

套袋对桃果实成熟过程中酚酸类和类黄酮类物质积累的影响

周君¹, 陈宗玲¹, 张琼², 王红清^{1*}

(¹中国农业大学农学与生物技术学院, 北京 100193; ²山东省果树研究所, 山东泰安 271000)

摘要: 以‘晚蜜’桃为试材, 果实于盛花后 75 d 套袋、盛花后 144 d 除袋, 以未套袋果作对照, 应用 HPLC - MS 技术对果皮中酚酸类和类黄酮类物质进行了定性定量分析。在成熟果中分离、检测到了 3 种酚酸类物质, 8 种黄酮醇类物质, 5 种黄烷 - 3 - 醇类物质和 2 种花色苷类物质。伴随果实成熟, 酚酸类和黄烷 - 3 - 醇类物质的含量逐渐下降; 黄酮醇类物质在果实发育早期含量较高, 而后逐渐降低, 果实着色初期其含量骤然上升, 到成熟后期又急剧下降; 未套袋果在盛花后 144 d 已有花色苷积累, 套袋果除袋后果皮迅速合成花色苷。成熟期套袋果和未套袋果中的酚酸和黄烷 - 3 - 醇类物质的含量没有差异, 但套袋果中花色苷类和黄酮醇类物质的含量显著高于未套袋果, 其中套袋果的花色苷含量为未套袋果的 1.74 倍。试验表明, 酚酸类和黄烷 - 3 - 醇类物质对光较敏感, 套袋显著抑制了这两类物质的合成, 但未影响成熟果中的含量, 套袋处理增加了成熟果中花色苷和黄酮醇的积累。桃果皮中的花色苷类物质代谢在果实发育早期向花色苷以外的各分支代谢方向进行, 果实着色初期同时积累黄酮醇和花色苷, 到成熟后期主要为花色苷的合成。

关键词: 桃; 果实; 套袋; HPLC - MS; 花色苷; 酚酸; 黄酮醇; 黄烷 - 3 - 醇; 类黄酮

中图分类号: S 662.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0513-353X (2009) 12-1717-08

Effects of Bagging on Accumulation of Phenolic Acids and Flavonoids in Peach Pericarp During Fruit Maturity

ZHOU Jun¹, CHEN Zong-ling¹, ZHANG Qiong², and WANG Hong-qing^{1*}

(¹College of Agriculture and Biotechnology, China Agricultural University, Beijing 100193, China; ² Shandong Institute of Pomology, Tai'an, Shandong 271000, China)

Abstract: Trial cultivar was ‘Wanni’ peach (*Prunus persica* L.). Fruits were bagged on 75 days and bag removed on 144 days after full bloom, the nonbagged fruits were as the control. The phenolic acids and flavonoids in pericarp were qualitatively and quantificationally analyzed by HPLC - MS. Three kinds of phenolic acids, five kinds of flavan-3-ols, eight kinds of flavonols, and two kinds of anthocyanins were isolated, detected and quantified in pericarp of ripe peach. With the ripe of fruits, the contents of phenolic acids and flavan-3-ols in pericarp were gradually declined; The content of flavonols was high at early ripe stage, it was increased sharply at the early fruit coloring stage, and then sharply declined at the late stage of fruit maturation. Anthocyanins in nonbagged fruits were found to be accumulated on 144 days after full bloom, which were accumulated in bagged fruits after removing the bags. The contents of phenolic acids and flavan-3-ols had no obvious difference between bagged and nonbagged fruits when fruits were ripe. The contents of anthocyanins and flavonols in the bagged fruits were 1.74 times higher than that in the nonbagged fruits. The results indicated that phenolic acids and flavan-3-ols were sensitive to light, bagging could restrain the synthesis of them in fruits except the ripe fruits, but bagging could enhance the accumulation of anthocyanins and flavonols significantly.

收稿日期: 2009-07-13; 修回日期: 2009-11-16

基金项目: 北京市科技计划项目 (D0706002040131); 国家科技支撑计划项目 (2007BAD3602)

* 通讯作者 Author for correspondence (E-mail: wanghq@cau.edu.cn)

cantly in the ripe fruits. Three major biosynthates were found in the pathway of accumulating anthocyanins, each metabolism branch was existed at the stage of young fruit, flavonols and anthocyanins were accumulated synchronously at the early fruit coloring stage and anthocyanins was accumulated at the fruit ripe stage.

