

不同品种苹果化学成分及抗氧化活性比较

丁秀玲¹, 张京芳^{1,*}, 韩明玉²

(1.西北农林科技大学林学院, 陕西 杨凌 712100; 2.西北农林科技大学园艺学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要:测定 13 种苹果的 *L*-抗坏血酸、可溶性糖、滴定酸和总酚含量及 pH 值, 比较 13 种苹果的抗氧化活性, 包括还原力、脂质过氧化抑制率、 $\cdot\text{OH}$ 和 DPPH 自由基清除率, 并依据化学成分对 13 种苹果进行聚类分析。结果表明, 13 种苹果的化学成分及抗氧化活性有差异, 其中以新红星、藤牧 1 号和延光的抗氧化活性最强, 而秦冠、粉红女士和红富士的抗氧化活性最小。苹果中的总酚含量与抗氧化活性之间显著正相关, 两者均受基因型影响。聚类结果显示, 美国八号、太平洋红玫瑰为抗坏血酸含量最高的一类, 可溶性糖含量较高的乔纳金、太平洋红玫瑰、粉红女士、秦冠和红富士聚为一类, 粉红女士为滴定酸含量最高的一类, 糖酸比最高的一类是秦冠和红富士, 藤牧 1 号、延光、新红星和乔纳金的总酚含量较高。

关键词: 苹果; 化学成分; 总酚; 抗氧化活性

Chemical Composition and Antioxidant Activities of Different Apple Cultivars

DING Xiu-ling¹, ZHANG Jing-fang^{1,*}, HAN Ming-yu²

(1. College of Forestry, Northwest A & F University, Yangling 712100, China;

2. College of Horticulture, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

Abstract: The contents of *L*-ascorbic acid, soluble sugar, titrable acid and total phenols and pH of 13 apple cultivars were determined. Meanwhile their antioxidant activities were also evaluated based on reducing power, scavenging capacity against 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical (DPPH $\cdot$) and hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$), and anti-lipid peroxidation activity. Moreover, cluster analysis was performed. The results indicated that 13 apple cultivars revealed significant difference in chemical composition and antioxidant activity. Starkrimson, Rattan No. 1 and Yanguang had the highest antioxidant activity, whereas Qinguan, Pink Lady and Red Fuji had the lowest antioxidant activity. A significant correlation between antioxidant activity and total phenolic content was observed. Furthermore, cluster analysis revealed the highest content of *L*-ascorbic acid in U.S. Pat and Pacific Rose, the highest content of soluble sugar in Jonagold, Pacific Rose, Pink Lady, Qinguan and Red Fuji, the richest titrable acid in Pink Lady and the highest sugar/acid ratio in Qinguan and Red Fuji, respectively. Meanwhile, the most abundant phenols were observed in Rattan No. 1, Yanguang, Starkrimson and Jonagold.

Key words: apple; chemical composition; total phenolic content; antioxidant activity

中图分类号: TS255.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)21-0041-07

我国苹果产量丰富, 年产量超过 2000 万 t^[1]。苹果具有较高的营养价值和医疗价值, 含有丰富的 *L*-抗坏血酸、糖、酸和酚类物质等重要的营养成分和功能性成分, 对人体健康具有重要作用, 同时, 这些成分对新鲜苹果及苹果加工产品的质量具有重要贡献^[2-5]。

苹果中的主要生物活性物质为酚类, 具有较强的抗氧化作用, 能够抵抗细胞氧化反应^[6-7]。苹果作为功能性食品, 能够降低自由基浓度, 减少癌症、动脉粥样

硬化、神经组织退化、肠道炎症等疾病的发病率, 且能够降脂减肥^[8-10]。

前人对苹果化学成分及抗氧化活性的报道多集中于对单一品种或较少品种苹果的研究^[11-14], 而化学成分在不同苹果品种间的分布是不同的^[2,15], 所以, 有必要研究多种苹果的化学成分及抗氧化活性。同时, 抗氧化特性及化学特性是评价苹果质量的重要指标, 滴定酸能最好的体现酸味, 可溶性糖体现甜味, 糖酸比决定苹

收稿日期: 2011-01-23

作者简介: 丁秀玲(1984—), 女, 硕士研究生, 研究方向为植物资源化学与生物活性物质。E-mail: dingxling@163.com

* 通信作者: 张京芳(1965—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为果蔬综合利用。E-mail: z_jf008@163.com

果的风味^[7]。因此,以此为依据对不同品种的苹果分类,可以为消费者和苹果产品生产提供参考依据,但目前未见这方面的研究报道。

本实验测定不同品种苹果的化学成分及抗氧化活性,并比较品种间的差异性。同时,以化学成分及总抗氧化指数为依据对13种苹果进行聚类分析。以期为苹果的加工利用提供理论依据和技术指标,同时也为消费者提供选择依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

苹果原料(藤牧1号、松本锦、美国八号、北斗、嘎啦、延光、新红星、乔纳金、黄元帅、太平洋红玫瑰、粉红女士、秦冠、红富士)均在商品成熟期采于陕西扶风绍公,4℃条件下贮藏备用。

Folin-Ciocalteu 试剂、没食子酸、 β -胡萝卜素、1,1-二苯基苦基苯肼(1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl, DPPH)及亚油酸 美国 Sigma-Aldrich 公司;其他试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

