

# HPLC-ESI-MS 分析紫色小白菜中 花色苷组成分析

徐学玲, 赵岫云, 王丹, 赵晓燕, 马越\*

(北京市农林科学院蔬菜研究中心、农业部华北地区园艺作物生物学与种质创制重点实验室、  
农业部都市农业(北方)重点实验室, 北京 100097)

**摘要:**采用 HPLC-ESI-MS 方法测定并分析“新紫冠”紫色小白菜中花色苷的组分及其含量。结果表明,“新紫冠”紫色小白菜中含有矢车菊及飞燕草两类花色苷,以矢车菊-3,5-双葡萄糖苷标准品测得总花色苷含量为 51.36 $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{fw}$ ,其中矢车菊类花色苷含 50.71 $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{fw}$ ,占总含量的 98.73%,飞燕草类花色苷含 0.65 $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{fw}$ ,仅占 1.27%。矢车菊类花色苷全部以酰基化的形式存在,共检测出 10 种矢车菊类花色苷及相应的 9 种同分异构体,其中矢车菊-3-阿魏酰-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷是含量最多的花色苷成分,达 16.36 $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{fw}$ ,占总含量的 31.85%。

**关键词:**紫色小白菜,花色苷,HPLC-MS

## HPLC-ESI-MS analysis of the structure and content of anthocyanins in purple pakchoi

XU Xue-ling, ZHAO Xiu-yun, WANG Dan, ZHAO Xiao-yan, MA Yue\*

(Beijing Vegetable Research Center, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Science, Key Laboratory of Biology and Genetic Improvement of Horticultural Crops(North China), Ministry of Agriculture, P.R.China, Key Laboratory of Urban Agriculture(North), Ministry of Agriculture, P.R.China, Beijing 100097, China)

**Abstract:** Contents and structure of anthocyanins in purple pakchoi were identified by high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry (HPLC-ESI-MS). Two kinds of anthocyanins were found in “New ZIGUAN” purple pakchoi. The mainly existence of anthocyanins were acylation form, there were 10 anthocyanins and 9 isomeric compounds. The total anthocyanin content of purple pakchoi was 51.36 $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{fw}$ , which was calculated as the reference of cyanin-3,5-diglucoside standard. Among them, cyanidin content was 50.71 $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{fw}$ , accounting for 98.73%. And delphinidin content was 0.65 $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{fw}$ , accounting for 1.27%. Cyanidin-3-feruloyl-sophoroside-5-malonyl-glucosidase was the major anthocyanin, accounting for 31.85% (16.36 $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{fw}$ ) of the total anthocyanins.

**Key words:** purple pakchoi; anthocyanin; HPLC-MS

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)11-0278-05

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2014.11.052

小白菜 (*Brassica rapa var. chinensis*) 又名不结球白菜, 属十字花科芸苔属白菜种, 是我国普遍栽培的蔬菜之一<sup>[1]</sup>。“新紫冠”小白菜是近年由北京市农林科学院蔬菜研究中心新培育出的品种, 其叶片正面呈紫色, 背面呈绿色, 叶脉为紫色, 叶柄则为翠绿色, 但其花色苷含量及组成尚不明确。

花色苷 (anthocyanin) 是一类重要的天然水溶性色素, 属类黄酮化合物, 是植物的主要呈色物质之一<sup>[2]</sup>。具有抗氧化、抗炎症、降血脂、预防心血管疾病

等多种生理功效而引起国内外的广泛关注<sup>[3]</sup>。自然状态下游离的花青素极少见, 多数与各种糖形成不同的配糖体或进一步与一个甚至几个分子的香豆酸、阿魏酸、咖啡酸、对羟基苯甲酸等芳香酸及丙二酸、苹果酸等脂肪酸发生酰化, 形成以酰化形式存在的花色苷。目前发现的花色苷有 22 大类, 植物中常见的有矢车菊色素、芍药色素、飞燕草色素、锦葵色素、天竺葵色素和牵牛花色素等六类<sup>[4]</sup>, 且不同作物中花色苷种类不同, 同种作物不同品种间花色苷种类也存在着差异。

