

## 欧李果实采后不同形态钙的质量分数及组成变化

马建军<sup>1</sup>, 张立彬<sup>2</sup>, 杜彬<sup>1</sup>, 于凤鸣<sup>3</sup>, 任艳军<sup>1</sup>

(1. 河北科技师范学院 分析测试中心, 河北 秦皇岛 066004; 2. 河北科技师范学院 园艺科技学院, 河北 秦皇岛 066004; 3. 河北科技师范学院 生命科技学院, 河北 秦皇岛 066004)

**摘要:** 以野生欧李 *Prunus humilis* 为试材, 采用不同浸提剂(水, 1 mol·L<sup>-1</sup> 氯化钠, 20 g·kg<sup>-1</sup> 乙酸, 50 g·kg<sup>-1</sup> 盐酸)逐级提取方法, 研究了欧李实生类型(大果型和小果型)和嫁接类型(高位嫁接和低位嫁接)果实采后常温储藏过程中不同形态钙的质量分数及组成比率的变化, 为欧李钙素研究和质量评价提供基础资料。结果表明: 采收期果实中不同形态钙的提取率为 98.24% ~ 99.32%, 且以水溶钙和果胶钙形态组成为主, 约占总钙量的 70% 左右; 大果型果实中果胶钙质量分数显著高于小果型果实 ( $P < 0.01$ ), 小果型果实中水溶钙、磷酸钙和草酸钙质量分数显著高于大果型果实 ( $P < 0.01$ ), 小果型果实中钙总量显著高于大果型果实 ( $P < 0.05$ ); 与实生类型比较, 嫁接类型果实中水溶钙提取率增加, 果胶钙提取率下降; 采后果实储藏后水溶钙形态组成比率增加, 果胶钙和草酸钙形态组成比例下降, 磷酸钙和剩余钙形态组成比例无明显改变。图 4 表 1 参 17

**关键词:** 园艺学; 欧李; 果实; 采后储藏; 钙形态; 钙组成

**中图分类号:** S718.4      **文献标志码:** A      **文章编号:** 2095-0756(2012)03-401-06

## Mass fraction and compositional change of calcium forms in wild *Prunus humilis* fruits during the post-harvest storage period

MA Jian-jun<sup>1</sup>, ZHANG Li-bin<sup>2</sup>, DU Bin<sup>1</sup>, YU Feng-ming<sup>3</sup>, REN Yan-jun<sup>1</sup>

(1. Analysis and Testing Center, Hebei Normal University of Science and Technology, Qinhuangdao 066004, Hebei, China; 2. College of Horticulture Science and Technology, Hebei Normal University of Science and Technology, Qinhuangdao 066004, Hebei, China; 3. College of Life Science and Technology, Hebei Normal University of Science and Technology, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

**Abstract:** To provide basic data for studying and evaluating calcium in *Prunus humilis*, mass fraction and compositional changes of different calcium forms in wild *P. humilis* seedling types (large fruit and small fruit) and grafted types (top-grafting and low-grafting) were studied by sequential extraction with H<sub>2</sub>O, 1 mol·L<sup>-1</sup> NaCl, 20 g·kg<sup>-1</sup> acetic acid (HAC), and 50 g·kg<sup>-1</sup> HCl during the post-harvest storage process at room temperature. Results showed that in the harvest period the percent extraction of different calcium forms was 98.2%–99.3% with 70% of the total calcium form being water-soluble calcium and calcium pectate. Calcium pectate content in large fruits was significantly higher ( $P < 0.01$ ) than in small fruits. Also, water-soluble calcium, calcium phosphate, and calcium oxalate in small fruits were significantly higher than in large fruits ( $P < 0.01$ ) with the total calcium content in small fruits significantly higher than in large fruits ( $P < 0.05$ ). Compared to wild seedling types, the extraction ratio of water-soluble calcium for grafted types increased and the extraction ratio of calcium pectate decreased. After post-harvest storage, the composition ratio of water-soluble calcium increased, whereas the ratio of calcium pectate and calcium oxalate decreased; also phosphate calcium and ratios of other forms of calcium did not change. [Ch, 4 fig. 1 tab. 17 ref.]