RE-52A 旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂;SHB-III 循环式多用真空泵 郑州长城科工贸有限公司;HZQ-QX 全温振荡器 哈尔滨东联电子技术开发有限公司;UV-752 紫外-可见分光光度计 上海光谱仪器有限公司;JYZ-C501 九阳榨汁机 九阳股份有限公司。

1.3 方法

1.3.1 L-抗坏血酸含量的测定

采用2,6-二氯酚酚滴定法,参见GB/T 6195—1986《水果、蔬菜维生素C含量测定法》。

1.3.2 滴定酸含量的测定

采用碱滴定法,参见GB/T 12456—2008《食品中总酸的测定方法》,苹果鲜样中滴定酸含量以苹果酸计,用g/100g表示。

1.3.3 可溶性糖含量测定

采用蒽酮比色法,参照刘步东^[16]的方法,略作修改。

葡萄糖标准曲线绘制:分别移取0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.6、0.8mL标准葡萄糖溶液(0.1mg/mL)于具塞试管中,用蒸馏水补足1mL,在每支试管中立即加入4mL蒽酮试剂(0.2g蒽酮溶于100mL浓硫酸中),迅速浸入冰水浴中冷却。各管加完试剂后一并放入沸水浴中,准确煮沸10min,用冰水浴冷却至室温,于620nm波长处测定吸光度,绘制标准曲线。

样品可溶性糖的提取:取一定量的新鲜苹果样品研磨成匀浆,称取5g苹果匀浆于50mL三角瓶中,加入20mL蒸馏水,摇匀后,于80℃水浴中加热30min,用

脱脂棉过滤,滤渣按照上述操作重复提取1次,合并两次滤液并用蒸馏水定容至50mL,备用。

样品可溶性糖含量的测定:取1mL适宜浓度的可溶性糖提取液于具塞试管中,加入4mL蒽酮试剂,迅速浸入冷水浴中冷却,其他操作同葡萄糖标准曲线的绘制。鲜样中可溶性糖含量表示为g/100g。

1.3.4 pH值测定

取250g新鲜苹果,榨汁,取20mL果汁,于20℃条件下用精密酸度计测定苹果汁的pH值。

1.3.5 酚性成分的提取

参照Iacopini等^[5]方法。称取30g新鲜苹果,于液氮中研磨成匀浆,以体积分数80%甲醇为溶剂,按料液比4:1在全温振荡器上进行提取(15℃,150r/min,22h),过滤、滤渣按上述操作方法重复提取1次,合并两次滤液,在减压条件下除去溶剂,然后用甲醇溶解定容至25mL,得酚性成分提取物,贮存于-18℃,备用。

1.3.6 总酚含量测定

采用Folin-Ciocalteu(FC)法,参照Kim等^[17]方法,稍作修改。取0.2mL适宜质量浓度的酚性成分提取液或没食子酸标准溶液(25、50、75、100、125、150、175mg/L)加入到含有1.8mL蒸馏水的试管中,再加入0.2mL FC试剂,摇匀,室温下反应5min后,加入2mL 0.66mol/L的Na₂CO₃溶液,混匀后加入0.8mL蒸馏水补足总体积为5mL,于23℃水浴中保温90min后,在760nm波长处测吸光度。以蒸馏水代替样品作空白。每个样品重复测定3次,取平均值,根据标准曲线计算总酚含量,以每100g鲜样中含有的没食子酸毫克数计,单位为mg/100g。

1.3.7 抗氧化活性测定

1.3.7.1 还原力测定

参照Tung等^[18]的研究方法,略作修改。取不同质量浓度酚性成分提取液各1.0mL与2.5mL磷酸盐缓冲液(0.2mol/L, pH7.0,由NaH₂PO₄与Na₂HPO₄配制而成)和2.5mL 30.37mmol/L的铁氰化钾混合,将混合物置于50℃条件下反应20min,然后向混合物中加入2.5mL 0.61mol/L三氯醋酸终止反应,于3000r/min条件下离心10min。取2.5mL上清液,向其中加入2.5mL蒸馏水和0.5mL 3.70mmol/L的FeCl₃溶液,于700nm波长处测定吸光度,取3次实验平均值。

1.3.7.2 DPPH自由基清除率的测定

参照Shi等^[19]的方法,略作修改。取不同质量浓度酚性成分提取液0.1mL于试管中,再加入0.3mL 0.5mmol/L DPPH甲醇溶液,混匀后加入4.6mL甲醇,在暗室中反应60min,在517nm波长处测定吸光度。用甲醇代替提

取液作对照,按公式(1)计算酚性成分提取液对 DPPH 自由基的清除率(S)。

$$S/\% = \frac{A_{\text{对照}} - A_{\text{样品}}}{A_{\text{对照}}} \times 100 \quad (1)$$

