

膳食花色甘 与健康

凌文华 郭红辉 王冬亮 编著



科学出版社

科学出版社

国家自然科学基金委员会科普基金 (81120001) 资助图书

膳食花色苷与健康

凌文华 郭红辉 王冬亮 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是一本较为系统而又全面地阐述花色苷理化特性、食物来源及其生理保健作用的专著。本书的内容包括两篇，第一篇是花色苷概述，主要对花色苷的天然分布、化学结构、理化性质、食物来源、提取纯化、开发利用技术及在人体中的吸收代谢情况做了叙述；第二篇是介绍花色苷的生物活性，对花色苷的抗氧化、抗炎、调节血脂、改善胰岛素抵抗、抗突变及抗肿瘤等作用做了阐述。

本书集专业性和通俗性于一体，既可供食品和医药等领域的专业技术人员参考使用，也可作为普通读者的兴趣读物，增进其对花色苷类植物化学物的了解。

图书在版编目(CIP)数据

膳食花色苷与健康 / 凌文华, 郭红辉, 王冬亮编著. —北京: 科学出版社, 2014. 3

ISBN 978-7-03-040028-4

I. ①膳… II. ①凌… ②郭… ③王… III. ①植物-苷-食物治疗
IV. ①Q949.83 ②R247.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 042962 号

责任编辑: 李 悦 高璐佳 / 责任校对: 李 影

责任印制: 徐晓晨 / 封面设计: 耕者设计工作室

本书的随附光盘含花色苷的介绍演示, 便于读者更直观地掌握相关知识。

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京京华虎彩印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 3 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2014 年 3 月第一次印刷 印张: 14 1/2

字数: 288 500

定价: 88.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前言

随着社会的发展，食物的供应愈加丰富，然而肥胖、高血压、糖尿病和动脉粥样硬化等饮食相关疾病的发生率在急剧上升。已有的流行病学研究结果提示，增加植物性食品的摄入量可以显著降低这些慢性代谢性疾病的发病风险，该效应一方面取决于植物性食物中营养素的合理组成，包括蛋白质、脂类（单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸）、碳水化合物（膳食纤维）、维生素（特别是抗氧化维生素 C 和维生素 E）、宏量矿质元素及微量元素；另一方面，植物性食品中存在的大量非营养性生物活性物质（non-nutritional bioactive compound）或称植物化学物（phytochemical），如黄酮类化合物、酚酸、有机硫化物、萜类化合物和类胡萝卜素等，也发挥了重要作用。

花色苷是一类含有 2-苯基苯并吡喃阳离子结构的黄酮类化合物，也是植物体内最为重要的水溶性色素，分布极为广泛。到目前为止，已在除了藻类植物之外其他各门高等植物体内都发现有花色苷的合成，涉及 27 个科、73 个属的数万种植物。其中在深色花朵、浆果（如葡萄、越橘、蓝莓、接骨木果和黑醋栗）、薯类（如紫马铃薯和紫番薯）和谷物（如高粱、紫玉米和黑米）中含量尤为丰富，人们每天通过膳食摄取到的花色苷可以达到数十毫克，远高于其他类型的黄酮类植物化学物。

除了赋予植物性食品鲜艳的色彩，提高人们的食欲，花色苷还具有多种生理保健和疾病预防功效，引起了医学界的广泛关注。其中，最先引起研究者注意的是花色苷的抗氧化作用和自由基清除能力。围绕着花色苷的抗氧化作用，人们利用化学法、生物化学法、细胞和动物模型及人群干预试验开展了大量的研究，充分证明花色苷是一种很好的抗氧化剂。随后，研究者又陆续报道了花色苷具有抗炎、抗肿瘤、调节血脂和改善胰岛素抵抗等生物活性，可以显著降低糖尿病和心血管疾病的发病风险，使其成为一种潜在的医药资源。另外，花色苷作为一种天然色素，安全、无毒、资源丰富，色素色彩鲜艳、色质好，在食品添加剂领域也显示出了良好的发展前景。因此，无论从花色苷的重要生态协调功能来看，还是考虑它与人类膳食健康的密切关系，花色苷均是一类非常值得人们关注、研究和开发利用的天然产物。

