

· 化学与分析 ·

GC-MS 技术分析尤力克柠檬花挥发油的化学成分

金玲¹, 杜鸿灵¹, 蒋泽林², 罗国军², 吴文林³, 张旭^{1*}

(1. 成都中医药大学药学院, 教育部中药材标准化重点实验室, 中药资源系统研究与开发利用省部共建国家重点实验室培育基地, 成都 611137;

2. 隆昌重峻农业有限公司, 四川隆昌 642150; 3. 成都市食品药品检验研究院, 成都 610100)

[摘要] 目的:对尤力克柠檬花的挥发油成分进行分析鉴定,为柠檬花开发利用提供科学依据,从而有效利用柠檬资源,促进柠檬产业链的发展。方法:采用水蒸气蒸馏法提取柠檬花中的挥发油并计算收率,以GC-MS结合NIST14.0质谱库、保留指数和文献资料共同分析鉴定挥发油化学成分及种类,用峰面积归一化法计算各成分的相对百分含量。结果:尤力克柠檬花中挥发油的提取率为0.36%,共分离出76个峰,鉴定出64个成分,占挥发油总量的98.94%。柠檬花中挥发油化学成分主要有烯烴类(28种)占81.90%,醇类(14种)占12.28%,醛类(6种)占3.34%,酯类(5种)占0.45%,烷烴类(6种)占0.79%;其中,含量由高到低的有*d*-柠檬烯(59.88%), β -蒎烯(5.52%),顺- β -罗勒烯(5.33%),反-橙花叔醇(4.84%),3,7,11-三甲基-6,10-十二烯-1-醇(4.49%)和 γ -蒎品烯(4.11%)等。结论:柠檬花挥发油化学成分绝大部分与柠檬果皮中的相似,均含有*d*-柠檬烯, β -蒎烯等活性成分,且*d*-柠檬烯含量(59.88%)远高于文献报道柠檬叶中*d*-柠檬烯含量(17.22%),这意味着尤力克柠檬花具有潜在开发利用价值。

[关键词] 尤力克柠檬;花;挥发油;气相色谱-质谱;化学成分

[中图分类号] R284;R282;R2-03;R932 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)03-0056-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2018030056

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20171106.1529.002.html>

[网络出版时间] 2017-11-06 15:29

Analyze Chemical Constituents of Eureka Lemon Flower Essential Oil by GC-MS

JIN Ling¹, DU Hong-ling¹, JIANG Ze-lin², LUO Guo-jun², WU Wen-lin³, ZHANG Xu^{1*}

(1. School of Pharmacy, Chengdu University of Chinese Medicine, Ministry of Education Key Laboratory of Standardization of Chinese Herbal Medicine, State Key Laboratory Breeding Base of Systematic Research, Development and Utilization of Chinese Medicine Resources, Chengdu 611137, China;

2. Longchangchongjun Agriculture Co. Ltd., Longchang 642150, China;

3. Chengdu Institute for Food and Drug Control, Chengdu 610100, China)

[Abstract] **Objective:** To provide scientific evidence for development and utilization of Eureka lemon flower so as to effectively make use of lemon and promote the industry chain by analyzing and identifying the chemical constituents of essential oil by GC-MS. **Method:** The essential oil of Eureka lemon flower was extracted by steam distillation and the oil yield was calculated. The oil sample was analyzed by GC-MS, and the chemical components were identified by combining mass NIST 14.0 spectrometry database with retention index (RI) and documents, then the peak area normalization method was used to calculate the relative percentage of each ingredient. **Result:** The essential oil yield was 0.36%. A total of 76 components were detected and 64 components

[收稿日期] 20170724(006)

[基金项目] 四川省科技厅计划项目(2017NFP0158)

[第一作者] 金玲,在读硕士,从事中药化学和中药质量控制研究,Tel:13980748142,E-mail:492894534@qq.com

[通信作者] *张旭,博士,副教授,从事中药化学和中药质量控制研究,Tel:028-61800231,E-mail:16429511@qq.com

were identified, accounting for 98.94% of the total constituents. The chemical compositions from lemon flower volatile oil mainly included olefin (28) 81.90%, alcohol (14) 12.28%, aldehydes (6) 3.34%, esters (5) 0.45%, and alkane (6) 0.79%, etc. Its major components included *d*-limonene (59.88%), β -pinene (5.52%), (*Z*)- β -ocimene (5.33%), *trans*-nerolidol (4.84%), 3, 7, 11-trimethyl-6, 10-dodecadien-1-ol (4.49%), γ -terpinene (4.11%), etc. **Conclusion:** Most components of flower essential oil were similar to those in the leaves, which both include *d*-limonene, β -pinene and other active constituents. Beside that, the content of *d*-limonene (59.88%) was much higher than that in the literature of lemon leaves (17.22%), indicating that Eureka lemon flowers have potential exploitation value.

