

# 加拿大一枝黄花精油的化学成分及其抗菌活性

王开金<sup>1,2</sup>, 李 宁<sup>3</sup>, 陈列忠<sup>1</sup>, 俞晓平<sup>1,①</sup>

(1. 浙江省农业科学研究院植物保护与微生物研究所, 浙江 杭州 310021;

2. 浙江大学农业与生物技术学院, 浙江 杭州 310029; 3. 浙江工业大学药学院, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 用 GC-MS 联用技术分析了加拿大一枝黄花(*Solidago canadensis* L.) 精油的化学组成和含量, 并测定了精油对 6 种农业病原真菌的抗菌活性。从加拿大一枝黄花的精油中鉴定出 50 种成分, 占色谱峰总面积的 91.08%, (+)-大牻牛儿烯 D (28.64%),  $\alpha$ -蒎烯 (15.08%), 柠檬烯 (11.80%) 为精油的主要成分。抗菌活性研究结果表明, 加拿大一枝黄花精油对水稻纹枯病和黄瓜立枯病的抑制作用最强, 对番茄灰霉病显示出中等抑制作用, 但对番茄早疫病、菜豆炭疽病和葡萄炭疽病的抑制作用很弱。

**关键词:** 加拿大一枝黄花; 精油; 化学组成; 抗菌活性

**中图分类号:** Q946.851 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0978(2006)01-0034-03

**Chemical constituents and antifungal activity of essential oil from *Solidago canadensis*** WANG Kai-jin<sup>1,2</sup>, LI Ning<sup>3</sup>, CHEN Lie-zhong<sup>1</sup>, YU Xiao-ping<sup>1,①</sup> (1. Institute of Plant Protection & Microbiology, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China; 2. College of Agriculture & Biotechnology, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 3. College of Pharmacology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2006, 15(1): 34-36

**Abstract:** The chemical constituents and contents of essential oil from *Solidago canadensis* L. were analyzed by GC-MS and antifungal activities against six agricultural pathogenic fungi were also assayed. Fifty compounds, constituting about 91.08% of the oil, were identified and the (+)-germacrene D (28.64%),  $\alpha$ -pinene (15.08%) and limonene (11.80%) were main components in the oil. The essential oil displayed the significant inhibition on growth of *Thanatephorus cucumeris* and *Rhizoctonia solani* and showed medium effect on *Botrytis cinerea*, but had pretty weak antifungal activity against *Alternaria solani*, *Colletotrichum lindemuthianum* and *Glanerlla cingulata*.

**Key words:** *Solidago canadensis* L.; essential oil; chemical composition; antifungal activity

加拿大一枝黄花(*Solidago canadensis* L.) 原产北美洲, 于 20 世纪 30 年代中期引入中国, 现已逸生为杂草<sup>[1]</sup>, 该植物具有很强的适应性, 在长江中下游和西南诸省区迅速扩散、蔓延<sup>[2,3]</sup>, 已被中国列为林业检疫性有害植物。野外观察发现, 加拿大一枝黄花极少被病原菌侵染, 推测其体内可能含有一些天然植物防卫成分。植物精油往往具有抗菌、驱虫、杀线虫、拒食、引诱等多种生物活性<sup>[4]</sup>, 有关加拿大一枝黄花精油的相关研究目前未见报道。本实验利用 GC-MS 方法对加拿大一枝黄花精油化学成分进行全面系统的分析, 并测定了该精油对 6 种农业病原真菌的抑制活性, 为该植物的综合利用提供依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 样品制备

加拿大一枝黄花于 2005 年 6 月采自浙江省杭州市郊荒地, 样品采集于该植物花期前, 原植物经浙江大学生命科学院陈士超博士鉴定。

按文献[5]的方法提取精油, 略加修改。取新鲜全株 1 000 g 切碎, 水蒸汽常压蒸馏 3 h, 所得油水

收稿日期: 2005-08-01

基金项目: 中国博士后科学基金(2005037256)和浙江省自然科学基金(Y505079)资助项目

作者简介: 王开金(1972-), 男, 安徽来安人, 博士后, 主要从事天然产物化学研究。

① 通讯作者

混合物经正己烷萃取3次,合并萃取液经无水硫酸钠脱水干燥,过滤后,得到3.0 g淡黄色油状液体,4℃贮藏备用。

### 1.2 GC-MS分析

仪器: Finnigan Trace DSQ型GC-MS联用仪。

色谱条件: TR-5弹性石英毛细管柱(15 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。接口温度250℃,采用程序升温,初始温度50℃,恒温2 min后,以2℃·min<sup>-1</sup>升温至280℃。载气为高纯氮气,进样量1 μL。

质谱条件: EI电离源,电离电压70 eV,离子源温度250℃,扫描范围50~500 amu,扫描周期1.08 s。

NIST质谱标准库计算机检索确定各成分,采用面积归一化法计算各成分的含量。

### 1.3 抑菌实验

供试菌株为水稻纹枯病 [*Thanatephorus cucumeris* (Frank) Donk]、黄瓜立枯病 [*Rhizoctonia solani* Kuhn]、番茄灰霉病 [*Botrytis cinerea* Pers.]、番茄早疫病 [*Alternaria solani* (Ell. et Mart.) Jones et Grout]、菜豆炭疽病 [*Colletotrichum lindemuthianum* (Sacc. et Magn.) Lams.-Scrib.] 和葡萄炭疽病 [*Glanerlla cingulata* (Ston.) et Spaul], 预先培养备用。

