

# 紫茄子皮飞燕草色素苷的分析及其苷元的制备

蒋晓岚<sup>1</sup>, 付周平<sup>1</sup>, 石渝凤<sup>1</sup>, 成琳<sup>2</sup>, 刘亚军<sup>2</sup>, 高丽萍<sup>2</sup>, 夏涛<sup>1</sup>

(1. 安徽农业大学茶与食品科技学院, 安徽合肥 230036)

(2. 安徽农业大学生命科学学院, 安徽合肥 230036)

**摘要:** 以紫色茄子皮为材料, 期望分离纯化得到价格昂贵的高纯度飞燕草色素单体。利用光谱及质谱技术对紫色茄子皮的花青素苷进行了定性分析, 鉴定出 4 种花青素苷, 且均为连接不同糖配体的飞燕草色素苷。然后优化飞燕草色素的提取纯化条件, 结果表明, 提取剂为含 1% 盐酸的 60% 乙醇溶液、料液比为 1:20 时提取效果最佳。利用 AB-8 型大孔树脂初步纯化飞燕草色素苷, 发现随着洗脱剂乙醇浓度的升高, 得到的飞燕草色素苷溶液浓度先升高后降低, 当乙醇浓度为 30% 时洗脱效果最好, 此时洗脱液在 530 nm 下的紫外吸收值为 0.49。运用高温酸水解的方法可获得飞燕草色素苷元, 即飞燕草色素。对酸水解后获得的飞燕草色素苷元依次利用 AB-8 型大孔树脂和 C18 柱层析进行分离纯化, 得到飞燕草色素单体, 最后通过结晶沉淀的方法获得了纯度大于 98% 的飞燕草色素单体粉末。研究为分离纯化飞燕草色素提供了一种切实可行的方法。

**关键词:** 紫茄子; 飞燕草色素; 分离纯化; 结晶

文章编号: 1673-9078(2019)02-141-148

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.2.020

## Analysis of Delphinin and Preparation of Delphinidin from Purple Eggplant Peel

JIANG Xiao-lan<sup>1</sup>, FU Zhou-ping<sup>1</sup>, SHI Yu-feng<sup>1</sup>, CHENG Lin<sup>2</sup>, LIU Ya-jun<sup>2</sup>, GAO Li-ping<sup>2</sup>, XIA Tao<sup>1</sup>

(1. School of Tea and Food Technology, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

(2. School of Life Science, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

**Abstract:** In this work, the low price peel of purple eggplant was used as material to obtain expensive high purification delphinidin monomer. The anthocyanin in purple eggplant peel was qualitatively analyzed by spectrum and mass spectrometry, and 4 delphinidins were identified. Then the optimized conditions for extraction delphinidin were investigated. Result showed that optimal extraction solvent was 60% ethanol with 1% hydrochloric acid; ratio of solid to liquid was 1:20. AB-8 macroporous resin which eluted with ethanol was used for initial purification of anthocyanin, the concentration of 30% ethanol elute was the optimal, and the UV absorption value of 530 nm at this concentration was 0.49. Subsequently, the delphinidin glycoside was acid hydrolyzed, and delphinidin aglycone was purified by AB-8 macroporous resin and C-18 resin. Finally, delphinidin powder with purity more than 98% was obtained. It provides a practical method for separating and purifying delphinidin pigments.

**Key words:** eggplant; delphinidin; extraction and purification; crystallization

花青素 (Anthocyanidin), 亦称花色素, 是一类水溶性天然色素, 具有多种生理活性, 属黄酮类化合物<sup>[1-4]</sup>, 广泛存在于开花植物 (被子植物) 的花、果实、茎、叶、根器官的液泡中, 也是植物花瓣、果

实、茎和叶等组织呈色的主要原因。据初步统计, 花青素分布于 27 个科, 72 个属的植物中, 例如茄子、黑豆、紫甘蓝、红洋葱、红萝卜、高粱、葡萄皮和蓝莓等<sup>[5]</sup>。

2-苯基苯并吡喃型阳离子, 即花色基元, 是花青素的基本结构母核, 其结构见图 1a。根据 B 环各碳位上取代基的不同, 如羟基或甲氧基, 植物中主要分为六种, 天竺葵色素 (Pelargonidin, Pg)、矢车菊色素 (Cyanidin, Cy)、飞燕草色素 (Delphinidin, Dp)、芍药色素 (Peonidin, Pn)、牵牛色素 (Petunidin, Pt) 及锦葵色素 (Malvidin, Mv)<sup>[6-8]</sup>。自然条件下花青素单体很少游离存在, 大多数花青素在基本结构母核的

收稿日期: 2018-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31470689; 31570694); 安徽省自然科学基金项目 (17080850C51); 安徽农业大学稳定与引进人才项目 (yj2017-37)

作者简介: 蒋晓岚 (1988-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 茶树生理生态与次生代谢

通讯作者: 夏涛 (1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 茶叶生物化学与天然产物开发

3-, 5-, 7-碳位上, 与一个或多个葡萄糖、鼠李糖、半乳糖、木糖、阿拉伯糖等通过糖苷键连接在一起, 以花青素糖苷的形式存在<sup>[5,9]</sup>。

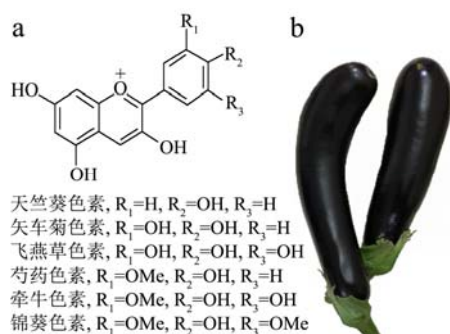


图1 花青素的基本结构(a)、紫茄子照片(b)

Fig.1 Basic structure of anthocyanidin (a) and photo of purple eggplant (b)

