

食品中原花青素含量分析方法的研究进展

任虹^{1*}, 张乃元², 李梦媛¹, 李子昂¹

(1. 北京工商大学食品学院, 食品添加剂与配料北京高校工程研究中心, 北京市食品风味化学重点实验室, 北京 100048; 2. 武汉大学公共卫生学院, 武汉 430071)

摘要: 原花青素广泛存在于各类食品中, 其含量和聚合度决定了其抗氧化活性, 并与食品的风味、营养和功效密切相关。本文综述了食品中原花青素含量和聚合度的检测分析方法, 包括 Porter 法、香兰素法、pH 示差法、紫外吸收法、HPLC-MS 法等, 并对各种分析方法进行对比分析。

关键词: 原花青素; 香兰素法; pH 示差; 紫外吸收法; 高压液相色谱-质谱法

Research progress on analysis of procyanidins content in food

REN Hong^{1*}, ZHANG Nai-Yuan², LI Meng-Yuan¹, LI Zi-Ang¹

(1. Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Food Additives and Ingredients, School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology & Business University, Beijing 100048, China; 2. School of Public Health, Wuhan University, Wuhan 430071, China)

ABSTRACT: Procyanidins are widely presented in various types of food. Its content and polymerization degree determine its antioxidant activity, which is closely related to the flavor, nutrition and function of the food. This paper reviewed the detection and analysis methods of the content and polymerization degree of procyanidins in foods, including porter method, vanillin method, pH differential spectrophotometry, ultra-violet (UV) absorption spectrometry and high pressure liquid chromatography-mass spectrogram (HPLC-MS).

KEY WORDS: procyanidins; vanillin method; pH differential spectrophotometry; UV absorption spectrometry; high pressure liquid chromatography-mass spectrography

原花青素(procyanidin)是一种由黄烷-3-醇单体(儿茶素、表儿茶素)缩合而成的聚多酚类物质。原花青素二聚体有两种连接方式: 4,8 位连接和 4,6 位连接。目前发现各种食品中原花青素的二聚体有 8 种、三聚体有 32 种、四聚体 128 种、五聚体 512 种^[1,2]。通常将五聚体以下的原花青素称为低聚体(OPC), 五聚体以上的称为高聚体(PPC)。在自然条件下原花青素呈游离状态的极少见, 主要以糖苷形式存在, 原花青素常与一个或多个葡萄糖、鼠李糖、

半乳糖、阿拉伯糖等通过糖苷键形成花色苷(proanthocyanidin)。原花青素具有很强的抗氧化活性, 广泛存在于各类植物中, 紫薯、葡萄、黑米、蓝莓、草莓、辣椒、紫甘蓝等颜色比较浓重的植物内均含有大量原花青素。原花青素含量及聚合度决定了其抗氧化活性, 与食品的风味、营养和功效等密切相关。本文综述了目前原花青素含量和聚合度的检测分析方法, 为原花青素的研究开发提供方法学参考。

*通讯作者: 任虹, 副教授, 主要研究方向为天然功能因子。E-mail: renhong@th.btbu.edu.cn

*Corresponding author: REN Hong, Associate Professor, Beijing Technology & Business University, No.33, Fucheng Road, Haidian District, Beijing 100048, China. E-mail: renhong@th.btbu.edu.cn

1 分光光度法

1.1 Bate-Smith 法和 Porter 法

Bate-Smith 法是利用原花青素在酸性条件下加热可转化为红色花青素的原理来测定原花青素含量,用原花青素质量与样品总质量的比例来表示。具体反应如图 1 所示。

由于 Bate-Smith 法测定的结果重现性差,并且原花青素在此条件下反应不彻底。因此,Porter 等对 Bate-Smith 法进行了改进,在正丁醇-盐酸反应体系中添加了 Fe^{3+} ,从而提高了反应速率和产物的稳定性。Porter 法又被称为铁盐催化比色法或正丁醇-盐酸法,该方法具有较好的重现性和准确性。

李华等^[1]采用 Porter 法测定了葡萄籽中的原花青素,反应体系选择正丁醇:浓盐酸:10%硫酸铁铵=83:6:1(v/v/v),沸水浴中加热 40 min,冷却后,于 550 nm 下检测吸光度,测得葡萄籽中原花青素含量为 11.24%,相对标准偏差(RSD)为 1.40%,加标回收率为 96.6%。董瑞霞等^[2]采用该法测定了多种植物中的原花青素含量,他们选用正丁醇:浓盐酸=95:5(v/v)反应体系,95 °C 水浴冷凝回流 40 min 后,546 nm 下检测吸光度,测得花生红衣和葡萄籽中原花青素含量大于 12.78%,水杉果实、侧柏果实、茶籽壳中原花青素含量在 5.79%~7.73%,测得此方法的平均偏差为 0.0016、标准差为 0.0021、变异系数为 3.09%。涂斌等^[3]采用该法测定了甘蔗中原花青素的含量,反应体系选用正丁醇:浓盐酸=95:5(v/v),95 °C 水浴冷凝回流 40 min,280 nm 下检测吸光度,测得甘蔗中原花青素含量为 81.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。智勇刚等^[4]用此方法测定了天山花楸的叶和果实中的原花青素含量,反应体系

