

云南栽培的西蒙得木种子蜡的化学成分

王惠英 喻学俭 易元芬 丁靖培

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

摘要 西蒙得木(*Simmondsia chinensis*)为重要油脂植物。我所引种栽培的西蒙得木种子蜡(液体蜡)经化学处理后,用GC及GC/MS分析,化学成分与原产地一致。我们采用“远端基团修饰法”确定了未见前人报道的脂肪酸的双键位置。分析结果,西蒙得木液体蜡的脂肪酸部分,其主要成分(%):十六碳烯-7-酸 0.07—0.10,十八碳烯-9-酸 3.73—5.92,二十碳烯-11-酸 37.59—38.83,二十二碳烯-13-酸 7.09—9.27,二十四碳烯-15-酸 0.62—1.11。脂肪醇部分主要成分(%):十八碳烯醇 0.21—0.24,二十碳烯醇 16.15—22.07,二十二碳烯醇 19.93—23.09,二十四碳烯醇 2.96—4.96。

关键词 西蒙得木; 脂肪酸; 脂肪醇; 双键定位

西蒙得木(*Simmondsia chinensis* (Link) Schneid) 又称霍霍巴, 原属黄杨科西蒙得木属, 现单独列为西蒙得木科(Simmondsiaceae), 一属一种。多年生常绿灌木, 原产美国、以色列、墨西哥等地的热带沙漠地区, 具有很强的耐旱和抗盐能力。其种子蜡是一种澄清透明和浅黄色的液体蜡, 由于它在化妆品、药物、油墨、润滑剂、增塑剂等工业上的广泛用途, 受到国际上的重视, 认为它是一种很有潜力的油源和能源, 许多国家已开始商业性种植。

本文报道我所在云南地区引种的西蒙得木已采收到的第一批不同产地种子^[1]蜡的化学成分, 并且作了与进口种子的对照分析, 以便了解种子蜡的化学成分有无变异。

材料与方法

材料 西蒙得木种子由本所植物园提供。进口种子由美国引进, 云南地区不同产地种子样品见表1。

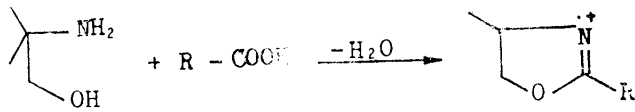
方法

1. 液体蜡的提取及理化性质测定 按常规方法^[2]提取液体蜡并测定理化常数。

2. 液体蜡的醇解, 脂肪酸的分离及制备甲酯 取3.3克液体蜡加含5%盐酸的无水乙醇50克, 苯6毫升, 回流8小时, 冷却后加水稀释, 乙醚提取, 水洗, 干燥, 回收溶剂得反应产物(I), 反应产物I 2克, 加0.1 mol/l NaOH 乙醇溶液64毫升, 水6毫升, 回流12小时, 加入水, 乙醚提取, 水洗, 干燥, 回收乙醚得高级脂肪醇(II)。水层用

40% H₂SO₄ 进行酸化，乙醚提取，水洗，干燥，回收乙醚得脂肪酸（Ⅲ），脂肪酸Ⅲ用硫酸-甲醇法进行甲酯化，得脂肪酸甲酯（Ⅳ）。

3.脂肪酸二氢噁唑衍生物的制备 采用“远端基团修饰法”〔3〕鉴定西蒙得木种子蜡中不饱和脂肪酸的双键位置。混合脂肪酸进一步化学反应，然后直接进行 GC/MS 分析，反应式：



具体操作如下：取脂肪酸Ⅲ 1 mol/l加 2-氨基-2-甲基丙醇（AMP）5 M，加热（170℃）进行缩合反应，得脂肪酸二氢噁唑衍生物（Ⅴ）。

4.分析条件 气相色谱分析，仪器GC-9A，数据处理，C-R3A微机，SE-54 石英毛细管柱，30m×0.25 mm，柱温 180℃—220，3℃/分程序开温。进样温度 230℃，载气N₂，柱前压 2 kg/cm²，分流比15：1，FID检测。

色谱/质谱分析：仪器为美国 Finnigan-4510 GC/MS/DS 联用仪，数据处理使用 INCOS系统。各分离组分首先通过NIH/EPA/MSDS计算机谱库（美国国家标准局NBB LIBRARY谱库）进行检索，并参考有关质谱及保留指数文献〔4，5〕，一一确定其化学结构。质谱条件：离子源温度170℃，电子能量70 eV，发射电流 0.25 mA，倍增器电压1200V，扫描周期 1 秒，EI。色谱条件：同气相色谱分析条件，样品Ⅴ分析，柱温为 190—240℃，3℃/分程序升温。

