

## 温水脱涩温度对柿果实营养成分和抗氧化活性的影响

张静瑶 薛晓莉 李宝\*

(中国农业大学 农学与生物技术学院,北京 100193)

**摘要** 为了解不同脱涩温度对柿果实中营养成分和抗氧化活性的影响。采用 35、45 和 55 °C 温水对‘磨盘柿’和‘次郎’进行脱涩,测定果实中的单宁含量、类黄酮、VC、总酚以及 ABTS 自由基清除能力的变化。结果表明:不同温度处理,‘磨盘柿’果实中的总单宁含量变化介于 20.11~25.36 mg/g,而可溶性单宁、缩合单宁、类黄酮、VC、总酚以及 ABTS 自由基清除能力都呈下降趋势。其中 35 °C 处理的磨盘柿果实可溶性单宁、缩合单宁、类黄酮和 ABTS 在 16 h 明显下降,比 45 和 55 °C 处理的滞后 8 h。而次郎果实中单宁含量、类黄酮、VC、总酚以及 ABTS 自由基清除能力变化不大并维持较低水平。本试验中发现‘磨盘柿’具有较强的抗氧化活性,但经过不同温度处理后,其营养成分和抗氧化活性会有极大程度地降低。

**关键词** 柿; 单宁; 类黄酮; VC; 总酚; ABTS

中图分类号 S 665.2; S 311

文章编号 1007-4333(2011)05-0060-05

文献标志码 A

## Changes of nutrients and antioxidant activities of persimmon fruits during astringency removal in warm water

ZHANG Jing-yao<sup>1</sup>, XUE Xiao-li<sup>1</sup>, LI Bao<sup>1\*</sup>

(College of Agronomy and Biotechnology, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

**Abstract** This paper is concerned on the changes in nutrients and antioxidant activities of Mopanshi persimmon and Jiro persimmon fruits during astringency removal in warm water. The measured parameters included fruit tannin content, flavonoids, Vitamin C, total polyphenols and ABTS radical scavenging activities of the persimmon fruits. During astringency removal in warm water with 35,45 and 55 °C, total tannin content of Mopanshi persimmon varied between 20.11 and 25.36 mg/g. Soluble tannin, flavonoids, Vitamin C, total polyphenols and ABTS radical scavenging activities decreased gradually. The contents of soluble tannin, condensed tannin, flavonoids, ABTS radical scavenging activities of Mopanshi fruits reduced quickly at 16 h when treated at 35 °C, 8 h later than that at 45 °C and 55 °C. But the tannin content, flavonoids, Vitamin C, total polyphenols and ABTS radical scavenging activities of the Jiro persimmon fruit remained lower levels. It is evident that persimmon has strong antioxidant activity. However, the nutritional composition and antioxidant activity may greatly decrease following treatment under different temperatures. Further work is required to look for suitable method and conditions to remove astringency.

**Key words** persimmon; tannin; flavonoids; Vitamin C; total polyphenols; ABTS

自由基可以作用于体内的多种细胞成分(如蛋白质、不饱和脂肪酸、核酸和糖等),产生代谢和细胞紊乱以及诱发慢性疾病,因此一直被认为是引起慢性机能退化病因之一<sup>[1]</sup>。由于合成抗氧化剂具有一定的副作用,当今已经形成了共识,即以植物化学物

质作为天然抗氧化剂,在食品和医药中使用它们来替代合成抗氧化剂。膳食植物和植物产品是天然植物抗氧化剂的丰富来源,包括维生素(维生素 C、维生素 A 和维生素 E)、类胡萝卜素和酚类物质<sup>[2]</sup>。

柿果含有大量的酚类物质,其鲜果或制品具有

收稿日期: 2011-03-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30671713,30972395)

第一作者: 张静瑶,硕士研究生,E-mail: zhangjingyao1984@gmail.com

通讯作者: 李宝,副教授,从事柿果实发育及品种改良方面的研究,E-mail: libao@cau.edu.cn

较高的抗氧化能力<sup>[3]</sup>。目前,柿果脱涩技术、果实成熟过程中营养物质变化以及对自由基清除能力已有报道<sup>[4-6]</sup>。但对不同温度下脱涩过程中柿果实营养物质和抗氧化活性的变化报道较少。本试验研究了不同温度下温水脱涩对柿果实营养物质以及抗氧化活性的变化规律,以期为柿果脱涩过程中果实营养评价等相关研究提供参考依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

