本文引用: 赵炼锋, 邓婷, 伍伟雄, 梅文亚, 童巧珍, 王志辉, 刘湘丹, 周日宝, 刘笑蓉. 基于HS-SPME-GC-MS与多元统计分析的白术挥发性成分产地差异及其生态调控规律研究[J]. 湖南中医药大学学报, 2026, 46(10): 2019-2028.

基于HS-SPME-GC-MS与多元统计分析的白术挥发性成分产地差异及其生态调控规律研究

赵炼锋[1],邓婷[1],伍伟雄[1],梅文亚[1],童巧珍[1,2,3,4],王志辉[1,2,4],刘湘丹[1,2,3,4],
周日宝[1,2,3,4],刘笑蓉[1,2,4]*

1.湖南中医药大学药学院,湖南 长沙 410208;2.湘产大宗道地药材种质资源及规范化种植重点研究室,湖南 长沙 410208;
3.湖南省普通高等学校中药现代化研究重点实验室,湖南 长沙 410208;4.道地药材种质创制湖南省工程研究中心,
湖南 长沙 410208

〔**摘要**〕**目的** 探讨白术挥发性成分含量与生态因子的内在联系,阐明关键生态因子对特征成分的调控规律,为白术的品质评价、道地性成因及规范化种植等提供依据。**方法** 采集不同产区白术药材及其根迹土壤样品,系统测定土壤理化指标,采用顶空固相微萃取-气质联用法测定其挥发性成分含量,结合相关性分析与化学模式识别方法,解析白术挥发性组分对土壤、气候生态因子的响应规律。**结果** 优化得到白术挥发性成分HS-SPME萃取条件:DVB/CAR/PDMS萃取纤维头、萃取温度为80 ℃、萃取时间为30 min。筛选获得α-姜黄烯、苍术酮等11个差异成分。相关性结果表明,土壤全氮、元素Se、Ca、Mg含量与降水季节性、温度年范围是影响白术挥发性组分积累的主导生态因子;多数挥发性成分适宜在酸性、肥力较高的土壤条件下积累;苍术酮则偏好在碱性、干燥冷凉的生态环境下富集,二者生态积累特征呈相反趋势。**结论** 本研究首次从土壤-气候协同调控角度,发现白术挥发油中苍术酮与其他倍半萜类成分呈现相反的生态响应模式,揭示了不同次生代谢产物对生态因子的差异化适应特征,可为白术道地性成因阐释、生态适宜产区区划、规范化种植及质量控制提供实验依据与技术参考。

〔**关键词**〕白术;顶空固相微萃取;气相色谱-质谱联用;挥发性成分;生态因子

〔**中图分类号**〕R284.1 〔**文献标志码**〕A 〔**文章编号**〕doi:10.3969/j.issn.1674-070X.2026.10.006

Geographical variation and ecological regulation patterns of volatile components in Baizhu (Atractylodis Macrocephalae Rhizoma) based on HS-SPME-GC-MS and multivariate statistical analysis

*ZHAO Lianfeng[1], DENG Ting[1], WU Weixiong[1], MEI Wenya[1], TONG Qiaozhen[1,2,3,4], WANG Zhihui[1,2,4], LIU Xiangdan[1,2,3,4], ZHOU Ribao[1,2,3,4], LIU Xiaorong[1,2,4]**

1. School of Pharmacy, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha, Hunan 410208, China; 2. Key Research Laboratory of Germplasm Resources and Standardized Planting of Genuine Regional Medicinal Materials Produced in Hunan Province, Changsha, Hunan 410208, China; 3. Key Laboratory of Modern Research of Traditional Chinese Medicine, Education Department

〔**收稿日期**〕2026-07-23

〔**基金项目**〕国家现代农业产业技术体系(CARS-21);湖南省中医药管理局重点项目(A2024002);湖南中医药大学校级科研项目重点项目(2023-27);湖南省教育厅优秀青年项目(23B0385);湖南省自然科学基金项目(2022JJ80086);湖南省卫生健康委计划研究项目(D202302078705);湖南中医药大学重点学科中药学科基金资助项目(校行发规字〔2023〕2号);湖南省一流本科专业建设点基金资助项目(湘教通〔2020〕248号);国家级一流本科专业建设点基金资助项目(教高厅函〔2021〕7号);国家中药材产业技术体系湘西综合试验站(CARS-20-202653)。

〔**通信作者**〕* 刘笑蓉,女,副教授, 硕士研究生导师,E-mail:smilel911@163.com。

of Hunan Province, Changsha, Hunan 410208, China; 4. Hunan Provincial Engineering Research Center for Germplasm Innovation of Genuine Regional Medicinal Materials, Changsha, Hunan 410208, China

〔**Abstract**〕 **Objective** To explore the intrinsic relationship between the content of volatile components in Baizhu (Atractylodis Macrocephalae Rhizoma) and ecological factors, to clarify the regulatory patterns of key ecological factors on the characteristic components, and to provide a basis for the quality evaluation, elucidation of geo-authenticity and standardized cultivation of this herb. **Methods** Baizhu (Atractylodis Macrocephalae Rhizoma) and rhizosphere soil samples were collected from different producing areas, and the soil physicochemical properties were systematically determined. The content of volatile components in the medicinal materials was determined by headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), and the response patterns of the volatile components to ecological factors such as soil and climate were analyzed using correlation analysis combined with chemical pattern recognition. **Results** The HS-SPME conditions for the volatile components of Baizhu (Atractylodis Macrocephalae Rhizoma) were optimized as follows: a DVB/CAR/PDMS extraction fiber, an extraction temperature of 80 ℃ and an extraction time of 30 min. Eleven differential components, including α-curcumene and atractylone, were identified. The correlation analysis showed that the content of total nitrogen and the elements Se, Ca and Mg in soil, together with precipitation seasonality and annual temperature range, were the dominant ecological factors affecting the accumulation of volatile components in Baizhu (Atractylodis Macrocephalae Rhizoma). Most volatile components tended to accumulate in acidic soils with relatively high fertility, whereas atractylone preferred alkaline, dry and cold environments, showing opposite trends in their ecological accumulation characteristics. **Conclusion** From the perspective of the synergistic regulation by soil and climate, this study is the first to demonstrate that atractylone and other sesquiterpenoids in the volatile oil of Baizhu (Atractylodis Macrocephalae Rhizoma) exhibit opposite ecological response patterns, revealing the differential adaptive characteristics of various secondary metabolites to ecological factors. These findings provide an experimental basis and technical reference for elucidating the formation of geo-authenticity, zoning ecologically suitable producing areas, and supporting standardized cultivation and quality control of Baizhu (Atractylodis Macrocephalae Rhizoma).

〔**Keywords**〕 Baizhu (Atractylodis Macrocephalae Rhizoma); headspace solid-phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; volatile components; ecological factors

白术为菊科白术(*Atractylodes macrocephala* Koidz.)的干燥根茎,具有健脾益气、燥湿利水等功效[1]。白术主要含有挥发油、内酯类等[2],其挥发性成分是药效物质基础之一[3],也是其特有香气和品质评价的关键指标,该类成分的组成及含量与产地密切相关[4]。现代药理学表明,白术挥发油具有调节胃肠运动、改善肠道微生物群、抑菌、抗肿瘤等药理活性[5]。白术主产于湖南、安徽、湖北、浙江等地[6-7]。研究发现,不同地理环境及土壤条件等,会导致白术外观性状、化学成分及临床药效等方面存在一定差异[8]。目前,生态因子与活性成分的系统关联研究不足。因此,本研究旨在探究生态因子与白术挥发性成分含量的相关性,筛选出影响白术挥发性成分含量的主导因子,为土壤改良、提升药材品质等提供理论依据。

白术挥发油的常用提取工艺主要包括水蒸气蒸馏法、有机溶剂萃取法等;再与气相色谱(gas chromatography, GC)或气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)技术对挥发性化合物的种类进行分离、鉴定或对其含量进行定量分析[9-10]。水蒸气蒸馏法存在耗时长、样本量大、提取效率低、化合物易损失的缺点[11]。顶空固相微萃取技术(headspace solid phase microex-traction, HS-SPME)是一种无需复杂溶剂前处理,仅需将萃取纤维针插入顶空样品瓶直接萃取目标物的方法[12-13]。具有操作简便快捷、萃取效率高、样本量少、灵敏度高等特点。参考现有研究运用 HS-SPME-GC-MS 的分析方法对挥发性成分进行定性定量分析[14],本研究利用 HS-SPME 与 GC-MS 联用技术测定 6 个不同产地白术中的挥发性成分,建立 HS-SPME-GC-MS 的分析方法,系统鉴定不同产地白术的挥发性成分组成,结合多元分析方法筛选产地差异成分,为白术的质量评价及道地药材培育提供实验依据。

