

基于杏鲍菇冰点的相变蓄冷剂研制与应用

方艺达¹, 李莉¹, 李栋¹, 陈杭君², 罗自生¹

(1. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江杭州 310058) (2. 浙江省农业科学院, 浙江杭州 310021)

摘要:以麦芽糖醇水溶液为基础, 添加纳米二氧化钛、硫酸钾和高吸水性树脂制备杏鲍菇专用蓄冷剂。通过 DSC 法测定该蓄冷剂的相变温度和相变潜热, 通过 T-t 曲线和反复冻融实验测定其性能, 并应用于杏鲍菇的贮藏保鲜。研制的蓄冷剂最终配方为: 麦芽糖醇 1.72%, 硫酸钾 2.09%, 纳米二氧化钛 0.01%, 高吸水性树脂 0.50%, 其余为水。该配方蓄冷剂相变温度 -1.64 °C, 相变潜热 295.14 J/g, 无过冷、相分离现象。应用于杏鲍菇的贮藏保鲜, 依据感官分值、失重率、色泽、硬度、弹性等保鲜指标, 蓄冷剂保鲜效果好。其中, 该蓄冷剂与食用菌的质量比为 1:4 时保鲜效果最佳, 能显著降低杏鲍菇的各项生理生化反应, 延缓其品质劣变。

关键词: 杏鲍菇; 保鲜; 相变蓄冷剂; 应用

文章编号: 1673-9078(2019)12-157-165

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.12.021

Development and Application of Phase Change Coolant for *Pleurotus eryngii* Based on Its Freezing Point

FANG Yi-da¹, LI Li¹, LI Dong¹, CHEN Hang-jun², LUO Zi-sheng¹

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

(2. Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: Based on the aqueous solution of maltitol and potassium sulfate, nano titanium dioxide and superabsorbent polymer are added to develop a phase change coolant. The onset temperature and phase enthalpy change of the coolant were measured by the DSC method, and then its properties were also measured by a T-t curve and repeated freezing and thawing tests. Results show the best formulation of the developed coolant is: maltitol 1.72%, potassium sulfate 2.09%, nanometer titanium dioxide 0.01%, superabsorbent polymer 0.50%. Its onset temperature is -1.64 °C, the phase enthalpy change is 295.14 J/g. In addition, the phase change coolant is not overcooled and has no phase separation. The phase change coolant was applied to the storage of *Pleurotus eryngii* to test its preservation effect. During the storage, the temperature of the foam box was recorded, and the sensory score, weight loss rate, color, hardness, springiness of *Pleurotus eryngii* were measured every day. The result shows the coolant has good effect on the application of *Pleurotus eryngii*'s preservation, which can significantly reduce the physiological and biochemical reactions of *Pleurotus eryngii*, and delay its quality deterioration, and the best mass ratio is 1:4.

Key words: *Pleurotus eryngii*; preservation; phase change coolant; application

冷链物流是以保持低温环境为核心要求的供应链系统^[1,2]。蓄冷剂在冷链物流方面发挥着重要作用^[3]。目前, 国内外研究的相变蓄冷材料主要是固-液相变材料, 包括无机类和有机类固-液相变材料^[4]。无机相变材料包括结晶水合盐类、金属及其合金、熔融盐类等, 这类相变材料通常具有固定的熔点、相变潜热较大、导热系数大, 但是也有如过冷^[5]、相分离现象^[6]等的一些缺点; 有机相变材料主要包括石蜡、脂肪酸、酯类、芳香烃类、多元醇等, 它们具有过冷度小、无相分离

收稿日期: 2019-07-08

基金项目: 浙江省重点研发计划项目 (2018C02005); 国家重点研发计划项目 (2017YFD0401304)

作者简介: 方艺达 (1995-), 女, 硕士, 研究方向: 果蔬物流保鲜

通讯作者: 罗自生 (1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 果蔬物流保鲜

现象、化学性质稳定、固体状态成型性较好的优点, 但导热系数小、相变潜热低、易挥发、易老化, 影响了它们的应用效果和应用范围^[4]。通常可以通过二元或多元体系复合的方式弥补单一有机或无机材料的缺点^[7], 得到相变温度适宜、性能优越的相变蓄冷材料。

目前, 相关研究报道过一些用于鲜活农产品保鲜的蓄冷剂配方, 如戚晓丽等^[8]利用甘露醇、氯化钾等制备的相变蓄冷剂, 其相变温度为 -4.1 °C, 相变潜热为 299.1 J/g, 并将其应用于杨梅的贮藏中, 有显著的保鲜效果; 朱冰清^[9]利用甘氨酸与丙三醇进行蓄冷剂的制备, 通过调节甘氨酸浓度, 获得相变潜热为 296.4~305.9 J/g, 相变温度为 -7.3~5 °C 的高效相变蓄冷剂, 应用于荔枝的保鲜中, 能有效抑制荔枝的生理活动。

杏鲍菇 (*Pleurotus eryngii*) 又名刺芹侧耳, 营养丰富, 且具有广泛的药理价值^[10,11], 但它不耐贮藏, 采后极易出现褐变、萎蔫、软化、腐烂等现象, 严重影响其食用性和商品价值^[12]。常温下杏鲍菇采后 1~2 d, 商品价值就会下降甚至丧失。杏鲍菇冰点为 -0.9 °C^[13], 目前已有的蓄冷剂的相变温度对于杏鲍菇来说温度太低, 会引起杏鲍菇的冻害等伤害。因此, 研制适用于杏鲍菇的新型蓄冷剂具有广泛市场前景以及商业应用价值。

本研究针对杏鲍菇的贮运温度要求, 以相变温度 -2~-1 °C, 相变潜热超过 280 J/g 为目标, 研制一种具有适宜的相变温度和较高的相变潜热, 且具有经济性、安全性和使用方便性的蓄冷剂。以麦芽糖醇水溶液为基础, 添加纳米二氧化钛、硫酸钾和高吸水性树脂进行制备, 并将研制的相变蓄冷剂用于杏鲍菇的贮藏中, 测试其保鲜效果。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

麦芽糖醇 ($C_{12}H_{24}O_{11}$, 分析纯), 硫酸钾 (K_2SO_4 , 分析纯), 纳米二氧化钛 (粒径为 5~10 nm, 锐钛, 亲水型), 高吸水性树脂 (Superabsorbent polymer, 简称 SAP), 常州苏昱包装有限公司。

