

食品包装安全研究

纳米 TiO_2 保鲜包装纸的制备及其对迷你黄瓜保鲜效果的研究

王伟伟, 杨福馨, 胡安华

(上海海洋大学, 上海 201306)

摘要: 为研究纳米包装纸和保鲜膜结合对迷你黄瓜的保鲜效果, 试制了不同浓度的 TiO_2 涂膜纸, 并与保鲜膜结合包装保鲜迷你黄瓜, 观察了贮藏过程中迷你黄瓜的感官品质变化, 并测定了迷你黄瓜的失重率、硬度、维生素 C 含量、叶绿素含量。实验结果表明, 纳米 TiO_2 保鲜纸结合保鲜膜包装迷你黄瓜可有效延长其货架期, 15% (体积分数) 的纳米涂膜纸与保鲜膜结合, 可使迷你黄瓜的保质期延长到 30 d 以上。

关键词: 纳米 TiO_2 ; 保鲜纸; 包装; 黄瓜; 保鲜

中图分类号: TS206; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)19-0018-04

Preparation of Nano- TiO_2 Fresh-keeping Paper and Its Fresh-keeping Effect on Mini Cucumbers

WANG Wei-wei, YANG Fu-xin, HU An-hua

(Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Nano- TiO_2 coated paper of different TiO_2 concentration was prepared and used together with preservative film for fresh-keeping of mini cucumber. The sensory quality of mini cucumber was evaluated during storage process. The weight loss, hardness, vitamin C contents and chlorophyll content of mini cucumber were determined. The results showed that the shelf life of mini cucumbers can be extended by packaging with preservative film combining fresh-keeping film; 15% nano- TiO_2 coated paper combining fresh-keeping film can extend shelf life of mini cucumber by 30 days.

Key words: nano- TiO_2 ; fresh-keeping papers; packaging; cucumber; fresh-keeping

果蔬腐败变质的主要原因是采后生理呼吸衰变和微生物侵染引起的霉变及腐烂^[1]。目前果蔬保鲜大多采用气调包装和低温贮藏, 效果较好, 但成本高。近年来, 研究方案转向利用含有抗菌剂的包装来进行防腐保鲜, 能持续起到杀菌效果, 从而延长食品货架期^[2]。

纳米 TiO_2 材料是一种光催化型抗菌剂, 抗菌剂在水或空气中自行分解出自由电子(e^-)和空穴(h^+), 由空穴激活空气中的氧产生活性氧和羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 活性氧离子具有很强的氧化能量, 与微生物体内多种有机物发生氧化反应, 破坏细菌结构, 从而达到抗菌效果^[3-5]。纳米 TiO_2 作为抗菌剂, 安

全性高、抗菌能力强, 且效果持久, 还具有氧化分解乙烯的作用^[6-8], 将其应用于果蔬保鲜, 会起到良好的保鲜效果。目前大部分纳米包装材料的研究集中于纳米保鲜膜的开发, 但无机纳米材料与有机塑料结合工艺复杂, 且易析出结团^[9]。笔者尝试将纳米材料与包装纸结合, 来保鲜黄瓜。

黄瓜, 又名青瓜、胡瓜, 是葫芦科植物^[10]。黄瓜以嫩瓜供食, 组织柔嫩, 含有丰富的铁、钾等矿物元素及多种维生素, 不仅营养丰富, 还有保健作用^[11]。黄瓜含水量高达 96% 以上, 代谢活动旺盛, 易腐败变质, 常温下货架期很短, 通常只有 3~5 d^[12]。应用保鲜膜保鲜黄瓜可有效防止黄瓜水分流失, 但对微生物的

收稿日期: 2011-05-06

基金项目: 上海市科学技术委员会科研计划基金资助项目(103919n1100)

