

# 罗布麻和白麻叶中主要化学成分的统计分析

李慕春<sup>1\*</sup>, 王苗苗<sup>1</sup>, 韩飞<sup>1</sup>, 何伟<sup>2</sup>, 翟林红<sup>3</sup>

(1. 新疆维吾尔自治区分析测试研究院, 乌鲁木齐 830046;

2. 新疆阿勒泰戈宝麻有限公司, 新疆阿勒泰 836500;

3. 新疆维吾尔自治区科技发展策略研究院, 乌鲁木齐 830046)

**[摘要]** 目的:研究罗布麻叶和白麻叶中主要共有次生代谢产物的积累,揭示二者主要差异,并阐明一定的规律。方法:在7,8,9月共3个月份,共采集不同生境的罗布麻和白麻叶片33份,应用超高效液相色谱法同时测定叶片中的绿原酸、芦丁、金丝桃苷、异槲皮素、紫云英苷、槲皮素、山柰酚的含量,用描述统计、相关分析、聚类分析进行数学分析。结果:17个白麻样品和16个罗布麻样品中绿原酸含量标准差分别为13.24,12.59 mg·g<sup>-1</sup>,二者金丝桃苷、芦丁、异槲皮素、紫云英苷含量的标准差分别为1.00,4.76,3.62,0.23 mg·g<sup>-1</sup>和0.27,0.82,0.59,0.03 mg·g<sup>-1</sup>;白麻和罗布麻待测组分含量分别呈现为则呈现7月低,8月高,9月低和7月至9月依次增加的整体趋势;33份样品在类间距离等于15时,可以分为4类。结论:从主要成分含量的稳定性考虑,开发时首选罗布麻叶;虽然罗布麻叶和白麻叶的主要成分存在一定差异,但因为生境与采收季节的关系,单纯以主要化学成分的含量不能有效区分罗布麻叶与白麻叶,二者在没有严格要求时,尤其是主要关注实验所考察的这些成分の利用时,可以混用;从种植地域考虑,阿勒泰、吉木乃、伊犁、长春是较佳的选择。

**[关键词]** 罗布麻;白麻;统计分析;次生代谢;绿原酸;黄酮

**[中图分类号]** R284.1;R255 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)02-0062-07

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2018020062

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20171102.1818.008.html>

**[网络出版时间]** 2017-11-02 18:18

## Statistical Analysis of Main Components in Leaf of *Apocynum ventum* and *Poacynum hendersonii*

LI Mu-chun<sup>1\*</sup>, WANG Miao-miao<sup>1</sup>, HAN Fei<sup>1</sup>, HE Wei<sup>2</sup>, ZHAI Lin-hong<sup>3</sup>

(1. Xinjiang Academy of Analysis and Testing, Urumqi 830046, China;

2. Alter Gebaoma Co. Ltd, Alter 836500, China;

3. Xinjiang Academy of Science and Technology for Development, Urumqi 830046, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study on the accumulation of secondary metabolites in leaves of *Apocynum ventum* and *Poacynum hendersonii*, reveal the main difference s between them and clarify certain regularity. **Method:** In July, August and September, 33 samples in different habitats were collected, and then the contents of chlorogenic acid, rutin, hyperoside, isoquercetin, astragulin, quercetin and kaempferol in leaves were detected by ultra performance liquid chromatography (UPLC). Finally, the data were analyzed by descriptive statistics, correlation analysis and cluster analysis. **Result:** The standard deviation of chlorogenic acid content in 17 samples of *A. ventum* and 16 samples of *P. hendersonii* was 13.24 and 12.59 mg·g<sup>-1</sup> respectively, and the standard deviation of rutin, hyperoside, isoquercetin, astragulin, and kaempferol of them was 1.00, 4.76, 3.62, 0.23 mg·g<sup>-1</sup> and 0.27, 0.82, 0.59, 0.03 mg·g<sup>-1</sup>. The main components content in leaves of *Poacynum* displayed low (July) -high (August) -low (September), while *Apocynum* displayed gradual increase in these three months. 33

**[收稿日期]** 20170825(005)

**[基金项目]** 新疆维吾尔自治区科技计划项目(201232123)

**[通信作者]** \*李慕春, 硕士, 副研究员, 从事天然产物研究, E-mail: lmclcy@sina.com

samples with distance between clusters equal to 15, can be divided into four categories. **Conclusion:** Considering from the stability of the main component content, *Apocynum* leaf was preferred in development. Although the main compositions of *Apocynum* leaves and *Poacynum* leaves had certain differences, the content of main chemical composition was not effective to distinguish the *Apocynum* and *Poacynum* because of the influence by habitat and the harvest season. In case of no strict requirements, especially when focusing on the main compounds, they can be used alternatively. Altay, Jeminay, Ili and Changchun would be the better planting areas in respect of planting areas.

