

ClO<sub>2</sub> 对葡萄贮藏品质的影响傅茂润<sup>1</sup> 杜金华<sup>1</sup> 谭伟<sup>2</sup> 傅聿成<sup>1</sup> 夏伟<sup>1</sup>

1(山东农业大学食品科学与工程学院,泰安,271018) 2(山东农业大学生命科学学院,泰安,271018)

**摘要** 以无核白葡萄(Thompson seedless)为试材,研究了 ClO<sub>2</sub> (25、50 和 100 mg/L)浸泡处理(10、20 和 30 min)对葡萄贮藏品质的影响。结果表明,ClO<sub>2</sub> 有利于保持果梗的颜色和果粒的颜色、形态、硬度,保留果实中滴定酸和 Vc 含量,减少葡萄的腐烂率。低浓度短时间浸泡处理对保持葡萄品质是有利的,高浓度长时间处理对其品质会有损害。

**关键词** ClO<sub>2</sub>, 葡萄, 贮藏品质

葡萄鲜果以其甘甜多汁、营养丰富而深受人们的青睐,具有很高的经济价值和食疗价值。近几年来,由于栽培面积的扩大,每年秋季大量鲜葡萄涌入市场,造成市场积压,加上葡萄皮薄水分含量高,易受病菌侵染而腐烂变质,给鲜食葡萄的贮藏运输、市场拓宽、延长销售时间等带来困难,造成很大的经济损失。SO<sub>2</sub> 处理是目前防止葡萄贮藏腐烂普遍采用的有效方法,但是随着人们对食品安全问题的关注和国际贸易中食品安全技术壁垒,葡萄内亚硫化物的残留问题以及对某些过敏人的危害问题越来越引起人们的关注。

ClO<sub>2</sub> 是一种强氧化剂,是世界卫生组织(WHO)和世界粮农组织(FAO)向全世界推荐的 A1 级广谱、高效、安全化学消毒剂,在业内被称为第 4 代消毒剂,具有很强的杀菌能力,可有效杀死微生物;同时杀菌过程不产生有害物质,无气味残留,被处理果蔬原有风味不变,不影响食品的风味和外观品质,是目前国际上公认的性能优良、效果最好的食品保鲜剂<sup>[1,2]</sup>。1996 年,我国 GB-2760 将稳定性 ClO<sub>2</sub> 列入食品添加剂中作防腐剂,使用范围为果蔬保鲜、鱼类加工,该标准同时将 ClO<sub>2</sub> 列为食品加工助剂<sup>[3]</sup>。2004 年美国 FDA 将 ClO<sub>2</sub> 批准为果蔬杀菌剂<sup>[4]</sup>。试验以无核白葡萄(Thompson seedless)为试材,研究 ClO<sub>2</sub> 对葡萄贮藏品质的影响,以期为葡萄贮藏保鲜寻求新的方法。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

无核白葡萄,购于山东省淄博市沂源县。经测

定,其滴定酸、总糖、Vc 分别为 0.58%、11.0%、27.1 μg/g,硬度值为 1 454.9 g。

市售 ClO<sub>2</sub> 消毒粉剂。

### 1.2 主要仪器设备

TA-XT2i 物性测定仪(英国 Stable Micro Systems),pHS-3C 型数字式酸度计,GB204 型分析天平,2004-21(501)超级恒温水浴锅,匀浆机、微型冷库(济南科达尔公司)。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 样品处理

配制浓度为 25、50、100 mg/L 的 ClO<sub>2</sub> 溶液,取适量无核白葡萄分别浸入 3 个浓度的 ClO<sub>2</sub> 液中,处理 10、20、30 min。每一处理做 3 个平行样。取出后晾干,放入聚乙烯袋中,扎口,在袋子上打数孔。样品预冷后放入冷库中,库温为(0±0.5)℃,贮存 60 d 时进行保鲜效果测定。

#### 1.3.2 测定方法

总糖测定:直接滴定法;酸度测定:酸碱滴定法;Vc 含量测定:2,6-二氯酚法。

腐烂率计算:

$$\text{腐烂率}/\% = \frac{\text{腐烂果(发霉、腐烂)质量}}{\text{果实原质量}} \times 100$$

硬度测定:物性测定仪法,测定条件为探头,P100 压缩圆盘;测前速度,2.0 mm/s;测定速度,1.0 mm/s;测后速度,5.0 mm/s;下压距离,8 mm;力单位,g。

