



论文

基于柚皮素、联苳和多糖分析的珍贵药用植物铁皮石斛鉴别分析

陈晓梅^{①†}, 王芳菲^{①†}, 王云强^②, 李学兰^②, 王爱荣^①, 王春兰^{①*}, 郭顺星^{①*}

① 中国医学科学院&北京协和医学院药用植物研究所, 北京 100193;

② 中国医学科学院&北京协和医学院药用植物研究所云南分所, 景洪 666100

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: wangchunlan2006@163.com; sxguo2006@yahoo.com.cn

收稿时间: 2012-07-06; 接受时间: 2012-11-23

国家自然科学基金(批准号: 30830117, 31170016)和国家科技重大专项创新药物研究开发技术平台建设项目(批准号: 2012ZX09301002-001-031)资助

摘要 根据化学成分分析的结果鉴别了铁皮石斛和它的 4 种近似植物: 晶帽石斛、束花石斛、兜唇石斛和齿瓣石斛. 收集了 24 种石斛属植物的 62 份样品; 高效液相色谱(HPLC)测定了 8 个小分子化学成分的含量; 苯酚-硫酸法测定多糖含量; 气相色谱法(GC)分析了多糖的单糖组成. 在以上分析结果的基础上, 用逐步判别分析法创立判别函数, 实现 5 种植物的分类鉴别. 研究发现, 4 个小分子化合物在石斛属植物中普遍存在, 它们是柚皮素、3,4-二羟基-4',5'-二甲氧基联苳(DDB-2)、3',4'-二羟基-3,5'-二甲氧基联苳(gigantol)和 4,4'-二羟基-3,3',5'-三甲氧基联苳(moscatilin); 多糖含量, 4 个小分子化合物含量, 以及多糖的单糖组分中甘露糖和葡萄糖相对含量比, 是显著的预测变量, 对区别 5 种植物有重要意义; 用这 6 个变量建立的判别函数能够完全区分铁皮石斛与它的 4 种近似植物. 研究结果提示, 根据柚皮素、联苳和多糖等化学成分的含量可以鉴别铁皮石斛.

关键词铁皮石斛
柚皮素
联苳
多糖
判别分析

中国有石斛属植物 74 种和 2 变种^[1], 其中的 50 多种植物可以做石斛使用^[2]. 石斛既是中药, 也常被用来作为滋补品使用. 在众多石斛属药用植物中, 铁皮石斛(*Dendrobium officinale* Kimura et Migo)是珍稀名贵的物种之一, 具有滋阴清热、益胃生津的功效, 在我国已经有 2000 多年的药用历史. 此外, 作为高质量的保健食品原料, 铁皮石斛在南亚及东南亚地区也得到了广泛的认可. 由于铁皮石斛的药理作用明确, 2010 版《中国药典》将其作为一个中药品种单

独列出^[3]. 目前, 由于过度采挖和对生境的破坏, 野生铁皮石斛资源已经濒临枯竭, 几乎所有的铁皮石斛药材都是通过组培苗人工栽培获得. 由于药材供应不足, 铁皮石斛产品的市场价格一直很高, 受到经济利益的驱动, 市场上也出现了大量铁皮石斛的替代品.

由于形态相似, 仅通过外观性状很难区别铁皮石斛和它的替代品. 化学分析方法具有灵敏度高、精确度好的特点, 适合分析天然材料的化学成分; 但是,

英文版见: Chen X M, Wang F F, Wang Y Q, et al. Discrimination of the rare medicinal plant *Dendrobium officinale* based on naringenin, bibenzyl, and polysaccharides. *Sci China Life Sci*, 2012, 55: 1092-1099, doi: 10.1007/s11427-012-4419-3

由于缺乏公认的对照物质, 这种方法在石斛属植物的鉴别中还未发挥作用. 多糖是石斛属植物的共有成分, 铁皮石斛多糖是铁皮石斛增强机体免疫力的主要活性成分, 一些其他的石斛属药用植物多糖也具有免疫调节作用^[4-6]. 到目前为止, 仅根据多糖含量和单糖组成分析, 还不能区分铁皮石斛和它的一些近似物种, 如晶帽石斛(*D. crystallinum*)和齿瓣石斛(*D. devonianum*)^[7]. 联苳是石斛属植物中另一类较为常见的成分, 具有保护神经和抗肿瘤的作用^[8-10]. 尽管植物化学的研究表明, 铁皮石斛含有联苳、菲、茛菪酮等多种类型的小分子化合物^[11,12], 但这些成分还没有作为对照物质用于铁皮石斛的基源植物鉴定和药材质量控制中.

本文旨在通过测定石斛属植物中 8 个小分子化学成分和多糖的含量以及分析多糖的单糖组成, 利用判别分析法建立鉴别铁皮石斛的判别函数, 筛选出能够用于鉴别铁皮石斛和它的 4 种近似植物(兜唇石斛(*D. aphyllum*)、晶帽石斛、束花石斛(*D. chrysanthum*)和齿瓣石斛)的标志性成分. 本研究的结果将揭示石斛属植物化学成分的差异, 对铁皮石斛及其近似植物的开发及合理利用具有重要指导作用.

1 材料与方法

1.1 植物材料

从云南、贵州和浙江 3 省采集了 24 种石斛属植物的 62 份样品, 其中的 61 份样品采集于 2008 年 12 月至 2009 年 3 月期间, 样品或是野生苗移栽, 或是组培苗移栽, 均在人工环境中生长 1 年以上. 样品 Offici-0 采集自浙江省临安市天目山地区, 采集时间为 2006 年 9 月. 该样品作为标准药材, 用于 HPLC 方法学验证. 样品的详细信息见表 1. 以上样品均由作者鉴定, 留样保存于药用植物研究所生物技术中心.

样品采集后, 去除根和叶, 茎切成 0.7~1.0 cm 的段, 60℃干燥 3 天, 粉碎, 过 40 目筛.

1.2 HPLC 法检测仪器、使用条件及溶液配制

高效液相色谱系统(美国 Waters 公司产品)包括 Waters TM 600 型四元泵高效液相色谱仪及系统控制器, Waters 2996 UV-DAD 检测器, Waters Empower 色

谱工作站. 色谱分离条件: 色谱柱为 Phenomenex Kinetex C₁₈ 柱(100 mm×4.6 mm i.d., 2.6 μm, 美国 Phenomenex 公司产品); 流动相: A 相为 5%乙腈-0.1%三氟乙酸, B 相为 100%乙腈, 梯度洗脱: 0 min (90% A)→10 min(80% A)→20 min(80% A)→30 min (65% A)→35 min(65% A); 柱温 30℃, 流速 1.2 mL/min, 检测波长 230 nm.

8 个对照品由李燕博士从样品 Offici-0 中分离获得, 经鉴定分别为(+)-丁香脂素-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(SG)^[13], (2,3)-反式-N-(4-羟基苯乙基)阿魏酸酰胺(moupinamide), 柚皮素(naringenin)^[14]和 5 个联苳化合物: 4,4'-二羟基-3,3',5'-三甲氧基联苳(moscatilin), 3',4'-二羟基-3,5'-二甲氧基联苳(gigantol), 4,4'-二羟基-3,5'-二甲氧基联苳(DDB-1), 3,4'-二羟基-4',5'-二甲氧基联苳(DDB-2)^[15]和 3,4'-二羟基-5-甲氧基联苳(DMB)^[16](图 1). 经 HPLC 测定, 面积归一化法计算, 对照品纯度均大于 98.0%.