**Key words:** horticulture; *Prunus humilis*; fruits; post-harvest storage; calcium forms; calcium composition

收稿日期: 2011-08-03; 修回日期: 2011-10-11

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(C2008000483)

作者简介: 马建军, 研究员, 从事植物营养与果树生理研究。E-mail: kycmjj@163.com

欧李 *Prunus humilis* 是中国特有的一种野生果树资源, 其果实富含糖、蛋白质和维生素 C, 同时含有大量儿童所必需的氨基酸, 尤以果实中钙、铁含量高而受到消费者的欢迎<sup>[1]</sup>。因此, 研究揭示野生欧李果实中钙素营养及果实采后钙素营养生理变化, 对其开发利用具有重要意义。研究表明<sup>[2-4]</sup>: 果实缺钙或钙与其他元素之间失衡是果实生理病害发生的主要原因, 而欧李果实生理病害少可能与果实钙含量高有关, 因为果实组织中如果维持较高的钙水平, 可以保持果实硬度, 降低呼吸速率, 抑制乙烯的产生, 延长果实储藏寿命, 提高果实的商品价值<sup>[5-7]</sup>。笔者研究发现<sup>[8-9]</sup>: 欧李果实钙累积主要发生在幼果细胞分裂期和果实细胞膨大期 2 个阶段, 细胞分裂期以果胶钙形态积累为主, 而细胞膨大期以水溶性钙形态积累为主, 尤其是与树体内水溶性钙和果胶钙含量变化密切相关。龚云池等<sup>[10]</sup>研究比较了鸭梨 *Pyrus bertschneideri* 和雪花梨 *Pyrus bretschneideri*, 陈丽漩等<sup>[11]</sup>研究了荔枝 *Litchi chinensis* 果实储藏过程中的不同形态钙含量变化规律, 欧李成熟果实中不同形态钙的含量组成及其采后钙素生理变化规律尚未见报道。为此, 以实生和嫁接类型欧李为试材, 通过研究欧李采收期和储藏期果实中不同形态钙质量分数组成及变化, 探明欧李果实钙素形成及转化规律, 以期揭示欧李钙素营养吸收特性, 为开发利用野生欧李资源, 提高人类钙素营养及健康水平提供基础理论资料。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

欧李实验材料分为 2 种类型。一是实生类型: 包括小叶小果型, 叶片淡绿, 果实质量 5 g 左右; 大叶大果型, 叶片浓绿, 果实质量 10 g 左右, 树龄为 10 年生。实生材料均来源于燕山山脉野生欧李群体, 并定植于河北科技师范学院园艺科技学院试验站野生欧李资源圃内。圃地土壤肥力中等, 树木自然生长, 丛生, 株高为 70~80 cm。二是嫁接类型: 包括高位嫁接型(接口距地面 80 cm)和低位嫁接型(接口距地面 30 cm)。采用实生类型中的大叶大果型接穗嫁接在毛桃 *Prunus persica* 砧木上, 树龄为 8 年生。2 种类型欧李均在 3 月上旬芽体萌动, 4 月中旬开花, 8 月上中旬果实成熟。

### 1.2 方法

在果实生理成熟期, 分别选取 2 种类型中包括小叶小果型、大叶大果型、高位嫁接型和低位嫁接型的植株各 3 株, 作为各时期钙组分提取的样本株, 单株 3 次重复; 在每株不同方位的结果基生枝中上部位采集不同类型成熟度一致, 大小均匀, 无机械损伤和无病虫害的果实样品各 45 个; 果实采后放置在室温( $25 \pm 1$ )℃条件下自然储藏, 采后当日(8月13日)从每株采集的果实样品中随机选取 15 个果实清洗干净, 匀浆处理后提取不同形态钙组分, 并于 1 周(8月21日)和 2 周(8月29日)后分别提取测定 1 次, 共提取测定钙 3 次。

不同形态钙的提取参照小西茂毅等<sup>[12]</sup>的方法, 并加以改进。精确称取经组织捣碎机匀浆后的欧李果实样品 10.00 g, 分别采用无离子水、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氯化钠、 $20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  乙酸、 $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  盐酸浸提剂逐级提取的方法, 分别提取水溶性钙(活性钙)、氯化钠溶性钙(果胶钙)、醋酸溶性钙(磷酸钙)和盐酸溶性钙(草酸钙)。将浸提液样品转移至离心管中,  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  恒温水浴提取 1 h, 后用高速冷冻离心机离心 10 min; 吸取上清液转移至 100 mL 容量瓶中, 加入相应提取液洗涤沉淀物, 如此反复提取 3~4 次; 之后用相应的浸提液定容, 同时加入释放剂氯化镉溶液(质量浓度为  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 排除干扰影响; 剩余残渣中主要成分是硅酸钙(简称为剩余钙)<sup>[12]</sup>, 采用  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4(5:1)$  混合酸消化样品待测。

