

广藿香的挥发性成分及其抗氧化性能研究

周旭凯¹,田玉红^{1*},董 菲¹,陆 苑²,陈房姣²

¹广西科技大学生物与化学工程学院; ²广西科技大学医学部,柳州 545006

摘要:采用水蒸气蒸馏法从广藿香中提取挥发性成分的油相成分,用乙醚作为溶剂从蒸馏废液中萃取挥发性成分的水溶性成分,利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析二者的化学组成。油相成分的主要成分为广藿香醇(34.72%)、广藿香酮(12.02%)、δ-愈创木烯(7.53%)、西车烯(6.69%)。水溶性挥发成分中不含萜烯类化合物,广藿香酮(21.89%)在水溶性成分中含量最高。采用DPPH自由基(DPPH[·])清除法和ABTS阳离子自由基(ABTS⁺[·])清除法对广藿香挥发性成分的抗氧化性能进行了研究。结果表明广藿香挥发性成分的水溶性成分对DPPH[·]和ABTS自由基的清除能力远远强于油相成分,广藿香水溶性挥发性成分和油相成分清除DPPH[·]的IC₅₀值分别为0.187 0和6.489 9 mg/mL,清除ABTS⁺[·]的IC₅₀值分别为 4.662×10^{-2} 和0.998 5 mg/mL。

关键词:广藿香;挥发性成分;油相成分;水溶性成分;抗氧化

中图分类号:TQ654 + 2

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2020)10-1709-08

DOI:10.16333/j.1001-6880.2020.10.012

Volatile components and antioxidant properties of *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.

ZHOU Xu-kai¹, TIAN Yu-hong^{1*}, DONG Fei¹, LU Yuan², CHEN Fang-jiao²

¹School of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology;

²Medical School, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China

Abstract: The oil fraction of the volatile components from *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth was obtained through hydrodistillation, and ether was used as solvent to extract the water-soluble fraction of the volatile components from the distilled waste liquid. The volatile components from *P. cablin* were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The major constituents in the oil fraction were patchouli alcohol (34.72%), pogostone (12.02%), δ-guaiene (7.53%), and seychellene (6.69%). There were no terpenes in the water-soluble fraction in which pogostone (21.89%) was the principal constituents with the highest content. The antioxidant activity of the volatile components was tested by DPPH[·] scavenging method and ABTS⁺[·] scavenging method. The results showed that the water-soluble fraction of the volatile components from *P. cablin* possessed higher scavenging activities on DPPH[·] and ABTS free radicals than the oil fraction. The IC₅₀ values scavenging on DPPH[·] of water-soluble fraction and oil fraction were 0.187 0 and 6.489 9 mg/mL, the IC₅₀ scavenging on ABTS⁺[·] were 4.662×10^{-2} and 0.998 5 mg/mL, respectively.

Key words: *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth; volatile components; oil fraction; water-soluble fraction; antioxidant activity

广藿香 *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth. 为唇形科刺蕊草属植物,以干燥地上部用药,是我国常用的芳香化湿类中药,味辛,微温,归脾、胃、肺三经,具有芳香化浊、开胃止呕、发表解暑的功效^[1]。广藿香除作为药用外,从其中提取的广藿香精油用途也

十分广泛,因其具有浓烈的香味,主要作为化妆品、定香剂和杀虫剂等日常生活用品的生产配料^[2,3]。

广藿香挥发性成分的提取一般采用水蒸气蒸馏工艺,馏出液中的油相部分即为精油,主要成分为广藿香醇、广藿香酮^[4]。在精油的生产过程中由于精油分子在蒸馏过程中与水蒸气保持长时间接触,所以精油中的极性和亲水性成分部分地溶入水中,即为精油的水溶性挥发成分^[5]。这部分微溶于水的挥发性成分,靠单纯的力学手段是不可能将它们充

分分离的,而且微溶于水的这部分精油,由于馏出液的油水比小,水溶性挥发成分在整个馏出精油中所占的比例是相当可观的。精油植物具有抗菌、抗氧化、抗炎、抗癌、驱蚊等多种作用机制^[6],目前有关广藿香精油的生物活性的研究报道还不多。本文提取了广藿香挥发成分的油相部分和水溶性部分,采用GC-MS进行化学成分分析,并对其清除DPPH自由基和ABTS自由基的能力进行了评价,为综合开发利用广藿香资源提供科学依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

广藿香购自桂林鼎康中药饮片有限公司,产地广西,检验结果符合2015版《中国药典》一部标准规定。

2,2-二苯基-1-三硝基苯肼自由基(DPPH·)(AR,美国Sigma公司);2,2'-联氨-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二胺盐自由基(ABTS⁺·)(AR,美国Adamas公司);过硫酸钾(K₂SO₈)(AR,西陇科学股份有限公司);叔丁基对苯二酚(tert-butylhydroquinone,TBHQ)(AR,美国Sigma公司);丁基羟基茴香醚(butylated hydroxyanisole,BHA)(AR,美国Sigma公司);广藿香醇(patchouli alcohol)(97%,上海诗丹德标准技术有限公司);广藿香酮(pogostone)(98%,上海诗丹德标准技术有限公司);氯化钠(NaCl)(AR,广东光华科技股份有限公司);乙醚(C₄H₁₀O)(AR,四川西陇化工有限公司);乙醇(C₂H₆O)(AR,台山市粤侨试剂塑料有限公司)。

