

热风干制对哈密大枣表皮角质层的影响

韦玉龙¹, 于宁^{1,2}, 许铭强^{1,3}, 陈恺¹, 王萍^{1,4}, 李焕荣¹, 逢焕明¹

(1. 新疆农业大学食品科学与药学院, 新疆乌鲁木齐 830052) (2. 北京林业大学生物学院, 北京 100083)

(3. 新疆农业科学院农产品贮藏加工研究所, 新疆乌鲁木齐 830091)

(4. 塔里木大学生命科学学院, 新疆阿拉尔 843300)

摘要: 为研究热风干制对哈密大枣表皮角质层的影响, 本实验在 35 °C~55 °C 供试温度范围内, 选用 5 种不同热风干制温度对新鲜哈密大枣进行干制, 利用扫描电镜、石蜡切片对枣果表皮角质层形态、厚度分布进行观察, 利用 GC-MS 对枣果角质层脂溶性物质进行分析。结果表明, 干制过程中枣果表面角质层有重构现象, 干制温度越高重构迹象越显著, 重构过程也引起了角质层厚度的变化。不同温度干制后枣果角质层中的脂溶性化合物有所变化, 35 和 40 °C 条件下角质层中烃类、醇类、酮类含量有所升高, 而酸类、醛类含量有所降低; 45、50 和 55 °C 条件下角质层中下酮类、酚类、醛类、酯类含量有所增加, 而烃类、酸类含量有所减少。干制温度越高角质层中长碳链的脂溶性物质的逐渐减少, 而短碳链的脂溶性物质逐渐增加, 脂溶性物质的变化可能是角质层结构改变的重要因素。

关键词: 哈密大枣; 热风干制; 角质层形态; 脂溶性成分

文章编号: 1673-9078(2016)9-224-233

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.9.033

Effect of Hot-air Drying on the Epidermal Cuticle of Hami Jujube

WEI Yu-long¹, YU Ning^{1,2}, XU Ming-qiang^{1,3}, CHEN Kai¹, WANG Ping^{1,4}, LI Huan-rong¹, PANG Huan-ming¹

(1. College of Food Science and Pharmaceutically, Xinjiang Agriculture University, Urumqi 830052, China) (2. College of

Biological Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China) (3. Storage and processing of

agricultural research institute, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi 830091, China) (4. College of Life

Sciences, Tarim University, Alar 843300, China)

Abstract: Fresh hami jujube fruits were hot-air dried at five different temperatures (35, 40, 45, 50, and 55 °C) to study the effect of hot-air drying on their epidermal cuticle. The morphology, thickness distribution, and lipid-soluble substances in the cuticle of Hami jujube were studied using scanning electron microscopy (SEM), paraffin sections, and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that restructuring occurred in the epidermal cuticle of jujube during the drying process, becoming more significant with increasing temperature, and that the restructuring process also changed the cuticle thickness. There were changes in the content of lipid-soluble substances in the jujube fruits when dried at different temperatures. At 35 and 40 °C, the contents of cuticular hydrocarbons, alcohols, and ketones increased, while the contents of acids and aldehydes decreased; at 45, 50 and 55 °C, the contents of ketones, phenols, aldehydes, and esters increased, while the contents of hydrocarbons and acids decreased. A high drying temperature led to a decrease in the content of medium- and long-chain lipid-soluble substances, and an increase in short-chain lipid-soluble substances. These changes in the contents of lipid-soluble substances might be major factors influencing the changes in cuticular structures.

Key Words: Hami jujube; hot-air drying; cuticle morphology; lipid soluble substances

哈密大枣是新疆特有的枣果, 营养丰富^[1], 风味独特, 长久以来为人们所喜爱。目前, 哈密大枣鲜食量较少, 产品以传统的干制品为主。枣果现有的加工

收稿日期: 2015-11-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(31360401); 新疆维吾尔自治区重大科技专项(201130102-4); 新疆研究生科研创新项目(XJGR12013101)

作者简介: 韦玉龙(1989-), 男, 硕士研究生, 主要从事果蔬加工过程中品质变化机理研究

通讯作者: 李焕荣(1965-), 女, 教授, 主要从事农产品深加工与综合利用研究

方式主要采用热风干制^[2-3], 热风干制既能缩短干制时间, 又能促进哈密大枣特殊风味的形成, 但不适的干制条件存在微生物浸染等问题。枣果表面角质层对阻止微生物浸染具有重要的作用, 研究干制过程中枣果表面角质层的变化对于枣果的品质及储藏期具有重要意义。植物角质层是生物聚合物膜^[4], 主要由角质和蜡质组成, 它可以阻止水分流失、抵御病原菌侵染以及各种不利因素的影响^[5-6]。角质是复杂的生物聚酯^[7], 具有众多构象, 不易受外界环境因素影响^[8]。蜡质是由长链脂肪酸(C>18)、长链脂肪酸衍生物、三萜类

化合物及小分子次生代谢产物组成^[9-10]。植物的表皮蜡质受环境条件的影响较大,UV、湿度、温度、水分、病害等均可影响蜡质的种类、数量及形态^[11-12]。Armstrong等发现,蜡质晶体形态可随温度的变化发生重构^[13]。Shepherd等认为,温度与其它环境因素会改变蜡质合成的脱羧途径和酰基还原途径的产物及其链长^[14]。Maier发现,高温处理条件下韭菜叶表皮蜡质含量减少,但伯醇含量增加^[15]。Premachandra等认为植物蜡质含量和其耐旱能力成正比^[16],而Ristic等认为仅凭蜡质含量并不能权衡植物抗旱能力,还需考虑蜡质的晶型及其化学组成等性质^[17]。Carver等发现,在去蜡植物表面,分生孢子会在短短15 min内发生侵染^[18]。Özgen等研究表明,蔓越橘果实表皮角质层可以防止病原微生物的侵入和贮藏病害的发生^[19]。Ou等认为,甜椒果实外表皮蜡质层在抵御炭疽病菌的侵染时起着重要作用^[20]。本实验利用扫描电镜、石蜡切片等技术观察枣果热风干制前后表皮角质层形态结构的变化,采用酶解法分离枣果表皮角质层后提取脂溶性成分,利用气相色谱-质谱(GC-MS)对脂溶性成分进行分析,探究热风干制对枣果表皮角质层形态以及脂溶性成分的影响,为改善枣果加工工艺,延长干枣果储藏期提供有益参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

