

花青素的提取、分离以及纯化方法研究进展*

孙建霞, 张 燕, 胡小松, 吴继红, 廖小军

(中国农业大学, 教育部果蔬加工工程研究中心, 北京, 100083)

摘 要 花青素是一种存在于自然界的水溶性多酚类化合物, 现已发现其具有多种功能。有关花青素的提取、分离和纯化研究报道很多, 文中就近年来国内外相关方面的研究进展进行了分析。

关键词 花青素, 提取, 分离, 纯化

花青素(anthocyanins)又称花色素, 是一类广泛存在于植物中的水溶性天然色素, 多以糖苷的形式存在, 也称花色素苷。最早而最丰富的花青素是从红葡萄渣中提取的葡萄皮红, 它于 1879 年在意大利上市。花青素的结构母核是 2-苯基苯并吡喃阳离子, 属于类黄酮化合物。自然界已知的花青素有 22 大类, 食品中重要的有 6 类, 即矢车菊素(cyanidin, Cy)、天竺葵色素(pelargonidin, Pg)、飞燕草色素(delphin-

idin, Dp)、芍药色素(peonidin, Pn)、牵牛色素(petunidin, Pt)和锦葵色素(malvidin, Mv)^[1], 其结构如图 1 所示。它们在植物可食部分的分布比例分别为 50%、12%、12%、12%、7% 和 7%。花青素广泛存在于开花植物(被子植物)的花、果实、茎、叶、根器官的细胞液中, 分布于 27 个科, 72 个属的植物中^[2]。其中尤以葡萄皮、阿龙尼亚苦味果、黑醋栗、草莓、树莓、越橘等含量最为丰富。

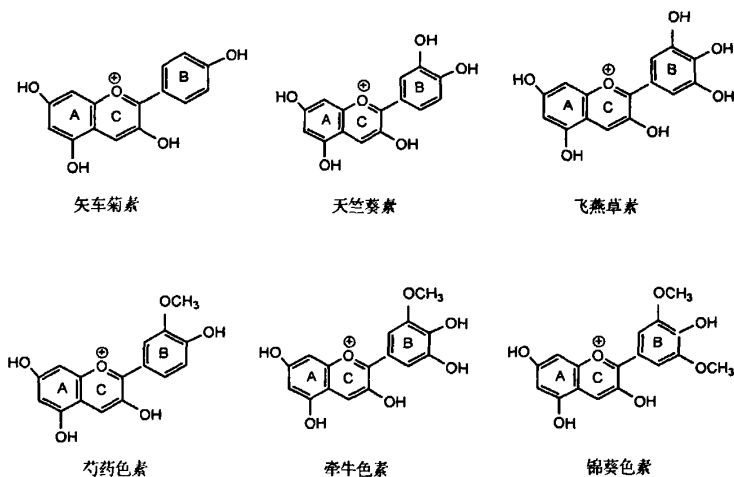


图 1 食品中几种重要的花青素结构

自然条件下游离的花青素极少见, 常与一个或多个葡萄糖(glucose)、鼠李糖(rhamnose)、半乳糖(galactose)、木糖(xylose)、阿拉伯糖(arabinose)等通过糖苷键连接形成花青素, 花青素中的糖苷基和羟基还可以与一个或几个分子的香豆酸、阿魏酸、咖啡酸、对羟基苯甲酸等芳香酸和脂肪酸通过酯键形成酰基化的花青素^[1]。

目前国内外有关花青素的研究主要集中在花青素资源分布的评价与资源库的建立、花青素的定性定量方法学研究、花青素的生理活性与功能研究、花青素的高效提取与绿色分离技术研究、花青素的结构稳定性与分子降解机制研究、花青素的应用与产品开发研究 6 个方面, 这些内容的深入研究有利于进一步合理利用与开发自然界中丰富的花青素资源。本文重点就近年来国内外学者对花青素提取、分离和纯化方法的最新研究进行了分析总结。

第一作者: 博士研究生(廖小军教授为通讯作者)。

* 国家自然科学基金项目(30771511), 国家“十一五”支撑计划(2006BAD27B03), 国家 863 计划(2007AA100405)资助
收稿日期: 2008-04-24, 改回日期: 2008-06-13

1 提取方法研究进展

提取是分离、纯化和利用花青素的主要环节。花青素提取方法是近年来花青素研究领域较为活跃的一个方面,有关的研究报道较多,一些新的提取方法如微波、超声波、超高压等都得到了应用。

1.1 溶剂提取(solvent extraction)

