



蜜柚果实不同空间部位植酸及矿质营养有效性的分布特征

宋彪^{1,2,3}, 徐凯悦^{2,3}, 王晓华^{2,3}, 郭九信^{2,3}, 吴良泉^{2,3}, 苏达^{1,3}✉

¹ 福建农林大学农学院/作物遗传育种与综合利用教育部重点实验室, 福州 350002; ² 福建农林大学资源与环境学院, 福州 350002; ³ 福建农林大学国际镁营养研究所, 福州 350002

摘要:【目的】明确植酸(PA)、矿质元素含量及其有效性在蜜柚果实中的空间分布特征,为蜜柚矿质营养的生物强化以及果实综合营养评价提供理论参考。【方法】以平和蜜柚产区5个代表性蜜柚品种(白肉蜜柚、黄金蜜柚、红肉蜜柚、三红蜜柚、红棉蜜柚)为供试材料,将成熟期蜜柚果实从外到内细分为黄皮层、白皮层、囊衣和果肉,分别利用铁沉淀法、ICP-MS(Inductively coupled plasma mass spectrometry)、PA与矿质元素的摩尔比,分析蜜柚果实不同空间区位的PA、矿质元素的含量及其有效性;并在此基础上利用三元模型模拟锌在人体肠道内的有效吸收。【结果】蜜柚果实中,磷组分(磷、无机磷)以果肉中含量最高,但PA含量最低。PA含量从外到内总体表现为持续降低的趋势(黄皮层>白皮层>囊衣>果肉)。果肉中植酸磷(PAP)含量仅占总磷的4%,而果皮为30%。此外,果肉中PA表现出显著的基因型差异。不同蜜柚品种果肉中PA含量以红肉蜜柚最高,三红蜜柚和白肉蜜柚最低,最大相差2.6倍。而果肉中磷和无机磷在不同蜜柚品种之间差异不显著。从矿质元素的分布角度看,果皮(黄皮层、白皮层和囊衣)中钙(Ca)的含量较高,果肉中磷的含量较高,而铁(Fe)在果皮不同部位均显著高于果肉,且在黄皮层和果肉中变异最大。受蜜柚果实不同部位PA和矿质元素含量的共同影响,黄皮层中的[PA]/[Mg]和[PA]/[Fe]最高,白皮层中[PA]/[Zn]和[PA]/[Mn]最高,而果肉中[PA]/[Ca]最高。此外,果肉中矿质元素的有效性也表现出显著的基因型差异。黄金蜜柚的[PA]/[Fe]是红棉蜜柚的将近6倍。红棉蜜柚的[PA]/[Zn]是白肉蜜柚和三红蜜柚的3.6倍。5个供试蜜柚品种中,三红蜜柚和白肉蜜柚属低PA、高矿质元素有效性品种。【结论】蜜柚果实的PA、矿质元素及其有效性在不同蜜柚品种之间,以及果实不同空间部位均存在显著差异。果肉中磷主要以无机磷的形态存在,而非PA。推测果肉的低PA背景对矿质元素的抑制效应相对有限。而果皮中(黄皮层、白皮层)PA含量相对较高,在果皮深加工过程中需注意其矿质元素的有效发挥。

关键词: 蜜柚; 植酸; 果实营养; 矿质元素有效性; 品质

Spatial Distribution of Phytic Acid and Minerals' Availability in Pomelo Fruit

SONG Biao^{1,2,3}, XU KaiYue^{2,3}, WANG XiaoHua^{2,3}, GUO JiuXin^{2,3}, WU LiangQuan^{2,3}, SU Da^{1,3}✉

¹Key Laboratory of Ministry of Education for Genetics, Breeding and Multiple Utilization of Crops/College of Agriculture, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002; ²College of Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002; ³International Magnesium Institute, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002

Abstract: 【Objective】 This study was aimed to elucidate the spatial distribution of phytic acid (PA), mineral concentration and their

收稿日期: 2020-06-17; 接受日期: 2020-09-24

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFD0200400)、国际镁营养研究所开放基金(IMI2018-12)

联系方式: 宋彪, E-mail: 761546511@qq.com. 通信作者苏达, E-mail: suda@fafu.edu.cn

availabilities in pomelo fruits, and these findings could provide theoretical bases for biofortification of mineral nutrition and comprehensive nutritional evaluation of pomelo fruit. 【Method】 Five representative pomelo cultivars (white-fleshed pomelo, golden-pomelo, red-fleshed pomelo, three-red pomelo, and red-albedo pomelo) grown in Pinghe County, Fujian Province, were used in the present study. At the ripening stage, the representative fruits from each cultivar were selected and divided the whole fruit into four spatial parts, i.e. flavedo, albedo, segment membrane and juice sac. The PA, mineral concentration and their availabilities were analyzed by iron precipitation spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and molar ratio of phytic acid to minerals in different spatial locations of pomelo fruit. In addition, Zn bioavailability was also evaluated by the ternary model, a mathematical model of zinc absorption in human intestine. 【Result】 The concentration of phosphorus (total phosphorus) and inorganic phosphorus was highest in juice sac, but the concentration of PA was the lowest in juice sac. The PA concentration decreased persistently from the outer (flavedo) to the inner (pulp), i.e. flavedo > albedo > segment membrane > juice sac. The concentration of phytate-phosphorus in juice sac was only 4% of total phosphorus, while that in peel was 30%. In addition, the significant cultivar differences of PA were recorded in juice sac. The concentration of PA in juice sac of different pomelo cultivars was the highest in red-fleshed pomelo, while which was the lowest in three-red pomelo and white-fleshed pomelo, with 2.6-fold difference. However, non-significant difference was found in phosphorus and inorganic phosphorus among different pomelo cultivars. From the perspective of mineral distribution in pomelo, the higher concentration of calcium (Ca) was recorded in peel (flavedo, albedo, and segment membrane), while the higher concentration of phosphorus was found in juice sac. Iron (Fe) in peel was significantly higher than that in juice sac, and the variation was the largest in flavedo and juice sac. Influenced by both PA and minerals in different spatial location of pomelo fruit, [PA]/[Mg] and [PA]/[Fe] was the highest in flavedo, [PA]/[Zn] and [PA]/[Mn] was the highest in albedo, whereas [PA]/[Ca] was the highest in the juice sac. There were also significant cultivar differences in the mineral availability in juice sac. The [PA]/[Fe] of golden-pomelo was nearly six times higher than that of red-albedo pomelo. The [PA]/[Zn] of red-albedo pomelo was 3.6 times higher than that of white-fleshed pomelo and three-red pomelo. Generally, among the five pomelo cultivars, three-red pomelo and white-fleshed pomelo had the relatively low PA while high mineral availabilities.

【Conclusion】 Significant cultivar and spatial positional differences existed in PA, minerals and their availabilities in pomelo fruits. Phosphorus in the pomelo juice sac mainly existed in the form of inorganic phosphorus, rather than PA. The results suggested that the inhibitory effect of PA on mineral availability was relatively small and limited in the juice sac. However, the concentration of PA in peel (flavedo, albedo) was relatively higher. Therefore, it is necessary to pay attention to the minerals availabilities during pomelo peel related deep food processing.

Key words: pomelo; phytic acid; fruit nutrition; mineral availability; quality

0 引言

【研究意义】我国是蜜柚的起源、栽培和遗传变异中心,拥有丰富的种质资源^[1]。相较于其他柑橘类果实(如橘子和香橼)而言,蜜柚具有果形大、果皮厚、易保存、维生素含量高、风味独特等特点。近年来,平和县琯溪蜜柚的产量逐年上升,种植面积已近 $4.67 \times 10^4 \text{ hm}^2$ ^[2-3]。在农业提质增效和可持续发展的背景下,进一步促进蜜柚果实优质化,已成为产业发展的新目标。【前人研究进展】前人关于柑橘属果实的品质性状已有较多研究,主要集中在果肉品质的基础参数(糖、有机酸、膳食纤维、果胶、维生素和氨基酸等)、初级和次级代谢物中的有益组分、生物活性物质谱(酚类、类黄酮、类胡萝卜素和抗坏血酸)等方面^[1,4-7]。临床试验和流行病学研究表明,柑橘类果实中生化活性物质的组分、含量及比例与其抗氧化特性密切相关。这些抗氧化物质通过抗脂质过氧化和消

除氧自由基在预防基础代谢疾病过程中发挥作用^[8-9]。此外,柑橘类果实的果皮也富含人体健康有益的成分,通常比果肉组织更有效^[10-11]。果皮中的矿质元素如钙等,除参与细胞壁组成及维持果实紧实度外,还作为信号调控因子参与蜜柚成熟和贮藏过程中的生理调控^[12]。这也意味着蜜柚果实中矿质元素的合成和积累除与果实品质密切相关外,对果实的成熟、采后贮藏也有一定的影响。蜜柚果实中的矿质营养除决定果树的生长发育和产量形成外,也是评价其品质的重要参量^[13]。蜜柚果实以钾(K)、钙(Ca)、镁(Mg)的含量最为丰富^[14]。传统饮食结构中增加柑橘类水果摄入,可显著改善以精淀粉为主食的人群的矿质营养。然而,矿质元素在人体内的有效性(即真正被人体有效吸收的部分),除与果实中矿质元素的含量直接相关外,同时还受到果实中其他组分,如植酸(*myo*-inositol-1,2,3,4,5,6-hexakis phosphoric acid, PA)、多酚或果胶等的影响。禾谷类作物、豆科、油料作物籽

粒中的 PA 积累水平、组成形态（如不同价位磷酸肌醇）、生理代谢以及环境调控效应已被广泛报道^[15-17]。

【本研究切入点】蜜柚果实中的 PA 浓度处于什么范围，PA 如何影响蜜柚果实中矿质元素的有效性等，尚未见相关报道。【拟解决的关键问题】本研究选用平和蜜柚产区 5 个代表性蜜柚品种，即白肉蜜柚（传统优质品种）、红肉蜜柚和三红蜜柚（特色品种）、黄金蜜柚和红棉蜜柚（普通品种），拟在明确蜜柚果实不同部位（黄皮层、白皮层、囊衣、果肉）中 PA、矿质营养含量的基础上，进一步对矿质元素有效性的空间分布特征进行研究。相关结果为蜜柚矿质营养的生物强化、蜜柚品质资源筛选和功能食品开发提供参考。

