

# 马蹄参属种子油脂肪酸的特征及其分类学意义

朱伟华 向其柏 欧惠英

(南京林业大学森林资源与环境学院, 南京 210037)

**摘要** 用气相色谱-质谱方法分析了马蹄参(*Diplopanax stachyanthus* Hand.-Mazz.)和近缘属植物挤果树参(*Dendropanax confertus* Li)、桃叶珊瑚(*Aucuba japonica* Thunb.)、毛茛(*Cornus walteri* Wanger.)、八角金盘[*Fatsia japonica* (Thunb.) Dence. et Planch.]的种子油脂肪酸成分。结果表明在所测定的马蹄参种子油样本中含量最高的成分是亚油酸  $C_{18:2(9C,12C)}$ , 同时含有岩芹酸  $C_{18:1(6C)}$  这一异常脂肪酸。种子油脂肪酸分布特征支持将马蹄参属移出五加科, 改隶于广义的山茱萸科。

**关键词** 马蹄参属; 五加科; 山茱萸科; 脂肪酸; 化学分类学

## Seed oil fatty acids in the *Diplopanax* Hand.-Mazz. and its systematic significance

Zhu Wei-Hua, Xiang Qi-Bai, Ou Hui-Ying (Nanjing Forestry University, Nanjing 210037), *J. Plant Resour. & Environ.* 1998, 7(1): 27~30

The fatty acids from the seeds of *Diplopanax stachyanthus* Hand.-Mazz. and 4 species of its relative genera *Cornus* L., *Aucuba* Thunb., *Fatsia* Decne. et Planch. and *Dendropanax* Decne. et Planch. were analyzed by GC-MS. In *Diplopanax stachyanthus* linoleic acid ( $C_{18:2(9C,12C)}$ ) predominates over oleic acid ( $C_{18:1(9C)}$ ), and special attention was paid to the occurrence of petroselinic acid ( $C_{18:1(6C)}$ ). On balance, the fatty acid patterns of *Diplopanax* are therefore, more like those of the Cornaceae than those of the Araliaceae, the genus should be included in the family Cornaceae s.l.

**Key words** *Diplopanax* Hand.-Mazz.; Cornaceae; Araliaceae; fatty acids; chemotaxonomy

马蹄参属 (*Diplopanax* Hand.-Mazz.) 是一个分类地位很特殊的属, 仅马蹄参 (*Diplopanax stachyanthus* Hand.-Mazz.) 1种, 为孑遗植物, 分布于中国南方山地和越南北部, 被列为国家二级珍稀保护树种。最初被发表在五加科 (Araliaceae) 中, 后来有作者认为与单室山茱萸属 (*Mastixia* Blume) 近缘, 因此转移到山茱萸科 (Cornaceae) 中<sup>[1,2]</sup>。由于这个种的形态特征在五加科和山茱萸科等近缘科属中存在许多交叉特征而争执不下, 向其柏 (1988) 依据孢粉学资料认为马蹄参属的花粉与山茱萸科的并不相似, 而与类五加属 (*Aralidium* Miq.) 可能有某种联系<sup>[3]</sup>。而向秋云等 (1993) 依据分子生物学资料支持将马蹄参属移到山茱萸科, 并将它和单室山茱萸属、珙桐属 (*Davidia* Baill.)、蓝果树属 (*Nyssa* Gronov. ex Linn.)、喜树属

• 国家自然科学基金资助项目

朱伟华: 男, 1972年1月生, 植物学博士研究生, 主要从事植物系统学研究。

收稿日期 1997-09-19

(*Camptotheca* Decne.) 作为一个单系发生的群<sup>[4]</sup>。但由于它在分布上的稀有性和局限性,对它的生物学特性知之甚少,其系统位置仍是一个悬而未决的问题。前人研究认为五加科与山茱萸科在化学成分上存在显著差异<sup>[5,6]</sup>,因此,本文用气相色谱-质谱方法对马蹄参(*Diplopanax stachyanthus* Hand.-Mazz.)和近缘属山茱萸属(*Cornus* L.)、桃叶珊瑚属(*Aucuba* Thunb.)、八角金盘属(*Fatsia* Decne. et Planch.)及树参属(*Dendropanax* Decne. et Planch.)的4个种的种子油脂脂肪酸成分进行了比较分析,旨在寻找可以作为分类学指标的化学证据。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

