

网络出版时间:2017-03-31 16:08 DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2017.05.028
网络出版地址:<http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20170331.1608.056.html>

芍药花精油化学成分及其抗氧化活性

李海亮^{1a},高 星^{1b},徐福利^{1a,2},陈海魁³,王渭玲^{1b}

(1 西北农林科技大学 a 资源环境学院,b 生命科学学院,陕西 杨凌 712100;

2 中国科学院 水利部 水土保持研究所,陕西 杨凌 712100;

3 北方民族大学 生物科学与工程学院,宁夏 银川 750021)

[摘要] 【目的】研究不同采摘时间鲜芍药花精油的化学成分及体外抗氧化活性,为适时采收、合理开发及利用芍药花资源提供科学依据。【方法】采用水蒸气蒸馏法提取日出前(06:00—07:00)和下午(17:00—18:00)采摘的芍药花精油,通过气相色谱-质谱联用技术对其化学成分进行分析鉴定,采用峰面积归一化法确定各组分的相对含量;测定质量浓度为 20,50,100,150 和 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 芍药花精油溶液对 DPPH 自由基、ABTS 自由基的清除效果,及对亚油酸脂质过氧化的抑制作用。【结果】从采摘于日出前的芍药花精油中共鉴定出 35 种化学组分,占精油总量的 98.85%,主要成分为正二十五烷(21.14%)、正二十九烷(10.52%)、正二十三烷(9.30%)、棕榈酸(9.14%)、亚油酸(8.43%)、正二十四烷(6.74%)、3-十二烷基-2,5-呋喃二酮(4.13%)、正二十一烷(3.58%)、金合欢基丙酮(3.45%)、正二十六烷(3.21%)、香叶基芳樟醇(2.78%)等。从采摘于日出后经日晒的芍药花精油中共鉴定出 27 种化学组分,占精油总量的 98.10%,主要成分为正二十五烷(22.54%)、棕榈酸(11.81%)、正二十七烷(10.27%)、正二十三烷(8.28%)、六氢金合欢基丙酮(8.80%)、金合欢基丙酮(7.35%)、正二十四烷(6.07%)、正二十六烷(3.96%)、正二十一烷(3.90%)、 β -4,8,13-杜法三烯-1,3-二醇(3.40%)等。精油体外抗氧化活性结果表明,芍药花精油对 DPPH 自由基和 ABTS 自由基具有一定的清除能力,同时对亚油酸脂质过氧化具有一定的抑制作用,且体外抗氧化作用随着精油质量浓度的增大而增强。【结论】芍药花精油化学成分较丰富,且具有较好的体外抗氧化活性,在食品香料和医药方面具有较高的开发利用价值。

[关键词] 芍药花;精油;气相色谱-质谱法;抗氧化活性

[中图分类号] R962

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2017)05-0204-07

Chemical composition and antioxidant activities of essential oil from *Paeonia lactiflora* flowers

LI Hailiang^{1a}, GAO Xing^{1b}, XU Fuli^{1a,2}, CHEN Haikui³, WANG Weiling^{1b}

(1 a College of Resources and Environment, b College of Life Sciences, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2 Institute of Soil and Water Conservation of Chinese Academy of Sciences, Ministry of Water Resources, Yangling, Shaanxi 712100, China; 3 College of Biological Science and Engineering, Beifang University of Nationalities, Yinchuan, Ningxia 750021, China)

Abstract: 【Objective】The chemical composition and antioxidant activities of essential oil from *Paeonia lactiflora* Pall. flowers collected at different times were determined. 【Method】The essential oil was extracted from *P. lactiflora* flowers by hydro distillation and the chemical composition was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The relative contents were determined by peak area normal-

[收稿日期] 2016-03-11

[基金项目] 国家民委科研项目(14BFZ005);陕西省科技计划项目(S2014SF4025);河西学院青年教师基金项目(QN2014-20)

[作者简介] 李海亮(1982—),男,甘肃天水人,在读博士,主要从事植物营养学和天然产物化学研究。

E-mail: slahailiang@163.com

[通信作者] 徐福利(1958—),男,陕西富平人,研究员,博士,主要从事植物营养学和生态学研究。E-mail: xfl@nwsuaf.edu.cn

ization method and the antioxidant activities were evaluated based on scavenging 2,2-diphenyl-1-picryl-hydrazone(DPPH) radical, 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) di-ammonium salt (ABTS) radical, and inhibition of lipid peroxidation in linoleic acid. 【Result】 Thirty-five compounds accounting for 98.85% of the essential oil were obtained from flowers collected before sunrise, and major components included pentacosane (21.14%), octacosane (10.52%), tricosane (9.30%), palmitic acid (9.14%), linoleic acid (8.43%), tetracosane (6.74%), 3-dodecyl-2,5-furandione (4.13%), heneicosane (3.58%), farnesyl acetone (3.45%), hexacosane (3.21%), and geranylinalool (2.78%). Twenty-seven compounds of 98.10% were obtained from flowers collected after sunrise. The main compounds were pentacosane (22.54%), palmitic acid (11.81%), octacosane (10.27%), tricosane (8.28%), hexahydrofarnesyl acetone (8.80%), farnesyl acetone (7.35%), tetracosane (6.07%), hexacosane (3.96%), heneicosane (3.90%), and β -4,8,13-duvatriene-1,3-diol (3.40%). The essential oil had strong scavenging effects against DPPH free radical and ABTS free radical, and inhibited the lipid peroxidation of linoleic acid. The anti-oxidation ability increased with the increase of essential oil concentration. 【Conclusion】 The essential oil from *P. lactiflora* flowers were rich in chemical components and had high antioxidant activities. Thus, it is a natural potential source of preservative for food and other allied industries.

