

纳米 TiO₂/SiO₂ 复合膜结构的表征及其对双孢菇涂膜保鲜的影响

张荣飞, 王相友, 刘战丽

(山东理工大学农业工程与食品科学学院, 山东淄博 255049)

摘要: 本文以卡拉胶/魔芋胶为材料, 通过添加纳米 TiO₂/SiO₂ 和超声波分散对其进行一定的修饰, 采用电子扫描显微镜 (SEM) 和红外光谱分析 (FTIR) 进行了结构表征, 研究了纳米复合涂膜对双孢菇在贮藏过程中生理品质指标的影响。结果表明: 经超声波分散的卡拉胶/魔芋胶/纳米 TiO₂/SiO₂ 复合膜其纳米粒子分散性较好, SiO₂ 粒子与卡拉胶、魔芋胶表面的大量羟基存在强烈的氢键作用。贮藏 12 d 后, 纳米复合涂膜处理组 V 的白度值, 硬度值, 可溶性固形物含量分别为 87.75 (菇肉) 和 82.48 (菇皮)、9.00×10⁵ Pa、6.90%, 分别高于对照组的白度值 84.22 (菇肉) 和 78.48 (菇皮)、硬度值 7.60×10⁵ Pa、可溶性固形物含量 5.30%。经超声波处理的卡拉胶/魔芋胶/纳米 TiO₂/SiO₂ 复合膜延缓了双孢菇失重率和相对电导率的升高, 显著抑制了过氧化物酶 (POD) 的活性, 推迟了多酚氧化酶 (PPO) 活性高峰的出现, 对双孢菇的保鲜有明显效果。

关键词: 纳米涂膜; 采后生理; 双孢蘑菇

文章编号: 1673-9078(2014)9-134-141

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.09.023

Structural Characterization of a Nano-TiO₂/SiO₂ Composite Film and Its Preservative Effect on *Agaricus bisporus*

ZHANG Rong-fei, WANG Xiang-you, LIU Zhan-li

(School of Agricultural and Food Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China)

Abstract: In this study, carrageenan/konjac glucomannan films were modified by addition of nano TiO₂ / SiO₂ and ultrasonic dispersion. These films were characterized by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopic analysis and scanning electron microscopy (SEM). Effects of the modified nano-composite film on postharvest physiology and quality of *Agaricus bisporus* during storage at 2 °C were studied. The results showed that nanoparticles in the carrageenan/konjac glucomannan/nano-TiO₂ composite film, subjected to ultrasonic treatment were highly dispersed. There were a great number of hydrogen bonds between nano-sized SiO₂ particles and hydroxyl groups on the surface of carrageenan/konjac glucomannan. After 12 d of storage, the values of whiteness, firmness of flesh, and soluble solid content (SSC) of *Agaricus bisporus* treated with the modified composite films were 87.75 (flesh) and 82.48 (skin), 9.0×10⁵ Pa and 6.9%, respectively, which were significantly higher than those of the control group (84.22 (flesh) and 78.48 (skin), 7.6×10⁵ Pa, and 5.3%). In addition, the modified carrageenan / konjac glucomannan / nano-SiO₂ composite films delayed the increase in relative conductivity as well as weight loss in *Agaricus bisporus*, significantly inhibited the activity of peroxidase (POD) and delayed the peak of polyphenoloxidase (PPO) activity, thus remarkably improving the preservation of *Agaricus bisporus*.

Key words: modified nano-composite film; postharvest physiology; *Agaricus bisporus*

双孢蘑菇 (*Agaricus bisporus*) 是目前唯一全球性栽培的食用菌, 因担子上通常着生 2 个担孢子而得名,

收稿日期: 2014-03-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30871757; 31301570); 科技部农业科技成果转化资金资助项 (2010GB2C600253)

作者简介: 张荣飞 (1988-), 女, 硕士研究生, 主要从事农产品贮藏及加工研究

通信作者: 王相友 (1961-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事农产品贮藏及加工研究

因担子其富含甘露醇、菌糖、有机碱, 是典型的高蛋白、低脂肪、低能量的菌类保健食品。然而, 双孢蘑菇达到生理成熟后的子实体保鲜期很短。因此, 随着近年来需求量和消费量的不断加大, 对采后双孢蘑菇的保鲜技术的研究尤为需要。

近几年国内外将涂膜保鲜法应用于果蔬贮藏前处理有所研究, 舒康云^[1]等通过一种可食性涂膜保鲜液对樱桃保鲜效果的影响, Cristiane Fagundes 等^[2]对樱桃和番茄用抗菌性羟丙基甲基纤维素蜂蜡复合膜进行涂膜

保鲜, K Chitravathi等^[3]对青辣椒进行可食性涂膜保鲜, 还有龚军等^[4]等用改性魔芋葡甘聚糖对草莓进行涂膜保鲜, 都取得了一定的保鲜效果。但是, 根据涂膜材料的性质, 目前多采用多糖及蛋白质等物质的水溶液进行涂膜, 这些材料所成的膜具有一定的缺陷, 例如涂膜时干燥时间比较长, 易感染腐败微生物等, 从而给实际生产和使用带来了极大的不便。

