

乙烯阻控技术及其在果蔬保藏调控中的应用研究

董怡萱¹, 丁羽萱¹, 孙艺赫², 卢欢², 马敏¹, 刘嘉颖¹, 刘礼兵^{1*}

¹中国农业大学营养与健康系, 北京 100193, 中国

²中国农业大学理学院, 北京 100193, 中国

* 通讯作者: liulibing@cau.edu.cn

摘要: 果蔬因其丰富的营养成分成为健康饮食中不可缺少的一部分, 然而水果和蔬菜采后不宜保存, 其损失在全球粮食总损失中占到近一半的比例。其中很重要的一个原因是果蔬采摘后依然会生物合成乙烯, 并伴随呼吸跃变。作为一种植物激素, 乙烯能够引起水果和蔬菜采后成熟, 是造成果蔬过熟、软化和腐烂的主要原因之一。因此, 对果蔬所处环境中的乙烯进行阻控对于延长果蔬采后保质期, 减少经济损失有着重要意义。本文综述了乙烯阻控手段研究进展及其在果蔬保藏调控中的应用, 为进一步开发绿色、高效、安全、经济的乙烯阻控方法和技术应用提供参考。

关键词: 乙烯; 催化分解; 阻控技术; 果蔬保藏

1. 引言

联合国粮食及农业组织(粮农组织)估计, 在全球生产的粮食总损失中, 水果和蔬菜所占损失高达45%, 其中, 收获和采后的损失有54%, 在加工、分销和消费过程中产生的损失占46%, 所有粮食与果蔬损失每年总计7500亿美元^[1-3]。果蔬的采后损失与乙烯产生速率有显著关系^[4]。乙烯(C₂H₄)是一种植物内源激素^[5]同时也是一种挥发性有机物(VOCs), 它通过促进呼吸作用从而加速植物新陈代谢, 对果蔬的生长、发育和衰老具有调节作用^[6], 在极低浓度下(ppb, nL/L)仍旧具有生物活性, 影响几乎所有果蔬的采后储存。

根据成熟生理特性的不同, 果蔬被分为呼吸跃变型和非呼吸跃变型^[7], 呼吸跃变型果蔬(如香蕉、芒果等)在成熟时会产生呼吸高峰并释放大量乙烯, 非呼吸跃变型果蔬虽然没有呼吸高峰但是外源性乙烯仍会影响其采后成熟过程。无论对于哪种果蔬, 在其采后处理和储存过程中都会经历由乙烯控制的成熟过程, 而这种情况会导致果蔬过熟、果肉软化并最终导致果蔬品质劣化造成采后损失^[8]。因此, 对保鲜环境中的乙烯进行阻控是延长果蔬保质期, 减少果蔬采后损失的有效手段。

收稿日期: 2023-05-02

发表日期: 2023-06-21

基金项目: 冷链食品储运过程化学危害阻控关键技术研发及评价

English edition of this article is available online at <https://cae.usp-pl.com/index.php/fnc/article/view/13>

乙烯阻控一直受到人们的关注，为了实现乙烯阻控，多年来发展的乙烯阻控技术大致可以分为以下三类：1)物理脱除技术^[9-11]；2)化学氧化技术^[12-14]；3)光催化分解技术^[15-19]。本综述分别介绍了这几种阻控技术，重点从光源和复合材料方面总结了光催化技术在果蔬储存环境中乙烯阻控方面的应用，并对乙烯阻控技术在果蔬采后贮藏中的应用进行了讨论与展望。

2. 乙烯阻控技术

2.1 物理脱除技术

物理脱除技术包含气调技术和吸附技术：气调技术即改变果蔬贮藏环境中的气体环境(降低氧气浓度，增加二氧化碳浓度)以抑制果蔬呼吸从而减少果蔬内部物质消耗，抑制乙烯的生物合成与作用，延长果蔬贮藏期限；吸附技术则是利用各种多孔材料，如活性炭、沸石分子筛、氧化铝等^[20]，与乙烯分子通过分子间作用力结合以降低贮藏环境中的乙烯。多孔材料一般会制成单独包装的小袋子或作为食品活性包装材料放入果蔬贮藏或包装空间内，对储存运输环境中的乙烯进行清除从而达到阻控的目的。其优势在于吸附速度快，可迅速清除乙烯。但因为多孔材料和乙烯之间结合力较弱，乙烯极易脱附^[12]，无法在长期储存中使用，且多孔材料属于无差别吸附，需要经常更换。

Cisneros等人^[21]通过阳离子交换方法制备了许多含银沸石，利用负载在微孔沸石上的银纳米簇从空气中去除微量乙烯。通过测定不同种类的含银沸石对乙烯的吸附效果发现沸石的结构对银阳离子的稳定起着重要作用，且展现出了含银沸石在低温运输和储存过程中消除微量乙烯的潜在

能力。Gaikwad^[22]对天然海洛石进行碱化处理以增大孔径，并评测其在新鲜农产品包装中的乙烯吸附效率，结果显示在常温(25℃)低湿环境(相对湿度11%)中，作为食品活性包装材料的海洛石的乙烯清除率接近100%。且天然海洛石对环境无害，被美国食品和药物管理局认为是安全的食品包装^[23]，完全可用做传统乙烯清除剂的替代材料用于新鲜果蔬包装。相比乙烯分子，水分子因为其较强的极性，相比乙烯分子与多孔材料之间的相互作用更强，因此环境湿度对多孔材料的乙烯吸附清除能力也有较大影响。Limlamthong等^[24]报道了一种由Pd-ZSM-5和S-1沸石组成的Pd基MFI复合吸附剂，并发现富硅层和Pd纳米颗粒之间在防潮和乙烯捕获方面具有协同作用，这种协同作用使该复合吸附剂即使在高湿环境中也具有较高乙烯吸附能力。与传统的Pd-ZSM-5吸附剂相比，该复合吸附剂对乙烯的去除率提高了两倍。在传统吸附材料外，天然有机大分子如蛋白质等因为具有大量活性官能团^[25]，能与乙烯相互作用，引起了研究者的极大关注。Fan等人^[26]利用玉米醇溶蛋白和黄花蒿胶为原料，以纸纤维为基质，通过电喷涂手段合成乙烯清除薄膜。在15天的水果实验中，使用该乙烯清除薄膜包裹的香蕉褐变率仅为对照组的25%，并且乙烯去除效率比对照组高出将近10倍，展现出作为一种经济、安全、可持续的水果乙烯清除剂的应用潜力。此外，金属有机框架(MOF)是一种新型的合成多孔材料，广泛用于气体储存和分离^[27]。Zhang的团队^[28]首先评估了几种商业MOF的乙烯吸附能力，之后将几种商业MOF粉末嵌入低密度聚乙烯(Low Density Polyethylene, LDPE)、聚乳酸(Polylactide, PLA)和聚乙烯醇(Polyvinyl

