

## 氯化钙/聚乙烯醇涂膜处理对脆红李生理生化的影响

李东, 郝旺, 雷雨\*, 李静雅, 张诗琪, 李甜

(四川轻化工大学生物工程学院 四川宜宾 643002)

**摘要** 为降低脆红李采后腐烂率,减缓果实后熟与衰老,延长货架期,以脆红李为试材,对比 2%氯化钙浸泡、聚乙烯醇涂膜、2%氯化钙浸泡+聚乙烯醇涂膜 3 种保鲜处理在 4 °C 贮藏环境中对脆红李的可滴定酸(TA)、可溶性固形物(SSC)、呼吸强度、硬度、丙二醛含量(MDA)、多聚半乳糖醛酸酶(PG)、过氧化物酶(POD)、多酚氧化酶(PPO)活性等生理、生化指标的影响。结果表明:2%氯化钙浸泡+聚乙烯醇涂膜的复合保鲜方式有效延缓 TA 含量降低并维持在 0.8%以上,减缓 SSC 含量上升( $P<0.05$ ),保持在 16 °Brix 左右,将果实硬度保持在 14.11 N 以上,较好地维持了脆红李风味及口感,同时把呼吸强度维持在 4.9758~19.9898 mg/h·kg 范围波动,抑制脆红李的呼吸强度( $P<0.05$ ),第 30 天时 PG 活性才逐步上升至 70.72  $\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{g}$  FW,显著抑制 PG 活性( $P<0.05$ ),降低 MDA 累积,在 12~24 d 内显著抑制 PPO 活性( $P<0.05$ )使其从 0.2 U/g FW 逐步下降至 0.058 U/g FW,延缓了果实的后熟与衰老。采后用 2%氯化钙浸泡后结合聚乙烯醇涂膜复合处理的脆红李在 4 °C 冷藏条件下保鲜效果最好,能有效延缓脆红李的衰老变质。

**关键词** 脆红李; 浸钙处理; 聚乙烯醇涂膜; 保鲜; 生理生化

**文章编号** 1009-7848(2024)02-0218-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.02.021

脆红李是蔷薇科(Rosaceae)李属(*Prunus*)核果类水果,是我国选育的晚熟李品种,主要种植在川、渝、黔等西南地区<sup>[1]</sup>,因其具有酸甜可口、水分饱满、营养丰富等特点而深受消费者的喜爱<sup>[2]</sup>。每年上市集中在 5~8 月,该季节气温较高,加之脆红李为呼吸跃变型水果,生理代谢旺盛,采后快速软化腐烂,货架期短<sup>[3]</sup>,严重制约脆红李的贮运和销售。亟需解决脆红李采后保鲜问题,提高脆红李的经济价值。

Ca<sup>2+</sup>作为信号传导离子,在维持果实质构和植物激素的代谢过程中起到重要作用,影响着果实的成熟衰老<sup>[4]</sup>。果实采后通过浸钙处理可提高果肉组织内的 Ca<sup>2+</sup>含量,Ca<sup>2+</sup>与果胶酸残基交联加强细胞壁及细胞膜的结构,降低了纤维素酶、果胶酯酶、聚半乳糖醛酸酶、 $\beta$ -半乳糖苷酶和果胶裂解酶等对其底物的分解性<sup>[5]</sup>,从而保持果实的硬度,增强多酚氧化酶、过氧化氢酶、超氧化物歧化酶等抗氧化酶的活性<sup>[6-7]</sup>。乙烯的生物合成依赖于 1-氨基环丙烷-1-羧酸氧化酶(1-Aminocyclopropane-1-carboxylic acid oxidase, ACO)将乙烯前体物质

1-氨基环丙烷-1-羧酸(1-Aminocyclopropane-1-carboxylic acid, ACC)转化为乙烯。高 Ca<sup>2+</sup>含量能对细胞壁及质膜起到保护作用,使 ACC 与 ACO 区域性分隔导致两者不能接触,降低乙烯的生成<sup>[8]</sup>。

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)是一种无毒、无害,可自然降解的高分子乙烯基聚合物<sup>[9]</sup>。PVA 聚合度、醇解度越高,其黏度越高,所成膜的机械性能越优异,并具有良好的气体阻隔性<sup>[10]</sup>。PVA 分子结构中存在大量羟基,具有良好的水溶性、生物相容性<sup>[11]</sup>。2003 年第 61 次食品添加剂安全评估会议上,联合国粮食及农业组织、联合国世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会(JECFA)对聚乙烯醇进行安全性评估<sup>[12]</sup>,聚乙烯醇被美国农业部批准用于包装肉类和家禽产品<sup>[13]</sup>。因其极性、稳定性、成膜性较强,易与其它材料共混的特点,而被应用于食品保鲜膜的研发中,且能达到隔绝外界空气、抗菌、保鲜的效果<sup>[14]</sup>。

目前将浸钙或涂膜的保鲜处理单独应用于草莓<sup>[15]</sup>、蓝莓<sup>[16]</sup>、苹果<sup>[17]</sup>、芒果<sup>[18]</sup>、樱桃<sup>[19]</sup>等水果贮藏保鲜的案例屡见不鲜,而将两者联合应用于水果保鲜的研究鲜有报道。李子采后浸钙处理可通过增加胞浆钙浓度,加强细胞壁和质膜结构来维持果实硬度;高 Ca<sup>2+</sup>含量可降低 ACC 含量和乙烯形成

收稿日期: 2023-02-10

基金项目: 四川省科技计划重点研发项目(2021YFN0099)

第一作者: 李东,男,博士,教授

通信作者: 雷雨 E-mail: 709825879@qq.com

酶(EFE)活性来影响低乙烯的生物合成<sup>[20]</sup>;还可抑制纤维素酶、果胶酯酶等的活性<sup>[5]</sup>,减缓李子软化衰老。经聚乙烯醇涂膜处理的李子能有效降低呼吸速率,减少水分散失,抵抗外界微生物对李子的侵害,从而降低李子的腐烂率,延长其贮藏寿命。本研究针对贮藏期李子内、外环境的变化,尝试将浸钙与涂膜两种保鲜方式结合,旨在探索出一种高效的脆红李采后贮藏保鲜方案,为李子的采后复合保鲜贮藏技术的开发提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

