

荔枝（桂味、玉荷包）果皮褐变相关因素的评价

段志豪^{1,2}, 陈绵鸿², 李如一^{2*}, 代亚萍², 周伟², 李宏¹, 李积华^{1,2*}

1. 云南农业大学食品科学技术学院, 云南昆明 650000; 2. 中国热带农业科学院农产品加工研究所/农业农村部热带作物产品加工重点实验室, 广东湛江 524001

摘要: 为探究桂味和玉荷包 2 个荔枝品种采后储存过程中果皮褐变引起的成分变化, 对其储存过程中果皮的色泽、褐变相关酶活力以及褐变过程中酚类物质的变化等进行分析, 并采用相关性分析和主成分分析对所测指标进行综合性评价。结果表明: 在 4 °C 储存条件下, 与桂味相比, 玉荷包果皮更易褐变, 玉荷包储存 3 d 时果皮局部便出现明显褐变现象, 而桂味则在储存 7 d 时才有类似现象。储存期间 (0~14 d), 2 个荔枝品种果皮褐变均会导致果皮总酚、黄酮和原花青素含量减少, 果皮的 pH 均呈上升趋势, 且桂味果皮 pH 的上升幅度低于玉荷包。此外, 2 个荔枝品种果皮中的多酚氧化酶 (polyphenol oxidase, PPO) 活力均呈下降趋势, 其中玉荷包下降幅度大于桂味; 果皮中的过氧化物酶 (peroxidase, POD) 活力均略有下降, 玉荷包果皮的 POD 活力约为桂味的 1.33 倍。通过相关性分析和主成分分析得出, 总酚、黄酮、PPO 和 pH 4 个指标与荔枝褐变色泽呈显著相关, 且 2 个荔枝品种间及褐变过程中均存在较为明显的差异, 可有效区分荔枝品种和果皮褐变状态。该研究结果可为后续抑制荔枝果皮褐变现象的研究, 以及荔枝果皮酚类活性物质的提取加工提供基础数据支撑。

关键词: 荔枝; 褐变; 酚类物质; 酶活力

中图分类号: S667.1 文献标志码: A

Evaluation on the Browning Related Factors in the Pericarp of Guiwei and Yuhebao Litchi During Storage

DUAN Zhihao^{1,2}, CHEN Mianhong², LI Ruyi^{2*}, DAI Yaping², ZHOU Wei², LI Hong¹, LI Jihua^{1,2*}

1. College of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming, Yunnan 650000, China; 2. Agricultural Products Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences / Key Laboratory of Tropical Crop Products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Zhanjiang, Guangdong 524001, China

Abstract: The pericarp color, browning-related enzyme activity and variations in phenolic compounds during the browning process of litchi pericarp were evaluated to investigate the alterations in ingredients caused by pericarp browning of two litchi varieties (Guiwei and Yuhebao) during storage. The indicators were comprehensively evaluated using correlation analysis and principal component analysis. The results showed that at a storage temperature of 4 °C, the pericarp of Yuhebao was more likely to brown than that of Guiwei. After being stored for three days, the pericarp of Yuhebao exhibited noticeable browning, but Guiwei only displayed a similar phenomenon after seven days of storage. Over the period of 0–14 days of storage, both Guiwei and Yuhebao showed a decline in the total phenolic, flavonoid and proanthocyanidin levels in the pericarps due to browning. Both Guiwei and Yuhebao pericarps exhibited an increased trend in pH value, with the lower rise rate in pH value of Guiwei pericarp compared with that of Yuhebao. Additionally, the level of polyphenol oxidase (PPO) activity in the pericarps of both litchis exhibited a declining pattern, with a more pronounced decline observed in Yuhebao compared to Guiwei. The peroxidase (POD) enzyme activity in the two litchi pericarps exhibited a little decline, whereas the POD enzyme activity in the Yuhebao pericarp was approximately 1.33

收稿日期 2024-03-27; 修回日期 2024-04-15

基金项目 国家荔枝龙眼产业技术体系项目 (No. CARS-32-13); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (No. 1630122022004); 湛江市创新创业团队引导“领航计划” (No. 211207157080998)。

作者简介 段志豪 (1999—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全。*通信作者 (Corresponding author): 李如一 (LI Ruyi), E-mail: mwlry19901016@163.com; 李积华 (LI Jihua), E-mail: foodpaper@126.com。

times higher than that of Guiwei. Correlation analysis and principal component analysis revealed that total phenols, flavonoids, PPO and pH value were found to have a significant correlation with the browning color of the two litchi varieties. There was a noticeable correlation between the selected litchi varieties and the browning process, indicating distinct differences in the browning status of the pericarp. The findings of this study could offer fundamental data support for future research on suppressing the browning phenomena of litchi pericarp, extracting and processing phenolic active compounds from litchi pericarp.

Keywords: litchi; browning; polyphenols; enzyme activity

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2024.10.022

荔枝 (*Litchi chinensis* Sonn.) 是无患子科 (Sapindaceae Juss.) 荔枝属 (*Litchi* Sonn.) 果树, 主要分布在我国的南部、东南部和西南部, 其中以广东、广西、福建为主要种植区。荔枝是我国主要的热带及亚热带水果之一, 品种丰富, 果实晶莹剔透, 营养价值极高, 素有“果中珍品”的美称, 深受国内外消费者的喜爱^[1]。荔枝果可鲜食、晒干、榨汁、酿酒及制成罐头等, 荔枝果肉中富含矿物质、膳食纤维, 其加工副产物荔枝果皮、果核则含有丰富的多酚、黄酮类物质, 具有理气、养心安神、抗氧化、抗癌等功效, 广泛应用于食品、药品、营养保健等众多领域^[2-3]。

我国是荔枝种植大国, 其产量逐步增长, 而对于荔枝的销售及出口创汇, 则需要阻止其变质以延长保质期。白居易在《荔枝图序》中指出, 荔枝摘下后“一日而色变, 二日而香变, 三日而味变, 四五日外, 色香味尽去矣”。果皮颜色是判断荔枝成熟度的一个重要指标, 同时也是激起消费者购买欲的关键因素。荔枝果皮鲜艳的红色是由于成熟过程中果皮花青素积累及叶绿素降解所致^[4]。但荔枝成熟时期集中于盛夏季节, 高温高湿的气候极易导致褐变和微生物侵染, 极大影响荔枝销售, 从而降低荔枝的商品价值^[5-6]。荔枝除采收后鲜食外还可以加工成荔枝罐头、果汁、冻干果块等产品^[7]。荔枝果皮作为荔枝加工副产物之一, 其褐变与荔枝果皮中多酚氧化酶和过氧化物酶等酶类氧化降解酚类物质密切相关^[8-9], 褐变速度快则将导致荔枝果皮中的酚类活性物质被快速氧化降解, 不利于荔枝果皮酚类活性物质的提取及加工^[10]。尽管国内外已有很多关于抑制荔枝果皮褐变方法和果皮多酚分离纯化的研究^[2, 11-12], 但鲜有关注不同品种荔枝褐变差异及成分变化。

