

文章编号: 1674-7054(2017)01-0064-07

发酵诺尼果种子中有效成分及其抗氧化性

徐树英, 傅中乔, 王天赐, 张德拉, 张玉苍

(海南大学 材料与化工学院, 海口 570228)

摘要: 为了有效利用已发酵诺尼果(Noni)种子,探讨提取发酵诺尼种子中有效成分的方法,进一步研究发酵诺尼果种子有效成分的抗氧化性。笔者分别用水蒸气蒸馏和有机溶剂95%乙醇萃取,再对2种提取方法分别获得的发酵诺尼果提取物进行气相色谱质谱(GC-MS)分析;采用A320电子顺磁共振波谱仪对乙醇萃取获得的发酵诺尼果种子精油的抗氧化性进行分析。结果表明,发酵诺尼果种子提取物中的有效成分绝大多数为酯类物质,此外还含有酸类和醇类物质。95%乙醇萃取物经GC-MS分析,首次在发酵诺尼果种子提取物中发现了角鲨烯,其相对含量为12.95%。电子顺磁共振法可简便、快速检测发酵诺尼果种子精油的抗氧化性,乙醇萃取发酵诺尼果种子精油不同层DPPH清除能力表现不同,在提取物相同体积时,样品清除自由基的反应速度很快,其中乙醇萃取发酵诺尼果种子精油下层在2 min能够完全清除自由基,而精油上层在20 min不能完全清除自由基。说明其精油下层的抗氧化活性高于上层。笔者认为,已发酵诺尼果种子含有开发价值的活性物质,且该活性物质具有抗氧化性。

关键词: 发酵; 诺尼果种子; 抗氧化性;

中图分类号: S 685.99

文献标志码: A

DOI: 10.15886/j.cnki.rdsxb.2017.01.011

诺尼(*Morinda citrifolia*) 又称海巴戟天、印度桑葚,隶属于茜草科巴戟天属,是一种生长于热带地区的多年生常绿阔叶小乔木^[1]。在我国海南省和台湾省部分地区有种植。它的根、树皮、茎、叶、果实已作为传统民间医药用于治疗多种疾病,如糖尿病、高血压和癌症等^[2-3]。新鲜诺尼果实中含有90%的水分,主要的干物质是可溶性固体、膳食纤维和蛋白质^[4]。在成熟果实中,已确定的挥发性化合物为有机酸、醇类、酯类、酮类和内酯类,诺尼果中还含有胡萝卜素、维生素C、氨基酸和赛诺宁原等活性物质^[5-8]。植物提取有效成分中具有的抗氧化活性的测定大多采用测定其在体外清除羟基自由基、超氧阴离子和DPPH的能力等方法,但此类方法检测灵敏度低,样品消耗量大,检测效率不高。电子顺磁共振技术已广泛用于各领域反应过程中低浓度、短寿命自由基的检测和结构研究^[9],是直接研究和检测顺磁性物质的最灵敏和有效的方法。诺尼果实在制作发酵饮料与未发酵饮料的过程中会产生大量的废弃物,这些废弃物中含有大量的诺尼种子,但其尚未得到充分利用。为了弄清楚发酵诺尼果种子中有效成分,笔者以西沙产的发酵与未发酵诺尼果种子为研究对象,用水蒸气蒸馏和有机溶剂萃取法获得提取物,通过气相色谱将混合物进行分离,并采用质谱对分离后的单一化合物进行鉴定,探讨其有效成分的组成,与此同时,通过电子顺磁共振波谱分析法测定其抗氧化性,旨在为诺尼汁发酵废弃物的综合利用提供一条新途径。

1 材料与方法

1.1 材料及处理 实验材料为诺尼果实经微生物发酵、分离、干燥后得到的种子,以未发酵诺尼果实的种子为对照,两者均由海南诺尼生物工程开发有限公司提供。发酵与未发酵诺尼果实经干燥,粉碎为20

收稿日期: 2016-09-11

修回日期: 2017-01-07

基金项目: 海南大学教育教学研究课题立项项目(hdjy1333); 海南省自然科学基金课题(20152027); 海南省产学研一体化项目(CXY20150019); 海南省科协青年英才创新计划项目(HAST201625)

