

纳米 SiO₂ 壳聚糖复合膜保鲜草莓的研究

袁志^{1,2,3}, 王明力^{1,2,3}, 李霞^{1,2}

(1. 贵州大学喀斯特山地果树研究所, 贵州贵阳 550003) (2. 贵州省果树工程技术中心, 贵州贵阳 550003)
(3. 贵州省发酵工程与生物制药重点实验室, 贵州贵阳 550003)

摘要: 优化壳聚糖纳米 SiO₂ 复合膜透 CO₂ 性, 并将其应用于草莓保鲜实验。结果表明, 壳聚糖复合膜最佳配方为: 壳聚糖含量 2 g, 纳米 TiO₂ 含量 0.07 g, 冰乙酸含量 1.4 mL, 且透 CO₂ 量达到最低为 0.0909 g/d; 优化膜处理的草莓常温下贮藏 6 d 后, 腐烂指数比空白组降低了 5.1%; 低温 4 °C 下贮藏 11 d 后, 腐烂指数比空白组降低了 23.9%。这证明, 优化膜处理可有效延长草莓室温、低温下的贮藏保鲜时间。

关键词: 壳聚糖; 纳米 SiO₂; 复合膜; 草莓; 保鲜

文章编号: 1673-9078(2011)1-11-15

Fresh-keeping Property of Chitosan Nano-SiO₂ Composite Membrane for Strawberry

YUAN Zhi^{1,2,3}, WANG Ming-li^{1,2,3}, LI Xia^{1,2}

(1. Institute for Fruit Resources of Karst Mountainous Region, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

(2. Guizhou Center for Fruit Engineering Technology, Guiyang 550093, China)

(3. Guizhou Key Laboratory of Fermentation Engineering and Biological Pharmacy, Guiyang 550003, China)

Abstract: The chitosan nano-SiO₂ composite membrane was prepared and its CO₂ permeability was studied for fresh-keeping strawberries. The results showed that the best contents of chitosan, nano-TiO₂, and glacial acetic acid were 2 g, 0.07 g, and 1.4 mL, respectively. The CO₂ permeability of the optimized membrane was 0.0909 g/d. After stored for 6 days at room temperature, strawberries coated with the optimized membrane had lower decay index by 5.1% than that uncoated with membrane. After 11-day storage at 4 °C, the decay index of strawberries was 23.9% lower than that of the strawberries without coating with membrane. The result proved that the storage period of strawberries was prolonged at room temperature and low temperature by coating with optimized membrane.

Key words: chitosan; nano-SiO₂; composite membrane; strawberry; fresh-keeping

草莓 (*Fragaria ananassa*) 是蔷薇科草莓属多年生草本植物的果实, 它形如鸡心, 果肉多汁, 酸甜适口, 芳香宜人, 是一种营养价值很高的世界著名的水果^[1]。但由于草莓皮薄汁多, 极易腐烂, 不耐贮藏。因此, 会造成一定的经济损失, 增加消费者的购买成本。所以, 如何延长草莓的贮藏保鲜期, 降低腐烂率已成为关注的焦点。

壳聚糖 (Chitosan, CTS) 是一种天然碱性多糖, 它具

收稿日期: 2010-08-25

基金项目: 贵州省农业科技攻关资助项目 [黔科合 NY (20083051)]; 贵州大学引进人才科研项目 (2008012); 贵阳市农业科技攻关资助项目 (20092-006); 贵州大学研究生创新基金资助项目 (2010012)

作者简介: 袁志 (1985-), 男, 在读硕士, 研究方向: 果品采后处理与贮藏保鲜

通讯作者: 王明力教授

有安全、无毒、廉价、抗菌和成膜等特点, 是目前广为应用的一种涂膜保鲜剂。目前研究表明, 使用壳聚糖进行涂膜保鲜确有一定保鲜作用, 但并未达到最佳效果, 故在壳聚糖中添加某种物质, 增强其抗菌、保鲜效果是非常必要的研究。纳米 SiO₂ 是一种无毒、无味、无污染的无机非金属材料, 它具有纳米材料的一些优良特性和一定的抗菌性, 且目前已被国家批准为食品添加剂。因此, 笔者将纳米 SiO₂ 添加到壳聚糖中, 改变壳聚糖膜透性, 增强其抗菌性, 延长草莓在常温、低温下的贮藏保鲜期, 为进一步研究提供基础。

