

芦丁及芦丁金属配合物对木材霉菌的抑菌性初探

方森苗,袁静怡,刘守佳,白金萌,冯雪纯,闫 丽*

(西北农林科技大学 林学院,陕西 杨陵 712100)

摘 要:为探究新型木材防霉剂,采用抑菌圈法、载片观察法及木材防霉试验,探究芦丁及芦丁不同金属配合物对黑曲霉的抑菌效果。结果表明,芦丁-锰、芦丁-镁、芦丁-锌可以减少黑曲霉的菌丝数量,影响孢子的产生和成熟,对黑曲霉具有明显的抑制作用;芦丁、芦丁-铜、芦丁-铁可以影响黑曲霉的菌丝生长,但是对孢子的产生和成熟的影响较小,对黑曲霉的抑制作用不明显。浓度为 1.6 mg·mL⁻¹ 的芦丁-锰、芦丁-镁、芦丁-锌浸注处理毛白杨的侵染值分别为 0.67、1.33 和 1.50;芦丁、芦丁-铜、芦丁-铁浸注处理毛白杨的侵染值分别为 2.33、2.50 和 3.33。芦丁-锰、芦丁-镁、芦丁-锌对黑曲霉具有较好的抑制效果,可用于制备木材防霉剂。本试验结果为芦丁金属配合物制备环保型木材防霉剂提供一定的理论依据。

关键词:芦丁;芦丁金属配合物;黑曲霉;抑菌性

中图分类号:S718.43 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2019)05-0218-07

Mold Resistant Activities of Rutin and Rutin Metal Complexes

FANG Sen-miao, YUAN Jing-yi, LIU Shou-jia, BAI Jin-meng, FENG Xue-chun, YAN Li*

(College of Forestry, Northwest A&F University, Yangling 712100, Shaanxi, China)

Abstract: In order to explore the new wood preservatives, a series of rutin-metal complexes were prepared, and their mold resistant activities on *Aspergillus niger* were examined by inhibition zone method, slide observation method and wood mold resistance test. The results evidenced that rutin-Mn, rutin-Mg and rutin-Zn could reduce the number of mycelia, affect the production and maturation of spores, resulting in significant inhibition effect on *A. niger*. While rutin, rutin-Fe and rutin-Cu could affect the mycelium growth of *A. niger*, but the effects on spore production and maturation were little, showing insignificant control result. The infection values were 0.67, 1.33 and 1.50, respectively when the poplar timbers were treated with rutin-Mn, rutin-Mg and rutin-Zn at the concentration of 1.6 mg/mL. With rutin, rutin-Cu and rutin-Fe at the same concentration, the values were 2.33, 2.50 and 3.33, respectively, indicating that the complexes of rutin with manganese, magnesium and zinc were better than copper and iron, as well as rutin alone, which could be developed as potential wood preservatives. The experimental results would provide a theoretical basis for the preparation of environment-friendly wood mold inhibitor with rutin metal complexes.

Key words: rutin; rutin metal complex; *Aspergillus niger*; mold resistance activity

与人工合成材料相比,木材的独特美学特性、自然优良质感等优点一直受到人们的喜爱,被称为会呼吸的材料^[1]。近年来,随着人民生活水平的提高,

木材在家居生活中的应用越来越多,作为浴室、桑拿房的装饰材料及高档葡萄酒柜的隔板,木材具有其他合成材料不能替代的优势,但是长期在高湿度的

收稿日期:2019-06-05 修回日期:2019-06-24

基金项目:陕西省自然科学基金(2017JM3031);西北农林科技大学大学生创新训练计划项目(201810712054)。

作者简介:方森苗,男,硕士在读,研究方向:木材改性与保护。E-mail:fangsenmiao@nwfau.edu.cn

* 通信作者:闫 丽,女,副教授,硕士生导师,研究方向:木质材料功能性改良。E-mail:liliyan@nwsuaf.edu.cn

环境中使用,木材容易受到霉菌的侵害,影响品质,采用木材防霉剂对木材进行涂刷或浸注处理,提高木材的防霉性非常必要。目前市场上常用的木材防霉剂主要有 2-(硫氰酸甲基巯基)苯并噻唑、甲叉双硫酸盐、3-碘代-2-丙炔基甲酸丁胺、八羟基喹琳铜、三唑类化合物、百菌清、季铵盐等^[2],这些防霉剂虽然可以有效地防止霉菌对木材的侵染,但是其本身或降解物具有较大的毒性,对环境及人体有着较大的危害,处理木材多在室外环境使用,在室内环境中使用会对人体造成危害,因此,开发绿色环保可在室内环境中使用的木材防霉剂是木材改性领域研究的热点问题。

