

葡萄渣多酚的分布、生物活性及其在食品中的应用研究进展

张路路, 陈奕*, 王玉婷, 吴辰, 石婷, 朱梦婷
(南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 南昌 330047)

摘要: 许多水果在加工过程中会产生大量的副产物, 如葡萄酒酿造过程中产生的葡萄果渣(grape pomace, GP), 由于其中含有丰富的生物活性物质, 如多酚、膳食纤维、有机酸和不饱和脂肪酸等, 已成为医药、化妆品和食品工业提取植物活性物质的廉价来源。尤其是酚类化合物受到越来越多的关注, 葡萄渣中的酚类化合物是一类次生代谢产物, 主要包括类黄酮、花青素和白藜芦醇等, 很多研究已经证实这些酚类化合物具有抗氧化、抗菌、抗病毒、抗炎和抗癌等生物活性, 因此, 如何从葡萄渣中提取多酚化合物并将其开发成功能性食品配料, 成为越来越多的企业和学者的关注。在此本文对 GP 多酚的组成分布、生物活性、在食品中的稳定性及其应用等进行了较全面的总结, 旨在为葡萄渣多酚功能性食品的开发提供参考。

关键词: 葡萄渣; 多酚; 生物活性; 功能食品

Polyphenol in grape pomace: the compositional distribution, biological properties and potential applications in food

ZHANG Lu-Lu, CHEN Yi*, WANG Yu-Ting, WU Chen, SHI Ting, ZHU Meng-Ting
(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

ABSTRACT: Lots of by-products can be produced from the processing of fruits. Grape pomace (GP) is such a by-product from wine industry. GP contains abundant bioactive phytochemicals, such as phenolics, dietary fiber, organic acid and unsaturated fatty acids. Therefore, GP has been an inexpensive source for the extraction of phytochemicals which are used in the pharmaceutical, cosmetic, and food industries. Especially the phenolics have attracted more and more attentions. These phenolics are secondary plant metabolites with potential beneficial effects on human health because of their antioxidant activity and antimicrobial, antiviral, anti-inflammatory and anticancer properties. Thus more and more efforts have been made to extract the phenolics from GP and to use it as the materials of the functional food. This review summarizes current knowledge on the composition distribution of GP polyphenols, their biological activities, their stability in food system, and their applications in food. The aim is to provide a reference for the development of new functional food from polyphenols of grape pomace.

基金项目: 国家自然科学基金项目(31471647)、全国优秀博士学位论文作者专项资金(201357)、江西省青年科学家培养对象计划(20142BCB23005)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (21467016), Special Funds of the National Outstanding Doctoral Dissertation Author(201357) and Young Scientist Cultivation Plan of Jiangxi Province (20142BCB23005)

*通讯作者: 陈奕, 博士, 教授, 主要研究方向为食品化学与分析、食品营养与安全、食品质量与安全。E-mail: chen-yi-417@163.com

*Corresponding author: CHEN Yi, Professor, State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China. E-mail: chen-yi-417@163.com

KEY WORDS: grape pomace; polyphenols; biological activities; functional food

1 引言

在葡萄酒加工酿造过程中,不可避免会产生大量的葡萄果渣副产品(grape pomace, GP),主要来自于葡萄皮、葡萄籽和茎,重量约占葡萄酒生产所用原料的20-25%。据文献报道^[1],GP中含有大量的生物活性物质,尤其是多酚类物质,比如葡萄籽中含有大量的酚酸、类黄酮、原花青素和白藜芦醇,而葡萄皮中含有丰富的花青素、黄酮醇和可溶性单宁等。这些多酚类物质不仅可以消除人体内过剩的自由基、抑制脂质过氧化、降血栓、预防由动脉粥样硬化^[2]所引起的冠心病,同时还具有明显的抗炎^[3]和预防癌症^[4]作用。因此,如何从葡萄渣中有效提取多酚,加工成抗氧化剂或功能性食品添加剂成为目前葡萄酒企业、科研机构和消费者共同关注的热点。本文主要就葡萄渣中多酚的分布、生物活性及其应用的研究进展进行总结,以期对葡萄渣多酚功能性食品或添加剂的研究和开发提供参考。

2 葡萄渣多酚的组成分布

葡萄多酚主要分布于葡萄皮、茎、叶和种子中,因此在葡萄酒酿制过程中,只有少量的酚类物质会随压榨浸渍过程进入葡萄酒,大部分葡萄多酚仍保留在酿酒后的废弃物葡萄酒渣中^[5]。据Pastrana-Bonilla等^[5]报道,葡萄籽、皮、果肉和叶子中,酚类物质总含量分别约为2178.8、374.6、23.8和351.6 mgGAE/kg (GAE表示为没食子酸当量)。葡萄渣中的多酚类化合物种类主要有原花青素、花青素、黄酮醇、黄烷醇、白藜芦醇和酚酸^[6,7]。其中原花色素主要分布在葡萄籽和葡萄皮中,同时花青素作为葡萄皮中主要的呈色物质,也主要分布在葡萄皮中^[6]。除此以外,葡萄果渣中多酚的组成分布还受到其他多种因素,比如葡萄品种、土壤成分、气候、地理位置和成熟度,以及栽培措施或栽培环境,如有无真菌感染等的影响^[8,9]。

