

紫色马铃薯皮花色苷的结构鉴定

方芳, 吴奇辉, 郭慧, 蒋益虹

(浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江杭州 310058)

摘要: 为纯化、鉴定紫色马铃薯 (*Solanum tuberosum* L.) 皮中的花色苷组分, 采用 2% 柠檬酸水和 D101 大孔树脂对紫色马铃薯皮花色苷进行提取分离, 利用高效液相色谱外标峰面积法测定花色苷的含量为 207.33 mg/g 冻干粉, 并通过 HPLC-DAD-ESI-MS/MS 联用技术鉴定紫色马铃薯皮花色苷的组成。紫色马铃薯皮花色苷冻干粉共检出 14 种花色苷, 以矮牵牛素-3-O-对香豆酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷含量最为丰富。所有花色苷中, 4 种花色苷以花色素-3-O-芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷形式存在, 9 种花色苷以花色素-3-O-对香豆酰 (或咖啡酰或阿魏酰) 芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷的形式存在, 除此之外, 存在一种花色苷可能采取 C₃, C₇-位双糖基取代。紫色马铃薯皮中所含花色苷绝大多数为酰化双糖基取代花色苷, 结构稳定, 因而紫色马铃薯皮作为一种食品加工副产物具有良好的开发前景和利用价值。

关键词: 紫色马铃薯皮; 花色苷; 结构鉴定; HPLC-DAD-ESI-MS/MS

文章编号: 1673-9078(2014)5-92-97

Identification of Anthocyanins from the Peel of Purple-fleshed Potato

FANG Fang, WU Qi-hui, GUO Hui, JIANG Yi-hong

(School of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: This research aimed at the purification and identification of anthocyanins from the peel of purple fleshed potato (*Solanum tuberosum* L.). By using 2% citric acid solution and D101 macroporous resin, anthocyanins were extracted from the peel of purple fleshed potatoes. The anthocyanin content was 207.33 mg/g freeze-dried powder measured by the external standard method of HPLC. Then, the anthocyanin composition was characterized by HPLC-DAD-ESI-MS/MS. Fourteen kinds of anthocyanin were found, and 3-O-p-coumaroylrutinoside-5-O-glucoside of petunidin was the main ingredient. Four kinds of anthocyanins which existed in the form of aglycon-3-rutinoside-5-O-glucoside, and nine in the form of aglycon-3-coumaroyl (/caffeoyl/feruloyl) rutinoside-5-O-glucoside. Besides, an anthocyanin was inferred with substitutions at C₃ and C₇ sites. Most of the anthocyanins in the peel of purple fleshed potatoes were acylated with organic acids and substituted with disaccharide residues, which greatly increased the stability. As a byproduct in food processing, the peel of purple fleshed potatoes has good development prospects and high value in use.

Key words: peel of purple fleshed potato (*Solanum tuberosum* L.); anthocyanin; structural characterization; HPLC-DAD-ESI-MS/MS

马铃薯 (*Solanum tuberosum* L.) 块茎的皮和肉一般呈白色、黄色或橘黄色, 也有部分马铃薯块茎皮和/或肉的颜色呈现红色、紫色、蓝色或橙色, 称之为“特色马铃薯” (special potato) 或“彩色马铃薯” (colored potato 或 pigmented potato)。马铃薯块茎皮和肉的颜色主要由类胡萝卜素和花色苷两类化合物决定, 前者决定马铃薯呈现黄色或白色, 后者于块茎皮或肉中积累则呈现特殊色彩。紫色马铃薯是块茎皮和肉均呈紫色的特殊马铃薯, 外皮富集多种花色苷。花色苷是一种

收稿日期: 2013-12-06

基金项目: 宁波市重大 (重点) 科技攻关计划 (2008C10026)

作者简介: 方芳 (1989-), 女, 硕士研究生, 从事食品功能因子及其功效研究

通讯作者: 蒋益虹 (1972-), 女, 博士研究生, 副教授, 主要从事食品功能因子和功能性食品的研究

水溶性的色素, 安全无毒, 广泛分布于植物体内使其呈现多种色彩, 大量研究表明, 马铃薯花色苷具有抗氧化^[1]、抗癌^[1]、抗糖尿病^[2]等生理功能, 并且具有较好的稳定性。而在马铃薯加工过程中, 马铃薯皮作为副产物一般不予利用, 存在着一定程度的浪费。因此, 研究特色马铃薯皮花色苷对于促进天然抗氧化剂和着色剂的开发以及资源的充分利用等具有重要意义。

