

# 苹果多酚抗氧化特性研究进展

黄闪闪<sup>1</sup>, 李赫宇<sup>2</sup>, 王磊<sup>2</sup>, 赵玲<sup>1,\*</sup>

(1. 武汉轻工大学生物与制药工程学院, 湖北武汉 430023; 2. 天津市益倍建生物技术有限公司, 天津 300457)

**摘要:** 苹果多酚(apple polyphenols 缩写为 AP)是苹果中所含多酚类物质的总称, 是一种天然自由基清除剂, 具有很强的抗氧化性。主要综述了苹果多酚体内外抗氧化的特性, 及其抗氧化的影响因素。

**关键词:** 苹果多酚; 自由基; 抗氧化; 影响因素

## Research Progress of Antioxidant Properties of Apple Polyphenols

HUANG Shan-shan<sup>1</sup>, LI He-yu<sup>2</sup>, WANG Lei<sup>2</sup>, ZHAO Ling<sup>1,\*</sup>

(1. College of Pharmaceutical engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, Hubei, China; 2. Tianjin Ubasichealth Nutrition Co., Ltd., Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Apple polyphenol (Abbreviated AP) is collectively contained polyphenols in apple, it's a natural free radical scavenger, and has high antioxidant properties. This article summarizes the characteristics of apple polyphenol antioxidant and its influence factors.

**Key words:** apple polyphenols; free radical; antioxidant activity; influencing factors

苹果多酚(apple polyphenols 缩写为 AP)是苹果中所含多酚类物质的总称, 主要包括酚酸和黄酮物质。酚酸主要有绿原酸和咖啡酸, 咖啡酸是肉桂酸的衍生物(羟基肉桂酸), 绿原酸在苹果中以咖啡奎宁酚酸的形式存在, 水解后产生咖啡酸。黄酮类物质主要有儿茶素、表儿茶素、原花青素(B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>)、槲皮酮和槲皮苷等<sup>[1]</sup>。研究表明, 苹果多酚具有很强的抗氧化特性。一直以来国内外对葡萄酒以及茶的抗氧化性研究较多, 对苹果多酚的抗氧化性研究起于 20 世纪 90 年代。随着对自由基研究的逐步深入, 科学家们越来越清楚地认识到, 清除多余的自由基有益于某些疾病的预防和治疗, 因此, 开发和利用高效无毒的自由基清除剂——苹果多酚, 成为当今科学发展的热点。

### 1 苹果多酚的性质

苹果多酚为棕红色粉末状, 20% 的水溶液呈红褐色, 100% 粉末呈黄褐色; 液状及粉状均略有苹果风

味, 有一点苦味, 然而其苦味程度仅为茶多酚的 1/3~1/5, 在用量范围内对制品无特别影响; 易溶于水和乙醇, 且加工适应性高; 粉末状制剂于室温下可保存 1 年, 其性质及理功能几乎不变; 稳定性好, 其 0.1%~1% 水溶液在 pH=2~10 范围内加热 30 min(100℃), 其保存率均在 80% 以上<sup>[2]</sup>。

### 2 苹果多酚抗氧化作用机理

苹果多酚的抗氧化特性是通过多种途径综合体现出来的。作为一类氧化还原电位很低的还原剂, 其分子中大量的酚羟基具有很强的供活泼氢质子能力, 对多种活性氧具有清除作用, 可将单线态氧还原成活性较低的三线态氧, 从而减少氧自由基产生的可能性, 同时也有效的清除各种自由基; 其次, 苹果多酚可在邻位二酚羟基与金属离子螯合, 减少金属离子对氧化反应的催化; 再者, 于有氧化酶存在的体系, 苹果多酚能与其发生沉淀, 抑制氧化酶的活性, 对自由基进行间接的清除<sup>[3]</sup>。

### 3 体外抗氧化性

在体外, 苹果多酚具有很强的总抗氧化能力和还

作者简介: 黄闪闪(1991—), 女(汉), 本科生, 研究方向: 制药工程。

\* 通信作者: 赵玲(1982—), 女(汉), 副教授, 博士, 研究方向: 天然药物化学。

原能力,并且可以有效的清除羟自由基( $\cdot\text{OH}$ )、超氧自由基( $\text{O}_2\cdot^-$ )、1,1-二苯基-2-苦苯肼自由基(DPPH $\cdot$ )、过氧化氢自由基( $\text{H}_2\text{O}_2$ )以及亚硝酸根离子( $\text{NO}_2^-$ ),还可以在在一定程度上抑制脂质过氧化和 $\beta$ -胡萝卜素/亚油酸自氧化体系,且对 $\text{Fe}^{3+}$ 也有良好的还原能力<sup>[9]</sup>。其中苹果多酚对3种活性氧自由基( $\text{O}_2\cdot^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ )的清除率远高于 $\text{V}_c$ <sup>[9]</sup>。

