

揭秘酶促反应为主的褐变作用 ——为什么苹果切开会变色

作者:李恒骏, 强恩光, 王慧贤; Email: lihengjun@henu.edu.cn





①【图 1】苹果未氧化与氧化结果对比

引言

苹果中含有丰富多样的酚类物质（如绿原酸和儿茶素等），具有较高的营养价值，但是这些成分在切割或不当储存下易发生酶促褐变（Enzymatic browning），导致色泽变暗、口感下降（图 1）。类似现象在香蕉和土豆中同样常见^[1]。这种变化叫做酶促褐变，其不仅影响苹果、香蕉等水果的形象，更是造成了全球每年数亿吨食物浪费的元凶之一。本文将以苹果为切入点，揭示食物氧化的化学本质，重点解析褐变的机制，并探索如何通过科学手段与创新思维理性处置褐变食物。

1. 食物氧化

食物，特别是富含酚类化合物（如绿原酸、儿茶素和没食子酸等）的水果、蔬菜和茶叶，在受到碰撞、环境胁迫或不当储

存时，颜色会逐渐变得暗淡无光。这一过程的核心就是酶促褐变，本质是细胞内的多酚氧化酶（Polyphenol oxidase, PPO）催化酚类底物后所发生的一系列氧化聚合反应。在日常中，我们能见到切开的苹果会随时间流逝悄然披上褐色的外衣。有些人误以为是苹果中的铁元素在细胞破裂后，接触到空气中的氧气，从而氧化发黄。事实上这是一种酶促褐变现象。

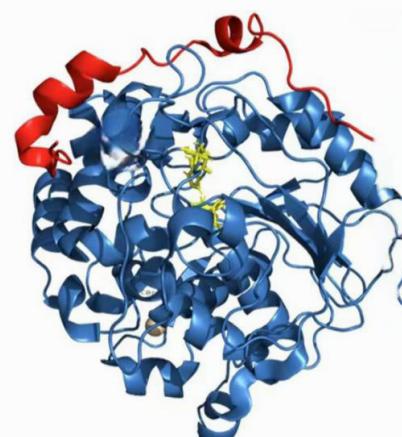
1.1 细胞结构破坏与多酚氧化酶（PPO）激活

在完整的植物细胞中，PPO 主要存在于质体（如叶绿体、白色体）中，而酚类底物则主要储存在液泡或其他细胞器内。这种物理分隔阻止了反应的发生。当细胞结构因机械损伤（切割、挤压）或生理性损伤（衰老、冻伤、病害）而被破坏时，细胞区室化