溶剂提取是花青素的常规提取方法,溶剂多选择甲醇、乙醇、丙酮、水或者混合溶剂等。为了防止提取过程中非酰基化的花青素降解,常在提取溶剂中加入一定浓度的盐酸或者甲酸,但在蒸发浓缩时这些酸又会导致酰基化的花青素部分或全部的水解^[4]。另外,对于提取物中可能含有脂溶性成分的样品,需采用有机溶剂如正己烷、石油醚、乙醚等进行萃取^[4]。传统的溶剂提取方法提取时间长,生产效率较低,且热溶剂容易造成花青素降解以及生理活性的降低。

国外提取花青素的传统方法是采用低温(4~8℃)或者常温(25℃)避光条件下1% HCl 甲醇溶液浸提16~20 h,或者采用0.5%、1%的三氟乙酸的甲醇溶液,4℃条件下浸提24h^[6]。考虑到食品中残留甲醇的毒性,也有用1%的HCl乙醇溶液代替甲醇溶液^[1,4]。另外为了避免酰基化的花青素的水解,也可选择弱酸如酒石酸、柠檬酸代替盐酸^[1]。而国内则多采用热溶剂(50~70℃)浸提1~2 h的方式^[7,8],溶剂可选择不同浓度的醇溶液或酸化的水溶液^[7,8]。

1.2 加压溶剂萃取(pressurized solvent extraction, PSE)

加压溶剂萃取,又称加压液体萃取(pressurized liquid extraction, PLE)、快速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE),它是通过外来压力提高溶剂的沸点,进而增加物质在溶剂中的溶解度以及萃取效率的。

目前PSE技术对于食品中功能成分的提取主要集中在类黄酮、酚类物质以及其他抗氧化活性成分的研究上。该技术在花青素的提取方面也有报道。Arapitsas等人(2008)^[9]采用此技术优化了紫甘蓝中花青素的最佳提取工艺,最佳参数为:样品2.5 g,温度99℃,提取时间7 min,溶剂为V(水):V(乙醇):V(甲醇)=94:5:1。

1.3 超高压辅助提取(extraction assisted by high hydrostatic pressure)

2008年Corrales等人^[10]采用不同的提取方式对葡萄中花青素的提取效率进行了比较研究,发现相

同条件下,与热(70℃)提取相比,高压(600 MPa)辅助提取花青素等多酚类的效率可以提高近50%,且其产物的抗氧化活性约为热浸提物的3倍。同时发现,采用高压辅助提取比其他方法可以获得更多的酰化的花青素。

1.4 微波辅助提取(microwave assisted extraction, MAE)

1986年Ganzleret等人^[11]首先报道了利用微波萃取从土壤、种子、食品、饲料中分离各种类型化合物的样品制备新方法。

2007年,Sun等人^[12]通过响应面试验优化了微波辅助提取红树莓中花青素的最佳工艺参数:提取溶剂为浓度1.5 mol/L的HCl和体积分数95%的乙醇(体积比15:85),提取液料比为5 mL:1 g,提取时间为53 min,提取温度为71℃,提取次数2次,依此工艺,红莓花青素的提取得率为363.9 μg/g鲜果。

1.5 超声波辅助提取(ultrasound assisted extraction, UAE)

超声波作为一种辅助提取手段主要集中在中草药成分、植物油、多酚、芳香成分、多糖以及其他功能成分的提取等研究领域。2007年Chen等人^[5]以树莓为原料,优化了超声波辅助提取花青素的最佳工艺参数:液料比4:1(mL:g),提取时间200s,超声波功率400 W。2008年,Corrales等人^[10]开展了不同的提取方法对葡萄中花青素的提取率影响的对比,结果显示,相同条件下与热(70℃)浸提相比,超声波辅助提取花青素等酚类的效率可以提高50%以上。2004年顾红梅等人^[13]对紫甘薯中花青素的超声波辅助提取方法也进行了研究,最佳提取条件为采用V(0.1% HCl):V(95%乙醇)=40:60为提取剂、料液比为1:40、在60℃下超声(40Hz)提取30 min,一次提取率可达到89.45%。

1.6 高压脉冲电场辅助提取(extraction assisted by pulsed electric field)

高压脉冲电场作为一种辅助提取手段,国内外已开展了对蛋白质、DNA、多糖、谷胱甘肽、蛋黄卵磷脂、可溶性钙、多糖和酚类物质等成分的提取研究。

2007年López等人^[14]在葡萄酒的发酵过程中发现,经PEF前处理的葡萄皮能够增加整个酿造过程中酒的颜色,花青素含量和总酚含量均比对照组高。2008年Corrales^[10]等人在对葡萄中花青素的提取研究中发现,与热溶剂(70℃)、高静压(600 MPa)浸提相比,PEF和超声波辅助提取均具有较高

