

红树林植物露兜中挥发油和脂肪酸的测定

纪丽丽¹, 宋文东², 刘建秀²

(1.广东海洋大学食品科技学院, 广东 湛江 524088) (2.广东海洋大学理学院, 广东 湛江 524088)

摘要: 本文采用气相色谱-质谱联用分析法,测定红树林植物露兜中挥发油、脂肪酸组分及含量。结果表明:从露兜挥发油提取液中分离出76个峰,共鉴定出60种化合物,其中2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚含量最高,达19.25%,还含有苯乙酸苯乙酯、十六酸、四十一醇、2-异丙基-5-甲基己醇、十烷醚、二十二醇、二十六醇,此外还检测出8种同分异构体;从露兜提取液中分离出22个峰,鉴定出6种脂肪酸,提取的脂肪酸以十六酸(棕榈酸)含量最高,达35.39%,十八酸含量为18.88%,9-十八碳烯酸(油酸)含量为10.03%,其中十四酸有两个同分异构体。从分析结果知,露兜叶中含有多种在食品发面有很大的应用空间的组分,值得进一步开发研究。

关键词: 露兜; 挥发油; 脂肪酸; 气相色谱-质谱联用分析法

中图分类号: Q946.91; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2008)06-0588-05

Determination of Volatile Oil and Fatty Acids in *Screw-pine*

Ji Li-li¹, Song Wen-dong², Liu Jian-xiu²

(1. College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

(2. College of Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: The volatile oil and fatty acids in *Screw-pine*, a kind of mangrove plants, were determined by GC-MS in this paper. The result indicates that 76 peaks was shown in the chromatogram of the volatile oil extracts in *Screw-pine* and 60 compounds were identified from the volatile oil extracts of *Screw-pine*, among which butylated hydroxytoluene had the highest content (19.25%). Benzeneacetic acid, hexadecanoic acid, hentetracontanol, 2-isopropyl-5-methyl-1-hexanol, docosanol, decyl ether, hexacosanol and their isomers were also found in the extracts of the volatile oil. 22 peaks were shown in the chromatogram of the extracts of the fatty acids in *Screw-pine* and 6 compounds were identified, among which hexadecanoic acid content was as high as 35.39%. Contents of stearic acid and oleic acid were 18.88% and 10.03%, respectively. Two isomers of tetradecanoic acid were found. Further research on the utilization of main constituents from volatile oil and fatty acid of *Screw-pine* was recommended.

Key words: *Screw-pine*; volatile oil; fatty acid; GC-MS

红树林主要分布在热带、亚热带地区沿海滩涂^[1]。适应极度缺氧和盐度高的沼泽软泥环境,以及对付狂风巨浪,红树林采用独特的胎生繁殖生存方式,具有排盐保水的叶片以及多功能的支持根和呼吸根^[2]。全世界红树林植物有24科30属82种。其中,我国有16科20属29种,自然分布于海南、广东、广西、福建、台湾五个省(区),以及浙江南部沿海^[3]。红树林主要由红树科植物和其他科树种组成,红树科植物又分为真红树、半红树和半生植物三种^[4]。

露兜为半红树植物,是红树林植物的一种,形态奇特,果实像菠萝,坚硬而含木质,少许肉质部分可食用,叶纤维可编制成刷子、网、席等,花芳香,根、

收稿日期: 2008-02-20

基金项目: 广东省自然科学基金项目(06029124)资助

作者简介: 纪丽丽(1984-),女,在读硕士。研究方向: 海洋应用化学

通讯作者: 宋文东

叶、花、果都可以药用,主要分布于广东、福建等省以及亚洲热带其他地区及澳大利亚。目前国内关于真红树成分的研究比较多^[5-7],但关于半红树植物露兜成分的研究尚未见报道。本文首次采用气相色谱-质谱联用法(GC-MS),从露兜这种红树植物中提取挥发组分挥发油、脂肪酸,并对组分进行检测分析、对比。通过对露兜植物化学组分的研究,以便更好地分析红树林植物潜在的资源价值。

1 材料与方法

1.1 材料

从湛江特呈岛摘取的新鲜露兜叶子。

1.2 仪器与试剂

QP-2010A型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司); DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市英峪予华仪器厂); 旋转蒸发器 RE52-99(上海亚荣

