

茅苍术根茎、须根挥发性成分比较

陈袁袁¹, 陈 雷¹, 王 萌¹, 孙琳棋¹, 邓 娟¹, 黄 晓¹, 陈庆梅², 卫 威³,
万雨露³, 汪文杰¹, 余 坤^{1*}

(1. 湖北中医药大学药学院, 湖北 武汉 430065; 2. 湖北省中医院, 湖北 武汉 430060; 3. 湖北宏图中药
材科技有限公司, 湖北 黄冈 438000)

摘要: **目的** 比较茅苍术根茎、须根挥发性成分。**方法** 制作根茎、须根石蜡切片, 光学显微镜下观察其横切面。水蒸气蒸馏法提取挥发油。GC-MS 法检测苍术素、 β -桉叶醇、茅术醇、苍术酮含量, 并分析挥发性成分。采用多元统计分析软件进行主成分分析及差异代谢物筛选。**结果** 根茎横切面可见大型油室, 须根中可见油细胞。须根挥发油含量占根茎的 24.88%, 共检测出共有成分 55 种、根茎特有成分 2 种、须根特有成分 6 种。根茎中 β -桉叶醇、茅术醇、苍术酮、苍术素含量比例为 22.84 : 1.16 : 2.78 : 1.00, 须根中为 5.59 : 0.22 : 0.97 : 1.00。根茎、须根中挥发性成分具有显著性差异, 组间区分度良好。根据 OPLS-DA 模型筛选出茅术醇、 β -桉叶醇等 12 种差异代谢物。**结论** 茅苍术根茎、须根挥发油成分类似, 但含量不同, 后者综合利用潜力更大。

关键词: 茅苍术; 根茎; 须根; 挥发性成分; GC-MS

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-1528(2024)10-3330-08

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2024.10.024

Comparison of volatile constituents from the rhizomes and fibrous roots of *Atractylodes lancea*

CHEN Yuan-yuan¹, CHEN Lei¹, WANG Meng¹, SUN Lin-qi¹, DENG Juan¹, HUANG Xiao¹,
CHEN Qing-mei², WEI Wei³, WAN Yu-lu³, WANG Wen-jie¹, YU Kun^{1*}

(1. College of Pharmacy, Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan 430065, China; 2. Hubei Provincial Hospital of Traditional Chinese Medicine, Wuhan 430060, China; 3. Hubei Hongtu Chinese Herbal Medicine Technology Co., Ltd., Huanggang 438000, China)

ABSTRACT: **AIM** To compare the volatile constituents from the rhizomes and fibrous roots of *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC.. **METHODS** Paraffin sections of rhizomes and fibrous roots were made, and their transverse sections were observed under an optical microscope. Volatile oil was extracted by hydrodistillation. The contents of atractylodin, β -eudesmol, hinesol and atractyline were detected by GC-MS, and the volatile constituents were analysed. Principal component analysis and differential metabolite screening were performed by multivariate statistical analysis software. **RESULTS** In the transverse section of rhizomes, large oil chambers were observed, while oil cells were found in the fibrous roots. The volatile oil content in the fibrous roots is 24.88% of that in the rhizomes. A total of 55 common components, 2 unique components of rhizomes and 6 unique components of fibrous roots were detected. The ratio of β -eudesmol, hinesol, atractyline and atractylodin in the rhizomes was 22.84 : 1.16 : 2.78 : 1.00, while that in the fibrous roots was 5.59 : 0.22 : 0.97 : 1.00. The volatile constituents in the rhizomes were significantly different from those in the fibrous root, and the groups were well discriminated from each other. Based on the OPLS-DA model, 12 differential metabolites including hinesol and β -eudesmol were screened. **CONCLUSION** The volatile constituents of the rhizomes and fibrous roots of *A. lancea* are similar, but the

收稿日期: 2023-11-06
基金项目: 湖北省自然科学基金 (2022CFB576); 湖北省重点研发计划 (2021BBA261); 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划 (T2022020)
作者简介: 陈袁袁 (1999—), 女, 硕士生, 从事中药资源、品质研究。Tel: 15872692812, E-mail: 2405642978@qq.com
* 通信作者: 余 坤 (1980—), 男, 博士, 教授, 从事中药资源、品质研究。Tel: 13871586853, E-mail: yukun_hbtem@163.com

contents are different, and the latter has a greater potential for comprehensive utilization.

