维普资讯 http://www.cqvip.com

广 西 植 物 Guihaia 27(2):272 — 276 2007 年 3 月

八角属萜类成分及其化学分类意义

赵利琴，罗玉明

（淮阴师范学院 生物系，江苏 淮安 223000）

摘 要：以八角属植物中所含的萜类成分为基础，把各种萜类成分按照其所属的基本骨架类型进行整理，将各种骨架类型萜类的总含量作为数量性状，采用 SPSS 系统进行聚类分析研究，作出八角属的树形分支图。结合八角属的形态特征和地理分布探讨八角属的化学分类意义。

关键词：八角属；萜类；基本骨架；化学分类

中图分类号：Q946 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-3142(2007)02-0272-05

The terpenoids and their chemotaxonomic significance in *Illicium*

ZHAO Li-Qin, LUO Yu-Ming

(*Department of Biology, Huaiyin Teachers College*, Huai'an 223000, China)

Abstract: Based on the amount of terpenoids in *Illicium*, put various kinds of terpenoids in order by affiliated basic skeleton, the total contents of terpenoids in various kinds of basic skeleton type as the quantity property, utilized cluster analysis via SPSS and drew dendrogram of *Illicium*. The chemotaxonomic siganificance of *Illicium* by comparing with the morphological characters and geographical distribution of *Illicium* was studied.

Key words: *Illicium*; terpenoids; basic skeleton; chemotaxonomic significance

八角属(*Illicium* Linn)植物近 50 种，仅分布于北半球，大多数分布在亚洲东部、东南部(中国、日本、印度东北部、中南半岛、马来半岛、印度尼西亚和菲律宾)，少数分布在北美洲东南部和中南美洲(墨西哥东部、古巴、海地和安的列斯群岛)。我国有 28 种，2 变种，产西南部、南部至东部(刘玉壶，1996)。

该属植物富含挥发油，化学成分十分丰富，有众多的生物活性成分，其中有多种类型的单萜和倍半萜。自 1988 年开始，许多学者研究分析了八角属植物的化学成分(刘慧等，1989；杨春澍等，1990，1991，1992；黄建梅等，1994，1996a，b，c；Huang 等，1996；王嘉琳等，1994a，b；黄平等，1996；Isao 等，1997；Lai-King 等，1997，1998a，b，c；Yokoyama 等，2003)。关于本属植物的化学成分和药理研究虽有不少报导，但利用八角属的化学成分对中国八角属植物化学系统的研究并不多见。

在八角属中，各种植物具有的形态分类学性状及性状差异与被子植物木本多心皮类的其它类群相比较要少得多，在分类时不容易掌握(林祁，2001)。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，1998)。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，使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基本结构类型对属内各类群的亲缘关系进行研究，将萜类成分的基本骨架及其含量作为数量性状

收稿日期：2005-03-22 **修回日期**：2006-02-12

基金项目：江苏省教育厅自然科学基金[Supported by the Natural Science Foundation of Education Department of Jiangsu Province (03KJD180054)]

作者简介：赵利琴(1967-)，女，湖北黄石人，在读博士，副教授，主要从事植物生物学和生态学的教学和科研工作。

维普资讯 http://www.cqvip.com

进行聚类分析(Cluster analysis)，用 SPSS(Statistical Product and Solutions)统计分析软件分析，以探讨对八角属植物进行化学分类的可行性。

1　植物样品来源产地

八角属植物中已见化学成分报道的植物种类及产地见表 1，共有 21 种，其中包含 2 变种，28 个样品，分析样品主要为果实，少部分为树皮(用 P 作后缀区别)。

2　八角属萜类成分的结构特征

在八角属植物中存在的萜类成分有单萜、倍半萜、二萜和三萜及其含氧衍生物其基本骨架见图 1～3(谭仁祥，2002；高锦明，2003；徐任生，2004)。

2.1 单萜 (monoterpenoids)

八角属中存在的单萜有无环单萜、单环单萜和双环单萜及其含氧衍生物，无环单萜的基本骨架是 2,6-二甲基辛烷(图 1:1)，单环单萜的基本骨架只有薄荷烷一种(图 1:2)，双环单萜的基本骨架有桉叶素类、侧柏烷、蒈烷、蒎烷、葑烷和莰烷[樟烷]等 6 种(图 1:3～8)。

