

苹果果实中糖、酸和花青苷的组分及含量特征分析

刘玉莲¹,车 飞²,王 海¹,陈佰鸿^{1*},陈年来^{3*}

(1. 甘肃农业大学 园艺学院,甘肃 兰州 730070; 2. 四川省开江中学,四川 达州 626250; 3. 甘肃农业大学 资源与环境学院,甘肃 兰州 730070)

摘 要:以‘新红星’、‘粉红女士’、‘澳洲青萍’和‘金冠’为材料,运用高效液相色谱法测定成熟期不同色泽类型果实中糖、酸和花青苷组分及含量,分析不同色泽类型苹果果实中可溶性糖、有机酸和花青苷组成及含量差异。成熟期苹果果实的可溶性糖主要由果糖、葡萄糖、蔗糖、二磷酸尿甘半乳糖(UDP-半乳糖)和山梨醇组成,其中果糖含量最高,其次为蔗糖和葡萄糖;不同品种的果糖百分含量相对稳定,蔗糖和葡萄糖含量变化较大,其所占百分比变异系数分别为 32.03%和 35.46%;4 个苹果品种的果实中,苹果酸含量最高,平均为 85.58%,柠檬酸的含量次之,为 9.89%,所占百分比变异系数为 90.52%,乙酸的含量较低;苹果果皮中含量最多的花青苷为 cy-3-gal,占 95.36%~98.73%;其次为 cy-3-ara,占比 2.58%,但所占百分比变异系数高达 58.53%;cy-3-gul 含量最低,仅在红色品种‘新红星’和‘粉红女士’中被检测到。由此,黄色品种‘金冠’属于高果糖类型,绿色品种‘澳洲青萍’属于低果糖类型;4 个苹果品种积累较多的糖分是果糖和蔗糖,属于果糖/蔗糖积累型;蔗糖、葡萄糖、柠檬酸和 cy-3-ara 可作为区分 4 个品种差异的指标。

关键词:苹果;可溶性糖;有机酸;花青苷

中图分类号:S722.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2016)06-0236-07

Characteristics of the Components and Contents of Soluble Sugars, Organic Acids and Anthocyanins in Apple Fruit

LIU Yu-lian¹, CHE Fei², WANG Hai¹, CHEN Bai-hong^{1*}, CHEN Nian-lai^{3*}

(1. College of Horticulture, Gansu Agricultural University, Langzhou, Gansu 730070, China;

2. Sichuan Kaijiang Middle School, Dazhou, Sichuan 626250, China;

3. College of Resource and Environmental Engineering, Gansu Agricultural University, Langzhou, Gansu 730070, China)

Abstract: Using ‘Starkrimon’, ‘Pink Lady’, ‘Granny Smith’, and ‘Golden Delicious’ as test materials, the composition and components of soluble sugars, organic acids and anthocyanins in the apples with different colors were analyzed by HPLC. Soluble sugars in ripened apples were composed of fructose, glucose, sucrose, sorbitol and UDP-gal, and significant differences in contents were observed among different soluble sugars. Fructose was the most abundant soluble sugar, followed by glucose and sucrose, sorbitol and UDP-gal contents were low. The fructose content was relatively stable in different cultivars, the contents of glucose and sucrose varied significantly with dispersion coefficients of 32.03% and 35.46%. Five organic acids, oxalic acid, citric acid, malic acid, succinic acid and acetic acid were also found in the apples of 4 cultivars. The content of malic acid was the highest, with an average content of 85.58%, followed by succinic acid, with an average content of 9.89%, dispersion coefficient was 90.52%. The content of acetic acid was low. Cyanidin 3-galactoside (cy3-gal) was the most abundant anthocyanin, followed by cyanidin 3- arabino-

收稿日期:2016-03-17 修回日期:2016-07-14

基金项目:中国博士后科学基金(2014RCJF008),甘肃省农牧厅科技攻关项目(GPCK2013-2)。

作者简介:刘玉莲,女,讲师,研究方向,苹果遗传育种和品质改良研究。E-mail:yulianliu@126.com

* 通信作者:陈佰鸿,男,教授,研究方向,果树生理与生物技术,E-mail:bhch@gsau.edu.cn;

陈年来,男,教授,研究方向,植物生理生态,E-mail:chennl@gsau.edu.cn

side (cy-3-ara), in the peels of 4 cultivars. But the dispersion coefficient of cy-3-ara was the highest, in which the content difference was remarkable. ‘Golden Delicious’ belonged to high glucose type apple, while ‘Granny Smith’ was low glucose type apple. Glucose and sucrose could be main factors to distinguish the differences among 4 cultivars. Otherwise, higher fructose and sucrose were identified in 4 cultivars, so they belonged to fructose/sucrose type.

