

刘启月, 李 勇, 陈小龙, 等. 基于代谢组学分析桃胶中酚类化合物含量及抗氧化活性[J]. 江苏农业学报, 2021, 37(3): 746-753.
doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2021.03.026

基于代谢组学分析桃胶中酚类化合物含量及抗氧化活性

刘启月^{1,2,3}, 李 勇^{2,3}, 陈小龙^{2,3}, 余向阳^{1,2,3}

(1. 南京财经大学食品科学与工程学院, 江苏 南京 210023; 2. 省部共建国家重点实验室培育基地——江苏省食品质量安全重点实验室, 江苏 南京 210014; 3. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 江苏 南京 210014)

摘要: 为深入了解桃胶的营养价值, 首先分析了 5 种不同颜色桃胶提取液中总酚含量及抗氧化活性差异, 然后基于高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(LC-QTOF-MS)和高效液相色谱串联质谱(LC-MS)的代谢组学方法对桃胶提取液中的酚类物质进行定性定量分析。结果表明, 不同颜色桃胶提取液中总酚含量和抗氧化活性存在明显差异, 颜色越深总酚含量越多、抗氧化活性越强, 颜色最深样品(S5)中总酚含量为 28.23 $\mu\text{mol/g}$, 是颜色最浅样品组的 7.8 倍。基于 LC-QTOF-MS 分析桃胶提取液, 共鉴定出 32 种活性化合物, 其中黄酮类化合物有 20 种; 基于 LC-MS 的靶向代谢组学方法对 18 种酚类化合物进行定量分析, 发现橙皮素、柚皮素、表儿茶素、圣草酚含量最多。相关性分析结果表明, 18 种酚类化合物中, 14 种酚类化合物与总酚含量及抗氧化活性呈显著正相关关系。

关键词: 桃胶; 酚类化合物; 抗氧化活性; 代谢组学

中图分类号: TS218 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2021)03-0746-08

Analysis on phenolics contents and antioxidant activity in peach gum based on metabolomics

LIU Qi-yue^{1,2,3}, LI Yong^{2,3}, CHEN Xiao-long^{2,3}, YU Xiang-yang^{1,2,3}

(1. College of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance and Economics, Nanjing 210023, China; 2. Key Lab of Food Quality and Safety of Jiangsu Province-State Key Laboratory Breeding Base Constructed by Province-Ministry, Nanjing 210014, China; 3. Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: To better understand the nutritive value of peach gum, total phenol content and antioxidant activity difference in the extracting solution of peach gum presenting five different colors were analyzed firstly. Then the phenolic substances in the extracting solution of peach gum were analyzed qualitatively and quantitatively via metabolomics methods of liquid chromatography-hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry (LC-QTOF-MS) and liquid chromatograph-mass spectrometer (LC-MS). The results showed that, total phenol content and antioxidant activity of peach gum extracting solutions with various colors were significantly different, and the deeper the color, the higher the total phenol content was, with stronger antioxidant activity. The total phenol content in the peach gum with the darkest color (S5) was 28.23 $\mu\text{mol/g}$,

which was 7.8 times compared with the lightest color group. 32 active metabolites were identified in the extracting solution of peach gum via LC-QTOF/MS methods, including 20 flavonoid compounds. Quantitative analysis of 18 phenol compounds based on target metabolomics of LC-MS showed that, the contents of hesperetin, naringenin, epicatechin and eriodictyol were relatively high. Correlation analysis showed that, 14 phenolic compounds

收稿日期: 2020-10-22

基金项目: 江苏省农业科技自主创新基金项目[CX(19)3006]; 2019 年江苏省研究生培养创新工程研究生科研与实践创新计划项目(KYCX19-1416)

作者简介: 刘启月(1991-), 女, 江苏盐城人, 硕士研究生, 研究方向为食品营养与安全。(E-mail) liuliuyue@163.com

通讯作者: 余向阳, (E-mail) yuxy@jaas.ac.cn

of 18 phenolic compounds in peach gums showed significant positive correlation with total phenols content and antioxidant activity.

Key words: peach gum; phenolic compounds; antioxidant activity; metabolomics

桃胶为蔷薇科植物桃 [*Prunus persica* (L.) Batsch] 或山桃 [*Prunus davidiana* (Carr.) Franch] 等植物的树皮受损后分泌出来的半透明无色、浅黄色或黄棕褐色琥珀状固体,初分泌时为透明状黏液,随着风干日晒,经氧化浅层变黑后透明度降低。古籍记载,桃胶味苦、平、无毒,炼服能保中不饿、和血益气、下石淋、止痛等^[1]。桃胶可活血消肿、通淋止痛,临床运用对腹泻、疼痛、血淋、石淋、痢疾等症均有效,被《中药大辞典》收录^[2]。桃胶70%~80%的成分为桃胶多糖,现代医学研究表明,桃胶多糖具有良好的体内外抗氧化活性^[3],且能提高免疫力、降血糖、降血脂、调节胃肠道^[4-5]。作为药食同源的农副产品,桃胶除供日常食用外,在功能食品、医疗美容和医药领域的应用也受到越来越多的关注。

