

PE/Ag 纳米防霉保鲜膜研制

李喜宏 陈 丽 关文强 国家农产品保鲜工程技术研究中心 天津 300112

成国祥 天津大学材料学院 天津 300072

T52 A

摘 要 以常规 LDPE 保鲜膜配方组分为载体,添加含银系纳米材料母粒,吹塑研制出纳米粒径 $d = 40 \sim 70\text{nm}$ 的纳米防霉保鲜膜,结果表明:已接种灰霉菌的 PDA 培养基,经 4% (W/W) 银系纳米母粒浸提液浸泡的滤纸圆片处理于 $26 \sim 28^\circ\text{C}$ 恒温培养条件下,其最大抑菌效率较对照提高 1 倍,含 4% (W/W) 银系纳米材料保鲜膜制品圆片的最大抑菌效率提高 67.9%。

关键词 聚乙烯 保鲜膜 银纳米材料 灰霉菌

Abstract Polyethylene plastic mother particles added with silver - contained nano material were added to conventional LDPE resin, A plastic film of protection against mould was manufactured, in which the diameter of nano material was from 40 to 70nm. The results showed that the gray mould inoculated PDA cultural medium were treated in both round filter submerged in the extract of mother particles added with (w/w) silver - contained nano material of 4% (w/w) and also in the round plastic film with silver - contained nano material of 4% (w/w) and cultivated at $26 \sim 28^\circ\text{C}$ constant temperature. The inhibiting effect of the former increased by 72.7% and the later increased by 67.9% in comparison with CK.

Key words Silver - contained nano material Polyethylene film Gray mould Freshness - Keeping

温度、湿度、气体和防腐是果蔬现代保鲜技术的四要素。在解决这类问题上,温度控制通常采取机械制冷方式,防腐主要利用药剂处理,而湿度和气体控制,主要采取 MA(自发气调)和 CA(机械气调)两种方式。

MA(Modified Atmosphere Storage)技术与 CA(Controlled Atmosphere Storage)异曲同工。CA 技术以机械方式精确地控制贮藏环境中的气体、湿度。而 MA 依靠塑料膜透 O_2 、透 CO_2 、透湿等性能,利用果蔬采后呼吸生命代谢,自发地调节贮藏环境中的 O_2 、 CO_2 和湿度延缓果蔬采后衰老,简易、节能、实用,是我国农产品保鲜产业化的重要途径之一。

保鲜膜的性能是果蔬 MA 技术的支撑点,利用纳米技术,使常规保鲜膜具有气调、保湿和纳米材料缓释防霉等多种功能,是 MA 技术亟待解决的科技难题。

1 材料与方法

1.1 菌种

灰霉菌,由天津市农业科学院植物保护研究所提供。

1.2 抑菌材料

含银纳米母粒, $d = 30 \sim 50\text{nm}$, 分别产于天津和大连。

1.3 纳米保鲜膜配方处理与生产工艺

依据试验设计参数,于常规 LDPE 保鲜膜配方组分中,分别加入不同类型含银纳米材料,制成含银防霉纳米保鲜膜,纳米粒子形态观察采用日立 S-3500N 型 SEM(环境扫描电镜)。

配方处理与工艺如下:

Ag 纳米粉体 + LDPE 树脂 → 纳米母粒
LDPE 树脂 → 塑料功能助剂 → 混料
收卷 ← 均料 ← 熔融共挤 ← 吹塑 ← 冷却 ← 牵引

1.4 保鲜膜的物理性能分析

拉伸强度与断裂伸长率:按国标 GB13022—91 测定;
水蒸气透过率:杯式法,按国标 GB 10377—88 测定。

1.5 抑菌试验

1.5.1 滤纸圆片一培养基法

滤纸圆片一培养基法,主要用于测试含银纳米材料母粒抑菌效应,试验分 4 步进行。

(1) 纳米防霉标准滤纸圆片制备:制备 $d = 6\text{mm}$ 的标准滤纸圆片数枚 → 高温灭菌 → 置于银系纳米防霉母粒浸提液中浸泡 1min → 干燥滤纸吸干附表滞水 →

于无菌培养皿中保存备用。

(2) 标准孢子菌液制备: 取 50ml 无菌容量瓶→加入少量无菌水→采样接种灰霉菌孢子→定容→制备标准孢子菌液 (浓度为 15×10^5 倍低倍镜下每视野 80~100 个左右孢子)→备用。

(3) 接种培养基制备: 于培养皿中→加入 PDA (马铃薯培养基: 马铃薯 200g, 琼脂 15~20g、加水至 1000ml, pH 自然) 培养基上→点滴涂布试验 (2) 步制备的标准孢子菌液 0.5ml→制备成已接种灰霉菌的培养基→备用。

