

# 基于品质变化对温度响应规律的苹果贮藏寿命预测

史卫娜, 王若琳, 马惠玲

(西北农林科技大学 生命科学学院, 陕西 杨凌 712100)

**摘 要:**以“嘎啦”与“红富士”2个苹果品种为试材,通过对不同贮藏温度下果实理化及感官品质下降的动力学分析,并结合 Arrhenius 方程建立以相关品质指标为依据的货架预测寿命模型。结果表明:零级动力学能较好地描述在 0~25 °C 贮藏苹果的硬度和颜色参数的变化。“嘎啦”采用色差  $b^*$  建立的动力学模型针对 10 °C 以下贮藏的果实预测准确率较高,相对误差小于 15.00%;“红富士” $b^*$  与  $\Delta E$  建立的动力学模型可以进行较低温度(0、10 °C)下的贮藏期预测,相对误差介于 6.79%~16.67%。

**关键词:**苹果;品质;Arrhenius 方程;贮藏寿命

**中图分类号:**S 661.109<sup>+</sup>.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2016)15-0116-08

产品品质是决定其商品价值的重要属性,新鲜收获或者经过充分后熟的园艺产品,其食用品质最佳,但是随着货架期或贮藏期的延长,产品往往因失水、失色、养分降解等,导致品质逐渐下降。食品的腐变是一种典型的品质劣变现象,被视为一个变化速度与温度有关的动力学反应过程<sup>[1]</sup>。Arrhenius 方程是化学反应速率常数随温度变化关系的经典模型<sup>[2]</sup>。针对每种具体产品,只要能够求得其在不同温度下的品质变化速率常数,就可以建立 Arrhenius 方程,从而得到以温度为变量的品质变化速率的预测方程,进而预测货架寿命。这一方法在谷物<sup>[3]</sup>、海鲜<sup>[4]</sup>、蔬菜<sup>[5]</sup>等食品中已有大量报道。

何其等<sup>[6]</sup>研究了罗非鱼贮藏过程中质构参数的变化规律,证实内聚性与弹性可以作为预测冻罗非鱼片保质期的参数依据。通过动力学研究预测冻罗非鱼片保质期,其结果与实测值的误差较小,预测效果良好。CIE-L\*a\*b\* 是国际照明协会制定的一套颜色系统。该系统的颜色参数能反映不同条件果蔬颜色变化规律。谢晶等<sup>[5]</sup>研究表明,零级动力学能较好地描述 5~20 °C 贮藏下的“上海青”品质变化,其结合 Arrhenius 方程能准确预测“上海青”的货架期( $R^2 > 0.95$ )。同时,前人在青花菜<sup>[7]</sup>和菠菜<sup>[8]</sup>的贮藏期间研究中,也成功的建立了

颜色变化动力学模型并进行贮藏期预测。可见,动力学与 Arrhenius 方程结合能够较好预测食品贮藏寿命。

苹果作为世界上种植最广、产量最多、品种丰富,色香味俱全,气候适应性最强的果品之一,在满足消费者对果品的周年需求方面发挥了重要作用<sup>[9]</sup>。可是,采后苹果也会不断成熟衰老,商品价值随之降低。同一产地同一品种的苹果在不同贮藏条件和贮藏方法下品质下降的速率有所不同,表现出不同的贮藏寿命。如不能充分认识各种条件下苹果贮藏寿命的差异,则可能使不适条件下的贮藏库面临贮藏期过长、果实品质暗生劣变的风险。为了提高苹果贮藏的安全性和对出库果实的品质进行准确评价,做到适期贮藏、优质优价,提高经济效益,生产中亟需针对新鲜苹果果实品质和入贮条件准确预测其贮藏寿命的技术与方法,然而国内外此方面的研究鲜有报道。该研究以全球范围内栽培面积最大的苹果晚熟品种“红富士”与早熟品种“嘎啦”为试材,通过对不同贮藏温度下果实理化及感官品质下降的动力学分析,并结合 Arrhenius 方程建立以相关品质指标为依据的货架预测寿命模型,以期在生产应用提供切实可行的理论与技术依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

供试早熟苹果品种“嘎啦”于 2014 年 8 月 14 日采于咸阳市乾县姜村镇果园,选取成熟度一致,果形规整、表面完好、大小均匀的果实,单果套发泡网,装塑料果筐,3 h 内运回西北农林科技大学生命科学学院冷库,备用。晚熟苹果品种“红富士”于 2014 年 10 月 13 日采于宝鸡市陇县东南镇果园,选取成熟度一致,果形规整、表面完

**第一作者简介:**史卫娜(1991-),女,硕士研究生,研究方向为果实采后生理与技术。E-mail:swn\_823@163.com.

**责任作者:**马惠玲(1965-),女,博士,教授,博士生导师,现主要从事果实采后生理与技术等研究工作。E-mail:ma\_huiling65@hotmail.com.

**基金项目:**农业部“现代苹果产业技术体系”资助项目(CARS-28)。

**收稿日期:**2016-04-20

好、大小均匀的果实,单果套发泡网,装塑料果筐,3 h 内运回西北农林科技大学生命科学院冷库,备用。

草酸,天津市致远化学试剂有限公司;偏磷酸,北京新光化学试剂厂;冰醋酸、四水合铝酸铵,广东省华大化工技术研究中心;抗坏血酸(ASA)、酚酞,天津博迪化工股份有限公司;EDTA、硫酸、无水乙醇,成都市科龙化工试剂厂;氢氧化钠,四川西陇化工有限公司。各试剂均为分析纯。

