

文章编号:1001-1498(2004)05-0616-07

# 不同柿种柿叶维生素 C 和酚类物质的差异

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, 浙江 富阳 311400)

**摘要:**对 15 个柿栽培品种和 5 个柿属野生种叶中 Vc 和酚类物质的测定结果表明,野生种的年平均 Vc、总酚、黄酮平均含量均高于栽培种,其中 Vc 含量排序为:野生种 > 涩柿品种 > 甜柿品种。除罗田甜柿和老鸦柿外所有材料 5 月份 Vc 含量均超过  $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}(\text{FW})$ ,大部分甜柿品种的 Vc 含量随季节的变化显著下降,其它(品)种则变化幅度较小。烘干(60 )后的柿叶 Vc 平均保存量只有鲜叶的 8.88%。总酚量最高的是野生种,年平均达  $44.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}(\text{FW})$ ,所有(品)种的季节变化规律大体上与 Vc 相同。柿叶中共检测到 8 种酚酸,其中没食子酸、肉桂酸、咖啡酸和香豆酸分别占酚酸总量的 48%、21%、12%和 10%。柿叶中黄酮类物质年均含量都在  $1.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}(\text{FW})$  以上,其中油柿超过  $11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}(\text{FW})$ ,且季节变化不大。柿叶有效成分的开发可根据利用目的选用适当的(品)种或季节。

**关键词:**柿叶;Vc;酚类;黄酮;季节变化

**中图分类号:**TQ351.01 **文献标识码:**A

柿是重要的果树之一,除了其果实具有较高的经济价值外,柿属植物的叶、花、皮、根、蒂均可入药,特别是柿叶的保健价值越来越引起人们的重视。研究表明柿叶有消炎解热、软化血管、减肥、防止动脉硬化、降血脂和降低血压以及治疗黄褐斑的作用<sup>[1~3]</sup>。对于柿叶活性成分的研究,自 1942 年 Vinson、Cross<sup>[4]</sup>报道了柿叶含有丰富的维生素 C 以来,已取得不少进展,分离鉴定出多种黄酮甙类、二萜类、以及胆碱、-胡萝卜素等活性物质<sup>[5]</sup>,与此同时,有关活性试验及提取利用的报道也屡见不鲜<sup>[6,7]</sup>。本研究试图通过对柿叶中几种活性成分含量的(品)种间和季节差异分析,探讨其变化规律,为这些成分的高效、合理利用提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

所有试验用柿叶材料均采自亚林所柿种质资源圃 3 年生柿属(*Diospyros* L.)植物,包括 15 个柿(*Diospyros kaki* Linn. f.)栽培品种及浙江柿(*Diospyros glaucifolia* Metc.)、野柿(*D. kaki* Lian. f. var. *sylvestris* Makino)、老鸦柿(*D. rhombifolia* Hemsl)、油柿(*D. oleifera* Cheng)、君迁子(*D. lotus* L.)等 5 个野生种。

### 1.2 试验方法

每个柿(品)种选 3~5 株树,从 5 月 30 日开始,每月 30 日采集不同部位叶片混合后取样,部分样品以 60 烘干后粉碎,作为干样,其余留作鲜样。

收稿日期:2004-01-05

基金项目:中国林科院科学发展基金“柿叶成分研究(1997—1999年)”及浙江省测试基金项目“柿叶黄酮类化合物的测定(93075)”的部分内容

作者简介:费学谦(1953—),男,甘肃临夏人,副研究员。

1.2.1 黄酮含量测定 参考唐宇、任建川的方法<sup>[7]</sup>。取干样,加石油醚(30~60 )加热回流去脂后,再加入体积分数为70%的乙醇在80 水浴上回流提取,以芦丁为标准,用三氯化铝比色法测定黄酮总量,根据各样品的含水量换算成单位鲜质量含量。

