

不同预处理方式对复水薇菜尖单宁含量的影响

周文倩, 胡 瑞, 李 纯, 赵志峰, 卢晓黎*
(四川大学轻纺与食品学院, 四川 成都 610065)

摘要: 考察pH值、包埋剂、金属离子在不同温度条件下对复水薇菜尖单宁含量的影响。结果表明: 当pH8~9时, 复水薇菜尖单宁脱除效果较好, 单宁脱除率最高可达88.97%。pH值一定时, 温度升高有利于单宁脱除。包埋剂 β -环状糊精、麦芽糊精和可溶性淀粉对复水薇菜尖单宁脱除均具有较好的效果, 单宁脱除率均能达到80.76%以上。随着包埋剂用量增大, 单宁含量呈先下降后上升的趋势; 用量一定时, 随着温度升高, 单宁含量下降。金属离子钠离子、钾离子、钙离子和镁离子对复水薇菜尖单宁的脱除效果有所差异, 其中钙离子的效果最优, 单宁脱除率可达到88.04%; 随着金属离子质量浓度增大, 单宁含量先减小后增大。

关键词: 薇菜尖; 单宁; 包埋剂; 金属离子

Effect of Different Pretreatments on the Tannin Content of Reconstituted *Osmunda japonica* Thunb Tip

ZHOU Wen-qian, HU Rui, LI Chun, ZHAO Zhi-feng, LU Xiao-li*
(College of Light Industry, Textile and Food Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The effects of pH, embedding medium and metal ion on the tannin content of reconstituted *Osmunda japonica* Thunb tip under different temperatures were studied. The experimental results indicated that the removal efficiency of tannin from reconstituted *Osmunda japonica* Thunb tip was good and reached a maximum level of 88.97% at pH 8-9. Increasing the temperature favored the removal of tannin at the same pH values. One of three embedding media, β -cyclodextrins, maltodextrin and soluble starch, was effective for removing tannin from reconstituted *Osmunda japonica* Thunb tip providing a removal efficiency of over 80.76%. Along with increasing the embedding medium concentration, the content of tannin rose at first and went down later. As the temperature increased, the content of tannin decreased at a constant concentration of embedding medium. The tannin removal effects of different metal ions (sodium ion, potassium ion, calcium ion and magnesium ion) on reconstituted *Osmunda japonica* Thunb tip were different and among them the most effective was calcium ion providing a removal efficiency of 88.04%. With increasing metal ion concentration, the content of tannin decreased firstly and increased subsequently. An increase in the temperature promoted tannin removal at a fixed concentration of metal ion.

Key words: *Osmunda japonica* Thunb tip; tannin; embedding agent; metal ion

中图分类号: TS255.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)24-0069-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201324014

薇菜是蕨类植物中紫萁科紫萁属紫萁类孢子体嫩叶的加工品^[1], 亦称牛毛广, 为多年生草本植物^[2]。其采收时间一般在每年的4~6月, 季节性较强。薇菜含有黄酮类、内酯类、甾酮类、多糖类、鞣质及氨基酸类等多种成分^[3-4], 营养丰富, 风味独特。薇菜中的单宁等物质使其具有一定的苦涩味^[5], 特别是其尖部, 苦味极浓, 难以被费者所接受。

目前, 对于果汁中单宁脱除的研究较多^[6-7], 但鲜见对薇菜中单宁脱除的系统探讨。本实验着重讨论不同温度条件下, pH值、包埋剂、金属离子对复水薇菜尖单宁

含量的影响, 旨在为薇菜的加工工艺和质量控制提供理论基础。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

薇菜干(含水率7%) 冕宁县源森林食品有限责任公司; 碳酸钠、柠檬酸、氢氧化钠、氯化钠、氯化钾、氯化钙、氯化镁 成都市科龙化工试剂厂; 单宁酸 天津市博迪化工有限公司; Folin & Ciocalteu's酚试剂 上

收稿日期: 2013-10-08

作者简介: 周文倩(1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品加工与保藏应用技术。E-mail: 1019852292@qq.com

*通信作者: 卢晓黎(1954—), 男, 教授, 学士, 研究方向为食品科学与工程技术。E-mail: LXL8628@163.com

海如吉科技发展有限公司；可溶性淀粉 成都宏博实业有限公司；以上试剂均为分析纯； β -环状糊精 孟州市华兴生化有限公司；DE20麦芽糊精 山东西王食品有限公司；以上添加剂均为食品级。

