

二氧化氯释放膜在鲜切火龙果保鲜中的应用

刘杜娟^{1,2}, 吴继军², 徐玉娟², 余元善², 邹波², 肖更生^{1*}, 林羨^{2*}

(1. 仲恺农业工程学院轻工食品学院, 广东广州 510225) (2. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 农业部功能食品重点实验室, 广东省农产品加工重点实验室, 广东广州 510610)

摘要: 以亚氯酸钠和柠檬酸为主要原料, 制备了气态二氧化氯 (ClO₂) 释放膜, 并探讨了在 4 °C 下该释放膜对鲜切火龙果抑菌效果、氯残留及营养感官品质的影响。结果表明, 在含有 ClO₂ 释放膜的包装体系中, ClO₂ 的释放时间为 24~28 h, 最大释放量达 0.44 mg/L。释放膜中亚氯酸钠和柠檬酸含量越高, ClO₂ 释放速率越大、释放时间越短。ClO₂ 释放膜可有效抑制细菌和酵母菌的生长。在经 ClO₂ 释放膜处理的鲜切火龙果中检测到氯离子和氯酸盐两种氯残留化合物, 其中氯离子含量在贮藏期显著上升, 但氯酸盐残留量与对照组的无显著差异, 该处理未造成基于氯残留的安全隐患。ClO₂ 释放膜可显著抑制火龙果可溶性固形物含量的下降, 在贮藏期 8 d 时使得可滴定酸含量增加 10% 左右。ClO₂ 释放膜处理会造成火龙果中维生素 C 和总酚的损失, 其中在贮藏期 8 d 时维生素 C 含量下降 17%~32%, 总酚的损失率可通过减少释放膜中亚氯酸钠和柠檬酸含量显著降低到 27% 以下。此外, ClO₂ 释放膜可显著抑制火龙果的褐变并降低 POD 活性。因此, ClO₂ 释放膜能够明显延长鲜切火龙果的贮藏期, 使其维持较好品质。

关键词: 气态二氧化氯; 鲜切火龙果; 抑菌; 氯残留; 品质

文章编号: 1673-9078(2024)02-168-177

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.2.0041

Application of Chlorine Dioxide-releasing Film for the Preservation of Fresh-cut Pitaya

LIU Dujuan^{1,2}, WU Jijun², XU Yujuan², YU Yuanshan², ZOU Bo², XIAO Gengsheng^{1*}, LIN Xian^{2*}

(1. College of Light Industry and Food Technology, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China) (2. Sericultural & Agri- Food Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture/Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China)

Abstract: Gaseous chlorine dioxide-releasing film was prepared using sodium chlorite and citric acid as the main raw materials. The antimicrobial properties, chlorine residues, and effects of the film on the nutritional and sensory quality of fresh-cut pitayas during storage at 4 °C were investigated. The results show that, in a packaging system containing the gaseous chlorine dioxide-releasing film, the gaseous chlorine dioxide release time was 24~28 h and the maximum chlorine dioxide release was 0.44 mg/L. Moreover, higher sodium chlorite and citric acid content in the film resulted in faster chlorine dioxide

引文格式:

刘杜娟, 吴继军, 徐玉娟, 等. 二氧化氯释放膜在鲜切火龙果保鲜中的应用[J]. 现代食品科技, 2024, 40(2): 168-177.

LIU Dujuan, WU Jijun, XU Yujuan, et al. Application of chlorine dioxide-releasing film for the preservation of fresh-cut pitaya [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(2): 168-177.

收稿日期: 2023-01-11

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目 (2020B0202080003); “十四五”广东省农业科技创新十大主攻方向“揭榜挂帅”项目 (2022SDZG04); 广东省农业科学院“十四五”农业优势产业学科团队 (202109TD); 优稀水果产业技术体系创新团队建设项目 (2022KJ116)

作者简介: 刘杜娟 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 1572861676@qq.com

通讯作者: 肖更生 (1965-), 男, 硕士, 研究员, 研究方向: 农产品加工, E-mail: guoshuxgs@163.com; 林羨 (1984-), 女, 硕士, 副研究员, 研究方向: 农产品加工, E-mail: sannylam@126.com

release rates and shorter release times. Chlorine dioxide-releasing film effectively inhibited the growth of bacteria and yeast. Chloride and chlorate were the two chlorine residues detected in the fresh-cut pitaya treated with the chlorine dioxide-releasing film. The chloride content increased significantly over the storage period. In contrast, no significant differences in chlorate content were observed between the treated and untreated groups, indicating that this treatment does not cause chlorine residue-related safety concerns. The results also suggest that the film significantly inhibited decreases in the soluble solid content of the pitaya. On the 8th day of storage, the titratable acid content increased by approximately 10%. The chlorine dioxide-releasing film caused losses of vitamin C and total phenols in the pitaya; the vitamin C content decreased by 17%~32% by the 8th day of storage. The total phenol loss rate could be significantly reduced to less than 27% by reducing the sodium chlorite and citric acid content in the film. In addition, the chlorine dioxide-releasing film effectively alleviated pitaya browning while remarkably reducing peroxidase activity in the pitaya. Therefore, chlorine dioxide-releasing film can prolong the storage life and maintain the quality of fresh-cut pitaya.

Key words: gaseous chlorine dioxide; fresh-cut pitaya; antimicrobial; chlorine residues; quality

火龙果属仙人掌科量天尺属植物，为典型的热带水果，在我国海南和广东等多个省份有大规模种植。火龙果果实营养丰富，且含有黄酮、甜菜苷、膳食纤维等多种活性成分。大量的研究证明火龙果具有抗炎、抗衰老、降血脂、增强免疫力、抗肿瘤等多种生物活性^[1]。随着现代生活节奏的不断加快和消费者健康意识的不断增强，鲜切火龙果作为健康卫生的快捷食品越来越受到广大消费者的喜爱。然而火龙果经去皮切分后，由于切割所造成的机械损伤以及暴露在空气中引发的各种生理变化，极易引起变色、变味、软化、营养物质流失等劣变现象，导致产品的口感和感官品质降低。此外，去皮切分还会降低果实组织自然抵抗微生物的能力，易导致微生物污染，引发食品安全问题。通过降低初始微生物含量及抑制贮藏过程微生物的生长是鲜切水果微生物控制和品质保持的重要途径。然而鲜切水果热敏性强，常规的热杀菌并不适用。因此，为了提高鲜切火龙果的食用安全性和延长货架期，亟待研发适用于鲜切火龙果的非热杀菌技术。

