

◆植物科学◆

黑老虎植株不同部位木脂素和萜类成分分析*

高渐飞¹,周 玮²,杨 艳³

(1. 贵州科学院,贵州省山地资源研究所,贵州贵阳 550001;2. 贵州工业职业技术学院,贵州贵阳 550008;3. 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室,贵州贵阳 550014)

摘要:黑老虎(*Kadsura coccinea*)为传统中药材,为深入了解木脂素类和萜类成分在植株不同部位的分布和积累状况,采用广泛靶向代谢组学技术鉴定其叶、茎、根中的代谢物,基于结构配置解析木脂素和萜类的多样性和丰度。结果显示:在黑老虎植株中共鉴定出39个木脂素类化合物,根(32个,特有13个) > 茎和叶(同为24个),3个部位含17个相同的木脂素类化合物;同时,鉴定出41个萜类成分,根(39个) > 茎和叶(同为36个),3个部位含34个相同的萜类化合物。黑老虎根部木脂素类化合物丰度(114.62×10^6)远高于叶(23.37×10^6)和茎(25.96×10^6),萜类化合物丰度为根(74.16×10^6) > 叶(37.06×10^6) > 茎(17.36×10^6),根部与叶、茎相同及特有的木脂素和萜类化合物丰度均较高。日本南五味子木脂素G、乙酰表戈米辛R、Kadcocilactone F等在黑老虎根中高度富集,在叶、茎、根中都鉴定出Kadcocilactone Q-R、Kadcocilactone M等三萜类化合物,表明黑老虎具有较高的研究与利用价值。

关键词:黑老虎 不同部位 木脂素 萜类 多样性与丰度

中图分类号:Q946.8 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2022)06-1151-09

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20230110.015

黑老虎(*Kadsura coccinea*)又名冷饭团、布福娜、大叶五味子等,为木兰科(Magnoliaceae)南五味子属(*Kadsura longipedunculata*)植物,分布于贵州、广西、云南等地。黑老虎是一种重要的中药材,主要以根入药,用于治疗胃溃疡、十二指肠溃疡、急性肠胃炎、风湿性关节炎、跌打肿痛等疾病^[1-3]。现代生物和医学研究表明,黑老虎还具有抗肿瘤、抗人类免疫缺陷病毒(Human Immunodeficiency Virus, HIV)、

抗炎、保肝、抗氧化等作用^[4-7],从而受到人们广泛关注。木脂素类化合物是黑老虎的主要化学成分之一,被认为是主要药效成分和重要化学标志物。三萜类化合物是从黑老虎分离得到的另一类主要成分,因其结构多样和新颖逐渐成为研究热点^[8-12]。然而,这两类主要成分在植株不同部位的分布和积累差异还鲜有报道。广泛靶向代谢组学技术通过高通量化学对生物样品中代谢产物进行定性和定量分析,已得到广

收稿日期:2021-12-24

修回日期:2022-02-14

* 国家重点研发计划课题(2016YFC0502601)和贵州省科技计划重大专项(黔科合平台人才[2017]5411号)资助。

【作者简介】

高渐飞(1985-),男,硕士,高级工程师,主要从事生态治理与资源开发利用研究,E-mail:gaojf2010@163.com。

【引用本文】

高渐飞,周玮,杨艳.黑老虎植株不同部位木脂素和萜类成分分析[J].广西科学,2022,29(6):1151-1159.

GAO J F,ZHOU W,YANG Y. Analysis of Lignans and Terpenoids Components in Different Parts of *Kadsura coccinea* Plant [J]. Guangxi Sciences,2022,29(6):1151-1159.

泛认可^[13-15]。基于此,本研究对黑老虎叶、茎、根中代谢物进行鉴定,并根据其结构配置进行归类,解析其中的木脂素和萜类化合物在植株不同部位的分布与积累差异,阐明其高度积累和特有成分,为进一步研究与挖掘黑老虎的利用价值提供支持。

1 材料与方法

1.1 样品采集与预处理

黑老虎植株为人工栽培,生长在覆盖80%遮阳网的塑料大棚,位于贵州省贵阳市乌当区下坝镇普渡村。植株定期修剪管理、长势良好,栽培6 a,藤蔓已木质化。于2020年7月29日,选3株长势较为接近的植株取样,用小铲子辅助刨开土壤,每株剪下2-3条主根及细根作为根部样品,2-3条地上约10 cm的主蔓之一为茎,5-6片中下部长势较好的成熟叶片为叶。分别用10 mL冻存管取3个重复,分别标记为根(KR)、茎(KS)和叶(KL),迅速置于液氮中,随后用干冰保存转运至实验室-80℃超低温冰箱中保存备用。

