

苹果树枝的化学成分研究

魏小聪^{1,2}, 赵艳敏¹, 宋光明¹, 宋晓凯², 刘岱琳^{1*}

1. 中国人民武装警察部队后勤学院, 天津 300309

2. 中国矿业大学, 江苏 徐州 221116

摘要: 目的 研究苹果 *Malus pumila* 树枝的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、ODS 柱色谱以及 HPLC 等方法进行分离纯化, 根据其理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从苹果树枝乙醇提取物的醋酸乙酯部位分离纯化得到 11 个化合物, 分别鉴定为根皮素 (1)、erlodiectyol (2)、8-甲氧基山柰酚-7-O-鼠李糖苷 (3)、槲皮素 (4)、6-甲氧基槲皮素 (5)、对原儿茶酸甲酯 (6)、槲皮素-3-O-呋喃阿拉伯糖苷 (7)、根皮苷 (8)、金鱼草素-6-O-β-D-葡萄糖苷 (9)、槲皮素-3-O-D-木糖 (10)、3,4-二羟基苯甲酸乙酯 (11)。结论 化合物 2 和 9 为首次从蔷薇科植物中分离得到, 化合物 11 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 3 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 苹果树枝; 黄酮; 8-甲氧基山柰酚-7-O-鼠李糖苷; 金鱼草素-6-O-β-D-葡萄糖苷; 3,4-二羟基苯甲酸乙酯

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2016)11-1845-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.11.006

Chemical constituents isolated from branches of *Malus pumila*

WEI Xiao-cong^{1,2}, ZHAO Yan-min¹, SONG Guang-ming¹, SONG Xiao-kai², LIU Dai-lin¹

1. College of Logistics Chinese People's Armed Police Forces, Tianjin 300309, China

2. University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the branches of *Malus pumila*. **Methods** Compounds were isolated and purified on many kinds of column chromatography, such as silica gel, Sephadex LH-20, ODS, and PHPLC. The structures of the obtained compounds were identified by their physical properties and spectroscopic data. **Results** Eleven compounds were separated and purified from the ethyl acetate extract from the branches of *M. pumila*. They were identified to be phloretin (1), erlodiectyol (2), 8-methoxyl-kaempferol-7-O-rhamnoside (3), quercetin (4), 6-methoxy-quercetin (5), protocatechuic acid methyl ester (6), quercetin-3-O-arabinofuranosidase (7), phlorizin (8), aureusidin-6-O-β-D-glucoside (9), quercetin-3-O-D-xylose (10), and 3,4-dihydroxybenzoic acid ethyl ester (11). **Conclusion** Compounds 2 and 9 are firstly reported from the plants of Rosaceae. Compound 11 is isolated from this genus and compound 3 is obtained from this plant for the first time.

Key words: branches of *Malus pumila*; flavonoids; 8-methoxyl-kaempferol-7-O-rhamnoside; aureusidin-6-O-β-D-glucoside; 3,4-dihydroxybenzoic acid ethyl ester

苹果 *Malus pumila* Mill. 为蔷薇科 (Rosaceae) 苹果属 *Malus* Mill. 植物, 在我国甘肃、陕西、山西、山东、河北、天津、辽宁等地广泛种植^[1]。我国是世界上最大的苹果生产国与消费国, 苹果种植面积占世界总量的 40% 以上。苹果果实中主要活性成分是苹果多酚, 其主要由二氢查耳酮类、黄烷酮、黄酮醇类成分组成^[2-6], 具有防治心血管疾病、抗癌、抗炎、抑菌、降血糖等多种生物活性^[7-10], 是天然

的自由基清除剂, 受到国内外学者的广泛关注。苹果皮的有效成分则主要为三萜^[11]、甾体类成分^[12-13]。在苹果的种植过程中, 我国平均每年可产生 900 万吨的树枝, 但这些树枝资源并没有获得合理的开发利用^[14]。文献调研发现, 关于苹果的化学成分和药理作用研究多集中在苹果果实和果皮, 而对于苹果树枝的研究报道甚少, 仅孟祥涛^[15]从苹果树枝中分离得到了 3 个酚酸类、3 个黄酮醇类化合物、2 个二

