

薛彦斌

## 近三十年苹果气调贮藏进展与最新动态

**关键词:** 苹果 高 $\text{CO}_2$ 处理 快速气调  
动态气调 超低氧 低乙烯 碳分子筛  
大量研究表明, 气调贮藏 (Controlled

Atmosphere Storage, 简称CA贮藏) 是苹果最有效的贮藏方法之一。自从1927年 Kidd 和 West 发表第一篇关于苹果CA贮藏的论文以来, 苹果的气调贮藏已成为果蔬采后生理与技术贮藏方法研究的重要突破口。近三十年来, 许多学者运用现代科学技术成就, 提出许多苹果气调贮藏的新技术和新方法, 其中有的已经或即将投入大规模商业应用, 有的虽然仍处于研究或开发阶段, 但也初步显示出广阔的前景。

## 气调技术的研究

1. 高 $\text{CO}_2$ 处理 成功地采用高 $\text{CO}_2$ 短期处理苹果的试验以黄元帅为材料居多, 处理浓度范围多在10-60%, 时间2—40天不等。由于苹果品种、产地、特性各异, 故采用 $\text{CO}_2$ 浓度与处理时间均有一定限度。适当提高 $\text{CO}_2$ 分压或降低 $\text{O}_2$ 分压对苹果有良好的保硬、保绿作用, 但 $\text{CO}_2$ 分压过高或 $\text{O}_2$ 分压过低又引起生理病害和腐烂增加。因此, 使用此法应慎重。

2. 快速气调 快速降 $\text{O}_2$ 具有不亚于高 $\text{CO}_2$ 处理的优越性。Smock 等 (1963) 比较了快、慢速降 $\text{O}_2$ 对旭苹果的影响, 要求 $\text{O}_2$ 浓度为3%, 一个月后发现1天降 $\text{O}_2$ 苹果比14天降 $\text{O}_2$ 的硬度增加0.3磅, 比21天的增加0.8磅。“快速气调” (Rapid CA、简称RCA) 是1980年由 Olsen 首次提出的。所谓 RCA 即指短装载时间和尽快降 $\text{O}_2$ 至规定水平, 须用人工方法如催化燃烧器或充氮器完成, 在苹果入库3—4天之内使 $\text{O}_2$ 降至25%。而慢速气调 (SCA) 则依靠果实本身呼吸, 约需20天左右才能使 $\text{O}_2$ 达到同一水平。初步应用结果表明: RCA 贮藏的黄元

帅、红香蕉、红玉、旭、斯巴坦和桔苹等品种可很好地保持其硬度和含酸量,抑制了贮藏病害发生,贮藏寿命和货架期均大大延长。因此常规气调中常有使苹果冷却的8—10天入库期及20天内慢速降 $O_2$ 至5%之措施。Lau (1982)重新检验了这些指在减少果实软化和硬度下降的贮藏方法,对黄元帅作了降 $O_2$ 速度,入气调库速度和推迟冷却时间等12个处理的对比试验,结果表明降 $O_2$ 速度更为关键,无论硬度、酸度均是RCA(1天)>ICA(6天)>SCA(20天)>冷藏,而却与果实在 $0^\circ\text{C}$ 下存放时间呈显著负相关。Lau (1983)证明贮藏8个月时检查,黄元帅RCA前在空气中放置8天的硬度与SCA相当。而且 $0^\circ\text{C}$ 冷藏的果实硬度降低最大,ACC和内部乙烯增加速度最快,RCA和经高 $CO_2$ 处理的果实硬度保持最好,SCA处于中间状态。这说明在整个贮藏期内,促使苹果变软和酸度下降的代谢过程,在果实尚在树上或采后不久就已产生,并在 $0^\circ\text{C}$ 空气中还继续发展,除非将其立即置于低 $O_2$ 或高 $CO_2$ 下,否则这些代谢过程会发展到以后气调也不再起作用的地步。这一观点与Fidler(1967)和Sharples (1974)关于桔苹果应迅速建立所需 $O_2$ 水平,延迟7天以上则会引起不良后果的结论一致。Lau等(1983)报道了黄元帅RCA与高 $CO_2$ 处理的结合效果,认为RCA保持硬度和酸度与10天17% $CO_2$ +RCA相当,但可避免高 $CO_2$ 处理的损伤,并推荐在高 $CO_2$ 处理敏感地区应用。

