

白背叶种仁油的提取及成分分析

刘世彪, 彭小列, 易春华, 陈珮珮, 张世鑫

(吉首大学 植物资源保护与利用湖南省高校重点实验室, 湖南 吉首 416000)

摘要: 采用超临界 CO₂ 流体萃取技术(SFE-CO₂)提取了采集于湖南省凤凰县、泸溪县、古丈县和吉首市的白背叶种子的种仁油,种仁油甲酯化后,运用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)测定其化学成分。结果表明,四个采样点的白背叶种仁油共同含有油酸、棕榈酸、亚油酸、硬脂酸和杜鹃花酸,它们的相对含量依次减少。其中前四种为白背叶种仁油的主要组成成分,它们的总和在种仁油中所占的比例是凤凰 98.92%、古丈 96.67%、吉首 94.84%、泸溪 94.58%。

关键词: 白背叶; 种仁油; 成分

中图分类号: Q946.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2009)03-0420-04

Extraction and analysis of kernel oil of *Mallotus apelta*

LIU Shi-Biao, PENG Xiao-Lie, YI Chun-Hua,
CHEN Pei-Pei, ZHANG Shi-Xin

(Key Laboratory of Plant Resources Conservation and Utilization, College of Hunan Province, Jishou University, Jishou 416000, China)

Abstract: Kernel oil of *Mallotus apelta*, obtained by supercritical CO₂ fluid extraction (SFE-CO₂) from the seed of the tree grown at Fenghuang County, Luxi County, Guzhang County and Jishou City of Hunan Province in China, were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) after esterification. The results revealed that oleic acid, palmitic acid, linoleic acid, stearic acid and azelaic acid were the five common components that existed in the kernel oils collected from the four sampling points, with their relative contents reduced in order. The former four components are major compositions of kernel oil, which comprising 98.92% of the oil from Fenghuang County, 96.67% from Guzhang County, 94.84% from Jishou City and 94.58% from Luxi County.

Key words: *Mallotus apelta*; kernel oil; constituents

白背叶(*Mallotus apelta*),又名白鹤叶、白面戟、白面风、白桃叶、白膜树等,为大戟科野桐属小乔木或灌木。入药具清热,解毒,祛湿,止血功能,主治蜂窝组织炎,化脓性中耳炎,鹅口疮,湿疹,跌打损伤,外伤出血等(国家中医药管理局中华本草编委会,1999)。国内外已对白背叶根、茎、叶的化学成分进行了若干研究报道(An等,2001;Cheng等,1998;康飞等,2007;亓晓曼等,2005;单雪琴等,1985),并

发现白背叶的提取物对香蕉炭疽病菌等具有很强的抑制作用(骆焱平等,2005)。李吉来等(2003)、朱斌等(2008)采用GC-MS方法鉴定了白背叶根、叶中的挥发油成分。刘作梅等(2008)利用微波辅助技术萃取了白背叶种子果皮精油,精油提取率为5.8%。但有关白背叶的种仁油成分还未见报道,为此,本文通过超临界CO₂流体萃取技术及气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分析了白背叶种仁油的成分,旨

收稿日期: 2008-06-27 修回日期: 2008-12-23

基金项目: 湖南省教育厅自然科学基金(08C709)[Supported by Natural Science Foundation of Hunan Educational Committee(08C709)]

作者简介: 刘世彪(1965-),男(土家族),湖南保靖人,博士,副教授,主要从事结构植物学和植物资源学研究,(E-mail)liushibiao_1@163.com。

在为白背叶的开发提供参考资料。

1 材料和方法

1.1 实验材料

白背叶果实分别于2007年11月18日、19日、20日、21日采集于湖南省湘西州的凤凰县、泸溪县、古丈县和吉首市四个野外生长点。植株及果实标本经吉首大学植物教研室张代贵副教授鉴定为大戟科植物 *Mallotus apelta*, 标本存于吉首大学植物标本馆。果实于60℃烘干24h, 搓选出种子, 再烘干至恒重, 保存备用。