目前对于紫色马铃薯花色苷成分的研究国内鲜有报道, 而国外对其研究较多, 已相继鉴定了多种花色苷。其所含花色苷主要以六种花色素 (矢车菊素、天竺葵素、飞燕草素、矮牵牛素、锦葵素、芍药素) 的对香豆酰-5-葡萄糖苷-3-鼠李糖葡萄糖苷形式^[3, 4]存在, 同时存在少数花色苷的酰化基团为阿魏酰基或咖啡酰基, 但也存在未进行酰基取代的花色苷。花色苷结构鉴定常用的方法涉及纸层析法、紫外-可见光谱

法、红外光谱法、高效液相色谱法、质谱法以及核磁共振法。近年来, 高效液相色谱-质谱联用法在花色苷和其他黄酮类化合物的快速定性定量研究中应用广泛。本文通过 HPLC-DAD-MS (包括多级质谱即 MSⁿ) 联用, 同时获得化合物的紫外-可见光谱信息和质谱信息, 根据已有的质谱数据库, 对花色苷进行结构鉴定。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

紫外分光光度计, 旋转蒸发仪, 冷冻干燥机, 超声波, D101 大孔树脂, Agilent 高效液相色谱仪-二极管阵列检测器-质谱检测器联用。

紫色马铃薯 (*Solanum tuberosum* L.), 由宁波市农科院提供; 柠檬酸、乙醇、浓盐酸, 均为分析纯, 国药试剂有限公司; 甲醇、乙腈, 均为色谱纯, 天津四友化学试剂有限公司; 矢车菊素-3-葡萄糖苷, 上海玉岩生物技术有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 紫色马铃薯皮花色苷冻干粉的制备^[5]

紫色马铃薯清洗后去皮, 将薯皮在 50 °C 下烘干, 粉碎后于 -20 °C 冻存储存。称取适量的薯皮粉末, 以 2% 柠檬酸水溶液为提取溶剂, 采用料液比 1:20, 提取温度 35 °C, 超声波提取功率 350 W, 提取 5 min 后, 抽滤去掉滤渣, 将滤液于 45 °C 条件下减压蒸发浓缩, 得到紫色马铃薯皮花色苷粗提液。采用 D101 大孔树脂对所得薯皮花色苷粗提液进行纯化, 以 80% 乙醇洗脱花色苷, 减压蒸发浓缩, 冷冻干燥得紫色马铃薯皮花色苷冻干粉 (PPAE), -20 °C 密封保存。

1.2.2 紫色马铃薯皮花色苷含量的测定

采用高效液相色谱外标峰面积法测定紫色马铃薯皮花色苷冻干粉 (PPAE) 中花色苷的含量, 参考 Zhe Zhang^[6] 的方法并稍作调整。以矢车菊素-3-葡萄糖苷为标准品, 精密称取矢车菊素-3-葡萄糖苷溶于含 2% HCl 的 50% 甲醇溶液 (50 mL 甲醇+48 mL 水+2 mL 37% 盐酸), 得标准品溶液 (1.100 mg/mL), 避光 4 °C 贮存。将标准品溶液依次稀释至原浓度的 1/10、1/5、2/5、3/5, 得系列浓度标准品溶液。分别进样 10 μL, 测定峰面积, 以峰面积和矢车菊素-3-葡萄糖苷浓度建立回归方程, R²>0.999。称取少许 PPAE 溶于 2% HCl 的 50% 甲醇溶液, 进行高效液相色谱分析。

