

磨盘柿温水脱涩过程中单宁含量及自由基清除能力的变化

薛晓莉¹, 尚 丽¹, 张静瑶¹, 郑仲明², 李 宝^{1,*}

(¹ 中国农业大学农学与生物技术学院, 北京 100193; ² 北京市房山区林业局林果中心, 北京 102400)

摘 要: 通过研究磨盘柿果实温水脱涩过程中单宁含量和 ABTS [2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)] 自由基清除能力的变化, 进一步为涩柿果实利用及营养评价提供参考依据。采用 40 ℃ 温水对磨盘柿进行脱涩处理, 测定了脱涩过程中果实硬度、可溶性固形物、单宁含量、总酚含量及 ABTS 自由基清除能力的变化。经 24~27 h 脱涩, 脱涩过程中果实硬度和可溶性固形物均呈缓慢下降的趋势; 总单宁含量介于 7.32~10.62 mg·g⁻¹FW 之间; 可溶性单宁含量、总酚含量及亲水性物质的 ABTS 自由基清除能力在前 12 h 下降明显, 之后维持较低水平; 亲脂性物质的 ABTS 清除能力在整个脱涩过程中变化不大且一直维持较低水平。其中, 总酚含量与 ABTS 自由基清除能力呈极显著正相关。

关键词: 柿; 单宁; ABTS; 脱涩; 总酚

中图分类号: S 665.2

文献标识码: A

文章编号: 0513-353X (2011) 01-0145-06

Changes in Tannin Contents and Scavenging Activities of Free Radicals of Mopanshi Persimmon Fruits During Astringency Removal in Warm Water

XUE Xiao-li¹, SHANG Li¹, ZHANG Jing-yao¹, ZHENG Zhong-ming², and LI Bao^{1,*}

(¹ College of Agriculture and Biotechnology, China Agricultural University, Beijing 100193, China; ² Center for Forestry & Fruits, Bureau of Forestry, Fangshan District, Beijing Municipality, Beijing 102400, China)

Abstract: Changes in tannin contents and antioxidant activities of Mopanshi persimmon fruits during astringency removal in warm water (40 ℃) were determined. Fruit firmness, soluble solids content, total phenols content and ABTS radical scavenging activities of the persimmon fruits were also assessed. It took 24 - 27 hours to remove astringency. During astringency removal, fruit firmness and soluble solids content decreased gradually. Total tannin content varied between 7.32 and 10.62 mg·g⁻¹FW; Within the first 12 hours, soluble tannin content, total phenols content and ABTS radical scavenging activities of hydrophilic compounds decreased rapidly, retaining lower levels during the rest of treatment time. While that of ABTS radical scavenging activities of lipophilic compounds showed a slightly fluctuation at a lower level. ABTS radical scavenging activities of persimmon fruits significantly presented a positive correlation with the total content of phenols.

Key words: *Diospyros kaki*; tannin; ABTS; astringency removal; phenols

收稿日期: 2010-06-21; 修回日期: 2010-12-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30671713, 30972395)

* 通信作者 Author for correspondence (E-mail: libao@cau.edu.cn)

柿果实具有丰富的抗氧化物质,其鲜果或制品均具有较高的抗氧化能力(Gorinstein et al., 1998; Gu et al., 2008)。磨盘柿是我国北方地区主栽优良柿品种,对其 CO₂ 脱涩技术及其对 ABTS [2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)] 自由基和 DPPH (1,1-二苯基-2-三硝基苯肼) 自由基的清除能力,已有研究报道(冷平等, 2003; Chen et al., 2008)。但脱涩过程中抗氧化活性的变化未见报道。本试验中研究了温水脱涩过程中单宁含量和 ABTS 自由基清除能力的变化,为柿果实脱涩或果实营养评价等相关研究提供参考。

1 材料与方法

磨盘柿果实于 2008 年 10 月 13 日采自北京市房山区河北镇半壁店村果园,运回中国农业大学实验室进行处理。试剂 ABTS [2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)] 购自 Sigma 公司, Trolox (6-羟基-2,5,7,8-四甲基苯并二氢吡喃-2-羧酸) 购自 CalBioChem 公司,没食子酸、福林酚试剂购自 BBI 公司,其余试剂均为分析纯试剂。

处理方法:果实分成两组,一组用 0.10 mm 厚的聚乙烯塑料膜进行真空包装,一组不包装,而后同时放入 40 °C 水浴锅中进行脱涩处理。每隔 3 h 每组分别取 3 个果实进行相关内容测定,并口尝确定是否脱涩完全,同时测定硬度和可溶性固形物,然后将果肉在液氮中研成粉末, -20 °C 下保存。

