

3种百合属植物鳞茎甲醇提取物中酚类物质 抗氧化活性及黄酮类及相关化合物的组成和代谢分析

徐倩^{1,①}, 孙泽晨^{1,2,①}, 龙月¹, 张璐¹, 潘远智^{1,②}, 李青³

(1. 四川农业大学风景园林学院, 四川 成都 611130; 2. 广元市住房和城乡建设局, 四川 广元 628017;

3. 西藏自治区农牧科学院, 西藏 拉萨 850030)

摘要: 对3种百合属(*Lilium* Linn.)植物鳞茎甲醇提取物中酚类物质含量和抗氧化活性进行比较,分析其中黄酮类及相关化合物的组成,并进行差异代谢物筛选、功能注释和富集分析。结果显示:岷江百合(*L. regale* Wilson)鳞茎甲醇提取物的DPPH·清除能力和铜离子还原能力显著($P<0.05$)高于龙牙百合(*L. brownii* var. *viridulum* Baker)和宝兴百合(*L. duchartrei* Franch.),而后二者间无显著差异。3种百合属植物中总酚、总黄酮和总黄酮醇的含量与抗氧化活性均呈极显著($P<0.01$)正相关。从3种百合属植物鳞茎甲醇提取物中鉴定出86种黄酮类及相关化合物,其中黄酮类67种(包括花青素4种、黄酮44种、二氢黄酮12种、黄酮醇5种和查尔酮2种)、酚酸类14种、香豆素4种和生物碱1种。与龙牙百合相比,宝兴百合鳞茎甲醇提取物中有34种差异代谢物(18种显著上调,16种显著下调),岷江百合中有43种差异代谢物(38种显著上调,5种显著下调);与岷江百合相比,宝兴百合中有39种差异代谢物(6种显著上调,33种显著下调)。3种百合属植物中黄酮类及相关化合物主要富集于黄酮、黄酮醇、花青素、酚酸类和苯丙素生物合成通路。总体上看,与龙牙百合相比,岷江百合富集到花青素、黄酮和黄酮醇生物合成通路的黄酮类及相关化合物相对含量显著上调,而在宝兴百合中显著下调或无显著差异;富集到酚酸类和苯丙素生物合成通路的9种黄酮类及相关化合物主要积累在岷江百合中。推测酚酸类、苯丙素、花青素和异鼠李素O-己糖苷的积累是岷江百合中总黄酮含量高且抗氧化活性强的原因,金圣草黄素7-O-芸香糖苷、丁香亭O-己糖苷、柚皮素7-O-葡萄糖苷和野黑樱素的积累是龙牙百合抗氧化活性较强的原因。综上所述,岷江百合具有较大的开发利用潜力。

关键词: 百合属; 黄酮类及相关化合物; 抗氧化活性; 差异代谢物; 功能注释和富集

中图分类号: Q946.8; S644.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2022)01-0042-11

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2022.01.06

Analyses on antioxidant activity in phenolics and composition and metabolism of flavonoids and related compounds in methanol extracts from bulbs of three *Lilium* species XU Qian^{1,①}, SUN Zechen^{1,2,①}, LONG Yue¹, ZHANG Lu¹, PAN Yuanzhi^{1,②}, LI Qing³ (1. College of Landscape Architecture, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China; 2. Guangyuan Housing and Urban-Rural Development Bureau, Guangyuan 628017, China; 3. Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Lhasa 850030, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2022, 31(1): 42-52

Abstract: Phenolics content and antioxidant activity of methanol extracts from bulbs of three *Lilium* species were compared, their flavonoids and related compound composition were determined, and

收稿日期: 2021-01-29

基金项目: 四川省科学技术厅重点研发计划(2020YFN0004); 四川省“十三五”突破性竹类(花卉)育种材料与与方法创新项目(2016yzzg)

作者简介: 徐倩(1992—),女,四川泸州人,博士研究生,主要从事园林植物的培育和应用方面的研究。

孙泽晨(1993—),男,陕西渭南人,硕士,工程师,主要从事园林植物的培育和应用方面的研究。

①共同第一作者

②通信作者 E-mail: scpyzls@163.com

引用格式: 徐倩, 孙泽晨, 龙月, 等. 3种百合属植物鳞茎甲醇提取物中酚类物质抗氧化活性及黄酮类及相关化合物的组成和代谢分析[J]. 植物资源与环境学报, 2022, 31(1): 42-52.

screening of differential metabolites, functional annotation, and enrichment analysis were conducted. The results show that DPPH· scavenging ability and reducing capacity of cupric ion of methanol extracts from bulbs of *L. regale* Wilson are significantly ($P < 0.05$) higher than those of *L. brownii* var. *viridulum* Baker and *L. duchartrei* Franch., while there is no significant difference between the latter two species. Contents of total phenols, total flavonoids, and total flavanols in three *Lilium* species all show extremely significant ($P < 0.01$) positive correlations with their antioxidant activities. Eighty-six flavonoids and related compounds are identified from methanol extracts from bulbs of three *Lilium* species, in which, there are 67 flavonoids (containing 4 anthocyanidins, 44 flavones, 12 flavanones, 5 flavonols, and 2 chalcones), 14 phenolic acids, 4 coumarins, and 1 alkaloid. Compared with *L. brownii* var. *viridulum*, there are 34 differential metabolites (18 of significantly up-regulated and 16 of significantly down-regulated) in methanol extracts from bulbs of *L. duchartrei*, and 43 differential metabolites (38 of significantly up-regulated and 5 of significantly down-regulated) in *L. regale*; compared with *L. regale*, there are 39 differential metabolites (6 of significantly up-regulated and 33 of significantly down-regulated) in methanol extracts from bulbs of *L. duchartrei*. Flavonoids and related compounds in three *Lilium* species are mainly enriched in the biosynthesis pathways of flavones, flavonols, anthocyanidins, phenolic acids, and phenylpropanoid. In general, compared with *L. brownii* var. *viridulum*, the relative contents of flavonoids and related compounds enriched in the biosynthesis pathways of anthocyanin, flavone, and flavonol are significantly up-regulated in *L. regale*, while those in *L. duchartrei* are significantly down-regulated or not significantly regulated. Nine flavonoids and related compounds enriched in the biosynthesis pathway of phenolic acids and phenylpropanoid are mainly accumulated in *L. regale*. It is speculated that the accumulation of phenolic acids, phenylpropanoid, anthocyanin, and isorhamnetin O-hexoside is responsible for the high content of total flavonoids and strong antioxidant activity in *L. regale*, while the accumulation of chrysoeriol 7-O-rutinoside, syringetin O-hexoside, naringenin 7-O-glucoside, and prunin is responsible for the strong antioxidant activity in *L. brownii* var. *viridulum*. The comprehensive result shows that *L. regale* has a great potential for development and utilization.