1.2.3 HPLC-DAD-MS/MS 分析紫色马铃薯皮花色苷组成

采用 HPLC-DAD-MS 联用技术鉴定紫色马铃薯

皮花色苷。液相色谱条件为, 色谱柱: ZORBAX SB-C18 (5 μm, 250 mm×4.6 mm i.d., Agilent, USA)。柱温 30 °C, 进样体积 10 μL。流动相: 10% 甲酸水溶液 (A) 和乙腈 (B), 梯度洗脱条件: 0 min, 95% A; 20 min, 88% A; 40 min, 80% A; 45 min, 40% A; 50 min, 0% A; 55~60 min, 95% A。流速 1 mL/min, DAD 扫描波长为 190~700 nm。花色苷检测波长为 535 nm。质谱条件为, 离子阱质谱系统 (LCD Deca xp max, Thermo, USA), ESI 电离源, 采用正离子采集模式。扫描范围 200~2000 m/z。毛细管温度 320 °C, 毛细管电压 24 V, 源电压 3 KV, 源电流 80 μA, 鞘气流速 55 arb。

2 结果与讨论

2.1 紫色马铃薯皮花色苷的总含量

花色苷的准确定量需要分离纯化得到高纯度的花色苷单体并以相应的标准品作为对照, 然而, 自然存在的花色苷多以多糖基酰化的形式存在, 结构比较复杂, 无对应标准品。因而, 花色苷的定量常将其作为一个整体, 采用传统的紫外分光光度计法 (pH 示差法、差减法) 和 HPLC-DAD 法。本研究以常见的矢车菊素-3-葡萄糖苷为标准品, 采用外标法测定了紫色马铃薯皮的花色苷含量为 207.33 mg/g 冻干粉。

2.2 紫色马铃薯皮花色苷结构鉴定

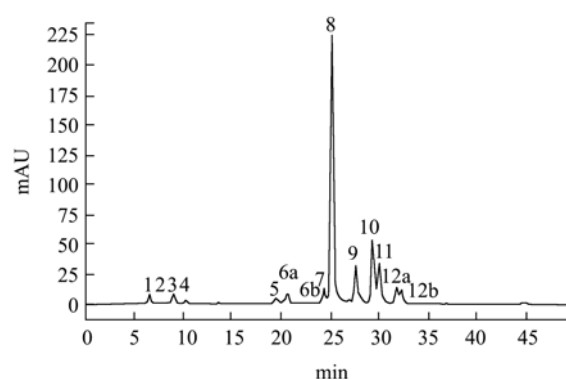


图 1 535 nm 下紫马铃薯皮花色苷 HPLC 图谱

Fig.1 HPLC chromatogram of the anthocyanin extract from the peel of purple fleshed potato detected at 535 nm

鉴定花色苷结构可根据高效液相色谱保留时间、紫外-可见光谱、质谱及核磁共振图谱。从紫色马铃薯皮花色苷的液相图谱 (图 1) 可知, 检测波长为 535 nm 条件下, 共分离出 12 种具有花色苷特征吸收的物质, 含量较多的几种花色苷保留时间在 24~35 min, 一些含量较低的花色苷集中于 5~22 min 洗脱出峰。一级质谱 MS 与二级质谱 MS² 信息表明, 紫色马铃薯皮共含

有 14 种花色苷，多于高效液相色谱检出的 12 种，即存在某一单峰对应两种花色苷，分析可知，峰 6 与峰 12 各包含两种花色苷。HPLC-DAD-MS/MS 可快速鉴定花色苷组成，其紫外可见光谱可提供不同花色苷在 190~700 nm 范围内的最大吸收波长，进一步推断是否发生酰基取代；因花色苷一般带正电，所以采用正离子模式采集分子离子和碎片离子，碎片离子一般是花色苷在 C₃ 或者 C₅ 位失去取代基后所得离子。根据二者数据可以推测花色苷分子结构（图 2-3，表 1）。

