

李树炎,徐晓燕,王 林,等. 茶树鲜叶和鲜花精油成分及清除 DPPH 自由基能力的比较[J]. 江苏农业科学,2020,48(6):184-188.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.06.037

# 茶树鲜叶和鲜花精油成分及清除 DPPH 自由基能力的比较

李树炎,徐晓燕,王 林,唐 迪,吴 健,王 清

(江苏农林职业技术学院,江苏句容 212400)

**摘要:**以江苏茶博园的福鼎大白茶树鲜叶和鲜花为研究对象,采用减压水蒸气蒸馏法提取鲜花、鲜叶精油,对其成分采用气相色谱-质谱法(GC-MS)进行分析,并测试它们对 2,2-二苯基-1-三硝基苯肼(DPPH)自由基的清除能力。从茶树鲜叶精油中共鉴定出 21 种主要化学成分,占精油总量的 96.58%,其中酯类化合物有 6 种,醇类化合物有 10 种,酚类化合物有 1 种,醛酮类化合物有 3 种,酸类化合物有 1 种。从茶树鲜花精油中共鉴定出 25 种主要化学成分,占精油总量的 97.88%,其中酯类化合物有 5 种,醇类化合物有 11 种,酚类化合物有 1 种,醛酮类化合物有 4 种,萜烯类化合物有 2 种,烷烃类化合物有 2 种。2 种精油成分和相对含量差异明显,共有组分有 12 种。结果表明,茶树鲜叶和鲜花精油对 DPPH 自由基具有明显的清除作用,且浓度越大,清除能力越强。

**关键词:**茶树鲜叶;茶树鲜花;精油;减压水蒸气蒸馏法;GC-MS;DPPH 自由基;主要化学成分

**中图分类号:** TS225.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)06-0184-05

植物精油又称为挥发油,被誉为“液体黄金”,是一类存在于植物体中能在常温下挥发、具有芳香气味的油状液体,可随水蒸气蒸馏出来<sup>[1]</sup>。精油成分比较复杂,包含脂肪族、芳香族和萜烯类化合物以及它们的含氧衍生物,如醇、醛、酮、醚、酯等,此外还包括含氮和含硫化合物<sup>[2]</sup>。植物精油广泛分布于植物体内,具有一定的抗菌消炎、天然防腐和提高免疫等多种功效,被广泛应用于食品、香料、香精、化妆品及制药等工业领域。

茶树(*Camellia sinensis*)是我国重要的经济作物。长期以来,茶树嫩叶的开发和利用较多,而叶片和花朵的利用率极低。相对于茶树嫩叶,茶树叶片和花的生长周期较长,积累了多种活性物质与有益成分,适于提取精油。目前对茶树花精油的研究已有相关报道,而关于茶树叶精油的研究鲜有报道。王丽丽研究发现,新鲜初展茶树花精油的主要成分为萜烯醇类、芳香醇类、脂肪醇类和芳香酮类

化合物,占精油总量的 84.1%~95.6%<sup>[3]</sup>。金玉霞采用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法萃取得到的茶树花精油主要成分包括十九烷(18.7%)、二十一烷(12.2%)、二十三烷(4.91%)、甲基丙烯酸乙二醇酯(3.07%)、植酮(2.99%)、咖啡因(1.68%)、植物醇(1.61%)等,具有明显的总抗氧化活性,对 2,2-二苯基-1-三硝基苯肼(DPPH)自由基具有明显的清除作用<sup>[4]</sup>。

为了充分利用茶树资源,减少精油成分受到的影响,本研究采用减压水蒸气蒸馏法提取精油,对茶树鲜叶和鲜花的精油主要成分进行比较研究,旨在为茶树叶、花精油的开发利用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

研究材料采自江苏茶博园,品种为福鼎大白,于霜降前后采摘茶树鲜叶和初展的茶树鲜花,冷冻保存。

2,2-二苯基-1-三硝基苯肼(DPPH)、维生素 C、氯化钠、乙醚、乙醇、硫酸钠,均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

