

# 不同产地文冠果种仁黄酮类成分的 LC-MS/MS 检测

姜鑫, 房安石, 杜维, 阮成江

(大连民族大学资源植物研究所, 辽宁大连 116600)

**摘要:**为考察不同产地文冠果种仁黄酮类成分的差异,以山东潍坊的60份和辽宁大连的58份文冠果种仁为原料,采用LC-MS/MS法检测其黄酮类成分及含量,并对两地文冠果种仁黄酮类成分含量的差异进行了对比分析。结果表明:118份文冠果种仁中均检测出5种黄酮类成分,其中芦丁含量为1.422~40.704  $\mu\text{g/g}$ ,表没食子儿茶素含量为2.513~6.406  $\mu\text{g/g}$ ,没食子儿茶素没食子酸酯含量为1.994~4.574  $\mu\text{g/g}$ ,二氢槲皮素含量为1.102~4.452  $\mu\text{g/g}$ ,没食子儿茶素含量为0.806~4.057  $\mu\text{g/g}$ ;两地文冠果种仁黄酮类成分含量大小依次为芦丁>表没食子儿茶素>没食子儿茶素没食子酸酯>二氢槲皮素>没食子儿茶素;山东潍坊不同样树种仁中黄酮类成分总含量介于10.518~25.445  $\mu\text{g/g}$ 之间,样树WF927的黄酮类成分总含量最高;辽宁大连不同样树种仁中黄酮类成分的总含量介于8.347~52.087  $\mu\text{g/g}$ 之间,样树DL392的黄酮类成分总含量最高;两地文冠果种仁黄酮类成分含量间差异显著,其中辽宁大连文冠果种仁中黄酮类成分总含量平均值(19.491  $\mu\text{g/g}$ )极显著高于山东潍坊的(16.320  $\mu\text{g/g}$ );两地118份文冠果种仁中,黄酮类成分总含量最高的为DL392(52.087  $\mu\text{g/g}$ )、DL395(43.711  $\mu\text{g/g}$ )和DL347(40.481  $\mu\text{g/g}$ )。

**关键词:**文冠果种仁;黄酮类成分;液质联用

**中图分类号:**TS222+.1;O657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2023)05-0133-08

## LC-MS/MS detection of flavonoids in *Xanthoceras sorbifolium* Bunge kernel from different origins

JIANG Xin, FANG Anshi, DU Wei, RUAN Chengjiang

(Institute of Plant Resources, Dalian Minzu University, Dalian 116600, Liaoning, China)

**Abstract:** In order to investigate the changes of flavonoids in *Xanthoceras sorbifolium* Bunge kernels from different origins, 60 samples from Weifang, Shandong province and 58 samples from Dalian, Liaoning province were used as raw materials, and the flavonoids composition and contents were detected by LC-MS/MS method, and the differences of flavonoids content from two origins were compared and analyzed. The results showed that 5 kinds of flavonoids were detected in 118 *Xanthoceras sorbifolium* Bunge kernels, among which the content of rutin was 1.422-40.704  $\mu\text{g/g}$ , the content of epigallocatechin was 2.513-6.406  $\mu\text{g/g}$ , the content of gallic acid gallate was 1.994-4.574  $\mu\text{g/g}$ , the content of dihydroquercetin was 1.102-4.452  $\mu\text{g/g}$ , and the content of gallic acid was 0.806-4.057  $\mu\text{g/g}$ . Rutin content was the highest, followed by epigallocatechin, gallic acid gallate, dihydroquercetin and gallic acid. The total flavonoids content of kernels from Weifang, Shandong province was between 10.518  $\mu\text{g/g}$  and 25.445  $\mu\text{g/g}$ , and the total flavonoids content of WF927 was the highest, the total

flavonoids content of kernels from Dalian, Liaoning province was between 8.347  $\mu\text{g/g}$  and 52.087  $\mu\text{g/g}$ , and the total flavonoids content of DL392 was the highest. The content of flavonoids was significantly different between two origins. The average total flavonoids content in *Xanthoceras sorbifolium* Bunge kernel from Dalian, Liaoning province (19.491  $\mu\text{g/g}$ ) was significantly

收稿日期:2022-04-02;修回日期:2023-01-20

基金项目:辽宁省重点研发计划(2020JH2/10200042);大连市科技创新基金计划乡村振兴项目(2021JJ13SN75)

作者简介:姜鑫(1992),女,硕士,研究方向为资源植物分子育种与开发利用(E-mail)jiangxin@dlnu.edu.cn。

通信作者:阮成江,教授,博士生导师(E-mail)ruan@dlnu.edu.cn。

higher than that from Weifang, Shandong province (16.320  $\mu\text{g/g}$ ). 118 *Xanthoceras sorbifolium* Bunge kernel from two origins had the highest total content of flavonoids in DL392 (52.087  $\mu\text{g/g}$ ), DL395 (43.711  $\mu\text{g/g}$ ) and DL347 (40.481  $\mu\text{g/g}$ ).

**Key words:** *Xanthoceras sorbifolium* Bunge kernel; flavonoids; liquid chromatography – mass spectrometry

文冠果(*Xanthoceras sorbifolium* Bunge)为无患子科(Sapindaceae)文冠果属(*Xanthoceras*)落叶乔木,是我国北方珍贵的木本油料树种<sup>[1]</sup>。文冠果种仁中含有蛋白质、脂肪、粗纤维、维生素、碳水化合物和微量元素等营养物质<sup>[2]</sup>。此外,文冠果种仁中还含有黄酮类、香豆素类、甾醇类等生物活性物质<sup>[3]</sup>,其中香豆素类主要有七叶内酯、东茛菪碱和文冠木素等,甾醇类主要有 $\beta$ -谷甾醇、豆甾醇和胆甾醇等<sup>[4]</sup>。文冠果种仁可榨油,油中含有丰富的亚油酸、神经酸、维生素E等生物活性成分,是优质食用油<sup>[5-6]</sup>。

