

‘鲁丽’苹果低温贮藏和货架期间品质和生理变化

王震^{1,2}, 彭勇², 刘静润², 王昊², 王海波^{1,*}, 李林光^{1,*}

(1.山东省果树研究所, 山东泰安 271000; 2.山东农业大学食品科学与工程学院, 山东泰安 271018)

摘要:以‘鲁丽’苹果为研究对象,以‘嘎啦’苹果作参照,探究其低温贮藏和货架期间的品质和生理变化,为中早熟苹果新品种的贮藏保鲜提供参考。结果表明:低温贮藏和货架期间‘嘎啦’和‘鲁丽’的硬度、可溶性固形物质量分数、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)自由基清除率总体均呈下降趋势,贮藏90 d时‘嘎啦’的硬度下降了56.3%,而‘鲁丽’仅下降了30.7%。相比于‘嘎啦’,‘鲁丽’低温贮藏期间多酚氧化酶和脂氧合酶活力更低,总酚、总黄酮、绿原酸含量更高。低温贮藏期间‘鲁丽’的各单体酚含量总体呈下降趋势,其中以绿原酸、表儿茶素、金丝桃苷、阿魏酸在前15 d下降最为明显,在货架期间含量变化不明显;而在低温贮藏15 d时‘嘎啦’中绿原酸、表儿茶素、根皮苷的含量略有上升,而后在低温贮藏期间呈下降趋势,在货架期间,所有酚类物质含量均降低。‘嘎啦’和‘鲁丽’中的香气成分以醛类、醇类、酯类为主,其中3-甲基-2-丁烯-1-醇、苯甲酸异戊酯、壬醛、2-氨基-6-甲基苯甲酸、1-甲基-2-苯并呋喃、邻苯二甲酸二异丁酯等只在‘鲁丽’苹果中检出。低温贮藏期间两个品种苹果的醛类物质相对含量呈下降趋势,而醇类、酯类相对含量呈上升趋势,货架期间,‘鲁丽’中的醇类物质相对含量呈下降趋势,而‘嘎啦’呈上升趋势。综合来看,‘鲁丽’苹果在低温贮藏和货架期间均表现出较高的果实硬度、抗氧化能力和酚类物质含量,整体贮藏品质优于‘嘎啦’。

关键词:‘鲁丽’苹果; ‘嘎啦’苹果; 贮藏品质; 生理变化; 差异分析

Quality and Physiological Changes of ‘Luli’ Apple during Cold Storage

WANG Zhen^{1,2}, PENG Yong², LIU Jingrun², WANG Hao², WANG Haibo^{1,*}, LI Linguang^{1,*}

(1. Shandong Institute of Pomology, Tai’an 271000, China;

2. College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai’an 271018, China)

Abstract: The quality and physiological changes of ‘Luli’ and ‘Gala’ apples during low-temperature storage were explored to provide a theoretical basis for the storage and preservation of new mid-early ripening apple varieties. The results showed that the hardness, soluble solids content and 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging capacity of ‘Gala’ and ‘Luli’ apples showed a downward trend during cold storage and the shelf life period. After 90 days of storage, the hardness of ‘Gala’ apples decreased by 56.3%, while that of ‘Luli’ apples decreased only by 30.7%. Compared with ‘Gala’ apples, ‘Luli’ apples had lower polyphenol oxidase and lipoxygenase activities and higher contents of total phenols, flavonoids and chlorogenic acid during storage. During low temperature storage, the contents of individual phenolics in ‘Luli’ apples decreased, and the contents of chlorogenic acid, epicatechin, hypericin, and ferulic acid decreased most in the first 15 days, but did not significantly change during the shelf life period. The contents of catechins, *p*-coumaric acid, rutin, and caffeic acid in ‘Gala’ apples increased slightly after 15 days of low temperature storage and then decreased, but decreased gradually during the shelf life period. The contents of all phenolics decreased during the shelf life period. The major aroma components in ‘Gala’ and ‘Luli’ apples were aldehydes, alcohols and esters, among which 3-methyl-2-buten-1-ol, isoamyl benzoate, nonanal, 2-amino-6-methylbenzoic acid, 1-methylidibenzofuran and diisobutyl phthalate were only detected in ‘Luli’

收稿日期: 2022-08-15

基金项目: 山东省重点研发计划(重大科技创新工程)项目(2021LZGC024);

山东省自然科学基金面上项目(ZR2022MC102; ZR2021MC031)

第一作者简介: 王震(1996—)(ORCID: 0000-0001-9483-3983), 男, 硕士, 研究方向为果蔬采后贮藏与保鲜。

E-mail: 1793901750@qq.com

*通信作者简介: 王海波(1983—)(ORCID: 0000-0003-4323-247X), 男, 副研究员, 博士, 研究方向为苹果育种与栽培。

E-mail: wangharboo@163.com

李林光(1965—)(ORCID: 0000-0002-8540-7736), 男, 研究员, 博士, 研究方向为苹果育种与栽培。

E-mail: llg6536@163.com

apples. During low-temperature storage, the relative contents of aldehydes in both varieties decreased, while the relative contents of alcohols and esters showed an increasing trend. The relative content of alcohols in 'Luli' apples decreased during the shelf life period, while the opposite trend was observed for 'Gala' apples. In conclusion, 'Luli' apples exhibited higher fruit hardness, antioxidant capacity and phenol content during low-temperature storage and the shelf life period, and the overall storage quality was better than that of 'Gala' apples.

Keywords: 'Luli' apple; 'Gala' apple; storage quality; physiological changes; difference analysis

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220815-170

中图分类号: TS255.36

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2023)17-0136-08

引文格式:

王震, 彭勇, 刘静润, 等. '鲁丽'苹果低温贮藏和货架期间品质和生理变化[J]. 食品科学, 2023, 44(17): 136-143.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220815-170. <http://www.spkx.net.cn>

WANG Zhen, PENG Yong, LIU Jingrun, et al. Quality and physiological changes of 'Luli' apple during cold storage[J].

Food Science, 2023, 44(17): 136-143. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220815-170.

