

丹桂 4 个花期挥发性成分 GC-MS 分析及清除 DPPH 自由基活性的研究

司志国^{1,2}, 丁志伟¹, 胡文杰^{1*}

¹井冈山大学生命科学学院, 吉安 343009; ²河南职业技术学院环境艺术工程系, 郑州 450046

摘要:采用水蒸气蒸馏法提取丹桂花不同时期的挥发油, 结合气相色谱-质谱联用技术对其进行分析和鉴定, 用面积归一化法测定各组分的相对百分含量, 并对该挥发油清除 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH) 自由基能力进行了研究。结果表明:丹桂初花期、盛花初期、盛花期和末花期 4 个时期分别鉴定出 29、30、34 和 27 种化学成分, 共鉴定出 61 种化合物, 包括萜烯类 15 种、醇类 15 种、醛类 6 种、酮类 9 种、酯类 8 种、烷烃类 6 种、炔烃 1 种及氧化物类化合物 1 种, 它们共有成分有 8 种, 此外还检测到一些特有成分, 初花期 14 种、盛花初期 5 种、盛花期 5 种和末花期 4 种。丹桂花挥发油具有一定清除 DPPH 自由基的能力, 但其清除能力低于同质量浓度的 Vc。

关键词:丹桂; 挥发油; 化学成分; 气相色谱-质谱; 抗氧化能力

中图分类号: R931.6; Q946

文献标识码: A

DOI:10.16333/j.1001-6880.2018.7.003

Analysis of Chemical Components by GC-MS and Scavenging Capacity against DPPH Free Radical of Volatile Oil from Four Flower Phases of *Osmanthus Fragrans* Var *Aurantiacus*

SI Zhi-guo^{1,2}, DING Zhi-wei¹, HU Wen-jie^{1*}

¹College of Life Sciences, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China;

²Hennan Vocational and Technical College, Environmental Art Engineering, Zhengzhou 450046, China

Abstract: The essential oils of *Osmanthus fragrans* var *aurantiacus* were obtained from different phases by steam distillation, which were analyzed by GC-MS, and the relative content of each component was determined by peak area normalization methods. The antioxidant activity of the essential oils was also investigated through the measurement of 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl radical 2,2-Diphenyl-1-(2,4,6-trinitrophenyl)hydrazyl (DPPH) scavenging activity. The results were as follows: there were 29, 30, 34 and 27 compounds, identified at start of flowering, start of peak season of flowering, peak season of flowering and end of flowering during different flower development stages in *Osmanthus fragrans* var *aurantiacus*, respectively. In total, 61 components were identified from the volatile oils of four different development phases including terpenes (15), alcohols (15), aldehydes (6), ketones (9), esters (8), alkanes (6), alkyne (1) and oxides cervidaes (1). Only eight common components were detected in four flower phases of *Osmanthus fragrans* var *aurantiacus*, in addition, the numbers of special components among four phases were 14, 5, 5 and 4 components, respectively. Volatile oil from *Osmanthus fragrans* var *aurantiacus* showed antioxidant activity, and the capacity of scavenging DPPH radicals of the volatile oils lower than that of Vc at the same mass concentration.

Key words: *Osmanthus fragrans* var *aurantiacus*; volatile oil; chemical constituents; GC-MS; antioxidant capacity

桂花 (*Osmanthus fragrans* Lour) 是木犀科木犀属常绿阔叶灌木或小乔木, 原产于我国西南部, 是集绿化、美化、香化于一体的观赏与实用兼备的优良园林树种, 在长江中下游地区普遍栽培^[1]。桂花品种

繁多, 根据花色主要可分为金桂 (*O. fragrans* var. *thunbergii*)、银桂 (*O. fragrans* var. *latifolius*) 和丹桂 (*O. fragrans* var. *aurantiacus*) 3 种^[2]。丹桂是我国一个古老的桂花品种, 宋代即有栽培, 花色橙红, 极为艳丽, 不仅观赏价值很高, 而且是主要的桂花茶制作原料。目前, 国内外有关丹桂的研究主要集中在繁育^[3]、化学成分及其生物活性^[4-9]、生理生化^[10-13] 和

收稿日期: 2017-12-29 接受日期: 2018-04-25

基金项目: 江西省高等学校科学技术项目 (GJJ170651); 井冈山大学博士科研启动项目 (JZB1309)

