文章编号: 1000－2243(2002)S0－0696－08

果实贮藏期间的酶促褐变

林河通[1, 2], 席[illegible]芳[1], 陈绍军[2]

(1. 浙江大学食品科技系, 浙江 杭州 310029; 2. 福建农林大学食品科技学院, 福建 福州 350002)

摘要: 首先综述了果实酶促褐变的多种生化条件; 继而论述果实褐变与酚类物质、多酚氧化酶(PPO)、过氧化物酶(POD)在果实中分布的关系, 与 PPO、POD 的存在形式和活性的关系, 以及与膜脂过氧化的关系. 据此并提出了果实酶促褐变的可能机理.

关键词: 果实; 贮藏; 酶促褐变; 机理

中图分类号: TS255.4; Q945 文献标识码: A

A review of enzymatic browning in fruit during storage

LIN He－tong[1, 2], XI Yu－fang[1], CHEN Shao－jun[2]

(1. Department of Food Science and Technology, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310029, China; 2. College of Food Science and Technology, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract: The biochemical conditions of fruit enzymatic browning, the distribution of phenolics, polyphenoloxidase (PPO) and peroxidase (POD) in fruit in relation with fruit browning, the forms and activity of PPO, POD in relation with fruit browning, and the relationship between membrane lipid peroxidation and browning, are comprehensively reviewed. The probable mechanism of fruit enzymatic browning was suggested.

Keywords: fruit; storage; enzymatic browning; mechanism

果实在贮藏过程中常发生各种生理失调, 其中组织褐变尤为严重[1]. 采后组织衰老、失水、低温冷害、高 CO_2 伤害、低 O_2 伤害、机械损伤、病原微生物侵染或其它逆境胁迫均可引起褐变, 从而影响果实外观, 降低食用品质和商品价值[1]. 一般认为, 植物器官或组织的酚类物质在酶的作用下氧化为醌和水, 醌再经非酶促聚合, 形成褐色物质, 而产生褐变, 即酶促褐变.

1 果实酶促褐变的生化条件

底物(酚类物质)、酶和氧是产生酶促褐变的 3 个条件. 正常情况下, 由于酶和底物在细胞中的区域化分布限制了酶促反应, 果实不会发生褐变. 因此, 果实褐变应从多方面分析.

1.1 底物(酚类物质)

果实中的酚类物质是酶促褐变的一个重要因素. 根据碳骨架的不同, 酚类物质包括简单酚类(如氢醌、熊果苷)、苯基羧酸(如原儿茶酸、没食子酸、莽草酸)、苯丙烷衍生物(如肉桂酸、肉桂醇、香豆素、木质素、咖啡酸、绿原酸)、黄烷衍生物(如黄烷酮、黄酮、黄酮醇、花色素)等 4 个种类. 根据酚类物质的溶解性, 可将其分为两类: ①水溶性酚类物质, 包括各种酚酸、黄酮类化合物、花色素、水溶性单宁等, 可溶于水和乙醇, 但氧化后不溶于水, 只能溶于乙醇; ②非水溶性酚类物质, 包括缩合单宁和木质素等[2].

果实中能引起褐变的酚类物质很多, 如酪氨酸、3, 4－二羟基苯丙氨酸、多巴胺、对苯二酚、儿茶酚、4－甲基儿茶酚、原儿茶酸、咖啡酸、绿原酸、花色素、黄酮类化合物、单宁(鞣质)、漆醇等. 香蕉

收稿日期: 2002－04－10

作者简介: 林河通(1967－), 男, 在职博士, 副教授.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(B9910016); 福建省教育厅科技项目(K99008)

[illegible] Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

果皮的酚类物质主要是多巴胺，其次是绿原酸和香豆素[3]，其中多巴胺的酶促氧化是香蕉褐变的因素[4]．香蕉低温贮藏过程中，多巴胺含量明显增加，因此，果实极易褐变[5]．椰子褐变底物主要是绿原酸和多巴胺[6]．鸭梨、苹果、桃的主要褐变底物是绿原酸[7]．荔枝果皮褐变底物属于邻苯二酚一类化合物，它能与多酚氧化酶(PPO)迅速作用，形成褐变产物[4]；荔枝采后贮藏过程中，随着果实褐变发生，总酚和类黄酮明显下降[8]；花色素苷结构或数量上的变化也是荔枝果皮褐变的重要因素[9]．游离多酚类物质是龙眼果皮褐变反应的主要底物，花色素苷在褐变反应中的底物作用不明显[10]；龙眼果实采后衰老褐变过程中，果皮的总酚含量明显下降，而类黄酮含量下降较少[11]．

1.2　酶

催化酚类物质氧化的酚氧化酶是含铜的氧化酶．依据酶作用底物的特性，植物的酚氧化酶包括3种类型：①单酚单氧化酶(monophenol monooxygenase，E.C. 1.14.18.1)，亦称酪氨酸酶(tyrosinase)、单酚氧化酶(monophenol oxidase)、甲酚酶(cresolase)，这种酶催化一元酚氧化成邻位酚；②双酚氧化酶(diphenol oxidase，E.C.1.10.3.1)，亦称儿茶酚氧化酶(catechol oxidase)、多酚氧化酶(polyphenol oxidase，PPO)、*o*－双酚酶(*o*－diphenolase)，这种酶能催化邻位酚氧化，但不能氧化间位酚和对位酚；③漆酶(laccase，E.C.1/10.3.2)，该酶能氧化邻位酚和对位酚，不能氧化一元酚和间位酚[12－14]．现在所说的多酚氧化酶(PPO)一般是指儿茶酚氧化酶和漆酶的统称[12]．