样品放置于冻干机(Scientz-100F,宁波新芝冻干设备有限公司)中真空冷冻干燥,用研磨仪(MM 400,德国Retsch公司)研磨(30 Hz,1.5 min)至粉末状。准确称取100 mg粉末,溶解于1.2 mL 70%甲醇提取液中,每30 min涡旋1次,每次持续30 s,共涡旋6次,样本置于4℃冰箱过夜。在12 000 r/min离心10 min后,吸取上清液,用微孔滤膜(0.22 μm)过滤样品,并保存于进样瓶中,用于高效液相-串联质谱(UPLC-MS/MS)分析。

1.2 色谱质谱采集条件

采用UPLC-MS/MS联用技术对样本进行物质鉴定,液相条件设置如下。①色谱柱:Agilent SB-C18 (2.1 mm×100 mm,1.8 μm)。②流动相:A相为超纯水(加入0.1%的甲酸),B相为乙腈(加入0.1%的甲酸)。③洗脱梯度:0.00 min B相比比例为5%;9.00 min内B相比比例线性增加到95%,并在95%维持1 min;10.00-11.10 min,B相比比例降至5%,并以5%平衡至14 min。④流速为0.35 mL/min,柱温为40℃,进样量为4 μL。

利用AB4500 Q TRAP UPLC/MS/MS系统(配备ESI Turbo离子喷雾接口)检测电喷雾离子源(ESI),由Analyst 1.6.3软件(AB Sciex)控制运行。ESI操作参数如下:离子源,涡轮喷雾;源温度550℃;离子喷雾电压(IS)分为正离子模式和负离子

模式,分别为5 500 V和-4 500 V;离子源气体I(GS I)、气体II(GS II)和帘气(CUR)分别设置为50 psi、60 psi和25.0 psi,参数设置为高。

1.3 质控样本

质控样本(Quality Control Samples, QC)由样本提取物混合制备而成,用于分析样本在相同处理方法下的重复性。在仪器分析过程中,每3个检测分析样本中插入1个质控样,以监测分析过程的稳定性。

1.4 数据分析

基于武汉迈特维尔生物科技有限公司的MVDB V2.0数据库和代谢物信息公共数据库,根据二级谱信息进行物质定性,采用三重四极质谱多反应监测模式(Multi Reaction Monitor, MRM)对代谢物进行定量。获得不同样本的代谢物质谱分析数据后,利用软件Analyst 1.6.3对物质质谱峰进行峰面积积分,并对其中同一代谢物在不同样本中的质谱出峰进行积分校正^[16]。

通过对样本进行主成分分析(Principal Component Analysis, PCA),判别黑老虎根、茎、叶各样本组之间及组内木脂素和萜类成分变异度大小。根据正交偏最小二乘法判别分析(Orthogonal Partial Least Squares Discriminant Analysis, OPLS-DA)代谢组数据,进一步展示各部位间的差异。模型的预测参数及解读参照方贤胜等^[15]和Thévenot等^[17]所述。基于OPLS-DA结果,从获得的多变量分析OPLS-DA模型的变量重要性投影(Variable Importance in Projection, VIP),选取VIP≥1, fold change≥2 and fold change≤0.5的差异代谢物(Differentially Accumulating Metabolites, DAMs)。

2 结果与分析

2.1 木脂素类成分

黑老虎植株中共鉴定出木脂素类化合物39个,其中叶和茎中各含24个,根中最多,有32个,3个部位含17个相同的木脂素类化合物(表1)。叶中特有2个,分别为7S,8R-苏式-3',4,9'-三羟基-3-甲氧基-7,8-二氢苯并呋喃-1'-丙醇基新木脂素-9-O-鼠李糖苷和7R,8S-赤式-3',4,9,9'-四羟基-3-甲氧基-8-O-4'-新木脂素-7-O-葡萄糖苷。根中特有13个,如日本南五味子木脂素H、五味子木脂素J、五味子木脂素N等,木脂素类化合物种类较丰富。

以代谢物质谱峰面积或累计值表示该成分或该类成分的丰度。黑老虎根中木脂素类化合物丰度

(114.62×10^6) 远高于叶 (23.37×10^6) 和茎 (25.96×10^6), 17 个相同的木脂素类化合物在叶、茎和根中丰度分别为 16.02×10^6 、 24.70×10^6 和 74.00×10^6 , 说明不同部位差异较大。茎中特有成分丰度为 1.20×10^6 , 根部为 36.95×10^6 。由此可见, 根部与叶、茎所含的相同成分及特有成分丰度都较高。进一步分析发现, 根部日本南五味子木脂素 G、乙酰表戈米辛 R、

