

‘长富2号’苹果果实类黄酮组成和含量研究

聂继云^{1,2}, 吕德国^{1,*}, 李 静², 刘凤之², 李海飞², 徐国锋², 毋永龙²

(¹ 沈阳农业大学园艺学院, 沈阳 110866; ² 中国农业科学院果树研究所, 辽宁兴城 125100)

摘 要: 采用反相高效液相色谱法对‘长富2号’苹果果皮和果肉中的类黄酮进行了测定, 并对6个产地‘长富2号’苹果类黄酮组成与含量进行了比较研究。结果表明: 果皮含4类16种类黄酮, 总含量810.12~1304.59 mg·kg⁻¹ (黄酮醇占58.3%~73.1%); 果肉含3类11种类黄酮, 总含量79.87~124.88 mg·kg⁻¹ (黄烷醇占67.5%~85.5%); 果肉中各种类黄酮含量均很低, 特别是黄酮醇, 含量仅为果皮的0.1%~3.1%; 6个产地‘长富2号’苹果所含类黄酮种类完全相同, 产地间果皮黄酮醇液相色谱指纹图谱相似度高达0.922~0.990; 不同产地间类黄酮含量多有明显差异 ($P < 0.05$), 陕西白水样品果皮中类黄酮含量最高而果肉中最低, 河北昌黎样品果皮类黄酮含量最低, 山东牟平样品果肉类黄酮含量最高; 平均单果含类黄酮35.14 mg, 其中, 果皮类黄酮占41.3%, 果肉类黄酮占58.7%。

关键词: 苹果; 果皮; 果肉; 类黄酮; 组成; 含量; 指纹图谱相似性

中图分类号: S 661.1

文献标识码: A

文章编号: 0513-353X (2010) 10-1559-08

Studies on Composition and Content of Flavonoids in Fruit of ‘Nagafu 2’ Apple

NIE Ji-yun^{1,2}, Lü De-guo^{1,*}, LI Jing², LIU Feng-Zhi², LI Hai-fei², XU Guo-feng², and WU Yong-long²

(¹ College of Horticulture, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China; ² Institute of Pomology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Xingcheng, Liaoning 125100, China)

Abstract: Flavonoids in peel and pulp of ‘Nagafu 2’ apple were measured by RP-HPLC, and comparative studies on composition and content of flavonoids in ‘Nagafu 2’ apple from 6 producing areas were carried out. There were 16 flavonoids belonging to 4 groups in peel with total content 810.12 - 1304.59 mg·kg⁻¹, among which flavonols accounted for 58.3% - 73.1%; There were 11 flavonoids belonging to 3 groups in pulp with total content 79.87 - 124.88 mg·kg⁻¹, among which flavanols accounted for 67.5% - 85.5%; All flavonoids, especially flavonols in pulp had very low content, which were only as much as 0.1% - 3.1% of those in peel; Flavonoids in ‘Nagafu 2’ apple from one producing area were same as those in ‘Nagafu 2’ apple from another producing area, and the similarity of liquid chromatographic fingerprint of flavonols in peel of ‘Nagafu 2’ apple from different producing areas were up to 0.922 - 0.990; Content of flavonoids mostly indicated significant difference at $P < 0.05$ level between samples from different producing areas, sample from Baishui County of Shaanxi had the highest content in peel and the lowest content in pulp, sample from Changli County of Hebei and sample from Muping County of Shandong respectively had the lowest content in peel and the highest content in pulp; The average amount of flavonoids

收稿日期: 2010-05-27; 修回日期: 2010-08-13

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(200903043); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(0032010029)

* 通信作者 Author for correspondence (E-mail: lvdeguo@163.com)

in single fruit were 35.14 mg, of which 41.3 % was in peel and 58.7% was in pulp.

Key words: apple; peel; pulp; flavonoids; composition; content; similarity of fingerprint

类黄酮是一类多酚化合物, 广泛存在于水果、蔬菜、坚果、种子、花和茎皮中, 是人类膳食不可缺少的组成部分 (Hackett, 1986; Ratty & Das, 1988; Middleton & Kandaswami, 1993)。作为抗氧化剂、自由基清除剂和二价阳离子螯合剂, 类黄酮呈现广泛的生物学效应, 如抗菌、抗病毒、消炎、扩张血管以及抑制脂肪过氧化、血小板聚集、毛细血管通透性和脆性、环加氧酶和脂肪氧合酶活性等 (Cook & Samman, 1996)。

苹果富含类黄酮。Tsao 等(2003)对 8 个苹果品种进行了测定, 果皮中含 $834.2 \sim 2\,300.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 果肉中含 $15 \sim 605.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。中国苹果产量 2 785.99 万 t (中国农业年鉴编委会, 2008), 占中国水果总产量的 26.6%; 出口苹果 101.91 万 t, 占中国苹果总产量的 3.66%。可见苹果已成为我国人民从水果类膳食中摄入类黄酮的重要来源。