现已研究过的果实几乎都含有PPO，但不同种类果实的PPO，其性质不同．荔枝果皮PPO能氧化邻苯二酚和对苯二酚，且对前者的作用较强，但不能氧化一元酚(酪氨酸、对甲苯酚)和间苯二酚[4]；龙眼果皮PPO能催化邻苯三酚、邻苯二酚、4－甲基邻苯二酚氧化，但对一元酚(对甲苯酚、酪氨酸)和间苯二酚不起作用[15]；鸭梨、香梨果心与果皮组织的PPO属于漆酶，对3，4－二羟基苯丙氨酸(DOPA)和邻苯二酚两种底物催化活性很高，但对一元酚催化活性很低[13]．上述荔枝、龙眼、鸭梨、香梨的PPO表现出漆酶的特性．香蕉果肉PPO仅能催化邻苯二酚氧化，不能氧化间苯二酚、对苯二酚和一元酚(酪氨酸、对甲苯酚)，它与酪氨酸酶、漆酶以及荔枝果皮PPO不同[16]．而枇杷果实PPO能氧化邻位酚(表儿茶酸、绿原酸、新绿原酸、邻苯二酚、4－甲基邻苯二酚、邻苯三酚、咖啡酸、儿茶素、原儿茶酸、多巴、多巴胺)，但不能氧化一元酚(p－香豆酸、对甲苯酚、酪氨酸)、对位酚(对苯二酚)、间位酚(间苯二酚、间苯三酚)[17]，表现出儿茶酚氧化酶的特性．过氧化物酶(peroxidase，POD)在H_2O_2存在下也能催化酚类、类黄酮的氧化和聚合，导致组织褐变[4, 18, 19]；POD和苯丙氨酸解氨酶(PAL)也参与酚类物质的代谢，与果实褐变密切相关[19]；荔枝果皮中含有较高的POD活性，并随着贮藏时间的延长，酶活性增加[19, 20]，室温下荔枝果皮的褐变和POD活性的迅速升高一致[20]，且PPO、POD活性高的荔枝品种果实易出现褐变[4]．因而认为，POD在果实褐变中也起着重要作用[20, 21]．

1.3　氧

氧气浓度大小是影响果实褐变发生的另一个因素．气调贮藏(适宜低O_2和高CO_2浓度)能有效地延迟果实褐变的发生，但O_2浓度太低或CO_2浓度过高反而会加速褐变．鞠志国等[22]报道，O_2浓度(20%)一定时，CO_2的浓度与果肉褐变呈正相关；相同CO_2浓度(1%)下，果肉褐变不受O_2浓度(5%－20%)的影响，但O_2为2%时，果肉褐变指数是O_2为5%－20%时的2－3倍；说明外界环境中的O_2不能直接作用于PPO和底物，而使果实褐变．大量的研究表明，低O_2或高CO_2伤害及其它因素所引起的生理失调代谢过程中产生的活性氧(O_2、H_2O_2)才是酶促氧化的需氧条件[23]．

1.4　酶和底物的接触

1.4.1　酶和底物在细胞中的区域化分布

酶、底物和氧气是果实酶促褐变的3个重要必备条件，但对绝大多数发育正常的果实，这3个条件同时存在，并不一定发生果实褐变．这与酶、酚类物质在植物细胞内通过一系列膜系统实现区域化分布，以致底物(酚类物质)与酶不能接触有关[4, 18, 24]．

PPO在细胞内一种以可溶的形式存在于细胞质中，另一种结合在质体、线粒体等细胞器膜和细胞

膜上[18]；在叶绿体、线粒体、过氧化物体、微体和细胞壁均发现该酶的存在[14, 18, 25, 26]；在莱阳茌梨果实细胞中，PPO 活性有 80%分布于细胞溶质部分，11%分布于线粒体中，约 6%存在于更小的亚细胞颗粒中[25]；莱阳茌梨果心组织中 PPO 分布于细胞质内，而液泡中无 PPO[27]；在新鲜采收的苹果中，PPO 几乎全部存在于叶绿体和线粒体中[28]；荔枝果皮 PPO 活性反应除在导管中位于细胞壁外，在其它细胞均存在于细胞质或细胞质的颗粒中[26].

细胞化学和细胞免疫化学分析表明，PPO 位于正常细胞的质体中，在光合组织(如叶片和幼嫩果实)中质体为叶绿体，PPO 位于叶绿体的类囊体上，尤其是类囊体膜的内表面[12, 14]；在非光合组织的质体中，PPO 存在于各种囊泡上[12]；马铃薯块茎中，PPO 位于细胞的造粉体中[12]. POD 在植物细胞中以两种形式存在：①以可溶形式存在细胞浆中(FPOD)；②以结合形式在细胞中与细胞壁或细胞器相结合而存在(BPOD)[28]. 荔枝果皮 POD 主要位于细胞壁中，在部分细胞的细胞质中也有 POD 活性反应[26]. 酚类物质广泛分布于植物体内，以糖苷或糖酯状态积存于液泡中[14, 29]. 莱阳茌梨果心组织的酚类物质分布于液泡内[1, 27]；香蕉果皮中含有较高的多巴胺，主要位于细胞的液泡内[4]；荔枝果皮的花色素苷在液泡中[30]；白香草木樨叶片的 2－(β－D－葡糖氧基)－肉桂酸等酚类物质也定位在液泡内[1, 31].

