

## 百香果皮分级萃取物中多酚轮廓分析及其抗氧化活性物质筛选

么亚妹, 陈奕彤, 田永涛, 刘天悦, 王文蜀

### Analysis of Polyphenol Profiles in Fractional Extracts of Passion Fruit Peels and Screening of Their Antioxidant Active Substances

YAO Yamei, CHEN Yitong, TIAN Yongtao, LIU Tianyue, and WANG Wenshu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023070099>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 百香果果皮多糖提取工艺优化及其抗氧化活性研究

Optimization of Extraction Technology of Polysaccharides from Passion Fruit Peel and Its Antioxidant Activity

食品工业科技. 2020, 41(18): 150-156 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.18.024>

#### 超声辅助柠檬酸提取百香果果皮高酯果胶及其理化性质分析

Optimization of Extraction Technology of High Methoxyl Pectin from Passion Fruit Peel by Ultrasound Assisted with Citric Acid Extraction and Its Physicochemical Properties

食品工业科技. 2021, 42(4): 115-120 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020050086>

#### 百香果果皮总黄酮的超声波辅助提取工艺优化及其性质研究

Optimization of Ultrasonic Wave Assisted-Extraction of Total Flavonoids in Passion Fruit and Their Properties

食品工业科技. 2020, 41(17): 153-160,166 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.17.026>

#### 不同搭架方式百香果营养成分分析及综合评价

Comprehensive Evaluation and Analysis of Passion Fruit in Different Frame Modes

食品工业科技. 2021, 42(21): 33-40 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021010027>

#### 百香果叶总酚的提取工艺优化、抗氧化活性及其抑制 $\alpha$ -葡萄糖苷酶活性

Optimization Extraction Processing, Antioxidant Activity and Inhibition of  $\alpha$ -Glucosidase Activity of Total Polyphenols from Leaves of *Passiflora edulis*

食品工业科技. 2019, 40(20): 223-227,236 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.20.035>

#### 百香果果汁营养特性分析与评价

Analysis and Assessment of Nutritional Components of Passion Fruits Juice

食品工业科技. 2021, 42(9): 347-357 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-2020070352>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

么亚妹, 陈奕彤, 田永涛, 等. 百香果皮分级萃取物中多酚轮廓分析及其抗氧化活性物质筛选 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(1): 18–27. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023070099

YAO Yamei, CHEN Yitong, TIAN Yongtao, et al. Analysis of Polyphenol Profiles in Fractional Extracts of Passion Fruit Peels and Screening of Their Antioxidant Active Substances[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(1): 18–27. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023070099

· 特邀主编专栏—食品中天然产物提取分离、结构表征和生物活性 (客座主编: 杨栩、彭鑫) ·

# 百香果皮分级萃取物中多酚轮廓分析及其 抗氧化活性物质筛选

么亚妹<sup>1,2</sup>, 陈奕彤<sup>2,\*</sup>, 田永涛<sup>2</sup>, 刘天悦<sup>2</sup>, 王文蜀<sup>1,2,\*</sup>

(1. 质谱成像与代谢组学国家民委重点实验室 (中央民族大学), 北京 100081;

2. 中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081)

**摘要:** 为探究不同溶剂对百香果皮多酚的萃取效率, 寻找其中抗氧化活性贡献大的特征多酚。选用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇分级萃取百香果皮乙醇粗提物, 采用分光光度法分别测定其总酚总黄酮含量, 借助超高效液相色谱串联质谱解析各分级萃取物中酚类化合物, 并结合非靶向代谢组学技术筛选差异代谢物并定量。选用 DPPH 自由基清除、ABTS<sup>+</sup> 自由基清除和 Fe<sup>2+</sup> 还原法分析各分级萃取物体外抗氧化活性差异, 通过皮尔逊相关性分析探寻百香果皮中抗氧化活性酚类标志物。结果表明: 各萃取物总酚和总黄酮含量差异显著 ( $P < 0.05$ ), 由大到小依次为乙酸乙酯部位 (EE) > 正丁醇部位 (BE) > 乙醇粗提物 (CE) > 水部位 (WE) > 石油醚部位 (PE)。从 CE 和各分级萃取物中共鉴定出 33 个酚类化合物, CE、EE 和 BE 酚类化合物种类和数量较多。主成分分析 (PCA) 区分了各萃取物的代谢物, 正交偏最小二乘法判别分析 (OPLS-DA) 对羟基苯甲酸、原儿茶酸、异槲皮苷和异荭草苷为差异物。EE 中对羟基苯甲酸 (653.44  $\mu\text{g/g}$ )、异槲皮苷 (2420.64  $\mu\text{g/g}$ ) 和异荭草苷 (113.23  $\mu\text{g/g}$ ) 含量最高, CE 中原儿茶酸 (152.40  $\mu\text{g/g}$ ) 含量最高。百香果皮各分级萃取物体外抗氧化活性差异显著, EE 体外抗氧化能力最强, 是优质的抗氧化剂开发部位。相关性分析结果显示, 总酚和总黄酮是百香果皮抗氧化活性物质基础, 异荭草苷和异槲皮苷是其中的抗氧化活性酚类标志物。研究结果为建立百香果皮相关抗氧化产品质量控制标准及精准开发利用百香果皮酚类化合物资源提供了基础数据。

**关键词:** 百香果皮, 分级萃取, 超高效液相色谱串联质谱技术 (UPLC-MS), 多酚化合物, 主成分分析 (PCA), 抗氧化

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)01-0018-10

本文网刊:

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023070099



## Analysis of Polyphenol Profiles in Fractional Extracts of Passion Fruit Peels and Screening of Their Antioxidant Active Substances

YAO Yamei<sup>1,2</sup>, CHEN Yitong<sup>2,\*</sup>, TIAN Yongtao<sup>2</sup>, LIU Tianyue<sup>2</sup>, WANG Wenshu<sup>1,2,\*</sup>

(1. Key Laboratory of Mass Spectrometry Imaging and Metabolomics (Minzu University of China),

State Ethnic Affairs Commission, Beijing 100081, China;

2. College of Life and Environmental Sciences, Minzu University of China, Beijing 100081, China)

**Abstract:** To investigate the extraction efficiency of polyphenols from passion fruit (*Passiflora edulis* Sims) peel by using different solvents and to identify the characteristic polyphenols with high contribution to antioxidant activity, ethanolic crude extract (CE) was sequentially extracted with petroleum ether (PE), ethyl acetate (EE), n-butanol (BE) and water (WE). The total content of phenolics and flavonoids was then measured by using spectrophotometry. Phenolic compounds

收稿日期: 2023-07-13 +并列第一作者

基金项目: 质谱成像与代谢组学国家民委重点实验室项目 (中央民族大学) (KLMSIM202205)。

作者简介: 么亚妹 (1998-), 女, 硕士, 研究方向: 天然产物研究与开发, E-mail: yaoyamei2020@163.com。

陈奕彤 (2001-), 女, 大学本科, 研究方向: 天然产物研究与开发, E-mail: 20011106@muc.edu.cn。

\* 通信作者: 王文蜀 (1974-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 天然产物研究与开发, E-mail: wangws@muc.edu.cn。

in the extracts were profiled by using ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS), and differential metabolites were screened and quantified by using an untargeted metabolomics approach. Antioxidant activities *in vitro* were assessed through DPPH free radical scavenging, ABTS<sup>+</sup> free radical scavenging and FRAP methods. Furthermore, the phenolic markers of antioxidant activity in the peels were explored through pearson correlation analysis. The results indicated obvious variations in the total phenolic and flavonoid content among the extracts ( $P < 0.05$ ), ranked in descending order as follows: EE>BE>CE>WE>PE. A total of 33 phenolic compounds were identified from both CE and each fractional extract, while CE, EE, and BE exhibited a greater variety and quantity of phenolic compounds. Principal component analysis (PCA) distinguished the metabolites of extracts, while orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) identified p-hydroxybenzoic acid, protocatechuic acid, isoquercitrin and iso-orientin as differential compounds. EE exhibited the highest levels of p-hydroxybenzoic acid (653.44  $\mu\text{g/g}$ ), isoquercitrin (2420.64  $\mu\text{g/g}$ ) and iso-orientin (113.23  $\mu\text{g/g}$ ), while CE showed the highest content of proto-catechuic acid (152.40  $\mu\text{g/g}$ ). The *in vitro* antioxidant activity of passion fruit peel varied significantly among extracts, with EE showing the strongest capacity, suggesting its potential as a premium antioxidant agent. The correlation analysis revealed that the total phenols and flavonoids formed the basis of antioxidant active substances, while iso-orientin and isoquercitrin were the antioxidant active phenolic markers. The finding provided fundamental data for establishing quality control standards of antioxidant products derived from passion fruit peels, as well as for the precise development and utilization of phenolic compounds in the peels.

