

# 化橘红成花过程挥发油成分的动态变化及活性分析\*

刘影<sup>1,2</sup>, 彭维<sup>3</sup>, 胡双飞<sup>3</sup>, 吴灏<sup>3</sup>, 董利<sup>1</sup>, 苏薇薇<sup>3</sup>

1. 茂名职业技术学院化学工程系, 广东 茂名 525000
2. 岭南现代农业科学与技术广东省实验室茂名分中心, 广东 茂名 525000
3. 中山大学生命科学学院 / 广东省中药上市后质量与药效再评价工程技术研究中心 / 广东省热带亚热带植物资源重点实验室, 广东 广州 510275

**摘要:** 本文旨在探索化橘红花挥发油成分的动态变化, 为化橘红花的综合利用和其挥发油产品的开发提供理论参考。以现蕾期、花苞期、盛花期和谢花期的化橘红花新鲜样品为材料, 水蒸气蒸馏法提取挥发油, 采用气质联用法(GC-MS)测定挥发油成分, 通过构建“化橘红花-活性成分-靶点”网络图对挥发油活性进行分析。结果表明化橘红花挥发油成分以烯类(56.84%~70.19%)和醇类(21.33%~38.34%)物质为主, 包括 $\gamma$ -松油烯、D-柠檬烯、芳樟醇、法尼醇、橙花叔醇和 $\beta$ -蒎烯。烯类物质在成花过程中呈现出逐渐降低的趋势, 醇类物质表现出先增多再减少的趋势, 盛花期达到峰值。现蕾期、花苞期和盛开期的挥发性物质总量保持在较高水平, 谢花期显著降低。法尼醇、芳樟醇、 $\alpha$ -水芹烯、橙花叔醇和香茅醇等挥发性成分的抑菌和抗氧化活性较高。各个花期的化橘红花均含有丰富的挥发油, 具有开发应用价值。

**关键词:** 化橘红花; 挥发油; 变化趋势; GC-MS; 活性分析

**中图分类号:** Q94; S59 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137(2024)03-0088-08

## Dynamic change and activity analysis of volatile oil in the flowers of *Citri Grandis Exocarpium*

LIU Ying<sup>1,2</sup>, PENG Wei<sup>3</sup>, HU Shuangfei<sup>3</sup>, WU Hao<sup>3</sup>, DONG Li<sup>1</sup>, SU Weiwei<sup>3</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Maoming Polytechnic, Maoming 525000, China
2. Maoming Branch, Guangdong Laboratory for Lingnan Modern Agriculture, Maoming 525000, China
3. School of Life Sciences, Sun Yat-sen University / Guangdong Engineering and Technology Research Center for Quality and Efficacy Re-valuation of Post-marketed TCM / Guangdong Key Laboratory of Plant Resources, Guangzhou 510275, China

**Abstract:** The aims of the study was to evaluate dynamic change of volatile oil in the flowers of *Citri Grandis Exocarpium* (CGE), and to provide data for application of CGE flower and development of its volatile oil. Prior to ingredient evaluation of the volatile oil by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), distillation extraction was conducted on freshly-picked flowers of CGE at four flower development stages (bud initiation, pre-bloom, full-bloom and withered flower). Activity analysis of volatile oil was then carried out based on network for flower of CGE-activity components-targets. Results showed that volatile oil of CGE flower mainly involve  $\gamma$ -terpinene, D-limonene, linalool,

\* 收稿日期: 2024-01-08 录用日期: 2024-01-25 网络首发日期: 2024-03-29

基金项目: 岭南现代农业科学与技术广东省实验室茂名分中心科技项目(2022ZD006);  
省级乡村振兴战略专项项目(2023SDZG07); 茂名职业技术学院科研项目(茂职院[2022]104号)

作者简介: 刘影(1980年生), 女; 研究方向: 植物活性成分; E-mail: 2007010018@mmpt.edu.cn

通信作者: 苏薇薇(1959年生), 女; 研究方向: 新药研发、中药上市后质量与药效再评价;  
E-mail: lssww@mail.sysu.edu.cn

farnesol, nerolidol,  $\beta$ -pinene, alkenes (56.84% ~ 70.19%) and alcohols (21.33% ~ 38.34%). The alkenes displayed a gradual declination at flower development stages, and the alcohols showed a tendency to increase and then decrease, peaking at full-bloom. The total amount of volatile components kept a high level at bud initiation, pre-bloom, full-bloom stages, and individually decreased at withered flower stages. Farnesol, linalool,  $\alpha$ -phellandrene, nerolidol and citronellol, of all the volatile components, has a higher activity in antibacterial and oxidation-resistant properties.

