

分类号:
学号: 20182111027

密级: 内部5年
单位代码: 10759

石河子大学

硕士学位论文



不同处理对新疆灰枣采后 贮藏品质及生理影响的研究

学位申请人	郭璟瑜
指导教师	陈国刚 教授
申请学位类别	专业硕士
专业名称	农业硕士
研究领域	食品加工与安全
所在学院	食品学院

中国·新疆·石河子

2020年6月

分类号：
学号：20182111027

密级：内部 5 年
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



不同处理对新疆灰枣采后 贮藏品质及生理影响的研究

学位申请人	郭璟瑜
指导教师	陈国刚 教授
申请学位类别	专业硕士
专业名称	农业硕士
研究领域	食品加工与安全
所在学院	食品学院

中国·新疆·石河子

2020 年 6 月

**Study on the effect of different treatments on postharvest storage
quality and physiology of Xinjiang Gray jujube**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Agriculture

By

Guo Jing-yu

(Food Processing and Safety)

Dissertation Supervisor: Prof. Chen Guo-gang

June,2020

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：郭景瑜 时间：2020年6月3日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：郭景瑜 时间：2020年6月3日

导师签名：陈卫刚 时间：2020年6月3日

摘要

灰枣是新疆红枣产业的主导品种，它的栽植对新疆林果业和经济发展作出了重要贡献。灰枣采收期集中，采后处理不当易酒软霉烂，干制成为其主要商品化处理方式。然而，红枣干制导致市场产品过于单一、价格低廉，还会对果品营养品质产生影响。促使多元化产品上市，才能充分体现灰枣价值。事实上，鲜食灰枣风味浓甜，品质优异，正逐渐被大众接受，但鲜枣不耐贮成为制约鲜食灰枣发展的主要因素。

因此，研究绿色环保、便捷高效的保鲜技术对延长灰枣贮藏期、推广鲜食灰枣商品化具有现实意义。纸片型 1-甲基环丙烯(1-MCP)方便快捷，在极低浓度下也表现出良好的保鲜效果；壳聚糖(COS)来源于天然多糖聚合物，在抗菌抑病方面效果显著。本研究以新疆灰枣为试材，研究 1-MCP、COS 及复合处理在(0±1) °C，相对湿度约 90%条件下贮藏 70 d 对果实贮藏品质及生理代谢的影响，探讨非酶促抗氧化物和抗氧化酶系统清除果实自由基的重要作用，以期为红枣贮藏保鲜提供理论参考。主要研究结果如下：

1、通过 HS-SPME/GC-MS 技术对不同品种新鲜红枣挥发性物质进行分离鉴定。结果表明，灰枣、哈密脆枣、骏枣、圆脆冬枣和喀什冬枣共检出 72 种挥发性物质，归类为醛类、酯类、酸类、酮类、烃类和醇类。五种红枣含共有成分 22 种，其中酸类 8 种(52.96~419.27 μg/1000g)、醛类 8 种(46.47~461.21 μg/1000g)、酯类 5 种(45.86~104.22 μg/1000g)、酮类 1 种(0.63~5.8 μg/1000g)。癸酸、月桂酸、苯甲醛、2-辛烯醛、己醛是五种红枣果实主要挥发性物质。

2、以 1.50 μL/L 1-MCP 和 1% COS 复合处理灰枣，探究灰枣理化性质和营养品质的变化。结果表明，处理组降低了果实腐烂率和失重率，保持了较高的硬度、可溶性固形物(TSS)、可滴定酸(TA)含量，有效抑制了果实呼吸作用和乙烯代谢，推延了其高峰出现并降低了峰值水平。至贮藏 70 d，1-MCP+COS 的果实硬度为 9.34 kg/cm²，TSS、TA 含量为 30.9%、0.48%，与 CK 差异显著，复合处理对保持果实贮藏品质和营养价值效果最佳。

3、对不同处理的灰枣酚类物质和抗氧化活性进行探究。结果表明，处理组维持了较高的总酚、类黄酮和花青素含量，减缓了抗坏血酸(ASA)的损失，维持了较高的抗氧化活性水平。复合处理效果优于单一处理，至贮藏 70 d，1-MCP+COS 的总酚和 ASA 含量为 480.81 mg GA/100g、422.26 mg/100g，有效提升了 DPPH、ABTS 清除能力和 FRAP 含量，复合处理的非酶促抗氧化物的清除活性氧(ROS)能力最强，有效延缓了果实衰老。

4、对不同处理的灰枣膜脂过氧化和抗氧化酶活性进行探究。结果表明，处理组减缓了果实膜脂过氧化作用，抑制了丙二醛(MDA)和多酚氧化酶(PPO)、脂氧合酶(LOX)积累，提升了超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化物酶(POD)、过氧化氢酶(CAT)、抗坏血酸过氧化物酶(APX)含量和峰值水平。复合处理弥补了单一处理的不足，至贮藏 70 d，1-MCP+COS 的 LOX 活性、MDA 含量降低了 60.1%、37.2%，SOD、CAT 峰值水平提升 58.2%、37.1%。复合处理保持了抗氧化酶系统的完整性，系统协作能力最强，显著降低了 ROS 的细胞伤害，延缓了果实衰老进程。

关键词：新疆灰枣；1-甲基环丙烯；壳聚糖；贮藏品质；生理代谢

Abstract

Gray jujube is the leading variety of red jujube industry in Xinjiang. Its planting has made an important contribution to the forest and fruit industry and economic development in Xinjiang. Gray jujube is easy to be soft and rotten due to its concentrated harvest time and improper post harvest treatment, and its main commercialized treatment is drying. However, the dried jujube system leads to a single market product, low price, and also has an impact on the nutritional quality of fruit. In order to better develop the jujube industry and promote the diversification of products to market, we can fully reflect the value of jujube. In fact, fresh jujube is gradually accepted by the public because of its sweet flavor and excellent quality. However, the main factor restricting the development of fresh jujube is that fresh jujube is not resistant to storage.

Therefore, it is of practical significance to study the green, convenient and efficient preservation technology for prolonging the storage period and promoting the commercialization of fresh Gray jujube. The paper-type 1-MCP is convenient and efficient, and it also has good fresh-keeping effect at very low concentration. The chitosan (COS) comes from natural polysaccharide polymer, which has significant effect on disease control and antibacterial. In this study, Xinjiang Gray jujube was used as the test material to study the effects of 1-MCP, COS and compound treatment on the storage quality and physiological metabolism of the fruit under the condition of (0 ± 1) °C and 90% relative humidity for 70 days, and to explore the important role of non enzymatic antioxidants and enzyme antioxidant enzyme system on the free radical scavenging of the fruit, so as to provide theoretical reference for the storage and preservation of red jujube. The main results are as follows:

1. Study on the volatile compounds of different varieties of fresh jujube. The results showed that 72 kinds of volatile compounds were detected in Gray jujube, Hami crisp jujube, Jun jujube, yuan crisp winter jujube and Kashi winter jujube, which were classified as aldehydes, lipids, acids, ketones, hydrocarbons and alcohols. There are 22 components in five kinds of jujube, including 8 acids (52.96~419.27 $\mu\text{g}/1000\text{g}$), 8 aldehydes (46.47~461.21 $\mu\text{g}/1000\text{g}$), 5 lipids (45.86~104.22 $\mu\text{g}/1000\text{g}$), and 1 ketone (0.63~5.8 $\mu\text{g}/1000\text{g}$). Decanoic acid, lauric acid, benzaldehyde, 2-octenaldehyde and hexanal are the main volatile compounds in jujube fruit.

2. To study the effect of 1.50 $\mu\text{L}/\text{L}$ 1-MCP and 1% COS compound treatment on the physical and chemical properties and nutritional quality of Gray jujube. Studies have shown that the treatment group reduced the rate of fruit decay and weight loss, maintained high fruit hardness, soluble solids (TSS), and titratable acid (TA) content, effectively inhibited fruit respiration and ethylene metabolism, and delayed its peaks appear and reduce peak levels. At 70 days of storage, the hardness of 1-MCP+COS Gray jujube was 9.34 kg/cm^2 , and the contents of TSS and TA were 30.9% and 0.48%, which were significantly different from CK. Compound treatment had the best effect on maintaining the fruit storage quality and nutritional value.

3. The effect of different treatments on the change of phenolic substances and antioxidant activity of jujube. Studies have shown that the treatment group maintained higher levels of polyphenols, flavonoids, and anthocyanins, suppressed the decline in ascorbic acid content, and maintained a high level of antioxidant activity. The compound treatment effect is better than the single treatment. To storage for 70 days, the polyphenol and ascorbic acid content of 1-MCP+COS is 480.81 mg GA/100g, 422.26 mg/100g, which effectively improves the DPPH and ABTS scavenging ability and FRAP content. Enzymatic antioxidants have the strongest ability to scavenge reactive oxygen species (ROS), effectively delaying fruit senescence.

4. Effects of different treatments on lipid peroxidation and antioxidant enzyme activities of Gray jujube. Studies have shown that the treatment group slowed fruit membrane lipid peroxidation, inhibited the production of malondialdehyde (MDA) and the rise of polyphenol oxidase (PPO) and lipoxygenase (LOX), and increased superoxide dismutase (SOD), peroxidase (POD), catalase (CAT), ascorbate peroxidase (APX) content and peak levels. The compound treatment made up for the deficiency of the single treatment. To storage for 70 days, the LOX activity and MDA content of 1-MCP+COS decreased by 60.1% and 37.2%, and the peak levels of SOD and CAT increased by 58.2% and 37.1%. The composite treatment maintains the integrity of the enzymatic antioxidant enzyme system and has the strongest system cooperation ability, which significantly reduces the damage of ROS to the cell membrane and delays the fruit senescence process. Therefore, 1-MCP+COS is an effective storage and fresh-keeping technology to improve the quality of fruit storage and delay the senescence after harvest.

Key words: Xinjiang Gray jujube; 1-methylcyclopropene; chitosan; storage quality; physiological metabolism

目录

摘要.....	I
Abstract	II
中英文缩写词对照表.....	VI
第一章 文献综述.....	1
1.1 枣果实概述.....	1
1.1.1 枣的分布情况.....	1
1.1.2 枣的价值.....	1
1.1.3 新疆灰枣的概述.....	1
1.2 枣果实贮藏保鲜的研究现状.....	2
1.2.1 不同品种枣果实挥发性物质的研究.....	2
1.2.2 枣果实理化性质及品质的变化研究.....	2
1.2.3 枣果实酚类物质和抗氧化活性的研究.....	3
1.2.4 枣果实膜脂过氧化和抗氧化酶活性的研究.....	3
1.3 枣果实贮藏保鲜方法的研究.....	4
1.3.1 枣果实贮藏保鲜的影响因素.....	4
1.3.2 枣果实贮藏保鲜技术研究进展.....	5
1.4 1-MCP 和 COS 在果蔬保鲜中的应用.....	6
1.4.1 1-MCP 的性质及在果蔬贮藏中的研究进展.....	6
1.4.2 COS 的性质及在果蔬贮藏中的研究进展.....	7
1.5 研究目的与意义.....	9
1.5.1 新疆灰枣产业现状及局限性.....	9
1.5.2 项目必要性及意义.....	9
1.5.3 研究技术路线.....	10
第二章 不同品种新鲜红枣挥发性物质的研究.....	11
2.1 材料与方法.....	11
2.1.1 试验材料与设计.....	11
2.1.2 试验方法.....	11
2.2 结果与分析.....	12
2.2.1 不同品种新鲜红枣挥发性物质分析.....	12
2.2.2 不同品种新鲜红枣各类挥发性物质差异分析.....	16
2.2.3 不同品种新鲜红枣共有挥发性物质及其含量分析.....	18
2.3 讨论.....	19
2.4 本章小结.....	20
第三章 不同处理对灰枣理化性质的影响研究.....	21
3.1 材料与方法.....	21
3.1.1 试验材料与设计.....	21
3.1.2 样本预实验.....	22
3.1.3 样本处理.....	22
3.1.4 试验方法.....	22
3.1.5 数据统计与分析.....	23
3.2 结果与分析.....	23

3.2.1 不同处理对灰枣果实腐烂率的影响.....	23
3.2.2 不同处理对灰枣果实失重率的影响.....	24
3.2.3 不同处理对灰枣果实硬度的影响.....	25
3.2.4 不同处理对灰枣果实可溶性固形物的影响.....	26
3.2.5 不同处理对灰枣果实可滴定酸的影响.....	26
3.2.6 不同处理对灰枣果实呼吸强度的影响.....	27
3.2.7 不同处理对灰枣果实乙烯释放速率的影响.....	28
3.3 讨论.....	29
3.4 本章小结.....	30
第四章 不同处理对灰枣酚类物质和抗氧化活性变化的研究.....	31
4.1 材料与方法.....	31
4.1.1 试验材料与设计.....	31
4.1.2 试验方法.....	32
4.2 结果与分析.....	33
4.2.1 不同处理对灰枣果实总酚、类黄酮、花青素的影响.....	33
4.2.2 不同处理对灰枣果实抗坏血酸的影响.....	35
4.2.3 不同处理对灰枣果实 DPPH 清除能力的影响.....	35
4.2.4 不同处理对灰枣果实 ABTS 清除能力的影响.....	36
4.2.5 不同处理对灰枣果实 FRAP 含量的影响.....	37
4.3 讨论.....	38
4.4 本章小结.....	39
第五章 不同处理对灰枣膜脂过氧化和抗氧化酶活性的研究.....	40
5.1 材料与方法.....	40
5.1.1 试验材料与设计.....	40
5.1.2 试验方法.....	40
5.2 结果与分析.....	42
5.2.1 不同处理对灰枣果实丙二醛含量的影响.....	42
5.2.2 不同处理对灰枣果实多酚氧化酶的影响.....	42
5.2.3 不同处理对灰枣果实脂氧合酶的影响.....	43
5.2.4 不同处理对灰枣果实过氧化物酶的影响.....	44
5.2.5 不同处理对灰枣果实过氧化氢酶的影响.....	45
5.2.6 不同处理对灰枣果实超氧化物歧化酶的影响.....	46
5.2.7 不同处理对灰枣果实抗坏血酸过氧化物酶的影响.....	47
5.3 讨论.....	48
5.4 本章小结.....	49
第六章 结论与展望.....	50
6.1 结论.....	50
6.2 创新点.....	50
6.3 展望.....	50
参考文献.....	52
致谢.....	59
作者简介.....	60

中英文缩写词对照表

缩略词	英文全称	中文全称
RH	Relative humidity	相对湿度
TSS	Total soluble solids	可溶性固形物
TA	Titrateable acid	可滴定酸
ASA	Ascorbic acid	抗坏血酸
ROS	Reactive oxygen species	活性氧
OH [·]	Hydroxyl radical	羟基自由基
O ₂ ⁻	Superoxide anion	超氧阴离子
H ₂ O ₂	Hydrogen peroxide	过氧化氢
DPPH	1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl	1,1-二苯基-2-三硝基苯肼
ABTS	2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)	2,2'-联氮-双-3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸
FRAP	Ferric ion reducing antioxidant power	铁离子还原/抗氧化能力法
MDA	Malondialdehyde	丙二醛
POD	Peroxidase	过氧化物酶
PPO	Polyphenol oxidase	多酚氧化酶
LOX	Lipoxygenase	脂氧合酶
CAT	Catalase	过氧化氢酶
SOD	Superoxide dismutase	超氧化物歧化酶
APX	Ascorbate peroxidase	抗坏血酸过氧化物酶
HS-SPME	Head Space Solid-Phase Micro-Extractions	顶空固相微萃取
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry	气相色谱质谱联用

第一章 文献综述

1.1 枣果实概述

1.1.1 枣的分布情况

枣(*Ziziphus jujuba Mill.*), 鼠李科(*Rhamnaceae*)枣属(*Ziziphus Mill.*)植物, 起源于黄河流域一带, 在中国已有 8000 余年的种植历史^[1], 是我国重要的优势和特色果树树种。约 2000 年前传播至亚洲西部, 再沿地中海岸传入希腊、法国、葡萄牙多地, 枣树是温带作物, 适应性好, 抗旱性强, 种植范围广, 目前广泛栽培于亚洲、美洲、欧洲等不同生态地理区。

中国不仅是枣的原产国, 也是世界上最大的枣生产国, 占据 98% 的世界枣树种植面积和产量, 全部的红枣国际贸易市场^[2]。中国枣果种质资源丰富, 现有枣树品种 700 余种, 主要集中在北方地区, 在西北、东北、华南等 21 个省份^[3]。据《中国林业统计年鉴》, 截止 2017 年, 新疆红枣年产量超 275 万吨, 全国占比 48.91%, 是我国红枣种植面积和产量最大的省份。

1.1.2 枣的价值

红枣色泽鲜亮, 芳香馥郁, 香甜适口, 自古以来就与桃、李、杏、梅并称为“五果”^[4]。枣果实中含有丰富的氨基酸、胡萝卜素、cAMP、维生素等, 其中维生素 P 含量极高, 抗坏血酸(ASA)含量是苹果、葡萄的 70~80 倍, 有着“百果之冠”的美誉。

红枣具有滋阴补血、健脑保肝、安神补气的功效, 历来被传统医学用作中药材和滋补佳品^[5]。经现代药理学研究证明, 红枣果肉富含抗肿瘤活性因子三萜类物质, 皂苷、多糖提取物对抑制癌细胞增殖疗效显著, 黄酮类化合物有增强心脑血管供血量的作用^[6], 其免疫学活性和抗补体活性赋予了红枣极高的药学价值。

枣泥、枣脯、枣干、蜜枣蜜饯是常见的传统红枣加工制品, 随着鲜枣保鲜及精深加工技术的成熟, 枣类产品国内外市场的不断扩大, 人们对药食同源健康产品的青睐, 冻干红枣粉^[7]、低糖红枣发酵饮料、红枣香精、枣红色素、枣核多酚^[8]等精深加工产品应运而生。此外, 国内外学者对枣皮、枣核等加工副产物的开发利用也进行了大量研究。可见, 新型红枣保健和功能性产品应用前景广阔, 商业价值高, 贸易市场发展空间巨大。

1.1.3 新疆灰枣的概述

新疆丰富的光热资源和区位优势, 使得新疆成为国内红枣最重要产区, 红枣在阿克苏、喀什等多地栽植广泛, 历史悠久。近年来, 新疆大力发展林果业, 目前新疆红枣种植面积超 770 万亩, 产量超 280 万吨, 均位列全国第一, 被称作“中国红枣之乡”。其中, 灰枣与骏枣合占全疆产量 90% 以上, 灰枣产量占比 63%^[9], 是新疆红枣产业的支柱性品种, 深受消费者认可。若羌红枣以灰枣驰名, 由于其产量高, 效益好, 灰枣的种植

大幅增加了当地果农的收入，对新疆经济及社会发展作出了重要贡献。

灰枣是新疆喀什地区的主栽特色枣品种，是我国最优的鲜食制干兼用红枣品种之一，是中国独一无二树上自然吊干的红枣，因果实在完熟红变前通体发灰，仿似挂了一层霜而得名。鲜食灰枣在每年8月底至9月初成熟采收，干制灰枣于10月中下旬集中采摘。灰枣果实圆润饱满，果皮橙红，核小肉厚，质地紧密，清脆多汁，品质上乘，口感较其他品种更为甘甜浓香，干枣含糖量高达68%^[10]。与其他品种相比还具有不裂果、不生虫、耐贮运的特点，适于沙地栽培。

1.2 枣果实贮藏保鲜的研究现状

1.2.1 不同品种枣果实挥发性物质的研究

红枣果香浓郁，风味独特，可从中提取红枣挥发性物质制成红枣香精、红枣精油，在食品、化妆品和烟草行业用途广泛，具有很高的商业价值。还可根据红枣种类制作红枣白兰地^[11]、金丝小枣发酵酒、红曲枣酒等不同风味的枣酒。

目前，国内外对红枣挥发性物质的提取方法、芳香物质的成分和结构及主成分分析多有报道。红枣果实挥发性物质主要由酯类、酸类、醇类、酮类、醛类、烷烃类和呋喃类杂环化合物组成^[12]。刘莎莎^[13]研究了6种红枣的主要挥发性物质，确定12种酸类物质是其主要芳香物质。不同品种枣果实所含香气成分种类及含量也有所差异，张富县^[14]通过PCA法分析3个品种红枣挥发性物质，对共有挥发物成分差异进行聚类分析，检出骏枣包括36种挥发性物质，金丝小枣54种，灰枣39种，共有挥发物27种。张娜^[15]则在灰枣果实中鉴定出40种以酯类、烷烃类、醛酮类和醇类为主要成分的挥发性化合物。此外，Song^[16]指出果实成熟度对挥发性成分及前体物质有显著影响，其中以(e)-2-己烯醛含量最高，共鉴定出7种脂肪酸为酸枣风味的重要前体物质，其中以C_{16:0}、C_{16:1n7}、C_{18:1n9c}和C_{18:2n6c}为主。Hernandez^[17]研究发现枣果实芳香物质图谱中有15种挥发性成分，包括9种醛类，3种萜类，酯类、酮类、直链烃各1种。

1.2.2 枣果实理化性质及品质的变化研究

新鲜红枣含水量高，表面有光泽，外表新鲜，果肉组织坚挺。果实水分随着贮藏不断蒸散，果实失重^[18]，进而引起失鲜，使果实表皮略有皱缩。此时，果实中的原果胶物质在果胶甲酯酶与纤维素酶的水解作用下生成果胶，水溶性果胶使枣果肉细胞彼此分离，组织软化，硬度下降^[19]。果实细胞水解增加了呼吸基质，加速了有机酸、TSS等呼吸基质的消耗。红枣中含多种有机酸，如苹果酸、柠檬酸，有机酸种类的不同是果实形成特有风味的重要因素^[20]，因此果实可滴定酸(TA)含量的不断下降是造成果实风味变淡的主要原因。此外，果胶物质分解为果胶酸与甲醇，醇类物质使枣果实酒软、霉烂，果实腐烂率上升。

控制和利用果实的呼吸作用对红枣的贮藏保鲜至关重要。目前对枣是否是呼吸跃变型果实还未有统一结论，向延菊等^[21]发现灰枣果实有明显的呼吸峰值，陈国刚^[22]的研究

结果也表明灰枣果实乙烯释放速率高峰与呼吸高峰相应出现,是跃变型果实。研究发现灵武长枣也表现出跃变型果实的特征^[23]。而王如福等^[24]研究梨枣和冬枣时发现,低压贮藏的枣果呼吸强度很快降低,随后维持在较低水平,是非呼吸跃变型果实。Wu^[25]对赞皇大枣、台北冬枣五个枣品种的呼吸特性研究后发现枣果实的呼吸强度在贮藏期均呈下降趋势,无高峰出现,经 0.3%乙醚处理后呼吸强度有所提高,呼吸类型可用回归模型描述,说明这五个品种的红枣属于非跃变型果实。

1.2.3 枣果实酚类物质和抗氧化活性的研究

红枣果实中存在着大量酚类物质(Phenolic compounds)和类黄酮(Flavonoids)、花青素(Anthocyanin),这是果实通过磷酸戊糖途径、苯丙烷代途径生成的植物次生代谢产物^[26]。果实中的酚类物质、胡萝卜素、维生素 E 是果实非酶促抗氧化系统中的重要物质。其中,酚类物质是含有羟基的芳烃衍生物,主要包括酚酸类、类黄酮类和单宁类化合物。不同枣品种、不同果实部位、相同枣果实不同生长发育和成熟贮藏阶段的酚类物质也存在较大差异。刘杰超^[27]研究发现,原儿茶酸、芦丁的含量构成果实酚酸类物质总量 90%以上。Wang^[28]则在 5 种红枣中发现了没食子酸、原儿茶酸、咖啡酸。比较红枣枣皮、果肉和果核的总酚含量发现,枣皮中含量最高。

Pawlowska^[29]在野生红枣中分离鉴定出 10 种槲皮素和黄酮醇等黄酮类物质,枣果实中黄酮类化合物含量丰富。其中,类黄酮占到了枣果实酚类的一半,表儿茶素、儿茶素是枣果实中主要的黄烷醇物质,大多以糖苷形式存在。枣果实中花青素含量 30~43 mg/100g^[30],花青素和酚类物质是影响果实色泽的重要因素,枣果实表皮鲜亮的色泽主要由矢车菊色素决定,果实衰老或发生防御作用时,酚类物质被氧化,果肉变褐。酚类化合物具有很强的抗氧化活性,除清除自由基外还可减缓果实中 ASA 氧化,其中类黄酮类物质是果实呼吸、光合作用的重要催化剂,可清除代谢途径中过剩的活性氧(ROS),是果实细胞的应力保护剂。

1.2.4 枣果实膜脂过氧化和抗氧化酶活性的研究

采收后的枣果实有机体仍进行着复杂的生理代谢调控,在贮藏期枣果实后熟阶段完成开始衰老。当果实受到逆境胁迫时,引起组织损伤,食用品质和耐贮性下降或丧失。此时果实会产生大量 ROS,果实体内不断积累羟基自由基(OH[·])、超氧阴离子(O₂⁻)等代谢产物,果实体内活性氧动态平衡被打破^[31],果实中多酚氧化酶(PPO)在有氧状态将酚类转变为醌,在进一步氧化聚合形成有色物质,引起果肉、果心褐变^[32]。脂氧合酶(LOX)以细胞质膜的多元不饱和脂肪酸作为反应底物,发生加氧反应生成过氧化物,引起果实衰老,膜脂过氧化最终生成丙二醛(MDA),过量 MDA 导致果实细胞膜受损。

果实体内 ROS 代谢产物的不断积累,激发了果实体内抗氧化酶防御系统,与非酶促抗氧化物质共同抵御活性氧对机体的伤害。果实内的抗坏血酸氧化酶(APX)、过氧化氢酶(CAT)、过氧化物酶(POD)和超氧化物歧化酶(SOD)是酶促系统重要的防御酶^[33]。SOD 可清除 O₂⁻生成 O₂ 和 H₂O₂, CAT 进一步将 H₂O₂ 分解为 H₂O 与 O₂,防止 H₂O₂ 与

O₂结合生成OH⁻, POD、APX活性随之提升来降低H₂O₂和O₂⁻积累, 协同防御ROS对细胞膜系统的损伤。Flores^[34]研究表明, 激活状态的酶促抗氧化系统有助于清除ROS, 抑制果实脂质过氧化和果实衰老。Kou^[35]研究表明, 经过COS、纳米SiO₂和海藻酸钠复合处理的冬枣果实可保持较高的SOD和POD活性, 高活力的SOD和POD能迅速清除冬枣中的O₂⁻和H₂O₂, 有效延缓果实衰老。