结果与讨论

1.云南地区栽培的西蒙得木种子蜡与美国进口种子蜡的理化性质、化学成分结果基本一致，与文献〔6〕报道相符，详见表 1、2、3。

表 1 西蒙得木种子蜡的分析数据
Table 1 Analytical data of Jojoba oil

样品编号	产 地 采集时间	含油量（种子） %	折光率 N _D ²⁰	比重 d ₄ ²⁰	碘值 I. V.	皂化值 S. V.	酸值 A. V.
1	美国进口 86年	45.61	1.4662	0.8796	77.48	94.59	0.59
2	永胜期纳 85年	48.7	1.4638	0.8833	77.79	86.8	1.01
3	永胜期纳 86年	49.63	1.4634	0.8735	78.44	90.02	0.63
4	昆 明 86年	47.31	1.4624	0.8612	76.30	89.6	0.49
5	永胜期纳 87年	49.56	1.4622	0.8649	74.74	91.6	0.42
6	美国进口 87年	46.33	1.4622	0.8649	74.76	103.0	0.34

表2 西蒙得木液体蜡中长链脂肪酸的化学组成
Table 2 Chemical composition of long-chain fatty acids in liquid wax of Jojoba oil

样品	脂肪酸峰号	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	20:0	20:1	22:0	22:1	24:0	24:1	液蜡中脂肪酸占总量%
		3	2	7	6	6'	11	10	15	14	19	18	
1		0.63	0.09	0.03	5.92	0.15	0.06	37.94	0.14	7.72	0.02	0.79	53.49
2		0.59	0.10	0.04	4.94	0.11	0.08	38.38	0.13	7.94	0.01	0.82	53.14
3		0.68	0.09	0.07	6.52	0.13	0.07	38.16	0.10	7.09	0.01	0.63	54.36
4		0.54	0.07	0.03	3.73	0.09	0.09	37.59	0.12	9.29	—	1.11	52.66
5		0.69	0.07	0.36	5.92	0.14	0.02	38.42	0.11	7.35	0.02	0.62	53.72
6		0.59	0.08	0.32	5.08	0.11	0.02	38.83	0.11	7.97	0.01	0.86	53.98

表3 西蒙得木液体蜡中长链脂肪酸的化学组成
Table 3 Chemical composition of long-chain fatty alcohol in liquid wax of Jojoba oil

样品	脂肪醇峰号	16:0	18:0	18:1	20:0	20:1	22:0	22:1	24:0	24:1	液蜡中脂肪醇占总量的%
		1	5	4	9	8	13	12	17	16	
1		0.05	0.05	0.39	0.14	20.43	0.45	20.19	0.03	3.60	45.33
2		0.08	0.06	0.41	0.07	19.10	0.62	21.02	0.05	3.85	45.26
3		0.07	0.05	0.42	0.15	22.07	0.46	18.95	0.02	2.96	45.15
4		0.04	0.02	0.21	0.06	16.15	0.52	23.09	—	4.96	45.05
5		0.05	0.03	0.39	0.15	21.16	0.43	19.93	0.02	3.12	45.28
6		0.05	0.03	0.33	0.09	19.62	0.45	20.90	—	3.63	45.10

2. 西蒙得木液体蜡中脂肪酸双键位置的确定 图1为西蒙得木液体蜡中主要脂肪酸(20:1)二氢噁唑衍生物的质谱图,它符合下述规则:如果在衍生物的质谱中,包含 n 和 $n-1$ 碳原子(指原来脂肪酸中碳原子)的峰族中最强的峰之间相差12,而不是通常的相差14,则双键的位置就在 n 和 $n+1$ 碳之间。因此该酸只含一个双键,并定位在11—12位碳原子之间。从质谱图中还可以看出衍生物有较强的 M^+ 峰,这对确定长键较为有利。由此可看出,只要从每个色谱峰的质谱图即可直接指示双键位置,使定性和定量一次就能完成。

3. 表4列出西蒙得木液体蜡的主要脂肪酸二氢噁唑衍生物的质谱系列离子,用上述规则确定其中3、7、11、15号为饱和酸,从分子量可看出它们为16、18、20、和22碳酸。而2、6、10、14、18号为各含一个双键的不饱和酸,鉴定为:16:1(7),18:1(9),20:1(11),22:1(13)和24:1(15)。

4. 从西蒙得木六个样品的分析结果表明,云南地区引种的种子与美国产种子的液体蜡,其性质及成分基本相同,没有因产地、产期的不同而发生变化;种子存放两年,液体蜡的性质也没有明显差异。

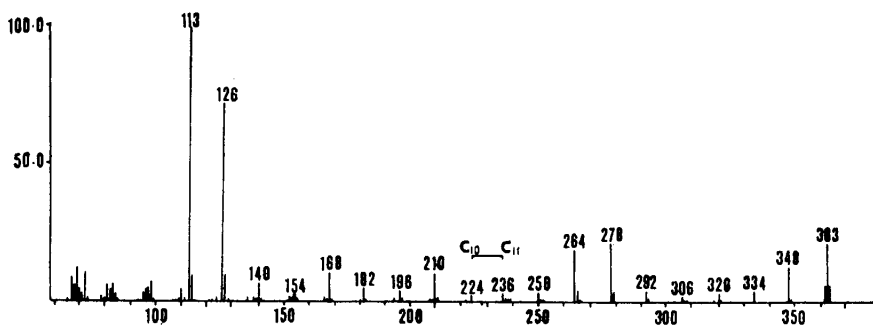


图 1 二十碳烯-11-酸二氢噁唑衍生物质谱图

Fig. 1 Mass Spectra of 2-substituted 4,4-dimethyloxazoline derivative from eicos-11-cnoic

