

荔枝纳米保鲜剂研究及应用进展

周 武 艺

(华南农业大学 理学院生物材料研究所, 广东 广州 510642)

摘 要: 对荔枝纳米保鲜剂的研究进展进行了系统的综述, 并重点探讨了纳米二氧化钛保鲜机理和应用前景。纳米二氧化钛在光激发下产生活性基团可以降解荔枝采后贮藏时释放的乙烯气体, 并且能破坏表面滋生的细菌细胞膜, 从而导致细菌死亡, 提高荔枝保鲜效果, 延长荔枝保鲜时间。

关键词: 纳米二氧化钛; 保鲜; 荔枝; 应用

中图分类号: S 667.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0009(2011)01-0185-03

目前, 广东省水果生产面积已达 99 万 hm^2 , 差不多占水稻年播种面积的 50%。其中, 荔枝种植面积最大, 达 28.41 万 hm^2 。广东荔枝产量约占全世界的一半, 去年广东省产量达 80 多万 t。但荔枝不耐贮运, 据统计, 广东省荔枝每年因腐烂变质而造成的损失约占总产量 20% 以上^[1], 影响了新鲜荔枝的出口及运输。荔枝难以保鲜的主要原因有以下几点, 一是果实的代谢很旺盛, 释放乙烯等气体, 容易导致果实后熟加快。二是由于荔枝易失水而导致果皮变褐; 三是易被微生物侵蚀引起腐烂。因此, 荔枝保鲜的主要难题应是防腐、防后熟、防失水等方面。研究表明, 果皮褐变主要是因果皮失水、机械损伤和低温伤害所致。当果皮失水 20% 以上开始褐变, 若继续失水 60%~70% 果皮完全褐变。因此, 适当的保湿在荔枝保鲜上格外重要。其次, 荔枝果肉糖分高, 营养丰富, 在高温、高湿、机械伤害及褐变等因素下, 适合微生物滋长, 造成果肉变味腐烂。因此, 在荔枝保鲜上也需要适当地抑制微生物滋长。现已有关于荔枝采后生理品质变化规律及贮藏保鲜技术的研究, 并取得了一些进展。荔枝速冻冷藏保鲜方法已能保证果品贮存半年或更长时间。然而在出冷库后, 货架上品质的保持及常温保鲜方面, 尚未能取得突破性进展。

目前, 先进的贮藏保鲜技术有冷藏保鲜、临界低温保鲜、防腐保鲜剂保鲜、气调保鲜等。其中气调保鲜因为使用高纯度的惰性气体, 成本非常高^[2]。低温贮藏成本高、能耗大、质量不稳定, 且荔枝等原产热带、亚热带的果蔬不能在低温条件下贮藏, 只能在亚低温条件下贮

藏, 否则容易发生冷害, 造成重大的经济损失, 而病菌在亚低温条件下繁殖较快, 致使果蔬在贮藏期间经常发生严重腐烂现象。因此, 探索高效、低成本、稳定的贮藏保鲜技术是所有相关领域研究人员共同的目标^[3]。纳米技术的使用正好满足了这种需要。纳米材料具有抗菌杀毒、低透氧率、低透湿率、阻隔二氧化碳、吸收紫外线、自洁功效与良好的阻隔性及力学性能等优良特性。在涂膜剂中加入纳米材料能有效地延长果蔬贮藏保鲜寿命^[4-5]。纳米技术在果蔬贮藏保鲜过程中, 将发挥不可估量的作用。

1 国内荔枝外保鲜剂研究进展

现有的荔枝冷冻技术只能贮存半年时间, 在常温保鲜方面, 尚未取得重大突破。目前, 国内外在常温贮藏研究方面主要偏重于防腐剂、保鲜剂的筛选和应用, 但大多保鲜期不超过 7~8 d, 且要结合常规的药物防腐, 如苯来特、特克多、灭菌威等。这些药物均有一定的毒性和残留量^[6]。国外主要采用熏硫方法进行荔枝常温保鲜, 虽能有效地保持果实颜色, 但对某些真菌并不能完全杀灭, 导致口感变差, 影响人们身心健康。因此, 目前常温保鲜研究的重点放在研制无毒、防失水、防褐变、防腐、防病害和延长衰老的保鲜剂上。

