

# 红树莓中酚类化合物研究进展

王海明, 刘树英, 刘洪章

(吉林农业大学 生命科学院, 吉林 长春 130118)

**摘要:**介绍了红树莓中花青素、黄酮和鞣质(鞣花酸)3种酚类化合物,探讨了国内外关于3种酚类化合物的提取、分离纯化和性质、功能活性及产品开发的研究现状,展望了红树莓3种酚类化合物的研究前景。

**关键词:**红树莓;酚类化合物;花青素;黄酮;鞣质

**中图分类号:**S 663.2 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0009(2011)11-0180-04

树莓(*Rubus idaeus* L.)属蔷薇科(Rosaceae)悬钩子属(*Rubus*)半灌木植物,在果树学分类中属于小浆果类果树。又名托盘、马林、欧洲树莓,中药名覆盆子,既是常用的药用植物,又属第三代新兴果树,为药食同源植物。因其最先发现于土耳其依达山脉(Mount Ida),所以种名为 *idaeus*。红树莓营养成分丰富,富含大量有益于人体健康的酚类化合物、维生素、SOD、脂肪酸和氨基酸等<sup>[1]</sup>,其主产国为美国、波兰、前南斯拉夫、匈牙利、智利、英国和法国。

## 1 红树莓中酚类化合物的种类

红树莓中酚类化合物主要包括:花青素和原花青素类化合物、黄酮及异黄酮类化合物、单宁类(鞣质)化合物和酚酸等<sup>[2]</sup>,其中花青素类、黄酮类和鞣质是红树莓酚类化合物中的主要成分,这些化合物具有很高的抗氧化性,可以清除体内氧自由基,提高免疫力,在医疗保健和防病抗癌等很多方面有着重要的作用。

### 1.1 花青素类化合物

花青素为一类广泛存在于多种花卉和小浆果中的水溶性花青素,又称花色素或花色苷,颜色多为鲜红色、蓝色或紫色,是具有高效抗氧化活性的一类化合物<sup>[3]</sup>。花青素由苯并吡喃环与酚环组成,它们通常与葡萄糖、鼠李糖等通过糖苷键连接形成花青苷,其糖苷基和羟基还可以与芳香酸和脂肪酸通过酯键形成酰基化的花青素<sup>[4]</sup>,其母核结构见图1。

成苷时,如只与一分子糖成苷,糖分子结合在3号碳的羟基位置上,如与二分子糖成苷,通常结合在3,5或

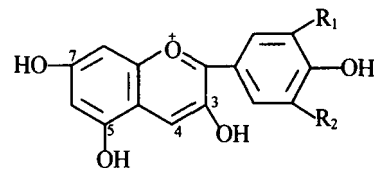


图1 花青素类母核的结构

3,7号碳的羟基上。由于酚环各碳位上的取代基不同而形成多种花青素,现已知有20余种,但在食品中常见的仅有6类花青素(表1):矢车菊色素(Cy)、天竺葵色素(Pg)、飞燕草色素(Dp)、芍药色素(Pn)、牵牛色素(Pt)和锦葵色素(Mv)。

表1 食品中常见的6种花青素

名称	英文名	R1	R2
花青素/芙蓉花色素/矢车菊色素	Cyanidin(Cy)	OH	H
芍药素	Peonidin(Pn)	OCH <sub>3</sub>	H
锦葵素/二甲花翠素	Malvidin(Mv)	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
飞燕草色素/翠雀素/花翠素	Delphinidin(Dp)	OH	OH
牵牛花色素/3-甲花翠素	Petunidin(Pt)	OCH <sub>3</sub>	OH
天竺葵色素	Pelargonidin(Pg)	H	H