新鲜哈密大枣,2014年9月20日采自新疆哈密陶家宫乡马场村一队,选择大小均匀(果型指数为:1.07±0.06,单果重量17.16±0.26 g)、无病虫害、无机械损伤的全红脆果为试验材料。柠檬酸、柠檬酸钠、硼砂、硼酸、NaN₃、戊二醛、丙酮、冰醋酸、乙醇、甲醛、二甲苯、石蜡、番红、固绿、中性树胶均为分析纯,甲醇,氯仿均为色谱级,果胶酶,纤维素酶由sigma公司提供。用70%乙醇、冰醋酸、甲醛按18:1:1的比例配制FAA固定液。

Thermo Fisher ITQ900 气质联用仪,美国Perkin-Elmer公司;S-570型扫描电镜,日立公司;HH-S4数显恒温水浴锅,金坛市医疗仪器厂;DHG-9123A型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司;CHA-SA数显气浴恒温摇床,金坛市医疗仪器厂;PL204型电子天平,梅特勒-托利多仪器上海有限公司;FE30K plus型pH计,梅特勒-托利多仪器上海有限公司;索氏提取装置,天长市长城玻璃仪器制造厂;RV10数显型立式旋转蒸发器,德国IKA公司;LEICA RM2265切片机,德国LEICA公司;Moticam

2306照相机,麦克奥迪(厦门)电气股份有限公司;MoticBA 300光学显微镜,麦克奥迪(厦门)电气股份有限公司;Testo 405-V1风速计,德图仪器国际贸易(上海)有限公司。

1.2 干制方法

将筛选的新鲜哈密大枣(平均含水量为64.66%)分别放置于35、40、45、50和55℃的电热恒温鼓风干燥箱中进行薄层干燥,风速1.6~1.8 m/s,每个干制温度条件下装载量为6.0±0.05 kg,含水量≤20%时结束干燥。干制过程中每6 h取一次样,取样时随机从中挑选5颗,用于制作石蜡切片观察角质层厚度变化,选取枣果肩部带皮果肉为试验材料,尺寸为3 mm×10 mm×15 mm的薄片,放入FAA固定液中保存,取样余下的材料用于水分含量测定。

1.3 枣果表皮电镜扫描

扫描电镜法是用来观察植物表面角质层形态的有效手段。实验中从新鲜的枣果及制干的枣果(干基含水量≤14%)果肩处选取试验材料,用手术刀小心的将枣果表皮剥离,参考王雪媛^[21],肖媛^[22]的方法照制备扫描样品,流程如下:

样品→采样→戊二醛固定→丙酮脱水→临界点干燥→喷金→电镜扫描→图像

观察:在扫描电镜下采用1000倍观察红枣表皮皮孔处角质层形态并采集图像。

1.4 角质层中脂溶性化合物的提取

实验中参考唐岩^[23]的方法(略有改动)将枣果角质层分离。从鲜枣和各个干制条件下获得的枣果中选取5颗枣果,用刀片将外表皮剥离,置于装有酶液的三角烧瓶中,并用保鲜膜封口,30℃,振荡转速80 r/min,时间为3 d,1 d换一次酶液,将酶解后的角质层置于硼酸盐缓冲液中静置30 min后用蒸馏水冲洗3次,放置于室温晾干,碾碎后准确称取1.000 g,用滤纸包裹后置于索式提器中,溶剂为氯仿和甲醇,体积比为1:1,75℃提取8 h,提取液浓缩后用0.2 μm有机系滤膜过滤并加入无水Na₂CO₃干燥,放入4℃冰箱保存待测备用,用前再次过滤。

配置柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液(0.05 mol/L, pH=3.8~4):

柠檬酸溶液:0.05 mol/L, 9.607 g/L;

柠檬酸钠溶液:0.05 mol/L, 14.706 g/L;

柠檬酸溶液与柠檬酸钠溶液配比为7:3;

酶液的配制:在300 mL柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液

中加入果胶酶 0.030 g 和纤维素酶 0.090 g, 并加入 NaN_3 0.0195 g 防止微生物繁殖。

1.5 GC-MS 分离及鉴定

色谱条件: 色谱柱 DB-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 升温程序: 起始温度 50 °C, 以 5 °C/min 上升至 170 °C, 保持 2 min, 然后以 5 °C/min 上升至 290 °C, 保持 5 min; 载气: 氦气(He)流速 1 mL/min, 无分流, 进样量 1.0 μL。质谱条件: 电子轰击(EI)离子源, 电子能量 70 eV, 传输线温度 280 °C, 离子源温度 220 °C, 质荷比(m/z)为 29~500。检索普库为 NIST 谱库及文献检索。

1.6 数据采集及处理

按石蜡切片法^[24]制备哈密大枣果实组织横切面, 切片厚度 10~12 μm, 番红、固绿二重染色, 中性树脂封片, 用显微镜放大 10×40 倍对切片进行观察, 并利用 Moticam2306 照相机捕捉原始图像, 分辨率为 1024×768。要求图像中角质层边界清晰完整, 选取视野时避开材料的非自然边界。用 Motic Images Advanced 3.2 软件对角质厚度进行测量, 利用 Excel 2010 对所得数据进行统计分析, 由频率直方图获得相对应的分布曲线, 用 IBM SPSS Statistics 21 计算分布曲线的偏度、峰度, 用于描述角质层厚度的变化趋势。

1.7 试样水分比 MR 计算

水分比 MR 计算公式^[25], 如下:

$$M_t = \frac{m_t - m_g}{m_g}$$

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e}$$

式中, M_t 为试样干制 t 时刻的干基含水量, (%); m_t 为试样干制 t 时刻的质量, (g); m_g 为试样干燥至绝干时的质量, (g)。MR 为试样水分比, 无量纲; M_e 为物料的平衡干基含水量, (%); M_0 为物料的初始干基含水量, (%)。

2 结果与分析

2.1 热风干制对枣果表皮角质形态的影响

由图 1 可知, 鲜枣表皮气孔处角质结构呈层状, 角质碎屑较多, 因气孔的闭合、开启所形成的角质裂纹较为明显, 气孔未被堵塞。不同温度热风干制后的枣果角质层表面变得平整, 角质碎屑明显减少, 气孔周围的裂纹也有所减少, 尺寸都有缩小的趋势, 其中

45 °C 条件下气孔外部角质层孔径较大, 但气孔内部已被堵塞, 这些变化可能是干制过程中蜡质的晶体结构转变为无定形态所引起的; 干制温度越高气孔处角质层重构现象越显著, 这种变化在干制过程中不利于气体扩散, 且在热胁迫的作用下易使细胞呼吸强度增加引起 CO_2 的积累^[26], 但这可为干枣果特殊风味的形成提供良好的微环境。此外, 这种变化也可能是干枣果表面光泽形成的因素之一, 并在储藏过程中可能有利于自身水分的保持, 可减少病虫害的侵染机率。