因此, 本研究选择相同上市时间的 2 个荔枝品种桂味和玉荷包为研究对象, 对桂味和玉荷包采收后低温储存过程中果皮颜色、多酚、黄酮、原

花青素及褐变相关酶等指标变化进行系统研究, 并对采收后储存过程中果皮颜色及测定指标进行相关性分析, 以明确桂味和玉荷包荔枝果皮的褐变速度及各成分变化的相关性, 为后续抑制荔枝果皮褐变现象的研究及荔枝果皮酚类活性物质的提取加工提供基础数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 供试材料 桂味、玉荷包 2 个品种荔枝果实 (大小均一, 果实新鲜且无机械损伤), 于 2023 年 7 月购自湛江市江南水果批发市场, 重量各为 25 kg, 1 h 内运送至实验室进行处理。

1.1.2 试剂 福林酚试剂购自北京索莱宝科技有限公司; 多酚氧化酶酶活力测定试剂盒、过氧化物酶酶活力测定试剂盒购自北京盒子生物科技有限公司; 碳酸钠、氢氧化钠、无水乙醇等试剂购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.1.3 仪器与设备 M8 型双束光紫外可见分光光度计, 上海美谱达仪器有限公司; JXFSTPRP-II-01 液氮碾磨仪, 上海净信实业发展有限公司; ELX800 全自动酶标仪, 美国 BIO-TEX 公司; 3-30K 低温高速离心机, 德国 Sigma 公司; CPA225D 精密分析电子天平, 赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司; 手持色差仪, 广州三恩时 (3nh) 集团。

1.2 方法

1.2.1 果实预处理 挑出品质优良的荔枝果实 20 kg, 去除枝叶, 用 2.5% 双氧水浸泡 5 min, 自然风干后装于塑料泡沫箱中密封, 然后置于 (4±1)℃ 条件下储存 14 d。分别在 0、1、3、7、10、14 d 取样 2 kg 检测相关指标。

1.2.2 果皮色差值的测定 参照陈晨等^[13]的方法测定果皮色差值。采用手持色差仪测定果皮颜色, 每个品种选取 9 颗荔枝, 测定其头部、中部

（赤道部）、尾部颜色，不同部位测量 5 次，输出 L^* 、 a^* 、 b^* 值 3 组数据表示果实颜色， ΔE 为总色差。

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

式中， ΔE 表示样品与新鲜样品之间的总色差； L^* 和 L_0^* 分别表示样品和新鲜样品的亮度； a^* 和 a_0^* 分别表示样品和新鲜样品的红度； b^* 和 b_0^* 分别表示样品和新鲜样品的黄度。

1.2.3 总酚含量的测定 采用 Folin-Ciocalteu 法^[14]测定多酚含量。没食子酸标准曲线为 $y=0.002x+0.1175$ ($R^2=0.998$)，以没食子酸当量 (GAE) 表示多酚含量 (mg/g)，并依据标准曲线计算得出样品中的总酚含量。

1.2.4 总黄酮含量的测定 采用 $AlCl_3$ -NaOH- $NaNO_3$ 法^[14]测定总黄酮含量。芦丁标准曲线为 $y=0.0007x+0.046$ ($R^2=0.999$)，以芦丁当量 (RTE) 表示黄酮含量 (mg/g)，并依据标准曲线计算得出样品中的总黄酮含量。

1.2.5 原花青素含量测定 参照 DB12/T 885—2019 测定荔枝果皮中的原花青素含量。原花青素标准曲线为 $y=0.0012x+0.0087$ ($R^2=0.998$)，并依据标准曲线计算得出样品中的原花青素含量。

1.2.6 储存过程中 pH 测定 参考王家保^[15]的方法并加以修改。采用液氮研磨仪研磨荔枝皮粉，加入 10 mL 蒸馏水转入 15 mL 离心管中，涡旋振荡 15 min，静置 30 min 后在 5000 r/min 条件下离心 10 min，利用 pH 计测定上清液。

1.2.7 酶活力测定 采用多酚氧化酶 (polyphenol oxidase, PPO) 检测试剂盒测定 PPO 活力；采用过氧化物酶 (peroxidase, POD) 检测试剂盒测定 POD 活力。

1.3 数据处理

每组数据以平均值±标准差表示，采用 Excel 软件进行数据统计与绘图，利用 SPSS 17.0 软件进行显著性分析。

2 结果与分析

2.1 荔枝果皮色泽的变化

荔枝果皮的色泽可以直观反映荔枝的品质及商品价值。如图 1 所示，桂味和玉荷包在低温 (4 °C) 下储存 14 d 时果皮颜色明显褐变。0 d 时荔枝颜色鲜艳饱满，无褐变现象。在储存至第 3 天时，少量玉荷包果皮出现明显褐变现象，果

皮局部颜色明显加深或变黑，而桂味果皮颜色无明显变化；在储存 7 d 时，桂味和玉荷包 2 种荔枝果皮均出现明显的颜色加深，其中玉荷包已出现整粒果皮大面积褐变现象，而桂味果皮仍保持红润色泽仅局部少量位置呈现颜色加深；储存 14 d 时，桂味与玉荷包果皮均出现严重褐变。