红树莓花青素是红树莓红色素的主要成分,其含量约为23~59 mg/100g,主要包括3-葡萄糖苷花青素,3-葡萄糖苷花翠素以及花葵素三类化合物。红树莓花青素类化合物的稳定性适中,一定条件下容易降解;光照、氧浓度、温度、pH、花青素自身结构以及黄酮、酚类等化合物的存在都会影响其稳定性<sup>[5-6]</sup>。

### 1.2 黄酮类化合物

黄酮类化合物是广泛存在于自然界的一大类化合物,泛指2个苯环通过中央三碳链相互联结而成(C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)的一系列化合物(图2),可分为黄酮类、黄酮醇类、双黄酮类、异黄酮类、花青素类、槲皮素、山萘酚等化合物。黄酮类化合物具有很强抗抑郁作用、抗氧化与自由基消除活性作用、抗肿瘤作用、抗骨质疏松作用和抗心肌缺血作用等<sup>[7]</sup>,在医药、食品等领域均有广泛的应用前景。

属于此类色素的有黄酮、黄酮醇、黄烷酮、黄烷酮

**第一作者简介:**王海明(1985-),男,吉林人,硕士,现主要从事天然产物资源研究工作。

**责任作者:**刘洪章(1957-),男,吉林人,教授,博士生导师,研究方向为小浆果天然产物资源。E-mail:lh999@126.com。

**基金项目:**吉林省科技厅资助项目(20100254)。

**收稿日期:**2011-03-28

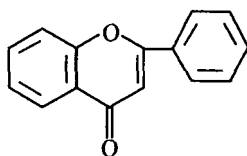


图2 黄酮类化合物的结构

醇。此类色素分布于植物的花、果、茎、叶中,在自然界中常见的黄酮色素是芹菜素、橙皮苷、皂草苷、芸香苷、槲皮苷等。

红树莓酮(RK)是以4-(对-羟基苯基)-2-丁酮为母核的一类芳香族化合物,光稳定性和水溶性差,由于其具有芳香气味,常常作为化妆品和食品工业中的添加剂,其结构与辣椒碱和昔奈福林2种化合物相类似,具有预防肥胖和活化脂类代谢的作用,能够抑制脂肪肝的发生<sup>[8]</sup>,红树莓酮还具有抑制菌生长、预防癌症、聚集血小板、体外调节雄激素的生理活性及促进毛发生长和增加皮肤弹性等的作用。

### 1.3 单宁类化合物

鞣质又称丹宁,也叫鞣酸或丹宁酸,它是植物中广泛存在的一类多元酚类化合物,结构上是没食子酸的衍生物(图3),能与蛋白质结合生成不溶于水的鞣质蛋白。

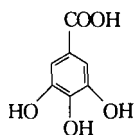


图3 没食子酸

## 2 酚类化合物研究进展

### 2.1 酚类化合物提取、分离和纯化<sup>[9-10]</sup>

酚类化合物提取方法主要有:溶剂提取法(超高压、微波、超声波、高压脉冲电场、超临界流体、 $\gamma$ -射线辐照等辅助方法)、溶剂萃取法、酶解提取法、亚临界水提取技术以及微生物发酵法等方法。溶剂提取法及其辅助方法和萃取法因为条件简单、经济方便、提取效果明显而应用广泛,也根据提取物的性质选择合适的提取方法,如黄酮类化合物可以采用碱性稀醇提取法和碱溶酸沉法提取,以便与其它酚类化合物分离。酚类化合物分离、纯化方法主要有:层析法(纸层析法、薄层层析法、柱层析法,高效液相色谱层析法等)、大孔树脂吸附法、高速逆流色谱法、基质固相萃取法、电泳法、结晶法、活性黏土吸附法和膜分离法等方法。

### 2.2 酚类化合物分析和结构研究

酚类化合物的分析方法主要有:紫外吸收光谱法(UV)、红外吸收光谱法、质谱法(MS)和核磁共振法(NMR)等分析方法。在实际科研工作中,这些分析方法常常与高效液相色谱、高速逆流色谱和柱层析等分离纯化方法联用以及与多种纯化检测手段相结合:如 HPLC-

