

基于纳米微球技术的香蕉/猕猴桃保鲜纸箱

沈祖广¹, 俞朝晖¹, 郭蕊¹, 陈霖进², 陈广学^{1,3}

(1.深圳市裕同包装科技股份有限公司, 深圳 518801;

2.武汉工程大学, 武汉 430205; 3.华南理工大学, 广州 510641)

摘要: **目的** 开发一款在常温下不需要借助其他保鲜设备, 就能够延长香蕉和猕猴桃保鲜时间的纸箱, 为果蔬提供一种便捷且实惠的保鲜方式。**方法** 环糊精自组装成纳米微球, 将 1-MCP 气体包载, 形成微球保鲜剂, 然后对微球中 1-MCP 含量、释放速率进行测试, 并对与保鲜剂复合后的保鲜纸箱进行香蕉/猕猴桃保鲜测试。**结果** 马尔文粒径分析结果表明, 微球粒子平均尺寸为 23.39 nm, 标准偏差为 1.81 nm; 热重分析测试结果表明, 包载到微球内的 1-MCP 气体质量分数约为 2%, 质量损失峰在 180~210 °C 之间, 微球保鲜剂中 1-MCP 的释放速率会随周围环境湿度的增大而增大。**结论** 该保鲜纸箱在日常室内环境下, 能够将香蕉和猕猴桃的保鲜时间延长 2~3 倍。

关键词: 果蔬; 保鲜; 纸箱; 纳米微球

中图分类号: TB484.1; TS255.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)03-0007-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.03.002

Bananas and Kiwis Fresh-keeping Carton Based on Nano Microsphere Technology

SHEN Zu-guang¹, YU Zhao-hui¹, GUO Rui¹, CHEN Lin-jin², CHEN Guang-xue^{1,3}

(1.Shenzhen YUTO Packaging Technology Co., Ltd., Shenzhen 518801, China; 2.Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 3.South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

ABSTRACT: The work aims to develop a carton that can prolong the preservation time for bananas and kiwis at room temperature without any other fresh-keeping equipment, so as to provide a convenient and cheap fresh-keeping method for fruit and vegetable. The 1-MCP gas was loaded in the nano microspheres self-assembled by cyclodextrin to form the microsphere preservative. Then, the amount and release rate of 1-MCP in microspheres were tested. The fresh-keeping tests of bananas/kiwis in the fresh-keeping carton recombined with the preservative were conducted. The Malvern particle size analysis results indicated that, the average size of microsphere particles was 23.39 nm with the standard deviation of 1.81 nm. The test results of thermogravimetric analysis showed that, the mass fraction of 1-MCP gas loaded in the microspheres was about 2%, and the mass loss peak was between 180~210 °C. The release rate of 1-MCP in the microsphere preservative would increase as the ambient humidity increased. The fresh-keeping carton can prolong the preservation time for the bananas and kiwis by 2~3 times under daily indoor environment.

KEY WORDS: fruit and vegetable; fresh-keeping; carton; nano microspheres

香蕉为芭蕉科芭蕉属植物, 是热带、亚热带水果, 典型的呼吸跃变型水果之一^[1-3]。香蕉果实采后, 常温下迅速出现呼吸跃变, 后熟过程中香蕉乙烯的释放

高峰出现于呼吸高峰之前, 从而加速了呼吸高峰的到来和乙烯的释放, 促进了果实转黄、变甜、变软和涩味的消失, 病原菌和机械损伤会促进生理后熟, 缩短

收稿日期: 2017-11-13

基金项目: 深圳市科技计划 (JSGG20150814110853356); 深圳市战略性新兴产业和未来产业发展专项资金 2016 年第二批扶持计划 (深发改[2016]939 号)