芦丁又名芸香苷、维生素 P 等,是一种广泛存在于植物中的黄酮类化合物,在槐花米和荞麦花内含量丰富,具有广泛的药理活性^[3]。芦丁结构具有较高的超离域度,完整的大 π 键共轭体系,强配位氧原子与合适的空间构型,可作为金属离子的良好螯合配位体。芦丁具有 3',4' 位二羟基和 4-羧基-5-羟基,与金属离子可螯合成稳定的五元环或六元环^[4-5]。芦丁与部分金属(例如:铜、锌、镁、锰)形成配合物后可增加其在水中的溶解度并且增加药理活性,具有良好的抗菌活性且对环境友好,在医药领域有所应用^[6-8]。

木材的霉变是子囊菌纲与半知菌纲的真菌引起的,霉菌主要吸收木材内的淀粉和糖类等营养物质。有研究表明金属离子对霉菌的生长有抑制作用^[9]。芦丁金属配合物在抑制木材霉菌方面的应用具有较好的前景,但目前尚未见相关报道。本研究制备芦丁与金属铜、锌、镁、锰、铁的配合物,通过抑菌圈法、载片显微观察法及木材防霉试验,检验芦丁金属配合物对木材霉菌的抑制性,通过木材防霉性试验探索芦丁金属配合物作为木材防霉剂的浓度和载药量,为开发新型绿色环保木材防霉剂提供技术和理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

毛白杨(*Populus tomentosa*)试材采自陕西省咸阳市,选取无明显缺陷的毛白杨边材,加工成 50 mm(L)×20 mm(T)×5 mm(R)的试件。

试验用芦丁-铜、芦丁-锌、芦丁-镁、芦丁-锰、芦丁-铁为实验室制备。试验用化学试剂包括:芦丁($C_{27}H_{30}O_{16}$),无水碳酸钠(Na_2CO_3),一水合乙酸铜($Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$),四水合乙酸锰($C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$),乙酸锌($C_4H_{10}O_6Zn$),硫酸铁($Fe_2(SO_4)_3$),硫酸(H_2SO_4),四水合乙酸镁

($C_4H_6O_4Mg \cdot 4H_2O$),无水乙醇(C_2H_6O),硫酸钠(Na_2SO_4),二甲亚砜(C_2H_6OS),N,N-二甲基甲酰胺(C_3H_7NO),冰醋酸(CH_3COOH),溴化钾(KBr),均为分析纯,外购。

抑菌性试验使用马铃薯葡萄糖琼脂培养基(PDA),外购。试验所用黑曲霉(*Aspergillus niger*) CMCC(F) 98003 由中国林科院提供。

1.2 仪器设备

DF-101S 集热式磁力加热搅拌器,101-4A 电热鼓风干燥箱,SHZDIII 循环水式真空泵,LDZM-80kcs 压力蒸汽灭菌锅,Olympus BX53F 荧光显微镜,VS-1300L-U 超净工作台,MJP-1 型霉菌培养箱,Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪。

1.3 试验方法

1.3.1 芦丁金属配合物的制备 参照以往芦丁金属配合物的合成方法的研究^[10],加以改进,制备芦丁金属配合物,制备过程如下:

1)在烧瓶中加入 0.6 mmol(约 0.366 mg)芦丁粉末和 50 mL 无水乙醇,40℃ 水浴加热并不断搅拌,约 30 min 后得到黄色澄清溶液;

2)加入 1.2 mmol(约 0.128 g)无水碳酸钠粉末,继续加热搅拌 1 h,有黄色芦丁钠盐生成时,加入 1.2 mmol(约 0.240 g)一水合乙酸铜[或 1.2 mmol 乙酸锌(约 0.220 g)、1.2 mmol 四水合乙酸镁(约 0.258 g)、1.2 mmol 四水合乙酸锰(约 0.294 g)、2 mmol 硫酸铁(约 800 mg)和 10 ml 浓度为 1 mol·L⁻¹ 硫酸(仅制备芦丁铁需加入硫酸)],回流搅拌 4 h,有黄色沉淀析出。

3)对沉淀物进行真空抽滤,并用 40℃ 无水乙醇多次洗涤,然后再次抽滤,后置于干燥箱内 在 40℃ 下烘干至恒重,所得固体粉末分别为芦丁-铜、芦丁-锌、芦丁-镁、芦丁-锰和芦丁-铁配合物。

1.3.2 红外分析 使用溴化钾压片法对合成的芦丁及芦丁金属配合物进行红外分析。光谱纯 KBr 粉末于 105℃ 下烘干去除多余水分后置于带磨口的广口瓶中备用。分别称取干燥的芦丁及芦丁金属配合物 1~2 mg 与 100~200 mg 光谱纯 KBr 粉末,置于玛瑙研钵中,红外灯下充分研磨均匀,倒入片状磨具中铺匀,装好磨具,放置在压片机上,加压维持时间约 1 min,取下磨具,冲出 KBr 样片,即得一均匀透明薄片。将其置于样品架上,用红外光谱测定仪测定其红外光谱。