植物中的黄酮类成分与抗氧化、抗心血管疾病、抗肿瘤等功能密切相关<sup>[7]</sup>,因此对黄酮类成分进行研究具有十分重要的意义。徐宏化等<sup>[8]</sup>研究发现,美国山核桃(*Carya illinoensis*)脱脂种仁中总黄酮含量为3.65~21.50 mg/g; Jose等<sup>[9]</sup>研究表明,山核桃种仁中黄酮类成分主要包括芦丁、没食子儿酸、儿茶素和儿茶酸;薛晓芳等<sup>[10]</sup>研究发现,枣(*Ziziphus jujube* Mill)种仁中总黄酮含量为6.55~14.00 mg/g;蔡爽等<sup>[11]</sup>研究发现,沙棘(*Hippophaë rhamnoides* Linn)种子中总黄酮含量为8.771~73.360  $\mu\text{g/g}$ ,其黄酮类成分主要包括表没食子儿茶素、芦丁、槲皮素和异鼠李素。在文冠果茎、叶中发现多种黄酮类成分,主要包括表没食子儿茶素、表儿茶素、杨梅素-3-O-芸香糖苷、芦丁、杨梅苷、山柰酚-3-O-芸香糖苷、槲皮苷、山柰酚-3-O- $\alpha$ -吡喃鼠李糖苷、杨梅树皮素、表阿夫儿茶素、木犀草素和槲皮素<sup>[12-13]</sup>。然而到目前为止,未见对不同产地文冠果种仁黄酮类成分及其差异的报道。

本研究运用LC-MS/MS检测了山东潍坊和辽宁大连共118份文冠果种仁的黄酮类成分及含量,并对两地文冠果种仁中的黄酮类成分含量进行了对比分析,旨在为文冠果加工利用和良种培育提供科学参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

2020年7月8日在山东潍坊山东沃奇农业开发有限公司的文冠果基地,采用随机选样法,共采收

了60份文冠果种子;2020年7月24日在辽宁大连大连民族大学双D港科技产业园文冠果基地,采用随机选样法,共采收了58份文冠果种子。文冠果种子采集后剥除种壳,得文冠果种仁,立即置于液氮冷冻,运回实验室后,-80℃冰箱保存备用。

表没食子儿茶素标准品(批号B20105,纯度>98%)、芦丁标准品(批号B20771,纯度>98%)、没食子儿茶素没食子酸酯标准品(批号B20106,纯度>98%),上海源叶生物科技有限公司;二氢槲皮素标准品(批号ST8050,纯度>99%)、没食子儿茶素标准品(批号SE8130,纯度>99%),北京索莱宝科技有限公司;石油醚(30~60℃)、无水乙醇(分析纯),科密欧化学试剂有限公司;甲醇、甲酸(色谱纯),霍尼韦尔国际公司;超纯水,实验室自制。

#### 1.1.2 仪器与设备

API3200型三重四级杆质谱仪,Applied Biosystems公司;DGU-20A型液相色谱系统,日本岛津公司;SB52000型超声波清洗机,新艺超声波设备有限公司;AL204型电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 样品处理

精确称取1.2g液氮研磨后的文冠果种仁,溶于5mL体积分数为75%的乙醇溶液中,超声波提取(200W、25℃、20min),离心(4℃、10000r/min、20min),重复提取3次。上清液用10mL石油醚反复萃取3次除杂。取0.5mL除杂后的溶液,加甲醇定容到5mL。取1mL稀释后溶液,经0.22 $\mu\text{m}$ 微孔有机滤膜过滤,供LC-MS/MS分析,平行测定3次。

### 1.2.2 LC-MS/MS条件

LC-MS/MS条件参考蔡爽等<sup>[11]</sup>的方法,适当改进。液相色谱条件:Extend C<sub>18</sub>色谱柱(2.1mm $\times$ 50mm,1.9 $\mu\text{m}$ ),流动相A为0.1%甲酸溶液,流动相B为100%甲醇,柱温30℃,流速0.2mL/min,进样量2 $\mu\text{L}$ 。质谱条件:负离子电离模式,离子源为电喷雾离子泵,扫描模式为多重反应监测(MRM),干燥气为N<sub>2</sub>,离子源温度550℃,喷射电压-4500V,气帘气压209kPa。

### 1.2.3 方法学考察

#### 1.2.3.1 线性关系、检出限和定量限

分别取表没食子儿茶素、芦丁、没食子儿茶素没食子酸酯、二氢槲皮素、没食子儿茶素标准品适量,制成单一标准品储备液。量取单一标准品储备液,配制成10、20、50、100、500、1 000 ng/mL的混合标样,上机测定。以离子峰面积为纵坐标,标准品溶液质量浓度为横坐标,绘制标准曲线,得到线性回归方程。以3倍信噪比确定检出限,以10倍信噪比确定定量限。

#### 1.2.3.2 仪器重复性

对5种黄酮类成分混合标样连续进行6次日内精密度和日间精密度实验,质量浓度水平为10、20、50、100、500、1 000 ng/mL。日内精密度在同一天的

1:00、5:00、9:00、13:00、17:00和21:00测定;日间精密度在同一天的9:00和17:00测定,连续测3 d。

#### 1.2.3.3 加标回收率的测定

向样品中加入100 ng各黄酮类成分标准品,按1.2.1处理样品,在1.2.2条件下测定,计算加标回收率。

#### 1.2.4 数据统计和分析

用Excel软件计算平均值、标准差、变异系数,用SPSS 26.0软件进行方差分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 LC-MS/MS检测5种黄酮类成分的方法学考察

LC-MS/MS检测5种黄酮类成分的方法学考察结果见表1。

表1 LC-MS/MS检测5种黄酮类成分的方法学考察结果

黄酮	线性方程	线性范围/(mg/L)	相关系数	检出限/(mg/L)	定量限/(mg/L)	精密度(RSD)/%		加标回收率/%
						日内	日间	
F1	$y = 95.10x - 2\ 540.00$	0.010 0 ~ 1.000 0	0.998 8	0.002 0	0.010 0	2.09	4.28	96.75 ± 2.20
F2	$y = 14.40x - 6.55$	0.010 0 ~ 1.000 0	0.999 4	0.002 0	0.010 0	3.21	5.56	100.00 ± 1.70
F3	$y = 102.00x - 2\ 090.00$	0.035 0 ~ 0.950 0	0.999 7	0.022 0	0.035 0	0.97	3.02	98.75 ± 2.20
F4	$y = 117.00x + 815.00$	0.025 0 ~ 1.000 0	0.997 9	0.025 0	0.030 0	1.65	3.56	95.25 ± 3.30
F5	$y = 174.00x + 976.00$	0.010 0 ~ 1.000 0	0.999 9	0.010 0	0.020 0	2.51	4.06	99.20 ± 1.10

