

粉色、黑色花生种皮色素的抗氧化活性及组分差异分析

林茂, 黄道梅, 郑秀艳, 宋光艳, 李国林, 孟繁博, 陈曦

(贵州省农业科学院现代农业发展研究所, 贵州省农业科学院农产品加工研究所, 贵州贵阳 550006)

摘要:为了深入了解粉色和黑色花生种皮色素的抗氧化活性及组分差异,采用高效液相色谱-高分辨飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS)联用仪分析了粉色和黑色花生种皮色素的组分,从粉色花生种皮色素中鉴定出(表)儿茶素和2种原花色素二聚体、1种原花色素三聚体和2种原花色素四聚,黑色花生种皮色素中鉴定出原花色素二聚体、三聚体、四聚体和2种矢车菊素、4种飞燕草素类组分。采用分光光度法测定了粉色、黑色花生种皮色素的抗氧化活性,粉色花生种皮色素的抗氧化能力为 (17.46 ± 1.88) U/mg,黑色花生种皮色素的总抗氧化能力 (23.77 ± 1.58) U/mg;黑色花生种皮色素对羟自由基和超氧阴离子的半抑制力 IC_{50} 分别为0.58、1.79 mg/mL;粉色花生种皮色素对羟自由基和超氧阴离子的半抑制力 IC_{50} 分别为0.39、1.41 mg/mL。2种不同颜色花生种皮色素的组分具有明显差异,其抗氧化活性也存在异同之处,黑色花生总抗氧化能力强于粉色花生种皮色素,而抑制羟自由基和超氧阴离子的能力弱于粉色花生种皮色素。

关键词:花生,种皮色素,抗氧化能力,高效液相色谱-高分辨飞行时间质谱仪

Difference Analysis in Antioxidant Activity and Composition of Pigments from Pink and Black Peanut Seed Coat

LIN Mao, HUANG Dao-mei, ZHENG Xiu-yan, SONG Guang-yan, LI Guo-lin, MENG Fan-bo, CHEN Xi

(Institute of Integrated Agricultural Development, Institute of Food Science and Technology, Guizhou Academy of Agricultural Science, Guiyang 550006, China)

Abstract: To have a deep understanding of the difference in antioxidant activity and composition of the seed coat pigments between pink and black peanuts, the composition of seed coat pigments from pink and black peanuts were analyzed by UPLC-Q-TOF-MS. Catechin, two dimer, one trimer and two tetramers of proanthocyanidins were identified in the pink peanut coat, while two cyanidin, four delphinidin besides dimer, trimer and tetramers of proanthocyanidins were identified in black peanuts seed coat. The antioxidant activity of pink and black peanut seed coat pigment were determined by spectrophotometry. The results showed that the antioxidant activity of pink peanut seed coat pigments was $(17.46 + 1.88)$ U/mg, the antioxidant activity of black peanut seed coat pigments was $(23.77 + 1.58)$ U/mg; the semi-inhibitory effect IC_{50} of black peanut seed coat pigments on hydroxyl radicals and superoxide anions were 0.58 and 1.79, respectively, and that of red peanut seed coat pigments on hydroxyl radical. Semi-inhibitory IC_{50} of oxygen anion were 0.39 and 1.41 mg/mL. Its compounds and antioxidant activity had obvious differences. The total antioxidant activity of black peanut was stronger than that of pink peanut, while the ability of inhibiting hydroxyl radical and superoxide anion was weaker than that of pink peanut.

Key words: peanut; seed skin pigment; antioxidation; UPLC-Q-TOF-MS

中图分类号: TS255.6 文献标识码: A 文章编号: 1002-0306(2019)14-0233-07

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2019.14.038

引文格式: 林茂, 黄道梅, 郑秀艳, 等. 粉色、黑色花生种皮色素的抗氧化活性及组分差异分析[J]. 食品工业科技, 2019, 40(14): 233-239.

