

文章编号:1001-6880(2017)8-1439-10

桂花非挥发性成分及药理活性研究进展

吴超然¹,房仙颖^{1*},萧伟^{2*}¹南京林业大学,南京 210037; ²江苏康缘药业股份有限公司,连云港 222001

摘要:桂花在我国具有悠久的栽培与研究历史,目前的研究多集中于食用、精油和浸膏等方面。为了阐明桂花的综合利用价值,本文对桂花中的非挥发性成分的提取、分离、鉴定及其药学活性研究进行了综述。桂花的非挥发性成分包括黄酮类、萜类、木脂素类和苯丙素类等。桂花提取物具有抗炎、抗菌、抗氧化、抑制黑色素合成、细胞毒、抗衰老等药理学活性。通过对桂花提取方法和活性成分的研究,为其深度开发和高效综合利用提供参考。

关键词:桂花;非挥发性成分;提取;药理作用

中图分类号:R284

文献标识码:A

DOI:10.16333/j.1001-6880.2017.8.028

Review on Non-volatile Components and Pharmacological Activity of *Osmanthus fragrans*

WU Chao-ran¹, FANG Xian-ying^{1*}, XIAO Wei^{2*}¹Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; ²Jiangsu Kanion Pharmaceutical Co., Ltd., Lianyungang 222001, China

Abstract: *Osmanthus fragrans* has a long history of cultivation and research in China. The present studies about *O. fragrans* mainly focus on food-processing, essential oil and concrete. In order to clarify the comprehensive utilization value of *O. fragrans*, the extraction, isolation, identification and pharmacological activities of the non-volatile components of *O. fragrans* were summarized in this review. The non-volatile components in *O. fragrans* include flavonoids, terpenes, lignans and phenylethanoids, etc. *Osmanthus* extracts showed anti-inflammation, anti-bacteria, antioxidation, melanin synthesis-inhibition, cytotoxicity, anti-aging and other pharmacological activities. The study on the extraction methods and the active components can provide reference for the further development and utilization of *O. fragrans*.

Key words: *Osmanthus fragrans*; non-volatile constituents; extraction; pharmacological activity

桂花(*Osmanthus fragrans* Lour.)系木犀科常绿灌木或小乔木,又名木犀、岩桂、九里香、金粟。代表物种为四季桂(*O. semperflorens*)、金桂(*O. thunbergii*)、银桂(*O. latifolius*)及丹桂(*O. aurantiacus*)。桂花原产中国西南部,是我国十大传统名花之一,在我国已有2500多年的栽培历史,是我国珍贵的观赏性植物,也是主要的芳香原料之一。关于桂花的研究与报道,多集中在桂花精油的成分及制备方面^[1-5]。而近年来,国内外学者也陆续从桂花提取物中发现多种具有抗氧化、抗菌、抗肿瘤、抑制黑色素生成等

活性的有效成分。同时,对桂花中的黄酮类、萜类化合物的药理及毒理学研究也在逐步深入。本文以国内外发表的文献为依据,针对桂花的提取分离、有效成分和药理作用进行了较为全面的概述,以为进一步开发和高效利用桂花资源提供参考。

1 非挥发性成分及提取分离

桂花提取物中具有药学活性的主要为非芳香性物质,可大致分为黄酮及酚类、萜类、木脂素类、苯丙素类以及部分有机酸、甾醇和生物碱类。现对各类化合物的提取分离方法及主要物质综述如下:

1.1 黄酮、酚类及其衍生物

桂花中的黄酮类及酚类物质含量相对较高,有研究表明,桂花黄酮含量为12种常见植物之最^[6]。桂花提取物发挥其抗氧化作用^[7]、抑菌作用^[8]、免疫系统影响^[9]及神经保护作用^[10]等功能,主要靠的正是黄酮及酚类物质。常用的提取与纯化黄酮类物

收稿日期:2017-01-16 接受日期:2017-03-10

基金项目:国家林业局林业公益性行业科研基金(201404601);江苏省高校自然科学研究面上项目(16KJB220002);江苏高校品牌专业建设工程(PPZY2015C221);南京林业大学大学生创新训练计划(2015sjcx041)

*通信作者 Tel:86-25-85427962; E-mail:fx_y_08@163.com; xw@kanion.com

质的方法主要包括:乙醇浸提法^[11]、酶解提取法^[12]、超声波辅助提取法^[13]、微波辅助提取法^[14,15]、解析-热提法^[8]等。近年来,研究黄酮类及酚类的新方法与新物质有:

尹伟等人^[16]将桂花干燥后,以95%乙醇溶液进行浸泡、提取,再经减压浓缩后分别用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇依次萃取,多次使用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱和高效液相色谱对不同组分

进行分离,并通过¹H 和¹³C NMR,获得分子结构信息,从而确定黄酮类(**4~10**)及其他类物质。

Hung CY 等人^[7]采用甲醇回流提取法,配合硅胶柱色谱,对桂花中的酚类化合物进行提取分离,后经UV、IR、¹H 与¹³C NMR、2D NMR 及 MS 等方法对化合物结构进行确定,最终分析得到2种黄酮类物质(**2,3**)和4种酚类化合物(**18~21**)。

