

灵武长枣贮藏过程中细胞壁降解及多糖结构的变化

郝慧慧, 邱雪, 张海红*, 杨静慧
(宁夏大学食品与葡萄酒学院 银川 750021)

摘要 研究灵武长枣在 4℃贮藏 25 d 过程中, 硬度等宏观参数以及细胞壁组分含量及细胞壁结构的变化。结合傅里叶红外光谱技术分析细胞壁果胶多糖中二级结构变化对果胶组分及细胞壁结构的影响。结果表明: 采后贮藏 25 d 内, 随贮藏时间的延长, 果实硬度不断下降, 到贮藏末期硬度为贮藏初期的 84.77%。可溶性固形物含量呈“倒 V”趋势, 贮藏第 7 天含量达到最高值(27.07%)。提取的果胶组分中, 水溶性果胶含量不断上升, 相关性分析表明, 硬度与可溶性固形物、水溶性果胶呈极显著相关, 相关系数分别为 0.9638, -0.8862。傅里叶红外光谱分析表明, 随着贮藏时间的延长, 果胶酯化度降低, 果胶中吡喃糖苷键的波峰发生偏移, 该变化与枣果软化有关。扫描电镜结果表明, 长枣细胞壁结构随贮藏期间的延长, 从紧密的蜂窝状结构到松散的有空隙结构, 这与果胶组分中水溶性果胶的生成密切相关, 这一改变导致枣果硬度下降, 表现为枣果发生软化。

关键词 灵武长枣; 软化; 细胞壁降解; 果胶; 傅里叶红外光谱

文章编号 1009-7848(2022)09-0199-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.09.021

灵武长枣, 别名马牙枣, 为宁夏特色鲜食长枣, 中国国家地理标志产品, 具有色泽诱人、质脆肉丰、营养丰富、酸甜适口等特点, 其最大单果质量可达 40 g, 含可溶性固形物 $\geq 25.0\%$, 有“百果之王”的美称^[1]。其在采后贮藏过程中极易发生失水、软化、皱缩等情况, 造成脆性降低、品质下降、口感柴化、营养成分流失等现象, 严重影响灵武长枣的货架期及商品价值。

果实在采后贮藏过程中随着质地不断软化, 生理、生化指标会发生变化。植物细胞壁主要由胞间层、初生壁和次生壁构成, 其主要成分是果胶和纤维素, 对细胞具有支持、保护作用。研究表明, 诸多果实, 如杏^[2]、蓝莓^[3]、苹果^[4]、梨^[5]、草莓^[6]等在贮藏过程中, 伴随着细胞壁修饰酶的作用, 细胞壁多糖结构不断改变、降解、溶解, 使果实硬度不断下降, 最终导致果实软化。Wang 等^[7]研究发现蔗糖分解代谢会促进果实软化, 且蔗糖含量、蔗糖磷酸合成酶活性与果实硬度下降呈正相关。Jain 等^[8]发现在储存过程中, 纤维素、半纤维素和果胶含量持续下降的同时, 伴随着细胞壁酶活性的上升, 果胶的降

解与聚半乳糖醛酸酶和果胶甲酯酶的表达密切相关, 且细胞壁酶活性与果实硬度的降低呈正相关, 表明细胞壁软化与多糖代谢具有一定的关联性。

植物细胞壁中果胶主要由同型半乳糖醛酸聚糖(Homogalacturonan, HG)和鼠李半乳糖醛酸聚糖(Rhamnogalacturonan, RG)组成, 一般根据半乳糖醛酸与鼠李糖残基的比例来判别果胶主链的变化, 再根据半乳糖基与鼠李糖残基的比例及阿拉伯糖基与鼠李糖残基的比例判别果胶侧链的变化^[9]。Fan 等^[10]以杏为研究对象, 发现其贮藏过程中, 水溶性果胶侧链的缺失会改变细胞壁的刚性和强度, 影响果胶的溶解度, 进而改变果实的质地。Liu 等^[11]利用原子力显微镜研究钙处理结合低温贮藏的杏细胞纳米结构, 通过测量果胶组分的链长及链宽变化, 发现杏的软化过程遵循多糖在贮藏过程中降解的变化趋势。

目前关于贮藏过程中果蔬二级结构的变化鲜有研究报道。本文拟以灵武长枣为研究对象, 研究贮藏过程中, 伴随着果实软化, 细胞壁组分含量及细胞壁结构的变化。结合傅里叶红外光谱技术, 分析细胞壁果胶多糖中官能团变化对果胶组分及细胞壁结构的影响, 为灵武长枣采后贮藏保鲜提供试验参考。

收稿日期: 2021-09-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(31860422)

作者简介: 郝慧慧(1998—), 女, 硕士生

通信作者: 张海红 E-mail: nxdwjyxx@126.com

1 材料与方法

1.1 试验材料与试剂

本试验所用的灵武长枣采摘于宁夏灵武市大泉林场长枣生产基地,采摘后装于纸板箱常温下24 h内送至实验室。挑选出无机械损伤、无病虫害、果形大小相似的果实作为实验试材,分装于7个聚乙烯塑料保鲜袋内,对应于7次不同的取样测定时间,每袋内枣果数量不低于50个。室温下散失呼吸热12 h后将果实置于4℃冰箱内贮藏待测。