对照品溶液按以下步骤制备: (i) 称取对照品 1.00~2.00 mg, 分别以 1.0 mL 甲醇定容, 制成对照品母液; (ii) 吸取各对照品母液 100 μL, 混合, 加甲醇至 1.0 mL, 制成混合对照品溶液. 混合溶液中 SG, moupinamide, naringenin, moscatilin, gigantol, DDB-1, DDB-2 和 DMB 的浓度分别为 128, 153, 107, 125, 175, 148, 173 和 177 μg/mL.

样品溶液按以下步骤制备: (i) 称取样品 1.000 g, 乙酸乙酯超声波提取样品 1.5 h; (ii) 浓缩提取液, 蒸干溶剂, 残渣以甲醇定容于 5 mL 容量瓶中. 检测时样品溶液的进样量为 20 μL, 重复 3 次.

1.3 HPLC 标准曲线制备

配制不同浓度的对照品溶液: 将混合对照品溶液分别稀释 10, 15, 25, 50, 100 和 500 倍; 另取 SG 对照品母液, 分别稀释 400, 500, 750, 1000, 2000 和 4000 倍; 另取 DDB-2 对照品母液, 分别稀释 2.5, 5, 10, 20, 40 和 200 倍. 各浓度对照品溶液的进样量均为 10.0 μL.

1.4 HPLC 方法学验证

检测限(LOD)和定量限(LOQ)分别按信噪比 3:1 和 10:1 时注入仪器的标准品浓度为测量结果. 各标准品溶液依次稀释后, 按浓度由低到高的顺序进样, 进样量为 20 μL.

表 1 24 种石斛属植物 62 个样品信息表

拉丁名	中文名	市/县	省	样品编号
<i>D. officinale</i> Kimura et Migo	铁皮石斛	勐养	云南	Offici-1, 2
		勐海	云南	Offici-3
		普洱	云南	Offici-4, 5
		遵义	贵州	Offici-6, 7
		屏边	云南	Offici-8, 9
		金华	浙江	Offici-10, 11
		临安	浙江	Offici-0 ^{a)}
<i>D. devonianum</i> Paxt.	齿瓣石斛	景洪	云南	Devoni-1 ^{a)} , 3, 4
		勐海	云南	Devoni-2
		屏边	云南	Devoni-5
		龙陵	云南	Devoni-6, 7
		景洪	云南	Chrysa-1, 2 ^{a)} , 3, 4
<i>D. chrysanthum</i> Lindl.	束花石斛	景洪	云南	Crysta-1, 2
<i>D. crystallinum</i> Rchb. f.	晶帽石斛	勐海	云南	Crysta-3 ^{a)} , 4 ^{a)}
<i>D. aphyllum</i> (Roxb.) C.E.	兜唇石斛	景谷	云南	Aphyll-1
		勐腊	云南	Aphyll-2, 3, 4 ^{a)}
<i>D. nobile</i> Lindl.	金钗石斛	景洪	云南	Nobile-1, 2 ^{a)} , 3 ^{a)}
<i>D. chrysotoxum</i> Lindl.	鼓槌石斛	景洪	云南	Chryso-1 ^{a)} , 2 ^{a)}
<i>D. thyrsiflorum</i> Rchb. f.	球花石斛	景洪	云南	Thyrsi-1, 2 ^{a)}
<i>D. williamsonii</i> Day et Rchb. f.	黑毛石斛	景洪	云南	Willia-1, 2 ^{a)}
<i>D. longicornu</i> Lindl.	长距石斛	龙陵	云南	Longic-1, 2 ^{a)}
<i>D. wardianum</i> Warner	大苞鞘石斛	景洪	云南	Wardia-1, 2 ^{a)}
<i>D. aurantiacum</i> var. <i>denneanum</i> (Kerr) Z.H. Tsi	叠鞘石斛	景洪	云南	Aurant-1, 2 ^{a)}
<i>D. heterocarpum</i> Lindl.	尖刀唇石斛	孟连	云南	Hetero-1, 2 ^{a)}
<i>D. crepidatum</i> Lindl. ex Paxt.	玫瑰石斛	景洪	云南	Crepid-1, 2 ^{a)}
<i>D. moniliforme</i> (L.) Sw.	细茎石斛	新平	云南	Monili-1, 2 ^{a)}
<i>D. brymerianum</i> Rchb. f.	长苏石斛	勐海	云南	Brymer-1, 2 ^{a)}
<i>D. stuposum</i> Lindl.	叉唇石斛	景洪	云南	Stupos ^{a)}
<i>D. acinaciforme</i> Roxb.	剑叶石斛	景洪	云南	Acinac ^{a)}
<i>D. hercoglossum</i> Rchb. F	重唇石斛	景洪	云南	Hercog ^{a)}
<i>D. primulinum</i> Lindl.	报春石斛	景洪	云南	Primul ^{a)}
<i>D. gratosissimum</i> Rchb. f.	杯鞘石斛	景谷	云南	Gratio ^{a)}
<i>D. falconeri</i> Hook.	串珠石斛	龙陵	云南	Falcon ^{a)}
<i>D. guangxiense</i> S.J. Cheng et C.Z. Tang	滇桂石斛	麻栗坡	云南	Guangx ^{a)}
<i>D. fimbriatum</i> Hook.	流苏石斛	麻栗坡	云南	Fimbri ^{a)}

a) 移栽 1 年以上的野生苗

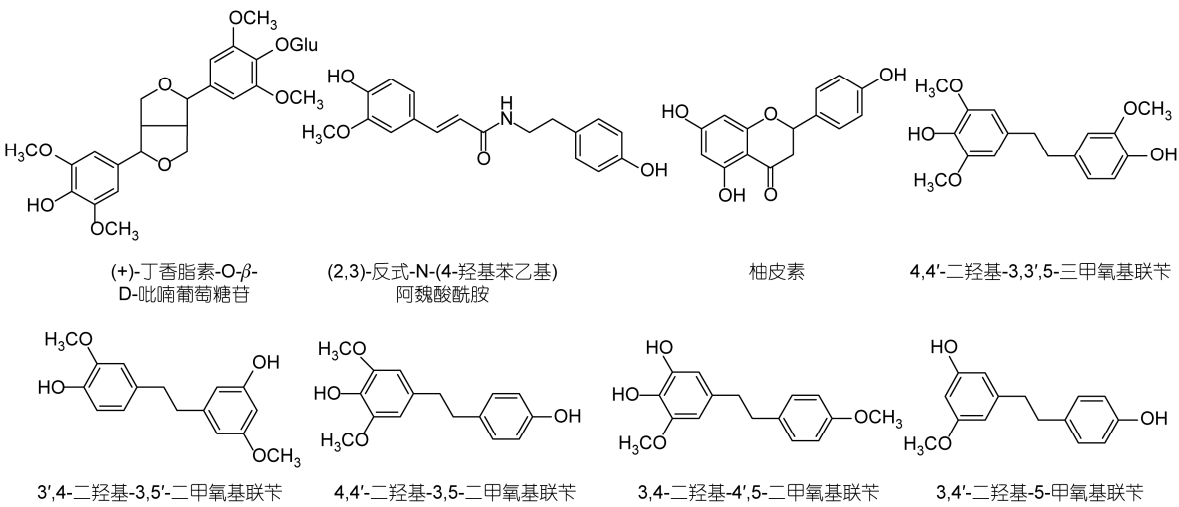


图 1 8 个对照品的化学结构

日内精密度以 1 天内测定混合对照品溶液 6 次的结果计算; 日间精密度以 6 天内测定混合对照品溶液的结果计算. 进样量为 20 μL, 根据各对照品的保留时间和峰面积计算相对标准偏差(RSD).

