

文章编号:1009-038X(2003)02-0063-04

准纳米银对蔬菜汁保鲜的效果

张 慤, 段振华, 单 薇

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要: 对准纳米银对番茄汁、番茄-胡萝卜混合汁等蔬菜汁的防腐功效及准纳米银与其它防腐剂的复合防腐效果进行了研究. 结果表明, 当准纳米银溶液单独用于番茄汁作为抗菌防腐剂时, 其有效质量浓度为 0.1 mg/L; 当准纳米银溶液单独用于番茄-胡萝卜混合汁防腐时, 0.1 mg/L 的质量浓度同样可以起到较好的保鲜效果, 但是必须给予适度的热力杀菌; 当番茄汁采用准纳米银-尼泊金乙酯复合防腐剂处理时, 其最佳组合为: 准纳米银 0.04 mg/L, 尼泊金乙酯 200 mg/L; 而这种复合处理用于番茄-胡萝卜混合汁时, 则需要在 95~100 ℃ 条件下杀菌 5 min.

关键词: 准纳米银; 番茄汁; 混合汁; 保鲜

中图分类号: TS 255.3

文献标识码: A

Study on Preservation Effect of Vegetable Juice with Quasi-nanoscale Silver

ZHANG Min, DUAN Zhen-hua, SHAN Wei

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: The effects of quasi-nanoscale silver on preservation of both tomato juice and mixed juice from tomato and carrot were studied in this paper. The effective dose of quasi-nanoscale silver on tomato juice was found to be 0.1 mg/L, but when the same dose was applied to mixed juice from tomato and carrot, it was necessary to heat at 95~100 ℃ for 5 min. Furthermore, the effects of quasi-nanoscale silver combined with nipagin A on preservation of both tomato juice and mixed juice from tomato and carrot were also investigated. The optimum combined concentrations of quasi-nanoscale silver and nipagin A for both tomato juice and mixed juice are 0.04 mg/L and 200 mg/L, respectively, and it must be remarked that when this combined concentrations were used in preservation of mixed juice, it was necessary to heat mixed juice at 95~100 ℃ for 5 min.

Key words: quasi-nanoscale silver; tomato juice; mixed juice; preservation

现在, 纳米技术和纳米材料的科学价值和应用前景已逐渐被人们所认识, 纳米材料的制造技术不断完善^[1]. 一般所谓纳米粒子, 其粒径为 1~100 nm, 而粒径在 101~109 nm 范围的粒子则没有一个具体的名称, 为了有利于对这一类粒子的研究, 作者称之为准纳米粒子. 在抗菌离子中, 由于 Ag⁺ 具

有广谱抗菌、杀菌效率高、不易产生抗药性的特点, 因此银离子与无机载体的结合成为抗菌剂研究的重要方向^[2]. 准纳米银粒子的表面积远远大于常规的银粒子, 使银与微生物接触的几率大大增加, 从而可能具有高效防腐功能. 将准纳米银溶液作为防腐剂或制成复合防腐剂添加到食品中可减弱食品

收稿日期: 2002-07-15; 修回日期: 2002-12-03.

作者简介: 张慤(1962-), 男, 浙江平湖人, 工学博士, 教授, 博士生导师.

加工工艺中的杀菌强度,减少食品中营养物质和风味物质的损失,避免了高温长时间杀菌对食品品质造成的破坏.目前关于纳米材料用于保鲜方面的报道主要有纳米保鲜膜的研制^[3],但关于准纳米银的应用,特别是作为食品添加剂的研究还不多见.为此,作者对准纳米银在番茄汁、番茄和胡萝卜混合汁等蔬菜汁中的防腐功效进行了研究.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

番茄和胡萝卜:无锡当地超市购买;准纳米银溶液:苏州某公司提供;对羟基苯甲酸乙酯(化学纯):中国五联化工厂生产;氯化钠(分析纯):上海试剂四赫维化工有限公司产品;牛肉浸膏(生化试剂):上海长阳生化制药厂产品;蛋白胨(生化试剂)、琼脂(生化试剂)和氢氧化钠(分析纯):中国医药(集团)上海化学试剂公司产品.

1.2 仪器与设备

SPX 型智能生化培养箱:南京实验仪器厂制造;101-1-BS 型干燥箱:上海跃进医疗器械厂制造;SW-CJ-LB 型无菌操作台:苏净集团安泰公司制造;手提式不锈钢蒸汽杀菌锅:上海三申医疗器械有限公司制造;WYA 型阿贝折射仪:上海精密科学仪器有限公司物理光学仪器厂制造.