咪唑、溴化钾(光谱纯)、无水乙醇,天津市瑞金特化学试剂有限公司;萘酚,天津市科密欧化学试剂开发中心;二甲基亚砜、1,2-环己二胺四乙酸,天津市津科化工研究所;氯仿,中国宿迁化学试剂有限公司;碳酸钠,天津市永大化学试剂有限公司;氢氧化钠、硼氢化钠,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 试验设备与仪器

GL-20C 高速冷冻离心机,北京哈纳科仪科技有限公司;HH-4 电热恒温水浴锅,上海比朗仪器有限公司;LGJ-18 小型烘箱,上海力辰科技有限公司;TA-XT2i 质构仪,英国 Stable Micro Systems 公司;WYT-J 手持糖度折光仪,成都兴晨光光学仪器有限公司;MC10000 离子溅射仪、SU8100 扫描电子显微镜,Hitachi;WQF-520 傅里叶红外变换光谱仪,北京瑞利分析仪器有限公司。

1.3 灵武长枣果实品质变化的测定

1.3.1 硬度 从每组样品中随机选取10个果实,削去果皮,沿长枣赤道部相对的两个位置,通过TA-XT2i 质构仪,选用P2n 针状探头,以穿刺模式进行枣果硬度的测试。设置测试速度1 mm/s,返回速度5 mm/s,触发点负载5 g,穿刺深度5 mm。

1.3.2 可溶性固形物含量 用手持糖度折光仪测定可溶性固形物(soluble solids content, SSC)含量,取5.0 g 枣果果肉部分放入研钵中磨碎后,4 000 r/min 离心10 min,取上清液重复测定3次。

1.4 细胞壁成分的分离及测定

参考 Marwa 等^[12]与曹建康等^[13]的方法并稍作修改,分别提取灵武长枣细胞壁物质中的水溶性果胶(Water-soluble pectin, WSP)、螯合性果胶(CDTA-soluble pectin, CSP)、碱溶性果胶(sodium

carbonate-soluble pectin, SSP)、纤维素(Cellulose, CE)和半纤维素(Hemicellulose, HC),详细步骤如图1。果胶含量采用咪唑法测定,半纤维素和纤维素含量采用萘酚法测定^[14]。

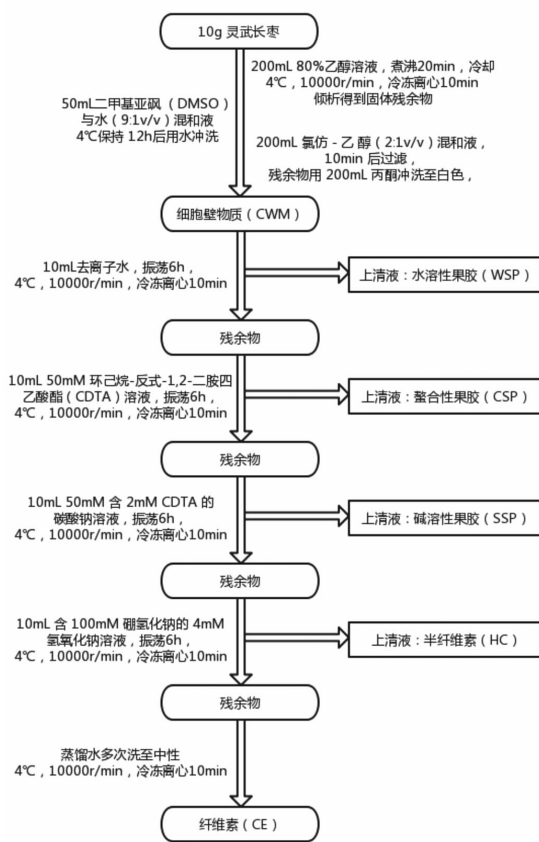


图1 细胞壁成分的分离提取步骤图

Fig.1 Step diagram of separation and extraction of cell wall components

1.5 扫描电镜观察

取贮藏初期与贮藏末期的灵武长枣果肉组织块,组织块面积不超过3 mm²,用PBS 轻轻漂洗样本后迅速放入电镜固定液中,室温固定2 h。固定好的样品经0.1 mol/L 磷酸缓冲液PB(pH 7.4)漂洗6次,每次15 min。然后将组织依次放入30%, 50%, 70%, 90%, 95%, 100%, 100%酒精溶液中进行脱水处理,每次15 min,再用乙酸异戊酯溶液处理15 min。然后将样本放入临界点干燥仪内进行干燥,干燥后将样本紧贴于导电碳膜双面胶上,放入离子溅射仪样品台上进行30 s 喷金导电处理,最后在SU8100 扫描电子显微镜观察采图。

1.6 傅里叶红外 (FT-IR) 光谱

采用 KBr 压片法,将 200 mg 干燥好的 KBr 与 2 mg 样品在红外灯照射下于玛瑙研钵中研磨至无明显颗粒状,取 100 mg 研磨好的混合样品,用 HY-12 型油压机压制成薄膜,在傅里叶红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) 上进行透射扫描,扫描波长范围为 4 000~400 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.7 数据分析

数据采用 Origin 2019 软件进行作图和统计分析,用 SPSS 进行差异显著性分析 ($P < 0.05$ 差异显著, $P < 0.01$ 差异极显著) 和相关性分析,用 Unscrambler 对光谱数据进行多变量统计分析。结果用 3 次重复的平均值表示。