2.1 不同葡萄品种的影响

不同品种的葡萄果渣中多酚物质的组成及含量存在较大的差异。Cantos^[10]利用高效液相色谱紫外光谱质谱联用(high performance liquid chromatography ultraviolet spectrometry-mass spectrometry, HPLC-DAD-MS)技术分别对4种红葡萄品种和3种白葡萄品种中的多酚成分进行比较研究,结果发现花青素是红葡萄中主要的酚类物质,其含量高达69(Crimson Seedless)~151(Flame Seedless) mg/kg鲜葡萄重,而白葡萄中主要含有黄烷-3-醇类,主要由儿茶素,原花青素B1,原花青素B2,原花青素B4,原花青素C1,表没食子儿茶素和没食子儿茶素组成,其总含量为

52(Dominga)~81(MoscatoItalica)mg/kg鲜葡萄重。此外还对比发现,原产地在巴西的所有葡萄酒(赤霞珠,美乐,波尔多和伊莎贝尔)中,赤霞珠果渣中总酚含量最高(75 mg/kg),其中儿茶素是含量最丰富的非花青素类多酚化合物(150.16 mg/100 g),而花青素总含量属波尔多中最高^[11]。

另外,Qian等^[12]也通过高效液相色谱-蒸发光散射检测(high performance liquid chromatography evaporative light scattering detection, HPLC-ELSD)技术比较了5个不同品种的葡萄渣果皮中多酚的含量,结果发现3种红葡萄渣果皮中多酚含量约为21.4~26.7 mg GAE/g DM(GAE表示为没食子酸当量,DM表示为干重),而2种白葡萄渣果皮中含量仅为11.6~15.8 mg GAE/g DM。

由以上研究结果不难得出,葡萄渣多酚的组成和含量在不同品种间存在明显的差异。

2.2 葡萄不同部位的影响

葡萄渣各组织部位中多酚化合物的分布同样存在着较大的差异。Xia等^[13]对不同葡萄部位中的多酚分布进行了比较研究。结果发现葡萄皮部分是花青素,羟基酸,黄烷醇和黄酮醇的丰富来源,而葡萄籽中主要含有没食子酸和黄烷醇。McCalluma等^[14]从Concord葡萄皮中分离获得37种花青素,并利用LC-MS技术鉴定出25种物质。在已鉴定的花青素当中,有5种是飞燕草素,矢车菊,芍药色素,牵牛花色素和锦葵色素的3-O-葡萄糖甙,另外5种是它们的乙酰葡萄糖甙。其中锦葵色素-3-O-葡萄糖甙被认为是最主要的花青素。葡萄籽中则含有丰富的单体酚类化合物,如(+)-儿茶素,(-)-表儿茶素和(-)-表儿茶素-3-没食子酸酯,以及原花青素二聚、三聚和四聚物。

2.3 不同成熟度的影响

Obreque-Slieret E等^[15]利用HPLC-DAD色谱法和分光光度法对不同成熟度(采摘于2月到5月:转色期到成熟期)的4种(佳美娜CA,梅洛M,品丽珠CF和赤霞珠CS)葡萄渣多酚含量进行定性定量分析,结果发现,随着成熟度的增加4种葡萄籽中的总多酚含量均呈现逐渐减少趋势。在不同成熟度期,M葡萄籽检测到含有丰富的(+)-儿茶素,(-)-表儿茶素和(-)-表儿茶素-3-没食子酸酯,原花青素三聚体1,B3和B4。同时CF中则含有丰富的没食子酸和原花青素化合物。可见葡萄成熟度对葡萄渣中多酚组成成分有着较大的影响。

2.4 其他因素的影响

除以上提到的各种因素外,葡萄的生长条件,如土壤、气候^[16]、降雨量、种植技术^[17]等也是影响葡萄渣多酚物质组成和含量的重要因素。Bergqvist等^[16]的研究表明,

美国的 Cabernet Sauvignon 和 Grenache 葡萄品种中的花青素含量与日照时间呈正相关性。Intrieri 等^[17]发现不同的种植技术对葡萄的组成成分会产生影响。相对于机器方法去除种植过程中多余叶子, 手工操作会相对提高葡萄中多酚含量。

多酚提取方法和葡萄酒酿造方法也是必须考虑的影响因素。Andjelković 等^[18]分别采用微波辅助提取和传统溶剂浸提法提取葡萄渣中的多酚物质, 结果显示, 微波辅助提取显著优于甲醇/丙酮/水/乙酸浸提法, 提取的总多酚含量比传统提取法高出 23.76%。Gómez-Plaza 等^[19]研究发现 GP 的花青素含量与葡萄酒酿造方法和接触时间存在直接相关性。接触时间越长, 花青素含量在果渣中保存量越低。

3 生物活性

越来越多的研究表明, 葡萄渣中的酚酸、花青素, 原花青素和白藜芦醇等^[1]。具有抗氧化、抗炎、抗菌、预防心血管疾病、抗衰老和抗癌等生物活性, 在医学、食品及化妆品领域具有广泛的应用前景。

3.1 抗氧化活性

葡萄渣中多酚物质最显著的生物活性就是抗氧化。作为一种良好的自由基清除剂和脂质过氧化抑制剂, 主要通过清除体内过剩自由基、减少氢过氧化物的形成、提高体内谷胱甘肽-S-转移酶和超氧化物歧化酶的活性以及整合金属离子等途径发挥抗氧化作用^[13]。

