

• 研究论文 •

催熟番茄中的乙烯利残留量及产品品质分析

郭 潇^{1,2}, 李丹红³, 赵 文^{*1}, 李慧玲¹, 张会彦¹

(1. 河北农业大学 食品科学技术学院, 河北 保定 071001;

2 北京铁路局 石家庄站, 石家庄 050000; 3 河北软件职业技术学院, 河北 保定 071000)

摘 要: 主要研究了不同催熟处理方式和不同处理浓度对番茄果实中乙烯利残留的影响, 以及番茄主要成分含量的变化。采用乙烯利田间催熟和浸果催熟两种方式, 并选择不同处理浓度, 通过顶空气相色谱、液相色谱等分析方法对相关指标进行检测。结果表明, 浸果催熟番茄中乙烯利残留量普遍较高, 处理浓度在 4 000 mg/L 时已达 1.98 mg/kg 而当处理浓度在 6 000 mg/L 时, 无论是田间催熟或浸果催熟, 乙烯利残留量均超出最大允许残留限量 (MRL) 值 (2 mg/kg), 分别为 2.29 3.14 mg/kg。以 2 000 mg/L 乙烯利溶液浸果催熟后, 番茄中番茄红素、V_C 总糖和可溶性固形物含量分别下降 55.6%、13.6%、13.6% 和 7.1%; 而有机酸含量无明显改变。揭示高浓度乙烯利催熟会导致番茄中乙烯利残留量超标, 经乙烯利催熟后番茄品质会有所下降。

关键词: 番茄; 乙烯利; 催熟; 番茄红素; V_C

中图分类号: S482.8.0657.7

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2008)04-0464-05

Ethephon Residues and Product Quality of Tomatoes by Accelerated Ripeners

GUO Xiao^{1,2}, LIDan-hong³, ZHAO Wen^{*1}, LIHuiling¹, ZHANG Hui-yan¹

(1 Department of Food Science and Technology, Hebei Agricultural University, Baoding 071001, Hebei Province, China;

2 Beijing Railway Administration Shijiazhuang Station, Shijiazhuang 050000, China;

3 Hebei Software Institute of Architectural Technology, Baoding 071000, Hebei Province, China)

Abstract Ethephon residues and product quality of tomatoes treated with different accelerate ripening methods or concentrations of ethephon were determined. Tomatoes were treated by artificial ripener in the field. Post-harvest tomatoes were dipped in different concentrations of ripeners and let stay for several days before determination. Ethephon residues were analyzed by headspace gas chromatography. Lycopene and vitamin C contents were determined by liquid chromatography. The results indicated that ethephon residues were high in post-harvest fruit treated by dip method. It reached 1.98 mg/kg at a dip concentration of 4 000 mg/L. Ethephon residues exceeded national maximum residue limit (MRL) of 2 mg/kg by whether field smear method (highest residue level of 2.29 mg/kg) or post-harvest dip method (highest residue level of 3.14 mg/kg) at concentration of 6 000 mg/L. Meanwhile, the contents of lycopene, vitamin C, sugar and soluble solid obviously decreased by 55.6%, 13.6%, 13.6% and 7.1% respectively in tomatoes at dip concentration of 2 000 mg/L. But the content of organic acid did not decreased obviously. It was concluded that ethephon residue may exceeded MRL in tomatoes at high concentration treatment and the fruit quality may be significantly affected by means of accelerate ripening treatment.

收稿日期: 2008-01-17 修回日期: 2008-08-26

作者简介: 郭潇 (1981-), 女, 河北保定人, 硕士研究生; * 通讯作者 (Author for correspondence): 赵文 (1964-), 女, 上海人, 硕士, 教授, 主要从事食品安全方面的研究工作。联系电话: 0312-7528195 E-mail: zwgy@yahoo.com.cn

