

磺化聚醚醚酮/聚乙烯复合膜的制备及对生菜的贮藏保鲜

王震, 何家鹏, 谌凯, 肖凯军, 徐荣雄, 朱良

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要:以磺化聚醚醚酮(SPEEK)为涂层, 聚乙烯(PE)为基底, 制备了自发性气体调节 SPEEK/PE 复合膜, 研究不同磺化度 SPEEK 对 SPEEK/PE 复合膜的透气性、透湿性、防雾性能等气调特性的影响, 并将 SPEEK/PE 复合膜应用于生菜的气调气调保藏。结果表明, 与 SPEEK 膜相比, 不同磺化度 SPEEK/PE 气调复合膜对 CO_2 和 O_2 的透气系数均有轻微下降, SPEEK/PE 复合膜对 CO_2/O_2 的分离系数从 0.73 增加到 5.58。不同磺化度的 SPEEK/PE 复合膜对水蒸气的透过系数在 $1.50 \times 10^{-14} \sim 4.00 \times 10^{-14} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 之间, 与 SPEEK 膜 $2.00 \times 10^{-12} \sim 2.46 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 相比, 水蒸气透过系数下降两个数量级, 且 SPEEK/PE 复合膜具有良好的防雾性能。高磺化度 SPEEK/PE 复合膜对生菜具有良好的气调保藏效果, 与空白对照和 PE 膜组相比, 保藏 20 d 后生菜失重率分别降低 92.25%、22.06%, 叶绿素损失分别减少 85.00%、50.00%, 总酚含量下降分别减少 73.97%、26.98%, 维生素 C 含量损失分别降低 50.00%、31.48%, 可溶性固形物含量下降分别减少 67.21%、21.31%。4 $^{\circ}\text{C}$ 时 SPEEK/PE 复合膜能将生菜保藏环境中的 CO_2 和 O_2 含量分别维持在 10.00%~12.00% 和 4.00%~5.00%, 并将生菜保藏期延长到 20 d。

关键词: 气体调节复合膜; 磺化聚醚醚酮; 聚氯乙烯; 气体透过性; 气调保藏

文章编号: 1673-9078(2020)10-157-164

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.10.1144

Preparation of SPEEK/PE Composite Membrane and Application in Lettuce Preservation

WANG Zhen, HE Jia-peng, CHEN Kai, XIAO Kai-jun, XU Rong-xiong, ZHU Liang

(College of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Spontaneous gas-regulated sulfonated polyetheretherketone (SPEEK)/polyethylene (PE) composite membranes were prepared. The effect of SPEEK with different sulfonation degree on gas permeability, moisture permeability and anti-fog properties of SPEEK/PE composite membranes were studied by a series of testing methods. Then, the SPEEK/PE composite membranes were applied to preserve lettuce. The results showed that the permeability coefficient of different sulfonation degree of SPEEK/PE modified membranes for CO_2 and O_2 decreased slightly. The separation coefficient of SPEEK/PE composite membrane for CO_2/O_2 increased from 0.73 to 5.58. The moisture permeability of composite membrane was between $1.50 \times 10^{-14} \sim 4.00 \times 10^{-14} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, which reduced by two orders of magnitude, compared to SPEEK membrane (between $2.00 \times 10^{-12} \sim 2.46 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$). And the SPEEK/PE composite membrane had good properties of anti-fog. The results of preservation experiment indicated that high sulfonation degree of SPEEK/PE composite membrane had good air-conditioning preservation effect on lettuce. Compared to ordinary PE group and blank group, the changes of the weight loss rate, chlorophyll content, total phenolic content, vitamin C content and soluble solid content of lettuce were reduced during the preservation process, and the

引文格式:

王震, 何家鹏, 谌凯, 等. 磺化聚醚醚酮/聚乙烯复合膜的制备及对生菜的贮藏保鲜[J]. 现代食品科技, 2020, 36(10): 157-164

WANG Zhen, HE Jia-peng, CHEN Kai, et al. Preparation of SPEEK/PE composite membrane and application in lettuce preservation [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(10): 157-164

收稿日期: 2019-11-22

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目 (2019B020222001); 国家重点研发计划项目 (2016YFC0400702-5)

作者简介: 王震 (1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 生鲜果蔬的气调保藏

通讯作者: 肖凯军 (1969-), 男, 教授, 博士, 研究方向: 膜分离材料和加工保藏; 共同通讯作者: 徐荣雄 (1965-), 男, 讲师, 研究生, 研究方向: 食品加工与保藏

preservation periods of composite membrane groups were extended by 12 days and 4 days respectively. Based on the preservation effect, at 4 °C, SPEEK/PE composite film could maintain the content of CO₂ and O₂ in the packaging environment at 10.00%~12.00% and 4.00%~5.00% respectively, and extend the storage period of lettuce to 20 days.