* 通信作者 E-mail: hyb2976@163.com

挥发油^[14,15]方面,但现有的挥发油研究尚未从丹桂花发育过程中挥发油的成分及含量方面进行系统的比较分析。为了能够更好地了解和研究丹桂花发育过程中的挥发油成分及氧化活性,开发其实用价值,本文采用水蒸气蒸馏法提取丹桂花发育过程中的挥发油,通过气相色谱-质谱联用技术对其化学成分进行分析,并测定其抗氧化活性,旨在为今后丹桂资源的开发利用提供一定的参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

丹桂采自江西吉安,由江西省林业科学院江香梅研究员鉴定为丹桂 *Osmanthus fragrans* var *aurantiacus*。在开花期间,于晴朗、光照良好的上午 10:00 采集丹桂植株上自然开放的鲜花。花期的划分:初花期为有少量花开放到全树花开放达 25% 左右;盛花初期为全树 25% ~ 50% 花开放;盛花期为 50% 到几乎所有花开放;末花期为有少量落花到花瓣几乎全部脱落。从中随机选取 10 棵丹桂作为试验样株,这 4 个时期的鲜花采摘后立即带回实验室。1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH):上海鲁汶生物科技有限公司;无水硫酸钠、无水乙醇等试剂均为 AR。

1.2 方法

1.2.1 样品挥发油的提取

称取上述各时期的样品各 400 g,采用水蒸气蒸馏法提取各时期挥发油,分别收集挥发油,并密封避光冷藏备用。

1.2.2 分析样品的制备

从 10 棵样株的不同时期鲜花中分别提取的挥发油,并用移液器等量吸取并充分混合,作为该时期的挥发油成分分析测定的试验样品,用于 GC-MS 检测。

1.2.3 GC-MS 分析

Perkinelmer-Clarus 680 型气相色谱-质谱联用仪(美国 Perkin Elmer 公司)。色谱条件:色谱柱为 Elite-5 MS,石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气:氦气;模式:分流;流量:1.0 mL/min,分流比 20:1;进样量 0.5 μL;进样口温度:250 °C;柱温程序升温:初始温度 80 °C,保持 2 min,以 8 °C/min 的速率升到 160 °C,保持 5 min,接着以 8 °C/min 的速率上升到 250 °C 保持 2 min。

质谱条件:电离方式为 EI 源,电离能量 70 eV;

离子源温度 200 °C;四级杆温度 150 °C;接口温度 230 °C;延迟 3 min;质量扫描范围 50 ~ 650 amu。

1.2.4 丹桂花挥发油抗氧化活性的测定

准确称取 0.002 5 g DPPH 试剂,用无水乙醇溶解并定容至 100 mL,配得浓度为 0.025 mg/mL 的 DPPH 溶液,于 0 ~ 4 °C 避光保存。

用无水乙醇配制 0.1 mg/mL 的丹桂花挥发油(4 个时期提取的挥发油混合液)溶液,然后稀释成质量浓度为 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 mg/mL 的溶液,备用。以无水乙醇为对照,取 DPPH 溶液 2.5 mL 与 2.5 mL 无水乙醇混合,测定溶液在 517 nm 的吸光度(A_0)。精确吸取上述不同质量浓度的挥发油溶液 2.5 mL,与质量浓度 0.025 mg/mL 的 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)溶液 2.5 mL 混合,摇匀后放置 30 min。以无水乙醇为对照,测定上述溶液在最大吸收峰处吸光度(A_i);精确吸取上述不同质量浓度挥发油溶液 2.5 mL,分别与 2.5 mL 无水乙醇混合均匀后,以无水乙醇为对照,测定各溶液在最大吸收峰波长处的吸光度(A_j),分别测得 A_j ;以 0.2 mg/mL Vc 为对照,按照上述同样的方法测定其对 DPPH 自由基的清除率。清除率计算公式为:清除率(%) = $[1 - (A_i - A_j) / A_0] \times 100$ 。

2 结果与分析

2.1 丹桂花不同发育时期出油率

采用水蒸气蒸馏法提取丹桂花 4 个时期的挥发油,结果发现丹桂花 4 个发育时期的出油率(质量分数)有较大差异,初花期 0.26%、盛花初期 0.51%、盛花期 0.74% 和末花期 0.38%。各时期出油率依次为:盛花期 > 盛花初期 > 末花期 > 初花期,这一结果可为丹桂花挥发油的调控及生产中确定最佳采收时期提供理论依据。

