

文章编号:1001-6880(2014)Suppl-0332-05

松针挥发油化学成分及其抗菌活性研究进展

张 强, 杨书珍, 叶昱辉, 彭丽桃*

华中农业大学食品科技学院, 武汉 430070

摘要:松针是松科植物的针状叶, 松针挥发油具有很强的抗氧化、抗衰老、抗疲劳、降血脂、降血糖、抗菌等多种生理功能, 近年来被广泛应用于制药、香精、香料、化妆品及食品等领域, 具有广阔的应用前景。本文综述了近年来有关松针挥发油化学成分及及其抑菌活性的研究进展, 为进一步研究、开发和利用松树植物资源提供理论依据。

关键词:松针; 挥发油; 化学成分; 抗菌

中图分类号:R284.2

文献标识码:A

Research Progress in Chemical Constituents and Antifungal Activity of Volatile Oil from Pine Needles

ZHANG Qiang, YANG Shu-zhen, YE Yu-hui, PENG Li-tao*

College of Food Science and Technology of Huazhong Agriculture University, Wuhan, 430070, China

Abstract: Pine needles are needle-like leaves of the Pinaceae, and the volatile oil of Pine needles has strong biological activity such as anti-oxidation, anti-aging, anti-fatigue, decreasing hematic fat and blood sugar, antibacterial activity and so on. In recent years, pine needles have been widely used in the field of pharmaceutical, essence, perme, cosmetics, foods and the like, which have broad application prospect. This paper summarizes the research progress of the volatile components of pine needles and their antimicrobial activity, in order to Establish theoretical basis for the further research, development and utilization of pine resources.

Key words: pine needle; volatile components; antimicrobial activity; outlook

松针(Pine needle)为松科植物的针状叶, 又名松叶、松毛等, 松针再生速度快, 是一种可持续利用天然再生资源, 我国现有松林面积为6100~6700万公顷, 松针蕴藏量超过1亿吨^[1]。据报道, 全世界松科植物共10个属230余种, 我国松树有10个属120余种, 可供药用的达13种, 南方有丰富的马尾松、油松、湿地松等, 北方有红松、黑松、雪松等^[2,3]。研究表明, 松针具有很强的抗氧化、抗衰老、抗疲劳、降血脂、降血糖、抗菌等多种生理功能, 近年来被广泛应用于制药、香精、香料、化妆品及食品等领域, 市场应用前景广阔。松针挥发油是松针香气主要来源, 其化学成分复杂, 是有待开发利用的再生资源。本文就近年来有关松针挥发油的化学成分及其抗菌活性方面的研究进行回顾和总结, 以期为松针挥发油作为天然食品防腐剂在食品工业中的应用提供参考依据。

1 松针挥发油的化学成分

松针挥发油化学组成非常复杂, 主要包括单萜烯类、倍半萜烯类及其含氧衍生物、脂肪族化合物和萜类化合物等不饱和化合物^[4], 如: β -蒎烯、 α -蒎烯、罗勒烯、 γ -水芹烯、月桂烯、石竹烯类等。松属树种的针叶均含有挥发油, 松针挥发油的主要化学成分与松针的种类、地域、生长季节等因素关系密切。松属类松针挥发油成分基本相似, 均含有 α -蒎烯、 β -蒎烯、石竹烯、乙酸龙脑酯等^[5-9]。在马尾松中的主要挥发性成分 α -蒎烯、 β -蒎烯、 β -石竹烯、乙酸冰皮酯、莰烯、杜松烯等, 其中特征性的挥发性成分莰烯的含量高达2.91%;在湿地松中的主要挥发性成分为 α -蒎烯、 β -蒎烯、 β -芳樟醇、乙酸冰片酯、 β -水芹烯等, 其中特征性的挥发性成分芳樟醇含量0.29%、 β -水芹烯含量0.767%;油松中的主要挥发性成分为 β -松油烯、柠檬烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯等, 其中特征性的挥发性成分为柠檬烯含量0.79%~3.93%;黑皮油松