花青素是一种天然食用红色素, 安全、无毒、资源丰富, 具有一定的营养和药理作用, 在食品、化妆、医药等方面有着巨大的应用潜力<sup>[10-14]</sup>。研究表明, 花青素具有抗氧化、抗突变、抗癌、预防心脑血管疾病、保护肝脏、抑制肿瘤细胞发生等多种生理功能, 对因氧化自由基引发的慢性退行性疾病具有辅助治疗作用<sup>[15-17]</sup>。基于花青素的这些生理活性, 花青素的相关研究已成为一大热点。例如对花青素提取纯化的研究<sup>[18-20]</sup>、花青素理化性质及稳定性的研究<sup>[10,12,21]</sup>、花青素产品的应用及开发以及花青素合成代谢的调控<sup>[22-24]</sup>等, 其中花青素的提取纯化是花青素研究的基础。

食用蔬菜紫茄子来源丰富, 色素含量很高。已有文献报道, 紫色茄子皮的花青素主要为飞燕草色素苷<sup>[19,25-27]</sup>。近年来, 分子水平的基因以及蛋白的研究表明, 紫茄子中花青素的生物合成受光的调控<sup>[28-30]</sup>。紫茄子中花青素的提取纯化技术已基本成熟, 但有关制备高纯度飞燕草色素苷元的方法, 文献报道较少。而脱除糖苷基团的花青素苷元, 作为花青素苷以及儿茶素类合成的前体, 在研究黄酮类生物合成代谢调控中, 作为标准物质, 必不可少<sup>[22-24]</sup>。但是花青素苷元价格昂贵, 例如飞燕草色素为人民币 1544 元/mg, 故利用低成本原料制取高纯度的飞燕草色素苷元具有一定的市场前景。

本实验拟利用紫茄子皮(图 1b)为原料, 首先对紫茄子皮中花色素进行定性分析; 然后对提取条件进行优化, 在最佳提取条件基础上, 提取得到花色素, 再通过高温酸水解的方法获得游离态飞燕草色素; 最后通过 AB-8 大孔树脂和 C18 树脂柱层析, 以及结晶的方法制取高纯度游离态飞燕草色素。

## 1 材料与与方法

### 1.1 材料与试剂

紫茄子购于合肥清溪路大润发超市, 削皮后, 将茄子皮保存在-20 °C 冰箱。

实验所用的试剂甲醇(色谱纯)、乙腈(色谱纯)、乙酸(色谱纯)购于 Tedia 公司(Fairfield, OH, USA); 无水乙醇(分析纯)、甲醇(分析纯)、浓盐酸等购于国药公司; AB-8 型大孔树脂购于安徽良臣公司; C18 柱填料购于 GE Healthcare。

### 1.2 实验仪器

实验所用到的仪器有台式离心机(ANKE TGL-16C), 上海安亭科学仪器厂; ZK 高速自控组织捣碎机, 江苏省盐城县龙岗医疗器械厂; 电子分析天平(ALC-110.4), ACCVLAB; UV-265 型分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司; 20AD 高效液相色谱仪, 日本岛津; 恒温水浴锅(HH-2), 国华电器有限公司。实验中使用的超高压液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS)系统, 包括四元泵, 真空脱气装置, 自动进样器, 柱温箱, 紫外检测器, 以及 Agilent Technologies 的三重四级杆质谱仪(QQQ)。色谱柱为安捷伦 20RBAX RRHD Eclipse Plus C18 柱(粒径: 1.8  $\mu\text{m}$ , 柱长: 100 mm, 内径: 2.1 mm)。

### 1.3 紫茄子皮飞燕草色素苷的分析鉴定

称取 0.1 g 紫茄子皮, 置于研钵中, 加入 1 mL 含 1% 盐酸的 60% 乙醇溶液作为提取溶液, 进行研磨提取, 13000 r/min 离心 15 min 取上清。再重复上述步骤两次, 每次加 500  $\mu\text{L}$  含 1% 盐酸的 60% 乙醇溶液, 合并上清液, 定容至 2 mL, 用于质谱分析。

LC-MS-MS 条件: 流速 0.2 mL/min, 柱温箱 40 °C。流动相为 0.4% 乙酸(A相), 100% 乙腈(B相); 线性洗脱梯度为: 0~10 min, B 相从 10% 到 30% (V/V), 然后 10~15 min, 从 30% 到 35%; 15~18 min, 从 35% 到 10%, 回到起始浓度。质谱同时进行检测正、负离子模式, 电喷雾离子源, 碎裂电压 175 V, 质荷比范围 100~2000  $m/z$ , 毛细管电压 3500 V, 干燥气流速 6 L/min, 干燥气温度 350 °C, 喷雾器电压 45 psi。

通过 LC-MS 的保留时间(Retention time, Rt), 最大吸收波长( $\lambda_{\text{max}}$ ), 质子化/去质子化分子( $[M+H]^+$ / $[M-H]^-$ ), 以及主要的碎片离子, 与标准品及文献中的进行比较分析, 对化合物进行鉴定。

### 1.4 紫茄子皮飞燕草色素苷元的制备与纯化

#### 1.4.1 飞燕草色素苷的提取工艺优化

分别称取 0.1 g 削好的茄子皮, 进行研磨提取, 探究料液比, 乙醇浓度和盐酸浓度对紫茄子皮飞燕草色素苷提取的影响。不同浓度乙醇, 分别加入 20%、40%、60%、80%、90% 的含水乙醇 1 mL, 研磨至匀浆; 不同的 pH, 分别加入含 0.5%、1%、2% 浓盐酸的 60% 乙醇 1 mL, 研磨至匀浆; 不同料液比, 分别按料液比 1:10、1:20、1:30、1:40、1:50 加入 1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL 含 1% 浓盐酸的 60% 乙醇, 研磨至匀浆后过滤, 5000 r/min 离心 15 min, 上清液于 530 nm 下测定吸光值, 确定最佳乙醇提取浓度。