1.3.3 滤纸片抑菌圈法 分别将 0.5 g 芦丁及芦丁金属配合物溶解到 1.5 mL 二甲亚砜中(DMSO),再加入 8.5 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)配置成浓度为 50 mg·mL⁻¹ 的芦丁及芦丁金属配合

物溶液。将直径为 8.5 mm 的圆形滤纸片在上述溶液中浸泡 2 h 后取出,置于紫外灯灭菌的超净工作台中风干。用浸泡空白溶液的滤纸片作为对照组。

将活化培养 7 d 的黑曲霉用无菌水稀释,制成含黑曲霉孢子浓度为 100~200 CFU 的黑曲霉菌悬液。在无菌工作台中用无菌移液枪准确吸取黑曲霉菌悬液 100 μ L,添加到冷却凝固的 PDA 培养基上,用涂布器均匀涂抹制含菌平板,然后将不同药剂处理过的两片滤纸重叠好放入制备好的含菌平板中,用无菌镊子轻压样片,使其紧贴于培养皿表面,盖好培养皿^[11]。将接种后的培养皿置于温度 30℃、相对湿度 80%的培养箱中培养 72 h 后测量菌圈直径。

1.3.4 显微观察菌落形态 采用直接制片观察法^[12-13]观察滤纸片抑菌圈^[14-15]试验的黑曲霉形态,用无菌打孔器取直径 5 mm 的黑曲霉菌落,取样位置见图 1,取样后将菌落放置于载玻片上,用无菌滴管滴加 2~3 滴无菌水,盖上载玻片,用显微镜观察、拍照。

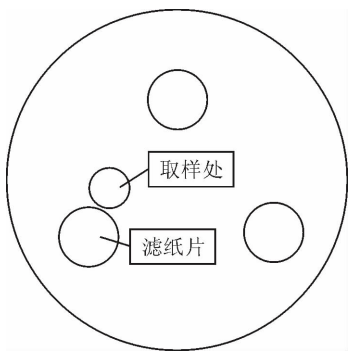


图 1 显微观察黑曲霉菌落取样位置示意

Fig.1 Microscopic observation of the sampling position of *Aspergillus niger* mold colonies

1.3.5 木材防霉性试验 分别取 0.32、0.64 g 和 0.98 g 芦丁及芦丁金属配合物于烧杯中,加入 5 mL 二甲亚砷溶解后加蒸馏水至 200 mL,配置浓度分别为 1.6、3.2、4.8 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的芦丁及芦丁金属配合物溶液,然后将杨木试件浸泡在上述溶液中,每组 6 块,重物压置使木块完全浸没,抽真空浸注 10 min 后(真空度-0.08 MPa)取出试件擦去多余液体,将试件放置在长满黑曲霉的平板培养基中,无菌封口膜封住培养皿后置于温度为 30℃、相对湿度 80%的培养箱中培养 4 周后取出拍照评价感染面积。评定标准按照 GB/T 18261-2013《防霉剂对木材霉菌及变色菌防治效力的试验办法》的办法评价,侵染值分级见表 1。

1.3.6 方差分析 采用 SPSS 12.0 软件进行单因素 ANOVA 方差分析,显著水平 0.05。

表 1 试样受霉菌表面侵染值分级

Table 1 Ranking of infection values

侵染值	试样感染面积
0	试样表面无菌丝、斑点
1	试样表面感染面积 $<1/4$
2	试样表面感染面积 $1/4\sim1/2$
3	试样表面感染面积 $1/2\sim3/4$
4	试样表面感染面积 $>3/4$

2 结果与分析

2.1 芦丁金属配合物结构红外光谱分析

采用红外光谱分析实验室合成的各种芦丁金属配合物的配位结构,红外光谱图见图 2,芦丁和芦丁金属配合物的主要特征峰及归属见表 2^[16]。与芦丁分子相比,芦丁-锌、芦丁-镁、芦丁-锰、芦丁-铜、芦丁-铁的羟基(O—H)和羰基(C=O)吸收峰的峰位偏移,说明芦丁碳环上羟基、羰基参与了配位;而芦丁-锌、芦丁-镁、芦丁-锰、芦丁-铜碳环上的醚键(O—C—O)和碳碳双键(C=C)吸收峰的峰位未发生明显偏移,说明碳环上氧原子与碳原子未参与配位,因此可以推断,锌离子、镁离子、锰离子、铜离子、铁离子的配位位置发生在 3'-羟基和 4'-羟基位或 5-羟基和 4-羟基位;芦丁-铁醚键(C—O—C)吸收峰向高频位置发生偏移,是铁离子配位体系对苯环共轭体系影响所致。芦丁-锌、芦丁-镁、芦丁-锰、芦丁-铜、芦丁-铁在 616~634 cm^{-1} 处的吸收峰,分别归属于各金属离子和氧原子间的配位键,由于不同金属原子和氧原子间的伸缩振动有所不同,所以各个峰位有所不同。根据红外光谱分析结果可知,本试验成功地制备了芦丁-锌、芦丁-镁、芦丁-锰、芦丁-铜、芦丁-铁金属配合物。

