

基于 UPLC/Q - TOF MS/MS 的芝麻油成分分析

董 锋¹, 李子祥¹, 贾春媚², 孙勇智¹, 孙兆辉¹, 宋馨宇¹, 王茂清¹

(1. 哈尔滨医科大学 公共卫生学院, 哈尔滨 150030; 2. 唐山市市场监管综合执法局, 河北 唐山 063000)

摘要:为发现芝麻油中新成分,通过 UPLC/Q - TOF MS/MS 对 4 种芝麻油甲醇提取液进行检测分析。结果表明:4 种芝麻油中共发现 143 种共同物质,其中正离子模式 71 种,负离子模式 72 种。共同物质中鉴定出 77 种物质,其余 66 种为未鉴定成分;77 种鉴定成分中包括脂肪酸及衍生物(8 种)、芝麻素、芝麻林素、硬脂酰胺等 12 种已知成分,其余 65 种为新发现成分;新发现成分包括油酸酰胺、棕榈酰胺、亚油酰胺、芥酸酰胺、8 - 甲基 - N - 香草基壬酰胺、辣椒酰胺、N - 硬脂酰丙氨酸等 17 种脂肪酸酰胺,十六碳烯酸、十八碳烯酸等 22 种脂肪酸及衍生物,5 - 脱氧基维醇、天孢菌素等 5 种类黄酮,马泰树脂醇、银杏酸等 21 种其他成分。芝麻油中含有大量新成分和未知成分,富含的脂肪酸、脂肪酸酰胺、类黄酮、木脂素等物质可解释其独特生理功能。

关键词:芝麻油;成分分析;脂肪酸;芝麻素;芝麻林素;硬脂酰胺;油酸酰胺;棕榈酰胺;芥酸酰胺

中图分类号:O657.63;TS227 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)10-0130-07

Component analysis of sesame oil based on UPLC/Q - TOF MS/MS

DONG Feng¹, LI Zixiang¹, JIA Chunmei², SUN Yongzhi¹,
SUN Zhaohui¹, SONG Xinyu¹, WANG Maoqing¹

(1. School of Public Health, Harbin Medical University, Harbin 150030, China; 2. Comprehensive Law Enforcement Bureau of Tangshan City, Tangshan 063000, Hebei, China)

Abstract: In order to discover new components in sesame oil, the methanol extracts of four kinds of sesame oils were detected and analyzed by UPLC/Q - TOF MS/MS. The results showed that 143 common components in sesame oil were found, including 71 in the positive ion mode and 72 in the negative ion mode. A total of 77 components among 143 were identified, and the remaining 66 components were unidentified. The 77 identified components included 12 known components such as sesamin, sesamol, eight fatty acids and derivatives and stearamide, and 65 newly discovered components. The newly discovered components included 17 fatty amides (erucamide, 8 - methyl - N - vanillyl - nonamide, oleamide, palmitamide, linoleamide, capsamide, N - stearyl alanine, etc), 22 fatty acids and derivatives (hexadecenoic acid, octadecenoic acid, etc), 5 flavonoids such as 5 - deoxyvitanol and tinosporinone, 21 other ingredients such as matairesinol, ginkgoic acid, etc. The sesame oil contains a large number of new and unknown components, and rich in fatty acids, fatty acid amides, flavonoids, lignans and other substances, which can explain its unique physiological functions.

Key words: sesame oil; component analysis; fatty acid; sesamin; sesamol; stearamide; oleamide; palmitamide; erucamide

收稿日期:2021-08-18;修回日期:2022-04-25

作者简介:董 锋(1996),男,硕士研究生,研究方向为植物油成分分析(E-mail)dongfengabc@126.com。

通信作者:王茂清,教授,博士(E-mail)wang_maoqing@126.com。

芝麻油,又称香油,是一种风味独特、口感良好的调味油。研究表明,芝麻油具有多种生理功能,如抗氧化、抗衰老^[1],对高血糖^[2]、高血压^[3]、动脉粥样硬化^[4]等多种疾病具有改善作用。芝麻油中的芝麻素有抗氧化、调节脂质代谢、稳定血压等作用^[5],芝麻酚有延缓衰老、降低炎症反应、保护肝脏

等功效^[6]。除了上述功能外,芝麻油与其他植物油相比,还表现出镇痛、解热、抗骨质疏松、抗龋等特殊功效^[7-9]。但是,已发现的芝麻油成分不能解释其上述功能。不同植物油含有不同的成分,不同成分赋予其不同的营养价值和生理功能,芝麻油的独特生理功能可能与其独特成分有关。因此,有必要对芝麻油成分进行分析,以发现其独特成分。

