锌 56.80、铜 15.01、锰 17.72、镁 4331.58、钙 3980.00、钠 35.3、钾 10148.40^[5]、镍 0.27、钴 0.09、钼 0.017^[6]。虽然对决明子成分的研究较多，但对决明子中的脂肪酸及其组成研究甚少，所含的脂肪酸对其功能作用的影响研究也甚少。本研究通过薄层色谱和气相色谱来分析决明子的脂类组成，以期对决明子功能成分的构效关系研究提供科学数据。

1 材料与方法

1.1 试剂与标准

TLC18:4A和463+C21:0+C23:0+4种CLA(9c,11t-CLA, 8t,10c-CLA, 11c13t-CLA, 10t,12c-CLA)的标准购自NuChek-Prep公司，氯仿、甲醇为色谱纯(Fisher)，三甲基硅重氮甲烷((CH₃)₃SiCHN₂)购自TCI(加拿大)；正己烷购自Caledon公司，乙醚和乙酸为Fisher产品。待测样品A和B为国外每公司合成的CLA产品。

1.2 脂类的提取

称取 5g 左右的决明子，干冰环境下(-80℃)在一特制的圆柱形金属工具内将其锤成为粉末，迅速加入氯仿：甲醇(1:1)30ml；搅拌几分钟后，用布氏漏斗过滤，并用 1:1 的氯仿：甲醇液洗涤 3~4 次。滤液在 37℃ 下真空浓缩除去氯仿和甲醇；加入少量的苯后再真空浓缩除去苯和水分，称重；用氯仿洗出提取的脂类，定量得出提取的脂肪。经计算决明子脂类含量达 9.25% ± 0.11%。

1.3 薄层层析鉴定脂类的种类

将少量提取的已溶于正己烷的脂类通过点样器点到已活化的硅胶 G 层析板离一端约 1cm 处，用 TLC18:4A 作标准；用正己烷：乙酸乙酯：乙酸=85:15:1 作为展开剂，展开约 30min；取出后用氮气吹干，在其表面喷上 2,7-二氯荧光素，氮气吹干后在 254nm 波长紫外灯下观察脂类的分离情况；然后喷上 50% 的硫酸，并置于电热板(180℃)中炭化，得到层析分离图 1。采取同样的方法将 20mg 提取的脂类分离，刮下各斑点，用氯仿洗脱。

1.4 脂类的甲基化

用 N₂ 气吹干各提取的斑点脂类后，对不同的脂类

采用不同的甲基化方法。CE 和 TG 用 HCl/CH₃OH 甲基化^[7]，而 FFA 用 TMS-DZM 试剂甲基化^[8]。

1.5 甲基酯的纯化

用正己烷提取甲基酯，加入 5 μ l 浓度为 1.3 μ g/ml 的 C17:0 脂肪酸甲基酯作内标，再用正己烷：乙酸乙酯：乙酸=85:15:1 为展开剂，在已活化的硅胶 G 层析板上展开约 30min。取出后用氮气吹干，在其表面喷上 2,7-二氯荧光素，氮气吹干后在 254nm 波长紫外灯下观察分离的斑点。刮下斑点用氯仿洗脱甲基酯，氮气吹干后，用 1.5ml 的正己烷溶解，待测。

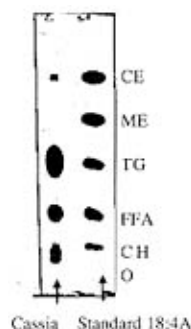
1.6 GC 测定

用配备了火焰-离子检测器的 5890 型 GC(Agilent, Hewlett-Packard)测定，气相柱为 CP-Sil 88 熔融石英毛细管柱(100m × 0.25mm, Chrompack, Bridgewater, NJ)，H₂ 为载气，燃烧气体为 H₂、N₂ 和空气。升温程序为：45℃/4min-(13℃/min)-175℃/27min-(4℃/min)-215℃/35min，测定时间为 86min^[9]。

2 结果与分析

2.1 薄层层析分离鉴定脂类

薄层层析分离鉴定脂类图谱见图 1。



图中 CE 为类固醇酯、ME 为甲基酯、TG 甘油三酯、FFA 为游离脂肪酸、CH 为类固醇，O 为原点。

CE-Cholesterol Ester, ME-Methyl Ester, TG-Triglycerol, FFA-Free Fatty Acids, CH-Cholesterol.