<http://www.spkx.net.cn>

近年来, 很多中早熟苹果新品种正逐步推向市场, 7月下旬成熟的'华硕' '华瑞' '秦阳'等中早熟苹果新品种, 果实色泽鲜艳、肉脆汁多、酸甜可口, 目前已在全国范围内大面积推广种植^[1-3]。其中, 利用'嘎啦'和'藤牧一号'优选出的中早熟新品种'鲁丽', 其外观红艳、肉质硬脆、口感香甜, 采收期间不易裂果, 品质优良, 栽培面积正逐步扩大, 是替代'嘎啦'的中早熟苹果的优选新品种^[4], 但目前为止, 其贮藏期间的品质和生理变化还鲜有相关报道。研究中早熟苹果的贮藏特性可以弥补晚熟苹果成熟前的空白期, 丰富苹果市场种类, 有助于进一步完善苹果贮藏保鲜技术体系。

低温贮藏是苹果贮藏保鲜的主要方式, 低温可以抑制苹果果实的生理代谢, 影响相关代谢酶的活性, 延迟衰老。对'富士'苹果的研究发现, 随着低温贮藏时间的延长, 苹果硬度降低, 质量损失率增加, 果面褪色严重, 贮藏温度越低, 苹果硬度、花色苷、总酚和类黄酮含量的保持效果越好^[5-6]。相比于'富士'等晚熟苹果品种而言, 中早熟苹果生长期短、耐贮藏性差, 细胞和细胞间隙大、细胞排列疏松, 软化较快^[7]。研究表明, '嘎啦'苹果采后衰老较快, 乙烯释放量高, 0℃贮藏条件下可溶性固形物、可滴定酸含量下降明显^[8]。同时'嘎啦'苹果在低温贮藏及货架期间呼吸作用旺盛, 1-氨基环丙烷羧酸氧化酶活性明显上升, 肉质软化严重^[9], 因此, 培育耐贮藏、品质优良的替代品种尤为重要。低温贮藏也会对苹果中的酚类物质和香气成分产生影响, 但不同品种存在显著差异, 有研究表明, '嘎啦'苹果在低温贮藏3个月后绿原酸含量显著降低, 而'乔纳金' '金冠'和'Lady Silvia'的绿原酸含量显著升高^[10]。晚熟苹果的香气主要是以酯香型为主, 而中早熟苹果主要以清香型为主, 同时醇类、醛类和酯类是中早熟苹果中主要的挥发性

成分^[11]。但目前为止, 对于优选出的中早熟苹果新品种贮藏期间其酚类和香气成分的变化规律研究较少。

本研究以'鲁丽'苹果为研究对象, 以'嘎啦'作参照, 利用化学分析方法研究低温贮藏期间两个苹果品种在营养品质、生理指标、酚类和挥发性香气成分上的变化规律, 探究两个品种各指标之间的差异性及相关机制, 旨在为中早熟苹果品种的贮藏保鲜和加工提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

'鲁丽' '嘎啦'苹果于2021年8月初采自山东省果树研究所泰安市果园基地。采摘的苹果经挑选后装于内衬聚乙烯保鲜膜的纸箱中。

氯化钠、硝酸铝、乙醇、甲醇等试剂均购于天津凯通化学试剂有限公司; 酚类物质测定的各标准品均购于上海源叶公司。

1.2 仪器与设备

CR-400色差计 柯尼卡美能达(中国)投资有限公司; PAL-1数显折光仪 日本ATAGO公司; GY-1型硬度计 北京顺科达科技有限公司; FW80小型研磨仪 天津泰斯特仪器有限公司; ZFG40制冰机 黄石东贝制冷有限公司; LC-20A高效液相色谱仪、GCMS-QP2010 Plus气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司; GL-20G-II高速冷冻离心机 上海安亭科学仪器厂; UV-5100B紫外-可见分光光度计 上海元析仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品准备

经过挑选后的苹果装于内衬聚乙烯保鲜膜的纸箱中, 每箱装10 kg, 每个品种6箱, 然后贮存于相对湿度为90%的4℃冷库, 分别于低温贮藏的第0、30、60、90天

及货架期的第3、6天（以下整个低温贮藏期和货架期总称为贮藏期）取样并测定相关生理生化指标，于低温贮藏的第0、15、30、60、90天和货架第3、6天取样测定酚类物质，于低温贮藏结束时（90 d）及货架第6天取样测定香气物质。其中，货架期间苹果均匀摆放于塑料筐后置于室温环境中，每次取样随机挑选6个果实，去除果皮后沿果实赤道线附近选取果肉，利用液氮冷冻研磨，保存于-80℃冰箱中备用。

1.3.2 指标测定

1.3.2.1 果实硬度、可溶性固形物质量分数、总酸质量分数和颜色的测定

用于生理指标测定的样品均为果实赤道部位果肉，避开果核和边缘。果实硬度利用GY-1型硬度计垂直插入果实赤道部位测定；利用PAL-1型数显折光仪测定可溶性固形物质量分数；总酸质量分数的测定采用酸碱滴定法；果皮、果肉颜色（ L^* 值、 a^* 值、 b^* 值）利用CR-400色差计测定。各项指标测定6个果实，取平均值。

1.3.2.2 果实总酚、总黄酮含量及1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基清除率的测定

总酚、总黄酮含量测定参照孟文博^[12]的方法略作修改。总酚含量测定：反应液包括0.2 mL上清液、0.5 mL福林-酚试剂和0.5 mL 10 g/100 mL NaCO_3 溶液，水浴反应1 h后于765 nm波长处测定吸光度。总黄酮含量测定：反应液包括0.4 mL上清液、0.3 mL 5 g/100 mL NaNO_2 、0.3 mL 10 g/100 mL $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、4 mL 1 mol/L NaOH ，25℃水浴1 h后在510 nm波长处测定吸光度。

1,1-二苯基-2-三硝基苯肼（1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH）自由基清除率的测定参照班清凤^[13]的方法。称取0.5 g样品，加入5 mL、体积分数95%无水乙醇，超声30 min后在4℃、10 000×g下离心15 min得到上清液。分别吸取2 mL上清液和0.2 mmol/L DPPH-乙醇溶液，避光反应30 min后于517 nm波长处测定吸光度（ A_x ）。吸取2 mL 95%乙醇溶液，加2 mL 0.2 mmol/L的DPPH-乙醇溶液后测定517 nm波长处的吸光度（ A_0 ）。DPPH自由基清除率按下式计算。

$$\text{DPPH自由基清除率}/\% = \left(1 - \frac{A_x}{A_0}\right) \times 100$$

1.3.2.3 果实多酚氧化酶、多聚半乳糖醛酸酶、脂氧合酶活力测定

采用邻苯二酚法测定多酚氧化酶（polyphenoloxidase, PPO）活力，取1 g样品于离心管，加入0.05 g聚乙烯吡咯烷酮和3 mL 0.1 mol/L的磷酸缓冲溶液（pH 6.8），在4℃、10 000×g下离心20 min获得上清液。反应液包括0.75 mL粗酶液、1.5 mL 0.1 mol/L的磷酸缓冲溶液（pH 6.8）、0.75 mL 0.1 mol/L邻苯二酚，在420 nm波长处测定吸光度。以每分钟吸光度变化0.01为一个酶活力单位，PPO活力以U/g表示。

