

# 套袋苹果梨解袋后果皮花色苷组分及含量的变化

王甜元, 曲柏宏\*, 孟义淳, 耿 翀, 何雨晴, 杜昱彤

(延边大学农学院, 吉林 延吉 133002)

**摘要:**为了研究苹果梨花色苷组分及套袋梨解袋后果皮花色苷含量变化,利用高效液相色谱法对套袋苹果梨果皮花色苷组分及含量进行测定。结果表明:成功测出苹果梨果皮中三种花色苷及含量,其中矢车菊素-3-O-半乳糖苷含量占总含量的90%,矢车菊素-3-O-葡萄糖苷含量较少,芍药素-3-O-半乳糖苷含量最低;套袋苹果梨解袋后果皮明显着色,且花色苷含量高于对照。

**关键词:**苹果梨;花色苷;套袋

中图分类号:S661.2

文献标识码:A

文章编号:2096-5877(2020)01-0035-04

## Changes of Anthocyanin Components and Content in Pericarp of After-bagging 'Pingguoli'

WANG Tianyuan, QU Baihong\*, MENG Yichun, GENG Chong, HE Yuqing, DU Yutong

(College of Agronomy, Yanbian University, Yanji 133002, China)

**Abstract:** In order to study the anthocyanin composition of 'Pingguoli' and the content changes of anthocyanin 'Pingguoli' after bagging, HPLC was used to test the anthocyanin content in 'Pingguoli'. The results showed that three anthocyanin and their contents in the pericarp of 'Pingguoli' were successfully measured. Cyanidin-3-O-galactoside in pericarp of 'Pingguoli' accounted 90% of the total content, the content of cyanidin-3-O-glucoside is little and the content of peonidin-3-O-galactoside chloride is the least. Moreover, the pericarp of bagged 'Pingguoli' was obviously colored, and the anthocyanin content was much more than that of the control group.

**Key words:** 'Pingguoli'; Anthocyanin; Bagging

苹果梨由朝鲜引入我国延边地区,因果大汁多,富含多种矿物质,口感酥脆,能在寒冷地区健康生长,被称为“北方梨中之秀”<sup>[1-2]</sup>。苹果梨是少数几种能大面积着红晕的品种,由于地处环境、管理模式等因素导致自然生长条件下很难大面积着色,通过套袋处理,果实能明显着色<sup>[3-4]</sup>。

果皮色泽是影响商品价值的重要因素,也是评价果实品质的重要指标<sup>[5]</sup>。随着消费观念的改变,红皮梨受到消费者的青睐。目前常见的红梨品种多属于西洋梨,我国红梨品种较少,选育优良的红梨品种是育种工作者的首要任务<sup>[6]</sup>。果皮呈现红色是由于成熟期果皮中花色苷的积累<sup>[7]</sup>。

花色苷是大多数蔬菜和水果中含有的最丰富的酚类化合物,具有水溶性,可以使植物呈现多

种颜色,是许多水果和蔬菜红色、蓝色和紫色的主要成分<sup>[8]</sup>。花色苷不仅颜色诱人,而且具有良好的保健功能和药用价值<sup>[9]</sup>。目前花色苷在食品添加剂和药品的基础研究上取得了一些成果<sup>[10]</sup>,但还存在其稳定性较差,容易褪色,加工易分解等一系列问题<sup>[11]</sup>。常见提取花色苷的方法有:有机溶剂浸提法、超声波辅助浸提法和酶法提取等<sup>[12]</sup>。在花色苷定性与定量研究中,比较常见的测定方法有高效液相色谱法(HPLC)<sup>[13]</sup>和液质联用技术(HPLC-ESI-MS<sup>n</sup>)等<sup>[14-15]</sup>。

本试验采用高效液相色谱法,研究套袋苹果梨解袋后果皮花色苷组分及含量变化,旨在明确果皮花色苷组分及含量变化规律,为提高果品品质提供技术支持。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

#### 1.1.1 试 验 仪 器

三洋超低温冰箱(MDF-U3386S)、德国贺默高

收稿日期:2019-09-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31160389)

