

纳米二氧化钛改性 LDPE 薄膜包装对草莓品质的影响

罗自生, 叶轻飏, 李栋栋

(浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江杭州 310058)

摘要: 为了探索纳米二氧化钛改性 LDPE 薄膜对采后草莓的保鲜效果, 研究了普通 LDPE 薄膜和纳米二氧化钛改性 LDPE 薄膜两种不同包装对 4 °C 下草莓贮藏品质的影响。研究发现, 与对照组相比, 纳米二氧化钛改性 LDPE 薄膜可抑制草莓贮藏过程中腐烂指数和失重率的上升, 延缓可滴定酸含量和硬度的下降, 减少乙烯释放量, 保持果实贮藏后期较高的抗坏血酸和总酚含量以及较高的抗氧化能力。至贮藏第 14 d, 纳米二氧化钛改性 LDPE 薄膜包装中草莓的腐烂指数和乙烯释放量分别比对照组低 60.72% 和 40.32%, 可滴定酸含量和硬度分别比对照组高 9.02% 和 24.31%, 抗坏血酸和总酚含量分别比对照组高 29.22% 和 10.73%。研究结果表明, 纳米二氧化钛改性 LDPE 薄膜有利于保持草莓的贮藏品质, 其作为草莓保鲜包装具有潜在的应用前景。

关键词: 纳米二氧化钛; 低密度聚乙烯薄膜; 草莓; 品质

文章编号: 1673-9078(2013)10-2340-2344

Influence of Nano-TiO₂ Modified LDPE Film Packaging on Quality of Strawberry

LUO Zi-sheng, YE Qing-yang, LI Dong-dong

(College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Nano-TiO₂ modified low density polyethylene (LDPE) film packaging was prepared by blending LDPE with nano-TiO₂. The effects of LDPE film and nano-TiO₂ LDPE film packaging on quality of strawberry were investigated at 4 °C for 14 days. Results showed that compared with the control (LDPE film), nano-TiO₂ LDPE packaging significantly decreased the decay rate, weight loss and ethylene production of strawberry and also inhibited the reduction of firmness and titratable acid content. Additionally, nano-TiO₂ LDPE packaging could keep ascorbic acid and total phenols contents, as well as antioxidant ability, at relatively higher level during the later storage period. At the 14th day, the decay rate and ethylene production of strawberry packaged with nano-TiO₂ LDPE film were 60.72% and 40.32%, respectively, lower than those of the control. The firmness and the contents of titratable acid, ascorbic acid and total phenolic of the packaged strawberry were 24.34%, 9.02%, 29.22% and 10.73%, respectively, higher than those of the control. These results indicated that nano-TiO₂ LDPE film packaging could provide a potential alternative for maintaining quality and prolonging storage life of strawberry.

Key words: nano-TiO₂; LDPE film; strawberry; quality

草莓(*Fragaria ananassa* Duch.)属蔷薇科草莓属多年生草本植物, 果实酸甜多汁, 富含维生素和矿物质, 营养价值很高, 易被人体消化吸收, 是老少皆宜的健康食品^[1]。然而草莓果实组织娇嫩, 果皮极薄, 易受机械损伤, 且采后呼吸旺盛, 易发生腐烂变质, 从而失去食用价值。因此, 如何延长草莓贮藏期、降低腐烂率及保鲜成本一直是研究工作的难点。目前研究较多的草莓保鲜方法主要有预冷保鲜、气调保鲜、辐射保鲜和涂膜保鲜, 这些保鲜方法的研究已经比较

收稿日期: 2013-06-27

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项经费资助项目(201303073), 国家科技支撑计划资助项目(2011BAD24B02)

