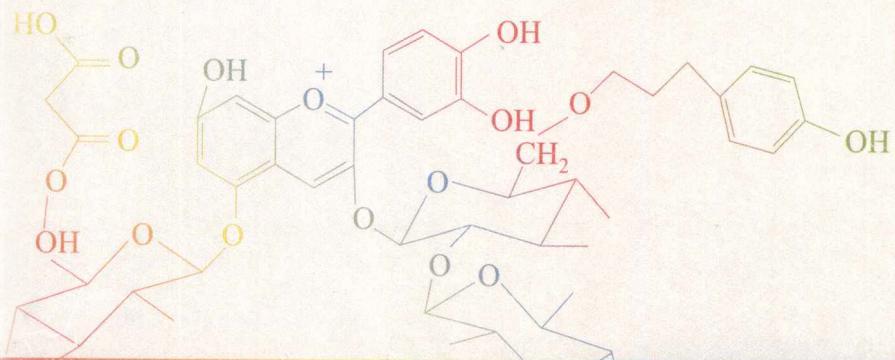


李颖畅 编著

植物 花色苷

ZHIWU HUASEGAN



化学工业出版社

植物花色苷

李颖畅 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统介绍了植物花色苷的提取、分离纯化、结构鉴定、理化性质、稳定性；花色苷抗氧化作用、辅助降血脂作用、辅助降血糖作用、抗突变及抗肿瘤作用、缓解视疲劳等生理功能，并对花色苷进行了安全毒性学评价。

本书内容新颖、实用，可供植物学、食品、化工和医药等有关专业研究生、教师和科研人员使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

植物花色苷/李颖畅编著. —北京：化学工业出版社，2013.3

ISBN 978-7-122-16023-2

I . ①植… II . ①李… III . ①植物-苷-研究 IV .
①Q946. 83

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 296144 号

责任编辑：曾照华

文字编辑：冯国庆

责任校对：宋 夏

装帧设计：刘丽华

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 17 字数 339 千字 2013 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：69.00 元

版权所有 违者必究

前言

花色苷是植物体内最为重要的水溶性色素，属于黄酮类化合物，是植物的次生代谢产物，分布极为广泛。花朵和果实中富含花色苷，使其呈现由红色、紫红到蓝色等鲜艳的色彩，吸引昆虫和食草动物前来传播花粉和种子。除了赋予自然界丰富的色彩外，该物质还具有抗氧化、抗肿瘤、降血脂、降血糖、降血压、防治心脑血管疾病、提高免疫力等多种功效。更引人注目的是花色苷的抗氧化作用和自由基清除能力。

花色苷类化合物的提取纯化、结构解析、功能特性以及医药保健品的开发是近现代研究的热点和前沿。天然产物的花色苷的纯化精制、结构解析、构效量效关系是研究的难题。采用化工合成和化学修饰花色苷类化合物也是研究的热点问题。

本书在作者多年的科研基础上系统探讨了花色苷类化合物的成分、生理功能作用、安全毒理学评价等，其内容是天然产物化学、食品功能化学、生物化学、分子生物学、毒理学的研究前沿和热点。本书系统介绍了花色苷类化合物的提取、分离纯化和结构鉴定、花色苷的理化性质、稳定性，阐述了花色苷抗氧化作用、辅助降血脂作用、辅助降血糖作用、抗突变及抗肿瘤作用、缓解视疲劳等生理功能，并对花色苷进行了安全毒理学评价。结合现代仪器技术和工程技术的发展及广泛的市场前景，为开发植物花色苷资源提供了理论依据和产品开发实践，为植物花色苷开发利用提供了理论依据。

全书共分为 10 章，第 1 章花色苷的提取、第 2 章花色苷的分离纯化、第 3 章花色苷分析与结构鉴定、第 4 章花色苷的理化性质及稳定性、第 5 章花色苷抗氧化作用、第 6 章花色苷辅助降血脂作用、第 7 章花色苷辅助降血糖作用、第 8 章花色苷的抗突变及抗肿瘤作用、第 9 章花色苷缓解视疲劳作用、第 10 章花色苷的安全毒理学评价。全书由渤海大学化学化工与食品安全学院

