

汉桃叶茎和叶的挥发油化学成分差异 GC-MS 分析

晏婷^{1,3}, 蒯晴叶^{1,3}, 黄勇¹, 蒲健⁴, 郑林¹, 李勇军², 王爱民^{2*}

¹贵州医科大学贵州省药物制剂重点实验室 药用植物功效与利用国家重点实验室;

²贵州医科大学民族药与中药开发应用教育部工程研究中心;

³贵州医科大学药学院; ⁴贵州益佰制药股份有限公司 贵阳 550004

摘要:通过比较汉桃叶茎和叶部位中挥发油的化学成分,为汉桃叶茎和叶的药效物质基础提供实验依据。采用水蒸气蒸馏法提取汉桃叶茎、叶部位的挥发油,并用 GC-MS 法对其化学成分进行分析与鉴定,通过峰面积归一化法得出各成分在组分中的相对含量,比较不同部位的化学成分。从汉桃叶茎和叶挥发油中共鉴定出 86 种挥发油化学成分。茎中挥发油化学成分鉴定出 50 种(46.01%),其挥发油化学成分相对含量排在前三位的依次为[1aR-(1 α ,4 α ,7 β ,7 $\alpha\beta$,7 $\beta\alpha$)]-1 氢-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1 氢-环丙基[e] 甘菊环-7-醇(5.62%),石竹烯氧化物(5.45%),胡椒烯(1.98%);叶中挥发油化学成分鉴定出 58 种(60.74%),其挥发油化学成分相对含量排在前三位的依次为 1a,2,3,4,4a,5,6,7b-8 氢-1,1,4,-四甲基-[1aR-(1 α ,4 α ,4 $\alpha\beta$,7 $\beta\alpha$)]-1 氢-环丙基[e] 萹(11.79%);顺- β -金合欢烯(8.80%);[1aR-(1 α ,4 α ,7 β ,7 $\alpha\beta$,7 $\beta\alpha$)]-1 氢-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1 氢-环丙基[e] 甘菊环-7-醇(6.77%)。汉桃叶茎和叶的挥发油共有化学成分 22 种,主要相对含量高的是[1aR-(1 α ,4 α ,7 β ,7 $\alpha\beta$,7 $\beta\alpha$)]-1 氢-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1 氢-环丙基[e] 甘菊环-7-醇(5.62%,6.77%)。因此,汉桃叶茎和叶挥发油化学成分具有一定的差异性,在应用时需加以注意,本研究为汉桃叶药材的进一步药用提供参考。

关键词:汉桃叶;挥发油;不同提取部位;GC-MS

中图分类号:R932

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2020)Suppl-0077-08

DOI:10.16333/j.1001-6880.2020.S.013

GC-MS analysis of chemical constituents of volatile oil from stems and leaves of *Schefflera arboricola* Hagata

YAN Ting^{1,3}, KUAI Qing-ye^{1,3}, HUANG Yong¹, PU Jian⁴, ZHENG Lin¹, LI Yong-jun², WANG Ai-min^{2*}

¹Key Laboratory of Pharmaceutical Preparations of Guizhou Province/Guangzhou Medical University
State Key Laboratory of Medicinal Plant Efficacy and Utilization;

²Engineering Research Center of National Medicine and Traditional Chinese Medicine
Development and Application Ministry of Education, Guizhou Medical University;

³College of Pharmacy, Guizhou Medical University; ⁴Guizhou Yibai Pharmaceutical Co., Ltd., Guiyang 550004, China

Abstract: By comparing the chemical constituents of volatile oils obtained from the stem and leaf parts of *Schefflera arboricola* Hagata, it provides an experimental basis for the medicinal substance basis of the stem and leaf of *S. arboricola*. The steam oil distillation method was used to extract the volatile oil from stems and leaves of *S. arboricola* and a GC-MS method was used to analyze and identify its chemical composition. The relative content of each component in the constituents was obtained using peak area normalization method, and the chemical components of different parts were compared. A total of 86 volatile oil chemical constituents were identified from the stem and leaf of *S. arboricola*. In the stems, 50 species (46.01%) of volatile oil chemical components were identified, and its relative contents of volatile oil components ranked in the top three were [1aR-(1 α ,4 α ,7 β ,7 $\alpha\beta$,7 $\beta\alpha$)]-1 hydrogen-1,1,7-trimethyl-4-methyl-1H-cyclopropyl[e] chamomile-7-ol (5.62%), caryophyllene oxide (5.45%), and piperene (1.98%). Moreover, 58 species (60.74%) of volatile oil constituents were identified from the leaves.

收稿日期:2019-10-12 接受日期:2020-04-01

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC1708100);国家自然科学基金(81960763);贵州省科技计划(黔科合平台人才[2019]5407/5660, [2017]5601);贵阳市科研创新团队项目(筑科合同[2017]30-29号)

*通信作者 Tel:86-851-86908468;E-mail:gywam100@163.com

fied in the leaves, and the relative contents of volatile oil constituents ranked in the top three were 1a,2,3,4,4a,5,6,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-[1aR-(1 α ,4 α ,4a β ,7b α)]-1H-cycloprop[e] azulene (11.79%), cis- β -farnesene (8.80%), and [1aR-(1 α ,4 α ,7 β ,7a β ,7b α)]-1hydrogen-1,1,7-trimethyl-4-methylene-1H-cyclopropyl[e] chamomile-7-ol (6.77%). There were 22 common constituents of volatile oil from the stem and leaf parts of *S. arboricola*, and the main high relative content both was [1aR-(1 α ,4 α ,7 β ,7a β ,7b α)]-1 hydrogen-1,1,7-trimethyl-4-methylene-1H-cyclopropyl[e] chamomile-7-ol (5.62%, 6.77%). Therefore, the volatile oils compositions of leaves and stems of *S. arboricola* has certain differences, and it should be paid attention in clinical application. This study provides a reference for the further medicinal use of *S. arboricola*.