TRACE1300-ISQ QD气相色谱-质谱联用仪(美国Thermo Fisher Scientific公司);HP-5石英毛细色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)(美国安捷伦科技有限公司);1788挥发油提取器(湖州申玻仪器有限公司);722S型可见分光光度计(上海仪电分析仪器有限公司)。

1.2 试验内容

1.2.1 广藿香挥发性成分的提取

广藿香挥发性成分油相部分的提取准确称取100 g已捣碎的广藿香,放置于2 000 mL烧瓶中,加入十倍量的水后连接挥发油提取装置,采用水蒸气蒸馏法提取6 h,静止分层后读取精油的体积为1.34 mL,称重为1.31 g,提取率为1.31%。所得的广藿香精油为淡黄色油状液体。

广藿香挥发性成分水溶性部分的提取 将蒸馏后烧瓶中的剩余残液过滤,再次进行蒸馏,收集馏出

液。将馏出液用NaCl盐析后用无水乙醚萃取,50℃水浴回收乙醚,获取具有芳香气味的棕黄色油状液体即为水溶性挥发成分,称重为0.68 g,提取率为0.68%。

1.2.2 GC-MS分析

采用GC-MS对广藿香挥发性成分的油相成分和水溶性成分进行定性定量分析^[7]。气相色谱条件:HP-5毛细管色谱柱,规格为30 m×0.25 mm×0.25 μm。载气为高纯氦气,流量1.0 mL/min;进样量1 μL,分流比1:150,进样口温度280℃,接口温度280℃。采用程序升温:60℃保持5 min,升至260℃(2℃/min),于260℃保持5 min,水溶性挥发成分溶剂延迟2 min。质谱条件:EI电离源,电子能量70 eV,电子倍增器电压1.5 KV,质量扫描范围50~550 amu,全扫描方式。采用计算机对各峰质谱图进行NIST17标准谱库的检索,仅对与NIST17标准谱库对比的SI或RSI值大于850的物质进行探讨,参考标准图谱及质谱裂解规律确定其化学成分。定量方法采用峰面积归一法计算各组分的相对百分含量。

1.2.3 DPPH·清除能力的测定

以无水乙醇作为溶剂,配制0.02 mg/mL的DPPH·溶液,避光保存。分别取等体积的样品溶液与DPPH·溶液充分混匀,确定反应时间为1 h,在517 nm处测定其吸光度A_i,以无水乙醇分别代替上述体系中的样品溶液和DPPH·溶液测定其吸光度为A_c和A_j,实验重复三次取平均值^[8]。以TBHQ和BHA作为阳性对照。DPPH·清除能力的计算公式为:

$$S = \left(1 - \frac{A_i - A_j}{A_c} \right) \times 100\%$$

式中:A_i为2 mL样品溶液+2 mL DPPH·的吸光度值;A_j为2 mL样品溶液+2 mL无水乙醇的吸光度值;A_c为2 mL无水乙醇+2 mL DPPH·的吸光度值。

1.2.4 ABTS⁺·清除能力的测定

将7 mmol/L的ABTS⁺·溶液和2.45 mmol/L过硫酸钾溶液混合,在常温下避光保存24 h后得到ABTS⁺·母液,并用无水乙醇调节其浓度,使其在734 nm处吸光度为0.70(±0.002),获得ABTS⁺·工作液。分别取等体积的样品溶液与ABTS⁺·工作液混匀,避光6 min后测定其在734 nm处的吸光度值A_i,以无水乙醇代替样品溶液测定其吸光度A₀,实验重复三次取平均值^[9]。以TBHQ和BHA作

为阳性对照。ABTS⁺·清除能力的计算公式为:

$$S = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100\%$$

式中: A_0 为 2 mL 乙醇 + 2 mL ABTS⁺· 的吸光度值; A_i 为 2 mL 样液 + 2 mL ABTS⁺· 的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 GC-MS 分析结果

按“1.2.2”GC-MS 测试条件对广藿香挥发性成

分的油相成分和水溶性成分进行分析,得到 2 种组分的总离子流色谱图。如图 1 所示,广藿香挥发性成分的油相组分经鉴定确认了 29 个组分的化学成分,占油相物质总含量的 84.36%,水溶性部分经鉴定确认了 28 个组分的化学成分,占水溶性部分总含量的 40.72%,结果如表 1,表中各物质按照其从 HP-5 毛细管色谱柱中的流出顺序排列。

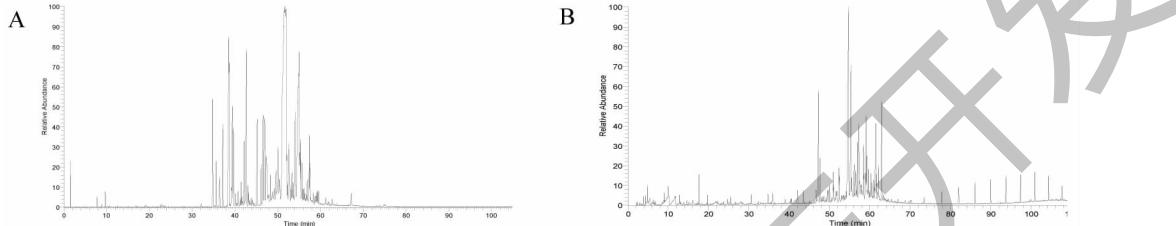


图 1 广藿香挥发性成分的油相组分(A)和水溶性组分(B)的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of oil fraction of the volatile compounds(A) and water-soluble fraction of the volatile compounds(B) from *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.

