

## 灵香草化学成分的初步研究

成桂仁 金静兰 文永新 陈桂初

(广西植物研究所)

**摘要** 利用不同溶剂提取, 柱层析分离, 并通过色谱/质谱/计算机联用仪分析和检索, 从灵香草中鉴定出100个已知化学成分。此外, 还鉴定出蔗糖、 $\beta$ -谷甾醇、棕榈酸。

**关键词** 灵香草; 香料

灵香草(*Lysimachia foenum-graecum* Hance)为报春花科排草属植物, 又名排草、零陵香和佩兰, 主产于广西金秀、融水等地, 云南、贵州、四川等省也有栽培。灵香草为名贵芳香植物, 广泛用作高级烟草赋香剂, 民间常用以驱瘴避秽, 或置衣箱书柜用以防虫蛀。灵香草亦用作中药, 治鼻塞、齿痛、胸闷、腹胀等, 并外销港澳等地。

灵香草所含化学成分刘国声等曾从其挥发油部分, 利用色谱/质谱/计算机联用仪, 分离鉴定出从六到十六碳脂肪酸, 以及苯甲醇、芳樟醇、百里香酚、香荆芥酚等共三十一成分<sup>[1]</sup>, 其他未见报道。鉴于灵香草定香力强, 香味成分极性大且比较复杂, 单纯采用一般水蒸气蒸馏, 难以完全提出其芳香成分, 作者采用不同溶剂提取, 硅胶柱层并结合色谱/质谱/计算机联用等方法共检索出103个化学成分, 现报告如下:

### 实验与结果

研究所用灵香草样品系1983年1月广西柳州地区外贸局自金秀县收购的。熔点用柳本Yanaco显微熔点仪测定, 温度计未经校正。红外用Perkin-Elmer 599-B型。柱层析和薄层析均用青岛海洋化工厂硅胶, 柱层析用过140—160目; 薄层析用过250目, 1%CMC为粘合剂, 110°C活化30分钟。展开剂(1)正己烷: 醋酸乙酯/9:1, (2)氯仿: 醋酸乙酯/4:1, 二者均梯度增加极性, 碘蒸气显色。纸层析用Whatman No I滤纸, 展开剂: (1)正丁醇: 吡啶: 水/6:4:3, (2)酚: 水/4:1; 显色剂: 苯胺0.5克, 邻苯二甲酸0.8克, 溶于50毫升水饱和的正丁醇。玻璃丝高温脱色, 柱温: 190—200°C, 醋酸乙酯洗脱。各部分所用色谱/质谱/计算机联用仪型号条件如表1:

表1

部分名称	仪器型号	色谱柱规格	柱温	汽化温度	进样量 ul
P	Finnigan 4201	22m×0.22mm	60—220/5°C	250°C	0.1
EA	Finnigan 4515	30m	70—200/2°C(I, II) 150—200/2°C(III)	220°C	I 0.7 II 0.3 III 0.6

电离方式: EI 电离电压: 70ev 固定液: SE-54

(一) 灵香草各部分的提取分离 将灵香草全草用95%乙醇回流提取, 提取液合并, 挥

乙醇，所得醇浸膏收得率为16%。此醇浸膏加水稀释，先用石油醚萃取得P部分，得率3.2%；继用醋酸乙酯萃取得E部分，得率0.72%。P部分具清雅的烟香。E部分则具灵香草独特的优雅馨香，此部分浸膏如在水浴上稍加热，尤感香味馥郁四溢。经上海香料所评香，认为此部分具膏香、烟香和奶酪香，可用于烟草或食用香精。

从灵香草的醇浸膏析出方晶I，经乙醇重结晶，熔点：176—180℃，与蔗糖测混合熔点不下降。用纸层析系统(1)和(2)作定性鉴定，以及测定其红外光谱和旋光，均与蔗糖标准品完全一致，证明晶I为蔗糖。

