# مقارنة استخدام الزيوليت بالفحم الفعال في تحسين كفاءة إزالة الإيثيلين الناتج عن الثمار الكليماكترية

**إنعام أحمد الساطي, أنطون سمعان يوسف**

**قسم الهندسة الغذائية، كلية الهندسة الكيميائية والبترولية، جامعة البعث، حمص**

**الملخص:**

يعتبر هرمون النمو الإيثيلين السبب الرئيس لفساد الخضار والفواكه خلال التخزين ولذلك فإن السيطرة على مستوى هذا الهرمون في مخازن الخضار والفواكه له أهمية كبيرة في الحد من تدهورها خلال التخزين.

إن استخدام الزيوليت في التخلص من الإيثيلين يعتبر طريقة هامة في تأخير فساد الثمار وخاصة الكليماكترية مثل التفاح والموز والبندورة/الطماطم وغيرها.

الهدف من هذه الدراسة اختبار كفاءة الزيوليت في تخفيض تركيز الإيثيلين ولهذه الغاية قمنا بمعالجة مزيج لغاز الإيثيلين بإمراره داخل فلتر اسطواني يحتوي الزيوليت الموضوع على طبقة من الصوف الزجاجي وقياس تركيز الإيثيلين عند مدخل إسطوانة الفلتر وعند المخرج وذلك بعد إغلاق النظام للسماح للإيثيلين بالتماس مع الطبقة المعالجة حيث تم القياس بعد 15 و 30 و 45 دقيقة وذلك باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC–FID ومقارنة كفاءة التخفيض مع طريقة استخدام الفحم الفعال.

بينت النتائج أن المعالجة الأكثر فعالية في تخفيض تركيز الإيثيلين كانت باستخدام الزيوليت حيث أزالت 89.04% من مجمل تركيز الإيثيلين بعد 45 دقيقة بينما كانت نسبة الإزالة باستخدام الفحم الفعال بحدود 61.93%.

أيضاً قمنا بتطبيق هذه المعالجة على ثمار التفاح كإحدى الثمار الكليماكترية وتخزينها لمدة 15 يوماً وقد بينت النتائج أنه بعد 10 أيام من التخزين كان الخفض في تركيز الإيثيلين بحدود 43.94% للثمار المخزنة مع وجود الزيوليت بينما كانت 28.77% عند استخدام الفحم الفعال.

**الكلمات المفتاحية:** الإيثيلين, الزيوليت, الفحم الفعال, الثمار الكليماكترية, الامتزاز, GC–FID.

# Comparison Zeolite with Activated Carbon for Improving The Efficiency of Ethylene Removal Resulting from Climacteric Fruits

**Eng. Enaam Ahmad Al Saty, prof. Anton Samaan yousef**
Food Engineering Department, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Al-Baath University, Syria.

**Abstract:**

The phytohormone ethylene is the main cause of postharvest spoilage of fruit and vegetables. the effective management of ethylene is of great importance way to reduce postharvest losses of fruit and vegetables, The reduction in ethylene caused by use of zeolite was subsequently found to delay the ripening of many climacteric fruit such as apple, the General aim of this work is study the use of zeolite to reduce ethylene from storage room atmosphere during storage of climacteric fruit.

For this purpose, ethylene-enriched mixture will be treated through passage in inside the cylinder with bed of zeolite and *In* and *out* gas samples were analyzed by injecting in gas chromatography for ethylene detection (GC-FID) after 15, 30, and 45 minutes and results would be compared with activated carbon as ethylene adsorber. The results showed that most effective in removing ethylene was in zeolite that removed 89.04% of ethylene after 45 min of treatment compared with 61.93% by using the activated carbon.

Also a stored sample of apple as climacteric fruit had been treated with these materials for 15 day, the results show in case of zeolite the effect of removing after 10 days of storage was 43.94% compared with 28.77% in case of activated carbon.

