

丁香精油抗菌保鲜剂的制备及对草莓采后保鲜研究

付文存, 赵佳伟, 张林静, 陈文彬, 王煜丹*

(云南民族大学 生物基材料绿色制备技术国家地方联合工程研究中心, 昆明 650500)

摘要: **目的** 通过模仿袋装干燥剂制备一种精油保鲜剂, 以延长草莓采后的货架期。**方法** 通过含镁介孔二氧化硅分子筛(Mg-MCM-41)对丁香精油(CEO)进行负载, 并评估常温下它对草莓的保鲜效果。**结果** CEO被成功负载在Mg-MCM-41载体上, CEO的热稳定性得到提高; $m_{\text{Mg-MCM-41}} : m_{\text{CEO}} = 1 : 2$ 的CMA保鲜剂对DPPH和ABTS自由基的抗氧化能力分别为63.5%、95.6%; 5 mg CMA对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和黑曲霉菌的抑制率均在99%以上, 释放速率符合一级动力学模型; 相较于空白组, 保鲜剂具有较好的保鲜效果, 能维持草莓的可溶固形物含量、硬度、可滴定酸含量和抗坏血酸含量, 抑制微生物的增长繁殖, 从而提高草莓的感官品质。**结论** CMA组草莓的保鲜效果最佳, 在25 °C条件下草莓的货架期延长了2 d。

关键词: 丁香精油; Mg-MCM-41; 抗菌; 抗氧化; 保鲜剂; 草莓

中图分类号: TS255.3; TB484.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3563(2024)07-0063-11

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.07.009

Preparation of Antimicrobial Clove Essential Oil Preservative and Post-harvest Freshness Preservation of Strawberries

FU Wencun, ZHAO Jiawei, ZHANG Linjing, CHEN Wenbin, WANG Yudan*

(National and Local Joint Engineering Research Center for Green Reparation Technology of Biobased Materials,
Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare an essential oil preservative by mimicking a bagged desiccant to improve the post-harvest shelf life of strawberries. The clove essential oil (CEO) was loaded by magnesium-containing mesoporous silica molecular sieves (Mg-MCM-41) to evaluate its preservation effect on strawberries at room temperature. Clove essential oil was successfully loaded onto Mg-MCM-41 carrier, the mesopore ordering of Mg-MCM-41 was reduced, and the thermal stability of clove essential oil was improved. The optimal formulation of CMA freshness preservative with $m_{\text{Mg-MCM-41}} : m_{\text{CEO}} = 1 : 2$ showed 63.5% and 95.6% antioxidant capacity against DPPH and ABTS radicals, respectively, and CMA at 5 mg showed more than 99% inhibition of *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, and *Aspergillus niger*, with release rates consistent with a first-order kinetic model. Compared with the blank group, the preservative had good preservation effect, maintained the soluble solids content, hardness, titratable acid, and ascorbic acid content of the strawberries, inhibited the growth and reproduction of the microorganisms, and improved the sensory qualities of the strawberries. CMA has the best preservation effect, extending the shelf life of strawberries by 2 days at 25 °C.

KEY WORDS: clove essential oil; Mg-MCM-41; antimicrobial; antioxidant; preservative; strawberry

收稿日期: 2024-01-18

基金项目: 中国博士后科学基金(2020M673586XB); 云南省重大自然科学基金(2019ZF010); 云南省科技重大专项(202202AG050009); 民族药资源化学国家民委-教育部重点实验室(云南民族大学)开放基金(2020MZ05)

*通信作者

微生物浸染和机械损伤是水果采后损失的主要因素^[1]。草莓的果体柔软,在物流运输和商超售卖货架期等不同阶段极易因机械损伤、微生物侵染而发生腐败变质,从而影响其经济价值^[2-3]。目前,草莓的保鲜方法主要包括包装膜、涂膜、热处理、辐射、化学防腐剂和低温贮藏等方式^[4-5]。这些方法在一定程度上能延长草莓的货架期,保持其品质,但存在制备和操作过程复杂,成本较高,易发生化学残留等缺点^[6],不利于草莓保鲜的推广应用,因此需要开发更绿色、简便的保鲜工艺。

镁具有良好的抗菌性^[7]和低细胞毒性,它在开发提高食品安全和质量的方法中具有较好的研究前景。Swaroop 等^[8]和 Kasi 等^[9]将镁掺入高分子聚合物薄膜中,使其聚合物薄膜的抑菌效果得到增强,是一种优良的食品包装材料。

丁香精油 (Clove essential oil, CEO) 是一种高效的天然防腐剂^[10-11],在食品行业中受到广泛关注。由于丁香精油存在易挥发、易氧化和水溶性差等问题,因此限制了它在食品保鲜领域的应用^[12]。将丁香精油封装或装载到各种载体基质中是一种有效的措施。MCM-41 是典型的介孔二氧化硅纳米颗粒,在食品领域应用广泛。Lai 等^[13]和 Poyatos-Racionero 等^[14]制备了负载精油的多孔二氧化硅,实现了精油的缓释和长效抗菌。目前,大部分文献报道多集中于介孔二氧化硅对精油的负载及特性表征等方面,在食品保鲜方面的应用研究未见报道。

通过 Mg-MCM-41 对 CEO 进行负载,制备保鲜剂,具有操作简便、成本低、间接接触等优点,经负载后其热稳定性得到提高,并具有缓释作用。这里将此技术应用于草莓保鲜,拟为植物精油在食品保鲜领域的应用提供新的思路。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:丁香精油,阿达玛斯贝塔(上海)化学试剂有限公司;Mg-MCM-41(镁的质量分数为6.92%),南开大学催化剂厂;二氯甲烷 AR,郑州双辰商贸有限公司;N,N-二甲基甲酰胺,阿达玛斯贝塔(上海)化学试剂有限公司;云南四季草莓;无纺布,7 cm×5 cm;大肠埃希杆菌(ATCC25922),北京保藏科技有限公司;金色葡萄球菌(ATCC6538),北京保藏科技有限公司;黑曲霉菌 CMC(F) 98003,上海鲁微科技有限公司。

主要仪器:傅里叶红外光谱仪,德国布鲁克公司;X 射线衍射仪,德国布鲁克公司;热重分析,德国 NETZSCH 公司;GC9800 气相色谱分析仪,上海衡平仪器仪表有限公司;手持折光仪,力辰科技有限公

司;水果硬度计,艾德堡科技有限公司;生化培养箱,常州恩培仪器制造有限公司;恒温恒湿试验箱,绍兴市上虞区恒达建工机械厂。

1.2 方法

1.2.1 CEO/Mg-MCM-41 保鲜剂的制备

参照 Yan 等^[15]的方法,取 Mg-MCM-41 分子筛与二氯甲烷混合超声 30 min,加入丁香精油混合(载体与精油的质量比分别为 1:2、1:1、2:1)后,在室温下搅拌 8 h。将所得混合物在真空干燥箱中干燥,得到保鲜剂,分别记为 CMA、CMB、CMC。