消失，PPO 与酚类底物接触，PPO 被激活。同时，空气中的氧气也得以进入受损组织，催化作用开始发生。

1.2 酚类物质氧化成醌

在了解氧化机理之前，你知道什么是 PPO 吗？简单来说，PPO 是一种含铜金属酶（图 2），在氧气存在下，它能高效催化



①【图 2】酪氨酸酶结构（一种多酚氧化酶，图片来源于 Nature）

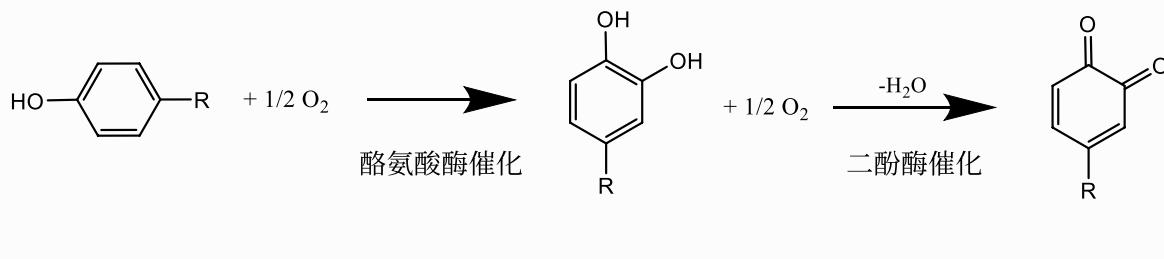


图 3 氧化过程

酚类物质的氧化。如图 3 所示，PPO 的催化过程主要包含两个关键步骤：(1) 羟基化：PPO 将单酚类物质（例如：酪氨酸）氧化，从而在单酚中引入羟基，生成无色的邻二酚（例如：多巴 DOPA）；(2) 氧化：PPO 进一步将邻二酚（例如：儿茶素、绿原酸、咖啡酸和多巴）氧化，生成高活性的邻苯醌或其衍生物，这是酶促褐变中最关键的一步。

1.3 醛聚合形成黑色素

由于邻苯醌高度不稳定，一旦形成，便不再需要酶的参与，会自发地发生分子之间的相互聚合，或与亲核物质反应（特别是氨基酸和蛋白质上的氨基，巯基等活性基团），形成深色的黑色素，最终导致苹果切面在暴露于空气的情况下逐渐变褐。

1.4 其它酚类物质的氧化机理

上述氧化机理适用于大部分酚类物质的氧化，但更特殊的是，

有些酚类化合物（儿茶素和绿原酸等）甚至自身发生歧化反应，形成褐色色素。通过这些缩聚反应，邻苯醌最终转化形成复杂的聚合物——如类黑精和褐色素。这些聚合物是食物表面出现不可逆褐色、黑色或深红色的根本原因。

总结一下，食物褐变主要是因为食物中的单酚会经过多步反应氧化为邻苯醌，从而进一步聚合并与氨基酸和蛋白质缩合，产生棕色物质^[1]。

2. PPO 所具有的特性

在前边我们已经提到了 PPO 是一种含铜氧化酶，那么接下来让我们一起探索一下 PPO 的特性。

就像我们日常生活中面临多种选择，植物中的 PPO 也同样具有多样性。不同植物之间，甚至同种植物的不同部位或不同品种，其含有的 PPO 类型（如酪氨酸酶、儿茶酚氧化酶和漆酶）、

最适 pH 值、最适温度和底物偏好性都存在显著差异。这些差异同样体现在不同来源 PPO 的氨基酸序列上。正是这些差异，解释了为何不同食物发生褐变的速率和程度各不相同。例如，苹果中的 PPO 对绿原酸活性较高，而香蕉中的 PPO 则对多巴活性更高。

2.1 PPO 的潜伏状态

PPO 是植物体内多种酶的重要组成部分，发挥着举足轻重的作用。但一般情况下，它们都处于隐身状态，即植物中的 PPO 常以无活性的“潜状态”形式存在，其 C 末端结构域屏蔽了活性位点。在损伤、特定 pH 变化或蛋白酶作用下，潜伏态 PPO 的 C 末端被水解，从而转化为活性 PPO^[2]。这就是为什么摔伤的苹果不会立即变褐色，而是稍有延迟。

如图 4 所示，PPO 的前体由 PPO 基因合成。随后，N 端转

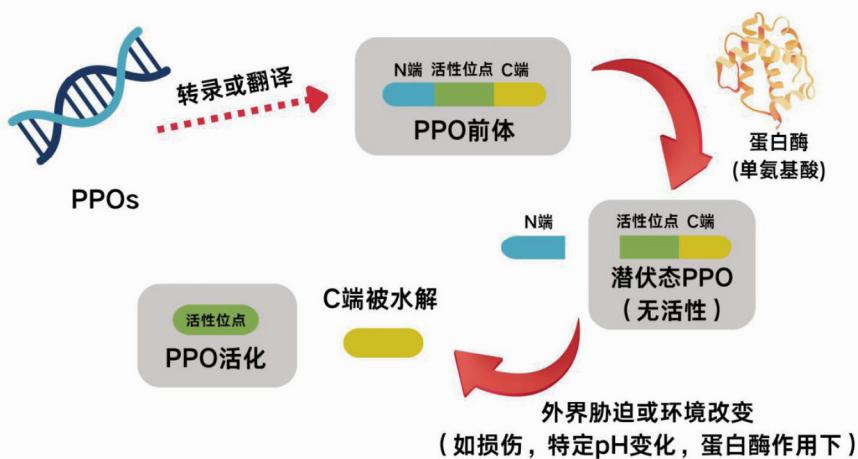
运肽序列会被去除，在质体中生成成熟的潜伏型 PPO（无活性）。当植物处于胁迫或环境变化时，PPO 的 C 端会被蛋白酶切割激活。