作者简介: 沈祖广 (1990—), 男, 助理工程师, 主要研究方向为环保与功能材料。

通信作者: 陈广学 (1963—), 男, 博士, 华南理工大学教授, 主要研究方向为印刷包装及物联网。

果实贮藏寿命。同时,香蕉对低温十分敏感,非常容易发生冷冻害,致使香蕉采后难以贮藏和长途运销^[4-8]。猕猴桃属于呼吸跃变型水果,具有生理后熟期,对温度和乙烯很敏感。采后若不及时处理,常温下果实内的乙烯会迅速增加,呼吸显著增强,达到高峰后的淀粉含量下降,果肉变软,糖分增加,果柄脱落,进而衰老、发病、腐烂^[9-11]。由此,保鲜技术对果蔬,尤其是香蕉和猕猴桃的贮藏及运输极为重要。

目前市场上常见的保鲜技术主要包括气调保鲜、低温保鲜、抗菌保鲜、吸附保鲜、化学保鲜等。雷玉山等^[12]对猕猴桃进行了低温气调保鲜测试,“秦美”猕猴桃贮藏 210 d 后好果率达到 97.5%。Kwanhong 等^[13]测试不同温度下猕猴桃的贮藏时间,在 0 和 10 °C 下可以保鲜 20 d,在 20 °C 下只能保鲜 13 d,用 1-MCP 处理后,在不同温度下都能延长其保鲜时间。Antunes 等^[14]研究表明,采前和采后用钙处理猕猴桃能显著提高其贮藏能力,钙还可激活果实固有的抗菌物质活性,降低和抑制病原菌的侵染。李小红等^[15]研究表明,氯化钡型和高锰酸钾型乙烯吸收剂能有效延缓香蕉果皮褪绿进程,延长贮藏期限。低温、气调保鲜方式会存在严重的能源损耗问题,同时需要大量设备支持,不方便贮藏运输;抗菌、吸附、化学等保鲜方式会存在化学试剂残留等问题。1-甲基环丙烯(1-MCP)是一种新型的乙烯受体抑制剂,无毒无味,能抑制乙烯的作用,减缓果蔬的软化速度,它在延长果蔬采后的保鲜期、保持品质方面发挥了重要的作用。文中研究根据 1-MCP 对果蔬的保鲜原理,探讨其对香蕉和猕猴桃的保鲜作用,以期给果蔬的贮藏及运输带来便利。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:香蕉,褪绿转黄时从果园采摘;猕猴桃,七到八成熟时从果园采摘;保鲜剂,由环糊精包载 1-MCP 组成,环糊精分子具有略呈锥形的中空圆筒立体环状结构,外缘亲水而内腔疏水,其在水溶液中能够自组装形成微球,实验制备工艺简单,参考 Bonini 等的实验方法^[16]。主要仪器:气体流量计(D08-1F),北京七星电子有限公司;岛津 GC-2010 plus 气相色谱仪,配备氢火焰离子化检测器,热失重分析仪,带自动进样设备(AOC-20i),日本岛津公司;激光粒度仪(3000HAS),英国马尔文仪器有限公司。

1.2 方法

1) 粒径分析。保鲜剂微球的粒子大小在马尔文激光粒度仪上进行测试分析。

2) 热重分析。称取一定质量的保鲜剂微球,在

N₂ 环境下,以 20 °C/s 的升温速率进行热重分析。

3) 色谱检测条件。气相色谱仪配有氢火焰离子化检测器,色谱柱为 RTX-Stabliwax (0.25 mm×0.25 μm×30 m),进样器温度为 150 °C,检测器温度为 150 °C,柱温为 50 °C (恒温 10 min),载气为氮气。

4) 色谱测定。采用纯异丁烯标准气体作为 1-MCP 的标准物来定性;用气体流量计自行配制成不同浓度的异丁烯气体,以测得不同浓度异丁烯标准气体色谱峰面积值和浓度值并作标准工作曲线来进行定量;通过采集在水和空气中释放 1-MCP 的顶部气体色谱浓度和时间作速率曲线来进行释放速率的测试。

