

金花葵花中药用成分分析

王瑞君¹, 田雨¹, 吴佳文¹, 王延峰¹, 贾泽汉¹, 白朕卿^{1*}, 张秀娟^{2*}

¹延安大学 生命科学学院, 延安 716000; ²内蒙古科学技术研究院, 呼和浩特 010018

摘要:金花葵的花由于其含有丰富的黄酮类成分, 在食用、药用与保健方面有着较高的利用价值。为了比较金花葵(*Hibiscus manihot* L.)鲜花、干花和花苞不同时期入药方式化学成分差异, 确定金花葵花最佳药用时期, 本实验采用超高效液相-串联四级杆飞行时间质谱(UPLC-QTOF-MS)对金花葵干花、花苞和鲜花的全组分进行分析, 共鉴定出141种化合物, 其鲜花中部分黄酮类和有机酸类化合物, 含量较干花和花苞中高。且鲜花和干花较花苞的药效成分多且含量高。结果表明金花葵在不同入药方式中花所含的化学成分存在差异, 应根据需要采摘使用。本研究为金花葵的合理开发利用提供理论依据。

关键词:金花葵; 鲜花; 干花; 花苞; UPLC-QTOF-MS

中图分类号: R932

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2022)4-0588-11

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2022.4.006

Analysis of medicinal components in the flower of *Hibiscus manihot* L.

WANG Rui-jun¹, TIAN Yu¹, WU Jia-wen¹, WANG Yan-feng¹, JIA Ze-han¹, BAI Zhen-qing^{1*}, ZHANG Xiu-juan^{2*}

¹ College of Life Sciences, Yan'an University, Yan'an 716000, China;

² Inner Mongolia Institute of Science and Technology, Hohhot 010018, China

Abstract: The flower of *Hibiscus manihot* L. has rich flavonoid compositions which have high utilization value in food, medicine and health care. To compare the chemical composition differences in the flowers of *H. manihot* with different medicinal methods and determine the best medicinal period of *H. manihot*. This experiment uses ultra-high performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-QTOF-MS) analyzed the complete components of dried flowers, buds and fresh flowers of *H. manihot*. A total of 141 compounds were identified. Some of the flavonoids and organic acid compounds in the fresh flowers were higher than those in dried flowers and buds. In addition, fresh flowers and dried flowers have more medicinal ingredients and higher content than buds. The results showed that there are differences in the chemical composition of the flowers in different ways of medicine, and it should be picked and used according to the needs. All in all, this research provides a theoretical basis for the rational development and utilization of *H. manihot*.

Key words: *Hibiscus manihot* L.; fresh flowers; dried flowers; buds; UPLC-QTOF-MS

金花葵(*Hibiscus manihot* L.)为一年生草本锦葵科秋葵属植物, 以花入药, 药食同源且具有保健功能^[1]。其主要功效为清热、凉血、解毒, 清利湿热、解热抗炎、镇痛、抗疲劳、抗衰老、降血脂、抑制肿瘤细胞、增强免疫力、抗氧化等, 此外还能够助消化, 理气, 润肠, 美白, 滋阴壮阳^[2-5]。金花葵野生于北方山区, 地域性独特, 被生物界誉为“植物大熊猫”和“生命救心草”^[6,7]。由于对其资源缺乏保护, 金花葵被

认为已灭绝。但是2003年8月在河北省邢台市发现了被认为已灭绝的金花葵资源, 并且对其进行保育, 目前已经被广泛种植^[8]。

金花葵的成分包括天然黄酮类化合物、不饱和脂肪酸、维生素E、维生素C、蛋白质、高聚糖胶、植物纤维、性激素及多种微量元素等^[9]。其中黄酮类化合物是金花葵的主要生物活性物质, 且含量超出目前黄酮生产常用原料银杏、大豆等数十倍^[10], 是现在已知的植物中黄酮类含量最高的^[11]。金花葵花总黄酮具有显著抑菌效果, 且可以抑制酪氨酸酶活性影响黑色素细胞的生物合成进而起到美白功效, 在医美方面有潜在的应用价值^[12]。金丝桃苷为

金花葵花中黄酮的主要成分^[13]。金丝桃苷可以通
过阻止钙离子进入神经细胞内起到镇痛作用,且人
体对其没有依赖性^[14]。金花葵花中的性激素含量
也比补肾类植物高很多,其丰富的天然植物雌激素,
对于延长女性青春期,减轻中老年更年期综合征也
有奇效^[15]。

目前对金花葵花的主要成分已经得到初步的分
析,但有关不同花期药用价值的评价还未见报道。
近些年,超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(UP-
LC-QTOF-MS)作为一种快速而有效的多成分分析
技术,具有灵敏度高、分离能力强、检测范围广等特
点,已被广泛应用于中药的化学成分分析^[16,17]。因此本研究通过超高效液相-串联四级杆飞行时间
质谱对三组金花葵样品进行分析,鉴定金花葵鲜花、干
花和花苞的成分,为阐明金花葵花期前后化学成分
的变化规律以及为金花葵药用物质基础提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

金花葵为同一时期种植于内蒙古呼和浩特赛罕
区生物技术研究所金花葵种植基地,开花期采集鲜
花和花苞,将鲜花晾干制成干花,分别取干花、鲜花
和花苞各6个样本用于后续实验测定。

1.2 UPLC-QTOF-MS 方法

1.2.1 样品制备

金花葵干花经粉碎机粉碎后过100目筛;花苞、
鲜花分别加液氮研磨成粉末,将三种处理好的样品
分别精密称定0.1 g,置5 mL离心管中,加甲醇(色
谱纯)3 mL,称量,超声(功率300 W,频率60 kHz)
提取45 min,放置至室温,再称量,用甲醇(色谱纯)
补足损失的量,滤过,取续滤液0.22 μm微孔滤膜
滤过,即得三种待测样。质控样品由金花葵鲜花、干
花和花苞提取溶液等体积混合得到。

1.2.2 色谱条件

采用ACQUITY UPLC™ I-Class 和 XevoG2XS
QTOF联用;色谱柱为Waters BEH T3 1.8 m(2.1
mm×150 mm);柱温40 °C;梯度洗脱溶剂A为水溶
液(含0.1%甲酸,甲酸为色谱纯);B为乙腈(色谱
纯);梯度洗脱过程如下:97% A(0~1 min)、94% A
(1~2 min)、88% A(2~2.5 min)、75% A(2.5~11
min)、50% A(11~13 min)、0% A(13~15 min)、0%
A(15~17 min)、97% A(17~20 min);流速为0.4
mL/min;进样量为10 μL。

