DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240221004

# 荔枝果实不同部位提取物的总黄酮含量及其稳定性、抗氧化、美白活性分析

刘展眉[1], 邹启文[2], 张汉辉[2], 李俊杰[2], 程杏安[2], 蒋旭红[2*]

(1. 广州南洋理工职业学院教学科研部, 广州 510900; 2. 仲恺农业工程学院化学化工学院, 广州 510225)

**摘 要: 目的** 探究荔枝果实不同部位多酚提取物(果肉、鲜干果核、鲜干果壳)中总黄酮含量及其稳定性、抗氧化及美白活性。**方法** 通过亚硝酸钠显色法测定荔枝果实不同部位多酚提取物中的黄酮类物质含量, 并以紫外分光光度法测定其对 1,1-二苯基-2-苦基肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)自由基的清除能力、稳定性(温度、pH 及光照)及对酪氨酸酶的抑制活性。**结果** 荔枝果实不同部位多酚提取物中均有较高的总黄酮含量, 其中荔枝果肉多酚中黄酮占比最高为 93.24%; 其 DPPH 自由基抗氧化活性顺序是: 荔枝果肉>鲜荔枝核>干荔枝核>鲜荔枝壳>干荔枝壳; 对酪氨酸酶抑制能力分别是: 荔枝果肉>干荔枝核>鲜荔枝核>鲜荔枝壳>干荔枝壳, 其中荔枝果肉与干荔枝核的半抑制浓度(half maximal inhibitory concentration, $IC_{50}$)分别为 0.197 与 0.241, 均优于熊果苷($IC_{50}$ 为 0.343)。在同等温度、pH、自然光条件下, 荔枝果实总黄酮稳定性顺序分别是: 干荔枝壳>干荔枝核>鲜荔枝壳>鲜荔枝核>荔枝果肉。**结论** 荔枝果实不同部位多酚提取物均具有一定 DPPH 抗氧化活性、稳定性与酪氨酸酶抑制活性, 且其 DPPH 抗氧化活性和酪氨酸酶抑制活性均与其总黄酮含量和成分相关。荔枝果肉和荔枝壳、荔枝核等废弃物均可成为天然抗氧化剂与美白成分的原料来源, 为拓展荔枝果实在食品及日化行业的应用提供参考。

**关键词:** 荔枝果实; 总黄酮; 抗氧化活性; 酪氨酸酶活性

# Analysis of total flavonoids content, stability, antioxidant and whitening activities of extracts from different parts of litchi fruit

LIU Zhan-Mei[1], ZOU Qi-Wen[2], ZHANG Han-Hui[2], LI Jun-Jie[2], CHENG Xing-An[2], JIANG Xu-Hong[2*]

(1. *Department of Teaching and Research*, *Guangzhou Nanyang Polytechnic College*, *Guangzhou* 510900, *China*; 2. *College of Chemistry and Chemical Engineering*, *Zhongkai University of Agriculture and Engineering*, *Guangzhou* 510225, *China*)

**ABSTRACT: Objective** To explore the total flavonoid content and stability, antioxidant and whitening activities of polyphenol extracts from different parts of litchi fruit (pulp, fresh and dried seeds, and fresh and dried pericarps). **Methods** The flavonoid content of polyphenol extracts from different parts of litchi fruits was determined by sodium nitrite colorimetry, and their scavenging ability to 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) free radicals,

**基金项目:** 广东省普通高校重点科研项目(2021ZDZX4097、2021ZDZX2070)

**Fund:** Supported by the Key Project of Department of Education of Guangdong Province (2021ZDZX4097, 2021ZDZX2070)

***通信作者:** 蒋旭红, 博士, 教授, 主要研究方向为天然产物化学与功能材料。E-mail: jiangxh69@163.com

***Corresponding author:** JIANG Xu-Hong, Ph.D, Professor, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, No.24, Dongsha Street, Haizhu District, Guangzhou 510225, China. E-mail: jiangxh69@163.com

stability (temperature, pH and natural light) and inhibitory activity against tyrosinase were determined by UV spectrophotometry. **Results** The total flavonoid content was relatively high in polyphenol extracts from different parts of litchi fruit, with the highest percentage of flavonoids in the polyphenols of lychee pulp at 93.24%; the diminishing sequence of their DPPH antioxidant activity was litchi pulp, fresh litchi seeds, dried litchi seeds, fresh litchi pericarps, and dried litchi pericarps; Also, litchi pulp had the strongest inhibitory ability to tyrosinase, followed by dried litchi seeds, fresh litchi seeds, fresh litchi pericarps, dried litchi pericarps. Among them, litchi pulp and dried litchi seeds had strongest inhibitory activity, with the half maximal inhibitory concentration ($IC_{50}$) of 0.197 and 0.241, respectively, and both better than arbutin ($IC_{50}$ was 0.343); besides, the results showed that the descending order of stability from dried litchi pericarps, dried litchi seeds, fresh litchi pericarps, fresh litchi seeds, and litchi pulp, under the same conditions of temperature, pH and natural light. **Conclusion** There are certain DPPH antioxidant activity, stability and tyrosinase inhibitory activity in polyphenol extracts from different parts of litchi fruit, and their DPPH antioxidant activity and tyrosinase inhibitory activity are both related to their total flavonoid content and composition. Litchi pulp and the usually discarded litchi pericarps and seeds can be a source of raw materials for natural antioxidants and whitening ingredients, providing a reference for expanding the application of litchi fruit in the food and daily chemical industry.

**KEY WORDS:** litchi fruit; total flavonoids; antioxidant activity; tyrosinase activity

## 0　引　言

荔枝(*Litchi chinensis* Sonn.)为无患子科荔枝属, 栽种历史悠久, 自古作为岭南佳品, 美观色艳, 香甜可口, 颇受人们的喜爱。荔枝主要产于我国西南部、南部、东南部地区, 是广东的主要农产品之一, 2022 年我国荔枝产量约为 222.27 万 t, 位居世界之首[1]。长久以来, 荔枝果实主要用于鲜果食用或经初步的工艺制成荔枝干、荔枝汁、荔枝酒、荔枝罐头等[2], 荔枝果皮和果核约占整个荔枝果实的 30%[3], 而其中果皮和果核常被视为副产物丢弃, 造成资源浪费的同时会对环境造成一定程度上的污染。

黄酮类化合物是在植物界中广泛分布的有机化合物, 其结构由两个苯环及 3 个碳原子相互连接而成, 即具有 $C_6$-$C_3$-$C_6$ 结构的一类化合物总称[4]。根据其亚型母核结构的差异, 可分为黄酮类、黄酮醇类、二氢黄酮类、二氢黄酮醇类、二氢查耳酮类、黄烷醇类和花色素类 7 种, 包括儿茶素、花青素、木犀草素、黄岑素、芦丁、槲皮素等都属于黄酮类化合物[5]。近年来的相关研究表明, 整个荔枝果实(包括果肉、果皮和果核)的黄酮类化合物具有抗氧化、抗炎、抗病毒、抗肝纤维化、降血糖及抗肿瘤等多种重要生物活性[6–9]。因此荔枝黄酮类化合物具有较大的潜在药用价值, 逐渐受到研究者的关注。