**Key words:** passion fruit peel; fractional extract; ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS); phenolic compounds; principal component analysis; antioxidation

当今社会面对慢性疾病和人口老龄化双重挑战,含有天然抗氧化剂的功能性食品及相关产品是人类防治慢性疾病和健康管理关口前移的重要物质<sup>[1]</sup>。百香果(*Passiflora edulis* Sims)是西番莲科(Passifloraceae)西番莲属(*Passiflora* Linn.)多年生攀援藤本植物,因其独特风味和较高营养价值备受消费者喜爱,现于广西、云南、福建和四川<sup>[2]</sup>等地作为乡村振兴产业被推广种植<sup>[3]</sup>。研究表明百香果皮中富含天然多酚,种类繁多,这些多酚被证实能够有效抑制人体内的氧化应激现象<sup>[4]</sup>,是开发性价比高的抗氧化功能性食品的优质绿色资源。

多酚是一类母核为 C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> 结构的天然化合物,根据取代基位置、类型和数量的不同又分为酚酸类、黄酮类、黄酮醇类、二氢黄酮类、黄烷醇类和花青素类等<sup>[5]</sup>。不同类型多酚的生物活性及其利用效率具有一定差别。因此,根据不同类型多酚在各极性溶剂中的聚合程度差异<sup>[6]</sup>,对其进行分级利用,有利于多酚的高效精准开发。Fan 等<sup>[7]</sup>研究发现富硒茶不同萃取部位(乙酸乙酯、正丁醇、水相)酚类化合物种类及其抗氧化和细胞保护活性具有差异,表明富硒茶不同溶剂部位有不同的利用价值。

基于超高效液相色谱串联质谱技术(UPLC-MS)的代谢组学可提供样品代谢物的大量信息,若结合模式识别方法对所得信息进行降维处理,可实现在将数据可视化的同时归纳总结各类数据,呈现多元数据的内在联系的效果。Dominguez 等<sup>[8]</sup>通过建立 PCA 模型可视化了碱、酸和酶辅助 3 种提取方法下百香果皮酚类化合物差异,为后续研究者获取百香果皮目标酚类化合物而选择高效的提取方法提供了参考。

目前我国鲜见百香果皮不同溶剂部位中多酚种类差别的研究,在此本研究以百香果皮粗提物 and 不同极性溶剂分级萃取物为研究对象,采用 UPLC-MS 分

析其化合物组成,并通过代谢组学技术表征百香果皮各分级萃取物代谢物差异,筛选差异代谢物并定量,选用多种抗氧化实验评价各分级萃取物的体外抗氧化能力,寻找发挥抗氧化活性的关键多酚,以期百香果皮相关抗氧化产品的精准开发提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

紫皮百香果(*Passiflora edulis* Sims) 2021 年 7 月 6 日采自四川省凉山彝族自治州德昌县;石油醚、乙酸乙酯、正丁醇、无水甲醇、无水乙醇 分析纯,天津致远化学试剂有限公司;DPPH、ABTS、6-羟基-2,5,7,8-四甲基色烷-2-羧酸(6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid, Trolox) 上海麦克林公司;过硫酸钾、硫酸亚铁、氯化铁、醋酸钠、盐酸 北京化工厂;2,4,6-三吡啶基三嗪(2,4,6-Tri(2-pyridyl)-s-triazine, TPTZ) 上海源叶科技有限公司;原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异槲皮苷、异荜草苷 纯度  $\geq 98\%$ ,成都艾博克生物科技有限公司;乙腈、甲酸 色谱纯,美国 Sigma 公司。

KS-5200DA 液晶超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司;BHS-2 精密数显恒温水浴锅 上海垒固仪器有限公司;R-215 旋转蒸发仪 瑞士步琦公司;EnSpire 酶标仪 美国 PerkinElmer 公司;Acquity UPLC I-Class 超高效液相色谱仪、PLUS Xevo G2XS QTOF MS 质谱仪 美国 Waters 公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 百香果皮各分级萃取物总酚、总黄酮含量测定

1.2.1.1 样品制备 百香果皮阴干粉碎,按照液料比 20:1(mL/g),用 70% 乙醇,超声提取 30 min,抽滤回收上清液,剩余残渣重复以上步骤 2 次,合并上清液,

旋蒸、吹干得百香果皮粗提物(CE)。超纯水溶解粗提物浸膏,经石油醚、乙酸乙酯和正丁醇等依次萃取,得各极性部位萃取液和剩余水部分,旋蒸、吹干得百香果皮石油醚部位(PE)、乙酸乙酯部位(EE)、正丁醇部位(BE)和水部位(WE)浸膏。浸膏得率计算公式为:

$$\text{浸膏得率}(\%) = \frac{\text{浸膏质量}}{\text{干燥百香果皮质量}} \times 100$$

1.2.1.2 总酚含量测定 参考许梦圆<sup>[9]</sup>方法,以没食子酸为标准品绘制标准曲线,得到线性回归方程: $y=0.0264x+0.1741(R^2=0.9990)$ ,以每克干物质中没食子酸当量(mg/g)计算总酚含量。

1.2.1.3 总黄酮含量测定 参考许梦圆<sup>[9]</sup>方法,以芦丁为标准品绘制标准曲线,得到线性回归方程: $y=0.0414x+0.1094(R^2=0.9990)$ ,以每克干物质中芦丁当量(mg/g)计算总黄酮含量。

1.2.2 百香果皮分级萃取物中酚类化合物 UPLC-MS/MS 分析

1.2.2.1 样品前处理 称取百香果皮 CE、PE、EE、BE 和 WE 浸膏各 10 mg,用甲醇溶解至 1 mL,3000 r/min 高速离心 10 min,过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜。

1.2.2.2 标准溶液制备 准确称取一定质量原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异槲皮苷和异荛草苷,用甲醇定容。等浓度梯度稀释酚类化合物标准品溶液,以标准品浓度为横坐标,峰面积(mAU)为纵坐标,绘制各标准品标准曲线。样品特征酚类化合物含量用每克百香果皮干重中所含标准品当量表示。

1.2.2.3 色谱条件 使用配备光电二极管阵列(PDA)探测器的 Acquity UPLC 系统进行定性分析。色谱柱:ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> Column (130  $\text{\AA}$ , 1.7  $\mu\text{m}$ , 2.1 $\times$ 100 mm);流动相:A相为 0.1% 甲酸水,B相为乙腈;系统流速:0.4 mL/min;柱温:35  $^{\circ}\text{C}$ ;样品进样量为 2  $\mu\text{L}$ ;紫外检测器设置为:210、280、350、520 nm;洗脱程序:0~0.5 min,1% B;0.5~25 min,1%~40% B;25~27 min,40%~100% B;27~29 min,100% B;29~31 min,1% B。

1.2.2.4 质谱条件 MS 参数设置如下:在负模式下工作的电喷雾电离(ESI)源,离子源温度 300  $^{\circ}\text{C}$ ,扫描范围 m/z:100~1200 Da,毛细管电压为 3.0 kV,锥孔电压 30 V,数据采集和处理采用 Masslynx 4.2。

1.2.3 百香果皮体外抗氧化能力分析

1.2.3.1 DPPH 自由基清除能力测试 参照 Polatoglu 等<sup>[10]</sup>的方法。用甲醇配制 0.1 mmol/L 的 DPPH 工作液及不同浓度梯度的样品和 BHT 溶液。分别吸取 100  $\mu\text{L}$  不同浓度的样品和 100  $\mu\text{L}$  的 DPPH 工作液加入 96 孔板中,混匀,室温 25  $^{\circ}\text{C}$  避光反应 30 min,在 517 nm 处测定吸光度值。以 BHT 为阳性对照代替样品按照以上步骤测定吸光度。DPPH 自由基清

