

# 草酸复合清洗剂对红富士苹果贮藏品质的影响

董晓庆, 饶景萍\*, 田改妮, 张举印, 廖小月

(西北农林科技大学园艺学院, 陕西杨凌 712100)

**摘要:** 研究了以草酸 (OA) 为主剂, 二氧化氯 ( $\text{ClO}_2$ )、氯化钠 ( $\text{NaCl}$ ) 等为辅剂的清洗剂  $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{OA} + 10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl} + 9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ClO}_2 + 0.02\%$  吐温-20 对红富士苹果的清洗效果及洗后对果实贮藏品质的影响。结果表明: 草酸复合清洗剂对红富士苹果表面的农药、重金属、菌落的清除效果好, 且经该清洗剂清洗后的果实 ( $0 \pm 1$ ) 冷藏, 贮藏品质高于对照, 延缓果实硬度的下降, 推迟呼吸高峰和乙烯释放高峰的到来时间, 降低乙烯释放量, 延缓可滴定酸、可溶性固形物的降解速度, 并有降低失重率和腐烂率的作用。

**关键词:** 苹果; 草酸; 清洗剂; 采后处理; 贮藏品质

中图分类号: S 661.1; S 379 文献标识码: A 文章编号: 0513-353X (2009) 04-0577-06

## Effects of Oxalic Acid Compound Cleaning Agent on Storage Quality of Fruits of Apple 'Red Fuji'

DONG Xiao-qing, RAO Jing-ping\*, TAN Gai-ni, ZHANG Ju-yin, and LIAO Xiao-yue

(College of Horticulture, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

**Abstract:** In the present study, the effects of oxalic acid compound agent were investigated on washing efficiency and storage quality of fruits of apple Red Fuji. This compound is a mixture composed of  $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  oxalic acid,  $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  sodium chloride,  $9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  chlorine dioxide and  $0.02\%$  Tween-20. The acid compound cleaning agent on washing was much more efficient than the control on clearing pesticides, heavy metals and colonies from fruit surface. Compared with control, the decrease of flesh firmness, respiratory peak and ethylene-released peak were markedly delayed in treated fruits and stored in cool storage conditions. Level of ethylene released from treated fruits was significantly lower than that of control fruits. Treatment of this compound was also found to delay degeneration of titrate acid and total soluble solid of the stored fruits, and reduce rates of weightlessness and decay of fruits. In conclusion, usage of oxalic acid compound as a washing agent can greatly improve quality of stored apple fruits.

**Key words:** apple; oxalic acid; cleaning agent; post-harvest treatment; storage quality

目前在苹果生产中不合理使用农药和化肥的现象仍然存在, 造成果实表面农药、重金属污染, 加之菌落、尘土等果面污染物, 影响其食用卫生。

日常生活中, 水果大都用清水清洗, 虽能除去表面的尘土和一般附着物, 但难以除净表面残存的农药、杂菌等有害物质。目前市场上销售的洗涤剂虽能清除附着于表面的农药、污垢及杂菌, 但其自身又容易滞留, 难被清水冲洗掉, 对人体健康仍会造成不良影响。因此开发新型无毒、无污染、能有效清除果蔬表面农药、重金属、菌落残留的专业果品清洗剂尤为重要。

草酸 (OA) 作为一种植物体存在的有机酸, 具有很好的溶解性, 无残留, 对人体无毒、无污染。

收稿日期: 2008-12-30; 修回日期: 2009-03-16

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2006BAK02A24); 农业部西北园艺种质资源与遗传改良重点开放实验室项目

\* 通讯作者 Author for correspondence (E-mail: dq0723@163.com)

目前,有关草酸应用于提高植物抗病性已有相关报道(郑光宇等,1999; Roncero et al, 2003),但用于洗果及保鲜剂的研究报道很少。二氧化氯( $\text{ClO}_2$ )是A1级安全消毒剂,能有效杀死微生物,无气味残留,不产生有害物质,不影响食品的风味和外观品质,是目前国际上公认的高效、广谱、安全的杀菌保鲜剂(傅茂润和杜金华,2004)。