3. 动态气调 无论高 $CO_2$ 或低 $O_2$ 处理的期限,浓度都是可变的。Aligue等(1982)将前期 $CO_2$ 处理后期置于常规气调下的方法称之为“动态气调”或“机动气调”。Lidster等(1985)将旭、斯巴坦和黄元帅在低 $O_2$ (1.0% $O_2$ +1.5% $CO_2$ )条件下贮藏4个半月,余后3个月保存在标准CA条件下,效果优于标准CA贮藏。

4. 低氧或超低氧贮藏 虽然2—3%

$O_2$ 是目前大部分苹果品种CA标准比例,但许多研究证明进一步降低 $O_2$ 含量会更有利。已发现红香蕉、黄元帅、旭、桔苹、斯巴坦、伊达红等苹果贮藏1—1.25%中比在标准CA中更硬,可滴定酸更高。这种低 $O_2$ (LO)、超低 $O_2$ (ULO)的伤害易感性与品种、成熟度、产地、贮温及 $CO_2$ 比例有很大关系。 $CO_2$ 一般控制在1.5%之内形成“双低”指标。因在欧美各国已要求立法禁用乙氧基喹或二苯胺,而且丁基羟基甲苯和丁基基大茴香醚所需浓度高,控制效果不理想。Chen等发现1.5% $O_2$ +1.0% $CO_2$ 条件下红香蕉苹果贮藏9个月,仅8%果实有虎皮病,而 $0^\circ\text{C}$ 空气中果实在7个月和9个月时,虎皮病率分别达87%和100%。进一步降 $O_2$ 则效果更好,用0.5% $O_2$ 贮藏与二苯胺结合常规气调(2% $O_2$ +2% $CO_2$ )对虎皮病同效。当 $O_2$ 提高到2%时,必须用二苯胺浸果。LO法目前在商业上使用很少,主要是不安全,指标掌握不好,常引起生理伤害,造成严重损失。

5. 低乙烯贮藏 这是代替LO贮藏的一种有希望的方法,该法要点是将呼吸跃变前果实快速进入气调水平(2—3% $O_2$ 和3—5% $CO_2$ )并连续不断排除乙烯,使其保持在1.0ppm以下,已证明在保持旭、红香蕉和伊达红苹果硬度和鲜度及防治虎皮病方面非常有效,但此法需乙烯专用脱除剂及设备,成本较高。

## 气调设备的开发

1. 燃烧式和催化燃烧式 这类装置采用燃烧丙烷或天然气将空气中 $O_2$ 变成 $CO_2$ ,经过洗涤器调整好的 $CO_2$ 与 $O_2$ 一起送入库内。前者属于直接燃烧,有火焰,燃烧温度高, $O_2$ 含量稍低一些就会熄灭,因此降 $O_2$ 和增加 $CO_2$ 较快,库体气密性要求低,以不断配好的气体维持库内气体成分,耗气量过大,费

用昂贵。后者属于催化燃烧,无火焰,燃烧温度稍低,任何浓度 $O_2$ 均可燃烧,而且是利用库内空气燃烧,再送回库内,形成一个密闭循环系统,较前者节省能源,但对库体气密性要求严格。七十年代后期,催化燃烧降 $O_2$ 机在我国试制并投产,上述降氧机对燃料有严格要求,燃烧后气温过高( $>550^{\circ}C$ )需冷却后入库,燃烧产生过多的 $CO_2$ 需专门配备 $CO_2$ 清洗器去除,消石灰法简易但占地面积大且利用效率低,现采用库外石灰浆法或活性炭吸附法,如国产降氧机常与TXF—100型活性炭 $CO_2$ 脱除机配套使用。