**(二) 灵香草P部分的化学成分** 灵香草的P部分32.3克(相当于干草1公斤)，用硅胶柱层析，以展开剂(1)和(2)相继逐步增加极性洗脱，每瓶收集250毫升，根据薄层板上相似斑点合并。第1—56瓶[展开剂(1)]洗脱合并为橙红色油状物，计重12.92克，有刺激性气味；放置于低温冰箱(-20℃)脱色脱蜡后过滤，得桔红色油状物。第62瓶开始各流份洗脱物呈清雅的烟香。第62—83瓶合并后，置低温冰箱(-20℃)析出无定形结晶II。晶II经丙酮反复重结晶，熔点58—59℃，经红外光谱和质谱检测，与棕榈酸的图谱均一致；并与棕榈酸测混合熔点不下降，证明晶II为棕榈酸。第62—83瓶析出结晶后的母液，浓缩后浸膏共重5.17克。经硅胶柱层分离去叶绿素，得淡黄色油状物。

P部分第84—86瓶洗脱物浓缩合并后重0.27克，加丙酮放置后，有六角形片晶III析出。晶III用丙酮重结晶，熔点132°—134℃，其薄层析比移值和红外光谱均与β-谷甾醇一致，与β-谷甾醇标准品测混合熔点不下降，证明晶III为β-谷甾醇。第84—86瓶析出结晶后之母液，经低温冰箱(-20℃)放置，析出少量无定形粉末，抽滤后，得淡黄色透明油状物。

合并上述第1—57、62—83和84—86瓶油状物，应用色谱/质谱/计算机联用仪分析其化学成分，经色谱/质谱所分得的各峰质谱数据，输入使用INCOS数据系统计算机，并通过NIH/EPA/MSDC系统磁盘中计算机谱库(美国国家标准局谱库NBB LIBRARY)进行检索，并补充查阅有关质谱资料<sup>[2,3,4]</sup>，共鉴定出13个已知化学成分，利用归一法计算各组分含量，分析结果参看表I。

P部分第87—199瓶洗脱物，含叶绿素多，且在薄层板上所显示的主要斑点，与前面和后续的流份相近，故未作进一步处理。第200—209瓶洗脱物(系统2洗脱)合并后，低温脱色脱蜡，再在玻璃丝上高温处理脱色，所得桔黄色净油同上法通过色谱/质谱/计算机联用仪进行分析和检索，共鉴定出30个已知化学成分，结果列如表II。

灵香草的E部分7克(相当于干草1公斤)再溶于醋酸乙酯500毫升中，放置，弃去醋酸乙酯不溶的黑色沉淀物。醋酸乙酯液用2%碳酸钠溶液萃取(400毫升×3)，合并2%碳酸钠萃取液，加10%盐酸中和至pH3，再用醋酸乙酯萃取回来，浓缩此醋酸乙酯液，得0.7克浸膏，称为EA部分。这部分保留原E部分的优雅香气。经2%碳酸钠萃取过的醋酸乙酯液浓缩后得1.4克浸膏，称EN部分，不呈E部分原有的香气，暂未作进一步处理。

取上述EA部分0.5克，在80克硅胶柱上层析，用系统2洗脱，每瓶收集100毫升。第2瓶(EA I)、第7—9瓶(EA II)和第25—26瓶(EA III)的各部分洗脱物，均分别经玻璃丝高温脱色处理，所得各部分的净油，亦按上法通过色谱/质谱/计算机联用仪进行分析和检索，共检出57个已知化学成分，结果分别列表于表IV、V和VI。

表 I 灵香草 P 部分 1—87 瓶成分分析结果  
 Table I The compounds in the No 1—87 fractions of the section P of  
*L. foenum-graecum* Hance