作者在前期研究了复合清洗剂对红富士苹果的清洗效果,从中筛选出清洗效果最优的组合 $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{OA} + 10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl} + 9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ClO}_2 + 0.02\% \text{吐温} - 20$ 。作者研究其清洗后对果实贮藏品质的影响,旨在开发出商业化使用的安全苹果清洗剂。

## 1 材料与方法

### 1.1 果园基本情况和样品采集

供试品种为红富士苹果(*Malus domestica* Borkh 'Red Fuji'),于2007年10月14日采自陕西省铜川市印台区农家果园。该果园近几年主要喷洒的农药有高效氯氰菊酯、甲氰菊酯、溴氰菊酯、联苯菊酯、腈菌唑、百菌清、代森锰锌等。采收当年喷洒的农药主要有高效氯氰菊酯、溴氰菊酯、百菌清、代森锰锌、腈菌唑。对采收苹果直接进行农药检验,其中代森锰锌、腈菌唑未检测出,高效氯氰菊酯、溴氰菊酯、百菌清残留量分别为 $0.0014$ 、 $0.0039$ 和 $0.0098 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,符合我国规定的无公害食品苹果的卫生标准(分别为 $2.0$ 、 $0.1$ 和 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。调查附近几家果园获悉,百菌清、氯氰菊酯、溴氰菊酯3种农药是该地区果园使用频率最高的农药品种,而近几年抽检中有不同程度的检出,所以本试验中选择了这3种农药。

果实约八成熟时采收,挑选大小适中,色泽相近,无机械伤和病虫害,果形端正,成熟度一致的果实,当天运回实验室。置于 $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$ 冷藏或进行处理。

### 1.2 样品处理及相关指标测定

1.2.1 农药、重金属、菌落的测定 取苹果72个,分别浸泡在百菌清、氯氰菊酯、溴氰菊酯3种农药(浓度各为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )混合液和铅、镉、铜3种重金属(浓度分别为 $10$ 、 $10$ 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )混合液中10 min,取出后放置24 h,之后分别采用草酸复合清洗剂 $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{OA} + 10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl} + 9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ClO}_2 + 0.02\% \text{吐温} - 20$ 和清水(作对照)清洗(每个处理8个苹果,重复3次)10 min取出,再用自来水冲洗5 s,自然晾干。果实按1/4对角线法取样,匀浆,进行农药和重金属的测定。另外24个苹果浸泡后不清洗,用来测定清洗前的残留量。

用草酸复合清洗剂 $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{OA} + 10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl} + 9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ClO}_2 + 0.02\% \text{吐温} - 20$ 和清水(作对照)清洗直接采回的苹果(每个处理8个苹果,重复3次)10 min,取出后自来水冲洗5 s,自然晾干,均匀取果皮( $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ 厚),用于测定果实表面的菌落。

农药的测定按照NY/T761-2004中的气相色谱法进行。农药降解率(%) = (清洗前苹果农药残留量 - 洗后苹果农药残留量) / 清洗前苹果农药残留量  $\times 100$ 。

重金属的测定按照GB/T5009.12-2003中的石墨炉原子吸收光谱法测定铅、镉,原子荧光吸收光谱法测定铜。重金属降解率(%) = (清洗前苹果重金属残留量 - 洗后苹果重金属残留量) / 清洗前苹果重金属残留量  $\times 100$ 。

菌落总数的测定参照GB/T4789.2-2003《食品卫生微生物学检验》进行。菌落清除率(%) = (清洗前苹果菌落含量 - 洗后苹果菌落含量) / 清洗前苹果菌落含量  $\times 100$ 。

1.2.2 果实生理及品质指标测定 用草酸复合清洗剂 $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{OA} + 10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl} + 9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ClO}_2 + 0.02\% \text{吐温} - 20$ 浸果10 min,以浸清水10 min为对照,各处理用果10 kg,重复3次。处理后的果实晾干后用 $0.03 \text{ mm}$ 厚, $0.5\%$ 开孔度的PE保鲜袋包装,于 $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,相对湿度 $85\% \sim 90\%$ 的冷库中贮藏,每周测定相关指标。