1.2 仪器与设备

TU-1901双光束紫外-可见分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司；410HT超声波提取器 北京亚欧德鹏科技有限公司；数显恒温水浴锅 常州润华电器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 复水薇菜尖的制备

称取一定质量的薇菜干，浸泡复水至其复水比为5.2~5.5(复水比=复水后沥干的薇菜质量/薇菜干的质量)；切制复水薇菜，筛选出呈卷曲状、黄绿色，长为2~3cm的薇菜尖部分。

1.3.2 单宁的提取与测定

采用超声波辅助提取法^[8-9]提取复水薇菜尖的单宁。将处理后的复水薇菜尖于粉碎机中打碎，准确称取2g，在45℃的条件下，以料液比1:40(g/mL)超声浸提45min，超声功率240W、超声频率40kHz^[10-11]。待样品冷却后进行抽滤，得到单宁提取液。

参照文献^[12]分光光度法绘制测定单宁含量的标准曲线，按下式计算单宁脱除率。

$$\text{单宁脱除率}/\% = \frac{\text{脱苦后复水薇菜尖单宁含量}}{\text{脱苦前复水薇菜尖单宁含量}} \times 100$$

1.3.3 pH值对复水薇菜尖单宁含量的影响；

根据预实验，确定用0.5%柠檬酸溶液和0.5%氢氧化钠溶液调节pH值，使浸泡液的pH值分别为5、6、7、8、9。称取5g复水薇菜尖以1:3的料液比分别置于不同pH值浸泡液中，分别在20、30、40、50、60℃条件下浸泡3h，捞出沥干，测定其单宁含量。

1.3.4 包埋剂对复水薇菜尖单宁含量的影响

配制质量浓度分别为0.0、0.5、1.0、1.5g/mL和2.0g/mL的 β -环状糊精、麦芽糊精浸泡液和可溶性淀粉浸泡液。测定包埋剂用量对复水薇菜尖单宁含量的影响。

1.3.5 金属离子对复水薇菜尖单宁含量的影响

配制质量浓度分别为0.1、0.2、0.3、0.4g/mL和0.5g/mL的氯化钠、氯化钾、氯化钙浸泡液和氯化镁浸泡液。测定金属离子质量浓度对复水薇菜尖单宁含量的影响。

2 结果与分析

2.1 单宁标准曲线的绘制

以单宁酸质量浓度(mg/L)为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线，得到线性方程 $y=0.047x+0.0219$ ， $R^2=0.9982$ 。

2.2 pH值对复水薇菜尖单宁含量的影响

单宁可分为水解单宁和缩合单宁，其中水解单宁为鞣酸或与鞣酸有生源关系的酚酸与多元醇组成的酯类化合物，分子内的酯键在酸、碱或酶的作用下易于水解，产生多元醇及酚酸^[13-16]，从而使单宁含量降低。

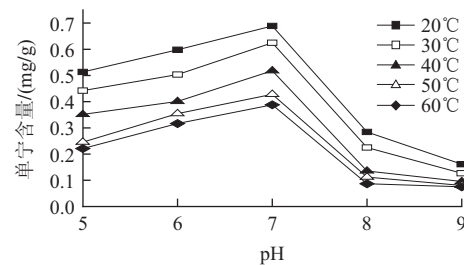


图1 pH值对复水薇菜尖单宁含量的影响

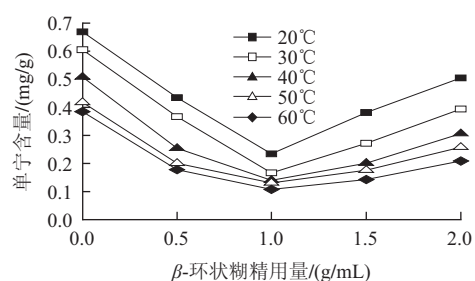
Fig.1 Effect of pH on the tannin content in reconstituted *Osmunda japonica* Thunb tip

由图1可知，当温度一定时，随着pH值增大，复水薇菜尖的单宁含量呈先上升后下降的趋势。当浸泡液pH值为7时，复水薇菜尖的单宁含量最大；当浸泡液pH值为9时，复水薇菜尖的单宁含量达到测量的最小值。结果表明，碱性条件对单宁的脱除效果较好，单宁脱除率最高可达88.97%，明显优于酸性条件，其原因是当浸泡剂呈中性时，水解单宁的酯链不易断裂，单宁不易被脱除；而酸、碱性环境均可促进单宁的水解，从而降低单宁的含量，且相较于酸性条件而言，复水薇菜尖的单宁对碱性条件更为敏感。