Alcohol, PVA)薄膜中,再评估测试这些薄膜延缓香蕉成熟的生物功效,最终发现嵌入MgF-MOF材料的LDPE膜具有最高的乙烯吸附能力。与对照组相比,使用该膜储藏的香蕉在储存的第四天

才出现斑点,且最后香蕉表皮的斑点数量仅为对照组的一半,可以有效地延缓香蕉成熟,增长其保质期。

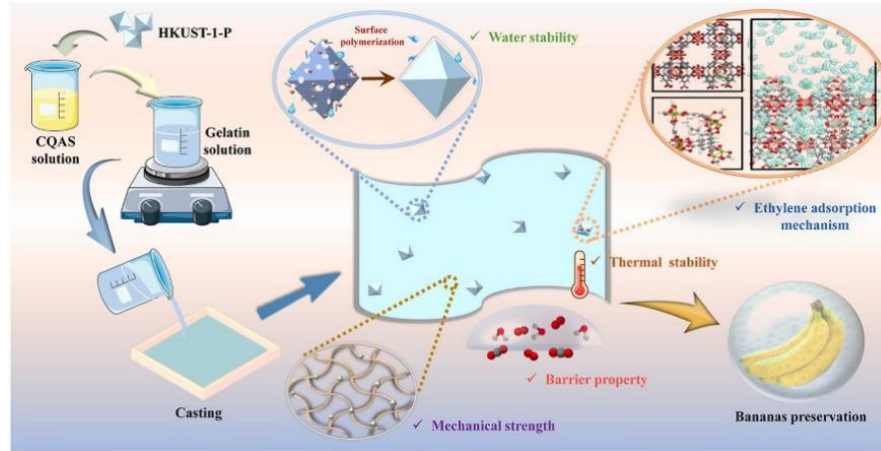


图1. 具有乙烯吸附性能的改性HKUST-1食品保鲜包装^[71]

2.2 化学氧化技术

化学氧化技术是指利用具有强氧化性的化学物质如臭氧等氧化乙烯以及利用铜等催化剂进行催化氧化分解乙烯。但是无论是化学氧化剂还是催化氧化剂都没有吸附功能,与气体接触较少,且铜等催化剂需要中高温催化。因此化学氧化剂和催化剂通常会以多孔材料为载体,通过不同方法负载之后的复合材料多以块状或粉状物质存在,且因为大部分氧化剂和催化剂有毒,所以在实际应用中同样是做成小袋子放置在储藏、运输及包装环境中。Yang团队^[29]制备了具有不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例的Ag/ZSM-5催化剂,并发现 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例为38:1时,催化剂在常温下表现出最强的乙烯催化稳定性,在常温下检测了催化剂的乙烯清除能力,结果表明催化剂对乙烯的完全转化率可保持7h,且乙烯催化氧化总时长达到16h。Saud课题组^[30]在针型电晕放电耦合

Pd/ZSM-5催化剂中进行了少量乙烯的吸附和等离子体催化氧化。循环等离子体催化氧化提高了催化剂对乙烯的吸附性能。与等离子体催化氧化结合的催化剂在8h内可保持至少80%的乙烯吸附率,而在同样条件下单独使用催化剂则只能在两小时内保持这样的乙烯吸附率。其课题组^[31]后续结合新型蜂窝等离子体反应器,使用夹在两个穿孔电极之间的蜂窝催化剂(Pd/ZSM-5/单片)在常温下操作,研究了少量乙烯的有效去除。该工艺可在低压强、环境大气、机械稳定的系统和简单的反应器配置,表明了该等离子体工艺的实用性。Wei等人^[32]合成了 CeO_2 八面体负载Pt催化剂,并通过电容耦合等离子体对其进行改性,以有效催化氧化乙烯。与Pt/纯 CeO_2 相比,Pt/等离子体修饰的 CeO_2 催化剂(Pt/ CeO_2 -P)表现出显著更高的反应活性。Pt/ CeO_2 -P在常温下即可诱导99.9%以上的乙烯转化,并持续50小时以上,即

使在0℃下也可以持续30分钟。从以香蕉为水果样品的保鲜试验中发现，经过Pt/CeO₂-P处理的香蕉在14天后没有出现变黄现象，而对照组不仅变

黄且产生了大量斑点，展现了催化剂优异的乙烯清除以及果蔬保鲜作用。



图2. 用于易腐物品保存的SiO₂负载铂催化剂对易腐果蔬的乙烯氧化^[69]

2.3 光催化分解技术

光催化分解技术是近年来备受关注的新兴技术，主要是通过光照激发半导体化合物，利用它们产生的空穴氧化环境中的乙烯，常见催化剂有二氧化钛 (TiO₂)^[17]、硫化锌 (ZnS)^[18]、氧化钨 (WO₃)^[19]等，光催化型乙烯脱除剂不会被消耗，无需频繁更换，是目前乙烯阻控技术发展的主要方向。

光催化技术是二十世纪六十年代由日本科学家藤岛昭与本多健一共同发现，并在二十世纪后期兴起一直延续到现在的热点领域^[33]。光催化分解技术是基于以半导体为主的光催化剂开发的，因为半导体的晶粒内含有能带结构，通常由一个充满电子的低能价带(valent-band, VB)和一个空的高能导带(conduction band, CB)构成^[34]，价带和导带之间由禁带分开，该区域的大小称为禁带宽度，其能差为带隙能。半导体的带隙能一般

为 0.2 ~3.0 eV。当用能量等于或大于带隙能的光照射催化剂时，价带上的电子被激发，越过禁带进入导带，同时在价带上产生相应的空穴，即生成电子-空穴对^[35]。紫外光因其短波长、高能量的特点一直是主流光催化反应的光源。但是因为不利于实际应用，可见光光催化反应引起了广大研究者的兴趣，本节将简述和讨论近年来紫外光光催化剂主导的光催化分解乙烯手段以及可见光光催化剂主导的光催化乙烯阻控手段。