KEY WORDS: *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC.; rhizomes; fibrous roots; volatile constituents; GC-MS

茅苍术 *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC. 为苍术的基原植物之一,以干燥根茎入药,具有燥湿健脾、祛风散寒、明目等功效,用于治疗湿阻中焦、风湿痹痛、水肿、眼目昏涩等^[1]。2020 年版《中国药典》规定,苍术在加工时需撞去须根,但这会造成巨大的资源浪费^[2]。

近年来,已有关于药材根茎、须根化学成分差异的研究。李露等^[3]比较白术主根、须根中白术内酯类成分,发现须根中白术内酯 I 含量高于主根,为其利用提供了科学依据。李春燕等^[4]对黄连根茎、须根、茎、叶化学成分进行检测,发现非药用部位的生物碱含量、生物量、生物积累量较高,具有一定的综合利用价值。但也有研究表明,某些药材的须根不宜与根茎一起入药,彭亮亮等^[5]对关苍术须根、根茎有效成分进行研究,发现两者有相似之处,但不完全相同,且须根多数成分含量低于根状茎,开发利用价值不大。

目前,尚缺乏对茅苍术须根挥发性成分的系统研究,须根、根茎该成分差异也不清楚。因此,本实验以湖北省英山县栽培茅苍术的根茎、须根为对象,比较两者横切面构造、挥发油含量及组成,以及 4 种特征性成分(苍术素、 β -桉叶醇、茅术醇、苍术酮)的含量,以期为其开发利用提供科学依据。

1 材料

植物于 2021 年 10 月采自湖北省英山县陶家河乡詹家河村茅苍术种植基地,经湖北中医药大学刘合钢教授鉴定为菊科植物三年生茅苍术 *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC.。为避免个体差异的影响,选取同一植株的根茎及须根进行分析,共设置 5 个重复。

苍术素对照品(中国食品药品检定研究院,批号 111924-201806,纯度 99.7%); β -桉叶醇对照品(成都普思生物科技股份有限公司,批号 PS010195,纯度 95%);苍术酮对照品(成都克洛玛生物科技有限公司,批号 CHB201124,纯度 98%);茅术醇对照品(四川恒诚致远生物科技有限公司,批号 CJR3686,纯度 98%)。甲醇、无水硫酸钠(国药集团化学试剂有限公司,批号 20210111、20190906)。

ISQ QD-TRACE 1300 气质联用仪(美国

Thermo 公司);KS-600DE 超声波清洗器(昆山洁力美超声仪器有限公司);AL104 分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司);ZNHW-500 mL 智能圆底烧瓶电热套(上海越众仪器设备有限公司);5 mL 挥发油提取器、500 mL 圆底烧瓶(安徽韦斯实验设备有限公司)。

2 方法

2.1 石蜡切片 取新鲜根茎和须根,经固定、脱水、浸蜡、包埋、切片、脱蜡、染色、封片等操作后制成相应切片^[6-7],并在光学显微镜下观察,记录两者油室分布情况。

2.2 挥发油含量测定 参考 2020 年版《中国药典》四部挥发油测定法中的甲法,将根茎和须根粉碎,过 3 号筛,精密称取 15 g 粉末,置于圆底烧瓶中,加 300 mL 水,超声处理 30 min,取出,在 220 ℃下加热回流提取,保持微沸 5 h 至挥发油量不再增加,冷却 1 h 后开启活塞,使挥发油上层液面与零刻度线平齐,记录挥发油体积,EP 管收集挥发油,无水硫酸钠脱水,重复 3 次,计算挥发油平均提取率^[8]。

2.3 挥发油成分检测 采用 GC-MS 法。

2.3.1 对照品溶液制备 精密称取茅术醇、苍术素、 β -桉叶醇、苍术酮对照品各 0.001 0 g,甲醇溶解,置于 10 mL 量瓶中,避光,甲醇定容至刻度,即得。

2.3.2 供试品溶液制备 取根茎、须根粉末各 0.2 g,置于褐色具塞锥形瓶中,加入 6 mL 甲醇,密塞,称定质量,超声(功率 250 W,频率 40 kHz)处理 1 h,冷却至室温,甲醇补足减失质量,充分振荡,0.45 μ m 微孔滤膜过滤,取续滤液,即得。

2.3.3 分析条件 Thermo TG-1701 MS 色谱柱(30 mm $\times$ 0.25 mm,0.25 μ m);不分流进样;载气高纯度氦气(纯度>99.999%),体积流量 1 mL/min;进样量 1.0 μ L;初始温度 60 ℃,以 5 ℃/min 升至 180 ℃,维持 5 min,以 10 ℃/min 升至 300 ℃;进样口温度 320 ℃;电离源温度 320 ℃;四极杆温度 150 ℃;扫描范围 m/z 60~800;溶剂延长 300 s^[9]。采用 NIST 库进行峰匹配,结合相关文献进行成分鉴定,选取峰面积大于 0.1% 且相似度高于 30% 的化合物,峰面积归一法