Key words: apple; soluble sugar; organic acid; anthocyanins

糖、酸是决定苹果果实风味的关键因素,也是类胡萝卜素、花青苷等色素合成的基础原料,它们还参与新陈代谢、能量供给,并在花青苷的生物合成中起着信号分子的作用。苹果属于己糖积累型,果实中含量较高的可溶性糖多为己糖,主要为果糖、蔗糖和葡萄糖 3 种可溶性糖^[1],苹果果实中含有少量的山梨醇^[2-3],还含有 UDP-半乳糖^[4],微量的木糖醇、木糖、麦芽糖、麦芽糖醇、核糖、肌醇等^[5]。糖在花青苷的合成过程中既是花青苷合成的前体物质^[6],也是调节其合成的信号物质,起着不可或缺的作用^[7]。苹果中的有机酸含量也是评价果实品质的重要指标之一。苹果中有机酸的主要成分为苹果酸,约占 84%^[8]。苹果果实中还含有琥珀酸、柠檬酸、酒石酸、草酸和乙酸等多种有机酸^[9]。有机酸也与花青苷的合成关系密切,花青苷在 $\text{pH} \leq 3$ 的酸性条件下稳定,其颜色会随着 pH 值的变化而变化,并且有机酸也是花青苷形成的底物之一。

果实糖酸含量及果皮色泽是苹果主要的经济性状,也是育种工作主要的评价指标之一^[10]。目前杂交育种依然是苹果育种所采用的主要方式^[11]。正确的选择亲本和提高育种的预见性对育种工作的顺利进行起着至关重要的作用。本研究选择不同颜色 4 个品种为研究对象,分析其可溶性糖和有机酸组分、含量以及品种间的含量变化和分布特征,为苹果品质评价和色泽育种的亲本选择提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

试验于 2013 和 2014 年进行,材料为 5 年生的深红色品种‘新红星’、红色品种‘粉红女士’、黄色品种‘金冠’及绿色品种‘澳洲青苹’,中间砧和基砧分别为 M26 和新疆野苹果 (*Malus sieversii*),取自陕西省渭南市白水苹果试验站(海拔 850 m,年均温 11.4 °C,年日照时数 2 397.3 h,试验站气象站自测数据)。每个品种选取生长状况和果实负载量较一致的 9 株树。4 个品种在盛花期后 35 d 套优质双层三色纸袋(陕西鸿泰公司);脱袋时按成熟期分为 2 组,‘新红星’和‘金冠’于盛花期后 135 d 脱袋,盛花期后 150 d 采收,‘粉红女士’和‘澳洲青萍’于盛花

期后 150 d 脱袋,盛花期后 175 d 采收。采样时在不同品种的树体相同部位随机选取 10 个均匀一致的果实作混合样品,重复 4 次。

1.2 仪器与设备

Waters 1525 高效液相色谱仪,配 Breeze 数据处理系统,1525 型高精度二元高压梯度泵(美国 Waters 公司),2707 型自动进样器(美国 Waters 公司);可溶性糖测定用 2414 示差折光检测器(美国 Waters 公司),Sugar Pak TM I(6.5 mm×300 mm)柱(美国 Waters 公司)以及外加保护柱 Sugar-Pak TM II;有机酸测定用 2998 光电二极管阵列检测器(美国 Waters 公司),IC PAKTM ION Exclusion (7.8 mm×300 mm)色谱柱及 IC PAKTM ION Exclusion Insert 保护柱芯;Diamondsil C18(250 mm×4.6 mm, 5 μm)、外加保护柱 XBridge Shield RP18(4.6 mm×20 mm, 5 μm , 迪马公司);Milli-Q Reference 超纯水系统制备(美国 Millipore 公司);离心机 Eppendorf 5804R(德国 Eppendorf 公司)。

1.3 糖的提取及组分和含量测定

精确称取果实混合样品 5.00 g,参照刘玉莲^[12]的方法进行糖类的提取以及样品测定前处理。高效液相色谱仪分析条件为:柱温 80 °C,流动相:超纯水,检测池温度 35 °C,流速 0.60 mL·min⁻¹,进样量为 10 μL ,将处理后的样品溶液进行液相色谱分析。果糖、葡萄糖、蔗糖、UDP-半乳糖和山梨醇标样均为美国 Sigma 产品,用超纯水分别制备成 0.05、0.10、0.20、0.80 mg·mL⁻¹ 与 1.00 mg·mL⁻¹ 的混标溶液,取各浓度的混标溶液进行液相色谱分析后绘制标准曲线。采用外标法进行样品糖含量的确定。

1.4 有机酸提取及组分含量测定

有机酸提取方法与可溶性糖提取方法相同,提取液经 0.45 μm 滤膜过滤,滤液置于 2 mL 的进样瓶中,待测。高效液相色谱仪分析条件为:柱温 50 °C;流动相:0.01 mol·L⁻¹ H₂SO₄;流速为 0.5 mL·min⁻¹;检测波长为 210 nm,进样 10 μL 。苹果酸、琥珀酸、酒石酸、柠檬酸标样均为美国 Sigma 产品,用超纯水分别制备成 1.000、0.800、0.400、0.200、0.08、0.04、0.008、0.004、0.002 mg·mL⁻¹

与 $0.001\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的系列混合标准溶液。将系列混合标准溶液经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤(与样品的处理条件保持相同)到 2 mL 进样瓶中,进样后以峰面积(X)对浓度(Y)求回归方程和相关系数。将处理后的样品提取液进行液相色谱分析,进样量为 $10\text{ }\mu\text{L}$,采用外标法定量。

1.5 花青苷的提取及组分和含量测定

参照刘玉莲^[12]的方法进行试验样品的提取处理和测定。

1.6 数据处理

所有数据采用 Excel 2007 和 SPSS 17.0 软件进行处理。利用单因素方差分析(ANOVA)进行差异显著性比较。

2 结果与分析

2.1 果实可溶性糖组分、含量特点及组成比例

4 个不同色泽类型苹果品种果实中均检测出果糖、葡萄糖、蔗糖、山梨醇和 UDP-半乳糖等 5 种可溶性糖(图 1),其中果糖含量最高,葡萄糖和蔗糖的含量次之,山梨醇和 UDP-半乳糖含量最低(表 1)。品种