Key words: *Lilium* Linn.; flavonoids and related compounds; antioxidant activity; differential metabolites; functional annotation and enrichment

百合属 (*Lilium* Linn.) 植物隶属于百合科 (Liliaceae), 为多年生球根草本花卉, 全世界约 115 种, 中国约 55 种, 中国是百合属资源的分布中心^[1]。国内历来将龙牙百合 (*L. brownii* var. *viridulum* Baker)、宝兴百合 (*L. duchartrei* Franch.) 和岷江百合 (*L. regale* Wilson) 用作观赏植物和药用植物, 其中, 龙牙百合是三大主栽食用百合之一^[2,3], 而宝兴百合和岷江百合虽有广泛应用, 但二者的生物活性成分却鲜有研究。近年来, 百合属植物因鳞茎富含酚类物质并具有较强的抗氧化活性越来越受欢迎^[4], 被广泛用于人体疾病治疗和食品保健。黄酮类化合物是酚类化合物中分布最广的一类化合物, 同时也是在植物中广泛分布的次生代谢产物。由于人体自身不能合成黄酮类化合物, 因此植物中的黄酮类化合物对人体非常重要^[5]。

百合属植物中生物活性成分的分析 and 检测已成为近年来的研究热点。大量研究利用高效液相色谱 (HPLC)、超高效液相色谱-电喷雾三重四级杆质谱 (UPLC-TQ-MS)、顶空固相微萃取和气相色谱-质谱

联用技术 (HS-SPME-GC-MS) 及高效液相色谱-串联四级杆飞行时间质谱 (HPLC-Q-TOF-MS) 分析百合属部分植物的化学成分^[4,6-8]。已报道百合属植物中黄酮类化合物不足 50 种, 占黄酮类化合物总数的 0.5% 以下。近年来, 超高效液相色谱-电喷雾电离-串联质谱 (UPLC-ESI-MS/MS) 的广泛靶向代谢组学分析因其高通量、快速分离、高灵敏度和广泛性而成为植物代谢物分析和鉴定的热点^[9], 该技术已应用于拟南芥 [*Arabidopsis thaliana* (Linn.) Heynh.]^[9]、柑橘 (*Citrus reticulata* Blanco)^[10] 和苦荞麦 [*Fagopyrum tataricum* (Linn.) Gaertn.]^[11] 等植物。

百合属植物为传统的药食同源植物, 但目前对其药用和食用价值的研究仅限于少数种类^[12], 且具体组成成分和作用机制尚不明确。四川作为中国百合属植物野生资源的主要分布地区, 百合属植物资源丰富。本研究采用超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 集成检测系统, 比较四川部分地区龙牙百合、宝兴百合和岷江百合鳞茎甲醇提取物中酚类物质的抗氧化活性, 分析其中黄酮类及相关化合物的组

成,并进行差异代谢物筛选、功能注释和富集分析,以期兼具食用和药用价值的百合新品种选育奠定工作基础。

1 材料和方法

1.1 材料

供试龙牙百合鳞茎购自四川省松花岭农业开发有限公司,宝兴百合采自四川省宝兴县明礼乡庄子村(东经 102°47'、北纬 30°38'),岷江百合采自四川省黑水县龙坝乡黑瓦村(东经 102°32'、北纬 31°35'),经四川农业大学潘远智教授鉴定。于 2016 年 10 月种植于四川农业大学成都校区(东经 103°57'、北纬 30°38')四教实验大棚中,棚内温度 22 °C ~ 35 °C,空气相对湿度(68±2)%。于 2017 年 10 月挖出鳞茎,每种选取大小基本一致的鳞茎 30 个,平均分成 3 份,即为 3 次重复。鳞茎用清水洗净后风干,然后用电动研磨机研磨成粉后过筛(孔径 1 mm),于 -80 °C 冰箱保存、备用。

1.2 方法

1.2.1 样液制备 称取供试样品粉末 100 mg,用 1 mL 体积分数 70% 甲醇-水溶液溶解后,于 4 °C 冰箱过夜后涡旋 3 次,每次 30 s,间隔 1 min,然后于 4 °C、10 000 g 离心 10 min,取上清液,用微孔滤膜(孔径 0.22 μm)过滤后保存于进样瓶中,用于 UPLC-MS/MS 分析。

1.2.2 指标测定

1.2.2.1 总酚、总黄酮和总黄烷醇含量测定 参考王乐等^[13]的方法测定总酚含量,采用氯化铝(AlCl₃)比色法^[14]测定总黄酮含量,采用香草醛比色法^[15]测定总黄烷醇含量。

1.2.2.2 抗氧化活性测定 参照 Dudonné 等^[16]的方法测定 DPPH·清除能力,参照周海玲等^[17]的方法测

定铜离子还原能力。

1.2.2.3 黄酮类及相关化合物测定 参考 Zhou 等^[18]的方法,采用 UPLC-MS/MS 集成检测系统对黄酮类及相关化合物进行定性和定量分析。

上述指标均重复测定 3 次。

1.3 数据统计分析

采用多维统计分析,建立可靠的数学模型对黄酮类及相关化合物进行分析。参考赵君等^[19]的方法,利用主成分分析(PCA)对 3 种百合属植物样本间代谢物总体差异和组内样本间的贡献率进行分析,利用偏最小二乘法判别分析(PLS-DA)区分组间黄酮类及相关化合物的总体差异,寻找差异代谢物,变量重要性投影值(variable importance in projection, VIP)大于 1 的变量被认为是差异变量。差异倍数(fold change, FC)经 log₂转化,选取 VIP > 1, log₂FC ≥ 2.0 或 log₂FC ≤ 0.5, P < 0.05 的黄酮类及相关化合物为差异代谢物。

采用 IBM SPSS Statistics 19.0 软件进行 Pearson 相关性分析和主成分分析。

2 结果和分析

2.1 3 种百合属植物鳞茎甲醇提取物中酚类物质含量和抗氧化活性的比较

3 种百合属植物鳞茎甲醇提取物中酚类物质含量和抗氧化活性的比较结果见表 1,相关性分析结果见表 2。

2.1.1 酚类物质含量的比较 由表 1 可见:岷江百合鳞茎甲醇提取物中总酚、总黄酮和总黄烷醇含量均最高,分别为 41.337、7.415 和 1.139 mg · g⁻¹,显著(P < 0.05)高于龙牙百合和宝兴百合,且龙牙百合鳞茎甲醇提取物中总酚和总黄烷醇含量显著高于宝兴百合,但二者间总黄酮含量无显著差异。

表 1 3 种百合属植物鳞茎甲醇提取物中酚类物质含量和抗氧化活性的比较 ($\bar{X} \pm SD$)¹⁾

Table 1 Comparison on phenolics content and antioxidant activity in methanol extracts from bulbs of three *Lilium* species ($\bar{X} \pm SD$)¹⁾

种类 Species	酚类物质含量/(mg · g ⁻¹) Phenolics content			DPPH·清除 能力/(μmol · g ⁻¹) DPPH· scavenging ability	铜离子还原 能力/(μmol · g ⁻¹) Reducing capacity of cupric ion
	总酚 Total phenols	总黄酮 Total flavonoids	总黄烷醇 Total flavanols		
龙牙百合 <i>L. brownii</i> var. <i>viridulum</i>	8.990±0.766b	0.609±0.223b	0.410±0.048b	23.161±1.471b	0.919±0.053b
宝兴百合 <i>L. duchartrei</i>	6.627±0.294c	0.933±0.220b	0.200±0.062c	23.100±0.854b	0.733±0.118b
岷江百合 <i>L. regale</i>	41.337±2.509a	7.415±0.596a	1.139±0.086a	46.156±1.379a	2.046±0.084a

¹⁾ 同列中不同小写字母表示差异显著(P < 0.05) Different lowercases in the same column indicate the significant (P < 0.05) difference.