[Key words] *Apocynum ventum*; *Poacynum hendersonii*; statistical analysis; secondary metabolites; chlorogenic acid; flavonoid

罗布麻和白麻分别属于夹竹桃科罗布麻属和白麻属<sup>[1]</sup>。罗布麻分布于从东部沿海到新疆的范围, 而白麻则只分布于东经 104 度以西的西北内陆区域<sup>[2]</sup>。虽然分类地区存在差异, 但是在化学成分上具有很大的相似性<sup>[3]</sup>, 二者存在 10 种以上的共有黄酮成分<sup>[4]</sup>, 在实际运用中存在混用现象。有研究表明, 二者在芦丁、槲皮素、金丝桃苷等黄酮含量存在规律性的差异<sup>[5-6]</sup>, 但现有研究尚不全面。考虑到植物次生代谢不仅受限于遗传物质的调控<sup>[7]</sup>, 还受非生物环境以及化学防御、化感作用<sup>[8]</sup>、菌根共生<sup>[9]</sup>等因子的影响, 具有复杂性。因此, 分析二者差异时应将生境、采样时间一起考虑。

根据文献报道, 绿原酸、芦丁、金丝桃苷、异槲皮素、紫云英苷、槲皮素、山柰酚是罗布麻和白麻叶中共有的化学成分<sup>[10-11]</sup>, 采集不同地点、生长期的罗布麻和白麻叶样品, 检测共有成分, 通过统计分析, 将有助于揭示二者差异, 并阐明一定的规律性, 为优质原料产地选择和人工种植提供科学依据。

### 1 材料

罗布麻和白麻由阿勒泰戈宝红麻有限公司在 7, 8, 9 月采集, 采集地点及时间详见表 1。

样品采摘后自然晾干, 由新疆分析测试研究院阿依古丽副研究员鉴定确认分别为夹竹桃科罗布麻 *Apocynum ventum* 和夹竹桃科白麻 *Poacynum hendersonii* 的叶。全部样品用粉碎机粉碎, 每份样品不少于 50 g, 过 60 目筛, 干燥保存。

对照品绿原酸(批号 MUST-11072006, 纯度 ≥ 98%), 紫云英苷(批号 MUST-11092011, 纯度 99.19%), 金丝桃苷(批号 MUST-11122003, 纯度 ≥ 98%), 异槲皮苷(批号 MUST-14070211, 纯度 99.74%), 山柰酚(批号 MUST-11041101, 纯度 98.5%), 槲皮素(批号 MUST-12020101, 纯度 98.13%) 均购自成都曼斯特生物科技有限公司; 芦丁(批号 IDUY81-KD9H, 纯度 92.8%) 购自中国食

表 1 白麻和罗布麻样品编号、地点、采集时间

Table 1 Sample number, location, collection time of *Apocynum ventum* and *Poacynum hendersonii*

分类	编号	地点	月份	分类	编号	地点	月份
白麻	L26	艾比湖	7	罗布麻	L14	阿勒泰种植基地	7
	L25	艾比湖	8		L28	阿勒泰种植基地	8
	L35	艾比湖	9		L11	阿勒泰种植基地	9
	L37	艾比湖	7		L30	阿勒泰盐湖	7
	L7	艾比湖	8		L18	阿勒泰盐湖	8
	L2	艾比湖	9		L24	阿勒泰盐湖	9
	L12	拜城	7		L10	艾比湖	7
	L16	拜城	8		L8	艾比湖	8
	L34	拜城	9		L20	艾比湖	9
	L22	哈密	7		L9	吉木乃	7
	L32	哈密	8		L5	吉木乃	8
	L1	哈密	9		L6-2	吉木乃	9
	L27	伊犁	7		L19	深圳	7
	L3	伊犁	8		L23	深圳	8
	L4	伊犁	9		L21	深圳	9
	L31	长春	7		L38	长春	9
	L15	长春	8				

品药品检定研究院。乙醇(分析纯, 西安三浦化学有限公司), 乙腈、甲醇(色谱纯, 美国 Fisher 公司), 液相色谱用水为超纯水, 其余用水均为去离子水。ACQUITY 型 UPLC 超高效液相色谱仪(美国 Waters 公司)。

