

麻疯树的挥发性化学成分¹⁾

马惠芬 和丽萍 郎南军 向振勇 孔继君 袁瑞玲

(云南省森林植物培育与开发利用重点实验室暨国家林业局云南珍稀濒危森林植物保护和繁育重点实验室,昆明,650204)

郑科 彭明俊

(云南省林业科学院)

余珍

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室)

摘要 利用气相色谱—质谱联用技术,研究了采自云南省建水县、石屏县和元阳县的麻疯树叶、树皮及种子的挥发性成分,共分离鉴定出66种挥发性化合物,其中树叶39种,树皮35种,种子30种,化合物类型包括醛、酮、酯、萜类化合物、甾醇类、脂肪酸、烷烃、烯烃、芳香族化合物等。5-羟甲基糠醛、葱、棕榈酸、棕榈酸乙酯、亚油酸、亚油酸乙酯、亚油酸甘油酯、角鲨烯和 β -甾醇等8种化合物为麻疯树叶、树皮及种子共有的挥发性成分。在麻疯树叶、皮及种子的提取物中发现了多种具有开发利用价值的三萜类和植物甾醇类物质和天然维生素E,同时发现相同海拔和生境的麻疯树样品的挥发性化学成分组成较相似,为了解麻疯树各部位的化学物质基础和进一步开发研究提供了理论依据。

关键词 麻疯树; 树叶; 树皮; 种子; 挥发性物质; 气相色谱—质谱联用

分类号 Q946.8

Volatile Components of *Jatropha curcas*/Ma Huifen, He Liping, Lang Nanjun, Xiang Zhenyong, Kong Jijun, Yuan Ruiling(Yunnan Key Laboratory of Forest Plant Cultivation and Utilization; Key Laboratory for Conservation of Rare, Endangered and Endemic Forest Plants in Yunnan, State Forestry Administration, Kunming 650204, P. R. China); Zheng Ke, Peng Mingjun(Yunnan Academy of Forestry); Yu Zhen(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences) //Journal of Northeast Forestry University. -2012,40(2) . -30-33

An experiment was conducted to detect the volatile components of leaves, barks and seeds of *Jatropha curcas* L. from Jianshui, Shiping and Yuanyang of Yunnan Province by GC-MS. A total of 66 compounds were isolated and identified, of which 39 compounds are from leaves, 23 compounds from barks, and 30 compounds from seeds of *J. curcas*. The volatiles consist of aldehyde, ketones, esters, terpenoids, sterol, fatty acid, alkane, alkene, aromatics. 5-hydroxymethylfurfural, anthracene, palmitic acid, palmitic acid ethyl ester, linoleic acid, linoleic acid ethyl ester, glyceryl linoleate, squalene and β -stigmaterol are the common components in leaves, barks and seeds of *J. curcas*. *J. curcas* is rich in phytosterols, triterpenes and natural vitamin E, which are of great value of utilization. Moreover, the volatile components *J. curcas* in the same habitat or at the same elevation are similar.

Keywords *Jatropha curcas*; Leaves; Barks; Seeds; Volatile components; GC-MS

麻疯树(*Jatropha curcas* L.)又名小桐子、芙蓉树、膏桐、黑皂、亮桐、臭油桐,为大戟科(Euphorbiaceae)落叶灌木和小乔木,主要分布于热带和亚热带地区,绝大多数生长在美洲和亚洲热带地区^[1]。在中国,麻疯树资源主要栽培或半野生状态分布在广东、广西、云南、贵州、四川、台湾、福建、海南等省(区)的热带及干热河谷地区。其中云南主要栽培在滇西、滇西南、滇中以及红河、金沙江、澜沧江、小绿汁江流域^[2]。麻疯树树皮、树叶和种子皆可入

药,有清热解毒、消肿散淤等作用,四季可采,多鲜用,有一定的抗癌功效。麻疯树油脂脂肪酸组成和菜籽油非常相似,是生物柴油的理想原料^[3]。因此麻疯树在工业用油、生物病虫害防治、新药开发等方面也有着潜在的应用价值,同时又是干热河谷地区荒山造林的优良树种,具有广泛的开发利用前景^[4]。

