

赣南不同脐橙品种果实 体外抗氧化性的研究

闵嗣璠¹ 张智慧¹ 郭晓敏¹ 徐维杰^{3*} 钟八莲²

(1. 江西农业大学 食品科学与工程学院, 江西 南昌 330045; 2. 江西省脐橙工程技术研究中心, 江西 赣州 341000; 3. 江西农业大学 园林与艺术学院, 江西 南昌 330045)

摘要: 分别以清除 DPPH·、ABTS⁺· 和 ·OH 自由基效果综合评价赣南主栽的 4 个脐橙品种成熟果实的抗氧化性。结果表明: 4 个脐橙品种果肉清除 3 种自由基的效果, 红肉与纽荷尔相似, 林娜与朋娜相似; 但红肉和纽荷尔清除 3 种自由基的效果分别显著地 ($P < 0.05$) 高于林娜与朋娜。4 个品种脐橙果皮清除 DPPH· 和 ABTS⁺· 自由基的效果与果肉一致, 清除 ·OH 自由基的效果纽荷尔、红肉、林娜 3 品种相似, 但显著地高于朋娜 ($P < 0.05$)。4 个脐橙品种果皮清除 3 种自由基效果均优于果肉。因此, 从抗氧化角度考虑, 纽荷尔、红肉脐橙值得在当地进一步扩大栽培面积, 加工厂废弃的脐橙皮渣是可供利用的抗氧化资源。

关键词: 赣南; 脐橙品种; 果肉; 果皮; 体外抗氧化性

中图分类号: S666.4 文献标志码: A 文章编号: 1000-2286(2012)04-0688-04

A Study on in Vitro Antioxidant Activities of Orange Pulp and Peel of Four Ripe Navel Orange Cultivars Planted in South Jiangxi

MIN Si-fan¹, ZHANG Zhi-hui¹, GUO Xiao-min¹, XU Wei-jie^{3*}, ZHONG Ba-lian²

(1. College of Food Science and Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China; 2. Technical Engineering Research Center of Navel Oranges of Jiangxi Province, Ganzhou 341000; 3. College of Landscape Architecture and Horticulture, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: In vitro antioxidant activities of orange peel and pulp of four ripe navel orange cultivars (Newhall, Cara, Navelina, Bonanza), which are cultivated in South Jiangxi, are assessed with DPPH·, ABTS⁺· and ·OH free radical neutralization approaches in this paper. The results show that by orange pulp in vitro antioxidant activities these four orange cultivars are categorized into two groups, group A formed by Newhall and Cara, and group B formed by Navelina and Bonanza. There is no statistical difference between the groups. But the performance of group A is statistically better than that of group B with P -value < 0.05 . By neutralization activities of orange peel on DPPH· and ABTS⁺· free radicals, these four orange cultivars have the same performance as that of orange pulp. By orange peel neutralization activities of ·OH free radicals three cultivars (Newhall, Cara, Navelina, Bonanza) have similar performance. But they are statistically better than that of Bonanza with P -value < 0.05 . The neutralization performance of orange peel is better than

收稿日期: 2012-02-24 修回日期: 2012-04-06

基金项目: 2004-农业部农业科技跨越计划项目-16、国家科技支撑计划(2007BAD61B02)和江西省科技厅农业科技攻关项目(赣科发计字 2006-38);

作者简介: 闵嗣璠(1955-),女,副教授,硕士,主要从事食品科学与工程教学与研究, E-mail: minsifan55@163.com;

* 通讯作者: 徐维杰,副教授, E-mail: xwjji-001@163.com。

that of orange pulp. If only considering in vitro antioxidant activities of these four orange cultivars, two cultivars (Newhall, Cara) are worthy of expanding their production. And it could be concluded that the side product the orange peel fragment is a rich resource for producing antioxidants.