Key words: *Schefflera arboricola* Hagata; volatile oil; different extraction sites; GC-MS

汉桃叶 (*Schefflera arboricola* Hagata) 为五加科植物白花鹅掌柴的干燥茎枝或带叶枝。又名七子莲、七叶藤、七加皮、狗脚蹄, 主要分布于贵州、广西、广东、浙江等地, 全年均可采收。汉桃叶药材为贵州省少数民族用药, 具有祛风止痛, 舒筋活络疗效, 用于风湿痹痛, 胃痛, 跌扑骨折^[1-3]。据文献报道, 汉桃叶提取液具有抗炎、镇痛、抗菌等作用, 其成分主要有挥发油、生物碱、甾体类化合物、苷类等^[4]。Wang, Xu 和 Hu 等^[5-9] 已对汉桃叶非挥发性化学成分进行了大量研究, 而目前还未见汉桃叶挥发油化学成分相关研究成果, 因此本文研究汉桃叶挥发油化学成分, 为汉桃叶的药效物质基础研究提供实验依据。

1 材料、仪器与试剂

1.1 仪器

GC7890A-MS5975C 气相色谱-质谱联用仪 (美国 Agilent 公司)、HP-5MS 毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm, 膜厚 0.25 μ m)、挥发油提取用水蒸气蒸馏装置 (3 000 mL)、中药粉碎机 (永康市久品工贸有限公司)、电子调温电热套 (天津市泰斯特仪器有限公司)。

1.2 药材与试剂

汉桃叶药材由样品来源于贵州益佰制药股份有限公司 (编号 EZC20171027) 提供; 经贵州中医药大学药学院生药学教研魏升华教授鉴定为五加科植物白花鹅掌柴的干燥茎枝或带叶茎枝。

正己烷 (分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司)、无水硫酸钠 (分析纯, 上海试四赫维化工有限公司)、超纯水。

2 方法

2.1 汉桃叶茎、叶挥发油提取

采用《中国药典》2015 年版四部挥发油提取装置, 采用水蒸气蒸馏法提取。分别称取干燥汉桃叶茎、叶各 100 g, 分别置于圆底烧瓶中, 加入 2 000 mL

蒸馏水; 加入 4 mL 正己烷置于挥发油提取器中, 连接挥发油提取器和蒸馏装置后, 采用水蒸气蒸馏法蒸馏 6 h, 收集正己烷层, 经无水硫酸钠脱水干燥后, 密封、-20 $^{\circ}$ C 保存, 作为供试品溶液。

2.2 GC-MS 条件

2.2.1 GC 条件

色谱柱: HP-5MS (30 m \times 250 μ m, 膜厚 0.25 μ m) 毛细管柱, 升温程序: 50 $^{\circ}$ C 保持 2 min, 以 15 $^{\circ}$ C/min 升温至 80 $^{\circ}$ C, 以 2 $^{\circ}$ C/min 升温至 130 $^{\circ}$ C, 以 1 $^{\circ}$ C/min 升温至 165 $^{\circ}$ C, 再以 50 $^{\circ}$ C/min 升温至 300 $^{\circ}$ C, 保持 2 min; 进样口温度 250 $^{\circ}$ C; 载气 He, 流速 1 mL/min; 进样模式为不分流进样, 进样量 1 μ L。

2.2.2 MS 条件

离子源温度 230 $^{\circ}$ C; 四极杆温度 150 $^{\circ}$ C; 接口温度 280 $^{\circ}$ C; 电离方式为电子轰击离子源; 电子能量 70 eV; 质量数扫描范围: 30 ~ 400 amu; 溶剂延迟 3 min; SCAN 全扫描模式。

2.3 数据处理

采用峰面积归一化法计算其相对百分含量。

3 结果与分析

3.1 汉桃叶挥发油化学成分分析

取汉桃叶茎、叶部位所得挥发油各 1 μ L, 用 GC-MS 联用仪进行测定, 将分析所得的结果采用 NIST 2011 标准质谱图库检索, 选择匹配度高于 80 的峰, 并结合相关文献和人工对图谱解析确定各化学成分。汉桃叶茎和叶共分离出 86 个峰, 其中共有成分 22 种, 茎独有成分 28 种, 叶独有成分 36 种。总离子流图见图 1 和 2。并采用峰面积归一化百分数进行分析, 得出各化学成分在挥发性组分中的相对质量分数, 结果见表 1。

从汉桃叶茎中鉴定出 50 种化学成分, 其相对含量为 46.01%。茎的挥发油化学成分包括: 醇类 5 种 (7.22%); 醛类 3 种 (2.07%); 酮类 8 种 (8.3%); 酯类 2 种 (0.58%); 烯炔类 13 种 (14.29%); 苯环类 7

