

农产品保鲜与食品包装

PLLA/PBAT 共混包装膜对红树莓保鲜效果的影响

王博宇, 朱祝毓, 王亚东, 马淑芳, 成培芳*

(内蒙古农业大学 食品科学与工程学院, 呼和浩特 010018)

摘要: 目的 开发一种兼具优异力学性能和良好气体透过性, 并适用于红树莓保鲜的自发气调包装膜。方法 以聚(L-乳酸)为基膜材料, 通过添加不同比例的具有良好柔韧性的聚己二酸-共对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT), 采用熔融共混法制备聚乳酸/聚己二酸-共对苯二甲酸丁二醇酯共混膜(PLLA/PBAT)。测定共混膜的力学性能、气体透过性和水蒸气透过性, 并研究在 4 °C 贮藏条件下共混膜对红树莓的保鲜效果。结果 当 PBAT 的添加比例(质量分数)为 10%、30% 时, PLLA 的断裂伸长率分别提高了 87 倍和 77 倍, 氧气透过率分别降低了 19%、7%。采用不同包装膜的红树莓在冷藏条件下贮藏 7 d, PLLA/PBAT(10%)共混膜能够保持红树莓包装袋内 O₂ 的体积分数为 5%、CO₂ 的体积分数为 12% 的气体环境, 呼吸强度比 PE、CK 组分别降低了 27.1%、18.6%, 质量损失率相较于 CK 组降低了 65.8%, 红树莓保持了良好的外观, 延长了保鲜期。结论 PLLA/PBAT 共混膜形成的气体环境, 有利于红树莓低温贮藏保鲜, 包装内部的 5% O₂ 和 12% CO₂ 的气氛环境能够降低红树莓的质量损失, 同时还可延缓红树莓的衰老速度, 将红树莓的低温保鲜期延长至 7 d。

关键词: 红树莓; 保鲜; 聚乳酸/聚己二酸-共对苯二甲酸丁二醇酯(PLLA/PBAT)共混膜; 贮藏品质

中图分类号: TB484.9

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2024)23-0180-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.23.019

Preservation Effect of PLLA/PBAT Blending Packaging Film on Red Raspberry

WANG Boyu, ZHU Zhuyu, WANG Yadong, MA Shufang, CHENG Peifang*

(College of Food Science and Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

ABSTRACT: The work aims to develop a new type of self-regulating packaging film with both excellent mechanical properties and air permeability for the preservation of red raspberries. With Poly(L-lactic acid) as the substrate, PLLA/PBAT blending packaging film was prepared by melt blending method by adding different proportions of good-flexibility copolymer of butylene adipate and butylene terephthalate (PBAT). Meanwhile, the mechanical properties, air permeability and water vapor permeability of the film were measured, and the preservation effect on red raspberries under 4 °C storage conditions was evaluated. When the addition ratio of PBAT was 10% and 30%, the elongation at break of PLLA increased by 87 times and 77 times, respectively and the oxygen transmittance decreased by 19% and 7%, respectively. After the red raspberries packed in different packaging films were stored in cold storage for 7 days, the PLLA/PBAT(10%) blending packaging film could maintain the environment of 5% O₂ and 12% CO₂ in the packaging bag of red raspberries. On the 7th day of storage, the respiratory intensity was reduced by 27.1% and 18.6% compared with that of PE and CK groups, and the mass loss rate was reduced by 65.8% compared with that of CK group. Thus, the shelf life of red raspberries was extended. The atmospheric environment formed by PLLA/PBAT blending packaging film is

收稿日期: 2024-07-29

基金项目: 内蒙古农业大学高层次人才引进科研启动项目(NDYB2019-38); 内蒙古农业大学大学生创新创业训练项目(202210129053)

*通信作者

conducive to low-temperature storage and preservation of red raspberries. The atmospheric environment of 5% O₂ and 12% CO₂ inside the packaging can reduce the quality loss of red raspberries. Meanwhile, it can delay the rotting speed of red raspberries and extend the low-temperature preservation period of red raspberries to 7 days.

KEY WORDS: red raspberry; preservation; PLLA/PBAT blending packaging film; storage quality

随着人们生活水平和营养健康意识的不断提高, 具有功能活性的果蔬受到人们的广泛关注。红树莓(覆盆子)一直以来有着“黄金水果”的美称^[1], 其果实柔软多汁, 颜色鲜艳, 口感独特, 除了营养丰富外, 还含有类黄酮等多酚类活性物质, 具有防病、保健、抗衰老、抗癌等特殊功效, 备受消费者的青睐^[2]。红树莓果皮极薄, 组织结构娇嫩, 容易破碎, 同时其呼吸速率较高, 极易发生褐变失水等品质劣变现象, 因此采摘后常温下红树莓的保鲜期一般仅有 2~3 d^[3]。目前, 国内外针对红树莓采后保鲜的方法主要包括低温贮藏^[4-5]、化学涂膜保鲜^[6]、冰温贮藏和辐射保鲜^[7]。韩絮舟^[8]采用氯化钙(CaCl₂)溶液浸泡处理红树莓, 可有效控制红树莓的软化, 从而延长了红树莓的保鲜期。谷鑫鑫等^[9]研究发现, 使用 0.5 mL/kg 的山梨酸钾处理红树莓, 可大大降低红树莓的腐败率, 将其保鲜期延长至 20 d。张志敏等^[10]使用短波紫外线(UV-C)对红树莓进行辐照处理, 发现辐照处理能够有效抑制红树莓果实的腐败变质速度和水分流失, 减缓果实的可溶性固形物含量和总酚含量的下降速度, 延缓红树莓的衰老速度, 较好地维持果实的食用品质。然而, 以上化学和辐照保鲜技术容易产生化学药物残留, 还存在辐照剂量大引起的安全隐患问题, 因此有必要寻找更加环保的物理保鲜技术来降低红树莓的呼吸速率, 延缓衰老速度, 增大其保鲜时效, 最终达到延长销售半径的目的。

