全谷物阿魏酸寡聚体组成及其生物活性研究进展

冯芝英[1]，张瑞芬[2]，贾栩超[2]，董丽梅[3*]

（1.广东潮州卫生健康职业学院药学院，广东潮州 521000）（2.广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所，农业农村部功能食品重点实验室，广东省农产品加工重点实验室，广东广州 510610）

（3.广东生态工程职业学院园艺与食品学院，广东广州 510520）

摘要：酚类物质是全谷物发挥健康效应的重要活性组分，除现有报道关注较多的阿魏酸和对香豆酸等单体酚酸外，阿魏酸寡聚体也是一类富集在谷物麸皮中的重要酚类活性成分。与阿魏酸等酚酸单体相比，阿魏酸寡聚体结构更加复杂和特殊，同时具有显著的抗氧化活性、抗菌性、抗病虫害及其他潜在的健康益处。为了更全面地评估全谷物阿魏酸寡聚体在健康领域的价值与应用潜力，该文综述了全谷物阿魏酸寡聚体的组成、含量分布、抗氧化活性以及其在体外结肠酵解方面的研究进展，并对其研究前景进行展望，以期为其在健康领域的深入研究提供指导，为进一步推动全谷物食品产业的发展提供参考。

关键词：全谷物；阿魏酸寡聚体；抗氧化活性；体外结肠酵解

文章编号：1673-9078(2025)12-397-405 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.12.1200

Research Progress on the Composition and Biological Activities of Ferulic Acid Oligomers in Whole Grains

FENG Zhiying[1], ZHANG Ruifen[2], JIA Xuchao[2], DONG Limei[3*]

(1.College of Pharmacy, Guangdong Chaozhou Health Vocational College, Chaozhou 521000, China) (2.Sericultural & Agri-Food Research Institute Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture and Rural Affairs,Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China) (3.College of Horticulture and Food, Guangdong Eco-engineering Polytechnic, Guangzhou 510520, China)

Abstract: Phenolic compounds are important active components of whole grains accounting for their health effects. In addition to the reported existing monomeric phenolic acids such as ferulic acid and *p*-coumaric acid, ferulic acid oilgomers are also a significant class of important phenolic active components enriched in grain bran. Compared with the phenolic acid monomers such as ferulic acid, ferulic acid oligomers are more complex and unique in structure, while possessing significant antioxidant capacity, antibacterial activity, disease- and insect-resisting properties, and other potential health benefits. To assess more comprehensively the value and application potential of whole grain's ferulic acid oligomers in the field of health, this article reviews the research progress on the composition, distribution of content, antioxidant activity, and *in vitro* colonic fermentation of whole grain's ferulic acid

引文格式：

冯芝英,张瑞芬,贾栩超,等.全谷物阿魏酸寡聚体组成及其生物活性研究进展[J].现代食品科技,2025,41(12):397-405.

FENG Zhiying, ZHANG Ruifen, JIA Xuchao, et al. Research progress on the composition and biological activities of ferulic acid oligomers in whole grains [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(12): 397-405.

收稿日期：2024-08-15；修回日期：2024-10-16；接受日期：2024-10-22

基金项目：广东省普通高校青年创新人才类项目（2023KQNCX273）；深圳市科技计划项目（KCXFZ20230731100704006）；广东特支计划项目（2019BT02N112）；广东生态工程职业学院 2022 年质量工程项目“食品智能加工与质量控制教学创新团队”（2022zlgc-xj-jsjx02）

作者简介：冯芝英（1994-），女，硕士研究生，研究方向：天然活性物质，E-mail：fzyzoey@163.com

通讯作者：董丽梅（1990-），女，博士，副教授，研究方向：天然活性物质开发与利用，E-mail：dlm0728@163.com

oligomers. The prospects of their research are also proposed to provide guidance for in-depth research in the field of health and offer a reference for further promotion of the development of whole grain food industry.

Key words: whole grains; ferulic acid polymers; antioxidant activity; *in vitro* colonic fermentation

全谷物是指完整的、碾碎的、破碎或压成片状的谷物颖果，其胚乳、胚芽和种皮等组织部位的构成比例与完整颖果基本一致[1]。全谷物种类繁多，常见的全谷物主要包括稻米、小麦、玉米、高粱、谷子、燕麦、大麦、荞麦等，其结构具有一定的相似性，主要由胚乳，麸皮（种皮、果皮和糊粉层）和胚芽三部分组成[1]。流行病学研究表明，全谷物食品具有预防慢性病如2型糖尿病、冠心病和肠癌、代谢综合症等功效[2,3]，其中，酚类物质是全谷物中重要的非营养素活性成分，在全谷物的促进人体健康功效中发挥了重要作用。目前已报道的全谷物酚类物质主要具有抗氧化[4]、抑菌[5]及降血糖[6]等功效。

近年来全谷物酚类的存在形式和化学结构逐渐得到解析，谷物中有大量的酚类物质与其糠麸层膳食纤维共价结合，这是谷物与其他来源酚类物质的重要区别之一。除了单体酚酸外，在木质化过程中还形成了与细胞壁交联的阿魏酸二聚体（DFAs）[7]及阿魏酸三聚体（TriFAs）甚至寡聚体。阿魏酸寡聚体与多糖或蛋白质连接形成细胞壁的骨架结构，使得细胞壁韧性增强，木质化加剧[8]。目前全谷物游离酚和结合酚报道的主要以阿魏酸、对香豆酸、香草酸、丁香酸和咖啡酸等酚酸为主[9]，少部分研究也报道了阿魏酸的寡聚体（二聚、三聚，以及四聚体）。DFAs主要通过C-C键或C-O-C键以线性形式连接，而少数以芳基四氢萘形式或苯并呋喃形式连接。至今发现的阿魏酸二聚体主要有：8-8-、8-5-、5-5-、8-*O*-4-和4-*O*-5-等结构类型[10,11]。除酚酸二聚体外，还会产生酚酸三聚体甚至寡聚体，主要有8-*O*-4/8-5-、8-*O*-4/8-*O*-4-、5-5/8-*O*-4-、8-8/8-*O*-4-以及8-5/5-5-等连接方式[12-14]。阿魏酸寡聚体由于其独特的共轭结构和多酚羟基取代，这些寡聚体显示出对人体健康的许多有益功效。据目前文献报道，阿魏酸寡聚体主要具有抑制自由基功能、抗菌效果以及防止低密度脂蛋白（LDL）氧化[15,16]的功能。

