

绒毛番龙眼种仁油中脂肪酸组成和脂肪酸二氢噁唑衍生物的 GC-MS 分析

王惠英 喻学俭 易元芬
(中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

0849.754

摘要 本文报道绒毛番龙眼种仁油的脂肪酸组成脂肪酸双键位置, 采用“远端基团修饰”的方法经GC/MS测定, 它的种仁油的主要脂肪酸含量(%)如下: C16:0 3.94, C16:1(9) 4.134, C18:0 3.31, C18:1(9) 19.18, C18:1(11) 13.49, C20:0 32.25, C20:1(11) 2.21, C20:1(13) 8.43, C22:0 6.13, C22:1(13) 1.16, C22:1(15) 5.14.

关键词 绒毛番龙眼; 脂肪酸; 双键定位

绒毛番龙眼 (*Pometia tomentosa* (Bl.) Teysm.) 属无患子科番龙眼属植物, 生长于热带低、中山沟谷雨林中, 乔木, 优势树种。此属我国仅有两种, 各分布在云南和台湾。绒毛番龙眼产于云南南部, 斯里兰卡、中南半岛、印度尼西亚的苏门答腊和爪哇等地亦有分布^[1]。此种采自云南省勐腊县, 前人对无患子科种子油脂脂肪酸的一般分析中^[2], 主含油酸、花生酸、棕榈酸等, 花生酸高达30%以上, 还有约10—20%的成分未能确定结构。基本对绒毛番龙眼的不饱和酸双键定位处于似是而非状态, 我们采用了“远端基团修饰”的方法, 将其脂肪酸缩合为二氢噁唑衍生物(2-Substituted 4,4-dimethyloxazoline derivative) 简称DMOX衍生物, 用GC-MS分析的技术, 正确地确定了绒毛番龙眼种仁油的脂肪酸结构及定量组成。

材料及方法

一、样品取自云南西双版纳勐腊县, 油样的提取和制备脂肪酸方法如下: 采收的种子去壳后得到种仁, 粉碎, 用石油醚作溶剂, 经索氏抽提器多次回流提取, 回收溶剂后得到种仁油。取种仁油2g, 加6% KOH 乙醇溶液10ml, 水浴加热回流2小时, 使油充分皂化, 加水, 冷却, 乙醚提取不皂化物后, 皂液经40%硫酸酸化, 再用乙醚提取三次, 合并乙醚层, 水洗至中性, 加无水硫酸钠干燥, 回收乙醚得总脂肪酸。

二、脂肪酸二氢噁唑衍生物的制备(远端基团修饰法)

化学反应如下:

表1 绒毛番龙眼种仁油脂肪酸组成
Table 1 Fatty acids of the kernel oil of *Pometia tomentosa*

Peak no.	Total (%)	Mol. wt of oxazoline	Structure assigned
1	4.134	307	16:1(9)
2	3.9352	309	16:0
3	19.1846	335	18:1(9)
4	13.4905	335	18:1(11)
5	3.3077	337	18:0
6	2.212	363	20:1(11)
7	8.4302	363	20:1(13)
8	32.2535	365	20:0
9	1.1631	391	22:1(13)
10	5.1431	391	22:1(15)
11	6.1257	393	22:0