样品中不同形态钙质量分数采用 3200 型原子吸收分光光度计(上海分析仪器厂)测定, 测定波长为 422.7 nm, 钙质量分数( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )=待测液测得质量浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) $\times$ 定容体积( $V$ )/样品质量( $W$ )。数据处理采用 SPSS 统计分析软件。

## 2 结果与分析

### 2.1 采收期实生类型果实中不同形态钙的质量分数变化

由表 1 可见: 欧李实生类型果实中不同形态钙质量分数因果型大小存在差异, 小果型果实中水溶性钙、磷酸钙和草酸钙的质量分数极显著高于大果型果实中相应的钙形态组成( $P < 0.01$ ), 而大果型果实中的果胶钙质量分数极显著高于小果型果实中果胶钙的质量分数( $P < 0.01$ ); 大小果型果实中的活性钙组分

(水溶钙和果胶钙)分别占大小果型钙组分总量的 69.11%和 63.79%; 大小果型果实中不同形态钙提取率分别占总钙量的 98.43%和 98.76%。研究表明：欧李小果型果实中钙质量分数显著高于大果型果实中的钙质量分数( $P<0.05$ )，大小果型不同形态钙质量分数大小为水溶钙>果胶钙>磷酸钙>草酸钙>剩余钙。

## 2.2 采收期嫁接类型果实中不同形态钙的质量分数变化

由表 1 可见：欧李嫁接类型果实中不同形态钙质量分数因接穗嫁接高低存在差异。低位嫁接类型果实中水溶钙、磷酸钙和草酸钙质量分数显著或极显著高于高位嫁接类型果实中相应钙形态组成( $P<0.01$ 或 $P<0.05$ )。高位和低位嫁接类型果实中的活性钙组分(水溶钙和果胶钙)分别占相应嫁接类型钙组分总量的 74.86%和 64.99%; 高位和低位嫁接类型果实中不同形态钙提取率分别占总钙量的 98.24%和 99.32%。研究表明：欧李低位嫁接类型果实中钙质量分数显著高于高位嫁接类型果实中的钙质量分数( $P<0.05$ )。由表 1 还可以看出：与大果型果实比较，低位嫁接果实中水溶钙质量分数显著高于实生类型( $P<0.05$ )，而高位嫁接基本与实生类型持平，水溶钙可提取率增加；嫁接类型果实中果胶钙质量分数极显著低于实生类型中果胶钙组分( $P<0.01$ )，果胶钙可提取率下降；嫁接类型果实中不同形态钙质量分数占果实总钙量的比率其大小变化与实生类型一致。由此可见，欧李嫁接并未改变果实中不同形态钙的质量分数组成大小，但欧李嫁接和嫁接接口高低在一定程度上影响了果实中钙及不同形态钙的质量分数变化。

表 1 欧李实生和嫁接类型果实中不同形态钙质量分数及组成

Table 1 Content and composition of diverse forms calcium in *Prunus humilis* grafting fruits and seedling stand fruits during harvest period

钙形态	项目	钙质量分数/(mg·kg <sup>-1</sup> )			
		实生类型		嫁接类型	
		大果型	小果型	高位嫁接	低位嫁接
水溶钙	均值 ± 标准差	61.69 ± 1.61 cB	91.59 ± 3.67aA	63.85 ± 2.69 cB	70.59 ± 4.57 bB
	占总钙/%	37.70	45.27	45.03	41.65
果胶钙	均值 ± 标准差	51.41 ± 2.49 aA	37.46 ± 2.19 cB	42.29 ± 2.27 bB	39.56 ± 2.57 bcB
	占总钙/%	31.41	18.52	29.83	23.34
磷酸钙	均值 ± 标准差	28.27 ± 1.71 bB	37.46 ± 2.34 aA	19.07 ± 2.00 cC	36.46 ± 2.97 aA
	占总钙/%	17.27	18.52	13.45	21.51
草酸钙	均值 ± 标准差	19.71 ± 1.90 bBC	33.29 ± 3.95 aA	14.09 ± 1.36 cC	21.72 ± 2.39 bB
	占总钙/%	12.04	16.46	9.94	12.81
剩余钙	均值 ± 标准差	2.57 ± 0.47 aA	2.50 ± 0.47 aAB	2.49 ± 0.62 aABC	1.16 ± 0.28 bBD
	占总钙/%	1.57	1.24	1.76	0.68
总钙	均值 ± 标准差	163.65 ± 10.28 bAB	202.30 ± 16.65 aA	141.79 ± 20.72 cB	169.49 ± 15.90 bAB