多聚半乳糖醛酸酶（polygalacturonase, PG）、脂氧合酶（lipoxygenase, LOX）活力测定参照曹建康等^[14]的方法并略有改动。PG活力的测定反应体系包括0.5 mL粗酶液、1.0 mL 50 mmol/L pH 5.5乙酸-乙酸钠缓冲液、1.0 mL 1%果胶溶液和1.5 mL 3,5-二硝基水杨酸试剂，以未加酶液的反应体系作空白对照，在540 nm波长处测定吸光度。PG活力以单位时间内催化果胶水解生成半乳糖醛酸的质量表示。LOX活力的测定反应体系包括2.7 mL 0.1 mol/L的磷酸缓冲液（pH 6.8）、100 μL 0.5 g/100 mL亚油酸钠溶液、50 μL粗酶液。30℃保温10 min后于234 nm波长处测定吸光度，以每克样品每分钟吸光度变化0.01为一个酶活力单位，LOX活力以U/g表示。

1.3.2.4 果实酚类物质的测定

参照Ma Yurong等^[15]和NY/T 2795—2015《苹果中主要酚类物质的测定 高效液相色谱法》的方法测定酚类物质的含量。取5 g样品，用20 mL无水乙醇溶解后超声提取20 min，在4℃、10 000×g条件下离心10 min，残渣重复上述操作提取后转移并定容至50 mL容量瓶，然后过0.45 μm有机滤膜获得样品液。利用LC-20AT型高效液相色谱仪测定各酚类物质含量，测定条件：Shim-pack GIST C_{18} 反向色谱柱（150 mm×4.6 mm，5 μm），流动相A为体积分数2%甲酸-水溶液，流动相B为乙腈。洗脱程序：0~30 min，5%~25% B；30~45 min，25%~40% B；45~50 min，40% B；50~51 min，40%~5% B；51~60 min，5% B；流速0.8 mL/min，进样量20 μL，检测波长280 nm。

1.3.2.5 果实香气成分的测定

参照王海波^[16]和孟智鹏^[17]的方法测定，略有改动。取3 g苹果于20 mL样品瓶，加入0.9 g氯化钠，将老化好的萃取头插入样品瓶，40℃加热条件下顶空吸附30 min后插入进样口，解吸3 min。

色谱条件：Rtx-5MS毛细管色谱柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）；进样口温度250℃；升温程序：35℃保持2 min，以6℃/min升至120℃，再以10℃/min升至180℃，最后以20℃/min升至250℃保持5 min；载气为氦气，流速0.8 mL/min。

质谱条件：电子电离方式；离子源温度250℃；电子能量70 eV。

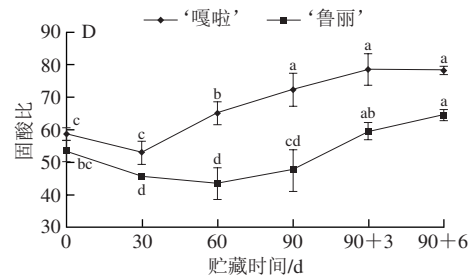
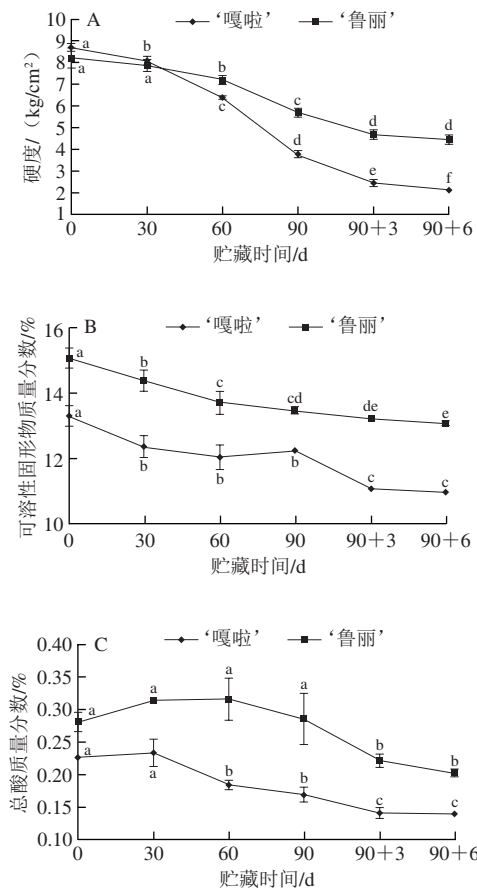
1.4 数据处理与分析

每个品种苹果取6个果实，除硬度外，所有指标混合取样重复测定3次取平均值，结果以平均值±标准差表示。使用SPSS 22.0统计软件进行单因素方差分析（ANOVA）， $P < 0.05$ 表示差异显著。利用Excel 2019软件作图。

2 结果与分析

2.1 贮藏期间苹果硬度、可溶性固形物质量分数、总酸质量分数、固酸比的变化

由图1A可知，低温贮藏和货架期间两种苹果的硬度均下降，其中‘嘎啦’比‘鲁丽’下降速度快，与贮藏0 d相比，贮藏90 d后‘嘎啦’降低了56.3%，而‘鲁丽’仅降低了30.7%。室温放置6 d后，相比于低温贮藏90 d，‘嘎啦’硬度下降了43.9%，而‘鲁丽’下降了21.6%。糖度和酸度是影响苹果口感的重要因子，由图1B可知，低温贮藏期间‘嘎啦’和‘鲁丽’的可溶性固形物质量分数整体呈下降趋势，但在货架期间两个品种可溶性固形物质量分数变化均不大，其中‘鲁丽’苹果货架期6 d后可溶性固形物质量分数仍达到13.07%，而‘嘎啦’为10.97%。由图1C可知，整个贮藏期间两个品种苹果总酸质量分数总体呈下降趋势，且‘鲁丽’总酸质量分数始终高于‘嘎啦’，货架期6 d后，相比于贮藏0 d，‘嘎啦’总酸质量分数下降了38.1%，而‘鲁丽’降低了28.0%。从图1D可以看出，‘鲁丽’苹果的固酸比始终低于‘嘎啦’，随着贮藏时间延长，两个品种的固酸比呈先下降后上升趋势。



