

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

刘剑锋¹, 程云清¹, 彭抒昂^{2*}

(1. 吉林师范大学生命科学学院, 吉林 四平 136000; 2. 华中农业大学园艺林学学院, 武汉 430070)

摘要: 研究了黄花梨经浸钙处理后, 果实钙形态转变及果胶含量、多聚半乳糖醛酸酶(PG)和果胶甲酯酶(PME)活力的变化, 以及果实硬度的变化。结果表明: 浸钙处理的果实总钙含量显著提高, 其硬度明显高于对照, 且有利于细胞膜透性的保持; 梨果实中的 NaCl 溶性钙最多, 其次是水溶性钙, 醋酸溶性钙和 HCl 溶性钙含量较少。在果实贮藏 21 d 时, 水溶性钙含量有一个上升的过程, 而 NaCl 溶性钙则有一个下降的过程。浸钙处理后, 除醋酸溶性钙外, 果实中的水、NaCl 和 HCl 溶性钙含量均有显著的提高。浸钙处理明显抑制了果胶的降解进程与 PG 的活力, 但对 PME 抑制作用不明显。浸钙处理能提高果实硬度可能与浸钙处理抑制了 PG 活力有关。

关键词: 梨; 钙; 果胶; 细胞壁降解酶

中图分类号: S661.209.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2005)05-0408-05

Effects of Calcium Treatment on Calcium Forms, Pectin Content and Related Enzyme Activities in Harvested Pear Fruits

LIU Jian-feng¹, CHENG Yun-qing¹, PENG Shu-ang^{2*}

(1. College of Life Science, Jilin Normal University, Siping 136000, China; 2. College of Horticulture and Forestry, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Harvested pear (*Pyrus pyrifolia*) fruits were dipped in calcium solution to investigate the effects of calcium chloride solution treatment on the content of pectin, the contents of different soluble calcium, the changes in activities of pectinesterase (PME) and polygalacturonase (PG) and on the fruit firmness. The results showed that calcium solution treatment significantly increased total calcium content in fruits, improved fruit firmness and maintained permeability of cell membrane significantly. The content of NaCl soluble calcium was highest in treated fruits, followed by water-soluble calcium, calcium acetate and HCl-soluble calcium. An increase in water-soluble calcium was observed on the 21st day in treated fruits, while NaCl soluble calcium decreased. The contents of water-, NaCl- and HCl-soluble calcium increased significantly after calcium treatment except for acetic acid soluble calcium. Calcium treatment delayed degradation process of pectin and inhibited PG activity, but had no obviously inhibitory effect on PME activity. Effect of calcium treatment on fruit firmness was probably related with the inhibitory effect of PG activity.

Key words: Pear; Calcium; Pectin; Cell wall-degrading enzyme

收稿日期: 2005-03-01 接受日期: 2005-06-27

基金项目: 国家自然科学基金(39870517); 吉林省教育厅科研计划项目(吉教所合字[2004]第57号)资助

* 通讯作者 Corresponding author

钙与果实的贮藏品质关系密切,果实缺钙可以导致多种生理性病害,如苹果苦痘病、柑桔枯水和浮皮病、梨的黑心病、草莓腐烂病、桃的软化以及櫻桃的裂果病等,用钙制剂在采前或采后进行处理,具有提高果实品质或抑制生理性病害的效果^[1-6]。钙在果实细胞中以水溶性 Ca^{2+} 、果胶酸钙、草酸钙、磷酸钙、硅酸钙等多种形态存在^[7],在果实贮藏过程中其形态不断变化,这种变化体现了不同时期钙的生理功能。采后浸钙能在一定程度上改善果实的品质性状,保持高的果肉硬度,从而减少腐烂的发生。浸钙处理的果实中钙以何种形态存在,其形态变化与果胶物质及相关酶类变化及其与果实硬度变化的关系等问题还不明确,因此,深入了解浸钙处理如何改善果实贮藏性的机理是十分必要的。本研究以黄花梨(*Pyrus pyrifolia*)为材料,研究采后果实经浸钙处理后果实钙形态转变、果胶含量、多聚半乳糖醛酸酶(PG)和果胶甲酯酶(PME)活力的变化,以及浸钙处理与果实硬度变化的关系,为提出适宜的采后浸钙技术提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 材料及其处理

