

新型高效乙烯吸收剂的制备及应用研究

王家升¹, 董海州¹, 孙思远¹, 时玉静², 李向阳^{1*}

(1. 山东农业大学食品科学与工程学院, 山东泰安 271018; 2. 山东省诸城市绿园食品有限责任公司, 山东诸城 262200)

摘要 [目的] 为果蔬的储运保鲜及对贝壳等废弃资源的有效利用提供更多的技术支持与理论依据。[方法] 分别以海螺、扇贝、花蛤的贝壳粉为主要载体制备新型高效乙烯吸收剂, 并以果实硬度、可溶性固形物含量、可滴定酸含量、腐烂指数、失重率为指标研究新型高效乙烯吸收剂对蜜桃的保鲜效果。[结果] 制备的 3 种乙烯吸收剂较对照组保鲜效果显著, 均可应用于桃等果蔬的保鲜; 其中以扇贝壳粉为载体的乙烯吸收剂保鲜效果最佳。[结论] 采用贝壳粉作为高锰酸钾的载体, 可降低乙烯吸收剂的成本, 适合大面积推广。

关键词 贝壳; 乙烯吸收剂; 蜜桃; 保鲜; 应用

中图分类号 TS202.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)30-0080-03

Study on the Preparation and Application of New Type High Efficiency Ethylene Absorbent

WANG Jia-sheng, DONG Hai-zhou, SUN Si-yuan, LI Xiang-yang^{*} et al (College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an, Shandong 271018)

Abstract [Objective] To provide more technical support and theoretical basis for the storage and transportation of fruits and vegetables, and the effective utilization of abandoned resources such as shellfish. [Method] New type high ethylene absorbent was prepared with the conch, scallop, clam shell powder as the main carrier. The preservation effects on peach with new type high ethylene absorbent were investigated in this paper, such as the fruit firmness, soluble solids content, titratable acid, the decay rate, the weight-loss ratio. [Result] It showed that the three kinds of ethylene absorbent preservation effect was significantly higher than the control group, all can be applied to the preservation of fruits and vegetables, such as peaches. And the scallop shell powder as a carrier of ethylene absorbent had the best preservation effect of them. [Conclusion] Using shell powder as carrier of potassium permanganate, which can reduce the cost of ethylene absorbent, is suitable for large-scale promotion.

Key words Shell; Ethylene absorbent; Peach; Preservation; Application

乙烯对果蔬的生命活动起着重要的调节作用^[1-2], 但在果蔬采后贮运过程中, 如环境中乙烯的浓度过高会加强果蔬的呼吸作用, 加快果蔬成熟和衰老, 尤其在密闭的贮藏空间内, 乙烯气体随着贮藏期的延长逐渐累积, 果蔬因此产生自我催熟作用, 并且持续循环, 加快果蔬的衰老、软化与腐烂, 直接影响果蔬的贮藏品质与保质期^[3-4]。采用相关技术降低果蔬贮运环境乙烯的浓度, 可延长果蔬保鲜期, 改善果蔬品质^[5-6]。为更好地保持果蔬的采后品质, 延长其贮藏期, 人们在不断地研发适合果蔬储运保鲜的乙烯脱除技术^[7-8]。

高锰酸钾具有强氧化性, 可将果蔬储运环境中的乙烯氧化, 从而降低其含量, 达到果蔬保鲜的目的, 高锰酸钾型乙烯吸收剂, 在潮湿环境不降低吸附能力、成本低廉, 被广泛应用于香蕉、葡萄等果蔬的贮运保鲜。高锰酸钾型乙烯吸收剂的吸收能力与所选择的载体的吸附能力有着极强的相关性, 目前被应用较多的载体主要有活性炭、硅藻土、沸石、珍珠岩、砖石、分子筛等^[9-10]。贝类是我国主要的海产资源, 贝类加工会产生大量贝壳^[11], 每年有上千万吨贝壳被大量遗弃, 造成资源浪费, 因此贝壳资源的合理利用成为亟待解决的问题。近几年, 国内外学者研究发现贝壳粉具有良好的吸附性, 对废水中的重金属以及环境中的甲醛等有毒气体具有良好的吸附效果^[12-13], 但利用贝壳粉的高吸附性能制备高锰