花生是油食兼用的农产品,也是很多食品加工原料,其种皮是花生榨油和休闲制品等加工过程中产生的副产物,约占花生种仁重量的2.6%,全世界

每年约有75万吨花生红衣产生^[1],我国花生加工过程中每年约有600吨花生种皮产生,这些花生种皮少部分被用来制药,大部分均被当作饲料饲用,造成

收稿日期: 2018-09-27

作者简介: 林茂(1979-),女,博士,副研究员,研究方向:农产品加工与贮藏保鲜, E-mail: linmao520132@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金项目(31460415); 黔科合成果([2017]4116); 贵州省特色农产品辐照保鲜技术服务企业行动计划([2016]5712); 贵州省特色农产品辐照保鲜与加工工程技术研究中心(2016GZ67305)。

资源极大浪费^[2]。花生种皮色素的组成复杂,其中的主要功能成分是黄酮类化合物、原花色素和白藜芦醇^[3-6],具有抗氧化、抗突变、抗肿瘤、降低低密度脂蛋白等功能^[7-9]。此外,花生种皮色素也是食品行业着色剂、抗氧化剂的良好配方之一^[10-11]。

花生种皮颜色因品种不同而呈现粉色、红色、紫黑等。普通市售花生种皮多为粉红色,而“四粒红”花生的种皮为红色,“黔花生七号”则为紫黑色,在花生种皮色素方便研究报道表明,红皮花生种皮色素中含有白藜芦醇、(+)-儿茶素等组分具有一定抗氧化能力^[12];黑皮花生种皮色素具有清除羟自由基、超氧阴离子以及 DPPH 自由基等能力^[13],Tsujiita 等^[14]研究认为,花生种皮色素主要成分是由儿茶素、表儿茶素等构成的低聚原花色素组成。杜蕾等^[15-16]对黑花生种皮色素进行了鉴定,认为黑花生种皮色素中的主要组分是原花生色素二聚体和三聚体物质;其它有关花生种皮色素的研究表明,黑花生种皮色素中还有矢车菊素-槐二糖苷和矢车菊素-接骨木二糖苷。由此可见,红色和黑色花生种皮色素之间的组分差异很大。对比分析粉色和黑花生种皮色素方面的报道在以往研究中比较少。本研究选用粉色和黑色花生种皮为研究对象,探究其总抗氧化能力、抑制羟自由基和超氧阴离子能力的差异研究,再通过超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用仪(UPLC-Q-TOF-MS)对两种花生种皮色素的组分进行鉴定,深入了解它们之间的抗氧化活性及组分差异,旨在为不同颜色花生种皮色素的利用和产品开发提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

粉色种皮花生(铜仁珍珠花生)、黑色种皮花生(黔花生七号) 贵州省农作物品种资源研究所提供;抑制超氧阴离子试剂盒、总抗氧化试剂盒、抑制羟自由基试剂盒 南京建成生物工程研究所;乙醇 国药集团化学试剂有限公司;大孔树脂 西安蓝晓科技有限公司。

6430 液相色谱仪 美国 Agilent 公司;maXis II 高分辨飞行时间质谱仪 德国 Bruker 公司;RRHD SB-C18 色谱柱 美国 Agilent 公司;FA2004 分析天平 上海精密科学仪器有限公司;ModulyoD 真空冷冻干燥器 Thermo Fisher 公司;RE-52C 旋转蒸发 上海亚荣生化仪器厂;SHZ-III 循环水多用真空泵 上海亚荣生化仪器厂;TYS-100 粉碎机 浙江省永康市红太阳机电公司;UV-2600 紫外可见分光光度计 上海科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 花生色素的制备 首先将花生经 50 ℃ 烘干至种皮与种仁能分离,再经人工剥离后去除种仁、保留种皮粉碎备用;称取 10 g 粉碎种皮样品分别加入石油醚 30 mL 提取 3 次,去除样品中的脂肪,风干样品;参照林茂等^[17]不同颜色花生种皮色素提取方法,分别提取粉色和黑色花生种皮色素,合并多次提取液后过滤,40 ℃ 减压浓缩。参照韩升延^[12]方法进

行,首先将浓缩液加入无水乙醇搅拌后离心,除去多糖和蛋白质等大分子,再通过大孔树脂 AB-8 静态吸附,用乙醇-水体系为洗脱液进行洗脱,收集洗脱液减压浓缩后,真空干燥,置于 4 ℃ 冰箱保存备用。

1.2.2 花生种皮色素组分鉴定 根据欧阳新平等^[18]方法,采用超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用仪(UPLC-Q-TOF-MS)进行分析,根据一级质谱图确定色素的特征准分子离子 $[M+H]^+$,再以准分子离子为母离子进行再次扫描,获得碎片离子的二级质谱图,即失去一个基团后的碎片离子 $[M+H-X]^+$,通过质谱信息获得化合物的准分子量及构成。

色谱条件:采用 RRHD SB-C18 色谱柱(150 mm × 2.1 mm, 1.8 μm),流速为 0.3 mL/min,进样体积为 2 μL,流动相 A 为 0.1% 甲醇-水,流动相 B 为乙腈;洗脱程序:0(A:95%, B:5%)~15 min(A:5%, B:95%),柱温 40 ℃;检测波长为 340 nm。