5) 1-MCP 粉剂有效成分含量测定。称取 5 mg 左右粉剂通过热失重分析仪来测定有效成分的含量。氮气流动速率为 50 mL/min,以 20 °C/min 的升温速率升温至 600 °C,观察并记录质量损失峰和质量损失率。

6) 水果保鲜测试。测试分为 6 组,分别命名为 b-1 (空白,开孔),b-2 (空白,密封),d-1 (干燥,开孔),d-2 (干燥,密封),w-1 (润湿,开孔),w-2 (润湿,密封)。将 2.5 g 保鲜剂微球均匀涂覆到 1 m² 纸箱内表面,对涂覆表面进行耐磨测试,符合包装要求,然后利用保鲜膜进行密封,并确定是否开孔。在日常的室内环境进行测试,温度在 20~25 °C 间,测试所用的水果新鲜,且大小和成熟度均相近。

2 结果与分析

2.1 粒径、热重分析

保鲜剂微球的粒子尺寸结果见图 1,可以看出,微球的平均尺寸约为 23.39 nm,保鲜剂微球在制备过程中,经浓缩、过滤、干燥,得到保鲜剂微球粉末。保鲜剂微球的热重分析见图 2,可见其存在 3 个质量损失峰,第 1 个质量损失峰位于 110 °C 之前,质量损失主要来源于粉剂载体环糊精内的水分子和空气中水分对样品的部分潮解;第 2 个质量损失峰在 180~210 °C 之间,为 1-MCP 气体释放的峰,由图 2 可知,该气体质量分数约为 2%;第 3 个质量损失峰在 320 °C,此时粉剂载体环糊精开始分解。

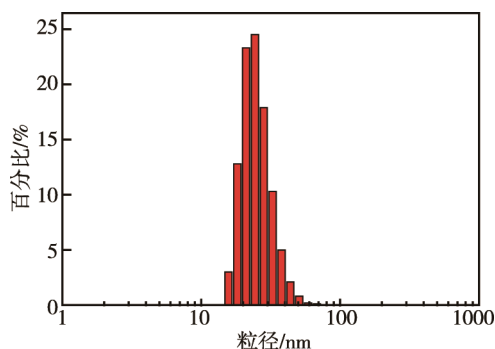


图 1 保鲜剂微球的粒径分布

Fig.1 Particle size distribution of preservative microspheres

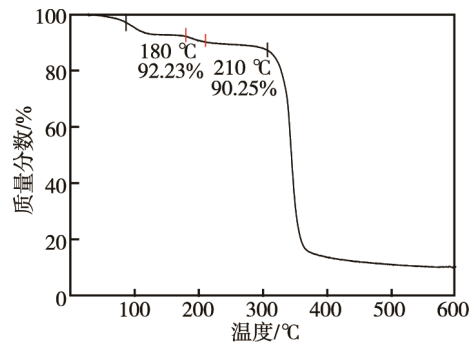


图 2 保鲜剂微球的热重分析
Fig.2 TG analysis of preservative microspheres

2.2 气相色谱分析

异丁烯气相色谱谱见图 3a，可知异丁烯的保留时间为 1.551 min；样品的气相色谱谱见图 3b，保留时间为 1.605 min，相对误差在 5%，证明样品所释放的气体是 1-MCP。用气体流量计配置成摩尔分数为 0.0025%，0.005%，0.0075%，0.01%的异丁烯气体，依次从浓度低到高进样，每一浓度进样 3 针，按检测得到的峰面积平均值和对应的浓度值作标准曲线，并计算标准曲线的回归方程及相关系数。经试验测得其线性回归方程为 $y=19.476x+634.5$ ， $R^2=0.9959$ ，呈很好的线性关系，见图 4。称取 6 mg 样品加 3 mL 水溶液释放到 10 mL 的密封样品瓶中，分别在 10, 30, 60, 120, 240, 360 min 时将注射器插入样品瓶橡胶塞，和瓶中气体反复置换 3 次后，准确抽取 5.0 mL 待测样品瓶中的气体，迅速注入自动进样密封瓶，并记录其峰面积。通过标准线性回归方程，计算出 1-MCP 释放量及其与样品的质量比，见表 1。1-MCP 释放时间与质量分数关系见图 5，其回归方程为 $y=0.0837\ln x+0.2707$ ， $R^2=0.95$ 。根据实际包装情况与 1-MCP 释放趋势，1-MCP 在水中只需几小时即可完全释放。

