

化橘红花、果中挥发油成分的比较

戚 怡^{1,2,3}, 陈起周^{1,2}, 欧阳茜茜^{1,2}, 王厚荣⁴, 陈信彪⁴ (1. 广东医科大学, 广东湛江 524000; 2. 广东湛江海洋医药研究院, 广东 湛江 524000; 3. 国家中药现代化工程技术研究中心海洋中药分中心, 广东湛江 524000; 4. 广东美华农业生物科技有限公司, 广东茂名 525100)

摘要: **目的** 比较化橘红花、果中挥发油成分差异。**方法** 采用低温变压浸出法提取化橘红花、果中挥发油, 再用精馏法分离、气相色谱-质谱联用技术分析挥发油中轻、重组分。**结果** 化橘红花、果中轻组分挥发油成分包括萜类、醇类、酯类、脂肪酸和芳香烃类, 均以脂肪酸、萜类为主; 重组分挥发油成分包括甾醇类、香豆素类、脂肪酸类、萜类和烷烃类, 均以甾醇类、脂肪酸类为主。**结论** 化橘红花、果中挥发油成分、含量相似。

关键词: 化橘红; 挥发油; 气相色谱-质谱联用技术

中图分类号: R 284

文献标志码: A

文章编号: 2096-3610(2022)01-0018-04

Comparison of volatile oil composition between flowers and fruits of *Exocarpium Citri Grandis*

QI Yi^{1,2,3}, CHEN Qi-zhou^{1,2}, OUYANG Qian-qian^{1,2}, WANG Hou-rong⁴, CHEN Xin-biao⁴ (1. Guangdong Medical University, Zhanjiang 524000, China; 2. Marine Medicine Research Institute, Zhanjiang 524000, China; 3. Marine Chinese Medicine Branch of National Engineering Technology Research Center for Modernization of Traditional Chinese Medicine, Zhanjiang 524000, China; 4. Guangdong Meihua Agricultural Biotechnology Co., Maoming 525100, China)

Abstract: **Objective** To compare the volatile oil composition between flowers and fruits of *Exocarpium Citri Grandis* (ECG). **Methods** The volatile oil was extracted by low temperature variable pressure leaching method, and its light and heavy components were separated by distillation and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. **Results** The light components included terpenes, alcohols, esters, fatty acids, and aromatic hydrocarbons, with fatty acids and terpenes being the most; while the heavy components comprised sterols, coumarins, fatty acids, terpenes, and alkanes, with sterols and fatty acids being the most. **Conclusion** The light and heavy components and contents of volatile oil are similar between flowers and fruits of ECG.

Key words: *Exocarpium Citri Grandis*; volatile oil; gas chromatography-mass spectrometry

化橘红又名化皮、化州橘红、化州陈皮, 是芸香科植物化州柚或柚的未成熟或近成熟的干燥外层果皮。化橘红适于胸中痰滞、咳嗽气喘、饮食积滞、呕吐呃逆等症状^[1], 最擅长于燥湿化痰、理气宽中, 以其独特的药效被称为“十大广药之一”。化橘红是一种药食同源的名贵药材, 作为广东的道地药材, 在化州已经有1 500多年的种植历史, 且在化州的产量和功效远高于其他地区^[2]。它的有效成分有挥发油、黄酮、多糖、香豆素等^[3], 具有抗骨质疏松症、抗氧化、抗菌、预防动脉粥样硬化等药理作用^[4]。其中挥发油是化橘红的主要药效成分之一, 具有镇咳化痰、抗菌、抗过敏、抗肿瘤、抗氧化、抗炎等作用^[5-6]。目前, 化橘红挥发油的活

性成分逐渐被阐明。韩寒冰等^[7]发现化橘红花中挥发油的主要成分是橙花叔醇、法尼醇和 β -月桂烯等; 化橘红果中挥发油的主要成分是 β -月桂烯、 γ -萜品烯和大根香叶烯D; 化橘红叶中挥发油的主要成分是 β -月桂烯、 γ -萜品烯和 β -派烯等。目前化橘红挥发油的研究多集中于化橘红果上, 而有关化橘红花挥发油的研究甚少, 以致化橘红花的药用价值未能得到充分的开发利用, 造成资源的浪费。本实验对化橘红花和果挥发油的轻、重组分进行了对比分析, 以期对化橘红花、果挥发油的鉴定提供有力的佐证, 以及对化橘红花、果挥发油的深入研究与综合利用提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 试药与试剂