表 1　八角属植物种类材料来源及产地

Table 1　The origin of material of *Illicium*

编号 No.	种名 Species	产地 Locality	文献 Literature
1	假地枫皮 *Illicium jiadifengpi*	广西龙胜 Longsheng,Guangxi	黄建梅等,1996；黄平等,1996；Lai-King Sy,1998b
2	百山祖八角 *I. jiadifengpi*	浙江庆元 Qingyuan,Zhejiang	杨春澍等,1992
3	闽皖八角 *I. minwanense*	安徽休宁 Xiuning,Anhui	杨春澍等,1992；王嘉琳等,1994；Yokoyama R,2003
4	白花八角 *I. Anisatum*[莽草]	日本长崎 Nagasaki,Japan	刘慧等,1989；Isao Kouno,1997；
5	中缅八角 *I. burmanicum*	云南怒江 Nujiang,Yunnan	黄建梅等,1996
6P	大花八角 *I. macranthum*[皮]	四川南川 Nanchuan,Sichuan	杨春澍等,1990
7a	野八角 *I. simonsii*	四川筠连 Junlian,Sichuan	刘慧等,1989；杨春澍等,1991
7b	野八角 *I. simonsii*	四川南川 Nanchuan,Sichuan	杨春澍等,1991,1992
7c	野八角 *I. simonsii*	贵州水域 Shuiyu,Guizhou	杨春澍等,1991,1992
8	文山八角 *I. tsaii*	云南文山 Wenshan,Yunnan	杨春澍等,1992
9	披针叶八角 *I. lanceolatum*	浙江淳安 Chun'an,Zhejiang	刘慧等,1989
9P	披针叶八角 *I. lanceolatum*[皮]	浙江淳安 Chun'an,Zhejiang	杨春澍等,1990
10	滇南八角 *I. modestum*	云南文山 Wenshan,Yunnan	黄建梅等,1996
11	短柱八角 *I. brevistylum*	广西金秀 Jinxiu,Guangxi	黄建梅等,1996
12a	大八角 *I. majus*	广西桂林 Guilin,Guangxi	刘慧等,1989；黄平等,1996
12P	大八角 *I. majus*[树皮]	广西兴安 Xing'an Guangxi	杨春澍等,1990；黄平等,1996
12b	大八角 *I. majus*	云南屏边 Pingbian,Yunnan	黄建梅等,1996；黄平等,1996
13P	地枫皮 *I. difengpi*[树皮]	广西马山 Mashan,Guangxi	杨春澍等,1990
13	地枫皮 *I. difengpi*	广西河池 Hechi,Guangxi	王嘉琳等,1994
14	厚皮香八角 *I. ternstroemioides*	海南吊罗山 Diaoluoshan,Hainan	杨春澍等,1992
15	红花八角 *I. dunnianum*	广西龙胜 Longsheng,Guangxi	杨春澍等,1992；黄建梅等,1996；黄平等,1996；Lai-King Sy,1997
16	红茴香 *I. henryi*	江西庐山 Lushan,Jiangxi	刘慧等,1989
16P	红茴香 *I. henryi*[树皮]	江西庐山 Lushan,Jiangxi	杨春澍等,1990
17	多蕊红茴香 *I henryi*	四川巫溪 Wuxi,Sichuan	刘慧等,1989
18	短梗八角 *I. pachyphyllum*	广西龙胜 Longsheng,Guangxi	黄建梅等,1994
19	小花八角 *I. micrathum*	云南屏边 Pingbian,Yunnan	黄建梅等,1996
20	八角茴香 *I. verum*	广西南宁 Nanning,Guangxi	刘慧等,1989；Lai-King Sy,1998a
21	缙云八角 *I. jingyunensis*	四川缙云山 Jinyunshan,Sichuan	黄建梅等,1994

2.2 倍半萜 (sesquiterpenoids)

八角属植物中存在的倍半萜有无环倍半萜、单环倍半萜、双环倍半萜和三环倍半萜及其含氧衍生物以及倍半萜内酯。八角属植物中的无环倍半萜的基本骨架有金合欢烷(farnesane)，见图 2:9；单环倍半萜的基本骨架有 4 种，分别是没药烷(bisabolane)、蛇麻烷(humulane)、吉马烷(germacrane)和榄香烷(elemane)，见图 2:10～13；双环倍半萜的基本骨架有 11 种，分别是杜松烷(cadinane)、桉叶烷(eudesmane)、菖蒲烷(acroane)、丁香烷(石竹烷)(caryophyllane)、佛手柑烷(berganmotane)、愈创木

