

# 不同甘、涩类型柿果实单宁组成的差异及 罗田甜柿单宁的特性\*

费学谦 周立红 龚榜初

(中国林业科学研究院亚热带林业研究所, 311400, 浙江富阳; 第一作者 46 岁, 男, 副研究员)

**摘要** 研究了不同甘、涩类型柿果实单宁类成分的季节变化、与甘涩性状的关系以及罗田甜柿可溶性单宁含量、单宁组分和单宁细胞的特性。鲜样分析结果表明: 完全甜柿(PC 甘)类品种在果实发育初期具有较高含量的儿茶素((+)-C), 且在果实生长过程中降幅明显小于不完全甜柿(PV 甘)和涩柿(PC 涩), 到 9 月 25 日, 其含量平均高出后两类品种 2.89 倍。PV 甘和 PC 涩中没食子酸(GA)含量在果实发育期间始终高于 PC 甘类品种, 最高时分别比同期 PC 甘高出 3.2 倍和 6.7 倍。没食子儿茶素(GC)含量的变化趋势与 GA 相似, PC 甘类品种在 7 月 25 日以后几乎检测不到其存在。“罗田甜柿”果实发育后期果肉中单宁细胞与薄壁细胞的面积比平均只有 0.044, 与 PC 甘类品种(平均 0.046)非常接近, 而大大低于 PC 涩(0.147)和 PV 甘(0.083)类品种; 同时 GA 和(+)-C 含量都比较高。可溶性单宁含量平均为  $3.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 而 PC 涩达  $31.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , PC 甘平均仅为  $0.65 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

**关键词** 柿果实; 单宁组分; 罗田甜柿

**分类号** S665.201

柿(*Diospyros kaki* L.) 依据其甘涩性状分为完全甜柿、不完全甜柿和涩柿等类型。其内在原因是遗传因素所造成的单宁类物质不同。对此, 日本的学者中林敏郎<sup>[1]</sup>用薄层层析法分析了甜柿和涩柿果实单宁成分的差异; 米森敬三等<sup>[2,3]</sup>也对柿果实中单宁类物质的成分和化学特性进行了比较深入的探讨。这些研究对于揭示甜柿自然脱涩的化学基础是一个良好的开端。但他们的研究结果并不完全相同。因此, 进一步了解不同甘、涩类型柿果实单宁成分的差异, 总结这种差异的规律性, 进而在生化基础上建立甘、涩类型的区分标准, 对于柿品种资源的整理和杂交组合的选配具有重要意义。本研究试图通过对几种甘、涩类型柿果实单宁组成差异的分析, 探讨柿果实单宁类组成与甘涩性状的关系, 并且从单宁含量和组成、单宁细胞发育方面讨论我国唯一的甜柿品种“罗田甜柿”的特性。

## 1 材料与方方法

### 1.1 试验材料

单宁组成的季节变化测定在 1995 年进行, 试验用树均为本所柿品种园 6 年生柿树, 包括 5 个完全甜柿(PC 甘)、5 个不完全甜柿(PV 甘), 4 个涩柿(PC 涩)品种及“罗田甜柿”(株系 1)。每个品种选 3 株树, 从花期结束(5 月 25 日)开始, 不同时期在树冠朝南方向中上部固定部位采果 20~1 000 g, 去皮及核, 混合均匀。取部分材料放入 FAA 固定液中, 用于制作切片。

\* 系 1994~1996 年中国林业科学研究院科学发展基金项目“用于柿甘、涩性状鉴别的生化指标研究”内容。本所王劲风研究员参加了部分工作, 湖北省林科所潘德森研究员提供了部分罗田甜柿样品, 特此一并表示感谢!

不同品种单宁含量、组成及果肉单宁细胞特性测定在 1996 年 9 月下旬进行。‘新罗田’(株系 2) 及 ‘91-1-37’(株系 3) 由湖北省林科所提供, 其余品种均为本所柿品种园 7 年生柿树。

