

# $\beta$ -环糊精邻苯基苯酚包合物对瓯柑缓释保鲜研究

夏更寿 郭圣荣

(丽水学院,浙江 丽水 323000)

**摘要:**利用不同浓度 $\beta$ -环糊精固载邻苯基苯酚( $\beta$ -CD-OPP)对瓯柑进行保鲜,通过防霉、缓释保鲜及在果浆中的残留量3个方面对该保鲜剂效果进行评价。结果显示,5%的 $\beta$ -CD-OPP溶液作为缓释保鲜剂最为有效,该浓度可有效降低瓯柑可溶性固形物的降解和可滴定酸的减少。经5%的 $\beta$ -CD-OPP溶液处理25d后瓯柑病果率仅为3.04%,极显著低于空白对照的90%以上;贮藏90d后的果实失重率和腐烂率仅为4.26%和3.48%,而对照为21.38%和100.00%;贮藏90d后果浆中OPP的残留量仅为4.20mg/kg,低于国内外安全标准(10mg/kg)。表明该保鲜剂既可有效地降低腐烂率、减少水分和营养的损失,且药物残留量低,食用安全放心。

**关键词:** $\beta$ -环糊精;邻苯基苯酚;包合物;缓释保鲜剂;瓯柑

## SLOW-RELEASING PRESERVATION EFFECT OF $\beta$ -CD-OPP CLATHRATE COMPOUNDS ON CITRUS FRUITS

XIA Geng-shou GUO Sheng-rong

(Lishui University, Lishui, Zhejiang 323000)

**Abstract:** The experiment was carried out on the preservation of fresh citrus fruits using the slow-releasing cyclodextrin-inclusion complexes of o-phenylphenol. The preservative effects were evaluated through three aspects of mould-proof, slow-releasing preservation and residue amount. The results revealed that the slow-releasing preservatives of 5%  $\beta$ -CD-OPP showed the best storage quality, which could significantly reduce the degradation of total soluble solids and the titratable acid of citrus fruits. After treated with 5% of  $\beta$ -CD-OPP showed the lowest rotting rate of citrus fruits was only 3.04% after 25 days, significantly lower than 90% or more of the control; the decay incidence and weight loss were only 4.26% and 3.48% and those of the control were 21.38% and 100.00%, respectively. Determined from the reserved fruits of 90 days, the OPP residues were just 4.20mg/kg, belowed the safety standards at home and abroad (10mg/kg). It could be indicated that the  $\beta$ -CD-OPP is a safe preservative, not only alleviate the fruit decomposed rate, but also minimize the loss of water and nutrients effectively and have lower opp residues.

**Key words:**  $\beta$ -cyclodextrin; o-phenylphenol; clathrate compounds; slow-releasing preservatives; citrus fruits

$\beta$ -环糊精( $\beta$ -Cyclodextrin,简称 $\beta$ -CD)是一种水溶性、非还原性、不易被酸水解的化合物,具有疏水的空腔和亲水的表面,可以在水溶液中选择性结合各种有机、无机以及生物分子形成超分子包合物<sup>[1-3]</sup>。该类

包合物能起缓释作用,可直接作成缓释制剂<sup>[4-6]</sup>,其安全性已被美国食品和药物管理局(FDA)认证<sup>[7]</sup>。

邻苯基苯酚(OPP)是一种高效低毒广谱杀菌剂<sup>[8,9]</sup>,具有强效抑霉作用,被普遍应用于采收后的水

收稿日期:2012-03-09 接受日期:2012-09-18

基金项目:浙江丽水市科技计划项目(YL200735007、2010JYZB08),浙江省自然科学基金资助(LY12C14003)

作者简介:夏更寿(1968-),男,浙江缙云人,副教授,研究方向为应用生物技术及植物抗性生理研究。Tel:0578-2271310;E-mail:lsxyxs@163.com