1.2.2 Vc含量测定 鲜叶用含60 g L<sup>-1</sup>偏磷酸,体积分数8%乙酸水溶液研磨提取;干样用30 g L<sup>-1</sup>偏磷酸,体积分数4%乙酸水溶液提取。所有样品均用HPLC法测定<sup>[8]</sup>。

1.2.3 酚类总量测定 取鲜叶,加80%甲醇研磨提取,用Folin-Denis法<sup>[9]</sup>测定。

1.2.4 酚酸组成测定 取上述总酚提取液,浓缩后用石油醚萃取除掉色素,调pH值至5.0,用乙酸乙酯萃取,减压浓缩至干,重新以80%甲醇溶出,用HPLC法测定各组分含量。色谱条件为:μBondpakC<sub>18</sub>柱(3.9 mm ×300 mm),流动相A:乙酸 甲醇 水=1 1 98,流动相B:乙酸 甲醇 水 二甲基甲酰胺=1 1 50 48;梯度:30%B~100%B,线性,检测波长:280 nm。

以上所有测定均3个重复,取平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同柿(品)种柿叶维生素C含量的季节差异

从表1可以看出,柿叶中Vc含量是非常高的,除罗田甜柿和老鸦柿外,5月30日的测定值都超过了10 mg g<sup>-1</sup>(FW),其中甜柿品种山富士达到24.68 mg g<sup>-1</sup>(FW)。这与危建新、余祥威等<sup>[10]</sup>的报道基本一致。就年平均含量而言,野生种>涩柿品种>甜柿品种,但个别品种有例外。在所有供试(品)种中罗田甜柿年均含量最低,只相当于含量最高的油柿的23.7%。在野

表1 不同柿(品)种柿叶Vc含量的季节差异

mg g<sup>-1</sup>(FW)

(品)种	采样日期(月-日)					平均	
	05-30	06-30	07-30	08-30	09-30		
甜柿品种	骏河	15.53	3.62	2.97	0.81	0.98	4.98
	伊豆	15.62	8.66	3.09	0.58	0.57	5.90
	次郎	21.44	10.30	6.21	1.25	1.04	8.05
	罗田甜柿	8.62	5.48	4.11	0.98	0.76	3.99
	富有	11.85	5.49	5.75	0.62	1.22	5.26
	正月	21.75	6.59	3.21	0.61	1.20	6.87
	山富士	24.68	10.34	9.09	0.70	1.43	9.65
	禅寺丸	13.69	8.68	4.22	0.83	1.02	5.69
	西村早生	10.21	7.89	2.79	0.47	0.88	4.65
	东洋一	14.06	12.07	10.61	14.88	11.12	12.55
(平均)	15.75	7.91	5.38	2.91	2.02	6.13	
涩柿品种	腰带柿	14.03	3.87	5.76	9.89	8.33	8.38
	涩环长柿	20.90	7.27	7.28	10.03	7.09	10.51
	水柿	10.78	8.90	7.65	9.86	5.28	8.49
	方柿	14.57	7.17	6.57	15.14	11.27	10.94
	东皋红柿	14.69	19.90	17.99	14.25	12.9	15.95
(平均)	14.99	9.42	9.05	11.83	8.97	10.85	
野生种	油柿	12.92	21.89	20.30	18.17	11.09	16.66
	君迁子	12.00	14.55	12.87	9.40	7.37	11.24
	浙江柿	14.44	16.51	15.26	14.25	10.04	14.10
	野柿	12.20	14.20	13.73	13.60	12.78	13.30
	老鸦柿	7.62	7.98	6.21	4.08	3.17	5.81
(平均)	11.62	15.03	13.67	11.90	8.89	12.22	

