

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw201708005

引文格式: 杨艳, 高渐飞. 冷饭团不同部位挥发性成分及抗氧化活性分析 [J]. 广西植物, 2018, 38(7): 943-952

YANG Y, GAO JF. Volatile components and their antioxidant activities in different parts of *Kadsura coccinea* [J]. *Guihaia*, 2018, 38(7): 943-952

# 冷饭团不同部位挥发性成分及抗氧化活性分析

杨 艳, 高渐飞\*

( 1. 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵阳 550014; 2. 贵州省山地资源研究所, 贵阳 550001 )

**摘 要:** 为较全面地认识冷饭团 (*Kadsura coccinea*) 植株挥发性成分及其抗氧化活性, 该研究以其根、茎、叶为材料, 采用水蒸气蒸馏提取法 (方法 a) 和顶空-固相微萃取法 (SPME) (方法 b) 结合气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 与计算机检索技术, 对冷饭团植株各部位挥发性成分进行了提取分析, 并采用 DPPH 法对其抗氧化活性进行测试。结果表明: (1) 两种提取方法检测出的挥发性成分种类及含量存在一定差异, 用方法 a 和方法 b 分别在根、茎、叶中共鉴定出挥发性化合物 98 和 117 种; 其中根中分别有 59 与 68 种 (占总挥发性物质的 83.5%, 93.8%)、茎中 54 和 56 种 (占总挥发性物质的 88.9%, 94.9%)、叶中 36 和 42 种 (占总挥发性物质的 89.6%, 97.7%)。 (2) 根、茎、叶中两种方法检出共同化合物种类及含量基本相同, 主要有石竹烯、蒎烯、榄香烯、毕澄茄油烯、古巴烯、毕澄茄烯、d-苦橙花醇等, 这些成分也是各部分挥发物的主要成分 (含量超过 70%)。 (3) 根、茎、叶中挥发性物质质量浓度达到 20 mg · mL<sup>-1</sup> 时, 清除 DPPH 自由基效率均超过 97%, 表现出很好的抗氧化活性。

**关键词:** 冷饭团植株, GC-MS, SPME, 抗氧化活性, 挥发性成分

中图分类号: Q946 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2018)07-0943-10

## Volatile components and their antioxidant activities in different parts of *Kadsura coccinea*

YANG Yan, GAO Jianfei\*

( 1. Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550014, China; 2. Guizhou Mountainous Resources Institute, Guiyang 550001, China )

**Abstract:** Volatile components antioxidant activities of *Kadsura coccinea* and were comprehensively studied. The volatile compounds from three different parts which were roots, stems and leaves of *K. coccinea* were extracted by steam distillations (Method a) and headspace solid phase micro-extraction (SPME) (Method b). Volatile components of *K. coccinea* were analyzed by combining gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and the technology of computer retrieval. Antioxidant activities of volatile components were tested by DPPH free radical scavenging activity. The results were

收稿日期: 2017-11-30

基金项目: 贵州省科技支撑计划项目 ([2013]3173 号) [Supported by Key Program of Science and Technology of Guizhou Province [2013]3173]。

作者简介: 杨艳 (1984-), 女, 贵州贵阳人, 硕士, 助理研究员, 主要从事分析化学研究, (E-mail) yishideyangzi@163.com。

\* 通信作者: 高渐飞, 硕士, 高级工程师, 主要从事退化生态环境恢复与资源开发利用研究, (E-mail) gaojf2010@163.com。

as follows: (1) There were some differences between species and contents of volatile components. And 98 and 117 volatile compounds were identified from three parts of *K. coccinea* through methods a and b. Among them, there were 59 and 68 kinds volatile components (accounting for 83.5%, 93.8% of root total content) in root, 54 and 56 species volatile components (accounting for 88.9%, 94.9% of stem total content) in the stem and 36 and 42 species in the leaf (accounting for 89.6%, 97.7% of leaf total content). (2) Species and contents of volatile components of three parts of *K. coccinea* through methods a and b were basically the same. The main volatile components were caryophyllene, pinene, elemene, cubebene, copaene, cadinene and d-Nerolidol (contents  $\geq 70\%$ ). (3) Scavenging efficiency for DPPH free radical was more than 97% when the concentration of volatile components of root, stem and leaf of *K. coccinea* reached  $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ , and volatile components of *K. coccinea* showed good antioxidant activity.

**Key words:** *Kadsura coccinea*, GC-MS, SPME, antioxidant activity, volatile component

冷饭团 (*Kadsura coccinea*), 别名黑老虎, 系木兰科南五味子属植物, 是我国原产的一种集食用、药用、观赏、绿化于一体的珍稀植物资源。主要分布于贵州、湖南、云南、四川、广西、广东等地; 为多年生常木质藤本, 全株无毛; 叶腊质, 长圆形至卵状披针形, 长 7~8 cm, 宽 5~15 cm, 全缘; 根肉质, 有香味; 雌雄同株, 单性花, 全年均有花, 花呈粉红色或深红色; 无设施栽培条件下 4 月底至 5 月初开花能正常结果; 果实为集合果, 单果重 50~480 g, 近球形, 表面似足球, 幼果青绿色, 成熟时红色或紫红色, 果实 10 月底—11 月上旬成熟。研究证实, 冷饭团根茎提取物具有不同程度的降低胆固醇、降血脂, 抗肝纤维化、消炎、抗血小板、抗 HIV 病毒、抗衰老 (李志春等, 2011; 李文胜等, 2010; 李艳等, 2014; 艾菁和李于善, 2005; 方林其, 2014; 陈敏等, 2014; Yeon et al, 2014; 朱辉等, 2015; 刘玖石等, 2014; 刘海涛等, 2014) 等多种药理作用, 从而受到药用领域的广泛关注。近几年, 因其果实外观形状奇特、色泽艳丽吸引了大量消费者, 并引发一定程度的种植热; 研究者也从营养成分、微量元素等方面证实冷饭团是一种保健和药用价值较高的水果 (高渐飞等, 2016; 彭富全和邓慧怡, 2006), 这为冷饭团作为水果开发提供很好的支持, 当前种植面积就正在逐年加速扩大。