供试材料采自武汉市华中农业大学附属果园,以 10 a 生黄花梨(*Pyrus pyrifolia* (Burm. F.) Nakai)为材料,常规管理。果实约九成熟时采收,采后立即运回实验室,挑选大小均匀、成熟度一致、无机械伤和无病虫害的果实。果实在 25℃ 室温下晾 1 d 后,用 6% 的氯化钙浸泡 15 min,以浸去离子水的果实为对照。晾干后,用带孔(孔径 0.7 cm, 25 孔/袋)的聚乙烯薄膜袋包装,每袋 6 kg,每 3 袋为一组,重复 3 次,在 25±1℃ 下贮藏。果实贮藏 1 d 后开始对果肉进行取样,以后每隔 4 d 进行检查与测定,直至果实丧失商品价值。

1.2 果实硬度测定

用 GY-1 型果实硬度计测定。

1.3 电导率的测定

参照冯双庆等^[8]的方法,用 DDS-307 型电导仪进行测定。

1.4 钙含量的测定

参照龚云池^[9]的方法,分别用去离子水、

1 mol/L NaCl、2% 醋酸、5% 盐酸逐步提取水溶性钙、NaCl 溶性钙、醋酸溶性钙和 HCl 溶性钙,使用 1 mol/L HCl 浸提果肉中的总钙,均采用原子分光光度法进行测定。

1.5 果胶物质含量、多聚半乳糖醛酸酶(PG)与果胶甲酯酶(PME)的活力测定

水溶性果胶与原果胶的提取参照方建雄^[9]的方法进行,果胶的测定则参照韩雅珊^[10]的方法进行;PG 和 PME 活力测定参照朱广廉等^[11]的方法。PME 活力以在 30 min 内释放出 1 mmol/L 的 CH_3O^- 作为一个酶活力单位,PG 活力以在 50℃ 下每小时释放 1 mmol/L 的半乳糖醛酸为一个酶活力单位(U),结果都以 U kg^{-1} 表示。

文中数据用 SAS8.1 软件进行统计分析,应用 ANOVA 进行差异显著性分析。

2 结果和分析

2.1 浸钙对果实硬度的影响

由图 1 可知,对照果实的硬度在贮藏 0-13 d 呈缓慢下降趋势,此后迅速下降。果实浸钙以后,果实的硬度提高,且保持较好。贮藏 1 d,浸钙果实的硬度显著高于对照($P < 0.05$),贮藏 21 d 的浸钙果实较贮藏 1 d 的硬度仅下降了 0.32 kg cm^{-2} ,而对照果实硬度下降 2.83 kg cm^{-2} ,可见,浸钙处理的果实硬度下降速率远低于对照。

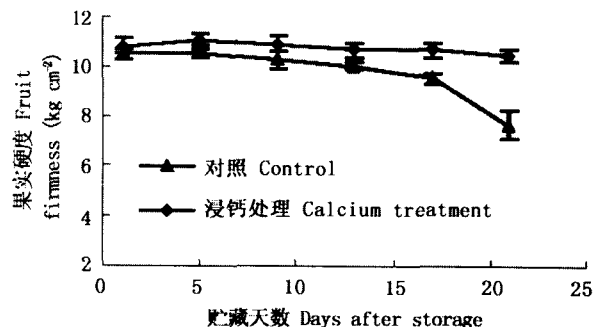


图 1 浸钙处理对梨果实硬度的影响

Fig. 1 Effects of calcium treatment on fruit firmness of pear fruits

2.2 浸钙对果实电导率的影响

细胞膜透性的大小可间接用组织的相对电导率来衡量。组织电导率越高,表明细胞膜透性越大,细胞膜完整性遭到破坏的程度也就越大。浸钙处理

明显抑制了相对电导率的上升过程(图 2)。对照果实的相对电导率在贮藏 0-5 d 与浸钙果实很接近, 两者之间无显著性差异($P>0.05$)。此后, 对照果实的相对电导率上升速率明显高于浸钙果实, 同期相比, 浸钙果实显著低于对照($P<0.05$)。浸钙处理有效地保持了细胞膜的透性。对果实的电导率与果实硬度进行相关性分析, 表明两者呈明显负相关关系, 对照与处理的相关系数分别为-0.83 和-0.91。