[**Key words**] Eureka lemon; flower; essential oil; GC-MS; chemical compounds

柠檬为芸香科柑橘属常绿灌木,是继橙、柑之后第三大柑橘种类^[1]。柠檬的花、叶及果皮均含有挥发油^[2],因其具有特殊香气,被广泛用于香水、化妆品、食品、饮料等行业^[3]。近年来,柠檬抗癌的生物活性成为研究热点^[4-5]。目前,国内外大量文献主要针对商品柠檬挥发油的化学成分进行分析^[6-7],并在此基础上对不同品种的柠檬进行品质评价。其研究手段主要依靠顶空固相微萃取(HS-SPME)^[6]和气相色谱-质谱联用(GC-MS),气相色谱-嗅觉测量法(GC-O)^[8]等技术。涂勋良等^[9]采用水蒸气蒸馏法结合 GC-MS 对柠檬 8 个品种果皮香气成分进行了检测和相似度分析,结果显示柠檬 8 个品种所含挥发油成分种类和相对含量存在差异,可作为区分这 8 个品种的重要特征。范媛媛等^[10]通过 GC-MS 分析比较了果和叶中挥发油的化学成分,发现挥发油组分与相对含量有较大区别,叶油香气更浓郁,香叶醛、橙花醛、香叶醇等具有生理活性的特征香气成分含量更高。周丽珠等^[11]对柠檬叶挥发性的油溶性部分和水溶性部分进行提取分析比较,两者均含有多种活性成分,以单萜烯、单萜醇和单萜醛类化合物为主,主要化学成分有 *d*-柠檬烯, β -蒎烯,香茅醛以及桉烯等活性成分。

柠檬在栽种过程中,往往会在花开时先疏去一部分花蕾,以减少养分的消耗,让有限的养分集中供给保留下来的花、果。被誉为“中国柠檬之乡”的四川安岳县截止 2016 年,从美国引进栽种尤力克柠檬合计 26 000 公顷,大约种有 1 600 万棵柠檬树,一棵柠檬树年产花 300 朵左右,为保证柠檬品质,需摘弃一半以上花朵,年浪费量高达约 40 万 kg。目前对柠檬挥发性成分的开发利用主要集中在鲜果果皮挥发油,未见有关柠檬花挥发油的研究报道。若合理开发利用柠檬花中所含挥发油,既能使废弃的天然资源得到有效利用,又可促进柠檬产业链的延伸和发展,提高柠檬树的经济附加值,带动四川贫困山区

经济发展。本研究采用 GC-MS 对四川安岳产量最大的尤力克柠檬花中的挥发油进行化学成分分析,为柠檬花的合理开发和利用提供科学依据。

1 材料

TQ 8040 型气相色谱-质谱联用仪(日本 Shimadzu 公司);TGL-16M 型离心机(湖南湘仪有限公司);Milli-Q 系列超纯水机(美国 Millipore 公司)。C₇~C₃₀ 正构烷烃对照品(美国 Sigma 公司,批号 XA17133V);正己烷(色谱纯,德国 Merck 公司);无水硫酸钠(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

尤力克柠檬花,来源于四川安岳县石羊镇顶新乡,经成都中医药大学马逾英教授鉴定为芸香科植物柠檬 *Citrus limon* 的花。

2 方法与结果

2.1 柠檬花挥发油的提取及样品制备 准确称取新鲜柠檬花 140 g,置 2 000 mL 圆底烧瓶中,加超纯水 1 000 mL,摇匀。连接挥发油提取器与冷凝管,经电热套加热 5 h 后,结束蒸馏,收集挥发油,于转速 3 000 r·min⁻¹离心 10 min,取上层油样,经无水硫酸钠干燥后,用移液枪移取 20 μ L 于 2 mL 量瓶中,加正己烷定容,过 0.22 μ m 有机滤膜,即得。