1.2.2 保鲜剂性能表征

1.2.2.1 红外光谱

利用 KBr 压片法对样品进行压片,测试范围为 500~4 000 cm⁻¹。

1.2.2.2 热重

称取约 5 mg 样品,置于坩埚中,在氮气速率 25 mL/min 下,将升温速率设置为 10 °C/min,从室温(20 °C左右)升温至 800 °C。质量损失可反映 CEO/Mg-MCM-41 中 CEO 的负载能力。CEO 的负载率(L)可通过式(1)计算。

$$L = m_1 - m_2 \quad (1)$$

式中: m_1 为 Mg-MCM-41 的剩余质量; m_2 为 CEO/Mg-MCM-41 的剩余质量。

1.2.2.3 释放速率

参照黎汉清等^[16]的方法,称取 0.1 g 保鲜剂粉末于称量瓶中,然后称取其总质量。将称量瓶放入玻璃干燥器中,并置于 25 °C 下,在 0~30 d 时,每天测量保鲜剂粉末与称量瓶的总质量,见式(2)。

$$R = [(m - m_t) / m] \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为 CEO 累计释放率; m_t 为缓释后的剩余质量; m 为样品的初始质量。

1.2.2.4 抗氧化性能

这里采用 2 种方法对保鲜剂的抗氧化性能进行评价,包括 ABTS 法、DPPH 法^[17]。具体测试方法:将一定量的 CEO/Mg-MCM-41 加入无水乙醇中,直至溶质在溶剂中的质量浓度为 0.125 mg/mL;取不同浓度梯度的样品与 ABTS 混匀,在 30 °C 避光条件下震荡 6 min,于 734 nm 下测其吸光值,见式(3)。

$$\text{ABTS清除率} = [1 - (A_2 - A_1) / A_0] \times 100\% \quad (3)$$

式中: A_0 为 25 μL 乙醇和 200 μL ABTS 的吸光度; A_1 为 25 μL 样品和 200 μL 乙醇的吸光度; A_2 为 25 μL 样品和 200 μL ABTS 的吸光度。

首先配置 0.1 mmol/L 的 DPPH 反应液。将样品与 0.1 mmol/L DPPH 溶液混合,在避光条件下不断震荡 30 min,在 517 nm 下测其吸光值,见式(4)。

DPPH清除率 = $[1 - (A_2 - A_1) / A_0] \times 100\%$ (4)

式中: A_0 为 40 μL 甲醇和 160 μL DPPH 的吸光度; A_1 为 40 μL 样品和 160 μL 甲醇的吸光度; A_2 为 40 μL 样品和 160 μL DPPH 的吸光度。

1.2.2.5 抑菌性

参照 Zhou 等^[18]的方法, 采用菌落计数法评价 CEO/Mg-MCM-41 保鲜剂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性。将 5 mg 样品分别浸入 1 mL 10^6 CFU/mL 的细菌悬浮液中, 在 37 $^{\circ}\text{C}$ 下孵育 24 h。稀释至适量倍数, 取 100 μL 细菌悬浮液, 并均匀铺在琼脂板上, 在 37 $^{\circ}\text{C}$ 下孵育 24 h, 观察细菌的生长情况。对细菌菌落进行计数, 抑制率 (W) 由式 (5) 计算。

$$W = (N_1 - N_2) / N_1 \times 100\%$$
 (5)

式中: N_1 为对照组的菌落数; N_2 为 CEO/Mg-MCM-41 保鲜剂处理组的菌落数。每个实验重复 3 次。

采用菌丝生长法测定 CEO/Mg-MCM-41 保鲜剂对霉菌的抑菌活性。将黑曲霉菌分散到生理盐水中, 形成均匀的孢子悬浮液, 并稀释到 10^5 CFU/mL。取孢子悬浮液 20 μL 滴于马铃薯葡萄糖琼脂板中央。另外, 将孢子悬浮液用直径为 1 cm、质量为 200 mg 的小圆柱形 CEO/Mg-MCM-41 保鲜剂处理 (以 Mg-MCM-41 为对照), 在 28 $^{\circ}\text{C}$ 下培养。CEO/Mg-MCM-41 保鲜剂对真菌的抑制率 (S) 由式 (6) 计算。

$$S = (D_1 - D_2) / D_1 \times 100\%$$
 (6)

式中: D_1 为对照组的菌落直径; D_2 为 CEO/Mg-MCM-41 保鲜剂处理组的菌落直径。每个实验重复 3 次。

1.2.2.6 二氯甲烷残留量的检测

参照周绪云等^[19]的方法, 采用气相色谱法检测残留量。称取 1.024 6 g 的二氯甲烷, 将 N,N-二甲基甲酰胺溶剂定容至 50 mL, 在不同浓度范围 (1.026 4~8.211 2 mg/mL) 内建立标准曲线。称取 0.5 g 样品, 并溶于 5 mL N,N-二甲基甲酰胺中, 超声 1 h 后过滤。

1.2.3 草莓保鲜实验

挑选成熟度、形状、大小大致相同的草莓, 将其随机分装在包装盒 (600 mL) 中, 每组 3 盒, 共有 5 组。空白组不做任何保鲜处理, 记为 CK。在每盒对照组中

加入 0.5 g 用无纺布过滤袋包装的 Mg-MCM-41, 将装有 0.5 g 保鲜剂的无纺布袋置于实验组包装盒中间, 分别记为 CMA、CMB、CMC。在相对湿度 50%、温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温恒湿箱中贮藏, 并在 0、2、4、6 d 时取样检测。

1.2.3.1 腐烂率

参照卢亚男等^[20]的方法测定腐烂率。

1.2.3.2 质量损失率

以草莓每天的质量损失占最初草莓质量的比率来表示质量损失率 (R), 见式 (7)。

$$R = (m_0 - m_i) / m_0 \times 100\%$$
 (7)

式中: m_0 为草莓的初始质量, g; m_i 为贮藏第 i 天草莓的质量, g。

1.2.3.3 可溶固形物含量和 pH 值

将草莓进行匀浆处理后, 使用阿贝手持折光仪和 pH 计测定其折光率和 pH。结果取 3 次重复实验的平均值。

1.2.3.4 抗坏血酸含量和可滴定酸含量

参照宋煌旺等^[21]的方法测定抗坏血酸含量和可滴定酸含量。

1.2.3.5 硬度

用艾德堡硬度计测定草莓的硬度。沿草莓赤道附近进行测量, 重复测量 3 次, 取其平均值。

1.2.3.6 多酚氧化酶活性

根据 Zhang 等^[22]的方法测试多酚氧化酶活性, 结果以 U/(min·g) 表示。

1.2.3.7 微生物菌落总数

参照傅佳等^[23]的方法进行微生物菌落总数的测定。

1.2.3.8 感官评价

根据表 1 中的草莓感官评价标准, 从色泽 (红度、亮度)、果实形态、气味、腐烂程度等方面给草莓评分^[20]。设定 6 分以上为合格, 即具有商业使用价值。

1.3 数据处理

统计分析结果用平均值 $\pm$ 标准误差表示。显著性检验采用单因素方差分析 (ANOVA) 中的 Duncan 法, 以 $P < 0.05$ 来评价处理组间的显著性差异。采用 SPSS 软件 (Version 27.0) 进行统计分析。采用 Orgigin 2021 软件作图。

表 1 草莓感官评价标准
Tab.1 Sensory evaluation criteria of strawberry

分值	色泽	果实形态	气味	腐烂程度
9~10	鲜红色、光亮	无萎缩	香气浓郁、无异味	无明显腐败
6~8	少部分深红色、略暗淡	稍有萎缩	香气偏淡、无异味	轻度腐败
3~5	紫红色、暗淡	明显萎缩	无香气、无异味	中度腐败
0~2	褐色、非常暗淡	极度萎缩霉变	无香气、有异味	重度腐败