生化仪器厂)；KDM 调温电热套(山东省鄄城永兴仪器厂)；AUY102 型电子天平(日本岛津(SHIMADZU)公司)；索氏提取器(北京玻璃仪器厂)；KQ-C 玻璃仪器烘干机(巩义市英峪予华仪器厂)。

石油醚(II)、浓盐酸、硫酸(广州化学试剂厂)；氢氧化钾(广州化学试剂厂)；无水甲醇、无水硫酸镁(广州光华化学厂)；乙醚(国药集团化学试剂有限公司)；饱和食盐水；实验用水为实验室制蒸馏水。

1.3 实验方法

1.3.1 挥发油的提取

(1) 称取粉碎后的露兜叶 500 g，置于自制提取罐中，采用水蒸气蒸馏法，加入 600 mL 水，放置于电炉上直接加热，接收瓶接回流管冷凝，提取油质 3 h。

(2) 把接收到的油水混合液中加入氯化钠进行饱和，用乙醚进行萃取，得到淡黄色乙醚萃取液。

(3) 取上层乙醚萃取液，加入无水硫酸镁过夜除水。

(4) 最后分离除去硫酸镁，将乙醚挥发除去，得到淡黄色油状物。

1.3.2 挥发油的 GC-MS 分析测定

GC 条件：2010 型气相色谱仪，毛细管柱，氦气为载气，柱温 60 °C，进样温度 250 °C，柱压 53.6 KPa，载气流量 3 ml/min。

MS 条件：EI 离子源，电子能量 70 eV，电离温度 200 °C，界面温度 230 °C，扫描时间：2~40 min，扫描质量范围：20~500 u。

1.3.3 脂肪酸的提取

(1) 原料准备：新采的红树叶，晾干后粉碎。称取露兜干燥叶子 13 g，用滤纸包好，置于索氏提取器中。

(2) 提取：量取 250 ml 的石油醚；装好索氏提取装置，水浴 80 °C 回流提取 6 h。

(3) 后处理：用旋转蒸发器浓缩所得提取液，回收溶剂，得到软膏。

(4) 皂化甲酯化：取 0.5 g 软膏，加入 4 mL 0.5 mol/L 的 KOH-CH₃OH 于 60 °C 水浴 30 min；然后加入 2 mol/L HCl 酸化，溶液 pH=2；加入乙醚进行萃取，分层后取油层；加 2.5% H₂SO₄-CH₃OH 在 60 °C 水浴条件下甲酯化 1 h；加入乙醚，水各 2 ml，振荡萃取，吸取上层油层，再加入 2 mL 乙醚重复萃取 1 次。将萃取液合并，加入无水 MgSO₄ 过夜；第 2 天用胶头滴管吸取上清液，并用乙醚洗涤，合并后挥干乙醚，放置待测。

1.3.4 脂肪酸的 GC-MS 分析测定

GC 条件：2010 型气相色谱仪，毛细管柱，氦气为载气，柱温 60 °C，进样温度 250 °C，柱压 71.5 KPa，载气流量 3 ml/min。

MS 条件：EI 离子源，电子能量 70 eV，电离温度 200 °C，界面温度 230 °C，扫描时间：2~40 min，扫描质量范围：20~500 u。

2 结果与讨论

2.1 挥发油的测定结果

按实验方法所述的 GC-MS 条件，对露兜挥发油提取液进行 GC-MS 分析，从露兜挥发油提取液中分离出 76 个峰，共鉴定出 60 种化合物(图 1 和表 1)。

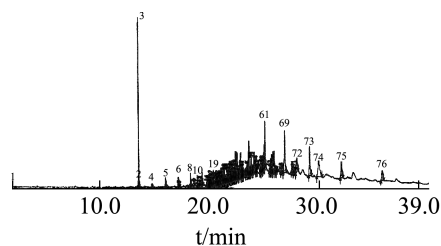


图 1 露兜挥发油总离子流色谱图

Fig.1 Total ion current chromatogram of the volatile oils in *Screw-pine*

注：3.2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚，9-苯乙酸苯乙酯，10-十六酸，14-四十一醇，24-十烷醚，37-二十二醇，52-二十六醇。

表 1 露兜挥发油含量

Table 1 Contents of the volatile oils in *Screw-pine*

序号	保留时间/min	化合物	化学式	含量/%
1	2.251	庚烷 Heptane	C ₇ H ₁₆	0.35
2	13.462	3,8-二甲基十一烷 3,8-Dimethylundecane	C ₁₃ H ₂₈	0.25
3	13.573	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 Butylated Hydroxytoluene	C ₁₅ H ₂₄ O	19.25
4	14.761	十四烷 Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	0.39
5	15.994	十七烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	1.07
6	17.163	十七烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	1.15
7	17.240	2,6,10-三甲基十二烷 2,6,10-Trimethyl dodecane	C ₁₅ H ₃₂	0.35