冷饭团药用部位主要是根 (陈道峰等, 1993; 李晓光和罗焕敏, 2003; 里二和郭绍荣, 1995; 陈奇, 1998), 其他部位开发利用还未见到报道。冷饭团根中的化学成分和挥发油已有关关注过 (艾菁和李于善, 2005; 彭富全和邓慧怡, 2006), 但由于产地不

同, 样品处理及研究方法不同, 研究结果间对照和可比性不强; 测试部位也未涉及到茎和叶。从资源可持续角度考虑, 根的利用必然会诱导资源的采挖, 从而威胁种质资源的安全。此外, 伴随着冷饭团人工栽植面积的扩大, 每年修剪遗弃的枝叶量也逐年剧增, 这些枝叶有何利用价值? 如何利用? 都是亟待解决的问题。为此, 本研究以同一产地同一批样品为材料, 通过水蒸气蒸馏提取法和 SPME 法, 结合 GC-MS 技术, 全面解析植株各部位 (根、茎、叶) 挥发性成分, 并进一步研究其抗氧化活性, 为其资源综合充分利用提供更为全面的数据支持。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

材料: 冷饭团植株来源于贵州省锦屏县, 为已结实野生植株, 经鉴定为木兰科南五味子属植物冷饭团 (*Kadsura coccinea*)。

仪器: GC-MS 联用仪 (美国, Agilent 公司, HP 6890/HP 5975 C); 弹性石英毛细管色谱柱 (ZB-5MSI, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ); 手动固相微萃取装置 (美国, Supelco 公司); 萃取纤维头 (2 cm  $\sim$  50/30  $\mu\text{m}$ ); JA-2003 精密电子天平 (上海恒平科技有限公司); 挥发油萃取装置; SB25-12DTD 型超声波 (宁波新芝生物科技有限公司), 恒温水浴锅, 挥发油提取器。试剂: 纯净水, 乙醚 (分析纯), 正己烷 (分析纯), 无水硫酸镁 (分析纯)。

### 1.2 方法

1.2.1 挥发性物质提取 水蒸气蒸馏提取法 (方法

a);将新鲜的冷饭团根、茎、叶捣碎,准确称取 500 g 于圆底烧瓶中加入 2 000 mL 的蒸馏水,浸泡过夜,超声 30 min,热回流提取 4 h,得到黄色的油状液体,分别将冷饭团根、茎、叶挥发油用乙醚萃取,无水硫酸钠处理后过滤,收集冷饭团根、茎、叶部分的挥发油,分别称重为 2.67、2.98、3.15 g,将处理好的挥发油进行 GC-MS 分析。

SPME 法(方法 b):将新鲜的冷饭团植株根、茎、叶分离,进行捣碎,分别称取 5 g 置于固相微萃取仪中,插入纤维头手动进样器,120 ℃ 萃取 50 min,移出萃取头,插入气相色谱仪进样口(250 ℃)中,热解吸 6 min 左右,进样完成,进行 GC-MS 分析。

GC-MS 分析条件包括(1)GC:进样口温度为 250 ℃,载气为高纯度氮气,流速为 1.0 mL · min<sup>-1</sup>;柱前压为 0.053 MPa 左右,不分流进样,溶剂延迟 1 min 左右,采用归一法计算各化合物的相对含量。(2)MS:EI 源,质量范围为 m/z 29~450 amu,电子能量为 70 eV,四级杆温度为 150 ℃,倍增器电压为 1 247 V;谱库,Wiley 275 和 NIST 05。

1.2.2 抗氧化活性测试 以 Vc 为抗氧化标准物质,通过 DPPH 自由基的清除率体现冷饭团各部位挥发性成分的抗氧化活性。将冷饭团根、茎和叶提取的挥发油用无水乙醇充分溶解,配成 1、2、4、8、10、20、40 mg · mL<sup>-1</sup> 的供试样品,准确移取供试样品溶液 2 mL 于 10 mL 具塞试管中,加入 2 mL 的 DPPH 溶液(C<sub>DPPH</sub> 2 mmol · L<sup>-1</sup>),摇匀,避光水浴 30 min,用紫外可见分光光度计测定最大吸收波长为 517 nm,并在该波长下测定样品的吸光度 A<sub>i</sub>(以 80%乙醇溶液为参比)。同时测定 2 mL DPPH 与 2 mL 80%乙醇溶液混合后的吸光度 A<sub>c</sub>,以及 2 mL 供试样品与 2 mL 80%乙醇溶液混合后的吸光度 A<sub>j</sub>。平行测定 2~3 次,根据公式计算抑制率。抑制率越大,则表示该试样的抗氧化活性越强。抑制率 =  $[1 - (A_i - A_j) / A_c] \times 100\%$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同部位挥发性成分

通过方法 a 得到冷饭团根、茎、叶的出油率分别为 0.534%、0.596% 和 0.630%。挥发油鉴定出

化合物 98 种,其中根中 59 种>茎中 54 种>叶中 36 种;其化合物含量比例高低与之相反,具体为根(83.5%)<茎(88.9%)<叶(89.6%)。三个部分相同化合物 18 种,主要为石竹烯、毕澄茄烯、蒎烯、蛇床烯等 15 种烯类化合物以及 d-苦橙花醇,这些化合物占方法 a 检测到的总挥发成分的 73.1%,是植株主要的挥发性成分。