2.3.1 紫外光催化分解技术

TiO₂ 因其对有机污染物分解的强氧化能力、超亲水性^[33]、化学稳定性、耐久性及无毒等特性而在许多应用中得到了最广泛的研究和应用。纳米 TiO₂ 颗粒由于其高比表面积，具有比本体更高的光催化活性，但是无论是 TiO₂ 还是纳米 TiO₂ 颗粒都存在电子-空穴复合现象，有研究表明在 TiO₂ 框架中掺杂有机或无机成分可能会阻

止这一现象^[35]。Meng^[38]等人通过水热法和光还原法合成了负载金、铂纳米离子的类花 TiO₂，将金纳米离子强表面等离子共振能力和铂纳米离子小功函数的优良性能与 TiO₂ 结合提高 TiO₂ 紫外光催化活性，同时 TiO₂ 形成的花状微球结构增加了气体吸附的比表面积。负载贵金属的 TiO₂ 微球因为双贵金属的协同作用具有更好的光催化分解乙烯的能力，分别是 TiO₂ 微球、Au-TiO₂ 和 Pt-TiO₂ 材料的 19.9 倍、4.64 倍、2.41 倍。Chiara 等^[39]通过溶胶-凝胶法制备了五种不同重量比的混合相 TiO₂/SiO₂ 纳米复合材料，用紫外线作为照射源，通过测定给定时间间隔下反应室内乙烯去除率，研究了不同催化剂的降解效率，发现 80Ti-20Si 样品表现出最佳的降解活性。在实际实验中将未成熟的番茄分别置于富含乙烯气体、经 80Ti-20Si 纳米复合材料处理后气体及空气中贮藏，与富含乙烯气体和空气中的番茄相比，在纳米复合材料处理过的气体环境中贮藏的番茄 14 天内完全没有变红迹象。

在 TiO₂ 之外，其他半导体材料在乙烯清除方面的应用也引起了科学界的广泛关注。Liu 等人^[40]制备了四种不同的多晶型三氧化二镓

(Ga₂O₃)，并研究了它们在紫外线照射下降解乙烯的光催化活性，发现其光催化降解速率常数主要由价带的位置和样品的结晶度决定。其中， γ -Ga₂O₃ 具有最高的表面积，在将乙烯氧化为二氧化碳方面表现出最高的表观光催化活性，其降解速率常数是商业化 TiO₂ 即 P25 的十倍。Chen 等^[41]以无定形的 Nb₂O₅ 纳米颗粒为前驱体，水为溶剂，采用简单的水热法合成了 Nb₂O₅ 纳米棒束，用光沉积法在其结构表面修饰超细 Pt 纳米粒子生成 Pt-Nb₂O₅-S 纳米材料。在紫外照射后纳米材料可在 20min 内完全清除容器内的乙烯。Fraga 团队^[42]合成了不同比例的 β -Ag₂MoO₄/g-C₃N₄ 光催化剂并对其在紫外辐射下解乙烯的效果进行了评价，发现含有更高比例的 g-C₃N₄ 的杂交样品因为具有更好的空穴-电子分离效率以及更多的超氧化物自由基参与乙烯氧化，所以具有更好的乙烯降解效果。Zhu 和 Liang^[43]通过热分解微团簇前体合成了 ZnO 多孔微团簇，然后通过对 Ag 颗粒进行简单的光沉积制备了 Ag-ZnO 微球，得益于其多孔结构、更高的载体分离效率和更多的活性物种，在室温下对乙烯的光降解表现出高矿化能力和稳定性。

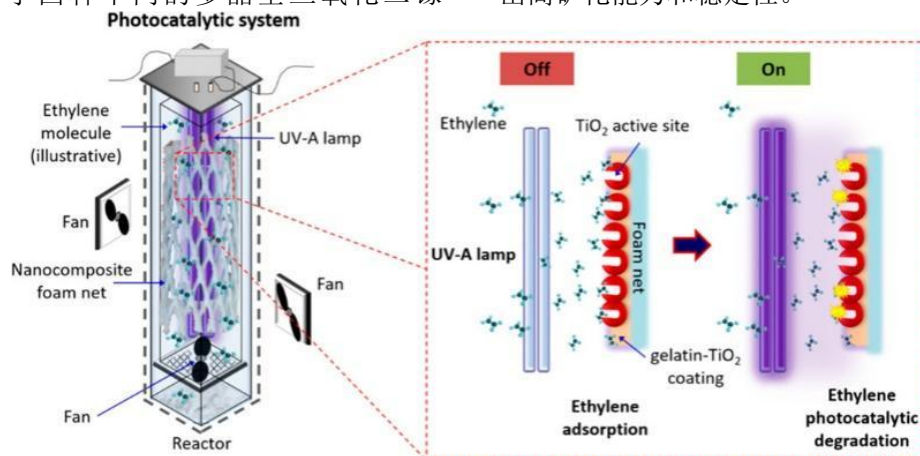


图 3. 聚乙烯载体上的 TiO₂ 复合材料对乙烯的清除性能^[65]

2.3.2 可见光催化分解技术

光催化剂常由于其较宽的能带隙而仅对紫外光产生响应，这限制了其在实际产业中的应用。用于乙烯光催化氧化反应的催化剂应该满足：导带(CB)最小值低于氧气的还原电势；价带(VB)的最大值大于OH⁻的氧化；带隙能应该大于2.92eV^[44]。因此，合适的半导体光催化剂只能吸收紫外线，探索半导体光催化剂在可见光照射下高效氧化乙烯仍然是一项具有挑战性的任务。Chen等人^[44]通过在窄带隙半导体In₂O₃上原位合成另一种窄带隙半导体Ag₃PO₄并随后光还原Ag₃PO₄以产生纳米银作为电子介体，首次制备了具有Z方案配置的In₂O₃-Ag-复合半导体，测定了乙烯的光催化氧化表观反应速率常数k，复合半导体的k值分别是In₂O₃及Ag₃PO₄的61倍和41倍，表明其在乙烯光氧化方面有相当大的潜力。Su和Xu^[45]所在课题组通过两步水热法制备了一系列还原光催化剂CdS量子点/氧化光催化剂Bi₂WO₆单层异质结构，成功构建了S型半导体异质结，光催化降解乙烯的能力和CdS的光稳定性都得到了显著增强。复合材料的k值分别是纯CdS和Bi₂WO₆的88倍和194倍。Song等^[46]人采用改进的柠檬酸络合法合成了BiVO₄/P25纳米复合材料。结果表明，加入BiVO₄抑制了P25晶粒的生长和金红石相的沉淀，使纳米复合材料的光吸收扩展到大约525nm，在纳米复合材料的接触界面上形成了n-n结异质结构，增强了纳米复合物的光催化