作者简介:王甜元(1994-),女,在读硕士,研究方向为果树栽培生理。

通讯作者:曲柏宏,男,博士,教授,E-mail: bhqu211@ybu.edu.cn

速离心机(Z36HK)、日立液相色谱仪、雪花制冰机(FM100)、安捷伦 C18 色谱柱(4.6 mm×150 mm)、超声波清洗器(KQ-250B)。

### 1.1.2 试验药品

矢车菊素-3-O-半乳糖苷(Cyanidin 3-O-beta-D-galactoside chloride)、矢车菊素-3-O-葡萄糖苷(Cyanidin-3-O-glucoside chloride)、芍药素-3-O-半乳糖苷(Peonidin-3-O-galactoside chloride)(分析标准品)(上海源叶公司);乙腈(色谱纯)(赛默飞世尔公司);甲醇(色谱纯)(赛默飞世尔公司);甲酸(色谱)(天津科密欧科技有限公司)。

### 1.1.3 植物材料

试验于2018年在吉林省龙井市延边华龙集团绿色果树农场示范基地进行,树龄35年,常规管理。

### 1.1.4 样品处理

选取20株树势相同的苹果梨,于盛花后45天(2018年6月29日)进行套袋处理,纸袋为双层蜡质袋。

解袋处理:9月14日解除外袋,9月15日解除内袋。

取样:于解除内袋后0、1、3、5、7、9、11、13天进行取样,未套袋的果实为对照(CK)。样品和对照各取20个,放入冰盒内,迅速拿回。

样品处理:取回后立刻将梨皮用消毒后的手术刀削取薄片,用锡箔纸包好,放入液氮罐中进行速冻,速冻后放入-80℃冰箱中保存。

## 1.2 试验方法

表1 三种花色苷的线性方程、相关系数

组分	回归方程	相关系数	线性范围( $\mu\text{g/mL}$ )
矢车菊素-3-O-半乳糖苷	$Y=55\ 087X-72\ 388$	0.999 5	0.78 ~ 50
矢车菊素-3-O-葡萄糖苷	$Y=73\ 346X-85\ 964$	0.999 5	0.78 ~ 50
芍药素-3-O-半乳糖苷	$Y=90\ 877X-64\ 509$	0.999 8	0.78 ~ 50

### 1.2.3 样品溶液的配制

花色苷的提取方法参考肖长城<sup>[16]</sup>的方法并改进,取1 g梨皮,液氮研磨后,用体积分数为1%的盐酸甲醇10 mL浸提过夜,超声波振荡20 min,5℃下高速离心5 min后提取上清液,并定容到10 mL,过45 $\mu\text{m}$ 滤膜,放入进样瓶,准备进样。

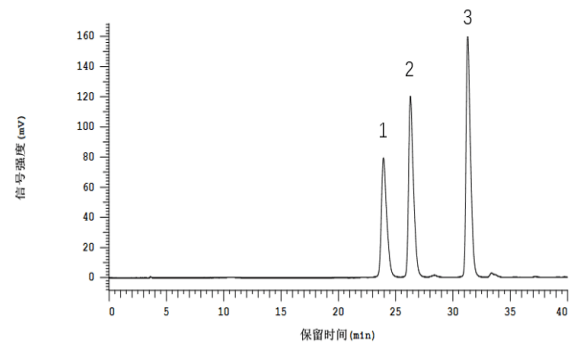
## 2 结果与分析

### 2.1 样品检测

按照上述方法制备样本溶液并进行检测,如

### 1.2.1 色谱条件

日立色谱仪 Primaide 系统;色谱柱 ZORBAX SB-C18(4.6 mm×150 mm);流动相 A(甲酸:乙腈:水体积=100:450:450),流动相 B:10%甲酸水溶液;进样量 15 $\mu\text{L}$ ;流速 0.2 mL/min;检测波长 500 nm;检测时间 40 min;柱温 30℃。具体洗脱程序为 0~10 min,5%~10% A;10~22 min,10%~20% A;22~35 min,20%~35% A;35~40 min,35%~5% A。最终确立分离效果好,出峰面积最大,峰型最优的色谱条件(见图1)。



1-矢车菊素-3-O-半乳糖苷;2-矢车菊素-3-O-葡萄糖苷;3-芍药素-3-O-半乳糖苷

图1 三种花色苷的色谱图

### 1.2.2 标准曲线的绘制

取1 mg标准品,配制成50 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准品,并稀释成所需浓度的混合标准品。以浓度为X轴,对应峰面积为Y轴,画出标准曲线后得到的方程见表1。