作者团队从 1999 年开始，一直在从事花色苷类植物化学物的提取鉴定和生物活性研究，积累了一定工作基础。2009 年编写出版了国内首部关于花色苷的学术专著《植物花色苷》（科学出版社），得到了业界较好的反响。2011 年获得了国家自然科学基金委员会科普基金（81120001）的专项资助，课题核心任务是编写一部关于膳食花色苷与健康的科普图书，因而本书得以出版发行。在此向业界同行和国家自然科学基金委员会对本书的支持表示衷心的感谢。

本书由凌文华负责统筹和审定，郭红辉负责第一篇内容的撰写，王冬亮负责第二篇内容的撰写。郭红辉负责配套光盘的设计与制作。在本书编写过程中，课题组的研究生也参与了资料整理和文字校对工作，在此对他们的辛勤付出同样表示衷心的感谢。

花色苷类植物化学物的基础和应用知识涉及面广、更新速度快，由于作者知识水平所限，本书内容难免存在不妥之处，敬请广大读者批评指正。

凌文华

于中山大学北校区竹丝村

2013 年 9 月

目 录

前言

第一篇 花色苷概述

第1章 绚丽的花色苷	3
1.1 什么是花色苷?	4
1.2 花色苷是怎样合成的?	7
1.3 植物为什么要合成花色苷?	9
1.4 影响花色苷合成的因素有哪些?	13
1.5 花色苷都在植物哪些部位集中合成呢?	17
1.6 人体能合成花色苷吗?	19
1.7 花色苷为什么会变色?	19
第2章 花色苷的食物来源	24
2.1 富含花色苷的天然食物有哪些?	24
2.2 烹调加工会对花色苷造成破坏吗?	33
2.3 通过饮食可以摄入多少花色苷?	43
2.4 富含花色苷的膳食补充剂	44
2.5 大量摄入花色苷会不会中毒?	44
第3章 花色苷的提取纯化和鉴定技术	45
3.1 如何提取花色苷?	45
3.2 如何测定花色苷的含量?	51
3.3 如何纯化花色苷?	54
3.4 如何鉴定花色苷的类型?	59
第4章 花色苷的开发利用	64
4.1 花色苷作为食品添加剂的应用	64

4.2	花色苷在医药工业的应用前景	71
4.3	利用植物细胞培养技术生产花色苷	71
第5章	花色苷的吸收与代谢	80
5.1	花色苷怎样被吸收?	80
5.2	花色苷的吸收利用率有多少?	83
5.3	影响花色苷吸收的因素有哪些?	86
5.4	花色苷吸收后在机体的分布情况如何?	88
5.5	花色苷是怎样代谢的?	90
5.6	花色苷怎样排泄?	94
第一篇参考文献		100

第二篇 花色苷的生物活性

第6章	花色苷的抗动脉粥样硬化作用	113
6.1	摄入花色苷是否有助于抑制动脉粥样硬化进展?	113
6.2	花色苷抗动脉粥样硬化效应是否与其抗氧化作用有关?	115
6.3	花色苷抗动脉粥样硬化效应是否与其抗炎作用有关?	130
6.4	花色苷抗动脉粥样硬化效应是否与其调节脂质代谢有关?	145
第7章	花色苷对胰岛素抵抗的改善作用	156
7.1	胰岛素抵抗是怎样形成的呢?	157
7.2	花色苷如何改善机体胰岛素抵抗?	160
7.3	提高细胞对胰岛素的敏感性	168
7.4	调节胰岛素的分泌	172
7.5	花色苷在胰岛素抵抗综合征防治中的应用	173
第8章	花色苷的抗突变及抗肿瘤作用	176
8.1	基因突变为何容易导致肿瘤的发生?	176
8.2	花色苷的抗突变效应	178
8.3	花色苷对肿瘤细胞增殖的抑制作用	179
8.4	花色苷抑制实验动物肿瘤的形成	183

8.5 花色苷抗肿瘤的人群试验研究	185
8.6 花色苷如何发挥抗肿瘤作用?	187
8.7 不同结构的花色苷抗肿瘤能力是否有差别?	192
第9章 花色苷的其他生物活性	196
9.1 花色苷对视力的保护作用	196
9.2 花色苷对急性肝损伤的保护作用	197
9.3 花色苷的抗菌作用	199
9.4 花色苷的抗衰老作用	200
第二篇参考文献	202

