

1-MCP 保鲜纸的制备及其在油桃保鲜中的应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.01.013

马修钰 王玉峰
王建清 王 猛

天津科技大学
包装与印刷工程学院
天津 300222

摘要:以吸水纸为芯纸,两侧覆上面纸,以热熔胶黏合,在芯纸上均匀打孔载入定量的1-MCP药剂,制得1-MCP保鲜纸,并采用GC-MS,对保鲜纸中1-MCP的释放规律进行研究。研究表明,实验条件下1-MCP处于气态,在第2d保鲜纸中的1-MCP释放达到最大值,说明此时的湿度达到适合1-MCP释放的条件。以油桃为实验对象,研究保鲜纸中1-MCP用量对果实感官评价、失重率、呼吸强度及可溶性固形物含量等指标的影响。结果表明,质量浓度为4 mg/L的1-MCP保鲜纸对油桃感官评价的影响最小,对果实失重率、呼吸强度、可溶性固形物含量的抑制作用最明显,整体而言,对油桃的保鲜效果最好。

关键词:1-MCP; 保鲜纸; 油桃; 保鲜效果

中图分类号:TB487 **文献标志码:**A

文章编号:1674-7100(2017)01-0079-06

0 引言

我国果蔬产品产量丰富,2014年,我国水果、蔬菜总产量分别达2.6亿t和7亿t,产量位居世界第一。新鲜的果蔬采摘后如不及时进行保鲜处理就会出现失水萎蔫、品质恶化或腐烂等现象。据不完全统计,由于采后保鲜、包装与处理不当,我国果蔬损失率高达20%~30%,而联合国粮食及农业组织这一指标仅为5%^[1-2]。目前,常用的果蔬保鲜材料有保鲜膜、保鲜纸、功能型瓦楞纸箱等^[3-7],其中,功能型保鲜纸不仅制作方法简单,成本相对低廉,而且有利于长途运输。

果蔬在储运过程中,自身的呼吸作用是导致果蔬变质的一个主要原因。果蔬在贮藏过程中会释放乙烯,当乙烯浓度达到一定水平时,果蔬的后熟过程启

动,导致其成熟与腐烂速率加快^[8]。1-甲基环丙烯(1-methylcyclopropene, 1-MCP)是近年来研发的一种新型乙烯作用抑制剂,具有无毒、低量、高效等优点。研究认为,1-MCP可以竞争性地与受体蛋白质的金属离子结合,进而阻止内源和外源乙烯与受体结合,使乙烯作用信号的传导和表达过程受阻,阻断乙烯的正常代谢过程,并抑制其诱导的与果实后熟相关的一系列生理生化反应^[9]。

本研究将乙烯抑制剂1-MCP与纸结合,制成1-MCP保鲜纸,采用气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MC),分析保鲜纸中1-MCP的释放规律,同时研究1-MCP用量对油桃感官品质、失重率、呼吸强度及可溶性固形物含量的影响。

收稿日期:2016-03-05

基金项目:国家科技支撑计划基金资助项目(2015BAD16B05)

作者简介:马修钰(1989-),男,河南信阳人,天津科技大学硕士生,主要研究方向为可降解包装材料的开发与应用,
E-mail: maxy0125@163.com

通信作者:王建清(1953-),男,湖南益阳人,天津科技大学教授,博士生导师,主要从事包装材料与技术方面的教学与研究, E-mail: ppcwyf@tust.edu.cn

1 实验

1.1 材料与设备

1) 材料

油桃, 购自天津市西青区大柳滩庄稼院, 使用瓦楞纸箱包装, 并用自制蓄冷冰袋进行预冷处理, 去除田间热和呼吸热, 且在采后 2 h 内运回实验室;

1-MCP 粉剂, 上海鲜达生物科技有限公司; 聚乙烯 (polyethylene, PE) 袋 (PE 膜厚度为 50 μm , 包装袋内尺寸为 300 mm \times 200 mm, 包装袋容积为 2 L), 实验室自制。

2) 仪器电子天平, HY34, 奥豪斯仪器有限公司; 千分之一电子天平, AR2130, 梅特勒-托利多仪器有限公司; 透气实验仪, GDP-C, 德国 BRUGGER 公司; 气相色谱仪, GC-2010, 日本岛津仪器公司; 气相色谱-质谱联用仪, Varian 4000MS, 美国瓦里安公司; O_2/CO_2 检测仪, Checkmate9900, 丹麦拔萃公司; 手持式折射仪, WS114, 上海测维光电技术有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 1-MCP 保鲜纸的制备