2.1.2 抗氧化活性的比较 由表1还可见:岷江百合鳞茎甲醇提取物的 DPPH·清除能力和铜离子还原能力分别为 46.156 和 2.046 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$,显著高于龙牙百合和宝兴百合,且后二者间无显著差异,说明岷江百合鳞茎甲醇提取物的抗氧化活性最高,龙牙百合和宝兴百合鳞茎甲醇提取物的抗氧化活性相对较低。

2.1.3 酚类物质含量和抗氧化活性的相关性分析 由表2可见:3种百合属植物鳞茎甲醇提取物的总酚含量、总黄酮含量、总黄酮醇含量、DPPH·清除能力和铜离子还原能力间均呈极显著($P < 0.01$)正相关,相关系数为 0.956~0.990。

表2 3种百合属植物鳞茎甲醇提取物中酚类物质含量和抗氧化活性的相关性分析¹⁾

Table 2 Correlation analysis on phenolics content and antioxidant activity in methanol extracts from bulbs of three *Lilium* species¹⁾

指标 Index	各指标间的相关系数 Correlation coefficient among indexes				
	C1	C2	C3	C4	C5
C1	1.000				
C2	0.979**	1.000			
C3	0.970**	0.956**	1.000		
C4	0.990**	0.988**	0.971**	1.000	
C5	0.981**	0.979**	0.982**	0.978**	1.000

¹⁾ C1: 总酚含量 Content of total phenols; C2: 总黄酮含量 Content of total flavonoids; C3: 总黄酮醇含量 Content of total flavanols; C4: DPPH·清除能力 DPPH· scavenging ability; C5: 铜离子还原能力 Reducing capacity of cupric ion. **: $P < 0.01$.

2.2 3种百合属植物鳞茎甲醇提取物中黄酮类及相关化合物的组成和主成分分析

2.2.1 黄酮类及相关化合物的组成 采用 UPLC-MS/MS 和多种数据库,在3种百合属植物鳞茎甲醇提取物中鉴定出 86 种黄酮类及相关化合物,包括黄酮类 67 种、酚酸类 14 种、香豆素 4 种和生物碱 1 种,其中黄酮类包括花青素 4 种、黄酮 44 种、二氢黄酮 12 种、黄酮醇 5 种和查尔酮 2 种,聚类热图见图 1。由图 1 可见:龙牙百合、宝兴百合和岷江百合鳞茎甲醇提取物中黄酮类及相关化合物的组成差异较大,其中,岷江百合中超过一半的黄酮类及相关化合物的相对含量高于龙牙百合和宝兴百合。

2.2.2 黄酮类及相关化合物主成分分析 主成分分析结果显示:本研究提取 PC1 和 PC2 2 个主成分,分别占比 56.0% 和 28.4%,累计贡献率达 84.4%,说明各组样本之间的总体代谢差异和组内样本之间的变异度较小。

2.3 3种百合属植物鳞茎甲醇提取物中黄酮类及相关化合物的 PLS-DA 分析

采用 PLS-DA 分析对 3 种百合属植物鳞茎甲醇提取物中黄酮类及相关化合物相对含量进行配对比较,评价龙牙百合与宝兴百合 ($R^2 X = 0.766, R^2 Y = 0.999, Q^2 = 0.984$)、龙牙百合与岷江百合 ($R^2 X = 0.917, R^2 Y = 1, Q^2 = 0.999$)、岷江百合与宝兴百合 ($R^2 X = 0.901, R^2 Y = 1.000, Q^2 = 0.996$) 间黄酮类及相关化合物相对含量的差异。所有模型的 Q^2 值均大于 0.9,说明目前的 PLS-DA 模型具有较强的数据解释和预测能力,可用于进一步筛选差异代谢物。

2.4 3种百合属植物鳞茎甲醇提取物中黄酮类及相关化合物的差异代谢物筛选、功能注释和富集分析

2.4.1 差异代谢物筛选 结合 PLS-DA 分析的变量重要性投影值 (VIP) 和差异倍数 (FC),筛选出上述 3 组的差异代谢物见表 3,韦恩图见图 2。

结果显示:龙牙百合与宝兴百合鳞茎甲醇提取物的黄酮类及相关化合物间有 34 种差异代谢物,与龙牙百合相比,宝兴百合中 18 种黄酮类及相关化合物相对含量显著 ($P < 0.05$) 上调,其中,差异倍数大于 5 的有 10 种,差异倍数最大的是槲皮素 3-O-葡萄糖苷 (245.64); 16 种黄酮类及相关化合物相对含量显著下调。龙牙百合与岷江百合鳞茎甲醇提取物的黄酮类及相关化合物间有 43 种差异代谢物,与龙牙百合相比,岷江百合中 38 种黄酮类及相关化合物相对含量显著上调,其中,差异倍数大于 5 的有 32 种,差异倍数最大的是异鼠李素 O-己糖苷 (132.52); 5 种黄酮类及相关化合物相对含量显著下调。与龙牙百合相比,宝兴百合和岷江百合分别有 4 和 9 种酚酸类化合物相对含量显著上调。岷江百合与宝兴百合鳞茎甲醇提取物的黄酮类及相关化合物间有 39 种差异代谢物,与岷江百合相比,宝兴百合中 6 种黄酮类及相关化合物相对含量显著上调,其中,差异倍数大于 5 的有 2 种; 33 种黄酮类及相关化合物相对含量显著下调。

与岷江百合和宝兴百合相比,龙牙百合中 4 种黄酮类及相关化合物相对含量均显著上调,分别为金圣草黄素 7-O-芸香糖苷、丁香亭 O-己糖苷、柚皮素 7-O-葡萄糖苷和野黑樱素,13 种黄酮类及相关化合物相对含量均显著下调,分别为芥子酰 O-己糖苷、咖啡酰莽草酸、8-甲氧基香豆圆柏素、对香豆酸、香豆素、芹菜素 7-O-芸香糖苷、芹菜素 7-O-葡萄糖苷、