Key words: South Jiangxi; ripe navel orange; orange pulp; orange peel; in vitro antioxidant activity

氧化损伤是导致人类疾病的重要原因, 水果蔬菜丰富的功能成分含量决定其具有较好的抗氧化作用^[1], 当前, 探究不同种类、品种, 乃至不同部位的果蔬的抗氧化性已成为研究热点^[1-6]。脐橙果实品质优良, 深受消费者欢迎, 有学者分别对产自湖北秭归等地红肉脐橙果实的抗氧化性进行了研究^[7-9]。赣南为我国脐橙果实的主产区, 但对赣南脐橙果实的研究多集中在对采后、留树保鲜果实品质和生理上^[10-12], 对产自该地区不同品种脐橙果实抗氧化性的比较研究鲜见报道。本研究以 ABTS 法、DPPH 法和 $\cdot\text{OH}$ 法 3 种方法综合评价产自赣南信丰县的纽荷尔、红肉、林娜、朋娜 4 个脐橙品种果皮、果肉(囊瓣)的体外抗氧化性, 旨在为赣南脐橙发展提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

4 个脐橙品种(纽荷尔、红肉、林娜、朋娜)的鲜果于 2010 年 1 月由赣南信丰县果业局提供。1,1-二苯基-2-苦基肼(DPPH)、2,2',-联苯-双-(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)(ABTS)、水溶性维生素 E(trolox)、溴邻苯三酚红(bromopyrogallol red), Sigma 公司; 硫酸亚铁等试剂均为国产分析纯。

1.2 试验仪器

SP-754PC 型紫外可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司); TGL-20M 型高速台式冷冻离心机(长沙湘仪离心机仪器有限公司); KQ-3200DA 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 样品处理 取鲜果 8 个纵切为 4 等分, 取 1/4 打浆, 搅拌均匀后取 2.5 g 加甲醇浸提, 离心后取上清液待用, 各试验处理分别重复 3 次。

1.3.2 DPPH \cdot 的清除效果测定^[2] DPPH 溶液为深紫色, 紫外可见分光光度计在 517 nm 处出现吸收峰值。用紫外可见分光光度计在 517 nm 处测定充分混匀, 暗处静置反应 30 min 后的: 1.3.1 所得提取液加稀释液稀释加等量的 DPPH 溶液的吸光度值(A_i), LDPPH 溶液与等体积稀释液的吸光度(A_o), 待测液与等体积稀释液的吸光度(A_j)。根据公式: DPPH 清除率(%) = $[1 - (A_i - A_j) / A_o] \times 100$ 计算清除率。用水溶性维生素 E 为标准样品, 将清除率转换成 TEAC(trolox equivalent antioxidant capacity) 值, 单位为 mg/L。

1.3.3 ABTS $^+$ 的清除效果测定^[3] 140 mmol/L 过硫酸钾溶液 440 μL 与 25 mL 浓度为 7 mmol/L ABTS 溶液充分混合均匀, 避光反应 14 h, 然后用乙醇稀释 ABTS 溶液至吸光值为 0.7 ± 0.002 , 得 ABTS 自由基工作液。在分光光度计的 734 nm 分别测得 4.9 mL ABTS 工作液与 0.1 mL 1.3.1 所得提取液反应 10 min 后于 734 nm 下测吸光值(A_i) 和 ABTS 自由基工作液吸光值(A_o)。根据公式: ABTS 清除率(%) = $(A_o - A_i) / A_o \times 100$ 计算清除率。用水溶性维生素 E 为标准样品, 将清除率转换成 TEAC(trolox equivalent antioxidant capacity) 值, 单位为 mg/L。

1.3.4 羟基自由基($\cdot\text{OH}$) 清除效果测定^[5] 于 10 mL 具塞比色皿中, 先加入 5.0×10^{-4} mol/L FeSO_4 溶液 1 mL, 接着加入 1.3.1 所得提取液 1 mL, 再加入 5.0×10^{-4} mol/L 溴邻苯三酚红溶液 2 mL, 又加入 pH3.8 HOAc-NaOAc 缓冲溶液 3 mL, 再又加入体积分数 1% 过氧化氢溶液 1 mL, 最后加双蒸水稀释至刻度, 室温下反应 20 min 后, 在分光光度计的 550 nm 波长处测定吸光度值(A_s); 测定其它如上述, 只是未加提取液的空白体系吸光度值(A_o); 测定其它如上述, 未加 $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ 及提取液的体系吸光度值(A)。根据公式: 羟自由基清除率 d : $d(\%) = (A_s - A_o) / (A - A_o) \times 100$ 计算清除率。