化橘红花和化橘红果均来自广东美华农业生物科技有限公司, 无水硫酸钠和无水乙醇均为分析纯。

收稿日期: 2021-03-08

基金项目: 湛江市科技计划资助项目(2020B01383)

作者简介: 戚 怡(1975-), 女, 博士, 助理研究员

1.2 仪器

电子天平(奥豪斯仪器有限公司),超声波清理器(上海科导超声仪器有限公司),循环水式多用真空泵(北京科伟永兴仪器有限公司),Agilent 6890GC/5973iMS(美国Agilent公司)。

1.3 色谱质谱条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱:HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气:高纯He(99.999%);进样口温度:250℃;恒流,柱流量:0.8 mL/min;柱温:70℃(2 min)→280℃(保持25 min),8℃/min。

1.3.2 质谱条件 离子源:EI;能量:70 eV;进样方式:GC分流进样;分流比:10:1;离子源温度:230℃;连接线温度:280℃;四极杆温度:150℃;扫描方式:SCAN(m/z 29.0-550.0);谱图检索:Wiley7n和Nist98谱库检索。

1.4 实验方法

化橘红花、果采用低温变压浸出法提取挥发油后用无水硫酸钠干燥,称重并计算,求得化橘红花挥发油产率为13.55%,化橘红果挥发油产率为13.69%。对化橘红花和果挥发油分别进行精馏处理,得化橘红花和果挥发油的轻、重组分。精密称取各组分样品0.2 g于5 mL比色管中,加入2 mL无水乙醇,超声提取,过滤,得供试品溶液,待进样分析。采用Wiley7n和Nist98谱库进行检索,确认化橘红花和果挥发油轻、重组分的化学成分,利用面积归一化法对各组分进行定量分析。

2 结果

化橘红花、果挥发油轻组分的出峰时间总体相似,但在相同出峰时间两者的各组分峰面积相差较大,说明二者化学成分具有较大的相似性,但各组分的相对含量差别较大,见图1、2。化橘红花、果挥发油轻组分均含有萜类、醇类、酯类、烷类、脂肪酸类、香豆素类等成分,主要成分均为脂肪酸和萜类,共同含有的成分有27个。化橘红花挥发油轻组分鉴定了42个化合物,占总量的82.73%,含量比较高的成分有亚油酸(25.85%)、棕榈酸(18.24%)、橙花叔醇(7.53%)、角鲨烯(5.11%)。化橘红果挥发油轻组分中鉴定了37个化合物,占总量的70.93%,含量比较高的成分有亚油酸(24.9%)、棕榈酸(19.6%)、苯甲酸(4.91%)、角鲨烯(2.17%)。见表1。

