

纳米碳酸钙改性聚乙烯膜对杨梅贮藏品质和生理的影响

徐庭巧¹, 魏云潇¹, 王毅², 罗自生², 岳阳²

(1. 杭州市余杭区食品药品监测中心, 浙江杭州 310058) (2. 浙江大学食品科学与营养系, 浙江杭州 310058)

摘要: 杨梅是我国特色优质水果, 但采后特别容易腐烂。为探索杨梅果实的保鲜技术, 本论文研究了纳米碳酸钙改性聚乙烯膜 (NCCLDPE) 对 2 °C 下杨梅果实贮藏品质和生理的影响。研究发现, NCCLDPE 膜的氧气和二氧化碳的透过率分别为普通 LDPE 膜的 72.39% 和 81.33%, 从而有利于在包装袋内更快的形成低氧和高二氧化碳的环境。NCCLDPE 包装比普通包装杨梅果实的腐烂率低 23.74%, 而硬度和可滴定酸含量方面则 NCCLDPE 包装比普通包装分别高 5.69% 和 12.07%, NCCLDPE 包装比普通包装杨梅果实的总酚和花色苷含量分别高 7.63% 和 14.75%。NCCLDPE 包装比普通包装更加有效抑制了果胶酯酶和多聚半乳糖醛酸酶的活性, 其活性分别是普通包装杨梅果实的 87.92% 和 92.67%, 延缓了杨梅果实原果胶的降解和水溶性果胶的增加, 维持了果实的品质和质地。这表明 NCCLDPE 包装更有利于杨梅果实品质的保持, 并在杨梅果实保鲜上显示出潜在的商业应用价值。

关键词: 纳米碳酸钙; 聚乙烯膜; 杨梅; 品质

文章编号: 1673-9078(2016)10-205-210

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.10.031

Effects of Nano-CaCO₃-modified Low-density Polyethylene Films

Packaging on the Quality and Physiology of Chinese Bayberry

XU Ting-qiao¹, WEI Yun-xiao¹, WANG Yi², LUO Zi-sheng², YUE Yang²

(1. Hangzhou Yuhang District Monitoring Centre of Food and Drug, Hangzhou 310058, China)

(2. College of Food Science and Nutrition, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Chinese bayberry fruit is a characteristic high-quality fruit in China, but it decays very quickly after harvest. In order to study preservation techniques for Chinese bayberry fruits, the effects of nano-CaCO₃-modified low-density polyethylene (NCCLDPE) packaging on the quality and physiology of Chinese bayberry fruit stored at 2 °C were investigated. The results showed that the O₂ and CO₂ transmission rates of the NCCLDPE film were 72.39% and 81.33% of those of low-density polyethylene (LDPE) film, respectively, thus favoring the faster formation of an environment with low O₂ and high CO₂ levels in the packaging bag. The decay rate of Chinese bayberry fruit in NCCLDPE packaging was 23.74% lower than that in LDPE bags, while the firmness, titratable acid, total phenolic content, and anthocyanin content of Chinese bayberry fruit in NCCLDPE packaging were 5.69%, 12.07%, 7.63%, and 14.75% higher than those in LDPE packaging, respectively. NCCLDPE packaging more effectively inhibited pectin esterase and polygalacturonase activities, which were 87.92% and 92.67% of those in LDPE packaging, respectively. Additionally, NCCLDPE packaging inhibited the degradation of protopectin and increased the water-soluble pectin content. These data suggest that the NCCLDPE packaging is more favorable for maintaining the postharvest quality of Chinese bayberry fruit and may have commercial value for the preservation of Chinese bayberry fruits.

