

GC—MS 分析红芝脂肪酸成分

马礼金¹ 姚汝华¹ 黄自然²

(1 华南理工大学轻工食品学院, 广州 510641; 2 华南农业大学蚕桑系)

摘要 用 GC—MS 分析了红芝子实体及菌丝体的脂肪酸成分. 结果表明红芝子实体及菌丝体的氯仿提取物的酸性部分和中性部分均含有多种脂肪酸, 但它们的含量存在差异.

关键词 GC—MS; 脂肪酸; 红芝

中图分类号 R 284[·]1

灵芝(Ganoderma)在我国已有悠久的药用历史, 始载于《神农本草经》. 近年来其临床疗效(如用于治疗慢性气管炎、慢性肝炎、冠心病、神经衰弱、白细胞减少症等)和药理方面作了许多研究(Jong et al, 1992). 1981 年余竞光等用气相色谱—质谱鉴定了薄盖灵芝深层发酵菌丝体中的几种脂肪酸(余竞光等, 1981), 1988 年 Tasaka 从红芝菌丝体中发现油酸、棕榈酸、亚油酸, 并发现其中的油酸对肥大细胞的组胺释放有抑制作用(Tasaka et al, 1988). 本文用 GC—MS 分析了红芝子实体及菌丝体的脂肪酸成分, 并对它们的相对含量作了分析.

1 实验材料和仪器

红芝子实体购自福建省三明市真菌研究所, 红芝(G4)菌种购自广东省微生物研究所广东省菌种保藏选育重点实验室.

气相色谱仪为 HP 5890 Series II, 色谱柱为 HP(DB—5), 30 m×Φ 0.32 mm, 涂层为 SE54, 0.25 μm 厚. 质谱仪为 HP5972 Series, HP—UX9000 Series 300 计算机工作站, WILEY 标准质谱数据库.

2 实验方法

2.1 样品处理

选用优良的红芝子实体 100 g, 粉碎, 用氯仿浸提, 每次 2 L, 共浸提 3 次. 浸提液 45℃减压蒸馏至 200 mL, 用质量浓度为 50 g/L NaHCO₃水溶液萃取(200 mL), 剩留的氯仿溶液 45℃减压蒸干得中性部分, NaHCO₃水溶液用 6 mol/L HCl 调 pH 为 2~3, 再用氯仿萃取, 并将萃取液于 45℃减压蒸干得酸性部分. 红芝(G4)接种于马铃薯液体培养基静置培养 15 d, 取菌丝体 60℃烘干, 余下的处理方法同上.

2.2 衍生化反应

甲酯化反应: 取部分酸性样品, 采用三氟化硼—甲醇法将其甲酯化. 硅烷化反应: 取部分样品, 用三甲氯硅烷(TMCS)将其硅烷化. 衍生化反应生成相应的衍生物以备检测(余仲建, 1994).

2.3 GC—MS 分析

GC: 载气为高纯氮(体积分数为 99.99%), 柱流量为 1 mL/min, 清洗气为 3 mL/min, 不

分流进样, 进样口温度 250 ℃, 炉温 100 ℃→280 ℃(4 ℃/min 升温). MS: 电离方式 EI, 电子能量 70eV, 接口温度 280 ℃, 离子源温度 250 ℃, 质量扫描范围 35 ~ 500.

3 结果与讨论

3.1 气相色谱分析

从气相色谱图中可以看出, 红芝子实体、菌丝体的氯仿提取物经甲酯化后, 两者的气相色谱图基本没有差异. 见图 1.