**Key words:** ethylene, zeolite, climacteric fruit, adsorption, GC-FID.

**المقدمة:**

يعدّ غاز الإيثيلين هيدروكربوناً غير مشبعاً ينتجه النبات بشكل طبيعي، وهو أبسط الهرمونات النباتية وله أهمية كبيرة كونه يتحكم بالآليات الفيزيولوجية للنمو والنضج والهرم التي تؤثر سلباً على النبات.[1]

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 طرق للتخلص من الإيثيلين في مخازن الثمار وخاصةً الكليماكترية وعموماً يمكن إجمال الطرق المستخدمة لتلافي تأثير ارتفاع تركيز الإيثيلين في هواء المخزن إما عن طريق كبح تأثير الإيثيلين من خلال التعديل الوراثي للنبات أو بتثبيط مستقبلات الإيثيلين في النبات مثل معالجة ثمار التفاح بمادة 1-methylcyclopropene التي لها بنية مناظرة للإيثيلين فتقوم بالارتباط مع مستقبلات الإيثيلين في النبات بشك غير عكوس مما يمنعها من الارتباط مع الإيثيلين لاحقاً وبالتالي حجب تأثيره على الثمار خلال التخزين طويل الأمد. [5]

إن التقنية الأفضل في التخلص من الإيثيلين هي بإزالته من جو مخازن الثمار والذي يمكن تحقيقه من خلال طرق 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 الطرق الحيوية. [8]

يعتبر الامتزاز الفيزيائي أكثر الطرق استخداماً للتخلص من الإيثيلين حيث يتم فيه التصاق جزيئات الغاز على سطح المادة المازة بسبب قوى فاندرفالس بين الجزيئات الممتزة والجزيئات المازة.[1]

من المواد الشائعة كمواد مازة الفحم الفعال والسليكاجل والزيوليت والتي تقوم بامتزاز الإيثيلين والمركبات العضوية الطيارة الضارة المشتقة من الإيثيلين ويتواجد الفحم الفعال بشكل حبيبات أو بودرة أو ألياف والشكل الأكثر فعالية هو الشكل الحبيبي حيث يعطي امتزازاً أكثر فعالية للإيثيلين. [5]

المادة الأكثر أهمية في فعاليتها في إمتزاز الإيثيلين من جو مخازن الخضار والفواكه هي الزيوليت (سليكات الألومينا) المستحصل من التربة القلوية والمكون من هيكل من أكسيد السليكا SiO4 وأكسيد الألمنيوم Al2O3 والتي لها قدرة على امتزاز المركبات العضوية المتطايرة بفضل المسامية العالية مع الهيكل الثلاثي الأبعاد.

لاقى استخدام الزيوليت كمادة مازة للإيثيلين اهتماماً ملحوظاً في التطبيقات الصناعية والزراعية ولذلك فهي من التطبيقات التجارية الأكثر رواجاً لهذا الغرض. [7]

تعتمد قدرة الزيوليت على إزالة الإيثيلين على خاصية المسامية العالية ضمن الشبكة الداخلية الواسعة لهيكل الزيوليت ثلاثي الأبعاد حيث يتكون هيكل الزيوليت من بلورات من أكسيد السليكا وأكسيد الألمنيوم. [2] [4]

طورت إحدى الدراسات أغلفة من البولي إيثيلين منخفض الكثافة المدمج بـ 10% من الزيوليت أمكن بواسطتها خفض تركيز الإيثيلين بمقدار 37% خلال 50 ساعة. [3]

على الرغم من فعالية المواد المازة إلاّ أن العيوب الرئيسية لاستخدام هذه المواد تكمن في أن جزيئات الإيثيلين تمتز 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. [7]

لذلك فإن دمج هذه المواد مع بعض المواد المحفزة هو الأكثر استخداماً سواء في تشكيل بعض أنواع الأغلفة الفعالة للثمار أو كفلاتر لتنقية هواء المخازن .

