

不同生长年份巴戟天挥发性成分的比较

洪祖灿, 胡军*, 伊勇涛, 杨振民³ (1. 福建中烟工业公司技术中心, 福建龙岩 364021; 2. 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 河南郑州 450001; 3. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023)

摘要 [目的] 分析并比较不同生长年份巴戟天的挥发性成分。[方法] 采用同时蒸馏萃取法提取巴戟天的挥发性成分并比较其组分及含量。[结果] 15年生巴戟天的挥发性成分鉴定出46种, 已鉴定化学成分占总离子流图峰面积的89.98%; 10年生巴戟天的挥发性成分鉴定出19种, 已鉴定化学成分占总离子流图峰面积的70.01%; 6~8年生巴戟天的挥发性成分鉴定出14种, 已鉴定化学成分占总离子流图峰面积的63.23%。巴戟天的挥发性成分主要包括酸类、醛类、醇类和烯烃类等。其中, 有机酸类含量最高, 占总挥发性成分的65.28%, 十六酸占总挥发性成分的45.75%。[结论] 从巴戟天的挥发性成分中鉴定出的物质随生长年份的增加而增加, 其中十六酸、油酸等主要成分的含量与巴戟天的生长年份显著相关。

关键词 巴戟天; 挥发性成分; 同时蒸馏萃取; 气相色谱-质谱

中图分类号 S567.23+9 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)09-04115-03

Comparison on the Volatile Components in Different Years Old *Morinda officinalis*

HONG Zucan et al (Longyan Tobacco Industrial Co. Ltd., Longyan, Fujian 364021)

Abstract [Objective] The aim was to analyze and compare the volatile components in different years old *Morinda officinalis*. [Method] The volatile components were extracted from *M. officinalis* by simultaneous distillation and extraction and they and their contents were compared. [Result] Forty-six volatile components were identified from 15 years old *M. officinalis*, which accounted for 89.98% in the peak area of total ion chromatogram. Nineteen volatile components were identified from 10 years old *M. officinalis*, which accounted for 70.01% in the peak area of total ion chromatogram. Fourteen volatile components were identified from 6-8 years old *M. officinalis*, which accounted for 63.23% in the peak area of total ion chromatogram. The volatile components extracted from *M. officinalis* mainly included acids, aldehydes, alcohols, alkenes and so on. Among them, the content of organic acid was highest, which accounted for 65.28% of volatile components. The palmitic acid accounted for 45.75% of total volatile components. [Conclusion] The matters identified from volatile components of *M. officinalis* increased as it grew older, in which the contents of main components such as palmitic acid and oleic acid had significant correlation with the age of *M. officinalis*.

Key words *Morinda officinalis*; Volatile components; Simultaneous distillation and extraction; GC/MS

中药巴戟天是茜草科植物巴戟天(*Morinda officinalis* Hb.)的干燥根, 是我国著名的四大南药之一^[1]。巴戟天主要分布在广东、广西、福建、江西等省, 海南省也有部分分布^[2]。巴戟天的化学成分有蒽醌类化合物、环烯醚萜苷、有机酸、糖类、苷类、氨基酸、微量元素等^[3-9]。对巴戟天的药理作用研究证实, 其还具有护肝、抗诱变、抗肿瘤等作用^[10]。对于巴戟天的挥发性成分的研究, 报道多采用水蒸气蒸馏法^[7,11]作为提取方法, 对不同生长年份间巴戟天的挥发性比较还未见报道, 并且同时蒸馏萃取法较水蒸气蒸馏萃取法, 既节省了有机溶剂用量, 又大大节省了提取时间, 现在在中草药挥发性成分的提取中已经得到了广泛应用^[12-13]。

笔者采用同时蒸馏萃取和气相色谱-质谱联用法进一步分析了巴戟天的挥发性成分, 比较3个生长年份间巴戟天的挥发性成分的不同, 用峰面积归一法通过化学工作站数据处理系统得出各化学成分的相对百分含量。

1 材料与方法

1.1 材料 巴戟天药材6~8、10、15年巴戟天样品, 采自福建省永定县。所用试剂二氯甲烷, 无水硫酸钠均为国产分析纯。主要仪器气质联用仪7890A/5975Q(美国惠普公司); 旋转蒸馏蒸发器RE-52AA(上海安亭实验仪器有限公司); 同时蒸馏萃取仪。

