تأثير معالجة الفحم الفعال ببرمنجنات البوتاسيوم في تحسين كفاءة إزالة الإيثيلين الناتج عن الثمار الكليماكترية

إنعام أحمد الساطي* وأنطون سمعان يوسف

قسم الهندسة الغذائية، كلية الهندسة الكيميائية والبترولية، جامعة البعث، حمص، سورية.

*البريد الإلكتروني للباحث المراسل: enaam83@hotmail.com

الملخص

الساطي، إنعام أحمد وأنطون سمعان يوسف. 2022. تأثير معالجة الفحم الفعال ببرمنجنات البوتاسيوم في تحسين كفاءة إزالة الإيثيلين الناتج عن الثمار الكليماكترية. مجلة وقاية النبات العربية، 40(1): 57–61. https://doi.org/10.22268/AJPP-40.1.057061

يعدُّ هرمون النمو الإيثيلين أحد المسببات الرئيسية لفساد الخضار والفواكه خلال فترة التخزين، ولذلك فإنّ للسيطرة على مستوى هذا الهرمون في مخازن الخضار والفواكه أهمية كبيرة في الحدّ من تدهورها خلال التخزين. يعدّ استخدام برمنجنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) للتخلص من الإيثيلين طريقةً مهمّة في تأخير فساد الثمار وخاصة الكليماكترية مثل التفاح والموز والبندورة/الطماطم وغيرها؛ وتزداد فعالية هذه الطريقة عند توزيع $KMnO_4$ ضمن مادة ماصة مثل الفحم الفعال. هدف هذا البحث لدراسة استخدام $KMnO_4$ كمادة مؤكسدة متوزعة ضمن الفحم الفعال لتخفيض تركيز الإيثيلين، وقمنا لهذه الغاية بمعالجة مزيج من غاز الإيثيلين بتمريره داخل فلتر اسطواني يحتوي الفحم الفعال المعالج بـ $KMnO_4$ والموضوع على طبقة من الصوف الزجاجي، ومن ثمّ قياس تركيز الإيثيلين عند مدخل ومخرج إسطوانة الفلتر بعد 15، 30 و 45 دقيقة باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC-FID وذلك بعد إغلاق النظام للسماح للإيثيلين بالتماس مع الطبقة المعالجة، وتمّ تحديد كفاءة التخفيض بالمقارنة مع استخدام الفحم الفعال لوحده. بينت النتائج أن المعالجة الأكثر فعالية في تخفيض تركيز الإيثيلين كانت باستخدام الفحم الفعال مع $KMnO_4$ حيث أزالت 91.71% من مجمل تركيز الإيثيلين بعد 45 دقيقة، بينما كانت نسبة الإزالة بحدود 61.93% عند استخدام الفحم الفعال لوحده. كما قمنا بتطبيق هذه المعالجة على ثمار التفاح كإحدى الثمار الكليماكترية وتخزينها لمدة 15 يوماً، وقد بيّنت النتائج أنه بعد مرور 10 أيام من التخزين بلغت نسبة الخفض في تركيز الإيثيلين حوالي 43.94% بوجود الفحم الفعال مع $KMnO_4$ بينما كانت 28.77% عند استخدام الفحم الفعال لوحده.

كلمات مفتاحية: الإيثيلين، الفحم الفعال، $KMnO_4$، برمنجنات البوتاسيوم، الثمار الكليماكترية، الامتزاز، الإمتصاص، GC-FID.

المقدمة

يعدّ غاز الإيثيلين هيدروكربوناً غير مشبع ينتجه النبات بشكل طبيعي، وهو أبسط الهرمونات النباتية وله أهمية كبيرة كونه يتحكم بالآليات الفيزيولوجية للنمو والنضج والهرم التي تؤثر سلباً على النبات (Álvarez-Hernández *et al*., 2018).