二氧化氯(ClO_2)是联合国世界卫生组织(WHO)确认的一种安全、高效、强力的无毒无害杀菌剂^[2]。与气态 ClO_2 相比，液态 ClO_2 由于使用便捷而在水处理、医疗、卫生等行业中普遍应用。然而，气态 ClO_2 具有很强的扩散性、穿透性、使用均匀性等优点，因此它比液态 ClO_2 具有更广的杀菌面积和更强的杀菌效果^[3]。在保鲜应用方面，已有研究表明，气态 ClO_2 处理对果蔬表面的大肠杆菌、沙门氏菌、李斯特菌等致病菌具有良好的灭活效果^[4]，适用于草莓、蓝莓、番茄、哈密瓜和葡萄柚等水果的防腐保鲜，还可以有效地延缓青椒的劣

变^[5,6]。因此，本文制备气态 ClO_2 释放膜并探索气态 ClO_2 处理对鲜切火龙果的杀菌效果，分析气态 ClO_2 处理后的果实氯残留情况及其对鲜切火龙果营养品质的影响，以为适用于鲜切火龙果的气态 ClO_2 活性保鲜包装的研发奠定基础。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

火龙果购于广州市某水果批发市场；亚氯酸钠购于山东西亚试剂；柠檬酸、氢氧化钠、无水氯化钙、没食子酸均为分析纯，购于天津大茂化学试剂厂； β -环糊精、福林酚均为国产分析纯，购于上海源叶生物科技有限公司；平板技术琼脂、孟加拉红琼脂购于广东环凯微生物科技有限公司；氯化钠为国产分析纯，购于西陇科学股份有限公司；无水乙醇为分析纯，购于天津市富宇精细化工有限公司；愈创木酚购于阿拉丁试剂公司；磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、无水碳酸钠、邻苯二酚等均为分析纯，购于福晨化学有限公司；水中氯离子、水中氯酸盐、亚氯酸盐、高氯酸盐均为标准品，购于北京中科仪友化工技术研究院。

1.2 主要仪器设备

D3024R 台式高速冷冻离心机，美国赛洛捷克 SCILOGEX 公司；阿贝折光仪，英国 Stanley 公司；LC-20AT 高效液相色谱仪，日本岛津公司；Ultra Scan VIS 型全自动色差仪，美国 Hunter Lab 公司；TA-XT Plus 质构分析仪，英国 Stable Micro System 公司；UV1800 紫外分光光度计，日本岛津公司；PB-10 型 pH 计，德国 Sartorius 公司；HWA-26 型电热恒温水浴锅，上海一恒科学仪器公司。

1.3 试验方法

1.3.1 试验处理

1.3.1.1 原料处理

将火龙果清洗后,进行剥皮、修整、切片,切片厚度为 (1 ± 0.1) cm。

1.3.1.2 ClO₂释放膜的制备

如表1所示,将亚氯酸钠、柠檬酸、氯化钙和 β -环糊精以不同重量比充分混合。使用压片成型机(M.Mv.Q0001,易辉铸造技术有限公司)挤压混合物挤压成释放膜,释放膜尺寸为50 mm×50 mm×1 mm。

表1 在不同处理组中添加亚氯酸钠、柠檬酸、无水氯化钙和 β -环糊精

不同处理组	亚氯酸钠	柠檬酸	无水氯化钙	β -环糊精
处理1	1	1	5	15
处理2	0.6	0.6	5	15.8
处理3	0.2	0.2	5	16.6

1.3.1.3 ClO₂释放膜的处理

使用如图1所示的密封食品包装盒,其体积为750 mL。包装时,迅速将一片内部带有一块ClO₂释放膜贴于保鲜盒内的上方,以及100 g鲜切火龙果均匀地放置在包装盒底部,然后密封包装盒。此时,释放膜迅速由鲜切火龙果产生的水汽引发反应生成气态ClO₂。以不含释放膜的包装处理组为对照。将样品均置于4℃冷库储藏,在第0、2、4、6、8天各随机取样5盒。

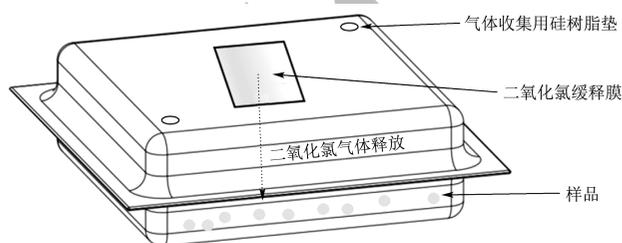


图1 含ClO₂释放膜的包装示意图

Fig.1 Schematic diagram of package with chlorine dioxide generated film

1.4 测定指标与方法

1.4.1 ClO₂浓度测定

参照Lin等^[7]的方法,采集包装顶空样品3 mL,与3 mL蒸馏水充分混合后,在360 nm处测量吸光度。根据Beer-Lambert定律,通过以下公式计算ClO₂的质量浓度:

$$B = \frac{A}{L \times \epsilon} \times M \quad (1)$$

式中:

B—ClO₂的质量浓度, mg/L;

A—样品在360 nm处的吸光度;

L—石英比色皿的路径长度,为1 cm;

ϵ —ClO₂的摩尔吸收率,在360 nm处为1 250 L/(mol·cm);

M—ClO₂的分子量,为67 450 mg/mol。

1.4.2 氯残留测定

参照Lin等^[7]的方法,采用离子色谱法测定,称取5 g样品,加入10 mL去离子水,混合振荡20 s,300 W超声提取30 min后进行离心(20 min, 5000 r/min),过C₁₈小柱后去上清液,重复一次上述步骤,最后用10 mL超纯水清洗C₁₈小柱,收集所得上清液,合并三次过柱液体定容至50 mL,并通过离子色谱仪进行分析。

1.4.3 微生物测定

1.4.3.1 菌落总数的测定

采用GB 4789.2-2016的《食品安全国家标准食品微生物学检验菌落总数测定》中的方法测定菌落总数。

1.4.3.2 酵母总数的测定

采用GB 4789.15-2016的《食品安全国家标准食品微生物学检验霉菌和酵母计数》中的平板计数法测定酵母总数。

1.4.4 感官评价

采用评分法,参考Cantwell等^[8]的评价方法并适当进行修改,组织5位经过培训的评价员,依据表2中的标准对鲜切火龙果进行综合评价,最终结果以色泽×40%+香气×20%+腐烂程度×40%表示。

表2 鲜切火龙果感官评价标准

Table 2 Standard of sensory evaluation on fresh-cut pitaya

项目	10~9分(很好)	8~7分(较好)	6~4分(一般)	3~0分(不可食用)
色泽	白色,表面光亮	白色,表面较亮	果肉稍变黄	果肉变黄
香气	果香味	果香味较淡	果香味不足	有异味
腐烂程度	新鲜,无腐烂	较新鲜,无腐烂	无腐烂	腐烂