采用正丁醇:浓盐酸=95:5(v/v),沸水浴中加热 40 min,550 nm 下检测吸光度,测得天山花楸叶中原花青素含量为 1.08%,果实中含量为 0.86%。洪新等^[5]确定了此方法提取花青素的最佳反应条件是:反应时间 60 min,反应温度 60 °C,以 Fe^{3+} 为催化剂、正丁醇为反应介质,12 mol/L 盐酸酸性条件下水解花色苷,原花青素产生量最多。Pérez-Jiménez 等^[6]用单宁酸处理不同品种红葡萄皮粗提物,采用该法测得红葡萄渣中原花青素含量在 11.0 mg/100 g~6.7 g/100 g(干重)。综上所述,Bate-Smith 法选择性好,但灵敏性和准确性稍低。

1.2 香兰素法

香兰素法是利用原花青素在酸性条件下与香草醛发生显色反应来测定原花青素的含量。在酸性条件下时,黄烷-3-醇单体的 A 环化学活性较高,其间苯三酚或间苯二酚与香草醛会发生缩合反应生成香兰素-表儿茶素,产物在浓酸作用下形成有色复合物,如图 2 所示,采用分光光度法在 500 nm 下测得有色产物的吸光度,根据标准曲线即可计算样品中原花青素的含量。香兰素法所测得结果比真实值偏高,精密度比 Porter 法更好。

孟玉彩等^[7]采用此法研究了蔷薇红景天中的原花青素含量,反应体系中含有 2%香草醛、8%盐酸,反应温度为 30 °C,反应时间为 20 min,测定波长 500 nm,在此条件下测得蔷薇红景天原花青素含量为 10.5~420 $\mu\text{g}/\text{mL}$,相关系数 $r=0.9998$,平均加标回收率为 97.98%,RSD 为 1.24%,检出限为 1.32 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。谭美婷等^[8]采用该法测定了莲房原花青素含量,香草醛质量浓度为 20 mg/mL,浓盐酸为酸催化

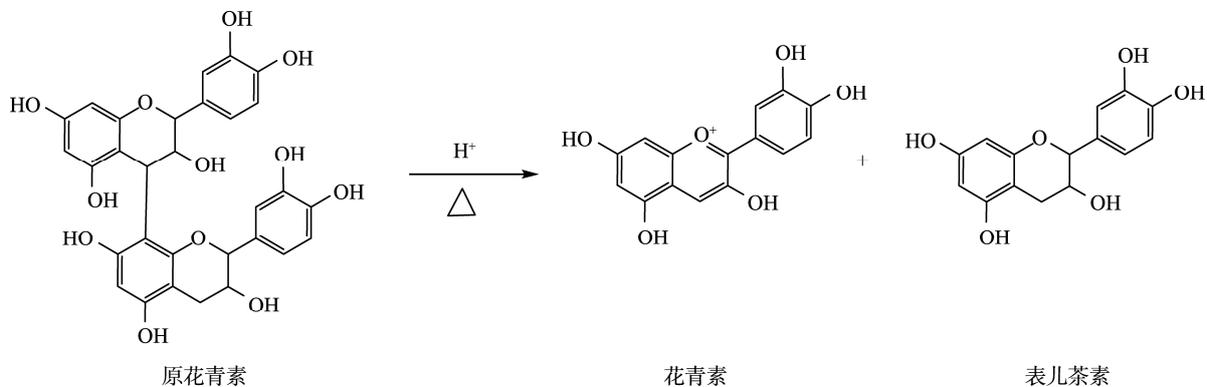


图 1 Bate-Smith 法反应方程式
Fig. 1 Reaction equation of Bate-Smith

剂, 反应温度为 20 °C, 反应时间为 20 min, 测定波长 500 nm, 测得莲房中原花青素含量为 98.77 μg/mL, RSD 为 0.68%, 回收率均在 90%~105%。李绮丽等^[9]采用该方法测定莲子皮中的原花青素含量, 其最佳条件是: 0.5 mL 提取液, 加入 3.0 mL 4%香草醛甲醇溶液以及 1.5 mL 盐酸甲醇溶液, 反应温度为 30 °C, 反应时间为 20 min, 测定波长 500 nm。吴艳艳等^[10]对铁观音茶及其茶茎中的原花青素含量进行测定, 用 1:1 的 1%香草醛-盐酸为显色剂, 放入 30 °C 水浴中避光反应静置至室温, 在 497 nm 下测得铁观音茶中原花青素含量为 31.51 mg/g, 茶茎中含量为 26.38 mg/g。可见, 相对 Bate-Smith 法和 Porter 法而言, 香兰素法的准确性、简捷性更高, 更适于食品质量监控检测。

1.3 钼酸铵法

钼酸铵法是利用钼酸铵与原花青素在弱酸性条件下生成黄色钼酸铵酯, 通过检测产物黄色钼酸铵酯的含量间接测得原花青素含量, 其规律符合朗伯比尔定律, 反应见图 3。

马亚军等^[11]用此方法测定了葡萄籽提取物中的原花青素, 得出线性回归方程为 $A=0.0108C(\mu\text{g/mL})-0.0042$, 相关系数为 $r=0.9995$, 确定了钼酸酯在 333 nm 处有最大吸收值, pH 3~7 范围内吸光值稳定。此方法具有较好的选择性, 但灵敏度和准确度稍低。