综上所述，由于酚类物质分布于液泡中，而 PPO、POD 则位于细胞壁、细胞膜和细胞质中，这种区域化分布，阻止了底物和酶的接触，因而避免了正常组织中酶促褐变的发生[1, 4, 26, 27].

1.4.2 酶和底物区域化分布结构的破坏，使酶和底物接触

酚类物质、PPO、POD 在细胞中的区域化分布是通过一系列膜系统实现的[1]. 采后衰老和不良环境条件引起了与形成“区域化”有关膜系统的破坏，从而打破了这种区域化分布，使酶和底物相互接触而引起果实的组织褐变[4, 14, 26, 27, 32, 33]. 对香蕉、荔枝果皮褐变过程中的细胞结构观察表明：随着褐变的发生，细胞中的液泡和质体逐渐解体，酶和底物区域化功能逐渐丧失，表明酶和底物的相互接触引起的酶促反应是导致果实褐变的原因[26, 32]. 对鸭梨果实褐变过程中细胞结构的观察表明：正常果实细胞主要由液泡构成，随着果实褐变的发生，液泡不断分解成小囊泡结构；严重褐变的果心细胞已无液泡及其它典型亚细胞结构，胞内只有小囊泡结构存在；所以认为酶和底物区域化分布的破坏是造成果实褐变的原因[33]. 高 CO_2 处理会导致巴梨的线粒体、质体和液泡膜等的变化[11]；而冷害会增加香蕉果皮膜的透性，破坏液泡膜、质体膜的结构[32]. 膜结构的破坏会产生两种后果，其一是细胞内物质区域化分布的破坏和具有潜在毒性酚类物质的渗出；其二是游离态 PPO(FPPO)活性的增强[18]. 二者的结合为酚类物质的酶促氧化创造了条件，从而引起组织褐变的发生[1]. 但不同环境条件对膜结构的破坏机制是不同的，其详细过程正受到植物生理工作者越来越多的关注.

2 果实褐变与酚类物质、PPO、POD 在果实中分布的关系

果实组织褐变与酚类物质含量、PPO、POD 活性密切相关[1, 4, 19－21]. Harel 等的工作表明，苹果的组织褐变程度与其酚类物质含量密切相关[1, 23]；在鳄梨中，酚类物质含量高、PPO 活性强的品种更易褐变[11]；“糯米滋”荔枝果皮酚类物质含量、PPO、POD 活性最高，果皮也最易发生褐变[4, 26]；“大久保”桃果实褐变程度与总酚含量、PPO 活性呈极显著正相关. 类似结果在梨、香蕉、油橄榄、杏[1, 23]也有报道.

果实组织褐变的不均一性与酚类物质、PPO、POD 在果实中分布不均一性关系密切. 荔枝果皮酚类物质主要分布于果实的外果皮和中果皮，而内果皮较少[4, 8, 26]；花色素苷主要存在于外果皮，内果皮含量少[8]，所以新鲜荔枝果实外表面呈鲜红色，而内果皮为白色；且类黄酮、总酚含量也是外果皮明显大于内果皮[8]. 荔枝外果皮的 PPO 和 POD 活性最高，而内果皮最低[21, 34]；中果皮的 PPO、POD 活性均明显低于外果皮，但中果皮的 PPO 活性与内果皮差异不大，POD 活性则高于内果皮[21]. 这与荔枝果皮褐变主要发生在外果皮和中果皮外侧的观察结果一致[21, 35]，并通常以荔枝果皮外表面褐变面积大小确定果实褐变程度[36]. 龙眼内果皮总酚、类黄酮含量明显高于外果皮，总酚含量是外果皮的 2.9 倍，类黄酮

含量是外果皮的 13.5 倍，这是龙眼内果皮比外果皮先产生褐变的重要因素[11]，并通常以龙眼果皮内表面褐变面积大小确定果实褐变程度[37]．对莱阳茌梨、香水梨、兔头梨、鸭梨和雪花梨的研究表明：梨组织褐变程度与组织中 PPO 活性和酚类物质含量呈显著正相关，果心中酚类物质是果肉的 8—10 倍，PPO 活性是果肉的 2—4 倍，因此，果心组织褐变的发生早于果肉，程度重于果肉[27, 38]；由于鸭梨、香水梨果心的酚类物质含量和 PPO 活性较高，而雪花梨、兔头梨果心较低，因此，鸭梨、香水梨果心褐变率比雪花梨、兔头梨高[38]．类似褐变的不均一性与酚类物质、PPO 在果实中分布不均一的密切关系在[illegible]果实上也有报道，即酚类物质、PPO 活性在易引起褐变的内部果肉最高，外部果肉其次，中部果肉最低[39]．在研究中也发现，莱阳茌梨果皮中酚类物质含量是果肉的 2—3 倍，[illegible]外部果肉中的酚类物质是中部果肉的 1.85 倍，但莱阳茌梨果皮不发生褐变，[illegible]外部果肉也不易褐变[27, 39]，这是由于果肉外部被一层结构致密的果皮包被，酚类物质在果皮中作为一种壁外物质被包埋于表皮细胞外的蜡质层中[24]，即使有较高的酚类物质含量和 PPO 活性，也因缺乏 O_2 而未引起褐变[27, 39]；一旦遭到机械伤，蜡质保护层被破坏，即可造成果皮组织的氧化褐变[39]．