苹果多酚对植物油和动物油均有较明显的抗氧化作用。对于植物油其抗氧化效果远优于BHT,且随着储存时间的增加抑制率增大,可大大延长植物油出厂期;但在动物油的对比试验中,虽然贮藏后期苹果多酚的抗氧化效果不及BHT,但与空白组相比仍起到了较显著的抗氧化和保鲜作用,并且其抗氧化随着量的增加而增加<sup>[9]</sup>。但有研究者指出苹果多酚以原花青素作为主要的自由基清除剂,但原花青素高聚体由于其油溶性较差而大大影响其抗氧化性作用,甚至随油脂保温时间的延长,对油脂产生一定的助氧化作用<sup>[10]</sup>;而当苹果提取物中富含原花青素低聚体、酚酸时,油溶性较好,抗氧化效果最好。此外,苹果提取物与 $\text{V}_c$ 在猪油和菜油中均有很好的协同增效作用,而与柠檬酸的协同作用则在猪油中较显著<sup>[7]</sup>。

苹果多酚对肉制品具有保鲜延长出货架日期的作用。在肉制品中添加苹果多酚,可以改善肉制品的感官性能,因此在肉制品中可以添加苹果多酚取代硝酸钠<sup>[8]</sup>。

SILVINA B.LOTTTO 和 BALZ FREI 分别进行了体内外实验得出苹果多酚在体外添加于血液中可以延长尿酸和 $\alpha$ -生育酚的半衰期,延长脂类过氧化滞后时间。

#### 4 体内抗氧化性

金莹和孙爱东等研究得出 AP 明显降低小鼠组织 MDA 和脂褐质含量,提高 SOD 活性,说明 AP 能促进机体内源性抗氧化物质的产生、抑制 MDA 和脂褐质生成,是具有开发价值的抗氧化、抗衰老天然产物<sup>[9]</sup>。也有研究者发现多酚在适当剂量水平可以显著提高高尿酸血症大鼠的总抗氧化能力,抑制脂质过氧化,同时抑制因大量尿酸生成而引起的超氧化物歧化酶活性升高,维护机体氧化还原平衡<sup>[3]</sup>。由此可以看出苹果多酚对小鼠具有较高的生物抗氧化作用,可以预测其对慢性疾病具有预防和治疗的作用,但在体内苹果多酚的抗氧化性没有体外试验那么明显,原花青素体内吸收微乎其微,起不到抑制体内脂质氧化作用,而且饮食中的多酚并不能够明显提高血浆中的抗氧化

预防作用<sup>[8]</sup>,因此与体外相比较体内抗氧化性研究较少,仍缺乏重复性与确切性存在一定的偶然性。

### 5 苹果多酚抗氧化作用的影响因素

#### 5.1 不同苹果多酚组成与抗氧化性的关系

不同苹果提取物的抗氧化作用以及其抗氧化效果均不同,主要源于不同提取物中的多酚类物质的组成及含量不同。经研究得出不同苹果提取物的抗氧化性顺序为:槲皮素>表儿茶素>原花青素 $\text{B}_2$ > $\text{V}_c$ >根皮素>绿原酸。这与许多研究者所得结果一致,也即以富含黄酮,(表)儿茶素(单体)及原花青素(低聚体)的苹果提取物的抗氧化效果最佳。其中原花青素含量占了总苹果多酚的很大一部分,其含量与总抗氧化能力相关性极高,达到极显著水平,但单酚与总抗氧化能力相关性较低它对总酚含量的影响要远远高于(表)儿茶素和绿原酸含量对总酚的影响,并且其低聚体和(表)儿茶素在成熟的过程中对总的铁还原能力贡献最多,绿原酸类对总的清除 DPPH 自由基能力起主要的贡献,而含有较多的二羟查尔酮(如根皮素和根皮苷等)和槲皮素等化合物也使未成熟苹果的抗氧化性比成熟的强很多。庞伟,宋纪蓉等经研究也发现 DPPH $\cdot$ 的清除率的降低,在一定范围内与总酚含量有较好的线性关系,黄烷醇类物质的多少明显影响 ABTS $\cdot+$ 的清除率。此外,当酚含量较低时,铝、镁离子则显示出提高 DPPH $\cdot$ 和 ABTS $\cdot+$ 的清除能力<sup>[10]</sup>。