式中: $A_{\text{对照}}$ 为对照吸光度; $A_{\text{样品}}$ 为样品吸光度。

1.3.7.3 •OH 清除率的测定

参照 Tian 等^[20]的方法稍作修改。向试管中加入 2mL 磷酸盐缓冲液(0.2mol/L, pH7.4)、1mL 邻二氮菲(1.865mol/L)和 1mL 不同质量浓度的酚性成分提取液,混匀后向其中加入 1mL FeSO_4 (1.865mol/L)溶液,混匀后再加入 1mL 体积分数 0.01% 的 H_2O_2 溶液,于 37℃ 水浴中放置 60min 后在波长 536nm 处测定吸光度作为 $A_{\text{样}}$ 。以甲醇代替样品,其余试剂加入同样品测定,测定的吸光度作为 A_{s} 。以甲醇代替样品,以蒸馏水代替 H_2O_2 加入试管中,其余试剂加入同样品测定,测定吸光度作为 A_{n} 。用蒸馏水作空白调零,按下式计算酚性成分提取液对 •OH 的清除率。

$$\text{•OH清除率}/\% = \frac{A_{\text{样}} - A_{\text{s}}}{A_{\text{n}} - A_{\text{s}}} \times 100 \quad (2)$$

1.3.7.4 脂质过氧化抑制率测定

参照 Soares 等^[21]的方法,稍作修改。将 1.0mg β -胡萝卜素溶解于 5.0mL 氯仿中,加入 0.1mL 亚油酸和 1.0mL 吐温-80,然后使氯仿蒸发完全,再加入 250mL 蒸馏水,将混合物于室温下振荡形成 β -胡萝卜素-亚油酸乳浊液。取 6.0mL 乳浊液加入至含 0.4mL 不同质量浓度酚性成分提取液的试管中,立即在 470nm 波长处测得吸光度 A_0 ,混合物在 50℃ 水浴中反应 60min 后,在波长 470nm 处测定吸光度 A_t 。以不加样品液的试管为对照

管,不加样品液和 β -胡萝卜素的试管为空白调零管,按下式计算酚性成分提取液对脂质过氧化的抑制率。

$$\text{脂质过氧化抑制率}/\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0' - A_t'} \times 100 \quad (3)$$

式中: A_0 和 A_t 分别为样品在反应时间为 0min 和 60min 时的吸光度; A_0' 和 A_t' 分别为对照管在反应时间为 0min 和 60min 时的吸光度。

1.3.8 总抗氧化活性评价

抗氧化指数值(Index_m)用来评定不同品种苹果在各种抗氧化测定方法中表现的相对抗氧化活性。

$$\text{Index}_m = \frac{\text{样品抗氧化值}}{\text{该测定方法下最大抗氧化值}} \times 100 \quad (4)$$

式中:“样品抗氧化值”为此测定方法下该品种苹果的 $\text{EC}_{0.5}$ 或 IC_{50} 的倒数,“该测定方法下最大抗氧化值”为该测定方法下 $\text{EC}_{0.5}$ 或 IC_{50} 的倒数最大的分值;同一品种的 Index_m 的加权平均数,即为该品种苹果的总抗氧化指数(Index_s),Index_s 越大,则该品种苹果的总抗氧化活性越强^[22]。

1.3.9 统计分析

每个样品测定重复 3 次,结果以平均值 ± 标准差($\bar{x} \pm s$)表示,采用 SPSS16.0 软件分析不同品种间指标的差异显著性及相关性。

2 结果与分析

2.1 化学成分分析

由表 1 可知,不同品种苹果的化学成分差异显著($P < 0.05$)。苹果中 L-抗坏血酸、可溶性糖、滴定酸和

表 1 不同品种苹果中 L-抗坏血酸、可溶性糖、滴定酸、pH 值、总酚含量和糖酸比($n=3$)

Table 1 L-ascorbic acid, soluble sugar, titrable acid and total phenol contents, pH and sugar/acid ratio in different apple cultivars ($n=3$)

品种	L-抗坏血酸含量/(mg/100g)	可溶性糖含量/(g/100g)	滴定酸含量/(g/100g)	pH	糖含量/酸含量	总酚含量/(mg/100g)
藤牧 1 号	2.83 ± 0.13 ^b	11.19 ± 0.13 ^c	0.39 ± 0.01 ^{bc}	3.56 ± 0.01 ^{cd}	28.73 ± 1.08 ^f	91.91 ± 0.10 ^c
松本锦	4.48 ± 0.09 ^{ab}	10.53 ± 0.04 ^c	0.33 ± 0.01 ^c	3.72 ± 0.01 ^{bc}	31.44 ± 0.17 ^e	78.28 ± 1.43 ^d
北斗	3.80 ± 0.21 ^{ab}	8.29 ± 0.45 ^e	0.42 ± 0.01 ^{ab}	3.64 ± 0.01 ^c	19.63 ± 0.60 ^h	70.26 ± 0.41 ^e
嘎啦	3.48 ± 0.24 ^b	7.90 ± 0.10 ^e	0.32 ± 0.00 ^c	3.94 ± 0.01 ^a	24.05 ± 0.02 ^g	50.24 ± 1.21 ^g
延光	2.53 ± 0.21 ^b	8.08 ± 0.17 ^e	0.28 ± 0.00 ^c	3.99 ± 0.01 ^a	29.39 ± 0.50 ^{ef}	90.95 ± 0.70 ^c
美国八号	5.58 ± 0.27 ^{ab}	10.62 ± 0.06 ^c	0.30 ± 0.00 ^c	3.90 ± 0.01 ^{ab}	35.40 ± 0.20 ^d	55.79 ± 1.75 ^g
新红星	1.53 ± 0.27 ^b	9.29 ± 0.13 ^d	0.32 ± 0.01 ^c	3.87 ± 0.01 ^{ab}	29.52 ± 0.87 ^{ef}	100.77 ± 5.50 ^b
乔纳金	2.35 ± 0.40 ^b	13.38 ± 0.05 ^b	0.40 ± 0.00 ^b	3.47 ± 0.01 ^d	33.44 ± 0.11 ^{de}	112.92 ± 1.81 ^a
黄元帅	4.27 ± 0.60 ^{ab}	10.84 ± 0.14 ^c	0.44 ± 0.01 ^{ab}	3.66 ± 0.01 ^c	24.96 ± 1.18 ^g	83.07 ± 0.20 ^d
太平洋红玫瑰	5.72 ± 0.66 ^a	14.49 ± 0.11 ^a	0.38 ± 0.02 ^{bc}	3.80 ± 0.01 ^b	38.21 ± 1.73 ^c	63.39 ± 1.32 ^f
粉红女士	3.56 ± 0.69 ^b	12.72 ± 0.03 ^b	0.48 ± 0.03 ^a	3.49 ± 0.00 ^d	26.55 ± 1.67 ^{fg}	72.32 ± 0.71 ^e
秦冠	3.99 ± 0.61 ^{ab}	14.23 ± 0.15 ^{ab}	0.31 ± 0.02 ^c	3.98 ± 0.01 ^a	45.25 ± 1.68 ^b	40.98 ± 0.61 ^h
红富士	2.35 ± 0.23 ^b	13.86 ± 0.04 ^{ab}	0.30 ± 0.00 ^c	3.72 ± 0.01 ^c	47.79 ± 0.14 ^a	68.63 ± 0.31 ^{ef}