随着科技的发展, 纳米材料已在许多领域引起了广泛重视, 被认为是21世纪最有前途的材料之一。将无机纳米粒子的功能特性与高分子材料进行纳米复合, 得到的具有特殊性能的高分子材料或使其性能及保湿能力有所提高, 除此之外, 还应具有抗菌防霉、抗紫外线等功能^[6-7]。雷艳雄^[8]等采用添加纳米SiO₂对PVA基复合涂膜包装材料进行改性, 可有效提高PVA基复合涂膜包装材料的阻水、阻湿性能。将纳米材料应用于双孢蘑菇的保鲜, 国内外也鲜有报道^[9-10]。本文研究了卡拉胶/魔芋胶/纳米TiO₂/SiO₂复合膜经超声波分散优化后的微观结构表征以及对双孢蘑菇涂膜保鲜的影响, 旨在为纳米复合涂膜在双孢蘑菇保鲜上的应用提供依据。

1 材料和方法

1.1 材料

双孢蘑菇采摘于山东省淄博市淄河镇。双孢蘑菇采后立即运至山东理工大学实验冷库, 2±1℃下预冷20 h。挑选大小均匀(伞盖直径3~4 cm)、菇色洁白、没有受到机械损伤和真菌感染的双孢菇进行试验。

1.2 涂膜液的制备

分别将3 g 纳米TiO₂、3 g 纳米TiO₂、5 g 纳米SiO₂、5 g 纳米SiO₂、溶于1 L 蒸馏水中, 然后分别往四个样品组中加入1 g 卡拉胶、2 g 魔芋胶、4.2g 增塑剂(其中聚乙二醇200和甘油各2.10 g), 再将1 g 卡拉胶、2 g 魔芋胶、4.20 g 增塑剂溶于1L 蒸馏水中作为空白对照组, 将配置好的溶液放于恒温水入锅中, 70℃恒温水浴20 min。冷却至室温后, 将3 g 纳米TiO₂、5 g 纳米SiO₂其中各一份用超声波(频率为40 kHz, 功率为150 W)处理25 min。

1.3 复合膜的制备

将上述制得的涂膜液定量在面积相同的水平玻璃板上流延成膜, 待干燥之后, 流水冲洗后揭膜, 制得不同的复合膜, 于室温下凉干待用。

1.4 样品的处理

将双孢蘑菇随机分成5组, 分别进行如下处理: (I)将未添加纳米粒子的涂膜液用高压喷雾器进行喷洒涂膜。作为空白对照组。(II)将添加纳米TiO₂未经超声波改性的涂膜液用高压喷雾器进行喷洒涂膜。(III)将添加纳米TiO₂改性后的涂膜液用高压喷雾器进行喷洒涂膜。(IV)将添加纳米SiO₂未经超声波改性的涂膜液用高压喷雾器进行喷洒涂膜。(V)将添加纳米SiO₂改性后的涂膜液用高压喷雾器进行喷洒涂膜。待各处理组室温下晾干后, 移至2±1℃的冷库中。每3 d随机取样检测1次双孢蘑菇的理化品质。

1.5 复合膜的结构表征

对卡拉胶/魔芋胶复合膜及纳米复合膜采用美国 Nicolet5700 型红外光谱仪分别进行红外光谱表征。采用 FEI Sirion200 型电子扫描电镜分别对卡拉胶/魔芋胶复合膜的相容情况和纳米复合膜中纳米TiO₂/SiO₂的分散情况进行分散检测。

1.6 测量指标与方法

1.6.1 失重率检测方法

以贮藏前后双孢菇的质量差值与初始质量的比值作为失重率。每组样品每次测量取6个蘑菇, 重复三次。

失重率/%=(贮藏前果实重量-测定时果实重量)/贮藏前果实重量×100%^[11]。

1.6.2 硬度和白度值检测方法

果实硬度用GY-1型果实硬度计测定。将双孢菇切去表皮, 然后将硬度计垂直于被测表面, 在均匀力的作用下将压头压入果肉内5 mm, 将指针的读数作为双孢菇的硬度值。每个处理随意取3个蘑菇, 每个蘑菇取10个值, 然后取其平均值。L*值采用自动色差计(SC-80C, 北京康光仪器有限公司)测定。

1.6.3 可溶性固形物含量和pH值检测方法

可溶性固形物含量采用手持折光仪(泰光405225, 中国)测定。pH值采用pH计测定。

1.6.4 细胞膜透性检测方法

用打孔器在双孢蘑菇上取材并将其切成厚度为2 mm的圆片, 称取1 g, 放入25 mL 重蒸馏水中, 25℃恒温浸泡1 h, 搅拌均匀后用DDS-11A电导率仪测定浸提液的电导率, 然后加热至沸腾30 min, 自然冷却至25℃加重蒸馏水至25 mL, 再测定其全渗电导率。以双孢蘑菇初始电导率与全渗电导率比值作为细胞膜