表1 桂花中的黄酮及酚类成分

Table 1 Flavonoids and phenols in *O. fragrans*

序号 No.	名称 Name	植物来源 Plant sources	植物部位 Part of plant	参考文献 Ref.
1	Kaempferol	<i>O. fragrans</i>	花(Flower)	[6]
2	Rutin	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[7]
3	Quercetin	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[7]
4	5,4'-dihydroxy-7-methoxyflavone-3-O-β-D-glucopyranoside	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
5	quercetin-3-O-β-D-glu-copyranoside	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
6	kaempferol-3- O-β-D-glucopyranosid	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
7	kaempferol-3- O-β-D-galactopyanoside	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
8	Naringenin	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
9	5,7-dihydroxychromone	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
10	3',7-dihydroxy-4'-methoxyisoflavan	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16,17]
11	Osmanthus F	<i>O. asiaticus</i>	叶(Leaves)	[18]
12	Osmanthus G	<i>O. asiaticus</i>	叶(Leaves)	[18]
13	D-threo-guaiacylglycerol 7-O-β-D-glucopyranoside	<i>O. asiaticus</i>	叶(Leaves)	[18]
14	Tachioside	<i>O. asiaticus</i>	叶(Leaves)	[19]
15	Osmantolide	<i>O. asiaticus</i>	叶(Leaves)	[19]
16	2-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) phenyl-6-O-trans-feruloyl-28β-D-glucopyranoside	<i>O. asiaticus</i>	叶(Leaves)	[19]
17	methoxyhydroquinone-4-O-β-D-apiosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside	<i>O. asiaticus</i>	叶(Leaves)	[19]
18	Tyrosyl acetate	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[7]
19	(+)-Phillygenin	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[7]
20	(8E)-Ligustroside	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[7]
21	Verbascoside	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[7]
22	E-ferulic acid eicosyl ester	<i>O. yunnanensis</i>	地上部分(Aerial parts)	[20]

1.2 菲类及其衍生物

桂花中所含的菲类物质主要为三萜类和环烯醚萜类,具有抑制 β -分泌酶活性等药理活性^[21]。除早年鉴定的化合物(**23~31**)外,近年来,又有不少学者陆续发现许多新的菲类物质:

Kubba A 等人^[22]分别对 *O. cymosus* 的叶及皮进行提取分离,以二氯甲烷和甲醇进行粗提与萃取,之后反复进行硅胶柱色谱实现菲类物质的分离。利用

UV、IR、MS、¹H NMR 及¹³C NMR 等方法得到谱图信息,推断出三萜及环烯醚萜类化合物(**32~40**)的结构。

马晓莉等人^[20]选取 *O. yunnanensis* 的地上部分为研究对象,利用硅胶柱层析法对其95%乙醇提取物进行分离纯化,以多种色谱方法分离出单体化合物,经与标准品对照后鉴定出菲类物质(**41~47**)。

Sakamoto S 等人^[23]以 *O. ilicifolius* 花为研究对象,以不同溶剂萃取,得到相应组分,再分别用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱和高效液相色谱法进一步分离,配合¹H NMR 得到化合物(48~52)的结构信息。

Lee DG 等人^[21]选取 *O. aurantiacus* 为研究对象,经甲醇提取与乙酸乙酯分离后,将溶解部分反复经硅胶柱、ODS 柱和 Sephadex LH-20 柱分离,后根据质谱和核磁共振谱图确定出环烯醚萜类物质(53)。

Yoo KH 等人^[24]将干燥的 *O. aurantiacus* 花用 80% 甲醇-水溶液进行萃取,后用乙酸乙酯溶液进行初步分离,将乙酸乙酯不溶部分通过 ODS 柱色谱和硅胶柱色谱,实现进一步分离,并通过红外光谱和核磁共振图谱确定最终产物(54)。

乔春林等人^[25]用石油醚对八月桂花籽进行脱脂后,以乙醇粗提并减压浓缩,后用乙酸乙酯萃取,经多次硅胶柱层析实现分离,最后由核磁共振法确定化合物结构(55)。

表 2 桂花中的萜类成分
Table 2 Terpenes in *O. fragrans*

序号 No.	名称 Name	植物来源 Plant sources	植物部位 Part of plant	参考文献 Ref.
23	10-acetoxyligustroside	<i>O. fragrans</i>	叶(Leaves)	[26]
24	10-acetoxyleuropein	<i>O. fragrans</i>	叶(Leaves)	[26]
25	Secologanoside-7-methyl ester	<i>O. asiaticus</i>	皮(Bark)	[27]
26	8-epikingiside	<i>O. asiaticus</i>	皮(Bark)	[27]
27	Oleoside dimethyl ester	<i>O. asiaticus</i>	皮(Bark)	[22,27]
28	10-hydroxyoleoside dimethyl ester	<i>O. asiaticus</i>	皮(Bark)	[27]
29	10-hydroxyoleoside-11-methyl ester	<i>O. asiaticus</i>	皮(Bark)	[27]
30	Ilicifolioside A	<i>O. ilicifolius</i>	叶(Leaves)	[28]
31	Ilicifolioside B	<i>O. ilicifolius</i>	叶(Leaves)	[28]
32	α-amyrine	<i>O. cymosus</i>	叶(Leaves)	[22]
33	β-amyrine	<i>O. cymosus</i>	叶(Leaves)	[22]
34	Betulin	<i>O. cymosus</i>	叶(Leaves)	[22]
35	Uvaol	<i>O. cymosus</i>	叶(Leaves)	[22]
36	Oleoside dimethyl ester	<i>O. cymosus</i>	叶(Leaves)	[22,27]
37	Oleuropein	<i>O. cymosus</i>	叶(Leaves)	[22]
38	Ligstroside	<i>O. cymosus</i>	皮(Bark)	[22]
39	(+)-pinoresinol-β-D-glucopyranoside	<i>O. cymosus</i>	皮(Bark)	[22]
40	Syringin	<i>O. cymosus</i>	皮(Bark)	[22,29]
41	β-sitosterol	<i>O. yunnanensis</i>	地上部分(Aerial parts)	[20]
42	7-oxo-β-sitosterol	<i>O. yunnanensis</i>	地上部分(Aerial parts)	[20]
43	(6'-O-palmitoyl)-sitosterol-3-O-β-D-glucoside	<i>O. yunnanensis</i>	地上部分(Aerial parts)	[20]
44	Rotundioic acid	<i>O. yunnanensis</i>	地上部分(Aerial parts)	[20]
45	3β-hydroxy-27-p-(E)-coumaroyloxy olean-12-en-28-oic acid	<i>O. yunnanensis</i>	地上部分(Aerial parts)	[20]
46	3β-hydroxy-27-p-(Z)-coumaroyloxy olean-12-en-28-oic acid	<i>O. yunnanensis</i>	地上部分(Aerial parts)	[20]
47	3'-O-β-D-glucopyranosyl ligustroside	<i>O. ilicifolius</i>	叶(Leaves)	[23]
48	3'-O-β-D-glucopyranosyl-10-acetoxyligustroside	<i>O. ilicifolius</i>	叶(Leaves)	[23]
49	3'-O-β-D-glucopyranosyl oleuropein	<i>O. ilicifolius</i>	叶(Leaves)	[23]
50	3'-O-β-D-glucopyranosyl-10-acetoxyle-uropaein	<i>O. ilicifolius</i>	叶(Leaves)	[23]
51	3'-O-β-D-glucopyranosyl-10-hydroxyligustroside	<i>O. ilicifolius</i>	叶(Leaves)	[23]