### 2 方法与结果

**2.1 样品制备** 取保存的干燥样品粉末约 5.0 g, 精密称定, 置 250 mL 具塞锥形瓶中, 精密加入 70% 乙醇溶液 250 mL, 摇匀, 再密塞, 室温下放置 7 d, 期间每天震荡 1 次, 每次约 20 s。7 d 后, 补足减失质量, 取上清液 5 mL, 过微孔滤膜(0.45 μm) 取续滤液即得。

**2.2 色谱条件**<sup>[12]</sup> 采用 Waters BEH C<sub>18</sub> 色谱柱 (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm), 流动相乙腈(A)-0.2% 乙酸(B) 溶液梯度洗脱 (0~4 min, 5%~14% A; 4~15 min, 14%~23% A; 15~20 min, 23%~35% A; 20~22 min, 35%~55% A; 22~23 min, 55%~5% A; 23~33 min, 5% A), 柱温 30 ℃, 流速 0.29 mL·min<sup>-1</sup>, 检测波长 360 nm。

**2.3 标准曲线** 精密称取各对照品适量, 加甲醇制成含金丝桃苷、山柰酚、紫云英苷、芦丁、异槲皮素、槲皮素质量浓度分别为 320, 244, 206, 200, 190, 180 mg·L<sup>-1</sup> 的黄酮混合对照品溶液, 再依次稀释 2, 10, 20, 50 倍; 精密称取绿原酸对照品适量, 加甲醇制得质量浓度为 924 mg·L<sup>-1</sup> 的对照品溶液, 再依次稀释 2, 10, 20, 50, 200 倍。取不同浓度的对照品溶液按 2.2 项下方色谱条件测定, 以峰面积为纵坐标, 对照品溶液质量浓度为横坐标, 计算被测化合物的线性回归方程。见表 2。

表 2 7 种成分线性回归方程

Table 2 Linear regression equation of 7 compound to be tested

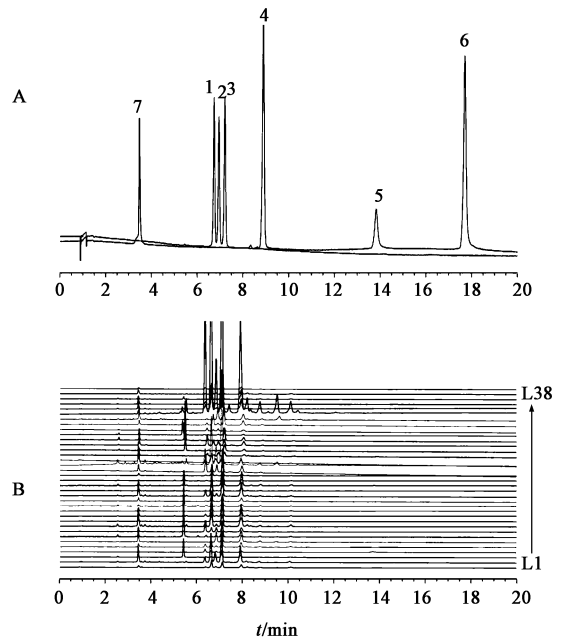
成分	线性回归方程	线性范围/μg	相关系数 r
绿原酸	$Y = 137X + 1\ 240$	4.62 ~ 462	0.998 5
芦丁	$Y = 4\ 480X - 13\ 700$	4.00 ~ 200	0.999 9
金丝桃苷	$Y = 5\ 830X - 22\ 100$	8.00 ~ 160	0.999 8
异槲皮素	$Y = 6\ 090X - 27\ 100$	3.80 ~ 190	0.999 8
紫云英苷	$Y = 7\ 230X + 2\ 530$	4.12 ~ 206	0.999 5
槲皮素	$Y = 6\ 440X - 58\ 800$	4.00 ~ 200	0.999 3
山柰酚	$Y = 12\ 200X - 78\ 700$	11.2 ~ 224	0.999 8

**2.4 含量测定及数据分析** 含量测定按 2.2 项下色谱条件进行, 采用 SPSS 18.0 软件进行统计分析, 使用描述统计、相关分析、聚类分析模块。

**2.4.1 供试样品中 7 种成分的含量** 7 种成分及供试样品 UPLC 色谱见图 1, 各待测组分在此分析条件下均达到基线分离。33 份样品中, 均未检测到山柰酚, 罗布麻叶样品中均未检测到槲皮素。总体而言, 各待测组分在不同地点同一采样时期, 含量变化较大, 即便在同一地点, 不同月份间也有显著的差异。见表 3, 4。