## 2 结果与分析

### 2.1 ClO<sub>2</sub> 浸泡对葡萄外观形态、色泽及腐烂率的影响

外观形态、色泽是消费者购买水果的首选指标。出库后水果的外形丰满程度、色泽是否鲜艳、有无腐

第一作者:硕士研究生(杜金华为通讯作者)。

收稿日期:2004-12-29,改回日期:2005-03-18

烂病斑等是评价贮藏效果的第一要素。由于  $\text{ClO}_2$  对叶绿素有保护作用<sup>[5]</sup>, 经过  $\text{ClO}_2$  处理的葡萄, 果梗青绿, 果粒饱满, 对照果梗干枯发黄。对照、50 mg/L 处理 30 min 和 100 mg/L 3 个时间的处理均使果粒有轻微的转红现象, 而其余处理的果粒颜色正常。

分析其原因, 可能是: (1) 无核白葡萄表皮中的无色儿茶酚在氧化酶(如多酚氧化酶、过氧化氢酶等)存在的情况下, 被氧化成红色化合物邻二醌<sup>[6]</sup>; 或被  $\text{ClO}_2$  氧化为邻二醌, 使果皮转红。(2)  $\text{ClO}_2$  与酶蛋白中的含硫氨基酸反应, 引起酶蛋白结构或性质的改变, 使酶的活性降低<sup>[1]</sup>, 从而抑制酶促褐变, 保持水果的颜色。

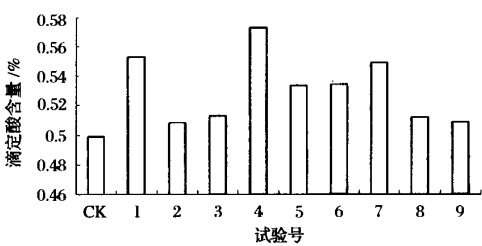
$\text{ClO}_2$  可以显著减少水果病原菌<sup>[7]</sup>。由表 1 可以看出, 葡萄贮藏 60d 时各处理均有不同程度的腐烂发生, 经过  $\text{ClO}_2$  浸泡处理的腐烂率均低于对照。在相同时间下, 随着  $\text{ClO}_2$  处理浓度的增加, 腐烂率基本上是下降的; 在相同浓度下, 处理时间越短, 果实腐烂率越低。这是由于  $\text{ClO}_2$  具有很强的杀菌能力, 能钝化或杀灭葡萄腐败菌, 但长时间浸泡处理对葡萄表皮可能有破坏作用, 引起腐烂率增加。

表 1  $\text{ClO}_2$  浸泡对葡萄腐烂率的影响(贮藏 60 d)

$\text{ClO}_2$ 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{ClO}_2$ 处理时间/min	腐烂率/%
CK	0	26.52
	10	16.30
	20	24.14
25	30	24.15
	10	9.74
	20	11.59
50	30	21.98
	10	12.71
	20	16.97
100	30	18.27

2.2  $\text{ClO}_2$  浸泡对葡萄滴定酸的影响

滴定酸对于水果品质有较大影响。在保鲜过程中, 酸作为呼吸底物被消耗, 含量不断下降。由图 1 可以看出,  $\text{ClO}_2$  浸泡处理对滴定酸的保留均大于对照。在 25、50、100 mg/L 处理中, 50 mg/L 的处理对滴定酸的保留 > 25 mg/L 和 100 mg/L 的处理, 而后两者滴定酸含量相差不多。在 10、20、30 min 3 个时间的处理中, 以 10 min 的处理对滴定酸保留值最高, 20 min 和 30 min 的处理对滴定酸的保留相当。其中, 50 mg/L 的  $\text{ClO}_2$  处理 10 min 对滴定酸的保留值最高, 为 0.572 5%, 保留率达 98.7%, 损失极少。说明  $\text{ClO}_2$  浸泡 10 min 时对滴定酸有较高的保留率。