1.1.1 原材料 以晚熟脆红李为试材,采自四川省茂县。挑选八成熟、大小颜色均匀、无病虫害、无机械损伤的果实进行试验。

1.1.2 试剂 聚乙烯醇,四川莱特聚信药用辅料公司;愈创木酚、邻苯二酚、硫代巴比妥酸、2,6-二氯酚、聚乙烯吡咯烷酮、多聚半乳糖醛酸、那他霉素、三氯乙酸,上海麦克林生化科技有限公司;曲拉通 X-100,上海易恩化学技术有限公司;玉米淀粉、氯化钙、聚乙二醇 6000、过氧化氢、3,5-二硝基水杨酸、乙酸钠、草酸、抗坏血酸,成都科隆化学品有限公司,以上试剂均为分析纯级。

### 1.2 仪器与设备

GQ-300 气调保鲜箱,广州标际包装设备有限公司;N5000PLUS 紫外-可见分光光度计,上海佑科仪器仪表有限公司;TG16 高速离心机,上海卢湘仪离心机仪器有限公司;JJ-2B 组织捣碎机,金坛区指前镇旭日实验仪器厂;3051H 果蔬呼吸测定仪,浙江托普云农科技股份有限公司;YH-100001 电子天平,五鑫衡器有限公司;XA-XT PLUS 质构分析仪,英国 Stable Micro System 公司;DZKW-4 电热恒温水浴锅,北京中兴伟业世纪仪器有限公司;LB80T 糖度计,广州速为电子科技有限公司。

### 1.3 样品处理

1.3.1 氯化钙浸泡处理 根据预试验的结果,选择质量分数为 2% 的氯化钙溶液浸泡 20 min 作为处理水平。参考王艳颖等<sup>[6]</sup>的方法,准确称取 20 g 氯化钙于烧杯中,配制质量分数为 2% 的氯化钙溶液 1 000 mL。将每个处理组(1 kg)的脆红李放入

氯化钙溶液中浸泡 20 min 后取出自然沥干,转入 4 ℃ 环境贮藏。

1.3.2 涂膜液的配制及浸泡涂膜处理 根据预试验的结果,选择配方为 1% PVA、1.5% 玉米淀粉、0.03% 那他霉素(Natamycin, NATA)的涂膜剂作为处理水平。参考 Cano 等<sup>[21]</sup>的方法,并加以改进。准确称取 PVA 10 g、玉米淀粉 15 g 加入 1 000 mL 蒸馏水中,在 85 ℃ 下搅拌直至溶解。待溶液冷却至常温后,加入 0.15 g 那他霉素,再加入 5 g 甘油作增塑剂,搅拌均匀,冷却后定容至 1 000 mL,备用。待涂膜液冷却至常温后,将筛选的脆红李进行浸泡涂膜处理。每组脆红李在涂膜液中浸泡 30 s 后捞出置于通风处 1 h,自然风干后转入 4 ℃ 环境贮藏。

1.3.3 浸钙+涂膜的保鲜处理 将经严格筛选的脆红李先放入 2% 氯化钙浸泡 20 min,取出自然风干后,再放入上述聚乙烯醇复合涂膜液中浸泡 30 s,进行浸泡涂膜处理。对照组脆红李,放入蒸馏水中浸泡 20 min,自然风干后,同上述处理组脆红李转入 4 ℃ 环境贮藏。

### 1.4 脆红李生理生化指标测定方法

1.4.1 呼吸强度(Respiration rate)测定 参考张强等<sup>[22]</sup>的方法,采用气流法测定,放入果蔬呼吸强度测定仪进行测定,结果以每小时每千克果实释放的二氧化碳质量表示,单位:mg/h·kg,每组重复测定 3 次。

1.4.2 硬度测定 参考陈鸥等<sup>[23]</sup>的方法,硬度的测定采用 TA.XT Plus 质构测定仪。测定为 TPA 模式,采用 P/36R 探头沿果实赤道等距离测定 3 次。测定参数:预压速率 2 mm/s,下压速率 1 mm/s,压后回升速率 2 mm/s,回升距离 5 cm,触发力值 0.1 N,试样受压变形 5 mm。由质地特征曲线得到表征果实硬度的评价参数,硬度单位:N,重复 3 次。

1.4.3 可溶性固形物(Soluble solid content, SSC)含量的测定 SSC 测定参考刘慧等<sup>[24]</sup>的方法,采用糖度计 LB80T 测定,重复 3 次。

1.4.4 总酸(Titratable acid, TA)含量测定 TA 测定参考曹建康等<sup>[25]</sup>的方法,采用 NaOH 滴定法,结果以苹果酸计,重复 3 次。

1.4.5 丙二醛(malondialdehyde, MDA)含量测定 参考殷健东<sup>[26]</sup>的方法并加以改进,采用分光光

度计法测定,取上清液分别测定  $A_{450\text{nm}}$ 、 $A_{532\text{nm}}$ 、 $A_{600\text{nm}}$  的吸光值。结果以每克果实样品(鲜重)中的 MDA 含量表示,单位  $\text{nmol/g FW}$ ,重复 3 次。

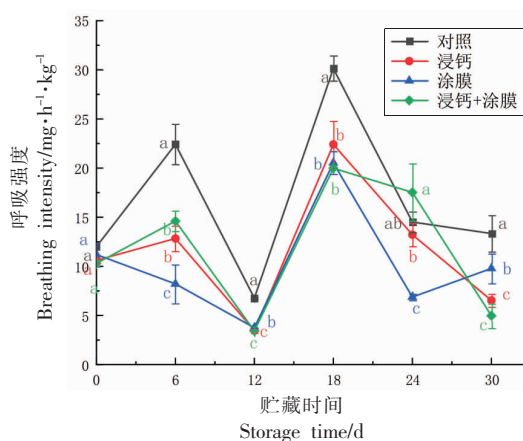
1.4.6 多聚半乳糖醛酸酶(Polygalacturonase, PG)活性测定 参考曹建康等<sup>[25]</sup>的方法并加以改进。PG 活性以每小时每克果实组织样品(鲜重)在 37℃ 催化多聚半乳糖醛酸生成半乳糖醛酸的质量表示,单位  $\mu\text{g/h}\cdot\text{g FW}$ 。

