

钙在果蔬生产加工应用中的研究进展

Application of calcium in fruit and vegetable industry

于红果 陈复生 赖少娟 张丽芬

YU Hong-guo CHEN Fu-sheng LAI Shao-juan ZHANG Li-fen

(河南工业大学, 河南 郑州 450052)

(Henan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450052, China)

摘要:钙是构成植物细胞壁的重要元素,也是构成质膜的重要成分,它不仅影响果实品质,而且在延缓果蔬的衰老方面有较好抑制的效果。在生产加工中可以通过采前喷施钙肥或采后浸钙来提高果蔬品质,增加产量,另外在延长果蔬贮藏期的同时,还可保持好的品质,减少果蔬采后的损耗量。文章综述果实细胞中的钙的存在形式及钙在果蔬加工中的应用进展,以期钙在果蔬加工中的合理利用提供理论参考。

关键词:钙;果蔬;调节;改善;应用

Abstract: As an important fruit elements of the cell wall, calcium is also an important component of the plasma membrane. It plays an important role for the growth and development of fruits and vegetables, and also involved in regulating a variety of physiological processes, improve fruit quality. In the production and processing, spraying calcium fertilizer before harvest can improve the quality of fruits and vegetables; postharvest calcium treatment can also prolong its storage period, maintain good quality, reduce the loss of fruits and vegetables after the harvest.

Keywords: calcium; fruit and vegetable; regulation; improve; application

钙作为一种大量的营养元素,被人们认识已超过百年,它是果蔬正常发育必不可少的元素之一,不仅能够维持细胞壁和细胞膜结构,还可以作为第 2 信使等^[1]。钙不仅为植物的生长发育提供矿质营养,同时还具有特殊的生理功能,可以从诸多方面影响植物的生长发育及果实品质,如钙供应不足则会引起多种生理失调症^[2]。

果实的硬度往往与其钙的含量有关,高水平的钙可以维持果实的硬度。研究^[3]表明外源钙的加入可以提高果实内

源钙的水平,从而可以维持甚至增强果实硬度。采后钙处理能够抑制果实的呼吸和减少乙烯释放量^[4],激活果实体内一些酶^[5],诱导果实在体内合成天然抗菌物质,增强果蔬抗衰老的能力,延缓果蔬采后衰老^[6],进而达到延长果实贮藏期提高果实品质的目的。

1 植物中的钙

钙离子是生物维持生命状态的一种必需的营养元素,植物体内钙的含量为 0.1%~0.5%^[7],但是钙在植物中的分布并不均匀,就钙存在的不同器官而言,茎叶中的含量较高,而在根部、果实、种子钙含量较低。另外,即使同一部位上的植物细胞内钙的分布也很不均匀^[8],大部分存在于细胞壁上,在细胞内部,钙的存在有 3 种形式,分别是游离钙、结合钙及贮存钙^[9]。根据其存在的具体位置不同分为两种,即胞外钙(extracellular calcium)和胞内钙(intracellular calcium)。其中存在于细胞壁区域的钙称为胞外钙,存在于细胞内的钙称为胞内钙(intracellular calcium)^[10]。

1.1 胞外钙

胞外钙浓度在 1~5 mmol/L^[11],相对于胞内钙的浓度较大,它能够保护细胞壁和原生质结构功能的完整性。胞外的钙离子进入细胞主要有 3 种途径:Ca²⁺—渗透性通道、电压门控制的 Ca²⁺ 通道和环核苷酸门控的^[12]。一般来说植物组织中的胞外钙作用主要有 4 个:① 绝大多数的钙会与果胶质结合,维持细胞壁的结构;② 钙可以将生物膜表面的磷酸盐、磷酸酯与蛋白的羧基桥接起来,起到稳定和保持细胞膜结构;③ 提高胞外 Ca²⁺ 进而补充胞内 Ca²⁺,参与信息传递,起到胞外信使作用;④ 在细胞膜及细胞壁内表面调节离子环境,降低由低 pH 值、有毒离子、营养不均衡等造成的对细胞的不利影响^[13]。