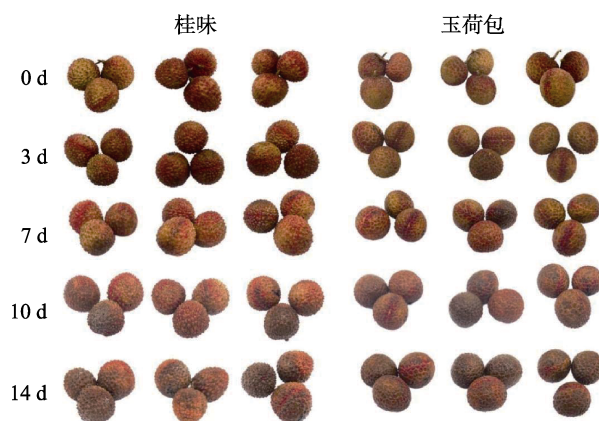


图 1 4 °C 储存 14 d 荔枝果皮的色泽变化

Fig. 1 Color changes of litchi pericarp during 14 days storage at 4 °C

不同储存时间下荔枝果皮色差值如表 1 所示， L^* 、 a^* 、 b^* 和 ΔE 分别代表果皮的明亮度、红绿度、黄蓝度和总色差值^[16]。结果表明，随着储存时间的延长，桂味和玉荷包果皮的 L^* 均呈逐渐降低的趋势，在储存 3 d 后，桂味果皮明亮度下降 12.13%，玉荷包下降 18.47%，这与图 1 中 2 个品种第 3 天的颜色变化相符；特别是在储存 14 d 后，桂味果皮整体明亮度下降 27.79%，玉荷包整体下降 30.40%，表明玉荷包的果皮色泽较快变暗淡，更易褐变。储存时间从 0 d 增加到 1 d 时，桂味与玉荷包的 a^* 值分别从 26.51 ± 1.93 和 21.94 ± 2.76 升至 29.17 ± 1.94 和 23.34 ± 2.58 ，2 个品种均有轻微的转红现象；随后随着储存时间的延长，2 个荔枝品种果皮的 a^* 值均逐渐下降，储存 14 d 时桂味和玉荷包的果皮 a^* 值比储存 1 d 时分别降低 32.84% 和 28.75%，果皮鲜艳的红色逐渐失去。在 b^* 值方面，在储存 0~1 d 期间，桂味与玉荷包果皮的 b^* 值均略有上升，表明荔枝果皮有轻微转黄的现象；在储存 1~14 d 期间，桂味和玉荷包果皮 b^* 值均呈下降趋势，与储存 1 d 时相比，储存 14 d 时分别下降 36.66% 和 41.42%。就总色差值 (ΔE) 而言，在储存 0~14 d 期间，桂味与玉荷包果皮的 ΔE 均明显降低，与储存 0 d 时相比，储存 14 d 时下降幅度分别为 28.19% 和 30.69%。

由此可以看出,桂味与玉荷包在 14 d 的储存期内均发生了不同程度的褐变,且玉荷包的果皮褐变程度大于桂味。因此,以新鲜荔枝(0 d)为参照的情况下,2 个荔枝品种在储存相同时间内,桂味果皮的顏色变化较小,初步说明桂味果皮储存品相优于玉荷包。

表 1 4 ℃ 储存 14 d 荔枝果皮色差值的变化
Tab. 1 Color difference of litchi pericarp during 14 days storage at 4 ℃

指标 Index	储存时间 Storage time/d	桂味 Guiwei	玉荷包 Yuhebao
<i>L</i> *	0	47.07±1.66 ^a	42.23±1.97 ^a
	1	43.38±1.90 ^b	36.29±2.04 ^b
	3	41.36±1.88 ^b	34.43±2.07 ^{bc}
	7	37.70±2.32 ^c	33.30±2.57 ^{cd}
	10	35.21±2.44 ^{cd}	31.19±1.46 ^{de}
	14	33.99±3.03 ^d	29.39±0.98 ^e
<i>a</i> *	0	26.51±1.93 ^{ab}	21.94±2.76 ^{ab}
	1	29.17±1.94 ^a	23.34±2.58 ^a
	3	28.63±2.48 ^a	22.18±2.05 ^a
	7	27.18±2.54 ^{ab}	20.77±2.34 ^{ab}
	10	24.80±3.38 ^b	19.24±2.35 ^{bc}
	14	19.59±3.38 ^c	16.63±2.52 ^c
<i>b</i> *	0	24.75±1.68 ^{ab}	21.88±2.57 ^{ab}
	1	26.35±1.20 ^a	22.74±3.03 ^a
	3	25.47±1.79 ^a	20.96±2.62 ^{ab}
	7	22.75±2.15 ^{bc}	19.15±2.93 ^{bc}
	10	20.55±2.78 ^c	16.94±2.38 ^c
	14	16.69±3.04 ^d	13.32±1.81 ^d
ΔE	0	59.46±1.89 ^a	52.49±2.22 ^a
	1	58.58±2.11 ^a	48.90±2.58 ^b
	3	56.44±2.35 ^a	46.10±2.51 ^{bc}
	7	51.78±3.47 ^b	43.74±3.64 ^c
	10	47.78±4.32 ^b	40.43±2.92 ^d
	14	42.70±4.81 ^c	36.38±2.11 ^e

注:同列不同小写字母表示同一品种不同储存期差异显著($P<0.05$)。
Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant difference in different storage periods of the same variety ($P<0.05$).

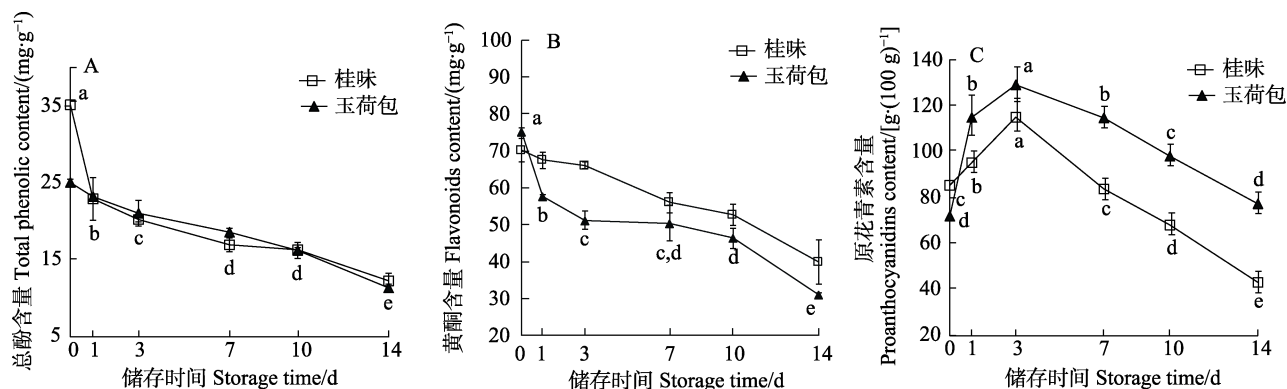
2.2 酚类物质含量的变化

荔枝果皮中的酚类物质是果皮中重要的生物活性物质,同时也是果皮发生酶促褐变的关键底物,其含量和组成可直接影响荔枝果皮的褐变进程^[17]。在不同储存时间下,2 个荔枝品种果皮中的总酚、黄酮和原花青素含量表现出明显的差异性(图 2)。2 个荔枝品种果皮中的总酚含量均随