之间所含可溶性糖的种类相同但含量有所差异。

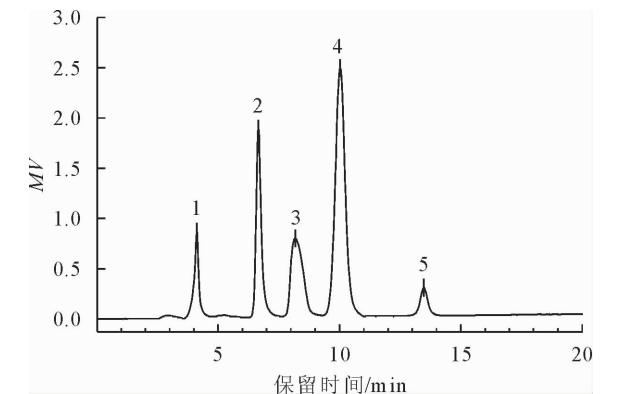
黄色品种‘金冠’的果糖含量最高,2013 和 2014 年分别为 $74.23\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (鲜重)和 $71.75\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,显著高于其他 3 个品种;深红色品种‘新红星’的果糖含量次之;红色品种‘粉红女士’和绿色品种‘澳洲青萍’的果糖含量最低,且 2 个品种之间果糖的含量无显著差异。‘新红星’在 4 个苹果品种中葡萄糖的含量最高,2013 和 2014 年分别为 $25.42\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $24.92\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;‘金冠’的葡萄糖含量次之;‘粉红女士’的葡萄糖含量最低,2013 和 2014 年分别为 $11.55\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $9.77\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。‘粉红女士’的蔗糖含量显著高于其他 3 个品种,2013 和 2014 年分别为 $48.69\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $50.66\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,比其他 3 个品种的蔗糖含量高 $1.5\sim 2$ 倍。‘新红星’和‘澳洲青萍’的蔗糖含量最低。山梨醇和 UDP-半乳糖为果实中含量较低的可溶性糖类。‘粉红女士’和‘金冠’的山梨醇含量显著高于‘新红星’和‘澳洲青萍’;‘粉红女士’的 UDP-半乳糖含量最低,2013 和 2014 年分别为 $3.52\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $3.43\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

表 1 不同品种苹果果实中可溶性的糖含量

Table 1 Components and contents of soluble sugars in apple fruit

品种	年份/年	果糖 /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	葡萄糖 /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	蔗糖 /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	山梨醇 /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	UDP-半乳糖 /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
新红星	2013	$64.96\pm 3.19\text{b}$	$25.42\pm 3.68\text{d}$	$27.02\pm 1.41\text{dc}$	$3.49\pm 0.86\text{ab}$	$3.52\pm 0.14\text{c}$
	2014	$62.23\pm 3.65\text{b}$	$24.92\pm 1.94\text{d}$	$26.03\pm 1.85\text{d}$	$2.74\pm 0.59\text{a}$	$3.43\pm 0.13\text{c}$
粉红女士	2013	$54.23\pm 1.49\text{a}$	$11.55\pm 1.85\text{a}$	$48.69\pm 2.53\text{a}$	$6.50\pm 1.05\text{e}$	$5.27\pm 0.32\text{a}$
	2014	$53.87\pm 3.82\text{a}$	$9.77\pm 1.46\text{a}$	$50.66\pm 1.92\text{a}$	$5.99\pm 1.01\text{de}$	$5.11\pm 0.12\text{a}$
金冠	2013	$74.23\pm 2.15\text{c}$	$21.12\pm 2.42\text{c}$	$29.06\pm 1.92\text{bc}$	$4.92\pm 0.84\text{cd}$	$4.73\pm 0.13\text{d}$
	2014	$71.75\pm 1.32\text{c}$	$22.02\pm 1.41\text{c}$	$30.38\pm 1.06\text{b}$	$5.46\pm 0.62\text{ed}$	$4.34\pm 0.21\text{d}$
澳洲青萍	2013	$53.64\pm 2.83\text{a}$	$18.87\pm 1.89\text{b}$	$28.38\pm 2.05\text{c}$	$4.10\pm 0.64\text{bc}$	$5.18\pm 0.12\text{b}$
	2014	$51.42\pm 3.94\text{a}$	$16.67\pm 1.95\text{b}$	$27.37\pm 1.66\text{dc}$	$3.89\pm 0.54\text{abc}$	$5.08\pm 0.11\text{b}$

注:数据为 4 次测定值的平均值±标准差,显著性分析在 $P\leq 0.05$ 水平,下同。



注:1 UDP-半乳糖;2 蔗糖;3 葡萄糖;4 果糖;5 山梨醇

图 1 ‘新红星’果实中可溶性糖高效液相图

Fig.1 HPLC chromatogram of soluble sugars in ‘Starkrimon’
不同色泽类型苹果果实中,各种可溶性糖的组成比例存在较大差别(图 2)。其中,果糖含量比例

最高,占总糖的 $42.96\%\sim 54.85\%$,平均为 49.51% ,变异系数为 10.52% 。蔗糖的含量次之,占总糖的 $21.82\%\sim 40.39\%$,平均含量为 27.41% ,变异系数为 32.03% 。葡萄糖含量比例低于果糖和蔗糖为 $7.80\%\sim 20.67\%$,平均含量为 15.45% ,变异系数为 35.46% 。山梨醇和 UDP-半乳糖的含量比例最低,变异系数均低于葡萄糖糖和蔗糖。