抑菌活性测定: 用含0.2% Tween-80的无菌水将精油稀释至浓度为500、2 500、12 500 mg·L<sup>-1</sup>的无菌精油溶液。于直径9 cm的培养皿中先加入

1 mL无菌精油溶液,再加入9 mL预先灭菌的马铃薯培养基(PDA),趁热混匀,使培养皿内精油溶液的最终浓度分别为50、250、1 250 mg·L<sup>-1</sup>,对照为含0.2% Tween-80的无菌水,待培养基凝固后,在培养皿中央接种直径为6 mm的供试菌菌块,每处理设3次重复,28℃培养。48 h后测定菌落直径,并计算抑菌活性。抑菌活性 = [(对照菌落直径 - 处理菌落直径) / 对照菌落直径] × 100%。

## 2 结果和讨论

### 2.1 加拿大一枝黄花精油的化学组成

加拿大一枝黄花精油的GC-MS分析结果见表1。共检出62个成分,鉴定出其中50个成分,占精油色谱峰总面积的91.08%,含量在2%以上的成分依次为: (+)-germacrene D (28.64%)、α-pinene (15.08%)、limonene (11.80%)、2,2,7,7-tetramethyltricyclo [6.2.1.0(1,6)]undec-4-en-3-one (6.86%)、β-thujene (6.56%)、β-phellandrene (6.40%)、borneol acetate (6.03%)、α-terpineol (4.78%)、β-pinene (4.68%)、β-elemene (3.52%)、α-gurjunene (2.64%) 及 α-cadinene (2.16%)。其中单萜类成分11个,占总成分的17.74%;单萜含氧化物8个,占12.90%;倍半萜类成分18个,占29.03%;倍半萜含氧化物10个,占16.13%;其他成分3个,占4.84%;未鉴定成分12个,占19.36%。

表1 加拿大一枝黄花精油成分与含量  
Table 1 Constituents and contents of essential oil from *Solidago canadensis* L.

| 化合物<br>Compound                                | 分子式<br>MF                                     | 相对含量/%<br>Relative content | 化合物<br>Compound  | 分子式<br>MF                       | 相对含量/%<br>Relative content |
|--|---|----------------------------|------------------|---------------------------------|----------------------------|
| α-pinene                                       | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | 15.08                      | δ-guaiene        | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 0.86                       |
| camphene                                       | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | 0.72                       | α-gurjunene      | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 2.64                       |
| β-phellandrene                                 | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | 6.40                       | caryophyllene    | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 1.80                       |
| β-thujene                                      | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | 6.56                       | β-cadinene       | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 0.55                       |
| β-pinene                                       | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | 4.68                       | germacrene B     | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 0.26                       |
| α-phellandrene                                 | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | 0.38                       | isolekene        | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 0.33                       |
| (Z)-3-hexen-1-ol, acetate                      | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | 0.22                       | ε-cadinene       | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 0.50                       |
| piperitene                                     | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | 0.55                       | α-humulene       | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 0.26                       |
| limonene                                       | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | 11.80                      | spathulene       | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 0.51                       |
| 3-carene                                       | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | 0.14                       | (+)-germacrene D | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 28.64                      |
| terpinolene                                    | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | 0.67                       | copaene          | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 1.60                       |
| α-terpinene                                    | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | 0.96                       | cis-α-bisabolene | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 0.93                       |
| 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol                 | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O             | 0.15                       | α-cadinene       | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 2.16                       |
| 2-ethenyl-1,1-dimethyl-3-methylene-cyclohexane | C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>               | 0.10                       | β-bourbonene     | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 0.21                       |

续表1 Table 1 (Continued)

| 化合物<br>Compound  | 分子式<br>MF                                      | 相对含量/%<br>Relative content | 化合物<br>Compound   | 分子式<br>MF                         | 相对含量/%<br>Relative content |
|--|--|----------------------------|---|-----------------------------------|----------------------------|
| terpinen-4-ol  | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 0.08                       | β-elemene   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 3.52                       |
| borneol  | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 0.20                       | himachalene   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 0.40                       |
| α-terpineol  | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 4.78                       | elemol  | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | 0.83                       |
| ρ-menth-1-en-8-ol  | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 0.24                       | globulol  | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | 0.22                       |
| ρ-menth-2-en-1-ol  | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 0.10                       | cubanol   | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | 0.25                       |
| cis-3-hexenyl isovalerate                                      | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 0.14                       | ledol   | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | 0.69                       |
| acorenone  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 0.06                       | α-muurolool   | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | 0.64                       |
| borneol acetate  | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 6.03                       | α-cadinol   | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | 1.79                       |
| 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-1-oxaspiro[2.5]octane | C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O              | 0.68                       | 2,2,7,7-tetramethyltricyclo[6.2.1.0(1,6)]undec-4-en-3-one | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O | 6.86                       |
| cubebene   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 1.85                       | ledene oxide  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O | 0.36                       |
| ylangene   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.18                       | (-)-spathulenol   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O | 0.70                       |