注: 肩标字母不同表示差异显著($P < 0.05$)。表 2 同。

表2 不同品种苹果抗氧化活性
Table 2 Antioxidant activities of different apple cultivars

品种	还原力 $EC_{0.5}/(mg/mL)$	DPPH 自由基清除率 $IC_{50}/(mg/mL)$	•OH 清除率 $IC_{50}/(mg/mL)$	脂质过氧化抑制率 $IC_{50}/(mg/mL)$	总抗氧化指数 $Index_s/\%$
藤牧1号	0.29 ± 0.00^{fg}	0.29 ± 0.02^e	2.74 ± 0.00^e	0.12 ± 0.01^d	81.27 ^a
松本锦	0.39 ± 0.02^e	0.23 ± 0.02^f	3.69 ± 0.00^d	0.60 ± 0.02^d	50.91 ^{bc}
北斗	0.48 ± 0.01^d	0.38 ± 0.01^d	3.55 ± 0.02^d	0.25 ± 0.01^d	51.78 ^c
嘎啦	0.53 ± 0.01^c	0.40 ± 0.01^d	5.71 ± 0.33^b	0.65 ± 0.06^d	36.03 ^{de}
延光	0.30 ± 0.00^{fg}	0.13 ± 0.01^g	2.65 ± 0.03^e	0.19 ± 0.00^d	85.91 ^a
美国八号	0.63 ± 0.01^b	0.41 ± 0.00^d	5.13 ± 0.00^c	0.70 ± 0.07^d	34.74 ^{de}
新红星	0.27 ± 0.00^g	0.17 ± 0.00^g	2.35 ± 0.05^e	0.18 ± 0.00^d	85.82 ^a
乔纳金	0.36 ± 0.02^e	0.28 ± 0.00^{ef}	3.55 ± 0.07^d	0.31 ± 0.01^d	56.82 ^{bc}
黄元帅	0.37 ± 0.00^e	0.33 ± 0.01^e	3.56 ± 0.04^{de}	0.23 ± 0.01^d	59.38 ^b
太平洋红玫瑰	0.61 ± 0.01^{bc}	0.54 ± 0.00^c	5.65 ± 0.01^{bc}	0.32 ± 0.01^d	37.36 ^d
粉红女士	0.57 ± 0.01^c	0.61 ± 0.00^b	6.14 ± 0.00^b	2.41 ± 0.25^b	28.13 ^e
秦冠	0.76 ± 0.00^a	0.88 ± 0.01^a	10.92 ± 0.22^a	6.53 ± 0.28^a	18.47 ^f
红富士	0.63 ± 0.01^b	0.51 ± 0.01^c	5.85 ± 0.07^{bc}	1.57 ± 0.05^c	29.14 ^e

总酚含量分别为 1.53~5.72mg/100g、7.90~14.49g/100g、0.28~0.48g/100g、40.98~112.02mg/100g, pH 值及糖酸比变化范围分别为 3.47~3.99 和 19.63~47.79。美国八号和太平洋红玫瑰的 L- 抗坏血酸含量较高, 新红星的含量最低; 太平洋红玫瑰、秦冠和红富士的可溶性糖含量较高, 嘎啦的可溶性糖含量最低; 粉红女士、黄元帅、北斗和乔纳金的含酸量较高; 红富士的糖酸比值最高, 秦冠和太平洋红玫瑰的次之, 北斗的糖酸比最小; 乔纳金的总酚含量最高, 新红星的其次, 秦冠的总酚含量最低。

2.2 不同品种苹果抗氧化活性比较

不同品种苹果抗氧化活性值见表 2。 IC_{50} 是指对自由基清除率或脂质过氧化抑制率达到 50% 时的提取液浓度, IC_{50} 越小, 该试样清除自由基的能力或抑制脂质过氧化的能力越强。 $EC_{0.5}$ 表示还原力测定过程中吸光度为 0.5 时的提取液浓度, 与还原力成反比。