1.2.3 质谱条件

电喷雾电离(ESI)离子源;采集质量范围为50-
1 200 Da;离子化模式为ESI(+/-)采集MSE;毛细
管电压为1.0 kV;离子源温度为100 °C;雾化器温
度为450 °C;雾化器流速为800 L/h;锥孔电压为40
V;碰撞能量是低能4 V/高能15~60 V;数据处理软
件为UNIFI 1.9.2。

1.2.4 数据定性与定量分析

采用UNIFI对差异物质进行定性分析;每张
TOF MS一级谱图跟随10张二级全碎片扫描开启动
态背景扣除DBS。利用超高100张/s的扫描速度,
每个样品峰都采集18个数据点,保证了数据质量。
在保证扫描点数的同时,一级、二级图谱都保证了
30 000以上的高分辨率。利用m/z结合峰面积对
物质进行定量分析。

1.3 数据处理与分析

采用AB SCIEX公司建立的天然产物质谱库扫
描,直接调用在线Chemspider数据库检索鉴定化合
物。UNIFI对数据进行PCA、PLSDA、OPLSDA分析,
得到的标志物可以直接链接到UNIFI进行未知物定
性分析。差异化合物分析使用Markerview软件处
理后得到边缘性即差异大的离子,可以加入到Interest
List,导入到Peakview中的MasterView进行峰提取,
选择载荷图中边缘化的离子,t检验结果中P值小
于0.05的离子。

2 结果与分析

2.1 金花葵干花、花苞和鲜花UPLC-Q-TOF-MS基 峰强度离子分析

金花葵干花、花苞和鲜花样品在正离子和负离
子模式下的UPLC-Q-TOF-MS基峰强度离子流图
(BPI)示于图1,正负离子流数据分析,共识别了24
个色谱峰,通过质谱裂解碎片分析并结合文献报道
数据对照,正负离子两种模式下共鉴定出141种化
合物。

2.2 化合物鉴定

采用数据库检索流程和全未知物鉴定两种流
程,对花中成分进行鉴定,正负离子两种模式下共鉴
定出141种化合物。包括58个黄酮类化合物(正离
子模式下推测出有牡荆素葡萄糖苷、槲皮素、红景天
苷;负离子模式下所得芦丁、金丝桃苷、异槲皮素、槲
皮素-3'-O-葡萄糖苷、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷、二
氢樱黄素、二氢樱黄素-OCH₂-葡萄糖苷、桑黄素-3-
O-龙胆二糖苷、桑黄素、桑色素-葡萄糖鼠李糖苷、桑

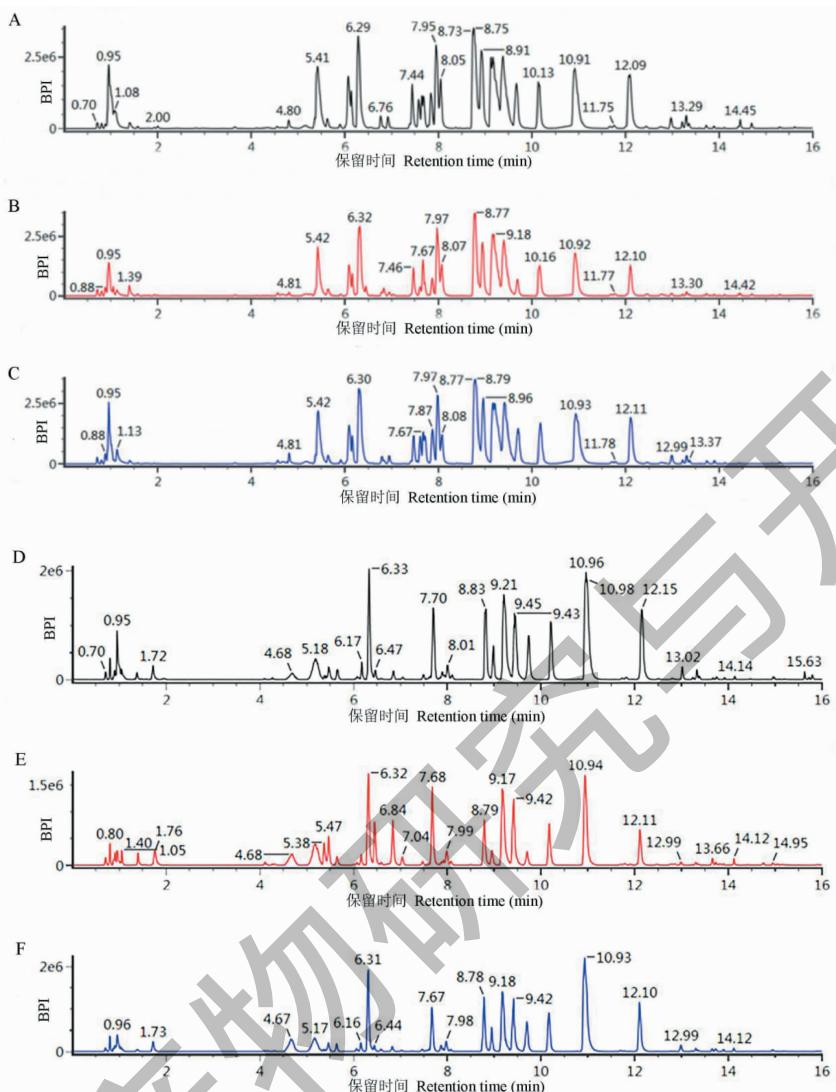


图1 金花葵干花、花苞与鲜花提取液 UPLC-Q-TOF-MS 检测的负离子模式和正离子模式总离子流图

Fig. 1 The anion and kation mode total ion chromatograms of UPLC-Q-TOF-MS determine

in the extract of dried flowers, buds and fresh flowers of *H. manihot*

注:A ~ C: 干花提取液、花苞提取液、鲜花提取液的 UPLC-Q-TOF-MS 负离子色谱图; D ~ F: 干花提取液、花苞提取液、鲜花提取液的 UPLC-Q-TOF-MS 正离子色谱图。Note: A-C: UPLC-Q-TOF-MS anion chromatograms of dried flowers extract, buds extract and fresh flowers extract; D-F: UPLC-Q-TOF-MS kation chromatograms of dried flowers extract, buds extract and fresh flowers extract.