1.2 同时蒸馏萃取方法 将巴戟天样品烘干, 粉碎, 过40目筛。称取25.0g巴戟天粉末和350ml水放入同时蒸馏装置一端的1000ml圆底烧瓶中, 使用可控制电压的电炉进行加热。另一端接盛有40ml二氯甲烷的100ml圆底烧瓶, 在

60℃水浴加热, 同时蒸馏萃取2h。二氯甲烷萃取液用无水硫酸钠干燥, 再用旋转蒸发器浓缩到1ml, 浓缩液用于GC/MS分析。

1.3 GC/MS分析测试条件 色谱柱为HP-5MS(30m×0.25mm×0.25μm); 载气为He; 流速为0.6ml/min; 进样温度250℃; 进样量2μl; 不分流; 程序升温为60℃保持1min(2℃/min) 260℃保持30min; 接口温度280℃; 质谱扫描范围30~400amu; 离子源为EI源, 电子能量70eV; 离子源温度230℃; 四极杆温度150℃。

按上述条件对巴戟天挥发性成分进行分离鉴定, 以GI701EA化学工作站检索Nist05标准质谱图库确定其化学组成, 定量采用峰面积归一化法确定各组成的相对百分含量。

2 结果与分析

由图1、2、3和表1可以看出, 随生长年份增加, 鉴定出的化学成分在数量和含量上都明显增加, 15年生巴戟天的挥发性成分鉴定出46种, 已鉴定的化学成分占总离子流图峰面积的89.98%; 10年生巴戟天的挥发性成分鉴定出了19种, 已鉴定的化学成分占总离子流图峰面积的70.01%; 6~8年生巴戟天的挥发性成分鉴定出了14种, 已鉴定的化学成分占总离子流图峰面积的63.23%。

从鉴定出来的结果看, 15年巴戟天鉴定的成分最多, 鉴定出来的量占总挥发性成分也最大。通过15年的结果来看, 巴戟天挥发性成分主要包括酸类、醛类、醇类和烯烃类等, 其中有机酸类含量最高, 包含11种酸, 含量占总挥发性成分的65.28%, 十六酸是主要物质, 含量占总挥发性成分的45.75%, 这与文献[7]报道相一致。

从峰面积上可以看出, 随生长年份的增加, 各个峰含量

作者简介 洪祖灿(1970-), 男, 福建南安人, 工程师, 从事烟用香精香料等方面的研究。* 通讯作者。

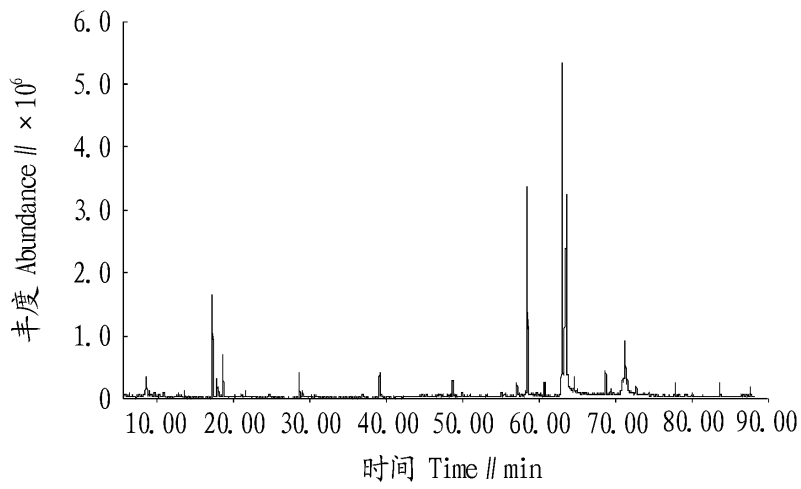


图1 6~8年生巴戟天挥发性成分总离子流情况

Fig.1 Total ion flow of volatile compositions of Radix morindae officina with 6- 8 years old