植物中存在的天然产物如多酚、黄酮类化合物及花色苷等物质,可以起到保持人体健康、预防慢性疾病的作用,其中天然黄酮类化合物存在于绝大部分植物中,含有2-苯基色原酮结构,羟基衍生物多具黄色,它在植物的生长、发育、开花、结果以及抗菌防病等方面起着重要的作用^[6]。桃树受机械损伤,如切伤或虫咬后流出的一般是白色透明桃胶,受细菌感染后则分泌黄色或黄褐色至深红棕色的胶。推测桃胶中除桃胶多糖外可能含有其他丰富的活性成分,且初始分泌出不同颜色桃胶可能是因为其中含有的黄酮类物质含量差异造成。

目前,对于桃胶的研究以其成分^[7-8]及理化性质^[9-10]为主,成分研究又集中在桃胶多糖的研究,包括多糖提取纯化^[11-12]及其应用^[5,13-14]方面。桃胶中酚类化合物及其抗氧化活性方面鲜见相关研究报道。有研究者对不同品种、不同产地的桃胶进行多糖含量^[8]、微量元素^[15]等检测,但对不同颜色桃胶的成分差异未有研究报道。本研究收集同品种5种不同颜色桃胶,首先分析不同颜色桃胶提取液中总酚含量及抗氧化活性差异,然后基于LC-QTOF-MS和LC-MS的代谢组学方法对桃胶提取液中酚类物质进行定性定量分析,为桃胶在医药保健、美容护肤等产品的开发利用提供试验依据,同时为其作为新资源食品开发奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

桃胶样品采摘于国家果树种质南京桃资源圃(位于江苏省农业科学院内)同品系桃树,2019年6月至8月每周采集主干及主枝桃胶一次,新鲜桃胶采摘后经自然晾干后低温保存。按颜色将桃胶样品分成5组(图1),分别为白色透明桃胶组(S1)、浅黄色透明桃胶组(S2)、黄色透明桃胶组(S3)、棕黄色透明桃胶组(S4)、深黄褐色透明桃胶组(S5)。将不同颜色桃胶样品粉碎后过60目筛,收集桃胶粉末样品。准确称取桃胶样品粉末100 mg于50 ml具塞试管中,加入20 ml 70%乙醇,60℃下超声波处理1 h,离心取上清液经0.22 μm有机微孔滤膜过滤后,用于总酚含量、抗氧化活性以及酚类物质定性定量分析,每个样品重复制备5次。



S1:白色透明桃胶;S2:浅黄色透明桃胶;S3:黄色透明桃胶;S4:棕黄色透明桃胶;S5:深黄褐色透明桃胶。

图1 不同颜色差异的桃胶样品

Fig.1 Peach gum sample with different colors

酚类化合物标准品芹菜素、金合欢素、圣草酚、金雀异黄酮、金圣草黄素、异樱花亭、山柰酚、橙皮素、柚皮素、柚皮素-7-O-葡萄糖苷、根皮素、花旗松素、松属素、表儿茶素、原花青素B1、积雪草酸、绿原酸、对羟基肉桂酸均采购于上海安谱实验科技股份有限公司,均为分析纯。分别精密称取18个对照标准品,用色谱级甲醇溶解,配置成20 μg/ml的标准溶液。将18种单标溶液混合成2 μg/ml的混合标准溶液,逐级稀释成1 000 ng/ml、500 ng/ml、200 ng/ml、100 ng/ml、50 ng/ml、20 ng/ml、10 ng/ml、5 ng/ml、2 ng/ml、1 ng/ml等质量浓度,待用。

植物总酚(TP)含量测定试剂盒(货号A143-1-1)、总抗氧化能力(T-AOC)测定试剂盒(货号A015-3-1,FRAP法)、总抗氧化能力(T-AOC)测定试剂盒

(货号 A015-3-1, ABTS 法) 均购买于南京建成生物工程研究所。甲醇(德国 Merck 公司产品)、乙腈(德国 Merck 公司产品)、甲酸(美国 Fisher 公司产品)均为色谱纯。

1.2 仪器与设备

高速冷冻离心机(KDC-220HR, 中国安徽中科中佳科学仪器有限公司产品), 超声波恒温清洗机(10DT, 宁波新芝生物科技股份有限公司产品), 超纯水仪(Direct-Q5 UV, 美国 Millipore 公司产品)。

LC-MS 为高效液相色谱(安捷伦 1290)串联三重四级杆质谱(AB SCIEX QTRAP 6500), LC-QTOF-MS 为高效液相色谱(安捷伦 1260)串联飞行时间质谱(AB SCIEX QTOF 5600+)。

1.3 方法

1.3.1 LC-QTOF-MS 定性分析桃胶提取液 将不同颜色桃胶提取液混合后进行 LC-QTOF-MS 分析, LC-QTOF-MS 的色谱柱为 XSelect HSS T3 (4.6 mm × 150.0 mm, 3.5 μm), 正电离模式流动相为 0.1% 甲酸/水(A)和乙腈(B), 负电离模式流动相为 0.005 mol/L 乙酸铵(A)和乙腈(B)。流动相梯度洗脱程序为: 0~3.00 min, 10% B; 3.00~21.00 min, 10%~95% B; 21.00~28.00 min, 95% B; 28.00~28.10 min, 10% B; 28.10~34.00 min, 10% B。