1.4.7 过氧化物酶(Peroxidase, POD)活性测定 参考 Bi 等<sup>[27]</sup>的方法并加以改进。采用愈创木酚法测定 POD 活性,每隔 1 min 监测 POD 在波长 470 nm 处吸光度的增加量,每个处理组测 5 min,得到 6 组数据,重复 3 次。结果以每克果实样品(鲜重)每分钟吸光度增加 1 时为一个酶活性单位(U),POD 活性单位:U/g FW。

1.4.8 多酚氧化酶(Polyphenol oxidase, PPO)活性测定 采用邻苯二酚法测定 PPO 活性,每隔 1 min 监测 PPO 在波长 420 nm 处吸光度的增加量,每个处理组测 5 min,得到 6 组数据,重复 3 次。结果以每克果实样品(鲜重)每分钟吸光度增加 1 时为一个酶活性单位(U),PPO 活性单位:U/g FW。

## 1.5 数据统计与分析

利用 SPSS 25 软件对数据进行分析,利用 Duncan's 多重比较进行差异显著性分析( $P<0.05$ )和 Pearson 相关系数进行相关性分析,结果均以平均值 $\pm$ 标准偏差显示。运用 Origin 2021 进行制图。



注:不同小写字母表示差异显著( $P<0.05$ ),下同。

图1 不同保鲜处理下脆红李呼吸强度的变化

Fig.1 Changes in respiratory intensity of plum fruit under different preservation treatments

## 2 结果与分析

### 2.1 不同保鲜处理对脆红李呼吸强度的影响

如图 1 所示,对照组的脆红李呼吸强度变化呈现双峰波动的趋势,第 12 天时脆红李的呼吸强度迅速下降至  $6.7723 \text{ mg/h}\cdot\text{kg}$  为贮藏期最低值,在贮藏期的第 18 天到达峰值为  $30.1274 \text{ mg/h}\cdot\text{kg}$ ,之后对照组的脆红李呼吸强度逐渐下降。浸钙组脆红李在 30 d 的贮藏期中呼吸强度的变化趋势与对照组相似,在第 12 天时呼吸强度的最低值仅为  $3.4578 \text{ mg/h}\cdot\text{kg}$  且第 18 天时的峰值显著低于对照组( $P<0.05$ )。与对照组相比,涂膜组的脆红李呼吸强度变化趋势有所区别,在贮藏期的第 0~12 天,涂膜组的脆红李呼吸强度逐渐下降至最低值  $3.7543 \text{ mg/h}\cdot\text{kg}$ ,第 6 天时该组脆红李呼吸强度得到抑制( $P<0.05$ )。浸钙+涂膜组的脆红李呼吸强度的变化趋势与浸钙组相似,在第 6 天时有小幅上升,第 12 天下降至最低值,第 18 天达到峰值为  $19.9898 \text{ mg/h}\cdot\text{kg}$ ,之后逐渐降低至  $4.9758 \text{ mg/h}\cdot\text{kg}$ 。经过保鲜处理的脆红李呼吸高峰均得到有效抑制( $P<0.05$ )。

### 2.2 不同保鲜处理对脆红李硬度的影响

如图 2 所示,对照组脆红李硬度随着贮藏时间的延长而降低,在贮藏期的前 6 d 迅速降低了 30.5 N。浸钙组脆红李硬度在整个贮藏期内也呈下降趋势,而在前 18 天内浸钙组的脆红李硬度显著高于对照组( $P<0.05$ )。涂膜组脆红李的硬度变化趋势与对照组大致相似,呈现先快速降低,后缓慢

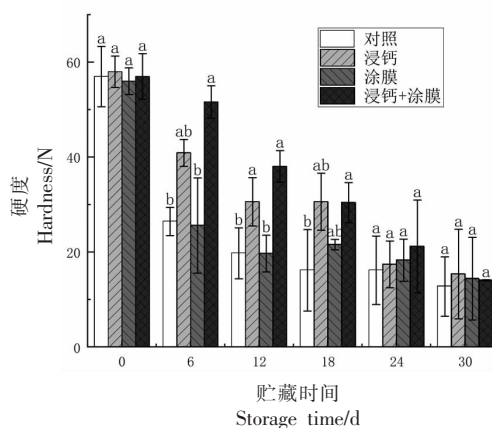


图2 不同保鲜处理对脆红李硬度的影响

Fig.2 The effects of different preservation treatments on the hardness of plum fruit

降低的趋势。浸钙+涂膜组脆红李的硬度在前 12 d 的硬度明显高于对照组 ( $P<0.05$ ), 在第 12 天时浸钙+涂膜组的脆红李硬度为 38.09 N, 而对照组的脆红李硬度为 19.81 N。

### 2.3 不同保鲜处理对脆红李可溶性固形物含量的影响

如图 3 所示, 对照组脆红李的可溶性固形物含量随着贮藏时间的延长逐渐增加, 呈上升趋势。浸钙组脆红李的可溶性固形物含量也呈上升趋势, 第 6 天时明显高于其它组的脆红李 ( $P<0.05$ ), 而在 6~12 d 之间仅增加 0.1 °Brix, 之后缓慢上升, 在第 24 天时, 出现下降的现象, 较第 18 天低了 0.5 °Brix。之后逐渐增加至 19.83 °Brix。涂膜组的脆红李, 在第 12 天时可溶性固形物含量增加明显, 达到 17.13 °Brix, 之后缓慢降低至 14.7 °Brix,

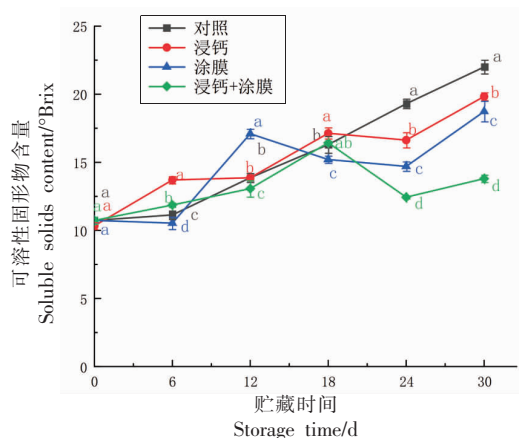


图 3 不同保鲜处理下脆红李 SSC 含量的变化  
Fig.3 Varies of the SSC content of plum fruit under freshness preservation