储存时间的延长急剧减少,其中桂味果皮中的总酚从 0 d 的 36.02 mg/g 降至 14 d 的 12.27 mg/g,流失率为 64.46%,而玉荷包果皮中的总酚含量则从初始的 25.04 mg/g 降至 11.36 mg/g,流失率为 54.53%(图 2A)。荔枝果皮中的黄酮类物质含量的变化趋势与总酚含量的变化趋势相同,也呈现逐渐下降的趋势(图 2B),桂味的黄酮含量从 70.21 mg/g 降至 39.98 mg/g,流失率为 43.06%,玉荷包的黄酮含量从 75.12 mg/g 降至 30.98 mg/g,流失率为 58.76%,这一变化趋势与邓梅^[18]的研究结果一致。在储存过程中荔枝果皮细胞膜结构可能遭到破坏,导致其流动性下降,通透性增强,因此果皮中的酚类和黄酮类物质能够从细胞中释放出来与多酚氧化酶等酶类接触发生酶促褐变,最终导致荔枝果皮中酚类物质大幅度减少^[19]。由图 2C 可知,在储存 0~3 d 期间,桂味和玉荷包果皮中的原花青素含量分别从 75.12 g/100 g 和 69.11 g/100 g 增加到 112.15 g/100 g 和 126.23 g/100 g,但在第 3 天之后 2 个荔枝品种果皮中的原花青素含量逐渐下降,储存 14 d 时桂味和玉荷包果皮中的原花青素含量分别下降到 40.31 g/100 g 和 74.47 g/100 g,原花青素流失率分别为 64.06%和 41.00%。张印^[20]研究认为柑橘果实刚置于低温环境时,果实中的酶能正常将苯丙氨酸合成原花青素,此时原花青素合成速率大于降解速率并促进原花青素的积累,但随着储存时间的延长,酶活性逐渐受到抑制导致苯丙氨酸转化为原花青素的速率减缓,原花青素合成速率小于降解速率使原花青素含量逐渐减少。结果表明,桂味和玉荷包在储存过程中果皮褐变均会导致其总酚、黄酮和原花青素含量的减少,其中桂味的总酚和原花青素流失速率快于玉荷包,而黄酮则相反。

2.3 PPO 和 POD 活力的变化

PPO 是导致荔枝果皮褐变的关键因素之一,它以酚类物质为底物在有氧条件下将其氧化成醌导致果皮褐变,直接影响荔枝品质及酚类物质的含量^[21]。如图 3A 所示,在储存过程中桂味与玉荷包的 PPO 活力均呈下降趋势,分别从 75.80、82.20 U/g 降至 18.60、15.00 U/g,其中玉荷包的下跌幅度明显大于桂味。郭靖等^[22]的研究表明,PPO 能催化酚类化合物形成醌及其相关聚合物,并进一步生成褐色物质,从而导致果实组织发生褐变。由 2.2 可知,随着储存时间的延长,2 个荔枝品种果皮中的多酚含量逐步降低,PPO 所需的

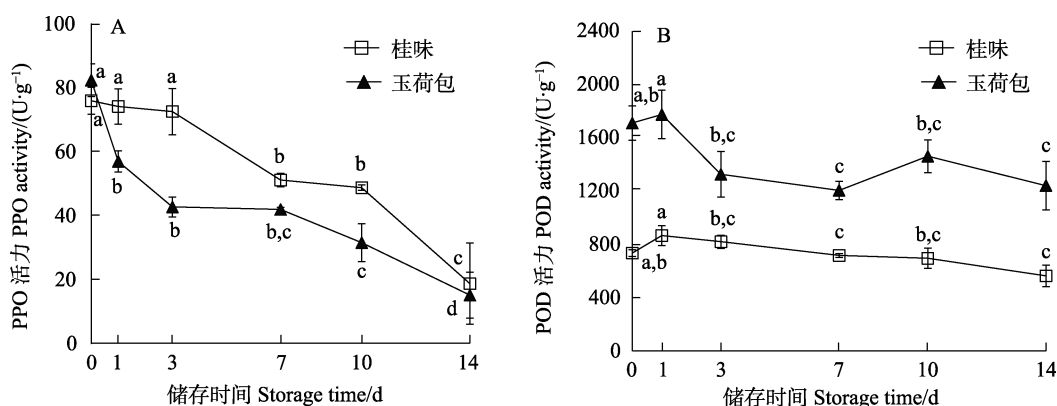


不同小写字母表示同一品种不同贮藏期差异显著 ($P < 0.05$)。

Different lowercase letters indicate significant difference in different storage periods of the same variety ($P < 0.05$).

图 2 储存过程中荔枝果皮酚类物质含量的变化

Fig. 2 Changes of phenolic content in litchi pericarp during storage



不同小写字母表示同一品种不同贮藏期差异显著 ($P < 0.05$)。

Different lowercase letters indicate significant difference in different storage periods of the same variety ($P < 0.05$).

图 3 储存过程中荔枝果皮酶活力的变化

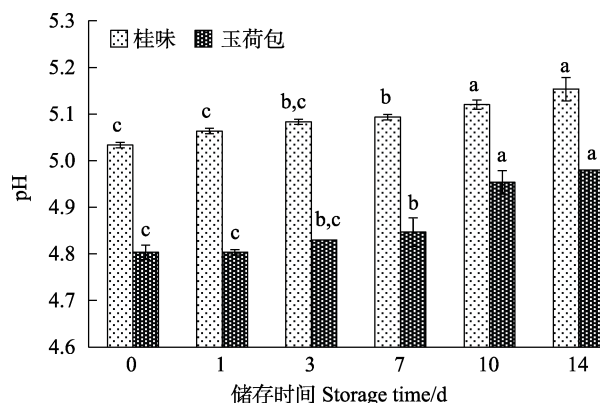
Fig. 3 Changes of enzyme activity in litchi pericarp during storage

酚类底物逐渐被氧化而减少,继而产生的醌类物质增多,从而导致酶活性下降^[23]。此外,通过测定与植物组织褐变相关的另一种关键酶 POD 活力可知,桂味和玉荷包果皮中的 POD 活力在储存 14 d 的过程中略有下降。但值得注意的是,玉荷包果皮中的 POD 活力明显高于桂味,约为桂味的 1.33 倍(图 3B)。表明玉荷包在储存过程中果皮的 POD 活力更高,相较于桂味更易褐变。在荔枝果皮中, PPO 能催化多酚类物质形成 H_2O_2 ,而 POD 作为酶促褐变的重要酶之一,能催化 H_2O_2 还原为 H_2O ,并以酚类物质作为催化反应的间接底物,催化其氧化聚合,导致果皮褐变加剧,造成果实衰老^[24]。因此,玉荷包相较于桂味更易褐变。

2.4 果皮 pH 的变化

在荔枝采后储存过程中,有机酸作为一种生理反应的底物被大量消耗,从而导致果皮 pH 发

生改变,而 pH 的改变则会影响一些酶的活性以及细胞代谢、物质运输和能量转化,从而使果皮颜色发生改变,褐变加重^[25]。如图 4 所示,随着



不同小写字母表示同一品种不同贮藏期差异显著 ($P < 0.05$)。

Different lowercase letters indicate significant difference in different storage periods of the same variety ($P < 0.05$).