1.3 枣果实贮藏保鲜方法的研究

1.3.1 枣果实贮藏保鲜的影响因素

果实采收后仍是利用自身已有贮藏物质进行生命活动的有机体, 营养物质不断消耗时色泽和质地发生变化、风味物质逐渐形成。枣果实采后难贮藏有2大因素: 一是微生物导致果实腐烂变质, 二是贮藏环境中温度、湿度、气体的不同和果实自身生命活动引起的生理变化造成品质下降^[36]。

果实品种、品相和成熟度是影响枣果实贮藏效果的首要因素。品种不同造成耐贮性差异, 晚熟枣品种生长期长, 组织致密坚挺, 抗衰老能力更强, 常见的晚熟枣品种有沾化冬枣^[37]、“傲雪”金丝小枣、大雪枣等。同种类的枣果实, 果实大小与耐贮性密切相关, 中等大小果实贮藏期长。采后病原菌侵染与果实直径存在相关性, 较大的枣果实往往皮厚汁少, 贮藏过程中比中等大小果实更易发生软腐病、黑斑病、缩果病^[38], 硬度下降更快。因此, 长期贮藏鲜食红枣时, 选取大小均一、色泽青红相间、无机械损伤和病虫害、大致八成熟的果实为宜。

枣果实在采收时, 散发大量田间热, 品温较高, 预冷是进行鲜果贮藏保鲜的第一步, 也是减少微生物侵染和营养物质损失的重要步骤。枣果实预冷技术大致分为自然降温冷却、真空冷却、强制冷风冷却、冷库冷却^[39]。自然降温冷却简便易行, 采收后的果实在阴凉通风处自然降温, 此法冷却时间长, 难以达到果品所需温度, 但仍可散去部分田间热, 有利提高贮藏效果, 是枣果最常用的预冷方法。闫静文^[40]用不同预浸方法对冬枣真空冷却发现, 湿纱布包裹枣果的真空冷却是最有效的预冷方法, 真空冷却过程中的枣果水分损失可大大降低, 且冷却效率更高。强制冷风冷却比一般冷库预冷快4~10倍, 但比真空冷却时间久, 在预冷时需保持预冷室内较高的相对湿度。冷库冷却降温速度较慢, 但操作容易、成本较低, 在枣果预冷中也广为运用。

贮藏气体环境和温度是枣果实采后贮藏保鲜的重要因素。适合的低温可降低果实呼吸强度, 减少果实营养物质消耗, 研究发现(0±0.5)℃低温、80%~85% RH、60%和100%的O₂贮藏条件可有效抑制无核长枣MDA和菌落数增加, 维持细胞结构的完整性, 抑制TA、ASA和挥发性成分的降低, 低温高氧处理是延长枣果实货架期的有效途径^[41]。张瑞^[18]发现(0±1)℃比其他温度条件更有效维持了灵武长枣的贮藏品质, 降低ASA降解程度, 有效抑制TA和TSS含量降低和MDA增长。Reche^[42]将枣果于5℃、90% RH下置于聚酯-聚丙烯膜中气调保鲜, 明显延迟了果实成熟, 果肉质地更紧实, 失重率更低,

有效保持了果实总类胡萝卜素、总酚、亲水性总抗氧化剂活性和亲脂性总抗氧化剂活性。路贵龙^[43]发现冰温贮藏保持了冬枣果实硬度、粘着性和弹性，延缓了果实软化程度，但冰温贮藏推迟了果皮中花青素合成，合成量小于 CK 的 1/3，气调包装的果皮合成量则正常。二者均可有效提升枣果贮藏品质，但气调包装的果实质地优于冰温贮藏，比冰温贮藏更适合枣果贮藏。

1.3.2 枣果实贮藏保鲜技术研究进展

目前，枣果实主要通过化学保鲜剂、气调贮藏、冰温贮藏、涂膜保鲜、臭氧处理等^[44]技术手段保鲜，以上贮藏技术通过创造有利于枣果所需适宜的温度、湿度、气体环境，降低导致枣果品质下降的生理代谢进程和引起果实衰老物质的转变速度，抑制水分散失，延缓果实衰老以延长果实贮藏寿命和货架期。

化学保鲜剂处理：化学保鲜剂利用化学物质或动植物体内提取的活性物质，其特有的防腐性、抑菌性、抗氧化性或抑制乙烯等化学特性处理果实，以减少贮藏病害，提高保鲜效果^[45]。枣果保鲜常用的化学保鲜剂有：氯化钙、纳他霉素、1-MCP、海藻酸钠、水杨酸等。普通冷藏可延缓枣果实衰老，但冷藏期间果实易发生冷害，Deng^[46]在冷藏当天每隔 2 h 用 3% CaCl₂ 喷洒果实，贮藏结束时果实 MDA、H₂O₂，褐变率，电解质渗漏和失重率受到显著抑制。Zhang^[47]发现枣果在真空状态下浸入 1% CaCl₂ 和 15 U/mL 果胶甲基酯酶(PME)溶液中，贮藏 56 d 时仍能有效保持果实食用和商业价值，失重率仅为 CK 的 60.36%，硬度、TSS 和 ASA 含量均高于 CK，还延迟了果实中水溶性果胶，整合可溶性果胶的降解。此外，两种保鲜剂联用对果实保鲜有协同增效作用，研究表明，水杨酸和硝酸钙复合使用在维持和延长鲜枣果实贮藏品质方面效果显著，有效保持了果实硬度、TSS、总酚含量，提升了果实抗氧化活性、ASA 含量^[48]。

气调贮藏：气调贮藏(Controlled Atmosphere storage,CA)可对果实起到冷藏、气调的双重贮藏，该技术将果实贮藏于不同于普通空气的气体环境中，O₂ 含量较低，CO₂ 含量较高。低 O₂ 高 CO₂ 的气体环境能抑制乙烯生物合成，从而降低果实呼吸代谢保持果实品质^[49]。研究表明，红枣乙醇代谢和品质维持与环境中气体成分密切相关，在 7% CO₂，3% O₂，90% N₂ 的气体环境中，0 °C 低温条件下贮藏 32 d 的枣果实显著保持了较高的 TA 和 ASA 含量，褐变程度减轻，PPO 活性被降低^[50]。可见，改变和控制环境气体有助于保持更好的果实感官品质和风味。

近冰温贮藏：近冰温贮藏(Near freezing temperature,NFT)技术使果实处于 0 °C 以下，组织细胞结冰点附近的温度状态，该技术因克服了冷藏(>0 °C)和冻藏(<0 °C)保鲜的缺点，被认为是继冷藏、气调后的第三代保鲜技术。冰温贮藏保护了细胞完整性，最大限度的抑制有害微生物生命活动和果实呼吸作用^[51]。胡慧慧^[52]探明若羌灰枣的冰点温度为 -2.5 °C，灰枣果实在近冰温(-1.0~-1.5) °C 能降低果实腐烂率，抑制软化腐烂进程，提升几丁质酶、PAL 酶等抗病酶活性，显著延缓脯氨酸、MDA 积累。因此，冰温贮藏一定程度上提高了果实抗病性，较普通低温冷藏更耐贮，降低冷害程度。

涂膜保鲜：果实涂膜后可阻碍气体交换，减弱果实呼吸作用，保持果实养分和水分

含量,抑制病原菌侵入,提高果实保鲜效果,改善果实外观^[53]。还可与其它防腐剂或热处理、紫外线辐射、低压保鲜等技术复合使用,贮藏效果更佳。Zhang^[54]研究常温下紫外辐射结合 COS 涂膜处理对鲜枣影响时发现,复合处理可降低枣果腐烂率,抑制果实呼吸速率、失重率、MDA 含量和电解质渗漏增加,保持 ASA 和叶绿素含量,减缓了 SOD、CAT 下降。

臭氧保鲜: O₃ 具有强氧化性,还是优良的消毒剂,枣果经 O₃ 处理后,一是使枣果表皮微生物发生强烈氧化造成细胞膜破裂而死亡,二是枣果释放的乙烯被 O₃ 氧化分解,三是抑制细胞内氧化物活性,降低果实糖代谢速率,使果实新陈代谢变慢^[55]。Li^[56]使用不同浓度 O₃ 处理冬枣发现,2.5 mg/L 的 O₃ 溶液显著提升了果实硬度,保持了更高的 TA、ASA 含量,延缓了果实褐变,有效降低 PPO 活性的峰值、延长峰值 40 d,贮藏 100 d 的 MDA 含量明显下降。

1.4 1-MCP 和 COS 在果蔬保鲜中的应用

1.4.1 1-MCP 的性质及在果蔬贮藏中的研究进展

1.4.1.1 1-MCP 的性质及作用机理

乙烯是果实的天然内源激素,能激活与成熟有关的生理反应^[57],能诱导促进果实成熟衰老。1-甲基环丙烯(1-methylcyclopropene,1-MCP)常温状态为无色无味无毒气体^[58],经 1-MCP 处理的果实,在果实组织还未产生乙烯激素之前,就抢先与乙烯受体紧密结合,长期占据受体蛋白的金属部位,快速高效阻断乙烯与受体正常结合,阻碍乙烯作用信号的转导表达。而 1-MCP 与乙烯受体的结合并不会引起果实衰老的生化反应^[59],且作用浓度低,作用后在空气中浓度仅为 1 ppm(百万分之一)时即可有效发挥作用。

1.4.1.2 1-MCP 在果蔬贮藏中的研究进展

因 1-MCP 安全高效、环保无残留、保鲜效果显著,1-MCP 已被中国、美国、欧盟、日本等 27 个国家和地区批准使用在苹果、菠萝、猕猴桃、黄瓜、花卉等数种果蔬的生长发育及采后贮藏中^[60],应用前景十分广阔。

研究表明,1-MCP 能阻断乙烯作用有效抑制果实呼吸强度和乙烯释放速率,还通过降低果胶酶和细胞壁降解酶活性,保持果实质地。谢季云^[61]指出,富士苹果经 1.0 μL/L 1-MCP 处理后在低温下延迟 30 d 到达呼吸高峰,减缓了果实软化,保持了较高的果实硬度和 TA 含量。邓丙乾^[62]指出,1-MCP 显著保持了柿低强度的呼吸速率,延缓了呼吸高峰的时间和含量,减少了柿果营养物质流失,提升了感官价值。金童^[63]研究发现 1-MCP 有效延缓了草莓硬度和 TSS、TA 含量下降,保持了良好的外观品质和商业价值。其他研究也表明 1-MCP 通过抑制乙烯合成,降低细胞壁降解酶活性,减缓了香蕉、甜瓜、油桃果实呼吸代谢和软化进程,提升了贮藏水平。

1-MCP 能显著延缓果实品质下降,还很好的保持了果实风味、色泽及挥发性物质的形成。有机酸在水果的风味和整体感官品质中起着至关重要的作用,1-MCP 通过调节果

实酸生物合成和降解之间的平衡来保持水果酸度, 研究指出 1-MCP 可延迟苹果在贮藏过程中苹果酸和柠檬酸的损失, 这是因为 1-MCP 使果实酸转运基因表达上调, 导致苹果酸保留在液泡中, 使苹果酸含量更高^[64]。此外, 1-MCP 能够抑制或减轻水果表面烫伤和内部褐变程度。Gago^[65]指出, 1-MCP 能有效防止苹果果实表面烫伤, 减缓软化, 增加 TSS 含量, 减少电解液渗漏。1-MCP 还显著降低了冷藏过程中桃的乙烯浓度, 通过发挥包括 LOX, HPL, ADH 和 ADH 在内关键酶基因的表达来影响香气挥发物的形成, 保证果实固有的风味物质^[66]。

果实抗氧化能力与其衰老褐变程度密切相关, 1-MCP 还有效提升了果实抗氧化活性, 提高了清除自由基能力。徐冬颖^[67]研究表明软枣猕猴桃果实经 0.8 $\mu\text{L/L}$ 的 1-MCP 熏蒸处理后有效降低了 PPO 活性值, 延缓了 MDA 积累和相对电导率上升, 保持了猕猴桃叶绿素含量和高水平自由基清除能力, 增强了果实的抗氧化力, 减缓果实衰老。陈柏^[68]发现 1-MCP 降低了核桃果皮的转色指数, 抑制了腐烂率上升, 提高了总酚、类黄酮和 VE 的含量。Huang^[69]发现 1-MCP 抑制了猕猴桃后熟过程中细胞膜透性、脂质过氧化和主要饱和脂肪酸棕榈酸的增加, 从而减缓了果肉硬度、ATP、ATP/ADP 能量消耗的降低, 1-MCP 促使抗氧化酶活性的大量表达, 提升了果实抗氧化水平。

1-MCP 处理效果与贮藏温度有关, 研究表明, 经 1-MCP 处理的果实在常温下更能改善贮藏品质, 更能抑制细胞氧化应激作用, 这可能与低温使 1-MCP 分子渗入果实内部能力下降, 低温改变了乙烯受体构象有关。Chen^[70]将热水和 1-MCP 联合处理桃果实后发现, 低温贮藏对复合处理的果实在延缓衰老方面没有积极作用, 甚至后期还降低了果实甜度, 但常温下的复合处理可有效减缓果实软化, 增加 TSS 浓度并延缓果实衰老, 在贮藏末期通过增强桃果实中酶和转录水平的抗氧化能力来减少电解质泄漏、抑制 ROS 积累。李丽萍^[71]研究发现 1-MCP 处理的李果实在 20 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件比 0 $^{\circ}\text{C}$ 对挥发性物质的影响更大。

1-MCP 除了延缓果实成熟衰老, 诸多研究也阐释了它在抑制真菌病原体方面的作用机理。Xu^[72]研究 1-MCP 对芒果采后炭疽病防治效果发现, 1-MCP 显著抑制球孢霉孢子萌发和菌丝生长, 还降低了由球孢子虫引起的芒果果实腐烂和病变程度, 研究首次证明 1-MCP 通过直接抑制芒果炭疽病菌孢子萌发和菌丝生长, 抑制芒果果实炭疽病的发生。Li^[73]也发现 5 $\mu\text{L/L}$ 1-MCP 能降低因青霉菌引起的苹果果实采后蓝霉病的病害程度, 有效抑制青霉菌菌丝体生长和孢子萌发, 这可能与 1-MCP 处理增加了对扩展假单胞菌的氧化损伤, 破坏了孢子质膜的完整性有关, 研究首次证明了 1-MCP 通过抑制膨大假单胞菌的生长来抑制苹果果实采后的蓝霉菌。这为 1-MCP 在防治微生物侵染领域的研究作出贡献。

1.4.2 COS 的性质及在果蔬贮藏中的研究进展

1.4.2.1 COS 的来源、性质及作用机理

甲壳素是自然界的天然高分子中含量第二大的多糖, 是一种可循环再生资源^[74]。甲壳素从虾贝及甲壳类动物外壳和藻类细胞膜中提取而来, 由带有小于 20% 的乙酰胺类和

超过 80% 的氨基类葡萄糖通过糖苷键连接得到^[75]。

壳聚糖(Chitosan, COS)是甲壳素脱乙酰作用的重要降解产物。甲壳素通过酸碱处理后得到略带淡黄色有珍珠光泽的白色片状、无味无毒可食用的 COS。COS 微溶于水和碱,在醋酸、柠檬酸等酸性环境下缩醛结构发生降解形成粘稠状溶液^[76]。COS 溶液中含有氨基、羟基等极性基团,赋予了其良好的成膜通透性,还具有多种生物学特性,包括抗菌活性、免疫增强作用和抗肿瘤活性,在食药、农业、美妆等行业前景广阔^[77]。

1.4.2.2 COS 在果蔬贮藏中的研究进展

因 COS 来源广泛、安全性高、抗菌活性强,已在橙、草莓、杏、荔枝等水果中广泛应用^[78]。鲜枣保鲜中有关 COS 的研究多集中在台湾青枣、山东冬枣、辽西大枣、河北冬枣等品种。

COS 在成膜性、保湿性方面效果显著,能保持果实水分,减少果实的蒸腾作用^[79],对周围气体选择性渗透,阻挡外界 O₂ 进入膜内,提高膜内果实组织的 CO₂ 含量,形成低 O₂ 高 CO₂ 的微气调环境^[80]。研究表明, COS 处理能更好的保持果实良好的质地风味和贮藏品质。Jiang^[81]研究发现新型 COS Kadozan 显著降低了荔枝的呼吸速率,延缓了果皮细胞膜透性的增加,保持了荔枝果皮花青素和类黄酮的较高含量,降低了果实失重率,保持了较高的商品率,表现出良好的常温贮藏特性。王和涛^[82]认为 COS 对蓝莓果实腐烂率有明显抑制作用,涂膜处理很好的保持了果实色泽和固有风味。辛松林^[83]研究表明, 1% COS 涂膜显著改善了秋葵的贮藏品质,保持了更高水平的叶绿素含量和果实质地。

大量研究证明, COS 具有广谱抗菌性,能抑制座线孢菌属、薄状菌属、枯草杆菌等多种真菌生长。COS 分子的氨基与细菌细胞膜结合后,在表面形成一层致密的膜,阻碍了细菌的跨膜运输,小分子 COS 还可进入细菌内部,阻碍细菌生长代谢,防止病原菌入侵果实和腐烂变质^[84]。研究发现, COS 诱导苯丙酸和抗真菌二烯的特异性聚集,经 COS 处理的鳄梨中成熟期和消费成熟期提取物抗真菌活性增强,降低了炭疽病菌菌丝生长速度^[85]。费湘伟^[86]发现, 1% COS 与 0.025 μL/mL 芥末油为对蜜桔指状青霉抑菌效果明显。COS 抗菌抑病性还与其分子量大小相关,占魏^[87]研究发现高分子量比低分子 COS 对香蕉果实枯萎病病原菌的抑制效果更显著。江宏涛^[88]研究提出 COS 的抑菌性随浓度增大而增强, 0.4 g/L 的 COS 可完全抑制樱桃番茄青霉菌孢子生长,但 0.2 g/L COS 对病原菌菌落扩展抑制效果最显著,随着浓度提升抑制效果却逐步减弱。

COS 与其他保鲜剂复合处理对果实贮藏效果有协同增效作用, Gao^[89]研究表明肉桂醛与 COS 复合涂膜显著降低了脐橙的腐坏程度和失鲜,延缓了感官品质的下降,有效抑制了 MDA 积累,比单一 COS 处理更能延缓果实衰老,抑制果实总糖含量的下降,减缓蔗糖、果糖和柠檬酸的降解,减缓总有机酸的下降。研究表明,纳他霉素与 COS 复合使用比单一抗菌剂更大程度的减少了草莓果实的 O₂ 消耗量,减少了微生物数量,对酵母菌和霉菌表现出更好的抗菌效果,达到了延长新鲜草莓贮藏期的作用^[31]。

1.5 研究目的与意义

1.5.1 新疆灰枣产业现状及局限性

新疆是我国枣果的主产区，充足的光热资源、肥沃优厚的土壤条件，造就了红枣果实优异的品质。灰枣是新疆喀什地区及若羌的名优特品种，具有浓甜可口、肉质紧密，营养丰富等特点，是新疆红枣产业最重要的品种之一。但仍有诸多因素制约了新疆红枣产业的发展。一是，灰枣成熟后果肉迅速软化，极易腐烂，失去食用价值，造成大面积浪费。二是，新疆灰枣采收期集中，每到 10 月间大量灰枣涌向市场，难以销售，致使价格大幅下降，为降低生产损失，多以干制形式商品化销售。即便如此，仍有高达 40% 的鲜枣腐烂浪费或作为饲料。三是，受国内外市场影响，干枣市场基本趋于饱和，尤其近两年内地销售市场干枣价格十分低廉，造成农民卖果难、收益低的问题。

事实上，灰枣是优质的鲜食兼制干品种，新鲜果实品相极佳，风味浓郁，口感丰厚，具备相当高的食用和商品价值。但鲜食灰枣并未作为灰枣的多样化产品上市，一是，新鲜灰枣含水量大、含糖量高，采后易软腐，维生素损失严重，仅能保持几天鲜脆状态，导致采后贮藏品质难以维持，失去商品价值。二是鲜果易受机械伤损害，果皮保水性差，糖分高使果实容易受到病原菌侵染。

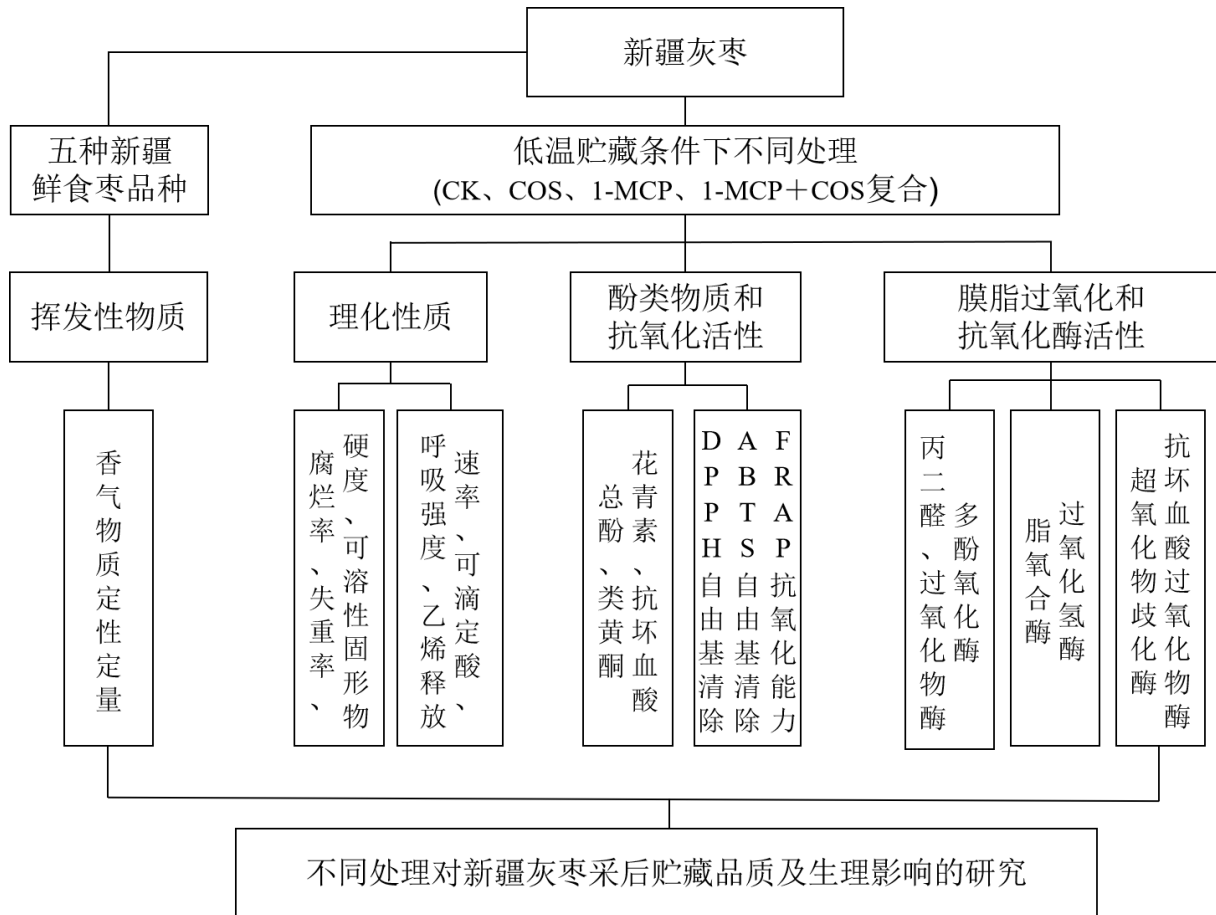
1.5.2 项目必要性及意义

目前，国内外已将化学剂保鲜、臭氧处理、气调贮藏等诸多保鲜技术应用于鲜枣。以上手段均可有效延长鲜果贮藏期，但在实际应用推广时，仍存在不足。化学剂保鲜最大的问题在于造成化学残留，污染环境，危害健康，还会导致果实风味变淡； O_3 处理成本较高，果实贮藏期间需多次处理，操作频繁复杂；气调保鲜的设备费用高昂，贮藏期间保鲜技术人员不得随意进出，对气体成分调节和设备技术要求较高。因此，寻找绿色无毒、安全高效、操作简易的防腐保鲜手段，成为灰枣果实贮藏保鲜技术中亟待解决的问题。

COS 为天然提取物，在抗菌成膜方面效果显著，近年来在果蔬保鲜领域备受关注；1-MCP 无毒高效、性质稳定，目前在水果保鲜方面的应用成为热点。但近年来研究表明，COS 虽可有效降低微生物侵染造成的腐烂，但 COS 分子量较大，透入细胞膜内部发挥作用有限；1-MCP 虽高效阻断乙烯作用有效延缓果实衰老，但可能会增加果实贮藏期间侵染性病害的发生，延缓衰老和抑制品质劣变的作用机理并不完全清楚。而且单一处理功效单一、保鲜效果有限，复合处理或许能够弥补单一保鲜对果实造成的不利影响和不足，提升果实贮藏品质。

鉴于此，提出“不同处理对新疆灰枣采后贮藏品质及生理影响的研究”课题，研究不同品种新鲜红枣挥发性物质、低温下最佳浓度的 1-MCP、COS、1-MCP+COS 处理对新疆灰枣贮藏期间理化性质及品质、酚类物质和抗氧化活性、膜脂过氧化和抗氧化酶活性的影响，以期为灰枣贮藏保鲜技术长足发展奠定理论基础。

1.5.3 研究技术路线



第二章 不同品种新鲜红枣挥发性物质的研究

挥发性物质是果实风味的重要组成部分，随着果实的发育成熟和衰老，果实风味不断发生变化，采用 HS-SPME 和 GC-MS 技术联用分离鉴定出新疆不同品种鲜食红枣果实挥发性物质，明晰不同品种鲜枣中挥发性物质的共有物质和灰枣果实特有物质的风味特征。

2.1 材料与方法

2.1.1 试验材料与设计

灰枣于 2019 年 9 月 1 日采摘自喀什麦盖提县，骏枣、哈密脆枣于 2019 年 9 月 20 日采自阿克苏、哈密地区，圆脆冬枣于 2019 年 10 月 1 日采自阿克苏地区，喀什冬枣于 2019 年 10 月 20 日购于喀什伽师县。以上不同品种均选择新鲜饱满的九成熟果实为原料，切块去核后经液氮冷冻，放置于 -80 °C 超低温贮藏备用。