作者简介: 徐树英(1980-),女,博士,副教授. 研究方向: 生物质资源利用. E-mail: xushuying1980@163.com

通信作者: 张玉苍(1964-),男,博士,教授. 研究方向: 生物质资源利用. E-mail: zhangyucang88@163.com

目左右。

1.2 仪器与试剂 TC-45 套式恒温器(海宁市新华医疗器械厂)、7000 GC-MS(安捷伦仪器有限公司)、H-1650 高速台式离心机(长沙湘仪离心机仪器有限公司)、CH-9230 旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司)、CG-MS (日本岛津公司)、AL204-IC 电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)、LX-300 冷却循环水机(北京长流科学仪器公司)、A320 电子顺磁共振波谱仪(德国布鲁克公司)。实验所用的主要试剂为乙醇,购自天津市北联精细化学品开发有限公司; DPPH(1,1 - 二苯基 - 2 - 三硝基苯肼),购自阿拉丁试剂厂,以上试剂均为分析纯。

1.3 提取方法 (1) 水蒸气蒸馏法: 取 50 g 发酵和未发酵诺尼种子并将其放入圆底烧瓶中,将圆底烧瓶置于套式恒温器中,并组装好水蒸气蒸馏装置,开始加热至沸腾,收集诺尼精油^[1]。(2) 有机溶剂萃取法: 称取 20 g 发酵与未发酵诺尼种子,按照原料和 95% 的乙醇溶剂比为 1:10(固液比),浸泡 6 h 后,抽滤得到上清液,取上清液高速离心得到不含杂质的上层清液。将上层清液通过旋转蒸发仪蒸发溶剂,观察旋转蒸发仪冷凝管中没有液滴滴下时结束蒸发,得到油状物质。

1.4 GC-MS 分析 水蒸气蒸馏发酵诺尼果获得的精油属于挥发性成分,有机溶剂萃取得到的诺尼有效成分中脂溶性油类、酸类、酯类物质较多,综合考虑,选择 HP-5 色谱柱。条件为起始柱温 60 °C,逐渐加热到 300 °C。分析未知样品,其优选色谱柱具有非常好的惰性和热稳定性,因而其检测器的检测限低,柱流失非常低。各取 0.25 mL 诺尼果种子提取物,分别加入色谱纯的正己烷定容至 5 mL,用针头取稀释后的成分过膜并上机检测,得到数据后进行处理^[1]。其中气相色谱条件为: 色谱柱选择安捷伦 HP-5,柱流量为 1 mL · min⁻¹,自动进样,分流比为 20:1,汽化室温度为 250 °C; 升温程序: 柱温 60 °C,然后以 6 °C · min⁻¹ 升温 2 min 内达到 300 °C,300 °C 保持到分析结束。7 000 B 质谱条件为: EI 离子源,电子能量 70 eV,真空度为 1.6 × 10⁻⁵ Pa。

1.5 电子顺磁共振波谱仪分析 通过德国布鲁克公司 A320 电子顺磁共振波谱仪测定经乙醇萃取的发酵诺尼果种子提取物清除 DPPH 自由基能力。将发酵诺尼果种子提取物加入 DPPH 溶液,改变提取物的反应时间或体积分数检测其电子信号的变化。配制 DPPH 自由基溶液,取 14.15 mg 的 DPPH 用无水乙醇将其定容至 500 mL 待用。调整各项参数,中心磁场: 3 520 G,微波频率 9.8 GHz,测试温度 297 K,调制频率 100.000 kHz,调制幅度 1.000 G,微波功率 20 mW。调谐,使基线处于正常水平。预热电子顺磁共振波谱仪 2 h 后开始实验。在毛细管中吸入大约 2 cm 长的液柱调整液柱位置使其处于谐振腔内,并用蜡封住一端固定液柱的位置。将样品放入谐振腔中开始检测。

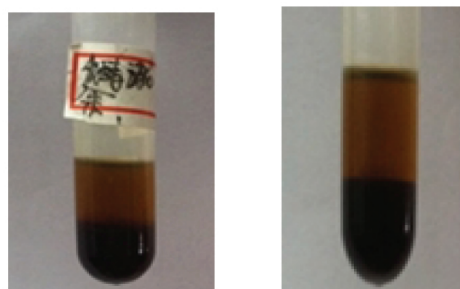
2 结果与分析

2.1 诺尼果种子提取物含量

2.1.1 水蒸气蒸馏得到的诺尼果种子提取物含量 水蒸气蒸馏得到诺尼果种子提取物中未发酵诺尼果种子平均收集体积为 5.9 mL,发酵诺尼果种子提取物平均收集体积为 8.3 mL。