يعرف هذا الهرمون كهرمون الشيخوخة نتيجة لتأثيره السلبي المسرع لنضج الثمار وخسارة أوراقها وانفصالها عن الأغصان وتخرب اللون نتيجة لتدهور الكلوروفيل وفقدان صلابة الثمار، كما أن زيادة مستوى الإيثيلين أثناء تخزين الثمار يخلق شروطاً ملائمة لنمو الأحياء الدقيقة كالفطور والبكتريا، لذلك تم التركيز على البحث عن طرائق للتخلص من الإيثيلين في مخازن الثمار وخاصةً الكليماكترية منها. وعموماً يمكن إجمال الطرائق المستخدمة لتلافي تأثير ارتفاع تركيز الإيثيلين في هواء المخزن وفق أسلوبين: إما عن طريق كبح تأثير الإيثيلين من خلال التعديل الوراثي للنبات، أو بتثبيط مستقبلات الإيثيلين في النبات على غرار معالجة ثمار التفاح بمادة 1-methylcyclopropene والتي لها بنية مناظرة للإيثيلين فتقوم بالارتباط مع مستقبلات الإيثيلين في النبات بشكل غير عكوس مما يمنعها من الارتباط مع الإيثيلين لاحقاً، وبالتالي حجب تأثيره على الثمار خلال التخزين طويل الأمد (Janjarasskul & Suppakul, 2018).

إنّ التقنية الأفضل للتخلص من الإيثيلين هي بإزالته من جوّ مخازن الثمار، الأمر الذي يمكن تحقيقه من خلال طرائق فيزيائية وكيميائية تعتمد على قابلية بعض المواد أو المعالجات على أكسدة أو تفكيك أو امتصاص أو امتزاز غاز الإيثيلين، كما يمكن تحقيق ذلك أيضاً باستخدام طرائق حيوية (Nicolas *et al*., 2013).

يعدّ الامتزاز الفيزيائي من أكثر الطرائق استخداماً للتخلص من الإيثيلين، ويتمّ فيه التصاق جزيئات الغاز على سطح المادة المازة بسبب قوى فاندرفالس بين الجزيئات الممتزة والجزيئات المازة

https://doi.org/10.22268/AJPP-40.1.057061
© 2022 الجمعية العربية لوقاية النبات Arab Society for Plant Protection

(Álvarez-Hernández *et al*., 2018). ومن المواد الشائعة كمواد مازة: الفحم الفعال والسليكاجل والزيوليت، والتي تقوم بامتزاز الإيثيلين والمركبات العضوية الطيارة الضارة المشتقة من الإيثيلين. ويوجد الفحم الفعال بصورة حبيبات أو بودرة أو ألياف، ويعدّ الشكل الحبيبي أكثرها فاعليةً حيث يحقق امتزازاً أعلى للإيثيلين (Janjarasskul & Suppakul, 2018).

بيّنت دراسة تأثير الوسط الغازي المعدل باستخدام أكياس من البولي بروبلين بسماكة 20 ميكروميتر ويحتوي 5 غ من حبيبات الفحم الفعال النشطة وذلك عند تخزين البندورة عند الدرجة 20 °س ورطوبة 90% حدوث تأخرٍ في تدهور اللون والقوام وتراجعٍ في نقص الوزن مقارنة مع الشاهد (Bailén *et al*., 2006). وفي دراسة أخرى، تمّ تطوير أغلفة فعالة بالاعتماد على المشاركة بين الوسط الغازي المعدل وإضافة حبيبات الفحم الفعال لوحدها أو حبيبات الفحم الفعال المشربة بعنصر البلاديوم (Bailén *et al*., 2007).

على الرغم من فعالية المواد المازة إلاّ أن العيوب الرئيسية لاستخدام هذه المواد تكمن في أن جزيئات الإيثيلين تدمصّ فقط على سطح المواد المازّة أو داخل مسامها، ولكن لا يمكن تحللها بالكامل كما يمكن أن تحدث ظاهرة الانتزاز العكسية, ومع إطالة أمد عملية الامتزاز تميل كفاءتها للانخفاض، وبالتالي تصل المواد المازة إلى التشبع بسهولة وتحتاج إلى الاستبدال في الوقت المناسب (Kim *et al*., 2019).