1.2 实验装置及试剂

FZ102型植物粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司)。HA121-50-01型超临界CO₂流体萃取装置(南京市华安超临界萃取有限公司)。GC-MS-QP2010气相色谱-质谱-电脑联用仪(日本岛津公司), 配NIST05标准质谱。无水乙醇、甲醇、正己烷等为分析纯。CO₂气体纯度99.5%。

1.3 实验方法

1.3.1 种仁油的萃取 将采集于上述四县市的白背叶种子用FZ102型植物粉碎机初次粉碎, 去除种皮, 种仁再次粉碎, 过20目筛。称取200g种仁粉加入萃取罐中, 装好压环密封, 旋紧堵头, 开启冷循环。设定超临界萃取的条件: 萃取压力30Mpa, 萃取温度50℃, 萃取时间2h, CO₂流量30L·h⁻¹。当萃取釜、分离釜I、分离釜II达到设定温度后, 开启CO₂气罐, 打开阀门2(从气罐里放出的CO₂气体经冷凝后成为液体), 再慢慢打开阀门3, 使萃取釜的压力和CO₂气罐压力达到平衡。然后打开高

压泵加压, 当萃取釜的压力达到要求后打开阀门5, 通过阀门5控制萃取釜的压力。分别从分离釜I、分离釜II的下端出料口收集萃取物并称重。萃取物保存于冰箱内备用。萃取率(%)=萃取所得油的质量/萃取所用原料的质量×100%。

1.3.2 种仁油的成分分析 将萃取物参照孙晓萍(2007)的方法进行甲酯化: 取油样0.1mL于10mL离心试管中, 加入2mL硫酸-甲醇溶液(0.4mol/L), 混匀后于60℃水浴上酯化5min, 冷却, 加入正己烷2mL进行萃取。静置分层后取上层清液加入无水碳酸钠干燥过夜, 离心, 取上层清液供GC-MS分析。GC-MS条件: Rtx-5ms弹性石英毛细管柱(25m×0.25mm×0.25μm), 载气氮气, 总流量24.4mL/min, 柱流速0.92mL/min; 分流进样, 进样量0.6μL, 分流比50:1; 程序升温: 柱初始温度150℃, 保留2min, 以4℃/min上升到250℃, 保留4min。进样品温度230℃, 气化室温度250℃, 压力84.7kPa; EI离子源, 电子能量70eV, 离子源温200℃, 接口温度230℃。

2 结果与分析

运用上述超临界CO₂流体萃取法, 得到白背叶种仁油的萃取率分别为凤凰县19.62%、泸溪县20.27%、古丈县17.32%和吉首市16.40%。对甲酯化后的种仁油进行GC-MS分析, 得到各采样点的总离子流图(图1~4)。通过NIST05的质谱数据库进行检索, 将所得的质谱图与标准谱图对照, 确定四个地区的白背叶种仁油的成分及其相对含量(表1)。

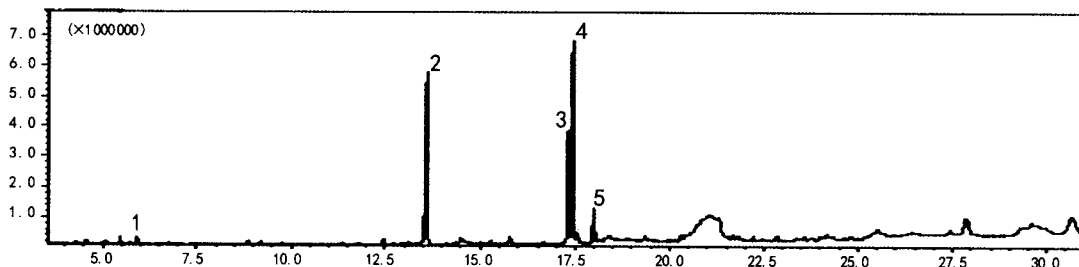


图1 凤凰县白背叶种仁油的总离子流图

Fig. 1 TIC diagram of the kernel oil of *Mallotus apelta* from Fenghuang County

表1显示, 经GC-MS鉴定出的凤凰、泸溪、古丈和吉首四个采样点的白背叶种仁油成分分别有5种、10种、9种和11种。凤凰县白背叶种仁油中相

对含量较高的有9-十八碳烯酸(Z)(合计40.08%), 十六烷酸(29.90%), 10, 13-十八碳二烯酸(21.92%)和十八烷酸(7.02%), 壬二酸含量为