维普资讯 http://www.cqvip.com

烷(guaiane)、韦得烷(widdrane)、花侧柏烷(cuparane)、雪松烷(himachanlane)、檀香烷(santalane)和查米烷(chamigrane),见图 2:14～24;三环倍半萜的基本骨架有 6 种,分别是橄榄烷(maliane)、毕澄茄烷(cubebane)、依兰烷(ylangane)、胡椒烷(copane)、香木兰烷(aromadendrane)和柏木烷(cedrane),见图 2:25～30;八角属中倍半萜内酯的基本骨架有 prezizaane 烷,裂环-prezizaane 烷,见图 2。

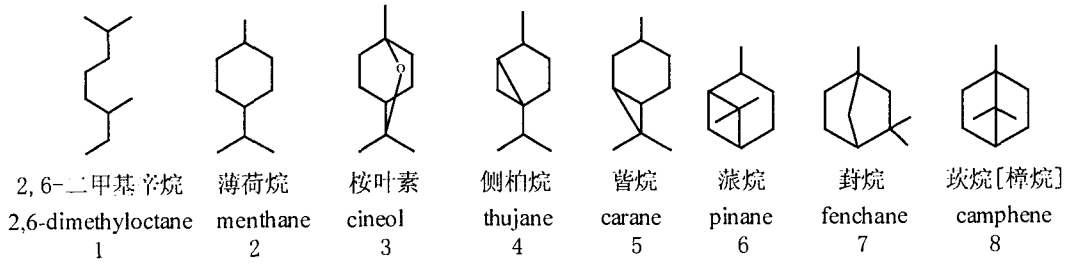

图 1 八角属单萜的基本骨架类型

Fig. 1 Basic skeleton of monoterpenoids in *Illicium*

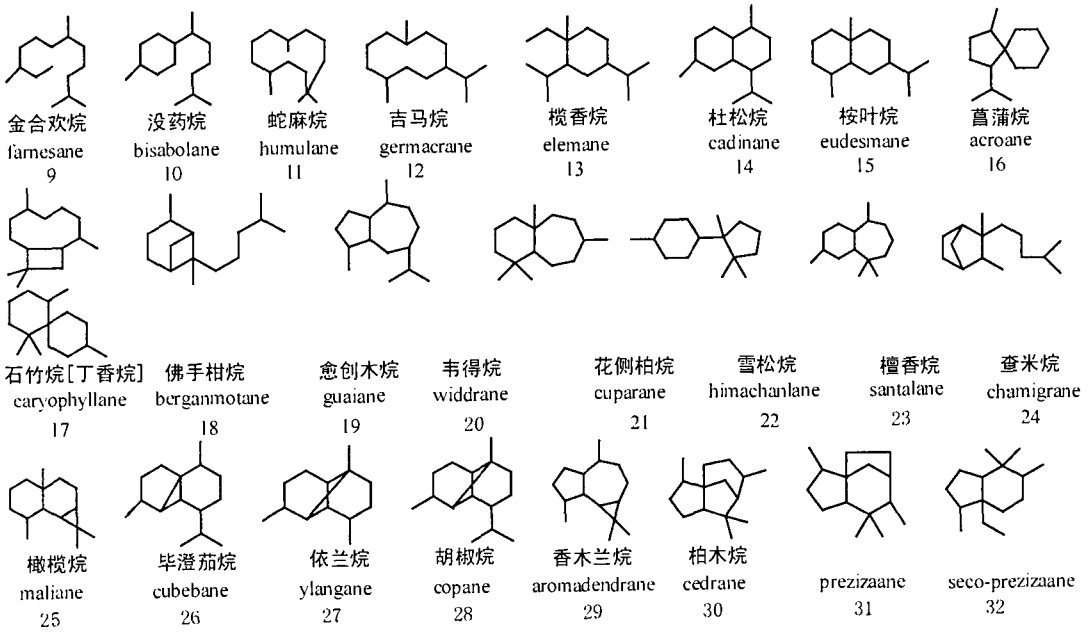

图 2 八角属倍半萜的基本骨架类型

Fig. 2 Basic skeleton of sesquiterpenoids in *Illicium*

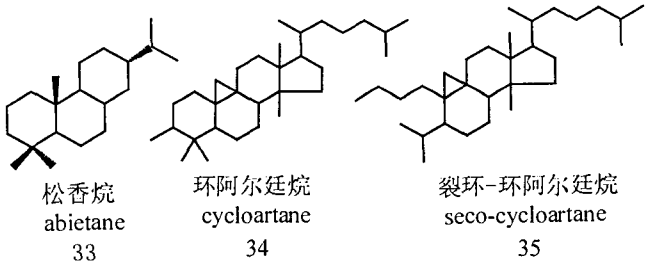

图 3 八角属二萜和三萜的基本骨架类型

Fig. 3 Basic skeleton of diterpenoids and triterpenoids in *Illicium*

2.3 二萜 (diterpenoids)