Key words: gas regulating composite membrane; SPEEK; PE; gas permeability; modified atmosphere preservation

新鲜果蔬在采后贮藏的过程中,生命活动仍未停止,果蔬利用自身的呼吸作用维持生命,而呼吸作用会不断消耗果蔬自身的营养物质,同时释放能量、水分和一些有害气体,也会产生部分有毒物质的积累,使果蔬皱缩、变质、腐烂等^[1];另外,随着呼吸与蒸腾作用的进行,果蔬生理损耗增加、组织松软,非常容易受微生物侵染而腐败变质^[2]。因此,需要通过新型的保鲜技术,保证果蔬的采后品质和新鲜度,减少加工贮运过程中的损耗。生菜是我国叶类蔬菜中最为重要的种类之一,生菜因舒适的香味、爽口、柔嫩,富含酚类化合物等优势,使得其不仅在国内多个城市有着巨大的消费市场,也深受西方国家人们的喜爱。但生菜的含水量很高,表面积大,组织也非常脆弱,非常不利于贮藏保鲜,容易出现失水严重的干枯和腐烂现象,导致损耗增加^[3-5]。郭娟^[6]等在鲜切生菜联合保鲜技术研究中得出 20 °C 下贮藏 4 d 生菜的失水率高达 4.5%。气体环境对保持采后生菜的品质有重要影响,徐燕新^[7]等在 4 °C 条件下,采用 3% O₂+10% CO₂ 气体比例用 BOPP/PE 包装材料对生菜进行气调包装,使生菜的保鲜期由 4~5 d 延长至 14 d。在一定程度上,高浓度的 CO₂ 和低浓度的 O₂ 可以起到降低生菜的呼吸速率,减少生菜自身的营养物质损耗,从而提高生菜保鲜期。高浓度 CO₂ 和低浓度 O₂ 的保藏环境需要用高性能的气调膜来实现。

聚醚醚酮(PEEK)是半结晶性的热塑特种塑料,结晶度较高,具有优异的热力学特性,能够耐受 450 °C 高温,同时能够对抗绝大多数的化学溶剂,具有非常强的机械强度,被公认为是聚合物金字塔尖端的材料之一^[8-12]。但 PEEK 极强的耐溶剂性和机械强度,也导致其加工性能较弱,使其应用受限。对 PEEK 进行磺化改性来提高其加工性能是一种比较常见的方法。何家鹏^[13]等人对 PEEK 进行磺化改性制备自发式气调共混膜,不同 SPEEK 添加量的共混膜对纯 CO₂ 透过系数范围为 $1.05 \times 10^{-10} \sim 1.50 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg})$,对纯 O₂ 的透过系数范围为 $0.19 \times 10^{-10} \sim 2.95 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。由于引入了磺酸基团, SPEEK 的亲水性显著提高, SPEEK 气调膜的透湿系数高达 $2.40 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 以上,如此高的透湿性并不利于蒸腾作用较强的果蔬的气调保藏。

有研究^[14]表明 PE 膜对 CO₂ 和 O₂ 的透气量分别达

到 $72000 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$ 、 $32000 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$,在实际过程中对 CO₂ 和 O₂ 几乎是全透,但 PE 膜的阻水性能十分优异,透湿系数只有 $4.00 \times 10^{-14} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

本文针对生菜呼吸强度大、水分含量高、不容易保藏等问题,将低透湿、高透气量的 PE 膜和高透湿性、具备气调能力的 SPEEK 膜复合,制备出适用于新鲜果蔬保藏的低透湿、具备高性能气调能力的复合膜,并将其应用于生菜的气调保藏。

1 材料与方法

1.1 原料

不同磺化度的 SPEEK,华南理工大学天然溶液室(自制);LDPE,东莞市常平志凯塑胶原料经营部;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津大茂化学试剂有限公司;PE 保鲜膜,20 μm,常州国安赛尔包装机械公司。80%丙酮、碳酸钠、L-抗坏血酸、氨水、氢氧化钠、磷酸二氢钠、乙醇以上试剂均为分析纯,购与广州化学试剂厂。

1.2 主要仪器设备

W-B-121E 水蒸气透过率测试仪,广州西塘机电科技有限公司;BSV-1A 气体透过率测试仪,广州西塘机电科技有限公司;MAP-2000 半自动气调保鲜包装机,上海炬钢机械制造有限公司;OXYBABY M+ 气体分析仪,上海众林机电设备有限公司;3051H 果蔬呼吸测定仪器,茂名华瑞科技有限公司;DS-1 高速组织捣碎机,上海精密仪器仪表有限公司;TD4 低速离心机,上海卢湘仪离心机有限公司;UV-520 紫外可见分光光度计,上海元析仪器有限公司;2WAJ 阿贝折射仪,上海立光精密仪器有限公司;BS2202S 电子分析天平,上海精密仪器仪表有限公司;JB-2 加热磁力搅拌器,常州澳华仪器有限公司。

1.3 复合膜制备实验

1.3.1 SPEEK/PE 复合膜的制备

取不同磺化度的 SPEEK 聚合物,用清水浸泡 30 min 后清洗干净,100 °C 干燥 2 h 充分地除去水分,在 40 °C 恒温条件下将 SPEEK 聚合物溶于 N,N-二甲基甲

酰胺,不断地搅拌下使得 SPEEK 完全溶解,得到浓度为 10 wt% 的均匀聚合物溶液,4000 r/min 条件下离心 15 min,取上层溶液进行超声脱泡,得到不同磺化度的 SPEEK 铸膜液。将铸膜液均匀涂覆于 PE 膜表面,涂膜厚度 30 μm ,在温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 12 h,待 DMF 溶剂完全挥发后,得到 SPEEK/PE 复合膜。

1.3.2 复合膜透气性测试

将不同磺化度的 SPEEK/PE 复合膜裁剪为(10 $\times$ 10 cm)大小的薄膜,确保试样没有痕迹或可见的缺陷。采用 BSV-1A 型气体透过率测试仪分别测定复合膜对纯 O_2 和纯 CO_2 的透气性^[15]。