LC-QTOF-MS 的质谱条件为选择 QTOF-MS 全扫描模式和信息相关分析(IDA), 质量扫描范围为 m/z 50~1 000, 正、负电离模式的源电压分别为 5 500 V 和 4 500 V, 帘气、雾化器(gas1)和加热气体(gas2)的流动压力分别为 25 psi、50 psi 和 50 psi。碰撞能量(CE)分别为 30 V 和 -30 V。利用 MS-DIAL 软件对 LC-QTOF-MS 数据进行分析, 通过分析保留时间、质量精度和同位素比值以及公共数据库

(包括 MassBank、LipidBlast、GNPS、MetaboBASE) 进行 MS/MS 相似性匹配来进行化合物鉴定。

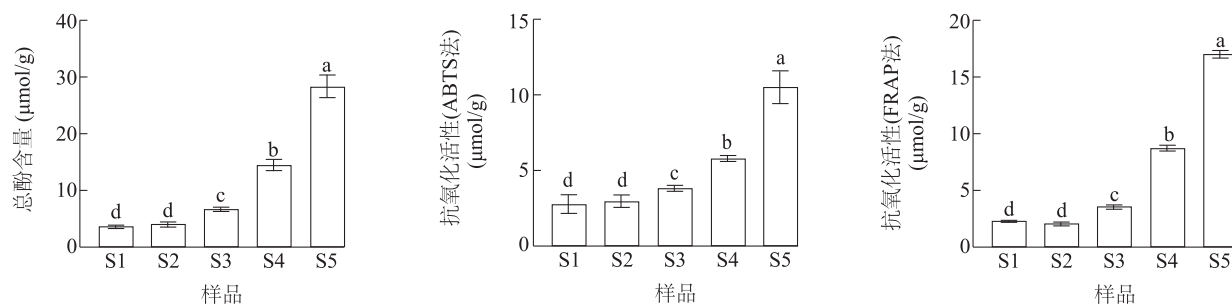
1.3.2 LC-MS 定量分析桃胶提取液酚类物质 基于 LC-MS 对 18 种酚类物质进行定量分析。LC-MS 色谱柱为 ZORBAX SB-C18 色谱柱(2.1 mm × 100.0 mm, 3.5 μm, 美国安捷伦公司产品), 流动相 A 为 0.1% 甲酸水, 流动相 B 为甲醇, 梯度洗脱程序为: 0~1.00 min, 95%~80% A; 1.00~4.00 min, 80%~25% A; 4.00~7.00 min, 25%~5% A; 7.00~9.00 min, 5% A; 9.00~9.10 min, 5%~95% A; 9.10~13.00 min, 95% A。柱温为 30 °C, 流速为 0.3 ml/min, 进样体积为 2.0 μl。

质谱条件为正负离子切换模式电喷雾电离, 气帘气 40 psi, 离子化电压 5 500 V 和 4 500 V, 雾化温度 400 °C, 雾化气 65 psi, 辅助气 60 psi。

2 结果与分析

2.1 桃胶总酚含量及抗氧化能力分析

不同颜色桃胶总酚含量及抗氧化活性差异明显, 颜色越深, 桃胶提取液总酚含量越高、抗氧化活性越强(图 2)。桃胶样品 S1、S2、S3、S4、S5 提取液中总酚含量分别是 3.60 μmol/g、4.02 μmol/g、6.70 μmol/g、14.40 μmol/g、28.23 μmol/g, S5 样品的总酚含量最高, 为 S1 的 7.8 倍、S2 的 7.0 倍、S3 的 4.2 倍、S4 的 2.0 倍。桃胶提取液的抗氧化活性变化趋势与总酚含量变化趋势一致。S5 样品的抗氧化活性最高, 为 10.46 μmol/g (ABTS 法) 和 17.00 μmol/g (FRAP 法); S1 样品的抗氧化活性最弱, 为 2.79 μmol/g (ABTS 法) 和 2.31 μmol/g (FRAP 法)。



样品见图 1。不同小写字母表示样品间差异显著($P < 0.05$)。

图 2 桃胶提取液总酚含量及其抗氧化能力

Fig.2 Total phenol content and antioxidant activity of peach gum extracting solutions

2.2 桃胶提取液的 LC-QTOF-MS 定性分析

基于 LC-QTOF-MS 方法在桃胶提取液中鉴定出 32 种活性化合物,其中包括儿茶酚/酚酸 3 种、儿茶素/花色素 5 种、黄酮类化合物 20 种、香豆素类 2 种、五环三萜酸 1 种、类氨基酸左旋肉碱 1 种^[16]。表 1 为 32 种化合物的定性鉴定结果,图 3 为正负总离子流色谱图,表 1 中的 32 种化合物峰号与图 3 一致。20 种黄酮类化合物包括 3 种黄酮(木犀草素、芹菜素、金圣草黄素)、9 种黄烷酮及其苷(圣草酚、圣草酚-7-O-葡萄糖苷、高圣草酚、柚皮素、柚皮素-7-O-葡萄糖苷、橙皮素、异樱花亭、松属素、5,7-二羟基-3',4'-二甲氧基黄烷酮)、2 种异黄酮(金雀异黄酮、鹰嘴豆芽素 A)、2 种黄酮醇(山奈酚、山奈素)、2 种二氢黄酮醇(花旗松素、二氢山奈酚)、2 种二氢查耳酮(根皮苷、根皮素)。在木质部中,天然黄酮类化合物多以苷元形式存