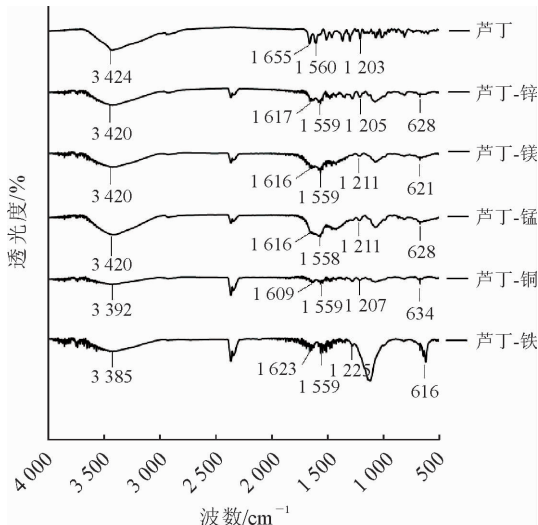


图 2 芦丁金属配合物傅里叶红外光谱

Fig.2 Fourier infrared spectroscopy of rutin metal complexes

表 2 芦丁及芦丁金属配合物的主要吸收峰

Table 2 Main absorption peaks of rutin and rutin metal complexes

cm⁻¹

化合物	O—H	C=O	C=C	C—O—C	M—O
芦丁	3 424	1 655	1 560	1 203	—
芦丁-锌	3 420	1 617	1 559	1 205	628
芦丁-镁	3 420	1 616	1 559	1 211	621
芦丁-锰	3 420	1 616	1 558	1 211	628
芦丁-铜	3 392	1 609	1 559	1 207	634
芦丁-铁	3 385	1 623	1 559	1 225	616

2.2 芦丁金属配合物滤纸片抑菌圈法的抑菌性

采用滤纸片抑菌圈法对芦丁及芦丁金属配合物的抑菌性进行初步研究。在试验过程中,滤纸片上的药剂会扩散到培养基上,如果药剂具有抑菌性,会在滤纸片周围形成没有菌落生长的抑菌圈,抑菌圈的直径越大说明药剂的抑菌性越强。经过 72 h 培养,测试组滤纸片周围出现不同大小的抑菌圈,抑菌圈直径见图 3。对照组滤纸片周围产生直径为 11.2 mm 的抑菌圈(含 8.5 mm 滤纸片直径),说明本试验采用的溶剂二甲亚砜中(DMSO)和 N,N-二甲基酰胺(DMF)对黑曲霉的生长具有一定的抑制作用,但抑菌圈的直径较小,说明抑制程度较弱。芦丁及芦丁金属配合物抑菌圈直径与对照组抑菌圈直径方差分析见表 3。芦丁-锌对黑曲霉的抑菌性与对照组差异显著($P=0.025$),芦丁-镁和芦丁-锰对黑曲霉的抑菌性与对照组差异非常显著($P=0.009$, $P=0.000$),芦丁-锰的抑菌效果最佳,抑菌圈直径达到 18.3 mm,芦丁、芦丁-铜、芦丁-铁对黑曲霉的抑菌性与对照组差异不显著($P=0.395$),说明芦丁对黑曲霉的抑制效果不明显,但是通过金属锌、镁、锰离子分别对芦丁分子进行修饰,可以提高其对黑曲霉的抑菌性,铜、铁离子对芦丁分子进行修饰对其抑菌性的提高作用不明显。

2.3 黑曲霉菌落的显微观察

为了进一步比较芦丁金属配合物对黑曲霉的抑制作用,对抑菌圈法试验中的黑曲霉菌落进行显微观察,菌丝照片见图 3。对照组黑曲霉菌丝和成熟的孢子的数量较多,菌丝细胞壁较厚。受芦丁影响的黑曲霉菌丝细胞明显膨大,但是与对照组相比细胞壁模糊,仍可见大量团聚在一起的成熟孢子,说明芦丁对黑曲霉的菌丝生长产生一定的影响,使菌丝细胞膨大,细胞壁变薄,但未影响孢子的形成和成熟。受芦丁-锌影响的黑曲霉菌丝细胞大小与对照组相似,但是菌丝数量略少于对照组,且成熟孢子的数量少于对照组,说明芦丁-锌使黑曲霉菌丝数量减少,并且影响孢子的形成和成熟。受芦丁-镁影响的黑曲霉菌丝数量与对照组相比明显减少,个体较大的菌丝细胞壁出现加厚现象,这可能是菌丝细胞受到刺激产生的一种应激现象,可见黑曲霉未成熟孢子,成熟孢子较少,说明芦丁-镁使黑曲霉菌丝数量明显减少,影响孢子的产生和成熟。受芦丁-锰影响的黑曲霉菌丝数量和成熟孢子数量最少,说明芦丁-锰可以抑制黑曲霉菌丝的生长和孢子的产生。受芦丁-铜影响的黑曲霉菌丝数量减少,与受芦丁-镁影响的黑曲霉菌丝相似细胞壁出现加厚的应激现象,但是可见一定量团聚的成熟孢子,说明芦丁-铜对菌丝的生长有一定的影响作用,但是对孢子的形成和成熟没有明显的抑制作用。受芦丁-铁影响的黑曲霉菌丝细胞大小与对照组相似,菌丝数量略有减少,大部分菌丝出现扭曲和局部膨大的应激现象,可见一定数量的成熟孢子,说明芦丁-铁对黑曲霉的菌丝生长有影响,不能有效抑制菌丝生长及孢子形成和成熟。黑曲霉菌落的显微观察结果表明,芦丁-镁、芦丁-锰、芦丁-锌可以减少黑曲霉的菌丝数量、影响孢子的产生和成熟,从而对黑曲霉起到制作用。芦丁、芦丁-铜、芦丁-铁可以影响黑曲霉的菌丝生长,但是对孢子的产生和成熟的影响较小,因此对黑曲霉的抑制作用不明显。