1 材料与方法

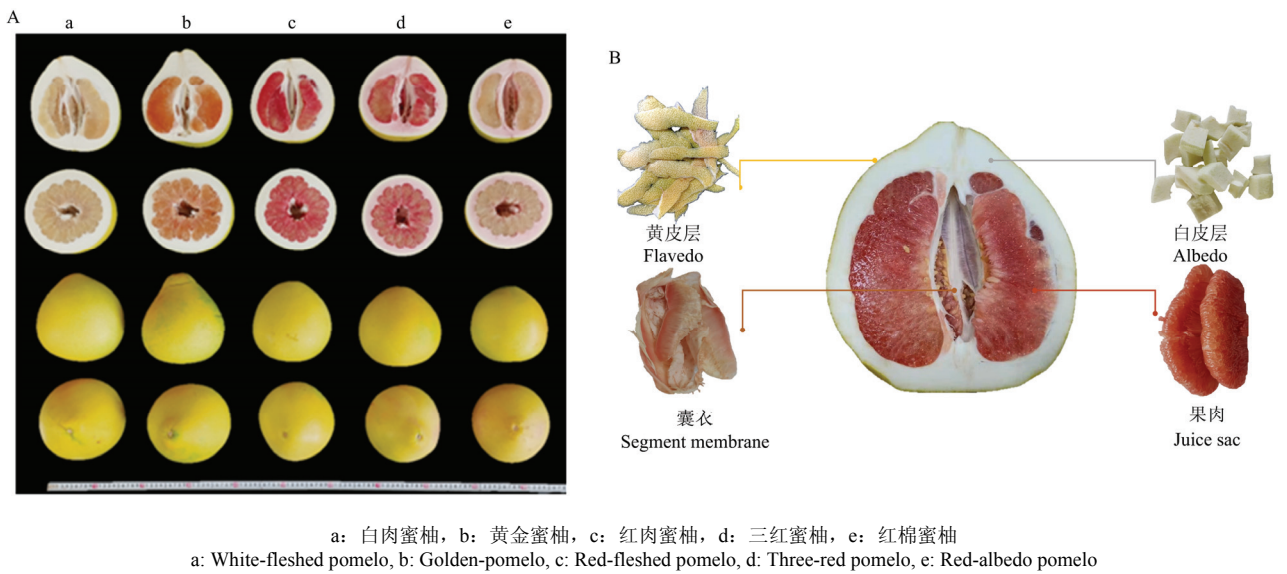
1.1 供试材料

试验地为福建省漳州市平和县蜜柚试验区。供试 5 个蜜柚品种（白肉蜜柚、黄金蜜柚、红肉蜜柚、三红蜜柚、红棉蜜柚）的果皮和果肉颜色存在显著差异，

但单果重等基本外观指标相近（图 1-A）。

1.2 取样方法

每个品种设 3 个种植小区，生育期内统一施肥及田间管理。2019 年 10 月中下旬于果实成熟时统一采集样品。具体取样标准如下：每个小区内随机选择长势相近的 2 株果树，固定树位取样（统一选树冠外围中上部成熟度、大小、果皮颜色一致且无损伤的蜜柚果实，即 5 个品种×3 个小区×2 个重复）。样品取回实验室当天，先用自来水洗净，再用去离子水润洗 3 次。每个果实纵切，取 1/4 果实并细分为黄皮层、白皮层、囊衣和果肉（图 1-B）。每个小区的 2 个蜜柚果实各部位分别等量混匀后归为一个重复。用于测定 PA 和矿质元素的各组织样品切小块后先 105℃ 杀青 30 min，然后在 80℃ 的烘箱内烘干至恒重。烘干后的样品粉碎成均质后过 40 目孔筛，并置于干燥器中用于随后的生化分析。取样、处理及分析过程中所用玻璃器具需预先在 30% 的 HNO₃ 里浸泡。试验过程全程避免手、金属或玻璃等试验材料可能造成的污染。



a: 白肉蜜柚, b: 黄金蜜柚, c: 红肉蜜柚, d: 三红蜜柚, e: 红棉蜜柚
a: White-fleshed pomelo, b: Golden-pomelo, c: Red-fleshed pomelo, d: Three-red pomelo, e: Red-albedo pomelo

图 1 供试蜜柚果实的全果剖面（A）及不同部位剖面图（B）

Fig. 1 The whole and cross section and different tissues of pomelo fruit

1.3 分析和测定方法

可食率计算方法为：可食率=食用果肉重/单果重×100%；

果皮厚度、纵径与横径用游标卡尺测量，并根据纵径与横径的比值计算果形指数；

可溶性固形物含量（%）用便携式折射计测定（型

号为 Instrutherm, model RT-30 ATC）；

可滴定酸（%）测定采用 NaOH 中和滴定法；

Vc 含量（mg·kg⁻¹）用 2,6-二氯酚靛酚氧化还原法测定；

用 ICP-MS 测定矿质元素 Ca、Mg、Fe、Zn 和 Mn 含量^[18]；

P 组分主要分析 P (总磷)、PA (植酸)、PAP (植酸磷) 和 Pi (无机磷) 含量, 其中 P 含量测定采用 ICP-MS, 具体参考文献[18], PA 和 Pi 含量测定采用分光光度法, 具体参考文献[19]; PAP 含量为=PA×0.2818, 并在此基础上计算 PAP/P 和

Pi/P。
矿质元素的有效性以 PA 与矿质元素的摩尔比来表示^[20]。
此外, 锌的有效性 (TAZ, mg Zn·d⁻¹) 同时还参照 MILLER 等^[21]的三元模型进行分析:

$$TAZ = 0.5 \times 65 \times 100 \times \left\{ A_{MAX} + TDZ + K_R \times \left(1 + \frac{TDP}{K_P} \right) - \sqrt{[A_{MAX} + TDZ + K_R \times \left(1 + \frac{TDP}{K_P} \right)]^2 - 4 \times A_{MAX} \times TDZ} \right\}$$

式中, 每日摄入锌的生物有效性 (TAZ, mg Zn·d⁻¹), 即有效锌指数, 将根据每日膳食中植酸 (TDP, mmol PA·d⁻¹) 和锌 (TDZ, mmol Zn·d⁻¹) 的含量拟合后获得。与肠内锌稳态和生物利用率相关的 3 个常数为 A_{MAX} (最大锌吸收)=0.091; K_R (Zn 受体结合反应的平衡解离常数)=0.680; K_P (Zn 和 PA 结合反应的平衡解离常数)=0.033。以一天食用一个蜜柚作为 Zn 和 PA 的唯一来源 (即果肉干重 150 g 为计)。

1.4 统计分析

数据最终结果以平均数±标准差表示。使用 Microsoft Excel 2019 对数据进行整理和计算, 同时运用 IBM SPSS Statistics 21 对数据进行方差分析、相关性分析和聚类分析 (Tukey’s test (*P*<0.05); Pearson’s correlation; Wards (square Euclidian distance)), 并用 RStudio 绘制相关性图。

2 结果

2.1 不同蜜柚果实的外观性状和基本品质性状

外观性状中, 单果重、横纵比 (果实、果肉)、果形指数、含水率 (果皮、果肉) 在供试蜜柚品种之间差异均不显著。红棉蜜柚的果皮重低、果皮厚度小, 可食率较高。红肉蜜柚的果皮厚度最高, 对应的可食率最低。白肉蜜柚、黄金蜜柚和三红蜜柚的果皮厚度、可食率相对较低 (表 1)。

基本品质性状中, 可溶性固形物、可滴定酸、Vc、固酸比在不同蜜柚品种中均存在显著差异。其中三红蜜柚、黄金蜜柚的可滴定酸相对较低, 固酸比相对较高。白肉蜜柚、红肉蜜柚和红棉蜜柚呈现相反的变化趋势。红棉蜜柚果肉中的 Vc 含量相对较低。

表 1 供试蜜柚品种果实基本外观和品质性状

Table 1 Fruit appearance and basic fruit quality indexes of the pomelo cultivars

品种 Cultivar	白肉蜜柚 White-fleshed pomelo	黄金蜜柚 Golden-pomelo	红肉蜜柚 Red-fleshed pomelo	三红蜜柚 Three-red pomelo	红棉蜜柚 Red-albedo pomelo	平均值 Mean	变异系数 CV
单果重 Mean fruit weight (g)	1717.6±97.7a	2028.7±502.9a	1624.3±164.1a	1456.7±243.6a	1577.6±244.7a	1681	0.19
果皮重 Peel weigh (g)	526.6±2.0a	469.4±146.8a	547.8±20.8a	403.0±61.2ab	176.9±129.1b	424.7	0.37
果实横纵比 Fruit aspect ratio	0.94±0.04a	0.91±0.11a	0.91±0.05a	0.88±0.01a	0.92±0.03a	0.91	0.06
果肉横纵比 Flesh aspect ratio	1.00±0.07a	1.01±0.09a	1.06±0.11a	1.01±0.04a	1.02±0.11a	1.02	0.08
果皮厚度 Peel thick (mm)	15.8±0.8b	13.3±0.8b	22.2±1.8a	16.5±1.8b	16.3±1.8b	16.8	0.19
果形指数 Fruit shape index	1.08±0.05a	1.07±0.11a	1.10±0.06a	1.13±0.02a	1.09±0.04a	1.09	0.05
果皮含水率 Peel moisture content (%)	0.80±0.01a	0.79±0.01a	0.80±0.01a	0.79±0.00a	0.78±0.00a	0.79	0.01
果肉含水率 Pulp moisture rate (%)	0.87±0.00a	0.87±0.01a	0.86±0.00a	0.86±0.00a	0.86±0.00a	0.86	0.01
可食率 Edible rate (%)	0.69±0.01b	0.77±0.02ab	0.66±0.03b	0.72±0.01b	0.88±0.10a	0.75	0.12
可溶性固形物含量 TSS (%)	12.6±1.1a	10.5±0.6b	11.8±0.7ab	11.8±0.5ab	11.7±0.4ab	11.7	0.08
可滴定酸 TA (%)	0.64±0.03a	0.37±0.00c	0.54±0.03ab	0.46±0.04bc	0.54±0.09ab	0.51	0.19
维生素 C 含量 Vc (mg·kg ⁻¹)	198.2±0.0ab	215.1±11.7a	199.9±7.8ab	194.8±11.7ab	191.4±5.9b	199.9	0.06
固酸比 TSS/TA ratio	20.4±1.8c	27.4±1.3a	22.0±0.6bc	25.9±2.1ab	21.9±3.0bc	23.5	0.14