气调包装通过特定的方法改变果蔬保鲜环境的气氛组成, 进而延长食品的货架期^[11-12]。气调包装内部的气体比例可以利用机械设备进行调节^[13], 也可利用薄膜的气体透过性能与果蔬的呼吸自发调节^[14-15]。传统的聚乙烯(PE)保鲜膜, 具有较高的气体透过率、较低的 CO₂/O₂ 选择透过性和水蒸气透过率, 在果蔬保鲜过程中易产生“结露”现象, 从而加快果蔬的腐变速度。同时, PE 薄膜为典型的石油基材料, 使用后不易降解, 会对环境造成沉重负担。由此可见, 开发一种可自发调节包装内部气体组成的可生物降解包装膜对红树莓进行采后贮藏保鲜, 对于提高红树莓采后贮藏品质及减轻环境压力具有重要意义。

目前, PLLA 是一种力学性能优异、具有高光泽度和透明性, 且安全性好的可降解高分子材料。然而, PLLA 较低的柔韧性和气体透过性严重地限制了它在食品包装领域的应用^[16]。为了拓展 PLLA 在果蔬保鲜中的应用范围, 通常将 PLLA 进行不同程度的改性处理。郑燕等^[17]将聚富马酸二元醇酯(PNF)作为柔性链段, 以熔融共聚方式引入 PLLA 中对其进行改性,

并对口蘑进行贮藏试验。结果表明, PLLA 改性薄膜可保持口蘑的良好形态, 维持较好的感官品质, 将口蘑的保鲜期延长至 15 d。王洋洋等^[18]采用聚三氟丙基甲基硅氧烷(PTFPMS)和聚乙二醇(PEG)分别与 L-丙交酯进行开环反应, 制备出不同的嵌段共聚物, 进一步制备 PLLA 基共混膜, 并用于“巨峰”葡萄的采后保鲜。结果显示, 共混膜可显著降低葡萄的脱粒率和腐烂率, 可使葡萄的低温保鲜期延长至 30 d。PBAT 具有良好的韧性, 加工温度窗口宽, 成膜性好, 且具有较高的气体透过性, 是一种综合性能优异的生物可降解材料, 目前广泛用于食品的保鲜包装^[19-21]。采用 PBAT 对 PLLA 进行共混改性, 并用于红树莓保鲜, 目前尚未见相关报道。本文以 PLLA 为基膜, 采用熔融共混法制备 PLLA/PBAT 共混膜, 测定包装膜的力学性能、气体透过性和水蒸气透过性, 并对红树莓在冷藏条件下的贮藏品质进行测试, 以评价共混膜对红树莓的保鲜效果, 以期为开发生物可降解自发气调薄膜在红树莓采后保鲜包装中的应用提供理论参考。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: 新鲜红树莓(哈瑞太兹), 购于呼和浩特市果蔬超市; PLLA, 4032D, 美国 Nature Works 公司; PBAT, $M_n=1.7 \times 10^5$, 杭州鑫富科技有限公司; PE, $M_n=1.0 \times 10^5$, 东莞市樟木头龙城塑料经营部; 醋酸、磷酸缓冲溶液, 均为分析纯。

主要仪器: FDSI-25/28 桌面流延机, 广州普同实验分析仪器有限公司; XLW-EC 智能电子拉力试验机、W3/060 透湿仪, 济南兰光机电技术有限公司; N530 气体透过率测定仪, 广州标际包装设备有限公司; CheckMate3 台式顶空分析仪, 美国膜康公司; HC-2518R 高速冷冻离心机, 安徽中科中佳科学仪器有限公司; SP-756P 紫外可见分光光度计, 上海光谱仪器有限公司; HWS-24 电热恒温水浴锅, 上海一恒科学仪器有限公司; DDSJ-318 电导率仪, 上海仪电科学仪器股份有限公司; TA-XT plus 质构仪, 北京微讯超技仪器技术有限公司。

1.2 方法

1.2.1 PLLA/PBAT 共混薄膜的制备

将 PLLA 和 PBAT 母粒分别置于真空干燥箱中, 在 70 °C 下干燥 24 h 备用。将 PBAT 按照 10%、30% (文中均为质量分数) 的比例分别添加到 PLLA 中混

匀, 将按比例混合后的 PLLA/PBAT 母粒放入桌面流延机中, 设置温度为 185 °C, 挤出速度为 20 m/min, 流延辊速度为 4 m/min。在拉膜时连续喂料, 制备出 PLLA/PBAT 共混薄膜, 分别命名为 PLLA/PBAT(10%)、PLLA/PBAT(30%)。预实验研究结果表明, 当 PBAT 的添加量为 50% 时, 由于发生了严重的相分离现象, 使得薄膜的外观较差、透明性降低, 因此本文仅研究纯 PLLA 及 PBAT 添加量为 10%、30% 的共混膜的性能。由于纯 PLLA 薄膜的脆性极大, 本试验仅选用 PLLA/PBAT(10%)、PLLA/PBAT(30%) 应用于红树莓的保鲜实验中。

1.2.2 PE 薄膜的制备

将 PE 母粒置于桌面流延机的料斗中, 设置模具温度为 210 °C, 挤出速度为 35 r/min, 流延辊速度为 4 m/min。在拉膜时连续喂料, 制备出 PE 薄膜。薄膜的纵向拉伸强度为 22.4 MPa, 断裂伸长率为 806%, O_2 透过率为 $6837 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$, CO_2 透过率为 $29187 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$, 水蒸气透过率为 $58 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$

1.2.3 红树莓样品的保鲜处理

选择新鲜的大小均匀且无机械损伤的红树莓, 分别装入 PLLA/PBAT(10%)、PLLA/PBAT(30%) 的包装袋 (5 cm×15 cm) 中, 分别以未包装 (CK) 和实验室自制 PE 包装组为对照组, 置于 4 °C 的冷鲜柜中贮藏 7 d, 每天测试 1 次各项保鲜性能指标。

1.3 共混膜的性能测试

1.3.1 力学性能

依据 GB/T 1040.3—2006, 使用 XLW-EC 智能电子拉力试验机测试薄膜的力学性能。

1.3.2 阻隔性能

依据 GB/T 1038.1—2022, 采用压差法, 通过 N530 气体透过率测定仪测试薄膜的气体透过性能。依据 GB/T 1037—2021, 采用透湿杯法, 通过 W3/060 透湿仪测试薄膜的水蒸气透过性能。