GY-3 型果蔬硬度计(意大利爱德堡公司);WY032T 型折光仪(杭州陆恒生物科技有限公司);UV-3100 紫外可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司);TP-214 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司);CR-400 色差计(日本柯尼卡美能达公司)。

## 1.2 试验方法

1.2.1 样品处理 采回的新鲜苹果经 0℃ 预冷 24 h 后再次严格挑选大小均匀,无任何损伤的果实。“嘎啦”苹果进行以下处理:相对湿度为 85%~90%,0℃ 贮藏,测定周期为 12 d;5℃ 贮藏,周期为 9 d;15℃ 贮藏,周期为 6 d;25℃ 贮藏,周期为 3 d。“红富士”苹果进行以下处理:相对湿度为 85%~90%,0℃ 贮藏,测定周期为 30 d;10℃ 贮藏,周期为 20 d;20℃ 贮藏,周期为 10 d。定期取样,测定品质指标。

1.2.2 贮藏期预测 根据 Arrhenius 法进行贮藏期预测。首先作不同贮藏温度下的品质指标与贮藏时间  $t$  的变化曲线,选取趋势线拟合度高、决定系数显著的指标作为关键因子。计算关键因子的变化速率常数  $K$ 。采用 Arrhenius 方程  $K = A_0 \exp(-E_a/RT)$  对不同温度下的反应速度常数  $K$  与温度  $T$  非线性拟合<sup>[10]</sup>,可计算出活化能  $E_a$ ,从而求出任意温度下的速度常数和贮存期。

## 1.3 项目测定

以下各指标均重复测定 10 次。

1.3.1 果实颜色 采用色差计经过白板校准后,经 D 光源透过 8 mm 孔径,测量固定样品果赤道线上固定的 5 个点,每组 15 个样品。测量采用国际标准 CIE-L\* a\* b\* 颜色系统,得到参数: $L^*$  表示亮度, $a^*$  表示红度和绿度, $b^*$  表示黄度和蓝度, $\Delta E$  表示总色差, $C$  表示饱和度,其中  $\Delta E$  与  $C$  分别采用式(1)、(2)计算:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2} \quad (1),$$

$$\Delta C = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (2)。$$

1.3.2 硬度 沿果实赤道线阴阳两面选取 2 点削去果皮,采用果蔬硬度计测定,2 点求均值后记录为各果的硬度值,单位:kg·cm<sup>-2</sup>。

1.3.3 可溶性固形物含量 采用折光仪测量苹果阴阳两面赤道线处 2 点果肉的挤出液的折光率,取 2 点平均值记为各果可溶性固形物含量(TSS),单位:%。

1.3.4 可滴定酸含量 参考黄伟坤<sup>[10]</sup>的方法测定,单位:%。

1.3.5 抗坏血酸含量 参考李军<sup>[11]</sup>的比色法测定,单位:mg·kg<sup>-1</sup>FW。

1.3.6 苹果感官品质 从测定完各理化参数的果实中随机抽取 10 个果实,请 10 位经过培训的专业感官评价人员分别对其感官品质进行打分。评价指标及权重组成:外观鲜度 40%,口感脆度 20%,酸甜适口度 20%,肉质粗细 10%,香气 10%,每项指标以百分制打分,以 5 项指标的加权平均值为每个果实的得分值<sup>[12-13]</sup>,低于 60 分则视为无商品价值果。

## 1.4 数据分析

试验数据采用 Excel 2010、SPSS 19.0、Originpro 8.0 等软件进行统计分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 “嘎啦”苹果不同温度下各品质指标的变化与一元线性拟合效果

从图 1 可以看出,温度对“嘎啦”苹果各品质指标下降速率均有影响,温度越低,品质指标下降越慢。

从图 1a 可知,各温度下贮藏的“嘎啦”苹果硬度整体上随贮藏时间延长而下降,贮藏温度越高,硬度下降越快。图 1b 显示,各温度下的“嘎啦”苹果在贮藏期间的可溶性固形物均表现出前期升高,中后期下降的趋势,这与“蜜脆”苹果的研究结果一致<sup>[14]</sup>。图 1c 可知,不同温度下的“嘎啦”苹果可滴定酸含量在贮藏期间均有不同程度的下降,与前人在多个品种苹果果实上的测定结果一致<sup>[15-17]</sup>。图 1d 抗坏血酸含量变化也表现出与可滴定酸类似的规律。各温度下,“嘎啦”苹果硬度随贮藏时间变化的一元线性回归方程的相关系数达到极显著水平( $P \leq 0.01$ ),回归方程及决定系数见表 1。而可溶性固形物、可滴定酸以及抗坏血酸含量在各温度下随贮藏时间变化的线性规律均不明显,相关系数都不显著(故回归方程未列出)。该研究中一元线性回归方程的相关系数显著时,其斜率则代表了各品质指标取值相对于贮藏时间的变化率。因此,各温度下硬度的变化速率可由其回归方程明确指示,其它 3 个指标的变化速率则无法确定,而且随贮藏温度梯度变化的规律性不明显。

各温度下果实颜色参数变化如图 1e~i 所示。亮度  $L^*$  随贮藏时间变化的规律不明显。红绿度  $a^*$  随贮藏时间延长而逐渐增大,最终趋于稳定,这与戚玉静等<sup>[16]</sup>对“红富士”苹果果实表面色差  $a^*$  研究的结果相反,体现出品种差异性。色差  $b^*$  表示果实的黄蓝程度, $b^*$  越大,代表果实底色越黄,由图 1g 可知,各温度下的“嘎啦”苹果在贮藏期间  $b^*$  均呈上升趋势,这与潘秀娟<sup>[18]</sup>在“红富士”及“嘎啦”苹果色差  $b^*$  上的研究结果一致。总色差  $\Delta E$ 、饱和度  $C$  是对果实颜色进行综合评价的指标, $\Delta E$  与