**Key words:** flower of *Citri Grandis Exocarpium*; volatile oil; dynamic change; GC-MS; activity analysis

挥发油是化橘红花的主要活性成分之一(胡艳玉等, 2019), 具有抗菌、抗寄生虫、抗炎镇痛、抗肿瘤、保护心血管等多种生物活性(郝云芳, 2015; 刘孟华等, 2015)。随着挥发油的功效被不断发现, 其在食品、药品、化妆品和保健领域的应用越来越广泛。化橘红花量大、香气馥郁, 富含挥发性成分。但其坐果率低, 大部分花无法结果, 需在花蕾期进行疏花处理(马路九等, 2015; 黄海, 2017)或最终成为落花, 造成了资源的浪费, 开发其挥发油产品有助于资源的充分利用。目前化橘红花挥发油的研究主要集中在成分提取和鉴定方面(李武国等, 2018), 对不同花期挥发性成分动态变化的研究鲜有报道。花朵中的挥发性成分会随着花期进程表现出不同的变化趋势(周晨晨等, 2022), 明确不同花期挥发性物质的变化规律, 能够为果树疏花和落花的利用提供指导, 为化橘红花挥发油的综合开发利用提供参考。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料与试剂

化橘红花采摘自广东省化州市良光镇种植基地, 经中山大学生命科学学院廖文波教授鉴定为芸香科柑橘属植物化州橘红(*Citrus maxima* 'Tomentosa')的花。按照成花过程选取现蕾期、花苞期、盛开期和谢花期的花朵用于挥发性成分的测定。现蕾期指花蕾已比较明显, 整体呈现绿色; 花苞期指花蕾明显变大, 基本显现出花朵完整形态, 整体呈现白色; 盛开期指花瓣完全展开; 谢花期指花瓣开始枯萎掉落。花朵采摘后低温运输至实验室冷藏备用。

$C_7 \sim C_{20}$ 正构烷烃混合对照品(美国 Supelco 公司); 十三烷对照品(美国 Sigma 公司); 正己烷(色谱纯, 美国 Sigma 公司); 无水硫酸钠(分析纯, 麦克林公司)。

### 1.2 仪器

Agilent8890-7000D 气质联用仪(美国安捷伦公司); ME-104 电子天平(梅特勒托利多科技(中国)有限公司); 挥发油测定器(北京北玻博美玻璃有限公司)。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 挥发油的提取** 参考《中华人民共和国药典》(2020年)挥发油测定法中的甲法。取化橘红鲜花约 100 g, 剪碎后置于挥发油测定器中, 加水 500 mL, 加热至沸腾后保持微沸 5 h, 收集测定器中挥发油, 以无水硫酸钠脱水后 4 °C 冷藏备用。

**1.3.2 挥发油成分分析** 参考 Zheng et al. (2018) 的方法。准确量取 1.3.1 中的挥发油 100  $\mu$ L 置于 2 mL 容量瓶中, 加十三烷对照品 100  $\mu$ L, 加正己烷至刻度, 摇匀, 待测。

色谱条件: 色谱柱 HP-5 (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m); 载气 He, 流量 1 mL/min; 分流比 30:1; 进样量 1  $\mu$ L, 进样口温度 220 °C, 升温程序为起始温度 40 °C, 保持 3 min, 以 5 °C/min 升至 200 °C, 再以 10 °C/min 升至 250 °C, 保持 3 min; 接口温度 230 °C。

质谱条件: 电子轰击(EI)离子源, 离子源温度 230 °C, 电离能 70 eV; 倍增器电压 800 V; 采用 Q1MS 扫描模式, 扫描质量范围 29 ~ 448 amu。

定性分析: 取正构烷烃混合对照品 1  $\mu$ L 和在样品相同分析条件下进样分析, 记录各正构烷烃的保留时间, 采用 Kovats 保留指数(RI, retention index)公式计算各组分的 RI 值。利用标准质谱数据库(NIST17.L)进行检索匹配对照, 选择 RI 值相近且匹配(Match)值在 800 以上的数据。

定量分析: 以十三烷对照品为内标物, 采用内标相对定量法计算化橘红花挥发油成分含量

$$\rho = \rho_s \times \frac{A}{A_s}$$

其中  $\rho$  为待测组分的质量浓度(mg/mL),  $\rho_s$  为内标物的质量浓度(mg/mL),  $A$  为待测组分的峰面积,

$A_s$  为内标物的峰面积。

#### 1.4 特征香气成分分析

通过计算香气活力值(OAV, odor activity value)分析化橘红花的特征香气成分

$$OAV = \frac{\rho_i}{\rho_L}$$

其中  $\rho_i$  表示嗅觉物质的质量浓度(mg/L),  $\rho_L$  表示嗅觉物质在水中的阈值(mg/L)。香气成分阈值参考《化合物香味阈值汇编》(里奥·范海默特, 2015)。

#### 1.5 “化橘红花-活性成分-靶点”网络的构建

将通过 GC-MS 检测到的化学成分逐一输入 TCMSPP(<http://tcmspw.com>)和 CTD(<https://ctdbase.org>)数据库分析并检索靶点, 通过 Uniprot(<https://www.uniprot.org>)数据库对成分靶点规范名称。以“antibacterial activity”“antimicrobial activity”和“antioxidant activity”“antioxidant”为关键词, 搜索 GeneCards (<https://www.genecards.org>) 数据库中