黄素-葡萄糖阿拉伯糖苷、杨梅素、杨梅素-葡萄糖苷、草夹竹桃苷等), 在负离子模式下共鉴定出 27 个有机酸类化合物(咖啡酸、柠檬酸、羟基柠檬酸、奎宁酸、香草酸等), 19 个氨基酸类(在正离子模式下精氨酸、苯丙氨酸、异亮氨酸、酪胺、负离子模式下

有组氨酸、色氨酸等)内源性化合物, 此外, 还含有 11 个脂类化合物、9 个核苷类化合物、3 个亚油酸等不饱和脂肪酸和一些糖类、五环三萜、环烯醚萜类等其他类别化合物, 详细质谱数据列表见表 1。

表1 详细化合物质谱数据列表

Table 1 Attached table 1 mass spectrum data list of detailed compound

序号 No.	分子式 Molecular formula	化合物 Compound	实测值 Measured value	计算值 Theoretical value	选择离子 Selected ion
1	C ₆ H ₁₃ NO ₂	L-异亮氨酸 (L-异亮氨酸) Isoleucine	131.094 63	132.101 91	[M + H] ⁺

续表1(Continued Tab. 1)

序号 No.	分子式 Molecular formula	化合物 Compound	实测值 Measured value	计算值 Theoretical value	选择离子 Selected ion
2	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	矢车菊素-3-O-葡萄糖苷 Cyanidin-3-O-glucoside	448.100 56	449.107 84	[M + H] ⁺
3	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	紫云英苷 Astragalin	448.100 56	449.107 84	[M + H] ⁺
4	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₃	虫草素 Cordycepin	251.101 84	252.109 12	[M + H] ⁺
5	C ₉ H ₁₁ NO ₂	苯丙氨酸 Phenprobamate	165.078 98	166.086 26	[M + H] ⁺
6	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄	腺苷 Adenosine	267.096 75	268.104 03	[M + H] ⁺
7	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₆	维生素 B2 Vitamin B2	376.138 28	377.145 56	[M + H] ⁺
8	C ₇ H ₇ NO ₂	葫芦巴碱 Trigonelline	137.047 68	138.054 96	[M + H] ⁺
9	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₅	鸟苷 Guanosine	283.091 67	284.098 95	[M + H] ⁺
10	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	精氨酸 L (+)-Arginine	174.111 68	175.118 95	[M + H] ⁺
11	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	绿原酸 Chlorogenic acid	354.095 08	355.102 36	[M + H] ⁺
12	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	牡荆素葡萄糖苷 Glucosylvitexin	594.158 47	595.165 75	[M + H] ⁺
13	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	山奈酚-3-O-芸香糖苷 Aempferol-3-O-rutinoside	594.158 47	595.165 75	[M + H] ⁺
14	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	紫云英苷 Astragalin	448.100 56	449.107 84	[M + H] ⁺
15	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	槲皮素 Quercetin	302.042 65	303.049 93	[M + H] ⁺
16	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	水仙苷 Narcissoside	624.169 04	625.176 31	[M + H] ⁺
18	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃	去甲乌药碱 Higenamine	271.120 84	272.128 12	[M + H] ⁺
19	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	木犀草素 Luteolin	286.047 74	287.055 01	[M + H] ⁺
20	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	野黄芩素 Scutellarein	286.047 74	287.055 01	[M + H] ⁺
21	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	柚皮素 Naringenin	272.068 47	273.075 75	[M + H] ⁺
22	C ₆ H ₁₁ NO ₂	六氢吡啶羧酸 Piceolic acid	129.078 98	130.086 26	[M + H] ⁺
23	C ₁₆ H ₁₂ O ₇	异鼠李素 Iisorhamnetin	316.058 3	317.065 58	[M + H] ⁺
24	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	3-羟基巴戟酮 3-Hydroxymorindone	286.047 74	287.055 01	[M + H] ⁺
25	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	桑色素 Morin hydrate	302.042 65	303.049 93	[M + H] ⁺
26	C ₃₆ H ₆₂ O ₁₀ · HCOOH	姜糖脂 B Gingerglycolipid B	700.439 78	701.447 05	[M + H] ⁺
27	C ₁₄ H ₂₀ O ₇	红景天苷 Salidroside	317.147 45	318.154 73	[M + H] ⁺
28	C ₁₉ H ₁₉ N ₇ O ₆	银杏内酯 B Ginkgolide B	441.139 68	442.146 96	[M + H] ⁺
29	C ₁₅ H ₂₄	百秋李醇 Patchouli alcohol	204.187 8	205.195 08	[M + H] ⁺
30	C ₁₀ H ₈ O ₅	秦皮素 Fraxetin	208.037 17	209.044 45	[M + H] ⁺
31	C ₂₃ H ₂₆ O ₁₂	常春藤皂苷元 Hederagenin	494.142 43	495.149 7	[M + H] ⁺
32	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	阿魏酸 Ferulic acid	194.057 91	195.065 19	[M + H] ⁺
33	C ₃₀ H ₄₈ O ₂	栎瘿酸 Roburic acid	440.365 43	441.372 71	[M + H] ⁺
34	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	香紫苏内酯 Scclareolide	250.193 28	251.200 56	[M + H] ⁺
35	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	木犀草苷 Luteoloside	448.100 56	449.107 84	[M + H] ⁺
36	C ₂₇ H ₄₄ O ₃	葛根素 Puerarin	416.329 05	417.336 32	[M + H] ⁺
37	C ₉ H ₆ O ₂	香豆素 Coumarin	146.036 78	147.044 06	[M + H] ⁺
38	C ₁₇ H ₂₆ O ₄	亚油酸甲酯 Methyl linoleate	294.183 11	295.190 39	[M + H] ⁺
39	C ₉ H ₁₀ O ₄	山梨糖醇 Sorbitol	182.057 91	183.065 19	[M + H] ⁺
40	C ₁₆ H ₂₈ O	降龙涎香醚 Ambroxane	236.214 02	237.221 29	[M + H] ⁺
41	C ₃₉ H ₅₀ O ₁₉	甘草酸 Glycyrrhetic acid	822.294 63	823.301 91	[M + H] ⁺

续表1(Continued Tab. 1)