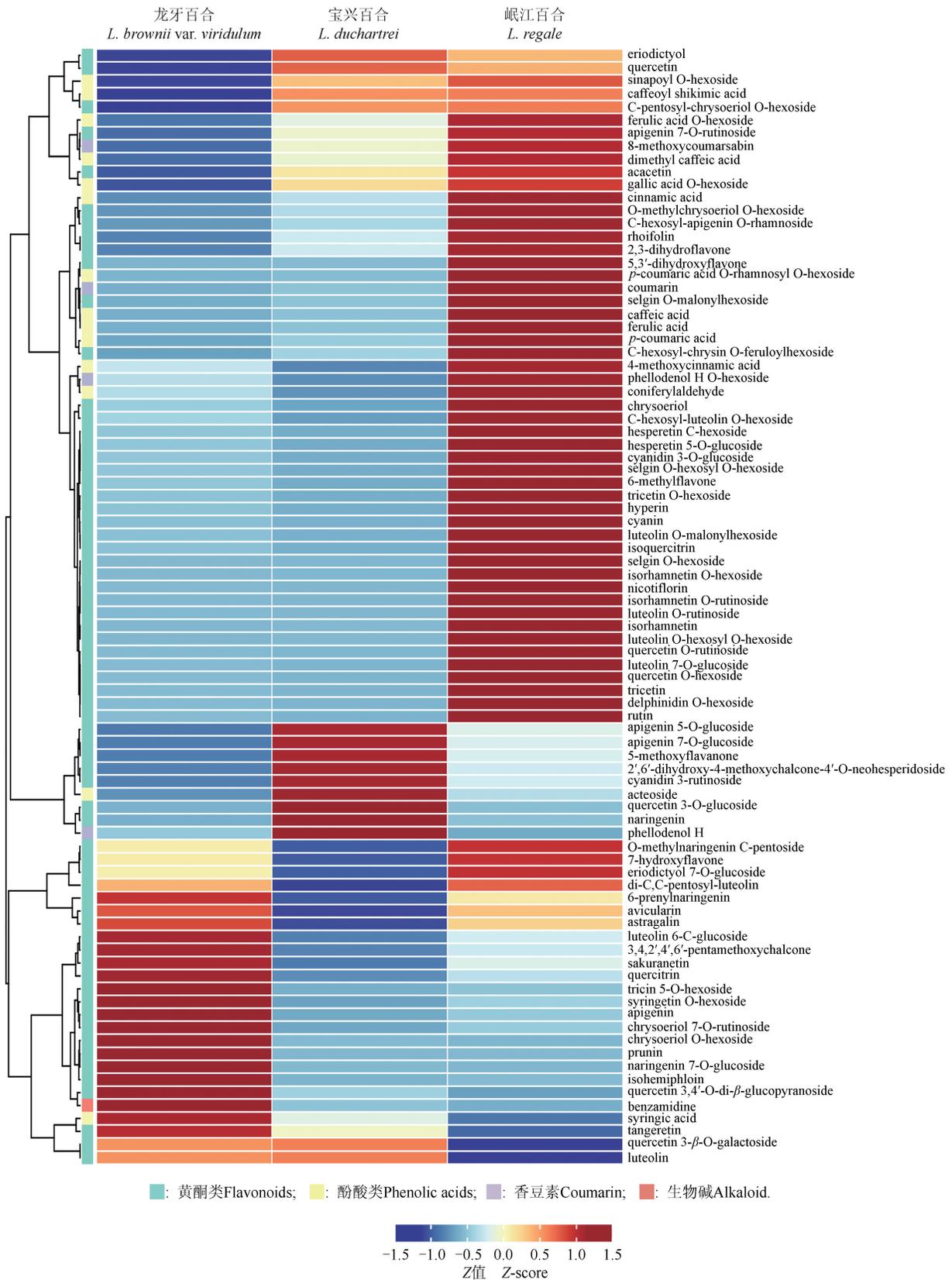


图 1 3 种百合属植物鳞茎甲醇提取物中黄酮类及相关化合物的聚类热图
Fig. 1 Cluster heat map of flavonoids and related compounds in methanol extracts from bulbs of three *Lilium* species

氧甲基基金圣草黄素 O-己糖苷、C-己糖基-芹素 O-鼠李糖苷、槲皮素、槲皮素 3-O-葡萄糖苷、2',6'-二羟基-4-甲氧基查尔酮-4'-O-新橘皮糖苷和圣草酚。

3 组共同的差异代谢物有 14 种, 分别为 8-甲氧基香豆圆柏素、对香豆酸、香豆素、五羟黄酮 O-己糖

苷、羟甲基黄酮 O-己糖苷、芹素 7-O-芸香糖苷、氧甲基基金圣草黄素 O-己糖苷、金丝桃苷、金圣草黄素 7-O-芸香糖苷、C-己糖基-芹素 O-鼠李糖苷、橙皮素 C-己糖苷、异槲皮苷、槲皮素 3-O-葡萄糖苷和芦丁。

表 3 3 种百合属植物鳞茎甲醇提取物中黄酮类及相关化合物的差异代谢物分析¹⁾

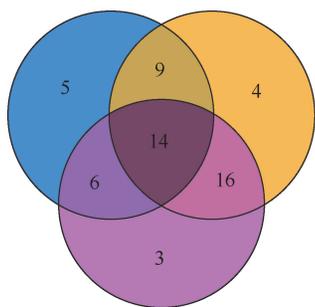
Table 3 Analysis on differential metabolites of flavonoids and related compounds in methanol extracts from bulbs of three *Lilium* species¹⁾

编号 No.	化合物 Compound	分类 Class	DM1			DM2			DM3		
			VIP	FC	U/D	VIP	FC	U/D	VIP	FC	U/D
LBV0001	dimethyl caffeic acid	FSL	0.73	1.96	—	0.75	3.22	—	0.39	0.61	—
LBV0002	sinapoyl O-hexoside	FSL	1.11	4.36	U	1.07	5.42	U	0.50	0.80	—
LBV0003	phellodenol H	XDS	1.22	6.16	U	0.82	0.49	—	1.20	12.58	U
LBV0004	phellodenol H O-hexoside	XDS	0.49	0.52	—	0.70	2.60	—	0.92	0.20	—
LBV0005	caffeoyl shikimic acid	FSL	1.17	3.67	U	1.09	3.77	U	0.11	0.97	—
LBV0006	benzamidine	SWJ	0.38	0.81	—	0.37	0.80	—	0.06	1.02	—
LBV0007	8-methoxycoumarsabin	XDS	1.23	4.55	U	1.15	9.00	U	1.13	0.51	D
LBV0008	acteoside	FSL	1.17	18.19	U	0.96	4.78	—	1.18	3.80	U
LBV0009	coniferylaldehyde	FSL	0.96	0.50	—	1.08	2.82	U	1.23	0.18	D
LBV0010	cinnamic acid	FSL	0.95	2.60	—	1.10	7.73	U	1.04	0.34	—
LBV0011	<i>p</i> -coumaric acid	FSL	1.25	3.16	U	1.17	20.54	U	1.24	0.15	D
LBV0012	caffeic acid	FSL	0.10	1.25	—	1.09	5.53	U	1.06	0.23	D
LBV0013	ferulic acid	FSL	0.74	1.74	—	1.14	13.92	U	1.21	0.12	D
LBV0014	syringic acid	FSL	0.66	0.85	—	0.73	0.76	—	0.32	1.11	—
LBV0015	coumarin	XDS	1.24	3.44	U	1.17	39.21	U	1.24	0.09	D
LBV0016	ferulic acid O-hexoside	FSL	0.95	3.26	—	0.97	7.00	—	0.62	0.47	—
LBV0017	gallic acid O-hexoside	FSL	0.95	3.10	—	1.01	4.33	—	0.44	0.72	—
LBV0018	4-methoxycinnamic acid	FSL	0.97	0.42	—	1.10	2.54	U	1.17	0.17	D
LBV0019	<i>p</i> -coumaric acid O-rhamnosyl-O-hexoside	FSL	0.95	2.68	—	1.15	70.95	U	1.22	0.04	D
LBV0020	delphinidin O-hexoside	HQS	0.85	0.49	—	1.16	25.92	U	1.22	0.02	D
LBV0021	cyanidin 3-O-glucoside	HQS	0.82	0.75	—	1.14	4.01	U	1.22	0.19	D
LBV0022	cyanidin 3-rutinoside	HQS	1.26	0.01	—	1.16	30.95	U	1.13	3.12	—
LBV0023	cyanin	HQS	1.18	0.41	—	1.16	13.67	U	1.25	0.03	D
LBV0024	luteolin O-malonylhexoside	HT	0.46	0.86	—	1.14	3.72	U	0.96	0.23	—
LBV0025	selgin O-hexosyl O-hexoside	HT	0.20	0.76	—	0.56	3.89	—	0.69	0.19	—
LBV0026	trictetin	HT	0.32	0.87	—	1.14	7.54	U	1.20	0.12	D
LBV0027	2,3-dihydroflavone	HT	0.91	2.97	—	0.75	7.53	—	0.22	0.39	—
LBV0028	6-methylflavone	HT	0.25	0.87	—	0.99	2.46	—	0.98	0.35	—
LBV0029	selgin O-malonylhexoside	HT	0.29	1.96	—	0.56	16.93	—	0.45	0.12	—
LBV0030	trictetin O-hexoside	HT	1.24	0.26	D	1.17	12.37	U	1.25	0.02	D
LBV0031	selgin O-hexoside	HT	1.12	0.53	D	1.17	119.51	U	1.25	0.00	D
LBV0032	apigenin 7-O-rutinoside	HT	1.24	48.57	U	1.15	108.89	U	1.20	0.45	D
LBV0033	apigenin 7-O-glucoside	HT	1.23	20.62	U	1.12	7.61	U	1.06	2.71	—
LBV0034	tricin 5-O-hexoside	HT	0.94	0.53	—	0.91	0.56	—	0.12	0.95	—
LBV0035	O-methylchrysoeriol O-hexoside	HT	1.19	16.81	U	1.15	77.82	U	1.16	0.22	D
LBV0036	rhoifolin	HT	1.01	6.79	—	1.05	20.08	U	1.08	0.34	D
LBV0037	acacetin	HT	1.00	9.27	—	0.94	15.37	—	0.32	0.60	—
LBV0038	tangeretin	EQHT	0.86	0.75	—	1.01	0.53	D	0.81	1.42	—
LBV0039	hyperin	HTC	1.21	0.27	D	1.16	11.71	U	1.24	0.02	D
LBV0040	apigenin 5-O-glucoside	HT	1.24	25.48	U	1.07	9.67	—	1.02	2.63	U
LBV0041	chrysoeriol	HT	1.21	0.35	D	1.09	5.87	—	1.22	0.06	—