表 1 广藿香的挥发性化学成分

Table 1 Chemical constituents of volatile compounds from *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.

| 序号 No. | 保留时间 Retention time (min) | 化合物 Compound | 分子式 Molecular formula | 相对百分含量 Relative percentage(%) | |
|-----------|---------------------------------|---|---|----------------------------------|-----------------------------------|
| | | | | 油相成分 Oil phase component | 水溶性成分 Water soluble ingredient |
| 1 | 4.31 | 糠醛 Furfural | C ₅ H ₄ O ₂ | - | 0.14 |
| 2 | 4.72 | 三甲基丁酸 3-Methyl-butanoic acid | C ₅ H ₁₀ O ₂ | - | 0.33 |
| 3 | 4.85 | 糠醇 2-Furanmethanol | C ₅ H ₆ O ₂ | - | 0.41 |
| 4 | 5.45 | 二甲基丁酸 2-Methyl-butanoic acid | C ₅ H ₁₀ O ₂ | - | 0.92 |
| 5 | 6.24 | 戊酸 Pentanoic acid | C ₅ H ₁₀ O ₂ | - | 0.43 |
| 6 | 7.74 | α-蒎烯 α-Pinene | C ₁₀ H ₁₆ | 0.10 | - |
| 7 | 8.85 | 苯甲醛 Benzaldehyde | C ₇ H ₆ O | 0.03 | 0.21 |
| 8 | 8.98 | 5-甲基呋喃醛 5-Methyl furfural | C ₆ H ₆ O ₂ | - | 0.37 |
| 9 | 9.69 | β-蒎烯 β-Pinene | C ₁₀ H ₁₆ | 0.18 | - |
| 10 | 9.98 | 异己酸 4-Methyl-pentanoic acid | C ₆ H ₁₂ O ₂ | - | 2.69 |
| 11 | 10.70 | 3-辛醇 3-Octanol | C ₈ H ₁₈ O | 0.01 | - |
| 12 | 11.82 | 己酸 Hexanoic acid | C ₆ H ₁₂ O ₂ | - | 2.09 |
| 13 | 12.47 | D-柠檬烯 D-Limonene | C ₁₀ H ₁₆ | 0.01 | - |
| 14 | 12.75 | 苯甲醇 Benzyl alcohol | C ₇ H ₈ O | - | 0.27 |
| 15 | 13.05 | 5-乙烯二氢-5-甲基-2(3H)-呋喃酮 5-Ethenyldihydro-5-methyl-2(3H)-furanone | C ₇ H ₁₀ O ₂ | - | 0.08 |
| 16 | 13.25 | 苯乙醛 Benzeneacetaldehyde | C ₈ H ₈ O | - | 0.03 |
| 17 | 13.84 | 5-乙基二氢-2(3H)-呋喃酮 5-Ethyldihydro-2(3H)-furanone | C ₆ H ₁₀ O ₂ | - | 0.07 |
| 18 | 14.57 | 2-乙酰基吡咯 2-Acetylpyrrole | C ₆ H ₇ NO | - | 0.12 |

续表1(Continued Tab. 1)