有关花色苷的研究在蓝莓、紫甘蓝、紫甘薯等果蔬中报道较多<sup>[5-6]</sup>, 而紫色小白菜中花色苷的研究报道很少, 李长新等曾以“紫罗兰”紫色小白菜研究了其中的花色苷组分, 鉴定出花色苷类型为矢车菊素-丙二酰-葡萄糖苷<sup>[7]</sup>, 但不同品种紫白菜花色苷存在

收稿日期: 2013-09-18 \* 通讯联系人

作者简介: 徐学玲 (1986-), 女, 硕士, 研究方向: 农产品加工及贮藏。

基金项目: 北京市自然科学基金重点项目 (61111001); 现代农业产业技术体系建设专项资金 (CARS-25); 北京市农林科学院科技创新能力建设专项。

一定差异,因此本文选用“新紫冠”紫色小白菜为原材料,采用高效液相色谱质谱联用法测定花色苷各组份含量,推测分析花色苷的结构,旨在为紫色小白菜育种及品质改良、开发利用紫色蔬菜中丰富的花色苷资源提供方法和技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

紫色小白菜 品种为“新紫冠”,北京市农林科学院蔬菜研究中心培育,采自北京市农林科学院蔬菜研究中心基地;无水乙醇、盐酸 分析纯,北京化工厂;乙腈 色谱纯,Dima 技术公司;甲酸 色谱纯,西亚化工股份有限公司。

UV1800 紫外可见分光光度计 日本岛津仪器有限公司;pH 计 梅特勒-托利多仪器有限公司;安捷伦液质联用仪 HPLC 1200 series, Ion Trap 6310 配有电喷雾离子源和 Agilent Chemstation Rev.A.09.01 数据处理系统,安捷伦科技有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 酸化乙醇法提取紫色小白菜花色苷 新鲜样品采摘后清洗沥干水分,切成  $1\text{cm}^2$  左右小片,60% 乙醇水溶液提取,用  $1\text{mol/L}$  盐酸调节 pH 至 3,料液比 1:20,  $50^\circ\text{C}$  下提取 2h,离心过滤,滤液在  $50^\circ\text{C}$  旋转浓缩,浓缩液经  $0.22\mu\text{m}$  滤膜过滤后进行 HPLC-MS 分析。

1.2.2 液相色谱条件 色谱柱:Waters XB ridge  $\text{C}_{18}$  ( $4.6\text{mm} \times 250\text{mm}$ ,  $5\mu\text{m}$ );流动相:A 相为 5% 甲酸水溶液,B 相为乙腈;进样量  $20\mu\text{L}$ ;流速  $0.8\text{mL}/\text{min}$ ;柱温  $25^\circ\text{C}$ ;线性洗脱梯度:0~15min, 10%~13% B; 15~45min, 13%~20% B; 45~50min, 20%~23% B; 50~55min, 23%~100% B; DAD 检测器,检测波长  $530\text{nm}$ 。色谱柱分离后样品经三通阀分流后进入质谱分析。

1.2.3 质谱条件 电喷雾离子源;正离子扫描模式;离子扫描范围  $m/z$  100~1500;干燥气温度  $350^\circ\text{C}$ ;氮气流速  $12\text{L}/\text{min}$ ;毛细管电流  $34\text{nA}$ ;雾化器压力  $45\text{psi}$ ;目标离子  $m/z$  1000。

1.2.4 花色苷定性及其定量方法 样品定性:采用综合相对保留时间、质谱碎片信息和相关文献等推测其分子结构。

样品定量:采用外标法。称取  $1\text{mg}$  矢车菊-3, 5-双葡萄糖苷标准品溶于  $1\text{mL}$  的 5% 甲酸水溶液,再依次稀释为 5、10、20、25、50、 $100\mu\text{g}/\text{mL}$ 。以 1.2.2 中所述液相色谱条件进行分析,每个浓度进样三次,取三次峰面积的平均值。以标样浓度为横坐标,峰面积为纵坐标做标准曲线。绘制标准曲线,得回归方程为: $y = 45.22 + 94.53x$  ( $R^2 = 0.999$ ),由此可见,矢车菊-3, 5-葡萄糖苷在 0~ $100\mu\text{g}/\text{mL}$  线性关系良好。样品花色苷的计算结果以单位原料质量(鲜重)中花色苷质量表示 ( $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{fw}$ )。