1.3.3 复合膜透湿性测试

将不同磺化度的 SPEEK/PE 复合膜剪裁成半径为 4 cm 的圆状,确保待测薄膜无明显缺陷和痕迹。采用透湿杯法^[16]测定复合膜的透湿性能。

1.3.4 复合膜防雾性测试

以不同磺化度 SPEEK/PE 复合膜覆盖在烧杯口,置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下加热,并且设置 PE 膜为对照组。通过测定 SPEEK/PE 复合膜在高温下形成水雾或者水雾的时间,并记录描述水雾、水膜,间接地判断薄膜防雾性能的优良。

1.4 生菜的气调保藏实验

1.4.1 生菜的气调保藏

实验用的生菜来源于广州市和兴隆食品科技股份有限公司,前期经过消毒、清洗、沥干等预处理。所选包装生菜无明显缺陷,新鲜完整,每包装盒净重 150 g $\pm$ 10 g。生菜经过前处理后预冷至 4 $^{\circ}\text{C}$,采用包装机对生菜进行包装,分别使用 SPEEK/PE 气调复合膜、PE 膜进行普通包装,并设置对照组(无包装)进行比较,分别置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 的冷藏柜内贮藏,冷藏柜的相对湿度稳定在 80%~85% 左右。研究气体浓度、理化指标的变化,评价保鲜效果。

1.4.2 包装内 CO_2 与 O_2 含量的测定

采用 OXYBABY M+ 气体分析仪对包装内的氧气和二氧化碳含量进行测定,按照气体分析仪的使用方法,将采样针头刺入包装盒内测试,直接读取数据,每组数据测量三次,每隔 3 d 测定一次气体含量,每次测试完毕后使用密封垫圈密封取样针孔。

1.4.3 失重率测试

称重法计算失重率,即每间隔 4 d,对保鲜试样进行称重,记录重量的变化数据,计算试样失重率。

1.4.4 总酚含量测定

参考相关文献^[17]测试方法,测定生菜总酚含量。

1.4.5 总叶绿素含量测定

参考相关文献^[18]的测试方法,测定生菜总叶绿素的含量。

1.4.6 Vc 含量测定

参考相关文献^[19]的测试方法,测定生菜 Vc 的含量。

1.4.7 可溶性固含量测定

参考相关文献^[20]的测定方法,测定生菜可溶性固形物的含量。

1.5 数据处理

实验结果以“平均值 $\pm$ 标准偏差”表示,使用 Origin 9.1 软件绘图,采用 Excel 2010 软件进行样品之间的差异及显著性分析,显著水平 $p < 0.05$ 。

2 结果与讨论

2.1 SPEEK/PE 复合膜的气体分离特性

2.1.1 SPEEK/PE 复合膜的气体分离性研究

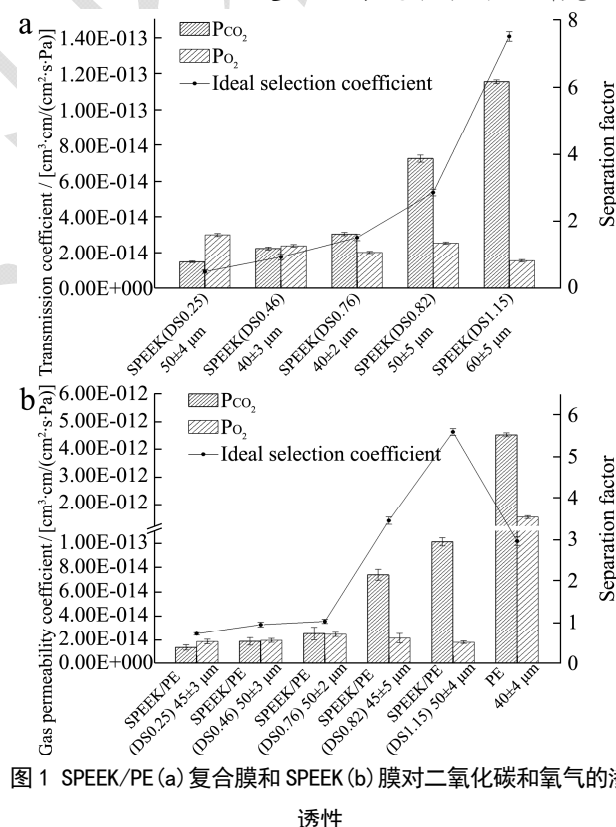


图1 SPEEK/PE (a) 复合膜和 SPEEK (b) 膜对二氧化碳和氧气的渗透性

Fig.1 Permeation performance of SPEEK/PE composite membrane (a) and SPEEK membrane (b) for CO_2 and O_2

图1显示的是不同磺化度 SPEEK 与 PE 制备的复合膜以及纯 SPEEK 膜对 CO_2 和 O_2 气体的透过性。PE 膜对 CO_2 和 O_2 气体的透过性远大于纯 SPEEK 和复合

膜的透过性,两者 CO_2 和 O_2 的透过系数相差两个数量级,PE 膜对 CO_2 和 O_2 基本不具备调节能力^[12]。复合膜对 CO_2 和 O_2 的透过能力取决于 SPEEK 层。随着磺化度的提高,SPEEK/PE 复合膜对 CO_2 透气系数呈升高趋势,对 O_2 透气系数并无明显的影响,与何家鹏^[13]等人在研究磺化度对 SPEEK 气调膜透气性影响中得到的结论一致,保留了其分离系数随磺化度变大而增大的规律。随磺化度的增加,SPEEK/PE 复合膜的理想分离系数 $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ 从 0.73 增加到 5.58($p<0.05$)。