酚类物质只有被机体吸收利用了才能发挥其生物活性，化学结构和存在形式的不同都会影响其吸收代谢动力学，进而影响其活性发挥。游离态酚类物质在胃肠消化的过程中即可从食物基质中被释放出来，成为生物可及性多酚能够被吸收代谢；而阿魏酸寡聚体由于主要以结合态存在，必须先被酯酶或糖苷酶降解，释放出小分子酚类成分后才能透过肠粘膜被吸收[17]。而人体内酯酶主要存在于小肠粘膜上皮细胞，但这类酯酶的作用在于分解与酚类物质结合的单糖或寡糖，对于与谷物膳食纤维等不能消化的与大分子结合的酚类物质的水解释放作用极为有限，需进一步在结肠内微生物进行代谢转化[18,19]。肠道微生物群被定义为一种生物反应器，它具有强大的代谢功能。全谷物中的阿魏酸寡聚体在肠道微生物分泌的纤维素酶、酯酶等的作用下从其共价结合的大分子中释放出来，进一步被微生物代谢和利用[20]。本文综述了全谷物中酚酸寡聚体的组成、含量分布、抗氧化活性及体外结肠酵解的最新研究进展，为全谷物酚酸寡聚体的进一步研究和开发提供理论参考、为全谷物食品的开发利用提供科学依据。

1 全谷物酚酸寡聚体的组成及含量分布

1.1 全谷物中酚酸寡聚体的化学结构

全谷物中的阿魏酸寡聚体主要以二聚体为主，三聚体和更高聚合度的寡聚体相对较少。阿魏酸二聚体通常与多糖或蛋白质连接形成细胞壁的骨架结构。阿魏酸的二聚体有很多连接方式，不同连接方式的二聚体性质也不尽相同。5-5′阿魏酸二聚体是首次在小麦中鉴定到的酚酸二聚体[21]。至今报道的阿魏酸二聚体化合物已有15个，如图1所示。阿魏酸二聚体主要有5种连接方式，包括8-8′、8-5′、5-5′三种碳碳键连接方式和8-*O*-4′、4-*O*-5′两种碳氧碳连接方式。在阿魏酸聚合过程中还会发生环合、裂环、脱羧等化学反应，形成四氢呋喃环或者裂环产物，这些反应特征也被用于二聚体的命名以区分不同的化学结构，环合（cycle）用小写字母c表示，裂环（open）用小写字母o表示，脱羧（Decarboxylation）用大写字母DC表示，四氢呋喃结构（Tetrahydrofuran）用大写字母THF表示。图1中，其中化合物1-2为环合二聚体、化合物3-8为裂环二聚体、化合物9-12为环合四氢呋喃结构，化合物13为环合裂环后脱羧二聚体。谷物中除了发现阿魏酸二聚体，还发现了芥子酸二聚体，前人研究在玉米谷物麸皮和糙米中都检测到了芥子酸二聚体（DSA）的存在，结构类型包括8-8′-c和8-8′-o两种形式，主要以环状结构的索马榆脂二酸（8-8′-c）形式存在，而开环的结构（8-8′-o）目前仅在小麦膳食纤维中检测到[22-24]。

