

不同处理对采后“南果梨”贮藏期间果皮钙形态及褐变的影响

李 磊, 涂郑禹, 宋 翔, 康明艳, 于 欣

(天津渤海职业技术学院 能源化工系, 天津 300402)

摘 要:以“南果梨”为试材,研究2%氯化钙处理、0.2%壳聚糖涂膜处理及2%柠檬酸处理对果实贮藏期间果皮褐变及钙形态的影响。结果表明:贮藏期间,氯化钙处理、壳聚糖涂膜处理、柠檬酸处理与对照相比显著提高了果皮中总钙含量,延缓了总钙含量的下降;果胶酸钙是果皮中的主要钙形态,约占全钙的53.4%~75.1%;氯化钙处理、壳聚糖涂膜处理和柠檬酸处理显著抑制了果皮中水溶性钙、果胶酸钙下降,促进草酸钙的增加;贮藏末期,氯化钙处理“南果梨”果皮褐变指数为5.556%、壳聚糖涂膜处理果皮褐变指数为16.667%、柠檬酸处理果皮褐变指数为25.000%,对照果皮褐变指数高达88.889%。相关性分析表明,果皮褐变与水溶性钙、果胶酸钙和草酸钙呈显著负相关,与磷酸钙呈显著正相关;氯化钙处理、壳聚糖涂膜处理和柠檬酸处理等3种处理都能通过控制可溶性钙向难溶性钙转变,抑制了果皮褐变的发生,其中以氯化钙处理效果最好。

关键词:“南果梨”;氯化钙处理;壳聚糖涂膜处理;柠檬酸处理;钙形态;褐变

中图分类号:S 661.209⁺.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2016)04-0128-05

“南果梨”属秋子梨系统(*Pyrus ussuriensis* Maxim.)的一种,俗称安果梨,为辽宁省的特产水果,是鞍山、海城、辽阳等地的地方优良品种,果实肉质细腻、香气诱人、酸甜适口、汁液丰富、品质极佳,深受消费者青睐,素有“梨中之王”的美誉^[1]。“南果梨”采收多集中在9月份,具有典型的呼吸跃变高峰和乙烯释放高峰,采后果实在常温贮藏半月左右就会出现褐变、变软,失去良好的商品价值。虽然低温贮藏可以较长时间保持“南国梨”不腐烂,但经长期冷藏,色泽、香气、味感都会变差,甚至果皮和果心发生褐变^[2]。

钙离子是调节植物体内代谢系统的重要因子之一,水溶性Ca²⁺、草酸钙、磷酸钙、果胶酸钙等多种形态存在于果实细胞中,并在果实贮藏期间以各种形态不断转化,这主要体现了不同时期钙的生理功能^[3]。龚云池等^[4]研究表明梨果实细胞壁中的果胶质与钙结合形成果胶酸钙,可以起到粘结细胞壁物质的重要作用。杨增军等^[5]指出对采后“雪花梨”进行浸钙处理能提高果肉中钙含量并有效地抑制果肉褐变的发生。刘剑锋等^[6]指出“湘南梨”经浸钙处理可以提高梨中果胶酸钙和水

溶性Ca²⁺含量,进而提高细胞壁的刚性和原生质的粘滞性,减少果实腐烂的发生。徐欣欣^[7]研究表明柠檬酸处理可有效减少采后黄冠梨果皮褐变的发生。王宝刚等^[8]研究指出壳聚糖涂膜处理可有效抑制贮藏期间“早红考密斯”梨褐斑病的发生。李江阔等^[9]研究利用1-MCP处理“南果梨”可有效控制低温贮藏期间果实褐变的发生,提高果实的品质。钙处理、壳聚糖涂膜和柠檬酸处理“南果梨”对抑制其褐变的发生,特别是“南果梨”果皮中钙形态及其含量变化与褐变的发生关系尚鲜见报道。

该研究以“南果梨”为试材,采用钙处理、壳聚糖涂膜处理和柠檬酸处理不同方式,探究其在低温贮藏期间果皮中钙形态变化及褐变的影响,旨在为研究抑制贮藏期间“南果梨”果实褐变发生提供理论依据和实践指导,以期进一步提高“南果梨”优质保鲜技术。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试材料 “南果梨”与2013年9月15日采自辽宁省海城市二道沟“南果梨”果园,采摘时剔除残次品,挑选成熟度、色泽、大小等均均匀一致的果实,采摘后当天运回天津进行试验处理。

1.1.2 供试试剂 壳聚糖(水溶性,脱乙酰度>85%,80

第一作者简介:李磊(1985-),男,硕士,讲师,研究方向为农产品贮藏与加工。E-mail:lilei1220@163.com.

