

含纳米Ag-TiO₂的聚乙烯包装材料对大米储藏品质的影响

曹崇江, 杨文建, 宋 伟, 胡秋辉*

(南京财经大学食品科学与工程学院, 江苏省现代粮食流通与安全协同创新中心, 江苏 南京 210023)

摘 要: 目的: 研究含纳米Ag-TiO₂聚乙烯 (polyethylene, PE) 包装材料对大米储藏防霉保鲜的效果。方法: 在30 ℃、相对湿度80%条件下, 用含纳米无机抗菌剂的PE包装袋储藏大米, 研究纳米抗菌包装材料对储藏大米品质变化的影响。在90 d储藏期内跟踪检测大米的脂肪酸、糊化特性、质构等指标的变化及霉菌生长情况, 分析纳米抗菌包装材料和普通包装材料对大米品质劣变的影响。结果: 纳米复合包装储藏的大米, 在90 d储藏期内的大米脂肪酸、糊化特性、质构等指标变化速度低于普通包装储藏 ($P < 0.05$), 同时霉菌培养后的大米含菌量小于普通包装袋储藏的二分之一。结论: 纳米抗菌包装材料储藏大米相比于普通包装有利于大米品质的保藏。

关键词: 大米; 储藏; 品质; 无机抗菌剂; 纳米包装

Effect of Ag/TiO₂ Nano-Polyethylene Packaging Material on Quality of Stored Rice

CAO Chong-jiang, YANG Wen-jian, SONG Wei, HU Qiu-hui*

(Collaborative Innovation Center for Modern Grain Circulation and Safety, College of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance and Economics, Nanjing 210023, China)

Abstract: This study was focused on exploring a nano-packaging material applied in the preservation of stored rice. Rice was stored at 30 ℃ and 80% humidity using a polyethylene (PE) packaging material containing nano inorganic antimicrobial. The effect of the nano-packaging material on the quality of stored rice was studied by tracking the changes in fatty acid value, gelatinization characteristics, textural properties and growth patterns of molds. The results showed that fatty acid and gelatinization characteristics of rice stored with nano-packaging material changed more slowly than those of rice stored with ordinary PE packaging material ($P < 0.05$). After 90 days of storage, the quantity of molds was 1.5×10^5 CFU/g, less than 50% of that observed with regular packaging. It was indicated that the quality of stored rice was better and the aging was delayed using the PE packaging-containing inorganic antimicrobial.

Key words: rice; storage; quality; inorganic antimicrobial; nano-packaging

中图分类号: TS210

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 24-0327-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201424063

稻谷是一种重要的谷物, 全球约一半人口以稻米为主食。中国水稻产量居世界第一位, 年产量约1.27亿 t^[1]。据联合国粮食及农业组织报告, 每年至少有2%的粮食因霉变变质而不能食用。其中, 我国每年因霉变而损失的稻米高达2 100万 t^[2]。稻谷经脱壳, 脱壳颖再经加工, 碾去皮层和胚得到食用大米, 大米失去外层保护几乎只含有胚乳, 且组织结构暴露, 储藏期间稳定性差, 尤其在南方高温高湿天气下, 极易产生霉变、陈化。因此, 研究一种能够应用于大米并且使用方便、成本合理、效果良好的防霉保鲜技术一直是大米储藏领域的重要研究方向。

现在大米主要的储藏技术有常温储藏、低温储藏、气调储藏、化学储藏、电子辐照保鲜技术、生物源保鲜剂喷涂技术、微波处理技术^[3-7]。近年来, 国内外大量研究报道纳米保鲜膜技术在食品包装上的应用^[8], 这类以聚合物聚乙烯 (polyethylene, PE)、聚丙烯 (polypropylene, PP)、聚氯乙烯 (polyvinyl chloride polymer, PVC) 为基材复合纳米Ag、TiO₂制得的包装材料在啤酒、饮料、果蔬、肉类、奶制品等食品上取得了较好的保鲜效果。而纳米保鲜膜在大米防霉保鲜中研究报道较少。

收稿日期: 2014-09-12

基金项目: 江苏省科技厅自然科学基金项目 (BK20141486); “十二五”国家科技支撑计划项目 (2013BAD17B01)

作者简介: 曹崇江 (1977—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为食品包装加工。E-mail: ccj@njue.edu.cn

*通信作者: 胡秋辉 (1962—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品加工。E-mail: qiuhiu@njue.edu.cn