### 2.5 不同保鲜处理对脆红李丙二醛含量的影响

如图 5 所示, 对照组脆红李丙二醛 (MDA) 的含量随着贮藏时间的延长逐渐增加, 且贮藏过程中对照组丙二醛含量显著高于试验处理组 ( $P<0.05$ ), 在第 30 天时, 对照组的丙二醛含量高达 60.9 nmol/g FW 是浸钙处理组脆红李的 1.36 倍。浸钙组脆红李的丙二醛含量虽与贮藏时间呈正相关的关系, 但在整个贮藏期内浸钙处理后的脆红李丙二醛含量显著低于对照组 ( $P<0.05$ )。涂膜组脆红李的丙二醛含量也呈现逐渐上升的趋势, 虽然在贮藏期内涂膜组的丙二醛含量较对照组低, 但都比其余的处理组高。浸钙+涂膜组脆红李丙二

24 d 后快速上升至 18.73 °Brix。浸钙+涂膜组脆红李在 0~18 d 内逐渐上升至 16.4 °Brix, 18~24 d 内出现下降趋势, 24 d 后又开始上升, 30 天时达到 13.8 °Brix。

### 2.4 不同保鲜处理对脆红李总酸含量的影响

如图 4 所示, 对照组的脆红李总酸含量下降明显, 30 d 内从 1.18% 降低至 0.58%。浸钙组脆红李总酸含量在前 18 d 呈下降趋势, 在第 18~24 天出现上升的趋势, 之后又下降至 0.71%。涂膜组脆红李总酸含量下降趋势与对照组相似, 且各时期的总酸含量差距不大。浸钙+涂膜组脆红李第 6 天时总酸含量增加至 1.19%, 第 6~24 天总酸含量逐渐降低, 且降低速率逐渐放缓, 24 d 后, 与浸钙组变化类似, 总酸含量下降至 0.71%。

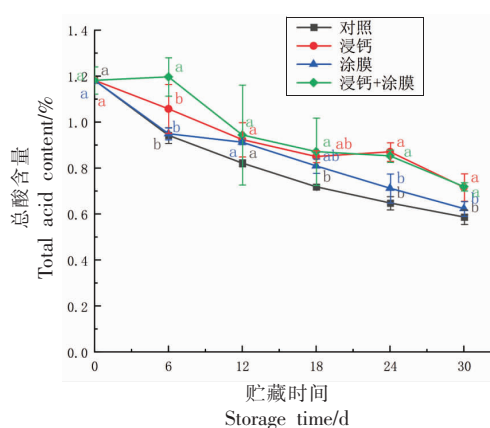


图 4 不同保鲜处理下脆红李 TA 含量的变化  
Fig.4 Varies of the TA content of plum fruit under freshness preservation

醛含量变化, 呈现缓慢上升的趋势, 在 12~24 d 丙二醛的累积得到抑制, 24 d 后增加迅速最终达到 44.5 nmol/g FW。

### 2.6 不同保鲜处理对脆红李多聚半乳糖醛酸酶活性的影响

如图 6 所示, 对照组脆红李的多聚半乳糖醛酸酶活性, 呈现先上升达到峰值后下降的变化趋势, 在第 24 天达到峰值 198.63  $\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{g}$  FW。浸钙组脆红李的多聚半乳糖醛酸酶活性在第 12 天时为 9.57  $\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{g}$  FW, 较第 6 天有小幅降低, 在 12~24 d 里逐渐升高, 24 d 时达到峰值 71.34  $\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{g}$  FW, 后迅速降低为 29.00  $\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{g}$  FW。涂膜组脆红

李的多聚半乳糖醛酸酶活性变化趋势为：先缓慢增加,12 d后迅速增加,第18天时达到173.94  $\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{g}$  FW后维持在这个水平一段时间,24 d时达到峰值175.24  $\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{g}$  FW,之后突然下降。在

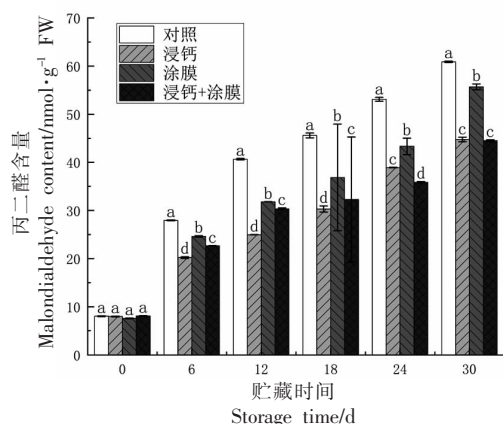


图5 不同保鲜处理对脆红李 MDA 含量的影响

Fig.5 Effects of different preservation treatments on MDA content of plum fruit

## 2.7 不同保鲜处理对脆红李过氧化物酶活性的影响

如图7所示,对照组脆红李的过氧化物酶活性单峰变化趋势为:在0~12 d过氧化物酶活性逐渐增加达到峰值5.64 U/g FW,12~18 d内下降,18~24 d内有小幅上升,之后快速下降至3.81 U/g FW,明显高于1.36 U/g FW的初始值。浸钙组脆红李过氧化物酶活性在0~12 d内迅速上升至峰值5.64 U/g FW,第12~24天内逐渐降低至3.07 U/g FW,24~30天内出现上升趋势30 d时达到3.61 U/g FW。涂膜组脆红李在各个时期过氧化物酶活性显著低于对照组( $P<0.05$ )。浸钙+涂膜组的脆红李过氧化物酶活性变化趋势虽与对照组类似,但在第18天其酶活性降低幅度较大至1.84 U/g FW。

## 2.8 不同保鲜处理对脆红李多酚氧化酶活性的影响

如图8所示,对照组脆红李的多酚氧化酶活性呈现单峰变化趋势,在第6天到达峰值0.58 U/g FW,6~12 d内迅速下降,12 d后缓慢降低。浸钙组、涂膜组的脆红李多酚氧化酶活性的变化趋势在0~24 d内与对照组相似,在第18天和第24天

0~18 d范围内浸钙+涂膜组的脆红李多聚半乳糖醛酸酶活性也呈现先增加后降低的趋势,与对照组相比显著降低( $P<0.05$ ),在24~30 d内出现平台期,在第30天才到达峰值70.72  $\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{g}$  FW。