作者简介: 罗自生(1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向为农产品采后生理及保鲜

深入并显现出了一定成效, 但在实际应用过程中仍存在操作不够便捷、市场推广困难等不足。

纳米二氧化钛是目前研究较多的无机纳米材料, 它除了具有纳米粒子所特有的体积效应、表面效应等物理效应外, 已有研究还表明纳米二氧化钛具有抑制真菌的作用^[2], 并且能在紫外照射下分解乙烯产生二氧化碳和水^[3]。应用纳米粒子对常规的保鲜材料进行改性, 从而提高材料的保鲜效果是近年来果蔬保鲜领域的热点, 其优良的保鲜效果已初露端倪。Li 等^[4]通过在聚乙烯中添加纳米银和纳米二氧化钛粒子制成纳米复合包装材料, 将其应用于枣子的贮藏保鲜, 研究发现纳米复合包装材料能够有效维持枣子的贮藏品质并延长枣子的货架期。此外, 纳米二氧化钛复合材料应用于杨梅^[5]和猕猴桃^[6]的保鲜研究也证明其能降低

果实腐烂率,有利于保持果实的贮藏品质。本文通过制备纳米二氧化钛改性低密度聚乙烯(low density polyethylene, LDPE)薄膜,探讨其对4℃下草莓贮藏品质的影响,旨在为纳米二氧化钛改性薄膜包装应用于草莓保鲜提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

草莓品种为“章姬”,采摘自杭州市余杭区包家塘,挑选大小一致、颜色均匀、成熟度相近(7~8分熟)、无病虫害的草莓,采摘后立即运回实验室。LDPE树脂,购于茂名石化;纳米二氧化钛(纳米TiO₂),购于阿拉丁试剂有限公司。用LDPE薄膜(对照组)和自制纳米TiO₂改性LDPE薄膜分别制备规格为12.5×20 cm的薄膜袋,每袋装10个草莓,封口后于4℃下贮藏。

1.2 仪器与设备

HAAKE PolyLab OS型双螺杆挤出机,德国Thermo Electron(Karlsruhe) GmbH公司;JEM-1200EX型透射电子显微镜,日本JEOL公司;TA-XT2i型质构仪,英国SMS公司;UV1750型紫外-可见分光光度计,日本岛津公司;GC-2014C型气相色谱仪,日本岛津公司;LC2010A型高效液相色谱仪,日本岛津公司。

1.3 试验方法

1.3.1 纳米TiO₂改性薄膜的制备及粒子分散情况表征

纳米TiO₂经钛酸酯偶联剂改性后,与LDPE树脂在高速混合机内混合,通过双螺杆挤出机挤出造粒。设定螺杆转速为300 r/min,由进料段到模头温度依次为:180℃、190℃、200℃、210℃。母粒与LDPE树脂按一定比例进行二次造粒后,分别经单螺杆挤出机挤出流延成膜。单螺杆挤出机转速设定为40 r/min,四段温度依次为200℃、200℃、200℃、210℃。用于果蔬保鲜包装的LDPE薄膜厚度一般为30~50 μm,本研究制备的薄膜厚度均为40 μm。前期研究中分别制备了不同添加量纳米TiO₂(0.5%、1.0%、1.5%、2.0%)改性LDPE薄膜,综合比较薄膜的力学性能、透氧量、透湿量及透光率等因素后筛选出纳米TiO₂的最适宜添加量为1%。普通LDPE和纳米TiO₂(添加量1%)改性LDPE薄膜的拉伸强度分别为21.73 MPa和31.60 MPa,透氧量分别为2741.57 cm³/(m²·24 h·0.1 MPa)和

1838.59 cm³/(m²·24 h·0.1 MPa),透湿量分别为4.02 g/(m²·24 h)和3.84 g/(m²·24 h),透光率分别为75.07%和51.26%。利用透射电子显微镜对改性薄膜内部纳米粒子的分散情况进行表征。

1.3.2 腐烂指数

按果实腐烂面积大小将腐烂率划分为5级:0级,无腐烂;1级,腐烂面积小于果实面积的10%;2级,腐烂面积占果实面积的10~30%;3级,腐烂面积占果实面积的30~50%;4级,腐烂面积大于果实面积的50%。