1.4 数据处理方法

试验结果数据经 Excel 软件处理得到各比较图, 采用 DPS 统计软件完成方差分析、 F 检验。

2 结果与分析

2.1 4 个脐橙品种果皮、果肉清除 DPPH · 效果比较

由图 1 可见: 纽荷尔、红肉、林娜和朋娜 4 个品种果皮对 DPPH · 清除效果均成倍高于果肉, 全果受果皮的影响, 也极显著地高于果肉 ($P < 0.01$)。果皮、果肉清除该自由基的效果在 4 个脐橙品种间分别存在差异, 红肉脐橙果皮的清除效果最强, 极显著地高于纽荷尔、林娜和朋娜 3 个品种的 ($P < 0.01$), 而这 3 个品种间的差异不显著 ($P > 0.05$); 红肉脐橙果肉清除该自由基的作用也最强, 但与纽荷尔间的差异达不到统计意义上的显著水平 ($P > 0.05$), 二者分别显著地高于林娜、朋娜 ($P < 0.05$)。

2.2 4 个脐橙品种清除 ABTS⁺ · 效果比较

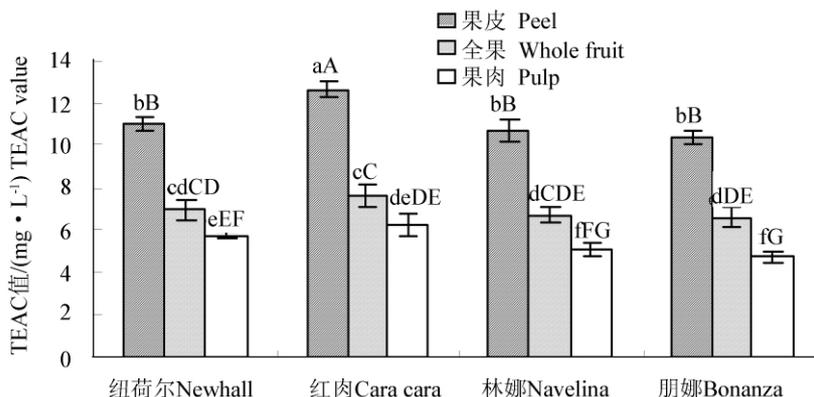
由图 2 可见: 纽荷尔、红肉、林娜和朋娜 4 个品种果皮对 ABTS⁺ · 的清除效果成倍地高于果肉, 受果皮影响, 全果的该效果也大大高于果肉。果皮、果肉清除该自由基的效果在 4 个脐橙品种间分别存在差异, 红肉脐橙果皮的该效果最高, 和纽荷尔的差异不显著 ($P > 0.05$), 二者分别显著地高于林娜、朋娜 ($P < 0.05$), 而林娜、朋娜差异不显著 ($P > 0.05$); 红肉脐橙果肉清除该自由基的效果也最强, 也和纽荷尔的差异不显著 ($P > 0.05$), 显著地高于林娜、和朋娜 ($P < 0.05$)。

2.3 4 个脐橙品种清除 ·OH 效果比较

由图 3 可见: 纽荷尔、红肉、林娜和朋娜 4 个品种果皮对 ·OH 的清除效果成倍地高于果肉, 受果皮影响, 全果的该效果也极显著地高于果肉 ($P < 0.01$)。果皮、果肉清除该自由基的效果在 4 个脐橙品种间也分别存在差异, 红肉脐橙果皮的该效果最高, 但和纽荷尔、林娜的差异不显著 ($P > 0.05$), 显著地高于朋娜 ($P < 0.05$); 红肉脐橙果肉清除该自由基的效果也最强, 也和纽荷尔的差异不显著 ($P > 0.05$), 二者分别显著地高于林娜、和朋娜 ($P < 0.05$)。

