

新鲜叶下珠挥发性成分的 GC-MS 分析*

谢惜媚, 陆慧宁
(中山大学测试中心, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用无水乙醚超声萃取得到新鲜叶下珠 *Phyllanthus urinaria* L. 浸膏提取物, 顶空固相微萃取富集挥发性成分, 气相色谱-质谱联用仪分析, 归一化法测得各组分的相对含量; 鉴定了挥发性化合物中的 75 个成分, 约占相对总含量的 96.5%; 挥发性成分中含氧化合物的含量超过 96.0%, 其中主要的化合物及其相对含量为 2-己烯醛 (19.75%)、3-己烯-1-醇 (13.89%)、苯乙醇 (9.76%)、2-己烯-1-醇 (8.03%)、正己醇 (7.94%)、2-己烯酸 (5.11%)、己酸 (3.51%)、3-己烯酸 (3.32%)、水杨酸甲酯 (3.29%) 等。
关键词: 叶下珠; 挥发性化合物; 气相色谱-质谱; 固相微萃取; 顶空分析
中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 05-0142-03

叶下珠 *Phyllanthus urinaria* L. 为大戟科叶下珠属植物, 又名珍珠草、日开夜闭、叶后珠等, 是传统中草药, 有平肝清热, 利水解毒之功效, 多用于治疗传染性肝炎、肠炎、痢疾、肾炎水肿、小儿疳积、口疮头疮、无名肿毒等^[1]。叶下珠资源丰富, 分布十分广泛, 近年来国内外均用于治疗病毒性乙型肝炎^[2]。蔡瑾等^[3]较全面地综述了叶下珠化学、药理与临床研究概况; 王荣国^[4]从实验研究及临床研究总结了叶下珠抗乙肝病毒的研究进展, 证实叶下珠是一种具有明显抗乙型肝炎病毒、对肝损伤有保护作用的植物药; 李瑞声等^[5]从广州地区的叶下珠全草醇提取物中分离得到正三十烷醇、豆甾醇等 10 个结晶化合物。叶下珠的挥发性成分未见文献报导。本文采用乙醚超声提取, 再经顶空固相微萃取, 气相色谱-质谱联用分析技术对新鲜叶下珠全草的挥发性成分进行了分析。

1 实 验

1.1 样品来源和挥发性成分的提取 样品来自广州中山大学南校区校园内, 经中山大学李瑞声教授鉴定, 确认为与他们进行成分化学研究的叶下珠 *Phyllanthus urinaria* L. 相同的带珠全草。将新鲜的叶下珠全草粉碎, 称取 350 g 加无水乙醚 500 mL, 超声波提取 30 min 过滤, 乙醚提取液层用无水硫酸钠干燥, 35℃减压浓缩, 得绿色微香浸膏, 于 80℃顶空固相微萃取 2 h。

1.2 GC-MS 仪器及分析条件 美国 Finnigan Voyager GC-MS 仪。色谱柱 NNOWax (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 载气 He 流量 1 mL/min 不分流进样; 柱起始温度 60℃, 保持 3 min, 以 10℃/

min 升至 260℃, 保持 3 min; 电离方式 EI 接口温度 230℃, 离子源温度 200℃; 电离能 70 eV; 倍增电压 400 V; 扫描质量范围 35~450 amu。标准谱库为美国 LIBTX 和 NIST 谱库。

2 结果与讨论

图 1 为新鲜叶下珠挥发性成分的总离子流色谱图, 共分离了 95 个峰, 采用计算机检索与人工解析各峰相应的质谱图, 并参考标准谱图, 鉴定了 75 种化合物, 用峰面积归一化法测定了它们的相对含量, 结果见表 1。已鉴定的成分约占挥发性成分总量的 96.5%。

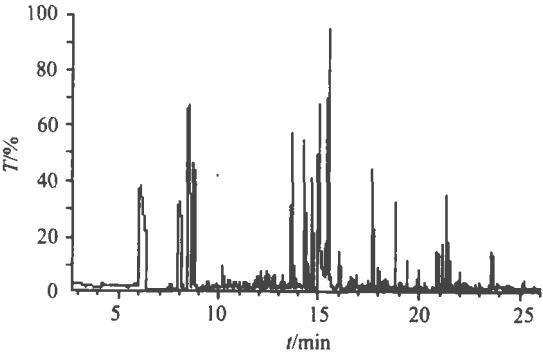


图 1 新鲜叶下珠挥发性成分的总离子流色谱图
Fig. 1 TIC of volatile composition from fresh *Phyllanthus urinaria* L.