注:F1.表没食子儿茶素;F2.芦丁;F3.没食子儿茶素没食子酸酯;F4.二氢槲皮素;F5.没食子儿茶素。下同

由表1可知,5种黄酮类成分的加标回收率为95.25%~100.00%,日内精密度的0.97%~3.21%,日间精密度的3.02%~5.56%,表明该方法回收率和仪器重复性良好。因此,本研究所采用的黄酮含量测定条件合适,方法稳定,满足黄酮类成分的定量分析要求。

### 2.2 文冠果种仁黄酮类成分含量

#### 2.2.1 山东潍坊文冠果种仁黄酮类成分含量

山东潍坊的60份文冠果种仁黄酮类成分含量见表2。由表2可知,山东潍坊60份文冠果种仁中均检测出表没食子儿茶素、芦丁、没食子儿茶素没食子酸酯、二氢槲皮素、没食子儿茶素5种黄酮类成分。其中:芦丁含量最高,介于1.842~14.792 μg/g之间,平均值为5.173 μg/g;其次为表没食子儿茶素,介于3.160~6.406 μg/g之间,平均值为4.134 μg/g;没食子儿茶素没食子酸酯介于2.065~4.574 μg/g之间,平均值为2.654 μg/g;二氢槲皮素介于1.102~4.358 μg/g之间,平均值为2.469 μg/g;没食子儿茶素介于1.200~3.041 μg/g之间,平均值为2.032 μg/g。

不同样树种仁中芦丁含量的变异系数为46.708%,样树WF927、WF936和WF954种仁中芦

丁含量较高,分别为14.792、14.119 μg/g和9.953 μg/g;样树WF977、WF980和WF985种仁中芦丁含量较低,分别为1.842、1.954 μg/g和2.016 μg/g,其中WF927的芦丁含量是WF977的8.030倍。表没食子儿茶素含量的变异系数为15.691%,样树WF944、WF970和WF932种仁中表没食子儿茶素含量较高,分别为6.406、6.249 μg/g和5.059 μg/g;样树WF924、WF980和WF991种仁中表没食子儿茶素含量较低,分别为3.160、3.218 μg/g和3.267 μg/g,其中WF944的表没食子儿茶素含量是WF924的2.027倍。没食子儿茶素没食子酸酯含量的变异系数为16.834%,样树WF944、WF970和WF932种仁中没食子儿茶素没食子酸酯含量较高,分别为4.574、4.141 μg/g和3.274 μg/g;样树WF926、WF980和WF924种仁中没食子儿茶素没食子酸酯含量较低,分别为2.065、2.076 μg/g和2.086 μg/g,其中WF944的没食子儿茶素没食子酸酯含量是WF926的2.215倍。二氢槲皮素含量的变异系数为30.080%,样树WF946、WF970和WF994种仁中二氢槲皮素含量较高,分别为4.358、4.200 μg/g和3.701 μg/g;样树WF926、WF942和WF975种仁中二氢槲皮素含量较低,分别为1.102、

1.260  $\mu\text{g/g}$  和 1.270  $\mu\text{g/g}$ , 其中 WF946 的二氢槲皮素含量是 WF926 的 3.955 倍。没食子儿茶素含量的变异系数为 20.807%, 样树 WF932、WF970 和 WF946 种仁中没食子儿茶素含量较高, 分别为 3.041、3.001  $\mu\text{g/g}$  和 2.927  $\mu\text{g/g}$ ; 样树 WF907、WF979 和 WF934 种仁中没食子儿茶素含量较低, 分别为 1.200、1.418  $\mu\text{g/g}$  和 1.452  $\mu\text{g/g}$ , 其中 WF932 的没食子儿茶素含量是 WF907 的 2.534 倍。

山东潍坊文冠果种仁中 5 种黄酮类成分的总含量变异系数为 18.399%, 样树 WF927、WF936 和 WF954 种仁中黄酮类成分的总含量较高, 分别为 25.445、23.573  $\mu\text{g/g}$  和 23.254  $\mu\text{g/g}$ ; 样树 WF926、WF980 和 WF929 种仁中黄酮类成分的总含量较低, 分别为 10.518、11.215  $\mu\text{g/g}$  和 12.374  $\mu\text{g/g}$ , 其中 WF927 的黄酮类成分总含量是 WF926 的 2.419 倍。