图 4 储存过程中荔枝果皮 pH 的变化

Fig. 4 Changes of pH in litchi pericarp during storage

储存时间的延长以及果皮褐变程度的加深,桂味和玉荷包果皮的 pH 均呈逐渐上升趋势,果皮 pH 分别由 5.03、4.80 上升至 5.15、4.98,且桂味果皮 pH 的上升幅度小于玉荷包,这一现象与胡新宇等^[26]的研究结果一致。

2.5 酚类物质、酶活力与色泽间的相关性和主成分分析

果实采后其组织处于逐渐损坏和衰老的过程,细胞中膜系统间隔区分功能遭到破坏,使果皮中的酚类物质可与 PPO、POD 等酶类直接接触而引发酶促褐变^[27],因此荔枝果皮的褐变与酚类物质含量及 PPO、POD 活力存在一定的相关性。为了分析 2 个荔枝品种果皮中酚类物质与其色泽(褐变)间的关系,对所测指标进行相关性分析。如图 5A 所示,桂味果皮的色度值与总酚、黄酮、原花青素、PPO 和 POD 各指标间均呈正相关,而

与 pH 呈负相关,其中,色度值与黄酮、PPO 呈极显著正相关 ($P<0.001$),与总酚、原花青素和 POD 呈显著正相关 ($P<0.05$);此外,桂味果皮中的 PPO、POD 与总酚间无显著相关性,但 PPO 与黄酮呈极显著正相关 ($P<0.001$),而 PPO 与原花青素以及 POD 与黄酮、原花青素间均呈显著正相关 ($P<0.05$)。玉荷包果皮色度值及其他指标间的相关性如图 5B 所示,玉荷包果皮色度值与总酚呈极显著正相关 ($P<0.001$),与黄酮和 PPO 呈极显著正相关 ($P<0.01$),与 pH 呈极显著正相关 ($P<0.01$),与原花青素和 POD 间无显著相关性;玉荷包果皮中 PPO 与总酚 ($P<0.01$)、黄酮 ($P<0.001$) 呈极显著正相关,而玉荷包果皮中 POD 与总酚、黄酮和原花青素均无显著相关性。综上所述,可初步得出总酚、黄酮、PPO 和 pH 4 个指标与荔枝褐变的相关性较大^[28]。

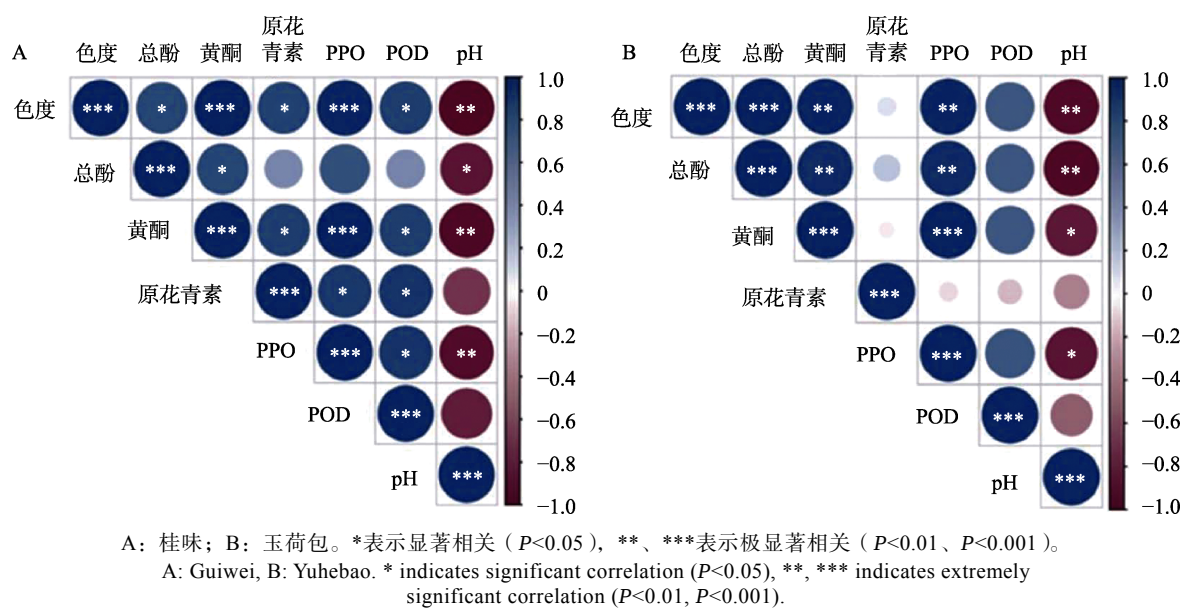


图 5 荔枝果皮褐变过程中各评价指标间的相关性分析
Fig. 5 Correlation analysis between each evaluation index in browning process of litchi pericarp

荔枝果皮褐变过程中各评价指标 95%置信区间如表 2 所示,桂味与玉荷包的 95%置信区间存在明显差异。主成分分析结果表明,主成分 1 和主成分 2 的特征值均大于 1,其中主成分 1 的方差贡献率为 51.795%,且 2 个主成分的累计贡献率达 84.406% (表 3),表明这 2 个主成分能较好地解释和说明所测 7 个指标的大部分信息^[29]。此外,图 6 中可以更加直观地观察到各指标的贡献率,第 1 主成分的方差贡献率为 51.8%,所测指标除 pH 外,其余均呈正相关,且所测得的色度、总酚、黄酮和

PPO 呈现较大载荷;第 2 主成分的方差贡献率为 32.6%,其中,原花青素、POD 和 pH 在第 2 主成分上呈现较大载荷,原花青素与 POD 呈负相关,而与 pH 呈正相关。从图 6 中还可以看出供试的 2 个荔枝品种间相差较远,玉荷包主要分布于象限的下部,而桂味均分布于象限的上部;2 个荔枝品种在不同储存时间上也分布相差较远,储存 0~3 d 的样品主要分布于象限的右侧,而储存 7~14 d 的样品均分布于象限的左侧。结果表明,供试 2 个荔枝品种间及其褐变过程均存在较为明显的差异^[14]。

表 2 荔枝果皮褐变过程中各评价指标的 95%置信区间
Tab. 2 95% confidence intervals of evaluation indicators in litchi browning process