表 1 数据表明, 新鲜叶下珠挥发性成分主要为醇、醛、酮、羧酸、酯及酚类物质, 并且多数同时含有不饱和键, 如: 烯醇类、烯醛类、烯酸类等物质, 这些化合物约占已鉴定的挥发性成分总量的 96%。新鲜叶下珠挥发性成分中的水杨酸甲酯具有

* 收稿日期: 2006-01-06
作者简介: 谢惜媚 (1962 年生), 女, 工程师; 通讯联系人: 陆慧宁; E-mail: lhn@mail.sysu.edu.cn
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1 新鲜叶下珠挥发性化学成分及其相对含量

Tab. 1 Identified chemical components of volatile composition from fresh *Phyllanthus urinaria* L.

编号	t_{R} / min	名称	M_{w}	分子式	相似性	相对含量 / %
1	6.09	2-己烯醛	98	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	883	19.75
2	8.00	正己醇	102	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	910	7.94
3	8.49	Z-3-己烯-1-醇	100	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	921	13.89
4	8.79	E-2-己烯-1-醇	100	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	921	8.03
5	9.18	3-烯庚-2-酮	112	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	749	0.24
6	9.47	醋酸	60	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	825	0.20
7	9.90	2-乙基-1-己醇	130	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	857	0.19
8	10.18	3-乙基-4-甲基-1-戊醇	130	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	931	0.73
9	10.53	苯甲醛	106	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	920	0.43
10	10.61	2-丁基-1-辛醇	186	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$	727	0.04
11	10.79	正辛醇	130	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	839	0.14
12	10.85	甲基丙烯酸戊酯	156	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$	758	0.13
13	10.99	1-羟基环己基甲酸	144	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$	763	0.12
14	11.08	1-(2-己烯基)环己醇	182	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$	742	0.18
15	11.30	正十六烷	226	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	893	0.18
16	11.45	4-甲基-4-己烯-3-酮	112	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	790	0.27
17	11.74	β -环柠檬醛	152	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	803	0.12
18	11.89	丁酸-2-乙基-丙烯酯	156	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$	690	0.24
19	12.03	1-壬烯-4-醇	142	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	753	0.11
20	12.06	正壬醇	144	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$	857	0.31
21	12.23	3-甲基丁酸	102	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	832	0.13
22	12.39	Z-3-壬烯-1-醇	142	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	905	0.29
23	12.52	正十七烷	240	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	872	0.26
24	12.80	3-甲基-2-己烯-3-醇	114	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	667	0.41
25	13.07	α, α -5-三甲基-5-乙烯基-2-四氢呋喃甲醇	170	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	859	0.14
26	13.15	2-甲基-1-十一醇	186	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$	826	0.32
27	13.26	正癸醇	158	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$	841	0.04
28	13.32	环氧芳樟醇	170	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	840	0.06
29	13.46	5-甲基-4-己烯-3-酮	112	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	803	0.06
30	13.64	水杨酸甲酯	152	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	909	3.29
31	13.74	3,7-二甲基-1,6-二烯-3-辛醇	154	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	816	0.02
32	13.87	3-癸炔-2-醇	154	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	751	0.06
33	13.94	α -甲基苄醇	122	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	860	0.07
34	14.07	2-硝基苯酚	139	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	848	0.08
35	14.24	己酸	116	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	853	3.51
36	14.4	反式-香叶基丙酮	194	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$	836	0.18
37	14.51	愈创木酚	124	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	894	0.42
38	14.57	4,8-二甲基-1,7-壬二烯-4-醇	168	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$	698	0.09
39	14.66	苯甲醇	108	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	906	2.12
40	15.04	苯乙醇	122	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	901	9.76
41	15.35	β -紫罗兰酮	192	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$	898	0.86
42	15.42	E-3-己烯酸	114	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	882	3.32
43	15.55	2-己烯酸	114	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	916	5.11
44	15.97	2-甲基苯酚	108	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	930	0.70
45	16.01	苯酚	94	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	907	0.27
46	16.45	辛酸	144	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	855	0.08
47	16.64	2-乙基苯酚	122	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	915	0.23
48	16.72	2,4-二甲基苯酚	122	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	841	0.17
49	16.75	2,3-二甲基苯酚	122	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	832	0.12
50	16.86	3-甲基苯酚	108	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	866	0.28
51	16.90	邻甲氧基愈创木酚	166	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$	789	0.14
52	17.13	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	268	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$	845	0.08
53	17.48	壬酸	158	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	881	0.17
54	17.63	丁子香酚	164	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	905	2.06