计算其相对含量^[10]。

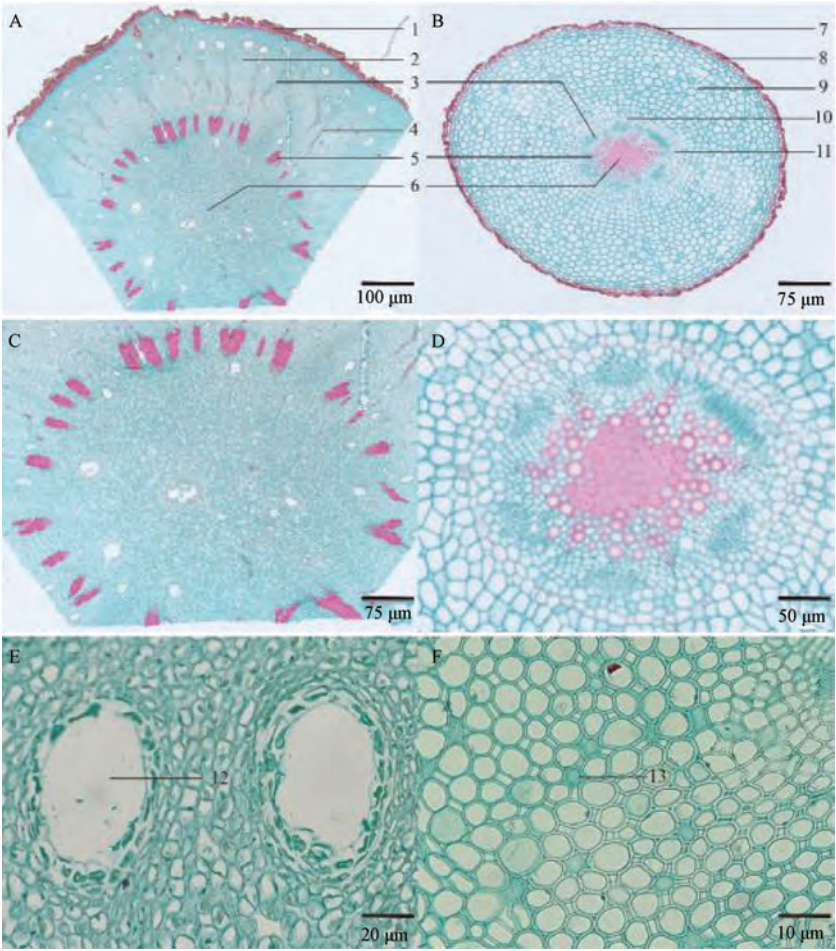
2.4 特征性成分含量测定 取根茎、须根粉末（过 3 号筛）各 0.2 g，按“2.3.2”项下方法制备供试品溶液，在“2.3.3”项条件下进样测定，测得苍术素、苍术酮、茅术醇、 β -桉叶醇峰面积，外标法^[11]计算其含量。

2.5 统计学分析 采用 SIMCA 14.1.0 软件进行主成分分析（PCA）、正交偏最小二乘方判别分析（OPLS-DA），根据后者得到的变量权重（VIP>1， $P<0.05$ ）找到潜在差异成分。采用 GraphPad

Prism 8.0.1 软件作图，将数据进行归类整理。

3 结果

3.1 横切面显微构造 根茎：由外而内可见木栓层、皮层、韧皮部、形成层、木质部及髓部（图 1A）；皮层、髓中分布有多数大型油室（图 1A、1C）；油室储存有挥发油，其边缘可见分泌细胞（图 1E）。须根：典型双子叶植物根构造，横切面可见表皮、皮层及维管柱（图 1B）；皮层较为宽广，其中可见油细胞（图 1F）；横切面中央为辐射型维管束（图 1D）。



注：A 为根茎横切面显微构造，B 为须根横切面显微构造，C 为根茎髓部，D 为须根髓部，E 为根茎油室，F 为须根油细胞。

1. 木栓层 2. 皮层 3. 韧皮部 4. 形成层 5. 木质部 6. 髓 7. 表皮 8. 外皮层 9. 中皮层 10. 内皮层 11. 中柱鞘
12. 油室 13. 油细胞

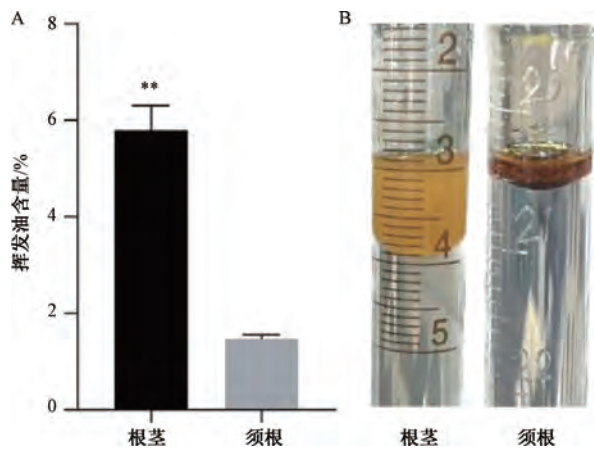
1. cork layer 2. cortex 3. phloem 4. former layer 5. xylem 6. medulla 7. epidermis 8. exoderm 9. mesoderm 10. endoderm
11. cylinder sheath 12. oil chamber 13. oil cells

图 1 茅苍术根茎、须根横切面显微构造

Fig. 1 Microstructures for transverse sections of rhizomes and fibrous roots of *A. lancea*

3.2 挥发油含量 根茎、须根挥发油相对含量分别为 6.15%、1.53%（图 2A），差异具有统计学意义（ $P<0.01$ ）。另外，根茎挥发油呈黄棕色，须根挥发油呈红棕色（图 2B）。

3.3 挥发性成分 根茎中共检测出 57 个化合物，须根中共检测出 61 个，包括单萜、倍半萜、二萜、三萜、烯炔类、苯类、萘类、酯类、含氮化合物、酮类及其他类，根茎、须根共有成分 55 种，相似