质谱条件:电喷射离子源,正离子模式,喷射电压 450 V,喷射压力 150 kPa,干燥气流速 6.0 L/min,干燥气温度 180 ℃,扫描质荷比范围 m/z 100~1200。

1.2.3 花生种皮色素的抗氧化活性测定

1.2.3.1 总抗氧化能力(T-AOC)测定 分别取 0.1 g 的样品,按照南京建成生物工程研究所 T-AOC 试剂盒说明书测定 1.2.1 制备样品的总抗氧化能力。定义在 37 ℃ 时,每分钟每毫升样品液使反应体系的吸光度(OD)值增加 0.01 为 1 个 T-AOC 单位(u),即表示为 $u \cdot mL^{-1}$ 。每组测定重复 3 次,取平均值。

1.2.3.2 超氧阴离子($O_2^- \cdot$)抑制能力测定 配制浓度分别为 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mg/mL 的粉色、黑色花生种皮色素样品,按照南京建成生物工程研究所抗超氧阴离子自由基试剂盒说明书测定出样品的吸光值 A_1 和空白样品(蒸馏水)吸光值 A_0 ,计算不同样品的 $O_2^- \cdot$ 抑制率,根据半抑制浓度(IC_{50})的大小判断色素清除超氧阴离子的能力大小。

$$\text{超氧阴离子抑制率}(\%) = [(A_0 - A_1) / A_0] \times 100$$

1.2.3.3 羟自由基($\cdot OH$)抑制能力测定 配制浓度分别为 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/ml 的粉色、黑色花生种皮色素样品,按照南京建成生物工程研究所羟自由基试剂盒说明书测定出样品的吸光值 A_1 和空白样品(蒸馏水)吸光值 A_0 ,计算不同样品的羟自由基抑制率,根据半抑制浓度(IC_{50})的大小判断色素清除羟自由基的能力大小^[18]。

$$\text{羟自由基抑制率}(\%) = [(A_0 - A_1) / A_0] \times 100$$

1.3 数据处理

试验结果均以均值 ± 标准误差表示。应用 SPSS 19.0 统计软件,对数据进行方差分析,用 Origin8.1 软件画图。

2 结果与分析

2.1 粉色、黑色花生的种皮色素组分鉴定

2.1.1 粉色、黑色花生种皮色素质谱分析 通过超高效液相色谱飞行时间质谱对粉色和黑色花生种皮

色素溶液进行全扫描,正离子模式下的离子流图如图1所示,出峰集中在前4 min,并且2种色素的出峰时间具有一定差异,可以初步判断其组分会存在差异;通过对一级质谱图和二级级质谱中的准分子离子和离子碎片进一步综合分析,结合质谱信息可获得化合物的准确相对分子质量及组成结构,可推测出其组成。

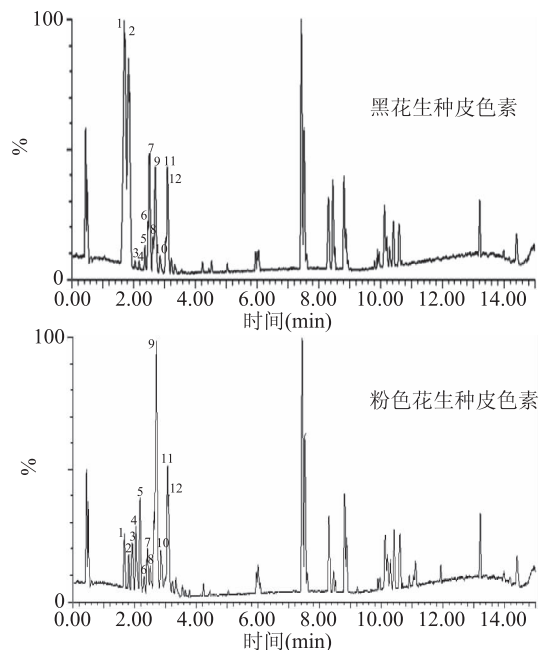


图1 粉色、黑色花生种皮色素的离子流图(正离子)

Fig.1 Ion flow diagram of pigments

from pink and black peanut seed skin (positive ion)