指标 Index	桂味 Guiwei			玉荷包 Yuhebao		
	均值 Average	上限 Max.	下限 Min.	均值 Average	上限 Max.	下限 Min.
色度	52.790 68	49.639 66	55.941 69	44.671 03	41.892 02	47.450 04
总酚	20.636 59	16.862 24	24.410 94	19.240 13	16.882 57	21.597 69
黄酮	58.734 52	53.196 36	64.272 67	51.978 50	45.144 83	58.812 17
原花青素	78.938 67	67.292 33	90.585 00	98.152 00	87.264 99	109.039 00
PPO	56.733 33	46.043 60	67.423 07	44.966 67	34.084 54	55.8487 9
POD	725.595 20	674.398 40	776.792 10	1455.952 00	1330.479 00	1581.42 600
pH	5.086 11	5.063 35	5.108 88	4.869 44	4.832 49	4.906 40

表 3 荔枝褐变过程中各评价指标的主成分分析
Tab. 3 Principal component analysis of evaluation indexes in litchi browning process

指标 Index	主成分 Principal component	
	PC1	PC2
色度	0.465 96	0.269 04
总酚	0.468 55	-0.007 90
黄酮	0.501 46	0.080 67
原花青素	0.188 15	-0.406 99
PPO	0.503 33	0.074 68
POD	0.061 78	-0.609 85
pH	-0.139 00	0.614 75
特征值	3.6260	2.2829
方差贡献率/%	51.795	32.612
累计贡献率/%	51.795	84.406

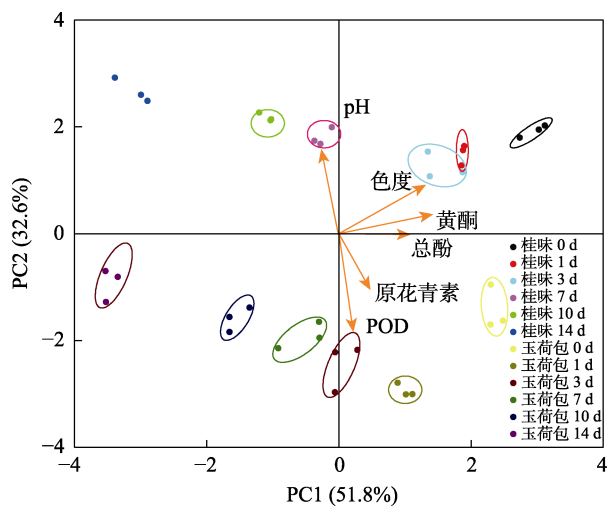


图 6 荔枝褐变过程中各评价指标 PCA 分析
Fig. 6 PCA analysis of each evaluation index in browning process of litchi pericarp

3 讨论

荔枝果皮褐变是制约荔枝贮藏、运输、保质期和果实品质的重要因素^[30]。本研究在对桂味、

玉荷包 2 个荔枝品种采后储存的研究中发现，随着储存时间的延长，其果皮的酚类物质均呈逐渐下降趋势，酚类物质的含量和组成直接影响荔枝果皮的褐变进程^[16]。在荔枝果实中，果皮只是一个保护性结构，缺乏功能性气孔，一旦荔枝果实与果树分离后，果皮组织会迅速失水，水分流失会引发果皮内部酚类物质的降解^[31]。除此之外，储存以及样品处理过程中，膜的亚细胞区隔受到损害，导致 PPO、POD 与酚类物质直接接触，酚类物质作为酶促褐变的底物被大量消耗^[32]。一般情况下，随着组织自然衰老，其体内的生物活性化合物会在采后储存过程中逐渐下降^[33]。因此，最大限度地减少采后生物活性化合物的降解至关重要^[34]。

由于褐变程度加剧会导致果皮内部酚类物质减少，严重影响后期多酚物质的提取^[33]。因此，储存过程中的防褐变尤为关键。储存环境中的气体组成是影响褐变的重要因素，O₂ 减少和 CO₂ 水平升高均影响初级（糖酵解、发酵和有氧呼吸）和次级（如涉及乙烯产生以及色素、酚类物质和挥发性物质降解等过程）代谢^[34]。NAVARRO-RICO 等^[33]的研究表明，高浓度 CO₂ 和低浓度 O₂ 是低温储存过程中较优的辅助剂，可有效减缓果蔬的褐变，延长保质期。除气体组成外，储存过程中荔枝水分流失也是导致褐变加剧的重要原因^[35]。因此，在荔枝采后储存过程中，配以低温的同时可以使用可控包装膜来抑制褐变进程，延长储存期^[36]。同时，储存过程中多酚提取应选择 PPO、POD 活力最低时，此时作为底物的酚类物质消耗最少^[32]。此外，也需选择合适的样品处理方式，以保持果皮细胞完整性^[32]。

pH 也是影响果皮褐变的重要原因，GUYOT 等^[37]研究表明，pH 对多酚有很大影响，可通过褐

变程度来证明。在本研究中,随着褐变程度加剧,果皮 pH 呈逐渐上升,同时果皮中的酚类物质逐渐减少,与刘佩等^[38]的研究结果一致。相关性分析表明,总酚、黄酮与 pH 呈极显著负相关。储存过程中随着 pH 升高,酚类化合物中的超氧阴离子自由基和半醌类中间体的积累越多,更多的半醌类被氧化为邻醌类,形成棕色聚合物,从而导致褐变^[39]。本研究通过对桂味和玉荷包 2 个荔枝品种采后果皮褐变相关因素间的联系进行分析,为后续抑制荔枝果皮褐变现象的研究及荔枝果皮酚类活性物质的提取加工提供基础数据支撑。

4 结论

本研究主要探讨了桂味和玉荷包 2 个荔枝品种采后果皮褐变相关因素间的联系。结果表明:2 个荔枝品种的色度、总酚、总黄酮、原花青素、PPO 活力、POD 活力、pH 均存在不同程度的差异。在储存过程中,总酚、黄酮、原花青素含量呈降低趋势;桂味和玉荷包果皮 pH 均呈上升趋势,且桂味果皮 pH 上升幅度小于玉荷包;PPO 和 POD 活力均呈降低趋势,其中玉荷包的 PPO 活力下降幅度大于桂味,POD 活力约为桂味的 1.33 倍。