序号 No.	名称 Name	植物来源 Plant sources	植物部位 Part of plant	参考文献 Ref.
52	(8E)-ligustroside	<i>O. aurantiacus</i>	花(Flowers)	[21]
53	Pomolic acid	<i>O. aurantiacus</i>	花(Flowers)	[24]
54	Betulinic acid	<i>O. fragrans</i>	果实(Fruit)	[17]
55	Arjunolic acid	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
56	2 α -hydroxy-oleanolic acid	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16,17]
57	Acetyloleanolic acid	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16,17]
58	Oleanolic acid	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16,17]
59	Lupeol	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16,17]
60	Ursolic acid	<i>O. fragrans</i>	籽(Seeds)	[25]

1.3 木脂素类及其衍生物

桂花中木脂素类成分可以起到抑制巨噬细胞释放 NO 的作用^[30,31], 近十年新发现的木脂素类物质有:

Machida K 等人^[32]以 *O. ilicifolius* 为研究对象, 借助核磁共振、圆二色谱、质谱和化学数据分析, 从其甲醇提取物中鉴定出 4 种新木脂素(**62~65**)。

Sakamoto S 等人^[33]对 *O. heterophyllus* 叶的甲醇粗提物进行减压浓缩, 并用不同极性的溶剂进行萃取, 经硅胶柱色谱法和高效液相色谱法分离确定了 7 种木脂素苷(**66~72**)。

Machida K 等人^[34]对 *O. heterophyllus* 叶的甲醇提取物应用 SiO_2 、ODS、Sephadex LH-20 柱色谱和

HPLC 等一系列方法实现分离纯化, 再利用 ^1H 与 ^{13}C NMR 得到物质化学结构信息, 从而鉴定出 2 种未知的新木脂素(**73~78**)。

Machida K 等人^[35]以 *O. aurantiacus* 为研究对象, 经甲醇粗提、有机溶剂萃取、柱色谱等操作, 实现了目标化合物的提取分离, 并用 HPLC 得到 4 种新的木脂素苷与十几种已知的木脂素苷(**79~91**)。

Lee DG 等人^[30]用乙酸乙酯和水对 *O. aurantiacus* 花的甲醇提取物进行萃取, 后对不同组分分别应用 SiO_2 、ODS、Sephadex LH-20 柱色谱提取分离, 通过 NMR、FAB/MS、IR 和旋光测定等方法, 确定出 7 种木脂素的化学结构(**92~95**)。

表 3 桂花中的木脂素类成分

Table 3 Lignans in *O. fragrans*

序号 No.	名称 Name	植物来源 Plant sources	植物部位 Part of plant	参考文献 Ref.
61	(7S,8R)-erythro-guaiaacylglycerol- β -O-4'-sinapyl ether 9-O- β -D-glucopyranoside	<i>O. ilicifolius</i>	叶(Leaves)	[32]
62	(7S,8R)-erythro-syringylglycerol- β -O-4'-sinapyl ether 9-O- β -D-glucopyranoside	<i>O. ilicifolius</i>	叶(Leaves)	[32]
63	(7R,8S)-erythro-guaiaacylglycerol- β -O-4'-sinapyl ether 9-O- β -D-glucopyranoside	<i>O. ilicifolius</i>	叶(Leaves)	[32]
64	(7R,8S)-erythro-syringylglycerol- β -O-4'-sinapyl ether 9-O- β -D-glucopyranoside	<i>O. ilicifolius</i>	叶(Leaves)	[32]
65	Phillyrin	<i>O. heterophyllus</i>	叶(Leaves)	[30,33]
66	(+)-syringaresinol 4-O- β -D-glucoside	<i>O. heterophyllus</i>	叶(Leaves)	[33]
67	(+)-syringaresinol 4,4'-O-di- β -D-glucopyranoside	<i>O. heterophyllus</i>	叶(Leaves)	[33]
68	(+)-medioresinol 4,4'-O-di- β -D-glucopyranoside	<i>O. heterophyllus</i>	叶(Leaves)	[33]
69	(+)-medioresinol 4-O- β -D-glucopyranoside	<i>O. heterophyllus</i>	叶(Leaves)	[33]
70	(+)-pinoresinol 4,4'-O-di- β -D-glucopyranoside	<i>O. heterophyllus</i>	叶(Leaves)	[33]
71	(+)-epipinoresinol 4-O- β -D-glucopyranoside	<i>O. heterophyllus</i>	叶(Leaves)	[33]
72	(7R,8R)-threoguaiaacylglycerol-8-O-4'-sinapyl ether 7-O- β -D-glucopyranoside	<i>O. heterophyllus</i>	叶(Leaves)	[34]
73	(7S,8R)-5-methoxydehydroniconiferyl alcohol 4-O- β -D-glucopyranoside	<i>O. heterophyllus</i>	叶(Leaves)	[34]
74	(7S,8R)-dehydroniconiferyl alcohol 4-O- β -D-glucopyranoside	<i>O. heterophyllus</i>	叶(Leaves)	[34,35]

