

邵信儒 ◆ 著

长白山 天然植物花色苷

Natural plant anthocyanins of
Changbai Mountain



 吉林大学出版社

通化师范学院学术著作出版基金资助出版
国家社会科学基金项目(12BZW059)研究成果

长白山天然植物花色苷

邵信儒/著



吉林
大学
出版社

图书在版编目(CIP)数据

长白山天然植物花色苷 / 邵信儒著. — 长春 : 吉林大学出版社, 2016.11

ISBN 978-7-5677-8197-9

I. ①长… II. ①邵… III. ①长白山-植物-苷-研究 IV. ①Q946.83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 284423 号

长白山天然植物花色苷

邵信儒 著

责任编辑: 张树臣 责任校对: 张树臣

吉林大学出版社出版、发行

开本: 787×1092 1/16

印张: 14.25 字数: 260 千字

ISBN 978-7-5677-8197-9

封面设计: 张沐沉

长春科普快速印刷有限公司 印刷

2016 年 11 月 第 1 版

2016 年 11 月 第 1 次印刷

定价: 66.00 元

版权所有 翻印必究

社址: 长春市明德路 501 号 邮编: 130021

发行部电话: 0431-89580028/29

网址: <http://www.jlup.com.cn>

E-mail: jlup@mail.jlu.edu.cn

绪 论

长白山脉是东北地区东部山地的总称, 介于北纬 $38^{\circ}46' \sim 47^{\circ}30'$, 东经 $121^{\circ}08' \sim 134^{\circ}$, 北起完达山脉北麓, 南延千山山脉老铁山, 长约 1 300 余公里, 东西宽约 400 公里, 由多列东北 - 西南向平行褶皱断层山脉和盆、谷地组成, 面积约 28 万平方公里。长白山脉的主峰长白山是一座休眠火山, 位于吉林省东南部, 是松花江、图们江和鸭绿江的发源地。长轴约 140 公里, 呈北东向延伸, 短轴约 120 公里, 中国境内最高峰是白云峰, 海拔 2 691 米, 为中国东北地区第一高峰。属于受季风影响的温带大陆性山地气候, 除具有一般山地气候的特点外, 还有明显的垂直气候变化。长白山的植被类型复杂, 从下往上具有明显的垂直分布规律, 海拔 500 m 以下为落叶阔叶树混交林带, 海拔 500 ~ 1 100 m 为红松混交林带, 海拔 1 100 ~ 1 700 m 为云杉、冷杉林带, 海拔 1 700 ~ 2 000 m 为岳桦林带, 海拔 2 000 m 以上高山苔原带。长白山保存有欧亚大陆北半部十分完整的森林生态系统, 在我国同纬度带上, 其动植物资源最为丰富, 是最具有代表性的典型自然综合体, 是世界少有的“物种基因库”。由于受地形、气候、土壤等自然条件的综合影响, 长白山植物种类繁多, 目前已发现的有 2 277 种, 分属 73 目 246 科。其中低等植物 17 目 59 科 550 种; 高等植物 56 目 187 科 1 727 种, 具有十分丰富的天然食用色素资源。

植物呈现缤纷绚丽的颜色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, 按基本特性可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、叶黄素与胡萝卜素, 三者常共存; 此外尚有藏红花素、辣椒红素等。水溶性色素主要为花色苷类, 存在于液泡中, 与花朵和果实的颜色有关。1835 年, Marguart 首先提出花色苷 (anthocyanin) 一词, 并将矢车菊花朵中的蓝色提取物命名为花色苷。在植物的花瓣、果