峰号 扫描号 Peak No scan	化 合 物 名 称 Compound	相对含量 % Content %	峰 号 扫描号 Peak No scan	化 合 物 名 称 Compound	相对含量 % Content %
1 58	1, 2- 二氧基乙烷 1,2-diethoxy-ethane	4.87	14 468	未鉴定; unidentified	0.23
2 67	未鉴定 unidentified	3.32	15 507	六氯乙烷 Hexachloroethane	0.24
3 73	甲酸丁酯 formic acid, butyl ester	3.36	16 536	未鉴定 unidentified	0.05
4 103	1, 1, 2- 三氯乙烷 1,1,2-trichloro-ethane	1.06	17 517	未鉴定 unidentified	0.66
5 122	未鉴定 unidentified	4.74	18 595	1, 3- 二氯-2-甲基苯 1,3-dichloro-2-methyl- benzene	0.14
6 128	未鉴定 unidentified	8.33	19 619	二氯-甲基苯 dichloro-2-methyl-benzene	0.38
7 147	未鉴定 unidentified	4.95	20 644	1,1,2,3,3-五氯丙烷 1,1,2,3,3-pentachloro- propane	1.92
8 226	1,1,2,2-四氯乙烷 1,1,2,2-tetrachloro-ethane	22.08	21—32 650—1086	未鉴定 unidentified	19.24
9 231	1,1,1,2-四氯丙烷 1,1,1,2-tetrachloro-propane	22.08	33 1108	3, 4-二甲氧基苯酚 3,4-dimethoxy-phenol	0.63
10 279	未鉴定 unidentified	0.15	34 1151	未鉴定 unidentified	0.07
11 301	五氯乙烷 pentachloro-ethane	0.18	35 1203	未鉴定 unidentified	0.06
12 351	未鉴定 unidentified	0.20	36 1280	1,2,3-三甲氧基苯 1,2,3-trimethoxybenzene	0.04
13 410	1,1,2,3-四氯丙烷 1,1,2,3-tetrachloro- propane	0.66	37—39 1418—1630	未鉴定 unidentified	0.36

表Ⅱ 灵香草P部分200—209瓶成分鉴定结果  
Table Ⅱ The compounds in the No 200—209 fractions of the section P of  
*L. foenum-graecum* Hance

峰号 扫描号 Peak No scan	化合物名称 Compound	相对含量 % Content %	峰号 扫描号 Peak No scan	化合物名称 Compound	相对含量 % Content %
1 58	2-己烯-1-醇(E) 2-hexen-1-ol (E)	0.14	14 1354	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环 (4,1,0)庚-1-基]-3-丁烯-2-酮 4-[2,2,6-trimethyl-7-oxa- bicyclo-(4,1,0)hept-1-yl]- 3-buten-2-one	0.07
2 223	未鉴定 unidentified	0.19	15 1373	5-乙基-十一烷 5-ethyl-undecane	0.08
3 569	3-甲基-苯酚 3-methyl-phenol	0.53	16 1391	未鉴定 unidentified	1.32
4 622	2-辛烯-1-醇 (E) 2-octen-1-ol (E)	0.26	17 1432	5,6,7,7A-四氢-4,4,7 $\alpha$ -三甲基 -2(4H)-苯并呋喃酮 5,6,7,7A-tetrahydro-4,4,7 $\alpha$ - trimethyl-2(4H)- benzofunone	0.19
5 701	3,5,5-三甲基-二环(4,1,0)庚 -2-酮 3,5,5-trimethyl-bicyclo (4,1,0)heptan-2-one	0.53	18 1522	未鉴定 unidentified	0.11
6 761	4-乙基-苯酚 4-ethyl-phenol	1.05	19 1538	正十四烷 tetradecane	0.62
7 897	未鉴定 unidentified	0.27	20 1542	未鉴定 unidentified	0.62
8 944	7-(1-甲基亚乙基)-二环 (4,1,0)庚烷 7-(1-methylethylidene) 二环(4,1,0)-heptane	0.32	21 1649	未鉴定 unidentified	1.10
9 975	未鉴定 unidentified	0.11	22 1695	未鉴定 unidentified	1.50
10 1043	未鉴定 unidentified	0.17	23 1705	3,5-二甲基正十一烷 3,5-dimethyl undecane	0.17
11 1212	3,4-二甲氧基苯甲酸 3,4-dimethoxyl-benzoic acid	0.13	24 1742	2-甲基-十二烷醇(s) 2-methyl-1-dedecanol (s)	0.57
12 1211	4-(2,2-二甲基-6-亚甲基-环 己烷)3-丁烯-2-酮 4-(2,2-dimethyl-6- methylen-cydo hexyl)-3- buten-2-one	0.09	25 1845	正十七烷 heptadecane	0.57
13 1307	2-甲基-癸烷 2-methyl-decane	0.19	26 1859	2,6,10,14-四甲基十七烷 2,6,10,14-tetramethyl- heptadecane	0.85