图 3 芦丁及芦丁金属配合物对黑曲霉的抑菌圈平均直径
(滤纸片直径 8.5 mm)

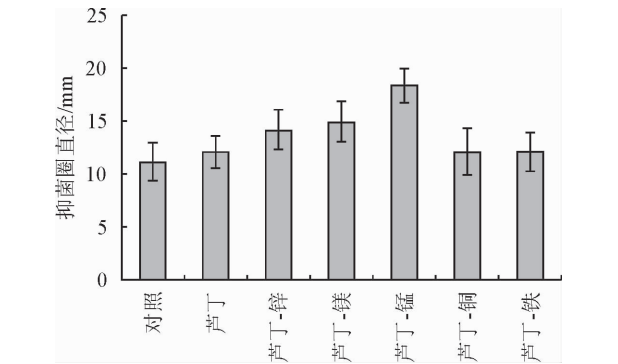


Fig. 3 Average diameters of the inhibition zone of rutin and rutin metal complexes against *Aspergillus niger*
(filter paper diameter:8.5 mm)

2.4 芦丁金属配合物处理杨木防霉性

进一步探究芦丁及芦丁金属配合物浸注木材后

对黑曲霉的抑制作用。芦丁及芦丁金属配合物浓度为 $1.6\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时即能对黑曲霉产生不同程度的抑制作用,试验结果见图 4。经 4 周培养后,6 块重复对照毛白杨试件表面长满黑曲霉,且有较多的黑色孢子分布,试验结果有效。浓度为 $1.6\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的芦丁及芦丁金属配合物处理的杨木试件表面均未见明显的黑色孢子,大多数菌丝及孢子呈浅黄色,表明芦丁及芦丁金属配合物影响黑曲霉的正常生长,改变了黑曲霉菌的形态特征。

按照 GB/T 18261—2013《防霉剂对木材霉菌

及变色菌防治效力的试验办法》的办法评价芦丁及芦丁金属配合物侵染值见图 5,结果取 6 个重复试件的平均值。试件浸注芦丁及芦丁金属配合物浓度为 $1.6\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时芦丁锰、芦丁镁和芦丁锌的黑曲霉侵染值分别达到 0.67、1.33 和 1.50,表明以上 3 种芦丁金属配合物对黑曲霉有很好的抑制作用;芦丁、芦丁-铜、芦丁-铁浸注处理毛白杨的侵染值分别为 2.33、2.50 和 3.33;对照组的毛白杨的侵染值为 3.67。所以使用锰、镁及锌改性芦丁制备芦丁金属配合物可有效提高其对黑曲霉菌的抑菌性能。

表 3 芦丁金属配合物抑菌性与对照组差异的方差分析

Table 3 Analysis of variance of the difference between the mold resistant property of rutin metal complexes and the control group						
化合物		平方和	自由度	平均值平方	F	显著性
芦丁	组间	2.558	1	2.558	0.790	0.395
	组内	32.367	10	3.237		
	总和	34.925	11			
芦丁-锌	组间	27.210	1	27.210	6.902	0.025 *
	组内	39.425	10	3.943		
	总和	66.636	11			
芦丁-镁	组间	43.054	1	43.054	10.467	0.009 **
	组内	41.134	10	4.113		
	总和	84.188	11			
芦丁-锰	组间	154.442	1	154.442	44.350	0.000 **
	组内	34.823	10	3.482		
	总和	189.265	11			
芦丁-铜	组间	2.727	1	2.727	0.575	0.466
	组内	47.412	10	4.741		
	总和	50.138	11			
芦丁-铁	组间	2.430	1	2.430	0.631	0.446
	组内	38.538	10	3.854		
	总和	40.968	11			