1.4 紫外吸收法

紫外吸收法是利用原花青素自身含有的芳香环经紫外光或可见光照射使其价电子能级跃迁, 形成吸收光谱这一特性来测定原花青素含量的方法。这种方法可直接测定原花青素含量, 不需显色反应。应用紫外分光光度法还可快速测定出原花青素的平均聚合度(mDP), 其原理是以传统的分光光度法来测定原花青素的总质量(单体及聚合物), 然后再用冰乙酸为溶剂, 使香草醛只与原花青素末端黄烷-3-醇反应来测定原花青素的物质的量, 进而求出原花青素的平均聚合度。 $mD = M_1/M_2(\times n)$; 其中 M_1 为原花青素质量(g); n 为原花青素物质的量(mol); M_2 为平均分子量。

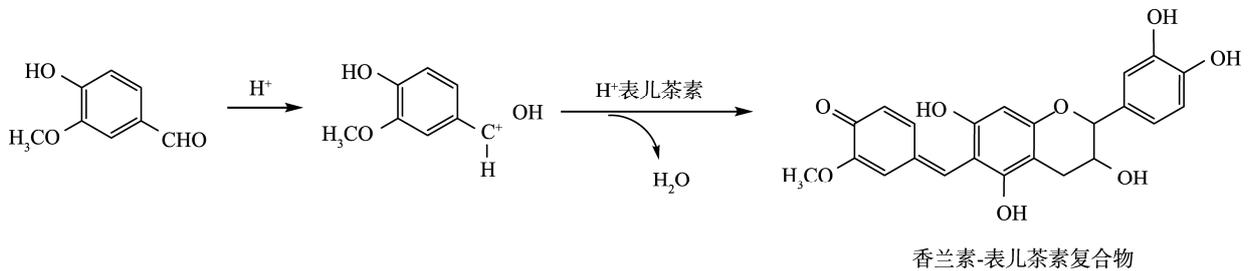


图 2 香兰素法测定原花青素的反应方程式
Fig. 2 Reaction equation of vanillin method

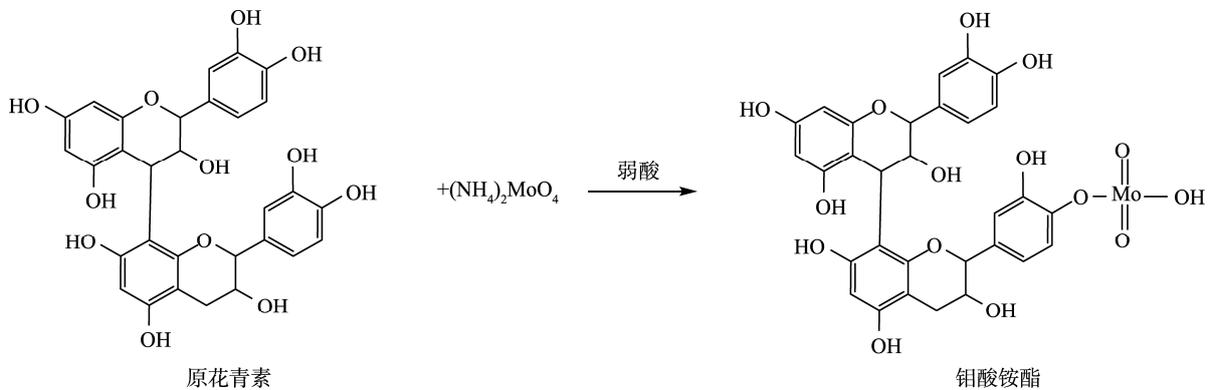


图 3 钼酸铵法作用原理方程式
Fig. 3 Reaction equation of ammonium molybdate method

涂斌等^[3]在波长为 254 nm 处测定了甘蔗中原花青素的含量, 回归方程为 $Y=8.6159X+0.2949$, $R^2=0.9944$, 结果测得甘蔗原花青素含量为 85.6 mg/mL。杨晓辉等^[13]用此方法在波长 286 nm 下测定了“黑美人”土豆原花青素含量, 得出回归方程为 $A=0.0081C+0.00341$, $R^2=0.99866$, 测得“黑美人”土豆原花青素含量为 85.9 mg/g。牟宗惠^[14]采用紫外吸收法在 280 nm 处测定了玫瑰花中的原花青 B₂ 的含量, 得出回归方程为 $A=0.0234C+0.01$, $R^2=0.9999$ 。吴玥霖^[12]等用该法测定了原花青素平均聚合度, 他们将待测样品配成 0.1 mg/mL 甲醇溶液, 加入 3.0 mL 浓度为 4.0 g/mL 的香草醛甲醇溶液和 1.5 mL 浓盐酸, 加塞摇匀, 在 20 °C 避光条件下反应 15 min 后, 于波长 500 nm 下测得原花青素粗提物平均聚合度为 4.21, 乙酸乙酯萃取物平均聚合度为 1.89。魏冠红等^[15]用此方法测定了葡萄籽原花青素平均聚合度, 他们以传统香草醛法测定原花青素的质量, 再以乙酸为溶剂, 使香草醛只与原花青素末端黄烷-3-醇反应来测定原花青素物质的量, 然后通过对比获得原花青素的平均聚合度, 测得葡萄籽粗提物平均聚合度为 4.16 ± 0.14 , 乙酸乙酯萃取物的聚合度为 2.56 ± 0.09 。刘琳等^[16]用此法测定了壳寡糖平均聚合度并进行了验证, 证明此方法得出的平均聚合度真实可靠。由上可见, 利用紫外吸收法可快速高效检测食品原花青素含量。