Key words: *Paeonia lactiflora* Pall flowers; essential oil; GC-MS; antioxidant activity

芍药(*Paeonia lactiflora* Pall.)为芍药科(Paeoniaceae)芍药属(*Paeonia*)多年生宿根草本植物,属我国传统中药,具有抗炎症、抗过敏、抗病毒、抗癌、抗胃肠道疾病、抗动脉硬化、抑制血管增生等药理作用^[1-6]。但在芍药栽培过程中,芍药花常被废弃,造成巨大的资源浪费。研究表明芍药花中富含锌铁铜等微量元素,亦有较高含量的蛋白质、多糖类、有机酸类、酚类、黄酮类、没食子鞣质等化合物,其干花提取物具有较强的抗氧化活性^[7-9]。随着我国经济的快速发展和人们生活水平的提高,食用鲜花成为一种饮食时尚。芍药花安全无毒,具有一定食疗作用,它既丰富了食物的色彩,还可补充人体所需的多种营养成分。

精油亦称挥发油,是高等植物挥发性物质的重要组成成分。研究表明,不同植物精油具有不同的功效,如薰衣草精油可用于治疗感冒、鼻窦炎和咽喉黏膜炎,茶树精油具有较强的抑菌和驱虫的功效,丁香精油有局部麻醉止痛作用,薄荷精油可用于治疗应激性肠综合征、非溃疡性消化不良和神经性头痛^[10-11];同时精油作为一种天然香料,已经被广泛用于日化工业。

目前尚未见芍药花精油化学成分及其体外抗氧化活性的相关研究报道。为此,本研究采用水蒸气蒸馏法提取不同时间所采集鲜芍药花的精油,采用气-质联用技术(GC-MS)分析精油的化学成分,并对其体外抗氧化活性进行测定,以期为适时采收、合理开发及利用芍药花资源提供科学依据。

1 材料与仪器

1.1 植物材料

芍药花于2015年5月中旬(盛花期)采自甘肃省张掖市河西学院校园内,分别于晴天早晨日出前(06:00—07:00, TM₁)和下午(17:00—18:00, TM₂)采摘,经甘肃省张掖市河西学院高海宁副教授鉴定为芍药(*Paeonia lactiflora* Pall.)的花。

1.2 试剂与仪器

试剂:C8—C30正构烷烃标准品、DPPH、ABTS(美国Sigma公司)、维生素C(V_C)、无水硫酸钠(色谱级,上海阿拉丁试剂公司)、石油醚(色谱级,沸点30~60℃)、无水乙醇、过硫酸钾(K₂S₂O₈)、亚油酸、三氯乙酸(TCA)、硫代巴比妥酸(TBA)等,均为国产分析纯。

仪器:KDM调温电热套(山东聊城华鲁电热仪器有限公司),Trace DSQ-GC2000型GC-MS气质联用仪(美国Finnigan公司),Clevenger type蒸馏装置(实验室组装),A2104N电子天平(上海精密科学仪器有限公司)。

2 方 法

2.1 芍药花精油的提取

将采集到的新鲜芍药花去除花萼,蒸馏水洗去表面杂质后用吸水纸吸去残留蒸馏水,剪碎后称取适量样品,用Clevenger type蒸馏装置(含直型冷凝管、油水分离器等)蒸馏3 h,至精油馏出量不再增

加;石油醚洗脱油水分离器壁上的精油,收集油水分离器中上层的石油醚精油层,无水硫酸钠干燥后用高纯氮吹去溶剂石油醚至无石油醚气味,-20℃密封保存。

2.2 GC-MS 分析

气相色谱条件:色谱柱为 Agilent DB-5 石英毛细管柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);载气:高纯氮气,载气压力 0.25 MPa;采取分流方式进样,分流比为 10:1,流速 1.0 mL/min,进样量 1 μL 。进样口温度:250℃;柱温:起始温度 60℃,保留 2 min 后,以 10℃/min 升温至 250℃,保留 10 min 至分析完成。

质谱条件:采用电子轰击(EI)离子源,离子温度 200℃,电子能量 0.7 eV,灯丝电流 80 μA ,扫描范围 m/z 为 29~500 amu,扫描间歇为 0.5 s。