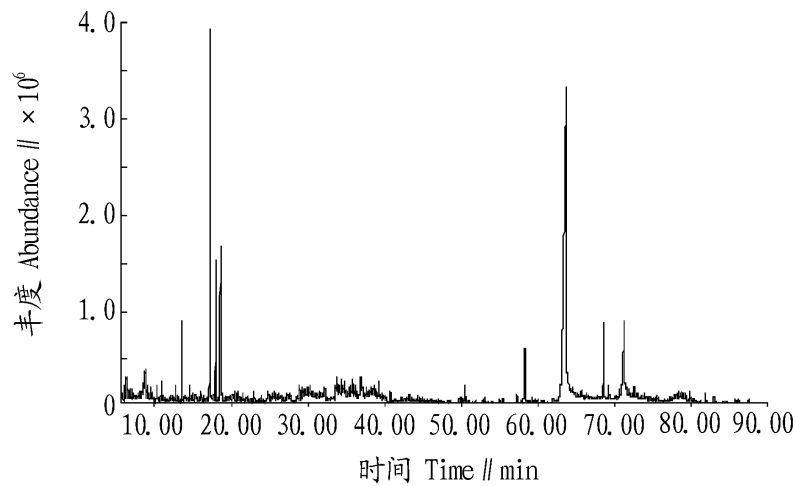


图2 10年生巴戟天挥发性成分总离子流情况

Fig.2 Total ion flow of volatile compositions of Radix morindae officina with 10 years old

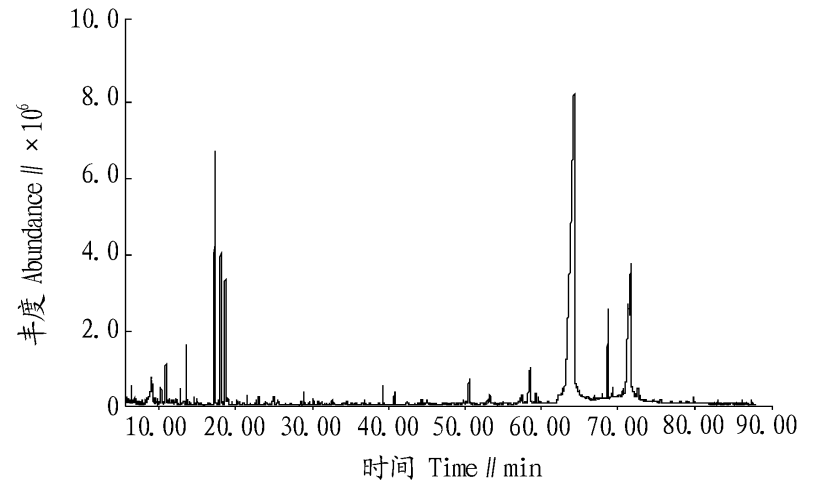


图3 15年生巴戟天挥发性成分总离子流情况

Fig.3 Total ion flow of volatile compositions of Radix morindae officina with 15 years old

上有增加,其中几种主要物质相对变化含量如下:

几种主要物质随年份增加,在各自年份的挥发性百分含量都有不同程度地增加,并且从离子流图上,峰面积增加更加明显。

3 结论

采用同时蒸馏萃取提取方法和 GC/MS,比较不同年份间巴戟天的挥发性成分,发现随生长年份的增加,分析鉴定出的物质种类也逐渐增加。其中,十六酸、油酸等主要成分的含量与巴戟天的生长年份有明显的相关性,可以将这些成分作为巴戟天生长年份的标记物,用于鉴别巴戟天的年份。

表1 不同生长年份巴戟天的挥发性化学成分

Table 1 Volatile compositions of Radix morindae officina with different vegetal ages

