

松红梅水提物的化学成分分析

郭添民, 郑锦恒, 钟清华, 雷翰林, 孙茂林*

(广东工业大学生物医药学院, 广东广州 510006)

摘要: 松红梅作为桃金娘科的重要植物资源, 因其丰富的活性成分在医药、保健及食品等领域具有广阔的开发前景。本文以华南地区引种的松红梅为研究对象, 采用水提法提取其枝叶中的水溶性成分, 结合超高效液相色谱-高分辨质谱技术, 对其化学成分进行了系统分析与鉴定。结果表明, 松红梅水提取物中主要含有槲皮素-3-O-葡萄糖酸苷、槲皮素、没食子酸、奎宁酸等黄酮类、多酚类及有机酸类活性物质, 并首次在松红梅水提取物中检测到阿福豆苷等成分, 丰富了该物种的化学成分谱。研究结果为松红梅资源的药用开发及功能性产品研发提供了重要的理论依据, 也为桃金娘科植物的化学分类学研究提供了新的数据支撑。

关键词: 松红梅; 水提取物; 液相色谱-质谱联用; 黄酮类; 多酚类

中图分类号: TS03 **文献标识码:** B **文章编号:** CCSJ-3007-9683-20250010

Chemical Composition Analysis of the Aqueous Extract from *Leptospermum scoparium*

GUO Tianmin, ZHENG Jinheng, ZHONG Qinhu, LEI Hanlin, SUN Maolin*

(Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006, China)

Abstract: *Leptospermum scoparium*, an important species of the Myrtaceae family, possesses significant potential for development in medicine, health care, and food industries due to its abundant bioactive constituents. In this study, *Leptospermum scoparium* introduced and cultivated in South China was selected as the research material. Water extraction was employed to obtain the hydrophilic components from its branches and leaves, and the chemical composition was systematically analyzed and identified using ultra-high performance liquid chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry (UHPLC-Q Exactive Orbitrap MS). The results revealed that the aqueous extract of *L. scoparium* was rich in flavonoids,

收稿日期: 2025-06-17; 定用日期: 2025-08-10。

基金项目: 广东省基础与应用基础研究青年基金项目 (2023A1515110391)。

作者简介: 郭添民 (2001—), 男, 硕士研究生, E-mail: 3465851521@qq.com。

通讯作者: 孙茂林 (1992—), 男, 助理研究员, E-mail: maolinsun@gdut.edu.cn。

polyphenols, and organic acids, with quercetin-3-O-glucuronic acid, quercetin, gallic acid, and quinic acid as the main components. Notably, afzelin was detected for the first time in the aqueous extract of *L. scoparium*, expanding the chemical profile of this species. This study provides a theoretical basis for the medicinal development and functional product innovation of *L. scoparium* resources, and offers new data support for chemotaxonomic research within the Myrtaceae family.

Key words: *Leptospermum scoparium*; aqueous extract; liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS); flavonoids; polyphenols

引言

松红梅 (*Leptospermum scoparium*) 隶属于桃金娘科 (Myrtaceae), 原产于大洋洲及部分热带和亚热带地区, 在观赏、保健以及医药领域具有重要应用价值^[1-2]。近年来对松红梅的系统化研究兴趣增加, 主要因其富含萜类化合物 (如倍半萜酮、倍半萜烯), 这些成分在抗菌、抗炎、抗病毒及皮肤修复方面展现显著潜力^[3-4]。以松红梅中提取到的精油和多酚类物质为代表的功能性成分, 已逐渐成为食品、保健品及药物等领域的研究热点^[5]。值得注意的是, 相较于同科植物桉树、白千层等已实现产业化开发的物种, 松红梅的化学成分系统性研究仍存在明显滞后, 特别是我国引种栽培种质资源的特征性成分谱尚未完全解析。

近年来植物化学研究显示, 松红梅挥发性成分 (如单萜类、倍半萜类) 已有较充分报道, 但其非挥发性组分, 特别是多酚类、黄酮苷类等水溶性活性成分的研究仍存在明显缺口。为高效获取并鉴定松红梅中的活性成分, 合适的提取与分离技术至关重要。其中, 溶剂提取法因其操作简便、选择性好、适用面广而成为常见的实验室方法^[6-9]。传统水蒸气蒸馏法主要针对精油成分, 难以有效保留极性较大的生物活性物质^[10-12]。水提取技术因其可调节的极性选择性和环境友好特性, 已成为植物全成分分析的首选预处理方案^[13-14]。