试验材料为‘磨盘柿’和‘次郎’果实,分别于 2010 年 9 月 15 日采自北京市房山区张坊果园和北石门村果园。选择果实端正、成熟度一致、发育良好、中等大小和无机械伤害的果实。为避免测定成分被空气氧化,采后进行真空包装,并带回实验室进行实验处理。

试剂:ABTS、儿茶素和福林酚试剂购自 Sigma, Trolox 购自 CalBioChem,没食子酸购自 BBI,其余试剂均为分析纯试剂。

### 1.2 方 法

处理方法:将果实分为 3 组,分别放入 35、45 和 55 °C 水浴锅中进行处理。每隔 8 h 分别从每组中取 3 个果实混匀在液氮中研成粉末,于 -80 °C 保存。进行相关指标测定时,重复 3 次。

总单宁及可溶性单宁含量测定:参照 Taira<sup>[7]</sup>的方法。用没食子酸做标准曲线。缩合单宁测定采用香草醛方法,参照 Price<sup>[8]</sup>,以儿茶素做标准曲线。

类黄酮测定:参照 Meyers<sup>[9]</sup>的方法,以儿茶素为标准曲线。

VC 测定:参考 Kampfenkel<sup>[10]</sup>的方法,用分光光度法进行测定,以  $\mu\text{mol/g}$  表示。

总酚及抗氧化活性分析:参照 Thaipong<sup>[11]</sup> 等的方法,总酚以没食子酸为标准做标准曲线,ABTS 自由基清除能力测定以 Trolox 为标准做标准曲线。

### 1.3 统 计 分 析

使用 Excel 2003 进行相关数据统计,计算平均数和标准误。结果表示为平均数±标准误。

## 2 结果与分 析

温水脱涩处理中,‘磨盘柿’果实的营养物质和抗氧化活性都存在较大变化,‘次郎’果实中的这些指标变化不大,并维持较低水平。

### 2.1 温水脱涩过程中‘磨盘柿’和‘次郎’果实单宁含量的变化

#### 2.1.1 温水脱涩过程中‘磨盘柿’和‘次郎’果实总单宁含量的变化

在不同温度温水处理的过程中‘磨盘柿’果实总单宁含量介于 20.16~25.36 mg/g 之间,不同时间段内变异幅度有所差异,而‘次郎’果实中单宁含量在 2.4~3.07 mg/g 之间波动起伏。且‘磨盘柿’果实中的总单宁明显高于‘次郎’。

#### 2.1.2 温水脱涩过程中‘磨盘柿’和‘次郎’果实可溶性单宁的变化

图 1(b)显示,‘磨盘柿’果实中的可溶性单宁含量呈下降趋势,从 23.07 mg/g 下降到 0.9~1.2 mg/g;其中 45 和 55 °C 处理的‘磨盘柿’果实中可溶性单宁变化趋势一致。‘磨盘柿’35 °C 处理 8 h 可溶性单宁缓慢下降,到 16 h 迅速下降到 9.60 mg/g,而 45 和 55 °C 处理 8 h 就都已降到 9.34~9.56 mg/g。到 24 h 3 种温度处理的‘磨盘柿’果实可溶性单宁都降到了 1.0~2.0 mg/g。而‘次郎’在 3 种

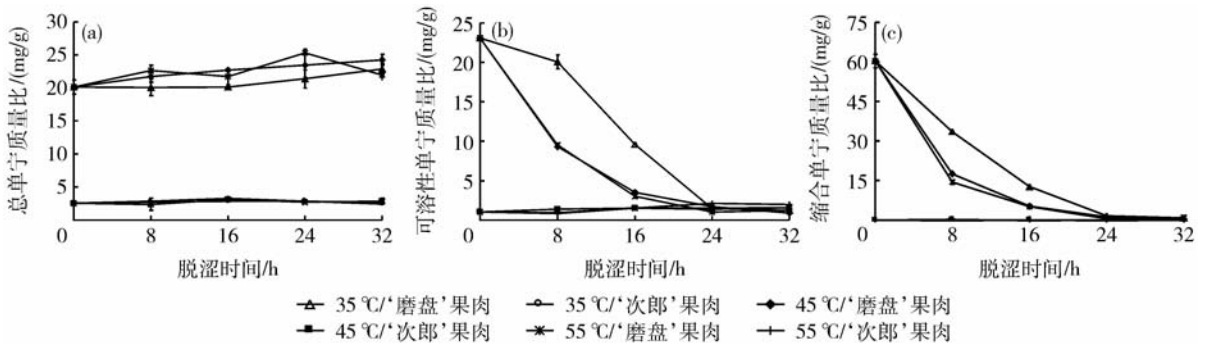


图 1 温水脱涩过程中果实单宁含量的变化

Fig. 1 Changes of contents of tannins of persimmon flesh during astringency removal in warm water