Key words: peach; fruit; HPLC - MS; anthocyanins; bagged; phenolic acid; flavonols; flavan-3-ols; flavonoids

桃 (*Prunus persica* L.) 果实中富含一系列复杂的植物次生代谢类物质, 如花青苷、酚酸类和类黄酮类物质等。

花色苷是一种广泛分布于自然界的水溶性天然食用色素, 除了能使果实呈现浅粉色至紫红色外, 还具有抑制脂质过氧化、抑制血小板聚集、维持血管正常的通透性、抗肿瘤、抗突变和抗辐射等生物活性功能 (唐传核, 2005)。花色苷的生物合成过程极其复杂, 与其他多种酚类化合物有相同的合成底物 (鞠志国等, 1992; Lancaster, 1992; Halbwirth et al., 2006), 并且几乎是同时存在而又互相制约。这些分支代谢有酚酸、黄酮醇和黄烷-3-醇等 (Lancaster et al., 2000)。目前国内外关于桃果实不同发育阶段果皮中花色苷类和类黄酮类物质积累变化的研究还比较少, 在苹果和草莓上的研究较多。在苹果发育的幼果期果皮中的酚类物质和类黄酮类物质的含量较高, 随着果实的成熟逐渐转化降低; 类黄酮和花色苷在幼果期和果实成熟期各有一个合成高峰 (黄色品种果实发育后期花青苷无高峰) (Lister et al., 1994; Lister & Lancaster, 1996; Awad et al., 2001b)。冯晨静等 (2003) 报道草莓中的酚类物质和类黄酮在绿熟期含量较高, 之后下降, 至紫红期又开始大量积累; 花色苷含量随着果实的成熟逐渐增加, 紫红期达最大值。Halbwirth等 (2006) 研究表明草莓中的黄酮醇类物质在果实发育早期含量较高, 随着果实的发育含量逐渐降低, 到果实接近成熟时含量迅速上升, 之后又下降。Lee等 (1999) 研究发现随着果实的成熟, 桃果皮中的绿原酸、新绿原酸、咖啡酸、儿茶素和原花色素 B3等酚类物质的含量都逐渐降低, 并且在采收前两周降低到一定程度后基本保持不变, 认为成熟期各品种中酚类物质含量的差异可以用来反映采收时各品种的差异。关于桃中酚酸类和类黄酮类物质尚有多种需要鉴定, 特别是套袋对各种酚类和类黄酮物质的影响, 并且伴随果实成熟这两类物质的变化规律及与花色苷合成之间的关系尚不清楚。

本试验中以‘晚蜜’桃为试材, 利用 HPLC - MS技术鉴定了桃果皮中的酚酸类和类黄酮类物质的种类, 并分析了套袋对果实成熟过程中酚酸类和类黄酮类物质积累的影响, 以期为桃品种的选育及果实中花色苷合成机理的研究提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 材料

试材为晚熟桃品种‘晚蜜’ (*Prunus persica* L. ‘Wanni’), 于 2006年 7—10月采自北京市平谷区。选择土壤状况相近, 光照良好的植株 3株, 选取南部结果枝组上的果实, 采用完全随机区组排列, 单株小区, 重复 3次。

试材于盛花后 75 d套袋, 纸袋为小川袋 (规格 188 mm ×155 mm, 透光率 0, 北京市果树产业协会提供), 同时在相应套袋果附近留未套袋果 (即一直不套袋) 作对照。套袋果于盛花后 144 d除袋。套袋及未套袋处理的果实都分别于盛花后 118、133、144、151和 158 d分 5个时期取样, 每次取 30个果, 生产采收期为盛花后 158 d。

样品采摘后于碎冰中保存, 带回实验室后立刻用打孔器打孔, 取约 1 mm厚的果皮, 用液氮速冻, 置于 -40 ℃冰箱中保存备用。

1.2 酚酸类和类黄酮类物质的提取

称取果皮样品 1 g左右, 液氮冷冻并研磨成粉末状, 用 2 mL 1%盐酸—甲醇溶液于 4 ℃冰箱黑暗

状态下浸提果皮样品至无色， $10\ 000\times g$ 低温（4℃）离心10 min，取上清液，经微孔滤膜（0.22 μm）过滤，供花色苷和类黄酮定量分析。

1.3 酚酸类和类黄酮类物质的检测

采用高效液相色谱（Waters 2695）四极杆—飞行时间串联质谱仪（HPLC/Q-TOF MS/MS）（Micromass Q-TOF micro, Waters）。质谱条件为：电喷雾电离源（ESI），采用负离子模式，扫描波长为210~600 nm，mass采集100~1 000 Da，毛细管电压2.5 kV，Cone电压30 kV，转载气（氮气）流速700 L·h⁻¹，喷雾器温度200℃。