8	18.276	十九烷 Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	1.53
9	18.599	苯乙酸苯乙酯 Benzeneacetic acid, 2-phenylethyl ester	C ₁₆ H ₁₆ O ₂	0.43
10	18.878	十六酸 n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1.20
11	19.041	乙氧基十八烷 1-(ethenoxy)-octadecane	C ₂₀ H ₄₀ O	0.34
12	19.117	2-环己烷基十二烷 2-Cyclohexyldodecane	C ₁₈ H ₃₆	0.36
13	19.338	十七烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	1.45
14	19.733	四十一醇 1-Hentetracontanol	C ₄₁ H ₈₄ O	0.36
15	19.917	未检出		0.23
16	19.983	2-甲基二十烷 2-Methylicosane	C ₂₁ H ₄₄	0.34
17	20.073	2,6,10,14-四甲基十六烷 2,6,10,14-Tetramethylhexadecane	C ₂₀ H ₄₂	0.86
18	20.184	1-环己烷基十九烷 n-Heptadecylcyclohexane	C ₂₃ H ₄₆	0.56
19	20.350	二十一烷 Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	1.56
20	20.507	未检出		0.37
21	20.619	2,6,10,14-四甲基十六烷 2,6,10,14-Tetramethylhexadecane	C ₂₀ H ₄₂	0.56
22	20.717	二十烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	0.68
23	20.767	未检出		0.41
24	20.910	2-异丙基-5-甲基己醇 2-Isoproryl-5-methyl-1-hexanol	C ₁₀ H ₂₂ O	0.53
25	20.967	2-甲基十七烷 2-Methylheptadecane	C ₁₈ H ₃₈	0.53
26	21.052	3-甲基二十一烷 3-Methylheneicosane	C ₂₂ H ₄₆	0.66
27	21.207	1-环己烷基十五烷 n-Pentadecylcyclohexane	C ₂₁ H ₄₂	0.82
28	21.330	二十一烷 Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	1.24
29	21.408	未检出		0.34
30	21.516	十九烷 1-Nonadecene	C ₁₉ H ₃₈	0.36
31	21.646	三十五烷 Pentatriacontane	C ₃₅ H ₇₂	1.14
32	21.708	8-庚基十五烷 8-Heptylpentadecane	C ₂₂ H ₄₆	0.78
33	21.842	未检出		0.32
34	21.915	二十烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	1.11
35	21.988	四十四烷 Tetratetracontane	C ₄₄ H ₉₀	0.54
36	22.089	11-癸基-二十一烷 11-Decyl-heneicosane	C ₃₁ H ₆₄	0.56
37	22.189	二十二醇 1-Docosanol	C ₂₂ H ₄₆ O	0.92
38	22.303	1-环己烷基十七烷 n-Heptadecylcyclohexane	C ₂₃ H ₄₆	1.34
39	22.394	二十一烷 Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	2.20
40	22.531	三十六烷 Hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄	1.91
41	22.641	1-二十三烯 1-Tricosene	C ₂₃ H ₄₆	0.62
42	22.807	三十五烷 Pentatiracontane	C ₃₅ H ₇₂	2.20
43	22.917	四十四烷 Tetratetracontane	C ₄₄ H ₉₀	0.96
44	22.980	5-甲基-二十一烷 5-Methylheneicosane	C ₂₂ H ₄₆	0.96
45	23.071	十烷醚 Decyl ether	C ₂₀ H ₄₂ O	0.91
46	23.272	3-甲基十七烷 3-Methylheptadecane	C ₁₈ H ₃₈	0.66
47	23.419	1-二十三烯 1-Tricosene	C ₂₃ H ₄₆	1.01
48	23.563	1-环己烷基十七烷 Heptadecylcyclohexane	C ₂₃ H ₄₆	1.67
49	23.624	二十四烷 Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	3.71
50	23.715	三十五烷 Pentatriacontane	C ₃₅ H ₇₂	0.67