2.2 GC-MS 分析条件 色谱条件:DB-5 ms 毛细管柱(0.25 mm \times 30 m,0.25 μ m),载气为氦气,流速 1.0 mL·min⁻¹,分流比 50:1,进样口温度 260 $^{\circ}$ C,程序升温(起始温度 50 $^{\circ}$ C,保持 2 min,以 20 $^{\circ}$ C·min⁻¹升温至 70 $^{\circ}$ C,再以 2 $^{\circ}$ C·min⁻¹升温至 90 $^{\circ}$ C,然后以 10 $^{\circ}$ C·min⁻¹升温至 270 $^{\circ}$ C,保持 10 min),进样量 0.2 μ L。质谱条件:电离方式为 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 270 $^{\circ}$ C,接口温度 270 $^{\circ}$ C,溶剂延迟时间 3 min,全扫描模式采集,扫描范围 *m/z* 40~600。质谱数据库为 NIST 14.0 质谱数据库。

2.3 结果 将 2.1 项下制备的样品按照 2.2 项下的条件进行分析,得到总离子流图,见图 1。在相同的程序升温条件下,C₇~C₃₀ 正构烷烃作为对照,见

图 2, 以其保留时间的不同用公式(1)计算样品中检测的化合物的保留指数(retention index, RI), 并采用 NIST14.0 质谱数据库检索, 同时结合相关文献 [12-15] 共同定性, 应用峰面积归一化法计算柠檬花挥发油中各化学成分的相对百分含量。RI = 100n + 100 × $\frac{t_x - t_n}{t_{n+1} - t_n}$ (1) 式中, t_x, t_n, t_{n+1} 分别为被分析成分和碳原子数处于 n 和 $n + 1$ 之间的正构烷烃 ($t_n < t_x, t_{n+1}$) 流出峰的保留时间, n 为保留时间较短的正构烷烃的碳原子个数。

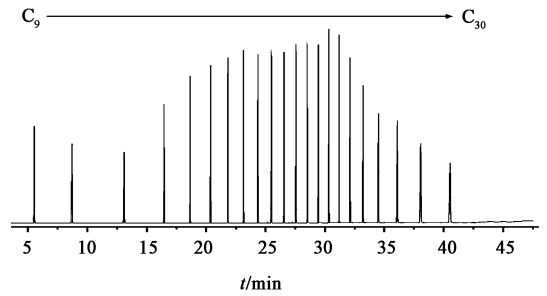


图 2 C₉ ~ C₃₀ 正构烷烃总离子流色谱
Fig. 2 Total ions chromatogram of C₉ - C₃₀ n-alkanes

从柠檬花挥发油中分离得到 76 个色谱峰, 共鉴定出 64 种成分, 占挥发油总面积的 98.94%, 结果见表 1。柠檬花挥发油中有 6 种成分含量较高, 占挥发油总面积的 84.17%, 分别为 *d*-柠檬烯 (59.88%), β -蒎烯 (5.52%), 顺- β -罗勒烯 (5.33%), 反-橙花叔醇 (4.84%), 3,7,11-三甲基-6,10-十二烯-1-醇 (4.49%), γ -蒎品烯 (4.11%)。由表 1 分析结果可知, 柠檬花挥发油化学成分主要有烯烃类 (28 种) 占 81.90%, 醇类 (14 种) 占 12.28%, 醛类 (6 种) 占 3.34%, 酯类 (5 种) 占 0.45%, 烷烃类 (6 种) 占 0.79% 等。

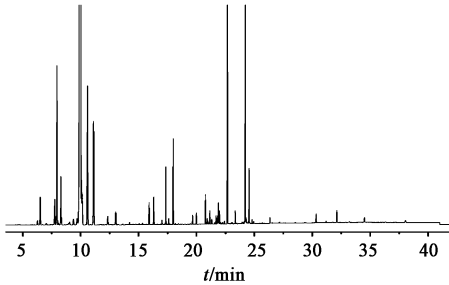


图 1 柠檬花挥发油成分总离子流色谱
Fig. 1 Total ions chromatogram of Eureka lemon flower essential oil

表 1 柠檬花挥发油成分及相对含量

Table 1 Relative content of aromatic components in Eureka lemon flower essential oil