1.5 3种分光光度法的比较

分光光度法是目前检测原花青素的常用方法, 具有简单、快速、灵敏等特点, 表1从简捷度、灵敏度、准确度等方面列出了几种分光光度法的区别。从表1中可以看出, Bate-Smith法、Porter法选择性较好; 紫外吸收法对不同聚合度的原花青素的选择性较差, 但精密度较高; 香兰素法以及钼酸铵法的灵敏度、精密度和选择性较为适中, 适于食品原花青素质量指标的监控检测。

表1 3种分光光度法的比较

Table 1 Comparison of three kinds of spectrophotometry methods

分析方法	灵敏度	准确度	选择性	简捷性
Bate-Smith法	++	+	++++	+++
Porter法	+++	++	++++	+++
香兰素法	++	+++	+++	+++
紫外吸收法	+++	+	++	+++

注: “+”表示程度的高低

2 HPLC法

2.1 HPLC-MS法

高压液相色谱-质谱法(HPLC-MS)是通过样品前处理得到原花青素粗提物, 再利用高压液相色谱-质谱进行定性定量分析的方法。如将样品在酸性条件下加热水解, 使原花青素 C-C 键断裂生成游离的花青素, 再用高压液相色谱-质谱进行分析花青素成分, 从而对样品中原花青素物质进行定性、定量检测。HPLC-MS法是一种高效可靠的分析方法。

岳喜庆等^[17]采用 HPLC-MS 法测定了紫玉米的花青素含量。其 HPLC 的条件是: 色谱柱 Waters Xbridge C₁₈, 流动相 A 为甲酸, B 为甲酸:水:乙腈=5:45:50 (v/v/v), 流速为 0.8 mL/min, DAD 检测器, 柱温 30 °C, 梯度洗脱; 质谱采用离子阱正电子模式, 质谱条件为: 电压 3500 V, 出口电压 94 V, 喷雾器压力为 30 psi(1 psi=6.895 kPa), 干燥气体流速为 9 mL/min, 气体温度为 350 °C, 阈值为 50000 (ESI⁺), 时间为 200 ms, 测得紫玉米的原花青素含量为 93.77 mg/g。徐丽嫚等^[18]采用该法分析了高粱原花青素含量, 鉴定出高粱原花青素含有儿茶素、表儿茶素单体, 原花青素为 2~6 聚体。其 HPLC-MS 条件是: 色谱柱为 Symmetry C₁₈ (4.6 mm×150 mm); 质谱进样分流比为 1:3; 进样量为 20 μL; 负离子模式, 离子化方式为 ESI⁻, 扫描范围为 50~2200 m/z; 干燥气温度为 350 °C, 干燥气流速为 10 L/min, 喷雾压力为 40 psi, 毛细管电压为 3000 V, PDA 检测波长为 280 nm, 柱温为 35 °C。流动相 A 为 0.5% 冰乙酸, B 为乙腈, 流速为 1.0 mL/min; 梯度洗脱程序为: B 在 0~18 min 由 6% 增大到 25%, 18~20 min 由 25% 增大到 60%, 20~25 min 为 60%, 25~27 min 由 60% 减小到 6%, 27~30 min 为 6%。高乃群等^[19]采用 HPLC-MS 法分析了锁阳原花青素。其 HPLC 条件是: 分析柱 BEH C₁₈ (2.1 mm×50 mm, 流动相 A 为 1% 甲酸, B 为 80% 甲醇(含 1%甲酸); 梯度洗脱 0~5 min, 100% A; 5~20 min, 20%A + 80% B; 流速为 0.3 mL/min, 柱温为 30 °C, 检测波长为 200~500 nm, 进样量为 1.0 μL。质谱条件为: 离子方式 ESI 和 ESI⁺, 毛细管电压为 3 kV, 锥孔电压为 30 V, 离子源温度 (source block temperature) 为 100 °C; 脱溶剂气温度为 250 °C, 质量范围为 100~2000 m/z; 光电倍增器电

压为 650 V, 气流量为 600 L/h。检测出锁阳中具有 2 种花青素单体、6 种二聚体、5 种三聚体。Ortega 等^[20]比较了 HPLC-MS 和 UPLC-MS 两种方法检测可可中花青素和可可碱的检出限、重现性等, 色谱条件为: Phenomenex Luna silica column (25 cm × 4.60 mm, 5 μm), 柱温为 30 °C; 洗脱液 A 为二氯甲烷, B 为甲醇, 洗脱液 C 为水/乙酸 (50/50, v/v), 流速为 1.0 mL/min。梯度洗脱条件为: 0~30 min, 14%~28.4% B; 30~45 min, 28.4%~39.2% B; 45~50 min, 39.2%~86% B。质谱条件为: 毛细管电压为 3 kV, 离子源温度为 150 °C, 锥孔气流速为 80 L/h, 脱溶剂气流速为 800 L/h, 脱溶温度为 400 °C。结果得出可可中儿茶素的检出限为 0.02~0.08 μg/mL, 表儿茶素检出限为 0.05~0.2 μg/mL, 二聚体 B₂ 的检出限为 0.009~0.02 μg/mL。Shoji 等^[21]采用 HPLC-MS 测定了苹果中原花青素成分。其色谱条件为: Inertsil ODS-III (GL Science Inc., 日本) column (2.1 mm × 250 mm, 3 μm), 柱温为 35 °C, 流动相为 0.1% 甲酸和乙腈, 流速为 0.2 mL/min, 进样量 2 μL; 洗脱条件为 20%~30% 乙腈 75 min, 30% 乙腈保持 5 min 后, 流入 20% 乙腈(平衡 15 min)。鉴定出苹果中含有 1 种原花青素单体、1 种二聚体、3 种三聚体。由上可见, HPLC-MS 适合于食品原花青素含量及聚合度的检测。

