

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240810001

# 黑芝麻花水提液抗氧化活性及其黄酮类化合物分析

廖文霞, 李昌\*

(南昌大学, 食品科学与资源挖掘全国重点实验室, 南昌 330047)

**摘要:** **目的** 探究不同固液比的黑芝麻花水提液的抗氧化能力和黄酮含量, 鉴定黑芝麻花中所含的黄酮种类。**方法** 以黑芝麻花为原料, 分别测定不同固液比的黑芝麻花水提液黄酮含量、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)自由基清除率和2,2'-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐[2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) ammonium salt, ABTS]阳离子自由基清除率, 并对其抗氧化能力和黄酮含量进行相关性分析。同时采用超高效液相色谱-四级杆飞行时间串联质谱法(ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry, UPLC-Q-TOF-MS/MS)对黑芝麻花的黄酮类物质组成进行定性分析。**结果** 随着固液比的增大, 黑芝麻花水提液的DPPH自由基清除率和ABTS阳离子自由基清除率逐渐上升, 黄酮含量也不断增高。当固液比由1:250增大到1:100时, DPPH自由基清除率从27.20%上升到61.68%, ABTS阳离子自由基清除率从28.98%上升到68.31%, 黄酮含量从0.287 mg芦丁/g增加到0.631 mg芦丁/g。DPPH自由基清除率和ABTS阳离子自由基清除率呈显著正相关( $P<0.01$ ), 黄酮含量与DPPH自由基清除率、ABTS阳离子自由基清除率呈显著正相关( $P<0.01$ ); 并在黑芝麻花中鉴定出了8种黄酮类化合物, 分别为异鼠李素-3-O-葡萄糖苷、芦丁、毛蕊花糖苷、漆黄素、山柰酚-3-O-葡萄糖醛酸苷、pratensein-7-O-glucoside、芹菜素、黄芩苷。**结论** 黑芝麻花水提液具有良好的抗氧化活性, 不同固液比的水提液表现出不同的黄酮含量和抗氧化能力。黄酮作为黑芝麻花的生理活性成分之一, 具有一定的应用价值和开发前景, 本研究在黑芝麻花中鉴定到了8种黄酮类化合物, 不仅丰富了芝麻花中黄酮类化合物种类, 还为黑芝麻花的功能评价和开发利用提供参考。

**关键词:** 黑芝麻花; 抗氧化; 自由基; 黄酮; 飞行时间质谱

## Antioxidant activity and flavonoids analysis of water extract of black sesame flower

LIAO Wen-Xia, LI Chang\*

(State Key Laboratory of Food Science and Resources, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

**ABSTRACT: Objective** To investigate the antioxidant capacity and content of flavonoids of water extract in black

基金项目: 江西赣鄱俊才支持计划·高层次高技能领军人才培养项目(2023)

Fund: Supported by the GanPo Juncai Support Plan·High-level and High-skill Leading Talents Training Project of Jiangxi (2023)

\*通信作者: 李昌, 博士, 教授, 主要研究方向为食品加工与组分变化。E-mail: lichang@ncu.edu.cn

\*Corresponding author: LI Chang, Ph.D, Professor, Nanchang University, No.235 Nanjing East Road, Nanchang 330047, China. E-mail: lichang@ncu.edu.cn

sesame flower with different ratio of solid-liquid, and identify the types of flavonoids in black sesame flower.

**Methods** Using black sesame flower as raw material, content of flavonoids, scavenging rate of 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) free radical and 2,2'-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) ammonium salt (ABTS) cationic free radical of water extract in black sesame flower with different ratio of solid-liquid were detected, and the correlation between its antioxidant capacity and content of flavonoids was analyzed. Meanwhile, ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS/MS) was used to qualitatively analyze composition of flavonoids in black sesame flower. **Results** With the increase of the ratio of solid-liquid, the scavenging rate of DPPH free radical and ABTS cationic free radical of water extract in black sesame flower gradually increased, content of flavonoids also increased, when the ratio of solid-liquid increase from 1:250 to 1:100, the scavenging rate of DPPH free radical increased from 27.20% to 61.68%, the scavenging rate of ABTS cationic free radical increased from 28.98% to 68.31%, and the flavonoid content increased from 0.287 mg rutin/g to 0.631 mg rutin/g. There was a significant positive correlation between the scavenging rate of DPPH free radical and ABTS cationic free radical ( $P < 0.01$ ), and the content of flavonoids was significantly positively correlated with the scavenging rate of DPPH free radical and ABTS cationic free radical ( $P < 0.01$ ). The 8 kinds of flavonoids were identified in black sesame flower, including isorhamnetin-3-*O*-glucoside, rutin, verbascoside, fisetin, kaempferol-3-*O*-glucuronide, pratensein-7-*O*-glucoside, apigenin, baicalin. **Conclusion** The water extract of black sesame flower has good antioxidant activity, and the water extract with different ratio of solid-liquid shows different the content of flavonoids and antioxidant capacity. As one of the physiological active components of black sesame flower, the flavonoid have certain application value and development prospect. In this study, 8 kinds of flavonoids are identified in black sesame flower, which not only enriched the types of flavonoids in sesame flower, but also provide a reference for the functional evaluation and development of black sesame flower.

**KEY WORDS:** black sesame flower; antioxidant; free radical; flavonoid; time-of-flight mass spectrometry

## 0 引言

芝麻(*Sesamum indicum* L.), 是芝麻科、芝麻属的一年生草本植物, 是世界上重要的油料作物之一。芝麻有不同的品种, 从形态形状到质量特性方面表现出不同的差异, 从颜色上可以分白芝麻、黑芝麻、黄芝麻等<sup>[1]</sup>。与其他芝麻相比, 黑芝麻富有更多的黄酮类化合物, 表现出更高的生物活性<sup>[2]</sup>。黑芝麻不仅富含脂类和蛋白质, 还富含芝麻素、芝麻酚、芝麻醇等多种生物活性成分<sup>[3]</sup>, 临床研究证明, 食用黑芝麻可以改善血压和保护心脏<sup>[4-5]</sup>。2014年, 国家卫生健康委员会把黑芝麻列入了新一批药食同源名单中。在中国, 目前关于芝麻的加工, 约 45%用于芝麻油的生产, 22%生产芝麻酱, 22%脱皮加工为其他衍生产品, 还有少部分用于其他用途<sup>[6]</sup>。江西是中国四大芝麻种植区之一, 黑芝麻产量最高<sup>[7]</sup>。江西黑芝麻历史悠久, 营养丰富, 江西省鄱阳县是我国黑芝麻主要种植区, 因其得天独厚的地理位置, 丰富的日照以及肥沃的土壤环境, 鄱阳黑芝麻颗粒饱满, 营养丰富, 声名远扬<sup>[8]</sup>。有研究表明, 芝麻叶富含类黄酮和多酚, 具有很好的食用和药用价值<sup>[9]</sup>。芝麻壳因其酚类化合物含量高, 具有较强的抗氧化活性<sup>[10]</sup>。芝麻