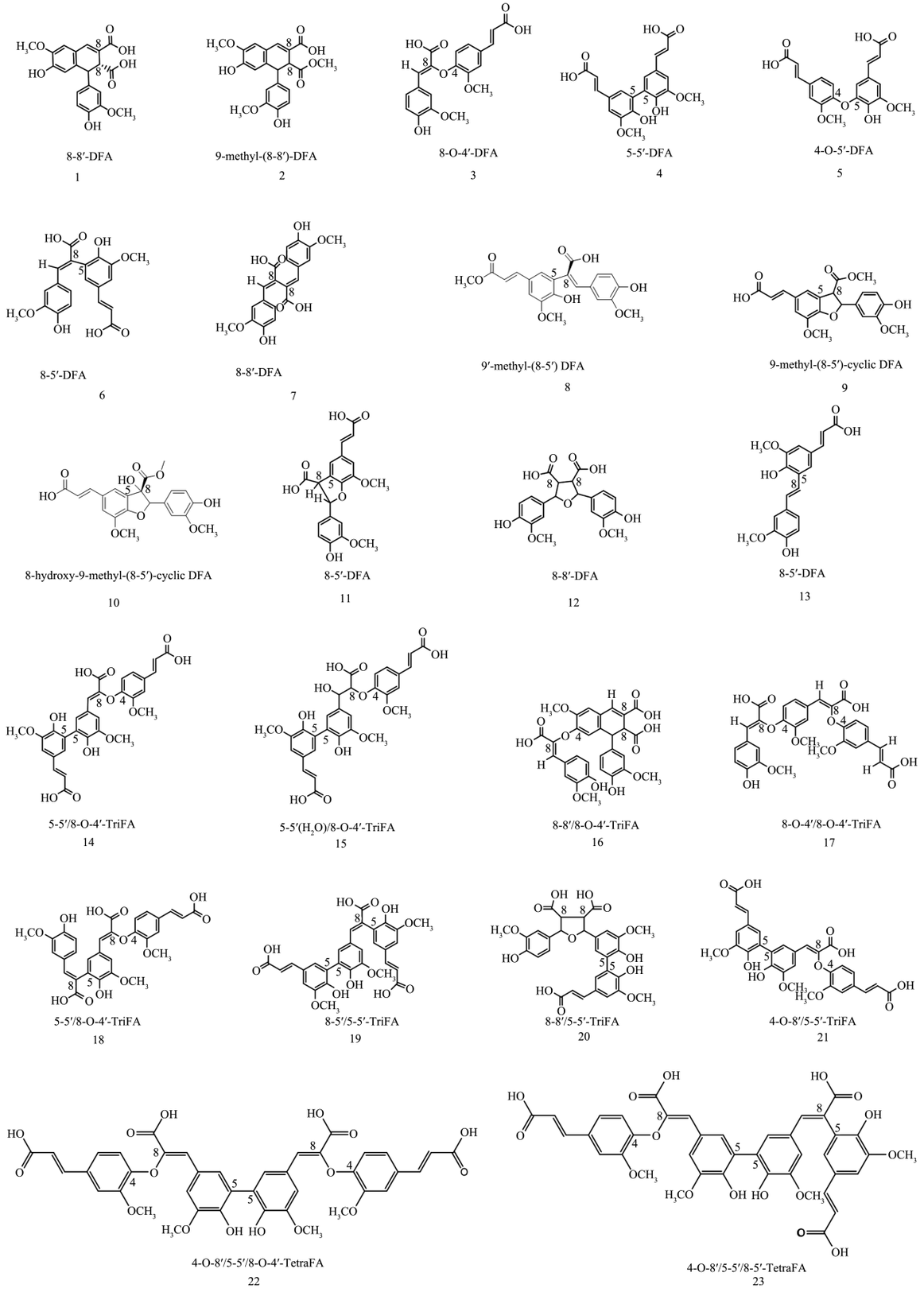

图 1 谷物中已鉴定的阿魏酸寡聚体的化学结构

Fig.1 Chemical structures of identified ferulic acid polymers in cereals

在酚酸通过自由基偶合形成寡聚体过程中，还会产生三聚体甚至寡聚体，第一个阿魏酸三聚体发现于玉米麸皮中，于 2003 年被两个研究团队同时鉴定为 4-*O*-8/5-5-TriFA[22,25]。此后，在玉米麸皮不溶性纤维中系统鉴定出七种 TriFAs 以及两种阿魏酸四聚体（TetraFAs）[12]。至今在谷物中发现的阿魏酸三聚体主要有 8 个（化合物 14-21），其主要成键形式有 8-*O*-4/8-5-*O*-、8-*O*-4/8-*O*-4-、5-5/8-*O*-4-、8-8-/8-*O*-4-、8-5-*O*-/5-5- 以及 4-*O*-8/5-5-。阿魏酸四聚体报道数目更加稀少，目前鉴定的两种阿魏酸四聚体形式分别为 4-*O*-8/5-5/8-*O*-4-（22） 和 4-*O*-8/5-5/8-5-（23）[12]。 图 1 总结了目前全谷物中酚酸寡聚体的化学结构。

1.2 全谷物酚酸寡聚体的含量及分布

不同种类全谷物检测到的阿魏酸二聚体 / 三聚体种类很相似，基本结构包括 8-8′、8-5′、5-5′、8-*O*-4′ 等连接方式，4-*O*-5′ 连接形式目前只在糙米、黑麦、大麦、小麦和玉米中检测到，含量也较其它二聚体低，尤其在黑麦和大麦中虽被检测到，但含量太低无法进行定量。而芥子酸二聚体种类较少，目前仅在糙米和玉米中检测到，且结构连接方式仅为 8-8′。此外，9-methyl-(8-5′)-cyclic DFA、8-hydroxy-9-methyl-(8-5′)-cyclic DFA、9′-methyl-(8-5′) DFA 和 9-methyl-(8-8′)-cyclic DFA 这四种阿魏酸二聚体仅首次在糙米中鉴定到。对于三聚体来说，在所列举的谷物中仅高粱未被检测到阿魏酸三聚体，三聚体连接方式主要为 8-5′/5-5′、5-5′/8-*O*-4′、8-8′/8-*O*-4′、8-5′/8-*O*-4′ 和 8-*O*-4′/8-*O*-4′，而 4-*O*-8′/5-5′ 连接方式仅存在于糙米和玉米中。此外，阿魏酸四聚体比较少见，仅在玉米麸皮中被检测到，目前对这两种四聚体也未进行定量。值得注意的是，荞麦、小米和高粱中检测到的阿魏酸二聚体相较于其他谷类种类较少，均未检测到三聚体或四聚体。

研究表明全谷物结合态酚类物质中阿魏酸的含量最高，高达 900~1 170 μg/g DW，而酚酸二聚体主要为阿魏酸二聚体，各项研究表明阿魏酸二聚体含量不及阿魏酸（不同谷类酚酸二聚体含量见表 1）。如 Andreasen 等[26]对 17 种黑麦（*Secale cereale* L.）的单体酚酸及 DFAs 含量进行测定，结果表明含量最丰富的 8-*O*-4′ DFA 其质量浓度仅为 130~200 μg/g DW；本课题组先前也通过对米糠的酚酸含量测定，阿魏酸在米糠中的含量为 688.16 μg/g DW，而在该实验所测得的二聚体中，8-5′ DFA 含量最高，仅为 92.98 μg/g DW。不同种类全谷物间阿魏酸二聚体 / 三聚体含量差异较大。早期发现不同谷物中阿魏酸二聚体含量最高的为 8-*O*-4′ DFA。如研究发现，商业野生稻结合态酚类物质中阿魏酸二聚体中 8-*O*-4′ DFA 含量最高，高达 34 μg/g[27]。Guo 等[28]研究发现黄玉米中 8-*O*-4′ DFA 含量均达到了最高，为 140.61 μg/g。Gong 等[29]也报道 8-*O*-4′ DFA（6.45~45.16 μg/g）是糙米中所有阿魏酸二聚体中含量最高的。然而，随着对谷物阿魏酸二聚体结构的进一步鉴定及相关定量方法的普及发现不同谷物富含的 DFAs 种类并不完全一样。如 Guo 等[28]、Zhang 等[30]报道了白米、黑米中含量最为丰富的是 8-5′ 苯并呋喃 DFA（7.45~20.84 μg/g）。Bily 等[31] 对玉米、小麦和高粱的测定结果显示 5-5′ DFA 含量最高，分别为 50、98、41 μg/g。Bunzel 等[32] 对 9 种谷物不溶性膳食纤维进行测定，结果显示所有谷物中 8-5′ DFA 含量均最高。阿魏酸三聚体小麦中主要以 5-5′/8-*O*-4′ 和 8-*O*-4′/8-*O*-4′ TriFA 为主，大麦和燕麦以 8-*O*-4′/8-*O*-4′ TriFA 为主，荞麦主要含 8-*O*-4′/8-*O*-4′ TriFA。

同种类全谷类不同部位其含量也存在明显差异，如本课题组先前对糙米、精米及米糠三个部位的酚类物质含量研究发现而糙米 8-5′ DFA 含量为 35.27 μg/g，其中糠层含量最高，高达 92.98 μg/g，精米仅为 16.73 μg/g[24]。也有研究表明整个黑麦籽粒中 DFAs 的总含量为每克干物质约 300~400 μg，且麸皮组分中的含量比胚乳中的含量高 10~20 倍[26]。此外，同种类全谷物不同品种间含量差异亦较大。Andreasen 等[26]对 17 种黑麦的阿魏酸二聚体含量进行测定，结果表明对于所有二聚体，品种间和收获年份之间存在显著差异（$P<0.05$）。Zhang 等[30]对 5 种品种浅紫米和 6 种品种黑米的结合态酚提取物进行测定，结果表明白色样品中三种酚酸（阿魏酸、对香豆酸和异阿魏酸）的总含量显著高于浅紫色和黑色稻米（$P<0.05$）。