生种之间 Vc 含量的差异也很大,其中老鸦柿的含量最低,只有油柿的 34.4%,其 5 月份的含量是所有参试材料中最低的。从不同季节的测定值来看,所有栽培品种 5 月份最高,其中涩柿品种除东皋红柿外,6、7 月份有较大下降,8 月份稍有回升,9 月底降到最低点,降幅为 47%。甜柿品种中东洋一的 Vc 含量虽然随季节变化有所起伏,但变化幅度不大,其余品种都随着季节的变化持续下降,10 个甜柿品种的平均含量从 5 月 30 日的  $15.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,下降到 9 月 30 日的  $2.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,降幅达 6.8 倍,如果除去东洋一,降幅达到 14.77 倍。野生种 Vc 最高值出现在 6 月底,平均含量为  $15.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,其中老鸦柿的 Vc 含量在所有参试(品)种中最低。其余 4 个种平均达  $16.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,此后缓慢降低,但最低时也只下降了 38.5%,降幅显著低于栽培品种。

虽然柿叶 Vc 含量之高在所有植物叶中都是罕见的<sup>[11]</sup>,但是由于 Vc 所固有的易被氧化的特性,柿叶材料中的大部分 Vc 在常规的处理和加工过程中被破坏损失。图 1 表示了几种柿叶材料在烘干后 Vc 含量的下降情况。分析表明,如果在烘干前后均按干质量计,烘干(60 )处理后 Vc 的平均保存率只有 8.88%,其中保存率最高的浙江柿为 12.4%,从烘干前的  $40.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (折算成 DW)下降至烘干后的  $5.01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (DW),最低的罗田甜柿保存率仅 3.86%。由于很多柿叶产品都将 Vc 作为重要的活性指标,而不同的加工处理方式对 Vc 的破坏程度不同,合理的加工利用方式就成为其高效利用的决定性因素。

## 2.2 不同柿(品)种酚类物质总量的季节差异和酚酸组成

柿叶中酚类物质含量很高(表 2),其中野生种的年平均含量达到  $44.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (FW),油柿和浙江柿最高时达到  $75.87/77.22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,分别占到柿叶干物质的 20.0%和 19.5%。栽培品种中甜柿和涩柿两种类型间含量和变化趋势相差不大,大多数品种含量相对较低,年均含量只有野生种的 68%左右;但山富士的酚类含量最高时达到  $70.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,高于同期多数野生种,比同期其它栽培品种高出 81.2%。从季节变化来看,大部分栽培品种酚类含量 5 月份最高,然后随着季节的变化逐渐下降,15 个栽培品种的酚类含量从最高时的  $42.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降至 9 月底的  $17.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,降幅达 59.39%,野生种老鸦柿的酚类含量变化趋势与栽培品种相仿。其它野生种以及栽培品种山富士的最高值出现在 6、7 月份,此后虽有所下降,但野生种的变化幅度较小。这一变化趋势与石碧等<sup>[12]</sup>对棉花(*Gossypium hirsutum* Linn.)的研究结果不同。

另一方面,多酚类物质是重要的药用成分和工业原料。其中除了类黄酮和大分子的单宁类物质外,游离酚酸含量虽然在酚类物质总量中所占比例较小,却是一类重要的活性成分,它的组成在一定程度上决定了其利用价值。根据测定结果,尽管不同(品)种柿叶中酚类总量相差很大,但游离酚酸组成基本一致。以浙江柿叶为例,共检测到 8 种酚酸(图 2),其中含量最高的是没食子酸,达  $1.31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (FW),占酚酸总量的 48%,其次是肉桂酸、咖啡酸和香豆酸,分别占 21%、12%和 10%,其它成分都在 4%以下。

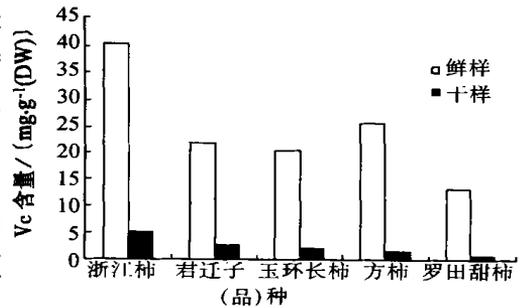


图 1 烘干(60 )处理对柿叶 Vc 含量的影响

表 2 不同柿(品)种柿叶酚类物质含量的季节差异

mg g<sup>-1</sup>(FW)