Ag-TiO₂纳米粒子由于双效抗菌机制,比一般抗菌剂有着更优越的抗菌性能^[9-10],广泛用于塑料、玻璃、陶瓷制品中。本实验通过自制的Ag-TiO₂与PE母粒复合制得纳米抗菌包装袋,并将纳米抗菌包装袋用于大米储藏,研究置于抗菌包装袋中的大米在高温(30℃)、高湿(相对湿度80%)条件下,脂肪酸、质构特性、糊化特性、霉菌培养等储藏品质的变化规律,探讨纳米抗菌剂在常规塑料薄膜密闭储藏技术中应用的可能性。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大米:2013年新产淮5号粳稻谷经加工制成精制大米,原始水分15.4%,江苏省农垦三河米厂提供;纳米包装膜:将合成的Ag-TiO₂纳米粉体与聚乙烯、偶联剂混匀制成纳米母粒,再将该纳米母粒与PE粒子(质量比95:5)混匀吹膜制成厚度为0.05 mm的纳米包装袋;按同样方法制备不含纳米母粒的普通PE包装袋。

孟加拉红培养基、氢氧化钾、乙醇 南京化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

FOX型多段编程人工气候箱 宁波东南仪器有限公司;Super3快速黏度测定仪 澳大利亚Newport公司;XW-80A漩涡混合器 上海书培实验设备有限公司;食品物性测定仪 英国Stable Micro Systems公司。

1.3 方法

1.3.1 样品处理

将2 000 g淮5号粳稻谷封闭于实验室自制的含Ag-TiO₂抗菌PE复合材质包装袋中,同时将另一份2 000 g的稻谷封闭于常规PE塑料包装袋中作为参照。将封闭好的样品放入人工气候箱中,温度设定为30℃,相对湿度为80%,模拟高温高湿条件进行3个月储藏,在储藏期间每份样品定期取出50 g进行稻谷脂肪酸、糊化特征值、硬度、黏着性等品质测定,并对样品进行霉菌培养,计算菌落总数。每一个样品检测设置3个平行实验,分析考察含无机抗菌材料包装袋对储藏稻谷的品质变化规律的影响。

1.3.2 脂肪酸含量测定

参照GB/T 20569—2006《稻谷储存品质判定规则》方法。

1.3.3 质构特性测定

粳稻谷制成精米,采用P/36R的探头检测,校正高度设定20 mm,校正速率15 mm/s。75%的压缩比例,触发力10 g,测前速率1.0 mm/s,测试速率0.5 mm/s,测后速率:0.5 mm/s。蒸煮条件为精米量3 g、米水比例1:1.2、蒸煮时间30 min。

1.3.4 稻谷糊化特征值测定

参照Newport Scientific方法《10RVA大米淀粉品质测试法》测定,分别测定糊化特征值。

1.3.5 霉菌检测

参照GB 4789.15—2010《食品微生物学检验:霉菌和酵母计数》,选用孟加拉红培养基,在28℃条件下对处理过的样品菌液培养、计数。

1.4 数据分析

采用SAS 8.2 软件进行方差分析和Duncan's多重比较差异显著性检验。

2 结果与分析

2.1 大米的脂肪酸值变化

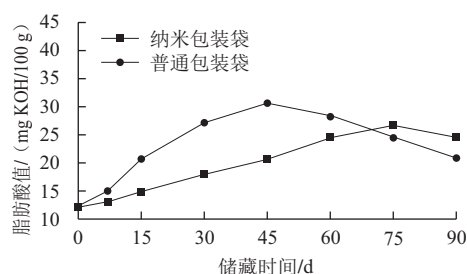


图1 不同包装对大米脂肪酸值变化的影响

Fig.1 Effects of nano-packaging and ordinary packaging on fatty acid value of rice

脂类变化是大米陈化最主要的因素,脂肪酸值能客观、灵敏地反映大米品质变化^[11]。图1为2种包装大米在30℃条件下储藏90 d的脂肪酸值变化趋势。使用普通包装袋储藏的大米脂肪酸值呈现上升后下降的趋势,且在15 d后,上升速率越来越快,当储藏时间到45 d时,其脂肪酸值已达到峰值30.53 mg KOH/100 g ($P<0.05$)。该值已超过《粮油储存品质判定规则》中稻谷储存品质控制指标——脂肪酸值的“宜存”上限。之后脂肪酸值逐渐降低。这是由于在高温、高湿条件下,大米的呼吸作用加快使大米中的游离脂肪酸迅速增多,且大米中的蛋白质也容易引起水解,游离氨基酸上升,导致大米脂肪酸值升高^[3]。而脂肪酸值下降是由于后期大量的霉菌生长会消耗脂肪酸,从而使脂肪酸值呈下降趋势。