注：A 为挥发油含量，B 为挥发油颜色。与须根比较，** $P<0.01$ 。

图 2 茅苍术根茎、须根挥发油含量 (A) 及颜色 (B)

Fig.2 Volatile oil contents (A) and colors (B) of rhizomes and fibrous root of *A. lancea*

比高达 96%，具体见表 1。

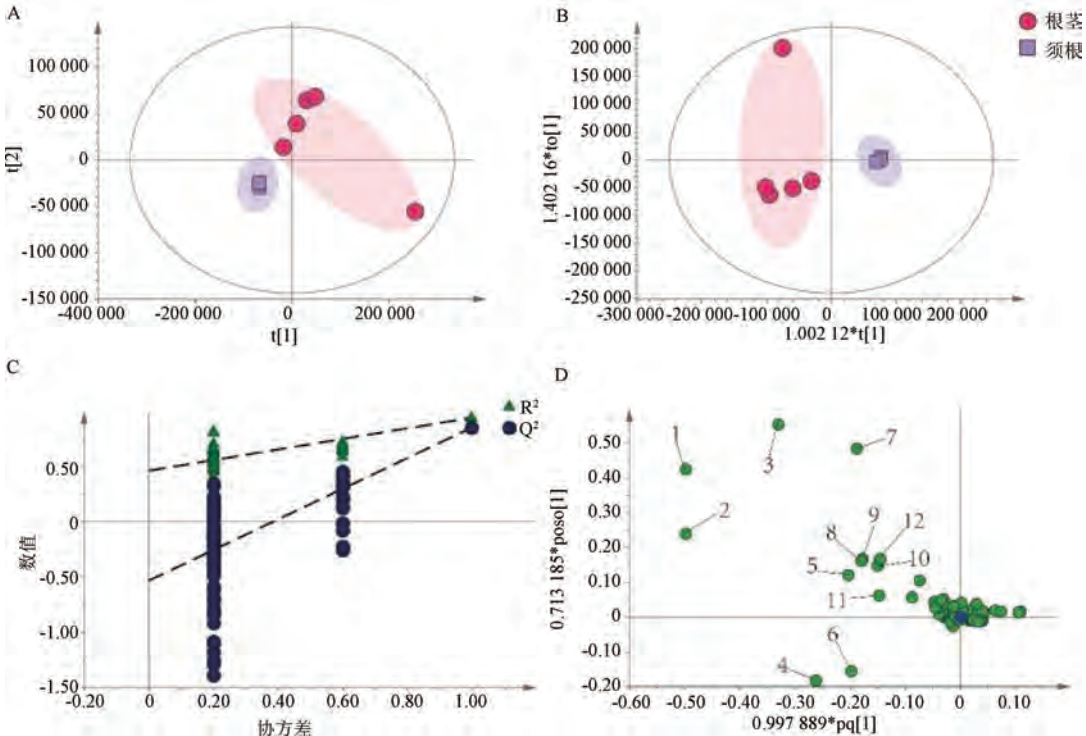
根茎中特有成分有 2 种，分别是 2, 3-二氢-3, 5-二羟基-6-甲基-4 (*H*)-吡喃-4-酮 (0.33%)、5-羟甲基糠醛 (0.20%)；须根中特有成分有 6 种，分别为 β -倍半硅氧烷 (6.17%)、 α -石竹烯

(1.59%)、姜烯 (2.14%)、反式角鲨烯 (0.42%)、棕榈酸甲酯 (0.79%)、modhephene (1.62%)。同时，茅苍术须根中包含了大多数根茎中的成分，但两者差异不大。

3.4 多元统计分析

3.4.1 PCA 所有样品均处于 95% 置信区间内， R^2X 为 0.777，表明模型较可靠，对数据的解释能力较强。由图 3A 可知，根茎、须根分别聚集在某一区域，表明两者挥发性成分具有明显差异，且组间具有良好的区分度。

3.4.2 OPLS-DA 为了找到根茎、须根差异化合物，采用 OPLS-DA 作进一步验证^[12]。由图 3B 可知， $R^2Y=0.94$ ，接近于 1， $Q^2=0.852>0.5$ ，表明模型稳定可靠。根茎和须根各自聚集在某一区域，组间差异较大，进一步印证两者挥发性成分具有显著差异。再对模型进行 200 次置换检测 (图 3C)，左侧随机排列得到的 R^2 和 Q^2 均小于右侧的原始值，且 Q^2 回归线截距为负数，表明不存在过拟合现象，模型有效稳定^[13]。



注：A 为 PCA 图，B 为 OPLS-DA 图，C 为置换检验 ($n=200$)，D 为 OPLS-DA 载荷图。1 为茅术醇，2 为 β -桉叶醇，3 为 2-(6, 10-dimethyl-2-spiro [4.5] dec-9-enyl) propan-2-ol，4 为 (2*R*)-2, 3, 4, 4a, 5, 6, 7, 8-octahydro- α , α , 4a β , 8 β -tetramethyl-2-naphthalenemethanol，5 为对苯基苯甲醛，6 为 1 (5)-guaien-11-ol，7 为 2-naphthalenemethanol，3, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro- α , α , 4a, 8-tetramethyl-, (4*aS*, 8*R*, 8*aR*)-，8 为 2-羟基茚，9 为 4-苯乙烯基吡嗪，10 为 2, 3-dihydro-1*H*-phenalen-1-one，11 为佛术烯，12 为 2-propenal，3-(2-naphthalenyl)-。