Score 值  $\geq 5$  的靶点, 以获得抑菌及抗氧化作用的相关靶点。通过绘制化橘红花挥发性成分、抑菌和抗氧化靶点的韦恩图得到交集靶点。利用 Cytoscape 3.10.1 软件构建“化橘红花-活性成分-靶点”网络图, 并分析网络拓扑指标。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化橘红花的挥发性成分鉴定

化橘红不同花期挥发油的总离子流图见图 1。4 个花期共检测到 44 种挥发性化合物(表 1), 其中现蕾期 31 种, 花苞期 33 种, 盛开期 40 种, 谢花期 35 种。44 种化合物中鉴定出 41 种, 包括 18 种烯类物质、11 种醇类、6 种醛类、3 种酯类、1 种烃类、1 种酮类和 1 种苯环类。4 个花期共有成分 24 种(图 2), 盛开期特有成分 4 种, 分别为合欢醛、苯乙醛、(2Z,6E)-合欢醛和一种未知成分, 谢花期特有成分 1 种(苯乙腈)。

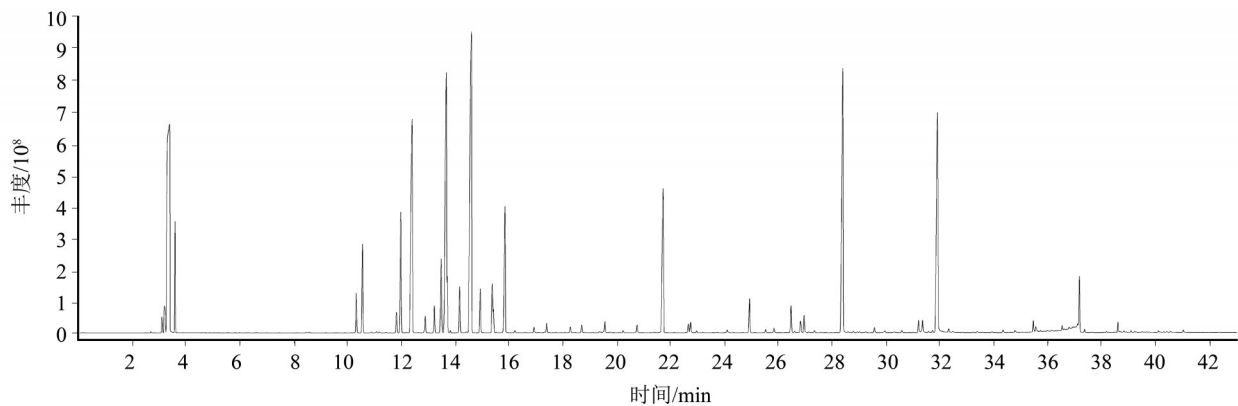


图 1 化橘红花挥发性成分总离子流图

Fig. 1 Total ion current of volatile components in CGE flower

表 1 不同花期挥发性成分及含量<sup>1)</sup>

Table 1 Composition and content of volatile components at different flowering stages

序号	保留时间/ min	化合物	CAS 号	相对含量/(mg·mL <sup>-1</sup> )				保留指数	
				现蕾期	花苞期	盛开期	谢花期	RI*	RI**
1	10.32	$\alpha$ -侧柏烯	2867-05-2	6.46	6.16	4.38	3.57	925	929
2	10.55	(1R)-(+)- $\alpha$ -蒎烯	7785-70-8	16.54	14.80	11.31	9.51	933	929
3	11.81	桉烯	3387-41-5	5.02	3.47	3.18	1.78	973	974
4	11.98	伪柠檬烯	499-97-8	26.47	21.87	19.79	14.61	978	1 004
5	12.39	$\beta$ -蒎烯	18172-67-3	71.10	62.58	48.57	46.20	990	979
6	12.88	$\alpha$ -水芹烯	99-83-2	5.90	2.73	1.72	ND	1 005	1 005
7	13.22	$\alpha$ -松油烯	99-86-5	3.92	4.48	2.19	2.82	1 017	1 017
8	13.49	间伞花烃	535-77-3	31.41	15.08	33.55	16.06	1 026	1 023
9	13.68	D-柠檬烯	5989-27-5	81.81	72.52	71.16	57.03	1 032	1 028