表 4 西蒙得木液体蜡主要脂肪酸二氢噁唑衍生物系列离子

Table 4 The series ions of the 2-substituted 4,4-dimethyloxazoline derivatives of the main fatty acids from Jojoba liquid oil

峰号 碳原子数	2	3	6	7	10	11	14	15	18
	脂肪酸 16 : 1	16 : 0	18 : 1	18 : 0	20 : 1	20 : 0	22 : 1	22 : 0	24 : 1
C ₂	113(100)	113(100)	113(100)	113(100)	113(100)	113(100)	113(100)	113(100)	113(100)
C ₃	126(71)	126(23)	126(94)	126(26)	126(78)	126(26)	126(81)	126(23)	126(37)
C ₄	140(4)	140(3)	140(10)	140(3)	140(8)	140(3)	140(7)	140(2)	140(5)
C ₅	154(2)	154(1)	154(2)	154(1)	154(3)	154(1)	154(2)	154(1)	154(2)
C ₆	168(5)*	168(3)	168(6)	168(5)	168(15)	168(5)	168(11)	168(3)	168(7)
C ₇	180(8)*	182(2)	182(21)	182(3)	182(8)	182(4)	182(10)	182(2)	182(5)
C ₈	194(5)	196(1)	196(3)*	196(1)	196(6)	196(3)	196(5)	196(1)	196(2)
C ₉	208(15)	210(1)	208(3)*	210(1)	210(16)	210(1)	210(4)	210(1)	210(3)
C ₁₀	222(2)	224(1)	222(6)	224(1)	224(4)*	224(2)	224(5)	224(1)	224(4)
C ₁₁	236(1)	238(1)	236(17)	238(1)	236(3)*	238(1)	238(13)	238(1)	238(2)
C ₁₂	250(1)	252(1)	250(15)	252(1)	250(5)	252(1)	252(2)*	252(1)	252(3)
C ₁₃	264(6)	266(2)	264(3)	266(1)	264(23)	266(1)	264(2)*	266(1)	266(5)
C ₁₄	278(1)	280(1)	278(11)	280(1)	278(25)	280(1)	278(4)	280(1)	280(1)*
C ₁₅	292(2)	294(4)	292(8)	294(3)	292(4)	294(1)	292(18)	294(1)	292(1)*
C ₁₆	307(1)	309(1)	306(3)	308(2)	306(3)	308(1)	306(19)	308(1)	306(1)
C ₁₇			320(11)	322(5)	320(4)	322(2)	320(3)	322(1)	320(7)
C ₁₈			335(13)	337(1)	334(3)	336(1)	334(2)	336(1)	334(7)
C ₁₉					348(11)	350(5)	348(4)	350(1)	348(1)
C ₂₀					363(16)	365(2)	362(3)	364(1)	362(1)
C ₂₁							376(10)	378(2)	376(1)
C ₂₂							391(19)	393(1)	390(1)
C ₂₃									404(3)
C ₂₄									419(9)

**为相差12质量数的两个碳原子

致谢 本工作得到诸远章、欧乞斌、沈月毛同志的帮助。

参 考 文 献

- 1 诸远章. 林业科学 1987; 23 (2): 249—250
- 2 中国油脂植物编写委员会. 中国油脂植物. 北京: 科学出版社, 1987: 567—573
- 3 黄知恒, 张继跃, 虞启涛. 化学学报 1987; 11: 1077—1083
- 4 Stenhagen E, Abrahamson S, McLafferty F. W. Registry of Mass Spectral Data, A Wiley-Interscience Publication, 1974: 1—3
- 5 Jennings W. et al. Quantitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography, Academia Press Inc., 1980.
- 6 Thomas K Miwa. JAOCS 1979, 48 (6): 259—264

CHEMICAL COMPOSITION OF JOJOBA OIL INTRODUCED BY YUNNAN

Wang Huiying, Yu Xuejian, Yi Yuanfen, Ding Jiankai

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

Abstract After chemical treatment of Jojoba oil, analyses of GC and GC/MS were made for determining the composition of the oil. The result shows no difference from that reported by Thomas K Miwa. Double bond positions of the fatty acids have been elaborated by means of “remote functional group modification”.

The Jojoba oil contains mainly the following percentages of fatty acids and fatty alcohol, Fatty acids(%): Hexadec-7C-enoic 0.07—0.1, Octadec-9C-enoic 3.73—5.92, Eicos-11C-enoic 37.09—38.83, Docos-13C-enoic 7.09—9.29, Tetracos-15C-enoic 0.62—1.11; Fatty alcohol(%): Octadecenoic alcohol 0.21—0.24, Eicosenoic alcohol 16.15—22.07, Docosenoic alcohol 19.93—23.09, Tetracosenoic alcohol 2.96—4.96.

Key words *Simmondsia chinensis*; Fatty acid; Fatty alcohol; Double bond location