

李品种资源果实抗氧化活性分析

马小雪,章秋平,刘威生*,刘宁,张玉萍,徐铭,刘硕,张玉君

(辽宁省果树科学研究所,辽宁营口 115009)

摘要:【目的】为李种质资源功能物质的科学评价与高抗氧化活性种质筛选提供基础数据。【方法】对李7个主要种和5份李杏杂交种等59份代表种质的清除DPPH自由基能力、清除ABTS自由基能力、还原Fe³⁺能力(FRAP)和总酚含量进行检测。【结果】供试品种的抗氧化活性和总酚含量变异丰富,果实抗氧化活性与总酚含量呈显著相关,且不同种间或类型间存在显著差异。其中,美洲李(*P. americana*)的抗氧化活性和总酚含量显著高于其他种,栽培欧洲李(*P. domestica*)的抗氧化活性和总酚含量最低。不同颜色李品种抗氧化活性和总酚含量差异不显著。抗氧化活性和总酚含量均值最大的是红色和紫红色品种,最低的是绿色品种。抗氧化活性和总酚含量较高的中国李品种有‘美丽李’‘奎丽’‘蜜李’‘紫玉’和‘绥李3号’。【结论】李种质间抗氧化活性和总酚含量变异非常丰富;不同种或果实着色的李种质抗氧化活性存在一定的差异。

关键词:李;品种资源;抗氧化活性;总酚;果实着色

中图分类号:S662.2

文献标志码:A

文章编号:1009-9980(2019)03-0277-09

Antioxidant capacity in fruits of cultivar resources of genus *Prunus*

MA Xiaoxue, ZHANG Qiuping, LIU Weisheng*, LIU Ning, ZHANG Yuping, XU Ming, LIU Shuo, ZHANG Yujun

(Liaoning Institute of Pomology, Yingkou 115009, Liaoning, China)

Abstract: 【Objective】Antioxidant capacity of fruit has been confirmed to improve health and prevent many kinds of cancers and aging-related illness of people. Breeding fruit varieties with high antioxidant capacity is one of the most important aims of breeders. Plums are so riched in chemicals of high antioxidant capacity such as polyphenols and flavonoids that are more and more popular. Evaluation of the antioxidant level of plum resources is fundamental work for breeding plum varieties with high polyphenols and antioxidant capacity. The aim of our study is to provide basic data for further evaluation of antioxidant capacity of plum resources, and to select plum germplasm resources with high antioxidant capacity and phenolic contents. 【Methods】The total antioxidant capacity (TAC) and total phenolic content (TPC) of 59 accessions of plum including 7 *Prunus* species, that is, *P. salicina*, *P. simonii*, *P. domestica*, *P. americana*, *P. nigra*, *P. cerasifera*, and *P. spinosa*, four wild types of *P. domestica* and five *P. salicina* hybrids with different colors were analyzed. All the plum materials were sampled in Chinese Germplasm Repository for Plums and Apricots (Xiongyue town, Liaoning province) in 2015 during ripening period. The flesh (with skin) was separated from kernel, and then was cut up and was mixed. The samples were stored under -80 °C in ultra-low temperature freezer. TAC was analyzed using the following 3 methods: 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical scavenging capacity (DPPH), trolox equivalent antioxidant capacity (ABTS) and ferric ion reducing antioxidant power (FRAP). TPC was detected by Folin-Ciocalteu method. 【Results】The plum resources had a wide range of TAC and TPC. The range of TAC

收稿日期:2018-06-04 接受日期:2018-12-05

基金项目:农业部物种品种资源保护项目(111821301354052003);国家科技资源共享服务平台项目(NICGR2018-56);辽宁省北方果树资源与育种重点实验室(2018103002)

作者简介:马小雪,女,硕士,研究方向果树种质资源评价。Tel:0417-7032892, E-mail:15940760242@163.com

*通信作者 Author for correspondence. Tel:0417-7032892, E-mail:wslilaas@163.com

(DPPH) was 4.58-17.36 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, and the most accessions of the cultivars were in the range of 9-10 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. The range of TAC (ABTS) was 4.04-24.17 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, while TAC (FRAP) range was 9.74-75.61 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. The TAC (FRAP) value was most in 10-35 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (43 accessions). The range of TPC was 60.42-469.89 $\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$, and the most accessions(46 accessions) were in the range of 75-250 $\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$. ‘Meiguoniuxinli’ had the highest DPPH and ABTS value among all the samples, and ‘wolf’ had the highest FRAP. While ‘Sloes 1#’ had the lowest DPPH and ABTS and ‘Loyer’ had the lowest FRAP. *P. domesitica* had the greatest variability among all the species. The highest value of TAC measured by DPPH, ABTS and FRAP, and TPC value were 3.64 times, 3.69 times, 5.59 times and 4.33 times higher than that of the lowest values separately. It was found in our study that TAC had significant correlation with TPC measured using DPPH, ABTS and FRAP method, with r^2 were 0.913, 0.934 and 0.930. *P. americana* had the highest TPC and TAC while *P. domesitica* had the lowest, however, the wild types of *P. domesitica* had higher TPC and TAC which was only lower than those of *P. americana*. The differences of TPC and TAC between *P. salicina* and *P. salicina* hybrids were not significant. The order of DPPH and TPC contents in plums of different colors were: red > purple red > blue black > orange > purple black > green, the ABTS sequences were: red > purple red > orange > blue black > purple black > green, while the order of FRAP were red > purple red > blue black > purple black > orange > green. In our study, TPC and TAC of different colors in different species were also measured. In *P. domesitica* (including wide type of *P. domesitica*), the first two accessions with higher TPC and TAC were blue black and purple black plums, while in *P. salicina* (including *P. simonii* and *P. salicina* hybrid), the top two accessions with higher were purple red and red, and the green fruits had the lowest level. However, the differences of TPC and TAC among different resources with different colors were not significant. The range of TAC of fruits of *P. salicina* was 6.90-17.35 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (DPPH), 7.23-23.69 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (ABTS) and 12.25-63.64 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (FRAP), while the range of TPC was 86.64-368.28 $\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$. The cultivars with high TPC and TAC were ‘Beauty’ ‘Kuili’ ‘Ziyu’ and ‘Suili#3’, their FRAP values were over 44% higher than the average, and their TPC were over 43% higher than the average. On the other hand, ‘Haichengpingguoli’ ‘Keyoow’ and ‘Mutianli’ had lower TAC and TPC. TPC of ‘Beauty’ (368.28 $\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$) was about 3.6 times higher than that of ‘Haichengpingguoli’ (102.28 $\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$).