1 材料与方法

1.1 材料

选择大小均一、无机械伤、无病虫害、成熟、新鲜的“红颜”草莓, 采摘自贵阳市花溪区草莓场, 采

摘后立即运回实验室。

1.2 仪器与设备

壳聚糖(脱乙酰度为 95%), 浙江澳兴生物科技有限公司; 纳米 SiO₂, 舟山明日纳米材料技术有限公司; 月桂酸钠、氢氧化钠、冰醋酸、浓盐酸和蔗糖等各种检测用试剂均为分析纯。

UV-2550 紫外分光光度计; 分析天平(上海分析天平仪器厂); HS10260D超声波清洗器; 磁力搅拌器; 调温电炉; 温湿度计(天津吉星仪表厂); YC-260L冰箱(中科美菱); 离心机; 恒温水浴锅; SHZ-III型循环水真空泵(上海亚荣生化仪器厂)等。

1.3 纳米 SiO₂ 的改性

称取 1 g 纳米 SiO₂ 加入到 200 mL $\omega_{\text{SDS}}=0.007$ 的溶液中, 调 pH 值为 4, 搅拌 6 h, 过滤、洗涤、干燥, 得改性纳米 SiO₂^[2], 得白色纳米 SiO₂ 粉体。

1.4 CTS 膜溶液的制备

将 2.50 g 甘油加入 1% 100 mL 的冰乙酸水溶液中, 搅拌均匀, 加入 2 g 壳聚糖, 搅拌 10 min, 静置, 调 pH 值 5.6, 搅拌 1 d, 静置, 超声振荡 15 min, 涂抹果蔬表面。

1.5 壳聚糖复合膜的制备

先考察壳聚糖的用量对壳聚糖复合膜的 CO₂ 透气性的影响。将 0.05 g 的纳米 SiO₂ 溶解于 2.50 g 甘油中, 加入到 1% 100 mL 乙酸水溶液中, 搅拌均匀, 再分别添加 0.5、1、1.5、2、2.5 g 壳聚糖, 搅拌 10 min, 静置, 调 pH 值 5.6, 搅拌 1 d, 静置, 超声振荡 15 min 后将壳聚糖膜溶液定量在水平玻璃板上流延成膜, 红外灯下干燥, 于 0.02 mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 30 min, 流水冲洗后揭膜于室温下凉干, 检测其透 CO₂ 性。

在上一步骤基础之上, 按顺序分别考察纳米 SiO₂ 用量 (0.01、0.03、0.05、0.07、0.09 g)、冰乙酸用量 (0.2、0.6、1、1.4、1.8 mL) 对壳聚糖复合膜透 CO₂ 性的影响, 然后用正交实验优化结果。

1.6 草莓的处理

将草莓运回后, 选无机械伤, 大小、成熟度一致的草莓随机分成两大组, 一组置于常温下, 并放置一温湿度计, 另一组置于冰箱内, 温度为 4 °C, 并在其内放置一温湿度计; 再将每一大组随机分为两小组, 一小组用于测定 Vc、总糖、总酸指标, 另一小组用于测定腐烂指数; 每一小组分为三个处理, 一个处理用优化膜溶液涂抹, 另一组处理用 CTS 膜溶液涂抹, 其余一组处理用于空白; 每个处理 30 个草莓。

1.7 分析检测

1.7.1 壳聚糖复合膜 CO₂ 透过系数测定^[3]

将盛有 20 g 的 KOH 的 50 mL 三角瓶用待测膜封好, 置于一定湿度的干燥器中, 体系先在 N₂ 环境中平衡 1 d, 然后用 CO₂ 置换, 维持膜外侧 CO₂ 分压为 1 atm, CO₂ 透过膜被 KOH 吸收, 记录吸收时间与称量瓶的增重量(KOH 吸收 CO₂ 的量), 计算 CO₂ 透气量, 计算公式如: $Q_{\text{CO}_2}=\Delta m/\Delta t$ 。其中: Q_{CO_2} -杯子吸收 CO₂ 的重量对时间进行回归的曲线斜率 (g/d); Δm -KOH 吸收 CO₂ 的量/g。