2.2 丹桂花不同发育时期挥发油成分分析比较

丹桂花 4 个不同发育时期挥发油成分检测的总离子流图见图 1。经检索、解析和文献查对,本试验从丹桂不同花期挥发油中共检测出 61 种化合物(表 1),包括萜烯类化合物 15 种、醇类化合物 15 种、醛类化合物 6 种、酮类化合物 9 种、酯类化合物 8 种、烷烃类化合物 6 种、炔烃及氧化物类化合物各 1 种。通过比较分析,发现丹桂花 4 个不同发育时期挥发油成分组成差异明显,4 个不同发育时期挥发油中共同含有的成分 8 种,此外,还检测到一些特有的成分,如初花期特有成分 14 种,其中萜烯类

8种,醇类3种,酯类3种。盛花初期特有成分5种,其中萜烯类1种,酮类2种,烷烃类1种,炔烃类1种。盛花期特有成分5种,其中萜烯类1种,醇类1种,酮类1种,酯类1种,烷烃类2种。末花

期特有成分4种,其中醇类2种,醛类1种,酯类1种。另外,丹桂花各时期挥发油中已鉴定的成分占相应时期挥发油总含量的83.78%、93.32%、97.26%和86.25%(表2)。

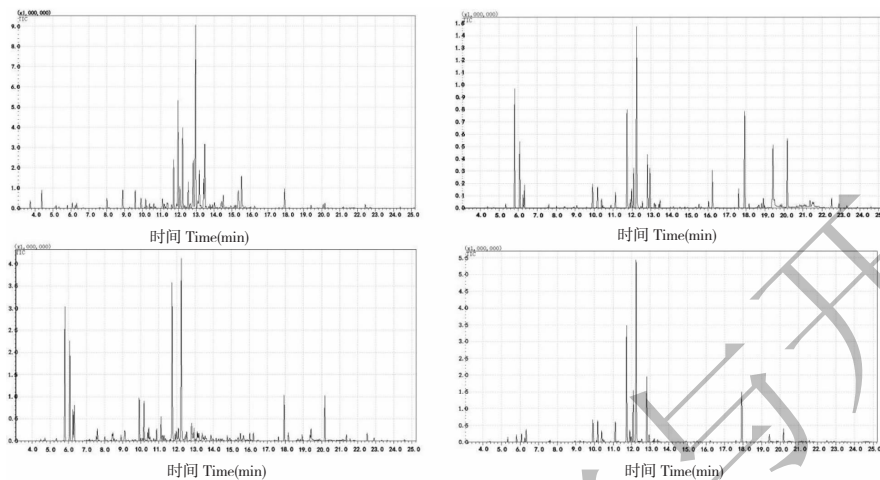


图1 丹桂花初花期(A)、盛花初期(B)、盛花期(C)及末花期的挥发油总离子流图

Fig. 1 The total ion chromatogram of essential oils of start of flowering (A), start of peak season of flowering (B), peak season of flowering (C) and end of flowering (D) from *Osmanthus fragrans* var *aurantiacus*

表1 丹桂花不同发育时期的挥发油成分及其相对含量

Table 1 Test results of compounds and their relative contents in flower of *Osmanthus fragrans* var *aurantiacus* during different developmental stages

化合物 Compounds	相对百分含量 Relative content (%)			
	初花期 Start of flowering	盛花初期 Start of peak season of flowering	盛花期 Peak season of flowering	末花期 End of flowering
萜烯类 Terpenes				
α -蒎烯 α -Pinene	0.61	-	-	-
古巴烯 Copaene	0.40	-	-	-
β -波旁烯 β -Bourbonene	0.66	-	-	-
β -榄香烯 β -Elemene	0.53	-	-	-
石竹烯 Caryophyllene	10.94	1.73	1.18	1.00
蛇麻烯 Humulene	2.85	-	-	-
β -古巴烯 β -Copaene	22.06	3.42	1.33	-
4(14),11-桉叶二烯 Eudesma-4(14),11-diene	1.10	-	-	-
1(10),4-杜松二烯 Cadina-1(10),4-diene	0.49	-	-	-
γ -依兰油烯 γ -Muurolene	3.14	0.38	0.68	-
杜松烯 Cadinene	6.50	-	-	-
大牛儿烯 D Germacrene D	-	0.43	-	1.12
杜松-1,4-二烯 Cadina-1,4-dien	-	0.64	-	-
α -法呢烯 α -Farnesene	-	-	0.53	-