1.4 红树莓保鲜指标测试

1.4.1 包装袋内气氛

红树莓包装袋内的气氛组成采用 Check Mate3 顶空气体分析仪进行测试。

1.4.2 呼吸强度测试

使用 CheckMate3 型号的测氧仪测试红树莓的呼吸强度, 分别将 125 g 红树莓密封于 PLLA/PBAT(10%)、PLLA/PBAT(30%) 和 PE 包装袋内, 每个处理组有 3 个平行试样。在密封 2 h 后, 插入探针测量。采用式 (1) 计算呼吸强度 R ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。

$$R = \frac{V \cdot N \cdot 1.894 \cdot 1000}{m \cdot t} \quad (1)$$

式中: V 为树莓果实的体积, L; N 为测试的 CO_2 的体积分数, %; m 为树莓果实质量, kg; t 为密封时间, h; $1.894 \times 10^3 \text{ mg/L}$ 是 CO_2 在 10 °C 下的密度。

1.4.3 质量损失率

贮藏前红树莓的质量为 m_1 , 贮藏期间红树莓的质量为 m_2 , 由式 (2) 计算质量损失率 (%)。

$$\text{质量损失率} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (2)$$

1.4.4 硬度

硬度采用质构仪进行测试。将红树莓置于质构仪的测试平台上, 采用 P/100 圆柱形探头进行测试。测前速度、测试速度、测后速度均设置为 1 mm/s, 选择应变模式, 红树莓果肉压缩变形量为 30%, 压缩 2 次, 中间暂停时间为 5 s, 将触发力设置为 5 g。每个处理组随机取 8 个红树莓样品。

1.4.5 腐烂率测试

将新鲜果实运回实验室, 在贮藏时间内每天取试样进行测试, 根据式 (3) 计算腐烂率。

$$\text{腐烂率} = \frac{\text{腐烂果实数量}}{\text{果实总数量}} \times 100\% \quad (3)$$

1.4.6 Vc 含量

参考付晓伟等^[22]的方法测定红树莓的 Vc 含量 ($\text{mg}/100 \text{ g}$), 并采用式 (4) 进行计算。

$$\text{Vc 含量} = \frac{c \cdot V_{\text{总}} \cdot V_{\text{待测总}} \cdot 100}{V_1 \cdot m \cdot 1000} \quad (4)$$

式中: c 为待测样品的浓度, mg/mL ; $V_{\text{总}}$ 为样品定容总体积, mL ; $V_{\text{待测总}}$ 为待测样品总体积, mL ; V_1 为测量吸光度时吸取样品的体积, mL ; m 为样品质量, g 。

1.4.7 多酚氧化酶活性

参照雷静等^[23]的方法, 采用分光光度法测试多酚氧化酶 (PPO) 活性。

1.4.8 相对电导率

果实的相对电导率采用电极法测试^[24]。

1.5 数据处理与分析

用 Origin 2021 软件绘图。用 IBM SPSS 26.0 软件进行显著性差异分析, $P < 0.05$ 表示具有显著性差异。

2 结果与分析

2.1 共混包装膜的性能分析

2.1.1 力学性能

作为食品包装材料, 要求包装薄膜具备一定的抗拉强度和断裂伸长率等力学性能, 以达到包装对食品的保护性要求^[25]。纯 PLLA 薄膜和共混膜 (纵向) 的

力学性能测试结果如表 1 所示。纯 PLLA 薄膜的抗拉强度、断裂伸长率分别为 30.8 MPa 和 6.2%，属于典型的脆性材料。随着不同比例 PBAT 的添加，共混膜的抗拉强度呈现出比纯 PLLA 稍低的现象，而断裂伸长率则比纯 PLLA 提高了近 90 倍。随着 PBAT 比例的增加，共混膜的抗拉强度和断裂伸长率呈现下降趋势。当 PBAT 的添加量为 10% 时，材料的抗拉强度和断裂伸长率分别为 26.6 MPa、550%，与自制 PE 薄膜的力学性能较为接近。PBAT 作为一种性能良好的韧性材料，与 PLLA 进行物理共混可提高 PLLA 的韧性。由于 2 种物质共混产生的相分离结构，导致随着 PBAT 比例的增加，共混膜出现力学性能轻微降低的变化。由于 PLLA/PBAT 共混膜整体的力学性能满足食品包装材料的要求，因此可作为后续的食品保鲜包装薄膜。

表 1 PLLA 及 PLLA/PBAT 共混膜的纵向拉伸性能测试结果
Tab.1 Longitudinal tensile property test results of PLLA and PLLA/PBAT blending packaging films

薄膜名称	厚度/ μm	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/MPa
PLLA	39.5±0.5 ^a	30.8±1.8 ^a	6.2±0.8 ^a	732±56 ^a
PLLA/PBAT(10%)	40.0±0.4 ^b	26.6±2.2 ^a	550±9 ^b	343±21 ^b
PLLA/PBAT(30%)	40.2±0.3 ^b	22.0±4.5 ^a	486±10 ^c	327±15 ^b

注：同一列肩标的字母表示该列所测数据不同样品之间的显著性差异 ($P < 0.05$)。

表 2 PLLA 及 PLLA/PBAT 共混膜的气体透过性测试结果

Tab.2 Test results of air permeability properties of PLLA and PLLA/PBAT blending packaging films

薄膜名称	厚度/ μm	OTR 值/ [$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot (24 \text{ h})^{-1} \cdot (0.1 \text{ MPa})^{-1}$]	CDTR 值/ [$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot (24 \text{ h})^{-1} \cdot (0.1 \text{ MPa})^{-1}$]	CO ₂ /O ₂ 的 体积分数比值	WVTR 值/ [$\text{g} \cdot \text{m}^2 \cdot (24 \text{ h})^{-1}$]
PLLA	39.9±0.5 ^a	753±16 ^a	1 716±32 ^c	3.3±0.03 ^c	396±57 ^c
PLLA/PBAT(10%)	40.1±0.7 ^a	607±14 ^c	2 822±46 ^b	4.6±0.06 ^a	721±40 ^b
PLLA/PBAT(30%)	40.3±0.6 ^a	697±18 ^b	3 036±24 ^a	4.4±0.05 ^b	834±34 ^a