酸钾型乙烯吸收剂的研究鲜有报道。

桃因其果形美观、肉质细腻、品味甘甜、营养丰富而深受国内外消费者喜爱。但桃属于呼吸跃变型水果, 在常温下不耐贮存、易腐烂, 保质期很短, 在低温下贮存又容易出现冷害及褐变, 这在一定程度上制约了桃的储运及销售, 影响农民收入。桃的储运保鲜一直倍受关注, 诸城蜜桃着色诱人、风味浓郁、品质优良, 为桃中佳品, 利用乙烯吸收剂对诸城蜜桃进行储运保鲜研究也鲜有报道。

笔者以海螺、扇贝、花蛤的贝壳粉为主要载体制备新型乙烯吸收剂, 并研究其对诸城蜜桃果实硬度、可溶性固形物含量、可滴定酸含量、腐烂指数、失重率等指标的影响, 以期对果蔬的储运保鲜及对贝壳等废弃资源的有效利用提供更多的技术支持与理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料 原料: 诸城蜜桃, 采自诸城生态旅游区蜜桃基地, 选择大小、颜色、成熟度相近, 无伤、无腐烂、无虫害的好果进行采摘, 采摘的果实果柄必须保持完好。主要试剂: 高锰酸钾, 国产分析纯, 购自南京化学试剂股份有限公司; 海螺壳粉、扇贝壳粉、花蛤壳粉均为球磨颗粒粉, 来自山东荣成贝壳公司。主要仪器: PAL-1 型手持折光仪, 日本 ATAGO 公司; GY-3 型果实硬度计, 深圳汉普检测仪器有限公司; 台式酸度计, 德国赛多利斯股份公司。

1.2 方法

1.2.1 乙烯吸收剂的制备。 配制 60 ℃ 饱和高锰酸钾溶液 1 500 mL, 各 500 mL 分装于 3 个棕色广口瓶内, 暗处保存。分别称取 500 g 海螺壳粉、扇贝壳粉、花蛤壳粉依次倒入 3 个棕色广口瓶内, 于饱和高锰酸钾溶液内浸泡 90 min 后固液分

基金项目 “十二五”农村领域国家科技计划课题(2015BAD16B03); 山东“双一流”奖补资金项目(SYL2017XTTD01)。

作者简介 王家升(1990—), 男, 山东日照人, 硕士研究生, 研究方向: 食品质量安全。* 通讯作者, 教授, 博士, 研究生导师, 从事食品贮藏与保鲜及质量控制研究。

收稿日期 2017-08-28

离,所得固体于 70 ℃ 烘干 3 h,制得载有饱和和高锰酸钾的海螺壳粉、扇贝壳粉、花蛤壳粉 3 种乙烯吸收剂。将载有饱和和高锰酸钾的海螺壳粉、扇贝壳粉、花蛤壳粉分装于无纺布袋内用于保鲜试验,每袋 20 g。

1.2.2 指标测定。

1.2.2.1 果实硬度。采用 GY-3 型果实硬度计进行测定。在果实两侧表面各选取 3 个点,用刀削去 1 cm² 左右的皮,硬度计垂直于被测果实表面,均匀用力将压头压入果实内测量其硬度,6 个结果的平均值即为果实硬度。

1.2.2.2 可溶性固形物含量。将果实去皮、打浆、滤汁后用 PAL-1 型手持折光仪检测,重复 3 次取平均值。

1.2.2.3 可滴定酸含量。采用陈屏昭等^[14]改进的酸碱滴定法测定果实可滴定酸含量,重复 3 次取平均值。

1.2.2.4 腐烂指数。根据果实的腐烂面积,计算果实腐烂指数。观察每个果实表面腐烂面积,根据腐烂面积占总面积的比例得出腐烂指数,重复 3 次取平均值。

$$\text{腐烂指数} = \frac{\text{腐烂面积}}{\text{总面积}} \times 100\%$$

1.2.2.5 失重率。处理前对每框果实称重,之后定期对果实进行称重,根据果实的重量变化,计算果实失重率。

$$\text{失重率} = \frac{\text{前期果实重量} - \text{后期果实重量}}{\text{前期果实重量}} \times 100\%$$