**2.4.2 检测数据描述统计** 通过描述统计分析, 明确整体数据的分布状况, 方便后期统计方法的选择<sup>[13]</sup>, 对数据进行进一步的加工, 以便于发现数据重要的特点<sup>[14]</sup>和趋势<sup>[15]</sup>。

分别对罗布麻和白麻的检测数据进行描述统计分析。偏度系数是描述数据分布对称性的统计



1. 芦丁; 2. 金丝桃苷; 3. 异槲皮素; 4. 紫云英苷; 5. 槲皮素; 6. 山柰酚; 7. 绿原酸; A. 混合对照品; B. 供试品

图 1 罗布麻和白麻样品 UPLC

Fig. 1 UPLC of *Apocynum ventum* and *Poacynum hendersonii* leaves

表 3 罗布麻叶中 5 种成分含量测定

Table 3 Determination results of component in leaf of *Apocynum ventum*

编号	绿原酸	金丝桃苷	芦丁	异槲皮素	紫云英苷
L14	7.88	0.29	0.73	0.85	0.04
L28	4.49	0.25	0.70	0.51	0.00
L11	36.5	1.03	2.59	2.14	0.07
L30	10.4	0.53	1.00	0.80	0.02
L18	43.2	0.37	3.11	2.31	0.09
L24	29.3	0.4	2.49	1.81	0.06
L10	4.20	0.29	0.78	0.61	0.01
L8	9.73	0.29	1.06	0.80	0.03
L20	10.37	0.26	1.86	1.75	0.05
L9	3.03	0.22	0.67	0.55	0.00
L5	14.1	0.28	1.88	0.95	0.02
L6-2	15.3	0.26	1.24	0.79	0.01
L19	6.79	0.21	0.92	0.68	0.01
L23	6.61	0.20	0.94	0.69	0.01
L21	6.74	0.19	0.91	0.63	0.02
L38	29.8	1.06	0.23	1.06	0.07

量<sup>[16]</sup>, 系数大于 0 却小于 1 时为中等偏态分布, 系数大于 1 时为高度偏态分布, 高度偏态分布的数据中值比均值更能体现数据特征; 峰态系数用来反映

表 4 白麻叶中 6 种成分的含量测定

Table 4 Determination results of 6 component in leaf of *Poacynum hendersonii*

编号	绿原酸	槲皮素	金丝桃苷	芦丁	异槲皮素	紫云英苷
L26	8.48	0.49	0.21	0.17	2.77	0.10
L25	5.01	0.00	0.22	0.93	1.03	0.02
L35	7.82	0.00	0.25	0.21	0.57	0.00
L37	8.42	0.00	0.34	1.07	1.33	0.05
L7	5.34	0.00	0.00	0.18	1.28	0.02
L2	0.00	0.48	0.25	0.27	0.25	0.00
L12	2.26	0.00	0.22	0.20	0.62	0.01
L16	13.40	0.00	0.27	0.21	1.28	0.05
L34	9.26	0.00	0.23	0.20	1.12	0.04
L22	1.59	0.00	0.21	0.19	0.70	0.01
L32	2.04	0.00	0.22	0.20	0.73	0.03
L1	4.99	0.00	0.23	0.22	0.00	0.00
L27	0.80	0.00	0.20	0.19	0.42	0.00
L3	56.80	0.00	0.27	0.30	0.38	0.13
L4	9.07	0.00	4.33	19.90	15.60	0.97
L31	4.68	0.49	0.46	0.27	0.51	0.03
L15	20.80	0.00	0.89	0.18	0.99	0.09

数据频数分布曲线顶端陡峭或者扁平程度的指标<sup>[17]</sup>,该系数等于 0,表示与正态分布的陡缓程度相同,若大于 0,则数据分布更为陡峭,若小于 0,则说明数据分布比正态分布更平缓。见表 5。

考察的几种成分含量数据,除罗布麻中紫云英苷含量呈现中等右相偏态分布外,其余均为高度右相偏态分布;根据峰态系数判断,罗布麻叶中紫云英苷含量呈现扁平分布,其余均为尖峰分布。除罗布麻叶中紫云英苷含量数据外,其余各组数据分布偏斜程度大,数据频数分布陡峭,因此在本论文中采用中值反映各成分整体的情况。

比较各组数据标准差发现,白麻中槲皮素、紫云英苷含量数据较为集中,罗布麻中紫云英苷、金丝桃苷含量数据相对比较集中;绿原酸含量是罗布麻和白麻中离散程度最大的数据;白麻中各成分含量数据的离散程度大于罗布麻。由此表明,采集自不同分布地的罗布麻和白麻中化学成分含量变异较大,变化最为突出的是绿原酸含量,白麻中各成分含量数据的标准差均大于罗布麻,表明罗布麻中这几种成分的积累更为稳定。