基金项目: 河北农业大学科研发展基金资助。

Key words tomato; ethephon; accelerated ripening; lycopene; vitamin C

番茄是全世界栽培最为广泛的蔬菜之一,在蔬菜周年供应中起着重要作用。为使果实尽早成熟,通常采取乙烯利抹果、浸果和全株喷洒等催熟方式来达到提前采收的目的。文献建议乙烯利催熟番茄的使用浓度应为 $2\,000\sim 4\,000\text{ mg/L}$ ^[1],但目前尚无统一的使用标准,因此,一些菜农为了提前采收增加产量,以获得较高的经济利益而超剂量使用的现象时有发生,导致乙烯利在果实中的残留量较高,尤其是反季节销售时此现象更为严重。

虽然在较低使用剂量下,乙烯利在果实中的残留量较少,不会对人体健康造成危害。但有研究表明,食用乙烯利残留量过高的水果会导致腹泻,同时,乙烯利有一定的致突变作用,并能一定程度地抑制动物血浆和组织胆碱酯酶的活性,还可能具有弱的类似雌激素样作用,影响未成年雄性大鼠生殖器官的发育,导致未成年雌性大鼠性发育提前^[2~8]。

近年来国内外对番茄中乙烯利的残留限量提出了严格的要求,FAO/WHO 农药残留联合专家委员会(MPR)、中国、美国和日本“肯定列表制度”(Positive List System)中规定的残留限量(MRL)值均为 2 mg/kg ^[9~11],但目前尚未见关于不同催熟处理下番茄中乙烯利残留量的研究报告。笔者研究了不同催熟处理方式和不同处理浓度对番茄果实中乙烯利残留的影响,及番茄中主要营养成分含量的变化,以期为广泛采用“良好农业规范”(GAP),规范我国相关植物生长调节剂的使用,保障食品质量安全提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试验选用番茄品种为硕园 2 号,河北省保定市五尧乡菜园提供。

40% 乙烯利(ethephon)水剂(浙江绍兴市东湖生化有限公司生产),配制有效成分分别为 $2\,000$ 、 $4\,000$ 和 $6\,000\text{ mg/L}$ 3 个浓度的乙烯利溶液供试。

1.2 仪器

GC-17A 型气相色谱仪(具氢火焰离子化检测器,日本岛津);GS-Q 毛细管色谱柱, $25\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$;高效液相色谱仪(大连依利

特公司),RP-C₁₈ 分离柱;尤尼柯 UV-2802H 型紫外可见分光光度计;Delta 320 型 pH 计;PR-101 型数字折光仪。

1.3 处理方法

设乙烯利浸果催熟、田间催熟和自然成熟 3 个处理组,每组 3~6 个果实(每个质量在 $150\sim 200\text{ g}$ 之间)。尽管乙烯利催熟番茄的建议使用浓度应为 $2\,000\sim 4\,000\text{ mg/L}$,但根据本实验室进行的市场调查,发现不同季节的市售番茄中乙烯利残留情况不同,冬季番茄中残留超标明显。因此,本研究设置了 $2\,000$ 、 $4\,000$ 和 $6\,000\text{ mg/L}$ 3 个处理浓度。

①乙烯利浸果催熟组:选取大小已长足、果皮颜色发白的番茄果实带柄摘收,分别在 3 个处理浓度的乙烯利溶液中浸泡 1 min 后,于 $22\sim 25^\circ\text{C}$ 培养箱中培养。

②田间催熟组:在植株上选取大小已长足、果皮颜色发白的番茄果实,分别用软布将 3 个处理浓度的乙烯利溶液涂抹到果面,避免沾到叶片。

③自然成熟组:选取自然成熟的果实作对照。

1.4 测定项目及方法

1.4.1 乙烯利残留量测定^[12] 分别在上述 3 组番茄中各随机选取处理后成熟的果实 3 个,取代表性可食部分切碎、混匀,匀浆。取 10.0 g 匀浆液于顶空瓶中,加入 1 mL 丙酮和 3 mL 质量分数为 60% 的氢氧化钾水溶液,压盖密封,在涡旋混合器上混匀,置于 70°C 恒温水浴中 2 h 吸取瓶内上层气体供气相色谱分析。在储晓刚等^[12] 的研究基础上优化色谱条件为:进样口温度 180°C ,检测器温度 230°C ,载气为高纯氮气(99.999%),空气流速 50 mL/min ,氢气流速 60 mL/min ,尾吹 75 mL/min ,程序升温: 70°C 保持 2 min 以 25°C/min 升到 180°C ,保持 2 min,分流比为 10:1。此方法的检测限为 0.01 mg/kg 添加水平分别为 0.02 、 0.5 、 2 mg/kg 时,回收率在 78.3%~94.3% 之间,相对标准偏差 $\text{RSD}<6.4\%$ ($S/N=3$)。