续表 III

峰号 扫描号 Peak No scan	化合物名称 Compound	相对含量 % Content %	峰号 扫描号 Peak No scan	化合物名称 Compound	相对含量 % Content %
27 1900	6,10,14-三甲基十五烷酮 6,10,14-trimethyl-2- pentadecanone	0.17	35 2123	十六碳酸乙酯 hexadecanoic acid, ethyl ester	4.40
28 1917	6,10-二甲基-2-十一烷酮 6,10-dimethyl-2- undecanone	6.29	36 2164	十六碳酸 hexadecanoic acid	3.20
29 1964	未鉴定 unidentified	0.02	37 2212	2,8-二甲基-十一碳酸甲酯 2,8-dimethyl undecanoic acid methyl ester	9.78
30 1977	2,6,10,14-四甲基-十七烷 2,6,10,14,-tetra-methyl- heptadecane	0.17	38 2383	氧杂十七元环-8-烯-2-酮 oxacycloheptadec-8-en-2- one	50.15
31 1988	正十四烷 tetra-decane	0.19	39 2407	11,14,17-二十一碳三烯酸甲酯 11,14,17-Eicosatrienoic acid, methyl ester	3.60
32 2020	2-甲基-1-十二碳醇(s) 2-methyl-1-dedecanol (s)	1.90	40 2452	十八碳酸乙酯 octadecanoic acid, ethyl ester	0.37
33 2079	丁基-2-甲基丙基-1,2-苯二甲 酸酯 butyl-2-methyl-propyl-1, 2-benzene-dicarboxate	0.59	41 2951	未鉴定 unidentified	7.20
34 2094	9-十八碳烯酸 9-ocatadecenoic acid	1.78			

表 IV

灵香草 EAI 部分成分分析结果

Table IV The compounds in the section EAI of *L. foenuni-graecum* Hance

峰号 扫描号 Peak No scan	化合物名称 Compound	相对含量 % Content %	峰号 扫描号 Peak No scan	化合物名称 Compound	相对含量 % Content %
1 140	吡啶 pyridine	0.74	4 162	4-甲基-2-戊醇 4-methyl-2-pentanol	0.02
2 152	2,3-丁二醇 2,3-butanediol	0.17	5 167	2-乙氧基-丁烷 2-ethoxy-butane	0.07
3 157	1-甲氧基-2-丙醇 1-methoxy-2-pentanol	0.21	6 174	3-甲基-2-丁醇 3-methyl-2-butanol	0.05