活性。BiVO₄与P25质量比为3:1形成的催化剂，显示出显著高于P25或BiVO₄的光催化活性：乙烯的降解速率是P25的7倍多，是纯BiVO₄的3倍多。Liu和Zhai^[47]等人首次报道了利用协同的内部Fe³⁺掺杂和表面Pt负载合成的具有高光催化活性和稳定性的WO₃光催化剂，用于可见光照射下降解乙烯。内部Fe³⁺掺杂不仅增强了可见光吸收，而且由于Fe³⁺/Fe²⁺的正还原电位比W⁶⁺/W⁵⁺的正还原电势更强以及更高的光生载流子的分离效率，在一定程度上提高了稳定性。此外，通过在Fe掺杂的WO₃表面上利用光还原法负载Pt作为助催化剂，促进了光生电子的有效转移，并减少了WO₃的光腐蚀。由于协同效应，该材料在可见光照射下比原始WO₃的降解速度高出约3.3倍。Thalluri团队^[48]将碳酸铵引入光催化剂BiVO₄的合成并发现碳酸铵会影响该催化剂在高pH下沿其{040}面的优先晶体生长，从而增加其表面OH物种的浓度，从而显著提高其可见光诱导的光催化活性，其乙烯的光诱导降解速率比P25高出10倍。

2.3.3 复合材料光催化剂分解技术

为了解决单一光催化剂体系存在的宽带隙、电子-空穴复合、纳米颗粒的团聚问题以及实际应用困难问题，并提高光催化剂的催化效果^[49]，研究者们常常将光催化剂与其他材料结合以增大复合材料的比表面积、增加电子迁移率、光催化剂稳定性并提高其应用范围。

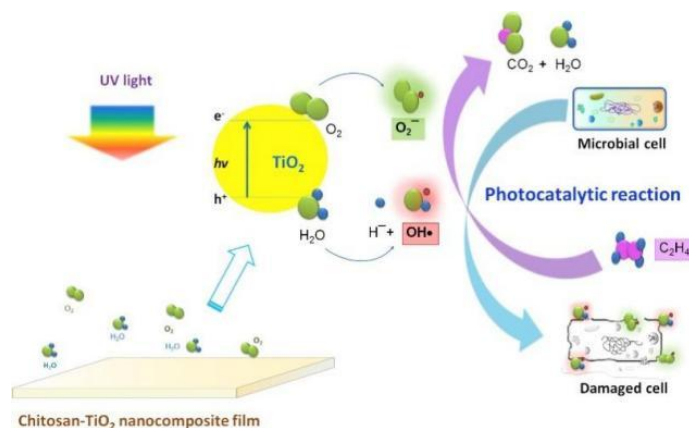


图4. 壳聚糖-TiO₂纳米复合膜对乙烯清除和抗菌活性[76]

碳材料已经证明了其可以在相之间产生协同效应来增强TiO₂光催化性能^[50]，这不仅基于更强的吸附活性，还因为碳材料的共轭 π 键系统可以接受光生电子(即敏化剂)，并避免电子-空穴复合。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的氧化产物，其结构类似于石墨烯，具有平面状的二维网络结构^[51]。它的表面由多种含氧基团组成^[52]，如-OH、C=O、C-OH和C-COOH，这使它比石墨烯更具活性。GO特殊的单原子层结构赋予其独特的物理和化学性能，如大的比表面积、对污染物的大吸附能力^[53]和大量的活性位点。在光催化材料中，GO可以捕获光生电子，有效地提高光生载流子的分离，并提高半导体的光催化活性，Lv课题组^[54]利用GO的大比表面积和有效的内建电场，将TiO₂/Bi₂WO₆纳米颗粒锚定在GO片上，获得GO/TiO₂/Bi₂WO₆(GTB)三元复合光催化剂，并在紫外-可见光照射下测试了乙烯降解能力。结果表明，在GO含量为0.75%时降解率最高，因为GO的加入降低了GTB的平均晶粒尺寸，并产生了与TiO₂/Bi₂WO₆的界面相互作用，这抑制了光生电子-空穴对的复合并提高了光催化活性，GTB的乙烯降解率分别是纯TiO₂、Bi₂WO₆和

TiO₂/Bi₂WO₆的5.7倍、2.8倍和1.3倍。还原氧化石墨烯(rGO)^[55]是通过在溶液中部分还原氧化石墨烯获得的，现已被广泛用作石墨烯的廉价替代品，其性能与石墨烯类似也可以有效抑制光生载流子的复合。Xie等人^[56]通过 γ 射线辐解法制备了TiO₂纳米管/还原氧化石墨烯纳米复合光催化剂(rGO-TNTAs)，并通过比较rGO-TNTAs与TNTAs的k值评价rGO-TNTAs在低温环境紫外光下的乙烯降解效果，实验表明与TNTAs相比rGO-TNTAs的k值增加了约40.9%，体现了rGO在提升材料光催化活性中的重要作用。Huang等^[57]研究发现，GO前体即rGO可以有效地调节ZnO纳米片的支链结构。通过在合成过程中控制GO的重量比，可以调整分级ZnO纳米片的形状。通过将GO的质量比优化为2%，可以进一步提高ZnO-RGO光催化剂的光催化氧化性能，实验表征表明，RGO纳米片和ZnO纳米颗粒之间的紧密接触提高了光吸收强度并促进光生载流子的分离和迁移。ZnO-RGO复合材料在模拟阳光照射下对乙烯氧化表现出良好的光催化性能，乙烯的矿化率(氧化产物中二氧化碳的含碳量与原有有机物中含碳量的比率)接近100%。

金属有机框架(MOFs)作为一种由有机配体和金属离子组成的具有周期性网络结构的晶体材料^[58], 具有大的比表面积、规则的孔结构和丰富的催化活性位点^[59], 有利于光催化、气体吸附和分离^[60]。Chen等^[61]合成了一种含有Fe-MOF、TiO₂和rGO的新型纳米复合光催化剂。利用Fe-MOF的吸附特性、较大的比表面积和丰富的孔隙, 通过钛离子和铁离子之间的高效光催化反应、电子-空穴对的有效分离和rGO良好的导电性, 可以在较宽的光响应范围内快速光催化降解乙烯, 测试了在模拟封闭冷藏环境中光反应下对乙烯的光降解能力, 其k值达到 $2.07 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$, 优于其他催化剂的常数。