## 2 结果与分析

图 1 为酸化乙醇法提取紫色小白菜花色苷在  $530\text{nm}$  处的 HPLC 谱图。由图中可看出,紫色小白菜花色苷含多种不同成分,主要成分有 21 种。

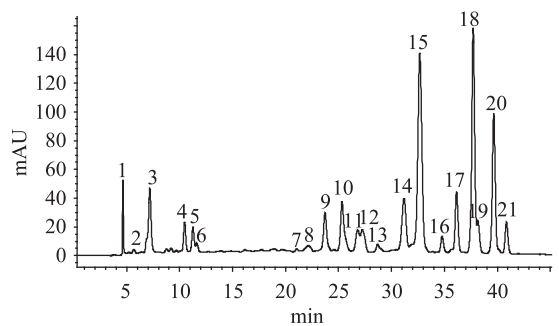


图 1 紫色小白菜花色苷 HPLC 图谱 ( $530\text{nm}$ )

Fig.1 HPLC chromatogram ( $530\text{nm}$ ) of purple cabbage

进一步结合保留时间、质谱碎片信息和相关文献<sup>[8-16]</sup>对色谱峰进行推测。图 2 为峰 1 的质谱裂解图。由图可知,峰 1 分子离子  $[M+H]^+$  为  $m/z$  465,碎片离子为  $m/z$  303,为飞燕草花色苷特征离子,是由分子离子  $m/z$  465 失去一个质量数为 162 (葡萄糖基)  $[M-162]^+$  的中性碎片而得到的,因此,结合文献<sup>[8]</sup>推测峰 1 为飞燕草-3-葡萄糖苷。其他花色苷峰推测方法与峰 1 相同,对应的质谱信息及推测结果见表 1,质谱图未给出。

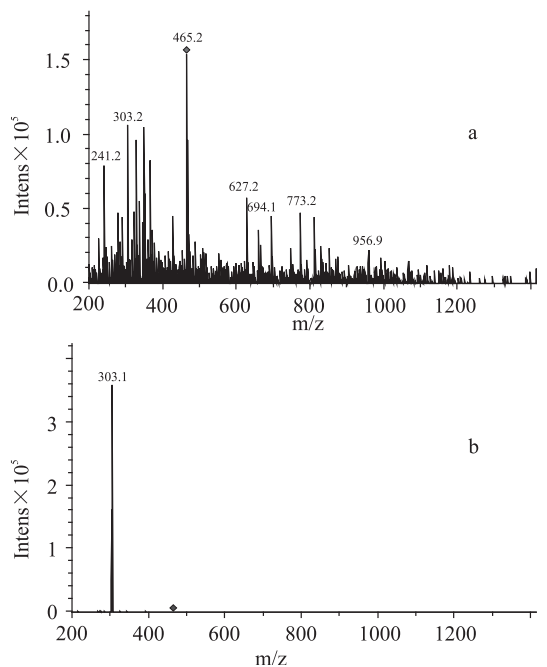


图 2 峰 1 的 MS 图和 MS/MS 图

Fig.2 MS profile and MS/MS profile of peak 1

注:a 为峰 1 的 MS 图,b 为峰 1 的 MS/MS 图。

由表 1 可以看出,峰 2 分子离子  $[M+H]^+$  为  $m/z$  627,碎片离子为  $m/z$  465, 303。碎片离子  $m/z$  465,是由分子离子失去一个质量数为 162 (葡萄糖基)  $[M-162]^+$  的中性碎片而形成;碎片离子  $m/z$  303 则为  $m/z$  465 失去一分子葡萄糖基 (162) 得到,因此,结合文献<sup>[8]</sup>推测峰 2 为飞燕草-3, 5-双葡萄糖苷。