的特征性挥发性成分中 α -石竹烯含量高达 15.87%^[10]。不同地区的松树松针挥发油的成分有很多相同的成分,但也有明显的差异^[11]。在鞍山黑松中独有的挥发性成分为 β -乙酸松油醇酯、乙酸松油酯,但是不含香桧烯;沈阳黑松中独有的挥发性成分为松油醇,不含 β -水芹烯、 α -杜松烯;铁岭黑松中独有橙花醇;朝阳黑松中不含 γ -松油烯。不同生长季节松针挥发性成分差别也很大。叶建仁等^[12]发现福建湿地松新叶(5月)挥发性成分不含异龙脑、香草醇、薰衣草醇、芳樟醇、正癸醇, β -蒎烯在二年生针叶(3月)中的含量为 34.121%, 在二年生针叶中含量为 20.891%、在新叶中含量为 18.519%。

提取方法对松针挥发油的化学成分有显著影响。目前常用的提取方法有水蒸气蒸馏法、有机溶剂萃取法、辅助蒸馏法等。北京雪松烘干之后用水蒸气蒸馏法^[13]得到的挥发性成分主要为月桂烯、 β -蒎烯、 α -油松醇、柠檬烯、乙酸冰片酯、 α -蒎烯等。李保民等^[14]从新鲜和干枯的雪松松针中得到的挥发油,利用 GC-MS 分析新鲜松针中含有 65 个烷烃、烯酸、烯醇、甾醇等成分;利用 GC-MS 分析干燥松针中得到 44 个醇类、酯类、烯类以及含量较高的甾醇类化合物。甘肃雪松 95% 乙醇提取物的二氯甲烷萃取部位^[15]分离得到 8 个化合物,分别为:豆甾醇、齐墩果酸、对羟基苯甲醛、 β -谷甾醇、丁香脂素、胡萝卜苷、对羟基苯甲酸、没食子酸甲酯、没食子酸;石油醚和正丁醇萃取部位分^[16]离得到 8 个化合物,分别为:9-羟基-十二烷酸、十二烷酸乙酯、十八烷酸乙酯、3 β -羟基-齐墩果酸甲酯、 β -谷甾醇、莽草酸、甲基松柏苷、阿魏酸- β -D-吡喃葡萄糖苷;95% 乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位^[17]分离得到 12 个化合物,分别鉴定为杨梅素-3-O- β -D-葡萄糖苷、3',4'-二甲氧基杨梅素-3-O- β -D-葡萄糖苷、异鼠李素-3-O- β -D-葡萄糖苷、山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷、山柰酚-3-O-(6"-O-E-阿魏酰基)- β -D-葡萄糖苷、山柰酚-3-O-(6"-O-E-肉桂酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷、金丝桃苷、雪松素、山柰酚、莽草酸、莽草酸丁酯、原儿茶酸。因此,不同提取方法检测到挥发性成分不同,水蒸气蒸馏法以萜烯类、酯类等挥发性成分为主,而溶剂提取的挥发油成分中容易含有糖苷、有机酸、黄酮类等非挥发性杂质成分。

2 松针挥发油中主要抗菌活性成分研究

柠檬烯 柠檬烯又名 1,8-萜二烯,是一种无色

至淡黄色液体,具有令人愉快的柠檬味香气,是松针挥发油中主要化学成分之一,在雪松中的含量达 13.72%^[18]。研究发现 d-柠檬烯对病原细菌和病原真菌具有广泛的抑制作用,可以有效的抑制黑曲霉菌、枯草芽孢杆菌、金黄色葡萄球菌等食品腐败菌的生长^[19]。高红亮等^[20]发现添加大于等于 0.50 g/L 的柠檬烯,对橙汁保鲜效果明显,在整个检测过程中,细菌总数、pH 值变化和感官品质都明显优于对照。柠檬烯对啤酒酵母和面包酵母最低抑菌浓度均为 320 mg/L,在 pH4 ~ 9 范围内,抑菌活性比较稳定。抑菌圈试验结果表明:柠檬烯对啤酒酵母、面包酵母和黑曲霉的抑菌效果明显优于山梨酸钾和苯甲酸钠^[21]。因而,柠檬烯作为天然食品防腐剂在食品加工和保鲜领域具有广阔的应用前景。