除了独特物质(芝麻素、芝麻林素等)和挥发性香味物质(甲基吡嗪、二甲基吡嗪等)之外,现有研究普遍认为芝麻油和大多数植物油一样,主要含有脂肪酸、甘油三酯、挥发性成分、酚类等成分,没有其他成分。但是,我们前期利用超高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱(UPLC/Q-TOF MS/MS)首次在花生油中发现大量新成分^[10],推测芝麻油中也可能含有大量新成分。本研究采用UPLC/Q-TOF MS/MS对芝麻油成分进行分析,以期发现新成分或独特成分。

1 材料与方法

1.1 实验材料

芝麻油(青岩寺牌、六必居牌、老恒和牌、自制芝麻油,4种芝麻油原料均为白芝麻,提取工艺均为水代提取法)。

乙腈、甲醇,色谱纯,Fisher公司;亮氨酸-脑啡肽,色谱纯,Waters公司;超纯水,由Milli-Q超纯水系统制备;6种脂肪酸标准品(α -亚麻酸、亚油酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸、蓖麻油酸)、7种脂肪酸酰胺标准品(亚油酰乙醇胺、亚油酰胺、油酰乙醇胺、油酸酰胺、棕榈酰胺、硬脂酰胺、芥酸酰胺)、鞘氨醇标准品,Sigma公司。

超高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱联用仪,美国Waters公司;低温高速离心机,德国Eppendorf公司;旋涡混合器。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

在15 mL EP管中先后加入800 μ L芝麻油和1 600 μ L甲醇,于旋涡混合器涡旋2 min,于4 $^{\circ}$ C冰箱静置12 h,取上清液400 μ L待测。

1.2.2 UPLC/Q-TOF MS/MS分析芝麻油中成分

液相色谱条件:ACQUITY UPLC BEH C18柱(150 mm \times 2.1 mm, 1.7 μ m);流动相A相为0.1%甲酸溶液,流动相B相为乙腈,流速0.35 mL/min;正离子模式下的梯度洗脱程序为0~0.5 min 2%乙腈,0.5~3 min 2%~70%乙腈,3~10 min 70%~98%乙腈,10~12 min 98%乙腈,12~14 min 98%~2%乙腈,14~16 min 2%乙腈;负离子模式下

的梯度洗脱程序为0~0.5 min 2%乙腈,0.5~3 min 2%~70%乙腈,3~10.5 min 70%~98%乙腈,10.5~12.5 min 98%乙腈,12.5~14 min 98%~2%乙腈,14~16 min 2%乙腈;自动进样室温度4 $^{\circ}$ C;柱温35 $^{\circ}$ C;进样量4 μ L。

质谱条件:电喷雾离子源;正/负离子模式毛细管电压3.0/2.8 kV;锥孔电压35 V;温度110 $^{\circ}$ C;锥孔气流量12 L/h;脱溶剂气温度320 $^{\circ}$ C;脱溶剂气流量720 L/h;采用亮氨酸-脑啡肽($[M+H]^+ = 556.2771$, $[M-H]^- = 554.2615$)作为质量校正溶液;数据采集范围50~1 000,数据收集采用中心模式,频率0.48 s,数据每10 s校正1次,数据采集时间0~16 min。

1.2.3 成分鉴定

首先,依据信噪比大于20,峰强度大于500,可获得准确的二级质谱图的标准在青岩寺牌芝麻油中确定其潜在成分。其次,为了排除不同品牌、是否商品化等因素对芝麻油成分的影响,在其他3种芝麻油中对潜在物质进行验证,能够在这4种芝麻油中都检出的成分才认定为芝麻油成分。然后,通过质荷比、二级质谱图在LIPIDMAPS、FOODB、HMDB等数据库搜索比对,通过Mass Fragment软件进行匹配,推测芝麻油成分的可能化学结构。最终通过标准品确定其结构。

2 结果与讨论

2.1 芝麻油样品的液相色谱图(见图1)