2.3 数据处理及联机检索

利用气质联用仪计算机 NIST-MS 谱库自动检索各组分的质谱数据,并参考有关标准图谱和化合物保留指数对结果进行核对与补充检索,经峰面积归一化法计算,得出各组分的相对含量^[12],化合物保留指数(RI)按下式计算:

$$RI=100\left[z+\frac{\lg t'R(x)-\lg t'R(z)}{\lg t'R(z+1)-\lg t'R(z)}\right]。$$

式中: $t'R$ 为校正保留时间, z 和 $(z+1)$ 分别为目标化合物(x)流出前后的正烷烃所含碳原子的数目。

2.4 抗氧化活性测定

2.4.1 DPPH 自由基清除能力 参考文献[13]中的方法并略做改进。用无水乙醇配制质量浓度为 20,50,100,150 和 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的精油溶液,并配制同样质量浓度的 V_c 溶液作为对照样品溶液。取 1 mL 样品溶液和 1 mL 浓度为 0.2 mmol/L 的 DPPH 溶液,混匀后室温暗反应 30 min;以无水乙醇做参比,测定 517 nm 处的吸光值 A ,同样测定 1.0 mL 样品溶液与 1 mL 无水乙醇混合液在 517 nm 处的吸光值 A_0 ,再测定 1.0 mL DPPH 溶液与 1 mL 无水乙醇混合液在 517 nm 处的吸光值 A_1 (重复 3 次),按下式计算清除率:

$$\text{清除率}=[1-(A-A_0)/A_1]\times 100\%。$$

2.4.2 ABTS 自由基清除能力 参照 Delgado-Andrade 等^[14]的方法配制 2 mmol/L ABTS 溶液,吸取 50 mL ABTS 溶液与 200 mL 浓度为 70 mmol/L 的 $K_2S_2O_8$ 混合,室温避光放置 12~16 h 后得 ABTS 自由基溶液。用磷酸缓冲液(PBS, pH 7.0~7.2)将 ABTS 自由基溶液稀释至在 734 nm

下吸光值为 0.70 ± 0.02 。用无水乙醇配制质量浓度分别为 20,50,100,150 和 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的精油溶液,并配制同样质量浓度的 V_c 溶液作为对照样品溶液。取 0.1 mL 样品溶液,加入 1.9 mL ABTS 自由基溶液,在 734 nm 处测其吸光值 A ;再取 0.1 mL ABTS 自由基溶液,同上测定其在 734 nm 处的吸光值 A_0 (重复 3 次),按下式计算清除率:

$$\text{清除率}=(A_0-A)/A_0\times 100\%。$$

2.4.3 亚油酸脂质过氧化抑制率 参照 Zainol 等^[15]和李荣等^[16]报道的方法并略做改动。用无水乙醇配制质量浓度分别为 20,50,100,150 和 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的精油溶液,并配制同样质量浓度的 V_c 溶液作为对照样品溶液,空白对照为无水乙醇。取 1 mL 样品溶液于试管中,加入 1 mL 2.5% 亚油酸、2 mL pH 为 7 的磷酸缓冲液、1 mL 蒸馏水,置于 40℃ 恒温下培养。取上述乳化培养液 1 mL(空白对照组吸光值最大时),加入 1 mL 20% 三氯乙酸,静置 20 min 后加入 2 mL 0.3% TBA 溶液,在 100℃ 沸水浴中反应 10 min,室温冷却,3 000 r/min 离心 20 min,取上清液在 532 nm 下测定吸光值(重复 3 次),按下式计算抑制率:

$$\text{抑制率}=(1-A/A_0)\times 100\%。$$

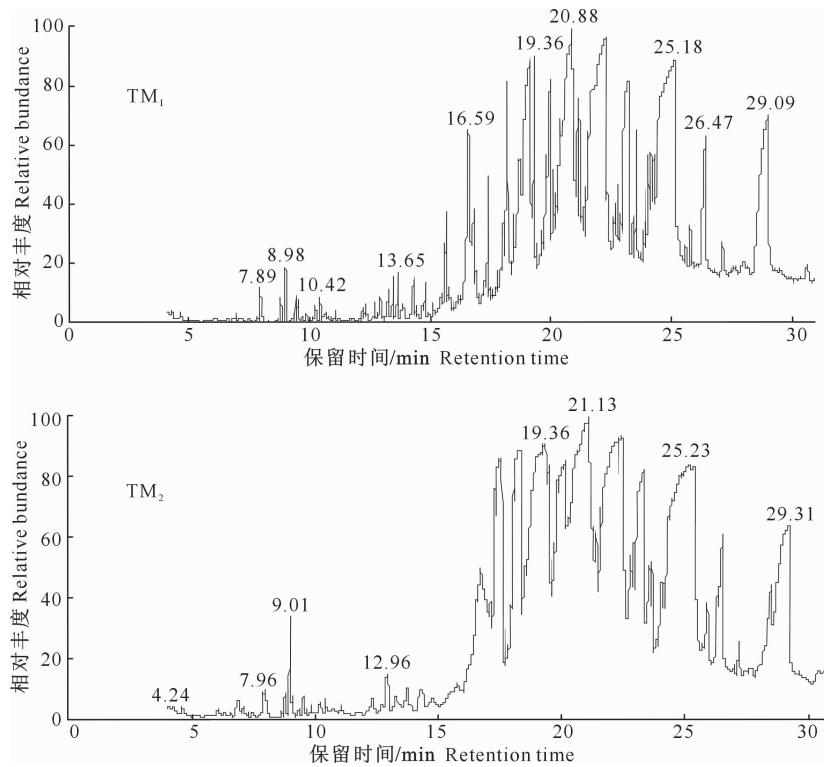
式中: A 为样品培养液吸光值, A_0 为空白对照液吸光值。

精油对 DPPH 自由基、ABTS 自由基的清除率和亚油酸脂质过氧化抑制率的 IC_{50} ,采用 SPSS 19.0 软件进行计算。

3 结果与分析

3.1 茵药花精油的化学成分

于上述试验条件下对不同时间采摘茵药花的精油用 GC-MS 进行分析,得总离子流图(图 1)。不同样品精油的化学成分及其相对含量见表 1。由表 1 可见,样品 TM₁ 中共鉴定出 35 种化学组分,占精油总量的 98.85%,主要成分为正二十五烷、正二十九烷、正二十三烷、棕榈酸、亚油酸、正二十四烷、3-十二烷基-2,5-呋喃二酮、正二十一烷、金合欢基丙酮、正二十六烷、香叶基芳樟醇等,其中正构烷烃总含量为 55.31%。样品 TM₂ 中共鉴定出 27 种化学组分,占精油总量的 98.10%,主要成分为正二十五烷、棕榈酸、正二十七烷、正二十三烷、六氢金合欢基丙酮、金合欢基丙酮、正二十四烷、正二十六烷、正二十一烷、 β -4,8,13-杜法三烯-1,3-二醇等,其中正构烷烃总含量为 55.80%。



TM₁. 日出前 06:00—07:00 采摘的芍药花; TM₂. 下午 17:00—18:00 采摘的芍药花。表 1 和图 2~4 同

TM₁. The flowers were picked at 06:00 to 07:00 am; TM₂. The flowers were picked at 17:00 to 18:00 pm. The same table 1 and Fig. 2~4

图 1 芍药花精油成分的总离子流图

Fig. 1 GC-MS total ion current spectrum of essential oil from *Paeonia lactiflora* flowers

表 1 芍药花精油的化学成分及相对含量

Table 1 Chemical components and relative contents in essential oil from *Paeonia lactiflora* flowers

| 序号 No. | 保留时间/min Retention time | 保留指数 Retention index | 分子式 Molecular formula | 化合物名称 Compounds | 相对含量/% Relative content | |
|-----------|----------------------------|-------------------------|--|--|----------------------------|-----------------|
| | | | | | TM ₁ | TM ₂ |
| 1 | 6.90 | 1 033 | C ₁₀ H ₁₈ O | 桉叶油素 Eucalyptol | — | 0.21 |
| 2 | 7.90 | 1 036 | C ₉ H ₂₀ O ₂ Si | 环己基甲基二甲氧基硅烷 Cyclohexylidimethoxy methyl silane | 0.29 | 0.25 |
| 3 | 8.77 | 1 110 | C ₁₀ H ₁₈ O | 芳樟醇 Linalool | 0.58 | 0.42 |
| 4 | 8.98 | 1 180 | C ₈ H ₁₀ O ₂ | 1,4-二甲氧基苯 1,4-Dimethoxybenzene | 0.66 | 1.28 |
| 5 | 9.50 | 1 189 | C ₁₀ H ₁₈ O | α-松油醇 α-Terpineol | 0.33 | 0.27 |
| 6 | 10.42 | 1 327 | C ₁₄ H ₃₀ | 4,6-二甲基十二烷 4,6-Dimethyldecane | 0.20 | — |
| 7 | 12.34 | 1 395 | C ₁₁ H ₁₆ O | Z-茉莉酮 Z-jasnone | — | 0.31 |
| 8 | 12.93 | 1 401 | C ₁₄ H ₃₀ | 正十四烷 Tetradecane | 0.39 | — |
| 9 | 13.26 | 1 451 | C ₁₅ H ₃₂ | 正十五烷 Pentadecane | 0.43 | — |
| 10 | 13.45 | 1 473 | C ₁₆ H ₃₄ | 正十六烷 Hexadecane | — | 0.78 |
| 11 | 13.65 | 1 486 | C ₁₄ H ₂₂ O | 2,4-二叔丁基苯酚 2,4-Di-tert-butylphenol | 0.47 | 0.13 |
| 12 | 14.29 | 1 568 | C ₁₅ H ₂₆ O | 橙花叔醇 Nerolidol | 0.54 | 0.54 |
| 13 | 14.79 | 1 605 | C ₁₅ H ₂₄ O | 氧化石竹烯 Caryophyllene oxide | 0.42 | — |
| 14 | 15.66 | 1 659 | C ₁₅ H ₂₆ O | β-桉叶醇 β-Eudesmol | 1.35 | — |
| 15 | 15.96 | 1 705 | C ₁₉ H ₄₀ | 姥鲛烷 Pristane | 0.34 | — |
| 16 | 16.59 | 1 752 | C ₁₆ H ₂₆ O ₃ | 3-十二烷基-2,5-呋喃二酮 3-Dodecyl-2,5-furandione | 4.13 | — |
| 17 | 16.81 | 1 795 | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ | 十四烷酸 Tetradecanoic acid | 1.36 | 0.13 |
| 18 | 16.94 | 1 798 | C ₁₅ H ₂₈ O ₄ | 十五烷二酸 Pentadecanedioic acid | — | 1.59 |
| 19 | 17.41 | 1 852 | C ₁₈ H ₃₆ O | 六氢金合欢基丙酮 Hexahydrofarnesyl acetone | 1.48 | 8.80 |