Kadusurain C、狭叶南五味子素 E、异五味子醇乙和五味子醇乙丰度排名靠前, 这 6 个化合物的丰度累计值 (97.83×10^6) 占根中木脂素类化合物总量的 85.3%; 其中日本南五味子木脂素 G 丰度高达 32.98×10^6 , 占总量的 28.8%, 单个物质已超过了叶和茎中木脂素类化合物总丰度。

表 1 黑老虎叶、茎、根中木脂素类化合物

Table 1 Lignans compounds detected in leaf, stem and root of *K. coccinea*

序号 No.	质荷比 m/z	离子模式 Ion model	鉴定成分 Identified component	峰面积 ($\times 10^6$) Peak areas ($\times 10^6$)		
				KL	KS	KR
1	357.1	[M-H] ⁻	Pinoresinol	0.052	0.454	0.131
2	357.1	[M-H] ⁻	Epipinoresinol	0.046	0.459	0.129
3	359.2	[M+H] ⁺	Matairesinol	0.009	0.238	0.094
4	357.2	[M-H] ⁻	Kadsuralignan C	0.005	0.013	1.208
5	385.2	[M-H] ⁻	Kadsuralignan H	-	-	0.148
6	389.2	[M+H] ⁺	Gomisin J	-	-	0.088
7	391.2	[M+H] ⁺	Pregomisin	-	0.004	3.452
8	389.2	[M-H] ⁻	Kadangustin H	0.001	0.001	0.135
9	401.2	[M+H] ⁺	Gomisin N	-	-	2.506
10	401.2	[M-H] ⁻	Kadsuralignan A	-	-	0.051
11	403.2	[M-H] ⁻	Kadangustin I	-	-	4.940
12	417.2	[M+H] ⁺	Iso-schisandrin ethyl alcohol	-	-	11.167
13	417.2	[M+H] ⁺	Schisandrol B	0.008	0.056	11.359
14	417.2	[M-H] ⁻	Syringaresinol	0.008	0.091	0.004
15	419.2	[M-H] ⁻	Lyoniresinol	0.072	0.132	-
16	413.2	[M-H ₂ O+H] ⁺	Schinsanlignone A	-	-	0.597
17	443.2	[M+H] ⁺	Acetylepigomisin R	-	-	15.692
18	483.2	[M+H] ⁺	Kadusurain C	0.007	0.005	13.627
19	491.2	[M-H] ⁻	7S,8R-threo-3',9,9'-trihydroxy-3-methoxy-4',7-epoxy-neolignan-4-O-rhamnoside	0.320	0.016	-
20	493.2	[M+H] ⁺	7S,8R-threo-3',4,9'-trihydroxy-3-methoxy-4',7-epoxy-neolignan-9-O-rhamnoside	0.140	-	-
21	509.2	[M-H] ⁻	7S,8S-threo-3',4,7,9-tetrahydroxy-3-methoxy-8-O-4'-neolignan-9'-O-rhamnoside	2.629	0.292	-
22	537.2	[M+Na] ⁺	Gomisin G	-	-	0.116
23	543.2	[M+Na] ⁺	Schisantherin D	-	-	0.079
24	538.2	[M+NH ₄] ⁺	Matairesinoside	0.307	4.251	0.222
25	519.2	[M-H] ⁻	Pinoresinol-4-O-glucoside	0.454	0.129	0.022
26	521.2	[M+H] ⁺	Benzoylisogomisin O	-	-	1.200
27	523.2	[M+H] ⁺	Isolariciresinol-9-O-glucoside	0.168	0.315	0.121
28	521.2	[M-H] ⁻	Isolariciresinol-9'-O-glucoside	6.265	7.410	0.065
29	521.2	[M-H] ⁻	Lariciresinol-4'-O-glucoside	1.828	0.560	-

续表

Continued table

序号 No.	质荷比 m/z	离子模式 Ion model	鉴定成分 Identified component	峰面积($\times 10^6$) Peak areas ($\times 10^6$)		
				KL	KS	KR
30	523.2	[M-H] ⁻	Secoisolariciresinol-4-O-glucoside	0.572	1.955	0.163
31	523.2	[M-H] ⁻	Secoisolariciresinol-9'-O-glucoside	7.244	4.228	0.571
32	525.2	[M-H] ⁻	7R,8S-erythro-3',4,9,9'-tetrahydroxy-3-methoxy-8-O-4'-neolignan-7-O-glucopyranoside	2.254	-	-
33	535.2	[M-H] ⁻	1-hydroxypinoresinol-1-O-glucoside	0.105	0.199	-
34	537.2	[M+H] ⁺	Schisantherin A	-	-	0.037
35	537.2	[M-H] ⁻	Olivil-4'-O-glucoside	0.834	4.991	0.162
36	543.2	[M-H] ⁻	Kadsuralignan G	0.012	0.064	32.978
37	549.2	[M-H] ⁻	5'-methoxymatairesinoside	-	0.055	0.223
38	557.2	[M-H] ⁻	Kadangustin F	-	-	0.330
39	581.2	[M+H] ⁺	Kadangustin E	0.028	0.039	13.004