同行不同小写字母表示不同品种差异显著 (*P*<0.05) Different lowercase letters in the same line indicate significant difference (*P*<0.05)

2.2 蜜柚果实中磷组分（P、PA、Pi）的空间分布

从 P 组分在果实不同部位的丰度来看，P、Pi 和 Pi/P 在果肉中含量最高。PA 和 PAP/P 在黄皮层含量最高，在果肉中含量最低，总体从外（黄皮层）到内（果肉）表现为持续性降低的趋势。

从变异系数角度，总体表现为 P、Pi 以及 Pi/P 的变异系数在果皮（黄皮层、白皮层、囊衣）中相对较高，而在果肉中相对较低，这与 PA 和 PA/P 的分布规律相反。具体表现为 P 在黄皮层中变异最大，Pi 和 Pi/P 在囊衣中变异最大，PA 和 PA/P 在果肉中变异最大。从 P 组分在果实不同部位的变异系数角度看，PA 或

PA/P 在果实不同部位中的变异均较大，而 P 或 Pi 在不同部位的变异均最小。

果皮（黄皮层、白皮层和囊衣）中 P 组分含量及比例在不同品种之间的差异均达到显著水平（白皮层中的 Pi 和 Pi/P 除外）。果肉中，PA 和 PA/P 表现出显著的基因型差异，而 P、Pi、Pi/P 在不同蜜柚品种之间的差异不显著。其中不同蜜柚品种果肉中 PA 含量为 0.14—0.37 g·kg⁻¹，以红肉蜜柚最高，三红蜜柚和白肉蜜柚最低，最大相差 2.6 倍；PAP/P 为 2.55%—6.09%，以黄金蜜柚和红肉蜜柚最高，白肉蜜柚和三红蜜柚最低，总体趋势与不同品种间 PA 变化相似(表 2)。

表 2 5 种蜜柚果实中磷组分的空间分布（DW）
Table 2 The contents and distributions of phosphorus (P) fractions in pomelo fruit (g·kg⁻¹, %)

果实部位	品种	磷	植酸	无机磷	植酸磷/磷	无机磷/磷
Fruit location	Cultivar	P (g·kg ⁻¹)	PA (g·kg ⁻¹)	Pi (g·kg ⁻¹)	PAP/P (%)	Pi/P (%)
黄皮层 Flavedo	白肉蜜柚 White-fleshed pomelo	1.37±0.08c	1.25±0.05c	0.88±0.06bc	25.9±2.5c	64.7±6.8ab
	黄金蜜柚 Golden-pomelo	1.07±0.02d	1.39±0.06c	0.77±0.05c	36.6±0.9a	71.3±3.9a
	红肉蜜柚 Red-fleshed pomelo	1.72±0.02a	1.29±0.04c	1.13±0.05a	21.1±0.6d	65.7±2.4ab
	三红蜜柚 Three-red pomelo	1.60±0.03ab	1.75±0.12b	0.90±0.04bc	30.9±1.8b	56.1±2.8b
	红棉蜜柚 Red-albedo pomelo	1.54±0.10b	2.16±0.09a	0.97±0.05b	39.4±2.0a	63.2±4.2ab
	平均数 Mean	1.46	1.57	0.93	30.8	64.2
	变异系数 CV	0.16	0.23	0.14	0.23	0.10
白皮层 Albedo	白肉蜜柚 White-fleshed pomelo	0.57±0.01ab	0.76±0.01a	0.28±0.02a	37.7±0.5a	50.1±3.7a
	黄金蜜柚 Golden-pomelo	0.51±0.04b	0.59±0.02b	0.27±0.03a	32.6±2.2ab	52.9±4.0a
	红肉蜜柚 Red-fleshed pomelo	0.61±0.00a	0.57±0.03b	0.31±0.03a	26.2±1.5c	50.4±5.2a
	三红蜜柚 Three-red pomelo	0.59±0.01a	0.61±0.07b	0.28±0.00a	29.1±3.2bc	46.8±1.3a
	红棉蜜柚 Red-albedo pomelo	0.63±0.04a	0.58±0.06b	0.31±0.01a	26.1±3.0c	49.7±4.1a
	平均数 Mean	0.58	0.62	0.29	30.3	50.0
	变异系数 CV	0.08	0.13	0.09	0.16	0.08
囊衣 Segment membrane	白肉蜜柚 White-fleshed pomelo	0.76±0.02c	0.49±0.02ab	0.38±0.04bc	18.0±0.45a	50.0±6.3ab
	黄金蜜柚 Golden-pomelo	0.75±0.01c	0.38±0.04bc	0.31±0.01c	14.2±1.5ab	41.1±2.2b
	红肉蜜柚 Red-fleshed pomelo	0.89±0.01a	0.33±0.03c	0.49±0.02a	10.4±1.0b	55.6±2.2a
	三红蜜柚 Three-red pomelo	0.82±0.01b	0.47±0.05ab	0.45±0.03ab	16.1±1.9a	54.6±3.8a
	红棉蜜柚 Red-albedo pomelo	0.77±0.04bc	0.50±0.04a	0.41±0.04ab	18.3±2.0a	53.5±2.2a
	平均数 Mean	0.80	0.43	0.41	15.4	51.0
	变异系数 CV	0.07	0.18	0.17	0.21	0.12
果肉 Juice sac	白肉蜜柚 White-fleshed pomelo	1.59±0.07a	0.14±0.02d	1.22±0.01a	2.55±0.31c	76.8±4.1a
	黄金蜜柚 Golden-pomelo	1.60±0.01a	0.29±0.03b	1.22±0.06a	5.21±0.50a	76.5±4.1a
	红肉蜜柚 Red-fleshed pomelo	1.70±0.06a	0.37±0.01a	1.14±0.07a	6.09±0.41a	67.4±6.7a
	三红蜜柚 Three-red pomelo	1.59±0.05a	0.17±0.01d	1.19±0.03a	2.98±0.19c	75.0±3.9a
	红棉蜜柚 Red-albedo pomelo	1.58±0.04a	0.23±0.01c	1.15±0.02a	4.12±0.15b	73.2±3.0a
	平均数 Mean	1.61	0.24	1.19	4.18	73.8
	变异系数 CV	0.04	0.36	0.04	0.33	0.07

同一部位中同列不同小写字母表示不同品种差异达到显著水平（P<0.05）。下同
Means followed by different letters in the same fruit location are significantly different (P<0.05). The same as below

2.3 蜜柚果实中矿质元素的空间分布

从果实不同部位矿质元素的丰度来看, 果皮表现为 $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{P} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn}$ (仅黄皮层中 $\text{Mn} > \text{Zn}$)。果肉中, $\text{P} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn}$ 。从矿质元素在果实不同部位的浓度来看, P 在果肉中浓度较高, 而 Ca、Mg、Fe 和 Mn 在不同果皮空间 (黄皮层, 白皮层和囊衣) 中的浓度均显著高于果肉。进一步对不同部位的果皮进行分析, Ca、Mg 和 Mn 在外果皮层分布较多 (黄皮层 > 囊衣 > 白皮层), 而 Fe 表现为囊衣 > 白皮层 > 黄皮层。Zn 在果实中的分布表现为黄皮层 > 果肉, 而果皮其他部位 (白皮层和囊衣) 小于果肉。

从矿质元素在果实不同空间部位的变异系数角度看, P、Mg 在黄皮层中变异最大, 在果肉和囊衣中变异最小。Fe 在果肉中变异最大, 在囊衣中变异最小。Zn 和 Mn 在白皮层中变异最大, 在黄皮层中变异最小。从同一部位不同矿质元素含量的变异系数角度看, 微量元素 (Zn、Fe、Mn) 的变异程度总体高于大量/中量元素 (P、Ca、Mg) (黄皮层中的 Zn 和 Mn 除外)。其中, 黄皮层和果肉中变异最大的是 Fe, 变异最小的是 Mg 和 P。白皮层和囊衣中变异最大的是 Zn, 最小的是 P、Mg (白皮层) 和 Ca、Mg (囊衣)。

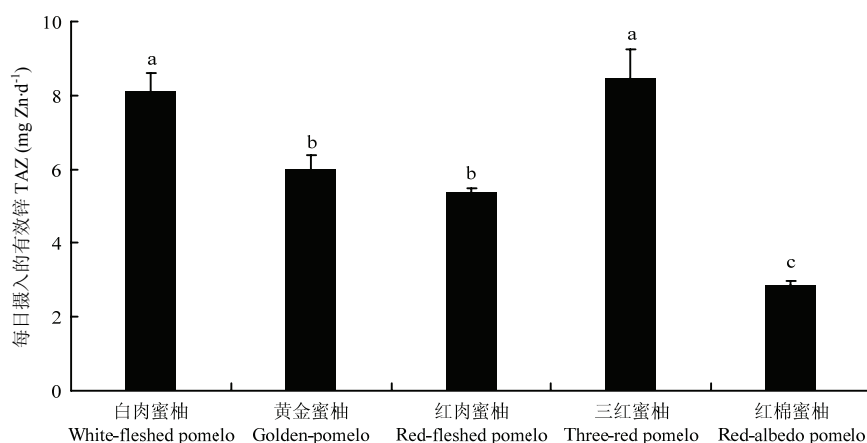
果皮中 (黄皮层、白皮层和囊衣) 矿质元素含量在不同品种之间的差异均达到显著水平。而果肉中 P 和 Mn 含量的差异不显著。分析可食部位果肉矿质元素含量可知, P 含量为 $1.59\text{—}1.70\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Ca 含量为 $0.76\text{—}1.02\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 以黄金蜜柚显著高于其他蜜柚品种。Mg 含量为 $0.64\text{—}0.71\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 以黄金蜜柚和红肉