八角属植物中存在的二萜成分的基本骨架有松香烷(abietane),见图 3。

2.4 三萜 (triterpenoids)

八角属植物中存在的三萜成分的基本骨架有环阿尔廷烷型(cycloartane)和裂环-环阿尔廷烷型(seco-cycloartane),见图 3。

3 结果分析与讨论

3.1 聚类分析结果

将各种萜类骨架成分的总含量分为四个等级

维普资讯 http://www.cqvip.com

(相对含量≥10:"++++";≥1:"+++";≥0.1:"++";<0.1:"+";萜类骨架在八角属植物中的含量及分布见表 2。采用 SPSS 系统进行聚类分析研究,聚类运算方法采用分层聚类法中的最邻近法(Nearest neighbor)和欧氏距离平方(Squared Euclidean distance),作出八角属的树系图(图 4)。从树系图很明显地看出八角属植物树皮成分的观测量聚在一起,这与天然产物的产生、积累、释放或分泌经常与解剖学上高度特异性的结构有关(Bob 等,2002)以及与 Petive 所认为的"自然的植物类群具有化学上同时还有形态上和解剖上的相似性"(周荣汉,1988)一致。因此植物不同部位的化学成分不宜放在一起进行分析,其分类学意义不大;而同一植物器官的化学成分分析具有一定的分类意义。

3.2 萜类作为数量性状的方法

八角属植物为常绿乔木或灌木,全株具油细胞及粘液细胞,有芳香气味,其挥发油主要成分是萜类、苯丙素类等,苯丙素类和萜类的生源途径不同。在本研究中将苯丙素类等其他成分排除,利用萜类作为化学性状指标,并作了如下处理:(1)首先将忽略某种化学成分的不同异构体,因为不同的异构体之间容易相互转化。(2)将同一基本骨架的萜烯及其不同的氧化衍生物作为一个化学性状处理,由于萜类成分在空气中容易氧化,而其基本骨架结构是比较稳定的,这样可以减少由于成分的复杂多变造成的不确定因素,并把各骨架的总含量作为一个数量性状进行聚类分析,这也是本研究在利用化学成分作为性状指标处理方法上的一个创新之处。

3.3 植物萜类成分的分类学意义

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 个或更多的异戊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。多样化的萜类分子分别由不同的保守反应机制合成。尽管在形态和功能上千差万别,萜类生物合成的共同起始分子是相同的。从简单、基本的代谢物开始的萜类的生物合成,过程总体上可分为 4 步:(1)基本的前体 IPP 的合成;(2)IPP 的重复叠加形成一系列异戊二烯二磷酸同系物,作为各种萜类的

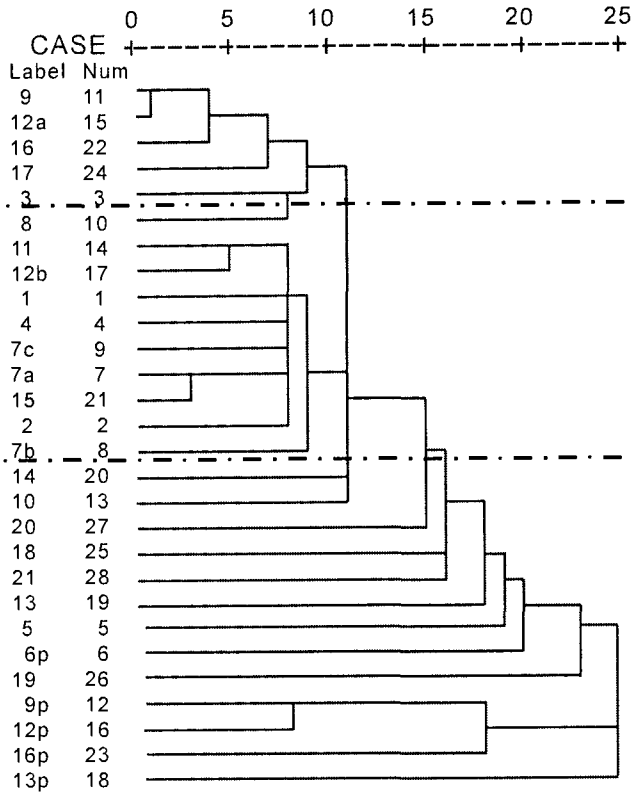

图 4　八角属 Q 分析树系图

Fig. 4　The dendrogram of Q cluster of *Illicium* (Illiciaceae)