葡萄籽原花青素具有极强的抗氧化活性。Tang 等^[20]试验研究表明葡萄籽原花青素能显著降低新生鼠海马神经元细胞中丙二醛(malondialdehyde, MDA)以及活性氧(Reactive oxygen species, ROS)的含量, 显著提高细胞中超氧化物歧化酶(super oxide dismutase, SOD)、过氧化氢酶和谷胱甘肽过氧化物酶的含量。说明葡萄籽原花青素对 H₂O₂ 诱导的海马神经元的氧化损伤具有保护作用, 其机制可能与葡萄籽原花青素能有效的提高自由基清除酶类活性和防止组织脂质氧化有关。体外实验^[21]研究结果表明葡萄籽原花青素可以有效抑制外源性氧自由基引发的人晶状体上皮细胞系 HLEB3 增殖活性损伤和细胞凋亡以及抑制活性氧的产生, 从而降低 H₂O₂ 诱发的氧化损伤。Valls-Belles 等^[22]研究结果表明葡萄籽能够提高还原性谷胱甘肽和 ATP 的含量, 防止细胞膜、蛋白质和脂质氧化, 减弱阿霉素诱导的氧化损伤。

此外葡萄渣多酚化合物的抗氧化活性也可能和聚合程度有一定的关系。Spranger 等^[23]研究发现, 葡萄籽原花青素抗氧化活性和聚合度呈正相关。然而, Faria 等^[24]的研究结果则显示, 5 种不同聚合度的原花青素聚合物中, 原花青素聚合物第二组分具有最高的抗氧化活性。Soobrattee 等^[25]也得出了相似的结论, 他们发现原花青素二聚体具有最高的抗氧化能力, 其次为黄烷醇、黄酮醇、羟基肉桂酸

和简单酚酸。

3.2 抗炎活性

葡萄渣中原花青素具有较好的抗炎活性, 其抗炎作用机制与清除过量自由基, 抗脂质过氧化, 抑制炎症细胞因子的形成, 抑制或者降低细胞因子的基因表达有关^[26]。Li 等^[27]发现葡萄渣提取物原花青素可以通过降低浮肿肿胀足跖中 MDA 含量, 抑制 N-乙酰基 β-D-氨基葡萄糖苷和一氧化碳合成酶的活性, 并降低 NO、IL-1β、TNF-α 和 PGE2 的含量, 来抑制角叉菜胶诱导的大鼠爪水肿和巴豆油诱导的小鼠耳肿, 且存在剂量依赖性关系。

据报道, 肥胖是由不用炎症因子诱导产生的有一种全身性的慢性低度炎症状态^[3]。慢性炎症主要发病特征是机体肥胖能够促使炎症细胞因子 IL-6 和 TNF-α 表达明显上升, 抗炎因子脂联素含量降低, 同时炎症产生与 NF-κB 信号通路有关。当 NF-κB 炎症通路被激活, 继而引起一系列促炎性蛋白, 如一些促炎因子表达量增加, 从而导致机体的慢性炎症产生。Terra 等^[26]通过构建大鼠高脂肪膳食模型, 结果发现葡萄籽提取物原花青素能够降低血浆中的 C 反应蛋白的含量以及白色脂肪组织(WAT)中促炎细胞因子 IL-6 和 TNF-α 表达。同时作者提出葡萄籽原花青素的抑制炎症机理主要与 NF-κB 信号转导途径有关。Mantena 等^[28]随后验证了这一猜想, 用葡萄籽提取物原花青素处理正常人上皮角质细胞能够降低紫外线照射所诱导的氧化应激以及由氧化应激调节的 MAPK 蛋白家族的磷酸化作用, 抑制转录因子 NF-κB 的活化。Overman 等^[29]发现富含原花青素的葡萄籽提取物能够降低促炎因子 IL-6、TNF-α 和 IL-1β 的表达, 抑制 MAPKs、NF-κB 信号通路的活化, 从而抑制脂多糖诱导的人巨噬细胞和人脂肪细胞的炎症症状。

3.3 抗菌特性

葡萄多酚能够抑制细菌、真菌和酵母菌, 尤其对引起化脓型感染、烧伤和外伤的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌、霍乱菌等常见致病细菌有很强的抑制能力。Ahnet 等^[30]在肉类制品中添加 10% 葡萄籽多酚, 结果发现其能够有效降低大肠杆菌 O157: H7, 单核细胞增生李斯特氏菌和嗜水气单胞菌的细菌数。通过扫描电子显微镜, 作者还发现葡萄籽多酚可以破坏细菌细胞壁的完整性。Sagdicet 等^[31]研究结果表明在贮藏过程中, 不同浓度的葡萄渣粗提物能够抑制包括肠杆菌科和大肠菌群、沙门氏菌、金黄色葡萄球菌在内的食源性致病菌以及包括酵母菌、霉菌和溶脂菌在内的腐败微生物的生长。

葡萄渣不同部位的多酚化合物表现出不同的抗菌效果。一些研究表明, 葡萄籽提取物比其他部位的提取物抗菌作用更加明显^[32]。Anastasiadi 等^[32]实验研究表明葡萄籽和茎提取物抗菌性的最低抑菌浓度(Minimum inhibitory concentration, MIC 值)分别为 0.26 和 0.34 mg/L GAE, 可以

抑制食品中单增李斯特菌的生长。

葡萄渣中的某些酚类化合物抑菌效果和多酚化合物的化学结构有一定的关系。Rhodes 等^[33]对葡萄渣(*Vitis vinifera* variety ribier)中的天然抗菌多酚化合物进行筛选,发现葡萄皮和籽多酚提取物具有较强的抗菌活性,而葡萄果肉多酚提取物则没有抑菌作用。同时发现多酚聚合物相对于单体多酚表现出更加强烈的抗菌活性,作者认为葡萄渣多酚的抑菌效果可能和聚合物的分子量以及结构中含有邻-二羟基苯基的空间构型有关,同时发现葡萄皮多酚的抑菌效果对 pH 有依赖性,而葡萄籽多酚则没有依赖性。