峰 3 分子离子  $[M+H]^+$  为  $m/z$  859,碎片离子为  $m/z$  535, 287。 $m/z$  535 是由分子离子失去一分子槐糖  $[M-2 \times 162]^+$  ( $324$ ) 所得到的;碎片离子  $m/z$  287

为矢车菊花色苷特征离子,是由  $m/z$  535 失去质量数为 248 的中性碎片形成,可能为失去葡萄糖基(162)和丙二酸(86)酰化所得。因此,结合文献<sup>[9]</sup>推测峰 3 为矢车菊-3-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷。

峰 4 分子离子  $[M+H]^+$  为  $m/z$  1065, 碎片离子为  $m/z$  903, 449, 287。 $m/z$  903 为由分子离子失去一个质量数为 162 (葡萄糖基)  $[M-162]^+$  的中性碎片所得; 碎片离子  $m/z$  449 是由  $m/z$  903 失去质量数为 454 所得, 可能为失去一分子葡萄糖(162)和两分子  $p$ -香豆酰(146 $\times$ 2) 所得; 碎片离子  $m/z$  287 由  $m/z$  449 失去葡萄糖基(162) 所得。因此, 结合文献<sup>[10]</sup> 推测峰 4 为矢车菊 3- $p$ -香豆酰- $p$ -香豆酰-槐糖苷-5-葡萄糖苷。

峰 5 分子离子  $[M+H]^+$  为  $m/z$  1035, 碎片离子为  $m/z$  787, 535, 287。 $m/z$  787 由分子离子失去一个质量数为 248 的中性碎片形成, 可能为失去葡萄糖基(162)和丙二酸(86)酰化所得;  $m/z$  535 是由分子离子失去质量数 500 所得, 可能为失去一分子槐糖(324)和一分子阿魏酰(176) 所得;  $m/z$  287 为  $m/z$  787 为失去一分子槐糖与一分子阿魏酰(324+176=500) 得到, 因此, 结合文献<sup>[11]</sup> 推测峰 5 为矢车菊-3-阿魏酰-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷。

峰 6 分子离子  $[M+H]^+$  为  $m/z$  1005, 碎片离子为  $m/z$  757, 535, 287。碎片离子  $m/z$  757 由分子离子失去一个质量数为 248 的中性碎片形成, 可能为失去葡萄糖基(162)和丙二酸(86)酰化所得;  $m/z$  535 为分子离子失去质量数 470 所得, 可能为失去一分子槐糖(324)和一分子  $p$ -香豆酰(146) 所得;  $m/z$  287 是由  $m/z$  757 失去质量数为 470 (324+146=500) 得到。因此, 结合文献<sup>[11]</sup> 推测峰 6 为矢车菊-3- $p$ -香豆酰-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷。

峰 7 保留时间  $t=21.06\text{min}$ , 其分子离子  $[M+H]^+$  为  $m/z$  1035, 碎片离子为  $m/z$  787, 535, 287。峰 7 保留时间与峰 5 不同, 但其分子离子及离子碎片信息与峰 5 完全一样, 由于峰 5 是矢车菊-3-阿魏酰-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷, 其 3 碳位和 5 碳位均连接有不同的酰基基团和糖苷, 各基团之间可能存在连接的位置不同而形成空间构象不同, 从而在 HPLC 的保留时间上亦不相同。因此结合文献<sup>[8,12]</sup> 推测其峰 7 为矢车菊-3-阿魏酰-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷的同分异构体。同理, 下文的峰 9、峰 13 与峰 5、峰 7 互为同分异构体; 峰 14 与峰 6 互为同分异构体。

峰 8 分子离子  $[M+H]^+$  为  $m/z$  1021, 碎片离子为  $m/z$  773, 535, 287。碎片离子  $m/z$  773 由分子离子失去一个质量数为 248 的中性碎片形成, 可能为失去葡萄糖基(162)和丙二酸(86)酰化所得;  $m/z$  535 为分子离子失去质量数 486 所得, 可能为失去一分子槐糖(324)和咖啡酰(162) 所得;  $m/z$  287 为  $m/z$  773 失去质量数 486 所得。因此, 结合文献<sup>[13]</sup> 推测峰 8 为矢车菊-3-咖啡酰-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷。