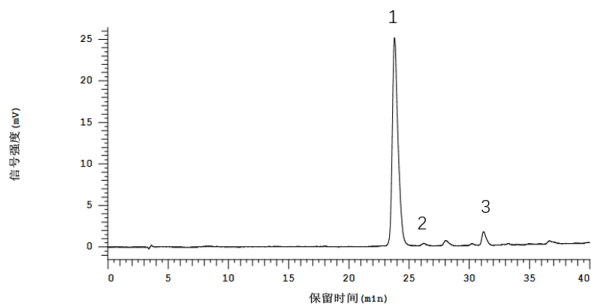
图2所示,苹果梨果皮中三种花色苷分离良好。

## 2.2 苹果梨花色苷含量

### 2.2.1 矢车菊素-3-O-半乳糖苷

由图3可知,解袋时套袋果实矢车菊素-3-O-半乳糖苷含量低于未套袋果实,解袋后苹果梨果皮中矢车菊素-3-O-半乳糖苷开始升高,前5天未套袋果实矢车菊素-3-O-半乳糖苷含量高于套袋果实,第7天开始套袋果矢车菊素-3-O-半乳糖苷含量快速升高,第13天时套袋果实矢车菊素-3-O-半乳糖苷含量是未套袋果的8倍。未套

袋果实矢车菊素-3-O-半乳糖苷含量在此期间有少量增加。说明套袋处理能明显增加矢车菊素-3-O-半乳糖苷含量。



1-矢车菊素-3-O-半乳糖苷;2-矢车菊素-3-O-葡萄糖苷  
3-芍药素-3-O-半乳糖苷

图2 样品花色苷的色谱图

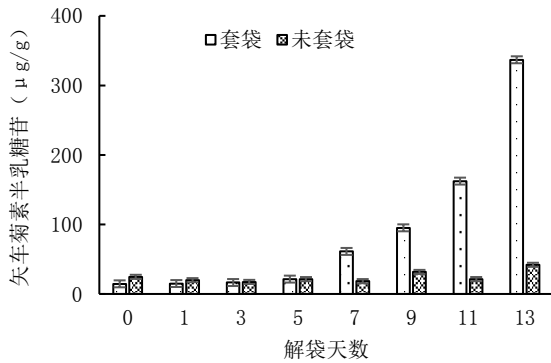


图3 解袋后苹果梨果皮中矢车菊素-3-O-半乳糖苷含量变化

### 2.2.2 矢车菊素-3-O-葡萄糖苷

由图4可知,解袋后未套袋果矢车菊素-3-O-葡萄糖苷没有明显变化;套袋果解袋前2天未检测出矢车菊素-3-O-葡萄糖苷,解袋后第3天矢车菊素-3-O-葡萄糖苷含量开始升高,到解袋后第13天套袋果矢车菊素-3-O-葡萄糖苷含量高于未套袋果,但含量相差不大。

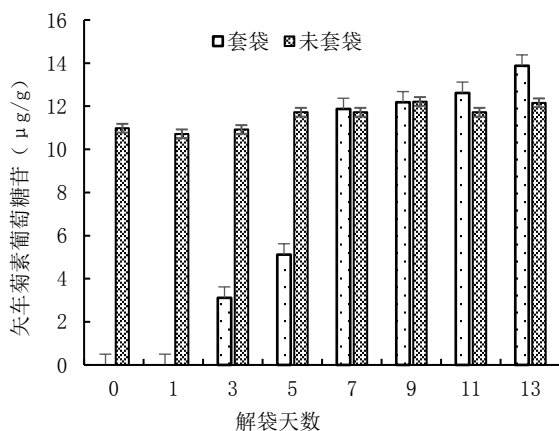


图4 解袋后苹果梨果皮中矢车菊素-3-O-葡萄糖苷含量变化

### 2.2.3 芍药素-3-O-半乳糖苷

由图5可知,解袋当天套袋果和未套袋果芍药素-3-O-半乳糖苷含量无明显差异,但解袋后套袋果芍药素-3-O-半乳糖苷含量增加,而未套袋果芍药素-3-O-半乳糖苷含量没有明显变化。在解袋后第13天套袋果实芍药素-3-O-半乳糖苷含量为未套袋果实的2倍。