将芯纸两面均与带有离纸层的热熔胶膜贴合, 加热压平使芯纸与热熔胶膜平整地黏合在一起。在芯纸上均匀地打孔, 打孔面积将直接影响每个孔中的载药量。除去其中一面热熔胶膜表面的离纸, 并与面纸在高温下黏合, 在每个孔中定量载入相同剂量的 1-MCP 保鲜剂。然后, 将另一面热熔胶膜表面的离纸除去并与面纸黏合, 1-MCP 保鲜纸即制作完成, 备用。

1.2.2 1-MCP 保鲜纸的处理

1-MCP 保鲜纸在制备时, 每个孔中的定量载药为 2 mg, 使用时根据所需浓度选择使用的孔数即可, 包装袋容积为 2 L, 1-MCP 保鲜纸保鲜实验的浓度梯度与保鲜剂用量的对应关系如表 1 所示。

表 1 1-MCP 保鲜纸保鲜剂浓度及用量

Table 1 The amount of 1-MCP paper

组号	CK	2	3	4	5
1-MCP 质量浓度 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0	2	3	4	5
打孔数	0	2	3	4	5

1.2.3 1-MCP 保鲜纸保鲜成分释放实验

将经过筛选的油桃放入实验室自制的 PE 包装袋中, 在包装袋外侧正面中间位置进行硅窗处理, 以方便取气。将放置有 1-MCP 保鲜纸的油桃包装袋作

为 1-MCP 保鲜纸组, 将放置有 1-MCP 粉剂的油桃包装袋作为 1-MCP 药剂组, 将单独放置 1-MCP 保鲜纸而不放置油桃的包装袋作为 CK 组, 3 组实验所含有的 1-MCP 药剂含量相同; 分别在对应的包装袋外侧做标记, 往包装袋内充入足量空气并封口。在常温条件下进行贮藏, 每天固定时间抽取包装袋的气体, 使用 GC-MS 进行成分测定, GC-MS 的设置条件如下:

1) 气相条件。色谱柱型号为 VF-5ms (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 载气为氦气。初始温度为 50 $^{\circ}\text{C}$, 并以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 290 $^{\circ}\text{C}$, 保持 30 min。

2) 质谱条件。离子源为 EI (electron ionization), 质量分析器为离子阱, 离子阱温度为 230 $^{\circ}\text{C}$, 传输线温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 。扫描方式为全扫描, 扫描范围为 50~1 000 m/z。检索谱库为 NIST05。

1.2.4 1-MCP 保鲜纸保鲜实验及效果评价

1) 保鲜试验

将经过筛选的油桃放入已消毒处理的塑料托盘中, 每个托盘放置水果的质量控制在 (200 \pm 15) g 的范围内, 分别向托盘中放入 4 种不同 1-MCP 含量的保鲜纸, 以不加任何保鲜剂的空白组作为对照组。然后, 将托盘放入实验室自制的 PE 包装袋内, 封口, 于室温下避光放置。

2) 保鲜效果评价

感官评价。选择 10 人作为评判人员, 对水果的色泽、外观、气味 3 方面进行整体评判。评判结果用打分形式表现, 采取 5 分制, 最后根据评判分数判定测试结果, 感官评价评分标准如表 2 所示。

表 2 水果的感官评价评分标准
Table 2 Sensory evaluation of the fruit

分值	硬 度	色 泽	霉变率 /%	气 味
5	果实饱满, 坚硬	果色鲜艳	0~20	果香浓郁
4	果实饱满, 较硬	果色稍淡	20~40	果香稍淡
3	部分失水, 变软	果色变暗	40~60	没有香味
2	部分腐烂	部分褐变	60~80	酸腐味
1	全部腐烂	全部变黑	80~100	霉变味

失重率。以最初果实质量与每次测定果实质量之差占最初果实质量的百分比表示, 其计算公式为

$$\eta = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: η 为果实失重率; m_0 为果实的原始质量, g;

m_i 为每次测定时果实的质量, g。

呼吸强度。呼吸强度是反映果蔬质量的重要指标, 呼吸强度越强, 产生的 CO_2 越多, CO_2 浓度越大。采用 O_2/CO_2 检测仪, 测定包装袋内 CO_2 的气体浓度, 单位为 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{FW}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