按样品溶液的制备方法, 平行制备 Offici-0 样品溶液 6 份, 测定各对照品在样品中的含量, 验证方法的重复性. 向 Offici-0 样品溶液中加入已知量的各对照品后, 按样品溶液的制备方法, 平行制备 6 份样品溶液, 测定各对照品在溶液中的含量. 加样回收率(%)的计算方法为:

回收率(%)=(C_s-C_{ns})/ $C_a\times 100$;
 C_s : 加入对照品的样品溶液含量的测定值;
 C_{ns} : 未加入对照品的样品溶液含量的测定值;
 C_a : 加入的对照品在样品溶液中含量的计算值.

1.5 多糖的提取测定方法

粉碎后的样品依次用石油醚、甲醇和蒸馏水提取. 吸取一定量的水提取液, 加 4 倍体积的乙醇, 置 4℃ 24 h 沉淀多糖, 于 4℃ 5000 r/min 离心 15 min 分离多糖. 多糖沉淀定容于蒸馏水中, 苯酚-硫酸法测定多糖含量^[17], 重复 3 次.

剩余的水提取液, 适当浓缩后按上述方法沉淀、分离多糖. 多糖沉淀溶于水, Sevag 法脱蛋白^[18], 去离子水透析(MWCO 7000)48 h. 透析袋内的多糖溶液冷冻干燥, 用于多糖的单糖组成分析.

1.6 单糖组成分析

糖醇乙酸酯衍生物气相色谱法分析多糖的单糖组成^[19]. 6 个单糖对照品均购于国家食品药品监督管理局中国药品生物制品检定所, 分别为鼠李糖、阿拉

伯糖、木糖、甘露糖、半乳糖和葡萄糖, 对照品纯度均大于 99.0%. 对照品和多糖水解产物经过还原、乙酰化反应形成糖醇乙酸酯衍生物, 溶于氯仿后用于气相色谱分析. 仪器条件: Agilent 6890N 气相色谱仪和 FID 检测器(Agilent, 美国), Agilent DB-1701 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm; Agilent, 美国). 色谱条件: 载气为 N₂, 1.0 mL/min/10.65 psi; 进样口温度 230℃; 检测器温度 250℃; 程序升温: 起始温度 180℃, 保持 1 min; 以 10℃/min 升温至 250℃, 保持 5 min; 以 10℃/min 升温至 270℃, 保持 10 min. 根据样品中 6 个对照品峰面积之和计算单糖组分的相对含量. 进样量 1 μL, 测定 3 次.

1.7 统计分析

用 SPSS 13.0 软件进行统计分析, 缺失值以组平均值代替, 数据经对数转换, 逐步判别法(stepwise discriminant analysis)分析数据, 交叉验证法估计判别函数的可靠性.

2 结果

2.1 标准曲线制备及 HPLC 方法验证

8 个小分子对照品的标准曲线以 $Y=ax+b$ 的形式表示, 其中 x 代表对照品浓度, Y 代表峰面积. HPLC 测定对照品的回归方程及方程的相关系数(r^2)和线性范围, 对照品的检测限(LOD)和定量限(LOQ)等测定结果见表 2. 日内精密度和日间精密度测定结果见表 3. 重复性和回收率测定结果见表 4. 图 2 为对照品和标准药材 Offici-0 的 HPLC 色谱图. 研究结果表明, HPLC 检测 8 个小分子对照品的方法准确可靠.

表 2 对照品的标准曲线、相关系数、线性范围、检测限和定量限

对照品	标准曲线	r^2	线性范围(μg mL ⁻¹)	LOD ^{a)} (μg mL ⁻¹)	LOQ ^{b)} (μg mL ⁻¹)
SG ^{c)}	$Y = 20353x - 2128$	0.9993	0.32~3.20	0.340	0.912
Moupinamide ^{d)}	$Y = 18671x + 7357$	0.9991	0.30~15.30	0.028	0.226
Naringenin ^{e)}	$Y = 45689x + 8792$	0.9995	0.24~10.70	0.026	0.214
Moscatilin ^{f)}	$Y = 22076x - 651$	0.9998	0.15~12.50	0.250	0.750
Gigantol ^{g)}	$Y = 24822x + 7575$	0.9994	0.35~17.50	0.087	0.350
DDB-1 ^{h)}	$Y = 36705x - 600$	0.9999	0.29~14.80	0.148	0.592
DDB-2 ⁱ⁾	$Y = 43264x - 267753$	0.9995	6.93~346.00	0.346	1.038
DMB ^{j)}	$Y = 32435x + 14489$	0.9995	0.35~17.70	0.088	0.354

a) 检测限; b) 定量限; c) (+)-丁香脂素-O-β-D-吡喃葡萄糖苷; d) (2,3)-反式-N-(4-羟基苯乙基)阿魏酸酰胺; e) 柚皮素; f) 4,4'-二羟基-3,3',5'-三甲氧基联苳; g) 3',4'-二羟基-3,5'-二甲氧基联苳; h) 4,4'-二羟基-3,5'-二甲氧基联苳; i) 3,4'-二羟基-4',5'-二甲氧基联苳; j) 3,4'-二羟基-5-甲氧基联苳

表 3 对照品的日内精密度和日间精密度

对照品	日内精密度($n=6$)				日间精密度($n=6$)			
	峰面积	RSD ^{a)} (%)	Rt ^{b)} (min)	RSD (%)	峰面积	RSD (%)	Rt (min)	RSD (%)
SG ^{c)}	2624608	0.76	8.06	1.36	2607365	1.42	8.01	1.43
Moupinamide ^{d)}	5031508	0.42	12.71	0.92	4991796	1.97	12.67	1.01
Naringenin ^{e)}	8460454	0.46	17.76	0.97	8410057	1.65	17.71	1.04
Moscatilin ^{f)}	5068251	0.33	22.97	1.34	5041484	1.55	22.90	1.41
Gigantol ^{g)}	7520248	0.68	25.56	1.01	7483326	1.58	25.50	1.06
DDB-1 ^{h)}	6673261	0.65	21.93	1.22	6641031	1.48	21.85	1.23
DDB-2 ⁱ⁾	4365939	2.55	30.68	0.46	4317410	2.31	30.65	0.48
DMB ^{j)}	8398002	0.92	24.20	1.20	8356092	1.68	24.13	1.26

a) 相对标准偏差; b) 保留时间; c) (+)-丁香脂素-O- β -D-吡喃葡萄糖苷; d) (2,3)-反式-N-(4-羟基苯乙基)阿魏酸酰胺; e) 柚皮素; f) 4,4'-二羟基-3,3',5'-三甲氧基联苳; g) 3',4'-二羟基-3,5'-二甲氧基联苳; h) 4,4'-二羟基-3,5'-二甲氧基联苳; i) 3,4'-二羟基-4',5'-二甲氧基联苳; j) 3,4'-二羟基-5-甲氧基联苳

表 4 标准药材 Offici-0 中对照品含量测定结果及回收率

对照品	准确性($n=6$)		重复性($n=6$)	
	回收率(%)	RSD ^{a)} (%)	含量($\mu\text{g g}^{-1}$)	RSD(%)
SG ^{b)}	95.60	1.52	2.09	0.76
Moupinamide ^{c)}	101.50	1.63	13.29	1.33
Naringenin ^{d)}	99.50	1.41	27.33	1.69
Moscatilin ^{e)}	99.00	1.30	33.21	2.50
Gigantol ^{f)}	95.50	1.87	21.60	1.14
DDB-1 ^{g)}	98.60	1.39	31.19	1.87
DDB-2 ^{h)}	96.00	1.95	146.62	0.81
DMB ⁱ⁾	98.60	2.02	33.33	2.60

a) 相对标准偏差; b) (+)-丁香脂素-O- β -D-吡喃葡萄糖苷; c) (2,3)-反式-N-(4-羟基苯乙基)阿魏酸酰胺; d) 柚皮素; e) 4,4'-二羟基-3,3',5'-三甲氧基联苳; f) 3',4'-二羟基-3,5'-二甲氧基联苳; g) 4,4'-二羟基-3,5'-二甲氧基联苳; h) 3,4'-二羟基-4',5'-二甲氧基联苳; i) 3,4'-二羟基-5-甲氧基联苳

