



3 种百合鳞茎中多酚类物质的抗氧化活性分析

靳磊¹, 张延龙^{2*}, 牛立新¹, 罗建让²

(1 西北农林科技大学 园艺学院, 陕西杨陵 712100; 2 西北农林科技大学 林学院, 陕西杨陵 712100)

摘要:以野生百合渥丹、山丹和传统食用的兰州百合为研究对象, 对其鳞茎中多酚类物质、11 种单体酚的含量及抗氧化活性(ABTS 自由基、超氧阴离子、羟自由基的清除能力, 铜离子还原能力以及抑制脂质过氧化活性)进行了分析。结果表明: 两种野生百合鳞茎中的多酚类物质含量及抗氧化活性均显著高于兰州百合。3 种百合鳞茎中单体酚的种类也有所不同, 但均含有没食子酸、矢车菊素-3-芸香糖苷、儿茶素、表儿茶素、杨梅酮、芦丁、对香豆酸、山奈酚。相关性分析显示, 除对羟自由基的清除力外, 各酚类物质总量与不同抗氧化指标之间呈显著正相关关系。试验结果认为, 野生百合鳞茎可作为天然抗氧化资源应用于食品和医药业, 具有一定的开发应用前景。

关键词:百合; 多酚类物质; 抗氧化活性

中图分类号: Q946.82; Q946-33

文献标志码: A

Antioxidant Activity of Polyphenolic Compounds in Bulbs of Three *Lilium* Species

JIN Lei¹, ZHANG Yanlong^{2*}, NIU Lixin¹, LUO Jianrang²

(1 College of Horticulture, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2 College of Forestry, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: In this study, the antioxidant activities of the polyphenolic compounds in the bulbs of three *Lilium* species (*L. concolor*, *L. pumilum* and *L. davidii* var. *unicolor*) were investigated with a view to their exploitation as a potential source of natural antioxidants. The polyphenolic contents, antioxidant activities (ABTS+ scavenging activity, superoxide radical scavenging activity, hydroxyl radical scavenging activity, cupric-reducing reducing capacity and lipoperoxidation activity) and 11 monomeric phenolic contents were analyzed. The results showed that total polyphenolics content and antioxidant activities of two wild *Lilium* species were significantly higher than those of *L. davidii* var. *unicolor*. Although the composition of monomeric phenolics from the bulbs of three *Lilium* species were not identical, the gallic acid, cyanidin 3-rutinoside chloride, (+)-catechin, (−)-epicatechin, myricetin, rutin, p-coumaric acid and kaempferol were present in all these species. Furthermore, the polyphenolic compounds of bulbs from three *Lilium* species exhibited a significant positive correlation with ABTS radical cation scavenging activity, superoxide radical scavenging activity, cupric-reducing antioxidant capacity and lipoperoxidation activity, excepted with hydroxyl radical scavenging activity. These results strongly suggest that wild lily bulbs have more important potential in the development food or medicine resources for their better antioxidant properties.

Key words: *Lilium*; polyphenolic compounds; antioxidant activity

医学研究证明, 很多疾病如组织器官老化、癌症、动脉硬化症等都和活性氧自由基(ROS•)的过剩

收稿日期: 2013-12-19; 修改稿收到日期: 2014-03-27

基金项目: 公益性行业(农业)项目(200903030)

作者简介: 靳磊(1982—), 男, 博士研究生, 讲师, 主要从事百合活性物质的研究。E-mail: ljinlei1@163.com

* 通信作者: 张延龙, 教授, 主要从事球根花卉资源及育种研究。E-mail: zhangyanlong@nwsuaf.edu.cn

有关。ROS $\cdot$ 是人体正常生理代谢的产物,然而人体自身抗氧化系统的防御能力非常有限,无法清除人体内产生的过量 ROS $\cdot$,从而导致致氧损伤,破坏人体的生物结构^[1]。因此,研发安全高效的自由基清除剂(抗氧化剂),对预防和治疗由自由基引起的各种疾病具有十分重要的意义^[2]。

目前在食品中广泛使用的自由基清除剂主要是人工合成抗氧化剂,如特丁基对苯二酚(TBHQ)、叔丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)等,但是这些人工合成的抗氧化剂的毒性和致癌性却远高于天然提取的抗氧化剂^[3]。因而开发更加安全的天然抗氧化剂势在必行。多酚类化合物是一类广泛存在于蔬菜和水果中的天然抗氧化剂^[4]。多酚类物质通过提供质子,消除自由基,自身形成稳定的共振结构,从而产生抗氧化作用。作为天然抗氧化剂,多酚类物质在食品、医药和化妆品中具有良好的应用前景^[5]。据文献报道^[6-7],卷丹百合(*Lilium lancifolium*)中所含多酚类化合物具有良好的自由基清除作用,表现出一定的抗氧化活性,这为百合属植物抗氧化活性方面的开发应用提供了理论依据。