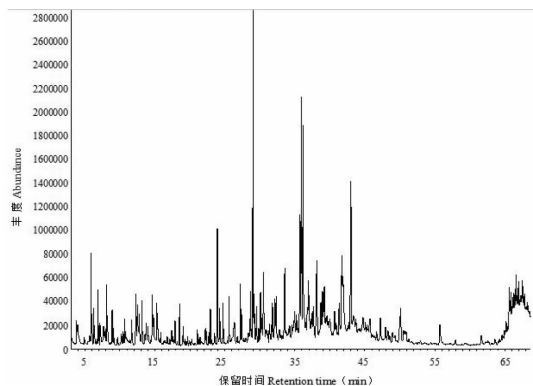


图1 汉桃叶的茎挥发油化学成分的 GC-MS 总离子图

Fig. 1 GC-MS total ion map of chemical components of volatile oil from stem of *S. arboricola*

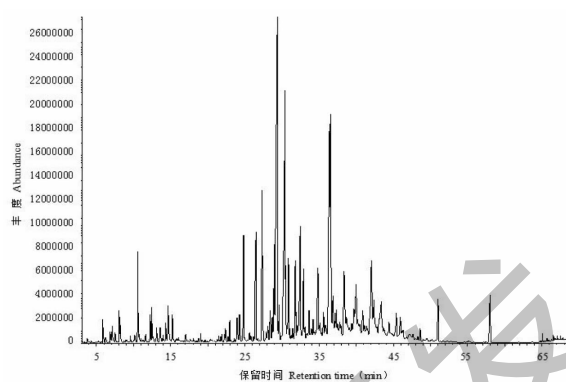


图2 汉桃叶的叶挥发油化学成分的 GC-MS 总离子图

Fig. 2 GC-MS total ion map of chemical components of volatile oil in *S. arboricola*

表1 汉桃叶茎和叶挥发性化学成分组成

Table 1 volatile chemical constituents of stems and leaves of *S. arboricola* Hagata

序号 No.	保留时间 Retention time	化学名称 Chemical name	分子式 Molecular formula	相对含量 Relative content(%)	
				茎 Stem	叶 Leaf
醇类 Alcohol					
1	10.564	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇 3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.43	1.42
2	12.447	马鞭草烯醇 Verbenol	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.53
3	13.961	松油烯-4-醇 Terpinen-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.47	0.12
4	14.330	α,α,4-三甲基-苯甲醇 α,α,4-trimethyl-benzenemethanol	C ₁₀ H ₁₄ O	-	0.38
5	15.886	顺-2-甲基-5-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇 Cis-2-cyclohexen-2-methyl-5-(1-methylethenyl)-1-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.05
6	19.053	(1S)-1,7,7-三甲基-乙酸-双环[2.2.1]庚烷-2-醇 (1S-Endo)-1,7,7-trimethyl-acetate-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.39	-
7	35.591	(E)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇 (E)-3,7,11-Trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	-	0.70
8	35.944	[1aR-(1α,4α,7β,7αβ,7bα)]-1-氢-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1-氢-环丙基[e]甘菊环-7-醇 [1aR-(1α,4α,7β,7αβ,7bα)]-1H-1,1,7-Trimethyl-4-methylene-decahydro-cycloprop[e]azulen-7-ol	C ₁₅ H ₂₄ O	5.62	6.77
9	40.902	α-杜松醇 α-Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.31	-
10	47.213	6-异丙烯基-4,8a-二甲基-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢萘-2-醇 6-Isopropenyl-4,8a-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-naphthalen-2-ol	C ₁₅ H ₂₄ O	-	0.33
11	65.088	异植物醇 Isophytol	C ₂₀ H ₄₀ O	-	0.05
醛类 Aldehydes					
12	3.777	己醛 Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	0.61	0.11
13	8.960	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	C ₈ H ₈ O	-	0.02
14	11.629	α-樟脑烯醛 α-Campholenal	C ₁₀ H ₁₆ O	0.51	0.15
15	14.645	6,6-二甲基-双环[3.1.1]庚-2-烯-2-甲醛 6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene-2-carboxaldehyde	C ₁₀ H ₁₄ O	0.95	0.87
16	38.350	3,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛 3,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyde	C ₉ H ₁₄ O	-	2.38
酮类 Ketones					