No.	t_R /min	RI		匹配度 /%	化合物	分子式	相对质量分数 /%
		计算值	参考值				
1	6.27	923	931 ^[12]	95	α -侧柏烯 α -thujene	C ₁₀ H ₁₆	0.12
2	6.51	931	939 ^[12]	96	α -蒎烯 α -pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.84
3	7.02	947	953 ^[12]	94	莜烯 camphene	C ₁₀ H ₁₆	0.05
4	7.75	971	976 ^[12]	96	桉烯 sabinene	C ₁₀ H ₁₆	0.87
5	7.95	976	980 ^[12]	96	β -蒎烯 β -pinene	C ₁₀ H ₁₆	5.52
6	8.09	981	-	95	甲基庚烯酮 methylheptenone	C ₈ H ₁₄ O	0.06
7	8.30	991	991 ^[12]	95	β -月桂烯 β -myrcene	C ₁₀ H ₁₆	1.69
8	8.96	1 005	1 005 ^[12]	94	α -水芹烯 α -phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	0.03
9	9.05	1 008	-	96	3-萜烯 3-carene	C ₁₀ H ₁₆	0.07
10	9.37	1 015	-	96	4-萜烯 4-carene	C ₁₀ H ₁₆	0.24
11	9.69	1 022	1 022 ^[12]	94	<i>p</i> -伞花烃 <i>p</i> -cymene	C ₁₀ H ₁₄	0.31
12	10.01	1 030	1 031 ^[12]	96	<i>d</i> -柠檬烯 <i>d</i> -limonene	C ₁₀ H ₁₆	59.88
13	10.07	1 031	-	92	桉叶油醇 cineole	C ₁₀ H ₁₈ O	0.37
14	10.13	1 033	1 040 ^[12]	96	反- β -罗勒烯 (<i>E</i>)- β -ocimene	C ₁₀ H ₁₆	0.36
15	10.59	1 043	1 050 ^[12]	97	顺- β -罗勒烯 (<i>Z</i>)- β -ocimene	C ₁₀ H ₁₆	5.33
16	11.11	1 055	1 062 ^[12]	96	γ -蒎品烯 γ -terpinene	C ₁₀ H ₁₆	4.11
17	12.34	1 083	1 070 ^[12]	95	蒎品油烯/异松油烯 terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	0.35
18	13.03	1 099	1 098 ^[12]	97	芳樟醇 linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	0.53