Key words: nano-CaCO₃; low-density polyethylene film; Chinese bayberry fruit; quality

杨梅属于杨梅科乔木植物, 是我国江南地区的亚热带特色优质水果, 具有色泽鲜艳、风味浓郁和柔软多汁等特点, 深受广大消费者喜爱。杨梅果实无外皮包裹, 而且成熟期正是盛夏高温多雨季节, 采后生理

收稿日期: 2015-11-11

基金项目: 国家科技支撑计划 (2015BAD16B06)

作者简介: 徐庭巧 (1985-) 女, 硕士, 中级工程师

通讯作者: 罗自生 (1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品科学

代谢旺盛, 果实衰老进程迅速, 有所谓“一日味变, 二日色变, 三日色味皆变”的说法。果实常温下贮藏 1 d~3 d 即基本失去商品性, 严重影响杨梅的销售, 因此杨梅的采后保鲜技术一直是研究热点。目前主要集中在高氧气调^[1]和热激处理^[2]等保鲜技术。低温冷藏技术是当前应用较广的手段, 但贮藏时间较短而气调技术对设备要求较高, 导致成本较高, 研究简单实用的贮藏技术对于扩大杨梅销售半径和货架期具有积极意义。

纳米材料因其量子尺寸引起的界面效应、体积效应、量子效应及宏观量子隧道效应等,使聚合物纳米复合材料呈现出很多不同于普通聚合物复合材料的特性。纳米材料的开发和运用,为改进传统的食品包装技术提供了新思路,应用纳米粒子改性包装材料成为近年来果蔬保鲜研究的新领域研究,并展现出广阔的应用前景。目前报道有使用纳米 Ag^[3]、纳米 SiO₂^[4]和纳米 TiO₂^[5]等材料应用于果蔬保鲜。纳米碳酸钙是研究较多的无机纳米材料,目前主要用于涂料的改性。纳米碳酸钙复合改性膜应用于果蔬保鲜的研究还较少见,也未见有纳米碳酸钙复合改性膜应用于杨梅保鲜的报道。本文通过添加纳米碳酸钙改性低密度聚乙烯(Low density polyethylene, LDPE),制备纳米碳酸钙改性低密度聚乙烯(nano-calciumcarbonate LDPE, NCCLDPE)薄膜,探讨 NCCLDPE 包装对 2 °C 下杨梅品质和生理的影响,旨在为 NCCLDPE 薄膜包装应用于杨梅保鲜提供参考。

1 材料和方法

1.1 实验材料

供试的杨梅(*Myrica rubra* Sieb. & Zucc.)品种为荸荠种,来自浙江省萧山市,采收当天运回实验室,选择 8~9 成成熟度,大小一致、无病虫害和机械伤害的健康果实,采后 2 h 内运到实验室并迅速预冷到 2 °C 左右。用自制普通 LDPE 膜(对照,厚度为 40 μm)、自制 NCCLDPE 膜分别制备规格为 25×30 cm 的薄膜袋(厚度为 40 μm),每袋装 40 个杨梅,封口后于 2±1 °C 下贮藏 15 d,每 3 d 测定一次各指标。

1.2 主要仪器

HAAKE PolyLab OS 型双螺杆挤出机(德国 Thermo Electron (Karlsruhe) GmbH 公司);TA-XT2i 型质构仪(英国 SMS 公司);UV 1750 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司);O₂/CO₂ 气体分析仪(丹麦 PBI Dansensor 公司);VAC-V3 气体渗透仪(济南兰光机电技术有限公司)。

1.3 NCCLDPE 膜的制备

纳米碳酸钙经硬脂酸钠改性后,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。螺杆转速为 300 r/min,由进料端到模头的四段温度依次为 180 °C、190 °C、200 °C、210 °C,进料速度控制在 1.50 kg/h 左右。所得母粒与 LDPE 树脂按一定比例进行二次造粒,制得纳米碳酸钙质量分数为 1%的母粒。

所得母粒经单螺杆挤出机挤出流延成膜,螺杆转速为 40 r/min,由进料端到模头的四段温度依次为 200 °C、200 °C、200 °C、210 °C,由近模头端到远离模头端的导辊转速依次为 50 r/min、60 r/min、70 r/min、100 r/min、100 r/min、100 r/min,加热导辊温度为 90 °C,牵引辊转速为 30 r/min,制得的 NCCLDPE 膜厚度为 40 μm,自制普通 LDPE 膜的制备不添加纳米碳酸钙,采用相同方法制备,其厚度为 40 μm。