将果实削去果皮,用 FHR-5 型果实硬度计(日本 Takemura Electric Works Ltd.)测定缢痕上方 4 个方位的果肉硬度,取平均值。每时间段每组各测 3 个果实,下同。

将部分果肉用 4 层纱布包裹榨汁,用 PAL-1 数字式糖度计(日本 Atago)测定可溶性固形物含量。可溶性单宁及总单宁含量测定参照 Taira (1995) 的方法。用没食子酸做标准曲线。总酚及抗氧化活性分析参照 Thaipong 等(2006)的方法。测定总酚含量时用没食子酸做标准曲线。测定 ABTS 自由基清除能力时以 Trolox 做标准曲线。

2 结果与分析

2.1 温水脱涩过程中磨盘柿果实硬度和可溶性固形物含量的变化

温水脱涩过程中,真空包装果实与未包装果实硬度和可溶性固形物均呈缓慢下降的趋势。硬度值从初始的 13.30 N 下降到脱涩后的 8.71 N (图 1),真空包装果实硬度测定值之间的变异幅度小于未包装果实。可溶性固形物则从最初的 16.1% 下降到处处理结束时的 10.7% (图 2)。

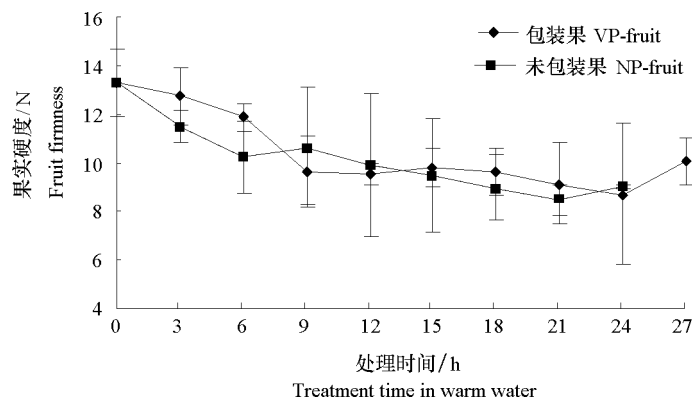


图 1 温水脱涩过程中果实硬度变化

Fig. 1 Change of fruit firmness during astringency removal in warm water

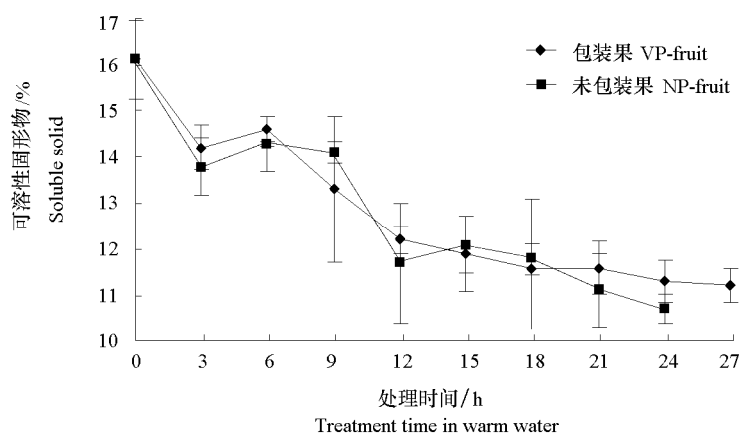


图 2 温水脱涩过程中果实可溶性固形物含量变化

Fig. 2 Change of soluble solid content during astringency removal in warm water

2.2 温水脱涩过程中磨盘柿果实单宁含量的变化

2.2.1 可溶性单宁变化

图 3 显示,在前期,包装果和未包装果可溶性单宁含量急剧下降,未包装果的滞后 3 h。之后,果实可溶性单宁缓慢下降,其中未包装果到 24 h 时可溶性单宁含量为 $0.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ FW}$,包装果到 27 h 时可溶性单宁含量为 $0.24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ FW}$,口尝不涩完成脱涩。

综合来看,磨盘柿果实在 40°C 温水脱涩需要 24 ~ 27 h,完成脱涩时可溶性单宁含量低于 $0.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ FW}$ 。

2.2.2 总单宁变化

温水脱涩过程中,总单宁含量介于 $7.32 \sim 10.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ FW}$ 之间,不同时间段内变异幅度有所差异,总体来看,未包装果变化稍大,且在脱涩完成时测定值较高(图 3)。