图 1 TLC 分离决明子脂类的图谱

Fig.1 The separated lipids by TLC

从图中通过与标准图谱比较可知，决明子脂类中含有 CE、FFA 和 TG 三部分，而且 TG 含量较高，CE 和 FFA 含量较低。

2.2 GC 测定结果

GC 测定的图谱见图 2。根据标准图谱的保留时间，可鉴别各峰所代表的脂肪酸。根据加入的内标 C17:0 的量和峰面积的大小，可计算出决明子 CE、TG 和 FFA 中各种脂肪酸所占该部分脂类的比例，见表 1，还可计

表1 决明子 CE、TG 和 FFA 中各种脂肪酸所占
该部分脂类的比例

Table 1 The ratio of different fatty acids in CE, TG and FFA

%	FFA	CE	TG
14:0	0.091	0.472	0.058
15:0	0.098	0.161	0.045
16:0	17.613	12.148	16.287
17:0	0.176	0.174	0.144
18:0	4.205	5.732	6.890
20:0	0.797	4.715	1.739
21:0	0.062	0.622	0.104
22:0	0.484	4.849	0.888
23:0	0.091	0.734	0.099
24:0	0.282	1.285	0.327
26:0	0.498	0.112	0.032
16:1	0.573	0.818	0.337
18:1t	0.553	0.395	0.503
18:1c	27.049	19.842	26.503
18:1	27.602	20.236	27.006
9c12c18:2	44.252	38.833	43.598
18:3n3	1.821	1.898	1.412
PUFA	46.156	41.042	45.107
MUFA	28.520	22.796	27.823
SFA	24.221	30.831	26.469
Total	98.897	94.670	99.399

注：PUFA 为多不饱和脂肪酸，MUFA 为单不饱和脂肪酸，SFA 为饱和脂肪酸。
Note: PUFA-polyunsaturated fatty acids, MUFA-monounsaturated fatty acids, SFA-saturated fatty acids.

表2 决明子 CE、TG 和 FFA 中各种脂肪酸所占
占总脂肪酸的比例

Table 2 The ratio of different fatty acids in CE, TG and FFA respectively to total FA

%	FFA	CE	TG	前3项和
14:0	0.016	0.037	0.043	0.097
15:0	0.018	0.013	0.034	0.065
16:0	3.177	0.959	12.238	16.374
17:0	0.032	0.014	0.109	0.154
18:0	0.759	0.452	5.177	6.388
20:0	0.144	0.372	1.307	1.822
21:0	0.011	0.049	0.078	0.138
22:0	0.087	0.383	0.667	1.137
23:0	0.016	0.058	0.074	0.149
24:0	0.051	0.101	0.246	0.398
26:0	0.090	0.009	0.024	0.122
16:1	0.103	0.065	0.253	0.421
18:1t	0.100	0.031	0.378	0.509
18:1c	4.880	1.566	19.915	26.360
18:1	4.979	1.597	20.293	26.869
9c12c18:2	7.983	3.064	32.760	43.807
18:3n3	0.328	0.150	1.061	1.539
PUFA	8.326	3.239	33.894	45.459
MUFA	5.145	1.799	20.906	27.850
SFA	4.369	2.433	19.889	26.691
Total	17.840	7.470	74.689	100.000

3 讨论

3.1 决明子 CE、TG 和 FFA 等不同脂类部分的脂肪酸组成有较大差别

从表1中可知，16:0、18:1C、9c12c18:2 和 18:3n3 在 CE、TG 和 FFA 中含量最高；CE 中饱和脂肪酸比 TG 和 FFA 高，分别为 30.8315%、26.469% 和 24.221%，但 16:0 脂肪酸的含量 FFA 和 TG 却比 CE 高得多，分别为 17.613%、16.287% 和 12.148%。值得注意的是 CE 中 14:0、20:0、22:0、24:0 脂肪酸比 FFA 和 TG 中相应的脂肪酸高得多。而 FFA 和 TG 中多不饱和脂肪酸比 CE 高得多，分别为 46.156%、45.107% 和 41.042%，这种差异主要是因为 9c12c18:2 含量有较大的不同，分别为 44.252%、43.598% 和 38.833%。对于单不饱和脂肪酸，FFA 和 TG 比 CE 高，分别为 28.520%、27.823% 和 22.796%，这种差异主要是由于 18:1c 含量有较大的不同，分别为 27.049%、26.503% 和 19.842%。总的看来，决明子脂类中 FFA 和 TG 组成成分极为相近，但与 CE 的组成有较大的差异。