旋转蒸发器,上海越众仪器设备有限公司;AX124ZH 电子天平,奥豪斯仪器(上海)有限公司;高速万能粉碎机,上海转转电器有限公司;

收稿日期:2019-11-21

基金项目:江苏农林职业技术学院科研项目(编号:2016KJ22);江苏省大学生创新创业训练计划(编号:201813103006Y)。

作者简介:李树炎(1981—),男,江苏如皋人,硕士,讲师,主要从事生物化学工程研究。E-mail:lishuyan@jsafc.edu.cn。

通信作者:唐 迪,教授,主要从事农业资源化学研究。E-mail:tangdi1866@126.com。

HH. S21-4 电热恒温水浴锅,上海博迅医疗生物仪器股份有限公司;79-1 磁力加热搅拌器,江苏金怡仪器科技有限公司;T6 型紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司。

#### 1.4 方法

1.4.1 试验时间和地点 试验从 2016 年 9 月至 2018 年 12 月在江苏茶博园和江苏农林职业技术学院生物工程中心进行。

1.4.2 茶树鲜叶和鲜花精油提取 样品制备:将茶树鲜叶、鲜花样品置于高速粉碎机内粉碎,得到相应的粉碎试样。

减压蒸馏提取:将粉碎后的试样按照 2 g : 3 mL 的比例加入 4% 的 NaCl 溶液中浸泡 1 h,转入旋蒸仪进行减压蒸馏提取,水浴温度控制在 65 ~ 75 ℃,真空度控制在 0.03 ~ 0.05 MPa,馏出液冷凝后即为纯露,当馏出液无茶香味或冷凝液滴在玻璃板上无油出现时即可停止蒸馏。

萃取分离:以无水乙醚为萃取剂,以体积比为 3 : 1 的比例与纯露混合均匀,加入适量氯化钠作破乳剂,于分液漏斗中静置分层。精油及醚不溶于水浮于分液漏斗的上部,隔夜后将下部溶液放出,收集上部精油和无水乙醚混合物。

水浴除醚:在 (38 ± 1) ℃ 水浴锅中蒸发除去乙醚,得到淡黄色有浓郁香味的精油粗提物,加入适量无水硫酸钠除去水分,静置后吸取液体,即为茶树鲜叶精油和茶树鲜花精油。

1.4.3 气相色谱质谱分析条件 仪器:Agilent 7890B-5977A 气质联用仪,美国安捷伦科技公司;HP-5 石英毛细管柱,30 m × 0.25 mm × 0.25 μm。

分析条件:茶树鲜叶、鲜花精油与乙酸乙酯体积比为 1 : 33;进样口温度为 250 ℃,不分流;离子源温度为 230 ℃。升温程序:起始温度为 50 ℃,保持 3 min;以 30 ℃/min 升温速率升温至 70 ℃,保持 2 min;以 3 ℃/min 升温速率升温至 80 ℃,保持 2 min;以 30 ℃/min 升温速率升温至 115 ℃,保持 2 min;以 3 ℃/min 升温速率升温至 146 ℃,保持 2 min;最后以 50 ℃/min 升温速率升温至 250 ℃,保持 2 min。

1.4.4 定性和定量分析 采用气质联用仪对茶树鲜叶、鲜花精油进行成分分析,所得质谱信息采用仪器配置的 NIST 谱库进行检索,各化合物通过保留时间进行定性,采用峰面积归一化法进行定量。

1.4.5 DPPH 自由基清除能力测定 分别将茶树

鲜叶、鲜花精油稀释成不同浓度的乙醇溶液,取各浓度的溶液 1 mL 与 2 mL 2 mmol/L 的 DPPH 溶液混匀,室温下避光反应 15 min,于 517 nm 下测定吸光度( $D_1$ ):取各浓度的溶液 1 mL 与 2 mL 无水乙醇混匀,室温下避光反应 15 min,于 517 nm 下测定吸光度( $D_2$ ):取 1 mL 蒸馏水与 2 mL 2 mmol/L DPPH 溶液混匀,于 517 nm 下测定吸光度( $D_3$ )。以蒸馏水和无水乙醇混合液为空白对照,1 mg/mL 维生素 C 储备溶液配制成的梯度溶液为阳性对照,每组平行测定 3 次,DPPH 清除率计算公式如下<sup>[5]</sup>。