可溶性固形物含量。采用手持式折光仪, 测定果实的可溶性固形物含量。

2 结果与分析

2.1 1-MCP 保鲜纸的组成与结构

1-MCP 保鲜纸的结构如图 1 所示。其中, 中间芯纸层为吸水纸, 外层面纸为复印纸, 黏合层为热熔胶层。黏合层使用热熔胶主要是因为 1-MCP 粉末对湿度非常敏感, 如果使用含有水分的黏合剂, 在纸张黏合过程中黏合剂会与 1-MCP 粉末发生接触, 导致 1-MCP 气体提前释放而失效, 而温度对 1-MCP 粉末的释放影响不大。

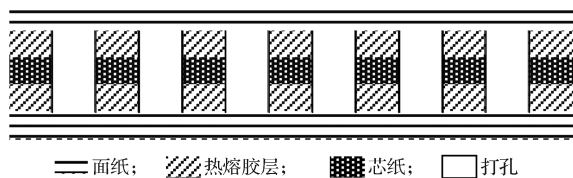


图 1 1-MCP 保鲜纸结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of 1-MCP paper

1-MCP 保鲜纸的面纸使用复印纸, 其性能参数见表 3; 而芯纸使用吸水纸, 其性能参数见表 4。

表 3 1-MCP 保鲜纸面纸的性能参数

Table 3 Property parameter of 1-MCP copy paper

规格	定量 / ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	厚度 / μm	吸水量 / ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	抗张强度 / ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$)
210 mm × 297 mm	80	103.5	32.0	2.65

表 4 1-MCP 保鲜纸芯纸的性能参数

Table 4 Property parameter of 1-MCP absorbent paper

规格	定量 / ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	厚度 / μm	吸水量 / ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	抗张强度 / ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$)
210 mm × 297 mm	81.2	182.3	141.3	2.19

1-MCP 保鲜纸黏合层热熔胶的性能参数见表 5, 其中, 熔融指数为 $150\text{ g}/10\text{ min}$ ($190\text{ }^\circ\text{C}$, 2.16 kg)。

表 5 热熔胶的性能参数

Table 5 Property parameter of hot melt adhesive

型号	厚度 / mm	熔点 / $^\circ\text{C}$	热压 时间 /s	热压 温度 / $^\circ\text{C}$	黏结强度 / ($\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$)
HT09-11	0.05	28	5~12	70~120	>30

2.2 1-MCP 保鲜纸保鲜成分释放分析

采用 GC-MS, 对包装袋内 1-MCP 的质量浓度进行检测, 以直观地反映不同湿度环境对 1-MCP 释放的影响。图 2 为 1-MCP 保鲜纸保鲜成分释放分析实验的样品处理示意图。1-MCP 药剂组 (见图 2b)、1-MCP 保鲜纸组 (见图 2c) 分别将等量的 1-MCP 药剂或 1-MCP 保鲜纸放置在包有油桃的包装袋中, CK 组则是将 1-MCP 保鲜纸放置在空保鲜袋中, 每天抽取 $10\text{ }\mu\text{L}$ 袋中气体进行检测, 记录峰面积。



图 2 样品处理示意图

图 3 为常温条件下 1-MCP 药剂和 1-MCP 保鲜纸保鲜成分的释放曲线。

由于 1-MCP 的沸点为 $4.68\text{ }^\circ\text{C}$, 无论是在常温还是冷藏 ($5\text{ }^\circ\text{C}$) 条件下, 1-MCP 均处于气态, 其化学性质比较活泼。本课题使用的 1-MCP 药剂是将 1-MCP 气体置于 β -环糊精的内孔中, 使用时通过环境中的水分子将 1-MCP 气体置换出来与果实接触, 从而达到抑制乙烯的作用。因此, 环境湿度是影响 1-MCP 释放的关键因素。从图 3 中可以看出, 在常温条件下, 1-MCP 的质量浓度在第 2 d 达到峰值, 这说明包装袋内的湿度在第 2 d 时达到了适合 1-MCP 释放的程度。之后随着果实后熟对 1-MCP 消耗的增加, 1-MCP 的质量浓度下降明显, 到了贮存后期,

下降趋势逐渐变缓,此时油桃已经进入全熟阶段,释放出大量的乙烯气体,阻碍了1-MCP与油桃中受体的结合,1-MCP逐渐失效。在整个释放过程中,1-MCP药剂和1-MCP保鲜纸的释放曲线表现出相同的趋势,在第2d即达到峰值,这样可以保证快速发挥1-MCP药剂或1-MCP保鲜纸的保鲜作用;而CK组由于包装袋内的湿度环境未发生变化,因此在整个实验过程中没有检测出1-MCP的存在。