除能力计算公式为:

$$\text{DPPH 自由基清除率}(\%) = \left[ 1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0} \right] \times 100$$

式中: $A_0$  为空白对照(甲醇+DPPH 工作液)的吸光度; $A_1$  为样品的吸光度; $A_2$  为样品空白(甲醇+样品溶液)的吸光度。

1.2.3.2 ABTS<sup>+</sup>自由基清除能力测试 参考 Ye 等<sup>[11]</sup>方法,用甲醇配制 7 mmol/L 的 ABTS 溶液和用超纯水配制 2.6 mmol/L 的过硫酸钾溶液等体积混合,室温下避光反应 12~16 h 备用。使用前用甲醇稀释 ABTS 储备液使其在波长 734 nm 处的吸光度为 0.700 $\pm$ 0.020。用甲醇配制 0.1~0.7 mmol/L 浓度梯度的 Trolox 标准溶液,吸取 20  $\mu\text{L}$  各浓度 Trolox 标准溶液和 180  $\mu\text{L}$  ABTS 工作液,充分混匀后在 734 nm 处测定吸光度,以 Trolox 溶液浓度为横坐标,吸光度值为纵坐标绘制标准曲线。将样品代替 Trolox 标准溶液进行以上操作,所得吸光度值代入标准曲线,样品 ABTS 阳离子自由基清除能力以达到同样消除率所需 Trolox 质量(mmol TE/g)表示。

1.2.3.3 FRAP 法抗氧化测试 参考 Chen 等<sup>[12]</sup>方法,分别配制 0.3 mol/L 的醋酸钠溶液、20 mmol/L 的 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶液、10 mmol/L 的 TPTZ 由 40 mmol/L 盐酸配制而成,上述溶液按照 10:1:1 体积比例混合,得到 FRAP 工作液避光备用。用甲醇配制 0.05~0.80 mmol/L 浓度梯度的 FeSO<sub>4</sub> 溶液,吸取 20  $\mu\text{L}$  各浓度 FeSO<sub>4</sub> 溶液和 180  $\mu\text{L}$  FRAP 工作液,充分混匀后在 593 nm 处测定吸光度,以 FeSO<sub>4</sub> 溶液浓度为横坐标,吸光度值为纵坐标绘制标准曲线。将样品代替 FeSO<sub>4</sub> 溶液进行以上操作,所得吸光度值代入标准曲线,样品铁离子还原能力以 Fe<sup>2+</sup>当量表示(mmol Fe<sup>2+</sup>/g)。

### 1.3 数据处理

将 1.2 所得质谱原始数据,导入代谢组学处理软件 Progenesis Q1,进行基线过滤、峰识别、积分、保留时间校正、峰对齐和归一化处理,输出得到保留时间、质荷比(m/z)和峰强度的数据矩阵(格式为.csv)。将数据矩阵导入 SIMCA 软件,进行 PCA 和 OPLS-DA。采用 Masslynx 4.2 进行峰提取和化合物鉴定。使用 SPSS 19.0 进行单因素差异显著性分析和抗氧化实验数据处理,采用 Pearson 法进行相关性分析。实验重复 3 次,结果用平均值 $\pm$ 标准差( $\bar{X}\pm\text{SD}$ )表示,以 Origin 绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 百香果皮分级萃取物酚类化合物成分分析

2.1.1 浸膏得率 百香果皮乙醇粗提物经石油醚、乙酸乙酯和正丁醇依次萃取后,得率降低,由大到小依次为 CE(18.06%)>WE(8.30%)>BE(3.70%)>EE(1.18%)>PE(0.58%),表明分级萃取对百香果皮中的化合物实现了分离。

2.1.2 总酚、总黄酮含量 结果如图 1, CE 中总酚含量 32.61 mg/g, 高于哥伦比亚紫皮百香果皮(24.96 mg/g)<sup>[13]</sup>; 总黄酮含量 24.07 mg/g, 约为广西杂交紫皮百香果(*P. edulis*×“Tai-Nong No.1”)果皮(12 mg/g)的 2 倍<sup>[14]</sup>, 说明四川产紫皮百香果皮富含多酚。

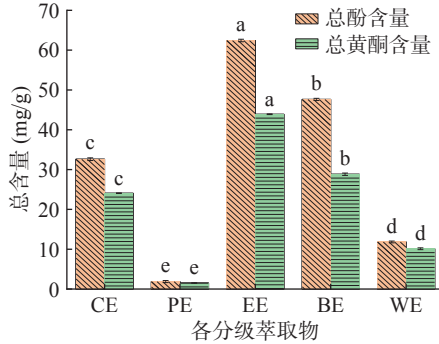


图 1 百香果皮各分级萃取物总酚和总黄酮含量

Fig.1 Total phenols and total flavonoids of different fractional extracts from *P. edulis* peel

注:不同小写字母表示样品间差异显著( $P<0.05$ ),图 6、图 7 同。

不同溶剂萃取物总酚、总黄酮含量呈现显著性差异( $P<0.05$ ),表明各溶剂对 CE 中的多酚化合物实现了分离。结合得率分析可知,CE 得率最高,但测得总酚含量不高。EE 和 BE 化合物得率较低,但等量浸膏中 EE 总酚(62.42 mg/g)和总黄酮(43.90 mg/g)含量约为 CE(32.61、24.07 mg/g)的 2 倍, BE 总酚(47.63 mg/g)和总黄酮(28.84 mg/g)含量也显著高于 CE( $P<0.05$ ),说明乙酸乙酯<sup>[15]</sup>和正丁醇<sup>[16]</sup>能高效富集 CE 中羟基苯甲酸类(原儿茶酸)和黄酮醇类(芦丁)2 种类型的多酚。WE 浸膏得率仅次于 CE,但总酚(11.83 mg/g)和总黄酮(10.12 mg/g)含量保留不到 CE 的 1/2,推测 WE 富集了较多紫外响应差的大极性水溶性化合物。石油醚极性较小,PE 总酚(1.88 mg/g)和总黄酮(1.51 mg/g)含量最低,均约为 CE 的 6%,萃取的多酚种类与含量均较少。

2.1.3 酚类化合物鉴定 得到百香果皮粗提物和各分级萃取物总离子流图(图 2),从中共鉴定出 33 个酚类化合物(表 1),各分级萃取物多酚数量存在差别,CE、BE 和 EE 多酚化合物数量明显较多,这是由于不同种类化合物在不同极性溶剂的溶解度有差异<sup>[7]</sup>。

百香果皮粗提物和各分级萃取物中多酚种类也不同(图 3),EE 和 BE 中羟基苯甲酸类和黄酮醇类化合物占比较大,与上文总含量分析结果一致,说明中等极性溶剂乙酸乙酯和较大极性溶剂正丁醇会更多富集粗提物中以原儿茶酸为代表的羟基苯甲酸类化合物和以芦丁为代表的黄酮醇类化合物。PE 和 WE 中酚类化合物种类较少,均只鉴定出 2 个羟基苯甲酸类和 2 个黄酮醇类化合物,可能原因是小极性溶剂石油醚更容易富集叶绿素等脂溶性成分,而经各极性溶剂萃取富集后,WE 只余留了少量多酚。

