

赏秋叶 ——浅析“霜叶红于二月花”的成因

童展宏¹, 解笑瑜², 陈方方^{1,*}

¹ 西北大学化学与材料科学学院, 化学国家级实验示范中心, 西安 710127

² 西安交通大学医学部药学院, 西安 710061

摘要: 在自然界中, 季节变换带来了树叶色彩的丰富变化, 尤其是秋天的树叶变色现象, 吸引了无数目光和科学探索。但在这背后, 是一系列复杂的化学变化和色素分子结构的巧妙调整。本文将深入探讨秋天树叶变色的化学结构基础。

关键词: 叶绿素; 类胡萝卜素; 花青素; 植物色素

中图分类号: G64; O6

Appreciating Autumn Leaves: A Brief Analysis of the Causes behind “Frost Leaves Redder than February Flowers”

Zhanhong Tong¹, Xiaoyu Xie², Fangfang Chen^{1,*}

¹ National Chemistry Experimental Teaching Demonstration Center, College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China.

² School of Pharmacy, Health Science Center, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710061, China.

Abstract: In nature, seasonal changes bring about a rich variety of colors in leaves, especially during autumn, which captivates numerous observers and sparks scientific exploration. However, behind this phenomenon lie a series of intricate chemical changes and delicate adjustments in the molecular structure of pigments. This article delves into the chemical foundation of autumnal leaf coloration.

Key Words: Chlorophyll; Carotenoids; Anthocyanins; Plant pigments

“碧云天, 黄叶地, 秋色连波, 波上寒烟翠。”每当秋季来临, 大自然便开始上演一场无声的交响曲, 树叶变得五彩斑斓, 如同一幅色彩绚丽的画卷, 处处洋溢着“霜叶红于二月花”的秋日氛围。这是一个充满变化和期待的时刻, 每片叶子都在为即将到来的变色季节做着准备。如此五彩缤纷的盛宴不仅为人们带来了视觉上的享受, 更是自然界中一段神秘的生化旅程。

1 叶绿素的谢幕

随着秋风的渐起, 绿叶小绿和他的同伴们感知到了季节的更迭。叶绿素家族, 一直以来作为光合作用的核心, 捕捉着阳光的能量, 为树木提供了源源不断的能量。然而, 秋天的到来预示着他们将完成今年的使命, 开始准备离开。叶绿素队长宣布: “我们将要暂时退场, 为其他色素家族让出舞

收稿: 2024-04-02; 录用: 2024-05-07; 网络发表: 2024-09-06

*通讯作者, Email: chenff@nwu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金面上项目(82373832); 教育部基础学科拔尖学生培养计划2.0研究课题(20222159)

台。”

“小绿，为什么叶绿素离开之后就没有绿色了？”黄叶小橙问道。

“这就要从叶绿素家族的化学结构说起了，大家看这就是咱们日常生活所说的叶绿素，是高等植物和其他所有能进行光合作用的生物体含有的一类绿色色素，如图1a所示^[1]。叶绿素分子由一个中心镁离子(Mg^{2+})和卟啉环组成，卟啉环是一个大的共轭系统，由多个双键连接而成的环状结构。这个共轭系统使得电子可以在环内自由移动，从而赋予叶绿素特殊的光吸收特性。