2.2 不同色泽类型果实有机酸组成、含量特点及组成比例

4 个苹果品种果实中均检测出草酸、柠檬酸、苹果酸、琥珀酸和乙酸等 5 种有机酸(图 3)。各品种所含有机酸种类相同,但其组成比例存在较大差异,其中苹果酸的含量最高,琥珀酸含量次之,草酸、柠檬酸含量较少,乙酸含量最低(表 2)。

深红色品种‘新红星’苹果酸含量最低,2013 年

和 2014 年分别为 4.951 mg · g⁻¹ 和 4.913 mg · g⁻¹,其他 3 个品种苹果酸含量在 8.539~10.486 mg · g⁻¹ 之间,约为‘新红星’果实苹果酸含量的 2 倍。琥珀酸是苹果中含量较多的有机酸,其含量仅次于苹果酸,而高于其他 3 种有机酸。深红色品种‘新红星’的琥珀酸含量最高,2013 年和 2014 年分别为 1.492 mg · g⁻¹ 和 1.515 mg · g⁻¹。含量是其他 3 个品种的 2~3 倍。4 个品种中草酸含量有所差异,绿色品种‘澳洲青萍’果实中草酸含量最高,2013 年和 2014 年分别为 0.015 mg · g⁻¹ 和 0.016 mg · g⁻¹。‘新红星’的草酸含量次之,‘金冠’的含量最低。草酸和柠檬酸含量显著低于苹果酸和琥珀酸。黄色品种‘金冠’果实中柠檬酸的含量显著高于其他品种,‘粉红女士’柠檬酸含量次之,‘新红星’和‘澳洲青萍’的柠檬酸含量差异不显著。乙酸是 4 个品种果实中含量最低的有机酸,且 4 个品种的含量差异不显著。

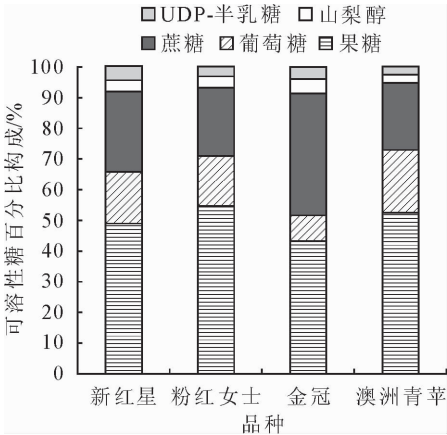
在所检测出的 5 种有机酸中,苹果酸所占比例最高,4 个品种平均百分比为 85.58%,变异系数为 9.96%。‘新红星’苹果酸含量比例最低,占总酸的 75.84%(图 4)。其他 3 个品种苹果酸占总酸的百分比在 92.93%~95.25%之间。琥珀酸占总酸的平均比例为 9.89%,其中‘新红星’的琥珀酸占总酸的比例最高为 23.22%,其他 3 个品种的比例为 4.04%~6.36%,4 个品种的琥珀酸含量比例差异显著,变异系数高达 90.52%。其他 3 种酸占总酸的比例均较低,3 种酸所占比例之和约为 0.5%。

表 2 不同品种苹果果实中有机酸的含量

Table 2 Components and contents of organic acids in different apples						
品种	年份	草酸 /(mg · g ⁻¹)	柠檬酸 /(mg · g ⁻¹)	苹果酸 /(mg · g ⁻¹)	琥珀酸 /(mg · g ⁻¹)	乙酸 /(mg · g ⁻¹)
新红星	2013	0.014±0.002c	0.012±0.003a	4.951±0.34a	1.492±0.678e	0.005±0.0005a
	2014	0.013±0.001c	0.011±0.005a	4.913±0.22a	1.515±0.423e	0.005±0.0005a
粉红女士	2013	0.012±0.001bc	0.022±0.002b	10.486±1.12c	0.410±0.03a	0.005±0.0004a
	2014	0.009±0.0015a	0.031±0.004c	10.454±0.69c	0.473±0.05ab	0.006±0.0003a
金冠	2013	0.009±0.0038a	0.066±0.006d	8.810±0.65b	0.503±0.036b	0.008±0.0007b
	2014	0.011±0.0015ab	0.071±0.008e	9.532±0.71bc	0.591±0.042c	0.008±0.0004b
澳洲青萍	2013	0.015±0.0011d	0.015±0.003a	8.539±1.31b	0.621±0.043cd	0.006±0.0006a
	2014	0.016±0.0021d	0.016±0.004a	9.721±0.52bc	0.683±0.021d	0.006±0.0003a

2.3 果实花青苷组分与含量特点

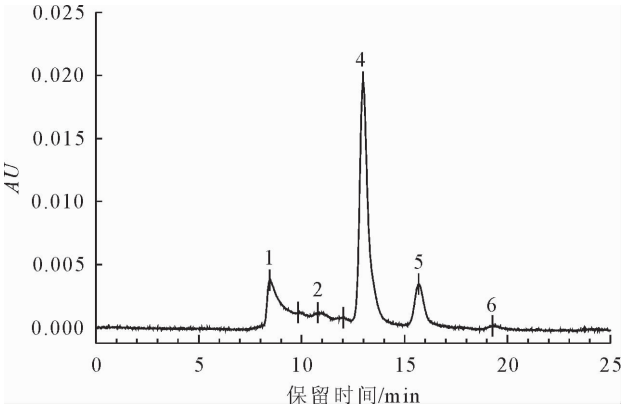
不同色泽类型苹果果皮中所含花青苷种类有所差异(图 5)。“新红星”和“粉红女士”果皮中检测出 3 种花青苷,分别为矢车菊素-3-半乳糖苷(cy-3-gal)、矢车菊素-3-阿拉伯糖(cy-3-ara)和矢车菊素-3-葡萄糖苷(cy-3-glu)。“澳洲青萍”和“金冠”检测出 2 种花青苷,分别为 cy-3-gal、和 cy-3-ara。苹果果皮中各种花青苷含量差异显著,cy-3-gal 含量最高,cy-