表 2 山东潍坊 60 份文冠果种仁黄酮类成分含量

样本	F1	F2	F3	F4	F5	总含量
WF901	3.970 ± 0.036	6.545 ± 0.323	2.636 ± 0.124	2.309 ± 0.260	2.041 ± 0.033	17.501 ± 0.189
WF903	4.580 ± 0.611	3.652 ± 0.392	2.603 ± 0.315	2.709 ± 0.110	1.900 ± 0.017	15.445 ± 1.412
WF907	3.273 ± 0.313	5.254 ± 0.620	2.194 ± 0.105	1.466 ± 0.043	1.200 ± 0.094	13.388 ± 0.254
WF908	3.777 ± 0.326	5.018 ± 0.262	2.397 ± 0.267	2.354 ± 0.436	1.719 ± 0.047	15.265 ± 1.338
WF909	4.132 ± 0.210	3.811 ± 0.593	2.456 ± 0.089	3.021 ± 1.008	2.035 ± 0.127	15.456 ± 0.841
WF911	4.763 ± 0.136	5.337 ± 0.202	3.152 ± 0.005	2.653 ± 0.054	2.648 ± 0.026	18.553 ± 0.423
WF912	3.820 ± 0.021	4.506 ± 0.606	2.586 ± 0.016	1.504 ± 0.164	1.869 ± 0.124	14.285 ± 0.561
WF913	4.109 ± 0.307	4.705 ± 0.089	2.358 ± 0.084	1.702 ± 0.003	1.980 ± 0.202	14.855 ± 0.275
WF919	3.557 ± 0.122	6.361 ± 0.390	2.530 ± 0.041	2.184 ± 0.563	1.535 ± 0.053	16.166 ± 0.390
WF920	4.051 ± 0.323	5.224 ± 0.127	2.415 ± 0.057	3.519 ± 0.438	2.250 ± 0.121	17.459 ± 1.066
WF922	4.769 ± 0.835	3.614 ± 0.032	3.169 ± 0.525	2.767 ± 0.240	1.779 ± 0.208	16.099 ± 1.840
WF923	3.858 ± 0.094	3.761 ± 0.491	2.446 ± 0.052	2.916 ± 0.433	2.096 ± 0.026	15.077 ± 0.042
WF924	3.160 ± 0.022	7.698 ± 1.846	2.086 ± 0.020	1.689 ± 0.030	1.704 ± 0.007	16.337 ± 1.841
WF926	3.619 ± 0.297	2.033 ± 0.227	2.065 ± 0.052	1.102 ± 0.082	1.699 ± 0.041	10.518 ± 0.081
WF927	3.952 ± 0.042	14.792 ± 0.378	2.572 ± 0.067	1.749 ± 0.082	2.380 ± 0.221	25.445 ± 0.791
WF928	4.419 ± 0.713	4.364 ± 0.965	2.924 ± 0.498	2.032 ± 0.469	2.256 ± 0.377	15.994 ± 1.091
WF929	3.957 ± 0.335	2.118 ± 0.094	2.561 ± 0.286	1.674 ± 0.090	2.063 ± 0.110	12.374 ± 0.915
WF932	5.059 ± 0.014	3.945 ± 0.573	3.274 ± 0.042	2.604 ± 0.387	3.041 ± 0.250	17.924 ± 0.008
WF934	3.375 ± 0.142	6.031 ± 0.592	2.150 ± 0.031	1.555 ± 0.209	1.452 ± 0.110	14.563 ± 0.519
WF936	3.640 ± 0.027	14.119 ± 1.133	2.254 ± 0.060	1.714 ± 0.044	1.846 ± 0.017	23.573 ± 1.161
WF937	3.935 ± 0.095	7.564 ± 0.934	2.463 ± 0.135	1.669 ± 0.170	1.941 ± 0.055	17.572 ± 1.389
WF941	4.238 ± 0.253	5.337 ± 0.462	2.370 ± 0.082	3.587 ± 0.046	2.385 ± 0.013	17.917 ± 0.857
WF942	4.308 ± 0.210	6.146 ± 0.810	2.663 ± 0.018	1.260 ± 0.111	1.661 ± 0.230	16.039 ± 0.749
WF944	6.406 ± 0.208	5.715 ± 0.677	4.574 ± 0.538	3.040 ± 0.032	2.887 ± 0.057	22.621 ± 0.331
WF945	3.493 ± 0.144	8.274 ± 0.860	2.247 ± 0.003	2.640 ± 0.706	1.507 ± 0.065	18.162 ± 1.772
WF946	4.841 ± 0.100	7.146 ± 0.618	3.085 ± 0.004	4.358 ± 0.785	2.927 ± 0.120	22.357 ± 1.387
WF948	3.498 ± 0.023	5.817 ± 0.290	2.200 ± 0.052	2.156 ± 0.123	1.818 ± 0.081	15.490 ± 0.324
WF949	4.672 ± 0.097	3.443 ± 0.094	3.007 ± 0.059	2.560 ± 0.490	2.902 ± 0.375	16.583 ± 0.927
WF950	3.995 ± 0.332	5.135 ± 0.491	2.569 ± 0.109	2.450 ± 0.045	1.611 ± 0.189	15.761 ± 0.094
WF951	3.434 ± 0.185	3.789 ± 0.075	2.296 ± 0.047	2.222 ± 0.254	1.636 ± 0.044	13.376 ± 0.366
WF953	4.742 ± 0.015	7.513 ± 0.757	3.008 ± 0.074	1.779 ± 0.201	2.176 ± 0.094	19.217 ± 1.110
WF954	4.783 ± 0.430	9.953 ± 0.624	3.109 ± 0.268	3.274 ± 0.323	2.135 ± 0.208	23.254 ± 1.854
WF955	4.336 ± 0.273	2.761 ± 0.467	2.430 ± 0.066	2.137 ± 0.049	2.175 ± 0.157	13.838 ± 1.011