2.2 8 个对照品的含量测定

HPLC 含量测定结果见附表 1(网络版)。20 种植物的 56 份样品能够检测到柚皮素, 检出率 90.3%。除黑毛石斛(*D. williamsonii*)外, 23 种植物的 60 份样品能够检测到联苳类化合物。在 5 个联苳对照品中, DDB-2 是仅有的能在所有铁皮石斛样品中检测到的成分, 它在其他植物中也较常见, 有 13 种植物 40 份样品含有 DDB-2; moscatilin 和 gigantol 是最常见的 2 个联苳类成分, 分别在 21 种植物 41 份样品和 19 种植物 40 份样品中检测到; 在包括铁皮石斛、束花石斛和兜唇石斛在内的 19 种植物中, DDB-2, moscatilin 和 gigantol 的含量之和占总联苳含量的 90%以上。根据这些结果, 将以上 4 个成分作为多元统计分析变量, 用于铁皮石斛和 4 种近似植物的判别分析。

尽管在本研究中 moscatilin 和 gigantol 是最常见的 2 个联苳类成分, 但它们在 11 个人工栽培铁皮石斛样品中的检出率低, 只在 Offici-4 和 Offici-5(均来自云南普洱市)2 个的样品中检测到, 因此尚无法确定 moscatilin 和/或 gigantol 是铁皮石斛的特征性成分。此外, Offici-4 和 Offici-5 中含有 4~5 个联苳类成分, 而其他人工栽培样品中只能检测到 DDB-2, 提示植物体内次生代谢产物的积累可能存在产地特异性。类似的情况也发生在齿瓣石斛样品中: 来自屏边县和龙陵县的样品只含有 gigantol 和 DDB-2, 来自景洪市和勐海县的样品含有 4~5 种联苳类成分。现有的研究认为, 环境和遗传两大因素在植物次生代谢产物的合成和积累中发挥了重要作用, 进而可以决定中药材的内在质量。本研究结果与上述观点一致。

有 16 种植物收集到了 2 份以上的样品, 其中的大多数植物, 野生移栽样品的联苳含量高于组培苗移栽样品的。这个结果证实, 延长生长时间能提高石斛属植物中联苳类成分的积累。在今后的工作中, 有必要开展联苳类成分的生物活性与石斛属植物药效作用关系的研究, 这将对药用植物的品种选育和质量控制提供理论指导。

2.3 多糖的分析

多糖含量和单糖组成分析结果见附表 2(网络版)。甘露糖和葡萄糖是所有检测植物多糖中共有的单糖组分, 也是相对含量最高的两个组分。除流苏石斛(*D. fimbriatum*)和剑叶石斛(*D. acinaciforme*)外, 其余 22 种植物多糖中甘露糖和葡萄糖的相对含量之和均大于 90%。与多糖含量(PC)相比, 铁皮石斛(包括

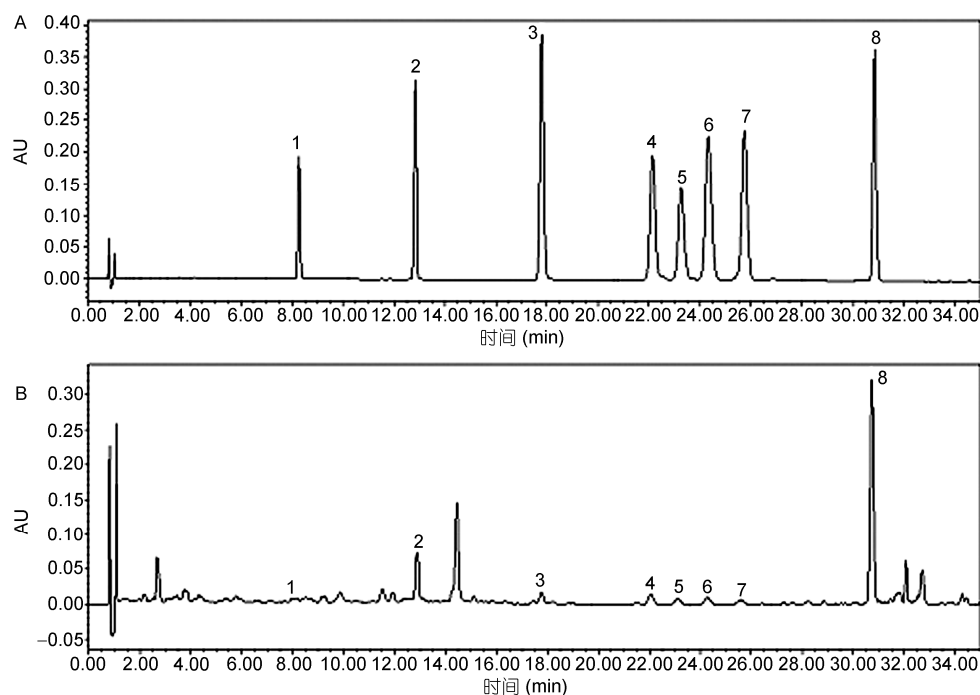


图2 HPLC 色谱图

A: 对照品色谱图, (+)-丁香脂素-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(1); (2,3)-反式-N-(4-羟基苯乙基)阿魏酸酰胺(2); 柚皮素(3); 4,4'-二羟基-3,3',5-三甲氧基联苯(4); 3',4'-二羟基-3,5'-二甲氧基联苯(5); 4,4'-二羟基-3,5-二甲氧基联苯(6); 3,4'-二羟基-4',5'-二甲氧基联苯(7); 3,4'-二羟基-5-甲氧基联苯(8);
 B: 标准药材 Offici-0 色谱图

Offici-0)、齿瓣石斛、束花石斛、晶帽石斛和兜唇石斛等植物,多糖组成中甘露糖与葡萄糖相对含量比($R_{M/G}$)的数值更稳定,能够反映植物多糖的化学特性。因此,将PC和 $R_{M/G}$ 作为2个预测变量用于5种植物的判别分析。

尽管铁皮石斛和齿瓣石斛各样品的多糖含量差别较大,但不同地区样品之间的多糖含量不具有产地特异性。由于本研究的大部分样品来源于不同生产单位、不同批次的组培移栽苗,因此推测组培苗种质的差别是造成多糖含量差异的主要原因。此外,与柚皮素和联苯类成分不同,野生移栽苗和组培移栽苗多糖中各单糖的相对含量稳定,尽管多糖含量有变化,但两个指标均没有表现出与生长时间之间有明显的相关性。

2.4 判别分析

用逐步判别分析法(SDA)筛选对区分铁皮石斛、齿瓣石斛、晶帽石斛、束花石斛和兜唇石斛等5种植物有显著作用的预测变量,并建立判别函数。判别分

析的结果表明,6个检测指标与预测结果均有显著性关系($P < 0.01$),经Wilks λ 检验, $R_{M/G}$ ($F=137.4$)和DDB-2($F=112.9$)是判别能力最强的2个指标,其次依次为naringenin($F=98.5$),giganol($F=97.4$),moscatilin($F=78.9$)和PC($F=66.8$);创建的5个分类函数能够对5种植物的所有样品进行正确的分类。第1和第2个典型判别式函数的散点图(图3)显示了判别函数对样品进行正确分类的能力。经过交叉验证,样品分类的符合率为100%,证明该方法具有良好的判别能力。本研究以柚皮素、多糖和3个联苯化合物的分析结果为依据,提供了一种鉴别铁皮石斛和它的4种近似植物的方法。

