

菊苣不同部位的化学成分

黄晓杰¹, 孟秀花¹, 潘胤安¹, 田玉雯¹, 尹德全², 任冰如¹, 钱晓国², 陈 剑^{1,①}

[1. 江苏省中国科学院植物研究所(南京中山植物园) 江苏省植物资源研究与利用重点实验室, 江苏 南京 210014;

2. 丰宁平安高科实业有限公司, 河北 丰宁 068350]

摘要: 利用液质联用技术对菊苣(*Cichorium intybus* Linn.)根、茎和叶中的化学成分进行分析。结果显示:菊苣中含有绿原酸和3,5-二咖啡酰奎宁酸2个酚酸类成分以及菊苣萜昔B、11 β ,13-二氢山莴苣素、山莴苣素、山莴苣苦素、8-脱氧山莴苣素、notoserolide A和假还阳参昔B7个倍半萜内酯类成分。各成分含量在根、茎和叶中存在显著差异,叶中各酚酸类成分含量均最高,绿原酸含量(6.877 mg·g⁻¹)分别为根和茎中的18.0和208.4倍,3,5-二咖啡酰奎宁酸含量(3.583 mg·g⁻¹)分别为根和茎中的53.5和14.2倍;茎和叶中各倍半萜类成分含量总体上高于根,其中,茎中山莴苣素、山莴苣苦素和notoserolide A含量最高,叶中11 β ,13-二氢山莴苣素、8-脱氧山莴苣素和假还阳参昔B含量最高。综上所述,菊苣地上部分含有丰富的次生代谢产物,开发利用价值较高。

关键词: 菊苣; 液质联用技术; 部位; 化学成分

中图分类号: Q946.8; Q949.783.5; R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2023)03-0095-03

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2023.03.11

Chemical components in different parts of *Cichorium intybus* HUANG Xiaojie¹, MENG Xiuhua¹, PAN Yin'an¹, TIAN Yuwen¹, YIN Dequan², REN Bingru¹, QIAN Xiaoguo², CHEN Jian^{1,①} [1. Jiangsu Key Laboratory for the Research and Utilization of Plant Resources, Institute of Botany, Jiangsu Province and Chinese Academy of Sciences (Nanjing Botanical Garden Mem. Sun Yat-Sen), Nanjing 210014, China; 2. Fengning Ping'an High-Tech Industry Co., Ltd., Fengning 068350, China], *J. Plant Resour. & Environ.*, 2023, 32(3): 95-97

Abstract: The chemical components in root, stem, and leaf of *Cichorium intybus* Linn. were analyzed by using liquid chromatography-mass spectrometry technology. The results show that there are two phenolic acids namely chlorogenic acid and 3,5-dicaffeoylquinic acid and seven sesquiterpene lactones namely cichorioside B, 11 β ,13-dihydroxylactucin, lactucin, lactucopicrin, 8-deoxylactucin, notoserolide A, and crepidiaside B in *C. intybus*. There are significant differences in content of each component among root, stem, and leaf, and content of each phenolic acid in leaf is the highest, in which chlorogenic acid content (6.877 mg·g⁻¹) is 18.0 and 208.4 times higher than those in root and stem respectively, and 3,5-dicaffeoylquinic acid content (3.583 mg·g⁻¹) is 53.5 and 14.2 times higher than those in root and stem respectively; content of each sesquiterpene lactone in stem and leaf is generally higher than that in root, in which, contents of lactucin, lactucopicrin, and notoserolide A in stem are the highest, while contents of 11 β ,13-dihydroxylactucin, 8-deoxylactucin, and crepidiaside B in leaf are the highest. In conclusion, the above-ground part of *C. intybus* is rich in secondary metabolites and has relatively high development and utilization value.

Key words: *Cichorium intybus* Linn.; liquid chromatography-mass spectrometry technology; part; chemical component

菊苣(*Cichorium intybus* Linn.)为菊科(Compositae)一年生或多年生草本植物,是维吾尔族和蒙古族等少数民族习用药材,味苦、性寒,具有清热解毒和利尿消肿的功效^[1],菊苣根提取物也被用作咖啡的替代品^[2]。现代药理学研究结果显示:菊苣具有降血糖、保肝和抗氧化等作用^[3-6]。菊苣中含有丰富的次生代谢产物,包括萜类、黄酮类和酚酸类等^[2],菊苣的药理活性与其富含的次生代谢产物密切相关。鉴于植物次生代谢产物在植物不同部位的分布往往存在差异,本研究利用液质联用技术对菊苣根、茎和叶中的化学成分进行了研究,以期