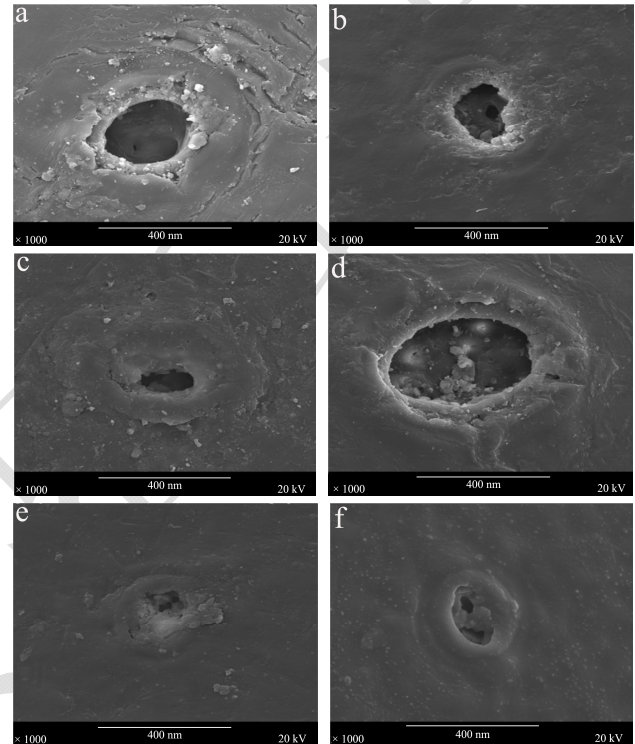


图 1 不同热风温度干制前后枣果角质层超微结构对比

Fig.1 Comparison of ultrastructures of the jujube horny layer before and after drying

注: a, ck; b, 35 °C 干制 138 h; c, 40 °C 干制 120 h; d, 45 °C 干制 96 h; e, 50 °C 干制 72 h; f, 55 °C 干制 48 h。

2.2 干制过程中角质厚度的变化趋势

由图 2 可知, 鲜枣角质层厚度的主要分布区间为 5~11 μm, 峰值区间为 7~8 μm, 平均厚度为 7.73 μm, 鲜枣角质层厚度分布曲线的偏度为 2.023, 峰度为 3.247。不同热风干制过程中, 55 °C 条件下角质层厚度分布曲线的偏度、峰度波动幅度最大分别为 0.676、3.236; 水分比为 0.38 左右时, 35、45 和 50 °C 条件下角质层厚度分布曲线的偏度、峰度均处于最大值; 水分比为 0.25 左右时, 40 °C 条件下角质层厚度分布曲线的偏度和峰度处于最大值; 这些现象说明干制温度对角质层厚度的分布有很大的影响。通过扫描电镜的观察以及干制过程中角质层厚度分布曲线偏度、峰度

的变化发现干制过程中角质层有“融化”迹象,但也不排除个体差异的影响,因为角质层中的蜡质具有结晶和无定形两种形态,且角质层的化学组成和结构是非均质的^[8]。枣果表皮角质层中的表层蜡质在干制过程中晶体结构转变为无定形态,但受角化层纤维素和角质的影响其流动性具有一定的局限性。

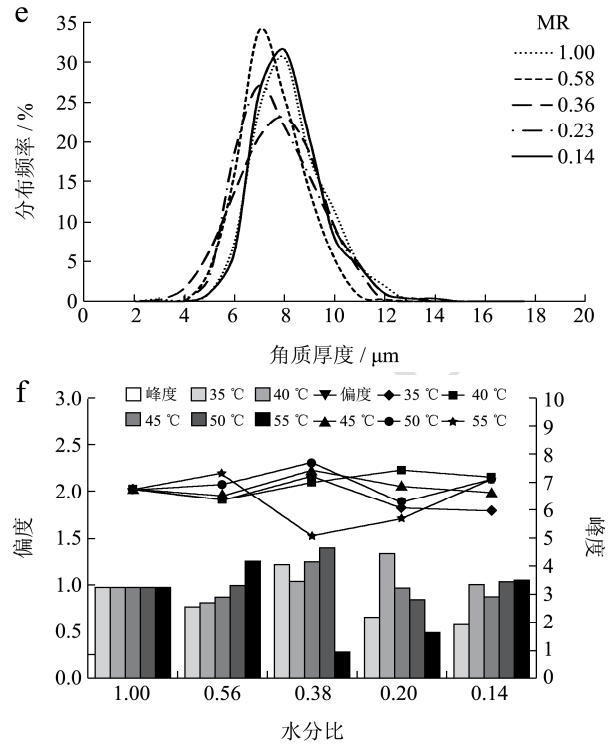
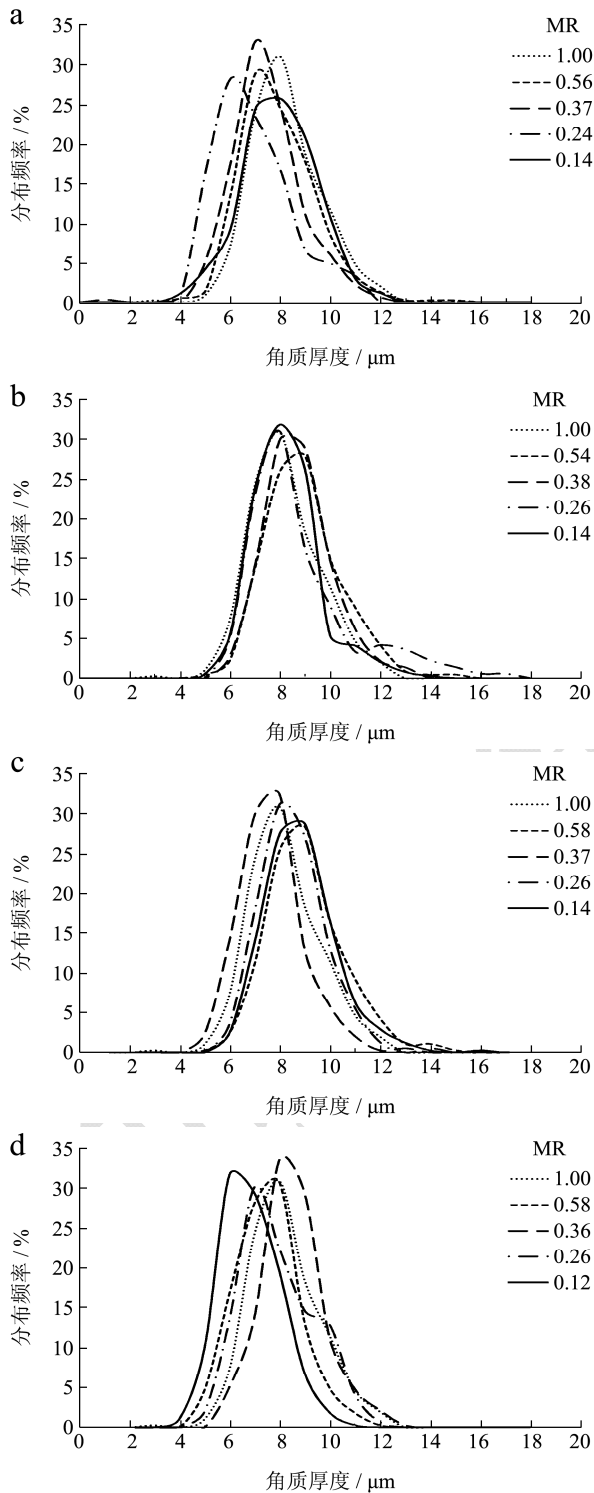
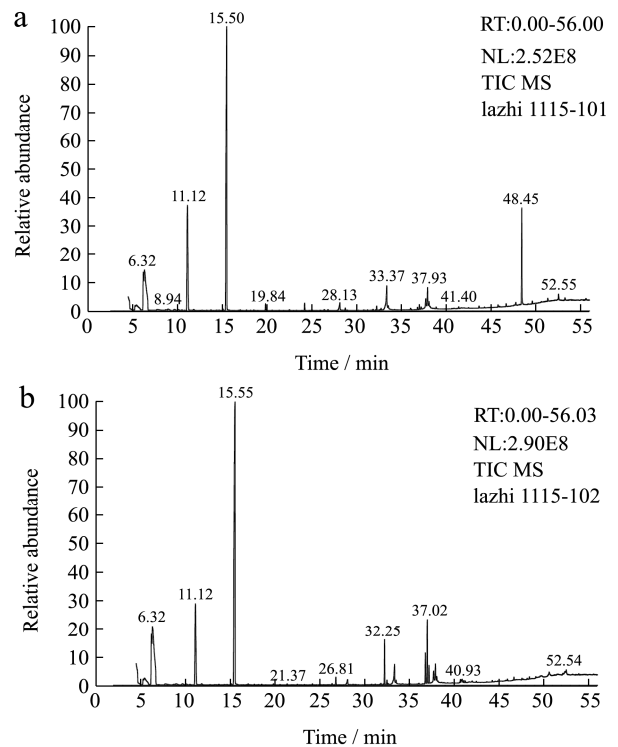