透性变化的指标^[2]。重复3次测定。

1.6.5 多酚氧化酶(PPO)活力检测方法

参照 Zauberman 等^[13-14]方法测定。取3克双孢菇组织,加入6 mL pH 6.8的0.05 M 磷酸缓冲液(内含5% (m/V) PVP, 0.01 (V/V) Triton X-100)冰浴研磨,4 °C 15000 r/min 条件下离心20 min,收集上清液用于酶活性测定。4.8 mL pH 6.8的磷酸缓冲液,1 mL 0.05 M 的邻苯二酚溶液,20 °C 恒温水浴,空白加0.2 mL 磷酸缓冲液,在分光光度计上调空白,然后在同一反应体系加0.2 mL 酶提取液,立即在420 nm 处测定OD值,每20s 读数记录OD值变化,记录2 min。酶活以每分钟内OD值变化0.01为1个活性单位U。重复测定3次。

1.6.6 过氧化物酶(POD)活力检测方法

参照朱广廉^[15]等方法测定。取3g 双孢菇组织,加入6 mL pH 6.8的0.05 M 磷酸缓冲液(内含5% (m/V) PVP, 0.01 (V/V) Triton X-100)冰浴研磨,4 °C 15000 r/min 条件下离心20 min,收集上清液用于酶活性测定。4.40 mL pH 6.8的磷酸缓冲液,0.40 mL 愈创木酚(2%),25 °C 恒温水浴,加0.20 mL H₂O₂ (0.46%),空白加1 mL pH 6.80的磷酸缓冲液。在分光光度计上调空白,然后在同一反应体系加1 mL 酶液,在25 °C 恒温水浴中反应3 min,立即在470 nm 处测定OD值,每20s 读数记录OD值变化,记录2 min。酶活以每分钟内OD值变化0.01为1个活性单位U。重复测定3次。

1.7 数据统计分析

Excel 2003 统计分析所有数据,计算标准误差并制图。用SPSS 19.0 软件对数据进行统计分析,采用Duncan 法进行数据差异显著性多重比较。

2 结果与分析

2.1 复合膜的红外光谱分析

卡拉胶/魔芋胶复合膜及纳米复合膜红外光谱图如图1所示。

由图1可知,其纳米复合膜和普通复合膜羟基伸缩振动峰分别为3346.90 cm⁻¹、3330.40 cm⁻¹,纳米复合膜羟基伸缩峰比未添加纳米粒子的复合膜的迁移大,说明纳米粒子与卡拉胶/魔芋胶复合膜分子之间发生作用,表现为纳米复合膜的凝胶作用较卡拉胶/魔芋胶复合膜增大,从而成膜性较好。这与卡拉胶残基上有半酯式硫酸盐基团而成为一种阴离子型分子电解质有关,以及纳米粒子(纳米SiO₂、纳米TiO₂)与卡拉

胶/魔芋胶分子之间形成的氢键所致。因此,氢键的存在对复配体系起到了非常重要的增容作用。这与王元兰^[16]等对卡拉胶/魔芋胶复配胶凝胶强度的测试结果非常吻合。

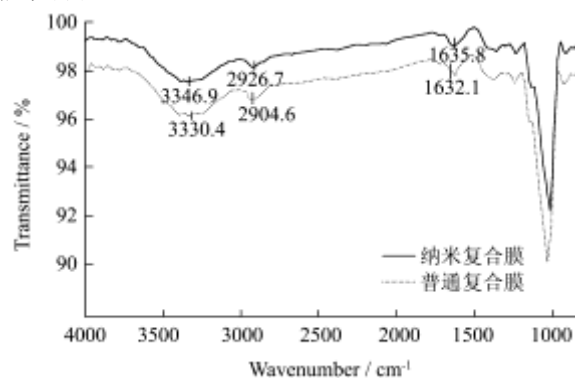


图1 复合膜的红外光谱图

Fig.1 FT-IR map of composite film

2.2 复合膜的微观结构表征

在超声波作用下,首先解除的是具有缺陷较多和弱相互作用的团聚体,经过一段时间的超声波分散后,这些团聚体消耗殆尽,只有少数直径较大的颗粒必须在超声波的瞬间冲击力达到分子间作用力的域值,才能产生破碎作用,即超声波的能量在破碎作用方面失去了累积效应,大量能量消耗在难以分散的粒子上变为声热,使超声空穴的有效作用几率大大降低,团聚体的粒径分布在很长时间内不产生明显的变化,此时就达到超声分散的极限^[7]。

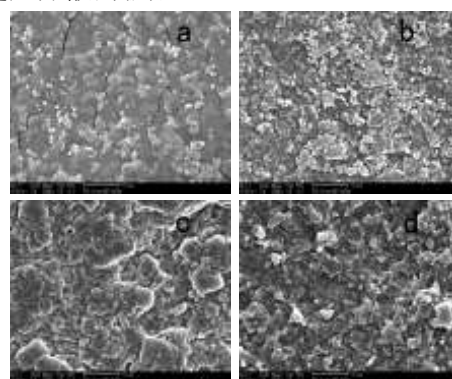


图2 纳米复合膜的SEM图

Fig.2 SEM photo of composite film

注: a: 未经超声波处理的纳米TiO₂复合膜SEM图; b: 经超声波处理的纳米TiO₂复合膜SEM图; c: 未经超声波处理的纳米SiO₂复合膜SEM图; d: 经超声波处理的纳米SiO₂复合膜SEM图。

由图2可见,卡拉胶和魔芋胶相容性好,没有发现相分离现象。复合保鲜液中纳米二氧化钛、纳米二氧化硅粒子分布比未经超声波处理的较为均匀,有少量的团聚现象。纳米粒子的分散情况对复合膜的透光