表 1(续) Contiuued table 1

| 序号 No. | 保留时间/min Retention time | 保留指数 Retention index | 分子式 Molecular formula | 化合物名称 Compounds | 相对含量/% Relative content | |
|-----------|----------------------------|-------------------------|--|---|----------------------------|-----------------|
| | | | | | TM ₁ | TM ₂ |
| 20 | 18.04 | 1 917 | C ₁₈ H ₃₀ O | 金合欢基丙酮 Farnesyl acetone | 3.45 | 7.35 |
| 21 | 18.30 | 1 963 | C ₁₇ H ₃₄ O ₂ | 十七烷酸 Heptadecanoic acid | 0.65 | — |
| 22 | 18.48 | 1 965 | C ₁₆ H ₄₈ O ₆ Si ₇ | 十六烷基七硅氧烷 Hexadecamethylheptasiloxane | 0.33 | — |
| 23 | 18.70 | 1 979 | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | 棕榈酸 Palmitic acid | 9.14 | 11.81 |
| 24 | 19.35 | 2 047 | C ₂₀ H ₃₄ O | 香叶基芳樟醇 Geranylinalool | 2.78 | — |
| 25 | 19.61 | 2 076 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ | Z-7-甲基-十四碳烯-1-醇-醋酸酯 Z-7-methyl-tetradecen-1-ol acetate | 0.18 | — |
| 26 | 19.73 | 2 087 | C ₁₈ H ₂₄ O | 雌甾-1,3,5(10)-三烯-17β-醇 Estr-1,3,5(10)-trien-17β-ol | — | 0.42 |
| 27 | 19.81 | 2 127 | C ₂₁ H ₄₄ | 正二十一烷 Heneicosane | 3.58 | 3.90 |
| 28 | 20.13 | 2 131 | C ₂₀ H ₄₀ O | 植物醇 Phytol | 0.57 | — |
| 29 | 20.24 | 2 142 | C ₂₅ H ₄₂ O ₂ | 2-[2-[2-[2-(2-戊基环丙基)甲基]环丙基] [甲基]环丙基]甲基]-环丙基丁酸甲酯 2-[2-[2-[2-(Pentylcyclopropyl)methyl] cyclopropyl]methyl]cyclopropyl]methyl] cyclopropanebutanoic acid methyl ester | 0.12 | — |
| 30 | 20.41 | 2 160 | C ₁₈ H ₃₂ O ₂ | 亚油酸 Linoleic acid | 8.43 | 0.60 |
| 31 | 21.15 | 2 237 | C ₂₀ H ₃₄ O | β-4,8,13-杜法三烯-1,3-二醇 β-4,8,13-Duatriene-1,3-diol | 0.84 | 3.40 |
| 32 | 21.22 | 2 244 | C ₂₀ H ₄₀ O ₂ | Z-2-(9-十八烯氧)-乙醇 Z-2-(9-octadecenylxoy)-ethanol | 2.17 | 1.96 |
| 33 | 21.56 | 2 315 | C ₂₃ H ₄₈ | 正二十三烷 Tricosane | 9.30 | 8.28 |
| 34 | 22.72 | 2 396 | C ₂₆ H ₅₄ | 3-乙基-5-(2-乙丁基)-十八烷 3-Ethyl-5-(2-ethylbutyl)-octadecane | 1.48 | 1.77 |
| 35 | 23.23 | 2 429 | C ₂₄ H ₅₀ | 正二十四烷 Tetracosane | 6.74 | 6.07 |
| 36 | 24.20 | 2 491 | C ₂₅ H ₅₂ | 正二十五烷 Pentacosane | 21.14 | 22.54 |
| 37 | 25.84 | 2 590 | C ₂₆ H ₅₄ | 3-乙基二十四碳烷 3-Ethyltetracosane | 0.55 | 0.65 |
| 38 | 26.46 | 2 610 | C ₂₆ H ₅₄ | 正二十六烷 Hexacosane | 3.21 | 3.96 |
| 39 | 27.18 | 2 647 | C ₂₄ H ₄₈ O | 二十四醛 Tetracosanal | 0.70 | 0.41 |
| 40 | 28.55 | 2 767 | C ₂₇ H ₅₆ | 正二十七烷 Heptacosane | — | 10.27 |
| 41 | 29.08 | 2 850 | C ₂₈ H ₅₈ | 正二十九烷 Octacosane | 10.52 | — |
| 共计 Total | | | | | 98.85 | 98.10 |