种子中含有丰富的芝麻木脂素、芝麻酚、植物甾醇、多不饱和脂肪酸等活性物质, 被广泛用于保护心脏功能、抗炎和抗氧化药物的开发<sup>[11]</sup>。芝麻榨油产生的芝麻粕是高质量的蛋白质来源, 其营养价值与大豆蛋白相似, 具有各种促进健康的生物活性, 可以作为食品配方的植物性来源<sup>[12-14]</sup>。芝麻秸秆中含有大量的纤维素、半纤维素和木质素, 具有很好的抗氧化活性<sup>[15]</sup>。

黑芝麻花是黑芝麻种植的副产品, 可医治脱发、冻疮、便秘等症状, 民间多用芝麻花治疗寻常疣、扁平疣等疾病<sup>[16]</sup>。黑芝麻和白芝麻是芝麻的不同品种, 它们都属于芝麻科芝麻属, 在颜色和营养成分上存在一定的差别。目前, 芝麻花已被加工成代用茶, 由于被宣称具有多种功能活性, 在市场上深受消费者喜爱。研究显示白芝麻花中含有多种活性成分<sup>[17]</sup>, 其中包括多种黄酮类化合物<sup>[18]</sup>。黄酮类化合物是以黄酮(2-苯基色原酮)为母核而衍生的一类黄色色素, 包括黄酮、黄酮醇、黄烷醇、查尔酮、异黄酮和原花青素等亚类<sup>[19]</sup>, 广泛存在于水果、蔬菜等自然界植物中。研究表明, 黄酮表现出抗氧化<sup>[20]</sup>、抗炎<sup>[21]</sup>、降血脂<sup>[22]</sup>、抗菌<sup>[23-24]</sup>等生物活性。然而, 针对黑芝麻花成分的研究鲜见报道。因此, 有必要探究黑芝麻花中黄酮类化合物的含

量和组成,这对于芝麻花代用茶的原料选择和质量评估具有重要意义。

本研究以黑芝麻花为原料,采用沸水提取模拟开水冲泡过程得到黑芝麻花水提液,对其抗氧化能力和黄酮含量进行检测,同时采用超高效液相色谱-四级杆飞行时间串联质谱(ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry, UPLC-Q-TOF-MS/MS)对黑芝麻花的黄酮类化合物组成进行鉴定,为黑芝麻花开发为冲泡代用茶提供一定的研究依据和数据支撑。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

黑芝麻花(江西赣七品黑芝麻科技发展有限公司)。

无水乙醇(分析纯,广东西陇化工有限公司);1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)自由基、2,2'-联氮-二(3-(乙基-苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐[2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) ammonium salt, ABTS]阳离子自由基、过硫酸钾、亚硝酸钠、硝酸铝、氢氧化钠(分析纯)、乙腈(色谱纯)(上海阿拉丁有限公司);芦丁(纯度 $\geq 98\%$ ,上海源叶生物科技有限公司);盐酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);甲酸(色谱纯)、AB-8型大孔吸附树脂(上海麦克林有限公司)。

### 1.2 仪器与设备

Agilent 1290 超高效液相色谱仪、Agilent Q-TOF 6545 质谱仪(美国安捷伦公司);Agilent InfinityLab Poroshell 120 EC-C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm $\times$ 3.0 mm, 2.7  $\mu$ m);HH4-数显恒温水浴锅[国华(常州)仪器制造有限公司];TU-1990 双光束紫外分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);LXJ-11C 低速台式大容量离心机(上海安亭科学仪器厂);OHAUS 奥豪斯 PX224ZH 电子天平(感量 0.0001 g,奥豪斯仪器有限公司);循环水真空泵、RE2000A 型旋转蒸发器(巩义市予华仪器有限责任公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品溶液的制备

准确称取干燥的黑芝麻花 1 g,分别按照 1:100、1:125、1:150、1:175、1:200、1:225、1:250 (g/mL)的固液比加入沸水,并置于 100  $^{\circ}$ C 恒温水浴中提取 20 min,期间摇动 2~3 次。将提取液过 4 层滤布,收集滤液,趁热真空抽滤,然后置于离心机中以转速 4000 r/min 离心 10 min,取上清液即可得到不同固液比的黑芝麻花水提液。

#### 1.3.2 DPPH 自由基清除率的测定

参考雷佳佳等<sup>[24]</sup>的方法并稍做修改。用无水乙醇配制浓度为 0.1 mmol/L 的 DPPH 自由基乙醇溶液,分别移取 1.5 mL 样品溶液(适当稀释)与 3 mL DPPH 无水乙醇溶液混

合,避光反应 30 min 后,于波长 517 nm 处测定吸光度值为  $A_1$ 。1.5 mL 样品溶液与 3 mL 无水乙醇混合,避光反应 30 min,于 517 nm 处测得吸光值为  $A_2$ ,1.5 mL 无水乙醇与 3 mL DPPH 无水乙醇溶液混合,避光反应 30 min,在 517 nm 处测得吸光度值为  $A_0$ 。以无水乙醇溶液调零。按照公式(1)计算不同固液比水提液 DPPH 自由基清除率。

$$\text{DPPH 自由基清除率}/\% = (1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}) \times 100 \quad (1)$$