1.7.2 草莓生理指标的测定

Vc 含量测定: 紫外快速测定法^[4]; 总酸含量测定: 采用 GB/T12456-2008 食品中总酸的测定^[5]; 草莓可溶性总糖测定: 采用 GB/T 6194-86 水果、蔬菜可溶性糖测定^[6]。

1.7.3 腐烂指数测定

0 级: 无腐烂、无伤害的新鲜草莓; 1 级: 烂斑小于 1/4 草莓面积的果实; 2 级: 烂斑大于 1/4 但小于 1/2 草莓面积的果实; 3 级: 烂斑大于 1/2 但小于 3/4 草莓面积的果实; 4 级: 烂斑大于 3/4 草莓面积的果实。

$$\text{腐烂指数} = \frac{\sum \text{级别数} \times \text{该级别草莓个数}}{\text{检测草莓总数}}$$

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖复合膜参数的选定

单因素实验结果如图1、图2、图3。

由图1~3可以看出, 当壳聚糖含量为 1.5 g, 纳米 SiO₂ 含量为 0.07 g, 冰乙酸含量为 1.8 mL 时, 各单因素复合膜的透 CO₂ 系数达到最低, 分别为 0.3847 g/d、0.1337 g/d、0.2014 g/d, 而透 CO₂ 系数低, 有利于果蔬表面与壳聚糖复合膜间 CO₂ 含量的积累, 可有效的减缓果蔬呼吸作用, 延长果蔬贮藏保鲜期。因此, 选择壳聚糖含量为 1 g、1.5 g、2 g, 纳米 SiO₂ 含量为 0.05 g、0.07 g、0.09 g, 冰乙酸含量为 1 mL、1.4 mL、1.8 mL 这几个因素及水平作 L₉(3³) 正交试验, 结果见表 1。

由表 1 可知, 对于壳聚糖复合膜透 CO₂ 量影响最大的是冰乙酸, 其次是 SiO₂, 影响最小的是壳聚糖。由 K 值可以看出壳聚糖复合膜最佳配方为: 壳聚糖含量为 2 g, 纳米 SiO₂ 含量为 0.07 g, 冰乙酸含量为 1.4 mL, 但由表看出, 当壳聚糖含量为 2 g, 纳米 TiO₂ 为 0.09 g, 冰乙酸为 1.4 mL 时, 透 CO₂ 量达到最低为 0.0986 g/d, 故要对两种配方作对比, 其结果为壳聚糖含量为 2 g, 纳米 SiO₂ 含量为 0.07 g, 冰乙酸含量为 1.4 mL 的复合膜透 CO₂ 量为 0.0909, 因此, 壳聚糖复合膜最佳配方定为: 壳聚糖

含量为2 g, 纳米SiO₂含量为0.07 g, 冰乙酸含量为1.4 mL。

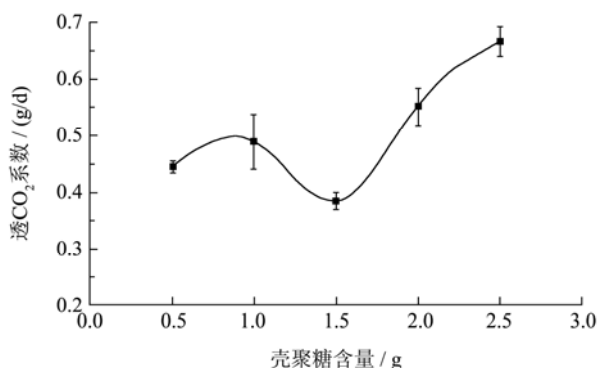


图1 壳聚糖含量对复合膜透CO₂的影响

Fig.1 Effect of chitosan content in composite film on the CO₂ transmission coefficient