2.1.2 SPEEK/PE 复合膜的透湿性研究

高含水量的新鲜蔬菜,水分丢失是一个不可忽视的问题。保藏实验表明,将蔬菜放置在空气中,24 h 内会出现严重失水,导致枯萎、腐烂的情况^[21]。图 2 是不同磺化度的 SPEEK/PE 复合膜和纯 SPEEK 膜的透湿性测试结果:复合膜的水蒸气透系数均在 $2.00\times 10^{-14} \text{ g}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 左右,与纯 SPEEK 膜^[11]相比水蒸气透过系数减小两个数量级 ($p<0.05$)。水蒸气透过量之间的差异主要取决于所测试膜的厚度,与磺化度大小无直接关系。复合膜的低透湿性适用于高含水量新鲜蔬菜的气调保鲜,能够较好地保水,后期保鲜实验结果表明,该复合膜能够很好地保持新鲜生菜的水分,具有较好的应用价值。

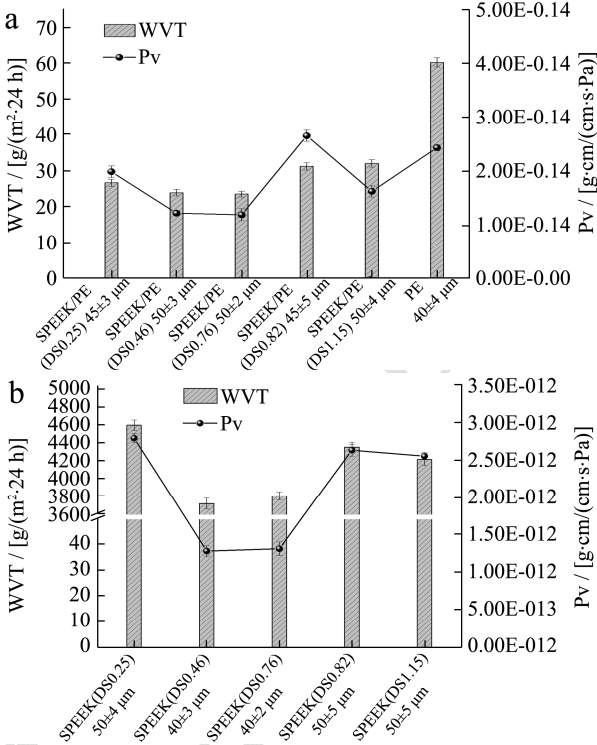


图 2 SPEEK/PE (a) 复合膜和 SPEEK (b) 膜的透湿性
Fig.2 Water vapor permeability of SPEEK/PE composite membrane (a) and SPEEK membrane (b)

2.1.3 SPEEK/PE 复合膜的防雾性研究

表 1 SPEEK/PE 复合膜的防雾性能

Table 1 Anti-fog performance of SPEEK/PE composite film

膜种类	时间/min/水膜面积/%
PE 膜	1/雾化, 15/密密麻麻小型水珠滴, 30/密密麻麻大小型水珠, 60/间距超大水珠(数量减少)
SPEEK/PE (DS0.46)复合膜	1/清晰透明, 15/清晰透明, 30/25%面积的雾化, 60/25%面积的雾化
SPEEK/PE (DS0.76)复合膜	1/清晰透明, 15/清晰透明, 30/15%面积的雾化, 60/15%面积的雾化
SPEEK/PE (DS0.82)复合膜	1/清晰透明, 15/清晰透明, 30/清晰透明, 60/清晰透明

新鲜果蔬含水量很高,蒸腾作用强。在保鲜过程中,保藏环境中湿度很大,水汽溶液在膜内表面冷凝形成水雾甚至是水膜,不仅降低膜的透明性,而且由于水膜的存在,加快了包装内环境中微生物的生长繁殖,造成果蔬的腐败。表 1 显示的是不同磺化度 SPEEK/PE 复合膜、PE 膜的防雾性能。SPEEK/PE 复合膜中由于磺酸基团的引入,大大地提升复合膜的亲水性,在 60 ℃的水浴条件下,60 min 内水蒸气在高磺化度复合膜的内表面不会形成水雾或水膜,与 PE 膜相比,SPEEK/PE 膜具有优异的防雾性能。

2.2 SPEEK/PE 复合膜保鲜生菜的研究

2.2.1 气调包装中 CO_2 与 O_2 含量的变化

图 3 是生菜保藏期间不同包装下 CO_2 气体含量的变化。保藏初期,由于包装内 O_2 含量比较充足,生菜的呼吸作用强度较大,内部环境的 CO_2 含量快速上升,随着保藏时间的延长, CO_2 浓度升高的速率变的更加缓慢,与沈莲清等^[22]在 MAP 技术保鲜生菜研究中 CO_2 浓度变化一致。SPEEK/PE 复合膜对 CO_2 渗透系数和渗透量低于 PE 膜,当内环境中的 CO_2 浓度较高时, CO_2 从内包装环境渗透到包装外的速率和气体含量小于 PE 组,随着保藏时间的延迟,SPEEK/PE 包装的内环境中 CO_2 浓度维持在 10.00%~12.00%左右,与 PE 包装的内环境中 CO_2 浓度在 6.00%~7.00%存在显著差

异 ($p<0.05$), 比沈莲清等人最后得到的生菜自发气调保藏 CO_2 平衡浓度略高, 这得益于 SPEEK/PE 复合膜对 CO_2 相对较低的渗透系数。高 CO_2 平衡浓度更有利于生鲜果蔬的气调保藏。