温度处理中其可溶性单宁含量基本不变,其含量在1.7~2.0 mg/g 之间变化。

### 2.1.3 温水脱涩过程中‘磨盘柿’和‘次郎’果实缩合单宁的变化

在前期,45 和 55 °C 处理‘磨盘柿’果实中缩合性单宁含量急剧下降,35 °C 的果实缩合单宁下降滞后 8 h。处理 16 h 后,缩合单宁开始缓慢下降,到 24 h 3 种温度处理的‘磨盘柿’果实缩合单宁都降到 0.5~1.5 mg/g 之间。‘次郎’中的缩合单宁含量较低。

## 2.2 温水脱涩过程中‘磨盘柿’和‘次郎’果实类黄酮和 VC 含量的变化

### 2.2.1 温水脱涩过程中‘磨盘柿’和‘次郎’果实类黄酮含量的变化

35、45 和 55 °C 处理的‘磨盘柿’和‘次郎’类黄酮变化与它们可溶性单宁和缩合单宁的变化一致,

35 °C 处理的‘磨盘柿’果实到 16 h 类黄酮含量从开始的 2.05 mg/g 下降到 0.70 mg/g,45 °C 处理类黄酮下降趋势与 55 °C 相似,只是 45 和 55 °C 处理的‘磨盘柿’果实中类黄酮含量到处理后 8 h 时就下降到 0.69 mg/g,比 35 °C 处理的‘磨盘柿’果实提前了 8 h。‘次郎’中的类黄酮含量基本不变。

### 2.2.2 温水脱涩过程中磨盘柿和次郎果实 VC 的变化

如图 2(b)所示,35 °C 处理的‘磨盘柿’果实到 8 h 时 VC 增加了 3.71  $\mu\text{mol/g}$ ,之后急剧下降,其中 55 °C 比 45 °C 处理的下降快。但到 16 h,45 和 55 °C 处理的‘磨盘柿’都下降到 20.50  $\mu\text{mol/g}$  左右,比 35 °C 处理的约低 15.00  $\mu\text{mol/g}$ ,到 24 h 35 和 45 °C 处理的‘磨盘柿’VC 降到较低水平在 4.00~5.00  $\mu\text{mol/g}$ ,55 °C 处理的‘磨盘柿’则降到 1.38  $\mu\text{mol/g}$ 。‘次郎’果实中的 VC 含量一直处在较低水平。

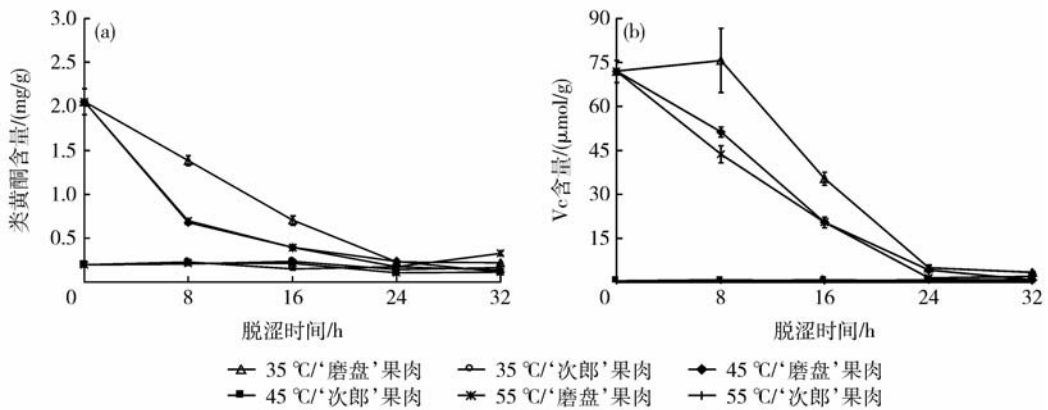


图 2 温水脱涩过程中果实类黄酮和 Vc 含量的变化

Fig. 2 Changes of contents of flavonoids and Vc of persimmon flesh during astringency removal in warm water

