

1-甲基环丙烯在苹果贮藏保鲜中的应用研究进展

朱金薇, 冯江涛, 延 卫

(西安交通大学 能源与动力工程学院环境科学与工程系 陕西 西安 710049)

摘 要: 详细介绍了新型果蔬保鲜剂-1-甲基环丙烯(1-methylcyclopropene, 1-MCP)的特点和作用机理。阐述了 1-MCP 对不同品种苹果采后生理的影响,同时对 1-MCP 应用中存在的一些问题及影响因素进行了探讨。

关键词: 1-MCP; 苹果; 采后生理; 乙烯; 呼吸

中图分类号: S 661.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0009(2010)20-0195-04

苹果是我国北方地区栽培最多的落叶果树之一,栽培历史悠久,分布范围广。其果实以色泽鲜艳、果肉松软爽口、多汁味香、营养丰富、耐贮藏等优点而广受人民群众的喜爱。苹果采收后,从植株分离,不再吸收水分和营养,仅与环境进行气体交换,发生异化代谢,果实逐渐老化,最终导致生命终止。苹果属呼吸跃变型果实,达到采收成熟度后,呼吸高峰到来时将产生大量的乙烯气体,这些乙烯气体能够加速果实的后熟和衰老过程,使果实贮藏性能变差,因此,控制苹果贮藏期的呼吸强度,延缓呼吸高峰的到来,减少乙烯气体的产生以及抑制植物外源和内源乙烯作用是延长苹果贮藏寿命的理论依据。

20 世纪 90 年代,人们发现了很多能够抑制植物外源和内源乙烯作用的化学物质,其中包括 1-甲基环丙烯(1-methylcyclopropene, 1-MCP),环丙烯(cyclopropene, CP),2,5-降冰片二烯(2,5-norbornadiene, 2,5-NBD),3,3-二甲基环丙烯(3,3-dimethylcyclopropene, 3,3-DMCP),叠氮环戊二烯(dizocyclopentadiene, DACP)^[1-6]等,其中以 1-MCP 的效果最为显著。

1-MCP 是环丙烯类的小分子化合物,常温下为气态,无异味;沸点约 10℃^[7-8]。1-MCP 必须在密闭环境下使用,如在温室、冷库、集装箱、包装箱中等。其使用浓度低,发挥作用时间长,处理数量大,无毒,使用方法简单,适合于大规模商业性应用。

1 1-MCP 的特点和作用机理

1-甲基环丙烯(1-MCP)是一种新型的乙烯受体抑制剂,它通过与乙烯受体优先结合的方式,不可逆的作用于乙烯受体,阻止内源和外源乙烯与受体的结合,从而抑制其所诱导的与果蔬、花卉等园艺作物后熟或衰老相关的一系列生理生化反应。1-MCP 在许多园艺作物产品的贮藏保鲜中表现出高效、无毒、简便易用的特点。

早期的研究表明,当植物器官进入成熟期时,乙烯就会通过与植物体内特殊受体相结合从而激活一系列与成熟有关的生理生化反应,加快器官的衰老和死亡,并推测该受体可能是某种金属蛋白质。在此基础上,Sisler^[7]给出一种 1-MCP 可能的作用模式:1-MCP 与乙烯受体结合,但不会引起果实成熟的生化反应,且 1-MCP 具有较强竞争力,一旦使用,便会阻碍乙烯的正常结合;由于这种结合紧密,1-MCP 不易脱落,或至少保存较长一段时间,以致使乙烯作用信号的传导和表达受阻。而 1-MCP 处理后果实的正常成熟则是由于果实细胞不断合成出新的乙烯受体,使果实重新获得对乙烯的敏感性所致。