51	23.834	三十六烷 Hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄	1.60
52	23.934	二十六醇 1-Hexacosanol	C ₂₆ H ₅₄ O	0.74
53	24.101	二十烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	2.15
54	24.233	未检出		0.93
55	24.300	未检出		0.37
56	24.421	未检出		0.31
57	24.655	四十四烷 Tetratetracontane	C ₄₄ H ₉₀	0.55
58	24.755	未检出		0.21
59	24.875	未检出		0.52
60	24.980	2,6,10,15,19,23-六甲基二十四烷 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosane	C ₃₀ H ₆₂	1.92
61	25.091	四十四烷 Tetratetracontane	C ₄₄ H ₉₀	5.28
62	25.517	未检出		0.52
63	25.654	二十四烷 Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	1.54
64	25.757	未检出		1.09
65	25.894	2,6,10,15,19,23-六甲基二十四烷 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosane	C ₃₀ H ₆₂	1.91
66	26.058	未检出		0.63
67	26.158	未检出		0.35
68	26.542	未检出		0.29
69	26.900	四十四烷 Tetratetracontane	C ₄₄ H ₉₀	4.77
70	27.565	四十烷 Tetracontane	C ₄₀ H ₈₂	1.17
71	27.683	未检出		0.63
72	27.985	三十六烷 Hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄	1.62
73	29.159	三十六烷 Hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄	3.33
74	29.983	三十六烷 Hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄	1.80
75	32.042	三十六烷 Hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄	1.86
76	35.707	三十六烷 Hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄	1.20

从图 1 和表 1 知, 露兜中含有大量挥发油, 其中 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)含量最高, 达 19.25%, 还含有苯乙酸苯乙脂、十六酸、四十一醇、2-异丙基-5-甲基己醇、十烷醚、二十二醇、二十六醇, 含量分别为 0.43%、1.20%、0.36%、0.53%、1.44%、0.92%、0.74%。其中还有 8 种同分异构体, 十七烷有三个同分异构体, 三十六烷有 7 个同分异构体, 十九烷有 2 个同分异构体, 二十一烷有四个同分异构体, 三十五有三个同分异构体, 四十四烷有五个同分异构体, 二十四有二个同分异构体, 2,6,10,15,19,23-六甲基二十四烷有两个同分异构体。露兜叶中主要挥发组分与真红树植物秋茄的相似, 秋茄叶中也含有 BHT, 其相对含量为 35.20%^[8]。说明红树植物在挥发组分中存在一定的共性, 为以后研究红树植物提供了参考依据。

2.2 脂肪酸的测定结果

按实验方法所述的GC-MS色谱条件测定露兜脂肪酸的组成, 从其提取液中分离出22个峰, 鉴定出6种脂肪酸(图2和表2)。

从图 2 和表 2 知, 露兜中提取的脂肪酸以十六酸(棕榈酸)含量最高, 达 35.39%, 十八酸含量为 18.88%, 9-十八碳烯酸(油酸)含量为 10.03%, 其他三种脂肪酸含量比较少, 其中十四酸有两个同分异构体。半红树植物露兜叶中脂肪酸的种类和含量与真红树植物的相差较大, 真红树植物叶子中一般脂肪酸的种类较多, 且不饱和脂肪酸的含量较高^[9]。而露兜叶中不饱和脂肪酸含量仅为 10.03%, 这可能与他们的生长环境不同有关, 其具体的原因还需进一步研究。

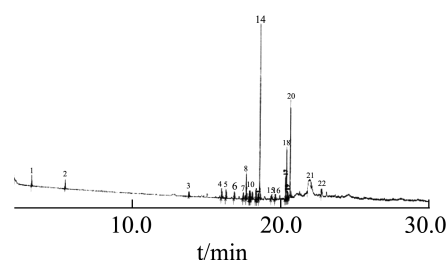


图 2 露兜脂肪酸总离子流色谱图

Fig.2 Total ion current chromatogram of fatty acids in

Screw-pine

注: 5.十三酸; 14.十六酸(棕榈酸); 18.9-十八碳烯酸(油酸); 20.十八酸; 22.十四酸。

表2 露兜脂肪酸的含量

Table 2 Contents of fatty acids in *Screw-pine*

序号	保留时间/min	化合物	含量/%
1	16.268	十三酸/Tridecanoic acid	1.78
2	17.432	十四酸/Tetradecanoic acid	1.22
3	18.536	十六酸(棕榈酸)/Hexadecanoic acid	35.39
4	20.359	9-十八碳烯酸(油酸)/Oleic acid	10.03
5	20.600	十八酸(硬脂酸)/Stearic acid	18.88
6	22.704	十四酸/Tetradecanoic acid	1.08