## 2.3 温水脱涩过程中‘磨盘柿’和‘次郎’果实总酚和 ABTS 自由基清除能力的变化

### 2.3.1 温水脱涩过程中‘磨盘柿’和‘次郎’果实总酚含量的变化

前期,35 °C 处理的‘磨盘柿’果实总酚迅速下降,8 h 降到了 4.88 mg/g,然后略微增加,之后又急剧下降到 1.16 mg/g,而 45 和 55 °C 处理的‘磨盘柿’果实总酚从开始的 9.27 mg/g 急剧下降,到 16 h 降到 1.46~1.73 mg/g。24 h,3 种温度处理都降到 0.56~0.65 mg/g,之后维持不变。‘次郎’果实中总酚含量一直在较低水平波动。

### 2.3.2 温水脱涩过程中‘磨盘柿’和‘次郎’果实 ABTS 自由基清除能力的变化

如图 3(b)所示,3 种温度处理的‘磨盘柿’果实的 ABTS 自由基清除能力都在下降,从 224.07  $\mu\text{mol/g}$  下降到 5.79~8.16  $\mu\text{mol/g}$ ,其中 45 和 55 °C 处理的‘磨盘柿’果实变化趋势一致,在处理 8 h 急剧下降之后缓慢下降。到 32 h 3 种温度处理的‘磨盘柿’果实 ABTS 自由基清除能力都降到了 5.79~8.16  $\mu\text{mol/g}$ 。而‘次郎’果实中 ABTS 自由基清除能力变化不大,在 1.07~3.14  $\mu\text{mol/g}$  之间幅动。也可以明显看出‘磨盘柿’果肉的 ABTS 自由基清除能力比‘次郎’高。

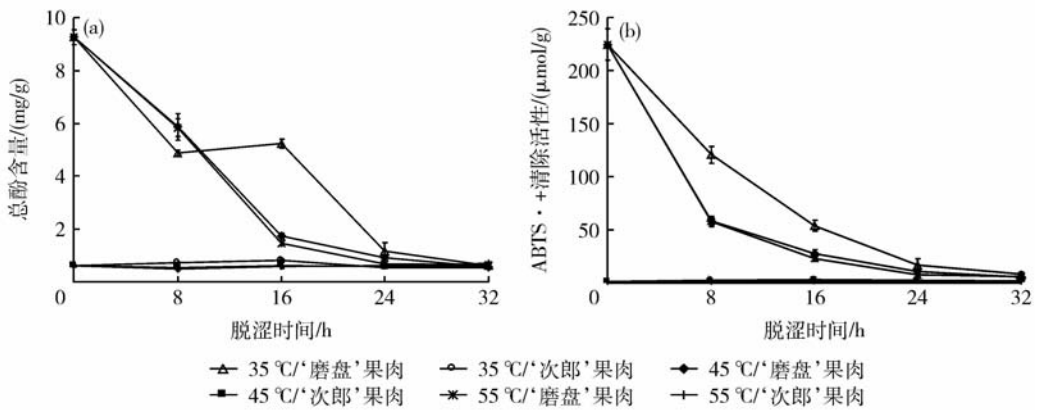


图3 温水脱涩过程中果实总酚含量和 ABTS 自由基清除能力的变化

Fig. 3 Changes of contents of total phenols and ABTS radical scavenger activity of persimmon flesh during astringency removal in warm water

## 3 讨论

### 3.1 温水脱涩过程中柿果实营养物质的变化

柿果含有丰富的营养物质,如植物多酚和 VC 等,而这些物质在抗氧化、抑菌和抗病毒等方面都起到了非常重要的作用,因此近几年对这些物质的研究备受关注。植物多酚按其分子量大小可分为单宁类化合物和非单宁类化合物。单宁是一类特殊的酚类物质,柿果中的涩味主要是由单宁引起,它存在于单宁细胞的原生质中。单宁分为两类,一类是可溶性单宁,它们是单宁的单体或低聚体,这类单宁与舌粘膜蛋白凝固,使人感到涩味;第二类是不溶性单宁,它是单宁的高聚体,这类单宁不与舌粘膜蛋白质凝固,使人感觉不到涩味。涩柿柿果含丰富可溶性单宁,因此,涩柿需进行人工脱涩后才能食用。大多数涩柿脱涩都是在隔绝空气条件下进行,使果实进行无氧呼吸,乙醛、乙醇积累,从而导致单宁氧化缩合后转化为不溶性单宁,涩味消失。Yamada<sup>[12]</sup>等认为‘磨盘柿’经 CO<sub>2</sub> 和乙醇处理均可以脱涩,属于较易脱涩的品种。本试验中‘磨盘柿’脱涩前可溶性单宁含量为 23.07 mg/g,3 种温度处理 24 h 左右可以完成脱涩,也证实了‘磨盘柿’品种是容易人工脱涩这一特点。在可溶性单宁下降过程中,45 和 55 °C 处理的‘磨盘柿’果实可溶性单宁迅速下降的时间比 35 °C 果实提前 8 h,推测可能高温加快了果实中多种酶促反应,也可能是不同缺氧或厌氧条件下,果实厌氧呼吸所产生的乙醛量不同导致单宁的聚合方面产生了一定的差异<sup>[13]</sup>。虽然 45 和 55 °C 在处理的最初时间段内可溶性单宁下降较快,但最终 3 种温度处理的‘磨盘柿’果实到 24 h 后都降到同一水