麻疯树为热点能源树种,近年来专家对其进行的研究很多,但对于麻疯树的挥发性化学成分的研究和利用还很少。廖金旭等人采用超临界二氧化碳萃取和溶剂萃取,GC-MS测定了攀枝花产的麻疯树树叶的挥发性化学成分^[5];何崑等人利用水蒸汽蒸馏,GC-MS测定了云南省元阳县产的麻疯树树叶和种子的挥发性化学成分^[6];和丽萍等人利用超临界二氧化碳萃取以及溶剂提取,GC-MS法测定了云南石屏县产的麻疯树树叶和树皮,以及红河州10个不同地点的麻疯树种子的挥发性化学成分^[7-8]。从这些研究结果可知麻疯树的挥发性物质中含有很多用途广泛的萜醇、脂肪酸等化合物,同时发现,不同的

1) 云南省社会发展科技计划应用基础研究面上项目(2007C239M)、国家科技支撑计划项目(2007BAD32B02)、云南省“十一五”院所专项项目(2006KFZX-17)、国家林业局“948”项目(2008-4-04)。

第一作者简介:马惠芬,女,1978年4月生,云南省森林植物培育与开发利用重点实验室暨国家林业局云南珍稀濒危森林植物保护和繁育重点实验室,助理研究员。

通信作者:和丽萍,云南省森林植物培育与开发利用重点实验室暨国家林业局云南珍稀濒危森林植物保护和繁育重点实验室,副研究员。E-mail: kmhlp@sina.com。

收稿日期:2011年6月8日。

责任编辑:戴芳天。

地域、生境、提取方法得到的研究结果也都有很大差异,麻疯树的挥发性化学物质具有较好的研究开发价值,值得更加广泛和深入地研究。笔者在对红河州 10 个地点的种子化学成分^[8]进行普查研究的基础上,选取了含油率最高的 3 个样品,采用乙醇加热回流法提取麻疯树叶、皮及种子的挥发性物质,GC-MS 法分析挥发性物质的组成和质量分数,为综合利用麻疯树资源提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 仪器、材料和试剂

此次分析测定化学成分的麻疯树样本分别采自云南省建水县、石屏县和元阳县;溶剂为分析纯无水乙醇 (AR);挥发性化学成分的分析仪器为 HP6890GC/5973MS 气相色谱—质谱联用仪(美国 Agilent Technologies 公司)。

1.2 挥发性化学成分的提取

将麻疯树叶、皮及种子烘干粉碎成直径小于 0.46 mm 的粉末,称取 20 g 样品用滤纸包好,放入索氏提取装置,加 500 mL 重蒸的无水乙醇。水浴加热回流 4 h,提取液浓缩至 20 mL,冷却,滤纸过滤,得淡黄色或淡绿色透明溶液,放入试剂瓶供分析用。剩余残渣干燥称质量,计算产率。

1.3 气相色谱—质谱测定条件

GC 条件: HP-5MS 石英毛细管柱(30 mm×0.25 mm×0.25 μm);柱温 120 ~ 260 ℃,程序升温 5 ℃/

min,溶剂切割时间为 5 min;柱流量为 1.0 ml/min;进样口温度 250 ℃;柱前压 100 kPa,进样量 0.3 μL;分流比 10 : 1;载气为高纯氮气。

MS 条件: 电离方式 EI,电子能量 70 eV,传输线温度 250 ℃,离子源温度 230 ℃,四极杆温度 150 ℃,质荷比范围 35 ~ 500,采用 wiley7n.1 标准谱库检索定性。