1.4.5 维生素C (Vc) 含量测定

采用 HPLC 分析法进行 Vc 含量的测定^[9,10]。将 1 g 鲜切火龙果粉末与 3 mL 0.6% (体积分数) 偏磷酸混合, 离心取上清液, 滤液过 0.22 μm 滤膜然后进行 HPLC 分析。HPLC 条件为采用 C_{18} 柱, 柱温为 25 $^{\circ}\text{C}$, 流动相为 0.1% (质量分数) 磷酸氢二铵, 流速为 0.8 mL/min, 进样量为 10 μL , 采用 UV- 可见光检测器检测, 其检测波长为 254 nm。

1.4.6 总酚 (TP) 测定

采用 Folin-Ciocalteu 法^[11]并适当进行修改, 称取 1 g 火龙果粉末, 加入 15 mL 80% (体积分数) 甲醇溶液, 涡旋混合 1 min 后超声 30 min, 然后 8 000 r/min 离心 15 min, 取上清液, 再加入 10 mL 80% (体积分数) 甲醇溶液进行提取, 重复上述步骤, 取上清液, 将两次上清液进行混合, 定容至 50 mL, 于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。取 1 mL 稀释样品, 并加入 2 mL 福林酚试剂, 再加入 2 mL 10% (质量分数) 碳酸钠溶液, 避光反应 1 h, 用紫外分光光度计在 760 nm 处测得吸光值。总酚含量以没食子酸为标准物质计算。

1.4.7 硬度测定

参照王生有^[12]的方法并适当进行修改, 采用 TA-XT Plus 质构分析仪测定鲜切火龙果的硬度。探头型号 P/10, 测前速度为 1 mm/s, 测试中速度为 5 mm/s, 测后速度为 1 mm/s, 采用应变模式, 应变率为 75%, 触发力 5 g。每个处理 6 个重复, 取平均值。

1.4.8 色差测定

采用 Hunter Lab Ultra Scan VIS 型色差仪测量色差。每个处理 3 个重复, 每次重复测定 4~5 片鲜切火龙果。

1.4.9 可溶性固形物 (TSS) 测定

使用糖测量仪器 (RFM340, 英格兰)。进行三次重复, 取其平均值。

1.4.10 可滴定酸 (TA) 测定

采用 GB 12456-2008 的《食品中总酸的测定》中的酸碱滴定法。

1.4.11 酶活测定

1.4.11.1 过氧化物酶 (POD) 测定

采用任文彬等^[13]的方法并适当进行修改, 取适量鲜切火龙果冻样, 液氮冷冻后高速研磨成粉末, 准确称取 1 g 样品于离心管中, 加入 3 mL 的 0.1 mol/L 磷酸钠缓冲液 (pH 值 6.8), 在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下以 12 000 r/min 离

心 15 min 后取上清液作为粗酶液。POD 活性测定系统为 3 mL, 其中含 0.1 mL 的 4 wt.% 愈创木酚, 0.1 mL 的 0.46% 过氧化氢和 2.75 mL 磷酸钠缓冲液 (pH 值为 6.8), 加入 50 μL 粗酶液启动反应, 于 470 nm 处测定其 14 min 内的变化值。以每分钟 OD_{470} 变化 0.01 表示 1 个酶活性单位 (U), 酶的活性以 U/g-FW 表示, 测定重复三次, 取其平均值。

1.4.11.2 多酚氧化酶 (PPO) 测定

采用任文彬等^[13]方法并适当进行修改, 取适量鲜切火龙果冻样, 液氮冷冻后高速研磨成粉末, 准确称取 1 g 冻粉于离心管中, 加入 1 mL 磷酸缓冲液 PBS (pH 值 8.8), 在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下以 12 000 r/min 离心 10 min 后取上清液作为粗酶液。PPO 活性测定系统为 6.7 mL, 其中含 4.4 mL 磷酸缓冲液 (pH 值 8.8) 和 2 mL 0.1 mol/L 的邻苯二酚其, 加入 0.3 mL 粗酶液启动反应, 在 420 nm 处测定其 14 min 内的变化值, 以反应变化增加 0.01 表示 1 个酶活性单位 (U), 酶的活性以 U/g-FW 表示。测定重复三次, 取其平均值。

1.5 统计分析

每个试验重复 3 次, 应用 SPSS 软件对所有试验数据进行方差分析 (ANOVA), 用多重比较分析差异的显著性。计算最小显著差数 LSD ($P < 0.05$) 值; 用 Origin 绘图软件进行绘制。

2 结果与分析

2.1 ClO_2 释放情况

包装中 ClO_2 的释放情况如图 2 所示。由图 2a 可见, 三个处理组的 ClO_2 率释放浓度均呈现先上升后下降趋势。比较三个处理组的最大 ClO_2 释放浓度发现, 释放膜中亚氯酸钠和柠檬酸含量越高, ClO_2 最大释放速率越大。处理组 1、处理组 2 和处理组的 ClO_2 释放时间依次为 24、25 和 28 h 时, 可见释放膜中亚氯酸钠和柠檬酸含量越高, ClO_2 释放时间越短。

图 2b 是不同处理组的 ClO_2 释放百分比, 该图表明, 三个处理组在前期释放量逐渐增加。释放的前 8 h 中, 处理组 3 的释放量最多, 处理组 2 次之, 处理组 1 释放量最少。释放后期则相反, 处理组 1 和处理组 2 在第 20 小时累计释放量即趋于平缓, 而处理组 3 在第 26 小时累计释放量才趋于平缓。结果表明, 释放膜中亚氯酸钠和柠檬酸含量越高, 前期释放量越少; 后期则释放量增多。