通讯作者:郭圣荣(1976-),男,江西樟树人,副教授,研究方向为药物分析与合成。E-mail:guosr9608@163.com

果和蔬菜,如柑桔类水果、葡萄、柠檬及番茄等的防腐保鲜<sup>[10~12]</sup>。但采用 OPP 溶液对果品表面浸泡或喷淋的方法进行防腐保鲜,会在果品表面产生 OPP 残留,造成食品安全隐患。因此本试验探究利用环糊精制备一种固载 OPP 的缓释保鲜剂作为 OPP 的替代品,通过缓慢释放 OPP 而使保鲜剂不直接接触果品表面,以达到杀菌保鲜的目的;同时环糊精包合物保鲜剂能较好的溶于水,易于清洗,减少残留的危害。

当前,市场上瓯柑防腐保鲜剂种类很多,主要可分为苯并咪唑、咪唑及联苯等 3 类保鲜剂<sup>[13]</sup>。这 3 类保鲜剂对于瓯柑储藏前期所出现的绿霉病、酸腐病有很好的防治效果,但对于后期出现的蒂腐病、黑腐病防治效果欠佳<sup>[14]</sup>。所以,需要一类具有长效保鲜的防腐剂来满足市场的需求,而缓释型保鲜剂就可能起到这样的作用。本试验采用环糊精固载 OPP 制备成缓释剂,研究了其对丽水地区瓯柑的保鲜效果及其最佳剂量,为瓯柑保鲜提供了一条新的途径。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

新采摘的本地瓯柑,选择饱满、色泽光鲜、大小均匀、无腐烂、无损伤的瓯柑为材料;固载 OPP 缓释保鲜剂为本实验室自制(见 1.3.1)。

用于可溶性固形物(即含糖量)测定的 TD-35 数字手持阿贝折射计,北京金科利达电子科技有限公司;测定可滴定酸用自动电位滴定仪(AT-500N),日本京都电子公司;Waters 600E 高效液相色谱系统,美国 Waters 公司。

### 1.2 方 法

1.2.1 包合物的制备 将 0.12mol 的  $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)或其衍生物( $\beta$ -DPCD)溶于 100ml 乙醇水溶液(V:V=1:1)中,搅拌均匀,温度控制在 70℃~80℃之间,缓慢向乙醇水溶液中加入邻苯基苯酚(OPP, 0.1mol, 16g),80℃恒温反应 4h。反应完毕冷却至室温,放置于冰箱中析出固体,抽滤得到白色固体产物,低温真空干燥得到 2 种包合物 CD-OPP 和 DPCD-OPP(图 1)。

1.2.2 保鲜剂抑菌效果测定 防腐效果研究采用药液浸果方法。首先用 OPP, CD-OPP 及 DPCD-OPP 分别配制 1‰、2‰、4‰、5‰及 8‰共 5 个梯度质量分数作为试验的药液,以接菌无药剂处理为对照。浸泡药液温度设为 28℃。将瓯柑果实在不同质量分数的药液中分别浸泡 60 和 120s;浸泡结束后,取出晾干,然后对其分别进行青霉病和绿霉病菌菌液喷洒处理

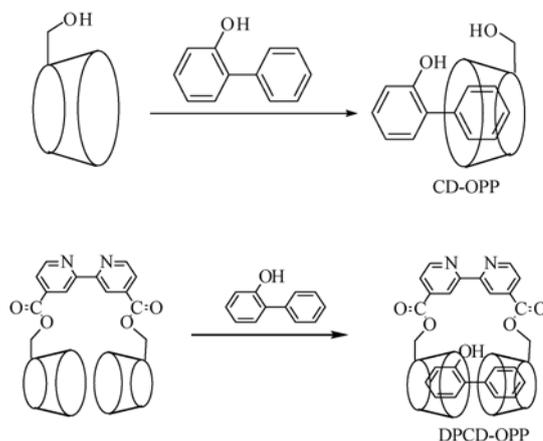


图 1  $\beta$ -环糊精与 OPP 包合物的合成

Fig. 1 Synthesis of clathrate compounds with OPP and  $\beta$ -cyclodextrin derivation