3　果实褐变与 PPO、POD 的存在形式和活性的关系

果实褐变与酚类底物的分布和含量有关，更与 PPO、POD 的存在形式和活性有关．

3.1　PPO 的存在形式和活性与果实褐变

PPO 在细胞内有两种存在形式，一种以有活性的游离态(FPPO)形式存在于细胞质中；另一种以潜在活性的结合态(BPPO)形式结合在质体、线粒体等细胞器内膜和细胞膜上[18, 22, 40, 41]．壬—(乙二醇)苯辛基醚(Triton X—100)处理证实了荔枝果皮[41]、香蕉果皮[5]、莱阳茌梨和雪花梨果肉[22, 42]中存在 FPPO 和 BPPO．正常状态下 PPO 以 BPPO 形式存在，活性很低；当膜受伤害后，潜在的 PPO 可被激活[18]，BPPO 即向 FPPO 转化，FPPO 活性显著提高[40]．因此，分析 FPPO 和 BPPO 活性比值的变化情况，一方面可了解该酶参与的酚类物质氧化；另一方面也反映了细胞膜系统功能上的改变[41]．

新鲜(或贮藏初期)的莱阳茌梨和雪花梨果实中，PPO 主要以结合态形式(BPPO)存在，随着贮藏时间的延长，BPPO 活性下降，褐变果实中 FPPO 活性则相对增强；之后随着果心褐变程度的提高，FPPO/BPPO 活性的比值明显上升；但总 PPO 活性则随着果心褐变程度的提高而呈下降趋势[22, 42]，这可能是酚类物质氧化成醌和进一步聚合时要消耗(结合)一部分 PPO 造成的[43]．香蕉低温贮藏果皮褐变过程中，FPPO 活性增高，FPPO/BPPO 活性的比值迅速增加，与果皮褐变程度增高相一致，认为低温对膜系统的伤害，导致 BPPO 从膜上解离出来成为 FPPO，从而表现出较高的 FPPO/BPPO 活性比值[5, 32]．PPO 活性在香蕉低温贮藏 8d 内增高，之后稍有下降，但在严重褐变果皮(贮藏 10d)中 PPO 活性和多巴胺(酶促褐变底物)含量下降，其原因可能因褐变组织中 PPO 受较低的酶反应底物与较高的产物所制约，因此认为，简单地从 PPO 活性水平高低去分析果实褐变尚不能正确阐明褐变的机理[5]．

采后荔枝果实果皮衰老褐变过程中，FPPO 活性升高，BPPO 活性下降，FPPO/BPPO 活性的比值升高[41]；这与荔枝采后衰老过程中膜系统的破坏引起与膜结合的 BPPO 向 FPPO 转化有关[19, 44]．荔枝果实经热处理后，贮藏 1—3 d，果皮褐变指数明显增加，FPPO 活性显著增加，BPPO 活性迅速下降，FPPO/BPPO 活性的比值明显上升，且随着贮藏时间的延长，这种生理效应增强[41]，这是由于热处理引起荔枝果皮组织发生热伤害[35, 41]，破坏细胞膜系统的完整性，导致部分 PPO 从膜结合态解离出来，成为 FPPO[41]．

植物组织内无机磷离子(Pi)浓度增加和 pH 降低都能导致 BPPO 释放，调节 PPO 活性[45]．龙眼贮藏过程中果皮褐变与 pH 降低和 PPO 活性升高有关[10]．采后菠萝果实内 PPO 活性和 Pi 浓度分布不均，二者呈显著正相关，即果实上部(近花冠部)PPO 活性和 Pi 浓度低于中部和下部(近柄部)，下部最高，认为果实内不平衡的 Pi 浓度是引起 PPO 活性分布不均的原因之一[46]；采后低温和 GA_3 诱导提高了酸性磷酸酯酶活性而使果实 pH 降低和 Pi 升高，后者直接或间接加剧 BPPO 的释放，从而促进菠萝果实黑心

病即褐变的发生[46—48]，同时初步解释了低温诱导后的菠萝黑心病多先发生于果实下部的现象[46, 49].

此外，在果实成熟衰老和褐变过程中，涉及 FPPO 活性升高，BPPO 活性下降报道的果实还有油橄榄[14]、芒果[14]、苹果[50]、葡萄[51]等果实.