通过方法 b 检测鉴定出化合物 117 种,其中根中检测到 68 种>茎中 56 种>叶中 42 种,其化合物含量比例高低表现为根(93.9%)<茎(95.0%)<叶(97.7%)。相同化合物 20 种,主要化合物与方法 a 检测结果基本一致,共同化合物占方法 b 检测到的总挥发成分的 72.01%,亦是冷饭团植株主要的挥发性成分。与方法 a 相比,方法 b 多检出 19 种化合物;其中根中 10 种,其含量总和为 0.10%;茎中 3 种,含量为 0.12%;叶中 6 种,含量为 0.08%,这些成分含量都较低。

从归属种类看,两种方法的挥发性成分种类无明显差异,都以烯类化合物最多,不同部位含量均超过 73.0%,其次是醇、烷、醛、酮、酯、酚。方法 a 在三个部分中没有解析得到酚类物质(图 1-图 3 和表 1)。

两种方法检出结果存在异同性,方法 b 检出化合物数量、含量、种类均高于方法 a,但两种方法在不同部位检出的化合物数量及含量的差异规律一致,主要构成化合物也相同。存在差异的原因可能是方法 a 需要较多的原料,浸泡不充分或者提取温度达不到其穿透植物细胞的能力,含量偏低的挥发性成分提取不出。另外,方法 a 中挥发油的收率相对低,所需时间较长,难保持挥发油完整的香味也是可能原因之一。

### 2.2 不同部位抗氧化活性

由图 4 可知,冷饭团根、茎、叶对 DPPH 自由基清除率在 1~10 mg · mL<sup>-1</sup> 范围内呈现明显的剂量-效应关系,之后随着质量浓度的继续提高,超过 10 mg · mL<sup>-1</sup> 以后趋于平缓;各部位均能达到 91% 以上清除效果,但清除率能力存在微小的差距,具体表现为根<茎<叶。在质量浓度为 20 mg · mL<sup>-1</sup> 时,清除效率稳定在 95.6%~98.6%;浓度升高至 40 mg · mL<sup>-1</sup> 各部位清除效率均超过 97.2%。冷

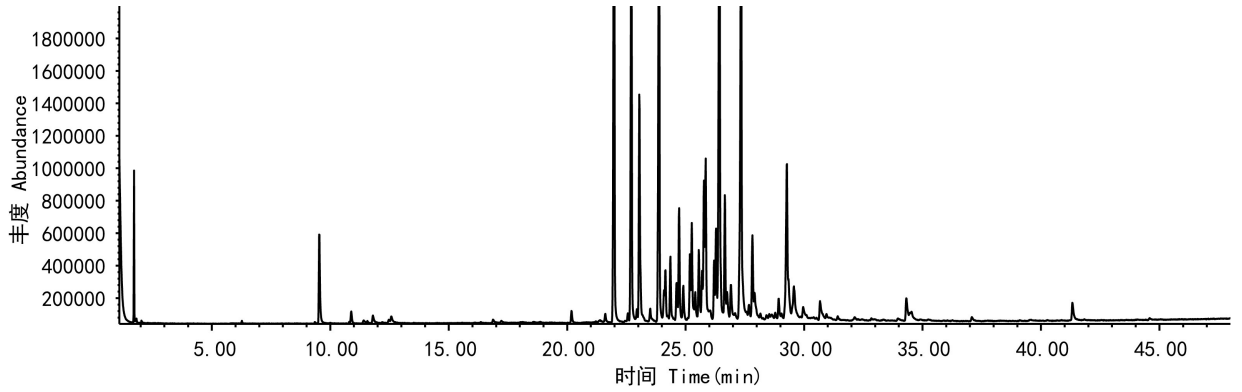


图 1 冷饭团根挥发性成分总离子图

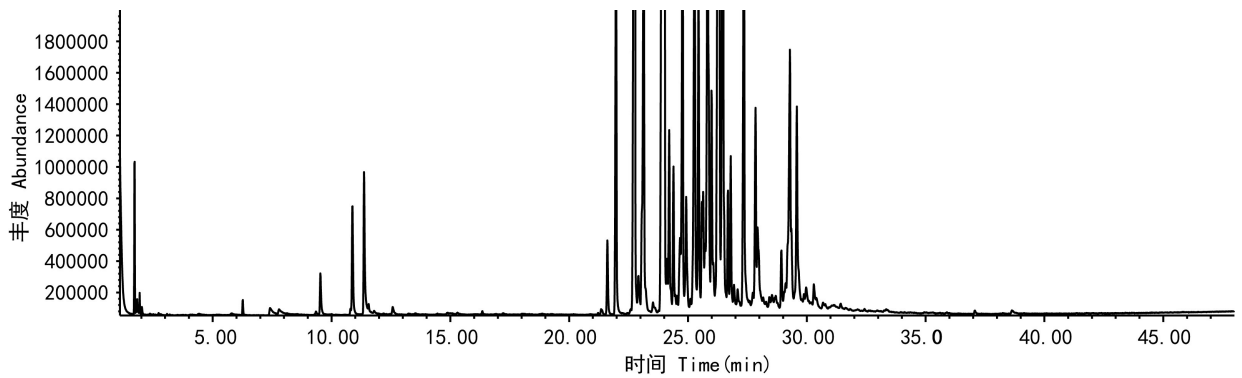
Fig. 1 Total ion chromatogram for volatile components from root of *Kadsura coccinea* (TIC)