2.1.2 粉色花生种皮色素组分鉴定 粉色花生种皮色素中的6种组分见表1,其中包括1种(表)儿茶素、2种原花色色素二聚体、1种原花色色素三聚体和2种原花色色素四聚体。(保留时间为1.82 min,准分子离子 $m/z [M + H]^+ 291$,通过逆狄尔斯-阿德尔(RDA)反应失去一个 $C_8H_8O_3$,产生碎片离子 $m/z 139 [M + H - 152]^+$;再失去一个间苯三酚和乙烯酮产生碎片离子 $m/z 165 [M + H - 126]^+$ 和 $m/z 123 [M + H - 126 - 42]^+$,具有儿茶素类化合物裂解时产生的特征子离子 $m/z 165^{[19]}$,故推测为(表)儿茶素,分子量为290,分子式为 $C_{15}H_{14}O_6$ 。保留时间1.67、2.54 min,准分子离子 m/z 为 $579 [M + H]^+$,发生逆狄尔斯-阿德尔(RDA)反应,先失去一个间苯三酚($C_8H_8O_3$),得到碎片离子 $m/z 427 [M + H - 152]^+$,再失去一个水分子,产生碎片离子 $m/z 409 [M + H - 152 - 18]^+$,失去一个 $C_6H_4O_2$ (间苯二酚),产生碎片离子 $m/z 301 [M + H - 152 - 18 - 108]^+$,这种裂解方式为2个(表)儿茶素单元构成的二聚体,推断该化合物为B型原花色色素二聚体,其分子量为578,分子式为 $C_{30}H_{26}O_{12}$ 。保留时间2.69、3.10 min时的准分子离子 $m/z 577$,与 $m/z 579$ 发生的裂解方式一致,只是该组分少了2个H,故推断为A型原花色色素二聚体。保留时间2.03、2.18、2.30和2.63 min,准分子离子 $m/z 865 [M + H]^+$,发生RDA裂解,失去脱氢(表)儿茶素,产生

碎片离子 $m/z 713 [M + H - 152]^+$ 、 $m/z 425 [M + H - 152 - 288]^+$ 、 $m/z 577 [M + H - 288]^+$ 和 $m/z 287 [M + H - 578]^+$,故推测为A型原花色色素三聚体,其分子量为864,分子式为 $C_{36}H_{36}O_{18}$ 。保留时间1.93 min,其准分子离子 $m/z 1153 [M + H]^+$,同样发生了发生逆狄尔斯-阿德尔(RDA)反应,失去一个 $C_8H_8O_3$,产生碎片离子 $m/z 1001 [M + H - 152]^+$;再失去一个 $C_{15}H_{12}O_6$ (脱氢(表)儿茶素),产生碎片离子 $m/z 865 [M + H - 288]^+$,继续发生RDA反应,产生碎片离子 $575 [M + H - 288 - 290]^+$ 和 $287 [M + H - 866]^+$,由此可推断该组分是由4个脱氢(表)儿茶素聚合构成的单元,故为B型原花色色素四聚体,其分子量为1152,分子式为 $C_{60}H_{48}O_{24}$;而保留时间2.4、2.85和3.07 min时,准分子离子 $m/z 1151$,与B原花色色素四聚体发生了同样的裂解,只是少了2个H,故推断为A型原花色色素三聚体,其分子量为1150,分子式为 $C_{60}H_{46}O_{24}$ 。

粉色花生种皮色素中主要有(表)儿茶素和原花色色素二聚体、三聚体、四聚体,其同分异构体之间相差2个H,该结果与杜蕾等^[15]分析红色组分结果一致,只是在鉴定过程中所获得的碎片离子信息略有差异,这些多聚体与其它农作物种皮中的原花色色素多聚体也具有有一些相同的组分;邓菊等^[20]从蚕豆皮中鉴定出3种($m/z 577$ 、 $m/z 593$ 和 $m/z 609$)原花色色素二聚体同分异构体和3种($m/z 865$ 、 $m/z 881$ 和 $m/z 897$)原花色色素三聚体,所获得的二聚体与本研究的 $m/z 579$ 是不一样的,但是所获得的三聚体 $m/z 865$ 的结果是一致的,徐歆等^[21]从紫鹃茶鉴定出多种原花色色素多聚体和同分异构体。由此可见,花生种皮色素中的原花色色素多聚体也应该有多种同分异构体,需要进一步研究明确。