注:数据为 2013 年和 2014 年各可溶性糖含量百分比的平均值。

图 2 不同品种苹果果实中可溶性的糖百分比构成

Fig. 2 The structure of soluble sugars percentage in the apples of different cultivars



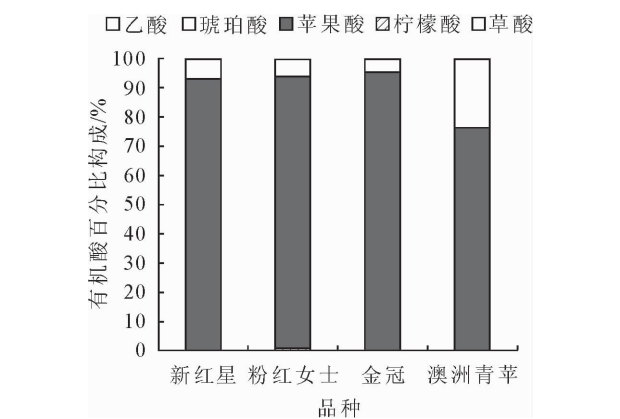
注:峰 1 为草酸、2 为柠檬酸、4 为苹果酸、5 为琥珀酸、6 为乙酸

图 3 ‘新红星’果实中有机酸高效液相色谱图

Fig. 3 HPLC separation of the organic acid in ‘Starkrimon’

3-ara 含量次之,cy-3-gul 含量最低。4 个品种中红色品种‘新红星’果皮中的 cy-3-gal 含量最高,两年分别为 95.121 和 98.483 mg · 100 g⁻¹,黄色品种‘金冠’cy-3-gal 含量最低,两年分别为 20.222 和 18.391 mg · 100g⁻¹;红色品种‘新红星’果皮中 cy-3-ara 含量最高,‘澳洲青萍’和‘金冠’cy-3-ara 含量最低。不同年份的‘粉红女士’和‘澳洲青萍’果皮中 cy-3-gal 含量存在显著差异,尤其是‘澳洲青萍’,2013 年

和 2014 年的含量相差 $7.78\text{ mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ 。说明‘粉红女士’和‘澳洲青苹’较其他 2 个品种的着色更易受气候条件的影响,尤其是‘澳洲青苹’。



注:图中数据为 2013 年和 2014 年各有机酸含量百分比的平均值。

图 4 不同品种苹果果实中有机酸百分比构成

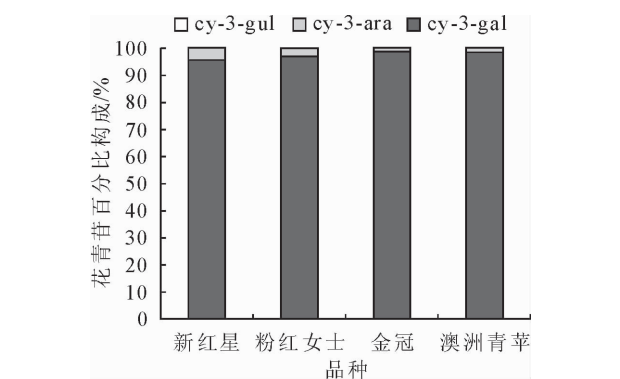
Fig. 4 The structure of organic acids percentage in different cultivars

表 3 不同品种苹果果皮中花青苷的含量

Table 3 Components and contents of anthocyanin in different apples

品种	年份	矢车菊素-3-半乳糖苷 /(mg·100g ⁻¹)	矢车菊素-3-半乳糖苷 /(mg·100g ⁻¹)	矢车菊素-3-半乳糖苷 /(mg·100g ⁻¹)
新红星	2013	95.121±1.814a	0.075±0.006a	4.553±0.312a
	2014	98.483±1.836a	0.055±0.005bc	4.882±0.245b
粉红女士	2013	71.660±1.182b	0.067±0.006ab	2.291±0.246c
	2014	68.012±1.524c	0.048±0.006c	1.892±0.087d
金冠	2013	20.222±1.717f	—	0.265±0.023e
	2014	18.391±0.773f	—	0.247±0.024e
澳洲青苹	2013	30.924±1.433d	—	0.431±0.025e
	2014	23.042±1.331e	—	0.414±0.023e