收稿日期:2015-10-08

目)购自索莱宝试剂公司;氯化钙(分析纯)、柠檬酸(分析纯)、氯化钠(分析纯)、冰乙酸(分析纯)、盐酸(分析纯)、浓硝酸(分析纯)、高氯酸(分析纯)、30%过氧化氢(分析纯)、氯化镧(优级纯)均购自天津市江天化工技术有限公司;超纯水由密理博超纯水仪制备;钙标准液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)购自北京国家标准物质中心。

1.1.3 仪器与设备 WFX-320 原子吸收分光光度计(北京北分瑞利分析仪器有限公司);MILLI-Q Academic 超纯水仪(美国密理博公司);KQ3200E 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);DHG-9023A 电热鼓风干燥箱(深圳市良谊实验室仪器有限公司)。

1.2 试验方法

试验设 3 个处理,氯化钙处理:用 2% CaCl_2 溶液浸泡“南果梨”15 min;柠檬酸处理:用 2% 柠檬酸水溶液浸泡“南果梨”15 min;壳聚糖涂膜处理:用 0.2% 壳聚糖溶液涂膜“南果梨”;对照(CK):用去离子水浸泡“南果梨”15 min。每个处理 120 个果实,自然晾干后平均分 3 袋装入保鲜袋中并挽口包装,随机排列,放入冷库中贮藏(0°C),相对湿度为 85%~95%。该试验从贮藏当天取样测定指标,以后每隔 1 个月定期取样 1 次,每次每个处理取 4 个果实,重复进行 3 次。

1.3 项目测定

1.3.1 果皮褐变情况统计 果皮褐变指数分级标准为 0 级,果皮无褐变;1 级,果皮褐变面积小于 1/3;2 级,果皮褐变面积在 1/3~2/3(包含 1/3 和 2/3);3 级,果皮褐变面积大于 2/3,果皮褐变指数($\%$)= $\Sigma(\text{病果数} \times \text{病果级数})/(\text{检查总数} \times \text{最高级数}) \times 100^{[9]}$ 。

1.3.2 “南国梨”果皮中总钙提取和测定 总钙提取和测定参照李磊等^[10]原子吸收光谱法略有改进。将不同处理的“南果梨”用削皮器将果皮削下,而后将果皮置于 90°C 干燥烘箱中烘干后,在研钵中研成粉末,置于干燥器中备用。经加热消解处理,提取果皮中的总钙,提取液作为待测液。采用 WFX-320 原子吸收分光光度计测定。

1.3.3 “南果梨”果皮中不同形态钙提取与测定 “南果梨”果皮中不同形态钙提取与含量测定参照龚云池等^[4]试验方法并略加改进。分别用超纯水、1 mol/L 氯化钠、2%醋酸、5%盐酸逐步提取水溶性钙、果胶钙、磷酸钙和草酸钙。称取“南果梨”果皮匀浆 10 g 于离心管,依次加超纯水、1 mol/L 氯化钠、2%醋酸、5%盐酸等分别提取相应形态的钙并各自加入 1 mL 50%硝酸,1 mL 5%氯化镧定容至 100 mL 容量瓶中作为待测液。采用 WFX-320 原子吸收分光光度计测定。

1.3.4 钙标准溶液配制 将 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 高纯钙标准品稀释 10 倍配成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钙储备液,低温保存备

用。分别取钙储备液 0.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mL 于 6 个 100 mL 的容量瓶中,并分别加入 1 mL 5%氯化镧溶液、1 mL 50%硝酸,用超纯水定容,得到质量浓度为 0.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 6 个系列标准溶液。依次用 WFX-320 原子吸收分光光度计测定吸光度,得到以吸光度为纵坐标、浓度为横坐标的标准曲线。