1 材料

1.1 样品

样品于 2024 年 10—12 月采自各产地种植基地,采收后统一于 40 ℃烘箱中干燥至恒重,置于密封袋中常温避光保存。经湖南中医药大学周日宝教

授鉴定为菊科植物白术(*Atractylodes macrocephala* Koidz.)的干燥根茎。详见表 1。

表 1　样品采集信息

Table 1　Sample collection information

编号	产地	经度(E)/(°)	纬度(N)/(°)	海拔/m
S1	安徽省亳州市	115.82	33.87	33.4
S2	河南省周口市	115.42	33.96	46.2
S3	河北省定州市	115.32	38.42	25.2
S4	河北省定州市	115.32	38.42	27.0
S5	湖南省平江县	113.60	28.67	99.0
S6	湖南省平江县	113.72	28.75	134.8
S7	湖南省平江县	113.73	28.75	155.2
S8	湖南省平江县	113.92	28.89	103.5
S9	湖南省平江县	113.93	28.90	367.5
S10	湖南省平江县	114.07	28.81	173.2
S11	湖南省平江县	114.00	28.73	132.0
S12	河北省保定市	115.33	38.42	35.4
S13	安徽省亳州市	115.84	33.80	40.0
S14	河北省安国市	115.20	38.15	39.6
S15	湖北省咸丰县	108.90	29.90	819.0
S16	湖南省龙山县	109.60	29.60	579.2
S17	湖南省龙山县	109.61	29.61	707.6
S18	湖南省龙山县	109.60	29.61	624.2
S19	贵州省铜仁市	108.84	27.70	365.0
S20	湖北省恩施市	109.38	30.17	944.8
S21	湖北省咸丰县	109.14	29.67	735.5

1.2　仪器与试剂

Agilent 7890B 型气相色谱-Agilent 7000D 三重四极杆质谱联用仪(美国安捷伦科技公司);SUPELCO 型固相微萃取装置(美国色谱科公司);BSM-220.4型万分之一电子天平(上海卓精电子科技有限公司);MD SpectraMax190 型酶标仪(美谷分子仪器);FP6410 型火焰光度计(上海佑科仪器仪表有限公司);HH-S 型油浴锅(常州国宇仪器制造有限公司);SH220F 型石墨消解仪、K9840 型自动凯氏定氮仪(海能未来技术集团股份有限公司);FE-28pH 型计[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司];iCAP7400 型电感耦合等离子体发射光谱仪、RQ 型电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔);AFS-8800 型原子荧光仪(北京海光仪器有限公司)。

正构烷烃混标(C7-C40,坛墨质检科技股份有限公司);正己烷(色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);钼酸铵、高锰酸钾(永华化学股份有限公司);钾标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心);甲基红、四硼酸钠、阿拉伯胶(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

2　方法

2.1　白术中挥发性成分的测定

2.1.1　固相微萃取条件　采用 DVB/CAR/PDMS 萃取纤维头,萃取温度 80 ℃,萃取时间 30 min;该方法精密度 RSD=2.4%(n=3)。

2.1.2　标准溶液配制　移取 1 mL 正构烷烃母液,用正己烷定容至 10 mL,配制成 100 μg·mL^{-1} 标准溶液。

2.1.3　样品萃取条件　精密称取样品 0.5 000 g 置于顶空样品瓶中,拧紧瓶盖,于 80 ℃下平衡 10 min,插入固相微萃取纤维头吸附 30 min 后,移至 GC-MS 进样口解吸 5 min。使用微量进样针准确移取 1 μL 稀释后的正构烷烃,注入 GC-MS 进样口。

2.1.4　GC-MS 条件　色谱条件:色谱柱为 HP-5MS UI (30 m×0.25 mm,0.25 μm),载气为氦气(纯度 99.99%);柱流量为 1.0 mL/min;进样口温度为 250 ℃,分流进样(分流比10:1)。升温程序为初始温度 80 ℃,保持 2 min;以 5 ℃/min 速度升温至 270 ℃。

质谱条件:接口温度为 220 ℃;离子源为 EI源;离子源温度为 200 ℃,电子能量为 70 eV;溶剂延迟为9.5 min;检测器电压为 0.9 kV;质荷比扫描范围为 50~600。

2.2　土壤检测

采用凯氏定氮法测定土壤全氮含量;采用NaOH 碱熔-钼锑抗分光光度法测定土壤全磷含量;采用 NaOH 碱熔-火焰光度法测定土壤全钾含量;采用碱解扩散法测定土壤速效氮含量;采用碳酸氢钠/氟化钠盐酸浸提、钼锑抗比色法测定土壤速效磷含量;采用乙酸铵溶液浸提、火焰光度法测定土壤速效钾含量;采用重铬酸钾氧化-外加热法测定土壤有机质含量;采用电极法测定土壤 pH;采用硝酸-过氧化氢溶液-氢氟酸多酸消解,ICP-OES/ICP-MS/AFS 测定土壤元素含量(ICP-OES:Ca、Fe、Mg、Ba、Mn、V;ICP-MS:Zn、Be、Li;AFS:Se)。

2.3　气象数据获取

气象因子数据来源于 WorldClim 2.1 版本全球气候数据集(2020 年发布),空间分辨率为 30 arc-seconds(约 1 km),该数据集采用薄盘样条插值法结合高程校正生成栅格数据。基于各样品采集点的经纬度坐标,利用双线性插值法提取 19 个生物气候变量(Bio1-Bio19)。数据详见表 2。

2.4　数据分析

计算保留指数(retention index, RI),结合NIST20 谱库与数据库鉴定挥发性成分;每批次均设程序空

表 2 气候因子相关环境变量

Table 2 Environmental variables related to climatic factors

环境变量简称	描述	单位
Bio1	年平均气温	℃
Bio2	日均温差	℃
Bio3	等温性	℃
Bio4	温度季节性	—
Bio5	最热月份的最高温度	℃
Bio6	最冷月份的最低温度	℃
Bio7	温度年范围	℃
Bio8	最潮湿季度的平均温度	℃
Bio9	最干季度平均温度	℃
Bio10	最热季度平均温度	℃
Bio11	最冷季度平均温度	℃
Bio12	年降水量	mm
Bio13	降水量最大的月份	mm
Bio14	最干燥月份的降水量	mm
Bio15	降水季节性(变异系数)	mm
Bio16	降水量最大的季度	—
Bio17	最干旱季度的降水量	mm
Bio18	最温暖季度的降水	mm
Bio19	最冷季度的降水	mm

白与试剂空白,排除柱流失及环境污染物等非药材来源信号;采用峰面积归一化方法计算各成分的相对百分含量(%);采用 SPSS Statistics 27 进行聚类分析;利用 Origin Pro 进行主成分分析;利用 SIMCA14.1 进行正交偏最小二乘法判别分析;利用 R4.4.3 软件进行相关性分析。

3 结果

3.1 白术成分的 HS-SPME-GC-MS 鉴定及不同产地挥发性成分的分析

21 批白术样品进行 HS-SPME-GC-MS 分析,总离子流图见图 1A。通过计算 RI,并结合 NIST20 谱库与数据库的保留指数鉴定对比分析,共鉴别出 394 种化学成分,涵盖萜类、烷烃等十大类成分。不同产地白术挥发性成分组成结果见图 1B。萜类和烷烃类成分的相对百分占比较高,是白术挥发性成分的核心组成部分,且萜类中的倍半萜类成分占比尤为突出。整体来看,不同产地白术挥发性成分的大类分布存在明显地域差异,其中醛类、醚类、酚类、芳香族及醇类成分在各产区白术样品中相对百分占比均处于较低水平,无明显产区特异性。从单一产区成分检出数量来看,湖南产地白术样品检出的挥发性成分总数最多,达 289 种,其次为湖北产区。湖南白术样品中酯类、酮类和倍半萜醇类等成分占比显著高于其他产区,呈现出独特的成分组成特征。

为了数据的代表性和完整性,剔除检出率低于 60%的低频成分,最终筛选得到 56 种挥发性成分用于后续分析(见表 3),其中共有成分 19 个,按成分 1~19 依次编号为:成分 1(2-甲基萘)、成分 2(4,6-二甲基十二烷)、成分 3(西弗叶烯-5)、成分4(莫德芬烯)、成分 5(异柯美烯)、成分 6[10*S*,11*S*-喜马拉雅烷-3(12),4-二烯]、成分 7(α-古芸烯)、成分 8(β-异柯美烯)、成分 9(异丁子香烯)、成分 10(α-姜黄烯)、成分 11(卓纳烯)、成分 12[西松烯-3,7(11)-二烯]、成分 13[4a,5-二甲基-3-(丙-1-烯-2-基)-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘-1-醇]、成分 14[(E,E)-1,5-二甲基-8-(1-甲基亚乙基)-1,5-环癸二烯]、成分 15(γ-岩兰烯)、成分 16(蛇麻烯氧化物Ⅱ)、成分 17