然而我国苹果类黄酮研究报道不多, 目前仅对花青苷及其合成进行了研究(崔彦和束怀瑞, 2000; 高华君 等, 2006; 刘晓静 等, 2009), 对新疆野苹果中原花青素、表儿茶素、根皮苷等 6 种类黄酮的含量进行了分析 (张小燕 等, 2008), 但有关苹果果实类黄酮组成、含量和产地间一致性的研究尚未见报道。

利用着色系富士苹果品种 ‘长富 2 号’, 研究不同产地果实和果实不同部位 (果皮、果肉) 的类黄酮组成与含量, 旨在为 ‘长富 2 号’ 苹果区划、食用和深加工提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

2009 年 11 月中旬至下旬, 从陕西省白水縣、辽宁省绥中县、山西省芮城县、河南省灵宝市、河北省昌黎县和山东省烟台市牟平区选择代表性盛果期苹果园, 采集 ‘长富 2 号’ 苹果。果实均套双层育果纸袋, 采前 25 d 左右摘外袋, 5 d 后摘除内袋。果实采摘后常温下及时运回实验室, $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 贮藏至同年 12 月中旬进行液氮冷冻研磨。试验设 3 个重复。

乙腈和甲酸为 HPLC 级。95%乙醇为分析纯。标准品包括儿茶素、原花青素 B2、表儿茶素、根皮苷、槲皮素 - 芦丁糖苷、槲皮素 - 半乳糖苷、槲皮素 - 葡萄糖苷、槲皮素 - 吡喃阿拉伯糖苷、槲皮素 - 鼠李糖苷、矢车菊素 - 半乳糖苷、矢车菊素 - 葡萄糖苷和矢车菊素 - 阿拉伯糖苷。

1.2 方法

削取果皮 (厚约 1 mm), 去除果心, 置冷冻研磨机 (SPEX 公司, 6870) 中液氮冷冻条件下研磨成粉末。称取 5 g 果皮粉末或 15 g 果肉粉末, 加入 30 mL 80%乙醇, 避光放置 12 h, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 超声 30 min, 抽滤。残渣加入 30 mL 80%乙醇, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 超声 30 min, 抽滤, 残渣按此操作重复提取 1 次。合并滤液, 用 80%乙醇定容至 100 mL。

取 5 mL 滤液, $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 减压旋蒸除去乙醇。依次用 5 mL 甲醇和 10 mL 水活化 C18 固相萃取小柱, 倒入样液, 用 10 mL 蒸馏水淋洗, 弃去淋洗液, 用 20 mL 甲醇淋洗, 收集淋洗液, $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 减压旋蒸近干, 用甲醇定容 5 mL, 过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 有机滤膜。

类黄酮的测定参考文献 (Tsao et al., 2003) 略有改动。样液用配反相 C18 液相色谱柱 (Welch 公司, AC-C18) 的高效液相色谱仪 (岛津公司, 10 ATVP) 二极管阵列检测器 (DAD) 检测, 根据

标准品确定类黄酮种类与含量，无标准品的根皮素糖苷和槲皮素糖苷分别以根皮苷和槲皮素-半乳糖苷为标准品定量。流动相（A 液为 2 % 甲酸，B 液为乙腈）梯度洗脱，B 液：0%（0 min）→40%（55 min）→70%（65 min）→0%（75 min）→平衡 10 min。柱温 40 ℃。流速 0.8 mL·min⁻¹。检测波长：黄烷醇和二氢查耳酮为 280 nm，黄酮醇为 360 nm，花青苷为 520 nm。

2 结果与分析

2.1 ‘长富 2 号’苹果类黄酮种类与含量

‘长富 2 号’苹果果皮含 4 类 16 种类黄酮（图 1，表 1），其中，黄酮醇 8 种，黄烷醇 2 种，二氢查耳酮 4 种，花青苷 2 种。

表 1 ‘长富 2 号’苹果果皮类黄酮含量
Table 1 Content of flavonoids in peel of ‘Nagafu 2’ apple / (mg·kg⁻¹)