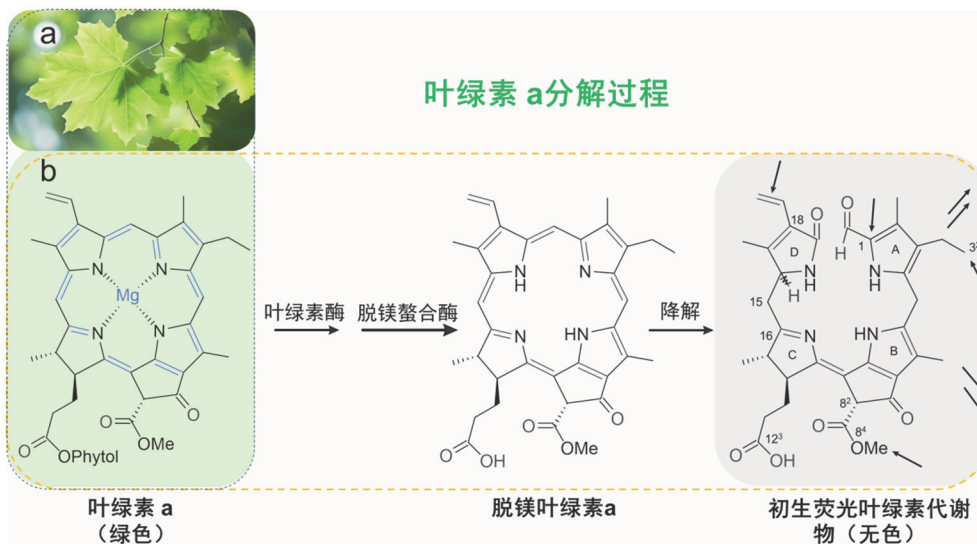


图1 叶绿素结构式(a)及降解过程示意图(b)^[2]

“当光照射到叶绿素分子时，特定波长的光子能够与叶绿素分子中的电子发生相互作用，使电子从一个能级跃迁到另一个更高的能级，这个过程称为光吸收。叶绿素分子的共轭系统对红光(~650 nm)和蓝紫光(~430 nm)的波长特别敏感，因为这些波长的光子能量与叶绿素分子中电子能级差相匹配，所以这些光子能够被叶绿素有效吸收。当叶绿素分子吸收了红光和蓝紫光的能量后，这些能量被用来激发电子到更高的能级，参与光合作用中的光化学反应。通过这些反应，光能被转化为化学能，并用于合成养分和能量储存。而绿光(~550 nm)的能量较低，不足以激发叶绿素分子中的电子到更高的能级。因此，当绿光照射到叶片上时，大部分绿光不会被叶绿素吸收，而是被反射回来。

“由于绿光被反射，我们的眼睛感知到的是反射光的颜色，这就是为什么树叶呈现绿色的原因。这也是叶绿素名字的由来，因为它使植物呈现绿色(‘chlorophyll’这个词来源于希腊语中的‘chloros’，意为绿色，和‘phyll’，意为叶子)。叶绿素的结构特点决定了他的性质，能吸收大部分的红光和蓝紫光，并且反射绿光，因此平时大家观察到树叶得颜色都是绿色的。”小绿笑着解释道。

小绿说到兴头停不下来，“此外，叶绿素分子在细胞中的定位和组织结构的支持下，能够与其他光合作用相关的分子和结构进行有效的相互作用。细胞膜中的脂肪酸残基和其他辅助结构使得叶绿素能够与光合色素、电子传递链和其他光合作用酶等结构相互配合，形成高效的光合作用系统^[3]。唯一美中不足的就是他太过于‘脆弱’了，在强光照射、强碱等条件下都会发生分解。要是未来能够有科学家帮助其提高其稳定性，就可以实现在绿叶中提取到更高含量的叶绿素，提供给叶绿素需求者极大的便利^[4]。”

小绿不好意思地继续说：“回归话题绿色消失的原因：在秋冬季节到来时由于气温下降，同时由于云层遮挡降低，虽然光照时间减少但是光照强度增强了。因此，植物在长时间的低温条件下，会选择在脱落叶子前回收其中的养分，叶绿素的合成速度减缓，而分解速度加快。在回收过程中叶绿

素分子就会被降解殆尽：叶绿素分子中的卟啉环结构开始分解，在叶绿素酶催化下脱去植醇，变成脱植基叶绿素a，然后在脱镁螯合酶作用下释放出中心的 Mg^{2+} ，转化为脱镁叶绿素a，最后被进一步降解为无色的初生荧光叶绿素代谢物(pFCC)^[2]，如图1b所示。随着叶绿素的降解，树叶失去其绿色。而原本被叶绿素遮挡住颜色的辅助光合色素，也就是类胡萝卜素充当起这个颜料盘的主角，故此叶片呈现出从绿色到金黄色的显著变化。