由表 2 可知, 各品种苹果还原力差异显著($P < 0.05$), 新红星的 $EC_{0.5}$ 值最小, 大约只有秦冠的 1/3, 表明新红星具有最强的还原能力。各品种苹果的还原力由大到小依次为: 新红星 > 藤牧 1 号 > 延光 > 乔纳金 > 黄元帅 > 松本锦 > 北斗 > 嘎啦 > 粉红女士 > 太平洋红玫瑰 > 红富士 > 美国八号 > 秦冠。延光清除 DPPH 自由基的 IC_{50} 值最小, 即延光的 DPPH 自由基清除能力最强。各品种苹果 DPPH 自由基清除能力顺序为: 延光 > 新红星 > 松本锦 > 乔纳金 > 藤牧 1 号 > 黄元帅 > 北斗 > 嘎啦 > 美国八号 > 红富士 > 太平洋红玫瑰 > 粉红女士 > 秦冠。新红星的 •OH 清除能力最强, 而秦冠的 •OH 清除能力最差, 新红星的 IC_{50} 值大约是秦冠的 1/5。脂质过氧化测定中, 藤牧 1 号、新红星和延光抑制脂质过氧化的能力较强, 秦冠的最差, 其 IC_{50} 值分别是藤牧 1 号的 54 倍、新红星的 36 倍、延光的 34 倍。

用抗氧化指数反映不同品种苹果的总抗氧化能力。

13 种苹果中, 延光、新红星和藤牧 1 号表现出较强的总抗氧化能力, 黄元帅、乔纳金、北斗和松本锦的总抗氧化能力其次, 嘎啦、美国八号、太平洋红玫瑰、粉红女士、秦冠和红富士的总抗氧化能力较差。

2.3 总酚含量与抗氧化活性相关性分析

表3 总酚含量与抗氧化活性相关性分析
Table 3 Pearson correlation analysis

项目	总酚含量	L- 抗坏血酸含量
还原力 $EC_{0.5}$	-0.848**	0.547
DPPH 自由基清除率 IC_{50} 值	-0.742**	0.378
•OH 清除率 IC_{50} 值	-0.789**	0.342
脂质过氧化抑制率 IC_{50} 值	-0.581*	0.103
总抗氧化能力 $Index_s$	-0.787**	-0.520

注: *, 在 0.05(2-tailed) 水平相关性显著; **, 在 0.01(2-tailed) 水平相关性极显著。

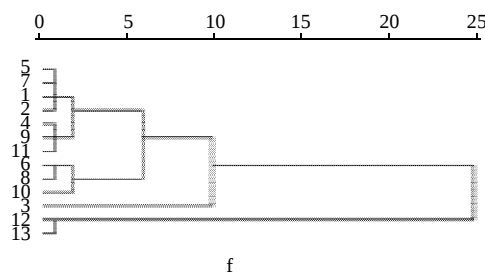
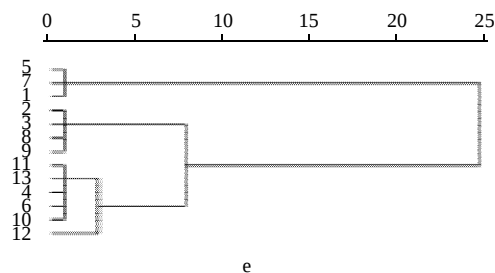
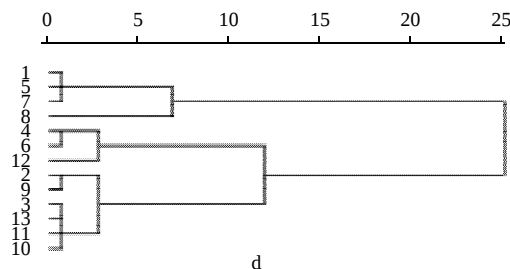
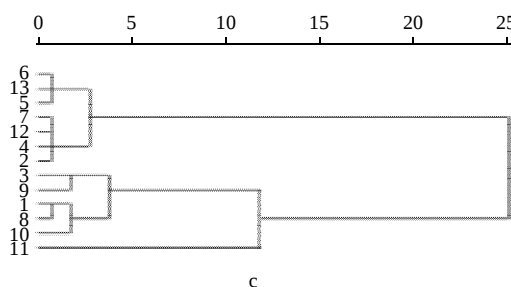
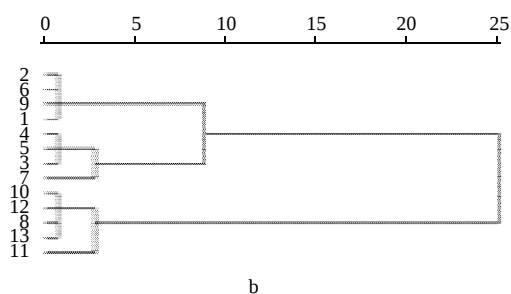
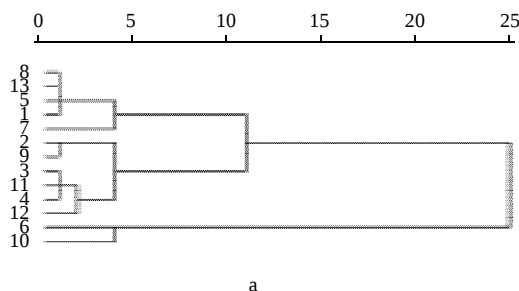
由表 3 可知, 总酚含量与还原力 $EC_{0.5}$ 、DPPH 自由基清除率 IC_{50} 值、•OH 清除率 IC_{50} 值、脂质过氧化抑制率 IC_{50} 值和总抗氧化能力 $Index_s$ 呈显著负相关关系, 表明总酚含量与还原力、抑制脂质过氧化的能力、清除 •OH 和 DPPH 自由基的能力、总抗氧化活性之间均显著正相关($P < 0.05$)。L- 抗坏血酸含量与抗氧化活性之间的相关性均不显著($P > 0.05$), 即 L- 抗坏血酸对苹果抗氧化作用没有显著贡献, 此结果与李安平等^[23]及 Leontowicz 等^[24]的报道结果一致。