1.2 仪器与设备

差示扫描量热仪 (Differential Scanning Calorimeter, 即 DSC), METTLER TOLEDO DSC1 型, 瑞士梅特勒-托利多公司; 万分之一天平, XA105DU 型, 瑞士梅特勒-托利多公司; Pt-100 热电阻链接 XMT 数字显示仪, 江苏华夏仪表有限公司; CR-400 型色差仪, 柯尼卡美能达 (中国) 投资有限公司; RC-4 迷你型温度记录仪, 江苏精创电器股份有限公司等。

1.3 方法

1.3.1 麦芽糖醇的 DSC 测定

经过初步筛选, 选择麦芽糖醇作为主要蓄冷物质, 将麦芽糖醇分别配制成 0.34%、0.69%、1.72%、2.75%、3.44%、6.89%、13.78% 的水溶液, 利用 DSC 法^[9]分别测定各溶液的相变温度 (Onset 温度) 和相变潜热, 确定蓄冷剂中麦芽糖醇的浓度。

1.3.2 纳米二氧化钛的添加

以 1.72% 麦芽糖醇水溶液为基础, 按照质量分数 0.005%、0.01%、0.02%、0.03%、0.04%、0.05%、0.06%

分别将称取的纳米二氧化钛加入到麦芽糖醇水溶液中, 搅拌使其分散均匀。利用 DSC 法分别测定各混合液的相变温度和相变潜热情况, 确定纳米二氧化钛的添加量。

1.3.3 硫酸钾的添加

确定纳米二氧化钛的添加量后, 按照 0.17%、0.35%、0.87%、1.39%、1.57%、1.74%、2.09%、2.61%、3.49%、4.36% 分别将称取的硫酸钾加入到上一步麦芽糖醇和纳米二氧化钛的混合液中, 搅拌使其分散均匀得到复配液。利用 DSC 法分别测定各复配液的相变温度和相变潜热情况, 确定硫酸钾的添加量。

1.3.4 高吸水性树脂的添加

在确定麦芽糖醇的复配方案之后, 通过添加质量分数为 0.40%~0.70% 的高吸水性树脂, 优化蓄冷剂配方。利用 DSC 法测定添加高吸水性树脂的蓄冷剂的相变温度和相变潜热, 确定最终的蓄冷剂配方。

1.3.5 蓄冷剂配方的性能测定

参照朱冰清^[9]采用的方法对最终确定的蓄冷剂配方的过冷度, 相分离及经历反复冻融相变温度和相变潜热的变化情况进行测试。

1.3.6 蓄冷剂在杏鲍菇贮藏上的应用

杏鲍菇购于浙江省杭州市勾庄农副产品批发市场。运回实验室后, 立即在 4 °C 下预冷 24 h。预冷后, 挑选大小一致, 无病虫害的杏鲍菇, 随机均分为四组, 每组 12 kg, 实验的 4 个组分别是: 第 1 组为对照组 (空白, 不作处理); 第 2 组蓄冷剂与食用菌的质量比为 1:3 (1:3 组); 第 3 组蓄冷剂与食用菌的质量比为 1:4 (1:4 组); 第 4 组蓄冷剂与食用菌的质量比为 1:5 (1:5 组), 将对应不同比例的蓄冷剂与杏鲍菇放置于泡沫箱中, 密封后置于常温 (22±2 °C) 下贮藏 5 d。实验中采用温度记录仪记录泡沫箱内温度变化, 每天测定杏鲍菇的感官分值、失重率、色泽、硬度、弹性等各项指标, 每个指标设 3 组平行。

1.3.6.1 感官评价

参照石建春等^[14]采用的方法, 测定杏鲍菇的感官评分值。每组挑选 5 个完整的杏鲍菇, 由受专门培训的感官评定小组 (5 人) 根据表 1 对杏鲍菇感官品质综合评分, 最后取平均值。以 5 项指标的评分成绩加和作为最终感官评价结果。

1.3.6.2 失重率的测定

采用质量差值法进行测定。

1.3.6.3 色泽的测定

每天用色差仪测定杏鲍菇的色度, 记录 L^* , b^* 值, 每组重复 10 次。

表1 杏鲍菇的感官分值评分标准

Table 1 Standard of sensory evaluation on *Pleurotus eryngii*

色泽	气味	质地	萎焉程度	分值
菌体呈乳白色, 无褐变	具有杏鲍菇特有的香味, 无异味	硬度大, 弹性好	无萎焉	5
菌体呈浅白色, 无褐变	杏鲍菇特有香味较淡, 无异味	硬度较大, 弹性较好	略有萎焉	4
菌体近白色, 有轻微褐变	杏鲍菇特有香味较淡, 略有异味	硬度一般和弹性较差	萎焉明显	3
菌体呈浅白色, 无褐变	无固有香味, 异味明显	硬度较差, 开始变软, 弹性较弱	萎焉较严重	2
菌体呈浅白色, 无褐变	无固有香味, 异味强烈	松软, 无弹性	严重萎焉	1

1.3.6.4 质构指标的测定

参照李志刚等^[15]采用的方法略作修改, 使用质构仪测定杏鲍菇的硬度和弹性。质构测定模式: 质地多面分析 (TPA); 探头类型: P5 圆柱形探头; TPA 参数设置: 测试速率 5 mm/s, 测前和测后速率 2 mm/s, 60%形变时终止。每组取 10 个样品进行测定, 每个样品测定 3 个位置点, 计算平均值和标准偏差。

1.3.7 数据处理

试验数据采用 Excel 2010 和 SPSS Statistics 20.0 统计分析软件进行差异显著性分析, 采用 Origin 8.5 软件作图, 差异显著性水平为 $p < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 麦芽糖醇的DSC测定

如表2所示, 不同浓度的麦芽糖醇水溶液的相变温度随着浓度的增加而降低, 相变潜热基本在 270 J/g 以上。选择相变潜热较大 (281.24±3.76 J/g) 的 1.72% 麦芽糖醇水溶液为基础, 进行蓄冷剂的复配。

表2 不同浓度麦芽糖醇水溶液的热物性

Table 2 Thermal properties of maltitol solution with different

concentration

麦芽糖醇浓度/%	相变温度/℃	相变潜热/(J/g)
0.34	-0.62±0.05 ^d	273.64±3.45 ^b
0.69	-1.14±0.13 ^d	277.18±2.23 ^b
1.72	-2.56±0.02 ^c	281.24±3.76 ^b
2.75	-3.54±0.08 ^b	276.14±6.12 ^b
3.44	-3.62±0.06 ^b	277.96±4.98 ^b
6.89	-3.65±0.09 ^b	276.21±2.54 ^b
13.78	-4.05±0.07 ^a	242.78±3.87 ^a