#### 5.2 不同部位与苹果多酚抗氧化性的关系

任静曾经研究得出苹果总酚含量:幼果>鲜果果皮>干果渣>鲜果肉。(这与之前的研究者结论一致也即果皮的总酚含量最高,果皮+果肉次之,果肉最差);原花青素含量:鲜果果皮>干果渣>鲜果肉>幼果;而综合比较抗氧化性大小为:干果渣>鲜果果皮>幼果>鲜果肉<sup>[11]</sup>,这一结果与众多研究者所得结论一致。而后来的傅琼颖,乐国伟,葛慧,施用晖却对以上研究者提出了反义,他们通过对6种不同苹果研究得出自由基的清除能力均为果肉>果皮,也即苹果果肉的抗氧化能力大于果皮,并且通过分析 GAE 值和各自自由基清除率的关系得出苹果果皮和果肉的 GAE 值之比与其自由基清除率之比相差甚远,由此他们更进一步证明了果皮和果肉的总酚含量对自由基清除能力的影响相对较小,并猜测同一种苹果的果皮和果肉中总酚的组成也不相同<sup>[12]</sup>。此外有研究者得出苹果果肉中的酚类组成由于品种不同而有很大的差异,但果皮中的酚类含量则不会因为品种不同而有变化。由此可见果皮和果肉的抗氧化性强,若比较仍存在争议,有待于进一步研究。

### 5.3 处理方法与苹果多酚抗氧化活性的关系

在前处理方法上,高温可使酶失活而抗氧化剂可抑制酶活性,黄漫青等在用柠檬酸浸泡和废水烫漂进行前处理时,当两者的干燥和提取条件相同时,前者的抗氧化活性抑制率明显高于后者<sup>[13]</sup>。在贮藏方法上,青贮方法对苹果多酚含量影响较小,可以最大限度地保存果渣中的苹果多酚;烘干处理对苹果多酚有显著影响,随着烘干温度的升高,苹果多酚的含量先降低后升高;烘干时间对苹果多酚的含量也有较大影响,随着时间的延长,苹果多酚的含量也表现为先降低后升高的变化特点;加热温度及时间对可溶性糖和可溶性蛋白的含量也有一定的影响<sup>[14]</sup>;在提取条件上,苹果多酚抗氧化活性的条件为温度>pH>压力>溶剂浓度>固液比>时间,其中pH和温度对苹果多酚氧化酶的活性影响为,随着pH和温度的升高,酶活性先升高后降低,其中最适pH在5.0~7.0之间,最适温度在20℃~30℃之间<sup>[15-16]</sup>。并且多酚的极性与其抗氧化活性呈正相关,增加提取溶剂的极性有助于提高提取物中强效多酚的含量和苹果渣多酚的抗氧化能力。④在是否经过纯化处理上,纯化后相同质量浓度的质量浓度的苹果多酚对DPPH,OH<sup>-</sup>,O<sub>2</sub><sup>-</sup>的清除能力明显高于未纯化多酚<sup>[17]</sup>。

### 5.4 贮藏条件与苹果多酚抗氧化活性的关系

在贮藏时间上,贮存时间对苹果多酚组成成分的影响为贮藏后期苹果籽和肉中多酚类以绿原酸、花色素、栎精糖苷、儿茶素类为主,皮中多酚以绿原酸、根皮苷为主,而且苹果肉、籽中总酚含量远大于皮中总酚。总酚清除DPPH·自由基的能力也与其含量成正比;在贮藏温度上,在冷藏过程中苹果总酚含量相对稳定,且由文献[8]可以得出无论何种贮藏只要在高温下贮藏7d后酶的活性就会大大增加。PPO酶活性在刚采摘的新鲜水果中较高,冷藏一段时间后就会降低或无法检出,在一般冷藏和CA条件下贮藏均有这样的规律,在高温贮藏条件下酶活性会轻微升高。在贮藏含氧量上,Awad发现在1℃超低氧条件下贮藏的苹果中的黄酮类化合物和绿原酸的含量跟常规氧浓度下的没有明显差异,贮藏期间,花色素3-半乳糖苷和槲皮素糖苷的含量相对稳定,而儿茶素、槲皮苷和绿原酸则有微小的变化。苹果浓缩汁在25℃下贮藏9个月后,产生羟甲基咪喃、肉桂(36%)和槲皮素(50%~60%)以及槲皮素糖苷都有不同程度的降解,原花青素全部损失<sup>[18]</sup>。