为菊苣不同部位的开发利用提供参考。

1 材料和方法

1.1 材料

供试材料为菊苣品种‘沃姆’(‘Zoom’),2011年引种自比利时,采用种子繁殖方式种植于江苏省中国科学院植物研究所实验苗圃。于2022年1月13日采集48株植株,经任冰如研究员鉴定后分别收集根、茎和叶,各部位混合后于60℃

收稿日期: 2023-02-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(32000279; 81973463); 江苏省农业科技自主创新资金项目[CX(20)3167]

作者简介: 黄晓杰(1995—),男,新疆石河子人,硕士研究生,主要从事天然药物化学方面的研究。

①通信作者 E-mail: chenjian80@aliyun.com

引用格式: 黄晓杰, 孟秀花, 潘胤安, 等. 菊苣不同部位的化学成分[J]. 植物资源与环境学报, 2023, 32(3): 95-97.

下烘干(根切片烘干)至恒质量,粉碎后过40目筛,备用。

主要仪器和试剂:戴安 Ultimate3000 高效液相色谱仪(美国 Dionex 公司);YMC-Pack ODS-AQ 色谱柱(4.6 mm×250 mm,5 μm,日本维美希公司);Agilent-1260 超高效液相色谱仪、6530 ESI-QTOF-MS/MS 质谱联用仪(美国 Agilent 公司);EL204 型电子天平[精度 0.000 1 g,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]。乙腈(色谱纯,美国 Tedia 公司),磷酸和甲醇(分析纯,南京寿德生物科技有限公司);绿原酸(批号 L-007-160504)和 3,5-二咖啡酰奎宁酸(批号 Y-068-160726)购于成都瑞芬思生物科技有限公司,纯度大于 98%;菊苣倍半萜内酯对照品为课题组自制^[7],包括菊苣萜苷 B、11β,13-二氢山萹苣素、山萹苣素、山萹苣苦素、8-脱氧山萹苣素、notoserolide A 和假还阳参苷 B,纯度均大于 98%。

1.2 方法

1.2.1 样品提取和制备 准确称取菊苣根(8.0 g)、茎(2.0 g)和叶(2.0 g)样品各 6 份,分别加入体积分数 75% 甲醇 50、25 和 25 mL,超声(300 W, 25 ℃)提取 3 次,每次 20 min,静置 48 h,经 0.45 μm 有机滤膜过滤后即待测样品溶液。

1.2.2 色谱条件 流动相为乙腈(A)和体积分数 0.34% 磷酸溶液(B),梯度洗脱:0~40 min,90%~60% B;40~45 min,60%~50% B;45~50 min,50%~40% B;50~52 min,40%~10% B。进样量 20 μL,流速 1.0 mL·min⁻¹,柱温 25 ℃。绿原酸和 3,5-二咖啡酰奎宁酸检测波长为 325 nm,菊苣萜苷 B、11β,13-二氢山萹苣素、山萹苣素、山萹苣苦素、8-脱氧山萹苣素、notoserolide A 和假还阳参苷 B 检测波长为 254 nm。

1.2.3 质谱条件 使用电喷雾电离(ESI)正、负离子模式对样品进行分析。质量扫描范围(*m/z*)100~1 500 amu,雾化器压力 344.74 kPa,干燥气(N₂)流速 10 mL·min⁻¹,ESI 源电位 4 000 V,干燥器温度 400 ℃,碎裂电压 175 V。

1.2.4 对照品溶液制备和标准曲线绘制 准确称取上述对照品,配制成不同浓度的对照品溶液。绿原酸、3,5-二咖啡酰奎宁酸、菊苣萜苷 B、11β,13-二氢山萹苣素、山萹苣素、山萹苣苦素、8-脱氧山萹苣素、notoserolide A 和假还阳参苷 B 对照品质量浓度分别为 0.121 1、0.114 4、0.094 2、0.112 2、0.117 8、0.023 1、0.113 3、0.077 0 和 0.090 7 mg·mL⁻¹。在高效液相色谱仪上分别进样。以峰面积 *y* 为纵坐标,以进样质量 *x* 为横坐