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	保留时间 Retention time	化学名称 Chemical name	分子式 Molecular formula	相对含量 Relative content(%)	
				茎 Stem	叶 Leaf
17	13. 137	松香芹酮 Pinocavone	C ₁₀ H ₁₄ O	0.85	0.28
18	15. 266	(1S)-4,6,6-三甲基-双环[3.1.1]庚-3-烯-2-酮 (1S)-4,6,6-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one	C ₁₀ H ₁₄ O	0.77	0.50
19	18. 774	4-(1-甲基乙基)-1-环己烯-1-甲酰 4-(1-Methylethyl)-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.08
20	24. 273	2-(3-异丙基-4-甲基-戊-3-烯-1-炔基)-2-甲基-环丁酮 2-(3-Iso-propyl-4-methyl-pent-3-en-1-ynyl)-2-methyl-cyclobutanone	C ₁₄ H ₂₀ O	-	0.56
21	25. 797	6,10-二甲基-2-十一烷酮 6,10-Dimethyl-2-undecanone	C ₁₃ H ₂₆ O	-	0.12
22	37. 650	11-氧杂四环[5.3.2.0(2,7)0.0(2,8)]十二烷-9-酮 11-Oxatetracyclo[5.3.2.0(2,7)0.0(2,8)]dodecan-9-one	C ₁₅ H ₂₂ O	1.09	-
23	38. 725	1,1a,4,5,6,7,7a,7b-8 氢-1,1,7,7a-四甲基-(1α,7α,7β)-2 氢-环丙烷[a]萘-2-酮 1,1a,4,5,6,7,7a,7b-Octahydro-1,1,7,7a-tetramethyl-(1α,7α,7β)-2H-cyclopropa[a]naphthalen-2-one	C ₁₅ H ₂₂ O	1.24	-
24	38. 960	3,5,6,7,8,8a-6 氢-4,8a-二甲基-6-(1-甲基乙炔基)-2(1H)萘酮 3,5,6,7,8,8a-Hexahydro-4,8a-dimethyl-6-(1-methylethenyl)-2(1H)Naphthalenone	C ₁₅ H ₂₂ O	1.24	-
25	39. 222	(E,Z)-3-甲基-2-(1,3-戊二烯基)-2-环戊烯-1-酮 (E,Z)-3-Methyl-2-(1,3-pentadienyl)-2-cyclopenten-1-one	C ₁₁ H ₁₄ O	1.88	-
26	39. 442	(Z)-3-甲基-2-(2,4-戊二烯基)-2-环戊烯-1-酮 (Z)-3-Methyl-2-(2,4-pentadienyl)-2-Cyclopenten-1-one	C ₁₁ H ₁₄ O	0.48	-
27	48. 593	异丙烯基-1,4a-二甲基甲基-4,4a,5,6,7,8-6 氢-3 氢-萘-2-酮 7-Isopropenyl-1,4a-dimethyl-4,4a,5,6,7,8-hexahydro-3H-naphthalen-2-one	C ₁₅ H ₂₂ O	-	0.28
28	55. 723	3,3a,6,6a-四氢-(3R,3a-反式,5-顺式,6a-反式)-3,5-甲基-2 氢-环戊烯-2,4(5H)-2-酮 3,3a,6,6a-Tetrahydro-(3r,3a-trans,5-cis,6a-trans)-3,5-methano-2H-cyclopenta[b]furan-2,4(5H)-dione	C ₁₅ H ₂₂ O	0.75	-
29	58. 017	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone	C ₁₈ H ₃₆ O	-	1.22
		酯类 Phenols			
30	9. 564	2-(5-甲基-5-乙炔基-四氢呋喃-2-乙基)-丙-2-乙基碳酸酯 2-(5-Methyl-5-ynyl-tetrahydro, furan-2-ethyl)-propan-2-ethyl-carbonate	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	-	0.09
31	7. 917	2-乙基己基-异己酯-草酸 2-Ethyl hexyl-isohexyl ester-oxalic acid	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	0.20	-
32	17. 892	6-乙基辛基-3-异己酯-草酸 6-Ethyl oct-3-isohexyl ester-oxalic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	0.38	-
33	19. 047	乙酸龙脑酯 Bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	-	3.16
		烯炔类 Olefins			
34	5. 863	(1R)-2,6,6-三甲基双环-[3.1.1]庚-2-烯 (1R)-2,6,6-Trimethyl bicyclo[3.1.1]hept-2-ene	C ₁₀ H ₁₆	1.72	0.33
35	6. 227	茨烯 Camphene	C ₁₀ H ₁₆	0.39	0.13
36	6. 285	β-蒎烯 β-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.50	-
37	7. 125	3-(1-甲基丙基)-环己烯 3-(1-Methyl propyl)-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₈	-	0.38
38	8. 195	D-柠檬烯 D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	-	0.32
39	21. 743	(3R-反式)-4-乙炔基-4-甲基-3-(1-甲基乙炔基)-1-(1-甲基乙炔基)-环己烯 (3R-Trans)-4-ethenyl-4-methyl-3-(1-methyl ethenyl)-1-(1-methyl ethyl)-cyclohexene	C ₁₅ H ₂₄	-	0.07
40	22. 385	α-萜澄茄油烯 α-cubebene	C ₁₅ H ₂₄	0.21	0.22
41	23. 931	胡椒烯 Copaene	C ₁₅ H ₂₄	1.98	0.52