实、茎、叶和根的细胞液中都有花色苷的存在，并产生红色、紫红色和蓝色等不同的颜色。

花色苷是花色素与糖以糖苷键结合形成的一类化合物。花色苷是一类以黄酮核为基础的化合物，基本结构为两个芳香环和一个含氧杂环，即 $C_6 - C_3 - C_6$ 结构。花色素是花色苷的前体物质，是植物的二级代谢产物，基本结构是 3, 5, 7 - 三羟基 - 2 - 苯基苯并吡喃。多数花色素在 3 -、5 -、7 -、碳位的取代羟基，由于 B 环上的羟基或甲氧基的数量不同及其位置差异，形成不同的花青素。目前，已知结构的花色素有 20 种，其中天竺葵素 (Pelargonidin, Pg)，矢车菊素 (Cyanidin, Cy)，飞燕草素 (Delphinidin, Dp)，芍药素 (Peonidin, Pn)，锦葵素 (Malvidin, Mv) 和牵牛素 (Petnidin, Pt) 六种在植物中最常见，天竺葵素、矢车菊素和飞燕草素占植物叶中色素的 80%，植物果中色素的 69%，植物花中色素的 50%。花色素在自然条件下性质不稳定，易通过糖苷键与糖形成花色苷，构成花色苷的单糖有葡萄糖、鼠李糖、半乳糖、木糖和阿拉伯糖，除单糖外还有可能是芸香糖、槐二糖、龙胆二糖等由以上 5 种单糖构成的二糖。王璋等^[1]曾报道多数花色苷糖基上的羟基与一个或多个分子的有机酸通过糖的酯酰化形式存在。Akita Y 等^[2]曾报道在目前发现的多种天的花色苷中，矢车菊素 - 3 - 葡萄糖苷最为常见。

花色苷作为一种天然的水溶性色素，安全、无毒，且具有抗氧化、抗突变、抗肿瘤、保护心脑血管、保护肝脏、改善视力、抗辐射、提高免疫、抑制肥胖、抗炎、抗菌、增强记忆力等独特的生理功能，而被广泛的应用于食品、药品和化妆品等行业。在欧美等国家享有“皮肤维生素”和“口服化妆品”的美誉。随着人们崇尚自然消费观念的转变，花色苷必将得到更加广泛的应用。

目 录

绪 论	/001
-----------	------

第一章

长白山天然植物花色苷的分布及生态功能	/003
1.1 天然植物花色苷的分布	/003
1.1.1 分布在植物果实中的花色苷	/003
1.1.2 分布在植物茎叶中的花色苷	/003
1.1.3 分布在植物块根中的花色苷	/004
1.1.4 分布在植物种子中的花色苷	/004
1.2 长白山天然植物花色苷的分布	/004
1.2.1 山葡萄	/004
1.2.2 五味子	/005
1.2.3 刺五加	/005
1.2.4 短梗五加	/005
1.2.5 越橘	/006
1.2.6 笃斯越橘	/006
1.2.7 桑	/007
1.2.8 酸浆	/007
1.2.9 蓝靛果忍冬	/008
1.2.10 金银忍冬	/008
1.2.11 鸡树条荚蒾	/009
1.2.12 东方草莓	/009
1.2.13 山楂	/009
1.2.14 山楂叶悬钩子	/010

1.2.15	山莓	/010
1.2.16	龙葵	/011
1.2.17	欧李	/011
1.2.18	稠李	/011
1.2.19	接骨木	/012
1.2.20	东北茶藨	/012
1.2.21	黑茶藨子	/012
1.2.22	山荆子	/013
1.2.23	枸杞	/013
1.2.24	地榆	/014
1.2.25	山刺玫	/014
1.2.26	毛樱桃	/014
1.2.27	茜草	/015
1.3	长白山天然植物花色苷的生态功能	/015
1.3.1	繁殖后代	/015
1.3.2	花色苷可提高长白山植物对光的适应性	/016
1.3.3	花色苷可提高长白山植物的抗冻能力	/017
1.3.4	花色苷可提高长白山植物的抗旱能力	/018
1.3.5	花色苷可提高长白山植物的抗菌抗虫能力	/018
1.3.6	花色苷可提高长白山植物的抗氧化能力	/019
1.3.7	花色苷可提高长白山植物的渗透调节能力	/019

第二章

长白山天然植物花色苷的生物合成、呈色、

吸收、转运及排泄	/023
----------	------

2.1	长白山天然植物花色苷的生物合成途径	/023
2.2	长白山天然植物花色苷合成相关基因	/024
2.3	植物激素对长白山天然植物花色苷生物合成的影响	/024
2.3.1	乙烯对花色苷合成的影响	/024
2.3.2	生长素对花色苷合成的影响	/025
2.3.3	赤霉素对花色苷合成的影响	/025

