Vol. 40 No. 6 Dec. 2020

doi: 10. 3969/j. issn. 0253-2417. 2020. 06. 003

## 马来松香季戊四醇酯对椪柑保鲜效果的研究



张海波1,许嘉琍1,姚姝凤1,高宏12,商士斌1\*

(1.中国林业科学研究院 林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业和草原局林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心 江苏 南京 210042; 2.中国林业科学研究院 林业新技术研究所 北京 100091)

ZHANG Haibo 摘 要: 为探讨松香基保鲜剂对柑橘果实采后的保鲜效果,以马来松香季戊四醇酯(MRPE)为主要成分制备保鲜剂 在室温下对椪柑进行采后涂膜保鲜处理,每隔6 d 测定相关指标并与市售保鲜剂吗啉脂肪酸盐(MFAS)的保鲜效果进行对比。且以清水处理样品为空白对照。研究结果表明: 当贮藏至 42 d 时,MRPE 涂膜处理的椪柑的失重率仅为11.39%,比空白对照组低31.39%;硬度为1.61 N,硬度变化明显小于 MFAS 涂膜处理组和空白对照组。MRPE 和 MFAS 涂膜处理均能抑制椪柑中可溶性固形物和可滴定酸的变化,以及丙二醛(MDA)含量的上升。椪柑中超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化物酶(POD)和过氧化氢酶(CAT)的活性提高,贮藏42 d 时,SOD、POD和CAT的活性分别为9.90、1.26和1.02 U/g。综合各指标发现,MRPE涂膜处理对椪柑的保鲜效果优于市售保鲜剂 MFAS涂膜处理,表明马来松香季戊四醇酯在椪柑贮藏保鲜方面有很好的应用前景。

关键词: 马来松香季戊四醇酯; 椪柑; 涂膜; 保鲜

中图分类号: TQ35; S666.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2020) 06-0015-08

引文格式: 张海波, 许嘉琍, 姚姝凤, 筹. 马来松香季戊四醇酯对椪柑保鲜效果的研究[J]. 林产化学与工业, 2020, 40(6):15-22.

## Study on Preservation Effect of Maleric Rosin Pentaerythritol on Ponkan

ZHANG Haibo<sup>1</sup>, XU Jiali <sup>1</sup>, YAO Shufeng<sup>1</sup>, GAO Hong<sup>1</sup>, SHANG Shibin<sup>1</sup>

(1.Institute of Chemical Industry of Forest Products CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key Lab. of Chemical Engineering of Forest Products National Forestry and Grassland Administration; Key Lab. of Biomass Energy and Material Jiangsu Province; Jiangsu Co-Innovation Center for Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing 210042 China; 2.Research Institute of Forestry New Technology CAF Beijing 100091 China)

Abstract: In order to explore the preservation effect of rosin-based antistaling agent on postharvest citrus fruits ,maleic rosin pentaerythritol ester( MRPE) was used as main component to prepare preservative , which was coated on ponkan for preservation and compared with uncoated ponkan and ponkan coated by morpholine fatty acid salt ( MFAS) at room temperature storage conditions. Relevant indexes were measured every 6 days , and the results showed that after storing for 42 days , the weight loss rate of ponkan coated by MRPE coatings was 11.39% , which was 31.39% lower than that of the blank control group; firmness of ponkan coated by MRPE coatings was 1.61 N and the changes of firmness were lower than those coated by MFAS and the blank control; meanwhile , MRPE and MFAS coatings all could effectively inhibited the changes of soluble solids content and titratable acid content and the increase of malondialdehyde content (MDA). At the same time , the activities of superoxide dismutase( SOD) , peroxidase( POD) and catalase( CAT) of ponkan coated by MRPE were increased which were 9.90 ,1.26 and 1.02 U/g after storing for 42 days. These results showed that the preservation effect of MRPE coating treatment was better than that of MFAS treatment , which indicated that rosin resin had a good application prospect in postharvest preservation of ponkan.

Key word: maleric rosin pentaerythritol ester; ponkan; coating; preservation

收稿日期: 2020-06-23

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFD0600804)