序号 No.	分子式 Molecular formula	化合物 Compound	实测值 Measured value	计算值 Theoretical value	选择离子 Selected ion
42	C ₉ H ₁₁ NO ₂	大麦芽碱 Hordenine	165.078 98	166.086 26	[M + H] ⁺
43	C ₉ H ₆ O ₃	7-羟基香豆素 7-Hydroxycoumarin	162.031 69	163.038 97	[M + H] ⁺
44	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₅	肌苷 Inosine	268.080 77	269.088 06	[M + H] ⁺
45	C ₈ H ₁₁ NO ₃	维生素 B6 Vitamin B6	169.073 89	170.081 17	[M + H] ⁺
46	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₅	鸟苷 Guanosine	283.091 67	284.098 95	[M + H] ⁺
47	C ₈ H ₁₁ NO	酪胺 Tyramine	137.084 06	138.091 34	[M + H] ⁺
48	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	4-甲氧基肉桂酸 4-Methoxycinnamic acid	178.062 99	179.070 26	[M + H] ⁺
49	C ₈ H ₁₁ NO ₂	多巴胺 Dopamine	153.078 98	154.086 26	[M + H] ⁺
50	C ₂₇ H ₄₄ O ₂	7-酮基胆固醇 7-Ketosterol	400.334 13	401.341 41	[M + H] ⁺
51	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	马钱苷 Loganin	390.277 01	391.284 28	[M + H] ⁺
52	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	芦丁 Rutin	610.153 39	611.160 66	[M + H] ⁺
53	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	尿嘧啶 Uracil	112.027 28	113.034 55	[M + H] ⁺
54	C ₂₁ H ₃₀ O ₃	11 α -孕酮 11 α -Hydroxyprogesterone	330.219 5	331.226 76	[M + H] ⁺
55	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃	L-谷氨酰胺 L-Glutamine	146.069 14	147.076 41	[M + H] ⁺
56	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₆	黄嘌呤核苷 Xanthosine	284.075 68	285.082 96	[M + H] ⁺
57	C ₁₈ H ₃₉ NO ₂	DL-赤型-二氢神经胺 Sphinganine	301.298 08	302.305 34	[M + H] ⁺
58	C ₁₀ H ₁₅ N ₅ O ₁₀ P ₂	腺苷 5'-三磷酸三钠 Adenosine 5'-(trihydrogendifosphate)	427.029 42	428.036 7	[M + H] ⁺
59	C ₅ H ₁₁ NO ₂	L-缬氨酸 L-Valine	117.078 98	118.086 26	[M + H] ⁺
60	C ₅ H ₇ NO ₃	L-焦谷氨酸 L-Pyroglutamic acid	129.042 59	130.049 86	[M + H] ⁺
61	C ₁₅ H ₂₄ O ₄	维生素 A Vitamin A	268.167 46	269.174 61	[M + H] ⁺
62	C ₉ H ₈ O ₂	肉桂酸 Cinnamic acid	148.052 43	149.059 58	[M + H] ⁺
63	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	小白菊内酯 Parthenolide	248.141 24	249.148 56	[M + H] ⁺
64	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₆	甘氨酸-N-羟基琥珀酰亚胺酯 Glycine-N-hydroxysuccinimide ester	306.085 19	307.092 46	[M + H] ⁺
65	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₆	Z-甘氨酸-N-琥珀酰亚胺酯 Z-Glycine-N-Succinimidy ester	306.085 19	307.092 46	[M + H] ⁺
66	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	槲皮素-3-O- β -吡喃葡萄糖苷 Quercetin-3-O- β -glucopyranoside	464.095 48	465.102 75	[M + H] ⁺
67	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₆	N-苯氧羰基-D-丙氨酸-2,5-二氧代-1-吡咯烷酮 N-Benzylloxycarbonyl-D-alanine-2,5-dioxo-1-pyrrolidine	320.100 84	321.108 11	[M + H] ⁺
68	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₄	棉皮素-8-O- β -D-葡萄糖醛酸苷 Cottonskin-8-O- β -D-glucuronide	494.069 66	495.076 93	[M + H] ⁺
69	C ₂₄ H ₂₂ O ₁₅	槲皮素 3-O-丙二酰葡萄糖苷 3-O-Malonylglicoside	550.095 87	551.103 15	[M + H] ⁺
70	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	山奈酚 Kaempferol	286.047 7382	287.055 01	[M + H] ⁺
71	C ₁₅ H ₁₀ O ₆ CH ₂	甲基山奈酚 Methyl kaempferol	300.063 3883	301.070 66	[M + H] ⁺
72	C ₁₅ H ₁₀ O ₆ C ₆ H ₁₀ O ₅	山奈酚-葡萄糖苷 Kaempferol-glucoside	448.100 5618	449.107 84	[M + H] ⁺
73	C ₁₅ H ₁₀ O ₆ C ₅ H ₈ O ₄ C ₆ H ₁₀ O ₅	山奈酚-葡萄糖阿拉伯糖苷 Kaempferol-glucorabinoside	580.142 8207	581.150 1	[M + H] ⁺
74	C ₃₀ H ₄₈ O ₃	齐墩果酸 Oleanolic acid	456.360 35	455.353 07	[M - H] ⁻
75	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	芦丁 Rutin	610.153 39	609.146 11	[M - H] ⁻
76	C ₆ H ₁₂ O ₆	D-半乳糖 D-Galactose	180.063 39	179.056 11	[M - H] ⁻
77	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	亚油酸 Linoleic acid	280.240 23	279.232 95	[M - H] ⁻
78	C ₁₅ H ₁₀ O ₈	杨梅素 Myricetin	318.037 57	317.030 29	[M - H] ⁻

续表1(Continued Tab. 1)