柿(品)种	采 样 日 期(月-日)					平均	
	05-30	06-30	07-30	08-30	09-30		
栽培品种	骏河	36.09	22.01	20.22	15.67	10.4	20.88
	伊豆	32.87	34.21	33.54	17.41	11.32	25.87
	次郎	51.90	46.02	40.21	33.12	17.09	37.67
	罗田甜柿	35.07	33.55	28.95	25.06	12.12	26.95
	富有	35.11	32.21	34.04	33.08	18.9	30.67
	正月	43.67	28.19	20.66	16.13	10.54	23.84
	山富士	61.59	70.12	44.29	26.20	13.23	43.09
	禅寺丸	44.23	37.96	35.18	28.23	14.98	32.12
	西村早生	25.08	40.88	29.55	26.10	17.86	27.89
	东洋一	47.44	45.19	33.43	29.17	20.24	35.09
	腰带柿	32.09	27.13	31.10	42.15	32.23	32.94
	玉环长柿	53.11	40.99	37.12	29.11	22.43	36.55
	水柿	34.24	26.22	24.45	22.09	19.02	25.20
	方柿	44.05	28.20	27.30	22.44	17.47	27.89
	东皋红柿 (平均)	55.98 42.95	67.66 38.70	50.23 32.68	33.02 26.60	23.76 17.44	44.13 31.67
野生种	油柿	39.13	75.87	67.34	37.53	32.33	50.44
	君迁子	56.77	64.15	42.21	32.73	31.28	45.43
	浙江柿	60.03	69.23	77.22	37.14	30.22	54.77
	野柿	25.09	41.18	50.23	47.22	38.09	40.36
	老鸦柿	34.56	40.33	38.98	29.57	24.23	33.53
	(平均)	43.116	58.152	55.196	36.838	31.23	44.91

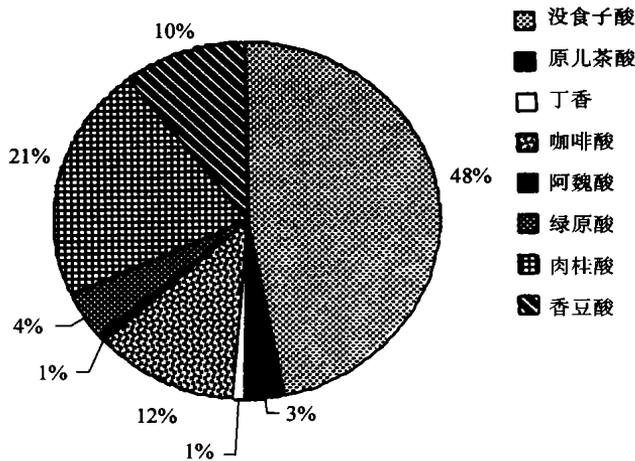
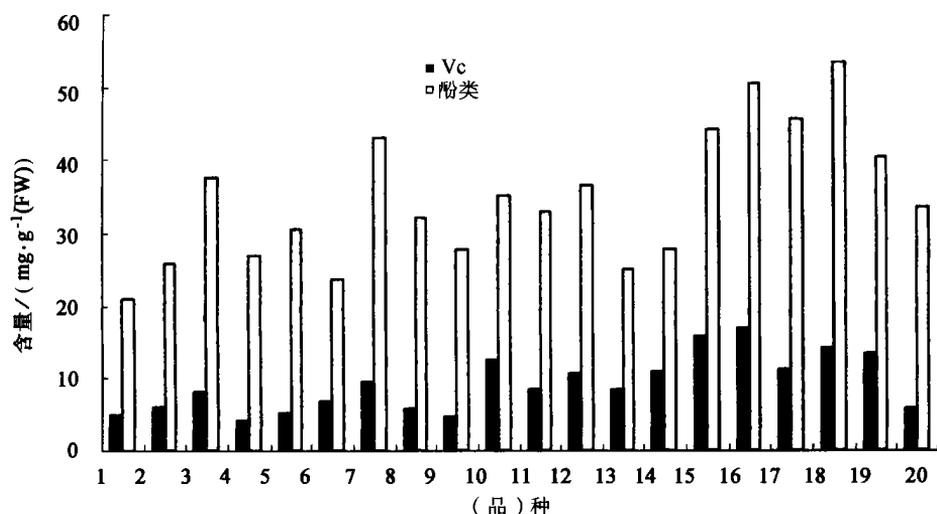