序号 No.	名称 Name	植物来源 Plant sources	植物部位 Part of plant	参考文献 Ref.
75	(7S,8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol 9'-O-β-D-glucopyranoside	<i>O. heterophyllus</i>	叶(Leaves)	[34]
76	(7S,8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-4-O-β-D-glucopyranoside	<i>O. heterophyllus</i>	叶(Leaves)	[34]
77	(7R,8S)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-4-O-β-D-glucopyranoside	<i>O. heterophyllus</i>	叶(Leaves)	[34]
78	Tanegoside A	<i>O. aurantiacus</i>	叶(Leaves)	[35]
79	(7S,8R,7'R,8'S)-4,9,4',7'-tetrahydroxy-3',3'-dimethoxy-7,9'-epoxylignan 9-O-β-D-glucopyranoside	<i>O. aurantiacus</i>	叶(Leaves)	[35]
80	(7R,8S,7'S,8'R)-4,9,4',7'-tetrahydroxy-3',3'-dimethoxy-7,9'-epoxylignan 9-O-β-D-glucopyranoside	<i>O. aurantiacus</i>	叶(Leaves)	[35]
81	(7R,8S,7'R,8'S)-4,9,4',9'-tetrahydroxy-3',3'-dimethoxy-7,7'-epoxylignan 9-O-β-D-glucopyranoside	<i>O. aurantiacus</i>	叶(Leaves)	[35]
82	rel-(7R,8S,7'S,8'R)-4,9,4',9'-tetrahydroxy-3',3'-dimethoxy-7,7'-epoxylignan 9-O-β-D-glucopyranoside	<i>O. aurantiacus</i>	叶(Leaves)	[35]
83	(+)-lariciresinol 4-O-β-D-glucopyranoside	<i>O. aurantiacus</i>	叶(Leaves)	[35]
84	(+)-lariciresinol 4'-O-β-D-glucopyranoside	<i>O. aurantiacus</i>	叶(Leaves)	[35]
85	(+)-olivil 4-O-β-D-glucopyranoside	<i>O. aurantiacus</i>	叶(Leaves)	[35]
86	(-)-olivil 4'-O-β-D-glucopyranoside	<i>O. aurantiacus</i>	叶(Leaves)	[35]
87	(+)-8-hydroxypinoresinol 8-O-β-D-glucopyranoside	<i>O. aurantiacus</i>	叶(Leaves)	[35]
88	(7R,8S)-dehydroniconiferyl alcohol 9-O-β-D-glucopyranoside	<i>O. aurantiacus</i>	叶(Leaves)	[35]
89	(+)-isolariciresinol 6-O-β-D-glucopyranoside	<i>O. aurantiacus</i>	叶(Leaves)	[35]
90	(+)-isolariciresinol 9'-O-β-D-glucopyranoside	<i>O. aurantiacus</i>	叶(Leaves)	[35]
91	(7R,7'R,8R,8'R)-8-hydroxypinoresinol 8-O-β-D-glucopyranoside 4'-methyl ether	<i>O. aurantiacus</i>	花(Flowers)	[30]
92	Taxiresinol	<i>O. aurantiacus</i>	花(Flowers)	[30]
93	(-)-olivil	<i>O. aurantiacus</i>	花(Flowers)	[30]
94	(-)-epipinoresinol-β-D-glucoside	<i>O. aurantiacus</i>	花(Flowers)	[30]
95	Syringaresinol	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]

1.4 芳丙素及其衍生物类

桂花中的芳丙素类化合物具有很强的抗氧化与抗衰老能力,其中的 Acteoside 为此类化合物中含量最高的物质,也是发挥抗氧化作用的主力军^[36]。最近新发现的芳丙素类化合物及提取分离方法如下:

Wu ZJ 等人^[37]利用电喷雾四级杆飞行时间质谱 (electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry) 法从 *O. yunnanensis* 中分离得到了 6 种咖啡酸衍生物 (113~118)。

Xiong L 等人^[38]将桂花用 80% 的丙酮粗提,后

进行真空过滤和冷冻干燥,再通过 UPLC 法确定出其中的芳丙素类物质 (126~129)。

Jiang YR 等人^[36]对常见的四种桂花 *O. semperflorens*、*O. thunbergii*、*O. latifoliu* 和 *O. aurantiacus* 的化学成分分别进行了分析鉴定。实验者用丙酮粗提后过滤、浓缩,再通过 UV 法测定芳丙素类物质总含量,后采用 UPLC/PDA/MS 分析方法得到各物质 (126~128)、(130~131) 的结构信息,并比较了各成分在不同种桂花中的含量差异。

表 4 桂花中的芳丙素类成分

Table 4 Phenylethanoids in *O. fragrans*

序号 No.	名称 Name	植物来源 Plant sources	植物部位 Part of plant	参考文献 Ref.
96	Osmanthuside A	<i>O. aurantiacus</i>	叶(Leaves)	[39]
97	Osmanthuside B	<i>O. aurantiacus</i>	叶(Leaves)	[39]