| 序号 No. | 保留时间 (min) Retention time (min) | 化合物 Compound | 分子式 Molecular formula | 相对百分含量 Relative percentage (%) | |
|-----------|--|--|--|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | | | | 油相成分 Oil phase component | 水溶性成分 Water soluble ingredient |
| 19 | 16.04 | 4-甲氧基苯酚 4-Methoxyphenol | C ₇ H ₈ O ₂ | - | 0.11 |
| 20 | 16.83 | 芳樟醇 Linalool | C ₁₀ H ₁₈ O | 0.02 | - |
| 21 | 17.55 | 苯乙醇 Phenylethyl alcohol | C ₈ H ₁₀ O | - | 0.93 |
| 22 | 18.98 | 诺蒎酮 (+)-Nopinone | C ₉ H ₁₄ O | 0.01 | - |
| 23 | 19.11 | 反-松香芹醇 trans-Pinocarveol | C ₁₀ H ₁₆ O | 0.03 | - |
| 24 | 22.58 | α-松油醇 α-Terpineol | C ₁₀ H ₁₈ O | 0.03 | - |
| 25 | 23.10 | 草蒿脑 Estragole | C ₁₀ H ₁₂ O | 0.01 | - |
| 26 | 23.71 | 马鞭草烯酮 Verbenone | C ₁₀ H ₁₄ O | - | 0.10 |
| 27 | 24.62 | 2,3-二氢苯并呋喃 2,3-Dihydro-benzofuran | C ₈ H ₈ O | - | 0.18 |
| 28 | 25.51 | 3-乙基-4-甲基-1H-吡咯-2,5-dione 3-Ethyl-4-methyl-1H-pyrrole-2,5-dione | C ₇ H ₉ NO ₂ | - | 0.27 |
| 29 | 26.57 | 4-甲氧基苯甲醛 4-Methoxybenzaldehyde | C ₈ H ₈ O ₂ | - | 0.09 |
| 30 | 30.53 | 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚 2-Methoxy-4-vinylphenol | C ₉ H ₁₀ O ₂ | - | 0.31 |
| 31 | 34.84 | β-广藿香烯 β-Patchoulene | C ₁₅ H ₂₄ | 2.66 | - |
| 32 | 35.61 | β-榄香烯 β-Elemene | C ₁₅ H ₂₄ | 0.82 | - |
| 33 | 35.79 | 香草醛 Vanillin | C ₈ H ₈ O ₃ | - | 0.46 |
| 34 | 36.42 | (-)环西车烯 (-)-Cycloelemellene | C ₁₅ H ₂₄ | 0.53 | - |
| 35 | 37.21 | 石竹烯 Caryophyllene | C ₁₅ H ₂₄ | 1.77 | - |
| 36 | 35.58 | 西车烯 Seychellene | C ₁₅ H ₂₄ | 6.69 | - |
| 37 | 38.66 | α-愈创木烯 α-Guaiene | C ₁₅ H ₂₄ | 1.81 | - |
| 38 | 39.39 | α-广藿香烯 α-Patchoulene | C ₁₅ H ₂₄ | 3.20 | - |
| 39 | 39.62 | 环苜蓿烯 Cyclosativene | C ₁₅ H ₂₄ | 2.04 | - |
| 40 | 41.43 | γ-古芸烯 γ-Gurjunene | C ₁₅ H ₂₄ | 0.37 | - |
| 41 | 42.14 | 酸式叶下珠烯 Aciphyllene | C ₁₅ H ₂₄ | 1.68 | - |
| 42 | 42.76 | δ-愈创木烯 δ-Guaiene | C ₁₅ H ₂₄ | 7.53 | - |
| 43 | 43.17 | α-橄榄烯 α-Maaliene | C ₁₅ H ₂₄ | 0.16 | - |
| 44 | 43.49 | 5,6,7,7a-四氢-4,4,7a-三甲基-2-(4H)苯并呋喃酮 5,6,7,7a-Tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-2-(4H)-benzofuranone (1R,4aS,6R,8aS)-8a,9,9-三甲基-1,2,4a,5,6, 7,8,8a-八氢-1,6-亚甲基萘-1-醇 (1R,4aS,6R,8aS)-8a,9,9-Trimethyl-1,2,4a,5,6, 7,8,8a-octahydro-1,6-methanonaphthalen-1-ol | C ₁₁ H ₁₆ O ₂ | - | 0.47 |
| 45 | 45.22 | 氧化石竹烯 Caryophyllene oxide | C ₁₄ H ₂₂ O | 2.31 | - |
| 46 | 46.96 | 9-羟基-4,7-豆二烯-3-酮 2-Cyclohexen-1-one,4- [(1E,3R)-3-hydroxy-1-buten-1-yl]-3,5,5-trimethyl-, (4R)- | C ₁₅ H ₂₄ O | 2.33 | - |
| 47 | 50.53 | 广藿香醇 Patchouli alcohol | C ₁₅ H ₂₆ O | - | 0.14 |
| 48 | 50.83 | (-)莎草奥酮 (-)-Rotundone | C ₁₅ H ₂₂ O | 34.72 | 0.99 |
| 49 | 54.08 | 广藿香酮 Pogostone | C ₁₂ H ₁₆ O ₄ | 2.62 | - |
| 50 | 54.71 | 6-[1-(羟甲基)乙烯基-4,8a-二甲基-3,5,6, 7,8,8a-六氢-2(1H)-萘酮 6- [1-(Hydroxymethyl) vinyl]-4,8a-dimethyl-3,5,6, 7,8,8a-hexahydro-2(1H)-naphthalenone | C ₁₅ H ₂₂ O ₂ | 12.02 | 21.89 |
| 51 | 59.57 | 紫堇酮 Corymbolone | C ₁₅ H ₂₄ O ₂ | - | 0.86 |
| 52 | 62.76 | 十六烷酸 n-Hexadecanoic acid | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | 0.14 | 5.76 |
| 53 | 67.24 | | | 0.53 | - |