作者简介: 张海波(1990— ) 男,山东菏泽人,助理研究员,从事松脂化学与利用的研究; E-mail: shdzhanghaibo@163. com

\* 通讯作者: 商士斌 研究员 博士生导师 研究领域为天然资源化学与利用; E-mail: shangsb@ 163. com。

柑橘是我国重要的农产品之一。因富含营养物质而广受欢迎。然而柑橘生产具有较强的区域性、季节性,采后极易腐败,从而造成较大的经济损失[1]。因此,对柑橘进行安全有效的采后保鲜处理显得尤为重要。同时,随着人们对食品安全的日益重视,化学杀菌剂引起的残留问题备受关注[2-5],开发安全、无毒、环保、成本低的生物基果蔬涂膜保鲜剂替代化学杀菌剂进行采后处理成为了研究热点。涂膜保鲜是一种简单高效的采后贮藏保鲜方法,通过在果蔬表面形成一层半透过性的膜来抑制果蔬水分散失、调节果实呼吸作用,从而延长果蔬货架期[6-7]。目前常用的涂膜保鲜剂主要为多糖类,而多糖因含有较多的羟基而极易吸湿,导致果实表面滋生细菌,加快腐烂速度。松香是我国重要的林业生物质资源,其独特的三环菲骨架结构赋予其较好的耐热性、疏水性以及相容性等,在包装材料、食品生产、医药卫生等多个领域有较为广泛的应用[8-10]。何炜静等[11]制备了中药保鲜果蜡并研究其保鲜性能,结果表明:由虫胶、中药抑菌剂和马来松香改性树脂所制备的中药保鲜果蜡对芒果具有明显的保鲜效果。高宏[12]提供了一种改性松香基果蔬保鲜被膜剂的制备方法,该被膜剂与乙醇具有较好的相溶性,光泽持久且耐候性好。说明松香还具有成膜性好、无毒和抗菌的特性,在涂膜保鲜领域表现出较好的应用前景。因此,本研究利用马来松香季戊四醇酯(MRPE)为原料配成保鲜剂,以涂膜的形式用于椪柑保鲜,考察了松香基涂膜剂对椪柑的硬度、可溶性固形物含量、可滴定酸含量以及酶活等保鲜性能的影响,以期为松香产品在保鲜领域的应用提供参考。

## 1 材料与方法

#### 1.1 材料、试剂与仪器

供试椪柑采自苏州 均为八成熟左右 挑选无病虫害、无机械损伤、大小均匀的椪柑进行实验。 马来松香季戊四醇酯(MRPE) 根据文献 [13]制备 酸值为  $169.0~\mathrm{mg/g}$  软化点为  $135.0~\mathrm{°C}$  重均相对分子质量为 1.523。

柠檬酸、磷酸氢二钠、过氧化氢、愈创木酚、核黄素、氢氧化钾、油酸、氮蓝四唑、乙二胺四乙酸二钠、聚乙烯吡咯烷酮,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;抗坏血酸标准品,麦克林试剂;没食子酸标准品,源叶生物科技有限公司;市售保鲜剂吗啉脂肪酸盐(MFAS),武汉远程共创科技有限公司。

PAL-1 数显糖度计,日本 ATAGO 公司; TMS-PRO 质构仪,美国 FTC 公司; TU-1810 紫外分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司; TGL-16M 冷冻离心机,湖南湘仪实验仪器开发有限公司。

#### 1.2 保鲜液制备及椪柑处理

将 MRPE 与氢氧化钾、油酸(提亮剂)及山梨酸钾(防腐剂)按照质量比 1:0.3:0.06:0.06 配成质量浓度为 100 g/L 的保鲜液。将挑选出的椪柑分成 3 组 ,每组 18 个; 仅对果实用清水处理作空白对照组;将 MRPE 保鲜液用海绵擦在椪柑上均匀涂抹处理作 MRPE 涂膜处理组;将市售保鲜剂吗啉脂肪酸盐(MFAS)用海绵擦在椪柑上均匀涂抹处理作 MFAS 涂膜处理组。处理后将果实晾干 贮藏每隔 6 d 测定一次相关指标 ,自然状态下贮藏至 42 d。

#### 1.3 指标测定

1.3.1 失重率的测定 称取新鲜果实和贮藏后果实的质量 并按下式进行计算:

失重率 = 
$$\frac{\mathbb{R} \times \mathbb{R} \times \mathbb{R} \times \mathbb{R}}{\mathbb{R} \times \mathbb{R} \times \mathbb{R}} \times \mathbb{R} \times \mathbb{R} \times \mathbb{R}$$
 (1)

- 1.3.2 硬度的测定 采用质构仪进行测定 选用直径 2~mm 的不锈钢探头、25~N 的感应元 在穿刺模式下 以 30~mm/s 的速度穿刺 10~mm ,回程距离 75~mm ,每组样测 6~0 个果实 ,每个果实随机选 3~0 个点进行测量 ,直接读取数值 ,取平均值。
- **1.3.3** 可溶性固形物含量的测定 利用榨汁器榨出果汁 采用 PAL-4 型数显糖度计进行测定 读数 测 3 次取平均值。
- 1.3.4 丙二醛(MDA)含量的测定 椪柑中 MDA含量采用硫代巴比妥酸显色法测定<sup>[14]</sup>。将椪柑于液氮中冷冻并保存于 75 ℃超低温冰箱中,取椪柑冻样(1.5 g)溶解于 10% 三氯乙酸溶液中,然后在