说明：同一行中不同小写字母代表 0.05 水平差异显著，不同大写字母代表 0.01 水平差异极显著。

## 2.3 储藏期实生类型果实中不同形态钙的组成百分率变化

研究结果显示(图 1 和图 2)：欧李实生类型果实中不同形态钙随果实储藏期的延长其钙组成百分率变化呈现一定的变化规律，2 种果型果实中水溶钙呈增加趋势，果胶钙呈下降趋势，磷酸钙和剩余钙变化不明显，草酸钙在大果型果实中呈先增后降趋势，在小果型果实中呈逐渐下降趋势；但不同形态钙组成百分率变化幅度因果型大小而存在差异，大果型和小果型果实储藏后期(8 月 29 日)较采收期(8 月 13 日)，水溶钙形态分别增加了 20.52%( $P<0.01$ )和 5.07%( $P>0.05$ )。果胶钙形态分别下降了 13.18% ( $P<0.05$ ) 和 0.72%( $P>0.05$ )，草酸钙形态分别下降了 7.37%( $P>0.05$ ) 和 5.53%( $P>0.05$ )。由此可见：野生欧李果实采后储藏存在钙形态转化，且其转化程度与果型大小有关。

## 2.4 储藏期嫁接类型果实中不同形态钙的组成百分率变化

研究结果显示(图 3 和图 4)：欧李嫁接类型果实中不同形态钙随果实储藏期的延长其钙组成百分率

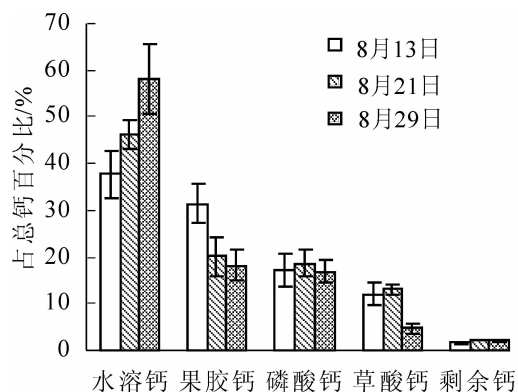


图1 欧李大果型果实储藏期各形态钙的组成百分率的变化

Figure 1 Composition percentage change of diverse forms calcium of *Prunus humilis* large fruits during storage period

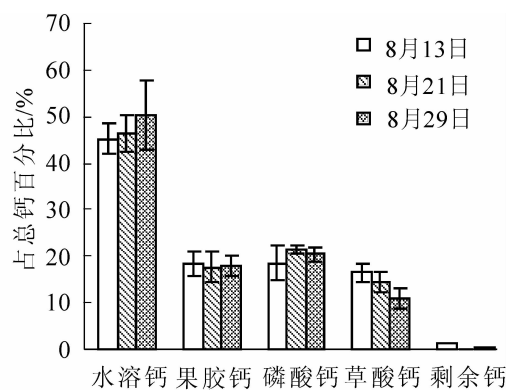


图2 欧李小果型果实储藏期各形态钙的组成百分率的变化

Figure 2 Composition percentage change of diverse forms calcium of *Prunus humilis* small fruits during storage period

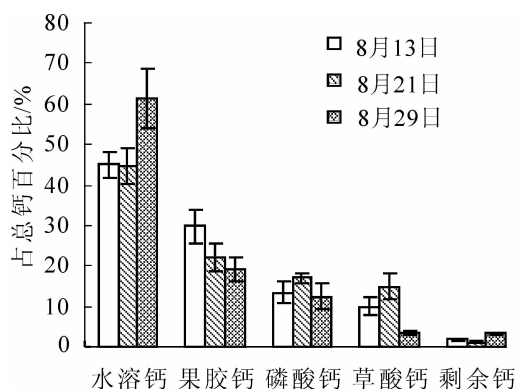


图3 欧李高位嫁接果实储藏期各形态钙的组成百分率的变化

Figure 3 Composition percentage change of diverse forms calcium of *Prunus humilis* topgrafting-fruits during storage period