2 结果与分析

2.1 保鲜剂性能分析

2.1.1 红外光谱分析

如图1所示,在 $2\ 937$ 、 $1\ 513$ 、 $1\ 268\text{ cm}^{-1}$ 处有尖峰,这是丁香精油中丁香酚等芳香族化合物的C=C伸缩^[24-25]。在 776 、 459 、 $1\ 073$ 、 $3\ 443\text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别是Mg-MCM-41中Si—O—Si的弯曲和拉伸振动,以及Si—OH和O—H的吸收峰^[15]。保鲜剂在 $1\ 513\text{ cm}^{-1}$ 处出现了1个新的吸收峰,且出峰强度随着CEO含量的增加而增强,表明CEO被成功负载。

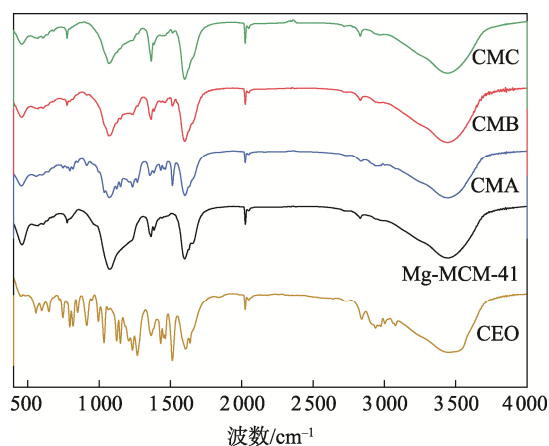


图1 CEO和CEO/Mg-MCM-41保鲜剂的FTIR图

Fig.1 FTIR plots of CEO and CEO/Mg-MCM-41 preservatives

2.1.2 热重分析

由表2、图2可知,第1阶段,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内检测到轻微的质量损失,此为水分的蒸发;第2阶段,在 $500\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,保鲜剂的质量损失率介于CEO与

Mg-MCM-41之间,且保鲜剂的最大分解温度均明显高于CEO。表明将精油负载于分子筛上,可以提高CEO的热稳定性。在Mg-MCM-41与CEO的质量比为1:2的条件下,所得保鲜剂中精油的负载率最大(53.49%)。

表2 CEO/Mg-MCM-41的负载率
Tab.2 CEO/Mg-MCM-41 loading ratio

样品	负载率/%	$t_{\max}/^{\circ}\text{C}$
CEO		170.70
Mg-MCM-41		72.70
CMA	53.49	194.10
CMB	34.38	180.60
CMC	21.18	189.30

2.1.3 释放速率分析

CEO/Mg-MCM-41保鲜剂在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下释放的分析结果如图3所示。释放速度呈先增大后逐渐趋于平缓的趋势,这可能是由前期附着在Mg-MCM-4表面的水分和CEO挥发所致。在平缓阶段被负载的CEO需克服孔道阻力而缓慢释放,表明采用Mg-MCM-41负载CEO可以抑制精油的挥发,具有一定缓释作用。为了进一步了解精油的释放机制,采用4种不同的动力学模型对其进行拟合。由表3可知,相关系数最高的模型是释放曲线最佳的拟合曲线^[26]。 R^2 表明一级动力学模型最符合保鲜剂的CEO释放速率,释放速率主要受到浓度梯度的控制^[27]。

2.1.4 抗氧化性能分析

如图4所示,通过对CEO/Mg-MCM-41保鲜剂的抗氧化活性进行分析可知,抗氧化能力与CEO含量呈剂量依赖性。在相同浓度下,ABTS自由基的清除率高于DPPH自由基的清除率。当Mg-MCM-41与CEO的质量比为1:2时,其清除率分别为95.6%、63.5%。