(4) 纳米母粒抑菌处理: 迅速将试验 (1) 步制备的 4 枚滤纸圆片均匀置于试验 (3) 步制备的培养基上→于 26~28℃ 下恒温培养→定期测试抑菌圈面积, 以常规 PE 母粒浸提液中浸泡的滤纸圆片为对照, 计算相对抑制率。

$$\text{相对抑制率}(\%) = \frac{\text{抑菌圈面积} - \text{滤纸片面积}}{\text{滤纸片面积}} \times 100\%$$

1.5.2 薄膜圆片—孢子液法

薄膜圆片—孢子液法, 主要用于测试含银纳米保鲜膜的抑菌效应, 试验分 3 步进行。

(1) 标准孢子悬浮液制备: 取 50ml 无菌容量瓶→加入少量无菌水→采样接种灰霉菌孢子→定容制备浓度为 3.8×10^5 孢子/ml 的标准孢子菌液→备用。

(2) 标准纳米防霉保鲜膜样品制备: 随机采样纳米保鲜膜片断→制成面积 $1 \times 1 \text{cm}^2$ 的保鲜膜方片→备用。

(3) 纳米膜抑菌处理: 取试验 (1) 步制备的标准菌液 10ml→于 50ml 无菌三角瓶中→加入试验 (2) 步制备的纳米保鲜膜 100 片→于 30℃ 恒温条件下 800N/min 振荡培养→分别连续振荡 2h、4h→取出 1~2 滴试液→显微镜下→测定孢子萌发数, 以常规保鲜膜为对照。孢子萌发率和抑制萌发率计算公式为:

$$\text{孢子萌发率}(\%) = \frac{\text{萌发孢子数}}{\text{统计孢子数}} \times 100\%$$

$$\text{抑制萌发率}(\%) = \frac{\text{对照萌发率} - \text{处理萌发率}}{\text{对照萌发率}}$$

2 结果与分析

2.1 纳米保鲜膜研制与纳米粒子形态观察

将大连、天津产的银纳米材料, 按方法 1.3 配方工艺处理, 研制出 1*、2*、3*、4* 纳米保鲜膜, 其中 1* 膜含大连产母粒 4% (母粒中含 1% 柱状银系纳米材料), 2* 膜含大连产母粒 4% (母粒中含 0.5%

球状银系纳米材料)、3* 膜含大连产母粒 4% (母粒中含 1% 球状银系纳米材料)、4* 膜含天津产母粒 4% (母粒中含 1% 球状银系纳米材料), 对照膜为国家农产品保鲜工程技术研究中心研制生产的葡萄专用保鲜膜。

由大连产的 1*、2* 含银纳米母粒电镜扫描图如图 1、图 2。其中 1* 含银纳米母粒制成的保鲜膜断面扫描电镜图如图 3, 母粒中纳米材料粒径分布 $d = 30 \sim 50 \text{nm}$, 纳米保鲜膜中的纳米母粒添加量 4%, 主要粒径分布 $d = 40 \sim 70 \text{nm}$, 与母粒中纳米材料粒径相比, 纳米粒子略有团聚现象, 天津产纳米母粒的电镜扫描图与大连产 2* 母粒相似。