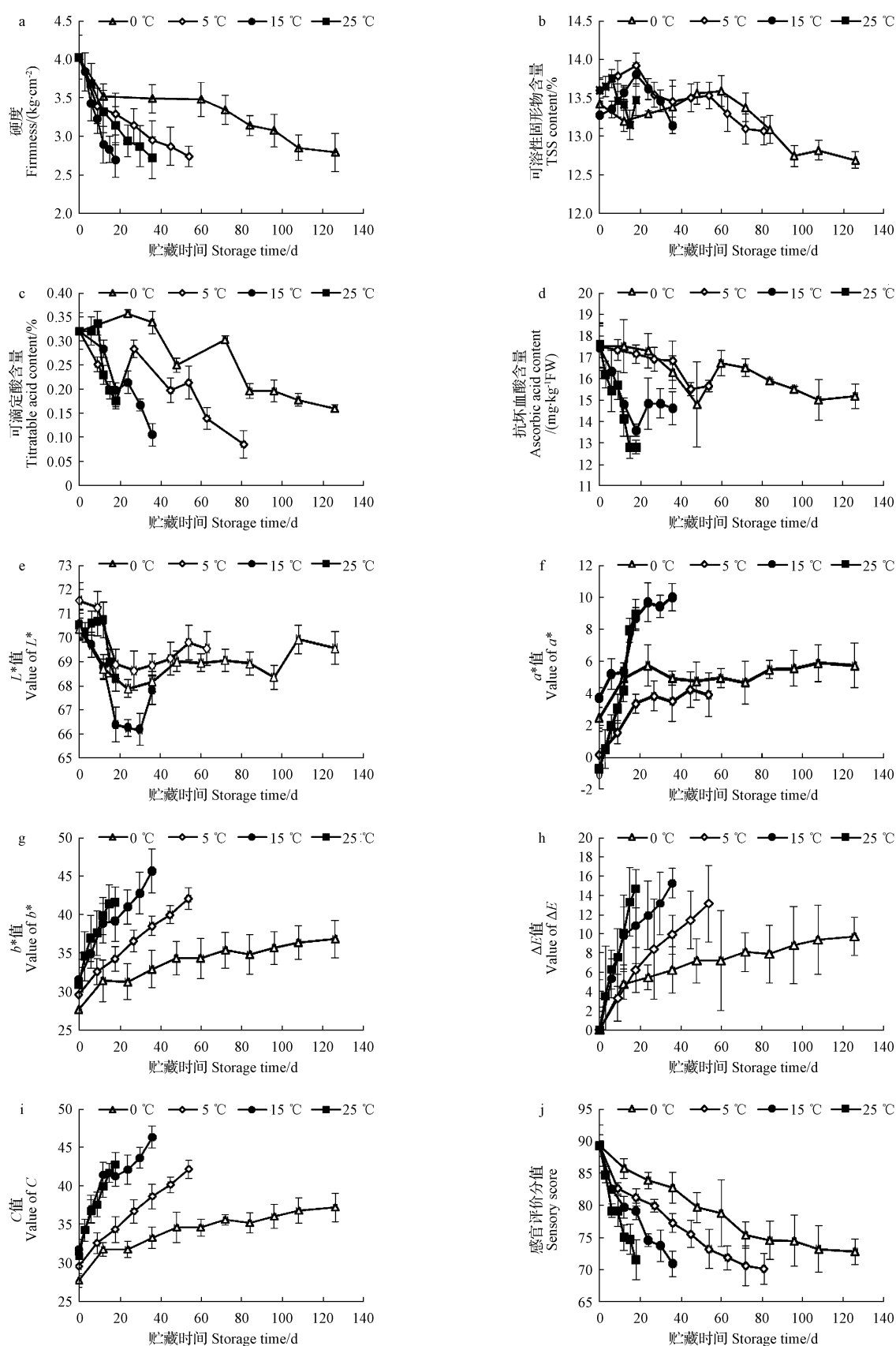


图1 “嘎啦”苹果在不同贮藏温度下各指标随时间的变化曲线

Fig.1 Change of quality indexes and sensory score of 'Gala' apple stored at different temperatures

C 随贮藏时间的变化均呈上升趋势。各温度下的“嘎啦”苹果颜色参数  $a^*$  (除 0 °C 外)、 $b^*$ 、 $\Delta E$  和 C 随贮藏时间均呈线性变化, 相关系数达到极显著水平(表 1)。而亮度  $L^*$  随时间变化的线性规律较差。

图 1j 显示, 各温度下的“嘎啦”苹果在贮藏期间感官评分均呈降低趋势。“嘎啦”苹果的衰老导致外观、气味、口感等不同程度地变化, 在一定温度范围内, 随贮藏温度升高, 感官评分变化速率增大。4 个温度下感官评定分值随贮藏时间的变化规律均符合一元线性变化, 相关系数极显著( $P \leq 0.01$ , 表 1)。

表 1 “嘎啦”苹果品质指标与贮藏时间的一元线性回归方程及决定系数

Table 1 Monadic linear regression equation and determination coefficient based on quality indexes and storage time of ‘Gala’ apple

