

苍术属药用植物挥发油成分的组分分析

Component analysis of rhizomes of Chinese *Atractylodes* medicinal plants

韩邦兴¹ 彭华胜² 张玲²

HAN Bang-xing¹ PENG Hua-sheng² ZHANG Ling²

(1. 皖西学院生物与制药工程学院, 安徽 六安 237012; 2. 安徽中医学院药学院, 安徽 合肥 230031)

(1. College of Biological and Pharmaceutical Engineering, West Anhui University, Lu'an, Anhui 237012, China;

2. College of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei, Anhui 230012, China)

摘要:为探索大别山及其东部丘陵地区苍术属药用植物根状茎中挥发油成分与药材之间的关系,对大别山及其东部丘陵地区苍术属药用植物进行连续采样,采用 GC—MS 对 14 个样品的挥发油成分进行分析,运用 SPSS 分析软件对挥发油成分进行聚类分析、主成分比较。结果表明:白术及其过渡类型、北苍术挥发油颜色较浅,低海拔的南苍术挥发油颜色较深;聚类结果表明白术、大别山 600 m 以上的南苍术、江淮丘陵地区以及大别山 600 m 以下的苍术分别聚类;除白术类型外,不同区域样品的苍术醇含量随海拔高度的增加而增加;苍术酮含量随海拔高度的增加而降低。大别山及其东部丘陵地区苍术属药用植物根状茎中挥发油的特点与白术、汉苍术与南苍术区域划分相一致;苍术类群中苍术醇、苍术酮相对含量与海拔之间关系密切。

关键词:苍术属;挥发油;气相色谱—质谱联用;大别山

Abstract: To explore the relationship between the essential oils from the rhizomes of Chinese *Atractylodes* medicinal plants in Dabie Mountains and its eastern hilly regions and the medicinal products. The medicinal plants of *Atractylodes* regions were investigated successively, GC—MS analysis was performed for 14 samples of different areas, and cluster analysis and principal component analysis were carried out by SPSS. Result: The colour of the essential oils of *A. macrocephala*, its transition types and *A. chinensis* was lighter, while of *A. lancea* in low altitude areas it was deeper. Clustering results showed that three categorizations were clustered. *A. macrocephala* was in a group, *A. lancea* distributed above 600 m in Dabie Mountains were in a group, while *Atractylodes* in yangtze-huaihe hilly regions and below 600 m in Dabie Mountains were in a group. Besides *A. macrocephala*, the hinesol content of other samples in different areas increased with increasing altitude, while the atractylone content decreased with altitude. The essential oils characteristics from the rhizomes of Chinese *Atractylodes* medicinal plants in

Dabie Mountains and its eastern hilly regions were consistent with the regional division of Chinese crude drugs “Baizhu”, “Han Cang-zhu” and “Bei Cangzhu”. The hinesol and atractylone contents of the breeds of *Atractylodes* had close relationship with the elevation.

Keywords: *Atractylodes*; essential oil; GC—MS; dabie mountains

大别山及其东部丘陵是苍术属药用植物分布的重要区域,分布有白术、罗田苍术和苍术 3 种苍术属植物。苍术属植物的药用部位是根状茎,挥发油是其活性成分之一,具有解痉镇痛、抗炎、抗病毒等功效^[1,2]。研究认为,大别山海拔 650 m 以上的苍术与江苏茅山等地的苍术在挥发油组成方面存在明显差异^[3,4],而大别山区及其东部丘陵地带的苍术属药用植物性状随海拔高度变化呈现连续过渡^[5]。对于该区域苍术属植物根状茎的挥发油成分的连续过渡性,目前尚未见报道。因此,本研究拟对大别山及其东部丘陵地区苍术属药用植物根状茎的挥发油组分进行研究,通过对挥发油组成、相对百分含量、以及苍术原植物和药材性状特点等进行分析,探讨上述地区苍术挥发油与性状之间是否存在连续过渡,旨在为该地区的苍术属药用植物的资源利用提供一定参考依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