3.2 芍药花精油的抗氧化活性

3.2.1 对 DPPH 自由基的清除作用 DPPH 是一种人工合成的有机自由基, 常用来评估抗氧化物的供氢能力, 其在有机溶剂中非常稳定, 在 517 nm 波长处有强的吸收^[17]。如图 2 所示, V_c、TM₁ 精油和 TM₂ 精油对 DPPH 自由基的清除效果均随着芍药花精油质量浓度的增大而增强; 当精油质量浓度为 200 μg/mL 时, TM₁ 和 TM₂ 精油对 DPPH 自由基的清除率分别达到了 93.30% 和 90%, 接近相同质量浓度的 V_c 对 DPPH 自由基的清除率(97%)。V_c、TM₁ 精油和 TM₂ 精油的 IC₅₀ 值分别为 43, 52 和 56 μg/mL, 说明芍药花精油对 DPPH 自由基的清除效果弱于 V_c, 而 TM₁ 精油对 DPPH 自由基的清除效果要强于 TM₂ 精油。

3.2.2 对 ABTS 自由基的清除作用 ABTS 经氧化反应生成相对稳定的水溶性自由基(ABTS⁺·), 抗氧化物与 ABTS⁺· 反应后会使其溶液褪色, 特征吸光值降低, 在该反应体系中, 溶液褪色越明显表明

所检测物质的总抗氧化能力越强^[18]。如图 3 所示, V_c、TM₁ 精油和 TM₂ 精油对 ABTS⁺· 的清除效果均呈现量效关系, 随着样品溶液质量浓度的增大对 ABTS⁺· 的清除效果均增强。V_c、TM₁ 精油和 TM₂ 精油的 IC₅₀ 值分别为 39, 44 和 52 μg/mL, 表明芍药花精油对 ABTS⁺· 的清除作用要弱于 V_c。

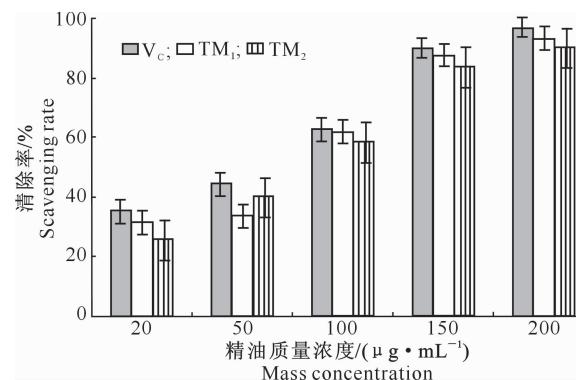


图 2 芍药花精油对 DPPH 自由基的清除作用

Fig. 2 DPPH radical scavenging capacities of essential oil from *Paeonia lactiflora* flowers

3.2.3 对亚油酸脂质过氧化的抑制作用 如图4所示,3种样品总体上对亚油酸脂质过氧化的抑制作用强弱依次为: $V_c > TM_1$ 精油 $> TM_2$ 精油,三者

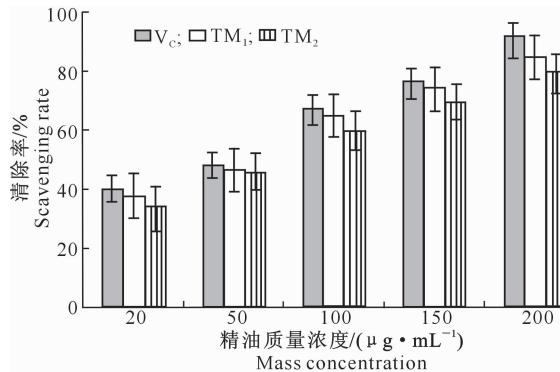


图3 芍药花精油对ABTS自由基的清除作用

Fig. 3 ABTS radical scavenging capacities of essential oil from *Paeonia lactiflora* flowers

4 讨论

本研究采用GC-MS对提取的不同采摘时间段鲜芍药花精油的化学成分进行分析鉴定,结果表明,经日晒后,鲜芍药花精油中的化合物种类明显减少;日晒前后两样品精油中正构烷烃总含量分别为55.31%和55.80%,差异并不明显。研究表明,正构烷烃是植物类脂的重要组成部分,主要作用是平衡植物水分,其平均碳链长度(ACL)常作为植物对水分胁迫程度的生理性反应^[19],可见芍药花日晒后其正构烷烃含量的增加是一种环境适应性反应。