1.4 测定项目与方法

1.4.1 自制膜透气性测定

普通 LDPE 和 NCCLDPE 这 2 种自制膜的氧气和二氧化碳透气性测定采用压差法^[6]。

1.4.2 袋内气体浓度测定

包装袋内 CO₂ 和 O₂ 浓度采用 O₂/CO₂ 气体分析仪测定。

1.4.3 硬度

采用 TA-XT2i 质构仪,在果实横径最大处进行测定。探头直径 5 mm,测试深度 8 mm,贯入速度 1.50 mm/s。取最大值,重复 10 次,结果取平均值。

1.4.4 腐烂率的测定

以腐烂果占总果数的百分率计算。

1.4.5 可溶性固形物和可滴定酸含量测定

可溶性固形物含量采用手持折光仪测定,可滴定酸含量采用 NaOH 溶液滴定法测定(以柠檬酸计)。

1.4.6 总酚和总花色苷含量的测定

取 1 g 果肉,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。总酚含量采用 Slinkard 和 Singleton^[7]的比色法测定,以 mg/g 鲜重表示。

取 1 g 果实样品,用 5 mL 丙酮匀浆并离心,取上清液用于总花色苷含量测定。采用 Cheng 和 Breen^[8] pH 差异法测定果实总花色苷含量,以 mg/g 鲜重表示。

1.4.7 果胶类物质的测定

取 10 g 果肉,匀浆后在 200 mL、80%乙醇中煮沸 30 min,以钝化细胞壁中的酶。冷却后真空抽滤,用 200 mL、80%乙醇冲洗滤渣 2 次,再用 200 mL 丙酮冲洗 2 次,在 40 °C 温度下真空干燥,干燥物为乙醇不溶性果胶(AIS)。将 AIS 放入三角瓶中继续加入 40 mL 水,50 °C 水浴 30 min,过滤将滤液移入 50 mL 容量瓶中定容,得到含水溶性果胶(Water Soluble Pectin, WSP)的上清液。取沉淀继续加入 10 mL、40 mmol/L CDTA (pH 6.5)溶液,搅拌 24 h 过滤,得到含螯合剂可溶性果胶(Chelater Soluble Pectin, 简称 CSP)的上清液。取沉淀再加入 10 mL、50 mmol/L Na₂CO₃ (含 100

mmol/L NaBH₄), 搅拌 24 h 后过滤, 得到含碳酸钠可溶性果胶(Sodium Carbonate Soluble Pectin, SSP)上清液。上述溶液中果胶各组分含量测定参考韩雅珊^[9]的方法。

1.4.8 果胶酯酶 (Pectin Esterase, PE)活性测定

参考 Lin 等^[10]方法, 略有修改。在 20 mL、1.00% 果胶中加 5 mL 粗酶液, 用 0.01 mol/L 的 NaOH 滴定, 在 37 °C 下 30 min 内维持 pH 7.4, 一个酶活力单位定义为每克果肉每分钟滴定所消耗的 μmol NaOH。

1.4.9 多聚半乳糖醛酸 (Polygalacturonase, PG)活性测定

参考 Gross^[11]的方法, 略有修改。0.15 mL 酶液加入等体积 0.50%多聚半乳糖醛酸 (用 50 mmol/L 醋酸钠缓冲液配制, pH 4.4), 在 37 °C 下水浴 4 h, 加入 2 mL 硼酸缓冲液(0.10 mol/L, pH 9.0)和 0.10 mL、1% 氰乙酰胺, 于沸水中加热 10 min, 冷却后于 274 nm 测定 OD 值, 一个酶活力单位定义为每克果肉每分钟生成的 μg 半乳糖醛酸。

1.5 数据分析

采用 DPS 7.05 软件进行差异显著性分析。

2 结果与讨论

2.1 纳米碳酸钙粒子改性 LDPE 膜的透气性

由表 1 可见, 纳米碳酸钙粒子改性可显著降低 LDPE 膜的透气性, NCCLDPE 膜的氧透过率和二氧化碳透过率分别下降了 27.61%和 18.67%, 差异达到显著水平 ($p < 0.05$)。

