

木兰科 8 种植物和菊科 23 种植物叶片中小白菊内酯含量比较

周倩^{a,b}, 乔思薇^{a,b}, 印敏^{a,b}, 田梅^{a,b}, 王奇志^{a,b}, 佟海英^a, 徐曙^{a,b,①}, 冯煦^{a,b,①}

[江苏省中国科学院植物研究所(南京中山植物园): a. 江苏省植物资源研究与利用重点实验室,

b. 江苏省中药材生态种植与高值化利用工程研究中心, 江苏南京 210014]

摘要: 采用液质联用(LC-MS)技术对木兰科(Magnoliaceae)8种植物和菊科(Asteraceae)23种植物叶片中小白菊内酯含量进行了测定。结果显示:木兰科8种植物叶片中小白菊内酯含量为20.90~3 498.31 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,其中,荷花木兰(*Magnolia grandiflora* Linn.)叶片中小白菊内酯含量最高,厚朴[*Houpoa officinalis* (Rehd. et E. H. Wils.) N. H. Xia et C. Y. Wu]次之(715.00 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)。在供试的23种菊科植物中,仅14种的叶片中可检测出小白菊内酯,含量为1.23~236.03 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;其中,泥胡菜[*Hemisteptia lyrata* (Bunge) Fisch. et C. A. Mey.]和奇蒿(*Artemisia anomala* S. Moore)叶片中小白菊内酯含量显著高于其他种类。考虑到小白菊内酯含量及资源量,将厚朴作为小白菊内酯的原料植物较为适宜。

关键词: 木兰科; 菊科; 小白菊内酯; LC-MS 技术

中图分类号: Q946.8; R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2022)02-0085-03

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2022.02.10

Comparison on contents of parthenolide in leaves of eight Magnoliaceae species and twenty-three Asteraceae species ZHOU Qian^{a,b}, QIAO Siwei^{a,b}, YIN Min^{a,b}, TIAN Mei^{a,b}, WANG Qizhi^{a,b}, TONG Haiying^a, XU Shu^{a,b,①}, FENG Xu^{a,b,①} (Institute of Botany, Jiangsu Province and Chinese Academy of Sciences; a. Jiangsu Key Laboratory for the Research and Utilization of Plant Resources, b. Jiangsu Province Engineering Research Center of Eco-cultivation and High-value Utilization of Chinese Medicinal Materials, Nanjing 210014, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2022, 31(2): 85-87

Abstract: Contents of parthenolide in leaves of eight Magnoliaceae species and twenty-three Asteraceae species were assayed by using LC-MS technology. The results show that the contents of parthenolide in leaves of eight Magnoliaceae species are 20.90-3 498.31 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, in which, the content of parthenolide in leaves of *Magnolia grandiflora* Linn. is the highest, followed by *Houpoa officinalis* (Rehd. et E. H. Wils.) N. H. Xia et C. Y. Wu (715.00 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$). Among twenty-three test Asteraceae species, parthenolide can only be detected in leaves of fourteen Asteraceae species, with content of 1.23-236.03 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; in which, the contents of parthenolide in *Hemisteptia lyrata* (Bunge) Fisch. et C. A. Mey. and *Artemisia anomala* S. Moore are significantly higher than those in the other species. Considering content of parthenolide and resource supply, *H. officinalis* can be used as a suitable material plant for exaction of parthenolide.

Key words: Magnoliaceae; Asteraceae; parthenolide; LC-MS technology

小白菊内酯(parthenolide)是一种来源于木兰科(Magnoliaceae)或菊科(Asteraceae)植物的倍半萜内酯类化合物^[1],不仅具有多靶点抗肿瘤活性^[2],也是第1个被发现的对癌症干细胞具有选择性的小分子成分^[3]。此外,小白菊内酯还具有抗炎、抗菌等药理作用^[4,5],且是一种潜在的植物源农药先导化合物^[6,7]。植物源化合物生物活性丰富,但分离提取较为困难,尤其是低含量成分的分离提取成本较高,因此,针对目标成分筛选含量高、资源蕴藏量丰富、易栽培的植物种类,对植物源天然产物的开发利用具有重要意义。

木兰科和菊科许多种类含有小白菊内酯^[8-12],但关于各

种类小白菊内酯的含量差异尚不明确。为此,作者选取华东地区常见的8种木兰科植物和23种菊科植物,采用液质联用(LC-MS)技术测定叶片中小白菊内酯的含量,以期筛选小白菊内酯含量丰富的资源植物提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 材料