蒋依辉等[10]从总抗氧化能力测定法(ferric reducing antioxidant power, FRAP)、1,1-二苯基-2-苦基肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)自由基清除能力、氧化自由基吸收能力(oxygen radical absorbance capacity, ORAC)等 3 个方面, 比较了 35 个荔枝品种成熟果实果肉的抗氧化能力, 结果表明黄酮类物质是荔枝果肉发挥抗氧化作用的重要物质; YANG 等[11]对荔枝果皮提取物进行了分析, 表明原花青素 $A_2$、原花青素 $B_2$、表儿茶素、芦丁和儿茶素是其主要的黄酮类化合物, 并对老龄小鼠具有抗氧化作用; GONG 等[12]则对荔枝果皮水提物进行了分析, 其中的 B 型和复合 A/B 型表儿茶素具有较高的抗氧化和抗癌活性; 此外 DONG 等[13]从荔枝核分离鉴定了茉莉酸甲酯类似物、木脂素和黄酮类化合物, 并对其抗炎和抗氧化活性进行了评估, 结果表明木脂素和黄酮类化合物均具有显著的抗氧化活性。王娟等[14]发现荔枝核黄酮类化合物能有效杀死I型单纯疱疹病毒, 并通过抑制病毒的生物合成来实现抗病毒。因此, 除了对荔枝果肉的广泛研究与应用, 作为废弃物的荔枝核与荔枝壳活性成分的研究开发也越来越引起研究者的兴趣, 目前在医药领域的抗肿瘤、抗病毒、及抗炎的相关研究较多, 而在食品及日化领域还未有深入的研究。因此发掘荔枝核及荔枝壳的潜在应用价值, 可变废为宝, 对增加荔枝的附加值具有重要的意义。

本研究以荔枝果实的果肉、鲜壳、干壳、鲜核、干核的多酚提取物为对象, 分别测定其总黄酮含量、抗氧化性、稳定性及酪氨酸酶抑制活性, 并对比分析荔枝果实不同部位多酚提取物的活性差异, 以期为荔枝果实在食品与日化领域的高值化利用提供理论依据。

## 1　材料与方法

### 1.1　材料与试剂

荔枝果肉多酚提取物(纯度 87.25%, 品种: 妃子笑荔枝, 产地: 海南省, 西安瑞盈生物科技有限公司); 荔枝果实不同部位多酚提取物(鲜荔枝壳纯度 86.51%、干荔枝壳 44.65%、鲜荔枝核 84.06%、干荔枝核 72.13%, 品种: 怀枝荔枝, 产地: 广东省广州市从化区, 广州市赛健生物科技

有限公司); 亚硝酸钠、硝酸铝(分析纯, 上海罗恩试剂有限公司); 芦丁(纯度≥98%, 合肥博美生物科技有限责任公司); 酪氨酸酶(酶活度≥500 units/mg)、维生素 C、2,2-联苯基-1-苦基肼基、*L*-酪氨酸(分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司); 无水碳酸钠、氢氧化钠、无水乙醇、甲醇、过硫酸钾(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 福林酚试剂(生物试剂纯, 南京都莱生物技术有限公司); 二甲基亚砜(分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司); 熊果苷(纯度≥98%, 上海阿拉丁生化科技有限公司)。

## 1.2 仪器与设备

RT-6000 酶标分析仪(深圳雷杜生命科学股份有限公司); LDZM 立式压力蒸汽灭菌器(上海申安医疗机械厂); UV-2450 型紫外分光光度计(美国安捷伦科技有限公司); BSA124S 型电子分析天平(精度 0.0001 g, 赛多利斯科学仪器有限公司); BSH012383 型真空干燥器(江苏华鸥玻璃有限公司); THZ-82 型水浴恒温振荡器(中国荣华仪器制造有限公司)。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 样品溶液的制备

分别称取 5 个荔枝果实多酚提取物样品(鲜荔枝壳、干荔枝壳、鲜荔枝核、干荔枝核、荔枝果肉)0.100 g±0.001 g 粉末于 100 mL 的容量瓶中, 加入 70%甲醇溶解样品并且定容至刻度, 摇匀, 取上清液于低温冰箱中保存、备用, 得样品溶液。

### 1.3.2 荔枝不同部位多酚提取物的黄酮含量测定

标准曲线的绘制: 称取 20 mg 芦丁标准品至于 100 mL 容量瓶中, 加入 70%乙醇定容至刻度, 摇匀, 即得质量浓度为 0.2 mg/mL 的标准溶液, 待用。

移取上述标准溶液 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL, 各加入 5%的亚硝酸钠的水溶液 0.30 mL, 摇匀, 放置反应 6 min, 再各加入 10%的硝酸铝水溶液 0.30 mL, 摇匀, 放置反应 6 min, 加入 4%的氢氧化钠的水溶液 4.00 mL, 70%乙醇定容至 10.00 mL, 摇匀, 放置 15 min, 在 510 nm 的波长处测量吸光度。

样品中黄酮含量的测定: 将 1.0 mL 不同的荔枝样品溶液转移到比色管中, 用上述亚硝酸钠显色法[15]测定吸光度, 代入标准曲线方程计算黄酮含量。

### 1.3.3 荔枝不同部位多酚提取物清除 DPPH 自由基能力的测定

参考杨程宇等[16]的方法, 准确称取 20 mg DPPH, 用无水乙醇溶解, 转移到 250 mL 容量瓶, 配制成浓度为 0.2 mmol/L 的 DPPH 乙醇溶液。加入样品溶液 4 mL, 0.2 mmol/L DPPH 的无水乙醇溶液 4 mL, 混合均匀, 黑暗下室温避光反应 4 h, 在 517 nm 波长处测定吸光度。按照公式(1)计算 DPPH 自由基清除率。用维生素 C 重复上述步骤。上述所有步骤实验均重复操作 3 次, 取平均值。

$$\text{DPPH 清除率/\%}=\left(1-\frac{A_1-A_2}{A_0}\right)\times 100\% \quad (1)$$

式中: $A_1$ 为样品吸光度; $A_2$ 为样品对照组用无水乙醇代替 DPPH 测定吸光度; $A_0$ 为空白组用无水乙醇代替样品液测的吸光度。

### 1.3.4 荔枝不同部位多酚提取物的稳定性测定

(1)温度对稳定性的影响

将 5 种荔枝不同部位多酚提取物样品溶液(总黄酮质量浓度为 40 μg/mL)分别置于 30、50、70、90℃下, 水浴加热, 并于 0、1、2、3、4、5、6 d 取样, 测定荔枝提取物的总黄酮含量, 按公式(2)计算黄酮保留率。

$$\text{黄酮保留率/\%}=\frac{\text{样品中黄酮的剩余量}}{\text{总黄酮含量}}\times 100\% \quad (2)$$

采用不同的模型拟合黄酮类化合物的降解动力学。一级动力学模型计算按公式(3):

$$\mathrm{Ln}(C_t-C_0)=-k_1 t \quad (3)$$

式中, $C_0$ 为初始总黄酮含量(mg/mL); $C_t$ 为 $t$ 时间(d)后处理的总黄酮含量(mg/mL); $k_1$ 为降解速率常数($d^{-1}$)。半衰期 $T_{1/2}$ 为降解 50%总黄酮含量所需的时间(d), 可由公式(4)确定。

$$T_{1/2}=\frac{\mathrm{Ln}2}{k}=\frac{0.693}{k} \quad (4)$$

二级动力学模型计算按公式(5):