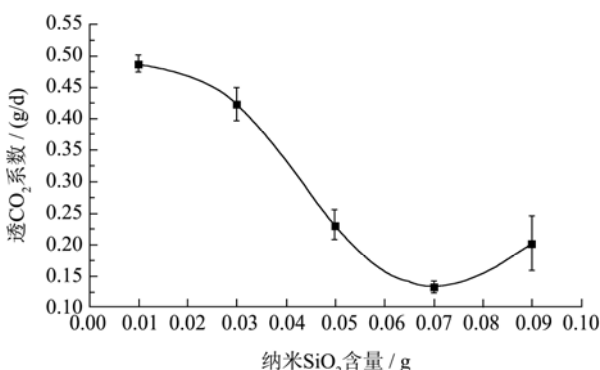


图2 纳米TiO₂含量对复合膜透CO₂的影响

Fig.2 Effect of nano-TiO₂ content in composite film on the CO₂ transmission coefficient

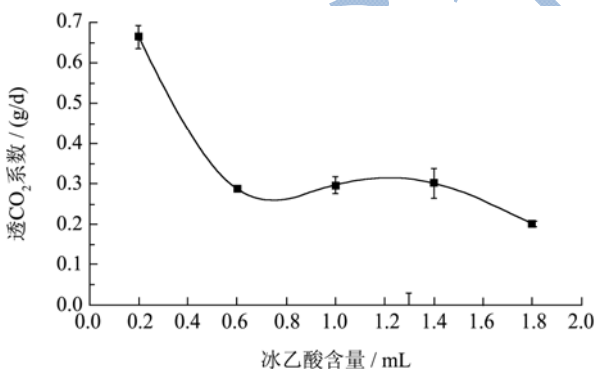


图3 冰乙酸含量对复合膜透CO₂的影响

Fig.3 Effect of acetic acid content in composite film on the CO₂ transmission coefficient

2.2 草莓生理指标的变化

2.2.1 Vc含量的变化

室温、低温下草莓 Vc 含量变化结果如图 4、图 5。

由图 4 看出, 室温下, 空白组草莓 Vc 含量下降最快; 贮藏 6 d 后, 优化膜组的草莓、CTS 膜组的草莓和空白组的草莓 Vc 含量分别为: 34.13×10⁻² mg/g、

35.25×10⁻² mg/g、27.46×10⁻² mg/g, 优化膜组草莓比 CTS 膜组降低了 3.2%, 但差异不显著(P>0.05)。优化膜组比空白组 Vc 含量提高了 24.3%, 且差异达极显著(P<0.01)。

表1 正交试验结果

Table 1 The results of orthogonal experiment

实验号	壳聚糖/g	SiO ₂ /g	冰乙酸/mL	透 CO ₂ 量/(g/d)
1	1	0.05	1	0.3233
2	1	0.07	1.4	0.2152
3	1	0.09	1.8	0.3054
4	1.5	0.05	1.4	0.1641
5	1.5	0.07	1.8	0.1988
6	1.5	0.09	1	0.4012
7	2	0.05	1.8	0.3472
8	2	0.07	1	0.2912
9	2	0.09	1.4	0.0986
K1	0.281	0.278	0.339	
K2	0.255	0.235	0.159	
K3	0.246	0.268	0.284	
R	0.035	0.043	0.18	

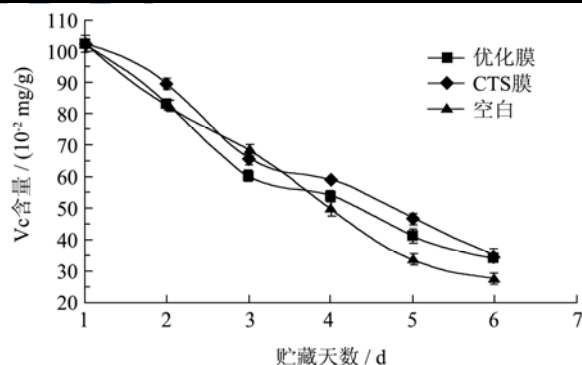


图4 常温下草莓 Vc 含量的变化

Fig.4 Time course of ascorbic acid content of strawberry coated with chitosan at room temperature