腐烂指数(%)=∑(腐烂级别×该级别果数)/(腐烂最高级×总果数)×100%

1.3.3 失重率

采用称重法。

失重率(%)=(原始质量-贮藏后质量)/原始质量×100%

1.3.4 硬度

采用TA-XT2i质构仪,在果实横径最大处进行测定。设定探头直径5 mm,测试深度8 mm,贯入速度1.5 mm/s。读取最大值,重复10次,结果取平均值。

1.3.5 乙烯释放量

采用气相色谱仪测定。测定条件为:氢火焰检测器,柱温85℃,进样器和检测器温度均为140℃。

1.3.6 可溶性固形物(soluble solids content, SSC)和可滴定酸(titratable acid, TA)

采用手持折光仪测定SSC。用NaOH溶液滴定法测定TA含量(以柠檬酸计)。

1.3.7 抗坏血酸

采用高效液相色谱法^[7]。取1 g草莓至研钵中,加入6 mL 0.1%草酸溶液,研磨成匀浆状,5000 r/min离心10 min,残渣再提取,定容于10 mL容量瓶。通过0.45 μm水膜后注入液相色谱仪,进样10 μL。以0.1%草酸作为流动相,流速为1.0 mL/min,柱温25℃,波长设定为243 nm。配制不同浓度的抗坏血酸标准溶液,过水膜后进样,作标准曲线。

1.3.8 花色苷和总酚

样品液提取:取1 g草莓,用80%甲醇溶液研磨至匀浆状并定容至10 mL,避光提取24 h。提取液于5000 r/min离心10 min,收集上清液备用。

花色苷的测定采用差异pH法^[8]。取上清液2 mL,分别用KCl-HCl缓冲液(pH 1.0)和HAc-NaAc缓冲液(pH 4.5)稀释至5 mL,平衡15 min后,以蒸馏水为对照,测定上述两种缓冲液提取液在510 nm和700 nm处的吸光值。

总酚含量的测定采用Folin-酚法^[9]。取200 μL上

清液, 加入 1 mL 福林酚试剂, 漩涡振荡后于暗处放置 5 min, 加入 2 mL 15% Na_2CO_3 溶液, 蒸馏水定容至 10 mL, 混匀后室温放置 90 min, 765 nm 下测定吸光度。以没食子酸为标准物, 计算总酚含量。

1.3.9 抗氧化能力

DPPH 自由基清除率法^[9]。将 2.8 mL 0.1 mmol/L DPPH 乙醇溶液与 200 μL 样品提取液混合, 暗处放置 30 min 后测定 517 nm 处吸光度。对照以 200 μL 甲醇溶液替代样品。

铁离子还原力(FRAP)法^[9]。取 0.1 mL 样品提取液, 加入 4.9 mL FRAP 试剂, 混匀后于 37 $^\circ\text{C}$ 下反应 10 min, 测定 593 nm 波长处的吸光度。以 Trolox 的甲醇溶液为标样作标准曲线, 计算 Trolox 当量抗氧化能力。

1.4 数据分析

除草莓硬度外, 各指标测定均重复 3 次, 采用 DPS 7.05 软件进行差异显著性分析及相关性分析。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO_2 在 LDPE 膜中的分散情况

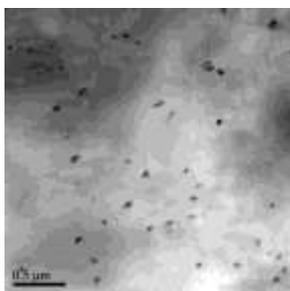


图 1 纳米 TiO_2 改性薄膜的透射电镜图

Fig.1 Transmission electron microscopy (TEM) of nano- TiO_2 film

纳米粒子在薄膜中能否均匀分散是决定复合材料是否具备优良性状的关键。若分散不均, 粒子团聚, 则制膜时在拉伸应力作用下产生的微细空洞越明显, 复合材料的力学性能越差^[10]。由图 1 可看出, 改性 LDPE 薄膜中纳米 TiO_2 粒子依然达到纳米级尺度, 且分散均匀, 无明显团聚现象。LDPE 是非极性聚合物, 采用钛酸酯偶联剂对纳米 TiO_2 进行改性后, 纳米粒子由亲水性变为疏水性, 钛酸酯偶联剂与纳米粒子表面包覆层形成牢固的化学键合, 使其能在 LDPE 中充分分散^[11]。

