

## 楝叶吴茱萸和臭辣树种子油中十八碳链 不饱和脂肪酸成分的分析鉴定

廖学焜 李宝灵 郭慧然

(中国科学院华南植物研究所, 广州 510650)

**摘要** 用“远端羧基的化学修饰”、色谱-质谱方法分离鉴定了楝叶吴茱萸和臭辣树种子油中的十八碳不饱和脂肪酸, 含常见的亚油酸和不常见的10-十八碳烯酸, 以及在植物中首次发现的9, 13, 15-十八碳三烯酸。楝叶吴茱萸和臭辣树种子油的脂肪酸组成(%)分别为: 棕榈酸 10.1, 10.7; 硬脂酸 1.0, 1.9; 棕榈油酸 21.2, 20.7; 10-十八碳烯酸 28.5, 31.7; 亚油酸 24.2, 17.5; 9, 13, 15-十八碳三烯酸 15.0, 14.9。

**关键词** 楝叶吴茱萸; 臭辣树; 10-十八碳烯酸; 9, 13, 15-十八碳三烯酸

## SEPARATION AND IDENTIFICATION OF C<sub>18</sub> UNSATURATED FATTY ACIDS IN THE SEED OILS OF *EUODIA MELIAEFOLIA* BENTH. AND *E. FARGESII* DODE

Liao Xuekun Li Baoling Guo Huiran

(South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guangzhou 510650)

**Abstract** The C<sub>18</sub> unsaturated fatty acids in the seed oils of *Euodia meliaefolia* and *E. fargesii* were separated and identified by means of remote functional group modification method and GC/MS. An usual linoleic acid, unusual 10-octadecenoic acid and a new conjugated acid as 9, 13, 15-octadecatrienoic acid were found. The composition of fatty acids in seed oils of *E. meliaefolia* and *E. fargesii* were palmitic 10.1%, 10.7%; stearic 1.0%, 1.9%; palmitoleic 21.2%, 20.7%; 10-octadecenoic 28.5%, 31.7%; linoleic 24.2%, 17.5% and 9, 13, 15-octadecatrienoic 15.0%, 14.9%, respectively.

**Key words** *Euodia meliaefolia*; *Euodia fargesii*; 10-octadecenoic acid; 9, 13, 15-octadecatrienoic acid

关于楝叶吴茱萸 (*Euodia meliaefolia* Benth.) 和臭辣树 (*E. fargesii* Dode) 种子油成分的研究, 我们曾报道过其脂肪酸组成(%)分别为棕榈酸 10.1, 10.7; 硬脂酸 1.0, 1.9; 十六碳烯酸 21.2, 20.7; 油酸 28.5, 31.7; 亚油酸 24.2, 17.5; 亚麻酸 15.0, 14.9<sup>[1]</sup>。后来, 分析证实其中的十六碳烯酸是顺-9-十六碳烯酸, 俗称棕榈油酸<sup>[2]</sup>。最近我们对十八碳链的不饱和脂肪酸部分进行了色谱-质谱分析, 发现有参考文献[1]报道不相一致的成分。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料

楝叶吴茱萸种子采自广州; 臭辣树种子采自湖南宜章。  
用石油醚(b.p. 30-60℃), 室温下浸泡提取油样。

### 1.2 脂肪酸噁唑啉衍生物的制备

将油样按常规的皂化-酸化法提取其混合脂肪酸。

参考噁唑啉衍生物制备方法<sup>[1]</sup>, 分别称取上述所得的混合脂肪酸各 60mg, 2-氨基-2-甲基丙醇各 240mg 于 10ml 磨口心型瓶中, 附上空气冷却管, 置于 180℃ 恒温反应 1h。冷却后, 用醋酸乙酯 3×1ml 萃取, 合并醋酸乙酯层, 用少量蒸馏水洗 2 次, 无水硫酸钠干燥后, 供分析。

### 1.3 色谱-质谱分析

INCOS 50 GC/MS/DS 联用仪, 气相色谱条件为 DB-5 石英毛细管柱 (0.25mm×30 m), 柱温从 150℃ 开始, 保持 2min 后以 5℃/min 速率升至 230℃, 保持 10min, 汽化室温度 240℃, 载气为氮气。

质谱分析条件: 离子源为电子轰击源(EI), 电子能为 70eV, 离子源温度 170℃。

### 1.4 不饱和脂肪酸的双键位置的确定

由电子轰击质谱的特征谱峰直接指示双键位置<sup>[3,4]</sup>。将长链不饱和脂肪酸制成噁唑啉衍生物后, 由于杂环体系的强正电荷定域作用, 减弱双键自由位移的倾向, 使双键移动限制在有限的范围, 使在双键碳原子 n 与 n-1 相邻碳原子之间产生质量差为 12mu 的碎片离子, 从而直接指示双键的位置。