1.4 数据分析

试验数据采用 SPSS 19.0 和 Origin 7.5 软件进行统计分析,显著水平为 $P < 0.05$,极显著水平为 $P < 0.01$,并进行相关性分析。

2 结果与分析

2.1 不同处理对贮藏期间“南果梨”果皮褐变的影响

从图 1 可以看出,随着贮藏时间延长,不同处理的“南果梨”都出现了果皮褐变,但程度不同。在贮藏期间,2%氯化钙处理的“南果梨”在第 8 个月出现褐变,到第 9 个月达到最大值 5.556%;0.2%壳聚糖涂膜处理“南果梨”在第 6 个月有褐变出现为 2.778%,最大值出现在第 9 个月为 16.667%;2%柠檬酸溶液处理“南果梨”褐变发生在第 5 个月,随着贮藏时间延长褐变程度逐渐增长,在第 9 个月达到最大值 25.000%;未经处理的对照果在第 1 个月就出现褐变而且不断增长,到贮藏结束时褐变达到 88.889%,褐变最为严重。在不同处理的“南果梨”中,2%氯化钙浸泡处理果皮褐变程度最小,贮藏效果显著高于 0.2%壳聚糖涂膜处理和 2%柠檬酸处理($P < 0.05$),极显著高于对照($P < 0.01$);0.2%壳聚糖涂膜“南果梨”果皮褐变程度高于氯化钙处理,贮藏效果显著高于 2%柠檬酸处理($P < 0.05$),极显著高于对照($P < 0.01$);2%柠檬酸处理“南果梨”贮藏效果不及氯化钙和壳聚糖涂膜处理,但贮藏效果极显著高于对照($P < 0.05$)。

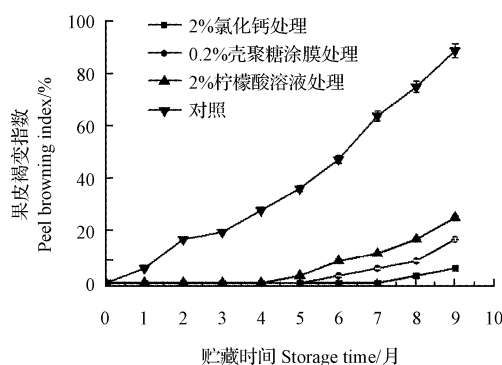


图 1 贮藏期间不同处理对“南果梨”果皮褐变指数影响

Fig. 1 Effect of different treatments on peel browning index of 'Nan Guo' pear

2.2 不同处理对“南果梨”果皮钙形态和含量的影响

2.2.1 钙标准曲线的绘制 从图2可以看出,标准曲线的线性范围为0~100 $\mu\text{g/mL}$,其回归方程 $A=0.04871C-0.00424$, A 为吸光度, C 为质量浓度($\mu\text{g/mL}$),检出限为0.050,相关系数为0.99961,在此范围内具有良好线性关系。