2.4 聚类分析

依据化学成分和总抗氧化指数对 13 种苹果进行聚类分析, 每两个样本间用 Average linkage 法连接, 采用欧氏距离平方法, 得聚类树形图(图 1a~f)。

聚类重新标定距离为 4 时, 美国八号、太平洋红

玫瑰为 *L*-抗坏血酸含量最高的一类, 藤牧1号、延光、新红星、乔纳金和红富士为 *L*-抗坏血酸含量最低的一类(图1a)。聚类重新标定距离为2.5时, 可溶性糖含量最高的乔纳金、太平洋红玫瑰、粉红女士、秦冠和红富士聚为一类, 可溶性糖含量最低的北斗、嘎啦、延光和新红星聚为一类, 其余品种聚为一类(图1b)。聚类重新标定距离为5时, 粉红女士为滴定酸含量最高的一类, 松本锦、嘎啦、延光、美国八号、新红星、秦冠和红富士为滴定酸含量最低的一类(图1c)。聚类重新标定距离为7时, 藤牧1号、延光、新红星、乔纳金的总酚含量最高, 嘎啦、美国八号、秦冠的总酚含量最低(图1d)。聚类重新标定距离为2.5时, 总抗氧化活性较高的藤牧1号、延光和新红星聚为一类, 其次是松本锦、北斗、乔纳金和黄元帅聚为第二类, 总抗氧化活性最低的嘎啦、美国八号、太平洋红玫瑰、粉红女士、秦冠和红富士聚为第三类(图1e)。标定距离为6时, 北斗为糖酸比最小的一类, 糖酸比较高的一类是秦冠和红富士, 其余品种聚为一类(图1f)。



1. 藤牧1号; 2. 松本锦; 3. 北斗; 4. 嘎啦; 5. 延光; 6. 美国八号; 7. 新红星; 8. 乔纳金; 9. 黄元帅; 10. 太平洋红玫瑰; 11. 粉红女士; 12. 秦冠; 13. 红富士。a. *L*-抗坏血酸; b. 可溶性糖; c. 滴定酸; d. 总酚含量; e. 总抗氧化指数; f. 糖酸比。

图1 按照不同指标对苹果品种聚类分析的树形图

Fig.1 Dendrogram of different apple cultivars on the basis of hierarchical cluster analysis

3 讨论

同品种苹果间环境和农艺措施条件下, $r = -0.789$ 苹果中的化学成分及抗氧化活性常因苹果品种、地理环境和园艺条件的不同而存在差异^[25-26]。由于本研究所用的13种苹果材料均采摘于地理环境和园艺条件相同的同一果园, 故本研究不同品种苹果的化学成分及抗氧化活性存在差异可能与苹果的基因型有关。如藤牧1号、太平洋红玫瑰及秦冠, 三者的亲本不同, 分别为原代号OBIR-2T.47、嘎啦×华丽和金冠×鸡冠, 在 *L*-抗坏血酸、可溶性糖、滴定酸和总酚含量及总抗氧化活性等方面差异非常显著。Petkovsek等^[7]、Wu等^[3]、Iacopini等^[5]和Vieira等^[4]报道了不同品种苹果间酸、糖、酚类化合物含量及组成和抗氧化活性的差异。Khanizadeh等^[2]、Łata等^[27]和Drogoudi等^[15]发现, 不同基因型的苹果, 其皮和肉

中酚组成及含量和抗氧化活性均存在显著性差异($P < 0.05$)。

苹果中糖酸之间的平衡直接影响苹果的口感^[7]。本研究的13种苹果的pH值及糖酸比范围分别为3.47~3.99和19.63~47.79,不同品种间糖酸比有差异,与Wu等^[3]报道的结果相近。而Vieira等^[4]报道的苹果(baronesa)的糖酸比相对较高,其值为66.80,高于本实验中红富士的糖酸比值,这可能与苹果品种和园艺条件有关。如套袋能够使生长中的苹果果实的糖酸比值升高,果袋起到了遮光的作用,使得苹果果实无法进行光合作用,不利于糖和酸的积累,结果果实中所含糖和酸的总量均下降,且可滴定酸含量下降较多^[26]。研究发现,13种不同品种苹果的含糖量(7.90~14.49g/100)及含酸量(0.28~0.48g/100g)均与Vieira等^[4]报道的巴西苹果相似。张文英等^[28]的报道中苹果(金红)滴定酸含量为0.76g/100g,高于本实验中的苹果滴定酸含量,这可能与品种、地理条件和气候环境有关^[29],可溶性糖为12.40g/100g,在本实验结果范围内。