## 2.2 加拿大一枝黄花精油的抑菌活性

加拿大一枝黄花精油对6种供试病原真菌的生长都具有一定的抑制作用(表2),其中对水稻纹枯病和黄瓜立枯病的作用最强,对番茄灰霉病也显示出较强的抑制作用,对番茄早疫病、菜豆炭疽病和葡萄炭疽病的抑制作用很弱。不同浓度精油的抑制作用具有一定的差异,随浓度升高,抑菌作用均有不同程度的增强,但浓度在250 mg·L<sup>-1</sup>以下,对6种病原真菌的抑制作用均未超过40%;当浓度达到1250 mg·L<sup>-1</sup>时,对水稻纹枯病和黄瓜立枯病的抑制作用明显增强,抑制作用分别达到86.51%和77.24%;对番茄灰霉病抑制作用达到中等,对其余3种病原真菌的抑制活性虽有所增强,但仍低于40%。不同病原真菌对加拿大一枝黄花精油的敏感性不同,可能是不同浓度精油抑菌作用差异的主要原因。

表2 加拿大一枝黄花精油对6种作物病原真菌的抑制活性<sup>1)</sup>  
Table 2 Antifungal activity of essential oil from *Solidago canadensis* L. against six agricultural pathogenic fungi<sup>1)</sup>

| 精油浓度/<br>mg·L <sup>-1</sup><br>Conc. | 抑菌活性/% Antifungal activity |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                      | Rs                         | Tc    | Bc    | As    | Cl    | Gc    |
| 50                                   | 13.79                      | 32.09 | 16.33 | 11.43 | 13.75 | 14.75 |
| 250                                  | 35.86                      | 38.60 | 32.65 | 28.57 | 25.49 | 16.39 |
| 1250                                 | 77.24                      | 86.51 | 55.10 | 37.14 | 33.33 | 37.70 |

<sup>1)</sup> Rs: 黄瓜立枯病 *Rhizoctonia solani* Kuhn; Tc: 水稻纹枯病 *Thanatephorus cucumeris* (Frank) Donk; Bc: 番茄灰霉病 *Botrytis cinerea* Pers.; As: 番茄早疫病 *Alternaria solani* (Ell. et Mart.) Jones et Grout; Cl: 菜豆炭疽病 *Colletotrichum lindemuthianum* (Sacc. et Magn.) Lams. Scrib.; Gc: 葡萄炭疽病 *Glanerla cingulata* (Ston.) et Spaul.

集时间和产地不同有关。植物精油的抗菌作用是多种成分共同作用的结果,α-蒎烯、柠檬烯等多种成分对很多真菌都具有较强的抑制活性<sup>[8~10]</sup>,通过对加拿大一枝黄花精油单体成分抗菌活性的进一步系统研究,有可能发现抗菌活性更强的天然化合物。

致谢: GC-MS 分析由浙江工业大学化学工程与材料学院王莉莉女士测定。

### 参考文献:

- [1] 郭水良, 李杨汉. 我国东南地区的外来杂草[J]. 杂草科学, 1995(2): 4-8.
- [2] 黄华, 郭水良. 一枝黄花属三种欧洲入侵种的生态学研究概况[J]. 广西科学, 2004, 11(1): 69-74.
- [3] 郭水良, 方芳. 入侵植物加拿大一枝黄花对环境的生理适应性研究[J]. 植物生态学报, 2003, 27(1): 47-52.
- [4] 孔垂华, 黄寿山, 胡飞. 胜红薊化感作用研究 V. 挥发油对真菌、昆虫和植物的生物活性及其化学成分[J]. 生态学报, 2001, 21(4): 584-587.
- [5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 2000 年版(一部)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [6] 夏文孝, 何伟, 文光裕. 加拿大一枝黄花的精油成分[J]. 植物学通报, 1999, 16(2): 178-181.
- [7] Kasali A, Ekundayo O, Paul C, et al. Epi-cubebanes from *Solidago canadensis* [J]. Phytochemistry, 2002, 59(8): 805-810.
- [8] 夏忠弟, 余俊龙. α-蒎烯对白色念珠菌生物合成的影响[J]. 中国现代医学杂志, 2000, 10(1): 44-46.
- [9] Cosentino S, Barra A, Pisano B, et al. Composition and antimicrobial properties of Sardinian juniper essential oils against foodborne pathogens and spoilage microorganisms [J]. J Food Prot, 2003, 66(7): 1288-1291.
- [10] 吴传万, 杜小凤, 徐建明, 等. 植物源抑菌活性成分研究新进展[J]. 西北农业学报, 2004, 13(3): 81-88.

本实验中分析得出的加拿大一枝黄花精油主要成分与前人的研究结果不一致<sup>[6,7]</sup>,可能与样品的采