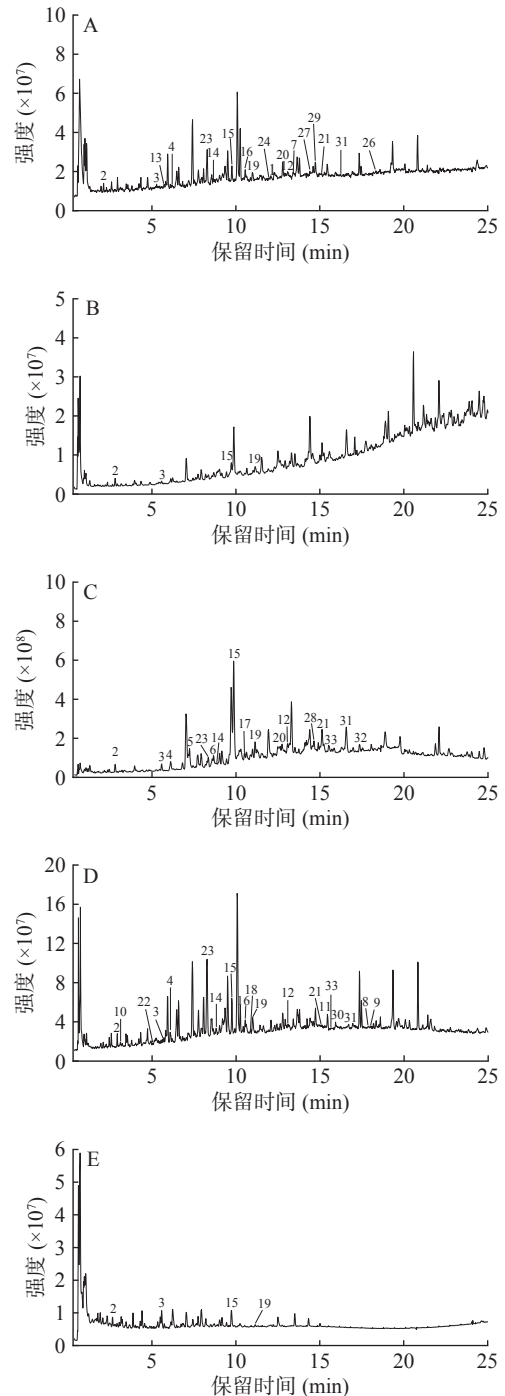


图 2 百香果皮各分级萃取物的总离子流图

Fig.2 Total ion chromatograms of different fractional extracts from *P. edulis* peel

注: A: CE; B: PE; C: EE; D: BE; E: WE。

## 2.2 百香果皮各分级萃取物化合物组成差异分析

构建无监督 PCA 模型对百香果皮粗提物和各分级萃取物中的化合物进行差异分析。本次分析共提取出 2 个包含化合物种类、数量和含量等信息的主成分,其方差解释率分别是 59.98%, 37.82%, 累计方差解释率为 97.80%,说明该模型精准性和预测能力可靠。百香果皮各部位多酚代谢物 3 次生物学重复数据能够较好地集中在一起,提示实验样品稳定,数据重复性好。

图 4 显示,百香果皮各分级萃取物数据分布于

表1 百香果皮各分级萃取物多酚化合物鉴定

Table 1 Identification of phenolic compounds in different fractional extracts from *P. edulis* peel

编号	化合物名称	保留时间 (min)	分子式	分子质量 [M-H] <sup>-</sup>	离子碎片	各分级萃取物				
						CE	PE	EE	BE	WE
羟基肉桂酸类										
1	肉桂酸-O-(木糖基)葡萄糖糖苷 Hexoside of cinnamic acid-O-(xylosyl)	12.07	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub>	485.3250	447.1747, 293.0433	+	-	-	-	-
羟基苯甲酸类										
2	原儿茶酸Protocatechuic acid	2.81	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	153.0190	109.0285	+	+	+	+	+
3	对羟基苯甲酸p-Hydroxybenzoic acid	5.51	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	137.0234	116.9280	+	+	+	+	+
4	二羟基苯甲酸己糖苷 Dihydroxybenzoic acid hexoside	6.12	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>9</sub>	315.0737	153.0196, 109.0285	+	-	+	+	-
5	没食子酸辛酯Octyl gallate	7.23	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	281.1397	139.0403, 121.0626	-	-	+	-	-
6	原儿茶酸葡萄糖基戊糖苷 Protocatechuic acid glucosylpentoside	8.66	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>13</sub>	447.1115	315.1022, 153.0196	-	-	+	-	-
7	黄没食子酸Flavogallonic acid	13.35	C <sub>21</sub> H <sub>10</sub> O <sub>13</sub>	469.0023	300.0406, 299.8908, 270.0546	+	-	-	-	-
8	二咖啡酰奎宁酸衍生物1 Dicafeoylquinic acid derivative 1	17.72	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>14</sub>	515.1376	353.1225, 191.0322, 179.0564	-	-	-	+	-
9	二咖啡酰奎宁酸衍生物2 Dicafeoylquinic acid derivative 2	17.76	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>14</sub>	515.1376	353.1182, 191.0322, 179.0534	-	-	-	+	-
黄烷醇及其苷类										
10	表儿茶素葡萄糖苷 Epicatechin glucoside	2.91	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>11</sub>	451.1260	289.0880, 245.0684	-	-	-	+	-
11	儿茶素葡萄糖苷Catechin glucoside	15.33	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>11</sub>	451.1212	367.1499, 289.8854	-	-	-	+	-
12	(表)儿茶素-(表)儿茶 (epi)Catechin-(epi)catechin	13.08	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	575.1175	375.1623, 287.0490	+	-	+	+	-
黄酮醇及其苷类										
13	异鼠李素-3-O-葡萄糖苷 Isorhamnetin-3-O-glucoside	5.65	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>12</sub>	477.1040	285.0865	+	-	-	-	-
14	山奈酚-3-O-葡萄糖鼠李糖苷 Kaempferol-3-O-glucorhamnoside	8.87	C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> O <sub>15</sub>	593.1509	473.1103, 429.0823, 327.0508, 309.0413, 298.0498	+	-	+	+	-
15	异槲皮苷Isoquercitrin	9.86	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub>	463.0865	301.0345, 300.0287	+	+	+	+	+
16	山奈酚-3-O-芸香糖苷 Kaempferol-3-O-rutinoside	10.58	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>15</sub>	593.1509	443.0931, 323.0759, 285.0404	+	-	-	+	-
17	槲皮素-3-O-(6"-乙酰基)-葡萄糖苷 Quercetin-3-O-(6"-O-acetyl)-glucoside	10.62	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> O <sub>13</sub>	505.0974	300.0248, 151.0363	-	-	+	-	-
18	山奈酚-3-O-β-D-(6"-E)-p-对香豆酰基)-吡喃葡萄糖苷 Kaempferol-3-O-β-D-(6"-E)-p-p-coumarinyl)- glucopyranoside	10.65	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	593.1509	285.0404, 255.0300	-	-	-	+	-
19	紫云英苷Astragalgin	11.14	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	447.0914	285.0404, 255.0300, 227.0346	+	+	+	+	+
20	槲皮苷Quercitrin	13.01	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	447.0914	301.0344, 300.0251, 255.0286	+	-	+	-	-
21	槲皮素-3-O-[6"-O-(3-氢氧基- 3-甲基戊二酰)]-β-D-吡喃葡萄糖苷 Quercetin-3-O-[6"-O-(3-hydroxyl-3- methylglutaryl)]-β-D-glucopyranoside	15.13	C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> O <sub>16</sub>	607.1293	505.2663, 463.2547, 301.2043, 271.0538	+	-	+	+	-
黄酮及其苷类										
22	木犀草素-3-O-乙酰基-葡萄糖苷 Luteolin-3-O-malonyl- glucoside	5.01	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> O <sub>12</sub>	489.0978	289.0942, 179.0351, 133.0144, 112.9860	-	-	-	+	-
23	异荭草苷Isoorientin	8.61	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	447.0914	411.1112, 357.0625, 327.0508, 297.0411	+	-	+	+	-
24	木犀草素-6-C-戊糖-8-C-葡萄糖苷 Luteolin-6-C-pentose-8-C-glucoside	11.93	—	579.2093	309.0733, 285.0404, 327.0508, 357.0238, 429.0823, 459.1261	+	-	-	-	-
25	根皮素葡萄糖苷Phloretin glucoside	12.63	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>	435.1312	273.0766	-	-	+	-	-
26	柚皮素-O-己糖苷-O-芸香糖苷 Naringin-O-hexoside-O-rutinoside	18.41	C <sub>33</sub> H <sub>42</sub> O <sub>19</sub>	741.2186	307.0606, 257.0797, 179.0564, 161.9265	+	-	-	-	-
花青素类										
27	原花青素B <sub>1</sub> Procyanidin B <sub>1</sub>	14.38	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	577.1353	451.0981, 425.0482, 407.0387, 289.8893, 161.0476, 125.1316	+	-	-	-	-
28	原花青素B <sub>2</sub> Procyanidin B <sub>2</sub>	14.49	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	577.1353	425.0904, 245.0399, 161.0505	-	-	+	-	-
29	矮牵牛配基-O-己糖苷 Petunia ligand-O-hexoside	14.58	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> O <sub>12</sub>	472.0657	425.0529, 283.0580, 177.0164, 164.1052, 161.0216, 137.0195	+	-	-	-	-
异黄酮类										
30	毛蕊异黄酮Calycosin	15.78	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	283.0598	239.1283	-	-	-	+	-
31	黄豆苷Daidzin	16.52	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub>	415.1019	252.0413	+	-	+	+	-
其他										
32	PhelligrinD	17.35	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub>	393.0957	259.0240	-	-	+	-	-
33	PhelligrinE	15.56	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub>	499.1376	393.1725, 353.0242	-	-	+	+	-