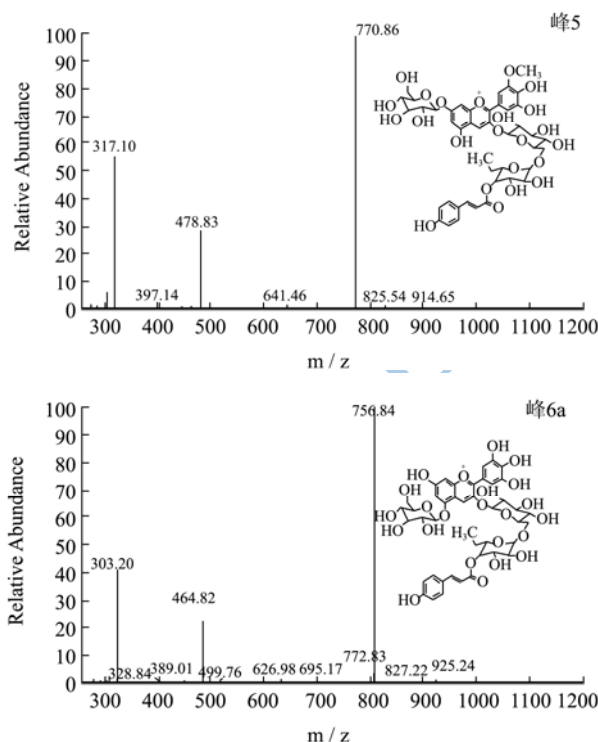
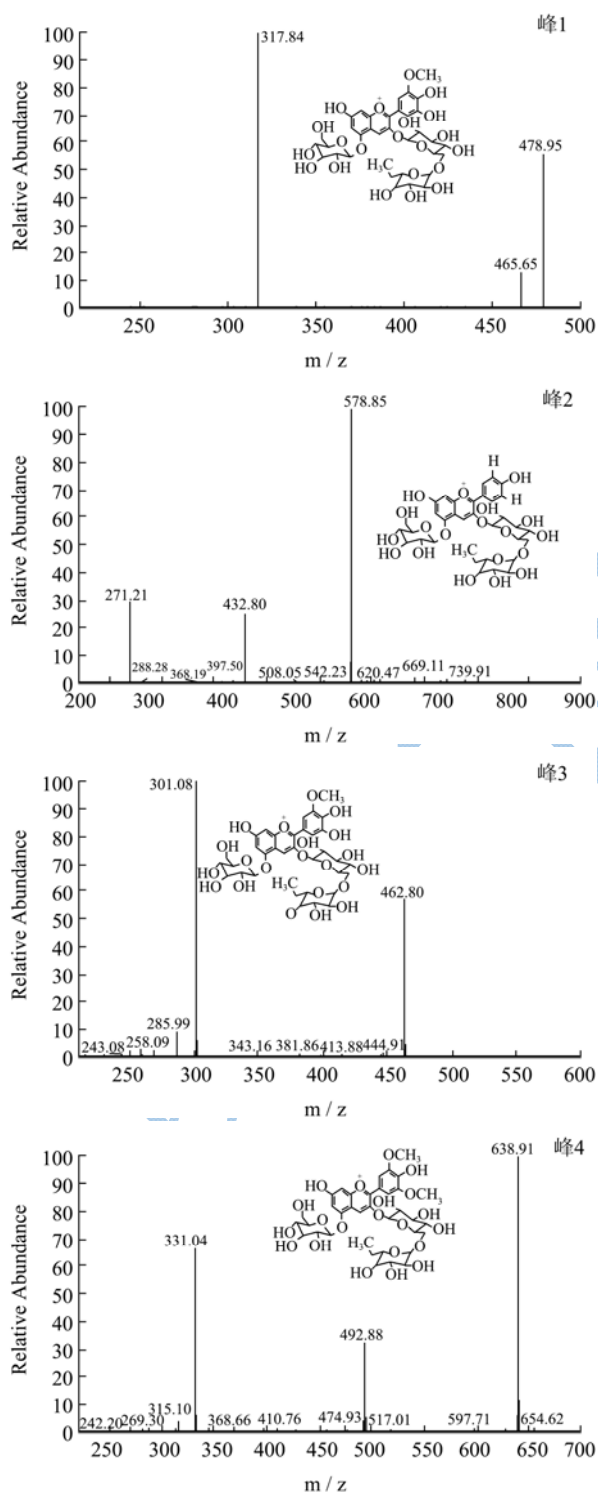


图 2 紫马铃薯皮花色苷结构和质谱图（峰 1~6a）

Fig.2 Structures and MS spectra of anthocyanins extracted from the peel of purple fleshed potato (peak 1~6a)