果肉硬度采用意大利 FT-327 型（探头直径 11 mm，测定深度 8 mm）硬度计测定；可溶性固形物采用手持测糖仪（WYT-4 型）测定；可滴定酸含量用酸碱滴定法测定；呼吸速率用 ETONG-7001 型 CO<sub>2</sub> 分析仪测定：将干燥器放入（0±1）的贮果冷库中，每个处理随机取 12 个苹果（单果质量 150~300 g），放入 8.735 L 的干燥器中，同时放入 CO<sub>2</sub> 分析仪，密封，每 20 min 记录 1 次；乙烯释放速率用 TRACE GC ULTRA 型气相色谱仪法测定，密闭 1 h 后抽取乙烯气体，载气为 N<sub>2</sub>，GDX-502 色谱柱，柱长 2 m，柱温 70，进样口温度 70，氢气 0.7 kg·cm<sup>-2</sup>，空气 0.7 kg·cm<sup>-2</sup>，氮气 1.0 kg·cm<sup>-2</sup>，进样量 1 mL，氢火焰离子化检测器检测，检测室温度 150；失重率和腐烂率按照吴彬彬等（2008）的方法测定。

数据采用 Excel 软件进行分析，并用 DPS 3.01 专业统计软件进行显著性分析。

2 结果与分析

2.1 草酸复合清洗剂清洗效果

从表 1 可以看出，草酸复合清洗剂对红富士苹果上的农药、重金属和菌落均有较好的清洗作用，农药的去除率可达 80% 以上，对铅和菌落的去除率分别为 91.29% 和 80.64%，洗涤效果明显高于自来水。

表 1 草酸复合清洗剂对农药、重金属、菌落的去除率  
Table 1 The clearance rate of cleaning agent for pesticides, heavy metals and colonies /%

处理 Treatment	农药去除率 The clearance rate of pesticides			重金属去除率 The clearance rate of heavy metals			菌落去除率 The clearance rate of colonies
	百菌清 Chlorothalonil	氯氰菊酯 Cypermethrin	溴氰菊酯 Deltamethrin	铅 Plumbum	镉 Cadmium	铜 Cuprum	
对照 Control	61.46 A	55.56 A	61.21 A	60.84 A	59.05 A	44.27 A	65.26 a
草酸复合清洗剂 Oxalic acid compound cleaning agent	80.93 B	76.39 B	83.24 B	91.29 B	72.21 B	62.48 B	80.64 b

注：不同的大、小写字母代表用 Duncan's 新复极差法测验在 P=0.01 和 P=0.05 水平上有显著差异。  
Note: Different capital and small letters indicated significant differences, determined by Duncan's multiple range at P=0.01 and P=0.05.

2.2 草酸复合清洗剂对红富士苹果呼吸速率和乙烯释放速率的影响

由图 1，A 可以看出，对照果实的呼吸高峰出现在处理后 5 周，草酸复合清洗剂处理的呼吸高峰在 7 周出现，推迟了 14 d，峰值分别为 5.14 和 4.49 mg·kg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>，处理比对照降低了 12.65%。