从图3和图4中可以看出,化橘红花、果挥发油重组分的出峰时间总体相似,但在相同出峰时间二者各组分的峰面积相差较大,说明二者化学成分具有较大

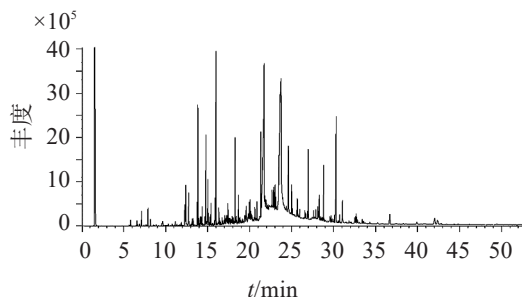


图1 化橘红花挥发油轻组分图谱

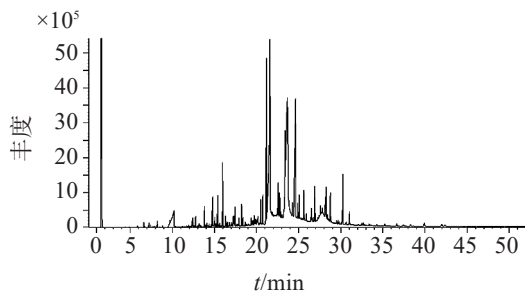


图2 化橘红果挥发油轻组分图谱

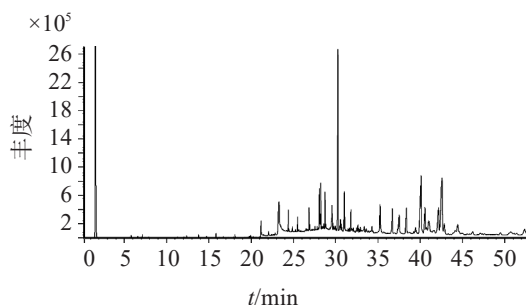


图3 化橘红花挥发油重组分图谱

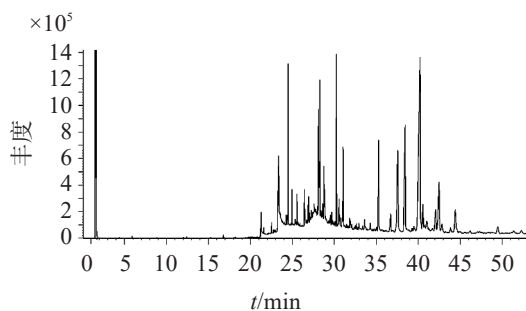


图4 化橘红果挥发油重组分图谱

的相似性,但各组分的相对含量差别较大。化橘红花、果挥发油重组分均含有脂肪酸类、烷烃类、甾醇类、醇类、酯类和香豆素类,主要成分均为甾醇类化合物,共有的成分达16种,且单萜类和倍半萜类化合物含量均较少。化橘红花挥发油重组分中鉴定了19种化合物,占总含量的83.34%,其中以 α -香树素含量最高;化橘红果挥发油重组分鉴定了18种化合物,占总重的76.47%,其中以 β -谷甾醇含量最高。见表2。

表1 化橘红花、果挥发油轻组分成分对比分析

峰号	化合物	分子式	相对含量/%		峰号	化合物	分子式	相对含量/%	
			花	果				花	果
1	3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯	C ₁₀ H ₁₈	—	0.02	27	α-蛇麻烯	C ₁₅ H ₂₄	0.48	—
2	惕格酸	C ₅ H ₈ O ₂	—	0.05	28	γ-摩勒烯	C ₁₅ H ₂₄	0.26	0.44
3	β-派烯	C ₁₀ H ₁₆	—	0.01	29	大根香叶烯D	C ₁₅ H ₂₄	2.63	0.82
4	α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.01	—	30	α-古芸烯	C ₁₅ H ₂₄	0.11	—
5	2-β-派烯	C ₁₀ H ₁₆	0.04	—	31	大根香叶烯B	C ₁₅ H ₂₄	1.43	0.38
6	β-香叶烯	C ₁₀ H ₁₆	0.18	0.05	32	γ-杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	0.20	0.35
7	香叶醇	C ₁₀ H ₁₈ O	—	0.04	33	δ-杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	0.57	0.92
8	对伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	0.02	0.01	34	橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	7.53	2.13
9	dl-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	0.16	0.15	35	α-雪松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.19	—
10	苯甲醇	C ₇ H ₈ O	0.03	0.04	36	t-摩勒醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.82	0.73
11	β-反式罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	0.05	—	37	d-橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	3.04	0.63
12	γ-蒎品烯	C ₁₀ H ₁₆	0.36	0.06	38	松柏烯	C ₂₀ H ₃₂	—	0.70
13	2-乙酰基吡咯	C ₆ H ₇ NO	0.02	0.17	39	薄荷硫化物	#	0.76	—
14	反式芳樟醇氧化物	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.03	0.04	40	白木香醛	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	0.48	—
15	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.43	0.04	41	咖啡因	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	0.71	—
16	麦芽酚	C ₆ H ₆ O ₃	—	0.27	42	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.51	1.12
17	苯甲酸	C ₆ H ₆ O ₂	—	4.91	43	亚麻酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	—	0.69
18	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	0.19	—	44	蛇床子素	C ₁₅ H ₁₆ O ₃	—	4.16
19	苯乙腈	C ₈ H ₇ N	0.02	—	45	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	18.24	19.60
20	α-蒎品烯	C ₁₀ H ₁₆	0.50	0.22	46	花椒毒素	C ₁₂ H ₈ O ₄	0.59	—
21	邻氨基苯甲酸甲酯	C ₇ H ₉ O ₂ N	1.61	0.52	47	亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	0.60	0.75
22	α-萜烯茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	—	0.10	48	亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	25.85	24.90
23	β-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.17	—	49	二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	2.06	1.07
24	反式丁香烯	C ₁₅ H ₂₄	3.74	0.63	50	二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	1.57	0.89
25	香橙烯	C ₁₅ H ₂₄	0.21	—	51	角鲨烯	C ₃₀ H ₅₀	5.11	2.17
26	反式-β-法兰烯	C ₁₅ H ₂₄	0.21	—	52	二十九烷	C ₂₉ H ₆₀	1.01	0.56