HPLC（Hewlett-Packard 1100）检测条件为：C18色谱柱（CAPCELL PAK UG120），柱温35℃，流速为0.5 mL·min⁻¹，进样量为10 μL，流动相A为100%乙腈，流动相B为2%甲酸（经0.45 μm滤膜过滤），采用梯度洗脱。

1.4 酚酸类和类黄酮类物质的计算方法

各类物质根据其特殊吸收光谱分类，质谱分析参考Tomás-Báaberá等（2001）、Lopes-da-Silva等（2007）、Seeram等（2006）的方法。（+）-儿茶素、（-）-表儿茶素、绿原酸、槲皮素3-半乳糖苷购于美国Sigma公司。

计算方法参考Steyn等（2004）的方法，花色苷类物质在515 nm分析，以花青素3-葡萄糖苷为外标定量分析；黄酮醇类物质在355 nm分析，以槲皮素3-半乳糖苷为外标定量分析；酚酸类物质在320 nm分析，以绿原酸为外标定量分析；黄烷3-醇类物质在280 nm分析，以儿茶素作外标定量分析。以上各类物质总量为在相应波长处有最大吸收的各组成物质质量之和。

2 结果与分析

2.1 酚酸类和类黄酮类物质种类的鉴定

如表1所示，在成熟期的桃果皮中共分离检测到了4类物质，分别为：黄烷-3-醇类（儿茶素、

表1 成熟期‘晚蜜’桃无袋果果皮中酚酸类和类黄酮类物质的HPLC-MS分析

Table 1 Identity, chromatographic and spectral characteristics of phenolic acids and flavonoids in nonbagged ‘Wann i’ peach pericarp harvested on 158 d after full bloom

保留时间/min Retention time	最大吸收波长/nm max	一级质荷比/(m/z) MS [M ⁻]	二级质荷比/(m/z) MS ² [M ⁻]	推测物质名称 Tentative identification
8.641	332, 295	353	179	新绿原酸 Neochlorogenic
11.108	278	577	425, 407, 289	原花色素 Proanthocyanin
12.296	281	577	425, 289	原花色素 Proanthocyanin
14.355	289	289	289	儿茶素 Catechin
15.270	277	577	425, 407, 289	原花色素 Proanthocyanin
16.894	325, 290	353	179	绿原酸 Chlorogenic
27.825	289	289	289	表儿茶素 Epicatechin
31.118	515, 279	447	285	花青素3-葡萄糖苷 Cy 3-glucoside
36.610	514, 279	593	285	花青素3-芸香苷 Cy 3-rutinoside
44.257	332, 249	367	179	绿原酸甲酯 Chlorogenic acid methyl ester
52.811	355, 255	463	301	槲皮素3-葡萄糖苷 Q 3-glucoside
54.409	355, 255	609	463, 301	槲皮素3-芸香苷 Q 3-rutinoside
58.868	355, 255	463	301	槲皮素3-半乳糖苷 Q 3-galactoside
62.453	355, 266	447	285	山奈酚3-芸香苷 K 3-rutinoside
63.070	355, 250	593	285	山奈酚3-半乳糖苷 K 3-galactoside
64.426	345, 255	477	315	异鼠李素-3-o-葡萄糖苷 I3-o-gluco side
65.227	358, 257	624	477, 315	异鼠李素-3-o-芸香苷 I3-o-rutino side
66.038	355, 252	477	315	异鼠李素-3-o-半乳糖苷 I3-o-galacto side

注：Cy：花青素；Q：槲皮素；K：山奈酚；I：异鼠李素。

Note: Cy: Cyanidin; Q: Quercetin; K: Kaempferol; I: Isoflavonoid.

表儿茶素和3种原花色素二聚体；酚酸类（绿原酸、新绿原酸和绿原酸甲酯）；黄酮醇类（槲皮素3-葡萄糖苷、槲皮素3-芸香苷、槲皮素3-半乳糖苷、山奈酚3-芸香苷、山奈酚3-半乳糖苷、异鼠李素3-葡萄糖苷、异鼠李素3-芸香苷和异鼠李素3-半乳糖苷）；花色苷类（花青素3-葡萄糖苷和花青素3-芸香苷）。其中绿原酸甲酯和异鼠李素糖苷为首次发现。