表 1 纳米碳酸钙改性 LDPE 膜的透气性

Table 1 The gas transmission of nano-CaCO₃-modified LDPE film

	O ₂ 透过率/ (cm ³ /m ² /24 h/0.1 MPa)	CO ₂ 透过率/ (cm ³ /m ² /24 h/0.1 MPa)
LDPE 膜	2712.36±71.38 ^a	3047.41±58.71 ^a
NCCLDPE 膜	1963.24±64.13 ^b	2478.38±47.69 ^b

2.2 袋内气体变化

薄膜包装是一种简易的气调贮藏, 无需使用控制气体成分的昂贵设备, 主要通过果蔬自身呼吸和包装膜的透气性自发调节生理活动, 形成低氧和高二氧化碳的气调环境。从图 1 可以看出, 在杨梅果实冷藏期间, 由于呼吸作用, 包装袋内的 O₂ 浓度减少, 而 CO₂ 浓度逐渐增加, 与普通 LDPE 膜相比, NCCLDPE 膜可以更加快速在袋内形成低 O₂ 浓度和高 CO₂ 浓度的

环境, 而这种快速形成低氧高二氧化碳的特性更有利于果实的贮藏^[12], 这可能与纳米碳酸钙改性后导致 NCCLDPE 膜的透气性下降有关。

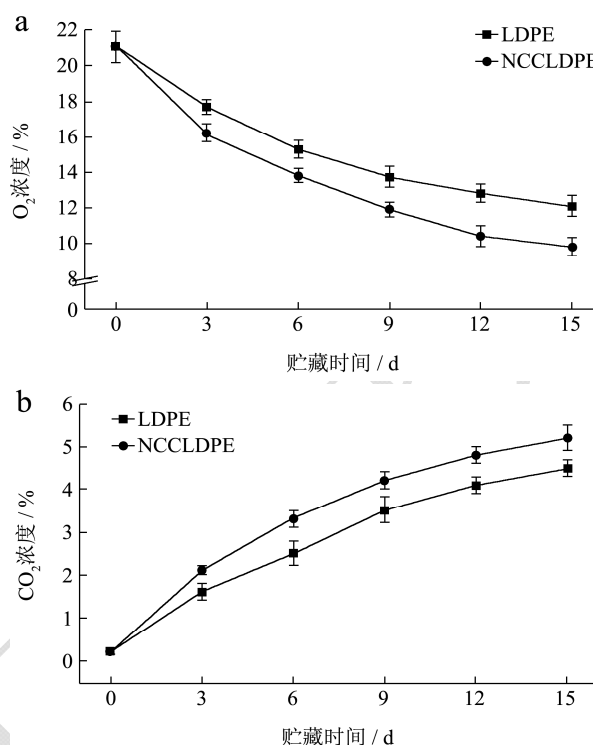


图 1 袋内 O₂ 和 CO₂ 气体的浓度变化

Fig.1 Changes in the O₂ and CO₂ contents in bags

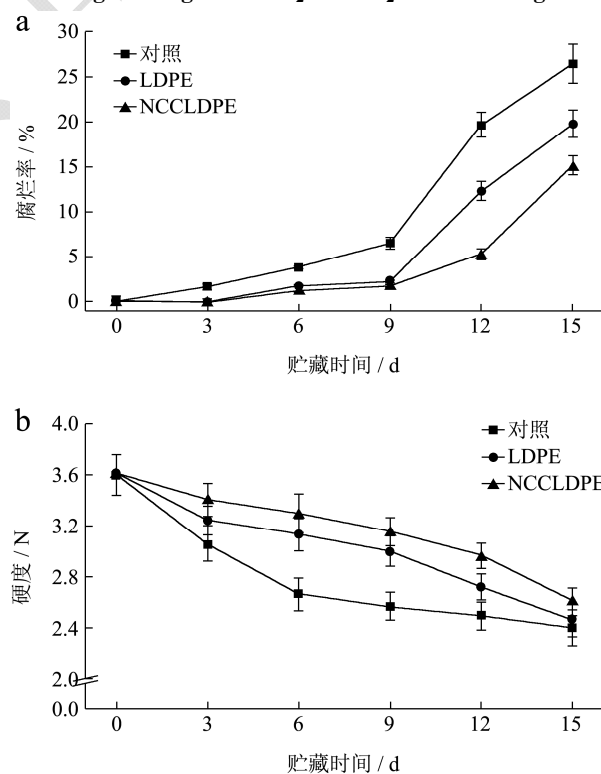


图 2 杨梅果实硬度和腐烂率的变化

Fig.2 Changes in the firmness and rotting rate of Chinese bayberry fruits

2.3 果实硬度和腐烂率的变化