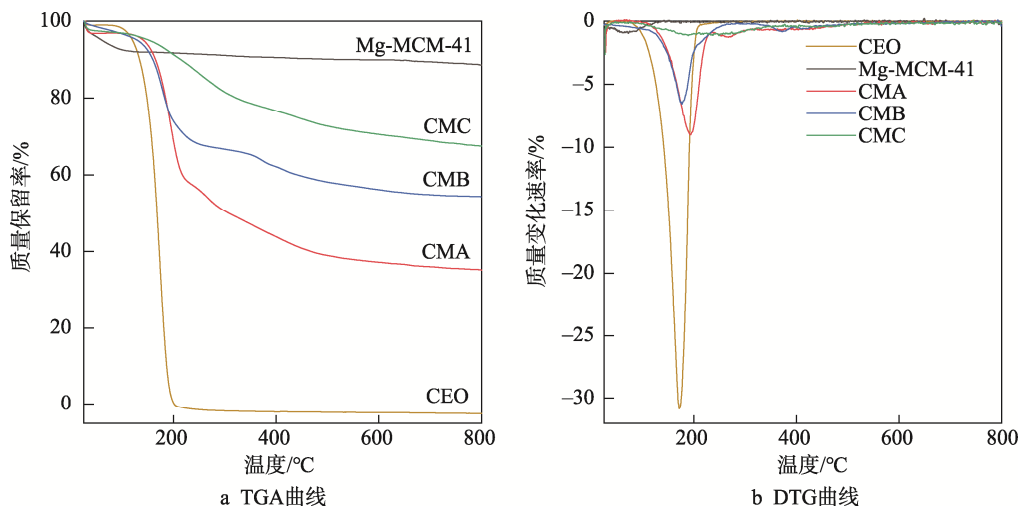


图2 CEO、CEO/Mg-MCM-41的热重分析

Fig.2 Thermogravimetric analysis of CEO and CEO/Mg-MCM-41

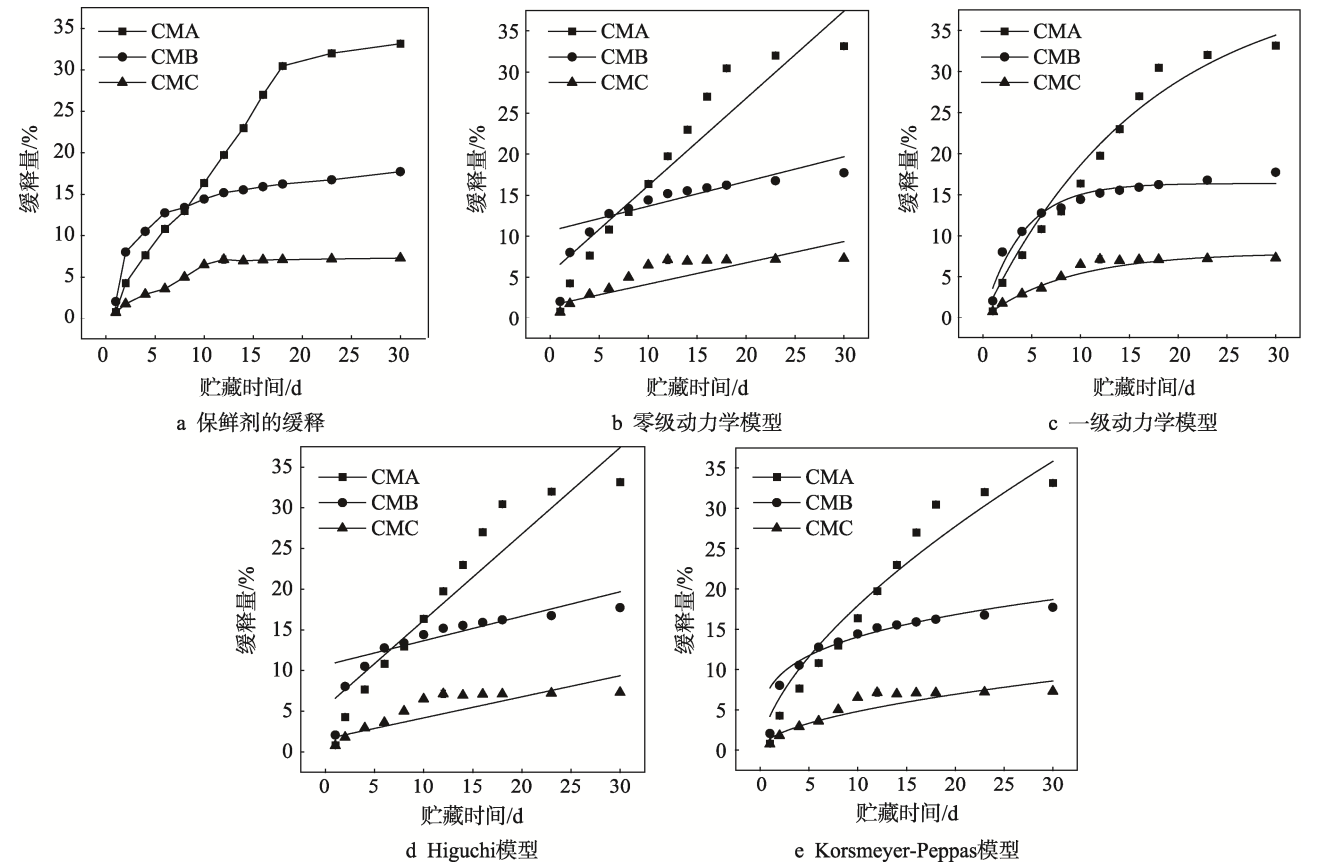


图 3 保鲜剂的缓释和动力学模型
Fig.3 Slow release and kinetic model for preservatives

表 3 CEO、CEO/Mg-MCM-41 的释放动力学模型
Tab.3 Release kinetic model of CEO and CEO/Mg-MCM-41

样品	零级模型			一级模型			Higuchi 模型			Korsmeyer-Peppas 模型		
	$y=ax+b$			$y=a(1-e^{-bx})$			$y=ax^{1/2}+b$			$y=ax^b$		
	a	b	R ²	a	b	R ²	a	b	R ²	a	b	R ²
CMA	1.063	5.537	0.893	41.207	0.060	0.982	2.125	5.537	0.893	4.192	0.631	0.950
CMB	0.301	10.653	0.677	16.366	0.249	0.949	0.602	10.653	0.677	7.713	0.260	0.894
CMC	0.259	1.584	0.848	7.911	0.115	0.985	0.518	1.584	0.848	1.416	0.530	0.937

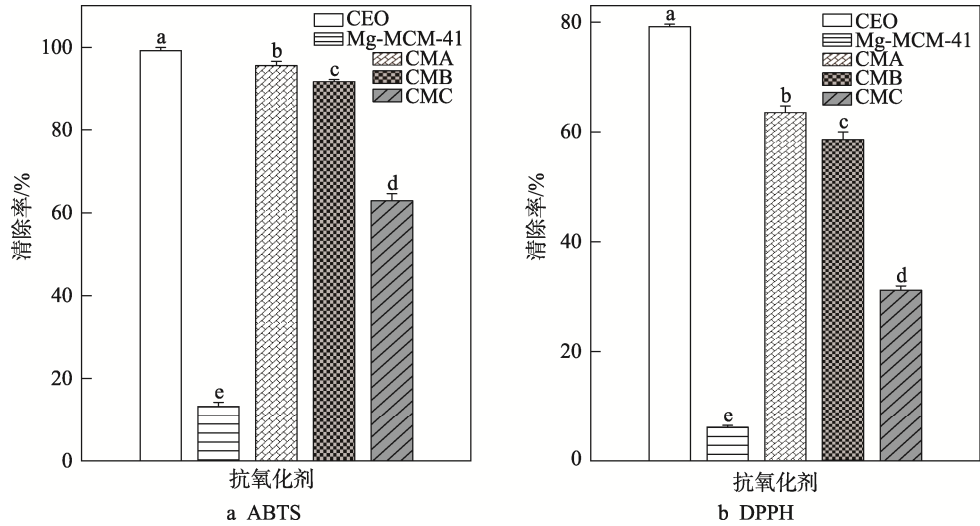


图 4 CEO、CEO/MgMCM-41 保鲜剂的抗氧化活性
Fig.4 Antioxidant activity of CEO and CEO/MgMCM-41 preservatives

2.1.5 抑菌性能分析

如图 5 所示,对常见的细菌和致病真菌进行了抑菌实验,结果表明,保鲜剂对大肠杆菌、金色葡萄球菌和黑曲霉菌均有抑制作用。随着 CEO 含量的增加,细菌菌落数显著减少,黑曲霉菌的生长明显受到抑制。如图 6 所示,CMA、CMB、CMC 对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和黑曲霉菌具有良好的抑菌作用,其中 CMA 的抑菌率高达 99%。

2.1.6 二氯甲烷残留量分析

二氯甲烷的质量浓度在 1.026 4~8.211 2 mg/mL 范围内时,线性方程为 $y=17.853x+2.613$, $r=0.999$ 6,二氯甲烷的最低检出限为 0.03 mg/mL。在保鲜剂样品中未检出二氯甲烷,如表 4 所示。

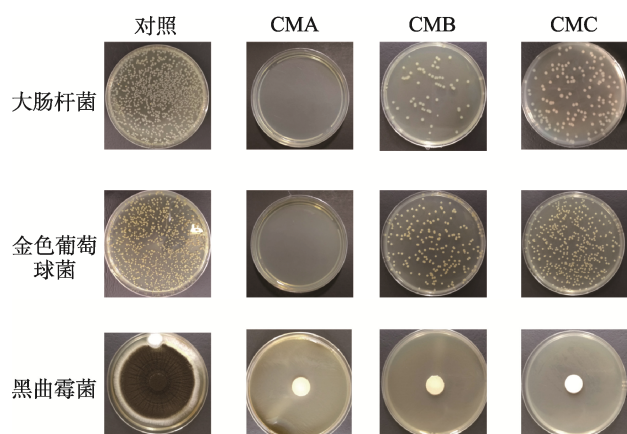


图 5 保鲜剂对大肠杆菌、金色葡萄球菌和黑曲霉菌的抗菌活性

Fig.5 Antibacterial activity of preservatives against *E. coli*, *Staphylococcus aureus* and *Aspergillus niger*

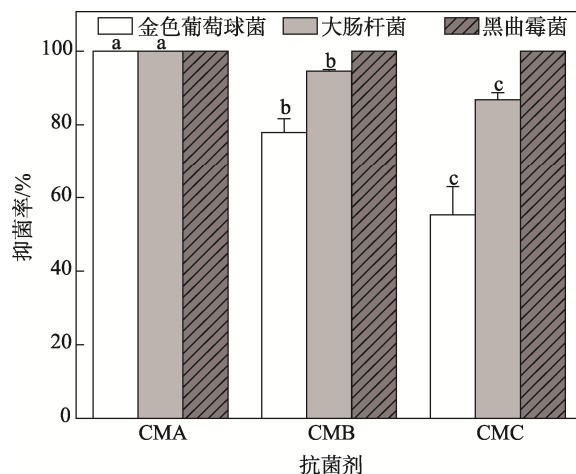


图 6 保鲜剂对大肠杆菌、金色葡萄球菌和黑曲霉菌的抑菌率

Fig.6 Inhibition rates of preservatives against *E. coli*, *Staphylococcus aureus* and *Aspergillus niger*