注: 同列肩标字母不同表示不同浓度麦芽糖醇水溶液的相变温度或相变潜热的差异显著 ($p < 0.05$)。

2.2 纳米二氧化钛的添加

纳米二氧化钛具有良好的导热性能和粘性, 能抑制蓄冷材料相分离并增强其导热性能^[16], 有利于蓄冷装置的传热, 提高蓄冷利用率, 而且适宜的纳米二氧

化钛添加量也能提高蓄冷剂体系的潜热值, 其产生的纳米效应能起到抑菌杀菌作用^[17]。如表3所示, 在添加了纳米二氧化钛之后, 蓄冷剂体系的相变温度升高。在纳米二氧化钛质量分数为 0.01% 时, 混合液的相变温度最低, 随着加入的纳米二氧化钛质量分数的增加, 混合液相变温度呈现不断上升趋势。当添加的纳米二氧化钛质量分数为 0.005% 以及 0.02%~0.06% 时, 它们的相变潜热均低于 1.72% 的麦芽糖醇水溶液 (281.24±3.76 J/g), 当添加的纳米二氧化钛质量分数为 0.01% 时, 相变潜热最高, 达到 283.09±4.56 J/g。综上所述, 选择质量分数为 0.01% 的纳米二氧化钛, 进行下一步的蓄冷剂复配。

表3 添加不同质量分数的纳米二氧化钛后混合液的热物性

Table 3 Thermal properties of compound added different concentration of Titanium dioxide

纳米二氧化钛 质量分数/%	相变温度/℃	相变潜热/(J/g)
0.005	0.16±0.05 ^{ab}	275.25±1.24 ^{abc}
0.01	0.04±0.02 ^a	283.09±4.56 ^d
0.02	0.24±0.09 ^{bc}	271.11±2.11 ^a
0.03	0.28±0.06 ^{bc}	272.92±3.42 ^{ab}
0.04	0.36±0.10 ^{cd}	275.30±0.98 ^{abc}
0.05	0.43±0.04 ^{de}	278.56±5.63 ^{bcd}
0.06	0.56±0.12 ^e	280.24±1.99 ^{cd}

注: 同列肩标字母不同表示添加不同质量分数的纳米二氧化钛后混合液的相变温度或相变潜热的差异显著 ($p < 0.05$)。

2.3 硫酸钾的添加

盐酸盐、硫酸盐等盐类可以作为相变温度调节剂^[18], 本研究选用硫酸钾作为混合液的相变温度调节剂。由表4可知, 加入硫酸钾后可使复配液的相变温度降低, 且随着加入硫酸钾浓度的增大, 复配液的相变潜热呈现不断下降的趋势, 在加入的硫酸钾浓度为 2.09% 时, 复配液的相变温度达到最低值 -1.66±0.02 ℃。在加入的硫酸钾为 1.39%~4.36% 之间, 复配液的相变温度维持在 -2~-1 ℃。此外, 添加不同浓度硫酸钾后, 复配液的相变潜热呈现波动变化。当加入的

硫酸钾为 1.57%、1.74%、2.09% 时, 复配液相变潜热值都符合拟研制的蓄冷剂预期相变潜热目标。在加入的硫酸钾为 2.09% 时, 复配液相变潜热达到最大值 299.35 ± 5.25 J/g, 而且此时的复配液相变温度也为最小值 -1.66 ± 0.02 °C, 所以选择硫酸钾质量分数为 2.09%, 进行下一步的蓄冷剂配方优化。

表 4 添加不同浓度的硫酸钾后复配液的热物性

Table 4 Thermal properties of compound added different

concentration of Potassium sulfate		
硫酸钾浓度/%	相变温度/°C	相变潜热/(J/g)
0.17	0.02 ± 0.01^e	278.49 ± 6.12^{bc}
0.35	-0.03 ± 0.01^e	278.24 ± 5.77^{bc}
0.87	-0.77 ± 0.15^d	271.56 ± 9.63^{ab}
1.39	-1.03 ± 0.02^c	272.12 ± 4.32^{ab}
1.57	-1.04 ± 0.03^c	286.48 ± 1.09^{cd}
1.74	-1.18 ± 0.14^{bc}	292.76 ± 7.76^{de}
2.09	-1.66 ± 0.02^a	299.35 ± 5.25^e
2.61	-1.25 ± 0.21^b	270.56 ± 4.88^{ab}
3.49	-1.26 ± 0.03^b	269.46 ± 9.59^{ab}
4.36	-1.35 ± 0.12^b	265.89 ± 2.44^a

注: 同列肩标字母不同表示添加不同浓度的硫酸钾后复配液相变温度或相变潜热的差异显著 ($p < 0.05$)。

2.4 高吸水性树脂的添加

表 5 未添加和添加高吸水性树脂 (SAP) 的复配液的热物性

Table 5 Thermal properties of compound with and without

SAP addition		
SAP 的添加量/%	相变温度/°C	相变潜热/(J/g)
-	-1.66 ± 0.02^a	299.35 ± 5.25^e
0.40	-1.65 ± 0.11^a	295.32 ± 1.53^{bc}
0.50	-1.64 ± 0.04^a	295.14 ± 0.68^{bc}
0.60	-1.59 ± 0.03^b	290.46 ± 0.79^{ab}
0.70	-1.46 ± 0.06^b	287.67 ± 1.93^a

注: 同列肩标字母不同表示未添加和添加高吸水性树脂 (SAP) 的复配液相变温度或相变潜热的差异显著 ($p < 0.05$)。

高吸水性树脂 (SAP) 是一种具有松散网络结构的低交联度的亲水性高分子化合物, 有吸收自身重量几百倍水的能力^[19,20]。一些蓄冷剂的配方中含有 SAP^[8,9], 以使蓄冷剂呈现凝胶状, 不易流动, 提高蓄冷剂的利用率, 降低冷链能耗^[21]。从表 5 中可知, 添加 0.40%~0.70% SAP 后的蓄冷剂的相变温度和相变潜热都达到了预期目标。相比较而言, 添加 0.50% SAP 后的蓄冷剂的相变温度为 -1.64 ± 0.04 °C, 相变潜热为 295.14 ± 0.68 J/g, 且它分散均匀, 凝胶状较好。它与未