体内不可控细胞氧化可产生自由基,导致体系不平衡,这种不平衡将破坏生物大分子,导致一些疾病的发生,如癌症、动脉粥样硬化、组织老化等。酚类化合物能够降低这些疾病的发生率^[29]。本研究涉及的13种苹果,总酚含量范围为40.98~112.92mg/100g,低于Vieira等^[4]和Iacopini等^[5]的研究结果,尤以秦冠、嘎啦及美国八号的总酚含量较低,这可能与基因型、地域及农艺条件有关。

不同品种苹果间抗氧化活性有差异,这可能与苹果酚类成分的含量及结构有关(羟基数目、苯甲酸侧链等),酚类化合物的羟基数目越多,其抗氧化活性越强。高分子酚类化合物对自由基清除能力(TEAC, DPPH自由基清除率)的贡献约占50%,其余的抗氧化能力主要是由于花青素和黄烷-3-醇等的作用,其次是酚酸和黄酮醇的作用^[30,5,24]。

没有一种单独的方法可以精确的评价食品的抗氧化活性,因为不同的方法产生的结果不同^[30]。因此,需要多种方法来完整的评价抗氧化活性。本实验采用了4种方法测定苹果抗氧化活性,分别是还原力、DPPH自由基和 $\cdot\text{OH}$ 清除率、脂质过氧化抑制能力测定。研究结果显示,还原力较强的苹果品种有新红星、延光和藤牧1号,清除DPPH自由基能力较强的苹果是新红星和延光,新红星、延光、藤牧1号及黄元帅的 $\cdot\text{OH}$ 清除能力较强,新红星、藤牧1号及延光是抑制脂质过氧化的物质的重要来源。

相关性分析结果显示,苹果总酚含量与总抗氧化活性密切相关($P < 0.05$),说明总酚含量对苹果抗氧化活性至关重要。Vieira等^[4]亦发现总酚含量与总抗氧化活性之间呈显著正相关($r = 0.957$)。

酚类物质含量是酿造果酒和果汁的一个选择指标,酚含量较高的苹果适合酿造果酒,酚含量较低的苹果适合制浑浊果汁;糖酸比小于20的苹果适合制苹果酒或苹果醋,而糖酸比大于20的苹果适合鲜食^[3-4];pH值小于4的苹果有利于抗褐变贮藏^[30];抗坏血酸在鲜切苹果或榨汁过程中有抗褐变的功效^[31]。因此,由聚类结果可知,乔纳金、新红星、藤牧1号及延光适合酿果酒或果醋;美国八号、嘎啦、秦冠、太平洋红玫瑰、红富士、北斗和粉红女士适合制浑浊苹果汁;所研究的13种苹果的pH值均小于4,均利于贮藏;除北斗外其他12种苹果均适合鲜食,北斗含酸量较高,适合做高酸果汁。所以按化学成分及抗氧化活性对13种苹果进行聚类分析,可以为消费者和苹果深加工提供参考依据,合理利用苹果资源。

由以上分析可得出结论:本研究所选苹果品种均表现出显著的抗氧化活性,且总酚含量与还原能力、清除DPPH自由基的能力及清除 $\cdot\text{OH}$ 的能力相关性极显著($P < 0.01$,相关性系数分别为 $r = 0.848$, $r = 0.742$, $r = 0.789$),总酚含量与抑制脂质过氧化的能力相关性显著($P < 0.05$,相关性系数为 $r = 0.581$),这4种抗氧化能力均随多酚提取物浓度的增大而增强。13种苹果总抗氧化能力强弱顺序为:延光>新红星>藤牧1号>黄元帅>乔纳金>北斗>松本锦>太平洋红玫瑰>嘎啦>美国八号>红富士>粉红女士>秦冠。尽管所有材料采摘于相同的地点及园艺条件下,但是各品种化学特性、总酚含量及抗氧化活性有差异,表明基因型是导致苹果中化学成分存在差异的主要因素。苹果中含有的多酚化合物是食品工业抗氧化剂的重要来源,食用苹果对人体健康有益。

参考文献:

- [1] 宋烽. 苹果加工品种生物学特性研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2006.
- [2] KHANIZADEH S, TSAO R, REKIKA D, et al. Polyphenol composition and total antioxidant capacity of selected apple genotypes for processing[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2008, 21(5): 396-401.
- [3] WU Jihong, GAO Haiyun, ZHAO Lei, et al. Chemical compositional characterization of some apple cultivars[J]. Food Chemistry, 2007, 103(1): 88-93.
- [4] VIEIRA F G K, BORGES G D, COPETTI C, et al. Physico-chemical and antioxidant properties of six apple cultivars (*Malus domestica* Borkh) grown in southern Brazil[J]. Scientia Horticulturae, 2009, 122(3): 421-425.
- [5] IACOPINI P, CAMANGI F, STEFANI A, et al. Antiradical potential of ancient Italian apple varieties of *Malus × domestica* Borkh. in a peroxynitrite-induced oxidative process[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2010, 23(6): 518-524.
- [6] 戚向阳, 陈维军, 杨尔宁. 苹果多酚提取物的组成及其抗氧化性能的研究[J]. 中国粮油学报, 2003, 18(5): 70-73.
- [7] PETKOVSEK M M, STAMPAR F, VEBERIC R. Parameters of inner

