

# 云南主产区夏黑果皮营养成分 及抗氧化活性研究

唐远龙, 杨成涛, 庄永亮, 孙云, 孙丽平\*

(昆明理工大学, 云南省食品安全研究院, 云南昆明 650500)

**摘要:**以云南4个葡萄主产区的夏黑果皮为原料,对其营养成分及抗氧化活性进行了分析。以DPPH、ABTS<sup>+</sup>自由基清除能力和还原能力评价了四个地区果皮多酚提取物的抗氧化活性。结果发现:同一品种四个样品,因其生长环境不同,营养成分及组成存在明显差异。葡萄皮中脂质的不饱和和脂肪酸含量较高,单糖含量为葡萄糖>阿拉伯糖、半乳糖醛酸、半乳糖。葡萄皮中的原花青素、多酚含量存在显著性差异,酚酸组成中芦丁和儿茶素含量较高。果皮多酚提取物表现较好的抗氧化活性,其在三种抗氧化体系中的IC<sub>50</sub>值分别在13.34~14.86 μg/mL、9.15~10.64 μg/mL和32.63~34.24 μg/mL之间。

**关键词:**葡萄皮,成分,抗氧化活性

## The nutraceutical properties and antioxidant capacity analysis of Summer Black skins from the main four producing areas in Yunnan

TANG Yuan-long, YANG Cheng-tao, ZHUANG Yong-liang, SUN Yun, SUN Li-ping\*

(Yunnan Institute of Food Safety, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

**Abstract:**The skins of Summer Black from the main four producing grapes areas in Yunnan was used as the material,its nutraceutical properties and antioxidant activity were analyzed. The antioxidant activity of grape skin extracts were evaluated by DPPH,ABTS<sup>+</sup> radical scavenging capacity and reducing power(FRAP). The basic ingredients and composition of the same species were variable,due to the impact of the environmental differences. Main lipids in the skin were unsaturated fatty acids,the main monosaccharide contents of descending order were glucose>arabinose,galacturonic acid,galactose. Proanthocyanidins and polyphenol content in grape skins were significant differences,rutin and catechin were main components of phenolics in grape skins. The peel polyphenols had high antioxidant activity with IC<sub>50</sub> values were 13.34~14.86 μg/mL for DPPH,9.15~10.64 μg/mL for ABTS<sup>+</sup> and 32.63~34.24 μg/mL for FRAP.

**Key words:**grape skin;components;antioxidant activity

中图分类号:TS201.4

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2016)06-0147-04

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2016.06.021

葡萄及其衍生物能够防治某些重大疾病,如癌症、心血管疾病和老年痴呆症等。国内外学者对于不同地区葡萄果皮的基本成分和生理活性进行了研究。范济民等<sup>[1]</sup>研究表明,葡萄皮多酚提取液具有较好的羟自由基清除能力;Leandra等<sup>[2]</sup>在巴西四种葡萄皮中鉴定出12种脂肪酸,其中主要成分为亚油酸、棕榈酸和亚麻酸;Cosimo等<sup>[3]</sup>指出葡萄皮提取物能够抑制细胞组织因子的合成。葡萄的基本组成成分和生理活性与其品种和生长环境有重要的关系,云南的宾川、玉溪、元谋和弥勒位于干热河谷地带,年均日照时数长,全年基本无霜,热量充沛,干旱少雨,是四

个典型的葡萄生产环境。总的来说,云南因其地貌复杂,高海拔低纬度,具有立体性气候,光热资源充足,是国内葡萄种植的主要产区之一<sup>[4-5]</sup>。近年来云南葡萄已形成规模化生产,在种植和产量上大大提高,主栽葡萄品种有红地球、夏黑、无核白鸡心、黑蜜、维多利亚、水晶、小水晶等。但是对云南产葡萄的营养性评价、抗氧化物质及活性分析等的研究还很少,云南的葡萄以鲜销为主。本文以宾川、玉溪、元谋和弥勒4个产区夏黑葡萄的果皮为研究对象,测定了基本营养成分含量和组成,分析了其花青素、总酚含量及酚酸组成,评价了其多酚提取物在DPPH、ABTS<sup>+</sup>自由基