续表 2

样本	F1	F2	F3	F4	F5	总含量
WF956	4.014 ± 0.211	2.575 ± 0.219	2.629 ± 0.054	2.001 ± 0.007	1.683 ± 0.170	12.902 ± 0.239
WF957	4.200 ± 0.043	4.768 ± 0.325	2.661 ± 0.049	2.935 ± 0.206	2.240 ± 0.009	16.804 ± 0.448
WF960	3.934 ± 0.080	4.624 ± 0.173	2.529 ± 0.005	2.524 ± 0.227	1.723 ± 0.011	15.333 ± 0.010
WF963	4.893 ± 0.386	4.871 ± 0.474	2.787 ± 0.226	3.344 ± 1.045	2.513 ± 0.271	18.408 ± 2.402
WF964	4.452 ± 0.062	4.754 ± 0.669	3.073 ± 0.003	2.001 ± 0.072	1.756 ± 0.084	16.038 ± 0.759
WF965	3.748 ± 0.268	4.580 ± 0.316	2.512 ± 0.106	1.738 ± 0.198	1.824 ± 0.050	14.402 ± 0.542
WF966	3.470 ± 0.032	5.179 ± 0.269	2.300 ± 0.015	2.244 ± 0.177	1.676 ± 0.091	14.869 ± 0.372
WF967	3.600 ± 0.180	3.792 ± 0.153	2.399 ± 0.242	2.702 ± 0.150	1.611 ± 0.118	14.104 ± 0.542
WF969	3.509 ± 0.141	6.183 ± 1.245	2.369 ± 0.020	2.241 ± 0.664	1.755 ± 0.169	16.057 ± 0.871
WF970	6.249 ± 1.125	3.263 ± 0.160	4.141 ± 0.748	4.200 ± 0.196	3.001 ± 0.379	20.853 ± 2.607
WF971	4.615 ± 0.032	4.747 ± 0.186	2.835 ± 0.059	3.311 ± 0.234	2.434 ± 0.217	17.942 ± 0.112
WF972	4.353 ± 0.204	4.684 ± 0.682	2.621 ± 0.019	3.249 ± 0.051	2.151 ± 0.042	17.057 ± 0.367
WF973	4.242 ± 0.002	5.531 ± 0.195	2.849 ± 0.036	1.700 ± 0.158	1.693 ± 0.001	16.015 ± 0.001
WF975	3.938 ± 0.262	3.326 ± 0.363	2.370 ± 0.033	1.270 ± 0.098	1.703 ± 0.069	12.607 ± 0.825
WF977	4.038 ± 0.210	1.842 ± 0.027	2.726 ± 0.104	2.640 ± 0.330	1.743 ± 0.029	12.988 ± 0.071
WF979	3.753 ± 0.082	2.883 ± 0.276	2.742 ± 0.114	3.630 ± 0.277	1.418 ± 0.119	14.426 ± 0.152
WF980	3.218 ± 0.131	1.954 ± 0.148	2.076 ± 0.048	2.213 ± 0.008	1.754 ± 0.177	11.215 ± 0.416
WF981	3.406 ± 0.001	3.019 ± 0.597	2.227 ± 0.007	2.092 ± 0.029	1.850 ± 0.114	12.596 ± 0.463
WF982	4.199 ± 0.274	8.135 ± 1.158	2.430 ± 0.125	2.065 ± 0.189	2.030 ± 0.124	18.859 ± 0.446
WF985	4.676 ± 0.266	2.016 ± 0.076	2.645 ± 0.035	3.356 ± 0.566	2.756 ± 0.106	15.448 ± 0.978
WF987	4.139 ± 0.149	8.280 ± 0.382	2.453 ± 0.184	2.788 ± 0.049	2.597 ± 0.340	20.257 ± 1.005
WF988	3.938 ± 0.014	5.779 ± 0.274	2.801 ± 0.041	1.540 ± 0.118	1.984 ± 0.055	16.042 ± 0.392
WF991	3.267 ± 0.025	3.796 ± 0.863	2.325 ± 0.017	3.063 ± 0.396	1.634 ± 0.117	14.084 ± 0.392
WF992	4.239 ± 0.233	5.126 ± 0.246	2.406 ± 0.015	3.238 ± 0.236	2.350 ± 0.112	17.359 ± 0.842
WF993	3.514 ± 0.130	5.631 ± 0.230	2.287 ± 0.140	1.598 ± 0.142	1.698 ± 0.088	14.727 ± 0.446
WF994	4.035 ± 0.334	2.950 ± 0.574	2.526 ± 0.039	3.701 ± 0.899	2.021 ± 0.278	15.233 ± 0.976
WF995	3.735 ± 0.051	2.723 ± 0.409	2.495 ± 0.045	3.229 ± 0.746	1.896 ± 0.177	14.078 ± 0.419
平均值	4.134 ± 0.204	5.173 ± 0.463	2.654 ± 0.112	2.469 ± 0.266	2.032 ± 0.124	16.320 ± 0.738
变异系数/%	15.691	46.708	16.834	30.080	20.807	18.399

## 2.2.2 辽宁大连文冠果种仁黄酮类成分含量

辽宁大连的 58 份文冠果种仁黄酮类成分含量见表 3。由表 3 可知,辽宁大连 58 份文冠果种仁中

均检测出表没食子儿茶素、芦丁、没食子儿茶素没食子酸酯、二氢槲皮素、没食子儿茶素 5 种黄酮类成分。

表 3 辽宁大连 58 份文冠果种仁黄酮类成分含量

样本	F1	F2	F3	F4	F5	总含量
DL337	4.167 ± 0.207	2.742 ± 0.022	3.313 ± 0.039	1.474 ± 0.062	1.154 ± 0.032	12.850 ± 0.159
DL342	2.703 ± 0.090	3.087 ± 0.504	2.276 ± 0.005	2.029 ± 0.353	0.806 ± 0.019	10.902 ± 0.264
DL343	3.913 ± 0.482	13.941 ± 0.443	2.737 ± 0.346	2.626 ± 0.137	1.315 ± 0.009	24.532 ± 1.416
DL347	3.912 ± 0.198	28.488 ± 1.290	2.704 ± 0.240	3.545 ± 0.705	1.832 ± 0.043	40.481 ± 0.190
DL348	2.513 ± 0.063	1.422 ± 0.154	1.994 ± 0.021	1.368 ± 0.143	1.049 ± 0.045	8.347 ± 0.385
DL349	3.094 ± 0.065	9.509 ± 1.326	2.223 ± 0.153	2.583 ± 0.251	1.683 ± 0.142	19.093 ± 1.502