的提取率,而且证明 PEF 辅助提取适合提取单体葡萄糖苷形式的花青素,在进一步的抗氧化试验中发现,PEF 提取物的抗氧化活性远高于其他提取方式。张燕^[15](2006)对 PEF 辅助提取树莓中的花青素做了较为系统的研究,发现 PEF 能够有效提高树莓花青素的提取率。

1.7 亚临界水提取技术 (sub-critical water extraction, SWE)

在适度的压力下,将水加热到 100℃以上、临界温度 374℃以下的高温,水仍然保持在液体状态,它的极性会随温度变化而改变,这种水称为亚临界水^[16]。

King 等人^[17]进行了亚临界水(水温为 110~160℃)提取浆果(接骨木果、树莓、越橘、阿龙尼亚苦味果)果肉、果皮、果渣、茎组织中花青素的研究,与机械压榨、超临界 CO₂ 等提取方法相比,亚临界水提取方法更有效,且提取物的成分、营养价值、抗氧化活性均优于乙醇提取物,并且高于沸点温度的亚临界水对提取物可以起到一种辅助杀菌作用。2005 年 Ju 等人^[18]采用亚临界水和亚临界硫化水(subcritical sulfured water, SSW)对红葡萄皮中的花青素进行了提取研究,亚临界水和亚临界硫化水提取物(100~160℃)具有与传统热水或 60% 甲醇浸提物(50℃, 1h)相当甚至更高的花青素含量和 ORAC 值(oxygen radical absorbance capacity)。且亚临界硫化水提取物的花青素、总酚含量以及提取物的抗氧化指数(ORAC 值)均高于亚临界水提取物,这 2 种方式的最佳提取温度分别为 100℃和 100~110℃。同时发现虽然温度升高会使部分花青素降解,但提取物的 ORAC 值仍随温度的升高而增大,表明花青素的热降解产物 also 具有很强的抗氧化能力。2007 年 Luque-Rodríguez 等人^[19]采用动态过热流体(乙醇-水溶液)萃取技术(superheated liquid extraction)对葡萄皮中的花青素以及其他酚类进行了提取研究,优化了最佳提取参数:流体为体积分数 0.8% 的 HCl 乙醇-水溶液(体积比 1:1),提取温度 120℃,时间 30 min,流速 1.2 mL/min,压力 8MPa。此法提取的花青素、总酚和黄烷醇含量分别为传统动态固液萃取的 3、7 和 11 倍。

1.8 超临界流体辅助提取 (super-critical fluid extraction, SCFE)

SCFE 是利用压力和温度对超临界流体溶解能力的影响而进行提取。在超临界状态下,将超临界流

体与待分离的物质接触,使其有选择性地按极性大小、沸点高低和分子量大小的成分依次萃取出来。

张树宝等人^[20](2006)对超临界 CO₂ 提取大花葵中花青素的最佳工艺进行了研究,萃取压力为 25MPa、萃取温度为 60℃、萃取时间为 45 min、物料比为 1:25 时萃取率最高。但此法更适合提取天然植物中亲脂性、极性较小的色素,对亲水性、极性大、分子量大的色素,萃取得率较低。

1.9 微生物发酵或酶解法

此法是利用微生物或酶的作用将细胞壁成分降解,让胞内的花青素成分迅速渗透扩散出来,以利于提取。

王振宇等人^[21]采用微生物和纤维素酶对大花葵中的花青素进行了提取研究。采用黑曲霉、木酶、固氮菌等组合菌对大花葵纤维素进行降解,使植物细胞壁中纤维素解链,花青素得到充分释放,最佳提取工艺参数为接种量 0.5%、温度 30℃、初始含水量 50%、pH 5.0,该方法的优点是花青素可以直接与微生物的代谢产物乙酸形成稳定性较强的酰化花青素。而最佳酶法提取工艺参数为温度为 33℃, pH 值为 6.8,固液比为 1:4,酶用量为 8.0 mg/g,酶解时间为 120 min。

1.10 γ -射线辐照辅助提取 (extraction assisted by γ -radiation)