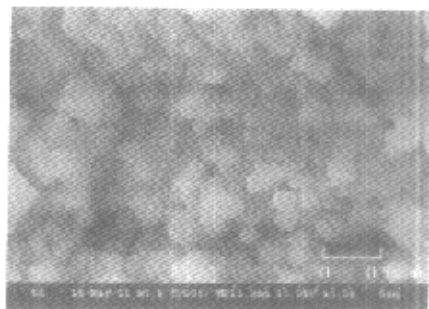


图 1 大连 1*PE/Ag 纳米母粒 SEM 断面图

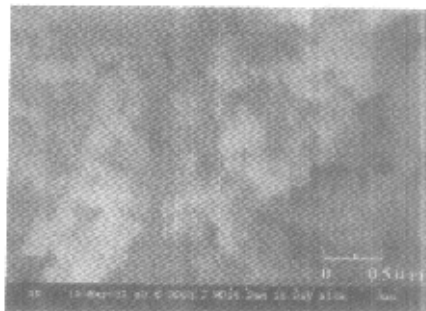


图 2 大连 2*PE/Ag 纳米母粒 SEM 断面图

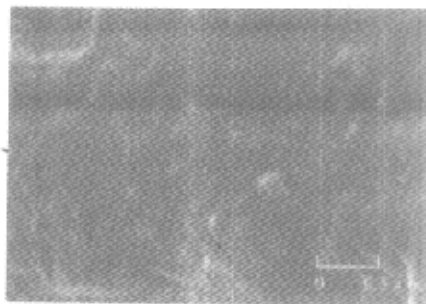


图 3 PE/Ag 纳米保鲜膜 SEM 断面图

2.2 纳米材料的抑菌效应

不同纳米母粒对灰霉菌的抑制作用如表 1。抑制效应 $1^* > 3^* > 4^* > 2^*$, 4 种含银系纳米母粒中, 试样 1^* 、 3^* 、 4^* 对灰霉菌的抑制效应均 $> 60\%$ 的标准抑菌率, 因此, 这 3 种银纳米材料均可以作为研制开发新型抑菌防霉保鲜膜的添加剂。

表 1 不同含银系纳米母粒对灰霉菌的抑制效果

母粒编号	1	2	3	4
抑制率(%)	100	0	70	72.7

但 4 种样品膜对青霉菌抑制效应较弱, 除 4^* 对青霉菌有一定抑制力外, 1^* 、 2^* 、 3^* 试样对青霉菌的生长繁殖几乎没有抑制作用, 对细菌的抑制效应 $3^* > 1^* > 2^*$, 对青霉菌、细菌抑制作用将另文报道。

2.3 纳米保鲜膜的抑菌效应

灰霉菌为葡萄贮藏期主要病害。因此, 重点利用 1^* 、 3^* 、 4^* 含银系纳米母粒研制保鲜膜。如表 2 对灰霉菌的抑制效应, $1^* > 4^* > 2^* > 3^*$, 其抑制作用与含银系纳米母粒效果一致。但只有 1^* 、 4^* 纳米保鲜膜抑菌效应 $> 60\%$, 故贮藏试验重点研究 1^* 和 4^* 保鲜膜的保鲜效应。

2.4 缓释性能分析

为了进一步测试纳米抑菌防霉保鲜膜的缓释性能, 将试样 1^* 、 2^* 、 3^* 、 4^* 和对照膜经清水反复冲淋洗涤, 然后再测试其抑菌作用, 如表 3, 缓释效应 $3^* > 1^* > 2^* > 4^*$, 但试样 3^* 的最大抑菌效应仅 36% , 试样 1^* 抑制率为 50% , 因此, 试样 1^* 最佳。

表 2 银系纳米保鲜膜对灰霉菌的抑制效果

处理	平均孢子萌发率(%)	抑制率(%)
1^*	26.4	67.9
2^*	45.7	44.4
3^*	52.6	36.0
4^*	30.2	63.3
水	82.3	-0.1
CK	82.2	0.0

*CK 为常规葡萄专用保鲜膜,下同。

2.5 物理性能分析

为了比较抗菌膜的物理性能是否符合常规保鲜膜的基本要求, 测定了各种抗菌膜的物理性能参数, 如表 4 仍以 1^* 试样综合性能最佳。含银系纳米抑菌防霉保鲜膜的水蒸汽透过量、水蒸汽透过系数和物理机械强度以及透明度、低温下软性、防结雾等指标均符合常规保鲜膜的性能要求。

3 讨论

3.1 抑菌防霉机理

据报道, 溶出型金属离子的抗菌机理是通过缓释 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子, 阻止微生物的酶合成, 特别是 Ag^+ 离子与细胞膜及膜蛋白质金属离子结合, 对酶、DNA 反应产生功能障碍。

3.2 纳米保鲜膜的机械强度

添加纳米材料是普通保鲜膜增加抗拉强度的重要手段之一, 从该膜物理性能测试结果分析, 其纳米膜增强效果较差, 可能与含银系纳米材料同 PE 树脂交联有关, 值得进一步研究。

表 3 银系纳米保鲜膜洗涤前后对灰霉菌的抑制效应

处理	平均孢子萌发率(%)	洗涤前抑制率(%)	洗涤后抑制率(%)	差值
1^*	41.33	67.9	50.0	17.9
2^*	64.28	44.4	21.9	22.5
3^*	65.63	36.0	20.2	15.8
4^*	63.35	63.3	23.0	40.3
CK	83.26	0.0	0.0	0.0

表 4 银系纳米保鲜膜的透湿与强度参数

处理	水汽透过量($g/m^2 \cdot 24h$)	透湿系数($cm^2 \cdot S \cdot Pa$)	拉伸强度		断裂伸长率	
			δ_t 纵/MPa	δ_t 横/MPa	ε_t 纵(%)	ε_t 横(%)
1^*	24.3	9.47×10^{-15}	16.2	12.8	440	402
2^*	20.4	$7.95 \cdot 10^{-15}$	15.0	11.7	276	398
3^*	21.7	$8.46 \cdot 10^{-15}$	14.2	11.3	375	464
4^*	18.2	$7.09 \cdot 10^{-15}$	9.80	8.72	287	389
CK	23.4	$9.12 \cdot 10^{-15}$	13.4	13.3	363	501