2.1.3 黑色花生种皮色素组分鉴定 黑色花生种皮色素中的9种组分见表2,其中包括3种原花色色素多聚体,保留时间为2.04、2.18和2.64 min可推断为A型原花色色素三聚体,分子量为864,分子式为 $C_{36}H_{36}O_{18}$;保留时间2.70和3.09 min时的峰推断为A型原花色色素二聚体,比原花色色素B型少2个H,其分子量为576,分子式为 $C_{30}H_{24}O_{12}$;保留时间2.85 min的峰推断为A型原花色色素四聚体,这3种原花色色素多聚体的裂解方式同粉色花生种皮色素中对应的多聚体。从图2可见花青素的结构,通常裂解过程中会失去葡萄糖,会产生 $m/z 162$ 碎片;因此,可根据碎片离子信息来进行推断。保留时间1.69 min,准分子离子 $m/z 611$,失去2分子葡萄糖(162×2)得到碎片离子 $m/z 287 [M + H - 324]^+$,据报道^[22-23]碎片离子 $m/z 287$ 为矢车菊素,故推断该组分为矢车菊-3,5-二葡萄糖苷,其分子量为610,分子式为 $C_{27}H_{30}O_{16}$;保留时间1.84 min,准分子离子 $m/z 581 [M + H]^+$,失去一分子葡萄糖(162)和一分子芹糖(132)得到碎片离子 $m/z 287 [M + H - 294]^+$,根据质谱信息确认碎片离子 $m/z 287$ 为矢车菊素糖芹苷,故推测该组分为矢车菊素-葡萄糖-芹糖苷,其分子量为580,分子式为 $C_{26}H_{28}O_{15}$ 。表2中保留时间2.37 min,准分子离子 $m/z 773 [M + H]^+$,失去一分子葡萄糖产生碎片离子 m/z

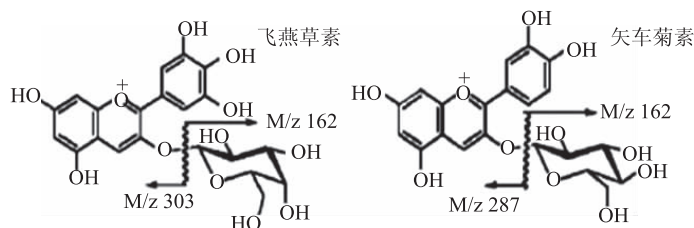


图2 花青素结构式

Fig.2 Structural formula of anthocyanins

611 [M + H - 162]⁺, 再失去一分子鼠李糖, 产生碎片离子 465 [M + H - 162 - 146]⁺, 通过进一步分析碎片离子 303 [M + H - 162 - 146 - 162]⁺ 三级质谱信息, 确认 m/z 303 的为飞燕草素, 推测该化合物为飞燕草素-葡萄糖-芸香苷, 其分子量为 772, 分子式为 C₃₃H₄₀O₂₁; 保留时间 2.46 min, 准分子离子 m/z 641 [M + H]⁺, 失去一个葡萄糖和葡萄糖醛酸产生碎片离子 m/z 479 [M + H - 162]⁺ m/z 303 [M + H - 162 - 176]⁺, 故推断该组分为飞燕草素-葡萄糖-葡萄糖醛酸苷, 其分子量为 640, 分子式为 C₂₇H₂₈O₁₈; 保留时间 2.50 min, 其准分子离子 m/z 627 [M + H]⁺, 失去 2 分子葡萄糖, 产生碎片离子 m/z 465 [M + H - 162]⁺ 和 m/z 303 [M + H - 162 - 162]⁺, 所以推测该化合物为飞燕草素-3, 5-葡萄糖苷, 其分子量为 626, 分子式为 C₂₇H₃₀O₁₇; 保留时间 t = 3.06 min, 其准分子离子 m/z 479 [M + H]⁺, 失去一分子葡萄糖醛酸, 产生碎片离子 303 [M + H - 176]⁺, 故推测该化合物为飞燕草素-葡萄糖-醛酸苷, 其分子量为 478, 分子式为 C₂₁H₁₈O₁₃。

黑色花生种皮色素中的组分与粉色花生种皮色素具有明显差异, 黑色花生种皮色素中除了含有原花色二聚体、三聚体四聚体外, 还含有矢车菊素和飞燕草素类组分, 研究报道^[24-25]表明, 化合物裂解过程中产生离子碎片 m/z 303 通常为飞燕草的特征离子碎片, m/z 287 为矢车菊素特征离子碎片, m/z 287 为葡萄糖的特征离子碎片。