抽取各成分不同月份含量数据的中值,对罗布

表 5 罗布麻和白麻样品检测数据描述统计

Table 5 Test data description statistics of *Apocynum ventum* and *Poacynum hendersonii* leaves

种类	化合物	N	标准差 /mg·g <sup>-1</sup>	偏度		峰度		中值/mg·g <sup>-1</sup>	
				统计量	标准误	统计量	标准误	统计量	标准差
白麻	绿原酸	17	13.24	3.19	0.55	11.37	1.06	5.34	13.24
	槲皮素	17	0.19	1.87	0.55	1.67	1.06	0.00	0.19
	金丝桃苷	17	1.00	3.91	0.55	15.69	1.06	0.23	0.99
	芦丁	17	4.76	4.10	0.55	16.87	1.06	0.21	4.75
	异槲皮素	17	3.62	3.93	0.55	15.81	1.06	0.73	3.62
	紫云英苷	17	0.23	3.94	0.55	15.88	1.06	0.03	0.22
罗布麻	绿原酸	16	12.59	1.25	0.56	0.31	1.09	10.05	12.58
	金丝桃苷	16	0.27	2.08	0.56	3.38	1.09	0.28	0.27
	芦丁	16	0.82	1.02	0.56	0.05	1.09	0.97	0.81
	异槲皮素	16	0.59	1.23	0.56	0.08	1.09	0.80	0.59
	紫云英苷	16	0.03	0.82	0.56	-0.61	1.09	0.02	0.03

麻和白麻中 7 种化学成分的变化规律进行探索分析,见表 6。发现罗布麻在所检测的成分含量上,表现为 7 月低,8 月高,9 月更高的整体趋势,白麻则呈现 7 月低,8 月高,9 月低的整体趋势。

通过分析还发现,白麻叶样品中,伊犁、艾比湖产地出现高于中值的数据比例较高,罗布麻叶样品

中,阿勒泰盐湖和阿勒泰种植基地出现远高于中值的数据比例较高。

**2.4.3 检测数据的相关分析** 分别对白麻和罗布麻的检测数据进行相关分析,白麻叶中金丝桃苷、芦丁、异槲皮素、紫云英苷含量相互间存在显著正相关 ( $P < 0.01$ ),而槲皮素与其他成分间存在一定的负

表 6 按月份分析白麻和罗布麻叶各化学成分的变化规律

Table 6 According to months analysis in change rules of chemical composition of *Apocynum ventum* and *Poacynum hendersonii* mg·g<sup>-1</sup>

种类	月份	绿原酸		槲皮素		金丝桃苷		芦丁		异槲皮素		紫云英苷	
		中值	标准差	中值	标准差	中值	标准差	中值	标准差	中值	标准差	中值	标准差
白麻	7(n=6)	3.47	3.41	0	0.25	0.21	0.11	0.20	0.36	0.66	0.90	0.02	0.04
	8(n=6)	9.37	20.56	-	-	0.25	0.30	0.21	0.30	1.01	0.35	0.04	0.05
	9(n=5)	7.82	3.87	0	0.21	0.25	1.82	0.22	8.79	0.57	6.76	0	0.43
罗布麻	7(n=5)	6.79	2.93	-	-	0.29	0.13	0.78	0.14	0.68	0.13	0.01	0.01
	8(n=5)	9.73	15.83	-	-	0.28	0.06	1.06	0.98	0.80	0.72	0.02	0.03
	9(n=6)	22.30	12.12	-	-	0.33	0.40	1.06	0.98	1.40	0.61	0.05	0.03

相关;与白麻不同的是,罗布麻中绿原酸与金丝桃苷、芦丁、异槲皮素、紫云英苷相互之间存在显著正相关,芦丁、异槲皮素、紫云英苷之间存在显著正相

关( $P < 0.01$ ),而金丝桃苷与紫云英苷之间存在显著正相关( $P < 0.05$ ),金丝桃苷与芦丁、异槲皮素的相关性未达到显著水平。

表 7 罗布麻及白麻 7 中成分含量相关性分析

Table 7 Simple correlation analysis of 7 component in leaves of *Apocynum ventum* and *Poacynum hendersonii*