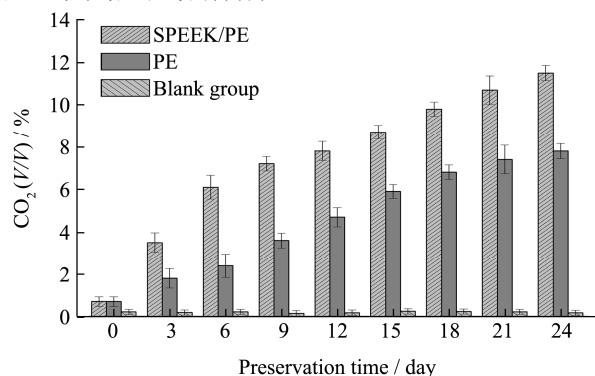


图3 生菜在不同包装下二氧化碳含量的变化

Fig.3 Variations of CO_2 contents in different packaging in the storage of lettuce

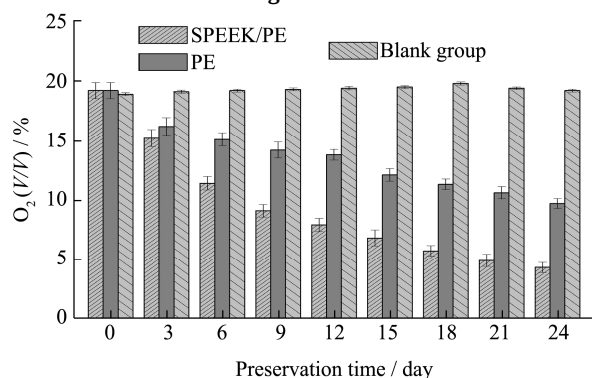


图4 生菜在不同包装下氧气含量的变化

Fig.4 Variations of O_2 contents in different packaging of lettuce

图4 是生菜在不同包装下 O_2 气体含量的变化, SPEEK/PE 膜组与沈莲清等^[22]在 MAP 技术保鲜生菜研究中 O_2 浓度变化一致, 保藏初期, 包装内 O_2 的含量较高, 随着保藏时间的延长, 生菜的呼吸作用不断地进行, 包装内的 O_2 浓度呈现出逐渐下降的趋势。SPEEK/PE 对于 O_2 的渗透性能较差, 即使在高浓度梯度差的作用下, 外环境中的 O_2 也不容易渗透 SPEEK/PE 包装膜进入包装内环境, 最终 SPEEK/PE 包装的内环境中 O_2 浓度维持在 4.00%~5.00% 左右, 与 PE 包装内环境中 O_2 浓度在 9.00%~10.00% 存在显著差异 ($p<0.05$), 比沈莲清等人最后得到的生菜自发气调保藏 O_2 平衡浓度略低。低 O_2 平衡浓度更有利于生鲜果蔬的气调保藏。

2.2.2 气调包装中生菜失重率的变化

图5 是不同包装条件生菜的失重率变化。结果显示, 贮存结束时, PE 膜和 SPEEK/PE 复合膜包装的生菜分别损失其初始重量的 3.50% 和 2.60%, 空白对照组的失重率远远高于 SPEEK/PE 和 PE 组, 在保藏第

16 d 时, 自身重量损失将近 33.00%。SPEEK/PE 复合膜组与 PE 膜组的生菜相比, 失重率降低了 16.70% ($p<0.05$), 与周婧等^[23]得到的生菜保鲜过程中失重率的变化趋势一致, 而失重率要略低, 主要因为 SPEEK/PE 气调复合膜能够通过调节包装内环境气体浓度来抑制生菜的呼吸作用, 降低自身的呼吸代谢, 从而减小生菜的失重率。

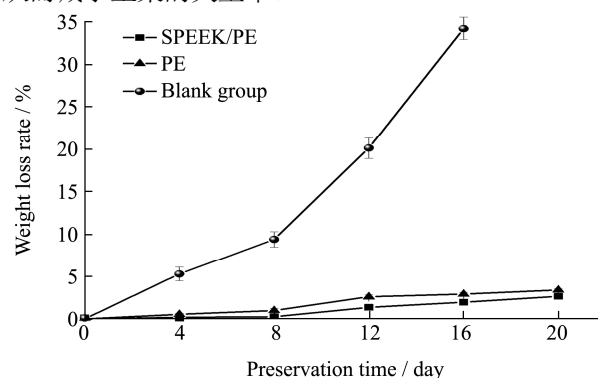


图5 不同保藏环境生菜的失重率

Fig.5 Weight loss rate of lettuce in different storage conditions

2.2.3 气调包装中生菜总酚含量的变化

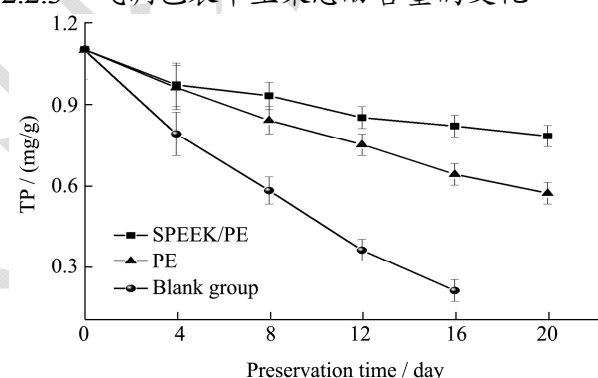


图6 不同包装条件下的生菜总酚含量

Fig.6 TP content of lettuce in different packaging

图6 是不同包装条件下的生菜总酚含量的变化, 其变化趋势与姜微波等^[24]在探究贮藏温度与包装方式对切割生菜品质的影响中总酚含量的变化趋势大体一致。各包装组的生菜初始总酚含量为 1.10 mg/g, 空白对照组的总酚含量几乎呈现出直线下降的趋势, SPEEK/PE 膜与 PE 膜组的生菜总酚含量在前期无较大差别, 随着保藏的进行, PE 组生菜的总酚含量明显低于 SPEEK/PE 组。保藏第 16 d 时, SPEEK/PE 复合膜组生菜总酚仍能维持在 0.80 mg/g 左右, 与 PE 膜组的 0.60 mg/g 存在显著差异 ($p<0.05$), 与空白对照组的 0.20 mg/g 存在极显著差异 ($p<0.01$)。保藏结束, 复合膜组总酚含量下降率为 27.30%, 与姜微波等最后在最佳保藏条件下得到生菜总酚含量下降率 33.30% 要低 6%, 因为 SPEEK/PE 复合膜能显著抑制生菜的呼吸作用, 降低多酚氧化酶的活性, 从而抑制总酚的