谷物结合态酚类物质提取方式不同也会直接影响阿魏酸二聚体的含量。通常结合态酚酸通过使用不同浓度的氢氧化钠来提取，这可以打破酚酸与可溶性成分或不可溶性细胞壁之间的化学键[9,30]。如 Renger 等[7]对大麦、玉米、燕麦、大米、黑麦、小米和小麦采用浓度不同的碱（1 mol/L NaOH、4 mol/L NaOH）水解提取结合态酚，采用相同的定量方法结果显示所检测到的 DFAs 含量均为 4 mol/L NaOH ＞1 mol/L NaOH，这表明采用浓度大的 NaOH 能把结合在细胞壁上的阿魏酸二聚体更好地释放出来。目前没有关于酸水解和酶水解等提取方式对阿魏酸寡聚体提取率影响的研究。但根据先前对结合态酚类物质的研究可以推测，碱提取比酸提取效率更高，因此寡聚体可能也是碱提取效率更高。

表 1 全谷物结合态酚类物质主要的酚酸寡聚体及其含量

Table 1 The main phenolic acid polymers of whole grain bound phenols and their content

谷物种类	主要二聚体及三聚体（μg/g DW）	参考文献
糙米	8-5′ DFA（32~91）、8-*O*-4′ DFA（10~41）、5-5′ DFA（6.94~36）、8-5′ 苯并呋喃 DFA（6.67~18.14）、8-8′ DFA（6.68~15.34）、4-*O*-5′ DFA（16.12）、9-methyl-(8-5′)-cyclic DFA（0.04~23.75）、8-hydroxy-9-methyl-(8-5′)-cyclic DFA（0.12~12.69）、9′-methyl-(8-5′) DFA（0.04~2.78）、8-5′ DC DFA（4.06~23.86）、9-methyl-(8-8′)-cyclic DFA（0.02~3.13）、8-8′ DSA（3.02~24.46）、5-5′/8-*O*-4′ TriFA（0.28~6.57）、4-*O*-8′/5-5′ TriFA（D）	[24,27,29-33]
燕麦	8-5′ DFA（17.14~84）、8-*O*-4′ DFA（27.80~107）、5-5′ DFA（8.52~132）、8-8′ DFA（29~47）、8-5′ 苯并呋喃 DFA（103.3）、8-8’ 苯并呋喃 DFA（66.01）、5-5′/8-*O*-4′ TriFA（5.98）、8-*O*-4′/8-*O*-4′ TriFA（6.9）、8-8′/8-*O*-4′ TriFA（3.22）、8-5′ /8-*O*-4′ TriFA（3.22）、8-5′/5-5′ TriFA（3.68）	[7,28,32,34]
黑麦	8-5′ DFA（25~117）、8-*O*-4′ DFA（135~200）、5-5’ DFA（36~123）、8-5′ 苯并呋喃 DFA（68~102）、8-8′ 苯并呋喃 DFA（D）、4-*O*-5′ DFA（D）、5-5′/8-*O*-4′ TriFA（8.64）、8-*O*-4′/8-*O*-4′ TriFA（6.48）、8-8′/8-*O*-4′ TriFA（3.24）、8-5′/8-*O*-4′ TriFA（4.05）、8-5′/5-5′ TriFA（4.86）	[7,26,32,34]
大麦	8-5′ DFA（10.6~135）、8-*O*-4′ DFA（46.55~163）、5-5′ DFA（26.4~114）、8-8′ DFA（25~71）、8-5′ 苯并呋喃 DFA（24.2~33.4）、8-8′ 苯并呋喃 DFA（76.36）、4-*O*-5′ DFA（D）、5-5′/8-*O*-4′ TriFA（6.48）、8-*O*-4′/8-*O*-4′ TriFA（6.96）、8-8′/8-*O*-4′ TriFA（3.6）、8-5′/8-*O*-4′ TriFA（3.6）、8-5′/5-5′ TriFA（3.36）	[28,32,34-36]
小麦	8-5′ DFA（38~146）、8-*O*-4′ DFA（11.52~182）、5-5′ DFA（27.9~205）、8-8′ DFA（10~127）、8-5′ 苯并呋喃 DFA（15~19）、8-8′ 苯并呋喃 DFA（126.42）、4-*O*-5′ DFA（11.86）、5-5′/8-*O*-4′ TriFA（7.25）、8-*O*-4′/8-*O*-4′ TriFA（7.25）、8-8′/8-*O*-4′ TriFA（3.0）、8-5′ /8-*O*-4′ TriFA（3.75）、8-5′/5-5′ TriFA（3.75）	[28,31,32,34,37,38]
玉米	8-8′ DFA（45.67~94.6）、8-*O*-4′ DFA（49~255）、8-8′ 苯并呋喃 DFA（37.79）、5-5′ DFA（65~239）、8-5′ 苯并呋喃 DFA（11~22）、4-*O*-5′ DFA（28.38）、8-8′ DSA（D）、5-5′/8-*O*-4′ TriFA（14.62）、8-*O*-4′/8-*O*-4′ TriFA（8.17）、8-8′/8-*O*-4′ TriFA（6.88）、8-5′ /8-*O*-4′ TriFA（6.02）、8-5′/5-5′ TriFA（7.74）、4-*O*-8′/5-5′ TriFA（D）、4-*O*-8′/5-5′/8-*O*-4′ TetraFA（D）、4-*O*-8′/5-5′/8-5′ TetraFA（D）	[22,25,28,31,34,39-41]
荞麦	8-5′ DFA（45）、8-8′ DFA（4）、8-8′ 苯并呋喃 DFA（0.5）、5-5′ DFA（D）、8-*O*-4′ DFA（0.5）、8-5′/8-*O*-4′ TriFA（0.09）、5-5′/8-*O*-4′ TriFA（0.19）、8-*O*-4′/8-*O*-4′ TriFA（0.73）	[34]
小米	8-5′ DFA（44~393）、8-8′ DFA（182~332）、5-5′ DFA（192~281）、8-*O*-4′ DFA（163~374）	[7,32]
高粱	8-5′ DFA（39~57）、8-*O*-4′ DFA（25~60）、5-5′ DFA（64~98）和 8-5′ 苯并呋喃 DFA（15~4）	[31,42]