3.4 心肌保护功能

心血管疾病是世界上死亡率最高的疾病之一,其病因主要是血脂浓度上升、血液流变性下降及血小板功能异常。葡萄渣多酚能够在阻止血脂升高,同时可改善血液流变性、抑制血小板的聚集、黏连等,从而有效防止心脑血管疾病的发生。研究表明,葡萄籽中原花青素能够抑制 LDL 的氧化、降低血小板粘附、聚集和超氧阴离子的产生,从而降低心血管疾病的发生几率,增加心肌保护功能^[34]。

有研究报道显示,在心血管系统中, NADPH 氧化酶是生成活性氧的主要酶体。NADPH 氧化酶源性活性氧的生成过多所引起的氧化应激可诱发心血管内皮细胞的损伤,参与了多种心血管疾病的发生、发展,包括冠心病、动脉粥样硬化和高血压等^[2]。通过调控 NADPH 氧化酶活性可以作为治疗和预防心血管疾病的途径之一。Ezequiel Alvarez 等^[35]从葡萄渣中分离出 3 种不同聚合度和没食子酸化的原花青素组分,在体外实验,对人类脐静脉内皮细胞中 NADPH 氧化酶的抑制活性进行了分析,结果表明分离出的 3 个组分均能够抑制 NADPH 氧化酶的活性以及活性氧的产生,同时还可以清除细胞中的超氧阴离子。因此,葡萄渣中原花青素化合物可以通过抑制 NADPH 氧化酶活性,成为心血管疾病的治疗代替物。

3.5 抗衰老作用

氧化应激是由自由基在体内产生的一种负面作用,并被认为是导致衰老和疾病的一个重要因素。葡萄渣多酚有多个酚羟基,容易被氧化而释放氢离子,能竞争性地和自由基结合,终止自由基的链式反应,并且能提高超氧化物歧化酶(SOD)的活性,从而预防或减轻自由基对机体的损伤,保护脂质,延缓机体的衰老^[36]。

葡萄籽多酚提取物已被证实对衰老诱导的大鼠中枢神经系统 DNA 氧化损伤和脂质过氧化具有调节作用^[37]。给老龄大鼠喂食葡萄籽提取物,结果发现葡萄籽提取物能够清除机体过剩的活性氧,降低蛋白质羰基水平,增加巯基水平,降低缺氧缺血性脑损伤。Devi 等^[38]通过口服给葡萄籽原花青素,实验结果表明葡萄籽原花青素能够有效

减弱脂质和蛋白质氧化,同时提高抗氧化酶类的活性。最后作者提出原花青素可以提高老年大鼠的认知能力。阿尔茨海默氏病(Alzheimer's disease, AD)是以进行性认知功能障碍和行为损害为特征的中枢神经系统退行性病变,主要病理特征是在大脑皮层和海马出现 β -淀粉样蛋白聚集形成的老年斑和神经细胞内 Tau 蛋白过度磷酸化形成的神经纤维缠结^[39]。Thomas 等^[40]通过构建阿尔茨海默氏症小鼠模型,结果发现葡萄籽原花青素作为膳食补充剂后, DNA 损伤分别降低了 7 倍和 10 倍。此外, Wang 等^[41]发现,在构建的阿尔茨海默氏症小鼠模型中。通过口服 2% 的葡萄籽原花青素膳食补充剂,在一定程度上可以延缓阿尔茨海默氏症的发生进程。此外, Wang 等^[42]发现葡萄籽中所富含的原花青素等多酚类化合物能够阻止体外 β -淀粉样蛋白的形成和 Tau 蛋白聚集纤维化,具有延缓认知能力和衰退的潜能。

3.6 抗癌活性

大量的流行病学研究与动物试验表明,多酚类物质能阻止或抑制癌症的发生。作为一种抗氧化剂和抗诱变剂,多酚类物质能使致癌物毒性降低或消失,它还能通过诱导细胞分化抑制癌症的发展,对癌症发展的 3 个阶段具有抑制作用。Hudson 等^[43]报道表明圆叶葡萄皮提取物与白藜芦醇可通过不同的机制诱导前列腺肿瘤细胞凋亡。并且葡萄皮提取物相比于白藜芦醇具有更独特的植物化学成分,可以作为潜在的具有抗肿瘤活性化合物的新来源。葡萄籽提取物,能够抑制基质金属蛋白酶 MMP-2 和 MMP-9 的表达,抑制人结肠癌细胞(Caco-2)的增殖。这意味着葡萄籽提取物可以作为良好的抗癌制剂^[44]。

葡萄渣多酚化合物的抗癌活性被广泛研究。Vayalil 等^[45]研究表明,葡萄籽原花青素(20~80 $\mu\text{g/mL}$)通过降低 ERK1/2 和 p38 的磷酸化,抑制 MAPKs、NF- κB 的活化,结果显示葡萄渣原花青素能抑制雄激素不敏感性前列腺癌细胞 DU145 和雄激素敏感性前列腺癌细胞 LNCaP 的增殖及金属蛋白酶 MMP-2 和 MMP-9 的表达。葡萄籽原花青素可诱导非小细胞肺癌细胞(NSCLC)和肺癌细胞(A549 和 H1299)凋亡,在体外实验中,结果显示葡萄籽原花青素能够增加促凋亡蛋白 Bax 的表达,抗凋亡蛋白 Bcl2 和 Bcl-xl 表达下降,扰乱线粒体膜电位,激活半胱天冬酶-3、9 和多聚腺苷二磷酸核糖聚合酶。进一步, Chung 等^[4]在体内实验中发现,通过灌胃不同浓度的葡萄籽提取物,结果表明葡萄籽原花青素能够明显抑制在裸鼠 A549 和 H1299 肺癌移植瘤的生长,同时增加 Bax/Bcl2 蛋白的表达。可以发现:葡萄籽原花青素可以作为药物安全剂单独或与其他药物组合进行治疗,或在预防不同癌症时作为一种非常有潜力的补充剂或者预防剂。