表 2-1 实验设备及生产厂家

Table2-1 Experimental equipment and manufacturer

序号	仪器名称	厂家名称
1	X3R 高速冷冻离心机	美国赛默飞世尔公司
2	SPME 萃取纤维头	美国 Supelco 公司
3	SCIONSQ-456-GC-气质联用色谱仪	美国布鲁克公司
4	ULTS1490 超低温冰箱	美国热电公司
5	PL 手动单道移液器	梅特勒-托利多(中国)公司
6	JP-1000B-粉碎机	永康市久品工贸有限公司

2.1.2 试验方法

2.1.2.1 枣果实挥发性物质 SPME-GC-MS 分析条件

在 GC-MS 进样口于 250 °C 老化 SPME 萃取纤维头至无杂峰。称取 4 g 样品，加 5 mL 15% NaCl 溶液，于 20 mL 样品瓶(瓶中有搅拌磁子)中加 10 μ L 1,2-二氯苯(51.55 μ g/mL) 为内标进行半定量，加盖密封。设定固相微萃取装置温度为 50 °C，搅拌速率为 300 r/min；将样品瓶放在萃取装置预热 5 min；将 2 cm 的 SPME 萃取头(50/30 μ m PDMS/CAR/DVB) 通过瓶盖插入样品的顶空部分，推出纤维头，萃取头高于样品上表面约 1.5 cm，顶空萃取 30 min；抽回纤维头，从样品瓶中拔出萃取头；再将萃取头插入 GC-MS 进样口，推出纤维头，于 250 °C 解析 5 min，进样分析，重复 3 次。

色谱条件：色谱柱为 DB-WAX(30.0 m \times 250 μ m,0.25 μ m)；柱温升温程序：起始温度 40 °C，保持 3 min 后以 6 °C/min 升温速率升至 100 °C；再以 10 °C/min 升到 230 °C，保留 6 min。进样口温度：200 °C；检测器温度：250 °C；载气：N₂，流量 0.8 mL/min，不分流。

质谱条件: 离子源温度 200 °C, 电离方式 EI, 灯丝发射电流 200 μ A, 电子能量 70 eV, 接口温度 250 °C, 扫描质量范围为 33~400 u。

2.1.2.2 果实挥发性成分数据处理

GC-MS 数据处理: 色谱峰对应质谱与 NIST/WILEY 标准谱库检索对比, 定量分析; 以二氯苯为内标, 以内标物峰和不同枣品种中各组分峰的面积比, 计算各化合物含量。平行重复 3 次, 结果用平均值表示。

使用 Excel 2010 软件统计试验数据, 数据处理采用 Origin 2018 整理制图, 利用 SPSS 18.0 进行方差分析。

2.2 结果与分析

2.2.1 不同品种新鲜红枣挥发性物质分析

通过 SPME-GC-MS 对不同品种新鲜红枣挥发性物质进行分析, 图 2-1 为各品种果实的挥发性物质总离子流色谱图。

如表 2-2, 于不同品种新鲜红枣中共检测出 72 种挥发性物质, 包括酯类 19 种、酮类 7 种、酸类 15 种、醛类 20 种、醇类 4 种及烃类 7 种。灰枣的挥发性物质成分最多, 为 53 种, 骏枣 49 种、哈密脆枣 48 种、圆脆冬枣 45 种、喀什冬枣相对较少, 为 36 种。不同红枣挥发性物质总含量差异较大, 哈密脆枣含量最多, 为 1284.28 μ g/1000g, 灰枣和骏枣相差不大, 分别为 454.97 μ g/1000g、465.12 μ g/1000g, 圆脆冬枣和喀什冬枣含量相近且最低, 分别为 302.82 μ g/1000g、282.05 μ g/1000g, 均占各自总峰面积的 90% 以上, 灰枣和哈密大枣占 98% 以上, 圆脆冬枣最少, 为 90.27%。

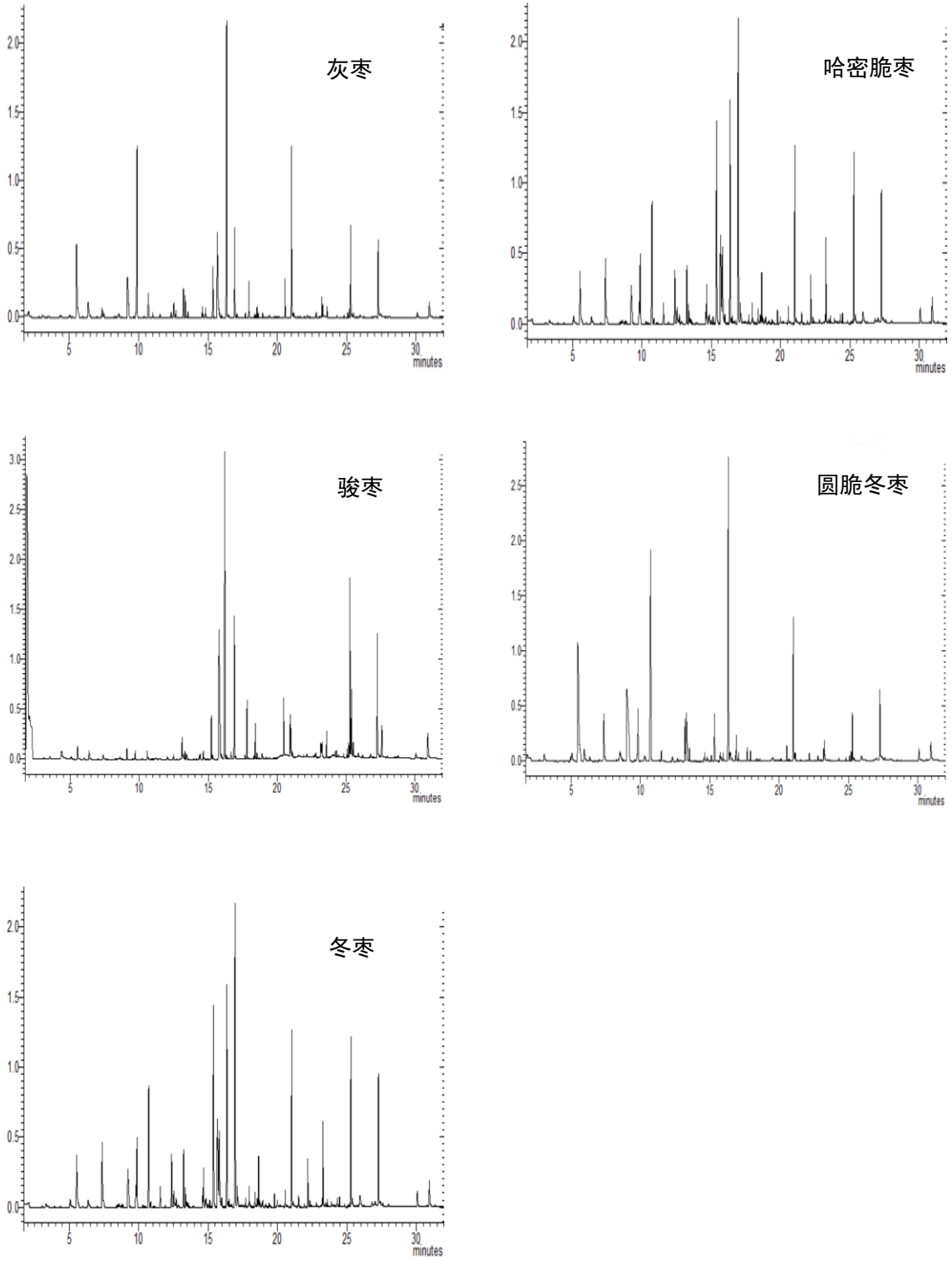


图 2-1 不同品种新鲜红枣挥发性物质的 GC-MS 总离子流色谱图

Fig.2-1 GC-MS total ion flow chromatogram of volatile substances in varieties of fresh jujube

表 2-2 不同品种新鲜红枣各挥发性物质的含量

Table2-2 The content of volatile substances in different varieties of fresh jujube

序号	挥发性物质成分	化学式	保留时间 /min	含量/($\mu\text{g}/1000\text{g}$)				
				灰枣	哈密 大枣	骏枣	圆脆 冬枣	喀什 冬枣
酯类 ester								
1	苯甲酸甲酯 methyl benzoate	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	18.312	—	7.59	1.46	—	1.05
2	醋酸甲酯 methyl acetate	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	2.807	0.92	—	—	—	—
3	棕榈酸乙酯 ethyl palmitate	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	25.139	0.09	—	0.33	—	0.20
4	十一酸乙酯 ethyl undecanoate	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$	19.724	—	—	0.35	—	—
5	戊酸甲酯 methyl valerate	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	7.473	2.17	8.11	0.96	1.21	—
6	丁酸甲酯 methyl butyrate	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	5.221	1.33	—	—	—	—
7	肉豆蔻脑酸甲酯 methyl myristate	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	23.156	5.94	3.45	6.47	5.21	2.97
8	乙酸乙酯 ethyl acetate	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	3.497	1.55	—	2.05	—	—
9	肉豆蔻酸甲酯 methyl myristate	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	22.757	1.33	1.51	1.64	2.53	—
10	己酸乙酯 ethyl hexanoate	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	10.641	2.38	—	0.66	—	—
11	棕榈油酸甲酯 methyl (9Z)-9-hexadecenoate	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2$	25.073	3.81	1.78	4.14	6.14	1.99
12	月桂酸甲酯 methyl laurate	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$	20.471	10.66	6.08	12.54	6.91	4.02
13	辛酸甲酯 methyl 2-octynoate	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$	14.556	—	—	—	0.99	1.07
14	癸酸甲酯 methyl Caprate	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	17.812	10.22	7.61	14.92	3.86	4.50
15	癸酸乙酯 ethyl caprate	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	18.409	3.08	3.26	9.83	—	—
16	己酸甲酯 methyl hexoate	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	9.698	73.59	46.38	7.97	23.74	31.31
17	辛酸乙酯 ethyl caprylate	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	15.431	0.33	—	—	—	—
18	肉豆蔻稀酸乙酯 ethyl tetradecanoate	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	23.58	2.92	—	—	—	—
19	棕榈酸甲酯 methyl palmitate	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	24.804	0.65	0.84	0.76	1.32	—
酮类 ketone								
20	左旋樟脑(\pm)-camphor	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	16.762	—	—	0.65	0.82	—
21	1-辛烯-3-酮 1-octen-3-one	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	12.477	3.46	5.63	3.84	0.80	1.39
22	1-戊烯-3-酮 1-penten-3-one	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	5.934	—	—	—	7.26	14.57
23	2-十一酮 2-undecanone	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$	17.971	0.21	1.23	—	—	—
24	甲基庚烯酮 6-methylhept-5-en-2-one	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	13.423	2.98	1.86	3.01	3.44	2.18
25	3-辛酮 3-octanone	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	11.436	—	8.72	—	—	—
26	3-羟基-2-丁酮 acetoin	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	12.526	8.53	20.82	4.54	—	—
酸类 acids								

不同处理对新疆灰枣采后贮藏品质及生理影响的研究

27	醋酸 acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	15.65	55.53	138.04	98.14	3.58	6.08
28	甲酸 formic Acid	CH ₂ O ₂	15.582	—	17.17	1.71	1.33	—
29	棕榈酸 palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	25.918	3.15	13.74	6.03	3.90	1.74
30	肉豆蔻油酸 myristoleic acid	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	30.928	11.53	24.42	15.19	7.49	4.85
31	肉豆蔻酸 myristic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	30.061	2.47	14.22	3.49	3.72	1.89
32	癸酸 decanoic acid	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	25.273	32.38	85.40	59.35	10.94	17.60
33	月桂酸 lauric acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	25.261	32.19	77.88	54.79	21.04	14.43
34	正己酸 1-hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	21.005	58.19	91.88	—	34.88	50.06
35	反式-2-己烯酸 trans-hex-2-enoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₂	22.311	—	3.34	—	—	—
36	辛酸 octanoic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	23.255	5.59	40.88	6.09	4.92	4.74
37	油酸 oleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	26.218	1.26	4.58	2.65	2.24	—
38	壬酸 nonanoic acid	C ₉ H ₁₈ O ₂	24.292	—	3.36	—	1.60	1.16
39	庚酸 n-heptanoic acid	C ₇ H ₁₄ O ₂	22.152	1.34	24.67	1.97	2.37	1.62
40	正戊酸 pentanoic acid	C ₅ H ₁₀ O ₂	19.761	3.28	7.28	0.36	—	—
41	苯甲酸 benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂	26.775	—	3.63	1.38	—	—
	醛类 aldehyde							
42	水杨醛 salicylaldehyde	C ₇ H ₆ O ₂	19.071	0.57	1.53	0.45	—	—
43	反式-2-己烯醛(2E)-hexenal	C ₆ H ₁₀ O	10.25	12.88	—	11.31	77.87	—
44	己醛 Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	7.351	6.72	51.70	4.34	13.65	47.98
45	(E,E)-2,4-壬二烯醛 (2E,4E)-2,4-nonadienal	C ₉ H ₁₄ O	19.359	—	1.70	—	—	—
46	异戊醛 Isovaleraldehyde	C ₅ H ₁₀ O	3.916	0.23	—	—	—	—
47	反-2-十一烯醛 trans-2-undecenal	C ₁₁ H ₂₀ O	19.968	0.38	3.44	0.47	0.36	0.22
48	3-己烯醛 3-hexenal	C ₆ H ₁₀ O	8.638	—	—	—	0.98	3.31
49	反式-2-癸烯醛(2E)-2-decenal	C ₁₀ H ₁₈ O	18.53	1.77	17.90	2.65	0.67	—
50	反,反-2,4-癸二烯醛 (2E,4E)-deca-2,4-dienal	C ₁₀ H ₁₆ O	20.13	—	—	—	0.82	—
51	2-辛烯醛 oct-2-enal	C ₈ H ₁₄ O	15.312	19.70	114.52	24.74	10.44	14.14
52	(Z)-6-壬烯醛 cis-6-nonen	C ₉ H ₁₆ O	17.051	1.66	5.97	0.99	1.59	1.84
53	(E)-2-庚烯醛 heptenal	C ₇ H ₁₂ O	13.1	12.89	30.73	15.14	10.24	12.99
54	壬醛 nonanal	C ₉ H ₁₈ O	14.411	1.58	12.68	2.04	2.16	2.01
55	正辛醛 octanal	C ₈ H ₁₆ O	12.034	2.72	23.14	1.98	—	1.53
56	十一醛 undecanal	C ₁₁ H ₂₂ O	18.049	0.09	—	—	0.12	—
57	癸醛 decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	16.33	0.90	2.91	1.22	2.47	1.51
58	庚醛 heptanal	C ₇ H ₁₄ O	9.668	2.27	9.69	2.03	—	—

不同处理对新疆灰枣采后贮藏品质及生理影响的研究

59	戊醛 valeraldehyde	C ₅ H ₁₀ O	5.041	—	11.48	2.18	3.91	8.28
60	苯甲醛 benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	16.887	35.88	239.26	64.47	5.56	8.18
61	(E,E)-2,4-庚二烯醛 (E,E)-2,4-Heptadienal	C ₇ H ₁₀ O	15.958	1.11	1.27	—	3.49	2.13
	醇类 alcohol							
62	辛醇 3-octanol	C ₈ H ₁₈ O	14.781	—	3.53	—	—	—
63	1-辛烯-3-醇 oct-1-en-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	15.765	3.08	70.77	—	—	—
64	苯甲醇 benzyl alcohol	C ₇ H ₈ O	21.512	—	6.70	—	0.36	—
65	右旋龙脑(-)-borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	19.423	—	—	1.73	1.26	—
	烃类 hydrocarbon							
66	邻二甲苯 o-xylene	C ₈ H ₁₀	8.4	0.93	—	0.22	1.07	—
67	甲苯 toluene	C ₇ H ₈	6.342	—	—	—	3.22	6.65
68	对二甲苯 p-xylene	C ₈ H ₁₀	8.401	0.84	—	—	—	—
69	乙苯 ether	C ₈ H ₁₀	8.241	0.87	—	0.25	—	—
70	三氯甲烷 trichloromethane	CHCl ₃	5.977	—	—	1.26	—	—
71	萘 naphthalene	C ₁₀ H ₈	19.846	0.45	—	0.35	—	—
72	(1S,8aR)-1-异丙基-4,7-二甲基 -1,2,3,5,6,8a-六氢萘(+)-delta-cadinene	C ₁₅ H ₂₄	20.068	0.43	—	—	0.35	1.83
	合计			454.97	1284.28	465.12	302.82	282.05
	合计占总峰面积百分数			98.30	98.10	96.60	90.27	96.43

2.2.2 不同品种新鲜红枣各类挥发性物质差异分析

不同品种新鲜红枣各类挥发性物质种类和含量比较见表 2-3、图 2-2，5 个新鲜红枣品种均由酯类、酮类、酸类、醛类和醇类、烃类组成，不同品种差异较大。市场常售的鲜食红枣品种挥发性物质并未比试验的鲜食灰枣丰富，可见鲜食灰枣风味独特，果香浓郁。除喀什冬枣烃类含量最高外，其余品种中酸类含量最高。其次为灰枣、哈密脆枣、骏枣、圆脆冬枣中的酯类或醛类。除哈密脆枣中酮类物质含量最低外，其余品种的醇类物质含量最低，差异不大，对红枣果实的香气成分贡献较小。组成不同品种红枣的挥发性物质种类主要为醛类、酯类、酸类，均在 9 种以上，其余化合物种类较少。

不同红枣中共检出醛类物质 20 种，是化合物中所含物质最丰富的种类。灰枣是所含醛类物质种类最多的品种。异戊醛(令人愉悦的果香、苹果香)为灰枣特有，十一醛(甜橙、玫瑰样花香)在灰枣和圆脆冬枣中存在。(E,E)-2,4-壬二烯醛(花果香、脂香)是哈密脆枣的特有醛类，(E,E)-2,4-庚二烯醛仅在骏枣中未检测出，除喀什冬枣外，其余品种均含有反式-2-癸烯醛(青草香、脂香)。甲醛和 2-辛烯醛在不同红枣中含量均为最多。

酯类物质在不同红枣品种中共检测到 19 种，灰枣中检测到 16 种酯类物质，数量最多，圆脆冬枣和喀什冬枣中最少，为 9 种。己酸甲酯、癸酸甲酯和月桂酸甲酯在 5 个品种的

酯类物质总含量中所占组分最多。醋酸甲酯(香甜风味)、丁酸甲酯(苹果香)、辛酸乙酯(水果香、菠萝、苹果风味和白兰地酒香味)和肉豆蔻稀酸乙酯(鸢尾香气并带有脂香)为灰枣特有酯类, 十一酸乙酯(椰香)仅在骏枣中检测出。

不同红枣中共含有 15 种酸类物质。哈密脆枣中包括所有检测的酸类物质, 总含量高于其他品种, 不同酸类物质也均比其他品种相同酸类物质含量高。反式-2-己烯酸(烟草香)为该品种特有, 但含量相对较低。苯甲酸仅在哈密脆枣和骏枣中存在。醋酸、癸酸、月桂酸在 5 个品种中含量均较高, 正己酸(椰奶香)除骏枣中未检测到外, 在其余品种中含量也较多。其中, 灰枣、哈密脆枣和骏枣中醋酸含量最高, 圆脆冬枣、喀什冬枣中正己酸含量最多。

其余化合物也对红枣的挥发性物质有所贡献。酮类和烃类物质各 7 种, 其中 3-辛酮(水果香、清香)为哈密脆枣特有, 含量较高。3-羟基-2-丁酮(令人愉悦的奶油香)只在灰枣、哈密脆枣和骏枣中存在, 且含量最多, 圆脆冬枣和喀什冬枣中 1-戊烯-3-酮含量最多。烃类物质中含有 4 种苯环, 哈密脆枣中不含烃类物质, 对二甲苯(特殊芳香)、三氯甲烷(特殊气味、味甜)分别是灰枣、骏枣的特有烃类, 不同红枣的烃类物质含量都较低。醇类物质共检出 4 种, 只有哈密脆枣含有辛醇(花香、果香)。

表 2-3 不同品种新鲜红枣各类挥发性物质种类和含量比较

Table2-3 Comparison of the kinds and contents of volatile compounds in fresh jujube

化合物 Compounds	含量及种类 content($\mu\text{g}/1000\text{g}$) and variety				
	灰枣	哈密脆枣	骏枣	圆脆冬枣	喀什冬枣
酯类 ester	120.95(16)	86.61(10)	64.10(14)	51.92(9)	47.11(9)
酮类 ketone	15.17(4)	38.26(5)	12.04(4)	12.31(4)	18.15(3)
酸类 acids	206.91(11)	550.52(15)	251.15(12)	97.99(12)	104.19(10)
醛类 aldehyde	101.34(16)	527.91(15)	134.01(14)	134.34(15)	104.13(12)
醇类 alcohol	3.08(1)	80.99(3)	1.73(1)	1.62(2)	0(0)
烃类 hydrocarbon	3.51(5)	0(0)	2.07(4)	4.64(3)	8.48(2)
合计	454.97(53)	1284.28(48)	465.12(49)	302.82(45)	282.05(36)

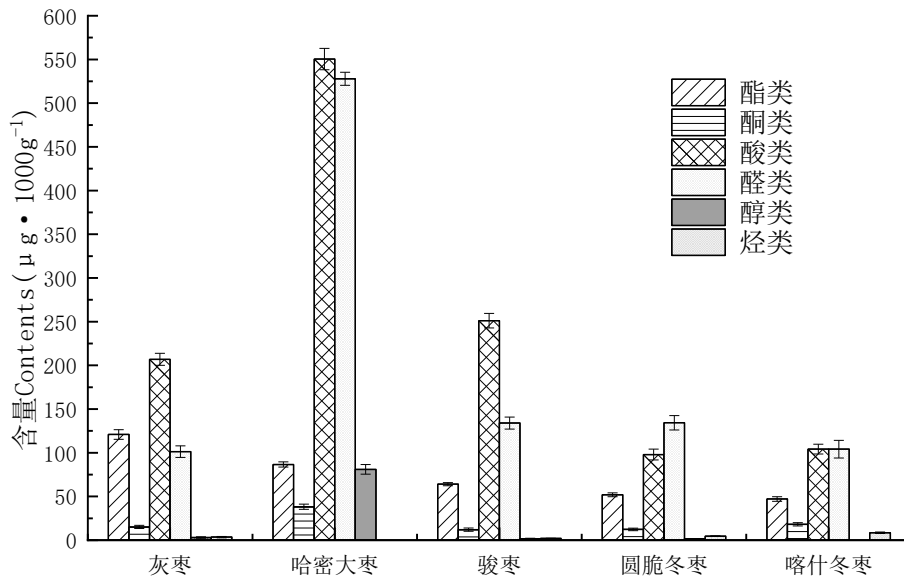


图 2-2 不同品种新鲜红枣各类挥发性物质种类含量

Fig.2-2 Contents of volatile compounds in different varieties of fresh jujube

2.2.3 不同品种新鲜红枣共有挥发性物质及其含量分析

不同品种新鲜红枣中有 22 种共有化合物(表 2-4)，共同构成鲜食红枣的主体挥发性物质。8 种酸类赋予果实酸甜、浓郁的果香，对果实风味的影响从种类和含量上都占据主体地位，试验中所检测到的酸类碳数均小于 18，大都具有酸香。醋酸虽然含量较高，但其香气阈值较大，对果实风味贡献较小，因此含量较高的癸酸(花香)、月桂酸(花香、月桂油香)构成了红枣酸类的主体风味。癸酸和月桂酸在哈密脆枣中含量最多，分别为 85.40 μg/1000g、77.88 μg/1000g。

8 种醛类使果实具有令人愉悦的清新、新鲜特质，灰枣、哈密脆枣和骏枣中苯甲醛(甜香、花香)含量最多，占各自醛类总量的 45.01%、51.88%、56.85%，其次为 2-辛烯醛(黄瓜味、青草香)。而圆脆冬枣和喀什冬枣中共有醛类以己醛(青草味)和 2-辛烯醛(黄瓜味、青草香)为主，风味比其他品种更清香，其他品种更多表现了花果甜香。不同红枣的醛类物质总含量较高，且醛类物质的香气活性值较大，对红枣果实的风味形成有重要影响。

5 种酯类和 1 种酮类提供了蜜香和酒香，使红枣果实的香气更加甜香、层次鲜明丰富。除骏枣的癸酸甲酯(青草香)是含量最丰富的酯类外，己酸甲酯在其余红枣中含量最多，均占据各自酯类组分的一半以上，赋予了果实一定的菠萝甜香和水果清香，不同程度的柔和了果实的酸香，使风味更中和平衡。少量的肉豆蔻脑酸甲酯(蜂蜜、鸢尾样香)、棕榈油酸甲酯(淡香)、月桂酸甲酯(脂肪、葡萄酒样香)除了使果实的花香、果香更浓郁外，还赋予了不同红枣特征香气，协调了整体香气成分。酮类物质含量较少，1-辛烯-3-酮(奶油香)在哈密脆枣中含量最多，对果实风味起到修饰作用。

表 2-4 不同品种新鲜红枣共含有挥发性物质及其含量

Table 2-4 Volatile compounds and their contents in different varieties of fresh jujube

序号	挥发性物质成分 Compounds	含量/($\mu\text{g}/1000\text{g}$)					香气特征 Aroma Character
		灰枣	哈密脆枣	骏枣	圆脆冬枣	喀什冬枣	
7	肉豆蔻脑酸甲酯	5.94	3.45	6.47	5.21	2.97	蜂蜜、鸢尾样香
11	棕榈油酸甲酯	3.81	1.78	4.14	6.14	1.99	果香、花香、淡香
12	月桂酸甲酯	10.66	6.08	12.54	6.91	4.02	脂肪、花香、葡萄酒样香
14	癸酸甲酯	10.22	7.61	14.92	3.86	4.50	草香
16	己酸甲酯	73.59	46.38	7.97	23.74	31.31	菠萝香气、果香
21	1-辛烯-3-酮	3.46	5.63	3.84	0.80	1.39	强烈持久的奶油香
27	醋酸	55.53	138.04	98.14	3.58	6.08	酸味
29	棕榈酸	3.15	13.74	6.03	3.90	1.74	微酸香、油脂香
30	肉豆蔻油酸	11.53	24.42	15.19	7.49	4.85	
31	肉豆蔻酸	2.47	14.22	3.49	3.72	1.89	乳香、椰香
32	癸酸	32.38	85.40	59.35	10.94	17.60	果香
33	月桂酸	32.19	77.88	54.79	21.04	14.43	月桂油香、花香
36	辛酸	5.59	40.88	6.09	4.92	4.74	奶酪、奶油香
39	庚酸	1.34	24.67	1.97	2.37	1.62	葡萄花酸、菠萝蜜香、果香
44	己醛	6.72	51.70	4.34	13.65	47.98	青草味
47	反-2-十一烯醛	0.38	3.44	0.47	0.36	0.22	蜡香、柑橘香、青香
51	2-辛烯醛	19.70	114.52	24.74	10.44	14.14	黄瓜味、青草香
52	(Z)-6-壬烯醛	1.66	5.97	0.99	1.59	1.84	青香、瓜香、木香和鸢尾香
53	(E)-2-庚烯醛	12.89	30.73	15.14	10.24	12.99	脂芳香
54	壬醛	1.58	12.68	2.04	2.16	2.01	青味
57	癸醛	0.90	2.91	1.22	2.47	1.51	柑橘皮气味、橙花香
60	苯甲醛	35.88	239.26	64.47	5.56	8.18	甜香、花香

