

## 柿果成熟过程中可溶性果胶和单宁含量的变化

陈佩<sup>1</sup> 李平<sup>1</sup> 郝艳宾<sup>2</sup> 齐建勋<sup>2</sup> 戴圣杰<sup>1</sup> 王灿磊<sup>1</sup> 冷平<sup>1\*</sup>

(1. 中国农业大学 农学与生物技术学院, 北京 100193;

2. 北京市农林科学院 林业果树研究所, 北京 100093)

**摘要** 为了解从柿中提取果胶和单宁的最适宜时期,本试验以磨盘柿和平核无为材料,采用咔唑比色法和 folin-ciocailu 法,分析了不同取样时期 2 个柿品种果皮和果肉可溶性果胶和单宁含量变化。随着果实的成熟,柿果中可溶性果胶的含量呈现相似的变化规律:都是逐渐升高,且果肉高于果皮,平核无高于磨盘柿。各个取样时期,2 个品种的柿中可溶性单宁也呈现相似的变化规律:逐渐下降,且果肉高于果皮,平核无高于磨盘柿。同时分析了不同时期榨汁的果汁随存放时间的延长,可溶性果胶和单宁变化。随着榨汁时间的不同,可溶性果胶的含量分别在果汁存放 0、10 和 30 d 达到最大值,可溶性单宁的含量在果汁存放的 20 到 30 d 含量最大;且平核无果汁可溶性单宁和果胶的含量高于磨盘柿。平核无比磨盘柿,果肉比果皮是更适宜作为提取可溶性果胶和单宁的材料。

**关键词** 柿; 可溶性果胶; 可溶性单宁

**中图分类号** S 665.2

**文章编号** 1007-4333(2012)01-0088-05

**文献标志码** A

## The change of soluble pectin and tannic during maturation of persimmon fruit

CHEN Pei<sup>1</sup>, LI Ping<sup>1</sup>, HAO Yan-bin<sup>1</sup>, QI Jian-xun<sup>2</sup>, DAI Sheng-jie<sup>1</sup>,  
WANG Can-lei<sup>1</sup>, LENG Ping<sup>1\*</sup>

(1. College of Agronomy and Biotechnology, China Agricultural University, Beijing 100193, China;

2. Forestry and Fruit Research Institute, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100093, China)

**Abstract** This paper is concerned on the suitable time to extract pectin and tannic from persimmon. The astringent persimmon fruit variety ‘Damopan’ and ‘Hiratanenashi’ were used as raw materials and analyzed the content of soluble pectin and tannic in peel and pulp collected at different period. The results showed that pectin content in the two variety increased gradually during maturation period, and higher in pulp than peel, higher for Hiratanenashi than Damopan. In contrary, the soluble tannic in two variety gradually decreased during maturation period, and higher in pulp than peel, higher for Hiratanenashi than Damopan. The changes of the concentrations of soluble pectin and tannic during juice storage were also monitored. It was found that the content of soluble pectin reached to maximum at 0, 10 and 30 days respectively. However the content of soluble tannic was maximum at 20 or 30 days. The Hiratanenashi had higher concentrations of pectin and tannic than Damopan. Our results supply with basic data for determining the appropriate time of extracting the pectin and tannic.

**Key words** persimmon; soluble pectin; soluble tannic

柿 (*Diospyros kaki* L.), 又名朱果, 猴枣, 为多年生落叶果树。完全成熟的柿果肉中含有丰富的维

生素<sup>[1]</sup>。柿不但颜色鲜艳、味道鲜美, 而且具有药用价值<sup>[2]</sup>。其味甘而气甲, 性涩而能收, 故有健脾、涩

收稿日期: 2011-06-28

基金项目: 北京市科委重大资助项目(D07072000091); 中央高校基本科研业务费专项(2009-02-06)

第一作者: 陈佩, 硕士研究生, E-mail: chenpeipei10910@126.com

通讯作者: 冷平, 教授, 主要从事果品采后生理与分子生物学研究, E-mail: leng.p@263.com

肠、治咳和止血之功<sup>[3]</sup>。中国是柿的主要原产国之一,产量和面积均居世界各国首位,全国22个省市栽培柿树。原产涩柿分布广泛,原产甜柿分布在大别山一带<sup>[4]</sup>。2000年中国柿子产量164.4万t,占世界柿子产量的71.5%,以很大地优势居世界各国的首位。