图2 不同水分比角质厚度分布曲线及其偏度和峰度的变化
Fig.2 Distribution curve of the horny layer thickness and changes in curve skewness and kurtosis with different water ratios

注: a、b、c、d和e分别表示温度为35℃、40℃、45℃、50℃和55℃,f为曲线偏度和峰度变化。

2.3 热风干制对枣皮脂溶性成分的影响



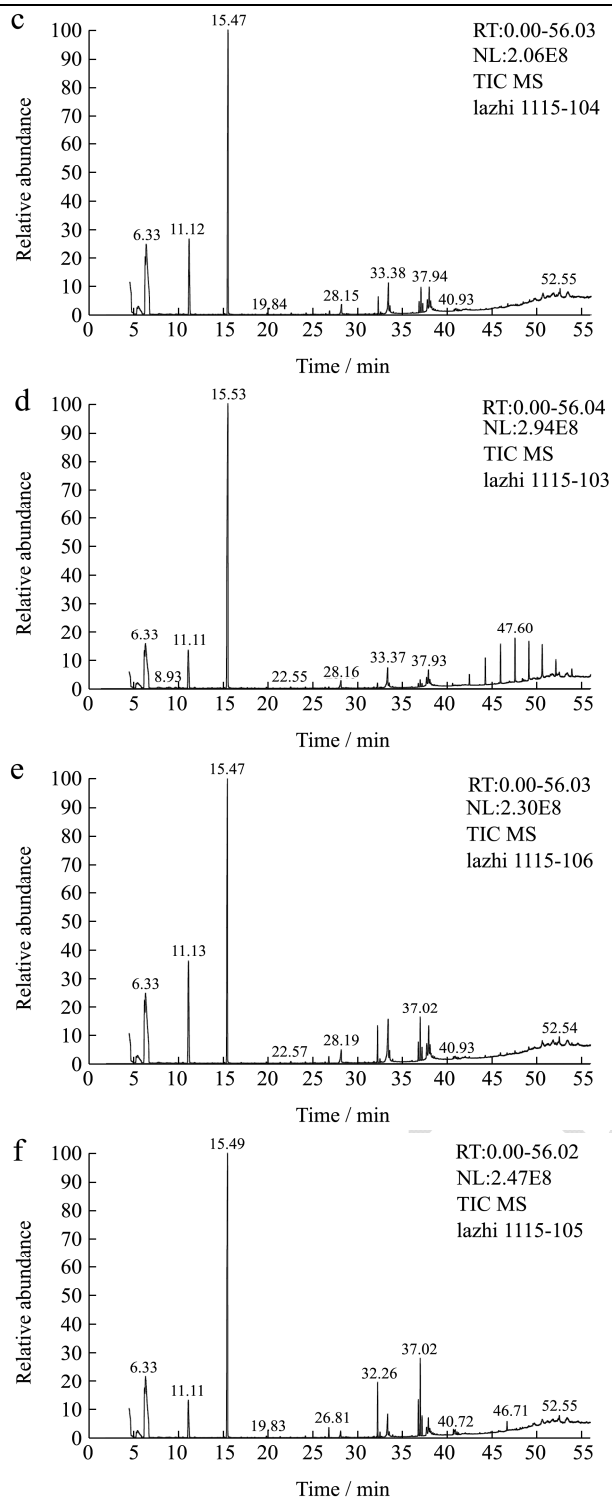


图3 不同干制条件下角质层中脂溶性成分总离子流谱图

Fig.3 Total ion chromatograms of fat-soluble components of horny layer with different temperatures

注: a 为鲜枣, b、c、d、e 和 f 分别表示温度为 35 °C、40 °C、45 °C、50 °C 和 55 °C。

按照上述色谱-质谱的条件对样品进行分析, 获得的总离子流谱图如图 3, 对各主要的色谱峰对应的质谱图进行 NIST 谱库检索和定性分析, 采用面积归一法计算出各个成分的相对百分含量, 结果见表 1。