2.2 PPO 的 3 个重要结构域

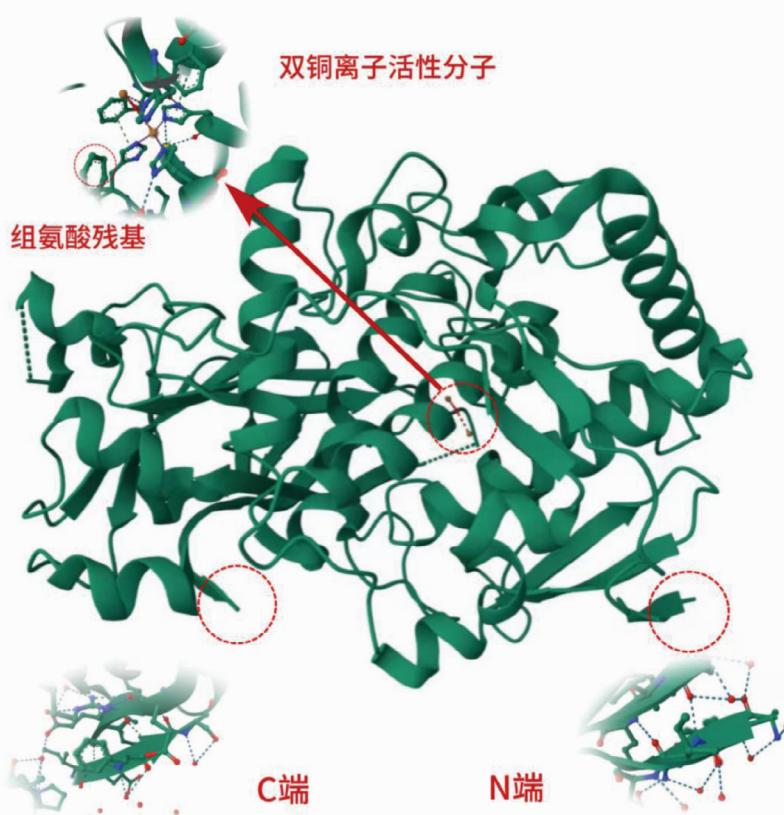
如图 5 所示，PPO 含有 3 个重要结构域：N 端（氨基端）结构域、高度保守的双铜（Ⅱ）离子活性中心以及 C 端（羧基端）结构域，其中每个铜离子与 3 个组氨酸残基配位。3 个结构域责任各不相同。N 端结构域像 GPS 一样引导 PPO 前体向质体的转化；C 端结构域像一把安全锁，与潜伏状态 PPO 的激活有关，平时束缚 PPO 阻止它发挥作用，遇到损伤或者酸碱变化才会解锁。值得注意的是，C 端虽然含有大量蛋白酶识别位点，但其稳定性较差，有时不能正常屏蔽铜中心的活性位点^[2]。PPO 催化位点都有 1 个含 2 个 Cu 离子的双核铜中心，CuA 和 CuB 之间由约 100 个残基的肽段连接，并且每个铜离子由 3 个组氨酸残基配位。CuA 和 CuB 离子活性中心相对保守，对 PPO 蛋白的活性尤其重要，双铜离子活性中心的丢失可能会导致 PPO 酶活性的丢失^[3]。