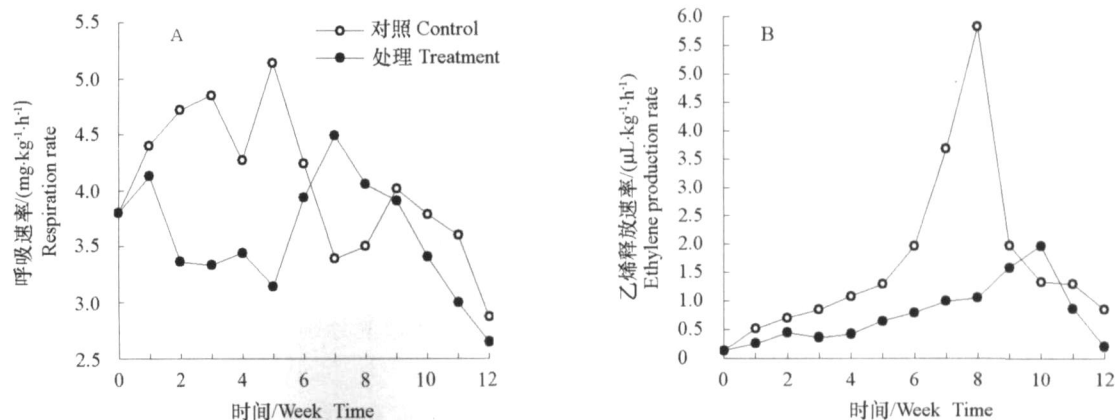


图 1 草酸复合清洗剂处理对红富士苹果呼吸速率（A）和乙烯释放速率（B）的影响

Fig. 1 Effects of cleaning agent treatment on respiration rate (A) and ethylene production rate (B) of Red Fuji apple

图 1, B 显示, 处理和对照都有 1 个明显的乙烯释放高峰, 且变化趋势一致, 但处理的峰值远低于对照 (分别为  $5.82$  和  $1.96 \mu\text{L} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ), 同时乙烯释放高峰的时间比对照推迟了 2 周。整个过程中经草酸复合清洗剂处理的果实乙烯释放变化平缓, 而对照果在处理 4 周后变化迅速, 达到高峰后急剧下降。说明草酸复合清洗剂处理可以降低贮藏期间苹果乙烯的生成量。

### 2.3 草酸复合清洗剂对红富士苹果硬度和可溶性固形物的影响

果实硬度的变化是反映果实耐贮性, 衡量贮藏效果的主要指标之一。从图 2, A 可以看出, 处理前后 3 周, 两者果肉硬度变化差异不明显, 处理 5 周始, 对照果的硬度迅速下降, 平均每天下降  $4.51\%$ , 而经草酸复合清洗剂处理的果下降缓慢, 平均每天下降  $2.57\%$ 。贮藏 12 周后处理果的硬度为  $8.9 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 比对照高  $14.04\%$ 。

图 2, B 显示, 果实的可溶性固形物随着贮藏时间的延长先增加而后降低, 处理果和对照果都在处理后 2 周达到最大值, 分别为  $14.78\%$  和  $14.64\%$ 。由于呼吸消耗的加强, 可溶性固形物含量下降, 而处理果下降幅度小于对照果。整个贮藏过程中经草酸复合清洗剂处理的果可溶性固形物含量始终比对照的高。

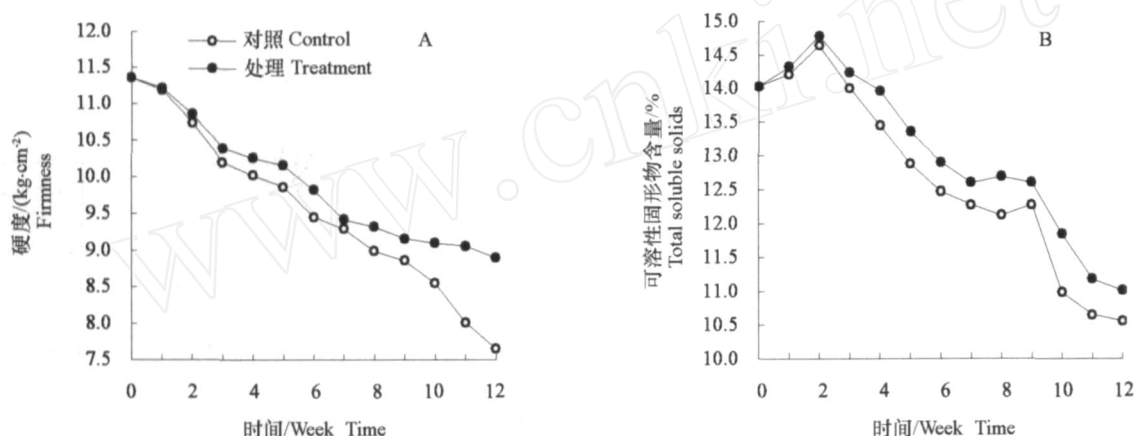


图 2 草酸复合清洗剂处理对红富士苹果硬度 (A) 和可溶性固形物 (B) 的影响

Fig. 2 Effects of cleaning agent treatment on firmness (A) and total soluble solids (B) of Red Fuji apple