$$\text{DPPH 清除率} = \left( 1 - \frac{D_1 - D_2}{D_3} \right) \times 100\%。$$

## 2 结果与分析

### 2.1 茶树鲜叶精油成分分析

本研究从茶树鲜叶精油中共鉴定出 21 种主要化学成分,占精油总量的 96.58%,各组分相对含量见表 1。

从表 1 可以看出,在 21 种茶树鲜叶精油主要化学成分中,醇类化合物有 10 种,相对含量为 47.15%,其中,芳香醇有 5 种,脂肪醇有 2 种,萜烯醇有 3 种;酯类化合物有 6 种,相对含量为 42.62%;醛酮类化合物有 3 种,相对含量为 5.48%;酚类化合物有 1 种,相对含量为 1.22%;酸类化合物有 1 种,相对含量为 0.11%。相对含量超过 1% 的成分有 15 种,分别是叶醇 (26.67%)、丙酸乙酯 (21.58%)、乙酸丁酯 (10.03%)、反-2-己烯-1-醇 (8.36%)、乙酸芳樟酯 (8.05%)、植酮 (4.02%)、2-苯乙醇 (3.69%)、芳樟醇 (2.29%)、橙花醇 (2.13%)、苯甲醇 (1.45%)、BHT (1.22%)、冬青油 (1.10%)、苯乙酮 (1.08%)、1-苯乙醇 (1.08%)、异丁酸 5-乙烯基-2-呋喃甲酯 (1.01%)。在茶树鲜叶精油中叶醇含量最高。

### 2.2 茶树鲜花精油成分分析

本研究从茶树鲜花精油中共鉴定出 25 种主要化学成分,占精油总量的 97.88%,各组分相对含量见表 2。

从表 2 可以看出,在 25 种茶树鲜花精油主要化学成分中,醛酮类化合物有 4 种,相对含量为 53.31%;醇类化合物有 11 种,相对含量为 34.75%,其中萜烯醇有 6 种,脂肪醇有 3 种,芳香醇有 2 种;酯类化合物有 5 种,相对含量为 3.91%;萜烯化合物有 2 种,相对含量为 0.57%;烷烃化合物

表 1 茶树鲜叶精油化学组分

序号	名称	相对分子量	相对含量 (%)
1	丙酸乙酯(propanoic acid, ethyl ester)	102	21.58
2	乙酸丁酯(acetic acid butyl ester)	116	10.03
3	顺式-3-己烯-1-醇[叶醇,(Z)-3-hexen-1-ol]	100	26.67
4	反式-2-己烯-1-醇[(E)-2-hexen-1-ol]	100	8.36
5	苯甲醛(benzaldehyde)	106	0.38
6	异丁酸-5-乙烯基-2-呋喃甲酯(cis-5-trimethyl-5-ethenyltetrahydro- $\alpha,\alpha,2$ -furanmethanol)	170	1.01
7	乙酸芳樟酯(3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol acetate)	196	8.05
8	苯甲醇(benzyl alcohol)	108	1.45
9	1-苯乙醇[(S)- $\alpha$ -methyl-benzenemethanol]	122	1.08
10	5-苄氧基-1-戊醇[5-(phenylmethoxy)-1-pentanol]	194	0.44
11	苯乙酮(acetophenone)	120	1.08
12	2-苯乙醇(phenylethyl alcohol)	122	3.69
13	水杨酸甲酯(冬青油,2-hydroxy-benzoic acid methyl ester)	152	1.10
14	6,10,14-三甲基-十五烷-2-酮(植酮,6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone)	268	4.02
15	2,6-二叔丁基对甲苯酚(BHT,butylated hydroxytoluene)	220	1.22
16	14-甲基-十五烷酸甲酯(14-methyl-pentadecanoic acid methyl ester)	270	0.85
17	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(橙花醇,3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol)	154	2.13
18	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇(芳樟醇,3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol)	154	2.29
19	己酸(羊油酸,hexanoic acid)	116	0.11
20	顺式-2-戊烯-1-醇[(Z)-2-penten-1-ol]	86	0.92
21	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇( $\alpha,\alpha,4$ -Trimethyl-benzenemethanol)	150	0.12