无水硫酸钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;
气质联用仪:Saturn 2200 型,美国 Varian 公司。

1.2 材料

苍术属样品:实地采集 14 个(见表 1),所有样品经安徽中医药大学彭华胜教授鉴定。

1.3 方法

1.3.1 挥发油的提取 样品洗净后于 60 ℃ 左右干燥至恒重,粉碎,过 20 目筛,按 2010 版中国药典一部 XD 甲法提取挥发油^[6],并用无水硫酸钠脱水。

1.3.2 GC—MS 条件

(1) GC 条件:石英毛细管柱(CP-5860, 30 m×0.25 mm);
载气高纯氮;流速 1.0 mL/min;进样口温度 220 ℃;程序升

基金项目:国家自然科学基金(编号:31901972)

作者简介:韩邦兴(1978—),男,皖西学院副教授,博士。

E-mail:hanbx1978@sina.com

通讯作者:张玲

收稿日期:2015—06—21

温:柱温 50℃,以 20℃/min 升至 100℃,再以 6℃/min 升至 220℃;检测器 FID;分流比:50:1。

(2) MS 条件:EI 离子源,电离能量 70 eV,离子阱温度 150℃,传输线温度 280℃,电子倍增管电压 2 400 V^[7]。

1.4 数据处理

所有数据运用 SPSS 11.5 软件进行处理。

2 结果与分析

2.1 苍术属药用植物根状茎样品提取的挥发油颜色

14 种来自于大别山及其东部丘陵地区苍术属药用植物

根状茎样品提取的挥发油颜色见表 1。由表 1 可知,3 种苍术属根状茎中挥发油的颜色呈现淡黄色、橙黄色、红棕色及红褐色 4 种由浅至深的梯度变化。其中南京、巢湖、滁州、桐城等东部丘陵地区海拔 300 m 以下地区的苍术挥发油显色深,为红棕色或红褐色;在大别山区,海拔 600 m 左右的潜山逆水、岳西古坊等地的苍术挥发油颜色较浅,为淡黄色和橙黄色;随海拔升高,在海拔 900 m 及以上区域的岳西明党山的苍术挥发油又显红棕色。白术的挥发油颜色最浅,显淡黄色。同地区栽培的苍术挥发油颜色因种质而异。

表 1 样品来源及其挥发油的颜色
Table 1 Sample source and the color of essential oil

样品编号	种名	采集地	叶	花	类型	海拔	挥发油的颜色
C ₀₁	<i>A. lancea</i>	南京燕子矶	不裂或浅裂	白色	南苍术	20 m,药园移栽	红棕色
C ₀₂	<i>A. lancea</i>	滁州琅琊山	不裂或浅裂	白色	南苍术	200 m,野生	红褐色
C ₀₃	<i>A. lancea</i>	巢湖太湖山	不裂或浅裂	白色	南苍术	100 m,药园移栽	红棕色
C ₀₄	<i>A. lancea</i>	桐城中义	不裂或浅裂	白色	南苍术	220 m,野生	红褐色
C ₀₆	<i>A. lancea</i>	潜山逆水	不裂或浅裂	白色	南苍术	600 m,野生	橙黄色
C ₀₇₋₁	<i>A. lancea</i>	岳西明党山	不裂或深裂	白色	罗田苍术	930 m,野生	红棕色
C ₀₇₋₂	<i>A. lancea</i>	岳西明党山	不裂或深裂	白色	罗田苍术	1 000 m,野生	红棕色
C ₀₈	<i>A. lancea</i>	岳西古坊	不裂或深裂	白色	罗田苍术	633 m,野生	淡黄色
C ₀₉	<i>A. lancea</i>	英山陶家乡英太寨	不裂或浅裂	白色	南苍术	600 m,栽培	淡黄色
C ₂₀	<i>A. lancea</i>	英山陶家河乡	不裂或浅裂	白色	南苍术	600 m,栽培	红褐色
C ₂₁	<i>A. chinensis</i>	英山陶家河乡	不裂或深裂	白色	北苍术	600 m,栽培	橙黄色
C ₂₂	<i>A. chinensis</i>	英山陶家河乡	深裂	白色	北苍术	600 m,栽培	橙黄色
H ₀₁	<i>A. macrocephala</i>	岳西巍岭	羽状深裂	淡紫色	过渡类型	700 m,栽培	淡黄色
B ₁₀	<i>A. macrocephala</i>	潜山逆水	羽状全裂	紫色	白术	800 m,栽培	淡黄色