2.2 Porter-HPLC 法

Porter-HPLC 法是将样品用 Porter 法进行处理, 再进行 HPLC 分析的方法。原花青素易溶于水, 将原花青素的单体或聚合体在加热的酸性条件下经铁盐催化, 使 C-C 键断裂生成深红色花青素离子后, 用 HPLC 进行分析, 根据保留时间进行定性分析, 根据

外标法进行定量分析。

2008 年 7 月 31 日, 中华人民共和国卫生部、中国标准化委员会发布的保健食品中前花青素的测定国家标准^[22]包括: 色谱柱 Shimadzu Shim-pak CLC-ODS (416 mm × 150 mm); 柱温为 35 °C; 检测器为紫外检测器, 检测波长为 525 nm; 流动相为水: 甲醇: 异丙醇: 10% 甲酸 = 73: 13: 6: 8 (v/v/v), 流速为 0.9 mL/min。薛晓丽等^[23]采用该法测定了黑米中的原花青素。其色谱柱为 SPD-20 VP-ODS C₁₈ 柱, 流动相为 4% 磷酸: 乙腈 = 8.8: 1.2 (v/v/v), pH 为 2.0; 等梯度洗脱, 流速为 0.8 mL/min, 柱温为 30 °C, 520 nm 下测得黑米中花青素主要成分矢车菊素-3-葡萄糖苷含量为 41.8%。宋阳成等^[24]采用该法测定了蓝莓饮料中花青素含量。其色谱柱为 ZORBAX SB-C₁₈ (4.6 mm × 5 mm, 3.5 μm), 流动相 A 为 3% 磷酸溶液, B 为甲醇; 流速为 1.0 mL/min, 进样量为 10 μL, 柱温 30 °C; 二极管阵列检测器, 525 nm 下测得蓝莓饮料中飞燕草定-3-O-葡萄糖苷含量为 50.01 mg/g, 锦葵定-3-O-葡萄糖苷含量为 50.11 mg/g。

2.3 硫解-HPLC 法

硫解-HPLC 法是将原花青素在酸性条件下分解生成的正碳离子进行硫解, 再利用 HPLC 分析其硫解产物黄烷醇苄硫醚衍生物的方法, 具体反应如图 4 所示。

Li 等^[25]用此方法分析了葡萄籽提取物中的原花青素。流动相: A 为 500 μL/L 甲酸水溶液, B 为含 500 μL/L 甲酸的甲醇: 乙腈 = 1: 2; 梯度洗脱程序 (min/B%): 0/13、8/13、16/40、24/50、27/100、34/100、