图 2 浙江柿叶中酚酸类物质组成

从酚类物质总量的变化规律来看,整个趋势与 Vc 含量的变化相仿,除 6 月份外,基本上是酚类物质含量高的(品)种和季节 Vc 含量也高,但两者变化幅度不完全成比例。6 月份酚类平均含量最高,而 Vc 含量并未同步上升,这是因为在这里反映的是所有试验材料的平均值,在这个季节栽培品种 Vc 含量急剧下降,而野生柿酚类含量有所上升之故。如果按不同(品)种类型分别比较,变化趋势还是基本一致的。线性相关分析结果显示在甜柿和涩柿叶中 Vc 和酚类总

量的相关系数分别达到 0.78 和 0.76, 野生种则达到 0.92, 表明两者具有较高的相关性。图 3、4 表示了不同(品)种类型间和不同季节酚类及 Vc 含量的消长情况。



1~10:甜柿品种;11~15:涩柿品种;16~20:野生种

图3 不同(品)种类型年均 Vc 含量与酚类总量的比较

### 2.3 不同柿(品)种柿叶黄酮含量的季节差异

从测定结果(表 3)可以看出,柿叶中黄酮类化合物含量差异很大,5 个野生种叶中年平均黄酮含量为  $8.93 \text{ mg g}^{-1}(\text{FW})$ , 普遍高于栽培品种,平均超过栽培品种 2.37 倍,在 7 月 30 日的测定值高出 3.51 倍。其中含量最高的油柿年平均高达  $11.42 \text{ mg g}^{-1}$ ,是含量最低的水柿的 5.7 倍。5 个野生种中老鸦柿含量最低,年均含量只有油柿的 57%。栽培品种之间含量也有较大差异,年平均值最高的山富士比水柿高出 1.2 倍。虽然黄酮类物质是酚类物质

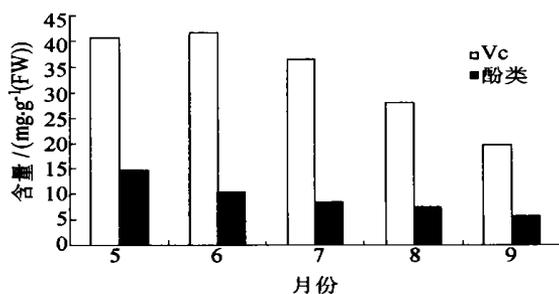


图4 不同季节柿叶 Vc 含量与酚类总量的比较

的重要组成部分,但季节消长规律与酚类总量有所不同。栽培品种呈现出 6、7 月份含量有所下降,其它季节则维持在  $3 \text{ mg g}^{-1}$  以上;野生种除野柿与栽培品种相似的变化趋势外,其它品种的平均含量从 6 月份开始呈逐月上升趋势,但从总体上来看,野生种中黄酮含量变化幅度较小,说明在柿叶中酚类总量的变化主要是由黄酮类以外的其它组分引起的。

## 3 结论与讨论

(1) 从总体而言,柿栽培品种叶中的 Vc 含量在春季最高,是利用的最佳季节,大部分栽培品种叶的 Vc 含量随着季节的变化大幅下降,而多数野生种在整个生长季节都保持较高的 Vc 含量。如果以 Vc 利用为开发目的,最好选用野生柿或栽培品种 6 月份以前的嫩叶。

表 3 不同柿(品)种柿叶黄酮含量的季节差异

mg g<sup>-1</sup>(FW)