平,其可溶性单宁含量为 0.92~1.26 mg/g,口尝不涩。

涩柿脱涩主要是柿果中可溶性单宁直接与乙醛缩合形成不溶性产物而使涩柿脱涩,本试验中,可溶性单宁含量下降,总单宁含量出现波动现象;缩合单宁含量也呈下降趋势。且缩合单宁高于总单宁。单宁是一种介于淡黄至褐色间的非晶态物质。它由一些非常活跃的基本分子通过缩合或聚合作用形成。从化学角度上看单宁并不是单一的化学成分,柿子果实中的单宁类物质主要是没食子酸(GA)、没食子儿茶素(GC)和儿茶素((+)-C)。其含量依品种类群和果实发育时期不同有很大变化<sup>[14]</sup>。本试验总单宁和可溶性单宁采用没食子酸做为标准物,而缩合单宁采用的是儿茶素,由于植物自身所含的单宁类物质各成分含量不尽相同,因此,在标准物不同的情况下可能导致试验测定的缩合单宁含量比总单宁高。也可能是因为提取方法不同导致柿果中的缩合单宁高于总单宁。

除了植物多酚类物质外,VC 也在抵抗大量的生物和非生物胁迫中扮演重要角色。果实是 VC 的天然物源,在成熟过程中或采后处理过程中其 VC 含量会下降<sup>[15]</sup>。本试验中,随着处理时间的延长,VC 含量不断降低。其中,45 和 55 °C 处理比 35 °C 处理的磨盘柿果实的 VC 下降快。这与番茄上的报道一致,高温、较长的储藏时间和较高湿度会导致西红柿的 VC 含量下降,而且随着加工过程中加热时间的延长会造成 VC 不断降解<sup>[16-17]</sup>。但本试验中,次郎果实的 VC 含量很低,其可能的原因有待进一步研究。

### 3.2 温水脱涩过程中柿果实抗氧化活性的变化

果实蔬菜中的类黄酮和多酚类还具有清除自由

基的能力<sup>[18]</sup>,抗氧化活性和总酚呈正相关,酚类物质是主要的抗氧化成分<sup>[11,19-20]</sup>。本试验中‘磨盘柿’处理前 ABTS 自由基清除能力达到 224.07  $\mu\text{mol/g}$ ,说明磨盘柿可以作为非常优异的天然抗氧化物源。这与前人对柿醋、柿果研究结论一致<sup>[3,21]</sup>,但经不同脱涩温度处理后,‘磨盘柿’果实中的类黄酮、酚类物质含量以及 ABTS 自由基清除能力迅速下降,因此在合理利用时应给予考虑。并搞清楚自由基清除能力下降是否与某些简单酚类物质或其他自由基清除成分的消失或降解有关。因为黄酮类物质和某些简单酚类物质是抗氧化活性的主体成分,而柿多酚或柿单宁成分复杂<sup>[6,22-23]</sup>,可能影响因素会更多。

总之,‘磨盘柿’果实具有极强的抗氧化活性,可以作为优异的天然抗氧化物源,但是经过不同温度处理后,其营养成分和抗氧化活性会有极大程度地降低。因而,找到最佳的脱涩方式和脱涩条件以及在脱涩过程中如何有效地降低果实中营养物质和抗氧化活性物质的损失,应该进行有针对性地研究,以期对果实进行有效利用。