1.2 胞内钙

液泡和内质网是细胞胞内主要的钙离子库,其自由 Ca²⁺ 浓度很低(低于 1 μmol/L),并受到细胞内或细胞外诸

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:31371851,31071617,31200801,31471605)

作者简介:于红果(1990—),女,河南工业大学在读硕士研究生。

E-mail: Hongguo1990@126.com

通讯作者:陈复生

收稿日期:2014-08-05

多信息的调节^[13]。这是因为钙离子本是一种细胞毒害剂,若钙离子浓度过高,将会干扰植物的能量代谢^[14],这是因为植物的能量代谢是以磷酸为基础的,而钙离子能与磷酸结合产生沉淀,同时也与能量的代谢过程产生竞争。这些细胞内钙主要作用是作为第2信使来传递刺激信号,胞内钙库上的钙信号产生途径主要有3种:1,4,5-三磷酸肌醇(IP1)途径、cADPR激活的 Ca^{2+} 释放通道和 Ca^{2+} 诱导的 Ca^{2+} 释放通道^[15]。 Ca^{2+} 被认为是植物体内生物和生理过程的主要细胞内调节物。 Ca^{2+} -ATP酶可以将细胞质溶液中的 Ca^{2+} 抽回到细胞质溶液外,通过这样一个过程可以确保细胞质溶液中的低浓度的 Ca^{2+} ,从而保证细胞可以进行正常的代谢活动。

2 施钙措施

钙作为组成植物细胞壁和细胞膜的结构物质,钙离子可以通过与膜磷脂的磷脂基及膜蛋白的羧基形成钙离子桥来保证膜的结构稳定性^[16],因此钙供应不足易引起细胞质膜解体。在果蔬生长时期,采用追加钙肥或喷淋适当浓度的钙溶液可以促进果蔬植株对钙的吸收,提高果实中的钙含量。采后钙处理一般有3种方式:钙液浸泡、真空渗透、压力渗透,其中试验^[17]证明:压力渗透作用最好,真空渗透次之,而自然地浸泡作用最弱。 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ 等是目前采后浸果最常用的钙溶液。 CaCl_2 是采后钙处理中最常用的钙剂,但其处理时间和浓度常因果实种类和品种而异,多采用1%~12%的 CaCl_2 溶液进行2 min左右浸泡处理^[18,19]。压力渗透范围为7~50 kPa,真空渗透多采用33.33 kPa真空度^[19]。浸果后钙首先被果皮吸收,后期钙会由果肉向果皮转移,适当增加钙液温度可提高果实的吸钙能力,促使钙由果皮向果肉移动。

3 钙处理在果蔬中的应用研究

钙是植物需要的大量元素,但是由于植物运输钙比较困难,果实常因缺钙引起许多生理病害,如苹果的苦痘病及鸭梨的黑心病等,因此常常在采用果蔬采前追加钙肥及采后钙液浸果等方法来提高果蔬的品质。

3.1 采前处理

果蔬采收前施钙,常常是在果实生长发育初期到采摘前分一次或几次追施各种易吸收的不同形态的钙来增加果实中的钙含量,以提高果实品质。

王强等^[20]以脐橙为研究对象,在脐橙的果实发育初期及果实膨大期两次采用不同浓度不同类型的钙化合物对脐橙进行叶面喷施钙处理,之后定期摘取脐橙果实进行理化测定。从其试验结果来看,低浓度的硝酸钙(0.5%)处理较明显地提高了果皮中的钙含量,并且有效保持了果皮中原果胶的含量,延缓了果皮中原果胶分解,从而减缓了果实变软和衰老。从果实的品质来看,钙处理减少了脐橙汁囊的粒化和枯水,经过增钙处理的果实贮藏后的出汁率也要高于对照组的果实,从这方面看钙处理提高了果实的采后品质。对同一种钙液来说,0.5%浓度溶液对延缓果实衰老效果是最为

显著的,这可能是由于过多的钙素会造成与其他元素之间的失衡,或者对果实造成了毒害,从而导致1.0%和1.5%浓度不如低浓度的效果显著;而对不同种类的钙化合物来说,硝酸钙的效果要优于柠檬酸钙和碳酸氢钙,这可能与不同类别的阴离子有关。因此果实中钙与其他元素的平衡关系以及不同种类的钙对延缓果实衰老的调控作用还有待于进一步研究。