注: * 表示 0.05 下差异显著, ** 表示 0.05 下差异非常显著。

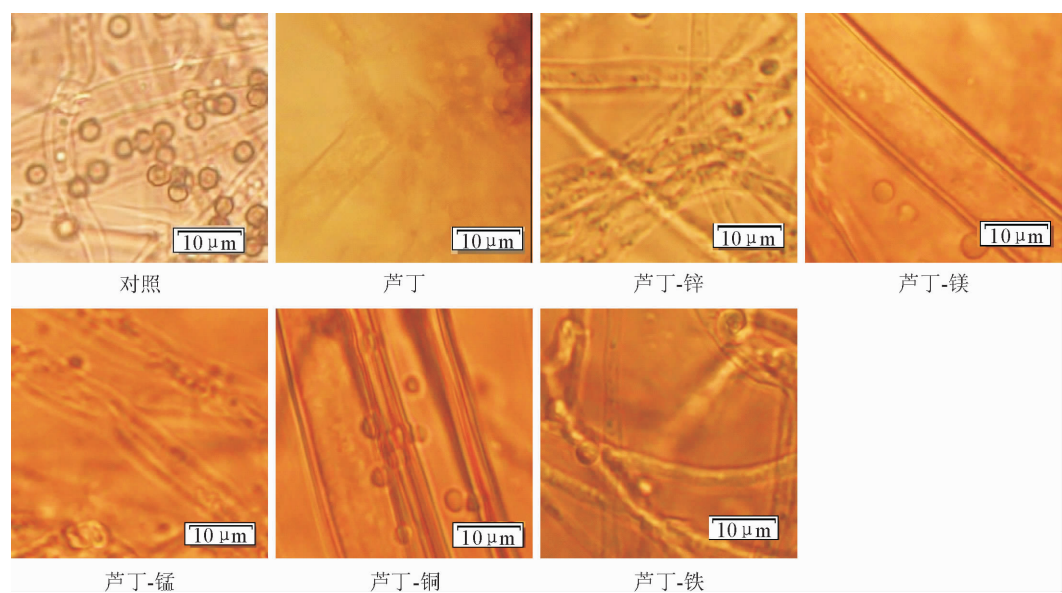


图 4 芦丁及芦丁金属配合物对黑曲霉微观形态的影响

Fig. 4 Effects of rutin and rutin metal complexes on the micromorphology of *Aspergillus niger*

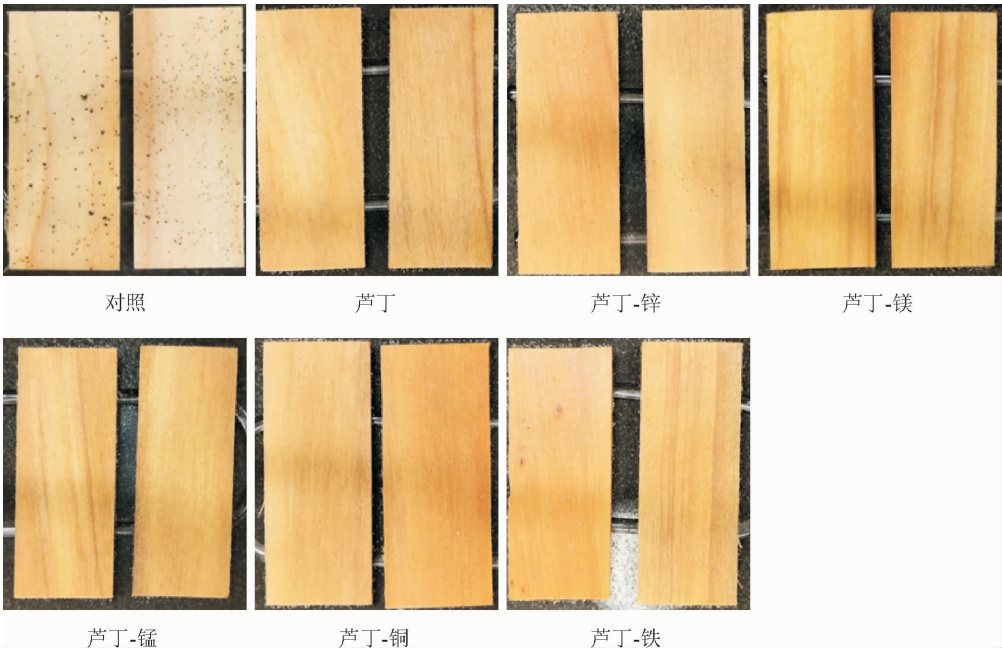


图 5 1.6 mg · mL⁻¹ 芦丁及芦丁金属配合物浸注处理木材黑曲霉侵染照片(4 周)

Fig. 5 Photos of wood *A. Niger* infection which were treated with rutin and rutin metal complex leaching (4 weeks)