从图1可以看出,芝麻油在正/负离子模式下均出现大量色谱峰,表明芝麻油中含有大量成分。

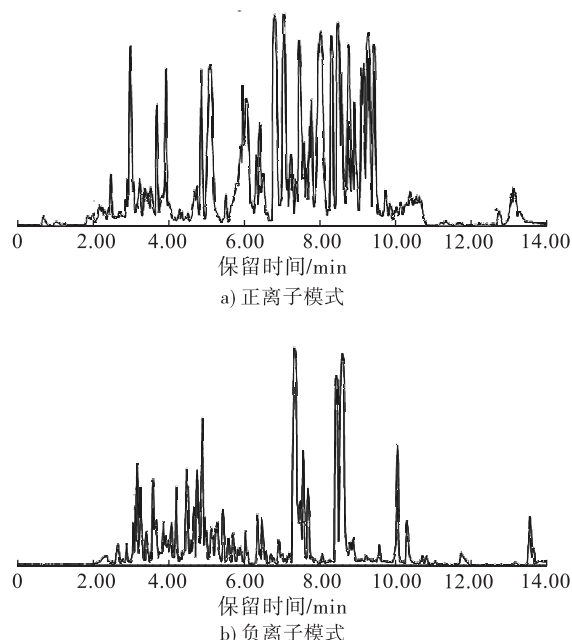


图1 正/负离子模式下的芝麻油(青岩寺牌)液相色谱图

2.2 正离子模式下芝麻油中的成分

依据筛选标准,正离子模式下得到 71 种芝麻油成分。通过数据库 MS/MS 谱图比对和 Mass Fragment 软件匹配,初步鉴定出 31 种成分(见表

1),其中亚油酰乙醇胺、亚油酰胺、油酰乙醇胺、油酸酰胺、棕榈酰胺、硬脂酰胺、芥酸酰胺、鞘氨醇 8 种成分通过了标准品验证;剩余 40 种为未鉴定成分。

表 1 正离子模式下鉴定出的芝麻油成分

保留时间/min	分子离子(m/z)	碎片离子(m/z)	分子式	名称	CAS 号	数据库号
2.85	308.220 7	290.222 1,272.203 2,227.071 0	C ₁₈ H ₂₉ NO ₃	8-甲基-N-香草基壬酰胺 ^a	19408-84-5	LMFA08020318
2.89	292.226 3	274.220 8,246.228 4,176.149 6	C ₁₈ H ₂₉ NO ₂	2'-羟基-N-(异丁基)-十四碳四烯酰胺 ^a	-	LMFA08020323
4.47	352.321 1	307.270 1,90.093 7,72.086 1	C ₂₂ H ₄₁ NO ₂	阿南酰胺 ^a	-	LMFA08040002
5.51	324.290 1	306.261 2,263.234 6,245.229 4	C ₂₀ H ₃₇ NO ₂	亚油酰乙醇胺 ^{a*}	68171-52-8	LMFA08040004
5.96	280.263 1	263.247 7,245.235 1,161.138 0	C ₁₈ H ₃₃ NO	亚油酰胺 ^{a*}	3072-13-7	LMFA08010008
6.51	326.306 0	282.290 4,265.256 3,264.281 0	C ₂₀ H ₃₉ NO ₂	油酰乙醇胺 ^{a*}	111-58-0	LMFA08040015
6.78	256.264 1	209.138 0,172.166 8,102.092 5	C ₁₆ H ₃₃ NO	棕榈酰胺 ^{a*}	629-54-9	LMFA08010009
7.04	282.280 3	247.250 7,177.168 5,149.137 2	C ₁₈ H ₃₅ NO	油酸酰胺 ^{a*}	301-02-0	LMFA08010004
7.19	270.278 7	252.255 3,199.139 3,130.118 1	C ₁₇ H ₃₅ NO	辣椒酰胺 ^a	64317-66-4	FDB020783
7.77	336.325 4	245.234 4,198.190 3,170.158 1	C ₂₂ H ₄₁ NO	15-甲基十七酰胺 ^a	-	LMFA08020207
8.45	284.295 2	214.086 9,133.106 8,130.127 1	C ₁₈ H ₃₇ NO	硬脂酰胺 ^{a*}	124-26-5	LMFA08010003
9.27	336.325 3	294.309 8,210.193 0,168.140 7	C ₂₂ H ₄₁ NO	胡椒酰胺 ^a	-	LMFA08020200
10.02	338.342 0	284.309 0,270.279 6,163.180 8	C ₂₂ H ₄₃ NO	芥酸酰胺 ^{a*}	112-84-5	LMFA08010028
4.34	291.194 2	249.103 1,193.123 4,165.095 5	C ₁₈ H ₂₆ O ₃	4-氧-十八碳四烯酸 ^b	17699-21-7	FDB003104
4.85	277.215 3	201.047 9,147.111 8,121.097 3	C ₁₈ H ₂₈ O ₂	十八碳四烯酸 ^b	20290-75-9	LMFA01030357
7.34	313.272 8	271.291 3,271.291 3,239.233 5	C ₁₉ H ₃₆ O ₃	氧代十九酸 ^b	820-42-8	LMFA01060128
3.02	357.133 6	307.105 5,233.086 1,201.061 5	C ₂₀ H ₂₀ O ₆	5-脱氧基维醇 ^c	104380-54-3	LMPK12050460
3.55	353.101 9	282.060 9,277.095 2,201.058 9	C ₂₀ H ₁₆ O ₆	克罗塔林 ^c	109517-69-3	LMPK12050280
2.37	150.127 3	136.099 7,106.065 7,93.058 8	C ₁₀ H ₁₅ N	2-戊基吡啶	2294-76-0	FDB013469
2.46	211.144 0	170.089 1,114.094 7,98.060 4	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂	环(亮氨酸-脯氨酸)	2873-36-1	FDB093682
2.68	137.106 7	122.083 4,95.063 1,80.055 6	C ₈ H ₁₂ N ₂	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	27043-05-6	FDB020022
4.28	193.121 6	149.104 1,136.098 7,123.043 4	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	异甘露醇乙醚	92-42-2	FDB019103
4.85	317.210 1	259.097 8,231.080 8,203.086 7	C ₂₀ H ₂₈ O ₃	19-羟基-13-顺式视黄酸	-	LMPRO1090029
6.41	300.290 1	283.271 1,95.085 3	C ₁₈ H ₃₇ NO ₂	鞘氨醇 [*]	123-78-4	FDB021919
6.50	306.277 8	249.128 0,208.164 4,109.105 6	C ₂₀ H ₃₅ NO	克拉维皮汀 B	-	LMSPO1080053
9.10	310.310 4	210.181 3,170.155 3,142.127 4	C ₂₀ H ₃₉ NO	N-十六烷酰基吡咯烷	70974-48-0	FDB010702
9.15	386.341 0	274.227 5,232.179 6,122.097 2	C ₂₆ H ₄₃ NO	2-十八烷基-1H-吡啶-3-醇	-	FDB011736
6.39	263.236 6	245.235 3,161.129 9,123.118 1	C ₁₈ H ₃₀ O	三甲基十五碳三烯-2-酮	762-29-8	FDB012988
10.05	417.371 0	310.322 8,149.137 2,135.116 6	C ₂₈ H ₄₈ O ₂	5,7-二甲基生育酚	17976-95-3	FDB012570
5.96	263.237 4	245.237 2,168.610 3,159.609 6	C ₁₈ H ₃₀ O	2-(5,8-十四碳二烯基)环丁酮	152245-81-3	FDB016598
7.55	265.252 3	247.241 7,149.139 4,135.116 6	C ₁₈ H ₃₂ O	(±)-2-(5-十四碳烯基)环丁酮	173074-85-6	FDB016625