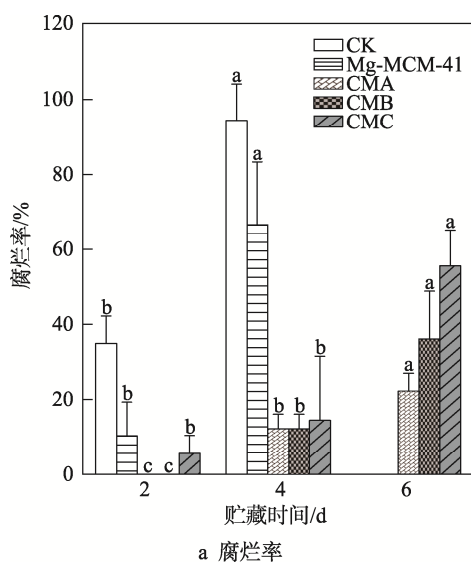
表 4 保鲜剂样品中二氯甲烷的检测结果
Tab.4 Determination of methylene chloride in preservatives

样品	二氯甲烷残留量
CMA	未检出
CMB	未检出
CMC	未检出

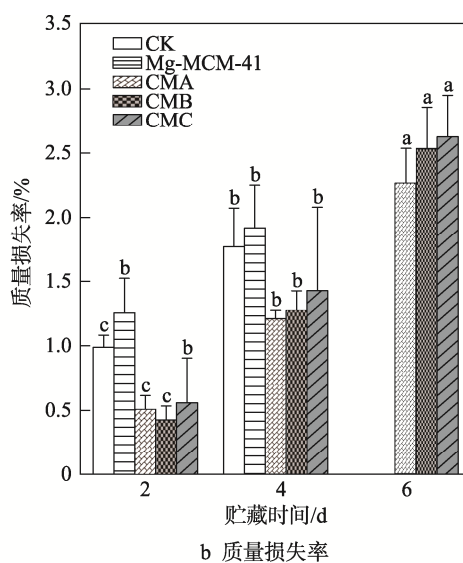
2.2 保鲜剂保鲜效果分析

2.2.1 腐烂率

腐烂率是评价草莓贮藏期间新鲜度变化最直观、明显的指标。如图 7a 所示,随着时间的延长,草莓的腐烂率逐渐升高,CK 组在第 2 天发生腐败,到第 4 天



a 腐烂率



b 质量损失率

图 7 贮藏期间草莓的腐烂率和质量损失率变化

Fig.7 Changes in of decay and weight loss of strawberries during storage

完全腐败, 不可食用, 其腐烂率高达 90% 左右, 后续不再对 CK 组和 Mg-MCM-41 组进行检测。保鲜剂处理组到第 4 天才开始发生轻微腐败, 且其腐烂面积小于 CK 组草莓的腐烂面积, 主要原因是保鲜剂中的丁香精油与草莓表皮接触, 抑制了草莓表面微生物的生长。

2.2.2 质量损失率

如图 7b 所示, 在贮藏期间各组草莓的质量损失率逐渐增加, 这是由于在草莓的呼吸和蒸腾作用下水分流失^[28]。Mg-MCM-41 组与 CK 组的上升幅度较大, Mg-MCM-41 组的质量损失率较大是由载体吸附部分水分所致。在第 4 天, CMA、CMB、CMC 组果实的质量损失率基本一致。第 6 天时保鲜剂组草莓的质量损失率明显增大, 这是因为受到微生物感染而腐烂流汁, 导致病理性的水分流失。表明 CEO 能够抑制微生物的生长繁殖, 减少病理性的水分流失。

2.2.3 pH 和可溶固形物含量

草莓在贮藏期间 pH 的变化情况如图 8a 所示。pH

可以反映草莓在贮藏期间营养物质的变化情况^[29]。在贮藏期间, 草莓的 pH 总体呈上升趋势, 这与之前的研究结果一致^[30]。CK 组草莓的 pH 与经保鲜剂处理后草莓的 pH 存在明显差异 ($P < 0.05$), 其中 CMA 处理组草莓的 pH 上升增幅最小。在贮藏期间, 草莓 pH 的增加与有机酸含量的减少直接相关, 表明 CEO 可能会影响水果的代谢活性, 从而导致 pH 的变化率降低^[31-32]。

如图 8b 所示, 在第 4 天 CK 组和 Mg-MCM-41 组草莓的可溶固形物含量明显下降, 保鲜剂处理组草莓的可溶固形物含量总体上变化不大。这可能是因草莓在贮藏期间糖分被微生物分解消耗, 使其含量剧烈下降。在第 4 天, 与 CK 组相比, CMA、CMB、CMC 组草莓的可溶固形物含量分别提升了 19%、14%、7%。

2.2.4 抗坏血酸和可滴定酸

抗坏血酸是一种抗氧化剂, 是果蔬的重要营养物质, 在贮藏期间容易氧化损失^[33]。如图 9a 所示, 在贮藏期间草莓果实的抗坏血酸含量总体上呈下降趋

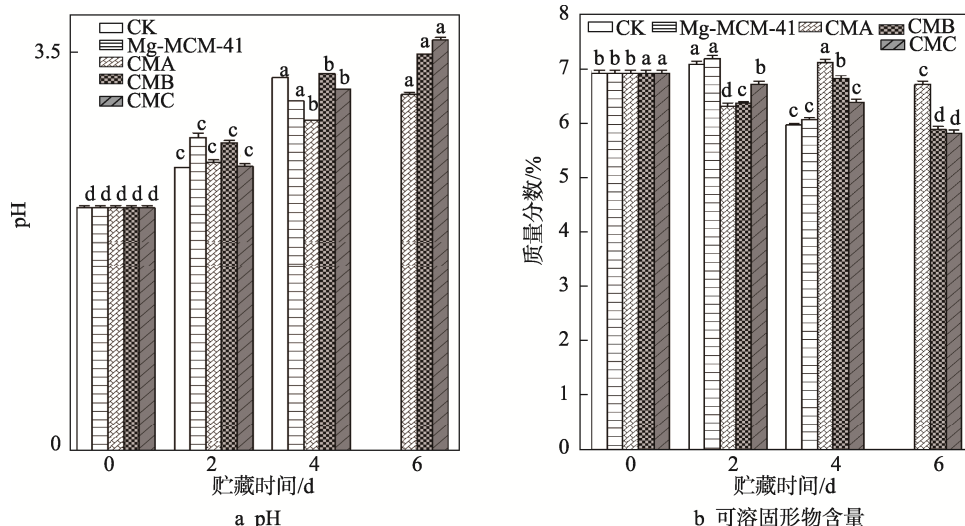


图 8 贮藏期间草莓的 pH 和可溶固形物含量的变化

Fig.8 Changes in pH and soluble solids mass fraction of strawberries during storage