2. 氨裂解式 70年代荷兰研制出氨裂解式制氮机(Oxgdrain),原料是液氨和空气,液氨加热至 $900^{\circ}C$ 裂解产生 $N_2$ 和 $H_2$ , $H_2$ 再与从库中抽出空气里的 $O_2$ 燃烧变成水,其特点是不产生 $CO_2$ ,但 $NH_3$ 配比须适当,过多的 $NH_3$ 入库果实易受伤害,且反应温度高,产品氮气亦需冷却。

3. 分子筛吸附式 包括以沸石分子筛(Zeolite Molecular Sieve,简称ZMS)为吸附剂的ZMS法和以碳分子筛(Carbon Molecular Sieve,简称CMS)为吸附剂的CMS法。①ZMS法 ZMS是一种人工合成的具有丰富微孔结构的硅铝酸盐,按其孔径可分为 $3\text{\AA}$ 、 $4\text{\AA}$ 、 $5\text{\AA}$ 几种类型,用于 $O_2$ 、 $N_2$ 分离的是CaA型的 $5\text{\AA}$ 分子筛,当空气通过ZMS— $5\text{\AA}$ 孔穴时, $N_2$ 能牢固地吸附在孔穴内壁,即选择性地优先吸附 $N_2$ , $O_2$ 在吸附 $N_2$ 时被排除,产品氮气在解吸过程中形成。②CMS法 CMS是以煤粉为原料经一系列加工工艺制成的具有发达微孔的非极性吸附剂。60年代末由西德Barhau-Forshang公司首先开发成功,成为著名的B·F专利。70年代初西德的Werkbau公司利用B·F的CMS专利,结合变压吸附(Pressure Swing Adsorption,简称PSA)技术,研制出第一台CMS制 $N_2$ 装置,富氮气中含 $O_2$ 量在1%以下。七十年代中期,日本制铁化学工业株式

会社与西德B·F公司合作,用CMS作吸附剂,制造了常温和 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力条件下空分制氮的小型装置, $N_2$ 浓度最高达99.9%,设备费用低廉。CMS开发虽只10余年历史,但进入商业化生产以来,因市场开拓面大而非常引人注目,许多学者公认PSA—CMS法是很经济和最有发展前途的制 $N_2$ 方法。在我国,吉林省石油化工研究院、上海化工研究院等对CMS研究较早。吉林省石油化工研究院1975年开始研制碳分子筛,1980年试制出适于果蔬特别是苹果CA贮藏的CMS气调机。中国船舶总公司第六〇二设计院1981年研制成功自动化程度更高的CMS气调机系列产品,经专家们评议认为其整体结构、制造质量和技术性能可居全国同类产品之首,进一步完善可打入国际市场。③CMS与ZMS的比较 二者富氮过程都是根据固体表面吸附理论,运用FSA原理,在常温和一定压力下,把空气分离并将氮富集到95%以上的纯度。CMS属于速度分离型,氧氮分子的临界直径分别为 $2.8\text{\AA}$ 和 $3.0\text{\AA}$ ,有效气体分子运动直径分别为 $3.5\text{\AA}$ 和 $3.7\text{\AA}$ ,短时间内较小的 $O_2$ 分子扩散速度较快( $1.7\times 10^{-4}/s$ ),而较大的 $N_2$ 分子扩散较慢( $7.0\times 10^{-6}/s$ ),即相差400倍。因而在一定压力下,当空气通过CMS短时间里,扩散速度快的氧分子迅速进入吸附剂微孔被吸附在CMS内表面凹处,而扩散慢的氮分子来不及被吸附而被富集于非吸附气相中,因而可获得95%以上的氮气,国外称CMS这种分离作用为“波特勒效应”(Bottle Effect),国内常译为“瓶装效应”。CMS制 $N_2$ 耗能比ZMS要小,因为ZMS优先吸附氮,而CMS优先吸附氧,而空气中氮量约为氧量的四倍( $N_2:O_2=78:21$ ),故同样采用真空泵脱附时,CMS所需真空泵容量小,电耗低,但产氮量却是NMS的四倍。虽然苹果等果蔬库(帐)内RH达90%以上,但CMS疏水特性使自身使用寿命延长。④CMS与其他降氧法的比较 CMS制氮

## 结 语

今后在苹果气调贮藏方面应考虑开展的研究课题有:

1. 研究在符合国情的常规气调指标下不使用化学药剂防治苹果的某些贮藏生理病害,如国光、红星和元帅等苹果的虎皮病的机理和技术措施。

2. 制定CMS气调机的最佳调气间隔与调气时间的配比工艺,继续为挖掘其使用潜力和负荷提供可靠的科学依据。

3. 研制新型、高效、廉价的空分制氮新材料,更新现行的吸附剂。

4. 苹果气调贮藏中不同研究者所推荐的气体比例、湿度、温度条件并没有取得一致意见,开展这项研究也是当务之急。

5. 研制商业规模脱除乙烯的吸附系统,最为理想的模式是在调节O<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>同时极高效地脱除乙烯,可大大节约成本,便于推广应用,目前的燃烧系统和裂解系统都不能解决此问题,分子筛吸附系统脱除乙烯能力有限。

(参考文献略 收稿时间1990年8月7日 东北农学院食品科学系 邮编150030)

比深冷液氮和瓶装工业氮气价格便宜得多,且不需特殊金属材料,设备容易制造,适应性好。与燃烧法相比可避免火种和高温,整个过程在常温低压下进行,产气予时短,过程连续稳定,操作简单,根据需要可随开随停,产品气纯洁度高,不含油雾,不需专门CO<sub>2</sub>脱除设备。⑤CMS的应用 CMS富集的氮气在国外多作氮基气氛用于金属热处理等工业方面。1985年7月在第四届国际气调学术讨论会上,美国的Nitrotec公司向大会推荐该公司的CMS气调机,认为它是果蔬贮藏中最有效和可靠的气体控制装置,但尚无生物试验报告。1986年商业部邀请美国专家来访首次向我国介绍Nitrotec气调机样本,美国目前大多数气调库仍采用催化燃烧装置。可见国外应用CMS气调机进行CA贮藏起步较迟,而这方面我们约比美国早5年。自从1980年吉林石化院研制成功CMS气调机后,吉林农业大学,北京农业大学,吉林市果品公司等对该机在苹果气调贮藏上的应用进行了全面试验,取得了很好效果。

4. 中空纤维分离式 目前已在美国、日本等发达国家有小型样机生产,原理是在一定压力下通过中空纤维膜将氧、氮分离,具有体积小,重量轻,使用方便等特点,但未见商业应用。

## 安徽寿县双门园艺良种场

提供批量优质果树花苗木、接穗芽

本场从国际友好果树研究所和各科研单位引进果树良种,建立品种园,观察结果筛劣选优,挂牌嫁接品种纯正,常年办理订购业务和公证。柿苗60万株;无核方柿、七月槌、罗田甜柿、日本甜柿(富有、次郎、禅寺丸)。梨苗20万株;日本梨(长寿、幸水、新水、新高、新兴、新世纪)、黄花梨、砀山酥梨、金花梨、苍溪雪梨、荷叶巨梨、矮盆梨。苹果苗16万株;特早红、早捷、辽伏、秦冠、魁红、黄红、艳红、香红、北斗、千秋、新乔纳金、红世界一。石榴苗30万株;大笨子、大青皮甜、大红甜、水晶、软籽、玉石籽。葡萄苗30万株;巨峰、凤凰51、前峰、黑旋风、藤稔。桃苗30万

株;早花露、春蕾、春花、特早无核桃、早熟日本桃、早蜜桃、雨花露、沙蜜二号、雪香露、冬桃、雪桃、油桃。李苗20万株;早熟三月甜李、早黄李、胭脂李、盖县大李、平顶香、携李、花棕、桃形李、芙蓉李。杏苗:笆斗杏、仰韶杏。樱桃苗:红灯、红密、红艳、大鹰嘴。草莓苗:宝交早生、索非亚、美国一号。银杏、板栗、日本无花果、刺梨、洋奶、枸桔40万株。桂花20万株。桅子花、红绿梅、垂丝梅、腊梅、寿星桃、碗莲、池杉、水杉200万株。现款或汇款,款到运苗、代办检疫、运输。还办理分品种挂牌保鲜邮寄,备有品种简介。联系人:黄振坤。邮编:232265。