续表

序号	保留时间/ min	化合物	CAS号	相对含量/(mg·mL <sup>-1</sup> )				保留指数	
				现蕾期	花苞期	盛花期	谢花期	RI*	RI**
10	13.71	$\beta$ -水芹烯	555-10-2	14.59	5.91	5.09	ND	1 033	1 031
11	14.04	苯乙醛	122-78-1	ND	ND	1.49	ND	1 044	1 045
12	14.16	3-萜烯	13466-78-9	16.61	8.28	8.68	3.38	1 048	1 011
13	14.60	$\gamma$ -松油烯	99-85-4	98.83	100.78	72.99	79.85	1 062	1 060
14	14.93	( <i>E</i> )-氧化芳樟醇	34995-77-2	7.11	7.29	4.00	7.54	1 072	1 086
15	15.37	萜品油烯	586-62-9	8.52	8.64	7.42	6.10	1 085	1 088
16	15.42	( <i>Z</i> )-氧化芳樟醇	5989-33-3	2.73	3.05	ND	4.31	1 087	1 074
17	15.85	芳樟醇	78-70-6	19.31	27.10	70.51	18.58	1 099	1 099
18	16.92	苯乙腈	140-29-4	ND	ND	ND	1.18	1 137	1 144
19	17.40	香茅醛	106-23-0	2.45	1.59	4.54	2.10	1 153	1 153
20	18.27	4-萜烯醇	562-74-3	1.49	ND	1.26	ND	1 165	1 177
21	18.69	$\alpha$ -松油醇	10482-56-1	1.77	1.37	2.73	1.46	1 195	1 190
22	19.56	香茅醇	106-22-9	3.10	2.00	2.48	2.35	1 226	1 228
23	20.75	$\alpha$ -亚乙基-苯乙醛	4411-89-6	ND	1.35	ND	1.25	1 268	1 279
24	22.66	$\delta$ -榄香烯	20307-84-0	2.23	1.46	ND	1.48	1 338	1 338
25	22.74	萘啉酸甲酯	134-20-3	ND	1.91	2.56	2.01	1 341	1 343
26	24.93	$\beta$ -石竹烯	87-44-5	12.26	6.06	8.33	6.12	1 423	1 419
27	25.53	香叶基丙酮	3796-70-1	ND	ND	1.21	1.45	1 447	1 453
28	25.84	$\alpha$ -石竹烯	6753-98-6	1.56	ND	1.16	ND	1 459	1 454
29	26.47	(-)-菊酯D	23986-74-5	8.70	4.81	4.94	4.29	1 484	1 481
30	26.82	(+)-双环大根香叶烯	24703-35-3	3.46	2.05	1.93	2.20	1 497	1 495
31	26.96	$\alpha$ -法尼烯	502-61-4	1.93	3.00	4.30	2.12	1 503	1 508
32	28.39	橙花叔醇	7212-44-4	48.03	70.74	58.10	54.43	1 563	1 564
33	29.57	(+)-胡萝卜醇	465-28-1	ND	ND	1.51	1.96	1 613	1 594
34	31.21	<i>DL</i> -2,3-二氢-(6 <i>E</i> )-法尼醇	20576-54-9	ND	2.20	1.16	1.53	1 685	1 696
35	31.35	( <i>Z,E</i> )-金合欢醇	3790-71-4	1.41	2.41	1.59	2.13	1 691	1 697
36	31.73	(2 <i>Z</i> ,6 <i>E</i> )-金合欢醛	4380-32-9	ND	ND	1.09	ND	1 708	1 727
37	31.89	法尼醇	4602-84-0	31.49	59.57	66.34	40.53	1 715	1 713
38	32.33	合金欢醛	502-67-0	ND	ND	2.53	ND	1 736	1 735
39	34.35	( <i>E,E</i> )-金合欢醇乙酸酯	4128-17-0	ND	ND	4.30	3.37	1 831	1 843
40	35.47	(8 <i>Z</i> ,11 <i>Z</i> )-Heptadecadienal	56797-42-3	ND	1.81	1.60	8.70	1 886	1 886
41	35.57	Unknow	Unknow	ND	ND	1.34	5.35		
42	37.18	西柏烯	1898-13-1	5.94	7.35	1.10	1.08	1 987	1 939
43	38.62	Unknow	Unknow	3.73	1.58	2.21	ND		
44	39.10	Unknow	Unknow	ND	ND	2.63	ND		
挥发性成分总量/(mg·mL <sup>-1</sup> )				545.86	535.99	546.93	418.39		

1) RI\*表示通过正构烷烃保留时间计算出的化合物保留指数; RI\*\*表示质谱数据库中匹配到的保留指数; Unknow表示未鉴定出; ND表示未检出。

化橘红鲜花与干花挥发油成分存在明显不同, (1*R*)-(+)- $\alpha$ -蒎烯、伪柠檬烯、 $\alpha$ -水芹烯、 $\alpha$ -松油烯、 $\beta$ -水芹烯、3-萜烯、萜品油烯等多种低沸点的

烯类化合物。鲜花挥发油中的烯类、醇类和醛类物质比干花多 3~6 种(李武国等, 2018)。可能是花朵干燥过程中发生了氧化、降解或合成等化学反应, 使挥发性物质发生了改变。由此说明, 以化橘红鲜花为原材料提取挥发油有助于挥发性成分保持稳定。

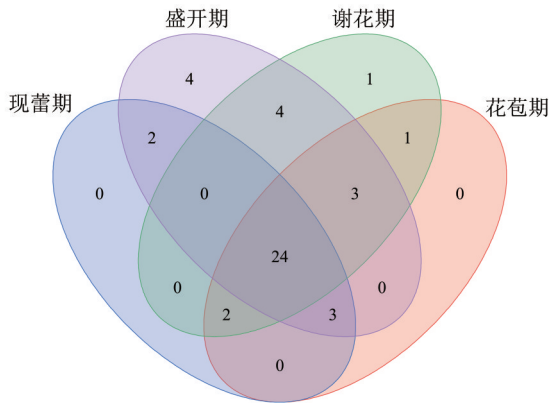


图2 不同花期挥发性成分分布图

Fig. 2 Composition distribution of volatile components at different flowering stages

