

木兰属萜类生源途径及其分类学意义

赵利琴

(淮阴师范学院生物系, 江苏淮安 223300)

摘要: 选取木兰科木兰属 15 种植物的 108 种萜类化合物成分作为研究资料, 根据各种萜类化合物成分的结构类型从中找出 34 条可能的生源合成途径, 并将各种生源途径作为数量性状, 用聚类分析的方法得到木兰属各分类群之间的相关系数、作出树形分支图, 根据所含萜类比较复杂成分的比例对该属的演化关系作出推论, 结果表明木兰亚属与玉兰亚属是属于平行演化的两支。

关键词: 木兰属; 萜类; 生源途径; 分类

中图分类号: Q946, Q949 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2005)04-0327-08

The terpenoid biosynthesis pathway in *Magnoloia* and their significance for taxonomy in the genus

ZHAO Li-qin

(Department of Biology, Huaiyin Teachers College, Huai'an 223300, China)

Abstract: In this paper, the author uses 108 kinds of terpenoid components from 15 species of *Magnoloia* as researching data, and finds out 34 kinds of terpenoid biosynthesis pathways in *Magnoloia*. The author has obtained the coefficient of correlation, drawn rescaled distance cluster combine and deduced the evolvement of genus *Magnoloia*, with the method of cluster analysis. Based on the analysis of the more complex structures of Sbugen. *Cymbostemon* and Sbugen. *Magnoloia*, the author points out that the evolution of Sbugen. *Magnoloia* and Sbugen. *Cymbostemon* are paralleled.

Key words: *Magnolia*; terpenoid; biosynthesis; taxonomy

木兰属 (*Magnolia* Linn) 植物约 90 种, 产于亚洲东南部温带及热带。印度东北部、马来群岛、日本、北美洲东南部、美洲中部及大、小安的列斯群岛。我国约有 31 种, 分布于西南部, 秦岭以南至华东、东北。

本属植物种类经济价值较大, 有些种类的树皮作厚朴或代厚朴药用, 花蕾作辛夷药用, 是我国二千多年的传统中药 (刘玉壶, 1996)。关于本属植物的化学成分、药理作用有不少报导, 特别是挥发油 (精油) 成分在本属植物中含量较高。其中萜类化合物占有很大的比例。萜类化合物类型复杂多样, 分布普遍, 但其生源颇为一致, 许多事实证明, 萜类化合物既可用于大分类群的分类指标, 也可用于化学宗的鉴定 (周荣汉, 1988)。近年来, 由于 GC-MS-计算

机联用技术的应用使萜类化合物结构的鉴定得以快速、准确地解决, 因此通过萜类化学成分探讨植物类群间亲缘关系成为可能。本文试图根据该属植物中各种萜类化合物成分的结构类型、生源合成途径, 从动态的角度对属内各类群的亲缘关系进行研究, 以探索利用萜类化合物对木兰属植物进行化学分类的可行性。

1 材料与amp;方法

自 1989 年至今, 北京中医研究院的徐植灵、杨健等研究了木兰属 15 种植物的挥发油成分在不同种的分布 (表 1)。笔者筛选出 108 种萜类化合物,

收稿日期: 2004-06-03 修订日期: 2004-12-18

基金项目: 江苏省教育厅自然科学指导性项目 (03KJD180054)

作者简介: 赵利琴 (1967-), 女, 湖北黄石人, 硕士, 讲师, 植物学专业。E-mail: zhaoliqin@hyte.edu.cn

这些化合物都是应用气相色谱—质谱—计算机联用方法分析测定出的化学成分,并掌握了这些成分在不同物种中的分布规律(表2)。在此基础上,通过查询每种萜类成分的结构式,确定了该属所含萜类的基本骨架,其中单萜的基本母核有7种,其生源途径见图1,倍半萜的基本母核有17种,其生源途径见图2和图3(谭仁祥,2000;高锦明,2003)。选取来源上述母核的生源途径类型作为化学性状,获得原始数据矩阵。应用二值变量,然后进行计算。所采用的数学分析方法是聚类分析(Cluster analysis),应用SPSS(Statistical Product and Solutions)统计分析软件分析,在奔腾Ⅲ型电子计算机上计算。