2.3 讨论

随着果实的生长、成熟与贮藏,果实风味物质在氨基酸、脂肪酸、异戊二烯类生物合成途径的相互作用下不断变化形成。氨基酸可在转氨酶、丙酮酸脱氢酶作用下生成包括酸类、酯类、醇醛类在内的芳香族化合物,脂肪酸被 LOX 逐步氧化转变为醇类和醛类,进而形成酯类^[90]。

5 个不同品种的新鲜红枣共含有挥发性物质 72 种,共有组分 22 种。灰枣的挥发性物质成分为 53 种,是五种鲜枣中挥发性物质成分最多的品种。酸类和醛类是不同品种

中最主要的共有挥发性化合物。研究指出, 酸类物质是干枣挥发性化学物质中最主要的组分^[91], 而醛类物质的香气特征阈值较低, 即使是低含量的醛类也对果实风味形成有重要影响^[92]。

癸酸、月桂酸、苯甲醛、2-辛烯醛、己醛是不同品种果实共有的主要挥发性物质, 但含量存在较大差异。丁胜华^[93]、Hema^[17]指出不同枣品种的主要成分是己酸、癸酸、己醛、(E)-2-己烯醛和苯甲醛, Galindo^[94]也表明己醛、苯甲醛是红枣果实的主要芳香物质。苯甲醛通过与其他化合物相互作用降低果实醛类的阈值, 从而对重组物的整体香气做出了重要贡献^[95]。Chen^[96]同样用 HS-SPME/GC-MS 技术定性分析发现 10 个鲜枣品种共鉴定出 51 种香气成分, 醇类、酸类、醛类和酯类是不同品种红枣的主要香气成分, 10 种鲜枣均含有己酸、辛酸和癸酸, 本研究结果与此类似。Wang^[97]则发现 15 种酸枣中只含有 33 种挥发性化合物, 但本试验与此研究的所含组分种类相同。此外, 研究也指出(e)-2-己醛、正癸酸是鲜枣果实的主要挥发性物质。酯类物质由脂肪酸氧化生成, 和醛类共同修饰不同品种果实风味, 试验中检出癸酸甲酯、己酸甲酯是酯类主要化合物, 在不同果实中含量较低, 对酸类和醛类物质赋予果实较强的花果香和酸香起到柔和的协调作用。酸类、醛类、酯类和酮类物质相互作用, 共同协调, 构成了红枣果实相似的主体风味物质, 不同品种共有物质含量差异和特有物质赋予其独特的香气特征。醋酸甲酯、丁酸甲酯、辛酸乙酯和肉豆蔻稀酸乙酯为灰枣特有酯类, 异戊醛为灰枣特有脂类, 赋予了果实独特的果香风味。

2.4 本章小结

本章采用 HS-SPME 提取 5 种成熟鲜枣果实(灰枣、哈密脆枣、骏枣、圆脆冬枣和喀什冬枣)中挥发性成分, 利用 GC-MS 技术分离鉴定, 探讨了共有挥发性物质和不同品种果实的特有成分。结果表明, 不同新鲜红枣果实中共检出 72 种挥发性物质, 分为 20 种醛类(101.34~527.91 $\mu\text{g}/1000\text{g}$)、19 种酯类(47.11~120.95 $\mu\text{g}/1000\text{g}$)、15 种酸类(97.99~550.52 $\mu\text{g}/1000\text{g}$)、7 种酮类(12.04~38.26 $\mu\text{g}/1000\text{g}$)、7 种烃类(0~8.48 $\mu\text{g}/1000\text{g}$)及 4 种醇类(0~80.99 $\mu\text{g}/1000\text{g}$)。挥发性物质种类因果实品种不同差异明显, 共有组分 22 种, 其中, 癸酸、月桂酸、苯甲醛、2-辛烯醛、己醛是不同品种果实共有的主要挥发性物质。

第三章 不同处理对灰枣理化性质的影响研究

灰枣是新疆地区优势枣品种之一，具有优良的鲜食兼干制特性。灰枣果品品相好、糖分高、口感佳，具有丰富的食药营养价值。但灰枣产业发展过程中存在贮藏保鲜技术落后、上市集中、销售价格低廉等问题，商业价值无法达到最大化。因此，研究新鲜灰枣采后保鲜技术和贮藏品质变化对鲜食枣品种多样化产品上市，扩大鲜食灰枣在红枣市场的占有率具有现实意义。

区域性鲜枣贮藏过程中品质下降已成为制约新疆特色林果产业发展的瓶颈问题，国内外虽然对 COS、1-MCP 在果蔬保鲜领域的研究较多，但纸片型 1-MCP 结合 COS 的复合保鲜剂在新疆林果保鲜贮藏方面少有报道。此外，研究表明 1-MCP 和 COS 均在不同品种的红枣果实中有所应用，但使用时应充分考虑果实品种、处理浓度等因素对贮藏保鲜效果的影响，从而获得最佳处理条件。

本章以新疆喀什麦盖提地区采集的灰枣为原料，研究不同处理对灰枣品质和生理生化指标变化的影响，探讨 COS、1-MCP 及复合处理对新鲜灰枣品质贮藏的优越性。

3.1 材料与方法

3.1.1 试验材料与设计

新鲜灰枣果实 2019 年 8 月 20 日采收于新疆喀什地区的麦盖提县果园，挑选大致八、九成熟，大小均一，无病害和机械伤的果实为原料。果实采后散去田间热，置于泡沫周转箱内，立即运回石河子大学食品学院果蔬贮藏保鲜中心，在 4℃ 的冷库低温条件下敞口预冷 24 h 后，贮藏备用。

PVC 微孔保鲜袋(厚度 0.03 mmPE) 济南果品研究院；纸片型 1-MCP(AnsiP-S,安喜布) 台湾利统有限公司；食品级 COS(平均分子量 1200、DD>95%) 江苏雨桐生物技术有限公司；所用试剂均为分析纯。

仪器设备及生产厂家见表 3-1。

表 3-1 实验设备及生产厂家

Table3-1 Experimental equipment and manufacturer

序号	仪器名称	厂家名称
1	XB320 电子天平	瑞士普利赛斯国际贸易有限公司
2	TP-114 精密电子天平	美国赛多利斯丹佛公司
3	GY-4 数显果实硬度计	浙江乐清市艾德堡仪器有限公司
4	PAL-1 迷你数显折射仪	广州市爱宕科学仪器有限公司
5	UB-7 精密 pH 酸度计	美国赛多利斯丹佛公司
6	GC-2014 气相色谱仪	岛津中国有限公司
7	FS-3080A 果蔬呼吸测定仪	石家庄泛胜科技有限公司

3.1.2 样本预实验

使用 0.50 $\mu\text{L/L}$ 、1.00 $\mu\text{L/L}$ 、1.50 $\mu\text{L/L}$ 、2.00 $\mu\text{L/L}$ 4 种不同浓度的纸片型 1-MCP 处理灰枣果实，确定纸片型 1-MCP 的最佳处理浓度为 1.50 $\mu\text{L/L}$ ；经 1.50 $\mu\text{L/L}$ 纸片型 1-MCP 熏蒸后的果实，再使用 0.50%、1.00%、1.50%、2.00% 4 不同浓度的 COS 溶液充分浸泡。后于 (0 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 条件下，贮藏 30 d 后，进行基础理化指标检测，发现最佳处理浓度为 1% COS 时，贮藏效果最佳。

因此，本试验选用 CK、1.50 $\mu\text{L/L}$ 1-MCP、1% COS、1.50 $\mu\text{L/L}$ 1-MCP+1% COS 复合处理贮藏灰枣果实。

3.1.3 样本处理

将灰枣果实浸泡在 1% 的次氯酸钠溶液中 3 min，进行表面杀菌处理，再用蒸馏水冲洗后平铺晾干。随机平分为 4 组：

(1)1-MCP 处理：果实置于体积 5 L 的塑料箱中，根据所需剂量将纸片型 1-MCP 裁剪成相应面积，使浓度保持在 1.50 $\mu\text{L/L}$ ，经少量蒸馏水喷布湿润后，迅速将纸片放入塑料箱中，在 (20 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 下密闭熏蒸 8 h；

(2) COS 处理：配制浓度 1% 的醋酸溶液，将 COS 粉末溶入溶液，充分搅拌溶解，配制成 1% 的 COS-醋酸溶液，果实充分浸泡 2 min，取出晾干；

(3)1-MCP+COS 处理：经(2) 纸片型 1-MCP 处理后的果实，浸入(3) COS 膜液 2 min，取出果实晾干；

(4)CK(对照)处理：不作任何处理；

经上述处理后，在衬有 PVC 袋的塑料箱中放置果实，扎严袋口，贮藏于 90% RH、 (0 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 的冷库。每 10 d 取样一次测定各指标，所有试验均重复 3 次。

3.1.4 试验方法

3.1.4.1 果实腐烂率的测定

选取果实 100 枚进行定期观察。果实软化霉变、菌斑流水均计算为腐烂果实。按照公式计算：

$$\text{果实腐烂率 (\%)} = \frac{\text{果实腐烂个数}}{\text{果实总个数}} \times 100\%$$

3.1.4.2 果实失重率的测定

采用称重法，随机挑选果实 1000g 贮藏，将腐烂果实去除后，定期称重，按照公式计算：

$$\text{果实失重率 (\%)} = \frac{\text{贮前质量} - \text{贮后质量}}{\text{贮前质量}} \times 100\%$$

3.1.4.3 果实硬度的测定

采用硬度计法，在 10 枚果实的相同部位选 3 点，削除表面约 0.05 mm 枣皮，使用

GY-4 数显果实硬度计($d=7.9$ mm), 压入果肉深度 10 mm 测定, 单位以 kg/cm^2 计。

3.1.4.4 果实可溶性固形物(The soluble solid,TSS)的测定

随机选取 10 枚果实, 每枚果实削皮后, 均取 5.0 g 果肉研磨匀浆, 用纱布过滤, 吸取 0.5 mL 澄清汁液, 采用 PAL-1 迷你数显折射仪进行读数。

3.1.4.5 果实呼吸强度的测定

采用 FS-3080A 果蔬呼吸测定仪测定, 选取 250 g 果实在 25 °C 室温下, 置于尺寸 2 L 的呼吸室, 密闭后打开气泵进行气体循环, 预热后进行数据记录, 重复三次。呼吸强度使用 CO_2 生成量表示, 单位为 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

3.1.4.6 果实乙烯释放速率的测定

参照 Zhang^[98]的方法, 采用气相色谱法。选取新鲜饱满果实 1000 g, 于室温条件下密封在 5 L 气密罐中 2 h, 待罐内气体平衡后从罐口处抽取 1.0 mL 气体, 用于气相色谱定量测定, 乙烯释放速率单位用 $\mu\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 表示。

气谱条件: GC-2014 气相色谱仪(岛津中国有限公司), 配有光离子化气体检测器(PID), 柱温 80 °C, 进样温度 150 °C; N_2 为载气、气压 0.06 MPa、载气流量 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 空气为助燃气、气压 0.05 MPa, H_2 气压 0.04 MPa。

按照公式计算:

$$\text{乙烯释放速率}(\mu\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}) = \frac{\text{乙烯释放量} \times (\text{密封罐体积} - \text{果实体积})}{\text{果实质量} \times \text{密闭时间}}$$

3.1.4.7 果实可滴定酸(titratable acid,TA)的测定

采用酸碱滴定法^[99]。取处理后的样品 10.0 g 研磨匀浆, 在容量瓶定容。30 min 后提取过滤。三角瓶加入滤液 20.0 mL, 滴入酚酞。用 NaOH 溶液滴定, 当出现淡粉色并 30 s 内不褪色即为滴定终点, 记录 NaOH 所用体积, 以蒸馏水为对照。

3.1.5 数据统计与分析

所有试验均重复三次, 数据表示为平均值 \pm SE。Origin 2018 整理数据制图, 利用 SPSS 18.0 方差分析, 邓肯氏多重检验进行显著性分析($P<0.05$)。

3.2 结果与分析

3.2.1 不同处理对灰枣果实腐烂率的影响

腐烂率能直接反映果实保鲜效果和贮藏品质。贮藏期间, 灰枣果实腐烂率不断上升(图 3-1)。贮藏 20 d 时, 处理组均未有果实腐烂, 此时 CK 的腐烂率为 1.5%。贮藏 20 d 后, 1-MCP 与 COS 果实出现腐烂, 腐烂率在 30 d 时分别为 2.6%、1.9%。1-MCP+COS 的果实在 30 d 后发生腐烂, 40 d 的腐烂率仅为 CK 的 26.6%。贮藏 70 d 时, 1-MCP、COS、1-MCP+COS 的腐烂率分别为 21.5%、15.4%和 13.3%, 比 CK 分别低 9.6%、15.7%、17.8%。处理组均可不同程度地抑制果实腐烂, 1-MCP+COS 的果实腐烂程度远低于 CK,

COS 的果实腐烂率略高于 1-MCP+COS，但二者差异不显著($P>0.05$)。COS 与 1-MCP 相比对抑制灰枣果实腐烂作用效果更好，可能是因为 COS 在抗菌抑病方面优于 1-MCP。

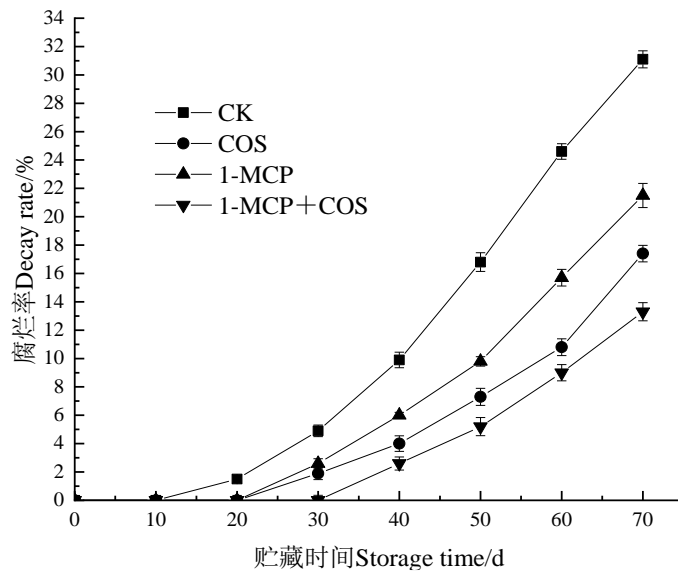


图 3-1 不同处理对灰枣果实贮藏期间腐烂率的影响

Fig.3-1 Effect of different treatments on decay rate of gray jujube during storage

3.2.2 不同处理对灰枣果实失重率的影响

新鲜果实含水率高，组织坚挺脆嫩。随着贮藏期延长，水分不断蒸散，果实失重失鲜，造成果实外观鲜度下降，贮藏品质降低。由图 2-2 可知，贮藏期间 CK 的失重率迅速增大，贮藏 70 d 时达到了 22.4%。处理组均可不同程度地减缓果实水分蒸腾，0~30 d 时，处理组抑制果实失重作用不明显；30 d 后，果实呼吸强度加剧，CK 因未作任何处理，营养成分大量消耗，失重率快速上升，此时处理组的失重率仍呈缓慢上升趋势，各处理明显抑制灰枣果实失重率的上升，贮藏结束时，CK 的失重率明显高于处理组($P<0.05$)，1-MCP、COS、1-MCP+COS 的失重率相比 CK 分别降低了 5.5%、9.9%、12.2%。且各处理间差异显著，其中 1-MCP+COS 效果最佳，COS 次之，可能与 COS 在果实表面形成了一层均一的高分子薄膜对果皮良好的保水性有关。

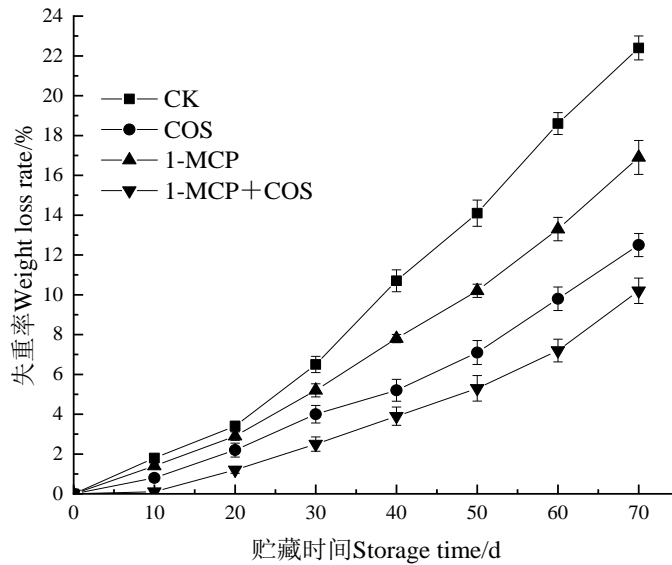


图 3-2 不同处理对灰枣果实贮藏期间失重率的影响

Fig.3-2 Effect of different treatments on weight loss rate of gray jujube during storage

3.2.3 不同处理对灰枣果实硬度的影响

硬度是衡量果实软化程度和衰老进程的重要指标。贮藏期间，灰枣果实硬度不断下降(图 3-3)。贮藏 0~20 d 时，处理组果实硬度略大于 CK，差异不大($P>0.05$)，30 d 时 CK 果实硬度大幅下降，至 70 d 时到达最低值 7.19 kg/cm^2 。处理组保持了较高的果实硬度，其中 1-MCP+COS 硬度下降最为缓慢，且显著优于单一处理($P<0.05$)，单一处理的硬度也与 CK 差异显著。1-MCP 在贮藏末期效果比 COS 更稳定且持续性好，但贮藏前期二者差异不大。贮藏 70 d 时，1-MCP+COS 处理的果实硬度能维持在 9.34 kg/cm^2 ，比 CK 的硬度提高了 29.9%，且仍优于 CK 果实 40 d 的硬度。结果表明，1-MCP+COS 能更有效延缓果实软化，提升灰枣果实品质。

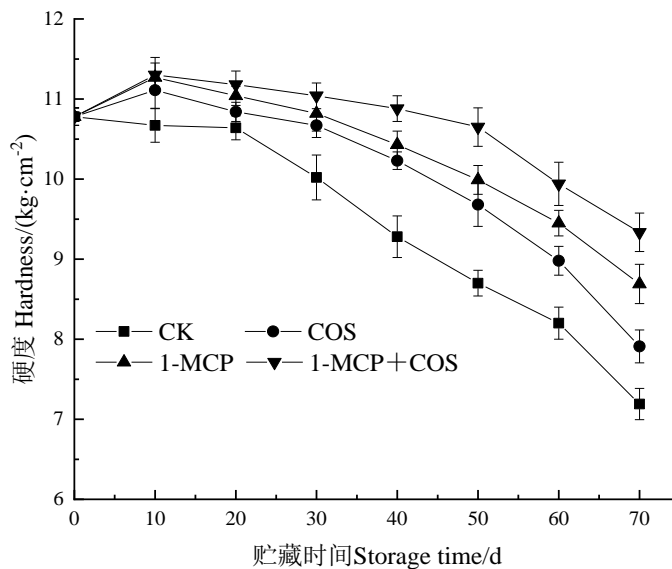


图 3-3 不同处理对灰枣果实贮藏期间硬度的影响

Fig.3-3 Effect of different treatments on hardness of gray jujube during storage

3.2.4 不同处理对灰枣果实可溶性固形物的影响

贮藏过程中灰枣果实中的 TSS 含量先上升后平缓下降(图 3-4)。可能是由于果实在后熟过程中淀粉等大分子贮藏性物质水解转化为可溶性糖,使 TSS 含量短暂上升,果实风味更加香甜^[100]。而后有机酸、可溶性糖等不断消耗为果实代谢提供能量,导致 TSS 又呈下降趋势,果实风味变淡,甜味逐渐消失。

CK 果实在贮藏期间 TSS 含量快速上升,至 20 d 时达到峰值,为 32.1%,比贮藏开始时提升了 1.11 倍。而处理组的 TSS 含量则缓慢上升,单一处理和复合处理分别在 40 d、50 d 达到 TSS 高峰,处理组均推迟了 TSS 高峰出现时间,但其峰值水平差别不大。结果表明,1-MCP+COS 与 1-MCP 对果实 TSS 含量的下降抑制作用最明显,1-MCP+COS 不仅有效推迟了 TSS 含量峰值出现,在贮藏末期还维持了高含量的 TSS,能使果实风味更为浓甜,与 CK 处理差异显著($P < 0.05$)。与 COS 相比,1-MCP 在贮藏后期对高水平 TSS 含量的维持作用明显,可能与 1-MCP 和乙烯受体竞争性结合,使果实呼吸代谢降低,延缓营养物质分解有关^[101]。

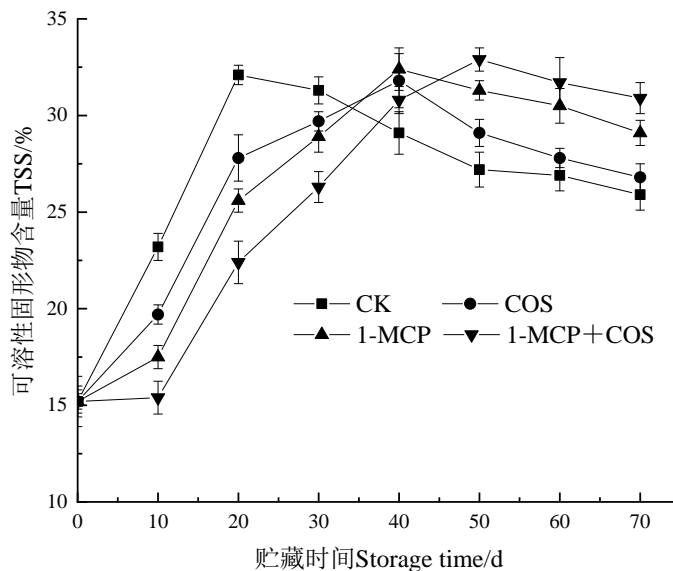


图 3-4 不同处理对灰枣果实贮藏期间可溶性固形物的影响

Fig.3-4 Effect of different treatments on total soluble solid(TSS) of gray jujube during storage

3.2.5 不同处理对灰枣果实可滴定酸的影响

枣果实中有机酸含量丰富,其中草酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸等含量较高^[96]。有机酸是果实风味形成的关键物质。贮藏期间,灰枣果实的 TA 含量呈略上升后不断下降的趋势(图 3-5)。贮藏 0~10 d 时,果实 TA 含量略有上升,可能是果实在后熟过程中细胞组织仍在进行营养物质的积累,贮藏 10 d 时,不同处理的果实 TA 含量均达到最大值,但大小差异不明显($P > 0.05$)。在随后的贮藏阶段,有机酸消耗,致使果实 TA 含量下降,随后果实含酸量降低,果实糖酸比提高,果实风味变得浓甜、酸味变淡^[102]。至贮藏结束时,CK 果实的 TA 含量由峰值 0.73% 下降至 0.31%,处理组均有效延缓了 TA 的分解消耗,COS、1-MCP、1-MCP+COS 的 TA 含量分别为 0.39%、0.45%、0.48%,与 CK

相比提高了 25.8%、45.1%、54.8%，差异显著($P < 0.05$)。结果表明，各处理均减缓了灰枣果实有机酸分解，以复合处理效果最佳，1-MCP 次之，但不同处理并未明显提升 TA 峰值含量。

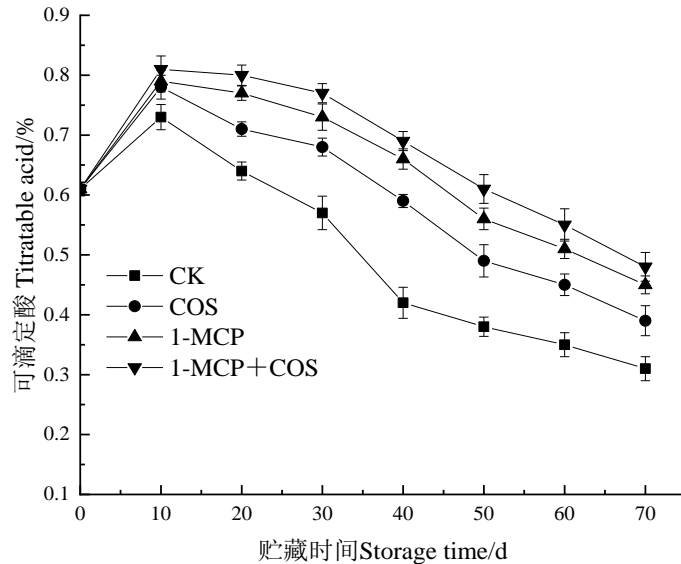


图 3-5 不同处理对灰枣果实贮藏期间可滴定酸的影响

Fig.3-5 Effect of different treatments on titratable acid(TA) of gray jujube during storage

3.2.6 不同处理对灰枣果实呼吸强度的影响

果实采后仍是具有生命活动的有机体，呼吸作用是果实采后最重要的生理活动之一，果实通过呼吸作用不断消耗糖、有机酸等物质为自身代谢提供养分，呼吸强度是影响果实品质和贮藏期的重要指标。灰枣果实呼吸强度在贮藏期呈先上升后下降趋势(图 3-6)。

CK 果实在 20 d 时达到呼吸高峰，为 $33.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，处理组在 30 d 达到峰值，其峰值水平低于 CK。此时，COS、1-MCP、1-MCP+COS 的呼吸强度为 $32.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $30.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $28.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，分别比 CK 峰值降低了 4.1%、9.8%、15.5%。至贮藏结束时，CK 的呼吸强度为 $20.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，COS、1-MCP、1-MCP+COS 分别比 CK 降低了 12.9%、16.4%、23.8%。结果表明，处理组与 CK 相比均能将果实呼吸强度维持在较低水平，1-MCP+COS 最佳，1-MCP 次之，但 COS 和 1-MCP 处理差异不显著($P > 0.05$)。各处理还延缓了呼吸峰值的到来，其中 1-MCP、1-MCP+COS 对呼吸峰值的抑制达到显著水平($P < 0.05$)。