(处理菌液浓度均为  $1 \times 10^6$  cfu/ml 的芽孢杆菌);待风干后,用保鲜袋封装,装入纸箱置于室内,并盖上塑料膜保湿。分别在 25, 50 和 75d 记录各处理瓯柑的发病情况,计算各累计病果率。试验期间保持贮藏室内平均温度为 15℃,平均相对湿度为 75%。每处理 3 次重复,每处理 100 个瓯柑。

1.2.3 保鲜性能测定 空白对照:选取 100 个新鲜瓯柑,用保鲜膜进行单果包装,称重,记录初始质量;CD-OPP 缓释保鲜剂的配制:取 5g CD-OPP 包合物溶于 1L 蒸馏水中,配成 5‰ 缓释保鲜水溶液,取 100 个瓯柑置于此水溶液中浸泡 60s 后捞起晾干,用保鲜袋将其进行单果包裹后,称重,记录初始质量;另设抑霉唑保鲜剂组、咪酰胺保鲜剂组、甲基托布津保鲜剂组、噻苯咪唑保鲜剂组及联苯保鲜剂组等对比试验组,均配成 5‰ 保鲜液,其配制方法与 CD-OPP 缓释保鲜剂的配制相同。各处理均 3 次重复,每处理 100 个瓯柑,最后以 3 次平行试验的可溶性固形物(即含糖量)和可滴定酸含量的平均值作为瓯柑品质数据。保鲜贮藏 90d 后,对果实进行有关指标测定。每处理自 3 个平行中选取固定的 100 个果实测定失重率和腐烂率。

失重率(%) = (初始质量 - 测定质量) / 初始质量

腐烂率(%) = 腐烂发霉果粒个数 / 总果粒个数

### 1.3 CD-OPP 残留量测定

1.3.1 测定样的制备 称取经匀浆后的样品 10g,加 10ml  $H_2O$  和 10g NaCl,放入 50ml 具塞聚四氟乙烯离心管中,用 1mol/L 的 NaOH (pH = 12),再加 25ml 乙醚。在往复振荡器上振荡 10min, 2500r/min 离心 5min。将上层有机相分离到一个 100ml 磨口圆底烧瓶中,再往离心管的残留物中加 20ml 乙醚,振荡 5min,

离心 5min,将上层有机相分离与前一次分离有机相合并,再加入 3ml 甲醇作为保持剂后,30℃ 200kPa 旋转蒸发仪浓缩,至乙醚被挥发完,再用甲醇定容至 5ml,经 0.45μm 微孔滤膜过滤后待测。

1.3.2 HPLC 色谱条件 色谱柱:ZORBAX Eclipse XDB C<sub>18</sub>柱(4.6mm × 150mm, 5μm);流动相:甲醇-水-乙腈(体积比 55:35:10),500ml 中加 0.681g 十二烷基磺酸钠,并用磷酸调 pH = 4.5;流速 1ml/min;荧光检测波长 Ex = 285nm,Em = 320nm;进样量 10μl;柱温 40℃;紫外检测波长为 247nm。在此色谱条件下邻苯基苯酚的色谱峰形良好,保留时间为 4.8min。在测定组分的色谱峰位置上无吸收,表明基质对测定不产生干扰。

1.3.3 HPLC 测定方法<sup>[15,16]</sup> 首先称取 0.100g 邻苯基苯酚于 100ml 容量瓶中,用甲醇溶解、定容,配制成邻苯基苯酚 1.00mg/ml 的标准储备液。精密量取标准溶液于 10ml 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,配制成不同浓度的标准品溶液,分别为 0.02, 0.04, 0.08, 0.20, 0.40 和 0.80mg/ml,将标准品溶液分别平行测定 3 次(均进样 10μl),在上述色谱条件下测定。以平均峰面积 Y 对浓度 C(mg/ml)进行线性回归,得到回归方程和相关系数为:  $Y = 3.56 \times 10^6 C - 1.15 \times 10^4$ ,  $r = 0.9999$ ,每隔 2h 测定,测定 5 次,RSD 值为 0.83%。残留量计算公式:

$$opp = \frac{A_s \times M_T \times P \times 2}{A_T \times M_s} \times 10^6$$

A<sub>s</sub>:样品的峰面积;M<sub>s</sub>:样品的质量,g;A<sub>T</sub>:标准的峰

面积;M<sub>T</sub>:标准的质量,g;opp:OPP 的浓度(用 100% 代替)