序号 No.	名称 Name	植物来源 Plant sources	植物部位 Part of plant	参考文献 Ref.
98	Osmanthuside C	<i>O. aurantiacus</i>	叶(Leaves)	[39]
99	Osmanthuside B ₆	<i>O. asiaticus</i>	叶(Leaves)	[40]
100	Osmanthuside E	<i>O. asiaticus</i>	叶(Leaves)	[40]
101	Osmanthuside D	<i>O. asiaticus</i>	叶(Leaves)	[40]
102	2-hydroxy-5-(2-hydroxyethyl) phenyl- β -D-glucopyranoside	<i>O. asiaticus</i>	叶(Leaves)	[41]
103	4-(2,3-dihydroxypropyl)-2,6-dimethoxyphenyl- β -D-glucopyranoside	<i>O. asiaticus</i>	叶(Leaves)	[41]
104	D-threo-guaiacylglycerol-7-O- β -D-glucoside	<i>O. asiaticus</i>	叶(Leaves)	[41]
105	Osmanthuside H	<i>O. asiaticus</i>	皮(Bark)	[42]
106	Osmanthuside I	<i>O. asiaticus</i>	皮(Bark)	[42]
107	Osmanthuside J	<i>O. asiaticus</i>	皮(Bark)	[42]
108	Sinapylalcohol-1,3'-di-O- β -D-glucoside	<i>O. asiaticus</i>	皮(Bark)	[29]
109	Coniferylalcohol-1,3'-di-O- β -D-glucoside	<i>O. asiaticus</i>	皮(Bark)	[29]
110	Coniferin	<i>O. asiaticus</i>	皮(Bark)	[29]
111	Guaiacylglycerol-4-O- β -D-glucoside	<i>O. asiaticus</i>	皮(Bark)	[29]
112	Chlorogenic acid butyl ester	<i>O. yunnanensis</i>	花(Flowers)	[20,37]
113	Hycandinic acid ester	<i>O. yunnanensis</i>	花(Flowers)	[37]
114	4,5-di-O-caffeoylequinic acid butyl ester	<i>O. yunnanensis</i>	花(Flowers)	[20,37]
115	4,5-dihydroxyprenyl caffate	<i>O. yunnanensis</i>	花(Flowers)	[37]
116	4- β -D-glucopyranosyloxy-5-dihydroxyprenyl caffate	<i>O. yunnanensis</i>	花(Flowers)	[37]
117	4-(6-O-caffeyl- β -D-glucopyranosyloxy)-5-hydroxyprenyl caffate	<i>O. yunnanensis</i>	花(Flowers)	[37]
118	6,7-dihydroxycoumarin	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
119	p-hydroxycinnamic acid	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
120	22-tetraen-3-one	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
121	7-hydroxycoumarin	<i>O. fragrans</i>	果实(Fruit)	[17]
122	Methyl caffate	<i>O. fragrans</i>	果实(Fruit)	[17]
123	Acteoside	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[36,38]
124	Salidroside	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[36,38]
125	Isoacteoside	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[36,38]
126	Echinacoside	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[38]
127	Caffeic acid	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16,36]
128	Chlorogenic acid	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16,36]

1.5 其他类

桂花中的其他类成分主要包括:有机酸、甾醇和生物碱类等。

2 药理作用

桂花中各类化学成分的主要药理活性包括:抗氧化、抗炎、抑菌、抑制黑色素生成、抗肿瘤、神经保护、抗衰老等。

2.1 抗氧化作用

Hung CY 等人^[7]对桂花的甲醇提取物(浓度为 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$)进行了 DPPH 自由基清除实验,得到清除活性为 91.3% ($\text{IC}_{50} = 12.8 \mu\text{g}/\text{mL}$),仅次于绿茶(93.4%)。在 H_2O_2 清除实验中(浓度为 24 $\mu\text{g}/\text{mL}$),清除活性达到 72.4% ($\text{IC}_{50} = 16.6 \mu\text{g}/\text{mL}$)。同时,实验者用 DIP 法和 HPLC 法对其他常见天然抗氧化剂(抗坏血酸、生育酚、胡萝卜素)进行检测。

表 5 桂花中的其他类成分
Table 5 Others components in *O. fragrans*

序号 No.	名称 Name	植物来源 Plant sources	植物部位 Part of plant	参考文献 Ref.
129	Daucosterol	<i>O. aurantiacus</i>	花(Flowers)	[43]
130	Fucosterol	<i>O. aurantiacus</i>	花(Flowers)	[43]
131	24-ethylcholesta-4,24(28)-dien-3,6-dione	<i>O. aurantiacus</i>	花(Flowers)	[43]
132	Borrefiaginin	<i>O. fragrans</i>	果实(Fruit)	[17]
133	C-veratroylglycol	<i>O. fragrans</i>	果实(Fruit)	[17]
134	Nicotinamide	<i>O. fragrans</i>	果实(Fruit)	[17]
135	(-) -Chicanin	<i>O. fragrans</i>	果实(Fruit)	[17]
136	Dillapiole	<i>O. fragrans</i>	果实(Fruit)	[17]
137	3,3'-Bisdemethylpinoresinol	<i>O. fragrans</i>	果实(Fruit)	[17]
138	Phenylethyl alcohol	<i>O. fragrans</i>	籽(Seeds)	[25]
139	p-hydroxyphenyl alcohol	<i>O. fragrans</i>	籽(Seeds)	[25]
140	β -daucosterine	<i>O. fragrans</i>	籽(Seeds)	[25]
141	(-) -methyl elenolate	<i>O. fragrans</i>	籽(Seeds)	[25]
142	4,4'-dimethyl-3,3'-dimethoxycarbonyl-5,5'-(1"-methyl-1,3"-propyl) dipyridine	<i>O. fragrans</i>	籽(Seeds)	[25]
143	Boschniakinic acid	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
144	Augustic acid	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
145	5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16,17]
146	Isoscutellarein	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
147	D-allito	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16,17]
148	3,4-dihydroxyacetophenone	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
149	Ethyl p-hydroxyphenylacetate	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
150	Benzoic acid	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
151	Coelonin	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
152	p-hydroxy-phenylacetic acid	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
153	p-hydroxyacetophenone	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]
154	Methyl-p-hydroxyphenylacetate	<i>O. fragrans</i>	花(Flowers)	[16]