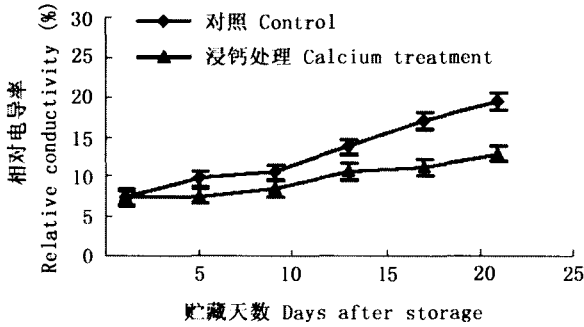


图 2 浸钙处理对梨果实电导率的影响
Fig. 2 Effects of calcium treatment on relative conductivity in pear fruits

2.3 浸钙果实钙的形态变化

对照果实中果肉钙含量为 $30.14 \pm 2.72 \mu\text{g g}^{-1}$ FW, 浸钙处理后, 果肉总钙含量为 $62.17 \pm 3.57 \mu\text{g g}^{-1}$ FW,

极显著高于对照($P<0.01$), 因此, 浸钙处理可有效提高果实中的总钙含量。

检测黄花梨果实中不同形态钙含量的变化, 可以看出, NaCl 溶性钙最多, 其次是水溶性钙, 醋酸溶性钙、HCl 溶性钙含量较少(图 3)。贮藏 1 d, 对照果实的 NaCl 溶性钙、水溶性钙、醋酸溶性钙、HCl 溶性钙分别占总钙含量的 40.18%、38.67%、14.49%、6.70%。随着贮藏天数的增加, 对照果实的水溶性钙有所下降, 但贮藏 21 d 的水溶性钙还有一个较大幅度的上升过程; NaCl 溶性钙在贮藏 5-17 d 的含量相对平稳, 而贮藏 21 d 有一个下降的过程, 结合对照果实贮藏 21d 时硬度迅速下降, 而浸钙处理果实此时硬度下降不明显这一现象(图 1), 果实贮藏 21 d 时水溶性钙含量的上升与 NaCl 溶性钙含量的下降可能与果实贮藏 21 d 时硬度的迅速下降有关。对照果实的醋酸溶性钙与 HCl 溶性钙含量水平相对较低, 均在一定范围内进行波动。

浸钙果实 4 种形态钙变化动态与对照存在一定的差异。其中, 浸钙果实水溶性钙在整个贮藏期呈逐渐上升的趋势, 在贮藏 21 d 时没有十分明显的上升过程(图 3A); NaCl 溶性钙在果实贮藏 21 d 时无明显的下降过程(图 3B); 醋酸溶性钙与 HCl 溶性钙含量在一定范围内波动, 与对照较为相似(图