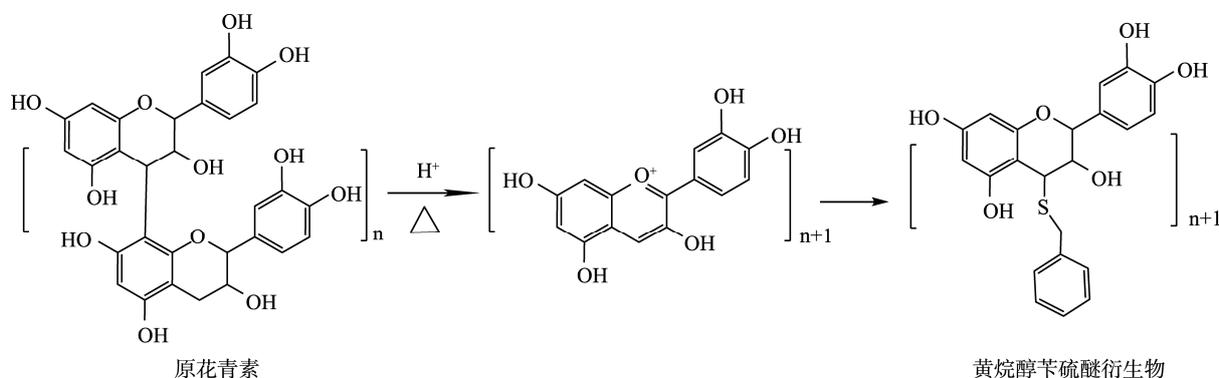


图 4 硫解-HPLC 法作用原理方程式

Table 4 Reaction equation of thiolysis-HPLC method

37/13、45/13, 流速为 0.8 mL/min, DAD 检测器, 波长 280 nm, 温度为 35 °C, 测得葡萄籽提取物中原花青素含量为 531.4 mg/g。侯栋等^[26]采用疏解-HPLC-MS 法测定了山楂青果、葡萄籽提取物中原花青素。其流动相: A 为 0.05% 甲酸水溶液, B 为乙腈:甲醇(2:1, v/v); 梯度洗脱程序(min/B%): 0/6、4/50、6/55、7/100、8/100、9/6、15/6; 柱温为 35 °C, 流速为 0.2 mL/min, 进样量为 1.0 μL, 检测波长为 280 nm; 质谱条件: 正离子扫描(ESI, 50~1000 m/z); 毛细管电压为 33 V, 光电倍增器电压为-1560 V, 补偿电压为 95 V, 离子源温度为 35 °C; 测得葡萄籽提取物原花青素含量为 427.2 mg/g, 山楂青果原花青素含量为 38.4 mg/g。吴玥霖等^[12]用此方法测定了原花青素浓度, 并由此计算出了原花青素粗提物的 mDP 和乙酸乙酯萃取物的 mDP。其色谱柱为 Lichrospher C₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm), 280 nm 检测, 柱温为 30 °C, 进样量为 20 μL: 流动相: A 为 85%甲醇(含 1%乙酸), B 为 15%甲醇(含 1%乙酸); 线性梯度洗脱: 0~60 min, A 液 0→100%, 检测分流比为 5:1。最终的混合原花青素粗提物的 mDP 平均值为 4.21, 乙酸乙酯萃取物的 mDP 平均值为 1.89。

与分光光度法相比, HPLC 法具有样品用量少、分辨率高、灵敏度高、检测速度快、结果准确等特点, 同时, 具有自动化程度、多个样品同时检测、高重现性好等优点, 目前, HPLC MS、Porter-HPLC、疏解-HPLC 法已广泛应用于各类食品中原花青素含量的检测监控。

3 pH 示差法

pH 示差法是利用原花青素在不同 pH 下呈色不同的性质进行检测。pH 1.0 时, 原花青素颜色最深; pH 4.5 时, 以无色的半缩酮形式存在。pH 示差法是基于此反应来快速准确地测量花青素含量的方法^[27,28]。pH 示差法是一种简便的测定原花青素含量的方法, 能很好地消除溶液中杂质对测定结果的影响, 可信度较高。

$$\text{花青素含量 } x(\%) = \frac{A \times M \times V \times DF}{\varepsilon L \times W}$$

其中, A -吸光度, M -相对分子质量, V -稀释体积, DF -稀释倍数, ε -消光系数, L -光程, W -样品质量。

杨兆艳^[29]pH 示差法测定了桑椹原汁中原花青素

含量。pH 1.0 缓冲液为 KCl 溶液与盐酸溶液以 25:67(v/v)的比例混合。pH 4.5 缓冲液为 NaAc 溶液用盐酸调至 pH 4.5, 平衡时间为 80 min, 检测波长为 510 nm 和 700 nm, 测得桑椹原汁中原花青素含量为 0.02%。王少波等^[30]用此方法测定了黑豆皮中的花青素含量。pH 1.0 缓冲液为 0.2 mol/L KCl:0.2 mol/L HCl:H₂O=50:97:53(v/v), pH 4.5 缓冲液为 19.294 g NaAc 加入 24 mL 冰乙酸, 定容至 500 mL。平衡时间为 100 min, 波长 530 nm。测得黑豆皮中的花青素含量为 3.84 mg/g。刘洪海等^[31]采用 pH 示差法测定了烟 73 葡萄果皮及果肉中原花青素含量。pH 1.0 缓冲液为 KCl-盐酸溶液, pH 4.5 缓冲液为 NaAc-盐酸溶液, 平衡时间为 110 min, 测得烟 73 葡萄皮及果肉原花青素含量为 313.9 mg/100 g(鲜重)。

4 定量核磁共振(qNMR)分析法

核磁共振(NMR)波谱是一种基于特定原子核在外磁场中吸收了与其裂分能级间能量差相对应的射频能量而产生共振现象的分析方法。核磁共振波谱通过化学位移值谱峰相对强度、谱峰多重性、偶合常数以及在各种二维谱及多维谱中呈现的相关峰, 提供分子中原子的连接方式、空间相对取向等定性结构信息。核磁共振定量分析则是以结构分析为基础, 先鉴定化合物分子结构, 再利用分子特定基团的质子数与相应谱峰的峰面积之间的关系进行定量测定。

肖俊松等^[32]利用 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱鉴定出了青蛇果原花青素的结构。史娟^[33]用 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱从分子水平上分析了白杨素及其衍生物与 DNA 分子的结合情况, 结果表明白杨素衍生物比白杨素对 DNA 更有亲和力, 与 DNA 的作用方式为部分插入。

5 展望

综上所述, 食品中原花青素的检测分析方法很多, 各有其优缺点, 随着科学技术的发展, 分光光度法、HPLC 法、pH 示差法、NMR 法等检测新技术、新方法将不断完善和发展, 对保证我国食品中原花青素的有效检测和监控监管, 提高我国的食物质量和食品安全的控制能力, 提升我国的国际市场竞争能力具有十分重要的理论意义和现实意义。