表 2 茶树鲜花精油化学组分

序号	名称	相对分子量	相对含量 (%)
1	2-丁醇(2-butanol)	74	5.53
2	丙酸乙酯(propanoic acid ethyl ester)	102	1.31
3	2-己醇(2-hexanol)	102	3.86
4	乙酸丁酯(acetic acid butyl ester)	116	1.86
5	1-己醇(hexanol)	102	0.7
6	2-苯乙醇(phenylethyl alcohol)	122	3.52
7	反式-2-戊烯-1-醇[(E)-2-penten-1-ol]	86	0.15
8	壬醛(nonanal)	142	0.44
9	1-苯乙醇( $\alpha$ -methyl-benzenemethanol)	122	15.26
10	苯乙酮(acetophenone)	120	52.29
11	1-甲基对异丙烯基-1-环己烯[香芹烯,1-methyl-4-(1-methylethenyl)cyclohexene]	136	0.49
12	1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)环己烯[异松油烯,3-methyl-6-(1-methylethylidene)cyclohexene]	136	0.08
13	水杨酸甲酯(冬青油,2-hydroxy-benzoic acid methyl ester)	152	0.21
14	6,10,14-三甲基-十五烷-2-酮(植酮,6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone)	268	0.52
15	2,6-二叔丁基对甲苯酚(BHT,butylated hydroxytoluene)	220	0.16
16	苯甲醛(benzaldehyde)	108	0.06
17	二十三烷(tricosane)	324	4.47
18	(-)-4-萜品醇[松油醇,4-methyl-1-(1-methylethyl)-3-cyclohexen-1-ol]	154	0.75
19	二十一烷(heneicosane)	297	1.20
20	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇甲酸酯(甲酸芳樟酯,formate-3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol)	182	0.32
21	桉叶油醇(eucalyptol)	154	1.07
22	棕榈酸乙酯(Hexadecanoic acid methyl ester)	284	0.21
23	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(橙花醇,3,7-dimethyl-6-octadien-1-ol)	154	0.20
24	顺式-3-己烯-1-醇[叶醇,(Z)-3-hexen-1-ol]	100	0.6
25	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇(芳樟醇,3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol)	154	2.62

有 2 种,相对含量为 5.67%;酚类化合物有 1 种,相对含量为 0.16%。相对含量超过 1% 的组分有 11 种,分别是苯乙酮(52.29%)、1-苯乙醇(15.26%)、2-丁醇(5.53%)、二十三烷(4.47%)、2-己醇(3.86%)、2-苯乙醇(3.52%)、芳樟醇(2.62%)、乙酸丁酯(1.86%)、丙酸乙酯(1.31%)、二十一烷(1.20%)、桉叶油素(1.07%)。