#### 1.4.2 飞燕草色素苷的初步纯化

在探索的最佳条件下, 用组织捣碎机捣碎提取飞燕草色素苷, 抽滤后于 -20 °C 备用。

AB-8 型大孔树脂用无水乙醇浸泡 24 h 后, 装柱。然后用 2~3 倍无水乙醇清洗, 再用 3~5 倍柱体积的纯水冲洗, 至洗脱液无醇味。将飞燕草色素苷初提液上柱, 待其全部被吸附后, 先用 3~5 倍柱体积的纯水冲洗, 再用加入 1% 浓 HCl 的 10%、20%、30%、40%、50% 的乙醇依次洗脱, 收集各浓度洗脱液, 于 530 nm 下测定吸光值, 确定最佳洗脱浓度。

#### 1.4.3 飞燕草色素苷的酸解与纯化

收集初步纯化的飞燕草色素苷溶液, 按 4:1 的比例与浓盐酸混合, 90 °C 恒温水浴 1 h。冷却后红色溶液按 1.4.2 方法用 AB-8 大孔树脂吸附, 含 10% 盐酸的乙醇溶液除杂后, 直接用 60% 乙醇洗下, 保留洗下的溶液。

#### 1.4.4 飞燕草色素的 C18 柱纯化

按照装 AB-8 型大孔树脂的方法, 将浸泡好的 C18 填料装入层析柱。待其压紧填实后, 将 60% 乙醇洗下的飞燕草色素组分缓慢加入层析柱, 完全吸附后用 3~5 倍柱体积的纯水冲洗至无乙醇味。用含 1% 浓 HCl 的 10%、30%、60% 甲醇溶液梯度洗脱, 依次收集洗脱液, HPLC 分析, 保留飞燕草色素纯度最高的组分。

#### 1.4.5 飞燕草色素结晶

将 C18 柱纯化后的飞燕草色素用大孔树脂吸附后用含 1% 浓 HCl 的甲醇洗脱, 得到高纯度飞燕草色素的纯化浓缩液。按 5:1 体积比加入浓盐酸, -20 °C 下冷冻, 析出大量的紫红色晶体, 5000 r/min 离心 15 min, 后用氮吹仪吹干, 即得到飞燕草色素纯品粉末。将少量纯品粉末溶于甲醇, 得到深红色溶液, HPLC 分析测定其纯度。

#### 1.4.6 飞燕草色素 HPLC 分析

HPLC 色谱条件: 日本岛津 20AD 高效液相色谱仪; 色谱柱: Phenomenex Synergi 4u Fusion 250×4.6

mm; 检测器: 日本岛津 SPD6AV 可调波长紫外检测器; 灵敏度: 0.01; 检测波长: 530 nm; 流速: 1.0 mL/min; 进样量: 5  $\mu$ L; 采用梯度洗脱条件 A 相: 1% 乙酸, B 相: 色谱纯乙腈, 洗脱梯度为前 30 min 内 A 相由 87% 到 70%, B 相由 13% 到 30%; 32 min 回到起始浓度。

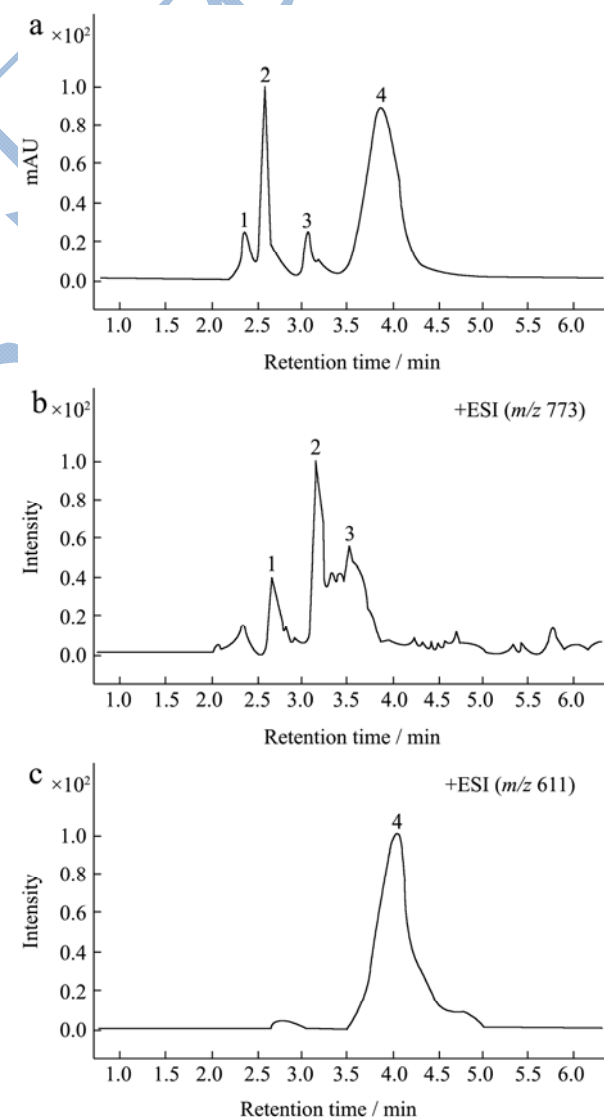
#### 1.4.7 数据统计分析

提取条件的优化, 每个实验重复三遍, 然后取平均值。最后所得飞燕草色素纯品, 得率的计算: 得率 = (纯品质量/茄子皮质量) × 100%。数据统计由 Excel 2010 完成, 图片制作由 Excel 2010 及 Photoshop CS5 完成。