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{k_2 q_e^2}+\frac{1}{q_e}t \quad (5)$$

式中: $q_t$ 为 $t$ 时间后总黄酮含量的减少量(mg/mL); $q_e$ 为降解达到平衡浓度(mg/mL), 通过拟合得知; $t$ 为处理时间(d), $k_2$ 为降解速率常数[mL/(mg·d)]。

(2) pH 对稳定性的影响

将 5 种荔枝不同部位多酚提取物样品溶液(总黄酮质量浓度为 40 μg/mL)分别用 pH 为 3、7、9、11 的缓冲液配制成总酚质量浓度为 40 μg/mL 的溶液, 并于 1、2、3、4、5、6 d 取样, 测定荔枝提取物的总黄酮含量。动力学和半衰期计算同公式(3)、(4)、(5)。

(3)光照对稳定性的影响

将 5 种荔枝不同部位多酚提取物样品溶液(总黄酮质量浓度为 40 μg/mL)分别置于自然光下, 并于 1、2、3、4、5、6 d 取样, 测定荔枝果实提取物的总黄酮含量。动力学和半衰期计算同公式(3)、(4)、(5)。

### 1.3.5 荔枝果实不同部位多酚提取物对酪氨酸酶抑制活性测定

参考郭柳彤等[17]的方法, 用 pH=6.8 的磷酸缓冲剂将被测定的液体溶解, 并将其稀释到对应的受测试质量浓度 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/mL。熊果苷及维生素 C 用相同方法配制相同浓度的阳性对照溶液。将待测样品液、熊果苷及维生素 C 按照表 1 加入试管中得到 A、B、C、D 4 组反应体系液, 在 37℃的水浴条件下, 进行 20 min 的恒

温避光反应, 然后在 475 nm 波长下分别测量每根试管的吸光度, 并根据公式(6)计算酪氨酸酶抑制率。

$$抑制率/\%=1-\frac{A_C-A_D}{A_A-A_B}\times 100 \quad (6)$$

**表 1　荔枝提取物抑制酪氨酸酶催化反应体系(mL)**
**Table 1　Inhibition of tyrosinase catalyzed reaction system by litchi fruit extract (mL)**

| 反应 | pH=6.8 缓冲液 | 0.05% *L*-酪氨酸 | 受试样品 | 10 kU/L 酪氨酸酶 | 总体积/mL |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 1.0 | 1.0 | — | 1.0 | 3.0 |
| B | 2.0 | 1.0 | — | — | 3.0 |
| C | 0.7 | 1.0 | 0.3 | 1.0 | 3.0 |
| D | 1.7 | 1.0 | 0.3 | — | 3.0 |

注: —表示无此项。

### 1.4　数据处理

每个实验重复 3 次, 采用 Excel 2016 对实验数据进行整理, 结果以平均值±标准偏差表示, 采用 Origin 2022 进行回归分析、动力学分析及图表绘制, 通过 SPSS 27.0 统计软件进行半抑制浓度(half maximal inhibitory concentration, $IC_{50}$)计算和相关性分析(Pearson 法), $P<0.05$ 表示差异显著, $P<0.01$ 表示差异极显著。

## 2　结果与分析

### 2.1　荔枝果实不同部位多酚提取物的总黄酮含量

#### 2.1.1　芦丁标准曲线

根据芦丁标准品绘制的标准曲线(图 1), 回归方程为 $Y=1.202X+0.009$, $r^2=0.9991$, 在质量浓度 0.1~1.0 mg/mL 范围内呈现良好的线性关系。

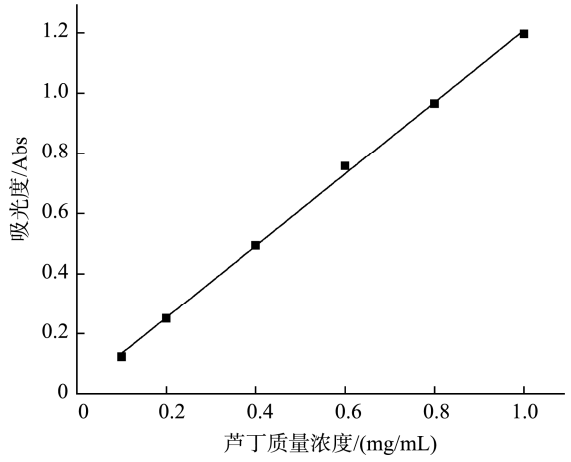



图1　芦丁的标准曲线
Fig.1　Standard curve of rutin

#### 2.1.2　荔枝果实多酚提取物的总黄酮含量

荔枝果肉、鲜核、鲜壳、干核及干壳多酚提取物中的总黄酮含量分别为 813.56、650.88、472.74、383.18、304.91 mg/g。其中果肉、鲜荔枝核和干荔枝壳多酚中总黄酮占比较高, 分别为 93.24%、77.43%、68.29%。鲜荔枝壳和干荔枝核占比接近分别为 54.65%和 53.12%。

### 2.2　荔枝果实不同部位多酚提取物的 DPPH 自由基抗氧化活性

相关研究发现, 不同成分对 DPPH 自由基的清除能力不一, 李鑫[18]研究发现总原花青素含量与 DPPH 自由基清除能力呈显著正相关($r^2>0.91$), 原花青素 $B_2$、表儿茶素的相关系数分别为 0.864、0.743, 同样呈显著正相关。而没食子酸、儿茶素与 DPPH 自由基清除能力的相关系数为 0.78、0.74, 呈强相关; 而原儿茶酸、咖啡酸的相关系数为 0.56、0.19, 呈弱相关[19]。

如图 2, 荔枝果实各部位多酚提取物的 DPPH 自由基清除能力均随着多酚质量浓度的升高而提高, 其自由基清除能力从强到弱分别是: 荔枝果肉>鲜荔枝核>干荔枝核>鲜荔枝壳>干荔枝壳。其中, 果肉多酚的 DPPH 自由基清除能力最强, 除了干荔枝壳总体较低, 其他提取物的多酚浓度在 0.20 mg/mL 时, DPPH 自由基清除率均在 80%以上, 在质量浓度为 0.40 mg/mL 时, 果肉、鲜核和干核的 DPPH 自由基清除能力与维生素 C 接近。荔枝果肉主要含有儿茶素及原花青素 $B_2$, 而果核及果壳的多酚中未检测出儿茶素, 主要含有表儿茶素、原花青素 $A_2$ 及酚酸类物质[20]。因此, 荔枝果肉的DPPH自由基清除能力最强, 与2.1.2的荔枝果肉总黄酮含量最高的结果呈正相关; 而果核及果壳的原花青素 $A_2$ 含量较少, 主要含表儿茶素及酚酸类物质, 导致其 DPPH 自由基清除能力相对较弱。此外, 鲜核与鲜壳的 DPPH 自由基清除能力分别强于干核与干壳, 是由于鲜核与鲜壳主要含有原花青素 $A_2$ 及表儿茶素, 而干核与干壳主要含有原花青素 $A_2$ 及弱相关的咖啡酸, 表明干燥处理时, 温度及光照促使黄酮类物质减少, 并出现酚酸类物质, 而酚酸类物质的 DPPH 自由基抗氧化活性比儿茶素、原花青素等物质弱。综上相关性分析, 荔枝果实不同部位多酚提取物的 DPPH 自由基清除能力与其总黄酮含量呈正相关(相关系数 0.758), 儿茶素和原花青素 $B_2$ 可能是荔枝果实多酚提取物抗氧化性的重要黄酮类贡献物质。