蜜柚显著高于三红蜜柚。Fe 含量为 $15.9\text{—}76.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 以红棉蜜柚最高, 黄金蜜柚最低, 两者相差近 4.8 倍。Zn 含量为 $3.90\text{—}9.85\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均含量仅为 Fe 含量的 1/4, 以红肉蜜柚和三红蜜柚最高, 红棉蜜柚最低, 两者相差 2.5 倍。Mn 的含量为 $1.91\text{—}2.58\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 3)。

2.4 蜜柚果实中矿质元素的有效性的空间分布

在明确蜜柚果实不同空间部位 PA 和矿质元素含量的基础上, 进一步对果实不同部位矿质元素的有效性进行分析 (有效性用 PA 和矿质元素的摩尔比表示) (表 4)。

各矿质元素的摩尔比在果实不同部位的结果表明, $[\text{PA}]/[\text{Ca}]$ 最高的是果肉, 最低的是囊衣; $[\text{PA}]/[\text{Mg}]$ 最高的是黄皮层, 最低的是果肉; $[\text{PA}]/[\text{Fe}]$ 最高的是黄皮层, 最低的是囊衣; $[\text{PA}]/[\text{Zn}]$ 最高的是白皮层, 最低的是果肉; $[\text{PA}]/[\text{Mn}]$ 最高的是白皮层, 最低的是囊衣。具体在可食部位的果肉中, 不同矿质元素的摩尔比在不同蜜柚品种中均表现出显著的基因型差异。其中 $[\text{PA}]/[\text{Ca}]$ 为 $10.2 \times 10^{-3}\text{—}27.3 \times 10^{-3}$; $[\text{PA}]/[\text{Mg}]$ 为 $9.6 \times 10^{-3}\text{—}19.2 \times 10^{-3}$, 以红肉蜜柚最高, 白肉蜜柚最低。 $[\text{PA}]/[\text{Fe}]$ 为 $0.26\text{—}1.57$, 以黄金蜜柚最高, 红棉蜜柚最低, 最高相差近 6 倍。 $[\text{PA}]/[\text{Zn}]$ 为 $1.65\text{—}5.86$, TAZ 为 $2.86\text{—}8.09$ 。两种表征锌有效性的结果一致, 均以红棉蜜柚锌的有效性最低, 白肉蜜柚和三红蜜柚锌的有效性最高 (表 4, 图 2)。 $[\text{PA}]/[\text{Mn}]$ 为 $6.28\text{—}14.56$, 以黄金蜜柚和红肉蜜柚显著高于其他蜜柚品种。



不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$) Different lowercase letters indicate significant difference ($P < 0.05$)

图 2 不同蜜柚品种的果肉锌有效性 (TAZ)

Fig. 2 Zn availability (TAZ) in the juice sac of five pommel fruits

表 3 5 种蜜柚果实中矿质元素的空间分布（DW）
Table 3 The contents and distributions of minerals in pomelo fruit

果实部位 Fruit location	品种 Cultivar	磷 P (g·kg ⁻¹)	钙 Ca (g·kg ⁻¹)	镁 Mg (g·kg ⁻¹)	铁 Fe (mg·kg ⁻¹)	锌 Zn (mg·kg ⁻¹)	锰 Mn (mg·kg ⁻¹)
黄皮层 Flavedo	白肉蜜柚 White-fleshed pomelo	1.37±0.08c	8.08±0.41bc	1.98±0.12b	30.0±1.0c	12.5±1.1bc	12.5±0.8c
	黄金蜜柚 Golden-pomelo	1.07±0.02d	7.62±0.72c	1.95±0.01b	111.6±3.0a	10.9±0.1c	12.8±0.2c
	红肉蜜柚 Red-fleshed pomelo	1.72±0.02a	7.70±0.31c	2.19±0.07ab	38.2±1.4b	13.3±0.4ab	15.6±0.4ab
	三红蜜柚 Three-red pomelo	1.60±0.03ab	9.28±0.35ab	2.17±0.07ab	34.5±0.6b	14.7±0.5a	15.7±0.6a
	红棉蜜柚 Red-albedo pomelo	1.54±0.10b	10.4±0.6a	2.43±0.16a	25.6±0.3d	13.8±0.6ab	14.3±0.4b
	平均数 Mean	1.46	8.61	2.14	48.0	13.0	14.2
	变异系数 CV	0.16	0.14	0.09	0.69	0.11	0.10
白皮层 Albedo	白肉蜜柚 White-fleshed pomelo	0.57±0.01ab	2.56±0.03bc	0.86±0.01bc	77.5±0.3a	2.01±0.21c	3.62±0.22b
	黄金蜜柚 Golden-pomelo	0.51±0.04b	3.03±0.17a	0.94±0.07a	70.6±2.9b	2.84±0.24b	0.96±0.12c
	红肉蜜柚 Red-fleshed pomelo	0.61±0.00a	2.31±0.16c	0.79±0.04c	78.1±3.4a	2.98±0.18b	4.25±0.21a
	三红蜜柚 Three-red pomelo	0.59±0.01a	2.61±0.08bc	0.84±0.01bc	23.9±0.4c	7.80±0.10a	3.89±0.23ab
	红棉蜜柚 Red-albedo pomelo	0.63±0.04a	2.82±0.01ab	0.93±0.00ab	81.1±0.6a	2.84±0.24b	4.01±0.04ab
	平均数 Mean	0.58	2.66	0.87	66.3	3.69	3.34
	变异系数 CV	0.08	0.10	0.08	0.34	0.58	0.38
囊衣 Segment membrane	白肉蜜柚 White-fleshed pomelo	0.76±0.02c	3.76±0.09a	1.12±0.02c	83.5±3.1a	2.34±0.27d	4.40±0.25ab
	黄金蜜柚 Golden-pomelo	0.75±0.01c	3.69±0.10a	1.18±0.00ab	85.5±2.7a	6.60±0.18b	4.09±0.39ab
	红肉蜜柚 Red-fleshed pomelo	0.89±0.01a	3.45±0.01b	1.22±0.02a	70.9±5.4b	9.39±0.24a	4.49±0.51ab
	三红蜜柚 Three-red pomelo	0.82±0.01b	3.69±0.04a	1.16±0.02bc	84.2±2.0a	4.59±0.21c	4.99±0.52a
	红棉蜜柚 Red-albedo pomelo	0.77±0.04bc	3.75±0.02a	1.18±0.01b	88.9±0.6a	6.51±0.04b	3.86±0.22b
	平均数 Mean	0.80	3.67	1.17	82.6	5.89	4.37
	变异系数 CV	0.07	0.03	0.03	0.08	0.41	0.12
果肉 Juice sac	白肉蜜柚 White-fleshed pomelo	1.59±0.07a	0.88±0.14ab	0.67±0.04ab	19.8±2.2bc	8.66±0.13b	1.97±0.36a
	黄金蜜柚 Golden-pomelo	1.60±0.01a	1.02±0.00a	0.71±0.00a	15.9±0.8c	9.51±0.26ab	1.91±0.08a
	红肉蜜柚 Red-fleshed pomelo	1.70±0.06a	0.82±0.01b	0.70±0.02a	29.3±1.3b	9.85±0.15a	2.11±0.23a
	三红蜜柚 Three-red pomelo	1.59±0.05a	0.76±0.01b	0.64±0.02b	20.4±2.3bc	9.75±0.62a	2.13±0.47a
	红棉蜜柚 Red-albedo pomelo	1.58±0.04a	0.82±0.03b	0.70±0.01ab	76.7±9.4a	3.90±0.12c	2.58±0.06a
	平均数 Mean	1.61	0.86	0.68	32.4	8.33	2.14
	变异系数 CV	0.04	0.13	0.05	0.73	0.28	0.16

从摩尔比在果实不同部位的变异系数角度看，[PA]/[Ca]和[PA]/[Mg]在果肉中变异最大，在黄皮层（[PA]/[Ca]）和白皮层（[PA]/[Mg]）中变异最小。[PA]/[Fe]和[PA]/[Mn]在白皮层中变异最大，在囊衣中变异最小。[PA]/[Zn]在囊衣中变异最大，在黄皮层中变异最小。从同一部位不同矿质元素摩尔比的变异系数角度看，黄皮层和果肉中[PA]/[Fe]变异最大；白皮

层中[PA]/[Mn]最大；囊衣中[PA]/[Zn]最大；果肉中[PA]/[Fe]最大，[PA]/[Mg]最小。

2.5 蜜柚果实中 P 组分、矿质元素及其摩尔比之间的相关性

蜜柚果实中 P 组分、矿质元素及其摩尔比的相关性在果实不同部位的结果有所不同（图 2、表 5）。相关性总体表明，果皮中待测指标达到显著或极显著水

平的结果要多于果肉和全果。

其中，蜜柚果肉中，PA 与 P、Mg、[PA]/[Ca]、[PA]/[Mg]、[PA]/[Fe]和[PA]/[Mn]呈显著正相关，而与[PA]/[Zn]的相关性不显著。Zn 与 Fe 含量、[PA]/[Zn] 之间呈极显著负相关，而与[PA]/[Fe]呈显著正相关。Fe 与[PA]/[Fe]呈极显著负相关，而与[PA]/[Zn]呈极显著正相关。Mg 与 Ca 呈极显著正相关，[PA]/[Mg]与[PA]/[Ca]、[PA]/[Fe]呈显著正相关。[PA]/[Zn]与[PA]/[Fe]之间的相关性不显著。