【Conclusion】Plums of different types and species had a wide range of TAC and TPC. Fruits of *P. americana* had the highest content of TPC and TAC, while fruits of *P. domesitica* had the lowest. However, the wide type of *P. domesitica* also had the higher content of TPC and TAC. There was no significant differences in the contents of TPC and TAC among fruits of different colors. But the fruits with dark color or skin in the same species had relative higher level of TAC and TPC. In *P. salicina*, the varieties of ‘Beauty’ ‘Kuili’ ‘Mili’ ‘Ziyu’ and ‘Suili#3’ had higher TPC and TAC.

Key words: *Prunus*; Cultivar resources; TAC; TPC; Fruit color

李属蔷薇科(Rosaceae)李属(*Prunus*)植物。全世界李植物有30余个种,我国现有中国李(*P. salicina*)、杏李(*P. simonii*)、欧洲李(*P. domesitica*)、美洲李(*P. americana*)、加拿大李(*P. nigra*)、櫻桃李(*P. cerasifera*)、乌苏里李(*P. ussuriensis*)和黑刺李(*P. spinosa*)共8个种。“国家果树种质熊岳李杏圃”收集了以上8个种,共计600余份品种资源,是非常丰富的育种材料资源库。

水果的抗氧化活性一直被认为可以促进人们身体健康并预防多种癌症和与衰老相关的疾病^[1],果树和作物育种者积极培育具有高抗氧化活性的功能品种植物^[2],李果实中含有许多具有强抗氧化活性的物质,如类黄酮和酚酸等酚类物质^[3],其保健作用越来越被人们认可和接受。有研究表明,蓝莓是抗氧化活性最强的水果,然而红肉李的抗氧化水平与蓝莓相当^[4-6]。Cevallos-Casals等^[4]的研究结果表明,红肉

李鲜果的抗氧化活性可达蓝莓的91%,而制干后抗氧化活性要比蓝莓高出36%。李中总酚含量与抗氧化活性呈显著相关,并且酚类物质对抗氧化活性的贡献率要远远高于维生素C或类胡萝卜素等其他物质^[7-9]。

酚类物质是育种目标中越来越被重视的一个因素,但是有关李抗氧化活性物质和能力的评价研究较少。张静茹等^[10]仅对野生樱桃李(*Prunus cerasifera*)果实多酚多样性进行了分析;陆致成等^[11]以8个李品种为试材,分析李果实酚类物质组分及含量,但有关李抗氧化活性能力的评价研究较少。由于对

李抗氧化活性的研究比较少、涉及的材料范围较窄,很难为李功能性品质育种提供丰富的原始材料。笔者通过检测7个李物种种质资源的抗氧化活性和总酚含量的变异性,旨在为李种质资源功能物质的科学评价与高抗氧化活性种质筛选提供基础数据。