李颖畅编著，渤海大学的李作伟、吕艳芳、曹雪慧、马春颖、张丽华等参与了部分章节的整理工作，研究生李冰心、张笑等也参与了部分资料的查阅和绘图工作，在此谨表谢意。

由于编者水平有限，书中不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者

2013年1月

目录

第0章

绪论

1

0.1 花色苷的化学结构和种类	1
0.2 花色苷的提取	2
0.2.1 溶剂萃取法	2
0.2.2 超声波辅助提取法	3
0.2.3 微波辅助提取法	3
0.2.4 超临界流体萃取法	3
0.2.5 酶提取法	3
0.2.6 组织培养法	4
0.3 花色苷的分离纯化	4
0.3.1 吸附解吸法	4
0.3.2 膜分离法	5
0.3.3 酶法	5
0.3.4 高效液相色谱法	5
0.4 花色苷的组成和结构分析方法	5
0.4.1 纸色谱法	6
0.4.2 紫外-可见光谱法	6
0.4.3 红外吸收光谱法	6
0.4.4 质谱法	7
0.4.5 核磁共振法	7
0.4.6 水解分析法	7
0.5 花色苷的定量分析	7
0.5.1 含有较少或不含干扰物质体系中花色苷总量测定	8
0.5.2 含有干扰物质体系中花色苷总量的测定	8
0.5.3 单个花色苷的定量	8
0.6 花色苷的理化性质和稳定性	8

0.6.1 花色苷的理化性质	8
0.6.2 提高花色苷稳定性的方法	9
0.7 花色苷的生理功能.....	10
0.7.1 花色苷的抗氧化和清除自由基作用.....	10
0.7.2 花色苷对心血管疾病的作用.....	11
0.7.3 花色苷的抗突变及抗肿瘤作用.....	12
0.7.4 改善人眼机能，预防眼疾.....	12
0.7.5 减轻肝功能障碍.....	13
0.7.6 花色苷抗炎及抗过敏作用.....	13
0.7.7 其他生理功能.....	13
0.8 花色苷研究展望.....	14
参考文献	14

第1章

花色苷的提取

19

1.1 概述.....	19
1.2 溶剂法提取花色苷.....	20
1.2.1 溶剂法提取的原理.....	20
1.2.2 溶剂法提取的影响因素.....	20
1.2.3 溶剂法在花色苷提取方面的应用.....	22
1.3 微波辅助提取花色苷.....	23
1.3.1 微波萃取原理.....	23
1.3.2 微波萃取特点.....	24
1.3.3 微波萃取设备.....	24
1.3.4 微波萃取过程.....	25
1.3.5 微波提取的影响因素.....	25
1.3.6 微波技术在花色苷提取方面的应用.....	26
1.4 超声波辅助提取花色苷.....	27
1.4.1 超声波法的原理.....	28
1.4.2 超声波提取特点.....	28
1.4.3 超声设备.....	29
1.4.4 超声提取过程.....	30
1.4.5 超声提取的影响因素.....	30
1.4.6 超声波技术在花色苷提取方面的应用.....	32
1.5 酶法提取花色苷.....	32

1.5.1 酶法提取的原理	32
1.5.2 酶法提取的特点	33
1.5.3 酶法提取过程	33
1.5.4 酶法提取的影响因素	33
1.5.5 酶法在花色苷提取方面的应用	34
1.6 超临界流体萃取技术	34
1.6.1 超临界萃取技术的基本原理	35
1.6.2 超临界流体技术的特点	35
1.6.3 超临界二氧化碳萃取设备	35
1.6.4 超临界二氧化碳萃取的工艺流程	35
1.6.5 超临界流体萃取效率的影响因素	37
1.6.6 超临界萃取技术在花色苷提取上的应用	39
参考文献	39

第2章

花色苷的分离纯化

42

2.1 概述	42
2.2 大孔树脂吸附法分离纯化花色苷	42
2.2.1 大孔吸附树脂的分类和型号	43
2.2.2 大孔吸附树脂的分离原理	43
2.2.3 大孔吸附树脂使用步骤及应注意的问题	45
2.2.4 孔吸附树脂吸附分离装置	46
2.2.5 影响大孔吸附树脂分离纯化的因素	47
2.2.6 大孔吸附树脂法分离纯化花色苷	50
2.3 色谱法分离纯化花色苷	51
2.3.1 概述	51
2.3.2 纸色谱 (PC) 法	53
2.3.3 薄层色谱法	55
2.3.4 柱色谱法	59
2.3.5 高效液相色谱法	68
2.3.6 高速逆流色谱法	71
2.4 膜分离法	76
2.4.1 膜分离原理	76
2.4.2 膜的分类	77
2.4.3 膜和膜组件	79