参考文献

- [1] ZHAO L, WANG K, WANG K, ZHU J, HU Z Y. Nutrient components, health benefits, and safety of litchi (*Litchi chinensis* Sonn.): a review[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2020, 19(4): 2139-2163.
- [2] 郑亚男, 蔡旭, 邓艾平. 荔枝壳多酚超声辅助双水相提取工艺优化及其体外抗氧化活性研究[J]. 中成药, 2023, 45(12): 4102-4108.
ZHENG Y N, CAI X, DENG A P. Optimization of ultrasonic-assisted two-phase extraction of polyphenols from litchi shells and their antioxidant activity *in vitro*[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2023, 45(12): 4102-4108. (in Chinese)
- [3] PUNIA S, KUMAR M. Litchi (*Litchi chinensis*) seed: nutritional profile, bioactivities, and its industrial applications[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 108: 58-70.
- [4] 陈嘉怡, 赵杰堂, 王惠聪, 胡桂兵. 荔枝果皮花色苷生物合成及调控机理研究进展[J]. 热带作物学报, 2020, 41(10): 2055-2061.
CHEN J Y, ZHAO J T, WANG H C, HU G B. Biosynthetic pathway and regulation of anthocyanins in the pericarp of litchi[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2020, 41(10): 2055-2061. (in Chinese)
- [5] NANGLIA S, MAHAJAN B V C, SINGH N, KAPOOR S, BHULLAR K S, KAUR S, KUMAR V. Combined effect of acids and shellac coating on pericarp browning, enzymatic activities, and biochemical attributes of litchi fruit during storage[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2022, 46(5): e16535.
- [6] 巫梅婷, 陈于隄, 戚英伟, 王玲, 刘海, 罗政, 罗宇冬. 室温下不同电商包装对荔枝保鲜效果的比较[J]. 现代食品科技, 2022, 38(7): 177-183.
WU M T, CHEN Y L, QI Y W, WANG L, LIU H, LUO Z, LUO Y D. Comparison of the effects of different e-commerce packagings on the preservation of litchi at room temperature[J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(7): 177-183. (in Chinese)
- [7] 徐玉娟, 程丽娜, 卜智斌, 吴继军, 余元善, 邹波, 温靖, 彭健, 李璐. 岭南特色水果保鲜与加工研究进展[J]. 广东农业科学, 2020, 47(12): 144-157.
XU Y J, CHENG L N, BU Z B, WU J J, YU Y S, ZOU B, WEN J, PENG J, LI L. Research progress in preservation and processing of Lingnan characteristic fruits[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2020, 47(12): 144-157. (in Chinese)
- [8] QU S, LI M, WANG G, ZHU S J. Application of ABA and GA₃ alleviated browning of litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) via different strategies[J]. Postharvest Biology and Technology, 2021, 181: 111672.
- [9] REICHEL M, CARLE R, SRUAMSIRI P, NEIDHART S. Changes in flavonoids and nonphenolic pigments during on-tree maturation and postharvest pericarp browning of litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) as shown by HPLC-MSn[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(8): 3924-3939.
- [10] YAO P F, GAO Y, SIMAL-GANDARA J, FARAG M A, CHEN W J, YAO D J, DELMAS D, CHEN Z J, LIU K M, HU H, XIAO J B, RONG X L, WANG S P, HU Y J, WANG Y T. Litchi (*Litchi chinensis* Sonn.): a comprehensive review of phytochemistry, medicinal properties, and product development[J]. Food & Function, 2021, 12(20): 9527-9548.
- [11] YUN Z, GAO H, CHEN X, CHEN Z S Z, ZHANG Z K, LI T T, QU H X, JIANG Y M. Effects of hydrogen water treatment on antioxidant system of litchi fruit during the pericarp browning[J]. Food Chemistry, 2021, 336: 127618.
- [12] SHEN W, LI W, SHAO Y, ZENG J K. Proanthocyanidin delays litchi peel browning by inhibiting ethylene biosynthesis, respiratory metabolism, and phenol oxidase activities[J]. Scientia Horticulturae, 2023, 309: 111677.

- [13] 陈晨, 殷嘉乐, 王绣珊, 敬璞, 焦顺山. 微粉化处理对射频稳定糙小米和小米糠形态及功能特性的影响[J/OL]. 食品工业科技, 2024. (2024-03-02)[2024-03-15]. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023110050>.
CHEN C, YIN J L, WANG X S, JING P, JIAO S S. Effects of micronization on morphology and functional attributes of radio frequency stabilized brown millet and millet bran[J/OL]. Science and Technology of Food Industry, 2024. (2024-03-02)[2024-02-15]. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023110050>. (in Chinese)
- [14] 邢宇航, 郑烨宇, 薛璐, 陈绵鸿, 刘洋洋, 周伟, 李如一, 李积华. 不同品种芒果核中多酚类化合物的鉴定及抗氧化活性分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(9): 63-70.
XING Y H, ZHENG Y Y, XUE L, CHEN M H, LIU Y Y, ZHOU W, LI R Y, LI J H. Identification and antioxidant activity analysis of polyphenols in different mango kernels cultivars[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(9): 63-70. (in Chinese)
- [15] 王家保. 采后荔枝果皮衰老过程中生理变化与基因差异表达分析[D]. 儋州: 华南热带农业大学, 2007.
WANG J B. Analysis of physiological changes and differential gene expression during pericarp senescence of postharvest litch[D]. Danzhou: South China University of Tropical Agriculture, 2007. (in Chinese)
- [16] MAO S, ZHANG L, FENG J, HAN P, LU C W, ZHANG T H. Development of pH-responsive intelligent and active films based on pectin incorporating Schiff base (Phenylalanine/syringaldehyde) for monitoring and preservation of fruits[J]. Food Chemistry, 2024, 435: 137626.
- [17] HUANG H, WANG L, BI F C, XIANG X. Combined application of malic acid and lycopene maintains content of phenols, antioxidant activity, and membrane integrity to delay the pericarp browning of litchi fruit during storage[J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 849385.
- [18] 邓梅. 荔枝壳贮藏过程中原花青素的稳定性及其胆固醇代谢调节作用[D]. 福州: 福建农林大学, 2015.
DENG M. The storage stability and regulatory effect on cholesterol metabolism of litch pericarp procyanidins[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2015. (in Chinese)
- [19] AGHDAM M S, KAKAVAND F, RABIEI V, ZAARE-NAHANDI F, RAZAVI F. γ -Aminobutyric acid and nitric oxide treatments preserve sensory and nutritional quality of cornelian cherry fruits during postharvest cold storage by delaying softening and enhancing phenols accumulation[J]. Scientia Horticulturae, 2019, 246: 812-817.
- [20] 张印. 柑橘原花青素积累及 ABA 代谢的调控机制研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2021.
ZHANG Y. Research on the regulation mechanism of proanthocyanidin accumulation and ABA metabolism in citrus[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2021. (in Chinese)
- [21] 蒋汉蓉, 陈于陇, 陈飞平, 周子康, 张嘉骏, 罗政. LED 蓝色光照结合气调包装不同品种荔枝采后品质的比较[J]. 现代食品科技, 2023, 39(8): 103-111.
JIANG H R, CHEN Y L, CHEN F P, ZHOU Z K, ZHANG J J, LUO Z. Effects of postharvest quality of different litchi varieties treated with blue LED light combined with modified atmosphere packaging[J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(8): 103-111. (in Chinese)
- [22] 郭靖, 陈于陇, 王萍, 王玲, 陈飞平, 罗政, 于新. 不同调湿包装对荔枝贮藏品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(6): 169-175.
GUO J, CHEN Y L, WANG P, WANG L, CHEN F P, LUO Z, YU X. The effect of different packaging methodology on litchi quality during storage[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(6): 169-175. (in Chinese)
- [23] 杨颖, 邢志恩, 王军, 戴蕴青, 王敏. 贮藏期香椿中多酚类物质含量与相关酶活变化的关系[J]. 食品科技, 2010, 35(2): 24-28.
YANG Y, XING Z E, WANG J, DAI Y Q, WANG M. The relationship between the contents of the polyphenol and the activity of the related enzymes in Chinese toons during storage[J]. Food Science and Technology, 2010, 35(2): 24-28. (in Chinese)
- [24] WANG J, LI P, GONG B, LI S Y, MA H L. Phenol metabolism and preservation of fresh in-hull walnut stored in modified atmosphere packaging[J/OL]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2017. (2017-05-11)[2024-02-15]. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8422>.
- [25] BHUSHAN B, PAL A, NARWAL R, SINGH MEENA V, SHARMA P, SINGH J. Combinatorial approaches for controlling pericarp browning in litchi (*Litchi chinensis*) fruit[J]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 52(9): 5418-5426.
- [26] 胡新宇, 宁正祥. 荔枝果实褐变的研究与调控[J]. 食品与发酵工业, 2001(9): 47-50.
HU X Y, NING Z X. The study and control of the litchi fruit browning[J]. Food and Fermentation Industries, 2001(9): 47-50. (in Chinese)
- [27] 林艺芬, 林毅雄, 林河通, 瓮红利, 陈艺晖, 王慧. ‘东壁’和‘福眼’龙眼果实果皮褐变差异的生理机制[J]. 食品科学, 2016, 37(20): 221-227.
LIN Y F, LIN Y X, LIN H T, WENG H L, CHEN Y H, WANG H. Physiological mechanism of the difference in pericarp browning of harvested fruit between longan culti-