此外, 刘冬等[21]研究发现荔枝果肉的细胞抗氧化活性与总多酚含量、总黄酮含量之间都有显著正相关性($r$ 分别为 0.907、0.929, $P<0.01$), 且与总黄酮含量之间正相关性最大; 吴妙鸿等[22]也研究发现番石榴提取物的抗氧化活性与黄酮含量存在显著正相关关系, 与本研究的结果相似。

### 2.3　荔枝果实不同部位多酚提取物的稳定性

经研究发现, 荔枝抗氧化活性与总黄酮含量呈正相关性($P<0.01$)[21]。汤建萍[23]发现荔枝核黄酮类羟基自由基(·OH)、超氧阴离子自由基($\cdot O_2^-$)和 DPPH 自由基均有较强的清除作用, 其中槲皮素抗氧化效果最强, 其清除率是抗坏血酸的 2.1 倍, 分别为 46.2%和 95.0%。结合 2.2 的 DPPH 自由基抗氧化活性的结果, 因此本研究选用总黄酮保留率

作为稳定性实验的指标。最终得出，在同等温度、pH、自然光条件下，荔枝果实总黄酮稳定性顺序分别是：干荔枝壳>干荔枝核>鲜荔枝壳>鲜荔枝核>荔枝果肉。

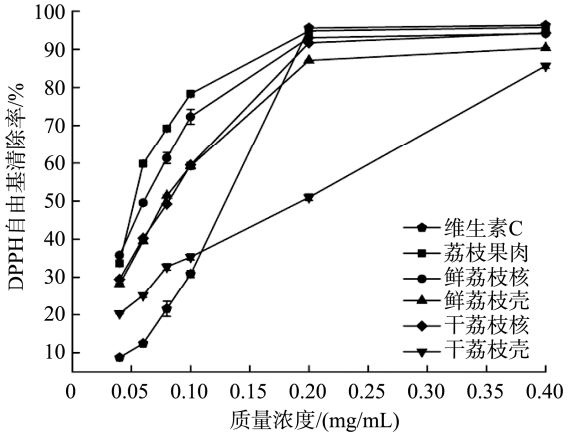



图2 荔枝果实不同部位提取物对DPPH自由基清除率的影响

Fig.2 Effects of extracts from different parts of litchi fruit on DPPH free radical

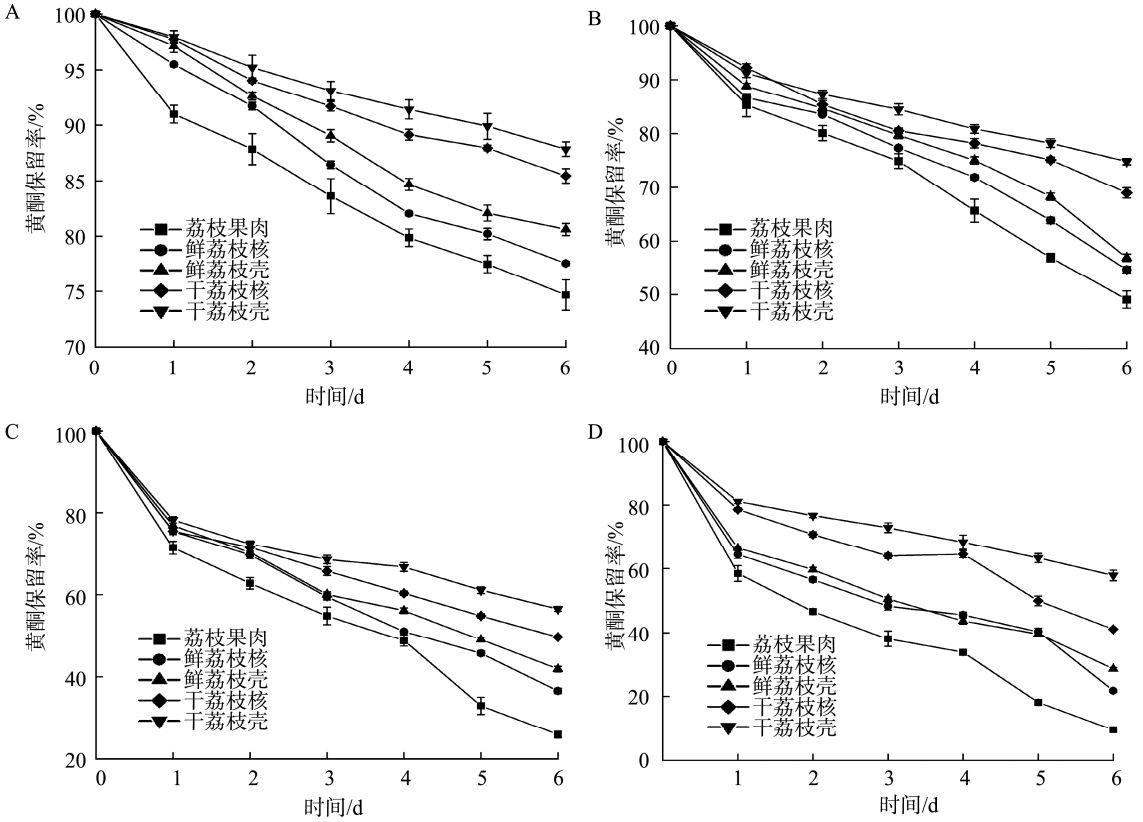
2.3.1 温度对稳定性的影响

如图 3，在不同温度下，5 种荔枝果实多酚提取物的黄酮保留率均呈现下降的趋势，且温度越高，样品的总黄酮保留率下降趋势越大，降解半衰期 $T_{1/2}$ 越小，说明部分总黄酮可能被降解。在大多数水果和蔬菜中，黄酮类化合物含有糖苷键，以二聚体和低聚物的形式存在，加热或煮沸等加工工艺会使其水解糖苷键形成单体[24]。

通过降解动力学方程拟合分析可知(表 2)，一级动力学的 $R^2$ 均优于二级动力学，因此荔枝果实的黄酮类化合物降解遵循一级动力学方程，与大部分研究黄酮类化合物温度降解的结果一致[25–27]。由表 2 中的降解速率常数 $k_1$ 与降解半衰期 $T_{1/2}$ 可知，当温度≥70℃时，荔枝果肉的黄酮保留率降低幅度最大，荔枝果肉主要含有的儿茶素及原花青素受温度的影响非常大，MRMOSANIN 等[25]研究贮存温度与热处理对可可粉中儿茶素、原花青素的影响也有相似的结论。