كذلك أعطى دمج الزيوليت مع مواد مازة أخرى مثل البرمنغنات والبلاديوم وبعض الكاتيونات كالتوتياء والنحاس والفضة نتائج فعالة في إمتزاز الإيثيلين. [12]

كما أن استخدام تقنية الزيوليت بأبعاد النانومتر أظهر فعالية أعلى في الامتزاز ففي دراسة لتقدير فعالية إزالة الإيثيلين باستخدام تقنية النانو زيوليت مع برمنغنات البوتاسيوم بمقدار 3g من المادة المازة في أكياس من السيللوز ضمن عبوات من البولي إيثيلين منخفض الكثافة 0.04 mm أظهرت النتائج زيادة في فترة صلاحية الموز المخزن عند درجة الحرارة 25°C والرطوبة النسبية 85% حتى 23 يوماً بزيادة 17 يوماً عن عينات الشاهد. [6]

من الطرق الأخرى المدروسة أيضاً للتخلص من الإيثيلين الطرق الحيوية التي تعتمد على استهلاك الإيثيلين من قبل بعض الأنواع من الأحياء الدقيقة كمصدر للكربون العضوي, وكذلك هناك طرق الأكسدة الضوئية أو الأغلفة الفعالة ضوئياً باستخدام الأشعة فوق البنفسجية وتلعب هذه المواد دورها في التخلص من الإيثيلين من خلال تحفيز أكسدته الضوئية فعند تسليط الأشعة فوق البنفسجية على سطح محفز ضوئي مثل اكسيد التيتانيوم يتشكل الأوكسجين النشط أو الجذور الحرة التي تؤكسد الإيثيلين بدورها إلى $CO_2$ و$H_2O$. [10] [11]

**هدف البحث**

تهدف هذه الدراسة إلى اختبار كفاءة الزيوليت المتوفر تجارياً في تخفيض تركيز غاز الإيثيلين ومقارنة نتائج استخدامه مع استخدام الفحم الفعال لهذه الغاية حيث تم قياس تركيز الإيثيلين باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC– FID لدراسة إمكانية تطبيق هذه الطريقة كوسيلة لتطوير تلبية متطلبات تكنولوجيا الخزن المبرد للحفاظ على الثمار المخزنة من الآثار الضارة للإيثيلين.

**المواد وطرق العمل:**

**تحضير الفلتر:** تم وضع المواد المدروسة على طبقة من الصوف الزجاجي داخل أسطوانات زجاجية (الارتفاع = 25 سم، القطر الداخلي = 5 سم، الحجم = 0.4 لتر) مع فتحات لإدخال وإخراج غاز مزيج الإيثيلين وتم الحصول على مزيج الإيثيلين

المخفف من إسطوانة الإيثيلين 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 1mL 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 ودرجة حرارة الفرن 104°C.

تم تحليل تركيز الإيثيلين بعد15 ، 30 و 45 دقيقة من التماس بين مادة المعالجة وغاز الإيثيلين وحساب تركيز الإيثيلين من خلال:

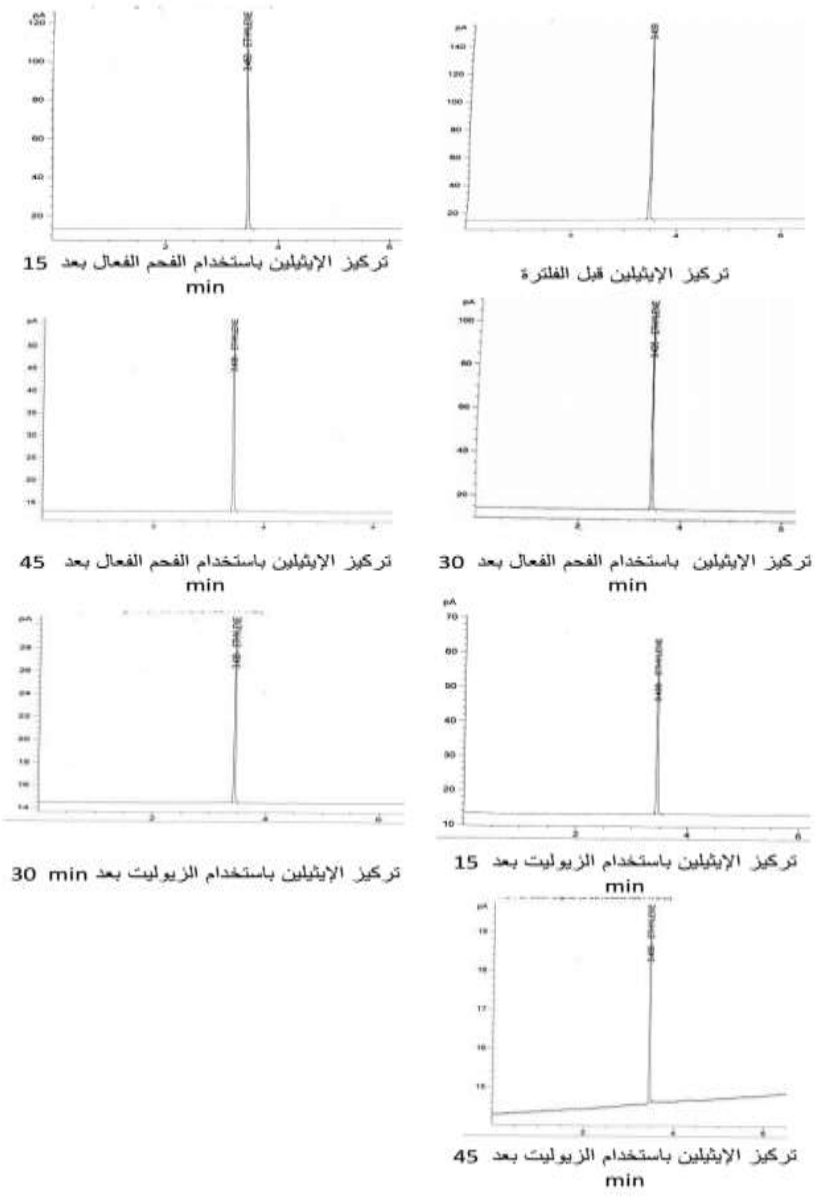
$$\text{تركيز الإيثيلين} = \frac{\text{مساحة القمة للعينة}}{\text{مساحة القمة العيارية}} * \text{التركيز العياري}$$

**تحضير الزيوليت:** تم تحضير عينات الزيوليت بغسله بالماء المقطر والأستون وتجفيفه عند درجة الحرارة 100 °C لمدة 3 ساعات ثم تم تنشيطه عند الدرجة 350 °C قبل الاستخدام.

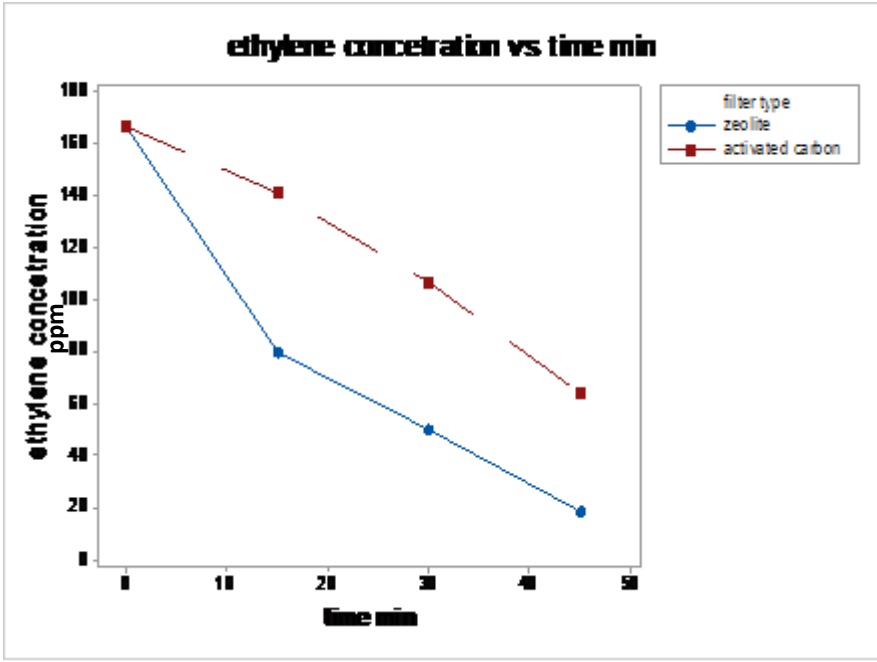
**الثمار المدروسة:** تم اختيار ثمار التفاح متوسطة الحجم وبوزن 1 كغ للمعاملة الواحدة ووضعت ضمن وعاء بحجم 3L مزود بصمامات خاصة لسحب عينة غازية بعد 5 و10 و15 يوماً من التخزين المبرد عند حرارة 4 °س وفي نهاية التخزين بعد 15 يوماً تم قياس تغير قيمة درجة الحموضة (pH) للعصير الخلوي باستخدام جهاز قياس الحموضة، ومحتوى الحموضة المعايرة تم تقديرها 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 بواحدة مغ/ 100غ على أساس حمض الماليك، وتم تقدير محتوى المواد الصلبة المنحلة TSS% باستخدام جهاز الريفراكتومتر.