当pH值一定时，随着温度升高，复水薇菜尖的单宁含量呈逐步下降的趋势。温度升高可加速溶剂分子的运动，促进单宁的溶出。但是当pH值大于7且浸泡温度超过50℃时，薇菜组织出现了明显的软化和破皮现象，对其感官品质产生不利影响。

2.3 包埋剂对复水薇菜尖单宁含量的影响

包埋剂具有一定的包埋与结合作用。一方面，溶液中的包埋剂可对已溶出的单宁进行包埋，从而促进单宁的溶出，起到增溶作用。另一方面，渗入复水薇菜尖组织结构中的包埋剂亦可包埋单宁^[17]。



a. β -环状糊精

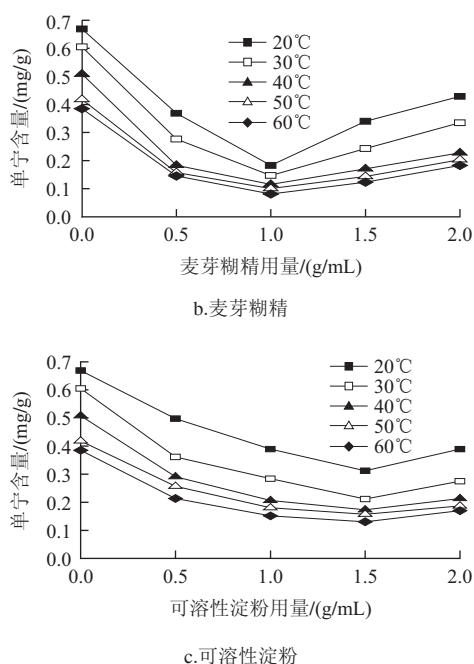


图2 包埋剂对复水薇菜尖单宁含量的影响

Fig.2 Effect of embedding agents on the tannin content in reconstituted *Osmunda japonica* Thunb tip

由图2可知, 3种包埋剂对单宁含量的影响随用量、温度的整体变化趋势是相同的。当温度一定时, 随着包埋剂用量增大, 复水薇菜尖的单宁含量均呈先下降后上升的趋势。其原因是: 当在一定的范围内时, 随着包埋剂用量增大, 其对单宁的包埋作用增强, 则单宁含量逐渐降低; 当其用量大于某一特定值时, 用量增大, 渗透压升高, 浸泡液的渗透压大于薇菜尖细胞内的渗透压, 使得薇菜组织出现短暂的脱水, 不利于单宁的溶出, 因此薇菜尖中单宁含量呈上升的趋势。

由图2a可知, 在温度相同的条件下, 当 β -环状糊精用量为1.0g/mL时, 复水薇菜尖单宁含量最小。 β -环状糊精的葡萄糖苷基上的羟基均位于外侧, 使单体的外表面具有亲水性, 而氢和配糖的氧位于内侧, 使内腔呈疏水性, 其在水溶液中可同时与亲水性物质和疏水性物质结合^[17], 因此 β -环状糊精对单宁具有一定的包埋作用。

由图2b可知, 在温度相同的条件下, 当麦芽糊精用量为1.0g/mL时, 复水薇菜尖的单宁含量最小。麦芽糊精是一种介于淀粉和淀粉糖之间的、经控制而为低程度水解的产品, 含有线性和支链两种降解产物^[18], 具有良好的结合与黏合作用^[19]。麦芽糊精的溶液呈弱碱性(pH8.1左右), 可在包埋、结合单宁的同时水解一部分单宁。

由图2c可知, 在温度相同的条件下, 当可溶性淀粉用量为1.5g/mL时, 复水薇菜尖的单宁含量最小。可溶性淀粉为直链淀粉, 直链淀粉可与配体分子形成结构为每周6~8个葡萄糖残基的螺旋包合物, 从而具有包埋的作用^[20]。

当包埋剂用量一定时, 随着温度升高, 复水薇菜

尖中的单宁含量均呈逐步下降的趋势。这主要的原因是高温可促进单宁的溶出, 加速包埋作用的进行。此外, 可溶性淀粉的直链淀粉分子在较高的温度条件下更易伸展, 极性基团外露, 更易与一些极性有机物作用^[21]。

综合包埋剂对复水薇菜尖单宁含量影响的实验结果可知: β -环状糊精、麦芽糊精和可溶性淀粉对复水薇菜尖单宁的脱除均具有较好的效果, 单宁的脱除率均能达到80.76%以上, 其中麦芽糊精对单宁的脱除效果最佳, 单宁脱除率可达到88.09%。