3 讨论

判别分析结果证明,4个小分子化合物对鉴别铁皮石斛有显著性作用。柚皮素是葡萄柚中最主要的黄酮类化合物,具有抗氧化、抗炎和抗肿瘤活性^[20],并有报道能够从密花石斛(*D. densiflorum*)和翅梗石

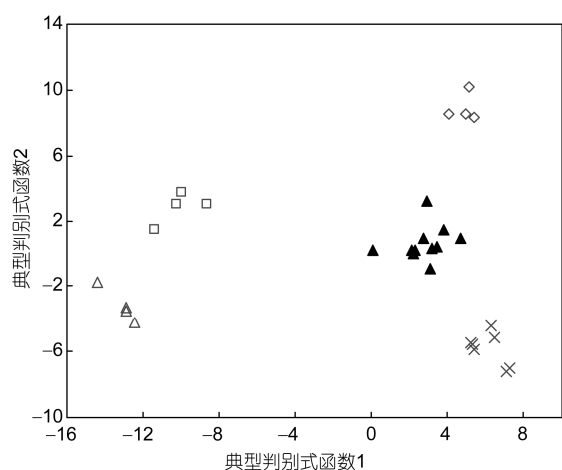


图3 根据第1和第2个典型判别式函数对铁皮石斛和4种近似植物样品判别分析的散点图

封闭三角形为铁皮石斛, 开放正方形为束花石斛, 开放菱形为晶帽石斛, 开放三角形为兜唇石斛, 十字形为齿瓣石斛

斛(*D. trigonopus*)中分离获得^[21,22]。本文首次发现, 该化合物在石斛属中普遍存在, 有可能是该属植物的特征性成分之一。研究结果表明, moscatilin 和 giganol 是石斛属中最常见的, 也是主要的联苄类成分, 这一结果与文献报道一致^[8]。目前与 DDB-2 相关的研究报道较少, 除铁皮石斛外, 该成分也能从细茎石斛(*D. moniliforme*)和杯鞘石斛(*D. gratiosissimum*)中分离获得^[23,24], 对它的药理活性研究至今还未见报道。本研究首次证明, DDB-2 在铁皮石斛、齿瓣石斛和束花石斛等多种石斛属药用植物中普遍存在。

目前已有一些根据化学成分鉴别铁皮石斛的研究报道^[7,25-27], 但至今没有公认的小分子指标性成分被用于此类研究。事实上, 除多糖类成分以外, 铁皮

石斛的其他有效成分/特征性成分还不明确。本文首次证明了柚皮素、DDB-2, moscatilin 和 giganol 对鉴定铁皮石斛有显著作用, 同样这4个成分对铁皮石斛药材的质量控制也有重要意义。

近年来, 有一些通过分析多糖的单糖分布进行水果质量评价^[28]和中药材来源鉴定^[7,25]的研究报道。这些研究认为, 多糖酸水解产生的单糖分布图包含了单糖组成及相对含量等信息, 能对评价多糖的质量起关键作用。正是基于这种认识, 2010版《中国药典》收载的中药铁皮石斛质量标准中规定, 用高效液相色谱法测定药材甘露糖和葡萄糖峰面积比, 要求甘露糖峰面积与葡萄糖峰面积的比值应为 2.4~8.0^[3]。本实验中, 所有铁皮石斛样品的测定结果都符合这一标准, 但同时也发现, 晶帽石斛和兜唇石斛多糖的检测结果也在这个范围内。实验结果提示, 仅依据多糖的特性还不足以区分铁皮石斛, 因此考虑结合多糖和小分子化学成分共同研究。实验结果证明, 柚皮素、联苄和多糖是鉴别铁皮石斛的重要化学成分指标, 为今后研究制订铁皮石斛和石斛药材的质量标准提供了理论依据。

医药及保健品市场对铁皮石斛药材及其加工产品有巨大的市场需求, 本研究将有助于提高铁皮石斛药材的质量控制水平, 提高其用药安全性, 有助于在生产、流通及销售等环节遏制铁皮石斛药材的制假售假行为, 维护铁皮石斛产业的健康发展。由于采集的植物种类和样品数量有限, 本文的一些结果还有待于更深入、广泛的研究加以确证。实验结果中存在同种植物的不同样品之间各个化学成分差异很大的现象, 分析形成这种结果的原因, 除种质因素外, 产地、生长时间等也是不可忽视的影响因素, 这些将是未来研究工作的重要内容。

致谢 感谢药用植物研究所刘志华博士在数据统计分析方面给予的指导和帮助, 感谢北京外国语大学李烨硕士在英文写作上给予的帮助。

参考文献

- 1 吉占和, 陈心启, 罗毅波, 等编著. 兰科(三). 吉占和编辑, 中国植物志第十九卷, 被子植物门, 单子叶植物纲. 北京: 科学出版社, 1999. 67-146
- 2 包雪声, 顺庆生, 张申洪, 等编著. 中国药用石斛图志. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2005
- 3 中国药典, 第一部, 2010版. 北京: 中国医药科技出版社, 2010. 265-266
- 4 Hsieh Y S Y, Chien C, Liao S K S, et al. Structure and bioactivity of the polysaccharides in medicinal plant *Dendrobium huoshanense*. *Bioorgan Med Chem*, 2008, 16: 6054-6068

- 5 Fan Y, He X, Zhou S, et al. Composition analysis and antioxidant activity of polysaccharide from *Dendrobium denneanum*. Int J Bio Macromol, 2009, 45: 169–173
- 6 Wang J H, Luo J P, Zha X Q, et al. Comparison of antitumor activities of different polysaccharide fractions from the stems of *Dendrobium nobile* Lindl. Carbohydr Polym, 2010, 79: 114–118
- 7 Xu J, Guan J, Chen X J, et al. Comparison of polysaccharides from different *Dendrobium* using saccharide mapping. J Pharmaceut Biomed, 2011, 55: 977–983
- 8 Yang L, Wang Z, Xu L. Simultaneous determination of phenols (bibenzyl, phenanthrene, and fluorenone) in *Dendrobium* species by high-performance liquid chromatography with diode array detection. J Chromatogr A, 2006, 1104: 230–237
- 9 Song J X, Shaw P C, Sze C W, et al. Chrysotoxine, a novel bibenzyl compound, inhibits 6-hydroxydopamine induced apoptosis in SH-SY5Y cells via mitochondria protection and NF- κ B modulation. Neurochem Int, 2010, 57: 676–689
- 10 Tsai A C, Pan S L, Liao C H, et al. Moscatilin, a bibenzyl derivative from the India orchid *Dendrobium loddigesii*, suppresses tumor angiogenesis and growth *in vitro* and *in vivo*. Cancer Lett, 2010, 292: 163–170
- 11 Li Y, Wang C L, Wang Y J, et al. Three new bibenzyl derivatives from *Dendrobium candidum*. Chem Pharm Bull, 2009, 57: 218–219
- 12 Li Y, Wang C L, Wang Y J, et al. Four new bibenzyl derivatives from *Dendrobium candidum*. Chem Pharm Bull, 2009, 57: 997–999
- 13 王芳菲, 李燕, 董海玲, 等. 铁皮石斛中一个新化合物. 中国药学杂志, 2010, 45: 898–902
- 14 李燕, 王春兰, 王芳菲, 等. 铁皮石斛中的酚酸类及二氢黄酮类成分. 中国药学杂志, 2010, 45: 975–979
- 15 Li Y, Wang C L, Guo S X, et al. Two new compounds from *Dendrobium candidum*. Chem Pharm Bull, 2008, 56: 1477–1479
- 16 李燕, 王春兰, 王芳菲, 等. 铁皮石斛化学成分的研究. 中国中药杂志, 2010, 35: 1715–1719
- 17 Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K, et al. Colorimetric method for determination of sugar and related substances. Anal Chem, 1956, 28: 350–356
- 18 Navarini L, Gilli R, Gombac V, et al. Polysaccharides from hot water extracts of roasted *Coffea arabica* beans: isolation and characterization. Carbohydr Polym, 1999, 40: 71–81
- 19 李铁林, 竺安, 于海妮, 等. 糖的气相色谱. 张惟杰, 主编. 糖复合物生化研究技术(第二版). 杭州: 浙江大学出版社, 2006. 36–47
- 20 Ross J A, Kasum C M. Dietary flavonoids: bioavailability, metabolic effects, and safety. Annu Rev Nutr, 2002, 22: 19–34
- 21 Hu J M, Chen J J, Yu H, et al. Two novel bibenzyls from *Dendrobium trigonopus*. J Asian Nat Prod Res, 2008, 10: 653–657
- 22 Fan C, Wang W, Wang Y, et al. Chemical constituents from *Dendrobium densiflorum*. Photochemistry, 2001, 57: 1255–1258
- 23 Bi Z M, Wang Z T, Xu L S. Chemical constituents of *Dendrobium moniliforme*. Acta Bot Sin, 2004, 46: 124–126
- 24 王敏, 张朝凤, 王峥涛, 等. 杯鞘石斛化学成分研究. 中国中药杂志, 2007, 32: 701–703
- 25 Kuang H, Xia Y, Liang J, et al. Fast classification and compositional analysis of polysaccharides from TCMs by ultra-performance liquid chromatography coupled with multivariate analysis. Carbohydr Polym, 2011, 84: 1258–1266
- 26 Zha X Q, Luo J P, Wei P. Identification and classification of *Dendrobium candidum* species by fingerprint technology with capillary electrophoresis. S Afr J Bot, 2009, 75: 276–282
- 27 Wang L, Wang C, Pan Z, et al. Application of pyrolysis-gas chromatography and hierarchical cluster analysis to the discrimination of the Chinese traditional medicine *Dendrobium candidum* Wall. ex Lindl. J Anal Appl Pyrol, 2011, 90: 13–17
- 28 Arnous A, Meyer A. Quantitative prediction of cell wall polysaccharide composition in grape (*Vitis vinifera* L.) and apple (*Malus domestica*) skins from acid hydrolysis monosaccharide profiles. J Agr Food Chem, 2009, 57: 3611–3619