تبيّن بأن دمج المواد المازة مع بعض المواد الكيميائية المؤكسدة أو المحفزة يزيد بشكل كبير من كفاءة إزالة الإيثيلين، وهي الطريقة الأكثر استخداماً سواء في تشكيل بعض أنواع الأغلفة الفعالة للثمار أو كفلاتر لتنقية هواء المخازن (Terry *et al*., 2007). وهناك العديد من وسائط الأكسدة الكيميائية للإيثيلين مثل: برمنجنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) والأوزون (O_3) وأكسيد التيتانيوم (TiO_2)، وأكثرها استخداماً $KMnO_4$، وهي مادة صلبة بلورية بنفسجية اللون، كما أنّها مادة مؤكسدة واسعة الطيف وفعالة في التخلص من الإيثيلين والمركبات العضوية الطيارة الأخرى الناتجة عن تنفس الثمار، حيث تفكك $KMnO_4$ الإيثيلين عبر سلسلة من التفاعلات (Kim *et al*., 2019).

ومن العوامل المؤثرة في رفع كفاءة هذه الطريقة يبرز التوزع الجيد للمادة المؤكسدة على مساحة سطح واسعة لتحقيق أكبر قدر من التماس مع الإيثيلين، وقد أمكن تحقيق ذلك من خلال توزيع $KMnO_4$ ضمن شبكة من الفحم الفعال (Álvarez-Hernández *et al*., 2018).

أعطت هذه الطريقة نتائجاً مباشرة وفعالة في منع نضج العديد من الثمار الكليماكترية كالموز والكيوي والمانجو والتفاح، كما أن تطبيقها على ثمار غير كليماكترية كالليمون قد أطال فترة صلاحيتها من خلال تأخير فقد اللون الأخضر والتلوث الميكروبي المحتمل؛ إلا أن سلبيات تطبيق هذه المادة المؤكسدة تكمن في أنها طريقة معالجة غير مستمرة التأثير حيث يتوجب تفقد فعالية الطبقة الحاملة لـ KMnO4 واستبدالها عند زوال الفعالية التأكسدية، كما يجب أخذ الاحتياطات اللازمة لمنع تلوث الثمار بها نتيجة خصائصها الكيميائية (Pathak, 2018؛ Peelman *et al*., 2014).

هدفت هذه الدراسة إلى اختبار كفاءة استخدام الفحم الفعال مع KMnO4 ومقارنته مع الفحم الفعال لوحده في تخفيض تركيز غاز الإيثيلين –الذي سيتم قياسه باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC-FID– لدراسة إمكانية تطبيق هذه الطريقة كوسيلة تلبي متطلبات تطوير تقانة التخزين المبرد للحفاظ على الثمار المخزنة من الآثار الضارة للإيثيلين.

مواد البحث وطرائقه

تحضير الفلتر

تم وضع المواد المدروسة على طبقة من الصوف الزجاجي داخل أسطوانات زجاجية (الارتفاع= 25 سم، القطر الداخلي= 5 سم، الحجم = 0.4 ليتر) لها فتحات لإدخال وإخراج غاز مزيج الإيثيلين، وتم الحصول على مزيج الإيثيلين المخفف من إسطوانة إيثيلين 99% ومزجه مع النتروجين للحصول على التركيز المخفف النهائي المطلوب وبتدفق 50 مل/دقيقة.

بعد انتهاء تدفق الغاز واستبدال كامل الهواء داخل الإسطوانة تم إغلاق النظام للسماح بتماس الغاز مع مواد الامتزاز، وبعد عدة فترات تم قياس تركيز الإيثيلين عند المخرج وذلك بأخذ 1 مل من الغاز ضمن الإسطوانة عبر المخرج وحقنه ضمن جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC-Agilent, model 7890 A المزود بكاشف تشرد اللهب (FID) عند حرارة 310°س، وتدفق غاز الهيدروجين 30 مل/دقيقة، وتدفق الهواء 400 مل/دقيقة، والعمود المستخدم مع الهليوم كغاز خامل وبضغط 6 psi وحرارة الفرن 104°س.