2.2 纳米 TiO_2 改性薄膜对草莓腐烂指数、失

重率和硬度的影响

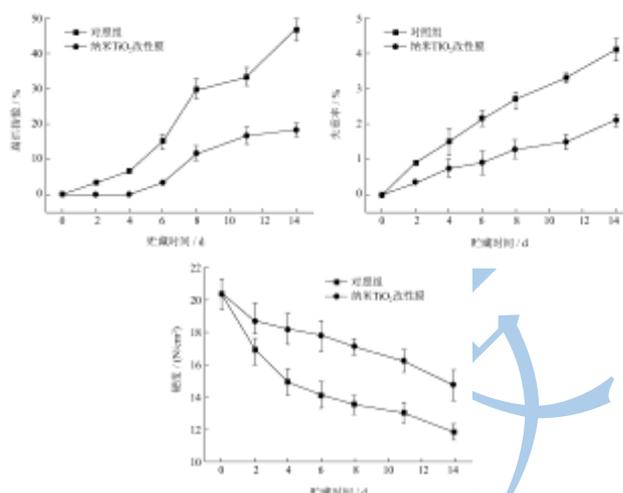


图 2 纳米 TiO_2 改性薄膜包装对草莓腐烂指数、失重率和硬度的影响

Fig.2 Effect of nano- TiO_2 packaging on decay rate, weight loss and firmness of strawberry

由图 2 可见, 贮藏期间草莓的腐烂指数均呈上升趋势, 纳米 TiO_2 改性膜中果实的腐烂指数在整个贮藏过程中均低于对照组。贮藏第 2 d 对照组出现腐烂, 贮藏 14 d 后腐烂指数高达 46.67%; 纳米 TiO_2 改性膜中草莓在贮藏第 6 d 出现腐烂, 第 14 d 腐烂指数为 18.33%, 与对照组间达显著差异 ($P < 0.05$)。Zhao 等^[12]将添加了纳米 TiO_2 的壳聚糖膜应用于草莓保鲜, 发现其抑制草莓腐烂的效果优于普通壳聚糖膜。

草莓采后失重主要由蒸腾作用和呼吸作用失水造成。由图 2 可见, 贮藏过程中草莓失重率均呈上升趋势, 对照组上升较快, 至贮藏第 14 d, 纳米 TiO_2 改性膜组的草莓失重率仅为对照组的 51.22%, 说明纳米 TiO_2 改性膜抑制水分散失的效果较对照组更佳, 这可能是由于纳米 TiO_2 改性膜较低的水蒸气透过率所致。

硬度的下降是草莓采后品质劣变的主要表现。由图 2 看出, 果实硬度在贮藏期间呈下降趋势, 对照组下降较快, 至贮藏末期, 纳米 TiO_2 改性膜和对照组的草莓硬度较初始值分别下降了 27.55% 和 41.75%, 说明纳米薄膜有利于维持果实硬度。Hu 等^[6]研究发现混有纳米 Ag 和纳米 TiO_2 的改性 PE 膜也可有效维持贮藏期间猕猴桃果实的硬度。

2.3 纳米 TiO_2 改性薄膜对草莓乙烯释放量的影响

草莓属于非呼吸跃变型果实, 贮藏期间乙烯释放

量很少。如图 3 所示, 各试验组草莓的乙烯释放量总体呈上升趋势。对照组的乙烯释放量在贮藏前 4 d 迅速增加并达到峰值, 而后一直保持在相对较高的水平; 纳米 TiO₂ 改性膜组的乙烯释放量上升趋势较为平缓, 第 14 d 时, 乙烯释放量为对照组的 59.68%, 说明纳米 TiO₂ 改性膜能够延缓乙烯释放量的增加。这可能是由于纳米 TiO₂ 粒子具有光催化乙烯的特性, 从而减少包装中乙烯含量, 延缓果实衰老^[3]。