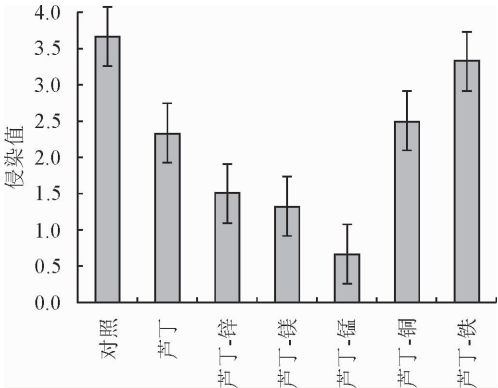


图 6 1.6 mg · mL⁻¹ 芦丁及芦丁金属配合物浸注处理木材黑曲霉侵染值

Fig. 6 Infection values of rutin and rutin metal complexes impregnated wood against *A. niger* at the concentration of 1.6 mg · mL⁻¹

3 结论与讨论

本研究制备芦丁金属配合物芦丁-铜、芦丁-锌、芦丁-镁、芦丁-锰并通过抑菌圈法、载片显微观察法和木材防霉试验检验芦丁金属配合物对木材霉菌的抑制性。芦丁与金属锌、镁、锰的配合物能提高芦丁对木材霉菌的抑菌性；芦丁与金属铜、铁的配合物不能显著提高芦丁对木材霉菌的抑菌性。芦丁-锰、芦丁-镁、芦丁-锌可以减少黑曲霉的菌丝数量、影响孢子的产生和成熟，对黑曲霉具有明显的抑制作用；芦丁、芦丁-铜、芦丁-铁可以影响黑曲霉的菌丝生长，但是对孢子的产生和成熟的影响较小，对黑曲霉的

抑制作用不明显。浓度为 1.6 mg · mL⁻¹ 的芦丁-锰、芦丁-镁、芦丁-锌浸注处理毛白杨的侵染值分别达到 0.67、1.33 和 1.50；芦丁、芦丁-铜、芦丁-铁浸注处理毛白杨的侵染值分别为 2.33、2.50 和 3.33。芦丁-锰、芦丁-镁、芦丁-锌对黑曲霉具有较好的抑制效果。

芦丁分子中同时含有 4-羰基-5-羟基和邻二酚羟基，强配位氧原子与合适的空间构型可与重金属离子生成配位数不同的配合物，将这种具有特定生理活性的芦丁与金属离子形成配合物，既增强了配体的生物活性又降低了其毒性^[17]。同时芦丁的溶解性很低，在冷水中为 0.013%，热水中 0.55%，不同芦丁金属配合物的溶解性较芦丁大大提高，如芦丁与金属铜形成芦丁铜金属配合物后在水中的溶解度可以提高至 25% 以上。所以制备芦丁金属配合物能同时提高芦丁的抑菌效果及溶解性，为制备以芦丁为有效抑菌成分的水溶性的环境友好型的木材防霉剂提供理论基础。

参考文献：

[1] 徐有明. 木材学[M]. 北京:中国林业出版社,2006.
[2] 嵇保中. 林木化学保护学[M]. 北京:中国林业出版社,2011.
[3] 张振学,刘珂,王守愚,等. 黄酮金属络合物作为潜在药物的研究与开发[J]. 中草药,1996,27(3):149-152.
[4] 王金宏,潘琪,石钰桐,等. 芦丁的提取及抑菌活性研究进展[J]. 黑龙江医药,2018,31(1):22-24.
[5] 赵强,董晓宁,王国庆,等. 芦丁金属配合物的制备及抑菌活性研究[J]. 中国酿造,2012,31(5):50-52.

[6] HAN Y. Rutin has therapeutic effect on septic arthritis caused by *Candida albicans*[J]. *International Immunopharmacology*, 2009,9(2):1-211.

[7] IKEDA N E,NOVAK E M,MARIA D A,*et al.* Synthesis, characterization and biological evaluation of Rutin-zinc (II) favonoid-metal complex [J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2015,239:184-191.

[8] 周蓓蓓,潘见,开桂清,等. 光度法研究铜离子和铁离子与芦丁的不同配位特性[J]. *安徽化工*,2006,32(1):65-67.

[9] 相启森,岳田利,袁亚宏,等. 金属离子对褐黄孢链霉菌生长和纳他霉素生物合成的影响[J]. *西北农林科技大学学报:自然科学版*,2010,38(1):209-215.

XIANG Q S,YUE T L,YUAN Y H,*et al.* Effects of metal ions on growth of *streptomyces gilvosporeus* and biosynthesis of natamycin[J]. *Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition*,2010,38(1):209-215. (in Chinese)

[10] 毕振举,钟杰,闫丽. 芦丁及其金属配合物对木材腐朽菌的抑菌性初探[J]. *木材工业*,2018,32(4):14-17.

BI Z J,ZHONG J,YAN L. Antifungal activity of rutin and its metal complexes on wood decay fungi[J]. *China Wood Industry*,2018,32(4):14-17. (in Chinese)

[11] LACIAR A,VACA RUIZ M L,CARRIZO FLORES R,*et al.* Antibacterial and antioxidant activities of the essential oil of *Artemisia echegarayi* Hieron[J]. *Revista Argentina de Microbiologia*,2009,41 (4):226-231.