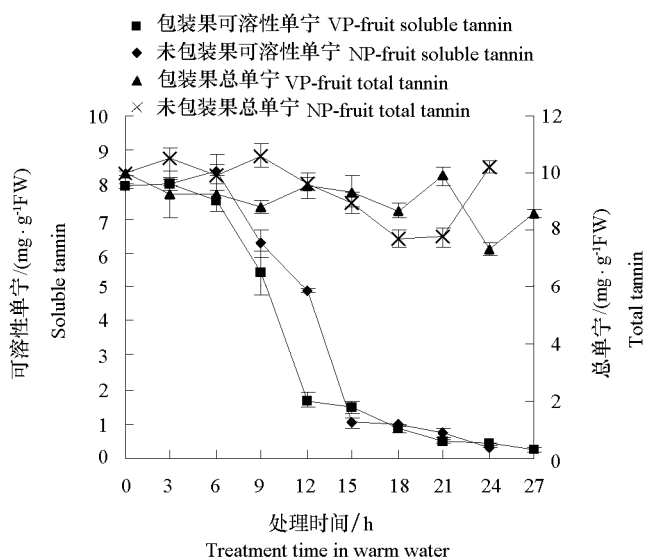


图 3 温水脱涩过程中果实单宁含量的变化

Fig. 3 Changes of tannins content during astringency removal in warm water

2.3 温水脱涩过程中磨盘柿果实总酚含量及 ABTS 自由基清除能力的变化

2.3.1 总酚含量

温水脱涩过程中, 甲醇提取液的总酚含量有明显降低, 介于 $0.26 \sim 4.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{FW}$ 之间, 包装果与未包装果均在前 15 h 内迅速降低到较低水平, 以后时间段内维持较低水平 (图 4)。

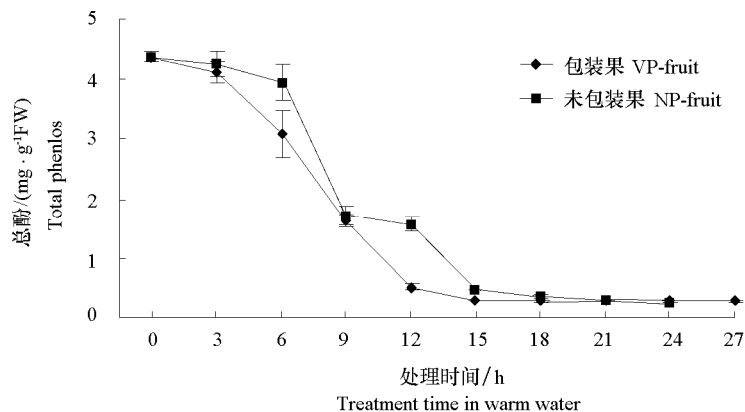


图 4 温水脱涩过程中磨盘柿果实总酚变化

Fig. 4 Change of content of total phenols during astringency removal in warm water

2.3.2 ABTS 自由基清除能力的变化

从图 5 可以看出, 温水脱涩过程中, 亲水性物质的抗氧化活性变化趋势与总酚含量相似, 均在前 12 h 内迅速下降, 从 $49.52 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{FW}$ 下降到 $3.12 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{FW}$ 左右, 之后维持较低水平。

温水脱涩过程中, 包装与未包装果实亲脂性物质的 ABTS 自由基清除能力无明显变化, 介于 $0.92 \sim 1.53 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{FW}$ 之间。虽然在整体脱涩过程中有波动, 但 ABTS 自由基清除能力一直较低 (图 5)。