作者简介: 王伟伟(1986—), 女, 山东人, 上海海洋大学硕士生, 主攻食品包装工艺与材料。

通讯作者: 杨福馨(1958—), 男, 侗族, 贵州人, 上海海洋大学教授、硕士生导师, 主要从事包装工程理论与技术方面的教学与研究。

抑制作用不显著,若将保鲜纸结合保鲜膜包装,不仅能有效保持水分,还能防止微生物滋生,保护黄瓜营养物质不损失,从而达到更好的保鲜效果。笔者研究保鲜膜与纳米 TiO₂ 包装纸结合对黄瓜包装的保鲜效果。

1 实验

1.1 材料

黄瓜:上海临港新城农贸市场采购,选择瓜条饱满、粗细均匀、顶花带刺、无机械损伤的迷你黄瓜。纳米材料:TiO₂ 分散液(杭州万景材料有限公司制造),粒径 25 nm,TiO₂ 质量分数 20%。包装纸定量为:72 g/m²,大小为 21 m×19.85 m。保鲜膜:PE,日本吴羽株式会社制造。

1.2 仪器设备

鼓风干燥箱,电脑测控抗张试验机(DPC-KZ300,四川长江造纸仪器有限公司),紫外分光光度计,匀浆机,电子天平等;封口机,超净台,灭菌锅等。

1.3 方法

1.3.1 纳米包装纸的制备

分别用酒精和水作为溶剂,配置体积分数分别为 5%,10%,15%的 TiO₂ 溶液,均匀涂布在包装纸上,放入鼓风干燥箱干燥,直到水分和酒精充分挥发干净。

1.3.2 包装

将选择的黄瓜分为 5 组:第 1 组,不加任何包装,作为对照;第 2 组,将黄瓜放在托盘上,用保鲜膜包装;第 3 组,将黄瓜用经 5%的纳米涂膜纸包裹,再用保鲜膜包装;第 4 组,将黄瓜用 10%的纳米涂膜纸包裹,再用保鲜膜包装;第 5 组,将黄瓜用 15%的纳米涂膜纸包裹,再用保鲜膜包装。

1.3.3 贮藏

试验在上海的秋季进行,温度在 5~25 ℃ 范围内,常温下贮藏,空气相对湿度在 50%~75%之间。

1.3.4 测定方法

1) 涂膜纸的抗张强度测定。用抗张试验仪,分别测定纸张的横向抗张强度和纵向抗张强度。取纸张的 5 个不同部位,裁 15 mm 宽,长度大于 100 mm 的纸条,分别测定 5 次,取平均值。

2) 感官测定。观察黄瓜的色泽,硬度,形态变化等。

3) 失水率的测定。失水率 Q 按下式计算:

$$Q=\frac{m-m_1}{m}\times 100\%$$

式中: m 为贮藏前黄瓜的质量(g); m_1 为贮藏后黄瓜的质量(g)^[12-13]。

4) 菌落总数测定。菌落总数按照 GB 4789.2—2010^[14]《食品微生物检验 菌落总数测定》进行,结果以菌落总数的对数 log(cfu/g)表示。

5) 硬度的测定。采用 GY-4 型水果硬度计测量,选择尺寸为 φ11 mm 的侧头,测定黄瓜瓜头、瓜身、瓜柄 3 个部位硬度,求平均值^[15]。

6) VC 的测定。用 GB/T 6195—86,2,6-二氯酚酚法测定^[16]。

7) 叶绿素的测定。比色法:以 80%的丙酮做空白对照,在 652 nm 波长下测定 80%丙酮提取液的光密度。叶绿素总的含量(mg/g) P 按下式计算:

$$P=\frac{D_{652}\times 1\,000}{34.5}\times \frac{V}{1\,000m}$$

式中: D 表示在所指定的波长下,提取液的光密度读数; V 为叶绿素丙酮提取液的最终体积(mL); m 为所用组织鲜重(g)^[17]。

2 结果与分析

2.1 保鲜纸的选择

观察涂膜后的保鲜纸发现,酒精作为溶剂的涂膜纸普遍比较平整,涂膜均匀,水作为溶剂的涂膜纸凹凸不平,涂膜不均匀。

采用电脑测控抗张试验机测定纸张抗张强度变化,求 5 次平均值,见表 1。

表 1 保鲜纸的平均抗张强度和平均抗张力
Tab.1 The average of tensile strength and tension stress of fresh-keeping papers