收稿日期:2015-07-29

作者简介:唐远龙(1991-),男,硕士研究生,研究方向:食品加工与高值化利用,E-mail:tylong8868@163.com。

\* 通讯作者:孙丽平(1981-),女,博士,教授,研究方向:食品营养与安全控制,E-mail:kmlpsun@163.com。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31301456)。

表1 不同产区夏黑葡萄皮中基本营养成分及其含量

Table 1 The compositions and contents of nutrients in grape skins form different regions

产地	水分含量(% ,FW)	粗灰分含量(% ,FW)	粗蛋白含量(% ,FW)	总酸含量(% ,FW)	总糖含量(% ,FW)	粗脂肪含量(% ,DW)
元谋	79.84±0.47 <sup>a</sup>	1.23±0.02 <sup>ab</sup>	0.48±0.02 <sup>b</sup>	1.53±0.03 <sup>d</sup>	13.98±0.06 <sup>b</sup>	1.67±0.00 <sup>b</sup>
宾川	79.89±0.00 <sup>a</sup>	1.14±0.03 <sup>ab</sup>	0.76±0.00 <sup>c</sup>	0.71±0.10 <sup>a</sup>	14.01±0.06 <sup>b</sup>	4.61±0.11 <sup>d</sup>
弥勒	81.11±0.96 <sup>a</sup>	0.94±0.03 <sup>a</sup>	0.42±0.01 <sup>a</sup>	0.94±0.00 <sup>b</sup>	13.07±0.10 <sup>a</sup>	2.40±0.00 <sup>c</sup>
玉溪	79.08±0.29 <sup>a</sup>	1.29±0.23 <sup>b</sup>	0.42±0.01 <sup>a</sup>	1.35±0.00 <sup>c</sup>	14.74±0.10 <sup>c</sup>	1.22±0.04 <sup>a</sup>

注: 同列不同字母代表数据有显著性差异( $p < 0.05$ )。

清除能力和FRAP还原能力三种体外抗氧化体系中抗氧化活性,旨在为其选择性的综合加工和高值化利用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

充分成熟的葡萄鲜果 采摘自元谋县、宾川县、弥勒县、玉溪市的大型葡萄种植基地,采摘后4 h内送回实验室,先后用自来水和蒸馏水冲洗,摘下葡萄颗粒,用干净滤纸吸净表面水分,手工进行果皮和果肉的分离处理,收集果皮,一部分直接用于基本成分分析,一部分冷冻干燥,粉碎,过100目筛,备用;甲醇、乙腈 色谱级;18种脂肪酸、18种酚酸、8种单糖标准品 均购于美国Sigma公司;其他试剂 均为分析纯。

Agilent1200高效液相色谱仪 美国Agilent公司;GC-2010气相色谱仪 日本岛津;TU1901双光束紫外可见光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司;TDL-40B型离心机 上海安亭科学仪器厂;ZD-F12真空冷冻干燥机 南京载智自动化设备有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 基本营养成分测定 水分测定(GB 5009.3-2010);粗灰分测定(GB 5009.4-2010);粗蛋白测定(GB 5009.5-2010);总酸度测定(GB/T 12456-2008);水溶性总糖测定(蒽酮比色法),以上结果表达为%,鲜重(FW);粗脂肪测定(GB/T 14772-2008),结果表达为%,干重(DW)。

1.2.2 脂肪酸组成的测定 采用氢氧化钾-甲醇酯化、气相色谱法<sup>[6]</sup>分析脂肪酸的组成,用面积归一法确定各脂肪酸占粗脂肪总含量的百分比。

1.2.3 糖组成的测定 采用高效液相色谱法<sup>[7]</sup>分析葡萄皮的单糖组成,每种单糖的含量表达为(mg/g, DW)。

1.2.4 原花青素、多酚总量及组成的测定 采用香草醛比色法<sup>[8]</sup>测定果皮中原花青素含量,以原花青素为标准品,结果表达为(mg/g, DW)。采用Folin-Ciocalteu法<sup>[9]</sup>测定果皮中多酚含量,以没食子酸为标准品,结果表达为(mg GAE/g, DW)。采用高效液相色谱法<sup>[10]</sup>分析葡萄皮的多酚组成,含量表达为(mg/g, DW)。