续表 3

样本						μg/g
	F1	F2	F3	F4	F5	总含量
DL354	3.738 ± 0.070	3.172 ± 0.478	2.980 ± 0.149	1.760 ± 0.350	1.313 ± 0.066	12.964 ± 0.025
DL355	3.125 ± 0.194	13.170 ± 0.840	2.359 ± 0.123	1.973 ± 0.079	1.177 ± 0.059	21.804 ± 0.386
DL357	5.740 ± 0.954	6.538 ± 1.402	4.130 ± 0.638	3.005 ± 0.216	2.367 ± 0.402	21.779 ± 3.611
DL358	3.289 ± 0.107	2.750 ± 0.137	2.481 ± 0.077	2.688 ± 0.409	1.488 ± 0.081	12.696 ± 0.008
DL361	3.628 ± 0.140	5.946 ± 0.011	2.426 ± 0.069	2.981 ± 0.104	1.708 ± 0.018	16.690 ± 0.342
DL362	3.237 ± 0.189	9.672 ± 0.024	2.143 ± 0.060	2.379 ± 0.071	1.612 ± 0.142	19.043 ± 0.344
DL364	3.746 ± 0.249	2.148 ± 0.239	2.976 ± 0.243	1.498 ± 0.308	1.317 ± 0.242	11.685 ± 1.281
DL365	3.377 ± 0.071	20.160 ± 1.442	2.302 ± 0.038	3.248 ± 0.426	1.630 ± 0.070	30.717 ± 0.837
DL366	4.082 ± 0.077	10.636 ± 1.974	3.189 ± 0.075	1.227 ± 0.038	1.394 ± 0.208	20.529 ± 1.881
DL367	3.140 ± 0.053	15.732 ± 1.038	2.441 ± 0.085	2.233 ± 0.100	1.292 ± 0.075	24.837 ± 1.201
DL369	2.766 ± 0.082	2.332 ± 0.087	2.145 ± 0.104	2.196 ± 0.301	1.117 ± 0.081	10.556 ± 0.655
DL370	3.943 ± 0.038	4.087 ± 0.258	3.185 ± 0.104	1.650 ± 0.017	1.175 ± 0.119	14.040 ± 0.425
DL371	3.599 ± 0.310	8.209 ± 0.381	2.484 ± 0.122	3.258 ± 0.645	1.708 ± 0.059	19.258 ± 0.653
DL373	3.110 ± 0.150	18.839 ± 1.873	2.144 ± 0.131	2.162 ± 0.048	1.666 ± 0.146	27.920 ± 2.252
DL374	3.479 ± 0.393	6.967 ± 0.470	2.798 ± 0.420	1.678 ± 0.058	1.427 ± 0.160	16.347 ± 0.126
DL377	3.537 ± 0.014	5.012 ± 0.640	2.630 ± 0.188	2.284 ± 0.061	1.763 ± 0.013	15.226 ± 0.889
DL378	2.959 ± 0.081	9.958 ± 0.263	2.299 ± 0.042	2.155 ± 0.192	1.274 ± 0.042	18.644 ± 0.376
DL380	3.320 ± 0.304	4.681 ± 0.254	2.409 ± 0.140	1.171 ± 0.131	1.372 ± 0.130	12.953 ± 0.451
DL381	3.520 ± 0.036	17.227 ± 0.915	2.398 ± 0.013	3.578 ± 0.397	1.618 ± 0.066	28.340 ± 0.429
DL382	3.041 ± 0.149	4.132 ± 0.758	2.058 ± 0.025	1.809 ± 0.148	1.117 ± 0.114	12.155 ± 1.193
DL385	2.940 ± 0.042	4.259 ± 0.496	2.061 ± 0.068	2.423 ± 0.075	1.186 ± 0.013	12.869 ± 0.693
DL386	2.962 ± 0.086	3.050 ± 0.477	2.229 ± 0.121	1.566 ± 0.087	1.279 ± 0.102	11.086 ± 0.874
DL389	3.209 ± 0.037	10.443 ± 0.540	2.193 ± 0.088	1.977 ± 0.005	1.584 ± 0.098	19.406 ± 0.322
DL390	3.702 ± 0.020	28.745 ± 1.292	2.523 ± 0.060	3.322 ± 0.137	1.749 ± 0.036	40.042 ± 1.199
DL392	3.410 ± 0.056	40.704 ± 2.142	2.831 ± 0.133	3.664 ± 0.463	1.479 ± 0.060	52.087 ± 1.816
DL393	3.341 ± 0.263	4.830 ± 0.415	2.136 ± 0.111	1.919 ± 0.236	1.394 ± 0.071	13.620 ± 0.266
DL394	3.090 ± 0.192	8.327 ± 0.245	2.360 ± 0.150	1.861 ± 0.012	1.123 ± 0.022	16.760 ± 0.131
DL395	3.524 ± 0.020	33.154 ± 0.179	2.881 ± 0.067	2.892 ± 0.142	1.259 ± 0.023	43.711 ± 0.392
DL399	2.913 ± 0.055	10.202 ± 0.836	1.996 ± 0.087	1.846 ± 0.128	1.655 ± 0.010	18.612 ± 0.730
DL403	4.143 ± 0.390	8.348 ± 0.032	2.760 ± 0.267	2.272 ± 0.261	1.897 ± 0.113	19.420 ± 1.063
DL407	2.880 ± 0.057	22.265 ± 0.660	2.319 ± 0.027	2.342 ± 0.092	1.229 ± 0.003	31.035 ± 0.488
DL408	3.130 ± 0.093	6.786 ± 1.108	2.119 ± 0.010	1.654 ± 0.122	1.477 ± 0.030	15.167 ± 1.158
DL411	3.866 ± 0.267	8.474 ± 0.901	3.170 ± 0.327	1.567 ± 0.074	1.336 ± 0.009	18.413 ± 1.412
DL413	4.861 ± 0.171	4.373 ± 0.259	3.849 ± 0.079	2.721 ± 0.037	1.597 ± 0.087	17.402 ± 0.634
DL414	3.098 ± 0.018	11.709 ± 0.608	2.434 ± 0.026	2.368 ± 0.126	1.388 ± 0.018	20.997 ± 0.707
DL417	4.330 ± 0.415	6.386 ± 0.781	3.032 ± 0.305	3.042 ± 0.621	1.758 ± 0.232	18.547 ± 2.354
DL423	2.834 ± 0.100	2.849 ± 0.258	2.269 ± 0.077	1.901 ± 0.062	1.144 ± 0.014	10.996 ± 0.157
DL428	3.912 ± 0.016	5.796 ± 0.657	2.892 ± 0.003	2.673 ± 0.563	1.901 ± 0.080	17.173 ± 0.192
DL431	4.173 ± 0.075	5.708 ± 0.135	3.072 ± 0.106	2.038 ± 0.276	2.109 ± 0.087	17.099 ± 0.355
DL433	3.481 ± 0.069	11.074 ± 0.332	2.543 ± 0.033	3.070 ± 0.066	1.618 ± 0.123	21.786 ± 0.624