2.1.2 有机溶剂萃取得到诺尼果种子提取物含量 从图 1 可以发现发酵和未发酵诺尼果种子提取物均分为 2 层。采用 95% 乙醇有机溶剂萃取未发酵诺尼果种子提取物,平均收集体积为 5.7 mL; 发酵诺尼果种子提取物平均收集体积为 6.1 mL。

2.2 发酵诺尼果提取物化学成分分析 分别取水蒸气蒸馏及有机溶剂萃取的发酵诺尼果种子提取物,按上述方法制备并检测,得到 2 个样品的总离子流图,对总离子流图中的各峰经质谱数据系统检索,并结合质谱与文献数据^[11-14],对比质谱数据做定性分析,用峰面积归一化法测定这些色谱峰在各个样品中的相对含量(表 1, 2)。



a. 未发酵 Non-fermented b. 发酵 Fermented
图 1 经 95% 乙醇萃取诺尼果种子的油状物质
Fig.1 Oily substance after extracted by 95% ethanol

2.2.1 水蒸气蒸馏发酵诺尼果种子提取物的成分及其相对含量 蒸馏发酵诺尼果实获得的精油共检测到 36 种物质,鉴定了其中的 30 种物质,占化合物总数的 83.33%,所鉴定的化合物含量占提取物总含量的 98.98%。主要为酯类,占 93.94%,其中辛酸甲酯(32.68%),辛酸乙酯(15.30%),辛酸 2-甲基-2-丁烯酯(36.32%)。醛类物质占 0.8%,分别为苯甲醛(0.21%),苯乙醛(0.59%)。酸类物质占 1.01%,醇类占 1.90%(表 1)。

表 1 水蒸气蒸馏发酵诺尼果种子获得精油的成分及其相对含量

Tab.1 Active ingredients and the relative contents of leavened Noni after team distillation

序号 Code	分子式 Molecular Formula	英文名称 English name	保留时间 Retention time	相对含量 / % Relative content
1	C ₇ H ₁₄ O	Cyclohexanol, 1-methyl	4.334	1.39
2	C ₇ H ₁₄ O ₂	Hexanoic acid,methyl ester	4.980	0.74
3	C ₇ H ₆ O	Benzaldehyde	5.796	0.21
4	C ₈ H ₈ O	Benzeneacetaldehyde	7.632	0.59
5	C ₉ H ₁₆ O ₂	Butanoic acid, 3-methylbut-2-enyl ester	8.102	0.36
6	C ₇ H ₁₄ O ₂	Heptanoic acid	8.524	0.45
7	C ₉ H ₁₈ O	Nonanone	8.711	0.44
8	C ₁₀ H ₁₈ O	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-Butanoic	8.919	0.51
9	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	Butanoic acid, 2-methyl-, 3-methyl-3-butenyl ester	9.219	0.57
10	C ₉ H ₁₈ O ₂	Octanoic acid,methyl ester	9.489	32.68
11	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Octanoic acid, ethyl ester	11.196	15.30
12	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	Hexanoic acid, 3-methyl-2-butenyl ester	13.455	0.17
13	C ₉ H ₁₈ O ₂	Nonanoic acid	13.541	0.56
14	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	Methyl 8-methyl-nonanoate	14.107	0.39
15	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	n-Caprylic acid isobutyl ester	14.599	0.74
16	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Eugenol	14.908	0.89
17	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Decanoic acid,ethyl ester	15.632	0.19
18	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	Octanoic acid, 3-methylbutyl ester	16.700	0.47
19	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	Octanoic acid, 2-methylbutyl ester	16.767	0.83
20	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	Octanoic acid, 3-methylbut-2-enyl ester	16.974	36.20
21	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	Hexanoic acid, phenylmethyl ester	18.752	0.04
22	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Octanoic acid,hexyl ester	19.404	3.24
23	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	1-Ethylpropyloctanoate	19.663	0.42
24	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	Octanoic acid, phenylmethyl ester	22.502	0.15
25	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Octanoic acid,octyl ester	22.974	0.22
26	C ₁₆ H ₂₄ O ₂	Octanoic acid,2-phenylethyl ester	24.226	0.45
27	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Hexadecanoic acid,methyl ester	25.462	0.22
28	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexadecanoic acid,ethyl ester	26.552	0.07
29	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	12,15-Octadecadienoic acid, methyl ester	28.126	0.16
30	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	9-Octadecenoic acid, methyl ester	28.205	0.33