## 2 结果与分析

### 2.1 紫茄子皮飞燕草色素苷的分析鉴定

糖苷化合物在 1%~7% 盐酸的含水乙醇溶液中, 高温下会水解成相应的苷元和糖配体<sup>[20]</sup>。





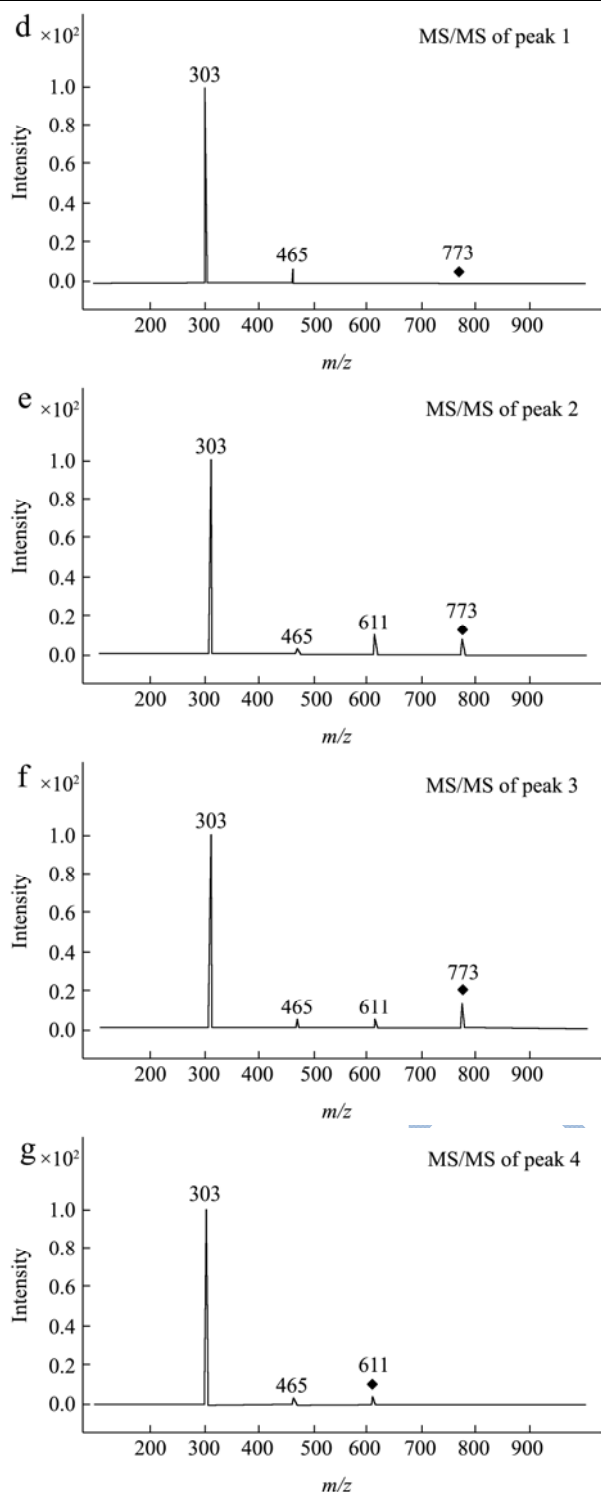


图2 紫茄子皮中花色苷的鉴定

Fig.2 Absorption spectrum of anthocyanins from purple eggplant peel at 530 nm

注: a: 530 nm 下紫茄子皮花青素的紫外吸收图; b、c: 正离子模式下的总离子流图谱; d-g: 正离子模式下的提取离子流图谱。

利用 UPLC-QQQ-MS/MS 对紫茄子皮花青素苷提取物进行定性分析, 由图 2a 和 2b、2c 可知, 530 nm 下液相色谱图和总离子流图相一致, 且在正离子模式

下, 花青素苷类化合物的离子化效果很好。根据一级质谱的离子和二级质谱碎片离子, 以及保留时间等信息, 获得化合物的分子量信息, 分析每个谱峰, 确定可能的分子量, 并与文献报道的成分进行比较, 推测色谱峰的可能组成<sup>[17,19]</sup>。

Peak 2, 正离子模式下, 一级质谱质荷比为  $m/z$  773, 二级质谱为  $m/z$  611, 465 和 303(图 2e 和表 1)。其中二级质谱中的信号  $m/z$  611 是  $m/z$  773 失去一个葡萄糖基(质量数 162)所得;  $m/z$  465 是  $m/z$  773 失去一个芸香糖基(质量数 308)所得; 和  $m/z$  303 是  $m/z$  773 失去一个葡萄糖基(质量数 162)和一个芸香糖基(质量数 308)所得。根据文献, Peak 2 预测为 delphinidin-3-rutinoside-5-glucoside(图 3a)<sup>[17]</sup>。类似的, Peak 1 和 Peak 3 具有相同质核比, 但这两个物质的出峰时间有所差异, 推测 Peak 1 和 Peak 3 是同分异构体, 其糖苷所连位置有所差异, 造成两者极性及其离子碎片化不一致, 故 Peak 1 和 Peak 3 都被预测为 delphinidin-rutinoside-hexoside<sup>[17]</sup>。

Peak 4, 正离子模式下, 一级质谱质荷比为  $m/z$  611, 二级质谱为  $m/z$  465 和 303(图 2g 和表 1)。其中二级质谱中的信号  $m/z$  465 是  $m/z$  611 失去一个鼠李糖基(质量数 146)所得;  $m/z$  303 是  $m/z$  611 失去一个芸香糖基(质量数 308)所得。根据文献, Peak 4 预测为 delphinidin-3-rutinoside(图 3b)<sup>[19]</sup>。

共从紫茄子皮中分析鉴定了 4 种花色苷类化合物, 见表 1, 主要都为 B 环三羟基的飞燕草类花色苷, 且以双糖苷 delphinidin-3-rutinoside 为主。

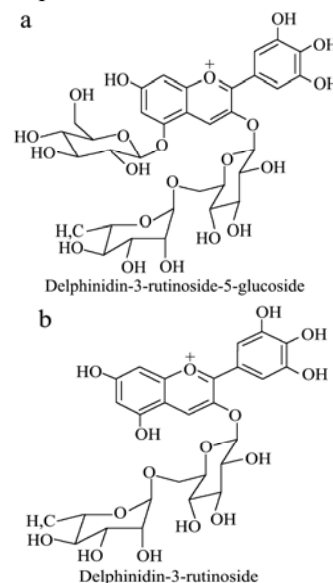


图3 飞燕草-3-芦丁-5-葡萄糖苷结构(a)、飞燕草-3-芦丁糖苷结构(b)