柠檬醛 柠檬醛是开链单萜中最重要的代表之一,天然柠檬醛是两种几何异构体组成的混合物,淡黄色有柠檬香味的油状易挥发液体,难溶于水,可溶于乙醇、乙醚、丙二醇、甘油、矿物油等有机溶剂。存在于柑橘油、柠檬油、柠檬草油、山苍子油、白柠檬油、马鞭草油等植物精油中。 α -柠檬醛为无色油状液体,有柠檬香气, β -柠檬醛为无色或淡黄色液体。柠檬醛是一种具有光谱杀菌活性的挥发性成分^[22-24],对白色念珠菌、绳状青霉、黄曲霉、烟曲霉、黑曲霉、指状青霉、意大利青霉等真菌和大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等细菌均具有显著抑菌效果。蒋立科等^[25]发现柠檬醛抑制黄曲霉生长的最低抑菌浓度为 0.5 g/L,最低杀菌浓度为 2.0 g/L;同时柠檬醛可以显著抑制黄曲霉的孢子萌发。进一步研究发现柠檬醛主要通过引起黄曲霉细胞膜跨膜运输生物学功能的损伤^[22]、促使 DNA 发生不可逆损伤^[24,26]、抑制核酸、蛋白质、脂类及糖的不可逆地合成^[25]等来实现杀菌效果。因而柠檬醛作为抗菌活性物质具有潜在的应用价值。

肉桂醛 肉桂醛是黄色黏稠状液体,大量存在于肉桂等植物体内,自然界中天然存在的肉桂醛均为反式结构。研究发现肉桂醛对多种病原微生物均有显著地抑制作用。在抑制细菌方面,肉桂醛对大肠杆菌、枯草杆菌、白色葡萄球菌、肠炎沙门氏菌等革兰氏阴性菌有抑制作用。王帆等^[27]采用肉汤稀释法测得肉桂醛对大肠杆菌和绿脓杆菌的最小抑制浓度分别为 2.5 mmol/L 和 5.0 mmol/L,作用机理是通过氧化胁迫损伤大肠杆菌菌体,并导致其死亡;而绿脓杆菌在肉桂醛作用下,虽能形成菌膜,保护菌

体免受氧化损伤,但抑制了其生长。在抑制真菌方面,肉桂醛对面包酵母和黑曲霉有很强的抑制作用^[24],其抗真菌的作用机理可能是通过使细胞超微结构发生明显变化^[28]、抑制DNA、RNA、蛋白质的合成^[22,29]而达到抗菌效果。因而肉桂醛可广泛应用于香料合成、日常化学合成品以及食品添加剂行业。

松油醇 松油醇为无色稠厚液体,不溶于水,溶于乙醇等有机溶剂,具有类似海桐花的清香。它广泛存在于自然界,已在两百种以上的香精油中发现α-松油醇。松油醇的杀菌能力早在1915年就被美国公众健康卫生处所认可,松油醇类的消毒剂产品目前已经是美国家庭的日常用品。松油醇抑菌谱广,对革兰阴性菌和革兰阳性菌均有较强的抑菌效果,具有较好的药物开发价值。松油醇能杀灭金黄色葡萄球菌等多种病原菌^[30],与其它药剂复配后,其杀菌效果进一步增强,在模拟试验中达到了卫生部关于消毒技术规范所规定的要求。它的抑菌机理是通过导致细菌细胞壁和细胞膜通透性的变化来抑制细菌核酸的合成、可溶性蛋白的表达以及药物与内毒素的拮抗作用实现的^[31]。因而松油醇可广泛的应用于抑菌以及日常化学和成品的研发。