指标	温度	一元线性回归方程	决定系数 $R^2$
Index	Temperature/°C	Monadic linear regression equation	Determination coefficient
硬度	0	$y = -0.0085x + 3.8616$ (n=9)	0.8948**
	5	$y = -0.0209x + 3.7657$ (n=7)	0.8810**
	15	$y = -0.0354x + 3.8818$ (n=7)	0.9434**
	25	$y = -0.0783x + 3.9821$ (n=7)	0.9642**
$b^*$	0	$y = 0.0616x + 29.9970$ (n=9)	0.8533**
	5	$y = 0.2245x + 30.1620$ (n=7)	0.9930**
	15	$y = 0.3575x + 32.6920$ (n=7)	0.9599**
	25	$y = 0.5774x + 32.3600$ (n=7)	0.9420**
C	0	$y = 0.0629x + 30.2960$ (n=9)	0.8503**
	5	$y = 0.2281x + 30.2040$ (n=7)	0.9925**
	15	$y = 0.3434x + 34.3970$ (n=7)	0.8722**
	25	$y = 0.6390x + 32.0200$ (n=7)	0.9755**
$\Delta E$	0	$y = 0.0599x + 3.1854$ (n=9)	0.7933**
	5	$y = 0.2355x + 1.1422$ (n=7)	0.9725**
	15	$y = 0.3795x + 2.6670$ (n=7)	0.8915**
	25	$y = 0.8042x + 0.6935$ (n=7)	0.9876**
感官评定	0	$y = -0.1340x + 87.2810$ (n=9)	0.9405**
	5	$y = -0.2202x + 86.1060$ (n=7)	0.9443**
	15	$y = -0.4655x + 86.9410$ (n=7)	0.9411**
	25	$y = -0.9254x + 87.4440$ (n=7)	0.9370**

注: “n”为各指标的观测点数目; \*\* 表明在 0.01 水平上显著相关; \* 表明在 0.05 水平上显著相关。

Note: “n” for the index number of observation points; \*\* indicated that significantly correlated at 0.01 level; \* showed significant correlation at 0.05 level.

## 2.2 “红富士”苹果不同温度下各品质指标的变化与一元线性拟合效果

与“嘎啦”相似, 温度对“红富士”苹果各品质指标下降速率的影响不尽相同, 硬度、可溶性固形物、可滴定酸含量均呈现温度越低变化越慢的总体趋势(图略), 这与前人在多个品种上的研究结果一致<sup>[14-15, 18-19]</sup>。抗坏血酸含量却在 3 个温度下贮藏前 50 d 下降均较快, 50 d 以后 0 °C 下果实趋于平缓, 10 °C 和 20 °C 继续下降(图 2), 没有随温度变化而表现出明显的变化规律。硬度随贮藏时间变化的一元线性回归方程的相关系数极显著( $P \leq 0.01$ ), 列于表 2。其它理化指标线性相关系数不显著(回归方程未列出)。

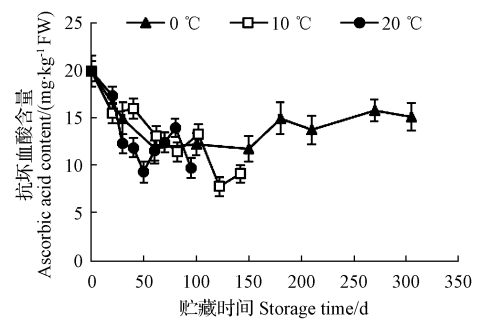


图 2 “红富士”苹果在不同贮藏温度下抗坏血酸含量随时间的变化

Fig. 2 Change of ascorbic acid of ‘Fuji’ apple stored at different temperatures

表 2 “红富士”苹果品质指标与贮藏时间的一元线性回归方程及决定系数

Table 2 Monadic linear regression equation and determination coefficient based on quality indexes and storage time of ‘Fuji’ apple

指标	温度	一元线性回归方程	决定系数 $R^2$
Index	Temperature/°C	Monadic linear regression equation	Determination coefficient
硬度	0	$y = -0.0031x + 3.8175$ (n=9)	0.9542**
	10	$y = -0.0047x + 3.5902$ (n=8)	0.8280**
	20	$y = -0.0092x + 3.6088$ (n=9)	0.9473**
$a^*$	0	$y = -0.0107x + 24.9370$ (n=9)	0.8828**
	10	$y = -0.0196x + 23.9130$ (n=8)	0.8970**
	20	$y = -0.0891x + 22.9240$ (n=9)	0.8804**
$b^*$	0	$y = 0.0265x + 17.4910$ (n=9)	0.9361**
	10	$y = 0.0585x + 16.8270$ (n=8)	0.9553**
	20	$y = 0.1157x + 18.0940$ (n=9)	0.9324**
C	0	$y = 0.0125x + 27.1540$ (n=9)	0.8541**
	10	$y = 0.0378x + 29.5470$ (n=8)	0.9721**
	20	$y = 0.0561x + 29.1010$ (n=9)	0.9621**
$\Delta E$	0	$y = 0.0388x + 0.0300$ (n=9)	0.9820**
	10	$y = 0.0761x + 1.4754$ (n=8)	0.9563**
	20	$y = 0.1640x + 3.3993$ (n=9)	0.9130**
感官评定	0	$y = -0.0698x + 91.4940$ (n=9)	0.8635**
	10	$y = -0.1095x + 88.3850$ (n=8)	0.9255**
	20	$y = -0.2957x + 90.5320$ (n=9)	0.9243**

不同贮藏温度下“红富士”苹果颜色指标的变化, 除了红绿度  $a^*$  随贮藏时间的延长而逐渐下降, 与“嘎啦”苹果相反外, 其它参数的变化趋势与“嘎啦”苹果一致(图略)。贮藏温度越低  $a^*$ 、 $b^*$ 、 $\Delta E$ 、C 值变化越慢, 与潘秀娟<sup>[18]</sup>的研究结果一致。4 个颜色指标的一元线性回归方程(表 2)相关系数极显著( $P \leq 0.01$ )。