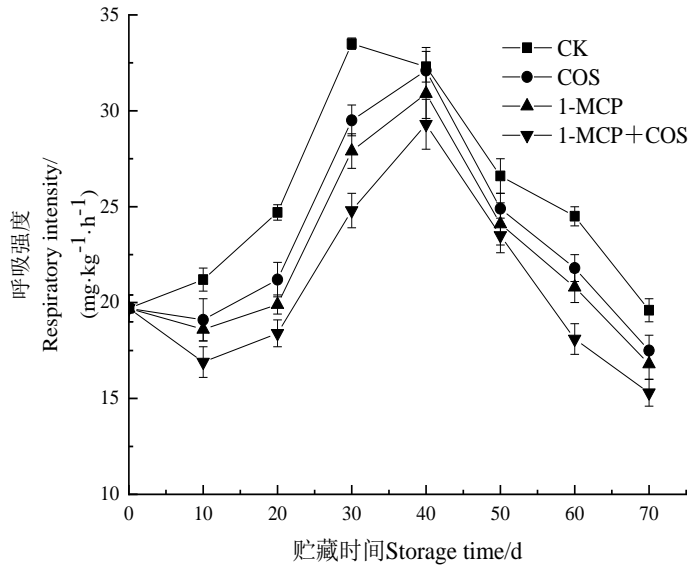


图 3-6 不同处理对灰枣果实贮藏期间呼吸强度的影响

Fig.3-6 Effect of different treatments on respiratory intensity of gray jujube during storage

3.2.7 不同处理对灰枣果实乙烯释放速率的影响

伴随着果实呼吸作用的影响，乙烯也是果实成熟和衰老的关键调控因子。贮藏过程中，果实乙烯释放速率呈先上升后下降的趋势(图 3-6)，有乙烯释放速率高峰出现，与果实呼吸强度变化趋近同步。

CK 的乙烯释放速率峰值在 20 d 时与呼吸强度高峰同步出现，为 $5.77 \mu\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。COS、1-MCP、1-MCP+COS 的乙烯释放峰值在 30 d 出现，比 CK 的峰值分别降低了 23.4%、32.6%、43.3%。高峰过后各处理的乙烯释放速率又出现了大幅回落，70 d 时乙烯释放速率分别为 $1.98 \mu\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $1.52 \mu\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $1.05 \mu\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，与 CK 相比下降了 22.9%、40.8%、59.1%。处理组有效抑制了果实乙烯生成，延缓高峰出现还明显降低了峰值水平($P < 0.05$)。1-MCP+COS 效果优于单一处理，1-MCP 对果实乙烯生物生成的抑制高于 COS。

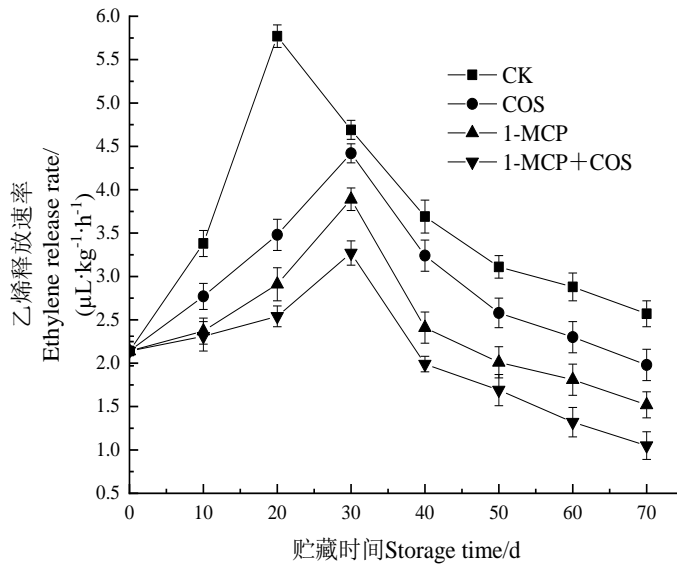


图 3-7 不同处理对灰枣果实贮藏期间乙烯释放速率的影响

Fig.3-7 Effect of different treatments on ethylene release rate of gray jujube during storage

3.3 讨论

采后新鲜灰枣糖分高,呼吸旺盛,导致鲜果品质难以维持;果实清脆多汁,易受机械伤和微生物侵染,导致果肉软化后迅速腐坏,是影响灰枣果实贮藏保鲜的两大主要因素^[49]。试验得出,1% COS、1.5 μL/L 1-MCP、1.5 μL/L 1-MCP+1% COS 处理的灰枣果实在贮藏 70 d 时均具有良好的食用价值和贮藏品质。

1-MCP 在延缓果实软化,保持较高的灰枣果实硬度,减缓呼吸代谢,降低内源乙烯含量方面效果明显,是因为 1-MCP 干扰了乙烯与 ACC 合成酶、ACC 氧化酶的正常结合,抑制了果实在跃变阶段时乙烯的自我催化和大量合成,从而延迟果实的后熟和衰老。随后,果实中的果胶酯酶(PE)等细胞壁降解酶活性受到抑制,减少了果实中果胶多聚物和细胞壁的骨架物质纤维素降解,从而保持了果实良好的超微结构和组织质地^[103]。这与 Zhao^[104]发现纸片型 1-MCP 可有效保持番木瓜果实硬度、延缓细胞膜透性增加的结果类似,Le Nguyen^[105]也发现经 1-MCP 微泡处理后的甜瓜,乙烯含量和果实 CO₂ 释放量降低,果实软化速率减慢,陈欧^[106]发现 1-MCP 处理延缓了李果实硬度、TSS 含量的上升,降低了与果实软化相关的 PE、PG 活力。

COS 则在降低灰枣果实腐烂率、失重率方面效果突出,是因为 COS 形成的半透膜阻断了果实表皮的水分向环境中蒸散,减缓了组织水解酶活性的增加,降低果实组织水解速率。降低组织水解一方面使果实呼吸基质减少,抑制了呼吸作用,减轻营养物质的消耗,保持果实原生质胶体结构,从而降低果实失重率,保证了果实饱满鲜脆的质地^[101];另一方面营养物质的减少抑制了微生物和病原菌的生长,延缓了果实萎蔫,减轻了腐烂程度,保证果实正常代谢,提升果实抗病性。此外, COS 在酸性环境中大量的阳离子赋予了其良好的抑菌抗病性质,一是, COS 分子的阳离子与病原菌细胞膜的阴离子相互

结合,使细菌表面的膜透性增加,细菌体内的组织蛋白和有机成分流出,菌体细胞膜破裂死亡;二是,COS的正电荷还可吸附菌体中细胞质所带的负电荷,使菌体DNA的合成和转录翻译受阻,以此起到保护灰枣果实起到抑菌作用^[107]。本研究发现,COS的灰枣果实腐烂率明显低于CK,这与曹雪慧^[108]发现COS减轻了桃果实的细菌侵染,有效防止果实组织和细胞功能被破坏的研究结果类似,梁国斌^[109]也发现了COS可有效降低台湾青枣的果皮水分渗透率,减少了果实腐烂率,保持了果实细胞的完整性。

1-MCP和COS单一处理均提高了灰枣果实的耐贮性,提升了果实的贮藏品质,二者复合使用贮藏效果更佳,说明1-MCP与COS联合使用对灰枣果实的贮藏效果有协同增效作用。陈山乔^[110]也发现LAE与1-MCP有不同的保鲜机制,二者联合处理弥补了单一处理的不足,大幅提升了常温下蟠桃的品质和贮藏期,曾丽萍^[111]发现相比单一处理,外源NO联合COS更为有效的减少了枇杷果实的菌落总数,延缓了水分蒸发,复合处理对枇杷的保鲜更好,本研究结果与此一致。

3.4 本章小结

本章以新疆灰枣为试材,采用1-MCP和COS处理,确定最佳处理浓度(1.50 $\mu\text{L/L}$ 1-MCP、1% COS)及二者复合处理对鲜果贮藏品质的影响。结果表明:在(0 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$,90% RH条件下贮藏70 d后,1.50 $\mu\text{L/L}$ 1-MCP抑制呼吸强度、乙烯释放速率、保持贮藏后期的高TSS作用突出,1% COS抑制果实腐烂率、失重率效果良好,其中1.50 $\mu\text{L/L}$ 1-MCP与1% COS复合处理对保持果实贮藏品质、延缓果实衰老、延长货架期最有利。至贮藏结束时,与CK相比,1-MCP+COS的腐烂率、失重率分别降低了57.2%、54.5%,TSS含量、TA含量高出19.3%、54.8%,差异显著($P<0.05$),硬度仍高于40 d的CK,推迟呼吸高峰和乙烯速率高峰10 d,分别降低峰值15.5%、43.3%。因此,1-MCP+COS是提升灰枣果实贮藏品质和延长贮藏期的有效保鲜手段。

第四章 不同处理对灰枣酚类物质和抗氧化活性变化的研究

非酶促防御系统中包括酚类物质、抗坏血酸等植物次生代谢产物，是灰枣果实中重要的抗氧化剂，与果实品质密切相关。果实受到逆境胁迫时会激发组织的抗氧化活性，抗氧化能力可用自由基清除能力衡量。

本章在进行不同处理对灰枣品质变化规律研究的基础上，着重研究灰枣果实采后贮藏过程中非酶促物质抗氧化活性变化规律，对低温贮藏下不同处理枣果实的总酚、类黄酮、花青素、ASA、DPPH 清除能力、ABTS 清除能力和 FRAP 含量进行测定，旨在探明 1-MCP 和 COS 处理对枣果实抗氧化活性的影响机制。

4.1 材料与方法

4.1.1 试验材料与设计

灰枣原料采自喀什地区麦盖提果园，2019 年 8 月中下旬采收。将运回保鲜实验中心的果实置于普通冷库中敞口预冷 24 h，在 NaClO 中浸泡后用蒸馏水充分冲洗，自然风干后放入聚乙烯薄膜保鲜袋，再置入泡沫箱。

分别使用不同浓度纸片型 1-MCP (0.50、1.00、1.50、2.00 $\mu\text{L/L}$)、COS (0.50、1.00、1.50、2.00 $\mu\text{L/L}$)处理果实，贮藏 30 d 进行预实验果实品质评估。当保鲜剂浓度为 1.50 $\mu\text{L/L}$ 1-MCP、1.00 $\mu\text{L/L}$ COS 时，果实品质最佳，因此后期选择该浓度及二者复合处理果实。

处理后的灰枣果实随机分为 4 组，每组设 3 个重复，1 组为 1-MCP 贮藏，根据处理剂量裁剪 1-MCP 纸片，使浓度维持在 1.5 $\mu\text{L/L}$ ，用少量清水喷布纸片型 1-MCP 后放在果实上方，在室温下密闭 8 h，打开保鲜袋通风；2 组为 COS 涂膜贮藏，COS 溶于 1% (w/v) 醋酸，配制成 1% (w/v) COS-醋酸溶液，将果实放入溶液处理 2 min，取出晾干；3 组为 1-MCP 和 COS 复合处理，果实经与 2 组相同处理后，再进行 3 组同样处理，取出晾干；4 组为对照(CK)，不作处理。

4 组果实放入(0 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$ 、90% RH 的普通冷库中。贮藏期间每隔 10 d 取样，用于抗氧化物质和活性变化研究。

总抗氧化能力检测试剂盒(ABTS 快速法)、总抗氧化能力检测试剂盒(FRAP 法) 上海碧云天生物技术有限公司。

仪器设备及生产厂家见表 4-1。

表 4-1 实验设备及生产厂家

Table4-1 Experimental equipment and manufacturer

序号	仪器名称	厂家名称
1	X3R 高速冷冻离心机	美国赛默飞世尔公司
2	XB 220A 分析天平	Precisa 称重设备有限公司
3	UV 2600 紫外-可见分光光度计	岛津中国有限公司
4	250 d 光照培养箱	金坛市医疗仪器厂
5	UB-7 精密 pH 酸度计	美国赛多利斯丹佛公司
6	DK-8D 数显恒温水浴锅	江苏金怡仪器科技有限公司
7	SH21-1 磁力搅拌器	上海梅颖浦仪器制造有限公司
8	ULTS1490 超低温冰箱	美国热电公司

4.1.2 试验方法

4.1.2.1 果实总酚、类黄酮、花青素的测定

参照 Liu^[112]的方法, 稍作修改。称取 2.0 g 果肉组织, 处理后放入试管于 4 °C 避光提取 20 min。提取滤液在 280、325、600 和 530 nm 波长处测定吸光度。以每克灰枣鲜重在波长 280 nm 处吸光度值表示总酚含量, 即 OD₂₈₀/g FW; 类黄酮物质含量, 即 OD₃₂₅/g FW; 花青素含量(U), 即 $U=(OD_{530}-OD_{600})/g\text{ FW}$, 再分别以没食子酸、芦丁为标准品计算含量, 单位以 mg/100g 表示。

4.1.2.2 果实抗坏血酸(ascorbic acid,ASA)的测定

采用 2,6-二氯靛酚法。果实去皮后, 称取 10.0 g 果肉样品, 加 5 滴 2% 乙二酸, 冰浴研磨后在 100 mL 容量瓶定容, 提取 10 min 后收集滤液。吸取 10.0 mL 滤液置于三角瓶, 用 2,6-二氯靛酚滴定至微红, 保持 15 s 溶液不变色即为滴定终点。ASA 含量以 mg/100 g FW 计。

4.1.2.3 果实 DPPH 清除能力的测定

用无水乙醇溶解 8.0 mg DPPH, 于 200 mL 棕色容量瓶定容, 0.004% 的 DPPH 溶液避光备用。分别取不同浓度的各处理样品溶液 1 mL 置于 10 mL 离心管中, 加入 3.0 mL DPPH 溶液, 室温避光反应 30 min, 于 517 nm 波长处测定吸光值, 单位以 $\mu\text{mol/g FW}$ 计。按照下列公式计算:

$$\text{DPPH自由基清除能力} = A_0 - (A_s - A_c) / A_0 \times 100\%$$

4.1.2.4 果实 ABTS 清除能力的测定

使用总抗氧化能力检测试剂盒(ABTS 快速法)测定。加 20 μL 过氧化物酶工作液于 96 孔板的检测孔, 空白对照孔加入 10 μL 蒸馏水、标准曲线检测孔内加入 10 μL 各浓度 Trolox 标准溶液, 样品检测孔加入 10 μL 各处理果实样品, 摇匀后每孔加入 170 μL ABTS 工作液, 静置 6 min 后测定 A_{414} , 据标准曲线计算 ABTS 清除能力, 单位表示为 $\mu\text{mol/g FW}$ 。

4.1.2.5 果实 FRAP 含量的测定

使用总抗氧化能力检测试剂盒(FRAP 快速法)测定。加 18 μL FRAP 工作液在 96 孔板的检测孔,空白对照孔中加入 5 μL 蒸馏水,标准曲线检测孔内加入 5 μL 各浓度 FeSO_4 标准溶液、样品检测孔加入 5 μL 果实样品,混合均匀 37 $^\circ\text{C}$ 水浴 5 min,测定 A_{593} ,根据标准曲线计算 FRAP 含量,含量单位以 $\text{mg}/100\text{g FW}$ 表示。

4.2 结果与分析

4.2.1 不同处理对灰枣果实总酚、类黄酮、花青素的影响

总酚、类黄酮能延缓细胞脂质过氧化,花青素是类黄酮类物质,均能有效清除自由基。其中花青素是最强效的自由基清除剂,其抗氧化能力超出 ASA 的 20 倍^[113]。色泽是评价果实品质的重要因素,酚类对果实的色泽发育、酶促褐变起着重要作用,类黄酮和花青素也是果实中重要的色素类物质,二者是结构类似,均以糖苷形式存在的水溶性色素^[114]。贮藏期间,果实的总酚、类黄酮、花青素含量均呈下降趋势(图 4-1)。处理组均有效抑制了总酚的下降,0~30 d 时总酚含量缓慢下降,各处理差异不大,30 d 后 CK 的总酚含量大幅下降,是因为此时 PPO 酶活性大幅上升,酚类物质逐渐被消耗所致,而处理组仍将总酚维持在较高水平。至贮藏结束时,CK 的总酚含量为 395.37 $\text{mg GA}/100\text{g}$,此时 COS、1-MCP、1-MCP+COS 的总酚含量为 455.72 $\text{mg GA}/100\text{g}$ 、463.29 $\text{mg GA}/100\text{g}$ 、480.81 $\text{mg GA}/100\text{g}$,比 CK 分别提升了 15.2%、17.2%、21.6%。

0~30 d 时,类黄酮含量趋势平稳,1-MCP、1-MCP+COS 略微上升,可能是因为此时果实呼吸代谢旺盛,果实逐渐达到后熟,类黄酮含量逐渐积累。30 d 后 CK 的类黄酮含量大幅降低,处理组有效则抑制了类黄酮的下降,至贮藏结束时,CK 的类黄酮含量下降至 138.24 $\text{mg RE}/100\text{g}$,此时 COS、1-MCP、1-MCP+COS 的类黄酮含量为 168.31 $\text{mg RE}/100\text{g}$ 、178.58 $\text{mg RE}/100\text{g}$ 、190.11 $\text{mg RE}/100\text{g}$,处理组分别升高了 21.8%、29.2%、37.5%。结果表明,处理组有利于延缓类黄酮的下降,且在中后期对果实类黄酮物质的保持达到显著性水平($P < 0.05$)。

贮藏期间的花青素整体呈下降趋势,CK 的花青素含量均低于处理组,至贮藏结束时,CK 的花青素含量为 29.4 $\text{mg}/100\text{g}$,此时 1-MCP、COS、1-MCP+COS 的花青素含量为 31.1 $\text{mg}/100\text{g}$ 、35.7 $\text{mg}/100\text{g}$ 、37.8 $\text{mg}/100\text{g}$,分别比 CK 提高了 5.5%、21.4%、28.6%,1-MCP+COS 对花青素含量维持最显著,COS 次之,1-MCP 与 CK 差异不明显。结果表明,不同处理均有效提升了果实的贮藏品质,1-MCP+COS 对维持果实高水平的总酚、类黄酮、花青素含量效果最显著($P < 0.05$),1-MCP 在抑制总酚、类黄酮含量的降低方面优于 COS,COS 则在维持花青素含量上效果突出。

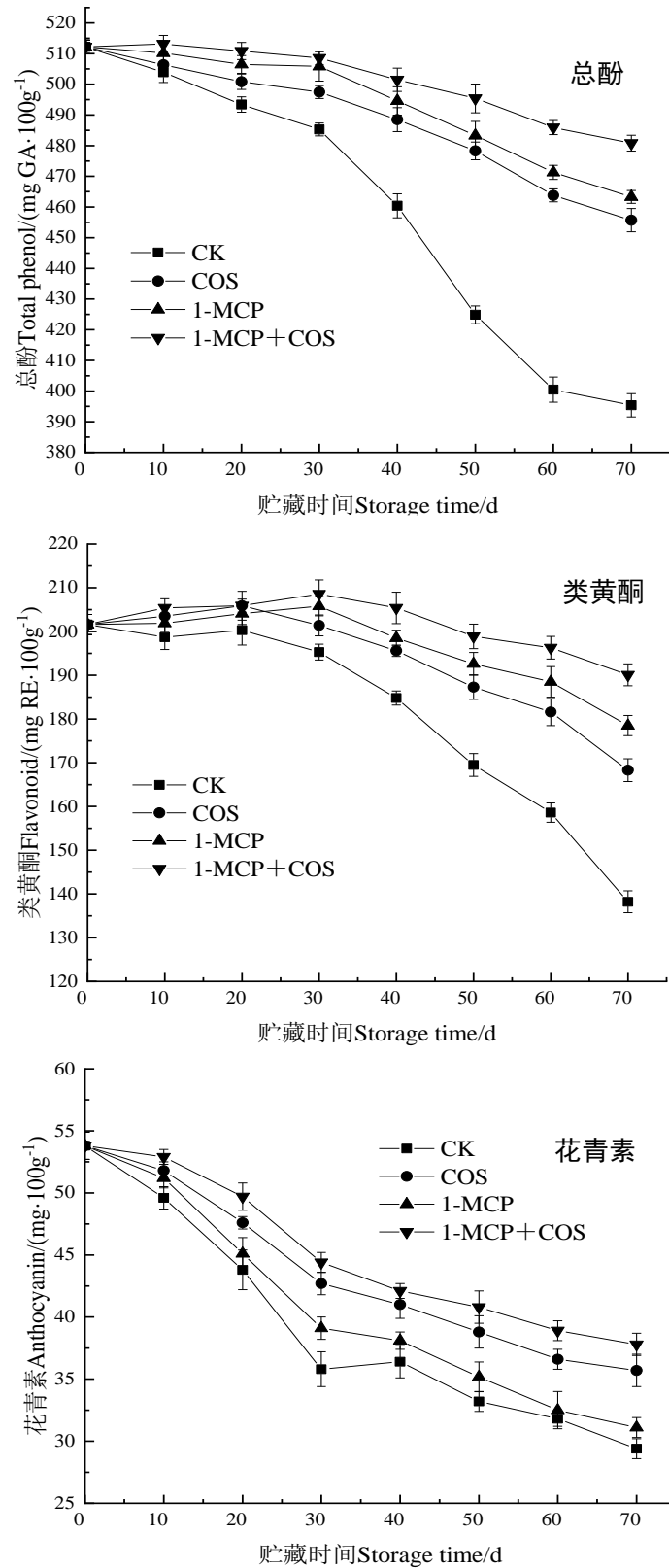


图 4-1 不同处理对灰枣果实贮藏期间总酚、类黄酮、花青素的影响

Fig.4-1 Effect of different treatments on total phenol, flavonoid, anthocyanin of gray jujube during storage

4.2.2 不同处理对灰枣果实抗坏血酸的影响

ASA, 又名维生素 C, 是一种单糖衍生物, 在灰枣果肉和果皮中含量丰富, 在 APX 作用下被氧化以消除 ROS 对果实的损伤^[115]。贮藏过程中, 果实的 ASA 呈先上升后下降的趋势, 与 PPO 活性变化趋势相近(图 4-2)。贮藏 20 d 时 CK 的 ASA 含量达到峰值 510.36 mg/100g, 处理组在 30 d 达到峰值, COS、1-MCP、1-MCP+COS 的 ASA 分别为 534.11 mg/100g、550.68 mg/100g、571.34 mg/100g, 分别比 CK 的峰值提升了 4.6%、7.9%、11.9%。ASA 含量上升的同时, 果实中的花青素含量呈下降趋势, 因为 ASA 对花青素破坏力很强, 会使花青素分解褪色, 可能与 ASA 降解过程中的中间产物过氧化有关, 或与果实后熟时果皮转为全红有关^[116]。至贮藏结束时 CK 的 ASA 含量下降至 290.85 mg/100g, COS、1-MCP、1-MCP+COS 的 ASA 含量分别为 350.84 mg/100g、382.45 mg/100g、422.26 mg/100g, 分别比 CK 提升了 20.6%、31.5%、45.2%。结果表明, 处理组与 CK 相比均保持了较高的 ASA 含量, 差异显著($P < 0.05$), 且复合处理显著优于单一处理($P < 0.05$)。各处理还延迟了 ASA 的峰值 10 d, 但对其峰值水平的提升不大。

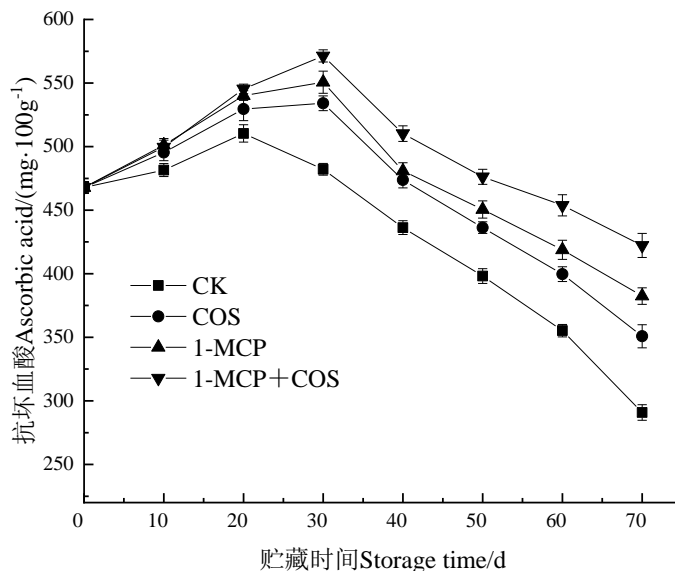


图 4-2 不同处理对灰枣果实贮藏期间抗坏血酸的影响

Fig.4-2 Effect of different treatments on ascorbic acid(ASA) of gray jujube during storage

4.2.3 不同处理对灰枣果实 DPPH 清除能力的影响

DPPH 是一种稳定的氮中心自由基, DPPH 被还原时溶液由深紫变为淡黄色, DPPH 法是评估果实清除自由基和抗氧化性的有效方法^[117]。灰枣果实的 DPPH 自由基清除能力先上升后下降(图 4-3)。0~30 d 时 DPPH 清除能力逐渐上升, 不同处理的差异不大。30 d 时 DPPH 值达到峰值, 此时 CK 的 DPPH 清除能力为 14.88 $\mu\text{mol/g}$, COS、1-MCP、1-MCP+COS 的峰值为 15.02 $\mu\text{mol/g}$ 、15.19 $\mu\text{mol/g}$ 、15.44 $\mu\text{mol/g}$ 。随着果实的衰老, 抗逆境胁迫能力降低, 至 70 d 时 CK 的 DPPH 值下降至 12.18 $\mu\text{mol/g}$, 较峰值时期降低了 18.14%; COS、1-MCP、1-MCP+COS 下降至 12.68 $\mu\text{mol/g}$ 、13.45 $\mu\text{mol/g}$ 、13.88 $\mu\text{mol/g}$, 分别较峰值下降了 15.5%、11.4%、10.1%, 较 70 d 的 CK 提升了 4.1%、9.4%、14.0%。

结果表明,不同处理均有效抑制了 DPPH 自由基清除能力的降低,其中,复合处理显著提升了果实的抗氧化能力($P < 0.05$),1-MCP 在果实完熟后也有效延缓了 DPPH 的下降。