加入 SAP 的蓄冷剂相比, 相变温度稍有升高, 相变潜热变化不明显。因此添加 0.50% SAP 的复配液, 可以作为最终蓄冷剂的配方。

2.5 蓄冷剂配方的性能测定

从图 1 可知, 此相变蓄冷剂没有过冷现象出现, 这可能是因为添加了有机物麦芽糖醇, 其过冷度小。另一方面可能是由于添加了纳米二氧化钛粒子, 它能够减小过冷度^[22], 这与 Mo^[23] 和杨宁^[16] 等的相关研究类似。因为纳米颗粒的小尺寸效应使其表面多存在孪晶、层错等晶体缺陷, 在液体中添加纳米颗粒, 可促进液体分子在纳米颗粒表面聚集生成晶核, 加快成核速度^[24], 较快完成蓄冷剂的结冰过程, 有效解决液体凝固结冰过冷的问题, 从而延长蓄冷剂的使用寿命^[25]。而且 T-t 曲线显示, 该蓄冷剂相变温度为 -1.60 °C, 与 DSC 测出来的结果贴合。经过反复冻融实验观察得到, 此相变蓄冷剂基本无相分离现象。从表 6 可以看出, 经历每 7 d 一次的反复冻融, 蓄冷剂的相变潜热只呈现小幅度变化, 基本能够大于 280 J/g, 可见本文研制的蓄冷剂具有稳定性较好, 且在一定时间内能保持较高的相变潜热。

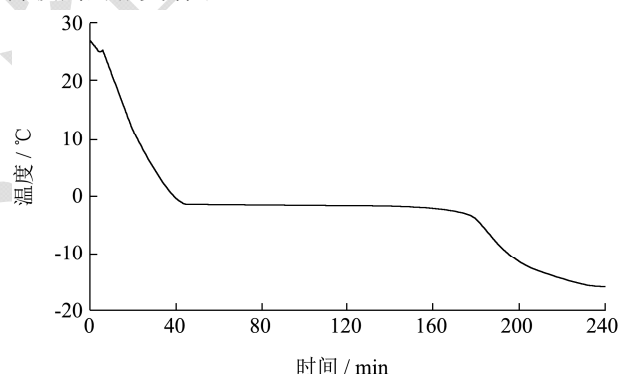


图 1 蓄冷剂的 T-t 曲线

Fig.1 T-t curve of the phase change coolant

表 6 蓄冷剂经历反复冻融的相变温度和相变潜热随时间的变化

Table 6 Changes in onset temperature and phase enthalpy change of the phase change coolant undergoing repeated

freezing and thawing tests		
时间/d	相变温度/°C	相变潜热/(J/g)
0	-1.64 ± 0.04^a	295.14 ± 0.68^d
7	-1.63 ± 0.17^a	294.48 ± 2.79^{cd}
14	-1.60 ± 0.08^a	290.77 ± 1.60^{bc}
21	-1.57 ± 0.12^a	289.35 ± 0.54^b
28	-1.55 ± 0.11^a	284.12 ± 3.42^a

注: 同列肩标字母不同表示蓄冷剂经历反复冻融的相变温度或相变潜热的差异显著 ($p < 0.05$)。

2.6 蓄冷剂在杏鲍菇贮藏上的应用

2.6.1 泡沫箱内温度的变化

温度是采后影响食用菌贮藏品质的关键因素^[26,27]。如图2所示,在贮藏实验中,约前20 h,加入蓄冷剂的三组泡沫箱内的温度都呈现不断下降趋势,与对照组相比,温度显著下降,其中1:3组泡沫箱内温度最低约为0.9℃,1:4组最低温度约为1.2℃,1:5组最低温度约为1.8℃,此后,随着贮藏时间的延长,各组泡沫箱内的温度都不断上升,温度曲线的趋势变化与朱冰清^[9]的研究类似。食用菌保鲜的最佳贮藏温度为0~5℃,1:3组可在该温度区间内保持约22 h,1:4组可保持约18 h,1:5组可保持约15 h。若以其温度达到室温(约22℃)时记为失效,其中,1:3组在88 h失效,1:4组在72 h失效,1:5组在70 h失效。可见,蓄冷剂保持低温的效果随着蓄冷剂用量的增加而增强。

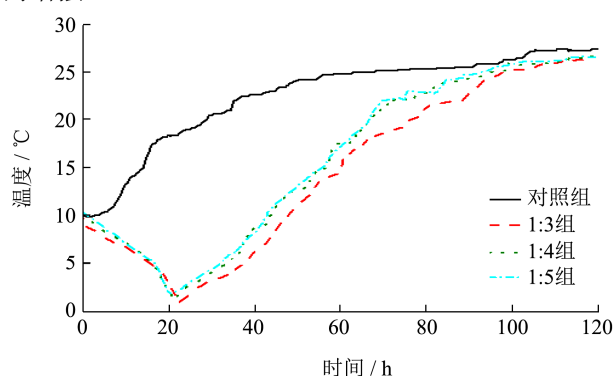


图2 杏鲍菇贮藏过程中泡沫箱内温度变化

Fig.2 Changes in temperature inside foam box during storage of *Pleurotus eryngii*

2.6.2 感官分值的变化

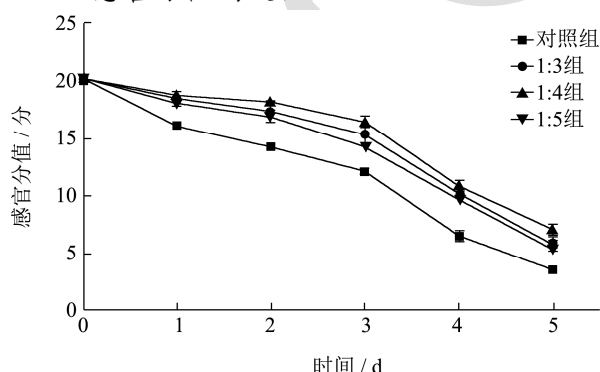


图3 杏鲍菇贮藏过程中感官分值的变化

Fig.3 Changes in sensory score of *Pleurotus eryngii* during storage

由图3可知,四组杏鲍菇的感官品质均呈显著下降($p<0.05$),其中,对照组感官劣变显著快于其他三组($p<0.05$),贮藏3 d就产生明显的褐变和异味,与

报道的常温贮藏杏鲍菇保鲜时长基本一致^[13]。而加入蓄冷剂的处理组中,1:4组的感官品质明显优于其余两组($p<0.05$),在贮藏第5 d,1:4组的感官分值为7.00分,1:3组为5.73分,1:5组为5.47分,而对照组最低,为3.47分。加入蓄冷剂营造低温环境,在一定程度上抑制了微生物和酶的作用,因此可以延缓杏鲍菇色泽、气味、质地、萎蔫程度的变化,从而维持杏鲍菇的感官品质,提供更长的保质期^[28]。