注:a 表示该物质为脂肪酸酰胺;b 表示该物质为脂肪酸及衍生物;c 表示该物质为类黄酮;* 为标准品确定的物质;- 为无 CAS 号的物质。下同

2.3 负离子模式下芝麻油中的成分

基于同样的标准,负离子模式下得到 72 种芝麻油成分,初步鉴定出 46 种成分(见表 2),其中 α -

亚麻酸、亚油酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸、蓖麻油酸 6 种脂肪酸通过了标准品验证;剩余 26 种为未鉴定成分。

表 2 负离子模式下鉴定出的芝麻油成分

保留时间/ min	分子离子 (m/z)	碎片离子(m/z)	分子式	名称	CAS 号	数据库号
6.05	356.279 0	255.232 4,225.222 2,100.034 1	$C_{20}H_{39}NO_4$	N-棕榈酰苏氨酸 ^a	-	LMFA08020107
6.33	370.294 9	298.264 1,255.232 3,225.218 2	$C_{21}H_{41}NO_4$	N-硬脂酰丝氨酸 ^a	-	LMFA08020102
6.44	326.268 6	309.275 2,255.228 1,225.220 7	$C_{19}H_{37}NO_3$	N-(15-甲基-十六酰基)甘氨酸 ^a	-	LMFA08020230
7.64	354.300 6	310.311 2,251.210 1,160.047 6	$C_{21}H_{41}NO_3$	N-硬脂酰丙氨酸 ^a	-	LMFA08020125
8.37	394.331 3	350.345 3,255.221 7,130.080 4	$C_{24}H_{45}NO_3$	N-(二十烷酰基)-高丝氨酸内酯 ^a	-	LMFA08030009
3.36	329.233 1	311.201 3,277.217 2,265.199 7	$C_{18}H_{34}O_5$	9,12,13-三羟基-10-十八碳烯酸 ^b	-	LMFA02000294
3.60	309.206 5	293.207 1,275.192 0,171.094 6	$C_{18}H_{30}O_4$	9,10-环氧-13-氧-11-十八碳烯酸 ^b	-	LMFA02000279
3.83	313.237 2	295.225 7,201.108 0,183.134 0	$C_{18}H_{34}O_4$	9,10-环氧十八烷酸 ^b	3233-92-9	FDB001865
3.83	307.191 0	265.185 7,223.131 5,209.113 6	$C_{18}H_{28}O_4$	10-羟基-3-氧代-6,8,12-十八碳三烯酸 ^b	2190486-90-7	HMDB0062359
3.95	311.221 3	293.210 4,201.108 1,171.101 1	$C_{18}H_{32}O_4$	10,11-二羟基-9,12-十八碳二烯酸 ^b	-	LMFA02000364
4.18	315.252 9	297.241 9,279.230 0,171.101 5	$C_{18}H_{36}O_4$	9,10-二羟基硬脂酸 ^b	3639-32-5	LMFA02000007
4.45	295.226 7	277.215 5,195.136 0,171.097 1	$C_{18}H_{32}O_3$	(Z)-13-氧-9-十八碳烯酸 ^b	38205-11-7	LMFA01060201
4.61	271.226 6	253.244 0,225.215 1,155.140 9	$C_{16}H_{32}O_3$	2-羟基十六烷酸 ^b	764-67-0	LMFA01050047
4.72	297.242 8	279.232 1,183.135 5,171.097 4	$C_{18}H_{34}O_3$	10-十八碳烯酸 ^b	91999-06-3	LMFA01031132
4.80	243.195 5	197.889 8,59.017 7	$C_{14}H_{28}O_3$	2-羟基十四烷酸 ^b	2507-55-3	LMFA01050001
4.93	297.242 0	279.232 4,185.112 2,171.090 4	$C_{18}H_{34}O_3$	蓖麻油酸 ^{b*}	141-22-0	LMFA02000184
5.20	295.226 8	279.233 1,251.235 9,195.138 6	$C_{18}H_{32}O_3$	9-羟基亚油酸 ^b	73543-67-6	LMFA02000036
5.54	299.258 0	281.243 9,253.241 7,141.127 7	$C_{18}H_{36}O_3$	13-羟基十八烷酸 ^b	-	LMFA02000131
6.31	277.216 8	83.049 8	$C_{18}H_{30}O_2$	α -亚麻酸 ^{b*}	463-40-1	LMFA01030152
6.37	297.242 1	279.226 7,253.250 9,225.225 9	$C_{18}H_{34}O_3$	7-氧-十八碳烯酸 ^b	16694-32-9	LMFA02000244
6.52	327.289 4	281.285 0,225.221 4,169.152 7	$C_{20}H_{40}O_3$	20-羟基二十烷酸 ^b	-	LMFA01050075