柿子营养价值很高,含有大量胡萝卜素、维C、葡萄糖、果糖、钙和磷。享有“果中圣品”之誉,其中的果胶和单宁含量很高。果胶和单宁用途很广,是重要的化工原料<sup>[5]</sup>。从柿子中提取果胶和单宁,能有效提高柿子的经济效益。本试验初步摸索了柿子中可溶性果胶和单宁含量的变化规律。

果胶是一种线性多糖,用途广泛。可以用作食品工业的胶凝剂,增稠剂和稳定剂,以提高食品结构、外观和色香味等感官品质;可以使酸奶制品延长储藏期<sup>[6]</sup>;果胶对降低血脂,防止动脉硬化冠心病等的作用越来越受到医学界的重视。金伟等发现对易发生血脂超常的人群的膳食中添加适量的果胶,能降低血脂水平<sup>[7-9]</sup>;此外,果胶还可用于化妆品,纺织工业和微生物学等领域<sup>[10]</sup>。已有从天仙果<sup>[11]</sup>、芦柑皮<sup>[12]</sup>、柑橘皮<sup>[13]</sup>和苹果渣<sup>[14]</sup>等中提取果胶的报道。柿果实中含有丰富的果胶物质,质量也好,其含量约占鲜果实的5%~8%。为了充分的开发新产品,吴金龙<sup>[15]</sup>、孙润仓<sup>[4]</sup>等已探索了从柿果中提取果胶的工艺流程。柿子皮是削柿饼的副产物,产量可观,目前还未找到有效的利用途径,齐鸣、姜秀立等探索了从柿子皮中提取果胶的工艺<sup>[16]</sup>

单宁在柿中含量极高,其含量与柿的涩味有密切的关系。单宁具有抑制白血病、降血压、清除体内自由基以及抑制蛇毒等多种功能<sup>[17-19]</sup>;单宁还可以用于化妆品中有美白、抗皱和保湿等作用<sup>[20]</sup>;此外,单宁具有与金属离子络合以及与蛋白质强结合的能力,影响微生物对营养物质的吸收从而作为食品工业中天然的防腐剂<sup>[21]</sup>。已有从香蕉皮<sup>[22]</sup>、石榴皮<sup>[23]</sup>、柿叶<sup>[24]</sup>和葡萄籽<sup>[25]</sup>等中提取单宁的报道。

目前,对柿的研究主要集中在贮藏保鲜,加工上,很少有对柿果皮及果肉的果胶和单宁提取的报道。本研究分析了磨盘柿和平核无2个涩柿品种不同取样时期的果皮果肉及果汁随存放时间可溶性单宁和可溶性果胶含量的变化,旨在确定更合适的提取品种及最佳提取时期,为工业化提取果胶和单宁提供一定的理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

以磨盘柿和平核无果实为材料,采自于中国农业大学科学园温室中。果实的取样时期分别是2009年9月15、22和29日,10月8和15日,每次每个品种采10个果实,5个用于榨汁,榨好的汁在4℃冰箱保存。每隔10d取样测定可溶性果胶及单宁的含量。5个做鲜样测定,分果皮和果肉进行测定。做3次重复。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 可溶性果胶的提取及测定

可溶性果胶含量的测定的方法采用咔唑比色法<sup>[26]</sup>。

1)柿子果皮果肉及果汁中果胶的制备。取一定质量的果皮果肉、切碎和研磨;另从已榨好的汁中取15mL的果汁,加入一定量95%的乙醇,加热、搅拌和离心,得到果胶沉淀,再加水,充分搅拌,离心取上清转移到容量瓶,加5mL的氢氧化钠,备用。

2)标准曲线的绘制。准确称取半乳糖醛酸100mg,溶解于水,加入0.5mL1mol/L的氢氧化钠,定容至100mL,混匀,得到1mg/mL的半乳糖醛酸原液。取上述原液1、2、3、4、5、6和7mL得到半乳糖醛酸的标准溶液。取1mL样品液,加6mL浓硫酸,在沸水中加热20min,分别加入1.5mg/mL的咔唑乙醇溶液,在暗处放30min,530nm下测其吸光值。