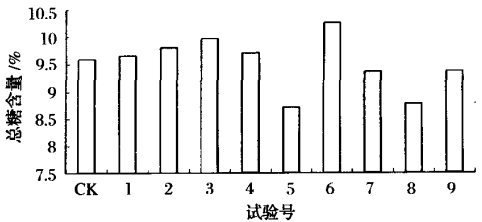


CK: 对照处理; 1: 25 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 10 min; 2: 25 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 20 min; 3: 25 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 30 min; 4: 50 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 10 min; 5: 50 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 20 min; 6: 50 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 30 min; 7: 100 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 10 min; 8: 100 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 20 min; 9: 100 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 30 min

图 1  $\text{ClO}_2$  浸泡对滴定酸的影响

2.3  $\text{ClO}_2$  浸泡对葡萄总糖含量的影响

总糖的变化直接影响着葡萄果实的口感和风味, 是果实甜味的重要来源和贮藏物质。由图 2 可以看出, 经过 25 mg/L 的  $\text{ClO}_2$  浸泡液处理, 总糖含量随着处理时间的增大而增大, 均大于对照值, 但效果并不明显; 50 mg/L、20 min 时的  $\text{ClO}_2$  浸泡处理对总糖的保存率较低, 低于对照值; 而处理 10、30 min 时, 保存率大于对照值; 100 mg/L 的  $\text{ClO}_2$  浸泡液处理不同时间对总糖的保存率低于对照。25 mg/L 和 50 mg/L 10、30 min 的  $\text{ClO}_2$  浸泡处理利于葡萄贮藏期间总糖的保存, 而较高的浓度(100 mg/L)下这种作用则不存在。研究表明, 在逆境胁迫或衰老过程中, 植物细胞内活性氧的产生和清除平衡受到破坏, 膜脂过氧化而导致膜系统伤害<sup>[8]</sup>, 高浓度的  $\text{ClO}_2$  提供的分子氧可能起到了这种作用, 使细胞膜透性增大, 细胞内的糖分外渗, 导致糖含量减少。



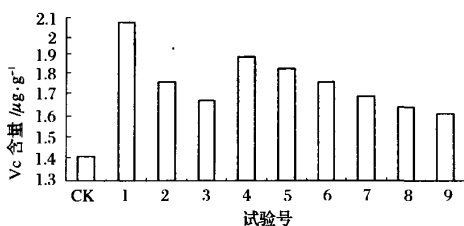
CK: 对照处理; 1: 25 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 10 min; 2: 25 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 20 min; 3: 25 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 30 min; 4: 50 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 10 min; 5: 50 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 20 min; 6: 50 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 30 min; 7: 100 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 10 min; 8: 100 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 20 min; 9: 100 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 30 min

图 2  $\text{ClO}_2$  浸泡对总糖含量的影响

2.4  $\text{ClO}_2$  浸泡对葡萄 Vc 含量的影响

由于果实本身含有促使 Vc 氧化的酶(抗坏血酸

氧化酶),因此在贮藏过程中 Vc 会逐渐被氧化减少;虽然低温可使 Vc 的稳定性提高,但当贮藏温度  $> -18^{\circ}\text{C}$  时,仍将导致 Vc 显著的损失<sup>[9]</sup>。由图 3 可知,随着处理时间的增加和处理浓度的增大,Vc 含量逐渐减少,但均大于对照值。20 min 和 30 min 的处理对 Vc 的保存在 3 个浓度下相差不多;所有处理中,以 25 mg/L、10 min 的处理对 Vc 的保存率最高,达到 76.6%。根据  $\text{ClO}_2$  的性质,它是一种强氧化剂,Vc 是还原剂,易被氧化,因此推测可能是由于低剂量的  $\text{ClO}_2$  处理较短时间时对葡萄的保鲜占主导作用,能够起到对 Vc 的保存作用;而当  $\text{ClO}_2$  处理浓度和时间增大时, $\text{ClO}_2$  的氧化作用开始体现,导致 Vc 含量降低,但 100 mg/L、30 min 的处理对 Vc 的保存率仍然大于对照 7.6 个百分点;研究发现,如果将氯化物( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{ClO}_2$  等)作用于食品的表面,它导致维生素的损失相对较小<sup>[10]</sup>。说明  $\text{ClO}_2$  浸泡处理可对葡萄中 Vc 含量起到较好的保存作用。



