

樱桃核挥发油的成分分析及抗氧化活性研究

钱琳琳, 黄兰兰, 柯旺, 何玲玲, 罗晓伟, 胡晓倩* (黄山学院生命与环境科学学院, 安徽黄山 245041)

摘要 采用 GC-MS 法检测分析水蒸气蒸馏法提取的樱桃核挥发油的化学组成, 并测定其体外抗氧化活性。结果表明, 从樱桃核挥发油中鉴定出 9 种成分, 其中, 棕榈酸(29.272%)、反-2-辛烯醛(13.307%)、反式-2,4-癸二烯醛(10.409%)等是主要成分。在试验浓度范围内, 樱桃核挥发油的总还原力和对超氧阴离子的清除能力略低于对照相同浓度的 V_C ; 随试验浓度的增加, 樱桃核挥发油对 DPPH·、羟自由基、ABTS· 的清除能力增强, 均与对照相同浓度的 V_C 相当。樱桃核挥发油具有一定的体外抗氧化活性。

关键词 樱桃核; 挥发油; GC-MS; 自由基; 抗氧化活性

中图分类号 TS 255.1 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2020)10-0161-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2020.10.043

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Study on the Constituents and Antioxidant Activity of Volatile Oil in Cherry Nuts

QIAN Lin-lin, HUANG Lan-lan, KE Wang et al (College of Life and Environmental Sciences, Huangshan University, Huangshan, Anhui 245041)

Abstract GC-MS method was used to detect and analyze the chemical composition of cherry nuts volatile oil extracted by steam distillation method, and to determine its antioxidant activity *in vitro*. The results showed that 9 components were identified from the volatile oil of cherry nuts, among which palmitic acid (29.272%), trans-2-octenal (13.307%) and trans-2,4-decadienal (10.409%), etc were the main ingredients. In the test concentration range, the total reducing power and its scavenging ability to O_2^- of volatile oil were slightly lower than V_C . With the increase of the test concentration, the scavenging ability of cherry nuts volatile oil on DPPH·, ·OH and ABTS were also increased, all of which were comparable to those of V_C with the same concentration in the control. The volatile oil from cherry nuts had antioxidant activity *in vitro*.

Key words Cherry nuts; Volatile oil; GC-MS; Free radicals; Antioxidant activity

樱桃果肉营养丰富, 居水果之首^[1]。国内的樱桃种植面积和产量与日俱增, 因为樱桃的不耐贮藏性, 樱桃的深加工就成为产业发展的必然趋势。在樱桃的深加工过程中选用的是樱桃果肉, 因此会产生大量的废弃樱桃核。丢弃的樱桃核, 造成了严重的资源浪费。目前, 对樱桃的研究主要集中在樱桃的贮藏、果肉的营养成分及果肉中功能成分对人体的作用^[2]、樱桃核中类黄酮的提取工艺和抗氧化功能研究^[3-4]、毛樱桃核壳和核仁挥发油的化学组成^[5]、樱桃核挥发油的抗炎功效研究^[6]等方面, 对樱桃核挥发油的体外抗氧化功能的评价鲜有报道。

挥发油具有抑菌、抗病毒、抗炎、抗氧化等多种功效, 逐渐成为科学研究的热点, 并广泛应用于食品、保健品、美容化妆品、医疗等多个生产领域^[7-8]。水蒸气蒸馏法的提取工艺不仅简便易行, 而且可以避免提取过程中有机溶剂的残留, 成为提取挥发油的常用方法^[9]。该试验通过水蒸气蒸馏法提取樱桃核中的挥发油, 采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分析挥发油的组成成分, 测定樱桃核挥发油的总还原力, 对超氧阴离子、羟基、DPPH(1,1-二苯基-2-三硝基苯肼)和 ABTS[2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐]自由基的清除能力, 旨在通过对樱桃核活性成分挥发油的体外抗氧化活性研究, 为樱桃核的“变废为宝”的深层次综合开发应用提供理论参考数据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试材。烟台大樱桃, 购自黄山市屯溪区汇鲜果(阳湖店), 去皮去果肉后, 干净果核待用。