## 2.2 不同花期挥发性成分动态变化趋势

化橘红花挥发性成分在现蕾期、花苞期和盛开期时含量较高且水平接近, 谢花期含量显著低于其他时期(表1)。4个花期的挥发性成分均以烯类物质含量最高, 其次为醇类物质, 二者占挥发性成分总量的90%左右。烯类物质在现蕾期含量最高, 达到总挥发性物质的70.19%, 而后逐渐降低(图3)。醇类物质表现出先增加后减少的变化, 盛开期的释放量最高(38.34%)。醛类物质从现蕾期到谢花期呈现出逐渐增加的趋势。

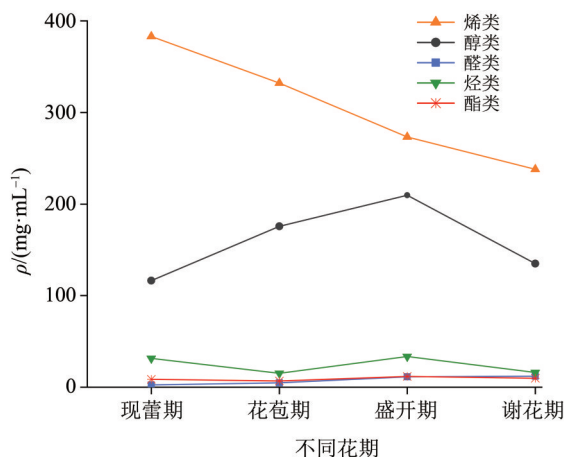


图3 不同花期挥发性成分动态变化

Fig. 3 Dynamic change in volatile components at different flowering stages

化橘红不同花期的主要挥发性成分组成比较相似, 含量最高的成分为 $\gamma$ -松油烯, 其次是D-柠檬烯。芳樟醇、法尼醇、橙花叔醇、 $\beta$ -蒎烯和间伞花烃的含量也较高, 但在不同花期表现出一定的差异性。 $\beta$ -蒎烯在现蕾期的含量最高, 为谢花期和盛开期的1.5倍。橙花叔醇在花苞期含量最高, 现蕾期最低。芳樟醇在盛开期含量最高, 谢花期和现蕾期含量较低, 最高值与最低值之间相差约3.8倍。法尼醇在盛开期含量最高, 现蕾期含量最低, 两个阶段相差约2倍。

现蕾期、花苞期和盛开期的挥发性成分总量一直稳定在较高水平, 说明挥发性成分在现蕾期就已基本形成。前3个花期的烯类物质含量逐渐降低, 醇类和醛类物质含量逐渐增高, 推测挥发性物质之间发生了相关转化, 如烯类物质氧化为醛类、醇类物质。其中芳樟醇的变化最显著, 盛开期的含量比其他花期高出数倍。芳樟醇能够介导植物-昆虫相互作用, 如吸引传粉者、抵御害虫和病原体等, 可见芳樟醇含量的变化是化橘红花生理作用的结果。植物的基因、生长调节机制和外部环境等都有可能影响到挥发性物质的积累和释放, 化橘红成花过程中挥发性物质的变化机制及调控模式仍有待于进一步的研究。

## 2.3 化橘红花特征香气成分

OAV值用于判断挥发性成分对整体香气的贡献程度, 从而确定芳香物质的主要香气成分。根据化橘红花挥发性物质的质量浓度和该物质的香味阈值计算出不同花期的OAV值(表2), 结果显示现蕾期有21种挥发性成分对花香起到贡献作用( $OAV \geq 1$ ), 花苞期和谢花期各20种, 盛开期24种。化橘红花挥发油中不仅香气成分种类多, 而各部分香气成分的OAV值显著高于1, 说明化橘红花香气浓郁的原因与其含有的挥发性成分数量、浓度以及挥发性成分的阈值有关。

化橘红花的OAV值从现蕾期到盛开期呈现明显的上升趋势, 盛开期的OAV值几乎是成倍增加。谢花期的OAV值急剧下降, 降到4个阶段的最低值。OAV值的变化与化橘红花的香气释放规律相一致。随着花朵的开放, 化橘红花的香气越来越浓郁, 在盛开期达到峰值(图4)。与桂花(邹晶晶等, 2017)、杜鹃(章辰飞等, 2020)、海棠(周晨晨等, 2022)等的变化趋势相一致。

芳樟醇和(1R)-(+)- $\alpha$ -蒎烯对4个阶段的香气贡献度显著高于其他物质, 是4个阶段共有的关键

特征香气成分。 $\gamma$ -松油烯、氨基甲酸酯、*D*-柠檬烯、(*E*)-氧化芳樟醇、法尼醇、(+)-胡萝卜醇的香气活力值较高, 是化橘红花的重要特征香气成分。盛花期特有成分苯乙醛对该时期 OAV 值的贡献度排在第4位, 属于盛花期独有的特征香气成分。

