

闽产前胡根挥发油的化学成分及其抑菌活性

陈炳华 王明兹 刘剑秋

(福建师范大学生物工程学院, 福建 福州 350007)

摘要: 采用 GC-MS 技术分析了闽产前胡 (*Peucedanum praeruptorum* Dunn) 根挥发油的化学组成, 共鉴定了 38 种化学成分并测定其相对含量, 占总含量的 77.97%。其中, β -水茴香萜 (9.52%)、 α -没药醇 (8.44%)、 β -蒎烯 (5.22%) 为主要成分。此外, 倍半萜及其氧化物如石竹烯 (2.62%)、长叶烯 (2.36%) 及 Z-9-十五烯醇 (3.72%) 含量也较多。对 4 种供试病原菌的体外抑菌实验表明, 该挥发油对大肠杆菌、伤寒杆菌和弗氏志贺氏菌有一定的抑制或杀灭能力。

关键词: 前胡; 挥发油; 化学成分; 抑菌活性

中图分类号: Q946 文献标识码: A 文章编号: 1005-3395 (2002) 04-0366-05

Chemical Constituents of the Volatile Oil from the Roots of *Peucedanum praeruptorum* and Its Antibacterial Activities

CHEN Bing-hua WANG Ming-zi LIU Jian-qi

(Bioengineering College, Fujian Teachers University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: The composition of the volatile oil from the roots of *Peucedanum praeruptorum* Dunn in Fujian province were analyzed by means of GC-MS technique, and 38 chemical constituents, 77.97% of total content, were identified. The main components were β -phellandrene (9.52%), α -bisabolol (8.44%) and β -pinene (5.22%). Besides, some sesquiterpenes and their oxides such as caryophyllene (2.62%), longifolene (2.36%) and Z-9-pentadecenol (3.72%) were also important. The antibacterial experiments of the oil were studied on 4 tested strains *in vitro*, which showed that the oil had a certain antibacterial activity against *Escherichia coli*, *Salmonella typhi* and *Shigella flexneri*.

Key words: *Peucedanum praeruptorum*; Volatile oil; Chemical constituent; Antibacterial activity

前胡 (*Peucedanum praeruptorum* Dunn) 系伞形科前胡属多年生草本植物, 其根是我国传统常用中药, 具有宣散风热、降气化痰的功效^[1]。广泛分布于我国华东、华中、西南等地区, 主产区在浙江、湖南、四川等省, 福建省境内的闽西北山区也有零星分布^[2]。经实地调查, 目前在武夷山脉的主峰黄岗山 (海拔 1 850-2 100 m) 和建宁金饶山 (海拔 1 600-1 800 m) 近顶

的山坡草地或沟谷边潮湿处均有较集中的前胡种群,并有一定的野生资源蕴藏量。

有关前胡的化学成分,尤其根中主要成分香豆素类化合物,近年来国内外学者开展了系统深入的研究^[3],但对根挥发油成分的报道却相对较少。孔令义^[4]等从前胡根挥发油中分离出41个峰,鉴定了其中23个成分,其中以香木兰烯、 β -榄香烯等倍半萜为主要成分,但未进行定量。同一种植物因生长环境、产地或采收季节不同,其挥发油的含量和品质(包括成分、香气等)均可能有显著的差别。本文以福建武夷山产的前胡为材料,研究根中挥发油的含量、成分及其抑菌活性,为资源开发、药材的质量评价和天然抗菌成分的筛选提供科学依据。

1 材料和方法

材料 全根采自武夷山主峰黄岗山的近顶地区,经福建师范大学生物工程学院林来官教授鉴定为前胡(*Peucedanum praeruptorum* Dunn),原植物凭证标本存于植物标本室(FNU)。采回后,洗净、切碎、晒干、粉碎备用。

供试菌株 金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*),大肠杆菌(*Escherichia coli*),由微生物教研室提供;弗氏志贺氏菌(*Shigella flexneri*),伤寒杆菌(*Salmonella typhi*),由福建省卫生防疫站提供。培养细菌用牛肉膏蛋白胨培养基^[5]。

挥发油的提取 精确称取100 g样品,以磨口挥发油提取装置,用水蒸气蒸馏法提取,蒸馏时间5 h,得黄色挥发油,经无水 Na_2SO_4 干燥,供GC-MS分析。

GC-MS 仪器与分析条件 用美国Hewlett-Packard公司生产的HP 6890 puls / HP 5973 GC/MS联用仪。GC: HP-5ms石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);载气为氦气,流速1 ml min^{-1} ;汽化室温度:280 $^{\circ}\text{C}$;程序升温:柱初温80 $^{\circ}\text{C}$ (2 min);80 $^{\circ}\text{C}$ –180 $^{\circ}\text{C}$ (10 min),10 $^{\circ}\text{C}$ min^{-1} ;180 $^{\circ}\text{C}$ –250 $^{\circ}\text{C}$,7.5 $^{\circ}\text{C}$ min^{-1} ,柱终温250 $^{\circ}\text{C}$ (2 min);柱流量:60 ml min^{-1} ,进样量:1 μl ,分流比:30:1。MS:离子源为EI;离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$;电子能量:70 eV;四极杆温度:150 $^{\circ}\text{C}$;扫描质量范围:50–500 amu。标准谱库为美国DATABASE/NIST98.L谱库,相对含量的确定为峰面积归一化法。