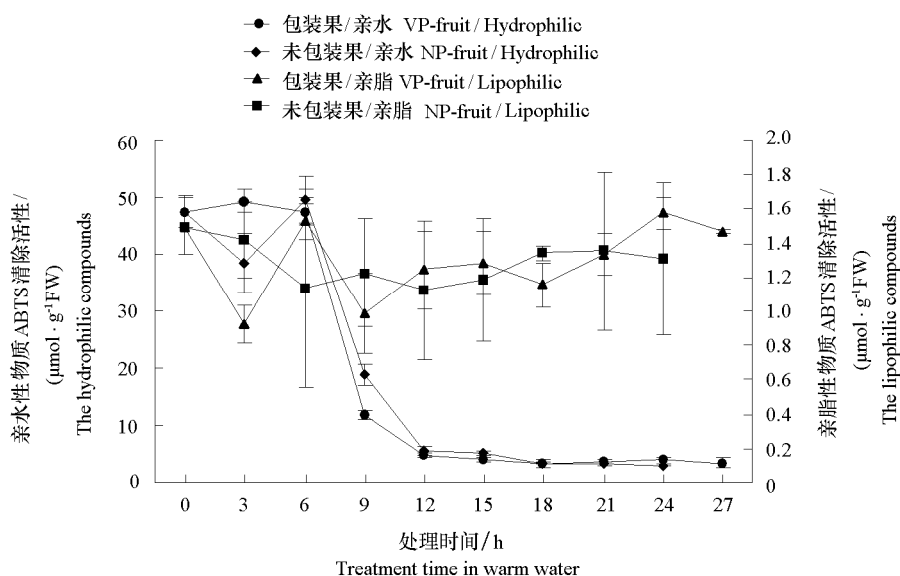


图 5 脱涩过程中亲水性和亲脂性物质自由基清除活性

Fig. 5 The radical scavenging activities of hydrophilic and lipophilic compounds during astringency removal

2.4 ABTS 自由基清除能力与总酚含量的关系

ABTS 自由基清除能力与所测总酚含量间的相关系数分别为套袋果 0.974 ($r_{0.01} = 0.735$), 未套

袋果 0.965 ($r_{0.01} = 0.765$), 均达到极显著相关水平。说明柿果实 ABTS 自由基清除能力与总酚含量之间存在极显著正相关。

3 讨论

本试验中脱涩果实硬度值下降了 34.5% (13.30 N 对 8.71 N), 说明温水脱涩造成硬度降低较大。冷平等 (2003) 用不同浓度 CO_2 脱涩处理磨盘柿, 随果实逐渐脱涩硬度相应下降。但 Sestari 等 (2009) 发现未完全成熟的黄果经高浓度 CO_2 脱涩处理后可以较好地保持硬度。涩柿采后脱涩过程中会因果实品种或成熟度不同, 造成不同方法对果实硬度的影响不尽一致。造成果实硬度降低的原因, 可能是脱涩处理 (如 CO_2) 可以对果实细胞结构、尤其是对细胞膜产生影响 (Salvador et al., 2007)。

温水脱涩过程中, 果实可溶性固形物从最初的 16.1% 下降到处理结束时的 10.7%, 下降了 33.5%。Salvador 等 (2007) 在对脱涩过程中果实进行显微观察时发现某些单宁细胞的液泡中出现不溶物质, 与单宁沉淀有关, 这也许是温水脱涩过程中可溶性固形物下降的原因之一。

本研究中磨盘柿脱涩前可溶性单宁含量为 $7.98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{FW}$, 40°C 温水处理 24 ~ 27 h 可以完成脱涩, 口尝不涩时其可溶性单宁含量为 $0.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{FW}$, 也证实磨盘柿品种容易人工脱涩这一特点 (Yamada et al., 2002)。研究中发现, 虽然包装果在处理最初时间段内可溶性单宁含量下降较快, 但最终包装果比未包装果完成脱涩时间滞后 3 h, 其原因有待于以后研究证实。

膳食用植物和植物产品中的天然抗氧化剂主要包括维生素 (维生素 C、维生素 A 和维生素 E)、类胡萝卜素和酚类物质 (Rice-Evans et al., 1995)。虽然有研究结果报道, 在少数植物种类上存在抗氧化活性高但总酚含量低的结果 (Amin et al., 2006; Alali et al., 2007), 但多数研究结果表明, 抗氧化活性与总酚含量成正相关, 酚类物质是主要的抗氧化成分 (Ou et al., 2002; Prior et al., 2005; Thaipong et al., 2006)。试验中磨盘柿脱涩前 ABTS 自由基清除能力为 $49.52 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{FW}$, 说明磨盘柿可以作为优异的天然抗氧化物源。这一点与前人对柿醋、柿果的研究结论一致 (Gorinstein et al., 1998; Gu et al., 2008; Sakanaka & Ishihara, 2008)。但经温水脱涩处理后, 磨盘柿果实酚类物质含量和 ABTS 自由基清除能力迅速下降, 因此在合理利用时应该充分考虑这一特点, 并搞清楚自由基清除能力下降是否与某些酚类物质或其他自由基清除成分的消失或降解有关。因为黄酮类物质或某些简单酚类物质是抗氧化活性的主体成分 (Reddivari et al., 2007; Biglari et al., 2008), 尤其是柿多酚或柿单宁成分复杂 (Matsuo & Ito, 1978; Chen et al., 2008; Gu et al., 2008), 可能影响因素会更多。

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, 但经过脱涩处理后, 其抗氧化活性会有极大程度地降低。因而, 如何有效地利用, 或者在脱涩过程中有效地降低果实抗氧化活性物质的损失, 应进行有针对性的研究, 以利于果实有效利用。