质地是果实品质的特性，果实硬度是果实质地的重要指标之一。由图 2a 可知，采后杨梅果实冷藏期间果肉硬度呈缓慢下降趋势，NCCLDPE 包装杨梅果实硬度较对照下降更为缓慢，6 d 时为对照果实硬度的 1.24 倍，二者间差异达显著水平 ($p < 0.05$)，刘丽萍^[3]也发现纳米银涂膜可有效抑制圣女果硬度的下降。腐烂严重影响采后果实的商品价值，采后杨梅冷藏期间腐烂率逐渐上升，贮藏后期上升更为明显(图 2b)，薄膜包装能有效抑制杨梅果实的腐烂，其中 NCCLDPE 包装效果最好，15 d 时，NCCLDPE 包装腐烂率为 15.11%，显著小于对照组的 26.42% ($p < 0.05$)。这种对腐烂的抑制效果可能与 NCCLDPE 包装可以更加快速在袋内形成低 O₂ 和高 CO₂ 浓度的环境有关。

2.4 果实可溶性固形物含量和可滴定酸含量的变化

的变化

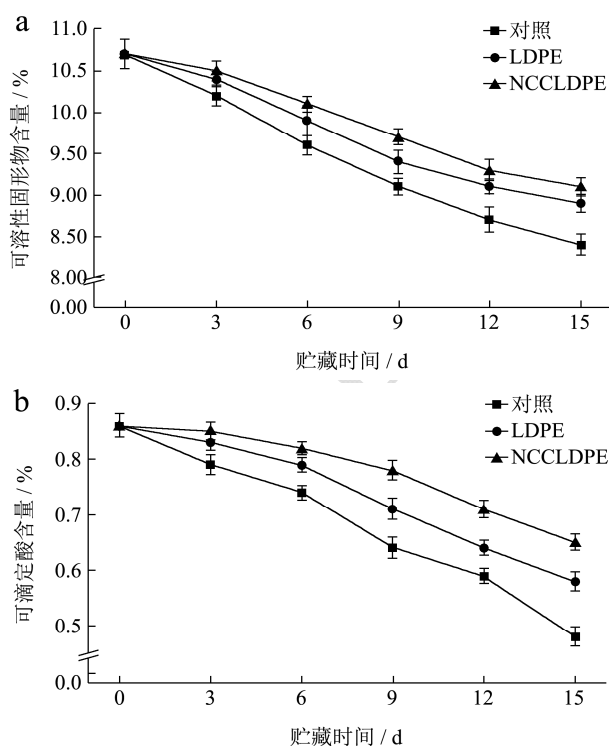


图 3 杨梅果实可溶性固形物和可滴定酸含量的变化

Fig.3 Changes in the total soluble solid content and titratable acidity of Chinese bayberry fruits

可溶性固形物含量和可滴定酸含量是果蔬食用品质的重要指标之一，可溶性固形物和可滴定酸含量的减少是果实采后代谢的结果，其变化快慢在一定程度上可反映果实衰老的速度。由图 3(a)可知，杨梅果实冷藏期间可溶性固形物含量呈下降趋势，对照果实可

溶性固形物含量下降较快，薄膜包装可以明显延缓果实可溶性固形物含量的下降，其中 NCCLDPE 膜包装效果最好，15 d 时，对照组和 NCCLDPE 包装可溶性固形物含量分别为 8.40%和 9.10%，差异达显著水平 ($p < 0.05$)。冷藏期间果实的可滴定酸含量变化趋势与可溶性固形物含量变化趋势类似，但杨梅果实可滴定酸含量下降更为显著(图 2b)，对照组 15 d 时仅为采收时的 55.81%，薄膜包装能有效延缓杨梅果实可滴定酸含量的下降，15 d 时，对照组和 NCCLDPE 包装可滴定酸含量分别为 0.48%和 0.65%，差异达显著水平 ($p < 0.05$)。这表明 NCCLDPE 包装可更加有效的抑制杨梅果实冷藏期间可溶性固形物和可滴定酸含量下降，这与 Wang 等^[13]的研究结果类似。