表1 木兰属研究材料名录
Table 1 Origin of material of *Magnolia*

种名 Species name	产地 Locality	文献 Literature
1 夜香木兰 <i>Magnolia coco</i>	广东顺德	赵敏华,2000
2 馨香木兰 <i>M. odoratissima</i>	云南广南	李玉媛等,1993
3 长喙厚朴 <i>M. rostrata</i>	云南广南	苏世文等,1992
4 厚朴 <i>M. officinalis</i>	广西贺县	苏世文等,1992
5 天女木兰 <i>M. sieboldii</i>	吉林集安	张续成等,1993;季怡萍等,1993
6 滇藏木兰 <i>M. campbellii</i>	云南丽江	徐植灵等,1989
7 凹叶木兰 <i>M. sargentiana</i>	四川马边	徐植灵等,1989;苏中兴等,1992;侯丽琰等,1994
8 武当木兰 <i>M. sprengeri</i>	甘肃康县	徐植灵等,1989;杨健等,1998;吴万征,2000
9 玉兰 <i>M. denudata</i>	安徽怀宁	徐植灵等,1989;杨健等,1998;吴万征,2000
10 二乔木兰 <i>M. soulangeana</i>	云南昆明	丁靖坤等,1991
11 天目木兰 <i>M. amoena</i>	云南昆明	胡一明等,1995a, b;马惠芬等,2001
12 望春玉兰 <i>M. biondii</i>	河南南召	徐植灵等,1989;杨健等,1998;吴万征,2000;陈友地等,1994;张鑫等,1999
13 罗田玉兰 <i>M. pilocarpa</i>	湖北罗田	徐植灵等,1989
14 黄山木兰 <i>M. cylindrica</i>	安徽黄山	胡一明等,1995a, b
15 紫玉兰 <i>M. liliiflora</i>	山东曲阜	胡一明等,1995a, b;李峰等,2000

2 分析结果

经比较发现35种萜类生源途径中(表2),有14条途径是该属的特征途径,即有70%以上的种类含有这些萜类生源途径,具有较强的同源性。使用二值变量的数据相关系数(Correlation coefficient),然后在相关系数矩阵上进行聚类运算得到Q分析结果,作出树形图(Dendrogram)(图4)。聚类运算方法采用分层聚类法中的最邻近法(Naerest neighbor)和欧氏距离平方(Squared Euclidean distance)联用。

树系图表明15个观测量聚合成2大组,8个平行支。刘玉壶1996年在中国植物志中将木兰属分成木兰亚属和玉兰亚属2个亚属,木兰亚属下分为常绿木兰组、皱种木兰组、天女木兰组和荷花玉兰组4个组;玉兰亚属下分为玉兰组、望春玉兰组和紫玉兰组3个组。

本文的结果分析在分亚属以及木兰亚属的分组上都支持刘玉壶的分类系统。如树形分支图上可看出明显分成两大类,长喙厚朴和厚朴的相关系数较大,同属于皱种木兰组;与分属于常绿木兰组的夜香木兰和天女木兰组的木兰同在一大组包含在木兰亚属中。稍有不同的是馨香木兰与玉兰亚属的凹叶木兰的亲缘关系比较近。但玉兰亚属的分组与刘玉壶的分歧比较大,是因为本亚属的各个类群之间的同源性比较大,除了武当木兰、望春玉兰和玉兰外,几乎都处于同一层次上,有待于利用更多的化学成分及生源途径上作进一步的深入研究。