种类	成分	绿原酸	槲皮素	金丝桃苷	芦丁	异槲皮素	紫云英苷
白麻(n=17)	绿原酸	1	-0.182	0.038	-0.008	-0.014	0.127
	槲皮素	-0.182	1	-0.101	-0.123	-0.073	-0.099
	金丝桃苷	0.038	-0.101	1	0.982 <sup>2)</sup>	0.967 <sup>2)</sup>	0.982 <sup>2)</sup>
	芦丁	-0.008	-0.123	0.982 <sup>2)</sup>	1	0.985 <sup>2)</sup>	0.985 <sup>2)</sup>
	异槲皮素	-0.014	-0.073	0.967 <sup>2)</sup>	0.985 <sup>2)</sup>	1	0.985 <sup>2)</sup>
	紫云英苷	0.127	-0.099	0.982 <sup>2)</sup>	0.985 <sup>2)</sup>	0.985 <sup>2)</sup>	1
罗布麻(n=16)	绿原酸	1	-	0.658 <sup>2)</sup>	0.726 <sup>2)</sup>	0.863 <sup>2)</sup>	0.898 <sup>2)</sup>
	槲皮素	-	-	-	-	-	-
	金丝桃苷	0.658 <sup>2)</sup>	-	1	0.136	0.445	0.620 <sup>1)</sup>
	芦丁	0.726 <sup>2)</sup>	-	0.136	1	0.890 <sup>2)</sup>	0.644 <sup>2)</sup>
	异槲皮素	0.863 <sup>2)</sup>	-	0.445	0.890 <sup>2)</sup>	1	0.888 <sup>2)</sup>
	紫云英苷	0.898 <sup>2)</sup>	-	0.620 <sup>1)</sup>	0.644 <sup>2)</sup>	0.888 <sup>2)</sup>	1

注: <sup>1)</sup>  $P < 0.05$ , <sup>2)</sup>  $P < 0.01$ 。

2.4.4 检测数据的聚类分析 对检测数据进行因子分析,进行数据降维。以绿原酸、金丝桃苷、槲皮素、异槲皮素、芦丁、紫云英苷 6 种化合物的含量作为变量,变量进行 KMO(Kaiser-Meyer-Olkin)和 Bartlett 球度检验,因子抽取采用主成分法,发现 KMO 值为 0.786, Bartlett 球度检验的统计量为 0,表明所选变量适合进行因子分析。主成分分析各因子解释的总方差见表 8 所示。绿原酸和金丝桃苷两因子的特征值  $> 1$ ,方差贡献率 84.61%,因此提取绿原酸和金丝桃苷作为主成分。

以绿原酸和金丝桃苷因子得分进行聚类分析,分析采用系统聚类法中的离差平方和法(Ward 法),类与类间的距离计算方法采用欧氏距离法

表 8 各成分解释的总方差

Table 8 Accumulated variance of six factors

成分	合计	方差/%	贡献率/%
绿原酸	3.897	64.94	64.94
金丝桃苷	1.180	19.67	84.61
芦丁	0.812	13.53	98.12
异槲皮素	0.069	1.15	99.29
紫云英苷	0.031	0.52	99.81
槲皮素	0.012	0.19	100

(Euclidean 法),因为主成分得分为无量纲数据,故无需对数据进行标准化,直接进行分析,绘制树状图,见图 2。在类间距离等于 15 时,将 33 个样品分

为 4 类, 第一类包含 22 个样品、第二类包含 7 个样品、第三类包含 3 个样品、第四类只有 1 个样品, 根据含量数据来看, 第一类是绿原酸及黄酮含量(所检测黄酮类成分含量加和)都比较平均的样品, 没有突出的数值, 第二类是绿原酸含量最高的 7 个样品, 其中罗布麻样品黄酮含量也最高, 第三类是均为白麻样品, 第四类样品其黄酮含量远超出一般水平。

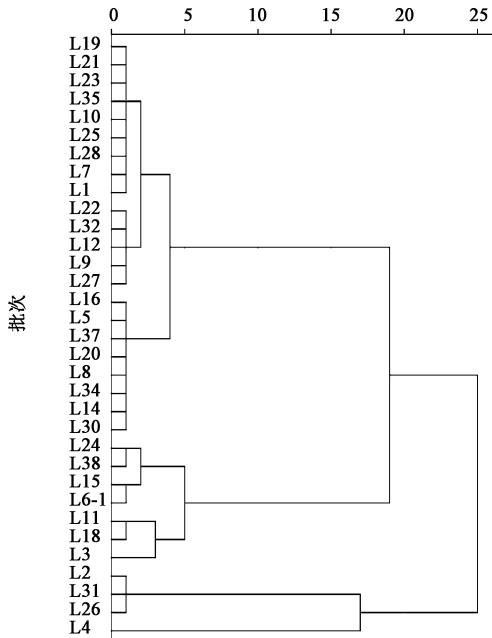


图 2 白麻和罗布麻聚类分析

Fig. 2 Class diagram of clustering analysis of *Apocynum ventum* and *Poacynum hendersonii*