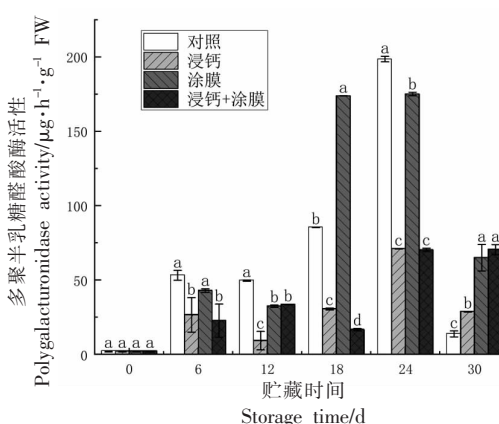


图6 不同保鲜处理对脆红李 PG 活性的影响

Fig.6 Effects of different preservation treatments on the activity of plum fruit PG

均低于对照组的多酚氧化酶活性( $P<0.05$ ),在24 d后出现缓慢上升。浸钙+涂膜组的脆红李0~24 d内多酚氧化酶活性变化趋势虽与对照组类似,但在12 d后各个时期测得的多酚氧化酶活性显著低于对照组( $P<0.05$ ),且在24 d后与浸钙组、涂膜组的情况相似,出现上升的趋势。

## 2.9 脆红李各贮藏时期理化指标的相关性分析

如表1所示,采用SPSS软件的多变量分析方法对脆红李多个生理生化指标进行相关性分析,采用双侧检验判别相关指标的显著性。由相关性分析结果表1可知,脆红李可溶性固形物含量与果实总酸含量、硬度、PPO活性呈现极显著的负相关关系( $P<0.01$ ),与丙二醛的累积、POD活性呈现正相关性( $P<0.05$ )。果实的总酸含量与果实硬度、PPO活性普遍呈极显著性正相关关系( $P<0.01$ ),与丙二醛含量、PG、POD活性呈显著负相关关系( $P<0.05$ )。果实硬度与PG、POD活性、丙二醛含量呈现极显著的负相关性( $P<0.01$ ),与PPO活性呈现显著的正相关关系( $P<0.05$ )。其中脆红李贮藏过程中丙二醛含量变化与PG、POD活性呈现显著正相关关系( $P<0.05$ ),与PPO活性呈极显著的负相关关系( $P<0.01$ )。

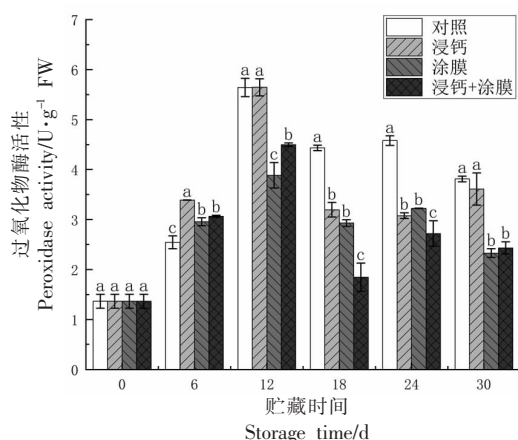


图 7 不同保鲜处理对脆红李 POD 活性的影响  
Fig.7 Effects of different preservation treatments on the activity of plum fruit POD

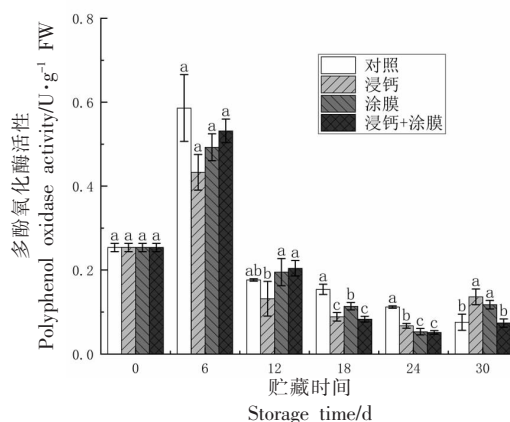


图 8 不同保鲜处理对脆红李 PPO 活性的影响  
Fig.8 Effects of different preservation treatments on PPO activity of plum fruit

表 1 脆红李各贮藏时期理化指标的相关性分析

Table 1 Correlation analysis of physicochemical indexes in different storage periods of crisp red plum

	呼吸强度	可溶性固形物	总酸	硬度	MDA	PG	POD	PPO
呼吸强度	1.000							
可溶性固形物	0.099	1.000						
总酸	-0.097	-0.807**	1.000					
硬度	-0.074	-0.709**	0.938**	1.000				
MDA	0.099	0.825**	-0.965**	-0.916**	1.000			
PG	0.206	0.299	-0.567**	-0.551**	0.546**	1.000		
POD	-0.152	0.408*	-0.473*	-0.528**	0.499*	0.259	1.000	
PPO	0.060	-0.584**	0.600**	0.475*	-0.520**	-0.322	-0.175	1.000

注：“\*”表示差异显著 ( $P<0.05$ )，“\*\*”表示差异极显著 ( $P<0.01$ )。

### 3 讨论

李子为呼吸跃变型水果，在其成熟衰老过程中会产生呼吸高峰。试验结果表明，各种保鲜处理并不能延后呼吸高峰的到来，而与对照组相比，经过保鲜处理的李子呼吸高峰的呼吸强度得到抑制 ( $P<0.05$ )。贮藏期的前期脆红李呈现呼吸跃变的情况，此现象与 Bi 等<sup>[27]</sup>、王艳颖等<sup>[6]</sup>对李果实的研究结果相一致，在第 6 天出现呼吸强度上升，可归因于低温、浸钙、涂膜等保鲜处理对脆红李产生低温胁迫或高浓度钙离子胁迫，使得脆红李产生抗胁迫作用，导致新陈代谢加速，呼吸强度上升。然而，经聚乙烯醇涂膜处理后的脆红李，呼吸强度明显受到抑制。12 d 时脆红李已适应 4℃ 的低温环境，脆红李内部生理生化反应得以减缓，使得 12 d 时显著降低。聚乙烯醇涂膜处理能减少李子与贮