目前的研究表明,乙烯通过接受受体金属的电子起作用,引起配体发生取代反应形成活化的复合体^[9-10]。从理论上讲,1-MCP 也能够诱发这样的反应,但是它与受体的金属离子高度结合,可能难以形成活化的复合体。这样,不但自身没有使吸收体活化,而且有效地阻碍了乙烯与受体的结合。乙烯和 1-MCP 都能从受体吸附电子,二者的作用方式可能相同。如果乙烯能离开受体,并且这个过程是形成活化复合体所必须的,则说明乙烯并不是活化受体的组成部分,而是启动受体的活化。用受体取代模式可以解释这一现象(图 1)。这个模式包括以下几步:①乙烯接近金属部位吸附电子;②对面的另一个配基离开金属部位;③另一个配基接近金属中心,同时乙烯离开,活化复合体形成;④1-MCP 与乙烯的作用方式相同,但是它难以从复合体离开,因而不能

第一作者简介:朱金薇(1987-),女,在读硕士,研究方向为环境功能材料和果蔬保鲜。E-mail: weiwei_pipi@stu.xjtu.edu.cn.

通讯作者:延卫(1971-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为有机合成。E-mail: yanwei@mail.xjtu.edu.cn.

基金项目:国家 863 计划资助项目(2008AA10Z307)。

收稿日期:2010-07-16

形成活化复合体。这个模式可以解释许多乙烯作用抑制剂的试验结果。图1中的 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 和 L_5 配基,目前还不清楚,但有可能在ETR1(乙烯受体基因)基因产物中找到^[1]。这个模式到目前还没有得到证实,但它在设计受体作用模式时很有指导意义。

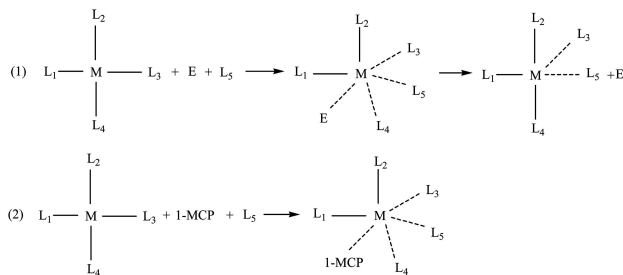


图1 乙烯和1-MCP与受体的作用模式

注: M : 受体金属离子; $L_1 \sim L_5$: 配基; E : 乙烯。

2 1-MCP在不同品种苹果保鲜中的应用

2.1 “嘎啦”苹果

“嘎啦”苹果原产新西兰,由新西兰果树育种家基德育成。果实中等大,单果重180~200 g,短圆锥形,果面金黄色,果皮薄,有光泽。果肉浅黄色,肉质致密、细脆、汁多,味甜微酸,十分适口^[12]。

王瑞庆等人用300 nL/L和600 nL/L的1-MCP贮藏处理“嘎啦”苹果24 h,其结果均能显著抑制贮藏期间果实的呼吸速率和乙烯产生速率,显著抑制贮后货架期间果实呼吸速率和乙烯产生速率,2种浓度处理之间无显著差异,表明300 nL/L浓度的1-MCP处理在抑制“嘎啦”苹果呼吸和乙烯产生上与600 nL/L效果相同^[13]。同样地,1-MCP处理也有利于果实硬度和可滴定酸含量的保持。贮藏120 d后,1-MCP处理过的果实硬度和可滴定酸含量都比对照果实的高。研究表明,1-MCP通过与乙烯受体优先结合,一方面阻止乙烯与其受体结合,抑制乙烯的生理作用^[14],另一方面可以抑制ACO(ACC氧化酶)和ACS(ACC合成酶)基因表达^[15,16],减少乙烯的合成和释放,这表明乙烯与苹果成熟过程中特异蛋白的表达密切相关。1-MCP可能通过抑制乙烯生成,从而抑制果实内部与衰老相关蛋白(酶)和基因的表达,进而影响果实品质,延缓果实的后熟衰老。

2.2 “乔纳金”苹果

“乔纳金”是美国品种。果实较大,扁圆至圆形,单果重250 g左右。果肉浅黄色,质细松脆,味较甜,稍有酸味,有特殊芳香品质上等。稍耐贮藏,一般可放至春节前后。10月上、中旬果实成熟,果面易“返糖”,贮藏期分泌蜡质物质^[17]。