### 3 讨论

通过对 33 个白麻和罗布麻样品中 7 种化学成分含量的测定, 发现在多数样品中未检测到山柰酚和槲皮素, 山柰酚和槲皮素不应继续作为罗布麻和白麻样品质量控制的指标。

植物酚类次生代谢产物对植物与环境之间相互作用及其重要<sup>[20]</sup>, 正如研究发现山柰酚和槲皮素的一系列衍生物在植物受到冰冻和干旱胁迫时, 槲皮素的糖基化衍生物比山柰酚的糖基化衍生物更有利于维持质膜的稳定<sup>[21]</sup>。从植物体内代谢流程来看, 山柰酚在黄酮羟化酶的作用下(F3'H, flavonoid-3-hydroxylase)可以转化为槲皮素, 黄酮糖基转移酶(F3GlcT, flavonoid-3-O-glucosyltransferase)又可将槲皮素转化为不同类型的糖苷<sup>[22]</sup>。生于逆境的罗布麻和白麻体内, 槲皮素和山柰酚尽可能的糖基化以维持磷脂双分子层正常的生理功能, 同时又因为山柰酚存在向槲皮素转化的生物合成途径, 据此推断, 白麻中检测到了槲皮素, 而未检测到山柰酚可能正

是因为植物对逆境的适应。

结合文献对于罗布麻和白麻遗传群体分析结果, 不同地区罗布麻和白麻之间存在比较复杂的亲缘关系<sup>[18]</sup>, 因此罗布麻与白麻在成分含量上有一定的相似, 但是由于群体间的遗传变异以及生境影响, 二者在次生代谢产物的积累上出现显著差异<sup>[19]</sup>。对于罗布麻而言, 阿勒泰盐湖和阿勒泰罗布麻种植基地气候条件一致, 但是土壤条件存在差异, 因此这 2 个产地的药材化学成分也呈现出不同。

罗布麻和白麻中绿原酸与黄酮成分含量相关性不同, 可能是因为绿原酸合成途径存在差异。研究发现植物体内的绿原酸合成可能存在的途径有 3 种<sup>[23]</sup>: 咖啡酰辅酶 A 和奎宁酸生成绿原酸、中间产物咖啡酰葡萄糖苷与奎宁酸生成绿原酸, *p*-香豆酰奎宁酸羟基化生成绿原酸。但是植物体内绿原酸和黄酮生物合成的前体物质均是苯丙氨酸<sup>[24]</sup>, 那么罗布麻和白麻者究竟在那个环节上产生不同的代谢分支造成绿原酸与黄酮含量相关性的差异, 这种差异究竟是遗传因素还是环境因素导致的, 尚待进一步的研究。

罗布麻和白麻所测 7 种化学成分的代谢规律不同, 从 7, 8, 9 月共 3 个月的数据分析看来, 白麻呈现低高低的规律, 而罗布麻呈现逐步升高的趋势。绿原酸与黄酮具有共同的代谢前体, 但是与罗布麻不同, 白麻中绿原酸含量与黄酮含量的相关性没有统计学意义, 二者黄酮成分含量间相关性具有统计学意义。罗布麻中金丝桃苷与芦丁、异槲皮素的相关性未达到显著水平, 可能另有特殊的代谢途径。分析认为, 环境因子对罗布麻、白麻次生代谢产物的积累具有很大影响, 而且白麻比罗布麻更易受环境因子影响。

通过因子分析, 绿原酸和金丝桃苷可以作为 33 个样品的主成分, 按照主成分因子得分进行的聚类分析将 33 个样品在类间距离为 15 时分为 4 类, 从成分含量来看, 第二类和第四类的绿原酸和黄酮含量更高, 从开发利用的角度而言, 阿勒泰种植基地、阿勒泰盐湖、吉木乃的罗布麻, 伊犁和长春的白麻更具有开发价值。

综上, 虽然罗布麻叶和白麻叶的主要成分存在一定差异, 但因为生境与采收季节的关系, 单纯以主要化学成分的含量不能有效区分罗布麻叶与白麻叶, 二者在没有严格要求时, 尤其是主要关注本实验所考察的这些成分的利用时, 可以混用; 从主要成分含量的稳定性考虑, 开发时首选罗布麻叶; 从种植地

考虑,阿勒泰、吉木乃、伊犁、长春是较佳的选择。

[参考文献]