经过对比分析后,认为酚类物质是提取物中的主要抗氧化剂。其中尤以 Rutin、Verbascoside、(+)-Phillygenin 为抗氧化作用的主力军。

Lee HH 等人^[10]运用多种方法对桂花乙醇提取物的抗氧化能力进行测定和比较,各项实验的 IC₅₀ 值比较如下:亚铁离子螯合能力实验 (0.23 ± 1.75 μg/mL) > 亚铁离子还原能力实验 > DPPH 自由基清除实验 > 羟基自由基清除实验 (11.19 ± 3.27 μg/mL)。

Tsai TH 等人^[6]对 12 种常见植物的甲醇提取物的抗氧化能力进行了比较,发现桂花含有最高的抗氧化活性。其 DPPH 清除活性为 93.2%;TEAC 值

为 1.64;ORAC 值为 4.18。

此外,动物实验表明,桂花提取物在小鼠体内也具有一定的抗氧化活性^[9]。

2.2 抗炎作用

Hung CY 等人^[9]选择患有过敏性气道炎症的小鼠模型为实验对象。小鼠口服乙醇提取物 14 天后的检测指标显示,OVA 特异性 IgE 的合成受到抑制,使哮喘发作得到缓解。同时 IgG2a 水平上升,免疫应答得到增强,从而利于抗炎作用的进行。对支气管肺泡液的细胞种类分析发现,大剂量口服乙醇提取物会抑制嗜酸粒细胞、中性粒细胞和淋巴细胞

的募集。组织病理学研究证实,肺部细胞膜湿润现象也会出现一定程度的好转。

此外,Lee DG 等人^[30]与 Liu J 等人^[31]均通过实验证实,桂花中所含的木脂素类化合物能够抑制脂多糖(LPS)诱导的 RAW 264.7 巨噬细胞 NO 的释放,从而发挥抗炎作用。

2.3 抑菌作用

王丽梅等人^[8]以抑菌圈直径评估桂花中总黄酮的抑菌能力。发现桂花总黄酮除对面包酵母和黄曲霉两种真菌无抑菌效果外,对其他实验用菌均有抗菌性。且大多数菌对较高浓度的桂花总黄酮高度敏感(抑菌圈直径在 16~20 mm 之间)。桂花总黄酮对革兰氏阳性菌和阴性菌的抗菌活性无明显选择性,对稻瘟病菌、甜菜褐斑菌、大肠杆菌、黄瓜炭疽病菌和绿脓假单胞菌有高度的抑制作用。通过对桂花总黄酮最低抑菌浓度(MIC)的测定,发现纯化后的桂花黄酮的抑菌效果优于苯甲酸钠,尤以对枯草杆菌的抑菌效果最佳,最低抑菌浓度为 0.25 mg/mL。

2.4 抑制黑色素生成

Wu LC 等人^[44]发现桂花的丙酮提取物除了具有抗氧化能力外,还对黑色素的生物合成具有非竞争性的抑制作用。通过对蘑菇酪氨酸酶的活性测定与动力学研究发现,丙酮提取物可以显著降低酪氨酸酶活性,从而抑制酪氨酸和多巴的氧化反应(IC_{50} 分别为 2.314 mg/mL 和 44.20 mg/mL),且抑制活性呈剂量依赖性。利用 MTT 含量测定法对 B16F10 黑色素瘤细胞进行实验发现,不同浓度的丙酮提取物对细胞增殖无明显影响,但对其黑色素的合成具有显著抑制作用。进一步研究发现,丙酮提取物的抑制作用很可能与 cAMP 信号通路有关。

Komaki R 等人^[45]以 *O. thunbergii* 花中的紫罗兰酮及其衍生物为研究对象,发现这些化合物对 B16 黑色素瘤细胞具有很高的抑制活性,从而阻断黑色素的合成。其中作用最强的两种化合物分别是(S)-二氢-β-紫罗兰醇和(R)-二氢-β-紫罗兰醇,二者的 IC_{50} 值分别为 0.051 和 0.11(阳性对照为 PTU, IC_{50} 值为 0.15 mM)。

2.5 抗肿瘤活性

Yoo KH 等人^[24]考察了 *O. aurantiacus* 花提取物的抗肿瘤活性。通过 MTT 法测定发现,从中分离出的 Pomolic acid 对 K-OV-3 人类卵巢腺癌细胞表现出明显的细胞毒性,以 50 μM 处理 24 h 后,肿瘤细胞存活率减少至 10.3%。 IC_{50} 介于 15 μM 和 25 μM

之间。

Lee DG 等人^[43]同样选取 *O. aurantiacus* 为对象,研究桂花中的甾醇类成分对人类结肠癌细胞 HCT-116 的抑制作用。实验者以不同浓度甾醇处理 HCT-116 细胞,后经 MTT 法测定,发现其存活率出现不同程度的降低。其中以 Fucosterol 对 HCT-116 的细胞毒性最强,效果优于广泛使用的上市药物阿霉素。

2.6 神经保护作用

Lee HH 等人^[10]用不同浓度的桂花乙醇提取物对大鼠的神经元细胞进行预处理,再分别置于含有谷氨酸、6-OHDA 和花生四烯酸的环境下培养,结果发现桂花提取物可以有效抵抗谷氨酸和 6-OHDA 介导的神经毒性作用(经 MTT 和 LDH 试验发现呈计量依赖性关系)。但其无法增加神经元细胞在含花生四烯酸环境下的存活率。乙醇提取物可以缓解谷氨酸和 6-OHDA 介导的线粒体功能异常,并防止细胞膜损坏。当乙醇提取物浓度为 10 μg/mL 时,其对神经细胞发挥的保护作用最强。