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	保留时间 Retention time	化学名称 Chemical name	分子式 Molecular formula	相对含量 Relative content(%)	
				茎 Stem	叶 Leaf
42	26. 134	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,7 <i>R</i> ,8 <i>R</i>)-2,6,6,9-四甲基三环[5.4.0.0(2,8)]-十一碳-9-烯 (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,7 <i>R</i> ,8 <i>R</i>)-2,6,6,9-Tetra methyl tricyclo[5.4.0.0(2,8)]-undec-9-ene	C ₁₅ H ₂₄	-	0.09
43	26. 717	顺式-罗汉柏烯 Cis-thujopsene	C ₁₅ H ₂₄	-	0.07
44	27. 316	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-二环[3.1.1]庚-2-烯 2,6-Dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene	C ₁₅ H ₂₄	-	3.16
45	28. 685	(<i>E</i>)- β -金合欢烯 (<i>E</i>)- β -farnesene	C ₁₅ H ₂₄	-	0.48
46	29. 531	γ -衣兰油烯 Gamma-murolene	C ₁₅ H ₂₄	0.62	0.64
47	29. 835	[<i>S</i> -(<i>E</i> , <i>E</i>)]-1-甲基-5-亚甲基-8-(1-甲基乙基)-1,6-环十二烯 [<i>S</i> -(<i>E</i> , <i>E</i>)]-1-Methyl-5-methylene-8-(1-methyl ethyl)-1,6-cyclodecadiene	C ₁₅ H ₂₄	0.63	0.11
48	30. 386	顺- β -金合欢烯 Cis- β -farnesene	C ₁₅ H ₂₄	-	8.80
49	30. 948	α -衣兰油烯 α -Murolene	C ₁₅ H ₂₄	0.14	0.20
50	31. 670	β -红没药烯 β -Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	0.26	1.83
51	34. 954	Cadala-1(10)3,8-三烯 Cadala-1(10)3,8-triene	C ₁₅ H ₂₂	1.12	-
52	36. 184	石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	5.45	-
53	39. 083	[1 <i>R</i> -(1 <i>R</i> *,4 <i>Z</i> ,9 <i>S</i> *)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]十一碳-4-烯 [1 <i>R</i> -(1 <i>R</i> *,4 <i>Z</i> ,9 <i>S</i> *)]-4,11,11-Trimethyl-8-methylene-bicyclo[7.2.0]undec-4-ene	C ₁₅ H ₂₄	-	0.34
54	40. 174	氧化-别香橙烯 Oxide-alloaromadendrene	C ₁₅ H ₂₄ O	-	0.78
55	40. 704	2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基-二环[4.4.0]癸-1-烯 2-Isopropyl-5-methyl-9-methylene-bicyclo[4.4.0]dec-1-ene	C ₁₅ H ₂₄	0.80	-
56	42. 704	β -新丁香三环烯 β -Neoclovene	C ₁₅ H ₂₄	0.47	-
57	42. 768	[1 <i>R</i> -(1 <i>R</i> *,4 <i>Z</i> ,9 <i>S</i> *)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]十一碳-4-烯 [1 <i>R</i> -(1 <i>R</i> *,4 <i>Z</i> ,9 <i>S</i> *)]-4,11,11-Trimethyl-8-methylene-bicyclo[7.2.0]undec-4-ene	C ₁₅ H ₂₄	-	0.34
		苯环类 Benzene ring			
58	7. 152	2-戊基-呋喃 2-Pentyl-furan	C ₉ H ₁₄ O	0.52	-
59	8. 072	对伞花烃 P-cymene	C ₁₀ H ₁₄	0.93	0.37
60	10. 227	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-苯 1-Methyl-4-(1-methylethyl)-benzene	C ₁₀ H ₁₂	-	0.09
61	23. 556	1,3,5-三(1-甲基乙基)-苯 1,3,5-Tris(1-methylethyl)-Benzene	C ₁₅ H ₂₄	-	0.06
62	29. 353	1a,2,3,4,4a,5,6,7b-8 氢-1,1,4,7-四甲基-[1a <i>R</i> -(1 <i>\alpha</i> ,4 <i>\alpha</i> ,4 <i>\beta</i> ,7 <i>\beta</i> α)]-1 氢-环丙基[e]萘 1a,2,3,4,4a,5,6,7b-Octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-[1a <i>R</i> -(1 <i>\alpha</i> ,4 <i>\alpha</i> ,4 <i>\beta</i> ,7 <i>\beta</i> α)]-1H-Cycloprop[e]azulene	C ₁₅ H ₂₄	0.23	11.79
63	30. 868	1,2,3,4,4a,5,6,8a-8 氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-(1 <i>\alpha</i> ,4 <i>\beta</i> ,8 <i>\alpha</i>)-萘 1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-(1 <i>\alpha</i> ,4 <i>\beta</i> ,8 <i>\alpha</i>)-naphthalene	C ₁₅ H ₂₄	-	1.50
64	32. 167	(1 <i>S</i> -顺式)-1,2,3,5,,6,8a-6 氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘 (1 <i>S</i> -Cis)-1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene	C ₁₅ H ₂₄	1.03	-
65	32. 333	(1 <i>S</i> -顺式)-1,2,3,4-四氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘 (1 <i>S</i> -Cis)-1,2,3,4-tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene	C ₁₅ H ₂₂	1.13	-
66	33. 563	1,1,5-三甲基-1,2-二氢萘 1,1,5-Trimethyl-1,2-dihydro naphthalene	C ₁₃ H ₁₆	1.42	-