在分析技术方面, 由于植物提取物往往成

分复杂、含量差异显著, 传统的薄层色谱、柱色谱等在分离效率与定量准确度方面已难以满足深入研究的需求。液相色谱-质谱联用技术 (LC-MS) 凭借其高灵敏度、高分辨率及定性定量能力强等优势, 已成为现代植物化学研究中广泛应用的主要手段之一^[15-17]。LC-MS 能够在一次进样中实现对多种目标化合物的快速鉴定和定量分析, 为阐明植物提取物的化学组成及其潜在活性提供了可靠依据。通过对质谱数据进行多维度解析, 可有效识别种类繁多且结构相似的化合物, 并结合文献和数据库信息进一步确认化合物结构。

本研究针对华南地区引种松红梅种质资源, 采用水提法提取松红梅干燥枝叶, 并结合 LC-MS 技术建立提取物的系统成分分析方法。通过分子离子精确质量数匹配、特征碎片解析及数据库比对三级鉴定策略, 重点阐明该物种提取物的主要化学成分, 研究成果将为我国特色药用植物资源的深度开发提供关键物质基础数据, 同时为同属植物的化学分类学研究补充新的实验证据。

1 实验部分

1.1 主要材料、试剂和仪器

材料与试剂: 松红梅干燥枝叶; 去离子水; 甲醇 (质谱纯, Merck); 甲酸 (色谱纯, Merck)。

仪器: 电热鼓风干燥箱 (上海一恒 DHG-

9140)；旋转蒸发仪(上海豫康 RE2000E)；超高效液相色谱仪(Thermo Scientific™ Dionex U3000)；四极杆-静电场轨道阱高分辨串联质谱(Thermo Scientific™ Q Exactive™)；数据采集(Thermo Scientific Xcalibur)；数据分析(Thermo Scientific Compound Discoverer 3.2)；中药成分高分辨质谱数据库(Thermo Scientific mzCloud database)。

1.2 实验方法

1.2.1 松红梅提取物的制备

将松红梅干燥枝叶在清水中浸泡清洗，干燥箱干燥后，用粉碎机粉碎成粉末状。随后，将松红梅粉末加入10倍纯水(电导率 $\leq 20 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，pH值6.5–7.5)在常压下100℃煎煮2h，期间固液比动态调整至初始1:10，使用过滤纸去除杂质和不溶性物质。0.22 μm 滤膜过滤至澄清，减压浓缩至药材质量(浓缩液质量=1:2)得到松红梅提取物，提取物放入4℃冰箱中保存，待测。

1.2.2 HPLC 色谱分析方法

色谱条件：Hypersil GOLD C18 色谱柱(100 \times 2.1 mm, 1.9 μm)，流动相为0.1% 甲酸水溶液(A)和甲醇(B)，所用溶剂经0.45 μm 滤膜过滤；流速为0.3 mL/min，运行时间为30 min，进样量为2 μL ，柱温40℃。梯度洗脱程序：0~2 min, 95%A；2~8 min, 95%~80%A；8~20 min, 80%~5%A；25~30 min, 5%~95%A。

1.2.3 LC-MS 分析方法

质谱参数和扫描参数设置如表2和表3

表2 质谱参数设置

Table 2 Mass spectrometry parameter settings

质谱参数	设定值
离子源	H-ESI
Sheath gas flow rate	40
Aux gas flow rate	10
Sweep gas flow rate	0
Spray voltage (kV)	+4.0, -3.0
Capillary temp. (°C)	320
Aux gas heater temp (°C)	350

表3 质谱扫描参数设置

Table 3 Mass spectrometry scan parameter settings

质谱扫描参数	设定值
扫描模式	正、负离子模式
Full MS scan range	Full MS-ddMS2 100-1500 m/z
Resolution	Full MS: 70,000 FWHM MS/MS: 17,500 FWHM
Isolation width	0.4 m/z
NCE(Stepped NCE)	40 (50%)