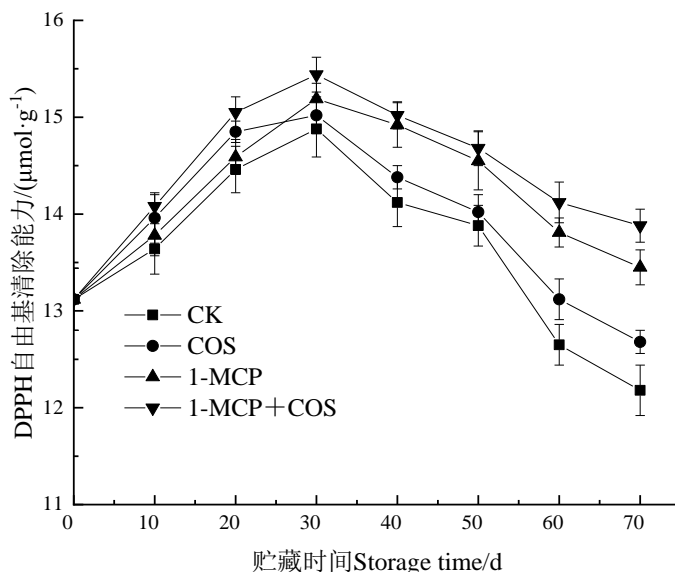


图 4-3 不同处理对灰枣果实贮藏期间 DPPH 清除能力的影响

Fig.4-3 Effect of different treatments on DPPH of gray jujube during storage

4.2.4 不同处理对灰枣果实 ABTS 清除能力的影响

2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐与 $K_2S_2O_8$ 反应生成绿色的 ABTS 自由基,与果实中的抗氧化物质反应时最大吸收峰的吸光度降低,以此检测抗氧化物质的清除自由基能力^[117]。贮藏期间,灰枣果实的 ABTS 清除能力小幅上升后呈下降趋势(图 4-4)。CK 在 10 d 时的 ABTS 清除能力最强,为 $11.29 \mu\text{mol/g}$,处理组的 ABTS 能力则持续上升至 20 d,此时 COS、1-MCP、1-MCP+COS 的 ABTS 清除能力分别为 $11.55 \mu\text{mol/g}$ 、 $11.85 \mu\text{mol/g}$ 、 $12.01 \mu\text{mol/g}$,处理组虽然延缓了 ABTS 清除能力峰值到达的时间,但并未显著提升峰值水平($P > 0.05$),这与果实内的多糖类物质随着果实的成熟已完成积累有关。随后呼吸强度不断增大,果实体内的多糖、总酚等抗氧化物质被大量消耗,不同处理的 ABTS 清除能力均不同程度的降低,果实逐渐衰老,至贮藏结束时,CK 的 ABTS 下降至 $9.22 \mu\text{mol/g}$,COS、1-MCP、1-MCP+COS 的 ABTS 为 $9.88 \mu\text{mol/g}$ 、 $10.16 \mu\text{mol/g}$ 、 $10.79 \mu\text{mol/g}$,分别比 CK 提升了 7.2%、10.2%、17.1%。结果表明,复合处理显著维持了高水平的 ABTS 清除能力,这与 1-MCP 有效抑制果实衰老及 COS 的抗菌性二者协同提升清除自由基能力有关。

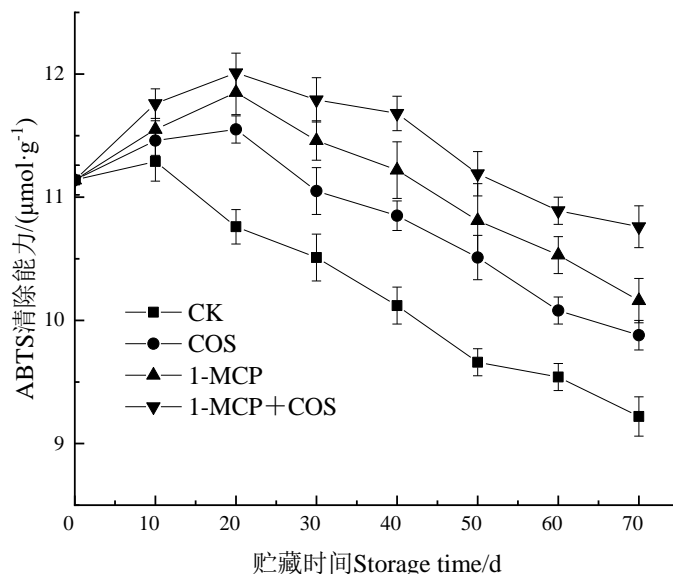


图 4-4 不同处理对灰枣果实贮藏期间 ABTS 清除能力的影响

Fig.4-4 Effect of different treatments on ABTS of gray jujube during storage

4.2.5 不同处理对灰枣果实 FRAP 含量的影响

酸性条件下果实中的抗氧化物质能将 Fe^{3+} 还原生成蓝紫色物质，在 593 nm 处可测得果实的抗氧化能力，铁原子抗氧化(FRAP)法是评估果实清除自由基能力的重要指标^[117]。果实的 FRAP 含量随贮藏期不断下降(图 4-5)。处理组果实在 0~30 d 时趋势平稳，FRAP 含量略有上升，变化不大。CK 的 FRAP 在贮藏 20 d 后大幅下降，贮藏结束时 FRAP 值为 199.84 mg/100g，处理组仍维持了较高的 FRAP 含量，70 d 时 COS、1-MCP、1-MCP+COS 的 FRAP 含量为 218.63 mg/100g、228.18 mg/100g、239.37 mg/100g，与 CK 相比分别提升了 9.4%、14.2%、19.8%。FRAP 含量的不断下降与果实中酚类物质和类黄酮不断降低有关，随着果实达到全红状态，总酚和类黄酮等有机物质生成速度减慢，甚至在 PPO 等抗氧化酶的作用下分解消耗，其含量不断下降也导致了果实的抗氧化能力逐步降低^[118]。结果表明，处理组可有效抑制 FRAP 含量的降低，减缓果实的衰老，复合处理效果最佳，1-MCP 次之。

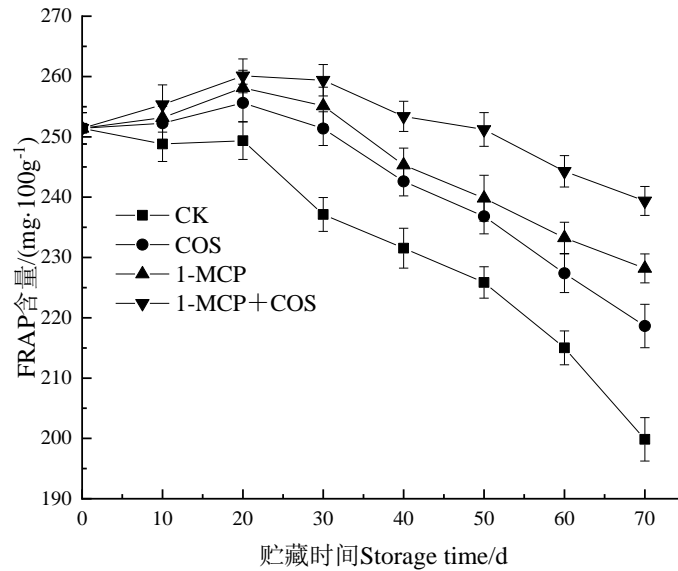


图 4-5 不同处理对灰枣果实贮藏期间 FRAP 含量的影响

Fig.4-5 Effect of different treatments on FRAP of gray jujube during storage

4.3 讨论

贮藏过程中随着灰枣果实进入衰老阶段,总酚和类黄酮含量不断下降,果实细胞清除 ROS 能力逐渐下降,研究表明,总酚含量与 ABTS 清除能力和 FRAP 含量显著相关^[119]。总酚和类黄酮不仅通过抗氧化活性发挥对果实的保护作用,还参与苯丙烷类代谢信号转导保护细胞,是果实抵御病原菌和微生物的化学屏障^[120]。

试验发现,花青素在贮藏过程中持续降低,是由于随着果实的完熟,黄绿色的灰枣果实变为亮红色,转红指数大幅提升,花青素分解^[116]。果实进入衰老阶段后,果皮颜色由亮红色逐渐转变为暗红色,果皮的色变与果肉的软化褐变存在相关性,此时果肉不断软化褐变,是高水平的 PPO 催化了花青素分解和总酚氧化所致^[121]。与花青素结合的糖苷物质能阻碍 PPO 与花青素活性部位结合,降低了花青素与 PPO 的亲水性, PPO 通过与多酚结合,也降低了 PPO 底物含量,从而延缓果实衰老^[122]。ASA 使灰枣果实具有较高的营养价值,还参与电子传递系统中的氧化还原作用。试验发现,灰枣完熟后 ASA 含量完成积累达到最高,进入衰老后其活性快速下降,变化趋势与 APX 变化一致。是因为 ASA 被作为 APX 的底物或与谷胱甘肽形成 ASA-GSH 循环系统共同清除果实中的 ROS^[123]。试验结果得出,果实的抗氧化能力随着成熟度的增加而降低,果实完熟前 DPPH 呈上升趋势, ABTS 和 FRAP 略有增加。随着果实的衰老,抗氧化物质不断分解,灰枣果实组织清除自由基能力下降, DPPH、ABTS 清除能力和 FRAP 含量均不断减弱。

本试验发现不同处理有效抑制了灰枣果实总酚含量的下降,保持了较高的类黄酮和花青素含量,延缓了 ASA 的分解,提升了体外清除自由基活性水平,以复合处理最佳, 1-MCP 次之。这与诸多研究结果类似,比如 COS 能提高蓝莓果实总酚和类黄酮含量^[124];促进了樱桃 ASA 的合成,提升了多酚含量^[125]; COS 还可诱导枇杷果实中总多酚和酚类

化合物,保持了枇杷在冷藏过程中的抗氧化能力^[126]。试验发现,1-MCP明显抑制了灰枣果实总酚含量下降,减少了果肉褐变的发生,是因为1-MCP降低了苯丙氨酸解氨酶(PAL)活性^[127]。这与Cheng^[128]指出1-MCP降低了鸭梨H₂O₂含量,保持了较高的ASA和谷胱甘肽(GSH)含量,同时降低了酚类物质含量和PPO活性,抑制了果实核心褐变的研究结果相一致。1-MCP也显著抑制了苹果ROS的积累,表现出较高的总酚含量^[129]。但1-MCP运用在秋葵^[130]贮藏时与本结果不尽相同,1-MCP降低了秋葵的总黄酮和酚类物质含量,DPPH自由基清除活性最低,这可能与果蔬品种差异有关。1-MCP+COS显著提升了灰枣果实的抗氧化能力,这与1-MCP与UV-C复合处理的番茄总酚含量显著高于单一处理,提升了果实的DPPH、ABTS等总抗氧化活性^[131]的研究结果一致,类似复合处理的研究在COS中也有报道,说明复合处理弥补了单一保鲜剂的不足,更好的提升了果实的抗氧化能力。

4.4 本章小结

本章以新疆灰枣为试材,采用1.50 μL/L 1-MCP、1% COS及二者复合,研究不同处理对新鲜灰枣贮藏酚类物质和抗氧化活性的影响。结果表明:不同处理有效延缓了总酚、类黄酮和花青素的下降,保持了较高的ASA含量和ROS清除能力。至贮藏结束时,1-MCP+COS的总酚为480.81 mg GA/100g、类黄酮为190.11 mg RE/100g、花青素含量为37.8 mg/100g,与CK相比分别提升了21.6%、37.5%、28.6%,差异显著。与单一处理相比也处于较高水平;贮藏70 d时,1-MCP+COS的DPPH、ABTS、FRAP与CK相比提升了14.0%、17.1%、19.8%,因此1-MCP+COS有效抑制了果实的褐变,提升了细胞的抗氧化水平,提高了抑病能力,延缓了衰老进程,处理效果最佳。

第五章 不同处理对灰枣膜脂过氧化和抗氧化酶活性的研究

果实在衰老或受到冷害、病原菌侵染等逆境胁迫时，自由基大量积累，引发和加剧细胞膜脂化，MDA 和 LOX 是膜脂过氧化导致果实衰老的重要产物，严重影响果实的贮藏品质。果实内存在着完整的 ROS 清除系统，第四章阐述了非酶促抗氧化物对清除 ROS 的重要作用，本章将在不同处理下探究灰枣品质保持与 MDA 含量、PPO、LOX 等膜脂化指标的关系，研究抗氧化酶系统的变化规律及相关性，旨在探明灰枣贮后成熟衰老过程中抗氧化酶活性机制。

5.1 材料与方法

5.1.1 试验材料与设计

同 5.1.1，试验仪器设备及生产厂商见表 5-1。

表 5-1 实验设备及生产厂家

Table 5-1 Experimental equipment and manufacturer

序号	仪器名称	厂家名称
1	X3R 高速冷冻离心机	美国赛默飞世尔公司
2	UV 2600 紫外-可见分光光度计	岛津中国有限公司
3	DK-8D 数显恒温水浴锅	江苏金怡仪器科技有限公司
4	SH21-1 磁力搅拌器	上海梅颖浦仪器制造有限公司
5	ULTS1490 超低温冰箱	美国热电公司
6	PL 手动单道移液器	梅特勒-托利多(中国)公司

5.1.2 试验方法

5.1.2.1 果实丙二醛含量的测定

采用硫代巴比妥酸法。称取 1.0 g 果肉组织，加入 5.0 mL 10% TCA，离心 20 min 收集上清，低温备用。取 2.0 mL 上清液加入 2.0 mL 0.67% TBA，混合后沸水浴 20 min，取出冷却后再离心一次。分别测定上清液在 450、532 和 600 nm 波长处的吸光度值。

5.1.2.2 果实过氧化物酶的测定

采用愈创木酚法。5.0 g 果实组织与 5.0 mL 含 1 mM PEG、4% PVPP 和 1% Triton X-100 的提取缓冲液，冰浴研磨匀浆后离心 30 min，收集上清为酶提取液，低温备用。试管中加入 3.0 mL 25 mmol/L 愈创木酚、0.5 mL 酶提取液，再加 200 μ L 0.5 mol/L H_2O_2 溶液迅速混合启动反应，立即计时。混合液倒入比色皿，反应 15 s 时记录反应体系在波长 470 nm 处吸光度值为初始值，每隔 1 min 记录一次，连测 6 点数据。单位表示为 $U=\Delta OD_{470}\cdot min^{-1}\cdot g^{-1} FW$ 。

5.1.2.3 果实多酚氧化酶的测定

称取 5.0 g 果实样品, 加 5.0 mL 提取缓冲液(方法同 POD 测定), 冰浴后离心制备酶提取液, 低温备用。试管中加入 4.0 mL 50 mmol/L、pH 5.5 的乙酸缓冲液和 1.0 mL 50 mmol/L 邻苯二酚, 加入 100 μ L 酶提取液, 立即计时。混合液倒入比色皿, 反应 15 s 时记录反应体系在波长 420 nm 处吸光度值, 每隔 1 min 记录一次, 连测 6 点数据, $U = \Delta OD_{420} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{FW}$

5.1.2.4 果实脂氧合酶的测定

称取 5.0 g 果实样品, 加 5.0 mL 经 4 $^{\circ}\text{C}$ 预冷的提取缓冲液(含 1% Triton X-100 和 4% PVPP), 冰浴研磨匀浆, 离心收集上清。取 2.75 mL 100 mmol/L、pH 5.5 醋酸缓冲液, 加 50 μ L 100 mmol/L 亚油酸钠, 30 $^{\circ}\text{C}$ 保温 10 min 后加 200 μ L 粗酶液, 混匀。反应 15 s 记录 234 nm 处吸光度值, 每隔 30 s 记录一次, 连续 6 次。即 $U = 0.01 \Delta OD_{234} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{FW}$ 。

5.1.2.5 果实过氧化氢酶的测定

称取 5.0 g 果实样品, 加 5.0 mL 提取缓冲液(含 5 mmol/L DTT 和 5% PVP), 冰浴研磨匀浆, 离心收集上清, 酶提取液低温保存备用。酶促反应体系由 2.9 mL 20 mmol/L H_2O_2 和 100 μ L 粗酶液组成, 反应 15 s 时记录 240 nm 处吸光度值, 每隔 30 s 记录一次, 连续 6 次, $U = 0.01 \Delta OD_{240} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{FW}$ 。

5.1.2.6 果实超氧化物歧化酶的测定

采用氮蓝四唑(NBT)法。制备酶提取液(方法同 CAT)后, 低温保存备用。在 5 支试管按表 5-2 加入各溶液, 最后加入核黄素。混匀后将 1 支对照管置于暗处, 其它各管置于 4000 LUX 日光灯下反应 15 min, 立即取出置于暗处终止反应。以不照光管作参比, 于 560 nm 处分别测定各管吸光度值。以每分钟每克鲜重果肉的反应体系对 NBT 光化还原的抑制为 50% 时为一个 SOD 活性单位(U)表示。

表 5-2 测定 SOD 活性各试剂加入量

Table 5-2 Addition of reagent in SOD determination

试剂	用量(mL)	终浓度(比色时)
50 mmol/L 磷酸缓冲液	1.7	
130 mmol/L MET 溶液	0.3	13 mmol/L
750 μ mol/L NBT 溶液	0.3	75 μ mol/L
100 μ mol/L EDTA- Na_2 溶液	0.3	10 μ mol/L
20 μ mol/L 核黄素溶液	0.3	2.0 μ mol/L
酶液	0.1	对照 2 支管以缓冲液代替
总体积	3.0	

5.1.2.7 果实抗坏血酸过氧化物酶的测定

5.0 g 果实样品中加 5.0 mL 提取缓冲液(含 0.1 mmol/L EDTA、1 mmol/L ASA 和 2% PVPP), 冰浴研磨匀浆, 离心收集上清, 酶提取液低温备用。取 1 支试管, 依次加入 2.6 mL 反应缓冲液(0.1 mmol/L EDTA、0.5 mmol/L ASA)和 0.1 mL 酶提取液, 最后加入 0.3

mL 2 mmol/L H_2O_2 启动酶促反应, 15 s 时记录反应体系 290 nm 吸光度值, 每隔 30 s 记录, 连续测定 2 min, $U=0.01 \Delta OD_{290} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{FW}$ 。

5.2 结果与分析

5.2.1 不同处理对灰枣果实丙二醛含量的影响

丙二醛(Malondialdehyde,MDA)含量可反映细胞膜损害程度。果实的 MDA 含量随贮藏时间不断增加(图 5-1)。贮藏 0~40 d, 各处理的 MDA 含量缓慢积累, 且差异不大($P > 0.05$), 可能是此时果实在后熟阶段, 细胞膜磷脂并未降解, 细胞器尚且完整, 所以各处理的 MDA 含量较低且差异小^[132]; 40 d 后 CK 的 MDA 含量上升速度最快, 70 d 时达到 MDA 含量最大值 13.15 nmol/g。处理组则减缓了 MDA 含量的增加, 至贮藏结束时, COS、1-MCP、1-MCP+COS 的 MDA 含量分别为 9.89 nmol/g、9.43 nmol/g、8.25 nmol/g, 分别比 CK 处理低 24.8%、28.3%、37.2%, 其中 1-MCP+COS 的 MDA 含量仍低于 40 d 的 CK, 有效抑制了过氧化脂质积累和蛋白质含量下降, 保护了细胞膜稳定的双层结构和膜的功能性。总体来看, 各处理均显著延缓了 MDA 含量的上升($P < 0.05$), 复合处理优于单一处理, 但 COS、1-MCP 对 MDA 抑制的差异不显著。

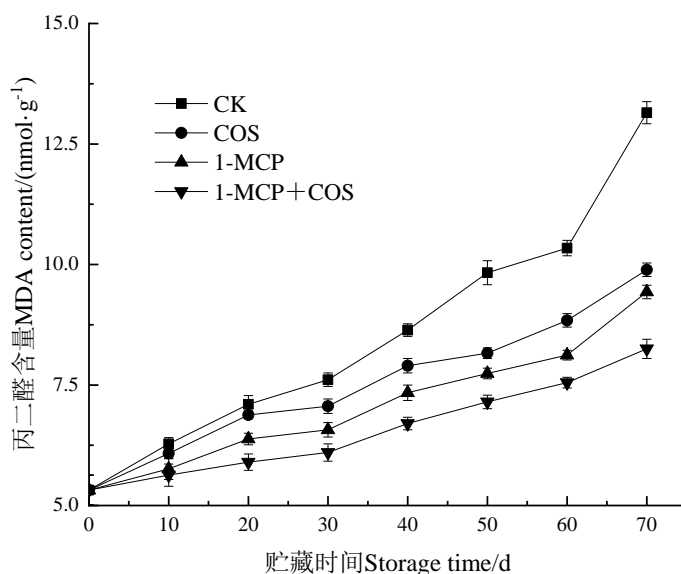


图 5-1 不同处理对灰枣果实贮藏期间丙二醛含量的影响

Fig.5-1 Effect of different treatments on malondialdehyde(MDA) of gray jujube during storage

5.2.2 不同处理对灰枣果实多酚氧化酶的影响

酚类物质在 PPO 氧化聚合后生成棕褐色或黑色物质, 引起果实褐变, 果实产生异味, 营养品质下降^[133]。贮藏期间, PPO 呈先上升后下降的趋势(图 5-2)。贮藏开始时, CK 的 PPO 活性上升较快, 在 20 d 达到活性峰值, 为 0.49 U/g, COS、1-MCP 在 30 d 达到 PPO 峰值, 分别为 0.43 U/g、0.41 U/g, 1-MCP+COS 的 PPO 活性整体变化平缓, 峰值不明显, 在 40 d 时达到最大值, 为 0.27 U/g。峰值出现后 PPO 活性逐步下降, PPO

活性的降低标志着 PPO 完成积累，果实完成后熟，适口性达到最佳，进入衰老阶段。至贮藏结束时，COS、1-MCP、1-MCP+COS 的 PPO 活性值分别为 0.29 U/g、0.27 U/g、0.21 U/g，分别比 70 d 时 CK 的 PPO 活性降低了 9.3%、15.6%、34.4%。结果表明，处理组均显著抑制了 PPO 的积累($P < 0.05$)，且复合处理显著优于单一处理，1-MCP 次之，但 1-MCP、COS 对 PPO 抑制的差异并不显著($P > 0.05$)。此外，各处理推迟了 PPO 峰值的到来，还降低了 PPO 的峰值，有效减缓了果实的褐变程度。

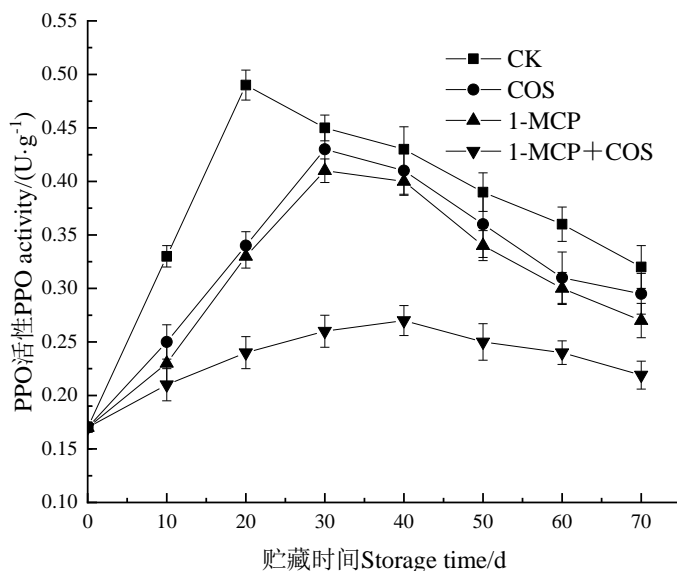


图 5-2 不同处理对灰枣果实贮藏期间多酚氧化酶的影响

Fig.5-2 Effect of different treatments on polyphenol oxidase(PPO) of gray jujube during storage

5.2.3 不同处理对灰枣果实脂氧合酶的影响

LOX 催化了细胞膜脂肪酸的氧化反应，能启动膜脂过氧化作用，调控着果实的成熟衰老^[134]。如图 5-3，贮藏过程中 LOX 活性先上升后不断下降。CK 的 LOX 活性上升迅速，峰值在 10d 出现，为 133 U/g，COS 在 20 d 时达到峰值 108 U/g，1-MCP、1-MCP+COS 较 CK 推迟 20 d 到达峰值，分别为 101 U/g、96 U/g，各处理比 CK 的 PPO 峰值分别降低了 18.8%、24.1%、27.8%，四种处理分别比贮藏开始时的 PPO 活性升高了 2.71 倍、2.2 倍、2.06 倍、1.95 倍。由此可知，各处理不仅推迟了 PPO 高峰的到来，还显著降低了其峰值水平($P < 0.05$)。峰值过后，各处理的 LOX 活性大幅下降，但 CK 仍保持在较高水平。COS 的下降趋势与 CK 趋同，但延缓了 LOX 的积累，1-MCP、1-MCP+COS 显著抑制了 LOX 的升高。至贮藏 70 d 时，COS、1-MCP、1-MCP+COS 的 LOX 值分别为 65 U/g、46 U/g、34 U/g，与 CK 相比下降了 23.5%、45.9%、60.1%。结果表明，不同处理始终将 LOX 活性维持在较低水平，复合处理更有利于保持细胞膜功能。

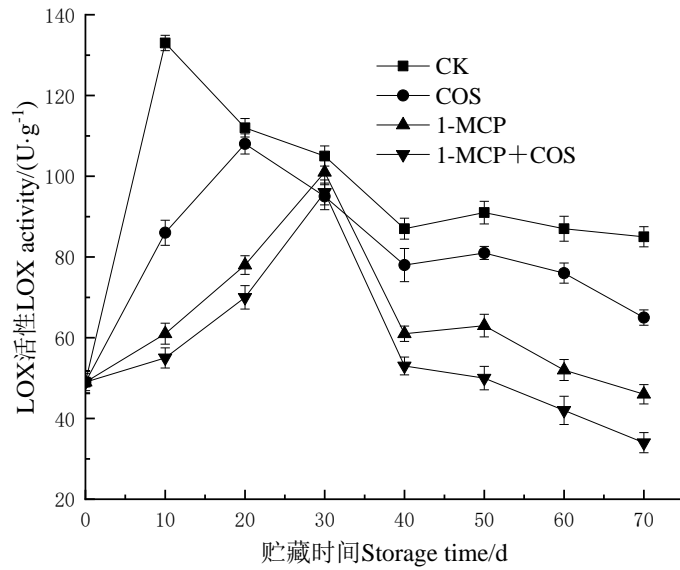


图 5-3 不同处理对灰枣果实贮藏期间脂氧合酶的影响

Fig.5-3 Effect of different treatments on lipoxygenase(LOX) of gray jujube during storage