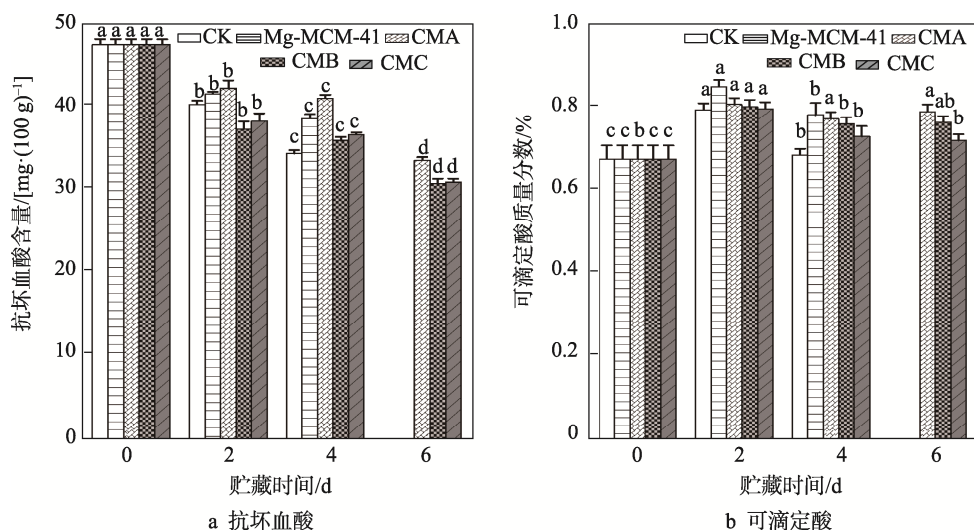


图 9 贮藏期间草莓抗坏血酸和可滴定酸的变化

Fig.9 Changes in ascorbic and titratable acids of strawberries during storage

势^[34]。其中,CK组草莓的抗坏血酸含量下降得最快,从45 mg/100 g降至32 mg/100 g,其损失率高达29%。这可能是因草莓的氧化衰老和腐烂,导致其抗坏血酸损失。CMA、CMB处理组草莓的抗坏血酸含量在第6天时分别为32、30 mg/100 g。与CK组相比,保鲜剂处理能延缓草莓抗坏血酸含量的降低。

在贮藏过程中,草莓的有机酸消耗会加速营养的流失和微生物的生长繁殖。由图9b可知,在贮藏期间草莓的可滴定酸含量呈波动式变化,先上升后下降。在贮藏前期,主要因素是水分的流失,导致草莓有机酸含量的上升。在贮藏后期,保鲜剂组果实的可滴定酸含量的下降幅度小于CK组。这是因为草莓受到细菌的浸染,导致其可滴定酸被分解消耗,其含量下降。

2.2.5 硬度

硬度是衡量果实的贮藏耐受性和货架期的重要指标^[35]。如图10a所示,草莓在贮藏期间各组果实的硬度均呈下降趋势,在第2天仍然保持着较高的硬度,各处理组草莓的硬度差异不显著;贮藏第4天,草莓的硬度急剧下降,这是因为第1阶段的主要影响因素是水分含量,第2阶段的主要影响因素是微生物浸染,使得草莓腐烂流汁、变软^[36]。CK组果实的硬度始终小于保鲜剂处理组果实的硬度,其中CMA组果实的硬度在贮藏期间保持最佳,其硬度是CK组果实硬度的2倍左右,表明丁香精油能抑制微生物的增殖,减缓草莓果实的软化进程。

2.2.6 多酚氧化酶活性

多酚氧化酶(PPO)是导致水果发生褐变的最关键的酶。在有氧条件下,PPO可将酚类氧化为醌类,从而导致组织褐变。如图10b所示,果实的多酚氧化酶活

性随着贮藏时间的延长而逐渐上升,这与Li等^[37]的研究结果一致。在贮藏前2天,各组果实的酶活性变化幅度较小。这是因为在贮藏前期草莓果实相对新鲜,其细胞壁未破裂。在贮藏第4天时,CK组果实的多酚氧化酶活性相较于CMA、CMB、CMC组果实,其上升幅度明显增大。这可能是因保鲜剂中CEO的抗氧化性抑制了多酚氧化酶的增加,延缓了草莓的衰老褐变进程,保持了草莓的品质。

2.2.7 微生物菌落总数

在贮藏期间,草莓菌落总数的变化情况如图11a所示。菌落总数随着贮藏时间的延长,总体上呈上升趋势,CK组和Mg-MCM-41组果实第2天出现了明显的腐烂现象,但保鲜剂处理组草莓的菌落增殖明显受到抑制。这主要是因丁香精油作用于草莓果实表面,一部分微生物细胞受损且直接死亡,另一部分微生物继续生长增殖。在贮藏末期,保鲜剂处理组果实相较于CK组果实,其菌落总数增殖速率明显受到抑制。结合以上生化指标结果可知,CMA处理的保鲜效果最佳,在25℃条件下能够将草莓的货架期延长2 d。

2.2.8 感官评价

在贮藏过程中,霉烂和色泽是影响草莓感官品质的主要因素。如图11b所示,在贮藏过程中,各组草莓的感官评分呈下降趋势。如图12所示,CK组草莓在贮藏第2天时部分出现流汁和霉菌现象,至第4天时CK组草莓全部霉烂。保鲜剂处理组草莓的品质均显著优于CK组草莓的品质。其中,CMA组草莓的感官品质分值最高,延缓了CMA组草莓发生霉烂的时间,霉烂数量相对较少,在贮藏第6天后其感官分值仍接近5分。

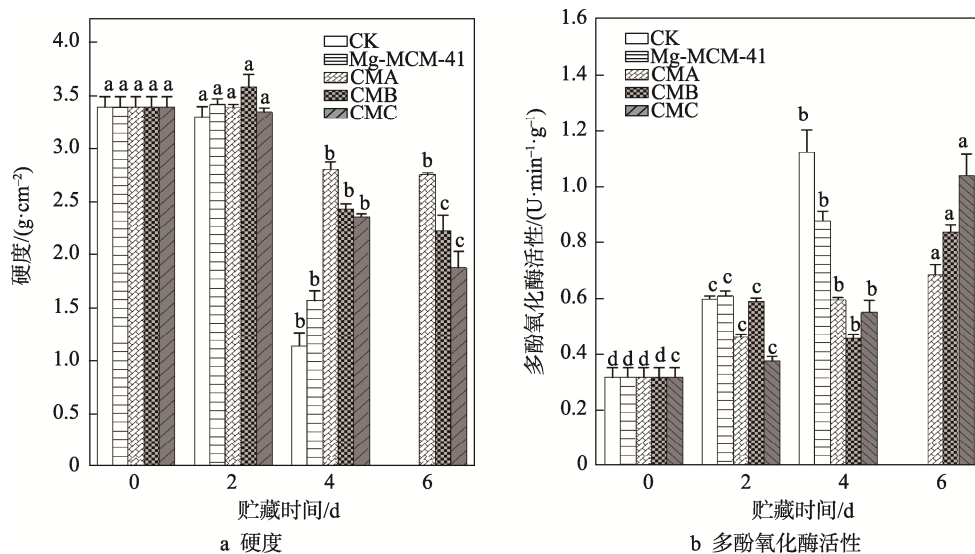


图10 贮藏期间草莓的硬度和多酚氧化酶活性的变化

Fig.10 Changes in hardness and polyphenol oxidase activity of strawberries during storage