收稿日期: 2016-02-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31201345); 天津市自然科学基金资助项目(13JCYBJC24400); 中国博士后科学基金项目(2014M562674)

作者简介: 魏小聪 (1988—), 女, 硕士, 研究方向为天然产物活性成分研究。

*通信作者 刘岱琳, 女, 教授, 研究方向为天然产物活性成分研究。Tel: 13821660597 E-mail: dailinlch@163.com

氢查耳酮类。前期课题组在研究中发现苹果树枝提取物具有明显的降血糖活性^[16]，为了更深入和全面研究苹果药理活性的物质基础，发掘民间药物资源，促进苹果树枝资源的综合开发利用，本实验对苹果树枝的化学成分进行了系统的研究，从其乙醇提取物的醋酸酯部位分离得到 11 个化合物，分别鉴定为根皮素 (phloretin, **1**)、erlodyctyol (**2**)、8-甲氧基山柰酚-7-*O*-鼠李糖苷 (8-methoxyl-kaempferol-7-*O*-rhamnoside, **3**)、槲皮素 (quercetin, **4**)、6-甲氧基槲皮素 (6-methoxy-quercetin, **5**)、对原儿茶酸甲酯 (protocatechuic acid methyl ester, **6**)、槲皮素-3-*O*-呋喃阿拉伯糖苷 (quercetin-3-*O*-arabinofuranosidase, **7**)、根皮苷 (phlorizin, **8**)、金鱼草素-6-*O*- β -D-葡萄糖苷 (aureusidin-6-*O*- β -D-glucoside, **9**)、槲皮素-3-*O*-D-木糖 (quercetin-3-*O*-D-xylose, **10**)、3,4-二羟基苯甲酸乙酯 (3,4-dihydroxybenzoic acid ethyl ester, **11**)。化合物 **2** 和 **9** 为首次从蔷薇科植物中分离得到，化合物 **11** 为首次从该属植物中分离得到，化合物 **3** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Shimadzu LC-20A 高效液相色谱仪 (日本), Phenomenex Luna C₁₈ 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μ m, 美国菲罗门公司), Shimadzu LC-6AD 制备液相色谱仪 (日本), Shim-pack PRC-ODS 柱 (250 mm×50 mm, 15 μ m, 日本岛津), FA1204B 电子天平 (上海精密科学仪器有限公司), 旋转蒸发器 (IKARV10), SHB-III 循环水式多用真空泵 (郑州长城科工贸有限公司), 核磁共振波谱仪 400 MHz (Bruker DRX-400, 德国布鲁克公司)。Toypearl HW40 (TOSOH 公司), ODS (GH GEL BP12S5 北京绿百草公司), Sephadex LH-20 (瑞典 Pharmacia 公司)。TLC 检测使用薄层色谱用硅胶板 GF254; 薄层硅胶和硅胶柱色谱硅胶 (60~100、200~300 目) 为青岛海洋化工厂提供。所有试剂均为分析纯或色谱纯。

苹果树枝原料于 2014 年 7 月采自天津市尖峰天然产物研究开发有限公司坐落于天津市北辰区的苹果实验田，由沈阳药科大学学生药学教研室孙启时教授鉴定为苹果 *Malus pumila* Mill. 的干燥树枝。

2 提取与分离

苹果树枝 3.0 kg，剪切成 1~2 cm 的长度，用 5 倍量的 60%乙醇回流提取 2 次，每次 2 h，滤过，合并提取液，减压浓缩回收至无醇味，所得浸膏加