10 000 r/min速度下离心 10 min。取 3 mL 的上清液与 3 mL 的 0.67% 硫代巴比妥酸溶液混合 将混合溶液沸水浴 20 min 后立即冷却 接着离心 10 min。取上清液在 600、532 和 450 nm 处测量样品的吸光度。每组样品测定重复 3 次。溶液中丙二醛的浓度按式(2) 计算 ,椪柑中丙二醛的量按式(3) 计算:

$$C = 6.45 \times (\text{ OD}_{532} - \text{OD}_{600}) - 0.56 \times \text{OD}_{450}$$
 (2)

$$W_{\text{MDA}} = \frac{C \times V}{V_{\text{s}} \times m} \tag{3}$$

式中: C—溶液中丙二醛浓度  $\mu$ mol/L; OD—吸光度值 波长分别为 450、532 和 600 nm;  $W_{MDA}$ —椪柑中丙二醛的量  $\mu$ nmol/g; V—上清液总体积  $\mu$ L;  $V_s$ —测定所需上清液体积  $\mu$ L; m—样品质量  $\mu$ s。

- 1.3.5 可滴定酸含量的测定 采用酸碱滴定法。将 50 g 椪柑样品磨碎 ,并转移到 500 mL 容量瓶中 ,用蒸馏水定容 摇匀。静置 30 min 后 过滤得到滤液。量取 20 mL 加入到锥形瓶中 ,滴加 2 滴酚酞指标剂 使用 0.1% NaOH 标准溶液滴定 ,计算可滴定酸的量。
- **1.3.6** 超氧化物歧化酶(SOD) 活性的测定 参照 Chance 等  $^{[15]}$  的方法测定。称取  $^{2.5}$  g 冻样溶于  $^{5}$  mL 磷酸缓冲液(pH 值  $^{7.8}$  ,下同) 中 将匀浆全部转入到离心管中 ,在  $^{4}$   $^{\circ}$  条件下以  $^{1}$  200 r/min 速度离心  $^{30}$  min 将上清液(酶提取液) 收集后于低温下保存以备用。在  $^{5}$  支指形玻璃管中按照顺序都加入以下  $^{6}$  种溶液: 磷酸缓冲液、氮蓝四唑溶液、蛋氨酸溶液、上清液(酶提取液)、EDTA-Na $_{2}$ 溶液和核黄素溶液。混合均匀后 将其中一支作为对照管置于暗处 其他各管置于  $^{4}$  000  $^{1}$  k 灯光下反应  $^{15}$  min 后立即取出 ,并于暗处终止反应。以不照光管做空白参比 ,于  $^{560}$  nm 处分别测定其他各管的吸光度值。SOD 活性按照式(4) 计算:

$$A_{\text{SOD}} = \frac{(\text{ OD}_{c} - \text{OD}_{s}) \times V}{0.5 \times \text{OD}_{c} \times V_{s} \times t \times m}$$
(4)

式中:  $A_{\rm sop}$ —SOD 活性 ,U/g; OD $_{\rm c}$ —对照管中混合溶液的吸光度值; OD $_{\rm s}$ —光照后混合溶液的吸光度值; t—光照反应时间 , $\min$  。

1.3.7 过氧化物酶(POD) 活性的测定 参照 Chen 等  $^{[16]}$  的方法测定。使用乙酸—乙酸钠缓冲液(pH 值 5.5 ,下同) 配制含有  $^{10}$  mmol/L 聚乙二醇  $^{600}$ 、质量分数  $^{4\%}$  聚乙烯吡咯烷酮 以及质量分数  $^{1\%}$  的聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100) 的混合溶液 称取  $^{2.5}$  g 椪柑冻样溶于  $^{5}$  mL 混合溶液。在  $^{4}$   $^{\circ}$  条件下以  $^{1}$  200 r/min速度离心  $^{30}$  min ,将得到的上清液(酶提取液) 收集后于  $^{4}$   $^{\circ}$  保存备用。在试管中加入  $^{25}$  mmol/L 乙酸—乙酸钠缓冲液配制的愈创木酚溶液和上清液 再加入  $^{4}$   $^{20}$   $^{2}$  溶液配制而成) 迅速混合开始反应 以蒸馏水为空白参比 ,并立即开始计时。以反应  $^{15}$  s 时波长  $^{470}$  nm 处吸光度值为初始值 ,然后每隔  $^{1}$  min 记录一次 ,连续记录  $^{6}$  个数据。重复  $^{3}$  次。POD 活性按照式  $^{(5)}$  计算:

$$A_{\text{POD}} = \frac{\Delta \text{OD}_{470} \times V}{V_{\text{s}} \times m} \tag{5}$$