## 1.2 单宁成分测定

1.2.1 提取方法 取切碎果肉 15 g 3 份, 分别加入 100 mL 体积分数为 80% 的甲醇, 在组织捣碎机中制成匀浆, 在 0~4 ℃ 冰箱中提取 24 h, 其间摇动几次。取出后减压过滤, 滤液在 50 ℃ 水浴上真空旋转浓缩至 50% 体积, 用等量石油醚(60~90 ℃) 萃取 5 次, 弃去醚相, 继续浓缩至 20 mL, 调 pH 5.0, 加入 20 mL 乙酸乙酯, 摇振混匀, 分层后弃去水相, 将乙酸乙酯相蒸干, 用 80% 乙醇重新溶解, 过 Sep-PAK C<sub>18</sub> 柱及 0.45 μm 膜, 滤液待测定。

1.2.2 测定方法 HPLC 系统包括 Waters Millenium 2010 色谱工作站, 2 台 M510 泵, M486U V/Vis 检测器, U6K 进样器及 μ Bondpak C<sub>18</sub> 柱(内径 3.9 mm × 300 mm)。流动相 A: 甲醇 乙酸 水(1 1 98, 体积比, B: 甲醇 乙酸 水 二甲基甲酰胺(1 1 48 50, 体积比)。洗脱梯度为 1~18 min, 20%~100% B; 20~25 min, 100% B; 25~28 min, 100%~20% B。流速 1.0 mL · min<sup>-1</sup>, 检测波长 280 nm, 0.1 AUFs。

## 1.3 可溶性单宁测定、切片制作和观测

均按参考文献[4]中所采用的方法。

# 2 结果和讨论

## 2.1 单宁成分的差异

柿果实中主要的单宁类成分有 3 种: 没食子酸(GA)、没食子儿茶素(GC)和儿茶素((+)-C)。一般认为这 3 种化合物的含量与柿的甘涩类型密切相关。PC 涩品种(玉环长柿、方柿)中 GA 含量最高, 6 月 25 日每公斤鲜果达到 232.7 mg 的峰值, 在此后的 2 个月中持续下降, 但一直到 9 月下旬含量仍在 23 mg 以上; PV 甘(西村早生、东洋一)品种中 GA 含量在花期结束时与 PC 涩品种相近, 6 月份以后一直到果实成熟均略低于 PC 涩品种。与这两种类型不同, 在 PC 甘品种(次郎、伊豆)中 GA 含量从幼果期就处在较低的水平上, 含量最高的花期末(5 月 25 日)每公斤鲜果也只有 40.9 mg, 仅为同期 PC 涩品种的 28.2% 和 PV 甘品种的 26.1%, 且在果实生长过程中持续下降, 到 8 月末已测不到 GA(图 1)。

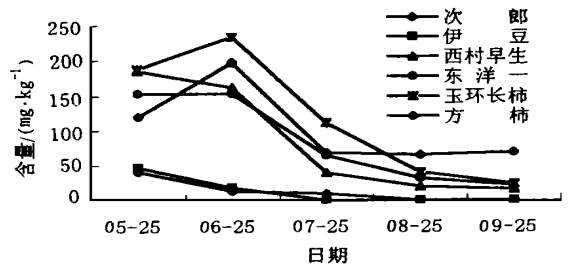


图 1 果实中 GA 含量的变化

在幼果期, 不同品种间(+)-C 含量有较大差别, 但与甘涩类型无明显关系。在花期结束后(5 月 25 日)PC 甘品种中含量虽有所下降, 但幅度较小, 始终处在一个相对较高的水平上。而在其它两个类型中随着果实的发育而快速下降, 到 8 月底时只有 PC 甘的 25.7%(图 2)。

果实中 GC 含量的变化(图 3)与 GA 相似, 在 PC 甘品种从果实生长早期到成熟含量始终很低, 7 月份以后基本上已无法测到; 在另两个类型中果实生长前期含量较高, 7 月底每公斤鲜果平均含量仍达 8.0 mg, 到 8 月底也降到了 3.5 mg 的较低水平。这一结果与中林敏郎的研究结果<sup>[1]</sup>有所不同。