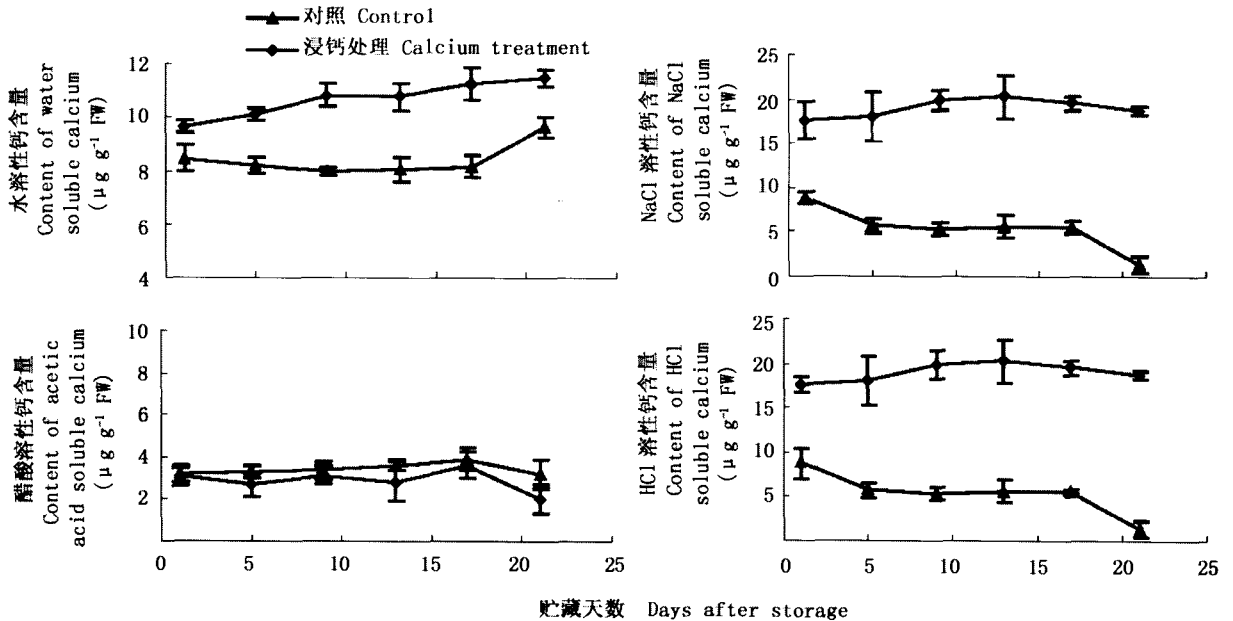


图 3 浸钙处理后梨果实不同溶性钙含量的变化

Fig. 3 Changes in the contents of different soluble calcium in pear fruits after treatment with calcium chloride solution treatment

3C, 图 3D)。

在果实贮藏过程中, 浸钙处理果实的水溶性钙含量、NaCl 溶性钙含量、HCl 溶性钙均明显高于同期对照果实; 浸钙处理对醋酸溶性钙含量的影响较小, 与对照含量相近。此外, 果实浸钙处理明显改变了 4 种形态钙的相对比例, 其中, 水溶性钙所占比例明显下降, NaCl 溶性钙明显上升。贮藏 1 d, 浸钙处理的水溶性钙含量百分比较对照下降了 10.75%, 而 NaCl 溶性钙较对照上升了 10.97%。浸钙没有提高果实中醋酸溶性钙的含量。由于果实总含钙量增加, 因而其所占比例明显下降。浸钙后 HCl 溶性钙所占的比例上升, 贮藏 1 d 比对照上升了 5.28%。

2.4 浸钙对果胶、PG、PME 活力的影响

伴随果实的衰老进程, 原果胶含量逐渐减少, 水溶性果胶逐渐上升(图 4A)。原果胶含量的迅速下降时期与水溶性果胶迅速上升的时期较为一致, 是对照与浸钙果实的果胶代谢的共同规律(图 4A)。对照、处理果实的原果胶与水溶性果胶含量均呈显著负相关($P < 0.05$)。浸钙果实原果胶含量在贮藏 5 d 后极显著高于对照($P < 0.01$), 而水溶性果胶极显著低于对照($P < 0.01$)。贮藏 21 d, 对照果实原果胶含量明显下降, 水溶性果胶迅速上升, 而浸钙处理果实中两种果胶含量变化并不十分明显。可见, 钙处理有效减缓了原果胶含量的减少、水溶性果胶增长的过程。