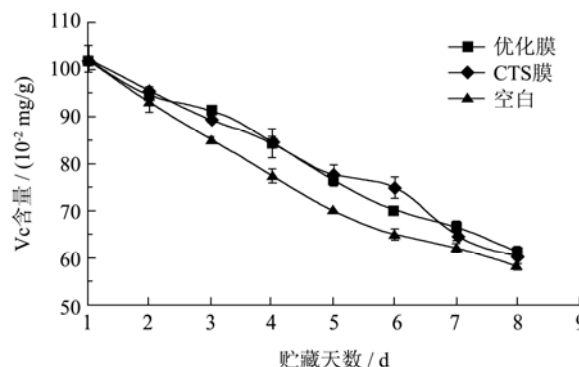


图5 低温下草莓Vc含量含量的变化

Fig.5 Time course of ascorbic acid content of strawberry coated with chitosan at low temperature

由图 5 可知, 4 ℃条件下, 空白组草莓 Vc 含量也是下降最快; 贮藏 8 d 后, 优化膜组的草莓、CTS 膜组的草莓和空白组的草莓 Vc 含量分别为: 61.18×10^{-2} mg/g、 60.35×10^{-2} mg/g、 58.11×10^{-2} mg/g, 优化膜组草莓比 CTS 膜组和空白组 Vc 含量提高了 1.4%、5.3%, 但优化膜组与 CTS 组差异不显著($P > 0.05$), 而与空白组差异极显著($P < 0.01$)。

2.2.2 草莓总酸含量的测定

室温、低温下草莓总酸含量的测定结果如图 6、图 7。

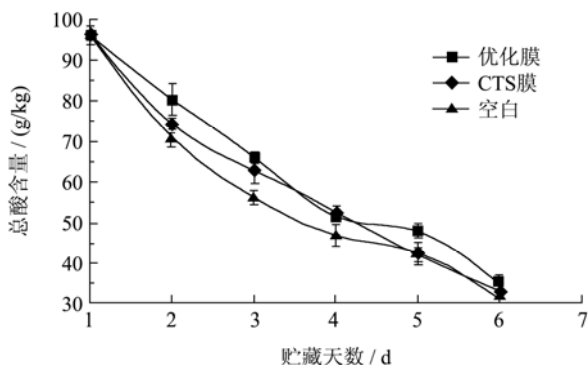


图6 常温下草莓总酸含量的变化

Fig.6 Time course of titrable acidity of strawberry coated with chitosan at room temperature

由图 6 可以看出, 空白组的草莓总酸含量下降最快; 贮藏 6 d 后, 优化膜组的草莓、CTS 膜组的草莓和空白组的草莓总酸含量分别为: 35.18 g/kg、33.05 g/kg、31.28 g/kg, 优化膜组草莓比 CTS 膜组和空白组总酸含量提高了 6.4%、12.5%, 且差异极显著($P < 0.01$)。

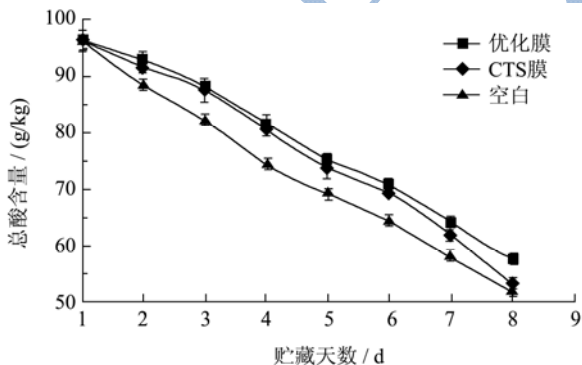


图7 低温下草莓总酸含量的变化

Fig.7 Time course of titrable acidity of strawberry coated with chitosan at low temperature

由图 7 可知, 低温 4℃条件下, 草莓总酸含量下降最快的是空白组草莓; 贮藏 8 d 后, 优化膜组的草莓、CTS 膜组的草莓和空白组的草莓总酸含量分别为: 57.79 g/kg、53.33 g/kg、51.91 g/kg, 优化膜组草莓比 CTS 膜组和空白组总酸含量提高了 8.4%、11.3%, 且