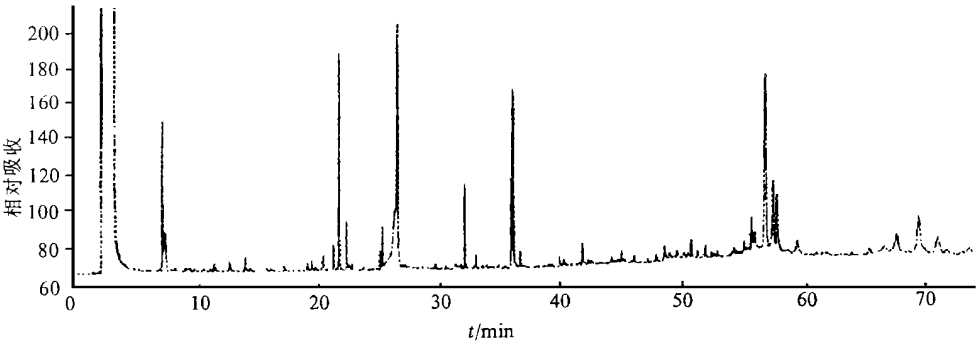


图 1 红芝子实体的氯仿提取物经甲酯化后的气相色谱图

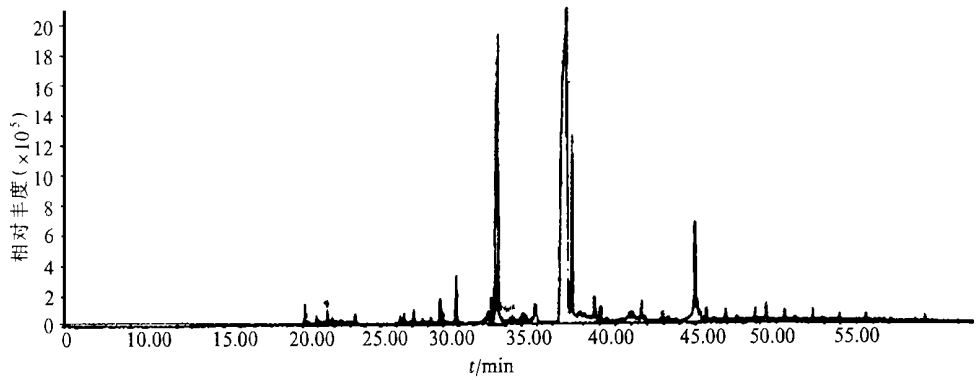


图 2 红芝子实体的中性部分的 GC—MS 总离子流图

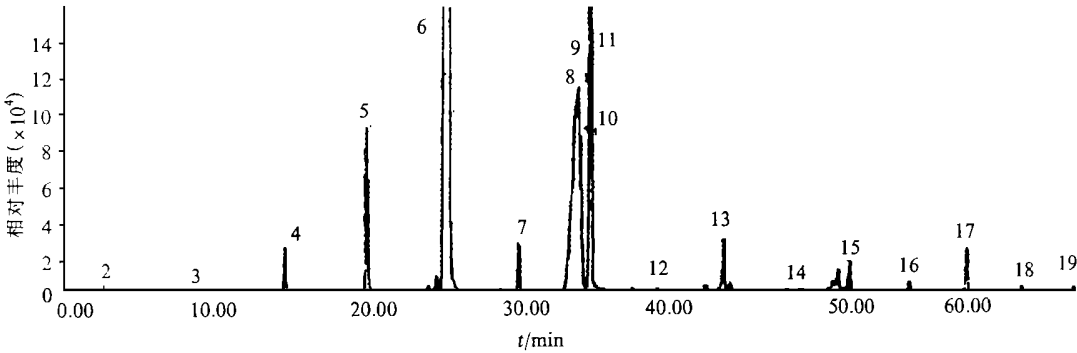


图 3 脂肪酸化合物

3.2 GC—MS 分析

将红芝子实体、菌丝体的氯仿提取物经质量浓度为 50 g/L NaHCO₃水溶液分成酸性和中性部分.将酸性部分样品甲酯化,与中性部分样品先后进行 GC—MS 分析,通过计算机 WILEY 质谱数据库自动检索,发现它们均含有大量的脂肪酸.其中油酸、亚油酸、棕榈酸的含量较高(图 2).进一步用特征离子峰(Ion 74.00)为基准峰,可以见到一系列的脂肪酸化合物,共鉴定 21 种脂肪酸化合物(其中图 2 有 1 种,图 3 有 18 种,还有 2 种见图 4).

在同量下进行测定,通过比较与对照,红芝子实体、菌丝体的酸性部分和红芝子实体、菌丝体的中性部分的谱图有相似之处,也存在差异,其中亚油酸、油酸、11—十八碳烯酸、棕榈酸、硬脂酸的相对含量变化较大(见表 1).