1 材料和方法

1.1 试验材料

供试材料为李主要种典型品种资源,共计59份,均采自“国家果树种质熊岳李杏圃”(辽宁熊岳)(表1)。于2015年果实成熟期,每个品种选3株,单

表1 供试品种

Table 1 Tested cultivars

种名 Species	品种份数 Accessions	品种名称 Cultivar name
中国李 <i>P. salicina</i>	27	纯种中国李:1. 芒果李(河北);2. 长李15(吉林);3. 奎丰(新疆);4. 奎丽(新疆);5. 美丽李(美国);6. 紫云五月李(贵州);7. 早生月光(日本);8. 铜盘李(广东);9. 上海芙蓉李(上海);10. 奉化李(浙江);11. 紫玉(上海);12. 绥李3号(黑龙江);13. 固安桃李(河北);14. 广东红李(广东);15. 复县香蕉李(辽宁);16. 青奈(福建);17. 贵阳(日本);18. 海城苹果李(辽宁);19. 牡丹李(黑龙江);20. 田坎麻李(四川);21. 蜜李(浙江);22. 平顶香(河北);23. 怀来平顶香(山东)。国外引进中国李:24. 册亨鸡血李(贵州);25. 蜜桔李(美国);26. 美国大李(美国);27. 奥本琥珀(美国) <i>P. salicina</i> : 1. Mangguoli (Hebei); 2. Changli#15 (Jilin); 3. Kuifeng (Xinjiang); 4. Kuili (Xinjiang); 5. Beauty (United States); 6. Ziyunwuyueli (Guizhou); 7. Gecko wase (Japan); 8. Tongpanli (Guangdong); 9. Shanghai furongli (Shanghai); 10. Fenghuali (Zhejiang); 11. Ziyu (Shanghai); 12. Suili 3# (Heilongjiang); 13. Gu'antaoli (Hebei); 14. Guangdonghongli (Guangdong); 15. Fuxianxiangjiaoli (Liaoning); 16. Qingnai (Fujian); 17. Keyoow (Japan); 18. Haichengpingguoli (Liaoning); 19. Mutianli (Heilongjiang); 20. Tiankanmali (Sichuan); 21. Mili (Zhejiang); 22. Pingdingxiang (Hebei); 23. Huailaipingdingxiang (Shandong); <i>P. salicina</i> hybrid: 24. Cehengjixueli (Guizhou); 25. Satsuma (United States); 26. Freedom (United States); 27. AU-Amber (United States)
李杏杂种 Plumcot	5	1. 泰安杏梅(山东);2. 李密杏(河南);3. 郟城杏梅(山东);4. 李梅杏(湖北);5. 美国李杏(美国) 1. Tai'anxingmei (Shandong); 2. Limixing (Henan); 3. Tanchengxingmei (Shandong); 4. Limeixing (Hubei); 5. Meiguolixing (United States)
杏李 <i>P. simonii</i>	5	1. 香扁李1#(河北);2. 香扁李2#(辽宁);3. 香蕉李(河北);4. 黄牛心李(河北);5. 扁艳(河北) 1. Xiangbianli 1# (Hebei); 2. Xiangbianli 2# (Liaoning); 3. Xiangjiaoli (Hebei); 4. Huangniuxin (Hebei); 5. Bianyan (Hebei)
欧洲李 <i>P. domesitica</i>	11	1. 鲁耶尔(美国);2. 甜梅李(美国);3. 大玫瑰(法国);4. 耶鲁尔(美国);5. 理查德早生(美国);6. 猫眼(美国);7. 冰糖(法国);8. 斯顿莱(美国);9. 但丁(法国);10. 欧提丝(美国);11. 李8(美国) 1. Loyer (United States); 2. Tianmeili (United States); 3. Great Rose (France); 4. Yeluer (United States); 5. Richard Early (United States); 6. Moyer (United States); 7. Ice Sugar (France); 8. Sidunlai (United States); 9. Danding (France); 10. Otis (United States); 11. Li 8# (United States)
野生欧洲李 Wild type of <i>P. domesitica</i>	3	1. 新疆1#(新疆);2. 新疆2#(新疆);3. 新疆3#(新疆) 1. Xinjiang 1# (Xinjiang); 2. Xinjiang 2# (Xinjiang); 3. Xinjiang 3# (Xinjiang)
美洲李 <i>P. americana</i>	2	1. 美国牛心李(美国);2. 狼(加拿大) 1. Meiguoniuxinli (United States); 2. Wolf (Canada)
加拿大李 <i>P. nigra</i>	1	1. 尼哥拉(加拿大) 1. Nigra (Canada)
樱桃李 <i>P. cerasifera</i>	3	1. 大果001(新疆);2. 红果樱桃李(北京);3. 黄果樱桃李(黑龙江) 1. Daguo 001 (Xinjiang); 2. Hongguoyingtaoli (Beijing); 3. Huangguoyingtaoli (Heilongjiang)
黑刺李 <i>P. spinosa</i>	2	1. 黑刺李1#(捷克);2. 黑刺李2#(捷克) 1. Sloes 1# (Czech); 2. Sloes 2# (Czech)

株作为1次重复,每次重复即每株取3个果实。果肉(带皮)与果核分离后,切碎混匀,用锡箔纸包裹并置于-80℃超低温冰箱中冷冻保存备用。

将李果实样品(果皮+果肉)冷冻研磨后,称取10 g,用80%(φ)甲醇水溶液定容50 mL提取,提取

液在4℃条件下过夜培养后,10 000 r·min⁻¹,4℃条件下离心20 min,取上清液备用。

1.2 抗氧化活性测定方法

采取DPPH·自由基清除法(2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical scavenging capacity)、ABTS·自由

基清除法(trolox equivalent antioxidant capacity)、还原 Fe^{3+} 能力(ferric ion reducing antioxidant power)3种体外抗氧化活性测定方法比较李果实抗氧化能力(total antioxidant capacity, TAC)。

1.2.1 清除 DPPH \cdot 自由基能力测定方法(DPPH) 参照 Thaipong 等^[12]的方法加以改进。试验前精确称取 20 mg DPPH 溶于适量甲醇中,定容至 500 mL,现配现用。以 Trolox 甲醇溶液为对照品,取稀释一定倍数的所得样品或对照品溶液(0、25、50、100、200、400、800 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)100 μL ,加入 3.9 mL DPPH,37 $^{\circ}\text{C}$ 避光反应 60 min,测定 515 nm 波长处吸光度。以 Trolox 浓度为横坐标,吸光值为纵坐标作标准曲线,根据标准曲线计算样品清除 DPPH 自由基能力,即 DPPH 值,结果以每 g 样品中 Trolox 质量摩尔浓度表示($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)。

1.2.2 清除 ABTS $^{\cdot+}$ 自由基能力测定方法(ABTS) 参照 Thaipong 等^[12]的方法,分别配置 7.4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ABTS 以及 2.6 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 过硫酸钾水溶液,临用前等体积混合,37 $^{\circ}\text{C}$ 避光反应 12 h,配成 ABTS 贮备液,稀释 27 倍后使用,贮备液可保存 1 周,稀释液现配现用。以 Trolox 为对照品,取稀释一定倍数后的 1.1 所得样品或对照品溶液(0、25、50、100、200、400、800 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)100 μL ,加入 3.0 mL ABTS 反应液,37 $^{\circ}\text{C}$ 避光反应 60 min 后于 734 nm 处测吸光度。以 Trolox 浓度为横坐标,吸光值为纵坐标作标准曲线,根据标准曲线计算样品清除 ABTS 自由基能力,即 ABTS 值,结果以每 g 样品中 Trolox 质量摩尔浓度表示($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)。

1.2.3 还原 Fe^{3+} 能力测定方法(FRAP) 在 Thaipong 等^[12]的方法基础上加以改进,以 40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 为溶剂配置 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ TPTZ 溶液,20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_3 水溶液,300 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸钠缓冲液(乙酸调整至 pH=3.6),临用前三者以 1:1:10(V:V:V)混合得 FRAP,现配现用。以 FeSO_4 水溶液为对照品,取稀释一定倍数后的 1.1 所得样品或对照品溶液(0、50、100、300、500、1 000、1 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)100 μL ,加入 3.0 mL FRAP 反应液,37 $^{\circ}\text{C}$ 避光反应 1 h 后于 595 nm 处测吸光度。以 FeSO_4 浓度为横坐标,吸光值为纵坐标作标准曲线,根据标准曲线计算样品还原 Fe^{3+} 能力,结果以每 g 样品中 FeSO_4 质量摩尔浓度表示($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$),FRAP 值越大表明由抗氧化物质还原三价铁生成的二价铁越多,即样品抗氧化活性越强。