入适量水至 3 L，依次用等体积二氯甲烷、醋酸乙酯和正丁醇分别萃取 3 次，萃取液回收溶剂，得到各萃取物二氯甲烷萃取物 10.4 g，醋酸乙酯萃取物 40.33 g 和正丁醇萃取物 25.44 g。醋酸乙酯萃取物经硅胶柱色谱，二氯甲烷-甲醇 (100:0→8:2) 梯度洗脱，并依据 TLC 色谱合并相似组分，共得到 10 个组分 (AE1~AE10)。AE-5 经 Sephadex LH-20 柱色谱，二氯甲烷-甲醇洗脱得到 5 个组分 (AE-5-1~AE-5-5)，AE-5-4 经半制备高效液相色谱纯化 (43%甲醇洗脱)，得到化合物 **1** (30 mg)，AE-6 经 Sephadex LH-20 柱色谱精制和半制备高效液相色谱 (42%甲醇) 纯化得到化合物 **2** (11.7 mg)，AE-7 经过 ODS 柱色谱分离 (20%~70%甲醇梯度洗脱)，得到 8 个组分 (AE-7-1~AE-7-8)，AE-7-3 经 Sephadex LH-20 柱色谱精制得到化合物 **3** (13.0 mg)，AE-7-4 经半制备高效液相色谱纯化 (40%甲醇洗脱) 得到化合物 **4** (20 mg) 和 **5** (15.5 mg)。AE-8 经半制备高效液相色谱精制 (42%甲醇洗脱) 得到化合物 **6** (3.9 mg)。AE-9 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离，得到 2 个组分 (AE-9-1 和 AE-9-2)，AE-9-1 经半制备高效液相色谱精制 (35%甲醇洗脱) 得到化合物 **7** (24 mg)，AE-9-2 经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化得到化合物 **8** (500 mg)，AE-10 经过 ODS 柱分离 (5%~70%甲醇梯度洗脱)，得到 5 个组分 (AE-10-1~AE-10-5)，AE-10-2 经过半制备高效液相色谱分离 (33%甲醇洗脱) 得到化合物 **9** (13.5 mg) 和 **10** (11.4 mg)，AE-10-3 经半制备高效液相色谱进行精制 (38%甲醇) 得到化合物 **11** (3.9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末; FeCl₃ 显色阳性，提示该化合物中含有酚羟基。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.20 (2H, brs, 5, 9-OH), 10.30 (1H, brs, 7-OH), 9.20 (1H, brs, 4'-OH), 7.02 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.66 (2H, d, *J* = 8.40 Hz, H-3', 5'), 5.82 (2H, brs, H-6, 8), 3.20 (2H, t, *J* = 8.0 Hz, H- α), 2.75 (2H, t, *J* = 8.0 Hz, H- β); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 204.2 (C-4), 164.6 (C-7), 164.2 (C-5, 9), 155.4 (C-4'), 131.6 (C-1'), 129.1 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 103.2 (C-10), 94.7 (C-6, 8), 45.4 (C- α), 29.5 (C- β)。结合文献报道^[17]确定化合物 **1** 为根皮素。

化合物 **2**: 白色粉末; FeCl₃ 显色阳性，盐酸-镁粉反应呈阳性，提示该化合物为含有酚羟基的黄酮类化合物。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.88

(1H, s, H-2'), 6.75 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 5.87 (2H, brs, H-6, 8), 5.34 (1H, dd, $J = 3.0, 12.4$ Hz, H-2), 3.22 (1H, dd, $J = 12.4, 17.0$ Hz, H-3), 2.67 (1H, dd, $J = 3.0, 17.0$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 196.2 (C-4), 166.8 (C-7), 163.5 (C-5), 162.8 (C-9), 145.7 (C-3'), 145.2 (C-4'), 129.5 (C-1'), 117.9 (C-6'), 115.3 (C-5'), 114.3 (C-2'), 101.7 (C-10), 95.8 (C-6), 95.0 (C-8), 78.4 (C-2), 42.1 (C-3)。结合文献报道^[18]确定化合物 **2** 为 eriodictyol。