#### 1.4 数据分析

应用 SPSS 13.0 软件对数据进行方差分析(ANOVA),利用邓肯式多重比较对差异显著性进行分析, $P < 0.05$  表示差异显著。

## 2 结果与分析

### 2.1 保鲜剂浓度对瓯柑防霉效果的影响

未经保鲜溶液浸泡处理的瓯柑采后 25d 即开始出现病果,至 50d 病果率达 90% 以上,75d 后,瓯柑全部霉变;而经保鲜溶液浸泡处理的瓯柑,病果率显著降低(表 1)。从表 1 可以看出,保鲜剂溶液的质量分数对防霉效果影响显著,各处理浓度之间差异达显著水平( $P < 0.05$ );随保鲜剂质量分数的增大,防霉效果增强,病果率减低,质量分数低于 5‰ 的保鲜剂处理效果较高浓度的差,原因在于高浓度质量分数的保鲜剂能形成一个较好的防腐环境,防治瓯柑霉病的效果显著。在质量分数 5‰ 时,瓯柑 50d 后的病果率 OPP 组为 9.47%,CD-OPP 组为 4.16%,DPCD-OPP 组 8.91%。可见,相同浓度下,OPP、CD-OPP 和 DPCD-OPP 保鲜剂处理组中,CD-OPP 溶液浸泡瓯柑的处理效果最好。从浸泡时间看,同一保鲜剂处理下 60 和 120s 的结果没有明显区别,说明浸泡时间对瓯柑的保鲜效果影响较小;5‰ 的 CD-OPP 溶液与 8‰ 的 CD-OPP 溶液保鲜

表 1 不同 OPP 处理浓度和时间对瓯柑病果率与贮藏保鲜的影响

Table 1 Influence of rotting rate of citrus fruits and storage preservation under different treatments of OPP