1.4.2 番茄品质测定 分别随机选取两种催熟方法中 $2\,000\text{ mg/kg}$ 乙烯利处理后成熟的果实和对照果实各 3 个,取代表性可食部分切碎、混匀,匀浆。

采用高效液相色谱法测定番茄红素含

量^[13,14]。分别称取各匀浆液 5.0 g 加入 1.25 g 碳酸钙,经异丙醇洗涤后,用 50 mL 石油醚-丙酮(1:1,体积比)抽提至溶液无色后再定容至 50 mL。色谱条件:流速 1.0 mL/min,流动相为甲醇;检测波长为 254 nm;柱温为室温。检测限为 0.006 4 μg。

Vc 含量测定^[15]采用 2,6-二氯酚法;总糖含量测定^[15]采用斐林试剂法;有机酸含量测定^[15]采用电位滴定法;可溶性固形物含量(TSS)用数字折光仪直接测定。

采用 SPSS 11.5 统计软件对数据进行处理。

2 结果与分析

2.1 不同催熟处理对番茄果实成熟的影响

试验结果(见表 1)表明,3 种浓度的乙烯利溶

液处理,对果实成熟均有一定的促进作用,且浓度与促熟作用呈正相关。其中 2 000 和 4 000 mg/L 处理组果面无明显损伤,而 6 000 mg/L 处理组促进番茄提前变红的效果十分明显,但若残液留在果面,将出现较大的斑点,影响其商品性。两种催熟方式相比,果实颜色及汁液相差很多:田间催熟的果实果肉较厚,内容物(果胶物)充实,适口性好;而浸果处理的果实则相反。

2.2 不同处理组番茄中乙烯利的残留量

结果见表 2。随着乙烯利处理浓度的增大,两种催熟方式中乙烯利残留量均比自然成熟的果实明显增高,并且每种处理浓度与对照间的差异均达到极显著水平;除 6 000 mg/L 外,其余各浓度处理两种催熟方式之间的差异均达到极显著水平。

表 1 乙烯利不同催熟处理对番茄成熟的影响

Table 1 Effects of different accelerated ripening methods on ripening of ethephon

乙烯利浓度 Concentration of ethephon /(mg/L)	田间催熟 Field smear		浸果催熟 Post-harvest dip	
	果实红度 Red degree	色泽及汁液 Colour and juice	果实红度 Red degree	色泽及汁液 Colour and juice
2 000	9 d 后变红 Redden after 9 days	着色较匀,有个别黄绿色斑点, 颜色不鲜亮 Uniform colour, some yellow green spot, no bright colour	4 d 开始泛红,6 d 后变 红 Beginning to become reddish after 4 days and turning red after 6 days	着色不匀,有个别黄绿色斑点,颜 色偏粉红至橘红色,汁液少 Pink and faint, no uniform colour some yellow green spot, less juice
4 000	8 d 后变红 Redden after 8 days	腔室小,汁液稍少 Small cavity, little juice		
6 000	7 d 后变红 Redden after 7 days	着色较匀,个别黄绿色斑点稍 大,颜色不鲜亮,腔室小,汁液少 Uniform colour, some yellow green spot, no bright colour, small cavity, little juice	3 d 开始泛红,5 d 后变 红 Beginning to become reddish after 3 days and turning red after 5 days	着色不匀,黄绿色斑点较大,颜色偏 橘红至黄色,果肉较薄,汁液很少 No uniform colour, some yellow green spot, thin pulp, less juice
对照 Control		14 d 后成熟,着色均匀,颜色鲜亮,无疤痕 After 14 days tomatoes matured, uniform colour, bright coloured and no scar was found		

表 2 不同催熟处理方式下果实中乙烯利残留量 (mg/kg)