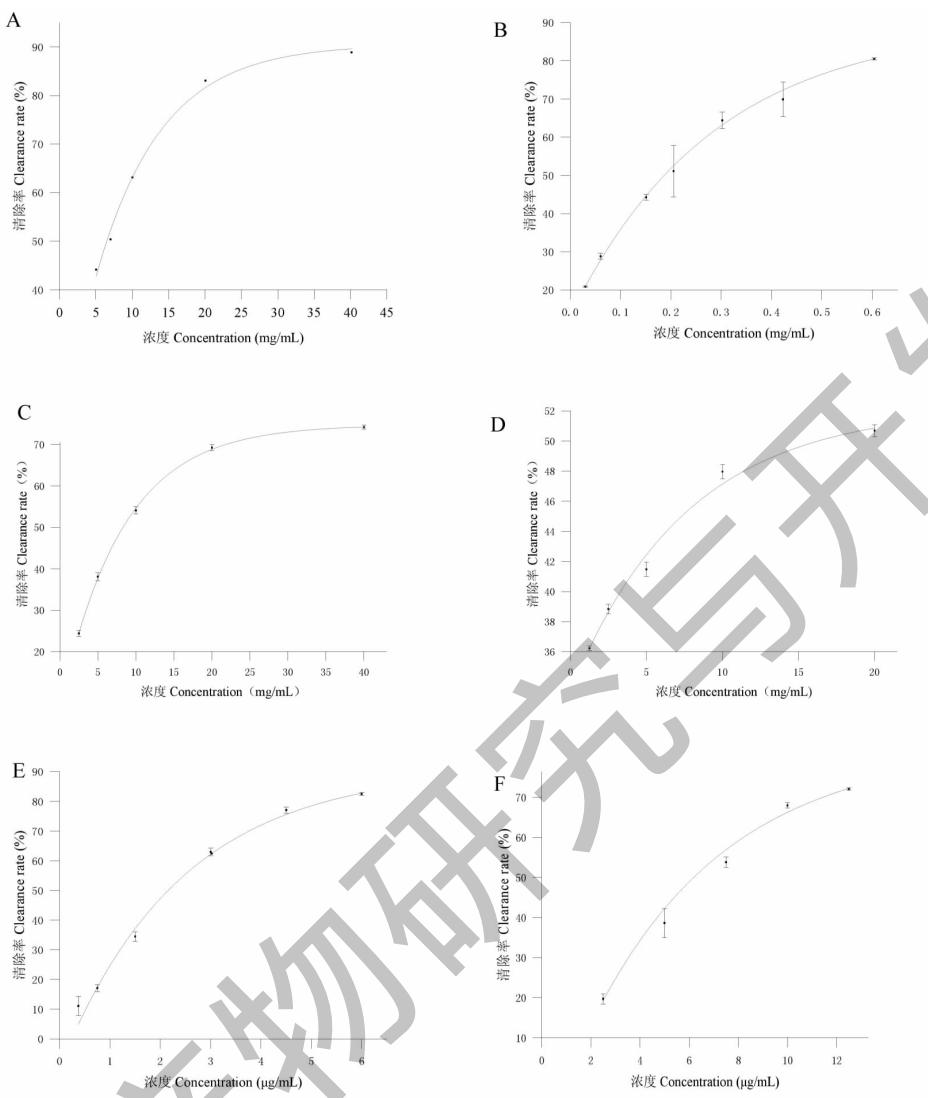


图2 DPPH·的清除率与浓度之间的关系

Fig. 2 DPPH· radical scavenging rate of essential oils at different concentration

注:A. 广藿香挥发性成分的油相成分;B. 广藿香挥发性成分的水溶性成分;C. 广藿香醇;D. 广藿香酮;E. 叔丁基对苯二酚;F. 丁基羟基茴香醚,下同。Note: A. Oil fraction of the volatile compounds from *P. cablin*; B. Water-soluble fraction of the volatile compounds from *P. cablin*; C. Patchouli alcohol; D. tert-Butylhydroquinone; E. Butylated hydroxyanisole, the same below.

广藿香挥发性成分经鉴定,油相成分中醇类物质的含量最高共6种占总峰面积的37.12%,碳氢化合物的数量最多共15种占29.55%,酮类物质4种占14.79%,环氧化物1种占2.33%,酸类物质1种占0.53%,醛类物质1种占0.03%,醚类物质1种占0.01%。油相成分中广藿香醇的含量最高为34.72%,其他质量分数较高的成分依次为广藿香酮(12.02%)、 δ -愈创木烯(7.53%)、西车烯(6.69%)、 α -绿叶烯(3.20%)、 β -绿叶烯(2.66%)、(-)-莎草奥酮(2.62%)、氧化石竹烯(2.33%)、(1R,4aS,6R,8aS)-8a,9,9-三甲基-1,2,4a,5,6,7,

8,8a-八氢-1,6-亚甲基萘-1-醇(2.31%)、环苜蓿烯(2.04%)、 α -愈创木烯(1.81%)、石竹烯(1.77%)。研究表明,广藿香醇具有免疫调节、抗炎、抗氧化、抗肿瘤、抗菌、杀虫、抗动脉粥样硬化、止吐、增白和镇静作用。由于含量相对较多,广藿香醇在《中国药典》中被作为分析广藿香药材和广藿香油质量的指标成分^[10,11]。相关研究表明广藿香挥发性成分在组分上具有一定的相似性,但含量上具有较大差异。Godbol等^[3]用GC-MS对广藿香叶子中提取的精油进行分析,共鉴定出19种化合物,主要为广藿香醇(30.65%)、 α -愈创木烯(10.67%)、 β -愈创木烯

(9.09%)、石竹烯(8.64%)、二十碳烯(5.27%)。Verma 等^[5]对广藿香地上部分(叶,花序和整个地上部分)的油进行分析,发现主要成分是广藿香醇(42.2%~57.7%)、 α -亚麻油(9.0%~15.2%)、 α -