3)吸取待测样品1mL,与标准溶液同种方法测吸光度。

#### 1.2.2 可溶性单宁的提取及测定

可溶性单宁采用Folin-Ciocalteu法<sup>[27-28]</sup>。

1)Folin-Ciocalteu显色剂的配制。在1000mL磨口回流装置中加50g钨酸钠和12.5g钼酸钠用350mL蒸馏水溶解,缓慢加入85%磷酸25及50mL37%的盐酸,充分混匀,连接回流冷凝装置,文火回流10h(回流不一定连续),再加入75g硫酸锂,125mL蒸馏水,数滴溴水,然后开口继续沸腾15min,冷却定容至500mL,过滤,滤液呈绿色,置于棕色试剂瓶保存。使用时加2倍体积的蒸馏水。

2)饱和碳酸钠的配置。100mL蒸馏水中加入35g无水碳酸钠,70~80℃水汽下溶解,立即冷却至室温,随配随用。

3)标准溶液的配置。将100mg单宁酸溶解于

1 000 mL 水中,每次测定临时配置。

4) 单宁标准曲线的制作。分别取 0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0 mL 的标准溶液于试管中,加 7.5 mL 的蒸馏水,0.5 mL 的酚类试剂。3 min 后,加入 1 mL 的饱和碳酸钠,最后用水稀释到 10 mL,1 h 后在 725 nm 下比色测出每一标样的吸光值。

5) 果皮和果肉及果汁中单宁的测定。取一定量的柿果肉果皮,切碎、研磨和加甲醇,离心取上清,重复,取上清定容得到待测样品,备用。吸取待测样品 1 mL 与标准溶液同种方法测吸光度,以标准曲线测算单宁的含量。

### 1.3 结果的计算

可溶性果胶含量用生成的半乳糖醛酸的质量分数来表示( $\%$ )= $(\rho \times k \times v) / m \times 10^6$  ( $\rho$  为从标准曲线上得到的半乳糖醛酸的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$ , $k$  为稀

释倍数, $v$  是样品提取液总体积,mL, $m$  为样品质量,g)。可溶性单宁的含量用相同的方法计算。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同取样时期磨盘柿和平核无果皮及果肉中可溶性果胶和单宁的含量

随着果实的成熟可溶性果胶的含量出现先下降然后上升的趋势,磨盘柿和平核无的果肉和果皮可溶性果胶在 9 月 29 日最低,随后逐渐上升。2 个品种可溶性果胶含量都是果肉高于果皮。不同的品种间,平核无的可溶性果胶含量要高于磨盘柿。可溶性单宁也呈现先下降后上升的趋势,2 个品种的可溶性单宁含量都在 10 月 8 日达到最低,然后逐渐上升。2 个品种的可溶性单宁都是果肉高于果皮,不同的品种间,平核无的可溶性单宁要高于磨盘柿。

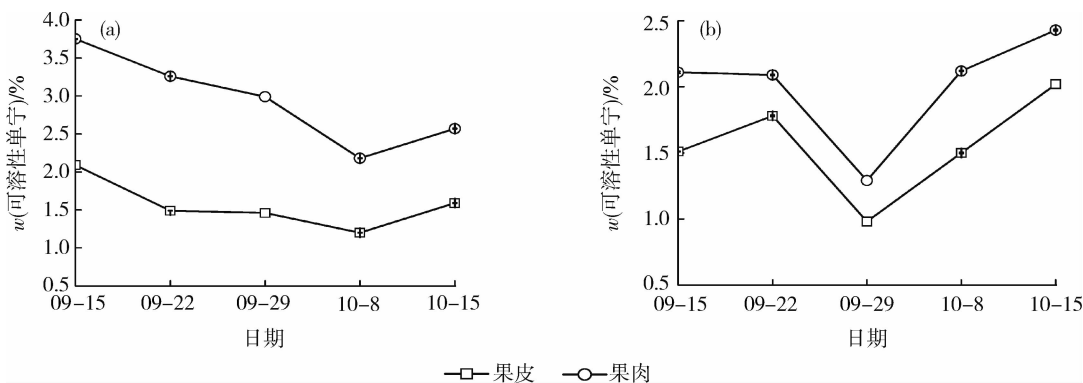


图 1 不同取样时期磨盘柿可溶性果胶和单宁质量分数的变化

Fig. 1 The change of the content of soluble pectin and tannic of persimmon fruit variety 'Damopan' in different sampling time