同一品种不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)；下同。

图1 贮藏期间苹果硬度 (A)、可溶性固形物质量分数 (B)、总酸质量分数 (C)、固酸比 (D) 的变化

Fig. 1 Changes in apple hardness (A), soluble solids content (B), total acid content (C), and solid-acid ratio (D) during storage

2.2 贮藏期间苹果颜色的变化

苹果外观颜色能够反映苹果品质变化，显著影响消费者的接受程度。由表1可知，‘鲁丽’果皮的 L^* 值在低温贮藏和货架期间均呈下降趋势，说明其外观亮度越来越低，但是‘嘎啦’果皮 L^* 值颜色变化不显著；对于果肉而言，低温贮藏和货架期间两种苹果 L^* 值均上升。从 a^* 值来看，‘鲁丽’果皮的 a^* 值高于‘嘎啦’，说明‘鲁丽’红色更深，低温贮藏和货架期间‘鲁丽’果皮的 a^* 值呈上升趋势，相比于0 d，90 d后‘鲁丽’果皮 a^* 值增加了43.0%，而在货架期间，‘嘎啦’果皮的 a^* 值变化不显著 ($P > 0.05$)；对于果肉，‘嘎啦’‘鲁丽’ a^* 值在低温贮藏期间略有下降，而货架期间略有上升，整体上变化不显著，说明果肉的 a^* 值较果皮变化缓慢。从 b^* 值来看，‘嘎啦’和‘鲁丽’的果皮、果肉 b^* 值在低温贮藏和货架期间均升高，其中‘鲁丽’果皮和果肉的 b^* 值变化程度均比‘嘎啦’小，说明‘鲁丽’苹果在低温贮藏和货架期间果面黄色更为稳定。

表1 贮藏期间苹果果皮、果肉的顏色变化
Table 1 Color changes of apple peel and pulp during storage

品种	部位	指标	贮藏时间/d			
			0	90	90+3	90+6
‘鲁丽’	果皮	L^*	45.61 ± 2.83 ^a	43.71 ± 0.54 ^{ab}	43.23 ± 0.71 ^{ab}	40.31 ± 1.70 ^b
		a^*	25.70 ± 2.98 ^b	36.76 ± 0.12 ^a	35.56 ± 0.53 ^a	38.22 ± 2.38 ^a
		b^*	16.57 ± 1.37 ^b	25.30 ± 1.08 ^a	28.31 ± 1.59 ^a	30.47 ± 0.52 ^a
‘鲁丽’	果肉	L^*	74.59 ± 0.56 ^c	79.54 ± 0.35 ^b	80.37 ± 0.22 ^b	82.46 ± 1.97 ^a
		a^*	-2.01 ± 0.36 ^c	-2.34 ± 0.13 ^b	-2.06 ± 0.08 ^b	-2.06 ± 0.04 ^b
		b^*	18.13 ± 1.54 ^b	25.47 ± 2.86 ^a	25.11 ± 0.99 ^a	25.53 ± 0.73 ^a
‘嘎啦’	果皮	L^*	55.94 ± 7.60 ^a	62.96 ± 1.94 ^a	64.42 ± 0.70 ^a	63.46 ± 0.66 ^a
		a^*	17.41 ± 5.60 ^a	21.81 ± 2.60 ^a	20.03 ± 0.78 ^a	19.29 ± 0.54 ^a
		b^*	19.06 ± 2.85 ^c	35.78 ± 2.90 ^b	39.35 ± 0.18 ^b	45.23 ± 1.53 ^a
‘嘎啦’	果肉	L^*	78.48 ± 0.77 ^d	83.06 ± 0.36 ^c	83.72 ± 0.37 ^b	85.22 ± 0.12 ^a
		a^*	-4.63 ± 0.74 ^{ab}	-5.14 ± 0.30 ^b	-4.69 ± 0.73 ^{ab}	-4.11 ± 0.10 ^a
		b^*	20.37 ± 1.55 ^c	23.79 ± 2.14 ^{bc}	26.38 ± 2.62 ^{ab}	28.22 ± 0.07 ^a

注：同行肩标小写字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$)。

2.3 贮藏期间苹果总酚含量、总黄酮含量、DPPH自由基清除率、PPO活力的变化

酚类、黄酮类物质是苹果中重要的抗氧化成分^[18]。由图2A可知,贮藏过程中两种苹果果肉的总酚含量总体均呈降低趋势,且在低温贮藏的前30 d内下降较快,货架期间总酚含量略有上升,可能是苹果货架期间的回温激活了酚类物质合成的酶类^[19]。货架期6 d后,相比于贮藏0 d,‘嘎啦’总酚含量降低了21.3%,而‘鲁丽’降低不到10.0%。对于总黄酮(图2B),其贮藏期间的含量变化与总酚有着相似的变化规律,贮藏90 d后,‘鲁丽’果肉中的总黄酮含量比‘嘎啦’高28.7%。由图2C可知,在整个贮藏期间,‘嘎啦’和‘鲁丽’的DPPH自由基清除能力总体呈下降趋势,变化范围在49.1%~81.3%之间,其中‘鲁丽’的DPPH自由基清除能力相对较高,低温贮藏90 d后,‘嘎啦’和‘鲁丽’DPPH自由基清除率分别降低了14.6%和16.6%。由图2D可知,PPO活力在贮藏期间呈先下降后上升再下降最后上升的趋势,以0 d时的活力最高,在30~60 d内变化不显著,货架3 d的回温过程显著降低。综合来看,在整个贮藏期间‘鲁丽’苹果有着较低PPO活力,同时能够保持较高的酚类、黄酮类物质和抗氧化能力,贮藏品质优于‘嘎啦’。