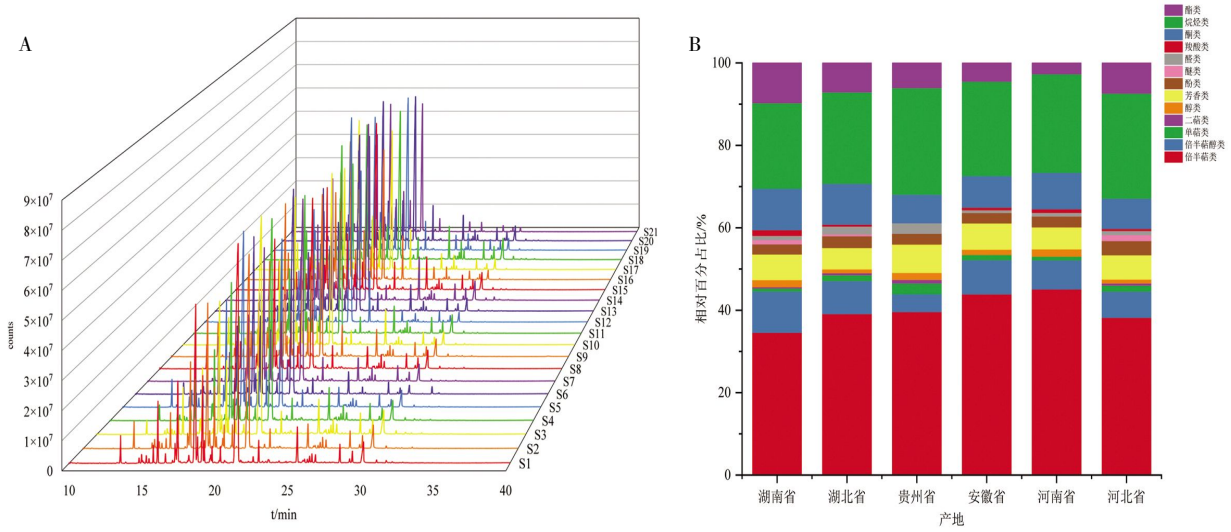


图 1 21 批白术样品总离子流色谱图(A)和不同产地白术挥发性成分组成图(B)

Fig.1 Total ion current chromatograms of 21 batches of Baizhu (Atractylodis Macrocephalae Rhizoma) samples (A) and compositional profiles of volatile components in Baizhu (Atractylodis Macrocephalae Rhizoma) from different origins (B)

表 3　白术样品检出率≥60%的挥发性成分信息(n=3)

Table 3　Information on volatile components with a detection rate ≥60% in Baizhu (Atractylodis Macrocephalae Rhizoma) samples (n=3)