而利用含抗菌材料的复合包装袋储藏的大米脂肪酸值变化趋势相对缓慢,储藏60 d后,稻谷的脂肪酸值上升到24.65 mg KOH/100 g。在75 d后脂肪酸值才开始缓慢下降。相对于用普通包装袋储藏,脂肪酸值上升趋势被有效抑制。表明使用含纳米抗菌材料的复合包装袋储藏大米时,可能由于纳米抗菌材料的存在,大米中的霉菌生长被抑制,使得由于霉菌消耗脂肪酸引起的脂肪酸值降低速度变缓慢,因此利用抗菌材料包装袋储藏大米可以延缓大米脂肪酸劣变速度。

2.2 大米的质构变化

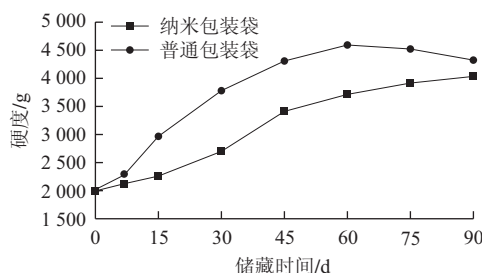


图2 不同包装对大米硬度的影响

Fig.2 Effects of nano-packaging and ordinary packaging on hardness of rice

米饭的质构特性是大米食用品质的的重要因素^[12]，利用质构仪测定大米米粒的硬度、黏着性。由图2可以看出，不同包装袋储藏的大米，硬度变化趋势不一致，普通包装储藏的大米60 d达到最大值，然后缓慢降低。在储藏初期，大米淀粉逐渐老化，与蛋白质结合越来越紧密，使米饭硬度增加，而储藏后期大米劣变程度加剧，不能保证其颗粒完整性，使蒸煮后大米变得松散，硬度反而降低。而纳米复合包装储藏的大米在90 d储藏期内呈单调上升趋势，且上升速率相对缓慢 ($P<0.05$)，表明了采用纳米抗菌复合包装材料可以延缓大米的老化和劣变。

黏着性是大米在蒸煮后，米饭与牙齿相互接触后黏附在一起的能力，与表面状态、压力、温度等因素有关。黏着性是质构仪在第2次压缩后探头对样品做的负功。样品在不同储藏条件下，淀粉、蛋白质等物质时刻发生着结构和质量的改变，尤其是直链淀粉含量发生改变。由图3可以看出，大米在2种不同包装袋封闭储藏条件下，黏着性均呈明显的下降趋势，抗菌包装储藏的大米样品黏着性变化相对平缓 ($P<0.05$)。

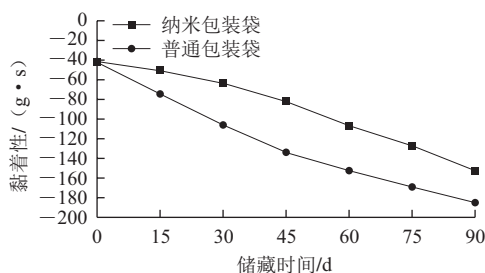


图3 不同包装对大米黏着性的影响

Fig.3 Effects of nano-packaging and ordinary packaging on adhesiveness of rice

从图1、2可以看出，普通包装储藏大米的脂肪酸值和硬度变化都出现先上升后下降的趋势，表明米饭的硬度与大米的脂肪酸含量有着很大的相关性，大米中的脂肪经脂肪酶的作用分解成甘油和游离脂肪酸，游离脂肪酸包藏在直链淀粉的螺旋结构中，使大米在蒸煮时糊化所需的水分难以通过，导致淀粉粒的强度增加，从而引

起米饭硬度增加^[13]。黏着性的降低受多种因素影响^[14]，随着储藏时间延长，淀粉酶活力降低，蛋白质由溶胶变为凝胶，细胞壁越来越坚固，以及游离脂肪酸包裹淀粉粒，使其膨化困难，导致黏着性下降，这些都是大米陈化的原因。因此，从质构检测结果可以看出，利用纳米抗菌复合材料储藏的大米变化趋势相对平缓表明大米在储藏期间的陈化速度得到了一定的抑制。

2.3 大米糊化特性的变化

大米的食用品质可以通过检测大米淀粉的糊化特性评价，快速黏度分析仪 (rapid visco analyser, RVA) 用于反映淀粉糊化过程的性质变化，可以完整地记录稻谷糙米粉在加热、高温和冷却过程中，米粉匀浆的黏滞性发生的一系列变化^[15]。