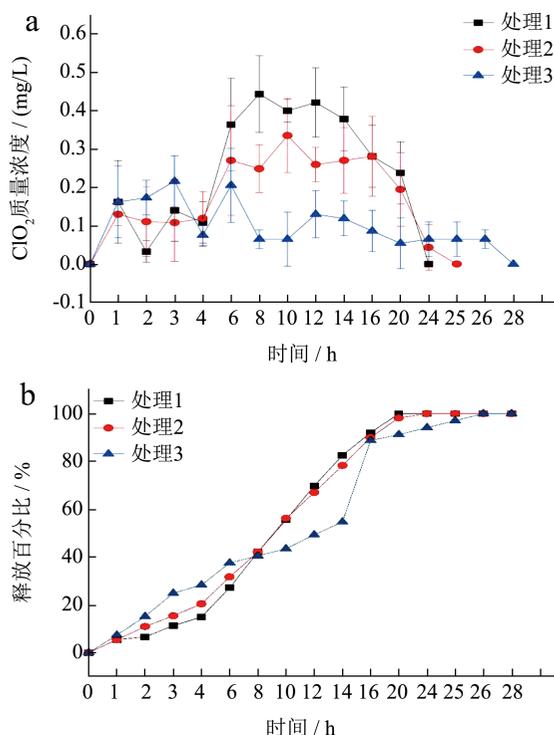
图2 包装中 ClO₂ 的释放行为

Fig.2 Release behavior of chlorine dioxide in the package

注: (a) ClO₂ 释放量; (b) ClO₂ 释放百分比。

2.2 ClO₂对鲜切火龙果杀菌效果的影响

微生物污染是导致鲜切水果腐烂变质的重要原因之一,并有可能导致食品安全事件的发生。因此,有效控制鲜切水果中的微生物含量,对产品卫生安全和延长产品货架期具有重要意义。鲜切火龙果在鲜切加工过程中容易受到机械损伤,极易腐败变质。针对鲜切火龙果贮藏过程菌落总数和酵母增长较快的问题,考察了鲜切火龙果在杀菌处理后及储藏过程中的菌落总数和酵母的变化情况,结果如图3所示。图3a表明,在第0天,即添加了释放膜后当天,处理组的菌落总数比对照组减少了约0.66 log CFU/g,表明ClO₂释放膜处理可显著降低鲜切火龙果均初始菌落总数。贮藏过程,对照组的菌落总数随着贮藏期间的增加显著上升,第8天菌落总数达6.45 log CFU/g。经释放膜处理后,火龙果菌落总数在贮藏过程中先下降后上升,且始终低于对照组的,表明ClO₂释放膜处理能显著抑制鲜切火龙果微生物的生长。其中处理组1、2、3的菌落总数分别在6 d、4 d和2 d后上升,表明亚氯酸钠和柠檬酸含量越高,抑制效果越持久。图3b表明,贮藏过程,对照组和处理3的酵母总数均随着时间而增加,但处理3的增加显然比对照组缓慢。在第6

天,处理3的酵母总数仅为对照组总数的41%,但第8天迅速增加。处理组1和处理组2的酵母总数在贮藏过程先减少至未检测出,随后分别在第8天和4天快速增加。综上所述,ClO₂释放膜处理能够有效抑制鲜切火龙果中酵母的生长,并且亚氯酸钠和柠檬酸含量越高,抑制效果越显著。

与本试验结果相似的是,孙秀秀等^[14]也发现用缓释气态ClO₂处理可以使樱桃和葡萄番茄的大肠杆菌数量减少。李媛媛等^[15]采用包装中释放的气态ClO₂处理草莓,发现不断产生并释放出来的气态ClO₂可有效扩散到草莓表面并起到良好的杀菌效果。晋日亚等^[16]发现,用质量浓度为10 mg/L的气体ClO₂,25℃条件下可以在6.5 min时杀死苹果表面99.99%的腐生酵母菌。ClO₂具有杀菌抑菌作用,是因为其对细菌及真菌的细胞屏障及其生理功能会有较明显的损伤,会造成膜的通透性增大,使得细胞内的钾离子、镁离子和ATP等小分子物质大量泄漏出来,从而导致细菌及真菌的快速减少^[17]。

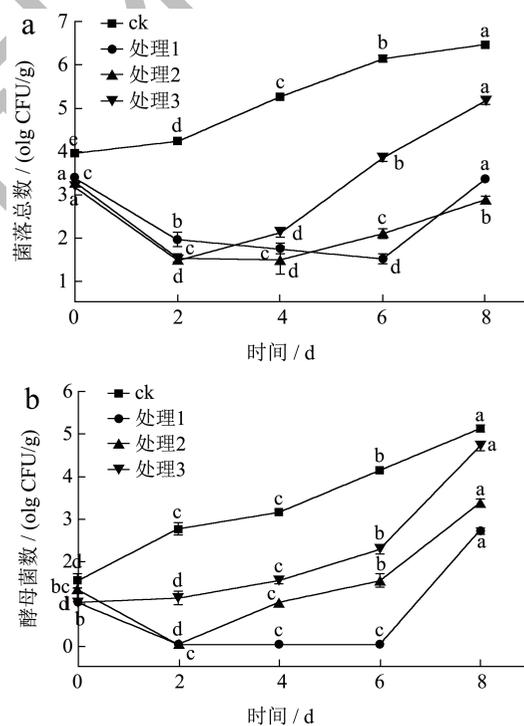
图3 ClO₂释放膜对鲜切火龙果的杀菌效果

Fig.3 Bactericidal effects of chlorine dioxide generated film on fresh-cut pitaya

注:不同小写字母表示同一处理组不同时间的比较($P < 0.05$)。下图同。

2.3 氯残留

ClO₂具有显著的杀菌抑菌效果,但近年来其安

全性引起了人们广泛的关注。研究表明, ClO_2 可能与水或食物反应生产氯离子、氯酸盐、高氯酸盐等氯残留化合物^[18]。其中, 氯酸盐和高氯酸盐具有潜在的安全隐患。因此, 世界卫生组织 (WHO) 在饮用水质量指南中规定亚氯酸盐和氯酸盐的临时指南值为 0.7 mg/L 。在欧洲, 欧洲食品安全局 (EFSA) 规定了食品和饮用水的氯酸盐残留物的假设最大残留限量 (MRL) 为 0.7 mg/kg 。在美国, 氯酸盐作为可能存在于 ClO_2 消毒食品上的残留物也引起了关注。本实验中, 经 ClO_2 处理的鲜切火龙果中检测到氯离子和氯酸盐两种氯残留化合物, 结果如图 4 所示。由图 4a 可见, 对照组中的氯离子质量浓度约为 0.45 mg/g , 并且在贮藏期间无显著变化。经 ClO_2 处理后, 火龙果中的氯离子含量, 在贮藏期内显著上升。其中, 释放膜中亚氯酸钠和柠檬酸含量越高, 贮藏期间 ClO_2 浓度上升的越快。在贮藏期第 8 天, 三个处理组的氯离子含量均上升到 5.65 mg/L 左右。由图 4b 可见, 未经 ClO_2 处理的火龙果的初始氯酸盐含量是 1.13 mg/L , 贮藏过程在 $0.9\sim 1.3 \text{ mg/L}$ 范围内波动。处理组的氯酸盐含量在贮藏过程中也有小范围波动, 但不大于 1.25 mg/L , 表明 ClO_2 处理未导致火龙果中氯酸盐含量的显著增加。