由表 1 可知, 从哈密大枣表皮角质层中检测出 83 种脂溶性化合物, 其中烃类、酯类物质较多, 酚类、醇类物质较少, 部分酸类物质经甲酯化后以酯类的形式呈现。鲜枣表皮角质层中主要含有 59 种化合物, 其中有 27 种烃类(58.76%)、2 种醇类(0.21%)、8 种酸类(8.08%)、2 种酮类(0.11%)、2 种酚类(0.36%)、4 种醛类(5.07%)、14 种酯类(25.96%)以及少量未知物(1.44%)。经不同温度(35~55 °C)干制后表皮角质层中烃类含量为 40.57~62.31%、醇类含量为 0~4.89%、酸类含量为 1.94~5.80%、酮类 0.11~2.29%、酚类 0.08~0.98%、醛类 3.52~9.49%、酯类 23.27~32.43% 以及其它物质含量为 0.78~4.70%。枣果干制前后表皮角质层中均含有乙苯、苯乙烯、1-甲氧基丙基苯、四十四烷和癸酸等 24 种脂溶性物质, 其中 1-甲氧基丙基苯含量(34.17~52.94%)最高, 苯甲酰亚甲基二乙酸酯(7.38~20.40%)次之。

随着干制温度的升高角质层中烃类含量先升高后降低, 其中 C9~C16 的芳香烃类化合物种类、含量变化较大; 50 °C 条件下角质层中未检测到醇类化合物, 但其余条件下角质层中醇类含量随干制温度的升高而升高; 干制后角质层中酸类含量有所减少, 干制温度对棕榈油酸硬脂酸、2,3-二羟基丙基反油酸含量影响较大; 不同温度干制后角质层中酮类化合物种类有所减少, 但随着干制温度的升高酮类含量也有所增加, 45 °C 条件下羽扇烯酮含量增加明显; 35 °C 条件下角质层中的酚类化合物种类、含量与鲜枣较为接近, 而其余条件下角质层中酚类含量有增有减; 35 和 40 °C 条件下醛类含量下降, 而 45、50 和 55 °C 条件下醛类含量升高, 干制温度对 11,13-二烯十四醛、Z,Z-10,12-二烯十六醛的含量有影响, 55 °C 条件下这两种化合物含量均有所增加; 35 °C 条件下角质层中酯类化合物种类最多, 且酯类含量较高, 40 °C 条件下角质层中酯类含量最低, 55 °C 条件下酯类含量最高。此外, 还发现干制温度越高角质层中长碳链(C>18)的脂溶性化合物逐渐减少, 而短碳链(C≤18)的脂溶性化合物逐渐增多。

3 讨论

枣果表皮角质层主要由角质和蜡质组成, 以及少量的极性聚合物, 如多糖。由于角质在有溶剂中难溶, 用氯仿与甲醇混合液提取的可溶性成分多为角质层蜡质^[27]。蜡质主要由线性长链脂肪族化合物和环状萜类物质组成^[28], 角质单体主要是 C16、C18 或 C16、C18 的混合脂肪酸及其衍生物^[29]。将质谱结果与现有的研究结果进行比对分析^[28-31], 发现部分化合物未在鲜枣角质层中检测出, 而在干制后的枣果角质层中检测出,

如蜡质成分羽扇豆醇、羽扇烯酮、壬酸甲酯、14-甲基十六酸酯等及角质成分硬脂酸甲酯、三反油酸甘油酯、硬脂酸等，这化合物可能是热胁迫的应激产物；另一些化合物如十九烷、白桦脂醇、甘油二十二烷醇、14-甲基十五酸甲酯、14-甲基十七酸甲酯等蜡质成分及棕榈酸甲酯、甘油单油酸酯、棕榈酸等角质成分均在干制前后的枣果角质层中检测出，其含量有增有减，这些化合物含量的变化可能是受热降解或热促合成的影

响。角质层中的苯乙烯、萘、甲苯、十四烷、十九烷、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯、对甲基苯甲醛、4-异丙基苯甲醛、癸酸、棕榈酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、肉豆蔻脑酸甲酯、异胆酸乙酯和9-十六碳烯酸乙酯等属于脂溶性挥发成分^[32-34]，干制温度越高越不利于这些挥发性物质的保留，其中部分脂溶性挥发物质具有抑菌作用，如月桂酸、棕榈酸、癸酸、对甲基苯甲醛等^[35-37]。

表1 枣果角质层中脂溶性成分质谱分析结果

Table1 Mass spectrometry results for lipid-soluble components of jujube horny layer

种类	序号	保留时间	化合物	分子式	分子量	相对含量/100%					
						鲜枣	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C
	1	5.29	甲苯	C ₇ H ₈	92.14	0.96	-	-	4.12	4.22	0.93
	2	5.4	环庚三烯*	C ₇ H ₈	92.14	2.95	3.69	1.91	1.05	2.80	2.23
	3	7.79	乙苯*	C ₈ H ₁₀	106.16	0.32	0.27	0.39	0.27	0.20	0.32
	4	8.73	苯乙烯*	C ₈ H ₈	104.15	0.12	0.10	0.12	0.12	0.10	0.10
	5	10.83	枯烯	C ₉ H ₁₂	120.19	0.02	0.02	-	-	-	-
	6	12.75	1,2,4-三甲苯	C ₉ H ₁₂	120.19	-	0.04	-	0.02	-	-
	7	12.75	1,2,3-三甲苯	C ₉ H ₁₂	120.19	0.05	-	-	-	-	-
	8	13.26	环丙基苯	C ₉ H ₁₀	118.18	0.04	0.04	-	-	-	-
	9	13.42	1,4-二乙基苯	C ₁₀ H ₁₄	134	0.22	0.16	0.04	0.06	0.05	-
	10	13.54	4-丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134.22	-	0.02	0.03	-	-	-
	11	13.54	3-丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134.22	0.03	-	-	-	0.01	-
	12	14.35	1,2-二乙基苯	C ₁₀ H ₁₄	134	-	-	-	0.03	0.03	-
	13	14.46	间异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134.22	-	0.16	-	0.03	0.05	-
	14	14.64	邻异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134.22	0.13	-	0.10	0.04	0.04	0.01
	15	15.5	1-甲氧基丙基苯*	C ₁₀ H ₁₄ O	150	52.48	53.12	57.39	44.28	47.20	34.22
	16	15.8	过氧化氢异丙苯	C ₉ H ₁₂ O ₂	152.19	-	-	0.02	0.01	0.01	0.01
烃类	17	17.72	4-甲基-1-癸烯	C ₁₁ H ₂₂	154.29	0.05	-	0.04	-	-	-
	18	18.17	萘*	C ₁₀ H ₈	128.17	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
	19	21.37	1-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	142.2	0.03	-	-	-	-	-
	20	21.85	萘并环庚三烯*	C ₁₁ H ₁₀	142.2	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02
	21	23.3	十四烷	C ₁₄ H ₃₀	198.39	0.02	-	0.03	-	-	-
	22	24.32	2,6-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂	156.22	0.01	-	-	-	-	-
	23	24.71	1,4-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂	156.22	0.01	-	0.03	-	-	0.03
	24	24.83	1,3-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂	156.22	0.01	-	-	-	0.02	-
	25	24.95	1,3-二乙酰基萘	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162.19	0.02	-	-	-	-	-
	26	25.93	十九烷*	C ₁₉ H ₄₀	268.52	0.07	0.05	0.02	0.02	0.02	0.01
	27	28.97	3-乙基-5-(2-乙基丁基)-十八烷*	C ₂₆ H ₅₄	366.71	0.49	0.54	0.85	0.83	0.30	1.61
	28	31.23	2,2',5,5'-四甲基-1,1'联二萘*	C ₁₆ H ₁₈	210.31	0.16	0.30	0.36	0.30	0.36	0.32
	29	31.56	2,6-二异丙基萘	C ₁₆ H ₂₀	212.33	0.02	-	-	-	-	-
	30	32.12	3,4-二乙基-1,1'-萘	C ₁₆ H ₁₈	210.31	0.05	0.06	-	-	-	0.05