“#”指一类化合物,没有具体的分子式;“—”指不含有该成分

表2 化橘红花、果挥发油重组成分对比分析

峰号	化合物	分子式	相对含量/%		峰号	化合物	分子式	相对含量/%	
			花	果				花	果
1	橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.16	—	12	芥酸酰胺	C ₂₂ H ₄₃ NO	0.38	0.40
2	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1.30	0.83	13	角鲨烯	C ₃₀ H ₅₀	13.32	5.08
3	花椒毒醇	C ₁₁ H ₆ O ₄	0.24	—	14	维生素-E	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	3.51	5.00
4	扁枝烯	C ₂₀ H ₃₂	—	0.13	15	菜油甾醇	C ₂₈ H ₄₈ O	2.86	7.94
5	佛手苷内酯	C ₁₂ H ₈ O ₄	—	0.24	16	豆甾醇	C ₂₉ H ₄₈ O	3.76	9.39
6	亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	8.42	7.91	17	β-谷甾醇	C ₃₀ H ₅₂ O	12.49	24.65
7	7-甲氧基-8-(2-羰基-3-甲基丁基)香豆素	C ₁₆ H ₁₈ O ₄	0.92	5.07	18	岩藻甾醇	C ₂₉ H ₄₈ O	4.12	1.64
8	1-苄氧基-8-萘酚	C ₁₇ H ₁₄ O ₂	0.62	0.76	19	β-香树素	C ₃₀ H ₅₀ O	2.74	—
9	二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	0.92	0.38	20	α-香树素	C ₃₀ H ₅₀ O	14.74	5.34
10	橙皮油内酯	C ₁₉ H ₂₂ O ₃	2.52	4.62	21	24-亚甲基环木菠萝烷醇	C ₃₁ H ₅₂ O	1.88	2.33
11	二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	1.73	1.63					

“—”指不含有该成分

3 讨论

本文结果发现,化橘红花、果挥发油轻组分中含量最高的组分均为亚油酸,其次为棕榈酸和角鲨烯。研究表明,亚油酸是多种中药挥发油的主要成分^[8-10],属不饱和脂肪酸,是人体必需的脂肪酸,具有降血脂、防癌抗癌、增强机体免疫力和减少心血管病发病率等药理作用^[11],是化橘红花、果挥发油的活性成分之一。角鲨烯属于三萜类成分,是天然的抗氧化剂,具有抗氧化、防癌抗癌和抗菌等药理作用^[12],广泛应用于化妆品行业,亦是化橘红花、果挥发油的有效成分。此外,化橘红花、果挥发油轻组分含有较多的是烯类,如 α -派烯、 β -派烯、香橙烯等,它们大部分属于单帖或倍半萜类。该类组分种类较多,但含量较少。这些成分主要具有祛痰、止咳、驱风、镇痛和杀菌消炎等药理作用。值得注意的是,与化橘红果挥发油轻组分相比,化橘红花挥发油轻组分的单萜和倍半萜含量更高,但两者的总含量都较低。

化橘红花、果挥发油重组分均含有较多的 β -谷甾醇、 α -香树素、亚油酸、角鲨烯、菜油甾醇、岩藻甾醇。其中 β -谷甾醇属于甾醇类,是多种油料性植物最具代表性的一种化合物^[13],具有降低胆固醇、止咳祛痰、抗肿瘤以及修复组织等药理作用,是化橘红发挥止咳祛痰的特征性成分之一。与化橘红花挥发油重组分相比,化橘红果挥发油重组分中的 β -谷甾醇的含量约是化橘红花中的两倍,这可作为区别化橘红花、果挥发油的特征性成分之一。角鲨烯属于三萜类化合物,具有抗氧化、防癌抗癌、抗菌、抗辐射等活性,常应用于医药、食品及化妆品等行业。岩藻甾醇属于甾醇类,具有降低胆固醇、防治癌症、消炎、止痛等功效,也是橘红花、果挥发油的活性成分。