峰号 Peak No.	化合物 Compounds	保留时间 Retention time min	相对含量 Relative content %		
			15 年 15 years	10 年 10 years	6~8 年 6-8 years
1	苯甲醛 (Benzaldehyde)	7.803	0.10	-	0.25
2	己酸 (Hexanoic acid)	9.109	0.67	2.30	-
3	苯乙醛 (Benzaldehyde)	10.271	0.38	0.51	-
4	苯甲醇 (Benzyl Alcohol)	10.882	1.00	0.45	-
5	3-羟基苯基乙炔 (3-Hydroxyphenylacetylene)	12.786	0.36	0.39	0.22
6	苯乙醇 (Phenylethyl Alcohol)	15.009	0.22	1.98	-
7	异佛尔酮 (3,5,5-trimethyl-2-Cyclohexen-1-one)	15.452	0.09	-	-
8	间甲基苯甲醛 (3-methyl-Benzaldehyde)	17.315	7.59	10.18	4.95
9	龙脑 (Borneol)	18.051	3.55	3.62	0.59
10	2-甲基苯并呋喃 (2-methyl-Benzofuran)	18.354	0.12	4.26	2.38
11	苯唑环丁烯-7-醇 (Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien-7-ol)	18.644	3.12	-	-
12	辛酸 (Octanoic Acid)	19.034	0.43	-	-
13	α,α,4-三甲基-3-环己烯-1-甲酮 (α,α,4-trimethyl-3-Cyclohexene-1-methanone)	19.567	0.12	-	-
14	十二烷 (Dodecane)	20.220	0.09	0.32	-
15	1,3,3-三甲基-2-氧杂二环[2.2.2]辛-6-醇 (1,3,3-trimethyl-2-Oxabicyclo[2.2.2]octan-6-ol)	21.507	0.29	-	0.26
16	苯丙醇 (Benzylpropanol)	21.957	0.07	-	-
17	壬酸 (Nonanoic acid)	24.999	0.52	0.50	0.38
18	吲哚 (Indole)	25.748	0.09	0.29	-
19	壬内酯 (2-(3H)-Furanone, dihydro-5-pentyl-)	30.169	0.17	-	-
20	2-十一烯醛 (2-Undecenal)	30.312	0.11	-	-
21	癸酸 (Decanoic acid)	30.815	0.17	-	-
22	十四烷 (Tetradecane)	32.606	0.10	-	-
23	2,6-二叔丁基对甲基苯酚 (Butylated Hydroxytoluene)	39.267	0.49	0.47	-
24	8-羟基-3-甲基-苯并二氢吡啶-1-酮 (3,4-dihydro-8-hydroxy-3-methyl-1H-benzopyran-1-one)	40.776	0.34	-	-
25	十二酸 (Dodecanoic acid)	42.411	0.11	-	-
26	十六烷 (Hexadecane)	44.340	0.13	0.21	-

接下表

续表1

峰号 Peak No.	化合物 Compounds	保留时间 Retention time min	相对含量 Relative content %		
			15 年 15 years	10 年 10 years	6~8 年 6-8 years
27	十八醛 (Octadecanal)	44.993	0.14	-	-
28	十七烷 (Heptadecane)	49.815	0.12	0.19	-
29	桃醛 (Tetradecanal)	50.540	0.62	-	-
30	菲 (Phenanthrene)	52.929	0.11	-	-
31	正十四碳酸 (Tetradecamic acid)	53.271	0.34	-	-
32	十八烷 (Octadecane)	55.032	0.66	-	-
33	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮-2 (Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl)	57.284	0.13	0.34	-
34	十五酸 (Pentadecamic acid)	58.494	2.13	-	0.42
35	顺-9-十六碳醛 (cis-9-Hexadecenal)	59.620	0.18	-	-
36	邻苯二甲酸二丁酯 (Diethyl phthalate)	62.884	0.31	2.13	12.09
37	十六酸 (n-Hexadecamic acid)	64.244	45.75	34.10	33.11
38	十八酸 (Octadecamic acid)	64.627	0.36	-	-
39	顺-13-十八烯酮 [(Z)-13-Octadecenal]	67.952	0.18	-	-
40	2-甲基蒽醌-2-甲酰 (2-methyl-9,10-anthracenedione)	68.700	3.01	2.58	1.50
41	亚油酸 [(Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid]	71.378	7.40	-	1.48
42	油酸 (Oleic Acid)	71.653	7.40	6.19	5.17
43	二十烷 (Eicosane)	72.348	0.09	-	-
44	1-羟基-4-甲基蒽醌-1-甲酰 (1-Hydroxy-4-methylanthraquinone)	72.630	0.27	-	0.43
45	4,8,12,16-四甲基十七烷-4-交酯 (4,8,12,16-Tetramethylheptadecan-4-diol)	79.889	0.20	-	-
46	1,19-二十烷二烯 (1,19-Eicosadiene)	83.016	0.15	-	-

表2 不同年份巴戟天几种主要化合物相对含量变化情况

Table 2 The relative content changes of several principal components of Radix morindae officina with different vegetal age %

序号 Serial number	化合物 Compounds	6~8 年 6-8 years	10 年 10 years	15 年 15 years
1	苯乙醇	0.10	1.98	0.22
2	3-甲基苯甲醛	4.56	10.18	7.59
3	龙脑	0.59	3.62	3.55
4	苯乙醛	2.38	4.26	3.12
5	十六酸	33.11	34.10	45.75
6	2-甲基蒽醌	1.50	2.56	3.01
7	油酸	5.17	6.19	7.40

参考文献

[1] 南京中医药大学. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 573.