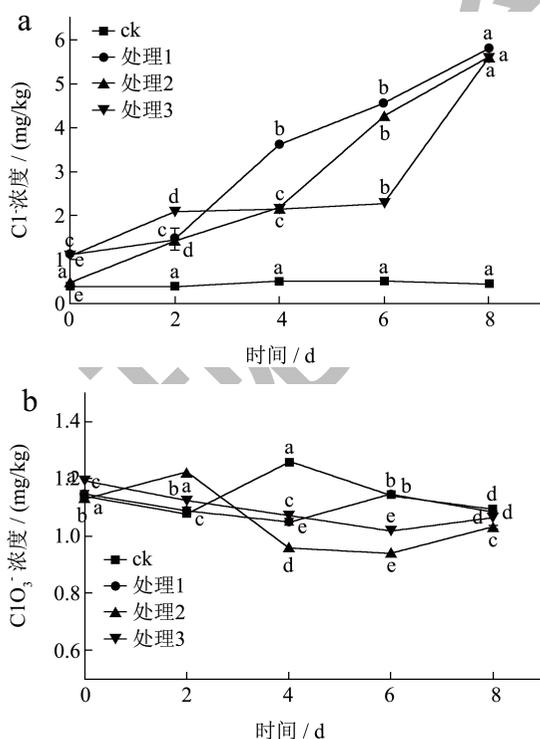


图 4 ClO_2 释放膜对鲜切火龙果氯残留的影响

Fig.4 Effects of chlorine dioxide generated film on the chloroxyanion residues of fresh-cut pitaya

与本实验结果类似的是, Smith 等^[19]发现番茄经 ClO_2 处理后, 其中氯酸盐残留量与未处理的番茄上的氯酸盐含量没有区别。此外, Smith 等^[19]还发现, 哈密瓜经 ClO_2 处理后可食用部分未检出氯酸盐残留。因此, 美国政府自 2018 年以来豁免了对番茄和哈密瓜中或上的氯酸盐残留物限制的要求。使用 ClO_2 处理食品时, ClO_2 与食品接触后, 可与食品基质中的酚类、还原糖或其他生物还原剂反应 (反应式为 $\text{ClO}_2 + 1e^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + 2e^- \rightarrow \text{OCl}^- + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^-$), 产生亚氯酸离子、次氯酸离子及氯离子。其中, 亚氯酸盐离子和次氯酸盐稳定性差, 极少被检测出^[20]。而氯离子是一种无处不在的营养素, 通常被认为是安全的。氯酸盐残留物被认为是 ClO_2 歧化反应的产物^[21], 其产生的多少, 取决于食品基质、 ClO_2 浓度、 ClO_2 形式和 ClO_2 处理时间等多种因素^[22]。

2.4 ClO_2 对鲜切火龙果 TSS、TA、Vc 及 TP 含量的影响

TSS 的含量是衡量鲜切火龙果内在品质的重要指标之一。从表 2 结果表明, 在贮藏期间, 对照组的 TSS 含量总体呈下降趋势。从第 2 天开始, 处理组的 TSS 均显著高于对照组的。郭芹等^[23]也发现用 80 mg/L 和 120 mg/L 的 ClO_2 处理荔枝果肉可以使果实中 TSS 含量更高。

在 TA 方面, 表 2 结果表明, 随着贮藏期的延长, 无论对照还是 ClO_2 处理组, TA 含量在整个贮藏期间无明显变化趋势。对照组的 TA 含量在整个贮藏期间均低于 ClO_2 处理组的 TA 含量, 到第 8 天时, ClO_2 处理组 1、处理组 2 和处理组 3 的 TA 含量均比对照组高 10% 左右。类似的, 张彪等^[24]研究发现在贮藏 15 d 后, 用 20 g/m^3 ClO_2 处理的樱桃番茄的 TA 含量比对照组高。

Vc 含量是衡量果实衰老程度和火龙果营养价值的重要指标之一。从表 2 可见, 对照组的 Vc 含量在贮藏期间无显著变化。 ClO_2 处理造成一定的 Vc 损失, 在第 8 天时 Vc 含量显著低于对照组 ($P < 0.05$), 处理组 1、2、3 的 Vc 含量与对照组相比分别减少 32%、17% 和 27%, 表明 ClO_2 浓度的增加导致 Vc 损失的增加。Chen 等^[25]研究发现, 用 ClO_2 处理草莓果实, 在贮藏前期时草莓果实的 Vc 含量低于对照组, 可能是由于 ClO_2 有强氧化性, 导致其 Vc 含量降低。

TP 含量是衡量果蔬营养价值的重要指标之一。

表2结果表明,对照组的TP含量在贮藏期前6 d无显著变化,但在第8 d显著下降。与对照组相比,处理组1的TP含量从第0天,即添加了释放膜后当天便减少43%,并在贮藏过程进一步下降。处理组2和处理组3的TP含量仅在第2~6天显著低于

对照组的,但降幅不超过27%。由此可见,ClO₂处理导致的TP损失与其剂量密切相关,降低释放膜中亚氯酸钠和柠檬酸的含量可有效减少TP的损失。ClO₂具有强氧化性,有可能与还原性酚类化反应而导致TP含量的降低。

表2 ClO₂释放膜对鲜切火龙果TSS、TA、Vc及TP含量的影响

Table 2 Effects of chlorine dioxide generated film on TSS, TA, Vc and TP contents of fresh-cut pitaya