抑菌试验 分别用95%乙醇和石油醚(沸程60–90 $^{\circ}\text{C}$)将前胡挥发油配制成相当于生药量100%的乙醇液或石油醚液作为抑菌供试样品,相应的以95%乙醇或石油醚作为对照液(CK)。

将供试菌株分别接种于牛肉膏蛋白胨培养基斜面活化,37 $^{\circ}\text{C}$ 下培养24 h后移入液体培养基中。置于37 $^{\circ}\text{C}$,250 r min^{-1} 振荡培养12 h,梯度稀释成适宜浓度菌悬液(约 10^6 个细胞 ml^{-1})备用。分别用无菌吸管吸取0.2 ml菌悬液,加在平坂琼脂培养基上,涂布均匀,再用无菌镊子在每皿中放入3个无菌牛津杯,小心吸取各待供试样品或相应对照溶液0.2 ml于相应标记的牛津杯中,于37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养,48 h后观察并测量抑菌圈大小。供试样品对4种受试菌至少测定3次,结果取均值。

2 结果和分析

2.1 前胡根挥发油含量及其理化常数

用水蒸气蒸馏法提取根部的挥发油,约4 h即可基本提取完全,收率0.325%(v/w)。同

时,在此期间挥发油的颜色也稍有变化,初期呈浅黄绿色,随后逐渐加深,2-3 h 后,变为黄色。提取完毕,用乙醚萃取,分得醚层,经氮气吹去油中的乙醚,经无水 Na_2SO_4 干燥,得黄色的挥发油,香气浓郁,比重 $d_{20}^{20}=0.9412$,折光率 $n_D^{20}=1.4960$ 。

2.2 前胡根挥发油的化学成分

样品经 GC-MS 分析,从前胡根挥发油中共分离出 48 个峰,所得组分谱图经计算机检索并参照标准谱图和质谱碎片的解离^[6],鉴定了其中 38 种主要组分的化学结构与相对含量(表 1),鉴定成分占总组分的 77.97%。挥发油中烃类(含芳烃、烷烃及长链烷烃)占 17.22%、烯烃类占 30.49%、醇类占 20.98%、酮类占 3.80%、酚类化合物占 2.83%、脂肪酸占 2.65%。其中相对含量大于 5% 的有 β -水茴香萜(9.52%)、 α -没药醇(8.44%)和 β -蒎烯(5.22%),为其主要成分;此外,倍半萜如石竹烯(2.62%)、长叶烯(2.36%)及其含氧化合物如 Z-9-十五烯醇(3.72%)的含量也较高。

表 1 前胡根挥发油的化学成分及其相对含量

Table 1 Chemical components and relative contents in the volatile oil of *P. praeruptorum* roots

峰号 Peak No.	保留时间 Retention time (min)	化合物名称 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	相对含量 Relative content (%)
1	4.30	4-甲基-1-异丙基-双环[3.1.0]己烷 Bicyclo[3.1.0]hexane,4-methyl-1-(1-methylethyl)-	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.66
2	4.45	α -蒎烯 α -Pinene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	2.19
3	5.22	4-亚甲基-1-异丙基-双环[3.1.0]己烷 Bicyclo[3.1.0]hexane,4-methylene-1-(1-methylethyl)-	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	3.77
4	5.32	β -蒎烯 β -Pinene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	5.22
5	5.53	β -月桂烯 β -Myrcene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.49
6	6.35	1-甲基-4-异丙基-苯 Benzene,1-methyl-4-(1-methylethyl)-	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	134	1.29
7	6.47	β -水茴香萜 β -Phellandrene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	9.52
8	7.15	3-薷烯 3-Carene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.69
9	7.71	4-甲基-苯酚 Phenol,4-methyl-	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	108	1.05
11	10.29	4-甲基-1-异丙基-3-环己烯-1-醇 3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-,	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	0.76
12	10.52	4-异丙基-2-环己烯-1-酮 2-Cyclohexen-1-one,4-(1-methylethyl)-,	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$	138	0.87
14	13.04	4-羟基-3-甲基苯乙酮 4-Hydroxy-3-methylacetophenone	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	150	2.06
15	16.34	1-乙烯基-1-甲基-2,4-双(1-甲基乙烯基)-环己烷 Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-,	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	1.28
16	17.11	石竹烯 Caryophyllene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	2.62
17	18.13	7,11-二甲基-1,6,10-十二碳三烯 1,6,10-Dodecatriene, 7,11-dimethyl-	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}$	192	1.47
19	18.71	α -水茴香萜 α -Phellandrene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	1.67
21	19.12	长叶烯 Longifolene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	2.36
22	19.37	1,2,4,4a,5,6,8a-八氢-4a,8-二甲基-2-(1-甲基乙烯基)萘 Naphthalene, 1,2,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-methyl-2-(1-methylethyl)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	1.84
23	19.71	1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)环己烯 Cyclohexene, 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.80