花色苷 1，保留时间为 6.501 min，MS 与 MS² 信息表明，其分子离子质荷比为 787，两碎片离子质荷比分别为 317、479。质荷比 317 对应于六种花色素中的矮牵牛素，而质荷比 479 对应于矮牵牛素单己糖苷（ $m/z=479=317+162$ ，162 是己糖参与糖苷化脱去一分子水后的质荷比），己糖通常为葡萄糖^[3]。碎片离子质荷比 479 来源于花色苷分子丢失质荷比 308 的碎片，而 308 等同于一分子脱水芸香糖的分子量，芸香糖由一分子葡萄糖（ $m/z=180$ ）与一分子鼠李糖（ $m/z=164$ ）组成。因此，花色苷 1 的结构推断为矮牵牛素-3-O-芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷，与文献^[7]报道一致。类似，可推断花色苷 2、3 和 4 依次为天竺葵素-3-O-芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷^[7]、芍药素-3-O-芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷^[7]、锦葵素-3-O-芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷^[7]。

峰 5 与峰 8，质谱信息显示二者的分子离子、碎片离子质荷比相同，然而保留时间差距较大，另外，二者在紫外光区具有相同的最大吸收波长（282 nm，307 nm），在可见光区则不同（527 nm，532 nm）。MS 与 MS² 数据显示分子离子与碎片离子的质荷比分别为 933 与 317，479，771。质荷比 317 对应矮牵牛素，矮牵牛素被一分子脱水葡萄糖取代得质荷比 479，质荷比 771 则源于花色苷分子失去一分子脱水葡萄糖，且是矮牵牛素经质荷比 454 的基团取代所得（ $m/z=771-317=454$ ）。