李贺等^[21]为研究水培大蒜最适宜的钙液浓度,以水培大蒜为研究对象,使用不同钙浓度的营养液进行大蒜水培,在大蒜不同生长期分别测定大蒜叶片的色素含量和光合参数、单蒜薹鲜质量、蒜薹直径等指标,综合多指标来评价钙对水培大蒜的影响。结果显示:在较低钙浓度范围中叶片中色素含量、光合速率、蒸腾速率等会随着钙浓度的增大而升高;当钙浓度超过3.0 mmol/L后,这些指标则随着浓度的增大而降低;后续试验发现蒜薹抽薹率、鲜质量、直径和鳞茎的鲜质量及横径等指标随着钙浓度的升高也呈现这种先升高后降低的趋势,在钙浓度为3.0 mmol/L时最大;从产品质量来看,蒜薹中大蒜素、可溶性糖、Vc及可溶性蛋白含量也随钙浓度的增大而减小,在3.0 mmol/L钙浓度下达到最高值。因此适量的钙能显著提高蒜薹质量和各营养成分的含量,低钙或高钙均不利于其合成(3.0 mmol/L钙处理的大蒜素含量最高),可能因为高浓度的钙可能会抑制有关酶的活性,从而导致大蒜素的合成受阻。综合各个指标来看,水培条件下大蒜的最适宜生长浓度为3.0 mmol/L。

为寻求最适宜沾化冬枣发育的钙制剂,邢尚军等^[22]在冬枣的幼果期至采摘前分3次喷施包括的离子钙、螯合钙和纳米钙的溶液到果实表面,并在枣成熟后采摘定期取样测定各项指标。结果表明,同清水对照组相比,3种形态的钙处理均有效地抑制了冬枣贮藏期间的褐变及硬度的变化,几种不同处理都能有效地抑制贮藏后Vc的消耗,但各个处理之间效果差异不显著,其中螯合钙的处理效果最佳。各不同处理间冬枣可溶性糖、可溶性固形物的含量差异很小,采摘时可滴定酸差异也不大,但当贮藏至第60天时,空白组酸度的下降要高于其他喷钙处理。总之,各种钙处理对冬枣采后贮藏期间各种营养成分的保持都有一定的积极作用,而在该试验所选用的3种钙制剂中,螯合性钙处理的效果最为显著,与其它处理组的差异最为明显,这可能与不同钙制剂的分子结构大小及果实对钙的特殊需求有关,其具体原因还有待于更进一步的研究。

3.2 采后处理

果蔬在采后贮藏过程中是作为一个离体组织存在的,失去了生长发育时的各种营养物质的供给,导致呼吸底物不断消耗而缺乏,从而迅速衰老腐败。采后的浸钙处理能够增加果实中钙的含量,外源钙离子与细胞膜上的磷脂分子相结合,可以起到稳定生物膜的作用,减少有机酸、糖等呼吸基质的消耗,抑制延缓果实组织的衰老^[23],在减少果实腐烂和延长果实保鲜期等多方面具有明显的效果。

钙处理延缓果蔬后熟的机理主要有:① 维持细胞壁结构和功能;② 降低细胞壁降解酶活性;③ 降低呼吸强度和减少乙烯释放量;④ 激活果实中的一些氧化酶,诱导果实合成植保素^[24]。因此采用适当浓度的钙溶液对采后果实进行处理可改善果实的保鲜效果。

