

黔产青皮挥发油化学成分及抑菌活性研究

陈青¹, 钟宏波²

(1. 贵州大学化学与化工学院化学系, 贵阳 550025;

2. 贵州省化工研究院, 贵阳 550002)

[摘要] 目的:对黔产青皮的挥发油化学成分及抑菌活性进行研究。方法:利用水蒸气蒸馏法从青皮中提取挥发油,用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)分析鉴定成分并进行抑菌活性研究试验。结果:从挥发油中共鉴定出 49 个化学成分,占挥发油色谱总峰面积的 96.39%;抑菌活性研究表明青皮挥发油对 5 种受试菌有一定的抑制作用,对枯草芽孢杆菌、大肠埃希氏菌、伤寒沙门氏菌、金黄色葡萄球菌和藤黄微球菌的最小抑菌浓度分别为 0.65~1.25, 1.25, 0.62~1.25, 0.62, 0.31~0.62 g·L⁻¹。结论:青皮挥发油的主要成分为萜类,具有一定的抗菌活性。

[关键词] 青皮;挥发油;气相色谱-质谱法;抑菌活性;最低抑菌浓度

[中图分类号] R284.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1005-9903(2011)09-0118-04

Chemical Composition and Antimicrobial Activity of Essential Oil From *Daucus carota*

CHEN Qing¹, ZHONG Hong-bo²

(1. Department of Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering,

Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Provincial Supervise &

Inspection Station For Product Quality of Chemical Industry, Guiyang 550025, China)

[Abstract] **Objective:** To study chemical constituents and antimicrobial activities of essential oil from *Daucus carota* in Guizhou province. **Method:** Steam distillation was employed to extract essential oil from *D. carota* and the compositions of essential oils were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Result:** 49 compounds were identified, accounting for 96.39% of its total content. The essential oil had inhibition to many bacterial species, the minimum inhibitory concentration to *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus* Rosenbach and *Micrococcus luteus*. were 0.65-1.25, 1.25, 0.62-1.25, 0.62, 0.31-0.62 g·L⁻¹ respectively. **Conclusion:** Essential oil from *D. carota* is mainly composed of terpenoids and has specific bioactivity.

[Key words] *Daucus carota*; essential oil; GC-MS; antibacterial activity; minimum inhibitory concentration (MIC)

青皮又名小青皮、四花青皮、四青皮、醋青皮,为芸香科植物福橘或朱橘等多种橘类的未成熟的果皮或幼果,主产于福建、浙江、四川、江西、云南、湖南等地^[1]。青皮药材,除用橘类的未成熟果实外,其同属

植物甜橙(广东、广西、贵州、福建、陕西、云南)、香椽(浙江、福建)以及茶枝柑(广东、广西)等柑类的未成熟果实亦有作青皮使用者^[2]。青皮苦辛、微温,主要用于治疗胸胁胃脘疼痛、疝气、食积、乳肿、乳核、久疔癰块等症^[3]。青皮主要化学成分为挥发油类、黄酮类、氨基酸等,具有抑菌、抗肿瘤、降低肝细胞能荷值和降低肝细胞能等药理作用^[4]。青皮挥发油的化学成分已有报道,但由于产地、生态环境和前处理方法的差异,不同地区青皮挥发油其化学成分

[收稿日期] 20110110(001)

[基金项目] 贵州大学引进人才科研项目(贵大人基合字[2008]013号)

[第一作者] 陈青,博士,副教授,研究方向:天然产物化学, Tel:0851-8292313, E-mail: cchen_qing@sina.com

及含量会有所差别。笔者利用 GC-MS 联用技术对黔产青皮挥发油的化学成分进行了研究,同时进行抑菌活性测定,为贵州青皮资源的进一步开发和利用提供科学依据。

1 材料

岛津 GCMS-QP2010 气相色谱质谱联用仪(日本岛津公司),青皮采购于贵阳中医学院药市内,经贵州中医学院陈德媛教授鉴定为青皮 *Daucus carota* L.,试剂均为分析纯。