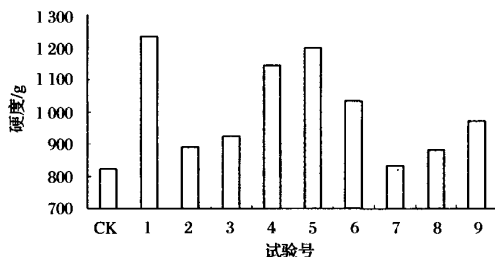
CK:对照处理;1:25 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 10 min;2:25 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 20 min;3:25 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 30 min;4:50 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 10 min;5:50 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 20 min;6:50 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 30 min;7:100 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 10 min;8:100 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 20 min;9:100 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 30 min

图 3  $\text{ClO}_2$  浸泡对 Vc 含量的影响

## 2.5 $\text{ClO}_2$ 浸泡对葡萄硬度的影响

果实的硬度是指果肉抗压力的强弱,果肉的硬度与细胞之间原果胶的含量正相关,可作为果实成熟度判别标准之一。果蔬采收后硬度会发生变化,一般随着贮藏时间的延长,硬度逐渐下降,其原因是中胶层细胞之间的原果胶在原果胶酶(PE)或多聚半乳糖醛酸酶(PG)的作用下转变为果胶和果胶酸,果胶再进一步变成小分子的糖以至细胞分离,引起果实组织变软<sup>[11,12]</sup>。由图 4 可得知,所有处理的硬度均大于对照值。其中,25 mg/L 浸泡处理 10 min 时葡萄具有最大硬度,为初值的 84.6%,而对照已经降至初值的 56.5%。有研究发现,经过  $\text{ClO}_2$  + 冰温处理后杨梅的硬度比直接采用冰温处理的高<sup>[13]</sup>。这可能是由于

$\text{ClO}_2$  抑制了 PE 或 PG 的活性,使果实软化的进程减缓;也可能是由于浸泡过程中葡萄吸收水分,细胞膨胀压增大,使葡萄显示出较高的硬度。



CK:对照处理;1:25 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 10 min;2:25 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 20 min;3:25 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 30 min;4:50 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 10 min;5:50 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 20 min;6:50 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 30 min;7:100 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 10 min;8:100 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 20 min;9:100 mg/L  $\text{ClO}_2$  处理 30 min

图 4  $\text{ClO}_2$  浸泡对葡萄硬度的影响

## 3 结 论

$\text{ClO}_2$  有利于保持果梗颜色和果粒颜色、硬度及其饱满程度,减少葡萄的腐烂率,保留葡萄中滴定酸和 Vc 含量,对保留总糖含量有一定效果。低浓度短时间的浸泡处理对保持葡萄品质是有利的,高浓度长时间的处理对品质会有损害。

## 参 考 文 献

- Hwang E S, Cash J N, Zabik M J. Determination of degradation products and pathways of mancozeb and ethylenethiourea (ETU) in solutions due to ozone and chlorine dioxide treatments[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2003, 51(5): 1 341~1 346
- Han Y, Linton R H, Nielsen S S et al. Reduction of listeria monocytogenes on green peppers (*Capsicum annuum* L.) by gaseous and aqueous chlorine dioxide and water washing and its growth at  $7^{\circ}\text{C}$ [J]. Journal of Food Protection, 2001, 64(11): 1 730~1 738
- 傅茂润,杜金华. 二氧化氯在食品保鲜中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(8): 113~116
- Hodges D M, Forney C F, Wismer W. Processing line effects on storage attributes of fresh-cut spinach leaves[J]. Hort Science: a Publication of the American Society for Horticultural Science, 2000, 35(7): 1 308~1 311
- Nutrition U S. FDA allows use of chlorine dioxide antimicrobial for fruits, vegetables Bioterrorism[J]. Week Atlanta, 2004, 22: 10

