

夜来香白天花朵及嫩枝挥发油成分分析

陈志行¹,石春芝¹,谭晓风²,臧小平^{1*}

(1. 深圳大学理学院 应用化学系,广东 深圳 518060 2 深圳市环境保护监测站,广东 深圳 518028)

夜来香为茄科夜香树属植物 *Centrum nocturnum* Linn^[1],在我国主要分布在南方,其性温 味辛,具行气止痛 镇定之功效,可用于治疗胃脘痛;其花夜间极香,其中的挥发油具驱蚊作用,可调配各种香精、香水、驱蚊液等。民间栽培主要用其观赏、驱蚊、药用的作用^[2,3]。夜间花朵的挥发油成分在国内外文献中虽有很少的相关研究报道,但都仅关注了夜间花朵挥发油成分,且仅对 1% 以上的 12 种成分有报道^[4,5]。本课题组已研究了夜间花朵(发香期)的挥发油成分^[6],因此本研究着重于夜来香花朵及嫩枝在白天采摘时(无香期)所含的挥发油成分及含量,这为拓宽采摘时间和有效生产原料的增加提供一定依据。本实验使用连续抽提法提取花朵及嫩枝中的挥发油,经气相色谱-质谱联用分析其主要成分,并用面积归一法分别计算了其相对百分含量。为充分发挥地域优势,提高夜来香的整体利用价值提供参考。

1 仪器与材料

气相色谱仪: TRACE GC-2000SERIES型(意大利);气相色谱-质谱联用仪: FINNIGAN TRACE型(美国 Thermo Quest);夜香花采自深圳老干部中心园内,经伦华文副教授鉴定

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取: 分别采集 9:00 时开伞的花朵、嫩枝(对照组为 21:00 时盛开放香的花朵),在索氏抽提器中用精制乙醚抽提 6~8 h,水浴温度 38℃~43℃。过滤提取液,将已抽提过的花再提取 2 次,过滤,用无水氯化钙干燥。得近无色透明挥发油,花含油率约 4.2%、嫩枝含油率约 2.0% (对照组花含油率约 4.3%)。

2.2 气相色谱-质谱联用分析条件

2.2.1 气相色谱条件: 色谱柱 VOC 柱(30 m×0.32 mm),进样量为 1 μL,载气为高纯氮气。毛细管流速为 0.8 mL/min,样品前 1 min 不分流,1 min 后按与载气比为 1:40 分流,汽化室温度为 250℃,检测器(MS)温度 250℃,色谱柱程序升温条件: 从

60℃开始,停留 2 min;以 5℃/min 升温至 200℃,停留 2 min;以 7℃/min 升温至 250℃,停留 30 min

2.2.2 质谱条件: EI 源,离子源温度 250℃,电离电压为 70 eV,扫描质量范围为 10~400 amu (m/z)。

在前述条件下对花和枝的挥发油分别进行了色谱定量测定;由微机采用面积归一化法计算各峰物质的相对百分含量。各峰的质谱数据由 WILEY/NBS 质谱数据库检索,结果见表 1 和 2

3 结果与讨论

3.1 从表 1 和表 2 可看出,夜来香白天花朵挥发油以二十一烷为主要成分(24.53%),以十九烯(11.62%)、沉香烷(7.37%)为次主成分;嫩枝挥发油以十九烷为主(9.34%),间二甲苯(8.61%)、1,2,3-三甲苯(5.46%)次之。而同期对照样品夜间花朵中主成分也为二十一烷(23.09%),次主成分十九烯(9.17%)、9-二十三烯(6.03%)。因而可见花朵在发香期(夜间)与无香期(白天)主成分相同且含量相近;花朵与嫩枝挥发油主成分仅 C₂ 之差的同系物,似为生物体内合成的不同阶段的产物。但挥发油的主成分奇数碳高于偶数碳的特点,与一般报道的自然规律相反,值得关注。