图 3 茅苍术根茎、须根多元统计分析

Fig.3 Multivariate statistical analysis of rhizomes and fibrous roots of *A. lancea*

表 1 茅苍术根茎、须根挥发性成分
Tab. 1 Volatile constituents in rhizomes and fibrous roots of *A. lancea*

类型	名称	CAS 号	分子式	相对分子质量	根茎中含量/%	须根中含量/%
单萜类	2-propenal, 3-(2-naphthalenyl) -	20884-05-3	C ₁₃ H ₁₀ O	182.07	11.92	14.64
倍半萜类	β-石竹烯	87-44-5	C ₁₅ H ₂₄	204.19	1.12	6.18
倍半萜类	茅术醇	23811-08-7	C ₁₅ H ₂₀ O	222.20	6.76	3.63
倍半萜类	β-桉叶醇	473-15-4	C ₁₅ H ₂₆ O	224.21	10.06	4.43
倍半萜类	苍术酮	6989-21-5	C ₁₅ H ₂₆ O	216.15	21.69	10.25
倍半萜类	(-)-异丁香烯	118-65-0	C ₁₅ H ₂₄	204.19	1.12	6.18
倍半萜类	石竹烯	13877-93-5	C ₁₅ H ₂₄	204.19	1.12	6.18
倍半萜类	α-石竹烯	6753-98-6	C ₁₅ H ₂₄	204.19	—	1.59
倍半萜类	(+)-7-表-倍半萜烯	159407-35-9	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.29	1.55
倍半萜类	姜烯	495-60-3	C ₁₅ H ₂₄	204.19	—	2.14
倍半萜类	A-香柠檬烯	17699-05-7	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.29	1.55
倍半萜类	巴伦西亚橘烯	4630-07-3	C ₁₅ H ₂₄	204.19	1.55	0.53
倍半萜类	佛术烯	10219-75-7	C ₁₅ H ₂₄	204.19	1.57	1.33
倍半萜类	(2 <i>R</i>)-2,3,4,4a,5,6,7,8-octahydro-α,α,4aβ,8β-tetramethyl-2-naphthalenemethanol	63891-61-2	C ₁₅ H ₂₆ O	222.20	20.59	3.53
倍半萜类	2-naphthalenemethanol, 3,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-α,α,4a,8-tetramethyl-, (4a <i>S</i> ,8 <i>R</i> ,8a <i>R</i>)-	194607-96-0	C ₁₅ H ₂₆ O	222.20	20.98	3.53
倍半萜类	柳杉二醇	4666-84-6	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	240.21	0.13	0.63
倍半萜类	1(5)-guaien-11-ol	13822-35-0	C ₁₅ H ₂₆ O	222.20	2.69	0.59
倍半萜类	2-(6,10-dimethyl-2-spiro[4.5]dec-9-enyl)propan-2-ol	1460-73-7	C ₁₅ H ₂₆ O	222.20	1.55	0.53
倍半萜类	2-naphthalenemethanol, decahydro-8-hydroxy-α,α,4a,8-tetramethyl-	92857-25-5	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	240.21	0.13	0.63
倍半萜类	β-倍半硅氧烷	20307-83-9	C ₁₅ H ₂₄	204.19	—	6.17
倍半萜类	(1a <i>S</i> ,7aβ,7bα)-decahydro-1,1,3aα-trimethyl-7-methylene-1 <i>H</i> -cyclopropa[a]naphthalene	20071-49-2	C ₁₅ H ₂₄	204.19	1.96	1.46
倍半萜类	modhephen	68269-87-4	C ₁₅ H ₂₄	204.19	—	1.62
倍半萜类	bicyclogermacrene, (+)-bicyclogermacrene	24703-35-3	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.43	1.59
二萜类	labdane-6β,13-diol	57397-30-5	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310.29	0.21	1.22
三萜类	乙酸环阿屯酯	1259-10-5	C ₃₂ H ₅₂ O ₂	468.40	0.52	4.74
三萜类	西米杜醇	1615-94-7	C ₃₀ H ₅₀ O	426.39	0.27	1.30
三萜类	4α,14-dimethyl-9β,19-cyclo-5α-ergost-24(28)-en-3β-ol acetate	10376-42-8	C ₃₂ H ₅₂ O ₂	468.40	0.24	2.04
烯炔类	反式角鲨烯	111-02-4	C ₃₀ H ₅₀	410.39	—	0.42
烯炔类	5,8,11-十七碳三炔酸甲酯	56554-57-5	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272.18	0.10	0.40
烯炔类	butanoic acid, 3-methyl-, 2,8-decadiene-4,6-diynyl ester, (<i>E,Z</i>)-(9 <i>Cl</i>)	126665-85-8	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	230.13	0.27	1.00
烯炔类	2 <i>H</i> -1-benzopyran-6-ol, 2-[(3 <i>E</i>)-4,8-dimethyl-3,7-nonadien-1-yl]-3,4-dihydro-2,8-dimethyl-	155661-15-7	C ₂₂ H ₃₂ O ₂	328.24	1.44	0.87