1.3 总酚含量测定(total phenolic content ,TPC)

采用 Folin-Ciocalteu 法^[13],用没食子酸作标准曲线,结果表示为每 100 g 样品中含有的没食子酸等效物的克数(w)。

1.4 数据统计分析方法

应用 SPSS 22.0 软件进行方差分析和多重比较。

2 结果与分析

2.1 李供试品种抗氧化活性及总酚含量范围

从图 1 可以看出,供试李品种的抗氧化活性和

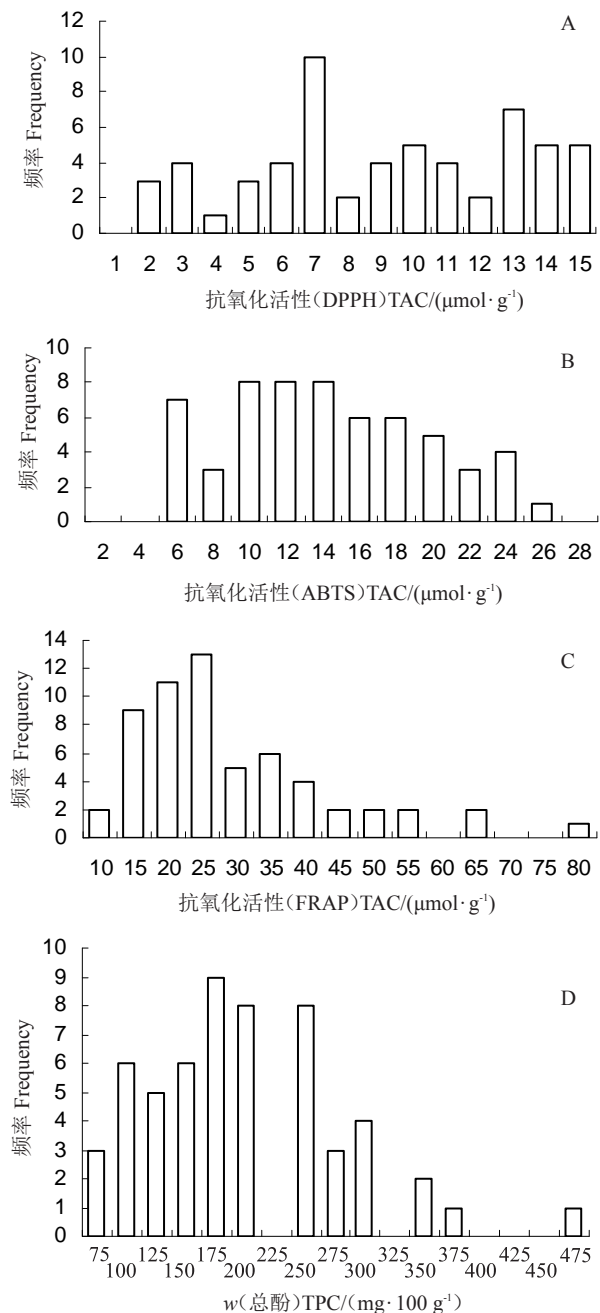


图 1 李果实抗氧化活性和总酚含量分布
Fig. 1 A range of TAC and TPC of plum

总酚含量分布广泛。抗氧化活性DPPH测定值的范围为4.58~17.36 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$,其分布较为平均。DPPH法测得抗氧化活性在9~10 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内最多,有10个品种;ABTS法测得抗氧化活性为4.04~24.17 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$,分布较为平均;FRAP法测得抗氧化活性为9.74~75.61 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$,FRAP法测得抗氧化活性在10~35 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 比较集中,有43个品种。总酚含量

(w,后同)为60.42~469.89 $\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$,集中于75~250 $\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$,有46个品种。

美洲李‘牛心李’DPPH法和ABTS法测得的抗氧化活性和总酚含量最高;美洲李‘狼’FRAP法测得的抗氧化活性最高;‘黑刺李1#’的DPPH法ABTS法测得的抗氧化活性和总酚含量最低,欧洲李品种‘鲁耶尔’的FRAP最低(表2、表3)。

表2 抗氧化活性和总酚含量较高的李品种
Table 2 Cultivars with relatively high TPC and TAC

品种 Cultivar	种 Species	果实着色 Fruit color	抗氧化活性 Total antioxidant capacity/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$			w(总酚) Total phenolic content/ $(\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1})$
			DPPH法 DPPH method	ABTS法 ABTS method	FRAP法 FRAP method	
美国牛心李 Meiguoniuxinli	美洲李 <i>P. americana</i>	红 Red	17.36	24.17	63.77	469.89
狼 Wolf	美洲李 <i>P. americana</i>	粉红 Pink	17.24	23.40	75.61	381.22
美丽李 Beauty	中国李 <i>P. salicina</i>	红 Red	17.35	23.69	49.61	368.28
密李 Mili	中国李 <i>P. salicina</i>	紫红 Purple red	16.07	22.08	40.89	350.37
奎丽 Kuili	中国李 <i>P. salicina</i>	紫红 Purple red	17.17	22.05	63.64	337.43
紫玉 Ziyu	中国李 <i>P. salicina</i>	紫红 Purple red	15.07	20.60	52.22	333.65
绥李3号 SuiLi 3#	中国李 <i>P. salicina</i>	紫红 Purple red	17.10	20.66	47.25	298.81
固安桃李 Guantaoli	中国李 <i>P. salicina</i>	紫红 Purple red	16.68	19.98	42.75	297.95

