

广藿香精油化学成分分析及其抗菌活性(II)

张广文^{1*}, 蓝文健¹, 苏镜娱¹, 曾陇梅¹, 杨得坡², 王发松^{2*}

(1. 中山大学化学与化工学院, 广东 广州 510275; 2. 中山大学生命科学学院, 广东 广州 510275)

摘要:目的 对广藿香 *Pogostemon cablin* 全草中精油成分进行了定性、定量分析及抗菌活性研究以筛选天然抗菌新药。方法 水蒸气蒸馏提取精油, 用 GC-MS 对其进行成分分析, 并利用培养基药物浓度稀释法进行体外抗菌实验。结果 鉴定出该精油成分中的 18 个化合物, 占精油总量的 94.87%。主要成分为广藿香醇 (31.47%)、 α -愈创木烯 (19.78%)、 δ -愈创木烯 (17.47%)、 α -广藿香烯 (7.51%)、丁香烯 (3.41%)。对 5 种致病真菌、6 种条件致病真菌和 5 种细菌的体外抗菌实验表明该精油具有一定的抗菌能力, 其最低抑菌浓度 (MIC) 为 0.2~1.0 mL/L。结论 广藿香精油具有一定的抑制真菌和细菌的作用, 为进一步筛选抗菌外用新药提供了依据。

关键词: 唇形科; 广藿香; 精油; GC/MS; 抗真菌; 抗细菌

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2002)03-0210-03

Chemical constituents and their antifungal and antibacterial activities of essential oil of *Pogostemon cablin* II

ZHANG Guang-wen¹, LAN Wen-jian¹, SU Jing-yu¹, ZENG Long-mei¹, YANG De-po², WANG Fa-song²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou Guangdong 510275, China;

2. School of Life Science, Zhongshan University, Guangzhou Guangdong, 510275, China)

Key words Labiatae; *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.; essential oil; GC/MS; antifungal effect; antibacterial effect

广藿香 *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth. 属唇形科刺蕊草属植物, 又名枝香, 原产菲律宾等热带亚洲。我国广东湛江、肇庆、广州市郊及广西、四川都有栽培。其味辛、性微温, 以全草入药, 具有芳香化浊、开胃止呕、发表解暑之功效。常用于湿浊中阻、脘痞呕吐、暑湿倦怠、胸闷不舒、寒湿闭暑、腹痛吐泻、鼻渊头痛^[1]。为研究地域性差别与精油的抗菌活性之间的关系以寻找和开发新的高效低毒的抗菌药物, 作者在研究广西梧州广藿香的基础上^[2], 同样采用水蒸气蒸馏提取湛江广藿香精油, 利用 GC/MS 技术对其成分进行了分析鉴定, 并对两者的抗菌活性进行了初步比较研究, 结果如下。

1 材料及精油的提取

广藿香采自广东湛江, 按《中国药典》2000年版(附录 XD)提取精油, 用无水硫酸钠干燥后, 得淡黄色油状物。出油率为 0.83%。

菌种来源: 新型隐球菌、申克氏孢子丝菌、羊毛状小孢子菌和石膏样小孢子菌为中山医科大学从患者身上分离的临床菌株, 其余 7 种真菌为中山大学

生命科学学院微生物室保藏的典型菌株, 均保存和培养于萨氏固体培养基 (Sabouraud's agar)。5 种细菌为中心大学生科院微生物室保藏的典型菌株, 保存和培养于营养肉汁琼脂培养基 (Nutrient agar)。

2 仪器及分析条件

所用仪器为美国 HP6890/5973 GC/MS 仪, 色谱柱为 HP-5MS 0.25 μ m $\times$ 30 m $\times$ 0.25 mm 石英毛细管柱。柱初温 60 $^{\circ}$ C, 保留 2 min, 以 5 $^{\circ}$ C/min 的速度程序升温至 220 $^{\circ}$ C, 保留 10 min; 载气流速: 1.0 mL/min; 离子源: EI 70 eV; 离子倍增电压: 1 612 V; 离子室温: 230 $^{\circ}$ C; 汽化室温: 280 $^{\circ}$ C。用重蒸 CH_2Cl_2 将精油稀释 500 倍, 不分流进样 1.0 μ L。经 NBS 谱库检索与保留时间相结合鉴定各组分峰, 并对色谱峰用面积归一法计算, 得出各组分的百分含量, 结果见表 1。

3 体外抗菌作用

接种方法、最低抑菌浓度 (MIC) 的确定法同前文^[2], 所得结果见表 2。

4 结果与讨论

* 收稿日期: 2001-08-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29872060)