近年来, 已开发的光催化剂尺寸通常在纳米级, 在实际应用中常出现纳米颗粒团聚问题^[62]并且空气悬浮的纳米粉末具有一定的安全隐患, 将光催化剂纳米粉末负载在固体载体之上成为了复合光催化体系的研究热点。Licciulli^[63]将商业TiO₂粉末P25通过排水法涂敷在玻璃管内, 以金属有机染料酞菁铜(CuPc)作为TiO₂粉末的敏化剂, 利用其可见光下用于载流子的产生并有效分离电子-空穴的能力, 提高气态乙烯的光氧化速率并且在四次连续测试后涂层管的反应速率仅仅

下降5%。Chawengkijwanich小组^[64]利用喷涂方法将TiO₂喷涂在褶皱可洗合成纤维(PWS)上制备了TiO₂涂层光催化过滤装置, 并测定了45m³的采后贮藏室内乙烯降解率为 $1.59 \pm 0.52 \text{ppm/min}$, 该方法适合于在室温下大规模还原乙烯。生物聚合物及有机聚合物因化学性能稳定且具有易于官能化的化学基团等特性, 也常被用于与纳米TiO₂结合。Fonseca研究小组^[65]合成了不同TiO₂含量的明胶-TiO₂和羟丙基甲基纤维素纳米复合膜, 并与EPE泡沫网结合为光催化剂表面吸附和纳米复合涂层的黏附提供更高的表面积, 且可以阻止TiO₂材料迁移到果实表面。使用负载纳米复合涂层的泡沫网包裹木瓜测试该复合材料的光催化降解乙烯的能力, 实验表明^[66], 经过复合材料处理后的果实在紫外光照下四天后乙烯积累量比对照组果实减少60%, 并有效延迟木瓜成熟。Bohmer-Mass^[67]利用玉米醇溶蛋白与TiO₂纳米颗粒结合, 同样通过静电纺丝技术生产玉米醇溶蛋白-TiO₂纳米纤维作为一种生物活性包装材料, 并评估其对樱桃番茄贮藏中乙烯的吸收作用。纳米纤维在储存的22天内均表现出对乙烯的光催化活性, 表明了它们作为乙烯调控活性包装的巨大潜能。

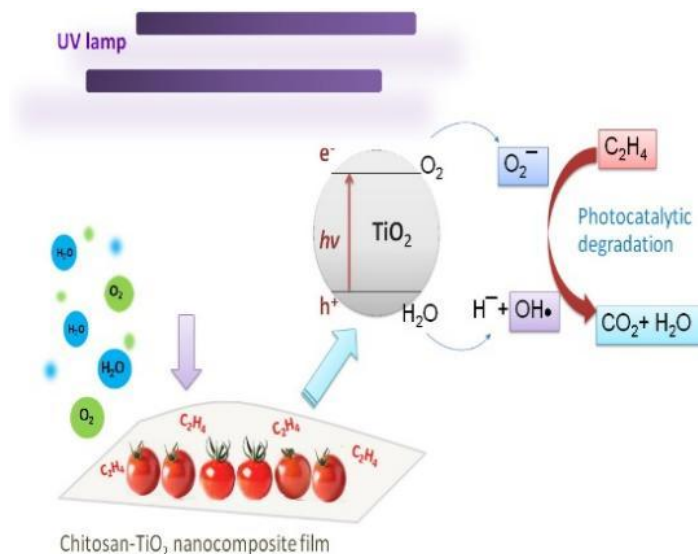


图 5. 壳聚糖-二氧化钛纳米复合膜的活性包装清除番茄贮藏环境乙烯^[73]

3. 乙烯风险阻控技术在果蔬保鲜中的应用

现今商业化最为成熟，应用最广的乙烯风险阻控技术依然是物理吸附技术与化学氧化技术的结合产物，并以粉末、颗粒和珠子的形式存在于小袋中，放入果蔬储藏、运输或者包装中，用于清除或控制新鲜产品包装内乙烯。Wang^[68]利用粒径较小、相对湿度较低的浮石结合KMnO₄作为新型乙烯清除剂。这种清除剂可将鳄梨的乙烯生产速率限制在0，并持续9天，同时CO₂的生产速率在25mL/kg/h以下，且鳄梨在25℃下的保质期延长了一周。Mori等人^[69]在半实际条件下，研究了SiO₂负载的铂基催化剂的乙烯氧化活性，可用于香蕉、黄瓜和苹果的贮藏过程中乙烯清除，而显著延迟熟化。商用乙烯清除袋有SendoMate（日本三菱气体化工有限公司）、Evert-fresh（美国 Evert-Fesh 公司 有限公司）、BRYSORBTM 508（印度Bry-Air（亚洲）私人有限公司）、Super fresh Media（美国股份有限公

司）和Biofresh（以色列Grofit Plastics）^[70]。包装所需的小袋尺寸受到许多变量的影响，包括水果和蔬菜类型、保护新鲜农产品所需的时间、新鲜农产品的重量、要保护的包装尺寸、对乙烯气体的敏感性开始等。这种形式的主要好处是，可以在整个供应链中消除乙烯，从包装工艺线到零售后台提供持续的保护。但是对于需要长期储存的果蔬，不建议使用这种小袋，因为乙烯清除剂会迅速饱和，需要定期更换。由于消费者对小袋装产品认可度有限，以聚合物薄膜形式存在的乙烯清除包装越来越受欢迎。Nian等^[71]将改性后的HKUST-1添加至壳聚糖季铵盐(CQAS)-明胶基质中，制备具有乙烯吸附性能和改善水稳定性的食品包装膜(即HPCGF)。验证实验结果显示HPCGF乙烯的吸收率在50%以上、且由HPCGF包裹的香蕉在7d天后依然保持颜色和硬度。但是该项研究还处于实验室阶段，并没有投入应用。