“这是我们的使命，完成营养交接是我们的最后一站。虽然我们将要离开，但我们的工作并没有结束。大家不必忧伤，我们释放出必要的营养，供树木在准备过冬时使用。这个过程也是树木为了适应环境变化而进行的一种生理调整。”叶绿素家族做了最后的告别。

2 类胡萝卜素的秋日序曲

随着叶绿素的绿色盛装逐渐褪去，类胡萝卜素开始在树叶中显现。类胡萝卜素家族，一直默默无闻地在叶绿素的光环下工作。现在，他们终于有机会展示自己的金黄色彩。类胡萝卜素小黄自豪地说：“虽然我们不如叶绿素那样出名，但我们也能秋天的森林增添一抹亮丽。”

黄叶小橙：“是的，在叶绿素含量下降后，我们会增加类胡萝卜素的比例，从而使叶片显现出黄色。我们的色彩虽然不如绿色和红色那样抢眼，但我们的金黄色同样能够给人们带来温暖和希望。”

黄叶小橙的邻居，一位经验丰富的类胡萝卜素老人，缓缓回应：“我们这类脂溶性色素在植物和微生物中普遍存在^[5]，是光合作用光系统的重要组成部分，在叶绿体中起到辅助作用。我们的家族极其庞大，迄今为止，已经发现有大约700余种的天然类胡萝卜素成员。根据结构的不同可将其分为两大类：一类是胡萝卜素(只含碳元素和氢元素，而不含氧元素)；另一类是叶黄素(含羟基、酮基、羧基、甲氧基等含氧官能团)，如图2所示可看到类胡萝卜素的基本骨架是由多个异戊二烯单元组成的聚异戊二烯链，这些单元通过头尾相连的方式形成拥有多个共轭双键的长链结构。我们的颜色从黄色到橙色不等，就取决于这些特殊的分子结构。”

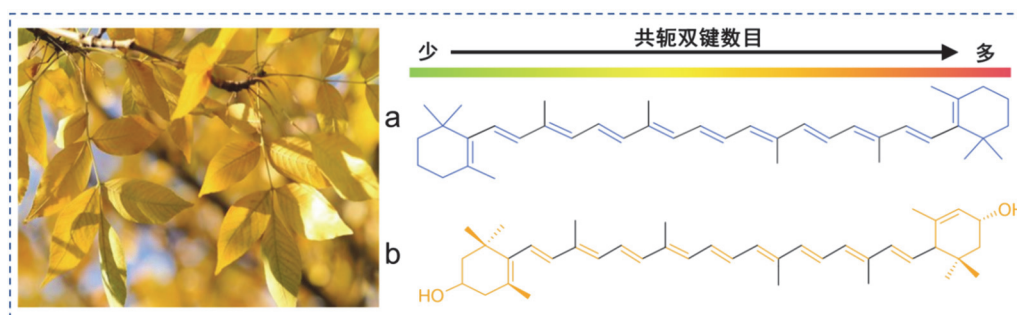


图2 类胡萝卜素结构式^[6]

这次轮到小绿提问了：“你们的结构是怎么影响颜色的？”

黄叶小橙兴奋地开口：“这个我能回答。类胡萝卜素的共轭双键系统使得这些分子能够吸收特定波长的光，从而影响颜色。在可见光谱中，类胡萝卜素主要吸收蓝光和蓝绿光，反射或透过的光则呈现黄色。其共轭双键的数目决定了颜色的深浅，共轭双键数目愈多，分子吸收的光波长越长，颜色越偏向红色或橙色；共轭双键较少时，吸收的光波长较短，颜色则偏向黄色或绿色^[7]。”

“我再补充一些，”类胡萝卜素老人说道，“除了共轭双键的数量，分子结构的对称性、环状结构、氧化和修饰、空间构型以及环境因素影响我们展现出从黄色到红色的广泛颜色范围。例如：具有对称结构的 β -胡萝卜素呈现出鲜明的橙色，而非对称结构的 α -胡萝卜素则呈现出较淡的黄色；环状类胡萝卜素如叶黄素和玉米黄质通常呈现出黄色，而非环状的类胡萝卜素如番茄红素则呈现出红色；通过环化作用形成的环状类胡萝卜素通常颜色较深，而通过羟基化形成的黄体素则颜色较淡；顺式