2.7 抗衰老

Xiong L 等人^[38]对桂花中 Acteoside 的抗衰老作用进行了考察。研究者以 D-半乳糖引起的 ICR 鼠老化模型作为研究对象。通过 Morris 水迷宫实验发现,分别注射了桂花提取物和 Acteoside 的大鼠,其逃避潜伏期都有明显的缩短,越过平台的次数也明显增加,说明桂花提取物和 Acteoside 均有助于防止因衰老引起的空间学习和记忆能力的减退。研究者又对其他衰老相关因子进行研究发现,桂花提取物和 Acteoside 有助于老化鼠维持 IL-2 和 NT-3 的正常水平;降低 MDA 和 AGE 产量;抑制 8-OHdG 含量的增加;抑制 MAO 活力并增加 GSH-Px 活力等,从而发挥抑制神经系统老化、避免氧化应激引起器官损伤、保护大脑 DNA 不受损伤等一系列抗衰老作用。同时发现,桂花提取物还可以有效抑制 Nrf-2 含量减少与 GFAP 含量的增加,而 Acteoside 对其无明显影响,说明桂花中含有其他物质同时起到抗衰老作用。

从外,其他研究表明,桂花提取物还具有一定的酶抑制作用^[21,46]、对急性肝损伤的抑制作用^[47]、降血糖作用^[46]、治疗牙周疾病作用^[48]等。

3 总结与展望

桂花作为我国的传统名花,具有极高的观赏、食

用和经济价值,但其花期短,季节性强,采集工作量大,因此,桂花的高效综合利用值得深入研究。目前研究表明,除了挥发性的香气物质,桂花中还含有黄酮、萜类、木脂素类、苯丙素类、有机酸、生物碱等成分。在提取浸膏或精油后,桂花渣的乙醇提取物具备抗氧化、抗炎等多种生物活性,还可以利用桂花渣获得一系列生物活性物质。要想实现桂花的综合利用,不仅要对其中的成分进行解析,还应对桂花的加工工艺进行细致的研究,明确各步骤可以获得的物质及其功效。同时,可以引入现代生物技术,提高桂花中香气物质或者活性成分的释放和浸出率,甚至在体外实现桂花特征成分的表达。综上,通过对桂花的成分、加工方法及产品功效的进一步探索,将更好地实现桂花在化工、食品、药品、农林畜牧等领域中的应用价值。

参考文献

- Kang WX (康文艺), et al. Compositon of the essential oil in four species *Osmanthus fragrance*. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2010, 22: 807-811.
- Shi TT (施婷婷), et al. Influence of storage method on the fragrant components of essential oils of *Osmanthus fragrance*. *J Nanjing Forestry Univ, Nat Sci* (南京林业大学学报, 自科版), 2014, C1: 105-110.
- Zhang XS (张雪松), et al. Transcriptome analysis of different *Osmanthus* oil components. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2016, 28: 529-535.
- Zhao LG (赵林果), et al. 一种复合酶辅助制备桂花浸膏和精油的方法. CN105567430A, 2016-05-11.
- Hu CD, et al. Essential oil composition of *Osmanthus fragrance* varieties by GC-MS and heuristic evolving latent projections. *Chromatographia*, 2009, 70: 1163-1169.
- Tsai TH, et al. *In vitro* antimicrobial activities against cariogenic streptococci and their antioxidant capacities: A comparative study of green tea versus different herbs. *Food Chem*, 2008, 110: 859-865.
- Hung CY, et al. Phenolic antioxidants isolated from the flowers of *Osmanthus fragrance*. *Molecules*, 2012, 17: 10724-10737.
- Wang LM (王丽梅), et al. Flavonoids from *Osmanthus fragrance*: Extraction and bacteriostatic activities. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2008, 20: 717-720.
- Hung CY, et al. The ethanol extract of *Osmanthus fragrance* flowers reduces oxidative stress and allergic airway inflammation in an animal model. *Evid-Based Compl Alt*, 2013, 9: 211-230.
- Lee HH, et al. Neuroprotection and free radical scavenging effects of *Osmanthus fragrance*. *J Biomed Sci*, 2007, 14: 819-827.
- Tao AL (陶阿丽), et al. Technological conditions on extraction and harvest times of total flavonoids from sweet-scented *Osmanthus*. *Food Ferm Ind* (食品与发酵工业), 2013, 39: 247-249.
- Wang HB (汪海波), et al. 一种酶水解技术制备桂花浸膏和桂花总黄酮的方法. CN102206550A, 2011-10-05.
- Chen PJ (陈培珍), et al. Study on ultrasonic-assisted extraction of the total flavonoids in *Osmanthus fragrance Var Aurantiacus* and its antioxidative activity. *Food Res Dev* (食品研究与开发), 2015, 36(23): 47-51.
- Chen TB (陈铁壁), et al. Microwave-assisted extraction of flavones in *Osmanthus fragrance var thunbergii*. *Food Mach* (食品与机械), 2015, 31: 185-188.
- Chen WL (陈伟玲), et al. Study on microwave-assisted extraction of flavonoids in the *Osmanthus* Leaf. *Guangzhou Chem Ind* (广州化工), 2015, 43: 124-126.
- Yin W (尹伟), et al. Chemical constituents of *Osmanthus fragrance*. *Chin J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2015, 40: 679-685.
- Yin W (尹伟), et al. Chemical constituents of *Osmanthus fragrance* fruits. *Chin J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2013, 38: 4329-4334.
- Sugiyama M, et al. Studies on the constituents of *Osmanthus* Species. X. Structures of phenolic glucosides from the leaves of *Osmanthus asiaticus* NAKAI. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40: 325-326.
- Sugiyama M, et al. Phenolic glycosides from *Osmanthus asiaticus*. *Phytochemistry*, 1991, 30: 3147-3149.
- Ma XL (马晓莉), et al. Chemical constituents of *Osmanthus yunnanensis*. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2009, 21: 593-599.
- Lee DG, et al. Secoiridoid glycoside from the flowers of *Osmanthus fragrance var. aurantiacus makino* inhibited the activity of β -secretase. *J Korean Soc Appl Bi*, 2010, 53: 371-374.
- Kubba A, et al. Iridoids, lignan, and triterpenes from *Osmanthus cymosus*. *Biochem Syst Ecol*, 2005, 33: 305-307.
- Sakamoto S, et al. Secoiridoid Di-glycosides from *Osmanthus ilicifolius*. *Immunogenetics*, 2009, 77: 441-450.
- Yoo KH, et al. Pomolic acid induces apoptosis in SK-OV-3 human ovarian adenocarcinoma cells through the mitochondrial-mediated intrinsic and death receptor-induced extrinsic pathways. *Oncol Lett*, 2013, 5: 386-390.
- Qiao CL (乔春林), et al. Studies on the chemical compo-