差异到达极显著($P < 0.01$)。

2.2.3 草莓可溶性总糖的变化

室温、低温下草莓可溶性总糖含量的变化如图 8、图 9。

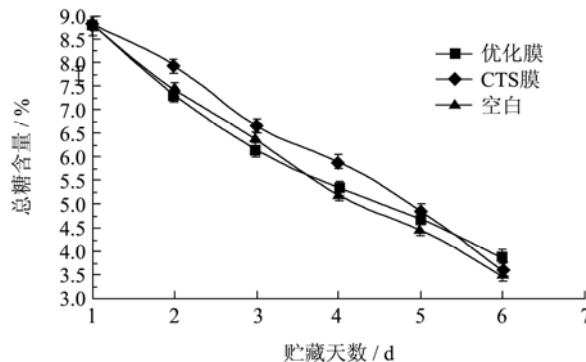


图8 常温下草莓可溶性总糖含量的变化

Fig.8 Time course of soluble total sugar of strawberry coated with chitosan at room temperature

由图 8 可以看出, 空白组的草莓可溶性总糖含量下降最快; 贮藏 6 d 后, 优化膜组的草莓、CTS 膜组的草莓和空白组的草莓总糖含量分别为: 3.84%、3.59%、3.45%, 优化膜组草莓比 CTS 膜组和空白组可溶性总糖含量提高了 7%、11.3%, 且差异极显著($P < 0.01$)。

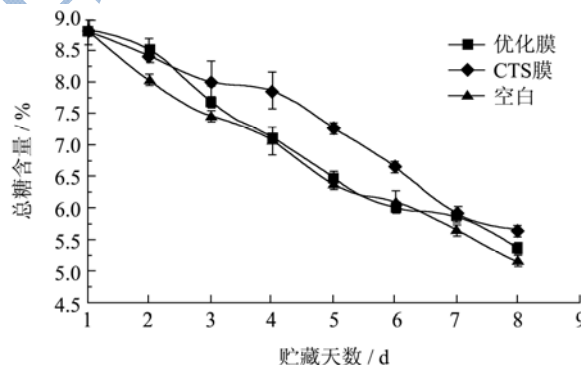


图9 低温下草莓可溶性总糖含量的变化

Fig.9 Time course of soluble total sugar of strawberry coated with chitosan at low temperature

由图 9 可知, 低温 4℃条件下, 草莓可溶性总糖含量下降最快的是空白组草莓; 贮藏 8 d 后, 优化膜组的草莓、CTS 膜组的草莓和空白组的草莓总酸含量分别为: 5.35%、5.65%、5.14%, 优化膜组草莓比 CTS 膜组可溶性总糖含量降低了 5.3%, 优化膜组草莓比空白组可溶性总糖含量提高了 4.1%, 且差异到达极显著($P < 0.01$)。

2.2.4 草莓腐烂指数的测定

室温、低温下草莓腐烂指数的测定结果如表 2、表 3。

表2 常温贮藏下草莓腐烂指数的变化

Table 2 Changes of decay index of strawberry coated with chitosan during storage period at room temperature

贮藏时间/d	贮藏温度/℃	相对湿度/%	优化膜组腐烂指数	CTS膜组腐烂指数	空白组腐烂指数
1	21	49	0	0	0
2	21	68	0.133	0.167	0.2
3	22	62	0.3	0.3	0.333
4	23.5	61	0.6	0.633	0.767
5	21.5	59	1.067	1	1.1
6	19.5	61	1.7	1.5	1.8
7	18	63	2.5	2.2	2.633
8	20	46	3.2	2.933	3.633
9	24	43	3.7	3.567	3.9

由表2可以看出,空白组的草莓腐烂指数升高最快;贮藏9 d后,优化膜组的草莓、CTS膜组的草莓和空白组的草莓腐烂指数分别为:3.7、3.567、3.9,优化膜组草莓比CTS膜组提高了3.7%,优化膜组草莓比空白组腐烂指数降低了5.1%;贮藏到第5 d时,优化膜组草莓腐烂指数开始高于CTS膜组草莓,但低于空白组;这说明,在草莓贮藏前期,优化膜处理有利于草莓贮藏保鲜,而在后期却有促进腐烂的作用。