	时间/d	Ck	处理1	处理2	处理3
TSS/%	0	20.66 ± 0.09 ^{ab}	20.22 ± 0.08 ^{bb}	21.29 ± 1.25 ^{bcAB}	22.56 ± 0.07 ^{aA}
	2	10.75 ± 0.11 ^{dc}	21.58 ± 1.16 ^{bb}	24.40 ± 1.72 ^{ab}	27.74 ± 0.51 ^{ba}
	4	15.31 ± 1.22 ^{bd}	27.83 ± 0.56 ^{aA}	23.34 ± 0.07 ^{abB}	15.27 ± 0.75 ^{cc}
	6	12.61 ± 0.08 ^{cd}	20.53 ± 0.35 ^{bb}	24.84 ± 0.08 ^{aA}	17.87 ± 0.29 ^{dc}
	8	11.41 ± 0.51 ^{ac}	26.94 ± 0.91 ^{aA}	23.69 ± 0.99 ^{cb}	25.59 ± 0.24 ^{abB}
TA/(g/kg)	0	13.38 ± 0.02 ^{cd}	14.89 ± 0.34 ^{cb}	15.83 ± 0.26 ^{aA}	14.27 ± 0.11 ^{dc}
	2	14.52 ± 0.35 ^{ad}	16.15 ± 0.15 ^{bc}	15.56 ± 0.10 ^{aA}	16.74 ± 0.09 ^{ab}
	4	13.71 ± 0.13 ^{bc}	16.83 ± 0.05 ^{aA}	14.79 ± 0.04 ^{eb}	14.86 ± 0.04 ^{cb}
	6	13.76 ± 0.23 ^{bcB}	17.09 ± 0.05 ^{aA}	17.31 ± 0.28 ^{ba}	13.81 ± 0.03 ^{bc}
	8	14.05 ± 0.18 ^{bd}	15.87 ± 0.05 ^{ba}	15.20 ± 0.12 ^{dc}	15.52 ± 0.14 ^{ab}
Vc/(mg/kg)	0	31.63 ± 3.62 ^{aA}	30.84 ± 4.65 ^{aA}	34.56 ± 7.48 ^{aA}	33.19 ± 9.67 ^{aA}
	2	38.01 ± 2.57 ^{aA}	30.26 ± 4.25 ^{ba}	29.71 ± 9.23 ^{abB}	36.90 ± 3.83 ^{aA}
	4	36.31 ± 2.68 ^{aA}	30.95 ± 3.09 ^{aA}	31.99 ± 8.44 ^{abB}	37.83 ± 7.41 ^{ba}
	6	36.64 ± 3.24 ^{abC}	28.13 ± 4.15 ^{abC}	31.62 ± 3.83 ^{bc}	26.18 ± 2.03 ^{ab}
	8	35.26 ± 5.96 ^{aA}	23.83 ± 3.72 ^{bcA}	28.99 ± 5.76 ^{abC}	25.66 ± 4.87 ^{ab}
TP/(mg/g)	0	8.10 ± 0.17 ^{aA}	4.61 ± 0.36 ^{bb}	7.97 ± 0.10 ^{aA}	8.58 ± 0.59 ^{aA}
	2	8.45 ± 0.69 ^{aA}	5.07 ± 0.35 ^{bc}	6.83 ± 0.03 ^{bb}	6.90 ± 0.14 ^{bb}
	4	7.98 ± 0.21 ^{aA}	4.66 ± 0.27 ^{bc}	6.86 ± 0 ^{bb}	7.21 ± 0.43 ^{abB}
	6	8.67 ± 0.60 ^{aA}	4.43 ± 0.69 ^{ad}	7.80 ± 0.01 ^{ab}	6.26 ± 0.19 ^{cc}
	8	6.11 ± 0.82 ^{baB}	4.11 ± 0.84 ^{ab}	6.30 ± 0.50 ^{aA}	6.24 ± 1.09 ^{ba}

注:不同大写字母表示同一时间不同处理组间的比较 ($P < 0.05$),不同小写字母表示同一处理组不同时间的比较 ($P < 0.05$)。

2.5 ClO₂对鲜切火龙果硬度的影响

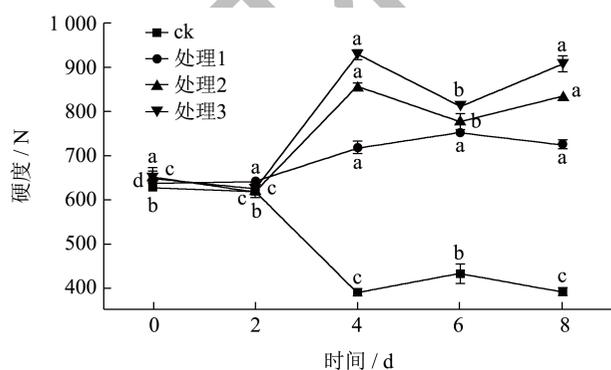
图5 ClO₂释放膜对鲜切火龙果硬度的影响

Fig.5 Effects of chlorine dioxide generated film on the hardness of fresh-cut pitaya

鲜切火龙果的硬度在一定程度上可以反映鲜切火龙果的新鲜程度。火龙果经去皮切分后,果肉极

易软化,影响果实的商品价值。由图5可知,未经二氧化氯处理的火龙果,其硬度在贮藏2 d以后变急剧下降,下降幅度为38%,经ClO₂处理后,鲜切火龙果的硬度值持续上升至第4天,随后总体保持较高的硬度值。其中,贮藏期第4天至第8天,随着亚氯酸钠和柠檬酸含量的增加,火龙果的硬度逐渐增大。第8天,处理组1、处理组2和处理组3的硬度比对照组的相比分别高0.85%、1.13%和1.32%。用ClO₂处理果实的延迟软化已被广泛报道,如无论用3、6或9 mg/L的ClO₂处理草莓,在整个贮藏期间都延缓了硬度的降低^[26],且Hyowon等^[27]用30 mg/L气体ClO₂熏蒸猕猴桃时,在贮藏期两周内ClO₂处理组的硬度显著高于对照组。经ClO₂处理后的火龙果,在贮藏期2~8 d硬度增加,一方面可能是果实由于机械损伤以及暴露在空气中引发汁液流失同时由于ClO₂处理抑制了果实软化;

另一方面,经 ClO_2 处理后,鲜切火龙果中的微生物得到了有效控制,从而防止了微生物对鲜切火龙果组织细胞的损害,抑制了硬度的下降。

2.6 ClO_2 对鲜切火龙果色泽及感官品质的影响

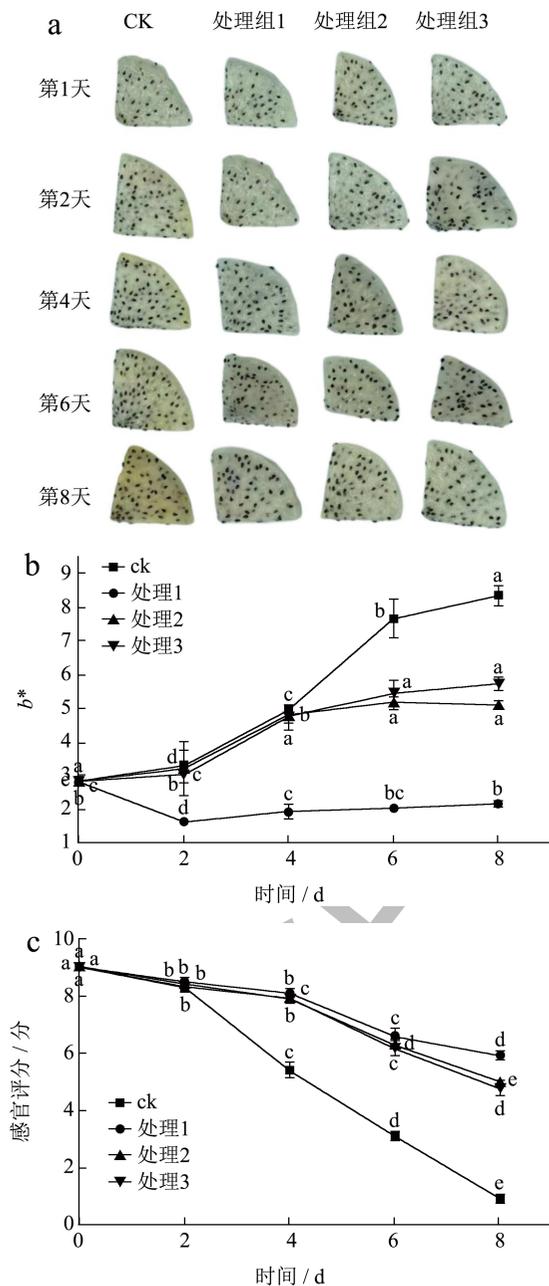


图6 ClO_2 释放膜对鲜切火龙果色泽及感官品质的影响

Fig.6 Effects of chlorine dioxide generated film on the color and sensory quality of fresh-cut pitaya