1.3 实验方法

1.3.1 准纳米银对番茄汁的抑菌效果

1)番茄原汁的制备工艺:新鲜番茄→清洗→去皮、破碎→打浆→热烫→冷却→加入准纳米银胶体→搅拌→灌装密封→保温贮藏→检测

2)热烫:番茄打浆后迅速放入沸水浴中热烫,使番茄汁中的果胶酶和脂肪氧化酶钝化,温度为 95~100℃,时间 2.5 min.

3)不同准纳米银的添加量对番茄汁的抑菌效果:根据美国现行饮用水的标准规定,银质量<0.10 mg/L.为了避免准纳米银的过量添加,由于每天对番茄汁的摄入量比饮用水低,因此本实验以 0.10 mg/L 为最高限量,将准纳米银以 5 种不同的质量(0.10, 0.08, 0.06, 0.04, 0 mg/L)分别加入到番茄汁中,搅拌均匀后,装罐封口,恒温贮藏.于贮藏的第 7 天和第 14 天分别抽样按照 GB4789—94 有关规定进行总菌落计数.

1.3.2 准纳米银和尼泊金乙酯对番茄-胡萝卜混合汁的抑菌效果 为了拓宽准纳米银的应用范围,研究了准纳米银同其它防腐剂的复合抑菌效果,即准纳米银和尼泊金乙酯对番茄-胡萝卜混合汁的作用

效果.混合汁是由番茄原汁与胡萝卜汁按质量分数为 1:1 的比例混合制成的.向番茄汁中添加胡萝卜汁可适当提高 pH 值(测得胡萝卜汁 pH 值为 6.0,而番茄汁 pH 值在 4.6),增加细菌种类及数量,混合汁中的防腐剂为准纳米银、尼泊金乙酯和两者的复合.试验设计见表 1.

表 1 番茄-胡萝卜混合汁的抑菌试验方案

Tab.1 The design of antiseptic test for mixed juice with tomato and carrot

试验号	准纳米银 质量浓度/(mg/L)	尼泊金乙酯 质量浓度/(mg/L)
1	0.10	0
2	0.07	100
3	0.04	200
4	0	250
5	0	0

1)番茄-胡萝卜混合汁的制备工艺:

胡萝卜→清洗→去皮→预煮→打浆——→
番茄→清洗→去皮、破碎→打浆→热烫→冷却→混合→加入防腐剂→搅拌→罐装→杀菌→保温贮藏→检测

制备番茄-胡萝卜混合汁的操作说明:番茄汁制备过程中的热烫同 1.3.1, 2). 胡萝卜预煮的目的是便于打浆,提高原料的利用率,预煮时间为 20 min.因胡萝卜汁液较少,打浆时常加一定量的水,本实验采用的料水比质量分数为 1:1.

2)不同的杀菌条件下番茄-胡萝卜混合汁的抑菌效果:由于向番茄汁中添加胡萝卜汁,提高了汁液的 pH 值,增加了微生物的种类及数量,因此实验安排了适当的热力杀菌,并以不杀菌作对照,分别为 100℃杀菌 5, 10, 15, 0 min.之后保温贮藏,并于贮藏的第 7 天和第 14 天分别抽样进行总菌落计数.

1.3.3 复合防腐剂对番茄汁的抑菌效果 将准纳米银和尼泊金乙酯按不同比例组成的复合防腐剂(见表 1)加入到番茄汁中进行防腐实验,番茄汁的制备过程和防腐剂添加的方式同 1.3.1).

1.3.4 复合防腐剂处理对番茄汁和番茄-胡萝卜混合汁营养成分的影响 在上述实验基础上,进一步研究了复合防腐剂(0.04 mg/L 准纳米银 + 200 mg/L 尼泊金乙酯)对番茄汁和番茄-胡萝卜混合汁贮藏前后的总糖、总酸和固形物质量分数等指标的影响.采用直接滴定法测定总糖,阿贝折射仪测定固形物质量分数,碱滴定法测定总酸.

2 结果与分析

2.1 准纳米银对番茄汁的抑菌结果

图1为准纳米银粒子的电镜照片,可以看出大多数粒子在约105 nm。关于不同的准纳米银质量浓度对番茄汁的抑菌结果见图2,其中的总菌数是指每毫升番茄汁中的数目。从图中可以看出,随着准纳米银添加量的增大,其抑菌效果越明显。根据GB10780—89关于番茄汁中的菌落总数规定,本实验结果表明,当番茄汁中准纳米银的质量浓度达到0.10 mg/L时,恒温贮藏7,14 d,其中的总菌数都远远小于80个/mL,防腐效果显著,符合国家卫生标准。而且,此番茄汁在加工过程中未进行专门的杀菌,这说明了准纳米银高效的抑菌功能。