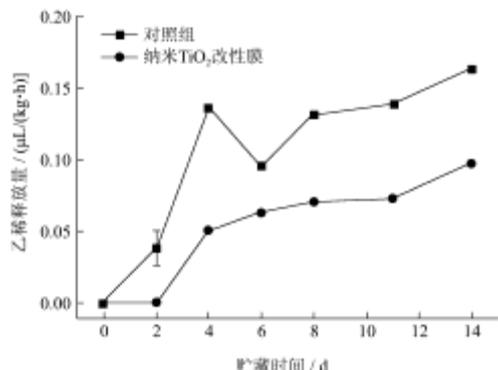


图 3 纳米 TiO₂ 改性薄膜对草莓乙烯释放量的影响

Fig.3 Effect of nano-TiO₂ packaging on ethylene production of strawberry

2.4 纳米 TiO₂ 改性薄膜对草莓 SSC 和 TA 含量的影响

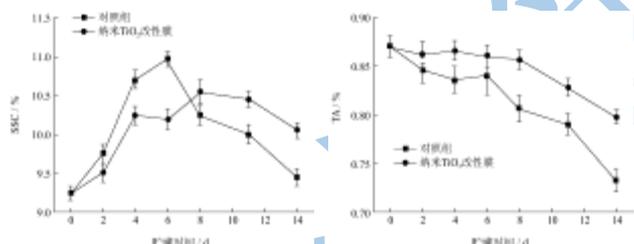


图 4 纳米 TiO₂ 改性薄膜包装对草莓 SSC 和 TA 含量的影响

Fig.4 Effect of nano-TiO₂ packaging on SSC and TA content of strawberry

草莓贮藏期间各试验组 SSC 均呈先上升后下降的趋势 (图 4)。对照组 SSC 上升速度较快, 在第 6 d 达到峰值, 然后迅速下降; 纳米 TiO₂ 改性膜组在贮藏期间的变化相对平缓, 峰值的出现推迟到第 8 d。贮藏后期, 纳米 TiO₂ 改性膜中 SSC 降低幅度较小, 到第 14 d 含量为 10.05%, 显著高于对照组的 9.45% (P < 0.05)。

由图 4 可见, 采后草莓贮藏期间 TA 含量均呈缓慢下降趋势, 前 6 d 各组无显著差异 (P > 0.05), 6 d 后对照组的下降速度明显快于纳米 TiO₂ 改性膜组, 到第 8 d 两组的 TA 含量出现显著差异 (P < 0.05)。整个贮藏过程中, 纳米 TiO₂ 改性膜组的 TA 含量均高于

对照组, 说明纳米 TiO₂ 改性膜有利于延缓贮藏期间果实 TA 含量的下降, 这与 Li 等^[4]的研究结果一致。

2.5 纳米 TiO₂ 改性薄膜对草莓抗坏血酸、花色苷和总酚含量的影响

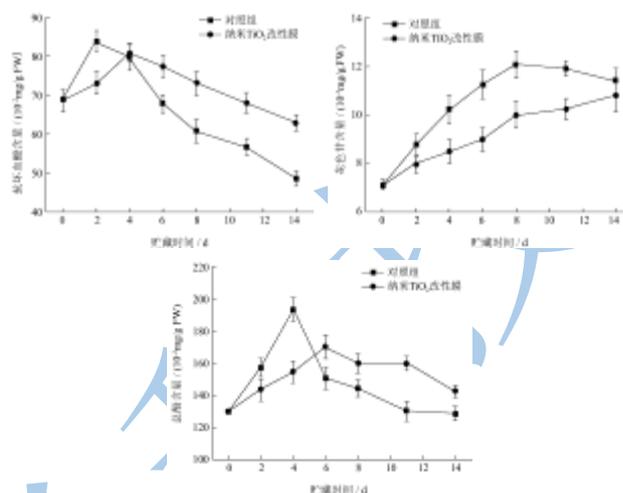


图 5 纳米 TiO₂ 改性薄膜包装对草莓抗坏血酸、花色苷和总酚含量的影响

Fig.5 Effect of nano-TiO₂ packaging on ascorbic acid, anthocyanin and total phenols content of strawberry