1.2.3 试验设计。挑选大小均匀、成熟度相当,无机械损伤的蜜桃果实,每个果实用塑料网套套好后,果柄向上轻轻摆放到塑料筐内,每筐放 6 个。筐外套 PE 包装袋,标号 a、b、c、CK,每一种标号均 7 筐,每筐内放置煨烧过的贝壳粉 1 包。

标号 a 的 7 筐内放置载有饱和和高锰酸钾的海螺壳粉 2 包,标号 b 的 7 筐内放置载有饱和和高锰酸钾的扇贝壳粉 2 包,标号 c 的 7 筐内放置载有饱和和高锰酸钾的花蛤壳粉 2 包,CK 不做处理为对照组。

15 ℃ 保存,每 2 d 提取标号 a、b、c、CK 的蜜桃 1 筐,从筐内取样,测定果实硬度、可溶性固形物含量、维生素 C 含量、腐烂指数、失重率等指标,每组试验重复 3 次,取平均值。

2 结果与分析

2.1 3 种载有饱和和高锰酸钾的贝壳粉对桃硬度的影响 桃果实采收后伴随乙烯释放量及呼吸强度的增加,成熟度在不断增加,果实的硬度也在急剧下降。在采收储运及销售期间,衡量桃品质及耐贮性的一个重要指标就是其硬度的变化趋势,硬度变化越慢,耐贮性越好。

由图 1 可以看出,随着贮存时间的延长,对照组果实硬度下降速度很快,3 个试验组硬度变化趋势较为相近,下降速度比较平缓,与对照组相比差异显著,说明 3 种乙烯吸收剂均可有效降低桃果实软化速度。a、c 2 组在前 12 d,变化趋势几乎一致,之后 a 组效果略优于 c 组。综合比较,b 组对果实的硬度变化改善效果最为显著,a、c 2 组效果相当。

2.2 3 种载有饱和和高锰酸钾的贝壳粉对桃可溶性固形物含量的影响 可溶性固形物的含量很大程度决定果实的风味与品质。果实采收后贮藏初期可溶性固形物含量会增加,之后又会出现降低的趋势。主要是因为果实内部不溶性大分

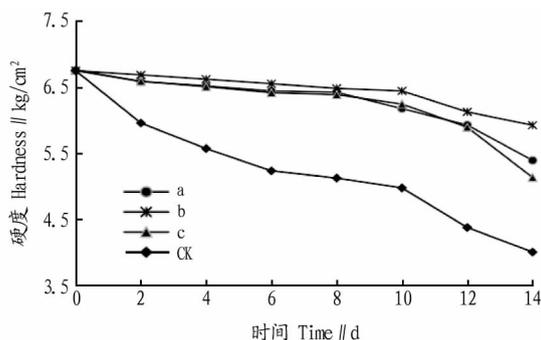


图 1 3 种载有饱和和高锰酸钾的贝壳粉对桃硬度的影响

Fig.1 Effect of three kinds of containing saturated potassium permanganate shell powder on the hardness of peach

子物质会转化成可溶性化合物,使可溶性固形物的积累量大于呼吸作用的消耗量,而随着呼吸作用的加强及贮藏时间的延长,可溶性固形物的消耗量又会逐渐大于积累量,尤其是贮藏后期可溶性固形物含量降低更为明显^[15]。