2.4 金属离子对复水薇菜尖单宁含量的影响

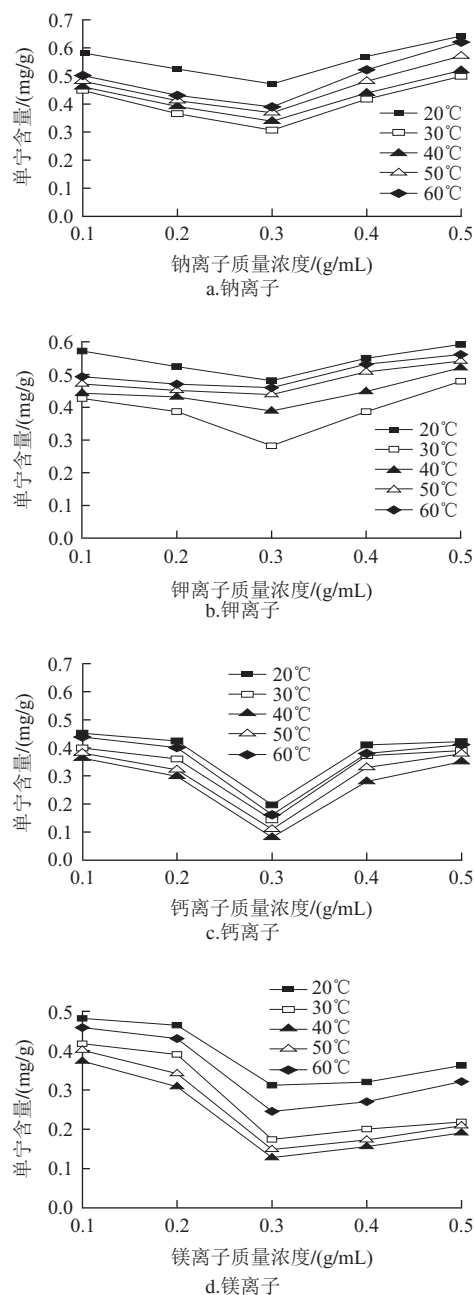


图3 金属离子对复水薇菜尖单宁含量的影响

Fig.3 Effect of metal ions on the tannin content in reconstituted *Osmunda japonica* Thunb tip

植物单宁分子内有许多邻位酚羟基,可作为多基配体以氧负离子的形式与金属离子络合形成稳定的五元环螯合物。邻苯三酚结构中的第3个酚羟基虽然没有参与络合,但可以促进另外两个酚羟基的解离,从而促使络合物的形成及稳定,所以,金属离子对单宁具有一定的脱除作用^[22-24]。

由图3可知,4种金属离子随质量浓度、温度的整体变化趋势相同。当温度一定时,随着金属离子质量浓度增大,复水薇菜尖的单宁含量均呈先下降后上升的趋势。当金属离子的质量浓度为0.3g/mL时,复水薇菜尖的单宁含量最小。究其原因主要为当其质量浓度小于0.3g/mL时,随着金属离子质量浓度增大,金属离子与单宁的螯合作用增强;当其质量浓度大于0.3g/mL时,质量浓度增大使得浸泡液的渗透压大于薇菜尖细胞内的渗透压,不利于单宁的脱除。

当金属离子质量浓度一定时,随着温度升高,复水薇菜尖中的单宁含量均呈先下降后上升的趋势。分析其原因,单宁的络合反应可分两步,即酚羟基先解离成氧负离子后再与金属离子配位;并且,单宁酸的加质子常数数值随着温度的升高而变小,这符合水溶液中弱电解质电离平衡随温度变化的规律,弱电解质的电离通常是个吸热过程,升高温度可促进单宁电离,有利于单宁与金属离子的络合反应,因此,在一定的温度范围内,随着温度升高,络合反应增强,单宁含量下降。但当温度上升至某一特定值后,随着温度升高,络合物的稳定性下降^[25],则单宁的含量呈上升的趋势。由图3a、b可知,在钠离子和钾离子质量浓度一定的条件下,当温度为30℃时,复水薇菜尖的单宁含量最小。由图3c、d可知,在钙离子和镁离子质量浓度一定的条件下,当温度为40℃时,复水薇菜尖的单宁含量最小。综合金属离子对复水薇菜尖单宁含量影响的实验结果可知:钙、镁离子对复水薇菜尖单宁的脱除效果明显优于钠、钾离子,其中钙离子对单宁的脱除效果最好,单宁的脱除率可达到88.04%。这主要是因为二价离子的离子强度比一价离子高,更易与氧负离子络合。实验结果同时说明,钙、镁离子更易与复水薇菜尖单宁形成螯合物,且螯合物的稳定性更强。