标绘制标准曲线。绿原酸标准曲线为 $y = 30\ 597.000x + 2.861$ ($r = 1.000$),线性范围 0.040~24.000 μg;3,5-二咖啡酰奎宁酸标准曲线为 $y = 43\ 147.000x - 4.335$ ($r = 1.000$),线性范围 0.040~12.000 μg;菊苣萜苷 B 标准曲线为 $y = 18\ 349.000x + 2.135$ ($r = 0.994$),线性范围 0.188~1.884 μg;11β,13-二氢山萹苣素标准曲线为 $y = 27\ 563.000x + 0.070$ ($r = 1.000$),线性范围 0.224~1.683 μg;山萹苣素标准曲线为 $y = 12\ 805.000x - 0.092$ ($r = 1.000$),线性范围 0.040~1.767 μg;山萹苣苦素标准曲线为 $y = 12\ 630.000x - 0.054$ ($r = 1.000$),线性范围 0.046~0.693 μg;8-脱氧山萹苣素标准曲线为 $y = 30\ 528.000x - 0.005$ ($r = 1.000$),线性范围 0.040~1.700 μg;notoserolide A 标准曲线为 $y = 22\ 948.000x - 0.071$ ($r = 1.000$),线性范围 0.010~1.155 μg;假还阳参苷 B 标准曲线为 $y = 30\ 632.000x + 0.136$ ($r = 1.000$),线性范围 0.038~1.360 μg。

1.2.5 方法学考察 精密度:准确移取上述对照品溶液各 100 μL,混匀,按上述色谱条件重复测定 6 次。各对照品峰面积 RSD 值为 1.70%~2.68%,表明仪器精密度良好。

稳定性:将茎样品溶液在 0、4、6、8、12 和 24 h 按上述色谱条件测定。各成分峰面积 RSD 值为 0.84%~2.90%,表明样品溶液在 24 h 内稳定。

重复性:准确称取 6 份茎样品各 0.4 g,按照上述方法制备样品溶液,并按上述色谱条件测定。各成分峰面积 RSD 值为 1.04%~2.16%,表明方法重复性良好。

加样回收率:准确称取 6 份茎样品各 0.4 g,分别加入上述 9 种对照品溶液适量,按上述方法制备样品溶液,并按上述色谱条件测定。各成分加样回收率为 97.04%~104.80%,RSD 值为 0.52%~2.84%,表明方法准确度较高。

1.3 数据处理和分析

采用 EXCEL 2016 软件和 GraphPad Prism 9 软件进行数据整理和单因素方差分析(one-way ANOVA)。

2 结果和分析

对菊苣根、茎和叶中的化学成分进行定性和定量分析,结果(表 1)显示:菊苣根、茎和叶中均能检测到上述 9 个成分,包括绿原酸和 3,5-二咖啡酰奎宁酸 2 个酚酸类成分以及 7 个倍

表 1 菊苣根、茎和叶中各成分含量的比较($\bar{X} \pm SD$)

Table 1 Comparison on content of each component in root, stem, and leaf of *Cichorium intybus* Linn. ($\bar{X} \pm SD$)

部位 Part	各成分含量/(mg·g ⁻¹) ¹⁾ Content of each component ¹⁾								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
根 Root	0.381±0.030b	0.067±0.004b	0.188±0.034c	0.102±0.013c	0.036±0.007c	0.020±0.004c	0.028±0.003c	0.021±0.003b	0.065±0.003b
茎 Stem	0.033±0.005b	0.253±0.007b	0.301±0.014b	0.311±0.015b	1.024±0.048a	0.431±0.025a	0.128±0.008b	0.053±0.003a	0.048±0.004b
叶 Leaf	6.877±0.329a	3.583±0.150a	1.021±0.037a	0.467±0.036a	0.454±0.043b	0.160±0.014b	0.169±0.010a	0.004±0.000c	0.171±0.015a

¹⁾ 1: 绿原酸 Chlorogenic acid; 2: 3,5-二咖啡酰奎宁酸 3,5-dicaffeoylquinic acid; 3: 菊苣萜苷 B Cichorioside B; 4: 11β,13-二氢山萹苣素 11β,13-dihydrolactucin; 5: 山萹苣素 Lactucin; 6: 山萹苣苦素 Lactucopicrin; 7: 8-脱氧山萹苣素 8-deoxylactucin; 8: Notoserolide A; 9: 假还阳参苷 B Crepidiaside B. 同列中不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$) Different lowercases in the same column indicate the significant ($P < 0.05$) differences.