1.1.2 试剂。无水硫酸钠、无水乙醚、(无水、95%)乙醇、甲醇、磷酸二氢钠、 V_C 、磷酸氢二钠、硫酸亚铁、铁氰化钾、三氯乙酸、三氯化铁、DPPH、ABTS、盐酸、邻苯三酚、水杨酸、过氧化氢、三羟甲基氨基甲烷(Tris)、过硫酸钾, 均为国产分析纯。

1.1.3 仪器。PL203 分析天平(上海梅特勒-托利多仪器有限公司); 挥发油提取器(安徽天长实验仪器有限公司); GC-MS(HP 7890A/5975C, 美国 Agilent 科技有限公司); HH-S 数显恒温水浴锅(常州国宇仪器制造有限公司); UV754 紫外可见分光光度计(上海奥谱勒仪器有限公司); pH 计(梅特勒-托利多仪器上海有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 樱桃核挥发油的提取。采用水蒸气蒸馏法提取樱桃核中挥发油, 用无水乙醚收集挥发油后计算樱桃核挥发油提取率^[10]; 提取率 = (挥发油量/樱桃核粉末重量) × 100%。加入无水硫酸钠干燥过夜后滤膜过滤, 送至分析测试中心进行 GC-MS 分析。

1.2.2 GC-MS 化学成分分析。进样量为 5 μ L, 总运行时间 83.167 min。常规的色谱和质谱条件^[11]。樱桃核挥发油的化学成分相对含量通过面积归一法计算并确认。化学成分数据检索库为 NIST08.L。

1.2.3 樱桃核挥发油体外抗氧化活性测定。樱桃核挥发油的总还原力的测定采用普鲁士蓝法^[12]。樱桃核挥发油对 DPPH· 清除能力的测定采用 DPPH 分光光度法^[13-14]; 樱桃核挥发油对超氧阴离子清除能力的测定采用邻苯三酚自氧

基金项目 国家级大学生创新训练项目(201710375008); 安徽省重大教学改革研究项目(2016jyxm0981); 安徽省质量工程项目(2019jxt101)。

作者简介 钱琳琳(1996—), 男, 安徽安庆人, 硕士研究生, 研究方向: 轻工技术与工程。* 通信作者, 教授, 硕士, 从事生物化学和天然产物化学研究。

收稿日期 2019-09-16; **修回日期** 2019-10-30

化法^[15];樱桃核挥发油对羟自由基清除能力的测定采用结晶紫法^[16]。樱桃核挥发油对 ABTS·清除能力的测定采用 ABTS 分光光度法^[17]。以上试验均以 V_c 作对照,每组试验重复 3 次,取平均值。

2 结果与分析

2.1 樱桃核挥发油的提取率 称取樱桃核粉末 30 g,按照料液比 1:10 加入 300 mL 蒸馏水浸泡 5 h,挥发油提取器中蒸馏提取 7 h,用无水乙醚收集得樱桃核挥发油 0.073 g,按照“1.2.1”中挥发油提取率的计算公式计算,得樱桃核挥发油提取率为 0.243%。

2.2 樱桃核挥发油的化学组成成分 樱桃核挥发油的化学成分其总离子流图见图 1,各组峰通过 NIST08.L 质谱库进行检索,鉴定匹配度高于 90%的化学成分,共鉴定出 9 种化合物,占总峰面积量的 72.29%,按峰面积归一化法计算出各化学成分的相对含量,结果见表 1。其中,有机酸及其酯类含量最高,占比 42.343%;其次是醛类,占比 23.716%;烷烃类占比 4.795%;酚类占比 1.436%。樱桃核挥发油中含量较高的化学成分为棕榈酸(29.272%)、反-2-辛烯醛(13.307%)、反式-2,4-癸二烯醛(10.409%)、11-十八酸甲酯(6.069%)和顺式-13-十八酸甲酯(5.454%)。1 种酚类化合物 2,6-二叔丁基对甲酚(1.436%),含量相对较低但是天然抗氧化剂。