在^[17],桃胶由桃树枝干部位分泌^[18-19],所鉴定出的 20 种黄酮类化合物也是以 17 种苷元为主。黄酮类化合物表现出多种多样的药理活性,能防治心脑血管系统的疾病和呼吸系统的疾病,具有抗炎抑菌、降血糖、抗氧化、抗辐射、抗肿瘤以及增强免疫能力等药理作用^[20]。其中橙皮素、柚皮素、柚皮苷是芸香科柑橘属植物主要药效成分或代谢成分。花旗松素、圣草酚、高圣草酚、芹菜素、木犀草素、根皮素、根皮苷、山奈酚、山奈素等广泛存在于蔬菜、水果及中药中。5,7-二羟基-3',4'-二甲氧基黄烷酮属于甲基化黄酮类化合物,甲基化黄酮类化合物是一类重要的天然黄酮类衍生物,具有潜在的多种保健功能,与黄酮类前体相比,它们具有更高的生物利用度,但甲基化黄酮类化合物在植物中含量一般比黄酮苷元和黄酮苷低^[21]。

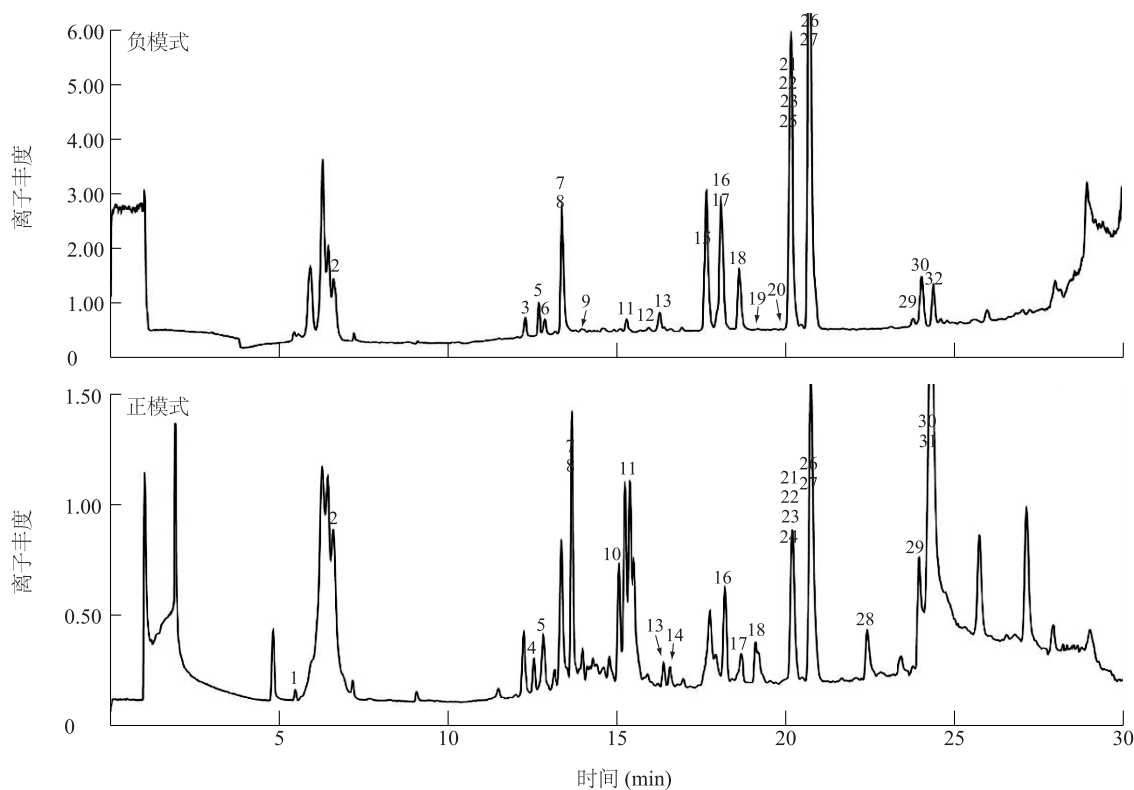


图3 桃胶提取液正负离子模式下总离子流图

Fig.3 Total ion current chromatogram of peach gum extracting solutions in positive/negative ion mode

2.3 基于靶向代谢组学定量分析桃胶提取液中酚类物质含量

基于 LC-QTOF-MS 的定性分析结果,针对酚类化合物建立基于 LC-MS 的靶向代谢组学的定量分析方法。表 2 为不同颜色桃胶提取液中酚类化合物的定量分析结果,可以看出,桃胶提取液中不同酚类