图 2 冷饭团茎挥发性成分总离子流图

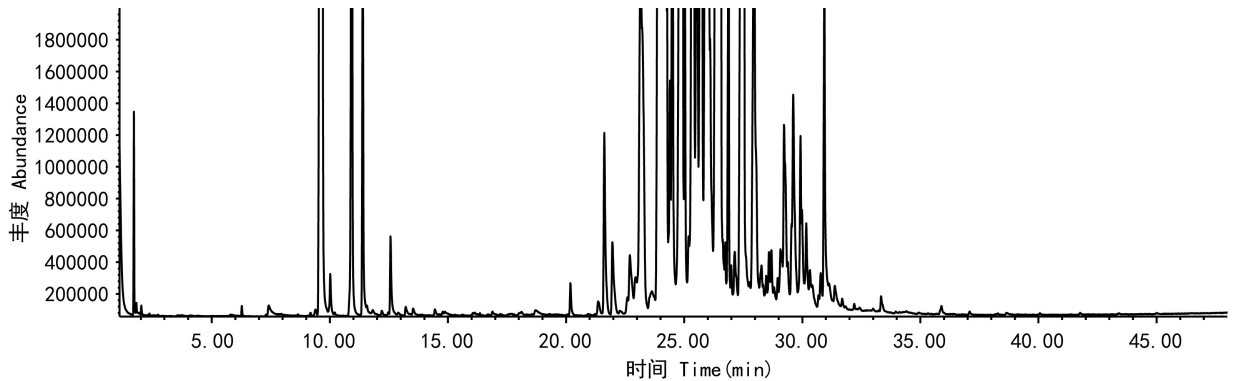
Fig. 2 Total ion chromatogram for volatile components from stem of *Kadsura coccinea* (TIC)

图 3 冷饭团叶挥发性成分的总离子流图

Fig. 3 Total ion chromatogram for volatile components from leaf of *Kadsura coccinea* (TIC)

表 1 冷饭团植株挥发性成分化学组成及其相对含量的测定

Table 1 Determination of volatile components and their relative contents of *Kadsura coccinea*

编号 Number	分子式 Molecular formula	英文名 Name	中文名称 Chinese name	相对含量 Relative content (%)					
				根 Root (b)	根 Root (a)	茎 Stem (b)	茎 Stem (a)	叶 Leaf (b)	叶 Leaf (a)
1	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Acetaldehyde	乙醛	0.022	0.01	—	—	—	—
2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Ethanol	乙醇	0.002	0.001	0.039	0.023	—	—
3	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2-Propanone	丙酮	0.022	0.020	0.038	0.019	0.011	—
4	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichloromethane	二氯甲烷	0.001	—	—	—	—	—
5	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	Nitromethane	硝基甲烷	0.008	—	—	—	—	—
6	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	Methacrolein	异丁烯醛	—	—	—	—	0.001	—
7	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	N-Hexanal	己醛	—	—	0.017	0.002	—	—
8	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	Z-3-Hexenol	Z-3-己烯醇	—	—	—	—	0.039	—
9	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	(Z)-3-Hexen-1-ol	(Z)-3-己烯-1-醇	—	—	0.132	0.102	—	—
10	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	tricyclene	三环烯	—	—	—	—	0.007	—
11	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Thujene	崖柏烯	0.020	0.003	0.153	0.101	0.016	0.006
12	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Pinene	蒎烯	2.621	1.962	2.759	2.008	9.650	8.260
13	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	L-Camphene	炭烯	0.020	0.003	0.021	0.003	0.082	0.016
14	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Sabinene	桉烯	0.011	0.008	0.019	0.006	—	—
15	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	4-methylene-1-(1-methylethyl)-Cyclohexene	4-亚甲基-1-异丙基-环己烯	—	—	—	—	1.852	0.876
16	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Myrcene	月桂烯	0.175	0.124	2.787	2.586	0.645	0.423
17	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Phellandrene	水芹烯	0.340	0.301	0.195	0.185	0.01	—
18	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpinene	萜品烯	0.023	0.020	0.051	0.042	0.027	0.015
19	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Para Cymene	甲基异丙基苯	0.107	0.096	—	—	—	—
20	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Limonene	柠檬烯	0.036	0.024	—	—	0.176	0.143
21	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	trans-.Beta.-Ocimene	trans-.Beta.-罗勒烯	—	—	0.032	0.021	0.024	0.020
22	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpinolene	异松油烯	0.007	0.002	0.026	0.023	0.016	0.012
23	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	trans-1-methyl-4-(1-methylethyl)-2-Cyclohexen-1-ol	trans-1-甲基-4-(1-异丙基)-2-环己烷-1-醇	0.001	—	—	—	—	—
24	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	trans-Pinocarveol	trans-松香芹醇	—	—	0.053	0.012	—	—
25	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	Camphor	菝葜酮	0.002	—	—	—	—	—
26	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1-Borneol	菝葜醇	0.009	0.001	—	—	—	—
27	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	Borneol	茨醇	0.058	0.040	—	—	—	—
28	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	Isopinocampnone	异蒎蒎酮	—	—	0.021	0.020	—	—
29	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	Terpinene-4-ol	萜品烯-4-醇	0.045	0.025	0.025	0.016	—	—
30	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	linalyl propanoate	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇丙酸酯	0.003	—	—	—	—	—
31	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	(-)-Verbenone	马鞭烯酮	0.002	—	—	—	—	—
32	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	beta.-Citronellol	beta.-香茅醇	—	—	—	—	0.021	—
33	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	Bicyclo [ 2.2.1 ] heptan-2-ol, 1, 7, 7, 7-trimethyl-, 2-acetate	二环 [ 2.2.1 ] 庚-2-醇, 1, 7, 7-三甲基, 2-乙酸盐	—	—	—	—	0.072	0.023