2 结果与分析

2.1 麻疯树的分布状况

云南省的麻疯树资源极为丰富。从 20 世纪 50 年代起,在云南省的山区、半山区就连片种植有麻疯树,尤其是在农户的房前屋后呈围篱状栽培。据前期调查,发现红河州沿红河河谷的县市均有麻疯树零星分布,主要分布于海拔 1 200 m 以下的红河干热河谷的公路沿线和村寨附近。红河州麻疯树生长区多属干热河谷、南亚热带、准热带及热带北部边沿等气候类型,海拔在 150 ~ 1 600 m,相对集中在 200 ~ 1 400 m 的范围内,年平均气温在 13 ~ 22 ℃。由于这些地区热量充沛,麻疯树生长休眠期很短,部分地区几乎没有休眠期,一年四季均在生长。此次分析测定化学成分的样本为笔者对红河州 10 个地点的麻疯树种子化学成分^[8]进行普查研究的基础上,选取的含油率最高的 3 个样本,麻疯树生长的环境条件和生长状况详见表 1。

表 1 不同产地麻疯树的分布状况

地 点	环境条件				生长状况					
	北纬	东经	海拔/m	土壤状况	分布类型	株龄/a	株型	树高/m	冠幅/m	结实量/个
石屏县省道 211 界碑旁	23°36'55.5"	102°27'22.2"	1 150	燥红土土层厚	公路边	10	主干型	3.3	4	450
建水县狗街	23°34'21.9"	103°52'2.22"	1 476	砖红壤土层薄	村舍旁	10	多干型	2.8	3	300
元阳县东门坝子	23°17'46.5"	102°36'43.3"	482	燥红土土层厚	带状纯林	15	多干型	4.2	4.5	500

2.2 挥发性化学成分

建水县、石屏县和元阳县采集麻疯树样品,经乙醇加热回流提取得到的挥发性物质,采用 GC-MS 进行分析,质谱数据库(wiley7n.1 标准谱库)检索,并结合谱图人工解析,查对有关质谱资料,对挥发性成分

进行定性,面积归一化法计算各组分的质量分数,结果见表 2。挥发性成分的平均产率为树叶 0.54%,树皮 0.58%,种子 0.74%。从麻疯树的树皮、树叶和种子中共分离鉴定出 66 种挥发性化合物,其中树叶 39 种,树皮 35 种,种子 30 种。

表 2 麻疯树树皮、树叶和种子的挥发性化学成分及质量分数

保留时 间/min	相对分 子质量	分子式	化 合 物	挥发性成分质量分数/%								
				树 皮			树 叶			种 子		
				建水县	元阳县	石屏县	建水县	元阳县	石屏县	建水县	元阳县	石屏县
3.95	120	C ₈ H ₈ O	苯乙醛	0.20	0.20	0.20	0.26	0.56	0.56			
12.13	196	C ₁₁ H ₁₅ O ₃	黑麦草内酯				0.59	1.07	0.74			
2.77	118	C ₄ H ₆ O ₂	丁二酸	0.49	1.6	0.48						
2.46	144	C ₆ H ₈ O ₄	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	0.49	1.6	0.48		0.80				
3.36	126	C ₆ H ₆ O ₃	5-羟甲基糠醛	0.40	1.75	3.59	0.87	0.18	3.04	4.43		
6.03	180	C ₁₄ H ₁₆ O ₂	四氢-4,4,7A-三甲基-2(4H)-苯并呋喃酮				0.15	0.23	0.29			
6.77	196	C ₁₄ H ₂₈	1-十四碳烯							2.05		0.3

表 2(续)