关于银的抗菌机理目前主要有两种假说:接触反应和催化反应。前者认为,银离子与细菌接触反应,造成细菌固有成分被破坏或产生功能障碍而导致细菌死亡;而后者则认为,在光的作用下,银离子能起到催化活性中心的作用,激活水和空气中的氧,产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)及活性氧离子(O_2^-),在短时间内破坏细菌的增殖能力,致使细胞死亡,从而达到抗菌的目的。

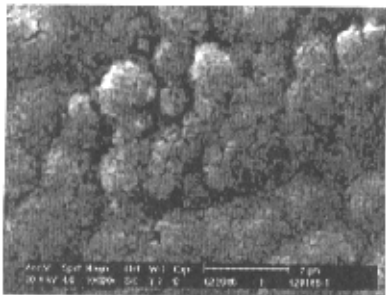


图1 准纳米银的电镜照片

Fig.1 The photo of SEM of quasi-nanoscale silver

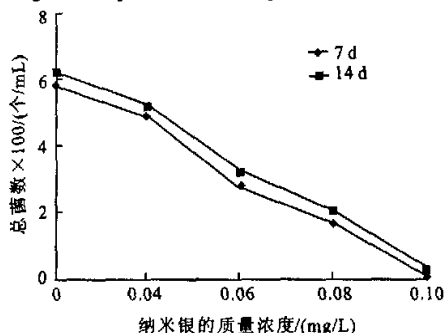


图2 纳米银对番茄汁的抑菌结果

Fig.2 The antiseptic result of quasi-nanoscale silver

2.2 准纳米银对番茄-胡萝卜混合汁的抑菌结果

准纳米银对番茄-胡萝卜混合汁的抑菌结果见图3。图中1号处理指0.10 mg/L的准纳米银,5号处理指未添加任何防腐剂。混合汁分别在添加准纳米银和不加防腐剂之后,经过不同强度的热力杀菌,其结果差异较大。从图3中可以看出,当不给予热力杀菌时,尽管添加准纳米银不能完全抑制微生物生长,但其抑菌效果是明显的;当同时给予5 min的加热杀菌时,添加准纳米银(即1号)的处理,混合汁中的总菌数为20~50个/mL,而未加准纳米银(5号处理)组的总菌数达4 300~4 600个/mL;如果延长加热时间,当加热10 min或者15 min时,则两组曲线趋向重合,此时热力杀菌的效果逐渐占主导作用。但是,另一方面,随着加热时间的延长,营养成分的破坏会增多。因此,准纳米银的加入可以缩短加热杀菌时间,较好的保持食品中的营养成分。

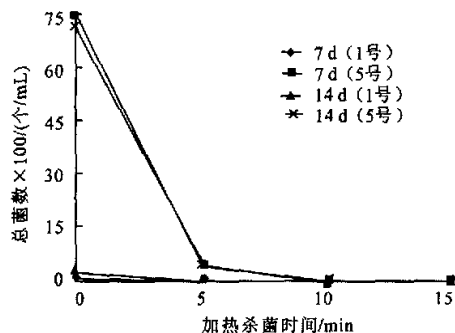


图3 纳米银对混合汁的抑菌结果

Fig.3 The antiseptic effect of nanoscale silver on mixed juice

2.3 准纳米银和尼泊金乙酯对番茄-胡萝卜混合汁的抑菌结果

为了研究准纳米银同其它防腐剂的复合抑菌效果,实验研究了准纳米银和尼泊金乙酯对番茄-胡萝卜混合汁的作用。尼泊金酯是国际上采用的安全有效的防腐剂,广泛用于食品、化妆品及医药等行业。我国目前使用的防腐剂仍以苯甲酸钠为主,现在有些国家已禁止使用苯甲酸钠作为食品防腐剂。尼泊金酯与传统的苯甲酸、山梨酸防腐剂相比,尼泊金酯的防腐效果不易随pH值的变化而变化,同时它们还具有低毒、高效、用量少等特点,是我国目前重点发展的食品防腐剂之一^[4]。混合汁是由番茄原汁与胡萝卜汁按质量分数为1:1的比例混合制成的。在添加防腐剂的同时,混合汁分别在100℃杀菌5,10,15,0 min。之后保温贮藏,并于贮藏的第7天和第14天分别抽样进行总菌落计数,结果见表2。由表2可以看出,3号复合防腐剂处理,即0.04

mg/L 准纳米银 + 200 mg/L 尼泊金乙酯, 加上适度 的热杀菌(5 min), 能够很好地抑制微生物的生长.