注：“+”和“-”表示各分级萃取物存在或者不存在该化合物。

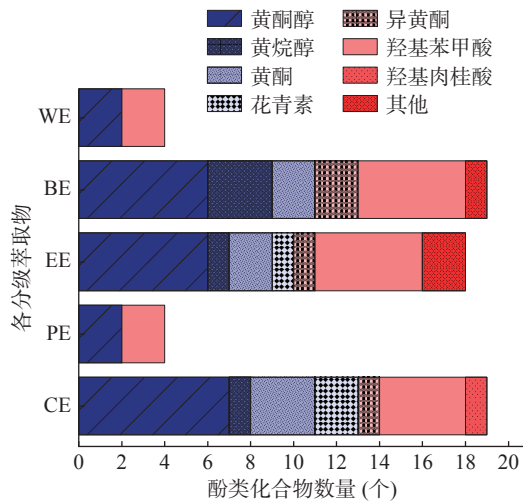


图 3 百香果皮各分级萃取物酚类化合物种类占比

Fig.3 Proportion of phenolic compounds in different fractional extracts from *P. edulis* peel

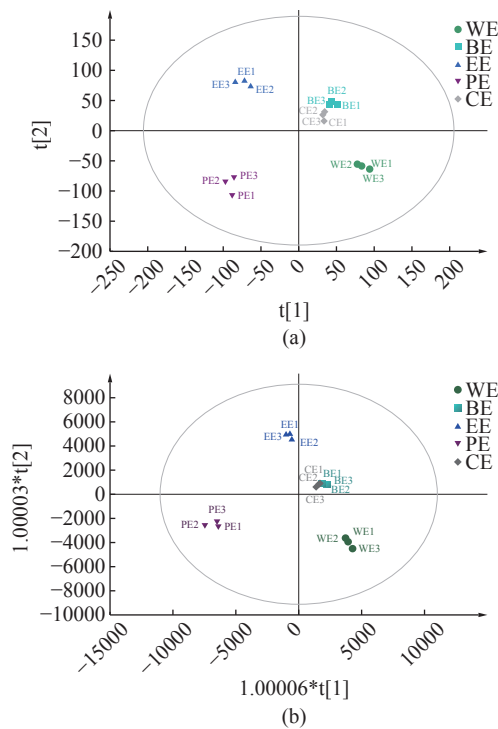


图 4 百香果皮各分级萃取物 PCA(a)和 OPLS-DA(b)图

Fig.4 PCA (a) and OPLS-DA (b) of different fractional extracts from *P. edulis* peel

注: 1, 2, 3 分别代表样本 3 次重复数据。

不同象限。在 x 轴方向上, PE、EE 和 BE、WE 分立于 x 的负半轴和正半轴。y 轴方向上, PE 和 WE 分布于负半轴, 与分布于正半轴的 EE 和 BE 明显区分, 表明 PE、EE、BE 和 WE 中化合物种类、数量及含量存在差异。CE 和 BE 数据点没有明显分离, 说明 CE 和 BE 化合物种类数量或含量较为相似, 这可能是因为乙醇和正丁醇仅相差 2 个碳原子, 结构相似, 导致了二者对百香果皮中多酚化合物的相似溶解能力。

OPLS-DA 模型表现出与 PCA 类似的结果, PE、EE、BE 和 WE 分别分布于第三、二、一和四象限, 支持了不同极性萃取溶剂能够有效区分百香果皮中多酚化合物的结论。此外, 差异代谢物是区分不同溶剂萃取的关键信息, 变量重要性投影 (Variable Importance in Projection, VIP) 可表示不同化合物对于区分不同组分贡献大小,  $VIP \geq 1$  为常见的差异代谢物筛选标准。本研究共指认了 4 个  $VIP \geq 1$  的酚类代谢物(表 2)作为解释百香果皮各分级萃取物差异性的代表化合物。

表 2 百香果皮的显著差异代谢物

Table 2 Significantly differential metabolites of fractional extracts from *P. edulis* peel

编号	化合物	VIP
3	对羟基苯甲酸	2.26
2	原儿茶酸	2.14
15	异槲皮苷	1.99
23	异荭草苷	1.09

### 2.3 百香果皮差异酚类化合物含量分析

采用外标一点法测定 4 个差异代谢物含量(表 3)。不同溶剂萃取物中各差异物含量区分明显 ( $P < 0.05$ ), CE、EE 和 BE 中差异代谢物的含量普遍高于 PE 和 WE。对羟基苯甲酸和原儿茶酸都是羟基苯甲酸类化合物, 但原儿茶酸 C6 位置比对羟基苯甲酸多一个 OH, 故分子极性增加, 更易溶于极性较大的乙醇。因此, 原儿茶酸在 CE 的含量 ( $152.40 \mu\text{g/g}$ ) 最高, EE ( $97.62 \mu\text{g/g}$ ) 和 BE ( $27.97 \mu\text{g/g}$ ) 次之。对羟基苯甲酸则在极性适中的 EE 中含量 ( $653.44 \mu\text{g/g}$ ) 最高, 其次为 CE ( $556.65 \mu\text{g/g}$ ) 和 BE ( $344.53 \mu\text{g/g}$ )。EE 中异槲皮苷 ( $2420.64 \mu\text{g/g}$ ) 和异荭草苷 ( $113.23 \mu\text{g/g}$ ) 含量

表 3 百香果皮各分级萃取物差异酚类化合物含量 ( $\mu\text{g/g}$ )

Table 3 Content of differential phenolic compounds in different fractional extracts from *P. edulis* peel ( $\mu\text{g/g}$ )

化合物	CE	PE	EE	BE	WE
酚酸类					
对羟基苯甲酸	$556.65 \pm 23.03^b$	$180.16 \pm 12.37^d$	$653.44 \pm 56.14^a$	$344.53 \pm 43.06^c$	$35.37 \pm 8.67^e$
原儿茶酸	$152.40 \pm 21.12^a$	$8.91 \pm 1.06^d$	$97.62 \pm 10.11^b$	$27.97 \pm 7.69^c$	$30.64 \pm 5.38^e$
黄酮醇类					
异槲皮苷	$744.18 \pm 31.94^b$	$324.91 \pm 23.57^d$	$2420.64 \pm 74.36^a$	$475.86 \pm 42.12^c$	<LOQ
黄酮类					
异荭草苷	$21.30 \pm 2.47^c$	$0.83 \pm 0.04^d$	$113.23 \pm 11.89^a$	$55.74 \pm 9.27^b$	<LOQ

注: <LOQ 表示样品中该化合物含量低于定量限; 同行不同小写字母表示差异显著 ( $P < 0.05$ )。



最高,其异槲皮苷含量约为CE的3倍,高于香蕉百香果(*Passiflora tripartita* var. *Mollissima*(Kunth) L.H. Bailey)果肉的9.80  $\mu\text{g/g}$ <sup>[17]</sup>。异荭草苷是西番莲属的特征酚类化合物<sup>[18]</sup>, Da等<sup>[19]</sup>研究发现黄果西番莲果皮中异荭草苷含量为270~870  $\mu\text{g/g}$ ,紫皮百香果皮EE中异荭草苷约为CE的5倍。这可能是由于异槲皮苷和异荭草苷均为黄酮单糖苷类化合物,极性适中,更易溶于中等极性溶剂乙酸乙酯。