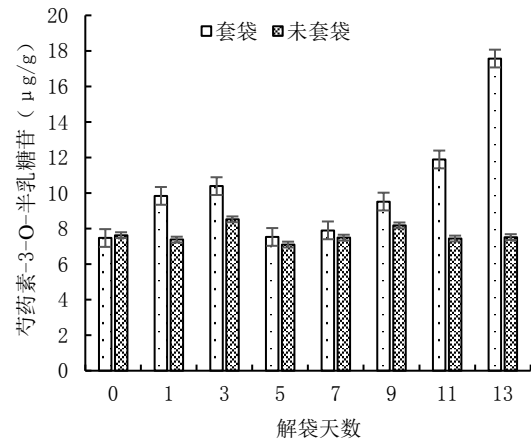


图5 解袋后苹果梨果皮中芍药素-3-O-半乳糖苷含量变化

## 3 结论与讨论

花色苷是经由苯丙氨酸代谢而产生的一类类黄酮化合物,由于其不稳定性可以通过糖苷化、甲基化、羟基化、酰基化等形成多种花色苷<sup>[17-18]</sup>。不同科属的果实所含有的花色苷不同。苹果果皮中矢车菊-3-O-半乳糖苷含量最多;蓝莓中花色苷种类有20多种,不同品种花色苷种类不同,飞燕草素和锦葵素色素含量最多<sup>[19-20]</sup>;柑橘类不同种类花色苷组分不同,血橙中矢车菊素-3-O-葡萄糖苷含量最多<sup>[21]</sup>;"天仙红"桃主要含有矢车菊素-3-葡萄糖苷<sup>[22]</sup>。研究表明果皮色泽不同,所含组分比例也不同。崔彦等对不同色泽的苹果进行检测发现:嘎啦、乔纳金和首红等鲜红品种中矢车菊-3-半乳糖苷含量较高,而红富士、玫瑰红和艳红等表皮暗红的含有矢车菊素-7-阿拉伯糖苷较高<sup>[23]</sup>。肖长城对37种红皮梨花色苷进行检测,发现白梨、秋子梨、西洋梨和新疆梨主要成分为矢车菊素-3-半乳糖苷和芍药素-3-半乳糖苷,而砂梨以矢车菊素-3-半乳糖苷和矢车菊素-3-葡萄糖苷为主<sup>[24]</sup>。

为了弄清楚苹果梨花色苷主要组分及其变化规律,采用高效液相色谱法成功测量出苹果梨皮中三种花色苷:矢车菊素-3-O-半乳糖苷、矢车菊素-3-O-葡萄糖苷、芍药素-3-O-半乳糖苷。结果

表明苹果梨果皮中矢车菊素-3-O-半乳糖苷是苹果梨花色苷的主要组成部分,矢车菊素-3-O-葡萄糖苷、芍药素-3-O-葡萄糖苷是次要组分,这与肖长城<sup>[16]</sup>测定结果一致。表明苹果梨着色模式可能与白梨、秋子梨、西洋梨、新疆梨相似。