序号 No.	分子式 Molecular formula	化合物 Compound	实测值 Measured value	计算值 Theoretical value	选择离子 Selected ion
79	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	异鼠李素-3-O-新橙皮苷 Isorhamnetin-3-O-neohespeidoside	624.169 04	623.161 76	[M-H] ⁻
80	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	色氨酸 L-Tryptophan	204.089 88	203.082 6	[M-H] ⁻
81	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	异槲皮素(异槲皮苷) Isoquercitrin	464.095 48	463.088 2	[M-H] ⁻
82	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	槲皮素-3'-O-葡萄糖苷 Quercetin-3'-O-glucoside	464.095 48	463.088 2	[M-H] ⁻
83	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₆	尿苷 Uridine	244.069 54	243.062 26	[M-H] ⁻
84	C ₁₅ H ₁₂ O ₈	二氢杨梅素 Dihydromyricetin	320.053 22	319.045 94	[M-H] ⁻
85	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	金丝桃苷 Hyperin	464.095 48	463.088 2	[M-H] ⁻
86	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	槲皮素 Quercetin	302.042 65	301.035 38	[M-H] ⁻
87	C ₆ H ₈ O ₈	羟基柠檬酸 Hydroxycitric acid	208.021 92	207.014 64	[M-H] ⁻
88	C ₉ H ₈ O ₃	p-香豆酸 p-Coumaric acid	164.047 34	163.040 07	[M-H] ⁻
89	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	组氨酸 Histidine	155.069 48	154.062 2	[M-H] ⁻
90	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₃	椴树苷 Tiliroside	594.137 34	593.130 06	[M-H] ⁻
91	C ₈ H ₈ O ₄	香草酸 Vanillic acid	168.042 26	167.034 98	[M-H] ⁻
92	C ₉ H ₈ O ₄	咖啡酸 Caffeic acid	180.042 26	179.034 98	[M-H] ⁻
93	C ₇ H ₆ O ₅	没食子酸 Gallic acid	170.021 52	169.014 25	[M-H] ⁻
94	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₅	斯皮诺素 Spinosin	608.174 12	607.166 84	[M-H] ⁻
95	C ₇ H ₆ O ₄	原儿茶酸 Protocatechuic acid	154.026 61	153.019 33	[M-H] ⁻
96	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	大黄酚 Chrysophanol	254.224 58	253.217 3	[M-H] ⁻
97	C ₇ H ₁₂ O ₆	奎宁酸 Quinic acid	192.063 39	191.056 11	[M-H] ⁻
98	C ₁₅ H ₂₀ O ₈	草夹竹桃苷 Androsin	328.115 82	327.108 54	[M-H] ⁻
99	C ₁₅ H ₁₀ O ₄ H ₂ OC ₅ H ₈ O ₄ CH ₂ O	柚皮素-葡萄糖苷 Naringenin-glucoside	434.121 3	433.114 02	[M-H] ⁻
100	C ₁₅ H ₁₀ O ₄ H ₂ ONC ₆ H ₈ O ₃ CH ₂ O ₂	桂柳黄素-葡萄糖苷 Tamarind-glucoside	478.111 13	477.103 85	[M-H] ⁻
101	C ₁₅ H ₁₀ O ₄ HC ₅ H ₈ O ₄ C ₆ H ₁₀ O ₅ CH ₂ O ₂	柚皮素-双葡萄糖苷 Naringenin-diglucoside	595.166 3	594.159 02	[M-H] ⁻
102	C ₁₅ H ₁₀ O ₅ OC ₅ H ₈ O ₃ C ₆ H ₁₀ O ₅ CH ₂ O	芹菜素-O-葡萄糖鼠李糖苷 Apigenin-O-glucorhamnoside	594.158 47	593.151 19	[M-H] ⁻
103	C ₁₅ H ₁₀ O ₅ C ₆ H ₁₀ O ₄ C ₆ H ₁₀ O ₅ CH ₂ O ₂	桑黄素-3-O-龙胆二糖苷 Phellin-3-O-gentioside	624.169 04	623.161 76	[M-H] ⁻
104	C ₁₅ H ₁₀ O ₅ OC ₆ H ₈ O ₆ CH ₂ O	葡萄糖醛酸化鲍迪木醣 Glucuronidated Bowdimox	492.090 39	491.083 11	[M-H] ⁻
105	C ₁₅ H ₁₀ O ₅ CH ₂ C ₆ H ₈ O ₆ CH ₂ O ₂	槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷 Quercetin-3-O-β-D-glucoside	506.106 04	505.098 76	[M-H] ⁻
106	C ₁₅ H ₁₀ O ₅ HC ₅ H ₈ O ₄ C ₆ H ₁₀ O ₅ CH ₂ O ₂	柚皮素-OCH ₂ -葡萄糖鼠李糖苷 Naringenin-OCH ₂ -glucorhamnoside	611.161 21	610.153 93	[M-H] ⁻
107	C ₁₅ H ₁₀ O ₅ HCH ₂	二氢樱黄素 Padmakastein	285.076 3	284.069 02	[M-H] ⁻
108	C ₁₅ H ₁₀ O ₆ C ₅ H ₈ O ₄ CH ₂ O ₂	二氢樱黄素-OCH ₂ -葡萄糖苷 Dihydrogenin-OCH ₂ -glucosid	464.095 48	463.088 2	[M-H] ⁻
109	C ₁₅ H ₁₀ O ₆ CH ₂ C ₆ H ₈ O ₆ CH ₂ O ₂	杨梅素-3-O-β-D-葡萄糖苷 Myricetin-3-O-β-D-glucopyranoside	522.100 96	521.093 68	[M-H] ⁻
110	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	桑黄素 Morin	302.042 65	301.035 38	[M-H] ⁻
111	C ₁₅ H ₁₀ O ₇ C ₂ H ₄ C ₂ H ₂ OC ₆ H ₁₀ O ₅ CH ₂ O ₂	桑色素-葡萄糖鼠李糖苷 Morin-glucorhamnoside	580.142 82	579.135 54	[M-H] ⁻

续表1(Continued Tab. 1)