序号	t/min	化合物名称	分子式	CAS 号	RI		相对百分含量/%									
					RIc	RIr	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	9.65	1-乙基-2,4,5-三甲基苯	$C_{11}H_{16}$	17851-27-3	1 202.74	1 200.00	0.05	0.04	0.05	0.05	0.06	0.07	0.04	0.09	—	—
2	10.67	4-乙基十一烷	$C_{13}H_{28}$	17312-59-3	1 242.90	1 242.00	0.02	0.04	0.03	0.05	0.03	0.04	0.02	0.05	—	0.01
3	10.94	3,4-二甲基十一烷	$C_{13}H_{28}$	17312-66-2	1 254.15	1 253.00	0.04	0.06	0.04	0.06	0.04	—	0.01	0.05	0.03	0.03
4	11.06	4-甲基十二烷	$C_{13}H_{28}$	6117-97-1	1 258.11	1 259.00	0.01	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	—	0.01
5	11.19	2-甲基十二烷	$C_{13}H_{28}$	1560-97-0	1 263.39	1 264.00	0.06	0.09	0.06	0.08	0.08	0.07	0.04	0.10	0.05	0.04
6	11.59	2,6,11-三甲基十二烷	$C_{15}H_{32}$	31295-56-4	1 276.57	1 275.00	0.06	0.22	0.08	0.24	0.15	0.16	0.06	0.20	0.10	0.07
7	11.72	五甲基苯	$C_{11}H_{16}$	700-12-9	1 279.37	1 260.00	0.01	0.01	0.03	—	—	—	0.01	0.02	—	—
8	12.10	2-甲基萘	$C_{11}H_{10}$	91-57-6	1 296.35	1 297.00	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.01	0.04	0.02	0.02
9	12.17	十三烷	$C_{13}H_{28}$	629-50-5	1 302.63	1 300.00	0.02	0.04	0.03	—	0.04	0.04	0.02	0.05	0.02	0.02
10	12.54	1-亚乙基-1H-茚	$C_{11}H_{10}$	2471-83-2	1 313.50	1 315.00	0.01	0.01	0.02	—	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.01
11	12.33	2,4-二甲基十二烷	$C_{14}H_{30}$	6117-99-3	1 308.78	1 316.00	0.03	0.03	—	0.04	0.04	0.04	—	0.04	—	0.02
12	12.71	4,6-二甲基十二烷	$C_{14}H_{30}$	61141-72-8	1 326.66	1 325.00	0.03	0.05	0.05	0.06	0.05	0.07	0.03	0.06	0.05	0.03
13	12.90	西佛叶烯-5	$C_{15}H_{24}$	138752-24-6	1 328.51	1 328.00	0.02	0.03	0.03	0.04	0.07	0.04	0.02	0.05	0.06	0.04
14	13.05	5,6,7,8-四甲基双环[4.1.0]庚-4-烯-3-酮	$C_{11}H_{16}O$	1000110-53-8	1 336.65	1 335.00	1.32	1.27	1.67	2.10	2.22	1.45	1.60	1.89	2.32	1.64
15	13.07	1,5,5-三甲基-6-亚甲基环己烯	$C_{10}H_{16}$	514-95-4	1 337.43	1 338.00	1.57	—	0.88	—	—	—	1.62	—	2.28	1.52
16	13.07	反式-八氢-1-亚甲基-4(1H)-奠酮	$C_{11}H_{16}O$	111615-51-1	1 338.04	1 339.00	—	2.08	1.04	—	2.72	0.62	1.48	2.19	2.82	2.04
17	13.42	西弗烯	$C_{15}H_{24}$	74284-57-4	1 349.02	1 345.00	0.07	0.12	—	—	0.29	0.12	—	—	0.15	0.13
18	13.73	2,2-二甲基-1-癸醇	$C_{12}H_{26}O$	2370-15-2	1 363.95	1 365.00	0.01	0.01	—	—	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01
19	14.08	古巴烯	$C_{15}H_{24}$	3856-25-5	1 376.87	1 376.00	0.01	0.03	0.01	0.02	0.04	0.02	—	0.03	0.01	—
20	14.21	莫德芬烯	$C_{15}H_{24}$	68269-87-4	1 386.37	1 385.00	0.27	0.38	0.32	0.38	0.71	0.43	0.28	0.41	0.65	0.45
21	15.02	异柯美烯	$C_{15}H_{24}$	71596-72-0	1 415.23	1 412.00	0.43	0.58	0.52	0.60	1.08	0.66	0.46	0.80	1.08	0.71
22	14.58	β-榄香烯	$C_{15}H_{24}$	33880-83-0	1 397.42	1 398.00	0.02	0.12	0.13	0.11	0.15	0.12	0.08	0.13	0.11	0.15
23	14.59	[1S-(1α,2β,4β)]-1-乙烯基-1-甲基-2,4-二(1-甲基乙烯基) 环己烷	$C_{15}H_{24}$	61262-67-7	1 398.05	1 397.00	0.17	—	—	0.15	0.14	0.19	0.12	—	0.15	0.14
24	14.66	10S,11S-喜马拉雅烷-3(12),4-二烯	$C_{15}H_{24}$	60909-28-6	1 400.52	1 399.00	0.08	0.12	0.10	0.11	0.18	0.14	0.1	0.14	0.18	0.10
25	14.84	α-古芸烯	$C_{15}H_{24}$	489-40-7	1 408.38	1 409.00	0.38	0.48	0.43	0.45	0.96	0.53	0.38	0.45	0.61	0.47
26	15.02	β-异柯美烯	$C_{15}H_{24}$	71596-72-0	1 414.28	1 412.00	0.26	0.32	0.32	0.37	0.63	0.46	0.30	0.40	0.61	0.46
27	15.33	罗汉柏烯	$C_{15}H_{24}$	470-40-6	1 427.96	1 429.00	0.76	1.07	—	—	—	—	—	1.33	1.32	1.04
28	15.32	异丁子香烯	$C_{15}H_{24}$	24959-83-9	1 427.46	1 429.00	0.91	0.73	0.86	0.65	1.40	0.93	0.62	0.47	0.68	1.09
29	15.41	γ-榄香烯	$C_{15}H_{24}$	29873-99-2	1 431.75	1 434.00	0.13	0.11	0.12	0.10	0.09	0.14	0.09	0.11	0.12	0.10
30	15.30	β-葎草烯	$C_{15}H_{24}$	116-04-1	1 440.98	1 440.00	—	4.72	3.01	4.27	4.19	6.42	2.17	4.33	1.70	3.69
31	16.16	(Z,Z,Z)-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯	$C_{15}H_{24}$	1000062-61-9	1 461.03	1 463.00	0.62	0.65	0.73	0.77	0.77	0.84	0.59	0.76	0.92	0.77
32	16.66	7-表-α-蛇床烯	$C_{15}H_{24}$	207297-57-2	1 482.07	1 483.00	0.18	0.17	0.21	0.23	0.24	0.23	0.17	0.20	0.23	0.18
33	16.82	α-姜黄烯	$C_{15}H_{22}$	644-30-4	1 488.31	1 483.00	0.58	0.74	0.56	0.60	1.13	0.49	0.52	0.53	0.87	0.45
34	16.86	β-紫罗兰酮	$C_{13}H_{20}O$	14901-07-6	1 490.34	1 491.00	1.85	1.36	1.59	1.86	—	1.54	1.76	2.08	—	1.65
35	16.88	反式-β-紫罗兰酮	$C_{13}H_{20}O$	79-77-6	1 490.81	1 486.00	2.29	—	2.15	2.46	2.87	1.62	2.22	2.12	3.19	2.03
36	17.05	α-衣兰油烯	$C_{15}H_{24}$	31983-22-9	1 490.53	1 486.00	6.17	—	4.83	5.75	—	5.17	6.04	6.14	—	—
37	17.77	卓纳烯	$C_{15}H_{24}$	41929-05-9	1 529.77	1 528.00	0.63	0.57	0.67	0.65	0.83	0.67	0.60	0.63	0.72	0.64
38	18.20	(4aR,8aS)-4a-甲基-1-亚甲基-7-(丙-2-亚基)十氢萘	$C_{15}H_{24}$	58893-88-2	1 547.50	1 544.00	14.58	14.42	14.2	15.64	—	13.44	16.9	16.5	20.45	17.19
39	18.33	西松烯-3,7(11)-二烯	$C_{15}H_{24}$	6813-21-4	1 551.00	1 542.00	0.33	0.42	5.41	0.37	16.45	0.28	5.15	0.36	0.39	0.33
40	18.53	4a,5-二甲基-3-(丙-1-烯-2-基)-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘-1-醇	$C_{15}H_{24}O$	61847-19-6	1 555.64	1 553.00	2.07	2.01	2.07	2.06	2.58	1.99	2.10	2.43	2.21	1.75
41	18.70	(E,E)-1,5-二甲基-8-(1-甲基亚乙基)-1,5-环癸二烯	$C_{15}H_{24}$	15423-57-1	1 568.89	1 557.00	6.18	3.91	5.51	5.03	4.51	5.83	4.58	4.16	4.31	6.03
42	18.84	γ-岩兰烯	$C_{15}H_{22}$	28908-26-1	1 553.18	1 535.00	2.12	1.90	1.98	2.33	1.51	1.98	1.66	1.81	1.69	1.81
43	18.86	β-岩兰烯	$C_{15}H_{22}$	27840-40-0	1 559.19	1 541.00	1.21	0.84	0.99	1.40	1.30	1.54	0.72	0.75	0.56	0.90
44	19.37	4-叔丁基-2,5-二甲基苯酚乙酸酯	$C_{11}H_{18}N_2$	148-71-0	1 597.09	1 596.00	0.86	0.67	1.07	1.39	—	0.57	1.36	1.38	1.75	0.91
45	19.42	2,6-二异丙基苯基乙酸酯	$C_{14}H_{20}O_2$	28000-66-0	1 572.40	1 556.00	—	—	—	—	—	—	—	2.32	3.03	1.38
46	19.57	9-异丙基-1-甲基-2-亚甲基-5-氧杂三环[5.4.0.0(3,8)]十一烷	$C_{15}H_{24}O$	1000185-86-6	1 606.83	1 604.00	—	0.15	0.20	0.20	0.24	0.16	0.17	0.22	0.20	0.11
47	19.86	蛇麻烯氧化物 II	$C_{15}H_{24}O$	19888-34-7	1 619.02	1 606.00	0.15	0.20	0.23	0.29	0.39	0.20	0.29	0.32	0.33	0.22
48	19.95	O-异丙氧羰基-2-叔丁基-4-乙基苯酚	$C_{16}H_{24}O_3$	1000487-42-5	1 623.57	1 643.00	0.56	0.63	0.61	0.85	1.42	0.87	1.69	1.86	1.62	1.59
49	21.18	苍术酮	$C_{15}H_{20}O$	6989-21-5	1 673.37	1 657.00	41.74	46.26	43.56	41.15	33.89	48.00	43.8	40.05	32.13	39.56
50	21.34	长叶冰片醇乙酸酯	$C_{17}H_{28}O_2$	36204-27-0	1 685.95	1 684.00	0.20	—	0.18	—	0.34	—	0.28	0.20	0.30	—
51	22.74	α-异诺卡醇	$C_{15}H_{24}O$	1380573-94-3	1 736.36	1 753.00	0.40	0.41	0.08	—	0.29	0.37	0.26	0.37	0.23	0.43
52	22.62	4,8a-二甲基-6-(1-甲基乙烯基)-3,5,6,7,8,8a-六氢萘-2(1H)-酮	$C_{15}H_{22}O$	1000188-66-5	1 762.91	1 781.00	1.74	3.50	2.59	3.43	1.57	2.23	2.28	3.58	2.46	1.02
53	24.01	反式缬草烯基乙酸酯	$C_{17}H_{26}O_2$	101527-74-6	1 810.76	1 808.00	0.24	0.21	0.16	0.25	0.12	0.26	—	0.17	—	0.07
54	26.28	1-(4-环己基苯基)乙酮	$C_{14}H_{18}O$	18594-05-3	1 916.27	1 898.00	0.42	0.71	0.89	1.01	0.78	0.17	—	1.20	0.79	0.55
55	30.74	苍术内酯Ⅲ乙酸酯	$C_{17}H_{22}O_4$	1000513-10-5	2 155.19	2 140.00	0.63	—	0.43	0.37	—	0.15	0.62	0.18	0.45	0.44
56	31.85	十氢-4a,5-二羟基-7,7,8b-三甲基-2H-环丙并 [4,5]茚并[5,6-c] 呋喃-2-酮乙酸酯	$C_{17}H_{24}O_5$	1000543-85-7	2 239.20	2 257.00	0.32	0.19	0.19	0.23	0.16	—	0.23	0.11	0.21	0.21

表 3(续)