套袋技术是由日本引进而来,随后在我国广泛应用。通过套袋处理,可以显著提高果实外观品质<sup>[25-26]</sup>。果实呈现良好色泽,通常口感更佳、营养丰富,能获得更好的收益<sup>[27]</sup>。通过套袋处理,能有效调节果实色泽,可以分成以下两步:第一步幼果期套袋减弱花色苷生成,第二步果实着色期解袋促进其快速产生。试验中解袋前对照果花色苷含量大于套袋的果实,说明套袋能明显抑制果实花色苷的生成;在解袋5天后苹果梨果皮的花色苷含量升高,说明解袋以后果实因为某种刺激能在短时间内合成大量花色苷,其中启动的机制还有待研究。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 曲柏宏,金香兰,陈艳秋,等.梨属种质资源的RAPD分析[J].园艺学报,2001(5):460-462.
- [ 2 ] 陈艳秋,曲柏宏,牛广才,等.苹果梨果实矿物质元素含量及其品质效应的研究[J].吉林农业科学,2000(6):44-48.
- [ 3 ] 程存刚,刘凤之,魏长存,等.套袋对富士苹果果皮叶绿素和花青苷含量的影响[J].中国果树,2002(4):11-12.
- [ 4 ] Chunhui Huang, Bo Yu, Yuanwen Teng, et al. Effects of fruit bagging on coloring and related physiology, and qualities of red Chinese sand pears during fruit maturation[J]. Scientia Horticulturae, 2009, 121(2): 149-158.
- [ 5 ] 李玉阔,齐秀娟,林苗苗,等.套袋对2种类型红肉猕猴桃果实着色的影响[J].果树学报,2016,33(12):1492-1501.
- [ 6 ] Bingyan Liu, Liang Wang, Shouming Wang, et al. Transcriptomic analysis of bagging-treated 'Pingguo' pear shows that MYB4-like1, MYB4-like2, MYB1R1 and WDR involved in anthocyanin biosynthesis are up-regulated in fruit peels in response to light[J]. Scientia Horticulturae, 2019, 244: 428-434.
- [ 7 ] 张东,滕元文.红梨资源及其果实着色机制研究进展[J].果树学报,2011,28(3):485-492.
- [ 8 ] 陈凯丽.葡萄风信子MYB和bHLH转录因子对花青苷合成的调控研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2017.
- [ 9 ] Jiang Wen, Zhou Xiaohua. Hydrolysis of radish anthocyanins to enhance the antioxidant and antiproliferative capacities[J]. Food chemistry, 2019, 294: 477-485.
- [ 10 ] Jakub Fibigr, Dalibor Šatínský, Petr Solich. A UHPLC method for the rapid separation and quantification of anthocyanins in acai berry and dry blueberry extracts[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2017, 143: 204-213.
- [ 11 ] 由璐,隋茜茜,赵艳雪,等.花色苷分子结构修饰及其生理活性研究进展[J].食品科学,2019,40(11):351-359.
- [ 12 ] 孙侨治,李兴国,马丛菲,等.红树莓花色苷的提取与鉴定[J].北方园艺,2019(10):113-122.
- [ 13 ] 李亚东,孟凡丽,郑毅男,等.不同基因型越橘果实中4种花色苷含量的研究[J].园艺学报,2004(3):367-368.
- [ 14 ] 魏秀清,许玲,章希娟,等.莲雾花色苷组分鉴定及其稳定性和抗氧化性[J].果树学报,2019,36(2):203-211.
- [ 15 ] 宋杨,冀晓昊,刘红弟,等.越橘果实花色苷含量及其抗氧化能力研究[J].中国果树,2018(6):40-43.
- [ 16 ] 肖长城,李甲明,姚改芳,等.不同红梨品种果皮中花色素苷组分及含量特征分析[J].南京农业大学学报,2014,37(4):60-66.
- [ 17 ] 曹婷,刘艳艳,朱明,等.'夏黑'葡萄花色苷定性检测及组成成分分析[J].中国农学通报,2019,35(20):138-142.
- [ 18 ] 刘玉莲.不同色泽类型苹果着色期糖酸变化及花青苷合成特性研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2013.
- [ 19 ] 孙莹.蓝莓花青苷合成及对生长调节剂的响应[D].北京:北京林业大学,2013.
- [ 20 ] 刘彩芬,秦公伟,韩豪,等.UPLC-MS/MS分析不同品种蓝莓中的花青苷[J].中国实验方剂学杂志,2018,24(21):62-68.
- [ 21 ] 陈嘉景,彭昭欣,石梅艳,等.柑橘中类黄酮的组成与代谢研究进展[J].园艺学报,2016,43(2):384-400.
- [ 22 ] 王露,孙双勋,邵焯丹,等.红肉桃花色苷的提取纯化及稳定性研究[J].食品工业科技,2014,35(24):113-117,122.
- [ 23 ] 崔彦,束怀瑞.红色苹果花青苷的组成[J].山东农业大学学报(自然科学版),2000(3):309-310.
- [ 24 ] 肖长城.红梨果皮花色素苷组成特征及着色生理基础研究[D].南京:南京农业大学,2012.
- [ 25 ] 赵明新,孙文泰,王伟,等.套袋对'黄冠'梨果实品质的影响[J].中国果树,2016(1):19-22.
- [ 26 ] 李海飞,聂继云,徐国锋,等.套袋与不套袋对苹果食用安全性的影响[J].中国果树,2019(4):76-78.
- [ 27 ] Muhammad Shafiq, Zora Singh. Pre-harvest spray application of phenylpropanoids influences accumulation of anthocyanin and flavonoids in 'Cripps Pink' apple skin[J].Scientia Horticulturae, 2018, 233: 141-148.

(责任编辑:刘洪霞)