第一篇 花色苷概述

本篇着重介绍花色苷的天然分布、化学结构、理化性质、食物来源、提取纯化、开发利用技术及在人体中的吸收代谢情况，便于读者全面认识花色苷类植物化学物。



第1章 绚丽的花色苷

在广袤无垠的宇宙中，存在着一个美丽的星球，那就是我们所居住的地球。在这个 70% 的面积都被水所覆盖的星球上，生活着的不仅仅是人类，还有进化早于我们，且数量远远多于我们的植物。各种植物的存在，带给我们的不只是食物、氧气，还有它们绚丽的色彩，是我们生活中不可缺少的元素。

为何植物可以为我们的环境提供如此缤纷绚丽的色彩？这主要与高等植物体内的色素物质有关（图 1-1）。植物色素在植物中分布广泛，种类繁多，通常按其基本特性分为脂溶性色素和水溶性色素两大类。脂溶性色素主要为叶绿素、胡萝卜素与叶黄素，分别使其所在植物组织部位呈现绿色、橙色和黄色。此外，尚有一些呈红色的脂溶性色素如藏红花素、番茄红素和辣椒红素等。植物中的水溶性色素主要为花色苷糖苷类化合物，称作花色苷（anthocyanin）。



图 1-1 各种色素让植物呈现丰富的色彩

1.1 什么是花色苷?

植物的色彩变化在很早以前就引起了古人的关注,他们通过榨取植物汁液对衣物和食品进行着色。文艺复兴时期, Nehemiah 通过观察一些植物器官汁液,提出了“红色素”让植物呈色的概念。之后,在歌德的《色彩论》(*Farbenlehre*; 英文名 *Theory of Colors*, 1810 年)当中对植物红色物质做了更为详细的研究记载。显微镜的发明帮助许多科学家看到了这种“红色素”物质在植物细胞中的分布。1835 年, Marquart 通过组合希腊语花朵 (*anthos*) 和紫色 (*kyanos*) 两个单词将这种“红色素”正式命名为“anthocyanin”,即我们沿用至今的“花色苷”^[1]。

据初步统计,已经发现 27 个科、73 个属的数万种植物中含有花色苷。目前,有超过 500 种的花色苷从植物中被分离得到。各种各样的花色苷随它们形成共振结构的能力、 $C_6-C_3-C_6$ 核上的取代基及环境因素的不同,可表现出黄、红、紫、黑等不同的色泽(图 1-2)。



图 1-2 花色苷的色彩变化

花色苷的基本结构是它的糖苷配基，即黄烺盐花色苷元，也称作花青素或者花色素（anthocyanidin），其含有共轭双键，能吸收波长 500 nm 左右的可见光，从而在通常情况下呈现红色。大多数花色苷元的 3-、5-、7-碳位上有取代羟基。由于各碳位上的取代基种类（羟基或甲氧基）和数目不同，形成了各种各样的花色素。

花色素是 2-苯基苯并吡喃阳离子结构（2-phenylbenzo-pyrylium）或黄烺盐（flavylium）的多羟基和甲氧基衍生物。其基本结构是 2-苯基苯并吡喃阳离子，与黄酮的 2-苯基色原酮相似，所以也被统称为黄酮类化合物（图 1-3）。花色素核结构当中有双键存在，能吸收可见光而呈一定的颜色。花色素核的苯环-C₃桥-苯环是发色基团^[2]。在 B 环的 4-碳位、A 环的 5-、7-碳位及 C 环的 3-碳位上的取代羟基，构成了花色素的助色基团。花色素在波长分别为 465 ~ 560 nm 和 270 ~ 280 nm 有最大光吸收。B 环的取代基化学基团主要是—H、—OH 和—OCH₃，取代基决定着花色素的种类和颜色。

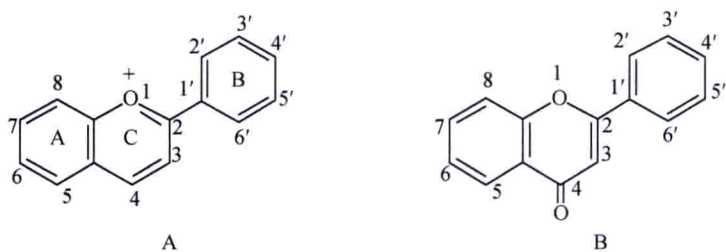
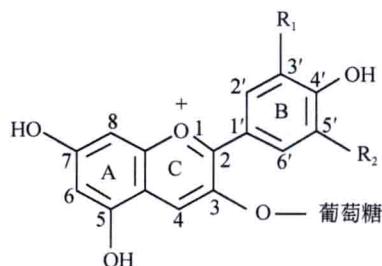