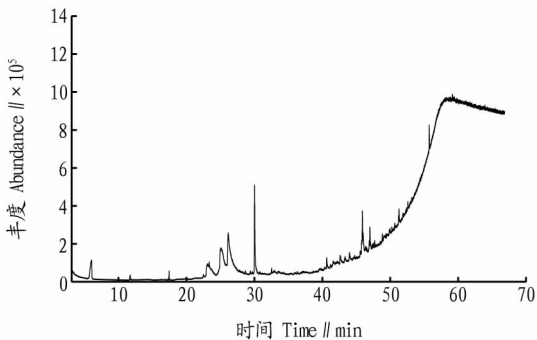


图 1 樱桃核挥发油的 GC-MS 总离子流图

Fig.1 GC-MS total ion chromatogram of volatile oil from cherry nuts

表 1 樱桃核挥发油化学成分的 GC-MS 分析结果

Table 1 GC-MS analysis results of chemical components of volatile oil from cherry nuts

序号 No.	保留时间 Retention time//min	化合物 Compound	匹配度 Matched-degree	相对含量 Relative amount//%
1	25.051	反式-2,4-癸二烯醛	97	10.409
2	26.145	反-2-辛烯醛	94	13.307
3	37.777	2,6-二叔丁基对甲酚	98	1.436
4	45.903	顺式-13-十八酸甲酯	98	5.454
5	61.220	棕榈酸	98	29.272
6	61.378	11-十八酸甲酯	98	6.069
7	65.421	二十烷	90	1.626
8	67.480	6-十八酸	92	1.548
9	68.363	十甲基四硅氧烷	90	3.169

2.3 樱桃核挥发油的总还原力 从图 2 可以看出,当挥发油和 V_c 在较低试验浓度(0.5~1.0 mg/mL)时,挥发油总还原力稍高于 V_c;当挥发油和 V_c 在较高试验浓度(1.5~

3.5 mg/mL)时,挥发油总还原力略低于相同浓度的 V_c 总还原力。但在试验浓度范围内,樱桃核挥发油和 V_c 的总还原力都随浓度的增加而增大。

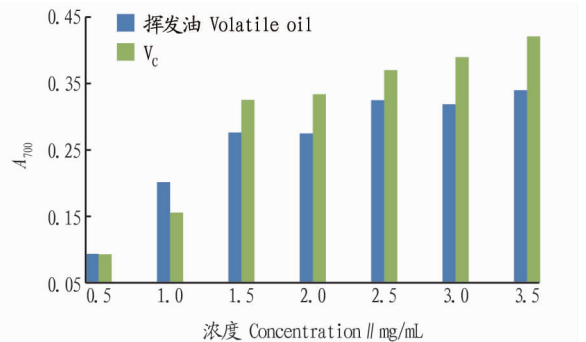


图 2 樱桃核挥发油的总还原力

Fig.2 Total reducing power of volatile oil from cherry nuts

2.4 樱桃核挥发油对 DPPH·的清除能力 从图 3 可以看出,随着挥发油和 V_c 浓度的增大,对 DPPH·的清除率也增大。在试验的低浓度范围内(0.5~1.5 mg/mL),V_c 对 DPPH·的清除能力比挥发油的清除能力强,但当挥发油浓度逐渐升高,达到 3.5 mg/mL 时,对 DPPH·的清除能力与相同浓度的 V_c 相当。试验数据表明,樱桃核挥发油对 DPPH·有较好的清除能力。

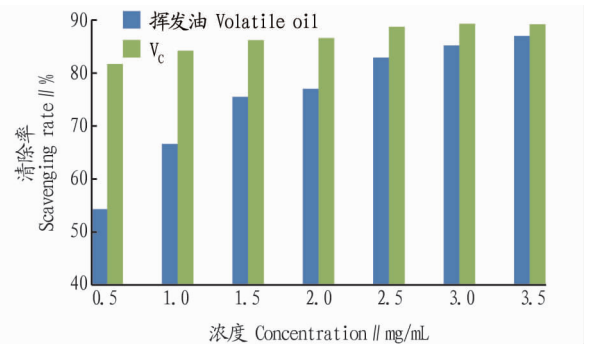


图 3 樱桃核挥发油对 DPPH·清除能力

Fig.3 The scavenging ability of volatile oil from cherry nuts to DPPH·

2.5 樱桃核挥发油对超氧阴离子的清除能力 从图 4 可以看出,在试验浓度范围内,V_c 对超氧阴离子有较高且稳定的清除能力。樱桃核挥发油对超氧阴离子有一定的清除能力,但清除率都低于相同浓度的 V_c。樱桃核挥发油对超氧阴离子的清除率随浓度增加,作用效果有一定的增强。