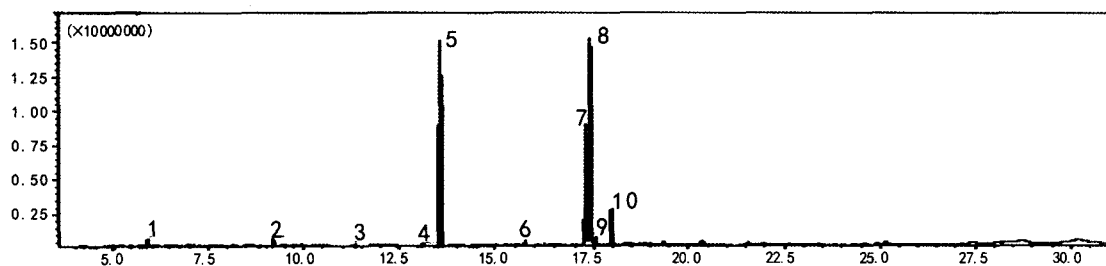


图 2 泸溪县白背叶种仁油的总离子流图

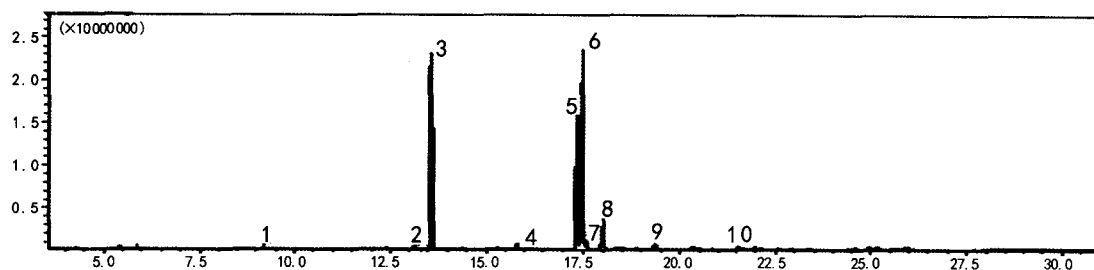
Fig. 2 TIC diagram of the kernel oil of *Mallotus apelta* from Luxi County

图 3 古丈县白背叶种仁油的总离子流图

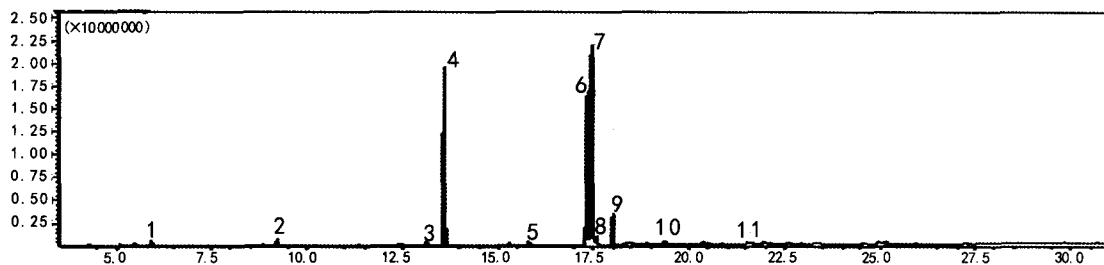
Fig. 3 TIC diagram of the kernel oil of *Mallotus apelta* from Guzhang County