质量分数 mass fraction(‰)	OPP			CD-OPP			DPCD-OPP		
	25d	50d	75d	25d	50d	75d	25d	50d	75d
	浸泡 60s Soak for 60s								
0	57.42 <sup>a</sup>	90.23 <sup>a</sup>	100.00 <sup>a</sup>	55.80 <sup>a</sup>	95.27 <sup>a</sup>	100 <sup>a</sup>	60.86 <sup>a</sup>	91.44 <sup>a</sup>	100.00 <sup>a</sup>
1	12.63 <sup>b</sup>	15.72 <sup>b</sup>	21.15 <sup>b</sup>	8.17 <sup>b</sup>	12.55 <sup>b</sup>	13.13 <sup>b</sup>	10.59 <sup>vb</sup>	14.17 <sup>b</sup>	18.14 <sup>b</sup>
2	10.10 <sup>c</sup>	16.54 <sup>b</sup>	18.85 <sup>c</sup>	6.64 <sup>c</sup>	8.15 <sup>c</sup>	9.55 <sup>c</sup>	9.17 <sup>bc</sup>	10.63 <sup>c</sup>	12.55 <sup>c</sup>
4	8.43 <sup>d</sup>	11.70 <sup>c</sup>	10.55 <sup>d</sup>	5.24 <sup>c</sup>	9.83 <sup>c</sup>	9.14 <sup>c</sup>	8.45 <sup>cd</sup>	10.16 <sup>c</sup>	11.42 <sup>cd</sup>
5	7.18 <sup>d</sup>	9.47 <sup>d</sup>	11.17 <sup>d</sup>	3.04 <sup>d</sup>	4.16 <sup>d</sup>	3.55 <sup>d</sup>	7.42 <sup>d</sup>	8.91 <sup>d</sup>	12.27 <sup>c</sup>
8	6.95 <sup>d</sup>	8.14 <sup>d</sup>	11.23 <sup>d</sup>	2.93 <sup>d</sup>	4.24 <sup>d</sup>	3.45 <sup>d</sup>	7.24 <sup>d</sup>	9.15 <sup>cd</sup>	11.54 <sup>d</sup>
	浸泡 120s Sock for 120s								
0	58.43 <sup>a</sup>	91.82 <sup>a</sup>	100.00 <sup>a</sup>	65.25 <sup>a</sup>	94.40 <sup>a</sup>	100 <sup>a</sup>	68.15 <sup>a</sup>	88.46 <sup>a</sup>	100.00 <sup>a</sup>
1	11.81 <sup>b</sup>	15.16 <sup>c</sup>	20.3 <sup>b</sup>	8.18 <sup>b</sup>	9.46 <sup>b</sup>	9.54 <sup>c</sup>	8.86 <sup>bc</sup>	10.83 <sup>b</sup>	15.15 <sup>b</sup>
2	11.45 <sup>b</sup>	17.46 <sup>b</sup>	18.63 <sup>c</sup>	6.63 <sup>c</sup>	8.65 <sup>b</sup>	9.26 <sup>c</sup>	9.16 <sup>b</sup>	10.45 <sup>b</sup>	12.56 <sup>c</sup>
4	7.91 <sup>c</sup>	12.42 <sup>d</sup>	13.35 <sup>d</sup>	4.46 <sup>d</sup>	8.18 <sup>b</sup>	11.19 <sup>b</sup>	6.75 <sup>d</sup>	9.14 <sup>bc</sup>	12.37 <sup>c</sup>
5	8.10 <sup>c</sup>	9.55 <sup>e</sup>	12.17 <sup>de</sup>	3.07 <sup>de</sup>	5.16 <sup>c</sup>	6.08 <sup>d</sup>	7.17 <sup>cd</sup>	8.93 <sup>c</sup>	10.18 <sup>d</sup>
8	7.83 <sup>c</sup>	9.25 <sup>e</sup>	11.86 <sup>e</sup>	2.93 <sup>e</sup>	4.98 <sup>c</sup>	5.96 <sup>vd</sup>	6.80 <sup>vd</sup>	10.17 <sup>b</sup>	11.03 <sup>c</sup>

注:不同的小写字母表示处理组之间的差异性,且达到 95% 的置信度(Duncan 多重比较法)。下表同。

Note:The different lowercase show significant difference among treatments at 95% confidence level using the Duncan multiple comparisons. Same as the following table.

效果没有明显差别,从保鲜效果及保鲜剂残留等因素考虑,最终选用5‰的 CD-OPP 溶液作为缓释保鲜剂。

## 2.2 瓯柑贮藏缓释保鲜效果

由以上试验可知,CD-OPP 包合物保鲜剂采用5‰的溶液能较好进行防霉防腐,但长效保鲜效果的功能并未很好体现,为了突显 CD-OPP 的长效缓释保鲜效果,试验采用5‰ CD-OPP 保鲜剂与其他市售保鲜剂进行保鲜效果比较,分析不同保鲜剂处理后瓯柑品质如烂果率、失重率、总糖含量及可滴定酸含量等的变化趋势,以验证 CD-OPP 包合物的保鲜及缓释效果。

**2.2.1 失重率和腐烂率** 与鲜果相比,果实贮藏后均有不同程度失水变软(表2)。随贮藏时间的延长,失重率缓慢升高,在贮藏90d后,未经保鲜剂处理的对照组由于严重腐烂,失重率达21.38%;噻苯咪唑和联苯保鲜组的失重率分别为6.83%和6.56%,咪酰胺保鲜组的失重率为4.57%,抑霉唑及甲基托布津保鲜组的失重率为5.19%和5.44%,5‰ CD-OPP 保鲜剂处理的果失重率仅有4.26%。贮藏第30、60和90天,对照组瓯柑果实分别比 CD-OPP 处理组果实失重率高2.70%、8.20%和17.12%,差异显著( $P < 0.05$ ),可见,CD-OPP 缓释保鲜剂处理效果较好。从表2还可看出,随贮藏时间的延长,瓯柑果实的腐烂率缓慢升高,在贮藏90d后,未经保鲜剂处理的对照组瓯柑腐烂率为100.00%;噻苯咪唑及联苯保鲜组的平均腐烂率为8.69%和11.24%,抑霉唑、甲基托布津及咪酰胺