研究发现用1-MCP处理可以明显降低“乔纳金”苹果果实的呼吸强度,延迟呼吸高峰的出现,降低呼吸高

峰的峰值;而且可以明显减缓果实硬度的下降。经1-MCP处理的果实,硬度下降缓慢,对照组果实采后2周就开始变得绵软,到第4周时已失去商品价值;同时,研究表明1-MCP不仅可以明显抑制“乔纳金”苹果果皮叶绿素的分解,还对“乔纳金”果实的可溶性固形物含量有明显的影 响。对照果实由于呼吸强度较大,可溶性固形物逐渐被消耗,甜度下降。1-MCP处理的果实,呼吸代谢较慢,可溶性固形物保持较高水平。所有处理果实的可滴定酸含量随着货架期的延长逐渐降低,但对照果实的降低速度明显高于经1-MCP处理的果实。试验结果还表明,“乔纳金”果实在采后货架期都有苦痘病的发生,但低浓度1-MCP处理明显会增加苦痘病发生的概率^[18]。

2.3 “红富士”苹果

“红富士”苹果具有晚熟、质优、味美、耐贮等优点,是世界上最著名的晚熟苹果品种。我国于1966年开始引进富士苹果。如今富士系苹果在我国已发展近百万公顷,在辽宁、山东、河北、北京、山西、陕西、天津、河南、江苏、安徽、甘肃等省市,均已代替了晚熟品种“国光”^[19]。

研究表明1-MCP对“红富士”苹果产后的糖度、硬度等生理变化均具有显著的影响。抽查结果显示,经1-MCP处理后,果实硬度下降慢,对糖度变化的影响也不大。这说明,1-MCP处理后的“红富士”苹果无论是普通库冷藏,还是气调库冷藏,均在很大程度上延缓了果实的衰老^[20]。富士苹果“虎皮病”以及果肉发绵本质上都是果品衰老的表现,1-MCP在抑制了富士衰老的同时,也抑制了“虎皮病”的发生,减慢了果肉发绵速度,从而也就延长了果品货架期^[21]。

1-MCP对抑制“红富士”苹果的酶促褐变也有较好效果。陈昆松等人^[23]在研究猕猴桃时发现,脂氧化酶(Lipoxygenase,简称为LOX)在果实成熟过程中持续上升,且与果实硬度变化呈负相关。研究认为,酶促褐变的发生是由于多酚氧化酶(PPO)将底物酚氧化成了醌,醌进一步聚合成有色化合物所致^[22,24,25]。正常生理状况下,PPO与其底物是区隔化的,没有接触的机会,故不能发生酶促褐变。LOX启动膜脂过氧化,破坏膜的结构,产生大量自由基。膜的破坏使原来区隔化的酶与底物有了接触的机会,因而在氧气的作用下发生酶促褐变。有人认为LOX途径产生的超氧自由基参与1-氨基环丙烷-1-羧酸(1-aminocyclopropane-1-carboxylic, ACC)生成乙烯的过程^[27,28]。虽然未经1-MCP处理的LOX活性一直低于1-MCP处理的,但其PPO的活性在贮藏后期则较高,这可能是引起对照组水果褐变度在后期明显高于1-MCP处理的直接原因。经1-MCP处理的褐变度低于未经处理的,一方面是由于其PPO的活性低于未经处

理的,另一方面是由于 1-MCP 对乙烯生成有抑制作用,因而由乙烯催化的与衰老相关的褐变过程得以减慢。但 1-MCP 处理过的 LOX 变化较未经处理的变化更平稳,表明“红富士”苹果褐变与 PPO 关系更密切。这也可能是未经 1-MCP 处理的 LOX 活性不大而褐变度较大的原因。关于 PPO、LOX 与褐变之间的关系尚待进一步研究。

2.4 “美国 8 号”苹果

“美国 8 号”是从美国引进的苹果新品种。该品种具有:果个大且整齐,优质果率高达 90%;成熟早、外观美,8 月 10 日前后果面全红,且光洁无锈斑,填补了果品淡季;风味独特、适口性好;商品性能好,货架期长,市场货架摆放 30 d,色不变、肉不绵,艳丽夺目,芳香怡人;早果、丰产性强,栽后第 2 年见果,第 3 年丰产,较抗风,落果轻;抗病性强。特别抗炭疽病、轮纹病,加之果面洁净,无需套袋栽培,投资投工少等优点^[29]。