为了进一步确定保鲜剂微球在不同湿度空气中释放 1-MCP 的速率，用气体流量计配制成摩尔分数为 0.0001%，0.0002%，0.0003%，0.0004%的异丁烯气体，按检测得到的峰面积与对应的浓度值作标准曲线，得到线性回归方程为 $y=320.3x-62.5$ ， $R^2=0.99$ ，见图 6。将 50 mg 保鲜剂微球分别置于空气相对湿度为 60%和 74%的环境下，容量为 500 mL 的气密采样袋中，分别释放 5, 8, 15, 18, 25 d 后，分别抽取 5 mL 气体测试 1-MCP 气体浓度，其释放时间与质量分数的关系见图 7，得到的回归方程分别为 $y=-2\times10^{-6}x^2+0.0002x+0.0016$ ， $R^2=0.98$ ， $y=-2\times10^{-6}x^2+0.0002x+0.0028$ ， $R^2=0.9926$ 。保鲜剂微球在空气相对湿度分别为 60%和 74%的环境下的释放量及其与样品的质量比见表 2，结果显示，保鲜剂微球在空气相对湿度为 74%的环境下的释放速率比在相对湿度为 60%的环

境下的释放速率快。结合表 1 的结果可以知道，保鲜剂微球的周围环境相对湿度越大，释放越快。

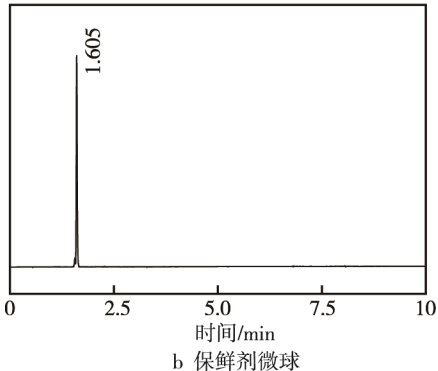
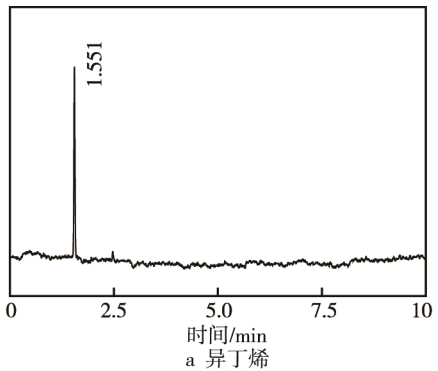


图 3 气相色谱
Fig.3 GC spectrum

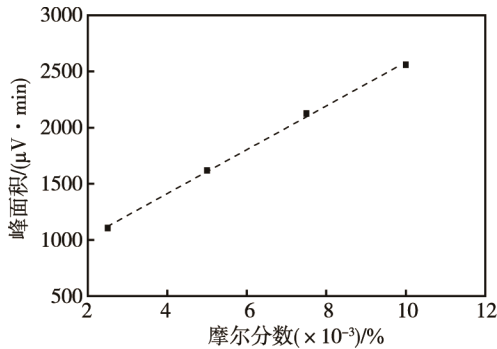


图 4 不同摩尔分数异丁烯与气相色谱峰面积的关系
Fig.4 The relationship between different mole fractions of isobutene and areas of GC spectra

表 1 保鲜剂微球被水润湿后 1-MCP 的释放量与质量分数
Tab.1 The releasing amount and mass fraction of 1-MCP after the preservative microsphere is wetted by water