化合物 **3**: 黄色粉末; FeCl_3 显色阳性, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 提示该化合物为含有酚羟基的黄酮类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.77 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 5.27 (1H, s, H-1''), 3.13~3.98 (4H, m, H-2''~5''), 3.80 (3H, s, -OCH₃), 0.80 (3H, d, $J = 5.5$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.8 (C-4), 160.0 (C-5), 157.1 (C-7, 9), 155.9 (C-4'), 148.7 (C-2), 134.2 (C-3), 130.5 (C-2', 6'), 127.5 (C-8), 120.5 (C-1'), 115.5 (C-3', 5'), 103.8 (C-10), 101.9 (C-1''), 99.0 (C-6), 70.6 (C-2''), 70.3 (C-3''), 71.1 (C-4''), 70.1 (C-5''), 60.9 (OCH₃), 17.4 (C-6'')。结合文献报道^[19]确定化合物 **3** 为 8-甲氧基山柰酚-7-*O*-鼠李糖苷。

化合物 **4**: 黄色粉末; FeCl_3 显色阳性, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 提示该化合物中含有酚羟基。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.80 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.71 (1H, dd, $J = 8.2, 2.2$ Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.43 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 176.3 (C-4), 164.3 (C-7), 160.2 (C-5), 156.6 (C-9), 148.2 (C-4'), 147.3 (C-2), 145.5 (C-3'), 136.2 (C-3), 122.4 (C-1'), 120.4 (C-6'), 116.1 (C-5'), 115.5 (C-2'), 103.3 (C-10), 98.6 (C-6), 93.8 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **4** 为槲皮素。

化合物 **5**: 黄色粉末; FeCl_3 显色阳性, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 提示该化合物为含有酚羟基的黄酮类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.80 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.70 (1H, dd, $J = 8.2, 2.2$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.24 (1H, s, H-8), 3.91 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.5 (C-4), 157.9 (C-7), 157.5 (C-9), 150.2 (C-5), 148.9 (C-2), 148.0 (C-4'), 146.3 (C-3'),

137.3 (C-3), 129.1 (C-6), 124.3 (C-1'), 121.7 (C-6'), 116.3 (C-5'), 115.9 (C-2'), 104.5 (C-10), 99.4 (C-8), 61.9 (OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **5** 为 6-甲氧基槲皮素。

化合物 **6**: 白色粉末; FeCl_3 显色阳性, 提示该化合物为多酚类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.34 (1H, brs, H-2), 7.31 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 3.76 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.2 (C-7), 150.6 (C-3), 145.2 (C-4), 121.8 (C-6), 116.3 (C-2), 115.4 (C-5), 51.6 (OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **6** 为对原儿茶酸甲酯。

化合物 **7**: 白色粉末, FeCl_3 显色阳性, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 提示该化合物为含有酚羟基的黄酮类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.56 (1H, brs, H-2'), 7.49 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, brs, H-8), 6.20 (1H, brs, H-6), 5.59 (1H, brs, H-1''), 4.16 (1H, brs, H-2''), 3.87 (1H, m, H-3''), 3.73 (1H, m, H-4''), 3.32 (2H, m, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.6 (C-4), 164.5 (C-7), 161.2 (C-5), 156.8 (C-2), 156.3 (C-9), 148.5 (C-4'), 145.1 (C-3'), 133.3 (C-3), 121.6 (C-1'), 120.9 (C-6'), 115.5 (C-2'), 115.4 (C-5'), 107.8 (C-1''), 103.8 (C-10), 98.7 (C-6), 93.5 (C-8), 85.8 (C-4''), 82.1 (C-2''), 78.8 (C-3''), 62.5 (C-5'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **7** 为槲皮素-3-*O*-呋喃阿拉伯糖苷。