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	保留时间 Retention time	化学名称 Chemical name	分子式 Molecular formula	相对含量 Relative content(%)	
				茎 Stem	叶 Leaf
67	65. 682	3-乙基十二氢-3,4a,7,7,10a-五甲基-[3 <i>R</i> -(3 α ,4 α ,6 α ,10 α ,10 β ,10 β)]-1-氢-萘并[2,1- <i>b</i>]吡喃 3-Ethenyldodecahydro-3,4a,7,7,10a-pentamethyl-[3 <i>R</i> -(3 α ,4 α ,6 α ,10 α ,10 β ,10 β)]-1H-naphtho[2,1- <i>b</i>]furan 烷烃类 Alkane	C ₂₀ H ₃₄ O	1.07	-
68	6. 858	(1 <i>S</i>)-6,6-二甲基-2-亚甲基-双环[3.1.1]庚烷 (1 <i>S</i>)-6,6-Dimethyl-2-methylene-bicyclo[3.1.1]heptane	C ₁₀ H ₁₆	0.99	0.19
69	12. 768	环己基-二甲氧基-甲基-硅烷 Cyclohexyl-dimethoxy-methyl-silane	C ₉ H ₂₀ O ₂ Si	0.86	-
70	15. 405	2,6-二甲基-十一烷 2,6-Dimethyl-undecane	C ₁₃ H ₂₈	0.22	-
71	18. 534	十五烷 Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	0.59	-
72	21. 470	9-甲基四环-[7.3.1.0(2.7).1(7.11)]-十四烷 9-Methyl tetracyclo-[7.3.1.0(2.7).1(7.11)]-tetradecane	C ₁₅ H ₂₄	-	0.09
73	24. 818	[1 <i>S</i> -(1 α ,2 β ,4 β)]-1-甲基-1-乙基-2,4-双(1-甲基乙基)环己烷 [1 <i>S</i> -(1 α ,2 β ,4 β)]-1-Ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-cyclohexane	C ₁₅ H ₂₄	0.70	1.89
74	26. 391	(-)-1,7-二甲基-7-(4-甲基-3-戊烯基)-三环[2.2.1.0(2,6)]庚烷 (-)-1,7-Dimethyl-7-(4-methyl-3-pentenyl)-tricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane	C ₁₅ H ₂₄	1.15	2.69
75	28. 953	2-甲基-3-亚甲基-2-(4-甲基-3-戊烯基)-双环[2.2.1]庚烷 2-Methyl-3-methylene-2-(4-methyl-3-pentenyl)-bicyclo[2.2.1]heptane	C ₁₅ H ₂₄	-	1.82
76	37. 291	2-亚甲基-5-(1-甲基乙基)-8-甲基-双环[5.3.0]癸烷 2-Methylene-5-(1-methylvinyl)-8-methyl-Bicyclo[5.3.0]decane	C ₁₅ H ₂₄	-	0.71
77	37. 778	异十二烷环氧化物 Iso aromadendrene epoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	-	0.47
78	47. 219	十四烷 Tetradecanal	C ₁₄ H ₂₈ O	0.64	-
79	65. 131	三十一烷 Hentriacontane	C ₃₁ H ₆₄	0.10	-
80	66. 559	二十一烷 Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	-	0.02
81	66. 639	9-己基-十七烷 9-Hexyl-heptadecane	C ₂₃ H ₄₈	0.47	-
82	67. 062	二十烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	0.16	0.02
83	67. 083	十七碳烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	-	0.02
		酚类 Phenols			
84	20. 342	2-乙基-4,5-二甲基-苯酚 2-Ethyl-4,5-dimethyl-phenol	C ₁₀ H ₁₄ O	-	0.03
85	31. 804	2,5-二叔丁基-苯酚 2,5-Ditert butyl-phenol	C ₁₄ H ₂₂ O	0.80	-
		酸类 Acid			
86	66. 131	十八烷酸 Hentriacontane	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.54	-

种(6.33%); 烷烃类 10 种(5.88%); 酚类 1 种(0.8%); 酸类 1 种(0.54%)。汉桃叶茎的挥发油化学成分中相对含量较高的有:[1*aR*-(1 α ,4 α ,7 β ,7 α ,7 β)]-1-氢-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1-氢-环丙基[e]甘菊环-7-醇(5.62%); 石竹烯氧化物(5.45%), 石竹烯环氧化物具有辛香、木香、柑橘香、樟脑香, 温和的丁香香气^[10]; 胡椒烯(1.98%); (*E,Z*)-3-甲基-2-(1,3-戊二烯基)-2-环戊烯-1-酮

(1.88%); (1*R*)-2,6,6-三甲基双环-[3.1.1]庚-2-烯(1.72%); 1,1,5-三甲基-1,2-二氢萘(1.42%)等成分。

从汉桃叶的叶中鉴定出 58 种化学成分, 占挥发油总化学成分的 60.74%。叶的挥发油的化学成分包括: 醇类 9 种(10.35%); 醛类 5 种(3.53%); 酮类 7 种(3.04%); 酯类 2 种(3.25%); 烯炔类 19 种(18.81%); 苯环类 5 种(13.81%); 烷烃类 10 种

(7.92%); 酚类 1 种(0.03%)。汉桃叶茎的挥发油化学成分中相对含量较高的有: 1a, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 7b-8 氢-1, 1, 4, 7-四甲基-[1aR-(1 α , 4 α , 4a β , 7b α)]-1 氢-环丙基[e] 萹(11.79%); 顺- β -金合欢烯(8.80%); [1aR-(1 α , 4a α , 7 β , 7a β , 7b α)]-1 氢-

1, 1, 7-三甲基-4-亚甲基-1 氢-环丙基[e] 甘菊环-7-醇(6.77%); 乙酸龙脑酯(3.16%); 2, 6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-双环[3.1.1]庚-2-烯(3.16%); 1, 7-二甲基-7-(4-甲基-3-戊烯基)-三环[2.2.1.0(2,6)]庚烷(2.69%)等成分。

表 2 不同部位汉桃叶挥发性化学成分组成

Table 2 Volatile chemical constituents of leaves, stems and leaves of *S. arboricola* Hagata (%)