化橘红果挥发油的主要成分是萜类化合物。李春等^[14]运用GC-MS法对挥发油成分进行分离鉴定,发现共有61种成分,且主要成分为柠檬烯和棕榈酸。苏志鹏^[15]采用GC-MS法分析化橘红果挥发油成分,结果发现化橘红果挥发油80%以上的成分是烯类,主要是 α -蒎烯、月桂烯、柠檬烯等。王晓峰等^[16]研究发现不同产地化橘红果挥发油中的主要成分是柠檬烯、月桂烯和 γ -松油烯。本文有关化橘红果挥发油成分分析的结果与上述研究并不十分吻合。本研究结果中,化橘红果挥发油最主要的成分是脂肪酸类化合物,其次是甾醇类和萜类化合物。

目前,化橘红挥发油的研究重点及应用主要集中在

在果实,而对化橘红花的研究较少。因此化橘红花的药用价值还未能被充分认识及开发利用。本文结果显示化橘红花挥发油与化橘红果挥发油的特征性成分含量相近,且化橘红花挥发油重组分含有较多的 β -谷甾醇,其药用价值似可与化橘红果挥发油相媲美。因此应当提高化橘红花挥发油的加工技术水平,重视化橘红花挥发油成分与药理作用的研究,充分利用其药用价值,减少化橘红花资源的浪费。本文通过GC-MS法分析鉴定了化橘红花和果轻、重组分挥发油的化学成分,但目前有关这些化合物的药理作用研究报道甚少,故需要进一步加强对其药理作用的研究,为化橘红花、果挥发油应用于临床治疗提供科学依据。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会编. 中华人民共和国药典[M]. 北京:中国医药科技出版社, 2020:81-82.
- [2] 杨建宇, 李杨彦知, 范竹雯, 等. 道地药材化橘红的研究近况[J]. 光明中医, 2020, 35(4):626-628.
- [3] 胡梦君. 化橘红黄酮对LPS诱导的RAW264.7细胞的抗炎作用及其机制探究[D]. 武汉:华中农业大学, 2017.
- [4] 金元宝, 刘萍, 刘小根, 等. 柚皮苷的生物活性研究进展[J]. 中国现代医药杂志, 2018, 20(3):92-97.
- [5] 马艳艳. 化橘红有效部位组合规律的药效研究[D]. 广州:广州中医药大学, 2008.
- [6] 王艳慧. 化橘红的研究进展[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2017, 19(6):1076-1082.
- [7] 韩寒冰, 张啟, 魏国程, 等. 南药化橘红花果叶中挥发油成分比较分析[J]. 中医药导报, 2018, 24(7):33-36.
- [8] 马林, 李光照, 黄鸿勋, 等. 刺梨挥发油香味成份毛细管气相色谱法定量分析[J]. 中国农学通报, 2007(6):203-206.
- [9] 王祥培, 黄婕, 靳风云, 等. 柱果铁线莲挥发油化学成分分析[J]. 安徽农业科学, 2008(25):10936-10937.
- [10] 周国海, 苗建银, 刘飞, 等. 陈皮挥发油的低温连续相变萃取及特性分析[J]. 现代食品科技, 2013, 29(12):2931-2936.
- [11] 张春娥, 张惠, 刘楚怡, 等. 亚油酸的研究进展[J]. 粮油加工, 2010(5):18-21.
- [12] 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.
- [13] 王鹏, 李娟, 许秀妹, 等. 茎白粉藤挥发油的提取及化学成分分析[J]. 广东化工, 2020, 47(21):46-47, 60.
- [14] 李春, 向能军, 沈宏林, 等. 化橘红挥发油成分分析研究[J]. 精细化工中间体, 2009, 39(4):65-67.
- [15] 苏志鹏. 化橘红活性成分的综合利用及对降血糖血脂活性的研究[D]. 广东药科大学, 2019.
- [16] 王晓峰, 陈德斌, 刘美, 等. 利用GC-MS法测定不同产地化橘红的挥发油成分[J]. 大众科技, 2019, 21(10):32-34.