续表3 Table 3 (Continued)

编号 No.	化合物 Compound	分类 Class	DM1			DM2			DM3		
			VIP	FC	U/D	VIP	FC	U/D	VIP	FC	U/D
LBV0042	luteolin 7-O-glucoside	HT	1.02	0.42	—	1.14	0.04	—	1.23	0.01	—
LBV0043	apigenin	HT	1.19	0.29	—	1.07	0.36	—	0.85	0.82	—
LBV0044	luteolin	HT	0.10	1.01	—	0.98	0.73	—	0.59	1.39	—
LBV0045	chrysoeriol 7-O-rutinoside	HT	1.26	0.01	D	1.15	0.12	D	1.21	0.07	D
LBV0046	chrysoeriol O-hexoside	HT	1.17	0.14	—	1.04	0.13	—	0.23	1.11	—
LBV0047	isorhamnetin O-hexoside	HTC	1.05	0.49	—	1.16	132.52	U	1.25	0.00	D
LBV0048	isorhamnetin O-rutinoside	HTC	0.79	0.41	—	1.15	84.08	U	1.23	0.00	D
LBV0049	luteolin O-hexosyl-O-hexoside	HT	0.35	1.04	—	1.06	7.67	U	1.22	0.14	D
LBV0050	luteolin O-rutinoside	HT	0.38	0.42	—	1.09	0.01	—	1.22	0.00	—
LBV0051	syringetin O-hexoside	HTC	1.26	0.01	D	1.04	0.15	D	1.13	0.06	—
LBV0052	C-hexosyl-luteolin O-hexoside	HT	0.16	0.75	—	0.77	2.34	—	0.87	0.32	—
LBV0053	di-C, C-pentosyl-luteolin	HT	1.26	0.17	D	0.40	1.19	—	1.23	0.14	D
LBV0054	luteolin 6-C-glucoside	HT	1.06	0.67	—	0.68	0.77	—	0.39	0.86	—
LBV0055	C-pentosyl-chrysoeriol O-hexoside	HT	0.99	2.23	—	0.92	2.30	—	0.19	0.97	—
LBV0056	C-hexosyl-chrysin O-feruloylhexoside	HT	0.78	3.45	—	0.94	17.95	—	0.75	0.19	—
LBV0057	C-hexosyl-apigenin O-rhamnoside	HT	1.22	21.16	U	1.15	113.00	U	1.18	0.19	D
LBV0058	hesperetin C-hexoside	EQHT	1.22	0.28	D	1.15	10.06	U	1.24	0.03	D
LBV0059	quercetin 3-β-O-galactoside	HT	0.15	1.04	—	1.07	0.30	—	1.19	3.47	U
LBV0060	quercetin 3,4'-O-di-β-glucopyranoside	HT	0.97	0.17	—	1.14	0.04	—	0.70	4.84	—
LBV0061	quercetin	HT	1.24	32.74	U	1.14	27.04	U	0.34	1.21	—
LBV0062	quercitrin	HT	1.16	0.05	—	0.96	0.28	—	1.03	0.18	D
LBV0063	isoquercitrin	HT	1.20	0.30	D	1.17	13.81	U	1.24	0.02	D
LBV0064	isorhamnetin	HT	0.73	1.22	—	1.17	58.46	U	1.25	0.02	D
LBV0065	avicularin	HT	1.26	0.01	D	0.69	0.75	—	1.24	0.01	D
LBV0066	nicotiflorin	HTC	0.50	0.76	—	1.04	0.04	—	0.98	0.03	—
LBV0067	astragaln	HT	1.15	0.12	D	0.56	0.73	—	1.02	0.17	—
LBV0068	quercetin 3-O-glucoside	HT	1.27	245.64	U	1.15	10.39	U	1.25	23.64	U
LBV0069	rutin	HT	1.26	0.18	D	1.16	30.40	U	1.25	0.01	D
LBV0070	quercetin O-hexoside	HT	1.20	0.20	—	1.16	38.79	U	1.25	0.01	D
LBV0071	quercetin O-rutinoside	HT	1.10	0.21	—	1.13	0.02	—	1.24	0.00	—
LBV0072	2',6'-dihydroxy-4-methoxychalcone-4'-O-neohesperidoside	CET	1.23	203.93	U	1.12	63.19	U	1.18	3.23	—
LBV0073	5,3'-dihydroxyflavone	HT	0.89	1.20	—	1.16	10.69	U	1.23	0.11	D
LBV0074	5-methoxyflavanone	HT	1.24	3.23	U	0.80	1.74	—	0.98	1.86	—
LBV0075	7-hydroxyflavone	HT	0.01	0.38	—	0.48	1.50	—	1.06	0.25	—
LBV0076	3,4,2',4',6'-pentamethoxychalcone	CET	1.23	0.06	—	0.83	0.34	—	0.98	0.19	—
LBV0077	sakuranetin	EQHT	1.23	0.20	D	0.94	0.48	—	1.09	0.42	—
LBV0078	naringenin 7-O-glucoside	EQHT	1.25	0.03	D	1.09	0.02	D	0.52	1.25	—
LBV0079	O-methylnaringenin C-pentoside	EQHT	0.47	0.81	—	0.14	1.15	—	0.47	0.71	—
LBV0080	6-prenylnaringenin	EQHT	1.20	0.13	—	0.65	0.62	—	1.19	0.21	D
LBV0081	eriodictyol 7-O-glucoside	EQHT	1.12	0.23	D	0.35	1.66	—	1.05	0.14	—
LBV0082	eriodictyol	EQHT	1.26	4.90	U	1.16	4.08	U	0.84	1.20	—
LBV0083	hesperetin 5-O-glucoside	EQHT	0.22	0.54	—	0.69	6.36	—	0.87	0.08	—
LBV0084	isohemiphloin	EQHT	1.19	0.14	—	1.12	0.16	—	0.39	0.88	—
LBV0085	prunin	EQHT	1.22	0.02	D	1.10	0.02	D	0.06	0.84	—
LBV0086	naringenin	EQHT	1.16	3.34	U	0.24	1.13	—	1.12	2.97	U

1) FSL: 酚酸类 Phenolic acids; XDS: 香豆素 Coumarin; SWJ: 生物碱 Alkaloid; HQS: 花青素 Anthocyanin; HT: 黄酮 Flavone; EQHT: 二氢黄酮 Flavanone; HTC: 黄酮醇 Flavonol; CET: 查尔酮 Chalcone. DM1: 龙牙百合与宝兴百合间的差异代谢物 Differential metabolites between *Lilium brownii* var. *viridulum* Baker and *L. duchartrei* Franch.; DM2: 龙牙百合与岷江百合间的差异代谢物 Differential metabolites between *L. brownii* var. *viridulum* and *L. regale* Wilson; DM3: 岷江百合与宝兴百合间的差异代谢物 Differential metabolites between *L. regale* and *L. duchartrei*. VIP: 变量重要性投影值 Variable importance in projection; FC: 差异倍数 Fold change. U: 显著上调 Significantly up-regulated; D: 显著下调 Significantly down-regulated; —: 无显著差异 No significant difference.