部位 Position	醇类 Alcohols	醛类 Aldehydes	酮类 Ketones	酯类 Phenols	烯炔类 Olefins	苯环类 Benzene rings	烷烃类 Alkanes	酚类 Phenols	酸类 Acids
茎 Stem	7.22	2.07	8.3	0.58	14.29	6.33	5.88	0.8	0.54
叶 Leaf	10.35	3.53	3.04	3.25	18.81	13.81	7.92	0.03	-

3.2 汉桃叶茎和叶挥发油化学成分的比较

汉桃叶茎和叶部位共有 22 个相同的挥发油化学成分, 茎和叶相同的挥发油化学成分的相对含量分别为 20.32%, 31.15%。其中共有 8 种烯炔类, 相对含量分别为 5.95%, 3.98%; 3 种醇类, 相对含量分别为 6.52%, 8.31%; 3 种醛类, 相对含量分别为 2.07%, 1.13%; 2 种酮类, 相对含量分别为 1.62%, 0.78%; 4 种烷烃类, 相对含量分别为 3%, 4.79%; 2 种苯环类, 相对含量分别为 1.16%, 12.16%。以上数据表明, 同一种化合物在汉桃叶不同部位的相对含量差异很大。

从单一组分来看, 汉桃叶茎和叶挥发油化学成分中主要有 [1aR-(1 α , 4a α , 7 β , 7a β , 7b α)]-1 氢-1, 1, 7-三甲基-4-亚甲基-1 氢-环丙基[e] 甘菊环-7-醇(5.62%, 6.77%); 1a, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 7b-8 氢-1, 1, 4, 7-四甲基-[1aR-(1 α , 4 α , 4a β , 7b α)]-1H-环丙基[e] 萹(0.23%, 11.79%); (-)-1, 7-二甲基-7-(4-甲基-3-戊烯基)-三环[2.2.1.0(2,6)]庚烷(1.15%, 2.69%); 胡椒烯(1.98%, 0.52%); 3, 7-二甲基-1, 6-辛二烯-3-醇(0.43%, 1.42%); (1R)-2, 6, 6-三甲基双环-[3.1.1]庚-2-烯(1.72%, 0.33%)等成分。以上数据表明汉桃叶茎和叶的挥发油化学成分相对含量差异明显, 两者相对含量相差 2 倍甚至相差 10 倍以上。

从汉桃叶茎和叶独有化学组分来看, 茎独有化学成分 28 种, 相对含量为 25.69%。其中醇类 2 种(0.7%); 酮类 6 种(6.68%); 酯类 2 种(0.58%); 烯炔类 5 种(8.34%); 苯环类 5 种(5.17%); 烷烃类 6 种(2.88%); 酚类 1 种(0.8%); 酸类 1 种(0.54%)。叶独有化学成分 36 种, 相对含量为 29.59%。醇类 6 种(2.04%); 醛类 2 种(2.40%);

酮类 5 种(2.26%); 酯类 2 种(3.25%); 烯炔类 11 种(14.83%); 苯环类 3 种(1.65%); 烷烃类 6 种(3.13%); 酚类 1 种(0.03%)。通过以上数据发现酸类物质仅茎的部位含有, 且含量较少。两部位主要含有的物质是烯炔类, 其中叶部位烯炔类含量最多, 其中顺- β -金合欢烯(8.8%)相对含量最高, 其有青香、花香并伴有香脂香气。茎部位烯炔类物质最多, 其中石竹烯氧化物(5.45%)相对含量最高, 是挥发油中常见物质。

综上所述, 汉桃叶化学成分中主要含有烯炔类、醇类和苯环类物质。茎中主要含有烯炔类和醇类物质, 叶中主要含有烯炔类和苯环类物质。

4 讨论

本实验研究汉桃叶的部位是干燥后的茎和叶。实验表明, 从汉桃叶茎和叶中鉴定出的挥发油化学成分分别有 50 种(46.01%)和 58 种(60.74%), 两个部位共有的挥发油化学成分为 22 种。从提取成分的测定结果来看, 茎部位挥发油化学成分种类较多, 叶部位所含挥发油化学成分含量最多。汉桃叶茎和叶中含有多种的萜烯类及其衍生物, 虽相对含量不高, 但并不能被完全忽略。汉桃叶的叶中的主要成分是 1a, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 7b-8 氢-1, 1, 4, 7-四甲基-[1aR-(1 α , 4 α , 4a β , 7b α)]-1 氢-环丙基[e] 萹(11.79%)和顺- β -金合欢烯(8.80%), 而其他含量相对较少。萹属于非苯稠环和中环芳香体系, 具有 10 个 π 电子构成的环状共扼体系, 其化学活性相当于一个活泼的芳香化合物, 具有特殊气味^[11], 是汉桃叶挥发油香味的主要来源。顺- β -金合欢烯(8.8%)属于倍半萜类物质。Buchtauer 等^[12]研究单一的芳香化合物和精油被实验动物(小鼠)吸入后产生的作用, 发现顺- β -金合欢烯使注射了咖啡因