Ayed 等人^[22](2000)报道了一种利用 γ -射线辐照技术对葡萄废渣中的花青素进行提取的方法。在焦亚硫酸钠存在的情况下包装后进行 γ 辐照,当 γ 辐照剂量为 6 kGy,焦亚硫酸钠浓度为 2 000 mg/kg (以 SO₂ 计),60℃加热 15 min 后,可以获得最高的提取效率。

1.11 联合辅助提取

基于许多单一提取手段的利弊不一,许多学者尝试采用联合辅助提取的方式以提高产物的提取率。2003 年 Cai 等人^[23]进行了微波-超声波联合辅助提取草莓中花青素的研究,微波功率:624 W,作用时间 60 s,超声波处理时间 40s,料液比 1:6,提取液 pH=5.0 为其最佳提取工艺。2005 年王振宇等人^[24]以大花葵为原料,用 CO₂ 超临界装置对植物原料进行预处理后,进行超声波辅助提取花青素,得到其最佳提取工艺参数为:超声波频率 30 kHz,提取溶剂为 2% 稀 H₂SO₄,处理时间 40 min,提取温度 50℃。

2 分离、纯化方法研究进展

花青素的分离与纯化方法是花青素领域的研究

重点,目前报道的主要方法有纸层析、薄板层析、柱层析、高效液相、膜分离技术等。

2.1 纸层析(paper chromatograph, PC)

花青素传统纯化方法是纸色谱,该方法具有快速、设备简单等优点。常用的展开剂有 $V(\text{丁醇}):V(\text{乙酸}):V(\text{水})=4:1:5$, $V(\text{正丁醇}):V(2\text{mol/L HCl})=1:1$, $V(\text{乙酸}):V(\text{浓 HCl}):V(\text{水})=15:3:82$,1%盐酸, $V(\text{浓 HCl}):V(\text{水})=3:97$ 等,可采用单向或者双向、上行或者下行方式进行展开,展开后剪下色斑,以酸化甲(乙)醇洗涤、浓缩,即可得到样品。

2.2 薄层层析(thin layer chromatograph, TLC)

薄层色谱也是分离花青素的一种传统而重要的手段之一,固定相一般选用硅胶、氧化铝、聚酰胺或纤维素等。

Harborne^[25](1958)以硅胶为层析支持剂,以 $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{甲酸}):V(2\text{mol/L HCl})=85:6:9$ 为展开剂分离得到了锦葵苷和芍药苷。2004年Heidari^[26]采用制备薄层色谱(PTLC)对葡萄中的花青素进行了分离,选择微晶纤维素(Merck Corp.)为固定相, $V(\text{正丁醇}):V(\text{HCl})=1:1$ 为洗脱溶剂,分离后的条带用0.01% HCl的甲醇溶液洗脱,然后溶液在34℃真空浓缩后即得花青素单体,单体花青素的总量为 $(1\,740.11\pm 3.58)\text{ mg/L}$ (以锦葵素-3-葡萄糖苷计)。

2.3 柱层析(column chromatograph, CC)

花青素的分离纯化多选择各种树脂来去除提取物中糖、有机酸、矿物质及其他水溶性杂质。

早期分离花青素的填料多采用氧化铝、甲醛酚醛树脂、聚酰胺(polyamide)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等,如今应用比较多的有吸附层析 Amberlite XAD-7, Amberlite XAD-4, Sep-PakC₁₈;离子交换层析 Amberlite CG-50, Toyopeal HW-40F, Diaion HP-20, Dowex 50W-X8;凝胶层析 Sephadex LH-20, Sephadex G-25,以及混合树脂等。

Tatsuzawa等人(2008)^[27]采用5%的乙酸溶液提取, Diaion HP-20型离子交换柱层析和制备液相等纯化技术对松果菊(malcolmia maritima)花瓣和茎中的花青素进行了提取分离,分离鉴定了3种酰基化和一种未酰基化的花青素。

2.4 高效液相(high performance liquid chromatography, HPLC)

目前液相色谱(HPLC)分离技术已在花青素纯

化方面得到越来越广泛的开发和应用,已成为分离和纯化花青素的一种的重要方法。

2005年,Byamukama等人^[6]采用分析高效液相色谱和制备高效液相色谱从2种水果(*Rubus pinnatus*和*Rubus rigidus*)中分离鉴定得到2种相同的花青素 cyanidin 3-(6'-O- α -rhamnopyranosyl- β -glucopyranoside)和 cyanidin-3-O- β -glucopyranoside。2007年Rentzsch等人^[28]采用半制备液相色谱结合高速逆流色谱分离技术对樱桃果汁中的2种花青素 5-carboxy-pyrancyanidin 3-O-(2G-glucosyl rutinose)和 5-carboxy-pyrancyanidin 3-O-rutinoside进行了分离。