تم تحليل تركيز الإيثيلين بعد 15، 30 و 45 دقيقة من التماس بين مادة المعالجة وغاز الإيثيلين وحساب تركيز الإيثيلين من خلال:

$$\text{تركيز الإيثيلين} = \frac{\text{مساحة القمة للعينة}}{\text{مساحة القمة العيارية}} \times \text{التركيز العياري}$$

تحضير الفحم الفعال

تم استخدام الفحم الفعال الحبيبي المنشط عند حرارة 105°س لمدة 3 ساعات، أما الفحم الفعال مع البرمنجنات فتم الحصول عليه بنقع الفحم الفعال في محلول KMnO4 المشبع لمدة 6 ساعات ثم ترشيحه وتجفيفه

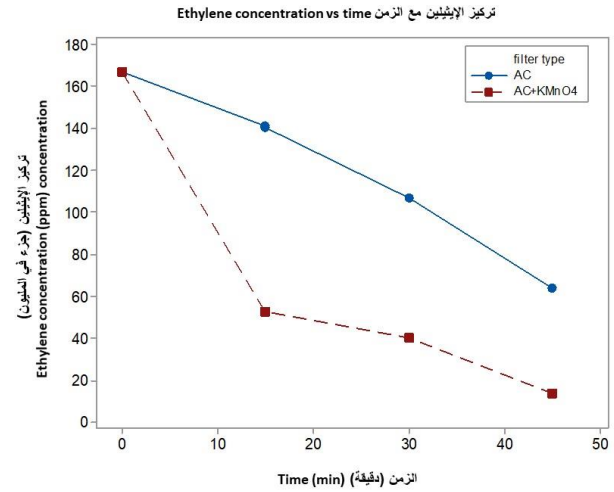
عند درجة الحرارة العادية لمدة 4 ساعات، وكررت العملية 3 مرات، ثم جرى تجفيفه عند حرارة 105°س لمدة 3 ساعات بمعزل عن الهواء.

الثمار المدروسة

تم اختيار ثمار التفاح متوسطة الحجم وبوزن 1 كغ للمعاملة الواحدة، ووضعت ضمن وعاء بحجم 3 ليتر مزود بصمامات خاصة لسحب عينة غازية بعد 5، 10 و15 يوماً من التخزين المبرد عند حرارة 4°س، وعند نهاية التخزين (بعد 15 يوماً) تم قياس تغير قيمة درجة الحموضة (pH) للعصير الخلوي باستخدام جهاز قياس الحموضة، وجرى تقدير محتوى الحموضة المعايرة بعد خلط ومجانسة عينة التفاح ثم معايرتها باستخدام 0.1 مولر من هيدروكسي الصوديوم (NaOH) حتى وصول قيمة درجة الحموضة إلى 9.8 وحساب النتيجة بوحدة مغ/100غ على أساس حمض الماليك، كما تم تقدير محتوى المواد الصلبة المنحلة TSS% باستخدام جهاز الريفراكتومتر.

النتائج والمناقشة

يبين الشكل 1 مقارنة بين تأثير كل من الفحم الفعال مع $KMnO_4$ وتأثير الفحم الفعال لوحده في تخفيض تركيز الإيثيلين مع الزمن.



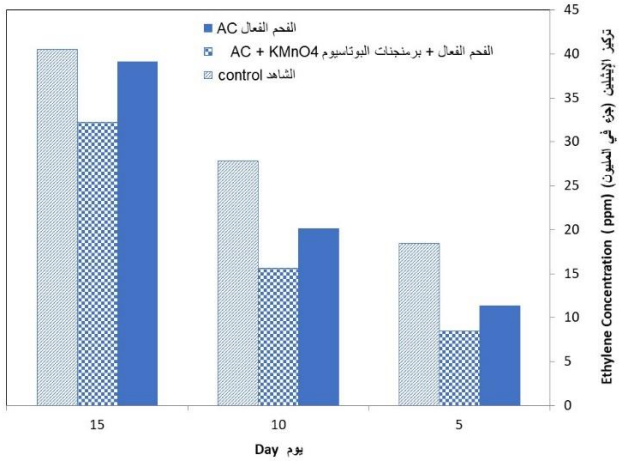
شكل 1. تأثير كل من الفحم الفعال مع $KMnO_4$ والفحم الفعال لوحده على تركيز الإيثيلين أثناء التخزين.