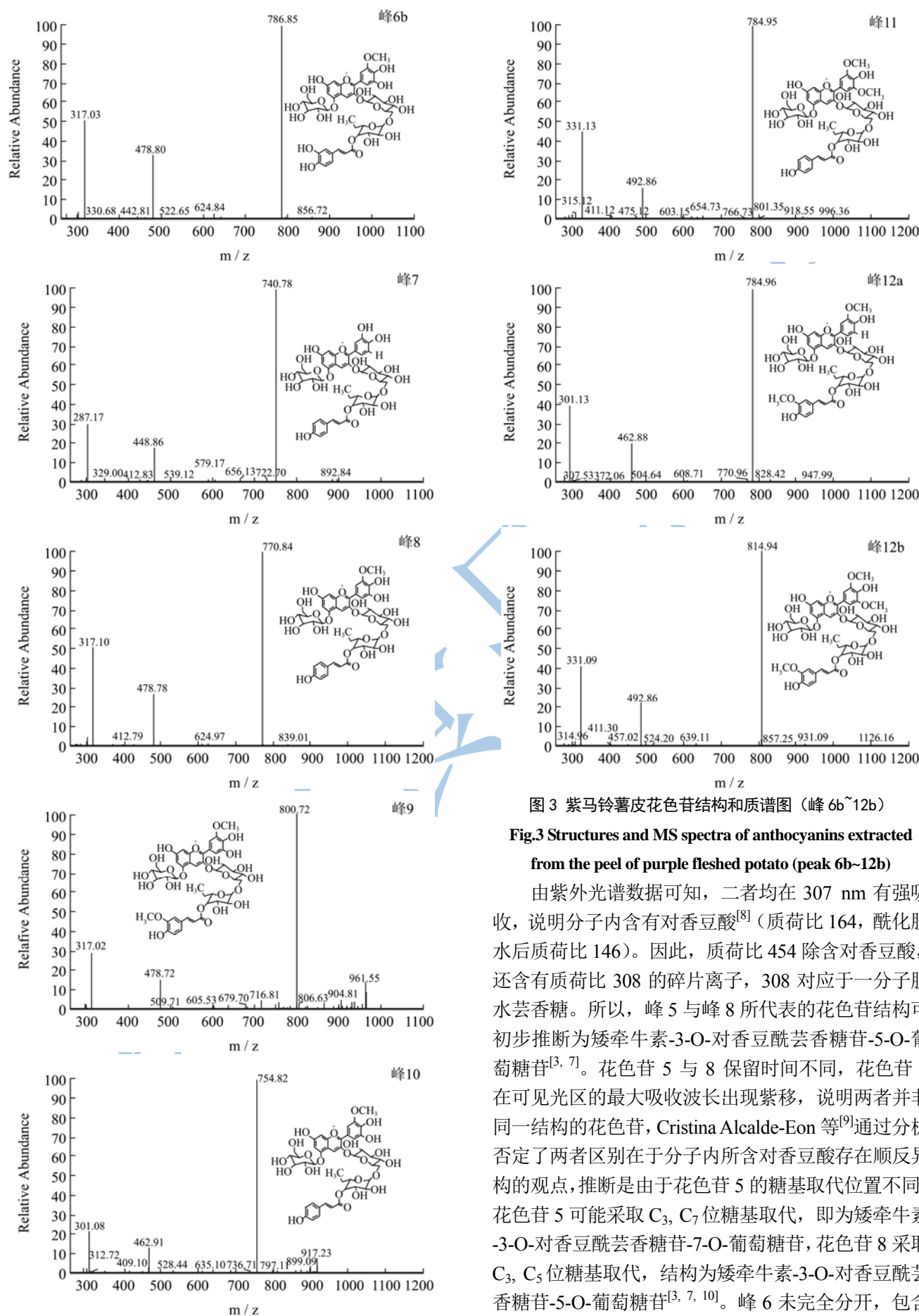


图3 紫马铃薯皮花色苷结构和质谱图(峰6b~12b)

Fig.3 Structures and MS spectra of anthocyanins extracted from the peel of purple fleshed potato (peak 6b~12b)

由紫外光谱数据可知,二者均在 307 nm 有强吸收,说明分子内含有对香豆酸^[8](质荷比 164,酰化脱水后质荷比 146)。因此,质荷比 454 除含对香豆酸,还含有质荷比 308 的碎片离子,308 对应于一分子脱水芸香糖。所以,峰 5 与峰 8 所代表的花色苷结构可初步推断为矮牵牛素-3-O-对香豆酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷^[3, 7]。花色苷 5 与 8 保留时间不同,花色苷 5 在可见光区的最大吸收波长出现紫移,说明两者并非同一结构的花色苷,Cristina Alcalde-Eon 等^[9]通过分析否定了两者区别在于分子内所含对香豆酸存在顺反异构的观点,推断是由于花色苷 5 的糖基取代位置不同,花色苷 5 可能采取 C₃, C₇ 位糖基取代,即为矮牵牛素-3-O-对香豆酰芸香糖苷-7-O-葡萄糖苷,花色苷 8 采取 C₃, C₅ 位糖基取代,结构为矮牵牛素-3-O-对香豆酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷^[3, 7, 10]。峰 6 未完全分开,包含

两种花色苷 6a 与 6b。6a 出峰时间 20.19 min，分子离子与碎片离子的质荷比分别为 919 与 303，465，757。质荷比 303 对应飞燕草素，质荷比 465 对应飞燕草素单葡萄糖苷，而质荷比 757 则对应于花色苷分子失去一分子脱水葡萄糖，也是飞燕草素被质荷比 454 的基团取代所得。因该花色苷在紫外光区存在最大吸收波长 307 nm，所以判定分子内含有对香豆酸，进而推断 $m/z=454=146$ （对香豆酸）+308（芸香糖）。花色苷 6a 的分子结构推断为飞燕草素-3-O-对香豆酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷。该花色苷在马铃薯（*Solanum tuberosum* L.）结构鉴定的相关文献中并未报道，但是与窄刀薯（*Solanum stenotomum*）中存在的某一花色苷相同^[9]。同理，可推断花色苷 7、10 与 11 分别为矢车菊素-3-O-对香豆酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷^[11]、芍药素-3-O-对香豆酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷^[7, 12]和锦葵素-3-O-对香豆酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷^[3,7]。

花色苷 6b 保留时间为 20.551 min，分子离子与碎片离子的质荷比分别为 949 和 317，479，787。质荷比 317 对应于矮牵牛素，479 是矮牵牛素进行单葡萄糖取代得到的碎片离子；花色苷分子失去一分子脱水葡萄糖可得离子碎片 $m/z=787$ ，进一步丢失离子碎片（ $m/z=787-317=470$ ）得到矮牵牛素。该花色苷在 312 nm 存在最大吸收，表明分子内存在酰基。根据文献

报道^[12]，土豆（*Solanum tuberosum* L.）内花色苷的酰化基团一般为对香豆酸、咖啡酸或阿魏酸。而碎片离子 $m/z=470=162+308$ ，其中 162 是咖啡酸脱去一分子水的质荷比，308 是一分子脱水芸香糖的质荷比。所以，花色苷 6b 的结构推断为矮牵牛素-3-O-咖啡酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷^[12]。