化合物 **8**: 白色针晶; FeCl_3 显色阳性, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 提示该化合物中含有酚羟基。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.06 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.68 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3'), 6.18 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-3'), 5.96 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-5'), 5.82 (2H, brs, H-6, 8), 5.03 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 3.30~3.91 (6H, m, H-2''~6''), 3.45 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H- α), 2.87 (2H, t, $J = 8.0$ Hz, H- β); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 204.2 (C-4), 164.6 (C-7), 164.2 (C-5, 9), 155.4 (C-4'), 131.6 (C-1'), 129.1 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 103.7 (C-10), 94.7 (C-6, 8), 102.1 (C-1''), 98.1 (C-7), 92.4 (C-5), 78.5 (C-5''), 77.7 (C-3''), 74.8 (C-2''), 71.2 (C-4''), 62.3 (C-6''), 45.4 (C- α), 29.5 (C- β)。根据以上波谱数据, 并与文献报道对比^[24], 确定化合物 **8** 为根皮苷。

化合物 **9**: 橙黄色粉末; FeCl_3 显色提示该化合

物为含有酚羟基的化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.41 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 7.18 (1H, dd, $J = 7.3, 1.5$ Hz, H-6'), 6.82 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-5'), 6.35 (1H, s, H-5), 6.29 (1H, s, H-7), 5.09 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1"), 3.30~3.91 (6H, m, H-2''~6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 178.3 (C-3), 168.3 (C-4), 167.4 (C-6), 156.9 (C-8), 147.6 (C-4'), 145.7 (C-3'), 145.5 (C-2), 124.1 (C-6'), 123.5 (C-1'), 117.5 (C-2'), 115.9 (C-5'), 110.1 (C-10), 103.3 (C-9), 99.8 (C-1''), 98.1 (C-7), 92.4 (C-5), 77.2 (C-5''), 76.7 (C-3''), 73.1 (C-2''), 69.4 (C-4''), 60.5 (C-6'')。结合文献报道^[25]确定化合物 **9** 为金鱼草素-6- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **10**: 黄色粉末; FeCl_3 显色阳性, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 提示该化合物为含有酚羟基的黄酮类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.57 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, $J = 8.4, 1.9$ Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, brs, H-8), 6.20 (1H, brs, H-6), 5.34 (1H, s, H-1''), 3.63 (1H, m, H-5''), 3.33 (1H, m, H-4''), 3.31 (1H, m, H-2''), 3.20 (1H, m, H-3''), 2.92 (1H, m, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.2 (C-4), 164.3 (C-7), 161.1 (C-5), 156.2 (C-2), 156.1 (C-9), 148.6 (C-4'), 144.9 (C-3'), 133.1 (C-3), 121.4 (C-6'), 120.9 (C-1'), 116.0 (C-2'), 115.3 (C-5'), 103.7 (C-10), 101.7 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.5 (C-8), 75.9 (C-3''), 73.5 (C-2''), 69.3 (C-4''), 65.7 (C-5'')。根据以上波谱数据再结合文献报道^[26]确定化合物 **10** 为槲皮素-3- O -D-木糖苷。

化合物 **11**: 无色粉末; FeCl_3 显色阳性, 提示该化合物为多酚类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.34 (1H, brs, H-2), 7.28 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 4.10 (2H, q, $J = 7.0$ Hz, H-8), 1.19 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.2 (C-7), 149.8 (C-4), 144.5 (C-3), 121.9 (C-6), 121.7 (C-1), 116.6 (C-5), 115.1 (C-2), 60.1 (C-8), 13.9 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **11** 为 3,4-二羟基苯甲酸乙酯。

参考文献

[1] 王 昆, 刘凤之, 高 源, 等. 我国苹果种植资源基础研究进展 [J]. 果树学报, 2013(2): 61-64.
[2] 曲恩超, 魏福祥. 苹果多酚的研究进展 [J]. 河北化工, 2006(1): 5-8.