2 结果与分析

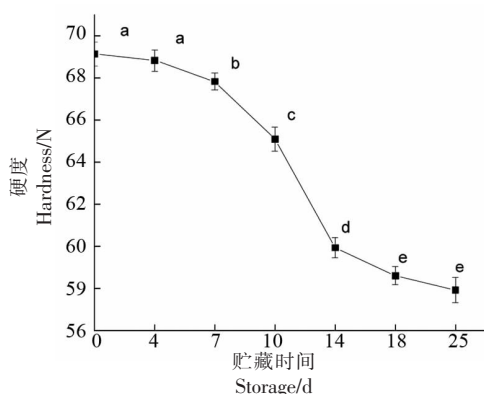
2.1 硬度及可溶性固形物含量的变化

硬度是反映果实品质的重要参数之一,鲜食灵武长枣的硬度能反映其脆度的变化,是判定贮藏过程中质地变化的重要指标^[15]。如图 2 所示,灵武长枣在贮藏过程中,硬度呈现稳定下降趋势。在第 4 天至第 18 天贮藏时间内,各测量时间段硬度下降有显著差异性 ($P < 0.05$),且在第 10 天至第 14 天内硬度下降趋势最明显,期间硬度下降了 5.13 N,在贮藏后期下降缓慢,在贮藏 25 d 后硬度为贮藏初期的 84.77%。

可溶性固形物是反映果实成熟及生理变化的重要指标。由图 3 可知,随贮藏时间的延长,灵武长枣果实内 SSC 含量有波动,呈现上升-下降-上升趋势。从贮藏开始至第 10 天,SSC 含量变化不显著,贮藏后第 7 天 SSC 含量达到最高为 27.07%,在第 10 天至第 14 天内该含量下降趋势最明显 ($P < 0.05$)。这是由于在贮藏过程中,灵武长枣自身的新陈代谢活动不断进行,伴随着果实后熟与软化的发生,前期果实呼吸消耗基质,后期淀粉水解为可溶性糖导致 SSC 含量上升^[16]。

2.2 细胞壁物质含量变化

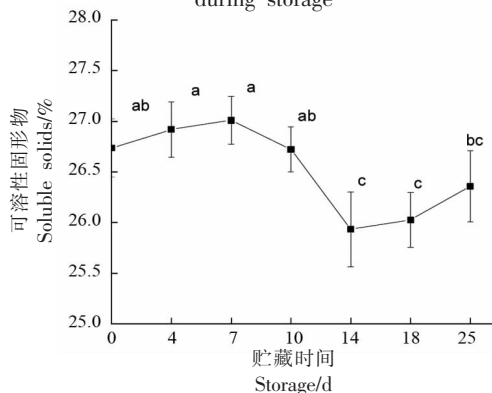
果胶物质、纤维素和半纤维素是构成细胞壁骨架的重要物质,水溶性果胶 WSP、螯合性果胶 CSP 与碱性果胶 SSP 主要存在于细胞壁中胶层中,保持细胞间内聚力,在细胞间有粘连作用,CE



注:图中不同小写字母代表差异显著 ($P < 0.05$)。

图 2 贮藏过程中灵武长枣硬度的变化

Fig.2 Changes of hardness of Lingwu long jujube during storage



注:图中不同小写字母代表差异显著 ($P < 0.05$)。

图 3 贮藏过程中灵武长枣可溶性固形物的变化

Fig.3 Changes of soluble solids in Lingwu long jujube during storage

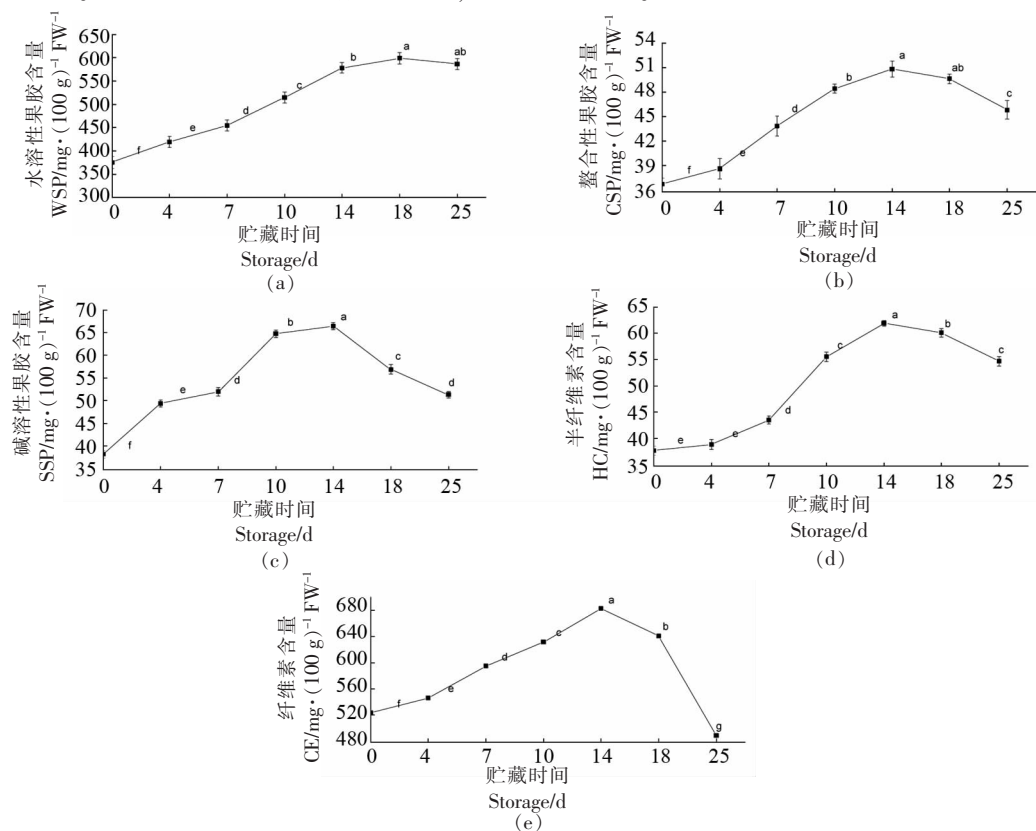
被认为是果蔬细胞中最稳定的聚合物,是形成细胞壁的机械基础^[17-18]。在灵武长枣贮藏期间内,细胞壁物质含量均呈现先上升后下降的趋势。在贮藏 0~18 d, WSP 含量变化差异性显著 ($P < 0.05$),在贮藏第 18 天达到峰值 598.96 mg/100 g FW。CSP、SSP、HC 及 CE 含量在第 14 天均出现拐点,之后开始不断下降,其中 CE 含量下降速度最快,第 25 天含量相比第 14 天下降了 28.40%。在酶的作用下,细胞壁果胶层不断降解,原果胶转化成为果胶多糖,HC、CE 降解使含量降低,WSP 含量不断上升,破坏了细胞壁的结构使果实不断软化。