2.4.4 膜污染及其控制	80
2.4.5 超滤及其特点	81
2.4.6 膜技术分离花色苷	85
参考文献	86

第3章 花色苷分析与结构鉴定 88

3.1 花色苷的颜色反应	88
3.2 纸色谱分析法	88
3.2.1 纸色谱定性分析	88
3.2.2 纸色谱法在花色苷研究中的应用	89
3.3 薄层色谱分析法	89
3.3.1 薄层色谱法定性分析	89
3.3.2 薄层色谱法定量分析	90
3.3.3 薄层色谱法在花色苷研究中的应用	90
3.4 气相色谱法	90
3.4.1 气相色谱法分离原理	90
3.4.2 气相色谱法基本部件	91
3.4.3 气相色谱在花色苷分析中的应用	93
3.5 高效液相色谱法	93
3.5.1 高效液相色谱的分离原理	94
3.5.2 高效液相色谱仪的基本部件	95
3.5.3 高效液相色谱法分析花色苷	101
3.6 质谱分析法	102
3.6.1 质谱仪的工作原理	103
3.6.2 质谱仪的构成	103
3.7 高效液相色谱-质谱联用法	107
3.7.1 HPLC-DAD-ESI-MS/MS	107
3.7.2 HPLC-DAD-ESI-MS ⁿ	109
3.7.3 高效液相色谱-质谱法在花色苷分析中的应用	109
3.8 紫外-可见光谱法	110
3.8.1 紫外-可见光吸收光谱的基本原理	111
3.8.2 紫外及可见光分光光度计	112
3.8.3 溶剂对紫外吸收光谱的影响	112
3.8.4 紫外-可见光谱的定性、定量分析	113

3.8.5 紫外-可见光谱法鉴定花色苷	114
3.9 红外光谱法	116
3.9.1 红外光谱的原理	116
3.9.2 红外光谱的优点	116
3.9.3 影响基团频率位移的因素	117
3.9.4 红外光谱仪	117
3.9.5 红外光谱的定性、定量分析	119
3.9.6 红外光谱法鉴定花色苷	120
3.10 核磁共振波谱法	121
3.10.1 核磁共振的基本原理	121
3.10.2 核磁共振波谱仪	122
3.10.3 核磁共振波谱法鉴定花色苷	123
3.11 花色苷结构鉴定的一般步骤	124
3.12 花色苷定量分析	124
3.12.1 总花色苷含量分析	124
3.12.2 单个花色苷的定量	126
参考文献	127

第4章 花色苷的理化性质及稳定性 130

4.1 花色苷的化学结构	130
4.2 花色苷稳定性的影响因素	131
4.2.1 pH	132
4.2.2 光照	135
4.2.3 温度	135
4.2.4 氧以及过氧化物	137
4.2.5 酶类	139
4.2.6 金属离子	140
4.2.7 亲核以及亲电试剂	141
4.2.8 糖类以及它们的降解产物	141
4.3 提高花色苷稳定性的方法	142
4.3.1 微胶囊技术	143
4.3.2 辅色作用	150
参考文献	155

5.1 自由基及其形成	159
5.1.1 自由基的定义	159
5.1.2 自由基的形成	160
5.2 氧化伤害	162
5.2.1 对脂类的伤害	163
5.2.2 对蛋白质的伤害	164
5.2.3 对核酸的伤害	166
5.2.4 对糖类的伤害	167
5.3 体外抗氧化测定方法	168
5.3.1 总抗氧化活性测定方法	168
5.3.2 对油脂抗氧化活性的测定	170
5.3.3 清除自由基作用的研究	172
5.3.4 还原力的测定	175
5.3.5 花色苷对 H ₂ O ₂ 的清除作用	175
5.4 体内抗氧化实验方法	175
5.4.1 实验动物	175
5.4.2 剂量分组及受试样品给予时间	175
5.4.3 实验方法	176
5.5 花色苷抗氧化作用的研究	185
5.5.1 花色苷体外抗氧化作用	185
5.5.2 花色苷体内抗氧化作用	188
5.6 花色苷的抗氧化能力与其结构之间的关系	188
5.6.1 花色苷的基本结构决定其抗氧化性质	188
5.6.2 取代基团对花色苷抗氧化活性的影响	189
参考文献	190