式中:  $A_{POD}$ —POD 活性 JU/g;  $\Delta OD_{470}$ —在波长 470 nm 处吸光度的变化值。

1.3.8 过氧化氢酶(CAT)活性的测定 参照孙雯等  $^{[17]}$ 的方法测定。使用磷酸钠缓冲液(pH值7.5),配制含有  $^{5}$  mmol/L 二硫苏糖醇和质量分数  $^{5}$ %的聚乙烯吡咯烷酮溶液的混合溶液 称取  $^{2}$ .5 g 椪柑冻样溶于  $^{5}$  mL 混合溶液。在  $^{4}$   $^{\circ}$  条件下以  $^{1}$  200 r/min 速度离心  $^{3}$  0 min 将上清液收集后于低温下保存备用,酶促反应体系由  $^{1}$   $^{2}$   $^{0}$   $^{2}$  溶液和上清液组成。以蒸馏水为参比空白,将反应  $^{1}$   $^{5}$  s 时波长  $^{2}$   $^{5}$  0 mm 处吸光度值设为初始值,然后每隔  $^{3}$  0 s 记录一次,连续获取  $^{6}$  个数据。重复  $^{3}$  次。CAT 活性按式  $^{6}$  计算:

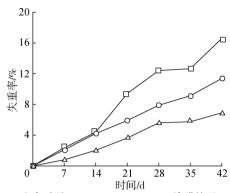
$$A_{\text{CAT}} = \frac{\Delta \text{OD}_{240} \times V}{0.01 \times V_{\text{s}} \times m} \tag{6}$$

式中:  $A_{CAT}$ —CAT 活性 JU/g;  $\Delta OD_{240}$ —在波长 240 nm 处吸光度的变化值。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 椪柑涂膜保鲜过程中失重率的变化

图 1 为椪柑失重率随时间的变化。由图可知,贮藏期间椪柑失重率呈上升的趋势,且 MRPE 涂膜处理组与 MFAS 涂膜处理组椪柑的失重率均小于空白对照组,说明 MRPE 能有效地抑制水分流失。这可能是经过涂膜处理后,MRPE 在椪柑表面形成一层较为致密和均匀的薄膜,在一定程度上抑制了椪柑的蒸腾作用,减少了有机物的消耗和水分的散失<sup>[18]</sup>。贮藏至 42 d 时,MRPE 涂膜处理组失重率为 11.38%,比空白对照组低 31.39%。但与市售保鲜剂 MFAS 涂膜处理组相比,MRPE 涂膜处理组的失重率高于 MFAS 涂膜处理组,说明与 MFAS 相比,MRPE 保持水分效果较差。



-□-空白对照 blank control; -Φ- MRPE涂膜处理 coated by MRPE; -Φ- MFAS涂膜处理 coated by MFAS

图 1 椪柑失重率随时间的变化 Fig. 1 Changes in weight loss of ponkan

during storage

#### 2.2 椪柑涂膜保鲜过程中硬度的变化

表 1 为椪柑硬度随时间的变化。如表所示 "MRPE 和 MFAS 涂膜处理组椪柑的硬度在贮藏过程中呈下降的趋势,空白对照组椪柑的硬度呈先下降后上升的趋势。果实硬度在保鲜初期随着果实细胞壁结构退化而下降,但是随着成熟过程中水分散失导致表皮干瘪而变硬,因此减少水分散失维持水果的硬度对保鲜十分重要[19]。

表 1 椪柑硬度随时间的变化

Table 1 Changes in firmness of ponkan during storage

涂膜类型 type of coating	不同贮藏时间下的硬度 firmness under different storage time/N							
	0 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d	
空白对照 blank control	2	$1.53 \pm 0.23$	$1.49 \pm 0.26$	$1.47 \pm 0.07$	$1.45 \pm 0.17$	$1.70 \pm 0.17$	$1.99 \pm 0.20$	
MRPE	2	$1.71 \pm 0.21$	$1.69 \pm 0.27$	$1.66 \pm 0.28$	$1.64 \pm 0.31$	$1.64 \pm 0.21$	$1.61 \pm 0.38$	
MFAS	2	$1.57 \pm 0.16$	$1.56 \pm 0.30$	$1.55 \pm 0.31$	$1.54 \pm 0.22$	$1.54 \pm 0.20$	$1.47 \pm 0.35$	

在室温下贮藏 7 d 时,空白对照组硬度急剧下降,而涂膜处理组硬度下降较为缓慢,且明显高于对照组。贮藏至 35 d 时,空白对照组硬度急剧上升,这可能是对照组失水严重所导致,而 MRPE 和 MFAS 涂膜处理组硬度仍呈缓慢下降的趋势,且 MRPE 涂膜处理组硬度变化明显小于市售 MFAS 保鲜剂处理组成明 MRPE 涂膜处理能有效抑制椪柑硬度的变化,保持水果品质。