中国有着丰富的百合属植物资源,是百合属植物自然分布中心之一。中国原产野生百合约 55 种,在除海南省之外的 22 个省及 5 个自治区(不含直辖市和特别行政区)均有分布,几乎遍布全国^[8]。已有研究证明,百合鳞茎中含有多种生物活性成分,如多糖、生物碱、甾体皂甙以及多酚等物质^[9-11],具有滋养润肺、止咳、利尿和清热安神的功效^[12-13]。作为中国重要的野生资源,百合属植物在生物活性方面的研究没有获得足够的重视,对野生百合资源的抗氧化活性的研究更是鲜有报道,这不利于对这些珍贵资源的开发与利用。因此,本试验选取在中国分布广泛的野生百合渥丹(*Lilium concolor*)和山丹(*Lilium pumilum*)为试验材料,以常见的食用百合兰州百合(*Lilium davidii* var. *unicolor*)作为对照,研究百合鳞茎中多酚类物质对清除多种自由基的活性以及对 Cu²⁺ 的还原能力,发掘野生百合在抗氧化方面的保健功能,为野生百合资源广泛应用于医药、食品行业和开发新型保健品提供参考,为寻找高效、安全的抗氧化新药或天然抗氧化剂提供借鉴。

1 材料和方法

1.1 材料与试剂

渥丹百合(*L. concolor*)、山丹百合(*L. pumilum*)于 2011 年分别采自陕西省宝鸡市太白县和汉

中市留坝县,兰州百合(*L. davidii* var. *unicolor*)作为试验对照材料,采自西北农林科技大学园艺场。将采集的百合鳞茎去泥洗净,自然阴干,粉碎,过 100 目筛后待用。

福林-酚试剂由北京奥博星生物技术有限责任公司生产;色谱甲纯、无水碳酸钠、亚硝酸钠、氯化铝、醋酸钠、香草醛、盐酸、芦丁、没食子酸、儿茶素由天津博迪化工有限公司生产;ABTS 自由基、水溶性维生素 E、各单体酚化合物(纯度>97%)由美国 Sigma 公司生产;其余试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

UV-4803 型紫外可见光分光光度计,上海尤尼柯仪器有限公司;日本岛津 LC-2010 高效液相色谱仪(含 UV detector 检测器、自动进样器、CLASS-VP 工作站),武汉顿杰测量仪器有限公司;KQ-500DE 型数控超声清洗器,昆山市超声仪器有限公司;SENCO-R 旋转蒸发仪,上海申生生化仪器厂;SHB-III 循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司。

1.3 百合鳞茎多酚类物质的制备

称取 10.0 g 百合干粉倒入已装有 200 mL 体积分数为 60% 的酸化甲醇(甲醇与盐酸体积比 100:0.1)的三角瓶中,放入超声波提取器中在 30℃ 下提取 20 min,接着于 4℃ 超低温离心 10 min(12 000 r/min),收集上清液备用;向沉淀中加入 100 mL 体积分数 60% 的酸化甲醇,重复提取 2 次;合并所有上清液后减压浓缩,将浓缩液定容至 50 mL 容量瓶中,并置于-40℃ 超低温冰箱中用于进一步分析^[14]。试验所有步骤均在避光条件下进行。

1.4 多酚类物质含量测定

总酚含量采用福林-肖卡法^[15]测定,结果以每千克鳞茎中含有的没食子酸质量(mg)表示;总类黄酮含量采用 NaNO₂-AlCl₃ 法^[16]测定,结果以每千克鳞茎中含有的芦丁质量(mg)表示;总黄烷醇含量采用香草醛比色法^[17]测定,结果以每千克鳞茎中含有的儿茶素质量(mg)表示。

1.5 单体酚含量的测定

取 1.3 方法中获得的提取液 30 mL,旋转蒸发除去甲醇,残液用乙酸乙酯萃取 3 次(乙酸乙酯用量分别为 15、10、10 mL),合并各次萃取获得的有机相,40℃ 温度下旋转蒸发仪中真空蒸发至干,固体残留用 5 mL 色谱甲醇溶解,待测。

取上述色谱甲醇提取液 1 mL,经 0.22 μ m 过滤器过滤后,用 HPLC 进行检测,检测完毕后与标准

样品进行比对,进样量为 10 μL 。色谱柱为 Hibar-RT Lichrospher 反相 C_{18} 柱(250 mm $\times$ 4.0 mm,5 μm),流速 0.5 mL/min,柱温 40 $^{\circ}\text{C}$,检测波长 280 nm;梯度洗脱的流动相 A 为水和甲酸[水:甲酸=99.6:0.4(V/V)],流动相 B 为乙腈。洗脱程序:0~40 min,A:95%~60%,B:5%~40%;40~45 min,A:60%~0,B:40%~100%;45~60 min,B:100%。绘制标准曲线并计算各单体酚含量,结果以每千克鳞茎中各单体酚质量(mg)表示。