转下页

接上页

	31	36.52	四十四烷*	C ₄₄ H ₉₀	619.19	0.29	0.14	0.93	0.04	0.01	0.68
	32	44.28	9-己基十七烷	C ₂₃ H ₄₈	324	0.11	-	-	-	-	-
醇类	33	30.36	白桦脂醇	C ₃₀ H ₅₀ O ₂	442.72	0.01	-	0.37	2.36	-	4.72
	34	30.96	甘油二十二烷醇	C ₆₉ H ₁₃₄ O ₆	1059.8	0.20	0.17	-	-	-	0.17
	35	52.41	羽扇豆醇	C ₃₀ H ₅₀ O	426.72	-	0.58	1.27	-	-	-
酸类	36	17.19	3,4-二甲基苯氧基乙酸	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180.2	0.02	-	-	-	0.02	-
	37	22.5	癸酸*	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.26	0.13	0.07	0.17	0.21	0.09	0.20
	38	26.1	3-苯甲酰丙烯酸	C ₁₀ H ₈ O ₃	176.17	0.03	0.03	0.03	0.03	-	0.04
	39	28.13	月桂酸*	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200.32	1.54	0.82	1.44	1.93	1.03	2.29
	40	33.53	肉豆蔻酸*	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.37	0.38	0.34	0.47	0.81	0.58	0.96
	41	35.87	十五烷酸	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242.4	0.03	-	0.08	0.06	-	0.12
	42	37.52	棕榈油酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254.41	4.88	0.02	1.19	-	-	-
	43	38.08	棕榈酸*	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.42	1.07	0.66	0.95	1.57	0.88	1.74
	44	38.63	硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.48	-	-	0.09	0.17	0.14	0.19
	45	40.82	2,3-二羟基丙基反油酸	C ₂₁ H ₄₀ O ₄	356	-	-	-	1.04	0.98	0.35
酮类	46	17.01	2,4,6-环庚三烯-1-酮*	C ₇ H ₆ O	106	0.10	0.11	0.11	0.05	0.07	0.10
	47	22.95	苯亚甲基丙酮	C ₁₀ H ₁₀ O	146.19	0.01	-	-	-	-	-
	48	50.63	羽扇烯酮	C ₃₀ H ₄₈ O	424.7	-	0.98	-	2.24	1.74	1.67
酚类	49	17.2	4-仲丁基苯酚	C ₁₀ H ₁₄ O	150.22	0.01	0.02	-	-	-	-
	50	46.7	2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)*	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	340.5	0.35	0.34	0.08	0.36	0.98	0.24
醛类	51	18.03	4-异丙基苯甲醛	C ₁₀ H ₁₂ O	148.2	0.02	-	0.02	-	0.01	-
	52	18.73	对甲基苯甲醛	C ₈ H ₈ O	120.15	0.01	-	0.01	0.01	-	-
	53	22.06	1-甲基肉桂醛	C ₁₀ H ₁₀ O	146	-	0.01	0.01	-	-	-
	54	33.37	11,13-二烯十四醛*	C ₁₄ H ₂₄ O	208	5.02	3.00	3.46	5.72	3.74	7.40
	55	37.43	Z,Z-10,12-二烯十六醛*	C ₁₆ H ₂₈ O	236	0.02	1.33	0.02	3.52	2.49	2.09
酯类	56	11.12	苯甲酰亚甲基二乙酸酯*	C ₁₂ H ₁₂ O ₅	236	23.80	14.13	20.40	15.89	7.38	18.33
	57	15.13	苯甲酸甲酯	C ₈ H ₈ O ₂	136.15	-	0.17	-	-	-	-
	58	17.71	烯丙基草酸壬酯*	C ₁₄ H ₂₄ O ₄	256	0.03	0.03	0.15	0.03	0.02	0.03
	59	21.37	壬酸甲酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.26	-	0.07	-	-	-	0.06
	60	26.81	10-甲基十一烷酸甲酯*	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214.34	0.10	0.59	0.11	0.36	0.93	0.53
	61	27.1	2-(12-十七烯基)-6-甲氧基苯甲酸甲酯	C ₂₆ H ₄₂ O ₃	402	0.01	-	-	-	-	-
	62	28.43	3-(十八烷氧基)-硬脂酸丙基酯	C ₃₉ H ₇₈ O ₃	595.03	0.01	-	-	-	-	-
	63	29.35	1,2,3-二十六碳烯酸丙基酯	C ₆₉ H ₉₈ O ₆	1022	-	0.01	0.01	-	0.01	-
	64	32.24	肉豆蔻酸甲酯*	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	240.38	0.38	3.11	0.48	1.73	4.79	2.74
	65	43.11	异胆酸乙酯	C ₂₆ H ₄₄ O ₅	456	-	0.05	0.01	0.09	-	0.08
66	32.51	12-甲基十三酸甲酯	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242.4	-	0.31	0.05	0.18	0.44	0.27	
67	33.78	三亚油精	C ₅₇ H ₉₈ O ₆	879.38	0.01	-	-	0.70	-	-	
68	36.79	(Z)-十六烯酸甲酯*	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	228.37	0.66	8.54	0.97	5.04	10.75	8.74	
69	37.21	棕榈酸甲酯*	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.45	0.15	1.18	0.18	0.81	1.63	0.98	