2.3.2 pH 对稳定性的影响

由图 4 可知，在不同 pH 下，5 种多酚提取物的黄酮保留率均呈现下降的趋势，且 pH 越高，样品的总黄酮保留率下降趋势越大。通过降解动力学方程拟合分析可知(表 3)，一级动力学的 $R^2$ 均优于二级动力学，因此 pH 对荔枝果实的黄酮类化合物降解规律遵循一级动力学方程。与 2.3.1 的趋势类似，如表 3 的降解速率常数 $k_1$ 与降解半衰期 $T_{1/2}$，当 pH 更高时，荔枝果肉及鲜荔枝核的黄酮保留率降低幅度更大。荔枝果肉含有大量的儿茶素，儿茶素等黄酮类化合物也含有大量的酚羟基，在高 pH 的时候，更容易被破坏，在低 pH 相对稳定[28]。相关研究发现，1 mol NaOH 溶液中，儿茶素的一种单体表没食子儿茶素没食子酸酯的酚羟基容易形成半醌自由基[29]。




注：A：30℃；B：50℃；C：70℃；D：90℃。

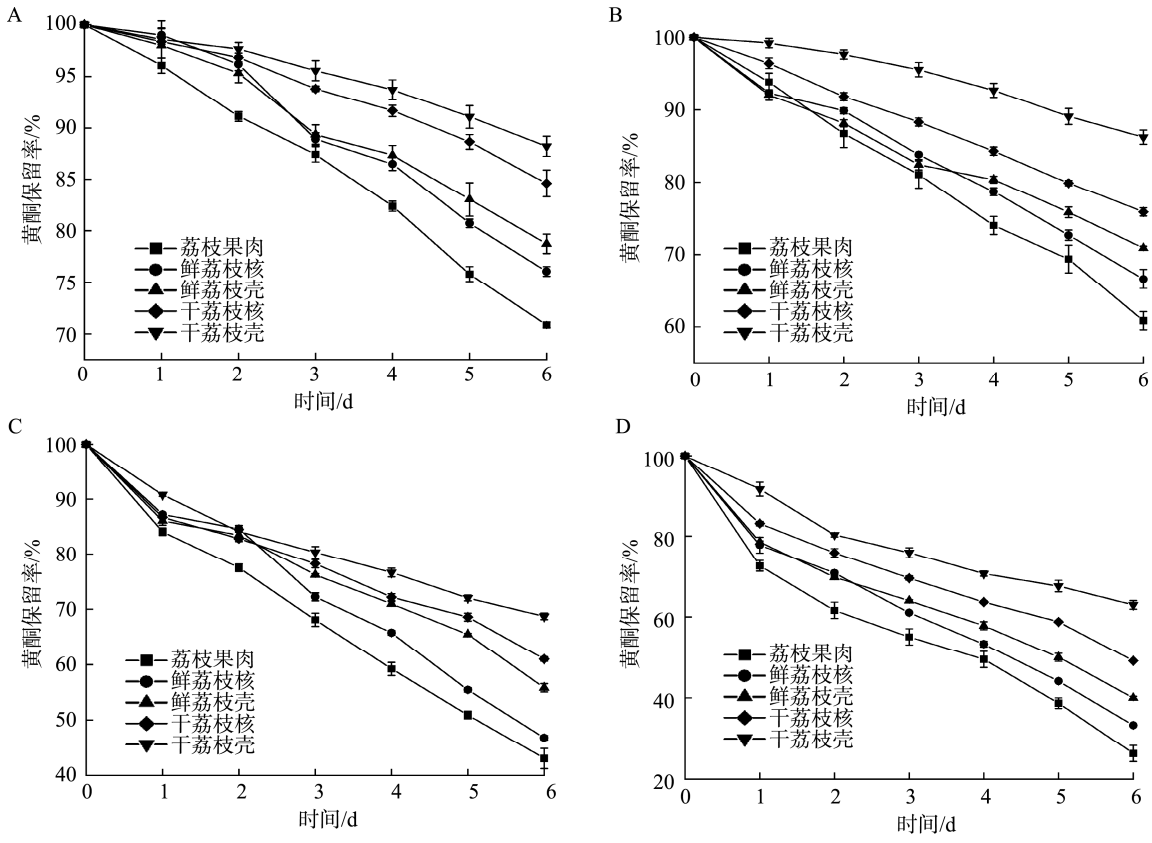
图 3 不同温度对荔枝果实不同部位提取物黄酮保留率的影响

Fig.3 Effects of different temperatures on the retention rate of flavonoids in extracts from different parts of litchi fruit

**表 2　不同温度条件下荔枝果实不同部位提取物的动力学参数**

**Table 2　Kinetic parameters of extracts from different parts of litchi fruit under different temperature conditions**

| 样品 | 温度/℃ | 一级动力学 | | $T_{1/2}$/d | 二级动力学 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $k_1$/d$^{-1}$ | $R^2$ | | $k_2$/[mL/(mg·d)] | $R^2$ |
| 荔枝果肉 | 30 | 0.0462 | 0.9717 | 15.0032 | 0.0583 | 0.9402 |
| | 50 | 0.1122 | 0.9810 | 6.1778 | 0.0209 | 0.6070 |
| | 70 | 0.2094 | 0.9667 | 3.3102 | 0.0217 | 0.8520 |
| | 90 | 0.3477 | 0.9408 | 1.9935 | 0.0210 | 0.9291 |
| 鲜荔枝核 | 30 | 0.0437 | 0.9878 | 15.8615 | 0.0190 | 0.5399 |
| | 50 | 0.0918 | 0.9704 | 7.5506 | 0.0249 | 0.5560 |
| | 70 | 0.1548 | 0.9841 | 4.4777 | 0.0254 | 0.9119 |
| | 90 | 0.2045 | 0.8965 | 3.3895 | 0.0266 | 0.8821 |
| 鲜荔枝壳 | 30 | 0.0383 | 0.9881 | 18.0978 | –0.0133 | 0.0906 |
| | 50 | 0.0835 | 0.9546 | 8.3012 | 0.0246 | 0.4950 |
| | 70 | 0.1333 | 0.9772 | 5.1999 | 0.0292 | 0.9427 |
| | 90 | 0.1819 | 0.9588 | 3.8106 | 0.0273 | 0.9493 |
| 干荔枝核 | 30 | 0.0263 | 0.9896 | 26.3554 | 0.0075 | 0.0194 |
| | 50 | 0.0575 | 0.9781 | 12.0547 | 0.0390 | 0.9070 |
| | 70 | 0.1038 | 0.9449 | 6.6777 | 0.0377 | 0.9455 |
| | 90 | 0.1309 | 0.9445 | 5.2952 | 0.0285 | 0.7565 |
| 干荔枝壳 | 30 | 0.0215 | 0.9947 | 32.2394 | 0.0213 | 0.2335 |
| | 50 | 0.0447 | 0.9711 | 15.5066 | 0.0613 | 0.9400 |
| | 70 | 0.0817 | 0.9041 | 8.4841 | 0.0467 | 0.9586 |
| | 90 | 0.0806 | 0.9486 | 8.5998 | 0.0438 | 0.9218 |