分解。SPEEK/PE 复合膜能够明显抑制总酚含量的损失。

2.2.4 气调包装中生菜总叶绿素含量的变化

在整个贮藏过程中,不同包装组的生菜叶绿素含量均呈下降趋势。图7是不同包装条件的生菜在保藏过程中总叶绿素含量的变化。空白对照组的生菜在保藏的第8 d之后,叶绿素含量降低至1.40 mg/100 g,生菜已失去了食用价值,采用SPEEK/PE气调复合膜包装的生菜叶绿素含量高于PE膜组,保藏结束时,SPEEK/PE复合膜组和PE膜组生菜叶绿素含量分别为2.50 mg/100 g、1.90 mg/100 g,二者无显著差异。SPEEK/PE复合膜组叶绿素含量降低率(50.00%)比徐燕新等^[7]在最佳保藏条件下得到的叶绿素含量降低率(67.40%)低17.40%,这得益于SPEEK/PE复合膜能将保藏环境中的O₂维持在一个相对较低的水平,减弱了氧气对生菜叶绿素的氧化作用。结果表明,SPEEK/PE复合膜对生菜总叶绿素含量的减少有明显的抑制作用。

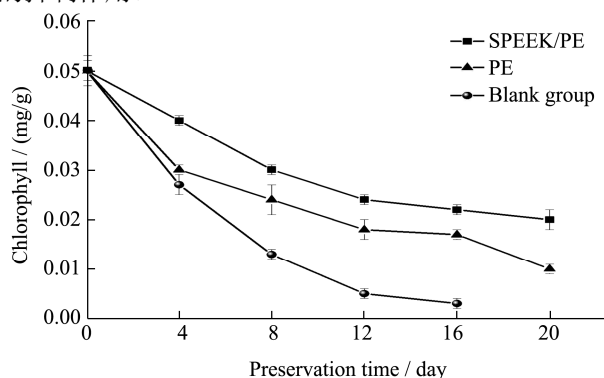


图7 气调包装中生菜总叶绿素含量

Fig.7 Total chlorophyll of lettuce in different packaging

2.2.5 气调包装中生菜 Vc 含量的变化

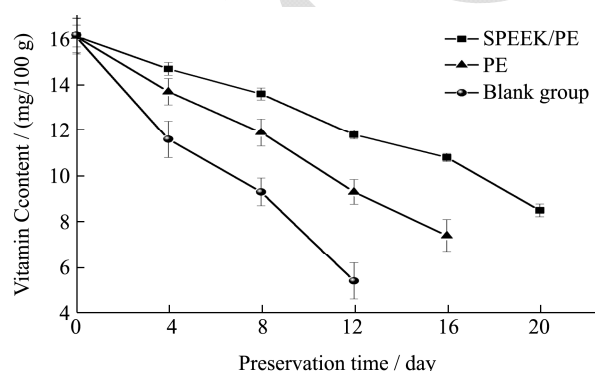


图8 气调包装中生菜 Vc 含量

Fig.8 Vitamin C of lettuce in different packaging

Vc 含量的高低是衡量果蔬营养价值的重要指标,在生菜保藏期间,随着保藏时间的延长,各包装组的生菜 Vc 含量均有所下降。不同的包装条件下的生菜 Vc 含量的下降速率不同。如图8所示,在贮藏期内,

SPEEK/PE 复合膜和 PE 膜包装组相较于空白对照组,对生菜 Vc 质量分数的下降均有明显的抑制作用 ($p<0.05$)。其中 SPEEK/PE 复合膜组包装的生菜 Vc 的含量比 PE 膜包装下的 Vc 含量高 20.00% ($p<0.05$),比不包装的生菜 Vc 含量高 43.00% ($p<0.01$),对生菜有明显抑制 Vc 含量降低的作用。保藏结束时,SPEEK/PE 复合膜组包装的生菜 Vc 含量降低率为 46.80%,与马宁等^[25]用纳米包装材料对生菜保藏结束时 Vc 含量的降低率 50.00% 低 3.2%。进一步证明采用 SPEEK/PE 复合膜包装可以明显抑制叶绿素的损耗。