茅苍术与白术挥发油颜色明显不同,历代本草^[8]中记载白术断面为白色,苍术有朱砂点(朱砂点为苍术根状茎横切面上油室中红棕色挥发油)。白术、过渡类型、北苍术挥发油颜色较浅,而南苍术挥发油颜色较深。这与历代本草记载南苍术断面“朱砂点”一致。

2.2 苍术属药用植物根状茎样品提取的挥发油的主要化学成分

对不同产地的苍术样品进行挥发油成分分析,其总离子流色谱图见图 1(选择 C₀₁样品的总离子流)。

根据计算机质谱数据库 SATURN 和 NIST 检索,对挥发油成分进行鉴定,并用峰面积归一化法计算各化合物的相对百分含量,结果见表 2。

由表 2 可知,各样品挥发油中成分均以倍半萜、烯烃、芳烃、酮类等为主要化学结构类型。但不同样品挥发油中主要成分的相对含量具有明显的区别:南苍术挥发油(除 C₂₀外)中,倍半萜(苍术醇和苍术酮)>烯烃>芳烃>酮类;汉苍术中,倍半萜(苍术醇和苍术酮)>烯烃(芳烃、酮类极少);北苍术中,倍半萜(苍术醇和苍术酮)>芳烃>烯烃>酮类;白术

中,倍半萜及其衍生物(苍术酮、羟基苍术酮和乙酰氧基苍术酮)>芳烃>烯烃>酮类。

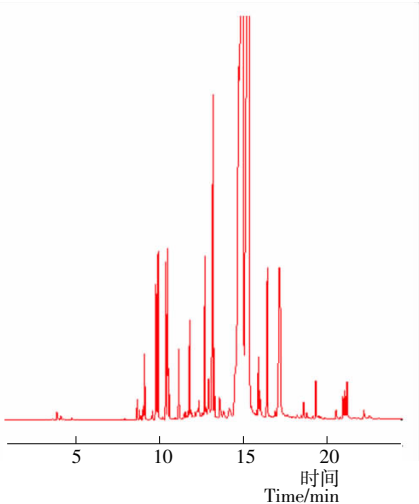


图 1 苍术(C₀₁)挥发油成分的总离子流图
Figure 1 Chemical constituents of the essential oil of *A. lancea* (C₀₁) total ion chromatogram

表 2 14 个样品挥发油中主要化学成分
Table 2 Chemical constituents of the essential oil form *Atractylodes* plants o in 14 samples