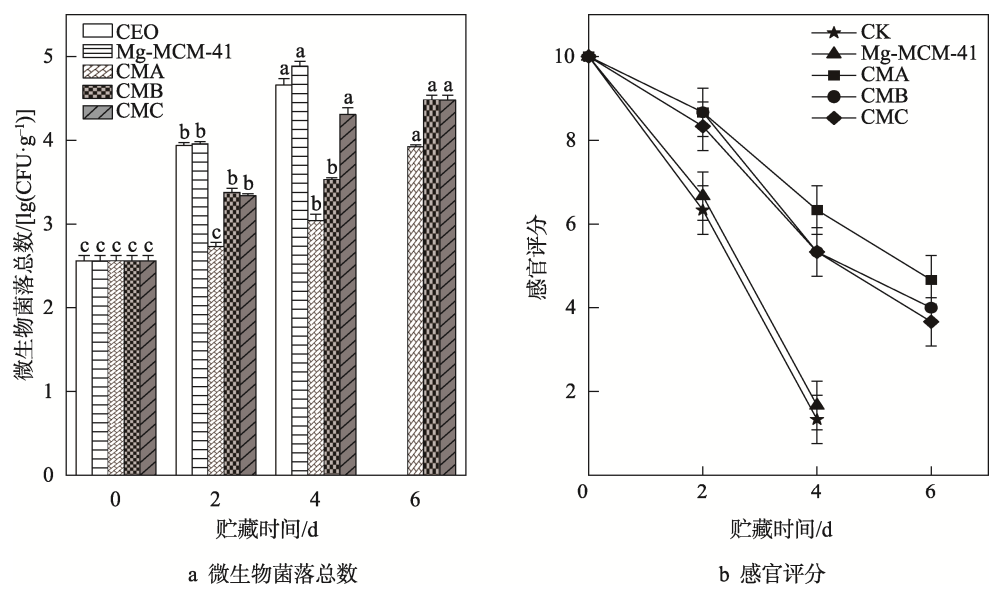


图 11 贮藏期间草莓的微生物菌落总数和感官评分的变化
Fig.11 Changes in microbial colony counts and sensory scores of strawberries during storage

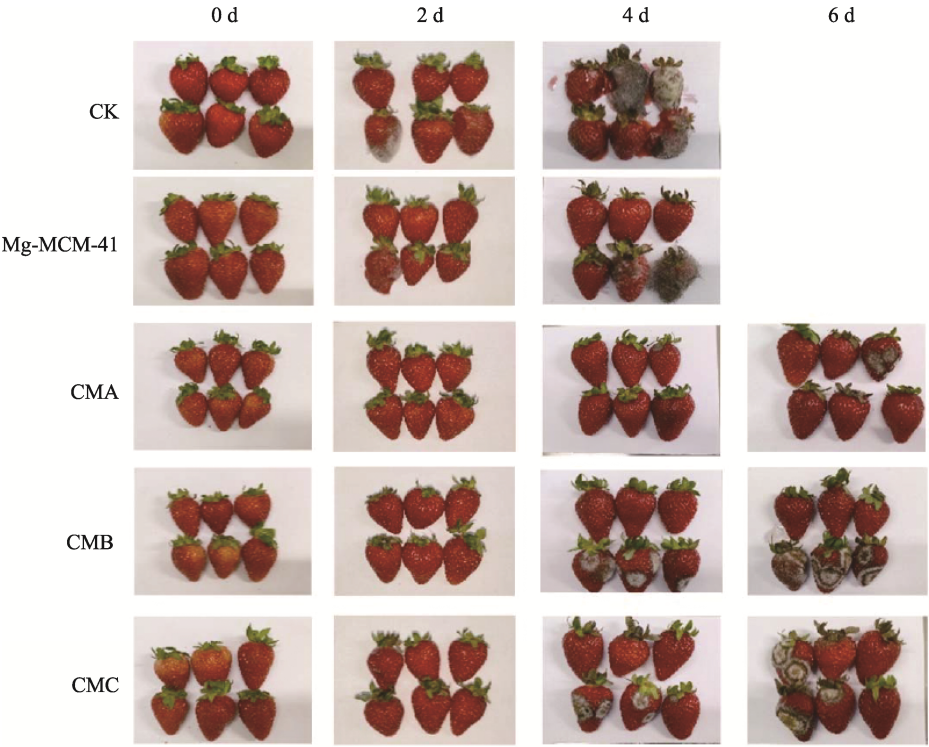


图 12 贮藏期间草莓外观的变化
Fig.12 Changes in strawberry appearance during storage

3 结语

通过简单的制备方法, 将不同含量 CEO 负载于 Mg-MCM-41 上, 制备出袋装保鲜剂, 并对草莓进行常温保鲜, 评估其保鲜效果。通过表征保鲜剂的特性, 证明 CEO 被成功负载, 且其热稳定性得到提高, 具有一定缓释作用, 其释放机制符合一级释放动力学模型, 具

有良好的抗菌性和抗氧化性。在贮藏期间, 草莓的生理化指标结果表明, 保鲜剂能延缓草莓的腐烂进程, 保持可溶固形物含量、抗坏血酸含量、可滴定酸含量、硬度、多酚氧化酶和菌落总数等指标, 从而保持草莓的感官品质, 有效延长其货架期。其中, CMA 处理的保鲜效果最佳, 在 25 °C 条件下将草莓的货架期延长了 2 d。综上所述, CEO/Mg-MCM-41 是一种良好的绿色保鲜材料, 对于果蔬新型保鲜剂的开发具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] ZHANG W L, PAN Y G, JIANG Y M, et al. Advances in Gas Fumigation Technologies for Postharvest Fruit Preservation[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2023: 1-20.
- [2] ANSARIFAR E, MORADINEZHAD F. Encapsulation of Thyme Essential Oil Using Electrospun Zein Fiber for Strawberry Preservation[J]. Chemical and Biological Technologies in Agriculture, 2022, 9(1): 2.
- [3] 丁华, 王建清, 王玉峰, 等. 4 种植物精油对草莓致病菌的抑制作用研究[J]. 包装学报, 2016, 8(3): 1-7.
- [4] DING H, WANG J Q, WANG Y F, et al. Inhibitory Effects of Four Plant Essential Oils Against Pathogens of Strawberry[J]. Packaging Journal, 2016, 8(3): 1-7.
- [5] WU J X, ZHANG L, FAN K. Recent Advances in Polysaccharide-Based Edible Coatings for Preservation of Fruits and Vegetables: A Review[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2022: 1-16.
- [6] DEHGHANI S, HOSSEINI S V, REGENSTEIN J M. Edible Films and Coatings in Seafood Preservation: A Review[J]. Food Chemistry, 2018, 240: 505-513.
- [7] CHANG L Y, XU L J, YANG Z W, et al. Antibacterial and Antioxidative Biogenic Films for Room-Temperature Strawberry Preservation[J]. Food Chemistry, 2023, 405: 134893.
- [8] ROBINSON D A, GRIFFITH R W, SHECHTMAN D, et al. In Vitro Antibacterial Properties of Magnesium Metal Against Escherichia Coli, Pseudomonas Aeruginosa and Staphylococcus Aureus[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(5): 1869-1877.
- [9] SWAROOP C, SHUKLA M. Nano-Magnesium Oxide Reinforced Polylactic Acid Biofilms for Food Packaging Applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 113: 729-736.
- [10] KASI G, VISWANATHAN K, SADEGHI K, et al. Optical, Thermal, and Structural Properties of Polyurethane in Mg-Doped Zinc Oxide Nanoparticles for Antibacterial Activity[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 133: 309-315.
- [11] YANG T, QIN W, ZHANG Q, et al. Essential-Oil Capsule Preparation and Its Application in Food Preservation: A Review[J]. Food Reviews International, 2023, 39(7): 4124-4158.
- [12] KUMAR PANDEY V, SHAMS R, SINGH R, et al. A Comprehensive Review on Clove (*Caryophyllus Aromaticus* L) Essential Oil and Its Significance in the Formulation of Edible Coatings for Potential Food Applications[J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 987674.
- [13] XU Y J, CHEN H, ZHANG L, et al. Clove Essential Oil Loaded Chitosan Nanocapsules on Quality and Shelf-Life of Blueberries[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 249: 126091.
- [14] LAI H Z, CHEN S Y, SU X Y, et al. Sponge-Liked Silica Nanoporous Particles for Sustaining Release and Long-Term Antibacterial Activity of Natural Essential Oil[J]. Molecules, 2023, 28(2): 594.
- [15] POYATOS-RACIONERO E, GUARÍ-BORRÁS G, RUIZ-RICO M, et al. Towards the Enhancement of Essential Oil Components' Antimicrobial Activity Using New Zein Protein-Gated Mesoporous Silica Microdevices[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22(7): 3795.
- [16] YAN X R, CHENG M, ZHAO P X, et al. Fabrication and Characterization of Oxidized Esterified Tapioca Starch Films Encapsulating Oregano Essential Oil with Mesoporous Nanosilica[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 184: 115033.
- [17] 黎汉清, 罗文翰, 肖更生, 等. 丁香精油微胶囊的制备及其对草莓保鲜效果的研究[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(21): 191-196.
- [18] LI H Q, LUO W H, XIAO G S, et al. Preparation of Microcapsule of Clove Essential Oil and Preservation Effect on Strawberry[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(21): 191-196.
- [19] CHI W R, LI T T, WEI N, et al. Incorporation of Bayberry Tannin into a Locust Bean Gum/Carboxycellulose Nanocrystals/ZnO Coating: Properties and Its Application in Banana Preservation[J]. Polymers, 2023, 15(16): 3364.
- [20] ZHOU L P, HAO M D, MIN T T, et al. Kaolin Incorporated with Thyme Essential Oil for Humidity-Controlled Antimicrobial Food Packaging[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2023, 38: 101106.
- [21] 周绪云, 马晓茜. 气相色谱法测定洛索洛芬钠中 7 种残留溶剂的含量[J]. 中南药学, 2021, 19(7): 1450-1453.
- [22] ZHOU X Y, MA X Q. Determination of 7 Residual Solvents in Loxoprofen Sodium by Gas Chromatography[J]. Central South Pharmacy, 2021, 19(7): 1450-1453.
- [23] 卢亚男, 赵美艳, 李立. 聚乙烯抗菌膜的制备及其对草莓保鲜效果的研究[J]. 包装工程, 2023, 44(1): 195-202.