紫苏酱贮存期化学热力学动力学分析

王天元 哈尔滨学院 150086

T52 A

摘 要 紫苏子皮的防止油脂及食品氧化功能,为其广泛应用开辟了良好前景。本研究在实验基础上,用理论分析、计算方法阐明了其防腐作用的化学动力学规律,并指出了其应用的条件与动力学性质的关系。

关键词 紫苏子皮 防氧化 动力学研究

Abstract Perilla peel's property of lipid oxidation prevention and its application on other edible products opens up a new field for its extensive use. This study, based on experiments, expounded on the laws of chemical dynamics of oxidation prevention of perilla peel, by means of theoretical analysis and theoretical methods of calculation. Moreover, the study indicated also the correlation between the conditions under which perilla peel was used and its dynamic nature.

Key words Perilla peel Oxidization prevention Study of perilla dynamics

油脂的氧化可用加入抗氧剂的方法防止,但实际上这种防范是十分被动的,甚至会发生油脂的 POV 值并不升高,但油脂已失去食用价值,就此现象分析如下。

1 化学热力学分析

脂肪分子的特殊结构决定它的氧化是必然的。在脂肪的分子中,特别是不饱和脂肪酸的分子中,脂肪酸残基中含有不饱和键,暴露在空气中由于 O_2 的引发很容易导致其发生氧化作用。热、光及金属催化剂

等活性因素影响,使少量脂肪酸活化产生不稳定的游离基 $R\cdot$ 及 $H\cdot$, 它们可以重新组合成 RH 、 RR 、 H_2 、 H_2O 等而消失。但当有分子氧存在时,情况则不同了。游离基可以与 O_2 生成过氧化物游离基 $ROO\cdot$, 然后过氧化物游离基又与新的脂肪分子 RH 反应生成氢过氧化物 $ROOH$ 及新的游离基 $R\cdot$, 使链式反应得以传递,直到油脂完全变质。由此可见油脂的氧化是一个十分典型的热力学不可逆耗散结构。

耗散结构论是比利时科学家 I. Prigogine 等人经过几十年的努力创立的新型理论。耗散结构论认为:

哈尔滨市科委出国归国人员科学基金资助项目(项目代号 9581218001)

参考文献

- William J., Use of hypobaric conditions for refrigerated storage of meats, fruits and vegetables. Food technology, 1980, 3: 64 ~ 71.
- Neil H. M., Hypobaric transport and storage of fresh meats and produce earns 1977 IFT food technology industrial achievement award. Food Technology, 1979, 7: 32 ~ 40.
- Donald H. S., William F. R., Low pressure (Hypobaric) storage of limes. J. Soc. Hort Sci. 1976, 101(4): 367 ~ 370
- Kazuhisa Y., Arimitsu U., Akane O. Synthesis and properties of polyimide - clay hybrid films. J Polym Sci A: Polym Chem, 1997, 35(1): 2289 ~ 2294.
- Wen Jianye, Wilkes G.L. Organic/inorganic hybrid network materials by the sol - gel approach. Chem Mater, 1996, 8(8): 1667 ~ 1681.
- 方胜等. 减压保鲜新技术研究与发展趋势. 粮油食品科技, 1999, 7: 28 ~ 29.
- 薛卫东等. 果蔬贮藏与保鲜. 电子科技大学出版社, 1995.
- 戎红仁等. 无机抗菌剂概述. 化学世界, 2000, 7: 339 ~ 372.
- 马文, 任运宏, 张敏编者. 蔬菜的贮存与保鲜. 金盾出版社, 1998 年.
- 王新宇等. 聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料制备及应用. 工程塑料应用, 1999(27), 2: 1 ~ 5.
- 杨勇等. 有机-无机纳米复合材料的研究进展. 上海交通大学学报, 1998(32): 131 ~ 133.
- 陈光明等. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展. 高分子通报, 1999, 4: 1 ~ 8.
- 徐卫兵等. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备与性能. 中国塑料, 2000(4), 11: 28 ~ 30.
- 钟明强等. 纳米粒子在聚合物改性中的应用. 合成树脂及塑料, 2000, 17(6): 37 ~ 40.
- 李晓英. 抗菌剂及抗菌材料的应用. 中国塑料, 2001, 15(2): 68 ~ 70.
- 周维祥. 塑料测试技术. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- 李喜宏, 陈丽. 果蔬专用保鲜膜的研制与应用. 天津农业科学, 1999.