2.3 PPO 的稳定性

PPO 在体外容易失活，但在



① 【图 4】PPO 的激活过程



① 【图 5】PPO 结构域空间构型示意图（以甘薯的儿茶酚氧化酶为例，原蛋白质图片来源于 RCSB 数据库）^[4]

某些生物催化方面必不可少，因此保持 PPO 活性的稳定至关重要

要。深共晶溶剂（DES）是一类新型混合溶剂，类似于糖和盐单

独放置是两种固体，但一定比例融合后可以变成液体，这种液体比单独的糖和盐更万能，可以溶解更多物质。接下来就以 PPO 在深共晶溶剂中的稳定性为例进行详细说明。研究发现，DES（甜菜碱 - 甘油）可以增强 PPO 的热稳定性，因此 DES 处理的 PPO 结构可能比天然 PPO 更稳定。此外，CD 光谱进一步证实了 PPO 的构象变化，表明在 DES-PPO 作用下，PPO 二级结构中 α 螺旋含量的增加可能是促进 PPO 稳定性增强的主要因素。构象分析表明，DES 一般通过氢键与 PPO 相互作用，不会干扰底物与 PPO 活性位点的结合，从而保护了 PPO 的有序结构，最终提高稳定性^[5]。

2.4 PPO 的抑制方法

PPO 虽然是植物必不可少的酶，但在食品加工和储存中，它有时却带来许多不好的影响，例如苹果褐变后不会导致营养流失，还会使食用者食欲下降。针对部分 PPO 导致食物过度褐变的现象，我们就来谈谈如何抑制其发挥作用。

例如，等离子活化水（PAW）能有效抑制褐变，可用于表面清洁和果蔬清洗。此外，PAW 处理能有效延缓细菌和霉菌的生长，而不会影响鲜切苹果的质量，有助于延长食品保质期并保持其营

养品质。那么具有如此神奇作用的 PAW 是什么呢？准确的来说，PAW 是通过低温等离子体处理去离子水、缓冲液等液体形成的含活性氧（ROS）和活性氮（RNS）的水溶液。PAW 的形成，是用“等离子体”这种特殊能量状态，激活普通的水，形成多功能的“魔法药水”。鲜切苹果会在其表面释放过氧化物酶（POD）和多酚氧化酶（PPO），与氧气相互作用，导致苹果褐变。苹果切面暴露于 PAW 中的活性氧和活性氮（Reactive oxygen and nitrogen species, RONS）可能导致 PPO 和 POD 酶降解，因此用等离子活化水处理可以最大限度地减少 POD 和 PPO 活性，在防止鲜切苹果表面褐变方面表现出积极作用，同时在储存过程中保持了苹果质量，进一步提高了苹果的安全性和新鲜度^[6]。

除了 PAW 处理外，还有一种方法也可抑制 PPO 活性——压力辅助热灭菌。压力辅助热灭菌（PATS）是一种创新的包装内工艺技术，即对即将包装的食品进行高温高压处理。实验表明，PATS 处理显著降低了水果中的 PPO 活性，即一定的高温高压条件可有效灭活 PPO。总体而言，高压通过促进酶的三级和四级结构的变化来使酶失活，同时热量

会扰乱酶结构内的非共价键，从而导致变性。因此，高温高压会对 PPO 造成损伤，实现了对食物中 PPO 含量的减少^[7]。

3. 食物褐变后还能吃吗

在日常生活中，我们常常通过嗅觉、视觉等多感官来判断食物褐变后是否可以继续正常食用。而结果往往是，人们大多主观地认为这些褐变后的食物就不能再吃了。但事实果真如此吗？