异构体通常颜色较深，而反式异构体颜色较浅。还有在植物体内的环境，如与蛋白质的结合、细胞内的位置以及与其他色素的相互作用，也会影响我们最终表现出的颜色。”

“我来考考你们，知道咱们的类胡萝卜素除了作为调控植物观赏性状的一个重要因子，使植物呈现出丰富多彩的颜色，还有什么其他作用吗？”类胡萝卜素老人笑着问。

这下可把小绿给难住了，小橙想起之前听到过的讲座，缓缓地说：“它们可以保护植物免受紫外线的伤害，是植物的自然防晒霜。而且类胡萝卜素可以通过其共轭双键结构捕捉自由基，从而减少氧化反应的发生，保护细胞免受氧化损伤，用于维持皮肤健康，还可以预防许多疾病，如癌症、老年肌肉退化和白内障。其中 β -胡萝卜素被称为一种抗氧化剂，并具有强大的抗氧化性，每个分子可以减少多达1000个自由基，是研究最多的一种类胡萝卜素，也是在人类血液和组织中可以找到的主要类胡萝卜素之一^[8]。”

“很棒，看来你对类胡萝卜素了解很深，我们的共轭双键结构像一个弹簧和钩子一样，能够拉伸吸收自由基的能量，并稳定他们的电子。同时，我们的色素也让我们自身成为能量吸收器，可以吸收光线并中和自由基。这些特性让我们可以作为抗氧化剂，保护身体免受氧化损伤。现在，科学家们通过深入探索我们的调节机制，从基因的转录到蛋白质的表达，再到分子水平的相互作用，已经能够清晰地揭示我们在植物体内的作用。这一过程不仅帮助人类更深入地理解植物基因如何调控生物性状，而且为利用基因编辑技术定向改良植物的色彩和香味提供了宝贵的基因资源^[9]。通过精确地调整这些基因的表达水平，从而改变植物体内类胡萝卜素的含量和比例，创造出具有特定颜色和香气特征的新品种。此外，还对我们在植物体内的抗氧化作用和对环境压力的响应机制进行研究，为提高植物的抗逆性和营养价值提供了重要的科学依据，从而对于农业生产和食品工业有着直接的应用价值。”类胡萝卜素老人赞许道，“好了，咱们去看看花青素的舞台吧。”

3 花青素的缤纷表演

当类胡萝卜素家族在舞台上绽放他们的金黄色光芒时，花青素家族也准备加入这场秋天的色彩盛宴。他们在叶子中的含量虽少，却以其丰富的色彩变化，为秋日的林间带来了最为绚烂的表演。

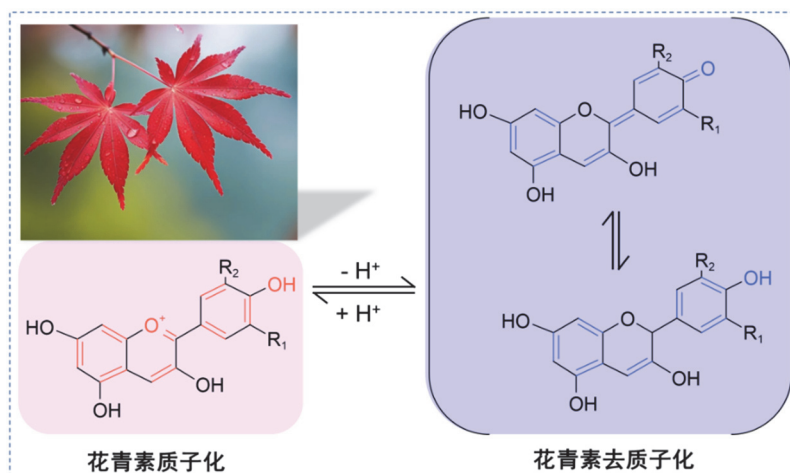
小粉，一位花青素家族的新星，兴奋地对其他家族成员说：“叶绿素家族离开了，是时候展现我们真正的魔力了。我们的家族将带来红色、紫色，甚至是蓝色的奇迹。”