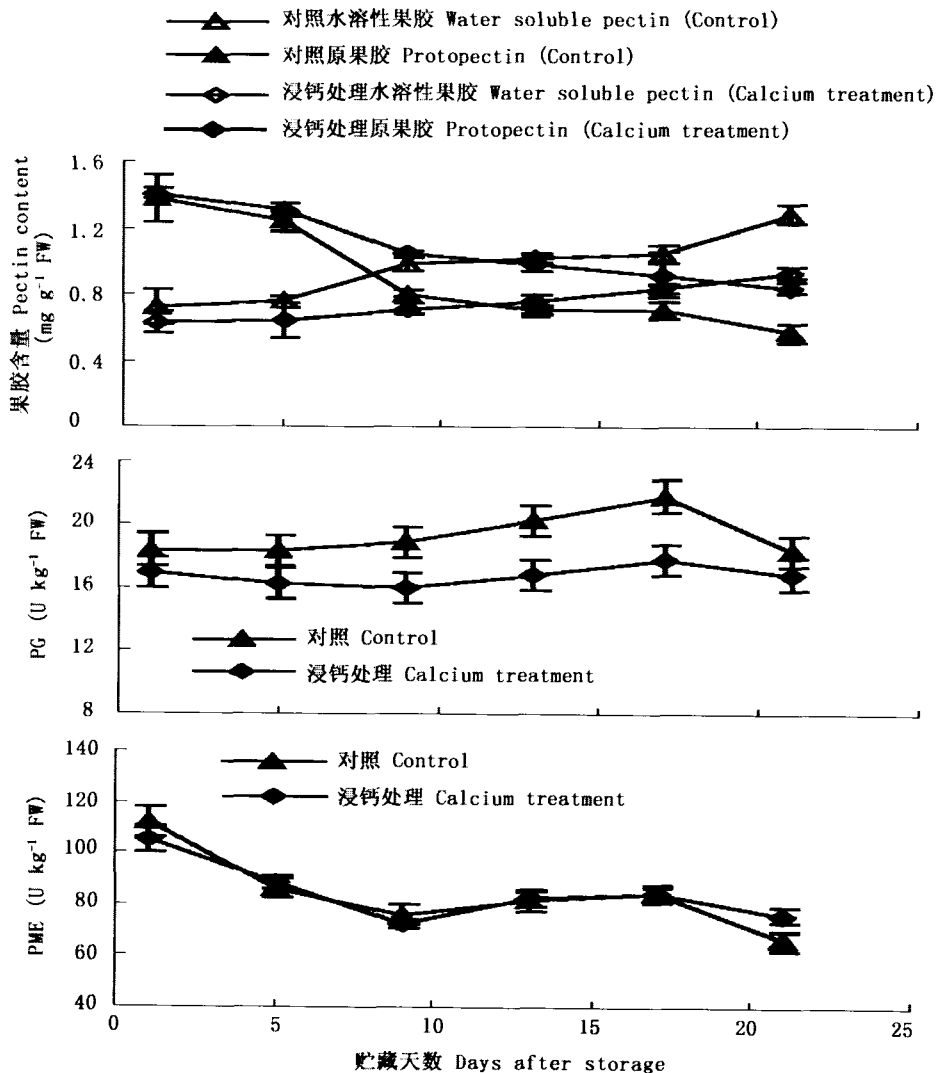


图 4 浸钙处理对梨果实果胶含量、PME、PG 活力的影响

Fig. 4 Effects of calcium treatment on content of pectin, and activities of pectin methylesterase (PME) and polygalacturonase (PG) in pear fruits

果实贮藏 0–15 d, 对照果实的 PG 活力呈逐渐上升的趋势, 贮藏 15 d 达到最高峰值 (图 4B), 此后, PG 活力下降。PG 活力的上升可能是导致果实贮藏 21 d 时果胶迅速分解、硬度迅速下降的关键因子之一。浸钙对 PG 活力的抑制作用明显, 在浸钙果实的整个贮藏时期, PG 活力在小范围内波动。浸钙果实的 PG 活力均明显低于同期对照果实。

在整个果实贮藏过程中, 浸钙处理果实的 PME 活力变化呈逐渐下降的趋势, 这与对照相似 (图 4C)。而且, 浸钙处理对 PME 活力影响不大, 除果实贮藏 21 d 时浸钙处理果实的 PME 活力显著高于对照外 ($P < 0.05$), 其余时期对照与处理的 PME 活力无显著性差异 ($P > 0.05$)。

3 讨论

钙在衰老中的作用因钙在细胞中的位置而异。当位于细胞外的 Ca^{2+} 含量高时, Ca^{2+} 起质膜稳定剂的作用, 并保护细胞壁结构与功能, 延缓衰老; 当胞质内 Ca^{2+} 浓度高时, 促进膜脂分解, 加速衰老^[12]。用去离子水、1 mol/L NaCl、2% 醋酸和 5% HCl 提取的分别是水溶性钙、果胶钙、磷酸钙和草酸钙, 残渣中则为硅酸钙^[13]。钙可与细胞壁中胶层的果胶质结合形成果胶钙, 果胶钙起着粘结植物细胞壁物质的作用, 从而影响细胞壁的刚性。磷酸钙的形成则与 ATP 的能量代谢相联系, 而草酸钙的形成可阻止由于草酸过多而破坏中胶层进而诱发苦痘病^[13]。在本研究中, 与对照相比, 梨采后浸钙处理显著增加了贮藏果实 NaCl 溶性钙和 HCl 溶性钙。果胶酸钙的提高对增强细胞壁的刚性是有益的。HCl 溶性钙的增加则表明浸钙处理后, 钙与代谢过程中的中间产物—有机酸结合形成更多的草酸钙结晶。在梨果实中有机酸和有机酸盐构成一个缓冲系统, 有助于避免因有机酸过量累积而产生毒害。有研究表明, 磷酸钙的形成是一种解毒作用, 但形成的磷酸钙过多, 将使磷酸基的能量代谢受阻^[14]。在本研究中, 浸钙处理没有提高磷酸钙的含量, 且浸钙处理能明显延缓梨果实的相对电导率的上升, 改善细胞膜透性, 为维持正常的代谢, 磷酸基的能量代谢必须维持在相对稳定的水平上。此外, 本研究的结果表明, 浸钙处理有效降低了 PG 活力, 延缓原果胶含量的下降、水溶性果胶的上升进程, 但对 PME 无明显的影响, 因此, 浸钙处理能延缓果胶水解进程、保持果