化合物含量存在显著差异,S5 样品中 18 种酚类物质的含量分别为:橙皮素 100.56 $\mu\text{g/g}$ 、柚皮素 66.41 $\mu\text{g/g}$ 、表儿茶素 25.60 $\mu\text{g/g}$ 、圣草酚 24.66 $\mu\text{g/g}$ 、花旗松素 8.22 $\mu\text{g/g}$ 、原花青素 B₁ 7.20 $\mu\text{g/g}$ 、松属素 6.25 $\mu\text{g/g}$ 、积雪草酸 3.53 $\mu\text{g/g}$ 、柚皮苷 3.30 $\mu\text{g/g}$ 、异樱花亭 1.82 $\mu\text{g/g}$ 、金圣草黄素 0.49

$\mu\text{g/g}$ 、绿原酸 $0.43 \mu\text{g/g}$ 、山奈酚 $0.38 \mu\text{g/g}$ 、芹菜素 $0.35 \mu\text{g/g}$ 、对羟基肉桂酸 $0.33 \mu\text{g/g}$ 、根皮素 $0.26 \mu\text{g/g}$ 、木犀草素 $0.24 \mu\text{g/g}$ 、金雀异黄酮 $0 \mu\text{g/g}$, 其

中橙皮素、柚皮素、表儿茶素、圣草酚平均含量最多, 这 4 种酚类物质可能是桃胶提取液中总酚的重要成分。

表 1 桃胶提取液中酚类化合物鉴定

Table 1 Identification of phenolic compounds in peach gum extractig solutions

峰号	保留时间 (min)	正负模式	加和离子	母离子 (m/z)	质谱碎片 (m/z)	分子式	鉴定结果	分类
2	6.61	LC-MS-/LC-MS+	[M-H] ⁻	153.024 7	109.032 1, 108.024 9	C ₇ H ₆ O ₄	儿茶酚	儿茶酚与酚酸
5	12.95	LC-MS-/LC-MS+	[M+H] ⁺	355.100 3	163.039 3, 145.028 0	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	绿原酸	
14	16.63	LC-MS-/LC-MS+	[M+H] ⁺	165.054 7	147.044 4, 119.050 8, 91.057 3	C ₉ H ₈ O ₃	对羟基肉桂酸	
3	12.21	LC-MS-	[M-H] ⁻	577.152 0	577.157 8, 407.090 7, 289.079 7, 125.027 8	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	原花青素 B ₂	儿茶素与花青素
4	12.23	LC-MS+	[M+H] ⁺	579.148 2	579.148 4, 409.090 4, 289.070 9, 127.039 5	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	原花青素 B ₁	
7	13.30	LC-MS-/LC-MS+	[M-H] ⁻	289.080 9	271.151 8, 245.080 7, 203.066 3, 179.029 1	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	儿茶素	
8	13.33	LC-MS-/LC-MS+	[M+H] ⁺	291.087 3	207.065 6, 165.055 1, 161.061 1, 147.044 2, 139.039 8	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	(-)-表儿茶素	
9	14.53	LC-MS-	[M-H] ⁻	273.086 1	273.084 1, 205.092 8, 137.028 5, 97.032 2	C ₁₅ H ₁₄ O ₅	(-)-表阿夫儿茶精	
17	18.49	LC-MS-/LC-MS+	[M+H] ⁺	287.054 3	287.054 4, 172.857 9, 153.014 0	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	木犀草素	黄酮类
20	19.91	LC-MS-	[M-H] ⁻	269.053 4	269.053 7, 151.007 7, 149.028 3, 117.038 1	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	芹黄素	
24	20.45	LC-MS+	[M+H] ⁺	301.071 4	301.069 9, 286.045 8, 258.050 5, 259.053 6	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	金圣草黄素	
10	14.85	LC-MS-/LC-MS+	[M-H] ⁻	449.125 0	151.007 7, 287.066 7	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₁	圣草酚-7-O 葡萄糖苷	黄烷酮及其苷
11	15.86	LC-MS-/LC-MS+	[M-H] ⁻	433.129 7	271.070 2, 151.007 1	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀	柚皮素-7-O 葡萄糖苷	
18	18.53	LC-MS-/LC-MS+	[M-H] ⁻	287.064 4	287.062 5, 151.006 9, 135.049 5, 107.017 2	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	圣草酚	
21	20.06	LC-MS-/LC-MS+	[M-H] ⁻	271.068 9	271.068 9, 177.024 1, 151.007 5, 119.052 9	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	柚皮素	
25	20.39	LC-MS-	[M-H] ⁻	301.079 1	301.079 1, 152.013 9	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	高圣草酚	
26	20.71	LC-MS-/LC-MS+	[M+H] ⁺	303.085 6	303.081 6, 177.054 7, 153.019 2, 145.028 3	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	橙皮素	
29	23.65	LC-MS-/LC-MS+	[M-H] ⁻	285.085 3	285.086 5, 243.071 8, 164.015 9, 136.019 6	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	异樱花亭	
30	23.91	LC-MS-/LC-MS+	[M-H] ⁻	255.073 0	255.075 3, 213.062 8, 171.049 2, 151.007 6, 145.069 4	C ₁₅ H ₁₂ O ₄	松属素	
28	22.18	LC-MS-/LC-MS+	[M-H] ⁻	315.096 3	315.098 1, 164.015 9	C ₁₇ H ₁₆ O ₆	5,7-二羟基-3',4'-二甲氧基黄烷酮	
22	20.13	LC-MS-/LC-MS+	[M-H] ⁻	269.053 2	269.053 5, 201.058 6, 159.048 6, 133.031 6	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	金雀异黄酮	异黄酮
32	24.19	LC-MS-	[M-H] ⁻	283.069 6	283.069 6	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	鹰嘴豆芽素 A	
23	20.27	LC-MS-/LC-MS+	[M-H] ⁻	285.047 6	285.048 4, 229.055 5, 151.005 8	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	山奈酚	黄酮醇
27	20.78	LC-MS-/LC-MS+	[M-H] ⁻	299.065 6	299.069 4, 284.041 5, 227.041 4	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	山奈素	
13	16.19	LC-MS-/LC-MS+	[M-H] ⁻	303.060 8	285.049 7, 175.044 1, 153.023 8, 125.027 1	C ₁₅ H ₁₂ O ₇	花旗松素	二氢黄酮醇
15	17.57	LC-MS-	[M-H] ⁻	287.066 8	287.066 8	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	二氢山奈酚	
12	16.11	LC-MS-	[M-H] ⁻	435.142 0	273.084 4, 167.038 8	C ₁₅ H ₁₄ O ₅	根皮苷	二氢查耳酮