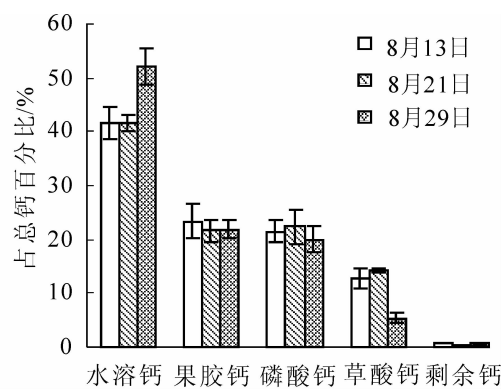


图4 欧李低位嫁接果实储藏期各形态钙的组成百分率的变化

Figure 4 Composition percentage change of diverse forms calcium of *Prunus humilis* lowgrafting-fruits during storage period

变化与实生类型变化规律基本一致,但不同形态钙组成百分率变化幅度因嫁接类型不同而存在差异,高位嫁接和低位嫁接果实储藏后期(8月29日)较采收期(8月13日),水溶钙形态分别增加了16.36% ( $P < 0.01$ )和10.55% ( $P < 0.05$ ),果胶钙形态分别下降了10.65% ( $P < 0.05$ )和1.52% ( $P > 0.05$ ),草酸钙形态分别下降了6.31% ( $P > 0.05$ )和7.40% ( $P > 0.05$ )。由此可见:野生欧李嫁接类型果实采后储藏同样存在钙形态转化,且与实生类型转化规律一致。

### 3 讨论

#### 3.1 采收期欧李果实中不同形态钙质量分数变化

钙一般以水溶钙、果胶钙、磷酸钙、草酸钙及残余的硅酸钙(剩余钙)等形态存在于树体和果实中,其中果胶钙是细胞壁的主要钙形态,草酸钙和大部分磷酸钙则沉淀在液泡内<sup>[12-13]</sup>,果胶钙和水溶钙为活性钙<sup>[14]</sup>,尤其是水溶钙有利于钙离子的转移和吸收利用。野生欧李与鸭梨、雪花梨以及荔枝果实中不同形态钙的含量组成相比较<sup>[10-11]</sup>,均以水溶钙形态含量组成比例最高,并且小果型果实中总钙和水溶钙含量明显高于大果型果实 ( $P < 0.05$  或  $P < 0.01$ ),故小果型欧李更适合人体补充钙质。同时结果显示:果实中不同形态钙质量分数变化与果实果型大小有关,其中大果型果实中果胶钙的质量分数显著高于小果型果实中相应钙形态质量分数 ( $P < 0.01$ ),表明大果型果实中在细胞壁中胶层结合了更多的钙,这对增强

细胞壁的刚性是有益的; 而小果型果实中磷酸钙和草酸钙形态的质量分数显著高于大果型果实中相应钙形态的质量分数( $P < 0.01$ ), 一方面可以推断, 小果型果实生长发育过程中代谢过程比较旺盛, 与代谢过程中产生的有机酸如草酸结合形成草酸钙结晶, 避免因有机酸过量积累而产生毒害<sup>[15]</sup>, 而磷酸钙的形成具有一种解毒作用<sup>[16]</sup>; 另一方面说明, 小果型果实发育过程中旺盛的代谢活动, 果实发育库源需求更多钙的供应, 可能是导致小果型果实水溶钙形态组分显著高于大果型果实相应钙形态的主要原因。当然, 果实因果型大小不同造成其不同形态钙组成差异的原因尚有待进一步研究。嫁接欧李果实中不同形态钙的含量组成比例无明显改变, 表明嫁接欧李果实中保持了钙素营养的生理遗传特性, 但嫁接欧李类型因嫁接和嫁接接口的高低对果实中总钙及不同形态钙的质量分数产生一定的影响, 这可能与嫁接砧木根系分布及形态特征差异以及高位或低位嫁接影响钙运输距离等因素有关, 其机制有待进一步研究。

