

形状记忆高分子智能膜对蔬菜感官和 营养品质影响的对比研究

王 竹, 门建华, 杨晓莉, 王国栋, 何 梅, 杨月欣
(中国疾病预防控制中心营养与食品安全所, 北京 100050)

摘 要: 目的: 本实验研究探讨冷藏条件下 SMP 对蔬菜感官和营养品质的影响。方法: 选择 5 种蔬菜按照容积比随机保存于风冷式冰箱的三个保鲜盒中: A 盒覆 PE 保鲜膜密封、B 盒覆 SMP 膜盖板密封、C 盒覆调湿盖板。分别于冷藏后第 5、10 d, 由 6 名实验人员对蔬菜进行视觉、手感、气味、喜爱程度、认为可食等感官指标评分; 并测定 VC、VB₂ 和胡萝卜素的含量。结果表明尽管蔬菜感官品质随冷藏时间延长而下降 ($p < 0.01$), 但和 A、C 盒相比, B 盒蔬菜水分含量及各感官指标评分明显较高 ($p < 0.05$)。维生素分析结果显示, VC 损失率受蔬菜品种、冷藏时间影响较大, 品种和时间存在明显交互关系 ($p < 0.01$), 但各维生素损失率在三个保鲜盒间未见统计学显著差异。结论: SMP 膜能改善冷藏条件下蔬菜保水性能和感官品质, 但未证明具有减少营养素损失的作用。

关键词: 形状记忆高分子智能膜; 蔬菜; 感官品质; 维生素损失

Effects of Shape Memory Polymer Smart Sheet on Sensory and Nutritional Qualities of Vegetables after Refrigerated Storage

WANG Zhu, MEN Jian-hua, YANG Xiao-li, WANG Guo-dong, HE Mei, YANG Yue-xin
(Institute of Nutrition and Food Safety, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100050, China)

Abstract: Objective: Under condition of cold storage, to evaluate the effects of SMP on foods sensory and nutritional quality. Method: Six kinds of vegetables were refrigerated in three boxes separately. Box A was sealed with polyethylene sheet, while box B was covered by a board with SMP sheet, and box C covered with a board with humidity adjusting function. After cooling for 5 or 10 days, sensory indexes of vegetable outlook, touches, smells, fondness and edible degree were scored by six practical lab gourmets. Contents of vitamin C, B₂ and carotene were respectively assayed. Results: After refrigeration, moisture content and sensory quality score in vegetables of box B are significantly higher than those in vegetables of box A and box C ($p < 0.05$), although sensory quality score is time dependently decreased ($p < 0.01$). The results of vitamin analysis showed that the loss of vitamin C after refrigeration is mostly affected by vegetable species and storage time. Interaction between time and species is significant ($p < 0.01$). However, the difference in other vitamins losses among 3 boxes is not significant. Conclusion: It was shown that SMP may have potential effect on improvement of food sensory quality, but no effect of vitamins protection from loss is observed.

Key words shape memory polymer smart sheet; vegetable; sensory quality; vitamin loss

中图分类号: R155

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)01-0343-04

提高食品在储藏过程中的保鲜品质一直是食品相关研究领域追求的目标, 冷藏技术由于可以延缓食物变质、延长货架期、对食物口味影响较小、方便易行等特点成为现代居民日常生活中最常用的储藏手段。而在此基础上配以保鲜膜、保鲜盒等配件更有助于维持食物的品质。形状记忆高分子材料(shape memory polymer,

SMP) 是一类能够感知和响应环境变化(如温度、湿度、光、热等)对其形状等力学参数进行调整的材料, 从而改变材料的技术参数, 如形状、位置、应变、硬度、频率、摩擦和动态或静态特征等^[1]。由于形状记忆材料具有高形状记忆效应、高回复形变、良好的抗震性和适应性、感应敏锐、价格低廉、易加工等特点, 其

收稿日期: 2006-11-26

基金项目: 中国营养学会资助课题“我国代表性膳食中维生素烹调损失因子的研究”