果皮（黄皮层、白皮层和囊衣）中，PA 与 P、Ca、Mg、Zn、Mn、[PA]/[Mg]、[PA]/[Fe]呈极显著正相关，而与 Fe 呈极显著负相关。Zn 与 Mg、Ca、

表 4 5 种蜜柚果实中 PA 与矿质元素摩尔比空间分布（DW）
Table 4 The distributions of molar ratio of phytic acid (PA) and minerals in pomelo fruit

部位 Fruitlocation	品种 Genotype	[PA]/[Ca]	[PA]/[Mg]	[PA]/[Fe]	[PA]/[Zn]	[PA]/[Mn]
黄皮层 Flavedo	白肉蜜柚 White-fleshed pomelo	0.0094±0.0009c	0.0234±0.0023cd	3.54±0.25c	10.0±0.7cd	8.37±0.88b
	黄金蜜柚 Golden-pomelo	0.0111±0.0008abc	0.0263±0.0010bc	1.06±0.03e	12.6±0.5b	9.09±0.27b
	红肉蜜柚 Red-fleshed pomelo	0.0102±0.0001bc	0.0217±0.0003d	2.85±0.05d	9.6±0.6d	6.88±0.07c
	三红蜜柚 Three-red pomelo	0.0115±0.0008ab	0.0297±0.0019ab	4.30±0.35b	11.9±0.8bc	9.27±0.46b
	红棉蜜柚 Red-albedo pomelo	0.0126±0.0008a	0.0328±0.0022a	7.12±0.38a	15.5±1.1a	12.60±0.5a
	平均数 Mean	0.0110	0.0268	3.77	11.9	9.24
	变异系数 CV	0.1167	0.1660	0.55	0.19	0.22
白皮层 Albedo	白肉蜜柚 White-fleshed pomelo	0.0179±0.0004a	0.0323±0.0002a	0.83±0.01b	37.4±3.3a	17.5±1.3b
	黄金蜜柚 Golden-pomelo	0.0118±0.0004c	0.0231±0.0016b	0.71±0.04b	20.7±2.4b	51.6±7.6a
	红肉蜜柚 Red-fleshed pomelo	0.0150±0.0011b	0.0266±0.0019b	0.62±0.03b	19.0±0.5b	11.2±0.9b
	三红蜜柚 Three-red pomelo	0.0143±0.0015bc	0.0269±0.0028b	2.17±0.26a	7.8±0.8c	13.2±1.8b
	红棉蜜柚 Red-albedo pomelo	0.0126±0.0012bc	0.0231±0.0023b	0.61±0.06b	20.4±2.1b	12.1±1.1b
	平均数 Mean	0.0143	0.0264	0.98	21.1	21.1
	变异系数 CV	0.1655	0.1464	0.63	0.47	0.77
囊衣 Segment membrane	白肉蜜柚 White-fleshed pomelo	0.0079±0.0002ab	0.0160±0.0005a	0.50±0.01a	20.9±3.4a	9.23±0.20ab
	黄金蜜柚 Golden-pomelo	0.0062±0.0007bc	0.0118±0.0012bc	0.37±0.03b	5.69±0.70bc	7.79±1.46bc
	红肉蜜柚 Red-fleshed pomelo	0.0057±0.0006c	0.0099±0.0009c	0.39±0.04ab	3.45±0.35c	6.10±0.78c
	三红蜜柚 Three-red pomelo	0.0077±0.0010ab	0.0149±0.0019ab	0.47±0.06ab	10.2±1.6b	7.83±0.37bc
	红棉蜜柚 Red-albedo pomelo	0.0081±0.0007a	0.0156±0.0014a	0.48±0.04ab	7.59±0.68bc	10.70±0.50a
	平均数 Mean	0.0071	0.0137	0.44	9.56	8.34
	变异系数 CV	0.1596	0.1977	0.14	0.68	0.21
果肉 Juice sac	白肉蜜柚 White-fleshed pomelo	0.0102±0.0023d	0.0079±0.0012d	0.62±0.12c	1.65±0.20c	6.28±1.69b
	黄金蜜柚 Golden-pomelo	0.0175±0.0017b	0.0154±0.0015b	1.57±0.15a	3.07±0.31b	12.8±0.7a
	红肉蜜柚 Red-fleshed pomelo	0.0273±0.0011a	0.0192±0.0011a	1.06±0.06b	3.69±0.13b	14.6±2.0a
	三红蜜柚 Three-red pomelo	0.0135±0.0011cd	0.0096±0.0007cd	0.71±0.14c	1.72±0.24c	6.80±1.63b
	红棉蜜柚 Red-albedo pomelo	0.0170±0.0003bc	0.0122±0.0004c	0.26±0.02d	5.86±0.35a	7.42±0.21b
	平均数 Mean	0.0171	0.0129	0.84	3.20	9.58
	变异系数 CV	0.3547	0.3312	0.56	0.51	0.39

[PA]/[Ca]、[PA]/[Mg]、[PA]/[Fe]、[PA]/[Zn]、[PA]/[Mn]分别表示植酸与钙、镁、铁、锌和锰的摩尔比
[PA]/[Ca], [PA]/[Mg], [PA]/[Fe], [PA]/[Zn], [PA]/[Mn] represents the molar ratio of PA to Ca, Mg, Fe, Zn and Mn, respectively

[PA]/[Fe]之间呈极显著正相关，而与 Fe 含量、[PA]/[Zn]之间为极显著负相关。Fe 与 Mg、Ca、[PA]/[Fe]、[PA]/[Mg]之间呈极显著负相关。Mg 与 Ca、Zn、[PA]/[Fe]的含量呈显著正相关，而与 Fe 和 [PA]/[Zn]呈显著负相关。[PA]/[Mg]与 [PA]/[Fe]、[PA]/[Ca]极显著正相关。[PA]/[Zn]与 [PA]/[Fe]之间的相关性不显著。

对全果实而言,PA 与 Ca、Mg、Zn、Mn、[PA]/[Mg]、[PA]/[Fe]、[PA]/[Zn]呈极显著正相关。Zn 和 Mg、Ca、[PA]/[Fe]呈极显著正相关，而与 Fe、[PA]/[Zn]呈极

显著负相关。Fe 和[PA]/[Fe]、[PA]/[Ca]呈极显著负相关，而与[PA]/[Zn]呈极显著正相关。Mg 与 Zn 和 [PA]/[Fe]呈极显著正相关。[PA]/[Mg]与[PA]/[Fe]、[PA]/[Ca]显著正相关。[PA]/[Zn]与[PA]/[Fe]之间的相关性不显著。

2.6 聚类分析

以蜜柚果肉中 P 组分、矿质元素的含量和摩尔比为变量的树状聚类结果如图 4 所示。黄金蜜柚和红肉蜜柚可归为一类，并与白肉蜜柚和三红蜜柚有明显的分离，红棉蜜柚为单独一类。

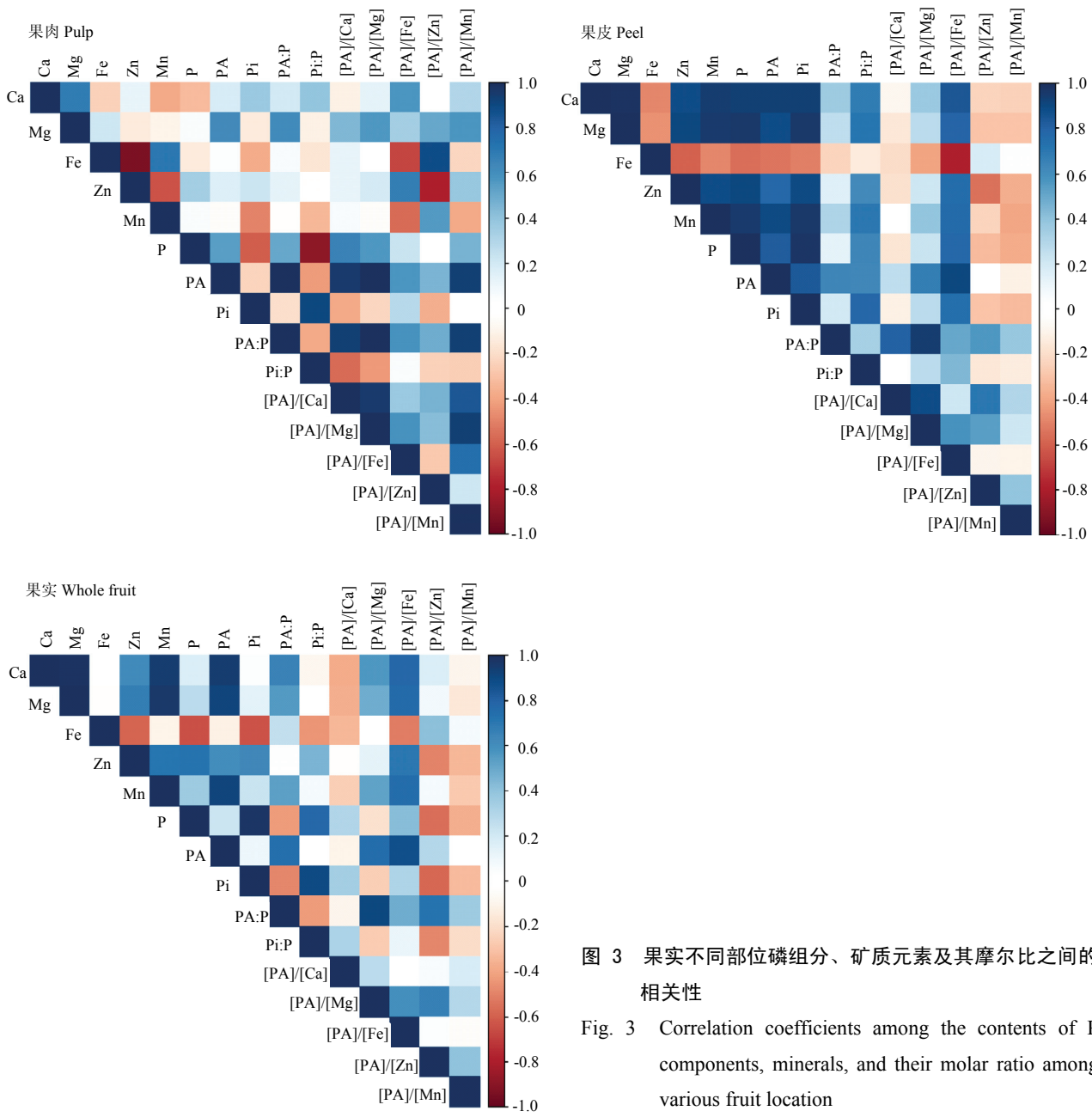


图 3 果实不同部位磷组分、矿质元素及其摩尔比之间的相关性

Fig. 3 Correlation coefficients among the contents of P components, minerals, and their molar ratio among various fruit location