藏环境的气体交换，有效抑制呼吸速率，降低果实的新陈代谢，延缓果实衰老从而延长贮藏时间。

水果中可溶性固形物 (SSC) 包括可溶性糖、果胶、有机酸等，是能直接反映水果成熟度和品质状况的重要指标<sup>[28]</sup>，3 个处理组在贮藏期的可溶性固形物含量变化呈现先上升后下降趋势，与陈力维等<sup>[29]</sup>、陈欧等<sup>[23]</sup>的研究结果相一致。在贮藏期前 18 d 内，脆红李处于后熟阶段，可溶性固形物含量随着贮藏时间的延长而上升，贮藏后期脆红李转入衰老阶段，该时期，由于自身的呼吸作用、新陈代谢增强，糖类、有机酸等代谢物被消耗，出现降低的情况。空白对照组在贮藏后期果实迅速软化，细胞壁、细胞膜等结构崩解大量果胶、纤维素被分解为糖类导致 SSC 含量上升迅速。由此可知浸钙的保鲜处理能有效减少可溶性固形物含量的消耗，延

缓脆红李由后熟阶段转入衰老阶段。

总酸含量(TA)影响着李子的食用口感,也反映着果实内部有机酸含量的合成代谢变化情况。有机酸合成速度大于降解速度时,TA含量呈上升趋势,反之,TA含量下降<sup>[30]</sup>。贮藏前期随着呼吸作用逐渐增强,大量的有机酸被降解消耗,之后果实的成熟衰老程度加剧,果实内部可溶性固形物、水分等增加引起稀释作用,导致总酸含量降低的速率减缓,即李子内部的总酸含量与果实的呼吸强度、水分含量、可溶性固形物含量有密切关系。经过浸钙处理的李子总酸含量降低趋势和速度得以减缓,与张广燕等<sup>[31]</sup>对黑宝石李的研究相符。浸钙+涂膜处理显著延缓了李子总酸含量降低( $P < 0.05$ ),维持较好的果实品质。

随着脆红李成熟衰老程度增加,多聚半乳糖醛酸酶(PG)作为主要分解果胶的酶,活性逐渐上升,相应地果实硬度降低。与Lin等<sup>[32]</sup>的研究结论相符,多聚半乳糖醛酸是细胞壁多糖的重要成分,PG可水解多聚半乳糖醛酸的1,4- $\alpha$ -D-半乳糖苷键,破坏细胞壁结构,分解果胶从而导致果实软化,因此多聚半乳糖醛酸酶活性与脆红李的硬度有着密切的关系。贮藏前期,经浸钙处理的脆红李硬度下降得到有效抑制,与Gao等<sup>[7]</sup>的研究结果相一致,其作用机理是外源性钙处理增加胞浆钙,有助于维持细胞壁结构、刚性和完整性,维持了李子的硬度。贮藏第18天后,各处理组的李子硬度迅速下降,PG活性快速升高。涂膜处理虽降低了李子PG活性峰值,但导致了活性峰值的提前。浸钙处理可降低脆红李PG活性峰值但不能延缓峰值来临的时间,浸钙+涂膜的处理既降低了峰值,也延缓了峰值来临的时间。结果表明,脆红李的硬度与PG活性呈极显著的负相关性( $P < 0.01$ ),浸钙+涂膜处理对PG活性的抑制可缓解李子的软化,维持脆红李的硬度。

研究表明,钙参与调节各种酶的活性和与果实衰老相关的重要生物分子的代谢<sup>[7]</sup>,适宜浓度的钙处理可以抑制李果的TA的消耗,延缓硬度降低,保持较好的果实品质。然而,高浓度的钙处理会给李果实造成伤害,增加其腐烂率<sup>[31]</sup>。聚乙烯醇涂膜处理能减缓呼吸速率,减少水分散失,影响各种裂解酶、氧化酶进行生理代谢,减少活性氧、丙

二醛(MDA)的产生,降低糖、酸物质的消耗保持果实品质。MDA的累积会对李子细胞质膜和细胞器产生一定的伤害,加速细胞的衰老凋亡,导致脆红李的品质劣变<sup>[19]</sup>。经聚乙烯醇复合涂膜处理的脆红李有氧呼吸被抑制导致,MDA累积得到显著抑制。过氧化物酶(POD)具有双重性,既能参与活性氧的生成,也可作为植物体的一种保护酶,使组织内积累的具有强氧化性的物质分解,从而起到减少氧化损害的作用<sup>[33]</sup>。贮藏第6天时各个处理组的脆红李POD活性均高于对照组。这可能是浸钙或涂膜的保鲜处理使脆红李感受到外界环境改变的刺激,POD作出的应激反应,对果肉组织内的强氧化物质进行分解造成的结果。贮藏18d后浸钙、涂膜的保鲜处理可将POD的活性维持在较低的水平,有利于脆红李的贮藏保鲜。植物体受到机械损伤或逆境胁迫时,多酚氧化酶(PPO)会大量激活将多酚类物质氧化成醌,醌类物质进一步聚合为棕褐色物质,产生褐变现象,使其失去商业价值<sup>[34]</sup>。贮藏前期未经保鲜处理的李子多酚类物质氧化迅速,果肉组织褐变严重,而经浸钙处理的脆红李,PPO活性得到抑制,酚类物质含量损失减缓,从而导致贮藏后期李子中多酚类物质还未褐变完全,此时PPO活性再次上升。研究表明,浸钙处理对PPO活性有抑制作用,可在贮藏的各个时期延缓果实多酚氧化酶活性的上升,减缓酚类物质的氧化,降低果肉组织褐变。

在脆红李保鲜贮藏的过程中各生理生化指标件的变化有着密切的联系。随着贮藏时间的延长,果实的硬度普遍呈现下降趋势。脆红李硬度的变化与可溶性固形物含量、总酸含量、MDA含量、PG、POD、PPO活性有着显著的相关性。果实的硬度与丙二醛含量、PG、POD活性呈现显著的负相关关系,果实的软化与果肉组织内PG、POD活性密切相关,此与De Veau等<sup>[5]</sup>的研究结果一致。

## 4 结论

研究表明,2%氯化钙浸泡处理在延缓了脆红李采后总酸含量降低,延迟果实硬度降低,抑制多聚半乳糖醛酸酶活性,降低丙二醛累积,抑制多酚氧化酶活性方面效果较好;聚乙烯醇涂膜处理在抑制脆红李呼吸强度,减缓可溶性固形物含量增