由图 2 可知,b、c、CK 3 组可溶性固形物含量最大值相近,a 组略低。对照组在贮藏第 2 天可溶性固形物含量增加幅度最大,到第 4 天达到最高值,之后逐渐下降;a、c 2 组第 8 天达到最大值;b 组最慢,第 10 天达到最大值,说明 3 个试验组均明显延长了可溶性固形物达到最大值的时间。到贮藏第 14 天,b 组的可溶性固形物含量最高,其次分别为 c、a、CK。说明 3 种乙烯吸收剂在贮藏后期有效缩小了可溶性固形物含量下降的幅度。综合比较,b 组对果实可溶性固形物含量的影响最佳,c 组次之,a 组最后。

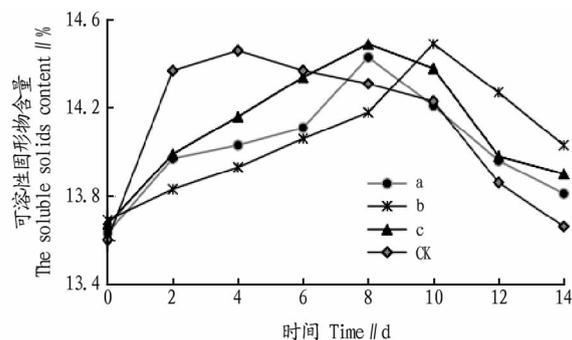


图 2 3 种载有饱和和高锰酸钾的贝壳粉对桃可溶性固形物含量的影响

Fig.2 Effect of three kinds of containing saturated potassium permanganate shell powder on the soluble solids content of peach

2.3 3 种载有饱和和高锰酸钾的贝壳粉对桃可滴定酸含量的影响 可滴定酸不仅参与果实的自身代谢过程,其含量也是影响果实风味的重要因素,和可溶性固形物一样是衡量果实成熟度与品质优劣的重要指标。果实采收后,呼吸作用不断加强,酸作为呼吸作用的底物被不断消耗,果实酸味也随之变淡^[16]。图 3 表明,桃果实采收后在贮藏过程中可滴定酸的含量波动范围不大,总体呈下降趋势。CK 组可滴定酸含量降幅最大,试验组降幅明显低于对照组,有效延缓了可滴定酸的下降速度,其中 b 组效果最优,前 8 d a、c 2 组降幅几乎相

当,第8天后c组效果明显优于a组。

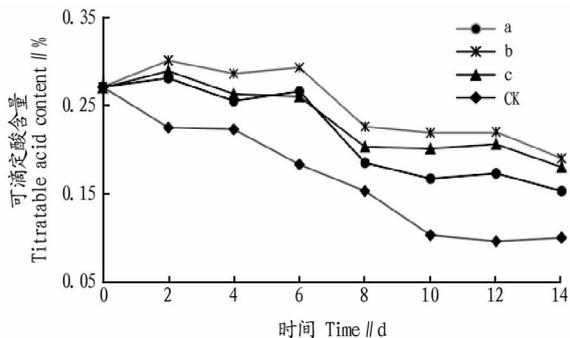


图3 3种载有饱和和高锰酸钾的贝壳粉对桃可滴定酸含量的影响
Fig.3 Effect of three kinds of shell powder containing saturated potassium permanganate titratable acid content of peach

2.4 3种载有饱和和高锰酸钾的贝壳粉对桃腐烂指数的影响 桃属于有呼吸跃变期的果实,呼吸跃变期出现之后,果实就容易出现腐烂,腐烂到一定程度就失去了果实原有的商品价值。腐烂指数是果实腐烂程度的代表指标,测定果实在贮藏期腐烂指数的变化,可以科学地解读贮藏方法对果实的保鲜效果。由图4可以看出,CK组在贮藏第4天有果实出现轻微腐烂现象,之后腐烂指数迅速加快,12d后几乎失去食用价值;a组第6天出现轻微腐烂现象,之后腐烂指数升高缓慢,到第14天仅为8.36%;c组在第8天有果实出现腐烂现象,但之后腐烂指数增长速度略高于a组;b组在第10天才出现腐烂现象,之后腐烂指数增长趋势也比较平缓,到第14天,腐烂指数仅为4.93%。说明3种保鲜剂均可有效抑制果实的腐烂变质,其中b组效果最明显,a组次之,c组效果相对较差。a、c2组效果差异不显著。