序号 No.	分子式 Molecular formula	化合物 Compound	实测值 Measured value	计算值 Theoretical value	选择离子 Selected ion
112	C ₁₅ H ₁₀ O ₇ C ₅ H ₈ O ₃ C ₆ H ₁₀ O ₅ CH ₂ O ₂	杨梅素-葡萄糖鼠李糖苷 Myricetin-glucorhamnoside	626.148 3	625.141 02	[M-H] ⁻
113	C ₁₅ H ₁₀ O ₇ H ₂ C ₆ H ₁₀ O ₅ CH ₂ O ₂	羟基-甲基-杨梅素-葡萄糖苷 Hydroxy-methyl-myricetin-glucoside	512.116 61	511.109 33	[M-H] ⁻
114	C ₁₅ H ₁₀ O ₇ H ₄ C ₆ H ₈ O ₆ CH ₂ O ₂	二甲氧基-杨梅素-O-阿拉伯糖 Dimethoxy-myricetin-O-arabinose	528.111 52	527.104 24	[M-H] ⁻
115	C ₁₅ H ₁₀ O ₈ C ₂ H ₄ C ₂ H ₂ OC ₆ H ₁₀ O ₅ CH ₂ O ₂	桑黄素-葡萄糖阿拉伯糖苷 Phellin-glucorabinoside	596.137 74	595.130 46	[M-H] ⁻
116	C ₁₅ H ₁₀ O ₈ C ₅ H ₈ O ₃ CH ₂ O ₂	杨梅素-葡萄糖苷 Myricetin-glucoside	480.090 39	479.083 11	[M-H] ⁻
117	C ₁₅ H ₁₀ O ₈ C ₆ H ₁₀ O ₄ CH ₂ O ₂	甲氧基杨梅素-葡萄糖苷 Methoxymyricetin-glucoside	510.100 96	509.093 68	[M-H] ⁻
118	C ₁₅ H ₁₀ O ₈ CH ₂	甲基杨梅素 Methylmyricetin	332.053 22	331.045 94	[M-H] ⁻
119	C ₅ H ₅ N ₅	腺嘌呤 Adenine	135.054 49	134.047 21	[M-H] ⁻
120	C ₂₇ H ₄₆ O ₄ S	胆固醇硫酸盐 Cholesterol sulfate	466.311 68	465.304 4	[M-H] ⁻
121	C ₂₄ H ₄₀ O ₃	石胆酸 Lithocholic acid	376.297 76	375.290 48	[M-H] ⁻
122	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	肉豆蔻酸 Myristic acid	228.208 92	227.201 65	[M-H] ⁻
123	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	反油酸 Elaidic acid	282.255 89	281.248 61	[M-H] ⁻
124	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	十七烷酸 Heptadecanoic acid	270.255 89	269.248 61	[M-H] ⁻
125	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	硬脂酸 Stearic acid	284.271 55	283.264 27	[M-H] ⁻
126	C ₉ H ₁₁ NO ₂	苯佐卡因 Benzocaine	165.078 98	164.071 7	[M-H] ⁻
127	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	亚麻酸 α -Linolenic acid	278.224 58	277.217 3	[M-H] ⁻
128	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	正十五酸 Pentadecanoic acid	242.224 58	241.217 3	[M-H] ⁻
129	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	槲皮素 Quercetin	302.042 66	301.035 39	[M-H] ⁻
130	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	松二糖 Turanose	342.116 21	341.108 93	[M-H] ⁻
131	C ₅ H ₆ O ₄	柠檬酸 Citraconic acid	130.026 61	129.019 33	[M-H] ⁻
132	C ₅ H ₄ O ₃	四氢呋喃-2-甲酸 2-Furoic acid	112.016 04	111.008 77	[M-H] ⁻
133	C ₂₀ H ₂₈ O ₂	维甲酰酚胺 All-trans-retinoic acid	300.208 92	299.201 65	[M-H] ⁻
134	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	花生酸十二烷醇酯 Arachidic acid	312.302 83	311.295 55	[M-H] ⁻
135	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	2-十二碳烯二酸 Traumatic acid	228.136 15	227.128 88	[M-H] ⁻
136	C ₂₇ H ₃₈ N ₂ O ₄	维拉帕米 Verapamil	454.283 17	453.275 9	[M-H] ⁻
137	C ₉ H ₁₆ O ₄	6-乙酰氨基正己酸甲酯 Methyl 6-acetoxyhexanoate	188.104 86	187.097 58	[M-H] ⁻
138	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	十三烷二酸 Brassylic acid	244.167 47	243.160 19	[M-H] ⁻
139	C ₆ H ₈ O ₇	柠檬酸 Citric acid	192.027 01	191.019 73	[M-H] ⁻
140	C ₁₅ H ₁₈ O ₉	白果内酯 Bilobalide	342.095 08	341.087 81	[M-H] ⁻
141	C ₃₂ H ₂₈ O ₁₄	苯并(a)芘-3,6-喹啉二葡萄糖苷酸 Benzo(a)pyrene-3,6-quinol diglucuronide	636.147 91	635.140 63	[M-H] ⁻

2.3 金花葵干花、花苞与鲜花的PCA分析

金花葵干花、花苞与鲜花样品在正离子和负离子模式下的UPLC-Q-TOF-MS数据PCA分析(见图2)。每个点代表一个样品,横、纵坐标分别为第一、第二主成分得分。结果显示无论是正离子模式还是

负离子模式,干花和鲜花与花苞样品在第一主成分得分上有明显差异,即分别聚向横轴的相反方向;干花、花苞、鲜花在第二主成分得分上有明显差异,即分别聚向纵轴的相反方向;表明干花、鲜花、花苞三者UPLC-Q-TOF-MS数据的差异特征明显。

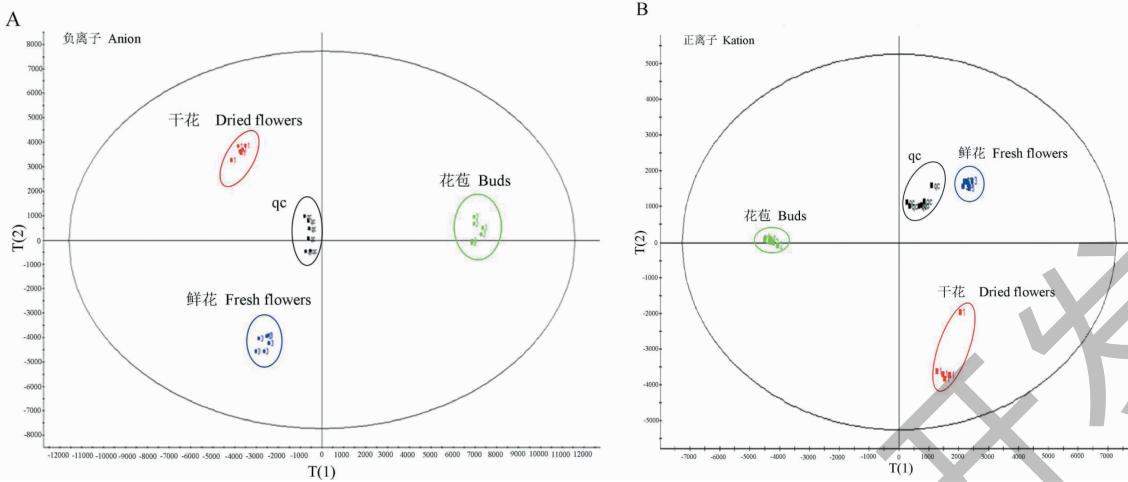


图 2 金花葵干花、花苞与鲜花提取液 UPLC-Q-TOF-MS 的 PCA 得分图

Fig. 2 The PCA score of UPLC-Q-TOF-MS extracts in the dried flowers, buds and fresh flowers of *H. manihot*

2.4 金花葵花差异物质分析

差异化合物评判:一是负离子载荷图中边缘化的离子,负离子载荷图见图 3;二是 *t*-检验结果中 *P* < 0.05 的离子。使用 Markerview 软件处理后得到边缘性即差异大的离子,可以加入到 Interest List, 导入到 Peakview 中的 Masterview 进行峰提取。金花葵花差异物质是判断其药用价值的关键。本研究分别

对金花葵干花、花苞、鲜花的差异物质进行了比较分析。结果显示金花葵干花、花苞、鲜花中槲皮素-3-*O*- β -D葡萄糖醛酸、天师酸、蔗糖、木槿苷、槲皮万寿菊素、2,3-(*S*)-Hexahydroxydiphenoyl-D-glucose、木犀草素-7-*O*-葡萄醛酸糖苷、槲皮素-3-*O*-(6''-*O*-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷、异金丝桃苷这九个成分有显著差异(见图 4)。