Note: "-" indicates not detected

2.2 萜类成分

在黑老虎植株中共鉴定出萜类化合物 41 个,数量上以三萜类化合物占主导(表 2)。叶和茎中都含 36 个,根中 39 个,3 个部位含有 34 个相同的萜类化合物。叶中特有 1 个萜类成分,为蒲公英萜醇;根中特有 4 个,分别为马达积雪草酸、2 α ,3 β ,19 α ,23-四羟基熊果-12-烯-28-酸、Kadcocclactone M 和 Kadcocclactone A。

黑老虎根部萜类化合物丰度(74.16×10^6)远高于叶(37.06×10^6)和茎(17.36×10^6),不同部位成分差异也较大,但占比最高的均为三萜类化合物。

表 2 黑老虎叶、茎、根中萜类成分

Table 2 Terpenoids component detected in leaves, stems and roots of *K. coccinea*

序号 No.	质荷比 m/z	离子模式 Ion model	鉴定成分 Identified component	峰面积($\times 10^6$) Peak areas ($\times 10^6$)			归类 Classification
				KL	KS	KR	
1	223.1	[M+H] ⁺	Dehydrovomifoliol	0.136	0.147	0.089	Sesterpene
2	373.1	[M-H] ⁻	Geniposidic acid	0.049	0.231	0.053	Sesterpene
3	321.2	[M+H] ⁺	Ent-16 α ,17-dihydroxykauran-2-one	0.131	0.053	0.004	Diterpene
4	425.4	[M+H] ⁺	Lupenone	0.035	0.031	0.036	Triterpene
5	427.4	[M+H] ⁺	Taraxerol	0.083	-	-	Triterpene
6	453.3	[M+H] ⁺	Kadcocclactone D	11.232	6.650	8.835	Triterpene
7	455.4	[M+H] ⁺	Coccinic acid	1.380	1.016	2.076	Triterpene
8	453.3	[M-H] ⁻	3-ketoursolic acid	0.009	0.006	0.012	Triterpene
9	453.3	[M-H] ⁻	Ursonic acid	0.010	0.006	0.014	Triterpene
10	453.3	[M-H] ⁻	Oleanonic acid	0.008	0.007	0.013	Triterpene
11	455.4	[M+H] ⁺	3 β -hydroxytaraxastan-28,20 β -olide	0.102	0.077	0.114	Triterpene

个相同萜类成分在叶、茎、根中丰度分别为 3.696×10^6 、 17.33×10^6 和 56.87×10^6 ,根中特有萜类成分丰度为 14.20×10^6 ,可见,根与叶、茎相同成分丰度较高,加之特有部分使萜类丰度远高于叶和茎。根部丰度最高的为 Kadcocclactone F,其次为 Kadcocclactone A,二者丰度累计值(44.83×10^6)占根中萜类总量的 60.5%,已超过叶和茎中萜类成分总量。此外,南五味子酸 D、Kadcocclactone C、Kadcocclactone N 和 Kadcocclactone H 在 3 个部位中丰度都较高。