2.5 果实总酚和花色苷含量的变化

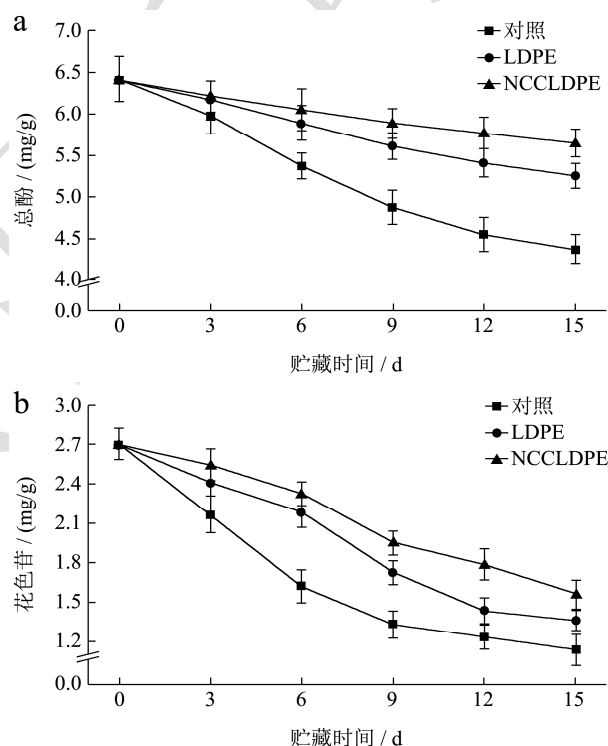


图 4 杨梅果实总酚和花色苷的变化

Fig.4 Changes in the total phenolic content and anthocyanin content of Chinese bayberry fruits

杨梅富含花色苷和多酚等抗氧化物质，果实中抗氧化物质的含量已成为评价其采后品质的一个重要指标^[17]。杨梅果实冷藏期间总酚含量呈下降趋势(图 4a)，对照果实总酚含量下降较快，15 d 时为采收时的 68.02%，薄膜包装可以明显延缓果实总酚含量的下降，其中 NCCLDPE 包装效果最好，15 d 时为采收时的 87.99%，对照组与处理组差异达显著水平 ($p < 0.05$)。冷藏期间果实的花色苷含量变化趋势与总酚含量变化趋势类似，但对照组杨梅果实花色苷含量

下降更为显著, 15 d 时仅为采收时的 42.01%, NCCLDPE 包装的花色苷含量显著高于对照组 ($p<0.05$)。这表明 NCCLDPE 包装能有效维持杨梅果实花色苷和多酚等抗氧化物质, 而抗花色苷和总酚含量与抗氧化能力之间存在明显的正相关性。