2.3 细胞壁物质与硬度、可溶性固形物相关性分析

由表 1 可知,灵武长枣果实硬度与 SSC、WSP 呈极显著相关,相关系数分别为 0.9638, -0.8862; SSC 与 WSP 呈显著负相关,相关系数为 -0.8738; CSP 与 SSP、HC 呈极显著正相关,相关系数分别

为 0.8902, 0.9172; SSP 与 HC 呈显著正相关, 相关系数为 0.8500; HC 与 CE 呈显著正相关, 相关性系数为 0.8027。说明枣果在采后贮藏过程中, 硬

度、SSC 与细胞壁组分之间有密切相关性, 细胞壁组分的降解转化使得枣果硬度下降, 最终导致果实软化。



注: 图中不同小写字母代表差异显著 ($P < 0.05$)。

图 4 贮藏过程中灵武长枣细胞壁物质含量的变化

Fig.4 Changes of cell wall substance content of Lingwu long jujube during storage

表 1 灵武长枣贮藏期间细胞壁物质与硬度、可溶性固形物相关性

		硬度	可溶性固形物 SSC	水溶性果胶 WSP	螯合性果胶 CSP	碱溶性果胶 SSP	半纤维素 HC	纤维素 CE
硬度	相关系数	1.0000						
	显著性							
可溶性固形物 SSC	相关系数	0.9638**	1.0000					
	显著性	0.0005						
水溶性果胶 WSP	相关系数	-0.8862**	-0.8738*	1.0000				
	显著性	0.0079	0.0101					
螯合性果胶 CSP	相关系数	-0.2725	-0.3125	0.6783	1.0000			
	显著性	0.5544	0.4950	0.0939				
碱溶性果胶 SSP	相关系数	0.0150	-0.0197	0.4325	0.8902**	1.0000		
	显著性	0.9746	0.9666	0.3325	0.0072			
半纤维素 HC	相关系数	-0.3791	-0.3255	0.7280	0.9172**	0.8500*	1.0000	
	显著性	0.4017	0.4762	0.0636	0.0036	0.0154		
纤维素 CE	相关系数	-0.1058	0.0099	0.3889	0.6831	0.5658	0.8027*	1.0000
	显著性	0.8214	0.9832	0.3886	0.0907	0.1855	0.0298	

注: ** 在 0.01 水平上显著相关; * 在 0.05 水平上显著相关。

2.4 微观图像分析

对贮藏初期与贮藏末期的枣果组织块分别进行电镜扫描分析。结果显示,贮藏初期(图 5a,5b)细胞分布呈现规则的蜂窝状结构,此时细胞排列紧密,细胞结构完整。贮藏末期(图 5c,5d)部分细胞发生肿胀弯曲变形,细胞分布呈现不规则的形状,细胞间出现空隙,变得松散。说明在贮藏过程中细胞壁成分结构的改变使 CE 降解,木葡聚糖发生断裂,打破了纤维素-木葡聚糖的结构及细胞壁整体结构,使细胞壁空隙增大。WSP 含量的上升,导致细胞壁发生膨胀作用,降低了细胞壁的刚度,使其结构变得疏松多孔,进而降低了细胞间黏附,促进了细胞壁的解体^[19]。这与前人在苹果^[20]、杏^[21]、番茄^[22]等中发现的规律一致。

2.5 分子结构特征分析

傅里叶红外光谱可以区分多糖的特征吸收峰以表征多糖分子结构特征,在所测得的光谱数据中,1 800~800 cm^{-1} 包含有最有价值的光谱信息^[23]。根据 Kyomugasho 等^[24]的研究发现,可根据酯化与非酯化羧基的红外波段特征之间的变化关系来判断果实成熟过程中果胶酯化度的变化,甲基酯化度可根据果胶红外光谱 1 740 cm^{-1} 处的峰强度与 1 740 cm^{-1} 和 1 630 cm^{-1} 处的峰强度之和的比率来计算。图 6 显示了灵武长枣在贮藏初期与贮藏末期不同果胶组分的傅里叶红外光谱。