Table 2 Ethephon residues with different accelerated ripening methods

处理方式 Methods	乙烯利使用浓度 Concentration of ethephon /(mg/L)		
	2 000	4 000	6 000
对照 Control	0.13±0.01 Aa	0.13±0.01 Aa	0.13±0.01 Aa
田间催熟 Field smear	0.86±0.03 Bb	1.34±0.03 Bb	2.29±0.27 Bb
浸果催熟 Post-harvest dip	1.12±0.02 Cc	1.98±0.07 Cc	3.14±0.08 Bc

注:表中不同大写字母表示在 0.01 水平差异显著(P<0.01),不同小写字母表示在 0.05 水平差异显著(P<0.05),下表同。

Note: Data followed by different capital and small letters mean the significant by different at 0.01 and 0.05 level respectively. The same as below.

2.3 不同催熟处理对番茄果实品质的影响

两种催熟方式下番茄红素及 Vc 含量均比自然成熟的明显降低, 差异极显著 (表 3); 而两种处理方式相比, 田间催熟番茄的番茄红素及 Vc 含量均明显高于浸果催熟的。

两种催熟番茄中的总糖含量也明显降低, 而

两种催熟方式之间, 田间催熟番茄中总糖含量仅稍高于浸果催熟的果实。

催熟番茄中可溶性固形物含量均有所降低, 与对照差异显著; 不同催熟方式之间差异不明显。催熟番茄中有机酸含量比自然成熟的稍有降低, 差异不显著。

表 3 不同催熟方式处理下果实中成分含量变化

Table 3 Changes in components contents with different accelerated ripening methods

处理方式 Methods	番茄红素含量 Lycopene /(mg/100 g)	Vc 含量 Vitamin C /(mg/100 g)	总糖含量 Sugar /(mg/100 g)	有机酸含量 Organic acid (%)	可溶性固形物含量 TSS Soluble solid (Brix)
对照 Control	9.65±0.14 Aa	18.72±0.16 Aa	3.75±0.13 a	0.62±0.02 a	5.20±0.06 a
田间催熟 Field smear	6.97±0.17 Bb	17.14±0.27 Bb	3.35±0.07 b	0.58±0.03 a	4.93±0.09 b
乙烯利浸果催熟 Post-harvest dip	4.28±0.02 Cc	16.18±0.27 Bc	3.24±0.09 b	0.55±0.01 a	4.83±0.07 b

注: 乙烯利使用浓度为 2 000 mg/L。Note: The application concentration of ethephon treated in tomatoes was 2 000 mg/L.

3 讨论

关于乙烯利的安全使用标准, GAP 规定了番茄每公顷的田间使用量 (美国为 1.5 kg/hm², 即 150 mg/m²)^[16], 国内目前尚未制定相关标准。一般农药登记资料中建议乙烯利催熟番茄时的使用浓度多为 500 mg/L, 文献推荐的使用浓度为 2 000~4 000 mg/L^[1], 使用方法为喷雾、植株上涂果或浸果。在正确使用的前提下, “肯定列表制度”中规定的 MRL 值为 2 mg/kg^[9~11], 欧盟最新规定的 MRL 值为 0.02 mg/kg^[17]。但前已述及, 我国目前可能存在乙烯利使用不规范的情况, 且冬季上市的反季节番茄常出现残留超标问题, 故本试验设置的乙烯利处理浓度较规定的使用浓度偏高。

乙烯利使用浓度过大会导致果实中农药残留超标。本研究结果表明, 浸果催熟的番茄中乙烯利残留量明显高于田间催熟。而当使用浓度达 4 000 mg/L 时, 浸果催熟处理的残留量已达到 1.98 mg/kg, 接近我国 2 mg/kg 的 MRL 值; 使用浓度超过 6 000 mg/L 时, 两种催熟方式下乙烯利残留量均超出 MRL 值, 严重影响了番茄的食用安全性。