3.1 如何正确判断食物褐变后是否可继续食用

首先，我们应该清楚，判断褐变后的食物是否能够继续食用，用通俗的话来说，关键在于该过程中是否产生了有害物质。其次，食物褐变分两种：酶促褐变和非酶促褐变。拿切开的苹果和土豆变黑为例，它们就属于酶促褐变。这是由于所含的酚类物质暴露在空气中，并在多酚氧化酶的作用下生成了褐色色素，而这种色素本身是无毒的，因此可以正常食用。对于非酶褐变，其包括美拉德反应和焦糖化反应等，比如面包烘烤和炒糖色。该过程是在无酶参与的条件下，通过高温加热使糖类分解或与氨基酸反应，产生褐色物质。在正常的加热条件下，通常不会产生大量有害物质（如丙烯酰胺等需要特定条件才会大量生成）^[8]，因



此只要外界条件控制适当，结果也是可以食用的。需要指出的是，上述两种情况都会导致食物外观和口感发生变化，这是无法完全避免的。

3.2 处理食物褐变的典型范例——Makro 公司“生命延长贴纸”的诞生

褐变一般无害，但褐变或过熟导致的外观变化，却成为了大量食物被浪费的重要原因之一。人们常常因为水果蔬菜“看起来不新鲜”或“太熟了”而将它们丢弃^[9]。这种基于外观的浪费在哥伦比亚尤为突出。根据联合国食品和农业组织（FAO）和哥伦比亚国家计划部（DNP）的数据^[10]，哥伦比亚每年有高达 610 万吨的食物被浪费，其中 40% 是水果和蔬菜。面对这一严峻挑战，Makro 公司的解决方案巧妙地运用了果蔬行业已有数十年历史的媒介：水果标签。他们赋予了它一个特殊的使命：通过延长果蔬生命周期并根据其成熟度和颜色（尤其是最成熟的阶段，因为这时人们常因外观原因而避免食用）提供食谱建议，来防止食物浪费。这就是生命延长贴纸（Life extending stickers，如图 6 所示）。

这些贴纸采用传统的 2.7 mm 尺寸，使用可生物降解材料和环



①【图 6】生命延长贴纸（图片来源于 Packaging World 网站）



①【图 7】生命延长贴纸在各类果蔬上的应用（图片来源于路过图床网站）

保油墨印刷。它们被巧妙地设计成一张动态的色卡，正如图 7 所示，该种贴纸基于颜色编码系统，清晰地展示了对应水果（如香蕉、木瓜、牛油果、番茄和芒

果等）从青涩未熟到完全成熟、甚至过熟阶段的完整颜色变化图谱。消费者只需将水果当前的实际外观颜色与贴纸上的色块进行直观比对，就能立即判断出它处



❶【图 8】生命延长贴纸在牛油果和香蕉上的应用 (图片来源于路过图床网站)

于哪个成熟度阶段。更重要的是,贴纸在果蔬的每个颜色阶段,特别是那些常因“品相不好”(如出现褐变斑点、表皮发黑和质地过软)而被丢弃的最成熟阶段,都为顾客提供了专属的烹饪建议。这些建议旨在打破“过熟等于变质”的误解,并展示如何将这些处于“颜值低谷”的果蔬转化为美味佳肴^[11],同时又在极大幅度上让消费者得到了满足。

例如,当香蕉表皮布满黑斑(过熟阶段)时:贴纸建议将其制作成香蕉纸杯蛋糕(如图 8 右侧所示,棕色部分标注为“CUPCAKE”)。此时香蕉的糖分含量最高,做成纸杯蛋糕不仅更美味,还更健康。对于果

肉开始褐变、质地略微稀软的牛油果:建议制作成蘸酱(如图 8 左侧所示,深绿色部分标注为“GUACAMOLE”)。其高脂肪含量在乳化后能创造出顺滑口感,褐变部分搅拌后视觉影响大大降低,等等。这种“颜色比对+阶段食谱”的组合,向哥伦比亚人展示了一种极其简单易行的方法。它精准地指导消费者,在面对那些因褐变、过熟而“看起来不新鲜”的果蔬时,能通过恰当的烹饪方式将其充分利用,真正做到将水果蔬菜“从头用到尾”,从而显著减少因外观原因造成的丢弃^[12]。