WSP 在贮藏前后酯化度从 37.39% 降到

21.27%;在 1 576 cm^{-1} 处有强吸收峰,表明有 C-O-O 键的存在;在 1 414 cm^{-1} 处出现的吸收峰是 C=O 双键伸缩振动引起的;贮藏初期的 1 043 cm^{-1} 处与贮藏末期的 1 016 cm^{-1} 处出现的吸收峰为吡喃糖苷吸收峰,波峰的迁移说明 WSP 中吡喃糖苷键在贮藏过程中发生了改变,也表明枣果的软化与吡喃糖苷键有关;贮藏初期的 923 cm^{-1} 处与贮藏末期 954 cm^{-1} 处的吸收峰主要是由吡喃环引起的非对称环伸缩振动,波峰的迁移可能是由脱氧的鼠李糖末端次甲基的摇摆振动引起的。

CSP 在贮藏前后酯化度从 31.27% 降到 25.77%;贮藏初期在 1 433 cm^{-1} 处有吸收峰,而贮藏末期却没有,说明在贮藏过程中 CSP 链发生了改变,而这种变化可能与果胶组分之间的相互转换有关;1 300~1 400 cm^{-1} 处的吸收峰可能由 C-O 伸缩振动引起,在 1 347 cm^{-1} 处的吸收峰表明 CSP 中存在烷烃;在 1 297 cm^{-1} 处的吸收峰表明存在非对称 C-O-C 拉伸振动;在 1 130 cm^{-1} 处的吸收峰表明 CSP 中存在酯或内酯;贮藏末期与贮藏初期相比,在 1 200~1 010 cm^{-1} 之间的吸收峰减少,表明随贮藏时间的延长,CSP 中吡喃基减少,推测该基团与枣果的软化有关。

SSP 果胶酯化度较低,在贮藏前后 1 740~1 630 cm^{-1} 处的吸收峰没有明显变化;在 1 604 cm^{-1} 处有强吸收峰,表明该果胶中存在 C-O-O 键;在 1 433,1 414 cm^{-1} 处出现的吸收峰为 C=O

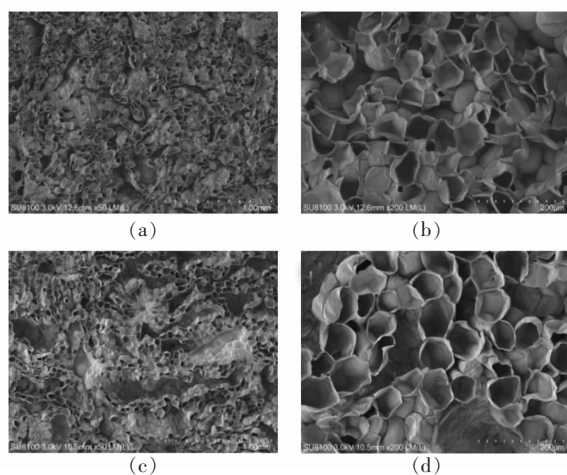


图 5 贮藏初期(a,b)与贮藏末期(c,d)电镜扫描图

Fig.5 Scanning electron microscope images of early storage (a, b) and late storage (c, d)

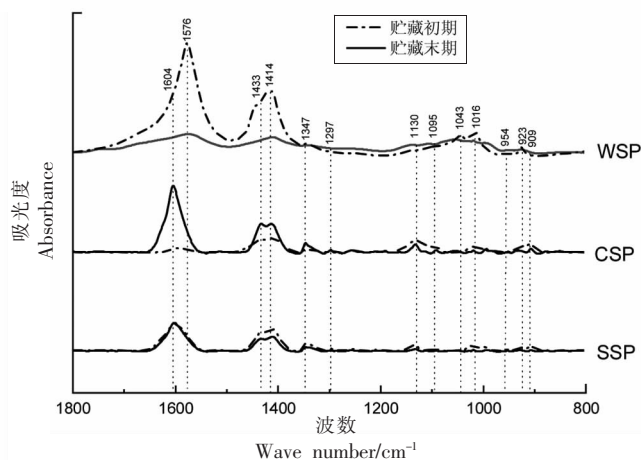


图 6 灵武长枣在贮藏初期与贮藏末期果胶物质的傅里叶红外光谱图

Fig.6 Fourier infrared spectra of pectin in Lingwu long jujube at the beginning and end of storage

双键伸缩振动吸收峰;在 $1\ 200\sim 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 区间出现的吸收峰是由 C-H 的变角振动所引起的; $1\ 010\sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 之间出现的吸收峰为吡喃糖苷吸收峰; $909\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由吡喃环的非对称环伸缩振动引起的。

总体来说,灵武长枣在 25 d 贮藏期内,果胶组分结构没有发生巨大变化,但贮藏末期果胶中的某些基团与贮藏初期相比,明显减少。例如在贮藏末期,WSP 在 $1\ 576\ \text{cm}^{-1}$ 附近 C-O-O 特征峰、 $1\ 414\ \text{cm}^{-1}$ 附近 C=O 双键伸缩振动峰均消失,据此推测贮藏后单糖组分与含量发生变化。这与前人的研究结果一致^[25-26],表明贮藏过程中果实的软化与果胶结构和基团的破坏有密切关系。

2.6 光谱降维分析

利用 PCA 方法对枣果样本的傅里叶红外光谱 $1\ 800\sim 800\ \text{cm}^{-1}$ 的数据进行降维分析,以突出多糖光谱之间的差异,样品在坐标轴间距离越大,则差异性越大^[27]。如图 7 所示,每个数据点代表 1 个光谱,在图中分别显示了 PC1(贡献率为 73%)与 PC2(贡献率为 17%)和 PC3(贡献率为 9%)与

