

富含 11- 廿碳烯酸的黄花倒水莲种子油

廖学焜 王会平 李宝灵

(中国科学院华南植物研究所, 广州 510650)

摘要 应用气相色谱和色谱-质谱方法分析鉴定了黄花倒水莲种子油的脂肪酸成分, 其脂肪酸组成(%)为癸酸 0.3, 月桂酸 0.3, 肉豆蔻酸 0.1, 棕榈酸 1.9, 硬脂酸 2.3, 花生酸 2.6, 油酸 3.8, 11-廿碳烯酸 88.5, 一个未鉴定成分 0.2。远志科植物中出现高含量的 11-廿碳烯酸属首次报道。

关键词 远志科; 黄花倒水莲; 种子油; 11-廿碳烯酸

中图分类号 Q946.81

HIGH CONTENT OF 11-EICOSENOIC ACID IN THE SEED OIL OF *POLYGALA FALLAX* HEMSL.

Liao Xuekun Wang Huiping Li Baoling

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

Abstract In this paper, the fatty acid components of the seed oil of *Polygala fallax* was analysed and identified by means of GC and GC/MS. These fatty acids (%) were found to be capric 0.3, lauric 0.3, myristic 0.1, palmitic 1.9, stearic 2.3, arachidic 2.6, oleic 3.8, 11-eicosenoic 88.5, and an unidentified component 0.2. It is reported for the first time in plant of Polygalaceae family with a high content of 11-eicosenoic acid.

Key words *Polygala fallax*; Polygalaceae; Seed oil; 11-Eicosenoic acid

黄花倒水莲(*Polygala fallax* Hemsl.), 又名黄花远志、倒吊黄、黄花参, 野生灌木或小乔木, 产于我国江西、福建、湖南、广东、广西和云南。它的根或全株为民间用药, 具补益、强壮、祛湿、散瘀功效, 治虚弱虚肿、急慢性肝炎、腰腿酸痛、跌打损伤^[1]。它的种子含油。从现有资料所知, 未见有关种子油的研究报道, 甚至整个远志科植物种子油的研究也少见报道^[2,3]。本文研究黄花倒水莲种子油的脂肪酸成分, 发现它富含 11-廿碳烯酸, 可供资源利用参考。另外, 11-廿碳烯酸在远志科的存在与分布对于该科植物在分类系统位置上的争议, 或许能提供佐证信息。

1 试验与结果

1.1 试验材料

黄花倒水莲种子采自广东乳源天井山。种子油提取: 风干的种子 20 g, 粉碎, 用石油醚(b.p. 30-60℃)室温浸泡, 蒸除溶剂后, 得粗油 6 g, 得油率 30%。

本项工作承蒙李用华、陆碧瑶、李志祐同志的支持与帮助, 特此致谢。

1998-04-30 收稿; 1998-11-11 修回

1.2 油的脂肪酸成分分析

采用 KOH-MeOH 简易酯化法^[4] 将油样甲酯化, 供气相色谱及色质联用分析。

分析条件: SP2305 型气相色谱, 不锈钢柱 (3 m × 4 mm), 填料 SP2330, 氢火焰离子检测器, 汽化室温度 240 °C, 柱温 205 °C, 检测器温度 240 °C, 载气为氮气, 柱前压 2.7 kg cm⁻²。

用标准脂肪酸甲酯的色谱峰保留时间定性分析。脂肪酸的含量按色谱峰面积作归一化法计算。脂肪酸组成 (%) 为: 癸酸 0.3, 月桂酸 0.3, 肉豆蔻酸 0.1, 棕榈酸 1.9, 硬脂酸 2.3, 花生酸 2.6, 油酸 3.8, 11-廿碳烯酸 88.5, 一个未鉴定酸含量为 0.2。

1.3 廿碳烯酸甲酯的色谱-质谱分析

INCOS 50 GC/MS 联用仪, 气相色谱条件: DB-5 石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm), 柱温从 150 °C 开始, 保持 2 min 后以 5 °C min⁻¹ 速率升至 230 °C, 保持 10 min, 汽化室温度 240 °C, 载气为氮气。

质谱分析条件: 离子源为电子轰击源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 170 °C。质谱鉴定为 m/z: 324 (分子离子峰), 292, 274, 263, 250, 222, 208, 194, 180, 166, 152, 138, 129, 123, 111, 97, 87, 83, 74, 69, 55 (基峰), 43, 41, 39。

根据 EPA/NIH 质谱数据库检索和查阅质谱资料^[5], 推断该化合物为 11- 廿碳烯酸甲酯 (11-eicosenoic acid, methyl ester)。

1.4 廿碳烯酸噁唑啉衍生物的色谱-质谱分析

将油样按常规的皂化-酸化法提取其混合脂肪酸。

脂肪酸噁唑啉衍生物制取: 称取上述所得混合脂肪酸 50 mg, 2-氨基-2-甲基丙醇 250 mg 于 10 ml 磨口心形瓶中, 附上空气冷却管, 置于 180 °C 恒温反应 1 h。冷却后, 用醋酸乙酯萃取 (3 × 1 ml), 合并醋酸乙酯层, 用少量蒸馏水洗 2 次, 无水硫酸钠干燥, 供分析。