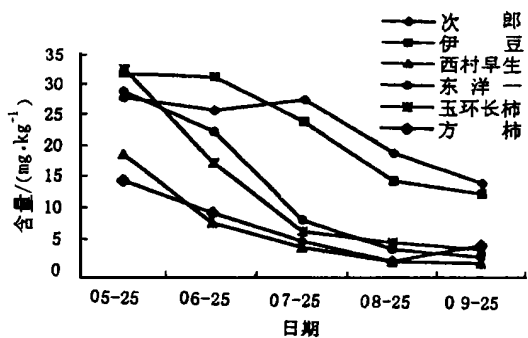


图 2 果实中 (+)-C 含量的变化

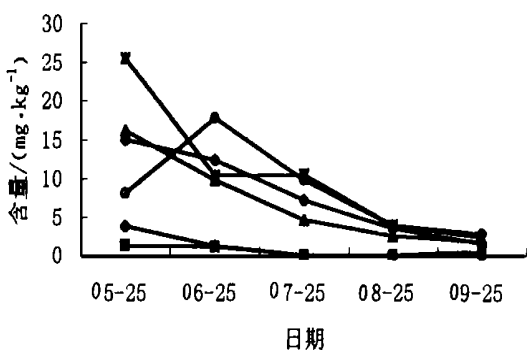
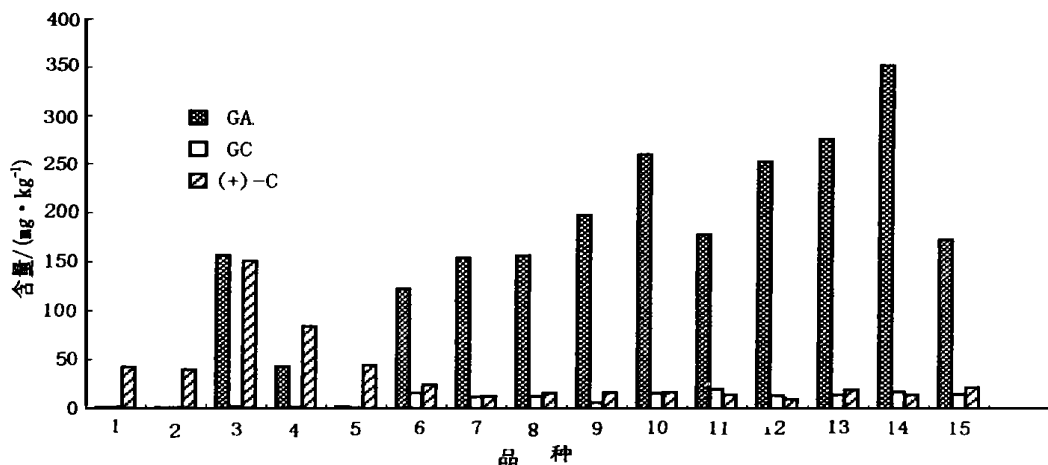


图 3 果实中 GC 含量的变化(图例同图 2)



PC 甘: 1. 次郎, 2. 裂御所, 3. 罗田甜柿(株系 1), 4. 松本早生富有, 5. 伊豆;  
 PV 甘: 6. 山富士, 7. 东洋一, 8. 西村早生, 9. 禅寺丸, 10. 正月; PC 涩:  
 11. 玉环长柿, 12. 方柿, 13. 东皋红柿, 14. 腰带柿, 15. 火柿