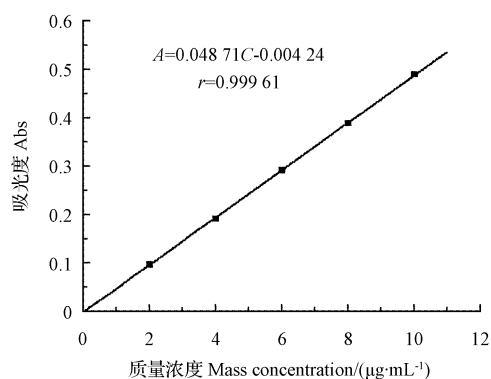


图2 钙标液工作曲线

Fig. 2 The standard working curve for calcium

2.2.2 总钙含量 由图3可知,在贮藏1个月时,2%氯化钙处理的“南果梨”果皮总钙含量为242.206 $\mu\text{g/g}$ FW,极显著高于对照171.357 $\mu\text{g/g}$ FW ($P < 0.01$);0.2%壳聚糖涂膜处理和2%柠檬酸处理的“南果梨”果皮总钙含量分别为190.656 $\mu\text{g/g}$ FW和186.419 $\mu\text{g/g}$ FW,显著高于对照 ($P < 0.05$)。随着贮藏时间延长,不同处理的“南果梨”果皮总钙含量都呈下降趋势,2%氯化钙处理的“南果梨”果皮总钙保持较高水平,0.2%壳聚糖涂膜处理次之,对照含量最低。贮藏结束时,氯化钙处理“南果梨”果皮钙含量降低到162.937 $\mu\text{g/g}$ FW,下降了32.73%;壳聚糖涂膜和柠檬酸处理分别下降了52.40%、58.97%;对照处理下降到89.291 $\mu\text{g/g}$ FW,下降了47.89%。整个贮藏期间,氯化钙处理的“南果梨”果皮钙含量始终保持较高水平,极显著高于其它3种处理 ($P < 0.01$);壳聚糖涂膜处理和柠檬酸处理钙含量显著高于对照 ($P < 0.05$),而二者之间差异不显著 ($P > 0.05$)。

2.2.3 水溶性钙含量 由图4可以看出,贮藏期间,不同处理的“南果梨”果皮中水溶性钙含量都呈现下降趋势。氯化钙处理水溶性钙含量由贮藏1个月时的63.873 $\mu\text{g/g}$ FW降至35.707 $\mu\text{g/g}$ FW,但在整个贮藏期间始终极显著高于壳聚糖涂膜处理、柠檬酸处理和对照 ($P < 0.01$);壳聚糖涂膜和柠檬酸处理水溶性钙含量变化接近,在整个贮藏期间呈显著高于对照 ($P < 0.05$),并且壳聚糖涂膜处理抑制下降程度更好,但二者之间无显著性差异。

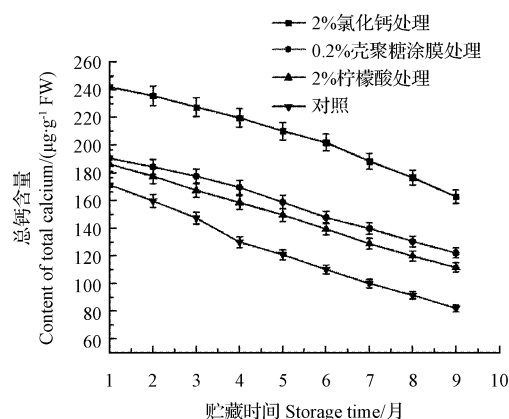


图3 贮藏期间不同处理对“南果梨”果皮总钙含量影响

Fig. 3 Effect of different treatments on total calcium content of 'Nan Guo' pear peel during storage

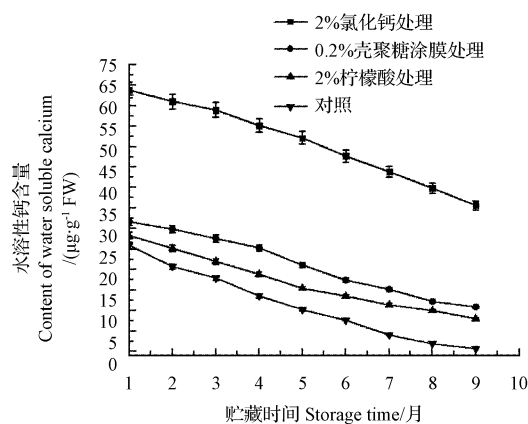


图4 贮藏期间不同处理对“南果梨”果皮水溶性钙含量变化的影响

Fig. 4 Effect of different treatments on water soluble calcium content of 'Nan Guo' pear peel during storage

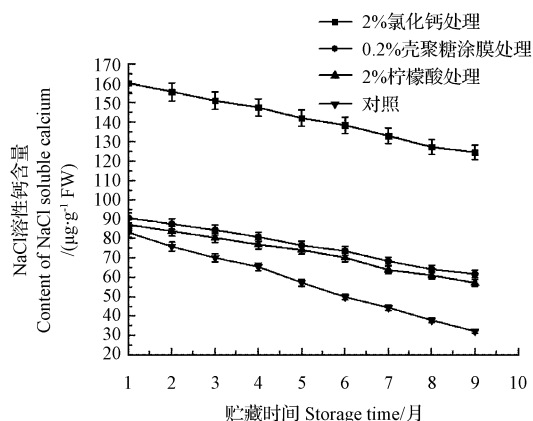


图5 贮藏期间不同处理对“南果梨”果皮NaCl溶性钙含量变化的影响

Fig. 5 Effect of different treatments on NaCl soluble calcium content of 'Nan Guo' pear peel during storage