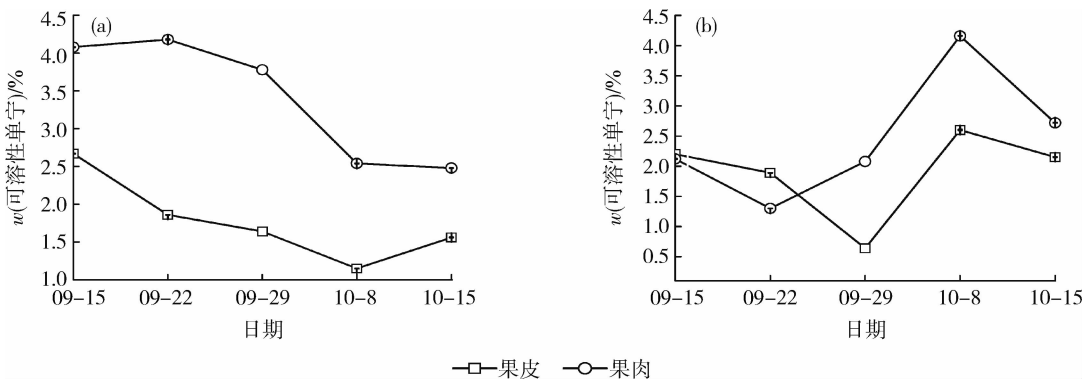


图 2 不同取样时期平核无可溶性果胶和单宁质量分数的变化

Fig. 2 The change of the content of soluble pectin and tannic of persimmon fruit variety 'Hiratanenashi' in different sampling time

## 2.2 果汁中可溶性果胶及单宁含量随时间的变化

各个时期榨汁的果汁中,平核无和磨盘柿可溶性果胶含量变化趋势基本一致,且平核无比磨盘柿含量高。随着果实的成熟,果汁中可溶性果胶含量的最大值出现在榨汁后的时间逐渐延长:9月15日榨汁的果汁,可溶性果胶含量在榨汁的当天含量最高;9月22和29日在榨汁后的第10天达到最大;10月8和15日在榨汁后的第30天达到最大值。

各个时期榨汁的果汁中,平核无和磨盘柿可溶性单宁含量变化趋势基本一致,且平核无含量比磨盘柿要高。2个品种果汁的可溶性单宁的含量,9月22日和10月8日榨汁的果汁在榨汁后的第20天出现最大值。其他时期榨汁的果汁都在榨汁后的30d出现最大值。

## 3 讨论

对柿子果皮和果肉及果汁可溶性单宁和果胶含量变化的分析为最大化提取果胶和单宁提供了理论依据。

对不同取样时期磨盘柿和平核无果皮果肉的可溶性果胶的分析表明,随着果实的成熟,果实可溶性果胶含量总体是上升的。这与刘建峰<sup>[29]</sup>等对梨果实;关军峰等对苹果果实<sup>[30]</sup>;申琳等对冬枣<sup>[31]</sup>的研究中果胶含量变化一致,并且果肉比果皮的可溶性果胶含量要高,更加适合作为原料提取果胶。不同的品种,磨盘柿和平核无之间的比较,发现平核无比磨盘柿果胶含量要高,是更适合作为提取果胶的涩柿品种。

对不同取样时期磨盘柿和平核无果皮果肉的可溶性单宁分析表明:随着果实的成熟,果实可溶性单宁总体呈现下降的趋势。李爽<sup>[32-34]</sup>等研究表明随着柿果的软化,可溶性单宁含量逐渐下降;张子德<sup>[35]</sup>等发现磨盘柿在贮藏过程中,可溶性单宁含量逐渐降低;张桂霞<sup>[36]</sup>等也发现柿果在软化过程中可溶性单宁含量逐渐下降。并且果肉比果皮可溶性单宁含量高,不同的品种间,平核无比磨盘柿含量高。