#### 2.3 椪柑涂膜保鲜过程中可溶性固形物的变化

果蔬的可溶性固形物含量变化幅度越小,说明营养物质较少地分解成为葡萄糖,故其贮藏期越长。MRPE 和 MFAS 涂膜处理对椪柑可溶性固形物含量的影响如图 2(a) 所示。由图可知,在椪柑贮藏期间,空白对照组可溶性固形物的含量呈先上升后下降的趋势。这是由于贮藏前期果实内部的淀粉转化为可溶性糖所致,可溶性固形物含量的增加用以补充呼吸消耗,但是贮藏后期淀粉转化的糖远不足以补充呼吸消耗,可溶性固形物含量逐渐下降。与之相比,涂膜处理组的可溶性固形物的含量呈缓慢增加的趋势。Certel 认为涂膜处理可以通过调节气体进入果实的速率,降低呼吸代谢,从而减缓果实中可溶性固形物的质量分数的变化<sup>[20]</sup>。由图可知,在贮藏期间 MRPE 涂膜处理组的椪柑的可溶性固形物含量均低于 MFAS 涂膜处理组,这说明与 MFAS 涂膜处理相比, MRPE 涂膜处理更有效地减缓了可溶性固形物的变化,从而延缓其成熟,延长其货架期。

## 2.4 椪柑涂膜保鲜过程中丙二醛的变化

在椪柑老化过程中或逆境条件下,常发生细胞膜过氧化。丙二醛是脂质氧化过程中产生的,可作为

脂质过氧化的指标 ,其含量与脂质过氧化程度呈正相关 $^{[21]}$  ,与椪柑的抗逆性成反比,可以反映椪柑细胞膜的完整性和新鲜度。由图 2(b) 可知,当贮藏时间超过 35 d 后,MRPE 涂膜处理的丙二醛(MDA)含量低于空白对照组与 MFAS 涂膜处理组,说明 MRPE 涂膜处理组具有长时间贮藏的优势。贮藏至 42 d 时,MRPE 涂膜处理组中丙二醛为 6.44 nmol/g,比空白对照组低 26.23%,且效果明显优于市售 MFAS涂膜处理组。

#### 2.5 椪柑涂膜保鲜过程中可滴定酸的变化

可滴定酸作为鉴别果实品质、衡量果实贮藏质量的重要指标,其含量高代表水果成熟度低。由图 2 (c)可知 随贮藏时间延长,可滴定酸含量呈先上升后下降,再上升再下降的波浪形变化。在贮藏前期,椪柑的可滴定酸含量呈上升的趋势,这可能是因为采收时成熟度较低,随着成熟度增加有机酸继续积累导致。随着有机酸的代谢转化,含量降低;而贮藏后期可滴定酸含量的上升可能是因为椪柑果实水分散失所导致,其中尤以空白对照组变化最为明显。同时在贮藏 14~35 d 内,MRPE 涂膜处理组可滴定酸含量波动较小,说明 MRPE 涂膜处理能有效减缓可滴定酸含量的变化,较好地维持椪柑原有的风味。

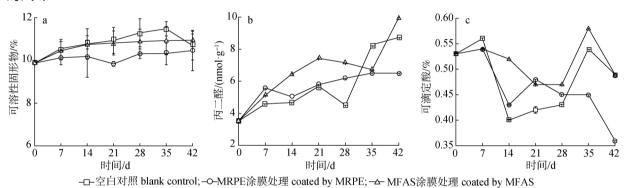


图 2 椪柑中可溶性固形物(a)、丙二醛(b)和可滴定酸(c)随时间的变化

Fig. 2 Changes in total soluble solids(a) MDA(b) and titratable acid(c) of ponkan during storage

### 2.6 椪柑涂膜保鲜过程中 SOD 活性的变化

为了延缓水果贮藏期间由氧化损伤引起的衰老 植物进化出一套完整的抗氧化系统 包括酶和非酶组分。椪柑果实中的抗氧化酶包括清除游离活性氧的酶 ,如超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化物酶(POD)、过氧化氢酶(CAT)等。SOD 作为内源活性氧清除剂 ,能够在逆境胁迫或衰老过程中清除植物体内过量的活性氧 ,维持氧代谢的平衡并保护膜结构 ,从而在一定程度上延缓果实的衰老过程<sup>[22]</sup>。由表 2 可知 ,随着贮藏时间的延长 ,空白对照组 SOD 活性呈现先上升后下降的趋势 ,并在贮藏 28 d 时达到峰值 ,为 8.51 U/g; MRPE 和 MFAS 涂膜处理组椪柑至 42 d 时 ,SOD 活性分别为 9.90 和 8.16 U/g ,且在整个贮藏期内 ,MRPE 涂膜处理组的 SOD 酶活始终高于空白对照组及市售 MFAS 涂膜处理组。这说明MRPE 涂膜处理能够提高椪柑 SOD 活性、提高抗氧化能力 ,从而延缓果实衰老。