- LU Y N, ZHAO M Y, LI L. Preparation of Antibacterial Polyethylene Films and Their Effect on Strawberry Preservation[J]. *Packaging Engineering*, 2023, 44(1): 195-202.
- [21] 宋煌旺, 冯文, 王向辉, 等. 辣根素和壳聚糖复合涂膜对草莓保鲜的影响[J]. *中国食品添加剂*, 2018(2): 150-155.
- SONG H W, FENG W, WANG X H, et al. Effects of Isothiocyanates and Chitosan Composite Coating Film on Strawberry Preservation[J]. *China Food Additives*, 2018(2): 150-155.
- [22] ZHANG X H, WANG M Z, GAN C Y, et al. Riboflavin Application Delays Senescence and Relieves Decay in Harvested Strawberries during Cold Storage by Improving Antioxidant System[J]. *LWT*, 2023, 182: 114810.
- [23] 傅佳, 平凡, 沈超怡, 等. 等离子体气体连续处理对草莓采后保鲜效果的研究[J]. *中国果菜*, 2021, 41(5): 1-6.
- FU J, PING F, SHEN C Y, et al. Study on Preservation of Strawberry by Plasma-Processed Air Continuous Treatment[J]. *China Fruit & Vegetable*, 2021, 41(5): 1-6.
- [24] JOSE A, ANITHA SASIDHARAN S, CHACKO C, et al. Activity of Clove Oil and Chitosan Nanoparticles Incorporated PVA Nanocomposite Against *Pythium Aphanidermatum*[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2022, 194(4): 1442-1457.
- [25] HAMEED M, RASUL A, WAQAS M K, et al. Formulation and Evaluation of a Clove Oil-Encapsulated Nanofiber Formulation for Effective Wound-Healing[J]. *Molecules*, 2021, 26(9): 2491.
- [26] LI Z, JIANG X X, LIU H N, et al. Evaluation of Hydrophilic and Hydrophobic Silica Particles on the Release Kinetics of Essential Oil Pickering Emulsions[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(10): 8651-8664.
- [27] ZHONG X M, GAO F, WEI H J, et al. Functionalization of Mesoporous Silica as an Effective Composite Carrier for Essential Oils with Improved Sustained Release Behavior and Long-Term Antibacterial Performance[J]. *Nanotechnology*, 2021, 33(3): 035706.
- [28] WANG Y, LI R, LU R, et al. Preparation of Chitosan/Corn Starch/Cinnamaldehyde Films for Strawberry Preservation[J]. *Foods*, 2019, 8(9): 423.
- [29] PANOU A A, KARABAGIAS I K, RIGANAKOS K A. Effect of Gamma-Irradiation on Sensory Characteristics, Physicochemical Parameters, and Shelf Life of Strawberries Stored under Refrigeration[J]. *International Journal of Fruit Science*, 2020, 20(2): 191-206.
- [30] DURAN M, ADAY M S, ZORBA N N D, et al. Potential of Antimicrobial Active Packaging Containing Natamycin, Nisin, Pomegranate and Grape Seed Extract in Chitosan Coating to Extend Shelf Life of Fresh Strawberry[J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2016, 98: 354-363.
- [31] PERDONES A, SÁNCHEZ-GONZÁLEZ L, CHIRALT A, et al. Effect of Chitosan-Lemon Essential Oil Coatings on Storage-Keeping Quality of Strawberry[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2012, 70: 32-41.
- [32] QUINTANA S E, LLALLA O, GARCÍA-RISCO M R, et al. Comparison between Essential Oils and Supercritical Extracts into Chitosan-Based Edible Coatings on Strawberry Quality during Cold Storage[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2021, 171: 105198.
- [33] ZHAO J, WANG Y, LI J B, et al. Preparation of Chitosan/Enoki Mushroom Foot Polysaccharide Composite Cling Film and Its Application in Blueberry Preservation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 246: 125567.
- [34] ZHANG C, LI W H, ZHU B F, et al. The Quality Evaluation of Postharvest Strawberries Stored in Nano-Ag Packages at Refrigeration Temperature[J]. *Polymers*, 2018, 10(8): 894.
- [35] NIU X D, ZHU L, XI L J, et al. An Antimicrobial Agent Prepared by N-Succinyl Chitosan Immobilized Lysozyme and Its Application in Strawberry Preservation[J]. *Food Control*, 2020, 108: 106829.
- [36] LIU L, ZHU L, ZHANG S Q, et al. Preparation and Properties of Chitosan-Based Bacteriostatic Agents and Their Application in Strawberry Bacteriostatic Preservation[J]. *Journal of Food Science*, 2021, 86(10): 4611-4627.
- [37] LI G F, LUO L J, FENG S B, et al. Interaction between Chitosan and Natamycin Maintain Freshness Quality and Enzymatic Activity of Post-Harvest *Prunus Salicina* Lindl Cv 'Shazikongxinli' Fruit[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2022, 27: 100704.