

喜树种子油的理化性质及脂肪酸组成的试验研究

胡锦涛 殷丽君

(中国农业大学 食品科学与营养工程学院,北京 100083)

摘要 采用超临界 CO₂ 萃取技术萃取了喜树种子油,研究了该种子油的理化性质,并采用 GC-MS 联机技术测定了其脂肪酸组成。结果表明,喜树种子油富含不饱和脂肪酸,其中油酸、亚油酸及 γ -亚麻酸的质量分数分别达到 12.517 3%、28.263 9%和 45.684 4%。采用超临界 CO₂ 萃取法提取的喜树种子油中喜树碱的质量分数为 0.125 9%,其他感官和理化特性良好。

关键词 喜树油; γ -亚麻酸;超临界二氧化碳萃取法

中图分类号 T 225.1

文章编号 1007-4333(2003)05-0030-03

文献标识码 A

Study on the property of *Camptotheca acuminata* seed oil and its composition of fatty acid

Hu Jinrong, Yin Lijun

(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract The property and composition of fatty acid of *Camptotheca acuminata* seed oil were studied, which was extracted by supercritical carbon dioxide extraction method. The result suggested that the *C. acuminata* seed oil was rich in unsaturated fatty acid. The relative content of oleic acid, linoleic acid, γ -linolenic acid were 12.517 3%, 28.263 9% and 45.684 4% respectively. The content of camptothecin is 0.125 9% in *C. acuminata* seed oil. The other property of *C. acuminata* seed oil is good.

Key words *Camptotheca acuminata* seed oil; γ -linolenic acid; supercritical carbon dioxide extraction

喜树 (*Camptotheca acuminata* Decaisne), 蓝果树科喜树属 (*Camptotheca*) 多年生亚热带落叶阔叶树, 此属仅喜树一种植物, 是我国特有种, 广泛分布于长江流域及其以南省区^[1]。

喜树为重要药材, 可用于治疗恶性疔毒、肿瘤, 其中, 喜树碱是主要药效成分^[2]。目前对喜树的研究主要集中于其植物生态学和喜树碱的化学、药理学及临床医学等方面, 而对喜树种子油脂的性质及组成未见报道, 尤其未见其脂肪酸成分的报道。笔者进行了这方面研究, 为进一步开发优质植物油脂提供理论基础。

1 试验材料与方法

1.1 试验原料及设备

喜树种子采自四川都江堰, 成熟果实; 喜树碱标

准品 (喜树碱质量分数 97.5%), Stehlin Foundation for Cancer Research. USA; 乙腈 (色谱纯), 北京 Dikma 公司。

VG Platform 气相色谱 (GC)-质谱 (MS), 英国 VG 公司; Jasco LC-1500 高效液相色谱仪, 日本 Jasco 公司; HA121-50-01 超临界二氧化碳萃取装置, 江苏南通华安超临界萃取有限公司。

1.2 试验方法

1) 超临界 CO₂ 萃取喜树种子油 试验参数为: 原料粉碎粒度 40~60 目, 加料量 200 g, 萃取压力 27.5 MPa, 萃取温度 35℃, 分离压力 5.5 MPa, 分离温度 45℃, CO₂ 流量 10 kg h⁻¹, 萃取时间 120 min。

2) 脂肪酸组成及质量分数的测定 采用 GC-MS 联用仪测定^[7~9]。

样品采用三氟化硼-甲醇甲酯化法进行预处理。

收稿日期: 2003-07-01

基金项目: 国家林业局“948”引进国际先进农林技术项目

作者简介: 胡锦涛, 实验师; 殷丽君, 博士, 联系作者, 主要从事生物分离技术研究

气相色谱条件：色谱柱为 SGE BPX-70 石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm, 分离率 100:1); 程序升温方法：以 15 °C·min⁻¹ 的速率从 60 °C 程序升温至 160 °C, 再以 6 °C·min⁻¹ 的速率从 160 °C 程序升温至 220 °C, 并保持 2 min; 载气为氦气。

质谱分析条件：电子轰击法 (EI), 灯丝发射电流为 0.25 mA, 电子倍增器电压 1 250 V, 接口温度为 250 °C。用微量进样器取 1 μL 甲酯化样品进样, 根据标准图谱进行组份的质谱定性。

将所得质谱图与 GC/MS 系统内的 NBS 质谱谱库进行检索分析, 面积归一化法计算各组分的质量分数。

3) 喜树碱的测定 采用高效液相色谱法测定。

喜树碱的提取^[10]：精密称取 60 °C 烘干 24 h 的样品 2 g 置于索氏提取器中, 加入体积分数 95 % 的乙醇 50 mL 回流提取 6 h, 定溶至 100 mL, 0.45 μm 滤膜过滤, 高效液相色谱测定喜树碱含量。