论文

附录

附表 1 24 种石斛属植物 62 个样品中 8 个对照化合物的含量($\mu\text{g g}^{-1}$)^{a)}

样品 编号	SG ^{b)}	Mou ^{c)}	Nar ^{d)}	联苄类化合物					总含量	Mos, Gig 和 DDB-2 的 含量之和(%)
				Mos ^{e)}	Gig ^{f)}	DDB-1 ^{g)}	DDB-2 ^{h)}	DMB ⁱ⁾		
Offici-0	2.09±0.02	13.29±0.18	27.33±0.46	33.21±0.83	21.60±0.25	31.19±0.58	146.62±1.19	33.33±0.87	201.43	75.7
Offici-1	— ^{j)}	—	11.73±0.31	—	—	—	31.91±0.55	—	31.91	100.0
Offici-2	—	—	11.81±0.27	—	—	—	36.67±0.43	—	36.67	100.0
Offici-3	—	—	14.37±0.22	—	—	—	41.88±0.65	—	41.88	100.0
Offici-4	1.37±0.03	37.35±0.73	11.16±0.38	4.97±0.10	6.88±0.12	6.51±0.09	95.54±1.51	0.33±0.02	114.23	94.0
Offici-5	—	—	12.45±0.23	2.84±0.05	0.89±0.02	—	45.11±0.60	0.08±0.00	48.92	99.8
Offici-6	—	—	3.69±0.08	—	—	—	34.06±0.73	—	34.06	100.0
Offici-7	1.05±0.02	—	5.72±0.13	—	—	—	37.33±0.51	—	37.33	100.0
Offici-8	—	—	12.21±0.22	—	—	—	36.40±0.49	—	36.40	100.0
Offici-9	—	—	6.08±0.10	—	—	—	33.15±0.42	—	33.15	100.0
Offici-10	—	67.26±1.78	3.91±0.04	—	—	—	55.11±0.95	—	55.11	100.0
Offici-11	—	20.84±0.37	9.55±0.16	—	—	—	12.55±0.28	—	12.55	100.0
Chrysa-1	—	—	18.85±0.31	80.95±1.07	—	—	—	—	80.95	100.0
Chrysa-2	—	—	6.98±0.18	159.62±3.71	—	—	—	—	159.62	100.0
Chrysa-3	—	—	36.85±0.40	45.97±0.85	—	—	—	—	45.97	100.0
Chrysa-4	—	—	12.73±0.26	37.25±0.48	—	—	—	—	37.25	100.0
Crysta-1	—	61.74±1.17	650.40±10.2	—	—	—	58.30±1.05	16.44±0.18	74.74	78.0
Crysta-2	—	8.67±0.16	358.09±7.53	4.95±0.12	14.75±0.26	12.84±0.27	118.05±1.93	16.24±0.21	166.83	82.6
Crysta-3	—	140.69±2.64	552.84±11.10	17.96±0.29	28.09±0.44	23.09±0.42	141.17±2.88	32.76±0.37	243.07	77.0
Crysta-4	—	140.30±2.39	153.70±2.66	40.13±0.37	111.41±1.37	81.33±1.66	428.46±7.13	130.45±1.69	791.78	73.3
Aphyll-1	—	7.16±0.12	4.10±0.03	176.54±3.28	42.84±0.73	—	—	—	219.38	100.0
Aphyll-2	1.25±0.03	—	4.72±0.06	112.59±1.95	47.03±0.53	—	—	—	159.62	100.0
Aphyll-3	—	—	4.16±0.09	332.58±5.23	59.89±0.85	—	—	—	392.47	100.0
Aphyll-4	—	—	12.32±0.17	1254.86±22.67	298.14±4.50	—	—	—	1553.00	100.0
Devoni-1	3.00±0.05	220.03±3.61	9.32±0.20	8.55±0.15	43.78±0.98	11.62±0.14	67.06±1.15	22.81±0.36	153.82	77.6
Devoni-2	—	9.77±0.14	10.42±0.14	—	6.53±0.12	2.25±0.03	37.46±0.52	3.55±0.04	49.79	88.4
Devoni-3	—	—	8.51±0.14	2.34±0.05	2.74±0.04	3.05±0.02	44.32±0.66	2.34±0.02	54.79	90.2
Devoni-4	—	—	9.06±0.14	—	14.25±0.12	2.19±0.04	26.78±0.23	7.85±0.13	51.07	80.3
Devoni-5	—	—	7.36±0.05	—	5.86±0.02	—	34.41±0.57	—	40.27	100.0
Devoni-6	—	—	4.70±0.03	—	1.21±0.03	—	43.44±0.76	—	44.65	100.0
Devoni-7	—	—	9.97±0.13	—	16.54±0.12	—	—	3.16±0.07	19.70	84.0
Nobile-1	2.29±0.04	—	3.44±0.05	—	—	—	48.67±0.73	—	48.67	100.0
Nobile-2	1.25±0.02	—	3.18±0.07	—	—	—	76.13±1.86	—	76.13	100.0
Nobile-3	1.83±0.04	—	2.66±0.06	—	—	—	69.35±1.17	—	69.35	100.0
Chryso-1	—	—	—	31.05±0.42	70.84±1.45	—	60.76±0.69	—	162.65	100.0
Chryso-2	—	—	—	12.07±0.18	36.50±0.41	—	49.27±1.01	—	97.84	100.0
Thyrsi-1	—	—	263.43±4.38	373.24±6.82	423.15±4.57	—	11.30±0.18	—	807.69	100.0
Thyrsi-2	—	—	191.73±2.11	692.85±10.81	1811.07±22.01	—	33.80±0.47	—	2537.72	100.0
Willia-1	—	—	6.34±0.15	—	—	—	—	—	0.00	—
Willia-2	16.50±0.17	—	8.61±0.11	—	—	—	—	—	0.00	—
Longic-1	4.06±0.09	16.32±0.26	7.14±0.11	51.53±1.04	51.34±0.67	—	35.68±0.53	11.57±0.24	150.12	92.3
Longic-2	4.31±0.07	12.92±0.18	9.92±0.12	352.77±4.05	223.72±3.61	—	41.28±0.59	10.06±0.18	627.83	98.4