类黄酮 Flavonoids		昌黎 Changli	绥中 Suizhong	灵宝 Lingbao	牟平 Muping	芮城 Ruicheng	白水 Baishui
花青苷 Anthocyanins	矢车菊素-半乳糖苷 Cyanidin galactoside	13.81±0.85b	10.02±0.23a	15.10±0.38c	22.04±0.12e	17.99±0.93d	53.96±1.06f
	矢车菊素-阿拉伯糖苷 Cyanidin arabinoside	2.20±0.18a	1.89±0.12a	4.08±0.57b	5.92±1.13c	4.37±0.11b	10.47±0.25c
黄烷醇 Flavanols	原花青素 B ₂ Procyanidin B ₂	177.11±13.83c	131.52±7.66a	161.70±3.77bc	205.58±6.65d	169.10±17.89c	143.79±8.21ab
	表儿茶素 Epicatechin	82.66±1.25c	60.72±1.91a	91.27±4.54d	92.03±3.63d	87.95±3.52cd	68.55±1.26b
二氢查耳酮 Dihydrochalcones	3-羟根皮素 2'-木糖葡萄糖苷 3-Hydroxyphloretin 2'-xyloglucoside	5.07±0.35bc	5.71±0.45cd	3.40±0.33a	6.65±0.14f	6.07±0.67df	4.96±0.11b
	根皮素-木糖葡萄糖苷 Phloretin xyloglucoside	8.91±0.19ab	9.47±0.26c	8.95±0.17b	8.43±0.17a	12.23±0.50d	13.51±0.25e
	3-羟根皮素 2'-葡萄糖苷 3-Hydroxyphloretin 2'-glucoside	18.96±0.27c	17.63±0.32b	16.47±0.41ab	16.06±0.68a	17.20±1.08ab	20.55±0.79d
	根皮苷 Phloridzin	28.80±0.95b	20.16±0.04a	34.21±1.09cd	28.71±0.18b	32.85±1.00c	35.32±1.31d
黄酮醇 Flavonols	槲皮素-芦丁糖苷 Quercetin rutinoside	20.21±0.47a	18.98±0.81a	21.69±0.45b	40.66±0.78d	51.83±1.22e	32.74±0.41c
	槲皮素-半乳糖苷 Quercetin galactoside	232.93±2.34a	324.11±11.10c	249.06±3.18b	323.70±3.53c	347.12±4.36d	540.87±2.44e
	槲皮素-葡萄糖苷 Quercetin glucoside	29.75±1.13b	21.20±1.70a	60.31±0.32e	38.86±0.32c	99.33±1.70f	45.04±0.71d
	槲皮素-木糖苷 Quercetin xyloside	46.26±0.42b	44.27±1.52a	91.52±1.38e	58.72±0.36c	117.35±1.49f	84.58±0.16d
	未定槲皮素糖苷 Undefined quercetin glycoside	13.15±0.16b	11.07±0.48a	19.93±0.32c	23.79±0.42d	31.65±0.62f	30.05±0.41e
	槲皮素-吡喃阿拉伯糖苷 Quercetin arabinopyranoside	61.51±0.22a	60.76±1.97a	100.50±1.53c	74.96±0.59b	134.00±1.95e	111.45±0.89d
	槲皮素-呋喃阿拉伯糖苷 Quercetin arabinofuranoside	10.15±0.60a	10.38±0.57a	13.71±0.34b	10.87±0.44a	14.62±0.01c	14.33±0.41bc
	槲皮素-鼠李糖苷 Quercetin rhamnoside	58.64±0.34a	67.61±2.19b	92.41±1.13d	79.04±0.71c	108.99±0.93e	94.42±0.94d
合计 Total		810.12±18.07a	815.50±21.79a	984.29±6.01b	1036.04±8.47c	1252.50±35.55d	1304.66±14.06e

注：同行不同字母表示差异显著（ $P < 0.05$ ）。

Note: Different letters within rows indicate significant difference at $P < 0.05$ level.

果皮类黄酮总含量在 $810.12 \sim 1\,304.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中, 含量最高为黄酮醇 ($472.6 \sim 953.48 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 占 $58.3\% \sim 73.1\%$; 其次是黄烷醇 ($192.24 \sim 297.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 占 $16.3\% \sim 32.1\%$; 第 3 是二氢查耳酮 ($52.97 \sim 74.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 占 $5.5\% \sim 7.6\%$; 花青苷含量最低 ($11.91 \sim 64.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 占 $1.5\% \sim 4.9\%$ 。就单一类黄酮而言, 槲皮素 - 半乳糖苷含量最高 ($232.93 \sim 540.87 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 占 $25.3\% \sim 41.5\%$; 其次是原花青素 B2 ($131.52 \sim 205.58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 占 $11.0\% \sim 21.9\%$; 表儿茶素、槲皮素 - 吡喃阿拉伯糖苷、槲皮素 - 鼠李糖苷和槲皮素 - 木糖苷也比较丰富, 平均含量分别为 80.53 、 90.53 、 83.52 和 $73.78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