注：不同小写字母表示不同样品组间差异显著 ($P < 0.05$)。

2.1.2 气体透过性能

对于果蔬的保鲜包装，要求包装材料具有良好的气体透过性，但过高的气体透过性不利于果蔬呼吸作用的抑制，会加快营养物质的消耗和果蔬衰老速度，最终降低果蔬的保鲜期。气体透过性主要包括氧气透过率 (OTR)、二氧化碳透过率 (CDTR) 及水蒸气透过率 (WVTR)，共混膜的气体透过性如表 2 所示。纯 PLLA 膜的 OTR 值为 $753 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$ ，WVTR 值为 $396 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ ，CO₂/O₂ 的体积分数比值为 3.28。当添加 PBAT 后，共混膜的 OTR 值呈现轻微下降趋势，而 WVTR 和 CO₂/O₂ 的体积分数比值均呈现上升趋势。由此可见，PBAT 的加入可降低共混膜的气体透过性。与 PE 薄膜的高 OTR 值相比，共混膜更利于形成包装内部相对低氧和高二氧化碳的气体环境，而共混膜相对较高的水蒸气透过率可避免果蔬的“结露”现象。通过对比 PLLA、PLLA/PBAT(10%)、PLLA/PBAT(30%) 共混膜的性能发现，PLLA/PBAT(10%) 的综合性能最佳。柔韧性较好的 PBAT 的加入，可显著提高脆性材料 PLLA 的综合性能。

2.2 红树莓保鲜性能指标分析

2.2.1 包装袋内气体组成的变化

保持包装袋内合适的气体组成对于避免果蔬发生无氧呼吸、降低果蔬呼吸速率、延缓果蔬衰老具有重要意义^[26]。在贮藏期间，红树莓不同包装袋内 O₂ 与 CO₂ 气体组成的变化分别如图 1a~b 所示。从图 1a

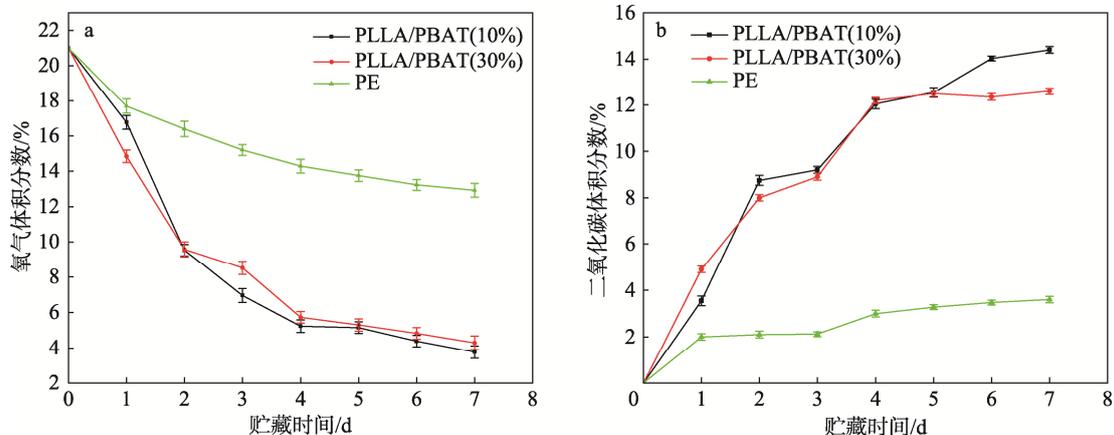


图 1 贮藏期间各组红树莓包装袋内 O₂ 含量 (a) 和 CO₂ 含量 (b) 的变化

Fig.1 Changes in O₂ and CO₂ content inside different packaging bags of red raspberries during storage

可以看出,各包装组的 O_2 含量随着贮藏时间的延长不断降低。在贮藏 3 d 后,共混膜包装内部的气体组成达到动态平衡状态,将 O_2 的体积分数维持在 5% 左右,而 PE 膜则保持在 14% 左右。从图 1b 可以看出,各包装组的 CO_2 含量随着贮藏时间的延长不断增加。在贮藏 3 d 后共混膜包装内部的气体组成达到动态平衡状态, CO_2 的体积分数维持在 12% 左右,而 PE 膜的保持在 2% 左右。包装内部相对低氧、高二氧化碳含量的气体环境可抑制红树莓的呼吸速率,更有利于保鲜期的延长。出现以上变化的主要原因在于 PLLA/PBAT (10%) 具有相对较低的 O_2 透过率和较高的 CO_2/O_2 透过比,可及时排除包装内部多余的 CO_2 ,维持袋内的动态平衡。

2.2.2 呼吸强度的变化

如图 2 所示,随着贮藏时间的延长,各处理组红树莓果实的呼吸强度呈现先下降后上升的变化趋势,符合非呼吸跃变型果实呼吸强度的变化趋势。在整个贮藏期间,PLLA/PBAT(10%)共混膜处理组果实的呼吸强度最低。在贮藏第 7 天时,PLLA/PBAT(10%)和 PLLA/PBAT(30%)处理组果实的呼吸强度差异不显著 ($P>0.05$),而 PLLA/PBAT(10%)处理组果实的呼吸强度比 PE、CK 组分别降低了 27.1%、18.6%。可见,PLLA/PBAT 共混膜包装红树莓可抑制果实呼吸速率的升高。

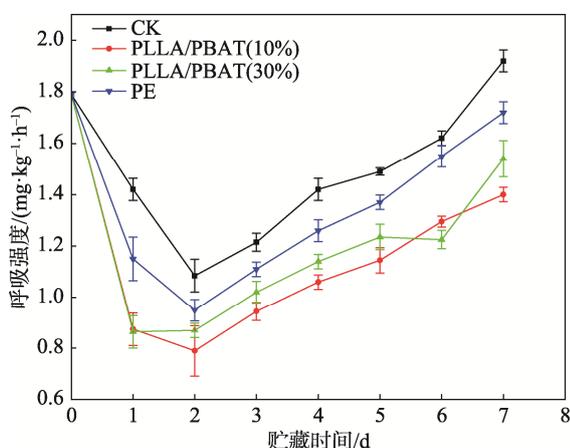


图 2 贮藏期间各组红树莓呼吸强度的变化
Fig.2 Changes in respiration rate of different groups of red raspberries during storage

