

大果木姜子的甘油三酯组成

梁光义 邱德文 魏慧芬 贺祝英
(贵阳中医学院 贵阳 550002)

R=84.1

王惠英 喻学俭
(中国科学院昆明植物研究所 昆明 650204)

摘要 采用光谱法和胰酯酶分解法对大果木姜子油酯中分得的结晶 C-I 组成进行了分析, 结果表明 C-I 是由 11 种甘油三酯组成。其中 2-位为月桂酸的甘油三酯占 91.80%, 1,3-位脂肪酸主要为癸酸和月桂酸, 甘油三酯的组成中, CLC 占 62.24%, LLC 占 24.50%。

关键词 大果木姜子, 甘油三酯

大果木姜子 (*Cinnamomum migao* H.W.Li) 又名米槁, 是樟科樟属植物的干燥果实。分布于云南、贵州和广西等省、区^[1,2]。该属植物世界上有 250 余种, 我国约 50 种^[3], 其性味甘、辛、温, 温中散寒, 理气止痛, 主治胃痛、腹痛、风湿关节痛、呕吐和胸闷等^[4]。据文献报道, 该属植物的树枝、叶和果实含挥发油, 根皮含生物碱等成分^[4,5]。我院曾用大果木姜子治疗冠心病, 效果较好。为了寻找大果木姜子的活性成分和活性部位, 我们对大果木姜子进行了化学成分研究, 本文报道其甘油三酯的组成。

从大果木姜子的脂肪油中分得一白色针晶 C-I, m.p. 30~32℃, 红外光谱显示有强的酯羰基吸收 1735, 1170cm⁻¹, 核磁共振氢谱显示有甘油三酯的结构 δ4.14(2H, q, 11.7Hz, 6.0Hz), 4.28(2H, q, 12.2Hz, 4.4Hz), 5.28(1H, m) 和长键烃基的吸收, 质谱中的基峰 m/e 183 和次强峰 m/e 155 (83.6%) 分别显示 C-I 的分子中含有癸酰基和月桂酰基。C-I 用 KOH 交解后甲酯化, 再经过 GC 分析, 进一步确定癸酸的含量为 50.33%, 月桂酸为 47.87%。C-I 用胰酯酶交解后, 产物经过分离和水解, 再用 GC 分析, 结果按经验公式^[6]计算 (见表 1), 表明 C-I 由 11 种甘油三酯组成。其中 2-位为月桂酸的甘油三酯占 91.80%, 1,3 位脂肪酸主要为癸酸和月桂酸。甘油三酯的组成中, CLC 占 62.24%, LLC 占 24.50%。

实验部分

用 Beckman IR 4260 红外光谱仪; JNM-G×400 核磁共振仪; MAT-711 质谱仪; 岛津 GC-9A 气相色谱仪; FFAP 石英毛细管柱, 25m×0.25mm; 总脂肪酸甲酯分析柱温

收稿日期: 1992年10月25日

表1 大果木姜子C—I的甘油三酯组成
Table 1 The triglyceride composition of C—I from fruits of *C. migao* H.W.Li

甘油三酯组成 Triglyceride composition	含量 (mol%) Content(mol%)
CLC	62.24
LLC	24.50
CCC	4.70
LLL	2.40
CCL	1.85
CLM	0.88
CLP	0.80
CLS	0.58
CMC	0.70
LMC	0.27
CPC	0.19
Other composition	0.91

150~200℃, 程序升温5℃/min, 2-位单酯、三酯和游离脂肪酸分析柱温为定温190℃, 汽化室温度230℃, 检测器FID, 温度220℃, 载气为氮气, 柱前压力1.6kg/cm², 分流比50:1, C-R3A微机数据处理, 脂肪酸定性采用标准品Rt对照, 进样量0.3~0.5μl。

一、样品来源和C—I的制备

大果木姜子构自贵州省罗甸县, 经我院标本室李宏玉副教授和赵山同志鉴定。

取1000g大果木姜子粉碎后, 用水蒸汽蒸馏蒸出挥发油后, 将蒸馏瓶中的脂肪油与残渣和水分离, 得脂肪油约100g。称取5g脂肪油溶于10ml石油醚中, 进行硅胶柱层析, 石油醚和乙酸乙酯混合溶剂洗脱, 得C—I白色针晶约100mg。

二、C—I的理化数据

熔点30~32℃ (石油醚和乙酸乙酯混合溶剂), IRv. KBr^{-1} 3450, 2900, 2848, 1735, 1465, 1170; ¹HNMR δ ppm 0.88 (9H, t, 6.85Hz, 3CH₃), 1.26 (s, —(CH₂)_n—), 4.14 (2H, q, 11.7Hz, 6.0Hz, —OCH₂—), 4.28 (2H, q, 12.2Hz, 4.4Hz, —O—CH₂—), 5.28 (1H, m, —O—CH<)。MS m/e(%): 411(61.4), 383(28.9), 183(100.0), 155(83.6)。

三、脂肪酸的制取及甲酯化

取1g C—I, 用6%的KOH乙醇液5ml, 在水浴上回流2小时, 加水, 冷却, 用乙醚除去不皂化物, 皂液用40% H₂SO₄液酸化, 再用乙醚抽提三次, 合并乙醚层, 水洗至中性, 加无水Na₂SO₄干燥, 回收乙醚至干得总脂肪酸0.5g左右。加10ml (无水甲醇到0.5g总脂肪酸中, 再加1ml浓H₂SO₄, 在水浴上回流1小时, 加水, 冷却, 用乙醚抽提三次, 合并乙醚液, 水洗至中性, 加无水Na₂SO₄干燥, 回收乙醚至干得总脂肪酸甲酯, 用GC分析其组成, 结果见表2。