时间/min	峰面积/(μV·min)	释放量/μg	质量分数/%
10	30 694	26.038 11	0.433
30	41 699	35.572 46	0.592
60	43 151	36.838 13	0.614
120	48 769	41.6478	0.694
240	49 854	42.7174	0.712
360	52 739	45.2214	0.754

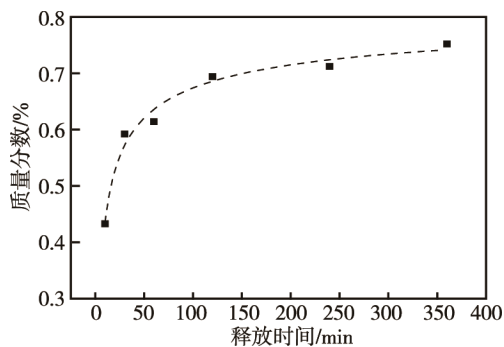


图5 保鲜剂微球中1-MCP在水中的释放速率

Fig.5 The release rate of 1-MCP of preservative microsphere in the water

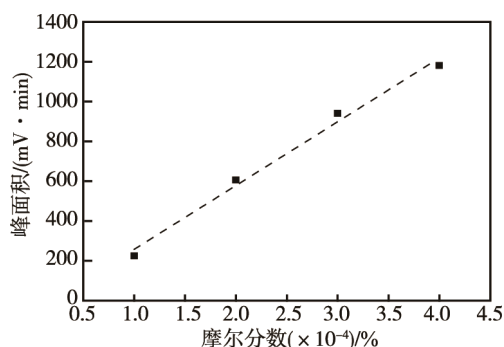


图6 不同摩尔分数异丁烯与气相色谱峰面积的关系

Fig.6 The relationship between different mole fractions of isobutene and areas of GC spectra

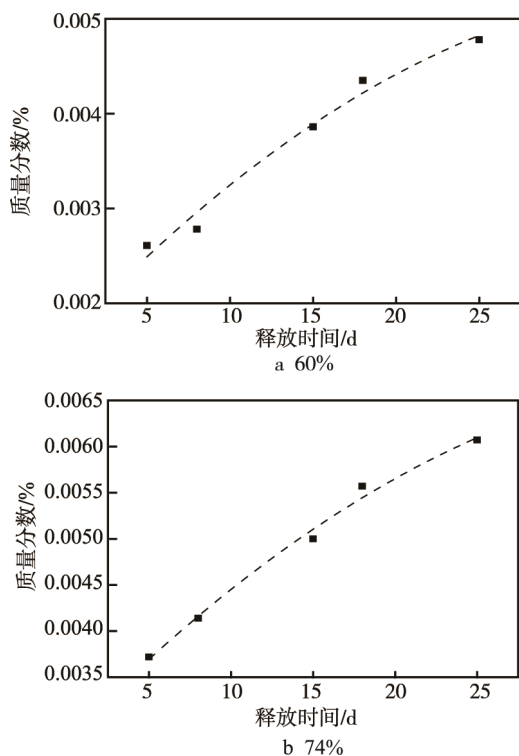


图7 保鲜剂微球中1-MCP在空气不同相对湿度环境下的释放速率

Fig.7 The release rate of 1-MCP in preservative microsphere in the environment with different relative humidities

表2 保鲜剂微球相对湿度60%和74%环境下1-MCP的释放量与质量分数

Tab.2 The release amount and mass fraction of 1-MCP in preservative microsphere under 60% and 74% air humidity

空气相对湿度/%	释放时间/d	峰面积/ ($\mu\text{V}\cdot\text{min}$)	释放量/ μg	质量分数/%
60	5	409	1.306 13	0.002 61
	8	435	1.390 09	0.002 78
	15	585	1.930 16	0.003 86
	18	658	2.177 39	0.004 35
	25	723	2.390 16	0.004 78
74	5	556	1.860 24	0.003 72
	8	617	2.069 28	0.004 14
	15	739	2.499 06	0.005 00
	18	824	2.784 35	0.005 57
	25	901	3.034 28	0.006 07