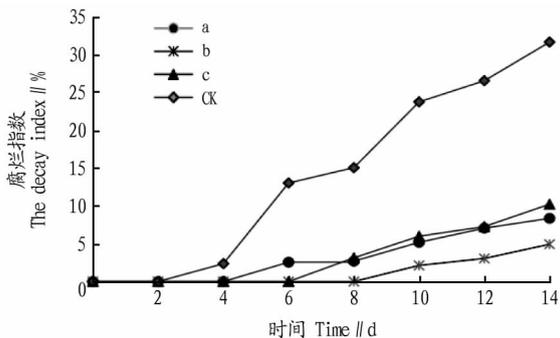


图4 3种载有饱和和高锰酸钾的贝壳粉对桃腐烂指数的影响
Fig.4 Effect of three kinds of containing saturated potassium permanganate shell powder on the decay index of peach

2.5 3种载有饱和和高锰酸钾的贝壳粉对桃失重率的影响 果实采摘后,水分供给切断,但呼吸作用、蒸腾作用等一系列新陈代谢活动仍在继续进行,需要不断地消耗水分及部分有机物,这就导致桃果实重量随贮存时间的延长而逐渐减轻,桃的品相与口味也越来越差,以至于快速腐烂变质失去商品价值。因此失重率的变化趋势是评价果蔬保鲜剂的一项重要指标,适宜的保鲜剂可以有效降低失重率的变化幅度,延缓果实的品质改变。由图5可见,各处理组诸城蜜桃的失重率均呈不断上升的趋势,其中CK组上升幅度最为明

显,3个试验组失重率的上升幅度与CK组相比显著降低,而3个试验组之间差异不大,b组略优于c组,c组略优于a组。

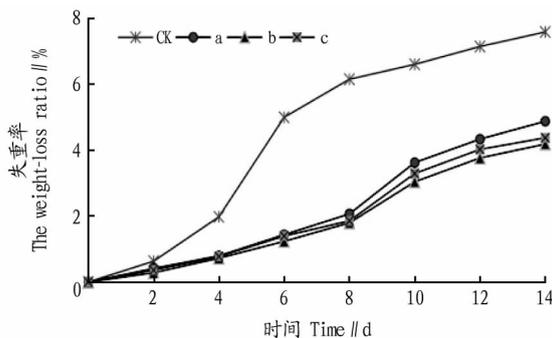


图5 3种载有饱和和高锰酸钾的贝壳粉对桃失重率的影响
Fig.5 Effect of three kinds of containing saturated potassium permanganate shell powder on the weight-loss ratio of peach

3 结论与讨论

高锰酸钾型乙烯吸收剂对乙烯的吸收能力与所选择载体的吸附能力有着极强的相关性。贝壳比表面积大,内部具有大量微孔,这种优越的孔隙结构有利于气体扩散到孔隙的内部与高锰酸钾接触,是环境友好型吸收剂。以海螺、扇贝、花蛤的贝壳粉为主要载体制备的3种新型高效乙烯吸收剂,对诸城蜜桃的保鲜效果均显著优于对照组,说明3种保鲜剂均可应用于桃等果蔬的保鲜。我国贝壳资源丰富,价格低廉,采用贝壳粉作为高锰酸钾的载体,可降低乙烯吸收剂的成本,适合大面积推广,有助于提高农民收入。

综合比较3种保鲜剂的保鲜效果,以扇贝壳粉为主要载体的乙烯吸收剂对蜜桃的保鲜效果最优,其次是花蛤壳粉和海螺壳粉,这可能由于扇贝壳的孔隙体积(0.46 mL/g)大于花蛤壳(0.32 mL/g)和海螺壳(0.22 mL/g)^[17],乙烯气体向孔内扩散的阻力更小,可以更顺畅地扩散到孔隙的内部与高锰酸钾发生反应。该试验结果表明,贝壳粉的吸附能力与其孔隙体积呈正相关。