2 方法

2.1 挥发油提取 称取干燥青皮果实 50 g,用水蒸气蒸馏提取挥发性成分,所得提取液用乙醚萃取,萃取液用无水 Na_2SO_4 干燥,减压回收乙醚得挥发油,挥发油为黄绿色油状液体。

2.2 GC-MS 分析条件 气相色谱:HP-5MS(0.25 $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$),进样口温度 250 $^\circ\text{C}$,柱流速 1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,载气为氦气,进样量 1 μL ,分流比 50:1,柱初温 60 $^\circ\text{C}$,恒温 2 min,以 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率升至 150 $^\circ\text{C}$,恒温 2 min,然后以 8 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 210 $^\circ\text{C}$,保持 20 min。

质谱条件:离子源为 EI 源,接口温度为 280 $^\circ\text{C}$,离子源温度为 230 $^\circ\text{C}$,电子能量 70 eV,柱压 76 kPa,质量范围 m/z 10 ~ 550,溶剂延迟 4 min。

3 结果

经数据处理系统对其内存谱库自动检索,从基峰、相对丰度等方面进行直观比较,鉴定出 49 个化合物,以面积归一法测得各组分相对含量,已鉴定出的化合物占挥发油总组分的 96.39%,见表 1。

表 1 青皮挥发油化学成分

No.	t_R/min	化合物	分子式	相对分子质量	质量分数/%
1	6.94	α -tyhujene(月桂烯)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.02
2	7.13	α -pinene(α -蒎烯)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.84
3	7.54	camphene(樟脑萜)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.04
4	7.80	cis-Z-methyl-Z-vinyl-5-isopropyl-tetrahydrofuran (顺式-Z-甲基-Z-乙烯基-5-异丙基-四氢呋喃)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	0.05
5	8.34	β -pinene(β -蒎烯)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.21
6	8.78	β -myrcene(β -香叶烯)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	1.13
7	9.18	1,5,8-p-menthatriene(1,5,8-对薄荷三烯)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	134	0.34
8	9.26	cis-isopropenyl-5-methyl-2-vinyl-2-oxolane(顺式-异丙烯基-5-甲基-2-乙烯基-2-四氢呋喃)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	0.21
9	9.53	α -terpinene(α -萜品油烯)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.14
10	10.18	limonene(柠檬烯)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	69.98
11	10.51	trans- β -ocimene(反式- β -罗勒烯)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.22
12	10.84	γ -terpinene(γ -萜品烯)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	2.28
13	11.23	linalool oxide(芳香醇氧化物)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	170	0.62
14	11.67	α -terpinolene(α -萜品油烯)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.41
15	12.13	L-linalool(L-芳香醇)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	3.89
16	12.25	3,7-dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol(3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	0.64
17	13.41	β -terpineol(β -松油醇)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	0.19
18	14.03	endo-borneol(龙脑)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	0.09
19	14.70	p-cymen-8-ol(对聚伞花素-8-醇)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	150	0.34
20	14.83	α -terpineol(α -松油醇)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	2.33
21	14.90	(E)-dihydrocarvone(E-二氢香芹酮)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	0.80
22	15.08	decanal(葵醛)	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	156	0.28