松针中除了以上成为外,还含有α-松油烯、α-蒎烯、β-石竹烯、月桂烯等成分。其中α-松油烯具有柑橘香味,可与亲双烯体发生加成反应,得到一系列具有木香、花香、草香、龙涎香、紫罗兰香韵的加成环化产物;还可作为合成医药(如驱蛔素)和合成农药的增效剂的原料。月桂烯存在于月桂油等精油中,分子中具有3个不饱和的碳碳双键,易于发生多种化学反应,如Diels-Alder反应^[32]、还原反应和氧化反应等^[33];可以溶于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂当中,并能与大多数其他香料混合,因而在香料工业中应用广泛。α-蒎烯系植物性芳香油单体,对许多害虫具有较强的杀灭作用,是目前防治储粮虫的常用除虫剂防霉剂,具有广谱抗真菌作用^[34,35]。以α-蒎烯为原料,对其进行异构化、氧化、氢化等可以得到一批十分重要的产品,其中的香料原料或香料就可达150多种,还有其它重要的产品如松油醇、冰片等^[36],在工业上可以广泛的应用。石竹烯是一类双环倍半萜类化合物,容易和臭氧反应,可以很好地除去空气中的臭氧,β-石竹烯可以和空气中的微粒形成容易被植物吸收的颗粒,起到净化空气的作用^[37]。同时β-石竹烯具有局部麻醉作用^[38]、抗溃疡和抗炎作用^[39,41]。β-石竹烯能改善由葡聚糖硫

酸钠诱发的实验性结肠炎,在对预防和治疗结肠炎方面有积极作用^[41]。乙酸龙脑酯有清凉的松木香气,并有樟脑似的气息,微溶于水,溶于乙醇。乙酸龙脑酯是临床常用中药砂仁挥发油中的主要成分,是其行气止痛的主要物质基础^[42,43]。乙酸龙脑酯具镇痛作用机制可能不同于阿片类药物^[44],可能是通过抑制小肠平滑肌运动产生的,因而可以广泛的应用于医疗行业和香料行业。

3 结语与展望

松针挥发油中具有丰富的生物活性成分,具有环境兼容性好、安全、高效等优点,是开发天然食品防腐剂的一个重要资源。但目前有关松针挥发油的研究集中在化学成分的分离及鉴定方面;对于松针挥发油及其主要化学成分的功能活性尤其是抗菌方面的研究报道的不是很多,因而对松针中化学成分的抑菌方面应是以后的研究重点,进而使松针中的挥发性成分应用于实际生活中,造福人类。

参考文献

- 1 Liu XG(刘晓庚), et al. Application and research of Chinese pine needles. *Cereal & Feed Industry*(粮食与饲料工业), 2002, 2(6):21-24.
- 2 Li P(李萍). Study on Species and Quality of Medicinal Pine (药用松叶的品种、品质研究). Chengdu: Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, 2002. 108-117.
- 3 Xie JY(谢济运), et al. Progress on extraction and analysis of effective composition of pine needles. *J Anhui Agric Sci* (安徽农业科学), 2011, 39:13498-13502.
- 4 Li P(李萍), et al. Research progress of pine needles(松针研究进展). *Journal of Chengdu University of Traditional Chinese Medicine*(成都中医药大学学报), 2001, 24(2): 49-52.
- 5 Hao Q(郝强), et al. Analysis of chemical constituents of volatile oil from leaves of *Pinus massoniana* in gas chromatography mass spectrometry. *Chin J Anal Chem*, 2000, 3:300-302.
- 6 Chen HM(陈红梅), et al. Study on the chemical constituents of the volatile oil of slash pine needles. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2001, 13(3):36-38.
- 7 Shen CM(申昌茂), et al. Comparison of the chemical constituents of the essential oil from Guangxi pine and slash pine needles. *Chin J Chrom*, 2006, 11:619-624.
- 8 Liu LH(刘立恒), et al. Comparison of extract and GC-MS analysis of volatile components in pine needles from *Pinus*