### 2.3 茶树鲜叶和鲜花精油成分比较

茶树鲜叶和鲜花精油成分和相对含量差异明

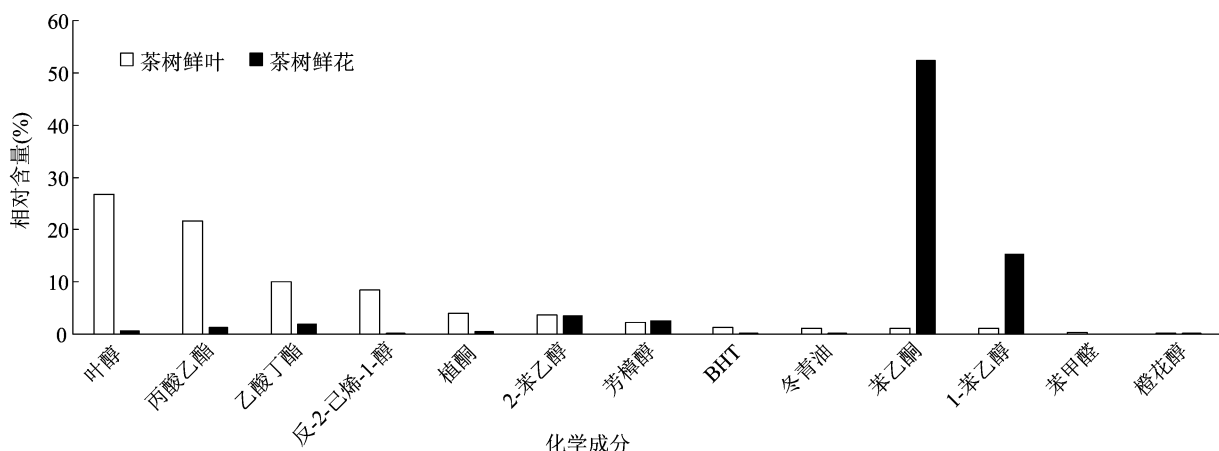


图1 茶树鲜叶和鲜花中的共有组分相对含量

### 2.4 DPPH 自由基清除能力比较

DPPH 自由基是一种稳定的有机自由基,在 517 nm 处有较强吸收峰,与自由基清除剂以单电子配对后,该吸收峰逐渐消失,吸光值的变化与其接收的电子数成定量关系,因此,可以利用分光光度计进行定量分析,测定自由基清除剂抗氧化性能强弱<sup>[6]</sup>。

显。在茶树鲜叶精油中醇类化合物种类最多,含量最高;在茶树鲜花精油中醇类化合物种类最多,醛酮类化合物含量最高。

2 种精油的共有组分有 12 种,分别是丙酸乙酯、乙酸丁酯、叶醇、苯甲醛、苯乙酮、2-苯乙醇、冬青油、植酮、BHT、橙花醇、芳樟醇、1-苯乙醇,相对含量见图 1。其中,丙酸乙酯、乙酸丁酯、苯乙酮、1-苯乙醇、2-苯乙醇、芳樟醇等相对含量均大于 1%。

不同浓度茶树鲜叶和鲜花精油清除 DPPH 自由基的能力见图 2。茶树鲜叶、鲜花精油对 DPPH 自由基具有明显的清除作用,且浓度越大,清除能力越强。相同浓度的茶树鲜叶、鲜花精油对 DPPH 自由基清除能力差异不明显,表明二者的抗氧化活性相似,但均不如维生素 C。