表2 不同保鲜剂处理对贮藏瓯柑果实腐烂率及失重率的影响

Table 2 Influence of different preservation on rotting and weight loss rate of citrus fruits

样品组 sample group	失重率(%) weight loss rate			腐烂率(%) rotting rate		
	30d	60d	90d	30d	60d	90d
空白组 blank group	5.04a	11.72a	21.38a	39.88a	86.17a	100.00a
抑霉唑 imazalil	1.86d	4.03bc	5.19cd	2.05d	4.46d	4.97d
噻苯咪唑 thiabendazole	2.53c	4.58b	6.83b	5.75c	7.41c	8.69c
联苯 biphenyl	3.03b	4.07bc	6.56b	5.84b	8.15b	11.24b
5‰ CD-OPP	2.34d	3.52c	4.26e	0.95e	2.26f	3.48e
甲基托布津 topstn-methyl	2.53c	4.66b	5.44c	2.04d	4.17d	5.27d
咪酰胺 prochloraz	2.84b	4.06bc	4.57de	2.45d	3.04e	5.38d

保鲜剂的试验组腐烂率为5.27%和5.38%,而 CD-OPP 保鲜组的腐烂率仅为3.48%;贮藏第30、60和90d,对照组瓯柑果实的腐烂率分别比5‰CD-OPP 处理组果实腐烂率高38.39%、83.91%和96.52%,表明 CD-OPP 缓释保鲜剂在保持瓯柑含水量及防治果实腐烂等方面有较为明显作用。

## 2.2.2 可溶性固形物和可滴定酸含量的变化 果实

表3 不同保鲜剂处理对贮藏瓯柑果实可溶性固形物及可滴定酸的影响

Table 3 Influence of different preservatives on content of total soluble solids and titratable acid of citrus fruits during storage

样品组 sample group	可溶性固形物 soluble solids(%)			可滴定酸 titratable acid(g/100ml)			固酸比 ratio		
	30d	60d	90d	30d	60d	90d	30d	60d	90d
贮藏前 before storage	12.50c	12.53ab	12.57a	0.95a	0.95a	0.95a	13.21d	13.21d	13.21e
空白组 blank group	-	-	-						
抑霉唑 imazalil	12.93abc	12.26bc	11.72b	0.85b	0.78b	0.67b	15.10bc	15.56c	17.43c
噻苯咪唑 thiabendazole	12.75abc	11.82c	11.97b	0.85b	0.71c	0.61c	14.99c	16.57b	19.45a
联苯 biphenyl	12.64bc	12.06c	11.63b	0.84b	0.74bc	0.69b	14.98c	16.33b	16.88d
5‰ CD-OPP	13.15a	12.77a	11.83b	0.85b	0.75bc	0.61c	15.34b	16.96b	19.21a
甲基托布津 topstn-methyl	13.04ab	12.66ab	11.83b	0.81b	0.72bc	0.65bc	15.97a	17.55a	18.10b
咪酰胺 prochloraz	13.15a	12.67ab	11.24c	0.83b	0.75bc	0.66bc	15.78a	16.71b	17.05cd

内在品质评价指标主要包括可溶性固形物(即含糖量)和可滴定酸含量。表3结果表明,与采摘时相比,瓯柑在贮藏过程中可溶性固形物和可滴定酸均呈下降趋势,各处理间没有明显差别,因可滴定酸下降速度比可溶性固形物要快,至90d时,各处理的固酸比值多在16.88~19.45之间。贮藏过程中瓯柑果实组织中可溶性固形物含量呈现先升高后降低趋势,CD-OPP包合物保鲜剂处理试验组贮藏前期可以显著提高贮藏过程中果实可溶性固形物的含量,但随着贮藏时间的延长,其含量变化也较为显著。此外,CD-OPP包合物处理可使果实可溶性固形物峰值提前出现。从表3还可看出,贮藏过程中瓯柑果实的可滴定酸含量变化总体呈现逐渐下降趋势,CD-OPP包合物处理组果实的可滴定酸含量与其他对照处理组相当,没有太大差异,随着贮藏时间的延长,果实中可滴定酸含量下降,果实品质、口感及风味都得到了较好保持。