续表1

编号 Number	分子式 Molecular formula	英文名 Name	中文名称 Chinese name	相对含量 Relative content (%)					
				根 Root (b)	根 Root (a)	茎 Stem (b)	茎 Stem (a)	叶 Leaf (b)	叶 Leaf (a)
34	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	2-bromobornyl Acetic acid ester	2-溴代烷基乙酸酯	0.032	0.025	—	—	—	—
35	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	Bornyl acetate	乙酸龙脑酯	0.201	0.200	—	—	—	—
36	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	Thymecamphor	百里酚	0.019	0.020	—	—	—	—
37	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Elixene	甘香烯	—	—	0.019	0.015	—	—
38	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	Elemol	榄香醇	0.016	0.012	0.016	0.018	—	—
39	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Aromadendrene	香橙烯	1.934	2.031	1.757	1.523	1.524	1.523
40	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Bicycloelemene	双环榄香烯	—	—	0.572	0.526	0.538	0.502
41	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Elemene	榄香烯	0.904	1.02	6.364	3.261	0.047	0.026
42	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Cubebene	毕澄茄油烯	11.591	8.563	2.152	1.963	0.274	0.254
43	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	(-)-Isoledene	(-)-异喇叭烯	—	—	0.018	0.018	0.037	0.036
44	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	alpha.-Ylangene	alpha.-衣兰烯	—	—	0.018	0.015	—	—
45	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Copaene	古巴烯	9.686	9.563	9.089	9.006	0.272	0.345
46	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	b-Element	1-乙烯基-1-甲基-2,4-双(1-甲基乙烯基)环己烯	—	—	—	—	2.286	1.893
47	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Valencene	朱栾倍半萜	—	—	0.034	0.032	—	—
48	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Isocaryophyllene	异丁子香烯	0.232	0.214	—	—	—	—
49	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Gurjunene	古芸烯	0.071	0.050	0.034	0.019	0.151	0.152
50	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Caryophyllene	石竹烯	11.009	11.590	24.616	28.569	33.287	30.569
51	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	(3AS,3BR,4S,7R,7AR)-7-methyl-3-methylidene-4-(propan-2-yl)octahydro-1-cyclopenta[1,3]cyclopropa[1,2]benzene	(3AS,3BR,4S,7R,7AR)-7-甲基-3-亚甲基-4-(丙-2-基S)八氢环戊[1,3]环丙烷[1,2]苯	—	—	0.098	—	—	—
52	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Epi-Bicyclosquisphellandrene	表-双环倍半水芹烯	—	—	0.067	0.053	—	—
53	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	alpha-bergamotene	alpha-香柠檬烯	—	—	0.685	0.563	—	—
54	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Germacrene B	大根香叶烯	0.666	0.436	1.933	1.203	0.871	0.563
55	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	10s, 11s-Himachala-3(12), 4-diene	10s,11s-雪松-3(12)-4-二烯	—	—	0.798	0.698	—	—
56	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	alpha.-Guaiene	alpha.-愈创烯	—	—	—	—	0.203	0.153
57	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Farnesene	金合欢烯	—	—	1.851	1.826	—	—
58	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	(-)-Isoledene	异喇叭烯	—	—	0.261	0.243	—	—
59	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Cadinene	毕澄茄烯	12.365	10.563	17.191	15.289	12.117	11.983
60	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	alpha.-Humulene	alpha.-蛇麻烯	1.130	1.230	1.676	1.628	—	—
61	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Selinene	蛇床烯	2.758	2.369	3.293	3.028	9.977	10.230
62	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	(1A,4AA,8AA)-1,2,3,4,4α,5,6,8α-Octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-naphthalene	(1A,4AA,8AA)-1,2,3,4,4α,5,6,8α八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-萜	1.631	1.239	—	—	—	—
63	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	gamma.-Curcumene	gamma.-姜黄烯	—	—	0.006	—	—	—