柿(品)种	采 样 日 期(月-日)					平均	
	05-30	06-30	07-30	08-30	09-30		
栽 培 品 种	骏河	2.95	2.00	1.58	2.91	2.82	2.45
	伊豆	2.95	2.92	2.57	2.69	2.82	2.78
	次郎	3.61	2.12	1.99	4.27	4.23	3.24
	罗田甜柿	2.71	2.65	2.02	2.48	2.64	2.5
	富有	1.83	1.72	1.67	3.95	3.69	2.57
	正月	2.25	2.16	2.11	2.99	3.11	2.52
	山富士	4.08	3.35	2.65	4.48	4.07	3.73
	禅寺丸	3.02	1.79	1.94	3.85	3.27	2.77
	西村早生	2.94	2.28	2.06	3.48	3.38	2.83
	东洋一	2.32	1.56	1.50	2.29	2.05	1.94
	腰带柿	3.44	1.41	1.76	2.72	2.86	2.44
	玉环长柿	3.31	1.72	1.65	2.49	2.83	2.4
	水柿	2.56	0.92	1.08	1.96	2.01	1.71
	方柿	3.72	3.01	2.35	2.61	3.07	2.95
	东皋红柿	3.72	2.50	2.38	3.02	2.97	2.92
平均	3.02	2.14	1.95	3.07	3.06	2.65	
野 生 种	油柿	10.32	12.09	11.55	11.45	11.68	11.42
	君迁子	10.38	11.59	12.01	10.82	11.50	11.26
	浙江柿	7.56	7.08	7.09	5.70	6.13	6.71
	野柿	8.21	5.80	6.79	11.55	11.27	8.72
	老鸦柿	6.98	6.17	6.60	6.95	5.91	6.52
平均	8.69	8.55	8.80	9.29	9.30	8.93	

(2) 由于 Vc 稳定性很差,加工处理对其含量会产生严重影响,简单的烘干(60℃)处理就可使大部分 Vc 遭到破坏。酚类含量高的浙江柿、君迁子等叶中 Vc 在烘干后保存率高于酚类含量低的罗田甜柿和方柿,表明 Vc 的破坏程度与所含的酚类物质含量有关。由于很多柿叶产品都将 Vc 作为重要的活性成分指标,加工利用的方式对产品的品质起着决定性的作用。不过,即使采用直接烘干处理,多数干柿叶中的 Vc 含量也远远高于茶叶、苦丁茶等<sup>[13,14]</sup>。

(3) 野生种柿叶中的酚类物质含量明显高于栽培品种,栽培品种中甜柿和涩柿两个类型之间酚类物质含量差异不大,而在不同品种、不同季节变化较大。一些研究<sup>[12]</sup>表明植物多酚,特别是单宁会影响人和动物对蛋白质、淀粉和脂肪等的消化,具有抗营养作用;因此,如果用以生产柿叶茶等食品时应尽量避免酚类物质含量过高的(品)种或季节。

(4) 据有关报道<sup>[4,15]</sup>,从柿叶中鉴定出黄芪甙、异槲皮素、山奈酚 3'-D-木糖甙等十多种黄酮类成分,提取制备<sup>[16]</sup>和临床应用研究也取得了较大进展,但选用的材料多为栽培品种。本研究表明供试柿属植物不同(品)种间黄酮含量存在很大差异,野生种黄酮含量明显高于栽培种。虽然据作者测定,野生柿叶的含水量明显低于栽培品种,但野生种高含量的黄酮不仅因为干物质含量高,更因为黄酮占干物质的比例高,即使以干质量计,野生种在黄酮含量上的优势也是明显的;因此,以黄酮类物质为目的的开发利用以选择一些野生种更为合理。由于柿叶黄酮含量在不同季节比较稳定,原料在整个生长季节都可以采集,但考虑到秋季酚类总量较低,黄酮所占比例相对较高,选择秋季进行提取利用效率会更高一些。