不同温度下的“红富士”苹果在贮藏期间感官评分均呈降低趋势。一定范围内, 贮藏温度越高, 感官评分变化速率越大(图略)。3 个温度下感官评定分值随贮藏时间的变化规律均符合一元线性变化, 相关系数极显著( $P \leq 0.01$ , 表 2)。

## 2.3 品质变化的动力学分析与贮藏寿命预测

2.3.1 动力学分析 大量研究表明, 在食品加工或贮藏过程中, 食品品质变化均符合零级或一级动力学反



应<sup>[2]</sup>。采用 Originpro 8.0 软件对上述各项品质指标进行线性和非线性拟合,分别得到“嘎啦”和“红富士”苹果的零级和一级速率常数以及决定系数(表 3、4)。由  $\sum R^2$

可以发现,2 个品种零级回归曲线决定系数整体上比一级动力学高,说明零级更有拟合优势,故 2 个品种的品质下降规律均选用零级动力学来研究。

表 3 “嘎啦”零级与一级动力学回归速率常数及决定系数

Table 3 Reaction rate constant and determination coefficient of zero and first order regression of ‘Gala’

指标 Index	温度 Temperature /℃	零级 Zero-order			一级 First-order		
		速率常数 Rate constant/(mol·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	决定系数 R <sup>2</sup> Determination coefficient	$\sum R^2$	速率常数 Rate constant/(mol·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	决定系数 R <sup>2</sup> Determination coefficient	$\sum R^2$
硬度 Firmness	0	0.008 5	0.894 8	3.683 4	0.001 8	0.784 4	3.191 6
	5	0.020 9	0.881 0		0.004 6	0.801 3	
	15	0.035 4	0.943 4		0.011 9	0.800 1	
	25	0.078 3	0.964 2		0.023 6	0.805 8	
b*	0	0.061 6	0.853 3	3.748 2	0.001 8	0.823 3	3.388 7
	5	0.224 5	0.993 0		0.004 6	0.806 8	
	15	0.357 5	0.959 9		0.011 9	0.816 2	
	25	0.577 4	0.942 0		0.023 6	0.942 4	
ΔE	0	0.059 9	0.793 3	3.644 9	0.006 0	0.935 2	3.416 1
	5	0.235 5	0.972 5		0.015 3	0.700 5	
	15	0.379 5	0.891 5		0.029 7	0.828 9	
	25	0.804 2	0.987 6		0.092 1	0.951 5	
C	0	0.062 9	0.850 3	3.690 5	0.001 7	0.819 5	3.434 9
	5	0.228 1	0.992 5		0.004 0	0.813 0	
	15	0.343 4	0.872 2		0.008 8	0.842 2	
	25	0.639 0	0.975 5		0.017 2	0.960 2	

表 4 “红富士”零级与一级动力学回归速率常数及决定系数

Table 4 Reaction rate constant and determination coefficient of zero and first order regression of ‘Fuji’

指标 Index	温度 Temperature /℃	零级 Zero-order			一级 First-order		
		速率常数 Rate constant/(mol·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	决定系数 R <sup>2</sup> Determination coefficient	$\sum R^2$	速率常数 Rate constant/(mol·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	决定系数 R <sup>2</sup> Determination coefficient	$\sum R^2$
硬度 Firmness	0	0.003 1	0.954 3	2.729 6	0.000 9	0.958 8	2.751 0
	10	0.004 7	0.828 0		0.001 4	0.841 1	
	20	0.009 2	0.947 3		0.003 2	0.951 1	
a*	0	0.010 7	0.882 8	3.009 4	0.000 5	0.876 6	2.683 2
	10	0.019 6	0.897 0		0.000 9	0.895 5	
	20	0.089 1	0.880 4		0.004 5	0.911 1	
b*	0	0.026 5	0.936 1	3.748 2	0.001 3	0.907 7	2.692 1
	10	0.075 0	0.955 3		0.003 5	0.913 3	
	20	0.155 7	0.932 4		0.006 8	0.871 1	
ΔE	0	0.038 8	0.982 0	2.851 3	0.007 9	0.828 8	2.510 9
	10	0.076 1	0.956 3		0.009 7	0.818 8	
	20	0.164 0	0.913 0		0.012 9	0.863 3	
C	0	0.012 5	0.854 1	2.813 4	0.000 3	0.813 3	2.745 4
	10	0.037 8	0.997 2		0.001 2	0.969 9	
	20	0.056 1	0.962 1		0.001 8	0.962 2	

2.3.2 贮藏期预测方法 苹果品质指标随贮藏时间变化的规律符合零级反应动力学,选取硬度、色差 a\* 等指标作为关键因子建立动力学模型。零级动力学品质函数  $M=M_0-KT$  与 Arrhenius 方程结合,即可得到贮藏期(SL)、关键因子 M 和温度 T 为变量的贮藏期预测模型:

$$SL = \frac{|M-M_0|}{A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (3)。$$

式中,SL 即贮藏期(shelf-life); $M_0$  为因子初始值,M

为因子实时测量值; $A_0$  为指前因子,也叫频率因子; $R$  为气体常数,8.314 5 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>; $E_a$  为活化能,品质因子 M 腐败或形成所要克服的壁垒,J·mol<sup>-1</sup>;T 为绝对温度(单位 K)。Arrhenius 方程中  $A_0$  与  $E_a$  对于某一确定反应来说,是不随温度变化的常数。分别对“嘎啦”与“红富士”各温度下一元线性回归方程显著的指标进行  $E_a$  与  $A_0$  值的计算(表 5、6)。从结果来看,基于“嘎啦”各品质指标变化反应的活化能计算结果差异不大,为  $(57.13 \pm 3.9)$  kJ·mol<sup>-1</sup>。而“红富士”活化能计算结果