2.6 果实原果胶和水溶性果胶含量的变化

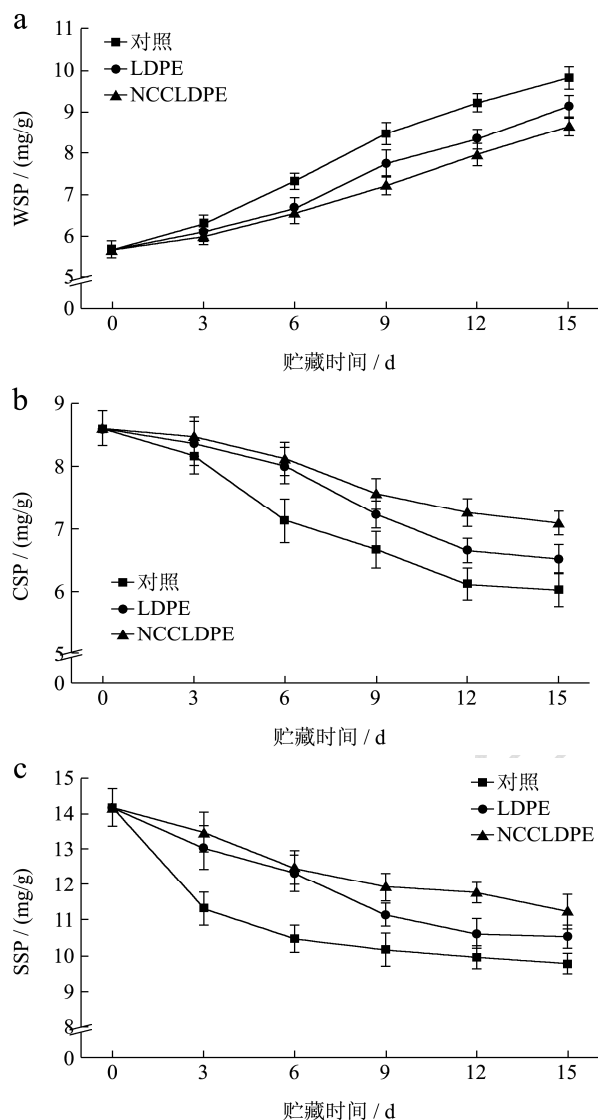


图5 杨梅果实原果胶和水溶性果胶含量的变化

Fig.5 Changes in the protopectin content and soluble pectin content of Chinese bayberry fruits

果实质地的变化与细胞壁组分的降解密切相关, 果胶是果实细胞壁中胶层的主要组分^[14]。果实的成熟软化伴随原果胶的降解和可溶性果胶含量上升, 使细胞壁中胶层溶解, 导致细胞间粘合力下降, 从而引起果实软化^[18]。从图5a可知, 杨梅果实冷藏期间WSP含量呈上升趋势, NCCLDPE包装果实的WSP含量始终低于对照果实的, 15 d时为对照果实WSP含量的87.98%, 二者间差异达显著水平 ($p<0.05$)。而采后杨梅果实CSP

含量和SSP含量则呈下降趋势 (图5b、5c), 其中对照组果实下降最快, 15 d时NCCLDPE包装果实的CSP含量和SSP含量分别为对照的1.18倍和1.15倍。这表明 NCCLDPE包装有效的抑制了果实原果胶的降解, 从而维持果实的硬度。