## 2.4 百香果皮各分级萃取物体外抗氧化活性分析

**2.4.1 DPPH 自由基清除测试结果** 百香果皮各分级萃取物 DPPH 自由基清除能力与质量浓度呈现一定量效关系(图5)。各组分间 DPPH 自由基清除能力存在差异,阳性对照 BHT、CE、EE 和 BE 浓度—清除率曲线整体趋势相似,WE、PE 与其他组分区分明显。CE、EE、BE 和 BHT 的  $SC_{50}$  值差异不显著( $P>0.05$ ),单因素方差结果(表4)与图5结果一致,提示 CE、EE 和 BE 具有和阳性对照相似的 DPPH 自由基清除效果。EE 的 DPPH 自由基清除能力最强( $SC_{50}=0.02 \text{ mg/mL}$ ),约是 CE 的 4 倍。BE 的  $SC_{50}$  (0.06  $\text{mg/mL}$ )约为 CE 的 1.5 倍,高于阳性对照 BHT ( $SC_{50}=0.04 \text{ mg/mL}$ ),说明乙酸乙酯和正丁醇有效富集了百香果皮粗提物中的抗氧化活性化合物。WE ( $SC_{50}=0.26 \text{ mg/mL}$ )和 PE ( $SC_{50}=0.30 \text{ mg/mL}$ )自由基清除能力显著低于 CE( $P<0.05$ )。

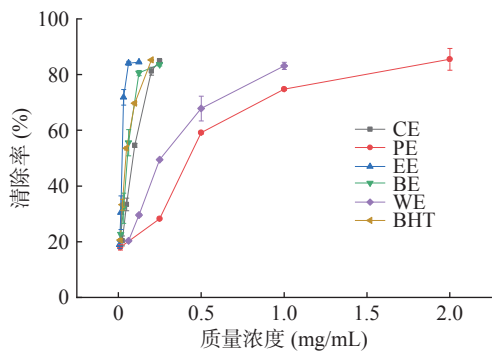


图5 百香果皮提取物各分级萃取物和BHT对DPPH自由基清除能力

Fig.5 Scavenging effect of different fractional extracts from *P. edulis* peel and BHT on DPPH free radicals

**2.4.2 ABTS<sup>+</sup>自由基清除实验结果** Trolox 是水溶性维生素 E 衍生物,与酚类化合物结构相似,均有 C6~C3 以及羰基结构,被证实是最适合作为 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力判断的标准化合物。因此,酚类化合物抗氧化能力常以 Trolox 为当量表示<sup>[20]</sup>。以 Trolox 标准溶液浓度为横坐标,吸光度值为纵坐标绘制标准曲线,得到回归方程  $y=-1.996x+0.7180$  ( $R^2=0.9993$ )。

由图6可知,百香果皮粗提物和各分级萃取物均具有 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力,但存在显著性差异 ( $P<0.05$ ),由强到弱分别为:  $EE>BE>CE>WE>PE$ ,与 DPPH 自由基清除结果一致。CE 的 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力为 0.249  $\text{mmol TE/g}$ ,与甜果西番莲(*P. ligularis* Juss)种籽有相似的 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力 (0.31~0.75  $\text{mmol TE/g}$ )<sup>[21]</sup>。CE 经分级萃取后,ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力明显升高,EE ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力 (0.911  $\text{mmol TE/g}$ )最强,约为 CE (0.249  $\text{mmol TE/g}$ )的 4 倍,其次为 BE (0.379  $\text{mmol TE/g}$ ),约为 CE 的 1.5 倍。证明乙酸乙酯和正丁醇有效富集了抗氧化活性化合物。WE 和 PE 的 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力较差,分别仅达到 EE 的 11% 和 7%。

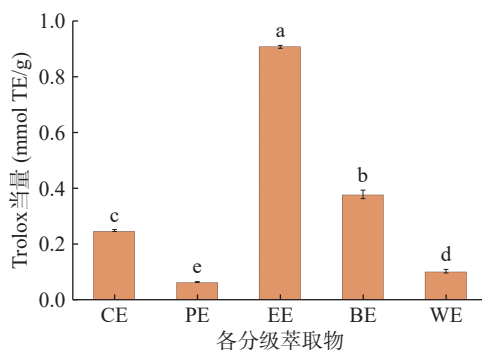


图6 百香果皮提取物各分级萃取物对 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力

Fig.6 Scavenging effect of different fractional extract from *P. edulis* peel on ABTS<sup>+</sup> free radicals

**2.4.3 FRAP 实验结果** 结果如图7,百香果皮各分级萃取物均具有 Fe<sup>2+</sup> 还原能力,但 Fe<sup>2+</sup> 还原能力差异明显,由高到低依次为:  $EE>BE>CE>WE>PE$ ,与 DPPH 自由基和 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力实验结果一致。

表4 百香果皮各分级萃取物含量及体外抗氧化活性

Table 4 Content and activity of different fractional extracts from *P. edulis* peel

部位	浸膏得率 (%)	总酚 (mg/g)	总黄酮 (mg/g)	DPPH 自由基 $SC_{50}$ (mg/mL)	Trolox 当量 (mmol TE/g)	FRAP (mmol Fe <sup>2+</sup> /g)
CE	18.06±1.16 <sup>a</sup>	32.61±0.34 <sup>c</sup>	24.07±0.26 <sup>c</sup>	0.08±0.01 <sup>b</sup>	0.25±0.01 <sup>c</sup>	0.21±0.01 <sup>c</sup>
PE	0.58±0.03 <sup>e</sup>	1.88±0.26 <sup>e</sup>	1.51±0.13 <sup>e</sup>	0.30±0.09 <sup>a</sup>	0.06±0.00 <sup>e</sup>	0.10±0.01 <sup>e</sup>
EE	1.18±0.05 <sup>d</sup>	62.42±0.31 <sup>a</sup>	43.90±0.19 <sup>a</sup>	0.02±0.02 <sup>b</sup>	0.91±0.01 <sup>a</sup>	0.51±0.01 <sup>a</sup>
BE	3.70±0.08 <sup>e</sup>	47.63±0.27 <sup>b</sup>	28.84±0.30 <sup>b</sup>	0.06±0.02 <sup>b</sup>	0.38±0.02 <sup>b</sup>	0.30±0.01 <sup>b</sup>
WE	8.30±0.13 <sup>b</sup>	11.83±0.23 <sup>d</sup>	10.12±0.23 <sup>d</sup>	0.26±0.06 <sup>a</sup>	0.10±0.01 <sup>d</sup>	0.14±0.00 <sup>d</sup>
BHT	—	—	—	0.04±0.01 <sup>b</sup>	—	—

注:—表示没有测定该化合物的含量或活性值,同列不同小写字母表示差异显著( $P<0.05$ )。

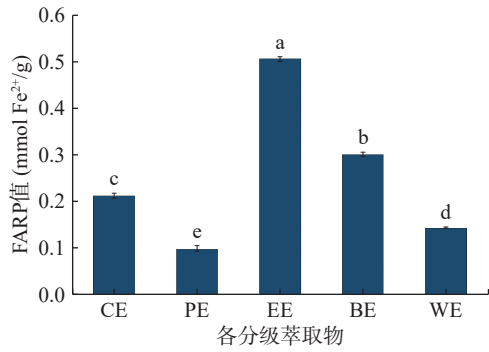


图 7 百香果皮提取物各分级萃取物铁离子还原能力

Fig.7 Iron reduction ability of different fractional extracts from *P. edulis* peel