小紫，一位经验丰富的花青素成员，回应道：“我们的色彩不仅仅是为了炫耀，它们还是我们对环境适应的一种表现。随着秋天的到来，我们的色彩将帮助叶子减少阳光的直射，保护它们免受损害。”

小紫继续介绍道：“花青素分子，是自然界一类水溶性天然色素，广泛存在于植物中，是由花色苷经水解而得的有色苷元^[10]。水果、蔬菜、花卉中的呈现五彩缤纷的颜色大部分都离不开我们呢。我们花青素可是一类强大的抗氧化剂，在叶子中的作用远不止于色彩的呈现，除了能够保护植物免受紫外线的伤害，而且在一定程度上可以抵御病虫害！”

“原来是这样，真是令我大开眼界啊！”小绿很惊讶，“不过我还有疑问——为什么花青素的颜色是五彩缤纷的呢？”

“当花青素处于酸性环境时，分子中的羟基或羧基会受到质子(H^+)的影响而发生质子化反应，从而破坏花青素分子内的共轭结构，影响其吸收光的能力，从而导致颜色的变化。在酸性条件下，花青素可能呈现红色或粉红色的颜色；相反，当花青素处于碱性环境时，分子中的羟基或羧基会失去质子而发生去质子化反应。这种去质子化会恢复花青素分子的共轭结构，使其能够吸收不同波长的光线，从而呈现出蓝色或紫色的颜色(图3)。这种pH敏感性使得花青素在植物细胞内能够根据环境的变化而呈现不同的颜色，为植物提供了一种生理调节的机制^[11]。”小紫缓缓说道，“对了，悄悄告诉你一个小秘密，在自然状态下，想要单独找到花青素可是相当困难，大部分时候我们会和我们的好朋友——糖基结合在一起形成糖苷，所以大家又叫我们花色素苷。”

图3 花青素变色示意图^[12]

“花色素苷是什么呀？它有什么作用呢？”小绿好奇地问道。

“我来回答，”小粉笑着说，“虽然自然界单独存在的花青素非常罕见，游离的花青素十分不稳定，仅存在几个小时就被分解了。但到了秋天可就不同了，由于植物体内积攒了充足的糖分，我就和我的好朋友糖分子在一起形成了花色素苷，且具有非常稳定不容易分解的特点。随着温度的降低，越来越多的糖分会留在叶片中，花色素苷的合成速度就越快，就像是植物的‘彩虹魔法师’，给花朵涂上各种绚丽多彩的颜色，不仅让植物看起来美丽动人，还能在植物世界中发挥重要的抗氧化、抗菌、抗病毒和防紫外线损伤的作用。例如：可以作为自由基清除剂和抗氧化剂保护植物体免受到自由基的损害，抑制氧化酶的活性保护植物免受外界的侵害，让它们健康茁壮地生长。此外，花色素苷还能够溶解在细胞中，起到增大细胞的渗透压的作用，使植物可以应对秋季干旱的胁迫环境。”

花青素家族的缤纷表演，是秋天不可或缺的一部分。他们的色彩变化不仅为森林带来了视觉上的盛宴，也为植物的生存和繁衍提供了重要的生态功能。

4 离开不是结束

虽然叶绿素家族在秋天的舞台上逐渐谢幕，但他们的故事并未就此结束。“人事有代谢，往来无古今”，在自然界的循环中，没有永恒的存在，只有不断的转化和再利用。叶绿素家族的成员们，虽然在秋天离开了树叶，但他们的化学结构和功能并没有消失，在食品、医疗以及化妆品背后都有他们的身影。

4.1 食品防腐抗氧化

研究表明，叶绿素可以有效延长食品的保质期，减少氧化反应，抑制微生物生长，从而起到防腐作用。多酚类物质是食品中引起褐变的关键物质，它们容易发生氧化聚合反应而生成具有褐色的产物。叶绿素中的镁离子可以与食品中的金属离子(如 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 Cu^{2+} 等)发生配位结合，从而改变多酚类物质的化学环境，降低其氧化性，减少其与氧气发生氧化反应的可能性，从而抑制褐变的进行^[13]。例如，将叶绿素添加到肉制品中可以显著延长其在冷藏条件下的保质期，减少脂质氧化和蛋白质的分解，降低食品变质的风险。