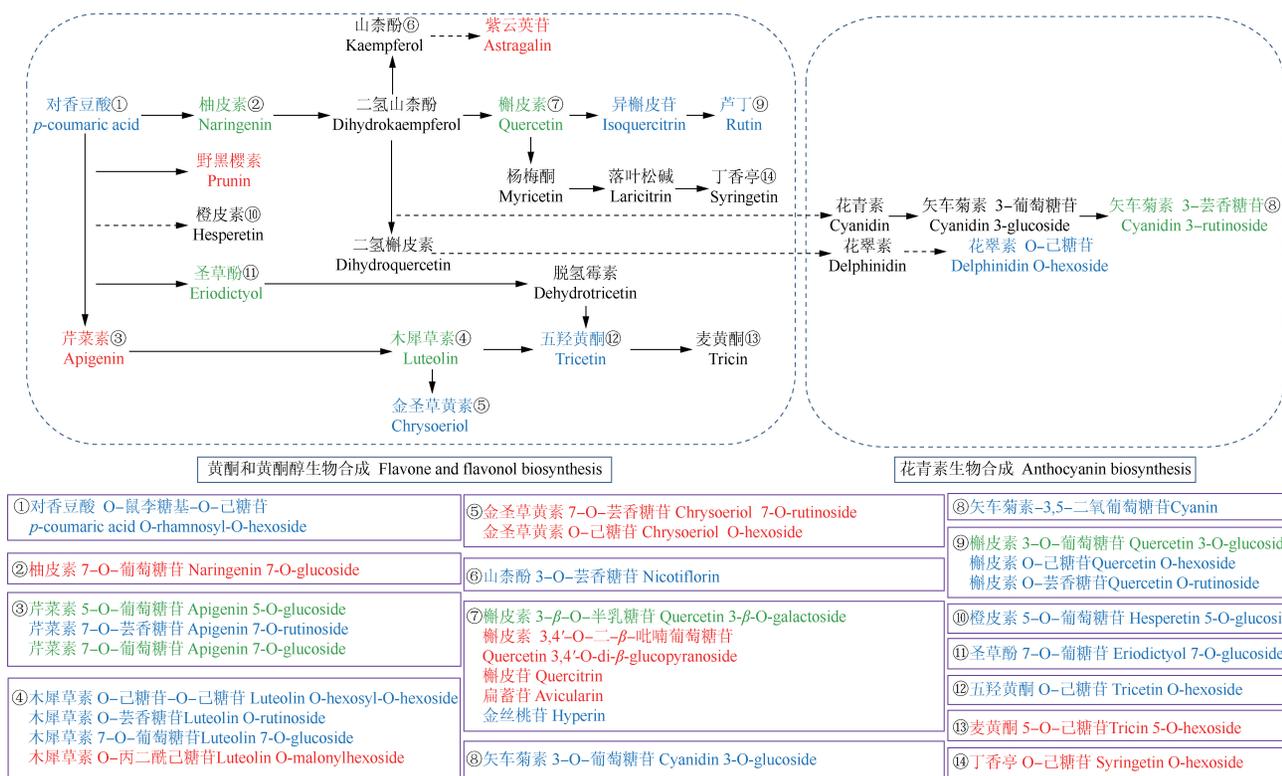


蓝色、黄色和紫色圆分别表示 LY 与 BX、LY 与 MJ 以及 MJ 与 BX 间的差异代谢物,重叠部分表示不同组间共同的差异代谢物 Blue, yellow, and purple circles indicate differential metabolites between LY and BX, LY and MJ, and MJ and BX respectively, and overlaps indicate common differential metabolites among different groups. LY: 龙牙百合 *Lilium brownii* var. *viridulum* Baker; BX: 宝兴百合 *L. duchartrei* Franch.; MJ: 岷江百合 *L. regale* Wilson. 数字表示差异代谢物数量 The numbers indicate number of differential metabolites.

图 2 3 种百合属植物鳞茎甲醇提取物中黄酮类及相关化合物的差异代谢物韦恩图
Fig. 2 Venn map of differential metabolites of flavonoids and related compounds in methanol extracts from bulbs of three *Lilium* species

2.4.2 黄酮类及相关化合物的功能注释和富集分析 KEGG 聚类结果表明:与龙牙百合相比,宝兴百合和岷江百合鳞茎甲醇提取物中黄酮类及相关化合物主要富集在黄酮、黄酮醇、花青素、酚酸类和苯丙素的生物合成通路,结果见图 3 和图 4。

2.4.2.1 与黄酮和黄酮醇生物合成有关的黄酮类及相关化合物 由图 3 可见:与花青素生物合成通路相比,黄酮和黄酮醇生物合成通路富集的黄酮类及相关化合物较多(37 种),其中,紫云英苷、槲皮素 3,4'-O-二-β-吡喃葡萄糖苷、槲皮苷、扁蓄苷、木犀草素 O-丙二酰己糖苷、金圣草黄素 7-O-芸香糖苷、金圣草黄素 O-己糖苷、麦黄酮 5-O-己糖苷、丁香亭 O-己糖苷、野黑樱素、芹菜素和柚皮素 7-O-葡萄糖苷 12 种化合物主要积累在龙牙百合中,槲皮素、木犀草素、圣草酚、柚皮素、槲皮素 3-O-葡萄糖苷、芹菜素 5-O-葡萄糖苷、芹菜素 7-O-葡萄糖苷和槲皮素 3-



红色、绿色和蓝色分别示主要积累在龙牙百合、宝兴百合和岷江百合中的黄酮类及相关化合物,紫色框示 KEGG 未注释的黄酮类及相关化合物衍生物 Red, green, and blue show the flavonoids and related compounds mainly accumulated in *Lilium brownii* var. *viridulum* Baker, *L. duchartrei* Franch., and *L. regale* Wilson respectively, and the purple boxes show the flavonoids and related compounds derivatives unannotated by KEGG. 实线箭头表示化合物间有直接关系,虚线箭头表示化合物间有间接关系或关系未知 Solid arrows indicate direct relationships between compounds, and dotted arrows indicate indirect or unknown relationships between compounds.

图 3 3 种百合属植物鳞茎甲醇提取物中富集到黄酮、黄酮醇和花青素生物合成通路的黄酮类及相关化合物
Fig. 3 Flavonoids and related compounds enriched in biosynthesis pathways of flavone, flavonol, and anthocyanin in methanol extracts from bulbs of three *Lilium* species

β -O-半乳糖苷 8 种化合物主要积累在宝兴百合中, 芦丁等其他 17 种化合物主要积累在岷江百合中。岷江百合鳞茎中富集到黄酮和黄酮醇生物合成通路的 15 种黄酮类及相关化合物相对含量与龙牙百合相比显著上调, 而宝兴百合中富集到该通路的黄酮类及相关化合物相对含量与龙牙百合相比大部分显著下调或无显著差异, 而金圣草黄素 7-O-芸香糖苷的表达在宝兴百合和岷江百合中均显著下调。值得注意的是, 槲皮素 3,4'-O-二- β -吡喃葡萄糖苷、槲皮苷、芹菜素、金圣草黄素 O-己糖苷和麦黄酮 5-O-己糖苷虽然主要积累在龙牙百合中, 但其相对含量与宝兴百合和岷江百合均无显著差异。

2.4.2.2 与花青素生物合成有关的黄酮类及相关化合物 由图 3 还可见: 3 种百合属植物中花翠素 O-己糖苷、矢车菊素 3-O-葡萄糖苷、矢车菊素 3-芸香糖苷和矢车菊素 3,5-二氧葡萄糖苷 4 种花青素均富