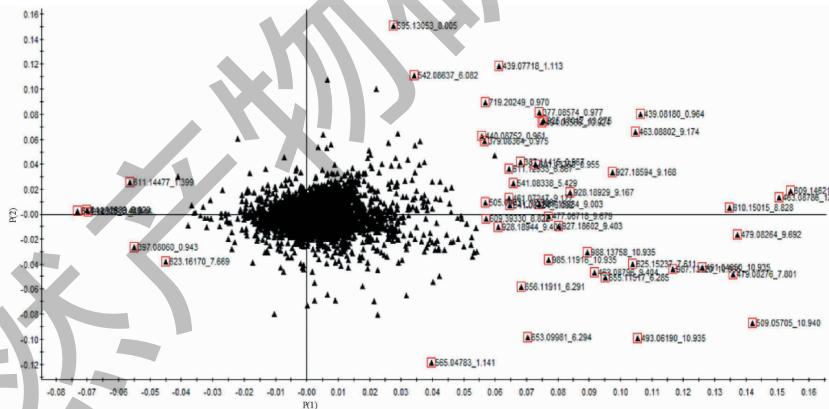


图 3 干花、花苞与鲜花的负离子载荷图

Fig. 3 Anion load diagram of dried flowers, buds and fresh flowers

3 讨论与结论

金花葵全株富含黄酮类物质,可作为植物提取行业生产黄酮的工业原料,具有很大的开发与利用市场^[18]。金花葵花、根、果皮、茎、种子 5 个部位中花的总黄酮含量显著高于其他部位^[19]。金丝桃苷为金花葵花中黄酮的主要成分^[20],前人研究显示金花葵不同部位金丝桃苷含量分布为:花 > 叶 > 茎 > 根 > 籽^[21]。金丝桃苷成分主要分布在其花中,在金

花葵花的 3 个阶段(花蕾、鲜花、落花)中,金丝桃苷的含量高低依次为:花蕾 > 落花 > 鲜花,落花的含量为鲜花的 1 倍左右^[22]。金花葵花中金丝桃苷,异槲皮苷在末期花中的含量约为初期花中的两倍^[23]。此外,金花葵干花总黄酮含量居于首位^[24]。本研究结果显示花苞内源性物质(如异亮氨酸、酪胺、N-甲基-*a*-氨基异丁酸)含量较鲜花和干花中高,而部分黄酮类化合物(如槲皮素-3-*O*- β -D葡萄糖醛酸、槲

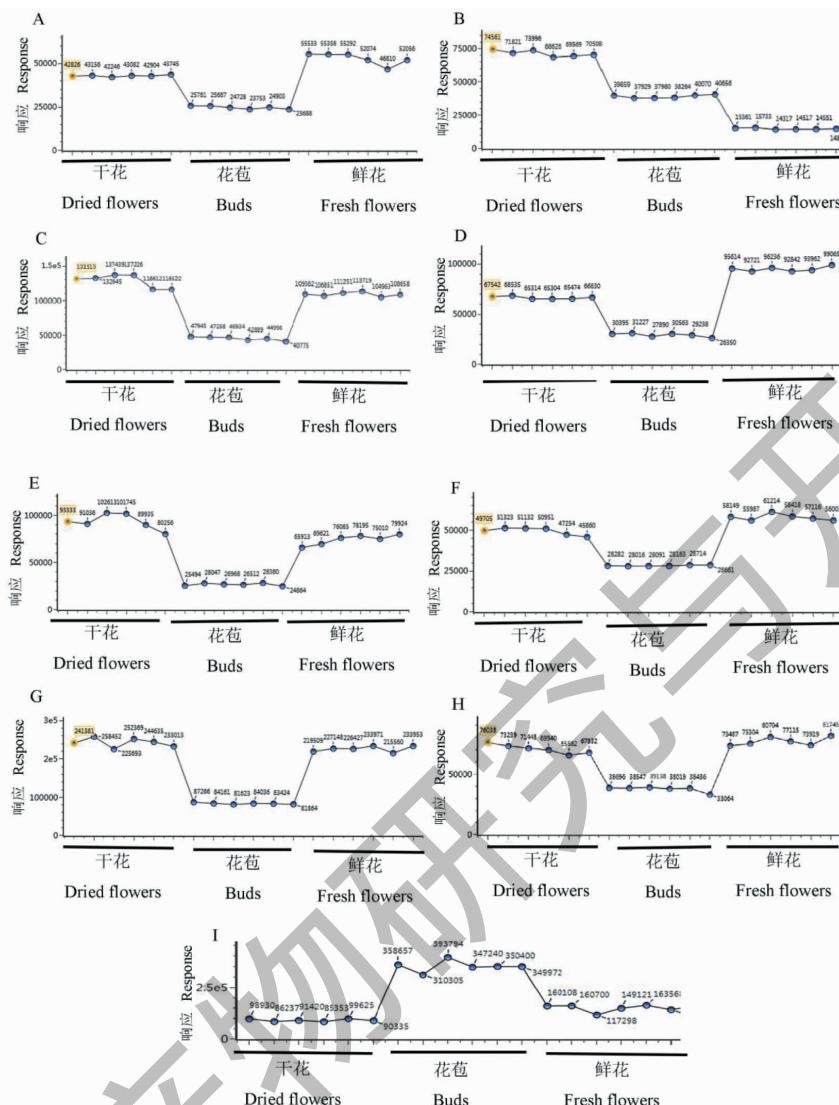


图4 金花葵干花、花苞与鲜花中主要药用活性成分分析

Fig. 4 The main medicinal active ingredient analysis of dried flowers, buds and fresh flowers in *H. manihot*

注:A:槲皮素-3-O- β -D葡萄糖醛酸;B:天师酸;C:蔗糖;D:木槿苷;E:槲皮万寿菊素;F:2,3-(S)-六羟基二苯酚-D-葡萄糖;G:木犀草素-7-O-葡萄醛酸糖苷;H:槲皮素-3-O-(6''-O-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷;I:异金丝桃苷。Note: A: Quercetin-3-O- β -D glucuronic acid; B: Tianshic acid; C: Sucrose; D: Hibiscitrin; E: Quercetagetin; F: 2,3-(S)-Hexahydroxydiphenoyl-D-glucose; G: Luteolin-7-O-glucuronide; H: Quercetin-3-O(6''-O-acetyl)- β -D-glucopyranoside I: Isohyperoside.