3 讨论

3.1 植物萜类化学成分的生源途径在分类学上的意义

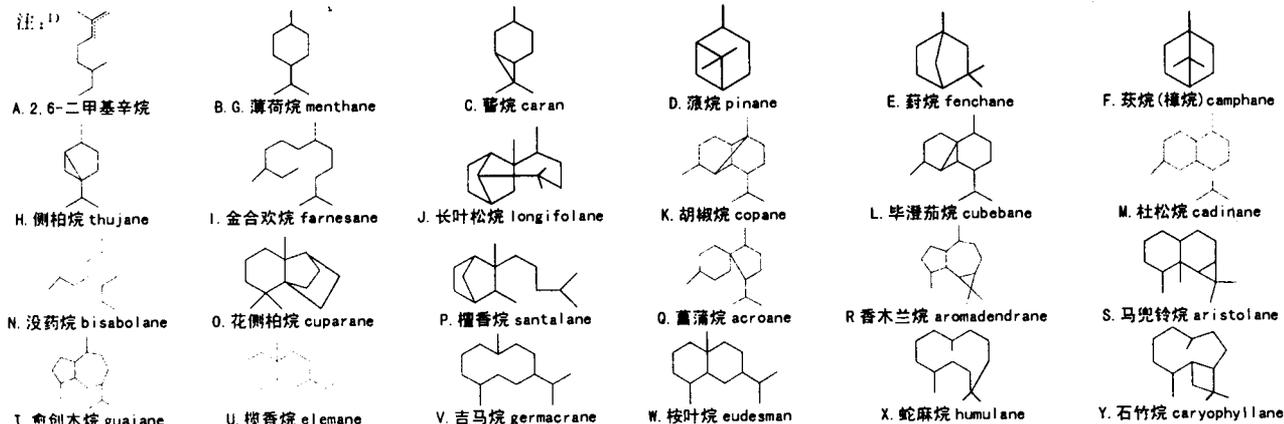
1926年,前苏联科学家依万诺夫(С. л. иванов)发表了“有机物质进行的主要生化规律”: (1)每一种植物在一定的外界条件下,有制造具有本种特征性的各种物质的能力,这些物质就是它的生理生化特性;(2)每一种与其在遗传上有联系的种,具有它们共同的生理生化特性,亲缘关系越近,具有该种的共同性越多,反之则越少;(3)在漫长历史过程中,当生存的外界条件改变时,植物的生理生化特征也改变,这些变化是缓慢的,而往往是添加或改变一些基团(氧化、甲基化、乙基化和苯甲酰化等);(4)这些生理—化学特性的变化,标志着植物的演化路线和进程。

萜类化合物是天然物质中最的一类化合物,类型复杂多样,分布普遍,但其生源颇为一致,近代物理学和化学的迅速发展给植物化学分类学奠定了必要的基础和巨大的动力,用近代物理、化学的分析手段获得了大量的植物成分分析资料,使植物的化学分类成为可能。特别是由于GC-MS—计算机联用技术的应用使植物的挥发油(精油)成分的结构鉴定得以快速、准确地解决,该技术比较成熟,具有完善的计算机自动检索与标准图谱,不同的文献报道都是通过计算机检索与标准图谱对照而得到的,因此具有较大的可比性,而萜类化合物中的单萜和

(续表 2)