3.2 POD 的存在形式和活性与果实褐变

POD 也具有游离态(FPOD)和结合态(BPOD)两种存在形式[5, 28, 41]，FPOD 以可溶形式存在于细胞质中，BPOD 以潜在活性与细胞壁或细胞器膜相结合的形式存在[28, 41]. POD 是果蔬成熟和衰老的一个指标[19, 28]. 香蕉采后衰老过程中，果皮 POD、FPOD 活性上升，FPOD/BPOD 活性的比值增加[5]；采后荔枝果皮衰老褐变过程中，果皮褐变指数的增加与 POD 活性的增加一致[19, 52]，且 FPOD 活性增加，BPOD 活性下降，FPOD/BPOD 活性的比值明显上升[41]. 香蕉低温贮藏果皮褐变过程中，POD、FPOD 活性增加，FPOD/BPOD 活性的比值明显增加[5]. 荔枝果实经热处理后，贮藏 1—3 d，果皮褐变指数明显增加，热处理明显提高了果皮 POD 和 FPOD 活性，而 BPOD 活性明显下降，但 FPOD/BPOD 活性的比值明显上升，且这种生理效应随贮藏时间的延长而增加[41]. 因此，采后衰老、低温冷害和热伤害等逆境胁迫破坏果实膜系统的完整性和促进细胞壁降解，使与膜和细胞壁结合的 BPOD 释放，成为 FPOD，从而导致 POD、FPOD 活性及 FPOD/BPOD 活性的比值上升，这可从香蕉、荔枝果皮采后衰老和低温冷害过程中膜系统完整性的破坏、细胞器的崩溃和细胞壁降解的观察得到证实[32, 44]；POD 活性的上升参与酚类物质的氧化和聚合而导致果皮褐变[19, 20, 52].

4 果实褐变与膜脂过氧化作用的关系

果实衰老和采后失水、低温冷害、热伤害、机械损伤、高 CO_2 伤害、低 O_2 伤害等逆境胁迫可引起膜系统区域化功能丧失，导致酶和底物接触，从而引起果实褐变发生[5, 9, 13, 19, 22, 23, 30, 32, 35, 41, 44, 46, 48, 49]. 果实褐变与膜脂过氧化作用加强及膜结构破坏程度密切相关；此外，膜脂过氧化作用过程中形成的有机过氧化物和降解的羰基化合物，也可与花色素苷及含—SH 和 $—NH_2$ 的化合物发生非酶促作用形成黑蛋白素一类物质[5, 41].

荔枝果实采后贮藏过程中，膜脂过氧化产物丙二醛(MDA)含量明显增加，而活性氧清除剂超氧化物歧化酶(SOD)活性、还原型谷胱甘肽(GSH)、巯基化合物、还原型抗坏血酸(AsA)、类黄酮含量下降[8, 19, 41]；进一步研究表明，随着果实衰老，自由基水平明显升高，类脂褐素积累增多[53]. 这些结果说明荔枝果实衰老过程中内源消除活性氧功能减弱，使膜脂上的不饱和脂肪酸受到自由基的攻击，引起明显的过氧化作用[41]. 外源抗氧化剂([illegible]酸丙酯、GSH)处理可减缓膜脂过氧化作用，在一定程度上延缓了荔枝果皮褐变发生[54, 55].

龙眼果实采后衰老过程中，细胞的膜透性逐渐增大[56—58]，MDA 含量增加[57—59]，活性氧消除剂 SOD、过氧化氢酶(CAT)活性下降[58—61]；AsA 和类黄酮含量下降[10, 11]，说明随着贮藏期延长，果实抗自由基毒害能力下降[58]，自由基积累导致细胞膜系统发生过氧化作用而破坏细胞膜结构[57, 58]，从而导致龙眼果皮酶促褐变[10, 11]. 低温冷害的龙眼果实自由基清除剂 SOD 和 CAT 活性明显降低，果实内自由基积累得不到及时清除，造成自由基伤害，破坏细胞膜结构，使膜透性异常增大，最终导致冷害症状——果皮褐变的出现[61]. 采后适宜低温贮藏能保持较高的 SOD 和 CAT 活性，细胞膜透性变化缓慢，细胞具有较高的完整性，贮藏期长，果皮不易发生褐变[57, 61]. 采后 SO_2 处理则提高果皮细胞膜透性，MDA 含量明显上升，说明 SO_2 对果皮细胞膜有一定的破坏作用[58, 62]. 但适当的 SO_2 处理能刺激 SOD 活性的上升且保持在较高水平[58, 59, 62]，并出现新的 SOD 同工酶带[58]，认为 SOD 活性的增加是对 SO_2 处理的应激反应，从而提高抗逆能力[58, 62]；同时 SO_2 处理降低果皮细胞质的 pH 值，保存较高的游离酚和总酚含量，保护细胞内还原型抗坏血酸(AsA)，有利于清除自由基，延缓衰老[10]，而且 AsA 还可将醌还原为酚，防止由于醌的聚合而导致的褐变[63]；SO_2 处理还抑制 PPO 活性，减少酚类物质氧化，从而抑制贮藏龙眼果实的果皮褐变[10, 56—59, 62].

[illegible] Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

香蕉低温贮藏果皮褐变过程中，细胞膜透性增加，过氧化物积累增多，自由基清除剂 CAT 活性下降，AsA、GSH 含量迅速下降；H_2O_2 处理促进细胞膜透性的增加、过氧化物积累和果皮褐变；而抗氧化剂[illegible]酸丙酯则减缓细胞膜透性的增加、减少过氧化物的积累和减轻果皮褐变[5, 32]．这些结果说明低温下香蕉果皮褐变与过氧化作用和膜损伤有关．