## 2 结果与讨论

楝叶吴茱萸和臭辣树种子油的脂肪酸甲酯气相色谱图, 或其脂肪酸噁唑啉衍生物的总离子流色谱图及质谱图均相似, 表明两者在脂肪酸成分上相同。图 1-3 和表 1 为其质谱图及分析结果。

十八碳烯酸(C<sub>18:1</sub>)的碳链离子系列中, 各相邻碳原子离子的质量差均为 14mu, 只有 m/z 210 (C<sub>9</sub>)/222(C<sub>10</sub>) 之间出现 12mu 的间隔, 指明该烯酸中 C<sub>10</sub>/C<sub>11</sub> 之间存在 1 对双键, 即 10-十八碳烯酸。

十八碳二烯酸(C<sub>18:2</sub>)的碳链离子系列中, 有 m/z 196(C<sub>8</sub>)/208(C<sub>9</sub>)、m/z 236(C<sub>11</sub>)/248(C<sub>12</sub>) 位置出现异常质量差 12mu, 指明该酸存在 2 对双键, 位置在 C<sub>9</sub> 和 C<sub>12</sub>, 证明它是 9, 12-十八碳二烯酸, 即俗称的亚油酸。

十八碳三烯酸(C<sub>18:3</sub>)的碳链离子系列中, 在 m/z 196(C<sub>8</sub>)/208(C<sub>9</sub>)、m/z 250(C<sub>12</sub>)/262(C<sub>13</sub>) 以及 m/z 276(C<sub>14</sub>)/288(C<sub>15</sub>) 位置出现异常质量差 12mu, 指明该酸的碳链上存在有 3 对双键, 分别位于 C<sub>9</sub>、C<sub>13</sub> 和 C<sub>15</sub> 位置, 且 C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub> 之间形成一共轭键, 表明它是一种共轭的 9, 13, 15-十八碳三烯酸。

以上分析结果证明, 原有文献<sup>[1]</sup>报道的油酸是 10-十八碳烯酸, 亚麻酸是 9, 13, 15-十八碳三烯酸。

表1 椴叶吴茱萸和臭辣树的十八碳不饱和脂肪酸噁唑啉衍生物离子系列  
Table 1 The ion series of the oxazoline derivatives of C<sub>18</sub> unsaturated fatty acids of *E. meliaefolia* and *E. fargesii*

系列离子 Ion series	脂肪酸噁唑啉衍生物 Oxazoline derivatives of fatty acids			系列离子 Ion series	脂肪酸噁唑啉衍生物 Oxazoline derivatives of fatty acids		
	18:1 (10)	18:2 (9, 12)	18:3 (9, 13, 15)		18:1 (10)	18:2 (9, 12)	18:3 (9, 13, 15)
C <sub>11</sub> (a)	113	113	113	C <sub>11</sub>	236	236*	236
C <sub>11</sub> (b)	126	126	126	C <sub>12</sub>	250	248*	250*
C <sub>12</sub>	140	140	140	C <sub>13</sub>	264	262	262*
C <sub>13</sub>	154	154	154	C <sub>14</sub>	278	276	276*
C <sub>14</sub>	168	168	168	C <sub>15</sub>	292	290	288*
C <sub>15</sub>	182	182	182	C <sub>16</sub>	306	304	302
C <sub>16</sub>	196	196*	196*	C <sub>17</sub>	320	318	316
C <sub>17</sub>	210*	208*	208*	C <sub>18</sub>	335	333	331
C <sub>18</sub>	222*	222	222				

(a) 麦氏重排离子 McLafferty rearrangement ion;  
(b) 系列的起始离子 Initial member of the ion series;  
\* 特征离子 Diagnostic ion.

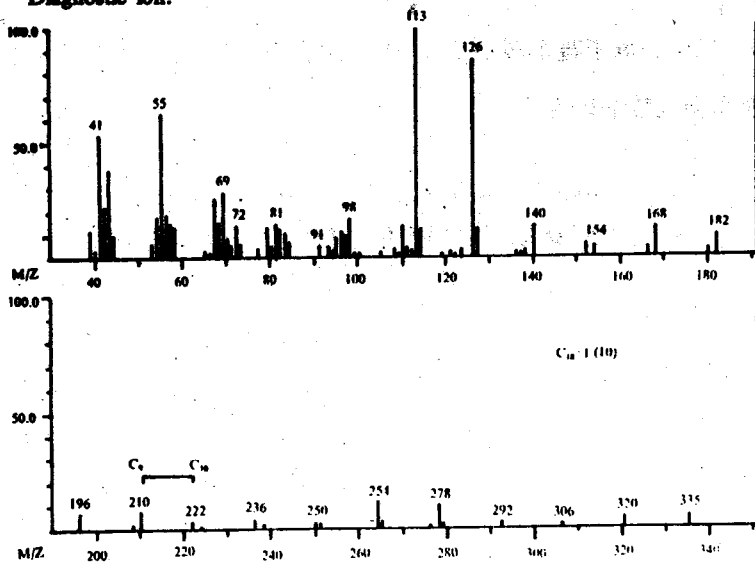


图1 10-十八碳烯酸噁唑啉衍生物的质谱图  
Fig. 1 Mass spectrum of the oxazoline derivative of 10-octadecenoic acid (C<sub>18:1</sub>).