续表 1 Continued 1

峰号	保留时间 (min)	正负模式	加和离子	母离子 (m/z)	质谱碎片 (m/z)	分子式	鉴定结果	分类
19	19.59	LC-MS-	[M-H] ⁻	273.085 4	167.038 0, 123.047 3, 119.051 7	C ₁₅ H ₁₄ O ₅	根皮素	
31	24.10	LC-MS+	[M+Na] ⁺	511.338 3	512.342 6, 511.336 8, 509.729 4, 467.344 5	C ₃₀ H ₄₈ O ₅	积雪草酸	五环三萜酸
6	13.19	LC-MS-	[M+H] ⁻	339.071 6	339.072 5, 177.020 1, 133.031 4, 105.036 5	C ₁₅ H ₁₆ O ₉	秦皮甲素	香豆素类
16	18.00	LC-MS-/LC-MS+	[M+H] ⁻	177.024 7	178.028 9, 177.024 7, 149.023 9, 133.029 7	C ₉ H ₆ O ₄	秦皮乙素	
1	5.74	LC-MS+	[M+H] ⁺	162.112 6	103.039 1, 102.091 3, 85.028 1, 60.083 5	C ₇ H ₁₅ NO ₃	左旋肉碱	其他

表 2 酚类化合物的定量分析条件及其在不同颜色桃胶提取液中的含量

Table 2 Quantitative analysis conditions for phenolics and their contents in peach gum extracting solutions with different colors

酚类化合物	定量离子对	定性离子对	检测限 (μg/kg)	定量限 (μg/kg)	桃胶提取物酚类物质含量 (μg/g)				
					S1	S2	S3	S4	S5
山柰酚	285.0/239.0	285.0/185.1	6.73	22.42	0.02±0.01d	0.03±0.01d	0.13±0.02c	0.21±0.04b	0.38±0.02a
根皮素	273.1/167.0	273.1/119.0	2.40	7.99	0±0e	0.01±0d	0.05±0c	0.13±0.01b	0.26±0.01a
金圣草黄素	299.0/256.0	299.0/283.9	5.38	17.92	0.04±0.01d	0.05±0.01d	0.14±0c	0.29±0.03b	0.49±0.01a
芹菜素	269.1/117.0	269.1/148.9	2.30	7.68	0.04±0e	0.05±0d	0.12±0.01c	0.20±0b	0.35±0.01a
金雀异黄酮	269.1/132.9	269.1/158.9	3.14	10.47	0.01±0a	0.01±0a	0±0b	0±0b	0±0b
异樱花亭	285.2/163.9	285.2/243.1	0.68	2.27	0.07±0e	0.13±0d	0.59±0.01c	1.19±0.02b	1.82±0.03a
木犀草素	285.1/150.9	285.1/132.9	7.73	25.78	0.04±0.01d	0.03±0d	0.07±0.01c	0.132±0.02b	0.24±0.01a
圣草酚	287.0/150.8	287.0/135.0	1.96	6.55	1.97±0.14e	1.09±0.02d	5.48±0.20c	15.56±0.40b	24.66±0.60a
松属素	255.5/213.0	255.2/145.0	2.14	7.15	1.25±0.01e	1.66±0.08d	3.36±0.04c	4.01±0.03b	6.25±0.12a
柚皮苷	433.2/271.0	433.2/151.0	3.50	11.67	1.12±0.05e	0.15±0.01d	1.37±0.04c	2.60±0.10b	3.30±0.11a
柚皮素	271.0/118.9	271.0/150.9	2.20	7.34	8.54±0.39e	11.07±0.08d	30.37±0.18c	46.10±1.05b	66.41±1.37a
橙皮素	301.1/151.0	301.1/163.9	3.91	13.02	6.34±0.29e	10.60±0.12d	32.40±0.59c	65.11±1.32b	100.56±2.12a
花旗松素	303.0/285.0	303.0/124.9	2.67	8.88	0.48±0.02e	0.43±0.01d	1.59±0.03c	4.38±0.10b	8.22±0.30a
原花青素 B ₁	577.1/289.0	577.1/407.0	10.60	35.33	0.12±0.02c	0.05±0d	0.11±0.01c	4.32±0.32b	7.20±0.51a
绿原酸	353.1/191.0	353.1/85.0	1.82	6.07	ND	ND	0.13±0.02b	0.46±0.01a	0.43±0.12a
表儿茶素	289.1/245.0	289.1/109.0	0.80	2.67	1.05±0.13d	2.32±0.32c	3.31±0.62c	12.05±0.81b	25.60±0.44a
对羟基肉桂酸	163.0/119.0	163.0/93.0	3.31	11.03	ND	ND	0.19±0.03c	0.47±0.04a	0.33±0.02b
积雪草酸	487.3/487.3	487.3/409.2	3.72	12.40	2.38±0.10c	1.28±0.05d	2.14±0.13c	4.26±0.14a	3.53±0.17b