续表

峰号 扫描号 Peak No scan	化合物名称 Compound	相对含量 % Content %	峰号 扫描号 Peak No scan	化合物名称 Compound	相对含量 % Content %
7 180	氨基甲酸乙酯 ethyl-carbamate	0.01	23 1514	3,4-二甲氧基苯酚 3,4-dimethoxyphenol	0.09
8 184	1,3-二氧戊环 1,3-dioxalane	0.01	24 1550	4-乙基-1,3-苯二酚 4-ethyl-1,3-benzendiol	7.11
9 1.1	未鉴定 unidentified	0.004	25 1612	4,5-二甲基-1,3-苯二酚 4,5-dimethyl-1,3-benzendiol	3.60
10 194	1-羟基-2-丙酮 1-hydroxy-2-propanone	0.01	26 1674	1,4-苯二酚 1,4-benzendiol	0.68
11 207	乙二酸二乙酯 ethanedioic acid, dimethyl ester	0.01	27 1762	4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde	0.01
12 239	1,3-二氯-2-丙醇 1,3-dichloro-2-propanol	0.01	28 1783	1-(2-羟基苯)-乙酮 1-(2-hydroxyphenyl)-ethanone	0.18
13 437	2-乙基-4-甲基-戊醇 2-ethyl-4-methyl-pentanol	0.01	29 1800	1-(4-羟基苯)-乙酮 1-(4-hydroxyphenyl)-ethanone	0.62
14 454	苯甲醇 benzenemethanol	0.02	30 1830	未鉴定 unidentified	1.08
15 657	1,3-苯并二氧杂戊环-2-酮 1,3-benzodioxol-2-one	0.01	31 1860	1-(2,4-二羟基苯)-乙酮 1-(2,4-dihydroxyphenyl)-ethanone	0.12
16 1006	1,2-苯二酚 1,2-benzendiol	31.27	32 1853	2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-甲醛 2,6,6-trimethyl-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde	0.10
17 1237	3-甲基-1,2-苯二酚 3-methyl-1,2-benzendiol	21.60	33-38 1901-2062	未鉴定 unidentified	1.40
18 1312	甲基亚磺酰苯 methylsulfinyl-benzene	0.71	39 2091	$\alpha$ -羟基-4-甲氧基苯乙酸 $\alpha$ -hydroxy-4-methoxy benzene acetic acid	0.06
19 1341	苯乙酸乙酯 ethyl, benzena cetate	14.68	40 2128	5-甲氧基-2,3-二甲氧基苯酚 5-methoxy-2,3-dimethoxy-phenol	0.02
20 1342	$\alpha$ -乙基-苯乙酸 $\alpha$ -ethyl-benzen acetic acid	0.70	41 2152	1-(4-羟基-3-甲氧基苯)-乙酮 1-(4-hydroxy-3-methoxy) ethanone	0.02
21 1440	2-甲基-1,3-苯二酚 2-methyl-1,3-benzendiol	14.30	42 2218	未鉴定 unidentified	0.05
22 1454	未鉴定 unidentified	0.15			

表V 灵香草EA I 部分成分分析结果  
Table V The compounds in the section EA I of *L.foenum-graecum* Hance

峰号 扫描号 Peak No scan	化合物名称 Compound	相对含量 % Content %	峰号 扫描号 Peak No scan	化合物名称 Compound	相对含量 % Content %
1 155	2,3-丁二醇 2,3-butanol	0.76	8 781	2-溴-己烷 2-brom-hexane	0.45
2 178	氨基甲酸乙酯 ethyl-carbamate	0.11	9 1047	1,2-苯二酚 1,2-benzendiol	18.29
3 245	未鉴定 unidentified	0.21	10 1181	4-甲硫基-苯酚 4-methylthio-phenol	12.11
4 257	2(3H)-呋喃酮 2(3H)-furanone	0.32	11 1254	未鉴定 unidentified	1.26
5 463	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclo-penten-1-one	9.26	12 1350	3-甲基-1,2-苯二酚 3-methyl-1,2-benzendiol	2.46
6 587	1-甲基-2,5-琥珀酰亚胺 1-methyl-2,5-pyrrolidine-dione	0.60	13 1595	2-甲基-1,3-苯二酚 3-mothyl-1,3-benzendiol	0.74
7 769	未鉴定 unidentified	53.54			

表VI 灵香草EA II 部分成分分析结果  
Table VI The compounds in the section EA II of *L.foenum-graecum* Hance.

峰号 扫描号 Peak No scan	化合物名称 Compound	相对含量 % Content %	峰号 扫描号 Peak No scan	化合物名称 Compound	相对含量 % Content %
1 127	2-乙基己醇 2-ethyl-hexanol	12.75	6 186	1,3-苯二酚 1,3-benzendiol	0.24
2 136	未鉴定 unidentified	1.06	7 194	未鉴定 unidentified	0.19
3 142	未鉴定 unidentified	0.47	8 223	3-羟基-苯甲醛 3-hydroxy-benzaldehyde	0.30
4 149	苯甲基肼 phenyl-methyl-hydrazine	0.37	9 237	未鉴定 unidentified	0.84
5 151	乙酸-2-乙基己酯 2-ethyl-hexyl-ester acetic acid	0.63	10 263	4-羟基-苯甲醛 4-hydroxy-benzaldehyde	2.30