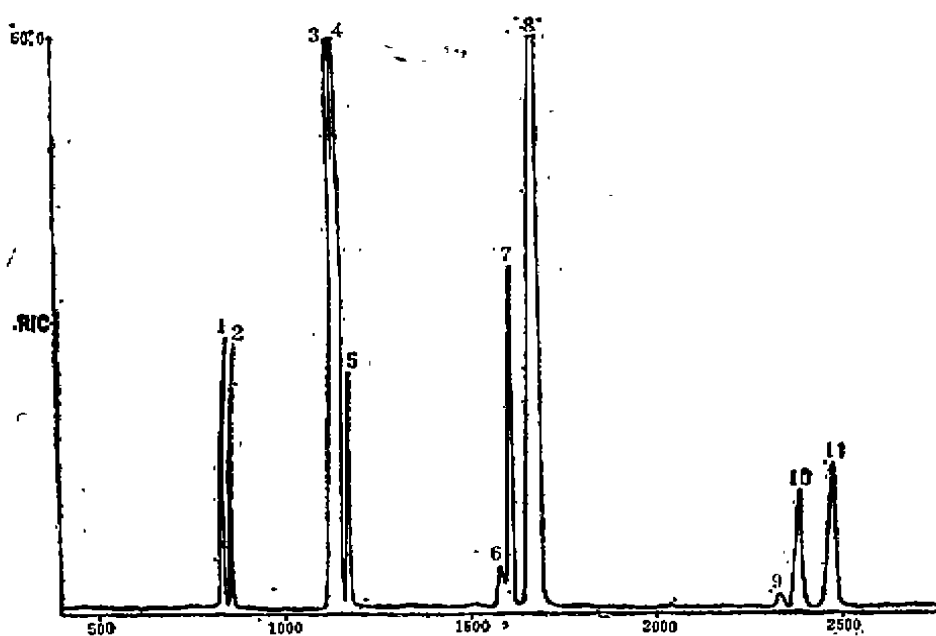


图1 绒毛番龙眼种仁总脂肪酸二氢噁唑啉生物总离子流图
 Fig 1 The series ions of the 2-substituted 4,4-dimethyloxazoline derivatives of the total fatty acids from kernel of *Pometia tomentosa*

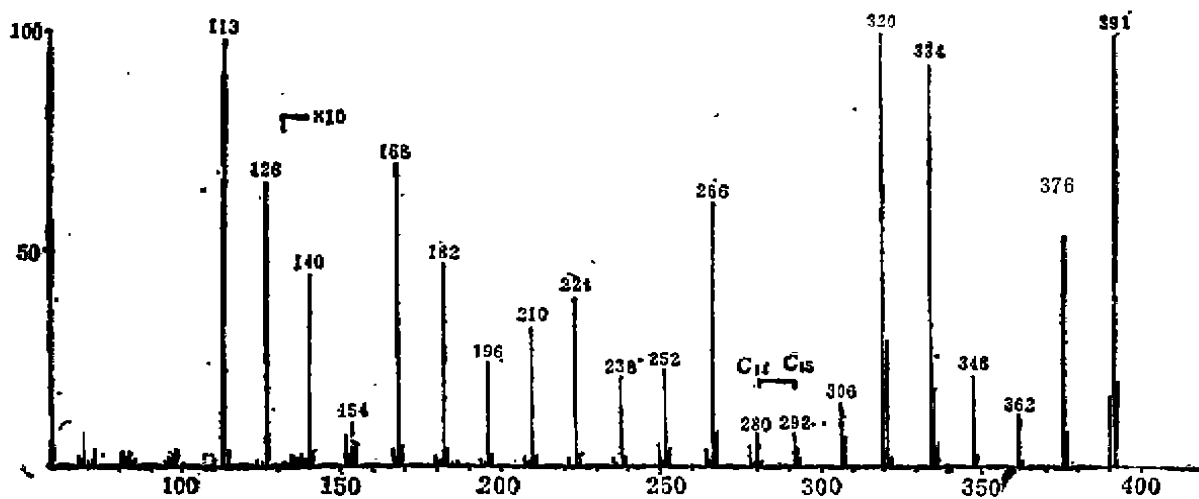
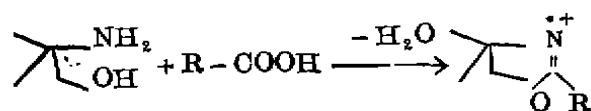


图2 二十二碳烯-15-酸二氢噁唑啉衍生物质谱图
 Fig 2 Mass spectra of 2-substituted 4,4-dimethyloxazoline derivatives of docos-15-enoic

表2 绒毛番龙眼种仁油脂肪酸二氢噁唑衍生物系列离子
Table 2 The series ions of the 2-substituted 4,4-dimethyloxazoline derivatives of the fatty acids from kernel oils of *Pometia tomentosa*

脂肪酸 碳原子数	峰号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		16:1(9)	16:0	18:1(9)	18:1(11)	18:0	20:1(11)	20:1(13)	20:0	22:1(13)	22:1(15)	22:0
C ₃		113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113
C ₅		126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126
C ₇		140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
C ₉		154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154
C ₁₁		168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168
C ₁₃		182	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182
C ₁₅		196*	196	196*	196	196	196	196	196	196	196	196
C ₁₇		208*	210	208*	210	210	210	210	210	210	210	210
C ₁₉		222	224	222	224*	224	224*	224	224	224	224	224
C ₂₁		236	238	236	236*	238	236*	238	238	238	238	238
C ₂₃		250	252	250	250	252	250	252*	252	252*	252	252
C ₂₅		264	266	264	264	266	264	264*	266	264*	266	266
C ₂₇		278	280	278	278	280	278	278	280	278	280*	280
C ₂₉		292	294	292	292	294	292	292	294	292	292*	294
C ₃₁		307	309	306	306	308	306	306	308	306	306	308
C ₃₃				320	320	322	320	320	322	320	320	322
C ₃₅				335	335	337	334	334	336	334	334	336
C ₃₇							348	348	350	348	348	350
C ₃₉							363	363	365	362	362	364
C ₄₁										376	376	378
C ₄₃										391	391	393