作者简介: 张广文, 中山大学化学与化工学院在读直博士, 现从事天然药物的研究。E-mail: cep00zg@taurus.zsu.edu.cn

表 1 广藿香精油成分及相对百分含量

峰 号	保留时间 (min)	化合物	含量(%)
1	4.32	α -pinene	0.08
2	5.23	β -pinene	0.11
3	15.71	4,7-methanoazulene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4,9,9-tetramethyl-, [1S-(1 α .,4 α .,7 α .)]-	3.49
4	16.02	β -elemene	1.16
5	16.67	caryophyllene	3.41
6	17.25	α -guaiene	19.78
7	17.62	1H-3a,7-methanoazulene, 2,3,6,7,8,8a-hexahydro-1,4,9,9-tetramethyl-, (1 α .,3 α .,7 α .,8 α .)-	7.51
8	17.68	cyclohexene, 6-ethenyl-6-methyl-1-(1-methylethyl)-3-(1-methylethylidene)-, (S)-	3.09
9	18.41	patchoulene	1.19
10	18.64	cyclohexane, 1,5-diethenyl-3-methyl-2-methylene-, (1 α .,3 α .,5 α .)-	3.51
11	18.91	δ -guaiene	17.47
12	19.00	azulene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethylidene)-, (1S- ϵ is)-	0.25
13	20.26	1H-cycloprop[e]azulene, decahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-(1 α .,4 β ., 4 α β .,7 β .,7 α β .,7b α .)]-	0.23
14	20.27	caryophyllene oxid	0.73
15	21.39	1H-3a,7-methanoazulene, octahydro-1,4,9,9-tetramethyl-	0.28
16	22.09	naphthalene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1S-(1 α .,7 α .,8 α .)]-	0.62
17	22.43	patchouli alcohol	31.47
18	23.46	pogostone	0.49
		unidentified compounds	5.13

表 2 广藿香精油对菌株的 MIC

菌种名称	培养温度(℃)	培养天数(d)	MIC(mL/L)
Pathomycetes致病真菌			
<i>Cryptococcus neoformans</i> 新型隐球菌	37	2	0.15
<i>Candida albicans</i> 白色念珠菌	37	2	0.9
<i>Sporothrix schenckii</i> 申克氏孢子丝菌	26	3	0.6
<i>Microsporum lanosum</i> 羊毛状小孢子菌	26	6	0.7
<i>M. gypseum</i> 石膏样小孢子菌	26	6	0.6
Opportunistic fungi污染霉菌			
<i>Aspergillus flavus</i> , AS3.3950 黄曲霉	37	1	>1.0
<i>A. niger</i> , AS3.3928 黑曲霉	37	1	>1.0
<i>Mucor globosus</i> , AS3.349 球孢毛霉	26	2	1.0
<i>Chaetomium globosum</i> , AS3.963 球毛壳霉	26	2	0.45
<i>Rhizopus nigricans</i> , AS3.31 黑根霉	26	1	0.8
<i>Scopulariopsis brevicaulis</i> 短柄帚霉	26	2	0.5
Bacteria细菌菌析			
<i>Escherichia coli</i> , 8099 大肠杆菌	37	1	>1.0
<i>Bacillus subtilis</i> , ATCC 9379 枯草杆菌	37	1	0.7
<i>Staphylococcus albus</i> , AS1.184 白葡萄球菌	37	1	0.8
<i>Micrococcus tetragenus</i> 四联球菌	37	2	0.8
<i>Staphylococcus aureus</i> 金黄色葡萄球菌	37	2	0.7

广东湛江产广藿香精油经色谱-质谱-计算机联用分析,通过质谱数据计算机检索,鉴定出其中的18个化合物,占精油总量的94.87%。主要成分为广藿香醇(31.47%)、 α -愈创木烯(19.78%)、 δ -愈创木烯(17.47%)、 α -广藿香烯(7.51%)、 β -广藿香烯(3.49%)和丁香烯(3.41%)等。对5种皮肤癣菌、6种条件致病真菌和5种细菌进行抗菌实验结果表明:该精油对新型隐球菌、球毛壳霉和短柄帚霉的生

长有良好的抑制,其MIC依次为0.15、0.45和0.5 mL/L;对申克氏孢子丝菌和石膏样小孢子菌的MIC均为0.6 mL/L。在抗菌实验中,除大肠杆菌外对4种细菌的MIC都大于0.5 mL/L,表明该精油的抗菌活性一般。

通过比较发现:湛江产广藿香精油比梧州产的^[2]抗菌活性稍弱。其中, α -愈创木烯在湛江精油中的含量(19.78%)明显高于在梧州精油中的含量

(8.20%),但并不能引起抗菌能力的提高,说明 α -愈创木烯的抗菌活性不强;梧州精油中广藿香酮为12.0%,而湛江精油中仅含0.49%,结合其较梧州精油稍弱的抗菌活性,说明广藿香酮为抗菌主要成分之一。此外,广藿香在我国的植物资源较为丰富,且有较明显的抗菌能力,可通过对其他化学成分的分离与分析,配以抗菌活性追踪,找出新的抗菌有效

成分,有助于发现新的抗菌素,这对筛选天然药物,促进中药现代化,合理开发和利用植物资源有一定的指导意义

参考文献:

- [1] 中国药典[S].2000年版.一部.
- [2] 苏镜娉,张广文,李核,等.广藿香精油化学成分分析与抗菌活性研究[J].中草药,2001,32(3):204-205.