6.1 概述	192
6.1.1 脂类分类与高脂血症的定义	192
6.1.2 高血脂的危害	193
6.2 辅助降血脂功能检验方法	193
6.2.1 动物实验	193

6.2.2 血脂指标的测定	195
6.3 花色苷对动物血脂的影响	203
6.3.1 花色苷对血脂异常动物的影响	203
6.3.2 花色苷对血脂正常动物的影响	204
6.4 花色苷降血脂的可能机制	204
6.4.1 降低血清和肝脏中 MDA 含量, 升高血清和肝脏 SOD 和 GSH-Px 活性	204
6.4.2 降低血中 TC、TG、LDL-C 水平, 升高 HDL-C 水平	205
6.4.3 促进胆固醇逆向转运	206
6.4.4 花色苷对心血管疾病和动脉硬化的预防作用	206
参考文献.....	207

第7章

209

花色苷的辅助降血糖作用

7.1 概述	209
7.1.1 血糖及其调节	209
7.1.2 糖尿病的分类	210
7.1.3 糖尿病的临床表现	210
7.2 降血糖功能检验方法	212
7.2.1 动物实验	212
7.2.2 血糖测定	213
7.3 花色苷的降血糖作用	215
7.4 花色苷对胰岛素及其受体敏感性和反应性的调节作用	216
7.4.1 调节胰岛素的分泌	217
7.4.2 改善受体后因素导致的胰岛素抵抗	217
参考文献.....	217

第8章

219

花色苷的抗突变及抗肿瘤作用

8.1 概述	219
8.1.1 肿瘤的定义	219
8.1.2 肿瘤的发生和发展	220
8.1.3 影响肿瘤发生的主要因素	221
8.2 抗致突变与抗化学性致癌实验方法简述	222
8.2.1 常用的抗致突变实验方法	222

8.2.2 小鼠皮肤两阶段化学促癌及抑制试验	222
8.2.3 常用的抗化学致癌实验方法	222
8.3 花色苷的抗突变及抗肿瘤作用	223
8.3.1 花色苷的抗突变效应	223
8.3.2 花色苷在体外的抗肿瘤活性	223
8.3.3 花色苷在体内的抗肿瘤活性	225
8.4 花色苷抗突变及抗肿瘤的作用机制	226
8.4.1 抗氧化作用	226
8.4.2 抗炎作用	227
8.4.3 抗血管新生作用	227
8.4.4 抗侵袭作用	228
8.4.5 促分化作用	228
参考文献	229

第9章

花色苷缓解视疲劳作用

231

9.1 概述	231
9.2 缓解视疲劳功能检验方法	232
9.2.1 受试者纳入标准	232
9.2.2 受试者排除标准	232
9.2.3 试验设计及分组要求	232
9.2.4 受试物的剂量和使用方法	233
9.2.5 观察指标	233
9.2.6 功效判定标准	233
9.2.7 数据处理和统计分析	234
9.2.8 结果判定	234
9.2.9 明视持久度测定方法	234
9.3 花色苷缓解视疲劳作用	235
参考文献	236

第10章

花色苷的安全毒理学评价

238

10.1 概述	238
10.1.1 食品安全性毒理学评价的概念	238
10.1.2 食品安全性毒理学评价试验的四个阶段	239

10.2 食品毒理学评价试验内容	240
10.2.1 急性毒性试验食品毒理学评价试验	240
10.2.2 鼠伤寒沙门菌/哺乳动物微粒体酶试验	243
10.2.3 骨髓细胞微核试验	250
10.2.4 小鼠精子畸形试验	252
10.3 食品毒理学试验结果的判定	253
10.3.1 急性毒性试验	253
10.3.2 遗传毒性试验	253
10.3.3 短期喂养试验	254
10.3.4 90d 喂养试验——繁殖试验、传统致畸试验	254
10.3.5 慢性毒性（包括致癌）试验	254
10.3.6 安全性评价	254
10.4 花色苷的安全性评价	254
参考文献	255