‘长富 2 号’苹果果肉含 3 类 11 种类黄酮, 其中, 黄酮醇 5 种, 黄烷醇 2 种, 二氢查耳酮 4 种, (图略, 表 2)。果肉类黄酮总含量在 $79.87 \sim 124.88 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中, 黄烷醇含量最高 ($53.95 \sim 105.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 占 $67.5\% \sim 85.5\%$; 其次是二氢查耳酮 ($10.93 \sim 23.69 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 占 $11.2\% \sim 29.7\%$; 黄酮醇含量最低 ($1.93 \sim 3.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 仅占 $1.5\% \sim 4.0\%$ 。在上述 11 种类黄酮中, 原花青素 B2 含量最高 ($35.17 \sim 73.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 占 $44.0\% \sim 62.7\%$; 其次是表儿茶素 ($18.78 \sim 31.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 占 $22.7\% \sim 29.4\%$; 其余 9 种类黄酮含量均较低, 特别是各种黄酮醇, 含量甚微, 几乎都在 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下。

表 2 ‘长富 2 号’苹果果肉类黄酮含量
Table 2 Content of flavonoids in pulp of ‘Nagafu 2’ apple / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

类黄酮 Flavonoids		昌黎 Changli	绥中 Suizhong	灵宝 Lingbao	牟平 Muping	芮城 Ruicheng	白水 Baishui
黄烷醇 Flavanols	原花青素 B ₂ Procyanidin B ₂	61.14±1.64c	56.64±8.60bc	48.57±2.75b	73.64±3.96d	62.96±4.89c	35.17±2.43a
	表儿茶素 Epicatechin	22.13±0.57b	21.79±0.92b	26.76±0.85c	31.64±1.36c	29.73±0.53d	18.78±0.59a
	二氢查耳酮 Dihydrochalcones	2.64±0.13d	1.97±0.13ab	1.60±0.19a	3.37±0.19e	2.13±0.50bc	2.42±0.09cd
二氢查耳酮 Dihydrochalcones	3-羟根皮素 2'-木糖葡萄糖苷 3-Hydroxyphloretin 2'-xyloglucoside	1.11±0.17a	1.50±0.05b	1.65±0.12bc	2.16±0.02d	1.79±0.11c	2.81±0.14e
	根皮素 - 木糖葡萄糖苷 Phloretin xyloglucoside	3.81±0.43a	4.44±0.18b	4.59±0.08b	6.56±0.16c	4.82±0.03b	7.61±0.49d
	3-羟根皮素 2'-葡萄糖苷 3-Hydroxyphloretin 2'-glucoside	3.37±0.14a	4.49±0.01bc	4.13±0.43b	5.58±0.36d	5.02±0.22cd	10.85±0.49e
	根皮苷 Phloridzin	0.63±0.05b	0.56±0.08b	0.31±0.08a	0.29±0.07a	0.64±0.31b	0.44±0.02ab
	槲皮素 - 半乳糖苷 Quercetin galactoside	0.92±0.25d	0.19±0.02a	1.75±0.07e	0.63±0.07bc	0.72±0.04cd	0.45±0.15b
黄酮醇 Flavonols	槲皮素 - 葡萄糖苷 Quercetin glucoside	0.53±0.24ab	0.40±0.07a	0.38±0.09a	0.27±0.03a	0.77±0.30b	0.40±0.19a
	槲皮素 - 木糖苷 Quercetin xyloside	0.48±0.19c	0.26±0.14ab	0.36±0.07abc	0.18±0.07a	0.45±0.08bc	0.36±0.05abc
	槲皮素 - 吡喃阿拉伯糖苷 Quercetin arabinopyranoside	0.68±0.13ab	0.54±0.10a	0.84±0.15b	0.56±0.05a	1.06±0.05c	0.58±0.13a
	槲皮素 - 鼠李糖苷 Quercetin rhamnoside						
	合计 Total	97.44±1.50b	92.80±8.55b	90.93±2.92b	124.88±5.16d	110.10±5.42c	79.87±3.82a

注: 同行不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

Note: Different letters within rows indicate significant difference at $P < 0.05$ level.

2.2 ‘长富 2 号’苹果果皮与果肉类黄酮种类、含量比较

果肉所含类黄酮种类较果皮少, 矢车菊素 - 半乳糖苷、矢车菊素 - 阿拉伯糖苷、槲皮素 - 芦丁糖苷、槲皮素 - 吡喃阿拉伯糖苷和未定槲皮素糖苷在果肉中均未检测到 (表 1, 表 2), 表明这些类黄酮仅存在于果皮中。与果皮类黄酮相比, 果肉类黄酮含量极低, 仅为前者的 $6.1\% \sim 12.1\%$ 。对于果皮和果肉均含有的 11 种类黄酮, 其在果肉中的含量均远低于在果皮中的含量, 黄酮醇尤其如此,