注：采用分模式进样。鉴于负离子模式对其电离效率更高的特性(适于酚酸类检测)，可优先将负离子模式设为主检测模式，仅必要情况下通过正离子模式进行补充验证。

1.2.4 CD 筛查方法

利用Compound Discoverer 3.2 软件拟合出分子式和一级质谱的精确相对分子质量，将所得结果与mzCloud网络数据库及本地中药成分数据库进行匹配。CD筛查参数如表4。

表4 匹配结果设置过滤参数

Table 4 Filter parameter settings for matching results

匹配结果设置过滤参数	设定值
峰面积阈值	5万
一级及二级质量偏差	5 ppm
匹配度分值	大于70(或根据筛查实际情况设定)

1.2.5 LC-MS 方法学验证

本研究建立了LC-MS方法鉴别样品中的多种活性成分。方法验证结果表明，各成分在相应浓度范围内显示出良好的色谱分离和质谱信号($r^2 > 0.99$ ，表明良好的色谱峰形和重现性)，日内和日间精密度的RSD均小于15%，重复性良好(RSD < 5%)，这表明方法在检测和识别活性成分方面具有很高的的一致性和可靠性。基质效应在85%~115%之间，说明基质对分析结果的影响较小，进一步确保了化合物识别的准确性。综上所述，该方法准确、灵敏、可靠，适用于实际样品中活性成分的定性分析。

2 结果与讨论

首先通过对分析条件的筛选，建立了松红梅

水提物的 HPLC 分析方法, 随后采用超高效液相色谱 - 四极杆 - 静电场轨道阱高分辨质谱对松红梅水提物进行了物质分析, 总离子图 1。

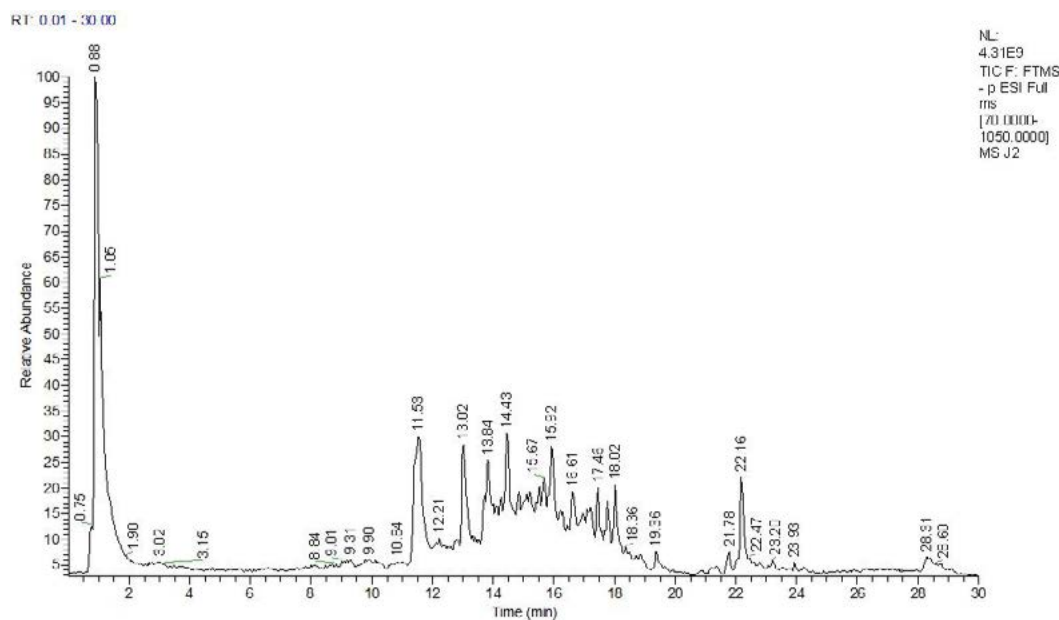


图 1 松红梅水提物的液质联用总离子流图

Fig. 1 Total Ion Chromatogram (TIC) of LC-MS for the aqueous extract of pine needles (*Leptospermum scoparium*)