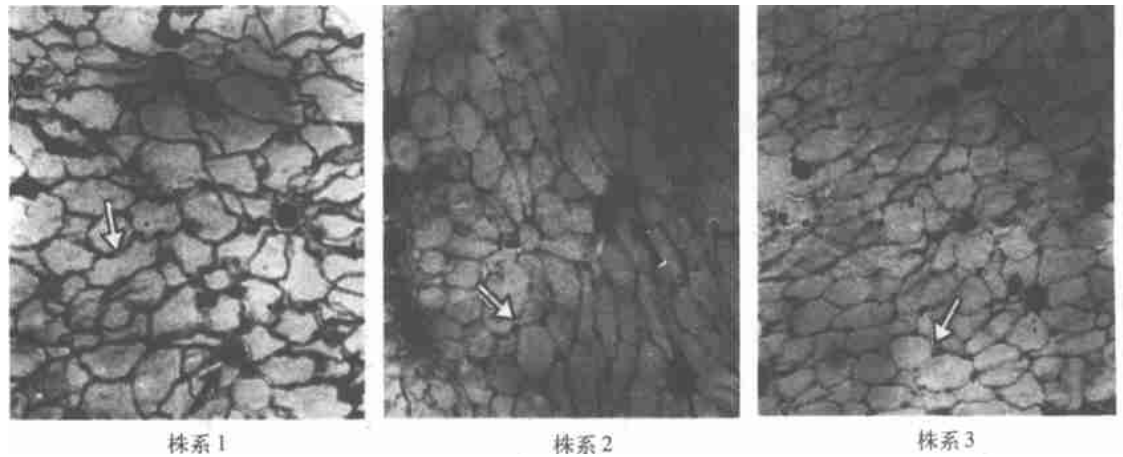
图 4 果实中单宁成分的变化

图 4 为 3 个类型共 15 个品种 7 月 5 日的测定结果, 尽管 3 种成分的绝对含量较上一年相同季节的测定值高, 但趋势基本一致, 即 PC 甘品种具有高含量的 (+)-C、低含量的 GA 和 GC 的特点, PC 涩品种与之相反, 而 PV 甘品种接近于 PC 涩品种, 但 GA 含量略低。说明这 3 种化合物的相对含量在很大程度上反映了柿品种的甘涩属性。唯一原产我国的“罗田甜柿”从 (+)-C 和 GC 含量看与完全甜柿相同, 但同时 GA 水平也较高, 这表明在单宁成分上与 PC 甘有所区别。

### 2.2 “罗田甜柿”可溶性单宁含量及解剖学特性

从日本甜柿自然脱涩规律的研究<sup>[3,4]</sup>中发现, 完全甜柿自然脱涩的主要原因是其单宁细胞在果实发育的早期就停止生长, 而果肉薄壁细胞持续生长膨大, 使得果肉中单宁细胞所占的比例缩小, 即单宁细胞的稀释效应所致; 而不完全甜柿的脱涩是由于果实成熟前单宁的凝固作用造成的。图 5 表明“罗田甜柿”单宁细胞很小, 类似于 PC 甘品种<sup>[4]</sup>。表 1 比较了“罗田甜柿”与其它几个不同甘涩类品种在可溶性单宁含量和单宁细胞特性上的异同。尽管“罗田甜柿”3 个

株系树龄、采样地点有所不同,其果肉细胞与单宁细胞的面积比无论在株系之间还是与其它 PC 甘品种比,均非常接近,而明显小于 PV 甘和 PC 涩品种;其可溶性单宁含量比 PC 涩品种火柿低了 7.3 倍,而又明显高于日本甜柿(包括 PC 甘和 PV 甘);如果将每公斤鲜果中可溶性单宁含量 2 g 作为是否完全脱涩的临界值,尽管测定时间已是 9 月下旬,“罗田甜柿”株系 1 刚刚达到这一脱涩标准,但仍比其它完全甜柿品种高得多。其它株系则均未达到这个标准。而原产日本的 PC 甘类品种,如与“罗田甜柿”成熟期相近的“富有”,早在 8 月 20 日前就已经完全脱涩了<sup>[4]</sup>。因此,用来解释日本完全甜柿脱涩机理的“单宁细胞稀释效应”说无法完全解释“罗田甜柿”的脱涩规律。



↳ 所示白色部分为果肉薄壁细胞,“ ”所示黑色部分为果肉单宁细胞

图 5 罗田甜柿 3 个株系果肉组织切片(9 月下旬)观察(75×)

表 1 不同柿品种的可溶性单宁含量及解剖特性

品 种	单宁细胞数/ (个·mm <sup>-2</sup> )	单个单宁 细胞面积/ mm <sup>2</sup>	单个薄壁 细胞面积/ mm <sup>2</sup>	单宁细胞在果肉 中所占面积比	可溶性单宁含量/ (g·kg <sup>-1</sup> )	有无 褐斑	
罗田甜柿	株系 1	10.6	0.004 6	0.011 7	0.048 7	1.9	无
	株系 2	5.3	0.006 4	0.017 4	0.033 9	2.8	无
	株系 3	11.7	0.004 2	0.014 5	0.049 2	6.7	无
	次 郎	12.5	0.003 3	0.005 4	0.041 4	0.5	无
	富 有	15.2	0.004 1	0.008 5	0.050 3	0.8	少
	西村早生	9.8	0.008 5	0.009 9	0.082 9	0.9	多
	火 柿	17.2	0.008 6	0.007 1	0.147 8	31.5	无