纸张	横向抗张强度/ (kN·m ⁻¹)	纵向抗张强度/ (kN·m ⁻¹)	横向裂断长/km	纵向裂断长/km
①原纸	2.341	4.282	0.901	1.648
②用水涂布后烘干	2.243	3.731	0.863	1.436
③用酒精涂布后烘干	2.254	4.117	0.867	1.584
④5%TiO ₂ 水溶液涂布	2.251	3.881	0.933	1.637
⑤5%TiO ₂ 酒精溶液涂布	2.426	4.104	1.031	1.579
⑥10%TiO ₂ 水溶液涂布	2.354	4.305	1.002	1.755
⑦10%TiO ₂ 酒精溶液涂布	2.603	4.561	1.015	1.980
⑧15%TiO ₂ 水溶液涂布	2.638	4.321	1.114	2.007
⑨15%TiO ₂ 酒精溶液涂布	3.726	5.215	1.434	2.197

通过对比表 1 中②,③和①可看出,经水和酒精涂布的纸张力学性能下降,但酒精涂布纸较水涂布纸张力学性能好,主要是由于酒精易挥发,干燥速度快。由表 1 还可看出:由于纳米材料的优良性能,经纳米溶液涂布的纸的抗拉强度不仅没有下降,反而有一定程度的提高,且纳米溶液浓度越高,纸张性能越好。实验将采用⑤,⑦,⑨组包装纸对黄瓜进行保鲜。

2.2 感官测定

黄瓜贮藏过程中感官品质的变化情况见表 2,

表 2 黄瓜贮藏过程中感官品质的变化

Tab.2 The change of sensory quality of cucumbers during storage

贮藏时间 /d	第 1 组	第 2 组	第 3 组	第 4 组	第 5 组
2	轻度失水,花萎焉	正常	正常	正常	正常
4	失水严重,表皮皱褶	正常	正常	正常	正常
8	失水严重,硬度下降	基本正常	正常	正常	正常
12	严重萎焉,瓜柄萎缩严重,瓜头膨大	轻度变软,花萎焉,颜色微黄	基本正常	基本正常	基本正常
16	长霉,软化,瓜柄萎缩更严重	颜色变黄,轻度变软	颜色微黄,花开始萎焉	基本正常	基本正常
20	腐败变质	瓜柄变软,瓜头稍膨大,瓜中凹陷轻度长霉	颜色微黄,花轻度萎焉	基本正常	基本正常
24	腐败变质	瓜身轻度长霉,瓜变软	瓜头稍膨大,瓜中凹陷	基本正常	基本正常
28	腐败变质	长霉程度加重	瓜变软,瓜头膨大	颜色微黄,花稍萎焉	基本正常
32	腐败变质	腐败变质	瓜身轻度长霉	瓜头开始膨大	颜色微黄,花萎焉

可见未经包装的黄瓜由于黄瓜外皮薄,保水能力差,迅速失水萎焉,应用保鲜膜包装可有效保持黄瓜水分。黄瓜贮藏中,叶绿素降解,表皮由绿色逐渐变成

黄色,营养物质消耗快,特别是瓜头部分,由于种子发育,瓜皮膨大易形成“大头”现象,尾部组织萎缩变糠,果肉变软,酸度增高,食用品质显著下降。第 3—5 组和 1—2 组对比可看出:应用保鲜纸和保鲜膜包装的黄瓜能护色、保水,延迟黄瓜种子发育,可有效减缓黄瓜腐败速度,且第 5 组效果最好。

2.3 黄瓜菌落总数测定

不同浓度涂膜的保鲜纸包装后,黄瓜菌落总数的变化见图 1。由图 1 可看出未经包装的黄瓜暴露在空

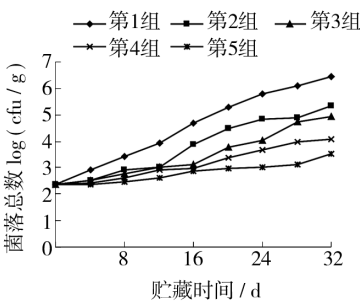


图 1 黄瓜贮藏过程中菌落总数的变化

Fig. 1 The change of total numbers of bacterium colony on cucumbers during storage