作者简介: 王竹(1970-), 女, 副研究员, 博士研究生, 研究方向为食品营养评价。E-mail: wzhblue@hotmail.com

应用得到迅速推广,其中形状记忆聚氨酯是目前研究应用最为广泛而具体的一类SMP材料,这类聚合物具有良好的生物相容性和力学性能,通过调节各组分的组成和配比,可以得到具有不同转变温度的材料,并用于航空、工业、纺织、医疗、包装、化妆等多个领域^[2],且法国、日本、美国等国家已相继开发。我国的一些科研及生产单位也开展了相关的研究工作。近年来,日本三菱重工公司开发出一类有形状记忆功能的聚氨酯类聚合物(diaplex),并尝试以智能膜(smart sheet)的形式用于食品的包装和风冷式冰箱的冷藏保鲜,但目前SMP用于食品保鲜技术的研究在国内尚未见报道。

对SMP对食品保鲜品质的评价可以包括以下几个方面:(1)对食品安全性的影响,如污染物、微生物、溶出物、毒性、致突变性等;(2)对感官品质的影响,因为人们对保鲜食品的喜爱程度决定了对食品接受程度;(3)对食品理化性质的影响,包括水分活性、营养成分变化等。本实验在初步证明SMP膜的安全性之后,着重对SMP膜对冷藏条件下蔬菜感官品质和营养成分的变化进行了研究,并和聚乙烯(PE)保鲜膜进行了比较。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与仪器

新鲜莴苣菜、菠菜、油菜、小白菜、西兰花 市购,用于营养成分分析和菜品感官品质评价。

SMP膜,为聚氨基甲酸酯树脂材料,白色密制膜,日本DIAPLEX有限公司生产并提供。保鲜膜,为食品级聚乙烯(PE)材料,由北京超市购得。

BCD-550WA冰箱 海尔集团公司;冷藏室内放置三个塑料保鲜盒:A为冰箱自备保鲜抽屉,容积为9.7L;B为长方体形保鲜盒,带中间镂空(185mm×140mm×2个)的盖板,容积为32.0L,本盒自制;C为冰箱自备调湿型保险抽屉,具调湿盖板,可通过调节按钮调节盒内湿度,容积22.3L。

1.2 评价方法

将所购蔬菜用纱布擦净表面的泥沙和水,摘去变黄、虫咬、腐烂的叶子,按照随机原则从每种蔬菜中按四分法取样、粉碎匀浆,用于实验前营养素基础含量的测定。其余样品根据容积比,分装于A、B、C三个保鲜盒内:A盒上用PE保鲜膜密封,B盒盖上盖板后贴覆SMP膜密封,C盒盖上保湿盖板并将调湿按钮置于中间档位。A、B、C盒蔬菜样品的质量分别为6、20、14kg,分别称量每盒的总体重量(盒重+菜重)后,放入冰箱冷藏室内保存。分别于冷藏保存5、10d由冰箱内取出A、B、C三盒,观察总体感官结露、总体重量变化情况,取出样品进行感官评价和营养素分析。

1.3 评价指标

1.3.1 感官评价

按照食品感官评价原理^[3],由6名实验人员按照6种组合方式(ABC、ACB、BAC、BCA、CAB、CBA)对A、B、C三盒内的蔬菜进行感官评价,实验人员选择的组合方式为单盲和随机抽取。评价指标包括:视觉(颜色、饱满度、斑点、新鲜度、光泽)、触觉(弹性、脆性)、嗅觉检验以及喜爱程度和认为可食,按照5级评分法分别对各项进行评分,即视觉、触觉、嗅觉、喜爱程度和认为可食的最高分数分别为20、10、5、5、5分。