续表 1

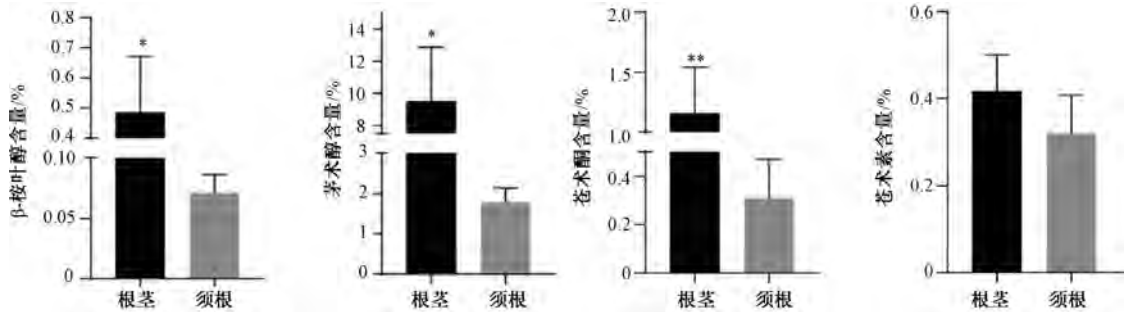
类型	名称	CAS 号	分子式	相对分子质量	根茎中含量/%	须根中含量/%
烯炔类	δ-生育三烯酚	25612-59-3	C ₂₇ H ₄₀ O ₂	396.30	1.44	0.87
烯炔类	benzene, 2-(3,7-dimethyl-2,6-octadienyl)-1,4-dimethoxy-, (Z)-(9CI)	107697-34-7	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	274.19	0.21	1.22
烯炔类	花生四烯酸	1191-85-1	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296.18	0.72	3.94
烯炔类	苍术素	55290-63-6	C ₁₃ H ₁₀ O	182.07	12.10	7.37
苯类	benzenemethanol, 2-[4-(1,1-dimethylethyl)-1-hydroxycyclohexyl]-	66810-78-4	C ₁₇ H ₂₆ O ₂	262.19	0.55	2.53
苯类	4-甲基联苯	644-08-6	C ₁₃ H ₁₂	168.09	0.17	0.35
苯类	2-甲基甲苯	643-58-3	C ₁₃ H ₁₂	168.09	0.31	0.47
苯类	benzene, (4,5,5-trimethyl-1,3-cyclopentadien-1-yl)-	33930-85-7	C ₁₄ H ₁₆	184.13	1.10	2.41
苯类	phenol, 4-(2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)-	91902-42-0	C ₁₃ H ₁₂ O	184.09	1.10	2.41
苯类	3-羟甲基-2-甲基联苯	76350-90-8	C ₁₄ H ₁₄ O	198.10	0.72	3.94
苯类	对苯基苯甲醛	3218-36-8	C ₁₃ H ₁₀ O	182.07	11.56	13.21
萘类	2-异丙基萘	1855-47-6	C ₁₃ H ₁₂	168.09	0.22	0.37
萘类	1-烯丙基萘	2489-86-3	C ₁₃ H ₁₂	168.09	0.29	0.52
酯类	醋酸甲酯	79-20-9	C ₃ H ₆ O ₂	74.04	0.19	0.33
酯类	棕榈酸甲酯	112-39-0	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.26	—	0.79
含氮化合物	N-羟基乙酰胺	22059-22-9	C ₃ H ₆ N ₂ O	74.05	0.19	0.33
含氮化合物	methanediamine, N,N'-dimethoxy-N,N'-dimethyl-	6919-46-6	C ₅ H ₁₄ N ₂ O ₂	134.11	0.19	0.33
含氮化合物	4-isouquinolinecarbonitrile, 3-amino-5,6,7,8-tetrahydro-7-methyl-	146353-62-0	C ₁₁ H ₁₃ N ₃	187.11	0.55	2.53
含氮化合物	甲基胍	598-50-5	C ₂ H ₆ N ₂ O	74.05	0.19	0.33
含氮化合物	4-苯乙炔基吡嗪	39816-19-8	C ₁₂ H ₁₀ N ₂	182.08	11.56	13.21
含氮化合物	7-quinolinol, 7-acetate	64416-61-1	C ₁₁ H ₉ NO ₂	187.06	0.55	2.53
酮类	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮	28564-83-2	C ₆ H ₈ O ₄	144.04	0.33	—
酮类	2,3-dihydro-1H-phenalen-1-one	518-85-4	C ₁₃ H ₁₀ O ₄	182.07	11.56	13.21
酮类	2-乙酰-1-四酮	17216-08-9	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	188.08	0.55	2.53
酮类	oxacyclononadec-10-en-2-one, (10Z)-	80060-76-0	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.24	0.27	0.27
其他类	5-羟甲基糠醛	67-47-0	C ₆ H ₆ O ₃	126.03	0.20	—
其他类	2-羟基苄	2443-58-5	C ₁₃ H ₁₀ O	182.07	11.92	14.64
其他类	1,4-dihydrospiro[1,4-methanonaphthalene-9,1'-cyclopropane]	22003-58-3	C ₁₃ H ₁₂	168.09	0.31	0.39
其他类	bicyclo[5.2.0]nonane, 4-ethenyl-4,8,8-trimethyl-2-methylene-	242794-76-9	C ₁₃ H ₂₄	204.19	1.12	6.18
其他类	1-羟基苄	6306-07-6	C ₁₂ H ₁₀ O	170.07	0.75	3.47
其他类	母菊萸	529-05-5	C ₁₄ H ₁₆	184.13	1.10	2.41
其他类	4-phenanthrenol, 1,2,3,4-tetrahydro-	56179-82-9	C ₁₄ H ₁₄ O	198.10	0.72	3.94