保留时 间/min	相对分 子质量	分子式	化 合 物	挥发性成分质量分数/%								
				树 皮			树 叶			种 子		
				建水县	元阳县	石屏县	建水县	元阳县	石屏县	建水县	元阳县	石屏县
5. 25	198	C ₁₄ H ₃₀	十四烷							1.36		
9. 22	206	C ₁₄ H ₂₂ O	2,6-二叔丁基苯酚							0.76		0.22
5. 12	204	C ₁₅ H ₂₄	β-波旁烯	0.10	0.20	0.15						
5. 63	152	C ₈ H ₈ O ₃	香兰素	0.15	0.25	0.25						
8. 66	226	C ₁₆ H ₃₄	十六烷							1.27		0.21
12. 49	252	C ₁₈ H ₃₆	十八碳烯				0.10		0.15	1.64		0.24
5. 97	148	C ₉ H ₈ O ₂	桂酸	0.05		0.25						
6. 028	157	C ₇ H ₁₁ O ₃ N	5-氧代-2-吡咯烷羧酸乙酯	9.14	3.47	0.97						
6. 18	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	丁香酚			0.47						
6. 23	182	C ₉ H ₁₀ O ₄	高香草酸			0.20						
7. 08	168	C ₉ H ₁₂ O ₃	3,4-二甲基苯甲酸			0.20						
7. 85	168	C ₈ H ₈ O ₄	3-羟基-4-甲氧基苯甲酸	0.10	0.10	0.20						
10. 51	224	C ₁₆ H ₃₂	鲸蜡烯						0.19	1.27		0.21
11. 94	228	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	十四烷酸	0.96	0.81	1.24			0.10			
12. 17	178	C ₁₄ H ₁₀	蒎	0.39	0.43	0.44	0.10		0.10	0.48		0.57
13. 38	278	C ₂₀ H ₃₈	新植二烯				0.40	0.10	0.25			
13. 21	242	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	十五烷酸	0.3	0.51	0.20						
13. 50	266	C ₁₈ H ₃₄ O	6,10,14-三甲-2-十五烷酮				0.53	0.47	0.58			
14. 98	262	C ₁₈ H ₃₀ O	金合欢基丙酮				0.10		0.10			
17. 78	254	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	顺-7-十六碳烯酸									0.41
15. 86	254	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	9-十六碳烯酸	0.34	0.10	0.20	0.10	0.37	0.10			
16. 01	296	C ₂₀ H ₄₀ O	异植醇				0.05		0.10			
16. 44	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	棕榈酸	10.01	4.11	7.89	1.10	2.38	0.62	1.09	6.60	12.18
16. 63	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	棕榈酸乙酯	1.98	1.96	1.66	0.12	0.10	0.05	3.57	3.09	1.08
17. 50	270	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	十七烷酸	0.20	0.20	0.30						
18. 73	296	C ₂₀ H ₄₀ O	植醇	1.49	2.80	1.32	13.44	10.13	14.74			
21. 4	280	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	亚油酸	6.88	0.62	4.51	0.62	0.20	0.20	5.43	4.72	26.14
19. 74	264	C ₁₈ H ₃₂ O	顺式-9,12,15-十八碳三烯-1-醇	2.99	2.27	2.28	2.40	2.77	0.97			
20. 46	294	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	亚油酸甲酯								0.66	
21. 33	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	反油酸							4.61	28.40	20.46
20. 57	296	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	顺-9-十八碳烯酸甲酯								1.06	
21. 67	308	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	亚油酸乙酯	4.09	2.34	3.30	0.34		0.20	1.48	17.47	4.64
20. 92	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	硬脂酸				0.20	1.05	0.20			
20. 86	298	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	硬脂酸甲酯								0.10	
21. 77	310	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	油酸乙酯							0.68	32.57	5.27
22. 22	312	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	硬脂酸乙酯	0.56	0.41	0.58					1.89	0.31
24. 86	278	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	邻苯二甲酸二丁基酯				0.35		0.25			0.85
22. 14	310	C ₂₂ H ₄₆	二十二烷									0.30
22. 17	324	C ₂₃ H ₄₈	二十三烷					0.29		1.44		0.36
23. 76	322	C ₂₃ H ₄₆	二十三烯								0.49	
23. 84	338	C ₂₄ H ₂₀	二十四烷					0.33		1.01		0.32
25. 50	352	C ₂₅ H ₅₂	二十五烷					0.29		1.13		0.52
25. 71	332	C ₁₉ H ₄₀ O ₄	2-棕榈酸单甘酯	0.97	1.48	1.27		1.87		3.08		1.23
30. 66	358	C ₂₁ H ₄₂ O ₄	油酸甘油酯	2.99	2.84	1.98		1.16		15.54		17.25
30. 76	352	C ₂₁ H ₃₆ O ₄	十八碳三烯甘油酯					2.76				
31. 06	410	C ₃₀ H ₅₀	角鲨烯	0.21	0.59	0.57	6.30	6.76	9.73	2.70		
31. 51	364	C ₂₆ H ₅₂	9-二十六碳烯				9.76		7.19			
33. 13	490	C ₃₅ H ₇₀	17-三十五碳烯				0.96	4.98	0.45			
32. 60	426	C ₃₀ H ₅₀ O	2,6,10,15,19,23-六甲基-1,6,10,14,18,22-二十四碳六烯-3-醇					0.62				
26. 32	266	C ₁₈ H ₃₄ O	十八醛								0.36	
33. 88	416	C ₂₈ H ₄₈ O ₂	β-生育酚	0.29	2.08	2.30	2.27	0.59	2.48			
35. 32	430	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	维生素 E	0.48	1.63	1.02	4.49	9.68	4.31			
37. 19	400	C ₂₈ H ₄₈ O	菜油甾醇	1.72	2.02	2.01	1.07	5.18	0.42			
37. 93	412	C ₂₉ H ₄₈ O	5,22-豆甾二烯-3-醇	2.14	3.05	2.73	2.42	1.77	2.45			
39. 53	414	C ₂₉ H ₅₀ O	b-谷甾醇	18.80	20.77	20.33	19.45	18.06	19.17	13.36		
40. 20	426	C ₃₀ H ₅₀ O	β-香树素	3.30	6.19	5.53	3.39	5.03	4.84			
44. 40	440	C ₃₁ H ₅₂ O	24-亚甲基-9,19-环羊毛甾烷-3-醇				2.41	1.91	2.56			
41. 41	426	C ₃₀ H ₅₀ O	羽扇醇	3.86	7.25	9.31						
43. 05	410	C ₂₃ H ₂₂ O ₇	鱼藤醇酮	0.74	1.37	1.28	3.66	1.13	5.16			