葡萄皮提取物通过调控目标磷脂酰肌醇-3 激酶 Akt 和丝裂原活化蛋白激酶信号通路诱导癌细胞凋亡^[43]。研究

发现酚类化合物的抗癌活性还与其结构存在一定的关系。Qian 等^[46]发现同时包含邻位双羟基结构的白藜醇可以显著抑制活性氧引起的 DNA 损伤, 以及诱导 HL-60 细胞凋亡, 无邻位双羟基结构的多酚成分则没有活性。

3.7 其他生物活性

葡萄渣多酚物质除了具有上述生物活性外, 还具有抗糖尿病^[47]、促进伤口愈合及组织修复^[48]、同时还具有神经保护^[49]以及免疫抑制作用^[50]等生物活性。

4 葡萄渣多酚的稳定性

在食品加工条件下, 如: 烘烤、蒸煮和挤压等, 葡萄渣中多酚化合物可能会发生化学降解、异构化反应、聚合反应、从而导致其生物活性降低甚至丧失。在采摘、贮藏、转运和其他加工处理过程中的酶促氧化反应也会影响多酚化合物的热稳定性。在热处理过程中, 不同的处理温度能够明显影响葡萄中多酚含量。Larrauri 等^[51]发现葡萄渣中的多酚含量和抗氧化活性也随着温度的变化而变化。相对于冷冻干燥样品, 葡萄籽在干燥温度 100 °C 和 140 °C 时, 总多酚含量分别降低 18.6% 和 32.6%, 同时葡萄籽多酚的抗氧化能力也随着温度的升高而下降。Khanal 等^[52]研究表明, 高温(125 °C)处理葡萄渣可损失大量的原花青素, 而低温(40 °C)处理的葡萄渣中原花青素的含量则无明显变化。不同的干燥方式对葡萄渣中多酚的稳定性也会产生一定影响。DeTorres 等^[53]结果发现冷冻干燥、真空干燥(60 °C)处理后, 葡萄皮中原花青素含量分别为 0.34 和 0.27 mg/g DM。在高温条件下, 葡萄渣中多酚化合物由于酶促氧化作用导致生物活性降低或丢失。Tseng 等^[54]比较不同干燥方法对黑皮诺和梅洛葡萄渣中总多酚以及原花青素的含量的影响, 结果发现相对于其他干燥处理方法, 冷冻干燥对葡萄渣中总多酚以及原花青素的含量影响最小, 同时还发现冷冻干燥处理可以对葡萄渣多酚的自由基清除能力以及抗菌活性产生影响。

然而最近有研究结果却表明, 热处理对葡萄渣中的生物活性有促进作用。Kim 等^[55]发现相对于未经处理的葡萄籽, 热处理后的葡萄籽多酚提取物有较高的体外抗氧化活性。同时作者在热处理的葡萄籽多酚提取物中还发现新形成的低分子量化合物。新形成的小分子量化合物是否赋予葡萄渣多酚物质较高的抗氧化活性还有待进一步深入研究。

5 葡萄渣多酚在食品中的应用

葡萄渣中存在的天然多酚类化合物, 具有多种生物活性, 已作为抗氧化剂、保鲜剂、着色剂等广泛应用到食用油、鱼类^[56]、面包、火腿、巧克力、方便面、果蔬等食品中。肉类制品在长期贮藏过程中常因脂肪的自动氧化

而变黄, 产生异臭味。将葡萄渣多酚添加到肉类食品中, 可以延长保存期限, 提高抗氧化活性, 抑制脂质过氧化, 从而有效的防止肉类食品腐败变质。葡萄籽提取物的抗氧化活性已经被证实能够抑制食品的腐败变质和脂质过氧化, 以及能够避免腐败气味的产生^[57]。Brannan 等^[58]对比了葡萄籽多酚在生鲜鸡肉和熟鸡肉上的抗氧化效果, 发现在冷冻鸡胸肉中添加 0.1% 的葡萄籽多酚可有效抑制鸡肉脂肪氧化。在熟的鸡胸肉中添加含量为 0.1% 的葡萄籽多酚不仅具有显著的抗氧化作用, 还能降低在 4 °C 下冷藏 12d 的鸡肉的陈腐味和霉味。Garrido 等^[59]指出, 在冷藏生鲜猪肉堡添加 0.6% 的葡萄籽多酚可提高其抗氧化能力, 保持肉色稳定性, 但对微生物生长无显著抑制作用。但 Ahn 等^[60]研究中发现, 熟牛肉冷藏过程中, 1% 的葡萄籽多酚能抑制大肠杆菌和沙门氏菌等病原微生物的生长, 同时降低牛肉中脂肪的氧化产物(thiobarbituric acid reactive substance, TBARS), 防止牛肉发生褐变反应。