注：D 表示检测到但低于测定值。

2 全谷物阿魏酸寡聚体的生物活性

阿魏酸作为一种天然酚类化合物具有多种生理功能，如：抗氧化性、抗菌性、消炎、降血脂、抗血栓以及抗癌的潜力等[43]，且早已被证实了其药用价值，如：降血脂、利尿、消炎、保护神经细胞等功效[44]，在制药和食品工业中具有潜在的应用。相对而言，关于阿魏酸寡聚体的活性研究相对滞后。部分学者探讨了阿魏酸二聚体在玉米抗病虫害中的防御作用，如欧洲、地中海和热带玉米螟虫和玉米象鼻虫等贮藏害虫的防治作用[45]。Ramputh[46]研究了玉米寄主植物对西南玉米螟和甘蔗螟的抗性与植物细胞壁中结合酚类物质的关系，结果发现阿魏酸二聚体与组织韧性显着相关，DFAs 与两种昆虫的叶片取食损伤呈显著负相关。也有研究对玉米对赤霉素和秸秆腐病等真菌病害的遗传抗性进行研究，结果表明阿魏酸二聚体对昆虫和真菌均有一定的抗性，Bily 等[47]也测定了一些不同基因型玉米的果皮和糊粉组织中阿魏酸二聚体的浓度，结果显示总 DFAs 含量与穗腐病严重程度呈显著负相关，与麦角甾醇（真菌在感染植物组织中生物量的指标）呈更强的负相关。

目前对全谷物中阿魏酸二聚体的活性研究绝大部分集中在抗氧化活性。贾媛[48]测定了 11 种植物中存在的 DFAs 和 8 种人工合成的 DFAs 的抗氧化性能，结果表明所测定的所有 DFAs 在清除自由基的能力上均优于标准参照物 Trolox，其中 8-8′-lactone DC 与 8-5′ DC DFA 表现出最佳的抗氧化活性。这些研究表明绝大多数 DFAs 的抗氧化性比阿魏酸单体的抗氧化性更强。本课题组先前也采用氧自由基吸收能力（ORAC）、过氧自由基清除能力（PSC）及细胞抗氧化活性（CAA）等三种方法分析了从糙米中分离得到的 DFAs 的抗氧化活性，结果表明 ORAC 抗氧化活性最强的为 8-*O*-4′ DFA，索马榆脂二酸的 PSC 过氧自由基清除能力最强，8-5′ DC DFA 的 CAA 抗氧化活性最

强[24]。尽管这些研究使用相同的抗氧化活性检测方法，但有些报道的 DFAs 的抗氧化活性数据却存在较大的差异，这可能是由于样品的来源不同（杂质的种类及含量的差异等因素）造成的；且由于不同抗氧化活性检测方法所涉及的机制不同，因此不能仅用单一的方法来评价化合物的抗氧化活性。此外，酚羟基、提供电子的甲氧基和稳定的共轭瞬时结构决定了阿魏酸二聚体的抗氧化活性[48]。酚类化合物的抗氧化活性主要与其结构中的酚羟基有关，这些酚羟基是发挥抗氧化作用的关键功能基团。尽管重要，但它仍然不是分子抗氧化性能的直接决定性因素。如仅含一个酚羟基和一个共轭结构的 8-*O*-4′ DFA 的 ORAC 值高于含两个酚羟基共轭结构的 8-5′ DFA、8-5′ DC DFA、5-5′ DFA 和 8-8′ DFA，这很可能是由于共轭侧链上的芳氧基取代基是抗氧化活性的重要贡献者。此外，阿魏酸二聚体的连接类型会影响其抗氧化活性，这可能是由具有不同连接类型的二聚体产生的瞬时自由基的不同稳定性引起的，如 5-5′ DFA、8-8′ DFA 和 8-5′ DFA 均为碳碳键连接的二聚体，表现出了不同的 ORAC 活性。相同位点碳碳连接方式的二聚体的抗氧化大小比较结果表明对酚羟基的共轭结构可以降低苯酚的氧化还原电势，从而获得更好的抗氧化活性，如 8-8′-o DFA＞8-8′-c DFA ＞8-8′-THF DFA；8-5′ DC DFA ＞8-5′-o DFA ＞8-5′-c DFA[24,49]。

保护低密度脂蛋白（LDL）免受氧化的膳食抗氧化剂可能有助于预防动脉粥样硬化和冠心病。相关研究结果也表明阿魏酸二聚体抗氧化活性比单体酚酸更好。如 Andreasen 等[16]通过体外人体低密度脂蛋白氧化实验对黑麦麸中分离得到的 DFAs 进行研究，结果显示 8-*O*-4′ DFA 是一种略优于阿魏酸和对香豆酸的抗氧化剂，8-5′ DFA 和 8-5′ 苯并呋喃 DFA 的抗氧化活性与阿魏酸相当，均能抑制 LDL 的氧化。Funk 等[39]通过对小麦麸分离得到的 8-*O*-4′ DFA 进行 TEAC 及抑制脂质过氧化作用等两种抗氧化活性测定，结果显示 8-*O*-4′ DFA 的 TEAC 值为 2.9±0.2，对比阿魏酸（TEAC:1.96）来说是更好的抗氧化剂；同样 8-*O*-4′ DFA（IC_{50}=15.0 μmol/L）比阿魏酸（IC_{50}=26.6 μmol/L）能更有效地抑制脂质过氧化。Neudorffer 等[50]在铜依赖的人低密度脂蛋白体外氧化过程中，环型 8-8′ DFA 主要发挥铜螯合剂的作用，而相关的非环型 8-8′ DFA 主要发挥自由基清除剂的作用。流行病学研究表明，全谷物具有预防慢性病如 2 型糖尿病、冠心病和肠癌等功效[51,52]。尽管这些功效的内在机制目前尚不完全清楚，但都可能与全谷物的抗氧化活性密切相关[52-54]，由此推测阿魏酸寡聚体也可能通过抗氧化作用发挥其健康效应。

阿魏酸的抗菌活性在食品行业具有良好的前景，具有代替化学合成防腐剂的潜力[55]。目前研究也发现天然产物阿魏酸二聚体具备极大的潜力取代有机合成的抗菌剂。Piotrowski 等[5]研究了玉米秸秆水解液中九种 DFAs 对真菌酵母的抑制作用及机理，结果表明 8-5 DC DFA 和 8-5-c DFA 可以抑制酿酒酵母的生长，且 8-5 DC DFA 对酵母的 IC_{50} 为 111 μg/mL（324 μmol/L），与广泛使用的杀菌 *picoxystrobin*（IC_{50} 308 μmol/L）和多氧菌素 D（IC_{50} 340 μmol/L）相差不大；研究也发现 8-5 DC DFA 能够作用于细胞壁，抑制 *β*-1,3-glucan 的合成从而抑制植物致病性真菌 *S. sclerotiorum* 的生长。何莹[56]采用顶空色谱法评价了十几种常见阿魏酸二聚体对革兰氏阴性细菌、革兰氏阳性细菌和真菌的抑制作用，研究结果显示二聚体对细菌的抑制效果优于对真菌的抑制效果，具有共轭苯环结构的二聚体对细菌或真菌都具有一定的抗菌性，其中化合物 8-8′ DC DFA 和 8-*O*-4′ DFA 的抗菌活性较强，而大部分环状阿魏酸二聚体的抗菌性较差，如 8-8′-c DFA、8-8′ dilactone DFA。这表明双键和苯环的共轭结构对化合物的抗菌性有显著影响，具有共轭结构的二聚体表现出较强的抗菌活性。此外，羧基也会影响阿魏酸二聚体的抑菌作用，羧基可以增强化合物的亲水性，促进其与微生物细胞接触，但过多的羧基也可能会降低二聚体的抗菌性，当二聚体连接结构相同时，去羧化的化合物（如 8-8′ DC DFA 和 8-5′ DC DFA）比未去羧化的化合物（如 8-8′-o DFA 和 8-5′-o DFA）具有更强的抗菌性[56]。阿魏酸寡聚体的生物活性研究主要集中在阿魏酸二聚体，对三聚体及寡聚体暂未有相关研究。