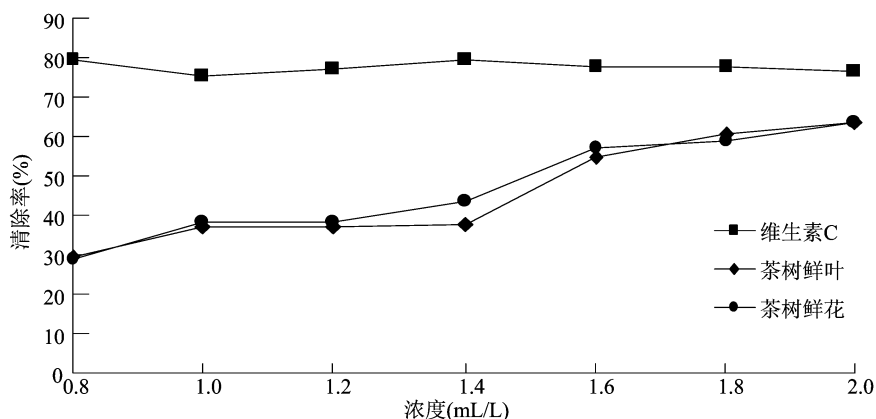


图2 茶树鲜叶和鲜花精油对 DPPH 自由基清除能力比较

## 3 讨论与结论

在茶树鲜叶精油中含量最高的成分是叶醇,为

26.67%,叶醇广泛存在于茉莉花、薄荷、天竺葵、百里香、草莓、葡萄等植物叶片中,但在茶树鲜叶中含量最多。叶醇具有强烈的绿色嫩叶清香气味,可作

为香料使用,通常只需添加 0.5% 或更少的叶醇,即可得到显著的叶草香味<sup>[7]</sup>。因此,可将茶树鲜叶精油开发为调香物质。

在茶树鲜花精油中含量最高的成分是苯乙酮,为 52.29%,其次是 1-苯乙醇,为 15.26%。苯乙酮是茶树鲜花的主要香气物质,具有强烈的清甜花香和甘草气息。1-苯乙醇具有淡梔子花香味,带有少许玫瑰香韵。本研究结果与王丽丽报道的苯乙酮和 1-苯乙醇等为茶树鲜花主要香气成分<sup>[3]</sup>一致,与茶树鲜花的感官香气特征相近。

在茶树鲜叶、鲜花精油中种类最多的成分均是醇类化合物。其中 2-苯乙醇和芳樟醇在 2 种精油中的相对含量差异不大,二者均对精油的特征香气形成具有一定贡献。2-苯乙醇具有清甜的玫瑰样花香,被广泛用于调配皂用和化妆品香精,亦可用于调配各种食用香精。芳樟醇有“香料美王”之誉,香气类似铃兰的花香,可用于香水、香料的调配,具有抗菌镇痛等药理作用,也可作为异植物醇合成前体<sup>[8]</sup>。

精油中含多种挥发性物质,成分复杂,这些成分共同作用,使精油具有一定的抗氧化活性。茶树鲜叶和鲜花精油对 DPPH 自由基的清除作用与其组分中含有多种抗氧化物质有关。2 种精油都含有一种重要的抗氧化剂 BHT。BHT 有近 70 年的应用历史,是产量最大、应用最广的酚类抗氧化剂。此外茶树鲜叶、鲜花精油中还含有植酮等抗氧化物质。

本研究从茶树鲜叶精油中共鉴定出 21 种主要化学成分,其中醇类化合物有 10 种,酯类化合物有

6 种,醛酮类化合物有 3 种,酚类化合物有 1 种,酸类化合物有 1 种;从茶树鲜花中共鉴定出 25 种化合物,其中酯类化合物有 5 种,醇类化合物有 11 种,醛酮类化合物有 4 种,萜烯类化合物有 2 种、烷烃类化合物有 2 种,酚类化合物有 1 种。2 种精油成分和相对含量差异明显,共有组分有 12 种。茶树鲜叶和鲜花精油对 DPPH 自由基具有明显的清除作用,量效关系明显。本研究为茶树资源的进一步开发利用提供了一定的参考。

#### 参考文献:

- [1]樊二齐,王云华,郭叶,等. 6 种木兰科植物叶片精油的气质联用(GC-MS)分析[J]. 浙江农林大学学报,2012,29(2):307-312.
- [2]李素清,何靖柳,秦文. 几种植物精油对红阳猕猴桃中两种致病菌抑制效果的研究[J]. 四川农业大学学报,2014,32(3):315-320.
- [3]王丽丽. 茶(*Camellia sinensis*)树花香气成分研究[D]. 杭州:浙江工商大学,2008:33-42.
- [4]金玉霞. 茶树花精油提取及其抗氧化和抑菌作用的研究[D]. 杭州:浙江大学,2010:37-45.
- [5]刘春菊,牛丽影,郁萌,等. 香橼精油体外抗氧化及其抑菌活性研究[J]. 食品工业科技,2016,37(24):132-137.
- [6]Kedare S B, Singh R P. Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay[J]. Journal of Food Science and Technology, 2011,48(4):412-422.
- [7]王梦琪,朱荫,张悦,等. 茶叶挥发性成分中关键呈香成分研究进展[J]. 食品科学,2018,40(23):341-349.
- [8]周翔,莫建光,谢一兴,等. 广西芳樟醇型樟树精油成分的 GC-MS 研究[J]. 食品科技,2011,36(1):282-285.