1.6 抗氧化活性的测定

1.6.1 清除 ABTS^+ ·活性的测定 参考 Hsu 等^[18]的方法。 ABTS^+ ·的产生使用 ABTS 与过硫酸钾反应体系。即向 5 mL ABTS 溶液(7 mmol/L)中加入 88 μL 过硫酸钾水溶液(140 mmol/L),避光反应 12 h 后,用甲醇稀释到吸光值在 732 nm 处为 0.70 ± 0.02 。0.1 mL 提取液加到 3.9 mL ABTS^+ ·溶液中,避光反应 8 min 后进行吸光值测定,结果以每千克鳞茎中所含的水溶性维生素 E 物质的量($\mu\text{mol/kg}$)表示。

1.6.2 还原 Cu^{2+} 的能力(CUPRAC) 参考 Apak 等^[19]的方法。吸取 0.1 mL 提取液,依次加入硫酸铜(5 mmol/L)、新铜试剂(3.75 mmol/L)和醋酸铵(1 mol/L,pH=7.0)缓冲液各 1 mL,最后加入 1 mL 水,总反应体系为 4.1 mL,反应 30 min 后 450 nm 比色,结果以每千克鳞茎中所含的水溶性维生素 E 物质的量($\mu\text{mol/kg}$)表示。

1.6.3 清除超氧自由基活性的测定(SRSA) 超氧自由基检测体系使用 NBT-NADH-PMS 体系^[20]。吸取 1 mL 提取液,依次加入 1 mL(150 $\mu\text{mol/L}$)四唑氮蓝(NBT)、1 mL(468 $\mu\text{mol/L}$)烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NADH),最后加入 1 mL(60 $\mu\text{mol/L}$)吩嗪硫酸甲脂(PMS)溶液触发产生超氧离子,在 560 nm 处测定吸光值。以 60%酸化甲醇代替待测样液为空白对照,结果以自由基清除率表示。清除率计算公式为:

$$\text{清除率}(\%) = (A_0 - A_x) / A_0 \times 100\%$$

式中, A_0 为空白对照液的吸光度; A_x 为加入待测溶液后的吸光度。

1.6.4 清除羟自由基活性的测定(HRSA) 参考 Sroka 等^[21]的方法。取 1 mL 提取液,依次加入溶液 FeSO_4 (9 mmol/L)、水杨酸-乙醇(9 mmol/L)、 H_2O_2 (8.8 mmol/L)各 1 mL。在 37 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 15 min,4 000 r/min 离心 5 min,在 510 nm 下测定吸光度。以 60%酸化甲醇代替待测样液为空白对照,结果以

自由基清除率表示,计算公式与 1.6.3 方法相同。

1.6.5 抑制脂质过氧化物活性的测定(TBARS)

参考 Tsuda 等^[22]的方法。脂质体的制备:5.0 g 大豆卵磷脂溶解在 500 mL(20 mmol/L,pH=7.4)的磷酸钠缓冲液中,冰浴,超声溶解。

吸取 50 μL 提取液,依次加入 2 mL 1%的脂质体、0.1 mL(25 mmol/L) FeCl_3 、0.1 mL(25 mmol/L) H_2O_2 、0.1 mL(25 mmol/L)抗坏血酸,再加入 1.65 mL 磷酸钠缓冲液(PBS,pH=7.4),37 $^{\circ}\text{C}$ 水浴 1 h 后加入 1 mL 羟甲苯丁酯(BHT,20 mg/mL 甲醇溶液)终止反应。随后,加入 1 mL 1%硫代巴比妥酸(TBA)和 1 mL 10% HCl,沸水浴 30 min 显色,立即冰浴 15 min,再加入 3 mL 氯仿,3 000 r/min 离心 20 min,取上清,在 532 nm 处测定吸光值。以 60%酸化甲醇代替待测样液为空白对照,结果以脂质过氧化抑制率(%)表示,计算公式与 1.6.3 方法相同。

1.7 数据统计分析

所有试验重复 3 次,结果以“平均值 $\pm$ 标准差”表示。方差分析和相关性分析均利用 SPSS 16.0 软件完成。

2 结果与分析

2.1 3 种百合鳞茎中总多酚、总黄酮、总黄烷醇的含量

由表 1 可知,3 种百合鳞茎中多酚类物质含量差异显著。其中,含量最高的是渥丹,其次是山丹,兰州百合多酚类物质含量最低。渥丹总酚含量高达 31 773.86 mg/kg,是兰州百合的 3 倍,山丹鳞茎中总多酚含量略低于渥丹,达到了 28 976.00 mg/kg。黄酮是一类多酚类物质中具有 2-苯基色原酮(flavone)结构的重要化合物,广泛存在于自然界中,具有多种生物活性,在抗癌、防癌、抗氧化、抑制脂肪酶等方面有显著效果^[23]。本试验中,两种野生百合鳞茎中总黄酮含量均高于兰州百合,分别达到了 3 134.46 和 2 390.80 mg/kg,而兰州百合含量仅为 1 505.31 mg/kg。黄烷醇是黄酮家族中一类非常重要的物质,能引起植物的苦味和结构感,包括单体儿茶素、寡聚体和多聚体^[23]。渥丹和山丹鳞茎中黄烷醇总量远高于兰州百合,约为兰州百合黄烷醇含量的 2~4 倍。