PC2(贡献率为 17%)的得分图,PC1、PC2、PC3 的累计贡献率为 99%,表明 3 个 PC 能够反映原始数据信息^[28]。SSP 的分数位于 PC1 的负半轴,CSP 的分数位于 PC1 的正半轴,同时在 PC1 上 SSP(2) 的分数几乎为零。随贮藏时间的变化,WSP 在 PC1 上得到了分离,WSP(1)在 PC1 的负半轴,而 WSP(2)在 PC1 的正半轴。在两幅图中都可以沿着 PC2 线看到 WSP 与 CSP 的区别,WSP(1)、WSP(2)与 PC2 呈明显正相关,CSP(1)、CSP(2)与 PC2 呈明显负相关。

PC1 的载荷图谱(图 7c)仅显示负值,在 $1\ 604, 1\ 393, 1\ 132, 1\ 064, 987, 808\ \text{cm}^{-1}$ 附近有强烈的峰出现,这些均符合果胶多糖光谱的特征,在 $1\ 064\ \text{cm}^{-1}$ 处有最小负值,这主要是由多聚半乳糖醛酸中 C-C、C=O 的伸缩振动和环振动引起的。PC2 在 $1\ 575\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了最大负值,这与果胶组分中 WSP 的光谱最大特征相符。果胶组分在 $1\ 433$ 与 $1\ 414\ \text{cm}^{-1}$ 处均有特征吸收峰,但在 PC 中得分均为负。

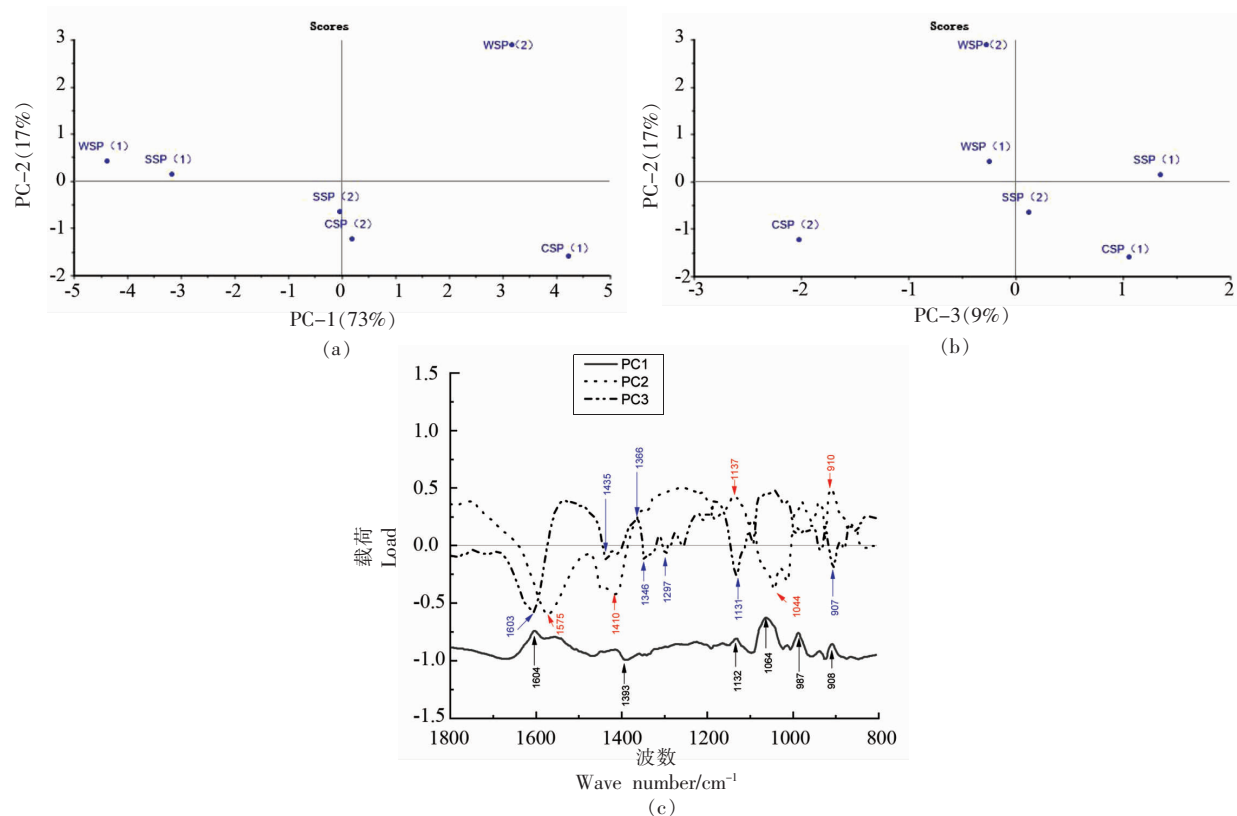


图 7 贮藏初期(1)与贮藏末期(2)果胶物质傅里叶红外光谱的 PCA 分析的得分图(a,b)及载荷图(c)

Fig.7 Scores plots (a, b) and loadings plot (c) of PCA analysis of pectin in early storage (1) and late storage (2)