梨果实褐变与膜脂过氧化作用也有密切的关系[64－67]．急降温处理易产生果心褐变的鸭梨果实，低温贮藏过程中果心组织膜透性增加，积累较多的 MDA，而 SOD、CAT 活性则明显下降，特别是 CAT 活性的迅速下降，导致 H_2O_2 积累，引起果心褐变[64, 65]．认为急降温处理导致细胞膜脂过氧化作用加强，H_2O_2 的积累破坏细胞的膜结构和物质分布的区域化，从而导致酚类物质酶促氧化，使果心褐变[27, 33, 64, 65]．研究鸭梨果肉和果心中氧化酶活性和过氧化物含量表明，果心组织含有较高的过氧化物含量和较低的 CAT 活性，由于果心中清除 H_2O_2 的作用差于果肉，且果心中足够的过氧化物可催化酚类物质氧化为醌，导致果心褐变[66]．鸭梨贮藏过程中，果心褐变、MDA 及过氧化物含量均增加；而低温贮藏能抑制褐变，并降低 MDA 和过氧化物含量[67]．因此认为，过氧化伤害是鸭梨果心褐变的一个重要因素．

5　果实酶促褐变的可能机理

综上所述，果实褐变是多种因素影响的复杂过程，其机理可能包括花色素苷结构和数量的变化[41]，细胞的氧化还原代谢失调，细胞结构的破坏[5, 9, 41]，使酶（PPO、POD）、褐变底物（酚类物质）在细胞中区域化分布破坏[1, 26, 27]，其结果发生酚类物质酶促氧化和果实组织褐变[1]．据此，综合前人对果实褐变的研究[1, 5, 9, 18, 41]，对果实酶促褐变的可能机理概括如图 1．

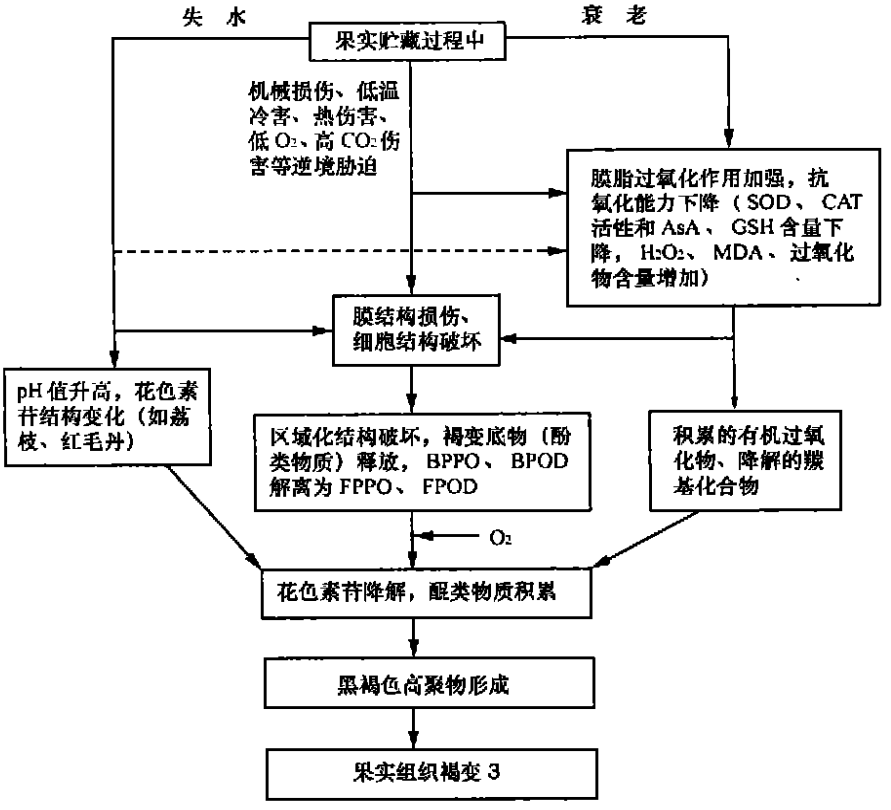


图 1　果实酶促褐变的可能机理

Fig. 1　The probable mechanism of fruit enzymatic browning

[illegible] 1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参考文献:

[1] 鞠志国, 朱广廉. 水果贮藏期间的组织褐变问题[J]. 植物生理学通讯, 1988, 24(4): 46—48.

[2] 鞠志国. 一种改进的酚类物质测定方法[J]. 莱阳农学院学报, 1989, 6(2): 48—51.

[3] 蒋跃明. 酚类物质的高效液相色谱的快速检测[J]. 中国科学院华南植物研究所集刊, 1995(10): 106—108.

[4] 蒋跃明. 果实褐变及控制[J]. 植物杂志, 1991, 18(6): 22—23.

[5] 蒋跃明, 陈绵达, 林植芳, 等. 香蕉低温酶促褐变[J]. 植物生理学报, 1991, 17(2): 157—163.

[6] 蒋跃明, 张东林, 刘淑娴, 等. 椰子褐变底物的初步研究[J]. 植物生理学通讯, 1992, 28(5): 347—349.

[7] 吴耕西, 周宏伟, 汪建民. 鸭梨酶促褐变的生化机制及底物鉴定[J]. 园艺学报, 1999, 19(3): 198—202.

[8] 林植芳, 李双顺, 张东林, 等. 采后荔枝果皮色素、总酚及有关酶活性的变化[J]. 植物学报, 1988, 30(1): 40—45.

[9] 蒋跃明, 傅家瑞. 荔枝果实采后生理及贮运保鲜技术研究进展(综述)[J]. 亚热带植物通讯, 2000, 29(3): 64—70.