吴瑕等^[25]采用不同浓度(1%,3%,5%)的氯化钙对采后李子进行浸泡处理(15 min),研究室温下钙对储藏期李子果实品质的影响。随着贮藏时间的延长,所有组的李子果实中固形物含量、滴定酸含量、果实硬度均逐渐下降,果实的呼吸强度和腐烂率呈上升趋势,但不同浓度的钙处理其变化的幅度不同。钙处理均明显延缓了果实的衰老腐败,其中 3% 处理效果最好,5% 处理较差。结果可以看出,钙处理可以维持果实硬度,并且在保持并改善果实品质方面有较好的效果^[26],浸钙处理降低了贮藏期果实的腐烂率,韩英群等^[27]的研究也有类似结论。但是该试验的方法为采后浸钙,得到的适宜钙浓度为 3%,这个结果较前人得出的适宜浓度高一些,这可能与水果品种或采摘时的成熟度的不同有关。在对李子钙处理后还观察到 5% 的钙浸泡组的李子果实贮藏后期出现不同程度的“爆皮”现象,可能是高浓度钙聚集在了果实表面并对其造成了盐害,阻碍了果皮上的气孔、细胞壁及细胞膜的通道,影响了果皮上钙的移动及再分配,使果实正常生理活动无法进行,从而加速了果实的衰老腐败,为微生物的侵染与繁殖提供了有利的条件,使果实呼吸强度增大,腐烂率迅速升高。然而钙的浓度过低时,其效果会不明显甚至起不到作用,而选择钙浓度过高又会对果实造成一定的伤害,因此只有选择适宜浓度的钙才能起到延缓果实衰老,延长果实的贮藏保鲜期和改善果实品质的作用。

为探究富士苹果采后钙处理的最适浓度,关军锋等^[28]以富士苹果为试材,采用 0%,2%,3%,4% 4 种不同浓度的 CaCl_2 浸泡果实。结果显示:4 种浓度的钙处理中以 2% 浓度的 CaCl_2 处理的效果最好;采后钙处理能有效保持苹果在贮藏期间的硬度,有效减缓水溶性果胶(WSP)含量的增加和共价结合果胶(CSP)含量的减少,这与人^[28,29]在苹果采后贮藏的研究结果是相同的。2% 浓度的钙溶液有效地延缓了果实的软化,延长了苹果的货架寿命。该研究还发现贮藏期苹果果实中 WSP 和 CSP 含量与其硬度有着互相密切的关系,随着贮藏时间的延长,果实逐渐开始软化,硬度下降,果实内 CSP 含量的下降趋势与 WSP 含量上升趋势相符,可以推测在贮藏期间果实的 CSP 向 WSP 转化,但是这二者的关系与其中的机理有待进一步研究。

张艳芳等^[30]以浸钙结合静电场对柑橘进行处理后定期取样进行指标测定,从试验结果来看,浸钙结合静电场对柑橘的保鲜效果要优于浸钙或静电场单独使用的效果。浸钙结合静电场处理明显延缓了柑橘的衰老变质,其感官评价也优于其他处理组,保鲜效果明显。

4 结论与展望

有关数据^[31]显示中国每年在果蔬采摘、运输和贮藏等

环节上损失率达 25%~30%,损耗量居世界首位,远远高于发达国家损失率(5%)。用化学保鲜剂贮藏果实,不仅能节约能源,且方便有效,在未来的应用中可以将钙处理与其他如热处理、真空及电场等技术相结合来提高效率,相信未来钙在果蔬产业的应用会越来越广,发挥越来越重要的作用,关于其中的机理也会越来越清楚。