3 讨论与结论

本文研究了冷藏(4℃)过程中灵武长枣硬度、可溶性固形物与细胞壁组分的变化规律,分析了长枣软化机理。结果表明:随着贮藏期的延长,细胞壁硬度不断下降,在贮藏中期下降速率最快,贮藏末期硬度共下降了 15.23%。可溶性固形物含量在贮藏期内不断波动变化,但波动范围不大,在贮藏后第 7 天含量达到最高值为 27.07%,在贮藏后第 14 天含量达到最低值为 25.95%。WSP 含量不断上升,在贮藏期内变化差异性显著($P<0.05$),在贮藏第 18 天达到峰值 598.96 mg/100 g FW。CSP、SSP、HC 及 CE 含量先上升后下降,在第 14 天均出现拐点,之后开始不断下降。这主要与果实的自身代谢活动有关,一方面果实呼吸消耗基质,使含量降低;另一方面在酶的作用下果胶间不断转化改变,使 WSP 含量上升。根据相关性分析发现:果实硬度与 SSC、WSP 呈极显著相关,相关系数分别为 0.9638, -0.8862, 表明果实硬度与细胞壁 WSP 之间密切相关。

贮藏过程中果肉细胞从排列紧密的蜂窝状结构,发展到松散的有空隙结构,且膨胀弯曲。推断主要是由细胞壁果胶间的降解转化使 WSP 含量升高所引起的。傅里叶红外光谱分析表明,由于脱氧的鼠李糖末端次甲基的摇摆振动,贮藏初期 923 cm^{-1} 处由吡喃环引起的波峰在贮藏末期发生迁移,导致 WSP 中吡喃糖苷键在贮藏过程中发生了改变,分析得吡喃糖苷键是引起枣果软化的主要因素。CSP 贮藏初期在 1433 cm^{-1} 处的吸收峰在贮藏末期消失,表明 CSP 结构发生了改变,这可能与细胞壁果胶的相互转化有关。

综上所述,在灵武长枣贮藏熟软化过程中,果胶甲酯化程度降低,不溶性的果胶被降解为水溶性的果胶,导致细胞结构发生改变,细胞壁硬度下降,进而导致果实软化。

参 考 文 献

- [1] 谢志强. 灵武长枣贮藏保鲜技术[J]. 现代农业科技, 2020(11): 235, 237.
XIE Z Q. Preservation technology of Lingwu long jujube[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2020(11): 235, 237.
- [2] FAN X G, XI Y, ZHAO H D, et al. Improving fresh apricot (*Prunus armeniaca* L.) quality and antioxidant capacity by storage at near freezing temperature[J]. Scientia Horticulturae, 2018, 231: 1-10.
- [3] WANG S Y, ZHOU Q, ZHOU X, et al. The effect of ethylene absorbent treatment on the softening of blueberry fruit [J]. Food Chemistry, 2018, 246: 286-294.
- [4] PIECZYWEK M P, ARKADIUSZ K, DOROTA K, et al. Changes in cell wall stiffness and microstructure in ultrasonically treated apple [J]. Journal of Food Engineering, 2017, 197: 1-8.
- [5] ADHIKARY T, GILL P P S, JAWANDHA S K, et al. Efficacy of postharvest sodium nitroprusside application to extend storability by regulating physico-chemical quality of pear fruit [J]. Food Chemistry, 2021, 346: 128934.
- [6] CANDELAS P, NIEVES S D, ANDREW R K, et al. Structural changes in cell wall pectins during strawberry fruit development[J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2017, 118: 55-63.
- [7] WANG S Y, ZHOU Q, ZHOU X, et al. Ethylene plays an important role in the softening and sucrose metabolism of blueberries postharvest[J]. Food Chemistry, 2020, 310: 125965.
- [8] JAIN V, CHAWLA S, CHOUDHARY P, et al. Post-harvest calcium chloride treatments influence fruit firmness, cell wall components and cell wall hydrolyzing enzymes of Ber (*Ziziphus mauritiana* Lamk.) fruits during storage[J]. Journal of Food Science and Technology, 2019, 56(10): 4535-4542.
- [9] 王艳婷. 植物细胞壁果胶结构特性与木质纤维素高效酶解产糖分子机理的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2018.
WANG Y T. Study on the structural characteristics of pectin in plant cell wall and the molecular mechanism of efficient enzymatic hydrolysis of lignocellulose to produce sugar[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2018.
- [10] FAN X G, JIANG W B, GONG H S, et al. Cell wall polysaccharides degradation and ultrastructure modification of apricot during storage at a near freezing temperature[J]. Elsevier, 2019, 300: 125194.