表 2 椪柑超氧化物歧化酶活性随时间的变化

Table 2 Changes in SOD activities of ponkan during storage

涂膜类型 type of coating	超氧化物歧化酶酶活 superoxide dismutase/( U•g <sup>-1</sup> )							
	0 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d	
空白对照 blank control	$7.29 \pm 0.45$	7.49	$7.58 \pm 0.46$	7.85 ±0.21	8.51 ± 1.50	8.06 ± 0.35	$7.46 \pm 0.04$	
MRPE	$7.29 \pm 0.45$	$8.61 \pm 0.35$	$9.05 \pm 0.26$	$8.76 \pm 0.35$	$9.29 \pm 0.60$	$8.37 \pm 0.34$	$9.90 \pm 0.31$	
MFAS	$7.29 \pm 0.45$	$7.74 \pm 0.19$	$7.42 \pm 0.23$	$7.58 \pm 0.31$	$7.90 \pm 0.37$	$7.79 \pm 0.68$	$8.16 \pm 0.64$	

#### 2.7 椪柑涂膜保鲜过程中 POD 活性的变化

POD 是果蔬体内普遍存在的一种还原酶 能够清除活性氧自由基 减少其对细胞膜的伤害 POD 活

性可作为果实后熟和衰老的参数  $^{[23]}$ 。由表 3 可知,在椪柑采后贮藏过程中,MRPE、MFAS 涂膜处理组和空白处理组果实的 POD 活性整体呈先上升后下降的趋势,当贮藏至 7 d 时,空白处理组 POD 酶活达到最大值为  $^{1.34}$  U/g,而 MFAS 和 MRPE 涂膜处理组分别在  $^{21}$  和  $^{28}$  d 达到最大值,分别为  $^{2.41}$  和  $^{2.45}$  U/g,且在贮藏后期,涂膜处理组酶活始终高于空白处理组,当贮藏至  $^{42}$  d 时,MRPE 和 MFAS 涂膜处理组 POD 活性相差不大,但明显高于空白对照组。这说明 MRPE 涂膜处理可增强 POD 活性,减少活性氧自由基累积。

表 3 椪柑过氧化物酶活性随时间的变化

Table 3 Changes in POD activities of ponkan during storage

涂膜类型 type of coating		过氧化物酶酶活 peroxidase/( U•g - 1)							
	0 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d		
空白对照 blank control	0.79	1.34 ± 0.01	1.08 ±0.06	1.02 ±0.02	$0.78 \pm 0.01$	$0.73 \pm 0.01$	$0.49 \pm 0.01$		
MRPE	0.79	$2.49 \pm 0.01$	$1.58 \pm 0.04$	$2.06 \pm 0.05$	$2.45 \pm 0.04$	$1.43 \pm 0.02$	$1.26 \pm 0.04$		
MFAS	0.79	$1.54 \pm 0.05$	$0.78 \pm 0.03$	$2.41 \pm 0.01$	$0.91 \pm 0.01$	$0.82 \pm 0.01$	$1.28 \pm 0.01$		

#### 2.8 椪柑涂膜保鲜过程中 CAT 活性的变化

CAT 能催化植物体内积累的过氧化氢分解为水和分子氧 从而减少  $H_2O_2$ 对果蔬组织造成的氧化伤  $\mathbf{E}^{[24]}$  。不同处理组椪柑 CAT 酶活如表 4 所示。

表 4 椪柑过氧化氢酶活性随时间的变化

Table 4 Changes in CAT activities of ponkan during storage

涂膜类型 type of coating	过氧化氢酶酶活 catalase/( U•g <sup>-1</sup> )							
	0 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d	
空白对照 blank control	1.14 ± 0.01	1.04 ± 0.13	1.17 ±0.04	1.53 ±0.02	$0.93 \pm 0.06$	1.18 ± 0.05	$0.74 \pm 0.04$	
MRPE	$1.14 \pm 0.01$	$1.45 \pm 0.01$	$1.40 \pm 0.01$	1.47	1.15	$1.14 \pm 0.05$	$1.02 \pm 0.03$	
MFAS	$1.14 \pm 0.01$	$1.19 \pm 0.03$	$1.09 \pm 0.04$	$1.44 \pm 0.06$	$1.23 \pm 0.04$	$0.80 \pm 0.04$	$0.96 \pm 0.03$	

从表中可知在椪柑贮藏期间,贮藏至 21 d 时 ,空白对照组、MRPE 涂膜处理组和 MFAS 涂膜处理组酶活达到最高值 ,分别为 1.53、1.47 和 1.44 U/g ,无明显差异; 继续延长贮藏时间 ,空白对照组 CAT 酶活急剧下降 ,MRPE 和 MFAS 涂膜处理组酶活显著高于空白对照组 ,且两者之间无明显差异。贮藏至 42 d ,MRPE 与 MFAS 涂膜处理组 CAT 酶活分别为 1.02 和 0.96 U/g ,分别高于空白对照组 37.8% 和 29.7% 。说明 MRPE 涂膜处理组具有较好的 CAT 活性 ,进而减少  $H_2O_2$ 对果蔬组织造成的氧化伤害。