2.5 膜分离

膜分离是1960年代后迅速崛起的一门分离新技术。Woo等人^[29]对酸果蔓加工副产品中的花青素进行粗提后,采用超滤技术纯化、反渗透和真空浓缩后,得到0.11%(干重)的花青素。Patil等人^[30](2007)利用超滤、反渗透和渗透膜蒸馏(osmotic membrane distillation, OMD)联用技术对天然植物提取物中的花青素进行了分离和浓缩,最终结论为,与单个膜过滤过程相比,联用技术可大大提高花青素的浓缩效率,花青素的浓度可由40 $\mu\text{g/mL}$ 提高到9.8 mg/mL 。

2.6 高速逆流色谱(high-speed counter current chromatography, HSCCC/HPCPC)

高速逆流色谱是一种较新型的液-液分配色谱。2003年,Schwarz等人^[31]应用此技术分别从紫玉米、接骨木果果汁、红葡萄酒、黑莓中分离得到了各种单体花青素;2004年,Du等人^[32]采用高速逆流色谱分离得到越橘中的2种花青素飞燕草素-3-O-桑布双糖苷(delphinidin-3-O-sambubioside)和矢车菊素-3-O-桑布双糖苷(cyanidin-3-O-sambubioside),且每次的处理量为500 mg 粗提物,可以分离得到130 mg 飞燕草素-3-O-桑布双糖苷和77 mg 矢车菊素-3-O-桑布双糖苷。证明此技术可以用来大批量分离制备花青素,以解决当前临床以及分析中对花青素需求量的难题。

2.7 基质固相萃取(matrix solid phase dispersion-extraction)

基质固相萃取是一种新的提取净化技术,其基本操作是将试样直接与适量的固体基质(硅胶、C₁₈、C₈、沙子等)研磨,混匀成半固态后装柱,然后选择合适的溶剂淋洗。基质固相萃取将样品的提取和净化一步

完成,避免了样品的均化、转溶、乳化、浓缩造成的待测组分的损失,一般萃取液可直接分析检测,最早主要用于极性农药残留的提取净化。

2006年,Manhita等人^[33]将此技术应用到了黑醋栗粉以及葡萄、草莓中花青素的提取、纯化研究中。结论为此项技术与传统花青素提取方法相比具有提取时间短、溶剂用量少,产量高等诸多优点。

2.8 电泳法

毛细管电泳是近年来发展最快的分析方法之一。Bridle等人^[34]用毛细管区带电泳(capillary zone electrophoresis, CZE),使草莓和接骨木浆果中的花青素获得了分离。Watanabe^[35](1998)用胶束电动毛细管色谱法(MEKC)对食品糖果、果汁、果冻等食品中的4种接骨木色素 cyanidin-3-sambubioside-5-glucoside, cyanidin-3-glucoside-5-galactoside, cyanidin-3-sambubioside, cyanidin-3-glucoside进行了很好的分离。

2.9 结晶法

东京教育大学教授林孝三等^[36]采用结晶法提取花青素:原料在60%的甲醇中室温浸泡数小时,再以60~70℃加温20 min提取;将提取液减压浓缩成糖浆状,再将浓缩物用乙醚和乙醇洗涤,将不溶部分溶于温水,过滤后再加入等体积乙醇,在冰箱中静置4 h;再过滤一次除去杂质,将滤液在30~40℃的减压条件下蒸干;残渣溶于冷水后加入2倍乙醇,在冰箱静置12 h则析出粉末状色素;为进一步提纯,将其溶解于50%乙醇(60℃)中,过滤后将滤液在30~40℃下减压浓缩,在冰箱静置一夜则结晶出色素,可用50%乙醇再结晶。

传统的酸性条件下得到的花青素最终产物均为酸盐形式,而此方法所获得的花青素完全不含酸类,其色调与花青素的酸盐不同,呈现出与自然花色非常近似的红色或紫色。

2.10 活性黏土吸附法

2007年,Lopes等人^[37]采用了一种活性粘土(tonsil terrana 580 FF)吸附法对甘蓝中的花青素进行了分离纯化。与Amberlite柱层析XAD-7相比花青素的得率提高了大约21%,粘土的吸附过程为一瞬间过程,而色素的最终定色则因色素和黏土之间的化学反应而依赖于接触时间的长短。