Figure 1. The effect of activated carbon with $KMnO_4$ and the activated carbon alone on ethylene reduction.

بمقارنة النتائج التي تم الحصول عليها نجد أنه بعد 45 دقيقة من المعاملة، بلغت نسبة التخفيض في تركيز الإيثيلين 71.91% عند استخدام الفحم الفعال مع $KMnO_4$ بينما كانت 61.93% عند استخدام الفحم الفعال لوحده، ويعود ذلك إلى امتزاز الإيثيلين على المراكز الفعالة للفحم الفعال فضلاً عن التأثير المؤكسد لجزيئات الإيثيلين الذي تسببه برمنجنات البوتاسيوم.

كذلك يبين الشكل 2 تراكيز الإيثيلين المتراكمة خلال 15 يوماً من تخزين ثمار التفاح عند حرارة 4°س بوجود الفحم الفعال، والفحم الفعال مع $KMnO_4$ ، وعينة الشاهد بدون معالجة.

يتبين من النتائج تأثير الامتزاز بالفحم الفعال في تخفيض تراكم الإيثيلين خلال الأيام الخمسة الأولى حيث انخفض بمقدار 38.38% وخلال الأيام الخمسة التي تليها بمقدار 27.77%، بينما لم تتعدى نسبة الخفض في تراكم الإيثيلين حدود 3.5% بعد 15 يوماً؛ ويمكن تفسير ذلك بحدوث انتزاز للإيثيلين عن المراكز الفعالة للفحم الفعال وبالتالي ارتفاع تركيزها مجدداً في الفراغ الرأسي للعبوة. أما بالنسبة لتراكيز الإيثيلين المتراكمة الناتجة عن الثمار المخزنة بوجود الفحم الفعال مع $KMnO_4$ فقد كانت نسبة التخفيض خلال الأيام الخمسة الأولى حوالي 53.90%، ويعود هذا التحسن في النسبة إلى الأثر المؤكسد لـ $KMnO_4$ الذي يضاف لتأثير الامتزاز في تحسين كفاءة الخفض، وكذلك الأمر فقد بلغت نسبة التخفيض في الأيام الخمسة اللاحقة حوالي 43.94%، في حين لم تتجاوز 20.33% من تركيز الإيثيلين المتراكم، و يفسر ذلك كنتيجة لحدوث الانتزاز عن المراكز الفعالة من جهة ولزوال الفعالية المؤكسدة لـ $KMnO_4$ تقريباً بعد 15 يوماً من المعالجة.



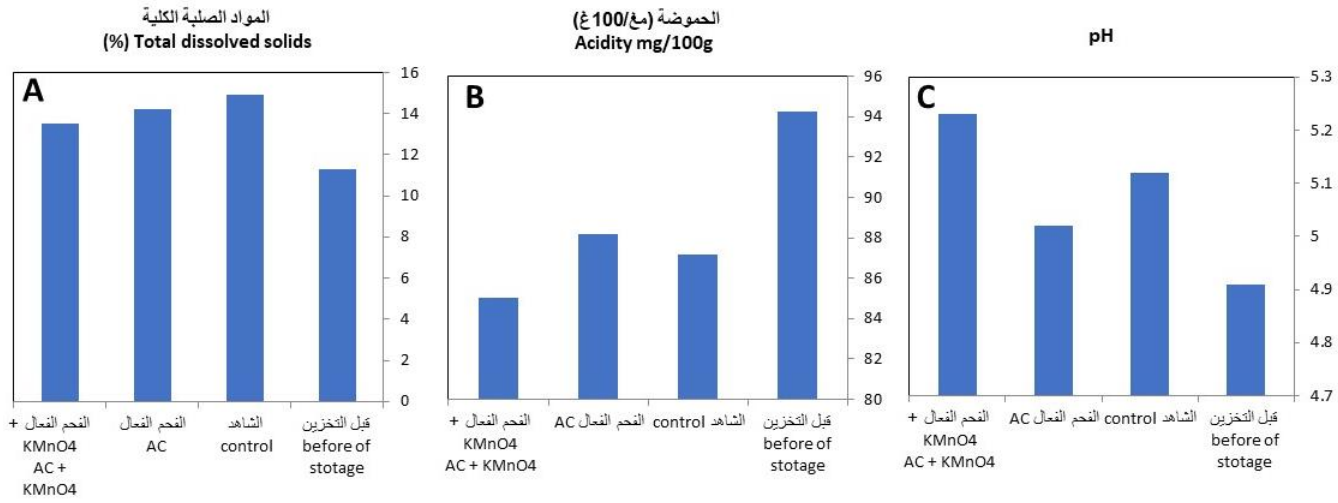
شكل 2. تراكيز الإيثيلين المتراكمة خلال 15 يوماً من التخزين المبرد لثمار التفاح عند حرارة 4°س.