基本母核 ¹ Basic framework	化合物名称 Compounds name	植物种类 Plant species															生源途径 Biosynthesis pathway
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
J	长叶(松)烯 longifolene															+	PS2-1
	新异长叶烯 Neoisolongifolene																
K	(古巴烯)胡椒烯 copaene	+	+	+	+			+	+	+	+		+	+		+	PS2-2
倍半萜 2 (Sesquiterpenoid 2)																	
L	毕澄茄油烯 cubebene	+				+			+	+	+		+	+		+	PS2-3
	库贝醇 cubenol								+	+			+				
	异库贝醇 isocubenol									+	+			+			
M	杜松烯(毕澄茄烯) cadinene	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+		+	PS2-4
	异杜松烯 isocadinene								+	+	+						
	杜松醇 cadinol	+	+			+					+	+	+		+	+	
N	香榧醇(榧叶醇) torreyol			+					+								PS2-5
	依兰(油)烯 muurolene	+	+	+	+			+	+	+			+				
	(甜)没药烯 bisabolene		+	+					+	+	+			+	+		
O	(甜)没药醇 bisabolol		+											+			PS2-6
	姜烯 zingiberene					+			+								
	姜黄烯 curcumene							+	+					+			
P	波旁烯 bourbonene								+					+			PS2-7
	波旁醇 bourbanol								+	+				+			
	菠二醇 bournediol					+											
R	檀香烯 santalene			+													PS2-8
	檀紫三烯 santolina triene															+	
	檀香醇(白檀醇)							+									
S	白蒿(考)烯(菖蒲烯) calacorene		+						+	+			+			+	PS3-1
	二氢白蒿烯 calamenene	+							+	+	+		+				
	香木兰烯 aromadene					+											
T	香木兰醇 aromadendrol					+								+		+	PS3-2
	芳萜烯(香橙烯) aromadendrene		+						+	+			+				
	别芳萜烯(异香橙烯) allo-aromadendrene		+						+				+				
U	香柠檬烯(佛手柑油烯) bergamotene		+	+		+			+				+				PS3-3
	香柠檬醇 bergamool	+															
	喇叭醇 ledol(palustrol)				+											+	
倍半萜 3 (Sesquiterpenoid 3)																	
V	马兜铃烯 aristolene															+	PS3-4
	愈创烯 guaiazulene		+	+		+											
	愈创醇 guaiol		+													+	
W	古芸烯 gurjunene								+	+			+				PS3-5
	匙叶枝叶油醇 spathulenol								+	+			+				
	榄香烯 elemene		+			+		+	+	+	+		+	+	+	+	
X	榄香醇 elemol								+	+	+	+	+	+			PS3-6
	吉马烯(大根香叶烯) germacrene	+								+	+					+	
	大根香叶烯-D-醇 germacrene-D-ol									+	+			+			
Y	桉叶醇 eudesmol	+	+	+	+		+	+	+	+	+		+	+	+	+	PS3-7
	香附烯				+	+											
	芹子烯(蛇床烯) selinene		+						+		+						
Z	蛇麻烯(葎草烯) humulene	+				+			+	+	+		+	+	+	+	PS3-7
	石竹烯(丁香烯) caryophyllene	+	+			+			+	+	+	+	+	+	+	+	
	异丁香烯 isocaryophyllene	+		+													
	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide							+	+	+	+		+		+	+	