### 2.3 果浆中 OPP 残留量测定

邻苯基苯酚(OPP)作为食品防腐保鲜添加剂同时具有一定的生物毒性效应<sup>[17]</sup>,残留量超标将不可避免对人体健康产生影响。在对外贸易中,每个国家地区对OPP物质所规定的最大残留量不完全一样,但大多定为10mg/kg及以下值<sup>[18]</sup>。如美国、日本、加拿大最大值为10mg/kg,欧盟最大值为12mg/kg。对于OPP的残留测定有不同的方法,目前,所用检测方法多为高效液相色谱法(HPLC)、法气相色谱(GC)法或液质联用(HPLC-MS)法。本文采用HPLC对瓯柑果浆中的OPP残留量进行测定,按照1.3.3中的线性方程进行计算。

表4 不同时间处理 OPP 在果浆中的残留量

Table4 Determination of OPP residues in juices at different time

	30d	60d	90d
CD-OPP	7.10	6.30	4.20
OPP	10.11	8.07	6.69

按照1.3.3中所示的残留量计算公式进行计算,试验数据如表4所示。数据表明OPP的残留量随时间而发生一定的改变,贮存时间越长,OPP的残留量就越少。直接使用OPP作为保鲜剂时,残留量较大;而用CD-OPP包合物作为保鲜剂时,残留量明显较小,由于环糊精本身也具有一定的防腐作用,与OPP形成包合物后,低剂量即可满足保鲜防腐要求。同时利用方差分析表明用CD-OPP作为保鲜剂时OPP的残留量和直接用OPP作为保鲜剂时的残留量差异显著( $P =$

$0.0213 < 0.05$ );处理30和60d,60和90d比较差异不显著,而30和90d相比差异则显著( $P = 0.0373 < 0.05$ )。由此结果可以看出CD-OPP不仅具有较好的保鲜效果,其在果浆中的残留量明显低于直接用OPP作为保鲜剂,是一种较好的缓释保鲜剂。

### 3 讨论

本试验中,使用5‰的CD-OPP溶液作为缓释保鲜剂最为合理,处理25d后的瓯柑病果率仅为3.04%,极显著低于空白对照的90%以上;贮藏90d后的果实失重率和腐烂率仅为4.26%和3.48%,而对照为21.38%和100.00%;贮藏90d后果浆中OPP的残留量仅为4.20mg/kg,低于国内外安全标准(10mg/kg)。CD-OPP能有效控制瓯柑青绿霉等病的发生,对霉菌具有较强的长效缓释抑制作用,能起到延缓果实腐烂及减缓水分等物质流失的作用,这主要是由于环糊精能使OPP缓慢释放,同时环糊精在瓯柑果实表面能形成低 $O_2$ 和高 $CO_2$ 的微囊膜环境,在一定程度上起到微气调作用,对贮藏过程中瓯柑果实的水分散失和呼吸作用有一定的抑制作用,对瓯柑果实的失重率及腐烂率有明显的改善作用。通过HPLC法对OPP残留的测定结果表明,瓯柑果浆中的OPP残留量均低于有关外贸的标准。这主要是由于OPP被CD包裹后,OPP很难进入果实内部,绝大部分的OPP被包裹在环糊精中缓慢释放,对瓯柑进行长效的防霉保鲜作用。由本试验的结果可以看出,CD-OPP保鲜剂具有保鲜周期长及保鲜效果明显等特点,因而可以显著提升瓯柑的保鲜品质。