续表 3

样本	F1	F2	F3	F4	F5	总含量
DL438	3.158 ± 0.096	14.998 ± 1.243	2.581 ± 0.030	1.437 ± 0.042	1.258 ± 0.128	23.423 ± 1.540
DL439	3.748 ± 0.159	3.881 ± 0.368	2.382 ± 0.038	2.793 ± 0.445	2.058 ± 0.006	14.862 ± 1.016
DL440	3.137 ± 0.141	5.139 ± 0.809	2.098 ± 0.033	2.114 ± 0.383	1.433 ± 0.051	13.921 ± 0.200
DL443	3.745 ± 0.164	7.487 ± 1.025	2.335 ± 0.053	3.114 ± 0.485	1.612 ± 0.070	18.294 ± 0.580
DL453	3.387 ± 0.109	3.051 ± 0.034	2.214 ± 0.026	1.253 ± 0.124	1.493 ± 0.105	11.398 ± 0.061
DL456	3.694 ± 0.008	4.230 ± 0.301	2.358 ± 0.130	1.966 ± 0.073	1.755 ± 0.013	14.003 ± 0.092
DL457	3.454 ± 0.128	5.713 ± 0.020	2.065 ± 0.060	2.707 ± 0.251	2.345 ± 0.155	16.283 ± 0.265
DL459	3.854 ± 0.310	4.103 ± 0.231	2.328 ± 0.013	2.451 ± 0.657	2.913 ± 0.309	15.649 ± 1.032
DL460	3.829 ± 0.275	11.411 ± 0.875	2.469 ± 0.071	2.477 ± 0.054	1.838 ± 0.022	22.024 ± 0.497
DL461	6.359 ± 1.324	6.329 ± 0.432	3.143 ± 0.698	4.452 ± 0.738	4.057 ± 0.753	24.339 ± 3.947
DL462	3.659 ± 0.370	7.934 ± 1.025	2.141 ± 0.107	2.440 ± 0.400	1.887 ± 0.210	18.060 ± 0.737
DL464	4.788 ± 0.537	4.396 ± 1.396	2.885 ± 0.316	2.658 ± 0.094	2.893 ± 0.376	17.620 ± 0.260
平均值	3.591 ± 0.187	9.410 ± 0.644	2.567 ± 0.127	2.330 ± 0.226	1.606 ± 0.104	19.491 ± 0.812
变异系数/%	17.904	87.390	17.647	29.887	30.383	44.043

由表 3 可知,5 种黄酮类成分中芦丁含量最高,介于 1.422 ~ 40.704  $\mu\text{g/g}$  之间,平均值为 9.410  $\mu\text{g/g}$ ;其次为表没食子儿茶素,介于 2.513 ~ 6.359  $\mu\text{g/g}$  之间,平均值为 3.591  $\mu\text{g/g}$ ;没食子儿茶素没食子酸酯介于 1.994 ~ 4.130  $\mu\text{g/g}$  之间,平均值为 2.567  $\mu\text{g/g}$ ;二氢槲皮素介于 1.171 ~ 4.452  $\mu\text{g/g}$  之间,平均值为 2.330  $\mu\text{g/g}$ ;没食子儿茶素介于 0.806 ~ 4.057  $\mu\text{g/g}$  之间,平均值为 1.606  $\mu\text{g/g}$ 。

不同样树种仁中芦丁含量的变异系数为 87.390%,样树 DL392、DL395 和 DL390 种仁中芦丁含量较高,分别为 40.704、33.154  $\mu\text{g/g}$  和 28.745  $\mu\text{g/g}$ ;样树 DL348、DL364 和 DL369 种仁中芦丁含量较低,分别为 1.422、2.148  $\mu\text{g/g}$  和 2.332  $\mu\text{g/g}$ ,其中 DL392 的芦丁含量是 DL348 的 28.624 倍。表没食子儿茶素含量的变异系数为 17.904%,样树 DL461、DL357 和 DL413 种仁中表没食子儿茶素含量较高,分别为 6.359、5.740  $\mu\text{g/g}$  和 4.861  $\mu\text{g/g}$ ;样树 DL348、DL342 和 DL369 种仁中表没食子儿茶素含量较低,分别为 2.513、2.703  $\mu\text{g/g}$  和 2.766  $\mu\text{g/g}$ ,其中 DL461 的表没食子儿茶素含量是 DL348 的 2.530 倍。没食子儿茶素没食子酸酯含量的变异系数为 17.647%,样树 DL357、DL413 和 DL337 种仁中没食子儿茶素没食子酸酯含量较高,分别为 4.130、3.849  $\mu\text{g/g}$  和 3.313  $\mu\text{g/g}$ ;样树 DL348、DL399 和 DL382 种仁中没食子儿茶素没食子酸酯含量较低,分别为 1.994、1.996  $\mu\text{g/g}$  和 2.058  $\mu\text{g/g}$ ,其中 DL357 的没食子儿茶素没食子酸酯含量

是 DL348 的 2.071 倍。二氢槲皮素含量的变异系数为 29.887%,样树 DL461、DL392 和 DL381 种仁中二氢槲皮素含量较高,分别为 4.452、3.664  $\mu\text{g/g}$  和 3.578  $\mu\text{g/g}$ ;样树 DL380、DL366 和 DL453 种仁中二氢槲皮素含量较低,分别为 1.171、1.227  $\mu\text{g/g}$  和 1.253  $\mu\text{g/g}$ ,其中 DL461 的二氢槲皮素含量是 DL380 的 3.802 倍。没食子儿茶素含量的变异系数为 30.383%,样树 DL461、DL459 和 DL464 种仁中没食子儿茶素含量较高,分别为 4.057、2.913  $\mu\text{g/g}$  和 2.893  $\mu\text{g/g}$ ;样树 DL342、DL348、DL369 和 DL382 种仁中没食子儿茶素含量较低,分别为 0.806、1.049、1.117  $\mu\text{g/g}$  和 1.117  $\mu\text{g/g}$ ,其中 DL461 的没食子儿茶素含量是 DL342 的 5.033 倍。

辽宁大连文冠果种仁中 5 种黄酮类成分的总含量的变异系数为 44.043%。样树 DL392、DL395 和 DL347 种仁中黄酮类成分的总含量较高,分别为 52.087、43.711  $\mu\text{g/g}$  和 40.481  $\mu\text{g/g}$ ;样树 DL348、DL369 和 DL342 黄酮类成分的总含量较低,分别为 8.347、10.556  $\mu\text{g/g}$  和 10.902  $\mu\text{g/g}$ 。其中,DL392 的黄酮类成分总含量是 DL348 的 6.240 倍。