注: D



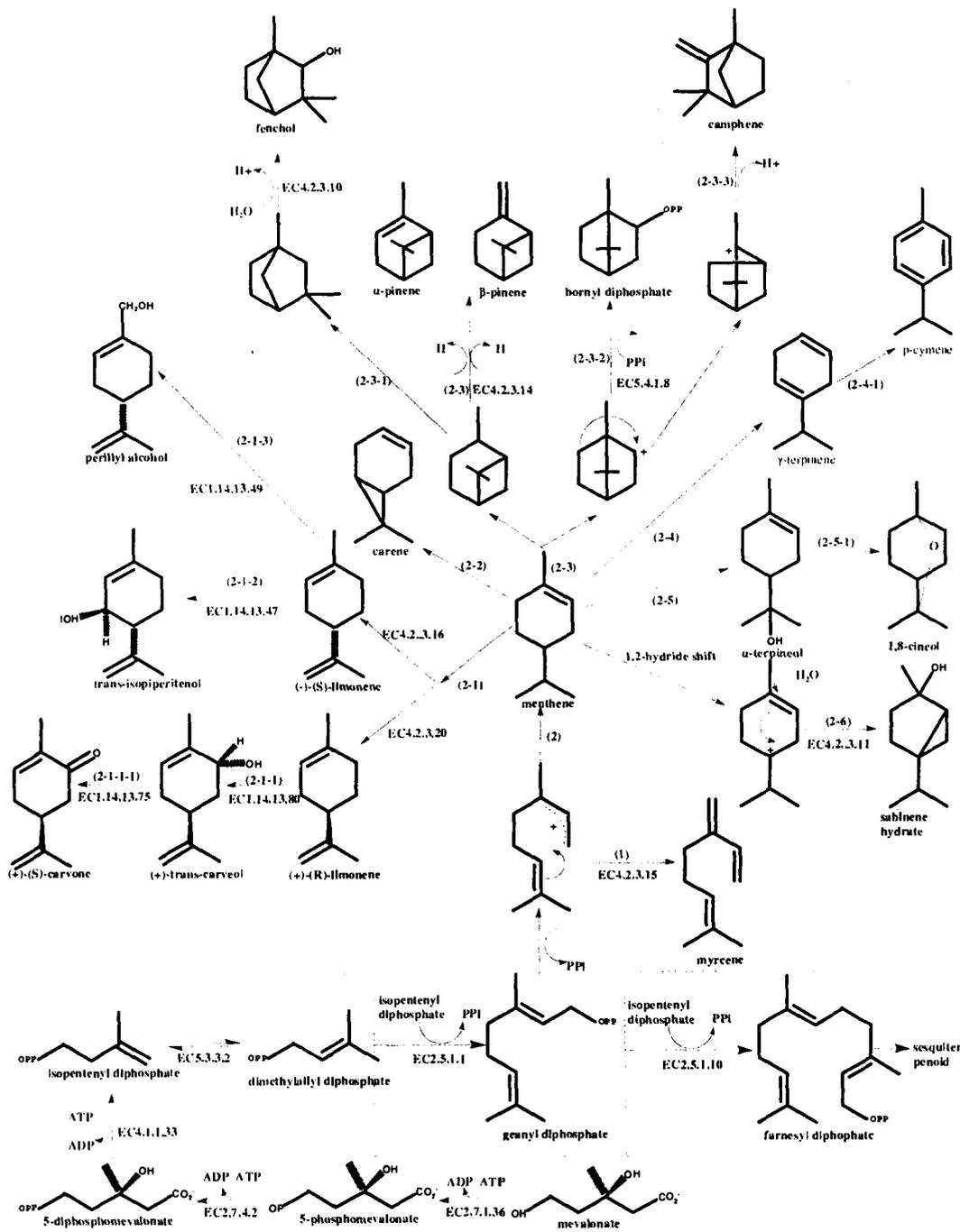


图 1 木兰属单萜生源合成途径
Fig. 1 The monoterpene biosynthesis of *Magnolia*

倍半萜是植物挥发油的主要成分，笔者认为通过萜类化学成分探讨植物类群间亲缘关系具有可行性。

本研究在应用文献数据时遵循下列几个原则：
(1)若有几篇有关同一种植物的化学成分的报道，以检测到存在的文献为准；(2)不考虑含量的多少，以存在某种成分为准；(3)以英文名为准；(4)把某种化

学成分的不同异构体作为一个数量性状处理。因为植物的不同器官、不同的生长期所含的化学成分可能不同，但说明该植物具有合成该种成分的酶以及表达该酶的基因存在，具有遗传基础。其次是某些化学成分含量的大小可以表明该成分在植物体内的生理作用大小，并不一定表明其分类学意义的大小，