总之真空冷冻干燥是保持酶粉活性的最佳条件;高湿度,低温,低氧,低CO<sub>2</sub>是贮藏苹果保持其多酚成

分的最佳条件;如黄利华,赵力超等人在对红富士苹果贮藏条件研究中发现其最适贮藏条件为0℃、相对湿度95%、O<sub>2</sub>含量4%、CO<sub>2</sub>含量2%,在此条件下果肉的多酚含量高达25.7 mg/mL,抗氧化活性最高,DPPH自由基清除率为52.1%。

### 5.5 协同作用与苹果多酚的抗氧化性的关系

V<sub>E</sub>,V<sub>C</sub>,BHT,PG,TP与PC抗坏血酸以及烟酰胺等抗氧化剂与苹果多酚复配对苹果多酚的抗氧化性均具有协同增效作用。目前为止尤以与BHT复配效果最好。经试验可证得加入苹果多酚与BHT复配物的卤肉,灌肠等在一定的温度条件下的抗氧化性是空白的十几倍到几十倍,能够大大延长其保鲜期<sup>[19]</sup>。

### 5.6 不同量与苹果多酚抗氧化性的关系

众多研究表明苹果多酚的抗氧化性随着其添加量的增加而不断提高,也有人研究证明在浓度高于1 mg/mL时,苹果多酚提取物具有很强的清除·OH的效果,在浓度范围为8 mg/mL~10 mg/mL范围内,苹果多酚提取物随浓度增加清除·OH的作用增强。总抗氧化能力与总酚含量相关性最高,且相关系数达极显著水平。而果渣却存在一个抗氧化—助氧化的平衡浓度即0.08%,低于此浓度,果渣多酚表现抗氧化性,高于此平衡浓度时表现出助氧化性<sup>[11]</sup>。

### 5.7 不同品种与苹果多酚抗氧化性的关系

不同品种不同地理位置的苹果其多酚的抗氧化性的强弱也有所不同。如:宋焯等人通过对O<sub>2</sub>·和·OH的清除能力研究表明,酿酒品种(如苦甜甘,美那等)的抗氧化能力明显高于制汁和食用的苹果<sup>[9]</sup>。又如:而且傅琼颖,乐国伟等也发现青蛇果、姬娜和红玫瑰苹果的抗氧化活性较强。进口苹果虽然经过远距离运输和长时间储存等过程,但其品质仍相对国产苹果较优。而我国至今在这方面的研究较少,对于如何选择最佳地理位置,种植或培育出最优质、最经济的苹果还有待于进一步研究。

## 6 前景与展望

由以上可看出,近年来国内外学者纷纷对苹果多酚进行了较多的研究,在苹果多酚各项药理作用研究的基础上一些防高血压、抗肿瘤、抗突变、阻碍紫外线吸收、抗衰老、防龋齿类的药物也应运而生,然而,目前我国对苹果多酚的开发和利用尚处于起步阶段,具有很大的发展空间。首先从苹果多酚来源上,由以上研究显示:果皮,果渣,及果叶中含有丰富的原花青素等多酚类物质,因此从低档苹果或废弃的果皮、果渣,果叶中提取苹果多酚,具有良好的市场前景;不同品种,

不同地理位置的苹果的多酚物质组成含量不同,对其抗氧化性影响较大,因此选择合理的位置种植合理品种苹果是保证苹果多酚质量的基础;其次从环境影响来看,不同的提取,储存等环境对苹果多酚抗氧化性影响较大,因此探究苹果多酚最适抗氧化活性环境是保证苹果多酚抗氧化效果的有效途径。最后从苹果多酚与其他物质协同作用来看,招到合适的配合物可以大大提高苹果多酚的抗氧化效果,因此探究最佳配合物是实现苹果多酚高效抗氧化的很好的途径。