表 5 松红梅水提物色谱峰 LC-MS 分析结果

Table 5 Analysis results of LC-MS chromatographic peaks for the aqueous extract of *Leptospermum scoparium*

序号	保留时间 /min	峰面积	相对含量%	分子量	分子式	鉴定结果
1	0.75	1226167190	14.75	126.0317	C ₆ H ₆ O ₃	间三苯酚
2	0.88	51817561243	623.3	478.0747	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₃	槲皮-3-O-葡萄糖酸苷
3	3.02	394373013	4.74	138.0317	C ₇ H ₆ O ₃	水杨酸
4	3.15	533929213.1	6.42	432.1057	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	阿福豆苷
5	8.84	142088977.5	1.71	178.0266	C ₉ H ₆ O ₄	秦皮乙素
6	9.01	204298229.6	2.46	180.0423	C ₉ H ₈ O ₄	咖啡酸
7	10.84	222975724	2.68	300.0270	C ₁₅ H ₈ O ₇	去甲基萆薢内酯
8	11.53	11795007161	141.88	192.0634	C ₇ H ₁₂ O ₆	奎宁酸
9	12.21	353760987	4.26	166.0630	C ₉ H ₁₀ O ₃	3-苯乳酸
10	13.02	8313110474	100	170.0215	C ₇ H ₆ O ₅	没食子酸
11	13.84	4423252078	53.2	126.0317	C ₆ H ₆ O ₃	甲基麦芽酚
12	14.43	3979867142	47.87	302.0427	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	槲皮素
13	15.67	2225787233.8	26.77	176.0473	C ₁₀ H ₈ O ₃	羟甲香豆素
14	15.92	3431426322	41.28	388.137	C ₁₇ H ₂₄ O ₁₀	梔子苷
15	16.61	2193218570	26.38	286.0477	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	木犀草素
16	17.46	2012499473	24.21	448.1006	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	槲皮苷
17	18.02	1700040732	20.45	290.079	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	表儿茶素

18	18.36	318791648	3.84	166.0630	C ₉ H ₁₀ O ₃	香草乙酮
19	19.36	253680483	3.05	358.1264	C ₁₆ H ₂₂ O ₉	2-O-β-D-葡萄糖基氧基-4-甲氧基苯丙酸
20	21.56	578091862.2	6.95	168.0423	C ₈ H ₈ O ₄	苔色酸
21	22.16	1517299560	18.25	154.0266	C ₇ H ₆ O ₄	龙胆酸
22	22.47	564094394.1	6.79	286.0477	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	山奈酚
23	23.20	272680116	3.28	332.1835	C ₁₆ H ₂₈ O ₇	Betulalbuside A
24	23.93	152023106.4	1.83	464.0955	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	异槲皮苷
25	28.31	677322614.7	8.15	196.0736	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	3-(4-羟基甲基)丙酸
26	28.60	388416197.9	4.67	226.0841	C ₁₁ H ₁₄ O ₅	脱水莫诺苷元

注:

1. 基线扣除: 所有峰面积计算均已进行基线扣除, 积分范围为 0 至 30 min;

2. 相对含量计算: 以没食子酸(序号 10)为基准, 定义其相对含量为 100%, 其他成分的相对含量均以此为基础计算。

通过对 LC-MS 的实验结果进行分析, 用 Compound Discoverer 3.2 软件拟合出分子式和一级质谱的精确相对分子质量, 将所得的质谱数据与 mzCloud 网络数据库及本地中药成分数据库进行对比, 寻找匹配的化合物。通过比对结果, 筛选出的主要化合物如表 5。

从表 5 可看出, 松红梅水提取物中检测并鉴定出了多种具有代表性的水溶性活性成分, 主要包括黄酮类、多酚类、有机酸及其苷类等。其中, 槲皮素-3-O-葡萄糖酸苷(Quercetin-3-O-glucuronic acid)、槲皮素(Quercetin)、木犀草素(Luteolin)、山奈酚(Kaempferol)、异槲皮苷(Isoquercitrin)等黄酮类成分含量较高, 表明松红梅水提取物在抗氧化、抗炎等方面具有重要的药理潜力。没食子酸(Gallic acid)、龙胆酸(Gentisic acid)、奎宁酸(Quinic acid)、咖啡酸(Caffeic acid)、水杨酸(Salicylic acid)、3-苯乳酸(3-Phenyllactic acid)等多酚及有机酸类物质的检出, 进一步丰富了松红梅水提取物的功能性成分谱, 亦为其传统药用价值提供了化学基础。