参考文献

- 1 Beavers W B, Sams C E, Conway W S, et al. Calcium source affects calcium content, firmness, and degree of injury of apples during storage[J]. Hort Science, 1994, 29(12): 1 520~1 523.
- 2 井大伟,邢尚军,马丙尧,等. 土壤与植物中钙营养研究进展[J]. 生物灾害科学, 2012,35(4): 447~451.
- 3 刘剑锋,唐鹏,彭抒昂. 采后浸钙对梨果实不同形态钙含量及生理生化变化的影响[J]. 华中农业大学学报, 2004,23(5):560~562.
- 4 于建娜,任小林,张少颖. 钙处理对桃冷藏期间呼吸速率和乙烯释放以及褐变相关酶活性的影响[J]. 植物生理学通讯, 2004,40(12):159~160.
- 5 毕阳,刘红霞. 钙对果蔬采后腐烂的控制及作用[J]. 甘肃农业大学学报, 2000, 35(1): 1~5.
- 6 Martin-Diana A B, Rico D, Frias J M, et al. Calcium for extending the shelf life of fresh whole and minimally processed fruits and vegetables: a review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2007, 18(4): 210~218.
- 7 Lester G E, Grusak M A. Field application of chelated calcium: Postharvest effects on cantaloupe and honeydew fruit quality. Hort Tech, 2004,14(1):29~38.
- 8 门中华,贾小环. 钙在植物营养中的作用[J]. 阴山学刊(自然科学版), 2006, 20(4):38~40.
- 9 姜冠杰,胡红青,张峻清,等. 草酸活化磷矿粉对砖红壤中外源铅的钝化效果[J]. 农业工程学报, 2013, 28(24): 205~213.
- 10 任轶. 植物营养中钙的功能及其在土壤改良中的作用[J]. 现代农业科技, 2013(12): 202~202.
- 11 Hepler P K. Calcium: a central regulator of plant growth and development[J]. The Plant Cell Online, 2005, 17(8): 2 142~2 155.
- 12 Demarty M, Morvan C, Thellier M. Calcium and the cell wall[J]. Plant, Cell & Environment, 1984, 7(6): 441~448.
- 13 刘剑锋. 梨果实钙的吸收、运转机制及影响因素研究[D]. 武汉:华中农业大学, 2004.
- 14 George A M, Miltiadis V, Grigoriou D, et al. Effect of in-season calcium applications on cell wall physicochemical properties of nectarine fruit after harvest or cold storage[J]. Sci. Food Agric., 2006,86:2 597~2 602.
- 15 Pottosin I I, Schönknecht G. Vacuolar calcium channels[J]. Journal of Experimental Botany, 2007, 58(7): 1 559~1 569.
- 16 Brady C J. Fruit ripening[J]. Annual Review of Plant Physiology, 1987, 38(1): 155~178.
- 17 Conway W S, Sams C E, Hickey K D. Pre- and postharvest calcium treatment of apple fruit and its effect on fruit quality[J]. Acta Horticulturae, 2002,594:413~419.

(下转第 268 页)

品安全事故则通过新闻发布会的方式及时向媒体告知,并由媒体对事件的后续处理全程跟踪报道;媒体在发现可能的食品安全事故的同时,也必须立即通知行政监管机关,并配合其尽快进行核实,及时处理,并由媒体对整个过程跟踪报道。只有实现双方信息沟通双向透明,才能避免目前媒体和行政监管机关出于自身利益考虑各行其是,从而不能以最有效的方式对食品安全事故进行处理的弊端,最大程度地发挥双方的优势,及时有效地对食品安全事故进行处理。

4 结论

作为独立于国家立法、行政、司法三大权力之外的第四权,媒体对食品安全进行监督是为国家和民众公认的自然权利。但是,这一重要权利却缺乏相应的法律对其进行规范,导致其一方面因为法律保护的缺乏而不能有效实现,另一方面却又被某些媒体所滥用。这种法律上的缺失包括媒体行使监督权利缺乏法律的保障、没有建立对恶意虚假报道的法定追责机制、媒体行业缺乏职业操守标准、食品安全行政监管部门同媒体间没有信息共享的法定渠道等。因此,国家应当在法律上明确媒体食品安全监督权力的存在,建立对恶意虚假报道的法定追责机制,对操守不良的媒体从业人员的法

定隔离机制以及食品安全行政监管机关同媒体间的法定双向沟通渠道等。最终达成媒体对食品安全的监督权利能在法律的保障下有效行使,为人民生命健康水平的提高作出更大贡献的目的。