6.87	297.242 7	279.240 8,251.234 8,225.215 4	$C_{18}H_{34}O_3$	2-甲基-4-氧代十七烷酸 ^b	-	LMFA02000254
6.92	253.216 5		$C_{16}H_{30}O_2$	十六碳烯酸 ^b	-	LMFA01030264
7.29	279.233 0	261.214 0,97.064 0,71.014 4	$C_{18}H_{32}O_2$	亚油酸 ^{b*}	60-33-3	LMFA01030120
8.28	299.257 7	281.248 1,253.250 8,199.842 5	$C_{18}H_{36}O_3$	10-羟基硬脂酸 ^b	638-26-6	LMFA02000128
8.39	255.231 8	237.217 1	$C_{16}H_{32}O_2$	棕榈酸 ^{b*}	57-10-3	LMFA01010001
8.56	281.247 9	281.247 3,97.050 4	$C_{18}H_{34}O_2$	油酸 ^{b*}	112-80-1	LMFA01030002
8.72	397.331 7	379.323 9,353.343 9,335.330 5	$C_{24}H_{46}O_4$	2-乙酰氧基二十二烷酸 ^b	16742-47-5	LMFA07090112
9.94	327.289 3	309.278 5,281.281 1,253.243 7	$C_{20}H_{40}O_3$	2-羟基二十烷酸 ^b	16742-48-6	LMFA01050073

续表 2

保留时间/min	分子离子(m/z)	碎片离子(m/z)	分子式	名称	CAS号	数据库号
10.02	283.263 0	265.246 3	$C_{18}H_{36}O_2$	硬脂酸 ^{b*}	57-11-4	LMFA01010018
10.27	425.363 0	407.352 3,381.378 3,363.363 4	$C_{26}H_{50}O_4$	2-丙酰氧基-二十烷酸 ^b	-	LMFA07090115
3.08	357.133 6	342.109 3,219.062 9,124.010 8	$C_{20}H_{22}O_6$	马泰树脂醇	580-72-3	FDB014417
3.22	369.097 4	354.074 8,339.053 7,189.047 7	$C_{20}H_{18}O_7$	芝麻林素	526-07-8	FDB012387
3.55	353.102 5	340.092 5,219.063 5,189.049 8	$C_{20}H_{18}O_6$	芝麻素	607-80-7	FDB012573
3.02	355.118 4	340.095 3,231.062 9,217.045 1	$C_{20}H_{20}O_6$	布罗西莫丁 F ^c	-	LMPK12110031
3.13	341.102 7	293.079 2,264.076 3,176.042 3	$C_{19}H_{18}O_6$	天孢菌素 ^c	-	LMPK12120384
8.38	355.156 2	311.169 4,293.154 9,116.922 3	$C_{21}H_{24}O_5$	4,5,4'-三羟基-7-甲氧基-8-异戊二烯黄烷 ^c	-	LMPK12020171
3.39	339.083 6	324.064 3,311.094 8,176.042 8	$C_{14}H_{16}N_2O_8$	1,2,3,4-四氢-4-[2-[(1,3-二羧丙基)亚氨基]亚乙基]吡啶-2,6-二羧酸	1047-87-6	FDB001056
3.84	319.226 8	275.102 2	$C_{20}H_{32}O_3$	银杏酸	20261-38-5	FDB017903
4.04	307.191 2	288.197 5,262.217 1,244.203 6	$C_{18}H_{28}O_4$	(S,E)-11-((1S,2S)-2-乙基-5-氧代环丙烷-3-烯-1-基)-9-羟基十一碳-10-烯酸	-	LMFA02030061
4.86	293.211 9	277.215 8,185.114 5,171.098 2	$C_{18}H_{30}O_3$	9-氧-十八碳三烯酸 ^b	52761-34-9	LMFA10000001
7.16	369.300 1	351.294 5,325.303 9,307.300 5	$C_{22}H_{42}O_4$	3-十四烷氧基辛酸	-	LMFA07090146
7.32	379.155 4	361.145 8,317.157 9,116.921 8	$C_{16}H_{28}O_{10}$	异戊二烯基阿拉伯糖基葡萄糖苷	175737-84-5	HMDB0041360
8.55	711.500 3	665.527 8,447.229 8,279.235 0	$C_{40}H_{73}O_8P$	PA(20:2(11Z,14Z)/17:1(9Z))	-	LMGPI0010565
8.01	465.358 0	421.376 7,391.393 3,367.325 5	$C_{28}H_{50}O_5$	6 α -羟基蓖麻酮	-	LMST01030128
10.02	435.346 7	375.358 9,279.232 7,173.111 7	$C_{27}H_{48}O_4$	四羟基胆甾烷	-	LMST01010458