序号	t/min	化合物名称	分子式	CAS 号	RI		相对百分含量/%										
					RIc	RIr	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21
1	9.65	1-乙基-2,4,5-三甲基苯	$C_{11}H_{16}$	17851-27-3	1 202.74	1 200.00	—	0.02	—	0.04	0.04	0.04	0.04	—	0.07	0.04	0.08
2	10.67	4-乙基十一烷	$C_{13}H_{28}$	17312-59-3	1 242.90	1 242.00	—	0.05	0.03	0.04	0.04	—	0.02	—	0.05	0.04	0.03
3	10.83	3,4-二甲基十一烷	$C_{13}H_{28}$	17312-66-2	1 254.15	1 253.00	0.03	0.07	—	0.05	—	—	—	—	0.05	—	0.05
4	11.06	4-甲基十二烷	$C_{13}H_{28}$	6117-97-1	1 258.11	1 259.00	—	—	0.02	—	0.06	—	0.02	—	—	—	0.02
5	11.12	2-甲基十二烷	$C_{13}H_{28}$	1560-97-0	1 263.39	1 264.00	—	—	0.08	0.07	0.06	0.02	—	—	—	—	0.07
6	11.57	2,6,11-三甲基十二烷	$C_{15}H_{32}$	31295-56-4	1 276.57	1 275.00	0.10	0.26	0.13	0.19	0.20	0.13	0.06	—	0.23	0.07	0.15
7	11.73	五甲基苯	$C_{11}H_{16}$	700-12-9	1 279.37	1 260.00	—	0.01	—	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02
8	12.15	2-甲基萘	$C_{11}H_{10}$	91-57-6	1 296.35	1 297.00	0.01	0.04	0.03	0.06	0.04	0.03	0.02	0.02	0.05	0.03	0.05
9	12.16	十三烷	$C_{13}H_{28}$	629-50-5	1 302.63	1 300.00	—	—	0.03	0.04	—	0.03	0.03	0.02	—	0.03	0.03
10	12.53	1-亚乙基-1*H*-茚	$C_{11}H_{10}$	2471-83-2	1 313.50	1 315.00	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02
11	12.33	2,4-二甲基十二烷	$C_{14}H_{30}$	6117-99-3	1 308.78	1 316.00	—	0.05	—	0.04	0.02	0.03	0.03	—	0.05	0.02	0.04
12	12.37	4,6-二甲基十二烷	$C_{14}H_{30}$	61141-72-8	1 326.66	1 325.00	0.03	0.07	0.05	0.05	0.04	0.04	0.02	0.03	0.06	0.03	0.04
13	12.90	西佛叶烯-5	$C_{15}H_{24}$	138752-24-6	1 328.51	1 328.00	0.03	0.04	0.04	0.05	0.09	0.05	0.08	0.04	0.07	0.18	0.11
14	13.05	5,6,7,8-四甲基双环[4.1.0]庚-4-烯-3-酮	$C_{11}H_{16}O$	1000110-53-8	1 336.65	1 335.00	1.53	1.95	1.48	1.53	—	—	—	2.16	—	3.94	3.64
15	13.09	1,5,5-三甲基-6-亚甲基环己烯	$C_{10}H_{16}$	514-95-4	1 337.43	1 338.00	1.35	1.71	—	—	2.89	2.63	3.10	—	3.78	2.94	4.95
16	13.08	反式-八氢-1-亚甲基-4(1*H*)-奠酮	$C_{11}H_{16}O$	111615-51-1	1 338.04	1 339.00	—	0.39	1.52	1.51	2.09	2.73	2.22	2.41	1.78	3.08	2.64
17	13.07	西弗烯	$C_{15}H_{24}$	74284-57-4	1 349.02	1 345.00	0.07	0.15	0.13	0.18	0.27	0.16	0.24	0.17	0.22	0.55	0.35
18	13.74	2,2-二甲基-1-癸醇	$C_{12}H_{26}O$	2370-15-2	1 363.95	1 365.00	0.01	0.03	—	—	0.02	—	—	0.01	0.02	—	—
19	14.09	古巴烯	$C_{15}H_{24}$	3856-25-5	1 376.87	1 376.00	—	0.04	0.03	—	0.01	—	0.03	0.02	—	0.03	—
20	14.34	莫德芬烯	$C_{15}H_{24}$	68269-87-4	1 386.37	1 385.00	0.34	0.48	0.42	0.55	0.91	0.62	0.87	0.62	0.68	1.65	1.15
21	15.02	异柯美烯	$C_{15}H_{24}$	71596-72-0	1 415.23	1 412.00	0.68	0.78	0.66	0.86	1.40	0.96	1.43	0.99	1.09	2.66	1.99
22	14.55	*β*-榄香烯	$C_{15}H_{24}$	33880-83-0	1 397.42	1 398.00	—	0.12	—	0.11	0.11	—	—	—	—	0.14	—
23	14.59	[1*S*-(1α,2*β*,4*β*)]-1-乙烯基-1-甲基-2,4-二(1-甲基乙烯基)环己烷	$C_{15}H_{24}$	61262-67-7	1 398.05	1 397.00	0.16	0.16	0.21	0.26	0.22	0.14	0.16	0.14	0.13	—	—
24	14.66	10*S*,11S-喜马拉雅烷-3(12),4-二烯	$C_{15}H_{24}$	60909-28-6	1 400.52	1 399.00	0.10	0.14	0.11	0.13	0.20	0.18	0.22	0.14	0.21	0.27	0.33
25	14.84	α-古芸烯	$C_{15}H_{24}$	489-40-7	1 408.38	1 409.00	0.41	0.56	0.47	0.70	1.03	0.66	0.76	0.59	0.93	1.47	1.50
26	15.02	*β*-异柯美烯	$C_{15}H_{24}$	71596-72-0	1 414.28	1 412.00	0.34	0.46	0.40	0.51	0.80	0.58	0.76	0.56	0.62	1.27	1.02
27	15.33	罗汉柏烯	$C_{15}H_{24}$	470-40-6	1 427.96	1 429.00	1.05	1.34	1.39	1.67	—	1.43	1.73	1.26	1.50	0.13	1.64
28	15.32	异丁子香烯	$C_{15}H_{24}$	24959-83-9	1 427.46	1 429.00	0.47	0.70	0.59	0.88	1.00	0.55	0.67	0.61	0.72	1.17	0.90
29	15.41	γ-榄香烯	$C_{15}H_{24}$	29873-99-2	1 431.75	1 434.00	0.09	0.12	0.13	0.13	0.15	0.09	0.09	0.07	0.07	0.10	—
30	15.51	*β*-葎草烯	$C_{15}H_{24}$	116-04-1	1 440.98	1 440.00	3.79	4.95	4.11	2.85	2.11	3.28	1.36	1.66	1.84	2.03	—
31	16.17	(*Z*,*Z*,*Z*)-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯	$C_{15}H_{24}$	1000062-61-9	1 461.03	1 463.00	0.73	0.86	0.86	1.05	—	0.94	1.08	0.80	0.95	1.22	0.90
32	16.66	7-表-α-蛇床烯	$C_{15}H_{24}$	207297-57-2	1 482.07	1 483.00	0.21	0.24	0.26	0.29	0.34	0.28	0.32	0.24	0.30	—	0.32
33	16.82	α-姜黄烯	$C_{15}H_{22}$	644-30-4	1 488.31	1 483.00	0.45	0.43	0.46	0.51	1.04	1.00	1.03	0.98	0.97	1.35	1.18
34	16.86	*β*-紫罗兰酮	$C_{13}H_{20}O$	14901-07-6	1 490.34	1 491.00	1.49	0.69	0.74	1.81	—	2.11	—	2.58	—	—	—
35	16.86	反式-*β*-紫罗兰酮	$C_{13}H_{20}O$	79-77-6	1 490.81	1 486.00	1.95	2.00	1.91	1.68	—	3.32	—	3.13	—	—	4.23
36	17.05	α-衣兰油烯	$C_{15}H_{24}$	31983-22-9	1 490.53	1 486.00	6.47	3.95	5.21	6.28	7.74	9.42	—	5.85	—	—	—
37	17.77	卓纳烯	$C_{15}H_{24}$	41929-05-9	1 529.77	1 528.00	0.61	0.61	0.61	0.68	0.85	0.83	0.86	0.75	0.75	0.94	0.92
38	18.22	(4a*R*,8a*S*)-4a-甲基-1-亚甲基-7-(丙-2-亚基)十氢萘	$C_{15}H_{24}$	58893-88-2	1 547.50	1 544.00	14.21	13.91	11.00	14.58	—	19.33	16.28	20.73	16.38	—	21.10
39	18.55	西松烯-3,7(11)-二烯	$C_{15}H_{24}$	6813-21-4	1 551.00	1 542.00	0.33	5.29	5.22	0.29	10.17	9.83	18.17	7.58	0.29	6.16	0.36
40	18.38	4a,5-二甲基-3-(丙-1-烯-2-基)-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘-1-醇	$C_{15}H_{24}O$	61847-19-6	1 555.64	1 553.00	2.02	1.90	1.68	1.62	1.28	2.59	3.10	2.22	2.21	2.77	3.27
41	18.71	(*E*,*E*)-1,5-二甲基-8-(1-甲基亚乙基)-1,5-环癸二烯	$C_{15}H_{24}$	15423-57-1	1 568.89	1 557.00	5.74	5.14	5.82	6.19	4.13	3.81	3.35	4.04	3.08	3.75	2.32
42	18.84	γ-岩兰烯	$C_{15}H_{22}$	28908-26-1	1 553.18	1 535.00	1.78	1.49	2.13	2.02	1.98	1.61	1.62	1.37	0.94	1.33	0.95
43	18.86	*β*-岩兰烯	$C_{15}H_{22}$	27840-40-0	1 559.19	1 541.00	1.02	1.53	0.90	0.80	0.63	0.46	0.39	0.48	—	0.86	0.60
44	19.37	4-叔丁基-2,5-二甲基苯酚乙酸酯	$C_{11}H_{18}N_2$	148-71-0	1 597.09	1 596.00	0.95	1.14	—	0.73	—	2.56	—	1.69	—	—	—
45	19.42	2,6-二异丙基苯基乙酸酯	$C_{14}H_{30}O_2$	28000-66-0	1 572.40	1 556.00	1.31	0.40	1.02	0.77	1.66	—	4.43	2.76	3.34	3.72	3.73
46	19.58	9-异丙基-1-甲基-2-亚甲基-5-氧杂三环[5.4.0.0(3,8)]十一烷	$C_{15}H_{24}O$	1000185-86-6	1 606.83	1 604.00	0.16	0.17	0.16	0.17	0.19	0.29	0.25	0.24	0.31	0.31	0.37
47	19.86	蛇麻烯氧化物 II	$C_{15}H_{24}O$	19888-34-7	1 619.02	1 606.00	0.21	0.21	0.21	0.17	0.34	0.50	0.57	0.36	0.56	0.57	0.77
48	19.95	O-异丙氧羰基-2-叔丁基-4-乙基苯酚	$C_{16}H_{24}O_3$	1000487-42-5	1 623.57	1 643.00	1.08	0.34	0.51	0.91	1.19	3.08	1.40	1.45	2.83	2.35	2.88
49	21.18	苍术酮	$C_{15}H_{26}O$	6989-21-5	1 673.37	1 657.00	40.86	45.3	43.82	41.51	35.63	26.93	25.42	34.13	35.17	35.49	28.26
50	21.35	长叶冰片醇乙酸酯	$C_{17}H_{28}O_2$	36204-27-0	1 685.95	1 684.00	0.22	0.17	—	—	0.22	—	0.35	0.24	0.34	0.25	0.37
51	22.50	α-异诺卡醇	$C_{15}H_{24}O$	1380573-94-3	1 736.36	1 753.00	—	0.37	—	—	0.38	0.30	0.26	0.21	—	0.33	—
52	22.62	4,8a-二甲基-6-(1-甲基乙烯基)-3,5,6,7,8,8a-六氢萘-2(1*H*)-酮	$C_{15}H_{22}O$	1000188-66-5	1 762.91	1 781.00	1.60	5.27	1.98	0.90	2.74	5.80	4.42	1.79	3.66	4.35	1.80
53	24.01	反式缬草烯基乙酸酯	$C_{17}H_{26}O_2$	101527-74-6	1 810.76	1 808.00	0.07	0.16	0.10	0.15	0.08	—	—	—	0.15	0.10	0.10
54	26.28	1-(4-环己基苯基)乙酮	$C_{14}H_{18}O$	18594-05-3	1 916.27	1 898.00	0.95	0.55	0.76	0.63	0.65	—	1.09	—	1.41	1.01	0.91
55	30.74	苍术内酯Ⅲ乙酸酯	$C_{17}H_{22}O_4$	1000513-10-5	2 155.19	2 140.00	0.46	0.19	0.31	0.31	0.24	0.18	0.16	0.30	—	—	—
56	31.84	十氢-4a,5-二羟基-7,7,8b-三甲基-2*H*-环丙并[4,5]茚并[5,6-c] 呋喃-2-酮乙酸酯	$C_{17}H_{24}O_5$	1000543-85-7	2 239.20	2 257.00	0.22	0.11	0.14	0.14	—	—	—	—	—	—	—