要分离得到纯度比较高的花青素或者花青素单体,通常需要选择2种或者2种以上的分离纯化技术,或者将以上方法串连以获得理想的样品。

Andersen等人^[38]将离子交换柱层析,液滴逆流色谱、和凝胶柱层析3种技术进行串连后最终从银叶老鹳草(*Geranium sylvaticum*)中分离得到了5种花青素单体。Andersen等人^[39]利用多种分离技术获得了草莓(*Fragaria ananassa*)中的一种新的苷元形式的花青素 5-carboxypyranol pelargonidin 3-O- β -glucopyranoside。

3 结论与展望

英国、日本、保加利亚、意大利、美国、匈牙利等国在花青素提取、纯化等方面已达到很高的水平,已开发应用的花青素类色素包括花生衣红色素、落葵红、黑加仑红、天然苋菜红、紫玉米色素、桑葚红色素、红米红(黑米红)、紫苏色素、紫甘蓝色素、蓝锭果红等。

我国也拥有非常丰富花青素资源,如葡萄、玫瑰茄、山楂、蔓越橘、荔枝、橙皮、芥菜等。然而我国花青素资源的利用,无论从规模上、技术上以及产品的开发上与国外相比,仍有很大的差距。

传统的提取、分离方法已成为阻碍我国花青素资源开发利用的瓶颈。新的提取分离方法如超高压辅助提取、高压脉冲电场辅助提取、高速逆流色谱技术等,为工业化提取花青素开辟了新的途径。然而其应用还处于起步阶段,许多技术条件还不成熟,还不适宜大规模生产,但就其方法本身而言,比现有方法具有更大的优越性。

因此为了加快我国丰富的花青素资源的综合开发利用,寻求新的高效、快速、方便、自动化分离方法,改进现有的能够适合大规模生产的提取分离技术显得极为重要。

参考文献

1. Escribano-bailón M T, Santos-buelga C, Rivas-gonzalo J C. Anthocyanins in cereals[J]. Rev J Chromatogr A, 2004, 1054: 129~141
2. Mazza G, Miniati E. Vegetables and Grains[M], London: CRC Press, 1993
3. Kjell T, Vind M A. Color stability of anthocyanins in aqueous solutions at various pH values[J]. Food Chem, 2005, 89: 427~440
4. Markakis P. Anthocyanins as food colors[M]. San Diego: Academic Press, 1982. 163~207
5. Chen F, Sun Y Z, Zhao G H, et al. Optimization of ultrasound-assisted extraction of anthocyanins in red raspberries and identification of anthocyanins in extract using high-performance liquid chromatography-mass spectrom-