续表 1

No.	t_R /min	RI		匹配度 /%	化合物	分子式	相对质量 分数/%
		计算值	参考值				
19	13.26	1 105	1 102 ^[12]	94	壬醛 nonanal	C ₉ H ₁₈ O	0.01
20	14.07	1 129	-	86	<i>cis-p</i> -menth-2-en-1-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.01
21	14.21	1 133	-	96	别罗勒烯(4 <i>E</i> ,6 <i>Z</i>)-2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene	C ₁₀ H ₁₆	0.06
22	14.38	1 138	1 134 ^[12]	87	<i>cis</i> -柠檬烯氧化物 (<i>Z</i>)-limonene oxide	C ₁₀ H ₁₆ O	0.02
23	14.53	1 143	1 139 ^[12]	81	<i>trans</i> -柠檬烯氧化物 (<i>E</i>)-limonene oxide	C ₁₀ H ₁₆ O	0.02
24	14.89	1 153	1 146 ^[12]	88	2-茨酮 <i>d</i> -camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	痕量
25	15.05	1 158	1 153 ^[12]	94	(+)香茅醛 citronellal	C ₁₀ H ₁₈ O	0.04
26	15.65	1 176	1 165 ^[12]	88	异龙脑 borneol	C ₁₀ H ₁₆ O	0.02
27	15.91	1 184	1 177 ^[12]	94	4-萜品烯 4-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.64
28	16.30	1 195	-	96	α -松油醇 α -terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.71
29	16.89	1 220	-	87	<i>cis</i> -香芹醇 (<i>Z</i>)-carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	0.01
30	17.02	1 225	1 228 ^[12]	96	橙花醇 nerol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.09
31	17.06	1 227	1 228 ^[12]	96	香茅醇 citronellal	C ₁₀ H ₂₀ O	0.01
32	17.34	1 240	1 240 ^[12]	95	橙花醛 geranial	C ₁₀ H ₁₆ O	1.32
33	17.48	1 247	-	90	香芹酮 D (+)-carvone	C ₁₀ H ₁₄ O	0.01
34	17.60	1 252	1 255 ^[12]	96	香叶醇 geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.13
35	17.99	1 270	1 270 ^[12]	97	柠檬醛 neral	C ₁₀ H ₁₆ O	1.87
36	18.17	1 278	-	95	4-(1-甲基乙烯基)-1-环己烯-1-甲醛 4-(1-methylethenyl)-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde	C ₁₀ H ₁₄ O	0.02
37	19.26	1 336	1 445 ^[12]	86	甘香烯 elixene	C ₁₅ H ₂₄	0.01
38	19.39	1 343	-	93	氨基酸甲酯 methyl anthranilate	C ₈ H ₉ NO ₂	0.01
39	19.50	1 349	1 354 ^[12]	90	乙酸香茅酯 citronellyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.01
40	19.65	1 358	1 365 ^[12]	95	乙酸橙花酯 neryl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.18
41	19.98	1 377	1 383 ^[12]	97	乙酸香叶酯 geranyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.22
42	20.77	1 427	1 418 ^[12]	96	β -石竹烯 β -caryophyllene	C ₁₄ H ₂₄	0.59
43	21.07	1 448	-	86	橙花油醇 <i>d</i> -nerolidol	C ₁₅ H ₂₀ O	0.03
44	21.16	1 454	1 458 ^[12]	95	β -金合欢烯 β -farnesene	C ₁₅ H ₂₄	0.25
45	21.31	1 464	1 454 ^[12]	89	α -石竹烯 α -caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0.11
46	21.56	1 481	-	92	γ -姜黄烯 γ -curcumene	C ₁₅ H ₂₄	0.03
47	21.83	1 500	-	97	十五烷 pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	0.12
48	21.89	1 504	1 508 ^[12]	94	α -法尼烯 α -farnesene	C ₁₅ H ₂₄	0.37
49	21.98	1 511	-	92	β -甜没药烯 β -bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	0.25
50	22.04	1 516	1 504 ^[12]	93	(<i>Z</i>)-4-(1,5-二甲基-4-己烯亚基)-1-甲基-环己烯 (<i>Z</i>)- α -bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	0.02
51	22.15	1 524	1 524 ^[12]	88	δ -杜松烯 δ -cadinene	C ₁₅ H ₂₄	0.01
52	22.25	1 531	-	87	(<i>E</i>)-4-(1,5-二甲基-4-己烯亚基)-1-甲基-环己烯 (<i>E</i>)-bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	0.03
53	22.41	1 544	-	93	α -红没药烯 α -bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	0.05
54	22.67	1 563	1 564 ^[12]	94	反-橙花叔醇 (<i>E</i>)-nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	4.84
55	22.99	1 589	-	89	邻苯二甲酸二乙酯 diethyl phthalate	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	0.03
56	24.08	1 678	-	86	β -红没药醇 β -bisabolol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.02

续表 1

No.	t_R /min	RI		匹配度	化合物	分子式	相对质量 分数/%
		计算值	参考值				
57	24.21	1 688	-	94	3,7,11-三甲基-6,10-十二烯-1-醇	3,7,11-trimethyl-6,10-dodecadien-1-ol	$C_{15}H_{26}O$ 4.49
58	24.29	1 695	1 683	90	α -红没药醇	α -bisabolol	$C_{15}H_{26}O$ 0.08
59	24.55	1 717	-	98	合金欢醇	farnesol	$C_{15}H_{26}O$ 0.96
60	24.81	1 740	-	95	3,7,11-三甲基-2,6,10-十二醛	3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrinal	$C_{15}H_{24}O$ 0.08
61	30.34	2 300	-	94	二十三烷	tricosane	$C_{23}H_{48}$ 0.15
62	31.19	2 400	-	95	二十四烷	tetracosane	$C_{24}H_{50}$ 0.02
63	32.12	2 500	-	95	二十五烷	pentacosane	$C_{25}H_{52}$ 0.26
64	34.50	2 700	-	94	二十七烷	heptacosane	$C_{27}H_{56}$ 0.15
65	38.04	2 900	-	96	二十九烷	nonacosane	$C_{29}H_{60}$ 0.09