续表 1 (Continued Tab. 1)

化合物 Compounds	相对百分含量 Relative Content (%)			
	初花期 Start of flowering	盛花初期 Start of peak season of flowering	盛花期 Peak season of flowering	末花期 End of flowering
1,1,5-三甲基-6-亚丁烯基-4-环乙烯 Megastigma-4,6,8-triene	-	-	0.94	0.12
醇类 Alcohols				
α -松油醇 α -Terpineol	0.49	-	-	-
α -紫罗兰醇 α -Ionol	0.75	1.26	2.04	2.89
4-(2,6,6-三甲基-环己烯-1-乙基)-2-丁醇 4-(2,6,6-Trimethyl-cyclohex-1-enyl)-butan-2-ol	8.38	16.79	17.65	29.76
1-十二醇 1-Dodecanol	0.70	-	-	-
榄香醇 Elemol	0.50	-	-	-
α -毕橙茄醇 α -Cadinol	3.61	0.30	-	-
α -甲基- α -(4-甲基-3-戊烯基)环氧甲醇 α -Methyl- α -[4-methyl-3-pentenyl]oxiranemethanol	-	9.71	11.59	0.98
反式氧化芳樟醇(呋喃型) Trans-Linalool oxide (furanoid)	-	5.60	8.37	1.10
芳樟醇 Linalool	-	1.06	2.65	0.53
2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-呋喃-3-醇 2H-Pyran-3-ol,6-ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethyl	-	0.31	1.02	0.24
3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯-4-醇 1,5-Heptadien-4-ol,3,3,6-trimethyl	-	0.55	0.83	0.45
香叶醇 Geraniol	-	-	0.49	-
2,6,6-三甲基-3-环己烯基-1-乙醇 1-Cyclohexene-1-ethanol,2,6,6-trimethyl	-	-	0.74	1.63
1,5,9-三甲基-12-(1-甲基乙基)-4,8,13-环戊二烯并环辛四烯-1,3-二醇 1,5,9-trimethyl-12-(1-methylethyl)-4,8,13-Cyclotetradecatriene-1,3-diol	-	-	-	0.15
顺式-14-甲基-8-十六烯-1-醇 (Z)-14-methyl-8-hexadecen-1-ol	-	-	-	0.14
醛类 Aldehydes				
Nonanal 壬醛	0.45	1.94	3.29	1.66
十八醛 Stearaldehyde	0.46	0.58	4.52	1.94
苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	-	0.34	-	0.66
十五醛 Pentadecanal	-	3.22	0.47	0.15
十六醛 Hexadecanal	-	1.64	0.63	-
2,4-癸二烯醛 2,4-Decadienal	-	-	-	0.19
酮类 Ketones				
二氢- β -紫罗兰酮 2-Butanone,4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)	4.91	12.53	14.15	17.96
反式- β -紫罗兰酮 Trans- β -Ionone	5.38	-	1.73	-
α -紫罗兰酮 α -Ionone	0.49	0.21	-	-
2-十五烷酮 2-Pentadecanone	1.87	7.99	2.01	7.19
γ -紫罗兰酮 γ -Ionone	-	0.70	-	-
β -紫罗兰酮 β -Ionone	-	4.81	1.31	9.78
金合欢基丙酮 Farnesyl acetone	-	0.36	-	-
紫罗兰酮 Ionone	-	-	0.70	1.73
6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 2-Pentadecanone,6,10,14-trimethyl	-	-	3.93	-
酯类 Esters				

续表 1 (Continued Tab. 1)