峰 10 分子离子  $[M+H]^+$  为  $m/z$  1211, 碎片离子为  $m/z$  963, 535, 287。碎片离子  $m/z$  963 由分子离子失去一个质量数为 248 的中性碎片形成, 可能为

失去葡萄糖基(162)和丙二酸(86)酰化所得;  $m/z$  535 为分子离子失去质量数 676 所得, 推测为失去一分子槐糖(324)和一分子  $p$ -香豆酰加一分子芥子酰(146+206=352) 得到;  $m/z$  287 为  $m/z$  963 失去质量数 676 所得。因此, 结合文献<sup>[14]</sup> 推测峰 10 为矢车菊-3- $p$ -香豆酰-芥子酰-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷。下文的峰 13、峰 17、峰 20 与峰 10 互为同分异构体。

峰 11 分子离子  $[M+H]^+$  为  $m/z$  949, 碎片离子为  $m/z$  787, 449, 287。 $m/z$  787 是由分子离子失去一个质量数为 162 (葡萄糖基)  $[M-162]^+$  的中性碎片所得;  $m/z$  449 为  $m/z$  787 失去质量数 338 所得, 可能为失去一分子葡萄糖基(162)和阿魏酰基(176) 所得;  $m/z$  287 为  $m/z$  449 失去一分子葡萄糖基(162) 所得。因此, 结合文献<sup>[11]</sup> 推测峰 11 为矢车菊-3-阿魏酰-槐糖苷-5-葡萄糖苷。下文的峰 12 与峰 11 互为同分异构体。

峰 18 分子离子  $[M+H]^+$  为  $m/z$  1241, 碎片离子为  $m/z$  993, 535, 287。 $m/z$  993 为分子离子失去质量数为 248 的中性碎片形成, 可能为失去葡萄糖基(162)和丙二酸(86)酰化所得;  $m/z$  535 为分子离子失去质量数 706 所得, 可能为失去槐糖基、阿魏酰基和芥子酰基(324+176+206=662) 所得;  $m/z$  287 是由  $m/z$  993 失去质量数为 706 所得。因此, 结合文献<sup>[14]</sup> 推测峰 18 为矢车菊-3-芥子酰-阿魏酰-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷。

峰 19 分子离子  $[M+H]^+$  为  $m/z$  1181, 碎片离子为  $m/z$  933, 535, 287。 $m/z$  933 为分子离子失去质量数为 248 的中性碎片形成, 可能为失去葡萄糖基(162)和丙二酸(86)酰化所得;  $m/z$  535 为分子离子失去质量数 646 所得, 可能为槐糖基、阿魏酰基和  $p$ -香豆酰基(324+176+146=662) 所得;  $m/z$  287 为  $m/z$  933 失去质量数为 706 所得。因此, 结合文献<sup>[15]</sup> 推测峰 19 为矢车菊-3- $p$ -香豆酰-阿魏酰-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷。同理, 峰 21 为其同分异构体。

综上所述, 酰基化的花色苷比未酰基化的花色苷保留时间长, 多酰基化的花色苷比单酰基化的花色苷保留时间长, 以及同一酰基化的花色苷分子的酰基空间位置不同保留时间不一样等<sup>[16]</sup>, 符合花色苷在  $C_{18}$  柱上的分配规律。

由于花色苷的结构各不相同, UV 光谱会发生红移或蓝移现象, 因此最佳定量花色苷的方法是采用与样品一致的标准品<sup>[17]</sup>, 而实际中很难获得所有一样的标准品。由于紫色小白菜中矢车菊衍生物为主要组分, 因此本文以矢车菊-3,5-双葡萄糖苷为标准品, 对紫色小白菜中花色苷进行定量计算, 见表 1。紫色小白菜中总花色苷含量为  $51.36\mu\text{g/g}\cdot\text{fw}$ , 矢车菊类花色苷为主要成分, 占总含量的 98.73%, 飞燕草类花色苷仅占 1.27%。其中, 矢车菊-3-阿魏酰-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷含量最多,  $16.36\mu\text{g/g}\cdot\text{fw}$ , 占总含量的 31.85%, 其次为矢车菊-3- $p$ -香豆酰-芥子酰-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷含量  $12.22\mu\text{g/g}\cdot\text{fw}$ , 占总含量的 23.79%, 含量最少的组分为飞燕草-3,5-双