Fig.3 The structure of delphinidin-3-rutinoside-5-glucoside (a) and delphinidin-3-rutinoside (b)

表 1 紫茄子皮中花青素的分析

Table 1 Analyses of anthocyanins from purple eggplant peel (shown in Figure 2)

Peak/no.	Rt/min	[M-H] <sup>+</sup> (m/z)	MS/MS(m/z)	predicted compound
1	2.7	773	465,303	delphinidin-rutinoside-hexoside
2	3.2	773	611,465,303	delphinidin-3-rutinoside-5-glucoside
3	3.6	773	611,465,303	delphinidin-rutinoside-hexoside
4	4.0	611	465,303	delphinidin-3-rutinoside

## 2.2 紫茄子皮飞燕草色素苷元的制备与纯化

### 2.2.1 飞燕草色素苷的提取工艺优化

合适的提取工艺对飞燕草色素苷的有效提取至关重要，为此考察提取液中盐酸浓度、乙醇浓度和料液比对飞燕草色素苷提取效果的影响。

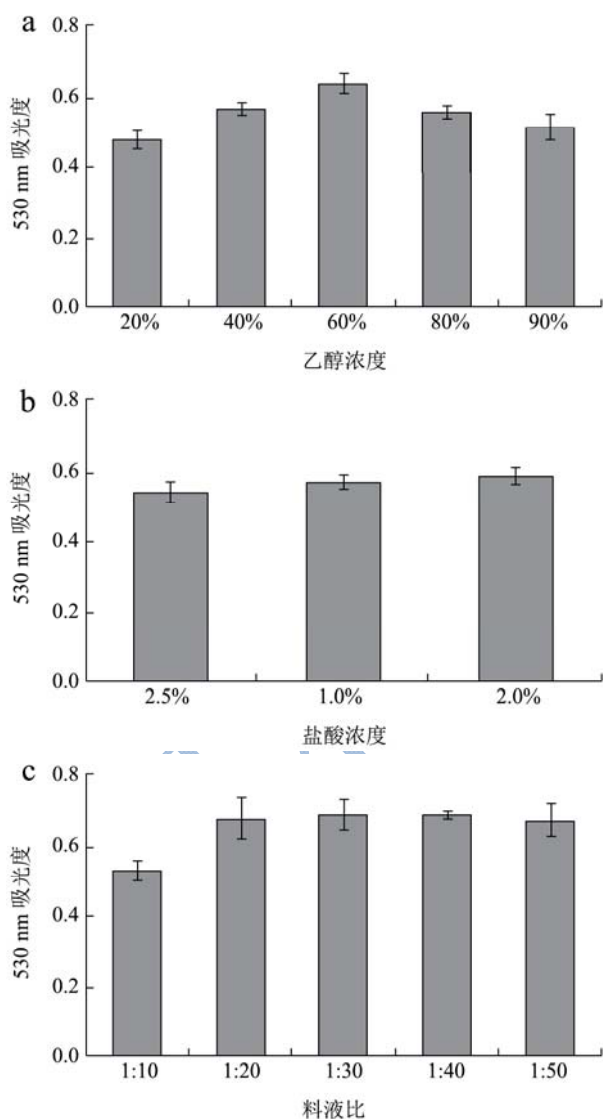


图 4 乙醇浓度 (a)、盐酸浓度 (b)、料液比 (c) 对提取飞燕草色素苷的影响

Fig.4 Effect of ethanol concentration (a), HCl concentration (b) and ratio of liquid to solid (c) on extraction of delphinidin

实验结果表明，60%乙醇对飞燕草色素苷的提取效果最佳，乙醇浓度过高过低提取效果都不理想(图 4a)。向提取溶液中加入少量盐酸，能够显著提高提取效果(图 4b)，不同浓度盐酸提取效率无明显差异。但过多盐酸会影响后续飞燕草色素苷分离纯化效果，故我们选择盐酸浓度为 1%(V/V)乙醇溶液作为提取液。料液比越大，对茄子皮中花青素的提取越充分，而图 4c 显示料液比高于 1:20 后提取效果无明显差别，考虑成本及对环境的影响，选择 1:20 作为提取料液比。

### 2.2.2 飞燕草色素苷的初步纯化

大孔树脂层析普遍用于化合物分离纯化过程中的除杂步骤。飞燕草色素苷粗提液用大孔树脂吸附后，收集含 1%浓盐酸的不同浓度乙醇梯度洗脱液，用紫外分光光度计在 530 nm 检测表明，5 组 OD 值分别为 0.12、0.28、0.49、0.37、0.37(图 5a)。不同浓度乙醇洗脱液呈现红色，其中 30%乙醇部分洗脱后得到的组份颜色最深，呈深紫红色(图 5b)。溶液中花青素含量越高，颜色越深，当乙醇浓度大于 30%时，可以将大部分花青素洗脱下来。考虑到成本及洗脱效率，故用含 1%浓盐酸的 30%乙醇作为洗脱液。

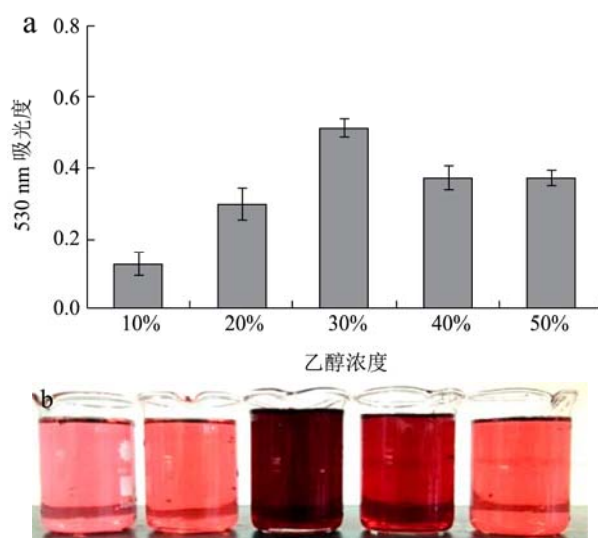


图 5 不同浓度乙醇洗脱飞燕草色素苷效果 (a)、不同浓度乙醇洗脱液颜色变化 (b)