3 结论

复水薇菜尖单宁对碱性环境较为敏感,当pH值为8~9时,单宁的脱除效果较好;包埋剂 β -环状糊精、麦芽糊精和可溶性淀粉对复水薇菜尖单宁均具有较好的脱除效果;随着包埋剂用量的增大,复水薇菜尖中的单宁含量呈先下降后上升的趋势。金属离子钠离子、钾离子、钙离

子和镁离子对复水薇菜尖单宁的脱除效果有所差异,其中钙离子的效果最佳;随着金属离子质量浓度的增大,复水薇菜尖的单宁含量均呈先下降后上升的趋势。

参考文献:

- [1] 郭婧敏,王翎羽,杨华,等.软包装水煮薇菜工艺及品质研究[J].食品工业科技,2011,32(6):296-303.
- [2] 田瑞,莫开菊,程超,等.薇菜红变底物的初步鉴定[J].湖北民族学院学报,2012,30(4):440-442.
- [3] 肖箫,何义发.薇菜的生物学特性及薇菜的加工与利用[J].湖北民族学院学报,2012,30(2):135-138.
- [4] 周志,何义发.土家风味薇菜-腊肉即食食品加工工艺及质量控制[J].食品科学,2009,30(24):84-87.
- [5] 梁芳,高霞,杨雪,等.不同添加剂对刺梨果汁品质稳定性的影响[J].食品科学,2011,32(23):53-57.
- [6] 张磊,吕远平.果汁中单宁脱除方法的研究进展[J].食品科学,2010,31(3):312-315.
- [7] 张磊,吕远平.石榴果汁生产中单宁的去除[J].食品科学,2009,30(18):135-138.
- [8] 张志健,李新生,陈锐.橡子单宁脱除技术研究[J].食品工业科技,2008,29(7):179-181.
- [9] 余先纯,李湘苏,龚铮午.石榴皮单宁的超声波-半仿生法提取及抗氧化性分析[J].化学研究与应用,2013,25(5):636-641.
- [10] 李娜.超声辅助提取苦菜单宁的工艺优化及其动力学研究[D].西安:陕西师范大学,2012:40-43.
- [11] 王立峰,鞠兴荣,袁建,等.菜籽壳中单宁提取技术研究[J].食品科学,2006,27(12):364-370.
- [12] 曹海霞,杨晓清.蒙古栎橡子中单宁的脱除工艺[J].食品科学,2013,34(8):136-139.
- [13] 李春美.柿单宁抗氧化活性及水解工艺研究[D].武汉:华中农业大学,2009:1-3.
- [14] HERBERTSON J F, PARNELLO G P, HEYMANN H, et al. Impact of exogenous tannin additions on wine chemistry and wine sensory character[J]. Food Chemistry, 2012, 131(3): 999-1008.
- [15] 王妍君,谢开云,赵祥,等.植物单宁及其对动物的作用研究进展[J].草原与草坪,2011,31(4):82-92.
- [16] ARAPITSAS P. Hydrolyzable tannin analysis in food[J]. Food Chemistry, 2012, 135(3): 1708-1717.
- [17] 蒋彩虹,王利,梁智慧,等. β -环状糊精在脱水蔬菜应用中的研究[J].食品科学,2000,21(4):35-37.
- [18] 徐忠,缪铨.功能性变性淀粉[M].北京:中国轻工业出版社,2010:147-148.
- [19] 刘晓欣,顾正彪,洪雁.麦芽糊精糖分组成和分子量分布的研究及其对性质的影响[J].食品工业科技,2006,27(2):97-100.
- [20] 荣志伟,李红蕾,王彦超,等.直链淀粉与不同风味分子包合物的制备及其结构表征[J].食品科学,2012,33(17):15-20.
- [21] 孙成斌.直链淀粉与支链淀粉的差异[J].黔南民族师范学院学报,2000(2):36-38.
- [22] ŞENLİL İ A, ÖZACAR M. Competitive biosorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2): 1488-1494.
- [23] TONDI G, OO C W, PIZZI A, et al. Metal adsorption of tannin based rigid foams[J]. Industrial Crops and Products, 2009, 29(2): 336-340.
- [24] TONDI G, OO C W, PIZZI A, et al. Metal adsorption of tannin based rigid foams[J]. Industrial Crops and Products, 2009, 29(2): 336-340.
- [25] 苏小宝.黑荆树单宁络合性质的研究[D].福州:福建师范大学,2007:44-48.