表1 紫色小白菜中主要的花色苷组分及含量  
Table 1 The major anthocyanin components and content of purple cabbage

编号	保留时间 (min)	分子离子 [M]	碎片离子 [MS]	预测化合物	含量 ( $\mu\text{g/g}\cdot\text{fw}$ )
1	4.62	465	303	飞燕草-3-葡萄糖苷	0.63 $\pm$ 0.03
2	5.68	627	465, 303	飞燕草-3,5-双葡萄糖苷	0.02 $\pm$ 0.001
3	7.17	859	535, 287	矢车菊-3-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷	2.78 $\pm$ 0.04
4	10.45	1065	903, 449, 287	矢车菊-3-p-香豆酰-p-香豆酰-槐糖苷-5-葡萄糖苷	0.08 $\pm$ 0.01
5	11.24	1035	787, 535, 287	矢车菊-3-阿魏酰-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷	0.65 $\pm$ 0.03
6	11.60	1005	757, 535, 287	矢车菊-3-p-香豆酰-基-葡萄糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷	0.09 $\pm$ 0.03
7	21.06	1035	787, 535, 287	峰5 异构体	0.07 $\pm$ 0.02
8	22.14	1021	773, 535, 287	矢车菊-3-咖啡酰-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷	0.19 $\pm$ 0.03
9	23.73	1035	787, 535, 287	峰5 异构体	1.81 $\pm$ 0.04
10	25.32	1211	1167, 963, 535, 287	矢车菊-3-p-香豆酰-芥子酰-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷	2.69 $\pm$ 0.03
11	26.08	949	787, 449, 287	矢车菊-3-阿魏酰-槐糖苷-5-葡萄糖苷	1.02 $\pm$ 0.02
12	27.23	949	787, 449, 287	峰11 异构体	1.21 $\pm$ 0.05
13	28.68	1211	1167, 963, 535, 287	峰10 异构体	0.13 $\pm$ 0.01
14	31.18	1005	757, 535, 287	峰6 异构体	3.29 $\pm$ 0.03
15	32.67	1035	787, 535, 287	峰5 异构体	13.83 $\pm$ 0.21
16	34.77	949	787, 449, 287	峰11 异构体	0.41 $\pm$ 0.01
17	36.14	1211	1167, 963, 535, 287	峰10 异构体	2.68 $\pm$ 0.03
18	37.71	1241	1197, 993, 535, 287	矢车菊-3-芥子酰-阿魏酰-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷	10.83 $\pm$ 0.18
19	38.16	1181	1137, 993, 535, 287	矢车菊-3-p-香豆酰-阿魏酰-槐糖苷-5-丙二酰-葡萄糖苷	1.06 $\pm$ 0.03
20	39.65	1211	1167, 963, 535, 287	峰10 异构体	6.72 $\pm$ 0.03
21	43.87	1181	1137, 993, 535, 287	峰19 异构体	1.17 $\pm$ 0.01
矢车菊类花色苷					50.71
飞燕草类花色苷					0.65
总花色苷					51.36

葡萄糖苷为  $0.02\mu\text{g/g}\cdot\text{fw}$ , 仅为总含量的 0.04%。

### 3 结论

采用 HPLC-ESI-MS 法测定并分析“新紫冠”紫色小白菜花色苷组分及含量, 结果显示其花色苷主要以酰基化的矢车菊类化合物为主, 共含有 9 种矢车菊类酰基化花色苷及相应的 8 种同分异构体, 此外还含有 2 种飞燕草类花色苷。经检测, “新紫冠”紫色小白菜总花色苷含量为  $51.36\mu\text{g/g}\cdot\text{fw}$ , 其中酰基化花色苷含量总和为  $50.71\mu\text{g/g}\cdot\text{fw}$ , 占总量的 98.73%。花色苷并不稳定, 除光、热、氧、其它理化因素外, 其本身结构对稳定性的影响也很大。酰基化花色苷其酰基的空间位阻使花色苷不易受到水的攻击, 难以形成无色假碱和查尔酮结构, 从而形成高空间阻碍作用, 阻止了水化转换, 提高了稳定性<sup>[18]</sup>。鉴于花色苷结构与稳定性密切相关, 高酰基化含量的紫色小白菜花色苷将具有良好的开发利用前景。