抗坏血酸是抗坏血酸-谷胱甘肽循环的重要组成部分, 参与清除果实内的活性氧自由基。由图 5 可见, 贮藏期间各试验组草莓的抗坏血酸含量呈现先上升后下降的趋势。对照组在第 2 d 达到峰值, 然后抗坏血酸含量急剧下降; 纳米 TiO₂ 改性膜在第 4 d 达到峰值, 之后呈缓慢下降的趋势。至贮藏第 14 d, 对照组和纳米 TiO₂ 改性膜组的抗坏血酸含量较初始值分别下降了 29.14% 和 8.43%, 存在显著差异 (P < 0.05)。说明纳米 TiO₂ 改性膜能有效降低抗坏血酸含量的损失。

花色苷是影响草莓颜色变化的主要因素。如图 5 所示, 对照组花色苷含量呈先上升后下降的趋势, 第 8 d 达到最大值, 然后下降; 纳米 TiO₂ 改性膜组较对照组上升较为缓慢, 贮藏期间一直呈上升趋势。这与 Yang 等^[13]的研究结果基本一致。

草莓贮藏期间各试验组的总酚含量呈先上升后下降的趋势 (图 5)。对照组总酚含量迅速上升并在第 4 d 达到峰值; 纳米 TiO₂ 改性膜组总酚含量上升较缓慢, 在第 6 d 达到峰值, 且其峰值显著低于对照组峰值 (P < 0.05), 然后各组总酚含量开始下降, 纳米 TiO₂ 改性膜组下降较缓慢, 至贮藏末期总酚含量均高于对照组。

抗坏血酸、花色苷和总酚在贮藏前期含量均升高, 这可能是因为草莓采摘时未完全成熟, 青红期的含量

较低,贮藏过程中逐渐积累导致含量升高。贮藏后期随着果实衰老,活性氧生成量增加,抗坏血酸、花色苷和总酚不断被氧化导致含量减少。由于纳米 TiO₂ 改性薄膜具有较低的透氧率,能够减缓采后果实的呼吸速率,对乙烯产生及活性氧代谢具有调节作用,因此延缓了上述几种物质含量的变化。

2.6 纳米 TiO₂ 改性薄膜对草莓抗氧化能力的影响

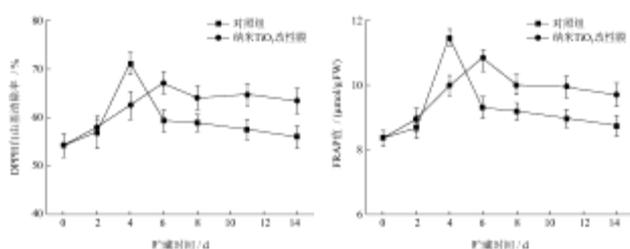


图6 纳米 TiO₂ 改性薄膜包装对草莓 DPPH 自由基清除率和 FRAP 值的影响

Fig.6 Effect of nano-TiO₂ packaging on DPPH radical scavenging rate and FRAP value of strawberry

抗氧化能力是反映草莓品质的重要指标,本研究采用 DPPH 自由基清除率法和 FRAP 法评价草莓的抗氧化活性。由图 6 可见,采后草莓贮藏期间 DPPH 自由基清除率先上升后下降的趋势,第 4 d 对照组草莓的 DPPH 自由基清除率达到峰值,然后迅速下降;纳米 TiO₂ 改性膜组在第 6 d 出现峰值,然后缓慢下降并维持在较高水平,与对照组存在显著差异(P<0.05)。FRAP 值变化趋势与 DPPH 自由基清除率变化趋势类似(图 6)。由此可见,纳米 TiO₂ 改性膜具有延缓抗氧化能力变化并维持贮藏后期较高抗氧化活性的作用。

为了研究抗氧化活性的大小与果实中抗氧化物质的含量间的关系,将抗坏血酸、花色苷、总酚含量分别与 DPPH 自由基清除力和 FRAP 值进行了相关性分析,发现总酚含量与 DPPH 自由基清除力和 FRAP 值均显著正相关(P<0.05),相关系数 r 分别为 0.91 和 0.90。抗坏血酸及花色苷与上述两种抗氧化活性指标相关性不显著。说明酚类物质对草莓果实抗氧化能力的贡献较大。Khorshidi 等^[14]在研究气调包装对樱桃抗氧化物质及抗氧化能力影响的过程中同样发现其抗氧化能力仅与总酚含量存在显著相关性,而与花色苷的相关性不显著。