总之, 不同的肉制品因脂肪含量有所不同, 需要添加不同含量的葡萄籽多酚才能够起到抗氧化作用, 保证食品的新鲜度, 延长食品的货架期。食品颜色的改变多由色素的氧化所引起, 葡萄渣多酚可作为水果饮料的保香和着色剂, 对色素的稳定具有一定的功效。随着人们对葡多酚的认识不断加深, 葡萄渣多酚在食品工业生产实践中的应用一定会越来越广泛。

6 展 望

葡萄渣多酚作为一种天然、安全的活性物质, 有关其高效提取方法以及其生物活性的研究已经越来越广泛, 但在其应用开发上, 仍存在以下一些问题值得不断深入探讨: (1) 尽管葡萄渣多酚具有多种生物活性, 但是一些高分子量的多酚难以被生物体吸收, 使得多酚物质在生物体中的消化率比较低, 因此如何高效提取低分子量且具有高生物活性的多酚物质应用于各种食品中, 是未来研究的趋势之一。(2) 最近有研究发现, 高浓度的多酚会对生物体或者食品产生潜在的负面问题。因此葡萄渣多酚作为膳食补充剂的安全用量需要进一步确定。(3) 葡萄渣多酚的一些生物活性的具体作用机制还需要进一步明确, 另外就葡萄渣多酚的构效关系而言, 目前各种研究结论并不一致, 因此多酚的结构与生物活性之间的关系也需要进一步确证。(4) 目前葡萄渣的生物活性主要是针对其中高含量的多酚组分如花青素、黄酮和白藜芦醇等进行研究, 对其他低含量的多酚成分研究较少, 因此如何有效提取富集这些微量成分并对其生物活性进行探究也是未来研究方向之一。

参考文献

- [1] Yu J, Ahmedna M. Functional components of grape pomace: their composition, biological properties and potential applications [J]. Int J Food Sci Tech, 2013, 48(2): 221–237.