### 参考文献

- [1] 张德双, 张凤兰, 余阳俊, 等. 紫色小白菜育种思路初探[J]. 长江蔬菜, 2008, 11(2): 14-17.
- [2] 董楠, 雷丹丹, 刘嘉, 等. 花色苷的热稳定性及其影响因素研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(7): 1-5.
- [3] 李文鹏, 张艳, 程建军. 黑加仑果中花青素的提取及其抗

氧化性的研究[J]. 食品工业科技, 2008, 29(6): 220-222.

- [4] 王璐, 王振宇, 李小雨. 花色苷分离鉴定及生物活性综述[J]. 食品工业科技, 2012, 33(3): 395-399.
- [5] 陈姗姗, 张晖, 张超, 等. 真空浓缩对蓝莓花色苷降解的影响[J]. 食品科技, 2012, 9(5): 270-274.
- [6] 刘玉芹. 六种紫色蔬菜中花色苷的定性定量分析及抗氧化活性研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2011.
- [7] 李长新, 王德森, 林文超. 紫色小白菜花青素理化性质研究[M]. 西北农林科技大学, 2011.
- [8] Lei Z, Ya li Z, Jia jin D, et al. Phenolic Concentrations and Antioxidant Properties of Wines Made from North American Grapes Grown in China[J]. Molecules, 2012, 17(3): 3304-3323.
- [9] Torgils F, Rune S, Øyvind M. Anthocyanins with 4'-glucosidation from red onion, Allium cepa[J]. Phytochemistry, 2003, 64(8): 1367-1374.
- [10] Claudia S, Carlos H, Brasil B, et al. Anthocyanin production in callus cultures of Cleome rosea: Modulation by culture conditions and characterization of pigments by means of HPLC-DAD/ESIMS[J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2009, 47(10): 895-903.
- [11] Fumi T, Norio S, Masato Y, et al. Acylated cyaniding glycosides in the orange-red flowers of Sophronitis coccinea[J]. Plant chemistry, 1998, 49(3): 869-874.

(下转第 294 页)

16d<sup>[14]</sup>。于是得 20℃ 条件下预期贮存时间:对照组油为 128d,磷酸二氢钾、抗坏血酸处理的蟒蛇油均为 160d,柠檬酸处理的蟒蛇油为 176d。所以,选用柠檬酸去除蟒蛇油中金属元素,进而抑制蟒蛇油自动氧化作用是 3 种金属离子螯合剂中效果最好的。

### 3 结论

采用 FAAS 法测得了蟒蛇油样品中 Fe、Mn、Cu、Zn 4 种金属元素的含量,其中 Fe 的含量最高,为 67.3 μg/g, Mn 次之,为 19.1 μg/g, Zn 为 14.7 μg/g, Cu 含量最低,为 9.87 μg/g。

探讨柠檬酸、抗坏血酸、磷酸二氢钾 3 种金属离子螯合剂对蟒蛇油中金属元素的螯合萃取去除效果,与抗坏血酸、磷酸二氢钾相比较,柠檬酸对 Fe、Mn、Cu、Zn 4 种金属元素的去除效果最佳,其中对 Fe 的去除率最大(65.07%),可作为蟒蛇油金属元素去除较理想的选择。

采用柠檬酸、抗坏血酸、磷酸二氢钾螯合萃取去除金属元素(尤其是 Fe),降低了去除处理蟒蛇油的 POV,有效地抑制了蟒蛇油的自动氧化作用,提高了蟒蛇油的氧化稳定性,使蟒蛇油在 20℃ 条件下的预期贮藏时间延长了 32~48d。

### 参考文献

- [1] 武文, 陈志维, 卢小凤, 等. 蟒蛇的药用价值[J]. 蛇志, 2010, 22(2): 67-69.
- [2] Gunstone FD, Paton RP. Animals fats: II. The component acids of python fat[J]. Biochemical Journal, 1953: 621-625.