2.2 3 种百合鳞茎中单体酚的含量

为进一步探究 3 种百合鳞茎中多酚类物质组分,本试验通过高效液相色谱法测定了 3 种百合中

11 种单体酚的含量(图 1)。由于标样数量有限,未能对所有出峰做出鉴定。结果(图 1)表明,3 种百合鳞茎中单体酚的组分和含量均存在差异。由表 2 可知,3 种百合鳞茎中没食子酸、矢车菊素-3-芸香糖苷、儿茶素、绿原酸、表儿茶素、杨梅酮、芦丁、对香豆酸、槲皮素、根皮素和山奈酚的质量浓度范围为 6.22~104.76 mg/kg。其中,渥丹鳞茎中没食子酸、儿茶素、绿原酸、表儿茶素、对香豆酸和根皮素的含量最高;而山丹鳞茎中矢车菊素-3-芸香糖苷、芦丁、槲皮素和山奈酚的含量高于其他两种百合;杨梅酮在兰州百合中的含量显著高于两种野生百合。渥丹百合鳞茎中未检测到槲皮素,而绿原酸和根皮素未在山丹中检出。Francis 等^[24]在麝香百合(*L. longiflorum*)中也发现了山奈酚和槲皮素,但未对其含量进行测定,故无法与本试验中的百合属植物的单体酚含量进行比较。

2.3 3 种百合鳞茎多酚类提取物的抗氧化活性

在生物体中存在多种自由基和抗氧化剂资源,它们各自都有不同的物理和化学特征,因此生物体抗氧化活性的评定十分复杂。此外,抗氧化活性的测定方法依赖于反应条件、底物及产物,不同的方法所测抗氧化活力会有所差异。因此,通常使用多种

测定方法来衡量体系抗氧化特征^[25]。本研究选择了 ABTS 自由基清除力、超氧阴离子清除力、羟自由基清除力、铜离子还原力以及抑制脂质过氧化活性来评价 3 种百合鳞茎多酚类物质的抗氧化活性,从而证实不同方法间的协同性与差异性。如表 3 所示,3 种百合鳞茎多酚提取物均具有良好的抗氧化能力。除铜离子还原能力外,渥丹百合对测试的 3 种自由基的清除力以及抑制脂质过氧化的活性显著高于其他两种百合($P<0.05$),而山丹百合对铜离子的还原能力最强,显著高于兰州百合,但与渥丹百合之间差异不显著。

2.4 3 种百合鳞茎中多酚类物质抗氧化能力与酚类物质含量相关性分析

植物的抗氧化活性是其体内不同种类的多酚物质共同作用的结果,它们取决于植物体内酚类物质的组成和含量^[26]。如表 4 所示,酚类物质总量和各单体酚含量与不同抗氧化指标之间存在相关性。通常情况下,相关性越强,该酚类化合物可能对抗氧化能力贡献越大。除对羟自由基清除活性外,总多酚、黄酮、黄烷醇含量与 ABTS 自由基清除力、超氧阴离子清除率、铜离子还原能力和抑制脂质过氧化活性的正相关性均达到了显著或极显著水平,而且相

表 1 3 种百合鳞茎中多酚类物质的含量

Table 1 Contents of total polyphenolics, flavonoids and flavanols in bulb extracts from three *Lilium* species/(mg/kg)

种类 Species	总多酚含量 Total polyphenolics content	总黄酮含量 Total flavonoids content	总黄烷醇含量 Total flavanols content
渥丹百合 <i>L. concolor</i>	31 773.86 ± 571.88 a	3 134.46 ± 20.28 a	1 961.31 ± 11.69 a
山丹百合 <i>L. pumilum</i>	28 976.00 ± 425.43 b	2 390.80 ± 91.28 b	1 305.87 ± 17.57 b
兰州百合 <i>L. davidii</i> var. <i>unicolor</i>	10 505.07 ± 839.45 c	1 505.31 ± 36.57 c	507.32 ± 32.74 c

注:不同小写字母表示差异达 0.05 显著水平。下同。

Note: Different normal letters indicated the significant difference at 0.05 level. The same as below.