由结果可看出,麻疯树叶、皮及种子的挥发性物质的组成及质量分数有明显的差异。树叶、皮及种子的挥发性物质主要由醛、酮、酯、萜类化合物、甾醇类、脂肪酸、烷烃、烯烃、芳香族化合物等组成; 比较而言,种子和树皮的挥发性成分里脂肪酸类的物质要比树叶的多,而树叶的挥发性成分里三萜、甾醇和烯烃类物质要明显多于种子和树皮。5-羟甲基康醛、蒎、棕榈酸、棕榈酸乙酯、亚油酸、亚油酸乙酯、亚油酸甘油酯、角鲨烯和 β -豆甾醇等8种化合物为麻疯树叶、皮及种子共有的挥发性成分。

3 讨论

不同地点采集的麻疯树样品相同部位的挥发性化学成分的种类和质量分数具有很高的相似性,说明这些成分在麻疯树中稳定存在。其中,建水县和石屏县采集的样品的挥发性化学成分组成的相似度较高,可能因为这2个采集点的纬度和海拔高度比较接近。

实验结果与本课题曾报道的采自云南省石屏县的麻疯树叶、皮及种子的超临界 CO_2 萃取物的挥发性物质^[9]比较,组成和质量分数都有显著差异。超临界 CO_2 萃取的麻疯树叶、皮及种子的共有挥发性物质为肉豆蔻酸、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、棕榈酸、亚油酸、油酸、硬脂酸,其中棕榈酸、亚油酸质量分数最大。这和提取方法不同有关系,因为超临界 CO_2 萃取的选择性更高,得到的组分也相对少一些。对比何岷等人^[9]用水蒸汽蒸馏提取的麻疯树叶、种子的GC-MS分析的结果,本实验得到三萜、植物甾醇类和维生素类物质更多一些,尤其对于组成成分较多的树叶更加明显。

树叶和树皮中有大量角鲨烯、 β -香树素等三萜类物质,具有抗肿瘤^[9]、抗HIV^[10]等功效,菜油甾醇、 β -豆甾醇、5,22-豆甾二烯-3-醇等植物甾醇,有降低胆固醇、抗氧化、抗炎、促生长和美容作用^[11-13]。