2.4 芝麻油已知成分

通过关键词“芝麻油”“植物油”“气相色谱”“液相色谱”“气质联用”“液质联用”“成分”“组成”等在 Pubmed、谷歌学术、维普中文科技期刊数据库、

万方数据库限定标题与关键词查找,搜索出芝麻油成分分析相关文献 53 篇(中文 39 篇,英文 14 篇),剔除重复物质后得到 635 种物质,将其称为芝麻油中的已知成分,见图 2。

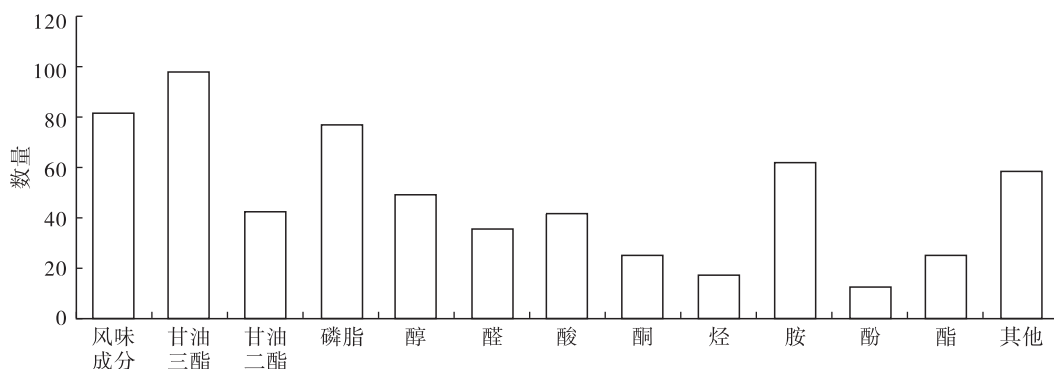


图 2 芝麻油中已知成分

由图 2 可知,芝麻油中已知成分包括 142 种甘油酯类成分、78 种磷脂、82 种芝麻油风味成分(主要包括噻唑、噻吩、吡啶、吡咯、吡嗪等)、50 种醇类、36 种醛类、42 种酸类(包含脂肪酸)、26 种酮类、63

种胺类、26 种酯类、18 种炔类、13 种酚类及 59 种其他物质。

2.5 芝麻油新成分

与芝麻油已知成分比对,鉴定的 77 种芝麻油成

分中,芝麻素、芝麻林素、 α -亚麻酸、亚油酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸、硬脂酰胺、蓖麻油酸、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、十八碳四烯酸、9-氧-十八碳三烯酸12种成分为已知成分,其余65种物质首次被检出,为新成分。

65种新成分为脂肪酸酰胺类物质17种,脂肪酸及衍生物22种,类黄酮5种,其他物质21种。

2.6 新成分的潜在功能

2.6.1 脂肪酸酰胺的生理功能

脂肪酸酰胺是具有多种生理活性的脂质信号分子。亚油酰乙醇胺、亚油酰胺、油酰乙醇胺、油酸酰胺、棕榈酰胺等5种脂肪酸酰胺物质的功能在花生油成分的研究中已经被介绍^[10],解释了芝麻油已知的独特功能,例如镇痛、解热功能,同时可能赋予其新的功能,如抗焦虑、睡眠诱导、抑制食物摄入、促进脂肪水解、减轻体质量等。

芥酸酰胺是芥酸的重要衍生物,与油酰乙醇胺有着相近的结构。动物实验表明,芥酸酰胺有着与油酰乙醇胺相近的功能,都能调节中枢神经系统,起到抗抑郁、缓解焦虑的作用^[11]。此外,芥酸酰胺还具有促进血管再生^[12]、抑制肠道腹泻等作用^[13]。