Figure 2. Concentration of ethylene accumulated during 15 days of apple fruits storage.

بينت النتائج (شكل 3) تأثير طرق الحفظ السابقة على قيم الـ pH ونسبة الحموضة والمواد الصلبة المنحلة الكلية، حيث كانت الزيادة في المواد الصلبة المنحلة بأدنى قيمة بالنسبة الثمار المخزنة بوجود الفحم الفعال مع $KMnO_4$ نتيجة خفض التغيرات السلبية لارتفاع تركيز

الإيثيلين في الوسط الغازي للثمار الذي يؤدي بدوره لخفض تحلل بعض المكونات غير المنحلة إلى مكونات منحلة مما ينجم عنه زيادة المواد الصلبة الكلية في العصير الخلوي للثمار، تليها للثمار المخزنة بوجود الفحم الفعال فقط حيث يكون خفض تركيز الإيثيلين أقل فيقابله بالتالي محتوى مواد صلبة أعلى ضمن العصير الخلوي، وتليها عينات الشاهد بدون معالجة حيث سجلت أعلى زيادة في المواد الصلبة الكلية. أما بالنسبة للحموضة، فقد انخفضت بشكل أكبر في حالة الثمار المخزنة بوجود الفحم الفعال مع KMnO4 مقارنة مع الثمار المخزنة مع الفحم الفعال لوحده وكذلك مع عينات الشاهد، حيث أن تحلل المكونات غير المنحلة وكذلك المكونات المنحلة أيضاً إلى مكونات منحلة أخرى بعضها ذات صفة حمضية مما يؤدي لزيادة الحموضة.

كانت المعالجة الأكثر فعالية في تخفيض تركيز الإيثيلين الناتج عن الثمار خلال التخزين هي استخدام الدمج بين الفحم الفعال وKMnO4، حيث وصلت نسبة التخفيض إلى 91.71% من مجمل تركيز الإيثيلين بعد 45 دقيقة من التماس بين الإيثيلين ومادة المعالجة، بينما كانت نسبة الإزالة باستخدام الفحم الفعال لوحده بحدود 61.93%؛ وبالتالي فهي طريقة ذات كفاءة جيدة يمكن تطبيقها في مخازن الثمار وخاصة الكليماكترية منها والتي يترافق تخزينها مع تراكم كميات كبيرة من الإيثيلين الذي يؤثر سلباً على جودة التخزين.



شكل 3. تأثير طرق الحفظ المختلفة على قيم الـ pH (A) ونسبة الحموضة (مغ/100 غ) (B) والمواد الصلبة المنحلة الكلية (C) عند نهاية فترة تخزين الثمار.

Figure 3. Effect of different storage methods on pH values(A), acidity(B), and total dissolved solids (C) at the end of storage.