注:“—”表示未检测到。

(O-异丙氧羰基-2-叔丁基-4-乙基苯酚)、成分 18(苍术酮)、成分 19[4,8a-二甲基-6-(1-甲基乙烯基)-3,5,6,7,8,8a-六氢萘-2(1*H*)-酮],用于后续 OPLS-DA 及相关性分析。

3.2　化学模式识别分析

3.2.1　系统聚类分析(hierarchical cluster analysis, HCA)　将 21 批白术样品的相对百分含量导入 IBM SPSS Statistics 27.0 进行分析,结果见图 2A。当判别距离为 15 时,21 批白术样品聚为 2 类:第一类包含 S1~S4 和 S12~S14,第二类包含 S5~S11 和 S15~S21。第一类白术样品产于安徽、河南、河北,第二类白术样品产于湖北、湖南、贵州。这一结果表明,不同产地白术的挥发性成分组成与其地理来源密切相关,提示产地生态环境是影响白术品质的重要因素。

3.2.2　主成分分析(principal component analysis, PCA)　主成分分析三维散点分布结果见图 2B,提取前 3 个主成分,其中 PC1 占变异的 51.1%,是影响样品分类的主要因素;PC2 和 PC3 分别占 13.6% 和 9.6%,三者累积方差贡献率可达 74.3%,可有效反映不同产地白术挥发性成分的信息。从图 2B 可以看出,21 批样品明显聚为 2 类,这一分类结果与系统聚类分析结论高度吻合。湖南、湖北及贵州省白术整体分布较分散,范围较大。

3.2.3　正交偏最小二乘法判别分析(orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)　将不同产地白术样品的相对百分含量导入 SIMCA14.1 软件,构建 OPLS-DA 模型,生成 OPLS-DA 得分图与 VIP 图。模型拟合与预测效能评估结果显示,自变量拟合指数(R^2X)为 0.755,因变量拟合指数(R^2Y)为 0.982,模型预测指数(Q^2)为 0.877,三项指标均高于 0.5,表明所构建模型稳定性与预测效能良好[15],可有效用于不同产地白术样品的差异分析,见图3A。为明确导致不同产地白术质量差异的核心物质基础,以 VIP 大于 1 为筛选标准,从 19 个共有成分中筛选出 11 个差异成分:成分 10(α-姜黄烯)、成分 6[10*S*,11*S*-喜马拉雅烷-3(12),4-二烯]、成分 8(β-异柯美烯)、成分 5(异柯美烯)、成分 4(莫德芬烯)、成分 17(O-异丙氧羰基-2-叔丁基-4-乙基苯酚)、成分 16(蛇麻烯氧化物Ⅱ)、成分 3(西弗叶烯-5)、成分 13[4a,5-二甲基-3-(丙-1-烯-2-基)-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘-1-醇]、成分 11(卓纳烯)、成分 18(苍术酮),见图 3B。

结果表明,这 11 个成分是区分不同批次白术样品挥发性成分的关键差异成分。为再次验证模型的准确性,采用 200 次置换检验对 OPLS-DA 模型进行验证,见图 3C。Q^2 回归线与纵轴的相交点小于 0,说明模型不存在过拟合,模型验证有效。综上,该 OPLS-DA 模型结果可被有效应用于白术挥发性成分的产地鉴别研究[16]。

3.3　不同产区土壤因子特征

本研究采集的 21 批白术样品中,湖南、湖北、贵州省产区土壤 pH 值为 4.25~6.83,平均值为5.33;全氮含量为 0.22~1.08 g·kg^{-1},平均值为 0.70 g·kg^{-1};速效

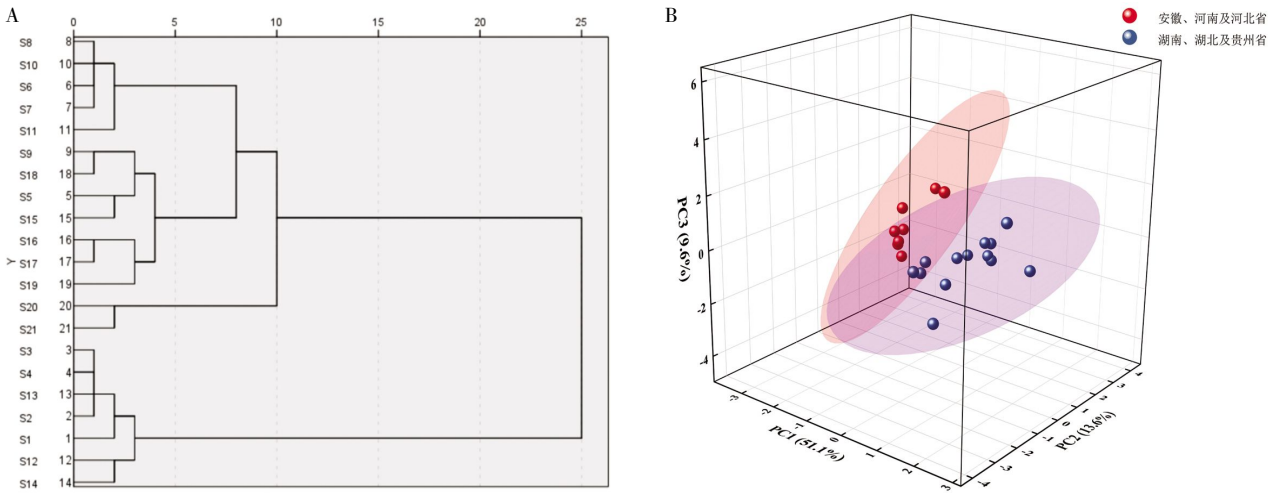


图 2　白术挥发性成分聚类分析树状图(A)和主成分分析图(B)

Fig.2　Cluster analysis dendrogram (A) and principal component analysis plot (B) of the volatile components in Baizhu (Atractylodis Macrocephalae Rhizoma)