- [2] Brandes RP, Weissmann N, Schroder K. NADPH oxidases in cardiovascular disease [J]. *Free Radical Bio Med*, 2010, 49(5): 687–706.
- [3] 孙波, 李辉, 王宁. 肥胖与慢性炎症 [J]. *生物学杂志*, 2012, 2: 88–90.
- Sun B, Li H, Wang N. Obesity and chronic inflammation [J]. *J Biology*, 2012, 2: 88–90.
- [4] Chung YC, Huang CC, Chen CH, *et al.* Grape-seed procyanidins inhibit the in vitro growth and invasion of pancreatic carcinoma cells [J]. *Pancreas*, 2012, 41(3): 447–454.
- [5] Pastrana-Bonilla E, Akoh CC, Sellappan S, *et al.* Phenolic content and antioxidant capacity of muscadine grapes [J]. *J Agr Food Chem*, 2003, 51(18): 5497–5503.
- [6] Dopico-García MS, Figue A, Guerra L, *et al.* Principal components of phenolics to characterize red Vinho Verde grapes: Anthocyanins or non-coloured compounds? [J]. *Talanta*, 2008, 75(5): 1190–1202.
- [7] Hernandez-Jimenez A, Gomez-Plaza E, Adrian MartInez-Cutillas A, *et al.* Grape skin and seed proanthocyanidins from Monastrell x Syrah grapes [J]. *J Agr Food Chem*, 2009, 57(22): 10798–10803.
- [8] Obreque-Slier E, Peña-Neira A, López-Solis R, *et al.* Phenolic compositions of skins from four carent grape varieties (*Vitisvinifera* L.) during ripening [J]. *LWT-Food SciTechnol*, 2013, 54(2): 404–413.
- [9] Giovanni B, Lorenzo S. Effects of three esca-associated fungi on *Vitisvinifera* L.: V. Changes in the chemical and biological profile of xylem sap from diseased cv. Sangiovese vines [J]. *Physiol Mol Plant P*, 2007, 71(4–6): 210–229.
- [10] Cantos E, Espín JC, Tomás-Barberán FA. Varietal differences among the polyphenol profiles of seven table grape cultivars studied by LC–DAD–MS–MS [J]. *J Agr Food Chem*, 2002, 50(20): 5691–5696.
- [11] Rockenbach IL, Rodrigues E, Gonzaga LV, *et al.* Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (*Vitisvinifera* L. and *Vitislabrusca* L.) widely produced in Brazil [J]. *Food Chem*, 2011, 127(1): 174–179.
- [12] Qian D, Michael HP, Yanyun Z. Chemical composition of dietary fiber and polyphenols of five different varieties of wine grape pomace skins [J]. *Food Res Int*, 2011, 44(9): 2712–2720.
- [13] Xia EQ, Deng GF, Guo YJ, *et al.* Biological activities of polyphenols from grapes [J]. *Int J MolSci*, 2010, 11(2): 622–646.
- [14] McCallum JL, Yang R, Young JC, *et al.* Improved high performance liquid chromatographic separation of anthocyanin compounds from grapes using a novel mixed-mode ion-exchange reversed-phase column [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1148(1): 38–45.
- [15] Obreque-Slier E, López-Solis R, Castro-Ulloa L, *et al.* Phenolic composition and physicochemical parameters of carménère, cabernet sauvignon, merlot and cabernet franc grape seeds (*Vitisvinifera* L.) during ripening [J]. *LWT-Food SciTechnol*, 2012, 48(1): 134–141.
- [16] Bergqvist J, Dokoozlian N, Ebisuda N. Sunlight exposure and temperature effects on berry growth and composition of cabernet sauvignon and grenache in the central san joaquin valley of California [J]. *Am J Roentgenol*, 2001, 52(1): 1–7.
- [17] Intrieri C, Filippetti I, Allegro G, *et al.* Early defoliation (hand vs mechanical) for improved crop control and grape composition in Sangiovese (*Vitis vinifera* L.) [J]. *Aust J Grape Wine R*, 2008, 14(1): 25–32.
- [18] Andelković MZ, Milenković-Andjelković AS, Radovanović B, *et al.* Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenols from seeds of grape pomace [J]. *Acta Chim Slov*, 2014, 61(4): 858–865.
- [19] Gómez-Plaza E, Miñano A, López-Roca JM. Comparison of chromatic properties, stability and antioxidant capacity of anthocyanin-based aqueous extracts from grape pomace obtained from different vinification methods [J]. *Food Chem*, 2006, 97(1): 87–94.
- [20] Tang Y, Diao B, Wang XK, *et al.* Effects of grape seed proanthocyanidins on oxidative stress in primary rat hippocampal neurons [J]. *J Chin Med*, 2007, 30(12): 1555–1558.
- [21] Jia Z, Song Z, Zhao Y, *et al.* Grape seed proanthocyanidin extract protects human lens epithelial cells from oxidative stress via reducing NF-κB and MAPK protein expression [J]. *Mol Vis*, 2011, 17: 210–217.
- [22] Valls-Belles V, Torres MC, Muñoz P, *et al.* Defatted milled grape seed protects adriamycin-treated hepatocytes against oxidative damage [J]. *Eur J Nutr*, 2006, 45(5): 251–258.
- [23] Spranger I, Sun B, Mateus AM, *et al.* Chemical characterization and antioxidant activities of oligomeric and polymeric procyanidin fractions from grape seeds [J]. *Food Chem*, 2008, 108(2): 519–532.
- [24] Faria A, Calhau C, de Freitas V, *et al.* Procyanidins as antioxidants and tumor cell growth modulators [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(6): 2392–2397.
- [25] Soobrattee MA, Neergheen VS, Luximon-Ramma A, *et al.* Phenolics as potential antioxidant therapeutic agents: mechanism and actions [J]. *Mutat Res*, 2005, 579(1): 200–213.
- [26] Terra X, Montagut G, Bustos M, *et al.* Grape-seed procyanidins prevent low-grade inflammation by modulating cytokine expression in rats fed a high-fat diet [J]. *J Nutr Biochem*, 2009, 20(3): 210–218.
- [27] Li WG, Zhang XY, Wu YJ, *et al.* Anti-inflammatory effect and mechanism of proanthocyanidins from grape seeds [J]. *Acta Pharmacol Sin*, 2001, 22(12): 1117–1120.
- [28] Mantena S K, Katiyar S K. Grape seed proanthocyanidins inhibit UV-radiation-induced oxidative stress and activation of MAPK and NF-κB signaling in human epidermal keratinocytes [J]. *Free Radic Biol Med*, 2006, 40(9): 1603–1614.
- [29] Overman A, Bumrungpert A, Kennedy A, *et al.* Polyphenol-rich grape powder extract (GPE) attenuates inflammation in human macrophages and in human adipocytes exposed to macrophage-conditioned media [J]. *Int J Obes (Lond)*, 2010, 34(5): 800–808.
- [30] Ahnet J, Grün IU, Mustapha A. Effects of plant extracts on microbial growth, color change, and lipid oxidation in cooked beef [J]. *Food Microbiol*, 2007, 24(1): 7–14.
- [31] Sagdicet O, Ozturk I, Yilmaz MT, *et al.* Effect of grape pomace extracts obtained from different grape varieties on microbial quality of beef patty [J]. *J Food Sci*, 2011, 76(7): M515–M521.
- [32] Anastasiadi M, Chorianopoulos NG, Nychas GJE, *et al.* Antilisterial activities of polyphenol-rich extracts of grapes and vinification byproducts [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 57(2): 457–463.
- [33] Rhodes PL, Mitchell JW, Wilson M W, *et al.* Antilisterial activity of grape juice and grape extracts derived from *Vitis vinifera* variety Ribier [J]. *Int J Food Microbiol*, 2006, 107(3): 281–286.
- [34] Olas B, Wachowicz B, Tomczak A, *et al.* Comparative anti-platelet and antioxidant properties of polyphenol-rich extracts from: berries of *Aronia melanocarpa*, seeds of grape and bark of *Yucca schidigera* in vitro [J].