表 5 “嘎啦”品质指标零级变化的活化能  $E_a$  和指前因子  $A_0$ Table 5 Active energy ( $E_a$ ) and frequency coefficient ( $A_0$ ) for zero order change of quality indexes in ‘Gala’ apple

指标 Index	硬度 $F$ Firmness	$b^*$	$\Delta E$	$C$
指前因子( $A_0$ ) Frequency coefficient	$4.64 \times 10^8$	$2.13 \times 10^9$	$9.54 \times 10^{10}$	$4.305 \times 10^9$
活化能( $E_a$ ) Active energy/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	55.680	54.168	62.900	55.769
决定系数 $R^2$ Determination coefficient	0.957 6 **	0.850 4 **	0.889 2 **	0.868 7 **

表 6 “红富士”品质指标零级变化的活化能  $E_a$  和指前因子  $A_0$ Table 6 Active energy ( $E_a$ ) and frequency coefficient ( $A_0$ ) for zero order change of quality indexes in ‘Fuji’ apple

指标 Index	硬度 $F$ Firmness	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$	$C$
指前因子( $A_0$ ) Frequency coefficient	$2.34 \times 10^4$	$2.36 \times 10^{11}$	$6.44 \times 10^7$	$5.48 \times 10^7$	$5.56 \times 10^7$
活化能( $E_a$ ) Active energy/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	36.058 0	70.100 0	49.030 0	47.877 0	50.185 1
决定系数 $R^2$ Determination coefficient	0.976 1 **	0.932 4 **	0.999 5 **	0.996 6 **	0.940 3 **

差异较大,石海信等<sup>[20]</sup>指出,一般食品化学反应的活化能介于  $40 \sim 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,活化能低于  $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的反应,其反应速率常常很快而不易测定,由此判断出基于“红富士”硬度的  $E_a$  ( $36.058 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )测定可能并不准确。“红富士”色差  $a^*$  的活化能高达  $70.100 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,结合其回归方程(表 2)中  $20^\circ\text{C}$  的  $a^*$  值下降速率较  $10^\circ\text{C}$  有跳跃性变化的结果,说明“红富士”苹果  $a^*$  对温度的响应不符合梯度变化的动力学原理,基于  $a^*$  的寿命预测结果势必是不准确的,故在参数筛选中淘汰“红富士”的硬度和  $a^*$  2 个指标。剩余指标计算出的活化能( $49.03 \pm 1.154$ )  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,均属于正常温度响应动力学范围。

MICHAEL 等<sup>[21]</sup>的研究表明,营养指标损失程度与感官评价紧密相关,因此根据贮藏期间专业人员对苹果品质的打分状况来确定品质终点值。若确定了终点值,即可通过公式(3)得到所有温度下的贮藏期<sup>[21]</sup>,但比较各组测定数据发现,在苹果实际贮藏期间,果实达到感官评价终点时,各理化品质指标在不同温度下的取值往往是不同的,因此各温度下各品质指标的终点值并不相同;同时,国标中只对鲜果品质有要求<sup>[22]</sup>,却没有针对贮藏期苹果品质设定标准,所以仅仅依靠公式(3)很难预测贮藏寿命。

通过对感官终点(60 分)对应的品质指标进一步对比发现,“嘎啦”苹果直到失去食用价值,硬度  $F$ 、色差  $b^*$ 、总色差  $\Delta E$  以及饱和度  $C$  终点值随温度变化呈线性

关系( $R^2$  分别达到 0.909 8、0.911 5、0.983 0、0.995 1),将线性关系式代入式(3)得到如下各式:

$$SL_F = \frac{-0.393T + 13.76 - F_0}{464\,280\,753.8 \times \exp(-\frac{55\,683}{8.314\,5T})} \quad (4),$$

$$SL_{b^*} = \frac{0.554\,17T - 113.47 - b_0^*}{2\,133\,436\,720 \times \exp(-\frac{54\,168.136}{8.314\,5T})} \quad (5),$$

$$SL_{\Delta E} = \frac{0.365\,7T - 89.946}{95\,367\,148\,428 \times \exp(-\frac{62\,895.9}{8.314\,5T})} \quad (6),$$

$$SL_C = \frac{0.583\,6T - 121.23 - C_0}{4\,304\,814\,997 \times \exp(-\frac{55\,768.7}{8.314\,5T})} \quad (7).$$

“红富士”苹果在 3 个贮藏温度下,直到失去食用价值, $b^*$  与  $\Delta E$  终点值随温度变化均呈现线性变化( $R^2$  分别达到 0.963 7、0.924 5),其预测模型可以分别写成:

$$SL_{b^*} = \frac{0.238T - 39.677 - b_0^*}{64\,424\,206.64 \times \exp(-\frac{49\,033.1}{8.314\,5T})} \quad (8),$$

$$SL_{\Delta E} = \frac{0.206\,6T - 44.684}{54\,788\,999.9 \times \exp(-\frac{47\,876.6}{8.314\,5T})} \quad (9).$$

“红富士”苹果的饱和度  $C$  在各温度下的终点值既不相同,也未随温度变化呈现线性变化,故其终点值无法确定,不可用于贮藏寿命预测。

#### 2.4 模型验证

分别随机取各 5 个“嘎啦”以及“红富士”苹果,利用上面的贮藏期预测模型进行贮藏期预测,并与实测值进行比对,验证结果分别见表 7、8。

表 7 “嘎啦”苹果不同温度下贮藏期的预测值和试验值比较

Table 7 Comparison between predicted and observed shelf-life of ‘Gala’ apple during storage at different temperatures