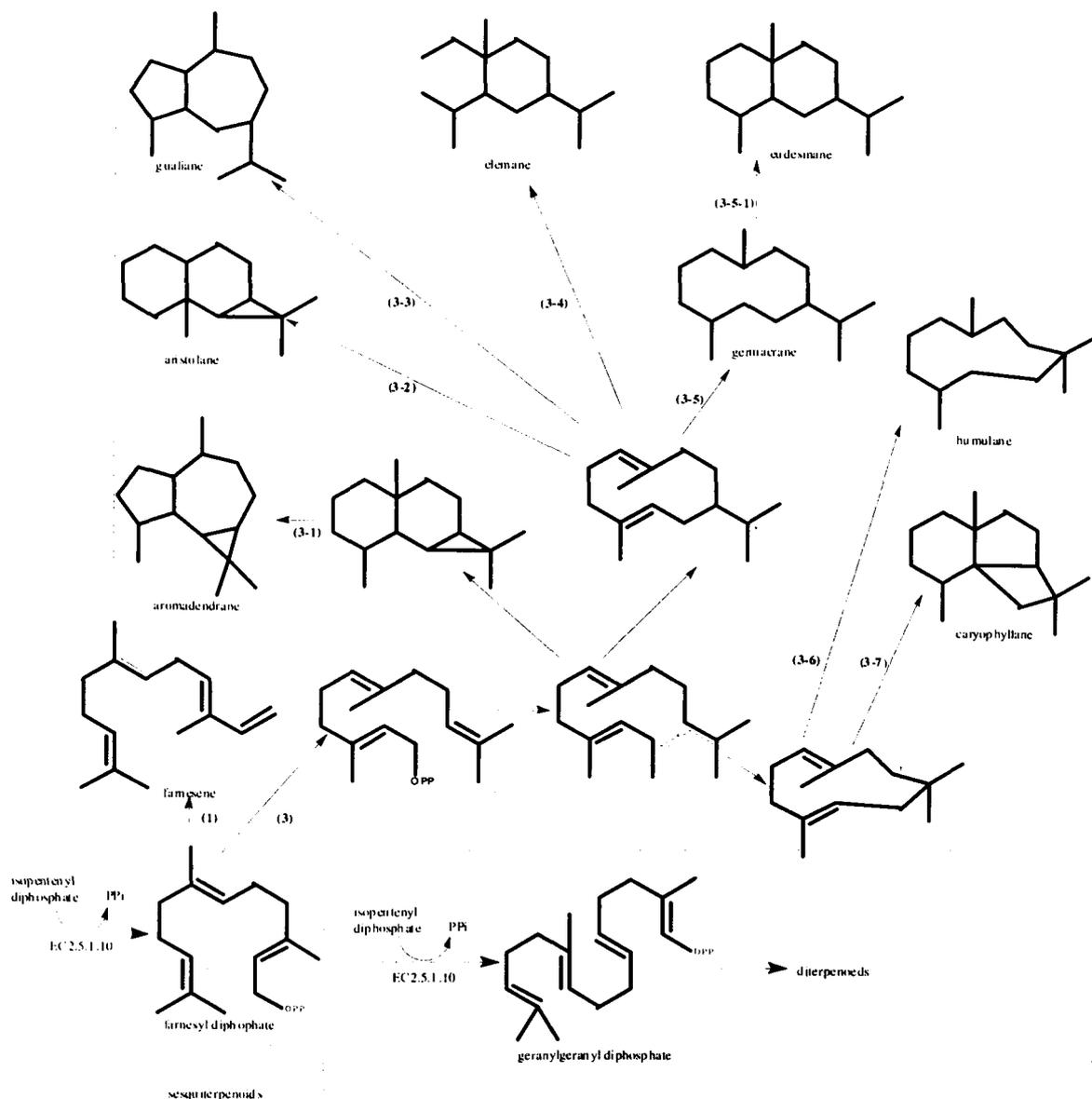


图 3 木兰属倍半萜生源合成途径 2

Fig. 3 The sesquiterpenoid biosynthesis of *Magnolia 2*

类和萜类的生源途径不同,在本研究中没有把苯丙素类成分作为其中的化学数量性状进行研究。萜类化合物都具有异戊二烯(isoprene)的基本单位,都是由最基本前体物乙酰辅酶 A,生成甲瓦龙酸(甲戊羟酸)经焦磷酸异戊烯酯衍化而来,因此萜类可看作是由 2 个或更多的异物二烯以各种方式连接而成的一类化合物。这些说明萜类化合物是一个极古老的化学特征,它在自然界是多变的,不仅因植物种类而不同,而且其自身还可以有多种异构体以及聚合、缩合、氧化等化学作用使其结构具有多样性。对本属