加,抑制过氧化物酶活性上的作用更明显;与仅浸钙处理和仅涂膜处理相比,采后2%氯化钙浸泡+聚乙烯醇涂膜复合处理综合2种单独处理的优势对脆红李保鲜效果最好,能够有效地延缓脆红李的衰老变质。

### 参 考 文 献

- [1] 史洪琴, 罗勇. “脆红李”在遵义的引种表现及栽培技术[J]. 北方园艺, 2014(6): 57-58.  
SHI H Q, LUO Y. Introduction and cultivation technology of ‘Crisp Red Plum’ in Zunyi[J]. Northern Horticulture, 2014(6): 57-58.
- [2] 杨玲辉, 瞿光凡, 巴良杰, 等. 1-MCP对‘翠红李’货架期品质的影响[J]. 中国果菜, 2021, 41(8): 1-4, 15.  
YANG L H, QU G F, BA L J, et al. Effect of 1-MCP on shelf quality of ‘Cuihong Plum’[J]. China Fruit and Vegetable, 2021, 41(8): 1-4, 15.
- [3] 林炎娟, 周丹蓉, 叶新福, 等. 李子保鲜技术研究进展[J]. 东南园艺, 2017, 5(1): 43-49.  
LIN Y J, ZHOU D R, YE X F, et al. Research progress of plum preservation technology[J]. Southeast Horticulture, 2017, 5(1): 43-49.
- [4] XIONG T, TAN Q, LI S, et al. Interactions between calcium and ABA signaling pathways in the regulation of fruit ripening[J]. J Plant Physiol, 2021, 256: 153309.
- [5] DE VEAU E J I, GROSS K C, HUBER D J, et al. Degradation and solubilization of pectin by  $\beta$ -galactosidases purified from avocado mesocarp[J]. Physiologia Plantarum, 1993, 87(3): 279-285.
- [6] 王艳颖, 胡文忠, 田密霞, 等. 贮前氯化钙处理对李果实冷害及生理生化的影响[J]. 食品工业科技, 2011, 32(9): 365-368, 442.  
WANG Y Y, HU W Z, TIAN M X, et al. Effects of calcium chloride treatment on cold damage, physiological and biochemical effects of plum fruit before storage[J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(9): 365-368, 442.
- [7] GAO Q, XIONG T, LI X, et al. Calcium and calcium sensors in fruit development and ripening[J]. Scientia Horticulturae, 2019, 253: 412-421.
- [8] 张利珍. 钙、1-MCP处理对黑宝石李贮藏保鲜的影响及生理生化指标的测定[D]. 北京: 中国农业大学, 2006.
- ZHANG L Z. Effect of calcium and 1-MCP treatment on storage and preservation of black gem plum and determination of physiological and biochemical indexes[D]. Beijing: China Agricultural University, 2006.
- [9] ZHU P, KUANG Y, CHEN G, et al. Starch/polyvinyl alcohol (PVA)-coated painting paper with exceptional organic solvent barrier properties for art preservation purposes[J]. Journal of Materials Science, 2017, 53(7): 5450-5457.
- [10] 张振宇. 耐水性淀粉基/PVA生物降解塑料薄膜研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.  
ZHANG Z Y. Study on water-resistant starch-based/PVA biodegradable plastic films[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [11] 李思远. 丙烯酰胺改性玉米淀粉/聚乙烯醇复合膜的研究[D]. 海口: 海南大学, 2021.  
LI S Y. Acrylamide modified corn starch/polyvinyl alcohol composite film[D].海口: Hainan University, 2021.
- [12] BELLELLI M, LICCIARDELLO F, PULVIRENTI A, et al. Properties of poly(vinyl alcohol) films as determined by thermal curing and addition of polyfunctional organic acids[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2018, 18: 95-100.
- [13] KANATT S R, RAO M S, CHAWLA S P, et al. Active chitosan-polyvinyl alcohol films with natural extracts[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 29(2): 290-297.
- [14] BI J, TIAN C, ZHANG G L, et al. Novel pro-cyanidins-loaded chitosan-graft-polyvinyl alcohol film with sustained antibacterial activity for food packaging[J]. Food Chemistry, 2021, 365: 130534.
- [15] 王淑瑶. 聚乙烯醇/壳聚糖抗菌膜的制备及对草莓保鲜效果研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2019.  
WANG S Y. Preparation of polyvinyl alcohol/chitosan antibacterial film and study on the effect on strawberry preservation[D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2019.
- [16] 韩斯, 孟宪军, 汪艳群, 等. 氯化钙处理对速冻蓝莓冻藏期品质的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(22): 310-314.  
HAN S, MENG X J, WANG Y C, et al. Effects of calcium chloride treatment on quality of quick-frozen blueberries during freeze storage period[J]. Food Sci-