2.2 套袋对桃果皮中酚酸类和类黄酮类物质含量的影响

2.2.1 酚酸类物质

绿原酸、新绿原酸和绿原酸甲酯是桃果皮中主要的酚酸类物质。

由表2可知绿原酸含量约为新绿原酸的1.24~2.60倍，随着果实的成熟含量均逐渐下降。未套袋果在果实成熟早期果皮中绿原酸和新绿原酸含量的变化较小，盛花后144 d以后，两种酚酸的含量开始急剧下降，而套袋果中的含量在整个果实的发育过程中一直呈下降趋势。

绿原酸甲酯的含量较低，且随果实发育含量没有明显的变化。果实套袋能显著抑制酚酸类物质的合成，盛花后158 d，除新绿原酸外，套袋果和未套袋果中的绿原酸和绿原酸甲酯的含量没有显著差异。

表2 套袋对‘晚蜜’桃果实成熟过程中酚酸类物质含量的影响

Table 2 Effects of bagging on the content of phenolic acids during maturity

酚酸类物质 Phenolic acids	处理 Treatment	盛花后天数 /d Days after full bloom					/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ FW)
		118	133	144	151	158	
绿原酸 Chlorgenic	套袋 Bagged	20.40 a	14.94 b	10.68 b	9.43 b	8.59 a	
	未套袋 Nonbagged	25.83 a	22.60 a	23.60 a	14.00 a	7.30 a	
新绿原酸 Neochlorgenic	套袋 Bagged	16.44 a	10.59 b	7.62 b	6.35 a	6.43 a	
	未套袋 Nonbagged	12.18 a	12.90 a	9.07 a	6.67 a	4.90 b	
绿原酸甲酯	套袋 Bagged	8.12 b	5.09 b	4.68 b	5.60 b	4.39 a	
Chlorogenic acid methyl ester	未套袋 Nonbagged	16.39 a	15.36 a	14.91 a	13.53 a	5.76 a	
总量 Total	套袋 Bagged	55.65 b	33.43 b	21.78 b	18.53 b	18.78 a	
	未套袋 Nonbagged	65.59 a	57.54 a	51.03 a	35.25 a	17.35 a	

注：邓肯氏新复极差测验， $P < 0.05$ ，不同字母表示差异显著。下同。

Note: Data were analyzed with Duncan's multiple new range test at 5% level. Different letters indicate significantly difference. The same below.

桃果皮中酚酸类物质的总量在果实发育早期较高，随着果实的进一步发育成熟，其含量逐渐下降，但在果实整个成熟过程中，未套袋果果皮中酚酸类物质含量总是显著高于套袋果。盛花后144 d，未套袋果果皮中的酚酸类物质含量迅速下降，而套袋果除袋后其含量没有明显变化，到盛花后158 d套袋果和未套袋果的含量没有显著差异。

2.2.2 黄酮醇类物质

槲皮素、山奈酚和异鼠李素的糖苷衍生物是桃果皮中主要的黄酮醇类物质。如表3可以发现这3类黄酮醇的变化趋势是一致的，其中异鼠李素糖苷和槲皮素糖苷的含量高于相应时期的山奈酚糖苷的含量，并且套袋显著提高了成熟果果皮中3种黄酮醇的含量。

在果实成熟过程中，黄酮醇类物质总量呈单s曲线的变化。在果实发育早期黄酮醇含量较高，随着果实的成熟，黄酮醇的含量逐渐降低，盛花后144 d，又开始迅速积累黄酮醇，盛花后151 d以后，黄酮醇的含量又逐渐降低，且盛花后158 d套袋果中黄酮醇类物质总量显著高于未套袋果中的含量。

表 3 套袋对‘晚蜜’桃果实成熟过程中黄酮醇类物质含量的影响

Table 3 Effects of bagging on the content of flavonols during maturity

黄酮醇类物质 Flavonols glycosides	处理 Treatment	盛花后天数 /d Days after full bloom					/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ FW)
		118	133	144	151	158	
槲皮素糖苷 Quercetin glycoside	套袋 Bagged	2.38 a	1.90 a	1.74 b	4.22 a	3.25 a	
	未套袋 Nonbagged	2.72 a	2.16 a	2.90 a	5.25 a	2.57 b	
山奈酚糖苷 Kaenpfeol glycoside	套袋 Bagged	2.13 a	2.09 a	1.88 b	2.34 b	2.49 a	
	未套袋 Nonbagged	2.40 a	2.17 a	2.21 a	2.92 a	2.03 b	
异鼠李素糖苷 Isohammetin glycoside	套袋 Bagged	3.40 a	2.60 a	2.41 a	3.93 a	3.02 a	
	未套袋 Nonbagged	3.79 a	2.77 a	3.06 a	4.38 a	2.40 b	
总量 Total	套袋 Bagged	4.40 a	3.15 a	2.55 b	7.20 a	5.20 a	
	未套袋 Nonbagged	4.58 a	3.32 a	3.91 a	7.92 a	3.19 b	