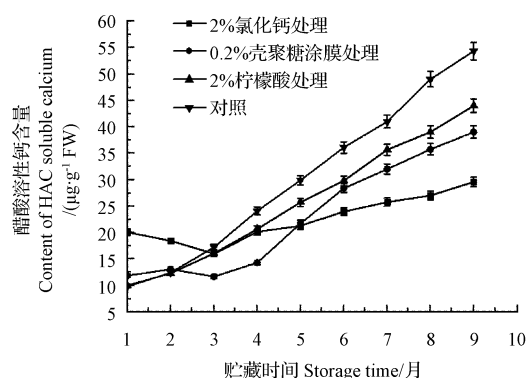


图6 贮藏期间不同处理对“南果梨”果皮醋酸溶性钙含量变化的影响

Fig. 6 Effect of different treatments on HAC soluble calcium content of 'Nan Guo' pear peel during storage

2.2.4 NaCl 溶性钙含量 NaCl 溶性钙主要是果胶钙,为“南果梨”中主要钙形态,由图 5 可以看出,4 种处理“南果梨”随着贮藏时间延长果皮中 NaCl 溶性钙含量变化趋势基本相同。在贮藏期间,所有处理 NaCl 溶性钙含量都逐渐降低,氯化钙处理的 NaCl 溶性钙含量最大并且始终处在较高值,极显著高于其它 3 种处理($P < 0.01$);壳聚糖涂膜处理和柠檬酸处理 NaCl 溶性钙含量,显著高于对照($P < 0.05$),并且壳聚糖涂膜处理稍高于柠檬酸处理,但二者之间无明显差异。贮藏末期,氯化钙处理、壳聚糖涂膜处理、柠檬酸处理的 NaCl 溶性钙含量分别为 124.664 、 61.881 、 $57.222 \mu\text{g/g FW}$,对照处理的 NaCl 溶性钙含量最小为 $32.306 \mu\text{g/g FW}$;氯化钙处理、壳聚糖涂膜处理和柠檬酸处理都能显著延缓果皮中 NaCl 溶性钙含量的降低,氯化钙处理抑制效果最好。

2.2.5 醋酸溶性钙含量 由图 6 可知,醋酸溶性钙在果皮中含量较小,各处理在贮藏 4 个月内都无较大变化,而后变化幅度较大。贮藏第 4 个月,对照处理“南果梨”果皮醋酸溶性钙含量显著高于其它 3 种处理($P < 0.05$);贮藏第 5 个月,氯化钙处理显著低于壳聚糖涂膜处理和柠檬酸处理($P < 0.05$),而壳聚糖涂膜处理和柠檬酸处理之间无明显差异,但前者始终低于后者。由此可见,氯化钙处理、壳聚糖涂膜处理和柠檬酸处理都能抑制醋酸溶性钙含量的升高,氯化钙处理抑制效果最明显。

2.2.6 盐酸溶性钙含量 由图 7 可知,氯化钙处理果皮中盐酸溶性钙含量随贮藏时间延长含量在逐渐升高,显著高于其它 3 种处理($P < 0.05$);在贮藏前 5 个月,壳聚糖涂膜处理、柠檬酸处理和对照 3 种处理果皮盐酸溶性钙含量变化不大,而后壳聚糖涂膜处理和柠檬酸处理盐酸溶性钙含量逐渐升高,显著高于对照($P < 0.05$),但二

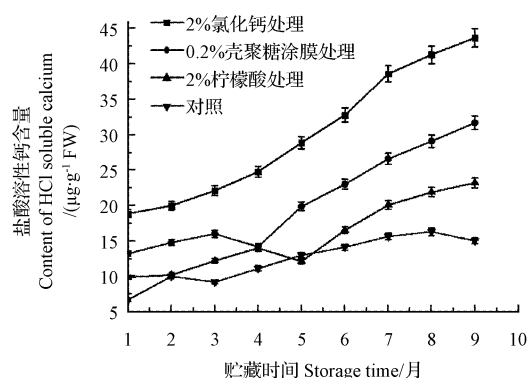


图7 贮藏期间不同处理对“南果梨”果皮盐酸溶性钙含量变化的影响

Fig. 7 Effect of different treatments on HCl soluble calcium content of 'Nan Guo' pear peel during storage