[10] 吴振先, 韩冬梅, 季作梁, 等. SO_2 对贮藏龙眼果皮酶促褐变的影响[J]. 园艺学报, 1999, 26(2): 91—95.

[11] 许秀淡, 黄金松, 郑少泉, 等. 熏硫对采后龙眼果皮褐变的作用及脱硫效应[J]. 福建农业学报, 1999, 14(1): 34—39.

[12] 贺立红, 宾金华. 高等植物中的多酚氧化酶[J]. 植物生理学通讯, 2001, 37(4): 340—345.

[13] 张维一. 果蔬采后生理学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1993. 89—95.

[14] Amiot M J, Fleuriet A, Cheynier V, et al. Phenolic compounds and oxidative mechanisms in fruit and vegetables[A]. In: Tomas—barberan F A, Robins R J. Phytochemistry of fruits and vegetables[C]. New York: Oxford University Press, 1997. 51—85.

[15] Jiang Y M. Purification and some properties of polyphenol oxidase of longan fruit[J]. Food Chem, 1999, 66: 75—79.

[16] 林哲甫, 张维欣. 香蕉果肉组织的多酚氧化酶[J]. 植物生理学报, 1965, 2(2): 94—103.

[17] Ding C K, Chachin K, Ueda Y, et al. Purification and properties of polyphenol oxidase from loquat fruit[J]. J Agric Food Chem, 1998, 46: 4 144—4 149.

[18] Mayer A M, Harel E. Polyphenol oxidases in plants[J]. Phytochem, 1979, 18: 193—215.

[19] 林植芳, 李双顺, 张东林, 等. 采后荔枝果实氧化和过氧化作用的变化[J]. 植物学报, 1988, 30(4): 382—387.

[20] 陈贻竹, 王以柔. 荔枝果实过氧化物酶(POD)的研究[J]. 中国科学院华南植物研究所集刊, 1989(5): 47—52.

[21] Underhill S J R, Critchley C. Cellular localisation of polyphenol oxidase and peroxidase activity in Litchi Chinensis Sonn. pericarp[J]. Aust J Plant Physiol, 1995, 22: 627—632.

[22] 鞠志国, 朱广廉, 曹宗巽. 气调贮藏条件下 CO_2 对莱阳茌梨果肉褐变的影响[J]. 园艺学报, 1988, 15(4): 229—232.

[23] 邱栋梁. 果实褐变研究进展[J]. 福建果树, 1997(2): 35—38.

[24] Key L J, Kosuge T. Cellular and molecular biology of plant stress[M]. New York: Alan R Liss, 1985. 351—365; 381—400.

[25] 鞠志国. 莱阳茌梨细胞中多酚氧化酶的分布及其性质[J]. 植物生理学通讯, 1989, 25(3): 33—35.

[26] 刘淑娴, 蒋跃明, 陈芳, 等. 荔枝果皮褐变与多酚氧化酶、过氧化物酶和酚类物质的区域化分布的关系[J]. 中国科学院华南植物研究所集刊, 1991(7): 95—98.

[27] 鞠志国, 朱广廉, 曹宗巽. 莱阳茌梨果实褐变与多酚氧化酶及酚类物质区域化分布的关系[J]. 植物生理学报, 1988, 14(4): 356—361.

[28] 王璋. 食品酶学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1990. 229—278.

[29] 潘瑞炽, 董愚得. 植物生理学[M]. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1995. 161.

[30] 彭永宏. 荔枝采后果皮褐变机理与保鲜技术研究进展[J]. 热带亚热带植物学报, 1998, 6(1): 81—86.

[31] Oba K, Conn E E, Canut H, et al. Subcellular localization of 2—(β—D—glucosyloxy)—cinnamic acids and the related β—glucosidase in leaves of Melilotus alba Desr.[J]. Plant Physiol, 1981, 68: 1 359—1 363.

[32] 蒋跃明, 陈绵达, 林植芳, 等. 香蕉低温贮藏期果皮褐变与膜结构的关系[J]. 中国科学院华南植物研究所集刊, 1990(6): 145—151.

[33] 霍君生, 李新强, 佟代言, 等. 鸭梨果实褐变过程中细胞结构及细胞内膜微粘度的变化[A]. 见: 韩振海, 黄卫东, 许雪峰. 中国科协第二届青年学术年会园艺学论文集[C]. 北京: 北京农业大学出版社, 1995. 681—686.

[34] Huang S, Hart H, Lee H, et al. Enzymatic and color changes during postharvest storage of lychee fruit[J]. J Food Sci, 1990, 55(6): 1 762—1 763.

[35] Underhill S J R, Critchley C. Lychee pericarp browning caused by heat injury[J]. HortSci, 1993, 28(7): 721—722.

[36] Jiang Y M, Chen F. A study on polyamine change and browning of fruit during cold storage of litchi(Litchi Chinensis Sonn)[J].