指标 Index	温度 Temperature/ $^\circ\text{C}$	预测值 Predicted value/d	试验值 Measured value/d	相对误差 Relative error/%
$b^*$	0	125	144	-13.19
	5	80	72	11.11
	15	42	36	16.67
	25	23	18	27.78
$\Delta E$	0	112	144	-22.22
	5	81	72	12.50
	15	41	36	13.89
	25	21	18	16.67
$C$	0	116	144	-19.44
	5	80	72	11.11
	15	42	36	16.67
	25	22	18	22.22
硬度 Firmness	0	155	144	7.60
	5	113	72	56.90
	15	46	36	27.80
	25	28	18	55.60

表 8 “红富士”苹果在不同温度下贮藏寿命的  
预测值与试验值比较

Table 8 Comparison between predicted and observed shelf-life of  
‘Fuji’ apple during storage at different temperatures

指标	温度	预测值	试验值	相对误差
Index	Temperature/℃	Predicted value/d	Measured value/d	Relative error/%
$b^*$	0	343	305	12.70
	10	135	162	-16.67
	20	97	80	21.60
$\Delta E$	0	309	305	1.31
	10	173	162	6.79
	20	99	80	23.75

对“嘎啦”与“红富士”实际贮藏天数与预测值进行比较。由表 7 可知,“嘎啦”采用色差  $b^*$  建立的动力学模型针对 10℃ 以下贮藏的果实预测准确率较高,相对误差小于 15.00%,总色差  $\Delta E$  与饱和度  $C$  次之,而硬度  $F$  的预测结果误差最高达到 56.90% 大,准确率最低;由表 8 可知,“红富士”采用  $b^*$  与  $\Delta E$  这 2 个指标的动力学模型可以进行较低温度(0、10℃)下贮藏期预测,相对误差 6.79%~16.67%;对 20℃ 下贮藏果实的预测相对误差均大于 20.00%,准确率较低。

### 3 结论与讨论

该研究采用理化品质指标随温度的变化规律来研究“嘎啦”与“红富士”苹果贮藏寿命预测模型,首先在 2 个品种上共同发现,硬度在各温度下降速率均存在显著的线性规律,并随贮藏温度的下降表现递减的变化速度;可溶性固形物、可滴定酸、抗坏血酸含量则不存在规律性量化特点。颜色参数取值普遍与时间有良好的线性关系,因此,硬度和颜色指标可以作为关键因子进行贮藏期预测。硬度、颜色等结果表明,零级动力学能较好地描述在 0~25℃ 下贮藏的苹果颜色参数的变化,其结合 Arrhenius 方程能够预测苹果在较低温度下的贮藏期。基于“嘎啦”苹果关键因子变化反应的活化能为  $(57.13 \pm 3.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,而“红富士”苹果为  $(49.03 \pm 1.154) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。可从理论数值上判断出“红富士”苹果较“嘎啦”苹果的耐贮性更好。最终得到以贮藏温度  $T$  和实时参数  $M$  为变量的贮藏期( $SL$ )预测模型,验证结果表明,该模型用于 10℃ 以下低温贮藏果实的寿命预测准确性较强,相对误差均小于 16.67%。

该研究构建的模型用于苹果贮藏期预测,以无损方法检测的颜色指标为主,成本低,操作简单,对准确预测苹果贮藏寿命,提高贮藏安全性,减少采后损失具有重要的理论指导意义和实践应用价值。此外,采用动态终点预测贮藏寿命的方法还需更多理论支持和研究结果来验证。

### 参考文献

- [1] 田玮,徐尧润.食品品质损失动力学模型[J].食品科学,2000(9):14-18.
- [2] LABUZA T P M. Prediction of nutrient losses[J]. Food Proc and Pres, 1978(2):91-99.
- [3] 张逸珍.动力学方法在谷物食品贮存期预测上的应用[J].食品科学,1996(7):60-62.
- [4] 陈建林,张雪娇,王向红,等.中国对虾重组虾肉货架期预测模型的建立[J].现代食品科技,2015(10):234-262.
- [5] 谢晶,张利平,苏辉,等.上海青蔬菜的品质变化动力学模型及货架期预测[J].农业工程学报,2013(15):271-278.
- [6] 何其,王晶,曹雪涛,等.基于质构变化的罗非鱼片冻藏保质期预测[J].食品科学,2014,35(10):241-245.
- [7] 任珂,屠康,潘磊庆,等.青花菜贮藏期间颜色变化动力学模型的建立[J].农业工程学报,2005,21(8):146-150.
- [8] NISHA P, SINGHAL R S, PANDIT A B. A study on the degradation kinetics of visual green colour in spinach (*Spinacea coleracea* L.) and the effect of salt therein[J]. Journal of Food Engineering, 2004, 64(1):135-142.
- [9] 肖海霞.论我国苹果产业发展的对策[J].农家科技,2012(2):188-189.
- [10] 黄伟坤.食品检验与分析[M].北京:中国轻工业出版社,1989.
- [11] 李军.钼蓝比色法测定还原型维生素 C[J].食品科学,2000,21(8):42-45.
- [12] 蔡骋,李永超,马惠玲,等.基于介电特征选择的苹果内部品质无损分级[J].农业工程学报,2013(21):279-287.
- [13] 马妍,谢晶,周然,等.暗纹东方鲀在小同冻藏温度下品质变化的动力学研究[J].中国农业大学学报,2012,17(1):138-142.
- [14] FONSECA S C, OLIVEIRA F A R, BRECHT J K. Modelling respiration rate of fresh fruits and vegetables for modified atmosphere packages: a review[J]. Journal of Food Engineering, 2002(2):99-119.
- [15] 李倩倩,任小林.不同冷藏温度对蜜脆苹果采后生理的影响[J].食品科学,2013,34(2):288-292.
- [16] 戚玉静,王庆国,石晶盈.温度对冷藏富士苹果货架品质变化的影响[J].食品与发酵工业,2015,41(5):192-198.
- [17] 高华,鲁玉妙,王雷存,等.不同贮藏温度对秦阳苹果采后生理的影响[J].华北农学报,2010,25(S1):154-156.
- [18] 潘秀娟.苹果采后质地变化的破坏与非破坏检测研究[D].南京:南京农业大学,2004.
- [19] 雷琴.苹果成熟过程中品质变化特性研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2006.
- [20] 石海信,熊拯,方怀义. Arrhenius 理论及其在食品化学中的应用[J].钦州学院学报,2009,24(6):23-26.
- [21] MICHAEL E N A, ROBINSON D S. Food shelf life stability: chemical, biochemical, and microbiological changes[M]. Boca Raton: CRC Press, 2001: 38-41.
- [22] OLIVEIRA F A R, SOUSA-GALLAGHER M J, MAHAJAN P V, et al. Development of shelf-life kinetic model for modified atmosphere packaging of fresh sliced mushrooms[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 111(2):466-473.