1.2.5 提取液抗氧化活性测定 取用1.2.4得到的多酚提取液,参照Lian等<sup>[10]</sup>的方法测定清除1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)自由基能力;参照Ozgen等<sup>[11]</sup>的方法测定清除2,2'-连氨基-双-(3-乙基苯并二氢噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS<sup>+</sup>)自由基能力;参照Benzie等<sup>[12]</sup>的方法测定还原能力(FRAP)。

1.2.6 数据统计方法 每个实验3次重复,测试结果表达为( $\bar{x} \pm s$ )。采用SPSS17.0软件对数据进行方差分

析,差异显著性水平为 $p < 0.05$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 云南不同产区夏黑葡萄皮的基本组成成分分析

由表1可知,四个地区的夏黑果皮的基本营养成分含量差异性明显。可见同一品种,因其生产环境不同营养成分存在差异。研究表明葡萄的品质与年平均气温、有效积温、日照时数、年均降雨量等因素有关<sup>[13]</sup>。数据显示,玉溪产夏黑葡萄皮中水分含量最低,即干物质含量最高;玉溪产总糖含量最高,为14.74%,显著的高于其他三个地区。这可能与玉溪的有效积温高和日照时数长有关。有研究表明光照不足会造成葡萄的落果;生长期日照时数减少,不利于葡萄光合作用和干物质累积<sup>[14]</sup>。

### 2.2 云南不同产区夏黑葡萄皮脂肪酸组成分析

研究表明葡萄皮中不饱和脂肪酸主要有油酸、亚油酸和棕榈油酸;饱和脂肪酸主要有硬脂酸和棕榈酸<sup>[15]</sup>。由表2可知,云南四个主产区的夏黑葡萄皮脂质中油酸、亚油酸、硬脂酸和棕榈酸等4种脂肪酸均有检出,其中油酸含量最高,棕榈酸次之。棕榈油酸在元谋、玉溪出产的夏黑葡萄皮中检出,在宾川、弥勒的样品中未检出;亚麻酸在宾川、弥勒产区检出,而在玉溪、元谋产区未检出。四个产区的夏黑果皮中不饱和脂肪酸总量分别占脂质的78.76%、78.74%、77.42%、84.6%。以上结果显示夏黑葡萄果皮的脂肪酸因不饱和脂肪酸含量高而具有较好的营养性。

表2 不同产区夏黑葡萄皮中脂肪酸组成及其含量(%)

Table 2 The compositions and contents of fat acids in grape skins form different regions (%)

化学简式	中文名	夏黑			
		元谋	宾川	弥勒	玉溪
C16:0	棕榈酸	15.92	18.87	17.65	11.54
C18:0	硬脂酸	4.48	2.60	2.65	3.35
C8:0	辛酸	-	-	1.44	-
C15:0	十五烷酸	0.28	-	-	-
C16:1n-7	棕榈油酸	0.28	-	-	0.16
C18:1n-9	油酸	76.81	58.58	56.34	82.65
C18:2n-9,12	亚油酸	1.67	15.67	16.29	1.21
C18:3n-9,12,15	亚麻酸	-	4.49	4.79	-
C20:1n-11	花生油酸	-	-	-	0.58
不饱和脂肪酸所占比例总和		78.76	78.74	77.42	84.6

### 2.3 云南不同产区夏黑葡萄皮中单糖组成分析

研究认为葡萄中的主要单糖组成为阿拉伯糖、

半乳糖、甘露糖、葡萄糖、鼠李糖、木糖、半乳糖醛酸<sup>[6]</sup>。由表3可知,在云南四个主产区的夏黑葡萄皮中均检出了上述7种单糖。其中葡萄糖、阿拉伯糖、半乳糖、半乳糖醛酸四者含量较高。元谋产区的夏黑果皮中7种单糖的含量均高于宾川产区的7种单糖含量。以上分析可知云南产夏黑葡萄皮中单糖种类较丰富,生长环境对单糖组成及其含量有影响。