Fig.5 Elution effect of delphinidin (a) and elution color of delphinidin (b) by different concentration ethanol

### 2.2.3 飞燕草色素单体的制备与纯化

从紫色茄子皮中提取的花青素，主要是以糖苷形式存在的，需要通过酸水解，才能得到游离态的飞燕草色素单体。

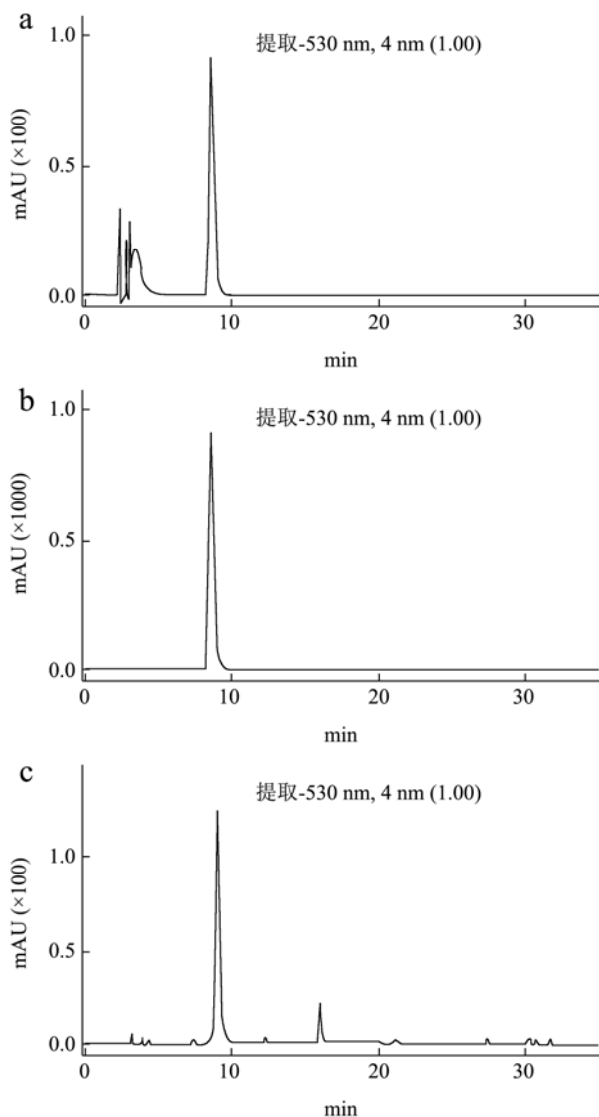


图6 经C18纯化后10% (a)、30% (b)、60% (c) 甲醇洗脱液的飞燕草色素苷液相色谱图

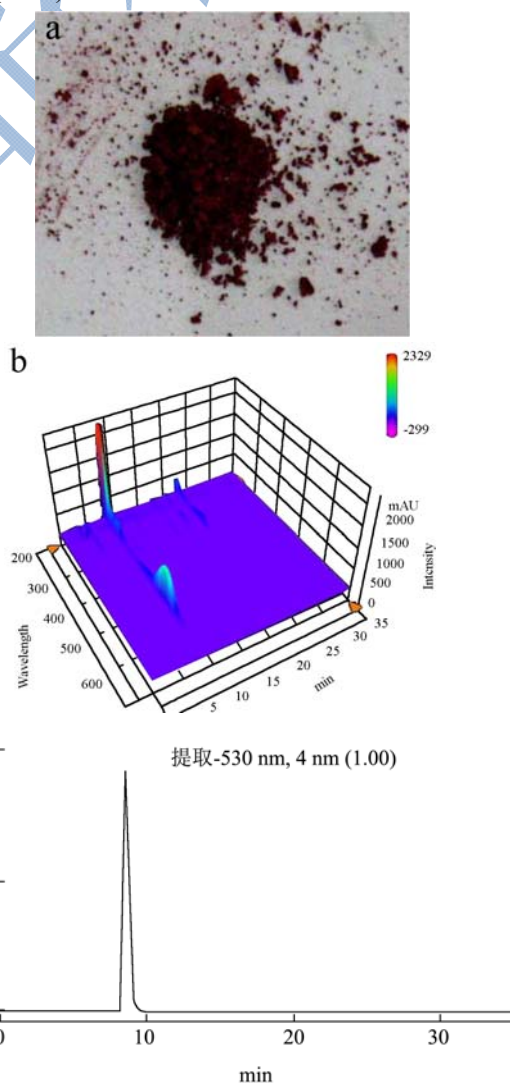
Fig.6 HPLC spectrum of delphinidin by eluted with 10% (a), 30% (b) and 60% (c) methanol by purification of C18 resin

AB-8 大孔树脂可以有效去除杂质，初步纯化花青素，但如果要得到高纯度的飞燕草色素，要用 C18 进一步纯化。将酸水解后，AB-8 大孔树脂初步纯化的飞燕草色素，再经过 C18 纯化，收集 10%、30% 和 60% 甲醇洗脱的飞燕草色素溶液，并进行液相分析。结果发现，10% 甲醇洗脱液中，除了飞燕草色素，在保留时间的 2~4 min 部分，还含有大量的杂质峰，推测为未水解完全的飞燕草色素苷（图 6a）。与飞燕草色素标准品比对后发现，30% 甲醇洗脱液中，除了飞燕草色素峰外，无杂质峰存在（图 6b）。而在 60% 甲醇洗

脱液中，明显可以看到除了目标峰外，有大量杂质峰存在（图 6c），推测可能是水解过程中氧化产生的杂质<sup>[31]</sup>。30% 甲醇溶液洗脱下的组分飞燕草色素纯度比较高，保留此部分溶液。