表 2 3 种百合鳞茎提取物中单体酚的含量

Table 2 Monomeric phenolic composition of the bulb extracts from three *Lilium* species/(mg/kg)

单体酚 Monomeric phenolic	保留时间 Retention time /min	渥丹百合 <i>L. concolor</i>	山丹百合 <i>L. pumilum</i>	兰州百合 <i>L. davidii</i> var. <i>unicolor</i>
没食子酸 Gallic acid	13.57	9.18 ± 0.25 a	8.30 ± 0.56 a	8.30 ± 0.60 a
矢车菊素-3-芸香糖苷 Cyanidin 3-rutinoside chloride	19.31	8.15 ± 0.49 b	10.80 ± 1.00 a	9.28 ± 0.22 b
儿茶素 (+)-catechin	23.73	10.62 ± 1.01 a	9.78 ± 0.19 ab	9.19 ± 0.04 b
绿原酸 Chlorogenic acid	24.48	29.54 ± 0.58 a	未检出 Not detected	11.34 ± 0.50 b
表儿茶素 (一)-epicatechin	26.84	36.10 ± 0.90 a	7.64 ± 0.25 c	8.87 ± 0.14 b
杨梅酮 Myricetin	28.70	8.44 ± 0.20 b	10.74 ± 0.77 b	23.42 ± 2.75 a
芦丁 Rutin	31.00	33.62 ± 3.02 b	44.81 ± 2.02 a	9.64 ± 0.29 c
对香豆酸 p-coumaric acid	32.63	37.14 ± 2.00 a	6.22 ± 0.22 b	10.56 ± 1.98 b
槲皮素 Quercetin	34.61	未检出 Not detected	9.51 ± 0.31 a	8.75 ± 0.20 b
根皮素 Phloridzin	48.88	10.28 ± 0.99 a	未检出 Not detected	8.83 ± 0.40 a
山奈酚 Kaempferol	49.44	22.01 ± 2.00 b	104.76 ± 9.00 a	10.96 ± 1.03 b