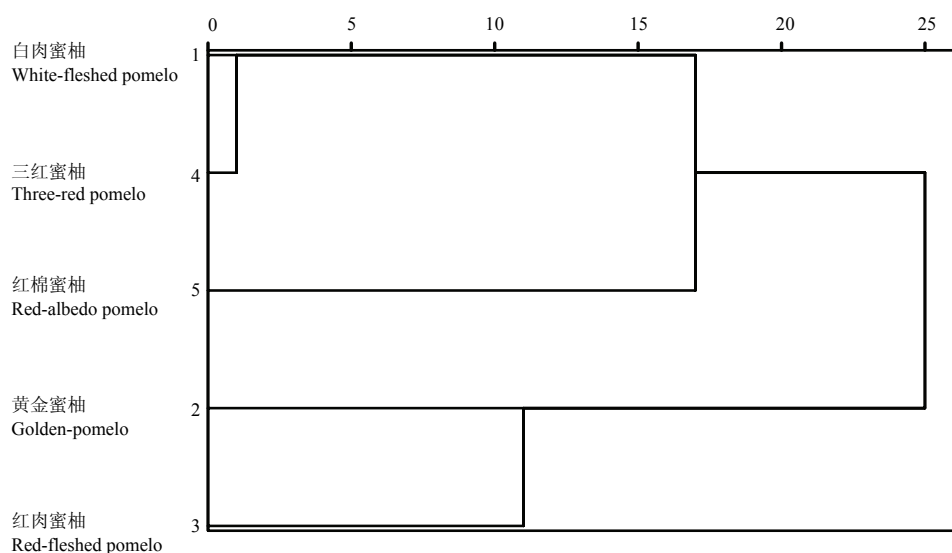


图 4 以果肉中磷组分、矿质元素及摩尔比为变量的 SPSS Ward 法树状聚类图

Fig. 4 Dendrogram calculated by the SPSS Ward method based on concentration of grain P components, minerals, and their molar ratio

3 讨论

营养学及流行病学的研究表明, 水果的抗氧化特性与慢性疾病的发生表现为显著的负相关关系^[9,22]。此外, 水果中还富含人体营养所必需的矿物质。以柑橘为例, 果实中富含的 K、Mg、Ca 和 P 等^[23]是以谷类精淀粉为主食的人群矿质营养的有效补充。为明确蜜柚果实 PA、矿质元素含量及其有效性的基因型以及空间区位分布差异, 本研究在气候、土壤类型、肥料运筹和栽培管理条件一致的背景下, 选择果实成熟度一致的蜜柚样果进行分析, 有效排除了生态、气候因素以及果型大小对果实 PA 及矿物质积累可能产生的影响。

3.1 蜜柚果实中 PA 的空间分布

蜜柚果实除富含诸多“有益元素”外, 还存在“抗营养组分”。研究表明水果果实中抗坏血酸、果胶以及多酚等可显著抑制有益元素在人体内的有效吸收^[9]。此外, PA 也是一种不可忽视的抗营养成分。PA 具有多羟基、多磷酸根的结构特点, 其磷酸基团上的负氧离子可螯合矿质阳离子 (K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 等), 并最终形成植酸盐 (phytate) 的形式贮存在籽粒或果实中^[19]。由于人或单胃动物消化系统 (肠) 内缺乏可降解 PA 的内源植酸酶, 大量 PA 的存在会显著抑制矿质元素、Pi 以及活性蛋白被人体的

有效吸收^[24]。因此, 从品质营养角度看, PA 是一种典型的抗营养因子。

禾谷类作物 (如水稻、玉米和小麦)、豆科作物和油料作物种子中 P 主要以 PA 的形式存在^[19,24]。然而 PA 在蜜柚果实不同空间部位的分布特征、果实中植酸磷 (PAP) 是否是果实 P 的主要存在形式, 相关信息还未见文献报道。本研究结果表明, PA 在果皮中的含量高于果肉。进一步分析发现 PA 在果实不同空间部位具有较强的组织特异性, 总体表现为从外 (黄皮层) 到内 (果肉) 持续性降低的趋势, 其中黄皮层的 PA 含量是果肉中的 6.5 倍。从果实不同部位 PAP 的比例看, 蜜柚黄皮层和白皮层中的 PAP/P 为 30% 左右, 囊衣中占 15.4%, 而果肉中的比例仅为 4.18%。说明蜜柚果实果肉中的磷组分比例与禾谷类、豆科、油料作物籽粒相比存在明显差异^[25-27]。蜜柚果肉中 Pi (73.8%) 是 P 的最主要储存形式, 而非 PA。

本试验中, 供试蜜柚果实的植酸含量 ($0.14\text{--}0.37\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 低于 MALIK 等^[28]在葡萄柚、橘子和酸橙果肉中测得的植酸含量 ($1.18\text{--}1.34\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。分析原因, 除与柑橘属间遗传多样性、种植区域及其环境差异有关外, 可能还与植酸的分析方法不同有关。同样采用盐酸提取法, 本试验中蜜柚果皮植酸含量 (黄皮层: $1.57\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、白皮层: $0.62\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 与前人在柠檬果皮 ($0.61\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、柑橘果皮 ($0.61\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、脐橙果皮

表 5 果实不同部位磷组分、矿质元素及其摩尔比之间的相关性分析

Table 5 Correlation coefficients among the contents of fruit P components, minerals, and their molar ratio value in different fruit locations

指标 Index	果肉 Pulp	果皮 Peel	全果实 Whole fruit
PA×P	0.547*	0.825**	0.225
PA×Ca	0.182	0.931**	0.943**
PA×Mg	0.620*	0.889**	0.917**
PA×Fe	0.043	-.534**	-0.113
PA×Zn	0.167	0.778**	0.600**
PA×Mn	-0.045	0.892**	0.912**
PA×[PA]/[Ca]	0.950**	0.263	-0.101
PA×[PA]/[Mg]	0.997**	0.671**	0.752**
PA×[PA]/[Fe]	0.575*	0.903**	0.870**
PA×[PA]/[Zn]	0.452	0.016	0.290*
PA×[PA]/[Mn]	0.934**	-0.112	-0.005
Zn×Fe	-0.930**	-0.596**	-0.589**
Zn×Mg	-0.145	0.901**	0.678**
Zn×Ca	0.121	0.883**	0.618**
Zn×[PA]/[Zn]	-0.795**	-0.543**	-0.499**
Zn×[PA]/[Fe]	0.678**	0.757**	0.704**
Zn×[PA]/[Mg]	0.192	0.212	0.131
Zn×[PA]/[Ca]	0.129	-0.186	-0.036
Fe×Mg	0.217	-0.460**	-0.039
Fe×Ca	-0.245	-0.490**	-0.010
Fe×[PA]/[Zn]	0.887**	0.187	0.419**
Fe×[PA]/[Fe]	-0.672**	-0.787**	-0.518**
Fe×[PA]/[Mg]	0.022	-0.409**	0.005
Fe×[PA]/[Ca]	0.127	-0.206	-0.334**
Mg×Zn	-0.145	0.901**	0.678**
Mg×Fe	0.217	-0.460**	-0.039
Mg×Ca	0.687**	0.986**	0.987**
Mg×[PA]/[Zn]	0.502	-0.294*	0.089
Mg×[PA]/[Fe]	0.343	0.791**	0.767**
[PA]/[Mg]×[PA]/[Fe]	0.581*	0.587**	0.596**
[PA]/[Mg]×[PA]/[Ca]	0.959**	0.880**	0.274*
[PA]/[Zn]×[PA]/[Fe]	-0.275	-0.091	0.048

*表示在 0.05 水平上显著相关, **表示在 0.01 水平上显著相关
* indicate significant correlation at 0.05 level, ** indicate significant correlation at 0.01 level

(0.81 g·kg⁻¹)、酸橙果皮 (1.27 g·kg⁻¹) 中的结果相近^[29-30]。

蜜柚果肉中 PA 含量虽然远低于谷物、豆类、坚果或其他籽粒^[25], 但 PA (或 PAP) 在蜜柚果实各部位 (黄皮层、白皮层、囊衣和果肉) 中的变异均高于 P 或 Pi, 尤其以果肉最为明显。此外, 蜜柚果实中 PA 含量存在显著的基因型差异。本试验中, 果肉中富含矿质元素的红肉蜜柚, PA 含量也最高。因此, 进一步分析蜜柚果实矿质元素的有效性仍具有参考意义。