3 结论

红树林植物露兜中挥发油主要是 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT), 与真红树植物秋茄的主要挥发组分相同。BHT 是一种广泛使用的抗氧化剂, 可作为各种润滑油、泡沫塑料、天然橡胶及合成橡胶的白色或浅色制品等的抗氧化剂, 并且在国内外有将其用于动植物油脂以及含动植物油脂的食品、化妆品等产品中, 作为食品添加剂延迟食物的酸败^[10,11]。此外, 露兜叶中的脂肪酸主要是棕榈酸、硬脂酸和油酸, 其中棕榈酸可作为润滑油和乳化剂, 在儿童营养界还有棕榈酸有助婴儿骨骼发育之说法。油酸则被营养学家称为“安全脂肪酸”, 现代医学研究表明, 油酸具有降低血液有害胆固醇, 却不降低有益胆固醇的特殊功效^[12]。综上所述, 露兜叶中含有多种具有开发价值的化学组分, 特别是在食品发面有很大的应用空间, 值得进一步开发研究。

(上接第 597 页)

该化合物标准品的供应。本实验以大花红景天醇提取物为原料, 采用大孔树脂富集、柱色谱分离纯化的方法制备出产品, 经波谱学检测, 并同文献数据对照, 确定为大花红天素, 纯度达到99%以上, 符合标准物质的质量要求, 可作为含量测定用标准品。可供大花红景天原料及其相关产品的定性、定量分析。

参考文献

[1] 王杰, 贺星, 徐素伟. 红景天属植物的研究进展[J]. 中草药. 2007.38(7):2-4

参考文献

- [1] 梁维平, 黄志平. 广西红树林资源现状及保护发展对策[J]. 林业调查规划, 2003, 28(4): 59-62
- [2] HAN Wei-dong. Present status and conservation strategies of mangrove resource in Guangdong. P. R. China[J]. Journal of Forestry Research, 2003, 14 (2): 151-154
- [3] 汪勤模. 保护红树林意味着什么[N]. 中国气象报, 2005(03): 22
- [4] 麦少芝, 徐颂军. 广东红树林资源的保护与开发[J]. 海洋开发与管理, 2005, (01): 44-45
- [5] 李宝才, 闻克威, 董玉莲, 等. 秋茄叶中卢丁的分离与鉴定[J]. 热带海洋学报, 2002, 21(3): 90-94
- [6] Bandaranayake W M. Bioactivities, bioactive compounds and chemical constituents of mangrove [J]. Wetlands Ecology and Management, 2002, 10: 421-45
- [7] Ammanamanchi S R Anjaneyulu, Vadali Lakshmana Rao. Five diterpenoids (agallochins A-E) from the mangrove plant *Excoecaria agallocha* Linn [J]. Phytochemistry, 2000, 55: 891
- [8] 黄甫, 宋文东, 贾振宇. 红树植物秋茄树叶挥发油化学组成特点的气相色谱/质谱分析[J]. 热带海洋学报, 2005, 24(5): 82-83
- [9] 卢昌义, 林良牧, 汪和海. 红树植物叶片中脂肪酸组成及其资源价值[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1997, 36(3): 454-457
- [10] 赵册强. 抗氧化剂 BHT 的研究与应用[J]. 中国畜牧杂志. 2006, (4): 62-63
- [11] 陈梅香, 张雅稚. 用分子包埋法对 BHT 进行微胶囊化的研究及应用[J]. 肉类研究. 2007, 3: 22
- [12] 龚宁, 李玉平, 刘拉平等. 蝙蝠葛果实脂肪酸和氨基酸成分分析[J]. 西北农业学报, 2006, 15(4): 167-169

[2] 王曙, 王锋鹏. 大花红景天化学成分的研究[J]. 药学学报. 1992; 27(2): 117-120.

[3] 国家药品监督管理局注册司. 中药新药质量标准、稳定性、对照品研究的技术要求[J]. 中药新药与临床药理 1999, 10(5): 314-318

[4] 国家药典委员会. 中国药典(一部) 薄层色谱法 北京: 化学工业出版社, 2005: 附录VI

[5] 刘密新, 罗国安, 张新荣, 童爱军. 仪器分析(第2版)[M]. 北京: 清华大学出版社, 2002. 340-343