注:数据为 4 次测定值的平均值±标准差,一为未检测到,显著性分析在 $P\leq 0.05$ 水平。



注:图中各值为 2013 年和 2014 年各有机酸含量百分比的平均值。

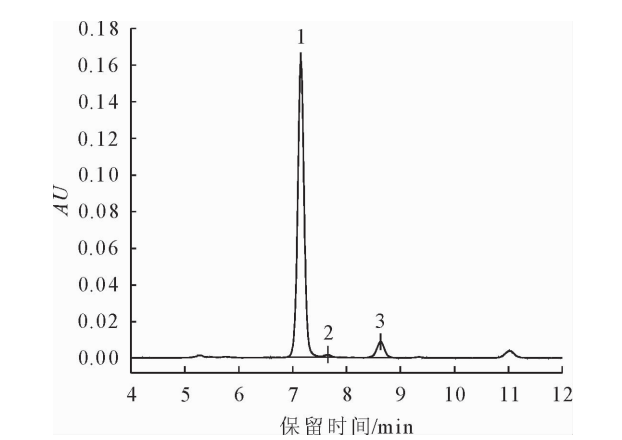
图 6 不同品种苹果果实中花青苷百分比构成

Fig. 6 The structure of organic acids percentage in different cultivars

2.58%，变异系数高达 58.53%。‘新红星’的 cy-3-ara 占总花青苷的比例最高为 4.59%，‘粉红女士’的 cy-3-ara 占总花青苷比例为 2.90%，其他 2 个品种的比例较低在 0.05%~0.09% 之间(图 6)。

2.4 可溶性糖、有机酸与花青苷的相关性分析

对 4 个不同色泽类型苹果果皮中的主要花青苷



注:峰 1. 矢车菊素-3-半乳糖苷;2. 矢车菊素-3-葡萄糖苷;3. 矢车菊素-3-阿拉伯糖苷。

图 5 ‘新红星’果皮中花青苷高效液相色谱图

Fig. 5 HPLC separation of the anthocyanins in apple peel

在 3 种花青苷中,cy-3-gal 占总花青苷的比例最高,达到 95.36%~98.73%,平均为 97.38%,变异系数为 1.59%。cy-3-ara 占总酸的平均比例为

cy-3-gla 与可溶性糖及有机酸进行相关性分析,结果显示,cy-3-gla 与果实中几种可溶性糖间均不存在显著的相关性(表 4),但蔗糖的相关系数明显高于其他可溶性糖,表明果皮中的有机酸与花青苷的相关性较高,其中相关系数最高的是乙酸,达 0.83(表 5)。

表 4 苹果果实中 cy-3-gal 与糖相关性分析

Table 4 Correlation coefficients between cy-3-gal with soluble sugars

品种	花青苷	果糖	葡萄糖	蔗糖	山梨醇	UDP-半乳糖
相关系数	cy3-gal	0.12	0.16	0.56	0.22	0.36

表 5 苹果果皮中 cy-3-gal 与酸相关性分析

Table 5 Correlation coefficients between cy-3-gal with organic acids

品种	花青苷	草酸	柠檬酸	苹果酸	琥珀酸	乙酸
相关系数	cy3-gal	0.06	0.63	0.62	0.70	0.83

3 结论与讨论

3.1 不同品种苹果果实可溶性糖组成特点

不同品种之间果糖的含量比例相对稳定,葡萄糖和蔗糖含量比例差异显著,这与 M. M. Petk-

ovsek^[13]等的研究结果一致。苹果果实中果糖的含量最高,葡萄糖和蔗糖含量次之,山梨醇含量较低^[1,4,14-15],本试验的结果与其一致。本试验中黄色品种‘金冠’果糖含量显著高于其他 3 个品种,‘金冠’苹果果糖含量高于其他红色和绿色品种^[14,16],另一黄色品种‘皮诺瓦’也具有较高的果糖含量^[8],推测黄色苹果品种可能属于高果糖类型。绿色苹果‘澳洲青萍’的果糖含量较其他 3 个品种低,该品种与绿色品种‘绿光’和‘青香蕉’类似,具有低果糖的特点^[8],推测绿色苹果可能属于低果糖类型。‘粉红女士’具有较高的蔗糖含量和较低的葡萄糖含量,与 Y. Z. Zhang^[5]等的研究结果一致。现有苹果主要栽培品种多为红色品种,如国内广泛栽培的‘富士’,而‘富士’中蔗糖和葡萄糖含量并无类似特点^[1,14],因此,较高的蔗糖含量和较低的葡萄糖含量仅为‘粉红女士’的品种特征。

苹果栽培品种属于果糖/葡萄糖积累型^[17],果实总糖水平及果糖与葡萄糖的比值(F/G)对苹果风味及品质会产生较大影响^[18]。本试验 4 个苹果品种以及文献所报道的几个品种中均积累较多的果糖和蔗糖^[9,19],而已有研究得出多数栽培苹果中积累较多的果糖和葡萄糖^[8,20-21],推测苹果果实中的蔗糖和果糖含量因栽培地区和气候条件的改变而发生变化。

3.2 不同苹果果实有机酸组成特点

苹果中含量最多的有机酸为苹果酸,其次为琥珀酸,草酸、乙酸、柠檬酸含量很低,与前人研究结果一致^[4-5,9,20]。‘新红星’的苹果酸含量最低,占总酸的 75.85%,但含有较高的琥珀酸,占总酸 23%,与梁俊^[14]试验结果一致。深红色品种‘红玉’并不具备低苹果酸和高琥珀酸的特点^[9],此特点应为‘新红星’的品种特性。在不同酸度的苹果果实中,果糖在低酸的果实中含量相对较高,在高酸的果实中相对较低^[22],而本试验中‘粉红女士’的苹果酸含量最高,果糖含量较低。为此,果糖在低酸的果实中含量相对较高的结论还需要进一步扩大样本进行验证。