图 1-3 花色素 (A) 与黄酮 (B) 的基本分子结构

尽管在植物当中已经分离出了数百种花色苷，然而已知花色素只有 17 种，在植物中最为常见的有 6 种，分别是天竺葵素（又名花葵素，pelargonidin）、矢车菊素（cyanidin）、翠雀素（又名飞燕草素，delphinidin）、芍药素（peonidin）、矮牵牛素（又名牵牛花素或碧冬茄素，petunidin）和锦葵素（malvidin），它们最为典型的糖苷形式为花色素-3-葡萄糖苷（图 1-4）^[2]。

由于黄烺盐阳离子缺乏电子，游离的花色素很不稳定，在自然界中一般以糖苷结合物的形式存在。其糖苷形式比糖苷配基稳定，因此在植物中主要以糖苷（配糖体），即花色苷的形式存在。通常这些糖苷包括单葡萄糖苷、双葡萄糖苷和酰基衍生物。在已知的花色苷或花色素中，绝大部分以糖苷化的形式存在，成苷的糖主要有葡萄糖（glucose）、半乳糖（galactose）、鼠李糖（rhamnose）、阿拉伯糖（arabinose）、木糖（xylose）和由这些单糖构成的二糖和三糖（至今仅发现 19 种花色苷以三糖苷形式存在），常见的二糖苷有槐糖（2-glucosylglucose, sophorose）、芸香糖（6-rhamnosylglucose, rutinose）和接骨木二糖（2-



花葵素-3-葡萄糖苷	pelargonidin-3-glucoside: $R_1=H, R_2=H$
矢车菊素-3-葡萄糖苷	cyanidin-3-glucoside: $R_1=OH, R_2=H$
翠雀素-3-葡萄糖苷	delphinidin-3-glucoside: $R_1=OH, R_2=OH$
芍药素-3-葡萄糖苷	peonidin-3-glucoside: $R_1=OCH_3, R_2=H$
矮牵牛素-3-葡萄糖苷	petunidin-3-glucoside: $R_1=OCH_3, R_2=OH$
锦葵素-3-葡萄糖苷	malvidin-3-glucoside: $R_1=OCH_3, R_2=OCH_3$

图 1-4 6 种常见花色苷-3-葡萄糖苷的化学结构

xylosylglucose, sambubiose) 等。糖与花色苷均以 *O*-键连接, 主要在 3-, 5- 和 7- 碳位, 也有小部分连接在 3' 碳位, 几乎所有的花色苷在 3- 位都会糖苷化。

此外, 植物体内的花色苷还会与有机酸通过酯键结合形成酰化的花色苷, 即酰化花色苷而存在, 参与糖基酰化的最常见酸为阿魏酸、咖啡酸、芥子酸等各种羟基肉桂酸衍生物或苹果酸、乙酸、琥珀酸、丙二酸、草酸等脂肪酸及对羟基苯甲酸等。常见的花色苷酰基单位如图 1-5 所示。通常这些取代基与 3- 位糖基上的 6-OH 发生酯化, 但也有在单糖其他位置如 2-OH、3-OH 和 4-OH 发生酯化的花色苷存在^[3]。花色苷分子中的羟基数目、羟基的甲基化程度, 连接到花色苷分子上糖的种类、数量和位置, 连接到糖分子上的脂肪酸或芳香酸的种类和数目及花色苷分子与其他物质的不同作用等, 造成了自然界中多种多样花色苷的存在^[4,5]。

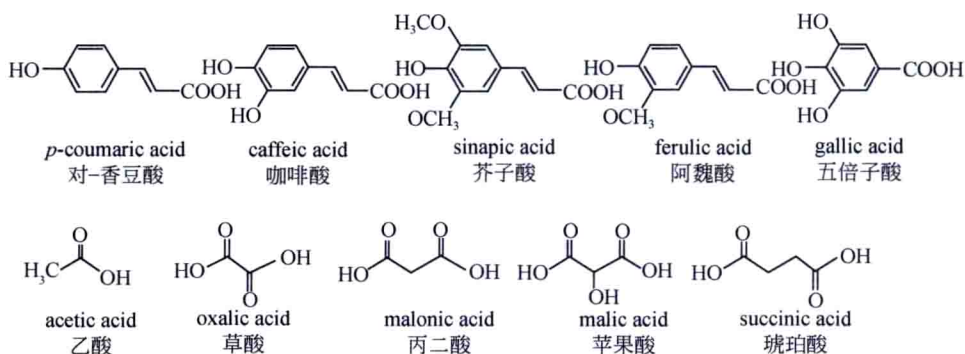


图 1-5 常见的花色苷酰基单位

1.2 花色苷是怎样合成的?