- vars ‘Dongbi’ and ‘Fuyan’[J]. Food Science, 2016, 37(20): 221-227. (in Chinese)
- [28] 刘倩婷, 杜佳铭, 郭晓宏, 侯德华, 王彩莲, 郭晓成, 寇莉萍. 3 种石榴果皮褐变与酚类代谢及能量代谢的关系[J]. 食品科学, 2023, 44(21): 220-229.
- LIU Q T, DU J M, GUO X H, HOU D H, WANG C L, GUO X C, KOU L P. Relationship between husk browning and phenolic and energy metabolism in three pomegranate cultivars[J]. Food Science, 2023, 44(21): 220-229. (in Chinese)
- [29] 杨倩雨, 郑浩, 李志强, 苏淑钗. 油橄榄果实经济性状随成熟度的变化[J]. 中国油脂, 2022, 47(6): 109-116.
- YANG Q Y, ZHENG H, LI Z Q, SU S C. Changes of economic characters of *Olea europaea* fruit with maturit[J]. China Oils and Fats, 2022, 47(6): 109-116. (in Chinese)
- [30] MURAMATSU Y, ITO M, OSHIMA T, KOJIMA S, OHNO K. Hydrogen - rich water ameliorates bronchopulmonary dysplasia (BPD) in newborn rats[J]. Pediatric Pulmonology, 2016, 51(9): 928-935.
- [31] ZHANG W, PAN Y, JIANG Y V, ZHENG Z. Advances in control technologies and mechanisms to treat peel browning in postharvest fruit[J]. Scientia Horticulturae, 2023, 311: 111798.
- [32] ALI S, KHAN A S, MALIK A U, AKBAR ANJUM M, NAWAZ A, SHOAIB SHAH H M. Modified atmosphere packaging delays enzymatic browning and maintains quality of harvested litchi fruit during low temperature storage[J]. Scientia Horticulturae, 2019, 254: 14-20.
- [33] NAVARRO-RICO J, ARTÉS-HERNÁNDEZ F, GÓMEZ P A, SÁNCHEZ M N, ARTÉS F, HERNÁNDEZ G B M. Neutral and acidic electrolysed water kept microbial quality and health promoting compounds of fresh-cut broccoli throughout shelf life[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2014, 21: 74-81.
- [34] MAHAJAN P V, CALEB O J, SINGH Z, WATKINS C B, GEYER M. Postharvest treatments of fresh produce[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2014, 372(2017): 20130309.
- [35] RIEDERER M, ARAND K, BURGHARDT M, HUANG H, RIEDEL M, CHRISTIN SCHUSTER A, SMIRNOVA A, JIANG Y M. Water loss from litchi (*Litchi chinensis*) and longan (*Dimocarpus longan*) fruits is biphasic and controlled by a complex pericarpal transpiration barrier[J]. Planta, 2015, 242: 1207-1219.
- [36] MA J, ZHOU Z, LI K, TU X, LI K, LIU L, XU J, ZHANG W, DU L, LI C, ZHANG H. A gas-permeation controllable packaging membrane with porous microspheres as gas “switches” for efficient preservation of litchi[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(35): 10281-10291.
- [37] GUYOT S, VERCAUTEREN J, CHEYNIER V. Structural determination of colourless and yellow dimers resulting from (+)-catechin coupling catalysed by grape polyphenoloxidase[J]. Phytochemistry, 1996, 42(5): 1279-1288.
- [38] 刘佩, 韩冬梅, 莫蔼妍, 武惠桃, 罗焘, 郭晓萌, 吴振先. 荔枝果实复合保鲜剂的筛选及其常温保鲜效果的研究[J]. 热带作物学报, 2020, 41(1): 175-183.
- LIU P, HAN D M, MO A Y, WU H T, LUO T, GUO X M, WU Z X. Screening of complex preservative and its preservation effect on litchi fruits at room temperature[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2020, 41(1): 175-183. (in Chinese)
- [39] MOCHIZUKI M, YAMAZAKI S I, KANO K, IKEDA T. Kinetic analysis and mechanistic aspects of autoxidation of catechins[J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects, 2002, 1569(1/3): 35-44.