注：“-”为参考文献[12]中未报道,但部分在[13-15]中报道;“痕量”为质量分数 < 0.01%。

萜烯类化合物是柑橘类水果主要的香气成分,尤其是柠檬烯含量占到香气成分的 50% 左右^[16]。本文共鉴定出 28 种萜烯类物质,总量为 81.90%,与朱春华等^[17]对尤力克柠檬果皮挥发油所检出的烯烃总量 82.45% 接近,说明采用水蒸气蒸馏法与文献中采用正己烷溶剂提取柠檬挥发油结果相似;挥发油中 *d*-柠檬烯质量分数为 59.88%,与文献相比较差异不大,说明柠檬花和柠檬果皮中主要成分一致性较好;此外, β -蒎烯, γ -蒎品烯的含量也较高,与文献一致。但文献中不管是 α -罗勒烯还是 β -罗勒烯的含量均很低,与本文所得结果差异较大,原因可能有二:一是本文研究对象为柠檬花,而该篇文献研究对象为柠檬果皮,可能花油中的罗勒烯含量本来就高于果皮油;二是文献中的尤力克柠檬采自云南省德宏州瑞丽市,与本文研究材料来源地不同,可能存在由于生长环境的不同而导致含量的不同。

醇类化合物是柑橘水果香气的重要成分,本实验共检出 14 种醇类物质,分别为反-橙花叔醇(4.84%),3,7,11-三甲基-6,10-十二碳二烯-1-醇(4.49%),合金欢醇(0.96%),具有甜紫丁香味的 α -松油醇(0.71%),芳樟醇(0.53%),桉叶油醇(0.37%),具有温和、甜美桂花气息的香叶醇(0.13%),橙花醇(0.09%), α -红没药醇(0.08%),橙花油醇(0.03%), β -红没药醇(0.02%),*cis-p*-menth-2-en-1-ol(0.01%),*cis*-香芹醇(0.01%),香茅醇(0.01%)。这些被检出的醇类物质,不管从种类还是从含量上,均与文献报道的果皮油和叶油存在较大差异,因此,这类物质可能是导致柠檬花与果皮、叶挥发油化学成分不同的主要原因。

醛类化合物含量虽然远低于萜烯和醇类化合

物,但它却是柠檬风味的主要形成物质,总醛的含量决定柠檬香气的质量^[18]。本实验共检出 6 种醛类,分别为柠檬醛(1.87%),橙花醛(1.32%),3,7,11-三甲基-2,6,10-十二醛(0.08%),(+)香茅醛(0.04%),4-(1-甲基乙烯基)-1-环己烯-1-甲醛(0.02%),壬醛(0.01%)。此外,本研究并未检出文献报道的辛醛、癸醛、十一醛和十二醛,这可能是由于花中不含该类成分或含量低于检出限而未被检出。

酯类化合物对柑橘类风味贡献大,在一定程度上能反映出香气品质高低。在柠檬花中检出 5 种酯类,乙酸香叶酯(0.22%),乙酸橙花酯(0.18%),邻苯二甲酸二乙酯(0.03%),氨基甲酸甲酯(0.01%),乙酸香茅酯(0.01%)。其中,乙酸香叶酯和乙酸橙花酯含量较多,与报道的结果一致^[18]。总体来说,酯类化合物在果皮油、叶油、花油中,含量均较低,但由于大多数酯类具有特殊的水果香味,因此该类成分对柠檬花香气有一定的贡献程度。

尽管烯烃类、醇类、醛类和酯类的总量共占了 97.97%,但是烷烃类、酮类与其他类物质也是构成柠檬香气成分的物质。长链烷烃在本次实验中检测出,且痕量的 2-蒎酮,甲基庚烯酮,香芹酮,柠檬烯氧化物,*p*-伞花烃等微量成分也在柠檬花挥发油中被检出。

3 讨论

本研究采用水蒸气蒸馏法从柠檬花中提取挥发油,通过气相色谱-质谱共分离得到 76 个色谱峰,鉴定出 64 种化学成分,占挥发油总量的 98.94%。研究结果显示,柠檬花挥发油化学成分绝大部分与柠檬果皮中的相似。其中,文中所测尤力克柠檬花中

的 *d*-柠檬烯含量(59.88%) 远远高于文献报道柠檬叶中 *d*-柠檬烯含量(17.22%)^[10], *d*-柠檬烯具有抑菌、祛痰、止咳、平喘、溶解胆结石、中枢镇静等生物活性作用^[19]。此外, 柠檬花中也尚含能抑制黄曲霉生长、抗真菌的柠檬醛和抗肿瘤、抗菌、平喘、驱蚊功效的香叶醇^[20]、香料工业重要的中间体 β -蒎烯^[21] 以及具有较强平喘作用的双环倍半萜类化合物 β -石竹烯^[10] 等药理活性成分, 提示柠檬花具有良好的潜在利用价值。