参考文献

- [1] 李华,肖付才,袁春龙,等.铁盐催化比色法测定葡萄籽超微粉中的原花青素[J].食品研究与开发,2007,28(9):114-117.
Li H, Xiao FC, Yuan CL, *et al.* Determination of the proanthocyanidin in the ultrafine powder of grape seeds by catalytic colorimetry with ferric ions [J]. Food Res Dev, 2007, 28(9): 114-117.
- [2] 董瑞霞,李立祥,王茜,等.植物中原花青素含量测定[J].茶叶通报,2008,30(2),67-69.
Dong RX, Li LX, Wang Q, *et al.* Determination of plant procyanidins content [J]. J Tea Business, 2008, 30(2): 67-69.
- [3] 涂斌,李新莹,姚舜,等.甘蔗中原花青素含量的分析方法[J].食品研究与开发,2010,(25):130-132.
Tu B, Li XY, Yao S, *et al.* Sugar cane procyanidins content analysis method [J]. Food Res Dev, 2010, (25): 130-132.
- [4] 智勇刚,张芹,唐辉,等.天山花楸中原花青素的可见分光光度法测定[J].食品安全与检测,2009,34(6):252-254.
Zhi YG, Zhang Q, Tang H, *et al.* Determination of anthocyanin in *S. tianschanica* by spectrophotometry [J]. Food Sci Technol, 2009, 34(6): 252-254.
- [5] 洪新,唐克,牟晓刚,等.葡萄籽中原花青素铁盐催化比色法的测定条件研究[J].河南工业大学学报(自然科学版),2009,30(6),41-45.
Hong X, Tang K, Zhu HY. Proanthocyanidins from grape seeds of iron salts catalytic colorimetric determination conditions [J]. J Henan Univ Technol, 2009, 30(6): 41-45.
- [6] Pérez-Jiménez J, Arranz S, Saura-Calixto F. Proanthocyanidin content in foods is largely underestimated in the literature data: An approach to quantification of the missing proanthocyanidins [J]. Food Res Int, 2009, 42(10): 1381-1388.
- [7] 孟玉彩,赵文,李慧玲,等.蔷薇红景天中原花青素含量的测定方法[J].食品研究与开发,2009,30(4):133-136.
Meng YC, Zhao W, Li HL, *et al.* Primary Study on the Determination Method of Procyanidins Content of *Rhodiola Rosea* Extract [J]. Food Res Dev, 2009, 30(4): 133-136.
- [8] 谭美亭.莲房原花青素的提取与分离纯化工艺研究[D].郑州大学,2012.
Tan MT. The LSPC the Extraction and Separation and Purification [D]. Zhengzhou University, 2012.
- [9] 李绮丽,吴卫国,彭芳刚,等.莲子皮原花青素测定方法的研究[J].现代食品科技,2012,28(2):241-245.
Li QL, Wu WG, Peng FG, *et al.* Determination of proanthocyanidins content in the skin of lotus [J]. Mod Food Sci Technol, 2012, 28(2): 241-245.
- [10] 吴艳艳,侯冬岩,回瑞华.铁观音茶和茶茎原花青素含量的测定[J].鞍山师范学院学报,2012,14(2),30-33.
Wu YY, Hou DY, Hui RH. Tie guanyin tea and the tea stems proanthocyanidins determination [J]. J Anshan Normal Univ, 2012, 14(2): 30-33.
- [11] 马亚军,杨秉勤,郎慧云.钼酸铵分光光度法测定葡萄籽提取物中的原花青素[J].食品科学,2003,24(5),135-137.
Ma YJ, Yang BQ, Lang HY. Ammonium Molybdate Spectrophotometric Determination of Grape Seed Proanthocyanidins in the Extract [J]. Food Sci Technol, 2003, 24(5): 135-137.
- [12] 吴玥霖,戴晶晶,曾凡骏.分光光度法测定原花青素平均聚合度的研究[J].食品与发酵科技,2009,45(2):54-58.
Wu YL, Dai JJ, Zeng FJ. Study on the Determination of the Average Degree of Polymerization of Procyanidins by Spectrophotography [J]. Food Ferment Technol, 2009, 45(2): 54-58.
- [13] 杨晓辉,汪岭.紫外分光光度法分析测定“黑美人”土豆原花青素[J].安徽农业科学,2010,38(25):12643-13644.
Yang XH, Wang L. Analysis and Determination of Proanthocyanidins in Heimeiren Potatoes by Ultraviolet Spectrophotometry [J]. J Anhui Agr Sci, 2010, 38(25): 12643-13644.
- [14] 牟宗惠.山东玫瑰花原花青素含量测定及质量标准研究[D].山东中医药大学,2009.
Mou ZH. Determination of Proanthocyanins and Study on the Quality Standard in *Rosa rugosa* Shandong Province [D]. Shandong University of Traditional Chinese Medicine, 2009.
- [15] 魏冠红,魏作君,苏宝根,等.测定原花青素平均聚合度的一种新方法 [C].中国食品科学技术学会第五届年会暨第四届东西方食品业高层论坛论文摘要集,2006,6(6),112-116.
Wei GH, Wei ZJ, Su BG, *et al.* A New Method for Determination of Average Degree of Polymerization of Proanthocyanidins [C]. High-Level Forum of the fifth annual meeting of the Chinese Institute of Food Science and Technology and the Fourth East-West food industry Abstract Book, 2006, 6 (6): 112-116.
- [16] 刘琳,张杰,李鹏,等.分光光度法测定壳寡糖平均聚合度的研究[J].食品科技,2010,35(9),318-321.
Liu L, Zhang J, Li P, *et al.* Research of the Spectrophotometry for the Average Polymerization Rate of Chito-oligosaccharide [J]. Food Sci Technol, 2010, 35(9): 318-321.
- [17] 岳喜庆,张超,王宇滨,等.双标样高效液相色谱法测定紫玉米花青素的含量[J].食品研究与开发,2010,31(6):126-129.
Yue XQ, Zhang C, Wang YB, *et al.* Determination of Anethocyanin Content of Purple Corn (*ZEA mays* L.) by Two Standards HPLC Method [J]. Food Res Dev, 2010, 31(6): 126-129.
- [18] 徐丽曼,黄曼,涂世,等.高粱原花青素的ESI-MS分析及其低聚体的RP-HPLC-MS/MS法分离鉴定[J].食品科学,2011,32(20):221-225.
Xu LM, Huang M, Tu S, *et al.* ESI-MS Analysis of Procyanidins from Sorghum Episperm and RP-HPLC-ESI-MS/MS Separation and Identification of Its Oligomers [J]. Food Sci, 2011, 32(20), 221-225.