式中, $A_1$ 为样品的吸光值; $A_2$ 为对照组的吸光值; $A_0$ 为空白组的吸光值。

#### 1.3.3 ABTS 阳离子自由基清除率的测定

参考沈袁媛等<sup>[25]</sup>的方法并稍做修改,配制 7 mmol/L ABTS 阳离子溶液和 2.45 mmol/L 过硫酸钾溶液,将两种溶液 1:1 (V:V)混合均匀,避光反应 12~16 h 后,用无水乙醇稀释混合反应液,直至在 734 nm 波长处的吸光值为 0.7 $\pm$ 0.02,所得溶液即为 ABTS 阳离子工作液。移取 1 mL 的样品溶液(适当稀释)与 3 mL ABTS 阳离子工作液混合均匀,黑暗条件下反应 10 min,在 734 nm 波长下用无水乙醇调零后测定其吸光值,无水乙醇代替样品测定对照,无水乙醇代替 ABTS 阳离子工作液测定样品空白。按照公式(2)计算不同固液比的黑芝麻花水提液 ABTS 阳离子自由基清除率。

$$\text{ABTS 阳离子自由基清除率}/\% = (1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}) \times 100 \quad (2)$$

#### 1.3.4 黄酮含量的测定

标准曲线的绘制:称取 5 mg 芦丁标准品至 5 mL 容量瓶中,加入 60%乙醇溶解并定容至刻度,摇匀,即得质量浓度为 1 mg/mL 的芦丁标准溶液,待用。对标准溶液进行稀释,分别配成质量浓度为 0.10、0.20、0.25、0.40、0.50、0.80 mg/mL 的标准溶液,分别吸取 1 mL 以上不同质量浓度的标准溶液,各加入 5%亚硝酸钠溶液 0.3 mL,摇匀。放置反应 6 min,再各加入 10%硝酸铝水溶液 0.3 mL,摇匀,放置反应 6 min,加入 4%氢氧化钠的水溶液 4 mL,60%乙醇定容至 10 mL,摇匀,放置 15 min,在 510 nm 的波长处测量吸光度。

样品的测定:取上述不同固液比黑芝麻花水提液 1 mL,加 5%亚硝酸钠溶液 0.3 mL,摇匀,反应 6 min,加 10%硝酸铝水溶液 0.3 mL,摇匀,反应 6 min,加 4%氢氧化钠溶液 4 mL,60%乙醇定容至 10 mL,摇匀后放置 15 min,在 510 nm 处测定吸光度,按照回归方程计算不同固液比的黑芝麻花水提液总黄酮含量,结果以芦丁当量表示,以 60%乙醇做空白对照组。

#### 1.3.5 黄酮类化合物组成

##### (1)大孔树脂预处理

将大孔树脂用无水乙醇浸泡 24 h 后,使树脂充分溶胀,用蒸馏水水洗至无明显乙醇味,后用 5%的盐酸溶液浸泡 5 h,水洗至中性,再用 5%氢氧化钠溶液浸泡 5 h,水洗

至中性, 将处理好的大孔树脂置于蒸馏水中备用。

### (2) 样品处理

参考马晓珂等<sup>[26]</sup>的方法, 对 1.3.1 中得到的样品进行处理, 用无水乙醇对黑芝麻花水提液醇沉一夜, 离心, 收集上清液并进行减压蒸馏回收乙醇。大孔树脂湿法装柱, 将样品液缓慢沿柱壁流到大孔树脂表面, 再用 70% 乙醇冲洗至流出液无色, 收集流出液用旋转蒸发仪将其浓缩至无醇味, 过 0.22  $\mu\text{m}$  有机微孔滤膜、上机。

### (3) UPLC-Q-TOF-MS/MS 条件

#### ① 色谱条件

Agilent InfinityLab Poroshell 120 EC-C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm $\times$  3.0 mm, 2.7  $\mu\text{m}$ ), 流动相为乙腈(A 相)和 0.1% 甲酸水溶液(B 相); 0~5 min, 10% A; 5~25 min, 20% A; 25~30 min, 30% A; 30~35 min, 40% A; 流速 0.3 mL/min; 柱温 35  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样量为 2  $\mu\text{L}$ 。

#### ② 质谱条件

采用电喷雾离子源(electro-spray ionization, ESI), 负离子模式监测;  $m/z$  扫描范围 50~1000; 毛细管电压 3000 V; 锥孔电压 40 V; 流量 480 L/h; 离子源温度 110  $^{\circ}\text{C}$ ; 干燥气: 温度 550  $^{\circ}\text{C}$ ; 一级质谱碰撞能量 6 V; 二级质谱碰撞能量 15~45 V。

## 1.4 数据处理

所有实验均做 3 组平行对照, 结果以均值 $\pm$ 标准偏差表示, 用 SPSS Statistics 27.0 和 Origin 2021 软件进行数据统计分析及绘图。

## 2 结果与分析

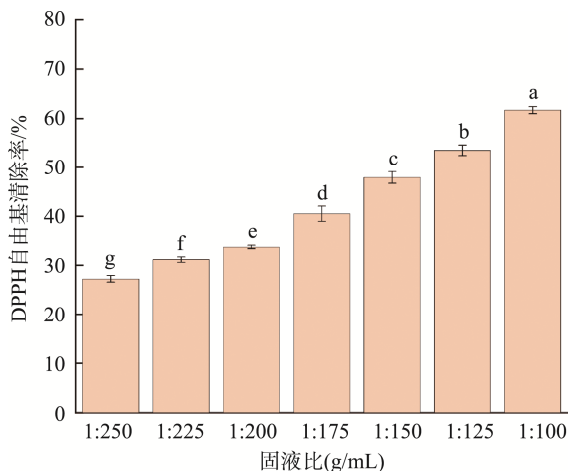
### 2.1 抗氧化活性分析

#### 2.1.1 黑芝麻花水提液的 DPPH 自由基清除率

DPPH 自由基清除率是体外评估抗氧化活性常用的重要指标。固液比会显著影响黑芝麻花中内含物质的浸出率, 因此探究不同固液比的黑芝麻花水提液的抗氧化性很有必要。如图 1 所示, 随着固液比的增加, 黑芝麻花水提液的 DPPH 自由基清除率逐渐升高, 可知随着冲泡水量的增加, 对 DPPH 自由基的清除率呈下降趋势。这可能是因为水分占比的增加会降低水提液中浸出物浓度, 故固液比越大, 抗氧化性越强。

#### 2.1.2 黑芝麻花水提液的 ABTS 阳离子自由基清除率

ABTS 阳离子自由基的清除能力也是评估样品抗氧化活性的常见指标。水分是样品内容物溶出的重要介质, 溶质的量保持不变, 溶液总体积增加, 溶质浓度会相应地降低。如图 2 所示, 黑芝麻花水提液对 ABTS 阳离子自由基有着良好的清除能力, 并且随着固液比的增加, 对 ABTS 阳离子自由基的清除效果越来越明显, 其抗氧化能力与水提液浓度呈现明显的量效关系。