2.3.4	脱落酸对花色苷合成的影响	/026
2.3.5	细胞分裂素对花色苷合成的影响	/026
2.3.6	激素之间的综合作用对花色苷合成的影响	/027
2.4	环境因素对长白山天然植物花色苷生物合成的影响	/027
2.4.1	光	/028
2.4.2	温度	/029
2.4.3	水	/030
2.4.4	土壤养分状况	/031
2.4.5	糖	/032
2.5	长白山天然植物花色苷的呈色	/032
2.5.1	pH 的作用	/032
2.5.2	分子堆积作用	/032
2.5.3	分子间辅助着色	/033
2.6	长白山天然植物花色苷的吸收	/033
2.6.1	吸收部位	/033
2.6.2	吸收形式	/034
2.6.3	吸收机制	/035
2.7	长白山天然植物花色苷的转运	/035
2.8	长白山天然植物花色苷的排泄	/037

第三章

长白山天然植物花色苷的提取	/041
3.1 溶剂提取法	/042
3.1.1 溶剂法提取长白山天然植物花色苷的原理	/042
3.1.2 溶剂法提取长白山天然植物花色苷的应用	/042
3.1.3 溶剂法提取长白山天然植物花色苷的影响因素	/043
3.2 超声波辅助提取法	/048
3.2.1 超声波辅助提取长白山天然植物花色苷的原理	/049
3.2.2 超声波辅助提取长白山天然植物花色苷的特点	/050
3.2.3 超声波辅助提取长白山天然植物花色苷的设备	/050
3.2.4 超声波辅助提取长白山天然植物花色苷的应用	/051

3.2.5	超声波辅助提取长白山天然植物花色苷的影响因素	/052
3.3	微波辅助提取法	/056
3.3.1	微波辅助提取长白山天然植物花色苷的原理	/056
3.3.2	微波辅助提取长白山天然植物花色苷的特点	/057
3.3.3	微波辅助提取长白山天然植物花色苷的设备	/059
3.3.4	微波辅助提取长白山天然植物花色苷的应用	/059
3.3.5	微波辅助提取长白山天然植物花色苷的影响因素	/060
3.4	酶法提取	/061
3.4.1	酶法提取花色苷花色苷的原理	/062
3.4.2	酶法提取长白山天然植物花色苷的特点	/062
3.4.3	酶法提取长白山天然植物花色苷的应用	/063
3.4.4	酶法提取长白山天然植物花色苷的影响因素	/063
3.5	超临界流体萃取法	/068
3.5.1	超临界流体萃取长白山天然植物花色苷的原理	/069
3.5.2	超临界流体萃取长白山天然植物花色苷的特点	/069
3.5.3	超临界流体萃取长白山天然植物花色苷的设备	/070
3.5.4	超临界流体萃取长白山天然植物花色苷的应用	/070
3.5.5	超临界流体萃取长白山天然植物花色苷的影响因素	/070
3.6	脉冲电场辅助提取法	/071
3.6.1	脉冲电场辅助提取长白山天然植物花色苷的原理	/072
3.6.2	脉冲电场辅助提取长白山天然植物花色苷的特点	/073
3.6.3	脉冲电场辅助提取长白山天然植物花色苷的设备	/073
3.6.4	脉冲电场辅助提取长白山天然植物花色苷的应用	/073
3.6.5	脉冲电场辅助提取长白山天然植物花色苷的影响因素	/074
3.7	超声-微波协同提取法	/074
3.7.1	超声-微波协同提取长白山天然植物花色苷的原理	/074
3.7.2	超声-微波协同提取长白山天然植物花色苷的特点	/075
3.7.3	超声-微波协同提取长白山天然植物花色苷的设备	/075
3.7.4	超声-微波协同提取长白山天然植物花色苷的影响因素	/076