化橘红花多种特征香气成分相互作用, 构成了化橘红花清新、甜香, 使人神清气爽的特有香

味。如芳樟醇具有花香、木香和果香味; (*1R*)-(+)- $\alpha$ -蒎烯具有树脂香、松香等松脂味;  $\gamma$ -松油烯有使人清新的柑橘香和药草香; *D*-柠檬烯有橙子、柠檬香气; 法尼醇具有甜香、花香、青香气味; 氨基甲酸酯具有橙花果香香气; 氧化芳樟醇具有鲜花和草本的芳香; 苯乙醛具有水果的甜香气(李源栋等, 2017; 宋诗清等, 2017)。

表2 挥发性成分的香气活力值

Table 2 Odor activity value of volatile components

序号	挥发性成分	香气阈值/(mg·L <sup>-1</sup> )	OAV值/10 <sup>3</sup>			
			现蕾期	花苞期	盛花期	谢花期
1	芳樟醇	0.014	1 349.98	1 895.28	4 930.61	1 299.31
2	( <i>1R</i> )-(+)- $\alpha$ -蒎烯	0.009	1 857.99	1 662.40	1 271.10	1 068.43
3	氨基甲酸酯	0.005		382.76	511.40	402.03
4	苯乙醛	0.004			371.47	
5	(+)-胡萝卜醇	0.008			188.06	244.51
6	$\gamma$ -松油烯	0.481	205.46	209.53	151.75	166.01
7	<i>D</i> -柠檬烯	0.478	171.14	151.70	148.87	119.31
8	法尼醇	0.555	56.74	107.34	119.54	73.03
9	香茅醛	0.060	41.03	26.58	76.02	35.17
10	( <i>E</i> )-氧化芳樟醇	0.060	118.55	121.45	66.66	125.63
11	萜品油烯	0.147	57.93	58.80	50.44	41.50
12	间伞花烃	0.800	39.27	18.85	41.94	20.08
13	橙花叔醇	2.100	22.87	33.69	27.67	25.92
14	$\alpha$ -松油烯	0.082	47.75	54.57	26.66	34.36
15	$\beta$ -水芹烯	0.268	54.46	22.06	19.00	
16	$\alpha$ -水芹烯	0.100	58.99	27.32	17.24	
17	$\beta$ -石竹烯	0.585	20.97	10.36	14.24	10.46
18	$\beta$ -蒎烯	4.160	17.09	15.04	11.68	11.10
19	香叶基丙酮	0.123			9.81	11.75
20	桉烯	0.364	13.79	9.53	8.74	4.88
21	香茅醇	0.571	5.42	3.51	4.35	4.12
22	$\alpha$ -石竹烯	0.275	5.66		4.21	
23	4-萜烯醇	2.133	0.70		0.59	
24	$\alpha$ -松油醇	9.180	0.19	0.15	0.30	0.16
25	( <i>Z</i> )-氧化芳樟醇	0.210	13.02	14.53		20.53
总 OAV 值/10 <sup>3</sup>			4 159.00	4 825.44	8 072.35	3 718.29

#### 2.4 挥发油活性分析

通过 TCMSP 数据库和 CTD 数据库搜索共得到化橘红花挥发性成分相关靶点 656 个, 其中与抑菌作用相关的靶点 151 个, 与抗氧化相关的靶点 236 个, 与抑菌及抗氧化作用均相关的靶点 142 个。为

了探讨化橘红花挥发性成分的活性, 构建了“化橘红花-活性成分-靶点”网络图(图5)。图5中橙色正六边形表示挥发性成分, 蓝色菱形表示具有抑菌、抗氧化作用的基因靶点, 图形越大代表度值越大。将度值  $\geq 2$  倍中位值、紧密中心度  $\geq$  中位值,

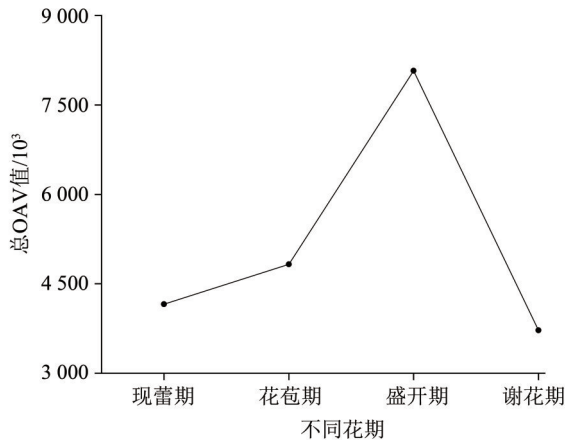


图4 不同花期OAV值动态变化

Fig. 4 Dynamic change in OAV values at different flowering stages

间距中心度  $\geq$  中位值作为筛选条件。根据度值对挥发油活性成分进行排序发现法尼醇、芳樟醇、 $\alpha$ -水芹烯、橙花叔醇和香茅醇等成分的抑菌活性和抗氧化活性相对较高。