续表1

编号 Number	分子式 Molecular formula	英文名 Name	中文名称 Chinese name	相对含量 Relative content (%)					
				根 Root (b)	根 Root (a)	茎 Stem (b)	茎 Stem (a)	叶 Leaf (b)	叶 Leaf (a)
64	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	(+)-Epi-bicyclosesquiphellandrene	1-表二环倍半水芹烯	0.218	0.196	—	—	—	—
65	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Bergamotene	香柑油烯	—	—	0.454	0.402	—	—
66	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	(+)-Valencene	巴伦西亚橘烯	—	—	—	—	3.294	3.786
67	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Bicyclogermacrene	牛儿烯	—	—	3.299	2.869	—	—
68	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	γ-Maaliene	γ-马榄烯	2.923	2.590	—	—	—	—
69	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	(-)-α-Selinene	(-)-α-芹子烯	—	—	—	—	8.635	7.563
70	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Seychellene	塞舌尔烯	0.210	0.189	—	—	—	—
71	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Calarene	水菖蒲烯	6.815	5.689	—	—	—	—
72	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	d-Cadinene	d-杜松烯	6.536	5.398	4.078	3.596	—	—
73	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1,6-Dimethyl-4-(1-methylethyl)- (1,2,3,4,4α,7) hexa- hydronaphthalene	1,6-二甲基-4-异丙基-(1,2,3, 4,4α,7)六氢萘	1.033	1.021	0.436	0.356	0.054	0.024
74	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Muurolene	衣兰油烯	—	—	0.123	0.111	—	—
75	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Isoledene	异喇叭烯	0.292	0.253	—	—	—	—
76	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	(1S,3E,7E)-α,α,4,8-tetram- ethyl-3,7-Cyclodecadiene- 1-methanol	(1S,3E,7E)-α,α,4,8-四甲 基-3,7-环癸二烯-1-醇	—	—	—	—	—	—
77	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Eudesma-3,7(11)-diene	乙酰氧基桉叶-3,7(11)-双烯	—	—	—	—	0.038	0.35
78	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Epizonarene	表圆线藻烯	1.183	1.028	—	—	—	—
79	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	Hedycaryol	四甲基环癸二烯甲醇	—	—	0.045	0.043	—	—
80	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	Elemol	榄香醇	—	—	—	—	0.083	0.053
81	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	d-Nerolidol	d-苦橙花醇	9.649	9.128	2.795	2.753	7.516	7.238
82	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Caryophyllene oxide	石竹烯氧化物	—	—	0.322	0.298	—	—
83	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	Spathulenol	斯巴醇	0.914	0.539	0.714	0.539	—	—
84	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	Espatulenol	桉油烯醇	—	—	0.659	0.618	2.011	1.769
85	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	(-)-Globulol	(-)-蓝桉烯	0.080	0.068	—	—	—	—
86	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	Guaiol	愈创醇	—	—	—	—	0.057	0.012
87	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	Octadecanal	十八醛	0.015	—	—	—	—	—
88	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	Ledol	喇叭茶醇	0.060	0.020	—	—	—	—
89	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	Selinenol	凤蝶醇	0.054	0.039	—	—	—	—
90	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub>	9-Methyl-S-octahydroanthracene	9-甲基-s-八氢蒽	0.039	0.015	—	—	—	—
91	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	(,+,-)-Cadinene	(,+,-)-杜松烯	0.050	—	—	—	—	—
92	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	tau.-Muurolol	—	2.218	2.123	1.551	1.234	—	—
93	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	beta-Eudesmo	beta-桉叶醇	—	—	—	—	0.124	0.103
94	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	alpha.-Cadinol	alpha.-杜松醇	2.767	2.536	1.329	1.046	0.699	0.027
95	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	Eudesmol	桉叶油醇	0.022	0.008	—	—	—	—

续表1

编号 Number	分子式 Molecular formula	英文名 Name	中文名称 Chinese name	相对含量 Relative content (%)					
				根 Root (b)	根 Root (a)	茎 Stem (b)	茎 Stem (a)	叶 Leaf (b)	叶 Leaf (a)
96	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	Juniper camphor	杜松茨酮	0.033	0.019	—	—	—	—
97	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub>	Cadalin	4-异丙-1,6-二甲萜	0.044	0.016	—	—	—	—
98	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	alpha.-Bisabolol	alpha.-甜没醇	—	—	—	—	0.129	0.125
99	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Heptadecane	十七烷	—	—	0.069	0.042	—	—
100	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	Tetradecanal	十四醛	0.317	0.425	—	—	—	—
101	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	Octadecanal	十八醛	—	—	0.016	0.011	—	—
102	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	Pentadecanal	十五醛	0.134	0.105	—	—	—	—
103	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	Farnesol	金合欢醇	—	—	—	—	0.780	0.500
104	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	Isospathulenol	异大花按油醇	0.052	0.050	—	—	—	—
105	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	6-Isopropenyl-4, 8 $\alpha$ -dimethyl-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8 $\alpha$ -octahydro-naphthalen-2-ol	6-异丙烯基 4, 8 $\alpha$ 二甲基-3-氧代-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8 $\alpha$ -四氢萘-2-醇	0.014	—	—	—	—	—
106	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8 $\alpha$ -octahydro-1, 8 $\alpha$ -dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1R-(1.alpha., 7.beta., 8 $\alpha$ .alpha.)]- Naphthalene	巴伦西亚橘烯	0.024	0.012	—	—	—	—
107	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Octadecane	十八烷	—	—	0.031	0.240	—	—
108	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	9, 10-dehydro-Isolongifolene	9, 10-脱氢异长叶烯	0.004	—	—	—	—	—
109	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	Neophytadiene	新植二烯	—	—	0.020	—	—	—
110	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	Farnesyl acetate	乙酸金合欢酯	—	—	—	—	0.009	0.001
111	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	Perhydrofarnesyl acetone	植酮	—	—	0.047	0.023	—	—
112	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	Hexahydrofarnesylacetone	十五烷植酮	0.008	—	—	—	—	—
113	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	(Z)-9, 17-Octadecadienal	(Z)-9, 17-十八烯醛	0.236	0.211	—	—	—	—
114	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Methylinolelaidate	甲基反亚油酸甲酯	0.032	0.021	—	—	—	—
115	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	Ethyl linoleolate	亚油酸乙酯	0.029	0.012	—	—	—	—
116	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O	(E, E)-3, 7, 11, 15-tetramethyl-1, 6, 10, 14-Hexadecatetraen-3-ol	香叶基芳樟醇	0.084	0.023	—	—	—	—
117	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	trans-Phytol	trans-绿叶醇	—	—	0.059	0.043	—	—
		合计 Total		93.851	83.500	94.948	88.889	97.662	89.574

饭团根、茎、叶抗氧化能力的 IC<sub>50</sub> 在 3.96 ~ 4.30 mg · mL<sup>-1</sup> 之间, 分别为 4.31、4.04、3.96 mg · mL<sup>-1</sup>; Vc 的 IC<sub>50</sub> 为 9.62  $\mu$ g · mL<sup>-1</sup>。尽管各部位挥发油的抗氧化能力与强氧化剂 Vc 相比较差距较大, 但表现出的抗氧化性较强。其中, 茎和叶都比根具有根具有更好的对 DPPH 自由基清除率, 这与茎和叶挥发性成分中化合物总含量, 尤其烯类物质含