者之间并无明显差异;对照盐酸溶性钙含量也在小幅上升,但变化不大并在贮藏末期出现下降迹象。由此可知,氯化钙处理、壳聚糖涂膜处理和柠檬酸处理都提高了果皮中盐酸溶性钙含量,盐酸溶性钙提取果皮中的草酸钙,该钙沉淀在液泡中以维持稳定的细胞质钙浓度维持果实正常的生理代谢。

2.3 “南果梨”果皮褐变与果皮中不同形态钙的相关性

多元线性逐步回归分析结果表明,果皮褐变发生与 NaCl 溶性钙、水溶性钙、醋酸溶性钙和 HCl 溶性钙的偏回归系数分别为 -0.5798 、 -0.3069 、 0.2986 、 -0.1991 。通过结果说明 HCl 溶性钙、NaCl 溶性钙、水溶性钙与褐变的发生呈显著负相关,醋酸溶性钙呈现显著的正相关,且总钙与褐变的发生关系显著。

3 讨论与结论

钙在植物细胞中主要存在于质膜和细胞壁上,结合态钙对维持细胞膜与细胞壁结构的稳定性具有非常重要的作用和意义。吴友根等^[11]研究将“翠冠梨”利用钙处理后发现提高了果实中的钙含量,抑制了果实腐烂的发生。缪颖等^[12]利用钙处理“黄蜜梨”和“水蜜桃”后发现果实中钙含量得到了提高,同时提高了果实品质。

该研究结果表明,氯化钙处理、壳聚糖涂膜处理和柠檬酸均在不同程度上增加果皮中总钙含量,并且在贮藏期间,抑制了果皮中总钙含量的下降,降低了果皮褐变的发生,并且通过多元线性逐步回归分析表明总钙与褐变的发生关系显著。

在果实细胞中,钙以果胶酸钙、水溶性 Ca^{2+} 、磷酸钙、草酸钙等形式存在。SILVEIRA 等^[13]研究认为通过外源补钙可以增加组织中结合钙含量。王玲利等^[14]利用钙处理“黄冠梨”发现梨中水溶性 Ca^{2+} 和果胶酸钙含量得到了提高,并且降低了梨果实腐烂。王迎涛等^[15]研

究“黄冠梨”果皮钙形态时发现 Ca^{2+} 可中和在代谢过程中产生的有机酸,有助于避免因有机酸过量累积而产生毒害。

该研究结果表明,与对照比较,氯化钙处理、壳聚糖涂膜处理和柠檬酸处理显著提高了贮藏期间梨果实水溶性钙、NaCl 溶性钙、HCl 溶性钙含量,抑制了醋酸溶性钙含量的升高。通过多元线性分析果胶酸钙、水溶性钙以及草酸钙对果皮褐变的发生呈负相关,而磷酸钙与褐变的发生呈正相关。氯化钙处理效果要比壳聚糖涂膜处理和柠檬酸处理更好。

因此,氯化钙处理、壳聚糖涂膜处理和柠檬酸处理都不同程度地增加果皮中钙含量,控制了可溶性钙向难溶性钙的转化,降低了果皮褐变的发生。故可以在“南果梨”贮藏期间对其进行外源钙处理,以调节不同形态钙的比例,对减少“南果梨”果皮褐变有重要意义。

参考文献

- [1] 姜巍. 南国梨黑星病的为害状及防治措施[J]. 农业开发与装备, 2015(2):121-122.
- [2] 李江阔,张鹏,曲一斌,等. 1-MCP 主要处理因素对南果梨果实贮藏效果的影响[J]. 食品科技, 2009,34(4):79-84.
- [3] 王文辉,李振茹,王志华,等. 套袋黄冠梨黑点病与钙素营养和果实衰老的关系[J]. 果树学报, 2005,22(6):658-661.
- [4] 龚云池,徐季娥. 梨果实中不同形态钙的含量及其变化的研究[J].