续表

Continued table

序号 No.	质荷比 m/z	离子模式 Ion model	鉴定成分 Identified component	峰面积($\times 10^6$) Peak areas ($\times 10^6$)			归类 Classification
				KL	KS	KR	
12	455.4	[M+H] ⁺	3 β -hydroxy-urs-11-en-28,13 β -lactone	0.173	0.091	0.138	Triterpene
13	465.3	[M-H] ⁻	Kadcocilactone U	0.311	0.417	0.638	Triterpene
14	467.3	[M-H] ⁻	Kadcocinic acid C	0.116	0.066	0.121	Triterpene
15	467.3	[M-H] ⁻	Kadsuracocinic acid A	0.033	0.032	0.073	Triterpene
16	471.4	[M-H] ⁻	Maslinic acid	0.095	0.049	0.081	Triterpene
17	471.4	[M-H] ⁻	2 α -hydroxyursolic acid	0.073	0.055	0.109	Triterpene
18	471.4	[M-H] ⁻	2-hydroxyoleanolic acid	0.091	0.058	0.097	Triterpene
19	481.3	[M-H] ⁻	Kadcocilactone Q	0.005	0.004	0.005	Triterpene
20	483.3	[M-H] ⁻	Kadcoctriane A	1.529	0.635	1.698	Triterpene
21	485.3	[M+H] ⁺	Kadcocitone C	5.219	2.095	2.296	Triterpene
22	483.3	[M-H] ⁻	Kadcoctriane C	0.110	0.072	0.601	Triterpene
23	485.3	[M-H] ⁻	Kadcocilactone R	0.712	0.441	0.748	Triterpene
24	485.3	[M-H] ⁻	Kadcocinic acid G	0.748	0.439	0.833	Triterpene
25	487.4	[M-H] ⁻	Madasiatic acid	-	-	0.027	Triterpene
26	499.3	[M-H] ⁻	Kadcocilactone E	-	0.003	3.092	Triterpene
27	499.3	[M-H] ⁻	Kadcocinic acid B	0.350	0.303	0.349	Triterpene
28	499.3	[M-H] ⁻	Kadcocinic acid A	0.005	0.010	0.004	Triterpene
29	499.3	[M-H] ⁻	Kadcocitone A	0.060	0.103	0.100	Triterpene
30	499.3	[M-H] ⁻	Kadcocitone B	0.147	0.229	0.247	Triterpene
31	503.3	[M-H] ⁻	2 α ,3 β ,19 α ,23-tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid	0.000	0.000	0.049	Triterpene
32	505.3	[M-H] ⁻	Kadcocilactone M	0.000	0.000	1.223	Triterpene
33	509.3	[M-H] ⁻	Kadcocilactone N	1.994	1.334	3.711	Triterpene
34	511.3	[M-H] ⁻	Kadcocinone A	0.002	0.001	0.003	Triterpene
35	515.3	[M-H] ⁻	Kadcocilactone A	-	-	12.903	Triterpene
36	527.3	[M-H] ⁻	Kadcocinone C	0.005	0.002	0.008	Triterpene
37	543.2	[M-H] ⁻	Kadcocilactone F	0.013	0.063	31.932	Triterpene
38	575.3	[M-H] ⁻	Kadcocilactone H	9.882	2.217	1.715	Triterpene
39	345.1	[M-H] ⁻	6-deoxycatalpol	0.024	0.029	-	Terpenes
40	493.2	[M-H] ⁻	6-O-p-coumaroylajugol	0.053	0.106	0.100	Terpenes
41	509.2	[M-H] ⁻	6-O-trans-caffeoyl ajugol	2.138	0.284	0.014	Terpenes

Note: "-" indicates not detected

2.3 差异成分分析

2.3.1 PCA 结果分析

PCA 得分图显示,LC-MS 分析所得原始数据在 PC1、PC2 两种主成分中呈现良好(图 1)。由图 1 可知,第 1 主成分的贡献率为 59.2%,第 2 主成分的贡献率为 29.0%,2 个主成分的贡献率之和为 88.2%,代表这两个主成分能够基本反映检测样的主要特征

信息,各样本表现出明显的分离趋势,表明数据处理结果可信,各样本组间存在明显差异。

2.3.2 OPLS-DA 结果分析

OPLS-DA 得分结果显示,模型具有很好的预测能力和可靠性,能够很好地表现各组间木脂素和萜类化合物的变化趋势。对 OPLS-DA 模型进行 200 次排列验证, $P < 0.005$ 表示模型有意义,可根据 VIP

值分析筛选 DAMs (表 3)。

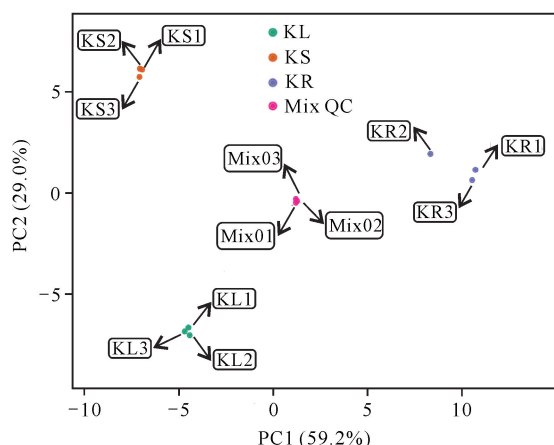


图 1 样本 PCA 得分图

Fig. 1 PCA score chart of samples

表 3 OPLS-DA 模型验证值

Table 3 Validation value of OPLS-DA model

对比组 Pairwise groups	$R^2 X$	$R^2 Y$	Q^2	0/200
KL vs KR	0.893	1	0.995	$P < 0.005$
KS vs KR	0.936	1	0.997	$P < 0.005$

2.3.3 差异代谢物筛选

基于 OPLS-DA 结果, 根据 DAMs 筛选标准, KL 与 KR 之间共筛选出 51 个 DAMs (木脂素 36 个、萜类 15 个), 24 个木脂素类化合物和 9 个萜类化合物在根中丰度显著高于叶, 以上调模式为主导。KS 与 KR 之间有 54 个 DAMs, 21 个木脂素类化合物和 12 个萜类化合物在根中丰度显著高于茎, 亦是上调模式占主导(表 4)。