实硬度可能与钙对 PG 活力的抑制有关。

参考文献

- [1] Wu C E(吴彩娥), Wang W S(王文生), Kou X H(寇晓虹). Effect of CaCl_2 and 6-BA on postharvest respiratory intensity and storage quality of Chinese jujube [J]. *Sci Agri Sin* (中国农业科学), 2001, 34(1):66–71.(in Chinese)
- [2] Singh Z, Janes J, Tan S C, et al. Effects of different surfactants on calcium uptake and its effects on fruit ripening, quality and postharvest storage of mango under modified atmosphere packaging [J]. *Acta Hort*, 2000, 509:413–417.
- [3] Liu J F(刘剑锋), Cheng Y Q(程云清), Peng S A(彭抒昂). The relationship between changes of cell wall components, pectin-degrading enzyme activity and texture of postharvest pear fruit [J]. *Acta Hort Sin*(园艺学报), 2004, 31(5):579–583.(in Chinese)
- [4] Liu J F(刘剑锋), Tang P(唐鹏), Peng S A(彭抒昂). Effects of calcium dipping after harvest on content of calcium in different forms and physio-chemical characteristics of pear [J]. *J Huazhong Agri Univ* (华中农业大学学报), 2004, 23(5):560–562.(in Chinese)
- [5] Raese J T, Drake S R. Effects of calcium sprays, time of harvest, cold storage, and ripening on fruit quality of ‘Anjou’ pears [J]. *J Plant Nutr*, 2000, 23(6):843–853.
- [6] Saftner R A, Conway W S, Sams C E. Postharvest calcium infiltration alone and combined with surface coating treatments influence volatile levels, respiration, ethylene production, and internal atmospheres of ‘Golden delicious’ apples [J]. *J Amer Soc Hort Sci*, 1999, 124(5):553–558.
- [7] Gong Y C(龚云池), Xu J E(徐季娥), Lü R J(吕瑞江). Content of different forms of calcium in pear fruit [J]. *Acta Hort Sin*(园艺学报), 1992, 19(2):129–134.(in Chinese)
- [8] Feng S Q(冯双庆), Zhou L L(周丽丽). *Experimental Guidance of Fruit and Vegetable Transportation* [M]. Beijing: Beijing Agricultural University Press, 1990. 53.(in Chinese)
- [9] Fang J X(方建雄), Hua X Z(华雪增), Liu Y(刘愚). Effects of storage temperature and atmospheres on changes in pectin and polygalacturonase in apple fruits [J]. *J Plant Physiol*(植物生理学报), 1991, 17(1):99–104.(in Chinese)
- [10] Han Y S(韩雅珊). *食品化学实验指导*[M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1991. 32–33.
- [11] Zhu G L(朱广廉), Zhong H W(钟海文), Zhang A Q(张爱琴). *Plant Physiological Experiment* [M]. Beijing: Beijing University Press, 1990. 242–245.(in Chinese)
- [12] 彭宏宏, 王峰. *现代果树科学的理论与技术* [M]. 广州: 广东科技出版社, 2002. 283–284.
- [13] Rosenberger D A, Schupp J R, Hoying S A. Controlling bitter pit in ‘Honeycrisp’ apples [J]. *Hort Techn*, 2004, 14(3):342–349.
- [14] Lauchli A, Bielecki P L. *Inorganic Nutrition of Plants* [M]. Beijing: Agricultural Press, 1992.