2.2.6 气调包装中生菜可溶性固含量的变化

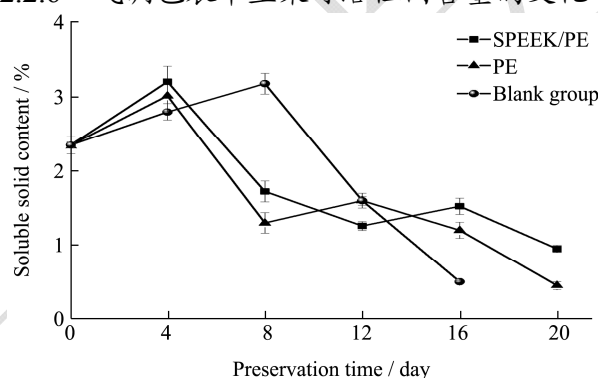


图9 气调包装中生菜可溶性固含量

Fig.9 SSD content of lettuce under different storage conditions

图9结果显示,不同包装条件下的各组生菜可溶性固形物含量均呈现出先上升而后下降的趋势。在第4 d时 SPEEK/PE 复合膜包装的生菜可溶性固形物含量最高为 3.40%,在生菜的保藏前期,水解酶在生菜中发挥主要作用,淀粉和其他大分子化合物在酶的作用下水解成小分子物质,从而导致 SSD 数值变大。在生菜的保藏后期,由于生菜得不到外界的营养,但是自身生理呼吸作用会继续消耗生菜内的营养成分,可溶性的固形物数值大幅度降低。SPEEK/PE 复合膜组和 PE 膜组对贮藏期内生菜的可溶性固形物的质量分数下降均有抑制作用,SPEEK/PE 组生菜的可溶性固形物含量为 1.00% 比 PE 组 0.62% 高 38.50%,作用更为明显 ($p<0.05$),SPEEK/PE 组复合膜对生菜可溶性固形物含量的下降有明显的抑制作用。

3 结论

对于高含水量的大叶蔬菜,保持其水分含量对其贮藏至关重要,大多数的不良变化都是从其失水开始。本文通过 PE 与 SPEEK 复合制备 SPEEK/PE 复合气调膜,在保证 SPEEK 气调膜分离系数基本不变的前提下,将其对水蒸气透过系数下降了两个数量级,并将其应用于生菜的气调保藏。保藏过程中复合膜自发形成低氧 (4.00%~5.00%, V/V) 高二氧化碳

(10.00%~12.00%, V/V) 的气体环境,显著降低了生菜的呼吸强度,并有效的抑制生菜水分的丢失。保藏结束时复合膜组与 PE 膜组相比,呼吸强度下降 15.80%、失重率降低了 16.70%、总酚含量高 25%、叶绿素含量高 25.00%、维生素含量高 20%、可溶性固形物含量高 38.2%。高磺化度 SPEEK/PE 复合膜对生菜具有良好的气调保藏效果,能将生菜的保藏期延长至 20 d。

参考文献

- [1] Luna M C, Martinez-Sanchez A, Selma M V, et al. Influence of nutrient solutions in an open-field soilless system on the quality characteristics and shelf life of fresh-cut red and green lettuces (*Lactuca sativa* L.) in different seasons [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2013, 93(2): 415-421
- [2] Forghani F, Rahman S M E, Park M, et al. Ultrasonication enhanced low concentration electrolyzed water efficacy on bacteria inactivation and shelf life extension on lettuce [J]. Food Science and Biotechnology, 2013, 22(1): 131-136
- [3] Hamza F, Castaigne F, Willemot C, et al. Storage of minimally processed romaine lettuce under controlled atmosphere [J]. Journal of Food Quality, 2010, 19(3): 12
- [4] 孝培培. 微孔包装膜在三种耐二氧化碳果蔬保鲜上的应用 [D]. 天津: 津科技大学, 2016
- XIAO Pei-pei. Application of microporous packaging film in three kinds of carbon dioxide resistant fruits and vegetables [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2016
- [5] 孙金才, 陈卉卉, 赵川川. 鲜切生菜的保鲜工艺研究 [J]. 食品与生物技术学报, 2015, 34(4): 402-406
- SUN Jin-cai, CHEN Hui-hui, ZHAO Chuan-chuan. Study on preservation technique for fresh-cut lettuce [J]. Journal of Food and Biotechnology, 2015, 34(4): 402-406
- [6] 郭娟, 张进, 闫丹丹. 鲜切生菜联合保鲜技术研究 [J]. 食品与机械, 2015, 31(2): 199-202
- GUO Juan, ZHANG Jin, YAN Dan-dan. Study of joint preservation packaging technology of fresh-cut lettuces [J]. Food & Machinery, 2015, 31(2): 199-202
- [7] 徐燕新, 陈湘宁, 许丽. 鲜切生菜气调包装保鲜条件优化 [J]. 中国农学通报, 2016, 32(7): 185-190
- XU Yan-xin, CHEN Xiang-ning, XU Li. Condition optimization of modified atmosphere packaging preservation for fresh cut lettuce [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2016, 32(7): 185-190
- [8] Kim D J, Choi D H, Park C H, et al. Characterization of the sulfonated PEEK/sulfonated nanoparticles composite membrane for the fuel cell application [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(13): 5793-5802
- [9] GAO Shui-tao, XU Hu-lin, ZHOU Fang, et al. Highly sulfonated poly (ether ether ketone) grafted on graphene oxide as nanohybrid proton exchange membrane applied in fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2018, 283(1): 428-437
- [10] LUO Hong-ze, Vaivars G, Mathe M. Cross-linked PEEK-WC proton exchange membrane for fuel cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(20): 8616-8621
- [11] Elakkiya S, Arthanareeswaran G, Venkatesh K, et al. Enhancement of fuel cell properties in polyethersulfone and sulfonated poly (ether ether ketone) membranes using metal oxide nanoparticles for proton exchange membrane fuel cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(22): 21750-21759
- [12] Basile A, Paturzo L, Iulianelli A, et al. Sulfonated PEEK-WC membranes for proton-exchange membrane fuel cell: effect of the increasing level of sulfonation on electrochemical performances [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 281(1-2): 377-385
- [13] 何家鹏, 何其, 董浩, 等. 自发式气调共混膜的制备及性能分析 [J]. 化工进展, 2018, 37(12): 4799-4805
- HE Jia-peng, HE Qi, DONG Hao, et al. Preparation and properties of self-balancing blend membrane as plastic wrap packaging [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(12): 4799-4805
- [14] Church, Nick. Developments in modified-atmosphere packaging and related technologies [J]. Trends in Food Science & Technology, 1994, 5(11): 345-352
- [15] 韦伟. 塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法的研究 [J]. 轻工科技, 2012, 3: 130-131
- WEI Wei. Study on the test method of water vapor permeability of plastic film and sheet [J]. Light Industry Science and Technology, 2012, 3: 130-131
- [16] 马庭瑞, 苏骏, 刘红清, 等. 食品用塑料包装材料气体透过性试验方法(压差法与等压法)差异性比较 [J]. 中国包装, 2014, 1: 37-40
- MA Ting-rui, SHU Jun, LIU Hong-qing, et al. Comparison of gas permeability test methods (pressure difference method and equal pressure method) for plastic packaging materials for food [J]. China Packaging, 2014, 1: 37-40
- [17] LU Xiao-nan, WANG Jun, Al-Qadiri H M, et al. Determination of total phenolic content and antioxidant capacity of onion (*Allium cepa*) and shallot (*Allium*