2.2.2 乙醇萃取发酵诺尼果种子提取物的有效成分及各组分的相对含量 乙醇萃取发酵诺尼果种子获得的精油有效成分,共检测到 18 种物质,鉴定了其中的 15 种物质,占化合物总数的 83.33%,所鉴定的化合物含量占提取物总含量的 98.93%。主要为酯类和酸类物质,酯类物质占 72.09%,具体见表 2。对于乙醇萃取发酵和未发酵诺尼所得到的有效成分之间化学组成差异很大,发酵诺尼所获得的化学成分较少而且大多数为保留时间较长的分子量大的有机物。相对于乙醇萃取的发酵诺尼果种子提取物,未发酵诺

尼得到的有效成分化学成分较多,结果表明,经过发酵处理后的诺尼其内部化学成分及其含量发生了很大的变化。在发酵诺尼中检测到了维生素 E,同时检测到了角鲨烯,其含量为 12.95%。在未发酵诺尼中也检测出角鲨烯,但其含量仅为 1.84%。从萃取发酵诺尼的有效成分中发现了 2 种甾醇类物质,分别为菜油甾醇(0.45%)和豆甾醇(0.55%),但在未发酵诺尼果种子中没有发现这 2 种物质,表明通过发酵,诺尼果种子产生了甾醇类物质。

表 2 乙醇萃取发酵诺尼果获得的有效成分及各组分的相对含量

Tab. 2 Active ingredients and the relative contents of leavened Noni after extracted by ethanol

序号	分子式	英文名称	保留时间	相对含量 / %
No.	Molecular formula	English name	Retention time	Relative content
1	C ₆ H ₁₂ O ₂	Hexanoic acid	6.079	0.34
2	C ₈ H ₁₆ O ₂	Octanoic acid	10.639	6.63
3	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Octanoic acid,ethyl ester	11.191	0.45
4	C ₈ H ₁₄ O ₂	2(3H)-Furanone, 5-butylidihydro-	12.673	2.20
5	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	Octanoic acid, 3-methylbut-2-enyl ester	16.937	3.10
6	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Hexadecanoic acid, methyl ester	25.464	0.12
7	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	Dibutyl phthalate	26.138	1.70
8	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexadecanoic acid,ethyl ester	26.557	40.50
9	C ₂₁ H ₃₆ O ₂	Isopropyl linoleate	32.876	1.63
10	C ₂₂ H ₃₈ O ₂	Butyl 9,12-octadecadienoate	33.153	3.68
11	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	34.420	18.71
12	C ₃₀ H ₅₀	Squalene	37.740	12.95
13	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	Vitamin E	41.133	5.92
14	C ₂₈ H ₄₈ O	Campesterol	42.142	0.45
15	C ₂₉ H ₄₈ O	Stigmasterol	42.492	0.55

2.2.3 气相色谱—质谱联用测定结果 采用上述 2 种方法所得到的发酵诺尼果种子精油中都含有酯类,醇类和酸类物质,其中酯类物质含量最高。2 种方法得到的诺尼有效成分,其成分差异很大。水蒸气蒸馏所获得的诺尼精油辛酸酯类含量在 80% 以上,因为水蒸气蒸馏所得到的物质均是挥发性的成分,对于相对分子质量较大不挥发的有机物质则很难提取出。对比于水蒸气蒸馏,95% 乙醇萃取得到有效成分中含有分子量较大的有机物,如在乙醇萃取发酵和未发酵诺尼均得到亚油酸异丙酯、角鲨烯、棕榈酸乙酯等分子量较大的有机物。GC-MS 数据分析结果表明,水蒸气蒸馏得到的主要为化学组成相对分子质量较小的可挥发有机酯类物质,乙醇萃取所得到的主要为化学组成分子量较大的有机物,其中角鲨烯具有抗肿瘤等生物活性^[17]。