2.6.3 失重率的变化

蒸腾失水是食品质量损失的主要原因,杏鲍菇是一种含水量较高的菇类,由于没有外表皮的保护,在采后维持生命活动的代谢过程中,子实体内部组织会不断蒸发水分,造成杏鲍菇质量减轻,品质和商品价值降低^[29]。失重率是反映食用菌贮藏品质的关键指标^[30]。图4所示,随着贮藏时间的延长,失重率呈上升变化($p<0.05$),这与其他学者^[31,32]的研究结果相似。其中对照组上升最快,在贮藏第5 d达到了15.02%,远远大于其他三组(1:3组是4.21%,1:4组是4.04%,1:5组是10.19%),表明研制的蓄冷剂能显著抑制失重率的上升,与戚晓丽^[18]的研究结果相似。1:3组和1:4组由于蓄冷剂用量较大,使得泡沫箱内温度较低^[26],故杏鲍菇蒸腾作用较弱,失重率较低。

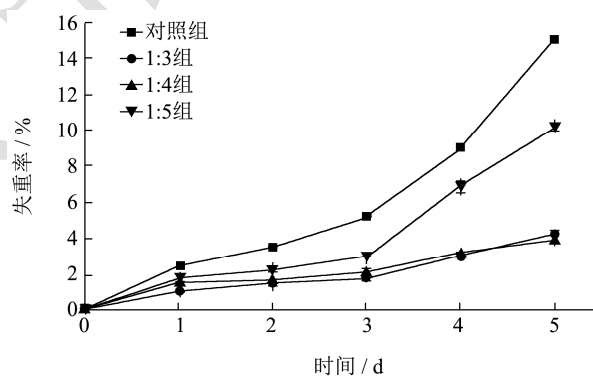


图4 杏鲍菇贮藏过程中失重率的变化

Fig.4 Changes in weight loss rate of *Pleurotus eryngii* during storage

2.6.4 色泽的变化

食用菌品性的丧失一方面表现在失水皱缩,另一方面表现为褐变。色泽是判断其耐贮性的重要指标之一^[33]。 L^* 值表示亮度, L^* 值越大说明越接近于白色,如图5所示, L^* 值均呈不断下降趋势,添加蓄冷剂的三组 L^* 值的变化都明显慢于对照组($p<0.05$),与朱冰清^[9]将研制的蓄冷剂应用在荔枝保鲜上荔枝的 L^* 值变化类似,其中1:4组下降最慢,贮藏第5 d,杏鲍菇的 L^* 值为74.55,显著高于其他三组(1:3组 L^* 值为69.84,1:5组 L^* 值为66.13,对照组 L^* 值为60.63)。 b^* 值表示黄蓝指数,正值越大表明越偏向黄色。由于

杏鲍菇褐变菇体会变黄,所以 b^* 值的变化在一定程度上可以反映杏鲍菇的褐变。四组的 b^* 值在贮藏期间都呈现不断上升变化,其中,对照组上升最快,在第0~1 d,菇体颜色开始出现变黄(b^* 值从第0 d的8.99增加到第1 d的13.45),1~3 d出现明显褐变(b^* 值在第3 d达到25.07),而1:4组是 b^* 值增长最慢的一组,每一天的值都显著低于其他三组($p<0.05$),在贮藏第5 d,1:4组的 b^* 值为24.49。说明蓄冷剂营造的低温环境能降低酶的活性,抑制酶促褐变、非酶褐变等生化反应,对于抑制杏鲍菇褐变有一定的作用^[15]。

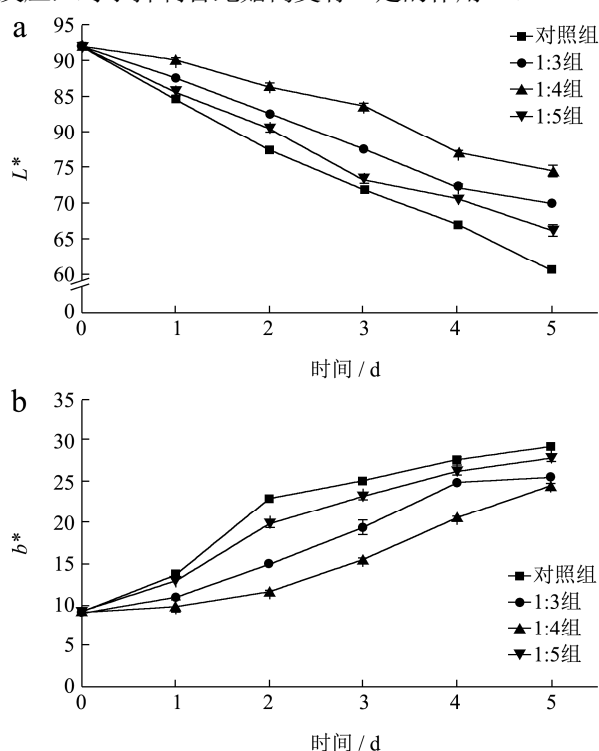


图5 杏鲍菇贮藏过程中 L^* 和 b^* 的变化

Fig.5 Changes in L^* and b^* of *Pleurotus eryngii* during storage

2.6.5 质构特性的变化

硬度是食用菌的主要品质指标之一,可评价其组织软化程度,与其成熟衰老密切相关^[34]。图6是硬度的变化,杏鲍菇不同部位的硬度不同,菇柄硬度大于菇盖硬度。菇柄和菇盖的硬度都呈现先上升后下降的变化,与宋婷^[35]、李志刚^[36]等的研究中的变化趋势相似。对于菇柄,第0 d的硬度为19.41 N,该结果略低于与石建春等^[14]报道的杏鲍菇的初始硬度(约25 N)和李志刚等^[15]报道的初始硬度(约22 N),1:4组的硬度上升到第2 d后开始下降,其他组则上升到第1 d就下降了,1:4组的峰值(22.51 N)最大,对照组的峰值(20.11 N)最小,四组的变化从第2 d开始出现显著性差异($p<0.05$)。对于菇盖,四组全都是在1 d后就下降,但是四组间的差异没有菇柄的明显。杏鲍菇硬度的上升可能是由于杏鲍菇子实体的进一步后