供试木兰科8种植物为玉兰[*Yulania denudata* (Desr.) D. L. Fu]、星花玉兰[*Y. stellata* (Maxim.) N. H. Xia]、天目玉兰

收稿日期: 2021-10-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31972326)

作者简介: 周倩(1997-),女,山东济宁人,硕士研究生,主要从事天然产物活性成分的研究与开发。

①通信作者 E-mail: dawnxushu@sina.com; fengxu@jib.ac.cn

引用格式: 周倩, 乔思薇, 印敏, 等. 木兰科 8 种植物和菊科 23 种植物叶片中小白菊内酯含量比较[J]. 植物资源与环境学报, 2022, 31(2): 85-87.

[*Y. amoena* (W. C. Cheng) D. L. Fu]、宝华玉兰[*Y. zenii* (W. C. Cheng) D. L. Fu]、荷花木兰(*Magnolia grandiflora* Linn.)、厚朴[*Houpoa officinalis* (Rehd. et E. H. Wils.) N. H. Xia et C. Y. Wu]、含笑花[*Michelia figo* (Lour.) Spreng.]和台湾含笑[*M. compressa* (Maxim.) Sarg.];供试菊科23种植物为黑心金光菊(*Rudbeckia hirta* Linn.)、重瓣金光菊(*R. laciniata* var. *hortensia* L. H. Bailey)、牛膝菊(*Galinsoga parviflora* Cav.)、大丽花(*Dahlia pinnata* Cav.)、硫磺菊(*Cosmos sulphureus* Cav.)、松果菊[*Echinacea purpurea* (Linn.) Moench]、金鸡菊[*Coreopsis basalis* (A. Dietr.) S. F. Blake]、天人菊[*Gaillardia pulchella* Foug.]、白苞蒿(*Artemisia lactiflora* Wall. ex DC.)、奇蒿(*A. anomala* S. Moore)、萎蒿(*A. selengensis* Turcz. ex Bess.)、野菊(*Chrysanthemum indicum* Linn.)、大滨菊[*Leucanthemum maximum* (Ram.) DC.]、云南蓍(*Achillea wilsoniana* Heimerl ex Hand.-Mazz.)、串叶松香草(*Silphium perfoliatum* Linn.)、甜叶菊[*Stevia rebaudiana* (Bertoni) Hemsl.]、红凤菜[*Gynura bicolor* (Willd.) DC.]、大吴风草[*Farfugium japonicum* (Linn. f.) Kitam.]、兔儿伞[*Syneilesis aconitifolia* (Bunge) Maxim.]、马兰(*Aster indicus* Linn.)、佩兰(*Eupatorium fortunei* Turcz.)、泥胡菜[*Hemisteptia lyrata* (Bunge) Fisch. et C. A. Mey.]和包果菊[*Smallanthus wedalia* (Linn.) Mackenzie]。供试植物均分布于南京中山植物园,其中牛膝菊、野菊、马兰和泥胡菜为野生材料,其余植物均为人工栽培材料。木兰科植物样品均为当年生小枝中上部的成熟叶片;菊科植物中,白苞蒿、大滨菊、大吴风草、兔儿伞和泥胡菜样品为当年生基生叶,其余植物样品为当年生茎生叶。采集时间为2021年7月初,各种类均采集3个单株。所有供试材料均由江苏省中国科学院植物研究所袁昌齐研究员鉴定,并保存于该研究所天然产物化学研究中心。采集的叶片用清水洗净后于40℃烘干至恒质量,粉碎后过24目筛,4℃保存、备用。

主要仪器:Agilent 1260 UHPLC-DAD-6530ESI-QTOF MS液质联用仪(美国Agilent公司)。主要试剂:小白菊内酯对照品购自南京春秋生物工程(纯度≥98%);甲醇购自美国Tedia公司,甲酸购自美国Roe公司,均为色谱纯。

1.2 方法

1.2.1 LC-MS分析 色谱条件:Agilent ZORBAX Extend-C18色谱柱(4.6 mm×100 mm, 1.8 μm)。流动相A为体积分数0.1%甲酸溶液,流动相B为甲醇。梯度洗脱流程:0~20 min, 40%~80%B;20~25 min, 80%~100%B。流速0.5 mL·min⁻¹,柱温30℃,进样量5 μL;200~400 nm全波长扫描,检测波长210 nm。质谱条件:电喷雾离子源(ESI),正离子模式;质量扫描范围(*m/z*)100~500;毛细管电压4 000 V,碎裂电压150 V;干燥气(N₂)流速10 mL·min⁻¹,温度350℃;雾化气压力345 kPa。