- oschaninii*) using infrared spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2011, 129(2): 637-644
- [18] 孙俊宝,王建新. 樱桃叶绿素含量测定方法研究[J]. 山西农业科学, 2010, 38(3): 18-19
- SUN Jun-bao, WANG Jian-xin. Study on method for determination of chlorophyll in cherry leaves [J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2010, 38(3): 18-19
- [19] Won J S, Lee S J, Park H H, et al. Edible coating using a chitosan-based colloid incorporating grapefruit seed extract for cherry tomato safety and preservation [J]. Journal of Food Science, 2018, 83(1): 138-146
- [20] 王颀,李里特,丹阳. 蔬菜可溶性固形物含量与冰点温度的关系[J]. 中国蔬菜, 2003, 4: 15-17
- WANG Jie, LI Li-te, DAN Yang. The correlation between freezing point and soluble solids of vegetables [J]. China Vegetables, 2003, 4: 15-17
- [21] Mangaraj S, Goswami T K, Mahajan P V. Applications of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables: a review [J]. Food Engineering Reviews, 2009, 1(2): 133-158
- [22] 沈莲清,王向阳,聂保杰,等. MAP技术保鲜生菜的研究[J]. 食品科学, 1998, 9: 54-56
- SHEN Lian-qin, WANG Xiang-yang, NIE Bao-jie, et al. Study on MAP technology for keeping fresh lettuce [J]. Food Science, 1998, 9: 54-56
- [23] 周婧,韩涛,陈湘宁,等. 不同包装材料对生菜采后生理及保鲜效果的影响[J]. 蔬菜, 2017, 11: 61-66
- ZHOU Jin, HAN Tao, CHEN Xiang-ning, et al. The influence of different packaging materials on the postharvest physiology and fresh-keeping effect of the lettuce [J]. Vegetables, 2017, 11: 61-66
- [24] Parnian M J, Rowshanzamir S, Gashoul F. Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications [J]. Energy, 2017, 125: 614-628
- [25] 马宁,石学彬,方勇,等. 纳米包装材料对生菜保鲜品质的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(18): 281-285
- MA Ning, SHI Xue-bing, FANG Yong, et al. Effect of nano-packaging material on quality preservation of lettuce (*Lactuca sativa*) [J]. Food Science, 2012, 33(18): 281-285
-
- (上接第 217 页)
- [17] CAO Hong-wei, JIAO Xi-doing, FAN Da-ming, et al. Microwave irradiation promotes aggregation behavior of myosin through conformation changes [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 96: 11-19
- [18] 贾慧,夏俪宁,李琦,等. 两种多酚对马鲛鱼鱼糜凝胶特性的改善[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(10): 94-99
- JIA Hui, XIA Li-ning, LI Qi, et al. Improvement of the gel properties of Japanese Spanish mackerel (*Scomberomorus niphonius*) surimi by two polyphenols [J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(10): 94-99
- [19] Park J W. Functional protein additives in surimi gels [J]. Journal of Food Science, 1994, 59(3): 525-527
- [20] SHI Ce, LU Han, CUI Jian-yun, et al. Study on the predictive models of the quality of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) fillets stored under variable temperature conditions [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2014, 38(1): 356-363
- [21] 姜维. 一株耐盐性高效生物胺降解新菌的筛选、分类鉴定及应用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014
- JIANG Wei. Study on the screening, taxonomic analysis and application of one novel, salt-tolerant and high efficient biogenic amines degrading bacterium [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014
- [22] GB 2733-2015, 食品安全国家标准鲜、冻动物性水产品[S]
- GB 2733-2015, National food safety standard fresh and frozen aquatic products of animal origin [S]
- [23] Motlagh A M, Johnson M C, Ray B, et al. Viability loss of foodborne pathogens by starter culture metabolites [J]. Journal of Food Protection, 1991, 54(11): 873-878
- [24] 唐静,张迎阳,吴海舟,等. 传统腌腊肉制品挥发性风味物质的研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(15): 283-288
- TANG Jing, ZHANG Ying-yang, WU Hai-zhou, et al. Recent progress on volatile flavor compounds of traditional Chinese cured meat products [J]. Food Science, 2014, 35(15): 283-288
- [25] Jones D W. Introduction to the Spectroscopy of Biological Polymers [M]. New York: Academic Press, 1976