### 2.3 不同产地文冠果种仁黄酮类成分的比较

结合表 2、表 3 可知,检测的 118 份文冠果种仁中芦丁含量介于 1.422 ~ 40.704  $\mu\text{g/g}$  之间,平均值为 7.247  $\mu\text{g/g}$ ;表没食子儿茶素含量介于 2.513 ~ 6.406  $\mu\text{g/g}$  之间,平均值为 3.840  $\mu\text{g/g}$ ;没食子儿茶素没食子酸酯含量介于 1.994 ~ 4.574  $\mu\text{g/g}$  之间,平均值为 2.584  $\mu\text{g/g}$ ;二氢槲皮素含量介于

1.102 ~ 4.452  $\mu\text{g/g}$  之间,平均值为 2.394  $\mu\text{g/g}$ ;没食子儿茶素含量介于 0.806 ~ 4.057  $\mu\text{g/g}$  之间,平均值为 1.812  $\mu\text{g/g}$ ;黄酮类成分总含量介于 8.347 ~ 52.087  $\mu\text{g/g}$  之间,平均值为 17.878  $\mu\text{g/g}$ 。两地文冠果种仁的 5 种黄酮类成分中芦丁含量最高,占比为 40.581%;黄酮类成分总含量比陆昕<sup>[2]</sup>(878.33  $\mu\text{g/g}$ )、杨跃文<sup>[14]</sup>(0.153  $\text{mg/g}$ )等的研究结果低,推测可能与检测方法有关,具体原因有待进一步分析。

辽宁大连文冠果种仁中 5 种黄酮类成分总含量的平均值为 19.491  $\mu\text{g/g}$ ,极显著高于山东潍坊的(16.320  $\mu\text{g/g}$ )( $p < 0.01$ ),其中,辽宁大连文冠果种仁中芦丁的平均含量(9.410  $\mu\text{g/g}$ )极显著高于山东潍坊的(5.173  $\mu\text{g/g}$ )( $p = 0.000 < 0.01$ ),山东潍坊文冠果种仁中表没食子儿茶素和没食子儿茶素的平均含量均极显著高于辽宁大连的( $p = 0.000 < 0.01$ )。山东潍坊文冠果种仁中没食子儿茶素没食子酸酯和二氢槲皮素的平均含量与辽宁大连的差异不显著,前者分别为 2.654  $\mu\text{g/g}$  和 2.567  $\mu\text{g/g}$ ( $p = 0.316$ ),后者分别为 2.469  $\mu\text{g/g}$  和 2.330  $\mu\text{g/g}$ ( $p = 0.309$ )。

### 3 结 论

山东潍坊 60 份文冠果种仁和辽宁大连 58 份文冠果种仁黄酮类成分含量大小依次为芦丁 > 表没食子儿茶素 > 没食子儿茶素没食子酸酯 > 二氢槲皮素 > 没食子儿茶素。两地文冠果种仁黄酮类成分含量间差异显著,其中辽宁大连文冠果种仁中黄酮类成分总含量平均值(19.491  $\mu\text{g/g}$ )极显著高于山东潍坊的(16.320  $\mu\text{g/g}$ )。两地文冠果种仁黄酮类成分总含量最高的样树为 DL392、DL395 和 DL347,可为文冠果优良品种选育提供了参考。

### 参考文献:

[1] 敖妍, 马履一. 文冠果分子生物学研究进展[J]. 分子植物育种, 2016, 14(12): 3570 - 3576.  
 [2] 陆昕, 李显玉, 杨素芝, 等. 文冠果种仁营养物质和脂肪酸组成与氨基酸的评价[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(6): 74 - 80.

[3] 白雪, 胡文忠, 姜爱丽, 等. 文冠果种仁油开发和应用的 研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(9): 392 - 400.  
 [4] 戚建华, 姚增玉. 生物柴油原料树种文冠果的化学成分 与综合利用研究进展[J]. 林产化学与工业, 2012, 32 (2): 47 - 54.  
 [5] ZANG E H, QIU B, CHEN N, et al. *Xanthoceras sorbifolium* Bunge: a review on botany, phytochemistry, pharmacology, and applications[J/OL]. Front Pharmacol, 2021, 12(8): 708549 [2022 - 04 - 02]. <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.708549>.  
 [6] 李信, 郑畅, 上官慧娟, 等. 响应面法优化微波预处理 文冠果冷榨工艺的研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(3): 8 - 12.  
 [7] 蔡文国, 吴卫, 代沙, 等. 不同种质鱼腥草总酚、黄酮含 量及其抗氧化活性[J]. 食品科学, 2013, 34(7): 42 - 46.  
 [8] 徐宏化, 程慧, 王正加, 等. 美国山核桃总多酚与总黄 酮含量及抗氧化活性[J]. 核农学报, 2016, 30(1): 72 - 78.  
 [9] VILLARREAL - LOZOYA J E, LOMBARDINI L, CISNEROS - ZEVALLOS L. Electron - beam irradiation effects on phytochemical constituents and antioxidant capacity of pecan kernels [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch] during storage[J]. J Agric Food Chem, 2009, 57(10): 10732 - 10739.  
 [10] 薛晓芳, 弓桂花, 赵爱玲. 枣和酸枣不同器官黄酮含 量比较及抗氧化能力分析[J]. 中国果树, 2020(1): 59 - 63.  
 [11] 蔡爽, 阮成江, 杜维, 等. 沙棘叶片、果肉和种子中黄 酮类成分的差异[J]. 植物资源与环境学报, 2019, 28 (4): 58 - 67.  
 [12] 路撞, 王侠, 李佳鸿, 等. UPLC - QTOF - MS 法同时 测定春季文冠果叶中 11 种黄酮类化合物的含量[J]. 沈阳药科大学学报, 2021, 38(2): 147 - 154.  
 [13] 杨帆, 韩沙沙, 南易, 等. 文冠果研究开发进展[J]. 中国中药杂志, 2021, 46(17): 4334 - 4343.  
 [14] 杨跃文, 曹恭祥, 张月芳, 等. 不同种源文冠果种子营 养成分研究[J]. 内蒙古林业科技, 2022, 48(1): 28 - 32.