3.2 花朵中的挥发油成分有 31 种在嫩枝挥发油中未检出,含量约占花挥发油的 22.8%。其中差异分别为酯类 8 种(占含量 5.76%),醇类 3 种(5.60%),烷类 5 种(2.68%),酚类 2 种(2.54%),烯类 4 种(1.66%),酮类 4 种(1.60%),酸类 4 种(1.56%),醚类 1 种(0.69%)。正是由于嫩枝中这些各具独特气味的少量甚至微量物质的缺乏,造成两种挥发油香气有一定差异,花的挥发油气味浓、浊、刚一些,而嫩枝的清、薄、柔些。

3.3 白天无香的花朵、嫩枝的挥发油中驱蚊叮(分别占 4.88%、3.80%),苯系物(分别占 10.93%、32.11%),与夜间花朵挥发油存在的具有驱蚊作用

* 收稿日期: 2001-10-12

作者简介: 陈志行(1966-),女,1987年毕业于北京大学化学系,1994年华南理工大学食品工程研究生毕业,现为深圳大学应用化学系副教授,研究方向为食品化学与分析。Tel (0755) 26536141

表 1 日间夜来香花朵挥发油成分分析结果

序号	化合物名称	相对含量(%)	序号	化合物名称	相对含量(%)
* 1	2,5-二甲基己烷	0.44	* 32	葑草烯	0.22
* 2	2,4-二甲基戊烷	0.32	* 33	羟苯甲酸甲酯	0.39
3	2-乙基丁醇	0.94	34	鲸蜡烷	0.63
4	甲苯	0.71	* 35	2,4-二叔丁基苯酚	1.90
* 5	3-辛烯(反式)	0.26	* 36	δ-甲基紫罗兰酮	0.34
6	2-乙基-2-丁烯醛	0.40	* 37	对羟基苯甲酸	0.44
7	间二甲苯	2.57	38	8-十七烯	0.78
* 8	1,2,3-环己烷	0.39	* 39	3-叔丁基-4-羟基苯甲醚	0.69
9	邻二甲苯	0.51	* 40	异香兰酸	0.29
10	邻二甲苯	0.62	41	鲸蜡烷	0.32
* 11	4-辛酮	0.92	42	1-十七烯	1.05
* 12	2-乙基-3-甲基庚烷	0.48	* 43	驱蚊叮	2.13
13	苯丙烷	0.33	* 44	苯二酸十一酯	0.73
14	4-乙基甲苯	1.15	45	软脂酸	1.79
15	1,2,3-三甲基苯	0.44	46	驱蚊叮	2.75
16	枯烯	0.80	47	十九烯	6.03
17	2-乙氧基戊烷	0.61	48	二十一烷	3.55
18	1,2,3-三甲基苯	1.93	* 49	(Z,Z)-9-12-十八碳二烯酸	0.49
19	1,2,3-三甲基苯	0.57	* 50	亚麻酸甲酯	0.99
* 20	苯甲醇	0.30	51	沉香烷	3.45
* 21	异伞花烯	0.43	* 52	2-己基葵醇	1.83
22	2-乙基-1,4-二甲基苯	2.04	* 53	2-己基葵醇	2.30
23	1-甲基-2-萜茛	0.30	54	十九烯	5.59
* 24	苜基甲醇	1.17	55	二十一烷	19.54
25	1,2,3,4-四甲基苯	0.39	* 56	花生酸甲酯	0.64
* 26	安息香酸	0.67	* 57	亚麻酸甲酯	0.46
* 27	月桂酸	0.16	* 58	二十八烷	1.05
* 28	乙酸苜酯	0.32	* 59	2,5-十七双酮	0.66
* 29	2-氨基苯甲酸甲酯	0.32	* 60	甲酸二十一酯	0.32
* 30	丁子香酚	0.64	61	沉香烷	3.92
* 31	(反式)-2-十三烯	0.64	* 62	甲酸十二一酯	1.63