1.2.2 对照品溶液制备及测定 取5.00 mg小白菊内酯对照品,精密称量后用体积分数70%甲醇溶解并定容至200 mL,即对照品溶液;用体积分数70%甲醇稀释至0.04、0.20、1.00、5.00

和25.00 μg·mL⁻¹,按上述分析条件进行测定。以小白菊内酯质量浓度为横坐标(*x*)、峰面积为纵坐标(*y*)绘制标准曲线,拟合方程为 $y=221\ 377.922\ 2x-124.158\ 7$ ($r=0.999\ 1$)。

1.2.3 样品溶液制备及测定 参照文献[8]的方法制备样品溶液。取各样品粉末0.40 g,精密称量后加入15 mL体积分数70%甲醇,称量质量后超声(40℃,100 kHz)提取45 min,冷却后再次称量质量,并用体积分数70%甲醇补足损失的质量;室温静置30 min,上清液用0.22 μm微孔滤膜过滤,即样品溶液,其中荷花木兰样品溶液用体积分数70%甲醇稀释5倍。按上述分析条件进行测定,根据标准曲线方程计算小白菊内酯含量。

1.2.4 方法学考察 按上述分析条件进行方法学考察,精密度、稳定性及重复性考察实验中小白菊内酯峰面积的RSD值分别为0.46%、0.67%及0.57%,表明测试仪器精密、样品溶液稳定性及实验重复性均良好。

1.3 数据处理和统计分析

使用EXCEL 2010软件对测定数据进行处理,使用SPSS 20.0软件进行单因素方差分析(one-way ANOVA)。

2 结果和分析

检测结果显示:在供试的木兰科8种植物叶片中均可检出小白菊内酯,含量为20.90~3 498.31 μg·g⁻¹。其中,荷花木兰叶片中小白菊内酯含量最高,厚朴次之(715.00 μg·g⁻¹),其他6种植物叶片中小白菊内酯含量均低于400.00 μg·g⁻¹(表1)。

在供试的菊科23种植物中,重瓣金光菊、牛膝菊、白苞蒿、野菊、大滨菊、甜叶菊、兔儿伞、马兰和包果菊的叶片中未检出小白菊内酯,其他14种菊科植物叶片中均检出小白菊内酯,含量为1.23~236.03 μg·g⁻¹。结果显示:在含有小白菊内酯的14种菊科植物中,泥胡菜叶片中小白菊内酯含量最高,奇蒿次之(203.87 μg·g⁻¹),其他植物叶片中小白菊内酯含量均低于50.00 μg·g⁻¹(表2)。

表1 供试木兰科植物叶片中小白菊内酯的含量($\bar{X}\pm SD$, $n=3$)¹⁾
Table 1 Contents of parthenolide in leaves of test Magnoliaceae species ($\bar{X}\pm SD$, $n=3$)¹⁾

种类 Species	含量/(μg·g ⁻¹) Content
玉兰 <i>Yulania denudata</i>	20.90±1.95e
星花玉兰 <i>Yulania stellata</i>	368.23±15.56c
天目玉兰 <i>Yulania amoena</i>	119.70±18.54de
宝华玉兰 <i>Yulania zenii</i>	144.40±16.64d
荷花玉兰 <i>Magnolia grandiflora</i>	3 498.31±141.51a
厚朴 <i>Houpoa officinalis</i>	715.00±12.41b
含笑花 <i>Michelia figo</i>	32.50±5.38e
台湾含笑 <i>Michelia compressa</i>	198.96±1.35d

¹⁾不同小写字母表示在0.05水平上差异显著 Different lowercases indicate the significant difference at 0.05 level.

表2 供试菊科植物叶片中小白菊内酯的含量($\bar{x}\pm SD, n=3$)¹⁾
Table 2 Contents of parthenolide in leaves of test Asteraceae species ($\bar{x}\pm SD, n=3$)¹⁾