(上接第4077页)

- of resistance and *Gyptococcus flavescens* OH182.9 to reduce *Fusarium* head blight under greenhouse conditions[J]. *Biological Control*, 2007, 42(3): 308-315.
- [10] DIETRICH R, FLOSS K, HELM M. Constitutive and induced resistance to pathogens in *Arabidopsis thaliana* depends on nitrogen supply[J]. *Plant, Cell and Environment*, 2004, 27: 896-906.
- [11] 陈捷, 唐保宏, 陈根武, 等. 利用诱抗剂防治茄子黄萎病的方法: CN, 1717999A [P]. 2006-01-11.
- [12] 杜昱光, 白雪芳, 余露, 等. 一种植物诱抗剂: CN, 1303602A [P]. 2001-07-18.
- [13] 张书臣, 王成云. 茄子黄萎病的综合防治[J]. *吉林蔬菜*, 2007(2): 33-34.
- [14] 张辉, 梁继农, 马国斌. 茄子黄萎病的发生与综合防治[J]. *中国蔬菜*, 2006(2): 55.
- [15] BLEISOS F A. Grafting and calcium cyanamide as alternatives to methyl bromide for greenhouse eggplant production[J]. *Scientia Horticulturae*, 2006, 107

- [2] 中国药材公司. 中国常用中药材 [M]. 北京: 科学出版社, 1995: 82.
- [3] 周法兴, 文洁, 马燕, 等. 巴戟天的化学成分研究[J]. *中国中药杂志*, 1986(9): 42.
- [4] 陈玉武, 薛智. 巴戟天化学成分研究[J]. *中国中药杂志*, 1987(10): 37.
- [5] 李赛. 巴戟天的化学成分研究[J]. *中国中药杂志*, 1991(11): 675.
- [6] 杨燕军, 舒惠一, 闵知大. 巴戟天和恩施巴戟的蒽醌化合物[J]. *药学学报*, 1992, 27(5): 358.
- [7] 林励, 徐鸿华, 王淑英, 等. 巴戟天挥发性成分的GC-MS分析[J]. *广州中医药大学学报*, 1992, 9(4): 208.
- [8] 崔承彬, 杨明. 中药巴戟天中抗抑郁活性成分的研究[J]. *中国中药杂志*, 1995, 20(1): 36.
- [9] 林励, 王淑英, 徐鸿华, 等. 分光光度法测定巴戟天含量[J]. *江西中医学院学报*, 1993, 5(2): 20.
- [10] 唐肖红. 巴戟天的研究进展[J]. *中国现代中药*, 2006, 9(11): 29-30.
- [11] 刘文炜, 高玉琼, 刘建华, 等. 巴戟天挥发性成分研究[J]. *生物技术*, 2005, 15(6): 59-61.
- [12] 回瑞华, 李铁纯, 侯冬岩. GC-MS分析紫丁香花与叶中的挥发性化学成分[J]. *质谱学报*, 2002, 23(4): 210-213.
- [13] 侯冬岩, 回瑞华, 杨梅, 等. 酸枣仁中挥发性化学成分分析[J]. *分析试验室*, 2003, 22(3): 84-86.
- (4): 325-331.
- [16] 张振林, 宋德武. 茄子黄萎病的防治技术[J]. *农村实用科技信息*, 2008(5): 44.
- [17] 林密, 张佩芝, 关钟燕, 等. 黑龙江省茄子黄萎病病原菌及其致病力的分化[J]. *中国蔬菜*, 2008(7): 27-28.
- [18] 林密, 付余, 卢淑雯, 等. 黑龙江省茄子品种资源黄萎病抗性鉴定[J]. *北方园艺*, 2000(2): 42-43.
- [19] 方中达. 植物研究方法 [M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 1998: 1-427.
- [20] 王守正, 李洪连, 袁红霞. 蔬菜诱导抗性研究现状[J]. *中国蔬菜*, 1992(5): 46-49.
- [21] CALA D, GARCIAL-LEPE R, PASCUAL S, et al. Effects of timing and method of application on efficacy and duration of control of fusarium wilt of tomato [J]. *Plant Pathology*, 1999, 48: 260-266.
- [22] KATARA H R, WILMSHIER B, BUCHENAUER H. Efficacy of resistance inducers, free radical scavengers and an antagonistic strain of *Pseudomonas fluorescens* for control of *Rhizoctonia solani* in bean and cucumber [J]. *Plant Pathology*, 1997, 46: 897-909.