率、水蒸气透过率、抑菌性能等都会产生影响^[18]，因此，对复合涂膜液进行一定的改性（如超声波处理）是很有必要的。这一结论与贾利蓉^[19]等将水解胶原/海藻酸钠/纳米粒子复合保鲜液用于水果涂膜保鲜的研究结果一致。

2.3 不同涂膜处理对双孢蘑菇失重率的影响

失重率是反映双孢蘑菇新鲜度的一个重要指标。双孢蘑菇子实体的失重，除了呼吸作用的消耗外，主要是由水分蒸发造成的。失水能够导致果实软化、成熟和衰老，当果实失水率超过 5% 时，果实会发生萎缩，新鲜度降低^[20]。

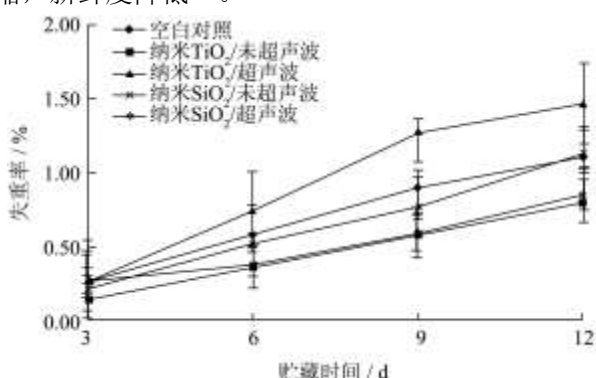


图 3 不同处理对双孢蘑菇失重率的影响

Fig.3 Effect of edible coatings on weight loss of mushrooms stored at 2 °C

如图 3 所示，在贮藏过程中，各处理组的失重率均处于 5% 以下，这说明涂膜保鲜能有效地抑制双孢蘑菇水分的蒸发。在温度为 2 °C 下的各组处理，在整个贮藏过程中贮藏质量较好，菇体质量的减少都未超过 1.60%。由表 1 可知，添加纳米 SiO₂ 的处理无显著影响，尽管添加纳米 TiO₂ 改性后的处理与空白对照组有显著差异，但其失重率值较大，因此添加纳米 TiO₂ 的和添加纳米 SiO₂ 改性后的处理可极显著 (p<0.01) 的降低双孢蘑菇的失重率。产生此种差异的原因可能是普通复合膜和纳米复合膜透湿性能的不同。纳米复合膜具有相对较小的水分透过率，有效维持了双孢蘑菇表层的湿度，进而抑制了双孢蘑菇子实体水分的进一步蒸发。

2.4 不同涂膜处理对双孢蘑菇硬度的影响

在贮藏过程中，由于细胞膨压不断下降、细胞壁逐渐降解等因素，果实的硬度会不断下降。由图 4 可知，添加纳米粒子的各组处理比未添加纳米粒子空白对照组的硬度都要高，这说明纳米复合涂膜能有效的控制双孢蘑菇在贮藏过程中硬度的变化。在 2±1 °C 贮藏期间，经超声波处理后的纳米复合涂膜的硬度值均

保持 9.00×10⁵ Pa~9.50×10⁵ Pa，添加纳米 SiO₂ 的处理硬度值从 9.30×10⁵ Pa 降到了 8.50×10⁵ Pa，纳米 TiO₂ 的处理从 9.30×10⁵ Pa 降到了 8.40×10⁵ Pa，可见，各组处理极显著 (p<0.01) 地抑制双孢蘑菇硬度值的下降。其中，经超声波处理后的纳米 TiO₂/SiO₂ 复合膜涂膜的处理有较显著影响。可见纳米粒子对果蔬的保鲜有一定的作用，这与罗海莉^[21]等用壳聚糖/纳米 SiO_x 膜对莲藕涂膜保鲜，较壳聚糖单膜有效地抑制了莲藕采后硬度的下降，研究结果一致。