(上接第 281 页)

- [12] Hong V, Ronald E. Use of HPLC separation/photodiode array detection for characterization of anthocyanins [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1990, 38(3): 708-715.
- [13] Matera R, Gabbanini S, De-Nicola GR, et al. Identification and analysis of isothiocyanates and new acylated anthocyanins in the juice of *Raphanus sativus* cv. Sango sprouts [J]. Food Chemistry, 2012, 133(2): 563-572.
- [14] Moreno DA, Pérez-Balibrea S, Ferreres F, et al. Acylated anthocyanins in broccoli sprouts [J]. Food Chemistry, 2010, 12(2): 358-363.
- [15] Saito N, Tatsuzawa F, Suenaga E, et al. Tetra-acylated

- [3] 赵静, 陈琦, 张立岭, 等. 缅甸蟒脂肪酸分析[J]. 四川动物, 2009, 28(6): 105-106.
- [4] 孙培冬, 马樱. 蛇油的挥发性成分分析和脱腥[J]. 分析实验室, 2007, 26(11): 79-83.
- [5] 龚东平, 韩小军, 陈国平, 等. DHA 油脂在精炼过程中氧化稳定性的变化[J]. 食品工业科技, 2013(1): 53-56.
- [6] 张明成. 油脂氧化机理及抗氧化措施的介绍[J]. 农业机械, 2011(8): 41-44.
- [7] Taghvaei Mostafa, Jafari Seid Mahdi. Application and stability of natural antioxidants in edible oils in order to substitute synthetic additives [J]. Journal of Food Science and Technology, 2013, DOI:10.1007/s13197-013-1080-1.
- [8] Kapchic Virginie N, Yao Linxing, Hauck Catherine C, et al. Oxidative stability of soybean oil in oleosomes as affected by pH and iron [J]. Food Chemistry, 2013, 141(3): 2286-2293.
- [9] GB/T5538-2005 动植物油脂 过氧化值测定[S].
- [10] 姚芳, 刘靖, 褚洁明, 等. 抗氧化剂对猪肉脯抗氧化性能的影响研究[J]. 食品工业科技, 2009, 30(2): 99-101.
- [11] 万素英, 赵亚军, 李琳, 等. 食品抗氧化剂[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998: 52.
- [12] 李书国, 李雪梅, 陈辉, 等. 油脂复合抗氧化剂抗氧化协同增效作用的研究[J]. 粮油加工与食品机械, 2004(4): 42-44.
- [13] 王兴国, 裘爱泳, 史小华, 等. 抗坏血酸棕榈酸酯在不同油品中的抗氧化性能研究[J]. 中国油脂, 2000, 25(3): 52-55.
- [14] 麻城金, 黄群, 欧阳玉祝, 等. 抗氧化剂对杜仲籽油抗氧化性能影响的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(2): 50-53.

- cyanidin 3-sophoroside-5-glucosides from the flowers of *Iberis umbellata* L. (Cruciferae) [J]. Phytochemistry, 2008, 69(18): 3139-3150.
- [16] Truong V, Deighton N, Thompson T, et al. Characterization of anthocyanins and anthocyanidins in purple-fleshed sweet potatoes by HPLC-DAD/ESI-MS/MS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(1): 404-410.
- [17] 江连洲, 王晰锐, 张超, 等. HPLC-MS 法鉴定不同品种紫甘薯中花色苷组成[J]. 中国食品学报, 2011, 11(5): 176-181.
- [18] 孙建霞, 张燕, 廖小军, 等. 花色苷的结构稳定性与降解机制研究进展[J]. 中国农业科学, 2009, 49(3): 996-1008.

## 全国中文核心期刊 轻工行业优秀期刊