苹果多酚作为人类眼中天然活性抗氧化物质的新生儿,在不久的将来他定会在众多研究者的辛勤培育下茁壮成长,在人类与慢性疾病,肿瘤,骨质病等抗战的硝烟中勇敢地为人撑起“茂盛”的庇护伞。

#### 参考文献:

- [1] 孙平平.苹果多酚的研究概况[J].科技创新导报,2011(7):1-2
- [2] 曲恩超,魏福祥.苹果多酚的研究进展[J].科技专论,2006(1):5-8
- [3] 张泽生,史琬,张颖,等.苹果多酚的研究进展[J].食品研究与开发,2011(5):189-192
- [4] 孙红男,孙爱东,陈健,等.体外化学模拟体系中苹果多酚抗氧化及清除亚硝酸根离子活性研究[J].食品工业科技,2011(11):79-83
- [5] 刘彩红,李玉琴,李珂,等.流动注射化学发光测定苹果多酚抗氧化活性[J].食品工业科技,2012(1):128-130
- [6] 孙建霞,孙爱东,张晓伟,等.苹果多酚物质的抗氧化性研究[J].食品研究与开发,2005(2):149-150
- [7] 戚向阳,陈维军,杨尔宁.苹果多酚提取物的组成及其抗氧化性的研究[J].中国粮油学报,2003(5):70-72
- [8] 田兰兰,刘婧琳,郑战伟,等.苹果多酚及其生理功能研究进展[J].食品工业科技,2011(12):552-557
- [9] 金莹,孙爱东.苹果多酚对小鼠的抗氧化作用研究[J].中国食物与营养,2006(1):31-33
- [10] 庞伟,宋纪蓉,徐抗震,等.苹果多酚铝镁盐沉淀的特性及自由基清除研究[J].食品科学,2007(6):36-38
- [11] 任静.苹果多酚类物质的提取分离及活性研究[D].陕西:西北大学植物学系,2005
- [12] 傅琼颖,乐国伟,葛慧,等.不同品种苹果中的多酚含量及其抗氧化活性研究[J].安徽农业科学,2011(33):20562-20564
- [13] 黄漫青,蔡菁华,门宝玲.不同前处理对苹果渣中酚类含量及其抗氧化活性的影响[J].保鲜与加工,2005(6):16-18
- [14] 王林枫,杨改青,张世君,等.不同处理方式对苹果渣中苹果多酚含量的影响[J].饲料工业,2008(21):48-52
- [15] 彭雪萍,马庆一,刘艳芳,等.超高压萃取苹果多酚的工艺及抗氧化性研究[J].食品工业科技,2008(2):111-113
- [16] 刘文山,肖凯军,郭祀远.苹果多酚氧化酶的提取及其抑制作用的研究[J].现代食品科技,2006(4):82-85
- [17] 姜慧.苹果多酚的分离提纯及其抗氧化性研究[D].北京:中国农业大学,2006
- [18] 黄利华,张业辉,赵力超,等.贮藏条件对苹果多酚成分及抗氧化活性的影响[J].现代食品科技,2009,25(3):252-255
- [19] 彭雪萍,马庆一,王花俊,等.苹果多酚在肉肉保鲜中的应用研究[J].肉类研究,2006(12):9-12
- [20] 金莹,孙爱东.苹果多酚体外抗氧化作用的研究[J].食品与机械,2006(3):76-79

收稿日期:2014-08-12

## 来稿要求及注意事项

1. 来稿务求论点鲜明、论据可靠、数据准确、文字精炼,引用资料请提供文献。文章不得超过 10 000 字,一般请掌握在 6 000 字左右。来稿的文题、作者姓名、单位名称以及文章摘要、关键词(3~8 个)、图表名称均需附英文译文。

2. 凡逻辑性强、具有前瞻性首创性的科技论文、获得相关奖励的论文及国家级、省部级资助项目的研究报告、论文,来稿请注明批准号,并同时 will 批文(或合同书)、奖励证书的复印件邮寄给本刊(注明文章题目和第一作者),本刊将优先刊登。

3. 本刊原则上只介绍第一作者。来稿请在文章首页下脚注明第一作者简介,格式为:姓名(出生年—),性别(民族),职称,学位,研究方向(即专业)。若需要介绍通信作者,请用\*注明,且介绍内容宜在 20 个字以内。

详见中国天津食品网

(www.tjfood.com.cn)