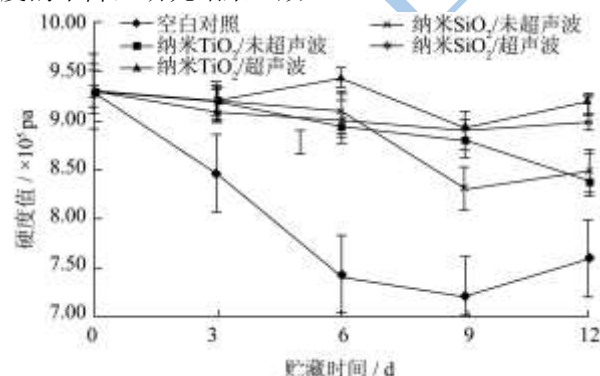


图 4 不同处理对双孢蘑菇硬度的影响

Fig.4 Effects of edible coatings on hardness of mushrooms stored at 2 °C

2.5 不同涂膜处理对双孢蘑菇细胞膜透性的影响

膜透性与细胞膜的完整程度呈负相关，随着果蔬组织的不断衰老，膜透性不断升高，相对电导率增强。

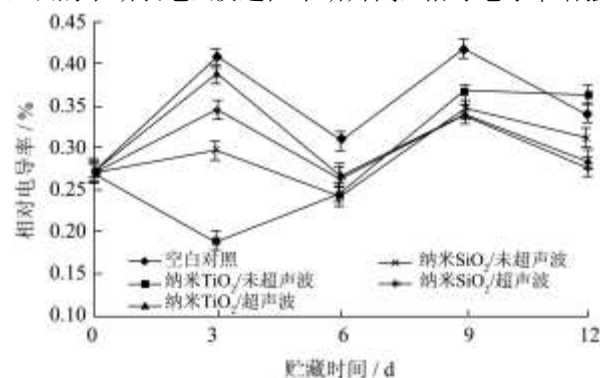


图 5 不同处理对双孢蘑菇细胞膜透性的影响

Fig.5 Effects of edible coatings on membrane permeability of mushrooms stored at 2 °C

由图 5 可知，在整个贮藏过程中，对照组的相对电导率都比其他处理组的高，说明添加纳米粒子的复合涂膜液能够有效地降低脂质过氧化和电解质外漏的发生。尤其在贮藏第 12 d 时，对照组的相对电导率在 34% 左右，经超声波处理的纳米 TiO₂/SiO₂ 复合膜的相对电导率在 28% 左右，这充分证明改性后

的卡拉胶/魔芋胶/纳米 TiO₂/SiO₂ 复合膜更有效地保持细胞膜的稳定性, 延缓双孢菇的衰老。这表明, 纳米复合膜对组织细胞膜具有一定的保护作用, 从而有利于减缓双孢蘑菇组织细胞崩解解体的进程, 保持双孢蘑菇良好的食用品质。

2.6 不同涂膜处理对双孢蘑菇可溶性固形物的影响

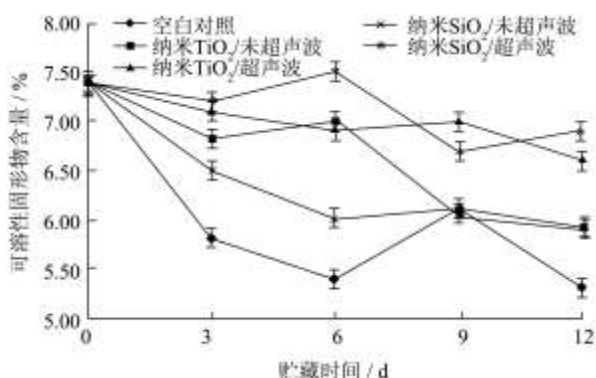


图 6 不同处理对双孢蘑菇可溶性固形物含量的影响

Fig.6 Effects of edible coatings on total soluble solids of mushrooms stored at 2 °C

可溶性固形物含量可反映果蔬的品质和成熟度, 其变化不但影响双孢蘑菇的风味, 同时也反映它的衰老进程。双孢蘑菇在贮藏期间可溶性固形物的含量是逐渐降低的 (见图 6), 添加纳米 TiO₂ 的, 添加纳米 TiO₂ 经超声波分散后的, 添加纳米 SiO₂ 的和添加

纳米 SiO₂ 经超声波分散后的处理可溶性固形物的含量高于未添加纳米粒子的处理, 处理间差异明显 ($p < 0.05$)。其中, 添加纳米 SiO₂ 改性后的复合涂膜处理组可溶性固形物的含量在贮藏期间从 7.40 降到 6.90, 添加纳米 TiO₂ 改性后的复合涂膜处理组从 7.40 降到 6.60, 这两组的涂膜保鲜较好的抑制了可溶性固形物含量的降低。产生此结果的原因可能是纳米复合膜使双孢蘑菇呈现缓慢的化学成分降解, 从而能够降低双孢蘑菇的呼吸强度和新陈代谢速率。同时刘丽萍^[22]在纳米银涂膜对圣女果保鲜效果的研究中, 经纳米银涂膜处理的圣女果可溶性固形物含量下降幅度低于对照组近一倍, 研究结果一致。

2.7 不同涂膜处理对双孢蘑菇白度的影响

白度是决定双孢蘑菇采后品质的重要指标。Gormley^[13]根据双孢蘑菇的白度将其分为两类: 白度值 ≥ 86 的为好品质菇, 在 80~85 之间的为可接受品质。

由表 1 所示, 各组处理在贮藏 12 d 以后菇肉的白度值都在 83 以上, 菇皮的白度值在 80 左右, 说明各组处理均能有效地抑制双孢蘑菇的褐变。当贮藏第 6 d 左右时, 未添加纳米粒子处理组的白度值明显降低, 到贮藏第 12 d 时, 经超声波分散的纳米 SiO₂ 复合膜处理的双孢蘑菇菇肉的白度值为 87.75, 菇皮的白度值为 82.48, 较其他各组都要高。因此, 添加纳米 SiO₂ 分散后的处理可明显 ($p < 0.05$) 抑制双孢蘑菇的褐变。