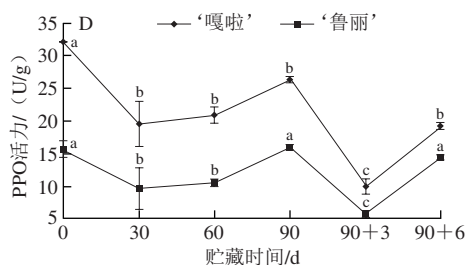
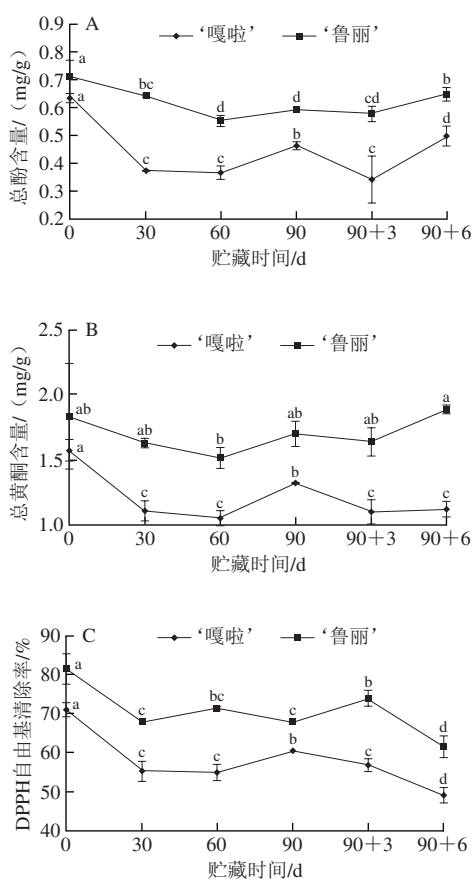


图2 贮藏期间苹果果肉总酚含量(A)、总黄酮含量(B)、DPPH自由基清除率(C)、PPO活力(D)的变化

Fig. 2 Changes in total phenolics content (A), total flavonoids content (B), DPPH radical scavenging capacity (C), and polyphenoloxidase activity (D) in apple pulp during storage

2.4 贮藏期间苹果PG、LOX活力的变化

由图3A可知,低温贮藏期间‘嘎啦’和‘鲁丽’的PG活力均呈上升趋势,在贮藏90 d时达到最高值,分别比0 d提高了1.1倍和0.6倍;而货架期间PG活力呈下降趋势,其中‘鲁丽’的下降幅度较大,相比于货架第0天,货架第6天时‘鲁丽’PG活力下降了27.2%。由图3B可知,‘鲁丽’苹果LOX活力明显低于‘嘎啦’,贮藏期间两种苹果的LOX活力均呈上升趋势,贮藏90 d时,‘嘎啦’和‘鲁丽’的LOX活力相比0 d时分别提高了1.7倍和2.1倍,而在货架期间,‘嘎啦’LOX活力的上升幅度明显高于‘鲁丽’,室温货架6 d后,‘嘎啦’LOX活力相比于货架第0天提高了1.0倍,而‘鲁丽’提高了0.8倍。LOX是脂肪氧化、香气合成的关键酶类,‘鲁丽’和‘嘎啦’LOX活力在贮藏过程中的变化差异可能与香气的产生和组成有关。

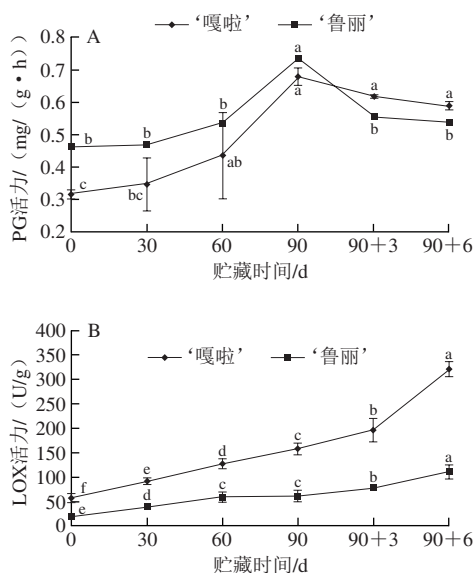


图3 贮藏期间苹果果肉PG(A)、LOX(B)活力的变化
Fig. 3 Changes in the activities of polygalacturonase (A) and lipoxygenase (B) in apple pulp during storage

2.5 贮藏期间苹果果肉酚类物质的变化

由表2可知, ‘嘎啦’和‘鲁丽’果肉中含量最高的酚类物质均是绿原酸, 其次是儿茶素、表儿茶素等。对于‘嘎啦’, 在低温贮藏15 d时, 绿原酸、表儿茶素、根皮苷的含量略有上升, 之后随着低温贮藏时间延长呈下降趋势; 而在货架期间, 测得的所有酚类物质含量均降低。对于‘鲁丽’, 在低温贮藏期间酚类物质含量整体呈下降趋势, 其中绿原酸、表儿茶素、阿魏酸、金丝桃苷等含量在贮藏15 d时下降较为明显, 贮藏30 d后, 酚类物质含量变化缓慢; 而货架期间, 相比于‘嘎啦’, 鲁丽’果肉中儿茶素、咖啡酸、表儿茶素等含量下降幅度小。综合来看, ‘鲁丽’果肉中酚类含量在货架期间降低缓慢。

表2 贮藏期间苹果果肉单体酚含量的变化
Table 2 Changes in contents of individual phenols in apple pulp during storage

