

皱皮木瓜果实中有机酸成分的 GC-MS 分析

龚复俊, 陈玲, 卢笑丛, 王有为^①

(中国科学院武汉植物园, 湖北武汉 430074)

Determination of organic acid components from fruits of *Chaenomeles speciosa* by GC-MS GONG Fu-jun, CHEN Ling, LU Xiao-cong, WANG You-wei^① (Wuhan Botanical Garden, the Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430074, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2005, 14(4): 55-56, 58

Abstract: The constituents and contents of esterifying derivatives of organic and aqueous phases in extracts from *Chaenomeles speciosa* (Sweet) Nakai fruits were analysed by GC-MS. The results indicated that there were 15 and 17 compounds in organic and aqueous phases, respectively. Besides there were common fatty acids, there were a lot of binary acids and ternary acids. The contents of malic acid and citric acid in aqueous and organic phases reached to 64.007%, 70.492% and 30.305%, 22.121% respectively. Therefore, malic acid and citric acid are the major constituents of organic acids in *C. speciosa* fruits.

关键词: 有机酸; 皱皮木瓜; GC-MS

Key words: organic acids; *Chaenomeles speciosa* (Sweet) Nakai; GC-MS

中图分类号: Q946.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0978(2005)04-0055-02

木瓜为常用中药^[1], 其原植物为木瓜属 (*Chaenomeles* Lindl.) 植物皱皮木瓜 [*Chaenomeles speciosa* (Sweet) Nakai], 又称贴梗海棠、贴梗木瓜等, 中国南方各地均有栽培。其花可供观赏; 果实入药, 能驱风强壮、舒筋、镇痛消肿^[2], 民间常用于浸泡药酒; 种仁富含油酸和亚油酸^[3]。对皱皮木瓜有机酸的脂肪性成分已有研究报道^[4], 但尚无其水溶性有机酸成分的研究报道。皱皮木瓜的药用功效主要为镇痛解痉, 但至今未明确其主效成分, 有机酸虽具有一定的镇痛功效, 但有机酸的种类不同, 功效也不相同。鉴于长期以来皱皮木瓜还是作为汤药服用, 所以就其水溶性有机酸组成及含量开展研究, 特别是与其有机酸中的脂肪性成分进行比较研究尤为重要, 对于揭示皱皮木瓜主要功效成分具有重要的意义。

1 材料和方法

1.1 材料和试剂

皱皮木瓜果实采自湖北省长阳县, 由中国科学院武汉植物园药用植物资源学实验室王有为研究员鉴定。酸性树脂 (001×7)、碱性树脂 (D292R) 为南开大学化工厂产品, 硅胶预制板为烟台市化学工业研究所产品, 苹果酸 (malic acid) 和柠檬酸 (citric acid) 对照品购自中国药品生物制品检定所。所用为反渗透后的纯净水, 其他试剂均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 有机酸含量测定 样品干燥, 粉碎过 100 目筛, 精密称取 1.500 0 g, 按文献^[1]的方法测定有机酸含量。

1.2.2 有机酸定性分析 采用薄层层析法。展开剂为 V(氯仿): V(丙酮): V(甲醇) = 2: 7: 4, 显色剂为 0.1% 溴甲酚绿乙醇溶液。对照品为苹果酸和柠檬酸。

1.2.3 有机酸提取 皱皮木瓜切开, 自然干燥, 粉碎、过 20

目筛, 用 12 倍量 70% 食用乙醇渗漉提取, 得乙醇液。浓缩至无醇味后, 加至处理好的 D292R 碱性树脂中吸附, 10 倍量水洗涤后用 4% 盐酸水溶液洗脱, 薄层层析法检测有机酸。将此酸水溶液过酸性树脂 (001×7), 即得到总有机酸。60℃ 下减压回收酸水, 再用乙酸乙酯萃取。有机相和水相分别于 60℃ 下减压浓缩, 其中水相浓缩至小体积后, 用氮气吹干。

1.2.4 有机酸的甲酯化 准确称取上述有机相浓缩物 0.500 0 g 加入至 50 mL 反应瓶中, 加入体积比为 7: 100 的 H₂SO₄-CH₃OH 溶液 10 mL^[5], 摇匀, 置于 60℃ 水浴中加热 24 h 甲酯化, 过滤, 用甲醇冲洗反应瓶 3 次, 过滤后合并滤液, 转移到盛有 20 mL 纯净水的分液漏斗中, 用 CHCl₃ 萃取。下层萃取液 (CHCl₃ 层, 有机相) 用无水硫酸钠干燥后进行 GC-MS 分析。水相氮气吹干物同法甲酯化, CHCl₃ 萃取, 用无水硫酸钠干燥后进行 GC-MS 分析。

1.2.5 GC-MS 分析 HP6890A GC-HP5973 MSD 气相色谱-质谱联用仪, 载气为氮气, 柱前压 4.95 psi, 不分流进样, SE-54 弹性石英毛细管色谱柱 (30m×0.25m×0.33μm)。气化室温度 280℃, 色谱柱初始温度 70℃, 保持 1 min, 升温速率 10℃·min⁻¹, 终止温度 290℃, 保持 10 min。进样量 1.0 μL。电离方式 EI, 电离能量 70 eV, 离子源温度 230℃, 扫描范围 35~700 amu。