化合物 Compounds	相对百分含量 Relative Content (%)			
	初花期 Start of flowering	盛花初期 Start of peak season of flowering	盛花期 Peak season of flowering	末花期 End of flowering
临氨基苯甲酸沉香酯 1,6-Octadien-3-ol,3,7-dimethyl-,2-aminobenzoate	1.63	-	-	-
醋酸冰片酯 Bornyl acetate	1.63	-	-	-
乙酸松油酯 <i>P</i> -Menth-1-en-8-ol,acetate	0.41	-	0.61	-
醋酸橙花叔酯 Nerolidol,acetate	0.53	-	-	-
邻苯二甲酸二异丁酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid,bis(2-methylpropyl) ester	-	0.33	1.13	0.17
L-抗坏血酸-2,6-二棕榈酸 L-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate	-	7.81	0.94	1.15
12,15-十八二炔酸甲酯 12,15-Octadecadiynoic acid,methyl ester	-	-	1.28	-
癸酸乙酯 Decanoic acid,ethyl ester	-	-	-	0.13
烷烃类 Alkanes				
茶香螺烷 1-Oxaspiro[4.5]dec-6-ene,2,6,10,10-tetramethyl	0.85	1.74	6.93	3.01
十一烷 Undecane	-	0.53	-	-
十八烷 Octadecanal	-	6.02	0.49	-
1,1-二甲基-3,4-二异丙烯基-环己烷 Cyclohexane,3,4-bis(1-methylethenyl)-1,1-dimethyl	-	-	1.09	0.42
金合欢烷 Farnesane	-	-	0.86	-
十七烷 Heptadecane	-	-	0.55	-
炔烃类 Alkyne				
1,11-十六二炔 1,11-Hexadecadiyne	-	0.39	-	-
氧化物类 Oxides cervidaes				
石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide	1.46	-	0.60	-

注:“-”表示未检出,下同。

Note:“-”have not been detected,the same as below.

表 2 丹桂花不同发育时期挥发油化学成分及含量分类统计

Table 2 Assoeted statistic of volatile oil components and their relative contents in flower of *Osmanthus fragrans* var *aurantiacus* during different developmental stages

化学成分种类 Chemical components	各时期挥发油成分种类总相对含量 Relative contents of essential oil from different stage (%)			
	初花期 Start of flowering	盛花初期 Start of peak season of flowering	盛花期 Peak season of flowering	末花期 End of flowering
萜烯类 Terpenes	49.28	6.60	4.66	2.24
醇类 Alcohols	14.43	35.58	45.38	37.87
醛类 Aldehydes	0.91	7.72	8.91	4.60
酮类 Ketones	12.65	26.60	23.83	36.66
酯类 Esters	4.20	8.14	3.96	1.45
烷烃类 Alkanes	0.85	8.29	9.92	3.43
炔烃类 Alkyne	-	0.39	-	-
氧化物类 Oxides cervidaes	1.46	-	0.6	-
合计 Total	83.78	93.32	97.26	86.25

2.2.1 萜烯类化合物

丹桂花4个不同发育时期挥发油中萜烯类化合物种类数及总相对百分含量差异较显著。从丹桂花初花期、盛花初期、盛花期和末花期4个花期挥发油中各鉴定出萜烯类化合物11、5、5和3种。可知,盛花初期和盛花期的萜烯类化合物种类数相等,与初花期中萜烯类化合物种类数相差较大。丹桂花各发育时期挥发油中萜烯类物质总相对百分含量在2.24%~49.28%波动,丹桂花盛花初期挥发油中萜烯类化合物相对百分含量较高,为49.28%,盛花初期次之,为6.60%,末花期最低,达2.24%。可见各发育时期挥发油中萜烯类化合物总相对百分含量差别较大。在萜烯类化合物中, β -古巴烯相对百分含量最高,达22.06%,其次是石竹烯,为10.94%。从这些化合物的类别和结构上来看,丹桂花4个发育时期挥发油中萜烯类化合物多属于 C_{10} ~ C_{15} 。

2.2.2 醇类化合物

丹桂花初花期、盛花初期、盛花期和末花期4个花期挥发油中的醇类化合物种类数有所差异。各时期挥发油中醇类化合物分别为6、8、9和10种。末花期中醇类化合物最多,为10种。丹桂花各时期挥发油中醇类化合物总相对百分含量差异较显著。各时期挥发油中醇类物质总相对百分含量在14.43%~45.38%变化,其中盛花初期、盛花期和末花期的总相对百分含量均达到了35%以上。在醇类化合物中,4-(2,6,6-三甲基-环己烯-1-乙基)-2-丁醇含量较高,并在4个时期挥发油中均检测到。