芳樟醇能够破坏细菌细胞膜的完整性, 影响细胞膜的结构和功能, 使细胞膜通透性增大, 细胞内容物渗漏丢失。对白色念珠菌、巴西曲霉 (Herman et al., 2016)、大肠杆菌 (吴克刚等, 2020)、荧光假单胞菌、腐败希瓦氏菌 (郭伶俐, 2021)、嗜冷杆菌 (刘雪飞等, 2021)、福氏志贺菌 (宋雪盈, 2022)、金黄色葡萄球菌 (胡晶鼎, 2022) 和莓实假单胞菌 (张星晖等, 2022) 等均具有抑制作用。法尼醇能够引起细菌生物膜坏死 (周鹏等, 2020), 对白念珠菌和粪肠球菌具有明显的抑制作用 (徐瑞等, 2021; 张琴琴等, 2023)。橙花叔醇对金黄色葡萄球菌、屎肠球菌、铜绿假单胞菌、新生隐球菌有抑制或杀灭作用 (陈明华等, 2022)。香茅醇是较强的抗菌活性成分 (Boukhatem et al., 2013), 对金黄色葡萄球菌及白色念珠菌均有较快的杀伤作用 (姜丰等, 2017)。Nie et al. (2020) 研究发现,  $\alpha$ -水芹烯对羟基自由基的清除率可达 54.1%。

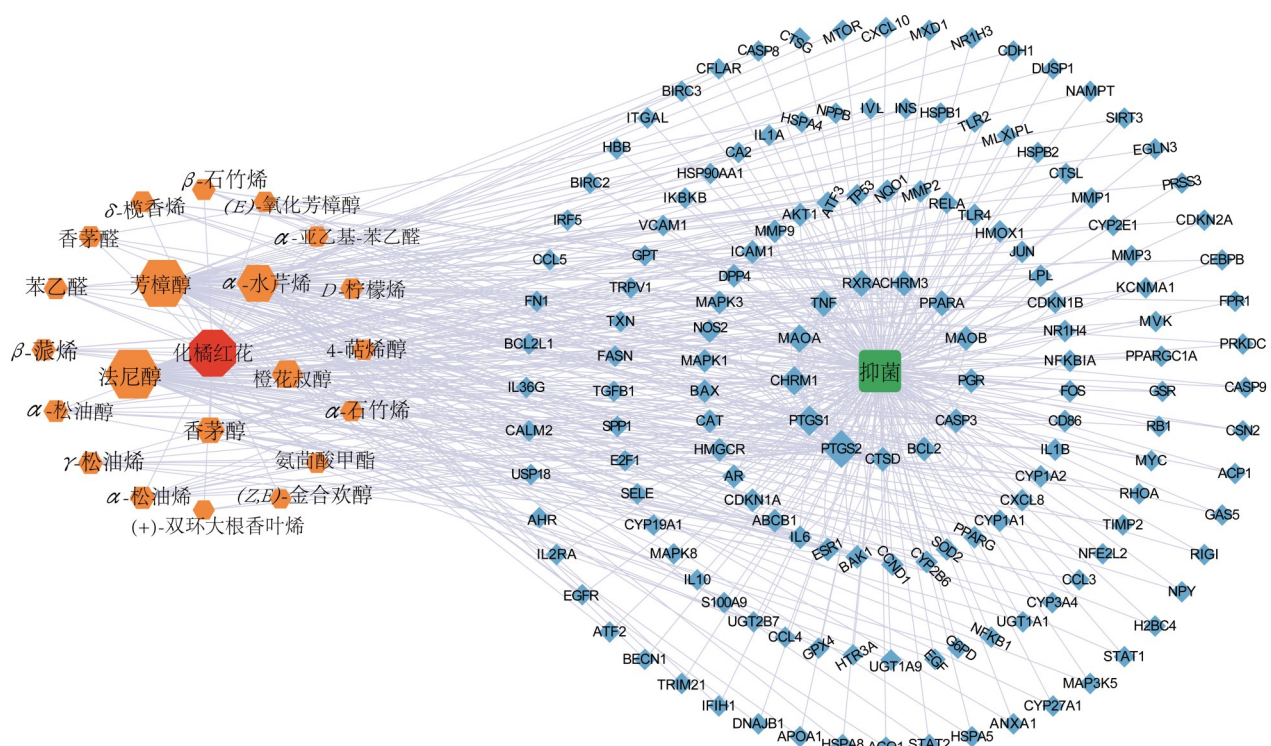


图5 化橘红花-活性成分-靶点网络图

Fig. 5 Network diagram of CGE flower-activity components-targets

### 3 结论

4个花期的化橘红花均含有丰富的挥发性物质, 因此, 疏花处理后的花蕾、花苞及落花均有

较高的利用价值。现蕾期和花苞期的烯类物质种类丰富, 相对含量高, 可主要用于烯类化合物的提取。盛开期的醇类物质含量最高、对整体香气的贡献值最大, 适用于香精、香料等化橘红花香