在国内, 陈志宏等用乙烯吸收剂、减压贮藏、乙烯吸收剂+SSC 浸果几种处理方式对糯米糍荔枝的常温保鲜研究, 发现经乙烯吸收剂+SSC 处理的荔枝, 贮藏期可延长 7~10 d^[7]。谢建华等采用缓释剂处理荔枝, 果实常温贮藏的好果率为 80% 以上, 且 SO_2 残留未超标^[8]。陈蔚辉等在常温条件下, 采用微气调袋包装技术提高了荔枝的品质, 果实货架期比对照延长了 3 d^[9]。华南农业大学陈维信教授等在常温条件下使用泡沫箱加冰包装方法进行保鲜, 可提高荔枝的贮藏后的好果率增加 18%~40%^[10]。近年来荔枝贮藏保鲜技术已有较

作者简介: 周武艺(1976), 男, 博士, 副教授, 研究方向为纳米光催化材料应用。E-mail: zhouwuyi@scau.edu.cn.

基金项目: 华南农业大学校长基金资助项目(4900-K09142)。

收稿日期: 2010-10-25

大的提高,但仍存在不少问题。比如采收前管理粗放,没有严格的病虫害控制措施,果实往往在生长期就被病虫害侵染,不利于采收后贮藏保鲜。

新型的纳米材料具有很多不同于常规材料的优异特性,如高比表面积、量子效应、特殊的光、热、磁学等性质。可有效地应用于食品科学,并加以开发和利用。

应用于果蔬保鲜方面的纳米材料主要有纳米氧化硅、纳米二氧化钛、银系纳米材料等^[11-12]。适量的纳米SiO_x颗粒加入可以形成纳米抗菌薄膜,利用硅氧键对CO₂和O₂吸附、溶解、扩散和释放作用,调节膜内外CO₂和O₂的交换量,从而抑制果蔬呼吸强度,起到保鲜保水的作用。马李一等研究表明,加入纳米SiO_x涂膜剂,水晶梨的失重率与腐烂率都显著小于其它涂膜液(<0.05);果实亮度与色泽好,明显延长了果蔬贮存期^[13]。将纳米SiO_x与天然复合果蜡共混,形成水溶性果蜡,涂覆到果实外表面晾干后,形成具有较强机械性能的纳米SiO_x改性蜡膜,能够明显提高CO₂和O₂通透性的调控能力,并且具有较好的抑制果品呼吸强度和防治水分蒸发的能力,保鲜效果明显提高^[14-15]。纳米抗氧化剂、抗菌剂应用于保鲜包装材料可以提高新鲜果蔬的保鲜效果和延长保鲜时间。纳米系列银粉可以有效的延长抗菌时间,加速氧化果蔬释放出的乙烯,降低包装中乙烯的含量,从而达到良好的保鲜效果^[16]。纳米TiO₂具有良好的光催化性能,它一方面能够将果蔬贮藏中产生的乙烯氧化分解成二氧化碳和水;另一方面可以杀死细菌等微生物,因此可以有效延长果蔬保鲜时间^[17]。陈丽等将TiO₂纳米粉体应用于PVC保鲜膜,发现其对富士苹果保鲜效果大大提高,贮藏期间气体指标分别为:O₂ 3.1%~5.6%,CO₂ 1.7%~2.6%^[18]。壳聚糖、明胶和TiO₂微粒之间存在强烈的氢键相互作用,添加TiO₂纳米颗粒可以使壳聚糖明胶共混膜的力学性能得到改善,有利于提高膜的抗性,提高对果蔬保鲜能力和延长常温保鲜时间^[19]。邱松山等采用壳聚糖/纳米TiO₂作为复合涂膜剂,低温下对鲜切进行涂膜处理,测定鲜切贮藏过程中失重率、VC含量、褐变度、过氧化物酶活性等的变化。结果表明,壳聚糖/纳米TiO₂复合涂膜可有效降低果实的水分、VC等成分的损失,延缓褐变的发生,从而延长鲜切的货价保藏期^[3]。