注：—为未检出。

VIP 值>1.0 时, OPLS-DA 对应的载荷图中化合物投影点距离原点越远, 对差异性的贡献越大, 见图 3D。结合 GC-MS 数据, 共鉴定 12 个差异代谢物: 茅术醇、 β -桉叶醇、2- (6, 10-dimethyl-2-spiro [4.5] dec-9-enyl) propan-2-ol、(2*R*)-2, 3, 4, 4a, 5, 6, 7, 8-octahydro- α , α , 4a β , 8 β -tetramethyl-2-naphthalenemethanol、对苯基苯甲醛、1 (5) -guaien-11-ol、2-naphthalenemethanol, 3, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro- α , α , 4a, 8-tetramethyl-, (4a*S*, 8*R*, 8a*R*)-、2-羟基苈、4-苯乙烯基吡嗪、2, 3-dihydro-1*H*-phenalen-1-one、佛术烯、2-propenal, 3- (2-naphthalenyl) -。进一步对差异代谢物进行筛选, 发现 VIP 值>3 的有茅术醇 (3.882) 和 β -桉叶醇 (3.880), 说明两者是区

分根茎、须根挥发性成分的特征性指标, 而其余成分 VIP 值<1, 表明区分能力较弱。

3.5 特征性成分含量 β -桉叶醇、茅术醇、苍术酮和苍术素是茅苍术特征性成分, 四者在根茎、须根中的含量差异见图 4。由此可知, 各成分在根茎中的含量均高于须根中, 前者分别是后者的 5.3、6.8、3.7、1.3 倍; 根茎、须根中 β -桉叶醇、茅术醇含量具有显著性差异 ($P<0.05$), 苍术酮含量具有极显著性差异 ($P<0.01$), 但苍术素含量无显著性差异 ($P>0.05$)。将含量较稳定的苍术素视为 1, 则根茎、须根挥发油中 β -桉叶醇、茅术醇、苍术酮、苍术素平均含量比例为 22.84 : 1.16 : 2.78 : 1.00、5.59 : 0.22 : 0.97 : 1.00。



注: 与须根比较, * $P<0.05$, ** $P<0.01$ 。

图 4 4 种特征性成分含量

Fig. 4 Contents of four characteristic constituents

4 讨论与结论

根茎横切面散有大型油室, 油室较多且分布较广; 须根横切面未发现大型油室, 但能观察到少量油细胞, 表明根茎挥发油含量高于须根, 两者横切面构造的差异是其差异的原因之一。

GC-MS 分析显示, 茅苍术 4 种特征性成分茅术醇、 β -桉叶醇、苍术酮、苍术素在根茎和须根中的相对含量较高, 分别为 6.76%、10.06%、21.69%、12.10% 和 3.63%、4.43%、10.25%、7.37%。研究发现, 根茎、须根挥发性成分组成接近, 但含量差异明显, 与根茎相比, 须根中 β -石竹烯含量较高, 它具有局部麻醉、治疗结肠炎作用^[14-15]。另外, 同属植物白术的根茎、须根中也有很多相同的挥发性成分, 且须根中苍术酮含量较高, 可代替主根入药, 具有较大的开发利用潜力^[16]。

为找出茅苍术根茎、须根挥发性成分的差异, 本实验将 PCA、OPLS-DA 联合使用, 发现两者分别聚集在某一区域, 具有显著性差异。同时, 通过

OPLS-DA 模型中的 VIP 值共筛选出 12 个关键色谱峰, 与载荷图一致, 其中茅术醇、 β -桉叶醇的 VIP 值最大, 并且均是茅苍术挥发油中的主要成分, 其中 β -桉叶醇是其燥湿健脾的活性物质^[17]。由于茅苍术主要有效成分为挥发油, 故茅术醇和 β -桉叶醇可作为区分其根茎、须根挥发性成分的差异性标志物。