愈创木烯(6.4%~17.9%)、西车烯(3.4%~6.9%)、广藿香奥醇(0.3%~5.0%)和 β -石竹烯(2.1%~3.6%)。Wang 等^[12]利用气质联用技术对广藿香挥发油化学成分进行分析,鉴定出其中 31 个

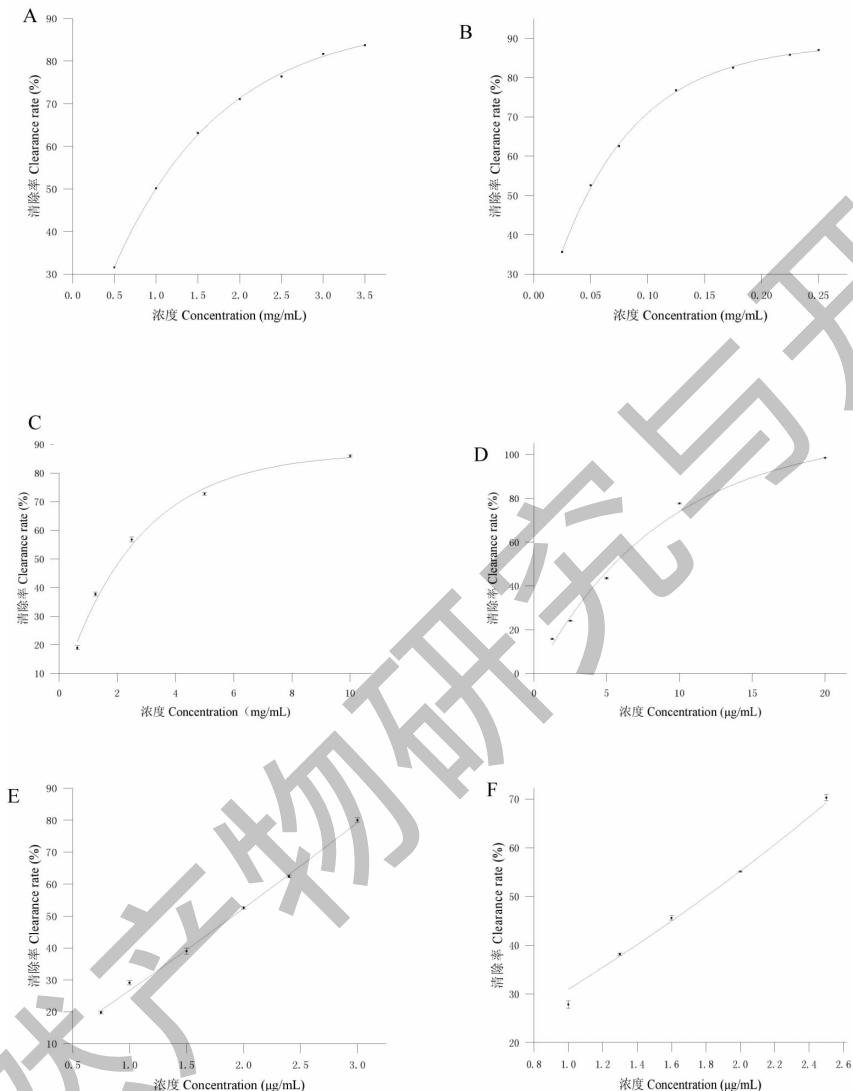


图 3 ABTS⁺· 的清除率与浓度之间的关系

Fig. 3 ABTS⁺· radical scavenging rate of essential oils at different concentration

化学成分和各组分的相对含量,主要成分为广藿香醇(31.66%)、广藿香酮(23.58%),其它成分是丁香烯、广藿香烯、愈创木烯、法尼醇及它们的异构体等。这可能是由于生长环境、气候条件的差异性所造成的。

鉴定的广藿香水溶性挥发成分中除 2-乙酰基吡咯(0.12%)和 3-乙基-4-甲基-1H-吡咯-2,5-二酮(0.27%)2 种含量极少的含氮化合物外,其余成分皆为含氧化合物,水溶性成分缺乏疏水性,因而不含

萜烯类化合物^[13]。水溶性挥发成分中酮类物质 9 种占 29.64%,酸类物质 5 种占 6.46%,醇类物质 4 种占 2.60%,醛类物质 6 种占 1.30%,酚类物质 2 种占 0.42%,含氮化合物 2 种占 0.39%,环氧化合物 1 种占 0.18%。相对含量较高的成分有广藿香酮(21.89%)、紫堇酮(5.76%)、异己酸(2.69%)、己酸(2.09%),由此可见广藿香挥发性成分的水溶性成分与油相成分相差很大。相关研究也表明,从植物中提取的水溶性组分和油相组分的化学成分不仅

在数量上不同,而且往往在质量上也不同^[14,15]。广藿香挥发性成分的水溶性成分中富含广藿香酮,并且其中广藿香酮(21.89%)的含量高于油相中广藿香酮(12.02%)的含量。广藿香酮是重要的医药及日化原料,作为广藿香精油的重要组成成分,具有一定的抗氧化作用,因此在化妆品行业有较好的前景。除此之外广藿香酮还具有显著的抗菌、抗炎、抗病原微生物、抗肿瘤、杀虫等作用^[16]。