综上, 本研究对柠檬花挥发油成分的分析 and 鉴定, 为柠檬花资源合理开发利用提供科学依据。

[参考文献]

[1] González-Molina E, Domínguez-Perles R, Moreno D A, et al. Natural bioactive compounds of *Citrus limon* for food and health[J]. J Pharmaceut Biomed, 2010, 51(2): 327-345.

[2] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志. 第43卷. 第2分册[M]. 北京: 科学出版社, 1997:193.

[3] Golmakani M T, Moayyedi M. Comparison of microwave-assisted hydrodistillation and solvent-less microwave extraction of essential oil from dry and fresh Citruslimon (Eureka variety) peel[J]. J Essent Oil Res, 2016, doi: 10.1080/10412905.2016.1145606.

[4] 黄巧娟, 孙志高, 龙勇, 等. *D*-柠檬烯抗癌机制的研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(7): 240-244.

[5] 周先艳, 朱春华, 沈正松, 等. 柠檬抗癌活性成分研究进展[J]. 江西农业学报, 2014, 26(6): 49-53.

[6] González-Mas M C, Rambla J L, Alamar M C, et al. Comparative analysis of the volatile fraction of fruit juice from different citrus species [J]. PLoS One, 2011, 6(7), 22016-22026.

[7] Manalia E, Berechet M D, Stelecu M D, et al. Comparison between chemical composition of some essential oils obtained by hydrodistillation from citrus peels [J]. Rev Chim-Bucharest, 2016, 67(1): 106-112.

[8] ZHONG S Q, REN J N, CHEN D W, et al. Free and

bound volatile compounds in juice and peel of Eureka lemon [J]. Food Sci Technol Res, 2014, 20(1): 167-174.

[9] 涂勋良, 阳姝婷, 李亚波, 等. 8个不同柠檬品种果皮香气成分的 GC-MS 分析[J]. 植物科学学报, 2016, 34(4): 630-636.

[10] 范媛媛, 游元元. 尤力克柠檬果皮与叶中挥发油的 GC-MS 比较[J]. 西南农业学报, 2014, 27(2): 729-733.

[11] 周丽珠, 李军集, 梁忠云, 等. 柠檬叶挥发性成分的提取及分析[J]. 林业科技开发, 2014, 28(4): 99-101.

[12] LIU C H, CHEN G Y J, ZHANG H Y, et al. Volatile constituents of wild citrus Mangshanyegan (*Citrus nobilis* Lauriro) peel oil[J]. J Agr Food Chem, 2012, 60(10): 2617-2628.

[13] 王健, 孙瑜, 陈双璐, 等. 柠檬挥发油成分的气相色谱-质谱分析[J]. 现代药物与临床, 2013, 28(6): 830-831.

[14] 赵文红, 黄桂颖, 陈悦娇, 等. 柠檬果皮精油挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 食品工业科技, 2009, 30(12): 113-115.

[15] 廖立敏, 李建凤, 雷光东, 等. 柠檬皮香气成分结构特征与色谱保留指数预测[J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28(1): 90-95.

[16] Ahmad M M, Iqbal Z, Anjum F M, et al. Genetic variability to essential oil composition in four citrus fruit species[J]. Pak J Bot, 2006, 38(2): 319-324.

[17] 朱春华, 高俊燕, 李进学, 等. 柠檬和莱檬果皮精油挥发性成分分析[J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(11): 1565-1570.

[18] 何朝飞, 冉玥, 曾林芳, 等. 柠檬果皮香气成分的 GC-MS 分析[J]. 食品科学, 2013, 34(6): 175-179.

[19] 王伟江. 天然活性单萜—柠檬烯的研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2005(1): 33-37.

[20] 孙立宏, 孙立明. 香叶醇的研究进展[J]. 西北药学杂志, 2009, 24(5): 428-430.

[21] 周丽珠, 梁忠云, 李月娟, 等. 柠檬叶挥发性成分分析[J]. 应用化工, 2013, 42(9): 1726-1728.

[责任编辑 顾雪竹]