- massoniana and *Pinus elliottii*. *Chin J Anal Lab*, 2008, 11(11):75-81.
- 9 Li BC(粟本超), et al. Analysis of volatile oil by GC-MS from Guangxi Liuzhou *Pinus massoniana* and *Pinus elliottii* Engelm. *J Chin Mass Spec Society*, 2008, 3(2):70-74.
- 10 Wang DD(王得道), et al. The black pine needles extract by steam method and analysis from GC-MS. *Heilongjiang Agric Sci*(黑龙江农业科学), 2013, 5:96-98.
- 11 Hou DY(侯冬岩), et al. Analysis of volatile components of Pinus-Study on the chemical constituents of the volatile oil in different areas of Liaoning pine needles. *J Anshan Teachers Coll*(鞍山师范学院学报), 1999, 1(3):78-83.
- 12 Ye JR(叶建仁), et al. The chemical constituents of volatile oil in slash pine needles. *J Nanjing Agric Univ*(南京农业大学学报), 1994, 18(2):66-69.
- 13 Hirao N, Izawa I. The constituent of the essential oil of Hima-rayasugi(cedrus deodara loud) planted in Higashiosaka-shi. *Kinki Daigaku Rikogakubu kenkyu Hokoku*, 1980, 15:61-64.
- 14 Li BM(李保民), et al. Composition analysis of cedar. *Chem J*(化工时刊), 2005, 19(3):1-3.
- 15 Zhang JM(张军民), et al. Studies on the chemical constituents of pine cedar. *J Chin Med Mater*(中药材), 2012, 2: 215-219.
- 16 Shi XF(石晓峰), et al. Studies on the chemical constituents of Cedrus deodara dichloromethane extract. *J Chin Med Mater*(中药材), 2012, 35:404-406.
- 17 Liu DY(刘东彦), et al. Studies on the chemical constituents of ethyl acetate parts of cedar. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2011, 42:1921-1924.
- 18 Fan B(范彬). Studies on the chemical constituents of pine cedar. Lanzhou: Lanzhou University (兰州大学), MSc. 2009.
- 19 Aaaarwalkk, Khaujasps, et al. The antimicrobial of the essential oils of *Mentha specicial* and *Amethuim sowa*. *Flavour Fragr*, 2002, 17:59-63.
- 20 Gao HL(高红亮), et al. Application of natural preservatives on the preservation of orange juice limonene. *Food Sci*(食品科学), 2010, 31:257-259.
- 21 Wang XM(王雪梅), et al. Study on antibacterial properties of natural active monoterpenes-limonene. *J Jilin Agric Univ*(吉林农业大学学报), 2010, 32:24-28.
- 22 Zhou Y(周勇), et al. Study of Litsea cubeba volatile oil and its main component of citral Hangzhou antifungal activity. *J Chin J Integrated Trad Western Med*(中西药结合杂志), 1984, 4:558-560.
- 23 Tu XY(涂新义), et al. Comparative antifungal effect of Litsea cubeba oil and Citral. *Chin Med J*(中国医药杂志), 1987, 415-418.
- 24 Wang XW(王新伟), et al. Study on antifungal oregano oil, carvacrol, cinnamaldehyde and Citral. *Food Sci Tech*(食品科技), 2011, 36:192-195.
- 25 Jiang LK(蒋立科), Luo M(罗曼). Molecular mechanism of inhibitory effects of Citral on *Aspergillus flavus*. *Chin Acad J Electronic Publishing House*, 2005, 9(2):75-81.
- 26 Zhang WP(张文平), et al. Study on the anti *Aspergillus* mechanism of citral, cinnamic aldehyde. *Acta Acad Med Jiangxi*(江西医学院学报), 2003, 43(4):10-13.
- 27 Wang F(王帆), et al. The mechanism of cinnamic aldehyde on *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*. *Jiangsu J Agric Sci*(江苏农业学报), 2011, 27:888-892.
- 28 Zhang WJ(张伟娟). Study on the resistance to *Aspergillus flavus* effect of cinnamaldehyde and ultrastructural observation. *J Beijing Med University*(北京医科大学学报), 1995, 27:374-378.
- 29 Dai XR(戴向荣), et al. The mechanism of inhibition of *Aspergillus flavus* cinnamic aldehyde. *Food Sci*(食品科学), 2008, 29:36-40.
- 30 Chen YC(陈宇春). Experimental study on application of terpineol disinfectant. *J Chem Forest Prod*(林产化工通讯), 1995, (4):16-18.
- 31 Shi CF(石超峰), et al. Research on a-terpineol antibacterial effects on *Escherichia coli* and its mechanism. *Acta Veterinaria of Zootechica Sin*(畜牧兽医学报), 2013, 44:796-801.
- 32 Zou ZP(邹志平), et al. Application of Diels-Alder reaction in the synthetic aromatics from turpentine(Diels-Alder 反应在松节油半合成香料中的应用). *J Chem Forest Prod*(林产化工通讯), 2002, 36(3):35-36.
- 33 Lian JW(连建伟), et al. Progress in the study of organic reaction in the β -myrcene(β -月桂烯在有机反应中的应用研究进展). *Chem Ind Engin Prog*(化工进展), 2011, 30: 1826-1830.
- 34 Zhou YH(周永红). Research on a-pinene synthetic insecticide synergist. *Chem Ind Forest Prod*(林产化学与工业), 1998, 18:1-9.
- 35 Xia ZD(夏忠弟), et al. Study on α -pinene antifungal mechanism. *Bull Hunan Med Univ*(湖南医科大学学报), 1999, 24:507-509.
- 36 Li N(李凝). Application of α -pinene and chemical properties. *Guangxi Chemical Industry*(广西化工), 2000, 29:36-38.
- 37 Jevgeni P, Joonas N, Ilkka K. Preparation of β -caryophyllene oxidation products and their determination in ambient aerosolsamples. *Anal Bioanal Chem*, 2008, 390:913-919.
- 38 Ghelardini N, et al. Bartolinilocal anaesthetic of β -caryo-