* 嫩枝挥发油所不含的成分

表 2 日间夜来香嫩枝挥发油成分分析结果

序号	化合物名称	相对含量(%)	序号	化合物名称	相对含量(%)
1	2-乙基丁醇	2.88	25	1-乙基-2-二甲基苯	0.75
2	3,4-二甲基己烷	1.36	26	1,2,3,5-四甲基苯	0.61
3	甲苯	2.18	27	1,2,3,4-四甲基苯	0.80
4	3,5-二甲基己烷	0.73	28	1,2,3,5-四甲基苯	0.80
5	4-甲基-3-庚烯	0.32	29	1-H-2,3-二氢化-4-甲基茛	0.77
6	2-乙基-2-丁烯醛	0.70	30	4-乙基-1,2-二甲基苯	1.02
7	3,4-二甲基-2-戊烯	0.59	31	1-H-2,3-二氢化-4-甲基茛	1.02
8	2-乙基戊醇	0.29	32	7-十四烯	1.00
9	间二甲苯	8.61	33	长叶环烯	0.57
10	邻二甲苯	2.86	34	鲸蜡烷	0.48
11	2-丙基庚醇	0.95	35	2,4-二叔丁基苯酚	4.82
12	4-甲基-3-庚烯	1.36	36	1-十七烯	1.39
13	4-甲基-3-庚烯	1.36	37	2,6,10-三甲基十四烷	0.88
14	沉香烷,伽罗木烷	0.70	38	1-十七烯	1.39
15	2-乙基甲苯	4.13	39	驱蚊叮	3.80
16	枯烯	1.91	40	软脂酸	1.66
17	2-乙氧基戊烷	1.39	41	2-甲基十六	2.80
18	1,2,3-三甲基苯	5.46	42	驱蚊叮	4.63
19	1,2,3-三甲基苯	1.38	43	十九烷	9.34
20	苯基环丙烷	1.46	44	去草胺	1.61
21	枯烯	1.05	45	二十一烷	1.14
22	2-乙基-1,4-二甲基苯	1.30	46	沉香烷	1.38
23	2-乙基-1,4-二甲基苯	2.21	47	10-二十一烯(C,F)	0.34
24	2,3-环氧-萜烷(反式)	1.23	48	己二酸二异辛酯	0.23

的成分相似。而挥发油的主成分二十一烷、十九烯、十九烷等的药理作用,及植物挥发油有效成分部位还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 中国科学院华南植物研究所. 广东植物[M].第 2卷.广州:广东科学技术出版社,1991.
- [2] 中国科学院植物研究所.新编拉汉英植物名称[M].北京:航

空工业出版社,1996.

- [3] 冉选德.中华药海[M].黑龙江:哈尔滨出版社,1993.
- [4] Buchbauer G, Jirovetz L, Kaul V K. Volatiles of *Cestrum nocturnum* L [J]. J Essent Oil Res, 1995, 7(1): 5-9.
- [5] Ahmad V U, Baqai F T, Ahmad R A diosgerin tetrasaccharide from *Cestrum nocturnum* [J]. Z Naturforsch B Chem Sci, 1995, 50(7): 1104-1110.
- [6] 陈志行,郭俊华,王仁萍.夜来香花挥发油化学成分研究[J].中草药,2001,32(6): 498-499.

木贼化学成分研究

张承忠¹,赵磊²,李冲¹,刘英^{3*}

(1. 兰州医学院药理学系,甘肃兰州 730000; 2. 甘肃省定西地区药品检验所,甘肃定西 743000; 3. 甘肃中医学院附属医院药剂科,甘肃兰州 730000)

木贼 *Hippochaete hiemale* (L.) Borher 为木贼科多年生草本植物,具疏风散热、解肌、退翳之功效,用于治疗目生云翳,血痢,脱肛,疟疾等^[1]。本实验对木贼全草化学成分进行了研究,从中分离鉴定了 4 个成分,其中 3 个成分为首次从该植物中得到。