2.6 樱桃核挥发油对羟自由基的清除能力 从图 5 可以看出,在试验浓度范围内,随着浓度升高,樱桃核挥发油和 V_c 对羟自由基的清除效果增强,且樱桃核挥发油对羟自由基的清除能力与相同浓度的 V_c 相当。试验数据表明,樱桃核挥发油有较好的羟自由基清除能力。

2.7 樱桃核挥发油对 ABTS·的清除能力 从图 6 可以看出,在试验浓度范围内,随着浓度升高,樱桃核挥发油和 V_c 对 ABTS·的清除效果增强,且樱桃核挥发油对 ABTS·的清除能力与相同浓度的 V_c 相当。试验数据表明,樱桃核挥发油有较好的 ABTS·清除能力。

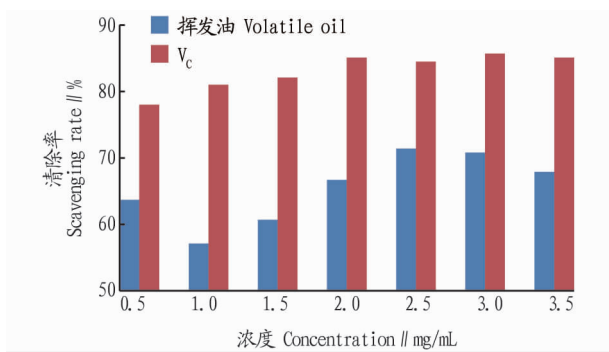


图4 樱桃核挥发油对超氧阴离子的清除能力

Fig.4 The scavenging ability of volatile oil from cherry nuts to superoxide anion

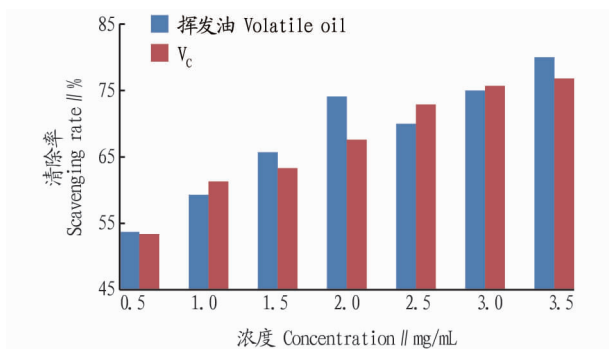


图5 樱桃核挥发油对羟自由基的清除能力

Fig.5 The scavenging ability of volatile oil from cherry nuts to hydroxyl free radicals

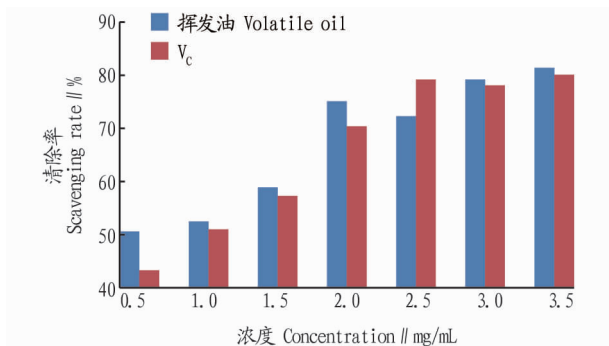


图6 樱桃核挥发油对ABTS自由基的清除能力

Fig.6 The scavenging ability of volatile oil from cherry nuts to ABTS free radicals

3 结论与讨论

该研究采用水蒸气蒸馏法提取樱桃核挥发油,并通过GC-MS联用技术对其化学组成成分进行了检测分析。结果表明,樱桃核挥发油中含量较高的化学成分为棕榈酸(29.272%)、反-2-辛烯醛(13.307%)、反式-2,4-癸二烯醛(10.409%)、11-十八酸甲酯(6.069%)和顺式-13-十八酸甲酯(5.454%),除此还含有天然抗氧化化合物2,6-二叔丁基对甲酚(1.436%)。棕榈酸、反-2-辛烯醛和反式-2,4-癸二