应用于果蔬采后保鲜中的光催化系统有两种最常见的形式。第一种由光催化剂和无机材料制

成，将光催化剂颗粒浸渍在无机材料壁上或制成负载光催化剂的无机载体反应器。Basso^[72]等人将商业TiO₂颗粒沉积在硼硅酸盐玻璃管内，制成连续的光催化反应器，并将其应用于番茄成熟调控过程中。这些反应器可以呈现不同的设计和操作模式，如分批、带气体回收的分批和连续流动，从而根据不同的番茄状态进行储存调控。第二种体系则是将聚合物和光催化剂纳米材料复合。这些材料主要用作薄膜和涂层，降解乙烯的光催化反应通常在间歇系统中进行。Kaewklin等人^[73]使用含有1wt%TiO₂的壳聚糖-TiO₂纳米复合膜来延缓樱桃番茄的成熟。将水果包裹在纳米复合薄膜中，包装在低密度聚乙烯袋中，并在20℃和85%相对湿度下储存14天。包裹在纳米复合薄膜中的番茄表现出较低的乙烯生产速率，并且其成熟度被推迟。在整个贮藏期内，果实的硬度优于对照果实，并且使果实在跃变期的呼吸速率有所下降。此外，其可溶性固形物含量、番茄红素和抗坏血酸浓度均低于对照果实，且果实颜色以呈绿色为主。Zhu和Zhang^[74]以聚丙烯腈作为基质，也通过静电纺丝技术制成纳米复合膜，用于光催化降解乙烯。通过与聚丙烯膜包覆的香蕉进行对照，在第十天时对照香蕉出现棕色斑点且果实硬度急速下降，被纳米复合膜包裹的香蕉则没有出现类似现象，表明纳米复合膜具有较好的光催化乙烯降解效果。但是实际应用于果蔬储藏环境中的，商业化的乙烯清除的光催化乙烯分解产品几乎没有，大多数光催化乙烯分解材料并没有完成从实验室到市场的转化。

4. 总结

新鲜果蔬的采后保鲜一直是果蔬保鲜领域的重要课题，果蔬从采摘后到销售时，会不断释放很多挥发性气体物质，这些物质的成分组成非常复杂，而乙烯是其中一种重要成分^[75]。采后乙烯阻控技术从单一调控的冷藏、蜡涂层、物理脱除技术到化学氧化技术、生物阻控再到光催化分解技术，展现出了随着时代发展市场对果蔬保鲜技术更快、更优、更便捷的要求。

现今乙烯阻控技术依然以物理脱除和化学氧化为主，光催化分解技术虽然在果蔬采后保鲜领域具有良好的发展应用前景，但是光催化剂依然有着带隙能大、电子-空穴复合率高等缺陷，为了突破缺陷所开发的新材料也有产率低、成本高及安全性等问题，且大部分新材料都处于实验室阶段，进行果蔬实验时一般只采用一种水果，导致转化为产品解决实际性市场问题方面有较大局限性。因此未来的研究重点不应仅仅局限在单纯提高乙烯清除效率方面，而应该从实际需求出发，联合多种阻控技术，针对不同种类果蔬开发出制造方法简单、产率稳定、生产成本低、使用方便且不会影响果蔬品质的乙烯阻控手段，并加快新材料和新技术从实验室到市场应用的转化，在实际应用中评判其价值。

利益冲突

本文作者没有需要声明的利益冲突。

参考文献

- [1] Santos SFD, Cardoso RCV, Borges ÍMP, et al. Post-harvest losses of fruits and vegetables in supply centers in Salvador, Brazil: Analysis of determinants, volumes and reduction strategies. *Waste Management*, 2020, 101: 161–170.

- [2] Wei H, Seidi F, Zhang T, et al. Ethylene scavengers for the preservation of fruits and vegetables: A review. *Food Chemistry*, 2021, 337: 127750.
- [3] Ebrahimi A, Zabihzadeh Khajavi M, Ahmadi S, et al. Novel strategies to control ethylene in fruit and vegetables for extending their shelf life: A review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2022, 19(5): 4599–4610.
- [4] Ali S, Masud T, Ali A, et al. Influence of packaging material and ethylene scavenger on biochemical composition and enzyme activity of apricot cv. Habi at ambient storage. *Food Science and Quality Management*, 2015, 35: 73–82.
- [5] Zhao H, Yin CC, Ma B, et al. Ethylene signaling in rice and Arabidopsis: New regulators and mechanisms. *Journal of Integrative Plant Biology*, 2021, 63: 102–125.
- [6] Dubois M, Van den Broeck L, Inzé D. The pivotal role of ethylene in plant growth. *Trends in Plant Science*, 2018, 23(4): 311–323.
- [7] Pathak N, Caleb OJ, Geyer M, et al. Photocatalytic and photochemical oxidation of ethylene: Potential for storage of fresh produce-A review. *Food and Bioprocess Technology*, 2017, 10(6): 982–1001.
- [8] Zhang X, Xiao G, Wang Y, et al. Preparation of chitosan-TiO₂ composite film with efficient antimicrobial activities under visible light for food packaging applications. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 169: 101–107.
- [9] Delele MA, Bessemans N, Gruyters W, et al. Spatial distribution of gas concentrations and RQ in a controlled atmosphere storage container with pear fruit in very low oxygen conditions. *Postharvest Biology and Technology*, 2019, 156: 110903.
- [10] Yao M, Zhou X, Zhou Q, et al. Low temperature conditioning alleviates loss of aroma-related esters of ‘Nanguo’ pears by regulation of ethylene signal transduction. *Food Chemistry*, 2018, 264: 263–269.
- [11] Li W, Jiang Q, Li D, et al. Density functional theory investigation on selective adsorption of VOCs on borophene. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(9): 2803–2806.
- [12] Yang HL, Ma CY, Wang G, et al. Fluorine-enhanced Pt/ZSM-5 catalysts for low-temperature oxidation of ethylene. *Catalysis Science and Technology*, 2018, 8(7): 1988–1996.
- [13] Satter SS, Yokoya T, Hirayama J, et al. Oxidation of trace ethylene at 0 °C over platinum nanoparticles supported on silica. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9): 11480–11486.
- [14] Qi Y, Li C, Li H, et al. Elimination or removal of ethylene for fruit and vegetable storage via low-temperature catalytic oxidation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(36): 10419–10439.
- [15] Tomita Y, Kajita S, Yasunaga E, et al. Fabrication of a nanostructured TiO₂ photocatalyst using He plasma-irradiated tungsten and ethylene gas decomposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, 58(SE): SEEG01.
- [16] Pathak N, Caleb OJ, Rauh C, et al. Efficacy of photocatalysis and photolysis systems for the