1.3.2 营养素分析

按照GB/T5009-2003对6种蔬菜样品进行VB₂、VC和胡萝卜素双样平行分析,结果和冷藏实验前基础数据比较,计算营养素损失率(%)。即:

$$\text{营养素损失率}(\%) = \frac{\text{冷藏后营养素净变化量}}{\text{冷藏前营养素含量}} \times 100$$

为减少营养素因水分变化引起的误差,检测结果均以折合为干物质后的数值计算。

1.4 统计分析

感官评价指标评分和营养素损失率采用 $\bar{x} \pm S$ 表示;组间差异采用多因素方差分析方法进行统计。所有统计采用SPSS软件包进行。

2 结果与分析

2.1 保鲜方法对蔬菜样品感官品质的影响

食品感官品质评价是食品科学中非常重要的一项内容^[3],因为它不仅是用于评价食品品质的手段,更重要的是决定了消费者对食品的选择和相关产品的价值判断,所以食品感官品质的评价技术越来越多地在食品相关行业中予以应用。

2.1.1 水分含量变化

A盒、B盒均为有保鲜膜密闭的保鲜盒,经过5~10d的冷藏,总体重量变化不大,但A盒的保鲜膜上出现较大结露;B盒仅有少量细小的结露;C盒由于具备调湿用的通风盖板、水分可以外溢,所以盒体外观干爽,总体重量损失稍大。测定各盒中蔬菜的水分变化,发现A盒和C盒中的蔬菜水分丢失相对较高,B盒蔬菜水分几乎没有丢失。采用多因素方差分析,证实与A、C盒相比,B盒对减少蔬菜水分丢失有统计学显著意义($p < 0.05$);而冷藏时间对水分的影响尚未见到明显的统计学意义($p > 0.05$)。

2.1.2 感官指标变化

根据6名观察对象对5种蔬菜感官指标的评分状况看,

表1 冷藏前后各保鲜盒重量和蔬菜水分变化
Table 1 Change of weight and water content in vegetables before and after refrigeration

保鲜方法	时间(d)	结露	总重量变化(%)	蔬菜水分丢失(%)
A(PE膜)	5	有较大水珠	0	0.96±1.40
	10	有较大水珠	-2.5	0.68±0.64
B(SMP膜)	5	有细小水珠	0	-0.26±0.32 ^{a,b}
	10	有细小水珠	0	-0.04±0.52 ^{a,b}
C(保湿盖板)	5	无	-4.3	0.70±1.27
	10	无	-7.6	1.62±1.01

注: ^a和A盒相比有统计学意义上的差异, $p < 0.05$; ^b和C盒相比有统计学意义上的差异, $p < 0.05$ 。

蔬菜在冷藏过程中感官性状发生了较大的变化, 这些变化与蔬菜品种、保鲜方法和冷藏时间有密切关系。图1划出了冷藏后A、B、C盒5种蔬菜感官品质的评分结果, 采用多因素方差分析, 发现随着冷藏时间的延长, 蔬菜的感官品质明显下降($p < 0.01$); 而相比之下, B盒蔬菜第5d的手感评分, 第10d的视觉、手感、气味评分均高于A、C盒, 被喜爱程度和认为可食评分也高于A、C盒($p < 0.05$)。排除时间、方法的影响, 分析不同的蔬菜品种在冷藏过程中感官品质变化的差异(图1), 发现西兰花的色泽变化较快, 油菜、莜麦菜, 菠菜则在视觉、触觉评分上明显低于洋白菜($p < 0.05$), 可能与后者的形态易于保水有关。对保鲜方法、时间和蔬菜品种三者间进行交互作用影响分析, 结果显示, 保鲜方法和时间没有交互作用, 而保鲜方法与蔬菜品种, 以及冷藏时间和蔬菜品种在视觉和触觉方面存在明显的交互作用($p < 0.05$), 即保鲜方法或时间对感官品质影响程度的大小与蔬菜品种有关。