2.2 不同种皮颜色花生种皮色素的抗氧化活性比较

2.2.1 总抗氧化能力

粉色和黑色花生种皮色素的总抗氧化能力见图 3, 粉色花生种皮色素的抗氧化能力为 (17.46 ± 1.88) U · mL⁻¹, 黑色花生种皮色素的总抗氧化能力为 (23.77 ± 1.58) U · mL⁻¹, 黑色花生种皮色素的总抗氧化能力是粉色花生种皮色素的 1.36 倍。张孟智等^[26]研究表明, 粉色花生、黑色皮的总抗氧化能力分别为 5.69 和 25.76 U · mL⁻¹, 不同类型的花生, 其总抗氧化能力具有明显差异。从组分鉴定和总抗氧化测定结果来看, 粉色花生中主要是(表)儿茶素和原花色素多聚体; 而黑色花生中除了原花色素多聚体外, 还含有飞燕草素和矢车菊素类组分, 这可能跟多种组分并存且发生协同效应有关联。

2.2.2 粉色、黑色花生种皮色素抑制羟自由基的能力

由图 4 可见, 随着色素浓度的增加, 2 种色素对羟自由基的抑制能力上升趋势明显, 色素浓度为 0.2 mg/mL 时, 黑色花生种皮色素的抑制率为 24.70%、粉色花生种皮色素的抑制率为 23.13%, 这时黑色花生种皮色素对羟自由基的抑制率略高于粉

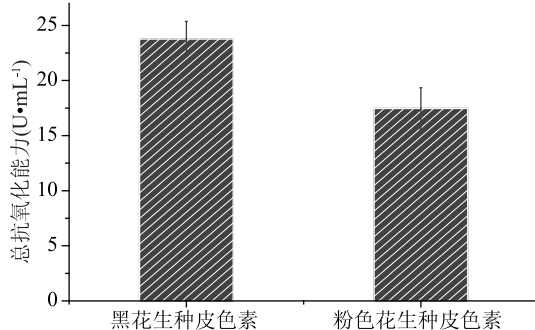


图3 花生种皮色素总抗氧化能力

Fig.3 Comparison of total antioxidant activity of pigments from peanut seed coat

色花生; 但随着色素浓度增加至 1.0 mg/mL 时, 黑色花生和粉色花生种皮色素对羟自由基的抑制率分别提高至 73.08% 和 79.01%, 粉色花生种皮色素高于黑色花生种皮色素。根据统计学分析计算出黑色花生种皮色素的 IC₅₀ 为 0.58 mg/mL, 粉色花生种皮色素的 IC₅₀ 为 0.39 mg/mL, 由此可见, 粉色花生种皮色素抑制羟自由基的能力强于黑色花生种皮色素, 肖春玲等^[27]研究表明, 不同颜色花生种皮色素的 IC₅₀ 具有一定差异, 其中粉色花生种皮对羟自由基的抑制能力强于黑色花生种皮, 与本研究的结果一致。

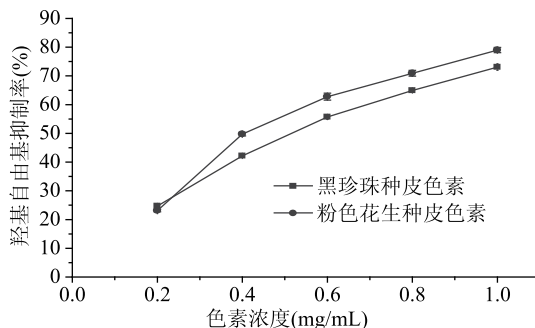


图4 花生种皮色素的羟自由基抑制率比较

Fig.4 Comparison of ·OH free radical inhibition rate of pigments from peanut seed coat

2.2.3 粉色、黑色花生种皮色素抑制超氧阴离子能力

从图 5 可见, 随着色素浓度的增加, 2 种色素对超氧阴离子的抑制能力逐渐上升, 粉色花生种皮色素的抑制率明显高于黑色花生种皮色素, 当色素浓度为 0.5 mg/mL 时, 黑色花生种皮色素的抑制率为 29.94%、粉色花生种皮色素的抑制率为 38.76%, 色素浓度增加至 2.5 mg/mL 时, 黑色花生和粉色花生种皮色素对羟自由基的抑制率分别提高至 50.78% 和 56.59%。黑色花生种皮色素的 IC₅₀ 为 1.79 mg/mL,

表1 粉色花生种皮色素组分的种类
Table 1 Composition of pigment components in pink peanut seed skin