2.3 电子顺磁共振结果分析

2.3.1 提取物的有效成分具有抗氧化活性 检测 DPPH 自由基和诺尼果种子提取物有效成分的顺磁波谱,其波谱如图 2 所示:图 2-a 中可以分析出 DPPH 在 3 475 ~3 675 处有 3 对特征峰,信号强度为 140 000 左右,此特征峰与文献^{[[8]]}报道相符合。如图 2-b 所示,诺尼果种子提取物有效成分无明显的特征峰(磁场强度 3 600 处的峰为空气峰)。将乙醇萃取的诺尼果种子提取物体积分数为 1% 的有效成分未发酵上层与 DPPH 溶液进行顺磁检测,结果见图 3。通过对顺磁波谱图 3 进行分析,发现在 3 475 ~3 675 处有 3 对信号强度为 140 000 特征峰已经消失,由此可以推断出 DPPH 自由基已经被完全清除。表明体积分数为 1% 的诺尼果种子提取物有效成分具有极高的抗氧化性。其他 3 组(未发酵下层、发酵上层和发酵下层)的 1% DPPH 溶液的特征峰也都完全没有显示,表明其他 3 组在体积分数为 1% 时同样已经将 DPPH 自由基完全清除。

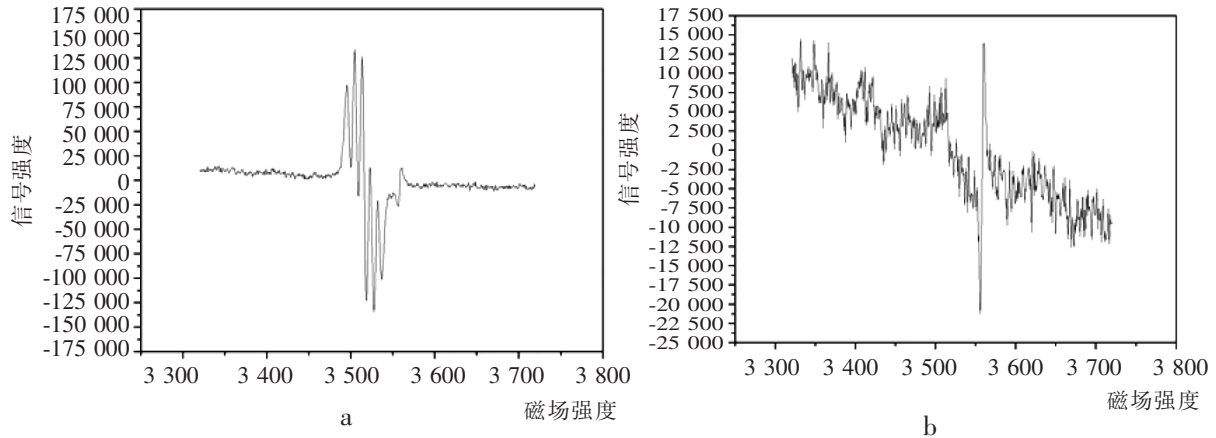


图2 DPPH 自由基和诺尼果种子的有效成分顺磁波谱

a. DPPH 的顺磁波谱图;b.乙醇萃取未发酵诺尼上层的顺磁波谱图(以下同)

Fig.2 Paramagnetic spectrum of DPPH and active ingredients of Noni

a. DPPH;b. Ethanol extraction of upper layer of non-fermented Noni;the same after here

2.3.2 反应时间对抗氧化活性的影响 经乙醇萃取的发酵诺尼果种子精油下层的有效成分所占体积分数为4%时的顺磁数据见图4。由图4-a中可以分析出混合2 min时发酵诺尼果种子精油下层有效成分已经完全清除DPPH自由基,顺磁中DPPH特征信号峰已经完全消失。乙醇萃取的发酵诺尼果种子精油有效成分对DPPH自由基具有显著的清除作用,但是其不同层的有效成分清除自由基效果不同。其中乙醇萃取的发酵诺尼果种子精油下层有效成分在体积分数为4%在2 min能够完全清除DPPH自由基,而乙醇萃取的发酵诺尼果种子上层提取物在相同体积分数时反应时间从5~20 min内均不能完全清除DPPH自由基,说明当样品浓度过低时,即使增加反应时间也不能完全清除DPPH自由基。