半萜内酯类成分。菊苣叶中绿原酸、3,5-二咖啡酰奎宁酸、菊苣萜苷 B、11 β ,13-二氢山莴苣素、8-脱氧山莴苣素和假还阳参苷 B 含量显著高于根和茎,分别为 6.877、3.583、1.021、0.467、0.169 和 0.171 mg · g⁻¹;茎中山莴苣素、山莴苣苦素和 notoserolide A 含量显著高于根和叶,分别为 1.024、0.431 和 0.053 mg · g⁻¹。

3 讨论和结论

菊苣作为传统中药材,含有的倍半萜内酯类、酚酸类和黄酮类等成分对菊苣发挥药理活性有重要作用^[8-9]。研究发现,倍半萜内酯类成分山莴苣素和山莴苣苦素有抗肿瘤^[10]和镇痛镇静^[11]的作用;绿原酸是潜在的抗糖尿病先导化合物^[12],具有抑菌、抗病毒和抗脂质过氧化等作用^[13];3,5-二咖啡酰奎宁酸具有抗氧化作用^[14]。本研究结果表明:9 个成分含量在菊苣根、茎和叶中存在显著差异。菊苣叶中各酚酸类成分含量均最高,叶中绿原酸含量分别为根和茎的 18.0 和 208.4 倍,叶中 3,5-二咖啡酰奎宁酸含量分别为根和茎的 53.5 和 14.2 倍;茎和叶中各倍半萜内酯类成分含量总体上高于根。因此,尽管菊苣根常被作为主要的药用部位,但其地上部分也含有丰富的次生代谢产物,具有较高的开发利用价值。

植物次生代谢产物的种类和水平与多种因子密切相关^[15],而本研究仅选取在南京栽培的菊苣为研究材料,后续将以不同栽种地、不同采收期的菊苣为对象进一步研究,以探寻影响菊苣不同部位次生代谢产物种类和水平的关键因子,为菊苣资源的合理有效利用提供理论依据。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2020 年版(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 323.
- [2] 凡 杭, 陈 剑, 梁呈元, 等. 菊苣化学成分及其药理作用研究进展[J]. 中草药, 2016, 47(4): 680-688.
- [3] PUSHPARAJ P N, LOW H K, MANIKANDAN J, et al. Anti-diabetic effects of *Cichorium intybus* in streptozotocin-induced diabetic rats [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2007, 111: 430-434.
- [4] 秦冬梅, 胡利萍, 曹文疆, 等. 维药菊苣提取物对小鼠急性酒精性肝损伤的保护作用[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(7): 128-131.
- [5] MINAIYAN M, GHANNADI A-R, MAHZOUNI P, et al. Preventive effect of *Cichorium intybus* L. two extracts on cerulein-induced acute pancreatitis in mice [J]. International Journal of Preventive Medicine, 2012, 3(5): 351-357.
- [6] SHAD M A, NAWAZ H, REHMAN T, et al. Determination of some biochemicals, phytochemicals and antioxidant properties of different parts of *Cichorium intybus* L.: a comparative study[J]. The Journal of Animal and Plant Sciences, 2013, 23(4): 1060-1066.
- [7] MENG X H, LV H, DING X Q, et al. Sesquiterpene lactones with anti-inflammatory and cytotoxic activities from the roots of *Cichorium intybus*[J]. Phytochemistry, 2022, 203: 113377.
- [8] AZAY-MILHAU J, FERRARE K, LEROY J, et al. Antihyperglycemic effect of a natural chicoric acid extract of chicory (*Cichorium intybus* L.): a comparative *in vitro* study with the effects of caffeic and ferulic acids [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2013, 150: 755-760.
- [9] 朱春胜, 林志健, 张 冰, 等. 菊苣降尿酸作用的谱效关系研究[J]. 中草药, 2015, 46(22): 3386-3389.
- [10] 叶银松, 雷 毅, 马晓丽, 等. 毛菊苣中活性物质体外抗肿瘤活性筛选的实验研究[J]. 新疆医科大学学报, 2022, 45(2): 180-183, 190.
- [11] WESOLOWSKA A, NIKIFORUK A, MICHALSKA K, et al. Analgesic and sedative activities of lactucin and some lactucin-like guaianolides in mice [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2006, 107: 254-258.
- [12] TOUSCH D, LAJOIX A D, HOSY E, et al. Chicoric acid, a new compound able to enhance insulin release and glucose uptake[J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2008, 377: 131-135.
- [13] 高锦明, 张鞍灵, 张康健, 等. 绿原酸分布、提取与生物活性研究综述[J]. 西北林学院学报, 1999, 14(2): 73-82.
- [14] 龙 婷, 高 颖, 牛亚军, 等. 菊苣属植物化学成分和药理作用研究进展[J]. 海峡药学, 2014, 26(6): 1-6.
- [15] 李 彦, 周晓东, 楼浙辉, 等. 植物次生代谢产物及影响其积累的因素研究综述[J]. 江西林业科技, 2012(3): 54-60.

(责任编辑: 郭严冬)