### 2.4 草酸复合清洗剂对红富士苹果可滴定酸含量的影响

如图 3 所示, 苹果中的可滴定酸含量随着贮藏时间的延长而不断降低, 其中对照果实的可滴定酸含量的降低速度高于草酸复合清洗剂处理果的。

对照果实的可滴定酸含量从  $0.36\%$  下降到  $0.07\%$ , 下降了  $80.56\%$ 。

处理果实的可滴定酸含量从  $0.36\%$  下降到  $0.10\%$ , 下降了  $72.22\%$ 。

### 2.5 草酸复合清洗剂对红富士苹果失重率和腐烂率的影响

从图 4 可以看出, 贮藏期间, 草酸复合清洗剂处理和对照的失重率都呈不断增加的趋势, 前 4 周失重率相差不大, 4 周后处理失重率明显小于对照。贮藏结束时, 对照的失重率为  $1.93\%$ , 而草酸复合清洗剂的失重率为  $1.37\%$ 。

红富士苹果从入库到出库贮藏 170 d 时, 处理和对照的腐烂率分别为  $2.67\%$  和  $4.00\%$ , 两者达显著水平 ( $P < 0.05$ )。

因此草酸复合清洗剂处理可以减少苹果在贮藏期间的失重率和腐烂率。

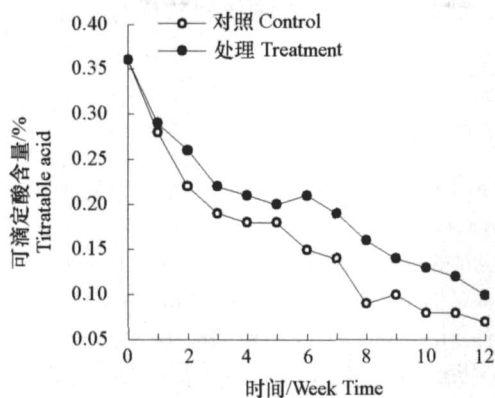


图3 草酸复合清洗剂处理对红富士苹果可滴定酸的影响

Fig. 3 Effect of cleaning agent treatment on titratable acid of Red Fuji apple

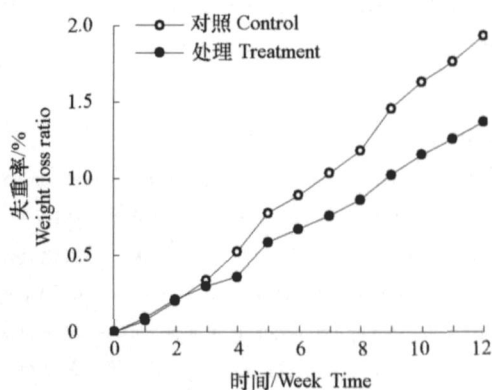


图4 草酸复合清洗剂处理对红富士苹果失重率的影响

Fig. 4 Effect of cleaning agent treatment on weight loss ratio of Red Fuji apple

### 3 讨论

草酸是一种相对较强的二元羧酸，草酸阴离子是一种很强的螯合剂，它可通过螯合铝、铁、镉、锌、铅等有毒金属离子而缓解毒害。Yang等（2000）研究发现水稻内源草酸具有抗铅毒的作用，将外源草酸添加到培养液中可缓解铅毒对水稻根生长的抑制。本试验中发现草酸也具有去除苹果农药的作用，但其机理尚未明了，还有待进一步研究。同时，草酸具有独特的理化特性和生化功能，它作为一种有效的非生物诱抗剂，可诱导对真菌、细菌和病毒病害的抗性，故在对红富士苹果的处理中起到了抑制病菌侵染，降低腐烂损失的作用。