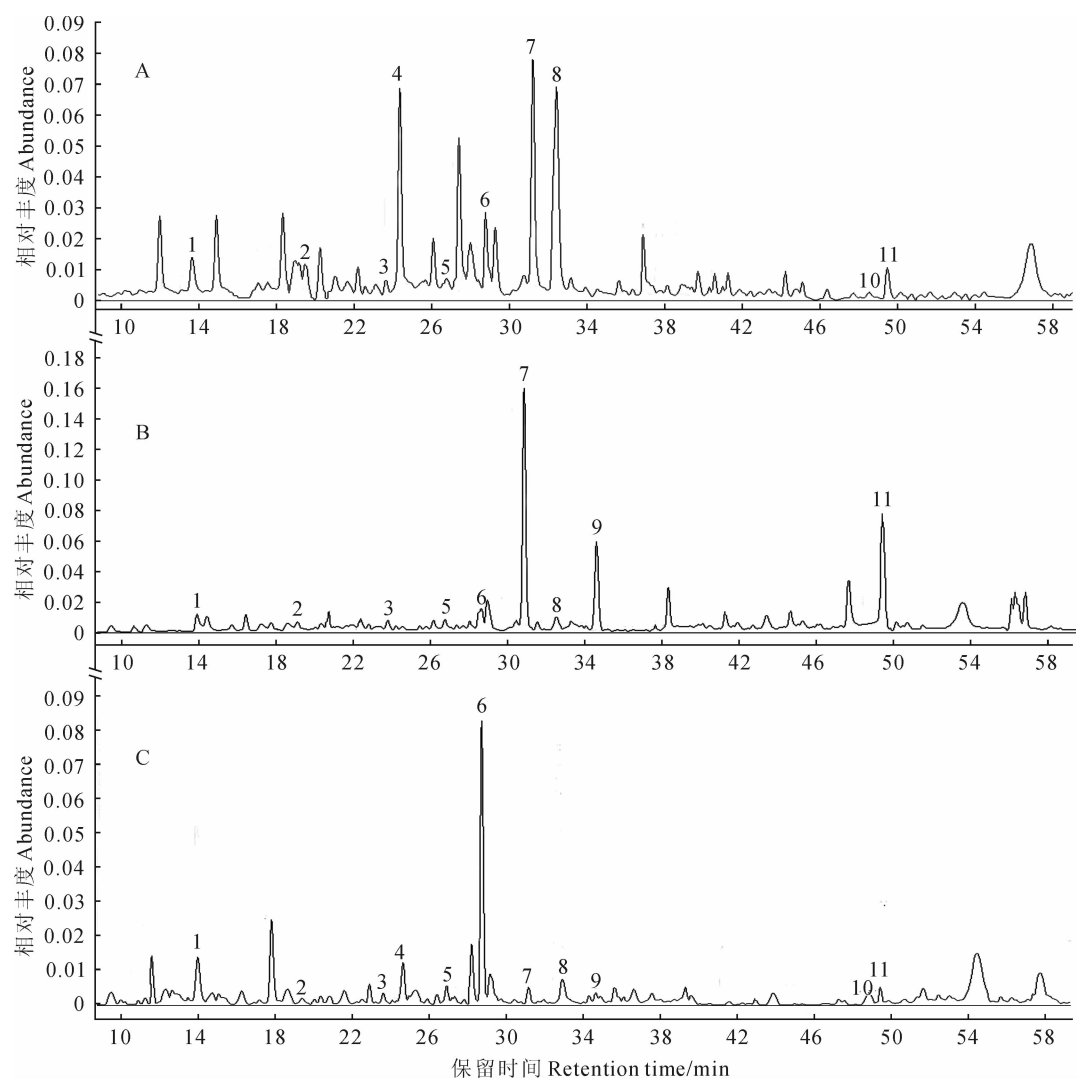


图 1 3 百合鳞茎中 11 种单体酚 HPLC 色谱图

A. 渥丹;B. 山丹;C. 兰州百合;1. 没食子酸;2. 矢车菊素-3-芸香糖苷;3. 儿茶素;4. 绿原酸;5. 表儿茶素;
6. 杨梅酮;7. 芦丁;8. 对香豆酸;9. 槲皮素;10. 根皮苷;11. 山奈酚

Fig. 1 HPLC chromatograms of 11 monomeric phenols in the bulbs of three *Lilium* species

A. *L. concolor*;B. *L. pumilum*;C. *L. davidii* var. *unicolor*;1. Gallic acid;2. Rutinoside;3. (+)-catechin;4. Chlorogenic acid;
5. (–)-epicatechin;6. Myricetin;7. Rutin;8. *p*-coumaric acid;9. Quercetin;10. Phloridzin;11. Kaempferol

表 3 3 种百合鳞茎提取物抗氧化活性的比较

Table 3 Comparison of antioxidant activities of bulb extracts from three *Lilium* species

种类 Species	抗氧化指标 Antioxidant index				
	ABTS ⁺ ·自由基 清除能力 (ABTS) Scavenging ABTS radical capacity /(μmol·kg ⁻¹)	铜离子还原 能力 (CUPRAC) Cupricion reducing capacity /(μmol·kg ⁻¹)	超氧自由基 清除能力 (SRSA) Superoxide radical scavenging activity/%	羟自由基清除 能力 (HRSA) Hydroxyl radical scavenging activity/%	抑制脂质过氧化 能力 (TBARS) Inhibition of lipid peroxidation/%
渥丹百合 <i>L. concolor</i>	10 300.35±21.54 a	9 951.40±456.85 a	37.27±2.58 a	31.46±0.79 a	39.02±1.52 a
山丹百合 <i>L. pumilum</i>	9 773.92±42.30 b	10 140.97±113.00 a	34.90±3.33 a	21.01±1.88 b	37.75±1.94 a
兰州百合 <i>L. davidii</i> var. <i>unicolor</i>	7 376.79±73.27 c	5 656.11±72.43 b	25.34±2.81 b	18.06±0.59 c	35.35±3.15 b

注:差异显著分析使用 LSD 法,小写字母表示显著性水平为 0.05。
Note:Significant differences was analyzed by LSD method,different lowercase letters indicated the significant difference was at 0.05 level.

表 4 百合多酚类物质含量与其抗氧化能力的相关性分析

Table 4 Linear correlation coefficients between polyphenolic composition and antioxidant capacity

多酚类物质 Polyphenolic composition	抗氧化指标 Antioxidant index				
	ABTS	CUPRAC	SRSA	HRSA	TBARS
总多酚 Total polyphenolics	1.00 * *	0.99 *	1.00 * *	0.75	0.97 *
总类黄酮 Total flavonoids	0.95 *	0.87	0.96 *	0.93	0.99 * *
总黄烷醇 Total flavanols	0.96 *	0.88	0.96 *	0.93	0.99 * *
没食子酸 Gallic acid	0.64	0.47	0.66	0.98 *	0.77
矢车菊素-3-芸香糖苷 Cyanidin 3-rutinoside chloride	−0.09	0.12	−0.11	−0.68	−0.26
儿茶素(+)-catechin	0.90	0.79	0.91	0.98 *	0.96 *
绿原酸 Chlorogenic acid	0.30	0.10	0.32	0.82	0.46
表儿茶素(−)-epicatechin	0.61	0.43	0.62	0.97 *	0.74
杨梅酮 Myricetin	−1.00 * *	−0.98 *	−1.00 * *	−0.77	−0.98 *
芦丁 Rutin	0.88	0.96 *	0.88	0.41	0.79
对香豆酸 p-Coumaric acid	0.53	0.35	0.55	0.94	0.67
槲皮素 Quercetin	−0.58	−0.40	−0.60	−0.96 *	−0.72
根皮素 Phloridzin	−0.22	−0.42	−0.20	0.43	−0.05
山奈酚 Kaempferol	0.45	0.62	0.43	−0.20	0.28

注：* * 表示在 0.01 水平上显著；* 表示在 0.05 水平上显著。

Note: * * means significant difference at 0.01 level; * means significant difference at 0.05 level.

