

### 3 种沉水植物水浸提液中有有机酸成分分析

鲜启鸣, 陈海东, 邹惠仙<sup>①</sup>, 尹大强

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏 南京 210093)

**Analysis of organic acids in aqueous leachates of three submerged macrophytes** XIAN Qi-ming, CHEN Hai-dong, ZOU Hui-xian<sup>①</sup>, YIN Da-qiang (State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2004, 13(3): 57-58

**Abstract:** Fatty, phenolic and hydroxy acids in aqueous leachates of three submerged macrophytes [*Ceratophyllum demersum* L., *Vallisneria spiralis* L., *Hydrilla verticillata* (L. f.) Royle] were analyzed using GC-MS in shallow freshwater. Succinic acid, oxalic acid, cis-aconitic acid, lactic acid and ferulic acid were main components. The content of cis-aconitic acid was more than 18% in *H. verticillata* but less than 2% in *C. demersum* and *V. spiralis*. The content of phenolic acid accounted for 8.85% in *C. demersum* but 1.23% and 0.63% in *V. spiralis* and *H. verticillata*.

**关键词:** 金鱼藻; 苦草; 轮叶黑藻; 有机酸; GC-MS

**Key words:** *Ceratophyllum demersum* L.; *Vallisneria spiralis* L.; *Hydrilla verticillata* (L. f.) Royle; organic acid; GC-MS

中图分类号: Q946.81 文献标识码: A 文章编号: 1004-0978(2004)03-0057-02

随着工业化的不断发展, 湖泊富营养化程度不断加剧<sup>[1]</sup>。水生植物是水环境中重要的初级生产者, 能消耗水体中大量的氮、磷等物质<sup>[2]</sup>, 并能吸收富集污染物<sup>[3]</sup>。近年研究发现很多水生植物特别是沉水植物对有毒藻类的生长具有明显的抑制作用<sup>[4,5]</sup>, 沉水植物系统的修复对治理湖泊富营养化具有非常重要的意义<sup>[6]</sup>。

脂肪酸、酚酸和羟基酸广泛存在于植物体中, 脂肪酸尤其是不饱和脂肪酸对藻类的生长有明显的抑制作用<sup>[7]</sup>; 羟基酸可以通过过氧化氢酶的作用氧化生成不饱和脂肪酸; 酚酸是 1 种主要化感物质<sup>[8]</sup>, 能通过聚合、氧化等途径抑制藻类光合作用的进行<sup>[9]</sup>。另外, 有机酸能有效调节富营养化水体的酸度, 对重金属离子具有较好的络合效应, 对控制水体污染具有重要的作用。

本文报道了 3 种沉水植物金鱼藻 (*Ceratophyllum demersum* L.)、苦草 (*Vallisneria spiralis* L.) 和轮叶黑藻 [*Hydrilla verticillata* (L. f.) Royle] 水浸提液中的有机酸成分, 为恢复沉水植物系统, 控制湖泊富营养化提供依据。

#### 1 材料和方法

##### 1.1 水浸提液的制备

金鱼藻、苦草采自东太湖, 轮叶黑藻采自中国江苏金湖, 采集时间为 2003 年 9 月。取金鱼藻和轮叶黑藻全株及苦草叶, 洗净后晒干, 粉碎过 40 目筛, 分别取 5 g, 加入 100 mL 去离子水, 于 25℃ 下摇振 20 h, 过滤, 滤液于 4℃ 下保存。

##### 1.2 脂肪酸和酚酸的萃取

水浸提液的分级根据 Zhu 和 Malik<sup>[10]</sup>的方法并作适当调整, 100 mL 上述滤液用 2 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 调节 pH 12 以上, 经 12 000 r·min<sup>-1</sup> 离心 10 min, 上清液用 100 mL 正己烷洗涤 3 次除去脂质, 水层用 2 mol·L<sup>-1</sup> HCl 调节 pH 3 以下, 再用 100 mL