注: A : pH 3; B : pH 7; C: pH 9; D: pH 11。

图 4　不同 pH 对荔枝果实不同部位提取物黄酮保留率的影响

Fig.4　Effects of different pH on the retention rate of flavonoids in extracts from different parts of litchi fruit

2.3.3 光照对稳定性的影响

通过降解动力学方程拟合分析可知(表 4), 二级动力学的$R^2$大部分趋势优于一级动力学, 光照对荔枝果实的黄酮类化合物降解规律特征趋向于先减少后逐渐稳定。相关研究发现(图 5), 黄酮类化合物光降解大多数通过氧化 3 位羟基或 $C_2$-$C_3$ 烯酮结构以及降解成小分子, 如 2-(3,4-二羟基苯基)-2-氧亚基乙酸、2,4,6-三羟基苯甲酸、3,4-二羟基苯甲酸等[30]。黄酮类化合物的光降解除了受光照强度、氧气量的影响, 还与其分子结构有关, 其中 3、3’、4’位羟基(如图 5)对其光稳定性的影响很大, 不同结构的黄酮类化合物的降解途径和降解产物也会不一样[31]。因此, 相对于一级动力学, 光照对荔枝果实的黄酮类化合物降解规律更加复杂, 但从图 6 的结果分析, 光降解的幅度大小基本与其抗氧化活性(2.2 小节)相关, 即抗氧化能力越强, 受影响程度越大, 而干荔枝壳的抗氧化活性最弱, 稳定性最强, 同 2.3.1 与 2.3.2 的温度及 pH 的影响有着相似的趋势。

**表 3 不同 pH 条件下荔枝果实不同部位提取物的动力学参数**

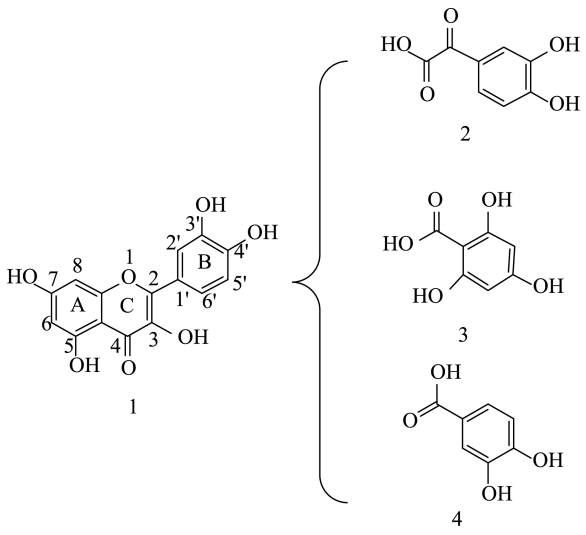
**Table 3 Kinetic parameters of extracts from different parts of litchi fruit under different pH conditions**

| 样品 | pH | 一级动力学 | | $T_{1/2}$/d | 二级动力学 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $k_1$/d$^{-1}$ | $R^2$ | | $k_2$/[mL/(mg·d)] | $R^2$ |
| 荔枝果肉 | 3 | 0.0574 | 0.9847 | 12.0757 | –0.1050 | 0.7198 |
| | 7 | 0.0805 | 0.9899 | 8.6105 | –0.0011 | 0.0243 |
| | 9 | 0.1357 | 0.9935 | 5.1079 | 0.0183 | 0.7940 |
| | 11 | 0.1959 | 0.9587 | 3.5383 | 0.0233 | 0.8806 |
| 鲜荔枝核 | 3 | 0.0477 | 0.9655 | 14.5314 | –0.1222 | 0.8838 |
| | 7 | 0.0654 | 0.9870 | 10.5986 | 0.0145 | 0.2143 |
| | 9 | 0.1227 | 0.9774 | 5.6491 | 0.0091 | 0.1591 |
| | 11 | 0.1685 | 0.9799 | 4.1136 | 0.0212 | 0.8430 |
| 鲜荔枝壳 | 3 | 0.0406 | 0.9810 | 17.0726 | –0.0225 | 0.7856 |
| | 7 | 0.0541 | 0.9888 | 12.8123 | 0.0390 | 0.8430 |
| | 9 | 0.0877 | 0.9738 | 7.9036 | 0.0289 | 0.6673 |
| | 11 | 0.1372 | 0.9756 | 5.0521 | 0.0271 | 0.8900 |
| 干荔枝核 | 3 | 0.0273 | 0.9699 | 25.3900 | –0.3272 | 0.6640 |
| | 7 | 0.0461 | 0.9967 | 15.0357 | –0.0113 | 0.4086 |
| | 9 | 0.0746 | 0.9782 | 9.2915 | 0.0377 | 0.8195 |
| | 11 | 0.1072 | 0.9801 | 6.4659 | 0.0301 | 0.8973 |
| 干荔枝壳 | 3 | 0.0206 | 0.9668 | 33.6479 | –0.1360 | 0.7054 |
| | 7 | 0.0254 | 0.9544 | 27.2893 | –0.3966 | 0.8572 |
| | 9 | 0.0601 | 0.9826 | 11.5332 | 0.0424 | 0.9700 |
| | 11 | 0.0760 | 0.9762 | 9.1204 | 0.0271 | 0.8153 |

**表 4 光照下荔枝果实不同部位提取物的动力学参数**

**Table 4 Kinetic parameters of extracts from different parts of litchi fruit under light exposure**

| 样品 | 一级动力学 | | 二级动力学 | |
|---|---|---|---|---|
| | $k_1$/d$^{-1}$ | $R^2$ | $k_2$/[mL/(mg·d)] | $R^2$ |
| 荔枝果肉 | 0.0795 | 0.9300 | 0.0164 | 0.9954 |
| 鲜荔枝核 | 0.0692 | 0.9206 | 0.0194 | 0.9562 |
| 鲜荔枝壳 | 0.0627 | 0.9543 | 0.0152 | 0.9258 |
| 干荔枝核 | 0.0628 | 0.9525 | 0.0117 | 0.9162 |
| 干荔枝壳 | 0.0333 | 0.8934 | 0.0411 | 0.9700 |




注: 1. 槲皮素; 2. 2-(3,4-二羟基苯基)-2-氧亚基乙酸; 3. 2,4,6-三羟基苯甲酸; 4. 3,4-二羟基苯甲酸。

图 5　黄酮类化合物结构及其光解产物

Fig.5　Structure and photolysis products of flavonoids

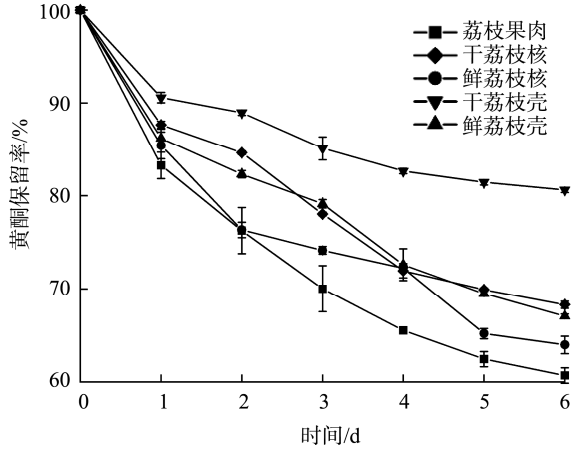



图 6　光照对荔枝果实不同部位提取物黄酮保留率的影响

Fig.6　Effects of light exposure on the retention rate of flavonoids in extracts from different parts of litchi fruit