果肉中槲皮素-半乳糖苷、槲皮素-吡喃阿拉伯糖苷、槲皮素-木糖苷、槲皮素-鼠李糖苷和槲皮素-葡萄糖苷的含量仅分别为果皮中含量的 0.1%~0.3%、0.2%~0.8%、0.4%~1.1%、0.6%~1.2% 和 0.7%~3.1%; 果肉中其余 6 种类黄酮(原花青素 B2、表儿茶素、3-羟根皮素 2'-木糖葡萄糖苷、根皮素-木糖葡萄糖苷、3-羟根皮素 2'-葡萄糖苷和根皮苷) 含量相对较高, 分别达到果皮中含量的 24.5%~43.1%、26.8%~35.9%、34.5%~52.1%、12.5%~25.6%、20.1%~40.8%和 11.7%~30.7%。

‘长富 2 号’ 苹果平均单果含类黄酮 35.14 mg, 其中, 果皮含 14.50 mg, 占 41.3%; 果肉含 20.64 mg, 占 58.7% (表 3), 苹果去皮食用将使类黄酮摄入量减少约 2/5。

表 3 ‘长富 2 号’ 单果果皮和单果果肉中类黄酮的含量
Table 3 Quality of flavonoids in peel and pulp of per apple

产地 Producing area	果皮 Peel		果肉 Pulp	
	类黄酮/mg Quality of flavonoids	占果实类黄酮的比例/% Proportion in fruit flavonoids	类黄酮/mg Quality of flavonoids	占果实类黄酮的比例/% Proportion in fruit flavonoids
昌黎 Changli	11.04	33.6	21.85	66.4
绥中 Suizhong	14.48	38.7	22.91	61.3
灵宝 Lingbao	10.87	34.2	20.90	65.8
牟平 Muping	13.58	39.2	21.07	60.8
芮城 Ruicheng	13.90	42.7	18.67	57.3
白水 Baishui	23.09	55.6	18.45	44.4
平均 Mean	14.50	41.3	20.64	58.7

2.3 不同产地间 ‘长富 2 号’ 苹果类黄酮种类和含量比较

不同产地间 ‘长富 2 号’ 苹果果皮所含类黄酮种类完全相同 (图 1、表 1), 果肉也如此 (表 2), 表明 ‘长富 2 号’ 苹果果皮和果肉所含类黄酮的种类是稳定的, 不因栽培地域的不同而发生变化。以果皮所含的 16 种类黄酮和果肉所含的 11 种类黄酮为指标, 采用欧氏距离和最近距离法, 利用《STATGRAPHICS Plus》软件对样品进行聚类分析。结果显示, 不同产地 ‘长富 2 号’ 苹果之间距离很小 (< 1.1), 反映出样品间类黄酮构成极为相似 (图 1)。利用国家药典委员会《中药色谱指纹图谱相似度评价系统 (Similarity Evaluation System for Chromatographic Fingerprint of TCM)》(Version 2004 A) 对 6 个产地的 ‘长富 2 号’ 苹果的果皮黄酮醇高效液相色谱图进行了相似度分析, 相似度高达 0.922 ~ 0.990, 表明不同产地 ‘长富 2 号’ 苹果果皮中黄酮醇构成高度相似。

不同产地 ‘长富 2 号’ 苹果之间类黄酮含量大多存在明显差异 ($P < 0.05$) (表 1, 表 2)。就果皮类黄酮总含量而言, 白水样品最高, 其次是芮城样品, 第 3 是牟平样品, 第 4 是灵宝样品, 昌黎样品和绥中样品均比较低, 且接近。对于果皮黄酮醇, 白水样品槲皮素-半乳糖苷含量最高 (是其余样品的 1.6 ~ 2.3 倍), 而芮城样品其余 7 种黄酮醇含量均最高。白水样品矢车菊素-半乳糖苷和矢车菊素-阿拉伯糖苷含量最高, 分别为其他样品的 2.5 ~ 5.4 倍和 1.8 ~ 5.6 倍。样品间果皮黄酮醇含量差异相对较小, 最高含量为最低含量的 1.6 倍 (原花青素 B2) 和 1.5 倍 (表儿茶素)。就肉类黄酮总含量而言, 牟平样品最高, 其次是芮城样品, 第 3 是昌黎样品、绥中样品和灵宝样品 (三者间无明显差异), 白水样品最低。牟平样品原花青素 B2 和表儿茶素含量均最高, 而白水样品含量均最低, 两者相差 1.1 倍和 0.68 倍。昌黎样品除 3-羟根皮素 2'-木糖葡萄糖苷外的其他 3 种二氢查耳酮含量均最高, 而白水样品最低。果肉中各种黄酮醇含量均很低, 样品间差异详见表 2。