表2 冷藏蔬菜感官品质变化
Table 2 Sensory quality variance of refrigerated vegetables

项目	保鲜方法	评分	
		5d	10d*
视觉	A(PE膜)	17.9±4.0	12.1±3.6
	B(SMP膜)	19.4±3.0	15.5±3.0 ^{a,b}
	C(保湿盖板)	17.2±3.8	11.9±3.3
手感	A(PE膜)	7.5±2.0	4.8±1.5
	B(SMP膜)	8.2±1.5 ^b	6.1±2.0 ^{a,b}
	C(保湿盖板)	6.9±2.0	4.0±1.8
气味	A(PE膜)	3.0±1.2	2.9±0.5
	B(SMP膜)	3.9±0.8	3.3±0.7 ^{a,b}
	C(保湿盖板)	3.6±0.7	3.0±0.3
喜爱程度	A(PE膜)	3.1±1.2	1.7±0.7
	B(SMP膜)	3.7±0.9 ^{a,b}	2.3±1.0 ^{a,b}
	C(保湿盖板)	2.7±1.0	1.7±0.9
认为可食	A(PE膜)	3.5±1.1	2.1±0.9
	B(SMP膜)	4.4±0.7 ^{a,b}	3.2±1.0 ^{a,b}
	C(保湿盖板)	3.4±0.9	2.2±1.0

注: *和d5评分相比, $p < 0.01$; ^a和A盒相比有统计学意义上的差异, $p < 0.05$; ^b和C盒相比有统计学意义上的差异, $p < 0.05$ 。

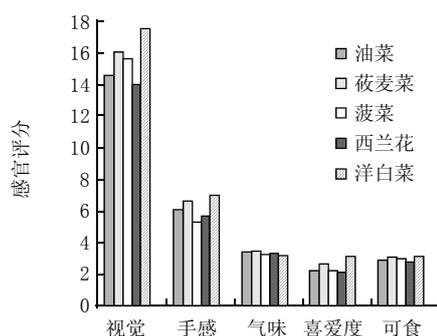


图1 冷藏过程中蔬菜品种间感官性状的差异
Fig.1 Sensory quality difference in vegetable species during refrigerating

2.2 保鲜方法对蔬菜维生素的影响

为了进一步探讨SMP膜对食品营养品质的影响, 本研究选择性地测定了5种蔬菜中的3种维生素, 同时为增强数据间的可比性, 测得数据在校正水分变化后计算冷藏后维生素的损失率。在所测定的维生素中, VC对冷藏保鲜试验最为敏感, 明显随冷藏时间延长损失增大, 且不同种类蔬菜的VC变化差异较大, 冷藏时间和蔬菜品种间存在明显的交互作用, 具有明显统计学意义差异($p < 0.01$)(表3); 而三种保鲜方法下VC损失率未有统计学显著差异, 尽管冷藏第5d时B盒有降低趋势($p > 0.05$)。同样, 三盒蔬菜中的胡萝卜素和VB₂损失率亦未见明显差异。

表3 维生素在冷藏过程中的损失率(%)
Table 3 Vitamin loss during refrigerating (%)

维生素	保鲜方法	损失率	
		5d	10d
VC	A(PE膜)	15.2±10.0	33.2±31.8
	B(SMP膜)	5.2±6.2	29.3±29.7
	C(保湿盖板)	13.6±18.2	38.1±28.3*
VB ₂	A(PE膜)	3.0±6.2	17.9±18.1
	B(SMP膜)	10.7±15.4	27.0±22.8
	C(保湿盖板)	11.0±9.2	20.0±15.1
胡萝卜素	A(PE膜)	18.4±11.2	16.0±12.5
	B(SMP膜)	8.0±14.4	18.9±19.7
	C(保湿盖板)	17.7±14.3	25.8±19.7

注: *和d5维生素损失率相比, $p < 0.05$ 。

3 讨论

食品在贮藏过程中, 由于外部微生物的侵入以及食品内在酶的作用, 引起了一系列物理化学反应, 使得品质发生了很大的变化。采用一定的有效手段阻止微生物的繁殖、控制食品内在的生化反应, 以保证食品的品质是人们关注的问题。对于新鲜果蔬来讲, 冷藏(0~5℃)可以抑制果蔬的呼吸作用和酶活力, 延缓物质分解, 在较长时间内保持其天然免疫性, 抵御微生物的