转下页

接上页

70	37.21	14-甲基十五酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.45	0.22	-	0.27	-	-	-
71	38.43	9-十六碳烯酸乙酯	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	0.02	-	-	0.15	0.14	0.14
72	39.31	14-甲基十六酸甲酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	298.5	-	0.05	-	0.08	0.01	-
73	39.8	2-羟基十六酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₃	286	-	0.05	-	-	0.08	-
74	40.82	9-十八烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	-	0.93	-	-	0.58	-
75	41.26	硬脂酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298.5	-	0.12	0.06	-	0.20	0.14
76	41.26	14-甲基十七酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	0.05	-	-	-	-	-
77	41.7	7,10,13-二十碳三烯酸甲酯	C ₂₁ H ₃₆ O ₂	320.51	-	0.26	-	-	0.68	-
78	41.71	甘油单油酸酯	C ₂₁ H ₄₀ O ₄	356.54	0.23	-	-	-	-	-
79	41.74	5,11,14-二十烯酸甲酯	C ₂₁ H ₃₆ O ₂	320	-	-	-	-	-	0.37
80	41.74	6,9,12,15-二十二碳四烯酸甲酯	C ₂₃ H ₃₈ O ₂	346	-	-	0.27	-	-	0.01
81	42.03	三反油酸甘油酯	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	885.43	-	0.31	0.30	-	-	-
82	42.05	2-十八烯酸单甘油酯	C ₂₁ H ₄₀ O ₄	356.54	0.27	-	-	-	-	-
83	49.77	13-烯棕榈油	C ₃₀ H ₅₀	410	-	0.60	-	2.80	-	-

注：“-”表示未检出，“*”表示共同含有的物质。

4 结论

4.1 枣果经不同温度热风干制后气孔周围角质层碎屑、裂纹减少，角质层表面变得光滑，部分气孔被外层蜡质堵塞，角质层阻隔性有所增强，干制温度越高角质层重构迹象越显著。干制过程中部分蜡质由晶体结构转变为无定形态，在重力的作用下填补了部分角质裂纹，也引起了角质层厚度的变化。

4.2 枣果表皮角质层中的脂溶性化合物包含有角质成分、蜡质成分以及其它成分。鲜枣表皮角质层中烃类含量(58.76%)最高，其次是酯类(25.96%)，酸类(8.08%)、醛类(5.07%)含量较少，酚类(0.36%)、醇类(0.21%)、酮类(0.11%)含量极少，还包含一些其它物质。不同温度干制后枣果角质层中的脂溶性化合物都有所变化，35和40℃条件下角质层中烃类、醇类、酮类含量有所升高，而酸类、醛类含量有所降低；45、50和55℃条件角质层中下酮类、酚类、醛类和酯类含量有所增加，而烃类、酸类含量有所减少。枣果干制前后表皮角质层中均含有乙苯、苯乙烯和癸酸等24种脂溶性物质，其中1-甲氧基丙基苯含量(34.17~52.94%)最高，苯甲酰亚甲基二乙酸酯(7.38~20.40%)次之。干制温度越高角质层中长碳链的脂溶性物质的逐渐减少，而短碳链的物质逐渐增加，脂溶性化合物的变化可能是角质层结构改变的重要因素。

参考文献

- [1] 李焕荣,徐晓伟,许淼.干制方式对红枣部分营养成分和香气成分的影响[J].食品科学,2008,29(10):330-333
LI Huan-rong, XU Xiao-wei, XU Miao. Effects of different drying methods on nutritional and aromatic components of jujube [J]. Food Science, 2008, 29(10): 330-333
- [2] 于静静,毕金峰,丁媛媛.不同干燥方式对红枣品质特性的影响[J].现代食品科技,2011,27(6):610-614,672
YU Jing-jing, BI Jin-feng, DING Yuan-yuan. Effect of drying treatment methods on the quality properties of red jujube [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(6): 610-614, 672
- [3] 刘小丹,张淑娟,贺虎兰,等.红枣微波-热风联合干燥特性及其对其品质的影响[J].农业工程学报,2012,28(24):280-286
LIU Xiao-dan, ZHANG Shu-juan, HE Hu-lan, et al. Drying characteristics and its effects on quality of jujube treated by combined microwave-hot-air drying [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(24): 280-286
- [4] Domínguez E, Cuartero J, Heredia A. An overview on plant cuticle biomechanics [J]. Plant Science, 2011, 181: 77-84
- [5] Lara I, Belge B, Goulao L F. The fruit cuticle as a modulator of postharvest quality [J]. Postharvest Biology and Technology, 2014, 87: 103-112
- [6] Bally I S E. Changes in the cuticular surface during the development of mango (*Mangifera indica* L.) CV [J]. Kensington Pride. Scientia Horticulturae, 1999, 79(1-2): 13-22