表3 抗氧化活性和总酚含量较低的李品种
Table 3 Cultivars with relatively low TPC and TAC

品种 Cultivar	种 Species	果实着色 Fruit color	抗氧化活性 Total antioxidant capacity/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$			w(总酚) Total phenolic content/ $(\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1})$
			DPPH法 DPPH method	ABTS法 ABTS method	FRAP法 FRAP method	
海城苹果李 Haichengpingguoli	中国李 <i>P. salicina</i>	紫红 Purple red	6.90	7.23	14.20	102.28
甜梅李 Tianmeili	<i>P. domestica</i>	紫红 Purple red	7.53	7.02	15.72	89.87
牡甜李 Mutianli	中国李 <i>P. salicina</i>	紫红 Purple red	7.43	7.35	12.25	86.64
斯顿来 Sidunlai	欧洲李 <i>P. domesitica</i>	紫红 Purple red	5.38	5.72	12.89	83.61
理查德早生 Richard Early	欧洲李 <i>P. domesitica</i>	橙黄 Orange	5.11	5.80	12.52	83.08
猫眼 Moyer	欧洲李 <i>P. domesitica</i>	蓝黑 Blue black	4.95	5.36	10.54	79.41
但丁 Danding	欧洲李 <i>P. domesitica</i>	紫红 Purple red	5.51	5.45	11.34	78.22
大玫瑰 Great rose	欧洲李 <i>P. domesitica</i>	粉红 Pink	5.69	4.99	13.52	74.66
鲁耶尔 Loyer	欧洲李 <i>P. domesitica</i>	紫红 Purple red	4.58	5.10	9.74	63.66
黑刺李2# Sloes 2#	黑刺李 <i>P. spinosa</i>	紫黑 Purple black	4.60	4.04	9.95	60.42

通过比较果实抗氧化活性与总酚之间的相关性,发现DPPH、ABTS和FRAP三种测定方法测得的抗氧化活性显著相关,并且不同测定方法中的抗氧化能力均与总酚含量相关,相关系数 r^2 分别为0.913、0.934和0.930,均为显著相关(表4)。

2.2 李不同种间抗氧化活性和总酚含量差异

由表5可以看出,3种不同的测定方法测得的不同种间李的平均抗氧化活性的大小顺序略有不同。美洲李的平均抗氧化活性和总酚含量显著高于其他种,欧洲李的各指标均最小,但欧洲李的抗氧化活性

表4 抗氧化活性和总酚含量的相关性
Table 4 Relationship between TAC and TPC

		DPPH	ABTS	FRAP	TPC
DPPH	相关系数 r^2	-	0.953**	0.855**	0.913**
	显著性P	-	0.000	0.000	0.000
ABTS	相关系数 r^2	0.953**	-	0.888**	0.934**
	显著性P	0.000	-	0.000	0.000
FRAP	相关系数 r^2	0.855**	0.888**	-	0.930**
	显著性P	0.000	0.000	-	0.000
TPC	相关系数 r^2	0.913**	0.934**	0.930**	-
	显著性P	0.000	0.000	0.000	-

注:**表示相关性在0.01水平上显著,-表示无数据。
Note:**indicates significant correlation at 0.01 level. - indicates no data.

表5 李不同种间抗氧化活性和总酚含量

Table 5 TAC and TPC of plum among different species

种名 Species	品种份数 Accessions	抗氧化活性 Total antioxidant capacity/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	抗氧化活性 Total antioxidant capacity/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)			w(总酚) Total phenolic content/($\text{mg} \cdot 100 \text{g}^{-1}$)
			DPPH法 DPPH method	ABTS法 ABTS method	FRAP法 FRAP method	
美洲李 <i>P. americana</i>	2	范围 Range	17.24~17.36	23.40~24.17	63.77~75.61	381.22~469.89
		平均值 Mean	17.30 c	23.79 c	69.69 b	425.56 b
櫻桃李 <i>P. cerasifera</i>	3	范围 Range	9.26~12.29	11.29~15.93	23.81~29.51	162.90~179.62
		平均值 Mean	10.31 ab	13.06 ab	25.74 a	171.35 a
欧洲李 <i>P. domestica</i>	11	范围 Range	4.58~16.65	4.99~18.39	9.74~54.49	63.66~275.62
		平均值 Mean	7.42 a	7.65 a	17.90 a	111.17 a
加拿大李 <i>P. nigra</i>	1	范围 Range	-	-	-	-
		平均值 Mean	15.55 ab	16.83 ab	38.39 a	278.10 a
中国李 <i>P. salicina</i>	23	范围 Range	6.90~17.35	7.23~23.69	12.25~63.64	86.64~368.28
		平均值 Mean	12.63 abc	15.15 ab	28.92 a	211.77 a
中国李国外引进品种 <i>P. salicina</i> hybrid	4	范围 Range	9.76~16.55	12.27~20.19	24.26~37.06	169.37~256.31
		平均值 Mean	13.21 bc	15.98 b	29.57 a	213.87 a
杏李 <i>P. simonii</i>	5	范围 Range	9.20~14.62	8.44~17.27	12.57~31.96	164.95~226.43
		平均值 Mean	11.79 ab	12.71 ab	22.29 a	185.72 a
黑刺李 <i>P. spinosa</i>	2	范围 Range	4.60~11.39	4.04~11.34	9.95~26.76	60.42~180.70
		平均值 Mean	7.99 ab	7.69 a	18.36 a	120.56 a
李杏杂种 Plumcot	5	范围 Range	8.28~15.00	9.90~17.40	17.20~33.74	120.29~258.15
		平均值 Mean	11.74 ab	13.74 ab	23.73 a	185.38 a
野生欧洲李 Wild <i>P. domestica</i>	3	范围 Range	10.77~15.56	11.09~17.37	24.80~36.97	161.82~244.12
		平均值 Mean	13.60 bc	14.54 ab	32.21 a	213.27 a

注:- 表示无数据。同一列数据后不同小写字母表示在 $p < 0.05$ 上差异显著。下同。

Note:- indicates no data. Means followed by the different small letters indicate significant difference at $p < 0.05$ between different species in the same column. The same below.