表3 不同产区夏黑葡萄皮中单糖组成及其含量

Table 3 The compositions and contents of monosaccharide composition in grape skins form different regions

单糖(mg/g DW)	夏黑			
	元谋	宾川	弥勒	玉溪
葡萄糖	228.23	210.78	140.17	170.89
半乳糖醛酸	4.45	4.09	5.23	4.67
阿拉伯糖	6.09	3.86	6.86	4.62
半乳糖	4.23	3.05	7.69	2.64
甘露糖	2.62	2.25	3.70	2.45
鼠李糖	1.74	1.47	2.14	1.76
木糖	1.16	0.66	3.17	1.35

## 2.4 云南不同产区夏黑葡萄皮中原花青素和总多酚含量及组成分析

如图1所示,云南四个地区的夏黑葡萄皮中原花青素含量和总多酚含量均存在显著性差异。元谋和弥勒产的夏黑葡萄果皮中原花青素含量分别为5.70 mg/g DW和8.09 mg/g DW,显著低于玉溪和宾川。玉溪产的夏黑果皮中原花青素含量最高,达到71.34 mg/g DW。元谋和宾川的夏黑果皮中总多酚含量

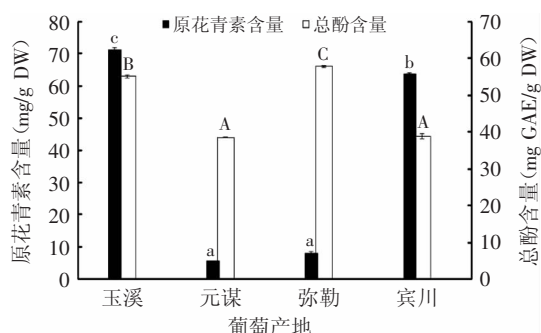


图1 不同地区夏黑葡萄皮中的原花青素含量和多酚含量

Fig.1 The proanthocyanidins and total phenolic contents of grape skins form different regions

注:不同字母代表同一指标不同产地间有显著性差异( $p < 0.05$ )。

表5 不同产区夏黑葡萄皮多酚提取物的抗氧化活性

Table 5 The antioxidant activities of phenol extracts from grape skins form different regions

抗氧化体系	浓度( $\mu\text{g/mL}$ )					
	夏黑				阳性对照	
	元谋	宾川	弥勒	玉溪	V <sub>c</sub>	Trolox
DPPH·清除能力(IC <sub>50</sub> 值)	13.34±0.16 <sup>b</sup>	14.86±0.01 <sup>d</sup>	14.29±0.01 <sup>c</sup>	14.17±0.05 <sup>c</sup>	6.21±0.05 <sup>a</sup>	-
ABTS <sup>+</sup> ·清除能力(IC <sub>50</sub> 值)	10.52±0.15 <sup>b</sup>	9.15±0.18 <sup>a</sup>	10.64±0.09 <sup>b</sup>	9.88±0.05 <sup>a</sup>	-	16.42±0.00 <sup>e</sup>
FRAP还原能力(EC <sub>50</sub> 值)	34.24±0.31 <sup>b</sup>	32.63±0.12 <sup>a</sup>	34.24±0.05 <sup>b</sup>	34.13±0.37 <sup>b</sup>	34.35±0.02 <sup>b</sup>	-

注:同行不同字母代表有显著性差异( $p < 0.05$ )。

最低,分别为38.46 mg GAE/g DW和38.92 mg GAE/g DW,显著低于玉溪和弥勒。弥勒产的夏黑果皮中总酚含量最高,为57.77 mg GAE/g DW。研究表明,葡萄生长环境中的温度、光照、土壤甚至降水等各种生态因素均会对葡萄果皮中花青素、花色苷、酚酸、黄酮等物质的组成及含量有影响<sup>[17]</sup>。