3 结论

3.1 经钛酸酯偶联剂改性后的纳米 TiO₂ 粒子在薄膜

中分散性较好,无明显团聚现象。

3.2 相比普通 LDPE 薄膜,纳米 TiO₂ 改性 LDPE 薄膜抑制草莓腐烂效果更明显,可保持草莓贮藏期间较高的硬度和较低的乙烯释放量,延缓可滴定酸含量的下降,维持贮藏后期较高的抗坏血酸和总酚含量,使草莓在贮藏后期具有较高的抗氧化能力。因此,纳米 TiO₂ 改性薄膜较普通 LDPE 薄膜具有更好的保鲜效果。

参考文献

- [1] 袁志,王明力,李霞.纳米 SiO₂ 壳聚糖复合膜保鲜草莓的研究 [J].现代食品科技,2011,27(1):11-15
YUAN Zhi, WANG Ming-li, LI Xia. Fresh-keeping property of chitosan nano-SiO₂ composite membrane for strawberry [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(1): 11-15
- [2] Maneerat C, Hayata Y. Antifungal activity of TiO₂ photocatalysis against *Penicillium expansum* in vitro and in fruit tests [J]. International Journal of Food Microbiology, 2006, 107(2): 99-103
- [3] Maneerat C, Hayata Y, Egashira N, et al. Photocatalytic reaction of TiO₂ to decompose ethylene in fruit and vegetable storage [J]. Transactions of the ASAE, 2003, 46(3): 725-730
- [4] Li H M, Li F, Wang L, et al. Effect of nano-packing on preservation quality of Chinese jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. var. *inermis* (Bunge) Rehd) [J]. Food Chemistry, 2009, 114(2): 547-552
- [5] Wang K T, Jin P, Shang H T, et al. A combination of hot air treatment and nano-packing reduces fruit decay and maintains quality in postharvest Chinese bayberries [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 90(14): 2427-2432
- [6] Hu Q H, Fang Y, Yang Y T, et al. Effect of nanocomposite-based packaging on postharvest quality of ethylene-treated kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) during cold storage [J]. Food Research International, 2011, 44(6): 1589-1596
- [7] Leong L P, Shui G. An investigation of antioxidant capacity of fruits in Singapore markets [J]. Food chemistry, 2002, 76(1): 69-75
- [8] Patil G, Madhusudhan M C, Ravindra Babu B, et al. Extraction, dealcoholization and concentration of anthocyanin from red radish [J]. Chemical Engineering and Processing, 2009, 48(1): 364-369
- [9] Xu G H, Liu D H, Chen J C, et al. Juice components and antioxidant capacity of citrus varieties cultivated in China [J].

- Food Chemistry, 2008, 106(2): 545-551
- [10] Xing Y G, Li X H, Zhang L, et al. Effect of TiO₂ nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 73(2): 219-224
- [11] 邢宏龙,徐国财.纳米粉体的分散及纳米复合材料的成型技术 [J].材料导报,2001,15(9):62-64
XING Hong-long, XU Guo-cai. Development in dispersion of nanoparticles and preparation of organic-inorganic nanocomposites [J]. Materials Review, 2001, 15(9): 62-64
- [12] Zhao Q, Li Z L, Wang M L. Research on fresh-keeping of strawberry by coating the chitosan/nano-TiO₂ composite membrane [J]. Journal of Guizhou University (Natural Sciences), 2011, 5: 014
- [13] Yang F M, Li H M, Li F, et al. Effect of nano-packing on preservation quality of fresh strawberry (*Fragaria ananassa* Duch. cv Fengxiang) during Storage at 4°C [J]. Journal of Food Science, 2010, 75(3): C236-C240
- [14] Khorshidi S, Davarynejad G, Tehranifar A, et al. Effect of modified atmosphere packaging on chemical composition, antioxidant activity, anthocyanin, and total phenolic content of cherry fruits [J]. Horticulture, Environment, and Biotechnology, 2011, 52(5): 471-481