2.3.4　总黄酮含量与稳定性的相关性

综上分析, 荔枝果实不同部位多酚提取物的总黄酮含量与稳定性均呈负相关关系, 其中温度和 pH 的相关系数分别为 0.900 和 0.890 ($P$<0.05), 呈显著性相关, 光照相关系数则为 0.739。

## 2.4　荔枝果实提取物的酪氨酸酶抑制活性

由图 7 可知, 维生素 C 的酪氨酸酶抑制能力明显高于其他样品, 而熊果苷作为化妆品中广泛应用的美白剂, 同样具有较强的酪氨酸酶抑制能力, 荔枝果肉多酚提取物对酪氨酸酶的抑制活性整体优于熊果苷。根据表 5 的 $IC_{50}$, 在同等多酚浓度(98.0%)下, 各提取物对酪氨酸酶抑制能力总体从强到弱分别是: 荔枝果肉>干荔枝核>鲜荔枝核>鲜荔枝壳>干荔枝壳。其中荔枝果肉与干荔枝核多酚的 $IC_{50}$ 分别为 0.197 与 0.241, 均优于熊果苷($IC_{50}$ 为 0.343)。结合 2.1.2 与 2.2 部分的总黄酮的含量和 DPPH 自由基抗氧化活性的关系, 荔枝果实不同部位提取物的酪氨酸酶抑制活性不但与其总黄酮含量(相关系数 0.510)及其 DPPH 自由基抗氧化活性(相关系数 0.658)相关, 而且黄酮成分对其酪氨酸酶抑制活性的影响也不相同。

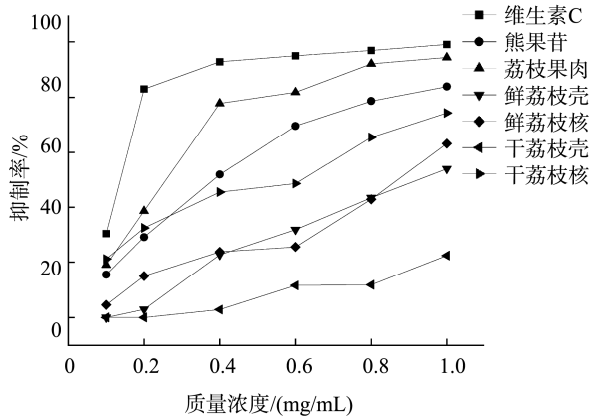



图 7　荔枝果实不同部位提取物及维生素 C、熊果苷对酪氨酸酶的抑制率

Fig.7　Inhibition rates of tyrosinase by extracts from different parts of litchi fruit, vitamin C, and arbutin

**表 5　荔枝果实不同部位提取物及维生素 C、熊果苷对酪氨酸酶的 $IC_{50}$**

**Table 5　$IC_{50}$ of extracts from different parts of litchi fruit, vitamin C, and arbutin on tyrosinase**

| 样品 | 维生素 C | 熊果苷 | 荔枝果肉 | 鲜荔枝核 | 干荔枝核 | 鲜荔枝壳 | 干荔枝壳 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $IC_{50}$/(mg/mL) | 0.128 | 0.343 | 0.225 | 0.859 | 0.390 | 0.859 | 1.609 |
| $IC_{50}$/(mg/mL)* | 0.128 | 0.343 | 0.197 | 0.733 | 0.241 | 0.783 | 1.030 |

注: *按 98%多酚浓度计算。

## 3　结　论

本研究通过亚硝酸钠显色法测定了荔枝果实各部位(荔枝果肉、鲜荔枝核、干荔枝核、鲜荔枝壳、干荔枝壳)多酚提取物中黄酮类物质的含量, 结果表明荔枝果实各部位均含有较高的黄酮类物质, 其中荔枝果肉的总黄酮含量占比最高; 荔枝果实各部位提取物的 DPPH 自由基清除能力从强到弱依次为: 荔枝果肉>鲜荔枝核>干荔枝核>鲜荔

枝壳>干荔枝壳；稳定性结果表明，在同等温度、自然光、pH 条件下，各荔枝果实不同部位提取物的稳定性从高到低分别是：干荔枝壳>干荔枝核>鲜荔枝壳>鲜荔枝核>荔枝果肉。此外，提取物对酪氨酸酶均具有一定的抑制作用，其中荔枝果肉和干荔枝核提取物具有较好的活性，可作为附加的美白成分；其对酪氨酸酶抑制能力总体从强到弱分别是：荔枝果肉>干荔枝核>鲜荔枝核>鲜荔枝壳>干荔枝壳。相关性分析表明，荔枝果实各部位的总黄酮含量与抗氧化和酪氨酸酶抑制活性存在正相关关系，与稳定性呈负相关关系，但具体黄酮物质的相关性还有待研究。本研究结果也表明荔枝果实各部位多酚提取物可成为天然抗氧化剂与美白成分的原料来源，为拓宽荔枝果实在食品及化妆品行业的开发利用提供了理论依据。

## 参考文献


[1] 齐文娥, 陈厚彬, 李洁欣. 2022 年中国大陆荔枝产业发展状况、趋势与对策[J]. 广东农业科学, 2023, 50(2): 147–155.
QI WE, CHEN HB, LI JX. Status, trend and countermeasures of development of litchi industry in the mainland of China in 2022 [J]. Guangdong Agric Sci, 2023, 50(2): 147–155.

[2] 郭爱娣. 荔枝高产栽培技术要点[J]. 世界热带农业信息, 2022, (10): 18–19.
GUO AID. Key points of high-yield cultivation techniques for lychee [J]. World Trop Agric Inform, 2022, (10): 18–19.

[3] ZHU X, WANG H, SUN J, *et al*. Pericarp and seed of litchi and longan fruits: Constituent, extraction, bioactive activity, and potential utilization [J]. J Zhejiang Univ-sc B, 2019, 20(6): 503–512.

[4] 邢涛, 王敏, 于姝燕, 等. 黄酮类化合物的生物活性及应用研究进展[J]. 畜牧与饲料科学, 2023, 44(3): 47–54.
XING T, WANG M, YU SY, *et al*. Research progress in biological activity and application of flavonoid compounds [J]. Anim Husband Feed Sci, 2023, 44(3): 47–54.

[5] 李玉凤, 王刚, 赵立春. 荔枝黄酮类成分研究进展[J]. 中国民族民间医药, 2021, 30(9): 76–84.
LI YF, WANG G, ZHAO LC. The research progress of litchi flavonoids [J]. Chin J Ethnomed Ethnoph, 2021, 30(9): 76–84.

[6] ZHAO L, WANG K, WANG K, *et al*. Nutrient components, health benefits, and safety of litchi (*Litchi chinensis* Sonn.): A review [J]. Compr Rev Food Sci F, 2020, 19(4): 2139–2163.