贮藏时间/d	品种	含量/($\mu\text{g/g}$)								
		儿茶素	绿原酸	咖啡酸	表儿茶素	p-香豆酸	芦丁	金丝桃苷	阿魏酸	根皮苷
0	‘嘎啦’	8.85±3.11 ^b	52.36±6.03 ^b	3.04±0.54 ^b	20.31±3.05 ^b	0.57±0.14 ^b	0.36±0.07 ^b	2.05±0.30 ^b	0.29±0.11 ^b	1.90±0.38 ^b
	‘鲁丽’	24.40±1.94 ^d	173.15±21.47 ^d	4.49±1.06 ^c	60.07±7.16 ^c	0.96±0.03 ^b	0.53±0.12 ^b	5.86±1.46 ^c	1.02±0.04 ^d	2.36±0.54 ^d
15	‘嘎啦’	9.16±1.59 ^b	61.99±5.96 ^b	3.89±0.10 ^b	24.15±5.37 ^b	0.61±0.16 ^b	0.46±0.02 ^b	2.50±0.44 ^b	0.39±0.11 ^b	2.52±1.12 ^b
	‘鲁丽’	21.31±0.83 ^b	112.75±12.11 ^b	3.02±0.15 ^b	31.42±7.96 ^b	0.80±0.04 ^d	0.47±0.01 ^b	3.26±0.29 ^b	0.41±0.07 ^d	1.65±0.27 ^b
30	‘嘎啦’	13.23±1.97 ^b	59.30±0.13 ^b	3.86±0.80 ^b	22.89±4.25 ^b	0.84±0.16 ^c	0.52±0.00 ^b	2.74±0.76 ^b	0.48±0.15 ^d	1.91±0.44 ^b
	‘鲁丽’	21.42±0.87 ^b	111.16±9.23 ^b	3.14±0.78 ^b	29.86±4.87 ^b	0.84±0.02 ^d	0.48±0.03 ^b	3.56±0.47 ^b	0.36±0.07 ^d	1.13±0.05 ^b
60	‘嘎啦’	9.78±3.66 ^b	39.56±4.47 ^b	3.79±1.68 ^b	17.30±2.17 ^b	0.57±0.03 ^b	0.31±0.00 ^b	1.72±0.10 ^b	0.30±0.02 ^b	0.98±0.41 ^b
	‘鲁丽’	19.42±0.70 ^b	112.79±4.78 ^b	3.07±0.03 ^b	24.36±0.42 ^b	0.78±0.02 ^b	0.48±0.03 ^b	4.11±0.04 ^b	0.57±0.04 ^d	1.02±0.01 ^b
90	‘嘎啦’	14.82±1.69 ^b	48.46±5.96 ^b	4.28±0.10 ^b	22.22±2.40 ^b	0.80±0.06 ^c	0.42±0.13 ^b	2.92±0.50 ^b	0.32±0.07 ^b	1.39±0.25 ^b
	‘鲁丽’	19.10±1.27 ^b	107.90±11.13 ^b	4.33±0.74 ^b	32.94±5.36 ^b	1.10±0.24 ^d	0.60±0.11 ^b	3.36±0.59 ^b	0.77±0.16 ^d	0.87±0.31 ^b
90+3	‘嘎啦’	7.49±3.55 ^b	40.15±1.33 ^b	2.68±0.05 ^b	13.41±4.06 ^b	0.61±0.07 ^b	0.32±0.03 ^b	1.39±0.06 ^b	0.25±0.05 ^b	1.27±0.25 ^b
	‘鲁丽’	16.71±0.73 ^b	104.40±3.31 ^b	3.25±0.55 ^b	26.74±1.19 ^b	0.39±0.02 ^b	0.36±0.01 ^b	3.82±0.21 ^b	0.58±0.07 ^d	1.25±0.08 ^b
90+6	‘嘎啦’	2.39±0.08 ^b	15.81±1.45 ^b	1.18±0.12 ^b	4.84±0.44 ^b	0.29±0.01 ^b	0.20±0.00 ^b	0.91±0.07 ^b	0.14±0.01 ^b	0.51±0.03 ^b
	‘鲁丽’	15.74±1.94 ^d	118.64±4.53 ^d	3.09±0.41 ^b	23.60±1.71 ^b	0.35±0.01 ^b	0.35±0.01 ^b	4.40±0.37 ^b	0.47±0.05 ^d	1.07±0.06 ^b

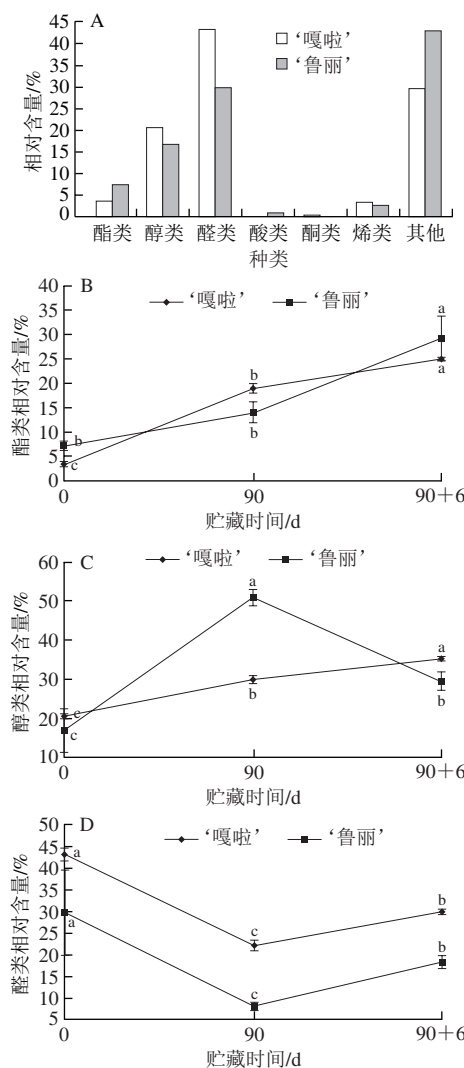
注: 相同品种同列肩标小写字母不同表示差异显著 ($P<0.05$)。

2.6 贮藏期间苹果香气成分的变化

经过分析与对比, 得到贮藏0 d时2种苹果果实的挥发性香气成分及相对含量, 结果如图4A所示。‘嘎啦’中醛类和醇类物质占比较高, 其中(E)-2-己烯醛、己醛和1-己醇是‘嘎啦’苹果的主要香气成分, 这与樊丽^[20]的研究结果相似。‘鲁丽’果实醛类、醇类和酯类占比较高, 醇类主要有1-己醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇等, 酯类物质主要包括2-甲基丁基乙酸酯、乙酸丁酯、乙酸己酯、2-甲基丁酸丁酯、2-甲基丁酸己酯等, 醛类物质主要包括己醛、(E)-2-己烯醛, 此外还检测到少量酸类物质; 其中, 3-甲基-2-丁烯-1-醇、苯甲酸异戊酯、壬醛、2-氨基-6-甲基苯甲酸、1-甲基二苯并咪喃、邻苯二甲酸二异丁酯等只在‘鲁丽’中检出。

由图4B可知, 低温贮藏期间酯类相对含量呈上升趋势, 且90 d内‘鲁丽’的变化幅度较‘嘎啦’小,

但是在货架期间迅速上升。由图4C可知, ‘嘎啦’苹果醇类物质在低温贮藏和货架期间呈上升趋势, 而‘鲁丽’在低温贮藏期间显著上升, 货架期间显著下降, 说明不同品种苹果的香气成分在其合成与代谢上存在差异性。从图4D可知, ‘嘎啦’和‘鲁丽’苹果的醛类物质在整个贮藏期间相对含量均呈先下降(低温贮藏)后上升(货架期)的趋势, 这表明低温贮藏可以抑制醛类物质的产生^[21], 而在货架期间由于温度的升高激活了香气合成途径中的相关酶类, 促进了醛类的合成。