有机酸甲酯衍生物的相对含量采用峰面积归一化法计算而得。

收稿日期: 2005-07-04

基金项目: 中国科学院武汉植物园基金项目 (Y3000016)

作者简介: 龚复俊 (1964-), 男, 湖北武汉人, 硕士, 助理研究员, 从事天然活性成分研究。

^① 通讯作者 E-mail: wyw@wbcas.cn

2 结果和讨论

皱皮木瓜果实中有机酸的含量为 6.1%；提取物的 CHCl₃层(有机相)浓缩干燥物中有机酸含量为 63.4%，水相浓缩干燥物中有机酸含量为 46.5%。薄层层析分析结果表明，皱皮木瓜果实中含有苹果酸和柠檬酸。

皱皮木瓜果实中有机酸提取物有机相和水相萃取物甲

酯化衍生物的 GC-MS 分析结果见表 1 和表 2。

由表 1 和表 2 可看出，水相中含有 15 种成分，有机相含 17 种成分。除常见的脂肪酸外，还含有较多的二元酸、三元酸和少量芳香酸，其中水相和有机相中苹果酸含量分别达 64% 和 70% 以上，柠檬酸含量分别达 30% 和 22% 以上，其他成分还有苯甲酸、琥珀酸、2-酮基戊二酸、苯基乳酸、乌头酸、4-氧-庚二酸、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸等。可以看出，皱皮木瓜果实中有机酸以苹果酸和柠檬酸为主。

表 1 皱皮木瓜有机酸提取物有机相甲酯化衍生物的 GC-MS 分析结果

Table 1 The analysis of constituents and contents of esterifying derivatives of organic phase in extracts from *Chaenomeles speciosa* (Sweet) Nakai fruits by GC-MS

峰号 No. of peak	相对保留时间/min Relative retention time	化合物 Compound	分子式 Formula	相对分子质量 MW	相对含量/% Relative content
1	4.230	ethanedioic dimethyl ester	C ₄ H ₆ O ₄	118	0.746
2	5.541	propandioic dimethyl ester	C ₅ H ₈ O ₄	132	0.561
3	6.389	furancarboxylic methyl ester	C ₃ H ₆ O ₂	74	0.066
4	6.543	4-oxo-pentanoic methyl ester	C ₆ H ₁₀ O ₃	130	0.622
5	7.183	butanedioic dimethyl ester	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	0.596
6	8.357	benzoic methyl ester	C ₈ H ₈ O ₂	136	0.068
7	9.406	malic dimethyl ester	C ₆ H ₁₀ O ₅	162	70.492
8	10.017	3-hydroxy-heptanoic methyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₃	160	0.211
9	10.094	3-hydroxy-hexanoic methyl ester	C ₈ H ₁₄ O ₃	158	0.102
10	10.420	2-ketoglutaric dimethyl ester	C ₇ H ₁₀ O ₅	170	0.145
11	11.262	hydroxy butanedioic acid	C ₄ H ₆ O ₅	134	1.040
12	12.596	phenyllactic methy ester	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180	0.163
13	12.667	methyl cinnamate	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162	0.039
14	13.141	cis-aconitic trimethyl ester	C ₉ H ₁₂ O ₆	168	0.157
15	13.942	trimethyl citrate	C ₉ H ₁₄ O ₇	234	22.121
16	14.280	4-oxo-pimelic dimethyl ester	C ₉ H ₁₄ O ₅	202	0.852
17	14.499	4-hydroxy-3-methoxy-benzoic methyl ester	C ₉ H ₁₀ O ₄	182	0.343

表 2 皱皮木瓜有机酸提取物水相甲酯化衍生物的 GC-MS 分析结果

Table 2 The analysis of constituents and contents of esterifying derivatives of aqueous phase in extracts from *Chaenomeles speciosa* (Sweet) Nakai fruits by GC-MS

峰号 No. of peak	相对保留时间/min Relative retention time	化合物 Compound	分子式 Formula	相对分子质量 MW	相对含量/% Relative content
1	5.537	propandioic dimethyl ester	C ₅ H ₈ O ₄	132	0.209
2	6.527	4-oxo-pentanoic acid methyl ester	C ₆ H ₁₀ O ₃	130	0.278
3	7.066	r(E)-2-butenedioic dimethyl ester	C ₆ H ₈ O ₄	144	0.245
4	7.167	butanedioic dimethyl ester	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	0.200
5	8.952	malic dimethyl ester	C ₆ H ₁₀ O ₅	162	64.007
6	9.029	methoxy-butanedioic dimethyl ester	C ₇ H ₁₂ O ₅	176	0.540
7	9.770	3-hydroxy-4-methyl-pentanoic methyl ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.127
8	10.392	N-acetyl-L-aspartic dimethyl ester	C ₈ H ₁₂ O ₅ N	202	0.135
9	13.084	cis-aconitic trimethyl ester	C ₉ H ₁₂ O ₆	192	0.081
10	13.671	trimethyl citrate	C ₉ H ₁₄ O ₇	234	30.305
11	14.122	4-oxo-pimelic dimethyl ester	C ₉ H ₁₄ O ₅	202	0.660
12	18.681	hexadecanoic methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.642
13	20.430	15-octadecenoic methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	0.217
14	20.477	(Z)-9-octadecenoic methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	0.237
15	20.631	16-methyl-heptadecanoic methyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	0.240

(下转第 58 页 Continued on page 58)