MS<sup>[11]</sup>, HPLC-UV<sup>[12]</sup>, HPLC-ESI-MS 和 Nano-ESI-MS 相结合<sup>[13]</sup>, LC-ESI-MS/MS、MALDI-TOF-MS 和 NMR 三种方法相结合<sup>[14]</sup>, UV、红外吸收光谱法、LC-MS 以及 NMR 三者相结合<sup>[15]</sup>等。

### 2.3 酚类化合物功能、活性研究进展

红树莓酚类提取物具有很强的抗氧化性,可以体内清除氧自由基,具有提高免疫力、抗炎消炎、防癌抑癌等生理活性:如花青素、类花青素和鞣花酸等可以体外抑制大肠癌细胞的生长<sup>[16]</sup>;多酚化合物在生理生化反应中还可起到自由基清除剂、过氧化物分解剂、单氧或三线氧粗灭剂、酶抑制剂及协同剂等作用<sup>[17]</sup>和抑制细菌生长的作用<sup>[18]</sup>。

**2.3.1 花青素的功能、活性研究进展** 花青素稳定性好于其它酚类化合物,其水提取物可用于食品添加剂和化妆品的生产,如饮料、糖果、糕点、雪糕以及口红等产品<sup>[19]</sup>。花青素具有强抗氧化性,在医疗上可以起到减轻疼痛、预防癌症、心血管疾病、保护肝脏以及消炎等作用。红树莓花青素具有很强的抗氧化活性,具有抑制脂质的过氧化作用,抑制环加氧酶活性而起到消炎作用,抑制肿瘤细胞(人的大肠癌细胞、乳腺癌细胞、肺癌细胞以及胃癌细胞)的生长等作用<sup>[16,20]</sup>。红树莓因富含花青素,其果实和叶片产品如红树莓果汁饮料、茶叶和红树莓片剂等多种保健食品均已得到应用,怀孕期间服用红树莓叶茶或其片剂产品能够提高孕妇和婴儿的免疫力,降低分娩时的痛苦<sup>[21-22]</sup>。

**2.3.2 黄酮类化合物的功能、活性研究进展** 黄酮类化合物具有抗氧化、清除氧自由基作用,在药用方面可起到抑制脂质过氧化、降低血脂、抑制血小板的凝聚、预防心血管疾病、调节免疫、抵抗衰老、抑菌防癌、止咳、祛痰、泻下、解痉、提高记忆力、抗过敏、活血化瘀及保护肝脏等作用<sup>[23-24]</sup>。由于红树莓酮水溶性和光稳定性较差,影响其应用,Shimoda<sup>[25]</sup>通过微生物发酵的方法,将红树莓酮转化为光稳定性较强的水溶性葡萄糖苷基红树莓酮以增加其利用价值和产量。Claudio<sup>[26]</sup>则采用对微生物发酵的办法使4-羟基亚苄基丙酮转化成为天然的红树莓酮来增加其产量和稳定性。黄酮类化合物产品的应用:医药上,有调节心血管系统、内分泌系统、抗肿瘤等功能的黄酮类药物上市;食品中可以用于功能性食品添加剂;在兽药和农药领域中含有黄酮类化合物药品和驱虫、杀虫剂。

**2.3.3 单宁类化合物的功能、活性研究进展** 鞣质具有很强的抗氧化和清除自由基的功能,具有提高免疫、抗肿瘤<sup>[27]</sup>、防癌抗癌<sup>[28-29]</sup>、治疗表皮创伤、延缓衰老、驱虫、降血压、抑菌等作用。水溶性单宁类化合物(鞣花酸)以及缩合类单宁化合物(原花青素类化合物的低聚物)能够保护DNA,降低淋巴细胞中超氧负离子诱导的