值得注意的是, 部分成分如阿福豆苷(Afzelin)等在松红梅属植物中报道较少, 本研究首次在松红梅水提取物中检测到这些化

合物, 提示松红梅种质资源具有独特的化学组成特征。槲皮苷(Rutin)、表儿茶素(Epicatechin)、羟甲香豆素(Coumarin)、异槲皮苷(Isoquercitrin)、秦皮乙素(Esculetin)等物质在多种药用植物中被证实具有较强的抗氧化和清除自由基能力, 其在松红梅水提取物中的存在, 进一步阐明了该植物作为天然抗氧化剂的应用潜力。此外, 诸如甲基麦芽酚(Methyl maltol)、苔色酸(Usnic acid)、咖啡酸(Caffeic acid)等小分子化合物的检出, 丰富了松红梅的次生代谢产物类型, 可能与其特有的风味、抗菌活性等生物学效应密切相关。

从色谱峰面积分布来看, 槲皮素-3-O-葡萄糖酸苷、奎宁酸和没食子酸为松红梅水提取物中的主要成分, 峰面积均超过 8×10^9 , 显示其在提取物中的高丰度。这一结果与文献中对桃金娘科植物黄酮、多酚类物质丰富的报道相一致, 此外也反映出水提工艺对极性较大的酚酸类、黄酮苷类成分具有良好的提取效果。相比之下, 山奈酚、阿福豆苷等成分的峰面积相对较低, 提示其在松红梅中的相对含量较少, 或水提工艺对其提取效率有限。

与前人采用醇类或有机溶剂提取的松红梅化学成分谱相比, 本研究水提取物中黄酮苷、多酚及有机酸类成分的种类和含量均表现出一定的特色。水提工艺不仅保留了松红梅中极性较大的功能性成分, 同时避免了有机溶剂残留的安全隐患, 更符合天然产物开发的绿色、环保理念。LC-MS 高分辨分析结合数据库比对, 实现了对复杂提取物中多种成分的快速、准确鉴定, 极大提升了松红梅化学成分研究的系统性

和科学性。

3 结论

本研究针对华南地区引种松红梅 (*Leptospermum scoparium*) 资源, 采用水提法制备其枝叶提取物, 并结合高分辨液相色谱-质谱联用技术 (LC-MS), 系统鉴定出了水提取物中的主要化学成分。结果显示, 松红梅水提取物中富含多种黄酮类、多酚类、有机酸及其苷类等水溶性活性成分, 尤其以槲皮素-3-O-葡萄糖酸苷、槲皮素、没食子酸、奎宁酸等为主要代表。此外, 与 Ishan 等人 (2023 年) 研究的醇提物相比, 松红梅水提取物首次检测出阿福豆苷等成分; 且奎宁酸在同属植物中具有显著特征, 该成分可通过阻断酪氨酸酶实现美白效果。这一发现不仅因该类成分在桃金娘科植物中罕见而具有重要的化学分类学意义, 也进一步拓展了松红梅的化学成分谱。

上述活性成分的存在为松红梅在抗氧化、抗炎、抗菌等方面的潜在药理活性提供了坚实的化学基础。其中, 没食子酸与槲皮素苷在化妆品中的协同增效潜力显著, 尤其在抗氧化、抗炎、抗菌及皮肤修复方面具有广泛的应用前景。通过优化配方设计和载体技术, 可进一步提升其在抗衰老、抗炎、抗菌等领域的功效, 为开发高效、安全的天然成分化妆品提供支持。与传统醇提或有机溶剂提取相比, 水提工艺不仅绿色环保, 更有利于极性活性成分的高效提取, 符合现代天然产物开发的趋势。不过, 水提取物中并未检出挥发性萜类成分, 后续可考虑采用水-醇协同萃取的方法进一步提取。

