

· 药剂与工艺 ·

喜树油中 α -亚麻酸的纯化研究

殷丽君, 王 洋, 祖元刚*

(东北林业大学 森林植物生态学开放研究实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘 要: 目的 探讨从喜树种子油中纯化亚麻酸的工艺。方法 硝酸银络合法。结果 最佳的硝酸银络合浓度为 4 mol/L , 络合温度低于 15°C , 时间 2 h , 得到的 α -亚麻酸相对含量可达 91.25% 。结论 喜树是富含 α -亚麻酸的植物新资源, 其果实油脂中含有约 45.8% 的 α -亚麻酸, 利用本方法可较好地纯化喜树果实油脂中的 α -亚麻酸。

关键词: 喜树油; α -亚麻酸; 硝酸银络合

中图分类号: R284.2 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)01-0022-02

Purification of α -linolenic acid from fruit oil of *Camptotheca acuminata*

YIN Li-jun, WANG Yang, ZU Yuan-gang

(Laboratory of Forest Plant Ecology, Northeast University of Forestry, Harbin Heilongjiang 150040, China)

Abstract Object To establish the process of purification for α -linolenic acid from the fruit oil of *Camptotheca acuminata* Decne.. **Methods** Complexometry by AgNO_3 was applied. **Results** The optimal conditions: the AgNO_3 concentration was 4 mol/L , the complexometric temperature was lower than 15°C , and the complexometric time was 2 h . The purity of α -linolenic acid was 91.25% . **Conclusion** The concentration of α -linolenic acid from the fruit oil of *C. acuminata* can reach to 45.8% , therefore it is a new abundant resource for α -linolenic acid. α -linolenic acid can be well purified in the fruit oil by this process.

Key words the fruit oil of *Camptotheca acuminata* Decne.; α -linolenic acid; complexometry by AgNO_3

喜树 *Camptotheca acuminata* Decne. 是蓝果树科喜树属多年生亚热带落叶阔叶树, 此属仅喜树一种植物, 是我国的特有种, 可全株药用, 用于治疗恶性行毒、肿瘤等。喜树资源相对短缺, 单纯从喜树中提取喜树碱使得珍贵的喜树资源无法有效利用。研究表明: 喜树是富含有人体必需脂肪酸 α -亚麻酸的植物新资源。 α -亚麻酸及其代谢产物能够多选择性地参与动物的某些器官的乙醇胺磷脂和神经磷脂, 在人体内对于稳定细胞膜功能、调节基因表达、维持细胞因子和脂蛋白平衡、抗心血管疾病、抗炎症、抑制肿瘤并保持癌症患者正常代谢和体能、增强自身免疫能力、促进生长发育等方面具有重要的作用。

1 实验方法

1.1 原料预处理: 向澄清的喜树种子油中均匀加入 20% 氢氧化钠, 继续搅拌 15 min 充分乳化后, 静置于 35°C 下皂化 48 h , 加入 50% 硫酸酸化 6 h , 酸化温

度控制在 35°C 。加入 30°C 左右的自来水反复洗涤至无硫酸盐反应。向脂肪酸中加入 BF_3 -乙醇溶液, 装入带有 CaCl_2 干燥管的回流冷凝器, 加热 60 min 室温后用 5 倍脂肪酸量的乙醚-饱和食盐水 (2:3) 提取, 弃去水层, 减压浓缩乙醚提取液。

1.2 AgNO_3 水溶液与喜树种子脂肪酸酯混合物的络合实验: 配制一系列的 AgNO_3 水溶液 50 mL , 与喜树种子脂肪酸乙酯 10 g 混和于棕色反应瓶中, 在不同温度下搅拌混合物 2 h 待反应结束后, 将混合物转移到分液漏斗中分离, 然后记录剩余油相的重量。采用乙醚提取法从络合物中分离 α -亚麻酸。

1.3 GC-MS 联机分析: 采用英国 VG 公司生产, 配有计算机数据系统的 Platform 型 GC-MS 联用仪对样品进行脂肪酸定性及相对含量确定。

气相色谱条件: 色谱柱为 BPX-70 石英毛细管柱 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$); 柱程序升温方法: 以

* 收稿日期: 2001-06-11

基金项目: 国家林业局引进国际先进林业技术项目 (96-4, -10, 11)

作者简介: 殷丽君 (1971-), 女, 山东省平度人, 讲师, 博士, 现为中国农业大学博士后, 主要从事植物资源化学及植物有效成分开发的研究工作。Tel 010-62337331 E-mail ljyir@163.net

* 联系人, Tel 0451-2191314 Fax: 0451-2102082 E-mail zygor@public.hr.hl.cn

15℃/min的速率从 60℃程序升温至 160℃,再以 6℃/min的速度从 160℃程序升温至 220℃,并保持 2 min;载气为氦气。

质谱分析条件:电子轰击法(EI),电子能量 70 eV,灯丝发射电流为 0.25 mA,电子倍增器电压 1250 V,接口温度为 250℃,扫描速度 33~500 amu/s 用微量进样器取 1 μL 甲酯化样品进样,根据标准图谱进行组份的质谱定性。