注: 数据下标不同字母表示组间具有显著性差异( $P < 0.05$ ), 图2同。

图1 固液比对DPPH自由基清除率的影响

Fig.1 Effects of solid-liquid ratio on the scavenging rate of DPPH free radical

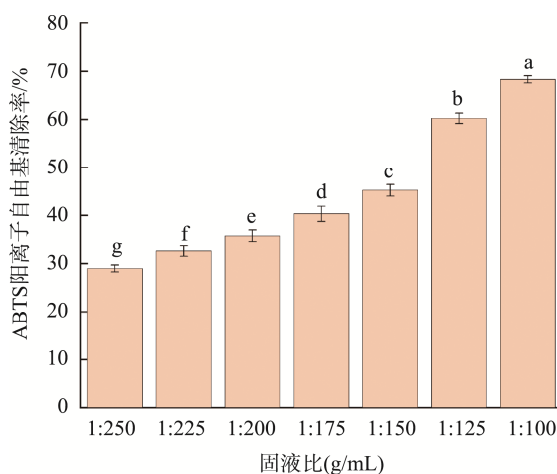


图2 固液比对ABTS阳离子自由基清除率的影响

Fig.2 Effects of solid-liquid ratio on the scavenging rate of ABTS cationic free radicals

### 2.2 固液比对总黄酮含量的影响

#### 2.2.1 芦丁标准曲线

根据芦丁标准品的浓度和吸光度值绘制的标准曲线如图 3, 得到质量浓度与吸光度值的回归方程为  $Y = 1.1546X + 0.0079$  ( $r^2 = 0.9996$ ), 在质量浓度 0~0.8 mg/mL 范围内呈良好的线性关系。

#### 2.2.2 黑芝麻花水提液中的黄酮含量

每组所用的黑芝麻花均为 1 g, 固液比越大, 则表明所用的冲泡水量越少, 不同固液比的黑芝麻花水提液总黄酮含量如表 1。测定不同固液比的黑芝麻花水提液总黄酮含量, 结果表明, 随着冲泡水量的增加, 其黄酮含量降低, 这可能是因为水的稀释作用, 造成黄酮含量的下降。

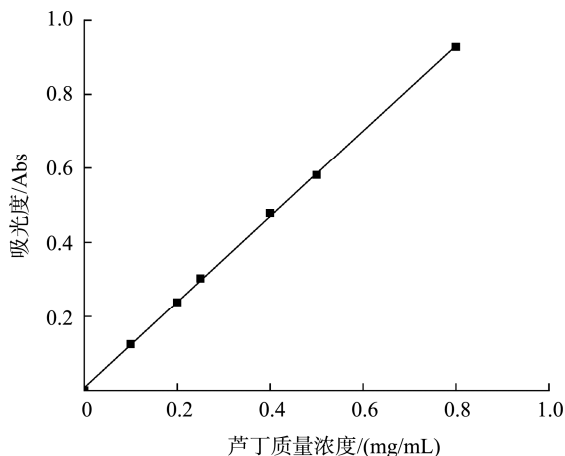


图3 芦丁的标准曲线

Fig.3 Standard curve of rutin

表 1 固液比对总黄酮含量的影响

Table 1 Effects of solid-liquid ratio on total content of flavonoids

固液比(g/mL)	1:100	1:125	1:150	1:175	1:200	1:225	1:250
总黄酮含量 (mg 芦丁/g)	0.631± 0.002 <sup>a</sup>	0.577± 0.004 <sup>b</sup>	0.476± 0.003 <sup>c</sup>	0.394± 0.005 <sup>d</sup>	0.365± 0.001 <sup>e</sup>	0.348± 0.001 <sup>f</sup>	0.287± 0.001 <sup>g</sup>

注: 数据上标不同字母表示组间有显著性差异( $P < 0.05$ )。

### 2.3 抗氧化活性与黄酮含量相关性分析

对不同固液比的黑芝麻花水提液抗氧化性和其总黄酮含量进行相关性分析, 结果见表 2。由表 2 可知, 总黄酮含量与 DPPH 自由基清除率和 ABTS 阳离子自由基清除率呈极显著正相关, 这表明, 黄酮含量对黑芝麻花水提液的抗氧化性有一定影响。由此猜测, 黑芝麻花水提液呈现出的抗氧化能力与所含的黄酮具有一定的关系。

表 2 抗氧化性与总黄酮含量的相关性分析

Table 2 Correlation analysis of antioxidant activity and total flavonoid content

	DPPH 自由基 清除率	ABTS 阳离子 自由基清除率	总黄酮 含量
DPPH 自由基 清除率	1	0.979**	0.988**
ABTS 阳离子自 由基清除率		1	0.991**
总黄酮含量			1

注: \*\*表示在 0.01 级别相关性显著, \*在 0.05 级别相关性显著。

### 2.4 黄酮类化合物组成

#### 2.4.1 黑芝麻花黄酮类化合物组成分析

采用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 对黑芝麻花的黄酮组成进行定性分析, 图 4 是质谱总离子流图。应用 MassHunter 软件分析黑芝麻花中各黄酮类化合物的保留时间及其质谱信息, 并结合准分子离子峰和二级碎片离子, 同时与相关文献报道的数据进行比对, 对黑芝麻花中的黄酮类化合物组成进行确认, 初步鉴定出黑芝麻花中含有黄酮类化合物 8 种, 具体化合物见表 3。

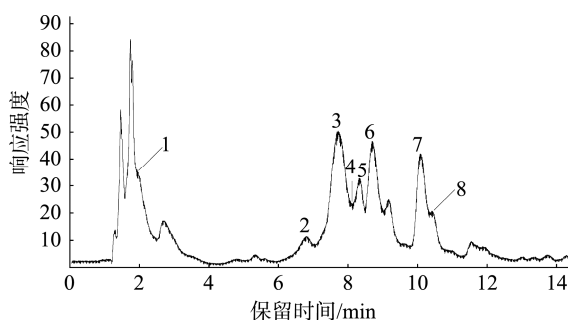


图4 黑芝麻花水提液在负离子模式下总离子流图

Fig.4 Total ion chromatogram of water extract of black sesame flower under negative ion mode