3.2 TG 是决明子脂类的主要成分

从层析图 1 和表 2 可知，决明子脂类中 TG 占的比

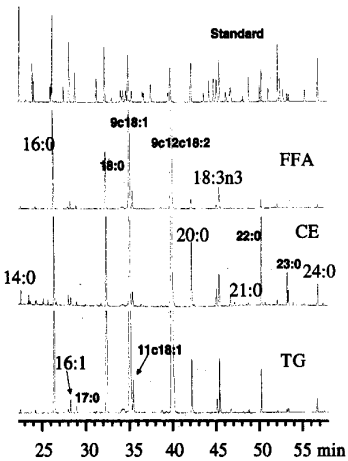


图2 GC测定的决明子脂肪酸图谱
Fig.2 The gas chromatogram of lipids from Cassia Tora

算出决明子 CE、TG 和 FFA 中各种脂肪酸所占总脂肪酸的比例，见表 2。

灰化温度对测定植物样微量元素含量的影响

成玉梅¹, 孙鲜明¹, 康业斌²

(1.河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471003;

2.河南科技大学园艺林学学院, 河南 洛阳 471003)

摘 要: 本文报道了用瓷坩埚高温灰化包菜、榭叶样品, 灰化温度对测定微量 Cu、Mn、Fe、Zn 含量的影响。结果表明测定植物样微量 Cu、Mn、Fe、Zn 含量时, 可以用瓷坩埚进行高温灰化, 适宜灰化温度分别为 450~550、450~550、450~600、450~500℃; 同时测定该四种元素含量时, 适宜灰化温度为 450~500℃。且 500℃灰化时, 元素的平均回收率为 96%~108%。

关键词: 瓷坩埚; 灰化温度; 植物样; 微量元素

Effects of Incinerating Temperatures on Assaying Microelements in Plant Leaves

CHENG Yu-mei¹, SUN xian-ming¹, KANG Ye-bin²

(1.College of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China; 2.College of Horticulture and Forestry, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

收稿日期: 2004-02-03

基金项目: 河南省科技攻关资助项目(001050009)

作者简介: 成玉梅(1964-), 女, 实验师, 主要从事农业化学分析研究。

例最大, 为 74.689%, 是主要的成分, 而 FFA 和 CE 所占比例不高, 分别为 17.840% 和 7.470%; 这种差异主要是由于 16:0、18:0、18:1C、9c12c18:2 和 18:3n3 含量不同引起, TG 中这些脂肪酸所占的比例大大高于 FFA 和 CE 中相应脂肪酸的比例。

3.3 多不饱和脂肪酸是决明子脂类的主要组成成分

从表 1 和表 2 中可知, 决明子脂类中 PUFA 是主要的成分。FFA、CE 和 TG 中 PUFA 所占该部分脂类的比例最高, 分别为 46.156%、41.042% 和 45.107%, 而 PUFA 主要成分为 9c12c18:2。各种脂肪酸所占决明子总脂肪酸的比例也是 PUFA 为最高, 达 45.459%, 单不饱和脂肪酸为 27.850%, 两者之和为 73.309%。因此在加工和储藏中要注意防止不饱和脂肪酸的氧化。此外有学者认为 PUFA 对微生物生长有一定的抑制作用, 而且不同结构的 PUFA 对不同种属的微生物有不同的影响。至于决明子中 PUFA 对其功能作用的影响需要进一步研究。

参考文献:

[1] 中药大辞典(上册)[M]. 上海科学技术出版社, 1986. 949.

- [2] 张铁军. 决明子的研究进展[J]. 天然产物的研究与开发, 1995, 7(3): 69.
- [3] Jae Sue Choi, Jee Hyung Jung, Hee Hung Lee. A naphthalene glycoside from cassia tora[J]. Phytochemistry, 1995, 40(3): 997.
- [4] 刘训红, 陶春洪, 储益. 决明子及其炮制品中营养成分的分析[J]. 中国中药杂志, 1993, (5).
- [5] 刘娟. 决明子多糖的分离、纯化及其功能食品工艺的研究[D]. 南昌大学硕士论文, 2002.
- [6] 王利民, 李延利, 张启兴. 决明子药用研究[J]. 中医药学报, 1993, (3): 29.
- [7] N Sehat, M P Yurawecz, J A G Roach, et al. Silver-ion high performance liquid chromatographic separation and identification of conjugated linoleic acid isomers[J]. Lipids, 1998, 33: 217-221.
- [8] S Banni, G Carta, M S Contini, et al. Characterization of conjugated diene fatty acids in milk, dairy products, and lamb tissues[J]. J Nutr Biochem, 1996, (7): 150-155.
- [9] John A G Roach, Magdi M Mossoba, M Peter Yurawecz, et al. Chromatographic separation and identification of conjugated linoleic acid isomers[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 465: 207-226.