- etry [J]. *Ultrason So*, 2007, 14: 767~778
- 6 Byamukama R, Kiremire B T, Andersen M, et al. Anthocyanins from fruits of *Rubus pinnatus* and *Rubus rigidus* [J]. *J Food Comp Anal*, 2005, 18: 599~605
- 7 陆国权,唐忠厚. 脚板薯花青素提取及其纯化技术研究[J]. *粮油食品科技*, 2006, 14(1): 34~35
- 8 王兆雨,徐美玲,朱蓓薇. 蓝莓花青素的提取工艺条件[J]. *大连轻工业学院学报*, 2007, 26(3): 196~198
- 9 Arapitsas P, Turner C. Pressurized solvent extraction and monolithic column- HPLC/DAD analysis of anthocyanins in red cabbage[J]. *Talanta*, 2008, 74, (5): 1 218~1 223
- 10 Corrales M, Toepfl S, Butz P, et al. Extraction of anthocyanins from grape by-products assisted by ultrasonics high hydrostatic pressure or pulsed electric fields: A comparison[J]. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 2008, 9: 85~91
- 11 Ganzler K. Microwave extraction: a novel sample preparation method for chromatography [J]. *J Chromatogr*, 1986, 371(11): 299~306
- 12 Sun Y Z, Liao X J, Wang Z F, et al. Optimization of microwave-assisted extraction of anthocyanins in red raspberries and identification of anthocyanin of extracts using high-performance liquid chromatography - mass spectrometry[J]. *Eur. Food Res Technol*, 2007, 225(3~4): 511~523
- 13 顾红梅,张新申,蒋小萍. 紫薯中花青素的超声波提取工艺[J]. *化学研究与应用*, 2004, 16(3): 404~408
- 14 López N, Puértolas E, Condón S, et al. Effects of pulsed electric fields on the extraction of phenolic compounds during the fermentation of must of Tempranillo grapes [J], *Innovat Food Sci Emerg Tech*, 2007, doi: 10.1016/j.ifset.2007.11.00
- 15 张燕. 高压脉冲电场技术辅助提取树莓花青素研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2007
- 16 Yang Y, Belghazi M, Hawthorne S B, et al. Elution of Organic Solutes from Different Polarity Sorbents Using Subcritical Water conditions[J]. *J Chromatogr A*, 1998, 810: 149~151
- 17 King J W, Gabriel R D, Wightman J D. Subcritical water extraction of anthocyanins from fruit berry substrates. *Proceedings of the 6th Intl. Symposium on Supercritical Fluids Tome 1*[J], Versailles, 2003, (4): 409~418
- 18 Ju Z Y, Howard L R. Subcritical water and sulfured water extraction of anthocyanins and other phenolics from dried red grape Skin[J]. *J Food Sci*, 2005, 70(4): 270~276
- 19 Luque-rodríguez J M, Luque de Castro M D, et al. Dynamic superheated liquid extraction of anthocyanins and other phenolics from red grape skins of winemaking residues[J]. *Bioresour Technol*, 2007, 98: 2 705~2 713
- 20 张树宝. 超临界 CO₂ 萃取大花葵花色苷工艺的研究[J]. *特产研究*, 2006, (1): 29~33
- 21 王振宇. 大花葵花色苷分离纯化与分子修饰及生理功能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学. 2004
- 22 Ayed N, Yu H L, Lacroix M. Using gamma irradiation for the recovery of anthocyanins from grape pomace[J]. *Radiat Phys Chem*, 2000, 57(3): 277~279
- 23 Cai J, Liu X, Li Z, et al. Study on extraction technology of strawberry pigments and its physicochemical properties [J]. *Food Ferment Ind*, 2003, 29: 69~73
- 24 王振宇,杨 谦. CO₂ 超临界-超声波联用技术萃取花色苷工艺[J]. *东北林业大学学报*, 2005, 33 (1): 83~84
- 25 Harborne J B. Spectral methods of characterizing anthocyanins[J]. *Biochem J*, 1958, 70: 22~28
- 26 Heidari R, Khalafi J, Dolatabadzadeh N. Anthocyanin pigments of siahe sardasht grapes *Journal of Sciences*[J], Islamic Republic of Iran, 2004, 15(2): 113~117
- 27 Tatsuzawa F, Saito N, Toki K, et al. Triacylated cyanidin-3-(3X-glucosylsambubio side)-5-glucosides from the flowers of *Malcolmia maritime* [J]. *Phytochem*, 2008, 69: 1 029~1 036
- 28 Rentzsch M, Quast P, Hillebrand S, et al. Isolation and identification of 5-carboxy-pyrano anthocyanins in beverages from cherry (*Prunus cerasus* L.) [J]. *Innova Food Sci Emerg Tech*, 2007, 8: 333~338
- 29 Woo A H, Von elbe J H, Amundson C H. Anthocyanin recovery from cranberry pulp wastes by membrane technology[J]. *J Food Sci*, 1980, 45 (4): 875~879
- 30 Patil G, Raghavarao K S M S. Integrated membrane process for the concentration of anthocyanin[J]. *J Food Eng*, 2007, 78(4): 1 233~1 239
- 31 Schwarz M, Hillebrand S, Habben S, et al. Application of high-speed countercurrent chromatography to the large-scale isolation of anthocyanins[J]. *Biochem Eng J*, 2003, 14: 179~189
- 32 Du Q ZH, Jerz G, Winterhalter P. Isolation of two anthocyanin sambubiosides from bilberry (*Vaccinium myrtillus*) by high -speed counter-current chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2004, (1 045): 59~63
- 33 Manhita A C, Teixeira D M, da Costa C T. Application of sample disruption methods in the extraction of anthocyanins from solid or semi-solid vegetable samples[J]. *J Chromatogr A*, 2006, (1 129): 14~20
- 34 Bridle P, Timberlake C F. Anthocyanins as natural food colours-selected aspects[J]. *Food Chem*, 1997, 58: 103~109
- 35 Watanabe T. Analysis of elderberry pigments in commercial food samples by micellar electrokinetic chromatography [J]. *Anal Sci*, 1998, 14: 839~844
- 36 林孝三. 植物色素[M]. 东京: 株式会社养贤堂出版社,