色泽是决定鲜切火龙果肉产品可接受性的最基本的感官品质。鲜切火龙果在贮藏过程中的色泽变化如图6所示。由图6a可见,对照组的色泽在第2天即开始变黄,并随着贮藏时间的增加黄

化加重,表明火龙果在贮藏过程存在褐变现象。经 ClO_2 处理后,火龙果表面颜色在贮藏期间均无明显褐变现象。值得注意的是,与处理2和处理3相比,处理组1的色泽显著更白,表明用高浓度的 ClO_2 处理具有一定的漂白作用。

针对火龙果出现的褐变现象,采用 CIE 的 b^* 值评价火龙果的黄变情况,结果如图6b所示。结果表明,贮藏过程中,对照组的 b^* 值在整个贮藏期间持续上升。处理2和处理3的 b^* 值,在前6d缓慢上升,随后无显著增加。处理组1的 b^* 值则始终低于初始值。

感官品质是评价鲜切果蔬品质的重要方法之一。由图6c可见,随着贮藏天数的延长,各组的鲜切火龙果的感官评分结果逐渐下降,但是三个处理组下降速率均比对照组小,对照组的感官评分结果从第2天时快速下降,鲜切火龙果的色泽香气迅速丧失。而三个处理组的感官评分结果在贮藏期8d内缓慢下降,且在第8天时感官评分大于4分,无腐烂现象,三个处理组均能有效保持鲜切火龙果的色泽及香气,表明 ClO_2 处理组能够改善鲜切火龙果的品质。综合微生物指标结果,得知处理组可使其鲜切火龙果货架期延长至8d。其中,处理组1的感官评分结果最高,表明其保鲜处理效果最佳。韩永生等^[28]用低浓度的 ClO_2 保鲜剂能够延缓葡萄品质的下降,从而延长了葡萄的贮藏寿命。综上所述, ClO_2 处理可以有效抑制鲜切火龙果肉的褐变,且将贮藏寿命延长到了8d,抑制效果与亚氯酸钠和柠檬酸的使用量密切相关。类似的,赵治兵等^[27]用30 mg/L ClO_2 处理翠红李30 min后,可以降低果实色差 b^* 值的下降,延缓果实表面颜色变黄。 ClO_2 处理对鲜切火龙果的抑制褐变甚至漂白的作用,与其具有强氧化性有关。

2.7 ClO_2 对鲜切火龙果POD及PPO活性的影响

大量研究表明,水果中的 PPO、POD 是导致水果酶促褐变的主要酶。鲜切火龙果 POD、PPO 在贮藏过程的变化情况分别如图7a、7b所示。结果表明,从贮藏第2天开始,对照组的 POD 活性显著高于三个处理组的 ($P < 0.05$)。贮藏期第2天和第6天,处理组1的 POD 活性显著高于处理组2和处理组3的。可见, ClO_2 浓度越高,其对 POD 的抑制越显著。这与甄凤元等^[29]的结果一致,他们发现用气体 ClO_2 处理白菜能够有效抑制杭白菜的 POD 活性。

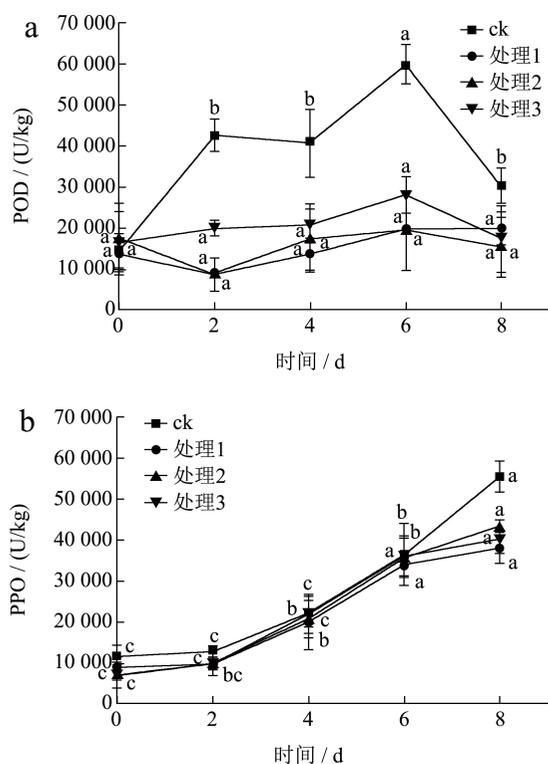
图7 ClO_2 释放膜对鲜切火龙果 POD 和 PPO 活性的影响

Fig.7 Effects of chlorine dioxide generated film on POD and PPO activities of fresh-cut pitaya

图7b显示, 对照组和处理组的PPO活性在整个贮藏过程中逐渐上升, 且在贮藏期第8天对照组的PPO活性显著高于处理组的, 表明 ClO_2 处理对鲜切火龙果中PPO的增加具有一定的抑制效果。类似的, 张珊珊等^[30]采用 $0.2 \mu\text{L/L}$ 的气态 ClO_2 气体处理西兰花, 发现 ClO_2 处理组的PPO活性低于未处理组的。

3 结论

本研究探讨了 ClO_2 释放膜在鲜切火龙果保鲜的应用效果。研究表明, 气态 ClO_2 可通过鲜切火龙果产生的水汽与释放膜中的亚氯酸钠和柠檬酸反应产生, ClO_2 的释放时间为24~28 h, 释放浓度先上升后下降, 且释放膜中亚氯酸钠和柠檬酸含量越高, ClO_2 最大释放速率越大、释放时间越短、释放越集中于中期。 ClO_2 释放膜能够有效抑制鲜切火龙果菌落总数和酵母菌的生长, 且不引起基于氯残留的安全隐患。尽管 ClO_2 释放膜在一定程度上造成了鲜切火龙果可滴定酸含量的增加, 以及维生素C和总酚含量的下降, 但其能显著抑制火龙果可溶性固形物含量的下降、果肉的软化和褐变, 从而更好地维持感官品质。因此, ClO_2 释放膜适用于鲜切