续表 (Continued)

峰号 Peak No.	保留时间 Retention time (min)	化合物名称 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	相对含量 Relative content (%)
24	20.16	1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-异丙基-萘 Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-	C ₁₅ H ₂₄	204	2.15
25	20.66	α-石竹烯 α-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.75
27	21.27	[S-(Z)] 3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇 1,6,10-Dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-, [S-(Z)]	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.84
29	22.16	[4.3.1.1 ^{3,8}]三环十一烷 Tricyclo[4.3.1.1 ^{3,8}]undecane	C ₁₁ H ₁₈	150	1.11
32	23.69	α-杜松醇 α-Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	2.37
33	23.90	麝香草酚 Thymol	C ₁₀ H ₁₄ O	150	1.78
34	24.14	环十二烷 Cyclododecane	C ₁₂ H ₂₄	168	2.43
35	24.46	α-没药醇 α-Bisabolol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	8.44
38	25.43	Z-9-十五烯醇 Z-9-Pentadecenol	C ₁₅ H ₃₀ O	226	3.72
39	29.64	1-十五烷醇 1-Pentadecanol	C ₁₅ H ₃₂ O	228	2.20
40	29.69	氧杂环十七烷-2-酮 Oxacycloheptadecan-2-one	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	0.87
41	30.28	十六烷酸 n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	1.36
42	31.80	11-十六烯-1-醇 11-Hexadecen-1-ol	C ₁₆ H ₃₀ O	238	1.50
43	32.07	1-十九烯 1-Nonadecene	C ₁₉ H ₃₈	266	1.00
44	32.39	二十一烷 Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	296	1.36
45	33.33	亚油酸乙酯 Linoleic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308	1.29
46	33.66	1-二十烷醇 1-Eicosanol	C ₂₀ H ₄₂ O	298	1.15
47	34.25	三十烷 Triacontane	C ₃₀ H ₆₂	422	1.33
48	34.92	(Z)-9-二十三烯 9-Tricosene, (Z)-	C ₂₃ H ₄₆	322	0.71

2.3 前胡根挥发油的体外抗菌作用

表2 前胡根挥发油的抑菌活性

Table 2 Antibacterial activity of volatile oil from *P. praeruptorum* roots

菌株 Strains	抑菌圈 Inhibition zone (直径 mm)			
	95%乙醇 95% EtOH	挥发油醇稀释液 95% EtOH diluted oil	石油醚 Petroleum ether	挥发油醚稀释液 Petroleum ether diluted oil
大肠杆菌 (<i>Escherichia coli</i>)	-	13.92	0	11.18
金黄色葡萄球菌 (<i>Staphylococcus aureus</i>)	9.70	-	0	10.17
伤寒杆菌 (<i>Salmonella typhi</i>)	10.29	12.96	0	11.76
弗氏志贺氏菌 (<i>Shigella flexneri</i>)	17.24	22.06	0	-

“-”表示抑菌圈变化较大 The inhibition zone was variable

表2表明,前胡根挥发油对四种供试病原菌有一定抑制或杀灭能力,对大肠杆菌、伤寒杆菌和弗氏志贺氏菌的作用相对强于对金黄色葡萄球菌的。石油醚由于其本身极易挥发,停留时间过短而无抑菌圈。

3 讨论

闽产前胡根挥发油主要成分为 β -水茴香萜、 α -没药醇、 β -蒎烯及 Z-9-十五烯醇等化合物,其中 β -水茴香萜、 α -没药醇及 Z-9-十五烯醇等尚属前胡挥发油中首次报道,文献^[4]报道的前胡挥发油的主要成分香木兰烯、 β -榄香烯,在实验中未检出。样品的产地、生境、采收季节及贮藏条件的不同,或提取和测试条件的不同,可能造成前胡根挥发油的主要化学成分存在显著差异,这还有待进一步对比研究。

从抑菌能力看,挥发油对几种供试革兰氏阴性菌都有相对较强的抑制作用,可能在阴性肠杆菌引起的疾病防治方面有较大潜力,其抗菌机制及应用还有待更深入研究。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1990. 237.
- [2] 林来官, 曾文彬. 福建植物志第 4 卷[M]. 福州: 福建科学技术出版社, 1989. 196-197.
- [3] 孔令义, 李锐, 裴月湖, 等. 白花前胡中白花前胡甙和 PD-C-I 的分离和鉴定[J]. 药学学报, 1994, 29(4): 276-280.
- [4] 孔令义, 侯柏玲, 王素贤, 等. 白花前胡挥发油成分的研究[J]. 沈阳药学院学报, 1994, 11(3): 201-203.
- [5] 范秀容, 袁广容, 沈萍, 等. 微生物学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1989. 260.
- [6] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 595-650.