色谱条件：色谱柱 Lichrosper 100RP-18 (4.6 mm × 25 cm × 5 μm), 进样量 20 μL, 紫外检测波长

254 nm, 流动相为体积分数 70 % 的乙腈水溶液, 柱温 25 °C, 流速 1 mL·min⁻¹, 灵敏度 0.020 AUFs。

2 结果与讨论

2.1 原料成分分析结果 (表 1)

喜树碱标准样品及喜树碱的高效液相色谱图见图 1。特性良好, 符合植物油脂的标准。但是, 也有部分喜树碱的溶出将会对该油脂的应用产生一定的影响, 其有一定的临床毒副作用, 如引起恶心、腹泻等^[11]。因此, 采用超临界 CO₂ 萃取的喜树种子油能否作为食用油脂应用值得进一步探讨。

2.2 萃取产物分析结果

2.2.1 喜树种子油的理化性质 喜树种子中含有质量分数约为 17.8 % 的油脂, 其理化性质见表 2。

表 1 原料成分分析结果

Table 1 The composition of *Camptotheca acuminata* seed 质量分数 w/ %

含水率/ %		含油率	蛋白质	粗纤维	灰分	喜树碱
预处理前	预处理后					
10.795 2	4.867 3	17.837 8	13.21	29.53	5.70	0.796 2

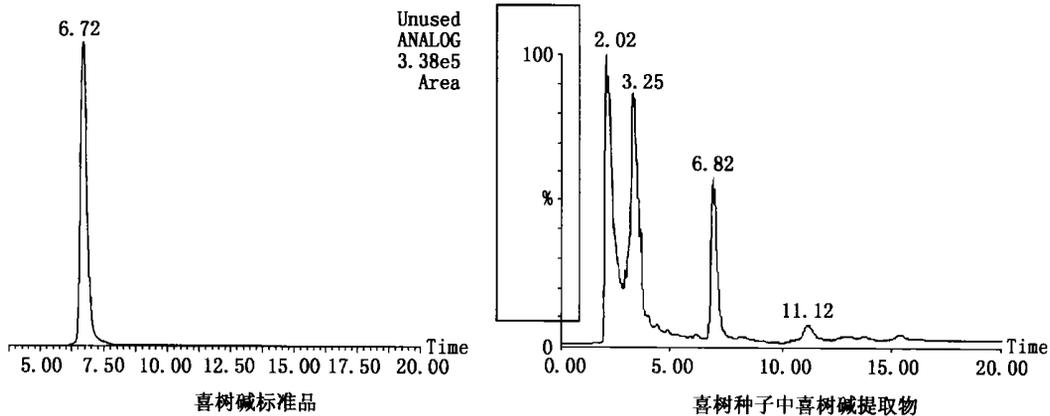


图 1 喜树碱的反相高效液相色谱图

Fig. 1 Reversed-phase HPLC chromatograph of camptothecin

2.2.2 喜树果实油脂的脂肪酸组成及质量分数的确定 取一定量的超临界二氧化碳萃取的喜树种子油, 采用三氟化硼-甲醇甲酯化法制备喜树种子油的甲酯化样品, GC-MS 联机分析喜树油脂脂肪酸组份及确定各脂肪酸的质量分数。为喜树油脂肪。

喜树油脂肪酸甲酯组份较为复杂, 本研究仅对亚麻酸、亚油酸及与它们碳原子数相近的脂肪酸进行确认, 经数据库检索及与质谱标准对照确认出 C_{15:0}、C_{16:0}、C_{17:0}、C_{18:0}、C_{18:1}、C_{18:2}、C_{18:3}、C_{20:1} 等 10 种脂肪酸。

在 GC-MS 总离子流图中 (图 2), 出峰次序与脂肪酸的分子量和饱和度有关。饱和脂肪酸和碳链短的脂肪酸比不饱和的、碳链长的脂肪酸保留时间短, 这是因为饱和脂肪酸和碳链短的脂肪酸比不饱和的、碳链长的脂肪酸的极性小的缘故, 而 BPX-70 石英毛细管色谱柱为极性柱, 因此, 极性大的物质与固定相吸附能力更强而具有更长的保留时间。超临界 CO₂ 萃取的种子油中油酸、亚油酸和亚麻酸的质量分数分别达到 12.517 3 %、28.263 9 % 和 45.684 4 % (表 3)。

表 2 超临界 CO₂ 萃取喜树种子油的理化性质Table 2 The property of *Camptotheca acuminata* seed oil extracted from SFE-CO₂