1988. 8
- 37 Lopes T J, Quadri M G N, Quadri M B. Recovery of anthocyanins from red cabbage using sandy porous medium enriched with clay[J]. Appl Clay Sci, 2007, 37, 97~106
- 38 Andersen M, Viksund R I, Pedersen A T. Malvidin 3-(6-acetylglucoside)-5- glucoside and other anthocyanins from flowers of geranium sylvaticum[J]. Phytochem, 1995, 38: 1513~1517
- 39 Andersen M, Fossen T, Torskangerpoll K, et al. Anthocyanin from strawberry (*Fragaria ananassa*) with aglycone, 5- carboxypyranopelargonidin [J]. Phytochem, 2004, 65: 405~410

Review on the Methods of Extraction, Isolation and Purification of Anthocyanins

Sun Jianxia, Zhang Yan, Hu Xiaosong, Wu Jihong, Liao Xiaojun

(Research Center of Fruit and Vegetable Processing Engineering, Ministry of Education, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT Anthocyanins are polyphenolics, one of the most common components of colors in plants. Consumption is increasing because of their potential health benefits and use as natural colorants. A review of the most significant achievements in the field of extraction, isolation and purification of these pigments in recent years at home and abroad was summarized.

Key words anthocyanins, extraction, isolation, purification

行业
动态

用米糠资源弥补食用油脂的不足

我国是植物油生产大国和消费大国。2007年全国食用植物油总消费量约为2 508.1万t,而同期中国植物油的自产量仅1 034.7万t,自给率只有41.25%。为了弥补国内产需缺口,2007年我国进口大豆3 082.1万t,进口大豆油282.3万t,进口菜籽油37.5万t,进口棕榈油509.5万t。

世界上稻谷年产量约6亿t,90%的产地集中在亚洲地区,我国和东南亚各国是世界稻谷的主产区。据国家发改委统计,2007年我国年产量居世界第一,达到1.85亿t,约占世界总产量的1/3,作为稻谷加工过程中产生的重要副产物米糠,每年的产量达1 400万t以上。据有关科研机构分析检测,米糠的组成成分为油脂15%~22%,相当于大豆的含油量,蛋白质为12%~16%,无氮浸出物为33%~53%,水分为7%~14%,灰分为8%~12%。

米糠油是一种营养丰富的植物油,食后吸收率达90%以上。米糠油的脂肪酸组成、维生素E、甾醇、谷维素等脂质物有利于人体的吸收,具有清除血液中的胆固醇、降低血脂、促进人体生长发育等有益作用,因而米糠油是国内外公认的营养健康油。同时,由于米糠油本身稳定性良好,适合作为煎炸用油,还可制成人造奶油、起酥油以及高级营养油等。目前米糠油已受到世界许多国家的关注,成为继葵花籽油、玉米胚芽油之后又一新型食用油。美国市场米糠油的零售价达2.65~3.0美元/kg,远远超过大豆油、花生油等传统食用油的售价。

目前我国的米糠油年产量不足12万t,大部分米糠资源用作畜禽饲料。其主要原因是米糠资源难以集中,米糠综合利用难以形成规模;其次是企业从农民手中收购的米糠及米糠毛油质量参差不齐,造成产品质量不稳定,同时由于生产规模较小、产量低、加工成本高及国内外市场波动影响,使许多企业不得已而退出市场竞争。按照中国每年1 400多万t糠粕的产量,即相当于2007年中国大豆的总产量,国内米糠产量若将其中70%用于加工米糠油,则每年可得到150多万t米糠油,如再将其深加工利用,其价值至少可提高10~20倍以上。这对于我国增产油脂,缓解食用油供需矛盾将有着十分重要的现实意义。并且米糠是一种重要的油料资源,它与大豆、油菜籽等油料作物不同,不需要专门栽培,不占耕地面积。

对开发利用米糠油资源,一是在政策上,国家粮食局、发改委和科技部应从政策层面上鼓励、引导、支持大型稻谷加工企业(米业公司)进行米糠的综合开发利用,从立项、资金、技术、环保、税收等政策层面对米糠油产业进行全方位的政策扶持力度,增加国内油脂的产量,减少进口国外大豆的总量,从而改变目前我国食用油供需紧张的局面。二是积极开发米糠制油的新工艺、新设备,以先进的工艺、节能的设备来解决米糠的保鲜问题,降低米糠保鲜的成本,使小型稻米加工企业有动力、有实力配备米糠保鲜设备。同时,针对米糠油精炼的难题,建议加大对米糠油综合开发的研究力度,使米糠资源得到充分的利用,如在精炼米糠油的同时提取其中的谷维素、V_E、甾醇及植酸等物质,提高米糠制油技术的科技含量。