### 参 考 文 献

- [1] Bray T M. Dietary antioxidants and assessment of oxidative stress[J]. Nutrition, 2000, 16(7/8): 578-581
- [2] Rice-Evans C A, Miller N J, Bolwell P G, et al. The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoids [J]. Free Radical Research, 1995, 22(4): 375-383
- [3] Ben-Arie R, Sonogo L. Temperature affects astringency removal and recurrence in persimmon [J]. Food Science, 1993, 58: 1393-1397
- [4] Gorinstein S, Kulasek G W, Bartnikowska E, et al. The influence of persimmon peel and persimmon pulp on the lipid metabolism and antioxidant activity of rats fed cholesterol [J]. Nutritional Biochemistry, 1998, 9(4): 223-227
- [5] 冷平,李宝,张文,等.磨盘柿的二氧化碳脱涩技术研究 [J]. 中国农业科学, 2003, 36(11): 1333-1336
- [6] Chen X N, Fan J F, Yue X, et al. Radical scavenging activity and phenolic compounds in persimmon (*Diospyros kaki* L. cv. Mopan) [J]. Journal of Food Science, 2008, 73(1): C24-C28
- [7] Taira S. Astringency in Persimmon [C]. // Linskens H F, Jackson J F. Fruit Analysis (Modern methods of plant analysis Vol. 18). Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1995
- [8] Price M L, Van Scoyoc S, Butler L G A. Critical evaluation of the vanillin reaction as an assay for tannin in sorghum grain [J]. Agricultural and Food Chemistry, 1978, 26(5): 1214-1218
- [9] Meyers K J, Watkins C B, Pritts M P, et al. Antioxidant and antiproliferative activities of strawberries [J]. Agricultural and Biological Chemistry, 2003, 51(23): 6887-6892
- [10] Kampfenkel K, Van Montagu M, Inze D. Extraction and determination of ascorbate and dehydroascorbate from plant tissue [J]. Analytical Biochemistry, 1995, 225(1): 165-167
- [11] Thaiphong K, Boonprakob U, Crosby K, et al. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2006, 19(6/7): 669-675
- [12] Yamada M, Taira S, Ohtsuki M, et al. Varietal differences in the ease of astringency removal by carbon dioxide gas and ethanol vapor treatments among Oriental astringent persimmons of Japanese and Chinese origin [J]. Scientia Horticulturae, 2002, 94(1/2): 63-72
- [13] Pesis E. The role of the anaerobic metabolites, acetaldehyde and ethanol, in fruit ripening, enhancement of fruit quality and fruit deterioration [J]. Postharvest Biology and Technology, 2005, 37(1): 1-19
- [14] Yonemori K, Matsushima J, Sugiura A. Differences in tannin of non-astringent and astringent type fruits of Japanese persimmon (*Diospyros kaki* L) [J]. Japanese Society for Horticultural Science, 1983, 52: 135-144
- [15] Lee S K, Kader A A. Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops [J]. Postharvest Biology Technology, 2000, 20(3): 207-220
- [16] Hossain M A, Gottschalk K. Effect of moisture content, storage temperature and storage period on colour, ascorbic acid, lycopene and total flavonoids of dried tomato halves [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2009, 44(6): 1245-1253
- [17] Gahler S, Otto K, Böhm V. Alterations of vitamin C, total phenolics, and antioxidant capacity as affected by processing tomatoes to different products [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(27): 7962-7968
- [18] Rautenbach F, Faber M, Laurie S, et al. Antioxidant capacity and antioxidant content in roots of 4 sweetpotato varieties [J]. Journal of Food Science, 2010, 75(5): C400-C405
- [19] Ou B, Huang D, Maureen H W, et al. Analysis of antioxidant activities of common vegetable employing oxygen radical absorbance capacity (ORAC) and ferric reducing antioxidant power (FRAP) assays: a comparative study [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(11): 3122-3128
- [20] Prior R L, Wu X L, Schaich K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(10): 4290-4302
- [21] Sakanaka S, Ishihara Y. Comparison of antioxidant properties of persimmon vinegar and some other commercial vinegars in radical-scavenging assays and on lipid oxidation in tuna homogenates [J]. Food Chemistry, 2008, 107(2): 739-744
- [22] Matsuo T, Ito S. The chemical structure of kaki-tannin from immature fruit of the persimmon (*Diospyros kaki* L.) [J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1978, 42(9): 1637-1643
- [23] Gu H F, Li C M, Xu Y J, et al. Structural features and antioxidant activity of tannin from persimmon pulp [J]. Food Research International, 2008, 41(2): 208-217