像人体内有水、糖、蛋白质、脂肪一样,植物体内除了这些基本的物质,即我们所说的一级代谢产物(或初级代谢产物)外,还有一些类似于人体内细胞因子、激素、代谢物(尿素、肌酐等)的物质,那就是二级代谢产物(或次级代谢产物)。初级代谢产物包括糖类、蛋白质、脂肪等,用来满足植物的生长发育需要。次级代谢产物则是由初级代谢产物通过再次发生变化而产生的物质,包括醌类、黄酮类、单宁类、萜类、甾体及其苷和生物碱等。植物次级代谢产物是植物对环境的一种适应,是在长期生存过程中植物与生物和非生物因素相互作用的结果。而花色苷就是一种典型的次级代谢产物,属于广义的黄酮类化合物。所以,花色苷的合成与其他黄酮类化合物类似,主要是集中在液泡周围的细胞质,经由苯基丙酸类合成途径(phenylpropanoid pathway)和类黄酮生物合成途径(flavonoid biosynthetic pathway)完成^[6]。

花色苷元即花色素(anthocyanidin)的合成是花色苷生物合成的核心,目前对花色素在植物体内的具体合成过程已基本明确,其合成途径是类黄酮类物质合成途径的一个分支。从来源上看,花色素的碳原子分别来自苯丙氨酸和乙酸,利用同位素示踪技术的实验结果显示,苯丙氨酸是花色素及其他类黄酮生物合成的直接前体,由苯丙氨酸到花色苷大致经历3个阶段:①第1阶段由苯丙氨酸到香豆酰-辅酶A(辅酶A可表示为CoA),这是许多次生代谢共有的,该步骤受苯丙氨酸解氨酶(phenylalanine ammonialyase, PAL)的基因活性调控。②第2阶段由香豆酰-CoA到二氢黄酮醇,是类黄酮代谢的关键反应。先由查耳酮合成酶(chalcone synthase, CHS)催化香豆酰-CoA合成查耳酮(chalcone),黄色的查耳酮异构化形成无色的黄烷酮(flavanone)。此步可缓慢自发进行,但在查耳酮异构酶(chalcone isomerase, CHI)催化下可加速完成。黄烷酮进一步在黄烷酮羟化酶(flavanone 3-hydroxylase, F3H)催化下,在C3位置羟基化形成无色的二氢黄酮醇(dihydroflavonol);它进一步还原形成无色花色素(又被称为花白素),这一步由二氢黄酮醇还原酶(dihydroflavonol 4-reductase, DFR)催化。③第3阶段是各种花色苷的合成,无色花色素在花色素合成酶(anthocyanidin synthase, ANS;又称无色花色素双加氧酶, leucoanthocyanidin dioxygenase, LDOX)作用下加氧转变成有色的花色素(anthocyanidin),然后由糖基转移酶(glycosyltransferases, GT)催化合成各种花色苷(图1-6)^[7]。