2.2.3 质量损失率的变化

在贮藏过程中,果蔬在呼吸和蒸腾作用下会失水,质量损失率是衡量果蔬品质变化的重要指标^[27]。质量的损失会加速果蔬软化、萎蔫、褐变等品质劣变的发生。如图 3 所示,随着贮藏时间的延长,各组的质量损失率均呈现增加趋势。在贮藏第 7 天时,与空白组 (16.1%) 相比,PLLA/PBAT(10%)共混膜组的质量损失率降低了 65.8%,而 PE 组的质量损失率最低,仅为 2.2%。这主要是由于 PE 薄膜较低的水蒸气

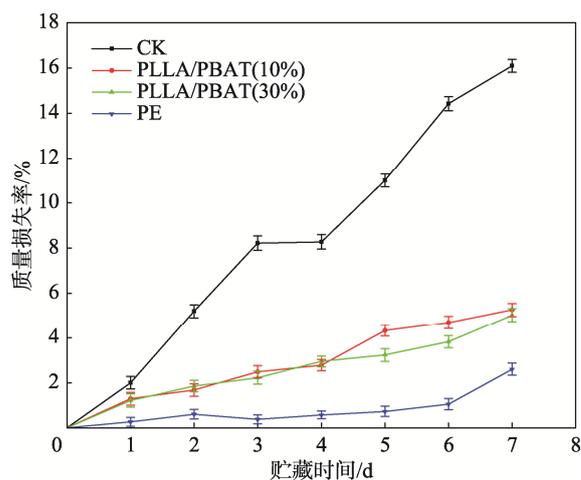


图 3 贮藏期间各组红树莓质量损失率的变化
Fig.3 Changes in weight loss rate of different groups of red raspberries during storage

透过率,抑制了红树莓水分通过薄膜的散逸,但 PE 组具有较低的水蒸气透过率,袋内残留的水分引起红树莓霉变的发生,如图 9 所示。

2.2.4 硬度的变化

硬度是反映果实感官品质和商品性的重要指标之一。由图 4 可知,在贮藏期间,各组红树莓的硬度整体呈现下降趋势。在贮藏前 3 天,PLLA/PBAT 共混膜和 PE 组的红树莓果实硬度维持在较高水平,而在贮藏第 7 天时,PLLA/PBAT 共混膜 PE 和 CK 组果实的硬度急速下降,与 PLLA/PBAT 共混膜形成显著差异。 ($P<0.05$)。分析其主要原因,PLLA/PBAT 共混膜和 PE 膜具有相对较低的水蒸气透过性,可减少包装袋内水分的蒸发,另一方面包装袋内部相对低 O_2 和高 CO_2 环境,抑制了果实的呼吸速率,从而保持了果实较高的硬度。

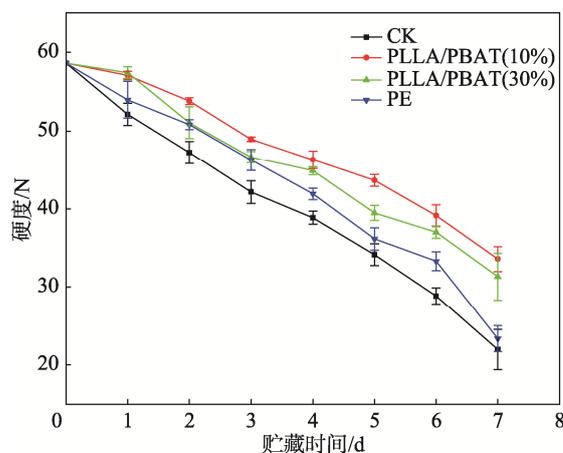


图 4 贮藏期间各组红树莓硬度的变化
Fig.4 Changes in firmness of different groups of red raspberries during storage

2.2.5 腐烂率的变化

由图 5 可知,各处理组红树莓的腐烂率随着贮藏

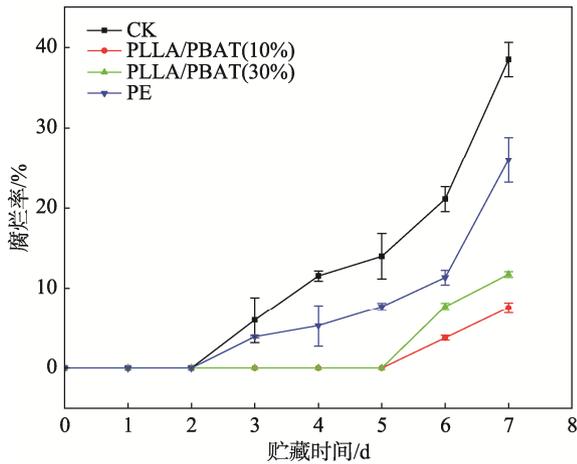


图 5 贮藏期间各组红树莓腐烂率的变化
Fig.5 Changes in decay rate of different groups of red raspberries during storage

时间的延长, 整体呈上升趋势。PLLA/PBAT 共混膜包装组的红树莓在贮藏的前 5 天未发生腐烂现象。CK 组在贮藏第 3 天开始发生腐烂, 腐烂率达到 6%。在贮藏第 7 天时, PLLA/PBAT(10%)包装组红树莓果实的腐烂率仅为 7.55%, 而 PE、CK 组红树莓果实的腐烂率分别为 26%、38.8%。这主要是由于 PLLA/PBAT 共混膜包装组形成的低 O₂ 和高 CO₂ 环境可达到延缓红树莓腐烂的目的。

2.2.6 维生素 C 含量的变化

维生素 C (Vc, 抗坏血酸) 含量是果蔬重要的营养品质指标之一。由图 6 可知, 随着贮藏时间的延长, 各包装组红树莓的 Vc 含量均呈现下降趋势。在贮藏的前 3 天, 各包装组果实的 Vc 含量变化不显著 ($P > 0.05$)。在贮藏的后 4 天, 空白组的下降速度最快, 在贮藏 7 天时其 Vc 含量为 22.8 mg/100 g, 而 PLLA/PBAT(10%)、PLLA/PBAT(30%)、PE 组果实的 Vc 含量分别为 31.45、29.49、27.29 mg/100 g。可见, PLLA/PBAT 包装膜可降低包装内部氧气的含量, 延缓 Vc 的氧化降解速度, 从而减缓红树莓 Vc 含量的下降。