A. 各种类香气的相对含量; B. 酯类相对含量; C. 醇类相对含量; D. 醛类相对含量。

图4 贮藏期间不同品种苹果香气成分比较

Fig. 4 Comparison of the percentage of aroma components in different apple varieties during storage

3 讨论

苹果采后仍进行着一系列的生命活动, 通过呼吸作用消耗营养物质导致果实品质下降。本研究发现,

在低温贮藏和货架期间,‘鲁丽’和‘嘎啦’苹果果实硬度变化显著,相比于‘嘎啦’,‘鲁丽’的硬度下降速度慢。硬度的下降与贮藏期间果实细胞间距变大、膨压降低以及有机物质的消耗有关,同时与果实细胞壁降解酶活力有密切关联^[22]。研究表明,果胶甲酯酶(pectin methylesterase, PME)、PG、果胶裂解酶(pectate lyase, PL)、 β -半乳糖苷酶参与细胞壁降解,使果实硬度下降^[23]。这与本研究中‘嘎啦’和‘鲁丽’的PG和LOX活力在低温贮藏期间增加是一致的。PG可催化水解果胶中的多聚半乳糖醛酸,使果胶分解为小分子物质,从而导致果实的软化、衰老^[24]。在整个贮藏期间,‘嘎啦’和‘鲁丽’的可溶性固形物和总酸质量分数整体呈下降趋势,这主要由于苹果贮藏期间呼吸持续进行,糖类物质被代谢消耗,有机酸分解^[25]。且‘鲁丽’的这两个指标更高,但在货架期间两个品种的可溶性固形物质量分数变化均不明显。苹果果皮颜色是色素花青苷、类胡萝卜素和叶绿素共同作用的结果,其中花青素对苹果红色起决定性作用,果实采后贮藏过程中的颜色变化除了与以上几种物质有关外,还与可溶性糖含量、温度、PPO活性、过氧化物酶活性等因素有关,有研究表明,‘富士’苹果果皮的花青苷含量和着色度与果肉中糖含量呈显著正相关,苹果采后贮藏过程中果皮褪色变黄、亮度降低^[26]。本研究也表明,在贮藏和货架期间,‘嘎啦’‘鲁丽’果皮的 L^* 值下降, a^* 值和 b^* 值上升,其中‘嘎啦’的 b^* 值上升较快,表明其果面颜色变黄明显。

苹果果实富含酚类和黄酮类成分,具有很好的抗氧化作用^[27]。本研究发现,在低温贮藏的前30 d两个品种总酚、总黄酮含量下降显著,在货架期间伴随温度的回升又呈上升趋势,可能是由于货架期间果实衰老加剧,激发果实自我防卫作用从而需要更多的酚、黄酮类等生物活性物质清除自由基,发挥抗氧化作用^[28]。绿原酸、表儿茶素、儿茶素是两个品种果肉中含量较高的单体酚,‘嘎啦’采后低温贮藏30 d期间儿茶素含量明显上升,货架期间显著下降,‘鲁丽’采后低温贮藏期间各单体酚含量整体呈下降趋势,后期变化不明显,这与总酚含量变化趋于一致。PPO可以催化酚类物质,其活力高低与苹果果实褐变密切相关^[18]。相比于‘嘎啦’,‘鲁丽’苹果有PPO活力更低,果肉不易褐变。

研究表明,苹果中有超过300种挥发性物质,与苹果特征香气有关的仅20~40种,不同苹果品种其香气成分存在较大差异,同一品种在不同时期的香气物质也不同,例如‘元帅’和‘长富二号’苹果未成熟时,2-己烯醛、己醛、(E)-2-己烯醇是果实的主要香气成分,而成熟期完整果实中乙酸酯类物质含量最高,对两品种特征香味贡献最大^[29-30]。根据人们对不同化学结构的香气物质感觉不同,可将水果香气划分为酯香型(甜香型)

和清香型,一般晚熟品种多为酯香型,早中熟品种多为清香型^[11]。果实不同发育阶段和贮藏阶段,苹果香气成分会发生变化,本研究中两个品种苹果的香气成分均以醛类、醇类物质含量较高,其中醛类物质含量在低温贮藏期呈下降趋势,而醇类与酯类含量呈上升趋势,可能是醇类、醛类物质转化为了酯类物质^[31],这也说明了不同品种苹果的香气成分的合成与代谢存在差异性。在货架期间醛类物质相对含量上升,可能由于货架期间果实衰老快,自由基损伤严重,启动相关的代谢反应生成醛类物质,这与LOX活力在货架期间显著上升相符。当前关于中早熟苹果单体酚及香气成分在贮藏期间的变化规律研究较少,从基因和代谢水平进一步探索其变化规律和交互作用机制可为揭示苹果贮藏期间酚类和香气成分的变化机制提供参考。

4 结论

本实验以‘鲁丽’‘嘎啦’苹果为研究对象,探究了低温贮藏和货架期间其鲜食品质、抗氧化能力、酚类物质和香气成分等的变化。结果表明,低温贮藏和货架期间两个品种的硬度、可溶性固形物质量分数、DPPH自由基清除率均呈下降趋势,相比于‘嘎啦’,‘鲁丽’苹果能够保持较高的总酚、总黄酮含量,同时保持较低的PPO、LOX活力。此外,‘嘎啦’和‘鲁丽’中的香气成分均以醛类、醇类、酯类为主,低温贮藏期间两个品种的醛类物质相对含量呈下降趋势,而醇类、酯类相对含量呈上升趋势,货架期间,两个品种香气成分的变化并不一致,‘鲁丽’中的醇类物质相对含量呈下降趋势,而‘嘎啦’呈上升趋势。综合来看,‘鲁丽’苹果低温贮藏和货架期间的整体品质优于‘嘎啦’。

参考文献:

- [1] 曹依静,王民乾,刘利民,等. 黄河故道地区早熟苹果品种“华瑞”的引种表现及栽培技术[J]. 中国南方果树, 2020, 49(5): 126-128. DOI:10.13938/j.issn.1007-1431.20200287.
- [2] 姜润丽,马起林,王乐锋. 华硕苹果在山东烟台的栽种表现[J]. 西北园艺, 2021(5): 26.
- [3] 高华,鲁玉妙,王雷存,等. 不同贮藏温度对秦阳苹果采后生理的影响[J]. 华北农学报, 2010, 25(增刊1): 154-156.
- [4] 王玉霞. 天价!“一个”苹果卖了1 000万[J]. 烟台果树, 2019(4): 18.
- [5] KWEON H J, KANG I K, KIM M J, et al. Fruit maturity, controlled atmosphere delays and storage temperature affect fruit quality and incidence of storage disorders of ‘Fuji’ apples[J]. Scientia Horticulturae, 2013, 157: 60-64. DOI:10.1016/j.scienta.2013.04.013.
- [6] 赵迎丽,张微,张立新,等. 不同货架温度对冰温贮藏红富士苹果品质的影响[J]. 农产品加工, 2021(17): 22-26. DOI:10.16693/j.cnki.1671-9646(X).2021.09.006.
- [7] KAHN A A, VINCENT J F V. Anisotropy of apple parenchyma[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1990, 52: 455-466. DOI:10.1002/jsfa.2740520404.