直接前体;(3)这些烯丙基异戊二烯磷酸在特异的萜类合成酶的作用下,产生萜类骨架;(4)对骨架的次级酶修饰(大多数是氧化还原反应),产生了具有各种化学特性及功能的天然产物家族(Bob 等,2002)。萜类成分在植物界中分布的广泛性、结构的多样性以及在生源上的一致性使得将萜类成分作为分类依据具有可行性。

八角属植物果实的萜类成分聚类分析结果成两大组,与林祁(2001)将八角属分为 2 组的分类基本一致,两条虚线之间的种类基本包含在林祁的八角组内,两条虚线外的种类基本包含在八角茴香组中,其中红茴香(No. 16)和多蕊红茴香(No. 17)的相关系数很大,原 A. C. Smith 在红茴香下建立一个变种多蕊红茴香,根据林祁发表的"多蕊红茴香订正",综合两者的特征已做归并,本文根据样品来源的地理分布(江西庐山和四川乌溪)及其相关系数,认同林祁的归并。林祁(1995)发现在湖南西南部,披针叶八角和大八角难以区分,认为披针叶八角与大八角近缘。浙江淳安的披针叶样品和广西桂林的大八角样品在树系图中的相关性很大,与林祁的观点雷同。

维普资讯 http://www.cqvip.com

林祁(2002)还认为红茴香与披针叶八角非常相似，披针叶八角和红茴香是一对近缘种，并认为红茴香处于次生进化的地位。从较复杂的倍半萜基本骨架类型的比较，红茴香的骨架类型多于披针叶八角和大八角，也与林祁的认识一致。这三种属于近缘关系。闽皖八角与假地枫皮的相关系数的距离较大，与林祁(2000)将闽皖八角归并入假地枫皮不相一致，本研究认为两者不宜归并。

八角属中存在 prezizaane 烷型倍半萜和 cycloartane 烷型三萜在自然界中是极罕见的，Lai-King 等(1998)建议 prezizaane 倍半萜可作为八角属的化学分类标记(Lai-king 等，1998)。这两类特殊的萜类依据支持 A. C. Smith(1947)独立成八角科以及 R. Dehlgren 以后各系统成立八角目。

参考文献：

刘玉壶. 1996. 中国植物志[M]. 北京：科学出版社，**30**(1)：203－231

周荣汉. 1988. 药用植物化学分类学[M]. 上海：科学与技术出版社

高锦明. 2003. 植物化学[M]. 北京：科学出版社

徐任生. 2004. 天然产物化学[M]. 北京：科学出版社

谭仁祥. 2002. 植物成分分析[M]. 北京：科学出版社

Bob B, Buchanan, Wilhelm Gruissem, *et al*. 2002. Biochemistry & molecular biology of plants[M]. American Society of Plant Physiologists：1 253

Huang JM(黄建梅), Wang JL(王嘉琳), Yang CS(杨春澍), *et al*. 1994. GC-MS analysis of essential oils from the fruit of three species of *Illium*(Illiciaceae) in China(中国八角属三种果实挥发油的气相色谱－质谱分析)[J]. *Chin Trad Herb Drug*(中草药)，**25**(10)：551－552

Huang JM(黄建梅), Yang CS(杨春澍), Tang HT(唐恢天). 1996a. GC-MS analysis of essential oils from pericarps of *Illicium brevistylum* A. C. Smith and *I. jiadifengpi* B. N. Chang(短柱八角和假地枫皮果皮挥发油的气相色谱—质谱分析)[J]. *China J Chin Mat Med*(中国中药杂志)，**21**(10)：618－620

Huang JM(黄建梅), Wang JL(王嘉琳), Yang CS(杨春澍), *et al*. 1996b. GC-MS analysis of essential oil from pericarp of *Illicium modestum* A. C. Smith(滇南八角果挥发油的气相色谱－质谱分析)[J]. *China J Chin Mat Med*(中国中药杂志)，**21**(3)：168－170，191