序号	保留时间 (min)	名称	分子式	分子量	分子离子 MS(m/z)	碎片离子 MS-MS (m/z)	一级质谱图	二级质谱图
1	1.67/2.54	B型原花色素二聚体	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	578	579	427/409/301		
2	1.82	(表)儿茶素	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	290	291	165/139/123		
3	1.93	B型原花色素四聚体	C ₆₀ H ₄₈ O ₂₄	1152	1153	1001/865/713/575/553/287		
4	2.03/2.18/2.3	A型原花色素三聚体	C ₄₅ H ₃₆ O ₁₈	864	865	713/577/425/287		
5	2.4/2.85/3.07	A型原花色素四聚体	C ₆₀ H ₄₆ O ₂₄	1150	1151	999/865/713/575/553/287		
6	2.69, 3.10	A型原花色素二聚体	C ₃₀ H ₂₄ O ₁₂	576	577	425/287		

粉色花生种皮色素的 IC₅₀ 为 1.41 mg/mL, 由此可见, 粉色花生种皮色素抑制超氧阴离子的能力强于黑色花生种皮色素。

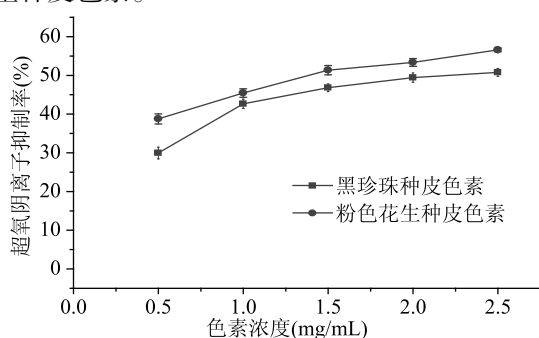


图5 花生种皮色素超氧阴离子抑制率比较
Fig.5 Comparison of superoxide anions resistance ability of pigments from peanut seed coat

3 结论

粉色花生种皮色素中主要包括(表)儿茶素、A型和B型原花色素二聚体、A型原花色素三聚体、A型和B型原花色素三聚体;黑色花生种皮色素中除了A型原花色素二聚体、三聚体和四聚体以外,还有矢车菊-3,5-二葡萄糖苷、矢车菊素-葡萄糖-芹糖苷、飞燕草素-葡萄糖-芸香糖苷、飞燕草素-葡萄糖

-葡萄糖醛酸、飞燕草素-3,5-葡萄糖苷和飞燕草素-葡萄糖-醛酸苷。2种花生种皮色素的组分具有明显差异,其总抗氧化、抑制超氧阴离子和羟自由基的能力也差异,黑色花生种皮色素的总抗氧化能力强于粉色花生种皮色素;而粉色花生种皮色素抑制超氧阴离子和羟自由基的能力强于黑色花生种皮色素,这种差异应该跟多种组分协同作用具有关联,需要进一步深入研究。

参考文献

- [1] Sobolev V S, Cole R J. Note on utilisation of peanut seed testa [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2004, 84(1): 105-111.
- [2] 霍婷, 杨慧玲, 薛文通, 等. 花生红衣色素的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2008, 29(11): 289-295.
- [3] 杨庆利, 张吉民. 花生功能成分加工学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2010: 352.
- [4] Phan-Thien K Y, Wright G C, Lee N A. Peanut antioxidants: Part 2. Quantitation of free and matrix-bound phytochemicals in five selected genotypes with diverse antioxidant capacity by high performance liquid chromatography (HPLC) [J]. LWT - Food Science and Technology, 2014, 57(1): 312-319.
- [5] Bi J, Yang Q L, Yu L N, et al. Evaluation of antioxidant

表2 黑色花生种皮色素组分的种类
Table 2 Composition of pigment components in black peanut seed skin

实验号	保留时间 RT (min)	名称	分子式	分子量	分子离子 (m/z)	碎片离子 (m/z)	一级质谱图	二级质谱图
1	1.69	矢车菊-3,5-二葡萄糖苷	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	610	611	287		
2	1.84	矢车菊素-葡萄糖-芹糖苷	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₅	580	581	287		
3	2.04/2.18/2.64	A型原花色素三聚体	C ₄₅ H ₃₆ O ₁₈	858	865	713/577/ 425/287		
4	2.36	飞燕草素-葡萄糖-芸香糖苷	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₁	772	773	611/465/303		
5	2.46	飞燕草素-葡萄糖-葡萄糖醛酸苷	C ₂₇ H ₂₈ O ₁₈	640	641	479/303		
6	2.50	飞燕草素-3,5-葡萄糖苷	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₇	626	627	465/303		
7	2.7,3.09	A型原花色素二聚体	C ₃₀ H ₂₄ O ₁₂	576	577	425/287		
8	2.85	A型原花色素四聚体	C ₆₀ H ₄₆ O ₂₄	1150	1151	999/575/ 533/287		
9	3.07	飞燕草素-葡萄糖-醛酸苷	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₃	478	479	303		

activity of alcoholic extract from peanut hulls [J]. Advanced Materials Research, 2011, 233-235: 2849-2854.