参考文献

- [1] 任杰,冷平. ABA和乙烯与甜樱桃果实成熟的关系[J]. 园艺学报, 2010, 37(2): 199-206.
- [2] LELIÈVRE J M, LATCHÈ A, JONES B, et al. Ethylene and fruit ripening[J]. *Physiologia plantarum*, 1997, 101(4): 727-739.
- [3] 胡花丽,梁丽松,王贵禧,等. 外源乙烯对CA贮藏桃果实品质变化的影响[J]. 食品科学, 2008, 29(1): 338-342.
- [4] 朱世明,王贵禧,梁丽松,等. 施加外源乙烯时机对自发气调贮藏桃果实生理效应的影响[J]. 食品科学, 2009, 30(20): 459-463.
- [5] 阎根柱,王春生,赵迎丽,等. 1-MCP和乙烯脱除剂对嘎啦苹果贮藏生理及品质的影响[J]. 保鲜与加工, 2014, 14(1): 23-26.
- [6] 王亦佳,刚成诚,陈奕兆,等. 不同处理方法对水蜜桃保鲜效果的综合性研究[J]. 江苏农业科学, 2012, 40(4): 249-252.
- [7] KNEE M, HATFIELD S G S. Benefits of ethylene removal during apple storage[J]. *Annals of applied biology*, 1981, 98(1): 157-165.
- [8] SHARMA S, SHARMA R R. Impact of staggered treatments of novel molecules and ethylene absorbents on postharvest fruit physiology and enzyme activity of 'Santa Rosa' plums[J]. *Scientia horticulturae*, 2016, 198(1): 242-248.
- [9] 曲桂芹,李小红,曹建康,等. 一种乙烯吸收剂及其制备方法: CN101578978[P]. 2009-11-18.

表 2 农药残留检出和超标次数

Table 2 The detection numbers and exceeding standard numbers of pesticide residues

农药种类 Pesticide species	农药 Pesticide	检出数量 Detected quantity	超标数量 Excessive quantity
有机磷类 Organophosphates	毒死蜱	1	0
	乐果	0	0
	甲胺磷	0	0
	甲基对硫磷	0	0
	甲基异硫磷	0	0
	对硫磷	0	0
	甲拌磷	0	0
	乐果	0	0
	敌敌畏	0	0
氨基甲酸酯类 Carba-mate	克百威	13	3
拟除虫酯类 Pyrethroid	氯氟氰菊酯和高 效氯氟氰菊酯	0	0
	氯氟氰菊酯和高 效氯氟氰菊酯	0	0
	其他类 Others		
其他类 Others	啶虫脒	50	0
	氟虫腈	0	0
	阿维菌素	4	0
	苯醚甲环唑	0	0
	多菌灵	66	0
	腐霉利	0	0
	甲氨基阿维菌素 素苯甲酸盐	11	0

2.3 蔬菜农药残留安全指数评价 表 3 结果表明,2017 上半年度除克百威 IFS 大于 1,其他几种农药的 IFS 均小于 1,说明除克百威外的其他 18 种农药在该半年对蔬菜质量安全没有影响,克百威是影响蔬菜质量安全的主要因素。上半年度的 IFS 小于 1,说明 2017 年上半年度这 6 种蔬菜的安全状态可以为消费者所接受。

表 3 蔬菜中各种农药残留安全指数

Table 3 The security index of all kinds of pesticide residues in vegetables

序号 No.	农药名称 Pesticide names	IFS
1	毒死蜱	0.006 3
2	克百威	1.960 0
3	啶虫脒	0.081 4
4	阿维菌素	0.038 0
5	多菌灵	0.081 4
6	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	0.215 3
IFS		0.125 4

注:表中未出现的农药项目,即没有检出情况,未计算安全残留指数
Note: The items of pesticides not appeared in this table means not detection and not calculated the safety residue index

(上接第 82 页)