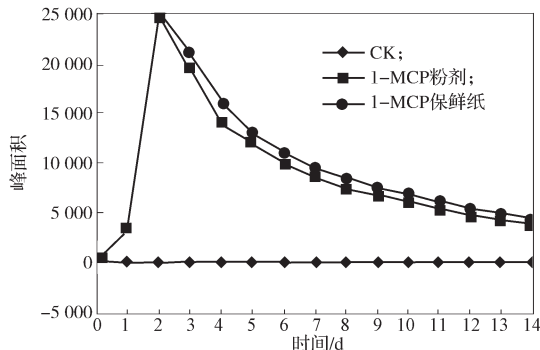


图3 1-MCP 药剂和1-MCP 保鲜纸保鲜成分的释放曲线
Fig. 3 Release curve of 1-MCP powder and 1-MCP paper

2.3 1-MCP 保鲜纸对油桃的保鲜效果

2.3.1 1-MCP 用量对油桃感官评价的影响

图4为常温条件下不同1-MCP质量浓度对油桃感官评价的影响。

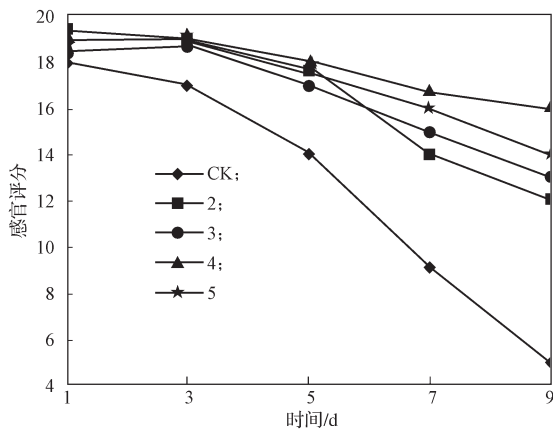


图4 不同1-MCP质量浓度对油桃感官评价的影响

Fig. 4 The influence of different 1-MCP contents on sensory evaluation of nectarine

从图4中可以看出:CK组感官评分下降严重,在第7d时已经下降到可接受范围之外;保鲜纸组与CK组相比保鲜效果较明显;在贮藏前期(1~3d),不同用量的保鲜纸组其感官评分差距不大,从中期(4~7d)开始,不同用量保鲜纸组的保鲜效果差距逐渐明显,

且1-MCP保鲜剂质量浓度为4 mg/L的实验组保鲜效果最好。

2.3.2 1-MCP 用量对油桃失重率的影响

图5为常温条件下不同1-MCP保鲜纸质量浓度对油桃果实失重率的影响。

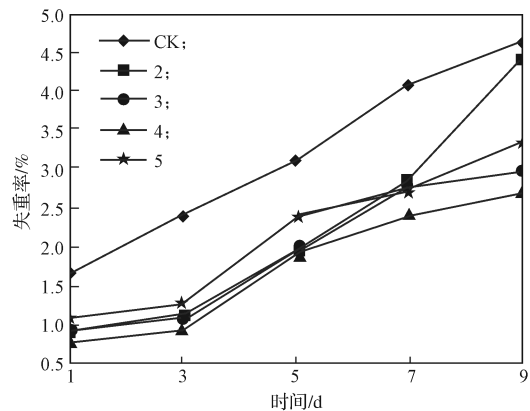


图5 不同1-MCP质量浓度对油桃失重率的影响

Fig. 5 The influence of different 1-MCP contents on weight loss rate of nectarine

从图5中可以看出:从第1d开始,CK组的失重率就要高于保鲜纸处理组,在贮存期间CK组失重率的增长速率基本一致,说明CK组的油桃果实处于过熟阶段;而保鲜纸处理组在贮存前期失重率增长比较缓慢,说明这个阶段的油桃果实生物活性受到抑制,而从第3d开始保鲜纸处理组的失重率速率有了不同程度的上升,尤其是质量浓度为2 mg/L的实验组上升迅速,到第9d时其包装袋内油桃的失重率已经接近CK组的,说明较小的1-MCP保鲜纸质量浓度在实验后期对果实的保鲜已基本失效,而质量浓度为3, 4, 5 mg/L的实验组抑制果实失重率的效果相差不多,但相比较而言,质量浓度为4 mg/L的实验组抑制效果最好。