马蹄参(*Diplopanax stachyanthus* Hand.-Mazz.)和挤果树参(*Dendropanax confertus* Li) 采自广西金秀,采样时间1996年11月;桃叶珊瑚(*Aucuba japonica* Thunb.)、毛茛(*Cornus walteri* Wanger.)采自南京中山植物园,八角金盘 [*Fatsia japonica* (Thunb.) Dence. et Planch.]采自南京林业大学,采样时间1997年3月。

### 1.2 实验方法

1.2.1 油脂的提取 新鲜种子样品研碎后,以乙醚在索氏抽提器中回流抽提,除尽乙醚,即得总油脂。

1.2.2 脂肪酸的甲酯化 参考有关文献资料<sup>[7,8]</sup>的方法,移取1 ml 油脂到10 ml 容量瓶中,向容量瓶中加入1 ml 乙醚:正己烷(2:1),1 ml 无水甲醇,1 ml 0.8 N KOH-甲醇,反应5 min,加水定容至刻度,用注射器取上清液供气相色谱定量和质谱鉴定。

1.2.3 气相色谱条件 HP5890 气相色谱仪, FID 检测, N<sub>2</sub> 载气, 40m × 0.2mm × 0.3μ HP-FFAP 弹性毛细管色谱柱, 进样器温度: 260℃, 检测器温度: 280℃, 程序升温: 120℃ (初温), 升温速率 8℃/min, 终温 200℃, 终温保留 30 min。HP3394A 积分仪积分, 归一化方法定量。

1.2.4 GC-MS 条件 HP-5988A GC/MS 联用仪, EI (电子轰击) 方式, EI70 eV 电子能量, 40~390 AMU 扫描范围, 200℃ 离子源温度, 200℃ 检测温度, He 载气, 流速 20 cm/sec, 色谱条件同上, 质谱数据经 Wiley 各谱库检索。

## 2 结 果

经人工分析马蹄参和4个近缘种的种子油脂脂肪酸成分质谱图,并参考标准谱确定脂肪酸的组成,用面积归一法测定相对含量(表1)。由表1结果可见:

1) 在所测定的马蹄参种子油样本中含量最高的成分是亚油酸 C<sub>18:2(9C,12C)</sub> 为 37.03%, 占第二位的重要成分是岩芹酸(C<sub>18:1(6C)</sub>)。从 C<sub>16</sub> 到 C<sub>20</sub> 的各种脂肪酸中, 十八碳的不饱和脂肪酸在总含量中占最重要的部分, 达 90% 以上。作者用 3 份样品重复试验, 结果均很一致。但与文献中记载的不同<sup>[9]</sup>, 可能是由于甲酯化方法和测试方法的不同造成的, 而且岩芹酸和油酸的保留时间非常接近, 在鉴别上难度较大。

2) 山茱萸属的植物应归属于富含亚油酸 C<sub>18:2(9C,12C)</sub> 系列, 而五加科植物和桃叶珊瑚归属

于富含油酸  $C_{18:1(9C)}$  系列, 它们的脂肪酸分布规律与文献中报道的科属特征基本一致<sup>[9,10]</sup>。

表 1 马蹄参属及近缘属植物种子油脂脂肪酸组成<sup>1)</sup>

Tab 1 Fatty acid components (%) in the seed oils of *Diplopanax* H.-M. and its allies

种类 Species	脂肪酸成分 Fatty acid components (%)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
马蹄参 <i>Diplopanax stachyanthus</i>	8.89	-	3.45	-	-	21.81	18.85	-	37.0	6.20	0.59	0.49
枳椇树参 <i>Dendropanax confertus</i>	2.56	-	-	18.41	31.43	39.25	-	6.34	-	-	-	-
毛林 <i>Cornus walteri</i>	11.17	-	5.15	-	-	-	14.54	-	69.15	-	-	-
桃叶珊瑚 <i>Aucuba japonica</i>	10.09	10.14	5.51	-	-	-	45.82	-	4.87	-	16.76	-
八角金盘 <i>Fatsia japonica</i>	2.7	-	-	-	-	-	92.66	-	-	4.84	-	-