麻疯树叶和树皮中的维生素E和 β -生育酚都是较好的天然维生素E,由于合成的维生素E的生物活性远不及天然维生素E,所以天然维生素E在医药、食品、保健品和化妆品行业中受到青睐。

和丽萍^[9]等人认为生长地点不同,麻疯树种子油的化学成分组成及质量分数差别较大,随着海拔的升高,麻疯树种子油脂肪酸的不饱和度也随着增高,本实验结果与这个结论是相吻合的,但要证实这

一规律还需要更多的样本和更进一步的研究。不饱和脂肪酸是人体内不能合成而又必需的一种脂肪酸,它具有缓解血液中过量的胆固醇、增强细胞膜透性、阻止心肌组织和动脉硬化等功能。但由于麻疯树种子中含有毒蛋白,目前不能食用,只能做生物质能源和高级润滑油,其功能和利用价值有待进一步研究开发。

目前麻疯树发展生物柴油产业链最大的制约是原料问题^[14],我国土地资源有限,不可能在现有耕地上规模种植麻疯树,而麻疯树具有较强的干旱生境适应能力,适于在我国西南干热河谷地区引种栽培^[15],如果能形成生物柴油、甘油、饲料、有机复合肥、农药、生物医药等产业链,实现综合高效,将麻疯树的开发价值最大化,就可以大大提高农民的种植积极性,实现规模化种植。本研究采用乙醇加热回流法提取、GC-MS定性,对云南建水、石屏和元阳3个县产的麻疯树叶、皮及种子的挥发性物质进行研究,为综合开发利用麻疯树资源提供了基础数据和理论基础。

参 考 文 献

- [1] 江苏新医学院. 中药大词典: 下册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002.
- [2] 袁理春, 赵琪, 康平德, 等. 云南麻疯树(*Jatropha curcas*)资源生态地理分布及评价 [J]. 西南农业学报, 2007, 20(6): 1283-1286.
- [3] 罗长维, 李昆, 陈友, 等. 元江干热河谷麻疯树开花结实生物学特性 [J]. 东北林业大学学报, 2008, 36(5): 7-10.
- [4] Chen Jisheng, Zheng Shuo. Toxic Plant in Chinese [M]. Beijing: Science Press, 1987: 258.
- [5] 廖金旭, 颜钊, 徐莺, 等. 麻疯树叶二氧化碳超临界萃取物的化学成分分析 [J]. 化学研究与应用, 2003, 15(3): 704-705.
- [6] 何岷, 董宝生, 张伏全, 等. 膏桐种子和叶中挥发油化学成分的研究 [J]. 云南化工, 2007, 34(5): 38-40.
- [7] 和丽萍, 郎南军, 马惠芬, 等. 云南省红河州部分地区麻疯树种子的化学成分分析 [J]. 西部林业科学, 2007, 36(4): 69-74.
- [8] 和丽萍, 郎南军, 冯武, 等. 超临界 CO_2 萃取麻疯树不同部位挥发性化学成分的研究 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38(17): 9124-9167.
- [9] 卢丹, 刘金平, 李平亚. 三萜类化合物抗癌活性研究进展 [J]. 特产研究, 2010(1): 65-69.
- [10] 彭珍华, 韩本勇, 赵升兰, 等. 三萜类化合物抗HIV研究进展 [J]. 天然产物研究, 2009, 21(B05): 258-262, 143.
- [11] 白群安. 植物甾醇的研究进展 [J]. 饲料博览: 技术版, 2009(6): 9-11.
- [12] 管伟举, 谷克仁. 植物甾醇研究进展 [J]. 粮食与油脂, 2007(3): 5-9.
- [13] 韩军花, 胡叶梅, 王雷, 等. 我国保健食品常用植物资源中植物甾醇含量研究 [J]. 营养学报, 2010, 32(1): 82-85.
- [14] 钱伯章. 麻疯树油: 受青睐的生物柴油原料 [J]. 新材料产业, 2010(1): 65-67.
- [15] 陈友根, 李昆, 孙永玉. 麻疯树光合生理及其与环境因子的关联性 [J]. 东北林业大学学报, 2010, 38(7): 39-41, 70.