附表 1(续)

样品 编号	SG ^{b)}	Mou ^{c)}	Nar ^{d)}	联苳类化合物					总含量	Mos, Gig 和 DDB-2 的 含量之和(%)
				Mos ^{e)}	Gig ^{f)}	DDB-1 ^{g)}	DDB-2 ^{h)}	DMB ⁱ⁾		
Wardia-1	—	36.12±0.59	24.54±0.45	9.13±0.08	—	—	66.19±1.15	—	75.32	100.0
Wardia-2	—	—	14.66±0.24	100.61±1.62	—	—	657.39±8.38	—	758.00	100.0
Aurant-1	—	—	—	9.08±0.12	18.75±0.24	—	—	—	27.83	100.0
Aurant-2	—	—	—	129.50±1.76	267.86±4.93	—	—	—	397.36	100.0
Hetero-1	—	23.86±0.32	15.21±0.22	4.28±0.06	3.70±0.03	4.94±0.07	132.46±1.68	10.06±0.13	155.44	90.3
Hetero-2	4.01±0.06	—	19.04±0.27	18.72±0.23	48.74±0.74	8.55±0.18	735.80±11.28	21.09±0.32	832.90	96.4
Crepid-1	—	—	9.44±0.14	58.35±1.17	22.56±0.21	—	—	—	80.91	100.0
Crepid-2	—	—	48.59±0.70	608.41±12.05	281.15±3.43	—	—	—	889.56	100.0
Monili-1	—	17.87±0.28	4.01±0.05	11.92±0.22	4.51±0.07	6.68±0.10	305.79±2.26	10.74±0.17	339.64	94.9
Monili-2	—	42.46±0.62	10.59±0.31	32.93±0.53	7.40±0.12	17.09±0.28	1346.68±11.21	74.35±1.75	1478.45	93.8
Brymer-1	—	57.34±1.22	11.34±0.12	212.19±3.45	255.82±4.91	—	—	—	468.01	100.0
Brymer-2	—	—	9.92±0.20	1200.54±17.10	793.14±11.60	—	—	—	1993.68	100.0
Stupos	—	—	—	121.64±2.14	648.74±7.33	—	—	—	770.38	100.0
Acinac	—	—	—	—	159.50±2.97	—	—	—	159.50	100.0
Hercog	—	—	4.13±0.08	179.33±3.58	—	79.87±1.39	—	51.88±0.62	311.08	57.6
Primul	—	207.34±3.33	16.21±0.13	1290.98±19.45	1443.81±17.32	—	—	—	2734.79	100.0
Gratio	—	—	44.34±0.57	199.60±2.98	112.64±1.64	90.32±0.97	2517.55±36.22	154.62±2.61	3074.73	92.0
Falcon	—	30.55±0.37	20.52±0.28	21.23±0.30	36.53±0.35	8.56±0.14	419.30±6.04	59.30±1.31	544.92	87.5
Guangx	—	58.85±1.14	28.40±0.49	39.05±0.45	83.02±1.35	14.56±0.27	428.02±7.42	39.94±0.57	604.59	91.0
Fimbri	—	—	0.91±0.02	921.33±15.54	508.37±6.16	—	—	30.77±0.51	1460.47	97.9

a) 表格中数据为 3 次测量结果的平均值(±标准偏差); b) (+)-丁香脂素-O-β-D-吡喃葡萄糖苷; c) (2,3)-反式-N-(4-羟苯基)阿魏酸酰胺;
d) 柚皮素; e) 4,4'-二羟基-3,3',5'-三甲氧基联苳; f) 3',4'-二羟基-3,5'-二甲氧基联苳; g) 4,4'-二羟基-3,5'-二甲氧基联苳; h) 3,4'-二羟基-4',5'-二甲氧基联苳; i) 3,4'-二羟基-5-甲氧基联苳; j) 未检测到

附表 2 24 种石斛属植物 62 个样品的多糖含量和单糖组成分析^{a)}

样品编号	多糖含量(%)	单糖的相对含量(%)						S _{M/G} ^{b)} (%)	R _{M/G} ⁱ⁾
		Rha ^{b)}	Ara ^{c)}	Xyl ^{d)}	Man ^{e)}	Gal ^{f)}	Glu ^{g)}		
Offici-0	21.83±0.64	0.22±0.01	1.32±0.03	0.37±0.02	78.49±1.45	1.32±0.02	18.90±0.41	96.78	4.29
Offici-1	30.78±1.16	j)	0.78±0.02	0.78±0.03	81.29±1.63	1.57±0.04	15.57±0.27	96.86	5.22
Offici-2	25.86±0.72	—	0.39±0.01	0.35±0.01	83.96±1.21	—	15.29±0.35	99.25	5.49
Offici-3	20.30±0.68	—	0.69±0.03	0.78±0.02	80.50±1.37	1.11 ±0.02	16.91±0.26	97.41	4.76
Offici-4	28.34±0.87	—	0.33±0.02	0.16±0.02	83.98±1.26	0.31±0.02	15.22±0.36	99.20	5.52
Offici-5	20.52±0.57	—	—	—	73.25±1.13	1.98±0.05	24.76±0.54	98.01	2.96
Offici-6	17.96±0.37	—	0.40±0.02	0.24±0.01	82.19±1.84	0.60±0.04	16.57±0.39	98.76	4.96
Offici-7	24.97±0.72	—	0.23±0.01	0.12±0.01	80.11±1.36	0.37±0.02	19.18±0.25	99.29	4.18
Offici-8	23.44±0.77	—	0.19±0.00	0.27±0.00	84.11±1.02	0.36±0.00	15.06±0.12	99.17	5.58
Offici-9	22.78±0.58	—	0.39±0.01	0.32±0.00	78.79±1.53	0.72±0.02	19.78±0.26	98.57	3.98
Offici-10	20.32±0.64	—	0.35±0.00	—	75.29±1.44	0.55±0.01	23.80±0.48	99.09	3.16
Offici-11	23.70±0.39	—	0.27±0.01	—	77.85±1.62	0.27±0.00	21.61±0.36	99.46	3.60
Chrysa-1	12.02±0.46	—	0.83±0.01	1.08±0.03	55.59±1.19	0.75±0.02	41.76±0.78	97.35	1.33
Chrysa-2	8.75±0.24	—	0.73±0.02	0.48±0.00	57.31±1.21	0.85±0.02	40.63±0.46	97.94	1.41
Chrysa-3	16.36±0.33	—	—	—	57.93±1.08	—	42.07±0.77	100.00	1.38
Chrysa-4	7.48±0.22	1.08±0.03	2.49±0.05	1.75±0.04	47.21±0.79	2.93±0.03	44.53±0.85	91.74	1.06
Crysta-1	22.48±0.65	—	0.38±0.01	0.25±0.00	78.07±1.27	0.43±0.02	20.87±0.37	98.94	3.74
Crysta-2	36.88±1.57	—	0.27±0.01	0.33±0.00	76.26±1.45	—	23.15±0.29	99.41	3.29
Crysta-3	22.22±0.50	—	0.68±0.02	0.47±0.01	71.02±2.04	0.53±0.02	27.30±0.56	98.32	2.60
Crysta-4	27.38±0.67	—	0.62±0.01	0.17±0.00	69.47±1.18	0.45±0.01	29.29±0.32	98.76	2.37