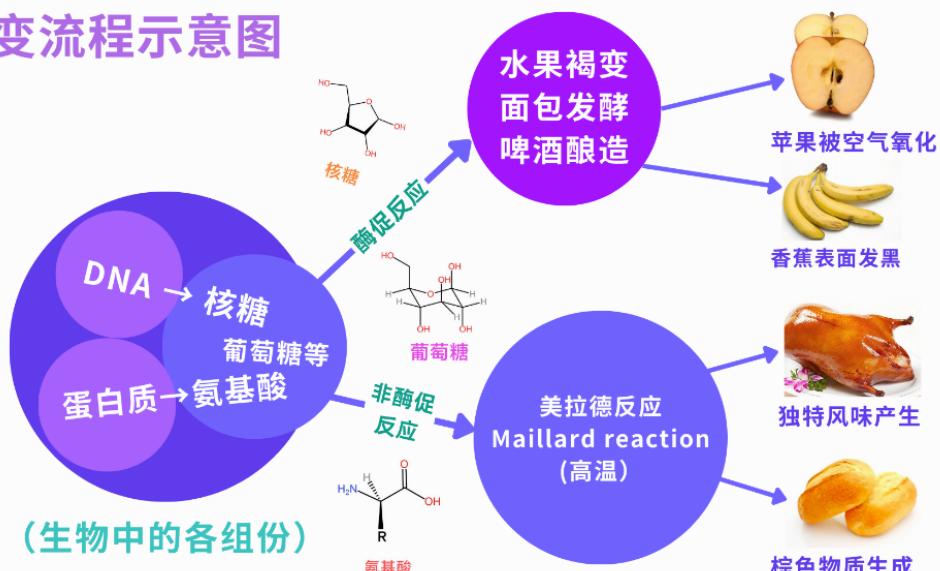
3.3 生活中如何预防食物褐变

食物会因各种原因褐变,如

图 9 所示。回到如何预防食物发生褐变的问题。在这里,主要应考虑环境因素,比如温度和 pH 值等。

首先,对于温度,当其超过 30 度时,会加快美拉德反应速率^[13];若达到氧化酶最适温度时,则会促进酶促氧化反应的发生,这些最终都会诱发褐变;其次,当 $pH > 3$ 时,非酶褐变的一种主要反应——抗坏血酸反应中的反应物抗坏血酸会变得不稳定并发生分解^[14],当 pH 值调控到细菌最适宜生长的范围时,则会促进细菌滋生,最终导致食物腐败变质^[13]。因此,环境的控制是决定食物是否变质的关键因素。

褐变流程示意图



① 【图 9】褐变流程示意图

对于那些确实因褐变后产生有害物质（如霉菌毒素和土豆发芽产生的龙葵碱）而不可食用的食物，该如何正确处理呢？在大多数情况下，我们可能会直接想到丢弃。但这长此以往会造成巨大的经济损失，也违背了“绿色发展”的理念。因此，可以尝试从其他角度考虑，比如堆肥处理，将不可食用的有机质转化为肥料。但需要特别指出的是，对于霉变食物以及含盐、油脂过高的褐变物，堆肥做法往往不可取，这可能导致堆肥过程失败，影响最终堆肥产品的质量，甚至污染环境。

综上所述，对于食物发生褐变后能否继续食用这一问题，答

案就显而易见了——大多数情况下，仅仅是褐变本身并不意味着食物有毒或不可食用，真正的判断标准在于其是否伴随有害微生物的生长或产生特定的有害物质（如龙葵碱和黄曲霉素）。所以不用担心，颜值并不是影响内在的评判标准，哈哈！