量均高于根的特征是一致的。

### 3 讨论与结论

两种方法检出结果存在异同性, 方法 b (SPME 法) 检出化合物数量、含量、种类均高于方法 a (水蒸气蒸馏法); 两种方法在不同部位检出的化合物



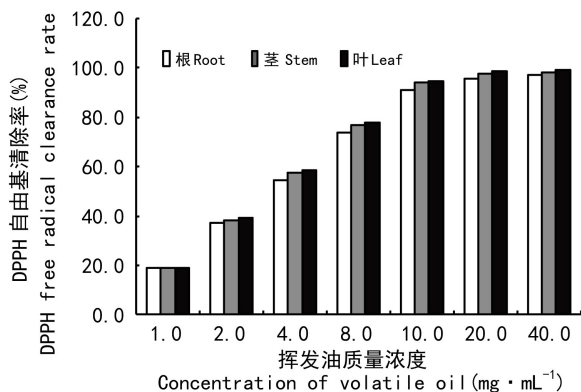


图4 冷饭团根、茎、叶抗氧化活性

Fig. 4 Antioxidant activities of root, stem and leaf of *Kadsura coccinea*

数量及含量的差异规律一致,主要构成化合物也相同。相互比较,SPME法能够提取出水蒸气蒸馏法不能蒸馏出来的成分,且具有用时短,操作步骤少、污染少等优势;但其更适合仅对于挥发性成分的研究分析,而水蒸气蒸馏法对植物挥发油的实际利用意义更大。

两种方法检测得到冷饭团根、茎、叶中挥发性成分主要构成成分基本相同,都是烯类化合物含量最高(超过73%),其余依次为醇类、烷类、醛类、酮类、酯类、酚类。烯类挥发性成分极为温和、亲肤,能消炎、止咳和祛痰,抗自由基的活性很强,也是植物香气的主要来源。从单个化合物成分看,含量较多的有石竹烯、蒎烯、榄香烯、毕澄茄油烯、古巴烯、毕澄茄烯、d-苦橙花醇等。因此,可借鉴根现有成熟的利用途径,对根、茎进行开发利用。

由检出结果可知,冷饭团植株不同部位化合物数量呈现出根>茎>叶的特征,但化合物含量却与之相反,即根<茎<叶;对DPPH自由基清除率表现出与含量比例大小一致的趋势。冷饭团茎和叶在化合物含量和抗氧化活性方面都比根更具利用优势,如茎、叶提取液在食品及化妆品中可作为天然抗氧化添加剂,实现资源综合可持续性利用。

总体上,所测得冷饭团根、茎、叶主要挥发性成分中,大部分具有保健和药用的功效。如:石竹烯对皮肤炎症具有较好疗效,具有一定的平喘作

用,是治疗老年慢性支气管炎药物的有效成分之一,也具有镇咳、祛痰和抗真菌作用(黄罗生等,2009),检测的三个部分均有11%以上的含量,叶中高达33.3%,具有较高利用价值。蒎烯具有镇咳、祛痰和抗真菌作用,其叶中蒎烯含量达9.7%,可作为药品和化工提取的良好原料(郭晓恒等,2011);榄香烯有抗癌作用、具有良好的抗肿瘤活性(福乃武等,1984;杨骅,1996),其茎中蒎烯含量为6.4%,药用价值突出。此外,根、茎、叶挥发性物质都具有较好清除DPPH自由基功效,其保健功和产品亦可为开发。目前,以冷饭团为原料开发的产品还较少,仅发掘了根茎相关成分的补血、活血、镇定止痛几方面药用价值(陈道峰等,1993;李晓光和罗焕敏,2003;里二和郭绍荣,1995;陈奇,1998),此外可作为养颜美容、抗衰老、防治HBV、护肝、保护心血管、抑制白血病,抗肿瘤、对抗HIV药物或化学预防用药。

## 参考文献:

- AI Q, LI YS, 2005. The chemical constituents and its active research progress of *Kadsura coccinea* [J]. Chem Bioeng, 22 (2): 7-9. [艾菁,李于善,2005.冷饭团化学成分及其活性研究进展[J].化学与生物工程,22(2):7-9.]
- CHEN DF, XU GJ, XU LS, et al, 1993. The original plant investigation and commodity appraisal of Chinese medicine *Caulis spatholobi* stem [J]. Chin Trad Herb Drug, 24 (1): 34-37. [陈道峰,徐国钧,徐洛珊,等,1993.中药鸡血藤的原植物调查与商品鉴定[J].中草药,24(1):34-37.]
- CHEN M, LUO YP, ZOU YL, et al, 2014. Heteroclitins R-S: new dibenzocyclooctadiene lignans from *Kadsura heteroclita* [J]. Chin J Nat Med, 12 (9): 689-692. [陈敏,罗友萍,邹艳琳,等,2014.不规则结构R-S:从冷饭团中分离得到的新型二苯环烯酸木质素[J].中国天然产物化学,12(9):689-692.]
- CHEN Q, 1998. The pharmacology and clinic of classic Chinese patent medicine [M]. Beijing: People's Medicine Publishing House: 998. [陈奇,1998.中成药名方药理与临床[M].北京:人民卫生出版社:998.]
- FANG LZ, FENG C, WANG XH, et al, 2014. Lignans from the roots of *Kadsura coccinea* and their inhibitory activities on LPS-induced NO production [J]. Phy Let, (9): 158-162. [方林芝,冯春,王谢浩,等,2014.冷饭团根中木质素对LPD介导的NO产生的抑制作用[J].植物化学,(9):158-162.]
- FU NW, QUAN LP, GUO YS, et al, 1984. The antitumor ac-