- [11] LIU H, CHEN F S, LAI S J, et al. Effects of calcium treatment and low temperature storage on cell wall polysaccharide nanostructures and quality of postharvest apricot (*Prunus armeniaca*)[J]. *Food Chemistry*, 2017, 225: 87–97.
- [12] MARWA B, CATHERINE M.G.C RENARD, BARBARA G, et al. Characterization of tissue specific differences in cell wall polysaccharides of ripe and overripe pear fruit[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 156: 152–164.
- [13] 曹建康, 姜微波, 赵玉梅. 果蔬采后生理生化实验指导[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 60–97.
- CAO J K, JIANG W B, ZHAO Y M. Experimental guidance on physiology and biochemistry of fruits and vegetables after harvest[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007: 60–97.
- [14] 李合生. 植物生理生化实验原理和技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 211–212.
- LI H S. Principles and techniques of plant physiological and biochemical experiments [M]. Beijing: Higher Education Press, 2000: 211–212.
- [15] ROVERSI T, PIAZZA L. Changes in minimally processed apple tissue with storage time and temperature: mechanical–acoustic analysis and rheological investigation[J]. *Food Weekly News*, 2016, 242(3): 421–429.
- [16] 张浩宇, 刘慧燕, 杨亚丽, 等. 低压静电场对灵武长枣低温贮藏品质及呼吸强度的影响[J]. *食品工业*, 2021, 42(1): 211–215.
- ZHANG H Y, LIU H Y, YANG Y L, et al. Effect of low-voltage electrostatic field on quality and respiratory intensity of Lingwu long jujube during low-temperature storage[J]. *Food Industry*, 2021, 42(1): 211–215.
- [17] 王梦竹, 方颖, 李勃, 等. 植物细胞壁纳米结构与纳米纤维素的化学纯化处理结合机械解纤法制备[J]. *高分子学报*, 2020, 51(6): 586–597.
- WANG M Z, FANG Y, LI Z, et al. Chemical purification of plant cell wall nanostructures and nanocellulose combined with mechanical defiberization[J]. *Acta Macromoleculae Sinica*, 2020, 51(6): 586–597.
- [18] CHEN H J, CAO S F, FANG X J, et al. Changes in fruit firmness, cell wall composition and cell wall degrading enzymes in postharvest blueberries during storage[J]. *Scientia Horticulturae*, 2015, 188: 44–48.
- [19] 黄欢, 王绍帆, 韩育梅. 细胞壁对果实质地影响机制的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(8): 350–355, 367.
- HUANG H, WANG S F, HAN Y M. Research progress on the mechanism of cell wall affecting fruit texture[J]. *Food Industry Science and Technology*, 2019, 40(8): 350–355, 367.
- [20] LI Q Q, XU R R, FANG Q, et al. Analyses of microstructure and cell wall polysaccharides of flesh tissues provide insights into cultivar difference in mealy patterns developed in apple fruit [J]. *Food Chemistry*, 2020, 321: 126707.
- [21] DENG L Z, MUJUMDAR A S, YANG X H, et al. High humidity hot air impingement blanching (HHAIB) enhances drying rate and softens texture of apricot via cell wall pectin polysaccharides degradation and ultrastructure modification[J]. *Food Chemistry*, 2018, 261: 292–300.
- [22] XIE F, YUAN S Z, PAN H X, et al. Effect of yeast mannan treatments on ripening progress and modification of cell wall polysaccharides in tomato fruit[J]. *Food Chemistry*, 2017, 218: 509–517.
- [23] SZYMANSKA –CHARGOT M, CHYLINSKA M, KRUK B, et al. Combining FT–IR spectroscopy and multivariate analysis for qualitative and quantitative analysis of the cell wall composition changes during apples development[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015 (115): 93–103.
- [24] KYOMUGASHO C, CHRISTIAENS S, SHPIGELMAN A, et al. FT –IR spectroscopy, a reliable method for routine analysis of the degree of methylesterification of pectin in different fruit and vegetable–based matrices[J]. *Food Chemistry*, 2015 (176): 82–90.
- [25] JIN C H, SUO B, KAN J, et al. Changes in cell wall polysaccharide of harvested peach fruit during storage[J]. *Journal of Plant Physiology and Molecular Biology*, 2006, 32(6): 657–664.
- [26] HUANG L X, MENG L W, ZHU N, et al. A primary study on forecasting the days before decay of peach fruit using near–infrared spectroscopy and electronic nose techniques[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2017, 133: 104–112.
- [27] GU X Z, SUN Y, TU K, et al. Predicting the growth situation of *Pseudomonas aeruginosa* on agar

- plates and meat stuffs using gas sensors[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 38721.
- [28] 赵金梅, 孙蕊, 巩丽莉, 等. 干燥方式对沙枣花品质和挥发性风味成分的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(22): 265-270.
- ZHAO J M, SUN R, GONG L L, et al. Effects of drying methods on quality and volatile flavor components of *Elaeagnus angustifolia* flowers[J]. Food Science, 2020, 41(22): 265-270.

Degradation of Cell Wall and Changes of Polysaccharide Structure of Lingwu long jujube during the Storage

Hao Huihui, Qiu Xue, Zhang Haihong*, Yang Jinghui
(College of Food and Wine, Ningxia University, Yinchuan 750021)

Abstract In this paper, the changes of cell wall components and cell wall structure of *Zizyphus jujuba mill cv Lingwuchangzao* during storage at 4 °C for 25 days were studied, and the effects of secondary structure changes in cell wall pectin polysaccharide on pectin components and cell wall structure were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy. The results showed that within 25 days of postharvest storage, with the extension of storage time, the hardness of fruit decreased continuously, and the hardness at the end of storage was 84.77% of that at the beginning of storage. The content of soluble solids showed an "inverted V" trend and reached the highest value (27.07%) on the 7th day of storage. In the extracted pectin components, the content of water-soluble pectin is increasing continuously, and the correlation analysis shows that the hardness is significantly correlated with soluble solids and water-soluble pectin, and the correlation coefficients are 0.9638 and -0.8862 respectively. Fourier transform infrared spectroscopy analysis showed that with the extension of storage time, the esterification degree of pectin decreased and the peak of pyranoside bond in pectin shifted, which may be related to the softening of jujube fruit. The results of scanning electron microscopy showed that the cell wall structure of Lingwu long jujube changed from compact honeycomb structure to loose void structure during storage, which may be closely related to the formation of water-soluble pectin in pectin components. This change resulted in the hardness decrease of Lingwu long jujube. The softening phenomenon of Lingwu long jujube.

Keywords Lingwu long jujube; soften; cell wall degradation; pectin; Fourier transform infrared spectroscopy