3 讨论与结论

目前已经建立起的评价果品蔬菜体外抗氧化性的方法较多, 每种方法的局限性使单独使用一种方

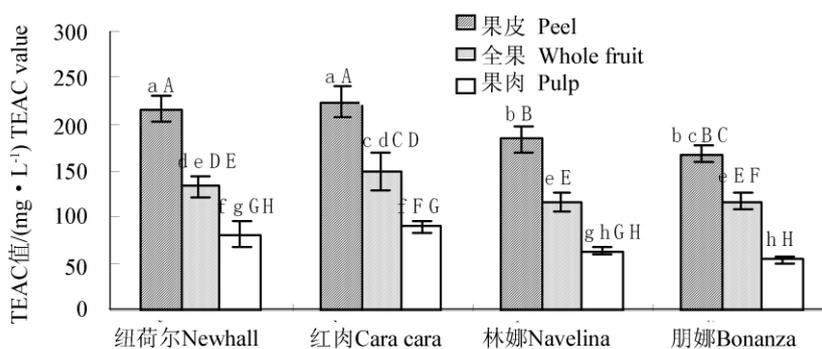


柱形图上大小写字母分别表示平均数多重比较差异极显著 ($P < 0.01$) 和显著 ($P < 0.05$ 水平)。

Column chart on the lowercase letters represent average, Multiple comparison is extremely significant different at 0.01 level and multiple comparison is significant difference.

图 1 4 个不同脐橙品种果肉、果皮清除 DPPH · 效果比较

Fig. 1 Statistical comparison of DPPH free radical neutralization assay measurements



柱形图上大小写字母分别表示平均数多重比较差异极显著 ($P < 0.01$) 和显著 ($P < 0.05$ 水平)。

Column chart on the lowercase letters represent average, Multiple comparison is extremely significant different at 0.01 level and multiple comparison is significant difference.

图 2 4 个不同脐橙品种果肉、果皮清除 ABTS⁺ · 效果比较

Fig. 2 Statistical comparison of ABTS free radical neutralization assay measurements

目前已经建立起的的评价果品蔬菜体外抗氧化性的方法较多, 每种方法的局限性使单独使用一种方

法得出的结论难以令人信服。方敏等^[2]以 DPPH 法、FRAP(铁离子还原)法评价 15 种水果和 33 种蔬菜的抗氧化活性,刘小兵等以 ABTS 法和 FRAP 法评价槲皮素、姜黄素、Trolox、DL- α -生育酚、原花青素几种生物活性物质体外抗氧化能力,宋焯等^[5]以清除超氧阴离子自由基、羟基自由基效果及抗脂质过氧化能力评价不同苹果加工品种抗氧化性,都得出各种评价方法在品种、活性物质间存在不同程度的差异的结果,且各个评价方

法间的差异程度不一。王华磊等^[6]采用 FRAP(铁离子还原)法、DPPH·清除法、邻二氮菲- Fe^{2+} 氧化法评价新疆 17 个杏品种的抗氧化性,结果表明,17 个杏品种 3 种评价方法得出的清除效果差异很大,最大值与最小值的倍数分别为 6.8、6.95 和 9 倍多,且不同方法得出的各个品种清除效果排序不尽相同。本研究以清除 DPPH·、ABTS⁺·、·OH 3 种自由基效果为方法综合评价纽荷尔、红肉、林娜和朋娜 4 个脐橙品种果皮、果肉的抗氧化性,方法与方法之间的差异同样存在,在不同品种果肉的比较中差异不太明显,均以红肉脐橙最强,其次是纽荷尔、林娜、朋娜相对较弱,均为红肉、纽荷尔与林娜、朋娜间差异不显著,前二脐橙品种分别显著地高于后二品种;在不同品种果皮比较中差异更明显,虽清除 DPPH·、ABTS⁺·自由基两方法的比较结果与果肉的基本一致,但清除·OH 自由基的方法则表现为纽荷尔、红肉、林娜 3 品种间差异不显著,分别显著地高于朋娜;在同品种果皮、果肉的比较中,虽然 3 种方法评价同品种果皮、果肉清除 3 种自由基的效果均呈极显著水平,但方法之间二者的数量关系有明显地差异,清除 ABTS⁺·指标间的倍数最大,其次是清除 DPPH·指标的,清除·OH 自由基的差异最小。