3.2 蜜柚果实中矿质元素含量及其有效性的空间分布分析

近年来,蜜柚集约化栽培体系中过量肥料投入(以 N、P 为主)造成的土壤酸化现象较为突出,已直接影响了土壤中 Ca 和 Mg 的有效利用。LI 等^[3]的调查表明,平和蜜柚产区有 82.1%的土壤 P 过量、65.8%的土壤钙缺乏。本试验结果表明,蜜柚果肉(汁胞)中大/中量元素的含量表现为 P>Ca>Mg, 与 CZECH 等^[14]的结果 (Mg>P>Ca) 有所不同。分析原因,除与柑橘属果树类型差异有关外,可能还与平和果园 Mg、Ca 缺乏影响了矿质养分在蜜柚果实中的转运和积累有关^[31]。基于此,在平和蜜柚果园减施 N、P 的同时,增施 Mg、Ca 等中微量肥料,在缓解土壤酸化特性的同时,或可进一步改善蜜柚果实中 Ca、Mg 营养。在微量元素方面,本试验供试蜜柚果肉中 Fe 含量是 Zn 含量的 4 倍。这与 CZECH 等^[14]发现不同柑橘属(橙、柚子、橘子、柠檬、青柠和葡萄柚)中柚果 Fe 含量较为丰富的结论相似。但本研究中,蜜柚果肉中的 Fe 含量显著低于 MALIK 等^[28]在葡萄柚、橘子和酸橙果肉中的 Fe 含量,且 Fe 在本试验不同供试品种之间的变异相较其他矿质元素大,说明通过品种选育筛选高 Fe 蜜柚品种或通过生物强化进一步增加蜜柚果实中的 Fe 含量将具有一定的可行性。

果皮作为蜜柚副产品深加工的主要原料,也是一种优质的矿质营养原料^[32-33]。BARROS 等^[9]对巴西 4 种柑橘果实中果皮和果实的营养品质进行比较,表明果皮中的矿物质、抗坏血酸、总酚和抗氧化能力均高于果肉。CZECH 等^[14]的结果也表明,柚果果皮中矿质元素含量高于果肉,以 Ca 为例,不同柑橘类果实中均表现为果皮高于果肉 (50%以上),其中在蜜柚中的差异可到 100%。与前人结果相似,本试验也表明蜜柚果皮中 Ca 的含量最高,总体表现为 Ca>Mg>P>Fe>Zn>Mn,果皮中大量 Ca 的积累可能有利于其在果肉形成过程中发挥骨架支撑的作用^[34]。但本

试验果皮中 Mg 的含量显著高于 P, 这与 ÖZCAN 等^[35]在其他常见果实中的结论有所不同。这可能是蜜柚区别于其他水果矿质营养的积累特征之一。在微量元素方面, BARROS 等^[9]的研究表明 Fe 在柑橘类果实的不同部位中存在显著差异, 果皮中的 Fe 含量比果肉中高 6 倍以上。本试验也得出相似的结论, 但在果皮和果肉中的差异幅度相比其他柑橘类果实要小 (表 3)。

进一步对果实不同空间部位进行细分, 结果表明矿质元素并不总是表现为果皮>果肉。P 在果肉中含量最高, Ca、Mg、Mn 和 Fe 虽然在不同果皮空间 (黄皮层、白皮层和囊衣) 的浓度均显著高于果肉, 但峰值出现在果皮中的具体位置有所不同 (其中 Ca、Mg 和 Mn 在黄皮层较多)。本试验与 BARROS 等^[9]和 GORINSTEIN 等^[36]的结果相似, Fe 在蜜柚果实中的分布也表现为果皮>果肉, 但最高值位于囊衣部位。Zn 在蜜柚果实表现为黄皮层>果肉>白皮层或囊衣, 而 P 在蜜柚果实表现为果肉>黄皮层>白皮层或囊衣。这些结果说明, 与蜜柚果实中植酸从外果皮 (黄皮层) 到果肉逐渐降低的规律性变化有所不同, 矿质元素在蜜柚果实内的合成和积累表现出一定的器官特异性。LADO 等^[37]的研究结果表明, 果实营养成分的生理变化与其成熟度密切相关, 而成熟过程同时还受到营养信号、转录因子 (TFs)、内源激素和环境调控效应的综合影响^[37-39]。同时, 柑橘类果实的果皮和果肉成熟过程并不完全协调^[40]。因此, 柑橘类果实内外表现为相互独立的生理代谢过程和变化特征, 可能是本试验中矿质营养表现出空间特异性的原因之一。

PA 与矿质元素的摩尔比通常用来表征矿质元素在吸收过程中被抑制的程度^[20], 摩尔比值越高, 该矿质元素的有效性越低。研究表明, 当 [PA]/[Zn] 的摩尔比>15、5—15 以及<5 时, 分别代表 Zn 的有效性被显著抑制 (10%—15%)、中等抑制 (30%—35%) 以及高效抑制 (50%—55%) 状态; [PA]/[Fe] 的摩尔比<10 时, Fe 元素被 PA 抑制的效应相对较小^[41-43]。在此基础上, 利用 MILLER 等^[21]的三元模型, 通过模拟 Zn 在人体 (或单胃动物) 肠胃内的真实消化吸收过程, 进一步对供试蜜柚品种果肉的锌有效性 (TAZ) 进行了分析。本研究中不同矿质元素的摩尔比, 在不同蜜柚品种以及不同果实部位中均表现为显著差异。其中供试蜜柚品种果肉中 Zn 和 Fe 的有效性都处于高效水平 (红棉蜜柚果肉中的 Zn 除外)。相关分析结果也表明, PA 与 Mg、[PA]/[Mg]、[PA]/[Fe] 在果实不同部位中 (果肉、果皮、全果) 都呈显著的正相关, 其中

在果皮中呈极显著正相关, 而 PA 与 [PA]/[Ca] 只在果肉中呈极显著正相关。从这些结果可以推测, 在蜜柚果皮深加工过程中, 通过外源添加植酸酶的方式, 可在减少植酸积累的同时同步提高果皮中 Mg、Fe、Zn 和 Mn 的有效性。

以果肉中 P 组分、矿质元素及其有效性为变量的聚类结果显示, 三红蜜柚和白肉蜜柚属低 PA、高矿质元素有效性品种。这与黄金蜜柚和红肉蜜柚的矿质营养有效性表现正好相反。而红棉蜜柚果肉中富 Fe 缺 Zn 的特点, 使其果肉中元素有效性也表现为高 Fe、低 Zn。聚类分析的结果与平和各蜜柚品种目前的种植面积以及市场选择具有一定的吻合性, 说明植酸、矿质营养的有效性可作为品种品质筛选的依据之一。

4 结 论

蜜柚果实的 PA、矿质营养及其有效性在不同蜜柚品种间以及果实不同空间区位 (黄皮层、白皮层、囊衣和果肉) 均存在显著差异。黄皮层中富含 Ca, 而果肉中 P 的含量最高。果实内的 PA 从外到内表现为持续性降低的趋势, 且果肉部位的 P 主要以 Pi 的形式存在, 而非 PA。推测果肉的低 PA 背景对矿质元素的抑制效应相对有限。但需注意的是, 蜜柚果皮 (黄皮层、白皮层) 中 PA 含量相对较高。因此, 在果皮食品深加工过程中, 为保证矿质元素有效性的高效发挥, 可能需要预先脱 PA 处理。

参考文献 References

- [1] 方波, 赵其阳, 席万鹏, 周志钦, 焦必宁. 十种柚类及柚杂种果实中类黄酮含量的超高效液相色谱分析. 中国农业科学, 2013, 46(9): 1892-1902.
FANG B, ZHAO Q Y, XI W P, ZHOU Z Q, JIAO B N. Determination of flavonoids in 10 pummelo and pummelo hybrid fruits by ultra performance liquid chromatography. Scientia Agricultura Sinica, 2013, 46(9): 1892-1902. (in Chinese)
- [2] 张世祺, 程琛, 林伟杰, 李歆博, 朱东煌, 陈立松, 郭九信, 李延. ‘琯溪蜜柚’园土壤和树体的硼素营养与果实粒化关系分析. 果树学报, 2019, 36(4): 468-475.
ZHANG S Q, CHENG C, LIN W J, LI X B, ZHU D H, CHEN L S, GUO J X, LI Y. Analysis of boron nutrition status in soils and trees and its relationship with fruit granulation in ‘Guanximiyu’ pomelo. Journal of Fruit Science, 2019, 36(4): 468-475. (in Chinese)
- [3] LI Y, HAN M Q, LIN E, TEN Y, LIN J, ZHU D H, GUO P, WENG Y B, CHEN L S. Soil chemical properties, ‘Guanximiyu’ pummelo