2.3.3 1-MCP 用量对油桃呼吸强度的影响

图6为常温条件下不同1-MCP质量浓度对油桃果实呼吸强度的影响。

从图6中可以看出,油桃果实的呼吸强度总体呈上升趋势。质量浓度为2 mg/L的保鲜纸处理组在抑制呼吸强度方面与CK组相比效果不明显,说明2 mg/L的1-MCP质量浓度较低,没有起到延缓油桃果实后熟的作用;3组在贮藏前期要明显好于CK组与2组,但到第7d后果实呼吸强度明显升高,说明1-MCP开始失效;4组和5组对油桃果实呼吸强度控制效果较好,在整个贮存过程都与CK组存在较大

差距,这说明质量浓度为 4 mg/L 和 5 mg/L 的 1-MCP 能够在整个贮存过程中发挥抑制作用;4 组和 5 组相比较而言,4 组效果要好于 5 组,分析认为,可能是由于 5 组质量浓度过高,导致油桃果实产生拮抗,削弱了对果实呼吸作用的抑制。

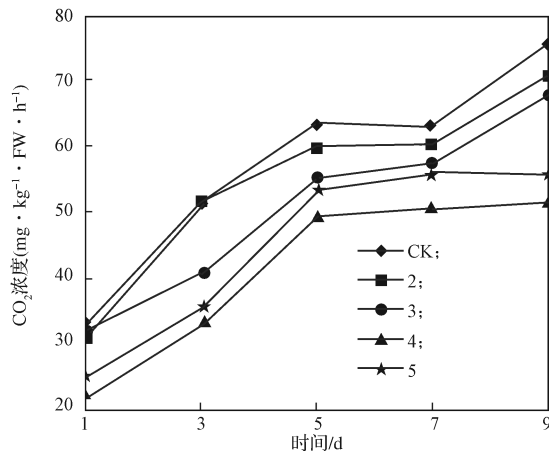


图 6 不同 1-MCP 质量浓度对油桃呼吸强度的影响

Fig. 6 The influence of different 1-MCP contents on respiratory intensity of nectarine

2.3.4 1-MCP 用量对油桃可溶性固形物含量的影响

图 7 为常温条件下不同 1-MCP 用量对油桃果实可溶性固形物(总糖)含量的影响。

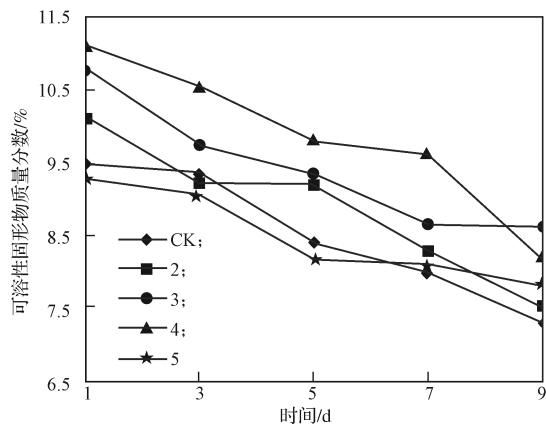


图 7 不同 1-MCP 质量浓度对油桃可溶性固形物质量分数的影响

Fig. 7 The influence of different 1-MCP contents on TSS content of nectarine

从图 7 中可以得知,油桃果实的总糖含量总体呈下降趋势。CK 组与 2 组效果相似,同样是因为 2 mg/L 的 1-MCP 质量浓度过低,没有发挥出抑制果实后熟的作用;而 5 组在贮存前期的总糖含量还要低于 CK 组,分析认为,可能是由于 5 组高于最适质

量浓度而引起拮抗作用从而导致对总糖的消耗加剧;第 5 d 后 5 组对总糖消耗的抑制效果逐渐好于 CK 组,分析认为,可能是由于后期随着包装袋内 1-MCP 被消耗,使得其质量浓度达到比较合适的范围而致。在整个贮存期内,相比较而言,质量浓度为 4 mg/L 的 1-MCP 保鲜纸实验组保鲜效果最好。

3 结论

1) 实验条件下 1-MCP 处于气态,在第 2 d 保鲜纸中的 1-MCP 释放达到最大值,说明此时的湿度达到了适合 1-MCP 释放的条件。

2) 1-MCP 保鲜剂用量对油桃保鲜效果的影响实验结果表明,质量浓度为 4 mg/L 的 1-MCP 保鲜纸对油桃感官评价的影响最小,对果实失重率、呼吸强度、可溶性固形物含量的抑制作用最明显,因此,质量浓度为 4 mg/L 的 1-MCP 保鲜纸对油桃的保鲜效果相对最好。