续表 1

No.	t_R /min	化合物	分子式	相对分子质量	质量分数/%
23	15.94	thymyl methylether(百里香干醚)	$C_{11}H_{16}O$	164	1.48
24	16.23	L-carvone(L-香芹酮)	$C_{10}H_{14}O$	150	0.35
25	16.52	geraniol(香叶醇)	$C_{10}H_{18}O$	150	0.25
26	17.07	p-mentha-1,8-dien-7-al(紫苏醛)	$C_{10}H_{14}O$	154	0.21
27	17.40	trans-anethole(茴脑)	$C_{10}H_{12}O$	148	0.21
28	17.86	thymol(百里酚)	$C_{10}H_{14}O$	150	4.98
29	18.26	4-vinyl-2-methoxy-phenol(4-乙烯基-2-甲氧基-苯酚)	$C_9H_{10}O_2$	150	0.23
30	18.74	σ -elemene(σ -榄香烯)	$C_{15}H_{24}$	204	0.07
31	18.97	piperitenone(胡椒烯酮)	$C_{10}H_{14}O$	150	0.07
32	19.78	α -copaene(α -胡椒烯)	$C_{15}H_{24}$	204	0.05
33	20.20	β -elemene(β -榄香烯)	$C_{15}H_{24}$	204	0.10
34	21.56	peonol(芍药醇)	$C_9H_{10}O_3$	166	0.42
35	21.81	β -selinene(β -芹子烯)	$C_{15}H_{24}$	204	0.10
36	22.35	α -amorphene(α -紫穗槐烯)	$C_{15}H_{24}$	204	0.15
37	22.64	eremophilene(雅襁兰树油烯)	$C_{15}H_{24}$	204	0.16
38	22.85	α -selinene(α -芹子烯)	$C_{15}H_{24}$	204	0.15
39	23.06	farnesene(金合欢烯)	$C_{15}H_{24}$	204	0.11
40	23.50	σ -cadinene(σ -杜松油烯)	$C_{15}H_{24}$	204	0.20
41	23.82	γ -selinene(γ -芹子烯)	$C_{15}H_{24}$	204	0.10
42	24.34	germacrene B(吉马烯 B)	$C_{15}H_{24}$	204	0.14
43	24.44	nerolidol(橙花叔醇)	$C_{15}H_{26}O$	222	0.22
44	24.69	lauric acid(十二烷酸)	$C_{12}H_{24}O_2$	200	0.18
45	24.91	(+)-spathulenol(匙叶桉油烯醇)	$C_{15}H_{24}O$	220	0.33
46	26.61	β -eudesmol(β -桉叶醇)	$C_{15}H_{26}O$	222	0.26
47	26.67	fmuurolol(萘醇)	$C_{15}H_{26}O$	222	0.54
48	28.72	α -sinensal(α -甜橙醛)	$C_{15}H_{22}O$	218	0.17
49	33.10	palmitic acid(棕榈酸)	$C_{16}H_{32}O$	256	0.32

4 青皮挥发油的抑菌实验

4.1 供试菌种 枯草芽孢杆菌 *Bacillus subtili*、大肠埃希氏菌 *Escherichia coli*、伤寒沙门氏菌 *Salmonella typhimurium*、金黄色葡萄球菌 *Staphylococcus aureus* Rosenbach 和藤黄微球菌 *Micrococcus luteus*。

4.2 培养基 牛肉膏蛋白胨培养基。

4.3 菌液制备 将保存菌种接种平板,于 37℃ 培养 24 h 后,挑选典型菌落接种于肉汤中,再经 37℃ 肉汤培养 18 h 后,以平板培养计数法测定其生长浊度,然后将菌液稀释至 1.5×10^6 个/mL 备用。

4.4 最小抑菌浓度(MIC)的测定 采用微量稀释法,微孔板上的各孔中,依次加入用培养基二倍稀释的药物溶液,最后一孔不加药物(仅加培养基和细

菌)为细菌生长对照孔,然后在每孔中加入稀释菌液,另外留一列孔不加细菌(仅加培养基和药液)作药液对照孔,使得各孔中挥发油浓度分别 6.25, 3.13, 1.56, 0.78, 0.30, 0.15 $g \cdot L^{-1}$,置于振荡器上振荡 1 min 使孔内溶液充分混匀,置于恒温箱中在 37℃ 下培养 24 h,无细菌生长孔所含最低药物浓度即为最小抑菌浓度。