# 草莓果实采后衰老过程中活性氧及保护酶活性的变化

南海风<sup>1</sup>, 朱冠宇<sup>2</sup>, 樊丽<sup>2</sup>, 刘艳<sup>2</sup>, 刘欢<sup>2</sup>, 郭金丽<sup>2</sup>

(1. 内蒙古建筑职业技术学院 建筑与规划学院, 内蒙古 呼和浩特 010070; 2. 内蒙古农业大学 农学院, 内蒙古 呼和浩特 010018)

**摘要:**以“红颜”草莓果实为试材,以保鲜袋包装,研究不同温度贮藏条件(4、25 ℃)对草莓衰老过程中活性氧水平和保护酶活性变化的影响。结果表明:在草莓果实采后常温和低温贮藏条件下,随着贮藏时间的延长,脂氧合酶(LOX)活性和过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)含量均先上升后下降、超氧阴离子自由基(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)产生速率、相对电导率和丙二醛(MDA)含量整体上升;超声化物歧化酶(SOD)活性整体变化不大,过氧化物酶(POD)活性上升,过氧化氢酶(CAT)活性和抗坏血酸过氧化物酶(APX)活性先上升后下降,整体呈上升趋势。低温贮藏下草莓果实的 LOX 活性、O<sub>2</sub><sup>-</sup> 产生速率、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 MDA 含量、相对电导率均低于常温贮藏,低温贮藏延后了各活性氧物质峰值出现的时间。以上结果表明,活性氧积累和膜脂过氧化加剧了草莓果实的衰老;低温贮藏有利于减弱和延缓自由基积累、膜脂过氧化程度及对细胞膜的损坏,从而延缓草莓果实衰老进程。

**关键词:**草莓果实;衰老;活性氧;保护酶

**中图分类号:**S 668.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2016)15-0123-04

草莓(*Fragaria ananassa* Duch.)果实柔软多汁、营养价值高,但草莓果实采后极易衰老腐烂,货架期短、损失大成为制约草莓发展的关键因素。因此,延缓草莓果实衰老、延长果实贮藏期已成为草莓生产中迫切需要解

决的问题。活性氧积累及其引发的膜脂过氧化是诱发和促进果蔬果实衰老的一个重要方面<sup>[1-3]</sup>,有关草莓果实衰老的活性氧代谢生理研究较少<sup>[4-6]</sup>。试验以“红颜”草莓果实为试材,研究不同贮藏温度下草莓果实衰老过程中的活性氧和保护酶活性的变化,了解不同贮藏温度下草莓果实衰老与活性氧的关系,以期草莓果实贮藏保鲜提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

供试“红颜”草莓种植于呼和浩特市新城区农丰果蔬种植农民专业合作社温室。

**第一作者简介:**南海风(1983-),女,硕士,讲师,现主要从事园林园艺植物栽培与应用等研究工作。E-mail:21062884@qq.com.

**责任作者:**郭金丽(1972-),女,博士,副教授,现主要从事园艺植物生理和栽培及植物超微弱发光等研究工作。E-mail:guojinli1111@163.com.

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(31260455)。

**收稿日期:**2016-04-21

## Shelf-life Prediction of Apple Based on Quality Responses to Temperature

SHI Weina, WANG Ruolin, MA Huling

(College of Life Science, Northwest Agricultural and Forestry University, Yangling, Shaanxi 712100)

**Abstract:** Taking ‘Fuji’ and ‘Gala’ apple as test materials, in order to develop the prediction methods of apples shelf-life based on Arrhenius equation, through the physicochemical indexes and sensory evaluation of fruit were determined under different temperatures. The results showed that the zero order kinetics could describe the changes of firmness and color parameters during storage of apple at 0–25 ℃. The prediction model was established using  $b^*$  which reported more accurate results below 10 ℃ for ‘Gala’ apple, and the relative error was kept less than 15.00%. The ‘Fuji’ model with  $b^*$  and  $\Delta E$  could predict apple shelf-life at 0–10 ℃, then their relative errors were kept 6.79%–16.67%.

**Keywords:** apple; quality; Arrhenius equation; shelf-life