Abstract

Al Saty, E.A. and A.S. Yousef. 2022. Treatment of Activated Carbon with Potassium Permanganate for Improving the Efficiency of Ethylene Removal Released from Climacteric Fruits. Arab Journal of Plant Protection, 40(1): 57-61. https://doi.org/10.22268/AJPP-40.1.057061

The phytohormone ethylene is one of the main causes of postharvest spoilage of fruits and vegetables. The effective management of ethylene concentration is of great importance to reduce postharvest losses of fruits and vegetables. The reduction in ethylene caused by using KMnO4 was found to delay the ripening of many climacteric fruits such as apple, bananas, melons and tomatoes. Interestingly, the general aim of this work is to evaluate the effectiveness of KMnO4 in reducing ethylene concentration during storage of climacteric fruit. For this purpose, ethylene-enriched mixture was passed inside a cylinder with a bed of activated carbon treated with KMnO4 and *t* gas samples entering and exiting the cylinder were analyzed for ethylene concentration by injecting in gas chromatography (GC-FID) after 15, 30, and 45 minutes and results obtained were compared with a similar set up but with only activated carbon as ethylene adsorber. The results showed that maximal ethylene removal was in the cylinder with activated carbon treated with KMnO4 which removed 91.71% of ethylene 45 min after treatment compared with 61.93% ethylene removal by only using the activated carbon. The results also revealed that the activated carbon with KMnO4 10 days after storage reduced ethylene concentration by 43.94% compared with 28.77% for the activated carbon.

Keywords: Ethylene, activated carbon, KMnO4, climacteric fruit, adsorption, GC-FID.

Affiliation of authors: *E.A. Al Saty* and A.S. Yousef, Food Engineering Department, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Al-Baath University, Syria. *Email of corresponding author: enaam83@hotmail.com*

References

المراجع

Álvarez-Hernández, M.H., F. Artés-Hernández, F. Ávalos-Belmontes, M.A. Castillo-Campohermoso, J.C. Contreras-Esquivel, J.M. Ventura-Sobrevilla and G.B. Martínez-Hernández. 2018. Current scenario of adsorbent materials used in ethylene scavenging systems to extend fruit and vegetable postharvest life. Food and Bioprocess Technology, 11(3): 511-525. https://doi.org/10.1007/s11947-018-2076-7

Bailén, G., F. Guillén, S. Castillo, M. Serrano, D. Valero and D. Martínez-Romero. 2006. Use of activated carbon inside modified atmosphere packages to maintain tomato fruit quality during cold storage. Agriculture Food Chemistry, 54(6): 2229-2235. https://doi.org/10.1021/jf0528761

Bailén, G., F. Guillén, S. Castillo, P.J. Zapata, M. Serrano, D. Valero and D. Martínez-Romero. 2007. Use of a palladium catalyst to improve the capacity of activated carbon to absorb ethylene, and its effect on tomato ripening. Spanish Journal of Agricultural Reserches, 5(4): 579-586. https://doi.org/10.5424/sjar/2007054-5359

Janjarasskul, T. and P. Suppakul. 2018. Active and intelligent packaging: The indication of quality and safety. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 58(5): 808-831. https://doi.org/10.1080/10408398.2016.1225278

Kim, S., G.H. Jeong and S.W. Kim. 2019. Ethylene gas decomposition using ZSM-5/WO3-Pt-nanorod composites for fruit freshness. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 7(13): 11250-11257. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00584

Nicolas, K., M.-D. Ducamp, R. Didier and K. Valérie. 2013. Ethylene removal and fresh product storage: a challenge at the frontiers of chemistry. Toward an approach by photocatalytic oxidation. Chemical Reviews, 113(7): 5029-5070. https://doi.org/10.1021/cr900398v

Pathak, N. 2018. Photocatalysis and vacuum ultraviolet light photolysis as ethylene removal techniques for potential application in fruit storage. PhD Dissertation. Technische Universität, Berlin.

Peelman, N., P. Ragaert, A. Vandemoortele, E. Verguldt, B. De Meulenaer and F. Devlieghere. 2014. Use of bio-based materials for modified atmosphere packaging of short and medium shelf-life food products. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 26: 319-329.

Terry, L.A., T. Ilkenhans, S. Poulston, L. Rowsell and A.W.J. Smith. 2007. Development of New palladium-promoted ethylene scavenger. Postharvest Biology and Technology, 45(2): 214-220. https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2006.11.020

Received: July 29, 2021; Accepted: December 3, 2021

تاريخ الاستلام: 2021/7/29؛ تاريخ الموافقة على النشر: 2021/12/3