数据采用计算机自动处理系统,用 NBS 谱库检索。将所得质谱图与 GC-MS 系统质谱图数据检索分析,面积归一化法计算各组份的相对含量。

2 结果与讨论

2.1 AgNO₃ 水溶液浓度对络合的影响:用络合反应前后油相中脂肪酸酯的质量变化来表示 AgNO₃ 浓度变化对喜树种子脂肪酸酯中各种成分从油相转移至水相的能力大小的影响,见图 1-A。

由实验结果可知,AgNO₃ 水溶液浓度低时,仅有很少的 α-亚麻酸进入水相,AgNO₃ 水溶液浓度达到 5 mol/L 时,80% α-亚麻酸都富集到了水相中。

但考虑到当 AgNO₃ 水溶液浓度达到 5 mol/L 时,富集到水相中的脂肪酸酯中 α-亚麻酸的纯度降低,而当 AgNO₃ 水溶液浓度达到 4 mol/L 时,富集产物中 α-亚麻酸的相对含量已经高于 90%,因此,当 AgNO₃ 水溶液浓度为 4 mol/L 时,络合效果最佳。

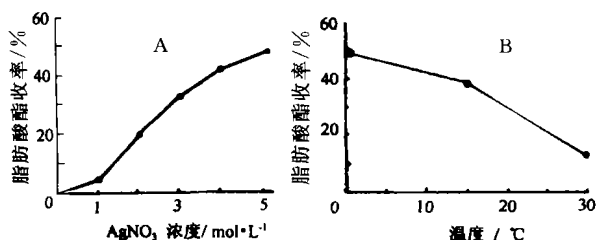


图 1 AgNO₃ 浓度 (A) 和反应温度 (B) 对脂肪酸酯收率的影响

经检索及与质谱标准对照确认,油相与水相中各组份以及保留时间和相对含量见表 1。浓缩后的产物中 α-亚麻酸相对含量达到 91.24%。

2.2 反应温度对络合作用的影响:图 1-B 表示富集产物得率随着温度变化的关系。当温度为 0℃ 时,产物的得率最高;随着温度的上升,得率缓慢下降;当温度高于 15℃ 后得率迅速下降。因此,此络合反应温度应控制在 15℃ 以下。

表 1 油相与水相中脂肪酸的组成及相对含量

序号	保留时间 (min)	化合物名称	相对含量 (%)	
			水相	油相
1	12.074	2,8-二甲基十三烷酸 C ₁₅ : ₀	1.980	17.771
2	12.385	14-甲基十五烷酸 C ₁₆ : ₀		0.491
3	12.727	壬二酸		0.118
4	12.846	9-氧基壬酸		0.177
5	13.007	十七烷酸 C ₁₇ : ₀		0.344
6	14.109	16-甲基十七烷酸 C ₁₈ : ₀		9.712
7	14.480	油酸 C ₁₈ : ₁ (ω-6)	0.988	14.808
8	15.203	亚油酸 C ₁₈ : ₂ (ω-6)	5.787	35.878
9	15.956	亚麻酸 C ₁₈ : ₃ (ω-3)	91.245	20.319
10	16.458	11-二十碳烯酸 C ₂₀ : ₁		0.383
合计			100	100

参考文献:

- [1] F. 巴索格. 无机反应机理——溶液重金属络合物的研究 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [2] 马礼金. GC-MS 分析红芝脂肪酸成分 [J]. 华南农业大学学报, 1998, 19(2): 102-103.
- [3] 王威, 王永奇. 气相色谱-质谱联用技术在中草药脂肪油化学成分研究中的应用 [J]. 中草药, 1998, 29(6): 420-421.
- [4] 刘玉军. α-亚麻酸的生物效应和作用机理 [J]. 生理科学概论, 1987, 18(3): 230-235.
- [5] 朱丹, 王世成, 郭煜, 等. 苏子油中 α-亚麻酸的纯化研究 [J]. 中草药, 1997, 28(6): 342-343.
- [6] 程志青, 吴惠勤, 张桂英. GC/MS 法快速测定食用植物油中脂肪酸含量 [J]. 分析测试通报, 1989, 8(6): 11-14.
- [7] Adolf R O. The isolation of omega-3 polyunsaturated fatty acids and methyl esters of fish oils by silver resin chromatography [J]. J American Oil Chemistry Society, 1985, 62(9): 1592-1597.
- [8] Teruhiko S. Effect of dietary alpha-linoleate balance on mean survival time, incidence of stroke and blood pressure of spontaneously hypertensive rats [J]. Life Sciences, 1988, 43: 2067-2075.

微波技术在大黄游离蒽醌浸提中的应用

郝守祝, 张虹, 刘丽, 李智恩, 徐祖洪*

(中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 目的 研究微波技术对大黄游离蒽醌浸出量的影响, 并与传统提取方法做比较。方法 采用正交试验法考

* 收稿日期: 2001-04-03

基金项目: 国家“九·五”攻关资助项目(编号: 96-C02-04-04)

作者简介: 郝守祝(1970-), 男, 山东省莱西市人, 硕士, 现在中国科学院海洋研究所从事天然产物化学及海洋药物的研究。
Tel 0532-2879062-2520(O)