- leaf mineral nutrient status and fruit quality in the southern region of Fujian province, China. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2015, 15(3): 615-628.
- [4] ARUOMA O I, LANDES B, RAMFUL-BABOOLALL D, BOURDON E, NEERGHEEN-BHUNJUN V, WAGNER K H, BAHORUN T. Functional benefits of citrus fruits in the management of diabetes. *Preventive Medicine*, 2012, 54(Suppl.): S12-S16.
- [5] GOULAS V, MANGANARIS G A. Exploring the phytochemical content and the antioxidant potential of Citrus fruits grown in Cyprus. *Food Chemistry*, 2012, 131(1): 39-47.
- [6] 郑洁, 赵其阳, 张耀海, 焦必宁. 超高效液相色谱法同时测定柑橘中主要酚酸和类黄酮物质. *中国农业科学*, 2014, 47(23): 4706-4717.
- ZHENG J, ZHAO Q Y, ZHANG Y H, JIAO B N. Simultaneous determination of main flavonoids and phenolic acids in citrus fruit by ultra performance liquid chromatography. *Scientia Agricultura Sinica*, 2014, 47(23): 4706-4717. (in Chinese)
- [7] BILBAO M D L M, ANDRES-LACUEVA C, JAUREGUI O, LAMUELA-RAVENTOS R M. Determination of flavonoids in a citrus fruit extract by LC-DAD and LC-MS. *Food Chemistry*, 2007, 101(4): 1742-1747.
- [8] ZHANG M X, DUAN C Q, ZANG Y Y, HUANG Z W, LIU G J. The flavonoid composition of flavedo and juice from the pummelo cultivar (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) and the grapefruit cultivar (*Citrus paradisi*) from China. *Food Chemistry*, 2011, 129(4): 1530-1536.
- [9] BARROS H R D M, FERREIRA T A, GENOVESE M I. Antioxidant capacity and mineral content of pulp and peel from commercial cultivars of citrus from Brazil. *Food Chemistry*, 2012, 134(4): 1892-1898.
- [10] MATSUO Y, MIURA L A, ARAKI T, YOSHIE-STARK Y. Proximate composition and profiles of free amino acids, fatty acids, minerals and aroma compounds in *Citrus natsudaoidai* peel. *Food Chemistry*, 2019, 279: 356-363.
- [11] AGÓCS A, NAGY V, SZABÓ Z, MÁRK L, OHMACHT R, DELI J. Comparative study on the carotenoid composition of the peel and the pulp of different citrus species. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2007, 8(3): 390-394.
- [12] TANG N, DENG W, HU N, CHEN N, LI Z G. Metabolite and transcriptomic analysis reveals metabolic and regulatory features associated with Powell orange pulp deterioration during room temperature and cold storage. *Postharvest Biology and Technology*, 2016, 112: 75-86.
- [13] FU X Z, XIE F, CAO L, LING L L, CHUN C P, PENG L Z. Changes in mineral nutrition during fruit growth and development of 'Seike' and 'Newhall' navel orange as a guide for fertilization. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 2019, 41(5): e-111.
- [14] CZECH A, ZARYCKA E, YANOVYCH D, ZASADNA Z, GRZEGORCZYK I, KLYS S. Mineral content of the pulp and peel of various citrus fruit cultivars. *Biological Trace Element Research*, 2020, 193(2): 555-563.
- [15] SHI J R, WANG H Y, SCHELLIN K, LI B L, FALLER M, STOOP J M, MEELEY R B, ERTL D S, RANCH J P, GLASSMAN K. Embryo-specific silencing of a transporter reduces phytic acid content of maize and soybean seeds. *Nature Biotechnology*, 2007, 25(8): 930-937.
- [16] IWAI T, TAKAHASHI M, ODA K, TERADA Y, YOSHIDA K T. Dynamic changes in the distribution of minerals in relation to phytic acid accumulation during rice seed development. *Plant Physiology*, 2012, 160(4): 2007-2014.
- [17] MAGALLANES-LOPEZ A M, HERNANDEZ-ESPINOSA N, VELU G, POSADAS-ROMANO G, ORDOÑEZ-VILLEGAS V M G, CROSSA J, AMMAR K, GUZMÁN C. Variability in iron, zinc and phytic acid content in a worldwide collection of commercial durum wheat cultivars and the effect of reduced irrigation on these traits. *Food Chemistry*, 2017, 237: 499-505.
- [18] WEI Y Y, SHOHAG M J I, YANG X E, ZHANG Y B. Effects of foliar iron application on iron concentration in polished rice grain and its bioavailability. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(45): 11433-11439.
- [19] SU D, ZHOU L J, ZHAO Q, PAN G, CHENG F M. Different phosphorus supplies altered the accumulations and quantitative distributions of phytic acid, zinc, and iron in rice (*Oryza sativa* L.) grains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(7): 1601-1611.
- [20] LIANG J F, HAN B Z, ROBERT NOUT M J, HAMER R J. Effects of soaking, germination and fermentation on phytic acid, total and *in vitro* soluble zinc in brown rice. *Food Chemistry*, 2008, 110(4): 821-828.
- [21] MILLER L V, KREBS N F, HAMBIDGE K M. A mathematical model of zinc absorption in humans as a function of dietary zinc and phytate. *The Journal of Nutrition*, 2007, 137(1): 135-141.
- [22] PATIL B S, JAYAPRAKASHA G K, CHIDAMBARA MUETHY K N, VIKRAM A. Bioactive compounds: historical perspectives, opportunities, and challenges. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(18): 8142-8160.
- [23] TOPUZ A, TOPAKCI M, CANAKCI M, AKINCI I, OZDEMIR F. Physical and nutritional properties of four orange varieties. *Journal of*

- Food Engineering, 2005, 66(4): 519-523.
- [24] RABOY V, YOUNG K A, DORSCH J A, COOK A. Genetics and breeding of seed phosphorus and phytic acid. *Journal of Plant Physiology*, 2001, 158(4): 489-497.
- [25] LOTT J N A, OCKENDEN I, RABOY V, BATTEN G D. Phytic acid and phosphorus in crop seeds and fruits: A global estimate. *Seed Science Research*, 2000, 10(1): 11-33.
- [26] PERERA I, SENEWEERA S, HIROTSU N. Manipulating the phytic acid content of rice grain toward improving micronutrient bioavailability. *Rice*, 2018, 11(1): 4.
- [27] GUPTA R K, GANGOLIYA S S, SINGH N K. Reduction of phytic acid and enhancement of bioavailable micronutrients in food grains. *Journal of Food Science and Technology*, 2015, 52(2): 676-684.
- [28] MALIK I O, E BABIKER E, E YOUSIF N, TINAY A H E. *In vitro* availability of minerals of some tropical and citrus fruits as influenced by antinutritional factors. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2004, 48(1): 65-68.
- [29] GREEN C O, WHEATLEY A O, BAILEY D, SOTELO A, ASEMOTA H. Nutritional composition of Jamaican citrus agro by-product with potential for nutraceutical product development. *Research*, 2014. doi: 10.13070/rs.en.1.771.
- [30] OLUREMI O I A, NGI J, ANDREW I A. Phytonutrients in citrus fruit peel meal and nutritional implication for livestock production. *Livestock Research for Rural Development*, 2007, 19(7): 1-5.
- [31] 陈欢欢, 王玉雯, 张利军, 罗丽娟, 叶欣, 李延, 陈立松, 郭九信. 我国柑橘镁营养现状及其生理分子研究进展. *果树学报*, 2019, 36(11): 1578-1590.
- CHEN H H, WANG Y W, ZHANG L J, LUO L J, YE X, LI Y, CHEN L S, GUO J X. Advances in magnesium nutritional status and its mechanisms of physiological and molecule in citrus. *Journal of Fruit Science*, 2019, 36(11): 1578-1590. (in Chinese)
- [32] SHARMA K, MAHATO N, CHO M H, LEE Y R. Converting citrus wastes into value-added products: Economic and environmentally friendly approaches. *Nutrition*, 2017, 34: 29-46.
- [33] FRATIANNI F, COZZOLINO A, DE FEO V, COPPOLA R, OMBRA M N, NAZZARO F. Polyphenols, antioxidant, antibacterial, and biofilm inhibitory activities of peel and pulp of *Citrus medica* L., *Citrus bergamia*, and *Citrus medica* cv. Salò cultivated in Southern Italy. *Molecules*, 2019, 24(24): 4577.
- [34] BOUDRIES H, SOUAGUI S, NABET N, YDJEDD S, KEFALAS P, MADANI K, CHIBANE M. Valorisation of clementine peels for the recovery of minerals and antioxidants: Evaluation and characterisation by LC-DAD-MS of solvent extracts. *International Food Research Journal*, 2015, 22(3): 1218-1226.
- [35] ÖZCAN M M, HARMANKAYA M, GEZGIN S. Mineral and heavy metal contents of the outer and inner tissues of commonly used fruits. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(1): 313-320.
- [36] GORINSTEIN S, MARTIN-BELLOSO O, PARK Y, HARUENKIT R, LOJEK A, CIZ M, CASPI A, LIBMAN I, TRAKHTENBERG S. Comparison of some biochemical characteristics of different citrus fruits. *Food Chemistry*, 2001, 74(3): 309-315.
- [37] LADO J, GAMBETTA G, ZACARIAS L. Key determinants of citrus fruit quality: Metabolites and main changes during maturation. *Scientia Horticulturae*, 2018, 233: 238-248.
- [38] DING Y D, CHANG J W, MA Q L, CHEN L L, LIU S Z, JIN S, HAN J W, XU R W, ZHU A D, GUO J, LUO Y, XU J, XU Q, ZENG Y L, DENG X X, CHENG Y J. Network analysis of postharvest senescence process in citrus fruits revealed by transcriptomic and metabolomic profiling. *Plant Physiology*, 2015, 168(1): 357-376.
- [39] SEYMOUR G B, ØSTERGAARD L, CHAPMAN N H, KNAPP S, MARTIN C. Fruit development and ripening. *Annual Review of Plant Biology*, 2013, 64: 219-241.
- [40] TADEO F R, CERCÓS M, COLMENERO - FLORES J M, IGLESIAS D J, NARANJO M A, RÍOS G, CARRERA E, RUIZ-RIVERO O, LLISO G, MORILLON R, OLLITRAULT P, TALON M. Molecular physiology of development and quality of citrus. *Advances in Botanical Research*, 2008, 47:147-223.
- [41] GHASEMI S, KHOSHGOFTARMANESH A H, AFYUNI M, HADADZADEH H. The effectiveness of foliar applications of synthesized zinc-amino acid chelates in comparison with zinc sulfate to increase yield and grain nutritional quality of wheat. *European Journal of Agronomy*, 2013, 45: 68-74.
- [42] ROOS N, SØRENSEN J C, SØRENSEN H, RASMUSSEN S K, BRIEND A, YANG Z Y, HUFFMAN S L. Screening for anti-nutritional compounds in complementary foods and food aid products for infants and young children. *Maternal and Child Nutrition*, 2013, 9(Suppl. 1): 47-71.
- [43] JOHNSON C R, THAVARAJAH D, THAVARAJAH P. The influence of phenolic and phytic acid food matrix factors on iron bioavailability potential in 10 commercial lentil genotypes (*Lens culinaris* L.). *Journal of Food Composition and Analysis*, 2013, 31(1): 82-86.

(责任编辑 赵伶俐)