表 4 2 个对比组中差异代谢物数量

Table 4 Number of DAMs among the two pairwise groups

类别 Class	KL vs KR			KS vs KR		
	总数 Total	上调 Incr- eased	下调 Decr- eased	总数 Total	上调 Incr- eased	下调 Decr- eased
Lignans	36	24	12	37	21	16
Terpenoids	15	9	6	17	12	5

两个对比组中差异倍数排在前 12 的主要为木脂素类化合物(图 2)。其中, 乙酰表戈米辛 R、Kadococilactone A、异五味子醇乙、狭叶南五味子素 I 在根

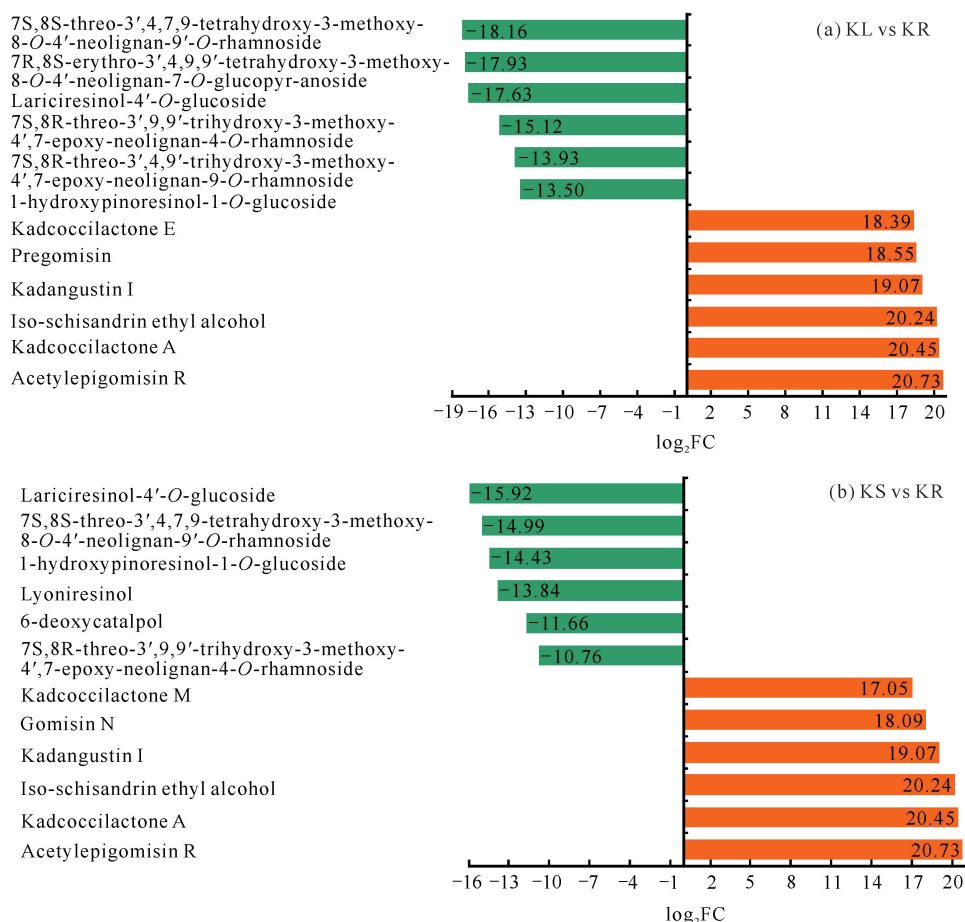


图 2 差异倍数最大的 12 个成分

Fig. 2 Top 12 components with the largest difference multiple

部丰度显著上升,而 1-羟基松脂醇-1-*O*-葡萄糖苷、7S,8S-苏式-3',4,7,9-四羟基-3-甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素-9'-*O*-鼠李糖苷、落叶松脂素-4'-*O*-葡萄糖苷丰度显著下降。

3 讨论

木脂素类化合物被认为是黑老虎药用部位的主要化学成分、主要药效成分和重要化学标志物,目前主要从根部(少量于茎中)分离得到^[11,12]。代谢组检测显示,黑老虎根中含有 32 个木脂素类化合物,其数量约是叶和茎的 1.3 倍,丰度分别约是叶、茎的 4.9 倍和 4.4 倍;根部特有木脂素类化合物数量达 13 个,根部与叶、茎所含的相同成分及特有成分丰度均较高。丰度排名前 6 的木脂素类化合物(4 个为根部特有)是根部木脂素丰度最主要的贡献者,这些化合物及其他丰度较高的木脂素类化合物有多个被证实具有活性作用。例如,日本南五味子木脂素 G(丰度最高)具有抗一氧化氮(NO)生成活性^[18];Kadusurain C 对 4 种人肿瘤细胞(A549、HCT116、HL-60、HepG2)具有抗增殖作用^[19];狭叶南五味子素 E 对 HIV-1 有抑制活性^[20]。