Huang JM(黄建梅), Yang CS(杨春澍), Zhao R(赵仁). 1996c. GC-MS analysis of essential oils from the pericarps of *Illicium majus* Hook. f. et. Thoms. and *I. micranthum* Dunn(大八角和小花八角果皮挥发油的气相色谱－质谱分析)[J]. *China J Chin Mat Med*(中国中药杂志)，**21**(11)：679－681，704

Huang JM, Yang CS. 1996. Pseudoanisatin-like sesquiterpene lactones from the pericarps of *Illicim dunnianum*[J]. *Phytochemistry*，**42**(5)：1 375－1 376

Huang p(黄平), Zheng XZ(郑学忠). 1996. Studies on the chemical constituents in the bark of *Illicium jadifenpi* B. N. Chang[J]. *China J Chin Mat Med*(中国中药杂志)，**21**(9)：551－553，576

Isao Kouno, Shigeko Shimamoto, Zhi-Hong Jiang, *et al*. 1997. Prenylated C_6-C_3 compounds from root bark of *Illicium*[J]. *Phytochemistry*，**46**(8)：1 389－1 392

Lai-King Sy, Richard M K Saunders, Geoffrey D Brown. 1997. Phytochemistry of *Illicium dunnianum* and the systematic position of the Illiciaceae[J]. *Phytochemistry*，**44**(6)：1 099－1 108

Lai-King Sy, Geoffrey D Brown. 1998a. A Seco-cycloartane form *Illicium Verum*. [J]. *Phytochemistry*，**48**(7)：1 169－1 171

Lai-King Sy, Geoffrey D Brown. 1998c. A prezizaane sesquiterpene from *Illicium angustisepalum*[J]. *phychemistry*，**49**(6)：1 715－1 717

Yokoyama R, Huang JM, Hosoda A, *et al*. 2003. Seco-prezizaane-type sesquiterpenes and an abietane-type diterpene from *Illicium minwanense*[J]. *J Nat Prod*，**66**(6)：799－803

Lin Q(林祁). 2001. Taxonomy of the genus *Illicium* Linn(八角属植物分类)[J]. *Bull Bot Res*(植物研究)，**21**(2)：161－174

Lin Q(林祁). 1995. The geographical distribution of the family Illiciaceae(八角科植物的地理分布)[J]. *J Trop Subtrop Bot*(热带亚热带植物学报)，**3**(3)：1－11

Lin Q(林祁). 2000. Taxonomic notes on the genus *Illicium* Linn(八角科植物的地理分布)[J]. *Acta Phytotax Sin*(植物分类学报)，**38**(2)：167－181

Liu H(刘慧), Yang CS(杨春澍). 1989. Component analysis of essential oils from the fruit of seven species of *Illium*(Illiciaceae) in China(七种八角果实挥发油成分分析)[J]. *Acta Phytotax Sin*(药学学报)，**27**(4)：317－320

Wang JL(王嘉琳), Yang CS(杨春澍), Yan RN(阎汝南), *et al*. 1994a. Studies on sesquiterpene lactones from *Illicium* minw anense B. N. Chang et S. D. Zhang(闽皖八角果倍半萜内酯成分的研究)[J]. *Acta Pharm Sin*(药学学报)**29**(9)：693－696

Wang JL(王嘉琳), Yang CS(杨春澍), Da WR(达武荣). 1994b. GC-MS analysis of essential oil from pericarps of *Illicium difengpi* K. I. B. et K. I. M(地枫皮果挥发油的气相色谱－质谱分析)[J]. *China J Chin Mat Med*(中国中药杂志)，**19**(7)：422－448

Yang CS(杨春澍), Liu CS(刘春生), Wang FC(王福成). 1990. GC-MS analysis of essential oils from *Illicium*(Illiciaceae) in China(中国八角属植物挥发油的气相色谱-质谱分析)[J]. *China J Chin Mat Med*(中国中药杂志)，**25**(10)：583－585

Yang CS(杨春澍), Wang JL(王嘉琳), Zhang ZL(张志亮). 1991. Studies on the toxic constituents of *Illicium simonsii* Maxim(野八角果毒性成分的研究)[J]. *Acta Pharm Sin*(药学学报)，**26**(2)：128－131

Yang CS(杨春澍), Liu H(刘慧), Wu XG(伍学钢). 1992. GC-MS analysis of essential oils from the fruit of *Illicium*(Illiciaceae) in China(中国八角属植物果实挥发油的气相色谱－质谱分析[J]. *China J Chin Mat Med*(中国中药杂志)，**27**(4)：206－209