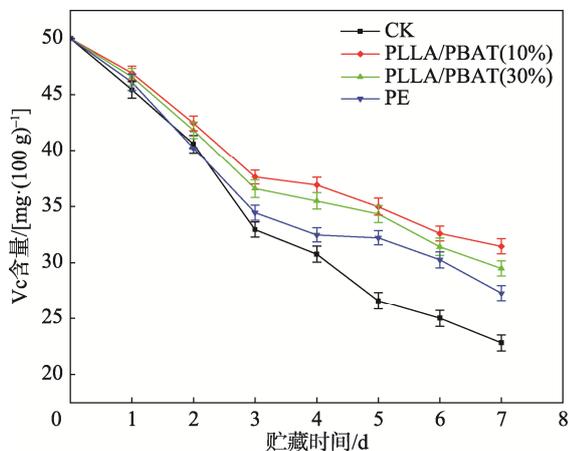


图 6 贮藏期间各组红树莓 Vc 含量的变化
Fig.6 Changes in Vc content of different groups of red raspberries during storage

2.2.7 多酚氧化酶活性的变化

多酚氧化酶 (PPO) 是一种能与底物及氧发生反应, 产生黑色或褐色沉积物的酶类, 是发生酶促褐变的重要因素^[28]。如图 7 所示, 随着贮藏时间的增加, 各包装组红树莓的 PPO 活性呈现先上升后下降的趋势, 且均在贮藏第 3 天达到最高值。PLLA/PBAT 包装组、PE 组与空白组相比, 其 PPO 活性值均较低 ($P < 0.05$)。贮藏至 7 d 时, 空白组红树莓的 PPO 活性值达到 1.04 U/(g·min), PE 组红树莓的 PPO 活性值为 0.67 U/(g·min), 而 PLLA/PBAT(10%)和 PLLA/PBAT(30%)分别为 0.54、0.59 U/(g·min) ($P > 0.05$)。可见, PLLA/PBAT 共混膜通过降低包装内部的氧气含量, 延缓了红树莓的衰老速度, 使得 PPO 活性值保持在较低水平。

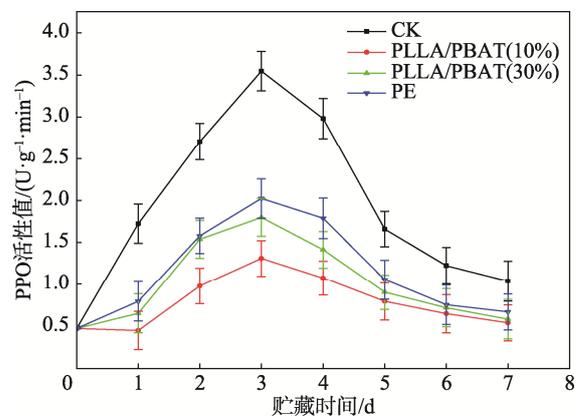


图 7 贮藏期间各组红树莓 PPO 活性的变化
Fig.7 Changes in PPO activity of different groups of red raspberries during storage

2.2.8 相对电导率的变化

相对电导率是反映植物膜系统状况的一个重要生理生化指标。植物在受到逆境或者其他损伤的情况下, 其细胞膜容易破裂, 膜蛋白受到伤害, 使得胞质的胞液外渗, 从而增大相对电导率, 因此相对电导率可以反映果蔬的抗逆性强弱和果蔬受到伤害的程度^[29]。由图 8 可知, 各包装组红树莓的相对电导率随着贮藏时

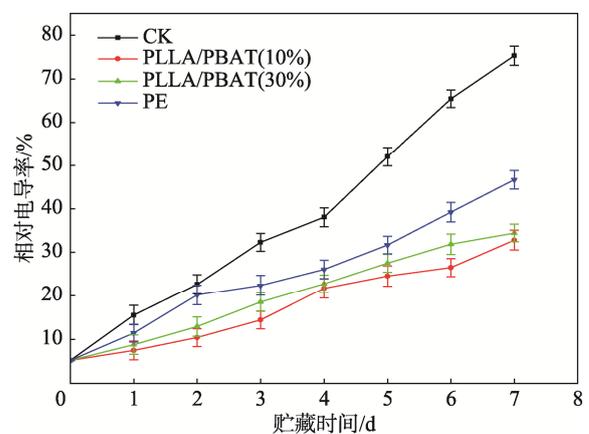


图 8 贮藏期间各组红树莓相对电导率的变化
Fig.8 Changes in relative conductivity of different groups of red raspberries during storage

间的延长均逐渐升高。相对而言,空白组和PE组果实的相对电导率增加速度较快,在贮藏3 d时已明显高于 PLLA/PBAT 包装组 ($P < 0.05$)。PLLA/PBAT(10%)组的电导率一直维持在较低水平,表明在红树莓贮藏期间,PLLA/PBAT(10%)能够延缓红树莓的衰老变质速度,减少红树莓细胞膜的伤害程度,从而保持果实外观的完整性,这与红树莓的外观情况一致,如图9所示。

2.2.9 外观的变化

随着贮藏时间的延长,红树莓的外观会发生不同程度的变化。从图9可以看出,空白组红树莓在贮藏3 d时因发生褐变导致其颜色逐渐变暗,果实由于失水,表面出现轻微皱缩、质地变软;在贮藏7 d时,果实已呈现褐色,且果体发生分离,完全失去商品价值。PE组红树莓在贮藏3 d时除表面颜色变暗外,还出现了白色的菌斑,但果实质地较为饱满;在贮藏7 d时,果体表面因水珠的存在,导致其霉变,果体分离。PLLA/PBAT(10%)和 PLLA/PBAT(30%)组在贮藏的前4 d无显著差异 ($P > 0.05$);在贮藏6 d时,PLLA/PBAT(30%)组红树莓果实表面的褐变度增大,果实开始萎蔫软化,部分果体出现分离现象。PLLA/PBAT(10%)组贮藏7 d时,果体质地仍良好,果体仍保持完整,且无霉变现象发生。出现以上外观变化的原因可能是由于空白组红树莓裸露在空气中,呼吸和蒸腾作用未受到抑制,导致其褐变和失水严重。由于PE组的水蒸气透过率较低,因此发生了结露现象,出现白色霉斑。由于 PLLA/PBAT 共混膜组的包装内部形成了相对低氧、高二氧化碳的气体环境,降低了红树莓的呼吸速率,延缓了衰老速度,因此保持了较好的外观。