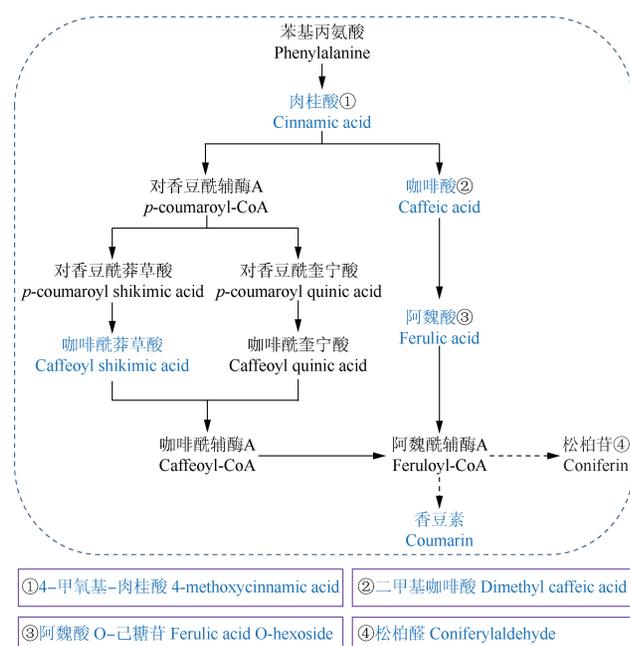
集到花青素生物合成通路。与龙牙百合相比, 岷江百合中上述 4 种花青素相对含量显著上调, 而宝兴百合中这 4 种花青素相对含量无显著差异。

2.4.2.3 与酚酸类和苯丙素生物合成有关的黄酮类及相关化合物 由图 4 可见: 3 种百合属植物鳞茎中富集到酚酸类和苯丙素生物合成通路的黄酮类及相关化合物有 9 种, 这 9 种化合物主要积累在岷江百合中。与龙牙百合相比, 岷江百合中除二甲基咖啡酸和阿魏酸 O-己糖苷相对含量无显著差异外, 其他富集到该生物合成通路的黄酮类及相关化合物相对含量均显著上调, 而宝兴百合中除咖啡酰莽草酸和香豆素相对含量显著上调外, 其他黄酮类及相关化合物相对含量与龙牙百合无显著差异。

3 讨 论

本研究中, 龙牙百合、岷江百合和宝兴百合鳞茎甲醇提取物均有较强的抗氧化活性, 且从强到弱依次为岷江百合、龙牙百合、宝兴百合, 其中, 岷江百合鳞茎甲醇提取物中总酚、总黄酮和总黄烷醇含量以及 DPPH·清除能力和铜离子还原能力均显著 ($P < 0.05$) 高于龙牙百合和宝兴百合, 与胡悦等^[20]关于岷江百合抗氧化活性较强的研究结果相吻合。宝兴百合的总酚和总黄烷醇含量虽显著低于龙牙百合, 但其总黄酮含量和抗氧化活性与龙牙百合无显著差异, 说明岷江百合和宝兴百合虽然未被《中华人民共和国药典》收录, 但其总黄酮含量和抗氧化活性较高, 有较大开发潜力。相关性分析结果表明: 3 种百合属植物鳞茎甲醇提取物中总酚含量、总黄酮含量、总黄烷醇含量、DPPH·清除能力和铜离子还原能力间均呈极显著 ($P < 0.01$) 正相关。推测黄酮类及相关化合物对 3 种百合属植物抗氧化活性有重要作用。

为进一步探究 3 种百合属植物抗氧化活性差异的原因, 本研究对 3 种百合属植物鳞茎甲醇提取物中黄酮类及相关化合物进行了分析和比较, 共检测到 86 种黄酮类及相关化合物。与龙牙百合相比, 宝兴百合 18 种显著上调的差异代谢物中, 差异倍数最大的是槲皮素 3-O-葡萄糖苷, 其在宝兴百合中的相对含量是在龙牙百合中的 245.64 倍; 岷江百合 38 种显著上调的差异代谢物中, 差异倍数最大的是异鼠李素 O-己糖苷, 其在岷江百合中的相对含量是龙牙百合中的 132.52 倍。异鼠李素衍生物具有非常高的抗氧



蓝色示主要积累在岷江百合中的黄酮类及相关化合物, 紫色框示 KEGG 未注释的黄酮类及相关化合物衍生物 Blue shows the flavonoids and related compounds mainly accumulated in *Lilium regale* Wilson, and the purple boxes show the flavonoids and related compounds derivatives unannotated by KEGG. 实线箭头表示化合物间有直接关系, 虚线箭头表示化合物间有间接关系或关系未知 Solid arrows indicate direct relationships between compounds, and dotted arrows indicate indirect or unknown relationships between compounds.

图 4 3 种百合属植物鳞茎甲醇提取物中富集到酚酸类和苯丙素生物合成通路的黄酮类及相关化合物

Fig. 4 Flavonoids and related compounds enriched in phenolic acids and phenylpropanoid biosynthesis pathway in methanol extracts from bulbs of three *Lilium* species

化活性, 因为其 C2-C3 双键决定杂环共面性, 并通过电子离域在所有三环体系中参与自由基稳定, 推测异鼠李素 O-己糖苷可能在岷江百合抗氧化活性中发挥了重要作用。此外, 查尔酮衍生物由于 B 环上的羟基而具有较高的抗氧化性能^[21]; 与岷江百合和宝兴百合相比, 龙牙百合中 4 种黄酮类及相关化合物相对含量显著上调, 分别为金圣草黄素 7-O-芸香糖苷、丁香亭 O-己糖苷、柚皮素 7-O-葡萄糖苷和野黑樱素。

黄酮类化合物是一种生物活性化合物, 天然存在于植物中, 约占人体每日多酚总摄入量的 2/3^[22]。花青素作为重要的抗氧化物质, 有助于保护植物免受氧化损伤^[23]。与龙牙百合相比, 岷江百合中富集到花青素生物合成通路上的 4 种花青素相对含量均显著上调, 可能是岷江百合鳞茎甲醇提取物抗氧化活性较高的原因之一。黄酮和黄酮醇是黄酮类化合物的重要成分, 具有很强的抗氧化活性。3 种百合属植物富集到黄酮和黄酮醇生物合成通路上的黄酮类及相关化合物接近一半主要积累在岷江百合中, 且与龙牙百合相比, 岷江百合中大部分黄酮类及相关化合物相对含量显著上调, 而宝兴百合富集到该通路的黄酮类及相关化合物相对含量与龙牙百合相比大部分显著下调或无显著差异, 岷江百合中这些特异性上调的黄酮和黄酮醇化合物可能是其抗氧化活性显著高于龙牙百合和宝兴百合的原因。与龙牙百合相比, 黄酮和黄酮醇化合物中, 岷江百合中有 6 种槲皮素及其衍生物相对含量显著上调, 而宝兴百合中分别有 2 和 4 种槲皮素及其衍生物相对含量显著上调和下调, 可能是供试 3 种百合属植物中岷江百合鳞茎甲醇提取物的抗氧化活性最高、宝兴百合鳞茎甲醇提取物的抗氧化活性最低的原因之一。虽然富集到黄酮和黄酮醇生物合成通路上的黄酮类代谢物有 12 种主要积累在龙牙百合中, 其中, 金圣草黄素 7-O-芸香糖苷、丁香亭 O-己糖苷、柚皮素 7-O-葡萄糖苷和野黑樱素与宝兴百合和岷江百合相比均显著上调, 紫云英苷和扁蓄苷与宝兴百合相比显著上调, 木犀草素 O-丙二酰己糖苷与岷江百合相比显著下调, 其余化合物无显著差异。Celik 等^[24]的研究表明: 槲皮素比芦丁和柚皮苷等黄酮类化合物具有更强的抗氧化能力。苯丙素因其具有强抗氧化性和清除自由基的特性, 在植物抵御生物胁迫和非生物胁迫中发挥了重要作用^[25]。富集到酚酸类和苯丙素生物合成通路上的 9 种黄酮类及