2.2.3 黄烷 - 3 - 醇类物质

桃果皮中的黄烷 - 3 - 醇类物质有儿茶素、表儿茶素和多种原花色素二聚体。如表 4 所示，儿茶素的含量最高，表儿茶素含量最低。儿茶素和原花色素与总黄烷 - 3 - 醇含量的变化趋势相同，但表儿茶素与之变化略有不同，盛花后 144 d 以后，表儿茶素的含量逐渐升高，到盛花后 158 d 表儿茶素的含量与儿茶素和原花色素的含量基本相等。果实套袋会抑制发育成熟期间果皮中黄烷 - 3 - 醇类物质的合成，盛花后 158 d，除儿茶素外套袋果和未套袋果果皮中表儿茶素和原花色素的含量没有显著影响。

表 4 套袋对‘晚蜜’桃果实成熟过程中黄酮醇类物质含量的影响

Table 4 Effects of bagging on the content of flavonols during maturity

黄烷 - 3 - 醇类物质 Flavan-3-ols	处理 Treatment	盛花后天数 /d Days after full bloom					/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ FW)
		118	133	144	151	158	
儿茶素 Catechin	套袋 Bagged	18.45 b	12.69 b	8.04 b	6.34 b	5.62 b	
	未套袋 Nonbagged	20.90 a	17.83 a	16.68 a	13.68 a	7.97 a	
表儿茶素 Epicatechin	套袋 Bagged	2.84 a	2.44 a	2.92 a	4.33 a	4.79 a	
	未套袋 Nonbagged	2.61 a	2.84 a	3.04 a	5.18 a	4.32 a	
原花色素 Proanthocyanin	套袋 Bagged	14.64 a	8.75 b	4.83 b	6.03 a	5.26 a	
	未套袋 Nonbagged	13.37 a	11.13 a	11.62 a	6.72 a	4.32 a	
总量 Total	套袋 Bagged	50.90 a	30.34 b	19.72 b	20.93 b	19.80 a	
	未套袋 Nonbagged	45.97 a	40.21 a	43.77 a	38.43 a	22.18 a	

在果实发育早期，桃果皮中黄烷 - 3 - 醇类物质的总量比较高，随着果实的进一步发育成熟，其总量逐渐下降，并且套袋果的含量显著低于未套袋果。盛花后 144 d，未套袋果中黄烷 - 3 - 醇类物质的含量迅速下降，而套袋果的含量没有显著变化。到盛花后 158 d，未套袋果和套袋果中的含量没有显著差异。

2.2.4 花色苷

桃果皮中花色苷为花青素 3 - 葡萄糖苷和花青素 3 - 芸香苷。如表 5 所示，花青素 3 - 葡萄糖苷为桃的主要花色苷，占总花色苷的 80% ~ 90%，花青素 3 - 芸香苷的含量较少，它们的变化趋势与总花色苷的变化是一致的。盛花后 158 d，套袋果果皮中花青素 3 - 葡萄糖苷与花青素 3 - 芸香苷含量的比值为 8.31 ~ 9.18，而未套袋果为 5.96 ~ 7.64。

表 5 套袋对‘晚蜜’桃果实成熟过程中黄酮醇类物质含量的影响

Table 5 Effects of bagging on the content of flavonols during maturity of ‘Wann i’ peach / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ FW)

花色苷 Anthocyanins	处理 Treatment	盛花后天数 / d Days after full bloom				
		118	133	144	151	158
花青素 3 - 葡萄糖苷 Cyanidin 3-glucoside	套袋 Bagged	0 a	0 a	0 b	3.18 a	5.55 a
	未套袋 Nonbagged	0 a	0 a	0.79 a	2.86 a	3.16 b
花青素 3 - 芸香苷 Cyanidin 3-rutinoside	套袋 Bagged	0 a	0 a	0 b	0.51 a	6.36 a
	未套袋 Nonbagged	0 a	0 a	0.26 a	2.18 a	3.12 b
总量 Total	套袋 Bagged	0 a	0 a	0 a	3.69 a	6.16 a
	未套袋 Nonbagged	0 a	0 a	0.93 a	3.36 b	3.53 b

未套袋果花色苷总量在盛花后 144 d 已开始积累。套袋果除袋后花色苷迅速合成，且最终含量为未套袋果的 1.74 倍。随着果实的发育成熟，未套袋果在盛花后 133 ~ 144 d 着色较慢，盛花后 144 ~ 151 d 着色较快，到盛花后 151 ~ 158 d 花色苷的合成速度又减慢，花色苷总量没有显著增加，而套袋果除袋后花色苷含量一直呈线性上升。