花色苷 9 即峰 9，在 27.522 min 时洗脱出峰，质谱数据分析可知，该花色苷分子离子的质荷比为 963，碎片离子的质荷比依次为 317、479、801。同以上几种花色苷类似，该花色苷同样发生 3, 5-位糖基取代。质荷比 801 的碎片离子由矮牵牛素（ $m/z=317$ ）与其他碎片离子（ $m/z=801-317=484$ ）构成。根据紫外光谱数据，该花色苷在 300 nm 与 328 nm 处均有吸收，说明分子内含有酰基，参与酰化的有机酸一般为对香豆酸（ $m/z=164$ ）、咖啡酸（ $m/z=180$ ）与阿魏酸（ $m/z=194$ ）^[8]，而 $m/z=484=176$ （一分子脱水阿魏酸）+308（一分子脱水芸香糖）。所以，由质谱数据与紫外可见光谱数据分析得到花色苷 9 的结构为矮牵牛素-3-O-阿魏酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷^[13]。同样，可推断花色苷 12a 与 12b 的结构分别为芍药素-3-O-阿魏酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷^[3]，锦葵素-3-O-阿魏酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷^[14]。

表 1 紫马铃薯皮花色苷的高效液相色谱、紫外可见光谱、质谱特征参数以及推断结构列表

Table 1 Chromatographic, spectral and mass spectrum data, and tentative structures of the anthocyanins found in the peel of purple fleshed potato

峰	保留时间/min	分子离子 $M^+(m/z)$	碎片离子/ MS^2	最大吸收波长 λ_{max}/nm	推断结构	文献
1	6.501	787	317.04,478.95	250,297,326,525	矮牵牛素-3-O-芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷	7
2	7.441	741	271.21,432.80,578.85	292,320,500	天竺葵素-3-O-芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷	7
3	8.968	771	301.08,462.80	280,513	芍药素-3-O-芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷	7
4	10.209	801	331.04,492.88,638.91	252,296,318,527	锦葵素-3-O-芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷	7
5	19.449	933	317.10,478.83,770.86	282,307,311,527	矮牵牛素-3-O-对香豆酰芸香糖苷-7-O-葡萄糖苷	9
6a	20.19	919	303.20,464.82,756.84	282,307,312,528	飞燕草素-3-O-对香豆酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷	9
6b	20.551	949	317.03,478.80,786.85	283,312,528	矮牵牛素-3-O-咖啡酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷	12
7	24.268	903	287.17,448.86,740.78	283,299,310,318,523	矢车菊素-3-O-对香豆酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷	11
8	25.088	933	317.10,478.78,770.84	252,284,307,532	矮牵牛素-3-O-对香豆酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷 惯用名“Petanin”	3,7,10
9	27.522	963	317.02,478.72,800.72	252,282,300,328,532	矮牵牛素-3-O-阿魏酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷	13
10	29.263	917	301.08,462.91,754.82	250,283,297,315,522	芍药素-3-O-对香豆酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷 惯用名“Peonanin”	7,12
11	29.944	947	331.13,492.86,784.95	252,283,307,533	锦葵素-3-O-对香豆酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷 惯用名“Malvanin”（“Negretein”）	3,7
12a	31.728	947	301.13,462.88,784.96	252,281,292,324,520	芍药素-3-O-阿魏酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷	3
12b	32.196	977	331.09,492.86,814.94	251,282,304,330,532	锦葵素-3-O-阿魏酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷	14