2.7 果实 PE 和 PG 酶活性的变化

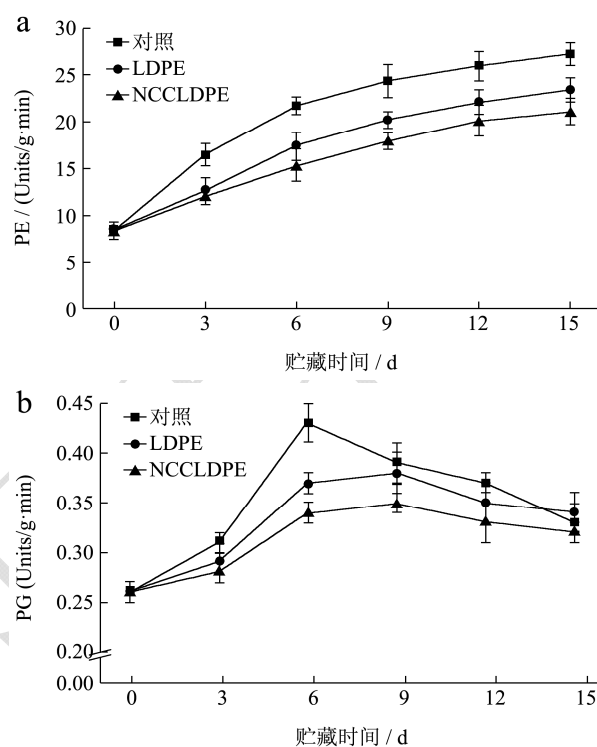


图6 杨梅果实 PE 和 PG 酶活性的变化

Fig.6 Changes in the PE and PG activities of Chinese bayberry fruits

果胶降解与果胶酶活性的变化密切相关, 果胶酯酶作用于果胶的半乳糖醛酸残基的 C-6 处的羧基, 使果胶去甲酯化, 催化果胶酯酸转化为果胶酸, 破坏多聚糖醛酸链间钙的横向联接而导致细胞分离, 同时生成适合于多聚半乳糖醛酸酶作用的底物, 进而多聚半乳糖醛酸酶沿多聚半乳糖醛酸链水解果胶酸, 使果胶降解, 细胞壁解体, 果实软化^[14]。从图 6a 可知, 杨梅果实冷藏期间 PE 活性持续上升, 15 d 时到达最大值, 而薄膜包装则延缓了杨梅果实冷藏期间 PE 活性的增加, 其中 NCCLDPE 包装的效果最明显, 与对照组相比, 差异达显著水平 ($p<0.05$)。冷藏杨梅果实 PG 活性前期迅速上升, 6 d 时到达高峰 (图 6b), 薄膜包装则延缓了果实冷藏期间 PG 活性的增加, 其中 NCCLDPE 包装的效果最明显, 与对照间差异达显著水平 ($p<0.05$)。正是这种对细胞壁水解酶的抑制作用, 有效的延缓了杨梅果实原果胶的降解 (图 5b、5c), 而这种抑制果实细胞壁水解酶活性的作用可能与薄膜

包装的自发气调效果有关,而 NCCLDPE 包装由于能更快速的形成低氧和高二氧化碳的特性(图 1),其抑制果实细胞壁水解酶活性的效果就更明显,杨梅果实质地也得到了有效的维持(图 2a)。

3 结论

本实验结果表明,纳米碳酸钙改性聚乙烯膜通过在包装内快速形成低氧和高二氧化碳微环境,延缓杨梅果实贮藏期间硬度、可溶性固形物和可滴定酸含量的下降,同时延缓总酚、花色苷含量的下降,抑制原果胶的降解和可溶性果胶含量的上升,同时抑制了杨梅果实冷藏期间果胶酯酶和多聚半乳糖醛酸酶活性的增加,进而有效降低了杨梅果实的腐烂率,延缓了果实的衰老过程,延长了杨梅的货架期。

参考文献

- [1] Zheng Y H, Yang Z F, Chen X H. Effect of high oxygen atmospheres on fruit decay and quality in Chinese bayberries, strawberries and blueberries [J]. Food Control, 2008, 19(5): 470-474
- [2] Wang K T, Cao S F, Jin P, et al. Effect of hot air treatment on postharvest mould decay in Chinese bayberry fruit and the possible mechanisms [J]. International Journal of Food Microbiology, 2010, 141(2): 11-16
- [3] 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
- [4] 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
- [5] 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, 1589-1596
- [6] GB/T 1038-2000, 中华人民共和国国家标准-塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法[S]
GB/T 1038-2000, National standards of the people's republic of China-plastics-film and sheeting-determination of gas transmission [S]
- [7] Slinkard K, Singleton V L. Total phenol analysis: automation and comparison with manual methods [J]. American Journal of Enology and Viticulture, 1977, 28: 49-55
- [8] Cheng G W, Breen P J. Activity of phenylalanine ammonia lyase (PAL) and concentration of anthocyanins and phenolics in developing strawberry fruit [J]. Journal of the American Society for Horticultural Science, 1991, 116(5): 865-869
- [9] 韩雅珊. 食品化学实验指导[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1996
HAN Ya-shan. Food chemistry experimental guidance [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 1996
- [10] Lin T P, Liu C C, Chen S W. Purification and characterization of PE from *Ficus awkeotsang* Makio achenes [J]. Plant Physiology, 1989, 91: 14545-1453
- [11] Gross K C. A rapid and sensitive spectrophotometric method for assaying polygalacturonase using 2-cyanoacetamide [J]. Hortscience, 1982, 17(6): 933-934
- [12] De Azeredo H M C. Nanocomposites for food packaging applications [J]. Food Research International, 2009, 42: 1240-1253
- [13] 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
- [14] Luo Z S, J Xie, Xu T Q, et al. Delay ripening of 'Qingnai' plum (*Prunus salicina* Lindl.) with 1-methylcyclopropene [J]. Plant Science, 2009, 177(6): 705-706