2.2.3 醛类化合物

丹桂花初花期、盛花初期、盛花期和末花期4个花期挥发油中的醛类化合物种类数有差异。各时期挥发油中醛类化合物分别为2、5、4和5种。盛花初期和末花期醛类化合物种类数相等,均为5种。丹桂花初花期、盛花初期、盛花期和末花期4个花期挥发油中的醛类化合物总相对百分含量差异显著,并在0.91%~8.91%波动。

2.2.4 酮类化合物

从丹桂花初花期、盛花初期、盛花期和末花期4个花期挥发油中共鉴定出9种酮类物质。各时期挥发油中的酮类化合物种类数分别为4、6、6和4种,其中初花期和末花期酮类物质种类数相等,为4种;盛花初期和盛花期酮类物质种类数也相等,为6种。丹桂花初花期、盛花初期、盛花期和末花期4个花期挥发油中酮类化合物总相对百分含量分别为

12.65%、26.60%、23.83%和36.66%。其中酮类化合物相对百分含量最高的时期是在末花期(36.66%),其次是在盛花初期(26.60%),最低是在初花期(12.65%)。末花期含有的酮类化合物相对百分含量是初花期的2.90倍。

2.2.5 酯类化合物

从丹桂花初花期、盛花初期、盛花期和末花期4个花期挥发油中共鉴定出8种酯类物质。各时期挥发油中的酮类化合物种类数分别为4、2、4和3种,初花期和盛花期酯类物质种类数相等。丹桂花初花期、盛花初期、盛花期和末花期4个花期挥发油中酯类化合物总相对百分含量分别为4.20%、8.14%、3.96%和1.45%。临氨基苯甲酸沉香酯、醋酸橙花叔酯和醋酸冰片酯仅在初花期挥发油中检测到,而其它花期尚未检测到。

2.2.6 烷烃类化合物

从丹桂花初花期、盛花初期、盛花期和末花期4个花期挥发油中共鉴定出6种烷烃类物质。各时期烷烃类化合物种类数有所差异,分别为1、3、5和2种,其中盛花期烷烃类化合物的种类数是初花期的5倍。丹桂花初花期、盛花初期、盛花期和末花期4个花期挥发油中烷烃类化合物总相对百分含量也有较大差异,分别为0.85%、8.29%、9.92%和3.43%。盛花期含有的烷烃类化合物含量是初花期的11.67倍。

2.2.7 其他类化合物

除了萜烯类、醇类、酮类、酯类和烷烃化合物外,本试验还被检测到炔烃和氧化物类化合物。炔烃类化合物仅有1种,即1,11-十六二炔,仅在盛花初期被检测到,且相对百分含量较低,为0.39%。氧化物类化合物也仅有1种,即石竹烯氧化物,只在初花期(1.46%)和盛花期(0.60%)检测到,其它时期尚未检测到,而初花期石竹烯氧化物的相对百分含量是盛花期的2.43倍。

2.3 丹桂花挥发油对 DPPH 自由基清除作用

丹桂花挥发油(4个时期提取的挥发油混合液)对DPPH自由基的清除率随挥发油质量浓度的增加而不断提高(图2),当质量浓度为0.03 mg/mL时,清除率达到35.54%,随着挥发油质量浓度的继续增加,清除率升至56.73%。相比较而言,Vc清除DPPH自由基的能力更好,在质量浓度为0.03 mg/mL时,清除率在57.78%以上。丹桂花挥发油和Vc质量浓度与其对DPPH自由基的清除能力呈线性关系。丹桂花挥发油质量浓度(X)与对DPPH自

由基的清除率(Y)之间的回归方程为 $Y = 939.7X + 7.745$ ($R^2 = 0.9879$); V_c 质量浓度(X)与对 DPPH 自由基的清除率(Y)之间的回归方程为 $Y = 1537.1X + 14.667$ ($R^2 = 0.9928$)。对试验数据进行线性回归拟合分析后得到丹桂花挥发油的 IC_{50} 为 0.045 mg/mL, V_c 的 IC_{50} 为 0.023 mg/mL, 表明丹桂花挥发油和 V_c 均具有良好的抗 DPPH 自由基的能力, 但 V_c 清除 DPPH 自由基的能力高于丹桂花挥发油。