### 3.2 储藏期欧李果实中不同形态钙的组成百分率变化

雪花梨果肉中水溶钙形态组成百分率明显下降, 草酸钙形态组成百分率明显增加<sup>[10]</sup>; 鸭梨果肉中水溶钙形态组成百分率增加, 果胶钙形态组成百分率下降<sup>[10]</sup>; 荔枝果实中水溶钙形态组成百分率逐渐下降, 果胶钙形态和草酸钙形态有所增加<sup>[11]</sup>, 表明不同品种果实储藏期间钙形态的转化差异与果实采后成熟生理变化差异有关。欧李果实采后储藏水溶钙形态组成百分率明显增加, 表明欧李果实采后储藏一段时期补钙效果更好, 更有利于人体对钙质的吸收和利用; 果胶钙形态组成百分率降低, 表明果肉细胞壁中层结合的钙量减少, 可能会影响原生质的黏滞性、细胞壁的刚性以及细胞膜的稳定性, 而原生质黏滞性的降低、细胞壁刚性的减弱等生理变化是果实储藏过程中衰老的表现<sup>[10]</sup>。另一方面, 欧李果实中草酸钙形态组分百分率的下降, 可能是由于随果实储藏期的延长, 细胞呼吸代谢衰减产生的有机酸(如草酸等)量减少所致。由此看出: 细胞溶质中调节钙离子含量机能的任何破坏, 将引起细胞代谢活动的严重紊乱<sup>[17]</sup>, 其机制有待进一步深入研究。

### 参考文献:

- [1] 曹琴, 杜俊杰, 刘和, 等. 野生欧李营养特性分析[J]. 中国野生植物资源, 1999, **18** (1): 34 - 36.  
CAO Qin, DU Junjie, LIU He, *et al.* Nutrient characteristic analysis of *Prunus humilis* [J]. *Chin Wild Plant Resour*, 1999, **8** (1): 34 - 36.
- [2] FERGUSON I B, WATKINS C B. Bitter pit in apple fruit [J]. *Hort Rev*, 1989, **11**: 289 - 355.
- [3] WITNEY G W, KUSHAD M M. Correlation of pyruvate kinase activity with bitter pit development in apple fruit [J]. *Sci Hort*, 1990, **43**: 247 - 253.
- [4] YAMAMOTO T, SATOH H, WATANABE S. The effects of calcium and naphthalene acetic acid sprays on cracking index and natural rain cracking in sweet cherry fruits [J]. *J Jpn Soc Hort Sci*, 1992, **61** (3): 507 - 511.
- [5] FERGUSON I B, DROBAK B K. Calcium and the regulation of plant growth and Senescence [J]. *Hort Sci*, 1988, **23**: 262 - 266.
- [6] CHEVERRY J L, PONLIQUEN J, GUYADER H L E, *et al.* Calcium regulation of exogenous and endogenous aminocyclopropane carboxylic acid bioconversion to ethylene [J]. *Physiol Plant*, 1988, **74**: 53 - 57.
- [7] SINGH S B. Effect of different pre and post harvest treatments on storage life of malta CV blood red fruits [J]. *Prog Hort*, 1987, **19** (1/2): 10 - 16.
- [8] 马建军, 张立彬, 于凤鸣, 等. 野生欧李果实中不同形态钙的含量及分布[J]. 园艺学报, 2007, **34** (3): 755 - 759.  
MA Jianjun, ZHANG Libin, YU Fengming, *et al.* Contents and distribution of different calcium in *Prunus humilis* [J]. *Acta Horti Sin*, 2007, **34** (3): 755 - 759.
- [9] 马建军, 张立彬, 刘玉艳, 等. 野生欧李生长期组织器官中不同形态钙含量的变化及其相关性[J]. 园艺学报, 2008, **35** (5): 631 - 636.  
MA Jianjun, ZHANG Libin, LIU Yuyan, *et al.* Variation of different forms of calcium contents and their correlation during the growth stage of *Prunus humilis* tissues [J]. *Acta Horti Sin*, 2008, **35** (5): 631 - 636.
- [10] 龚云池, 徐季娥, 吕瑞江. 梨果实中不同形态钙的含量及其变化的研究[J]. 园艺学报, 1992, **19** (2): 129 - 134.  
GONG Yunchi, XU Ji'e, LÜ Ruijiang. Studies on the content of different forms of calcium compound and their