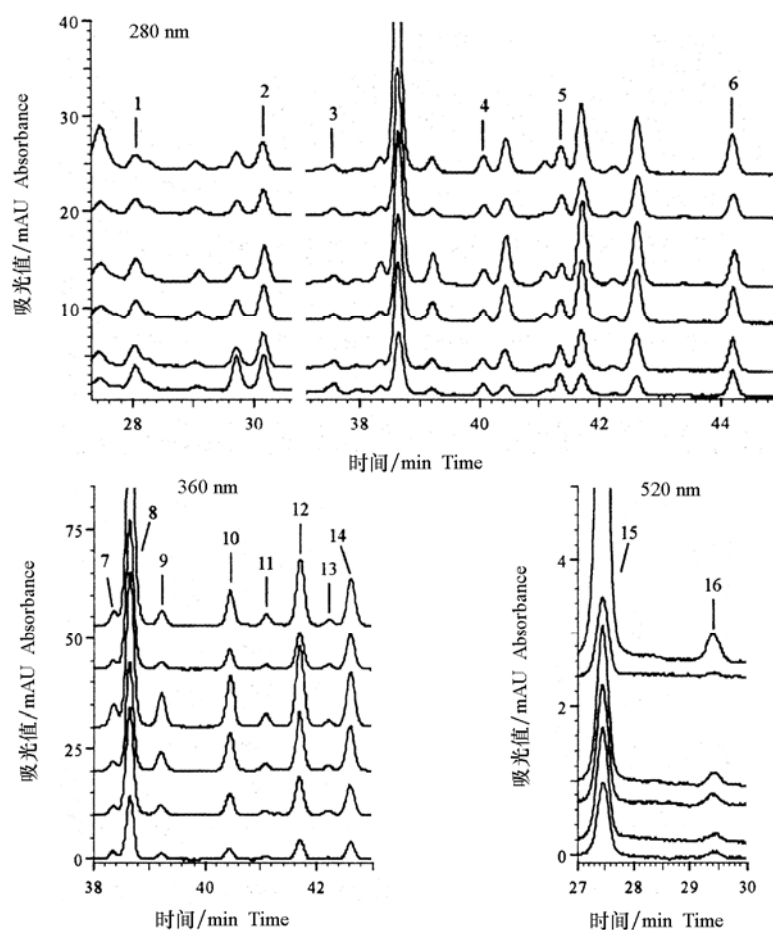


图 1 6 个产地‘长富 2 号’苹果果皮提取液高效液相色谱图

1. 原花青素 B₂; 2. 表儿茶素; 3. 3-羟根皮素 2'-木糖葡萄糖苷; 4. 根皮素-木糖葡萄糖苷; 5. 3-羟根皮素 2'-葡萄糖苷; 6. 根皮苷;
7. 槲皮素-芦丁糖苷; 8. 槲皮素-半乳糖苷; 9. 槲皮素-葡萄糖苷; 10. 槲皮素-木糖苷; 11. 未定槲皮素糖苷;
12. 槲皮素-吡喃阿拉伯糖苷; 13. 槲皮素-呋喃阿拉伯糖苷; 14. 槲皮素-鼠李糖苷; 15. 矢车菊素-半乳糖苷;
16. 矢车菊素-阿拉伯糖苷。各高效液相色谱图中样品 (自上而下) 分别采自白水、绥中、芮城、灵宝、昌黎和牟平。

Fig. 1 HPLC chromatograms of peel extracts of 'Nagafu 2' apple from 6 producing areas

1. Procyanidin B₂; 2. Epicatechin; 3. 3-Hydroxyphloretin 2'-xyloglucoside; 4. Phloretin xyloglucoside; 5. 3-Hydroxyphloretin 2'-glucoside;
6. Phloridzin; 7. Quercetin rutinoside; 8. Quercetin galactoside; 9. Quercetin glucoside; 10. Quercetin xyloside;
11. Undefined quercetin glycoside; 12. Quercetin arabinopyranoside; 13. Quercetin arabinofuranoside;
14. Quercetin rhamnoside; 15. Cyanidin galactoside; 16. Cyanidin arabinoside. Samples in each HPLC chromatogram (from top to bottom) were respectively harvested from Baishui, Suizhong, Ruicheng, Lingbao, Changli and Muping.

3 讨论

苹果果肉类黄酮含量远远低于果皮, 仅为果皮的 1.8%~33.2% (Escarpa & González, 1998; Tsao et al., 2003)。不仅果肉所含类黄酮种类少于果皮, 而且含量大都明显低于果皮 (聂继云 等, 2009)。本研究结果也证实了这一点。由于花青苷在苹果果实下表皮细胞中合成, 并贮存于其液泡中 (关军锋, 2001), 因此, 花青苷仅存在于红色苹果果皮中 (Tsao et al., 2003; Vrhovsek et al., 2004), 去皮食用将无法从苹果中摄入这类类黄酮, 造成类黄酮等营养成分的大量损失。我国苹果加工能力已

达 30.7%，其中 96% 的加工原料果用于生产苹果浓缩汁（吴茂玉 等，2009），每年产生大量的苹果渣。由于苹果皮是其重要组成部分，苹果渣中含有较高水平的类黄酮，提取得率高达 1.5%（董彩文等，2008），是极有利用价值的类黄酮资源。