续表V

峰号 扫描号 Peak No scan	化合物名称 Compound	相对含量 % Content %	峰号 扫描号 Peak No scan	化合物名称 Compound	相对含量 % Content %
11 291	4-羟基-苯甲酸甲酯 4-hydroxy-benzoic methylate	6.17	21 492	未鉴定 unidentified	0.66
12 294	4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 4-hydroxy-3-methoxy- benzaldehyde	5.32	22 586	未鉴定 unidentified	0.84
13 308	3-羟基-苯甲酸甲酯 3-hydroxy-benzoic methylate	1.14	28 602	未鉴定 unidentified	1.90
14 332	未鉴定 unidentified	0.68	24 630	4-羟基-3,5-二甲氧基-苯甲醛 4-hydroxy-3,5-dimethoxy- benzaldehyde	9.26
15 332	1-(4-羟基苯)-乙酮 1-(4-hydroxyphenyl)- ethanone	0.28	25 659	未鉴定 unidentified	0.79
16 340	2-羟基苯甲酰肼 2-hydroxybenzoic hydrazide	0.44	26 781	1-(4-羟基-3,5-二甲氧基- 苯)-乙酮1-(4-hydroxy-3,5- dimethoxy-phenyl)-ethanone	30.60
17 383	4-羟基-3-甲氧基苯乙酮 4-hydroxy-3-methoxy- phenyl-ethanone	3.20	27 837	未鉴定 unidentified	2.64
18 407	1-(4-甲氧基苯)-乙酮 1-(4-methoxy-phenyl) ethanone	2.30	28 889	未鉴定 unidentified	1.51
19 427	1-(4-羟基-3-甲氧基苯)- 丙酮-2 1-(4-hydroxy-3-methoxy- phenyl)-propanone-2	3.79	29 962	未鉴定 unidentified	7.52
20 472	未鉴定 unidentified	0.74			

## 讨 论

一、灵香草的EA部分经色谱/质谱/计算机分析检索结果, 多为芳香族酚、醇、醛、酮、酯类及其衍生物。这类成分极性较大, 挥发慢、气味芳香, 是灵香草中香气持久定香力强的主要成分。

二、灵香草P部分的极性最低的流分第1—56瓶洗脱物(每公斤干草含12.92克)为桔红色油状物, 有刺激性气味。这部分与57—87瓶合并后, 通过色谱/质谱/计算机联用仪分析检索, 其中氯代烷烃和氯代芳烃的相对含量达48.74%。这部分成分可能是灵香草防虫蛀的有效部分, 虽经天津市劳动卫生研究所做Ames致突实验为阴性, 但仍可能不利于人体健康。建议提取醇浸膏时除去或减少这部分含量。

三、灵香草成分极为复杂, 上述工作仅为初步探索。还有很多部分有待进一步处理, 还有很多成分尚有待鉴定。进一步的研究工作正在进行中。

致谢: 本文色谱/质谱/计算机联用仪检测P部分由中国科学院感光化学研究所、EA部分由轻工业部上海香料工业研究所代测, 并承担该所提出评香意见。Ames致突实验由天津市劳动卫生研究所代做。

## 参 考 文 献

- [1] 刘国声等, 1983: 零陵香挥发油成分研究, 中国植物学会编, 中国植物学会五十周年年会学术报告及论文摘要汇编。
- [2] Heller, S. R, 1978: EPA/NIH/Mass Spectral Data Base, Vols 1—2 U.S.A. Department of Commerce/National Bureau of Standards U. S. Government Print Office Washington
- [3] Heller, S. R. 1980: EPA/NIH/Mass Spectral Data Base Supplement 1.
- [4] Mass Spectrometry data Center(ed), 1984: Eight peak Index of Mass spectra, vol 1.

## A PRELIMINARY STUDY ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF *LYSIMACHIA FOENUM-GRÆCUM* HANCE

Cheng Gui-ren Jin Jing-lan Wen Yong-xin and Chen Gui-chu  
(Guangxi Institute of Botany)

**Abstract** *Lysimachia foenum-graecum* Hance is a famous plant for its pleasant fragrance in China. By means of extraction with different solvents, column chromatography and capillary GC/MS/DC combination, 100 known chemical constituents were identified. Besides, sucrose,  $\beta$ -sitosterol and palmitic acid were also identified.

**Key words:** *Lysimachia foenum-graecum*; perfume