脂质过氧化作用<sup>[30]</sup>;红树莓单宁类化合物的研究以鞣花酸为主。

### 3 展望

红树莓酚类化合物因其较强的抗氧化性使红树莓成为广泛关注的新兴水果,近年来,国内外对红树莓多酚类化合物的研究比较活跃,研究涉及新品种的培育和栽培改良、化学成分的分离纯化和性质分析、功能性食品药品及添加剂的开发、活性成分的作用机制和稳定性研究等多个方面,但总体研究水平还不高。因此如何合理充分利用红树莓酚类资源开发化妆品、食品和药品,是当今树莓研究者的工作重点,还应进一步阐明红树莓酚类化合物的有效成分和活性功能,阐明其对人类身体保健与疾病治疗重大作用机理,并开发出相关产品服务于人类。

### 参考文献

- [1] 刘洪章,文连奎.小浆果坚果栽培技术[M].长春:吉林出版集团有限责任公司、吉林科学技术出版社,2008:23.
- [2] Seeram N P, Adams L S, Zhang Y, et al. Blackberry, Black Raspberry, Blueberry, Cranberry, Red Raspberry, and strawberry Extracts Inhibit Growth and Stimulate Apoptosis of Human Cancer Cells In Vitro[J]. J. Agric. Food Chem, 2006, 54(25): 9329-9339.
- [3] Kool M M, Comeskey D J, Cooney J M, et al. On the red colour of raspberry (*Rubus idaeus*) [J]. Tetrahedron Letters, 2000, 41: 1987-1991.
- [4] Escribano-Bailón M T, Santos-Buelga C, Rivas-Gonzalo J C. Anthocyanins in cereals[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1054(1-2): 129-141.
- [5] Sun J X, Cao X M, Bai W B, et al. Comparative analyses of copigmentation of cyanidin 3-glucoside and cyanidin 3-sophoroside from red raspberry fruits[J]. Food Chemistry, 2010, 120: 1131-1137.
- [6] Winai Suthanthangjai, Paul Kajda, Ioannis Zabetakis. The effect of high hydrostatic pressure on the anthocyanins of raspberry (*Rubus idaeus*) [J]. Food Chemistry, 2005, 90: 193-197.
- [7] 张睿,徐雅琴,付红.浆果中黄酮类物质的研究[J].食品研究与开发, 2005, 26(2): 37-39.
- [8] Chie Morimoto, Yurie Satoh, Mariko Hara, et al. Anti-obese action of raspberry ketone[J]. Life Sciences, 2005, 77: 194-204.
- [9] 佟永薇.黄酮类化合物提取方法的研究及展望[J].食品研究与开发, 2008, 29(7): 188-190.
- [10] 李凤林,李育旺,冯彩宁,等.天然黄酮类化合物提取方法研究进展[J].中国食品添加剂, 2008(5): 60-65.
- [11] Mullen W, Takao Yokotab, Lean M E J, et al. Analysis of ellagitannins and conjugates of ellagic acid and quercetin in raspberry fruits by LC-MSn[J]. Phytochemistry, 2003, 64: 617-624.
- [12] Vekari S A, Gordon M H, Garcí'a-Macías P, et al. Extraction and determination of ellagic acid content in chestnut bark and fruit[J]. Food Chemistry, 2008, 110: 1007-1011.
- [13] Khallouki F, Haubner R, Hull W E, et al. Isolation, purification and identification of ellagic acid derivatives, catechins, and procyanidins from the root bark of *Anisophyllea dichostyla* R. Br. [J]. Food and Chemical Toxicology, 2007, 45: 472-485.
- [14] Marijn M K, Comeskey D J, Cooney J M, et al. Structural identification of the main ellagitannins of a boysenberry (*Rubus loganbaccus baileyanus* Britt.) extract by LC-ESI-MS/MS, MALDI-TOF-MS and NMR spectroscopy[J]. Food Chemistry, 2010, 119: 1535-1543.