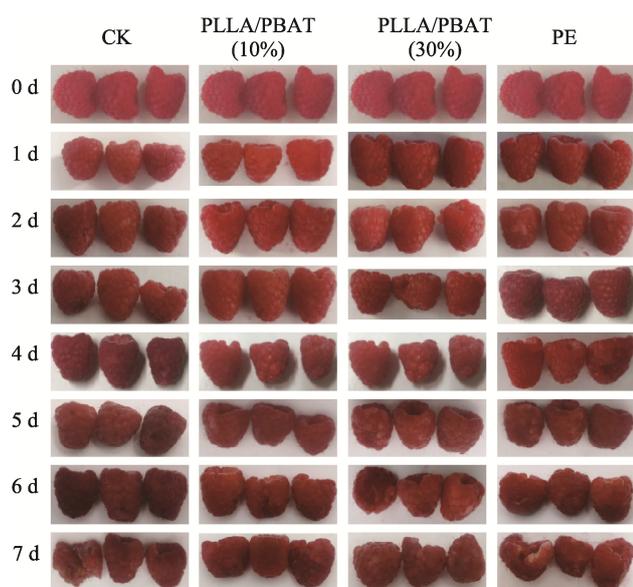


图9 贮藏期间各组红树莓外观的变化
Fig.9 Changes in appearance of different groups of red raspberries during storage

3 结语

以 PLLA 为基膜材料,以 PBAT 为共混改性材料,通过熔融共混工艺,制备了一种具有良好力学性能和气体透过性,可应用于红树莓保鲜的自发气调包装膜。在对共混膜的力学性能、气体透过性能测试基础上,在4℃冷藏条件下对红树莓的保鲜效果进行了评价。结果表明,当PBAT的添加比例为10%、30%时,PLLA的断裂伸长率分别提高87倍、77倍;氧气透过率分别降低了19%、7%。当PBAT的添加量为10%时,其综合性能最佳。保鲜试验结果表明,PLLA/PBAT(10%)共混膜可在红树莓包装内部形成5% O₂、12% CO₂的相对低氧、高二氧化碳的气体环境,在贮藏第7天时,果实的呼吸强度比PE、CK组的分别降低了27.1%、18.6%,其质量损失率相较于CK组降低了65.8%,保持了红树莓良好的外观,在冷藏条件下可使红树莓的保鲜期延长至7 d。综上所述,所制备的生物质包装薄膜具有良好的包装性能和保鲜效果,为冷藏红树莓保鲜包装材料的开发提供了数据参考和研究思路。

参考文献:

- [1] RAO A V, SNYDER D M. Raspberries and Human Health: A Review[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(7): 3871-3883.
- [2] DURAZZO A, LUCARINI M, SOUTO E B, et al. Polyphenols: a Concise Overview on the Chemistry, Occurrence, and Human Health[J]. Phytotherapy Research, 2019, 33(9): 2221-2243.
- [3] 窦泓喆. 树莓鲜果贮藏保鲜方法研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2019.
DOU H Z. Study on Storage and Fresh-Keeping Methods of Raspberry Fresh Fruit[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2019.
- [4] QUINTANILLA A, MENCIA A, POWERS J, et al. Developing Vacuum-Impregnated Dehydrofrozen Red Raspberries with Improved Mechanical Properties[J]. Drying Technology, 2022, 40(2): 299-309.
- [5] 赵晓萌. 红树莓解冻工艺优化及树莓果汁贮藏品质研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2023.
ZHAO X M. Optimization of Thawing Process of Red Raspberry and Study on Storage Quality of Raspberry Juice[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2023.
- [6] GOMES M S, CARDOSO M D, GUIMARÃES A C G, et al. Effect of Edible Coatings with Essential Oils on