<sup>1)</sup> 1.  $C_{16:0}$  棕榈酸 palmitic acid; 2.  $C_{16:1(11C)}$  十六碳烯-11C-酸 hexadec-11C-enoic acid; 3.  $C_{18:0}$  硬脂酸 stearic acid; 4.  $C_{18:1(4C)}$  十八碳烯-4C-酸 octadec-4C-enoic acid; 5.  $C_{18:1(5C)}$  十八碳烯-5C-酸 octadec-5C-enoic acid; 6.  $C_{18:1(6C)}$  岩芹酸 petroselinic acid; 7.  $C_{18:1(9C)}$  油酸 oleic acid; 8.  $C_{18:2(7C,10C)}$  十八碳二烯-7C, 10C-酸 octadeca-7C, 10C-dienoic acid; 9.  $C_{18:2(9C,12C)}$  亚油酸 linoleic acid; 10.  $C_{18:2(12C,15C)}$  十八碳二烯-12C, 15C-酸 octadeca-12C, 15C-dienoic acid; 11.  $C_{18:3(9C,12C,15C)}$  十八碳三烯-9C, 12C, 15C-酸 octadeca-9C, 12C, 15C-trienoic acid; 12.  $C_{20:0}$  二十烷酸 eicosanoic acid; -: 表示未检测到 not detected

### 3 讨 论

种子油中脂肪酸含量丰富, 便于测定, 在科属的系统分类上具有辅助意义。异常脂肪酸在生物界的分布有限, 因此尤其有指示作用。

岩芹酸 (petroselinic acid) 曾被认为仅分布于伞形目 (Apiales) 的五加科和伞形科 (Umbelliferae) 及苦木科 (Simaroubaceae) 中<sup>[6,11]</sup>, 并作为伞形目的特征脂肪酸, 根据这一结果似乎可以这样认为: 马蹄参属因为含有岩芹酸, 因而与五加科关系亲近。然而 Kleiman 和 Spencer (1982) 和 Breuer 等 (1987) 报道了在丝穗木属 (*Garrya* Dougl. ex Lindl.) 的所有种及桃叶珊瑚中富含岩芹酸<sup>[10]</sup>, 因此, 虽然在马蹄参属中发现岩芹酸的存在, 但由于这种异常脂肪酸也存在于广义的山茱萸科中, 因而, 岩芹酸的存在已不能作为决定马蹄参属应归类于山茱萸科, 还是五加科的标准。

从前人的研究工作<sup>[9,10,12]</sup>中可以知道: 山茱萸属是典型的富含亚油酸系列的植物, 种子油脂脂肪酸中  $C_{18}:C_{16}$  为 7.96~14.57, 单室山茱萸属的种子油脂脂肪酸中亚油酸含量较山茱萸属低, 为 38.0%~68.17%, 仍属于富含亚油酸的系列,  $C_{18}:C_{16}$  为 3.00。而桃叶珊瑚属是典型的富含油酸和岩芹酸系列的植物, 其种子油脂脂肪酸中的亚油酸含量低于 20%, 在作者的检测中只达到 4.87%,  $C_{18}:C_{16}$  为 2.69~3.94。蓝果树属和珙桐属均属于富含亚油酸系列的植物, 不含岩芹酸, 蓝果树属  $C_{18}:C_{16}$  为 12.01~13.37, 珙桐属  $C_{18}:C_{16}$  为 10.18。五加科植物属于富含油酸系列, 常含岩芹酸, 其种子油脂脂肪酸中  $C_{18}:C_{16}$  为 26.78~57.56。根据实验结果, 马蹄参属于富含亚油酸的系列, 但亚油酸含量较山茱萸属低, 同时含有较多的岩芹酸,  $C_{18}:C_{16}$  约为 10.25, 与毛茛的最为接近。

从种子油脂脂肪酸分布特征来看: (1) 五加科植物属于富含油酸系列, 而马蹄参属属于亚油酸系列, 且二者的  $C_{18}:C_{16}$  差异较大, 因此, 马蹄参属与五加科关系较远, 支持将马蹄参属从五加科中移出的处理, 但由于都有岩芹酸的分布, 因而又有某种联系。(2) 在山茱萸科中, 马蹄参属的种子油脂脂肪酸组成特征与山茱萸属、蓝果树属和珙桐属最为接近。而桃叶珊瑚属是典