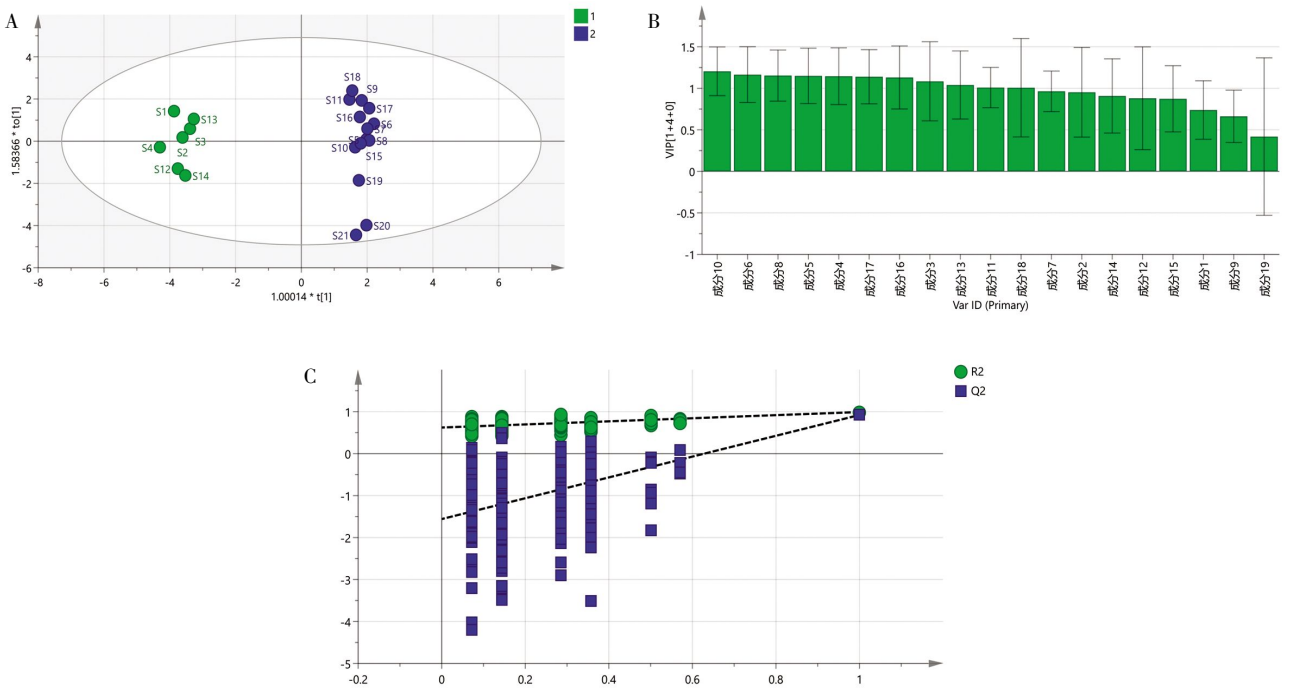


图 3 OPLS-DA 得分图(A)、变量重要性投影(VIP)图(B)和置换检验图(C)

Fig.3 OPLS-DA score plot (A), variable importance in projection (VIP) plot (B) and permutation test plot (C)

磷含量为 12~453.6 mg·kg^{-1},平均值为 177.54 mg·kg^{-1}。安徽、河南、河北土壤pH 值为 6.85~8.73,平均值为 8.16;全氮含量为 0.11~1.12 g·kg^{-1},平均值为 0.68 g·kg^{-1};速效磷含量为 21.1~504 mg·kg^{-1},平均值为44.53 mg·kg^{-1}。此外,安徽、河南、河北温度年范围(Bio7)与降水季节性(Bio15)均显著高于湖南、湖北、贵州,表现出干旱冷凉的气候特征。

3.4 白术挥发性成分与生态因子的相关性分析

白术 11 个差异性挥发性成分与 36 个生态因子的相关性分析见图 4。

莫德芬烯、异柯美烯、β-异柯美烯、西弗叶烯-5、蛇麻烯氧化物Ⅱ、10*S*,11*S*-喜马拉雅烷-3(12),4-二烯、卓纳烯、O-异丙氧羰基-2-叔丁基-4-乙基苯酚、α-姜黄烯、4a,5-二甲基-3-(丙-1-烯-2-基)-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘-1-醇与 Ca、Mg、Se、pH 值及 Bio15、Bio7、Bio4 呈显著负相关;与土壤全氮、速效磷、Bio6、Bio14 呈显著正相关。安徽、河南、河北产区土壤 Ca、Mg、Se 含量、温度年范围(Bio7)、降水季节性(Bio15)整体高于湖南、湖北、贵州产区;湖南、湖北、贵州产区土壤全氮、速效磷含量处于较高水平。

苍术酮的含量与 Bio15、Ca、Mg、Se、pH、Bio7、Bio4 等呈显著正相关,与全氮、速效磷、Bio16、Bio14、Bio13、Bio12 等呈显著负相关。说明偏碱性、富钙镁硒的土壤环境更能促进苍术酮合成与积累。

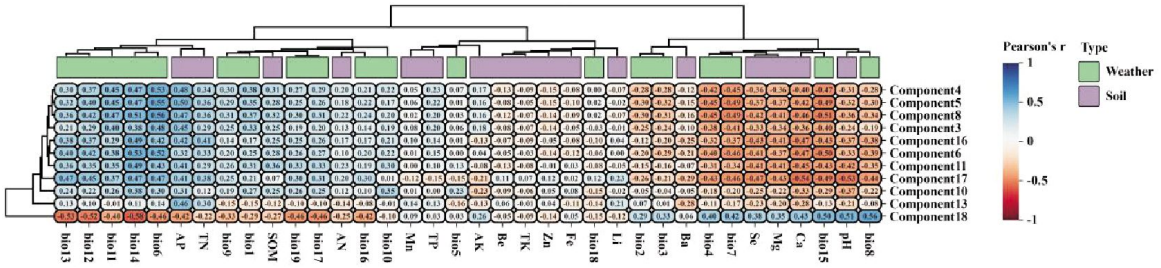


图 4 白术挥发性成分相对百分含量与生态因子的相关性关联图

Fig.4 Correlation between the relative percentage of volatile components in Baizhu (Atractylodis Macrocephalae Rhizoma) and ecological factors

注:TN.全氮;TP.全磷;TK.全钾;AN.速效氮;AP.速效磷;AK.速效钾;SOM.有机质。图中蓝色表示正相关,红色表示负相关,颜色越深,表示相关系数绝对值越大。

4 讨论

化学模式识别结果显示,21 批样品可划分为 2 个聚类组,两组关键差异挥发物对环境因子呈现相反的生态响应模式,表明白术挥发油合成存在产地差异化。从次生代谢途径分析,倍半萜类合成主要依赖甲羟戊酸途径(mevalonate pathway, MVA)与 2-C-甲基-D-赤藓糖醇-4-磷酸途径(2-C-methyl-D-erythritol-4-phosphate pathway, MEP)通路,3-羟基-3-甲基戊二酰辅酶 A 还原酶(3-hydroxy-3-methyl-glutaryl-CoA reductase, HMGR)、1-脱氧-D-木酮糖-5-磷酸合酶、1-脱氧-D-木酮糖-5-磷酸还原异构酶及萜类化合物酶为关键限速酶[16-18]。α-姜黄烯等南方富集成分与土壤全氮、速效磷显著正相关,推测适量氮素可能通过 MEP 通路促进倍半萜前体合成;苍术酮与土壤 Ca、Mg 及 pH 显著正相关,推测偏碱性生境可能通过调控 MVA 通路促进其积累。干旱胁迫可上调 MVA 通路关键基因表达并促进倍半萜积累[16,19]。综上,两类倍半萜成分分别呈现“氮促型”与“钙镁-干旱诱导型”的差异化适应策略,为阐释白术道地性成因提供了新视角。

本研究采用 HS-SPME 技术对白术挥发性成分进行前处理,前期对萃取条件进行优化筛选,以色谱峰总面积以及挥发性成分检出数量作为评价指标,考察萃取纤维头类型、萃取温度、萃取时间对萃取效果的影响。对比 PDMS/DVB 与 DVB/CAR/PDMS 两种萃取纤维头,DVB/CAR/PDMS 对白术挥发性组分的富集效果更优;在此基础上进一步考察 70、80、90 ℃萃取温度以及 30、40、50 min 萃取时间,最终确定 DVB/CAR/PDMS 纤维头、萃取温度 80 ℃、萃取时间 30 min 为适宜前处理条件。该条件下方法精密度 RSD=2.4%(n=3),能够高效富集白术根茎中的挥发性成分,可满足后续 GC-MS 定性与相对定量分析的实验要求。