- removal of ethylene under different storage conditions. *Postharvest Biology and Technology*, 2019, 147: 68–77.
- [17] He D, Su H, Li X, et al. Heterostructure TiO₂ polymorphs design and structure adjustment for photocatalysis. *Science Bulletin*, 2018, 63(5): 314–321.
- [18] Zhou S, Wang Y, Zhou K, et al. In-situ construction of Z-scheme g-C₃N₄/WO₃ composite with enhanced visible-light responsive performance for nitenpyram degradation. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(7): 2179–2182.
- [19] Cheng L, Zhang Y, Fan W, et al. Synergistic adsorption-photocatalysis for dyes removal by a novel biochar-based Z-scheme heterojunction BC/2ZIS/WO₃: Mechanistic investigation and degradation pathways. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445(1): 136677.
- [20] Abreu NJ, Valdes H, Zaror CA, et al. Ethylene adsorption onto natural and transition metal modified Chilean zeolite: An operando DRIFTS approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 274(19): 138–148.
- [21] Cisneros L, Gao F, Corma A. Silver nanocluster in zeolites. Adsorption of Ethylene traces for fruit preservation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 283: 25–30.
- [22] Gaikwad KK, Singh S, Lee YS. High adsorption of ethylene by alkali-treated halloysite nanotubes for food-packaging applications. *Environmental Chemistry Letters*, 2018, 16(3): 1055–1062.
- [23] Lee MH, Seo HS, Park HJ. Thyme oil encapsulated in halloysite nanotubes for antimicrobial packaging system. *Journal of Food Science*, 2017, 82(4): 922–932.
- [24] Limlamthong M, Jia X, Jang E, et al. An anti-humidity palladium-containing MFI composite as a robust ethylene scavenger. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 341: 112090.
- [25] Fan X, Wang Y, Kong L, et al. A nanoprotein-functionalized hierarchical composite air filter. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9): 11606–11613.
- [26] Fan X, Rong L, Li Y, et al. Fabrication of bio-based hierarchically structured ethylene scavenger films via electrospraying for fruit preservation. *Food Hydrocolloids*, 2022, 133.
- [27] Hitabatuma A, Wang P, Su X, et al. Metal-organic frameworks-based sensors for food safety. *Foods*, 2022, 11(3): 382.
- [28] Zhang Y, Yuan S, Chen X, et al. Potential of metal-organic frameworks to adsorb ethylene for fresh produce active packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, 2023, 35: 101034.
- [29] Yang H, Ma C, Li Y, et al. Synthesis, characterization and evaluations of the Ag/ZSM-5 for ethylene oxidation at room temperature: Investigating the effect of water and deactivation. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 808–818.
- [30] Saud S, Nguyen DB, Kim SG, et al. Improvement of ethylene removal performance by adsorption/oxidation in a pin-type corona discharge coupled with Pd/ZSM-5 catalyst. *Catalysts*, 2020, 10(1): 133.
- [31] Saud S, Nguyen DB, Bhattarai RM, et al. Plasma-catalytic ethylene removal by a ZSM-5

- washcoat honeycomb monolith impregnated with palladium. *Journal of Hazardous Materials* 2022;426: 127843.
- [32] Wei H, Li L, Zhang T, et al. Surface-modified CeO₂-octahedron-supported Pt nanoparticles as ethylene scavengers for fruit preservation. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(5): 3738–3749.
- [33] Nakata K, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 2012, 13(3): 169–189.
- [34] Buzzetti L, Crisenza GEM, Melchiorre P. Mechanistic studies in photocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(12): 3730–3747.
- [35] Bai S, Jiang J, Zhang Q, et al. Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(10): 2893–2939.
- [36] Zeng Q, Wang H, Fu W, et al. Band engineering for novel two-dimensional atomic layers. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 2015, 11(16): 1868–1884.
- [37] Dosa M, Piumetti M, Bensaid S, et al. Photocatalytic abatement of volatile organic compounds by TiO₂ nanoparticles doped with either phosphorous or zirconium. *Material*. 2019, 12(13): 2121.
- [38] Meng W, Zhao Y, Dai D, et al. Synergy of Au-Pt for enhancing ethylene photodegradation performance of flower-like TiO₂. *Nanomaterials*, 2022, 12(18): 3221.
- [39] de Chiara MLV, Pal S, Licciulli A, et al. Photocatalytic degradation of ethylene on mesoporous TiO₂/SiO₂ nanocomposites: Effects on the ripening of mature green tomatoes. *Biosystems Engineering*, 2015, 132: 61–70.
- [40] Liu H, Wang Z, Li H, et al. Photocatalytic degradation of ethylene by Ga₂O₃ polymorphs. *RSC Advances*, 2018, 8(26): 14328–14334.
- [41] Chen WJ, Sun X, Liu Y, et al. Nb₂O₅ Nanorod bundles for photocatalytic ethylene oxidation. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(3): 2573–2581.
- [42] Fraga FC, Rocca DG, Victória HFV, et al. Evaluation of reactive oxygen species and photocatalytic degradation of ethylene using β-Ag₂MoO₄/g-C₃N₄ composites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022, 432: 114102.
- [43] Zhu X, Liang X, Wang P, et al. Porous Ag-ZnO microspheres as efficient photocatalyst for methane and ethylene oxidation: Insight into the role of Ag particles. *Applied Surface Science*, 2018, 456: 493–500.
- [44] Chen X, Li R, Pan X, et al. Fabrication of In₂O₃-Ag-Ag₃PO₄ composites with Z-scheme configuration for photocatalytic ethylene degradation under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 32: 644–652.
- [45] Su Y, Xu X, Li R, et al. Design and fabrication of a CdS QDs/Bi₂WO₆ monolayer S-scheme heterojunction configuration for highly efficient photocatalytic degradation of trace ethylene in air. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132241.
- [46] Song X, Li Y, Wei Z, et al. Synthesis of BiVO₄/P25 composites for the photocatalytic