表2 大果木姜子甘油酯C—I的脂肪酸组成

Table 2 Fatty acid composition (% of total) of C—I from fruits of *C. migao* H.W.Li

脂肪酸组成 Composition of fatty acid	含量 (%) Content (%)
C ₁₀ :0	50.33
C ₁₂ :0	47.87
C ₁₄ :0	1.14
C ₁₆ :0	0.23
C ₁₈ :0	0.11
C ₁₈ :1	0.32

四、C—1 的纯化

C—1 的酸值为 1.036, 用氧化铝柱层析纯化^[7], 回收溶剂后得纯化的 C—1。

五、胰脂酶分解

取胰脂酶 40mg 加入 4ml 缓冲液中 (1mol, 三羟甲基氨基甲烷水溶液, 用 HCl 调至 pH8, 酸度计校正), 加入 200mg 纯化后的 C—1, 1ml (0.1% 的胆酸钠溶液和 22% CaCl₂ 溶液 0.4ml, 在 40℃ 恒温水浴中振摇 2 分钟, 取出后继续剧烈振摇 2 分钟, 冷却, 加入 6mol HCl 1ml 和乙醚振摇, 醚层用水洗, 挥去溶剂得甘油三酯的分解产物。

六、2-单酯和脂肪酸的分离

上述甘油三酯分解产物用硅胶 G 制备薄层 (20×20cm) 分离, 展开剂为石油醚 (30~60℃) : 乙醚 : 甲酸 70 : 30 : 1 (V/V), 显色剂为 0.2% 2, 7-二氯荧光素乙醇溶液, 紫外光下观察。各谱带 R_f 值由大到小的顺序为甘油三酯、脂肪酸、甘油二酯、2-单甘酯, 切下所需谱带, 用乙醚洗脱。

七、气相色谱分析样品的制备

甘油三酯和 2 单甘酯各约 5mg, 分别加入石油醚 (30~60℃) : 苯 (1 : 1 V/V) 溶解后, 加入 1ml 0.4N NaOH 甲醇液, 室温下静置 10 分钟, 加入蒸馏水, 上层清液挥去部分溶剂后, 进行 GC 分析。

将游离酸约 5mg 加入安瓿中, 再加入无水苯 1ml, 干燥的 5% HCl—甲醇试剂 2~3 ml, 用 N₂ 气赶走空气后封口, 在水浴中煮沸 2 小时, 冷却后开瓶, 加 3ml 蒸馏水, 充分混合后离心分离, 取苯层用无水 Na₂SO₄ 干燥, 苯液浓缩后进行 GC 分析, 分析结果见表 3。

表3 C—1 经酶水解后各谱带的脂肪酸组成 (mol%)

Table 3 Fatty acid composition (mol%) of each band in C—1 from fruits of *C. migao* H.W.Li

脂肪酸组成 Composition of fatty acid	甘油三酯 Triglycerides	1,3-位 1,3-Position	2-位 2-Position
C ₁₀ :0 (C)	54.2537	82.3392	6.9258
C ₁₂ :0 (L)	44.3725	16.1798	91.8013
C ₁₄ :0 (M)	0.9260	0.5850	0.9955
C ₁₆ :0 (P)	0.1668	0.5283	0.2774
C ₁₈ :0 (S)	0.0731	0.3677	
C ₁₈ :1 (O)	0.2080		

C—癸酰, L—月桂酰, M—肉豆蔻酰, P—棕榈酰, S—硬脂酰, O—油酰

参 考 文 献

- [1] 李筠文, 植物分类学报, 16 (2) : 90, 1978
- [2] 李永康主编, 贵州植物志 (第二卷), 贵州人民出版社, 贵阳, 1986, P75
- [3] 中国科学院植物研究所, 中国高等植物科属检索表, 科学出版社, 北京, 1979, P188
- [4] 全国中草药汇编编写组, 全国中草药汇编 (下册), 人民卫生出版社, 北京, 1978

- (5) 刘寿山, 中药研究文献摘要 (1962~1974, 1975~1978), 科学出版社, 北京, 1979, 1986
(6) 高木肇, 油脂 (X), 油化学, 27 (2) : 870, 1978
(7) 黎顺兰译, 吴伯铸校, 油脂及衍生物的标准分析方法, 粮食部陕西油脂科学研究所全国油脂科技情报中心站, 西安, 1981, P106

THE TRIGLYCERIDE COMPOSITION FROM THE FRUITS OF CINNAMOMUM MIGAO H.W.LI

Liang Guangyi, Qiu Dewen, Wei Huifen, He Zhuoying

(Guiyang College of Traditional Chinese Medicine, Guiyang, 550002)

Wang Huiying, Yu Xuejian

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming, 650204)

Abstract

The triglyceride (C-1) composition from the fruits of *Cinnamomum migao* H.W.Li was determined by pancreatic lipase hydrolysis technique. The analysis results showed that C-1 was composed of 11 kinds of triglycerides, of which the lauric acid in 2-position was 91.80%, and the fatty acids in 1,3-position were mainly capric acid and lauric acid. Among the triglyceride compositions, CLC was 62.24% and LLC 24.50%.

Key words *Cinnamomum migao* H.W.Li, triglyceride