- [10] 林燕,张平,任朝辉,等. 适合果蔬流通乙烯吸收剂的研究[J]. 食品工业科技,2010,31(6):296-297.
- [11] 徐小倩,刘永君. 贝壳部分替代砂的混凝土性能综述[J]. 建筑工程技术与设计,2016(17):3463.
- [12] CHOWDHURY S, DAS P. Mechanistic, kinetic, and thermodynamic evaluation of adsorption of hazardous malachite green onto conch shell powder [J]. Separation science & technology, 2011, 46(12):1966-1976.
- [13] 宋杨,刘雨霏,汤梦瑶,等. 贝壳基吸附材料对四种重金属吸附性能研究[J]. 食品工业科技,2017,38(6):72-78.

3 结论与讨论

此次调查研究对安徽省 9 个地区蔬菜批发市场、6 类典型蔬菜的不同种类农药残留状况进行抽样检测,结果表明,6 类蔬菜质量安全状况较好。

根据不同种类蔬菜农药残留结果分析,容易超标的蔬菜种类为豇豆、辣椒和芹菜,超标的农药为克百威。普通白菜农药残留检出种类主要为啶虫脒;韭菜中农药残留检出种类主要为多菌灵;豇豆、辣椒和芹菜中农药残留检出的种类主要为克百威;番茄中主要农药残留的种类为甲氨基阿维菌素苯甲酸盐。

从农药检出的次数分析,多菌灵最容易检出,超标的农药种类为克百威;从蔬菜农药残留安全指数评价分析,上半年的小于 1,说明抽样检测的农药残留基本处于风险程度范围内,不存在安全风险。但是为了保障蔬菜的食用安全,还应该定时对批发市场内的蔬菜进行农药残留抽样检测,从而规避其中的风险因素。

总之,为了保障消费者的健康,一方面应继续加强蔬菜的监督抽检工作,完善农产品质量安全检测的相关体系;另一方面应建立较为全面的蔬菜农药残留安全信息交流平台,鼓励蔬菜生产者和消费者也参与到蔬菜农药残留安全监管中来,将风险最小化。

参考文献

- [1] 北京锦绣大地农业股份有限公司(检测中心). 新鲜水果蔬菜 取样方法:GB/T 8855-2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [2] 农业部环境质量监督检验测试中心(天津),农业部环境保护科研监测所. 蔬菜和水果中有機磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定:NY/T 761-2008[S]. 北京:中国农业出版社,2008.
- [3] 卫生部食品卫生监督检验所,浙江农业大学,上海市卫生防疫站. 植物性食品中甲胺磷和乙酰甲胺磷农药残留量的测定:GB/T 5009.103-2003[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [4] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,中华人民共和国农业部,国家食品药品监督管理局. 食品中阿维菌素残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法:GB 23200.20-2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [5] 广东省食品卫生监督检验所,中山医院大学测试中心,韶关市卫生防疫站. 植物性食品中甲基异柳磷残留量的测定:GB/T 5009.144-2003[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [6] 中华人民共和国国家秦皇岛出入境检验检疫局,山东农业大学. 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法:GB/T 20769-2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [7] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,中华人民共和国农业部,国家食品药品监督管理局. 食品中农药最大残留限量:GB 2763-2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [8] 金正宇,胥传来,谢正军. 食品安全导论[M]. 北京:化学工业出版社,2005:75-82,255-257.

- [14] 陈屏昭,杜红波,秦燕芬,等. 果蔬品含酸量测定方法的改进及其应用[J]. 浙江农业科学,2013(4):451-453,456.
- [15] 张辉,马超,彭熙,等. 红阳猕猴桃采后生理及病害研究进展[J]. 广东化工,2017,44(3):107-108.
- [16] BUREAU S, RUIZ D, REICH M, et al. Rapid and non-destructive analysis of apricot fruit quality using FT-near-infrared spectroscopy [J]. Food chemistry, 2009, 113(4):1323-1328.
- [17] 程世庆,赵建立,李官鹏,等. 贝壳与石灰石的微孔结构及其脱硫性能[J]. 燃烧科学与技术,2005,11(1):24-28.