3.3 不同苹果果皮花青苷组成特点

苹果果皮中花青苷种类和含量特征方面的研究鲜见报道。本试验得出,苹果果皮中含量最多的花青苷为 cy-3-gal,与前人的研究结果一致^[23-24],cy-3-gal 所占的百分比为 95.36% ~ 98.73%;其次为 cy-3-ara,平均含量比例为 2.58%,但变异系数高达 58.53%;cy-3-gul 含量最低,仅在红色品种‘新红星’和‘粉红女士’中被检测到。由此可知,不同色泽类型苹果果皮中花青苷含量差异最大的种类为 cy-3-ara,而不是含量最高的 cy-3-gal。

3.4 糖、酸与花青苷的关系

可溶性糖是花青苷合成的前体物质,也是调节其合成的信号物质^[7]。植物体中的可溶性总糖及各可溶性糖组分均与花青苷积累表现出不同程度的相关性^[7,25-27],蔗糖对花青苷的合成有显著的促进作用^[28-29]。本研究表明,不同色泽类型的苹果果皮中含有的主要花青苷 cy-3-gla 与果实中几种可溶性糖均不存在显著的相关性,但蔗糖的相关系数明显高于其他可溶性糖。经遮光处理后的苹果在果皮花青苷迅速形成时期花青苷的积累与蔗糖具有显著的相关性^[13]。由此,果实中糖分对果皮花青苷形成的影响尚不明确,需进一步研究。

酸可以通过调节液泡的 pH 值从而影响花青苷的稳定性,并可通过 pH 值的改变,激活或增加一些酶活性,也可以钝化或降低一些酶的活性,影响花青苷代谢进程^[30]。柠檬酸和苹果酸是苹果果皮花青苷形成的潜在刺激物^[31]。桃果实迅速着色期果肉中有机酸含量降低,果皮有机酸含量则上升^[30]。乙烯处理着色期苹果不仅促进了果皮内花青苷含量的增加,同时也促进了果皮中有机酸的合成^[30]。可见,果皮中花青苷的合成与果肉中有机酸不存在相关性,但可能与与果皮中有机酸关系密切。

参考文献:

[1] 王海波, 李林光, 陈学森, 等. 中早熟苹果品种果实的风味物质和风味品质[J]. 中国农业科学, 2010, 43(11): 2300-2306.
WANG H B, LI L G, CHEN X S, *et al.* Flavor compounds and flavor quality of fruits of mid-season apple cultivars[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2010, 43(11): 2300-2306. (in Chinese)

[2] 郭燕. 几个苹果品种果实糖酸积累及糖代谢相关酶活性变化研究[D]. 杨陵: 西北农林科技大学, 2012.

[3] EISELE T A, DRAKE S R. The partial compositional characteristics of apple juice from 175 apple varieties[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2005, 18 (2/3): 213-221.

[4] LIU Y L, ZHANG X J, ZHAO Z Y. Effects of fruit bagging on anthocyanins, sugars, organic acids and color properties of ‘Granny Smith’ and ‘Golden Delicious’ during fruit maturation[J]. European Food Research and Technology, 2013, 236: 329-339.

[5] ZHANG Y Z, LI P M, CHENG L L. Developmental changes of carbohydrates, organic acids, amino acids, and phenolic compounds in ‘Honeycrisp’ apple flesh [J]. Food Chemistry, 2010, 123 (4): 1013-1018.

[6] BAN Y, KONDO S, UBI B, *et al.* UDP-sugar biosynthetic pathway: contribution to cyanidin 3-galactoside biosynthesis in apple skin [J]. Planta, 2009, 230: 871-881.

[7] SMEEKENS S. Sugar-induced signal transduction in plants [J]. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, 2000, 51: 49-81.

[8] 赵尊行, 孙衍华, 黄化成. 山东苹果中可溶性糖、有机酸的研究

[J]. 山东农业大学学报,1995,26(3):355-360.

ZHAO Z X,SUN Y H,HUANG H C. Research of soluble sugars and organic acids in apples of Shandong [J]. Journal of Shandong Agricultural University, 1995, 26 (3): 355-360. (in Chinese)

[9] 郭燕,梁俊,李敏敏,等. 高效液相色谱法测定苹果果实中的有机酸[J]. 食品科学,2012,33(2):227-230.

GUO Y, LIANG J, LI M M, *et al.* Determination of organic acids in apple fruits by HPLC [J]. Food Science, 2012, 33 (2): 227-230. (in Chinese)

[10] 李猛,任小林,陈小利. 采收期对嘎啦苹果采后品质的影响[J]. 西北林学院学报,2011,26(1):90-94.

LI M, REN X L, CHEN X L. Effects of different harvesting time on fruit postharvest quality of ‘Gala’ apple[J]. Journal of North west Forestry University. 2011, 26 (1): 90-94.

[11] 高华,赵政阳,梁俊,等. 陕西苹果品种发展历史、现状及育种进展[J]. 西北林学院学报 2008,23(1):130-133.

GAO H, ZHAO Z Y, LIANG J, *et al.* Advances in the researches of apple breeding and development in Shaanxi Province [J]. Journal of Northwest Forestry University. 2008, 23 (1): 130-133. (in Chinese)

[12] 刘玉莲,车飞,郭延平,等. 苹果着色期花青苷和糖组分含量变化及关联性[J]. 食品科学. 2013,34(17):47-52.

LIU Y L, CHE F, GUO Y P, *et al.* Correlation between changes in soluble sugars and anthocyanins contents during fruit coloration [J]. Food Science, 2013, 34 (17): 47-52. (in Chinese)

[13] PETKOVSEK M M, STAMPAR F, VEBERIC R. Parameters of inner quality of the apple scab resistant and susceptible apple cultivars (*Malus domestica* Borkh.) [J]. Scientia Horticulturae, 2007, 114 (1): 37-44.