(表 1 转下页)

(表 1接上页)

编号	t_{R} / min	名称	M_{w}	分子式	相似性	相对含量 /%
55	18.00	(1R,2R,3S,5R)-(−)-蒎烷醇	170	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	737	0.39
56	18.26	兰桉醇			826	0.36
57	18.47	1-羟基芳樟醇	170	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	855	0.22
58	18.83	8-羟基芳樟醇	170	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	899	1.45
59	19.09	香叶酸	168	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	866	0.11
60	19.29	2-甲氧基-4-丙烯基苯酚	164	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	831	0.06
61	19.44	3,3,6-三甲基-4,5-二庚烯-2-醇	154	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	743	0.64
62	19.96	安息香酸	122	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	875	0.32
63	20.11	二环氧柠檬烯	168	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	755	0.06
64	20.30	十一(烷)酸	186	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	842	0.11
65	20.73	反式-水合蒎醇	170	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	768	0.06
66	20.77	3-甲基安息香酸	136	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	854	0.04
67	21.19	香草醛	152	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	916	1.08
68	21.37	叶绿醇	296	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$	911	1.60
69	22.00	十四(烷)酸	228	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	881	0.29
70	23.01	香草醇	154	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$	896	0.13
71	23.51	乙基芳樟醇	182	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$	742	0.08
72	23.64	棕榈酸	256	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	858	0.84
73	23.96	Z-11-烯十六碳酸	254	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$	849	0.09
74	24.38	4-羟基苯甲醛	122	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	896	0.08
75	25.21	(角)鲨烯	410	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}$	906	0.22

芳香气味，具有防虫效果^[6]。酚性成分具有镇痛作用。新配制并立即使用的叶下珠乙酸乙酯提取物具有明显的镇痛作用^[7]。新鲜叶下珠挥发性成分中含有多种酚类化合物，而酚是一类在空气中容易变性的物质，由此推测叶下珠具有的镇痛作用可能与这些酚类化合物相关，但要确证有待进一步研究。由于叶下珠具有明确的药用活性，我们希望对挥发性成分的研究能为进一步研究药物的成分与活性的关系提供更丰富的科学依据。

参考文献:

[1] 江苏新医学院. 中药大词典[M]. 上海: 上海人民出版社, 1977

[2] 雷波, 武跃, 王雪明. 叶下珠类植物治疗乙型病毒性肝

炎的概况[J]. 中国中药杂志, 1996 21(5): 314 - 315

[3] 蔡瑾, 梁敬钰. 叶下珠化学成分及药理作用研究概况[J]. 海峡药学, 2003 15(1): 1 - 3.

[4] 王荣国. 叶下珠抗乙肝病毒研究概况[J]. 中医药研究, 2001, 17(1): 58 - 60

[5] 李瑞声, 王三永, 张维汉. 叶下珠化学成分的研究[J]. 中草药, 1995 26(5): 231 - 232 235

[6] JAYASEKARA T K, STEVENSON P G, HALL D R, et al Effect of volatile constituents from *Securidaca longepedunculata* on insect pests of stored grain[J]. Journal of Chemical Ecology 2005 31(2): 303 - 313.

[7] 卢捷. 桂林产苦味叶下珠提取物的镇痛作用研究[J]. 中医药研究, 1997 13(1): 40 - 41.

Analysis of Volatile Components of the Fresh *Phyllanthus urinaria* L.
by Gas Chromatography—Mass Spectrometry

XE Ximei LU Huining

(Instrumental and Analysis Research Center, SUN Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract Volatile components were extracted from fresh *Phyllanthus urinaria* L. by sonication with anhydrous ether and analyzed by gas chromatography—mass spectrometry (GC-MS) with headspace solid phase micro extraction (HS-SPME). Seventy-six components were identified with the identification rate 96.5%, the content of oxygenated compounds is more than 96.0% in the volatile composition. The main components included 2-hexenal (19.75%), 3-Hexen-1-ol (Z)-(13.89%), phenylethyl alcohol (9.76%), 2-hexen-1-ol (E)-(8.03%), 1-hexanol (7.94%), (E)-2-hexenoic acid (5.11%), hexanoic acid (3.51%), 3-hexenoic acid (E)-(3.32%), methyl salicylate (3.29%) and etc.

Key words *Phyllanthus urinaria* L.; volatile components; HS-SPME; GC-MS