在成熟早期, 果实中含有大量叶绿素, 随后叶绿素逐渐分解, 生成并积累番茄红素, 使果实变红^[18]。乙烯利催熟番茄的突出效果是加速叶绿素

分解、促进番茄红素的快速形成。催熟时期正值番茄由绿熟期向转色期过渡之际, 番茄红素尚未合成, 用乙烯利催熟虽然加速了番茄红素的形成, 但由于其合成所需物质并未达到应有的水平, 因此并不都能增加其最后的含量。而浸果催熟的果实因与植株分离, 化学成分变化极慢, 使得番茄红素的含量更低。

番茄果实中含有丰富的维生素, 特别是 Vc 含量较高。果实在早期就含有一定量的 Vc, Islam 等的研究表明^[19], 有机酸和 Vc 随果实的成熟而增加, 至转色期达到最高峰, 但红熟期略有下降。番茄催熟时 Vc 含量较低, 并未达到最大值, 虽然乙烯利的使用加快了其合成速度, 但果实内物质平衡被破坏, 加上有机酸呼吸消耗大, 削弱了对 Vc 的保护作用, 致使 Vc 最后的生成量大受影响。由于催熟前番茄中已含有一定量的 Vc, 因此其受催熟方式的影响程度较番茄红素小。

糖分是影响番茄果实品质的主要成分, 随着果实的生长发育, 含糖量逐渐增加, 绿熟期已接近或达到最大值。从转色期到成熟期, 主要是糖类之间的相互转化, 对总糖含量影响不大^[20]。催熟可以加快糖类间相互转化的速度, 使果实内总糖含量接近自然成熟的果实, 因此催熟对其有影响但并不大。浸果催熟由于切断了果实与植株的联系, 只有物质消耗没有养分供给, 使得糖分含量低于其他两种处理。

有机酸含量也是影响番茄果实品质的重要因素,随着果实的生长而逐渐上升,着色后开始下降^[21]。番茄催熟时果实含酸量已达最大值,乙烯利催熟加快了有机酸的分解和转化,使果实内有机酸的含量接近于自然成熟的果实,故催熟对其影响不大。

番茄发育至绿熟期时,构成果肉的细胞体积已达到生长极限,成熟过程中原果胶水解成溶果胶,维持相对稳定的可溶性固形物含量,故催熟对其的影响不明显。由于浸果催熟使得果实内糖分、有机酸等物质平衡受到破坏,因此可溶性固形物含量稍低于自然成熟的果实。

综上所述,与自然成熟相比,虽然催熟处理能够明显促进番茄变红成熟,但果实中乙烯利残留量大大增加,当使用浓度达到 6 000 mg/L 时,两种处理方式残留量均明显高于规定的 MRL 值(浸果催熟超标 1.57 倍)。而且催熟处理降低了番茄果实中总糖、Vc 和番茄红素含量,对果实品质影响很大。鉴于乙烯利在某些农业生产中不可缺少,建议乙烯利的催熟浓度不可过高,应在 2 000 mg/L 以内,同时最好采用田间催熟方式处理,且必须度过安全间隔期使乙烯利分解完全后才可出售。

参考文献:

- [1] SHI Yu-zhen(施玉珍), LU Dao-xia(刘道霞). 番茄催熟剂——乙烯利的应用技术 [J]. Shanghai Vegetable (上海蔬菜), 2006, (1): 62
- [2] JIN Kang(金抗). 乙烯利中毒致多器官功能障碍一例 [J]. Chin J CritiCare Med (中国急救医学), 2006, 26(12): 937.
- [3] YU Wen-hui(于文辉), GAO Yong-quan(高永泉), ZHAO Wen(赵文), et al 乙烯利体内致突变性研究 [J]. Chin J Pestic Sci (农药学报), 2006, 8(2): 184-186.
- [4] BULL S, FLETCHER K, BOOBIS A R, et al Evidence for Genotoxicity of Pesticides in Pesticide Applicators [J]. Mutagenesis, 2006, 21: 93-103
- [5] HAUX J E, LOCKRIDGE O, CASIDA J E. Specificity of Ethephon as a Butyrylcholinesterase Inhibitor and Phosphorylating Agent [J]. Chem Res Toxicol, 2002, 15(12): 1527-1533.
- [6] ZHANG N, CASIDA J E. Novel Irreversible Butyrylcholinesterase Inhibitors 2-Chloro-1-(substituted-phenyl) ethyl phosphonic Acids [J]. Bioorg Med Chem, 2002, 10(5): 1281-1290.
- [7] ZHANG Xian-hui(张先慧). Effects of Ethephon on Rat Physiological and Behavior Development and Corresponding Mechanisms(乙烯利对大鼠生殖和行为发育毒性的影响及机制探讨) [D]. Ji nan(济南): Shandong University(山东大学), 2006.
- [8] MAYES M D. Epidemiologic Studies of Environmental Agents and Systemic Autoimmune Diseases [J]. Environ Health Perspect, 1999, 107(15): 743-748.