[14] 梁俊,郭燕,刘玉莲,等. 不同品种苹果果实中糖酸组成与含量分析[J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版,2010,39(10):163-170.

LIANG J, GUO Y, LIU Y L, *et al.* Analysis of contents and constituents of sugar and organic acid in different apple cultivars[J]. Journal of Northwest A & F University: Nat. Sci. Ed., 2010, 39 (10): 163-170. (in Chinese)

[15] 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]. 杨陵:西北农林科技大学,2013.

[16] FOURIE P C, HANSMANN C F, OBERHOLZER H M. Sugar content of fresh apples and pears in South Africa [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1991, 39 (11): 1938-1939.

[17] 张艳敏,冯涛,张春雨,等. 新疆野苹果研究进展[J]. 园艺学报,2009,36(3):447-452.

ZHANG Y M, FENG TAO, ZHANG C Y, *et al.* Advances in research of the *Malus sieversii* (Ledeb.) Roem [J]. Acta Horticulturae Sinica, 2009, 36 (3): 447-452. (in Chinese)

[18] 魏建梅,齐秀东,朱向秋,等. 苹果果实糖积累特性与品质形成的关系[J]. 西北植物学报,2009,29(6):1193-1199.

WEI J M, QI X D, ZHU X Q, *et al.* Relationship between the characteristics of sugar accumulation and fruit quality in apple (*Malus domestica* Borkh.) fruit [J]. Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica, 2009, 29 (6): 1193-1199. (in Chinese)

[19] HECKE K, HERBINGER K, VEBERIC R, *et al.* Sugar-, acid- and phenol contents in apple cultivars from organic and integrated fruit cultivation [J]. European journal of clinical nutrition, 2006, 60 (9): 1136-1140.

[20] WU J, GAO H, ZHAO L, *et al.* Chemical compositional characterization of some apple cultivars [J]. Food Chemistry, 2007, 103 (1): 88-93.

[21] 张小燕,陈学森,彭勇,等. 新疆野苹果矿质元素与糖酸组分的遗传多样性[J]. 园艺学报,2008,35(2):277-280.

ZHANG X Y, CHEN X S, PENG Y, *et al.* Genetic diversity of mineral elements, sugar and acid components in *Malus sieversii* (Ldb.) Roem. [J]. Acta Horticulturae Sinica, 2008, 35 (2): 277-280. (in Chinese)

[22] 姚玉新,李明,由春香,等. 苹果果实中苹果酸代谢关键酶与苹果酸和可溶性糖积累的关系[J]. 园艺学报,2010,37(1):1-8.

YAO Y X, LI M, YOU C X, *et al.* Relationship between malic acid metabolism-related key enzymes and accumulation of malic acid as well as the soluble sugars in apple fruit [J]. Acta Horticulturae Sinica, 2010, 37 (1): 1-8. (in Chinese)

[23] MAZZA G, VELIOGLU Y S. Anthocyanins and other phenolic compounds in fruits of red-flesh apples[J]. Food Chemistry, 1992, 43 (2): 113-117.

[24] TAKOS A M, UBI B E, ROBINSON S P, *et al.* Condensed tannin biosynthesis genes are regulated separately from other flavonoid biosynthesis genes in apple fruit skin[J]. Plant Science, 2006, 170 (3): 487-499.

[25] HARA M, OKI K, HOSHINO K, *et al.* Effects of sucrose on anthocyanin production in hypocotyl of two radish (*Raphanus sativus*) varieties [J]. Plant Biotechnology, 2004, 21 (5): 401-405.

[26] 夏静,章镇,吕东,等. 套袋对苹果发育过程中果皮色素及果肉糖含量的影响[J]. 西北植物学报,2010,30(8):1675-1680.

XIA J, ZHANG Z, LYU D, *et al.* Changes of peel pigments and flesh sugar contents in bagging *Malus pumila* during Development Stage[J]. Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica, 2010, 30 (8): 1675-1680. (in Chinese)

[27] 杨少华,王丽,穆春,等. 蔗糖调节拟南芥花青素的生物合成[J]. 中国生物化学与分子生物学报,2011,27(4):364-369.

YANG S H, WANG L, MU C, *et al.* Anthocyanin biosynthesis regulated by sucrose in *arabidopsis thaliana* seedling [J]. Chinese Journal of Biochemistry and Molecular Biology, 2011, 27 (4): 364-369. (in Chinese)

[28] TENG S, KEURENTJES J, BENTSINK L, *et al.* Sucrose-Specific induction of anthocyanin biosynthesis in arabidopsis requires the MYB75/PAP1 gene [J]. Plant Physiology, 2005, 139 (4): 1840 -1852.

[29] SOLFANELLI C, POGGI A, LORETI E, *et al.* Sucrose-specific induction of the anthocyanin biosynthetic pathway in *Arabidopsis* [J]. Plant Physiology, 2006, 140 (2): 637-646.

[30] 杜纪红,桃果实花青苷和糖酸含量变化及其与套袋关系研究[D]. 南京:南京农业大学,2007.

[31] NORO S, KUDO N, KITSUWA T. Differences in sugar and organic acid contents between bagged and unbagged fruits of the yellow apple cultivars, and the effect on development of anthocyanin [J]. Journal of the Japanese Society for Horticultural Science, 1989, 58 (1): 17-24.