3 讨论

果实中的类黄酮和花色苷类物质的生物合成不仅取决于品种，还受光等环境因素的影响 (Awad et al., 2001a; 张琼 等, 2008; Benjamin et al., 2006)。目前对桃花色苷的研究主要是针对花色苷种类和总量的变化 (胡亚东 等, 2004)，关于光对其形成的影响研究得较少，本试验通过套袋处理在果实发育早期为果皮创造无光环境，系统地研究了套袋对桃果皮中酚酸和类黄酮积累的影响，初步探讨了花色苷类物质的合成机理。

本研究结果表明，套袋可以显著提高花色苷的含量，改善果实色泽，尽管未套袋果着色早，但最终生成量却显著低于套袋果，这说明花色苷含量的高低与开始着色早晚没有必然联系。在苹果中研究发现果实生长期套袋可以显著抑制果实中苯丙氨酸解氨酶 (PAL)、查儿酮合成酶 (CHS)、类黄酮 3 - o - 葡萄糖基转移酶 (UGT) 的活性，摘袋后，果实中 PAL、CHS 和 UGT 酶的活性迅速提高，从而引起花青素的大量合成 (原永兵 等, 1995; Ju et al., 1995a, 1998)。Tsuda 等 (2004) 在研究红色和白色桃花色苷生物合成基因的表达时发现，在果实成熟期 CHS 和 DFR 酶是红色品种桃果皮花色苷生物合成的关键酶，随着果实的成熟，CHS 和 DFR 酶活性提高，使合成途径向无色花青素的方向进行。苹果与桃的花色素都是花青素，因此在花色苷生物合成过程具有一定的相似性。因此可以推测由于套袋抑制了类黄酮类物质的合成，从而积累了大量的初级反应底物，果实在成熟期除袋后，随着一些光调节酶如 CHS、DFR 和 UGT 酶活性的急剧增强使初级代谢底物向花色苷方向进行。

试验发现，在盛花后 118 ~ 144 d 套袋果果皮中的酚酸类和黄烷 - 3 - 醇类物质的含量显著高于未套袋果，这说明这两类物质对光较敏感，套袋遮光会抑制其合成。随着果实的发育成熟，未套袋果中的酚酸和黄烷 - 3 - 醇的含量逐渐降低，并且在果实着色期，其含量下降得更快，这说明酚酸类和黄烷 - 3 - 醇类物质在果实发育早期的合成速率最高，随着果实的成熟合成速率逐渐减慢。苹果、柑橘等水果中的主要类黄酮类化合物也是在果实发育早期快速合成，到后期合成减慢 (Vandercook & Tisserat, 1989; Awad et al., 2001b)。套袋果在盛花后 144 d 除袋后，花色苷类和黄酮醇类物质大量合成，酚酸类和黄烷 - 3 - 醇类物质含量均没有显著变化，由此可以看出花色苷类和黄酮醇类物质的合成与其他类黄酮和酚酸的积累并非同步。Awad 等 (2001b) 在苹果中发现尽管槲皮苷和花青苷与其他类黄酮类物质具有相同的合成途径，但它们的合成并不影响其他类黄酮的积累，而具有独立的合成调节。这可能是由于细胞结构的分区，在花色苷形成过程中存在接通和断开的机制 (Awad et al.,

2000) 或者存在具有疏导多种不同酶的通道 (Burbulis & Shirley, 1999)。

试验中黄酮醇类物质的含量随着果实的发育而逐渐下降，到果实着色初期其含量急剧增加，到成熟后期，黄酮醇的含量又迅速降低，而此时花色苷的含量仍然在增加，这说明黄酮醇和花色苷的生物合成存在竞争关系。黄酮醇和花色苷的生物合成受同一种酶的催化，即 UFGT酶。UFGT酶的活性与在成熟期的苹果 (Ju et al., 1995b; Lister & Lancaster, 1996)、荔枝 (王惠聪 等, 2004) 中的花色苷的积累呈正相关，草莓中的 UFGT酶在绿熟期和全红期的活性相对较高 (Halbwirth et al., 2006)。DFR 酶是对控制花青苷生物合成有重要作用，能与黄酮醇争夺二氢槲皮素。试验证明 DFR 是桃果实花色苷合成的关键酶 (Tsuda et al., 2004)，因此由于果实成熟期 DFR 和 UFGT酶的活性都很高，催化花色苷大量合成，造成向黄酮醇底物合成的能力减弱，黄酮醇的含量下降。