黑老虎根部萜类化合物数量略多于茎和叶,其中叶中丰度约为茎的 2.1 倍,根部丰度约为叶的 2.0 倍,在数量和丰度上均以三萜类化合物为主导。三萜类化合物被认为是黑老虎的另一类主要成分,近十年已分离得到 40 余种,成为天然产物的研究热点之一^[11]。本研究鉴定出的丰度较高的三萜类化合物有多个被证实具有生物活性。如 Kadcoocinone A-F 对 6 种人类癌症细胞系(HL-60、SMMC7721、A-549、MCF-7、SW-480、Hela)具有细胞毒活性^[21],Kadcoctriene A 具有抗 HIV-1 活性,半最大效应浓度(EC₅₀)值为 47.91 μg/mL^[22],Kadcoocitone B 抗 HIV 活性的 EC₅₀ 值为 30.29 μg/mL^[23]。

现代研究表明,五味子木脂素类成分是五味子传统功效的主要物质基础,与五味子具有的功能活性一致^[12]。黑老虎主要以根入药,根部木脂素丰度远高于茎和叶,其传统药用功效可能与上述研究有关。此外,三萜类化合物作为黑老虎的另一类主要成分,其在根部的丰度也远高于茎和叶,是否也是传统功效的主要物质有待进一步研究。本研究检测到的木脂素和萜类化合物只有少数被报道过,而前期鉴定得到的化合物也只有部分被广泛靶向代谢组学技术鉴定出来,可能由于次生代谢物受植物生长微环境及外界复

杂环境等综合影响,今后还需扩大测试样本进行比较分析,探究黑老虎化学成分,为进一步明确药效物质、质量控制体系建设提供支持。

4 结论

本研究结果显示,黑老虎根部特有木脂素类化合物较多,根部木脂素类化合物数量远多于茎和叶;以三萜类化合物为主导的萜类化合物,在数量上根部略多于茎和叶;根部与叶、茎相同及特有的木脂素和萜类化合物丰度均较高,使两类物质丰度远高于茎和叶。以上研究结果为黑老虎的综合利用和开发提供了参考。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志:第 30 卷 第 1 册[M]. 北京:科学出版社,1999.
- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草:第 2 册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999.
- [3] 舒永志,成亮,杨培明. 黑老虎的化学成分及药理作用研究进展[J]. 中草药,2011,42(4):805-813.
- [4] SUN J, YAO J Y, HUANG S X, et al. Antioxidant activity of polyphenol and anthocyanin extracts from fruits of *Kadsura coccinea* (Lem.) A. C. Smith [J]. Food Chemistry, 2009, 117(2):276-281.
- [5] BAN N K, THANH B V, KIEM P V, et al. Dibenzyloclooctadiene lignans and lanostane derivatives from the roots of *Kadsura coccinea* and their protective effects on primary rat hepatocyte injury induced by *t*-butyl hydroperoxide [J]. Planta Medica, 2009, 75(11):1253-1257.
- [6] 延在昊,成亮,孔令义,等. 黑老虎化学成分及其抗氧化活性研究[J]. 中草药,2013,44(21):2969-2973.
- [7] 杨艳,高渐飞. 冷饭团不同部位挥发性成分及抗氧化活性分析[J]. 广西植物,2018,38(7):943-952.
- [8] 舒永志,成亮,曹潜喆,等. 黑老虎的化学成分研究[J]. 中草药,2012,43(3):428-431.
- [9] 段林坪. 黑老虎化学成分及生物活性研究[D]. 南京:南京农业大学,2018.
- [10] 李力,汤立洁,徐永莉,等. 近十年黑老虎的化学成分及功能作用研究进展[J]. 中药材,2020,43(1):236-242.
- [11] YANG Y P, HUSSAIN N, ZHANG L, et al. *Kadsura coccinea*: a rich source of structurally diverse and biologically important compounds [J]. Chinese Herbal Medicines, 2020, 12(3):214-223.
- [12] 任伟光,张翠英. 五味子的研究进展及质量标志物(Q-marker)的预测分析[J]. 中草药,2020,51(11):3110-