表 3 黑芝麻花中黄酮类化合物的鉴定结果

Table 3 Identification results of flavonoids in black sesame flower

序号	保留时间/min	MS[M-H] <sup>-</sup> (m/z)	误差/ppm	质谱碎片离子	分子式	化合物名称
1	1.962	477.1060	-4.35	299.0204、314.0442 315.0505、477.1057	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>12</sub>	异鼠李素-3-O- 葡萄糖苷
2	6.814	609.1461	-0.94	255.0309、271.0189 300.0292、609.1489	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>16</sub>	芦丁
3	7.733	623.2006	-2.85	113.0244、161.0249 315.1085、461.1675	C <sub>29</sub> H <sub>36</sub> O <sub>15</sub>	毛蕊花糖苷
4	8.104	285.0405	1.88	163.0036、255.0298 283.0256、285.0373	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	漆黄素
5	8.331	461.0725	-1.76	113.0246、161.0247 285.0409、461.0738	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>12</sub>	山柰酚-3-O-葡萄糖 醛酸苷
6	8.674	461.1089	-2.6	283.0255、298.0493 299.0558、461.1106	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	pratensein 7-O-glucoside
7	10.086	269.0455	-1.34	107.0136、117.0345 151.0030、269.0458	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	芹菜素
8	10.424	445.0889	-0.12	113.0251、175.0255 269.0471、445.0801	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>11</sub>	黄芩苷

## 2.4.2 化合物的鉴定

化合物 1 在负离子模式检测下, 准分子离子峰为  $m/z$  477.1060  $[M-H]^-$ , 推出分子式为  $C_{22}H_{22}O_{12}$ , 再根据二级质谱图谱主要特征碎片离子  $m/z$  299.0204、314.0442、315.0505、477.1057 与文献[27-28]一致, 同时在线检索 Pubchem 网站相关数据可确定该化合物为异鼠李素-3-*O*-葡萄糖苷(图 5A)。

化合物 2 在负离子模式检测下, 准分子离子峰为  $m/z$  609.1461  $[M-H]^-$ , 推出分子式为  $C_{27}H_{30}O_{16}$ , 再根据二级质谱图谱主要特征碎片离子  $m/z$  255.0309、271.0189、300.0292、301.0357、609.1489, 与文献[29]一致, 同时在线检索 Pubchem 网站可确定该化合物为芦丁(图 5B)。

化合物 3 在负离子检测模式下, 准分子离子峰为  $m/z$  623.2006  $[M-H]^-$ , 推出分子式为  $C_{29}H_{36}O_{15}$ , 根据二级质谱图谱可知其主要碎片离子包括  $m/z$  113.0244、161.0249、315.1085、461.1675, 与文献[30]基本一致, 再根据 Mass Bank 液质解析网站查找结果, 因此推测该化合物为毛蕊花

糖苷(图 6A)。

化合物 4 在负离子检测模式下, 准分子离子峰为  $m/z$  285.0405  $[M-H]^-$ , 推出分子式为  $C_{15}H_{10}O_6$ , 结合二级质谱中主要特征碎片离子  $m/z$  163.0036、255.0298、283.0256、285.0373, 与文献[31]基本一致, 再根据 Mass Bank 液质解析网站查找结果, 确定该化合物为漆黄素(图 6B)。

化合物 5 在负离子检测模式下, 准分子离子峰为  $m/z$  461.0725  $[M-H]^-$ , 推出分子式为  $C_{21}H_{18}O_{12}$ , 根据二级质谱图谱可知其主要碎片离子包括  $m/z$  113.0246、161.0247、285.0409、461.0738, 与文献[32]基本一致, 再在线检索质谱解析网站 Pubchem 推测该化合物为山奈酚-3-*O*-葡萄糖醛酸苷(图 7A)。

化合物 6 在负离子检测模式下, 准分子离子峰为  $m/z$  461.1089  $[M-H]^-$ , 推出分子式为  $C_{22}H_{22}O_{11}$ , 根据二级质谱图可知该化合物主要碎片包括  $m/z$  283.0255、298.0493、299.0558、461.1106, 与文献[33]基本一致, 推测该化合物为 pratensein-7-*O*-glucoside(图 7B)。

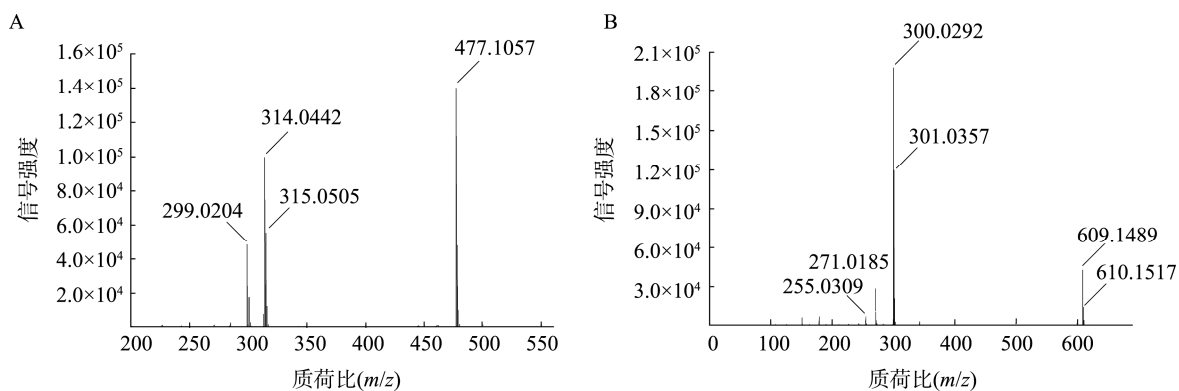
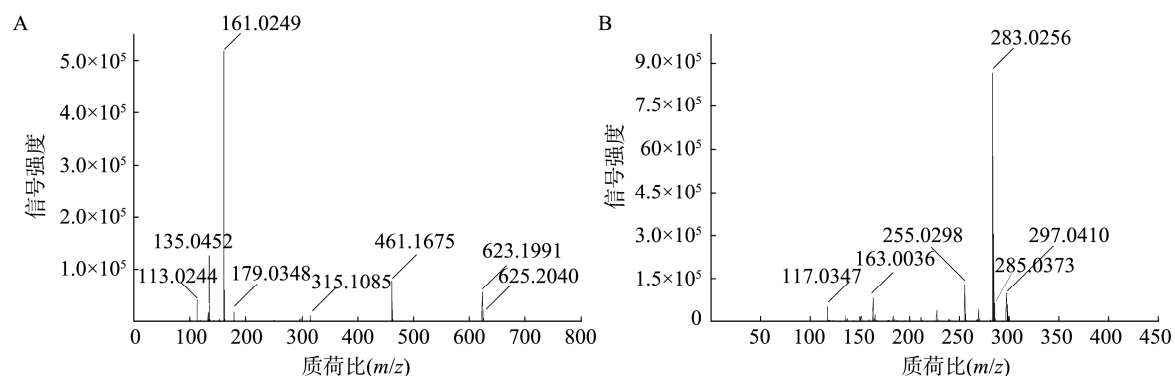
图5 异鼠李素-3-*O*-葡萄糖苷(A)和芦丁(B)二级质谱图Fig.5 Secondary mass spectrum of isorhamnetin 3-*O*-glucoside (A) and rutin (B)