References

- Alali F Q, Tawaha K, El-Elmat T, Syouf M, El-Fayad M, Abulaila K, Nielsen S J, Wheaton W D, Falkinham J O, Oberlies N H. 2007. Antioxidant activity and total phenolic content of aqueous and methanolic extracts of Jordanian plants: An ICBG project. (Part A - Structure and Synthesis). *Natural Product Research*, 21 (12): 1121 - 1131.
- Amin I, Norazaidah Y, Hainida K I E. 2006. Antioxidant activity and phenolic content of raw and blanched *Amaranthus* species. *Food Chemistry*, 94 (1): 47 - 52.
- Biglari F, AlKarkhi A F M, Easa A M. 2008. Antioxidant activity and phenolic content of various date palm (*Phoenix dactylifera*) fruits from Iran. *Food Chemistry*, 107: 1636 - 1641.

- Chen X N, Fan J F, Yue X, Wu X R, Li L T. 2008. Radical scavenging activity and phenolic compounds in persimmon (*Diospyros kaki* L. cv. Mopan). *Journal of Food Science*, 73 (1): 24 - 28.
- Gorinstein S, Kulasek GW, Bartnikowska E, Leontowicz M, Zemser M, Morawiec M, Trakhtenberg S. 1998. The influence of persimmon peel and persimmon pulp on the lipid metabolism and antioxidant activity of rats fed cholesterol. *Nutritional Biochemistry*, 9: 223 - 227.
- Gu H F, Li C M, Xu Y J, Hua W F, Chen M H, Wan Q H. 2008. Structural features and antioxidant activity of tannin from persimmon pulp. *Food Research International*, 41: 208 - 217.
- Leng Ping, Li Bao, Zhang Wen, Jia Ke-gong. 2003. Study on de-astringent of Mopan persimmon by carbon dioxide. *Scientia Agricultura Sinica*, 36 (11): 1333 - 1336. (in Chinese)
- 冷 平, 李 宝, 张 文, 贾克功. 2003. 磨盘柿的二氧化碳脱涩技术研究. *中国农业科学*, 36 (11): 1333 - 1336.
- Matsuo T, Ito S. 1978. The chemical structure of kaki-tannin from immature fruit of the persimmon (*Diospyros kaki* L.). *Agricultural and Biological Chemistry*, 42: 1637 - 1643.
- Ou B, Huang D, Maureen H W, Flanagan J A, Deemer E K. 2002. Analysis of antioxidant activities of common vegetable employing oxygen radical absorbance capacity (ORAC) and ferric reducing antioxidant power (FRAP) assays: A comparative study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 3122 - 3128.
- Prior R L, Wu X L, Schaich K. 2005. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (10): 4290 - 4302.
- Reddivari L, Hale A L, Miller J C. 2007. Determination of phenolic content, composition and their contribution to antioxidant activity in specialty potato selections. *American Journal of Potato Research*, 84 (4): 275 - 282.
- Rice-Evans C A, Miller N J, Bolwell P G, Bramley P M, Pridham J B. 1995. The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoids. *Free Radical Research*, 22: 375 - 383.
- Sakanaka S, Ishihara Y. 2008. Comparison of antioxidant properties of persimmon vinegar and some other commercial vinegars in radical-scavenging assays and on lipid oxidation in tuna homogenates. *Food Chemistry*, 107 (2): 739 - 744.
- Salvador A, Arnal L, Besada C, Larrea V, Quiles A, Perez-Munuera I. 2007. Physiological and structural changes during ripening and deastringency treatment of persimmon fruit cv. 'Rojo Brillante'. *Postharvest Biology and Technology*, 46 (2): 181 - 188.
- Sestari I, Edagi F K, Terra F A M, Chiou D G, Kluge R A, Antonioli L R. 2009. Influence of ripening stage and astringency removal on quality of cold stored 'Rama Forte' persimmon. *Acta Horticulturae*, 833: 263 - 268.
- Taira S. 1995. Astringency in persimmon // Linskens H F, Jackson J F. *Fruit analysis (modern methods of plant analysis Vol. 18)*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- Thaipong K, Boonprakob U, Crosby K, Cisneros-Zevallos L, Byrne D H. 2006. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19 (6 - 7): 669 - 675.
- Yamada M, Taira S, Ohtsuki M, Sato A, Iwanami H, Yakushiji H, Wang R Z, Yang Y, Li G C. 2002. 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. *Scientia Horticulturae*, 94: 63 - 72.