同一行数据后不同小写字母表示具有显著差异 ($P<0.05$)。ND 表示小于定量限或未检出。

此外,同一物质在不同颜色桃胶提取液中含量差异显著,除金雀异黄酮、绿原酸、积雪草酸及对羟基肉桂酸之外其余 14 种酚类化合物的含量均随颜色变深而增加。以含量最多的橙皮素为例,桃胶样品 S1、S2、S3、S4、S5 提取液中橙皮素含量分别是 6.34 μg/g、10.60 μg/g、32.40 μg/g、65.11 μg/g、100.56 μg/g, S5 样品的橙皮素含量最高是 S1 的 15.9 倍、S2 的 9.5 倍、S3 的 3.1 倍、S4 的 1.5 倍,与

总酚含量测定结果一致,说明橙皮素是桃胶提取液中总酚的主要成分。

表 3 为不同颜色桃胶提取液中酚类化合物含量与总酚含量及抗氧化活性之间的相关性分析结果,18 种酚类化合物中,除金雀异黄酮、绿原酸、对羟基肉桂酸、积雪草酸等与总酚含量及抗氧化活性无显著相关性外,其余 14 种酚类化合物均与总酚含量及抗氧化活性呈显著相关关系。

表 3 桃胶提取液中 18 种酚类化合物含量与总酚含量及抗氧化活性之间的相关系数

Table 3 Correlation coefficients of 18 phenolics contents with the total phenol content and antioxidant activities in extracting solutions of peach gum

化合物	总酚	ABTS 法	FRAP 法	山柰酚	根皮素	金圣草黄素	芹菜素	金雀异黄酮	异樱花亭	木犀草素	圣草酚	松属素	柚皮苷	柚皮素	橙皮素	花旗松素	原花青素 B ₁	绿原酸	表儿茶素	对羟基肉桂酸	积雪草酸
总酚	1.000																				
ABTS 法	0.998**	1.000																			
FRAP 法	0.999**	0.997**	1.000																		
山柰酚	0.982**	0.980**	0.977**	1.000																	
根皮素	0.997**	0.994**	0.995**	0.992**	1.000																
金圣草黄素	0.991**	0.985**	0.988**	0.995**	0.998**	1.000															
芹菜素	0.990**	0.988**	0.987**	0.999**	0.997**	0.998**	1.000														
金雀异黄酮	-0.668	-0.657	-0.653	-0.793	-0.719	-0.756	-0.763	1.000													
异樱花亭	0.972**	0.964**	0.969**	0.993**	0.987**	0.995**	0.992**	-0.810	1.000												
木犀草素	0.997**	0.995**	0.996**	0.989**	0.997**	0.994**	0.994**	-0.708	0.980**	1.000											
圣草酚	0.984**	0.974**	0.985**	0.984**	0.991**	0.996**	0.989**	-0.742	0.992**	0.990**	1.000										
松属素	0.957*	0.957*	0.948*	0.993**	0.973**	0.979**	0.987**	-0.842	0.984**	0.966**	0.960**	1.000									
柚皮苷	0.912*	0.897*	0.918*	0.932*	0.924*	0.941*	0.930*	-0.786	0.948*	0.938*	0.959**	0.906*	1.000								
柚皮素	0.957*	0.950*	0.952*	0.992**	0.976**	0.987**	0.987**	-0.851	0.997**	0.969**	0.979**	0.992**	0.941*	1.000							
橙皮素	0.978**	0.970**	0.975**	0.994**	0.991**	0.997**	0.994**	-0.794	1.000**	0.984**	0.994**	0.983**	0.944*	0.995**	1.000						
花旗松素	0.997**	0.992**	0.997**	0.988**	0.999**	0.997**	0.994**	-0.705	0.985**	0.998**	0.995**	0.964**	0.936*	0.971**	0.989**	1.000					
原花青素 B ₁	0.978**	0.966**	0.983**	0.951*	0.977**	0.976**	0.964**	-0.636	0.963**	0.974**	0.987**	0.912*	0.929*	0.939*	0.969**	0.985**	1.000				
绿原酸	0.853	0.827	0.855	0.891*	0.882*	0.909*	0.889*	-0.822	0.937*	0.869	0.930*	0.878	0.930*	0.932*	0.932*	0.889*	0.909*	1.000			
表儿茶素	0.998**	0.996**	0.998**	0.973**	0.994**	0.985**	0.983**	-0.636	0.965**	0.991**	0.981**	0.944*	0.898*	0.946*	0.972**	0.994**	0.983**	0.850	1.000		
对羟基肉桂酸	0.712	0.680	0.711	0.787	0.756	0.797	0.776	-0.877	0.848	0.739	0.819	0.794	0.857	0.856	0.836	0.761	0.776	0.968**	0.702	1.000	
积雪草酸	0.701	0.665	0.716	0.725	0.724	0.759	0.726	-0.688	0.788	0.732	0.809	0.688	0.902*	0.772	0.780	0.750	0.801	0.921*	0.695	0.909*	1.000