表 1 脂肪酸的相对含量 %

峰号	名称	子实体		菌丝体	
		酸性部分	中性部分	酸性部分	中性部分
1	壬二酸	0.41	1.10	1.15	1.21
2	十二烷酸	—	—	0.27	0.17
3	十三烷酸	—	—	0.27	0.42
4	十四烷酸	0.46	0.41	2.78	1.21
5	十五烷酸	1.42	2.72	1.28	3.07
6	棕榈酸	28.29	23.74	38.12	45.01
7	十七烷酸	0.47	0.42	1.12	3.31
8	亚油酸	10.95	5.48	0.73	4.02
9	油酸	15.45	8.76	2.38	3.01
10	11—十八碳烯酸	8.32	24.83	0.47	1.33
11	硬脂酸	23.79	13.90	36.09	12.52
12	十九烷酸	—	0.81	5.01	—
13	二十烷酸	0.47	—	1.40	1.07
14	二十一烷酸	—	—	—	0.25
15	二十二烷酸	0.24	—	0.44	1.38
16	二十三烷酸	—	—	0.48	1.21
17	二十四烷酸	0.38	0.20	0.88	2.00
18	二十五烷酸	—	—	0.48	1.91
19	二十六烷酸	—	—	—	1.45
20	9,10—二羟基十八烷酸	7.40	6.12	5.04	12.17
21	2—羟基二十四烷酸	2.44	1.38	3.60	6.20

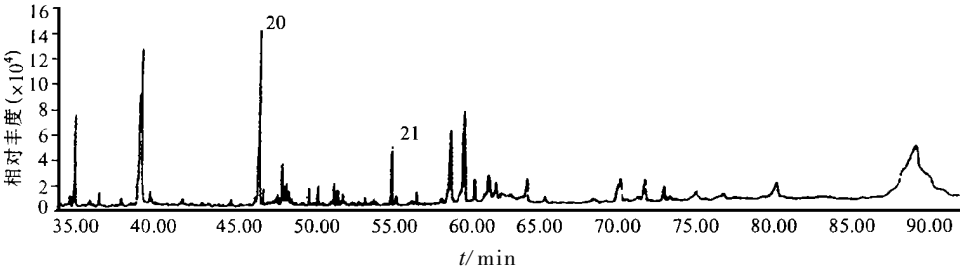


图 4 红芝子实体的氯仿提取物的酸性部分样品经甲酯化、硅烷化的 GC—MS 总离子流图

将红芝子实体、菌丝体的氯仿提取物的酸性部分样品经甲酯化, 硅烷化; 红芝子实体、菌丝体的氯仿提取物的中性部分样品硅烷化. 经 GC—MS 分析, 发现它们含有带羟基的脂肪酸化合物, 其中 9, 10—二羟基十八烷酸、2—羟基二十四烷酸的含量较高(图 4).

4 结论

近年来对红芝的药用有效成分的研究较多, 并且将野生的子实体和人工培养的菌丝体相比较, 以发现它们在药用效果及有效化学成分的差异. 本文的分析结果表明, 红芝子实体、菌丝体含有多种脂肪酸. 有饱和的, 也有不饱和的; 有一元羧酸, 也有二元羧酸; 还有带羟基的羧酸, 而且含量较高. 各种脂肪酸在子实体和菌丝体之间的相对含量存在差异. Tasaka 等的研究表明红芝菌丝体的有效成分之一是油酸, 对肥大细胞的组胺释放有抑制作用. 其他的研究表明脂肪酸, 特别是不饱和脂肪酸有明显的营养和药用效果(沈同等, 1990). 本文的分析将为进一步了解红芝的药用有效成分及药理研究提供一点依据.

参 考 文 献

- 余竞光, 申福臻, 侯翠英, 等. 1981. 薄盖灵芝深层发酵菌丝体化学成分的研究(第 II 报). 中草药, 12: 7 ~ 11
- 余仲建. 1994. 现代有机分析. 天津: 天津科学技术出版社, 278 ~ 299
- 沈 同, 王镜岩. 1990. 生物化学: 下册. 北京: 高等教育出版社, 173
- Jong S C, Birmingham J M. 1992. Medicinal benefits of the mushroom ganoderma. *Advances in Applied Microbiology*, 37: 101 ~ 134
- Tasaka K, Akagi M, Miyoshi K. 1988. Anti-allergic constituents in the culture medium of *Ganoderma lucidum*; (1) Inhibitory effect of oleic acid on histamine release. *Agents and Actions*, 23: 153 ~ 156

ANALYSIS OF FAT ACIDS OF *Ganoderma lucidum* BY GC—MS

Ma Lijin¹ Yao Ruhua¹ Huang Ziran²

(1 College of Light Industry and Food South China Univ. of Technol. Guangzhou, 510641;

2 Dept. of Sericulture, South China Agric. Univ.)

Abstract

The fat acids of *Ganoderma lucidum* from fruit bodies and mycelia were analysed by GC—MS. The results indicate that in the fruit bodies and mycelia there were many kinds of fat acids. The relative percentage contents of the fat acids were determined.

Key words GC—MS; fat acids; *Ganoderma lucidum*