[6] 刘连红, 陈飞, 张丽, 等. 花生的药用成分及其提取分离技术的研究进展[J]. 生物加工过程, 2018, 16(4): 40-48.

[7] 许胜, 屈德才, 黄慧明, 等. 花色素及其花色苷单体抗肿瘤活性研究进展[J]. 食品工业科技, 2016(14): 379-384.

[8] 李侠, 林湖庭. 姜黄素抗突变抗癌作用研究进展[J]. 华西药理学杂志, 1996, 3(5): 78-81.

[9] 赵萍, 竹军, 刘冰, 等. 花生红衣乙醇提取物乙酸乙酯组抑制菌活性的研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(2): 134-137.

[10] 张红梅, 王静, 金征宇. 天然红色素在肉制品中的应用

[J]. 中国食品工业, 2004(3): 50-51.

[11] Munekata P E S, Calomeni A V, Rodrigues C E C, et al. Peanut skin extract reduces lipid oxidation in cooked chicken patties[J]. Poultry Science, 2015, 94(3): 442-446.

[12] 韩升廷. 花生红衣中多酚的提取及体外抗氧化研究[M]. 长春: 长春工业大学, 2013.

[13] 杜蕾, 李新华, 陈芳芳. 黑花生衣色素抗氧化作用的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(13): 100-103.

[14] Tsujita T, Shintani T, Sato H. Preparation and characterisation of peanut seed skin polyphenols [J]. Food Chemistry, 2014, 151: 15-20.

- [15] 杜蕾, 李新. 黑、红花生衣中原花色素的分析[J]. 食品科学, 2014, 35(4): 190-194.
- [16] Du L, Li X H, Liu Y. Determination of functional components of peanut skins pigment[J]. Advanced Materials Research, 2013, 807: 2035-2042.
- [17] 林茂, 赵景芳, 郑秀艳, 等. 不同颜色花生种皮色素提取工艺研究[J]. 花生学报, 2018, 47(3): 32-39.
- [18] 欧阳新平, 陈子龙, 邱学青. 超高效液相色谱/高分辨质谱法测定木质素氧化降解产物中单酚类化合物[J]. 分析化学, 2014, 42(5): 723-728.
- [19] 刘国强, 董静, 王弘, 等. 4种儿茶素类化合物电离喷雾质谱裂解规律的研究[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(8): 1566-1570.
- [20] 邓菊, 褚任超, 刘张武, 等. 蚕豆皮中原花青素结构的初步鉴定[J]. 中国酿造, 2013, 32(2): 137-143.
- [21] 徐歆, 姚其凤, 祝琳, 等. 紫娟茶原花青素的组分及活性评价[J]. 食品工业科技, 2018, 39(21): 235-240.
- [22] Lee J H, Kang N S, Shin S O, et al. Characterisation of anthocyanins in the black soybean (*Glycine max* L.) by HPLC-DAD-ESI/MS analysis [J]. Food Chemistry, 2009, 112(1): 226-231.
- [23] Hao J, Zhu H, Zhang Z, et al. Identification of anthocyanins in black rice (*Oryza sativa* L.) by UPLC/Q-TOF-MS and their in vitro and in vivo antioxidant activities [J]. Journal of Cereal Science, 2015, 64: 92-99.
- [24] 邝敏杰, 齐敏玉, 何静仁, 等. 紫菜茎花色苷组分鉴定及其稳定性和抗氧化性[J]. 中国农业科学, 2014, 47(20): 4067-4077.
- [25] Ștefănuț M N, Căta A, Pop R, et al. Anthocyanins HPLC-DAD and MS characterization, total phenolics, and antioxidant activity of some berries extracts [J]. Analytical Letters, 2011, 44(18): 2843-2855.
- [26] 张智猛, 万书波, 戴良香, 等. 不同类型花生品种籽仁部位抗氧化能力及功能成分研究[J]. 食品与生物技术学报, 2009, 28(6): 741-748.
- [27] 肖春玲, 田理刚, 岳思远, 等. 不同色泽花生衣抗氧化活性研究[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(7): 9-13.

本刊所付稿酬中已包含数字出版
(包括镜像、光盘、网络、移动终端机
其他新型服务方式)应付的稿酬。