5.2.4 不同处理对灰枣果实过氧化物酶的影响

POD 广泛存在于果实组织的铁蛋白内, POD 能清除组织中的自由基, 防止组织中的 H_2O_2 积累对果实造成毒害, 维持 ROS 系统的平衡代谢。POD 活性还与果实酶促褐变和脂质过氧化有关^[135]。贮藏过程中 POD 活性整体均呈先升后降趋势(图 5-4)。贮藏 20 d 时 CK 达到 POD 峰值为 9.44 U/g, 单一处理推迟 10 d 达到峰值, COS、1-MCP 分别为 10.98 U/g、11.65 U/g, 复合处理则推迟 20 d 达到峰值 12.18 U/g, 峰值水平分别比 CK 提升了 16.3%、23.4%、29.1%。0~20 d 时, CK 与单一处理的 POD 活性差异不明显, CK 的活性值甚至略高于单一处理, 这可能是因为保鲜剂处理使 POD 在前期中缓慢积累, 以在后期保持更高活力。峰值过后, CK 的 POD 活性始终低于处理组, 复合处理的 POD 活性最高。至贮藏结束时, COS、1-MCP、1-MCP+COS 的活性值分别为 5.41 U/g、5.73 U/g、6.99 U/g, 比 CK 提升了 31.2%、54.0%、87.9%, 差异显著($P < 0.05$)。结果表明, 处理组均有效提升了 POD 活性峰值, 延缓了峰值时间, 使果实在贮藏后期保持了较高的 POD 含量, 提升了细胞组织的完整性和抗氧化能力, 其中, 1-MCP+COS 效果最佳, 但 COS、1-MCP 二者间对 POD 活性的维持差异不大。

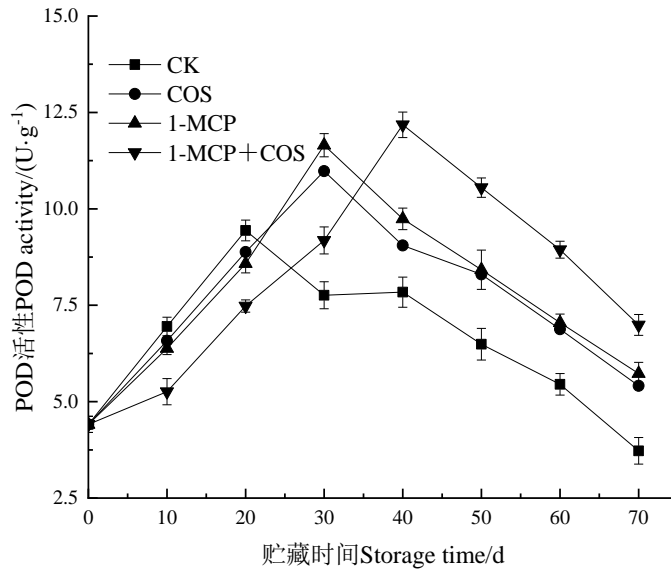


图 5-4 不同处理对灰枣果实贮藏期间过氧化物酶的影响

Fig.5-4 Effect of different treatments on peroxidase(POD) of gray jujube during storage

5.2.5 不同处理对灰枣果实过氧化氢酶的影响

果实衰老或果实组织崩溃、品质劣变时，细胞会产出大量的 H_2O_2 ， H_2O_2 的积累会造成果实膜透性和微粘度增加，流动性下降，细胞膜脂化加剧^[136]。CAT 是果实组织中重要的保护酶类，可有效清除 ROS，催化果实组织中的 H_2O_2 分解为无毒无害的 H_2O 和 O_2 ，从而减缓自由基对果实的伤害。灰枣果实在贮藏阶段的 CAT 活性呈先下降后上升又下降的趋势(图 5-5)。CK 在 20 d 时下降至 CAT 的最低值 25.6 U/g，处理组则推迟 10 d 下降至最低值。随后，不同处理的 CAT 活性逐步上升，CK 在 50 d 时处于 CAT 活性高峰，其峰值为 36.2 U/g，处理组在 60 d 达到峰值水平，与 CK 峰值差异显著($P < 0.05$)。至贮藏结束时，CK 的 CAT 活性值下降为 33.7 U/g，COS、1-MCP、1-MCP+COS 的 CAT 活性值分别为 40.9 U/g、45.7 U/g、48.8 U/g，比 CK 处理的 CAT 活性值提升了 14.9%、28.4%、37.1%。可见，处理组延缓了 CAT 最低峰和最高峰的出现，处理组显著保持了较高水平 CAT 活性($P < 0.05$)，其中 1-MCP+COS 效果最佳，1-MCP 次之。

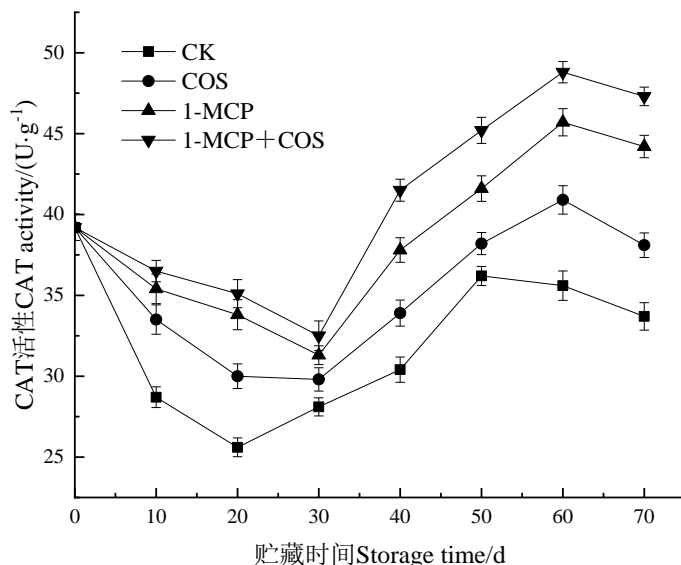


图 5-5 不同处理对灰枣果实贮藏期间过氧化氢酶的影响

Fig.5-5 Effect of different treatments on catalase(CAT) of gray jujube during storage

5.2.6 不同处理对灰枣果实超氧化物歧化酶的影响

SOD 是果实组织中重要的 ROS 清除酶类,高活性的 SOD 有助于快速清除果实中的 O_2^- , SOD 与其它保护酶协同抵御膜脂过氧化产生的自由基对果实细胞造成毒害^[33]。SOD 活性先上升后下降再缓慢上升,出现第二峰值后趋向平稳(图 5-6)。贮藏 0~20 d,不同处理的 SOD 活性略增加,差异不大。CK 在 20 d 时的峰值为 1.22 U/g,处理组的 SOD 活性在 20~30 d 时快速上升,30 d 时 COS、1-MCP、1-MCP+COS 的 SOD 峰值分别为 1.61 U/g、1.75 U/g、1.93 U/g,比 CK 的峰值提升了 32.0%、43.4%、58.2%,差异显著($P < 0.05$)。随后大幅下降,CK 在 50 d 时 SOD 降低为最小值 0.35 U/g,处理组则在 40 d 后趋于平稳,保持较高水平的 SOD 活性。50 d 时,各处理 SOD 活性略上升,出现第二峰值。至贮藏结束时,COS、1-MCP、1-MCP+COS 的 SOD 活性值分别为 0.77 U/g、0.82 U/g、0.9 U/g,相比 CK 提升了 30.5%、39.0%、52.5%。结果表明,处理组不仅提高了 SOD 活性,还显著提升了 SOD 峰值水平,1-MCP+COS 对 SOD 活性的影响最大,1-MCP 次之。

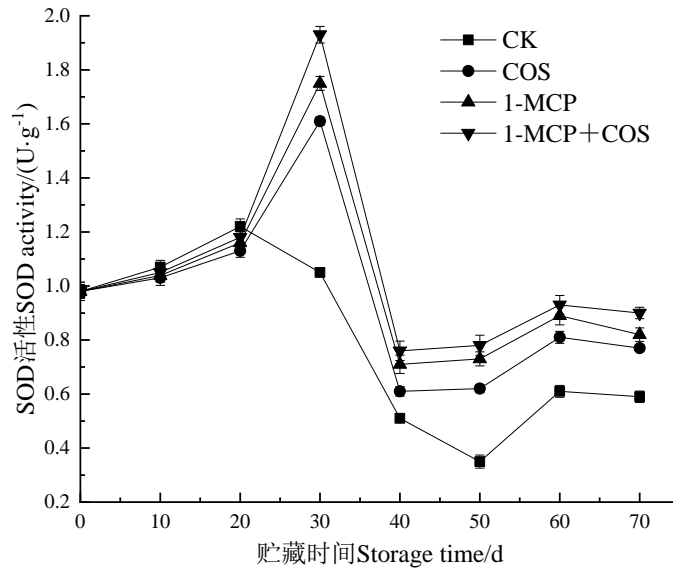


图 5-6 不同处理对灰枣果实贮藏期间超氧化物歧化酶的影响

Fig.5-6 Effect of different treatments on superoxide dismutase(SOD)of gray jujube during storage

5.2.7 不同处理对灰枣果实抗坏血酸过氧化物酶的影响

APX 以 ASA 为专一电子供体, 是 ASA 代谢的重要酶, 可有效清除组织中的 ROS, 抑制过氧化反应, 与保护酶共同抵御逆境胁迫^[137]。如图 5-7, 灰枣果实的 APX 在贮藏期整体呈先上升后下降的趋势。不同处理均在贮藏 30 d 时达到 APX 峰值, 此时 COS、1-MCP、1-MCP+COS 的 APX 活性值分别为 55 U/g、59 U/g、69 U/g, 分别比 CK 峰值高出 7.8%、15.7%、35.3%。峰值过后, 各处理的 APX 活性不断下降, 但 50~60 d 时, 复合处理的 APX 活性出现小幅回升, 此时 SOD 活性也出现再次上升, CAT 活性达到峰值, 可能是 1-MCP+COS 处理更好的保持了细胞的完整性, ROS 清除系统协同能力更强。至贮藏结束时, CK 的 APX 活性下降至 31 U/g, COS、1-MCP、1-MCP+COS 的 APX 活性值分别为 34 U/g、41 U/g、48 U/g, 与 CK 相比提高了 9.7%、32.3%、54.8%。结果表明, 不同处理的 APX 活性在贮藏期始终高于 CK 且维持在较高水平, 还提升了 APX 活性峰值, 但 COS 对其峰值水平影响不大。1-MCP+COS 对维持高 APX 活性最有利, 清除细胞活性氧能力更强。

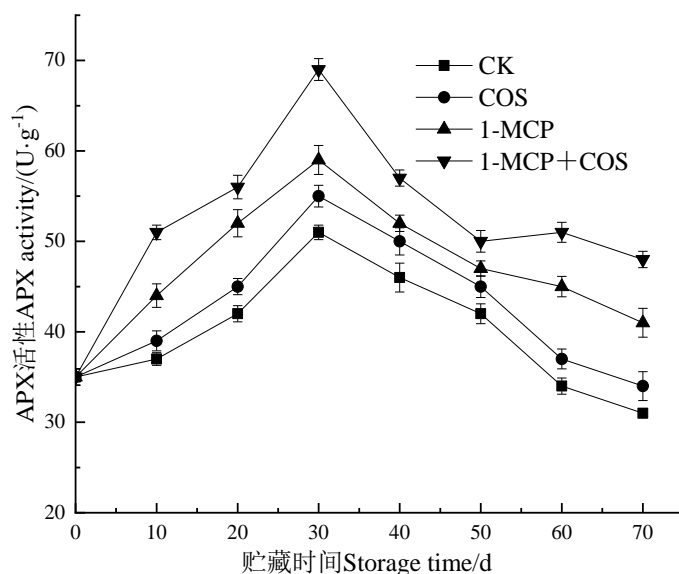


图 5-7 不同处理对灰枣果实贮藏期间抗坏血酸过氧化物酶的影响

Fig.5-7 Effect of different treatments on ascorbate peroxidase(APX) of gray jujube during storage

5.3 讨论

当果实进入衰老阶段或受到冷害、病菌侵染等逆境胁迫时,会打破果实组织的 ROS 代谢平衡, O_2^- 、OH $^-$ 和脂过氧化物(ROOH)等 ROS 自由基大量生成,增强膜脂过氧化,引起果实采后生理失调,导致果肉褐变,果实软化腐烂,失去贮藏价值。SOD、POD、APX、CAT 组成的酶促过氧化物防御系统协同清除自由基,保护果实减少 ROS 对细胞的伤害。

试验得出,灰枣果实 CK 的 LOX 活性在贮藏前期显著高于处理组,LOX 活性高峰出现后,果实呼吸强度和乙烯释放速率急速上升,果实进入成熟阶段,此时果实品质和风味达到最佳。呼吸峰值过后也预示着果实开始衰老,进而引发细胞膜脂化。研究表明,乙烯高峰的出现需要 LOX 与乙烯合成前体物质协同配合^[138],LOX 也是启动膜脂过氧化作用的重要调控因子^[139]。果实进入衰老阶段后,细胞中开始积累 ROS,并诱导膜脂中脂肪酸在 LOX 催化下发生过氧化,产生一系列活性氧簇诱发膜脂过氧化,大量 MDA 生成,细胞膜透性增加,细胞受损,MDA 作为 LOX 作用的终产物,二者存在密切相关性^[140]。此时,果实中重要的 ROS 清除剂酚类物质与抗氧化酶共同清除自由基时被 PPO 氧化,引发果肉的褐变,果实有机成分不断流失,造成果实硬度下降,腐烂加速,因此褐变主酶 PPO 是引发病实品质下降的重要物质。

试验结果表明,不同处理均抑制了灰枣果实膜脂过氧化程度,以 1-MCP+COS 效果最佳,1-MCP 次之,是因为 1-MCP 能显著降低果实呼吸作用和乙烯生成量。这与 1-MCP 能抑制鸭梨贮藏过程中 ROS 积累、保持高含量的酚类物质、抑制 PPO 活性及其 PPO 基因表达,抑制果心褐变^[141]的研究结果类似。

试验得出,灰枣果实细胞膜透性增加,大量离子渗出,离子平衡和细胞膜结合酶系

统的平衡受到破坏，快速激发了 SOD 活性，SOD 逐渐达到活性峰值，同时将 O_2^- 生成 H_2O_2 、 O_2 ，之后 CAT 和 POD 活性大幅上升，将 H_2O_2 催化为 H_2O ，ASA 在 APX 作用下也协助其他保护酶清除 ROS，CAT 活性随即到达峰值，此时 SOD 和 APX 及时响应再次上升，共同完成细胞的自我修复。但贮藏前期 SOD 转化 O_2^- 时消耗了大量酶活，导致第二峰值活性水平大幅下降。此外，POD 同工酶活性的增强也加剧了灰枣果肉黄化褐变程度。试验发现，灰枣果实的 PPO 与 POD 活性在贮藏期间变化趋势相同，二者可能协同催化灰枣果实的酶促褐变反应，这与白国荣^[142]探讨发现冰温贮藏下小白杏褐变机理时发现 PPO 与 POD 活性变化存在相关性，王礼群^[32]发现 PPO 与 POD 对甘薯不同部位褐变程度存在协同效应的研究结果一致。

试验结果表明，不同处理均有效提高了灰枣果实的抗氧化酶系统活性，提升了酶活性峰值水平，其中 1-MCP+CO₂ 清除 ROS 能力最佳。Xu^[139]表明 1-MCP 处理提高了 ASA 和 APX 水平，SOD 和 CAT 活性有所提升；Pasquariello^[143]发现 CO₂ 显著提升了甜樱桃的 APX 和 SOD 活性，抑制了 PPO 活性防止了果实褐变，延长了甜樱桃果实的贮藏寿命，程少波^[144]等指出 1-MCP+CO₂ 处理的骏枣果实的 CAT 和后期 POD 活性显著提升，与单一处理差异显著。以上研究均表明，1-MCP、CO₂ 或复合处理能使不同果实的细胞保护机制更完整，抗氧化酶系统之间的协作力更强，这在本试验中也得到了相同的研究结果。

5.4 本章小结

本章以新疆灰枣为试材，采用 1.50 μ L/L 1-MCP、1% CO₂ 及二者复合，研究不同处理对新鲜灰枣贮藏膜脂过氧化和抗氧化酶活性的影响。结果表明：不同处理显著抑制了 PPO、LOX 活性和 MDA 积累，提高抗氧化防御酶活性的同时提升了峰值水平，以复合处理效果最佳。至贮藏结束时，与 CK 相比，1-MCP+CO₂ 的 PPO、LOX 活性、MDA 含量分别降低了 34.4%、60.1%、37.2%，SOD 峰值水平提升 58.2%，CAT 峰值高出 37.1%；贮藏 70 d 时，APX 活性高出 54.8%，POD 活性提升 87.9%。可见，1-MCP+CO₂ 处理显著保持了抗氧化酶系统的完整性和高水平的酶活性，抑制了细胞膜脂过氧化作用，延缓了果实的衰老。

第六章 结论与展望

6.1 结论

本文研究了 1.50 $\mu\text{L/L}$ 1-MCP、1% COS 及二者复合处理对灰枣果实采后贮藏品质及生理影响的研究。从理化性质和贮藏品质、酚类物质和抗氧化活性、膜脂过氧化和抗氧化酶活性等初步探究不同处理下灰枣果实生命代谢,对不同新鲜红枣品种的挥发性物质也进行了研究,相关成果可为新疆红枣贮藏保鲜技术提供理论基础。

(1)不同品种新鲜红枣挥发性物质的研究。结果表明,不同新鲜红枣果实中包含醛类、酯类、酸类、酮类、烃类、醇类在内的 72 种挥发性物质。红枣品种不同使挥发性物质的种类和含量有所差异,共有物质为 8 种酸类、8 种醛类、5 种酯类、1 种酮类。癸酸、月桂酸、苯甲醛、2-辛烯醛、己醛是构建红枣果实风味的主体挥发性物质。

(2)不同处理对灰枣低温贮藏理化性质和贮藏品质的影响。研究表明,1-MCP、COS、1-MCP+COS 均有效保持较高的果实硬度、TSS 含量和 TA 含量,抑制了果实腐烂率和失重率上升,延缓呼吸强度和乙烯释放速率峰值到来的同时降低了贮藏过程中的释放量。其中,复合处理在 90% RH、(0 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$ 条件下贮藏 70 d 时效果最佳,在许多指标上与 CK 差异显著,维持了果实较高的营养价值和食用品质。

(3)不同处理对灰枣低温贮藏酚类物质和抗氧化活性变化的影响。结果表明,1-MCP、COS 和复合处理均延缓了灰枣果实总酚、类黄酮和花青素含量的下降,减缓了 ASA 的降解速度,保持了高水平的 ABTS、DPPH 清除能力和 FRAP 含量。1-MCP+COS 弥补了单一处理的不足,从抑制果实衰老和提高果实抗菌抑病两方面提升非酶促抗氧化系统活性水平,延缓果实的衰老。

(4)不同处理对灰枣膜脂过氧化和抗氧化酶活性的影响。研究表明,1-MCP、COS 和复合处理抑制了 PPO 和 LOX 活性,延缓了 MDA 含量的积累,有效减缓了果实的膜脂过氧化作用和褐变,更好地保持了果实细胞的完整性。提升了抗氧化酶系统的协作水平,提高了贮藏过程中果实 SOD、POD、CAT、APX 抗氧化酶含量和酶活性峰值水平。其中,1-MCP+COS 清除果实中 ROS 能力最佳,延缓果实衰老进程效果最佳。

6.2 创新点

本研究从非酶促抗氧化物质和抗氧化酶系统两方面浅析了灰枣果实清除 ROS 作用方式,探索了新疆灰枣采后抗氧化机理。

6.3 展望

(1) 本试验以新疆灰枣为研究对象,探讨了 1-MCP 和 COS 及复合处理对果实酶促和非酶促抗氧化系统的影响,但仍需对抗氧化活性、抗氧化酶间的相关性进行深入分析。

(2) 贮藏温度也是影响果实贮藏品质的重要因素，后续研究可在此研究基础上结合冰温贮藏，进一步探究灰枣果实的贮藏品质和生理变化。

(3) 本试验仅以灰枣果实为试材，1-MCP、COS 对枣果的贮藏效果或许因果实品种、保鲜剂处理浓度有所差异，还需采取更多品种进行试验，以促进 1-MCP 和 COS 在新疆红枣贮藏中的推广应用。

(4) 还可结合电子鼻技术，通过 OAV 活性值对红枣果实关键挥发性物质精确定性，为构建特征风味物质指纹图谱及深加工技术创新鉴定基础。

参考文献

- [1] 谈克生, 谈寅. 新疆枣树栽培历史研究[J]. 经济林研究, 1993(S1): 205-206.
- [2] 王田利, 邵存应. 新世纪我国红枣产业发生的重大变化[J]. 果树实用技术与信息, 2013(11): 36-37.
- [3] 汪景彦, 李敏, 袁继存. 枣树结果的新途径——利用木质化枣吊结果[J]. 果农之友, 2019(06): 23-24.
- [4] 游凤. 红枣果皮功能成分提取、分离与纯化工工艺的研究[J]. 生物质化学工程, 2015, 49(04): 61-62.
- [5] 刘惠, 丁武. 红枣品质分析及农药残留快速检测方法[J]. 食品安全导刊, 2016(08): 71-73
- [6] 施奕, 李丽. 大枣的营养成分及药用价值[J]. 智慧健康, 2018, 4(02): 194-196.
- [7] Kim S H, Choi Y J, Lee H, et al. Physicochemical properties of jujube powder from air, vacuum, and freeze drying and their correlations. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 2012, 55(2): 271-279.
- [8] 刘杰超, 张春岭, 刘慧, 等. 超临界 CO₂ 萃取枣核多酚工艺优化及其生物活性[J]. 食品科学, 2013, 34(22): 64-69.
- [9] 新疆维吾尔自治区统计局. 新疆统计年鉴[J]. 北京: 中国统计出版社, 2018.
- [10] 刘聪. 新疆红枣的功能性成分及加工工艺的研究[D]. 浙江大学, 2014.
- [11] 夏亚男, 淑英, 赵仁邦, 等. 红枣白兰地香气成分萃取中固相微萃取纤维的选择[J]. 中国食品学报, 2014, 14(10): 241-251.
- [12] 秦召, 吴月娇, 谷令彪, 等. 大枣香气成分研究进展[J]. 香料香精化妆品, 2015(05): 63-67.
- [13] 刘莎莎, 张宝善, 孙肖园, 等. 红枣香味物质的主成分分析[J]. 食品工业科技, 2015, 36(20): 72-76.
- [14] 张富县, 李娜, 李妙清, 等. 三种红枣香气成分的分析及模块香精的调配[J]. 食品工业科技, 2018, 39(12): 222-226+237.
- [15] 张娜, 蒲云峰, 姜冰, 等. 阿克苏灰枣营养及挥发性成分分析[J]. 食品工业科技, 2012, 33(03): 358-360.
- [16] Song J, Bi J, Chen Q, et al. Assessment of sugar content, fatty acids, free amino acids, and volatile profiles in jujube fruits at different ripening stages. *Food chemistry*, 2019, 270: 344-352.
- [17] Hernández F, Noguera-Artiaga L, Burló F, et al. Physico-chemical, nutritional, and volatile composition and sensory profile of Spanish jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) fruits. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2016, 96(8): 2682-2691.
- [18] 张瑞, 张新, 李喜宏, 等. 温度波动对灵武长枣贮藏品质的影响[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(24): 199-203.
- [19] 梁瑞红, 郭文丽, 陈军, 等. 南酸枣果胶性质研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(04): 301-304+314.
- [20] 丁胜华, 王蓉蓉, 单杨, 等. 不同品种枣果果实品质分析与评价[J]. 食品与机械, 2016(2):31-36.
- [21] 向延菊, 王大伟. 采收期对阿拉尔地区灰枣果实品质的影响研究[J]. 食品工业, 2017, 38(06): 29-32.
- [22] 陈国刚, 郭璟瑜, 于译, 等. 1-MCP 和壳聚糖处理保持红枣贮藏品质及其机理研究[J]. 农业工程学报, 2019, 35(22): 338-344.
- [23] 任玉锋, 姜牧炎, 马文平, 等. 灵武长枣采后低温贮藏期间细胞壁组分的变化[J]. 北方园艺, 2018(18): 114-117.
- [24] 王如福, 罗云波, 常燕平. 低压条件下枣果的贮藏效果及生理生化变化[J]. 中国食品学报, 2003(02): 77-82.
- [25] Wu Y, Zhang J, Wang C. Study on respiration type of Chinese jujube fruit (*Ziziphus jujuba* Mill.). *Journal of Anhui Agricultural College*, 1999, 26(2): 221-224.
- [26] Xie P, You F, Huang L, et al. Comprehensive assessment of phenolic compounds and antioxidant performance in the developmental process of jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.). *Journal of Functional Foods*, 2017, 36: 233-242.