味产品的开发。化橘红成花过程中挥发油的物质组成明显不同,各物质间可能会发生相加、协同等作用,使挥发油具有不同的生物活性,因此,

明确不同花期挥发油的生物活性差异能够为其精准开发应用提供理论指导。

#### 参考文献:

- 陈明华,陈渝川,司书毅,等,2022.橙花叔醇、橙花醇和香叶醇在抗菌方面的用途:CN115518056A[P].2022-12-27.
- 郭俸钰,2021.芳樟醇对荧光假单胞菌和腐败希瓦氏菌的抑菌机理研究[D].海口:海南大学.
- 郝云芳,2015.柚子花有效成分的分离纯化及对3T3-L1细胞增殖的影响[D].广州:华南理工大学.
- 里奥·范海默特,2015.化合物香味阈值汇编[M].2版.刘强,吕德寿,汤峨,译.北京:科学出版社.
- 胡晶鼎,2022.桂花纯露香气成分分析及芳樟醇的抗菌活性研究[D].咸宁:湖北科技学院.
- 胡艳玉,杨星,陈德斌,等,2019.化州柚落花、落果及叶片中总黄酮含量及其抗氧化活性研究[J].广西科学院学报,35(4):345-350.
- 黄海,2017.沙田柚疏花疏果试验效应初报[J].河北林果研究,32(S1):260-262.
- 姜丰,王益,严俊丽,等,2017.香茅醇微乳凝胶的制备及体外抗菌试验[J].中国实验方剂学杂志,23(20):8-13.
- 李源栋,刘秀明,蒋举兴,等,2017.气相色谱/质谱法结合保留指数分析甜橙油中香味成分[J].食品与生物技术学报,36(4):438-442.
- 李武国,苏乔,魏洁书,等,2018.化州柚花挥发油的GC-MS分析及其对肺癌细胞A549增殖、迁移的影响研究[J].中国药房,29(22):3093-3097.
- 刘孟华,李泮霖,罗铝铿,2015.柚花化学成分及药理活性研究进展[J].嘉应学院学报,33(2):67-73.
- 刘雪飞,马吾霞,李颖畅,等,2021.芳樟醇抑制嗜冷杆菌引起的秘鲁鲑鱼甲醛升高[J].中国食品学报,21(12):214-221.
- 马路九,蔡丽萍,2015.广东曲江区沙田柚栽培气候条件分析及应对措施[J].生物灾害科学,38(3):260-263.
- 宋诗清,童彦尊,冯涛,等,2017.金佛手香气物质的多维分析及其特征香气物质的确定[J].食品科学,38(24):94-100.
- 宋雪盈,2022.芳樟醇对福氏志贺菌生长的抑制作用及其复合保鲜膜的探究[D].西安:陕西师范大学.
- 吴克刚,赵欣欣,段雪娟,等,2020.芳樟醇气相抗菌活性与作用机制[J].食品科学,41(1):61-67.
- 徐瑞,顾静怡,刘思琪,等,2021.法尼醇对白念珠菌和粪肠球菌混合生物膜体外抑制作用的研究[J].口腔医学,41(4):289-294.
- 章辰飞,鲁昌鑫,汪庆昊,等,2020.两种杜鹃不同花期的挥发性成分分析[J].分子植物育种,18(11):3724-3735.
- 张琴琴,马鸣,花荣,等,2023.法尼醇对白念珠菌生物膜葡萄糖的影响及白念珠菌耐药相关性[J].口腔医学,43(6):488-493.
- 张星晖,梅佳林,李婷婷,等,2022.芳樟醇对三文鱼源莓实假单胞菌的抑菌机理[J].食品科学,43(9):199-206.
- 周晨晨,范俊俊,谭瑞楠,等,2022.‘白兰地’海棠不同花期与不同花器官的香气成分分析[J].福建农业学报,37(8):1038-1047.
- 周鹏,章萍,姜刘臻,等,2020.法尼醇对白念珠菌生物膜死亡作用的研究初探[J].口腔医学,40(5):385-392.
- 邹晶晶,蔡璇,曾祥玲,等,2017.桂花不同品种开花过程中香气活性物质的变化[J].园艺学报,44(8):1517-1534.
- BOUKHATEM M N, KAMELI A, SAIDI F, 2013. Essential oil of Algerian rose-scented geranium (*Pelargonium graveolens*): Chemical composition and antimicrobial activity against food spoilage pathogens[J]. Food Contr, 34(1):208-213.
- HERMAN A, TAMBOR K, HERMAN A, 2016. Linalool affects the antimicrobial efficacy of essential oils[J]. Curr Microbiol, 72(2):165-172.
- NIE J Y, LI R, JIANG Z T, et al, 2020. Screening and evaluation of radical scavenging active compounds in the essential oil from *Magnolia biondii* Pamp by electronic nose coupled with chemical methodology[J]. Ind Crops Prod, 144:112060.
- ZHENG Y, ZENG X, PENG W, et al, 2018. Study on the discrimination between citri reticulatae pericarpium varieties based on HS-SPME-GC-MS combined with multivariate statistical analyses[J]. Molecules, 23(5):1235.

(责任编辑 张冰)