由本试验结果可见,两样品精油化合物中含量差异最大的为亚油酸, TM_1 精油中相对含量为8.43%,而 TM_2 精油中相对含量仅为0.60%。亚油酸具有极强的抗氧化性能,可降低人体血液中的血脂、胆固醇,可治疗高血压症,还具有抗癌、抗动脉粥样硬化的作用^[20]。此外,金合欢基丙酮、香叶基芳樟醇、棕榈酸和 β -4,8,13-杜法三烯-1,3-二醇亦被广泛应用于食品、香料、医药等领域,而这些成分在日晒前后样品中的含量均有所差异,这就要求实际生产中需根据芍药花的使用目的在不同时段进行采摘,以达到效果最大化。由此可见,芍药花精油可用作天然香料与香精研发的一种原料。

自由基也称为“游离基”,具有强氧化性,人体内自由基的积累会引起衰老和多种疾病的发生,抗氧化剂可有效清除自由基或阻断自由基介导,有助于人体抵抗疾病。人工合成的抗氧化剂具有潜在的毒性和致癌作用,而天然抗氧化剂具有安全、无毒、高

的 IC_{50} 值分别为30,39和50 $\mu\text{g}/\text{mL}$,表明芍药花精油具有一定程度的抑制亚油酸酯质过氧化的作用,且 TM_1 精油的抑制作用要强于 TM_2 精油。

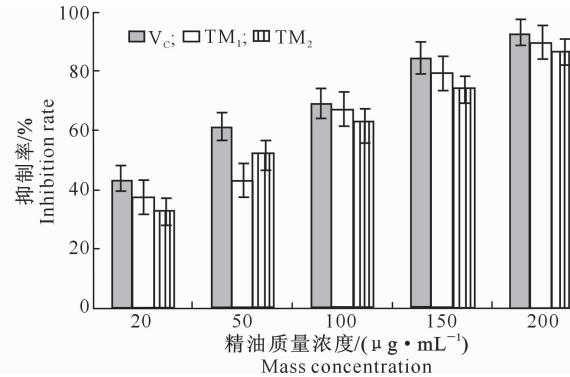


图4 芍药花精油对亚油酸脂质过氧化的抑制作用

Fig. 4 Inhibition of essential oil from *Paeonia lactiflora* flowers on lipid peroxidation of linoleic acid

效等优点,因此寻找天然、高效、低毒的抗氧化剂成为一种趋势^[21]。芍药花精油体外抗氧化活性试验结果表明:芍药花精油具有一定的抗氧化作用,且抗氧化作用与精油的质量浓度呈量效关系;随着精油质量浓度的增大,其对DPPH自由基、ABTS自由基的清除作用随之增强,同时对亚油酸脂质过氧化的抑制作用增强。与 V_c 相比,样品 TM_1 和 TM_2 精油体外抗氧化作用弱于同质量浓度的 V_c ;但高质量浓度精油(200 $\mu\text{g}/\text{mL}$),尤其是采摘于日出前的样品 TM_1 精油体外抗氧化作用接近同质量浓度的 V_c 。

综上所述,芍药花精油化学成分较丰富,且含有多种药用价值较高的化学成分;还具有较好的体外抗氧化活性,可作为开发天然抗氧化剂的资源。而芍药花精油的体内抗氧化活性及其药理作用有待进一步研究。

[参考文献]

- [1] Tang N Y, Liu C H, Hsieh C T, et al. The anti-inflammatory effect of paeoniflorin on cerebral infarction induced by ischemia-reperfusion injury in Sprague-Dawley rats [J]. American Journal of Chinese Medicine, 2010, 38(1): 51-64.
- [2] Lee B, Shin Y W, Bae E A, et al. Antiallergic effect of the root of *Paeonia lactiflora* and its constituents paeoniflorin and paeonol [J]. Archives of Pharmacal Research, 2008, 31(4): 445-450.
- [3] Zhang X J, Chen H Z. Analgesic effect of paeoniflorin in rats with neonatal maternal separation-induced visceral hyperalgesia is mediated through adenosine A(1) receptor by inhibiting the extracellular signal-regulated protein kinase (ERK) pathway [J]. Pharmacology Biochemistry and Behavior, 2009, 94(1): 88-

97.