参考文献

- 1 王宇. 食品安全的媒体呈现:现状、问题及对策[J]. 现代传媒, 2010(4):32~35.
 - 2 曾理,叶慧珏. 尴尬的食品安全报道——从不规范的媒体行为到不健全的信息传播体系[J]. 新闻记者,2008(1):32~36.
 - 3 白洁. 人民日报三鹿奶粉报道特色[J]. 青年记者,2009(5):41~42.
 - 4 周善. 从食品安全报道看媒体社会责任[J]. 新闻实践,2007(5):20~21.
 - 5 张秀丽. 食品安全信息传播中政府舆情引导及媒体责任[J]. 食品与机械,2014,30(4):271~273.
 - 6 黄映亮. 食品安全中的媒体监督[J]. 魅力中国,2014(16):281~282.
 - 7 黄河. 地方政府新媒体传播:直面新媒体带来的挑战与机遇[M]. 北京:光明日报出版社,2012.
-
- (上接第 252 页)
- 38 田晓静. 基于电子鼻和电子舌的羊肉品质检测[D]. 浙江:浙江大学,2014.
 - 39 王秋艳,闫鹤,石磊,等. 三种基因分型技术对一起食物中毒事件的分析比较[J]. 食品与机械,2009,25(9):108~110.
 - 40 Covadonga Lucas-Torres, Ángel Pérez, Beatriz Cabañas, et al. Study by ^{31}P NMR spectroscopy of the triacylglycerol degradation processes in olive with different heat-transfer mechanisms [J]. Food Chemistry, 2014, 165: 21~28.
 - 41 石磊,寇娅丽. 铜绿假单胞菌基因型与生物被膜形成能力的分析[J]. 食品与机械,2006,22(6):5~7.
 - 42 Jia Zheng, RuLiang, Liqiang Zhang, et al. Characterization of microbial communities in strong aromatic liquor fermentation pit muds of different ages assessed by combined DGGE and PLFA analyses[J]. Food Research International, 2013, 54(1): 660~666.
 - 43 Noël Durand, Aly F El Sheikh, Mirna-Leonor Suarez-Quiros, et al. Application of PCR—DGGE to the study of dynamics and biodiversity of yeasts and potentially OTA producing fungi during coffee processing[J]. Food Control, 2013, 34(2): 466~471.
 - 44 A Sahar É. Use of Fourier transform-infrared spectroscopy to predict spoilage bacteria on aerobically stored chicken breast fillets [J]. LWT—Food Science and Technology, 2014, 56(2): 315~320.
-
- (上接第 259 页)
- 18 刘红霞,毕阳. 采后浸泡或真空渗透钙、钡、镁对金矮生苹果青霉病的影响[J]. 甘肃农业大学学报,1998,33(4):404~408.
 - 19 Poovaiah B W. Molecular and cellular aspects of calcium action in plants[J]. Hort Science,1998,23(2):267~271.
 - 20 王强,黄艳花,曾明. 钙处理对脐橙果实采后衰老的影响[J]. 西南师范大学学报:自然科学版,2013(2):85~89.
 - 21 李贺,刘世琦,王越,等. 钙对水培大蒜光合特性和品质的影响[J]. 园艺学报,2013,40(6):1169~1177.
 - 22 邢尚军,刘方春,杜振宇,等. 采前钙处理对冬枣贮藏品质,钙形态及亚细胞分布的影响[J]. 食品科学,2009,30(2):235~239.
 - 23 Fischer R L, Bennett A B. Role of cell wall hydrolases in fruit ripening[J]. Annual Review of Plant Biology, 1991, 42(1): 675~703.
 - 24 毕阳,刘红霞. 钙对果蔬采后腐烂的控制及作用[J]. 甘肃农业大学学报,2000,35(1):1~5.
 - 25 吴瑕,刘芳,蔡丽丽. 不同浓度钙处理对李子贮藏期果实品质的影响[J]. 北方园艺,2013(18):118~121.
 - 26 Valero D, Martínez-Romero D, Serrano M. The role of polyamines in the improvement of the shelf life of fruit[J]. Trends in Food Science & Technology, 2002, 13(6): 228~234.
 - 27 韩英群,郝义,郭丹,等. 采前钙处理对月光李采后果实品质与生理变化的影响[J]. 保鲜与加工,2010(2):32~34.
 - 28 关军锋,马智宏. 苹果果实软化与果胶含量、质膜透性和钙溶性的关系[J]. 果树学报,2001,18(1):11~14.
 - 29 李宏建,徐贵轩,宋哲,等. 岳帅苹果贮藏期间果实软化生理变化研究[J]. 江苏农业科学,2011(1):315~317.
 - 30 张艳芳,赵江,郝利平,等. 浸钙结合静电场处理对柑橘采后贮藏效果的影响[J]. 食品与机械,2014,30(2):132~136.
 - 31 尚海涛,凌建刚,朱麟,等. 果蔬预冷与我国冷链物流的发展[J]. 农产品加工(学刊),2013,2(2):52~56.