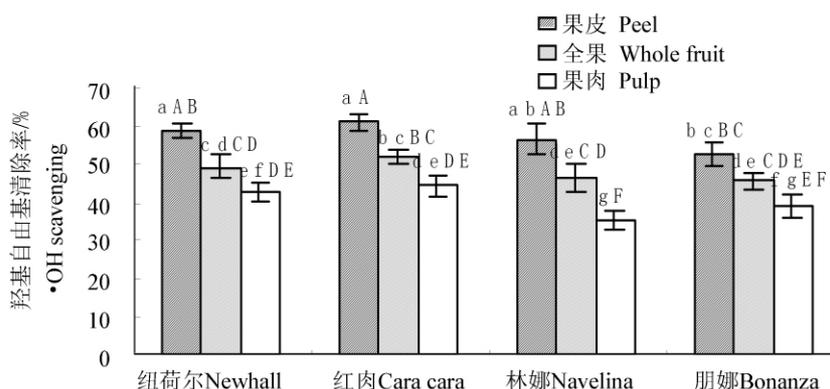
纽荷尔、林娜、朋娜 3 脐橙品种均于 1983 年引进赣南以来,其良好的丰产性、食用品质使之成为赣南的主栽脐橙品种。红肉脐橙于 2000 年引进赣南,虽其果肉为喜庆的红色,市场销售价格高,但产量较低,且果肉肉渣度较差,从而限制了其发展,在赣南只有少量栽培^[13]。郭晓敏等^[12]对该 4 个品种营养成分含量进行比较,表明纽荷尔与红肉脐橙果肉抗氧化活性成分黄酮含量差异不显著,VC 含量纽荷尔显著地高于红肉,本研究结果表明,虽红肉脐橙果肉的抗氧化性高于纽荷尔脐橙,但二者间的差异并未达到统计意义上的显著水平。截止 2009 年赣南脐橙总栽培面积超过 13.33 万 hm^2 ,计划 2015 年发展到 20 万 hm^2 ^[12],从抗氧化角度考虑,4 个品种中,纽荷尔、红肉脐橙值得进一步扩大栽培面积。

柑橘果皮风味差,常作为不可食部分废弃,为了发掘抗氧化食物资源,人们开始注重果皮等废弃部分的抗氧化性, HUANG R H 等^[7]、陆云梅等^[8]对不同发育阶段的红肉脐橙果皮、果肉的抗氧化性进行研究,结果表明各个发育阶段的脐橙果皮抗氧化活性均强于果肉,二者成倍数关系,本研究对纽荷尔、红肉、林娜和朋娜 4 个脐橙品种果皮、果肉抗氧化性进行比较研究,结果也表明 4 个品种果皮清除 DPPH·、ABTS⁺·效果均成倍地高于同品种果肉的,清除·OH 效果极显著地高于果肉。可见,加工厂废弃的脐橙皮渣是可供利用的抗氧化资源。

参考文献:

- [1] LAMPE J W. Health effects of vegetables and fruits: Assessing mechanisms of action in human experimental studies [J]. American Journal of Clinical Nutrition, 1999, 70(suppl): 475-490.
- [2] 方敏,王耀峰,龚志勇. 15 种水果和 33 种蔬菜的抗氧化活性研究 [J]. 食品科学, 2008, 29(10): 97-100.

(下转第 698 页)



柱形图上大小写字母分别表示平均数多重比较差异极显著 ($P < 0.01$) 和显著 ($P < 0.05$ 水平)。

Column chart on the lowercase letters represent average, Multiple comparison is extremely significant different at 0.01 level and multiple comparison is significant difference.