- [4] Ou T Z,Wu C H,Hsu J D,et al. *Paeonia lactiflora* Pall inhibits bladder cancer growth involving phosphorylation of Chk2 *in vitro* and *in vivo* [J]. Journal of Ethnopharmacology,2011,135 (1):162-172.
- [5] Lee S M,Yoon M Y,Park H R. Protective effects of *Paeonia lactiflora* Pall on hydrogen peroxide-induced apoptosis in PC12 cells [J]. Bioscience Biotechnology and Biochemistry, 2008,72(5):1272-1277.
- [6] Li J,Chen C X,Shen Y H. Effects of total glucosides from peony (*Paeonia lactiflora* Pall) roots on experimental atherosclerosis in rats [J]. Journal of Ethnopharmacology,2011,135 (2):469-475.
- [7] 金英善,陈曼丽,金银哲,等.芍药花活性成分分析及体外清除自由基活性研究 [J]. 扬州大学学报(农业与生命科学版), 2012,33(3):86-90.
Jin Y S,Chen M L,Jin Y Z,et al. *In vitro* free radical scavenging activities and constituents from *Paeonia lactiflora* flowers [J]. Journal of Yangzhou University(Agricultural and Life Science Edition),2012,33(3):86-90.
- [8] 胡喜兰,尹福军,程青芳,等.不同花期芍药花中活性成分的研究 [J]. 食品科学,2008,29(9):511-514.
Hu X L,Yin F J,Cheng Q F,et al. Analysis of active constituents in peony flowers at different blossoming stages [J]. Food Science,2008,29(9):511-514.
- [9] 何玲,王荣花,罗佳,等.芍药花红色素提取工艺的研究 [J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2006,34(12):204-208.
He L,Wang R H,Luo J,et al. The research of extraction technology on red pigment of Chinese herbaceous peony flowers [J]. Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition),2006,34(12):204-208.
- [10] 派翠西亚·戴维斯.芳香宝典:芳香疗法二 [M]. 北京:东方出版社,2004.
Patricia D. Aromatherapy: an A-Z [M]. Beijing: Orient Publishing Press,2004.
- [11] 沈灵犀,扎西次仁,耿宇鹏,等.西藏蒿属六种植物精油化学成分分析及抑菌效果 [J]. 复旦学报(自然科学版),2010,49 (1):73-80.
Shen L X,Tashi T,Geng Y P,et al. Chemical constituents of essential oils from six *Artemisia* species in Tibet and their antibacterial activity [J]. Journal of Fudan University (Natural Science Edition),2010,49(1):73-80.
- [12] 施钧慧,汪聪慧.香料质谱图集 [M]. 北京:中国质谱学会, 1992:18-221.
Shi J H,Wang C H. Spice mass spectrograms [M]. Beijing: Chinese Mass Spectrometry Institute,1992:18-221.
- [13] 王茜,苟学梅,高刚,等.蓬莪术干叶和鲜叶精油化学成分分析与抗氧化、抑菌活性研究 [J]. 食品工业科技,2015,36 (8):97-102.
Wang Q,Gou X M,Gao G,et al. Comparative study of chemical composition,antioxidant activity and antibiosis of fresh and dry leaves essential oil of *Curcuma phaeocaulis* [J]. Science and Technology of Food Industry,2015,36(8):97-102.
- [14] Delgado-Andrade C,Rufian-Henares J A,Morales F J. Assessing the antioxidant activity of melanoidins from coffee brews by different antioxidant methods [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2005,53(20):7832-7836.
- [15] Zainol M K,Abd-Hamid A,Yusof S,et al. Antioxidant activity and total phenolic compounds of leaf, root and petiole of four accessions of *Centella asiatica* (L.) Urban [J]. Food Chemistry,2003,81(4):575-581.
- [16] 李荣,孙健平,姜子涛.肉豆蔻精油抗氧化性能及清除自由基能力的研究 [J]. 食品研究与开发,2009,30(11):75-80.
Li R,Sun J P,Jiang Z T. Investigation of antioxidant activities and free radical scavenging of cinnamon essential oil [J]. Food Science and Technology,2009,30(11):75-80.
- [17] 张逸波,郑文杰,黄峙,等.硒杂环化合物SPO清除DPPH和ABTS自由基的光谱学研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010,30(7):1866-1871.
Zhang Y B,Zheng W J,Huang Z,et al. Spectrometric investigation of the antioxidant activity of a novel synthetic selenadiazole derivative SPO against DPPH and ABTS free radicals [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2010,30(7):1866-1871.
- [18] 郑善元,陈填烽,郑文杰,等.单丛茶水提物清除DPPH和ABTS自由基的光谱学研究 [J]. 光谱学与光谱分析,2010,30 (9):2417-2423.
Zheng S Y,Chen T F,Zheng W J,et al. Spectrometric investigation of the antioxidant activities of dangcongtea aqueous extracts against DPPH and ABTS free radicals [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2010,30(9):2417-2423.
- [19] 张杰,贾国东.植物正构烷烃及其单体氢同位素在古环境研究中的应用 [J]. 地球科学进展,2009(8):874-881.
Zhang J,Jia G D. Application of plant-derived n-alkanes and their compound-specific hydrogen isotopic composition in paleo environment research [J]. Advances in Earth Science, 2009 (8):874-881.
- [20] 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.
Zhang C E,Zhang H,Liu C Y,et al. Research progress of linoleic acid [J]. Cereals and Oils Processing,2010(5):18-21.
- [21] 熊皓平,杨伟丽,张友胜,等.天然植物抗氧化剂的研究进展 [J]. 天然产物研究与开发,2001,13(5):75-79.
Xiong H P,Yang W L,Zhang Y S,et al. Recent advances in natural plant antioxidants [J]. Natural Product Research and Development,2001,13(5):75-79.