表 1 不同处理对双孢蘑菇白度的影响

Table 1 Effects of edible coatings on surface color of mushrooms stored at 2 °C

样品	贮藏时间/d					
	0	3	6	9	12	
处理 I	菇肉	92.69±0.53 ^a	90.74±4.36 ^a	87.45±4.03 ^a	83.45±6.23 ^a	84.22±1.66 ^b
	菇皮	84.53±2.88 ^a	81.42±2.75 ^a	79.70±2.47 ^a	78.21±1.85 ^a	78.28±2.84 ^a
处理 II	菇肉	92.69±0.53 ^a	89.85±3.79 ^a	88.75±4.24 ^a	82.97±3.25 ^a	84.43±3.19 ^{ab}
	菇皮	84.53±2.88 ^a	78.87±1.11 ^a	79.93±1.81 ^a	78.43±3.07 ^a	78.88±2.08 ^a
处理 III	菇肉	92.69±0.53 ^a	92.94±1.41 ^a	89.09±1.77 ^a	89.61±2.76 ^a	85.42±2.11 ^{ab}
	菇皮	84.53±2.88 ^a	82.14±1.41 ^a	78.01±1.01 ^a	81.13±1.39 ^a	79.88±1.82 ^a
处理 IV	菇肉	92.69±0.53 ^a	92.94±0.62 ^a	89.73±1.03 ^a	86.79±4.00 ^a	83.27±0.96 ^{ab}
	菇皮	84.53±2.88 ^a	79.90±4.04 ^a	80.19±1.13 ^a	81.48±1.34 ^a	78.86±2.93 ^a
处理 V	菇肉	92.69±0.53 ^a	92.59±0.39 ^a	88.29±1.64 ^a	88.65±2.57 ^a	87.75±5.23 ^a
	菇皮	84.53±2.88 ^a	81.82±4.60 ^a	80.21±1.34 ^a	81.51±3.47 ^a	82.48±0.58 ^a

2.8 不同涂膜处理对双孢蘑菇对PPO活性的影响

酚类物质氧化是果实褐变的主要原因^[23]。PPO 是

广泛存在于植物中的一种末端氧化酶, 它能催化酚类物质氧化, 导致果蔬组织褐变。

由图 7 可知 PPO 活性均随贮藏时间的推移而不断升高, 在贮藏 0~4 d 内, 各处理组 PPO 活性高于对照组, 这可能是由于涂膜处理对双孢菇表面造成一定

的损伤,使其生理活性有所升高导致的。4 d以后各处理组 PPO 活性均低于对照,特别是经超声波处理的纳米 SiO₂ 复合膜处理组与对照组相比,在贮藏 12 d 时 PPO 活性为 180.40 U/g,而为添加纳米粒子的处理组 PPO 活性为 245.60 U/g,明显 (p<0.05) 延缓了 PPO 活性的上升,这可能因为卡拉胶/魔芋胶/纳米 TiO₂/SiO₂ 复合涂膜经超声波处理后,纳米粒子在卡拉胶/魔芋胶复合涂膜液中的分散性较均匀,从而使纳米复合膜的某些功能特性如透光性、透水性、透 CO₂ 性等较好,对双孢蘑菇多酚氧化酶活性有一定的抑制效果,对于延缓子实体酶促褐变具有积极作用。同时袁志^[24]等在纳米 SiO₂ 壳聚糖复合膜保鲜草莓的研究中,腐烂指数比空白组降低了 23.9%,说明纳米 SiO₂ 壳聚糖复合膜减缓草莓内部生理代谢活动,防止腐烂变质,起到延长草莓的贮藏保鲜时间的作用,与其研究结果一致。

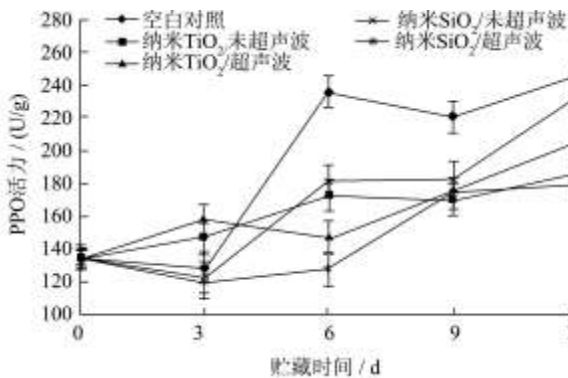


图 7 不同处理对双孢蘑菇 PPO 含量的影响

Fig.7 Effects of edible coatings on PPO activity of mushrooms stored at 2 °C

2.9 不同涂膜处理对双孢蘑菇对POD活性的影响

POD 在果蔬中可表现为一种衰老酶,其活性的变化可作为果蔬成熟和衰老的指标之一^[25-26]。它是一类比较复杂的酶,一方面在维持组织中活性氧代谢平衡过程中能清除过氧化氢和脂类氢过氧化物起重要作用;另一方面在过氧化氢存在催化酚类、类黄酮的氧化和聚合而导致组织褐变^[27]。

如图 8 所示,未添加纳米粒子的复合膜处理组和添加纳米 TiO₂ 的复合膜处理组在第 3 d 时 POD 的活性达到高峰后逐渐降低,添加纳米 SiO₂ 改性后的复合膜处理组,添加纳米 TiO₂ 改性后的复合膜处理和添加纳米 SiO₂ 的复合膜处理组均在第 6 d POD 活性达到高峰后逐渐降低。可见,添加纳米 SiO₂ 改性后的复合膜处理组,添加纳米 TiO₂ 改性后的复合膜处理和添加纳