关系数较高(0.75~1.00),说明多酚类物质具有较强的抗氧化能力。此外,芦丁含量与铜离子还原能力呈显著正相关;没食子酸、儿茶素和表儿茶素含量与羟自由基清除力呈显著正相关;而杨梅酮含量与ABTS 自由基清除力、超氧阴离子清除率、铜离子还原能力和抑制脂质过氧化活性呈显著或极显著负相关性。

3 讨论与结论

3 种百合鳞茎中多酚类物质含量存在显著差异,其中渥丹鳞茎中各酚类物质含量均最高,其次为山丹,兰州百合含量最低。多酚类化合物具有很强的保健功能,它对自由基引起生物大分子的损伤具有保护作用,具有抗衰老、抗诱变、抗微生物、抗肿瘤等功能^[27],因此,百合多酚类物质的潜在保健功能具有重要的研究开发和利用价值。

采用高效液相色谱法(HPLC)对植物多酚类物质的组分进行分离鉴定已成为一种可靠、高效的试验手段。本研究通过 HPLC 在选定的色谱条件下,测定的 11 种单体酚在 60 min 内得到了很好的分

离。研究结果表明,3 种百合鳞茎中所含单体酚种类及含量存在差异,三者均含有没食子酸、芸香苷、儿茶素、表儿茶素、杨梅酮、芦丁、对香豆酸、山奈酚,渥丹百合鳞茎中未检测到槲皮素,而绿原酸和根皮素未在山丹中检出。

随着提取工艺的进步,天然抗氧化剂的成本会越来越低,其取代合成抗氧化剂是今后食品工业的发展趋势,开发安全、实用、高效、成本低廉的天然抗氧化剂是研究的焦点^[28]。本研究发现,3 种百合鳞茎多酚类物质对多种自由基均有很强的清除能力,并且具有良好的铜离子还原能力以及抑制脂质过氧化活性,两种野生百合的抗氧化活性显著强于兰州百合;经相关性分析,除对羟自由基的清除力外,各酚类物质总量与不同抗氧化指标之间存在显著或极显著正相关性。总而言之,百合鳞茎可作为安全、天然、无毒的酚类物质提取资源开发利用,而且将野生百合资源研究开发为抗氧化产品具有更广阔的应用前景;同时,今后还应对百合鳞茎中多酚物质的组成及其作用机制展开深入研究,这对于百合资源的综合利用有着重要的意义。

参考文献:

[1] JIANG B(蒋 宝),ZHANG ZH W(张振文),ZHANG X ZH(张小转),*et al.* Influence of altitudes on phenolic compounds content and antioxidant activities of Cabernet Sauvignon berries in Loess Plateau Region[J]. *Journal of Northwest A&F University* (Nat. Sci. Edi.) (西北农林科技大学学报·自然科学版),2011,39(6):197—202(in Chinese).
[2] ZHAO H T(赵海田),WANG ZH Y(王振宇),*et al.* Advances in antioxidant activity mechanism research and structure-activity relation-