种类 Species	含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) Content
黑心金光菊 <i>Rudbeckia hirta</i>	5.67±0.21d
大丽花 <i>Dahlia pinnata</i>	5.27±0.76de
硫磺菊 <i>Cosmos sulphureus</i>	9.00±0.76cd
松果菊 <i>Echinacea purpurea</i>	14.03±2.97cde
金鸡菊 <i>Coreopsis basalis</i>	13.23±3.66cde
天人菊 <i>Gaillardia pulchella</i>	47.00±17.79bcde
奇蒿 <i>Artemisia anomala</i>	203.87±17.50a
萎蒿 <i>Artemisia selengensis</i>	11.37±0.68c
云南蓍 <i>Achillea wilsoniana</i>	42.00±0.76b
串叶松香草 <i>Silphium perfoliatum</i>	1.23±0.12e
红凤菜 <i>Gynura bicolor</i>	1.67±0.25e
大吴风草 <i>Farfugium japonicum</i>	8.47±1.50cde
佩兰 <i>Eupatorium fortunei</i>	1.80±0.36e
泥胡菜 <i>Hemisteptia lyrata</i>	236.03±22.98a

¹⁾不同小写字母表示在0.05水平上差异显著 Different lowercases indicate the significant difference at 0.05 level. 表中仅列出在叶片中检测出小白菊内酯的菊科植物 Only the Asteraceae species detected parthenolide in leaves are listed in this table.

3 讨论和结论

本研究结果表明:菊科和木兰科植物叶片中小白菊内酯的含量差异较大。其中,荷花木兰叶片中小白菊内酯含量最高,厚朴次之;其他木兰科植物叶片中虽然也检测到小白菊内酯,但含量均低于 $400.00\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。菊科植物叶片中小白菊内酯含量总体低于木兰科植物,仅奇蒿和泥胡菜叶片中小白菊内酯含量达到 $200.00\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上,其他菊科植物叶片中小白菊内酯含量均低于 $50.00\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

综合来看,荷花木兰和厚朴的叶片均可作为小白菊内酯的原料植物。然而,虽然荷花木兰叶片的小白菊内酯含量最高,但该种主要作为常绿园林观赏植物,种植范围广却较为分散,尚未形成规模化生产和栽培,因此,若以小白菊内酯为目标,该种在资源量、栽培技术和栽培面积等方面均存在不足。厚朴作为传统中药材,集中种植面积较大,且厚朴的传统药用部位为干皮、枝皮和根皮,其叶片尚未得到充分利用,因此,若以小白菊内酯为目标,有利于厚朴植物资源的充分利用。

参考文献:

- [1] 许洋洋,朱纪林.小白菊内酯的研究现状专利分析[J].江西化工,2019(2):246-248.
- [2] SECA A M L, SILVA A M S, PINTO D C G A. Studies in Natural Products Chemistry[M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 2017: 337-372.
- [3] GHANTOUS A, SLNJAB A, HERCEG Z, et al. Parthenolide: from plant shoots to cancer roots[J]. Drug Discovery Today, 2013, 18(17/18): 894-905.
- [4] FREUND R R A, GOBRECHT P, FISCHER D, et al. Advances in chemistry and bioactivity of parthenolide [J]. Natural Product Reports, 2020, 37(4): 541-565.
- [5] JAMAL W, BARI A, MOTHANA R A, et al. Antimicrobial evaluation and crystal structure of parthenolide from *Tarconanthus camphoratus* collected in Saudi Arabia [J]. Asian Journal of Chemistry, 2014, 26(16): 5183-5185.
- [6] XU S, ZHAO X Z, LIU F, et al. Crucial role of oxidative stress in bactericidal effect of parthenolide against *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae*[J]. Pest Management Science, 2018, 74(12): 2716-2723.
- [7] 李国红,洪林军,李可琴,等.香子含笑中的杀线虫活性成分及其毒力测定[J].中国生物防治,2007,23(3):260-263.
- [8] HEPTINSTALL S, AWANG D V C, DAWSON B A, et al. Parthenolide content and bioactivity of feverfew (*Tanacetum parthenium* (L.) Schultz-Bip.). Estimation of commercial and authenticated feverfew products [J]. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 1992, 44(5): 391-395.
- [9] 夏伟,闫浩,杜金凤.海南两种含笑属植物叶中提取小白菊内酯的研究[J].科技创新与应用,2014(14):37.
- [10] ZHOU J Z Q, KOU X L, STEVENSON D, et al. Rapid extraction and high-performance liquid chromatographic determination of parthenolide in feverfew (*Tanacetum parthenium*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(3): 1018-1022.
- [11] 丁林芬,郭亚东,吴兴德,等. HPLC法测定广玉兰中小白菊内酯[J].昆明学院学报,2012,34(6):79-80.
- [12] 蔡群兴,胡刚,戴莹琦.菊花中小白菊内酯提取工艺及检测方法研究[J].天然产物研究与开发,2013,25(B12):114-116.

(责任编辑:吴蕊夷)