化合物	保留时间/ min	相对含量/%													
		C ₀₁	C ₀₂	C ₀₃	C ₀₄	C ₀₆	C ₀₇₋₁	C ₀₇₋₂	C ₀₈	C ₀₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	H ₀₁	B ₁₀
α-蒎烯	3.22					0.09		0.06	5.13					0.07	
α-水芹烯	3.88	0.12					1.43	0.32	0.38		0.05			0.17	
丁子香烯-11	9.13	0.52	0.57	1.22	0.41	0.50	0.05	0.05	0.33	0.12		1.47	0.58		0.27
6s-2,3,8,8-四甲基三环 [5,2,2,(1,6)]-undeo- 2-烯	9.80	1.29	1.42	2.97	0.94	1.14		0.14	0.71	0.23		3.68	1.48	0.48	0.60
1-(5,5-二甲基-1-环戊烯- 1-yl)-2-甲氧基苯	9.93	1.51	1.82	3.64	1.15	1.36	0.17	0.17	0.85	0.28		4.26	1.11	0.58	0.43
绿叶烯	10.39	1.24	1.45	3.08	0.95	1.05	0.08	0.10	0.66	0.19	0.47	3.43	1.30	0.48	0.52
aciphyllene	10.51	1.51	1.22	2.60	0.82	1.08	0.31	0.22	0.69	0.39	0.15	4.40	2.08	1.01	1.08
柏木烯	11.16	0.56	0.43	0.84	0.34	0.41	0.12	0.03	0.26	0.14	0.27	1.41	0.86	0.48	0.55
长叶烯-(V4)	11.46		0.10				0.23	0.13		0.09		1.42	0.05		0.36
十氢-4α-甲基-1-亚甲基- 7-(1-甲基亚乙基)萜	11.80	0.85	0.16	0.58	0.51	1.01	0.25	0.27	0.37	0.28	1.34	2.01	1.24	1.29	6.41
1,2,3,4,4α,5,6,8α-八 氢-4α,8-二甲基-2-(1-甲 基亚乙基)萜	12.71	1.7	0.14	0.78	0.45	0.47	0.22	0.57		0.37	15.21	18.84	3.66	1.89	4.40
β-古芸香烯	12.92	0.65	0.86	0.72	0.69	1.65	11.50	4.94	1.93	7.97	3.00	2.27	0.94	1.50	0.75
1,2,3,4,5,6,7,8-八氢- 1,4-二甲基-7-(1-甲基乙 缩醛)-(1s-cis)-甘菊环烃	13.19	4.47	0.22	0.82	1.01	0.92	0.08	0.64		0.16	2.24	4.60	6.58	12.51	3.51
cubenol	14.16	0.29	0.17	0.36	0.33		1.03	0.90							
γ-萆澄茄烯	14.15					0.63			0.69	1.01		0.27		0.33	
反式-3-乙烯基-3-甲基-2- (1-甲基乙烯基)-6-(1-甲 基乙缩醛)-环己酮	14.73	8.79	3.16	2.26	2.09	2.07	4.19		4.44		3.00	2.16	3.22	0.11	1.63
苍术醇	15.01	27.05	37.01	43.60	44.70	50.81	67.69	78.31	55.08	77.02	38.14	16.21	5.73	39.41	0.81
苍术酮	15.33	38.26	36.81	25.22	36.50	29.55	3.72	4.04	20.95	6.21	27.62	25.38	62.76	27.58	19.28
长叶烯-12	15.41		2.60	1.88	1.93			2.76	1.27	1.12				1.74	
(+)-3,8-二甲基乙烯基- 5-(1-甲基乙烯基)-1,2, 3,4,5,6,7,8-八氢甘菊 环烃-6-酮	16.42	1.50	0.18	0.12	0.38	0.15					0.24	0.31	0.72	0.53	2.50
2-羟基茛	17.14	3.56	7.32	3.18	3.17	1.54					1.53	1.48		0.69	0.40
羟基苍术酮	18.57	0.20		0.13								0.08	0.41		4.13
8,9-二氢长叶烯	19.18										0.18	0.20			1.47
4,5-二氢异长叶烯	19.30	0.34									0.20		0.82		3.03
2-苯甲基苯酚	20.51	0.11													
罗汉松酸	20.92	0.20												0.45	1.69
2-羟基-5-(3-甲基-2-丁烯 基)-4-(1-甲基乙烯基)- 2,4,6-环庚三烯-1-酮	21.04	0.28											0.07		1.81
乙酰氧基苍术酮	21.16	0.42												1.33	16.33
4-苯硝基脞-环己酮	21.85														1.92
苍术烯内酯甲	22.48														3.08