- [19] 乃群,曹玉华,陶冠军. 锁阳原花青素的 HPLC-MS 分析[J]. 现代化工, 2010, 10(30): 91-93.
Gao NQ, Cao YH, Tao GJ. HPLC MS Analysis of Cynomorium songaricum rupr [J]. Mod Chem Ind, 2010, 10(30): 91-93.
- [20] Ortega N, Romero MP, Macià A, *et al.* Comparative study of UPLC-MS/MS and HPLC-MS/MS to determine procyanidins and alkaloids in cocoa samples [J]. J Food Compos Anal, 2010, 23(3): 298-305.
- [21] Shoji T, Masumoto S, Moriichi N, *et al.* Apple (*Malus pumila*) procyanidins fractionated according to the degree of polymerization using normal-phase chromatography and characterized by HPLC-ESI/MS and MALDI-TOF/MS [J]. J Chromatogr A, 2006, 1102(1-2): 206-213.
- [22] GB/T 22244-2008 保健食品中前花青素测定国家标准[S].
GB/T 22244-2008 Determination of proanthocyanidins national standards in health food[S].
- [23] 薛晓丽. HPLC 法测定黑米中花青素的主要成分及含量[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(11): 4854-4655.
Xue XL. Determination of the Component and Its Content of Anthocyanins in Black Rice by HPLC [J]. J Anhui Agr Sci, 2009, 37(11): 4854-4655.
- [24] 宋阳成, 陈玉娟, 李皓, 等. 蓝莓类饮料中花青素的快速检测方法[J]. 食品科学, 2010, 31(24): 334-336.
Song YC, Chen YJ, Li H, *et al.* Rapid Detection Methods for Anthocyanins in Blueberry Beverage [J]. Food Sci, 2010, 31(24): 334-336.
- [25] Li Y, Li HL, Cui T. Thiolytic-HPLC Analysis of Proanthocyanidins in Health Foods and their Materials[J]. Front Agr in China, 2010, 4(3): 334-340.
- [26] 侯栋, 李晔, 王洋, 等. 硫解高效液相色谱法快速检测原花青素[J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24: 1600-1604.
Hou D, Li Y, Wang Y, *et al.* Rapid Detection of Proanthocyanidins by Thiolytic-HPLC [J]. Nat Prod Res Dev, 2012, 24: 1600-1604.
- [27] Clifford M N. Review ant hocyannins-nature, occurrence and dietary burden [J]. J Sci Food Agr, 2000, (80): 1063-1072.
- [28] Fuleki T, Francis FJ. Quantitative Method for Anthocyanins 2 Determination of Total Anthocyanin and Degradation Index for Cranberry Juice [J]. Food Sci, 1968, 33: 78-83.
- [29] 杨兆艳. pH 示差法测定桑椹红色素中花青素含量的研究 [J]. 食品科技, 2007, (4), 201-203.
Yang ZY. Anthocyanin Content in Mulberry Red Pigment by pH-differential Spectrophotometry [J]. Food Sci Technol, 2007, (4): 201-203.
- [30] 王少波, 杜永峰, 姚秉华. pH 示差法测定黑豆皮中的花青素 [J]. 化学分析计量, 2008, 17(1): 46-49.
Wang SB, Du YF, Yao BH. Determination of Anthocyanin Content in Black Bean Peel by pH-Differential Method [J]. Chem Anal Meterage, 2008, 17(1): 46-49.
- [31] 刘洪海, 张晓丽, 杜平, 等. pH 示差法测定烟 73 葡萄中花青素含量[J]. 中国调味品, 2009, 34(4): 110-117.
Liu HH, Zhang XL, Du P, *et al.* Determination the Anthocyanin Content in Yan73 Grape by pH-differential Method [J]. China Condiment, 2009, 34(4): 110-117.
- [32] 肖俊松, 曹雁平, 龚玉石, 等. 青蛇果原花青素分离和低聚体纯品制备[J]. 食品科学, 2009, 30(17): 113-119.
Xiao JS, Cao YP, Gong YS, *et al.* Fractionation of procyanidins from granny smith apples according to degree of polymerization and preparation of pure procyanidin oligomers [J]. Food Sci, 2009, 30(17): 113-119.
- [33] 史娟. 白杨素-6-磺酸根与金属离子自组装作用及晶体结构研究 [D]. 陕西师范大学, 2006.
Shi J. Self-assembly of Chrysin-6-sulfonate with Metal Ions and Crystal Structure [D]. Shaanxi Normal University, 2006.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



任虹, 副教授, 主要研究方向为天然功能因子。

E-mail: renhong@th.btbu.edu.cn