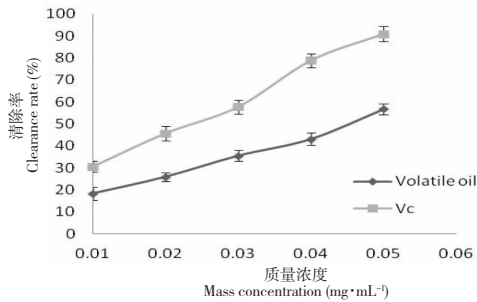


图2 挥发油对 DPPH 自由基清除作用

Fig. 2 Radical scavenging capacity of volatile oil against DPPH

3 讨论

夏雪娟等^[15]采用超临界 CO_2 萃取结合气相色谱-质谱仪分析重庆产的朱砂丹桂挥发油的组成成分。从丹桂挥发油中鉴定出 34 种化合物, 其中以顺- α, α -5-三甲基-5-乙炔基四氢吡喃-2-甲醇、对羟基苯乙醇和 2,6-二甲基 2,7-辛二烯-1,6-二醇含量较高, 分别为 51.02%、14.95% 和 10.70%。胡春弟等^[14]采用水蒸气蒸馏法提取咸宁产的丹桂中挥发油, 从丹桂挥发油中鉴定 48 种组分, 其中以 α -甲基- α -(4-甲基-3-戊烯基) 环氧甲醇、5-乙炔基四氢- $\alpha, \alpha, 5$ -三甲基-2-吡喃甲醇和 4-(2,6,6-三甲基环己-1-烯) 丁-2-醇含量较高, 分别为 26.81%、16.78% 和 18.73%。本试验采用水蒸气蒸馏法提取江西吉安产的丹桂鲜花挥发油, 从其初花期至末花期 4 个时期共鉴定 61 种化学成分, 其中以 4-(2,6,6-三甲基环己烯-1-乙基)-2-丁醇 (29.76%)、 β -古巴烯 (22.06%)、二氢- β -紫罗兰酮 (17.96%)、 α -甲基- α -(4-甲基-3-戊烯基) 环氧甲醇 (11.59%)、石竹烯 (10.94%) 和反式氧化芳樟醇 (吡喃型) (8.37%) 含量较高。这结果表明不同产地的丹桂品种, 其鲜花挥发油主要的化学成分和含量存在较大差异。但导致以上原因可能是由于不同发育时期的植物材料、栽培环境、栽培措施、取样时间、制备方法、分析

仪器等因素不同造成的。

丹桂是我国桂花四大品种之一, 具有抗癌、祛风散寒、润脾、醒胃、增进食欲及减肥之功效^[16]。现代医学证明, 肿瘤与自由基引起的膜脂氧化性损伤有关, 天然食品的摄入量与一些肿瘤的发病率、死亡率呈负相关, 植物中的天然活性物质能显著预防肿瘤疾病的发生, 对预防和治疗高脂血症和心血管疾病具有重要意义^[17]。本试验采用水蒸气蒸馏法提取出的丹桂花挥发油具有清除 DPPH 自由基的作用, 可为丹桂作为天然抗氧化剂及抗肿瘤药的开发和研究提供一定的依据。本试验仅测定了丹桂花挥发油的抗氧化活性, 但具体是挥发油中那些物质使丹桂花提取物具有抗氧化活性还有待于进一步研究。

4 结论

丹桂花在盛花期的出油率最高, 为 0.74%, 因此, 这一结果可为丹桂花挥发油的调控及生产中确定最佳采收时期提供理论依据。

丹桂花发育的不同时期, 其挥发油成分及其含量差异显著。本试验从丹桂 4 个不同花期挥发油中共检测出 61 种化合物, 包括萜烯类 (15 种)、醇类 (15 种)、醛类 (6 种)、酮类 (9 种)、酯类 (8 种)、烷烃类 (6 种)、炔烃 (1 种) 及氧化物类 (1 种), 它们之间共有成分有 8 种, 此外还检测到一些特有成分, 初花期 (14 种)、盛花初期 (5 种)、盛花期 (5 种) 和末花期 (4 种), 这些化合物中有许多成分可用抗菌药物、香精香料和天然抗氧化剂的制作。

丹桂花挥发油清除 DPPH 自由基的能力有明显的量效关系, 但对 DPPH 自由基的作用不如等浓度 V_c 强, 清除 DPPH 自由基的 IC_{50} 为 0.045 mg/mL。因此丹桂花挥发油具有一定的抗氧化能力。