的小鼠活动性显著降低,表明该物质有镇静并使人松弛等作用^[13]。汉桃叶茎中的主要成分是[1aR-(1 α ,4 α ,7 β ,7a β ,7b α)]-1 氢-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1 氢-环丙基[e]甘菊环-7-醇(5.62%) 和石竹烯氧化物(5.45%)。Chavan 等^[14]从番荔枝(*Annona squamosa* L.)树皮的石油醚提取物中提取到的石竹烯氧化物,对小鼠进行电热刺激疼痛耐受实验和的小鼠足部肿胀消退实验,结果表明在给药 120 min 时,石竹烯氧化物(25 mg/kg)的镇痛作用达到最大以及石竹烯氧化物(25 mg/kg)对小鼠肿胀的足部有显著的抗炎效果,说明该化合物具有镇痛和抗炎作用^[15]。

Hu 等^[9]对汉桃叶的水提取液和乙醇提取液按化学成分进行了分析,结果表明提取液中主要含皂甙、酚类化合物、挥发油、强心甙、氨基酸、有机酸及糖类等成分。在汉桃叶的挥发油成分中有些物质属于有机酸类,在茎挥发油中存在十八烷酸(0.54%)、6-乙基辛基-3-异己基酯-草酸(0.38%)和 2-乙基己基异己酯-草酸(0.2%);以及叶挥发油中存在乙酸龙脑酯(3.16%)。目前对汉桃叶药理活性的研究主要围绕有机酸类成分,Hu^[16]发现汉桃叶的有效成分是有有机酸类,实验表明有机酸高剂量组具有较强的镇痛、抗炎作用,镇痛抗炎的机制可能与中枢性镇痛和抑制组胺、5-羟色胺和前列腺素等炎症介质的生成和释放等有关。

广西桂林医专制药厂^[16]研究汉桃叶注射液的药理作用,结果表明,汉桃叶的茎和叶的提取方法不同,其镇痛效价不一样。而相同提取方法下,发现批号不同其镇痛强度不一致,这可能与叶茎之间的混合比例不同有关。因此分别研究汉桃叶茎和叶对汉桃叶的深入研究具有重要的意义,本研究初步鉴定了汉桃叶的茎和叶中挥发油化学成分,为进一步研究汉桃叶的药效物质基础提供实验依据。

参考文献

- 1 Shen XD. Chinese medicine sea[M]. Harbin: Harbin Publishing House(哈尔滨出版社),1993:582-583.
- 2 Shen PL, Wang JJ. Quality analysis research of *Schefflera arboricola* Hayata[J]. J Hubei Univ Chin Med(湖北中医药大学学报),2012,14(2):33-34.
- 3 Editorial Committee of "Chinese Materia Medica" of China Administration of Traditional Chinese Medicine. Chinese Materia Medica: Vol 5[M]. Shanghai: Shanghai Scientific &

- Technical Publiser(上海科学技术出版社)1999:5051-5052.
- 4 Liu X, Liu DF, Liu HB, et al. Screening of anti-inflammatory and analgesic extraction from *Schefflera arboricola* Hayata[J]. Anhui Med Pharma J(安徽医药),2011,12:1491-1493.
- 5 Wang Y, Zhang CL, Liu YF, et al. In oleanolic triterpenoid saponins in *Schefflera arboricola* Hayata[C]. Proce 9th Int Conf Nat Org Chem Chin Chem Soc(中国化学会第9届天然有机化学学术会议论文集),2012.
- 6 Xu J. Study on chemical constituents of *Schefflera arboricola* Hayata[D]. Changsha: Hunan University of Chinese Medicine(湖南中医药大学),2006.
- 7 Zhang Q, Sheng J, Zhao YW, et al. Study on glycosides from stems of *Schefflera kwangsiensis*[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药),2012,43:2141-2145.
- 8 Huang J, Ma JX. Extraction of total flavonoids from *Schefflera arboricola* hayata and its analgesic and anti-inflammatory activities[J]. China Pharm(中国药业),2014(22):33-34.
- 9 Hu SP. Study on organic acids in *Schefflera arboricola* Hayata and development of ointment[D]. Beijing: Minzu University of China(中央民族大学),2012.
- 10 Wang YH, Wang HX, Tian HY, et al. Analysis of aroma components of *Blumea balsamifera* (L.) DC. in different seasons by using HS-SPME combined with GC-MS[J]. Food Sci(食品科学),2012(14):166-170.
- 11 Wang ZP, Deng G, Xi CJ. Discussion on the aromaticity of hydrazine and related compounds[J]. Univ Chem(大学化学),2013,28(1):50-55.
- 12 Buchbauer G, Li H, Ye YP. Various methods used in aromatherapy research[J]. Flavour Frag Cosmet(香料香精化妆品),2000(3):35-39.
- 13 Jin ZL, Zhang QX, Pan HT, et al. The aromatic characteristics and healthy effects of the aromatic plants[J]. Hubei Agr Sci(湖北农业科学),2009,48:1245-1247.
- 14 Liu XN, Chen XB, Chen GY, et al. Research progress in bioactivity and synthesis of β -caryophyllene and its derivatives[J]. Chem Ind For Prod(林产化学与工业),2012,32(1):104-110.
- 15 Ye HS, Yang LL, Xiang Y, et al. Determination of the content of the caryophyllene oxide of *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf in GC-MS Method[J]. Biol Chem Eng(生物化工),2016(4):25-27.
- 16 A preliminary study on the pharmacological effects of *Schefflera arboricola* Hagata[J]. J New Med(新医药学杂志),1975(2):42-46.