苹果中已报道了矢车菊素 - 半乳糖苷、矢车菊素 - 阿拉伯糖苷和矢车菊素 - 木糖苷等 3 种花青苷（Lister et al., 1994; Tsao et al., 2003; Vrhovsek et al., 2004）。本研究从 ‘长富 2 号’ 苹果果皮中检测到了矢车菊素 - 半乳糖苷和矢车菊素 - 阿拉伯糖苷，矢车菊素 - 木糖苷因含量极低（Vrhovsek et al., 2004）而未检出。‘长富 2 号’ 苹果果皮中花青苷以矢车菊素 - 半乳糖苷为主，其含量为矢车菊素 - 阿拉伯糖苷的 3.7 ~ 6.3 倍，这与对其他红色品种苹果的研究结果相一致（Tsao et al., 2003; Vrhovsek et al., 2004）。

产自白水的 ‘长富 2 号’ 苹果果皮红色明显深于产自其他产地的 ‘长富 2 号’ 苹果，其花青苷含量也最高，比后者高 1.3 ~ 4.4 倍。光照对花青苷合成相关酶的基因表达有明显的诱导作用（Kim et al., 2005）。白水地处中国唯一的苹果生态最适宜区（束怀瑞，1999），日照时间长，紫外光多，因而有利于花青苷的合成。中国农业部发布的《苹果优势区域布局规划（2008—2015 年）》中规划了黄土高原和渤海湾两个苹果优势区，前者满足年均温、年降雨量、1 月中旬均温、年极端低温、夏季均温、>35 °C 天数、夏季平均最低气温等全部 7 项苹果最优生态指标，后者则仅满足 7 项指标中的 6 项。白水、芮城和灵宝属黄土高原优势区，牟平和绥中属渤海湾优势区，昌黎未纳入优势区域。可见生态条件越适宜越有利于苹果中类黄酮的合成。

果实套袋明显抑制苯丙氨酸转氨酶（PAL）、查耳酮异构酶（CHI）、二氢黄酮醇还原酶（DFR）、类黄酮糖基转移酶（UGT）等与花青苷合成相关酶的活性，从而抑制果皮花青苷的合成，但解袋后果皮花青苷迅速上升（王惠聪 等，2004；刘晓静 等，2009）。我国苹果生产已普遍采用果实套袋技术，对于红色品种，为保证果实品质和充分着色以及果皮中花青苷类黄酮达到应有水平，应尽早解袋。

‘长富 2 号’ 苹果类黄酮聚类分析和果皮黄酮醇 HPLC 指纹图谱相似度评价显示，样品间距离很近（<1.1），果皮黄酮醇 HPLC 指纹图谱相似度高达 0.92 以上，反映出同品种苹果类黄酮构成的高度一致性。今后可对能否利用果实类黄酮指纹图谱研究苹果属植物之间亲缘关系远近进行探索。在研究苹果属植物亲缘关系中，叶片和茎皮类黄酮已得到利用，并认为是可取的指标（Williams, 1982）。

References

- Cook N C, Samman S. 1996. Flavonoids-Chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources. *J Nutr Biochem*, 7: 66 - 76.
- Cui Yan, Shu Huai-rui. 2000. Constituents of anthocyanins in red apples. *Journal of Shandong Agricultural University: Natural Science Edition*, 31 (4): 309 - 310. (in Chinese)
- 崔彦, 束怀瑞. 2000. 红色苹果花青素的组成. *山东农业大学学报: 自然科学版*, 31 (3): 309 - 310.
- Dong Cai-wen, Liang Shao-hua, Tang Feng-yu, Xu Bian-na. 2008. Study on the extraction of total flavonoids from apple pomace and its antibacterial activity. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 36 (27): 11631, 11662. (in Chinese)
- 董彩文, 梁少华, 汤风雨, 徐变娜. 2008. 苹果渣中总黄酮的提取及其抑菌活性研究. *安徽农业科学*, 36 (27): 11631, 11662.
- Editorial Board of China Agriculture Yearbook. 2008. *China Agriculture Yearbook (2008)*. Beijing: China Agriculture Press. (in Chinese)
- 中国农业年鉴编委会. 2008. *中国农业年鉴 (2008)*. 北京: 中国农业出版社.
- Escarpa A, González M C. 1998. High-performance liquid chromatography with diode-array detection for the determination of phenolic compounds in peel and pulp from different apple varieties. *Journal of Chromatography A*, 823: 331 - 337.
- Gao Hua-jun, Wang Shao-min, Wang Jiang-yong. 2006. Effecting of bagging on anthocyanin biosynthesis and pigmentation in apple skin. *Journal of*