PC 甘类型能够在树上完全自然脱涩,除“富有”等少数品种外果肉中不产生褐斑。“罗田甜柿”基本上也能完成自然脱涩过程,果肉中又无褐斑,从这方面讲,它属于 PC 甘类型,国内外的研究<sup>[5,6]</sup>也倾向于把它归于 PC 甘类型。罗正荣等<sup>[7]</sup>根据“罗田甜柿”DNA 多态性研究,认为“罗田甜柿”是我国原产的完全甜柿品种,与日本甜柿相对独立分化。“罗田甜柿”不能像其它 PC 甘类品种那样在果实发育的早期脱涩,而是在完全成熟时才能脱涩,有时甚至出现脱涩不彻底现象,同时,“罗田甜柿”在单宁细胞发育、单宁成分、(+)-C 和 GC 含量方面具有 PC 甘的特点,而 GA 含量又有其它类型的特点。因此,它与原产日本的完全甜柿在生理生化特性上也是有区别的。

## 参 考 文 献

- 1 中林敏郎. 果富およびそ 菜类的 タンニ成分(第7报) 甘柿と 与う 柿の タンニン 组成の 相达. 日本食品工业学会志, 1971, 18(1): 33~37.
- 2 米森敬三, 松岛二良, 杉浦明. 甘ガキと う ガの タンニン 物质の 差异につろて. 日本园艺学会杂志, 1983, 52(2): 135~144.
- 3 米森敬三, 松岛二良. 甘ガキと う ガの タンニン 物质の 化学的 特性, 特に 超远心分. 日本园艺学会杂志, 1984, 53(2): 121~126.
- 4 费学谦, 周立红, 王劲风. 柿自然脱涩能力与单宁细胞发育规律的研究. 林业科学研究, 1996, 9(1): 27~31.
- 5 王万双, 罗正荣, 蔡礼鸿. 柿品种鉴定及分类研究进展. 园艺学报, 1998, 25(1): 44~50.
- 6 Yamada M, Sato A, Yakushiji H, et al. Characteristic of 'luotian tianshi', a nonastringent cultivar of oriental persimmon (*Diospyros kaki* Thumb.) of Chinese origin in relation to nonastringent cultivars of Japanese origin. Bulletin of the Fruit Tree Research Station. 1993, 0(25): 19~32.
- 7 罗正荣, 米森敬三, 山浦明. '罗田甜柿'的多态性研究. 见: 华中农业科学技术协会编. 现代农业科学研究进展. 天津: 天津科学技术出版社, 1996. 104~106.

## Differences of the Components of Tannin among Three Types of Persimmon Fruits and Characteristics of Tannin from 'Luotian Tianshi'

Fei Xueqian Zhou Lihong Gong Bangchu

(The Research Institute of Subtropical Forestry, CAF, 311400, Fuyang, Zhejiang, China)

**Abstract** A study was conducted to clarify the seasonal changes in components of tannin and the relationships between the differences in tannin and fruit astringency of cultivars. Pollination non-astringent type cultivars had high level of catechin((+) - C) which declined rather slowly during fruit development compared with that in pollination variant nonastringent (PVNA) and pollination constant astringent (PCA) type cultivars. The contents in PCNA cultivars was as 3.89 times as that in other type cultivars toward late September. PCNA type cultivars contained only 28.7 mg · kg<sup>-1</sup> FW gallic acid (GA) which was 6.70 and 3.23 times lower than PCA and PVNA type cultivars respectively on June 25. Gallcatechin (GC) changed in different type cultivars similarly with GA and trended to disappeared in PCNA type cultivars after late June. The ratio of the area of tannin cell to parenchymatous cell was only 0.044 in 'luotian tianshi' fruits which was almost the same as that in PCNA type cultivars while it reached 0.147 in PCA and 0.083 in PVNA type cultivars. At the same time 'luotian tianshi' had high level of both (+) - C and GA which reached 162 mg · kg<sup>-1</sup> FW and 149 mg · kg<sup>-1</sup> FW respectively instead of only (+) - C in PCNA or GA in PCNA type cultivars. The content of water soluble tannin (3.8 g · kg<sup>-1</sup> FW) was remarkably lower than PCA type cultivars (31.5 g · kg<sup>-1</sup> FW), but it was higher than PCNA type cultivars (0.65 g · kg<sup>-1</sup> FW). These results showed that 'luotian tianshi' was different from Japanese PCNA type cultivars to some extent.

**Key words** persimmon fruits; components of tannin; 'luotian tianshi'