米 SiO₂ 的复合膜处理组相对于未添加纳米粒子的处理组明显 (p<0.05) 地抑制了 POD 的活性。这一结果说明纳米 SiO₂ 复合膜能更有效的抑制双孢蘑菇在贮藏中的酶促作用,进而延缓了双孢蘑菇的衰老,而保证了菇体的品质质量,达到保鲜目的。

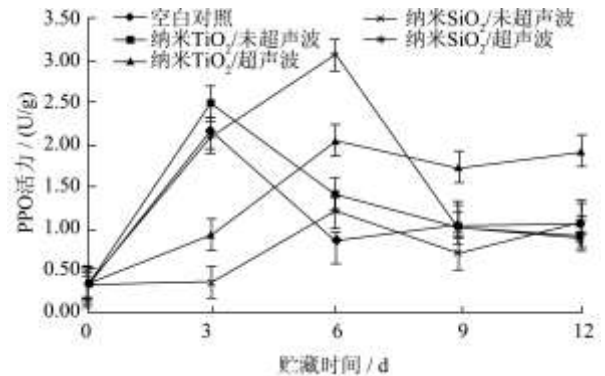


图 8 不同处理对双孢蘑菇 POD 含量的影响

Fig.8 Effects of edible coatings on POD activity of mushrooms stored at 2 °C

3 结论

3.1 综上所述,纳米 TiO₂/SiO₂ 能较好的分散在卡拉胶/魔芋胶复合膜中,并且对其分子有一定的修饰作用,同时,纳米复合涂膜能有效地延长采后双孢蘑菇的货架期,在贮藏 12 d 后,较未添加纳米粒子的复合涂膜处理组,经超声波分散的纳米 SiO₂ 复合涂膜处理组和未经超声波分散的纳米 TiO₂ 复合涂膜处理组明显的延缓了双孢菇失重率的升高,经超声波分散的纳米 TiO₂ 复合涂膜处理组和经超声波分散的纳米 SiO₂ 复合涂膜处理组的硬度值均在 9.00×10⁵ Pa~9.50×10⁵ Pa 之间,抑制了其硬度的降低,其相对电导率在 28% 左右,同时可溶性固形物含量分别比对照组的高 1.30% 和 1.60%,纳米粒子能有效延缓了其白度值的降低,并且显著抑制了过氧化物酶 (POD) 的活性,推迟了多酚氧化酶 (PPO) 活性高峰的出现,对双孢菇的保鲜有明显效果。

3.2 总的来说,经超声波 (频率为 40 kHz, 功率为 150 W) 处理 25 min 的卡拉胶/魔芋胶/纳米 TiO₂/SiO₂ 复合膜对双孢蘑菇的保鲜效果较好,由 SEM 图可观测知其纳米粒子的分散性也较好,因此复合膜的分散性能对双孢蘑菇的保鲜效果很重要,值得进一步研究。

参考文献

[1] 舒康云,陶永元,徐成东,等.一种可食性涂膜保鲜液对樱桃保鲜效果的影响[J].北方园艺,2013,9(23):137-140
SHU Kang-yun, TAO Yong-yuan, XU Cheng-dong, et al. Fresh-keeping effect of an edible flim on cherry preservation