从现有资料报道所知，自然界某些植物种类含有不同双键位置和结构的共轭十八碳三烯酸，但是，在椴叶吴茱萸和臭辣树种子油中出现双键位置  $\Delta^{9,13,15}$  类型的共轭十八碳三烯酸，在植物中属首次发现。

10-十八碳烯酸在油脂植物中属不常见的脂肪酸。山龙眼科的 *Hicksbeachia pinnatifolia* 种子油中含这种脂肪酸，占其不饱和脂肪酸部分的36% (总脂肪酸量的8.7%)<sup>[5]</sup>，而现发现的椴叶吴茱萸和臭辣树种子油中所含的10-十八碳烯酸比前者高，分别占总脂肪酸的28.5%和31.7%。

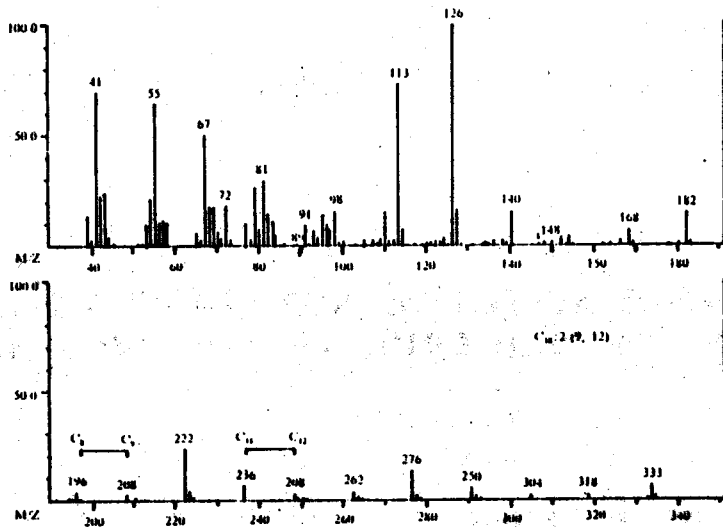


图2 亚油酸噁唑啉衍生物的质谱图

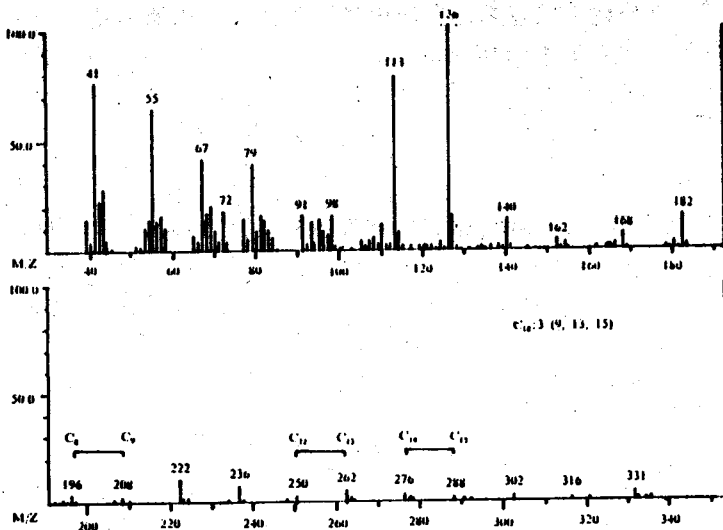
Fig. 2 Mass spectrum of the oxazoline derivative of linoleic acid ( $C_{18:2}$ )

图3 9, 13, 15-十八碳三烯酸噁唑啉衍生物的质谱图

Fig. 3 Mass spectrum of the oxazoline derivative of 9, 13, 15-octadecatrienoic acid ( $C_{18:3}$ )

## 参考文献

- 1 中国油脂植物编写委员会. 中国油脂植物. 北京: 科学出版社, 1987, 228, 231, 584-605
- 2 廖学焜, 李宝灵, 郭慧然. 椴叶吴茱萸和臭辣树种子油中十六碳烯酸的分离鉴定. 中国科学院华南植物研究所集刊, 第十集, 北京: 科学出版社, 1995, 117-120
- 3 Zhang J Y et al. Chemical modification in mass spectrometry IV. 2-alkenyl-4,4-dimethyl-oxazolines as derivatives for the double bond location of ion-chain olefinic acid. *Biochemical and Environmental Mass Spectrometry*, 1988, 15:33-44
- 4 Spitzer V et al. Electron impact mass spectra of the oxazoline derivatives of some conjugated diene and triene  $C_{18}$  fatty acids. *J Amer Oil Chem Soc*, 1994, 71(8):873-876
- 5 Vickery J R. The fatty acid composition of the seed oil of Proteaceae: A chemotaxonomic study. *Phytochemistry*, 1971, 10(1):123-130