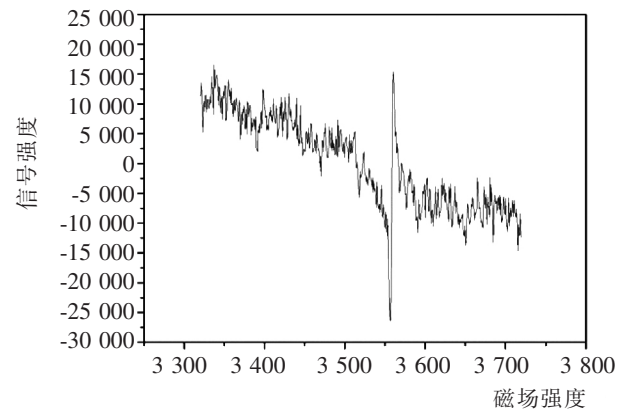


图3 体积分数为1%诺尼果种子提取物有效成分顺磁波谱

Fig.3 Paramagnetic spectrum of active ingredients of 1% Noni

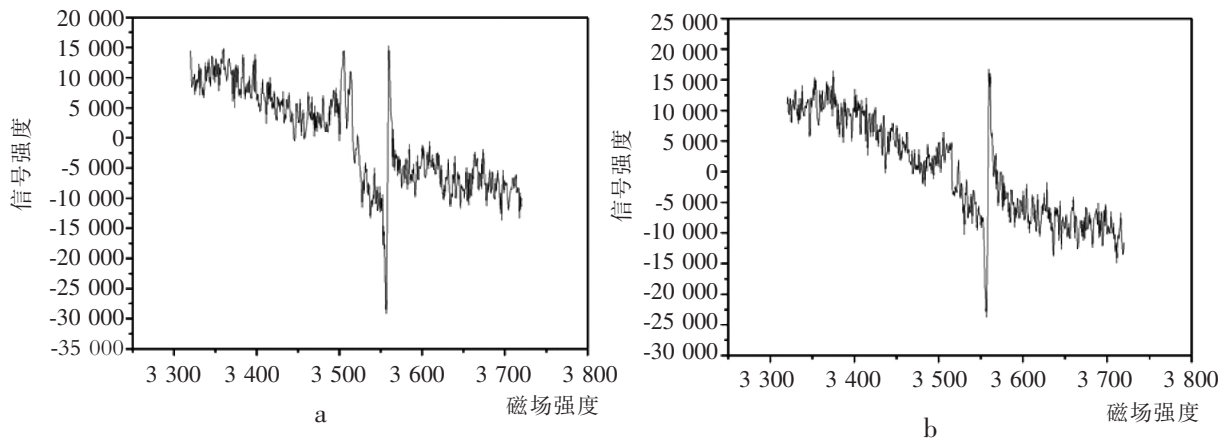


图4 发酵下层诺尼果种子提取物有效成分不同反应时间的顺磁波谱

Fig.4 Paramagnetic spectrum of different layers of fermented Noni in different time

2.3.3 体积对有效成分的抗氧化活性的影响 经乙醇萃取的发酵诺尼果种子精油下层的有效成分所占体积分数为 1‰ 时的顺磁数据见图 5。混合 30 min 后 DPPH 自由基的特征峰已经完全消失, DPPH 自由基已经被完全清除。发酵诺尼果提取物不同层对于 DPPH 自由基完全清除时萃取物体积见表 3。从表 3 中可以看出, 发酵下层的诺尼果提取物在 DPPH 自由基信号完全消除时需要的萃取物体积更少, 说明其抗氧化性较发酵上层的诺尼果提取物强。