图6 毛蕊花糖苷(A)和漆黄素(B)二级质谱图

Fig.6 Secondary mass spectrum of verbascoside (A) and fisetin (B)

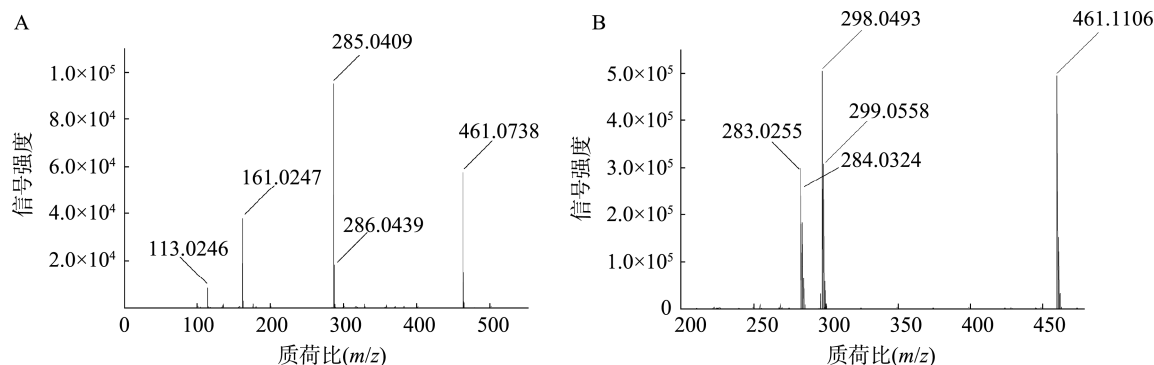


图7 山柰酚-3-O-葡萄糖醛酸苷(A)和pratensein 7-O-glucoside (B)二级质谱图

Fig.7 Secondary mass spectrum of kaempferol-3-O-glucuronoside (A) and pratensein 7-O-glucoside (B)

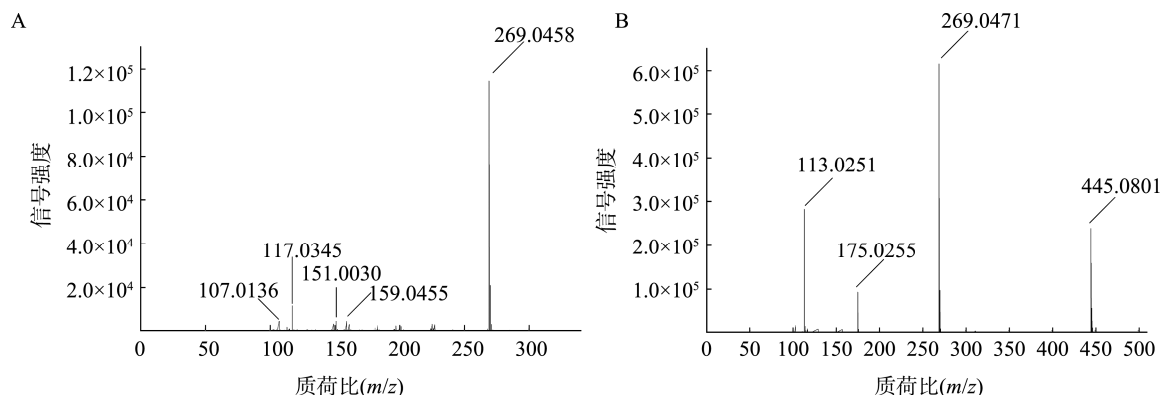


图8 芹菜素(A)和黄芩苷(B)二级质谱图

Fig 8 Secondary mass spectrum of apigenin (A) and baicalin (B)

化合物 7 在负离子检测模式下, 准分子离子峰为  $m/z$  269.0455  $[M-H]^-$ , 推出分子式为  $C_{15}H_{10}O_5$ , 根据二级质谱图可知该化合物主要碎片包括  $m/z$  107.0136、117.0345、151.0030、269.0458, 与文献[34]基本一致, 再在线检索质谱解析网站 Pubchem 推测该化合物为芹菜素(图 8A)。

化合物 8 在负离子检测模式下, 准分子离子峰为  $m/z$  445.0889  $[M-H]^-$ , 推出分子式为  $C_{21}H_{18}O_{11}$ , 根据二级质谱图可知该化合物主要碎片包括  $m/z$  113.0251、175.0255、269.0471、445.0801, 与文献[35]基本一致, 再在线检索质谱解析网站 Pubchem 推测该化合物为黄芩苷(图 8B)。

### 3 讨论与结论

芝麻是我国重要的种植作物, 集食用、药用于一身。在江西黑芝麻产业优势的背景下, 最大化利用黑芝麻资源, 对增加农民收入发挥着积极的作用。已经有研究表明<sup>[18]</sup>, 芝麻花中黄酮类成分包括芹菜素、甾瓣花亭、甾瓣花亭-6-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷、芹菜素-7-O-葡萄糖醛酸、胡麻素和胡麻素-6-O-葡萄糖甙。本研究采用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术对黑芝麻花黄酮组分进行定性分析, 一共鉴定出了 8 种化合物, 丰富了芝麻花中的黄酮类成分。可能是因为芝麻品