## 3 结论

将 MRPE 配成保鲜剂,以涂膜的形式用于椪柑保鲜,并对椪柑室温贮藏期间的失重率、硬度、可溶性固形物含量、丙二醛、可滴定酸含量以及酶活等生理指标进行了研究。研究发现: 贮藏至 42 d 时,MRPE 涂膜处理组失重率仅为 11.39%,比空白对照组低 31.39%,比 MFAS 涂膜处理组略高; 涂膜处理组较空白对照组更能有效地维持硬度,到贮藏后期,空白对照组因失水萎缩而导致硬度急剧增加,而涂膜处理组的硬度均处于缓慢下降的趋势,贮藏 42 d 时,MRPE 和 MFAS 涂膜硬度分别为 1.61 和 1.47 N。MRPE 与 MFAS 涂膜处理组均能显著减缓可溶性固形物含量的变化,从而延缓其成熟。贮藏至 42 d 时,MRPE 涂膜处理组中的丙二醛为 6.44 nmol/g,比空白对照组低 26.23%,且效果明显优于市售 MFAS组。在 14~35 d 贮藏期内,MRPE 涂膜处理组可滴定酸含量波动小,能有效减缓可滴定酸含量的变化。贮藏至 42 d 时,MRPE 与 MFAS 涂膜处理组的 SOD 活性分别为 9.90 和 8.16 U/g,明显高于空白对照组;且 MRPE 涂膜处理组 POD 酶活始终高于空白对照组;MRPE 与 MFAS 涂膜处理组 CAT 酶活分别为

1.02~10.96~10 U/g 分别高于空白对照组 37.8%~10 和 29.7%~10 。综上所述 MRPE 涂膜处理组能较好地维持 椪柑的贮藏品质 在椪柑贮藏保鲜方面有很好的应用前景。

#### 参考文献:

- [1]叶青青 李亚娜 候温甫. 壳聚糖/聚赖氨酸对柑橘的保鲜性研究[J]. 包装工程 2017 38(17):52-57.
  YE Q Q LI Y N HOU W F. Freshness of citrus by chitosan/poly-lysine[J]. Packaging Engineering 2017 38(17):52-57.
- [2]屈立武 ,谭谊谈 周雅涵 等. 天然涂膜材料在柑橘贮藏中的应用研究进展[J]. 食品工业科技 2013 34(3):379-382. QU L W ,TAN Y T ZHOU Y H ,et al. Research progress in natural coating materials of citrus fruit storage[J]. Science and Technology of Food Industry 2013 34(3):379-382.
- [3]姚良辉,尹京苑 何惠霞 等. 生物保鲜剂 C06 对水蜜桃采后的保鲜效果[J]. 农业工程学报 2010 26(4):357-361.

  YAO L H, YIN J Y, HE H X, et al. Effect of biological preservative C06 treatment on fresh-keeping of post-harvest honey peach [J].

  Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering 2010 26(4):357-361.
- [4] RAJAS-ARGUDO C ANGEL DEL RIO M MONTESINOS-HERRERO C et al. Effects of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> shocks at high temperature on postharvest quality of cold-stored citrus fruit [J]. International Journal of Food Science and Technology 2010 45(10): 2062–2070.
- [5] 杨月 陆丹英 凌静 等. 交联木薯淀粉对蜜橘涂膜保鲜效果研究[J]. 食品科学 2011 32(6):275-278.

  YANG Y LU D Y LING J et al. Effect of cross-linked cassava starch film on preservation of mandarin in oranges [J]. Food Sciene 2011 32 (6):275-278.
- [6] CAPRIOLI I ,LAFUENTE M T ,RODRIGO M J ,et al. Influence of postharvest treatments on quality ,carotenoids ,and abscisic acid content of stored "Spring Belle" peach ( *Prunus persica*) fruit [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2009 57(15): 7056-7063.
- [7]刘方方 涨浩 潢文杰 等. 水性聚氨酯涂膜在柑桔贮存保鲜中的应用研究[J]. 聚氨酯工业 2007(1):19-21.

  LIU F F ZHANG H ,HUANG W J ,et al. Study on application of waterborne in citrus storage preservation [J]. Polyurethane Industry ,2007 (1):19-21.
- [8] JIMENEZ A ,LOPEZ J ,IANNONI A ,et al. Formulation and mechanical characterization of PVC plastisols based on low-toxicity additives [J]. Journal of Applied Polymer Science 2001 &1(8):1881-1890.
- [9] MOUSTAFA H ,EL KISSI N ,ABOU-KANDIL A I ,et al. PLA/PBAT bionanocomposites with antimicrobial natural rosin for green packaging [J]. ACS Applied Materials & Interfaces 2017 9(23): 20132–20141.
- [10] ARRIETA M P SAMPER M D "LÓPEZ J et al. Combined effect of poly(hydroxybutyrate) and plasticizers on polylactic acid properties for film intended for food packaging [J]. Journal of Polymers and the Environment 2014 22(4): 460-470.
- [11]何炜静 赵斌 吴旖 等. 中药保鲜果蜡的制备及对芒果保鲜效果的研究[J]. 中国果菜 2011(3):54-55.