目前,在国内利用纳米二氧化钛材料进行改性使其提高可见光的光催化作用,并且用作保鲜剂用于荔枝的保鲜时间少有报道。尤其是利用太阳光催化来提高保鲜剂对荔枝表面微生物的抑制或杀死、以及荔枝新陈代谢所释放的乙烯等气体的降解等研究具有重要的研究。纳米二氧化钛半导体材料在颗粒尺寸为10 nm以下时能吸收紫外光产生自由载流子,这些载流子活性很强,能与颗粒表面存在的氧气和水分子结合形成自由基,这

些自由基能进入微生物内部破坏其内部组织,从而杀死细菌。同时,这些自由基能够破坏有机物中的双键、芳香链使有机物裂变而生成二氧化碳和水,从而达到很好的防腐和抑制后熟等作用。纳米二氧化钛光触媒保鲜剂本身为无机物,无毒、无污染。利用太阳光激发纳米二氧化钛保鲜剂材料研制成功将具有重大的应用和推广前景。

2 纳米保鲜剂的作用机理

荔枝表面易滋生细菌、真菌、霉菌等微生物,荔枝在贮藏过程中会释放乙烯等气体,这些气体物质就会导致荔枝后熟加快。因此为了提高荔枝保鲜时间,一定要快速有效地杀死细菌并将产生的乙烯气体迅速分解为二氧化钛和水等小分子,这也是提高荔枝保鲜效果的关键。

当锐钛矿结构的纳米二氧化钛颗粒尺寸在1~10 nm时,颗粒表现出超强的光催化活性。在一定波长光激发下(387 nm)激发下,在纳米二氧化钛颗粒表面产生电子-空穴对。这些空穴(h⁺)带正电,它能与吸附在纳米颗粒表面的水分子发生反应从而产生大量的羟基自由基,而这些羟基自由基具有非常强的氧化活性,能够与荔枝表面上存在的细菌分子以及产生的乙烯气体发生反应。通过光催化反应能够破坏细菌的细胞膜而导致细菌死亡。通过与乙烯分子反应使其迅速转化为二氧化碳和水分子,从而大大提高荔枝的贮存时间。另外,光激发产生的带负电的电子(e⁻)也同时能与纳米二氧化钛颗粒表面上被吸附的氧分子反应产生氧负离子自由基(O₂⁻),这些不稳定的氧负离子自由基也具有极强的氧化性,能破坏细菌细胞结构的新陈代谢,从而杀死细菌。其光催化反应原理见图1。其具体反应过程如下:

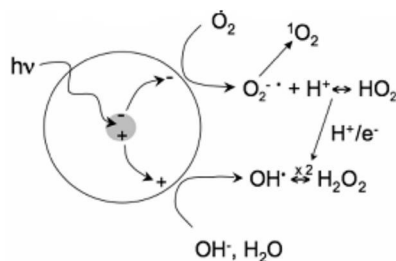
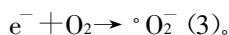
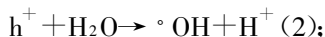


图1 纳米二氧化钛催化反应原理

3 前景与展望

纳米技术的快速发展为改进常温荔枝保鲜技术提供了新的方向和思路。随着纳米二氧化钛光催化技术的不断成熟和稳定,将逐步被应用于水果蔬菜包括荔枝

保鲜等领域。因而,该技术的发展和推广应用具有非常重要的前景。但是,由于纳米材料的制备成本较高,性能稳定性还有待进一步提高。纳米二氧化钛保鲜剂的储存和应用方法等都还存在一些不足,需要进一步进行深入研究和探讨。

参考文献

- [1] 胡新宇.荔枝保鲜的研究与发展[J].食品与发酵工业,2001,27(4):47-52.
- [2] 张慙,范柳萍.国内外果蔬保鲜技术发展状况及趋势分析[J].蔬菜,2004(12):27-29.
- [3] 梁宏宇,胡迪,肖红梅.纳米技术在果疏储藏保鲜中的应用[J].保鲜与加工,2008(5):51-54.
- [4] 邱松山,李喜宏,胡云峰等.壳聚糖纳米复合涂膜对鲜切韭菜保鲜作用研究[J].食品与发酵工业,2008,34(1):149-151.
- [5] 夏凡,据争艳.食品保鲜中的纳米技术及其安全性研究[J].食品科技,2008(5):263-266.
- [6] 林宝凤.荔枝常温保鲜的研究[J].广西农业生物科学,1999,18(3):205-208.
- [7] 陈志宏,张茹莲.常温下荔枝贮藏保鲜的研究[J].热带作物学报,1997,18(2):59-65.
- [8] 谢建华,庞杰.固体保鲜缓释剂对荔枝低温保鲜效果及其货架寿命研究[J].山地农业生物学报,2004,23(3):239-243.