操作如下: 取绒毛番龙眼种仁总脂肪酸1mol/l加2-甲基-2-氨基丙醇(AMP)5M, 加热至170℃进行缩合反应, 得脂肪酸二氢噁唑衍生物(DMOX), 经硅胶小柱纯化后, 可直接进行GC-MS分析。

三、GC-MS分析: 仪器为美国Finnigan-4510型GC/MS/DS联用仪, 数据处理使用1NCOS系统, 气相条件为分析柱: SE-54石英弹性毛细管柱30m×0.25mm, 柱温190°—240℃, 程序升温3℃/min, 进样器温度240℃, 分离器温度240℃, 载气: He分流比50:1, 进样量: 0.25μl。

质谱条件: EI离子源, 温度170℃, 电子能量70eV, 发射电流0.25mA, 倍增器电压1200V, 扫描周期1秒。

结果与讨论

1. 绒毛番龙眼种仁脂肪酸DMOX衍生物总离子流图(图1)与相应的脂肪酸甲酯气相

色谱图(省略)基本一致,共分离11个明显的化合物,对各个峰的DMOX衍生物质谱图解析的结果,该油脂肪酸组成见表1。

2. 双键位置的确定:用“远端基团修饰的方法”^[3]将绒毛番龙眼种仁脂肪酸与2-甲基-2-氨基丙醇缩合反应生成二氢噁唑衍生物(DMOX),其质谱图的每一个碳原子都有一个强的特征峰(峰族中的强峰),若相邻碳原子的连结是单键时,两个特征峰之间相差14个质量数,若相邻的两个碳原子n和n-1之间差距是12时,证明第n位碳原子必有一个双键相连。用此方法可方便地鉴别一烯到多烯酸的准确位置。图二即为绒毛番龙眼的DMOX衍生物总离子流图第十一号峰的质谱图,从图中明显看出,除了C₁₄-C₁₅之间的强峰族相差是12外,其余各强峰间差距均为14个质量数,证明第11号峰仅在15位有一个双键连结,其余的碳链均为单键,并且DMOX衍生物的质谱图都有较强的分子离子峰,很容易确定化合物的碳原子数,第11号峰的M⁺为391,证明该化合物为二十二碳烯-15-酸。

3. 同理解析各峰质谱图,确定各化合物结构见表2。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会,1985:中国植物志,47(1):34-36.科学出版社,北京。
 [2] 王惠英等,1982:云南热带、亚热带油脂植物研究.热带植物研究论文报告集,80-99.云南人民出版社,云南。
 [3] 黄知恒等,1987:化学修饰在质谱中的应用 I,长链不饱和脂肪酸的双键定位-2-烯基取代杂环化合物的质谱.化学学报,45(11):1077-1083.

THE COMPOSITION OF FATTY ACIDS AND GC-MS ANALYSIS OF 2-SUBSTITUTED 4,4-DIMETHYLOXAZOLINE DERIVATIVES IN KERNEL OIL OF POMETIA TOMENTOSA

Wang Huiying, Yu Xuejian and Yi Yuanfen

(Kunming Institute of Botany, Academia, Kunming 650204)

Abstract This [paper reported the composition of fatty acids in kernel oil of *Pometia tomentosa* (B1) Teysm. by gas chromatography/Mass spectrometry (GC/MS). The double bond position of these fatty acids has been elucidated by means of "remote functional group modification". The contents of the main fatty acids are as follows (%): C_{16:0} 3.94, C_{16:1(9)} 4.134, C_{18:0} 3.31, C_{18:1(9)} 19.18, C_{18:1(11)} 13.49, C_{20:0} 32.25, C_{20:1(11)} 2.21, C_{20:1(13)} 8.43, C_{22:0} 6.13, C_{22:1(13)} 1.16, C_{22:1(15)} 5.14.

Key words *Pometia tomentosa*; Fatty acid; Double bond location