- quality of the apple scab resistant and susceptible apple cultivars (*Malus domestica* Borkh.)(J). *Scientia Horticulturae*, 2007, 114(1): 37-44.
- [8] LEE W, KIM T J, KANG N J, et al. Improved assay for determining the total radical-scavenging capacity of antioxidants and foods[J]. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 2009, 60(1): 12-20.
- [9] ROMIER-CROUZET B, van de WALLE J, DURING A, et al. Inhibition of inflammatory mediators by polyphenolic plant extracts in human intestinal Caco-2 cells[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2009, 47(6): 1221-1230.
- [10] 李建新, 王娜, 王海军, 等. 苹果多酚的减肥降脂作用研究[J]. *食品科学*, 2008, 29(8): 597-599.
- [11] MEHINAGIC E, ROYER G, SYMONEAUX R, et al. Prediction of the sensory quality of apples by physical measurements[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2004, 34(3): 257-269.
- [12] LOTITO S B, FREI B. Relevance of apple polyphenols as antioxidants in human plasma: contrasting *in vitro* and *in vivo* effects[J]. *Free Radical Biology & Medicine*, 2004, 36(2): 201-211.
- [13] D'ABROSCA B, PACIFICO S, CEFARELLI G, et al. 'Limoncella' apple, an Italian apple cultivar: phenolic and flavonoid contents and antioxidant activity[J]. *Food Chemistry*, 2007, 104(4): 1333-1337.
- [14] APRIKIAN O, LEVRAT-VERNY M A, BESSON C, et al. Apple favourably affects parameters of cholesterol metabolism and of anti-oxidative protection in cholesterol-fed rats[J]. *Food Chemistry*, 2001, 75(4): 445-452.
- [15] DROGOUDI P D, MICHAILIDS Z, PANTELIDIS G. Peel and flesh antioxidant content and harvest quality characteristics of seven apple cultivars[J]. *Scientia Horticulturae*, 2008, 115(2): 149-153.
- [16] 刘步东. 两种测定银耳和黑木耳中糖分方法的研究[J]. *科技资讯*, 2008(24): 189-190.
- [17] 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.
- [18] TUNG Yutang, WU Jhyhorng, HUANG Chihyu, et al. Antioxidant activities and phytochemical characteristics of extracts from *Acacia confusa* bark[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1): 509-514.
- [19] SHI Jiayi, GONG Jinyan, LIU Ji'er, et al. Antioxidant capacity of extract from edible flowers of *Prunus mume* in China and its active components [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2009, 42(2): 477-482.
- [20] TIAN Fang, LI Bo, JI Baoping, et al. Antioxidant and antimicrobial activities of consecutive extracts from *Galla chinensis*: the polarity affects the bioactivities[J]. *Food Chemistry*, 2009, 113(1): 173-179.
- [21] SOARES A A, DE SOUZA C G M, DANIEL F M, et al. Antioxidant activity and total phenolic content of *Agaricus brasiliensis* (*Agaricus blazei* Murril) in two stages of maturity[J]. *Food Chemistry*, 2009, 112(4): 775-781.
- [22] SEERAM N P, AVIRAM M, ZHANG Y J, et al. Comparison of antioxidant potency of commonly consumed polyphenol-rich beverages in the united states[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(4): 1415-1422.
- [23] 李安平, 谢碧霞, 王森, 等. 人心果、星苹果和曼密苹果抗氧化活性比较[J]. *园艺学报*, 2008, 35(2): 175-180.
- [24] LEONTOWICZ H, GORINSTEIN S, LOJEK A, et al. Comparative content of some bioactive compounds in apples, peaches and pears and their influence on lipids and antioxidant capacity in rats[J]. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 2001, 13(10): 603-610.
- [25] HERNANDEZ T, AUSÍN N, BARTOLOMÉ B, et al. Variations in the phenolic composition of fruit juices with different treatments[J]. *Zeitschrift Für Lebensmitteluntersuchung Und-Forschung A*, 1997, 204(2): 151-155.
- [26] 赵志磊, 李保国, 齐国辉, 等. 套袋对富士苹果果实品质影响的研究进展[J]. *河北林果研究*, 2003, 18(1): 81-86.
- [27] ŁATA B, TRAMPCZYNSKA A, PACZESNA J. Cultivar variation in apple peel and whole fruit phenolic composition[J]. *Scientia Horticulturae*, 2009, 121(2): 176-181.
- [28] 张文英, 姜晓坤. 采收期对金红苹果贮藏品质的影响[J]. *食品研究与开发*, 2009, 30(12): 144-147.
- [29] AL-LAITH A A A. Antioxidant components and antioxidant/antiradical activities of desert truffle (*Tirmania nivea*) from various Middle Eastern origins[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2010, 23(1): 15-22.
- [30] TABART J, KEVERS C, PINCEMAIL J, et al. Comparative antioxidant capacities of phenolic compounds measured by various tests[J]. *Food Chemistry*, 2009, 113(4): 1226-1233.
- [31] KOMTHONG P, IGURA N, SHIMODA M. Effect of ascorbic acid on the odours of cloudy apple juice[J]. *Food Chemistry*, 2007, 100(4): 1342-1349.