2.3 水果保鲜测试

香蕉保鲜测试结果见图8a,空白组的香蕉大约5 d后成熟,当添加了保鲜剂微球后,香蕉成熟期会得到不同程度的延长。当保鲜剂微球不经过润湿处理时,在有透气孔的状态下,香蕉成熟期能延长至13 d,而在密封状态下,香蕉成熟期能延长至23 d。当保鲜剂微球经过水润湿处理后,在设计有透气孔的状态下,香蕉成熟期能延长至19 d,密封状态下,其成熟期能延长至28 d。猕猴桃保鲜测试结果见图8b,空白组的猕猴桃在透气或者密封状态下约能保存6 d。在透气状态下,经过润湿处理和未经过润湿处理的保鲜剂微球分别能延长猕猴桃保鲜时间至14和9 d;在密封状态下,经过润湿处理和未经过润湿处理的保鲜剂微球分别能延长猕猴桃保鲜时间至23和21 d。

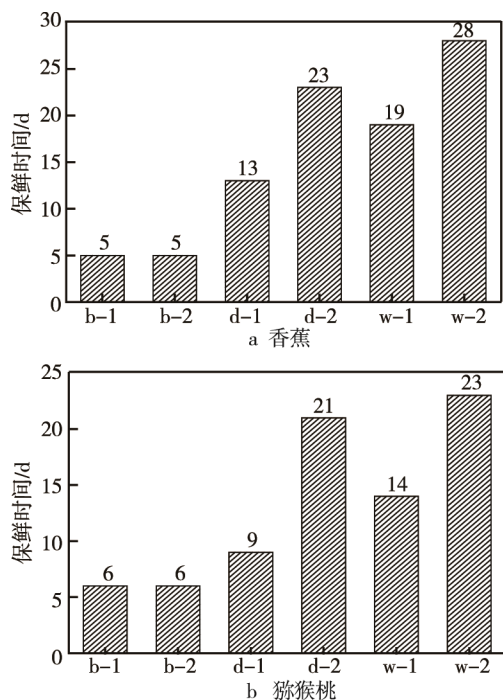


图8 水果保鲜测试结果

Fig.8 The fresh-keeping test result of fruit

3 结语

用于延长水果保鲜时长的保鲜剂微球包载质量分数为2%的1-MCP, 遇水时气体释放速率加快。在同一条件下, 经过润湿处理的保鲜剂微球更能延长水果保鲜期限, 且在密封状态下水果的保鲜期限更长。

参考文献:

- [1] 李成梁, 冯仁军, 卢利方, 等. HXKs 基因在香蕉果实后熟过程中功能初探[J]. 热带作物学报, 2017, 38(4): 659—666.
LI Cheng-liang, FENG Ren-jun, LU Li-fang, et al. The Preliminary Study on the Functions of HXKs Genes during Ripening Process of Banana Fruit[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2017, 38(4): 659—666.
- [2] LI C, LIU G, NGES I A, et al. Fresh Banana Pseudostems as a Tropical Lignocellulosic Feedstock for Methane Production[J]. Energy Sustainability & Society, 2016, 6(1): 27.
- [3] DWIJANANTI P, HANDAYANI L, MARWOTO P, et al. Study of Post-harvest Ambon Banana (*Musa Acuminata*) Preservation Using X-Ray[C]// Journal of Physics: Conference Series, 2016(1): 96.
- [4] 陈振东, 郑涛, 林秀香. 香蕉采后生理及贮藏保鲜研究综述[J]. 中国农学通报, 2013, 29(7): 61—64.
CHEN Zhen-dong, ZHENG Tao, LIN Xiu-xiang. Summary on Physiology, Biochemistry and Storage for Postharvest Banana Fruit[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2013, 29(7): 61—64.
- [5] 钱月男, 王杰, 姜忠丽. 壳聚糖涂膜保鲜对香蕉贮藏的影响[J]. 农产品加工(学刊), 2013(9): 24—26.
QIAN Yue-nan, WANG Jie, JIANG Zhong-li. Chitosan Coating Preservation Effect on Storage of Banana[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2013(9): 24—26.
- [6] 张迎雪, 余楠仪, 颜静, 等. 防腐剂对香蕉保鲜作用及其残留量研究[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2015, 32(2): 173—176.
ZHANG Ying-xue, YU Nan-yi, YAN Jing, et al. The Effect of Preservative to Fresh Keeping of Banana and the Research of Its Residue[J]. Journal of Chongqing Normal University (Natural Science), 2015, 32(2): 173—176.
- [7] 薛琼, 赵德坚, 邓靖, 等. 不同保鲜膜对香蕉贮藏效果影响的研究[J]. 食品科技, 2015(6): 28—31.
XUE Qiong, ZHAO De-jian, DENG Jing, et al. Effect of Different Preservative Films on Banana Storage[J]. Food Science and Technology, 2015(6): 28—31.
- [8] ZHONG Y J, LIU W, LIU C M, et al. Application of Emulsified Tea-tree Oil on Fresh-keeping of Banana under Natural Condition[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, 25(6): 280—284.
- [9] 孙竹波, 孔繁华, 马冲, 等. 1-甲基环丙烯微胶囊剂对猕猴桃保鲜效果的影响[J]. 中国农学通报, 2009, 25(17): 44—46.
SUN Zhu-bo, KONG Fan-hua, MA Chong, et al. Maintaining Freshness Effects of 1-MCP on Actinidia [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2009, 25(17): 44—46.
- [10] YANG Y J, LIM B S. Temperature and Length of Cold Storage Affect the Quality Maintenance of Fresh Kiwifruit (*Actinidia Chinensis* Planch)[J]. Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society, 2017, 18(1): 256—261.
- [11] DENG L, JIANG C Z, MU W, et al. Influence of 1-MCP Treatments on Eating Quality and Consumer Preferences of 'Qinmei' Kiwifruit during Shelf Life[J]. Journal of Food Science & Technology, 2015, 52(1): 335—342.
- [12] 雷玉山, 刘运松, 杨晓宇. 猕猴桃大帐气调贮藏保鲜技术研究[J]. 陕西农业科学, 2005(3): 46—48.
LEI Yu-shan, LIU Yun-song, YANG Xiao-yu. Research of Fresh-keeping Technology for Kiwis Storage with Controlled Atmosphere[J]. Shaanxi Agricultural Science, 2005(3): 46—48.
- [13] KWANHONG P, LIM B S, LEE J S, et al. Effect of 1-MCP and Temperature on the Quality of Red-fleshed Kiwifruit (*Actinidia Chinensis*)[J]. Korean Journal of Horticultural Science & Technology, 2017, 35(2): 199—209.
- [14] ANTUNES M D C, PANAGOPOULOS T, RODRIGUES S, et al. The Effect of Pre- and Postharvest Calcium Applications on 'Hayward' Kiwifruit Storage Ability[J]. Acta Horticulturae, 2005(2): 909—916.
- [15] 李小红, 车英慧, 马秋敏, 等. 两种乙烯吸收剂对香蕉和番茄后熟影响的比较[J]. 食品工业科技, 2011(5): 367—370.
LI Xiao-hong, CHE Ying-hui, MA Qiu-min, et al. Effect of Two Kinds of Ethylene Absorber on Banana and Tomato Ripening[J]. Science and Technology of Food Industry, 2011(5): 367—370.
- [16] BONINI M, ROSSI S, KARLSSON G, et al. Self-assembly of Beta-cyclodextrin in Water. Part 1: Cryo-TEM and Dynamic and Static Light Scattering[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2006, 22(4): 1478—1484.