表3 低温贮藏下草莓腐烂指数的变化

Table 3 Changes of decay index of strawberry coated with chitosan at low temperature

贮藏时间/d	贮藏温度/℃	相对湿度/%	优化膜组腐烂指数	CTS膜组腐烂指数	空白组腐烂指数
1	4	59	0	0	0
2	4.3	72	0.033	0.1	0.1
3	4	73	0.1	0.1	0.167
4	4.5	71	0.2	0.333	0.4
5	4.1	71.5	0.233	0.4	0.533
6	4	72	0.4	0.5	0.8
7	4.2	72	0.7	0.833	0.933
8	4	72	1	1.333	1.4
9	4	72	1.333	1.5	1.8
10	4.5	72	1.767	2.333	2.533
11	4	72	2.333	2.967	3.067

由表3可知,低温4℃条件下,草莓腐烂指数升高最快的是空白组草莓;贮藏11 d后,优化膜组的草莓、CTS膜组的草莓和空白组的腐烂指数分别为:2.333、2.967、3.067,优化膜组草莓比CTS膜组和空白组腐烂指数降低了21.4%、23.9%。

3 结论

在常温条件下,贮藏6 d后,优化膜组处理的草莓的Vc、总酸、可溶性总糖含量比空白组草莓都提高了,各项生理指标分别提高了24.3%、12.5%、11.3%,且差异达到极显著水平($P < 0.01$)。腐烂指数在贮藏9 d后,优化膜组草莓比空白组低5.1%,但比CTS膜组高了3.7%。这说明,优化膜处理可减缓草莓内部一些营养成分的自身消耗和损失,并可在一定程度上起到防止草莓腐烂的作用,从而延长草莓的贮藏保鲜时间^[7]。

在低温4℃条件下,贮藏8 d后,优化膜组处理的草莓的Vc、总酸、可溶性总糖含量比空白组草莓都提高了,各项生理指标分别提高了5.3%、11.3%、4.1%,且差异达到极显著水平($P < 0.01$)。腐烂指数在贮藏11 d后,优化膜组草莓比空白组低23.9%。这证明,在低温条件下,优化膜处理可减缓草莓内部生理代谢活动,有效地阻止草莓自身营养成分的损耗,并能更好的防止腐烂变质,起到延长草莓的贮藏保鲜时间的作用^[8-10]。

低温贮藏和常温贮藏相比,低温贮藏可有效的延长草莓的贮藏保鲜期,降低草莓腐烂率以及各营养成分的消耗损失,从而能够达到更好的贮藏保鲜效果。

参考文献

- [1] 康明丽,牟德华,李艳等.提高草莓贮藏品质的研究[J].北方园艺,2005,(1):78-79
- [2] 王明力,赵德刚,陈汝材,等.纳米SiO₂/单甘脂对壳聚糖保鲜涂膜改性的研究[J].食品科学,2007,28(3):96-97
- [3] 许文才等.包装测试技术[M].北京:印刷工业出版社,1994
- [4] 陶希芹,王明力,袁志,等.壳聚糖/纳米TiO₂复合涂膜保鲜金秋梨的研究[J].食品与发酵工业,2009,35(5):210-213
- [5] GB/T 12456-2008 食品中总酸的测定
- [6] GB/T 6194-86 水果、蔬菜可溶性糖测定
- [7] Vargas M, Albors A, Chiralt A, González-Martínez C. Quality of cold-stored strawberries as affected by chitosan-oleic acid edible coatings[J]. Postharvest Biol Technol. 2006, 41:164-7
- [8] 秦秋香,郭祀远.壳聚糖的成膜性及其工业应用进展[J].现代食品科技,2006,23(4):93-96
- [9] 杨玉红,康宗利.壳聚糖和VC复合涂膜对草莓保鲜的影响[J].西北农业学报,2006,15(2):131-133
- [10] 马庆一,杨定乾,田林,等.复合涂膜对草莓贮存期品质的影响[J].现代食品科技,2006,22(4):13-16