图 4 吉首市白背叶种仁油的总离子流图

Fig. 4 TIC diagram of the kernel oil of *Mallotus apelta* from Jishou City

1.08%。泸溪县白背叶种仁油中相对含量较高的成分为 9-十八碳烯酸(Z) (35.06%), 十六烷酸(33.01%), 10,13-十八碳二烯酸(20.28%)和十八烷酸(6.29%), 其余成分含量较少, 其中壬二酸的含量为 1.16%。古丈县白背叶种仁油中相对含量较高的为 9-十八碳烯酸(Z) (合计 34.12%), 十六烷酸(32.11%), 10,13-十八碳二烯酸(23.78%)和十八烷酸(4.84%), 其余成分的含量较少, 其中壬二酸为 0.87%。吉首市白背叶种仁油中脂肪酸成分也以 9-十八碳烯酸(Z)、十六烷酸、10,13-十八碳二烯酸和十八烷酸为高, 相对含量分别为 34.59%、28.74%、26.42%和 4.99%, 其余成分的相对含量较小, 壬二酸为 0.73%。

在四个采样点的白背叶种仁油中, 共同含有且

相对含量较高的成分是油酸(9-十八碳烯酸, 平均含量 35.96%), 棕榈酸(十六烷酸, 平均含量 30.94%)、亚油酸(10,13-十八碳二烯酸, 平均含量 23.10%)和硬脂酸(十八烷酸, 平均含量 5.79%)。这四种成分含量是白背叶种仁油中的主要成分, 其总和在种仁油中所占比例为凤凰 98.92%、古丈 96.67%、吉首 94.84%以及泸溪 94.58%。杜鹃花酸(壬二酸)是四个采样点种仁油中第一个检出的共同成分, 但其相对含量较小, 平均为 0.96%。除此之外, 其余的成分含量较少, 且只出现在个别样品中。

3 讨论

气相色谱—质谱联用技术(GC-MS)很适用于

检测植物油脂和挥发油成分(谢运昌等,2008)。本实验结果得知,油酸、棕榈酸、亚油酸和硬脂酸是白背叶种仁油中的主要成分,它们占白背叶种仁油相对含量的94%~98%。油酸和亚油酸为不饱和脂

肪酸,在四个采样点的平均含量达总量的59.07%,反映种仁油中脂肪酸的不饱和程度较高。但各产地种仁油的化学成分种类和数目并不完全相同,这可能与各地的气候和土壤条件差异有关。

表1 湖南省四县市采样点的白背叶种仁油成分

Table 1 The components of kernel oil of *M. apelta* from four sampling points of Hunan Province

分子式 Formula	化合物 Compound	相对含量 Relative content (%) (峰号 Peak No.)			
		凤凰县	泸溪县	古丈县	吉首市
C ₁₁ H ₂₀ O ₄	壬二酸二甲酯	1.08(1)	1.16(1)	0.87(1)	0.73(1)
C ₁₅ H ₃₀ O ₂	十四烷酸甲酯	—	1.24(2)	0.68(2)	0.85(2)
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	十五烷酸甲酯	—	0.44(3)	—	—
C ₁₇ H ₃₂ O ₂	9-十六碳烯酸甲酯(Z)	—	0.46(4)	0.60(3)	0.51(3)
C ₁₇ H ₃₄ O ₂	十六烷酸甲酯	29.90(2)	33.01(5)	32.11(4)	28.74(4)
C ₁₈ H ₃₆ O ₂	十七烷酸甲酯	—	1.00(6)	—	0.73(5)
C ₁₉ H ₃₄ O ₂	10,13-十八碳二烯酸甲酯	21.92(3)	20.28(7)	23.78(5)	26.42(6)
C ₁₉ H ₃₆ O ₂	9-十八碳烯酸(Z)-甲酯	38.39(4),1.69(5)	35.06(8)	32.72(6),1.40(7)	34.59(7)
C ₁₉ H ₃₆ O ₂	11-十八碳烯酸甲酯(Z)	—	1.12(9)	—	1.35(8)
C ₁₉ H ₃₈ O ₂	十八烷酸甲酯	7.02(6)	6.29(10)	4.84(8)	4.99(9)
C ₁₉ H ₃₄ O ₂	6,9-十八碳二烯酸甲酯	—	—	0.79(9)	0.67(10)
C ₁₉ H ₃₂ O ₂	9,12,15-十八碳三烯酸甲酯	—	—	0.39(10)	0.42(11)