**النتائج والمناقشة:**

**يبين الشكل 1 صورة مخططات الكروماتوغرافيا الغازية لنتائج استخدام كل من الزيوليت و الفحم الفعال في تخفيض تركيز الإيثيلين مع الزمن.**



كما يبين الشكل 2 مقارنة تراكيز الإيثيلين التي تم الحصول عليها باستخدام الفلاتر المختلفة بعد عدة فترات زمنية من استمرار التعرض للفلترة.

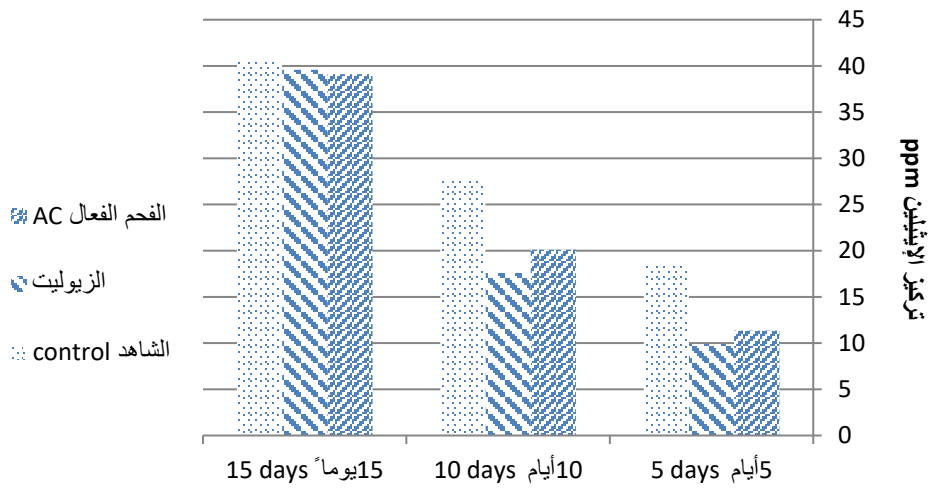



**الشكل 2 مقارنة تراكيز الإيثيلين التي تم الحصول عليها باستخدام الفلاتر المختلفة بعد عدة فترات زمنية من استمرار التعرض للفلترة.**

بمقارنة النتائج التي تم الحصول عليها نجد أنه بعد 45 دقيقة من المعاملة، كانت نسبة التخفيض في تركيز الإيثيلين باستخدام الزيوليت 89.04% بينما كانت عند استخدام الفحم الفعال لوحده 61.93% ويعود ذلك إلى امتزاز الإيثيلين على المراكز الفعالة وتشكل الروابط الهيدروجينية بين المادة المازة وبين جزيئات الإيثلن والتي تكون أقوى بالنسبة للزيوليت نتيجة الكهرسلبية الأعلى للأوكسجين حيث تتشكل هذه الروابط بين ذرات CH للإيثيلين و Si–OH–Al للزيوليت إضافة لروابط فاندرفالس. [8]

يبين الشكل 3 تراكيز الإيثيلين المتراكمة خلال 15 يوماً من التخزين لثمار التفاح عند حرارة 4 °C بوجود الفحم الفعال وبوجود الزيوليت ولعينة 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 الخمس التالية بمقدار 27.77% بينما لم يتعدى الخفض في تراكم الإيثيلين بعد 15 يوماً مقدار 3.5% 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 الزيوليت فقد كانت نسبة التخفيض خلال الأيام الخمس الأولى حوالي 46.25%، وهذا التحسن في النسبة يعود إلى الهيكل ثلاثي الأبعاد والمسامية العالية مع مساحة سطح التماس الأوسع في تحسين كفاءة الخفض وكذلك الأمر فقد كانت نسبة التخفيض للخمسة أيام اللاحقة حوالي 36.77% في حين لم تتجاوز 2.37% من تركيز الإيثيلين المتراكم وذلك يفسر نتيجة لحدوث الإشباع والانتزاز عن المراكز الفعالة بعد 15 يوماً من المعالجة.