种的原因, 本研究中的黑芝麻花与之前报道过的芝麻花表现出不同的黄酮类组成。此外, 根据体外抗氧化性研究可知, 黑芝麻花水提液具有一定的抗氧化性, 对 DPPH 自由基和 ABTS 阳离子自由基表现出一定的清除能力, 但清除效果不完全相同, 大众可以根据自身的喜好和需求, 自由选择合适的固液比对黑芝麻花进行冲泡。研究得出, 不同固液比的黑芝麻花水提液黄酮含量明显不同, 随着固液比的增加, 其黄酮含量也逐渐增高。相关性结果表明, 黄酮含量越高, 其抗氧化能力也越来越好, 两者具有显著的正相关性, 由此可判定黑芝麻花水提液的抗氧化能力与所含的黄酮类化合物有一定的关系。本研究可为黑芝麻花研发为冲泡代用茶和后续的开发利用提供参考依据。

### 参考文献

- [1] WANG L, DOSSOU SSK, WEI X, *et al.* Transcriptome dynamics during black and white sesame (*Sesamum indicum* L.) seed development and identification of candidate genes associated with black pigmentation [J]. *Genes (Basel)*, 2020, 11(12): 1399.
- [2] SEGLA KDS, XU F, YOU J, *et al.* Widely targeted metabolome profiling of different colored sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds provides new insight into their antioxidant activities [J]. *Food Res Int*, 2022, 151:

- 110850.
- [3] LIU Y, XIAO X, WANG Z, *et al.* Metabolomic analysis of black sesame seeds: Effects of processing and active compounds in antioxidant and anti-inflammatory properties [J]. *Food Res Int*, 2024, 176: 113789.
- [4] DU T, HUANG J, XU X, *et al.* Effects of fermentation with *Lactiplantibacillus plantarum* NCU116 on the antihypertensive activity and protein structure of black sesame seed [J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 262: 129811.
- [5] DU T, XU Y, XU X, *et al.* ACE inhibitory peptides from enzymatic hydrolysate of fermented black sesame seed: Random forest-based optimization, screening, and molecular docking analysis [J]. *Food Chem*, 2024, 437: 137921.
- [6] 曲奕威, 任春玲, 姜玉忠. 关于河南省芝麻产业发展的思考[J]. *河南农业*, 2021(1): 11–12.
- QU YW, REN CL, JIANG YZ. Reflections on the development of sesame industry in Henan province [J]. *Agric Henan*, 2021(1): 11–12.
- [7] WANG M, WANG Y, WANG X, *et al.* Integrated physiological, biochemical, and transcriptomics analyses reveal the underlying mechanisms of high nitrogen use efficiency of black sesame [J]. *Plant Physiol Hysil Bioch*, 2024, 206: 108205.
- [8] 潘陆洋, 赵云燕. 上饶市芝麻生产现状及发展建议[J]. *农业科技通讯*, 2024(1): 20–22, 44.
- PAN LY, ZHAO YY. Present situation and development suggestion of sesame production in Shangrao City [J]. *Bullet Agric Sci Technol*, 2024(1): 20–22, 44.
- [9] ZHANG R, LIU Y, GAO Y, *et al.* Flavonoid-rich sesame leaf extract-mediated synthesis of nanozymes: Extraction optimization, chemical composition identification and bioactivity evaluation [J]. *Food Chem*, 2024, 456: 140021.
- [10] SHAHIDI F, LIYANA-PATHIRANA CM, WALL DS. Antioxidant activity of white and black sesame seeds and their hull fractions [J]. *Food Chem*, 2006, 99(3): 478–483.
- [11] MA X, WANG Z, ZHENG C, *et al.* A comprehensive review of bioactive compounds and processing technology of sesame seed [J]. *Oil Crop Sci*, 2022, 7(2): 88–94.
- [12] SÁ AGA, PACHECO MTB, MORENO YMF, *et al.* Cold-pressed sesame seed meal as a protein source: Effect of processing on the protein digestibility, amino acid profile, and functional properties [J]. *J Food Compos Anal*, 2022, 111: 104634.
- [13] HU S, GAO H, OUYANG L, *et al.* Mechanistic insights into the improving effects of germination on physicochemical properties and antioxidant activity of protein isolate derived from black and white sesame [J]. *Food Chem*, 2023, 429: 136833.
- [14] CHENG Y, WANG Y, LENG T, *et al.* Feasibility study on prediction of the grain mixtures for black sesame paste recipe with different chemometric methods [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2022, 170: 114078.
- [15] QIN Z, YANG QL, CHENG XC, *et al.* Structural features, chemical composition, antioxidant activities of *Organosolv lignins* extracted from black and white sesame capsules and stalks [J]. *Ind Crop Prod*, 2021, 169: 113677.
- [16] 王军宪, 宋莉, 尤晓娟, 等. 芝麻化学成分研究[J]. *中草药*, 2004(7): 29, 87.
- WANG JX, SONG L, YOU XJ, *et al.* Study on chemical constituents of sesame [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*, 2004(7): 29, 87.
- [17] 胡永美, 叶文才, 殷志琦, 等. 芝麻花化学成分的研究[J]. *药学报*, 2007(3): 286–291.
- HU YM, YE WC, YING ZQ, *et al.* Chemical constituents from flos *Sesamum indicum* L. [J]. *Acta Pharm Sin*, 2007(3): 286–291.
- [18] 胡永美, 杜彰礼, 汪豪, 等. 芝麻花黄酮类化学成分研究[J]. *中国中药杂志*, 2007(7): 603–605.
- HU YM, DU ZL, WANG H, *et al.* Flavones from flowers of *Sesamum indicum* [J]. *China J Chin Mater Med*, 2007(7): 603–605.
- [19] WU Y, JIANG L, RAN W, *et al.* Antimicrobial activities of natural flavonoids against foodborne pathogens and their application in food industry [J]. *Food Chem*, 2024, 460: 140476.
- [20] WU H, ZHAO W, ZHOU J, *et al.* Extraction, analysis of antioxidant activities and structural characteristics of flavonoids in fruits of *Diospyros lotus* L. [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2024, 201: 116248.
- [21] ALLAH R, NEHAL U, ROSHINA R, *et al.* Anti-inflammatory and anti-allergic potential of dietary flavonoids: A review [J]. *Biomed Pharmacother*, 2022, 156: 113945.
- [22] 张炎, 康柱, 苏冬雨, 等. 3 种黄酮类化合物对胰脂肪酶的抑制作用及其结合机制[J/OL]. *中国食品学报*, 1-11. [2024-07-29]. DOI: 10.16429/j.1009-7848.2024.07.006
- ZHANG Y, KANG Z, SU DY, *et al.* Inhibitory effects of three flavonoids on pancreatic lipase and their binding mechanism [J/OL]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 1-11. [2024-07-29]. DOI: 10.16429/j.1009-7848.2024.07.006
- [23] 吴苏喜, 李扬, 韩小苗, 等. 油茶蒲黄酮的制备及组分鉴定[J]. *中国油脂*, 2024, 49(7): 130–135.
- WU SX, LI Y, HAN XM, *et al.* Preparation and identification of the components of flavonoids from *Camellia oleifera* fruit shell [J]. *China Oils Fats*, 2024, 49(7): 130–135.
- [24] 雷佳佳, 黄晓岚, 黄万一, 等. 蒸制和水煮对小龙虾色泽、虾青素含量及抗氧化性的影响[J]. *食品科学*, 2024, 45(13): 58–66.
- LEI JJ, HUANG XL, HUANG WY, *et al.* Effects of steaming and boiling on the color, astaxanthin content and antioxidant activity of crayfish [J]. *Food Sci*, 2024, 45(13): 58–66.
- [25] 沈袁媛, 郑太极, 王保忠, 等. 梅花茶窰制工艺创新及抗氧化能力研究[J]. *食品科技*, 2024, 49(4): 92–99.
- SHEN YY, ZHENG TJ, WANG BZ, *et al.* Research on scenting process innovation and antioxidant capacity of plum blossom tea [J]. *Food Sci Technol*, 2024, 49(4): 92–99.
- [26] 马晓珂, 王振斌, 王玺, 等. 组合超声波辅助葛根黄酮与多糖同时提取技术研究[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(9): 243–246, 250.
- MA XK, WANG ZB, WANG X, *et al.* Study on the simultaneous extraction of flavonoids and polysaccharide assisted by combined ultrasound from kudzu root [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2015, 36(9): 243–246, 250.
- [27] 周孟焦, 何鑫柱, 李朝俊, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术的竹叶花椒果皮中黄酮类成分分析[J]. *食品工业*, 2023, 44(2): 308–311.
- ZHOU MJ, HE XZ, LI CJ, *et al.* Analysis of flavonoids in the peel of *Zanthoxylum armatum* DC. by UPLC-Q-TOF-MS [J]. *Food Ind*, 2023,