和总酚含量的变异幅度最大。在欧洲李中,DPPH法、ABTS法和FRAP法测得的抗氧化活性以及总酚含量的最大值分别是最小值的3.64倍、3.69倍、5.59倍和4.33倍。在所有供试品种中,欧洲李品种‘鲁耶尔’的抗氧化活性和总酚含量均最低。总酚含量和FRAP除美洲李外,其他各种间差异不显著。欧洲李的抗氧化活性和总酚含量均最低,而野生欧洲李的抗氧化活性和总酚含量却仅次于美洲李,野生欧洲李的抗氧化活性和总酚含量约为欧洲李的1.9倍。

2.3 不同果实着色对李果实抗氧化活性的影响

供试的李果实着色可分为红、紫红、蓝黑、橙黄、紫黑和绿6种颜色。由表6可知,不同颜色果实总酚和DPPH值大小顺序为红>紫红>蓝黑>橙黄>紫黑>绿,ABTS值顺序为红>紫红>橙黄>蓝黑>紫黑>绿,FRAP值顺序为红>紫红>蓝黑>紫黑>橙黄>绿。红色品种李果实总酚含量平均值是绿色李果实的1.79倍,FRAP是2.12倍。但各种颜色李果实的抗氧化活性和总酚含量差异不显著。

表6 不同颜色李果实抗氧化活性和总酚含量

Table 6 TAC and TPC of plum among different colors

果实着色 Fruit color	品种份数 Accessions	抗氧化活性 Total antioxidant capacity/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)			w(总酚) Total phenolic content/($\text{mg} \cdot 100 \text{g}^{-1}$)
		DPPH法 DPPH method	ABTS法 ABTS method	FRAP法 FRAP method	
红 Red	12	12.84±1.16	15.51±1.76	34.69±5.57	239.73±34.09
紫红 Purple red	29	11.85±0.74	13.83±1.02	27.17±2.65	193.55±15.39
蓝黑 Blue black	5	10.97±1.91	11.51±2.17	24.78±5.09	169.93±31.16
橙黄 Orange	7	10.30±1.26	12.38±1.56	21.57±3.00	165.98±21.56
紫黑 Purple black	4	9.31±1.72	10.10±2.47	21.58±4.35	140.03±28.22
绿 Green	2	9.24±0.08	9.84±0.30	16.35±1.23	133.72±9.12

就32份中国李品种(包括中国李、中国李国外引进品种和杏李)而言,在供试的材料中不同颜色的果实抗氧化活性测定结果(表7)表明,不同颜色李果实间抗氧化活性和总酚含量差异不显著,但其均值大小顺序均为红>紫红>橙黄>粉红>绿。对供试的不同颜色的14份欧洲李品种(包括欧洲李和野

生欧洲李)的抗氧化能力测试结果(表8)表明,不同颜色李果实间抗氧化活性和总酚含量差异不显著,总酚和ABTS的大小顺序为蓝黑>紫黑>紫红>橙黄>粉红,DPPH值大小顺序为蓝黑>紫黑>紫红>粉红>橙黄,FRAP值大小顺序为蓝黑>紫黑>粉红>紫红>橙黄。

表7 不同颜色欧洲李果实抗氧化活性和总酚含量

Table 7 TAC and TPC of plum (*P. domestica*) among different colors

果实着色 Fruit color	品种份数 Accessions	抗氧化活性 Total antioxidant capacity/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)			w(总酚) Total phenolic content/($\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$)
		DPPH法 DPPH method	ABTS法 ABTS method	FRAP法 FRAP method	
红 Red	3	范围 Range	8.83~17.35	11.97~23.69	169.91~368.28
		平均值 Mean	13.74	17.77	262.07
紫红 Purple red	23	范围 Range	6.90~17.17	13.20~17.29	86.64~350.37
		平均值 Mean	12.86	15.25	212.91
橙黄 Orange	3	范围 Range	9.87~15.52	9.80~19.16	150.92~236.36
		平均值 Mean	12.15	13.75	185.44
粉红 Pink	1	范围 Range			
		平均值 Mean	10.17	11.05	147.80
绿 Green	2	范围 Range	9.16~9.32	9.55~10.40	124.60~142.83
		平均值 Mean	9.24	9.85	133.71

表8 不同颜色中国李果实抗氧化活性和总酚含量

Table 8 TAC and TPC of plum (*P. salicina*) among different colors

果实着色 Fruit color	品种份数 Accessions	抗氧化活性 Total antioxidant capacity/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)			w(总酚) Total phenolic content/($\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$)
		DPPH法 DPPH method	ABTS法 ABTS method	FRAP法 FRAP method	
蓝黑 Blue black	5	范围 Range	4.95~15.56	5.36~17.37	79.41~244.12
		平均值 Mean	10.97	11.51	169.93
紫黑 Purple black	1		8.96	9.10	139.38
紫红 Purple red	6	范围 Range	4.58~8.18	5.10~8.68	63.66~139.38
		平均值 Mean	5.96	6.18	83.99
粉红 Pink	1		5.69	4.99	74.66
橙黄 Orange	1		5.11	5.80	83.08

结合表2和表3,抗氧化活性和总酚含量较高的均为美洲李(2/8)和中国李(6/8),而抗氧化活性和总酚较低的则以欧洲李为主(7/10)。抗氧化活性和总酚含量较高的中国李果实着色均为红色和紫红色,而抗氧化活性和总酚含量较低的欧洲李果实着色比较分散,有紫红、橙黄、蓝黑和粉红。

2.4 高抗氧化活性中国李种质的筛选

3种方法测得中国李的抗氧化活性范围分别为6.90~17.35 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (DPPH法)、7.23~23.69 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (ABTS法)、12.25~63.64 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (FRAP法),总酚含量为86.64~368.28 $\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ (表4),抗氧化活性和总酚含量较高的品种有‘美丽李’‘奎丽’‘蜜李’

‘紫玉’‘绥李3号’等(表2)(FRAP法测得抗氧化活性均高于平均值44%,总酚含量均高于平均值43%)。抗氧化活性和总酚含量较低的品种有‘海城苹果李’‘牡甜李’‘贵阳’等(表3),(FRAP法测得抗氧化活性均低于平均值47%,总酚含量均低于平均值35%)。‘美丽李’的总酚含量为368.28 $\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$,‘海城苹果李’的总酚含量为102.28 $\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$,前者是后者的3.6倍。