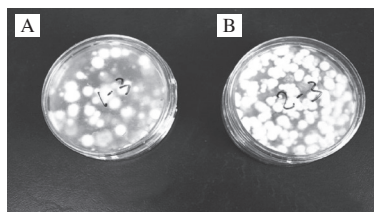
表1 储藏大米的RVA谱特征值
Table 1 RVA Values of stored rice

储藏时间/d	大米样品	峰值黏度/cP	最低黏度/cP	破损值/cP	最终黏度/cP	凝胶值/cP	糊化温度/℃
0		1 611	1 002	609	2 136	1 134	86.1
60	抗菌包装	1 846	1 259	587	2 485	1 265	86.9
	普通包装	2 019	1 466	553	2 897	1 359	88.5
90	抗菌包装	2 026	1 470	556	2 755	1 378	86.8
	普通包装	2 245	1 714	531	2 824	1 385	88.3

从表1可以看出，随着储藏时间延长，峰值黏度、最低黏度、凝胶值随之上升，破损值随之下降，相对而言抗菌包装材料储藏的大米变化趋势相对缓慢。峰值黏度是淀粉溶胀和多聚体逸出导致黏度增加与淀粉破裂和多聚物重新排列导致黏度降低之间的平衡点，反映了淀粉或其混合物结合水的能力，间接表征了米饭的蒸煮品质。而胶凝值是反映淀粉老化程度和老化速率的一个量度，它表示淀粉溶液在冷却过程中的回生黏度，胶凝值越大，淀粉的老化程度越大。破损值与淀粉的热稳定性和剪切力有关，与米饭质地的黏性与柔软性呈正相关，破损值越高，米饭口感和柔软性等品质越好，结果可以看出，利用抗菌包装袋储藏的大米老化程度较低、食用品质较好。

最终黏度反映大米在熟化并冷却后形成黏糊或凝胶的能力。最终黏度越大，表明冷却至室温状态下老化后的淀粉糊越硬，从而煮熟的米饭也就越硬。由表1结果可知，样品的最终黏度变化规律与图2样品硬度变化一致，抗菌包装储藏大米与普通包装储藏相比，可以延缓大米的陈化。糊化温度是反映米饭蒸煮性的一个重要指标，表1结果可知，由抗菌包装袋储藏大米90 d后的糊化温度为86.8℃，接近初始值，而普通包装袋储藏大米糊化温度上升了2.2℃达到88.3℃ ($P<0.05$)。从整个糊化特征实验结果可以看出，利用抗菌包装袋储藏大米，对保持大米储藏品质有良好效果。

2.4 大米的霉菌情况



A. 纳米包装袋; B. 普通包装袋。

图4 不同包装材料储藏90 d后的大米霉变情况

Fig.4 Moldy condition of rice in nano-packaging and ordinary packaging after 90 d of storage

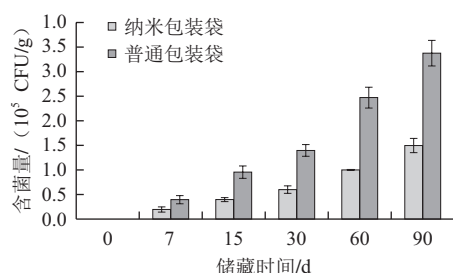


图5 不同包装对大米霉菌含量的影响

Fig.5 Effects of nano-packaging and ordinary packaging on mold quantity of rice

由图4可以看出,大米中的霉菌以白曲霉为主,有少量黄曲霉,这与之前文献[16]报道一致,在含水量不低的大米中,主要出现白曲霉、黄曲霉等霉菌。从霉菌生长数量可以看出采用纳米包装的大米明显优于采用普通包装储藏的大米。由图5可以看出,经过15 d储藏后,普通包装袋储藏大米的含菌量快速上升,而纳米包装储藏大米的含菌量上升速度相对缓慢,15 d后的含菌量小于普通包装储藏大米的二分之一 ($P < 0.01$)。

白曲霉、黄曲霉等大米易生霉菌均属于干生性真菌,当环境条件适宜(温度 $25 \sim 35^\circ\text{C}$,相对湿度大于60%,有 O_2 状态),霉菌会在大米表面大量地繁殖,霉菌分解大米中的营养物,降低大米食用品质^[17]。本实验在高温、高湿条件下储藏,有利于霉菌在大米表面的繁殖生长,因此在普通包装无保护措施储藏的大米,霉菌含量随储藏时间延长急剧上升。而采用纳米复合包装袋储藏的大米,复合材料中含有 Ag-TiO_2 双效无机抗菌材料,能够与空气中的水分接触产生羟自由基($\cdot\text{OH}$)及活性氧离子($\text{O}_2^{\cdot-}$),具有很强的氧化能力,能在短时间内破坏霉菌的增殖能力,致使细胞死亡,从而达到抑菌、抗菌的目的^[18-19]。