1 仪器与材料

X 型显微熔点仪(未校正),VG ZAB-HS 质谱仪,Brucker AM-400 核磁共振仪(TMS 内标)。薄层色谱用硅胶 G,柱色谱硅胶(100~200 目)均为青岛海洋化工厂产品,柱色谱聚酰胺(解放军 83305 部队 701 厂),聚酰胺薄膜(浙江黄岩生化材料厂),NKA-9 大孔吸附树脂(天津南开大学化工厂)。木贼 *H. hiemale* (L.) Borher 采自甘肃省武都县。

2 提取和分离

木贼全草 8 kg,乙醇回流提取 3 次,减压回收乙醇得流浸膏,石油醚萃取,剩余部分热水溶解,硅藻土过滤澄清,经大孔吸附树脂富集,70%乙醇洗脱,减压回收乙醇,得浸膏 26 g。过聚酰胺柱,乙酸乙酯-甲醇(12:1~3:1)梯度洗脱,得 3 部分。3 部分过聚酰胺柱层析,分别用乙酸乙酯-甲醇(5:1),乙酸乙酯-甲醇-水(4:1:0.1)洗脱,25%乙醇洗脱,得化合物 I (28 mg),II (50 mg),III (36 mg),IV (40 mg)。化合物 I~IV 盐酸-镁粉 Molish 反应均为阳性。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色结晶, mp 235 °C~237 °C (MeOH); FAB-MS m/z 471 [M+Na]⁺, 455 [M+Li]⁺。¹H NMR (DMSO- d_6) δ 5.50 (1H, d, J=7.2 Hz, H-1''), 6.65 (1H, brs, H-6), 6.98 (1H, brs, H-

8), 7.14 (2H, d, J=8.0 Hz, H-3', 5'), 8.26 (2H, d, J=8.0 Hz, H-2', 6'); ¹³C NMR δ 147.6 (C-2), 137.0 (C-3), 176.5 (C-4), 161.0 (C-5), 99.2 (C-6), 163.1 (C-7), 94.6 (C-8), 156.2 (C-9), 105.3 (C-10), 122.2 (C-1'), 130.1 (C-2'), 115.6 (C-3'), 160.0 (C-4'), 115.8 (C-5'), 130.0 (C-6'), 100.8 (C-1''), 73.9 (C-2''), 78.0 (C-3''), 70.3 (C-4''), 77.3 (C-5''), 61.0 (C-6'')。以上数据与文献报道山柰酚-7-O β -D-葡萄糖苷一致^[2]。

化合物 II: 黄色结晶, mp 178 °C~180 °C (MeOH); FAB-MS m/z 487 [M+Na]⁺, 471 [M+Li]⁺, 302 (苷元); ¹H NMR (DMSO- d_6) δ 5.45 (1H, d, J=7.2 Hz, H-1''), 6.21 (1H, brs, H-6), 6.41 (1H, brs, H-8), 6.84 (1H, d, J=8.4 Hz, H-5'), 7.56 (1H, d, J=8.4 Hz, H-6'), 7.58 (1H, brs, H-2'); ¹³C NMR δ 156.3 (C-2), 133.4 (C-3), 177.4 (C-4), 161.2 (C-5), 98.8 (C-6), 164.2 (C-7), 94.6 (C-8), 156.6 (C-9), 104.2 (C-10), 121.4 (C-1'), 115.3 (C-2'), 144.9 (C-3'), 148.5 (C-4'), 116.4 (C-5'), 121.8 (C-6'), 101.1 (C-1''), 74.1 (C-2''), 77.6 (C-3''), 70.0 (C-4''), 76.6 (C-5''), 61.1 (C-6'')。以上数据与文献报道的槲皮素-3-O β -D-吡喃葡萄糖苷数据一致^[3,4]。

化合物 III: 黄色晶体, mp 211 °C~214 °C (MeOH); FAB-MS m/z 779 [M+Na]⁺, 763 [M+Li]⁺; ¹H NMR (DMSO- d_6) δ 1.14 (3H, d, J=5.9 Hz, CH₃), 4.70 (1H, brs, H-1'''), 5.31 (1H, d, J=7.2 Hz, H-1'''), 5.51 (1H, d, J=7.4 Hz, H-1'''), 6.50