3 全谷物阿魏酸寡聚体的酵解代谢特征

全谷物中酚类物质主要以结合态形式与膳食纤维以酯键共价结合，必须先被酯酶或糖苷酶降解，释放出小分子酚类成分后才能透过肠粘膜被吸收[17]。人体内酯酶主要存在于小肠粘膜上皮细胞，但这类酯酶的作用在于分解与酚类物质结合的单糖或寡糖，对于与谷物膳食纤维等不能消化的与大分子结合的阿魏酸二聚体的水解释放作用极为有限。如 Kroon 等[57]用两种阿魏酸酯酶（CinnAE 和 CEH）水解甜菜中的阿魏酸二聚体，结果显示这两种酯酶并不能从植物细胞壁中释放 DFAs。Micard 等[58]采用几种市售果胶酶制剂（含有阿魏酸酯酶）对甜菜中阿魏酸二聚体进行水解，结果也均未检测到 DFAs 的释放。而有研究通过微生物接种进行固态或半固态发酵处理米糠或麦麸，结果显示可以显著增加其游离态酚类物质的含量，这表明

微生物能有效促进结合态酚类物质从细胞壁中的释放[59,60]。大肠中酯酶主要来源于结肠中的肠道微生物，Andreasen 等[61]的研究表明人类粪便提取物比小肠粘膜提取物表现出更高的酯酶活性。因此，结肠是最有可能释放酚酸寡聚体的部位，与细胞壁结合的酚酸寡聚体大部分需进入结肠发酵，在肠道微生物的作用下释放出来，才能被进一步代谢和利用。

在明确 DFA 在结肠部分发生酵解代谢的基础上，研究人员进一步采用单体物质探究 DFA 的酵解规律。但阿魏酸二聚体种类多样，且缺乏商业化标准品，被肠道细菌分解和进一步代谢的相关研究非常有限。Braune 等[62]从玉米麸皮中制备出 8-*O*-4′ 和 5-5′ DFA 并将两者进行体外结肠酵解，8-*O*-4′ DFA 先裂解为阿魏酸单体，再转化为 3,4-二羟苯基丙酸、3,4-二羟苯基乙酸、3-苯基丙酸和苯甲酸；而 5-5′ DFA 并未降解成单体，仅发生去甲基化和侧链的氢化。同样，Russel 等[63]也发现 5-5′ DFA 在结肠酵解过程中未裂解形成单体，二聚体未发生进一步的去甲基化和去羟化反应。冯芝英[64]将糙米中分离得到的两种 DFAs（8-8′ DFA 和 9-methyl-(8-8′)-cyclic DFA）进行体外结肠酵解，结果表明 8-8′ DFA 不能被肠道微生物降解，而 9-methyl-(8-8′)-cyclic DFA 能够在微生物的作用下被水解释放，主要涉及的反应为脱氢、脱羟基、脱羧、去甲基化和氧化等，这两种二聚体的代谢差异可能是由于微生物对 DFAs 的作用位点不同。Schendel 等[8]对合成的 8-5′ DFA（苯并呋喃和开环式）的代谢产物进行了初步的研究，发现其主要发生丙烯侧链氢化、O-脱甲基和还原开环等反应。由此可知阿魏酸二聚体的体外结肠代谢转化受其连接方式的影响，这可能影响其生物利用度以及在肠道的生物活性。由于体外模拟与肠道内微生物的实际生长环境差异较大，肠道食物残渣与微生物通过一个缓慢的互作过程对微生物的结构造成的影响难以在短暂的体外模拟酵解过程中体现，因此不同研究得到的代谢产物存在较大差异，因此需要通过动物体内实验进一步研究全谷物酚酸二聚体 / 三聚体的代谢转化情况及其对微生物的影响。此外，目前对阿魏酸二聚体的体外结肠酵解研究主要集中在对代谢产物的结构鉴定及代谢途径的确定方面，而代谢过程中相关的酶及可能起作用的相关微生物均未被报道，后续的研究可进一步分析 DFAs 在体外结肠酵解过程中对微生物或酶的影响，以确认这些体外结果的生理相关性。

4 存在问题及展望

近些年来，全谷物食品逐渐成为关注营养健康问题的消费者所关心和追逐的对象。研究者普遍认为存在于谷物麸皮中大量的结合态酚类物质是全谷物发挥改善健康作用的重要功效成分。阿魏酸二聚体 / 三聚体是其中的一大酚类成分，研究阐明全谷物中阿魏酸二聚体 / 三聚体的组成、含量、抗氧化活性及其消化吸收和代谢规律释，有助于提高全谷物的利用价值，并为其在食品工业和医药领域的应用提供更加科学的依据。但目前仍存在着一些问题：（1）全谷物中阿魏酸二聚体的生物活性研究目前主要集中在抗氧化活性上，其对于全谷物糖脂代谢调节、冠心病、肠癌及代谢综合症等健康效应的发挥作用仍然未知，后续应该对全谷物中的酚酸二聚体 / 三聚体进行更加全面的生物活性评价。（2）虽然已知全谷物阿魏酸二聚体在体内的主要代谢部位是结肠，但因其组成种类比较复杂，连接方式多种多样，各类 DFAs/TriFAs 其代谢机制包括 DFAs/TriFAs 的释放、代谢物的生成及鉴定、代谢物的功效、与肠道菌群的相互作用等目前研究较为缺乏，尚不清楚。（3）一方面由于体外模拟与肠道内微生物的实际生长环境存在明显差异，体外结肠酵解过程中导致培养过程中微生物的构成谱与体内微生物的结构会存在一定的差异；同时，肠道食物残渣与微生物通过一个缓慢的互作过程能够对微生物的结构造成影响，而这一过程难以在短暂的体外模拟酵解过程中体现，因此全谷物酚酸二聚体 / 三聚体的代谢转化及其对微生物的影响有待通过动物体内实验进一步研究。

参考文献

[1] KAMP J W, POUTANEN K, SEAL C J, et al. The healthgrain definition of ‘whole grain’ [J]. Food & Nutrition Research, 2014, 58: 22100.