附表 2(续)

样品编号	多糖含量(%)	单糖的相对含量(%)						S _{M/G} ^{h)} (%)	R _{M/G} ⁱ⁾
		Rha ^{b)}	Ara ^{c)}	Xyl ^{d)}	Man ^{e)}	Gal ^{f)}	Glu ^{g)}		
Aphyll-1	29.18±0.48	—	0.45±0.01	0.31±0.01	73.83±1.10	0.52±0.02	24.88±0.35	98.71	2.97
Aphyll-2	36.50±0.97	—	0.52±0.02	0.38±0.01	68.07±1.47	0.41±0.01	30.61±0.23	98.68	2.22
Aphyll-3	19.93±0.62	—	0.61±0.01	0.27±0.00	69.58±1.03	0.45±0.00	29.08±0.38	98.66	2.39
Aphyll-4	19.00±0.75	—	0.68±0.01	—	65.70±0.74	0.94±0.01	32.68±0.43	98.38	2.01
Devoni-1	34.92±1.01	—	—	0.32±0.00	94.15±1.47	0.84±0.01	4.69±0.11	98.84	20.07
Devoni-2	35.65±1.37	—	0.24±0.00	0.20±0.00	96.73±1.79	0.28±0.00	2.55±0.04	99.28	37.93
Devoni-3	37.08±0.75	—	0.41±0.02	—	94.18±1.75	0.37±0.00	5.04±0.03	99.22	18.69
Devoni-4	30.62±0.90	—	0.30±0.01	0.23±0.01	94.09±1.15	0.64±0.01	4.75±0.07	98.84	19.81
Devoni-5	35.52±1.34	—	0.29±0.00	0.19±0.00	94.80±1.56	0.35±0.00	4.38±0.07	99.18	21.64
Devoni-6	36.88±1.19	—	—	—	95.67±1.43	0.39±0.01	3.94±0.05	99.61	24.28
Devoni-7	40.54±0.96	—	0.20±0.00	0.14±0.00	96.63±1.13	0.27±0.00	2.76±0.03	99.39	35.01
Nobile-1	6.97±0.29	—	3.33±0.09	1.48±0.03	76.70±1.34	1.54±0.02	16.95±0.23	93.65	4.53
Nobile-2	5.88±0.11	—	1.90±0.03	1.01±0.02	78.66±1.51	2.47±0.05	15.96±0.22	94.62	4.93
Nobile-3	4.67±0.14	—	4.43±0.11	1.62±0.02	74.29±1.38	2.78±0.06	16.88±0.36	91.17	4.40
Chryso-1	11.08±0.38	—	—	—	60.03±1.07	0.62±0.00	39.35±0.38	99.38	1.53
Chryso-2	19.68±0.86	0.35±0.01	0.36±0.00	0.16±0.00	54.11±1.00	0.28±0.01	44.75±0.64	98.86	1.21
Thyrso-1	8.67±0.15	—	—	—	44.82±0.73	4.91±0.01	50.26±1.15	95.08	0.89
Thyrso-2	7.56±0.20	1.02±0.02	1.72±0.03	0.73±0.00	41.99±0.79	3.87±0.25	50.67±0.32	92.66	0.83
Willia-1	8.33±0.19	—	1.49±0.02	0.45±0.02	65.59±1.22	1.83±0.04	30.64±0.87	96.23	2.14
Willia-2	1.66±0.05	—	3.18±0.08	1.29±0.02	26.16±0.61	5.48±0.10	63.91±1.14	90.07	0.41
Longic-1	8.85±0.30	—	1.45±0.02	0.51±0.01	92.00±1.21	1.58±0.03	4.47±0.04	96.47	20.58
Longic-2	8.02±0.41	0.37±0.00	0.95±0.01	0.23±0.00	91.33±1.00	1.27±0.02	5.94±0.05	97.27	15.38
Wardia-1	18.75±0.67	0.54±0.01	0.31±0.00	0.11±0.00	82.62±1.77	0.49±0.01	15.92±0.22	98.54	5.19
Wardia-2	2.24±0.04	0.64±0.01	2.23±0.03	1.19±0.03	68.03±1.47	5.87±0.11	22.07±0.53	90.10	3.08
Aurant-1	12.42±0.38	0.27±0.00	0.64±0.01	0.21±0.00	55.86±1.28	0.78±0.02	42.29±0.77	98.15	1.32
Aurant-2	12.48±0.34	—	0.71±0.01	0.32±0.00	45.59±0.31	0.93±0.01	52.44±0.23	98.03	0.87
Hetero-1	27.22±0.70	—	0.25±0.01	0.21±0.00	75.59±1.25	0.42±0.01	23.52±0.36	99.11	3.21
Hetero-2	25.12±0.62	—	0.39±0.01	0.46±0.01	69.24±0.61	—	29.92±0.26	99.16	2.31
Crepid-1	32.32±0.97	—	0.32±0.00	0.26±0.00	52.85±0.63	0.37±0.00	46.20±0.41	99.05	1.14
Crepid-2	3.55±0.11	—	4.42±0.09	2.59±0.04	52.61±1.23	2.95±0.06	37.44±0.84	90.05	1.41
Monili-1	4.10±0.15	—	0.30±0.00	0.50±0.00	73.80±1.29	0.50±0.01	24.80±0.31	98.60	2.98
Monili-2	16.03±0.36	0.25±0.00	0.60±0.01	0.70±0.01	68.62±1.27	0.62±0.01	29.22±0.40	97.84	2.35
Brymer-1	5.15±0.19	0.20±0.00	1.60±0.03	0.40±0.01	53.90±0.79	2.30±0.05	41.50±0.43	95.40	1.30
Brymer-2	9.09±0.13	—	1.20±0.02	0.60±0.01	51.19±0.71	0.82±0.01	46.18±0.36	97.37	1.11
Stupos	3.45±0.07	0.41±0.00	3.59±0.04	1.57±0.02	50.94±0.74	3.97±0.03	39.44±0.58	90.38	1.29
Acinac	2.00±0.05	0.82±0.01	6.20±0.07	1.50±0.02	3.59±0.03	9.62±0.19	78.26±1.24	81.85	0.05
Hercog	8.40±0.27	0.51±0.01	1.17±0.02	0.45±0.01	44.97±0.62	2.65±0.02	50.27±0.42	95.24	0.89
Primul	4.76±0.15	0.28±0.00	0.36±0.00	—	60.71±1.24	0.41±0.00	38.27±0.63	98.98	1.59
Gratio	9.84±0.38	—	0.81±0.03	0.71±0.04	53.39±2.26	1.32±0.05	43.77±2.95	97.16	1.22
Falcon	16.72±0.51	0.18±0.02	0.54±0.03	0.24±0.02	82.29±3.22	0.82±0.05	15.93±0.56	98.22	5.17
Guangx	21.15±0.69	—	0.32±0.03	0.25±0.01	81.64±2.38	0.17±0.02	17.62±0.42	99.26	4.63
Fimbri	1.82±0.04	—	9.60±0.36	6.50±0.22	32.30±1.74	14.60±0.33	37.10±1.49	69.40	0.87

a) 表格中数据为 3 次测量结果的平均值(±标准偏差); b) 鼠李糖; c) 阿拉伯糖; d) 木糖; e) 甘露糖; f) 半乳糖; g) 葡萄糖; h) 甘露糖和葡萄糖的相对含量之和; i) 甘露糖和葡萄糖的相对含量比; j) 未检测到