- phyllene. *Farmaco*, 2001, 56:387-389.
- 39 Tambe Y, et al. Castic cytoproection of the non-steroidal anti-inflammatory sesquiterpene, β -caryophyllene. *Planta Med*, 1996, 62:469-470.
- 40 Cho JY, et al. Amelioration of dextran sulfate sodium-induced colitis in mice by oraladministration of b-caryophyllene. *Life Sci*, 2007, 80:932-939.
- 41 Ding P(丁平), et al. Study on the chemical constituents of the volatile oil from *Amomum villosum* Lour and long. *Chin Pharm J*(中国药学杂志), 2001, 36(4):235-237.
- 42 Wu XS(吴晓松), Li XG(李晓光), et al. Study on the volatile oil of *Amomum bornyl acetate* in the analgesic and anti-inflammatory effects. *J Chin Med Mater*(中药材), 2004, 27: 436-439.
- 43 Wu XS(吴晓松), et al. Study on the volatile oil of *amomum bornyl acetate* in the analgesic and anti-inflammatory effects. *J Chin Med Mater*(中药材), 2005, 28:502-506,

(上接第 286 页)

- 4 Jiang YH, Jiang XL, Wang P, et al. *In vitro* antioxidant activities of water-soluble polysaccharides extracted from *Isaria farinosa* B05. *J Food Biochem*, 2005, 29:323-335.
- 5 Luo DH. Identification of structure and antioxidant activity of a fraction of polysaccharide purified from *Dioscorea nipponica* Makino. *Carbohydr Polym*, 2008, 71:544-549.
- 6 Luo DH, Fang BS. Structural identification of ginseng polysaccharides and testing of their antioxidant activities. *Carbohydr Polym*, 2008, 72:376-381.

- 7 Wu GH, Hu T, Li ZY, et al. *In vitro* antioxidant activities of the polysaccharides from *Pleurotus tuber-regium* (Fr.) Sing. *Food Chem*, 2014, 148:351-356.
- 8 Cheng ZY, Ren J, Li YZ, et al. Study on the multiple mechanisms underlying the reaction between hydroxyl radical and phenolic compounds by qualitative structure and activity relationship. *Bioorg Med Chem*, 2002, 10:4067-4073.