  HE W J ZHAO B ,WU Y ,et al. Preparation of fresh-keeping fruit wax of chinese medicine and study on fresh-keeping effect of mango[J].

  Chinese Fruit and Vegetable 2011(3):54-55.
- [12]高宏. 一种松香基果蔬保鲜被膜剂及其制备方法: CN103828912A[P]. 2015-42-30.
  GAO H. A rosin-based fruit and vegetable fresh-keeping film and its preparation method: CN103828912A[P]. 2015-42-30.
- [13]高宏 许嘉琍 姚姝凤 筹. 一种松香基被膜剂的制备及果蔬保鲜性能初探[J]. 化学研究与应用 2018 30(11):37-43.

  GAO H ,XU J L ,YAO S F ,et al. Preparation and fresh-keeping properties to fruit and vegetable of rosin-based coating agent [J]. Chemical Research and Application 2018 30(11):37-43.
- [14] DUAN X W ,LIU T ZHANG D D ,et al. Effect of pure oxygen atmosphere on antioxidant enzyme and antioxidant activity of harvested litchi fruit during storage [J]. Food Research International 2011 44(7):1905–1911.
- [15] CHANCE B MAEHLY A C. Assay of catalases and peroxidases [J]. Methods in Enzymlogy 1955 2(55):764-775.
- [16] CHEN C, HU W, HE Y, et al. Effect of citric acid combined with UV-C on the quality of fresh-cut apples [J]. Postharvest Biology and Technology 2016, 111:126-131.
- [17]孙雯 宋淑亚 罗仁仙 筹. 采收期对青皮核桃抗氧化特性及耐贮性的影响[J]. 食品科学 2014 35(10):290-296. SUN W SONG S Y LUO R X et al. Effect of harvest stage on antioxidant property and storability of green walnut fruits[J]. Food Science, 2014 35(10):290-296.
- [18]任艳芳 刘畅 何俊瑜 等. 黄连壳聚糖复合涂膜保鲜剂对夏橙保鲜效果的研究[J]. 食品科学 2012 33(16):291-294. REN Y F LIU C HE J Y et al. Effect of coptis chinese franch-chitosan film on preservation of valencia orange fruits[J]. Food Science, 2012 33(16):291-294.
- [19] CERTEL M ,USLU M K ,OZDEMIR F. Effects of sodium caseinate-and milk protein concentrate-based edible coatings on the postharvest quality of Bing cherries [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture 2004 84(10):1229-1234.
- [20] PLANK J S LUO J SCHUMAN C D et al. A Performance evaluation and examination of open-source erasure coding libraries for storage [C]//

USENIX Association. Proceedings of the Conference on File and Storage Technologies. San Francisco [s. n. ] 2009: 235-265.

- [21]陈楚英 韩舒睿 周梦娇 等. 凤仙透骨草提取液复合涂膜对'新余蜜橘'常温保鲜效果的影响[J]. 果树学报 2014 31(3):468-476. CHEN C Y HAN S R ZHOU M J et al. Effect of edible compound coating enriched with aqueous extra of jewelweed stems on postharvest fruit quality and physiology of 'Xinyu tangerine' under ambient temperature storage [J]. Journal of Fruit Science 2014 31(3):468-476.
- [22]王丽霞 純海雁 赵红梅 筹. 天草果实壳聚糖涂膜保鲜贮藏效果的研究[J]. 食品科学 2006 27(12):757-760. WANG L X ZHONG H Y ZHAO H M et al. Study on the effect of citrus tian-cao coated by chitosan on fresh-keeping[J]. Food Science, 2006 27(12):757-760.
- [23]曹建康 *美*微波 赵玉梅. 果蔬采后生理生化实验指导[M]. 北京: 中国轻工业出版社有限公司 2007.

  CAO J K "JIANG W B ZHAO Y M. Experiment Guidance of Postharvest Physiology and Biochemistry of Fruits and Vegetables [M]. Beijing: China Light Industry Press Ltd. 2007.
- [24]熊亚波 颜静 刘继 等. 不同涂膜剂处理对汉源蜜橘贮藏效果的研究[J]. 保鲜与加工 2015 ,15(4):21-25. XIONG Y B ,YAN J ,LIU J et al. Research of different coating treatments on storage effect of hanyuan mandarin [J]. Storage and Process , 2015 ,15(4):21-25.

# 本刊信息