乙酸乙酯洗涤 3 次, 乙酸乙酯层用无水硫酸钠干燥, 在低于 40℃ 下旋转蒸发除去乙酸乙酯至最后体积为 2 mL。

##### 1.3 脂肪酸和酚酸的硅烷化和气-质联用 (GC-MS) 分析

取 0.1 mL 乙酸乙酯浓缩液用 N<sub>2</sub> 流吹干, 加入 0.1 mL N, O-双(三甲硅基)三氟乙酰胺, 室温下放置 30 min, 用 GC-MS (HP5890-MSD5971) 分析。分析条件: 50℃ 恒温 2 min, 然后 6℃·min<sup>-1</sup> 升温至 270℃, 保温 10 min, 进样温度 280℃, 离子源温度 180℃, 进样量 0.2 μL。使用峰面积归一化法进行半定量, 用 WILEY 7.0 质谱数据库进行检索。

#### 2 结果和分析

金鱼藻、苦草、轮叶黑藻水浸提液的乙酸乙酯萃取物经 GC-MS 分析, 检出 40 种以上化合物, 主要为多元醇、脂肪酸、酚酸和羟基酸等 4 类成分, 主要成分及其含量见表 1。在这 3 种水生植物的水浸提液中, 脂肪酸的含量都超过 50%, 其中轮叶黑藻中甚至超过 80%。脂肪酸主要由多元酸组成, 主要成分为乙二酸、丁二酸、壬二酸和乌头酸。酚酸含量差别较大, 金鱼藻中酚酸含量达 8.85%, 而苦草和黑藻中仅为 1.23% 和 0.63%, 其中主要为阿魏酸、对羟基苯甲酸和 3-甲氧基-4-羟基苯丙酸等成分。在水浸提液中羟基酸所占的比例也较大, 含量从 10% 到 20% 不等, 且主要为乳酸和柠檬酸。

轮叶黑藻中乌头酸的含量高达 18.10%, 而在金鱼藻和苦草中仅为 1.22% 和 1.07%, 乌头酸可以抑制 3,4-苯并芘对小鼠的致癌作用, 在植物体内参与三羧酸循环<sup>[11]</sup>。金鱼藻

收稿日期: 2004-02-25

基金项目: 国家基础研究发展规划资助项目(2002CB412307)

作者简介: 鲜启鸣(1966-), 男, 江苏金湖人, 在读博士生, 副研究员, 主要从事水污染控制和生态修复的研究。

<sup>①</sup> 通讯作者

中的阿魏酸含量较高,达到 3.26%,阿魏酸具有抗菌、抗肝毒、抗雌激素和抗有丝分裂等功效,还能抗氧化和清除自由基,保护内膜不受损伤<sup>[11]</sup>。

金鱼藻,苦草和轮叶黑藻是长江中下游浅水性湖泊中广

泛分布的 3 种沉水植物,它们的水提取物中含有大量的脂肪酸、酚酸和羧基酸,具有很好的生理活性和应用前景,同时除了有机酸外,沉水植物中还蕴藏着许多其他生物活性物质,有待进一步分析鉴定。

表 1 3 种沉水植物水浸提液有机酸的组成及含量<sup>1)</sup>

Table 1 Composition and content of organic acids in aqueous extracts from 3 submerged macrophytes<sup>1)</sup>