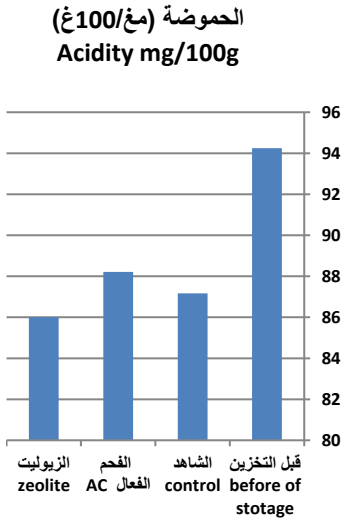

**الشكل 3 تراكيز الإيثيلين المتراكمة خلال 15 يوماً من التخزين لثمار التفاح عند حرارة ℃ 4 بوجود الفحم الفعال وبوجود الزيوليت ولعينة الشاهد بدون معالجة.**

كما بينت النتائج الموضحة في الشكل 4 تأثير طرق الحفظ السابقة على قيم الـ pH ونسبة الحموضة المعايرة والمواد الصلبة المنحلة الكلية في نهاية فترة التخزين بعد 15 يوماً حيث كانت الزيادة في المواد الصلبة المنحلة أقل بالنسبة الثمار المخزنة بوجود الزيوليت 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, يليها للثمار المخزنة بوجود الفحم الفعال حيث خفض تركيز الإيثيلين أقل وبالتالي محتوى مواد صلبة أعلى ضمن العصير الخلوي وتليها عينات الشاهد بدون معالجة حيث الزيادة في المواد الصلبة الكلية هي الأعلى, أما بالنسبة للحموضة وكذلك الأمر لمحتوى فيتامين C فقد تغيرت نسبها بشكل أقل في الثمار المخزنة بوجود الزيوليت 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 تؤدي

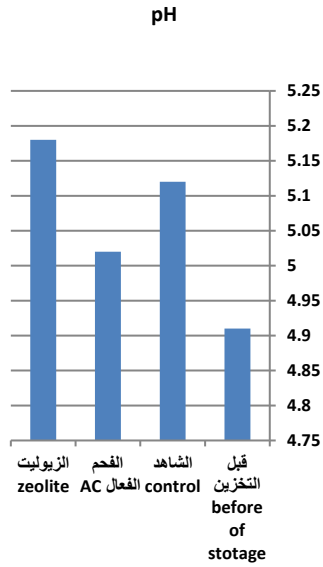
لزيادة الحموضة المعايرة وبالتالي تؤثر على قيم pH العصير الخلوي للثمار كذلك يقل تدهور محتوى فيتامين C.

**الاستنتاجات والتوصيات**

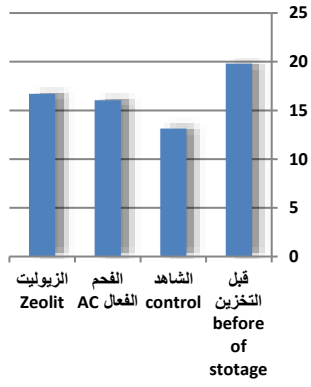
يتبين بنتيجة هذه الدراسة أن المعالجة الأكثر فعالية في تخفيض تركيز الإيثيلين الناتج عن الثمار خلال التخزين هي باستخدام الزيوليت، حيث وصلت نسبة التخفيض إلى 89.04% من مجمل تركيز الإيثيلين بعد 45 دقيقة من التماس بين الإيثيلين ومادة المعالجة، بينما كانت نسبة الإزالة باستخدام الفحم الفعال لوحده بحدود 61.93%, وبالتالي فهي طريقة ذات كفاءة جيدة كون الزيوليت قابل للتنشيط بعد زوال الفعالية بالتالي يمكن استخدامه في مخازن الثمار وخاصة الكليماكترية منها والتي يترافق تخزينها مع تراكم كميات كبيرة من الإيثيلين الذي يؤثر سلباً على جودة التخزين.