3 讨论

3.1 抗氧化活性评价方法间的差异

Prior等^[14]将抗氧化方法分为基于H原子转移的

方法(hydrogen atom transfer, HAT)和基于电子转移的方法(single electron transfer, SET)2类主要的测定方式。HAT机制的主要方法有ORAC(oxygen radical absorbance capacity)、TRAP(total peroxyl radical-trapping antioxidant parameter assay)、脂质过氧化等。SET方法有DPPH(2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical scavenging capacity)、ABTS(trolox equivalent antioxidant capacity)、FRAP(ferric ion reducing antioxidant power)等。这些方法各有利弊。Gil等^[8]采用FRAP和DPPH两种方法对加利福尼亚州的桃、油桃和李的抗氧化活性进行检测,结果表明,FRAP法测得的李抗氧化能力结果高于DPPH法,但2种方法显著相关(相关系数 $r^2 > 0.9$)。杨瑞丽等^[15]采用DPPH法、FRAP法和 β -胡萝卜素-亚油酸乳化液法分别测定了40种果蔬的抗氧化能力,通过对3种方法的测定结果进行比较和相关性分析,发现使用不同抗氧化能力测定方法对果蔬检测的结果存在较大差异,3种方法之间相关性较小(相关系数分别 r^2 为0.226 1、0.005 9和0.051 6)。

由于没有统一的标准方法,在分析某种物质的抗氧化能力时,一般采用2种或2种以上的方法共同说明其抗氧化能力^[4-6]。本研究结果显示,ABTS法测得抗氧化活性值均大于DPPH法,且3种方法测得的各个品种抗氧化能力大小顺序大致相同,并显著相关($r^2 > 0.9, p < 0.01$)。

3.2 李抗氧化性的变异分析

抗氧化活性高的水果不仅对人体健康有益,而且抗逆性强、果品贮运特性好,因此,当前对果实抗氧化活性的关注和研究越来越多^[16]。水果的抗氧化活性主要源于酚类物质和类黄酮类物质^[17]。本研究结果显示,供试不同种/类型的李果实中总酚含量的变化范围很广(60.42~469.89 mg·100 g⁻¹)。由于所有供试品种都采自同一个资源圃,生产条件和管理方式相同,因此总酚含量的差异是由李品种酚类次生代谢的生物合成差异造成的。Rupasinghe等^[18]对20种欧洲李的研究发现,李总酚含量变化范围在86~413 mg·100 g⁻¹,Chun等^[7]测得13个李品种的总酚平均含量为370 mg·100 g⁻¹。显然,供试的59个李品种总酚含量变化范围更加广泛且有些品种的总酚含量高于一些已知品种。

抗氧化活性和总酚含量的变异范围大,表明我国李种质资源的多样性非常丰富,这为李功能育种

提供了大量的可用潜在材料。中国李抗氧化活性和总酚含量较高的品种有‘美丽李’‘奎丽’‘密李’‘紫玉’‘绥李3号’等。

许多研究表明,李的抗氧化性与总酚含量呈显著相关^[7-9,19],本研究结果也印证了这一点,3种方法测定的抗氧化活性的方法都与总酚含量有显著的相关性。这表明总酚是李果实抗氧化活性形成的主要原因。可以通过调控总酚代谢途径中的关键基因,增加李、桃和油桃中的酚含量,提高其抗氧化活性,但是高的总酚可能会使果实涩味增加,影响果实风味^[8]。新疆野生欧洲李是目前世界上唯一发现的野生欧洲李,仅分布于新疆伊犁地区。本研究结果表明,野生欧洲李的抗氧化活性和总酚含量排在所有李资源的第二位,仅次于美洲李,远高于栽培欧洲李。林培钧等^[20]认为野生欧洲李是欧洲李的祖先,而刘威生^[21]研究认为,野生欧洲李可能是通过栽培欧洲李的种子传播从欧洲传到新疆并自然化的结果,并非是栽培欧洲李的祖先。但无论如何,野生欧洲李抗氧化活性高可能是由于未经过人为选择,驯化程度低。在中国李品种中笔者发现了同样的规律,人工选择程度高的品种的抗氧化活性显著高于驯化程度低的品种。比如,‘奎丰’‘奎丽’和‘绥李3号’的抗氧化活性明显高于‘贵阳’‘海城苹果李’和‘复县香蕉李’,前者果个小,选育程度低,而后者果个大,栽培程度高。笔者推测造成这种现象的原因是在人为选择栽培品种的过程中,多酚类物质高的品种由于口感不好和易褐变等方面因素被筛选掉。

Raynal等^[22]研究表明,欧洲李总酚含量与果实着色显著相关。果实着色更深的李品种含有更高的总酚含量和抗氧化活性^[8,18]。而Sahamishirazi等^[23]对178个品种欧洲李的酚类物质进行分析,结果显示,果实着色对果实的总酚含量无显著影响。本研究ANOVA分析结果也显示不同果实着色李果实总酚含量和抗氧化活性差异不明显,可能由于紫红色李品种多,而其他颜色品种样品数量相对少造成的。但本研究结果还显示,不同果实着色李果实总酚含量均值大小顺序为:红>紫红>蓝黑>橙黄>紫黑>绿,欧洲李抗氧化活性和总酚含量大小顺序为蓝黑>紫黑>紫红>粉红>橙黄,并且抗氧化活性和总酚含量高的中国李品种都为紫红色和红色。说明在同一种内,颜色深的品种抗氧化活性和总酚含量相对高。

果实颜色深的原因是花青苷含量高,而除了花

青苷,其他酚类物质含量高同样可以提高果实的抗氧化活性和总酚含量。因此,不能盲目地认为果实颜色深的李品种抗氧化能力就强,在育种过程中,需要更准确的评价。

4 结 论

供试不同品种/类型的李果实抗氧化活性和总酚含量变异范围很大。美洲李抗氧化活性和总酚含量最大,欧洲李最小。而野生欧洲李的抗氧化活性和总酚含量却仅次于美洲李。不同果实着色的李品种间抗氧化活性和总酚含量差异不显著,但同一种内颜色深的品种抗氧化活性和总酚含量相对高。抗氧化活性和总酚含量较高的中国李品种有‘美丽李’‘奎丽’‘蜜李’‘紫玉’‘绥李3号’等。