型的富含油酸和岩芹酸系列的植物,种子脂肪酸组成特征与山茱萸科中的其他植物差别很大。因此,支持向秋云等<sup>[4]</sup>将它和单室山茱萸属、珙桐属、蓝果树属、喜树属作为一个单系发生的组的观点,但马蹄参属因为岩芹酸的存在,因而与其他属有所区别。(3) 马蹄参属的种子脂肪酸分布特征所得出的分类学结论得到单宁的检测结果的支持。作者对马蹄参属进行单宁的检测表明:马蹄参属枝叶中含有水解性单宁,与山茱萸属一致,单室山茱萸属、蓝果树属和珙桐属中均含有鞣花单宁,而伞形目的五加科、伞形科均缺乏真正的单宁<sup>[10~12]</sup>。因而支持将马蹄参属改隶于广义的山茱萸科。(4) 马蹄参属与单室山茱萸属、山茱萸属由于都具有单细胞二叉毛这一特征而显得关系亲近,马蹄参属的果实与单室山茱萸属的八蕊单室山茱萸亚属(Subgen. *Manglesia*)的果实尤为相似,胚呈马蹄形,均具肿胀的种隔,开裂时均沿背缝线一侧的两条线开裂。木材解剖特征也表明和单室山茱萸属、珙桐属、蓝果树属、喜树属相似,而与五加科植物不同(另文发表),综合形态学、木材解剖及孢粉学特征来看,马蹄参应归隶于广义的山茱萸科,与种子脂肪酸分布特征所提供的化学分类学证据相吻合。(5) Cronquist(1988)认为传统上视山茱萸目(Cornales)与伞形目近缘的观点是过分强调上位花的结果,从化学特征上看二者区别较远,并推测伞形目是从无患子目(Sapindales)演化而来的<sup>[5]</sup>。从种子脂肪酸分布特征来看,广义山茱萸科的植物与伞形目植物都具有合成岩芹酸这一异常脂肪酸的能力,并考虑二者在形态上的相似性,因此作者不支持关于山茱萸科与五加科、伞形科关系疏远的观点。

#### 参 考 文 献

- 1 曾沧江. 马蹄参属的系统位置. 植物分类学报, 1983, 18(1): 89~95.
- 2 Eyde R H, Xiang Q Y. Fossil Mastixioid (Cornaceae) alive in eastern Asia. Amer J Bot, 1990, 77(5): 689~692.
- 3 向其柏. 中国五加科花粉形态研究. 植物研究, 1988, 8(1): 13~48.
- 4 Xiang Q Y, Soltis D E, Morgan D R *et al.* Phylogenetic relationship of *Cornus* L. sensu lato and putative relatives inferred from *rbcL* sequence data. Ann Missouri Bot Gard, 1993, 80(3): 723~734.
- 5 Cronquist A. The Evolution and Classification of Flowering Plants. 2nd ed. New York: New York Botanical Garden, 1988.
- 6 Bate-Smith E C, Ferguson I K, Hutson K *et al.* Phytochemical interrelationships in the Cornaceae. Biochem Sys Ecol, 1975, 3: 79~89.
- 7 程志青, 吴惠勤, 张桂英. GC/MS法快速测定食用植物油中的脂肪酸含量. 分析测试通报, 1989, 8(6): 11~14.
- 8 程志青, 吴惠勤, 张桂英. GC/MS法分析鳗鱼骨油的脂肪酸. 分析测试通报, 1995, 14(5): 28~30.
- 9 《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.
- 10 Breuer B, Stuhlfauth T, Fock H *et al.* Fatty acids of some Cornaceae, Hydrangeaceae, Aquifoliaceae, Hamamelidaceae and Styracaceae. Phytochemistry, 1987, 26(5): 1441~1445.
- 11 周荣汉. 药用植物分类学. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- 12 Hohn M E, Meinschein W G. Seed oil fatty acid: evolutionary significance in the Nyssaceae and Cornaceae. Biochem Syst Ecol, 1976, 4: 193~199.

(责任编辑 惠 红)