本研究首次建立松红梅水提取物 LC-MS 分析方法, 鉴定出 26 种主要成分, 其中阿福豆苷为该物种新记录成分。本研究为松红梅的功能性成分研究及其资源的高值化利用提供了重要参考, 同时为同属植物的化学分类学和药用开发奠定了基础。后续研究可进一步开展松红梅水提取物的定量分析与药理活性评价, 深入挖掘其活性机制及应用价值, 为其产业化开发提供科学依据。

参考文献:

- [1] 希雨. 新西兰特产: 扫帚叶澳洲茶精油 [J]. 国外医药 (植物药分册), 2002, (06): 247-249.
- [2] Lis-Balchin M, Hart SL, Deans SG. Pharmacological and antimicrobial studies on different tea tree oils (*Melaleuca alternifolia*, *Leptospermum scoparium* or *Manuka* and *Kunzea ericoides* or *Kanuka*), originating in Australia and New Zealand[J]. *Phyther Res* 2000; 14: 623-629
- [3] Chen CC, Yan SH, Yen MY, *et al.* Investigations of kanuka and manuka essential oils for in vitro treatment of disease and cellular inflammation caused by infectious microorganisms[J]. *J Microbiol Immunol Infect*, 2016, 49: 104-111
- [4] Gemma C. Porter, Syarida H. Safii, Natalie J, *et al.* Medlicott, Formulation of a Semisolid Emulsion Containing *Leptospermum scoparium* Essential Oil and Evaluation of In Vitro Antimicrobial and Antibiofilm Efficacy[J]. *Planta Med*, 2021; 87(03): 253-266.
- [5] 宋姝婧, 王晓拓, 王志东, 等. 5 种植物精油对樱桃番茄常温保鲜效果的影响 [J]. *核农学报*, 2015, 29(05): 932-939.
- [6] 杨锡洪, 辛荣玉, 张景禹, 等. EDTA-壳聚糖的制备及其对 Cd²⁺ 的吸附作用研究 [J]. *食品科学*, 2018, 39(22): 45-50.
- [7] 王德娟, 胡新月, 翁学煌, 等. 中药皂苷的提取及其在化妆品中的研究进展 [J]. *日用化学工业*, 2024, 54(3): 123-130.
- [8] 魏坤. 天然植物染料提取方法在纺织品中的应用研究 [J]. *纺织学报*, 2018, 39(4): 78-84.
- [9] X. Li, F. Zhu, Z. Zeng. Effects of different extraction methods on antioxidant properties of blueberry anthocyanins[J]. *Food Chemistry*, 2021, 334: 127495.
- [10] 何媛, 王瑞婷, 马养民, 等. 秦岭地区植物精油的提取方法及成分研究进展 [J]. *化学试剂*, 2024, 46(12): 76-86.
- [11] 文皓, 周孟, 张贞发. 肉桂精油提取工艺及检测方法的研究进展 [J]. *科技信息*, 2013, (21): 49+38.
- [12] 廖成松, 韩阳阳, 陈志婧, 等. 药用植物有效成分提取传统技术比较研究 [J]. *中国野生植物资源*, 2022, 41(09): 50-54.
- [13] 方芳, 王凤忠. 植物黄酮醇提取方法研究进展 [J]. *食品工业科技*, 2018, 39(07): 323-328+334.
- [14] 白雪, 赵梦娜, 岳小湘, 等. 亚临界水提取植物源生物活性物质的研究进展 [J]. *食品工业科技*, 2022, 43(04): 470-477.
- [15] 程雪怡, 刘文, 陈梅, 等. 基于超高效液相色谱-四级杆-静电场轨道阱串联质谱联用技术结合网络药理学分析仙灵骨葆胶囊的化学成分和作用机制 [J]. *中国新药杂志*, 2025, 34(07):

747-760.

- [16] 路洪贵, 白瑞亮, 巩肖楠, 等. 超高效液相色谱-质谱联用分析不同山楂品种果实有机酸及维生素组分和含量 [J/OL]. 食品工业科技, 1-23 [2025-04-27]. DOI: 10.13386/

j.issn1002-0306.2024070400

- [17] 何燕, 刘郁. 高效液相色谱-质谱联用测定柳花茶黄酮类化合物含量 [J]. 广东蚕业, 2025, 59(02): 26-28.