参考文献:

- [1] 黄家莉. 果蔬包装材料研究进展[J]. 包装工程, 2010, 31(1): 111-114.
HUANG Jiali. Research Progress in New Packaging Materials of Fruit and Vegetable[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(1): 111-114.
- [2] 赵永飞. 果蔬保鲜大有可为[J]. 农家参谋, 2004(4): 25.
ZHAO Yongfei. Preservation of Fruits and Vegetables Have a Brilliant Future[J]. The Farmers Consultant, 2004(4): 25.
- [3] 姜燕, 鲍慧娟, 柳佳奇, 等. 壳聚糖-PE 双层抑菌保鲜膜的制备及抑菌性的研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(22): 257-261.
JIANG Yan, BAO Huijuan, LIU Jiaqi, et al. Preparation of Chitosan-PE Antimicrobial Bi-Layer Films and Antibacterial Activity[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(22): 257-261.
- [4] 陆书来, 杜林雪, 王彪, 等. MIT 防霉聚乙烯保鲜膜研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(3): 312-315.
LU Shulai, DU Linxue, WANG Biao, et al. Study on Anti-Mildew Polyethylene Plastic Added with MIT[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(3): 312-315.
- [5] 王海莉, 肖生苓, 岳金权, 等. 木素含量对保鲜纸

- 中亚氯酸钠留着率的影响[J]. 包装工程, 2015, 36(15): 62-66.
- WANG Haili, XIAO Shengling, YUE Jinqun, et al. Influence of Different Lignin Content on Sodium Chlorite Retention in Preservative Paper[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(15): 62-66.
- [6] 吴 斌, 程琳琳, 吴忠红, 等. 1-甲基环丙烯保鲜纸研制及应用[J]. 食品科学, 2012, 33(24): 343-347.
- WU Bin, CHENG Linlin, WU Zhonghong, et al. Development and Application of 1-MCP(1-Methylcyclopropene) Preservative Paper[J]. Food Science, 2012, 33(24): 343-347.
- [7] 王建清, 赵亚珠, 金政伟, 等. 牛至精油涂膜瓦楞纸板的制备及抑菌活性研究[J]. 包装工程, 2010, 31(23): 1-3.
- WANG Jianqin, ZHAO Yazhu, JIN Zhengwei, et al. Preparation of Corrugated Board Coated with Oregano Oil and Study on Its Antimicrobial Activity[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(23): 1-3.
- [8] 陈志远, 韩志平, 张海霞, 等. 1-MCP在果蔬贮藏保鲜中的应用[J]. 黑龙江农业科学, 2013(10): 104-106.
- CHEN Zhiyuan, HAN Zhiping, ZHANG Haixia, et al. Application of 1-MCP in the Storage and Fresh-Keeping for Fruits and Vegetables[J]. Heilongjiang Agricultural Sciences, 2013(10): 104-106.
- [9] SISLER E C, SEREK M. Inhibitors of Ethylene Responses in Plants at Receptor Level: Recent Developments[J]. Physiologia Plantarum, 1997, 100: 577-582.

Preparation of 1-MCP Preservative Paper and Its Application in Nectarine Preservation

MA Xiuyu, WANG Yufeng, WANG Jianqing, WANG Meng

(School of Packaging and Printing Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: Absorbent paper was used as the core paper covered with the facial tissue on both sides and bonded with hot melt adhesive. 1-MCP preservative paper was prepared with quantificational 1-MCP put in the holes punched evenly in the core paper. The release regularity of the 1-MCP was studied by using the GC-MS. The test showed that 1-MCP existed as gas in the experiment and the emission content turned to be maximum on 2d, indicating the humidity was optimal for 1-MCP release. The influences of 1-MCP dosage on sensory quality, weight loss rate, respiratory intensity, total soluble solid (TSS) content were researched with nectarine as the experimental subject. The experimental results showed that 1-MCP preservative paper exerted the least influence on sensory quality with the concentration being 4 mg/L, while the inhibiting effects performed most evidently in weight loss rate, respiratory intensity and total soluble solid (TSS) content, indicating the optimal preservation effect for nectarine.

Keywords: 1-MCP; preservative paper; nectarine; preservation effect