相关化合物均主要积累在岷江百合中, 且除二甲基咖啡酸和阿魏酸 O-己糖苷与龙牙百合无显著差异, 其他黄酮类及相关化合物相对含量均显著上调, 说明岷江百合中酚酸类、苯丙素及其衍生物的存在可能是其抗氧化活性强的原因之一^[26]。

4 结 论

综上所述, 龙牙百合、岷江百合和宝兴百合鳞茎甲醇提取物的抗氧化活性均较强, 其中, 岷江百合的抗氧化活性最强。本研究首次应用 UPLC-MS/MS 和广泛靶向代谢组学方法, 从上述 3 种百合属植物鳞茎甲醇提取物中共鉴定出 86 种黄酮类及相关化合物, 包括黄酮类 67 种、酚酸类 14 种、香豆素 4 种和生物碱 1 种, 其中黄酮类包括花青素 4 种、黄酮 44 种、二氢黄酮 12 种、黄酮醇 5 种和查尔酮 2 种。3 种百合属植物的黄酮类及相关化合物差异较大, 主要富集于黄酮、黄酮醇、花青素、酚酸类和苯丙素生物合成通路上。总体上看, 与龙牙百合相比, 岷江百合富集到花青素、黄酮和黄酮醇生物合成通路上的黄酮类及相关化合物相对含量显著上调, 而在宝兴百合中其相对含量显著下调或无显著差异; 9 种富集到酚酸类和苯丙素化合物生物合成通路上的黄酮类及相关化合物主要积累在岷江百合中。推测酚酸类、苯丙素、花青素和异鼠李素 O-己糖苷的积累是岷江百合鳞茎甲醇提取物中总黄酮含量高且抗氧化活性强的原因, 金圣草黄素 7-O-芸香糖苷、丁香亭 O-己糖苷、柚皮素 7-O-葡萄糖苷和野黑樱素的积累是龙牙百合抗氧化活性较强的原因。综合上述分析认为, 岷江百合具有较大的开发利用潜力。

参考文献:

- [1] WU Z Y, REVEN P H. Flora of China: Vol. 24 [M]. Beijing: Science Press, 2000, 24: 135-149.
- [2] 李润根, 却志群, 卢其能, 等. 食用百合种质创制及 F₁ 代杂种鉴定 [J]. 湖南农业大学学报 (自然科学版), 2015, 41 (6): 641-646.
- [3] 李润根, 曾慧兰, 卢其能, 等. 百合枯萎病菌 *Fusarium commune* 的鉴定及其对杀菌剂敏感性研究 [J]. 园艺学报, 2021, 48 (1): 162-172.
- [4] JIN L, ZHANG Y, YAN L, et al. Phenolic compounds and antioxidant activity of bulb extracts of six *Lilium* species native to China [J]. Molecules, 2012, 17 (8): 9361-9378.
- [5] ABAD-GARCÍA B, BERRUETA L A, GARMÓN-LOBATO S, et

- al. A general analytical strategy for the characterization of phenolic compounds in fruit juices by high-performance liquid chromatography with diode array detection coupled to electrospray ionization and triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(28): 5398–5415.
- [6] 张黄琴, 严 辉, 钱大玮, 等. 不同产地百合药材中8种活性成分的分析与评价[J]. *中国中药杂志*, 2017, 42(2): 311–318.
- [7] 郑冉冉, 吴景芝, 谷志佳, 等. 玫瑰香味玫红百合和橙香味紫红花滇百合的花香成分研究[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2021, 47(1): 32–42.
- [8] 赵康宏, 周 峰, 严思恩, 等. 基于HPLC-Q-TOF-MS和HS-SPME-GC-MS法分析龙牙百合中的化合物[J]. *天然产物研究与开发*, 2020, 32(8): 1331–1342.
- [9] SAITO K, YONEKURA-SAKAKIBARA K, NAKABAYASHI R, et al. The flavonoid biosynthetic pathway in *Arabidopsis*: structural and genetic diversity[J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2013, 72: 21–34.
- [10] WANG F, CHEN L, CHEN H, et al. Analysis of flavonoid metabolites in citrus peels (*Citrus reticulata* “Dahongpao”) using UPLC-ESI-MS/MS[J]. *Molecules*, 2019, 24(15): 2680.
- [11] JING L, YANG P, YANG P, et al. Analysis of flavonoid metabolites in buckwheat leaves using UPLC-ESI-MS/MS [J]. *Molecules*, 2019, 24(7): 1310.
- [12] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2020版(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 137–138.
- [13] 王 乐, 王嘉琪, 卢绍闯, 等. 不同溶剂提取穆子多酚的组分分析及其稳定性研究[J]. *食品科技*, 2020, 45(8): 204–210.
- [14] 何书美, 刘敬兰. 茶叶中总黄酮含量测定方法的研究[J]. *分析化学*, 2007, 35(9): 1365–1368.
- [15] 聂继云, 吕德国, 李 静, 等. 22种苹果种质资源果实类黄酮分析[J]. *中国农业科学*, 2010, 43(21): 4455–4462.
- [16] DUDONNÉ S, VITRAC X, COUTIÈRE P, et al. Comparative study of antioxidant properties and total phenolic content of 30 plant extracts of industrial interest using DPPH, ABTS, FRAP, SOD, and ORAC assays[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(5): 1768–1774.
- [17] 周海玲, 马 麟, 易智彪. 基于三种体外抗氧化方法对白木香种子抗氧化能力的研究[J]. *中国医药导报*, 2016, 13(22): 12–15.
- [18] ZHOU T, LUO X, ZHANG C, et al. Comparative metabolomic analysis reveals the variations in taxoids and flavonoids among three *Taxus* species[J]. *BMC Plant Biology*, 2019, 19(1): 529.
- [19] 赵 君, 徐剑文, 刘剑光, 等. 观赏向日葵不同花色物质组成的靶标代谢组学分析[J]. *南京农业大学学报*, 2021, 44(3): 437–446.
- [20] 胡 悦, 杜运鹏, 张 梦, 等. 12种百合主要营养成分和活性成分的分析评价[J]. *天然产物研究与开发*, 2019, 31(2): 292–298.
- [21] MOALIN M, VAN STRIJDONCK G P F, BECKERS M, et al. A planar conformation and the hydroxyl groups in the B and C rings play a pivotal role in the antioxidant capacity of quercetin and quercetin derivatives[J]. *Molecules*, 2011, 16(11): 9636–9650.
- [22] SEBASTIAN R S, ENNS C W, GOLDMAN J D, et al. New, publicly available flavonoid data products: valuable resources for emerging science[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2017, 64: 68–72.
- [23] NAGATA T, TODORIKI S, MASUMIZU T, et al. Levels of active oxygen species are controlled by ascorbic acid and anthocyanin in *Arabidopsis*[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(10): 2992–2999.
- [24] CELIK H, ARINÇ E. Evaluation of the protective effects of quercetin, rutin, naringenin, resveratrol and trolox against idarubicin-induced DNA damage [J]. *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 2010, 13(2): 231–241.
- [25] KORKINA L G. Phenylpropanoids as naturally occurring antioxidants: from plant defense to human health[J]. *Cellular and Molecular Biology*, 2007, 53(1): 15–25.
- [26] 何良波, 孙凤娟, 姜丽娜, 等. 4种单糖苯丙素苷类化合物的体外抗氧化作用及抑菌活性的研究[J]. *时珍国医国药*, 2011, 22(3): 615–616.

(责任编辑: 张明霞)