气中细菌滋生最快,加入保鲜膜的黄瓜次之,保鲜膜与保鲜纸结合抑菌效果最好,且随着纳米 TiO₂ 含量的提高,纳米纸的抑菌效果增强。

2.4 黄瓜失水率的变化

在黄瓜贮藏过程中,失水率的变化见图 2。从图

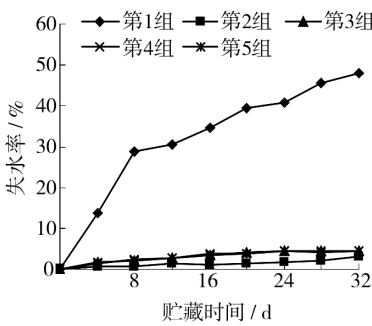


图 2 黄瓜贮藏过程中失水率的变化

Fig. 2 The change of weight loss rate of cucumbers during storage

2 可看出:在贮藏过程中,不做处理的黄瓜迅速失水,到第 4 天,失水率高达 13.77%,第 8 天已达 28.79%,接近总质量的 1/3;只用保鲜膜包装的黄瓜失水率极低,到第 24 d 才达 1.71%,加上保鲜纸的 3 组黄瓜失水率高于单用保鲜膜。主要是由于纸会吸收部分水

分,但包装环境中的水分平衡后,加保鲜纸的黄瓜含水量也趋于稳定,但在 32 d 内,失水率都保持在 5% 以内。

2.5 黄瓜硬度的变化

黄瓜贮藏过程中硬度的变化规律见图 3。硬度

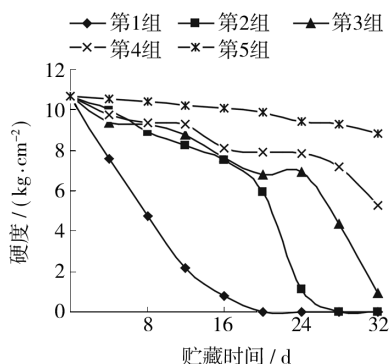


图 3 黄瓜贮藏过程中硬度的变化

Fig. 3 The change of hardness of cucumbers during storage

下降是果实成熟的表现,且随着水分的较少和营养物质的消耗逐渐变小。黄瓜贮藏过程中种子开始发育,营养物质集中在瓜头部分,硬度变化相对逐渐较小,瓜身部分凹陷,硬度变化最大。由图 3 可看出:未经包装的第 1 组黄瓜由于含水量迅速下降,硬度也迅速减小,到第 20 天,黄瓜完全腐败变质,甚至成浆状,硬度接近 0。第 2 组有保鲜膜包装的黄瓜开始硬度变化不大,但随着时间的延长,在 16 d 后,细菌数量增多,再加上种子发育,营养物质消耗,硬度下降加快,到 24 d 几乎完全腐烂,硬度接近 0。第 3~5 组黄瓜硬度也会随着时间变小,但由于纳米材料的抑菌性能,且能够氧化分解乙烯,会延缓种子发育,硬度变化速度明显变慢,第 5 组硬度变化最小。