4.2 护肤美容抗衰老

叶绿素作为一种天然有效的抗氧化剂，在美容抗衰老领域有着广泛的应用。叶绿素通过捕获和中和自由基，保护细胞内重要的生物分子免受氧化损伤，减少细胞和组织的氧化损伤，从而延缓细胞和组织的老化。研究发现，含有叶绿素的护肤产品能够显著减少皮肤氧化损伤，提高皮肤弹性，减少皱纹的出现，从而延缓皮肤衰老过程。此外，叶绿素能够通过抑制基质金属蛋白酶的活性，从

而减少胶原蛋白的降解, 促进胶原蛋白的合成, 增强皮肤弹性和紧致度, 减少皱纹和细纹的出现^[14]。

4.3 诱导肿瘤凋亡剂

叶绿素衍生物类光敏剂具有优异的肿瘤光动力疗法光敏剂所必需的光物理特性和光化学特性, 且由于特殊的分子结构使叶绿素衍生物在660–670 nm范围内具有强烈的吸收特性, 摩尔消光系数高, 在410–415 nm光激发下在660–675 nm范围内具有荧光发射, 并且具有高的活性氧产量, 从而在体外对肿瘤细胞表现出较高的光毒性。结果表明它们可以破坏细胞, 是细胞凋亡和坏死的有效诱导剂, 具有出色的光动力学抗肿瘤效果, 且没有明显的皮肤光毒性, 可以作为光动力疗法的新药候选物^[15]。

秋叶色素们的故事, 不仅仅是自然界的奇迹, 也是化学与艺术完美融合的证明。每年秋天, 这场无声的生化交响曲都会在森林中准时上演, 带给我们无尽的惊奇和美感。

参 考 文 献

- [1] 丁芳林. 食品化学. 第2版. 武汉: 华中科技大学电子音像出版社, 2017: 170.
- [2] 李根, 张成, 王强, 王科, 刘思汐, 杨勋, 吴继开, 卿秋静. 四川农业科技, **2021**, No. 4, 41.
- [3] 葛俊珂, 孙丽娜, 赵涵, 白宇峰, 杨朝富, 杨思宇, 金刘洋. 科技创新与应用, **2016**, No. 24, 14.
- [4] 杨佳怡, 连宇晗, 胡向东, 王云侠. 大学化学, **2022**, 37 (9), 2204055.
- [5] 田清尹, 岳远征, 申慧敏, 潘多, 杨秀莲, 王良桂. 生物技术通报, **2022**, 38 (12), 35.
- [6] 胡珂, 李娜. 大学化学, **2010**, 25 (S1), 97.
- [7] 唐玲, 武彦文, 欧阳杰. 食品研究与开发, **2009**, 30 (1), 169.
- [8] 于良晓, 郭远, 翟晓娜, 裴海生, 李媛媛. 保鲜与加工, **2023**, 23 (10), 62.
- [9] 夏延斌, 王燕. 食品化学. 第2版. 北京: 中国农业出版社, 2015: 301.
- [10] Archetti, M.; Doring, T. F.; Hagen, S. B.; Hughes, N. M.; Leather, S. R.; Lee, D. W.; Lev-Yadun, S.; Manetas, Y.; Ougham, H. J.; Schaberg, P. G.; *et al. Trends Ecol. Evol.* **2009**, 24 (3), 166.
- [11] Archetti, M. *Ann. Bot.* **2009**, 103 (5), 703.
- [12] 孙胜男. 黑龙江农业科学, **2014**, No. 3, 142.
- [13] Azmin, S. N. H. M.; Sulaiman, N. S.; Nor, M. S. M.; Abdullah, P. S.; Kari, Z. A.; Pati, S. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2022**, 194 (10), 4655.
- [14] 金宝花, 葛倩雯. 植物学研究, **2018**, 7 (6), 627.
- [15] 黄细香, 吕应年, 戚怡. 肿瘤药学, **2022**, 12 (5), 569.