EE 的 Fe<sup>2+</sup>还原能力约是 CE(0.212 mmol Fe<sup>2+</sup>/g)的 2.5 倍, 为 0.505 mmol Fe<sup>2+</sup>/g。BE 的 Fe<sup>2+</sup>还原能力(0.301 mmol Fe<sup>2+</sup>/g)也明显高于 CE, 约是 CE 的 1.5 倍。而 WE(0.143 mmol Fe<sup>2+</sup>/g)、PE(0.1 mmol Fe<sup>2+</sup>/g)的 Fe<sup>2+</sup>还原能力显著(P<0.05)低于 CE, PE 仅约为百香果皮 CE 的 1/2, 但高于紫皮百香果叶醇提取物 Fe<sup>2+</sup>还原能力(0.078 mmol Fe<sup>2+</sup>/g)<sup>[22]</sup>。FRAP 基于 SET 机制, 该机制下物质抗氧化能力取决于其电离势, 酚类化合物给出电子将氧自由基转化为阴离子从而达到还原效果, 不同极性萃取物的多酚化合物物质组成及含量使其电离势有所区别, 并使其抗氧化能力存在差异<sup>[23]</sup>。

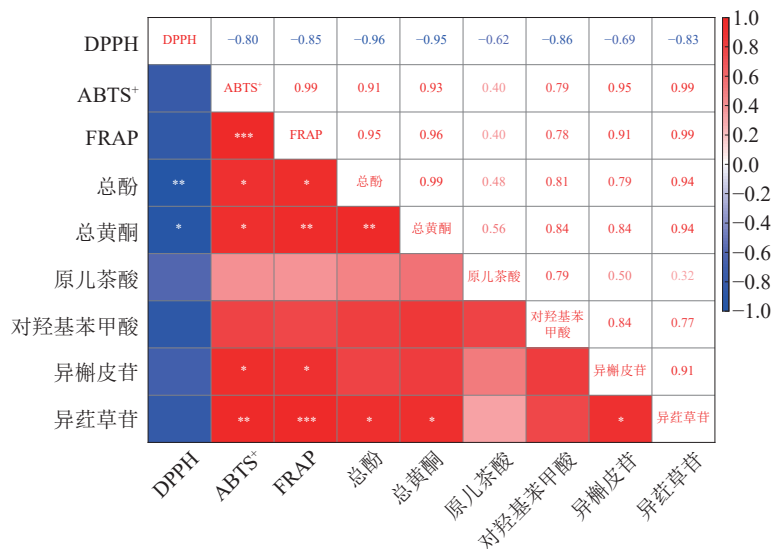
上述体外抗氧化能力测试结果表明 CE 具有良好的抗氧化能力, 但经过不同极性溶剂分级萃取后, 各部位抗氧化能力明显不同, EE 和 BE 体外抗氧化活性增强, PE 和 WE 活性减弱, 说明乙酸乙酯和正丁醇高效富集了 CE 中抗氧化活性物质。文献报道对羟基苯甲酸<sup>[24]</sup>、异槲皮苷<sup>[25]</sup>和异荭草苷<sup>[26]</sup>的抗氧化能力优秀, 而 EE 中这 3 个化合物含量高。此外 EE 中还鉴定出原花青素 B2(28)等多个特有酚类化合

物, 原花青素 B2 被报道有效消除羟自由基、超氧阴离子自由基和强有力的金属螯合能力, 是目前国际上公认的天然抗氧化剂<sup>[27]</sup>, 由此推测这些化合物是 EE 高抗氧化力的原因。BE 鉴定出儿茶素衍生物<sup>[28]</sup>和咖啡酸衍生物<sup>[29]</sup>等具有高抗氧化性的酚类化合物, 其中毛蕊异黄酮是中草药黄芪的主要抗氧化活性成分<sup>[30]</sup>, 由此 BE 在体外抗氧化测试中表现仅次于 EE 的良好活性。酚类化合物种类与含量较少应该是造成 PE 和 WE 抗氧化活性较低的原因。

### 2.5 相关性分析

如图 8 所示, 百香果皮总酚含量与 ABTS<sup>+</sup>自由基清除能力、Fe<sup>2+</sup>还原能力呈显著相关(P<0.05), 与 DPPH 自由基清除能力呈极显著相关(P<0.01), 总黄酮含量与 Fe<sup>2+</sup>还原能力呈极显著相关(P<0.01), 与 DPPH、ABTS<sup>+</sup>自由基清除能力呈显著相关(P<0.05), 提示百香果皮总酚对其发挥抗氧化能力贡献突出, 与 Ghasemzadeh 等<sup>[31]</sup>发现总酚含量与抗氧化活性显著相关的结果一致。

相关性分析结果表明异槲皮苷和异荭草苷为百香果皮抗氧化活性化学标志物。异槲皮苷含量与 ABTS<sup>+</sup>自由基清除能力和 Fe<sup>2+</sup>还原能力显著相关(P<0.05), 说明异槲皮苷对百香果皮发挥抗氧化能力贡献显著。Xue 等<sup>[32]</sup>发现酚类化合物糖基化对其抗氧化活性具有重要作用, 异槲皮苷为 C3-糖苷黄酮类化合物, 而 C3-糖基化有利于稳定糖苷的构象, 增强自由基清除能力, 这可能是异槲皮苷与百香果皮抗氧化活性显著相关的原因。异荭草苷含量与 ABTS<sup>+</sup>自由基清除能力和铁离子还原能力相关系数均高达 0.99, 与 DPPH 自由基清除能力相关性也较高, 提示异荭草苷也对百香果皮抗氧化活性有贡献。多羟基赋予黄酮高的抗氧化、螯合和促氧化活性<sup>[33]</sup>, 而且黄酮 B 环的邻二羟基结构会进一步提高其抗氧化能



\*P<0.05 \*\*P<0.01 \*\*\*P<0.001

图 8 百香果皮各分级萃取物酚类物质含量与抗氧化活性相关性分析

Fig.8 Correlation analysis between phenolic components and antioxidant capacity of different fractional extracts from *P. edulis* peel

力<sup>[34]</sup>,这可能是异荛草苷对百香果皮发挥抗氧化活性起突出贡献作用的原因。

### 3 结论

百香果皮粗提取物多酚丰富,经不同极性溶剂萃取后所得各部位的化合物和体外抗氧化活性均有差异,表明分级萃取能有效富集百香果皮各类型多酚,因此开发百香果皮抗氧化功能性产品时可进行分级提取,提高其利用效率。粗提取物 CE 抗氧化活性弱于乙酸乙酯萃取物 EE 和正丁醇萃取物 BE,提示粗提取物中存在不发挥抗氧化活性的化合物,且也存在分子间相互拮抗作用减弱其总抗氧化活性。乙酸乙酯可有效富集以 C6~C1 构型为主的酚酸类化合物和黄酮醇类化合物,表现出强于百香果皮粗提取物的抗氧化能力,展现了开发为百香果皮高品质抗氧化相关产品的潜力。BE 差异酚类物质含量和抗氧化活性仅次于 EE,其酚类物质种类与含量丰富,且次级代谢物富集得率高,也是百香果皮抗氧化活性酚类物质产品开发的有价值部位。总酚和总黄酮是百香果皮发挥抗氧化能力的重要物质基础,其中的异槲皮苷和异荛草苷是抗氧化活性化学标志物。本研究为百香果皮抗氧化产品开发质量标准建立提供了基础数据,为促进百香果产业副产物的精准高效开发,科学拓展百香果产业链提供了支持。

### 参考文献

- [1] 黄璐琦,何春年,马培,等.我国药食两用物品产业发展战略思考[J]. *中国工程科学*, 2022, 24(6): 81-87. [HUANG L Q, HE C N, MA P, et al. Thinking on the development strategy of our country's medicine-food dual-use goods industry[J]. *Engineering Science in China*, 2022, 24(6): 81-87.]
- [2] 陈媚,刘迪发,徐丽,等.西番莲研究进展[J]. *中国南方果树*, 2020, 49(6): 182-190. [CHEN M, LIU D F, XU L, et al. Research progress of passion fruit[J]. *Fruit Trees of Southern China*, 2020, 49(6): 182-190.]
- [3] 景继月.三产地百香果果皮中活性多酚研究[D].北京:中央民族大学, 2022. [JING J Y. Studies on active polyphenols in the pericarp of tri-producing passion fruit[D]. Beijing: Minzu University of China, 2022.]
- [4] 任红,郑少杰,张小利,等.基于不同抗氧化机制的黄酮类化合物构效关系研究进展[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(2): 384-388. [REN H, ZHENG S J, ZHANG X L, et al. Research progress on structure-activity relationships of flavonoids based on different antioxidant mechanisms[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(2): 384-388.]
- [5] 许梦圆,景继月,朱璟君,等.食用西番莲中酚类物质结构与生物活性研究进展[J]. *天然产物研究与开发*, 2021, 33(7): 1251-1265. [XU M Y, JING J Y, ZHU J J, et al. Research progress on structure and biological activity of phenolics in edible passion flower[J]. *Research and Development of Natural Products*, 2021, 33(7): 1251-1265.]
- [6] SRIDHAR A, PONNUCHAMY M, KUMAR P S, et al. Techniques and modeling of polyphenol extraction from food: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(4): 3409-3443.
- [7] FAN Z F, WANG Y D, YANG M L, et al. UHPLC-ESI-HRMS/MS analysis on phenolic compositions of different E Se tea

extracts and their antioxidant and cytoprotective activities[J]. *Food Chemistry*, 2020, 318: 126512-126520.