化合物 Compounds	保留时间/min Retention time	含量/% Content			化合物 Compounds	保留时间/min Retention time	含量/% Content		
		Cd	Vs	Hv			Cd	Vs	Hv
alcohol		15.83	4.37	3.30	phenolic acid		8.85	1.23	0.63
2-methyl-1,3-propandiol	7.31	0.53	0.25	0.35	phenol	7.66	-	0.22	-
2,3-butandiol	7.52	13.74	4.12	2.39	benzoic acid	10.72	0.11	0.20	-
1,3-propandiol	7.67	0.97	-	0.21	4-hydroxy-benzenemethanol	14.34	0.27	-	-
glycerol	11.18	0.59	-	0.35	3-phenyl-2-propenoic acid	14.92	-	0.17	-
fatty acid		51.51	65.66	81.16	p-hydroxybenzoic acid	15.91	0.21	0.38	0.37
butanoic acid	5.58	0.26	0.42	-	vanillyl alcohol	16.06	0.34	-	-
pentanoic acid	5.78	-	0.13	-	p-coumaric acid	17.48	0.51	-	-
hexanoic acid	7.91	0.34	0.56	0.16	3-methoxy-4-hydroxybenzoic acid	17.55	0.30	-	0.13
oxalic acid	9.04	2.00	26.75	-	3-methoxy-4-hydroxybenzenepropanoic acid	19.00	1.08	-	-
propandioic acid	10.07	0.45	1.36	1.79	iso-ferulic acid	19.31	2.77	0.10	-
succinic acid	11.82	39.73	29.96	57.96	ferulic acid	21.04	3.26	0.16	0.13
e-2-butendioic acid	12.15	1.26	0.22	0.33	hydroxy carboxylic acid		14.08	23.63	9.61
2-oxo-4-methyl-pentanoic acid	12.32	0.37	0.12	0.19	lactic acid	7.79	9.54	12.75	6.48
pentandioic acid	12.94	0.41	0.34	-	hydroxyacetic acid	7.99	0.49	0.86	0.35
2-oxo-hexanoic acid	15.65	0.48	0.22	-	3-hydroxypropanoic acid	9.09	0.32	0.49	-
octandioic acid	16.69	0.37	0.23	-	3-hydroxybutanoic acid	9.35	0.82	1.34	1.43
cis-aconitic acid	17.34	1.22	1.07	18.10	3-methyl-2-hydroxybutanoic acid	9.46	0.23	0.58	0.34
azelaic acid	17.86	3.64	2.95	2.26	3-methyl-2-hydroxypentanoic acid	10.65	0.13	-	-
tetradecanoic acid	18.37	-	0.11	-	2,3-dihydroxypropanoic acid	12.03	0.21	0.31	0.48
sebacic acid	18.88	0.48	0.43	0.24	2-hydroxybutandioic acid	14.17	0.31	0.22	0.20
undecandioic acid	19.87	0.13	-	-	2-hydroxypentandioic acid	15.27	0.46	1.09	-
hexadecanoic acid	20.41	0.17	0.42	0.13	7-hydroxy-heptanoic acid	16.88	0.75	0.55	0.33
9-octadecenoic acid	22.05	-	0.12	-	citric acid	18.24	0.18	4.93	-
octadecanoic acid	22.27	0.20	0.25	-	2-hydroxysebacic acid	20.54	0.54	0.40	-
					3-hydroxy-heptanoic acid	21.57	0.10	0.11	-

<sup>1)</sup> Cd: 金鱼藻 *Ceratophyllum demersum* L.; Vs: 苦草 *Vallisneria spiralis* L.; Hv: 轮叶黑藻 *Hydrilla verticillata* (L. f.) Royle; -: 未检出 undetectable.

#### 参考文献:

- [1] 金相灿. 湖泊富营养化控制和管理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 刘健康. 高级水生生物学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [3] Hinman M L, Klaine S J. Uptake and translocation of selected organic pesticides by the rooted aquatic plant *Hydrilla verticillata* Royle [J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26: 609-613.
- [4] Satoshi N, Yutaka I, Masaaki H, et al. Growth inhibition of blue-green algae by allelopathic effects of macrophytes[J]. *Wat Sci Tech*, 1999, 39(8): 47-53.
- [5] Jasser I. The influence of macrophytes on a phytoplankton community in experimental conditions[J]. *Hydrobiologia*, 1995, 306: 21-32.
- [6] 王海珍, 陈德辉, 王全喜, 等. 水生植被对富营养化湖泊生态恢复的作用[J]. *自然杂志*, 2001., 24(1): 33-36.
- [7] Yasushi K, Yasunori, Kyoji S. Acute toxicity of fatty acids to the freshwater green alga *Selenastrum capricornutum* [J]. *Environ Toxicol*, 2003, 18: 289-294.
- [8] Inderjit, Streibig J C, Olofsson M. Joint action of phenolic acid mixtures and its significance in allelopathy research [J]. *Physiol Plantarum*, 2002, 114: 422-428.
- [9] Stüfeld R. Polymerization of resorcinol by an Cryptophycean exoenzyme [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(2): 451-459.
- [10] Zhu H, Mallik A U. Interactions between *Kalmia* and black spruce: isolation and identification of allelopathic compounds [J]. *J Chem Ecol*, 1994, 20: 407-421.
- [11] 孙文基, 绳金房. 天然活性成分简明手册[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1998. 536.