种的水溶性成分研究,尚未见到有关二萜、三萜等更复杂的萜类化合物的报道,这与该属处于被子植物较原始的地位相一致,即较低演化地位的植物只有结构简单的单萜、倍半萜,而在演化地位的植物中能够合成较复杂的二萜、三萜甚至多萜等。本文从动态的角度对属内各类群的亲缘关系进行研究,根据所含萜类比较复杂成分的比例对该属的演化关系作出推论(图 5),各物种之间的亲缘关系与形态特征基本一致,结果表明木兰亚属和玉兰亚属的系统发生可能是平行演化的。说明利用萜类成分对木兰属

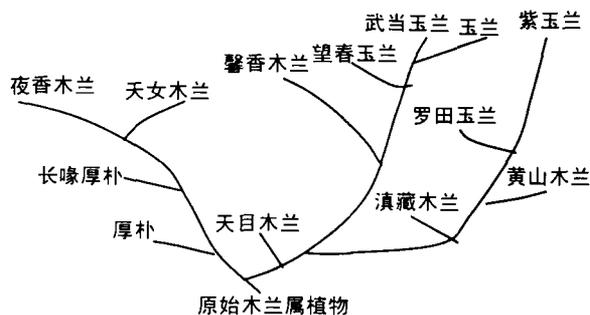


图 4 木兰属 Q 分析树系图
Fig. 4 The dendrogram of Q cluster of *Magnolia* (Magnoliaceae)

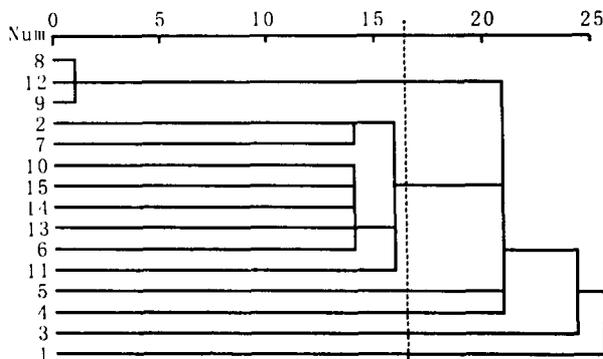


图 5 木兰属演化关系
Fig. 5 Evolutionary relationship of *Magnolia*

植物进行化学分类研究具有可行性。

参考文献:

刘玉壶. 1996. 中国植物志[M]. 第三十卷第一分册. 北京: 科学出版社, 203-231.
 吴万征. 2000. 辛夷挥发油成分的 GC-MS 分析[J]. 中药材, 23(9):538-540.
 苏中兴, 张所明, 候丽琰. 1992. 武当木兰挥发油化学成分研究[J]. 中药材, 15(5):30-32.
 张续成, 赵秉义, 杨文峰. 1993. 天女木兰精油的化学成份及应用[J]. 吉林林业科技, 103(2):13-15.
 赵敏华. 2000. 广东合欢花挥发油化学成分气相色谱-质谱联用分析[J]. 时珍国医国药, 11(7):585.
 胡一明, 武祖发. 1995. 安徽几种辛夷的挥发油成分及其繁殖栽培[J]. 经济林研究, 13(2):26-28.
 胡一明, 武祖发. 1995. 几种辛夷的挥发油成分及其繁殖栽培[J]. 林业科技通讯, 3:41-42.
 周荣汉. 1988. 药用植物化学分类学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1-13, 121-139.
 高锦明. 2003. 植物化学[M]. 北京: 科学出版社, 217-254.
 谭仁祥. 2000. 植物成分分析[M]. 北京: 科学出版社, 386-406.
 Chen YD(陈友地), He YR(何友仁), Li YL(李秀玲), et al. 1994. Study of the chemical constitution of essential oils