2.2 广藿香挥发性成分对 DPPH[·]的清除效果

DPPH[·]有单电子,在517 nm处有强吸收,其醇溶液呈紫色。当有自由基清除剂存在时,由于与其单电子配对而使其吸收减弱,其褪色程度与其接受的电子数成定量关系。图2为不同浓度下广藿香挥发性成分油相成分、水溶性成分、广藿香醇、广藿香酮以及两种抗氧化剂TBHQ和BHA对DPPH[·]的清除率。由图2可知,随着样品浓度的增大其对DPPH[·]清除效果也随之增强,不同浓度下广藿香挥发性成分油相成分和水溶性成分对DPPH[·]的清除效果呈现量效关系。表2所示,实验条件下,反应时间为1 h时,广藿香挥发性成分油相成分和水溶性成分清除DPPH[·]的IC₅₀值分别为6.489 9和0.187 0 mg/mL,广藿香醇、广藿香酮清除DPPH[·]的IC₅₀值分别为8.318 3和5.491 7 mg/mL。

2.3 广藿香挥发性成分对 ABTS⁺[·]的清除效果

ABTS⁺[·]是一种具有特殊蓝绿色且性质相对稳定的水溶性自由基,可通过K₂S₂O₈氧化ABTS⁺[·]获得。其与具有抗氧化能力的样品反应可使溶液颜色逐渐变浅至无色,且褪色的程度越明显则其抗氧化能力越强,其特征吸光度值越小^[17]。图3为不同

浓度下广藿香挥发性成分油相成分和水溶性成分对ABTS⁺[·]的清除率。由图3可知,广藿香挥发性成分油相成分和水溶性成分对ABTS⁺[·]的清除率均随样品浓度的增大而增大。表2所示,实验条件下广藿香挥发性成分油相成分和水溶性成分清除ABTS⁺[·]的IC₅₀值分别为0.998 5和4.662 × 10⁻² mg/mL,广藿香醇、广藿香酮清除ABTS⁺[·]的IC₅₀值分别为2.126 5和16.283 8 mg/mL。表明广藿香挥发性成分的水溶性成分清除ABTS⁺[·]的能力远远强于油相成分,且油相成分和水溶性成分抗氧化能力强于其主要成分广藿香醇和广藿香酮。

相关研究也发现,植物挥发性成分的水溶性成分的抗氧化能力优于油相成分,Rania等^[15]采用DPPH[·]清除法和β-胡萝卜素法的抗氧化实验结果表明金盏花的水溶性挥发成分的抗氧化能力大大强于油相成分。Sanja等^[18]的实验结果也证实从天竺葵茎和叶子中提取的水溶性挥发成分清除DPPH[·]的能力也优于油相成分。Shen等^[19]发现槟榔和椰子的花、茎、根的水溶性挥发成分对DPPH[·]和ABTS⁺[·]均有良好的清除作用,实验结果显示水溶性挥发成分的抗氧化能力与酚的含量密切相关,酚类物质的含量越高,抗氧化能力越强。在鉴定确认的广藿香水溶性挥发成分中含有4-甲氧基苯酚和2-甲氧基-4-乙烯基苯酚两种酚类物质,虽然含量较低,但在抗氧化活性中可能起着主要作用^[20,21]。而在广藿香挥发性成分的油相成分中不含酚类物质,因此广藿香水溶性挥发成分对DPPH[·]和ABTS⁺[·]的清除能力都强于油相成分,这也与相关的研究结果相符。

表2 广藿香挥发性成分的抗氧化活性

Table 2 Antioxidant activity of volatile components of *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.

| 样品 Sample | IC ₅₀ (mg/mL) | |
|---|--------------------------|--------------------------------|
| | DPPH [·] | ABTS ⁺ [·] |
| 广藿香挥发性成分油相部分 Oil fraction of the volatile compounds from <i>P. cablin</i> | 6.4899 | 0.9985 |
| 广藿香挥发性成分水溶性部分 Water-soluble fraction of the volatile compounds from <i>P. cablin</i> | 0.1870 | 4.662 × 10 ⁻² |
| 广藿香醇 Patchouli alcohol | 8.3183 | 2.1265 |
| 广藿香酮 Pogostone | 5.4917 | 16.2838 |
| 叔丁基对苯二酚 tert-Butylhydroquinone | 2.154 × 10 ⁻³ | 1.910 × 10 ⁻³ |
| 丁基羟基茴香醚 Butylated hydroxyanisole | 6.184 × 10 ⁻³ | 1.802 × 10 ⁻³ |

3 结论

分别提取了广藿香挥发性成分的油相成分和水

溶性成分,分别采用GC-MS联用法进行了定性定量分析。鉴别的广藿香挥发性成分的油相成分中广藿

香醇的含量最高为 34.72%，其他质量分数较高的成分依次为广藿香酮（12.02%）、 δ -愈创木烯（7.53%）、西车烯（6.69%）。与油相成分不同，鉴定确认的水溶性成分中主要为含氧化合物，不含萜烯化合物，主要成分为广藿香酮（21.89%）、紫堇酮（5.76%）。通过 DPPH·清除法和 ABTS⁺·清除法测定出广藿香挥发性成分中的油相成分和水溶性成分均具有较好的清除自由基的活性，研究结果还表明水溶性挥发成分对 DPPH 和 ABTS 自由基清除能力远远强于油相成分。综上所述，作为天然自由基清除剂和抗氧化剂来源，广藿香挥发性成分在食品、医药和化妆品行业中具有良好的开发利用前景。