- Platelets, 2008, 19(1): 70–77.
- [35] Álvarez E, Rodiño-Janeiro BK, Jerez M, *et al.* Procyanidins from grape pomace are suitable inhibitors of human endothelial NADPH oxidase [J]. *J Cell Biochem*, 2012, 113(4): 1386–1396.
- [36] 段圆慧. 氧化应激与骨关节炎 [J]. *中国骨与关节外科* ISTIC, 2010, 3(4).
Duan YH. Oxidative stress and osteoarthritis [J]. *Chin J Bone Joint Surg*, ISTIC, 2010, 3(4).
- [37] Balu M, Sangeetha P, Murali G, *et al.* Modulatory role of grape seed extract on age-related oxidative DNA damage in central nervous system of rats [J]. *Brain Res Bull*, 2006, 68(6): 469–473.
- [38] Devi A, Jolita AB, Ishii N. Grape Seed Proanthocyanidin Extract (GSPE) and antioxidant defense in the brain of adult rats [J]. *Med Sci Monit*, 2006, 12(4): 124–129.
- [39] Thomas P, Fenech M. A review of genome mutation and Alzheimer's disease [J]. *Mutagenesis*, 2006, 22(1): 15–33.
- [40] Thomas P, Wang YJ, Zhong JH, *et al.* Grape seed polyphenols and curcumin reduce genomic instability events in a transgenic mouse model for Alzheimer's disease [J]. *Mutat Res*, 2009, 661(1): 25–34.
- [41] Wang YJ, Thomas P, Zhong JH, *et al.* Consumption of grape seed extract prevents amyloid- β deposition and attenuates inflammation in brain of an Alzheimer's disease mouse [J]. *Neurotox Res*, 2009, 15(1): 3–14.
- [42] Wang J, Ho L, Zhao W, *et al.* Grape-derived polyphenolics prevent A β oligomerization and attenuate cognitive deterioration in a mouse model of Alzheimer's disease [J]. *J Neurosci*, 2008, 28(25): 6388–6392.
- [43] Hudson TS, Hartle DK, Hursting SD, *et al.* Inhibition of prostate cancer growth by muscadine grape skin extract and resveratrol through distinct mechanisms [J]. *Cancer Res*, 2007, 67(17): 8396–8405.
- [44] Lazzè MC, Pizzala R, Gutiérrez Pecharrmán FJ, *et al.* Grape waste extract obtained by supercritical fluid extraction contains bioactive antioxidant molecules and induces antiproliferative effects in human colon adenocarcinoma cells [J]. *J Med Food*, 2009, 12(3): 561–568.
- [45] Vayalil PK, Mittal A, Katiyar SK. Proanthocyanidins from grape seeds inhibit expression of matrix metalloproteinases in human prostate carcinoma cells, which is associated with the inhibition of activation of MAPK and NF κ B [J]. *Carcinogenesis*, 2004, 25(6): 987–995.
- [46] Qian YP, Cai YJ, Fan GJ, *et al.* Antioxidant-based lead discovery for cancer chemoprevention: the case of resveratrol [J]. *J Med Chem*, 2009, 52(7): 1963–1974.
- [47] El-Alfy AT, Ahmed AAE, Fatani AJ. Protective effect of red grape seeds proanthocyanidins against induction of diabetes by alloxan in rats [J]. *Pharmacol Res*, 2005, 52(3): 264–270.
- [48] Khanna S, Venojarvi M, Roy S, *et al.* Dermal wound healing properties of redox-active grape seed proanthocyanidins [J]. *Free Radical Bio Med*, 2002, 33(8): 1089–1096.
- [49] Kundu JK, Surh YJ. Cancer chemopreventive and therapeutic potential of resveratrol: mechanistic perspectives [J]. *Cancer Lett*, 2008, 269(2): 243–261.
- [50] Sharma SD, Katiyar SK. Dietary grape-seed proanthocyanidin inhibition of ultraviolet B-induced immune suppression is associated with induction of IL-12 [J]. *Carcinogenesis*, 2005, 27(1): 95–102.
- [51] Larrauri JA, Rupérez P, Saura-Calixto F. Effect of drying temperature on the stability of polyphenols and antioxidant activity of red grape pomace peels [J]. *J Agric Food Chem*, 1997, 45(4): 1390–1393.
- [52] Khanal RC, Howard LR, Prior RL. Effect of heating on the stability of grape and blueberry pomace procyanidins and total anthocyanins [J]. *Food Res Int*, 2010, 43(5): 1464–1469.
- [53] De Torres C, Díaz-Maroto MC, Hermosín-Gutiérrez I, *et al.* Effect of freeze-drying and oven-drying on volatiles and phenolics composition of grape skin [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 660(1): 177–182.
- [54] Tseng A, Zhao Y. Effect of different drying methods and storage time on the retention of bioactive compounds and antibacterial activity of wine grape pomace (Pinot Noir and Merlot) [J]. *J Food Sci*, 2012, 77(9): H192–H201.
- [55] Kim SY, Jeong SM, Park WP, *et al.* Effect of heating conditions of grape seeds on the antioxidant activity of grape seed extracts [J]. *Food Chem*, 2006, 97(3): 472–479.
- [56] Luther M, Parry J, Moore J, *et al.* Inhibitory effect of Chardonnay and black raspberry seed extracts on lipid oxidation in fish oil and their radical scavenging and antimicrobial properties [J]. *Food Chem*, 2007, 104(3): 1065–1073.
- [57] Brannan RG, Mah E. Grape seed extract inhibits lipid oxidation in muscle from different species during refrigerated and frozen storage and oxidation catalyzed by peroxynitrite and iron/ascorbate in a pyrogallol red model system [J]. *Meat Sci*, 2007, 77(4): 540–546.
- [58] Brannan RG. Effect of grape seed extract on descriptive sensory analysis of ground chicken during refrigerated storage [J]. *Meat Sci*, 2009, 81(4): 589–595.
- [59] Garrido MD, Auqui M, Martí N, *et al.* Effect of two different red grape pomace extracts obtained under different extraction systems on meat quality of pork burgers [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2011, 44(10): 2238–2243.
- [60] Ahn J, Grün IU, Mustapha A. Effects of plant extracts on microbial growth, color change, and lipid oxidation in cooked beef [J]. *Food Microbiol*, 2007, 24(1): 7–14.

(责任编辑: 金延秋)

作者简介



张路路, 硕士, 主要研究方向为食品营养与安全。

E-mail: sklzfzhanglulu@163.com



陈奕, 博士, 教授, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: chenyi-417@163.com