2.3 苍术属药用植物根状茎样品提取的挥发油成分聚类分析

采用 SPSS 11.5 统计软件对以上 14 个样品挥发油中主要化学成分进行聚类分析,结果见图 2。

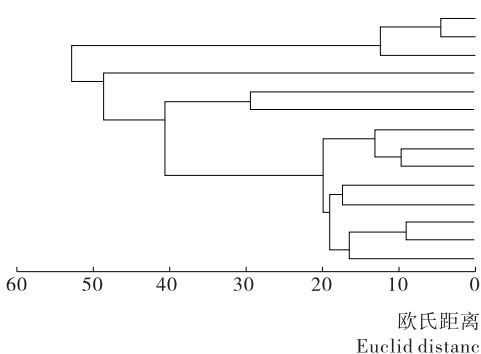


图 2 样品挥发油主成分的聚类分析

Figure 2 Cluster analysis of the chemical composition of essential oils of *A. lancea*

由图 2 可知,14 个样品可以聚为四大类。白术单独聚为一类;江苏南京、安徽滁州、桐城、巢湖等江淮丘陵地区以及大别山潜山、岳西等地 600 m 以下的苍术聚为一类,显示出大别山及东部丘陵海拔 600 m 以下地区的苍术在挥发油组成上具有一致性;大别山 900 m 以上的高海拔山区及西部的野生南苍术聚为一类;湖北栽培的北苍术聚为一类。

2.4 苍术属药用植物根状茎样品提取的挥发油主成分比较

苍术属药用植物的挥发油具有解痉镇痛、抗炎等功效,苍术醇、苍术酮是挥发油主要有效成分^[1-4]。因此,选取苍术挥发油中主成分苍术醇、苍术酮进行比较,结果见图 3。

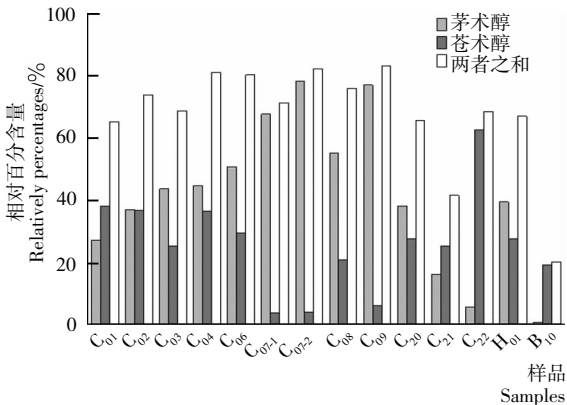


图 3 14 个样品挥发油苍术醇与苍术酮的含量

Figure 3 Contents of hinesol and atractylone of essential oil components in 14 samples

由图 3 可知,不同产地南苍术挥发油中苍术醇与苍术酮的总和都在 60% 以上;北苍术挥发油中两种成分总和稍低,为 41.59%;白术挥发油中两者之和最小,仅为 20.09%。

运用 SPSS 11.5 统计软件对 14 个样品挥发油中苍术醇、苍术酮相对含量进行正态性检验,结果显示 Shapiro-Wike 统计量分别为 0.962($P = 0.777 > 0.05$)和 0.923($P = 0.239 >$

0.05),说明 14 个样品中苍术醇、苍术酮相对含量服从正态分布,成连续性变化。

对 14 个样品挥发油中主成分苍术醇、苍术酮相对含量和海拔高度做散点图和拟合曲线,结果见图 4、5。

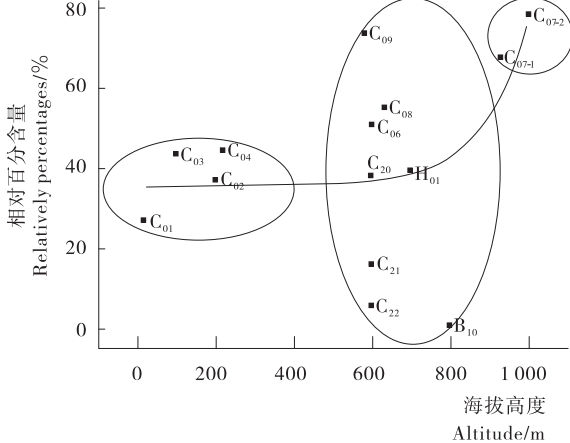


图 4 14 个样品中苍术醇含量和海拔高度之间的散点图及拟合曲线

Figure 4 The scatter diagram and curve fitting between hinesol content and altitude in 14 samples