- [8] 阎根柱, 王春生, 赵迎丽, 等. 1-MCP和乙烯脱除剂对嘎啦苹果贮藏生理及品质的影响[J]. 保鲜与加工, 2014, 14(4): 23-26. DOI:10.3969/j.issn.1009-6221.2014.01.006.
- [9] MALLMANN L, LUDWIG V, PORTELLA F, et al. Combined effects of storage temperature variation and dynamic controlled atmosphere after long-term storage of 'Maxi Gala' apples[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 31: 2214-2894. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.100770.
- [10] BÍLKOVÁ A, BADUROVÁ K, SVOBODOVÁ P, et al. Content of major phenolic compounds in apples: benefits of ultra-low oxygen conditions in long-term storage[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2020, 92: 103587. DOI:10.1016/j.jfca.2020.103587.
- [11] 曹晓蒙, 杜国荣, 赵鹏涛, 等. 冷藏保鲜技术对苹果香气的影响[J]. 中国果菜, 2022, 42(4): 1-9; 33. DOI:10.19590/j.cnki.1008-1038.2022.04.001.
- [12] 孟文博. 沙棘提取物抑制鲜切马铃薯褐变技术及机理研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2021: 10-12. DOI:10.27277/d.cnki.gsdnu.2021.000224.
- [13] 班清凤. '乔纳金'苹果采后酚类物质变化规律研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2016: 10.
- [14] 曹建康, 姜微波, 赵玉梅. 果蔬采后生理生化实验指导[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 28-31.
- [15] MA Yurong, BAN Qingfeng, SHI Jingying, et al. 1-Methylcyclopropene (1-MCP), storage time, and shelf life and temperature affect phenolic compounds and antioxidant activity of 'Jonagold' apple[J]. Postharvest Biology and Technology, 2019, 150: 71-79. DOI:10.1016/j.postharvbio.2018.12.015.
- [16] 王海波, 陈学森, 辛培刚, 等. 几个早熟苹果品种香气成分的GC-MS分析[J]. 果树学报, 2007, 24(1): 11-15. DOI:10.13925/j.cnki.gsxb.2007.01.003.
- [17] 孟智鹏, 陈荣鑫, 杨舜博, 等. 苹果新品种'瑞雪'、'瑞香红'及其亲本香气物质差异分析[J]. 食品工业科技, 2021, 42(21): 50-56. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2021010047.
- [18] SCHMITZ-EIBERGER M, MATTHES A. Effect of harvest maturity, duration of storage and shelf life of apples on the allergen Mald1, polyphenoloxidase activity and polyphenol content[J]. Food Chemistry, 2011, 127: 1459-1464. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.01.101.
- [19] 华晓雨, 陶爽, 孙盛楠, 等. 植物次生代谢产物-酚类化合物的研究进展[J]. 生物技术通报, 2017, 33(12): 22-29. DOI:10.13560/j.cnki.biotech.bull.1985.2017-0546.
- [20] 樊丽. 苹果果实贮藏期间香气特性的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014: 12.
- [21] LU L, ZUO W F, WANG C C, et al. Analysis of the postharvest storage characteristics of the new red-fleshed apple cultivar 'Meihong'[J]. Food Chemistry, 2021, 354: 129470. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.129470.
- [22] 刘超超, 魏景利, 徐玉亭, 等. 苹果3个早熟品种果实发育后期硬度及其相关生理指标的初步研究[J]. 园艺学报, 2011, 38(1): 133-138. DOI:10.16420/j.issn.0513-353x.2011.01.019.
- [23] WANG W Y, YU J Q, DU M C, et al. Basic helix-loop-helix (bHLH) transcription factor MdbHLH3 negatively affects the storage performance of postharvest apple fruit[J]. Horticultural Plant Journal, 2022, 8(6): 700-712. DOI:10.1016/j.hpj.2022.08.005.
- [24] 艾静. '山农脆'梨果实硬度及其相关酶活性的初步研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2014: 9.
- [25] 朱丹实, 任晓俊, 魏立威, 等. 华富苹果常温贮藏过程中感官品质及挥发性风味物质变化[J]. 食品工业科技, 2019, 40(20): 278-284. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2019.20.045.
- [26] 李秀芳. '红富士'苹果采后贮藏过程中色度及其色素成分变化的相关研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014: 1-2; 18.
- [27] CAMBERIRO-PÉREZ N, FIGUEIREDO-GONZÁLEZ M, PÉREZ-GREGORIO M R, et al. Unravelling the immunomodulatory role of apple phenolic rich extracts on human THP-1-derived macrophages using multiplatform metabolomics[J]. Food Research International, 2022, 155: 111037. DOI:10.1016/j.foodres.2022.111037.
- [28] 彭贞贞, 叶旗慧, 徐晓艳, 等. 1-甲基环丙烯处理对红富士苹果贮藏品质的影响[J]. 浙江大学学报, 2020, 46(1): 83-92. DOI:10.3785/j.issn.1008-9209.2019.07.111.
- [29] 靳兰. 苹果果实不同部位香气成分的动力学分析[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2010: 1-3; 46.
- [30] APREA E, COROLLARO M L, BETTA E, et al. Sensory and instrumental profiling of 18 apple cultivars to investigate the relation between perceived quality and odour and flavour[J]. Food Research International, 2012, 49(2): 677-686. DOI:10.1016/j.foodres.2012.09.023.
- [31] 马银银, 李莉娜, 刘琦, 等. 苹果香气物质的组成、影响因素及调控策略[J]. 北方园艺, 2023(1): 119-127.