入侵；且和干燥、冷冻等方法相比，冷藏基本不破坏果蔬的原有品味，是较适宜的储藏方法。但是即便在冷藏条件下，果蔬类食品依然可以通过消耗自身的水分和营养物质维持其最低的生命力，加上外界环境的影响——如冷藏箱内的湿度变化、空气流通等，使果蔬表面出现萎缩、叶子变黄、营养素(特别是VC)损耗等现象，因此果蔬的冷藏时间视品种一般不超过5~7d。为了进一步改善食品品质、延长货架期或改善食品感官品质，PE膜已越来越多地用于食品的保鲜。将PE膜直接包裹于食品表面，再放入冷藏柜内成为非常普遍的一种做法。尽管尚无证据表明PE膜对人体有害，但PE膜接触食物后化学物质向食品游移的可能性仍然存在。

形状记忆高分子材料通过物理交联或化学交联实现形状记忆，赋型后SMP可以通过加热、外力改变形状，冷却后变形固定；当再次加热到一定温度时，SMP能自动回复到原来的赋型状态，从而完成记忆效应。一般来讲，以聚氨酯为材料的SMP分子链由两部分组成，通常被形容为“软段”与“硬段”，软、硬段互不相容但却以化学键相连。软段区的分子链柔性大能产生很大的形变，而硬段区内的分子链被其相互间的物理或化学交联结构所固定，由于软硬段的共价偶联抑制了大分子链的塑性滑移，从而产生了回弹性。和其他SMP相比，SMP聚氨酯热塑性强，形状恢复温度在-30~70℃范围内，变形率较大。在较高温度下，具有高透湿气性，在较低温度下，具有隔热性^[2,4]。SMP能够感应温度和水分的变化，使聚合分子间距扩大或缩小，从而起到保湿、透气的效果^[5]，解释了本实验中使用SMP膜后蔬菜表面干爽但水分外溢丢失减少的原因，从而进

一步使蔬菜细胞处于“充盈”的状态，利于感官品质的维持。相比之下，PE膜阻气性和隔热性稍差，可能是造成本实验中蔬菜结露较多的原因。但SMP膜对维生素损失的“无作用”提示SMP膜更多地是改变了储藏箱的物理条件，对蔬菜内酶的活性及相应生化反应没有显著改变，也可能是蔬菜属于高水分活性食品有关，因为食物相应的微生物活动和内在生化反应也较活跃，当然蔬菜品种也是影响维生素损失的重要因素。SMP在食品包装领域中的应用研究国内还较为少见，本实验是第一次对SMP膜在食品品质方面的影响展开探讨，尽管相关的机理还有待深入研究，但已基本证明SMP膜可以改善蔬菜冷藏过程中的感官品质。

对于SMP膜应用更为关键的内容还在于对其安全性的研究，相关的食品包装材料安全性评价方法和指标还需建立，目前我国尚无SMP食品包装材料的卫生学检验标准，本实验按照GB 9691-88对SMP膜卫生学指标进行了初步检验，均符合国标。

参考文献：

- [1] 胡金莲, 杨卓鸿. 形状记忆高分子材料的研究及应用[J]. 印染, 2004(3): 44-47.
- [2] 马伟, 李树材. 形状记忆聚氨酯的研究进展[EB/OL]. 中国科技论文在线, <http://www.paper.edu.cn>, 2006-05-31.
- [3] HARRY T L. 食品感官评价原理与技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [4] 韩永良, 陈莉. 智能型温敏形状记忆高分子材料的研究进展[J]. 河北化工, 2004, 27(5): 1-5.
- [5] 白生军, 代敏, 李兴明. 形状记忆高分子材料的研究及应用[J]. 精细石油化工进展, 2006, 7(5): 55-57.