4.5 结果 青皮挥发油对 5 种常见菌生长的影响情况见表 2。

结果证明,青皮挥发油对 5 种受试菌均有不同程度的抑制作用,抑制强度依次为大肠埃希氏菌 < 金黄色葡萄球菌 < 枯草芽孢杆菌、伤寒沙门氏菌 < 藤黄微球菌。

忍冬叶中的环烯醚萜苷类成分

马俊利^{1*}, 肖楠², 宋琨¹

(1. 唐山职业技术学院基础医学部, 河北 唐山 063004;

2. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

[摘要] 目的: 研究忍冬 *Lonicera japonica* Thunb. 叶中的化学成分。方法: 采用反复硅胶柱色谱法、Sephadex LH-20 柱色谱法等进行分离纯化, 并通过理化常数测定和光谱分析鉴定其化学结构。结果: 从忍冬叶中分离鉴定了 5 个化合物, 分别为裂环氧化马钱素(1), 獐芽菜苷(2), 裂环马钱素二甲基乙缩醛(3), 裂环马钱子苷(4), 裂环马钱素(5)。结论: 所有化合物均首次从忍冬叶中分离得到。

[关键词] 忍冬叶; 化学成分; 环烯醚萜苷

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)09-0121-03

[收稿日期] 20101228(003)

[基金项目] 唐山市科技局项目(10150204A-1)

[通讯作者] * 马俊利, 硕士, 讲师, 研究方向: 中药活性成分, Tel: 0315-2736327, E-mail: woshimajunli@163.com

表 2 青皮挥发油的抑菌效果

受试菌株	MIC/g·L ⁻¹
枯草芽孢杆菌 <i>Bacillus subtilis</i>	0.62 ~ 1.25
大肠埃希氏菌 <i>Escherichia coli</i>	1.25
伤寒沙门氏菌 <i>Salmonella typhimurium</i>	0.62 ~ 1.25
金黄色葡萄球菌 <i>Staphylococcus aureus</i> Rosenbach	0.62
藤黄微球菌 <i>Micrococcus luteus</i>	0.31 ~ 0.62

5 结论

黔产青皮挥发油化学成分结构类型主要为萜烯类及其含氧衍生物。萜类结构主要为单萜和倍半萜。其中单萜有 24 种, 倍半萜有 15 种。萜类化合物有广泛的生理活性, 如柠檬烯、百里香酚等有抑制细菌、抗病毒的作用; 此外, 柠檬烯还可以作为添香剂。黔产青皮中柠檬烯含量接近 70%, 因此, 青皮挥发油具有重要的开发价值。

几种主要化学成分如柠檬烯、萜品烯、月桂烯、芳樟醇等与文献报道^[5-6]基本一致, 含量有所差别, 特别是柠檬烯的含量远远高于其他产地品种。此外, 文献报道中含量较高成分对-伞花烃在黔产青皮中未检出。这种差异可能是不同产地的气候、地理环境、土壤条件、生态环境等多种因素造成。因此,

考虑青皮挥发油的开发利用时, 要注意不同地区和不同生态环境其挥发油主要成分及其含量存在的差异。

黔产青皮挥发油对常见的细菌有一定抑制作用, 这与其富含柠檬烯有关, 青皮挥发油还具有特别的香气, 在香料工业、食品、医药和洗涤剂行业具有开发利用的价值。

[参考文献]

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 1224.
- [2] 中国药典. 一部[S]. 2005: 136.
- [3] 高学敏. 中药学[M]. 北京: 中国中医药出版社, 2004: 156.
- [4] 陈红, 刘传玉, 李承晏. 青皮的化学及药理作用研究进展[J]. 中草药, 2001, 32(11): 1050.
- [5] 曹蕾, 赵国虎. 青皮挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 应用化工, 2010, 39(8): 1251.
- [6] 郑学钦, 沈小萍, 刘紫英. 陈皮、青皮、枳实和枳壳的气相色谱研究[J]. 海峡药学, 1995, 7(4): 4.

[责任编辑 邹晓翠]