from *Magnolia biondii* Pamp. (望春玉兰精油化学成分研究)[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products* (林产化学与工业), 14(4):46-50.
 Ding JK(丁靖培), Ding ZH(丁智慧), Wu Y(吴玉), et al. 1991. The extraction of aroma constituents from fresh flowers of *Magnolia soulangeana* through microwave oven-absorption(微波-吸附法提取朱砂玉兰鲜花香气成分)[J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 13(3):344-348.
 Fu DL(傅大立). 2001. Notes on *Yulania spach* (玉兰属的研究)[J]. *J Wuhan Bot Res* (武汉植物研究), 19(3):191-198.
 Hou LY(候丽琰), Zhang SM(张所明), Su ZX(苏中兴). 1994. The constituents of the volatile oil from the fruits of *Magnolia sprengeri* 武当木兰果挥发油的化学成分研究[J]. *J Lanzhou Medical College* (兰州医学院学报), 20(1):18.
 Ji YP(季怡萍), Yang ZH(杨振华), Li XL(李兴林). 1993. Determination of *Magnolia parviflora* Oil(天女木兰油的分析鉴定)[J]. *Fenxi Huaxue* (Chin J Anal Chem) (分析化学), 21(4):419-421.
 Li YY(李玉媛), Li DX(李达孝), Mao YL(毛云玲), et al. 1993. 云南木兰科香料植物浸膏、精油提取及化学成分研究[J]. *Yunnan Fore Sci and Tech* (云南林业科技), 53(2):2-8.
 Li F(李峰), Tian LJ(田来进), Shao J(邵晶). 2000. Analysis of chemical constituents of essential oil in purple *Magnolia* leaves by gas chromatography-mass spectrometry (紫玉兰叶油化学成分的气相色谱/质谱法分析)[J]. *Chin J Anal Chem* (分析化学), 28(7):829-832.
 Ma HF(马惠芬), SiMa YK(司马永康), Xiang W(项伟). 2001. Composition analysis of the volatile chemicals in *Magnolia amoena* (天目木兰的挥发性化学成分)[J]. *Forestry Sci and Technology* (云南林业科技), 97(4):65-67.
 Su SW(苏世文), Xu CQ(许春泉), Sui CH(隋长惠), et al. 1992. Analysis of the active components of Chinese drug "hou-po" and its similars(中药厚朴及其类似品的有效成分分析)[J]. *J Shenyang College of Pharmacy* (沈阳药学院学报), 9(3):185-190.
 Xu ZL(徐植灵), Pan JG(潘炯光), Zhao ZZ(赵中振). 1989. Study on the volatile oil from *Flos Magnolia* (辛夷挥发油的研究)[J]. *Zhongguo Zhongyao Zazhi* (中国中药杂志), 14(5):294-296.
 Yang J(杨健), Xu ZL(徐植灵), Pan JG(潘炯光), et al. 1998. Analysis of constituents of essential oils from *Flos Magnoliae* (辛夷挥发油的成分分析)[J]. *Zhongguo Zhongyao Zazhi* (中国中药杂志), 23(5):295-297, 320.
 Zhang X(张鑫), Mao DB(毛多斌), Zhang JS(张峻松), et al. 1999. Study on the chemical constituents of volatile oil of different partial *Magnolia liliiflora* (辛夷不同部位挥发油化学组分的对比研究)[J]. *J Zhengzhou Institute of Light Industry* (郑州轻工业学院学报), 14(3):24-26.
 Zhang B(张冰). 2001. Systematic development of *Magnolia* (木兰属(*Magnolia*)系统发育探讨)[J]. *Guihaia* (广西植物), 21(3):195-197.