[8] DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ G, PLAZA M, MARINA M L. High-performance thin-layer chromatography and direct analysis in real time-high resolution mass spectrometry of non-extractable polyphenols from tropical fruit peels[J]. *Food Research International*, 2021, 147: 110455-110467.

[9] 许梦圆.广西产紫皮百香果皮中总黄酮化学成分与生物活性研究[D].北京:中央民族大学, 2021. [XU M Y. Study on chemical constituents and biological activities of total flavonoids in the peels of purple passion from Guangxi[D]. Beijing: Minzu University of China, 2021.]

[10] POLATOGLU K, SEN A, KANDEMIR A, et al. Essential oil composition and DPPH scavenging activity of endemic *Tanacetum mucroniferum* Hub. -Mor. & Grierson from Turkey[J]. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 2012, 15(1): 66-74.

[11] YE Z P, WANG W, YUAN Q X, et al. Box-Behnken design for extraction optimization, characterization and *in vitro* antioxidant activity of *Cicer arietinum* L. hull polysaccharides[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147: 354-364.

[12] CHEN T S, LIOU S Y, WU H C, et al. New analytical method for investigating the antioxidant power of food extracts on the basis of their electron-donating ability: Comparison to the ferric reducing/antioxidant power (FRAP) assay[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(15): 8477-8480.

[13] DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ G, GARCÍA M C, PLAZA M, et al. Revalorization of *Passiflora* species peels as a sustainable source of antioxidant phenolic compounds[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 696: 134030-134043.

[14] CAO Q, TENG J, WEI B, et al. Phenolic compounds, bioactivity, and bioaccessibility of ethanol extracts from passion fruit peel based on simulated gastrointestinal digestion[J]. *Food Chemistry*, 2021, 356: 129682-129690.

[15] BOLIGON A A, PEREIRA R P, FELTRIN A C, et al. Antioxidant activities of flavonol derivatives from the leaves and stem bark of *Scutia buxifolia* Reiss[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(24): 6592-6598.

[16] PERERA CORDOVA W H, GÓMEZ MATOS M, TABART J, et al. *In vitro* characterization of antioxidant properties of cuban endemic varieties of *Erythroxylum alaternifolium* a. rich. isolation of two flavonol glycosides[J]. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2012, 57(9): 1340-1343.

[17] GIAMBANELLI E, GÓMEZ-CARAVACA A M, RUIZ-TORRALBA A, et al. New Advances in the determination of free and bound phenolic compounds of banana passion fruit pulp (*Passiflora tripartita*, var. *Mollissima* (Kunth) L. H. Bailey) and their *in vitro* antioxidant and hypoglycemic capacities[J]. *Antioxidants*, 2020, 9: 628-636.

[18] CHAGAS M B, PONTES D O, ALBINO A V, et al. Bioinspired oxidation in cytochrome P450 of isomers orientin and isoorientin using Salen complexes[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2020, 34(6): 8757-8769.

[19] DA SILVA FRANCISCHINI D, LOPES A P, SEGATTO M L, et al. Development and application of green and sustainable analytical methods for flavonoid extraction from *Passiflora* waste[J]. *BMC Chemistry*, 2020, 14(1): 56-67.

[20] ABRAMOVIĆ H, GROBIN B, POKLAR ULRIH N, et al. Relevance and standardization of *in vitro* antioxidant assays: ABTS, DPPH, and Folin-Ciocalteu[J]. *Journal of Chemistry*, 2018, 147:

1–10.

[ 21 ] SANTOS T R J, FEITOSA P R B, GUALBERTO N C, et al. Improvement of bioactive compounds content in granadilla (*Passiflora ligularis*) seeds after solid-state fermentation[J]. *Food Science and Technology International*, 2020, 27(3): 234–241.

[ 22 ] 许梦圆, 景继月, 韩宝荣, 等. 三产地百香果叶总黄酮提取工艺优化及其抗氧化性研究[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(18): 79–85. [ XU M Y, JING J Y, HAN B R, et al. Optimization of extraction process and antioxidant properties of total flavonoids from the leaves of passion fruit[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(18): 79–85. ]

[ 23 ] 刘国艳, 李思童, 梁丽, 等. 油茶籽油不同形态酚类化合物的抗氧化互作关系[J]. *食品科学*, 2021, 42(11): 34–39. [ LIU G Y, LI S T, LIANG L, et al. Antioxidant interactions of different forms of phenolic compounds in camellia oleifera seed oil[J]. *Food Science*, 2021, 42(11): 34–39. ]

[ 24 ] HUBKOVÁ B, VELIKÁ B, BIRKOVÁ A, et al. Hydroxybenzoic acids and their derivatives as peroxynitrite scavengers[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2014, 75: S33–S34.

[ 25 ] VALENTOVÁ K, VRBA J, BANCÍŘOVÁ M, et al. Isoquercitrin: Pharmacology, toxicology, and metabolism[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2014, 68(9): 267–282.

[ 26 ] SIMPSON M J, HJELMQVIST D, LÓPEZ-ALARCÓN C, et al. Anti-peroxyl radical quality and antibacterial properties of rooibos infusions and their pure glycosylated polyphenolic constituents[J]. *Molecules*, 2013, 18(9): 11264–11280.

[ 27 ] FACINÓ R M, CARINI M, ALDINI G, et al. Procyanidines from vitis vinifera seeds protect rabbit heart from ischemia/reperfu-

sion injury: Antioxidant intervention and/or iron and copper sequestering ability[J]. *Planta Medica*, 1996, 62(6): 495–502.

[ 28 ] GRZESIK M, NAPARŁO K, BARTOSZ G, et al. Antioxidant properties of catechins: Comparison with other antioxidants[J]. *Food Chemistry*, 2018, 241: 480–492.

[ 29 ] TAJNER-CZOPEK A, GERTCHEN M, RYTEL E, et al. Study of Antioxidant activity of some medicinal plants having high content of caffeic acid derivatives[J]. *Antioxidants*, 2020, 9(5): 412–433.

[ 30 ] DENG M, CHEN H, LONG J, et al. Calycosin: A review of its pharmacological effects and application prospects[J]. *Expert Review of Anti-infective Therapy*, 2021, 19(7): 911–925.

[ 31 ] GHASEMZADEH A, JAAFAR H Z, RAHMAT A. Variation of the phytochemical constituents and antioxidant activities of *Zingiber officinale* var. *rubrum* Theilade associated with different drying methods and polyphenol oxidase activity[J]. *Molecules*, 2016, 21(6): 780–792.

[ 32 ] XUE Y, CHEN M, LI Z, et al. Effects of hydroxyl group, glycosylation and solvents on the antioxidant activity and mechanism of maclurin and its derivatives: Theoretical insights[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 351: 118609–118624.

[ 33 ] ZUO A R, DONG H H, YU Y Y, et al. The antityrosinase and antioxidant activities of flavonoids dominated by the number and location of phenolic hydroxyl groups[J]. *Chinese Medicine*, 2018, 13(1): 51–63.

[ 34 ] WOLFE K L, LIU R H. Structure-activity relationships of flavonoids in the cellular antioxidant activity assay[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(18): 8404–8411.