- [9] 陈蔚辉,张福平.常温条件下微气调袋包装对荔枝品质与某些生理指标的影响[J].果树学,2004,21(1):85-87.
- [10] 陈维信,吴振先.荔枝常温下泡沫箱加冰保鲜研究[J].广东农业科学,2000(3):27-28.
- [11] AveHa M, Vlieger J D, Errico M E et al. Biodegradable starch/ clay nanocomposite films for food packang applications[J]. Food Chemistry, 2005, 93: 467-474.
- [12] 郭玉花,黄震,滕立军.纳米活性果蔬保鲜膜的制备研究[J].食品工业科技,2008,29(7):197-198.
- [13] 马李一,甘瑾,殷宁等.纳米 SiO_x 在涂膜保鲜剂中的应用[J].北京林业大学学报,2004,26(6):98-101.
- [14] 刘刚,张永茂,李彦锋等.纳米 SiO₂/果蜡共复合研究[J].食品科技,2003(7):96-98.
- [15] 顾敏华,刘刚,张永茂等.纳米 SiO_x 保鲜果腊研制[J].食品科学,2003,24(7):146-149.
- [16] 曾晓雄.纳米技术在食品工业中的应用研究进展[J].湖南农业大学学报,2007(1):90-95.
- [17] 叶盛英,刘诗乐,贺明书.纳米二氧化钛闪照强光光催化杀菌与保鲜技术初探[J].农业工程学报,2003,19(4):180-183.
- [18] 陈丽,李喜宏,胡云峰等.富士苹果 PVC/ TiO₂ 纳米保鲜膜研究[J].食品科学,2001,22(7):74-76.
- [19] 董战峰,杜予民,樊李红等.壳聚糖/明胶/ TiO₂ 三元复合膜的制备与功能特性[J].功能高分子学报,2004,17(1):61-66.

Progress on the Application of Keeping Fresh Nano-materials for Lichi

ZHOU Wu-yi

(Institute of Biomaterials, College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou, Guangdong 510642)

Abstract: The paper summarized the research progress of the keeping fresh nano-materials for lichi. The mechanism and application of keeping fresh of nano TiO₂ were discussed in detail, respectively. The obtained reactive oxygen species produced by the irradiation of light can degrade the ethylene molecules and destroy the cell membranes and kill them finally. The keeping fresh of lich was improved effectively.

Key words: nano TiO₂; keep fresh; lichi; application

《北方园艺》征订启事

《北方园艺》是由黑龙江省农业科学院主管、黑龙江省园艺学会和黑龙江省农业科学院主办的以科学研究和技术普及相结合的园艺类综合性科技期刊,一直跻身于全国自然科学(中文)核心期刊行列,先后被评为中国农业核心期刊、全国优秀农业期刊、黑龙江省优秀科技期刊、中国北方优秀期刊。本刊多年来已形成了自己的办刊特色,受到全国农业科研、教学、生产第一线等科技人员和广大读者的热情支持和欢迎,既是科技人员技术交流和发布佳篇新作的信息平台,也是园艺种植户的致富帮手和秘籍锦囊。

《北方园艺》为半月刊,每月15日、30日出版,大16开本,200页内文,平订,彩四封及内插彩页印刷精美,每册定价7.00元,全年168.00元。国内外公开发行,中国标准连续出版物号:ISSN 1001-0009(CN 23-1247/S),国外代号:M 5011,广告许可证号:2301070000009,邮发代号14-15。

《北方园艺》常年刊登涉农广告,设四封及内插彩页、黑白内文,有意者请与编辑部联系。

地址:哈尔滨市南岗区学府路368号《北方园艺》编辑部

邮编:150086

电话:0451-86674276