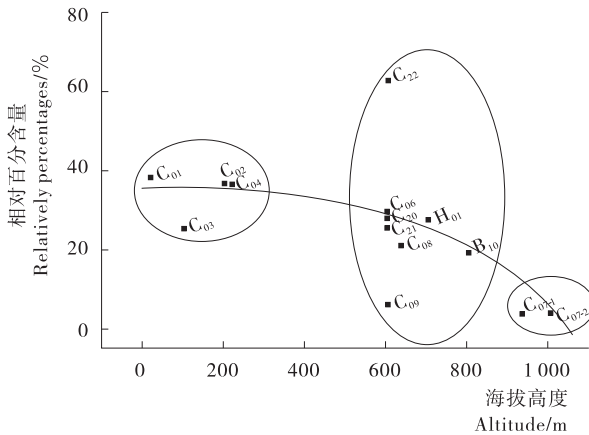


图 5 14 个样品中苍术酮含量和海拔高度之间的散点图及拟合曲线

Figure 5 The scatter diagram and curve fitting between atractylone content and altitude in 14 samples

由图 4、5 可知,按海拔高度可将采样地分为 3 个区域:300 m 以下、600~800 m 和 900 m 以上。苍术醇、苍术酮相对含量与海拔之间具有一定规律性,除白术类型外,不同区域样品的苍术醇含量随海拔高度的增加而增加;苍术酮含量随海拔高度的增加而降低。

运用 SPSS 11.5 统计软件对苍术醇含量和海拔进行回归分析,苍术醇含量和海拔高度之间的关系模型为: $Y = 0.09 \times \exp(X/162.4) + 36.88$ (Y 为苍术醇相对百分含量,%; X 为海拔高度,m; $R^2 = 0.9719$);对苍术酮含量和海拔进行回归分析,苍术酮含量和海拔高度之间的关系模型为: $Y = -0.68 \times \exp(X/253.4) + 35.87$ (Y 为苍术酮相对

百分含量,%; X 为海拔高度,m; $R^2=0.9808$)。两个模型均通过显著性检验($P\leq 0.05$)。

利用 Excel 软件对各样品挥发油中主成分苍术醇、苍术酮相对含量的比值排序后做折线图,见图 6。

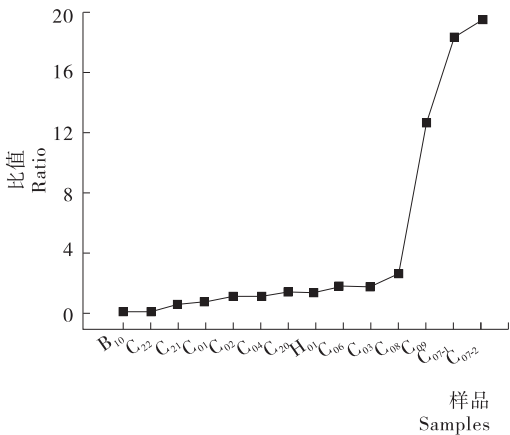


图 6 14 个样品挥发油中苍术醇与苍术酮的比值
Figure 6 The Line chart of Ratio of hinesol content and atractylone content in 14 samples

由图 6 可知,生长于低海拔丘陵地带的苍术挥发油中,苍术醇与苍术酮的比例几乎相当,而生长于高海拔山区的苍术挥发油中,苍术醇与苍术酮的比例相差很大,最大的可达到 19.38 倍。北苍术中苍术醇的含量低于苍术酮,而白术挥发油中几乎不含苍术醇。

对于南苍术,由西向东,随着海拔的逐渐降低,苍术醇与苍术酮的比值呈现连续降低的趋势: C_{07-2} (海拔 1 000 m,比值为 19.38)→ C_{07-1} (海拔 930 m,比值为 18.20)→ C_{09} (海拔 700 m,比值为 12.40)→ C_{08} (海拔 633 m,比值为 2.63)→ C_{06} (海拔 600 m,比值为 1.72)→ C_{04} (海拔 220 m,比值为 1.22)→ C_{02} (海拔 200 m,比值为 1.01)→ C_{01} (海拔 20 m,比值为 0.71)。对于北苍术,此比值降为 0.64 和 0.09。白术中则降至最低,为 0.04。