- the Quality of Red Raspberries over Shelf-Life[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2017, 97(3): 929-938.
- [7] 白丽娟. 冰温贮藏对红树莓品质影响的研究[D]. 天津: 天津商业大学, 2013: 23-31.
BAI L J. Study on the Effect of Ice Temperature Storage on the Quality of Red Raspberry[D]. Tianjin: Tianjin University of Commerce, 2013: 23-31.
- [8] 韩絮舟. 氯化钙处理对红树莓果实低温贮藏品质及软化的影响[D]. 锦州: 渤海大学, 2020: 26-36.
HAN X Z. Effect of Calcium Chloride Treatment on Quality and Softening of Red Raspberry Fruit during Low Temperature Storage[D]. Jinzhou: Bohai University, 2020: 26-36.
- [9] 谷鑫鑫, 宋维秀. 不同浓度山梨酸钾对树莓果实品质的影响[J]. *青海大学学报*, 2018, 36(1): 22-27.
GU X X, SONG W X. Effects of Potassium Sorbate with Different Concentrations on Fruit Quality of Raspberry[J]. *Journal of Qinghai University*, 2018, 36(1): 22-27.
- [10] 张志敏, 朱祥, 谢榕倩, 等. 采后 UV-C 处理对树莓贮藏保鲜效果的影响[J]. *保鲜与加工*, 2020, 20(1): 48-52.
ZHANG Z M, ZHU X, XIE R Q, et al. Effect of Post-harvest UV-C Treatment on Storage and Preservation of Raspberry[J]. *Storage and Process*, 2020, 20(1): 48-52.
- [11] YUN X Y, LI X F, Eerdunbayaer, et al. Controllable Poly(l-lactic acid) Soft Film with Respirability and Its Effect on Strawberry Preservation[J]. *Polymer Science, Series A*, 2021, 63(2): 77-90.
- [12] YUN X Y, LIU L Z, HU J, et al. Mechanical and Gas Permeability Properties of Poly(l-lactic acid)-Based Films and Their Application in Fresh Produce Preservation - Review[J]. *Packaging Technology and Science*, 2024, 37(4): 293-317.
- [13] 王一凡. 树莓鲜果气调箱贮藏技术研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2022: 10-12.
WANG Y F. Study on Storage Technology of Raspberry Fresh Fruit in Modified Atmosphere Box[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2022: 10-12.
- [14] CHENG P F, YUN X Y, XU C, et al. Use of Poly(ϵ -Caprolactone)-Based Films for Equilibrium-Modified Atmosphere Packaging to Extend the Postharvest Shelf Life of Garland Chrysanthemum[J]. *Food Science & Nutrition*, 2019, 7(6): 1946-1956.
- [15] BALANON D A G, SANE A, JARIYASAKOOLROJ P, et al. Application of Biodegradable Film as Modified Atmosphere Packaging for Red Chili (*Capsicum Annuum* Cv Jinda)[J]. *Packaging Technology and Science*, 2023, 36(5): 379-388.
- [16] 程赤云, 马骏, 阎瑞香. 改性聚乳酸的性能特点及其在果蔬保鲜中的应用[J]. *包装工程*, 2021, 42(19): 136-145.
CHENG C Y, MA J, YAN R X. Performance Characteristics of Modified Polylactic Acid and Its Application in Fruit and Vegetable Preservation[J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(19): 136-145.
- [17] 郑燕, 胡健, 云雪艳, 等. 高柔性聚乳酸薄膜的制备及对口蘑的保鲜效果[J]. *包装工程*, 2024, 45(11): 80-87.
ZHENG Y, HU J, YUN X Y, et al. Preparation of Highly Flexible Poly(lactic acid) Films on the Storage Quality of Portobello *Tricholoma Mongolicum* Imai[J]. *Packaging Engineering*, 2024, 45(11): 80-87.
- [18] 王洋洋, 云雪艳, 周紫怡, 等. 微相分离结构对聚乳酸薄膜性能的调控及其在巨峰葡萄保鲜中的应用[J]. *材料导报*, 2023, 37(9): 232-241.
WANG Y Y, YUN X Y, ZHOU Z Y, et al. Modulation of Poly(l-lactic acid) Films Properties by Microphase Separation Structure and Its Application in Preservation of Kyoho Grapes[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(9): 232-241.
- [19] ZHENG Z H, QU H, ZHOU H B, et al. Changes in Quality, Ultrastructure, Reactive Oxygen Species and Cell Wall Metabolisms of Postharvest *Coprinus Comatus* Stored at Different Temperatures[J]. *Scientia Horticulturae*, 2022, 298: 110989.
- [20] 李晓露, 王锐, 杨春芳, 等. 含柔性链段聚右旋乳酸嵌段共聚物对聚左旋乳酸拉伸行为的影响[J]. *高分子学报*, 2018(5): 598-606.
LI X L, WANG R, YANG C F, et al. Effect of Poly(d-lactic acid) Block Copolymers with Soft Chains on the Tensile Behavior of Poly(l-lactic acid)[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2018(5): 598-606.
- [21] ZHANG L M, LIU Z L, SUN Y, et al. Combined Antioxidant and Sensory Effects of Active Chitosan/Zein Film Containing A-Tocopherol on *Agaricus Bisporus*[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 24: 100470.
- [22] 付晓伟, 吴晓, 姜莉莉, 等. 紫外分光光度法测定水果中维生素 C 含量[J]. *山东化工*, 2020, 49(24): 102-103.
FU X W, WU X, JIANG L L, et al. Determination of Vitamin C in Fruits by UV Spectrophotometry[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2020, 49(24): 102-103.
- [23] 雷静, 廉苇佳, 陈雅, 等. 无核白绿葡萄干清洗前后酚类物质变化及其与酶促褐变的关系[J]. *新疆农业科*

- 学, 2021, 58(7): 1316-1322.
- LEI J, LIAN W J, CHEN Y, et al. Changes of Phenolic Substances in Seedless White and Green Raisins before and after Washing and Their Relationship with Enzymatic Browning[J]. Xinjiang Agricultural Sciences, 2021, 58(7): 1316-1322.
- [24] 曹建康, 姜微波, 赵玉梅. 果蔬采后生理生化实验指导[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 152-154.
- CAO J K, JIANG W B, ZHAO Y M. Guidance on Post-harvest Physiological and Biochemical Experiments of Fruits and Vegetables[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007: 152-154
- [25] GE J, LU W Y, ZHANG H, et al. Exploring Sustainable Food Packaging: Nanocellulose Composite Films with Enhanced Mechanical Strength, Antibacterial Performance, and Biodegradability[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 259: 129200.
- [26] MAKINO Y, NISHIZAKA A, YOSHIMURA M, et al. Influence of Low O₂ and High CO₂ Environment on Changes in Metabolite Concentrations in Harvested Vegetable Soybeans[J]. Food Chemistry, 2020, 317: 126380.
- [27] 郭嘉明, 吕恩利, 陆华忠, 等. 气调贮运摆放位置对荔枝保鲜品质的影响[J]. 中国食品学报, 2016, 16(1): 188-195.
- GUO J M, LYU E L, LU H Z, et al. Effects of Storage and Transportation Placement on the Fresh-Keeping Quality of Litchi under Controlled Atmosphere[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2016, 16(1): 188-195.
- [28] 王莉梅, 陆浩, 张靳, 等. PBAT/PLLA 薄膜对白鳞蘑菇的保鲜效果[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(5): 219-226.
- WANG L M, LU H, ZHANG J, et al. Preservation Effect of PBAT/PLLA Film on *Agaricus Bernardii*[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(5): 219-226.
- [29] 安笑笑, 王嵘, 张淑文, 等. 氧化剂对衰弱病杨梅树势和果实品质的影响[J]. 湖南农业科学, 2022(2): 81-83.
- AN X X, WANG R, ZHANG S W, et al. Effects of HMAO on Growth Potential and Fruit Quality of Waxberry with Weakening Disease[J]. Hunan Agricultural Sciences, 2022(2): 81-83.