熟,其组织纤维化,木质化所致,而硬度的下降可能是由于杏鲍菇子实体的逐步衰老,菇体内水分大量散失,细胞膨压逐渐减小,自身的营养物质逐渐降解,细胞壁结构遭到破坏,组织结构萎蔫,软化所致^[37,38]。在整个贮藏过程下,添加蓄冷剂组的硬度大于对照组。表明蓄冷剂贮藏使得温度降低,有利于杏鲍菇硬度的保持,抑制其成熟与衰老,这与戚晓丽^[18]将研制的蓄冷剂应用到杨梅保鲜上,使得杨梅硬度保持更好的结果相似。弹性反映的是果蔬受压后迅速恢复形变的能力^[14]。

由图7可以看出,不同部位杏鲍菇的弹性不同,菇柄的弹性也大于菇盖。随着贮藏时间的延长,不同组的杏鲍菇的菇柄和菇盖的弹性均呈下降趋势,对照组下降最快,1:3和1:5组次之,1:4组下降最慢。

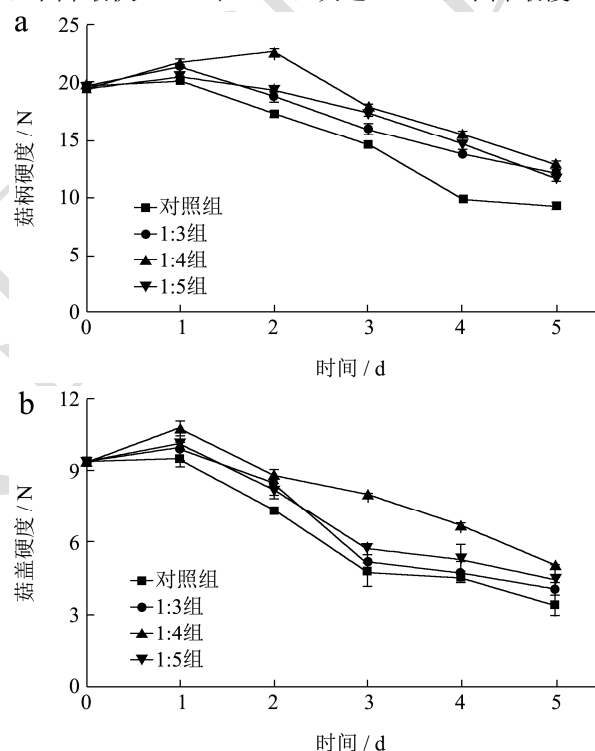
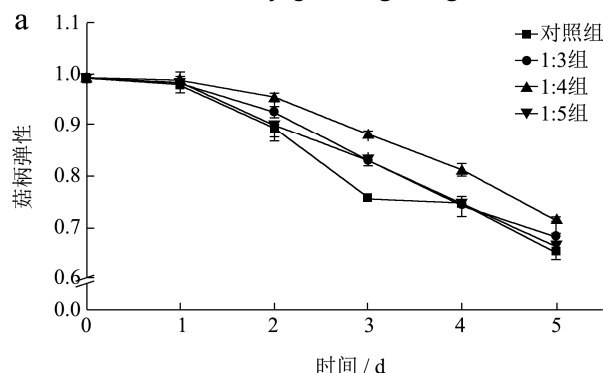


图6 杏鲍菇贮藏过程中菇柄和菇盖硬度的变化

Fig.6 Changes in handle hardness and cover hardness of *Pleurotus eryngii* during storage



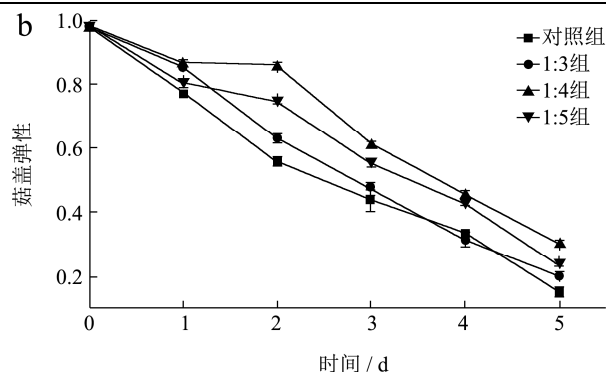


图7 杏鲍菇贮藏过程中菇柄和菇盖弹性的变化

Fig.7 Changes in handle springiness and cover springiness of *Pleurotus eryngii* during storage

3 结论

经过复配实验,并添加高吸水性树脂进行蓄冷剂配方优化,得到杏鲍菇蓄冷剂的最终配方为:麦芽糖醇 1.72%,硫酸钾 2.09%,纳米二氧化钛 0.01%,高吸水性树脂 0.50%。该蓄冷剂的相变温度为-1.64 °C,相变潜热为 295.14 J/g。在性能测试中,该蓄冷剂无过冷现象,在反复冻融试验过程中,未出现相分离现象,潜热值稳定,能在一定时间内保持在较高范围。此外,它的制备过程简单,成本较低,安全环保,符合寻找的相变蓄冷剂的要求。将研制的蓄冷剂应用于杏鲍菇的贮藏保鲜上,能够有效提供适宜杏鲍菇贮藏的低温环境,对比其他研究者研制的蓄冷剂,该蓄冷剂相变温度适宜,不会导致杏鲍菇的冻害等伤害,且能显著抑制杏鲍菇的各项生化反应,维持杏鲍菇的感官特性、色泽、硬度、弹性等,减少杏鲍菇的质量损失,延缓其品质劣变。本文研制的蓄冷剂与杏鲍菇质量比以 1:4 左右较宜。