任小林等^[30]以“美国 8 号”苹果为试材,研究 0℃贮藏条件下 1-MCP 处理对果实采后生理的影响。结果表明,用 1 nL/L 1-MCP 处理可显著抑制贮藏期间果实乙烯释放量,延缓其跃变高峰的出现,推迟 ACC 氧化酶(ACO)活性高峰及呼吸跃变峰的出现,抑制采后初期 ACO 活性及呼吸速率的上升;减缓果肉硬度下降;同时降低脂氧合酶(LOX)活性,并延迟其峰值的出现,延缓丙二醛(MDA)含量和相对膜透性的升高,从而降低膜脂过氧化程度。说明 1-MCP 可显著改善其贮藏品质。试验结果同时显示,1-MCP 处理可明显地抑制果实采后贮藏期间果肉硬度的下降。对保持果实的风味和品质,延长果实贮藏期和货架期,延缓果实采后成熟衰老进程均具有十分好的效果。这与王瑞庆^[13]、陈莉^[31]等在苹果上的研究报道一致。

2.5 “珊夏”苹果

“珊夏”苹果以其色泽鲜艳、皮薄美观、果肉松脆爽口、味甜多汁、香味浓郁等优点成为中早熟苹果品种中的佼佼者。果肉淡黄色,肉质脆细,酸甜适中,风味较浓,品质上等^[32]。

孙希生等^[33]研究了不同浓度 1-MCP 处理对“珊夏”苹果果实冷藏期间硬度等贮藏品质的影响,之后对果实冷藏 100 d 后货架期期间的硬度、可溶性固形物含量、可滴定酸含量和果肉白度进行了分析。试验结果显示 1-MCP 处理明显降低了果实在冷藏期间呼吸强度与乙烯释放速率,对于延缓“珊夏”果实冷藏期间和冷藏 100 d 后货架期间的果肉硬度、可滴定酸含量和果肉白度的下降有明显的效果。在 3 个处理浓度中,500 nL/L 与 1 500 nL/L 浓度处理效果优于 1 000 nL/L 的 1-MCP 处理效果。

2.6 “粉红女士”苹果

“粉红女士”为小型果,果实底色黄绿,着全粉红色或鲜红色,果面洁净艳丽,无果锈,外观极美,果实刚采收时果肉乳白色,脆、硬、汁液多。室温下贮藏 2 个月后,果肉变为淡黄色,酸甜适度,香味浓郁,风味极佳^[34]。

马书尚等^[35]以“粉红女士”苹果为试材,研究了 500 nL/L 浓度的 1-MCP 对粉红女士苹果在贮藏期和室温条件下果实硬度、可滴定酸含量及可溶性固形物含量的影响。结果表明,贮藏 150 d 时,处理果实的硬度、可滴定酸含量和可溶性固形物含量的下降幅度明显低于对照果实。由此可见,1-MCP 处理可显著抑制粉红女士苹果在贮藏期和室温条件下的果实硬度、可滴定酸含量及可溶性固形物含量下降,其抑制作用与呼吸速率下降和乙烯产生减少有关。粉红女士苹果在 0℃下可以贮藏 5 个月,1-MCP 处理可显著改善其贮藏品质。

3 结论与展望

1-MCP 与气调库相比,二者的作用机理是不一样的,气调库是利用高 CO₂ 低 O₂ 来抑制果实的呼吸作用;1-MCP 通过与果实中的乙烯受体相结合,阻断乙烯引起的果实后熟和衰老过程。由于不需要特殊的设备与工艺要求,1-MCP 的费用大大低于气调库,并且对贮藏条件的要求也较低。