- degradation of ethylene under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314: 443–452.
- [47] Liu X, Zhai H, Wang P, et al. Synthesis of a WO_3 photocatalyst with high photocatalytic activity and stability using synergetic internal Fe^{3+} doping and superficial Pt loading for ethylene degradation under visible-light irradiation. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(3): 652–658.
- [48] Thalluri SM, Hussain M, Saracco G, et al. Green-synthesized BiVO_4 oriented along {040} facets for visible-light-driven ethylene degradation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(7): 2640–2646.
- [49] Meng L, Qu Y, Jing L. Recent advances in BiOBr -based photocatalysts for environmental remediation. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(11): 3265–3276.
- [50] Xin Z, Zhao X, Ji H, et al. Amorphous carbon-linked TiO_2 /carbon nanotube film composite with enhanced photocatalytic performance: The effect of interface contact and hydrophilicity. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(7): 2151–2154.
- [51] Liu Y, Feng J. An attempt towards fabricating reduced graphene oxide composites with traditional polymer processing techniques by adding chemical reduction agents. *Composites Science and Technology*, 2017, 140: 16–22.
- [52] Lundstedt A, Papadakis R, Li H, et al. White-light photoassisted covalent functionalization of graphene using 2-propanol. *Small Methods*, 2017, 1: 1700214.
- [53] Li H, Papadakis R, Jafri SHM, et al. Superior adhesion of graphene nanoscrolls. *Communications Physics*, 2018, 1: 44.
- [54] Lv N, Li Y, Huang Z, et al. Synthesis of $\text{GO}/\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic degradation of ethylene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 246: 303–311.
- [55] Khan ZU, Kausar A, Ullah H, et al. A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2016, 32: 336–379.
- [56] Xie X, Li L, Ye S, et al. Photocatalytic degradation of ethylene by TiO_2 nanotubes/reduced graphene oxide prepared by gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 2019, 169: 108776.
- [57] Huang M, Lin J, Li R, et al. Hierarchical ZnO nanosheet-reduced graphene oxide composites for photocatalytic ethylene oxidation. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(2): 1828–1835.
- [58] Liu J, Chen C, Zhang K, et al. Applications of metal–organic framework composites in CO_2 capture and conversion. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(2): 649–659.
- [59] Zhao H, Xia Q, Xing Q, et al. Construction of pillared-layer MOF as efficient visible-light photocatalysts for aqueous Cr (VI) reduction and dye degradation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5: 4449–4456.
- [60] Yang C, You C, Cheng J, et al. A novel visible-light-driven In-based MOF/graphene oxide composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity toward the degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis B:*

- Environmental, 2017, 200: 673–680.
- [61] Chen L, Xie X, Song X, et al. Photocatalytic degradation of ethylene in cold storage using the nanocomposite photocatalyst MIL101(Fe)-TiO₂-rGO. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424.
- [62] Lin B, Luo Y, Teng Z, et al. Development of silver/titanium dioxide/chitosan adipate nanocomposite as an antibacterial coating for fruit storage. *Journal of Food Science and Technology*, 2015, 63(2): 1206–1213.
- [63] Licciulli A, de Riccardis A, Pal S, et al. Ethylene photo-oxidation on copper phthalocyanine sensitized TiO₂ films under solar radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 34: 523–529.
- [64] Chawengkijwanich C, Pokhum C, Srisitthiratkul C, et al. Fabrication of water-based TiO₂-coated pleated synthetic fiber toward photocatalytic oxidation of VOCs and CO for indoor air quality improvement. *Journal of Environmental Engineering*, 2019, 145(6).
- [65] Fonseca JM, Pabón NYL, Valencia GA, et al. Ethylene scavenging properties from hydroxypropyl methylcellulose-TiO₂ and gelatin-TiO₂ nanocomposites on polyethylene supports for fruit application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 178: 154–169.
- [66] Fonseca JM, Pabón NYL, Nandi LG, et al. Gelatin-TiO₂-coated expanded polyethylene foam nets as ethylene scavengers for fruit postharvest application. *Postharvest Biology and Technology*, 2021, 180.
- [67] Böhmer-Maas BW, Fonseca LM, Otero DM, et al. Photocatalytic zein-TiO₂ nanofibers as ethylene absorbers for storage of cherry tomatoes. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 24.
- [68] Wang C, Ajji A. Development of a novel ethylene scavenger made up of pumice and potassium permanganate and its effect on preservation quality of avocados. *Journal of Food Engineering*, 2022, 330.
- [69] Mori T, Shigyo T, Nomura T, et al. Ethylene oxidation activity of silica-supported platinum catalysts for the preservation of perishables. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 10.
- [70] Gaikwad KK, Singh S, Negi YS. Ethylene scavengers for active packaging of fresh food produce. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(2): 269–284.
- [71] Nian L, Wang M, Zeng Y, et al. Modified HKUST-1-based packaging with ethylene adsorption property for food preservation. *Food Hydrocolloids*, 2023, 135.
- [72] Basso A, de Fátima Peralta Muniz Moreira R, José HJ. Effect of operational conditions on photocatalytic ethylene degradation applied to control tomato ripening. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 367: 294–301.
- [73] Kaewklin P, Siripatrawan U, Suwanagul A, et al. Active packaging from chitosan-titanium dioxide nanocomposite film for prolonging storage life of tomato fruit. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 112: 523–529.
- [74] Zhu Z, Zhang Y, Shang Y, et al. Electrospun nanofibers containing TiO₂ for the

- photocatalytic degradation of ethylene and delaying postharvest ripening of bananas. *Food and Bioprocess Technology*, 2019, 12(2): 281–287
- [75] Pathak N, Caleb OJ, Geyer M, et al. Photocatalytic and photochemical oxidation of ethylene: potential for storage of fresh produce— A review. *Food and Bioprocess Technology*, 2017, 10(6): 982–1001.
- [76] Siripatrawan U, Kaewklin P. Fabrication and characterization of chitosan-titanium dioxide nanocomposite film as ethylene scavenging and antimicrobial active food packaging. *Food Hydrocolloids*, 2018, 84: 125–134.

Ethylene Resistance Control Technology and Its Application in the Regulation of Fruit and Vegetable Preservation

Yixuan Dong¹, Yuxuan Ding¹, Yihe Sun², Huan Lu², Min Ma¹, Jiaying Liu¹, Libing Liu^{1*}

¹ Department of Nutrition and Health, China Agricultural University, Beijing 100193, China

² School of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China

*Corresponding author: liulibing@cau.edu.cn

Abstract: Fruits and vegetables are an indispensable part of a healthy diet due to their rich nutrients. However, fruits and vegetables are not suitable for preservation after harvest, and their losses account for nearly half of the total global food losses. One of the most important reasons is that ethylene is still biosynthesized after fruits and vegetables are picked, accompanied by respiratory jumps. As a plant hormone, ethylene can cause fruits and vegetables to ripen after harvest, and is one of the main causes of their overripe, softening and rotting. Therefore, the control of ethylene in the environment where fruits and vegetables are located is of great significance to prolong the shelf life of fruits and vegetables and reduce economic losses. This paper reviews the research progress of ethylene resistance control methods and their application in the regulation of fruit and vegetable preservation, and provides reference for the further development of green, efficient, safe and economical ethylene resistance control methods and technical applications.

Keywords: Ethylene; Catalytic Decomposition; Resistance Control Technology; Fruit and Vegetable Preservation