- [J]. Northern Horticulture, 2013, 9(23): 137-140
- [2] Cristiane F, Lluís P, Alcilene R M, et al. Effect of antifungal hydroxypropyl methylcellulose-beeswax edible coatings on gray mold development and quality attributes of cold-stored cherry tomato fruit [J]. Postharvest Biology and Technology, 2014, 92: 1-8
- [3] Chitravathi K, Chauhan O P, Raju P S. Postharvest shelf-life extension of green chillies (*Capsicum annuum* L.) using shellac-based edible surface coatings [J]. Postharvest Biology and Technology, 2014, 92: 146-148
- [4] 龚军,付辉,张茂美,等.改性魔芋葡甘聚糖涂膜对草莓的保鲜研究[J].食品工业科技,2014,35(1):315-317
GONG Jun, FU Hui, ZHANG Mao-mei, et al. Study of modified konjac glucomannan coating on fresh-keeping of strawberry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(1): 315-317
- [5] 张宏康, Mittal G S. 纳米复合食品包装材料研究进展[J]. 食品工业, 2011, 5: 82-84
ZHANG Hong-kang, Mittal G S. Recent Development of Nanocomposites in Food Packaging [J]. Food Industry, 2011, 5: 82-84
- [6] 郑优,陈超,黄艳斌,等.纳米级食品保鲜膜的研究进展[J].食品科学,2012,33(15):303-306
ZHENG You, CHEN Chao, HUANG Yan-bin, et al. Research progress of nanoscale food preservation film [J]. Food Science, 2012, 33(15): 303-306
- [7] 张文林,席万鹏,赵希娟,等.纳米技术在果蔬产品中的应用及其安全风险[J].园艺学报,2013,40(10):2067-2078
ZHANG Wen-lin, XI Wan-peng, ZHAO Xi-juan, et al. The application of nanotechnology in fruits and vegetables products and its safety and risk [J]. Acta Horticulturae Sinica, 2013, 40(10): 2067-2078
- [8] 雷艳雄,尹月玲,靳国锋,等.纳米 SiO₂ 对 PVA 基复合涂膜包装材料成膜透湿性能的影响[J].农业工程学报,2011,27(10): 359-364
LEI Yan-xiong, YIN Yue-ling, JIN Guo-feng, et al. Effect of nano-SiO₂ on water vapor transmission rate of formed film of PVA- based composite coating-packaging material [J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(10): 359-364
- [9] SHI Sheng-you, WANG Wei, LIU Li-qin, et al. Effect of chitosan/nano-silica coating on the physicochemical characteristics of longan fruit under ambient temperature [J]. Journal of Food Engineering, 2013, 118: 125-131
- [10] YU You-wei, ZHANG Shao-ying, REN Yin-zhe, et al. Jujube preservation using chitosan film with nano-silicon dioxide [J]. Journal of Food Engineering, 2013, 113: 408-414
- [11] 汪东风,张一妹,徐莹,等.壳聚糖复合膜处理对蓝莓保鲜效果的影响[J].现代食品科技,2014,30(2):62-65
WANG Dong-feng, ZHANG Yi-mei, XU Ying, et al. Effect of chitosan complex coating treatment on fresh-keeping of blueberry fruit [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(2): 62-65
- [12] 朱继英.双孢蘑菇采后褐变机理及气调保鲜技术研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2006
ZHU Ji-ying. Mechanism of postharvest browning and techniques of controlled atmosphere storage for *Agaricus bisporus* [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2006
- [13] Zauberman G, Ronen R, Aker man M, et al. Post harvest retention of the red colour of litch fruit pericarp [J]. Scientia Horticulturae, 1991, 47(1-2): 89-97
- [14] Gormley T R. Chill storage of mushrooms [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1985, 6: 401-411
- [15] 朱广廉,钟海文,张爱琴.植物生理学实验[M].北京:北京大学出版社,1990
- [16] 王元兰,黄寿恩,魏玉.κ-卡拉胶与魔芋胶复配胶的流变性能及其微观结构研究[J].中国食品学报,2012,12(7):49-54
WANG Yuan-lan, HUANG Shou-en, WEI Yu. Rheological properties and microstructure of κ-carrageenan-konjac gum mixed gel [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2012, 12(7): 49-54
- [17] Horst C, Kunz U, Rosenplaenter A. Activated solid-fluid reactions in ultrasound reactors [J]. Chem. Eng. Sci., 1999, 54(13): 2849-2858
- [18] 贾利蓉.水解胶原/海藻酸钠/纳米 SiO_x 三元复合膜的制备及性能测试[J].食品科技,2008,5:114-118
JIA Li-rong, XIA Juan, ZHOU Nan, et al. Preparation and capability tests for Hydrolyzed collagen/sodium alginate/nano-sio_x complex film [J]. Food Science and Technology, 2008, 5: 114-118
- [19] 贾利蓉,夏娟,周南,等.水解胶原/海藻酸钠/纳米粒子复合保鲜液用于水果涂膜保鲜的研究[J].食品与机械,2008,1: 46-49
JIA Li-rong, XIA Juan, ZHOU Nan, et al. Preservation of fruits by hydrolyzed collagen/sodium alginate nanoparticles latex [J]. Food Machinery, 2008, 1: 46-49
- [20] 许英超.双孢蘑菇气调保鲜机理的研究[D].淄博:山东理工大学,2004
XU Ying-chao. Research on mechanism of controlled atmosphere preservation of *Agaricus bisporus* [D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2004

- [21] 罗海莉,王清章,严守雷,等.壳聚糖及其与纳米 SiO_x 复合涂膜对莲藕贮藏品质的影响[J].食品与生物技术学报,2011,30(4):518-522
LUO Hai-li, WANG Qing-zhang, YAN Shou-lei, et al. Effect of chitosan and chitosan-based coatings on the storage quality of lotus rhizomes [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2011, 30(4): 518-522
- [22] 刘丽萍.纳米银涂膜对圣女果保鲜效果的研究[J].现代食品科技,2012,28(10):1316-1318
LIU Li-ping. Fresh-keeping effect of nano-silver coating on cherry tomato [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(10): 1316-1318
- [23] Macheix J J, Fleuriot A, Billot J. Fruit phenolics [M]. USA: CRC Press, 1990
- [24] 袁志,王明力,李霞,等.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, et al. Fresh-keeping property of chitosan nano-SiO₂ composite membrane for strawberry [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(1): 11-15
- [25] 姜爱丽,田世平,徐勇,等.不同气体成分对甜樱桃果实采后生理及品质的影响[J].中国农业科学,2002,35(1):79-84
JIANG Ai-li, TIAN Shi-ping, XU Yong, et al. Effects of different atmospheres on postharvest physiology and quality of sweet cherry [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2002, 35(1): 79-84
- [26] Remon S, Ferrer A, Marquina P, et al. Use of modified atmosphere to prolong the postharvest life of burlat cherries at different degrees of ripeness [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2000, 80(10): 1545-1552
- [27] 刘晶.壳聚糖纳米复合涂膜的研究[D].贵州大学,2007
LIU Jing. The study of chitosan/nanometer compound membrane [D]. Gui Zhou University, 2007