总之,该保鲜方法既符合国内相关标准又符合欧盟及美国标准,是一种值得推广的长效缓释防霉保鲜技术。

### 参考文献:

- [1] 吴文娟,郑敦胜,蔡诗填,黄远铿.  $\beta$ -环糊精聚合物微球的合成及药物控释行为的研究[J]. 中药材, 2007, 30(3): 329-332
- [2] 吕长准. 药物释放度研究概述[J]. 安徽医药, 2007, 11(1): 76-77
- [3] 丁立秀. 环糊精包合物的合成及分析应用[D]. 甘肃: 兰州大学, 2010
- [4] 黄敏.  $\beta$ -环糊精衍生物在药物缓释中的应用研究[D]. 陕西: 西北大学, 2010
- [5] 杨阳. 环糊精包合技术在药物制剂中的应用[J]. 黑龙江科技信息, 2011(7): 63-63
- [6] 张娟,张莉. 环糊精及其衍生物在微球中的应用研究进展

- [J]. 沈阳药科大学学报, 2011, 28(1): 78 - 86
- [ 7 ] Brewster M E, Lofisson T. Cyclodextrins as pharmaceutical solubilizers [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2007, 59(7): 645 - 666
- [ 8 ] 赵连俊. 邻苯基苯酚的合成与应用研究进展[J]. *广州化工*, 2009, 37( 3): 61 - 63
- [ 9 ] 石磊. 邻苯基苯酚的生产与应用[J]. *化工中间体*, 2003, (16): 12 - 14
- [10] Ito Y, Goto T. Simple and rapid determination of thiabendazole, imazalil, and o-phenyl phenol in citrus fruit using flow-injection electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51 (4): 861 - 866
- [11] 佳文. 邻苯基苯酚生产应用与技术进展[J]. *精细化工原料及中间体*, 2006, (9): 38 - 40
- [12] 艾尔肯·依不拉音, 李明, 李兴, 沈静, 陈坚. 乌鲁木齐市场水果、蔬菜中防腐剂联苯、邻苯基苯酚和噻苯咪唑的残留[J]. *分析食品与发酵工业*, 2007, 33(2): 128 - 132
- [13] 余国标. 甬柑贮藏保鲜技术[J]. *果农之友*, 2010, (9): 38 - 38
- [14] 沈静. 果蔬保鲜剂噻苯咪唑、邻苯基苯酚、联苯的光谱特性及残留分析研究[D]. 新疆: 新疆医科大学, 2007
- [15] Yang L, Kotani A. Determination of ortho-phenylphenol residues in lemon rind by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection using a microbore column [J]. *Analytical sciences*, 2004, 20(1): 199 - 203
- [16] Blasco C, Pico Y, Manes J, Font G. Determination of fungicide residues in fruits and vegetables by liquid chromatography - atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 947(2): 227 - 235
- [17] Balakrishnan S, Eastmond D. Evaluation of hyperdiploidy in the bladder epithelial cells of male F344 rats treated with ortho-phenylphenol [J]. *Mutation Research*, 2003, 537(1): 11 - 20
- [18] Isabel C, Juliano de A, Sonia C. Residues of pesticides in food: A global environmental preoccupation focussing on apples [J]. *Química Nova*, 2009, 32(4): 996 - 1012

(责任编辑 邱爱枝)

\*\*\*\*\*

(上接第 1264 页)

- [ 8 ] 卫生部. GB/T 5009. 44 - 2003 肉与肉制品卫生标准的分析方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2003
- [ 9 ] 卫生部. GB 4789. 2 - 2010 食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010
- [10] 卫生部. GB 10146 - 2005 食用动物油脂卫生标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2005
- [11] 吴东晓, 杨文鸽, 徐大伦, 周星宇, 欧昌荣, 施惠栋. 电子束辐照对鲑鱼肉品质的影响[J]. *核农学报*, 2012, 26(3): 0484 - 0489
- [12] 程安玮, 张奇志, 王守经, 胡鹏, 祝清俊, 杜方岭. 抗氧化剂对辐照花生脂肪酸含量及过氧化值的影响[J]. *核农学报*, 2011, 25(1): 0093 - 0096

(责任编辑 王媛媛)