朱斌等(2008)报道白背叶叶的挥发油主要成分为橙花叔醇,1,6-辛二烯-3-醇和冰片基胺等。李吉来等(2003)的研究表明,白背叶根的挥发油中含有绝对多量的棕榈酸(相对含量54.16%)及十五烷酸(5.25%)和亚油酸(0.83%)。本实验测定的白背叶种仁油中的棕榈酸平均相对含量为30.94%,亚油酸平均相对含量为23.10%,十五烷酸只在泸溪采样点出现(0.44%)。因此可以认为棕榈酸和亚油酸是白背叶种仁和根中共同含有的主要成分。目前尚无有关白背叶种仁油开发利用的报道,但油酸、棕榈酸、亚油酸和硬脂酸均为食用植物油成分,故白背叶种仁油具有作为食用油或工业用油开发的前景。

参考文献:

国家中医药管理局《中华本草》编委会. 1999. 中华本草(第4卷)[M]. 上海:上海科学技术出版社,827—829

An TY, Hu LH, Cheng XF, et al. 2001. Benzopyran derivatives from *Mallotus apelta*[J]. *Phytochemistry*,57(2):273—276

Cheng XF, Meng ZM, Chen ZL, et al. 1998. A pyridine-type alkaloid from *Mallotus apelta*[J]. *Phytochemistry*,49(7):2193—2197

Kang F(康飞), Lü HC(吕华冲). 2007. Separation and analysis of the chemical constituents of *Mallotus apelta* (广西白背叶植物的化学成分)[J]. *J Guangdong Coll Pharm*(广东药学院学报),23(2):121—123

Li JL(李吉来), Chen FL(陈飞龙), Lü ZP(吕志平). 2003. Studies on volatile constituents of roots of *Mallotus apelta* (白背叶根挥发性成分的研究)[J]. *J Chin Med Mat*(中药材),26(10):

723—724

Liu ZM(刘作梅), Jiang DS(蒋道松), Hu SM(胡松梅), et al. 2008. Extraction technology of essence oils from pericarp of *Mallotus apelta* by microwave method(微波萃取白背叶种子果皮精油的研究)[J]. *Hunan Agric Sci*(湖南农业科学), (2): 116—117

Luo YP(骆焱平), Zheng FC(郑服丛), XU Y(徐燕), et al. 2005. Study on antifungal activities of the extracts of *Mallotus apelta* (白背叶提取物的抑菌活性研究)[J]. *Hubei Agric Sci*(湖北农业科学), (2):85—87

Qi XM(齐晓曼), Yang YP(杨益平), Ye Y(叶阳). 2005. Study on chemical constituents from stem of *Mallotus apelta* (白背叶茎的化学成分研究)[J]. *J Chin Med Mat*(中药材),28(9):26—27

Shan XQ(单雪琴), Feng LB(冯廉彬), Wu CS(吴承顺). 1985. The chemical constituents of the roots of *Mallotus apelta* (白背叶根的化学成分)[J]. *J Integrative Plant Biology*(植物学报),27(2):192—195

Sun XP(孙晓萍), Wang DL(王东来), Jiyong ZD(吉永知代), et al. 2007. Analysis of fatty acids in buckwheat oil using two different esterification methods by GC/MS(两种不同酯化方法分析荞麦中脂肪酸成分)[J]. *Food Sci Tech*(食品科技), (7): 206—207

Xie YC(谢运昌), Jiang XH(蒋小华), Zhang M(张冕). 2008. Chemical constituents of the volatile oil from *Peristrophe baphica* (红丝线挥发油的化学成分)[J]. *Guihaia*(广西植物),28(1):136—138

Zhu B(朱斌), Jiang SJ(蒋受军), Lin RC(林瑞超). 2008. Analysis of volatile oil of *Mallotus apelta* by GC-MS(GC-MS测定白背叶中的挥发油)[J]. *West China J Pharm Sci*(华西药理学杂志),23(1):35—36