综上，在桃果皮花色苷的生物合成过程中，酚酸、黄酮醇和黄烷 - 3 - 醇由于与花色苷具有相同的合成底物，直接或间接地影响着花色苷的生成。桃果皮中的花色苷类物质代谢在果实成熟早期向花色苷以外的其它各分支代谢的方向合成，果实着色初期同时积累黄酮醇和花色苷，到果实成熟后期主要为花色苷的合成。酚酸和黄烷 - 3 - 醇对花色苷和黄酮醇的合成影响较小，黄酮醇为花色苷的主要底物竞争者。花色苷合成除受植物自身的调节，相关酶活性的调节还有待于进一步的研究。

References

- Awad M A, de Jager A, van der Westing L M. 2000. Flavonoid and chlorogenic acid levels in apple fruit: Characterization of variation. *Scientia Horticulturae*, 83: 249 - 263.
- Awad M A, Wagenaars P S, de Jager A. 2001a. Effects of light on flavonoid and chlorogenic acid levels in the skin of Jonagold apples. *Scientia Horticulturae*, 88: 289 - 298.
- Awad M A, de Jager A, van der Plas L H M, van der Krol A R. 2001b. Flavonoid and chlorogenic acid changes in skin of 'Elster' and 'Jonagold' apples during development and ripening. *Scientia Horticulturae*, 90: 69 - 83.
- Benjamin E U, Chikako H, Hideo B, Satou K, Masato W, Shozo K, Takaya M. 2006. Expression analysis of anthocyanin biosynthetic genes in apple skin: Effect of UV-B and temperature. *Plant Science*, 170: 571 - 578.
- Burbulis I E, Shirley B W. 1999. Interactions among enzymes of the *Arabidopsis* flavonoid biosynthetic pathway. *Plant Biology*, 96: 12929 - 12934.
- Feng Chen-jing, Guan Jun-feng, Yang Jian-min, Zhang Yuan-hui, Zhao Shu-tang, Wang Yu-tao. 2003. Changes of the content of anthocyanin, phenolic and flavonoid compounds in strawberries during the maturation. *Journal of Fruit Science*, 20 (3): 199 - 201. (in Chinese)
- 冯晨静, 关军锋, 杨建民, 张元慧, 赵树堂, 王玉涛. 2003. 草莓果实成熟期花青苷、酚类物质和类黄酮含量的变化. 果树学报, 20 (3): 199 - 201.
- Halbwirth H, Puhl I, Haas U, Jezik K, Treutter D, Stich K. 2006. Two-phase flavonoid formation in developing strawberry (*Fragaria ×ananassa*) fruit. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 54: 1479 - 1485.
- Hu Ya-dong, Jia Hui-juan, Sun Chong-de, Chen Qing-jun, Xu Chang-jie, Chen Kun-song. 2004. A method for extracting and determining anthocyanin from peach fruit and its application. *Journal of Fruit Science*, 21 (2): 167 - 169. (in Chinese)
- 胡亚东, 贾惠娟, 孙崇德, 陈青俊, 徐昌杰, 陈昆松. 2004. 桃果实中花青苷的提取、检测及应用. 果树学报, 21 (2): 167 - 169.
- Lancaster J E. 1992. Regulation of skin color in apples. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 10 (6): 487 - 502.
- Lancaster J E, Reay P F, Norris J, Butler R. 2000. Induction of flavonoid and phenolic acids in apples by UV-B and temperature. *Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 75 (2): 142 - 148.
- Lee C Y, Kagan V, Jaworski A, Brown S K. 1999. Enzymatic browning in relation to phenolic compounds and polyphenoloxidase activity among various peach cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 490 - 496.
- Lister C E, Lancaster J E, Sutton K H. 1994. Developmental changes in the concentration and composition of flavonoids in skin of a red and green apple cultivar. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 64: 155 - 161.
- Lister C E, Lancaster J E. 1996. Developmental changes in enzymes of flavonoid biosynthesis in the skins of red and green apple cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 71: 313 - 320.
- Lopes-da-Silva F, Escrivano-Bailón M T, Alonso J J P, Rivas-Gonzalo J C, Santos-Buelga C. 2007. Anthocyanin pigments in strawberry. *LWT -*