测试项目	测试结果	测试项目	测试结果	测试项目	测试结果
感官	黄色、半透明	含皂量	0	过氧化值	1.6 meq kg ⁻¹
含水率及挥发物	0.15 %	酸价	151 mg g ⁻¹	加热实验(280)	油色略变黑,无析出物
折光指数(20)	1.469 7	磷脂	未检出	喜树碱质量分数	0.125 9 %
色度	Y70, R2.0				

表 3 喜树油脂肪酸甲酯的组成及质量分数

Table 3 The composition and relative content of fatty acid methyl esters derived from *C. acuminata* seed oil

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式*	分子量/U	质量分数/%
1	11.970	十五碳酸甲酯 C _{15:0}	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	8.792 5
2	12.320	棕榈酸甲酯 C _{16:0}	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.266 4
3	12.671	壬二酸甲酯	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	216	0.092 3
4	12.790	9-氧基壬酸甲酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	186	0.128 2
5	12.940	十七烷酸甲酯 C _{17:0}	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.143 1
6	13.983	硬脂酸甲酯 C _{18:0}	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	3.809 4
7	14.373	油酸甲酯 C _{18:1(-6)}	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	12.517 3
8	15.065	亚油酸甲酯 C _{18:2(-6)}	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	28.263 9
9	15.906	亚麻酸甲酯 C _{18:3(-3)}	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	45.684 4
10	16.378	二十碳烯酸甲酯 C _{20:1}	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324	0.302 2
合计		脂肪酸			100.00

注: *为脂肪酸甲酯的分子式和分子量。

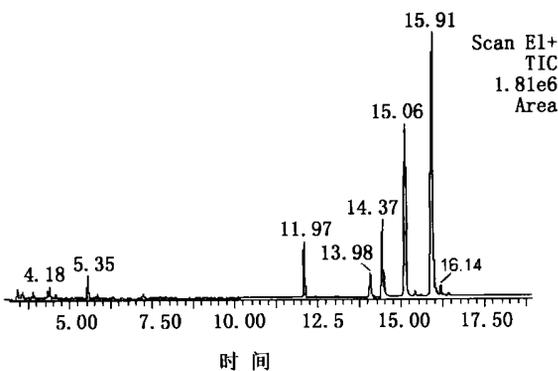


图 2 喜树油脂肪酸甲酯的 GC-MS 总离子流图

Fig. 2 Ion gas-mass spectra of fatty acid esters derived from *C. acuminata* seed oil

3 结论

采用超临界 CO₂ 萃取法提取的喜树种子油感官和理化特性良好。其中油酸、亚油酸和亚麻酸的质量分数分别达到 12.517 3%、28.263 9% 和 45.684 4% 富含人体必需不饱和脂肪酸。也有 0.125 9% 的喜树碱溶出。因此,以此方法获取的喜树种子油是否有利于人体健康还有待生物试验研究。

参 考 文 献

[1] 方文培,宋滋浦. 中国蓝果树科植物志 [J]. 植物分类

学报,1975,13(2):83~89

- [2] 翁绳美,胥彬. 喜树碱类抗癌物质对拓扑异构酶的作用研究进展 [J]. 肿瘤,1991,11(2):74~77
- [3] 殷丽君,王洋,祖元刚. 喜树油中 γ -亚麻酸的纯化研究 [J]. 中草药,2002(1):22~23
- [4] 刘玉军. γ -亚麻酸的生物效应和作用机理 [J]. 生理科学概论,1987,18(3):230~235
- [5] 殷丽君,李再贵,李宽. 喜树果实油脂的超临界 CO₂ 萃取 [J]. 中草药,2003(5):22~23
- [6] Staby A. Solubility and partition coefficients of fish oil esters in supercritical carbon dioxide. J Chem Engineer of Jap [J]. 1994, 27(1):132~134
- [7] 程志青. GC-MS 法快速测定食用植物油中脂肪酸含量 [J]. 分析测试通报,1998,8(6):11~14
- [8] 张鑫. 青果脂肪油的超临界萃取及其 GC-MS 测定 [J]. 中药材,1996,19(8):408~409
- [9] Merkle J A, Larick D K. Fatty acid content of supercritical carbon dioxide extracted fractions of beef fat [J]. J Food Science, 1995, 60(5):958~961
- [10] Yan Xiufeng, Wang Yang, Yu Tao, et al. Determination of camptothecin in the leaves of *Camptotheca acuminata* by HPLC [J]. J Instrum Anal, 2002, 21(2):127~130
- [11] Sugimiro M, Ejima A. Synthesis and antitumor activity of ring A- and F-modified hexacyclic camptothecin analogues [J]. J Med Chem, 1998, 41(13):2308~2318