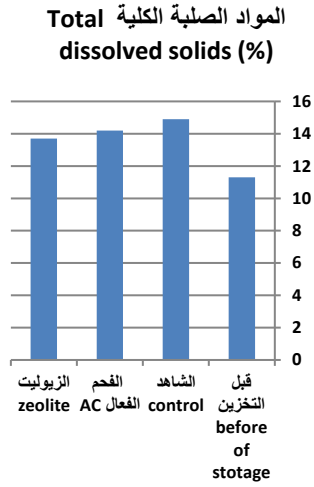

ب B




أA




د D




ج C

**الشكل 4 تأثير طرق الحفظ على قيم الـ pH والحموضة والمواد الصلبة المنحلة الكلية وفيتامين C**

**Reference:**


1. ÁLVAREZ-HERNÁNDEZ, M.H.,. ARTÉS-HERNÁNDEZ, F., ÁVALOS-BELMONTES, F., CASTILLO-CAMPOHERMOSO, M.A., CONTRERAS-ESQUIVEL, J.C., VENTURA-SOBREVILLA, J.M., AND MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, G.B. 2018- Current scenario of adsorbent materials used in ethylene scavenging systems to extend fruit and vegetable postharvest life. **Food and Bioprocess Technology**,Vol. 11(3): 511-525.
https://doi.org/10.1007/s11947-018-2076-7

2. BRECK, D.W 1984- **Zeolite Molecular Sieves**, Wiley, New York.
3. COLOMA A, RODRÍGUEZ FJ, BRUNA JE, GUARDA A, GALOTTO MJ .2014- Development of an active film with natural zeolite as ethylene scavenger. **J Chil Chem Soc**,Vol. 59(2):2409–2414.

https://doi.org/10.4067/S0717-97072014000200003

4. DYER, A 1988- **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**, Willey and Sons Press, New York.
5. JANJARASSKUL, T. AND SUPPAKUL, P 2018- Active and intelligent packaging: The indication of quality and safety. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Vol. 58(5): 808-831.
https://doi.org/10.1080/10408398.2016.1225278
6. KHASWAR, S., ENDANG, W., SRI, Y., AND SITI MARIANA, W 2016- Nano Zeolite-kmno4 as Ethylene Adsorber in Active Packaging of Horticulture Products (Musa Paradisiaca), **International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)** ,Vol. 30 (1). 93-103.
7. KIM, S., JEONG, G.H. AND KIM. S.W. 2019- Ethylene gas decomposition using ZSM-5/WO3-Pt-nanorod composites

for fruit freshness. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, Vol. 7(13): 11250-11257. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00584

8. NICOLAS, K., DUCAMP, M.-D., DIDIER, R.,AND VALÉRIE, K. 2013-Ethylene removal and fresh product storage: a challenge at the frontiers of chemistry. **Toward an approach by photocatalytic oxidation. Chemical Reviews**,Vol. 113(7): 5029-5070. https://doi.org/10.1021/cr900398v
9. PATDHANAGUL, N., SRITHANRATANA, T., RANGSRIWATANANON, K., and HENGRASMEE, S. 2010- Ethylene adsorption on cationic surfactant modified zeolite NaY. **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol.131. 97–102.
10. PATHAK, N. 2018- Photocatalysis and vacuum ultraviolet light photolysis as ethylene removal techniques for potential application in fruit storage. **PhD Dissertation. Technische Universität**, Berlin.
11. PEELMAN, N., RAGAERT, P., VANDEMOORTELE, A., VERGULDT, E., DE MEULENAER, B., AND DEVLIEGHERE, F., 2014- Use of bio-based materials for modified atmosphere packaging of short and medium shelf-life food products. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**,Vol. 26: 319-329.
12. TERRY, L.A., ILKENHANS, T., POULSTON, S., ROWSELL, L., AND SMITH, A.W.J 2007- Development of New palladium-promoted ethylene scavenger. **Postharvest Biology and Technology**, Vol.45(2): 214-220. https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2006.11.020