参考文献 References:

- [1] WARGOVICH M J. Anticancer properties of fruits and vegetables[J]. HortScience, 2000, 35: 573-575.
- [2] TOPP B L, RUSSELL D M, NEUMULLER M, DALBO M, LIU W S. Plum[M]//Badenes M L, Byrne D H. Fruit Breeding, 2012: 571-621.
- [3] TOMASBARBERAN F A, GIL M I, CREMIN P, WATERHOUSE A L, HESSPIERCE B, KADER A A. HPLC-DAD-ES-IMS analysis of phenolic compounds in nectarines, peaches, and plums[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49 (10): 4748-4760.
- [4] CEVALLOS-CASALS B A, BYRNE D, OKIE W R, CISNEROS-ZEVALLOS L. Selecting new peach and plum genotypes rich in phenolic compounds and enhanced functional properties [J]. Food Chemistry, 2005, 96(2): 273-280.
- [5] PRIOR R L, CAO G, MARTIN A, SOFIC E, MCEWEN J, O'BRIEN C, LISCHNER N, EHLENFELDT M, KALT W, KREWER G, MAINLAND C. Antioxidant capacity as influenced by total phenolic and anthocyanin content, maturity, and variety of *Vaccinium* species[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46(7): 2686-2693.
- [6] WANG H, CAO G H, PRIOR R L. Total antioxidant capacity of fruits[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996, 44 (3): 701-705.
- [7] CHUN O K, KIM D O. Consideration on equivalent chemicals in total phenolic assay of chlorogenic acid-rich plums[J]. Food Research International, 2004, 37(4): 337-342.
- [8] GIL M I, TOMASBARBERAN F A, HESSPIERCE B, KADER A A. Antioxidant capacities, phenolic compounds, carotenoids, and vitamin C contents of nectarine, peach, and plum cultivars from California[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2002, 50(17): 4976-4982.
- [9] KIM D O, CHUN O K, KIM Y J, MOON H Y, LEE C Y. Quantification of polyphenolics and their antioxidant capacity in fresh plums[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51 (22): 6509-6515.
- [10] 张静茹,孙海龙,陆致成,李海飞,李静,王昆.野生樱桃李(*Prunus cerasifera*)果实多酚多样性分析[J].果树学报, 2017, 34(5):567-575.
- [11] 陆致成,孙海龙,张静茹,于潞.不同种质李果实酚类物质组分及其含量分析[J].中国南方果树, 2016, 45(6): 105-109.
- [12] LU Zhicheng, SUN Hailong, ZHANG Jingru, YU Lu. Analysis of components and contents of phenolic substances in different plum germplasm resources[J]. South China Fruit, 2016, 45(6): 105-109.
- [13] THAIPOONG K, BOONPRAKOB U, CROSBY K, CISNEROS-ZEVALLOS L, BYRNE D H. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2006, 19(6/7): 669-675.
- [14] SINGLETON V L, ROSSI J. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 1965, 16(3): 144-158.
- [15] PRIOR R L, CAO G H. *In vivo* total antioxidant capacity: comparison of different analytical methods[J]. Free Radical Biology Medicine, 1999, 27(11/12): 1173-1181.
- [16] 杨瑞丽,陆俊丰,高歌,黄雅诗,李美英.不同方法测定40种常见果蔬抗氧化活性的比较研究[J].广东农业学, 2011, 38(8): 72-74.
- [17] YANG Ruili, LU Junfeng, GAO Ge, HUANG Yashi, LI Meiyang. Comparative study on antioxidant activities of 40 fruits and vegetables by different methods[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2011, 38(8): 72-74.
- [18] LATA B. Relationship between apple peel and the whole fruit antioxidant content: year and cultivar variation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(3): 663-671.
- [19] CAO G, SOFIC E, PRIOR R L. Antioxidant and prooxidant behavior of flavonoids: structure-activity relationships[J]. Free Radical Biology Medicine, 1997, 22(5): 749-760.
- [20] RUPASINGHE H P V, JAYASANKAR S, LAY W. Variation in total phenolics and antioxidant capacity among European plum genotypes[J]. Science Horticulture, 2006, 108: 243-246.
- [21] KIM D O, JEONG S W, LEE C Y. Antioxidant capacity of phenolic phytochemicals from various cultivars of plums[J]. Food Chemistry, 2003, 81(3): 321-326.
- [22] 林培钧,廖明康,施丽,王银福,霍宗生.新疆伊犁野生欧洲李 *Prunus domestica* L. (*P. communis* Fritsch)的发现与分布(第一报)[J].辽宁果树, 1986(1): 6-8.
- [23] LIN Peijun, LIAO Mingkang, SHI Li, WANG Yinfu, HUO Zongsheng. Discovery and distribution of wild *Prunus domestica* L. (*P. communis* Fritsch) in Yili (Xinjiang)[J]. Liaoning Fruit, 1986(1): 6-8.
- [24] 刘威生.李种质资源遗传多样性及主要种间亲缘关系的研究[D].北京:中国农业大学, 2005.
- [25] LIU Weisheng. Studies on the genetic diversity among plum germplasm resources and the phylogenetic relationships of main plum species[D]. Beijing: China Agricultural University, 2005.
- [26] RAYNAL J, MOUNTOUNET M, SOUQUET J M. Intervention of phenolic compounds in plum technology. 1. Changes during drying[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1989, 37 (4): 1046-1050.
- [27] SAHAMISHIRAZI S, MOEHRING J, CLAUPEIN W, GRAEFF-HOENNINGER S. Quality assessment of 178 cultivars of plum regarding phenolic, anthocyanin and sugar content[J]. Food Chemistry, 2017, 214: 694-701.