园艺学报,1992,19(2):129-134.

- [5] 杨增军,工成荣,冯双庆. 采后浸钙对雪花梨果肉褐变的影响[J]. 园艺学报,1995,22(3):225-229.
- [6] 刘剑锋,程云清,彭抒昂. 采后钙处理对梨果实钙的形态和果胶及相关代谢酶类影响的研究[J]. 热带亚热带植物学报, 2005,13(5):408-412.
- [7] 徐欣欣. 几种褐变控制技术对黄冠梨采后品质的影响[D]. 泰安:山东农业大学, 2014.
- [8] 王宝刚,侯玉茹,李文生,等. 壳聚糖处理对‘早红考密斯’梨虎皮病抑制和贮藏品质的影响[J]. 中国农业科学, 2013,46(16):3424-3431.
- [9] 李江阔,纪淑娟,魏宝东,等. 1-MCP 对南果梨冷藏防腐保鲜作用的初探[J]. 保鲜与加工, 2013,7(4):7-11.
- [10] 李磊,寇晓虹. 黄冠梨储藏期间果皮酚类物质代谢与鸡爪病发生的关系[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2011,32(4):84-89.
- [11] 吴友根,陈金印,左俊峰. 钙渗入抑制翠冠梨果实衰老软化作用的生理生化机制[J]. 西北植物学报, 2003,23(10):1682-1687.
- [12] 缪颖,毛节琦. 钙处理对水蜜桃和梨果实中钙含量、细胞膜透性和代谢产物的影响[J]. 植物生理学通讯, 1991,27(3):184-186.
- [13] SILVEIRA A C, AGUAYO E, CHISARI M, et al. Calcium salts and heat treatment for quality retention of fresh-cut ‘Galia’ melon [J]. Postharvest Biology and Technology, 2011,62(1):77-84.
- [14] 王玲利,刘超,黄艳花,等. ‘黄冠’梨采后热处理和钙处理对其钙形态及细胞壁物质代谢的影响[J]. 园艺学报, 2014,41(2):249-258.
- [15] 王迎涛,李晓,李勇,等. 果实套袋对黄冠梨花斑病的发生及果皮钙形态变化的影响[J]. 园艺学报, 2011,38(8):1507-1514.

Effect of Different Postharvest Treatments on Peel Calcium Fractions and Browning of ‘Nan Guo’ Pear Fruit

LI Lei, TU Zhengyu, SONG Xiang, KANG Mingyan, YU Xin

(Department of Energy and Chemical Technology, Tianjin Bohai Vocational Technical College, Tianjin 300402)

Abstract: The effect of postharvest treatments of 2% CaCl_2 treatment, 0.2% chitosan coating treatment, 2% citric acid treatment on peel calcium fractions and browning of ‘Nan Guo’ pear were studied during storage, soaking with water as control. The results showed that the total calcium contents of 2% CaCl_2 , 0.2% chitosan coating treatment and 2% citric acid treatment treated fruits were higher than those of control respectively and delayed the decrease of total calcium content; pectin calcium was the main form of calcium in fruit, its content of total calcium accounted for 53.4%—75.1%; treatments with 2% CaCl_2 treatment, 0.2% chitosan coating treatment and 2% citric acid treatment inhibited the declines in water soluble calcium and pectin calcium, promoted the increase of calcium oxalate. The end of storage, incidence rate of pears treated with 2% CaCl_2 treatment was 5.556%; incidence rate of pears treated with 0.2% chitosan coating treatment was 16.667%; incidence rate of pears treated with 2% citric acid treatment was 25.000%, while incidence rate of control fruit was 88.889%. Correlation analysis showed that the content of water soluble calcium, pectin calcium and calcium oxalate were significantly positive correlation with browning, while the content of calcium phosphate was significantly negative correlation with browning. Treatments with 2% CaCl_2 treatment, 0.2% chitosan coating treatment and 2% citric acid treatment delayed peel browning by inhibiting the transformation of soluble calcium to insoluble calcium, and pears treated with 2% CaCl_2 were the best.

Keywords: ‘Nan Guo’ pear; CaCl_2 treatment; chitosan coating treatment; citric acid treatment; calcium fraction; browning