- 6 刘邻渭主编. 食品化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000. 124~125
- 7 Robert R G, Reymond S T. Chlorine dioxide for reduction of post-harvest pathogen inoculum during handling of the fruits [J]. Applied & Environment Mircobiology, 1994, 60 (8): 2 864~2 868
- 8 陈蔚辉, 张福平, 林建新等. 常温条件下微气调袋包装对荔枝品质与某些生理指标的影响[J]. 果树学报, 2004, 21 (1): 85~87
- 9 Owen R Fennema, 王 璋 等译. 食品化学(第 2 版)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1991. 408
- 10 Owen R Fennema, 王 璋 等译. 食品化学(第 3 版)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004. 453
- 11 Kazuyuki Wakabayashi. Changes in cell wall polysaccharides during fruit ripening[J]. Journal of Plant Research, 2000, 113 (3): 231~237
- 12 Prabha T N, Bhagyalakshmi Neelwarne, Rudrapatnam N Tharanathan. Carbohydrate changes in ripening Capsicum annum in relation to textural degradation[J]. European Food Research and Technology, 1998, 206(2): 121~125
- 13 李共国, 马子骏. 杨梅冰温贮藏保鲜研究[J]. 食品工业科技, 2004, 25(3): 130~131

## Effects of Chlorine Dioxide Treatment on Storage Quality of Grape

Fu Maorun<sup>1</sup> Du Jinhua<sup>1</sup> Tan Wei<sup>2</sup> Fu Yucheng<sup>1</sup> Xia Wei<sup>1</sup>

1 (College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Taian, 271018, China)

2 (College of Life Science, Shandong Agricultural University, Taian, 271018, China)

**ABSTRACT** In this paper, the effects of chlorine dioxide (ClO<sub>2</sub>) treatment on storage quality of grape (Thompson Seedless) were investigated. Grapes were treated with 25 mg/L, 50 mg/L, and 100 mg/L for 10 min, 20 min, and 30 min, respectively. The results indicated that after ClO<sub>2</sub> treatment, the color of grape stalks and the color, shape and firmness of berries were well maintained, the rates of decay were reduced, and the content of titration acidity and Vc were largely maintained. Lower dosage and shorter time treatment were favorable to keep the storage quality of the grape; in contrast, higher dosage or longer time treatment affect the quality of the grape.

**Key words** chlorine dioxide, grape, storage quality

行业动态

### 选育酵母安全防腐保鲜柑橘产品的研究通过鉴定

最近,由华中农业大学园艺林学学院果树系、国家柑橘育种中心完成的湖北省“十五”科技攻关课题“选育酵母安全防腐保鲜柑橘产品的研究”,通过了湖北省科学技术厅组织的技术鉴定。

课题组从我国柑橘果园中广泛采集的 381 株菌株中分离、筛选得到一株对柑橘有防腐保鲜效果的生防菌 34-9 菌株,经鉴定为柠檬形克勒克酵母。该菌株的性能稳定,对柑橘青霉病和绿霉病的抑制作用明显。课题组初步研究了其作用机理,证明该菌不产生抗生素。

该菌株经湖北省疾病预防控制中心检测,其急性毒性为无毒级。小试和中试产品抑菌效果显著:应用 106cfu/mL 的 34-9 菌剂处理柑橘 90 天后,柑橘好果率达 90% 以上。果实的腐烂率、失水率和商品品质与使用广谱杀菌剂的保鲜效果相当,并且能与多菌灵混合使用,相互间无抑制作用,无公害贮藏保鲜柑橘具有明显的优势。

课题组建立了 34-9 菌剂的发酵工艺,研制出了固体菌剂和液体菌剂。该菌剂的生产和使用成本低,使用方便。

课题组还进行了 34-9 菌剂的应用技术研究,提出了菌剂在柑橘防腐保鲜中的使用时期和方法。应用 106cfu/mL 浓度的菌剂采后浸果或采前 15 天喷果,常温下贮藏,均可获得良好的防腐保鲜效果。

专家鉴定后认为,该课题符合我国无公害柑橘生产发展的需要,成果具有明显的创新性和实用性,成果的转化应用对我国无公害柑橘类果实贮藏保鲜将起到积极的推动作用。