烯醛是常见的挥发性功能成分和香气成分。2,6-二叔丁基对甲酚是酚类抗氧化剂中用量最大、用途最广的广谱型抗氧化剂,且被允许应用于食品工业中^[18]。

与V_c对照试验的结果显示,樱桃核挥发油的总还原力和对超氧阴离子的清除能力略低于对照相同浓度的V_c,随挥发油试验浓度的增加,其对DPPH·、羟自由基、ABTS·的清除能力增强,均与对照相同浓度的V_c相当或略高。该试验研究的数据表明,樱桃核挥发油具有一定的体外抗氧化活性,可以考虑作为天然抗氧化添加剂在保健品、食品、化妆品等功能产品领域应用。

已有学者的研究结果显示,樱桃核的类黄酮、水提取物均有较好的体外抗氧化活性^[4,19],樱桃核的乙醇提取物有显著的抗氧化活性和良好的降糖降脂能力^[20]。以上研究均表明,樱桃核具有抗氧化、降糖降脂、抗炎等多种功效,因此,合理深入地加强樱桃核的综合开发、提升其药用保健价值,是改变目前樱桃核“变废为宝”的发展方向。

参考文献

- [1] 高海生,肖月娟,刘秀凤,等.毛樱桃果实营养成分分析研究[J].食品科学,2002,23(6):110-112.
- [2] 郭长江,杨继军,李云峰,等.FRAP法测定水果不同部分抗氧化活性[J].中国公共卫生,2003,19(7):841-843.
- [3] 孙海燕.樱桃核中类黄酮的提取工艺条件研究[J].食品研究与开发,2015,36(17):70-73.
- [4] 张敬敏,吕玲玲,郭磊.樱桃核中类黄酮的提取及其抗氧化性研究[J].中国酿造,2010,29(6):65-68.
- [5] 孙晶波,王洁,刘春岩,等.毛樱桃核壳及杏仁挥发油成分分析[J].吉林大学学报(理学版),2013,51(1):145-147.
- [6] 王松,张成义,陈曦.樱桃核挥发油的抗炎作用研究[J].新中医,2012,44(10):139-140.
- [7] 何跃君.竹叶挥发油化学成分及其生物活性研究[D].北京:中国林业科学研究院,2009.
- [8] 王雅琪,杨园珍,伍振峰,等.中药挥发油传统功效与现代研究进展[J].中草药,2018,49(2):455-461.
- [9] 王文基.怀菊花挥发油的提取及其在卷烟加香中的应用研究[D].郑州:河南农业大学,2010.
- [10] 郑伟然,陶永华,施静,等.当归挥发油水蒸气蒸馏法提取工艺的优化[J].中国现代中药,2013,15(10):879-882.
- [11] 潘缙,黄京京,赵玉立,等.资源植物玉叶金花挥发油的GC-MS分析及体外抗氧化活性研究[J].安徽农业科学,2018,46(1):173-177.
- [12] 王如刚,薛才宝,韦梦鑫,等.火棘果挥发油的GC-MS分析及抗氧化活性[J].食品工业科技,2013,34(7):95-97.
- [13] 申明月,黄莉鑫,唐炜,等.金桔挥发油化学成分GC-MS分析及清除DPPH自由基活性的研究[J].食品科技,2017,42(3):297-298.
- [14] 张婷婷,郭夏丽,黄学勇,等.辛夷挥发油GC-MS分析及其抗氧化、抗菌活性[J].食品科学,2016,37(10):144-150.
- [15] 冯雪,姜子涛,李荣.调味香料草果挥发油的抗氧化性能及清除自由基能力[J].中国调味品,2010,35(3):49-50,54.
- [16] 陈建平,苏健裕,陈玲,等.梅片树叶挥发油的抗氧化活性研究[J].食品工业科技,2012,33(5):149-151,180.
- [17] 黄宏妙,郭占京,潘为高,等.藜香挥发油抗氧化活性研究[J].中国实验方剂学杂志,2013,19(10):240-241.
- [18] 王鹏,郭丽,郭天时.2,6-二叔丁基对甲酚、维生素E对橄榄菜中油脂氧化抑制作用研究[J].粮油加工,2010,41(10):124-126.
- [19] 甄天元,肖军霞.樱桃核主要成分分析及其抗氧化性研究[J].食品研究与开发,2014,35(23):112-115.
- [20] 公衍玲,郭遥遥,刘洋.樱桃核乙醇提取物体外抗氧化及降糖降脂研究[J].青岛科技大学学报(自然科学版),2017,38(6):14-17.