- 3116.
- [13] LAU W, SATTELY E S. Six enzymes from mayapple that complete the biosynthetic pathway to the etoposide aglycone [J]. *Plant Science*, 2015, 349(6253): 1224-1228.
- [14] XU L, XU Z Z, WANG X, et al. The application of pseudotargeted metabolomics method for fruit juices discrimination [J]. *Food Chemistry*, 2020, 316:126278.
- [15] 方贤胜, 吴涛, 肖良俊. 基于广泛靶向代谢组学的浅黄色和紫色核桃内种皮成分差异分析[J/OL]. *食品科学*, 2020;1-11(2020-03-03)[2021-12-05]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20200302.1522.016.html>.
- [16] FRAGA C G, CLOWERS B H, MOORE R J, et al. Signature-discovery approach for sample matching of a nerve-agent precursor using liquid chromatography – Mass spectrometry, XCMS, and chemometrics [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82:4165-4173.
- [17] THÉVENOT E A, ROUX A, XU Y, et al. Analysis of the human adult urinary metabolome variations with age, body mass index, and gender by implementing a comprehensive workflow for univariate and OPLS statistical analyses [J]. *Journal of Proteome Research*, 2015, 14:3322-3335.
- [18] MURAKAMI A, NAKAMURA Y, TORIKAI K, et al. Inhibitory effect of citrus nobiletin on phorbol ester-induced skin inflammation, oxidative stress, and tumor promotion in mice [J]. *Cancer Research*, 2000, 60:5059-5066.
- [19] LIN N, SATO T, TAKAYAMA Y, et al. Novel anti-inflammatory actions of nobiletin, a citrus polymethoxy flavonoid, on human synovial fibroblasts and mouse macrophages [J]. *Biochemical Pharmacology*, 2003, 65(12):2065-2071.
- [20] MA D F, ZHANG Y M, YANG T T, et al. Isoflavone intake inhibits the development of 7,12-dimethylbenz(a)anthracene(DMBA)-induced mammary tumors in normal and ovariectomized rats [J]. *Journal of Clinical Biochemistry & Nutrition*, 2014, 54(1):31-38.
- [21] HU Z X, SHI Y M, WANG W G, et al. Kadcocconones A – F, new biogenetically related lanostane-type triterpenoids with diverse skeletons from *Kadsura coccinea* [J]. *Organic Letters*, 2015, 17:4616-4619.
- [22] LIANG C Q, SHI Y M, LI X Y, et al. Kadcotrienes A – C; tricyclic triterpenoids from *Kadsura coccinea* [J]. *Journal of Natural Products*, 2013, 76:2350-2354.
- [23] LIANG C Q, SHI Y M, LUO R H, et al. Kadcocconones A and B, two new 6/6/5/5-fused tetracyclic triterpenoids from *Kadsura coccinea* [J]. *Organic Letters*, 2012, 14(24):6362-6365.

Analysis of Lignans and Terpenoids Components in Different Parts of *Kadsura coccinea* Plant

GAO Jianfei¹, ZHOU Wei², YANG Yan³

(1. Guizhou Mountainous Resources Institute, Guizhou Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou, 550001, China; 2. Guizhou Industry Polytechnic College, Guiyang, Guizhou, 550008, China; 3. Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou, 550014, China)

Abstract: *Kadsura coccinea* is a traditional Chinese herbal medicine. In order to understand the distribution and accumulation of lignans and terpenoids components in different parts of the plant, metabolites in leaves, stems and roots were identified by widely targeted metabolomics. The diversity and abundance of lignans and terpenoids were analyzed based on structural configuration. The results showed that a total of 39 lignans were identified in *K. coccinea*, among which 32 were in the roots (13 specific) > 24 in the stems and leaves respectively, and 3 parts contained 17 identical lignan compounds. At the same time, 41 terpenoids were identified. The number of terpenoids in roots (39) was higher than that in stems and leaves (36). There were 34

identical terpenoids in 3 parts. The abundance of lignans in *K. coccinea* roots (114.62×10^6) was much higher than that in leaves (23.37×10^6) and stems (25.96×10^6). The abundance of terpenoids was root (74.16×10^6) > leaf (37.06×10^6) > stem (17.36×10^6). The same lignans and terpenoids as stems and leaves and specific lignans and terpenoids in roots all accumulated more. Kadsuralignan G, Acetylepigomisin R and Kadcoccolactone F were highly accumulated in the roots of *K. coccinea*. Kadcoccolactone Q-R, Kadcoccolactone M and other triterpenoids were identified in leaves, stems and roots, indicating that *K. coccinea* has high research and utilization value.

Key words: *Kadsura coccinea*; different parts; lignans; terpenoids; diversity and abundance

责任编辑:唐淑芬



微信公众号投稿更便捷

联系电话:0771-2503923

邮箱:gxxk@gxas.cn

投稿系统网址:<http://gxxk.ijournal.cn/gxxk/ch>