[12] 黄翠姬. 曲霉形态结构观察方法的改进[J]. *生物学通报*, 2012,47(5):57-58.

[13] 战广琴,黄有凯,李耀亭. 香茅醛对黑曲霉有关形态及结构影响的研究[J]. *安徽农业大学学报*,2003,30(2):220-223.

[14] 赖宗元,李雨爽,母军. MDF 热解液组分特性及其抑菌性能分析[J]. *西北林学院学报*,2018,33(5):201-207.

LAI Z Y,LI Y S,MU J. Composition characteristics of separated fractions and antibacterial activity of waste MDF pyrolysis condensate liquid[J]. *Journal of Northwest Forestry University*,2018,33(5):201-207. (in Chinese)

[15] 王芳,梁倩,杨建珍,等. 倒提壶(紫草科 *Boraginaceae*)提取物抗菌活性的初步研究[J]. *西北林学院学报*,2014,29(5):125-128.

WANG F,LIANG Q,YAN J Z,*et al.* Anti-microbial activity of the extracts from *cynoglossum amabile* [J]. *Journal of Northwest Forestry University* , 2014, 29 (5) : 125-128. (in Chinese)

[16] 康敬万,苏碧泉,卢小泉,等. 芦丁配合物的合成、表征及其与 DNA 作用的电化学研究[J]. *西北师范大学学报:自然科学版*,2006,42(1):54-57.

[17] 郭艳华,许国权,李艾华,等. 天然黄酮芦丁的化学改性及抑菌作用[J]. *江汉大学学报:自然科学版*,2013,41(2):31-35.

(上接第 140 页)

[18] 方慧,宋海燕,曹芳,等. 油菜叶片的光谱特征与叶绿素含量之间的关系研究[J]. *光谱学与光谱分析*,2007,27(9):1731-1734.

FANG H,SONG H Y,CAO F,*et al.* The spectral signature of the leaf and the relationship between the chlorophyll content[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*,2007,27(9):1731-1734. (in Chinese)

[19] 朱西存,赵庚星,姜远茂,等. 基于高光谱红边参数的不同物候期苹果叶片的 SPAD 值估测[J]. *红外*,2011(12):31-38.

[20] SHI J Y,ZOU X B,ZHAO J W,*et al.* Nondestructive diagnostics of nitrogen deficiency by cucumber leaf chlorophyll distribution map based on near infrared hyperspectral imaging [J]. *Scientia Horticulturae*,2012,138:190-197.

[21] 赵春江,黄文江,王纪华,等. 不同品种、肥水条件下冬小麦光谱红边参数研究[J]. *中国农业科学*,2002,35(8):980-987

[22] 宋开山,张柏,李方,等. 玉米叶绿素含量的高光谱估算模型研究[J]. *作物学报*,2005,31(8):1095-1097.

[23] 张永贺,郭啸川. 基于红边位置的木荷叶片叶绿素含量估测模型研究[J]. *红外与激光工程*,2013,42(3):798-804

ZHANG Y H,GUO X C. Estimation model of schima superba leaf chlorophyll content based on red edge position [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42 (3) : 798-804. (in Chinese)

[24] NAVARRO-CERRILLO R M, TRUJILLO J, DE LA ORDEN M S,*et al.* Hyperspectral and multispectral satellite sensors for mapping chlorophyll content in a Mediterranean *Pinus sylvestris* L. plantation[J]. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*,2014,26:88-96.

[25] 常威威,郭雷,刘坤,等. 基于 Contourlet 变换和主成分分析的高光谱数据噪声消除方法[J]. *电子与信息学报*,2009,31(12):2892-2896.

[26] 刘炜,常庆瑞,郭曼,等. 夏玉米可见/近红外光小波主成分提取与氮素含量神经网络检测[J]. *红外与毫米波学报*,2011,30(1):48-54.

LIU W,CHANG Q R,GUO M,*et al.* Detection of leaf nitrogen content of summer corn using visible/near infrared spectra [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*,2011,30(1):48-54. (in Chinese)

[27] 孙德勇,李云梅,王桥,等. 利用高光谱数据估算太湖水体 CDOM 浓度的神经网络模型[J]. *武汉大学学报:信息科学版*,2009,35(7):851-855.

[28] 汤旭光,宋开山,刘殿伟,等. 基于可见/近红外反射光谱的大豆叶绿素含量估算方法比较[J]. *光谱学与光谱分析*,2011,31(2):371-374.

YANG X G,SONG K SH,LIU D W,*et al.* Comparison of estimation methods of soybean chlorophyll content based on visible/near-infrared reflectance spectra[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*,2011,31(2):371-374. (in Chinese)

[29] 姚付启,张振华,杨润亚,等. ANFIS 在植被叶绿素含量高光谱反演中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*,2010,30(7):1834-1838.