第0章

绪论

植物呈现缤纷绚丽的色彩与其体内的色素有关。植物色素在植物中分布广泛，种类繁多，通常按基本特性分为脂溶性色素和水溶性色素。脂溶性色素主要为叶绿素、胡萝卜素和叶黄素。植物中的水溶性色素称作花色苷（anthocyanin），属黄酮多酚类化合物。花色素（anthocyanidin）又称“花青素”，是指不带有糖苷的母体，接上各种糖基后，则称花色苷或花色苷（anthocyanin），花色苷是花色素的衍生物。花色素是植物中一大类次生代谢产物，存在于细胞液泡中，以糖苷形式存在。自然界呈现万紫千红的颜色，均是花色苷所致，而其生理作用取决于母体花色素，但花色苷可提高花色素的溶解性^[1]。花色苷类色素对大量植物及其制品的色泽起着主要作用，并且具有抗氧化、抗炎、调节血脂、改善胰岛素抵抗、抗突变及抗肿瘤等生物活性。因此，国内外对可以作为食用色素和功能食品原料的各种植物花色苷类物质进行了大量研究。

0.1 花色苷的化学结构和种类

花色苷（anthocyanin）一词是 Marguwart 在 1835 年首先用来命名矢车菊花朵中的蓝色提取物时提出来的，现为同类物质的总称^[2]。花青素作为花色苷的前体物质，其基本结构为 3,5,7-三羟基-2-苯基苯并吡喃，即花色基元，花色苷具有黄酮类化合物的 C₆-C₃-C₆ 结构，即两个芳香环和一个含氧杂环，在植物中具有与黄酮类相同的生物合成途径。它的配基花色素与各种糖结合形成不同的配糖体。由于花色素不稳定，在植物中主要以花色苷存在。大多数花色素在 3、5、7 碳位上有取代羟基，由于 B 环各碳位上的取代基不同，形成各种各样的花色素。现已知的花色素有天竺葵色素（pelargonidin）、矢车菊色素（cyanidin）、飞燕草色素（delphinidin）以及甲基化的芍药色素（peonidin）、牵牛花色素（petunidin）、锦葵色素（malvidin）等。随着花色素结合糖、有机酸种类及数量的不同，花色苷种类也有所不同，结合糖类主要有葡萄糖、鼠李糖、半乳糖、木糖等单糖类和鼠李葡萄

糖、龙胆二糖、槐二糖等二糖类，大部分花色苷与有机酸通过糖的酯酰结合形式存在，参与糖基酰化最常见酸为咖啡酸、芥子酸、对羟基苯甲酸、阿魏酸、苹果酸、丙二酸、琥珀酸、乙酸^[3]。花色苷和花色素的颜色是由于分子受到可见光激发而形成的。分子受激发的难易程度取决于结构中的电子相对流动性。花色苷和花色素中富含的双键极易受到激发，因而它们对成色至关重要。据初步统计发现：目前有 27 个科、72 个属的植物中含有花色苷^[4]。

0.2 花色苷的提取

国内外许多学者对花色苷的提取方法做了大量研究，提取方法主要有溶剂萃取法、超临界流体萃取法、超声波辅助提取法和酶法等。其中溶剂萃取法是最常用的提取方法，酶法为一种新的提取方法，尚未广泛应用。不同原料中花色苷类化合物提取方法的选择在很大程度上取决于萃取目标和化合物属性。如果提取花色苷的目的是为进一步定性或定量分析，则选择提取方法最好是不破坏它们的结构，保持天然状态；如果提取的花色苷是作为食品添加剂用于食品着色，那么保持最大色素产率、颜色的强度以及稳定性是关键。