- [9] Pesticide and Veterinary Drugs Residues Limit Standard of Food in the Principal Trade Countries and Regions Committee (主要贸易国家和地区食品中农药兽药残留限量标准编委会). Pesticide and Veterinary Drugs Residues Limit Standard of Food in the Principal Trade Countries and Regions(主要贸易国家和地区食品中农药兽药残留限量标准) [M]. Beijing(北京): China Standards Press(中国标准出版社), 2004
- [10] Ministry of Health of the People's Republic of China Standardization Administration of the People's Republic of China (中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会). GB2763-2005: Chinese Food Pesticides Maximum Residue Limit (食品中农药最大残留限量) [S]. Beijing(北京): China Standards Press(中国标准出版社), 2005
- [11] Agrochemicals Residues Limit of Food Committee (食品中农业化学品残留限量编委会). Japan Positive List System for Agricultural Chemical Residues in Foods (《日本肯定列表制度食品中农业化学品残留限量》药品卷) [M]. Beijing(北京): China Standards Press(中国标准出版社), 2006.
- [12] CHU Xiao-gang(储晓刚), YONG Wei(雍伟), CAI Hu-xia(蔡慧霞), et al 顶空气相色谱法快速测定浓缩菠萝汁中乙烯利的残留量 [J]. Chin J Chromatogr (色谱), 2001, 19(3): 286-288.
- [13] ZHANG Liang(张亮), ZHANG Kun-sheng(张坤生), LV Xiao-ling(吕晓玲), et al 番茄红素测定方法的研究 [J]. Chin J Food Sci (中国食品学报), 2005, 5(1): 75-78.
- [14] SU Yong-heng(苏永恒), JIANG Hui-ran(蒋惠然), LI Fa-sheng(李发生). 番茄红素测定方法的研究进展 [J]. Chin J Health Lab Tech (中国卫生检验杂志), 2004, 14(6): 708-709
- [15] Dalian Institute of Light Industry (大连轻工业学院), South China University of Technology (华南理工大学), Northwest Institute of Light Industry (西北轻工业学院), et al Food Analysis (食品分析) [M]. Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 1994.
- [16] FAO. Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and the WHO Expert Group on Pesticide Residues [R]. Rome 1994
- [17] ZHAO Er-cheng(赵尔成), WANG Xiang-yun(王祥云), HAN Li-jun(韩丽君), et al 常用植物生长调节剂残留分析研究进展 [J]. J Anhui Agric Sci (安徽农业科学), 2005, 33(9): 1709-1711
- [18] MENG Fan-juan(孟凡娟), WANG Fu(王富). 番茄果实内番茄红素的合成及影响因素 [J]. Northern Horticulture (北方园艺), 2001, (5): 15-17.
- [19] ISLAM M S. Variability in Different Physical and Biochemical Characteristics of Six Tomato Genotypes According to Stages of Ripeness [J]. Bangladesh Journal of Botany, 1997, 26: 2137-2147
- [20] QI Hong-yan(齐红岩), LI Tian-lai(李天来), ZOU Lin-na(邹琳娜), et al 番茄果实不同发育阶段糖分组成和含量变化的研究初报 [J]. J Shenyang Agric Univ (沈阳农业大学学报), 2001, 32(5): 346-348.
- [21] WANG Guang-yin(王广印). 鲜食番茄果实品质问题与对策 [J]. Northern Horticulture (北方园艺), 1995, (4): 11-13.

(Ed. TANG J)