研究表明<sup>[18]</sup>,葡萄果实中的酚酸类大多为咖啡酸、白藜芦醇、儿茶素、原花青素和槲皮素。以常见的酚酸作为标品,进一步测定了云南四个产区夏黑果皮中的多酚组成,由表4可知,云南四个主产区的夏黑葡萄果皮中都能检测出对香豆酸、香草酸、丁香酸、原儿茶酸、芦丁和儿茶素,且芦丁和儿茶素两者含量较高。元谋产的夏黑果皮中总酚含量较低,其所含的酚酸种类也较少,弥勒产的夏黑果皮中总酚含量较高,其所含的酚酸种类也最丰富。

表4 不同产区夏黑葡萄皮中多酚组成及其含量

Table 4 The compositions and contents of phenolics in grape skins form different regions

多酚(mg/g DW)	夏黑			
	元谋	宾川	弥勒	玉溪
芦丁	0.36	0.17	1.00	0.51
儿茶素	0.29	0.24	0.31	0.49
3,4-二甲氧基苯甲酸	-	0.01	-	0.06
阿魏酸	0.04	0.32	0.04	-
鞣花酸	-	3.19	0.20	9.92
绿原酸	0.05	0.04	0.03	0.05
苯甲酸	-	-	-	0.13
槲皮素	-	-	0.06	-
4-羟基苯甲酸	-	0.07	-	0.17
5-磺基水杨酸	0.19	-	0.14	-
丁香酸	0.36	0.01	0.36	0.02
原儿茶酸	0.09	0.20	0.40	0.07
没食子酸	0.05	-	0.01	-
对香豆酸	0.03	0.07	0.04	0.15
香草酸	0.96	0.06	1.40	0.13
白藜芦醇	0.02	-	0.04	-

## 2.5 云南不同产区夏黑葡萄皮多酚提取物的抗氧化活性分析

云南四个产区的夏黑果皮多酚提取物在三个抗氧化能力评价体系中均表现显著的抗氧化活性,如表5所示。对DPPH自由基清除能力,元谋产的夏黑果

皮多酚提取物的活性最高,显著的高于其他三个地区,宾川产的夏黑果皮多酚提取物的活性最差。四个产区夏黑果皮多酚提取物对ABTS·<sup>+</sup>清除能力的IC<sub>50</sub>值在9.15~10.64 μg/mL之间,均显著低于Trolox的16.42 μg/mL,表明四个产区夏黑果皮多酚提取物对ABTS·<sup>+</sup>清除能力显著高于Trolox。在FRAP还原能力测定体系中,宾川产的夏黑果皮多酚提取物表现出最高活性,且显著高于V<sub>C</sub>的还原能力( $p < 0.05$ ),其他三个产区的还原能力与V<sub>C</sub>相当,没有显著性差异。从以上结果可以看出,四个样品的多酚提取物在不同抗氧化评价体系中的抗氧化能力有所差别,这可能与多酚提取物中酚酸组成有关<sup>[19-20]</sup>。

### 3 结论

本文研究结果表明同一葡萄品种,因其产地不同,其果皮的基本组成成分和含量存在差异,这可能是温度、日照、土壤等其生长环境的生态因素影响所致。四个产区的夏黑葡萄果皮中玉溪产的干物质含量和总糖含量最高,可能与其有效积温和日照时长有关。葡萄果皮的脂肪酸因不饱和脂肪酸含量高而具有较好的营养性,而云南四个主产区的夏黑葡萄果皮不饱和脂肪酸含量较高,是一种很好的油脂资源,可以用它来提取富含不饱和脂肪酸的食用油。玉溪产夏黑葡萄皮中的原花青素含量最高;弥勒产的总酚含量最高。四个产区的夏黑葡萄皮中酚酸种类较丰富,且多酚提取物在三个抗氧化能力评价体系中均表现出显著的抗氧化活性,因此,葡萄果皮可以作为天然植物性抗氧化剂来源。