本研究相关性结果显示,α-姜黄烯等 10 种差异倍半萜成分与土壤 Ca、Mg、Se、pH、温度年范围、降水季节性呈显著负相关,与土壤全氮、速效磷呈显著正相关。安徽、河南、河北产区土壤 Ca、Mg、Se 含量更高,同时温度波动与降水季节性更强,可能是该类成分在以上地区白术中相对含量偏低的重要环境诱因;而湖南、湖北、贵州产区较高的土壤全氮、速效磷水平,有利于该类挥发性成分积累。海拔、降水等环境条件会影响土壤元素的空间富集特征[20],课题组前期也证实土壤 pH 与 Ca、Mg、Se 含量存在显著正相关,碱性环境下元素有效性提升,但过高的元素水平可能抑制该类倍半萜的生物合成。

苍术酮的积累规律与上述成分相反,其与土壤 pH、Ca、Mg、Se、Bio7、Bio15 呈显著正相关,提示偏碱性、钙镁硒富集的土壤环境利于苍术酮积累。这与王娜[21]关于北苍术的研究结论相近,降水量偏低、相对干旱的环境有利于苍术酮类倍半萜成分积累。已有研究表明,干旱胁迫能够调控倍半萜合成通路关键基因表达,进而影响次生代谢产物积累[16,22];孙金等[19]也证实干旱胁迫可改变 HMGR 关键酶的表达与活性,促进倍半萜类物质合成,这与北方产区干旱冷凉、降水季节分配不均的环境特征相契合。

基于上述生态-代谢关联规律及本研究样本生态因子的实际分布范围,建议实施分区栽培调控。湖南、湖北、贵州产区宜维持酸性土壤环境,pH 控制在 4.5~6.5,全氮量保持在 0.5~0.8 $g\cdot kg^{-1}$、速效磷含量保持在 100~250 $mg\cdot kg^{-1}$,保持土壤湿润,以促进多元倍半萜类成分的合成;安徽、河南、河北产区宜适度提高土壤 pH 至 7.5~8.5,全氮 0.4~0.8 $g\cdot kg^{-1}$、速效磷 20~50 $mg\cdot kg^{-1}$,适度增施钙镁肥并控水,有利于苍术酮的积累。本研究可为白术不同产区差异化生态区划及规范化种植标准制定提供依据,推动从经验种植向生态精准调控升级。需要指出的是,上述参数为本研究采样点数据的参考阈值,最优栽培区间有待田间控制实验验证。

本研究采用峰面积归一化法计算相对百分含量,该方法在统一检测条件下可反映各组分的相对比例关系,适用于产地间组成差异比较的需求;但其无法体现各组分的绝对浓度,当样品间总挥发物含量差异较大时,相对含量与绝对含量可能出现偏差。因此,当前结论反映的是组分相对变化规律,后续可结合标准品外标法进行绝对定量验证。

为评估样本地理分布对结论的潜在影响,本研究采用敏感性分析检验实验结果的稳定性。剔除湖南平江、龙山样本后,19 种成分中仍有 13 种可检测到显著的生境关联差异(P<0.05),提示湖南高占比样本并未主导组分与生境的分化规律;剔除安徽、河南交界点样品后,剩余样本中偏碱性干旱生境的样品仅剩 4 份河北样品,统计检验效能下降,仅 4 种成分差异仍具有统计学意义(P<0.05)。对全部样本数

据集与排除湖南样本后的子集进行分析均能稳定复现组分的生境响应差异，表明本研究揭示的挥发性组分与生境因子之间的关联规律稳定可靠。受野外采样条件限制，贵州、河南及安徽采样点样本量相对有限，湖南省、湖北省样本空间分布相对集中，且暂未纳入浙江磐安等道地产区数据，现有生态因子阈值及栽培建议仅能反映采样点规律，不做传统道地产区与新产区差异比较。未来需均衡扩大采样不少于 5 批次，均衡覆盖主产县及不同海拔，补全浙江道地产区数据以消除抽样偏倚，同时统一田间管理或开展控制实验，以排除产地管理与初加工差异的干扰。本研究从土壤-气候协同调控视角揭示白术挥发性成分的产地分异规律：苍术酮与 α-姜黄烯等倍半萜类成分呈相反生态响应模式，提出“氮促-钙镁干旱诱导”的差异化积累假说；明确土壤全氮、Ca、Mg、Se 及温度年范围、降水季节性为调控白术挥发油品质的关键生态因子；建立基于 HS-SPME-GC-MS 与OPLS-DA 的白术产地判别模型，筛选出 11 个关键差异性标志物。上述成果突破了单一生态因子的研究局限，为白术道地性成因阐释、生态适宜区划及规范化种植提供了参考，后续需在扩大样本基础上验证其区域普适性。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2025: 110.

[2] Zheng C, Li W T, Yao Y, et al. Quality evaluation of atractylodis macrocephalae rhizoma based on combinative method of HPLC fingerprint, quantitative analysis of multi-components and chemical pattern recognition analysis[J]. Molecules, 2021, 26(23): 7124.

[3] 李浩然, 彭煜伦, 詹浩群, 等. 不同产地白术挥发油的化学成分及抗氧化和抑菌活性探究[J]. 农业与技术, 2025, 45(5): 30-35.

[4] 李静, 何牟, 李玲, 等. 白术挥发油化学成分及药理作用研究进展[J]. 中成药, 2024, 46(3): 881-889.

[5] 张玉梅, 王敬毅, 崔思远, 等. 白术有效成分及抗肿瘤机制研究进展[J]. 中华中医药学刊, 2026, 44(3): 169-174.

[6] 刘雅冬, 刘舒, 向蒙, 等. 不同产地白术挥发性成分 HS-SPME/GC-MS 分析[J]. 中南药学, 2024, 22(8): 2048-2052.

[7] 赵璐, 吴卫刚, 郭亮, 等. 中国白术产区变迁研究[J]. 中国现代中药, 2023, 25(11): 2434-2444.

[8] 杨丹阳, 于欢, 吴晓莹, 等. 白术产地加工炮制方法质量评价及药效的研究进展[J]. 农产品加工(上半月), 2022(7): 77-82.

[9] Yang C, Wang C M, Wang M, et al. A novel deodorization method of edible oil by using ethanol steam at low temperature[J]. Journal of Food Science, 2021, 86(2): 394-403.

[10] Zahiri E, Khandaghi J, Farajzadeh M A, et al. Combination of dispersive solid phase extraction with solidification organic drop-dispersive liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for extraction of organophosphorous pesticides from edible oil samples[J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1627: 461390.

[11] 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.

[12] 王蓉, 曾文锦, 刘盼, 等. 顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用法对 3 种洋葱挥发性风味成分的分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(2): 319-327.

[13] 姚小龙, 马亚云, 李媛, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分析烟叶挥发性香味成分[J]. 色谱, 2025, 43(7): 793-804.

[14] 龚敏, 卢金清, 韩怡. HS-SPME-GC-MS 分析荆芥及其炮制品的挥发性成分[J]. 中国现代中药, 2019, 21(8): 1041-1044.

[15] Yun J, Cui C J, Zhang S H, et al. Use of headspace GC/MS combined with chemometric analysis to identify the geographic origins of black tea[J]. Food Chemistry, 2021, 360: 130033.

[16] Ma S S, Sun C Z, Su W N, et al. Transcriptomic and physiological analysis of Atractylodes chinensis in response to drought stress reveals the putative genes related to sesquiterpenoid biosynthesis[J]. BMC Plant Biology, 2024, 24(1): 91.

[17] Chen L J, Zhang S F, Wang Y F, et al. Integrative analysis of transcriptome and metabolome reveals the sesquiterpenoids and polyacetylenes biosynthesis regulation in Atractylodes lancea (Thunb.) DC[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 253: 127044.

[18] Cui X X, Wang Y H, Yu G L, et al. Integrated morphological observation, metabolomics, and transcriptomics to investigate the effect of growth years on the quality of Atractylodes macrocephala Koidz[J]. BMC Plant Biology, 2025, 25(1): 912.

[19] 孙金, 翁丽丽, 肖春萍, 等. 干旱胁迫对北苍术 3 种倍半萜类成分积累及生物合成关键酶基因表达的影响[J]. 中药材, 2021, 44(4): 812-817.

[20] Sun A, Yu X, Lu S, et al. Differential analysis of sesquiterpenoids of Atractylodes macrocephalus from different origins based on transcriptomics[J]. Molecules, 2026, 31(7): 1075.

[21] 王娜. 不同因子对栽培北苍术药材质量的影响及种子质量研究[D]. 沈阳: 辽宁中医药大学, 2021: 64-65.

[22] 孙晓琛, 原静静, 栗锦鹏, 等. 干旱胁迫对党参苯丙素及倍半萜和三萜类成分合成相关基因的调控[J]. 中成药, 2022, 44(12): 3902-3909.

（本文编辑 苏 维）