- Food Science and Technology, 40 (2): 374 - 382.
- Ju Zhi-guo, Yuan Yong-bing, Liu Cheng-lian, Dai Hong-yi, Zhan Shumin. 1992. Study on characteristics of phenolics synthesis in apple peel. Journal of Laiyang Agricultural College, 9 (3) : 222 - 225. (in Chinese)
- 鞠志国, 原永兵, 刘成连, 戴洪义, 詹淑敏. 1992. 苹果果皮中酚类物质合成规律的研究. 莱阳农学院学报, 9 (3): 222 - 225.
- Ju Z G, Yuan Y B, Liu C L, Xin S H. 1995a. Relationships among phenylalanine ammonia-lyase activity, simple phenol concentrations and anthocyanin accumulation in apple. Scientia Horticulturae, 61: 215 - 226.
- Ju Z G, Liu C L, Yuan Y B. 1995b. Activities of chalcone synthase and UDPGal: Flavonoid-3-O-glycosyltransferase in relation to anthocyanin synthesis in apple. Scientia Horticulture, 63: 175 - 185.
- Ju Z G. 1998. Fruit bagging, a useful method for study anthocyanin synthesis and gene expression in apples. Scientia Horticulturae, 77: 155 - 164.
- Seeram N P, Lee R, Scheuller H S, David H. 2006. Identification of phenolic compounds in strawberries by liquid chromatography electrospray ionization mass spectroscopy. Food Chemistry, 97: 1 - 11.
- Steyn W J, Holcroft D M, Ward S J E, Jacobs G. 2004. Regulation of pear color development in relation to activity of flavonoid enzymes. Journal American Society Horticulture Science, 129 (1): 6 - 12.
- Tang Chuan-he. 2005. Bioactive components from plants. Beijing: Chemical Industry Press: 224 - 231. (in Chinese)
- 唐传核. 2005. 植物生物活性物质. 北京: 化学工业出版社: 224 - 231.
- Tomás-Bárány F A, Gil M I, Cremin P, Waterhouse A L, Hess-Pierce B, Kader A A. 2001. HPLC-DAD-ESMS analysis of phenolic compounds in nectarines, peaches, and plums. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 49: 4748 - 4760.
- Tsuda T, Yamaguchi M, Honda C, Moriguchi T. 2004. Expression of anthocyanin biosynthesis genes in the skin of peach and nectarine fruit. Journal American Society Horticulture Science, 129 (6): 857 - 867.
- Vandercook C E, Tisserat B. 1989. Flavonoid changes in development lemons grown *in vivo* and *in vitro*. Phytochemistry, 28: 799 - 803.
- Wang Hui-cong, Huang Xuming, Hu Gui-bing, Huang Hui-bai. 2004. Studies on the relationship between anthocyanin biosynthesis and related enzymes in litchi pericarp. Scientia Agricultura Sinica, 37 (12): 2028 - 2032. (in Chinese)
- 王惠聪, 黄旭明, 胡桂宾, 黄辉白. 2004. 荔枝果皮花青苷合成和相关酶的关系研究. 中国农业科学, 37 (12): 2028 - 2032.
- Yuan Yong-bing, Liu Cheng-lian, Ju Zhi-guo. 1995. Mechanism of red formation of apple skin. Annual Review of Horticultural Science, 1: 121 - 132. (in Chinese)
- 原永兵, 刘成连, 鞠志国. 1995. 苹果果皮红色形成的机制. 园艺学年评, 1: 121 - 132.
- Zhang Qiong, Wang Hong-qing, Leng Ping, Jia Le-xin. 2008. Mechanism of anthocyanins and flavonols in fruit development of strawberries. Acta Horticulturae Sinica, 35 (12): 1735 - 1741. (in Chinese)
- 张琼, 王红清, 冷平, 贾乐新. 2008. 草莓果实发育过程中花色苷和黄酮醇类物质的形成机制. 园艺学报, 35 (12): 1735 - 1741.

《园艺学报》2009年增刊——庆祝中国园艺学会创建 80周年暨第11次全国会员代表大会 论文摘要集出版发行

本期论文摘要集共收录果树、蔬菜、西瓜甜瓜和观赏植物方面论文摘要 202篇, 其中果树 76篇, 蔬菜 78篇, 西瓜甜瓜 23篇, 观赏植物 25篇, 内容涉及种质资源、遗传育种、分子生物学、栽培技术、生理生化、贮藏保鲜等。

每册定价 45元。欲购者请与《园艺学报》编辑部联系。

编辑部地址: 北京市海淀区中关村南大街 12号 中国农业科学院蔬菜花卉研究所 《园艺学报》编辑部;

邮政编码: 100081;

电 话: (010) 82109523;

E-mail: yuanyixuebao@126.com;

网 址: <http://www.ahs.ac.cn>