- tivity and pharmacological study of  $\beta$ -elemene [J]. *Bul Chin Mat Med*, 9: 35. [傅乃武, 全兰萍, 郭永泗, 等, 1984.  $\beta$ -榄香烯的抗肿瘤作用和药理学研究 [J]. *中药通报*, 9: 35.]
- GAO JF, LI JJ, LONG SL, et al, 2016. Study on nutrient composition and utilization value of *Kadsura coccinea* [J]. *S Chin Fruit*, 45(5): 84-87. [高渐飞, 李苇洁, 龙世林, 2016. 冷饭团营养成分与利用价值研究 [J]. *中国南方果树*, 45(5): 84-87.]
- GUO XB, WAN DG, CHEN ML, et al, 2011. Comparative studies on volatile oil components of *Mentha haplocalyx* from different regions in China [J]. *Nat Prod Res Dev*, 23: 1139-1143. [郭晓恒, 万德光, 陈美兰, 等, 2011. 不同地区野生薄荷挥发油的比较 [J]. *天然产物研究与开发*, 23: 1139-1143.]
- HUANG LS, GU YF, LI H, 2009. The development of traditional Chinese medicine volatile oil and aromatic drug [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 34(12): 1605-1611. [黄罗生, 顾燕飞, 李红, 2009. 中药挥发油及芳香性药物的研究进展 [J]. *中国中药杂志*, 34(12): 1605-1611.]
- LI E, GUO SR, 1995. Health tea plants from Hani [J]. *J Chin Med Mat*, 18(s): 385-356. [里二, 郭绍荣, 1995. 哈尼族保健茶用植物 [J]. *中药材*, 18(s): 385-356.]
- LI WS, CHEN J, WEN JP, et al, 2010. The prevention and treatment experimental hepatic fibrosis and mechanism by *Kadsura coccinea* [J]. *Chin J Exp Trad Med Form*, 16(6): 199-201. [李文胜, 陈骏, 文家萍, 等, 2010. 冷饭团对实验性肝纤维化的防治作用及其机制 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 16(6): 199-201.]
- LI XG, LUO HM, 2003. The research progress of the chemical constituents and their activity of the genus *Kadsura* [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 28(12): 1120-1125. [李晓光, 罗焕敏, 2003. 南五味子属植物化学成分及其活性研究进展 [J]. *中国中药杂志*, 28(12): 1120-1125.]
- LI Y, CHEN J, LI KY, et al, 2014. Study on anti-inflammatory effect and mechanism of *Kadsura coccinea* [J]. *Mod J Integ Chin Trad W Med*, 23(25): 2745-2747. [李艳, 陈骏, 黎开燕, 等, 2014. 冷饭团的抗炎作用及其机制研究 [J]. *现代中西医结合杂志*, 23(25): 2745-2747.]
- LI ZC, SUN J, FENG Y, et al, 2011. An experimental animal investigation on toxicity and blood lipid modulating effect of *Kadsura coccinea* fruit [J]. *Food Sci*, 32(1): 203-205. [李志春, 孙健, 封毅, 等, 2011. 黑老虎果毒理实验及其对血脂的调节作用 [J]. *食品科学*, 32(1): 203-205.]
- LIU HT, LIU JS, ZHANG J, et al, 2014. Chemical constituents in plants of genus *Kadsura* Kaempf. ex Juss [J]. *Chin Herb Med*, 6(3): 172-197. [刘海涛, 刘玖石, 张进, 等, 2014. 南五味子属植物的化学成分 [J]. *中国植物药*, 6(3): 172-197.]
- LIU JS, QI YD, LAI HW, et al, 2014. Genus *Kadsura*, a good source with considerable characteristic chemical constituents and potential bioactivities [J]. *Phytomedicine*, (21): 1092-1097. [刘玖石, 祁耀东, 赖洪武, 等, 2014. 五味子属: 1 个很有特点的化学成分和潜在的生物活性的好来源 [J]. *植物医学*, (21): 1092-1097.]
- PENG FQ, DENG HY, 2006. GC-MS analysis of volatile oils of *Kadsura coccinea* [J]. *Mod Food Med J*, 16(4): 6-8. [彭富全, 邓慧怡, 2006. 黑老虎挥发油成分的 GC-MS 分析 [J]. *现代食品与药品杂志*, 16(4): 6-8.]
- YANG H, WANG XP, YU LL, et al, 1996. The antitumor activity of elemene is associated with apoptosis [J]. *Chin J Oncol*, 18(3): 169-172. [杨骅, 王仙平, 郁琳琳, 等, 1996. 榄香烯抗癌作用与诱发肿瘤细胞凋亡 [J]. *中华肿瘤杂志*, 18(3): 169-172.]
- YEON JH, CHENG L, HE QQ, et al, 2014. A lignin glycoside and a nortriterpenoid from *Kadsura coccinea* [J]. *Chin J Nat Med*, 12(10): 782-785. [YEON Jae-ho, 程亮, 何泉泉, 等, 2014. 冷饭团中得到的一种木质素糖苷和三萜化合物 [J]. *中国天然产物化学*, 12(10): 782-785.]
- ZHU H, YANG L, SHI L, et al, 2015. A high-performance liquid chromatography with circular dichroism detector for determination of stereochemistry of 6, 9-oxygenbridge dibenzocyclooctadiene lignans from *Kadsura coccinea* [J]. *Chin J Nat Med*, 13(10): 791-795. [朱辉, 杨亮, 石琳, 等, 2015. 一种具有圆形二色剂的高效液相色谱法用于测定从冷饭团中得到的 6,9-氧桥的双苯甲氧基二萜脂质体 [J]. *中国天然产物化学*, 13(10): 791-795.]