2.6 黄瓜维生素 C 含量的变化

黄瓜贮藏过程中 VC 含量的变化规律见图 4。在

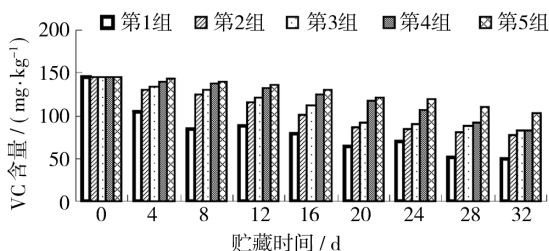


图 4 黄瓜贮藏过程中 VC 含量的变化

Fig. 4 The change of vitamin C content of cucumbers during storage

贮藏过程中,VC 含量都有一定程度的下降,其中,第 1 组黄瓜 VC 含量下降最快,3,4 组 VC 含量相当,第 5 组 VC 损失最少。VC 不稳定,极易被氧化分解,尤其是在酸性条件下更易分解。有些微生物滋生会使黄瓜变酸,更加速了 VC 氧化,所以,第 1 组和第 2 组黄瓜 VC 含量迅速下降,3,4,5 组要好些。

2.7 黄瓜叶绿素含量的变化

黄瓜贮藏过程中叶绿素含量的变化见图 5。在

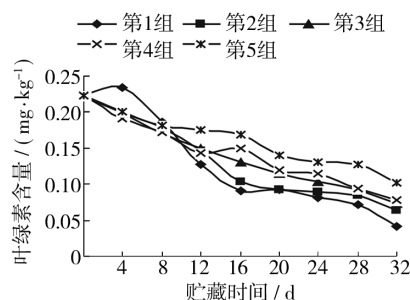


图 5 黄瓜贮藏过程中叶绿素含量的变化

Fig. 5 The change of chlorophyll content of cucumbers during storage

贮藏前期,第 1 组黄瓜叶绿素含量最高,主要是由于黄瓜大量失水,虽然叶绿素总量下降,但单位含量变化不明显,表皮颜色反而有加深的趋势,随着失水速度减慢,叶绿素单位含量迅速下降。第 3~5 组加保鲜纸的黄瓜组对叶绿素有一定的保护作用,但由于叶绿素不稳定,在贮藏过程中普遍损失较大,到 32 天,第 5 组也变微黄,但对品质影响不大。

3 结论

1) 单用保鲜膜包装黄瓜可使黄瓜的保质期延长到 16~20 d 左右,能有效减少水分散失,控制营养物质损失。

2) 纳米 TiO₂ 涂膜纸能有效抑制微生物生长,将保鲜纸和保鲜膜结合起来包装黄瓜,可使黄瓜保质期大大延长。在上述浓度范围内,纳米 TiO₂ 含量越高,保鲜纸的保鲜效果越好。应用 15% 的纳米 TiO₂ 分散液涂膜纸,可使黄瓜的保质期延长到 30 d 以上。

参考文献:

- [1] 赵紫明,徐伟民,杨福馨. 基于臭氧及其酶钝化作用的果蔬保鲜包装试验研究[J]. 包装工程,2007,28(10):4-6.

4 结论

分析了不同环境湿度的 BC 型双瓦楞纸板的振动传递特性,对 BC 型双瓦楞纸板在缓冲防振包装中的应用提供了基本数据。通过对试验数据的处理,分析了不同环境湿度对 BC 型双瓦楞纸板振动传递特性的影响,得出了以下结论。

1) 环境湿度与 BC 型双瓦楞纸板阻尼系数是以 e 为底的指数关系,呈递减趋势,即随着环境湿度的增加,瓦楞纸板的阻尼系数减小。

2) 环境湿度与 BC 型双瓦楞纸板阻尼比呈指数关系,是递增趋势,即随着环境湿度的增加,瓦楞纸板的阻尼比增大,对振动的衰减性增大。

3) 环境湿度与 BC 型双瓦楞纸板的最大振动传递率和固有频率呈对数递减的关系。随着环境湿度的增加,瓦楞纸板的最大振动传递率和固有频率降低,瓦楞纸板趋于共振的频率降低,在缓冲包装设计时应避开振动传递率大的峰值频率,避免对产品产生过大的振动放大作用。

4) 从瓦楞纸板的振动传递特性综合考虑,应避免较高湿度的环境,对于南方相对湿度经常大于 80% 的情况,可以通过在其表面涂一层防潮材料等方

法,使水、油等无法与材料的表面直接接触,达到防潮的目的,从而保证瓦楞纸板的包装可靠性。

参考文献:

- [1] 程小琴,马庭,王一临. 环境湿度对瓦楞纸板力学性能的影响[J]. 包装工程,2002,23(1):17-18.
- [2] 付云岗,郭彦峰,许文才,等. 不同温湿度条件下双瓦楞纸板力学性能的试验研究[J]. 包装工程,2008,29(4):51-53.
- [3] 王俊丽,郑全成. 瓦楞纸箱的含水率对力学性能的影响[J]. 兰州交通大学报,2006,25(3):134-136.
- [4] 朱琼,郭彦峰,李佳,等. X-PLY 超强瓦楞纸板振动传递特性研究分析[J]. 包装工程,2008,29(11):25-27.
- [5] 郭彦峰,付云岗,韩姗姗,等. 折叠型双瓦楞纸板衬垫振动传递特性的试验研究[J]. 包装工程,2009,30(6):34-36.
- [6] 郭彦峰,朱大鹏. 蜂窝纸板振动传递特性测试分析[J]. 包装工程,2003,24(1):12-13.
- [7] 张家凡,陈杰,吴国图. 瓦楞纸板与 EPS 板材组合包装垫振动传递特性的试验研究[J]. 包装工程,2007,28(9):12-15.
- [8] 孙聚杰,卢立新. 疲劳振动对瓦楞纸板承载能力与缓冲性能的影响[J]. 包装工程,2007,28(5):21-23.
- [9] 郭彦峰,许文才,付云岗,等. 包装测试技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [2] APPENDINI P, HOTCHKISS J H. Review of Antimicrobial Food Packaging[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies,2002(3):113-126.
- [3] 魏华,许文才,李东立. 抗菌技术及其在包装行业中的应用[J]. 包装工程,2008,29(10):131-133.
- [4] FUJISHIMA A, ZHANG X. Titanium Dioxide Photo Catalysis: Present Situation and Future Approaches [J]. C R Chimie,2006(9):750-760
- [5] FUJISHIMA A, RAO T N, TRYK D A. Titanium Dioxide Photo Catalysis[J]. Photoch Photobio C,2000(1):1-21.
- [6] 陈希荣. 新型包装材料中应用的纳米技术[J]. 包装工程,2003,24(6):4-8.
- [7] 夏凡,琚争艳. 食品保鲜中的纳米技术及其安全性研究[J]. 食品科技,2008(5):263-266.
- [8] 杨福馨,吴龙奇. 食品包装实用新材料新技术[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
- [9] 韩永生,聂柳慧. 纳米二氧化钛保鲜薄膜的保鲜机理和制备[J]. 株洲工学院学报,2004,18(5):148-150.
- [10] 张继武,付莹. 钙制剂涂膜黄瓜保鲜的研究[J]. 食品工业科技,2007,28(7):189-215.
- [11] 张桂. 黄瓜保鲜技术的研究[J]. 食品科学,2003,24(6):148-151.
- [12] 万惠萍,叶淑红,陈丽,等. 壳聚糖膜在黄瓜保鲜中的应用[J]. 大连工业大学学报,2008,27(2):110-112.
- [13] 邓勇. 黄瓜涂膜保鲜的研究[J]. 食品科学,1994,15(12):69-71.
- [14] 姚晓敏,丁金峰. 涂膜保鲜在黄瓜上的应用[J]. 食品工业科技,2000,21(3):8-10.
- [15] GB 4789. 2-2010, 食品微生物检验 菌落总数测定[S].
- [15] CENGİZ C, SECKİN A M, MUHARREM D. Extending the Quality of Fresh Strawberries by Equilibrium Modified Atmosphere Packaging [J]. Eur Food Res Technol,2008,227:1575-1583.
- [16] GB/T 6195-86, 水果、蔬菜维生素 C 含量测定法[S].
- [17] 吴昊,汪东风,张宾,等. 壳聚糖稀土复合物涂膜对黄瓜保鲜及降农残的效果研究[J]. 中国海洋大学学报,2006(12):52-56.

(上接第 21 页)