- [15] Anup Srivastava, L. Jagan Mohan Rao, Shivanandappa T. Isolation of ellagic acid from the aqueous extract of the roots of *Decalepis hamiltonii*; Antioxidant activity and cytoprotective effect [J]. Food Chemistry, 2007, 103: 224-233.
- [16] Jeong J H, Jung H, Lee S R, et al. Anti-oxidant, anti-proliferative and anti-inflammatory activities of the extracts from black raspberry fruits and wine[J]. Food Chemistry, 2010, 123: 338-344.
- [17] Larson R A. The antioxidants of higher plants[J]. Phytochemistry, 1988, 27(4): 969-987.
- [18] Ryan T, Wilkinson J M, Cavanagh H M A. Antibacterial activity of raspberry cordial in vitro [J]. Research in Veterinary Science, 2001, 71: 155-159.
- [19] 赵亮,刘恩荔,李青山.紫外分光光度法测定海红果中总黄酮的含量[J].山西医科大学学报, 2006(2): 169-171.
- [20] Bowen-Forbes C S, Zhang Y, Nair M G. Anthocyanin content, antioxidant, anti-inflammatory and anticancer properties of blackberry and raspberry fruits[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2009(12): 1-24.
- [21] Simpson M, P. M., Greenwood J, Wade K. Raspberry leaf in pregnancy: its safety and efficiency in labor[J]. Journal of Midwifery & Women's Health, 2001, 46(2): 51-59.
- [22] Parsons M, Simpson M, P. M. Raspberry leaf and its effects on labor [J]. ACMI journal, 1999: 20-25.
- [23] Yoshihisa Ogawa, Miki Akamatsu, Yudai Hotta, et al. Effect of essential oils, such as raspberry ketone and its derivatives, on antiandrogenic activity based on in vitro reporter gene assay[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2010, 20: 2111-2114.
- [24] 乌兰格日乐,白海泉,翁慧.黄酮的抗氧化活性研究进展[J].内蒙古民族大学学报(自然科学版), 2008(3): 277-280.
- [25] Shimoda Kei, Harada Toshio, Hamada Hatsuyuki, et al. Biotransformation of raspberry ketone and zingerone by cultured cells of *Phytolacca americana* [J]. Phytochemistry, 2007, 68: 487-492.
- [26] Claudio Fuganti, Gioia Zucchi. Product distribution in the microbial biodegradation of raspberry ketone from 4-hydroxybenzalacetone[J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 1998(4): 289-293.
- [27] Stephanie Corbett, Rachael Drayton, Rebecca Steinhardt. Evaluation of the Anti-inflammatory Effects of Ellagic Acid[J]. Journal of PeriAnesthesia Nursing, 2010, 25(4): 214-220.
- [28] Ross H A, McDougall G J, Stewart Derek. Antiproliferative activity is predominantly associated with ellagitannins in raspberry extracts[J]. Phytochemistry, 2007, 68: 218-228.
- [29] Heber David. Multitargeted therapy of cancer by ellagitannins [J]. Cancer Letters, 2008, 269: 262-268.
- [30] Dejan Godevac, Vele Tešević, Vlatka Vajs, et al. Antioxidant properties of raspberry seed extracts on micronucleus distribution in peripheral blood lymphocytes[J]. Food and Chemical Toxicology, 2009, 47: 2853-2859.