### 2.2.4 飞燕草色素结晶

将上述得到的高纯度飞燕草色素用纯水稀释到甲醇含量 10% 左右，上大孔树脂柱。吸附后用 100% 甲醇洗脱，得到飞燕草色素浓缩液。将浓缩液置于通风橱中挥发部分甲醇，按体积比 5:1 加入浓盐酸，-20 °C 下冷冻一段时间后，即结晶析出大量紫黑色沉淀。离心，将溶液部分转出，后用氮吹仪吹干，冷冻干燥，得到飞燕草色素纯品粉末，呈紫红色（图 7a），不易溶于水，易溶于甲醇等有机溶液。HPLC 三维以及二维图谱分析表明，结晶后的飞燕草色素纯度大于 98%（图 7b 和 7c）。光谱分析表明，飞燕草色素最大吸收波长为 528 nm（图 7d），质谱分析表明，正离子模式下飞燕草色素质荷比  $m/z$  303（图 7e）。经定量分析发现，本实验提取纯化获得的飞燕草色素得率为 15 mg/100 g 紫茄子皮（鲜重）。



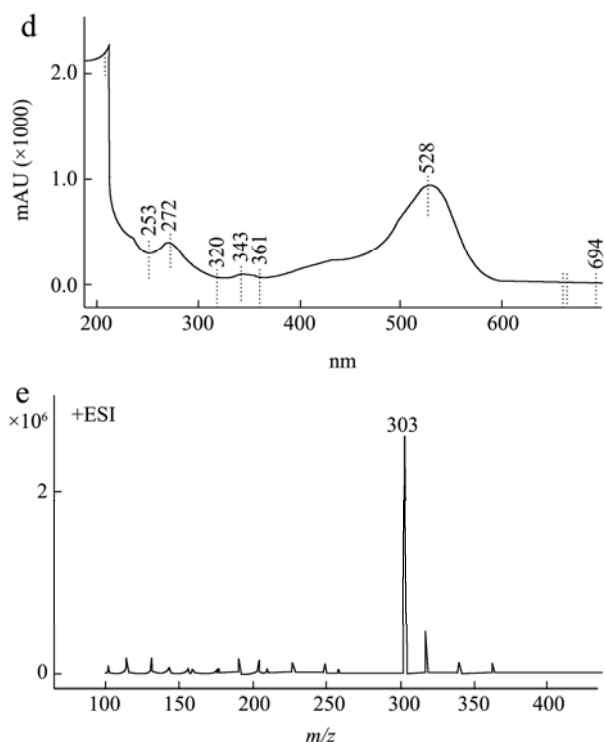


图7 纯化得到的飞燕草色素粉末 (a)、纯化的飞燕草色素三维液相色谱图 (b)、纯化的飞燕草色素二维液相色谱图 (c)、纯化的飞燕草色素紫外吸收图谱 (d)、纯化的飞燕草色素质谱图 (e)

**Fig.7 Powder of purified delphinidin (a), three-dimensional HPLC spectrum of purified delphinidin (b), two-dimensional HPLC spectrum of purified delphinidin (c), absorption spectrum of purified delphinidin (d) and mass spectrum of purified delphinidin (e)**

### 3 结论

通过光谱及质谱技术,对紫茄子皮中花色苷进行分析,发现紫茄子皮中花色苷主要是B环三羟基的飞燕草色素的衍生物。在此基础上,对紫茄子皮中花色苷和飞燕草色素进行纯化。通过单因素多水平实验得出了紫茄子皮飞燕草色素的最佳提取条件为:含1%盐酸的60%乙醇溶液作为提取溶剂,料液比为1:20。通过AB-8大孔树脂以及C18进行纯化,最后结晶得到比较纯的飞燕草色素单体。即运用光谱及质谱技术,从价格低廉的茄子皮中,提取纯化得到纯度达98%以上的飞燕草色素单体,得率为0.15 mg/g(鲜重),为分离纯化高纯度的飞燕草色素提供了较好的借鉴。

### 参考文献

[1] Hu C, Cai YZ, Li W D et al. Anthocyanin characterization and bioactivity assessment of a dark blue grained wheat (*Triticum aestivum* L. cv. Hedong Wumai) extract [J]. Food

Chemistry, 2007, 104(3): 955-961

- [2] Jimenez C D, Flores C S, He J et al. Characterisation and preliminary bioactivity determination of *Berberis boliviana* Lechler fruit anthocyanins [J]. Food Chemistry, 2011, 128(3): 717-724
- [3] Pradhan PC, Saha S. Anthocyanin profiling of *Berberis lycium* Royle berry and its bioactivity evaluation for its nutraceutical potential [J]. Journal of Food Science and Technology-Mysore, 2016, 53(2): 1205-1213
- [4] Teng H, Fang T, Lin QY et al. Red raspberry and its anthocyanins: Bioactivity beyond antioxidant capacity [J]. Trends in Food Science & Technology, 2017, 66: 153-165
- [5] Wu XL, Prior RL. Identification and characterization of anthocyanins by high-performance liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry in common foods in the united states: Vegetables, nuts, and grains [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(8): 3101-3113
- [6] 杨秀娟,赵晓燕,马越,等.花青素研究进展[J].中国食品添加剂,2005,4:40-42,17
- YANG Xiu-juan, ZHAO Xiao-yan, MA yue, et al. The advancement of anthocyanins [J]. China Food Additives, 2005, 4: 40-42, 17
- [7] 孙建霞,张燕,胡小松,等.花青素的提取,分离以及纯化方法研究进展[J].食品与发酵工业,2008,8:111-117
- SUN Jian-xia, ZHANG Yan, HU Xiao-song, et al. Review on the methods of extraction, isolation and purification of anthocyanins [J]. Food And Fermentation Industries, 2008, 8: 111-117
- [8] 李娟娟.花青素研究进展[J].中山大学研究生学刊(自然科学,医学版),2007,2:1-5
- LI Juan-juan. The advancement of anthocyanins [J]. Journal of the Graduates Sun Yat-Sen University (Natural Sciences, Medicine), 2007, 2: 1-5
- [9] Li J, Li XD, Zhang Y, et al. Identification and thermal stability of purple-fleshed sweet potato anthocyanins in aqueous solutions with various pH values and fruit juices [J]. Food Chemistry, 2013, 136(3-4): 1429-1434
- [10] He Q, Zhang Z F, Zhang L G. Anthocyanin accumulation, antioxidant ability and stability, and a transcriptional analysis of anthocyanin biosynthesis in purple heading Chinese cabbage (*Brassica rapa* L. ssp. pekinensis) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(1): 132-145
- [11] Miguel M G, Dandlen S, Neves M A. Role of anthocyanins in the antioxidant ability of pomegranate [J]. Agro Food