[7] LIGA S, PAUL C, PÉTER F. Flavonoids: Overview of biosynthesis, biological activity, and current extraction techniques [J]. Plant Basel, 2023, 12(14): 2732.

[8] YAO P, GAO Y, SIMAL-GANDARA J, *et al*. Litchi (sonn.): A comprehensive review of phytochemistry, medicinal properties, and product development [J]. Food Funct, 2021, 12(2): 9527–9548.

[9] PUNIA S, KUMAR M. Litchi (*Litchi chinenis*) seed: Nutritional profile, bioactivities, and its industrial applications [J]. Trends Food Sci Technol, 2021, 108: 58–70.

[10] 蒋依辉, 刘伟, 金峰, 等. 35 个荔枝品种抗氧化活性评价[J]. 果树学报, 2020, 37(4): 553–564.
JIANG NH, LIU W, JIN F, *et al*. Evaluation of antioxidant activity in pulp of 35 litchi varieties [J]. J Fruit Sci, 2020, 37(4): 553–564.

[11] YANG Z, ZHANG L, WU Y, *et al*. Evaluation of chemical constituents of litchi pericarp extracts and its antioxidant activity in mice [J]. Foods, 2022, 11(23): 3837.

[12] GONG Y, FANG F, ZHANG X, *et al*. B type and complex a/b type epicatechin trimers isolated from litchi pericarp aqueous extract show high antioxidant and anticancer activity [J]. Int J Mol Sci, 2018, 19(1): 301.

[13] DONG X, HUANG Y, WANG Y, *et al*. Anti-inflammatory and antioxidant jasmonates and flavonoids from lychee seeds [J]. J Funct Food, 2019, 54: 74–80.

[14] 王娟, 任冬冬, 贾合磊, 等. 荔枝核黄酮类化合物对小鼠i型单纯疱疹病毒性脑炎的作用及机制[J]. 广东医学, 2017, 38(19): 2934–2939.
WANG J, REN DD, JIA HL, *et al*. The effect and mechanism of lychee seed flavonoids on type I herpes simplex virus encephalitis in mice [J]. Guangdong Med J, 2017, 38(19): 2934–2939.

[15] 安军. 苦荞酒中总黄酮含量的测定[J]. 食品安全导刊, 2022, (23): 62–64, 68.
AN J. Determination of total flavonoids in tartary buckwheat wine [J]. China Food Saf Magaz, 2022, (23): 62–64, 68.

[16] 杨程宇, 梁熳珊, 黄春怡, 等. DPPH 体系优化及无花果黄酮清除自由基性能研究[J]. 生物化工, 2022, 8(3): 50–53.
YANG CY, LIANG MS, HUANG CY, *et al*. Optimization of DPPH reaction system and free radical scavenging performance of total *Ficus carica* linn. flavonoids [J]. Biol Chem Eng, 2022, 8(3): 50–53.

[17] 郭柳彤, 宿树兰, 季浩, 等. 甘草次酸制备工艺及其抗氧化、酪氨酸酶抑制活性研究[J]. 辽宁中医药大学学报, 2022, 24(10): 46–50.
GUO LT, SU SL, JI H, *et al*. Preparation technology of glycyrrhetinic acid and its antioxidant and tyrosinase inhibitory activities [J]. J Liaoning Univ Tradit Chin Med, 2022, 24(10): 46–50.

[18] 李鑫. 不同品种苹果多酚组分分析及其相关生物活性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
LI X. Polyphenolic compounds determination and bioactivity evaluation of different apple (*Malus pumila* Mill.) cultivars [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.

[19] 杜国荣. 猕猴桃、柿和苹果果实的抗氧化能力及其抗氧化活性成分的分析[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2009.
DU GR. Study on the total antioxidant capacity and bioactive compounds of kiwi, persimmon and apple fruits [D]. Yangling: Northwest Agriculture & Forestry University, 2009.

[20] 张汉辉. 荔枝多酚微胶囊的制备及其性能研究[D]. 广州: 仲恺农业工程学院, 2022.
ZHANG HH. The preparation and properties of litchi polyphenols microcapsules [D]. Guangzhou: Zhongkai University of Agriculture and Engineering, 2022.

[21] 刘冬, 刘仁斌, 孙海燕, 等. 不同品种荔枝果肉细胞抗氧化及抗增殖活性评价[J]. 现代食品科技, 2018, 34(2): 53–58.
LIU D, LIU RB, SUN HY, *et al*. Evaluation of cellular antioxidant and antiproliferative activities of litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) pulp from different cultivars [J]. Mod Food Sci Technol, 2018, 34(2): 53–58.

[22] 吴妙鸿, 邱珊莲, 林宝妹, 等. 9 个品种番石榴果实提取物抗氧化活性

比较研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(18): 6082–6089.
WU MH, QIU SL, LIN BM, *et al*. Antioxidant activities of fruit extracts from 9 kinds of cultivars of *Psidium guajava* L. [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(18): 6082–6089.

[23] 汤建萍. 中药荔枝核活性成分的分离制备新工艺及其药效活性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
TANG JP. Studies on the new technology for separation and preparation of bioactive compounds from litchi seed and their pharmacodynamic activity [D]. Changsha: Central South University, 2007.

[24] MANACH C, SCALBERT A, MORAND C, *et al*. Polyphenols: Food sources and bioavailability [J]. Am J Clin Nutr, 2004, 79(5): 727–747.

[25] MRMOSANIN J, PAVLOVIC A, VELJKOVIC J, *et al*. The effect of storage temperature and thermal processing on catechins, procyanidins and total flavonoid stability in commercially available cocoa powders [J]. Facta Univ Phys Chem Technol, 2015, 13(1): 39–49.

[26] IOANNOU I, KRIZNIK A, CHEKIR L, *et al*. Effect of the processing temperature on the degradation of food flavonoids: Kinetic and calorimetric studies on model solutions [J]. J Food Eng Technol, 2019, 8(2): 91–102.

[27] CHAABAN H, IOANNOU I, CHEBIL L, *et al*. Effect of heat processing on thermal stability and antioxidant activity of six flavonoids [J]. J Food Process Pres, 2017, 41(5): e13203.

[28] QY Z, TSANG D, HUANG Y, *et al*. Stability of green tea catechins [J]. J Agric Food Chem, 1997, (12): 45.

[29] GUO Q, ZHAO B, LI M, *et al*. Studies on protective mechanisms of four components of green tea polyphenols against lipid peroxidation in synaptosomes [J]. Biochim Biophys Acta, 1996, 13043: 210–222.

[30] CHAABAN H, IOANNOU I, PARIS C, *et al*. The photostability of flavanones, flavonols and flavones and evolution of their antioxidant activity [J]. J Photoch Photobio A, 2017, 336: 131–139.

[31] DALL AS, MIOLO G, INNOCENTI G, *et al*. The photodegradation of quercetin: Relation to oxidation [J]. Molecules, 2012, 17(8): 8898–8907.

(责任编辑: 于梦娇 蔡世佳)

## 作者简介

刘展眉，博士，教授，主要研究方向为天然产物化学。
E-mail: 1030800886@qq.com

蒋旭红，博士，教授，主要研究方向为天然产物化学与功能材料。
E-mail: jiangxh69@163.com