二氧化氯是一种强氧化剂，具有很强的杀菌能力，它可有效地氧化细胞内含巯基酶，对病毒、芽孢以及水路系统中的异养菌、硫酸盐还原菌、真菌和军团菌均有很好的消毒效果。李军等（2004）报道  $\text{CD}_2$  对苹果表面的 *Listeria monocytogenes* 菌有很好的杀灭作用。 $\text{CD}_2$  分解释放的新生态氧具有强氧化能力，可以穿过细胞壁进入生物体，与一些农药残留发生反应，生成相应的酸、醇、胺或其氧化物，这些小分子化合物易溶于水，可被洗涤除去（陈莉荣等，2005）。

$\text{NaCl}$  起缓冲作用，可以显著的增加清洗剂的黏度，对清洗有一定的作用，1%的稀  $\text{HCl}$  和 1%的  $\text{NaCl}$  浸果 5~6 min，可去除铅、砷。杨柳等（2006）曾报道  $\text{NaCl}$  可清洗掉冬枣上的敌敌畏、辛硫磷和对硫磷。

在本试验中，上述三者的有效结合既能去除红富士苹果果实表面的农药、重金属和菌落，又对人体无毒、无污染，是一种广谱的清洗剂。

本试验发现草酸复合清洗剂可延缓红富士苹果果实硬度、可滴定酸的下降，缓和果实采后软化且提高了可溶性固形物的含量，与草酸在猕猴桃（张中海等，2006）、甜瓜（邓建军等，2008）、果（郑小林等，2007）上的作用研究结果基本一致。但和张中海等（2006）报道的可滴定酸含量先上升后下降的结果不同，这可能是由于果实种类差异造成的。草酸复合清洗剂处理可抑制呼吸强度，降低乙烯的生成，延缓呼吸高峰和乙烯释放高峰的出现时间。郑小林等（2007）认为可能是草酸处理影响  $\text{Ca}^{2+}$  的重新分配或活性氧代谢引起中间信号产生，从而调控乙烯代谢，同时  $\text{CD}_2$  能阻止蛋氨酸分解成乙烯，且能破坏已形成的乙烯，延缓呼吸高峰和乙烯释放高峰的出现。草酸复合清洗剂处理显著地降低了果实重量的损失，减少了腐烂率。提高了果实的抗病能力和抗氧化能力，因此，草酸复