在茅苍术根茎中检出 5-羟甲基糠醛, 为果糖等单糖在加热或受 pH 影响脱水形成的醛类; 生苍术含有大量果糖、葡萄糖及少量还原糖、糖苷类物质, 都可能在实验条件下生成 5-羟甲基糠醛^[18], 在其他中药中也有类似情况。例如, 董金石^[19]对熟地黄成分进行分离时发现, 其含有 5-羟甲基糠醛; 贾天宁等^[20]提取狗脊内含物时, 也发现了 5-羟甲基糠醛, 它在植物中广泛存在, 其有效性和毒副作用一直是研究重点^[21-22]。赵颖等^[23]提取山茱萸成分时也分离出 5-羟甲基糠醛, 证明其能保肝、保护血管, 并推测其通过抗氧化发挥作用, 但 2020 年版《中国药典》并未将其作为茅苍术的指

标性成分。

综上所述，茅苍术根茎、须根挥发性成分差异不大，4 种特征性成分在两者中均有检出，但后者含量较低；茅苍术须根具有入药的物质基础和潜力，值得进一步开发利用。

利益冲突：所有作者均申明不存在利益冲突。

参考文献：

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：2020 年版一部[S]. 北京：中国医药科技出版社，2020：161-162.

[2] 高鑫媛，白茹玥，魏金月，等. 中药材苍术种质资源及栽培技术研究进展[J]. 承德医学院学报，2022，39(3)：237-241.

[3] 李 露，邵志愿，吴德玲，等. 白术主根和须根中白术内酯类成分研究[J]. 辽宁中医药大学学报，2020，22(9)：37-41.

[4] 李春燕，张学敏，岳 璐，等. 黄连四个部位中五种生物碱含量和生物积累量分析研究[J]. 中医医学报，2018，46(2)：29-32.

[5] 彭亮亮，邓 君，赵 岩，等. 关苍术须根与根状茎化学组分差异性研究[J]. 人参研究，2011，23(4)：34-36.

[6] 赵亚林，闫青地，冯佳佳，等. 石蜡切片方法的改良[J]. 安徽农业科学，2017，45(32)：6-8.

[7] 陈舒忆，唐 艺，莫我跃，等. 竹叶花椒的石蜡切片方法研究[J]. 科技视界，2020(16)：197-198.

[8] 李佳佳，郑 鹏，顿佳颖，等. 提取-共沸精馏耦合技术与水蒸气蒸馏法提取中药挥发油比较研究[J]. 中国现代中药，2018，20(11)：1436-1439.

[9] 王 萌，瞿彩丽，张 燕，等. 茅苍术根际自毒物质鉴定及其对幼苗生长的影响[J]. 湖北中医药大学学报，2023，25(2)：47-51.

[10] 付 珂，梁 源，徐 敏，等. GC-MS 法分析七十味珍珠丸中挥发油、脂溶性成分[J]. 中成药，2019，41(12)：

3006-3012.

[11] 冯佳鑫，吴玉柱，李思雨，等. 基于色差原理分析茅苍术、北苍术有效成分含量与颜色的相关性[J]. 中国中药杂志，2023，48(8)：2086-2091.

[12] 朱 燕，康显杰，杜伟锋，等. 不同产地於术和白术挥发油成分的 GC-MS 分析[J]. 浙江中医药大学学报，2023，47(4)：337-346.

[13] 庞溢媛，薛立英，郑艳红，等. 基于 UHPLC-MS/MS 代谢组学技术的不同采收期黄芩质量比较研究[J]. 药学报，2017，52(12)：1903-1909.

[14] 陈旭冰，全 诚，陈光勇. β -石竹烯的研究进展[J]. 山东化工，2011，40(7)：34-36.

[15] 张季林，魏惠珍，张 洁. β -石竹烯生物学功能的研究进展[J]. 山东医药，2018，58(38)：110-112.

[16] 易紫容，张睿胤，王佳玲，等. 顶空固相微萃取-气质联用法测定白术不同部位挥发性成分[J]. 天然产物研究与开发，2022，34(10)：1690-1698.

[17] 庄 丹，秦 靖，王慧阳，等. 苍术的药效成分研究进展[J]. 生物加工过程，2021，19(3)：306-313.

[18] 刘苗苗，陈祥胜，陈琪瑶，等. 苍术麸炒过程中 5-羟甲基糠醛的转化机制研究[J]. 中草药，2016，47(8)：1327-1331.

[19] 董金石. 地黄的炮制对 5-羟甲基糠醛含量的影响[J]. 黑龙江科技信息，2017(7)：38.

[20] 贾天宁，刘 芳，陈 鹏，等. 基于指纹图谱结合化学模式识别对狗脊药材的质量评价[J]. 中草药，2023，54(24)：8214-8221.

[21] 江海燕，高杉杉，李 婕，等. 基于质谱成像技术探究 5-羟甲基糠醛肾毒性作用机制[J]. 中国药物警戒，2022，19(2)：142-147.

[22] 鲍 涛. 新疆骏枣中 5-羟甲基糠醛的毒性效应、形成机理及消减技术研究[D]. 杭州：浙江大学，2021.

[23] 赵 颖，张璐欣，李 越. 5-羟甲基糠醛的研究概况[J]. 医学综述，2016，22(17)：3431-3434.