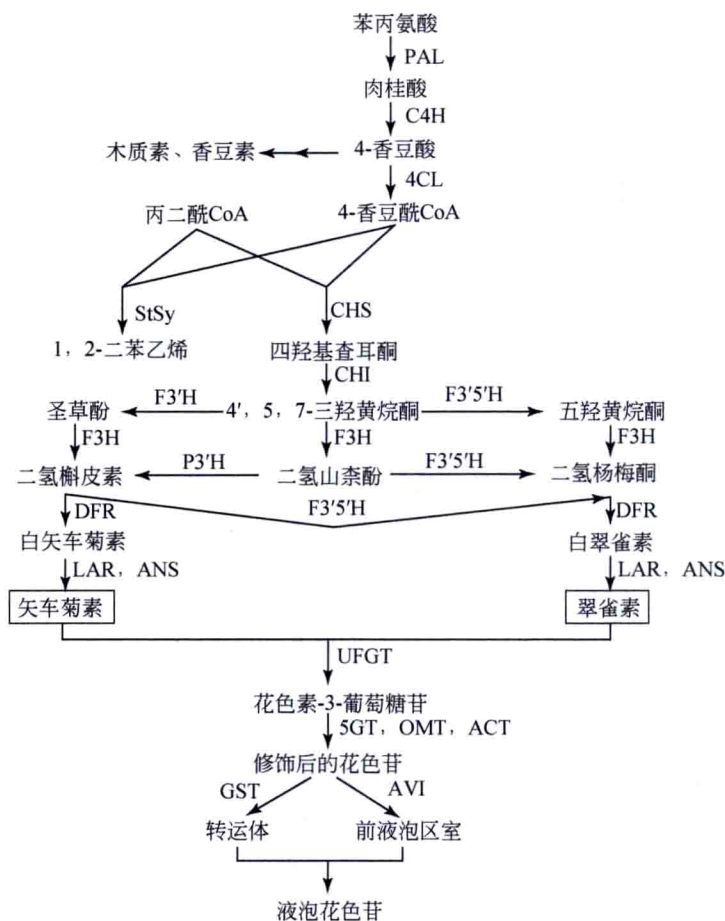


图 1-6 花色苷的生物合成途径 (图中所示为代表性中间产物, 方框表示转换为不同结构类型的花色素)

PAL. 苯丙氨酸解氨酶 (phenylalanine ammonia-lyase); C4H. 肉桂酸羟化酶 (cinnamate-4-hydroxylase); 4CL. 4-香豆酰: CoA 连接酶 (4-coumarate: CoA ligase); StSy. 二苯乙烯合成酶 (stilbene synthase); CHS. 查耳酮合成酶 (chalcone synthase); CHI. 查耳酮异构酶 (chalcone isomerase); FLS. 黄酮醇合成酶 (flavonol synthase); IFS. 异黄酮合成酶 (isoflavone synthase); F3H. 黄酮醇羟化酶 (flavonol-3-hydroxylase); F3'H. 类黄酮 3'-羟化酶 (flavonoid 3'-hydroxylase); F3'5'H. 类黄酮 3', 5'-羟化酶 (flavonoid 3', 5'-hydroxylase); DFR. 二氢黄酮醇还原酶 (dihydroflavonol 4-reductase); LAR. 无色花色素还原酶 (leucoanthocyanidin reductase); ANS. 花色素合成酶 (anthocyanidin synthase); UFGT 或 3GT. UDP-葡萄糖: 类黄酮-3-O-葡萄糖基转移酶 (UDP-glucose: flavonoid 3-O-glucosyltransferase); OMT. O-甲基转移酶 (O-methyltransferase); 5GT. UDP-葡萄糖: 花色苷-5-O-葡萄糖基转移酶 (UDP-glucose: anthocyanin 5-O-glucosyltransferase); ACT. 花色苷酰基转移酶 (anthocyanin acyltransferase); MT. 丙二酰转移酶 (malonyltransferase); GST. 谷胱甘肽-S-转移酶 (glutathione S-transferase); AVI. 花色苷包涵体

1.3 植物为什么要合成花色苷?

1.3.1 繁殖后代

花色苷可以使植物花朵和果实中呈现鲜艳的颜色,从而吸引昆虫前来光顾传粉,同时也吸引食草动物前来取食顺便将植物种子带到四面八方(图1-7)。于是花色苷就成为一种重要的调节自然植物与动物之间关系的物质,与植物和昆虫、哺乳动物及鸟类的共存关系密切,有助于促进自然生态的协调发展和进化,这一点已经被大家广泛认可。



图1-7 花色苷有利于植物花粉和种子的传播

1.3.2 光保护作用

植物绿色组织利用太阳光完成光合作用为植株提供能量物质。在一定的光照强度范围内,植物的光合能力随光照强度的上升而增加,但达到一定水平后,再增加光照强度,光合强度却不再增加,此时的光照强度就称为光饱和点。当光照强度超过光饱和点或持续长时间的高强度光照,进入叶片的过量光能量会抑制光合作用,甚至破坏植株的光合系统。长时间的高强度光照还会使植物体内产生大量有害物质,迅速杀灭吸收过度光能量的细胞,并造成细胞内功能紊乱,危及整