合清洗剂是清洗红富士苹果和采后贮藏保鲜的一种高效、低廉、无毒、无副作用、具有实际应用前景的新配方。

## References

- Chen Li-rong, Yang Xi, Zhang Tie-jun, Yang Long-jun. 2005. Treatment of pesticide wastewater contained cyanogens with chlorinedio-xide Technology & Development of Chemical Industry, 34 (6): 21 - 24. (in Chinese)
- 陈莉荣, 杨曦, 张铁军, 杨龙军. 2005. 二氧化氯处理含氰农药废水的研究. 化工技术与开发, 34 (6): 21 - 24.
- Deng Jian-jun, Bi Yang, Xie Dong-feng, Ge Yong-hong, Wang Yi, Sun Xiao-juan, Li Yun-hua. 2008. Effect of oxalic acid treatment on post-harvest diseases and fruit quality of muskmelons. Journal of Gansu Agricultural University, 43 (1): 82 - 86. (in Chinese)
- 邓建军, 毕阳, 谢东锋, 葛永红, 王毅, 孙小娟, 李云华. 2008. 草酸处理对厚皮甜瓜采后病害及果实品质的影响. 甘肃农业大学学报, 43 (1): 82 - 86.
- Fu Mao-run, Du Jin-hua. 2004. The application of chlorine dioxide in food fresh-keeping. Food and Fermentation Industries, 30 (8): 113 - 116. (in Chinese)
- 傅茂润, 杜金华. 2004. 二氧化氯在食品保鲜中的应用. 食品与发酵工业, 30 (8): 113 - 116.
- GB/T4789. 2-2003 microbiological examination of food hygiene. Beijing: China Standard Press. (in Chinese)
- GB/T4789. 2-2003 食品卫生微生物学检验. 北京: 中国标准出版社.
- Li Jun, Zhang Zhen-hua, Ge Yi-qiang, Hu Xiao-song. 2004. Mathematical model of inactivation of the *Listeria monocytogenes* with chlorine dioxide. Food Science and technology, (11): 72 - 77. (in Chinese)
- 李军, 张振华, 葛毅强, 胡小松. 2004. 二氧化氯对苹果表面的 *Listeria monocytogenes* 杀菌效果的研究. 食品科技, (11): 72 - 77.
- Roncero M B, Colom J F, Vidal T. 2003. Why oxalic acid protects cellulose during ozone treatment? Carbohydrate Polymers, 52: 411 - 422.
- Wu Bin-bin, Rao Jing-ping, Li Bai-yun, Lai Qin-yi, Zhang Hai-yan. 2008. Effect of harvest date on fruit quality and storage duration of kiwifruit. Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica, 28 (4): 788 - 792. (in Chinese)
- 吴彬彬, 饶景萍, 李白云, 赖勤毅, 张海燕. 2008. 采收期对猕猴桃果实品质及其耐贮性的影响. 西北植物学报, 28 (4): 788 - 792.
- Yang Liu, Fan Jin-shuan, Wang Gui-xi. 2006. Research of techniques for removal of pesticide residues on the 'Dongzao' jujuba and the influence of the techniques and physiological characteristic of fruit [M. D. Dissertation]. Yangling: Northwest A & F University. (in Chinese)
- 杨柳, 樊金拴, 王贵禧. 2006. 不同洗脱处理对冬枣农药残留脱除效果及其对果实品质和生理的影响 [硕士论文]. 杨凌: 西北农林科技大学.
- Yang Y Y, Jung J Y, Song W Y. 2000. Identification of rice varieties with high tolerance or sensitivity to lead and characterization of the mechanism tolerance. Plant Physiol, 124: 1019 - 1026.
- Yang Zhen-feng, Li Jing, Li Ming-qiang, Zhang Hong-jun, Nie Ji-yun. 2003. Deleterious substance and the pesticide residue limits and the examination method of the non-environmental damage fruits. Journal of Fruit Science, 5: 17 - 20. (in Chinese)
- 杨振锋, 李静, 李明强, 张红军, 聂继云. 2003. 无公害水果中的有害物质和农药残留限量及其检测方法. 果树学报, 5: 17 - 20.
- Zhang Zhong-hai, Rao Jing-ping, Li Ling-ling. 2006. Effects of oxalic acid on "the fruit rust" washing and storage of kiwifruit. Jour Northwest Sci-Tech Univ Agri & For. Nat Sci ed, 34 (7): 101 - 105. (in Chinese)
- 张中海, 饶景萍, 李玲玲. 2006. 草酸对猕猴桃果锈清洗及贮藏效应的影响. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 34 (7): 101 - 105.
- Zheng Guang-yu, Zhao Rong-le, Peng Xu. 1999. Oxalate induce muskmelon resistance to WMV-2. Chinese Science Bulletin, 44: 1059 - 1062. (in Chinese)
- 郑光宇, 赵荣乐, 彭旭. 1999. 草酸可诱导甜瓜对 WMV-2 的系统抗性. 科学通报, 44: 1059 - 1062.
- Zheng Xiao-lin, Tian Shiping, Li Bo-qiang, Xu Yong. 2007. Physiological roles of exogenous oxalic acid in delaying ripening of mango fruit during storage. Scientia Agricultura Sinica, 40 (8): 1767 - 1773. (in Chinese)
- 郑小林, 田世平, 李博强, 徐勇. 2007. 外源草酸延缓采后芒果成熟及其生理基础的研究. 中国农业科学, 40 (8): 1767 - 1773.