### 参考文献

- [1] 范济民,赵志换,穆瑞娜. 葡萄皮中多酚的提取及其抗氧化活性研究[J]. 化学与生物工程,2010,27(10):59-61.
- [2] Leandra P S, Damila R M, Nilson E S, et al. Phenolic compounds and fatty acids in different parts of *Vitis labrusca* and *V. vinifera* grapes[J]. Food Research International,2011,44:1414-1418.
- [3] Cosimo C, Rosa A M, Francesca I, et al. Antithrombotic activity of 12 table grape varieties. Relationship with polyphenolic profile[J]. Food Chemistry,2013,140:647-653.
- [4] 热区宾川水果之乡[J]. 云南农业,2011(9):29-30.
- [5] 马春花,邵建辉,蔡健林,等. 极具特色的云南葡萄与葡萄酒[J]. 酿酒科技,2011(7):123-125.
- [6] 代小芳. 苹果籽、南瓜籽对团头鲂(*Megalobrama amblycephala*)生长、部分生理机能、鱼体脂肪酸和氨基酸组成的影响[D]. 苏

州:苏州大学,2010.

- [7] 孙丽平,杨美智子,刘蒙蒙,等. 不同生长期花生芽中主要营养成分变化[J]. 食品工业科技,2013,34(2):343-345.
- [8] 李春阳,许时婴,王璋. 从葡萄废弃物中提取分离多酚类生物活性物质[J]. 食品科技,2004(6):88-92.
- [9] 孙丽平,张会林,杨美智子. 云南水晶石榴果皮中多酚组分及抗氧化活性分析[J]. 食品与发酵工业,2012,38(1):120-122.
- [10] Ma Xiao-wei, Wu Hong-xia, Liu Li-qin, et al. Polyphenolic compounds and antioxidant properties in mango fruits[J]. Scientia Horticulturae,2011,129:102-107.
- [11] Oegen M, Reese R N, Tulio J A Z, et al. Modified 2,2-azino-bis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS) method to measure antioxidant capacity of selected small fruits and comparison to ferric reducing antioxidant power (FRAP) and 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) methods[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2006,54(4):1151-1157.
- [12] XU Jin-mi, ZHANG Ming-wei, ZHANG Rui-fen, et al. Correlation between antioxidation and the content of total phenolics and anthocyanin in black soybean accessions [J]. Agricultural Sciences in China,2007,6(2):150-158.
- [13] 陆斌,邵则夏,黄汝昌,等. 云南早熟鲜食葡萄的栽培[J]. 云南林业科技,2000(2):29-32.
- [14] 黄乐,孙系巍,刘昆玉,等. 2012年长沙市气候对葡萄坐果的影响[J]. 中外葡萄与葡萄酒,2013(3):41-42.
- [15] 李淳,李双石,曹奇光,等. 不同品种葡萄皮油的成分分析[J]. 食品研究与开发,2013(15):59-62.
- [16] 程明冬,王忠民,石秀花,等. 葡萄多糖的分离及其单糖组成分析[J]. 食品与药品A,2006,8(5):52-54.
- [17] 王秀芹,陈小波,战吉成,等. 生态因素对酿酒葡萄和葡萄酒品质的影响[J]. 食品科学,2006,27(12):791-797.
- [18] Anastasiadi M, Pratsinis H, Kletsas D, et al. Bioactive non-coloured polyphenols content of green grapes, wines and vinification by-products: evaluation of the antioxidant activities of their extracts[J]. Food Research International,2010,43:805-813.
- [19] Kalt W, Ryan D A J, Duy J C, et al. Interspecific variation in anthocyanins, phenolics and antioxidant capacity among genotypes of high bush and low bush blueberries[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry,2001,49:4761-4767.
- [20] Vern J C, Alaa E A B, Michelle M, et al. Effect of extraction solvent, waste fraction and grape variety on the antimicrobial and antioxidant activities of extracts from wine residue from cool climate[J]. Food Chemistry,2012,134:474-482.

(上接第146页)

- [21] Rao P S, Kalva S, Yerramilli A, et al. Free Radicals and Tissue Damage: Role of Antioxidants[J]. Free Radicals and Antioxidants,2011,1(4):2-7.

- [22] Christodouleas D C, Fotakis C, Papadopoulos K, et al. Evaluation of total reducing power of edible oils[J]. Talanta,2014,130(11):233-240.