榨汁后的柿子果汁在存放过程中,可溶性果胶和单宁含量会发生变化,各个时期榨汁的柿子果汁中,平核无和磨盘柿可溶性果胶含量随时间变化的趋势基本一致,且平核无果汁的可溶性果胶含量总体高于磨盘柿。适宜作为提取果胶的材料。成熟的早期(9月15日),可溶性果胶含量在榨汁的当天最高,应及时从果汁中提取可溶性果胶;此后,可溶性

果胶含量的最大值出现在榨汁后的第10天;随着果实的进一步成熟,果汁中可溶性果胶含量的最大值出现在榨汁后的第30天。以完全成熟的果实榨汁的果汁,适宜在榨汁后的第30d提取可溶性果胶。

各个时期榨汁的柿子果汁中,平核无和磨盘柿可溶性单宁含量随时间变化的趋势基本一致,且平核无的可溶性单宁含量总体高于磨盘柿,可溶性单宁的含量在榨汁后的30d出现最高值。对榨汁后存放30d的果汁提取可溶性单宁最适宜。

目前对果汁的研究主要围绕果汁的澄清工艺,Araya-Farias等<sup>[37]</sup>、蔡菁华等<sup>[38]</sup>、葛毅强等<sup>[39]</sup>对苹果汁澄清的研究。而对果汁中可溶性果胶和单宁含量随果汁存放时间的报道很少,本实验对榨汁后的果汁在特定的存放间隔测定可溶性果胶及单宁含量,为对果汁的进一步加工做了初步的探索。

我国是世界上柿树的主产国之一,产量和栽培面积都很可观。柿子营养丰富,含有很高的药用价值和经济价值。柿子不耐储藏,除了鲜食还有很多加工产品,以涩柿为原料的加工产品很少,大多是柿饼。当前深加工的原料主要是去皮柿饼,作为副产物的柿皮,产量相当可观,目前主要作为食品填料使用,有的地方甚至白白浪费掉<sup>[40]</sup>。从柿子果皮里提取重要的化工原料果胶和单宁可以变废为宝。初步探索柿子成熟过程中可溶性果胶和单宁含量的变化规律,为提取果胶和单宁工业奠定理论基础。

## 参 考 文 献

- [1] 费学谦,王劲风,周立红,等.甘、涩柿果实主要化学成份的研究[J].林业科学研究,1994,7(1):106-110
- [2] 周坚,万楚筠,沈汪洋.甜柿的营养及功能特性[J].武汉工业学院报,2004,4(23):14-18
- [3] 张余康.食药兼优话柿子[J].药膳食疗,2003(3):42-43
- [4] 李高潮,杨勇,王仁梓.中国原产柿品种资源[J].中国种业,2006(4):52-53
- [5] 高海生,林树林.保健食品——柿子果冻的加工研制[J].山西果树,1994(3):22-23
- [6] 辛力,鲁墨森,王淑贞,等.营养型柿汁饮料的研制[J].食品工业科技,1996(5):45-46
- [7] 罗爱香,陈义伦,刘玉环,等.柿子酒澄清方法的研究[J].食品科学,2007,28(10):304-308
- [8] 王同阳.柿子醋酸饮料发酵工艺研究[J].中国酿造,2007(7):65-68
- [9] 杨泽武.柿子的药用价值[J].药膳食疗,2004,9(5)
- [10] 王盼盼.植物来源增稠剂[J].肉类研究,2009(12):67-75
- [11] Hegtel D M.现代营养学知识[M].侯祥川,方琳,译.北京:人