小叶买麻藤藤茎化学成分的研究

周 祝,徐婷婷,胡昌奇*

(复旦大学药学院天然药化教研室,上海 200032)

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2002)03-0212-02

小叶买麻藤 *Gnetum parvifolium* (Warb.) C. Y. Cheng,又名木花生、大目藤、目仔藤,分布于江西、福建、广东、广西、湖南等地。有平喘、抗过敏、抗蛇毒等药理作用,对心血管系统也有作用。民间用于治疗风湿性关节炎、腰肌劳损、筋骨酸软、跌打损伤、刀枪伤、蛇咬伤、支气管炎和溃疡出血等症^[1,2]。据文献报道其藤茎所含化学成分有:买麻藤甲素(genetifolin)^[1]、异土木黄苷元(isorhapontigenin)^[1]、白藜芦醇(resveratrol)^[1]、 β -谷甾醇(β -sitosterol)^[3]、消旋去甲基衡州乌药碱盐酸盐(*dl*-demethyl coclaurine hydrochloride)^[4]、 $(\pm)$ -*N*-methylhigenamine^[4]、 $(-)$ -*N*-methylhigenamine *N*-oxide^[4]、 $(\pm)$ -8-(*p*-hydroxybenzyl)-2,3,10,11-tetrahydroxyprotoberberine^[4]等。作者通过与新泽西大学的联合研究发现小叶买麻藤的水提取物、甲醇提取物与乙酸乙酯提取物都有抗肿瘤(MCF-7)活性,特别是乙酸乙酯提取物的抗肿瘤活性最强。所以,对小叶买麻藤的乙酸乙酯提取物进行分离,在药理实验的指导下寻找其有效成分。目前分离得到5个化合物,根据它们的氢谱、碳谱与质谱的分析研究,分别鉴定为白藜芦醇(I)、芹菜素(II)、金圣草黄素(III)、 β -谷甾醇(IV)和胡萝卜苷(V)。化合物II、III为首次从小叶买麻藤中分离得到。

1 仪器与材料

熔点用X-4型显微熔点测定仪测定,温度计未校正;核磁共振波谱用Bruker AM-400, AM-300核

磁共振仪测定,质谱用HP5989A型测定。层析硅胶(200~300目)为烟台市芝罘黄务硅胶开发公司。层析硅胶H为青岛海洋化工厂产品。

2 提取和分离

取小叶买麻藤(26 kg)用乙醇提取,减压浓缩,浸膏分别用氯仿、乙酸乙酯抽提;取乙酸乙酯部位(50 g),以不同比例的氯仿-甲醇溶剂系统分别进行硅胶柱层析,用薄层层析的方法点板观察,将R_f值相同的样品合并。并观察到8,35~37,46,58,62,5个部分在层析板上都只有一个主点;用甲醇溶解该样品,过滤,滤液蒸出部分甲醇后静置,得到的粗品再分别进行硅胶柱层析,后以甲醇-氯仿重结晶,得到化合物I~V。

3 鉴定

化合物I:为无色针状结晶,mp 254℃~257℃。质谱显示分子离子峰 m/z 228(M^+),和 m/z 211, 199, 181, 157等碎片离子。¹H NMR谱提示有3个羟基信号 δ 9.52(1H), δ 9.12(2H),提示有3个羟基,其中2个羟基对称;9个芳氢质子信号: δ 6.92(1H, d, J = 16.4 Hz, β -H), 6.76(1H, d, J = 16.5 Hz, α -H),这2个质子应为双键上反式取代的质子, 6.74(2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 7.38(2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'),为B环上4个质子的信号,邻位偶合; 6.33(2H, d, J = 2.0 Hz, H-2, 6), 6.10(1H, d, J = 1.8 Hz, H-4),为A环上3个质子的信号,间位偶合。以上数据与文献[1]中白藜芦醇一致。

* 收稿日期:2001-06-11

作者简介:周 祝(1965-),男,山西人,硕士学位,讲师职称,研究方向:天然活性化合物 E-mail:zhou-zhu@online.sh.cn