3 结论

本实验采用含纳米 Ag-TiO_2 的抗菌复合PE包装袋在高

温、高湿条件下储藏大米,研究了在储藏期内抗菌包装材料对大米品质变化的影响,结果表明,纳米抗菌包装储藏的大米霉菌生长在一定程度上被抑制;与无抗菌材料的普通包装袋相比,脂肪酸变化趋势被延缓,60 d储藏后脂肪酸值为 $24.65 \text{ mg KOH/100 g}$,低于《粮油储存品质判定规则》中稻谷储存品质控制指标——脂肪酸值的“宜存”下限,而对照组普通包装储藏大米,脂肪酸值30 d后已超过“宜存”上限;同时,大米的质构特性与糊化特性结果表明纳米抗菌包装储藏的大米食用品质优于普通包装的大米。纳米抗菌包装储藏大米有效地延缓了大米陈化和劣变,延长了大米储藏期。

参考文献:

- [1] 张玉荣,周显青.典型储粮环境下储藏大米糊化特性试验[J].农业机械学报,2010,41(8):125-130.
- [2] 项琦.粮油食品微生物学检验[M].2版.北京:中国轻工业出版社,2000:2-5.
- [3] 郭玉宝.大米储藏陈化中蛋白质对其糊化特性的影响及其相关陈化机制研究[D].南京:南京农业大学,2012.
- [4] 曲春阳,刘鹏,屠康.大米储藏保鲜技术现状及研究进展[J].粮食储藏,2009,38(3):22-26.
- [5] 向芳,吴保承,王绎,等.糙米微波稳定化技术研究[J].食品科学,2011,32(8):43-49.
- [6] 李湘,郭东权,陈云堂,等.电子束辐照对大米营养和蒸煮品质的影响[J].农业工程学报,2012,28(15):251-257.
- [7] 曲春阳,潘磊庆,屠康.一种复合精油对大米品质变化的影响[J].中国粮油学报,2012,27(2):1-5.
- [8] 周显青,伦利芳,张玉荣,等.大米储藏与包装的技术研究进展[J].粮油食品科技,2013,21(2):71-75.
- [9] LI M H, NORIEGA-TREVINO M E, NINO-MARTINEZ N, et al. Synergistic bactericidal activity of Ag-TiO_2 nanoparticles in both light and dark conditions[J]. Environment Science and Technology, 2011, 45(20): 8989-8995.
- [10] JASON K, JENNIFER B, NICOLE H, et al. Photo-catalytic preparation of silver-coated TiO_2 particles for antibacterial applications[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2002, 18(2): 133-139.
- [11] 李红,方贵权,李惠萍,等.脂肪酸值在啤酒粮造辅料大米新鲜度评价中的应用[J].食品科学,2013,34(21):103-106.
- [12] 任顺成,周瑞芳,李永红.大米陈化过程中谷蛋白与大米质构特性的变化[J].中国粮油学报,2002,17(2):42-46.
- [13] 夏吉庆,郑先哲,刘成海.储藏方式对稻米粘度和脂肪酸含量的影响[J].农业工程学报,2008,24(11):260-263.
- [14] SITAKLIN C, MEULLENET J-F C. Prediction of cooked rice texture using extrusion and compression tests in conjunction with ceetral stress strain analysis[J]. Cereal Chemistry, 2000, 77(4): 501-506.
- [15] 徐娟,梁丽松,王贵禧,等.不同品种板栗储藏前后淀粉糊化特性研究[J].食品科学,2008,29(2):435-439.
- [16] 于莉,陈丽,张建新,等.粮食防霉保鲜膜在大米小包装储藏保鲜中的应用研究[J].食品工业科技,2008,29(3):253-256.
- [17] 王颖,张蕾.不同包装方式对大米保鲜效果影响的研究[J].包装工程,2006,27(5):150-152.
- [18] CHARLES F, HEINIG J. O_3 or O_2 and Ag: new catalyst technology for aqueous phase sanitation[J]. Ozone Science and Engineering. Inter Ozone Society, 1993, 15: 533-546.
- [19] KANJWAL M A, NASSER A M B, FAHEEM A S, et al. Effects of silver content and morphology on the catalytic activity of silver-grafted titanium oxide nanostructure[J]. Fibers and Polymers, 2010, 11(5): 700-709.