- Industry Hi-Tech, 2007, 18(6): 48-50
- [12] Mc Dougall G J, Fyffe S, Dobson P et al. Anthocyanins from red cabbage-stability to simulated gastrointestinal digestion [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(9): 1285-1294
- [13] Noda Y, Kneyuki T, Igarashi K et al. Antioxidant activity of nasunin, an anthocyanin in eggplant peels [J]. *Toxicology*, 2000, 148(2-3): 119-123
- [14] Matsubara K, Kaneyuki T, Miyake T, et al. Antiangiogenic activity of nasunin, an antioxidant anthocyanin, in eggplant peels [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(16): 6272-6275
- [15] Sankhari J M, Thounaojam M C, Jadeja R N, et al. Anthocyanin-rich red cabbage (*Brassica oleracea* L.) extract attenuates cardiac and hepatic oxidative stress in rats fed an atherogenic diet [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2012, 92(8): 1688-1693
- [16] Kolodziejczyk J, Saluk-Juszczak J, Posmyk MM, et al. Red cabbage anthocyanins may protect blood plasma proteins and lipids [J]. *Central European Journal of Biology*, 2011, 6(4): 565-574
- [17] Sadilova E, Stintzing F C, Carle R. Anthocyanins, colour and antioxidant properties of eggplant (*Solanum melongena* L.) and violet pepper (*Capsicum annuum* L.) peel extracts [J]. *Zeitschrift Fur Naturforschung C-a Journal of Biosciences*, 2006, 61(7-8): 527-535
- [18] 张昊琛,张文佳,孙汉巨.一种黑米花青素的提取纯化方法:中国专利CN102766125A [P] 2012-11-07. <http://dbpub.cnki.net>  
ZHANG Hao-chen, ZHANG Wen-jia, SUN Han-ju. Extraction and Purification Method of One Black Rice Anthocyanin: Chinese Patent CN 102766125A [P] 2012-11-07. <http://dbpub.cnki.net>
- [19] Dranca F, Oroian M. Optimization of ultrasound-assisted extraction of total monomeric anthocyanin (TMA) and total phenolic content (TPC) from eggplant (*Solanum melongena* L.) peel [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 31: 637-646
- [20] 朱振宝,吴园芳,易建华.紫甘蓝花色苷的分离纯化[J].食品科技,2012,6:239-243  
ZHU Zhen-bao, WU Yuan-fang, YI Jian-hua. Purification of purple cabbage anthocyanins [J]. *Food Science and Technology*, 2012, 6: 239-243
- [21] Lo Scalzo R, Genna A, Branca F et al. Anthocyanin composition of cauliflower (*Brassica oleracea* L. var. botrytis) and cabbage (*B. oleracea* L. var. capitata) and its stability in relation to thermal treatments [J]. *Food Chemistry*, 2008, 107(1): 136-144
- [22] Xie D Y, Sharma S B, Paiva N L et al. Role of anthocyanidin reductase, encoded by *Banyuls* in plant flavonoid biosynthesis [J]. *Science*, 2003, 299(5605): 396-399
- [23] Xie D Y, Sharma S B, Dixon R A. Anthocyanidin reductases from *Medicago truncatula* and *Arabidopsis thaliana* [J]. *Arch Biochem Biophys*, 2004, 422(1): 91-102
- [24] Pang Y, Abeysinghe S, He J, et al. Functional characterization of proanthocyanidin pathway enzymes from tea (*Camellia sinensis*) and their application for metabolic engineering [J]. *Plant Physiol*, 2013, 161: 1103-1116
- [25] 吕玲玲,冯雪锋,李威,等.茄子花青素研究进展[J].分子植物育种,2018,16(15):5065-5071  
LYU Ling-ling, FENG Xue-feng, LI Wei, et al. Research progress of anthocyanin in eggplant [J]. *Molecular Plant Breeding*, 2018, 16 (15): 5065-5071
- [26] Todaro A, Cimino F, Rapisarda P, et al. Recovery of anthocyanins from eggplant peel [J]. *Food Chemistry*, 2009, 114(2): 434-439
- [27] Tateyama C, Igarashi K. Anthocyanin and chlorogenic acid contents of some selected eggplant (*Solanum melongena* L.) cultivars, and the radical scavenging activities of their extracts [J]. *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology-Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 2006, 53(4): 218-224
- [28] Li J, Ren L, Gao Z, et al. Combined transcriptomic and proteomic analysis constructs anew model for light-induced anthocyanin biosynthesis in eggplant (*Solanum Melongena* L.) [J]. *Plant Cell and Environment*, 2017, 40(12): 3069-3087
- [29] Li J, He Y J, Zhou L, et al. Transcriptome profiling of genes related to light-induced anthocyanin biosynthesis in eggplant (*Solanum Melongena* L.) before purple color becomes evident [J]. *Bmc Genomics*, 2018, 19, 201-212
- [30] Jiang M M, Ren L, Lian H L, et al. Novel insight into the mechanism underlying light-controlled anthocyanin accumulation in eggplant (*Solanum melongena* L.) [J]. *Plant Science*, 2016, 249: 46-58
- [31] 宋会歌,刘美艳,董楠,等.食品中花色苷降解机制研究进展[J].食品科学,2011,32(13):355-359  
SONG Hui-ge, LIU Mei-yan, DONG Nan, et al. Research progress on degradation mechanisms of anthocyanins in foods [J]. *Food Science*, 2011, 32(13): 355-359