4. 小结

苹果切面的悄然褐变，其本质是在微观世界中由 PPO 主导的复杂化学反应。虽然食物在褐变后“颜值”受损，但其产生的褐色物质本身通常并无毒性。因此，面对切开的苹果或削皮的土豆变黑，我们无需过度担忧其安全性，真正的风险信号在于伴随褐变出现的霉菌滋生或毒素产

生。遗憾的是，正是消费者对“褐变即腐败”的普遍误解，导致了程度惊人的食物浪费。而哥伦比亚 Makro 超市的“生命延长贴纸”项目，通过直观标示成熟度并提供过熟果蔬的创意食谱，巧妙地减少了因消费者对其“印象不好”造成的浪费。所以，有效减少食物浪费，不仅在于深入理解褐变的化学本质，更在于日常的实践，让我们充分利用每一份食物的价值，向实现资源节约与可持续发展的目标迈进。

从一颗苹果的褐变，到全球食物体系的减废，刀叉之下亦可蕴藏一场深刻的科学认知与消费行为的协同变革。

参考文献

- [1] Mayer A M. Polyphenol oxidases in plants and fungi: Going places? A review[J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(21): 2318-2331.
- [2] Zhang S. Recent advances of polyphenol oxidases in plants[J]. *Molecules*, 2023, 28(5): 2158.
- [3] Zou H, Xiao Q, Li G, et al. Revisiting the advancements in plant polyphenol oxidases research[J]. *Sci Hortic*, 2025, 341: 113960.
- [4] Klabunde T, Eicken C, Sacchettini J, et al. Crystal structure of a plant catechol oxidase containing a dicopper center[J]. *Nat Struct Mol Biol*, 1998, 5: 1084-1090.
- [5] Xu Y Q, Xiao S L, Liu Y, et al. The stability of polyphenol oxidase in deep eutectic solvents: Insights from spectroscopy and molecular docking[J]. *Int J Biol Macromol*, 2025, 320(4): 145540.
- [6] Mishra R, Pandey S, Jangra S, et al. Effective microbial control, enhancing antioxidant activity and pesticide removal in fresh cut apples with plasma activated water[J]. *Postharvest Biol Technol*, 2025, 228: 113660.
- [7] Albahr Z, Ganjyal G M, Tang J, et al. Storage stability of selected vegetable purees in high barrier pouches processed with pressure-assisted thermal sterilization[J]. *Food Process Eng*, 2025, 48: e70137.
- [8] Gökmen V. Acrylamide Formation in Foods: Role of composition and processing[M]//NedovićV, RasporP, LevićJ, et al. Emerging and traditional technologies for safe, healthy and quality food[J]. *Food Eng Series*. Cham: Springer, 2016: 67-80.
- [9] Maitre-Ekern É. Re-thinking producer responsibility for a sustainable circular economy from extended producer responsibility to pre-market producer responsibility[J]. *J Cleaner Prod*, 2021, 286: 125454.
- [10] Food and Agriculture Organization of the United Nations. Food loss and waste reduction in Colombia[EB/OL]. (2021-07-15)[2024-03-10]. <https://www.fao.org/colombia/noticias/detail-events/es/c/1443141/>.
- [11] James Swift. Colombian retailer extends life of produce with ripeness stickers[EB/OL]. (2023-07-11)[2025-08-18]. <https://www.contagious.com/news-and-views/campaign-of-the-week-wholesaler-in-colombia-extends-life-of-fruit-and-veg-with-stickers>.
- [12] Weis C, Narang A, Rickard B, et al. Effects of date labels and freshness indicators on food waste patterns in the United States and the United Kingdom[J]. *Sustainability*, 2021, 13(14): 78-97.
- [13] 姚森. 果汁褐变机理研究进展[J]. *现代食品*, 2016(12): 4-6.
- [14] 成晨亚琼, 赵鹏涛, 王晓宇, 等. 苹果汁褐变及抗氧化剂护色机理研究进展[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(18): 447-455.