- [27] 刘杰超, 张春岭, 陈大磊, 等. 不同品种枣果实发育过程中多酚类物质、Vc 含量的变化及其抗氧化活性[J]. 食品科学, 2015, 36(17): 94-98.
- [28] Wang BN, Cao W, Gao H, et al. Simultaneous determination of six phenolic compounds in jujube by LC-ECD. *Chromatographia*, 2010, 71(7-8): 703-707.
- [29] Pawlowska A M, Camangi F, Bader A, et al. Flavonoids of *Zizyphus jujuba* L. and *Zizyphus spina-christi* (L.) Willd (Rhamnaceae) fruits. *Food Chemistry*, 2009, 112(4): 858-862.
- [30] 苗利军, 刘孟军, 刘晓光, 等. 枣果中三萜类化合物提取工艺研究[J]. 河北农业大学学报, 2008(04): 68-70+75.
- [31] Gao Y, Kan C, Wan C, et al. Quality and biochemical changes of navel orange fruits during storage as affected by cinnamaldehyde-chitosan coating. *Scientia Horticulturae*, 2018, 239: 80-86.
- [32] 王礼群, 刘硕, 杨春贤, 等. 鲜切甘薯不同部位褐变机理差异[J]. 食品科学, 2018, 39(1): 285-290.
- [33] Zhao H, Liu B, Zhang W, et al. Enhancement of quality and antioxidant metabolism of sweet cherry fruit by near-freezing temperature storage. *Postharvest Biology and Technology*, 2019, 147: 113-122.
- [34] Flores F B, Sánchez-Bel P, Valdenegro M, et al. Effects of a pretreatment with nitric oxide on peach (*Prunus persica* L.) storage at room temperature. *European Food Research and Technology*, 2008, 227(6): 1599.
- [35] Kou X, He Y, Li Y, et al. Effect of abscisic acid (ABA) and chitosan/nano-silica/sodium alginate composite film on the color development and quality of postharvest Chinese winter jujube (*Zizyphus jujuba* Mill. cv. Dongzao). *Food chemistry*, 2019, 270: 385-394..
- [36] Zhu Z, Zhang Z, Qin G, et al. Effects of brassinosteroids on postharvest disease and senescence of jujube fruit in storage. *Postharvest Biology and Technology*, 2010, 56(1): 50-55.
- [37] 王雪云, 王庆铎, 王银霞. 冬枣的优质丰产栽培技术[J]. 2017(14): 182.
- [38] Cai J, Chen J, Lu G, et al. Control of brown rot on jujube and peach fruits by trisodium phosphate. *Postharvest biology and technology*, 2015, 99: 93-98.
- [39] 潘仟仟, 张宁, 陈学永. 预冷技术在我国果蔬保鲜冷链中的应用研究综述[J]. 冷藏技术, 2016(04): 6-11.
- [40] 闫静文, 王雪芹, 刘宝林, 等. 冬枣真空预冷预处理方法的筛选[J]. 食品工业科技, 2011, 32(03): 354-355+359.
- [41] Xu M, Pan Y, Leng J, et al. Effect of different high oxygen treatments on preservation of seedless long jujube in low temperature storage. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2020, 44(1).
- [42] Reche J, García-Pastor M E, Valero D, et al. Effect of modified atmosphere packaging on the physiological and functional characteristics of Spanish jujube (*Zizyphus jujuba* Mill.) cv Phoenix during cold storage. *Scientia Horticulturae*, 2019, 258.
- [43] 路贵龙, 杨绍兰, 张新富, 等. 冰温和自发气调袋贮藏对冬枣质构及生理特性的影响[J]. 现代食品科技, 2014, 30(08): 219-224.
- [44] 郝晶, 王静, 李璟琦, 等. 冬枣果实采后病害及保鲜技术研究进展[J]. 陕西农业科学, 2017, 63(1): 75-78.
- [45] 张耀君, 何宇. 冬枣保鲜技术研究进展[J]. 陕西农业科学, 2018(1): 93-97.
- [46] Wei D, Zhao X. Calcium maintained higher quality and enhanced resistance against chilling stress by regulating enzymes in reactive oxygen and biofilm metabolism of Chinese winter jujube fruit. *Journal of Food Biochemistry*, 2020.
- [47] Zhang L, Wang P, Chen F, et al. Effects of calcium and pectin methylesterase on quality attributes and pectin morphology of jujube fruit under vacuum impregnation during storage. *Food chemistry*, 2019, 289: 40-48.
- [48] Zeraatgar H, Davarynejad G H, Moradinezhad F, et al. Effect of salicylic acid and calcium nitrate

- spraying on qualitative properties and storability of fresh jujube fruit (*Ziziphus jujube* Mill.). *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 2018, 46(1): 138-147.
- [49] 司琦, 胡文忠, 姜爱丽, 等. 常见浆果气调贮藏保鲜技术的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2017(24): 330-333.
- [50] Ban Z J, Zhang J L, Wang Y J, et al. Nutritional quality of red dates (*Zizyphus Jujube* Mill.) in response to modified and controlled atmospheric storage conditions. *Current Topics in Nutraceutical Research*, 2020, 18(1): 46-52.
- [51] 范新光, 梁畅畅, 郭风军, 等. 近冰温冷藏过程中果蔬采后生理品质变化的研究现状[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(18): 270-276.
- [52] 胡慧慧, 张辉, 张文娜, 等. 冰温贮藏对新鲜若羌冬枣贮藏特性的影响[J]. *现代食品科技*: 2020, 36(3).
- [53] 汤石生, 刘军, 龚丽, 等. 果蔬保鲜贮藏技术研究进展[J]. *现代农业装备*, 2018(04): 67-73.
- [54] Zhang S, Yu Y, Xiao C, et al. Effect of ultraviolet irradiation combined with chitosan coating on preservation of jujube under ambient temperature. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 57(2): 749-754.
- [55] 陈梦曦, 李欣洋, 代黄梅, 等. 真空臭氧消毒机对新鲜果蔬杀菌效果的实验研究[J]. *中国消毒学杂志*, 2019, 36(03): 164-166.
- [56] Li H, Xiong Z, Gui D, et al. Effect of aqueous ozone on quality and shelf life of Chinese winter jujube. *Journal of Food servation*, 2019, 43(12).
- [57] 牟望舒, 应铁进. 植物乙烯信号转导研究进展[J]. *园艺学报*, 2014, 41(09): 1895-1912.
- [58] 胡筱, 潘浪, 丁胜华, 等. 1-MCP 作用机理及其在果蔬贮藏保鲜中的应用研究进展[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(08): 304-309+316.
- [59] 孙志栋, 田雪冰, 倪穗, 等. 1-MCP 对采后果实贮藏品质影响的研究进展[J]. *现代食品科技*, 2017, 33(07): 336-341.
- [60] 马琳. 壳寡糖复合其他保鲜剂对杏果贮藏品质的影响[D]. 中国农业大学, 2015.
- [61] 谢季云, 赵晓敏, 汪永琴, 等. 1-MCP 处理对不同采收期阿克苏红富士苹果贮藏品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(24).
- [62] 邓丙乾, 张鹏, 李江阔, 等. 1-MCP 对冷链运输月柿冷藏品质的影响[J]. *包装工程*, 2019, 40(07): 1-10.
- [63] 金童, 张皓哲, 张晓慧, 等. 1-MCP 与 ClO₂ 复合处理对草莓贮藏品质的影响[J]. *齐鲁工业大学学报*, 2019, 33(02): 25-31.
- [64] Liu R, Wang Y, Qin G, et al. Molecular basis of 1-methylcyclopropene regulating organic acid metabolism in apple fruit during storage. *Postharvest Biology and Technology*, 2016, 117: 57-63.
- [65] Gago, Custódia M L, Guerreiro A C, et al. Effect of calcium chloride and 1-MCP (Smartfresh™) postharvest treatment on 'Golden Delicious' apple cold storage physiological disorders. *Scientia Horti-culturae*, 2016, 211(1): 440-448.
- [66] Cai H, An X, Han S, et al. Effect of 1-MCP on the production of volatiles and biosynthesis-related gene expression in peach fruit during cold storage. *Postharvest biology and technology*, 2018, 141: 50-57.
- [67] 徐冬颖, 张静, 姜爱丽, 等. 1-MCP 熏蒸处理对软枣猕猴桃的保鲜效果[J]. *包装工程*, 2019, 40(11): 26-32.
- [68] 陈柏, 顾敏华, 吴小华, 等. 1-MCP 浓度对'清香'青皮核桃冷藏期间品质及抗氧化活性的影响[J]. *经济林研究*, 2019(2): 73-81.
- [69] Huang H, Guo L, Wang L, et al. 1-Methylcyclopropene(1-MCP) slows ripening of kiwifruit and affects energy status, membrane fatty acid contents and cell membrane integrity. *Postharvest Biology and Technology*, 2019, 156: 110941.
- [70] Huan C, An X, Yu M, et al. Effect of combined heat and 1-MCP treatment on the quality and

- antioxidant level of peach fruit during storage. *Postharvest Biology and Technology*, 2018, 145: 193-202.
- [71] 李丽萍, 徐皓月, 陈小燕, 等. 不同温度 1-MCP 对李果实挥发性物质影响的主成分分析[J]. *中国食品学报*, 2016, 16(09): 211-219.
- [72] Xu X, Lei H, Ma X, et al. Antifungal activity of 1-methylcyclopropene(1-MCP) against anthracnose (*Colletotrichum gloeosporioides*) in postharvest mango fruit and its possible mechanisms of action. *International Journal of Food Microbiology*, 2017, 241(1): 1-6.
- [73] Li J, Lei H, Song H, et al. 1-methylcyclopropene (1-MCP) suppressed postharvest blue mold of apple fruit by inhibiting the growth of *Penicillium expansum*. *Postharvest Biology and Technology*, 2017, 125: 59-64.
- [74] Moussian B. Chitin: Structure, Chemistry and Biology[M]. *Targeting Chitin-containing Organisms*. Springer, Singapore, 2019: 5-18.
- [75] 马宁, 汪琴, 孙胜玲, 等. 甲壳素和壳聚糖化学改性研究进展[J]. *化学进展*, 2004, 16(4): 643.
- [76] Zou P, Yang X, Wang J, et al. Advances in characterisation and biological activities of chitosan and chitosan oligosaccharides. *Food chemistry*, 2016, 190: 1174-1181.
- [77] 俞娟, 徐俊华, 范一民. 壳聚糖抗菌性能研究进展[J]. *林业工程学报*, 2018, 3(05): 20-27.
- [78] 李喜宏, 郭训练, 李文秀, 等. 壳聚糖果蔬保鲜复合涂膜的制备与保鲜效果研究进展[J]. *西华大学学报(自然科学版)*, 2018, 37(3).
- [79] 刘东旭, 吴云飞, 朱德全, 等. 壳聚糖复合膜在果蔬保鲜方面的应用[J]. *中国科技信息*, 2019(19): 69-70+10.
- [80] 辛颖, 陈复生, 杨宏顺. 壳聚糖涂膜对果蔬质地影响的研究进展[J]. *食品科技*, 2009(12): 283-286.
- [81] Jiang X, Lin H, Shi J, et al. Effects of a novel chitosan formulation treatment on quality attributes and storage behavior of harvested litchi fruit. *Food Chemistry*, 2018, 252: 134-141.
- [82] 王和涛. 丁香精油与壳聚糖涂膜对蓝莓的保鲜效果[J]. *食品工业*, 2019, 40(11): 203-206.
- [83] 辛松林, 秦文, 李慧妍, 等. 不同贮藏温度和保鲜处理对黄秋葵贮藏品质及生理的影响[J]. *保鲜与加工*, 2019, 19(05): 59-65.
- [84] 邵荣, 许琦, 余晓红, 等. 壳聚糖抗菌性能的研究[J]. *食品科学*, 2007(9): 97-100.
- [85] Xoca-orozco L Á, Aguilera-aguirre S, Vega-arreguín J, et al. Activation of the phenylpropanoid biosynthesis pathway reveals a novel action mechanism of the elicitor effect of chitosan on avocado fruit epicarp. *Food Research International*, 2019, 121: 586-592.
- [86] 费湘伟, 桑卫国. 芥末油壳聚糖复配对蜜桔采后病原菌的抑制作用研究[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(20): 340-343.
- [87] 占魏, 张欣, 吕延超, 等. 3 种分子量的壳聚糖对香蕉枯萎病病原菌室内抑菌活性测定[J]. *热带作物学报*, 2012, 33(01): 132-136.
- [88] 汪宏涛, 胡鑫, 唐晓凤, 等. 壳聚糖影响樱桃番茄上青霉菌孢子萌发和生长[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2018, 41(11): 1558-1562.
- [89] Duran M, Aday M S, Zorba N N D, et al. Potential of antimicrobial active packaging 'containing natamycin, nisin, pomegranate and grape seed extract in chitosan coating' to extend shelf life of fresh strawberry. *Food and Bioproducts Processing*, 2016, 98: 354-363.
- [90] 程焕, 陈健乐, 周晓舟, 等. 水果香气物质分析及合成途径研究进展[J]. *中国食品学报*, 2016, 16(01): 211-218.
- [91] Chen K, Gao L, Li Q, et al. Effects of CO₂ pretreatment on the volatile compounds of dried Chinese jujube (*Zizyphus jujuba* Miller). *Food Science and Technology*, 2017, 37(4): 578-584.
- [92] 程焕. 杨梅风味特征组分鉴定及变化规律的研究[D]. 浙江大学, 2017.

- [93] 丁胜华. 生长成熟与干制对枣果品质特性及其果胶多糖的形成规律研究[D]. 中国农业大学, 2014.
- [94] Galindo A, Noguera-Artiaga L, Cruz Z N, et al. Sensory and physico-chemical quality attributes of jujube fruits as affected by crop load. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 63(2): 899-905.
- [95] Zhu J, Xiao Z. Characterization of the major odor-active compounds in dry jujube cultivars by application of gas chromatography–olfactometry and odor activity value. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2018, 66(29): 7722-7734.
- [96] Chen Q, Song J, Bi J, et al. Characterization of volatile profile from ten different varieties of Chinese jujubes by HS-SPME/GC–MS coupled with E-nose. *Food research international*, 2018, 105: 605-615.
- [97] Wang L, Wang Y, Wang W, et al. Comparison of volatile compositions of 15 different varieties of Chinese jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.). *Journal of food science and technology*, 2019, 56(3): 1631-1640.
- [98] Zhang Z, Tian S, Zhu Z, et al. Effects of 1-methylcyclopropene (1-MCP) on ripening and resistance of jujube (*Zizyphus jujuba* cv. Huping) fruit against postharvest disease. *LWT-Food science and technology*, 2012, 45(1): 13-19.
- [99] 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: 101-105.
- [100] Pristijono P, Bowyer M C, Scarlett C J, et al. Combined postharvest UV-C and 1-methylcyclopropene (1-MCP) treatment, followed by storage continuously in low level of ethylene atmosphere improves the quality of Tahitian limes. *Journal of Food Science and Technology*, 2018, 55(7): 2467-2475.
- [101] Lin M, Cao J, Xu L, et al. Effects of 1-methylcyclopropene in combination with chitosan oligosaccharides on post-harvest quality of aprrium fruits. *Scientia Horticulturae*, 2014, 179(179): 301-305.
- [102] 马倩倩, 吴翠云, 蒲小秋, 等. 高效液相色谱法同时测定枣果实中的有机酸和 Vc 含量[J]. *食品科学*, 2016, 37(14): 149-153.
- [103] 吴彩娥, 王文生, 寇晓虹. 果实成熟软化机理研究进展[J]. *果树学报*, 2001(06): 365-369.
- [104] Zhao Yu; Pan Yonggui. Effects of AnSiP-S Treatment on the Storage Quality of Postharvest Papaya. *Natural Science Journal of Hainan University*. 2015, 33(1): 51-56.
- [105] Le Nguyen L P, Zsom T, Sao Dam M, et al. Evaluation of the 1-MCP microbubbles treatment for shelf-life extension for melons. *Postharvest Biology and Technology*, 2019, 150: 89-94.
- [106] 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(03): 185-191
- [107] 吴小勇, 曾庆孝, 阮征, 等. 壳聚糖的抑菌机理及抑菌特性研究进展[J]. *中国食品添加剂*, 2004(06): 46-49+68.
- [108] 曹雪慧, 杨方威, 李青, 等. 壳聚糖及其复配对大久保桃常温贮藏特性的影响[J]. *中国食品学报*, 2014, 14(04): 164-169.
- [109] 梁国斌, 王海, 张耀红, 等. 壳聚糖和抗坏血酸复合处理提高台湾青枣采后保鲜效果(英文)[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(17): 304-312.
- [110] 陈山乔, 孙志栋, 史婷婷, 等. LAE 和 1-MCP 联合处理在蟠桃常温货架贮藏中的应用[J]. *包装工程*, 2019, 40(23): 7-14.
- [111] 曾丽萍, 孟金明, 樊爱萍, 等. 外源 NO 联合壳聚糖/纳米 TiO₂ 涂膜复合处理对枇杷保鲜效果的影响[J]. *包装工程*, 2020, 41(03): 36-41.
- [112] Liu Y, Ge Y, Bi Y, et al. Effect of postharvest acibenzolar-S-methyl dipping on phenylpropanoid pathway metabolism in muskmelon (*Cucumis melo* L.) fruits. *Scientia Horticulturae*, 2014, 168: 113-119.
- [113] 郭慧慧, 李红卫, 韩涛, 等. 冬枣冷藏期间果皮和果肉抗氧化物质含量及其抗氧化活性的变化[J]. *林业科学*, 2013, 49(01): 85-90.

- [114] 周婷婷. 蓝莓花青素分析及抗氧化活性研究[D]. 大连理工大学, 2014.
- [115] 陈莹莹. 枣和酸枣果实抗坏血酸代谢机制研究[D]. 河北农业大学, 2015.
- [116] 陈琼. 枣主要功能因子综合评价及抗氧化、抑肿瘤活性成分鉴定[D]. 天津大学, 2015.
- [117] Kou X, Chen Q, Li X, et al. Quantitative assessment of bioactive compounds and the antioxidant activity of 15 jujube cultivars[J]. *Food Chemistry*, 2015, 173(15): 1037-1044.
- [118] 王毕妮. 红枣多酚的种类及抗氧化活性研究[D]. 西北农林科技大学, 2011.
- [119] 王蓉蓉, 丁胜华, 胡小松, 等. 不同品种枣果活性成分及抗氧化特性比较[J]. *中国食品学报*, 2017, 17(09): 271-277.
- [120] 欧阳光察, 薛应龙. 植物苯丙烷类代谢的生理意义及其调控[J]. *植物生理学通讯*, 1988(03): 9-16.
- [121] 吴彩娥, 王文生, 寇晓虹, 等. CaCl₂ 和 6-BA 溶液处理对枣果软化褐变及相关酶活性的影响[J]. *农业工程学报*, 2001(05): 127-130.
- [122] 孙丽娜. 一氧化氮对冬枣和猕猴桃贮藏期间生理代谢的影响[D]. 山东农业大学, 2008.
- [123] Zhu S, Sun L, Zhou J. Effects of nitric oxide fumigation on phenolic metabolism of postharvest Chinese winter jujube (*Zizyphus jujuba* Mill. cv. Dongzao) in relation to fruit quality. *LWT-Food Science and Technology*, 2009, 42(5): 1009-1014.
- [124] 汪金杰, 杨曙方, 周伟东, 等. 壳聚糖浸泡对冷藏蓝莓果实贮藏性的影响[J]. *北方园艺*, 2013(19): 137-140.
- [125] Kerch G, Sabovics M, Kruma Z, et al. Effect of chitosan and chitoooligosaccharide on vitamin C and polyphenols contents in cherries and strawberries during refrigerated storage. *European Food Research and Technology*, 2011, 233(2): 351-358.
- [126] Ghasemnezhad M, Nezhad M A, Gerailoo S. Changes in postharvest quality of loquat (*Eriobotrya japonica*) fruits influenced by chitosan. *Horticulture, Environment, and Biotechnology*, 2011, 52(1): 40-45.
- [127] Massolo J F, Concellón A, Chaves A R, et al. 1-Methylcyclopropene (1-MCP) delays senescence, maintains quality and reduces browning of non-climacteric eggplant (*Solanum melongena* L.) fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 2011, 59(1): 10-15.
- [128] Cheng Y, Liu L, Feng Y, et al. Effects of 1-MCP on fruit quality and core browning in 'Yali'pear during cold storage. *Scientia Horticulturae*, 2019, 243: 350-356.
- [129] Lee J, Jeong M C, Ku K H. Chemical, physical, and sensory properties of 1-MCP-treated Fuji apple (*Malus domestica* Borkh.) fruits after long-term cold storage. *Applied Biological Chemistry*, 2017, 60(4): 363-374.
- [130] Shyr J J, Hong W T, Zheng Y L. Effects of modified atmosphere package and 1-MCP treatment on the DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) radical scavenging activity of okra(*Abelmoschus esculentus*) during storage[C]/VI International Conference Postharvest Unlimited 1256. 2017: 631-638.
- [131] Pristijono P, Papoutsis K, Scarlett C J, et al. Postharvest UV-C treatment combined with 1-methylcyclopropene(1-MCP), followed by storage in continuous low-level ethylene atmosphere, improves the quality of tomatoes. *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 2017, 92(5): 521-529.
- [132] Imahori Y, Bai J, Baldwin E. Antioxidative responses of ripe tomato fruit to postharvest chilling and heating treatments. *Scientia Horticulturae*, 2016, 198: 398-406.
- [133] Jia H, Zhao P, Wang B, et al. Overexpression of polyphenol oxidase gene in strawberry fruit delays the fungus infection process. *Plant Molecular Biology Reporter*, 2016, 34(3): 592-606.
- [134] 王静, 茅林春, 杨璐, 等. 草酸处理对采后哈密瓜果实膜脂代谢的影响[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(08): 189-198.
- [135] 朱海生, 刘建汀, 王彬, 等. 丝瓜过氧化物酶基因的克隆及其在果实褐变中的表达分析[J]. 农

- 业生物技术学报, 2018, 26(01): 43-52.
- [136] 王静, 茅林春, 李学文, 等. 热处理降低哈密瓜果实活性氧代谢减轻冷害[J]. 农业工程学报, 2016, 32(02): 280-286.
- [137] Zhang L, Li S, Dong Y, et al. Tea polyphenols incorporated into alginate-based edible coating for quality maintenance of Chinese winter jujube under ambient temperature. *LWT-Food Science and Technology*, 2016, 70: 155-161.
- [138] 何全光. LOX 及乙烯受体在香蕉果实成熟及丙烯诱导果实耐冷性中的作用研究[D]. 广东:华南农业大学, 2010.
- [139] Xu F, Liu S, Liu Y, et al. Effectiveness of lysozyme coatings and 1-MCP treatments on storage and preservation of kiwifruit. *Food Chemistry*, 2019, 288: 201-207.
- [140] Chen C, Cai N, Chen J, et al. Clove essential oil as an alternative approach to control postharvest blue mold caused by *penicillium italicum* in citrus fruit. *Biomolecules*, 2019, 9(5): 197.
- [141] Melo G M, Filippa M A, Sanchez J A R, et al. PPO activity of two varieties of pears. Control of enzymatic browning for temperature effect, presence of inhibitors and complexation with b-cyclodextrin. *Revista Mexicana De Ingeniería Química*, 2020, 19(2): 877-887.
- [142] 白国荣, 郭敏瑞, 卢娣, 等. 冰温贮藏对新疆吊干杏保鲜效果的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(13): 260-266.
- [143] Pasquariello M S, Di Patre D, Mastrobuoni F, et al. Influence of postharvest chitosan treatment on enzymatic browning and antioxidant enzyme activity in sweet cherry fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 2015, 109: 45-56.
- [144] Cheng S, Yu Y, Guo J, et al. Effect of 1-methylcyclopropene and chitosan treatment on the storage quality of jujube fruit and its related enzyme activities. *Scientia Horticulturae*, 2020, 265: 109281.

致谢

时光荏苒，毕业在即。回首六年的石大求学路，有欢笑与泪水，有收获与成长，这是我人生中的宝贵经历。值此论文完成之际，衷心感谢所有给予我关心和帮助的老师、同学、朋友和家人，是你们的支持使我不断进步，谨此致以最深切的感谢！

首先，感谢导师陈国刚教授，本课题是在陈老师的悉心指导下完成，论文选题、课题设计，再到试验完成和论文撰写，得到了老师的大力鼓舞。您为我的课题与科研倾注了大量心血，也为课题组营造了良好的学习科研氛围。您渊博的学识、豁达的胸怀、乐观的心态、朴实无华的人格魅力感染和激励着我，为我树立了终身学习的目标和人生榜样。高山仰止，景行行止，虽不能至，然心向往之。学生向恩师致以崇高的敬意和衷心的感谢！此外，感谢李开雄老师、万银松老师、唐明翔老师、田洪磊老师，感谢您们在生活和学习上对我的关心与爱护，学生心怀感激。

感谢 204 课题组的兄弟姐妹们，感谢郭敏瑞师姐和程少波师兄，在学习和生活中给予我的指点与帮助，感谢郭慧静、王元熠、白国荣、欧阳辉、于译的帮助与支持，感谢刘圣宣、邓瑜、吕云皓、桑月英、刘宇星、杨晚婷、叶子、马艳艳、李新宇、李楠等师弟师妹们的支持与协助，感谢闫艺、孙悦的关怀与鼓励，让我的研究生生活倍感温馨，宝贵的求学生涯与你们共同度过，希望你们学业有成，收获丰硕！

特别感谢我的父母与家人，永远对我无条件的关爱、理解与支持，你们给了我成长和奋斗的动力，是我战胜困难的力量源泉，是我永远最幸福的依靠与港湾，希望我能成为你们的骄傲！感谢挚友邱雪、尚蕊对我无私关心与支持。感谢偶像罗大佑先生，伴我走过青春旅途。感谢石河子大学对我的培养，感谢毕业论文评审老师和答辩委员们百忙之中对本论文提出的宝贵意见！

毕业在即，今后的人生道路上我将始终铭记师长教诲，不懈努力追求，但愿成长在日后寒暑狂风暴雨里有颗不变的心！谨将本论文献给所有帮助、关心、支持我的人，愿你们幸福安康！

郭璟瑜
2020年5月

作者简介

郭璟瑜，女，汉，1994年2月生，籍贯新疆。2016年6月毕业于石河子大学食品科学与工程专业，获工学学士学位。于2020年6月毕业于石河子大学食品加工与安全专业，获硕士学位。

在学期间发表文章：

- [1] 陈国刚, 郭璟瑜, 于译, 王海. 1-MCP 和壳聚糖处理保持红枣贮藏品质及其机理研究[J]. 农业工程学报, 2019, 35(22): 338-344.

石河子大学硕士研究生学位论文

导师评阅表

研究生姓名	郭璟瑜	学制	2年
专业	食品加工与安全	研究方向	果蔬贮藏与保鲜
学术评语： <p>灰枣是新疆喀什的名优特品种，浓甜可口、肉质紧密，营养丰富，是新疆红枣产业最重要的品种之一，国内外已将诸多保鲜技术应用于鲜枣贮藏，虽可有效延长鲜果贮藏期，但在实际应用推广时，仍存在污染环境、成本高昂、不利健康等不足。因此，寻找绿色无毒、安全高效、操作简易的防腐保鲜手段，成为灰枣果实贮藏保鲜技术中亟待解决的问题。</p> <p>论文“不同处理对新疆灰枣采后贮藏品质及生理影响的研究”，研究了1-MCP、COS及复合处理在低温贮藏条件下对新鲜灰枣贮藏品质的影响，探讨了非酶促抗氧化剂和酶促抗氧化酶系统对果实清除自由基的重要作用，并对新鲜红枣挥发性物质进行了分离鉴定。研究结果为今后灰枣贮藏保鲜技术提供新的思路，为我区红枣产业的贮藏保鲜技术进一步发展奠定了一定的理论基础。</p> <p>论文选题合理，关于灰枣贮藏保鲜有一定的独立见解，文献综述较丰富规范，论文内容丰富、条理清晰、结构完整、数据准确，论证清晰有力，论据充分可靠。论文格式正确，结构严谨、层次分明、书写规范。论文写作流畅，条理清晰，符合科技论文写作规范，论文总体优秀，符合农业硕士的培养要求。</p>			
指导教师签字：陈环刚 2020年6月3日			