参考文献

- [1] Heard B R, Miller S A. Critical Research needed to examine the environmental impacts of expanded refrigeration on the food system [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(22): 12060-12071
- [2] Huang L, Piontek U. Improving performance of cold-chain insulated container with phase change material: An experimental investigation [J]. Applied Sciences, 2017, 7(12): 1288
- [3] 应铁进,苏党,白家玮.用于非冷冻低温区运输的复合有机物相变蓄冷剂[J].农业机械学报,2017,48(8):309-314
YING Tie-jin, SU Dang, BAI Jia-wei. Organic phase change compound materials for non-freezing cold chain [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(8): 309-314
- [4] Oró E, Barreneche C, Farid M M, et al. Experimental study on the selection of phase change materials for low temperature applications [J]. Renewable Energy, 2013, 57(3): 130-136
- [5] Mehling H, Cabeza L F. Heat and cold storage with PCM: An up to date introduction into basics and applications [J]. Clinical Anatomy, 2008, 20(7): 843-848
- [6] He Bo, E Mari Gustafson, Fredrik Setterwall. Tetradecane and hexadecane binary mixtures as Phase change materials (PCMs) for cool storage in district cooling systems [J]. Energy, 1999, 24: 1015-1028
- [7] Wu Y, Wang T. Preparation and characterization of hydrated salts/silica composite as shape-stabilized phase change material via sol-gel process [J]. Thermochimica Acta, 2014, 591(79): 10-15
- [8] 戚晓丽,朱冰清,牟望舒,等.用于冷链运输的复合相变蓄冷剂主储能剂研制[J].中国食品学报,2015,15(10):86-90
QI Xiao-li, ZHU Bing-qing, MOU Wang-shu, et al. Development of main energy storage agent for composite phase change coolant for cold chain transportation [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2015, 15(10): 86-90
- [9] 朱冰清.农产品冷链专用相变蓄冷剂研制与初步应用[D].杭州:浙江大学,2015
ZHU Bing-qing. The development of phase change materials and their application on cold chain of agriculture products [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015
- [10] Guan W, Lei J, Jie Z, et al. Effects of UV-C treatment and cold storage on ergosterol and vitamin D2 contents in different parts of white and brown mushroom (*Agaricus bisporus*) [J]. Food Chemistry, 2016, 210: 129-134
- [11] 杨华,喻歆茹,钱德康,等.超高压处理对鲜杏鲍菇品质的影响[J].现代食品科技,2014,12:164-169
YANG Hua, YU Xin-ru, QIAN De-kang, et al. Effect of high hydrostatic pressure treatment on the quality of *Pleurotus eryngii* [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 12: 164-169
- [12] Zhang K, Pu Y Y, Sun D W. Recent advances in quality preservation of postharvest mushrooms (*Agaricus bisporus*): A review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 05(12): 72-82
- [13] 陆中华,陈俏彪.食用菌贮藏与加工技术[M].中国农业出版社,2004:88
LU Zhong-hua, CHEN Qiao-biao. Edible Fungus Storage Machinery, 2017, 48(8): 309-314

- and Processing Technology [M]. China Agricultural Press, 2004: 88
- [14] 石建春,冯翠萍,常明昌,等.不同包装材料对货架期杏鲍菇贮藏品质的影响[J].食品工业,2017,5:102-105
SHI Jian-chun, FENG Cui-ping, CHANG Ming-chang, et al. Influence of different material packages on storage quality of *Pleurotus eryngii* during shelf-life [J]. The Food Industry, 2017, 5: 102-105
- [15] 李志刚,宋婷,冯翠萍,等.不同温度对杏鲍菇减压贮藏品质的影响[J].农业工程学报,2015,31(3):332-338
LI Zhi-gang, SONG Ting, FENG Cui-ping, et al. Effect of different storage temperature on hypobaric storage quality of *Pleurotus eryngii* [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(3): 332-338
- [16] 杨宁,王瑾,柳建华,等.一种添加纳米颗粒的共晶盐空调蓄冷材料实验研究[J].建筑节能,2017,45(1):10-13+18
YANG Ning, WANG Jin, LIU Jian-hua, et al. Experimental study on a eutectic salt air conditioning cool storage material adding nano-materials [J]. Building Energy Efficiently, 2017, 45(1): 10-13+18
- [17] 范立涛,居易,杜海兵.低温相变蓄冷剂及其制备方法:CN 102942905 A[P].2013
FAN Li-tao, JU Yi, DU Hai-bing. Low-temperature phase change coolant and its preparation method: CN 102942905 A[P]. 2013
- [18] 戚晓丽.复合相变蓄冷剂开发及在果蔬保鲜上的应用研究[D].杭州: 浙江大学,2015
QI Xiao-li. Development of phase-changing coolant and its application on preservation of fruit and vegetables [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015
- [19] 张丽.高吸水性树脂产业现状分析及优化升级建议[J].化学工业,2016,34(6):21-25
ZHANG Li. Situation analysis and optimization & upgrading recommendation on superabsorbent resin industry [J]. Chemical Industry, 2016, 34(6): 21-25
- [20] 郝琦玮,安岳,王趁义,等.高吸水性树脂性能缺陷及其改性策略的研究进展[J].高分子通报,2018,3:40-45
HAO Qi-wei, AN Yue, WANG Chen-yi, et al. Research progress of performance defects and modification strategies of high water absorbent resin [J]. Polymer Bulletin, 2018, 3: 40-45
- [21] 应铁进,朱冰清,戚晓丽,等.用于农产品保鲜的有机物水溶液相变蓄冷剂[J].农业机械学报,2015,46(2):208-212
YING Tie-jin, ZHU Bing-qing, QI Xiao-li, et al. Development of organics solution phase change materials for preservation of agricultural products [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(2): 208-212
- [22] Cui W, Jia L, Chen Y, et al. Super-cooling of water controlled by nanoparticles and ultrasound [J]. Nanoscale Research Letters, 2018, 13(1): 145
- [23] Mo S P, Chen Y, Jia L S, et al. Reduction of super-cooling of water by TiO₂ nanoparticles as nucleating agent [J]. Advanced Materials Research, 2011, 236-238:1935-1938
- [24] 贾丽斯,彭岚,陈颖,等.水基纳米流体的凝固行为[J].功能材料,2014,45(9):92-95
JIA Li-si, PENG Lan, CHEN Ying, et al. Solidification behaviors of water-based nanofluids [J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(9): 92-95
- [25] 刘玉东,李鑫.纳米流体的低温蓄冷释冷特性及其谷电蓄冷应用研究[J].中国电机工程学报,2015,35(11):2779-2787
LIU Yu-dong, LI Xin. Cold charge and discharge characteristics of nanofluids and its application to ice storage using valley electricity [J]. Proceedings of the CSEE, 2015, 35(11): 2779-2787
- [26] 谢丽源,郑林用,彭卫红,等.不同温度对采后杏鲍菇贮藏品质的影响研究[J].食品工业科技,2015,36(22):334-338
XIE Li-yuan, ZHENG Lin-yong, PENG Wei-hong, et al. Effect of different temperatures on the storage quality of *Pleurotus eryngii* [J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(22): 334-338
- [27] Gholami R, Ahmadi E, Farris S. Shelf life extension of white mushrooms (*Agaricus bisporus*) by low temperatures conditioning, modified atmosphere, and nanocomposite packaging material [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2017, 14: 88-95
- [28] 王蕾,俞凌峰,李君豪,等.基于蓄冷剂模拟贮运的秀珍菇细胞膜损伤和酶活力变化[J].食品科学,2019,40(1):278-285
WANG Lei, YU Ling-feng, LI Jun-hao, et al. Cell membrane injury and enzyme activity of *Pleurotus geesteranus* during simulated storage and transportation with cool-storage agent [J]. Food Science, 2019, 40(1): 278-285
- [29] 谢丽源,郑林用,彭卫红,等.不同包装膜对杏鲍菇冷藏品质和贮藏效果的影响[J].食品科学,2015,36(22):197-202
XIE Li-yuan, ZHENG Lin-yong, PENG Wei-hong, et al. Effect of different preservative films on the storage quality of *Pleurotus eryngii* at low temperature [J]. Food Science, 2015, 36(22): 197-202
- [30] Hu Y H, Chen C M, Xu L, et al. Postharvest application of 4-methoxy cinnamic acid for extending the shelf life of