表2 准纳米银和尼泊金乙酯对混合汁的复合防腐效果

Tab.2 The combined effects of nanoscale silver and nipagin A on mixed juice

项 目	试验号	杀菌时间/min								
		0		5		10		15		
		计数时间/d	7	14	7	14	7	14	7	14
总菌数/ (个/mL)	2		6.2×10^4	5.8×10^4	2.6×10^3	1.4×10^4	20	40	10	20
	3		3.4×10^2	4.7×10^3	<1	5	<1	<1	<1	<1
	4		6.5×10^3	3.4×10^4	20	30	10	20	5	10
	5		7.3×10^4	7.5×10^4	4.3×10^3	4.6×10^3	50	80	10	20

2.4 准纳米银和尼泊金乙酯复合防腐剂对番茄汁的抑菌效果

为了研究准纳米银同其它防腐剂对番茄汁的复合效果, 将准纳米银和尼泊金乙酯按不同比例组成的复合防腐剂(见表1)加入到番茄汁中进行防腐实验, 番茄汁的制备不采用专门的热杀菌步骤, 结果见图4. 可以看出, 它们的抑菌强度排序为3号>1号>4号>2号>5号, 同番茄-胡萝卜混合汁一样, 3号复合防腐剂最佳, 但可以免去热杀菌过程.

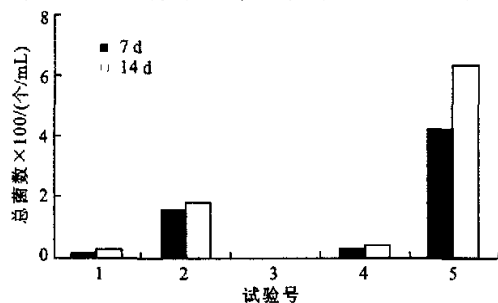


图4 复合防腐剂对番茄汁的抑菌效果

Fig.4 The effect of combined antiseptic agents on tomato juice

2.5 复合防腐剂处理对番茄汁和番茄-胡萝卜混合汁营养成分的影响

由于复合防腐剂(0.04 mg/L 准纳米银 + 200 mg/L 尼泊金乙酯)对番茄汁和番茄-胡萝卜混合汁都具有很好的抑菌效果, 但是这种处理是否对贮藏过程中汁液的营养成分造成不利的影响. 为此, 比较了处理前和贮藏7 d后的总糖、总酸和固形物质量分数等指标的变化, 结果见表3和表4. 可以看

出, 贮藏前后的一些指标基本相同, 说明防腐处理对样品的品质影响不大.

表3 复合防腐剂处理番茄汁前后的营养成分

Tab.3 The effect of combined antiseptic agents on the nutrient of tomato juice

项 目	总糖 质量分数/%	总酸 质量分数/%	固形物 质量分数/%	pH 值
处理前	2.8	0.4	5.3	4.0
处理后	2.7	0.4	5.3	4.1

表4 复合防腐剂处理番茄-胡萝卜混合汁前后的营养成分

Tab.4 The effect of combined antiseptic agents on the nutrient of mixed juice

项 目	总糖 质量分数/%	总酸 质量分数/%	固形物 质量分数/%	pH 值
处理前	2.7	0.4	4.3	4.5
处理后	2.5	0.4	4.3	4.4

3 结 论

1) 当准纳米银溶液单独用于番茄汁作为抗菌防腐剂时, 其有效质量浓度为0.1 mg/L.

2) 当准纳米银溶液单独用于番茄-胡萝卜混合汁防腐时, 0.1 mg/L 的质量浓度同样可以起到较好的防腐效果, 但是必须给予适度的热力杀菌.

3) 准纳米银-尼泊金乙酯复合防腐剂的最佳配方为准纳米银 0.04 mg/L, 尼泊金乙酯 0.20 mg/L, 其防腐效果显著. 当用于番茄汁时可省略杀菌, 但用于番茄-胡萝卜混合汁时需要在 95~100 ℃ 下杀菌 5 min.

参考文献:

- [1] Bell W C, Myrick M L. Preparation and characterization of nanoscale silver colloids by two novel synthetic routes[J]. *J Colloid and Interface Science*, 2001, 242:300 ~ 305.
- [2] 汪山. 载银型无机缓释抗菌材料的研究与应用[J]. *中国陶瓷*, 2000, (4):20 ~ 23.
- [3] 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, (7):74 ~ 76.
- [4] 许文苑, 林海禄, 熊国宣, 等. 尼泊金酯催化合成研究进展[J]. *食品科技*, 2002, (3):44 ~ 46. (责任编辑: 杨 勇)