日本岛津 QP5000 GC/MS 联用仪, 气相色谱条件: DB-1 石英毛细管柱 (28 m × 0.25 mm), 柱温 150 °C 开始, 保持 2 min 后以 5 °C min⁻¹ 速率升至 250 °C, 保持 10 min, 汽化室温度 270 °C, 载气为氮气。

质谱条件: 离子源为电子轰击源, 电子能量为 70 eV。质谱显示的碳链离子系列 m/z: 113 (C₂), 126 (C₃), 140 (C₄), 154 (C₅), 168 (C₆), 182 (C₇), 196 (C₈), 210 (C₉), 224 (C₁₀), 236 (C₁₁), 250 (C₁₂), 264 (C₁₃), 278 (C₁₄), 292 (C₁₅), 306 (C₁₆), 320 (C₁₇), 334 (C₁₈), 348 (C₁₉), 363 (C₂₀)。

依据质谱特征谱峰确定双键位置^[6]。碳链离子系列中, 各相邻离子间质量差为 14 amu, 仅有 m/z 224 (C₁₀) 和 236 (C₁₁) 之间出现异常的质量差为 12 amu。证明 C₁₁ 与 C₁₂ 之间存在 1 对双键, 可知该脂肪酸为 11- 廿碳烯酸, 与前者鉴定结果相一致。

2 讨论

经气相色谱和色谱-质谱联用仪分析, 黄花倒水莲种子油的脂肪酸组成 (%) 为: 癸酸 0.3, 月桂酸 0.3, 肉豆蔻酸 0.1, 棕榈酸 1.9, 硬脂酸 2.3, 花生酸 2.6, 油酸 3.8, 11- 廿碳烯酸 88.5,

一个未鉴定成分 0.2。以往所知, 某些植物油中, 存在着少量的廿碳烯酸, 但后来也发现含廿碳烯酸量高的植物种类, 如池花科的池花 (*Limnanthes douglasii*) 种子油含 5-廿碳烯酸 65%^[7], 无患子科的倒地铃 (*Cardiospermum halicacabum*) 种子油含 11-廿碳烯酸 42%^[8]。我们从远志科黄花倒水莲种子油中发现高含量的 11-廿碳烯酸, 为长碳链烯酸利用添加新资源。这些长链烯酸被研究用于合成不饱和的酯蜡 (wax ester), 供制造润滑油添加剂和聚氯乙烯 (PVC) 增塑剂等^[9]。

远志科植物系统位置争议较多, 被不同的学者置于不同的位置。在 G. Bentham 及 J. D. Hooker 系统中置于侧膜胎座目 Parietales 与石竹目 Caryophyllales 之间; E. Warming 将其置于无患子目 Sapindales 中, 位于槭树科 Aceraceae 之后; 在 Engler 系统中, 则出现于牻牛儿苗目 Geraniales 远志亚目 Polygalineae 中, 而 R. Chodat 在其专著中将其描写成“一个与任何其他科都无紧密亲缘”的科。J. Hutchinson (1967) 把它和 Krameriaceae、Trigoniaceae 及 Vochysiaceae 作为远志目 Polygales 放在堇菜目 Violaes 和 Laosales 之后^[10]。现在, 从远志科和无患子科的某些植物种子油中均发现富含 11-廿碳烯酸, 反映出远志科与无患子科之间在系统位置上存在一定的亲缘关系。E. Warming 将远志科置于无患子目 Sapindales 中可能是适合的。

参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典, 下册. 上海: 上海人民出版社, 1977, 4264
- 2 Nazirow A I. Milkwort family plants used in folk medicine. Med Zh Uzb, 1972, 77:60-61 (CA, 1972, 77:137353b)
- 3 Eckey E W. Vegetable Fats and Oils. Reinhold, New York, 1954, 562
- 4 Svennerholm L. Distribution and fatty acid composition of phosphoglyceride in normal human brain. J Lipid Res, 1968, 9:570-579
- 5 Heller S R. EPA/NIH/Mass Spectral Data Base. U S Government Printing Office, Washington, 1978, Vol. 3:2501
- 6 Zhang J Y et al. Chemical modification in mass spectrometry IV. 2-alkenyl-4,4-dimethyl-oxazoline as derivatives for the double bond location of long-chain olefinic acids. Biomedical and Environmental Mass Spectrometry, 1988, 15:33-34
- 7 Phillips B E, Smith Jr C R, Tallent W H. Lipids. 1971, 6:93
- 8 Chisholm M J, Hopkins C Y. Fatty acids of the seed oil of *Cardiospermum halicacabum*. Can J Chem, 1958, 36: 1537-1540 (CA, 1959, 53:7629c)
- 9 Chang S P, Rothfus J A. Enrichment of eicosenoic and docosadienoic acid. J Am Oil Chem Soc, 1977, 54(11): 549-552
- 10 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志, 第 43 卷第三分册. 北京: 科学出版社, 1997, 132-152