皮素-3-O-(6''-O-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷、木犀草素-7-O-葡萄醛酸糖苷、红景天苷、山奈酚-葡萄糖阿拉伯糖苷、异金丝桃苷、木槿苷、槲皮万寿菊素等)较鲜花和干花中低(见图4)。鲜花中部分黄酮类(如杨梅素、草夹竹桃苷,异槲皮素、牡荆素葡萄糖苷、红景天苷)和有机酸类化合物(香素酸、柠檬酸、羟基柠檬酸),含量较干花和花苞中高。干花中部分黄酮类化合物含量(如桑色素、槲皮素、杨梅素-3-O- β -D-葡萄糖苷、桑黄素、杨梅素-葡萄糖鼠李糖苷、二氢樱黄素、羟基-甲基-杨梅素-葡萄糖苷)较鲜

花和花苞中高。现有报道认为黄酮类化合物是金花葵的主要药效成分^[25],由化合物差异分析结果可知,鲜花和干花较花苞的药效成分多且含量高,如槲皮素-3-O- β -D葡萄糖醛酸、木槿苷、槲皮万寿菊素、2,3-(S)-六羟基二苯酚-D-葡萄糖、木犀草素-7-O-葡萄醛酸糖、槲皮素-3-O-(6''-O-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷、异金丝桃苷等。

本研究建立了金花葵花的UPLC-Q-TOF-MS/MS快速分析方法,并鉴定了不同形式金花葵花内的主要有效成分。采用数据库检索流程和全未知物鉴

定两种流程,对花中成分进行鉴定,正负离子两种模式下共鉴定出141种化合物,包括58个黄酮类化合物,27个有机酸类化合物,19个氨基酸类等内源性化合物,11个脂类化合物,9个核苷类化合物,3个亚油酸等不饱和脂肪酸和一些糖类、五环三萜、环烯醚萜类等其他类别化合物。此外,鲜花中与其他样品中有显著性差异的化合物为部分黄酮类和有机酸类化合物,含量较干花和花苞中高。干花中与其他样品中有显著性差异的化合物为部分黄酮类化合物,含量较鲜花和花苞中高。花苞中与其他样品中有显著性差异的化合物为内源性物质和部分黄酮类化合物,内源性物质含量较鲜花和干花中高,而部分黄酮类化合物较鲜花和干花中低。参考已报道的文献,认为黄酮类化合物是金花葵的主要药效成分,由化合物差异分析结果可知,鲜花和干花较花苞的药效成分多且含量高,具体与药效学结果是否一致,需进一步研究。

金花葵近年来受到广大学者的青睐,其药用活性成分的测定成为研究的热点^[26]。金花葵具有较强的适应能力,我国南北地区都可种植^[27],其花朵不仅具有药用价值还可以制成花茶,也可研磨加工成粉,添加到粥或食品中^[28,29]。黄酮类化合物在金花葵中的存在已有研究,但在花中却鲜有公布,本研究初步比对了三种不同类型金花葵花中的有机化合物,其成分多样,后期会充分对这些化学成分进行分离,鉴定和药理活性的研究,更进一步阐述金花葵干花,鲜花和花苞的药用价值。我们对金花葵花的主要活性成分含量进行研究,分析了金花葵花不同时期化学成分含量的差异,为金花葵不同花期入药研究奠定了基础,同时对阐明金花葵中物质基础提供了有力参考依据,有助于金花葵后期功能产品的开发及临床研究的应用。

参考文献

- Yang XS. Immunoregulation of crude flavonoids from *Abelmoschus manihot* flower [J]. China Pharm (中国药师), 2013, 16:1307-1311.
- Chen L, Xin XL, Li Y, et al. Determination of total flavonoid contents of *Hibiscus manihot* L. with SBC method [J]. Food Res Dev(食品研究与开发), 2016, 37(17):107-110.
- Lu D, Jia RB. Research progress on Chinese medicinal material *Aurea helianthus* [J]. Chin J Drug Eval (中国药物评价), 2015, 32(2):90-92.
- Wen R, Xie GY, Li XS, Qin MJ. Advance research on chemical constituents and pharmacological activities of *Abelmoschus manihot* (L) Medic [J]. Chin Wild Plant Res(中国野生植物资源), 2015, 34(2):37-44.
- Zhng WD, Ma K, Tian P. Simultaneous determination of 11 active components in *Aurea helianthus* by UPLC-MS/MS [J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2019, 39: 780-786.
- Yang MJ, Huang KY, Li L, et al. Research progress on chemical constituents and biological activity of *Abelmoschus manihot* L. [J]. J Anhui Agr Sci(安徽农业科学), 2019, 47(17):5-7.
- Chen L, Liu YP. Golden sunflower petals compound flower sauce [J]. Food Ind(食品工业), 2021, 42(11):167-170.
- Li YD, Li J, Liu XM, et al. Analysis of volatile components of *Hibiscus manihot* L. flower by different drying methods [J]. Food Ind(食品工业), 2021, 42(10):298-301.
- Li J, Wang YF, Qong JD, et al. Nutritional value and antioxidant activity of *Abelmoschus manihot* [J]. Chin J Trop Crops(热带作物学报), 2019, 40:1354-1358.
- Cao LH, Miao MS. Analysis of modern research and comprehensive utilization of *Aurea helianthus* [J]. J Chin Med(中医学报), 2016, 31:1966-1968.
- Zhang J. Experimental study of antipyretic and anti-inflammatory effects of total flavonoids in *Abelmoschus manihot* [J]. J China Med Univ(中国医科大学学报), 2011, 40:763-764.
- Lei B. Study on inhibitory effect of flavonoid extracts from *Hibiscus manihot* L. on tyrosinase activity [J]. J Yichun Univ(宜春学院学报), 2009(4):101-102.
- Qiu Y, Ai PF, Song JJ, et al. Total flavonoid extract from *Abelmoschus manihot* (L.) Medic flowers attenuates D-galactose-induced oxidative stress in mouse liver through the Nrf2 pathway [J]. Med Food, 2017, 20:557-567.
- Yang ST, Wang XQ, Liao GH. Advances in pharmacological effects of hyperoside [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药学), 2018, 35:947-951.
- Peng ZB, Wu ZP. Analysis of Hyperoside in flower of *Hibiscus manihot* L. by HPLC-Mass spectrometry [J]. J Anhui Agr Sci(安徽农业科学), 2008, 36:10028-10029.
- Zhou YF, Niu M, Fang JX, et al. Metabonomics Study on hepatoprotective effect of *Schisandrae Chinensis Fructus* based on UPLC-Q-TOF-MS [J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2018, 43:3756-3763.
- Ye J, Yang MJ, Yang XY, et al. Analysis of chemical constituents in *Ziziphus jujuba* var. *spinosa* folium by UPLC-QTOF-MS [J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2019, 31:1183-1191.