第四章

长白山天然植物花色苷的分离纯化	/081
4.1 大孔树脂吸附法	/081
4.1.1 大孔树脂吸附的原理	/081
4.1.2 大孔树脂吸附的预处理及再生	/082
4.1.3 大孔吸附树脂的型号选择	/082
4.1.4 吸附及解吸的影响因素	/083
4.2 膜分离法	/089
4.2.1 膜分离法的原理及特点	/089
4.2.2 分离膜的分类	/090
4.2.3 膜分离技术在长白山植物花色苷分离纯化中的应用	/091
4.3 凝胶层析法	/092
4.3.1 凝胶层析的原理	/092
4.3.2 凝胶的分类	/092
4.3.3 凝胶层析技术在长白山植物花色苷分离纯化中的应用	/094
4.4 高效液相色谱法	/094
4.4.1 高效液相色谱法的特点	/094
4.4.2 高效液相色谱的组成	/095
4.4.3 高效液相色谱技术在长白山植物花色苷分离纯化中的应用	/097
4.5 薄层色谱法	/97
4.5.1 薄层色谱法的原理	/98
4.5.2 薄层色谱法的基本材料	/99
4.5.3 薄层色谱法的操作	/100
4.5.4 薄层色谱法在长白山植物花色苷分离纯化中的应用	/101
4.6 纸色谱法	/101
4.7 高速逆流色谱法	/102
4.7.1 高速逆流色谱的原理	/102
4.7.2 高速逆流色谱的特点	/103

4.7.3	高速逆流色谱的影响因素	/103
4.7.4	高速逆流色谱在长白山植物花色苷分离纯化中的应用	/104

第五章

长白山天然植物花色苷的定性、定量分析	/107
5.1 紫外-可见光谱法	/107
5.1.1 紫外-可见光谱法的原理	/107
5.1.2 紫外-可见光谱法的特点	/108
5.1.3 紫外-可见光谱仪的组成	/108
5.1.4 紫外-可见光谱法在长白山天然植物花色苷的定性、 定量分析中的应用	/109
5.2 高效液相色谱-质谱联用法	/110
5.2.1 高效液相色谱-质谱联用的原理	/110
5.2.2 高效液相色谱-质谱联用在长白山天然植物花色苷的 定性、定量分析中的应用	/111
5.3 红外光谱法	/112
5.3.1 红外光谱法的原理	/112
5.3.2 红外光谱法的特点	/113
5.4 气相色谱法	/115
5.4.1 气相色谱法的原理	/115
5.4.2 气相色谱法的特点	/115
5.4.3 气相色谱法的组成	/116
5.4.4 气相色谱法在长白山天然植物花色苷的定性、定量 分析中的应用	/117
5.5 核磁共振法	/117
5.5.1 核磁共振法的原理	/118
5.5.2 核磁共振法的特点	/119
5.5.3 核磁共振法在长白山天然植物花色苷的定性、定量 分析中的应用	/119

第六章

长白山天然植物花色苷的理化性质和稳定性	/123
6.1 影响长白山天然植物花色苷稳定性的因素	/123
6.1.1 化学结构对长白山天然植物花色苷稳定性的影响	/123
6.1.2 理化因素对长白山天然植物花色苷稳定性的影响	/126
6.2 提高长白山天然植物花色苷稳定性的方法	/134
6.2.1 辅色化	/135
6.2.2 微胶囊化	/136
6.2.3 分子结构修饰	/147
6.2.4 其他	/148

第七章

长白山天然植物花色苷的生理功能	/151
7.1 抗氧化	/151
7.1.1 概述	/151
7.1.2 长白山天然植物花色苷抗氧化作用的研究进展	/153
7.2 抗突变、抗肿瘤	/162
7.2.1 概述	/163
7.2.2 长白山天然植物花色苷抗突变、抗肿瘤作用的研究进展	/164
7.3 保护心脑血管	/165
7.3.1 概述	/165
7.3.2 长白山天然植物花色苷保护心脑血管作用的研究进展	/166
7.4 保护肝脏	/167
7.4.1 概述	/167
7.4.2 长白山天然植物花色苷保护肝脏作用的研究进展	/168
7.5 改善视力	/169
7.5.1 概述	/169

7.5.2 长白山天然植物花色苷改善视力作用的研究进展	/169
7.6 抗辐射	/170
7.6.1 概述	/170
7.6.2 长白山天然植物花色苷抗辐射作用的研究进展	/172
7.7 提高免疫	/173
7.7.1 概述	/173
7.7.2 长白山天然植物花色苷提高免疫作用的研究进展	/173
7.8 抑制肥胖	/174
7.8.1 概述	/174
7.8.2 长白山天然植物花色苷抑制肥胖作用的研究进展	/175
7.9 抗炎、抗菌	/175
7.9.1 概述	/175
7.9.2 长白山天然植物花色苷抗炎、抗菌作用的研究进展	/176