## 参考文献:

- [1] 吴小南,汪家梨. 柿叶茶抗氧化、降血脂保健作用初步试验[J]. 食品科学, 1998, 19(11): 39~41
- [2] 马希汉,尉芹. 柿叶抗氧化作用的研究[J]. 西北林学院学报, 2000, 15(2): 41~44
- [3] 江苏新医学院. 中药大词典(下册)[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1986. 1527~1528
- [4] Vinson, C G, Cross, F B. Vitamin C content of persimmon leaves and fruits[J]. Science, 1942, 96, 430~431
- [5] 郭玫,董晓萍,徐文萍. 柿叶的研究概况[J]. 甘肃中医学院学报, 2000, 17(增刊): 78~82
- [6] 马桂荣,孙静,段普凡,等. 柿叶有效成分分离提取方法研究[J]. 河北省科学院学报, 1991(2): 68~74
- [7] 唐宇,赵钢. 荞麦中总黄酮和芦丁的变化[J]. 植物生理学通讯, 1989(1): 33~35
- [8] 费学谦,周立红,王劲风. 甘、涩柿果实主要化学成分的研究[J]. 林业科学研究, 1994, 7(1): 106~110
- [9] 肖纯,张凯农. Folin 试剂测定茶中酚类化合物[J]. 茶叶通讯, 1995(3): 29~31
- [10] 危建新,余祥威. 柿叶维生素 C 贮藏保存方法的研究[J]. 中南林学院学报, 1990, 10(1): 45~48
- [11] 张心波,沈治平. 黑枣树叶的维生素 C 含量[J]. 营养学报, 1957(2): 143
- [12] 石碧,狄应. 植物多酚[M]. 北京:科学出版社, 2000. 280~291
- [13] 杨志洁,叶建农,刘彤,等. 茶叶中维生素 C 和嘌呤碱的高效液相色谱的研究[J]. 色谱, 1996, 14(6): 492~493
- [14] 梁月荣,徐月荣,胡月龄,等. 苦丁茶化学成分研究——多酚类与咖啡碱和 Vc 含量[J]. 浙江农业大学学报, 1992, 18(2): 41~44
- [15] 石锦芹,黄绍华. 柿叶黄酮类化合物乙醇提取工艺研究[J]. 南昌大学学报(理科版), 1999, 23(3): 264~267
- [16] 陈光,徐绥绪,沙沂. 柿叶化学成分研究( ) [J]. 中国药物化学杂志, 2000, 10(4): 298~299

## The Variations of Vitamin C and Phenolics Contents in Leaves of *Diospyros L.*

FEI Xue-qian, ZHOU Li-hong, GONG Bang-chu

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

**Abstract:** The Vitamin C and phenolics contents in 15 cultivars of persimmon and 5 wild species of *Diospyros* were determined. The result showed that wild species contained highest content of Vc, Phenolics and flavenes. Vc content was more than 10 mg·g<sup>-1</sup> in all materials except for "luotian tian shi" and *D. rhombifolia* and appeared the trend of wild species > astringent type cultivars > non-astringent type cultivars. It dropped markedly in most non-astringent type cultivars along with changing of season, while others fluctuated in a narrow extent. Oven dried persimmon leaves remained as much as 8.88% of Vc in fresh leaves on oven dried basis. The annual average content of total phenolic compounds in wild species was 44.91 mg·g<sup>-1</sup>(FW) which was the highest among tested materials and the tendency of seasonal fluctuation in all species and cultivars was similar to Vc. Phenolic acids in persimmon leaves consists of 8 components in which gallic acid, caffeic acid, *trans*-cinnamic and *p*-coumaric acid account for 48%, 21%, 12% and 10% respectively. Total flavenes content was more than 5 mg·g<sup>-1</sup> in all materials with little seasonal fluctuation, among which *D. oleifera* was the richest with the annual average content of 11.42 mg·g<sup>-1</sup>(FW). It was proposed that extraction and exploitation of active constituents in *Diospyros* should choose proper species (or cultivars) and seasons according to different purposes.

**Key words:** *Diospyros* leaves; Vc; phenolics; flavene; seasonal fluctuation