Postharv Biol Technol, 1995, 5: 245－250.
[37] 林河通, 陈绍军, 席　芳, 等. 龙眼果皮的微细结构及其与果实耐贮性的关系[J]. 农业工程学报, 2002, 18(3): 112－116.
[38] 鞠志国. 多酚氧化酶及其底物对梨组织褐变的影响[J]. 莱阳农学院学报, 1987, 4(2): 42－47.
[39] 邱栋梁, 刘星辉.　果肉的褐变机理[J]. 福建农业大学学报, 1998, 27(1): 37－41.
[40] Mayer A M, Harel E, Ben－shaul R. Assay of catechol oxidase a critical comparison of methods[J]. Phytochem, 1966, 5: 783－789.
[41] 蒋跃明. 荔枝果实采后果皮褐变的研究[D]. 广州: 中山大学, 1999.
[42] 杨增军, 王成荣, 冯双庆. 采后浸钙对雪花梨果肉褐变的影响[J]. 园艺学报, 1995, 22(3): 225－229.
[43] Pridham J B. Enzyme chemistry of phenolic compounds[M]. Oxford: Pergamon Press, 1963. 7－24.
[44] 陈文军, 洪启征. 贮藏中荔枝果皮衰老与褐变的研究[J]. 园艺学报, 1992, 19(3): 227－232.
[45] Mayer A M. Polyphenol oxidase in plants——recent progress[J]. Phytochem, 1987, 26: 11－20.
[46] 周玉婵, 潘小平. 采后低温诱导菠萝 PPO 活性升高的机理及其抑制途径[J]. 园艺学报, 1997, 24(3): 235－238.
[47] 周玉婵, 潘小平, 唐友林. 采后 GA3 诱导菠萝多酚氧化酶活性升高的机理[J]. 植物学报, 1998, 40(3): 247－250.
[48] 周玉婵, 谭兴杰. 低温和 GA3 诱导菠萝黑心病的生理机制[J]. 植物生理学报, 1992, 18(4): 341－347.
[49] Paull R E, Rohrbach R G. Symptom development of chilling injury in pineapple fruit[J]. J Amer Soc Hort Sci, 1985, 110: 100－105.
[50] Harel E, Mayer A M, Shain Y. Catechol oxidase, endogenous substrates and browning in developing apples[J]. J Sci Food Agri, 1966, 17: 389－392.
[51] Kidron M, Harel E, Mayer A M. Catechol oxidase activity in grapes and wine[J]. Amer J Enol Vitic, 1978, 29: 30－35.
[52] 吴振先, 苏美霞, 陈维信, 等. 贮藏荔枝果皮多酚氧化酶和过氧化物酶与褐变的研究[J]. 华南农业大学学报, 1998, 19(1): 12－15.
[53] 林植芳, 王 伟, 林桂珠, 等. 采后荔枝果实的类脂褐素和有机自由基水平的变化[J]. 生物化学和生物物理进展, 1988, 15(5): 377－379.
[54] 林植芳, 李双顺, 陈 芳, 等. 几种抗氧化剂对荔枝果实生理特性的影响[J]. 中国果树, 1988(2): 12－15.
[55] Jiang Y M, Fu J R. Inhibition of polyphenol oxidase and the browning control of litchi fruit by glutathione and citric acid[J]. Food Chem, 1998, 62(1): 49－52.
[56] Lin H T, Chen S J, Hong Q Z. A study of the shelf－life of cold－stored longan fruit[J]. Acta Hort, 2001, 558: 353－357.
[57] 林河通, 席　芳, 陈绍军, 等. 龙眼采后生理和病理及贮运技术研究进展[J]. 农业工程学报, 2002, 18(1): 185－190.
[58] 韩冬梅, 吴振先, 季作梁, 等. SO_2 对龙眼果实的氧化作用与衰老的影响[J]. 果树科学, 1999, 16(1): 24－29.
[59] 许秀淡, 郑少泉, 许家辉, 等. 熏硫对采后龙眼果皮衰老若干生理变化的影响[J]. 福建农业学报, 1998, 13(3): 35－38.
[60] Zhao Y H, Tong C L. Postharvest changes of activities and isoenzymes of several oxidases in the pericarp of longan fruit[A]. In: Int Soc of Hort Sci. Abstracts of Proc Ⅰ Int Symp on Litchi & Longan[C]. Guangzhou, 2000. 66.
[61] 周 云, 季作梁, 林伟振. 龙眼冷藏适温及其冷害的研究[J]. 园艺学报, 1997, 24(1): 13－18.
[62] 张昭其, 庞学群, 季作梁, 等. SO_2 释放剂对龙眼贮藏效果及采后生理的影响[J]. 热带作物学报, 1999, 20(1): 54－58.
[63] 霍君生. 果蔬采后生理衰变机制探讨[A]. 见: 赵可夫. 植物抗性生理研究[C]. 济南: 山东科学技术出版社, 1992. 255－260.
[64] 霍君生, 佟代言, 刘彩莉, 等. 鸭梨果心褐变过程中膜质过氧化及细胞内膜微粘度的变化[J]. 园艺学报, 1995, 22(3): 221－224.
[65] 鞠志国, 原永兵, 刘成连, 等. 急降温对活性氧和梨果心褐变的影响[J]. 中国农业科学, 1994, 27(5): 77－81.
[66] 关军锋. 采后鸭梨果肉和果心中氧化酶活性与过氧化物含量的变化[J]. 植物生理学通讯, 1994, 30(2): 91－93.
[67] 关军锋. 鸭梨果心褐变与过氧化作用的关系[A]. 见: 张上隆, 陈昆松. 园艺学进展[C]. 北京: 中国农业出版社, 1994. 626－629.

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net