**表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关,*表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

3 结 论

本研究对不同颜色桃胶提取液的总酚含量、抗氧化活性进行分析,同时采用 LC-QTOF-MS 及 LC-MS 的代谢组学方法对桃胶提取液中的小分子活性成分进行定性定量研究。研究发现,桃胶中含有丰富的酚类物质,且随着颜色的变深其总酚含量及抗氧化活性均增加;基于 LC-QTOF-MS 对桃胶提取液中活性物质进行定性分析,共鉴定出 32 种活性成分,其中黄酮类化合物种类最多有 20 种;基于 LC-MS 对 18 种酚类化合物进行定量分析,发现橙皮素(100.56 $\mu\text{g/g}$)、柚皮素(66.41 $\mu\text{g/g}$)、表儿茶素(25.60 $\mu\text{g/g}$)、圣草酚(24.66 $\mu\text{g/g}$)含量最高,且大多数酚类物质随桃胶颜色变深含量变高。本研究对桃胶品质进行了初步探索,研究结果为桃胶的进一

步高值化开发利用提供科学依据。

参考文献:

- [1] 明·姚可成. 食物本草[M]. 北京:人民卫生出版社,1994.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海:上海人民出版社,1977.
- [3] 蔡延渠,董碧莲,陈利秋,等. 桃胶多糖体内抗氧化作用的研究[J]. 食品工业科技,2020,41(13):53-58.
- [4] 丁 婷,杨建华,路新卫,等. 桃胶粗多糖对糖尿病小鼠免疫调节和血糖影响初探[J]. 食品工业,2009,30(6):7-9.
- [5] 丁 婷,王 飞,韦莉萍,等. 桃胶多糖对 2 型糖尿病大鼠血糖和血脂的影响[J]. 中医药导报,2010,16(5):8-10.
- [6] 曹伟国,刘志勤,邵 云,等. 黄酮类化合物药理作用的研究进展[J]. 西北植物学报,2003,23(12):2241-2247.
- [7] 薛 梅,邢常瑞,孙梦璐,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定桃胶中 22 种矿物元素含量[J]. 安徽农业大学学报,2020,47(4):505-512.

- [8] 蔡延渠,邓剑壕,朱志东,等.不同产地原桃胶的多糖含量研究[J].广东药学院学报,2018,34(1):25-28.
- [9] 尹楠,沈群.桃胶与阿拉伯胶性质的比较[J].食品工业科技,2006(8):146-148,165.
- [10] 李依娜.桃胶的流变学特性研究[D].长沙:中南林业科技大学,2013.
- [11] 蔡延渠,董碧莲,王晓佳,等.响应面法优化桃胶多糖碱水提取工艺及抗氧化活性研究[J].中药新药与临床药理,2019,30(12):1516-1522.
- [12] 徐燕,朱科学,钱海峰,等.桃胶多糖的提取分离及组成性质研究[J].食品工业科技,2008(1):66-68,71.
- [13] 左婧驰,陈云,郭馨阳,等.桃胶多糖及其协同 EGCG 抗醉解酒作用研究[J].食品研究与开发,2019,40(20):22-26.
- [14] ZHANG L, KOU X Y, HUANG X, et al. Peach-gum: A promising alternative for retarding the ripening and senescence in postharvest peach fruit[J]. Postharvest Biology and Technology, 2020, 161: 111088. DOI:10.1016/j.postharvbio.2019.111088.
- [15] 薛梅,邢常瑞,孙梦璐,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定桃胶中 22 种矿物元素含量[J].安徽农业大学学报,2020,47(4):505-512.
- [16] 刘启月,李勇,余向阳,等.高效液相色谱-串联质谱法检测原桃胶中左旋肉碱的含量[J].江苏农业科学,2020,48(17):215-218.
- [17] 张鞍灵,高锦明,王姝清.黄酮类化合物的分布及开发利用[J].西北林学院学报,2000,15(1):69-74.
- [18] 宋灿灿,周祥,徐凡丁,等.松木材中挥发性成分对台湾乳白蚁行为的影响[J].南方农业学报,2019,50(1):74-80.
- [19] 刘启月,李勇,余向阳,等.高效液相色谱-串联质谱法检测原桃胶中左旋肉碱的含量[J].江苏农业科学,2020,48(17):215-218.
- [20] YAO L H, JIANG Y M, SHI J, et al. Flavonoids in food and their health benefits[J]. Plant Foods for Human Nutrition, 2004, 59(3):113-122.
- [21] WEN L R, JIANG Y M, YANG J L, et al. Structure, bioactivity and synthesis of methylated flavonoids[J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 2017, 1398(1):120-129.

(责任编辑:张震林)