[3] 庞 伟, 徐抗震, 宋纪蓉. 苹果多酚结构及褐变研究进展 [J]. 四川食品与发酵, 2006(2): 9-13.
[4] Sugiyama H, Akazome Y, Toshihiko S, *et al.* Oligomeric procyanidins in apple polyphenol are main active components for inhibition of pancreatic lipase and triglyceride absorption [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(11): 4604-4609.
[5] Xiao J S, Li L, Hua W, *et al.* Rapid preparation of procyanidins B2 and C1 from Granny Smith apples by using low pressure column chromatography and identification of their oligomeric procyanidins [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(6): 2096-2101.
[6] Vrhovsek U, Rigo A, Tonon D, *et al.* Quantitation of polyphenols in different apple varieties [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(21): 6532-6538.
[7] 杨 薇, 张晓旭, 李景明. 苹果多酚功能及其作用机理的研究进展 [J]. 食品研究与开发, 2012, 33(1): 193-196.
[8] 李玲玲. 苹果酚类物质及其抗氧化活性研究 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2006.
[9] Rong T, Raymond Y, Christopher Y, *et al.* Polyphenolic profiles in Eight Apple Cultivars using high performance liquid chromatography [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(2): 6347-6353.
[10] 李志华. 苹果多酚的提取分离、提取及降血糖活性成分的研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.
[11] He X J, Liu R H. Triterpenoids isolated from apple peels have potent antiproliferative activity and may be partially responsible for apple's anticancer activity [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(11): 4366-4370.
[12] He X J, Liu R H. Phytochemicals of apple peels: isolation, structure elucidation, and their antiproliferative and antioxidant activities [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(21): 9905-9910.
[13] 赵雁武, 王宪伟, 黄滢璋, 等. 苹果籽油中植物甾醇抗氧化活性研究 [J]. 西北农林科技大学学报, 2012, 40(9): 221-226.
[14] 翟 衡, 史大川, 束怀瑞. 我国苹果产业发展现状与趋势 [J]. 果树学报, 2007, 24(3): 355-360.
[15] 孟祥涛. 苹果树枝多酚类成分降血糖功效研究 [D]. 石家庄: 河北医科大学, 2014.
[16] 刘岱琳, 宋光明, 谢文利, 等. 苹果树枝提取物在制备降血糖药物或降血糖食品中的应用: 中国, CN103070942A [P]. 2013-05-01.
[17] 李胜华, 伍贤进, 曾军英, 等. 多穗柯中黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(12): 1967-1969.
[18] Charisiadis P, Exarchou V, Troganis A N, *et al.* Exploring the "forgotten"-OH NMR spectral region in natural

- products [J]. *Chem Commun*, 2010, 46(20): 3589-3591.
- [19] Dai D M, He J M, Sun R X, *et al.* Nuclear magnetic resonance and liquid chromatography-mass spectrometry combined with an incompleted separation strategy for identifying the natural products in crude extract [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 632(2): 221-228.
- [20] 苏 聪, 杨万青, 蒋 丹, 等. 地桃花中黄酮类成分研究 [J]. *中草药*, 2015, 46(14): 2034-2039.
- [21] Tomas-Barberan F A, Grayer-Barkmeijer R J, Gil M I, *et al.* Distribution of 6-hydroxy-, 6-methoxy- and 8-hydroxyflavone glycosides in the labiatae, the scrophulariaceae and related families [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(8): 2631-2645.
- [22] 张 翠, 刘占云, 於洪建, 等. 黑豆种皮的酚酸类成分研究 [J]. *中草药*, 2013, 44(24): 3440-3443.
- [23] 黄相中, 刘 悦, 庾石山, 等. 柳叶金叶子根的化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2007, 32(7): 599-602.
- [24] 葛永斌. 金橘化学成分研究 [J]. *中药材*, 2014, 37(3): 435-438.
- [25] 王立波, 王健伟, 甘春丽, 等. 沙生蜡菊花降脂活性部位的化学成分 [J]. *沈阳药科大学学报*, 2011, 28(11): 868-870.
- [26] 袁经权, 周小雷, 王 硕, 等. 八角茴香化学成分的研究 [J]. *中成药*, 2012, 32(12): 2123-2126.
- [27] 程 凡, 周 媛, 邹 坤, 等. 木果楝果实的化学成分研究 [J]. *中药材*, 2009, 32(8): 1220-1223.