随着 1-MCP 商品的推出,商业化应用的范围将越来越大,特别是像苹果这样对乙烯的作用比较敏感并具有典型呼吸跃变型的果实,1-MCP 能够明显地延迟果实的后熟与衰老。不同苹果品种对乙烯的响应差异很大^[36-37],早熟品种乙烯的产生量要比晚熟品种高,而且对 1-MCP 的反应不同。虽然 1-MCP 与乙烯受体的结合是不可逆的,但果实在呼吸跃变期后可以形成新的乙烯受体,所以乙烯产生量高的果实,特别是在采收时已经进入呼吸高峰的果实,对 1-MCP 的反应效果较差。同时 1-MCP 的使用也有一定的局限性,其实际效果会受到保鲜处理方式、处理过程中环境的气体流动特性、1-MCP 的实际使用浓度、是否使用了其它果蔬处理剂(例如果实膨大剂)等一系列因素的影响,因此需要科技工作者深入研究 1-MCP 处理不同品种时所需的最佳浓度、温度、湿度、接触时间与方式,以及对不同种类苹果的作用效果,针对不同的情况作出更为细致的研究工作,以便为 1-MCP 在苹果保鲜中的大规模应用提供理论依据和技术支持。

参考文献

- [1] Sisler E C, Serek M. Compounds controlling the ethylene receptor [J]. Bot. Bull. Acad. Sin., 1999 40: 1-7.
- [2] Serek M, Sisler E C, Reid M S. Novel gaseous ethylene binding inhibitor prevents ethylene effects in potted flowering plants [J]. J. Amer. Soc. Hort. Sci., 1994 119(6): 1230-1233.
- [3] Sisler E C, Pian A. Effect of ethylene and cyclic olefins on tobacco leaves [J]. Tob. Sci., 1973, 175(10): 27-31.