8-甲基-N-香草基壬酰胺能抑制细胞的恶性转化^[14],对神经胶质瘤^[15]、黑色素瘤^[16]等多种恶性肿瘤的生长、扩散起到抑制作用,同时还能促进中风后血管的生成和功能恢复^[17]。

对于其余10种脂肪酸酰胺类物质的功能目前的研究较少。

2.6.2 脂肪酸的生理功能

除了已知的脂肪酸外,芝麻油新检出10种不饱和脂肪酸及衍生物,不饱和脂肪酸具有很多已知功能,例如心血管保护、抗氧化等^[18]。其中:十六碳烯酸具有特殊的抗炎活性,对肝脏脂肪变性有保护作用^[19];十八碳烯酸能够抑制癌细胞生长,促进其凋亡,可能赋予芝麻油新的功能^[20]。

2.6.3 类黄酮的生理功能

5-脱氧基维醇、天孢菌素、布罗西莫丁F、克罗塔林、4,5,4'-三羟基-7-甲氧基-8-异戊二烯黄烷均为黄酮类化合物,具有类黄酮化合物类似功能,如抗炎、心血管保护、抗抑郁、抗癌等多种生理功能^[21-22]。

2.6.4 其他物质的生理功能

马泰树脂醇是一种木脂素,除了木脂素共有的抗炎、抗氧化^[23]、降低心血管疾病发病风险^[24]、抑制癌细胞增殖^[25]等功能外,还具有抗骨质疏松的

功效^[26]。

银杏酸是烷基水杨酸单体化合物,具有与水杨酸近似的抗炎活性,对变形链球菌体外生长、产酸、黏附等具有抑制作用,是一种天然的抗龋剂^[27];此外,银杏酸还能抑制乳腺癌细胞的增殖与扩散^[28]。

上述两种物质可解释芝麻油的抗骨质疏松和抗龋功能,其余19种物质缺少生理功能相关文献,但同样可能赋予芝麻油独特的生理功能,值得进一步研究。

3 结论

通过UPLC/Q-TOF MS/MS技术对4种芝麻油成分进行了分析,发现143种芝麻油共同成分,鉴定出77种成分,包括12种已知成分和65种新成分。芝麻油中含有丰富的脂肪酸酰胺类物质、脂肪酸类物质、类黄酮类物质、木脂素类物质,可部分解释芝麻油的独特生理功能。

参考文献:

- [1] HSU D Z, LIU M Y. Sesame oil protects against lipopolysaccharide-stimulated oxidative stress in rats[J]. Crit Care Med, 2004, 32(1): 227-231.
- [2] DEVARAJAN S, CHATTERJEE B, URATA H, et al. A blend of sesame and rice bran oils lowers hyperglycemia and improves the lipids[J]. Am J Med, 2016, 129(7): 731-739.
- [3] SANKAR D, RAO M R, SAMBANDAM G, et al. Effect of sesame oil on diuretics or beta-blockers in the modulation of blood pressure, anthropometry, lipid profile, and redox status[J]. Yale J Biol Med, 2006, 79(1): 19-26.
- [4] KARATZI K, STAMATELOPOULOS K, LYKKA M, et al. Sesame oil consumption exerts a beneficial effect on endothelial function in hypertensive men[J]. Eur J Prev Cardiol, 2013, 20(2): 202-208.
- [5] 戴洪平,王兴国,余春涛. 芝麻素的研究及开发[J]. 中国油脂, 2003, 28(6): 52-54.
- [6] MAJDALAWIEH A F, MANSOUR Z R. Sesamol, a major lignan in sesame seeds (*Sesamum indicum*): anti-cancer properties and mechanisms of action[J]. Eur J Pharmacol, 2019, 855: 75-89.
- [7] SALEEM T S, BASHA S D, MAHESH G, et al. Analgesic, anti-pyretic and anti-inflammatory activity of dietary sesame oil in experimental animal models [J]. Pharmacologia, 2011, 2(6): 172-177.
- [8] BOULBAROUD S, MESFIOUI A, ARFAOUI A, et al. Preventive effects of flaxseed and sesame oil on bone loss in ovariectomized rats[J]. Pak J Biol Sci, 2008, 11(13): 1696-1701.
- [9] ASOKAN S, EMMADI P, CHAMUNDESWARI R. Effect