火龙果的保鲜, 为鲜切果蔬的保鲜和货架期的延长提供了新途径。

参考文献

- [1] 刘娟, 吴伟杰, 邵海燕, 等. 贮藏温度对鲜切火龙果品质及微生物的影响[J]. 中国食品学报, 2017, 17(10): 168-175.
- [2] GÓMEZ-LÓPEZ V M, RAJKOVIC A, RAGAER P, et al. Chlorine dioxide for minimally processed produce preservation: a review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2009, 20(1): 17-26.
- [3] 耿鹏飞, 高贵田, 薛敏, 等. 气体二氧化氯在果蔬杀菌保鲜方面的研究与应用[J]. 食品工业科技, 2014, 35(6): 387-391.
- [4] MAHMOUD B, VAIDYA N A, CORVALAN C M, et al. Inactivation kinetics of inoculated *Escherichia coli* O157:H7, *Listeria monocytogenes* and *Salmonella poona* on whole cantaloupe by chlorine dioxide gas [J]. Food Microbiology, 2007, 24(7-8): 736-744.
- [5] 杜金华, 傅茂润, 李苗苗, 等. 二氧化氯对青椒采后生理和贮藏品质的影响[J]. 中国农业科学, 2006, 39(6): 1215-1219.
- [6] ZHAO C, ZHU C, HAN Z. Effects of aqueous chlorine dioxide treatment on nutritional components and shelf-life of mulberry fruit (*Morus alba* L.) [J]. Journal of Bioscience & Bioengineering, 2011, 111(6): 675-681.
- [7] LIN X, CHEN G, JIN T Z, et al. Extension of shelf life of semi-dry longan pulp with gaseous chlorine dioxide generating film [J]. International Journal of Food Microbiology, 2021, 337(2): 108938.
- [8] CANTWELL M I, THANGAIAH A. Acceptable cooling delays for selected warm season vegetables and melons [J]. Acta Horticulturae, 2012, 934: 77-84.
- [9] ISON A, ODEH I N, MARGERUM D W. Kinetics and mechanisms of chlorine dioxide and chlorite oxidations of cysteine and glutathione [J]. Inorganic Chemistry, 2006, 45(21): 8768-8775.
- [10] SMITH D J, GIDDINGS J M, HERGES G R, et al. Distribution, identification, and quantification of residues after treatment of ready-to-eat salami with ^{36}Cl -labeled or nonlabeled chlorine dioxide gas [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(44): 8454-8462.
- [11] KWAW E, MA Y, TCHABO W, et al. Effect of *Lactobacillus* strains on phenolic profile, color attributes and antioxidant activities of lactic-acid-fermented mulberry juice [J]. Food Chemistry, 2018, 250(JUN.1): 148-154.
- [12] 王生有. 高氧气调包装对火龙果采后生理及品质的影响[D]. 南昌: 江西农业大学, 2014.
- [13] 任文彬, 黎铭慧. L-半胱氨酸与壳聚糖复合处理对鲜切火龙果贮藏效果的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(18): 317-320.

- [14] SUN X, ZHOU B, LUO Y, et al. Effect of controlled-release chlorine dioxide on the quality and safety of cherry/grape tomatoes [J]. Food Control, 2017, 82: 26-30.
- [15] LI Y, REN D, XU D. Preparation of coated corrugated box for controlled-release of chlorine dioxide and its application in strawberry preservation [J]. Coatings, 2020, 10(3): 242.
- [16] 晋日亚,胡双启.气体二氧化氯对苹果表面细菌杀菌规律研究[J].食品科学,2008,7:109-112.
- [17] 韦明肯,赖洁玲,詹萍.二氧化氯杀菌机理研究进展[J].微生物学报,2012,52(4):429-434.
- [18] SIMRAN, KAUR, DAVID, et al. Chloroxyanion residue quantification in cantaloupes treated with chlorine dioxide gas[J]. Journal of Food Protection, 2015, 78(9): 1708-1718.
- [19] SMITH D J, ERNST W, GIDDINGS J M. Distribution and chemical fate of Cl-36-chlorine dioxide gas during the fumigation of tomatoes and cantaloupe[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2014, 62(48): 11756-11766.
- [20] ISON A, ODEH I N, MARGERUM D W. Kinetics and mechanisms of chlorine dioxide and chlorite oxidations of cysteine and glutathione[J]. Inorganic Chemistry, 2006, 45(21): 8768-8775.
- [21] SMITH D J, GIDDINGS J M, HERGES G R, et al. Distribution, identification, and quantification of residues after treatment of ready-to-eat salami with ^{36}Cl -labeled or nonlabeled chlorine dioxide gas [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(44): 8454-8462.
- [22] LIN X, CHEN G, JIN T Z, et al. Extension of shelf life of semi-dry longan pulp with gaseous chlorine dioxide generating film [J]. International Journal of Food Microbiology, 2021, 337(2): 108938.
- [23] 郭芹,张玉丽,王吉德,等.二氧化氯处理对荔枝采后贮藏品质的影响[J].食品科技,2013,38(6):46-53.
- [24] 张彪,张文涛,李喜宏,等.气体二氧化氯对樱桃番茄贮藏品质的影响[J].食品研究与开发,2017,38(8):173-176.
- [25] CHEN Z. Development of a preservation technique for strawberry fruit (*Fragaria×ananassa* Duch.) by using aqueous chlorine dioxide [J]. Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences, 2015, 5(1): 45-51.
- [26] PRAEGER U, HERPPICH W B, HASSENBERG K. Aqueous chlorine dioxide treatment of horticultural produce: Effects on microbial safety and produce quality -A review [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2016, 58(2): 318-333.
- [27] PARK H, HAN N, KIM C W, et al. Chlorine dioxide gas treatment improves the quality of hardy kiwifruit (*Actinidia arguta*) during storage [J]. Forest Science and Technology, 2019, 15(3): 159-164.
- [28] 韩永生,周欣.固载二氧化氯缓释保鲜剂对巨峰葡萄保鲜效果的研究[J].包装工程,2009,30(2):9-11.
- [29] 甄凤元,乔勇进,高春霞,等.二氧化氯气体处理对杭白菜贮藏品质的影响[J].核农学报,2017,31(7):1323-1329.
- [30] 张珊珊.二氧化氯对西兰花等五种果蔬贮藏生理及保鲜效果的研究[D].保定:河北农业大学,2008.