- ship of Pine polyphenols[J]. *Science and Technology of Food Industry*(食品工业科技),2012,**33**(2):458—461(in Chinese).
- [3] ZHAO J Y(赵钜阳),XIA X F(夏秀芳),KONG B H(孔保华),*et al.* Effect of microwave cooking on phenolic constituents levels and antioxidant activity in food[J]. *Science and Technology of Food Industry*(食品工业科技),2012,**33**(13):395—399(in Chinese).
- [4] FIORENTINO A, D'ABROSCA B, PACIFICO S, *et al.* Isolation and structure elucidation of antioxidant polyphenols from quince (*Cydonia vulgaris*) peels[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,2008,**56**(8):2 660—2 667.
- [5] CHENG X Y(成喜雨),CUI X(崔馨),LIU CH ZH(刘春朝),*et al.* Recent advances of antioxidant activity of Chinese herbal medicines[J]. *Natural Product Research and Development*(天然产物研究与开发),2006,**18**(3):514—518(in Chinese).
- [6] ZHOU ZH L(周中流),SHI R B(石任斌),LIU B(刘斌),*et al.* A comparative study on the antioxidant properties of ethanol extract and its different polarity fractions from the bulb of *Lilium lancifolium* Thunb. [J]. *Food Science*(食品科学),2011,**32**(9):55—58(in Chinese).
- [7] ZHOU ZH L(周中流),SHI R B(石任斌),LIU B(刘斌),*et al.* Steroidal saponins and phenolic constituents from *Lilium lancifolium* and their antioxidant activities[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*(中草药),2011,**42**(1):21—24(in Chinese).
- [8] RONG L P,LEI J J,WANG C. Collection and evaluation of the genus *Lilium* resources in Northeast China[J]. *Genetic Resources and Crop Evolution*,2011,**58**(1):115—123.
- [9] YOU X J,XIE C Y,LIU K L,*et al.* Isolation of non-starch polysaccharides from bulb of tiger lily (*Lilium lancifolium* Thunb) with fermentation of *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Carbohydrate Polymers*,2010,**81**(1):35—40.
- [10] MIMAKI Y,SASHIDA Y. Steroidal saponins and alkaloids from the bulbs of *Lilium brownii* var. *colchesteri*[J]. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*,1990,**38**(11):3 055—3 059.
- [11] NIU L X(牛立新),LI ZH N(李章念),LI H J(李红卷),*et al.* Study on ultrasonic wave extraction of flavonoids from the bulb of *Lilium lancifolium*[J]. *Journal of Chinese Medicinal Materials*(中药材),2007,**30**(1):85—88(in Chinese).
- [12] YANG L SH(杨林莎),SUN Y H(孙艳红),FANG X Y(方晓艳). Progress in research of traditional Chinese medicine of Lily[J]. *Henan Journal of Traditional Chinese Medicine and Pharmacy*(河南中医药学刊),2002,**17**(1):74—76(in Chinese).
- [13] 培根,杨世林,刘德军,等. 百合[M]. 北京:中国中医药出版社,2001:79—82.
- [14] ANTONIA C,VAIOS T K,ANASTASIA M. Currants (*Vitis vinifera* L.) content of simple phenolics and antioxidant activity[J]. *Food Chemistry*,2007,**102**(2):516—522.
- [15] SINGLETON V L,ORTHOFFER R,LAMUELA-RAVENTOS R M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent[J]. *Methods in Enzymology*,1999,299:152—178.
- [16] KIM D O,CHUN O K,KIM Y J,*et al.* Quantification of polyphenolics and their antioxidant capacity in fresh plums[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,2003,**51**(22):6 509—6 515.
- [17] ROCKENBACH I I,GONZAGA L V,RIZELIO V M,*et al.* Phenolic compounds and antioxidant activity of seed and skin extracts of red grape (*Vitis vinifera* and *Vitis labrusca*) pomace from Brazilian winemaking[J]. *Food Research International*,2011,**44**(4):897—901.
- [18] HSU C F,PENG H,BASLE C,*et al.* ABTS⁺ • scavenging activity of polypyrrole polyaniline and poly (3,4-ethylenedioxythiophene)[J]. *Polymer International*,2011,**60**(1):69—77.
- [19] APAK R,GUCLU K,OZYUREK M,*et al.* Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E. using their cupricion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,2004,**52**(26):7 970—7 981.
- [20] ROBAK J,GRYGLEWSKI R J. Flavonoids are scavengers of superoxide anions[J]. *Biochemical Pharmacology*,1988,**37**(5):837—841.
- [21] SROKA Z,CISOWSKI W. Hydrogen peroxide scavenging, antioxidant and anti-radical activity of some phenolic acids[J]. *Food and Chemical Toxicology*,2003,**41**(6):753—758.
- [22] TSUDA T,WATANABE M,OHSHIMA K,*et al.* Antioxidative activity of the anthocyanin pigments cyanidin 3-o-beta-d-glucoside and cyaniding[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,1994,**42**(11):2 407—2 410.
- [23] FANG Y L(房玉林),MENG J F(孟江飞),ZHANG A(张昂),*et al.* Effect of storage time on phenolic components and antioxidant activity of red wine[J]. *Food Science*(食品科学),2011,**32**(11):14—20(in Chinese).
- [24] FRANCIS J A,RUMBEIHA W,NAIR M G. Constituents in Easter lily flowers with medicinal activity[J]. *Life Sciences*,2004,**76**(6):671—683.
- [25] KOMES D,ULRICH D,GANIC K K,*et al.* Study of phenolic and volatile composition of white wine during fermentation and a short time of storage[J]. *Vitis*,2007,**46**(2):77—84.
- [26] MAKRI D P,PSARRA E,KALLITHRAKA S,*et al.* The effect of polyphenolic composition as related to antioxidant capacity in white wines[J]. *Food Research International*,2003,**36**(8):805—814.
- [27] ASAMI D K,HONG Y J,BARRET D M,*et al.* Comparison of the total phenolic and ascorbic acid content of freeze-dried and air-dried marionberry, strawberry, and corn grown using conventional, organic, and sustainable agricultural practices[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,2003,**51**(5):1 237—1 241.
- [28] GUO L P(郭丽萍). Study on antioxidation of banana peel extracting components on oils[J]. *Cereal and Food Industry*(粮食与食品工业),2008,**15**(3):18—20(in Chinese).