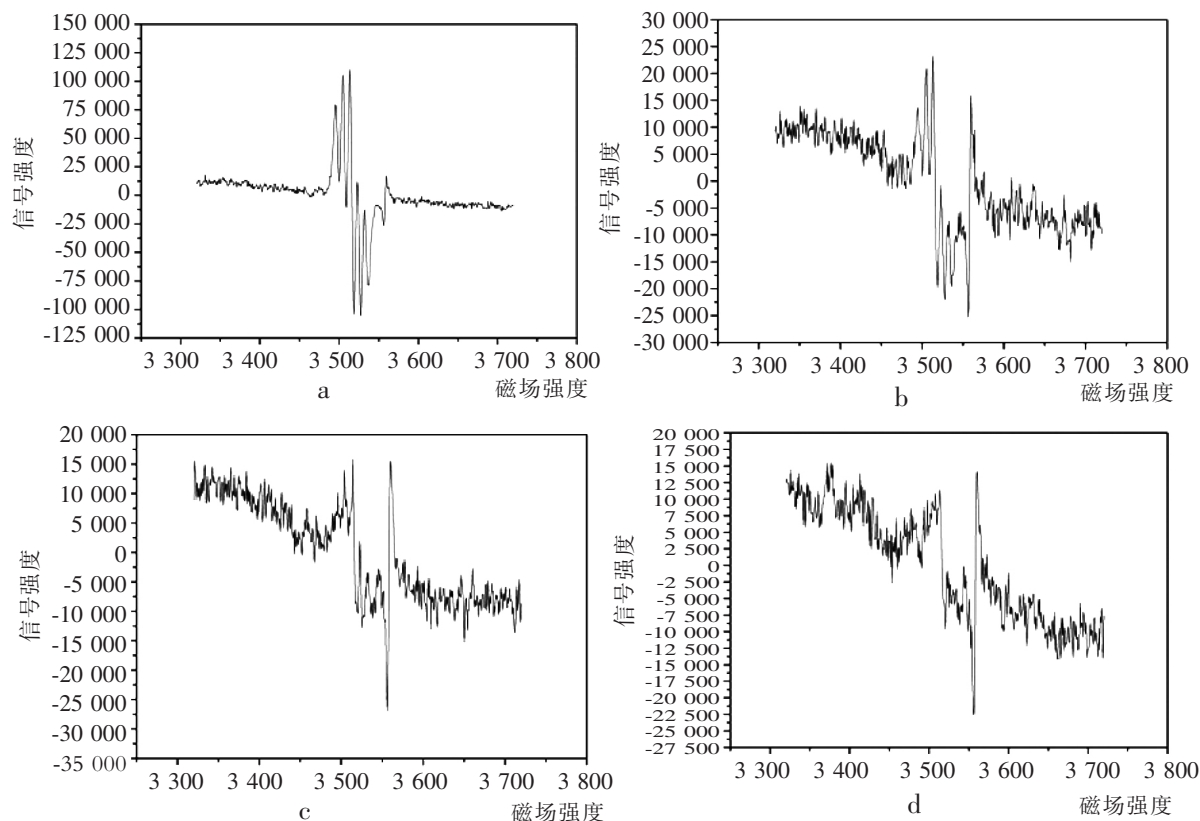


图 5 发酵下层诺尼有效成分不同时间的顺磁波谱

a. 2 min; b. 15 min; c. 25 min; d. 30 min

Fig.5 Paramagnetic spectrum of the different layers of fermented Noni in different time

表 3 发酵诺尼果种子萃取物对于 DPPH 自由基的清除效果

Tab. 3 The scavenging effect of fermented Noni on DPPH

乙醇萃取的发酵诺尼果提取物 The ethanol extraction of fermented Noni	DPPH 自由基信号完全消除时萃取物体积分数 /‰ The extraction volume fraction of DPPH radical signal completely eliminated
上层 Upper layer	6
下层 Lower layer	1

3 结 论

(1) 发酵和未发酵诺尼果种子通过水蒸馏萃取所得到的精油化学组成差异不大, 其主要化学成分为辛酸甲酯、辛酸乙酯和辛酸 2-甲基-2-丁烯酯, 而且在发酵和未发酵诺尼果种子有效成分中的相对含量基本相同。通过 GC-MS 分析经乙醇萃取的诺尼果种子精油有效成分, 其主要成分为酯类物质, 其中辛酸酯的含量较高。

(2) 经乙醇萃取的发酵和未发酵诺尼果种子精油有效成分化学组成及相对含量差异较大。如角鲨烯在发酵诺尼果种子精油中的含量为 12.95%, 而在未发酵诺尼的含量为 1.84%。水蒸气蒸馏所得到的发酵诺尼果种子精油化学组成大部分为相对分子质量较小可挥发性的酯类, 而乙醇萃取所得到的发酵诺尼果种子精油的有效成分的化学成分包含了分子质量较大的有机物, 其中角鲨烯是第 1 次在诺尼果种子中发现。

(3) 经乙醇萃取的发酵和未发酵诺尼果种子精油的有效成分均具有较强的抗氧化性。发酵和未发酵诺尼果种子精油中下层的抗氧化活性均高于上层的抗氧化活性,抗氧化活性最高的是经乙醇萃取的发酵诺尼果种子精油的下层部分。

本研究结果表明,发酵诺尼果种子精油中的角鲨烯含量较高,拓宽了发酵诺尼果种子的用途,为进一步开发利用提供参考。

参考文献:

- [1] Wang M Y, Brett W, Claude J J, et al. *Morinda citrifolia* (Noni): A literature review and recent advances in Noni research [J]. *Acta Pharmacologica Sinica*, 2002, 23 (12): 1127 – 1141.
- [2] YANINE, CHAN – BLANCO, FABRICE VAILLANT, et al. The noni fruit (*Morinda citrifolia* L.): A review of agricultural research, nutritional and therapeutic properties [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2006, 19: 645 – 654.
- [3] Amy C Brown. Anticancer Activity of *Morinda citrifolia* (Noni) Fruit: A Review [J]. *Phytotherapy Researches*, 2012, 26: 1427 – 1440.
- [4] 张伟敏,魏静,施瑞城,等. Noni 果的活性成分和生理功能的研究进展 [J]. *天然产物研究与开发*, 2007, 19: 1087 – 1091.
- [5] 彭勇,肖伟,刘勇. 世界药用植物新宠-海巴戟果 [J]. *国外医药(植物药分册)*, 2007, 22 (3): 93 – 96.
- [6] 李法营,蓝增全,刘昌芬,等. 诺丽研究进展-国内外研究进展 [J]. *医学研究学报*, 2007, 20(9): 974 – 977.
- [7] 龚敏,苏奎,邓世明. 诺丽鲜果与诺丽发酵汁的抗氧化及抑菌活性的对比研究 [J]. *食品科技*, 2012, 35(10): 92 – 94.
- [8] 刘印忠,马德禄,高建华,等. 诺丽果汁对四氯化碳引起肝损伤小鼠的肝保护作用 [J]. *天津药学*, 2008, 20(2): 6 – 8.
- [9] 张伟敏,贾雪峰,钟耕. 电子顺磁共振波谱法在植物抗氧化活性检测分析中应用 [J]. *粮食与油脂*, 2005, (12): 14 – 16.
- [10] 张兆旺,孙秀梅. 水蒸气蒸馏提取挥发油类物质的原理 [J]. *山东中医药大学学报*, 1998, 01.
- [11] 杨景玲,董文化,梅文莉,等. 海南皮油沉香挥发性成分分析 [J]. *热带生物学报*, 2016, 7(1): 104 – 110.
- [12] 温珍昌,冯玉红,谢艳丽,等. 现代仪器分析实验技术 [M]. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 2012.
- [13] 张伟敏,却志群,云韵琴,等. 诺丽籽乙醚冷浸提取物的 GC-MS 分析 [J]. *天然产物研究与开发*, 2009, 21: 263 – 266.
- [14] 刘树民,王宇,张洪财,等. 诺丽果的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2012, 43(11): 2150 – 2153.
- [15] 龚敏,符文英,周静,等. 诺丽鲜果与诺丽发酵汁的挥发性成分的对比研究 [J]. *食品科技*, 2009, (9): 1 – 4.
- [16] 龚敏,苏奎,杨先会,等. 诺丽鲜果与诺丽发酵汁化学成分研究 [J]. *时珍国医国药*, 2011, 22(2): 341 – 342.
- [17] 刘纯友,马美湖,靳国锋,等. 角鲨烯及其生物活性研究进展 [J]. *中国食品学报*, 2015, 15(5): 147 – 156.
- [18] 胡博然,闻雯,阴淑贞,等. 电子顺磁共振波谱仪分析干红葡萄酒 DPPH 清除能力及其与总酚含量的关系 [J]. *中国农业科学*, 2012, 45(1): 135 – 141.

Active Ingredients and Their Antioxidant Activities in the Fermented Seeds of *Morinda citrifolia* (Rubiaceae)

XU Shuying, FU Zhongqiao, WANG Tianci, ZHANG Dela, ZHANG Yucang

(College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou, 570228)

Abstract: In order to effectively utilize fermented noni seeds, the fermented seeds of noni (*Morinda citrifolia*) were extracted by steam distillation or 95% ethanol, and the extracts were analyzed by gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS). The 95% ethanol extract was analyzed by using Electron Paramagnetic Resonance (EPR) Spectrometer A320 to determine its anti-oxidant activities. The results showed that the extracts of the fermented noni seeds contained mostly esters, as well as some acids and alcohols. The GC-MS analysis showed that the ethanol extract contained squalene with its relative content of 12.95%, which was first found in the fermented noni seeds. The EPR spectroscopy showed that the ethanol extract of the fermented Noni had a very high anti-oxidation activity, higher in the low than the upper layer of the extract. It is concluded that the fermented noni seeds contained some bioactive ingredients with anti-oxidant activity. These active ingredients merit development.

Keywords: Fermentation; Noni seeds; Anti-oxidant activity