[2] CĂLINOIU L F, VODNAR D C. Whole grains and phenolic acids: a review on bioactivity, functionality, health benefits and bioavailability [J]. Nutrients, 2018, 10(11): 10111615.

[3] REYNOLDS A, MANN J, CUMMINGS J, et al. Carbohydrate quality and human health: a series of systematic reviews and meta-analyses [J]. The Lancet, 2019, 393(10170): 434-445.

[4] WARIN S, TEWIN T, ATITTAYA R. Antioxidant effects of anthocyanins-rich extract from black sticky rice on human erythrocytes and mononuclear leukocytes [J]. African Journal of Biotechnology, 2010, 9(48): 8222-8229.

[5] PIOTROWSKI J S, OKADA H, LU F, et al. Plant-derived antifungal agent poacic acid targets *β*-1,3-glucan [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015, 112(12): e1490.

[6] PANI G, SCHERM B, AZARA E, et al. Natural and natural-like phenolic inhibitors of type B trichothecene *in vitro* production by the wheat (*Triticum* sp.) Pathogen *Fusarium culmorum* [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(22): 4969-4978.

[7] RENGER A, STEINHART H. Ferulic acid dehydrodimers as structural

elements in cereal dietary fibre [J]. European Food Research and Technology, 2000, 211: 422-428.

[8] SCHENDEL R R, KARRER C, BUNZEL D, et al. Structural transformation of 8-5-coupled dehydrodiferulates by human intestinal microbiota [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(36): 7975-7985.

[9] SHAO Y, BAO J. Polyphenols in whole rice grain: genetic diversity and health benefits [J]. Food Chemistry, 2015, 180: 86-97.

[10] RALPH J,QUIDEAU S P, GRABBER J H, et al. Identification and synthesis of new ferulic acid dehydrodimers present in grass cell walls [J]. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, 1994, 23: 3485-3498.

[11] LU F, WEI L, AZARPIRA A, et al. Rapid syntheses of dehydrodiferulates via biomimetic radical coupling reactions of ethyl ferulate [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(34): 8272-8277.

[12] BARBEROUSSE H, ROISEUX O, ROBERT C, et al. Analytical methodologies for quantification of ferulic acid and its oligomers [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2008, 88(9): 1494-1511.

[13] BUNZEL M. Chemistry and occurrence of hydroxycinnamate oligomers [J]. Phytochemistry Reviews, 2009, 9(1): 47-64.

[14] DOBBERSTEIN D, BUNZEL M. Identification of ferulate oligomers from corn stover [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 90(11): 1802-1810.

[15] TEISSEDRE P L, FRANKEL E N, WATERHOUSE A L,et al. Inhibition of *in vitro* human LDL oxidation by phenolic antioxidants from grapes and wines [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1996, 70: 55-61.

[16] ANDREASEN M F, LANDBO A K, CHRISTENSEN L P, et al.Antioxidant effects of phenolic rye (*Secale cereale* L.) extracts, monomeric hydroxycinnamates, and ferulic acid dehydrodimers on human low-density lipoproteins [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49: 4090-4096.

[17] LEWANDOWSKA U, SZEWCZYK K, HRABEC E, et al. Overview of metabolism and bioavailability enhancement of polyphenols [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(50): 12183-12199.

[18] CALANI L, OUNNAS F, SALEN P, et al. Bioavailability and metabolism of hydroxycinnamates in rats fed with durum wheat aleurone fractions [J]. Food Funct, 2014, 5(8): 1738-1746.

[19] BRESCIANI L, SCAZZINA F, LEONARDI R, et al. Bioavailability and metabolism of phenolic compounds from wholegrain wheat and aleurone-rich wheat bread [J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2016, 60(11): 2343-2354.

[20] GONG L, CAO W, CHI H, et al. Whole cereal grains and potential health effects: involvement of the gut microbiota [J]. Food Research International, 2018, 103: 84-102.

[21] GEISSMANN T N H. On the composition of the water soluble wheat flour pentosans and their oxidative gelation [J]. Lwt-Food Science and Technology, 1973, 6: 59-62.

[22] BUNZEL M, RALPH J, FUNK C, et al. Isolation and identification of a ferulic acid dehydrotrimer from saponified maize bran insoluble fiber [J]. European Food Research and Technology, 2003, 217(2): 128-133.

[23] BUNZEL M, RALPH J, KIM H, et al. Sinapate dehydrodimers and sinapate-ferulate heterodimers in cereal dietary fiber [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003b, 51(5):1427-1434.

[24] FENG Z, DONG L, ZHANG R, et al. Structural elucidation, distribution and antioxidant activity of bound phenolics from whole grain brown rice [J]. Food Chemistry, 2021, 358: 129872.

[25] ROUAU X, CHEYNIER V, SURGET A, et al. A dehydrotrimer of ferulic acid from maize bran [J]. Phytochemistry, 2003, 63(8): 899-903.

[26] ANDREASEN M F, CHRISTENSEN L P, MEYER A S, et al. Ferulic acid dehydrodimers in rye (*Secale cereale* L.) [J]. Journal of Cereal Science, 2000, 31(3): 303-307.

[27] QIU Y, LIU Q, BETA T. Antioxidant properties of commercial wild rice and analysis of soluble and insoluble phenolic acids [J]. Food Chemistry, 2010, 121(1): 140-147.

[28] GUO W, BETA T. Phenolic acid composition and antioxidant potential of insoluble and soluble dietary fibre extracts derived from select whole-grain cereals [J]. Food Research International, 2013, 51(2): 518-525.

[29] GONG E S, LIU C, LI B, et al. Phytochemical profiles of rice and their cellular antioxidant activity against ABAP induced oxidative stress in human hepatocellular carcinoma HepG2 cells [J]. Food Chemistry, 2020, 318: 126484.

[30] ZHANG H, SHAO Y, BAO J, et al. Phenolic compounds and antioxidant properties of breeding lines between the white and black rice [J]. Food Chemistry, 2015, 172: 630-639.