- [1] 马骥,李俊祯,刘新民. 罗布麻与大花罗布麻种子微结构特征[J]. 西北植物学报,2000,20(3):476-479.
- [2] 张绍武,胡瑞林,钱学射. 我国罗布麻分布区的地理区划[J]. 中国野生植物资源,2000,19(4):20-22.
- [3] XIE W, ZHANG X, WANG T, et al. Botany, traditional uses, phytochemistry and pharmacology of *Apocynum venetum* L. (Luobuma): A review [J]. J Ethnopharmacol,2012,141(1):1-8.
- [4] 张语迟,刘春明,刘志强,等. 罗布白麻与罗布红麻的液相色谱-质谱联用分析[J]. 分析测试学报,2009,28(10):1148-1154.
- [5] 李玉薇,王芳,邓倩,等. 罗布麻和大叶白麻中芦丁与绿原酸含量的比较[J]. 时珍国医国药,2012,23(12):2971-2974.
- [6] 石秋梅,邓翻云,吴敏言. HPLC法同时测定新疆产2种罗布麻叶中芦丁、金丝桃苷及异槲皮苷的量[J]. 中草药,2014,45(9):1326-1329.
- [7] 王莉,史玲玲,张艳霞,等. 植物次生代谢物途径及其研究进展[J]. 武汉植物学研究,2007,25(5):500-508.
- [8] 阎秀峰,王洋,李一蒙. 植物次生代谢及其与环境的关系[J]. 生态学报,2007,27(6):2554-2562.
- [9] 苗智,马养民,孔阳,等. 夹竹桃内生真菌 J14 次生代谢产物的分离和抑菌活性[J]. 贵州农业科学,2016,44(1):88-92.
- [10] ZHOU J, SUN J B, XU X Y, et al. Application of mixed cloud point extraction for the analysis of six flavonoids in *Apocynum venetum* leaf samples by high performance liquid chromatography[J]. J Pharmaceut Biomed,2015,107:273-279.
- [11] AN H, WANG H, LAN Y, et al. Simultaneous qualitative and quantitative analysis of phenolic acids and flavonoids for the quality control of *Apocynum venetum* L. leaves by HPLC-DAD-ESI-IT-TOF-MS and HPLC-DAD [J]. J Pharmaceut Biomed, 2013, 85: 295-304.
- [12] 梁珊珊,赵亮,张海,等. 优化的 HPLC-DAD 法同时测定罗布麻中 4 种黄酮类成分的含量[J]. 第二军医大学学报,2011,32(7):759-762.
- [13] Marshall G, Jonker L. An introduction to descriptive statistics: a review and practical guide [J]. Radiography,2010,16(4):e1-e7.
- [14] Pérez-Vicente S, Expósito Ruiz M. Descriptive statistics [J]. Allergol Immunopathol,2009,37(6):314-320.
- [15] Celko J. 31-Descriptive statistics in SQL[M]. Boston: Morgan Kaufmann,2011:555-593.
- [16] 蔡忠建. 对描述性统计量的偏度和峰度应用的研究[J]. 北京体育大学学报,2009,32(3):75-76.
- [17] 韩永志. 统计学在理化检验中的应用第六讲正态分布及其检验[J]. 理化检验:化学分册,2000,36(2):94-95.
- [18] 陈彦云. 不同地区罗布红麻和罗布白麻的过氧化物同工酶分析[J]. 安徽农业科学,2010,38(12):6092-6094.
- [19] 鲁守平,隋新霞,孙群,等. 药用植物次生代谢的生物学作用及生态环境因子的影响[J]. 天然产物研究与开发,2006,18(6):1027-1032.
- [20] Cheyner V, Comte G, Davies K M, et al. Plant phenolics: recent advances on their biosynthesis, genetics, and ecophysiology [J]. Plant Physiol Biochem,2013,72:1-20.
- [21] Popova A V, Hinch D K. Effects of flavonol glycosides on liposome stability during freezing and drying [J]. BBA Biomembr,2016,1858(12):3050-3060.
- [22] Fiol M, Adermann S, Neugart S, et al. Highly glycosylated and acylated flavonols isolated from kale (*Brassica oleracea* var. *sabellica*)-structure-antioxidant activity relationship[J]. Food Res Int,2012,47(1):80-89.
- [23] 徐晓兰. 灵芝三萜和金银花绿原酸生物合成途径关键酶基因的挖掘及分析[D]. 北京:北京协和医学院,2013.
- [24] Petersen M. Current status of metabolic phytochemistry [J]. Phytochemistry,2007,68(22/24):2847-2860.

[责任编辑 顾雪竹]