- 民卫生出版社, 1988:267
- [12] 中国生理科学会营养学会. 营养基础与临床实践[M]. 北京:北京科学技术出版社, 1986: 85
- [13] 金伟, 江国兴, 张显华, 等. 果胶对人体血脂水平影响的实验研究[J]. 临床荟萃, 1993, 8(11): 501-502
- [14] 吴卫华, 尤希凤, 张博润. 苹果渣发酵生产饲料蛋白的工艺条件[J]. 生物工程进展, 1999, 19(5): 30-32
- [15] 余继宏, 朱炯波, 聂琴, 等. 天仙果果胶提取条件及含量测定[J]. 中国林福特产, 2007(3): 6-8
- [16] 张锐, 孙美榕. 十二烷基伯胺乙酸盐盐析法提取柚子皮果胶多糖的研究[J]. 食品工业科技, 2006(5): 120-122
- [17] 张鸿发, 励建, 荣周勤, 等. 从柑橘皮中连续提取色素、果胶的工艺研究[J]. 食品科学, 2000, 21(11): 37-40
- [18] 陈雪峰, 詹雪英, 杨大庆, 等. 苹果渣中提取果胶工艺研究[J]. 食品工业科技, 2000, 21(3): 19-21
- [19] 吴金龙. 从柿子中提取果胶的研究[J]. 山西大学学报, 1985(2): 120-121
- [20] 齐鸣, 姜秀立. 柿子皮的综合利用[J]. 黑龙江科技信息, 2003(3): 4
- [21] Wu P W, Hwang L S. Determination of soluble persimmon tannin by high performance gel permeation chromatography [J]. Food Research International, 2002, 35: 793- 800
- [22] Ito M T. 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] 何明. 日本柿子的研究动态[J]. 林业科技通讯, 1991(8): 31-32
- [24] 刘德明. 单宁与化妆品[J]. 日用化学品科学, 2004, 27(2): 45
- [25] 李云雁, 宋光森. 板栗壳提取物抑菌作用研究[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(4): 61-64
- [26] 赵立. 香蕉皮单宁的提取及抑菌活性研究[J]. 江苏农业科学, 2009(6): 369-371
- [27] 张国伟, 易中周, 矣辉, 等. 蒙自石榴皮中单宁的提取及其物性分析[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(18): 7529-7530
- [28] 李鹏, 张海生, 牛国霞, 等. 柿叶单宁提取技术[J]. 食品工业科技, 2009(9): 220-222
- [29] 王川, 李光辉. 葡萄籽中单宁的提取研究[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(10): 25-27
- [30] 韩雅珊. 食品化学实验指导[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1996: 39-41
- [31] 曹艳萍, 代宏哲, 曾炜, 等. Folin-Ciocalteu 比色法测定红枣总酚[J]. 安徽农业科学, 2008, 3(40): 1229-1302
- [32] 田文礼, 孙丽萍, 董捷, 等. Folin-Ciocalteu 比色法测定蜂花粉中的总酚[J]. 食品科学, 2007, 28(2): 258-260
- [33] 刘剑锋, 张宏艳, 彭抒昂, 等. 梨果实发育中果肉及种子钙和果胶含量的变化[J]. 园艺学报, 2003, 30(6): 709-711
- [34] 关军锋, 马智宏. 苹果果实软化与果胶含量、质膜透性和钙溶性的关系[J]. 果树学报, 2001, 18(1): 11-14
- [35] 申琳, 李光晨, 生吉萍. 冬枣果实采后酒软过程中细胞壁与膜代谢的变化[J]. 食品工业科技, 2003(z1): 168-172
- [36] 李爽, 张平, 李江阔, 等. 1-MCP对磨盘柿常温保脆效果的影响[J]. 保鲜研究, 2006, 36(5): 13-16
- [37] 刘成红, 李江阔, 张平, 等. 1-MCP对磨盘柿冷藏期间生理生化及贮藏效果的影响[J]. 保鲜与加工, 2008, 45(2): 23-26
- [38] 孙令强, 李召虎, 王倩, 等. 1-甲基环丙烯对室温贮存磨盘柿的保鲜作用[J]. 中国农业大学学报, 2005, 10(5): 52-57
- [39] 张子德, 马俊莲, 甄增立. 不同处理对常温贮藏柿子的生理和品质的影响[J]. 浙江万里学院学报, 2002, 15(1): 52-53, 61
- [40] 张桂霞, 王英超, 魏欣, 等. 柿果软化过程中单宁和可溶性固形物含量的变化[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(14): 6599-6600
- [41] Araya-Farias M, Mondor M. Clarification of apple juice by electroflotation [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2008(9): 320-327
- [42] 蔡菁华, 蔡同一, 倪元颖, 等. 酶解对苹果汁混浊的影响[J]. 食品科学, 2003, 24(9): 69-72
- [43] 葛毅强, 刘文力, 倪元颖, 等. 6种国产膜在苹果汁加工中的应用比较[J]. 食品发酵与工业, 2004, 30(2): 91-95
- [44] 张清安, 陈锦屏, 刘平, 等. 柿产品的综合开发利用[J]. 农牧产品的开发利用, 2001(5): 23-24

责任编辑: 王燕华