- Fruit Science, 23 (5): 750 – 755. (in Chinese)
- 高华君, 王少敏, 王江勇. 2006. 套袋对苹果果实花青苷合成和着色的影响. 果树学报, 23 (5): 750 – 755.
- Guan Jun-feng. 2001. Research on fruit quality. Shijiazhuang: Hebei Science & Technology Publishing House. (in Chinese)
- 关军锋. 2001. 果品品质研究. 石家庄: 河北科学技术出版社.
- Hackett A M. 1986. The metabolism of flavonoid compounds in mammals//Cody V, Middleton E J, Harborne J B. Plant flavonoids in biology and medicine: Biochemical, pharmacological, and structure-activity relationships. New York: Alan R Liss Inc: 177 – 194.
- Kim S, Yoo S K, Pike L M. 2005. The basic color factor, the C locus, encodes a regulatory gene controlling transcription of chalcone synthase genes in onions (*Allium cepa*). Euphytica, 14: 2273 – 2282.
- Lister C E, Lancaster J E, Sutton K H, Walker J R L. 1994. Developmental changes in the concentration and composition of flavonoids in skin of a red and a green apple cultivar. J Sci Food Agric, 64: 155 – 161.
- Liu Xiao-jing, Feng Bao-chun, Feng Shou-qian, Wang Hai-bo, Shi Jun, Wang Na, Chen Wei-yi, Chen Xue-sen. 2009. Studies on anthocyanin biosynthesis and activities of related enzymes of ‘Rall’ and its bud mutation. Acta Horticulturae Sinica, 36 (9): 1249 – 1254. (in Chinese)
- 刘晓静, 冯宝春, 冯守千, 王海波, 石俊, 王娜, 陈为一, 陈学森. 2009. ‘国光’苹果及其红色芽变花青苷合成与相关酶活性的研究. 园艺学报, 36 (9): 1249 – 1254.
- Middleton E J, Kandaswami C. 1993. The impact of plant flavonoids on mammalian biology: Implications for immunity, inflammation and cancer//Harborne J B. The flavonoids: Advances in research since 1986. London: Chapman and Hall: 619 – 652.
- Nie Ji-yun, Lü De-guo, Li Jing, Liu Feng-zhi, Li Ping. 2009. Advances in studies on flavonoids in apple fruit. Acta Horticulturae Sinica, 36 (9): 1390 – 1397. (in Chinese)
- 聂继云, 吕德国, 李静, 刘凤之, 李萍. 2009. 苹果果实中类黄酮化合物的研究进展. 园艺学报, 36 (9): 1390 – 1397.
- Ratty A K, Das N P. 1988. Effects of flavonoids on nonenzymic lipid peroxidation: Structure activity relationship. Biochem Med Metabol Biol, 39: 69 – 79.
- Shu Huai-rui. 1999. Apple science. Beijing: Chinese Agriculture Press. (in Chinese)
- 束怀瑞. 1999. 苹果学. 北京: 中国农业出版社.
- Tsao R, Yang R, Young J C, Zhu H H. 2003. Polyphenolic profiles in eight apple cultivars using high-performance liquid chromatography (HPLC). J Agric Food Chem, 51: 6347 – 6353.
- Vrhovsek U, Rigo A, Tonon D, Mattivi F. 2004. Quantitation of polyphenols in different apple varieties. J Agric Food Chem, 52: 6532 – 6538.
- Wang Hui-cong, Huang Xu-ming, 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, 胡桂兵, 黄辉白. 2004. 荔枝果皮花青苷合成与相关酶活性的关系研究. 中国农业科学, 37 (12): 2028 – 2032.
- Williams A H. 1982. Chemical evidence from the flavonoides relevant of the classification of *Malus* species. Botanical Journal of the Linnean Society, 84: 31 – 39.
- Wu Mao-yu, Ma Chao, Song Ye, Ge Bang-guo, Cui Chun-hong, He Fa-tao, Zhao Yan. 2009. Situation, problems and prospect of China apple processing industry. Agricultural Product Processing, 12: 50 – 52. (in Chinese)
- 吴茂玉, 马超, 宋烨, 葛邦国, 崔春红, 和法涛, 赵岩. 2009. 苹果加工产业的现状存在问题与展望. 农产品加工, 12: 50 – 52.
- Zhang Xiao-yan, Chen Xue-sen, Peng Yong, Liu Zun-chun, Shi Jun, Wang Hai-bo. 2008. Genetic diversity of phenolic compounds in *Malus sieversii*. Acta Horticulturae Sinica, 35 (9): 1351 – 1356. (in Chinese)
- 张小燕, 陈学森, 彭勇, 刘遵春, 石俊, 王海波. 2008. 新疆野苹果多酚物质的遗传多样性. 园艺学报, 35 (9): 1351 – 1356.