- 44(2): 308–311.
- [28] 池玉梅, 李瑶, 张瑜, 等. 超高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱分析黄酮类化合物及小毛茛茎叶的成分[J]. 色谱, 2013, 31(9): 838–844.  
CHI YM, LI Y, ZHANG Y, *et al.* Analysis of flavonoids and components of stems & leaves of *Ranunculus ternatus* thunb. using ultra performance liquid chromatography-quadrupole tandem time of flight mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2013, 31(9): 838–844.
- [29] 胥明磊, 高慧敏, 张永欣, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 和 UPLC 的香青兰化学成分定性分析与定量分析[J/OL]. 中国中药杂志, 1-16. [2024-09-20]. <https://doi.org/10.19540/j.cnki.cjcm.20240910.301>  
XU ML, GAO HM, ZHANG YX, *et al.* Qualitative and quantitative analysis of chemical components of *Dracocephalum moldavica* L. based on UPLC-Q-TOF-MS/MS and UPLC [J/OL]. *China J Chin Mater Med*, 1-16. [2024-09-20]. <https://doi.org/10.19540/j.cnki.cjcm.20240910.301>
- [30] 彭淑欢. 马鞭草化学成分及其生物合成途径研究[D]. 天津: 天津中医药大学, 2023.  
PENG SH. Studies on chemical constituents of *Verbena officinalis* and their biosynthetic pathway [D]. Tianjin: Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, 2023.
- [31] 阎莹莹, 张陈, 张文会. 西藏蕨麻黄酮组成鉴定及抗氧化能力的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(20): 86–95.  
YAN YY, ZHANG C, ZHANG WH. Study on composition identification and antioxidant activity of flavonoids of Tibet *Potentilla anserina* L [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(20): 86–95.
- [32] PAREJO I, JAUREGUI O, SÁNCHEZ-RABANEDA F, *et al.* Separation and characterization of phenolic compounds in fennel (*Foeniculum vulgare*) using liquid chromatography-negative electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(12): 3679–3687.
- [33] 姚妙诗, 赵毅萌, 王泽琨, 等. UPLC-Q-TOF-MS/MS 结合化学计量学探究黄芪米炒前后的成分差异[J/OL]. 中国实验方剂学杂志, 1-16. [2024-09-21]. <https://doi.org/10.13422/j.cnki.syfjx.20250368>  
YAO MS, ZHAO YM, WANG ZK, *et al.* Investigation of component difference of *Astragali radix* before and after rice stir-frying by UPLC-Q-TOF-MS/MS combined with chemometrics [J/OL]. *Chin J Exp Tradit Med Formul*, 1-16. [2024-09-21]. <https://doi.org/10.13422/j.cnki.syfjx.20250368>
- [34] 贺奥城, 郎一帆, 黄智超, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 的显齿蛇葡萄化学成分分析[J]. 中药材, 2024(8): 1986–1994.  
HE AC, LANG YF, HUANG ZC, *et al.* Chemical composition analysis of *Ampelopsis grossedentata* based on UPLC-Q-TOF-MS/MS [J]. *J Chin Med Mater*, 2024(8): 1986–1994.
- [35] 陈宁, 郝俊菊, 殷康明, 等. 高效液相色谱-质谱联用鉴定黄芩总苷元提取物中黄酮类成分[J]. 药学与临床研究, 2024, 32(3): 209–217.  
CHEN N, HAO JJ, YING KM, *et al.* Identification of flavonoids from scutellaria total flavonoids extracts by high performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Pharma Clin Rese*, 2024, 32(3): 209–217.

(责任编辑: 于梦娇 蔡世佳)

## 作者简介



廖文霞, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工。  
E-mail: liaowenxia1999@163.com



李 昌, 博士, 教授, 主要研究方向为食品加工与组分变化。  
E-mail: lichang@ncu.edu.cn