# 蔬菜硝酸盐研究概况和展望

郭静利<sup>1</sup>, 张洁瑕<sup>2,3</sup>

(1. 中国农业科学院 农业经济与发展研究所, 北京 100081; 2. 农业部资源遥感与数据农业重点开放实验室, 北京 100081;

3. 中国农业科学院 农业资源与农业区划研究所, 北京 100081)

**摘要:**对近年来国内外围绕蔬菜硝酸盐所展开的研究进行了综述,从蔬菜硝酸盐限量指标、累积实质、影响因子(包括内在因子如蔬菜种类和品种、肥料种类和用量和外在因子如蔬菜生长的环境条件)等方面概述了蔬菜中硝酸盐积累的研究状况,并指出了目前研究中存在的问题。最后对今后的研究提出了一些建议。

**关键词:**蔬菜;硝酸盐;累积;因素;控制

**中图分类号:**S 606<sup>+</sup>.2 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0009(2011)11-0183-06

## 1 蔬菜硝酸盐污染研究概况

早在 1907 年, Richard 就提出蔬菜中含有大量的硝酸盐<sup>[1]</sup>。美国研究者 White 指出, 人体摄入硝酸盐 81.2% 来自蔬菜<sup>[1]</sup>。硝酸盐对人畜的潜伏性危害体现在体内还原成亚硝酸盐而引起人体生理相应病变过程。亚硝酸盐危害有二: 第一造成高铁血红源症; 第二与次级胺结合生成强致癌物亚硝胺, 诱发消化系统癌变。因此, 人们对亚硝酸盐的摄入量做了规定, 世界普遍执行的是 1973 年 WHO/FAO 的 ADI 标准。自 20 世纪 60 年代以来, 国内外开始了关于蔬菜硝酸盐污染的研究。

我国对蔬菜硝酸盐研究, 源起于沈明珠 1979~1984 年对北京蔬菜硝酸盐、亚硝酸盐含量及影响因素所做的调查, 随后全国开始行动。据 1985~1988 年对全国 13 个

大中城市共计 273 个蔬菜样品调查分析: 北京、天津、上海、福州硝酸盐最为严重, 其它城市也不容忽视<sup>[2]</sup>, 例如扬州市<sup>[3]</sup>、湖南省<sup>[4]</sup>等, 同时因蔬菜种植地下水的污染也很严重<sup>[5-6]</sup>。从此我国开始系统研究蔬菜硝酸盐的生理机制、造成累积的内外因子及防控措施。先后有不少关于该方面的学术论文、综述, 并且许多方面的观点基本一致。概括起来有四大方面: 硝酸盐限量指标、硝酸盐累积生理机制、影响因素、防治措施等。

### 1.1 蔬菜硝酸盐限量指标

1973 年, WHO/FAO 规定, 亚硝酸盐的 ADI 为 0.13 mg/kg 体重。以体重 60 kg 计, ADI 为 7.8 mg。蔬菜中亚硝酸含量多在 1 mg/kg 以下。因为亚硝酸盐酶活性远高于硝酸盐酶活性, 所以不易在植物体内造成累积现象, 而当蔬菜累积较多硝酸盐就可能间接增加亚硝酸盐在人体内的含量从而造成危害。

对于蔬菜硝酸盐的评价标准, 我国最初研究并得到广泛应用的是沈明珠等<sup>[7]</sup>根据 WHO/FHO 关于硝酸盐 ADI 的标准: 3.6 mg/kg, 人均体重按 60 kg 计, 而相应的

**第一作者简介:**郭静利(1968-), 男, 河北石家庄人, 博士, 助理研究员, 现主要从事农业经济研究工作。

**责任作者:**张北试区国家及省“十五”科技攻关课题资助项目(01220930D)。

**收稿日期:**2011-03-28

## Research Progress on the Phenolic Compounds in Red Raspberry

WANG Hai-ming, LIU Shu-ying, LIU Hong-zhang

(College of Life Science, Jilin Agricultural University, Changchun, Jilin 130118)

**Abstract:** The anthocyanins, flavonoides and ellagitannins(ellagic acid) from red raspberry were introduced. The current situation of extraction, purification, properties, functional activity and product development of three phenolic compounds at home and abroad were discussed, prospect of three phenolic compounds in red raspberry prospects for future research were imagined.

**Key words:** red raspberry; phenolic compounds; anthocyanins; flavonoides; ellagitannins