- of oil pulling on plaque induced gingivitis: a randomized, controlled, triple – blind study [J]. *Indian J Dent Res*, 2009, 20(1): 47 – 51.
- [10] 李子祥,邓敏,王晨悦,等. 基于 UPLC/Q – TOF MS/MS 的花生油成分分析[J]. *中国油脂*,2021,46(3): 122 – 127.
- [11] LI M M,JIANG Z E,SONG L Y, et al. Antidepressant and anxiolytic – like behavioral effects of erucamide, a bioactive fatty acid amide, involving the hypothalamus – pituitary – adrenal axis in mice[J]. *Neurosci Lett*, 2017, 640: 6 – 12.
- [12] MITCHELL C A, DAVIES M J, GROUNDS M D, et al. Enhancement of neovascularization in regenerating skeletal muscle by the sustained release of erucamide from a polymer matrix [J]. *J Biomater Appl*, 1996, 10 (3): 230 – 249.
- [13] HAMBERGER A, STENHAGEN G. Erucamide as a modulator of water balance: new function of a fatty acid amide[J]. *Neurochem Res*, 2003, 28(2): 177 – 185.
- [14] LEE J S, KIM Y A, JANG Y J, et al. Dihydrocapsaicin inhibits epithelial cell transformation through targeting amino acid signaling and c – Fos expression [J/OL]. *Nutrients*, 2019, 11 (6): 1269 [2021 – 08 – 01]. <https://doi.org/10.3390/nu11061269>.
- [15] XIE L, XIANG G H, TANG T, et al. Capsaicin and dihydrocapsaicin induce apoptosis in human glioma cells via ROS and Ca²⁺ mediated mitochondrial pathway [J]. *Mol Med Rep*, 2016, 14(5): 4198 – 4208.
- [16] SHI S M, LI C Y, ZHANG Y L, et al. Dihydrocapsaicin inhibits cell proliferation and metastasis in melanoma via down – regulating *beta* – catenin pathway [J/OL]. *Front Oncol*, 2021, 11: 648052 [2021 – 08 – 01]. <https://doi.org/10.3389/fonc.2021.648052>. ecollection2021.
- [17] ADAMS M J, AHUJA K D, GERAGHTY D P. Effect of capsaicin and dihydrocapsaicin on in vitro blood coagulation and platelet aggregation [J]. *Thromb Res*, 2009, 124(6): 721 – 723.
- [18] ASSMANN K E, ADJIBADE M, HERCBERG S, et al. Unsaturated fatty acid intakes during midlife are positively associated with later cognitive function in older adults with modulating effects of antioxidant supplementation [J]. *J Nutr*, 2018, 148(12): 1938 – 1945.
- [19] ASTUDILLO A M, MEANA C, GUIJAS C, et al. Occurrence and biological activity of palmitoleic acid isomers in phagocytic cells [J]. *J Lipid Res*, 2018, 59 (2): 237 – 249.
- [20] 闫军钱, 谢泽慧, 俞发荣. 十八碳烯酸对人 SMMC – 7721 细胞 PI3K – Akt 转导信号的影响 [J]. *中国临床研究*, 2019, 32(1): 3 – 9.
- [21] SERAFINI M, PELUSO I, RAGUZZINI A. Flavonoids as anti – inflammatory agents [J]. *Proc Nutr Soc*, 2010, 69 (3): 273 – 278.
- [22] GUAN L P, LIU B Y. Antidepressant – like effects and mechanisms of flavonoids and related analogues [J]. *Eur J Med Chem*, 2016, 121(2): 47 – 57.
- [23] PETERSON J, DWYER J, ADLERCREUTZ H, et al. Dietary lignans: physiology and potential for cardiovascular disease risk reduction [J]. *Nutr Rev*, 2010, 68(10): 571 – 603.
- [24] PELLEGRINI N, VALTUENA S, ARDIGO D, et al. Intake of the plant lignans matairesinol, secoisolariciresinol, pinoresinol, and lariciresinol in relation to vascular inflammation and endothelial dysfunction in middle age – elderly men and post – menopausal women living in northern Italy [J]. *Nutr Metab Cardiovasc Dis*, 2010, 20 (1): 64 – 71.
- [25] SU S, CHENG X L, WINK M. Cytotoxicity of arctigenin and matairesinol against the T – cell lymphoma cell line CCRF – CEM [J]. *J Pharm Pharmacol*, 2015, 67(9): 1316 – 1323.
- [26] CHOI S W, PARK K I, YEON J T, et al. Anti – osteoclastogenic activity of matairesinol via suppression of p38/ERK – NFATc1 signaling axis [J]. *BMC Complement Altern Med*, 2014, 14(1): 1 – 8.
- [27] HE J Z, WANG S D, WU T X, et al. Effects of ginkgoneolic acid on the growth, acidogenicity, adherence, and biofilm of *Streptococcus mutans* in vitro [J]. *Folia Microbiol (Praha)*, 2013, 58(2): 147 – 153.
- [28] ZHOU D Y, JIANG C Y, FU C H, et al. Antiproliferative effect of 2 – hydroxy – 6 – tridecylbenzoic acid from ginkgo biloba sarcotestas through the aryl hydrocarbon receptor pathway in triple – negative breast cancer cells [J]. *Nat Prod Res*, 2020, 34(6): 893 – 897.