- nents of the seeds of *Osmanthus fragrans* 'Bayuegui'. *Chin J Synth Chem* (合成化学), 2015, 23:854-857.
- 26 Inou H, et al. Two new iridoid glucosides from *Osmanthus fragrans*. *Phytochemistry*, 1975, 14:2029-2032.
- 27 Sugiyama M, et al. A secoiridoid glycoside from *Osmanthus asiaticus*. *Phytochemistry*, 1993, 34:1169-1170.
- 28 Sakamoto S, et al. Ilicifoliosides A and B, bis-secoiridoid glycosides from *Osmanthus ilicifolius*. *Heterocycles*, 2007, 74: 937-941.
- 29 Sugiyama M, et al. Lignan and phenylpropanoid glycosides from *Osmanthus asiaticus*. *Phytochemistry*, 1993, 33: 1215-1219.
- 30 Lee DG, et al. Lignans from the flowers of *Osmanthus fragrans* var. *aurantiacus* and their Inhibition Effect on NO Production. *Arch Pharm Res*, 2011, 34:2029-2035.
- 31 Liu J, et al. Chemical structures of constituents from the flowers of *Osmanthus fragrans* var. *aurantiacus*. *J Nat Med-Tokyo*, 2014, 69:135-141.
- 32 Machida K, et al. Structure elucidation and NMR spectral assignments of four neolignan glycosides with enantiometric aglycones from *Osmanthus ilicifolius*. *Magn Reson Chem*, 2008, 46:990-994.
- 33 Sakamoto S, et al. Lignan glycosides from the leaves of *Osmanthus heterophyllus*. *J Nat Med-Tokyo*, 2008, 62:362-362.
- 34 Machida K, et al. Two new neolignan glycosides from leaves of *Osmanthus heterophyllus*. *J Nat Med-Tokyo*, 2009, 63:227-231.
- 35 Machida K, et al. Four New Lignan Glycosides from *Osmanthus fragrans* Lour. var. *aurantiacus* Makino. *Helv Chim Acta*, 2010, 93:2164-2175.
- 36 Jiang YR, et al. Phenylethanoid Glycoside Profiles and Antioxidant Activities of *Osmanthus fragrans* Lour. Flowers by UPLC/PDA/MS and Simulated Digestion Model. *J Agr Food Chem*, 2016, 64:2459-2466.
- 37 Wu ZJ, et al. Analysis of caffeic acid derivatives from *Osmanthus yunnanensis* using electrospray ionization quadrupole spectrometry time-of-flight mass. *Eur J Mass Spectrom*, 2009, 15:415-429.
- 38 Xiong L, et al. *Osmanthus fragrans* flower extract and acetoside protect against d-galactose-induced aging in an ICR mouse model. *J Med Food*, 2016, 19:54-61.
- 39 Kikuchi M, et al. Isolation and Structures of New p-Coumaroyl Glycosides, *Osmanthuside A, B* and C from the Leaves of *Osmanthus fragrans* LOUR. var. *aurantiacus* MAKINO. *Yakugaku Zasshi*, 1985, 105:411-414.
- 40 Sugiyama M, et al. Studies on the Constituents of *Osmanthus* Species VI. Structures of phenylpropanoid glycosides from the leaves of *Osmanthus asiaticus* Nakai. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38:2953-2955.
- 41 Sugiyama M, et al. Studies on the Constituents of *Osmanthus* Species. X. Structures of Phenolic Glucosides from the Leaves of *Osmanthus asiaticus* NAKAI. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38: 2953-2955.
- 42 Sugiyama M, et al. Phenylethanoid glycosides from *Osmanthus asiaticus*. *Phytochemistry*, 1992, 32:1553-1555.
- 43 Lee DG, et al. 24-Ethylcholesta-4,24(28)-dien-3,6-dione from *Osmanthus fragrans* var. *aurantiacus* flowers inhibits the growth of human colon cancer cell line, HCT-116. *J Korean Soc Appl Bi*, 2011, 54:206-210.
- 44 Wu LC, et al. Antioxidant activity and melanogenesis inhibitory effect of the acetonitrile extract of *Osmanthus fragrans*: A potential natural and functional food flavor additive. *LWT-Food Sci Technol*, 2009, 42:1513-1519.
- 45 Komaki R, et al. Discovery of aromatic components with excellent fragrance properties and biological activities : β -ionols with antimelanogenetic effects and their asymmetric syntheses. *Chem Pharm Bull*, 2013, 61:310-314.
- 46 Cao NF (曹乃锋), et al. α -glucosidase inhibitory activity of *Osmanthus fragrans* Lour. (Wanyingui, Yaotiaoshunw and Guifeihong). *J Henan Univ, Med Sci* (河南大学学报, 医学版), 2010, 29:21-23.
- 47 Wang LM (王丽梅). The synthesis regularity of active components and pharmaceutical research of *Osmanthus fragrans* Lour. . *Hubei: Huazhong University of Science and Technology* (华中科技大学), PhD. 2009.
- 48 Huang B, et al. The ethanol extract of *Osmanthus fragrans* attenuates Porphyromonas gingivalis lipopolysaccharide-stimulated inflammatory effect through the nuclear factor erythroid 2-related factor-mediated antioxidant signalling pathway. *Arch Oral Biol*, 2015, 60:1030-1038.