- mushroom (*Agaricus bisporus*) [J]. Postharvest Biology and Technology, 2015, 104: 33-41
- [31] 赵春燕,马芳菲,冯叙桥,等.不同浓度 1-MCP 处理对杏鲍菇采后贮藏品质的影响[J].食品与发酵工业,2012,38(8):231-234
- ZHAO Chun-yan, MA Fang-fei, FENG Xu-qiao, et al. Effects of different concentrations of 1-MCP treatments on post-harvest storage of *Pleurotus eryngii* [J]. Food and Fermentation Industries, 2012, 38(8): 231-234
- [32] 赵春燕,叶春苗,李成莹,等.壳聚糖复合涂膜处理对采后杏鲍菇贮藏品质影响[J].食品研究与开发,2017,3:212-217
- ZHAO Chun-yan, YE Chun-miao, LI Cheng-ying, et al. Effects of chitosan and nisin coating on post-harvest storage quality of *Pleurotus Eryngii* [J]. Food Research and Development, 2017, 3: 212-217
- [33] 田平平,王杰,秦晓艺,等.采后处理对杏鲍菇贮藏品质及抗氧化酶系统的影响[J].中国农业科学,2015,48(5):941-951
- TIAN Ping-ping, WANG Jie, QIN Xiao-yi, et al. Effect of postharvest treatment on the storage quality and antioxidant enzyme system of *Pleurotus eryngii* [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2015, 48(5): 941-951
- [34] Li D, Qin X, Tian P, et al. Toughening and its association with the postharvest quality of king oyster mushroom (*Pleurotus eryngii*) stored at low temperature [J]. Food Chemistry, 2015, 196: 1092-1100
- [35] 宋婷.不同处理对杏鲍菇贮藏过程中品质及相关酶活性的影响[D].晋中:山西农业大学,2014
- SONG Ting. Different treatments on storage of *Pleurotus eryngii* influence of process quality and relative enzyme activities [D]. Jinzhong: Shanxi Agricultural University, 2014
- [36] 李志刚,宋婷,郝利平,等.适宜压力条件保持减压贮藏杏鲍菇品质[J].农业工程学报,2015,31(18):296-303
- LI Zhi-gang, SONG Ting, HAO Li-ping, et al. Optimum pressure condition maintain quality of *Pleurotus eryngii* in hypobaric storage [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(18): 296-303
- [37] 王相友,张惠,李玲,等.高氧气调后续效应对双孢蘑菇货架品质的影响[J].农业机械学报,2017,48(7):309-316
- WANG Xiang-you, ZHANG Hui, LI Ling, et al. Influences of high oxygen atmosphere follow-up effect on shelf-life of *Agricus bisporus* [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(7): 309-316
- [38] Zivanovic S, Busher R W, Kim K S. Textural changes in mushrooms (*Agaricus bisporus*) associated with tissue ultrastructure and composition [J]. Journal of Food Science, 2000, 65(8): 1404-1408

(上接第 248 页)

- [27] 陈静慧,陈静钰,朱一铭,等.铁皮石斛泡腾片的制备及其抗氧化活性研究[J].食品科技,2019,44(5):84-89
- CHEN Jing-hui, CHEN Jing-yu, ZHU Yi-ming, et al. Preparation and antioxidants activity of *Dendrobium officinale* effervescent tablets [J]. Food Science and Technology, 2019, 44(5): 84-89
- [28] 宿迷菊,毛志方,施海根,等.抹茶泡腾片的研制[J].中国茶叶加工,2009,3:16-19
- XU Mi-ju, MAO Zhi-fang, SHI Hai-gen, et al. Preparation of matcha effervescent tablets [J]. China Tea Processing, 2009, 3: 16-19
- [29] 余彦国,张瑾,王福厚,等.大枣枸杞泡腾片固体饮料的研制及其质量控制[J].食品安全导刊,2018,7:68-71
- YU Yan-guo, ZHANG Jin, WANG Hou-fu, et al. Preparation and quality control of chinese date wolfberry effervescent solid beverage [J]. China Food Safety, 2018, 7: 68-71
- [30] 宋怡敏. 阿胶泡腾片制备技术及药效研究[D].西安:陕西科技大学,2012
- SONG Yi-min. Study on preparation technology and pharmacodynamics of colla corii asini effervescent tablets [D]. Xi'an: Shanxi University of Science and Technology, 2012
- [31] 姜柳,朱俊向,汪东风,等.茶叶提取液的循环伏安电位测定及与总还原力的相关性[J].食品工业科技,2017,38(1):312-318
- JIANG Liu, ZHU Jun-xiang, WANG Dong-feng, et al. Relationship between cyclic voltammetry redox potential and total reducing power of tea extracts [J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(1): 312-318
- [32] 刘潭,刘东顺,谢新芳,等.菊花泡腾片的制备工艺研究[J].宜春学院学报,2017,39(3):24-28
- LIU Tan, Liu Dong-shun, Xie Xin-fang, et al. Study on the preparation technology of *Chrysanthemum* effervescent tablets [J]. Journal of Yichun University, 2017, 39(3): 24-28