参考文献

- 1 Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Vol I (中华人民共和国药典:第一部) [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2015:45.
- 2 Swamy MK, Sinniah UR. A comprehensive review on the phytochemical constituents and pharmacological activities of *Pogostemon cablin* Benth. : an aromatic medicinal plant of industrial importance [J]. Molecules, 2015, 20:8521-8547.
- 3 Godbol M, Shiragambi HM, Hosakatte NM. Chemical constituents, antioxidant and antimicrobial activity of essential oil of *Pogostemon paniculatus* (Willd.) [J]. Nat Prod Res, 2012, 26:2152-2154.
- 4 Verma RS, Padalia RC, Chauhan A, et al. Chemical composition of leaves, inflorescence, whole aerial-parts and root essential oils of patchouli {*Pogostemon cablin* (Blanco) Benth} [J]. J Essent Oil Res, 2019, 31:319-325.
- 5 Rao BRR, Kaul PN, Syamasundar KV, et al. Water soluble fractions of rose-scented geranium(*Pelargonium* species) essential oil [J]. Bioresour Technol, 2002, 84:243-246.
- 6 Long Y, Hu WZ, Li YZ, et al. Research progress on antioxidant activity of plant essential oil and its application in fresh-keeping of fruits and vegetables [J]. Sci Technol Food Ind (食品工业科技), 2019, 40:343-348.
- 7 Corinne MB, Nicole MS. Analysis of the essential oil of indonesian patchouli (*Pogostemon cabin* Benth) using GC/MS (EI/CI) [J]. J Essent Oil Res, 2004, 16:17-19.
- 8 Zhang YB, Lin HY, Li S, et al. Optimization of supercritical CO₂ fluid extraction of essential oil from jasmine buds by response surface methodology and effect of antioxidant activity [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2019, 31: 1220-1229.
- 9 Seibert JB, Rodrigues IV, Carneiro SP, et al. Seasonality study of essential oil from leaves of *Cymbopogon densiflorus* and nanoemulsion development with antioxidant activity [J]. Flavour Fragrance J, 2019, 34:5-14.
- 10 Lee J, Lee SH. Essential oil compound, patchouli alcohol, represses tumor formation *in vivo* and causes G1 arrest by down-regulating β -catenin transcriptional activity in colon cancer cells (FS13-02-19) [J]. Curr Dev Nutr, 2019, 3:406-407.
- 11 Hu GY, Peng C, Xie XF, et al. Availability, pharmaceutics, security, pharmacokinetics, and pharmacological activities of patchouli alcohol [J]. Evid Based Complement Alternat Med, 2017;4850612.
- 12 Wang JH, Fu H. Study on chemical constituents of the volatile oil of cablin potchouli [J]. Lishizhen Med Mater Med Res(时珍国医国药), 2000, 11:579-580.
- 13 Rao BRR, Kaul PN, Syamasundar KV, et al. Chemical profiles of primary and secondary essential oils of palmarosa (*Cymbopogon martinii* (Roxb.) Wats var. *motia* Burk.) [J]. Ind Crops Prod, 2005, 21:121-127.
- 14 Smigelski KB, Prusinowska R, Krosowiak K, et al. Comparison of qualitative and quantitative chemical composition of hydrolate and essential oils of lavender(*Lavandula angustifolia*) [J]. J Essent Oil Res, 2013, 25:291-299.
- 15 Rania B, Mohammde EAD, Nassim D, et al. Chemical variability, antioxidant and antifungal activities of essential oils and hydrosol extract of *Calendula arvensis* L. from Western Algeria [J]. Chem Biodivers, 2017, 14:e1600482.
- 16 Luo ML, Zhu DW, Peng C, et al. Research progress of pogostone [J]. J Chengdu Univ Tradit Chin Med(成都中医药大学学报), 2019, 42:60-66.
- 17 Yi F, Sun J, Bao X, et al. Influence of molecular distillation on antioxidant and antimicrobial activities of rose essential oils [J]. LWT-Food Sci Technol, 2019, 102:310-316.
- 18 Sanja Ć, Milka M. Antioxidant activity of essential oil and aqueous extract of *Pelargonium graveolens* L'Her [J]. Food Control, 2012, 23:263-267.
- 19 Shen XJ, Chen WB, Zheng YJ, et al. Chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of hydrosols from different parts of *Areca catechu* L. and *Cocos nucifera* L. [J]. Ind Crops Prod, 2017, 96:110-119.
- 20 Shang TM, Xie TZ, Zhong H, et al. Study on extraction of radix paeoniae rubra by supercritical carbon dioxide and composition and antioxidant activity of extracts [J]. Food Sci(食品科学), 2007, 28:38-41.
- 21 Baschieri A, Pizzol R, Guo Y, et al. Calibration of squalene, *p*-cymene, and sunflower oil as standard oxidizable substrates for quantitative antioxidant testing [J]. J Agr Food Chem, 2019, 67:6902-6910.