0.2.1 溶剂萃取法

对于水溶性、醇溶性花色苷多采用溶剂浸提，再经过滤，减压浓缩，真空干燥。提取色素所用的溶剂根据色素性质、所用原料等情况有不同的选择，常用的有水、酸碱溶液和有机溶液（如乙醇、甲醇、丙酮、烷烯烃、苯等）。唐璇等^[5]用乙酸丁酯、丙酮、石油醚、90%乙醇对黄姜中的黄色素进行提取，发现乙酸丁酯提取效果最好，乙醇次之。李永强等^[6]发现用 0.37% 的盐酸溶液对白刺果实色素进行提取效果最好。花色苷可溶解于水和醇溶液中，在中性或碱性溶液中不稳定，因此浸提液要采用酸性溶剂。甲醇是最佳提取液，其提取效率比乙醇高 20%，比水高 73%。酸性溶剂在破坏植物细胞膜的同时溶解水溶性色素，一般在对提取的花色苷进行结构鉴定时最常用的提取溶剂是酸性甲醇溶液，所采用的酸为甲酸、乙酸、盐酸等^[7~9]。由于甲醇的毒性，考虑作为食品添加剂的色素提取液的食品安全问题，应选酸性乙醇溶液。无机酸（如 HCl）的酸化溶剂可能会改变复合色素的天然形式，因为可能破坏花色苷与金属离子、辅色素之间的结合，弱有机酸（柠檬酸最好，其次是酒石酸、甲酸、乙酸和丙酸）对花色苷结构的影响较小。浓缩过程也可能会导致酰基以及糖残基的损失。因此，为了保持色素的天然状态，很多学者建议在色素最初萃取时使用一些中性溶剂，如 60% 甲醇、乙二醇、丙二醇等，采用醇或 SO₂ 或重亚硫酸盐溶液萃取花色苷可提高色素的回收率，获得浓缩物的纯度、色泽强度以及稳定性都要比用热水萃取的要好。为了减少色素降解，浓缩最好在低于 30℃ 下进行^[10]。二氧化硫是食品工业中常用的防腐剂和漂白剂，在提取葡萄皮和紫色向日葵中花色苷色素时适量加入二氧化硫有较好的提取效果^[11]。溶剂萃取法

是目前天然食用色素生产的主要方法，其优点是投资少、设备简单，但存在能耗大等缺点。

0.2.2 超声波辅助提取法

超声波提取花色苷是近年来发展的新技术。对于有些花色苷类色素，有机溶剂不易渗透细胞壁和细胞膜，不能很好地将提取物从细胞器中溶出，使提取时间延长，而采用超声波辅助萃取可大大缩短时间，降低生产能源、溶剂消耗以及废物的产生，从而提高萃取效率，对于热敏感花色苷通过超声波辅助萃取，可以降低提取温度，避免在温度过高的情况下发生氧化降解反应。徐建国等^[12]用超声波提取桑葚红色素，发现超声波法比单一溶剂浸提法的色素提取率提高 6.93%。顾文秀等^[13]用 62% 的乙醇对乌饭树叶进行超声波提取，用 62% 的乙醇浸提的提取率为 11.43%，而用超声波法提取率达到了 23.84%。谢凤霞等^[14]对浸提法与超声波法提取栀子黄色素进行比了较，研究发现，超声波法与浸提法相比，所用乙醇浓度降低，提取时间缩短，黄色素提取率提高，色价提高。顾红梅等^[15]采用超声波法和冻结-融解法相结合提取紫薯中的花色苷，发现超声波辅助提取优于常规提取方法，而冻结-融解-超声波提取法提取效率更高。

0.2.3 微波辅助提取法

微波提取是利用微波能来提高提取率的一种最新发展起来的新技术。它以微波穿透加热的原理为基础，即微波对物料进行立体加热，而常规方法大多为平面加热^[16]。李巨秀等^[17]利用微波辅助提取石榴花色苷采用的输出功率为 360W，花色苷得率为 184.81 $\mu\text{g/g}$ 。张朝红等^[18]利用微波辅助提取果桑花色苷，微波功率为 540W，提取时间为 100s，果桑花色苷的提取率为 2.89mg/g。微波提取具有设备简单、适用范围广、萃取效率高、重现性好、节省时间、污染小等特点。

0.2.4 超临界流体萃取法

超临界流体萃取法是食品工业新兴的一项萃取和分离技术，是使用高于临界温度、临界压力的流体作为溶剂的萃取过程。处于临界点附近的流体不仅对物质具有极高的溶解能力，而且物质的溶解度随体系压力或温度变化而变化，从而通过调节体系的压力或温度就可以方便地进行选择性地萃取分离物质，常用 CO₂ 作为萃取剂。此法特别适于萃取挥发性、热敏性或脂溶性色素，如辣椒红素、叶黄素和番茄红素^[19]。张树宝^[20]采用超临界 CO₂ 萃取法对大花葵花色苷进行提取，并研究萃取压力、温度、时间、料液比对提取率的影响。与溶剂萃取法相比，超临界流体萃取无化学试剂残留和污染，并可避免萃取物在高温下分解，保护生理活性物质的活性及保护萃取物的天然风味。

0.2.5 酶提取法

用酶法提取为新方法，尚未广泛应用。纤维素酶可使纤维素、半纤维素等物质