- [7] Heredia A. Biophysical and biochemical characteristics of cutin, a plant barrier biopolymer [J]. *Biochim. Biophys. Acta*, 2003, 1620: 1-7
- [8] 魏雪琴,张长峰,庞杰,等.植物角质层生物学特性及水分渗透性研究进展[J].*植物学报*,2013,48(5):573-587
WEI Xue-qin, ZHANG Chang-feng, PANG Jie, et al. Research progress in the chemistry and structure of plant cuticles related to water permeability [J]. *Chinese Bulletin of Botany*, 2013, 48(5): 573-587
- [9] Kunst L, Samuels A L. Biosynthesis and secretion of plant cuticular wax [J]. *Progress in Lipid Research*, 2003, 42(1): 51-80
- [10] Kunst L, Samuels A L. Plant cuticles shine: Advances in wax biosynthesis and export [J]. *Current Opinion in Plant Biology*, 2009, 12(6): 721-727
- [11] Jeffee CE. The fine structure of the plant cuticle [M]. London: Blackwell Publishers, 2006
- [12] 郭彦军,倪郁,郭芸江,等.水热胁迫对紫花苜蓿叶表皮蜡质组分及生理指标的影响[J].*作物学报*,2011,37(5):911-917
GUO Yan-jun, NI Yu, GUO Yun-jiang, et al. Effect of soil water deficit and high temperature on leaf cuticular waxes and physiological indices in alfalfa (*Medicago sativa*) leaf [J]. *Acta Agronomica Sinica*, 2011, 37(5): 911-917
- [13] Armstrong D J, Whitecross M I. Temperature effects on formation and fine structure of *Brassica napus* leaf waxes [J]. *Australian Journal of Botany*, 1976, 24(3): 309-318
- [14] Shepherd T, Wynne Griffiths D. The effects of stress on plant cuticular waxes [J]. *New Phytol*, 2006, 171(3): 469-99
- [15] Maier C G A, Post-Beittenmiller D. Epicuticular wax on leek in vitro developmental stages and seedlings under varied growth conditions [J]. *Plant Science*, 1998, 134: 53-67
- [16] Premachandra G S, Saneoka H, Kanaya M, et al. Cell membrane stability and leaf surface wax content as affected by increasing water deficits in Maize [J]. *Journal of Experimental Botany*, 1991, 42(2): 167-171
- [17] Ristic Z, Jenks M A. Leaf cuticle and water loss in maize lines differing in dehydration avoidance [J]. *Journal of Plant Physiology*, 2002, 159: 645-651
- [18] Carver T L W, Kunoh H, Tomas B J, et al. Release and visualization of the extracellular matrix of conidia of *blumeria graminis* [J]. *Mycol. Res.*, 1999, 103: 547-560
- [19] Özgen M, Palta J P, Smith J D. Ripeness stage at harvest influences postharvest life of cranberry fruit: physiological and anatomical explanations [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2002, 24(3): 291-299
- [20] Ou B J, Kim K D, Kim Y S. Effect of cuticular wax layers of green and red pepper fruits on infection by *colletotrichum gloeosporioides* [J]. *Journal of Phytopathology*, 1999, 147(9): 547-552
- [21] 王雪媛,陈芹芹,毕金峰,等.热风-脉动压差闪蒸干燥对苹果片水分及微观结构的影响[J].*农业工程学报*,2015,31(20): 287-293
WANG Xue-yuan, CHEN Qin-qin, BI Jin-feng, et al. Effect of hot air-pulsed sudden decompression flashing drying on moisture and microstructure in apple slices [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2015, 31(20): 287-293
- [22] 肖媛,刘伟,汪艳,等.生物样品的扫描电镜制样干燥方法[J].*实验室研究与探索*,2013,5:45-53,172
XIAO Yuan, LIU Wei, WANG Yan, et al. Drying methods of biological sample preparation for scanning electron microscope [J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2013, 5: 45-53, 172
- [23] 唐岩.枣裂果机制及其影响因素的研究[D].北京:北京林业大学,2013
TANG Yan. Research in mechanism and factors of fruit cracking of *Ziziphus jujube* [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2013
- [24] 杨捷频.常规石蜡切片方法的改良[J].*生物学杂志*,2006, 23(1):45-46
YANG Jie-pin. Improvement of traditional paraffin section preparation methods [J]. *Journal of Biology*, 2006, 23(1): 45-46
- [25] 白竣文,王吉亮,肖红伟,等.基于 Weibull 分布函数的葡萄干燥过程模拟及应用[J].*农业工程学报*,2013,29(26):278-285
BAI Jun-wen, WANG Ji-liang, XIAO Hong-wei, et al. Weibull distribution for modeling drying of grapes and its application [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2013, 29(26): 278-285
- [26] 张娜,杨昭,陈爱强,等.间歇热处理抑制热伤害提高黄瓜贮藏品质[J].*农业工程学报*,2014,30(9):256-261
ZHANG Na, YANG Zhao, CHEN Ai-qiang, et al. Intermittent heat treatment inhibiting heat injury and improving storage quality of cucumber [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2014, 30(9): 256-261
- [27] Schreiber L, Schönherr J. Water and solute permeability of plant cuticles: measurement and data analysis [M]. Berlin: Springer, 2009

- [28] 曾琼,刘德春,刘勇.植物角质层蜡质的化学组成研究综述[J].生态学报,2013,33(17):5133-5140
ZENG Qiong, LIU De-chun, LIU Yong. The overview and prospect of chemical composition of plant cuticular wax [J]. Acta Ecologica Sinica, 2013, 33(17): 5133-5140
- [29] Heredia-Guerrero J A, Benítez J J, Heredia A. Self-assembled polyhydroxy fatty acids vesicles: a mechanism for plant cutin synthesis [J]. Bio. Essays, 2008, 30(3): 273-277
- [30] 游凤.红枣果皮功能成分提取、分离与纯化工艺的研究[D].北京:中国林业科学研究院,2014
YOU Feng. Study of extraction, separation and purification of functional components from Ziziphus jujube mill peel [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2014
- [31] 陈业高.植物化学成分[M].北京:化学工业出版社,2004
CHEN Ye-gao. Phytochemicals [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
- [32] 李小凤,王超,汪勇,等.固相微萃取-气相色谱-质谱法对分析湘菜类地沟油与市售植物油中的挥发性成分[J].现代食品科技,2015,31(3):242-248,265
LI Xiao-feng, WANG Chao, WANG Yong, et al. Comparison of volatile components in commercial vegetable oils and gutter oils from hunan cuisine [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(3): 242-248, 265
- [33] 闫忠心,鲁周民,刘坤,等.干制条件对红枣香气品质的影响[J].农业工程学报,2011,27(1):389-392
YAN Zhong-xin, LU Zhou-min, LIU Kun, et al. Effects of drying conditions on Chinese jujube aroma components [J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(1): 389-392
- [34] 穆启运,陈锦屏.红枣挥发性物质在烘干过程中的变化研究[J].农业工程学报,2001,17(4):99-101
MU Qi-yun, CHEN Jin-ping. Variation of volatile compounds of Chinese dates during toast [J]. Transactions of the CSAE, 2001, 17(4): 99-101
- [35] 梁准成,杨继国,刘冬蕻,等.月桂酸衍生物的合成与抑菌性的比较研究[J].现代食品科技,2015,31(3):84-90
LIANG Zhun-cheng, YANG Ji-guo, LIU Dong-qi, et al. Synthesis and antibacterial activity of lauric acid derivatives [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(3): 84-90
- [36] 徐娜婷.枫香叶挥发油化学成分、抑菌活性及其对枇杷的保鲜作用[D].重庆:西南大学,2013
XU Na-ting. Reserches on composition, antimicrobial activity and loquat's preservation of the volatile oil from liquidamnar formosana hance leaves [D]. Chongqing: Southwest University, 2013
- [37] 魏琦.苦竹属竹叶化学成分及其生物活性研究[D].北京:中国林业科学研究院,2013
WEI Qi. Chemical components and biological activites of Pleioblastus nakai leaves [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2013