- [4] Sisler E G, Serek M, Dupille E. Comparison of cyclopropene, 1-methylcyclopropene and 3, 3-dimethylcyclopropene as an ethylene antagonist in plants [J]. *Plant Growth Regulation*, 1996, 18(3): 169-174.
- [5] Sisler E G, Goren R, Huberman M. Effect of 2, 5-Norbomadiene on abscission and ethylene production in citrus leaf explants [J]. *Physiol Plant*, 1985, 63(1): 114-120.
- [6] Sisler E G, Blankenship S M. Effect of diazocyclopentadiene on tomato ripening [J]. *Plant Growth Regulation*, 1993, 12(1-2): 155-160.
- [7] Sisler E G, Serek M. Inhibitors of ethylene response in plants at the receptor level: recent development [J]. *Physiol Plant*, 1997, 100: 577-582.
- [8] Hopf H, Wadholz G, Walsh R. Gas phase kinetics of pyrolysis of 1-methylcyclopropene [J]. *Chem Ber.*, 1985, 118: 3579-3587.
- [9] Sisler E G. Ethylene activity of some pi acceptor compounds [J]. *Tob Sci*, 1977, 21: 43-45.
- [10] Sisler E G, Goren R. Ethylene binding-basis for hormone action in plants [J]. *What's New in Plant Physiol*, 1981, 12: 37-40.
- [11] Schaller G E, Bleecker A B. Ethylene-binding sites generated in yeast expressing the Arabidopsis ETR1 Gene [J]. *Sci*, 1995, 270: 1809-1811.
- [12] http://baike.baidu.com/view/440854.htm?fr=ala0_1.
- [13] 王瑞庆, 马书尚, 武春林, 等. “嘎拉”苹果对不同浓度 1-MCP 处理的反应 [J]. *西北植物学报*, 2005, 25(2): 256-261.
- [14] Sisler E G. Effect of 1-methylcyclopropene and methylcyclopropene on ethylene binding and ethylene action on cut camations [J]. *Plant Growth Regulation*, 1996, 18: 79-86.
- [15] Mathooko F M, Tsunahima Y, Dwino W Z O, et al. Regulation of genes encoding ethylene biosynthetic enzymes in peach fruit by carbon dioxide and 1-methylcyclopropene [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2001, 21: 265-281.
- [16] Nakatsuka A, Shiomi S, Kubo Y. Expression and internal feedback regulation of ACC synthase and ACC oxidase genes in ripening tomato fruit [J]. *Plant Cell Physiology*, 1997, 38(10): 1103-1110.
- [17] <http://www.mytic.cn/product/92110.html>.
- [18] 孙希生, 王文辉, 王志华, 等. “乔纳金”苹果采后 1-MCP 处理对常温贮藏效果的影响 [J]. *园艺学报*, 2003, 30(1): 90-92.
- [19] http://baike.baidu.com/view/297174.htm?fr=ala0_1.
- [20] 温孚凯, 赵洪海, 马民安, 等. 1-甲基环丙烯对富士苹果采后生理变化的影响 [J]. *山东农业科学*, 2006, (6): 31-32.
- [21] 李富军, 翟衡, 杨洪强, 等. 1-MCP 对苹果果实贮藏期间乙烯合成代谢的影响 [J]. *中国农业科学*, 2004, 37(5): 734-738.
- [22] Coseteng M Y, Lee C Y. Changes in apple polyphenoloxidase and polyphenol concentrations in relation to degree of browning [J]. *J Food Sci*, 1987, 52: 985.
- [23] Janovitz-klapp A, Richard F, Nicolas J. Polyphenoloxidase from apple: partial purification and some properties [J]. *Phytochem*, 1989, 2903-2907.
- [24] Andrew M J, Simons D H. Responses of native Australian cut flowers of flowers to treatment with 1-methylcyclopropene and ethylene [J]. *Hortsci*, 2000, 35(2): 254-255.
- [25] Renato Sisler E G, Serek M. Stress induced ethylene production ethylene binding and the response to the ethylene action inhibitor 1-MCP in miniature roses [J]. *SciHort*, 2000, 83: 51-59.
- [26] Serek M, Sisler E G, Tirosch T, et al. 1-Methylcyclopropene prevents buds, flowers and leaf abscission of Geraldton waxflower [J]. *Hortsci*, 1995, 30: 1310.
- [27] Kacperska A, Kubacka-Zebalska M. Formation of stress ethylene depends both on ACC synthesis and on the activity of free radical-generating system [J]. *Physiol Plant*, 1989, 77: 231-237.
- [28] Kacperska A, Kubacka-Zebalska M. Is lipoxygenase involved in the formation of ethylene from ACC [J]. *Physiol Plant*, 1985, 64: 333-338.
- [29] http://www.agri.gov.cn/kjtg/xypt/t20021017_15069.htm.
- [30] 王小会, 任小林, 孙芳娟, 等. 1-MCP 处理对“美国 8 号”苹果采后生理的影响 [J]. *食品研究与开发*, 2007, 28(2): 144-147.
- [31] 陈莉, 屠康, 赵艺泽, 等. 采后 1-MCP 和热处理对红富士苹果生理变化和贮藏品质的影响 [J]. *果树学报*, 2006, 23(1): 59-64.
- [32] http://baike.baidu.com/view/2351369.htm?fr=ala0_1.
- [33] 李富军, 张新华, 刘禄强, 等. 1-MCP 处理对珊夏苹果贮藏品质的影响 [J]. *保鲜与加工*, 2007, 7(6): 5-8.
- [34] <http://www.lbfuit.com.cn/DispNews.asp?ID=113&kindid=27>.
- [35] 王赵改, 马书尚, 王瑞庆, 等. 1-MCP 对粉红女士苹果采后生理的影响 [J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2005, 33(5): 123-126.
- [36] Mir N A, Curell E, Khan N, et al. Harvest maturity, storage temperature and 1-MCP application frequency alter firmness retention and chlorophyll fluorescence of Redchief Delicious apples [J]. *J Amer Soc Hort Sci*, 2001, 126(5): 618-624.
- [37] Watkins C B, Bowen J H, Walker V J. Assessment of ethylene production by apples cultivars in relation to commercial harvest dates [J]. *J Crop Hort Sci*, 1989, 17: 327-331.

Progress on the Application of 1-MCP for the Apple Storage

ZHU Jin-wei, FENG Jiang-tao, YAN Wei

(Department of Environmental Science and Engineering School of Energy and Power Engineering, Xian Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049)

Abstract: The characteristics and mechanism of the new fruit and vegetable preservative-1-MCP on physiology of apples after harvest were summarized in details. The problems and effect factors in application of 1-MCP were also discussed in this paper.

Key words: 1-MCP; apples; postharvest physiology; ethylene; respiration