3 结论

利用 2%柠檬酸水提取和 D101 大孔树脂纯化得到紫色马铃薯（*Solanum tuberosum* L.）皮花色苷冻干粉，

结合 HPLC-DAD 与 LC-ESI-MS/MS, 对其花色苷组成进行了快速鉴定。所含花色苷均是以五种花色苷元-矮牵牛素、芍药素、锦葵素、飞燕草素、矢车菊素的不同形式(糖基取代/糖基取代且酰基取代)存在, 以矮牵牛素-3-O-对香豆酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷含量最为丰富。所检 14 种花色苷中, 4 种花色苷未进行酰基取代, 形式为花色苷-3-O-芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷, 含量甚微; 占据较大比例(79.5%)的存在形式为花色苷-3-O-对香豆酰芸香糖苷-5-O-葡萄糖苷, 也存在 4 种花色苷其参与酰化的有机酸替换为咖啡酸或阿魏酸; 此外, 存在一种对香豆酰化的花色苷, 其糖基取代形式并非常规的 C_{3,5}-位取代, 而是 C_{3,7}-位取代。(删掉: 在所有所检花色苷中, 有一种花色苷结构未见相关文献报道, 有待核磁共振进一步鉴定。)紫色马铃薯皮中的花色苷绝大多数为酰化双糖基取代花色苷, 结构稳定, 作为一种食品加工副产物, 其具有良好的开发前景和利用价值。

参考文献

- [1] Quan Y W, Qin C, Mao L H, et al. Inhibitory effect of antioxidant extracts from various potatoes on the proliferation of human colon and liver cancer cells [J]. *Nutrition and Cancer*, 2011, 63(7): 1044-1052
- [2] Choi M K, Park S J, Eom S H, et al. Anti-diabetic and hypolipidemic effects of purple-fleshed potato in streptozotocin-induced diabetic rats [J]. *Food Science and Biotechnology*, 2013, 22(5): 1-6
- [3] Rodriguez-Saona L E, Giusti M M, Wrolstad R E. Anthocyanin pigment composition of red-fleshed potatoes [J]. *Journal of Food Science*, 1998, 63(3): 458-465
- [4] Chong E S L, McGhie T K, Heyes J A, et al. Metabolite profiling and quantification of phytochemicals in potato extracts using ultra high performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2013, 15: 3801-3808
- [5] 崔倩, 蒋益虹, 王颖滢, 熊义勤. 紫马铃薯花色苷提取工艺的研究[J]. *中国粮油学报*, 2010, 25(11): 106-109
CUI Qian, JIANG Yi-hong, WANG Ying-ying, et al. Extraction of anthocyanins from purple potato [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2010, 25(11): 106-109
- [6] Zhang Z, Kou X L, Fugal K, et al. Comparison of HPLC methods for determination of anthocyanins and anthocyanidins in bilberry extracts [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(4): 688-691
- [7] Eichhorn S, Winterhalter P. Anthocyanins from pigmented potato (*Solanum tuberosum* L) varieties [J]. *Food Research International*, 2005, 38(8): 943-948
- [8] 张静, 赵昶灵, 郭华春. “彩色马铃薯”块茎花色苷分子结构研究进展[J]. *天然产物研究与开发*, 2009, 21(4): 719-725
ZHANG Jing, ZHAO Chang-ling, GUO Hua-chun. Research advances in the molecular structures of the stem tuber anthocyanins of “colored potatoes” [J]. *Natural Product Research and Development*, 2009, 21(4): 719-725
- [9] Alcalde-Eon C, Saavedra G, de Pascual-Teresa S, et al. Identification of anthocyanins of pinta boca (*Solanum stenotomum*) tubers [J]. *Food Chemistry*, 2004, 86(3): 441-448
- [10] Andersen Ø M, Opheim S, Aksnes D W, et al. Structure of petanin, an acylated anthocyanin isolated from *Solanum tuberosum*, using homo- and hetero-nuclear two-dimensional nuclear magnetic resonance techniques [J]. *Phytochemical Analysis*, 1991, 2(5): 230-236
- [11] 张超, 马越, 赵晓燕, 等. 高效液相色谱-质谱法测定紫色马铃薯花色苷组成[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(7): 417-422
ZHANG Chao, MA Yue, ZHAO Xiao-yan, et al. Determination of anthocyanins from purple potato by HPLC-MS [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2011, 32(7): 417-422
- [12] Fossen T, Øvstedal D O, Slimestad R, et al. Anthocyanins from a Norwegian potato cultivar [J]. *Food Chemistry*, 2003, 81(3): 433-437
- [13] Fossen T, Andersen Ø M. Anthocyanins from tubers and shoots of the purple potato, *Solanum tuberosum* [J]. *Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 2000, 75(3): 360-363
- [14] Lachman J, Hamouz K. Red and purple coloured potatoes as a significant antioxidant source in human nutrition-a review [J]. *Plant Soil and Environment*, 2005, 51(11): 477