参考文献

- Zeng MY (曾明颖). Investigation and classification of *Osmanthus fragrans* breeds in Sichuan [J]. *J Southwest Univ Sci Technol* (西南科技大学学报), 2006, 21: 113-118.
- Zang DK (臧德奎). Studies on the cultivar classification of sweet *Osmanthus* [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University (南京林业大学), 2004.
- Dong LG (董立格), Wang XR (王贤荣). Cutting propagating technology and rooting characters of *Osmanthus fragrans* Yanhong [J]. *J Anhui agric univ* (安徽农业大学学报), 2011, 38: 123-126.
- Lee DG, Lee SM, Bang MH, et al. Lignans from the flowers of

- Osmanthus fragrans* var. *aurantiacus* and their inhibition effect on NO production [J]. *Arch Pharm Res*, 2011, 34: 2029-2035.
- 5 Lee DG, Choi JS, Yeon SW, *et al.* Secoiridoid glycoside from the flowers of *Osmanthus fragrans* var. *aurantiacus* makino inhibited the activity of β -secretase [J]. *J Korean Soc Appl Biol Chem*, 2010, 53: 371-374.
- 6 Lee DG, Park JH, Yoo KH, *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]. *J Korean Soc Appl Biol Chem* 2011, 54: 206-210.
- 7 Liu J, Nakamura S, Xu B, *et al.* Chemical structures of constituents from the flowers of *Osmanthus fragrans* var. *aurantiacus* [J]. *J Nat Med*, 2015, 69: 135-141.
- 8 Chen PZ (陈培珍), Liu JS (刘俊劭), Liu RL (刘瑞来), *et al.* Study on ultrasonic-assisted extraction of total flavonoid in *Osmanthus fragrans* var. *aurantiacus* and its antioxidative activity [J]. *Food Res Dev* (食品研究与开发), 2015, 36: 47-51.
- 9 Zou JJ (邹晶晶), Zeng XL (曾祥玲), Chen HG (陈洪国), *et al.* Analysis on characteristic color compounds in different varieties of *Osmanthus fragrans* Lour [J]. During flowering and senescence. *J Souther Agric* (南方农业学报), 2017, 48: 1683-1690.
- 10 Nakamura S, Liu J, Nakashima S, *et al.* Structure of a coumaric acid analogue with a monoterpene moiety from the flowers of *osmanthus fragrans* var. *aurantiacus* and evaluation of cinnamic acid analogues as nitric oxide production and degranulation inhibitors [J]. *Nat Prod Commun*, 2016, 11: 1123-1128.
- 11 Mu HN, Li HG, Wang LG, *et al.* Transcriptome sequencing and analysis of sweet osmanthus (*Osmanthus fragrans* Lour.) [J]. *Genes Genom*, 2014, 36: 777-788.
- 12 Nakashima A, Yamamoto M, Ominami M, *et al.* Effect of temperature condition from summer to autumn on the blooming of *Osmanthus fragrans* Lour var. *aurantiacus* Makino [J]. *Japanese Association Revegetation Technol*, 2011, 37: 26-31.
- 13 Yoo KH, Park JH, Lee DK, *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 [J]. *Oncol Lett*, 2013, 5: 386-390.
- 14 Hu CD (胡春弟), Liang YZ (梁逸曾), Li XR (李晓如), *et al.* Analysis of essential oil of *Osmanthus fragrans* Lour var. *aurantiacus* Mak by gas chromatography-mass spectroscopy [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2009, 20: 1582-1584.
- 15 Xia XJ (夏雪娟), Ran CX (冉春霞), Li GN (李冠楠), *et al.* Supercritical fluid CO₂ extraction and GC-MS analysis of essential oil from *Osmanthus fragrans* Sushengjingui and Zhushadan [J]. *J Cereals Oils* (中国粮油学报), 2015, 30: 66-71.
- 16 Wu CR (吴超然), Fang XW (房仙颖), Xiao W (萧伟). review on non-volatile components and pharmacological activity of *Osmanthus fragrans* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2017, 29: 1439-1448.
- 17 Zeng L (曾立), Yin WQ (尹文清), Zhu Q (朱琪), *et al.* Study on antioxidant activity of volatile oil from *Mappianthus iodies* [J]. *Guangdong Agric Sci* (广东农业科学), 2011, 38: 80-82.