第八章

长白山天然植物花色苷的开发利用	/181
8.1 在普通食品中的应用	/181
8.2 在医药、功能食品中的应用	/182
8.3 在化妆品中的应用	/183
8.4 在可食性油墨中的应用	/183
8.4.1 黄原胶质量分数对短梗五加果花色苷可食性油墨性能的影响	/184
8.4.2 水油比对短梗五加果花色苷可食性油墨性能的影响	/185
8.4.3 不同乳化方法对短梗五加果花色苷可食性油墨性能的影响	/187
8.4.4 短梗五加果花色苷可食性油墨的性能评价	/188
参考文献	/195

第一章

DIYIZHANG



长白山天然植物花色苷的 分布及生态功能

1.1 天然植物花色苷的分布

花色苷广泛存在于被子植物的果实、花、茎、叶、根器官的细胞液，目前已在 27 个科，73 个属的植物中发现 500 多种天然的花色苷，使植物产生红色、紫红色和蓝色等不同的颜色。根据在植物中的存在部位不同将花色苷分为以下四大类：

1.1.1 分布在植物果实中的花色苷

该类花色苷主要分布于植物的浆果中。目前，研究较多的是葡萄、越橘、笃斯越橘、桑葚、草莓及樱桃等的花色苷，其花色苷不仅可以用作饮料、果酱、果酒以及发酵乳酸菌的着色剂，还具有很强的保健作用。以笃斯越橘为例，其在美国和日本均有大面积栽培，我国在 1983 年首次引种，到 2002 年已经扩种到近万亩，市场前景非常好。

1.1.2 分布在植物茎叶中的花色苷

来源于植物茎叶中的花色苷研究较多的主要是紫甘蓝花色苷，这类花色苷系由十字花科结球甘蓝中紫甘蓝或红甘蓝的结球叶子为原料提取而得。紫甘蓝原产欧洲西部海岸，现我国各地均有栽培，以湖北、江西、安徽、浙江、江苏、上海等地为多，其他品种还有苋菜、紫苏等。

1.1.3 分布在植物块根中的花色苷

紫甘薯属旋花科一年生草本植物，是新近开发出的一类优良特异的甘薯品种，其块根肉质紫红，外观诱人，富含丰富的花色苷，具有营养、着色和保健多重作用，引起国内外的广泛关注。此外十字花科萝卜属植物红心萝卜的叶柄、块根果肉以及表皮细胞中也含有花色苷，但是含量较低。目前研究发现一种红皮白心萝卜，其表皮中含有丰富的花色苷，还有一种里外全紫的紫萝卜也含有丰富的花色苷，均可用于生产食用天然色素。

1.1.4 分布在植物种子中的花色苷

随着食品科学的发展，黑色健康食品越来越受到人们的关注，而这些黑色健康食品如黑豆、黑米、黑玉米均属于植物的种子，其中所含有有益于健康的成分黑色素就是花色苷类成分。

植物中花色苷的种类因物种的不同而不同，有的仅含有几种花色苷如黑莓，主要花色苷为矢车菊素-3-葡萄糖苷，其次为矢车菊素-3-芸香苷，而有的则含几十种花色苷如葡萄。另外，品种之间的差异也会对花色苷的种类有所影响。此外，花色苷的含量也会因植物栽培方式、季节、生长环境、成熟度、贮存条件的不同而异，如葡萄中花色苷含量最低在33mg/100gFw，而最高可达751mg/100gFw。

1.2 长白山天然植物花色苷的分布

1.2.1 山葡萄

学名 *Vitis amurensis* Rupr.，别名黑龙江葡萄、阿穆尔葡萄、黑水葡萄，俗名野葡萄，葡萄科葡萄属。生于海拔200~1300米山坡、沟谷林中或灌丛，常缠绕在灌木或小乔木上。是长白山区最常见的野生浆果，花期5~6月，果期8~9月，果为圆球形浆果，黑紫色带兰白色果霜。果实直径1~1.5厘米，果实酸多糖少，汁液丰富，著名的长白山野生山葡萄酒就是以此为原料。每100g鲜果中含蛋白质0.2g、碳水化合物14g、胡萝卜素0.04mg、维生素B₂0.01mg、维生素C0.4mg、钙4mg、磷15mg、铁