[31] BILY A C, Burt A J, Ramputh A I, et al. HPLC-PAD-APCI/MS assay of phenylpropanoids in cereals [J]. Phytochemical Analysis, 2004, 15: 9-15.

[32] BUNZEL M, RALPH J, MARITA J M, et al. Diferulates as structural components in soluble and insoluble cereal dietary fibre [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2001, 81(7): 653-660.

[33] GONG E S, LUO S J, LI T, et al. Phytochemical profiles and antioxidant activity of brown rice varieties [J]. Food Chemistry, 2017, 227: 432-443.

[34] JILEK M L, BUNZEL M. Dehydrotriferulic and dehydrodiferulic acid profiles of cereal and pseudocereal flours [J]. Cereal Chemistry, 2012, 90(5): 507-514.

[35] HEMANZ D, NUNEZ V, SANCHO A I, et al. Hydroxycinnamic acids and ferulic acid dehydrodimers in barley and processed barley [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(10): 4884-4888.

[36] IDEHEN E, TANG Y, SANG S. Bioactive phytochemicals in barley [J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2017, 25(1): 148-161.

[37] GARCIA-CONESA M T, PLUMB G W, WALDRON K W, et al. Ferulic acid dehydrodimers from wheat bran: isolation, purification and antioxidant properties of 8-0-4-diferulic acid [J]. Redox Report, 2016, 3(5-6): 319-323.

[38] LI P R, WARD J L. Phenolic acids in wheat varieties in the healthgrain diversity screen [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(21): 9732-9739.

[39] FUNK C, RALPH J, STEINHART H, et al. Isolation and structural characterisation of 8-O-4/8-O-4-and 8-8/8-O-4-coupled

dehydrotriferulic acids from maize bran [J]. Phytochemistry, 2005, 66(3): 363-371.

[40] POZO-INSFRAN D, BRENES C H, SERNA SALDIVAR S O, et al. Polyphenolic and antioxidant content of white and blue corn (*Zea mays* L.) products [J]. Food Research International, 2006, 39(6): 696-703.

[41] CUEVAS M E, HILLEBRAND S, ANTEZANA A, et al. Soluble and bound phenolic compounds in different bolivian purple corn *(Zea mays* L.) cultivars [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(13): 7068-7074.

[42] CHIREMBA C, TAYLOR J R N, ROONEY L W, et al. Phenolic acid content of sorghum and maize cultivars varying in hardness [J]. Food Chemistry, 2012, 134(1): 81-88.

[43] OU S, KWOK K C. Ferulic acid: pharmaceutical functions, preparation and applications in foods [J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2004, 84(11): 1261-1269.

[44] NEUDORFFER A, DESVERGNE J P, BONNEFONT R D, et al. Protective effects of 4-hydroxycinnamic ethyl ester derivatives and related dehydrodimers against oxidation of LDL: Radical scavengers or metal chelators [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(5): 1898-1905.

[45] SANTIAGO R, MALVAR R A. Role of dehydrodiferulates in maize resistance to pests and diseases [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2010, 11(2): 691-703.

[46] RAMPUTH A I. Soluble and cell wall bound phenolic-mediated insect resistance in corn and sorghum [D]. Ottawa-Carleton Institute of Biology: Ottawa, ON, Canada, 2002.

[47] BILY A C, REID L M, TAYLOR J H, et al. Dehydrodimers of ferulic acid in maize grain pericarp and aleurone: resistance factors to *Fusarium graminearum* [J]. Genetics and Resistance, 2003, 93(6): 712-719.

[48] 贾媛.阿魏酸二聚体的抗氧化性及其选择性合成的研究[D].广州:华南理工大学,2019.

[49] JIA Y, HE Y, LU F. The structure-antioxidant activity relationship of dehydrodiferulates [J]. Food Chemistry, 2018, 269: 480-485.

[50] NEUDORFFER A, ROUSSELOT D B, LEGRAND A, et al. 4-Hydroxycinnamic ethyl ester derivatives and related dehydrodimers: relationship between oxidation potential and protective effects against oxidation of low-density lipoproteins [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52: 2084-2091.

[51] ANDERSON J W. Whole grains and coronary heart disease:the whole kernel of truth [J]. American Journal of Clinical Nutrition, 2004, 80(6): 1459-1460.

[52] SLAVIN J. Whole grains and human health [J]. Nutrition Research Reviews, 2004, 17(1): 99-110.

[53] FARDET A, ROCK E, REMESY C. Is the *in vitro* antioxidant potential of wholegrain cereals and cereal products well reflected *in vivo*? [J]. Journal of Cereal Science, 2008, 48(2): 258-276.

[54] WILLCOX J K, ASH S L, CATIGNANI G L. Antioxidants and prevention of chronic disease [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2004, 44(4): 275-295.

[55] TAKAHASHI H, KASHIMURA M, KOISO H, et al. Use of ferulic acid as a novel candidate of growth inhibiting agent against *Listeria monocytogenes* in ready-to-eat food [J]. Food Control, 2013, 33(1): 244-248.

[56] 何莹.阿魏酸二聚体合成转化及抗菌性的研究[D].广州:华南理工大学,2020.

[57] KROON P A, GARCIA-CONES M T, FILLINGHAM I J, et al. Release of ferulic acid dehydrodimers from plant cell walls by feruloyl esterases [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1999, 79: 428-434.

[58] MICARD V, GRABBER J H, GRABBER J, et al. Dehydrodiferulic acids from sugar-beet pulp [J]. Phytochemistry,1997,44 (7):1365-1368.

[59] WEBBER D M, HETTIARACHCHY N S, LI R, et al. Phenolic profile and antioxidant activity of extracts prepared from fermented heat-stabilized defatted rice bran [J]. Journal of Food Science, 2014, 79(11): 12658.

[60] YIN Z, WU W, SUN C, et al. Comparison of releasing bound phenolic acids from wheat bran by fermentation of three *Aspergillus* species [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2017, 53(5): 1120-1130.

[61] ANDREASEN M F, KROON P A,KROON G, et al. Intestinal release and uptake of phenolic antioxidant diferulic acids [J]. Original Contribution, 2001, 31: 304-314.

[62] BRAUNE A, BUNZEL M, YONEKURA R, et al. Conversion of dehydrodiferulic acids by human intestinal microbiota [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(8):3356-3362.

[63] RUSSELL W R, SCOBBIE L, CHESSON A. Structural modification of phenylpropanoid-derived compounds and the effects on their participation in redox processes [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2005, 13(7): 2537-2546.

[64] 冯芝英.全谷物糙米结合态酚类物质结构表征及其肠道微生物代谢特征研究[D].广州:华南农业大学,2021.