- ence, 2014, 35(22): 310-314.
- [17] 裴健翔. 外源钙对‘寒富’苹果果实钙代谢及果实品质影响的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2019.
- PEI J X. Effects of exogenous calcium on calcium metabolism and fruit quality of ‘Hanfu’ apple fruit [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2019.
- [18] 徐梓轩, 丁姣, 周向阳, 等. 柠檬酸改性淀粉/PVA薄膜的制备及其对芒果保鲜的研究[J]. 仲恺农业工程学院学报, 2019, 32(1): 17-22.
- XU Z X, DING J, ZHOU X Y, et al. Preparation of citric acid modified starch/PVA film and its study on mango preservation[J]. Journal of Zhongkai College of Agricultural Engineering, 2019, 32(1): 17-22.
- [19] WANG Y, XIE X, LONG L E. The effect of postharvest calcium application in hydro-cooling water on tissue calcium content, biochemical changes, and quality attributes of sweet cherry fruit[J]. Food Chemistry, 2014, 160: 22-30.
- [20] CHEVERRY J L, POULIQUEN J, LE GUYADER H, et al. Calcium regulation of exogenous and endogenous 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid bio-conversion to ethylene [J]. Physiologia Plantarum, 1988, 74(1): 53-57.
- [21] CANO A, FORTUNATI E, CH?FER M, et al. Properties and ageing behaviour of pea starch films as affected by blend with poly (vinyl alcohol)[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 48: 84-93.
- [22] 张强, 代文婷, 金新文. 氯化钙与1-甲基环丙烯对伽师瓜果实软化与果胶酶活性及其基因表达影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(2): 45-52.
- ZHANG Q, DAI W T, JIN X W. Effects of calcium chloride and 1-methylcyclopropene on fruit softening and pectinase activity of gracine melon and their gene expression[J]. Food & Fermentation Industry, 2019, 45(2): 45-52.
- [23] 陈鸥, 吴雪莹, 邓丽莉, 等. 1-甲基环丙烯处理对采后李果实硬度变化的影响机制[J]. 食品科学, 2020, 41(3): 185-191.
- CHEN O, WU X Y, DENG L L, et al. Mechanism of effect of 1-methylcyclopropylene treatment on hardness change of plum fruit after harvest[J]. Food Science, 2020, 41(3): 185-191.
- [24] 刘慧, 张静林, 刘杰超, 等. 抗坏血酸结合自发气调包装对灵武长枣贮藏品质和抗氧化性的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(1): 257-263.
- LIU H, ZHANG J L, LIU J J, et al. Effects of ascorbic acid combined with spontaneous modified atmosphere packaging on storage quality and antioxidant properties of Lingwu jujube[J]. Food Science, 2021, 42(1): 257-263.
- [25] 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: 28-30.
- CAO J K, JIANG W B, ZHAO Y M. Guidance on physiological and biochemical experiments after harvest of fruits and vegetables [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007: 28-30.
- [26] 殷健东. 1-MCP和乙烯对水蜜桃采后冷害发生的生理调控机制研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2018.
- YIN J D. Study on the physiological regulation mechanism of 1-MCP and ethylene on the occurrence of postharvest cold damage in peaches [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2018.
- [27] BI X, DAI Y, ZHOU Z, et al. Combining natamycin and 1-methylcyclopropene with modified atmosphere packaging to evaluate plum (*Prunus salicina* cv. ‘Cuihongli’) quality[J]. Postharvest Biology and Technology, 2022, 183: 111749.
- [28] 聂继云, 李静, 徐国锋, 等. 水果可溶性固形物含量测定适宜取汁方法的筛选[J]. 保鲜与加工, 2014, 14(5): 62-64.
- NIE J Y, LI J, XU G F, et al. Screening of suitable juice extraction method for determination of soluble solids content of fruit[J]. Preservation and Processing, 2014, 14(5): 62-64.
- [29] 陈力维, 令阳, 邓丽莉, 等. L-半胱氨酸处理对采后青脆李果实苯丙烷代谢的影响[J]. 农业工程学报, 2020, 36(13): 7.
- CHEN L W, LING Y, DENG L L, et al. Effects of L-cysteine treatment on phenylpropane metabolism in postharvest plum fruit[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2020, 36(13): 7.
- [30] 丁丹. 李子采后生理特性及保鲜技术的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2014.
- DING D. Study on postharvest physiological characteristics and preservation technology of plums [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2014.
- [31] 张广燕, 刘云强, 张平, 等. 浸钙对黑宝石李果实生理生化指标的影响[J]. 食品科学, 2009, 30(6): 268-271.

- ZHANG G Y, LIU Y Q, ZHANG P, et al. Effects of calcium immersion on physiological and biochemical indices of black gem plum fruit[J]. Food Science, 2009, 30(6): 268-271.
- [32] LIN Y, LIN Y, LIN H, et al. Effects of paper containing 1-MCP postharvest treatment on the disassembly of cell wall polysaccharides and softening in Younai plum fruit during storage[J]. Food Chem, 2018, 264: 1-8.
- [33] CAI C, XU C, LI X, et al. Accumulation of lignin in relation to change in activities of lignification enzymes in loquat fruit flesh after harvest[J]. Postharvest Biology and Technology, 2006, 40(2): 163-169.
- [34] 刁小琴, 关海宁, 乔秀丽, 等. 壳聚糖/纳米二氧化钛涂膜对休眠后期马铃薯品质及生理指标的影响[J]. 河南农业科学, 2018, 47(3): 150-154.
- DIAO X J, GUAN H N, QIAO X L, et al. Effects of chitosan/nano titanium dioxide coated film on potato quality and physiological indexes in late dormancy[J]. Journal of Henan Agricultural Sciences, 2018, 47(3): 150-154.

### Effects of Calcium Chloride Combined with Polyvinyl Alcohol Composite Coating on the Physiology and Biochemistry of Cuihong Plum

Li Dong, Hao Wang, Lei Yu\*, Li Jingya, Zhang Shiqi, Li Tian

(School of Biological Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Yibin 643002, Sichuan)

**Abstract** In order to reduce the postharvest decay rate of *Prunus crispiflora*, slow down the ripening and senescence of fruits, and prolong the shelf life, three kinds of preservation treatments, including 2% calcium chloride soaking, polyvinyl alcohol coating, 2% calcium chloride soaking + polyvinyl alcohol coating, and 2% calcium chloride soaking + polyvinyl alcohol coating film, were compared with the activities of titratable acid (TA), soluble solids (SSC), respiratory intensity, hardness, malondialdehyde content (MDA), polygalacturonidase (PG), peroxidase (POD), and polyphenol oxidase (PPO) activities of *Prunus crispiflora* red plum in 4 °C storage environment. Effect of biochemical indicators. The results showed that the composite preservation method of 2% calcium chloride soaking + polyvinyl alcohol coating film effectively delayed the decrease of TA content and maintained it at more than 0.8%, slowed down the increase of SSC content ( $P<0.05$ ), kept it at about 16 °Brix, kept the fruit hardness above 14.11 N, and maintained the flavor and taste of crisp red plum well, and maintained the respiratory intensity at 4.9758~19.9898 mg/h·kg. The respiration intensity of *P. crispiflora* was inhibited ( $P<0.05$ ), and the PG activity gradually increased to 70.72 μg/h·g FW on the 30<sup>th</sup> day, significantly inhibited the PG activity ( $P<0.05$ ), decreased the accumulation of MDA, and significantly inhibited the PPO activity ( $P<0.05$ ) from 0.2 U/g FW to 0.058 U/g FW in 12~24 days, delaying the ripening and senescence of the fruit. After harvest, the crispy red plum treated with 2% calcium chloride combined with polyvinyl alcohol coating film had the best preservation effect under the condition of 4 °C refrigeration, which could effectively delay the aging and deterioration of crispy red plum.

**Keywords** crisp red plum; calcium immersion treatment; polyvinyl alcohol coating film; preservation; physiological and biochemical