图 3 4 个不同脐橙品种果肉、果皮清除·OH 效果比较

Fig. 3 Statistical comparison of OH free radical neutralization assay measurements

- compounds from *Clarkia breweri* (Onagraceae) and other moth-pollinated flowers [J]. *J Chem Ecol*, 1996, 22: 1735-1766.
- [9] 范燕萍, 王旭日, 余让才, 等. 不同种姜花香气成分分析 [J]. *园艺学报*, 2007, 34(1): 231-234.
- [10] 范燕萍, 余让才, 黄蕴, 等. 姜花挥发性成分的固相微萃取气相色谱质谱分析 [J]. *园艺学报*, 2003, 30(4): 475.
- [11] 张莹, 李辛雷, 王雁, 等. 文心兰不同花期及花朵不同部位香气成分的变化 [J]. *中国农业科学*, 2011, 44(1): 110-117.
- [12] 张莹, 李辛雷, 陈胜, 等. 三种文心兰挥发性成分的比较 [J]. *植物生理学通讯*, 2010, 46(2): 178-180.
- [13] Guadagni D G, Buttery R G, Harris J. Odour intensities of hop oil components [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1966, 17(3): 142-144.
- [14] Nagata Y. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method [J]. *Bulletin of Japan Environmental Sanitation Center*, 1990, 17: 77-89.
- [15] Ferreira V, Lopez R, Cacho J F. Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties [J]. *Journal of the Science on Food and Agriculture*, 2000, 80(11): 1659-1667.
- [16] Ferreira V, Rapp A, Cacho J, et al. Fast and quantitative determination of wine flavor compounds using microextraction with Freon 113 [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1993, 41(9): 1413-1420.
- [17] Guth H. Quantitation and sensory studies of character impact odorant of different white wine varieties [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45: 3027-3032.
- [18] Yang Chao, Luo Liping, Haijing, et al. Common aroma-active components of propolis from 23 regions of China [J]. *J Sci Food Agric*, 2010, 90: 1268-1280.

(上接第 691 页)

- [3] 刘小兵, 朴建华, 田园. 几种生物活性物质体外抗氧化能力评价技术的研究 [J]. *卫生研究*, 2009, 38(3): 280-283.
- [4] Guo C J, Yang J J, Wei J Y, et al. Antioxidant activities of peel, pulp and seed fractions of common fruits as determined by FRAP assay [J]. *Nutrition Research*, 2003, 23: 1719-1726.
- [5] 宋焯, 翟衡, 杜远鹏, 等. 苹果加工品种多酚提取物的抗氧化效果分析 [J]. *果树学报*, 2006, 23(6): 793-797.
- [6] 王华磊, 冯建荣, 樊新民, 等. 新疆 17 个杏品种的抗氧化指标与总酚含量的测定 [J]. *果树学报*, 2008, 25(6): 828-831.
- [7] Huang R H, Liu J H, Lu Y M, et al. Effect of salicylic acid on the antioxidant system in the pulp of Cara cara navel orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck) at different storage temperatures [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2008, 47: 168-175.
- [8] 黄仁华, 陆云梅, 夏仁学. 纽荷尔脐橙果实发育过程中类黄酮变化与体外抗氧化活性的关系 [J]. *食品科学*, 2009, 30(1): 35-37.
- [9] 陆云梅, 黄仁华, 夏仁学. 红肉脐橙果实中抗氧化物质含量及其抗氧化活性的研究 [J]. *果树学报*, 2011, 28(1): 134-137.
- [10] 李江波, 陈金印. “森柏”对纽荷尔脐橙果实采后生理及贮藏效果的研究 [J]. *江西农业大学学报*, 2010, 32(6): 1127-1130.
- [11] 王雄, 施婷婷, 曾荣, 等. GA₃ 处理对纽荷尔脐橙留树保鲜果实内源激素变化的影响 [J]. *江西农业大学学报*, 2010, 32(1): 57-60.
- [12] 郭晓敏, 王景明, 闵嗣璠, 等. 赣南 4 个品种果肉、果皮营养成分比较 [J]. *西北农业学报*, 2011, 20(7): 127-131.
- [13] 李坊贞, 钟八莲. 赣南脐橙种质资源现状的分析 [J]. *赣南师范学院学报*, 2010, 6: 68-69.