3 结论

本研究结果显示,白术、过渡类型、北苍术挥发油颜色较浅,而南苍术挥发油颜色较深,这与历代本草记载南苍术断面“朱砂点”一致。从挥发油主成分聚类图可以看出,挥发油成分的聚类结果与药用植物性状也有一定关系:低海拔的苍术为阳生环境,根状茎连珠状横走,断面朱砂点明显;高海拔的罗田苍术为林下阴生环境,根状茎多垂直向下生长,有明显的如意头,断面朱砂点不明显。挥发油主成分聚类分析结果支持胡世林等^[9]将罗田苍术命名为亚种,也与传统将大别山区与低海拔的苍术分别称为“汉苍”与南苍术相一致。但本研究未能更大范围内采集样品,不能探讨邻近地区乃至全中国的术属的挥发油情况,后期将在更大量样品的基础上进一步分析术属的挥发油及性状等方面的关系。

参考文献

- 1 欧阳臻,江涛涛,缪亚东,等.苍术的化学成分、道地性和药理活性研究进展[J].时珍国医国药,2006,17(17):1 936~1 938.
- 2 吉力,敖平,潘炯光,等.苍术挥发油的气相色谱—质谱联用分析[J].中国中药杂志,2001,26(3):182~185.
- 3 郭兰萍,刘俊英,吉力,等.茅苍术道地药材的挥发油组成特征分析[J].中国中药杂志,2002,27(11):814~819.
- 4 郭兰萍,黄璐琦,胡娟,等.基于生物信息分析的苍术挥发油成分变异及其化学型的划分[J].资源科学,2008,30(5):770~777.
- 5 彭华胜,王德群.安徽省术属药用植物过渡类群的居群生物学研究[J].中国中药杂志,2007,32(9):793~797.
- 6 中华人民共和国药典委员会.中华人民共和国药典[S].一部.北京:化学工业出版社,2010:附录 XD:63.
- 7 张玲,徐国兵,彭华胜,等.木瓜类药材中挥发油成分的 GC—MS 分析[J].中药材,2009,32(4):535~538.
- 8 叶显纯.本草经典补遗[M].上海:上海中医药大学出版社,1997:486.
- 9 胡世林,冯雪锋,王玠,等.中国苍术属一新亚种[J].植物分类学报,2001,39(1):84~86.

信息窗

日本研究发现一种乳酸菌 有助减轻痛风

痛风是由于食物中含有的嘌呤在人体内变为尿酸,蓄积在关节等部位而引起的剧烈疼痛。日本一项最新研究显示,特定的乳酸菌能够对嘌呤产生作用,遏制血清尿酸浓度上升。

嘌呤是人体运转必需的物质,海鲜、肉类和啤酒中嘌呤含量较高。摄入大量嘌呤后,人体血清尿酸值会提高,容易出现痛风和高尿酸血症。

东京女子医科大学研究人员将接受治疗的 25 名痛风和高尿酸血症患者分为两组,一组每天两次饮用含有乳酸菌 PA-3 菌株的酸奶,每次 100 g,持续 8 周。另一组作为对照

组,不饮用这种酸奶。对比发现,这种乳酸菌对尿酸浓度的遏制效果非常明显。

这是由于乳酸菌 PA-3 菌株会分解并吸收嘌呤,使其难以被人体直接吸收,由于嘌呤减少,尿酸浓度也得到遏制。在培养皿中进行试验时,研究人员也确认这种乳酸菌能够将嘌呤吸收到菌体内。领导这项研究的东京女子医科大学教授山中寿说,虽然不能完全代替药物,但是利用乳酸菌 PA-3 菌株有望开发出防治痛风的新方法,从而解除饮食限制。

(来源:www.cifst.org.cn)