

## 猫儿屎种子油中十六碳烯酸的分离鉴定

王会平 颜其玉 廖学焜

(中国科学院华南植物研究所, 广州)

**摘要** 猫儿屎种子油含十六碳烯酸55.9%。通过浸渍硝酸银载体的柱分离、微量臭氧氧化裂解和色谱—质谱鉴定, 以及红外光谱分析, 确证此酸为顺- $\Delta^7$ -十六碳烯酸。

**关键词** 猫儿屎; 木通科; 种子油; 顺- $\Delta^7$ -十六碳烯酸

猫儿屎 (*Decaisnea fargesii* Franch.) 又名矮杞树、猫屎瓜、猫屎筒、鬼指梅, 是木通科的一种野生植物。我国云南、广西、贵州、四川、陕西、湖北、湖南、安徽、江西、浙江等省(区)有分布。

它的果实为浆果, 果皮含橡胶(含胶21.9%); 果瓢白色, 可食, 也可酿酒、制糖<sup>[2]</sup>, 其根及果实入药<sup>[1]</sup>。它的种子含油18.5—20.5%, 油的碘值92.3—92.9, 皂化值197.3, 脂肪酸组成: 肉豆蔻酸微量至0.4%, 棕榈酸10.6—13.1%, 硬脂酸1.7—1.8%, 十六碳烯酸46.4—55.9%, 油酸22.9—25.8%, 亚油酸8.9—11.1%, 亚麻酸1.4%<sup>[3]</sup>。

它的种子油富含十六碳烯酸, 双键位置尚未分析确定。为了确证它的结构, 有助于开发利用该油脂植物资源, 本文就十六碳烯酸作进一步的分析鉴定。

### 实 验 部 分

#### (一) 试验材料来源和分析样品制备

猫儿屎种子采自四川什方。

种子(风干)经捣烂, 用石油醚(60—90℃)浸提(室温), 过滤浸提液, 用旋转蒸发器减压蒸除溶剂, 制得粗油样。采用实验室常规的皂化—酸化—酯化方法, 制备脂肪酸甲酯。

#### (二) 十六碳烯酸甲酯的分离提取

用柱层析分离方法, 柱长80cm, 内径2cm。浸渍20%硝酸银溶液的硅胶50g(烘干), 用石油醚(60—90℃)调成浆状, 湿法装柱(用黑色纸张包扎分离柱)。加入混合脂肪酸甲酯样品1.9g。洗脱液为石油醚—乙醚溶剂系统, 比例(v/v)分别为: 98:2, 300ml; 96:4, 300ml; 92:8, 200ml; 84:16, 100ml依次洗脱, 收集25—30ml为1流份。用气相色谱检测, 归并十六碳烯酸甲酯流份, 蒸除溶剂后得十六碳烯酸甲酯0.4g, 纯度99.0%(色谱纯)。

#### (三) 臭氧氧化反应

臭氧发生器装置(自备), 氧气经净化系统通入臭氧发生器产生臭氧, 然后导入冰浴的十六碳烯酸甲酯—正己烷(纯化的)溶液, 臭氧化15分钟, 此时, 反应尾气吸收瓶(盛醋酸碘溶液)出现白色气体为反应终点。然后将臭氧化反应瓶离开冰浴, 导入氮气除去残留臭氧。

臭氧反应液中加入蒸馏水 2 ml 和少许锌粉, 置于热水浴中水解 15 分钟, 冷却, 用乙醚抽提。抽提物经 2,4-硝基苯肼试剂检验, 产生黄色沉淀, 表明内含醛类化合物。抽提物经水洗后, 用无水硫酸钠干燥, 蒸除溶剂后得臭氧化产物。

用壬醛作对照进行薄板层析检定, 臭氧化产物含壬醛。经气相色谱分析, 原有十六碳烯酸甲酯(峰)消失, 壬醛(峰)为强峰, 含量 51.3%。

#### (四) 色谱—质谱分析

质谱 ZAB-HS 型, 电子轰击源(EIM), 电离电压 70 eV

气相色谱 HP-5840 型, 毛细管柱, 涂布 5% SE-54, 氢火焰离子检测器。汽化温度 280 °C, 柱温为程序升温: 45 °C 进样, 升温速度 15 °C/min 至 220 °C, 载气为氦气, 流量 20 ml/min。

色谱—质谱分析数据表明, 十六碳烯酸甲酯经臭氧化反应, 产生壬醛和 7 碳醛酯化合物。壬醛  $m/e$ : 142 (分子离子峰), 124, 114, 98, 95, 82, 81, 70, 69, 57 (基峰); 7 碳醛酯  $m/e$ : 158 (分子离子峰), 129, 111, 98, 93, 87, 83, 74 (基峰), 59, 55。

根据以上分析数据, 查对有关文献<sup>[6,8]</sup>, 证明十六碳烯酸甲酯的双键位置在  $C_7(\Delta^7)$ ; 经红外光谱检测,  $970\text{cm}^{-1}$  位置没有显示出有吸收峰, 证明它属顺式结构, 该脂肪酸为顺- $\Delta^7$ -十六碳烯酸。

### 结果与讨论

1. 通过分离鉴定, 十六碳烯酸甲酯经臭氧化分解产生壬醛和 7 碳醛酯化合物, 证明其双键是在羧基端第 7 碳位置; 经红外光谱检测为顺式双键构式。从而证明猫儿屎种子油中的十六碳烯酸为顺- $\Delta^7$ -十六碳烯酸。

2. 猫儿屎种子油富含顺- $\Delta^7$ -十六碳烯酸, 拟可作合成引诱雄性红铃虫的活性物质(顺- $\Delta^7$ -十六碳烯醇乙酯—己诱 hexalur<sup>[5,7]</sup>的原料。已诱迷向法防治红铃虫, 效果显著<sup>[4]</sup>。

### 参 考 文 献

- (1) 江苏新医学院《中药大辞典》编写组, 1975: 中药大辞典。上海人民出版社, 4575。
- (2) 云南省植物研究所, 1979: 云南植物志。2 卷, 科学出版社, 12—13 页。
- (3) 中国油脂植物编写委员会, 1987: 中国油脂植物。科学出版社, 100 页。
- (4) 邱式邦, 1974: 美国昆虫激素的研究与应用情况。国外农业科学技术资料(植物保护), 2: 35—43。
- (5) Green, N.; M. Jacobson and J. C. Keller, 1969: *Experientia*, 25: 682。
- (6) Heller, S. R., 1978: EPA/NIH Mass Spectral Data Base. P. 319。
- (7) Jones, W. A.; M. Jacobson, D. F. Mastin, 1966: *Science*, 152: 1516。
- (8) Stenhagen, E., S. Abrahamsson and F. W. McLafferty, 1974: *Registry of Mass Spectra Data Vol. 1*。

## THE SEPARATION AND IDENTIFICATION OF HEXADECENOIC ACID IN DECAISNEA FARGESII SEED OIL

Wang, Hui Ping; Yan, Qi Yu and Liao Xue Kun  
(South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guangzhou)

**Abstract** The seed oil of *Decaisnea fargesii* Franch. (Lardizabalaceae) contains 55.9% of hexadecenoic acid. Through isolation by column chromatography on an AgNO<sub>3</sub>-impregnated support, microzonolysis was used for double bond localization, GC-MS facilitated identification of certain zonolysis products, and IR analysis, confirmed to be cis- $\Delta^7$ -hexadecenoic acid.

**Key words** *Decaisnea fargesii*; Lardizabalaceae; seed oil; cis- $\Delta^7$ - hexadecenoic acid