

# Retaining Freshness Research of Fish Scale Collagen Protein/Nano TiO<sub>2</sub> Composite Film on Fresh-Cut Apple

Hongyu Zhang\*, Lina Cao, Botao Qiu, Cheng Peng, Hongwei Wang#

Life Science College, Northeast Forestry University, Harbin Heilongjiang  
Email: 729664520@qq.com, #84970486@qq.com

Received: Aug. 30<sup>th</sup>, 2017; accepted: Sep. 10<sup>th</sup>, 2017; published: Sep. 15<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

Scale collagen extracted from fish and nano-TiO<sub>2</sub> was prepared to make a kind of preservation liquid to dip and coat the fresh-cut apple. The weight loss rate, browning degree, PPO activity and vitamin C content of the fresh-cut apple during storage were periodically measured for investigating the composite film fresh-keeping effect. The results showed that the weight loss rate was 70% of that in the control group ( $P < 0.05$ ); the browning degree was 80.15% of that in the control group ( $P < 0.05$ ); the activity of PPO was significantly lower than that of the control group ( $P < 0.01$ ) and the vitamin C content was higher than that of the control group after 13 days of contrast test. The Scale collagen/nano TiO<sub>2</sub> played a good role in preservation of the fresh cut apple. It could reduce the weight loss rate of apple and the PPO activity in the apple tissue, prevent the occurrence of browning, and slow down the rate of nutrients loss in apple.

## Keywords

Fresh-Cut Apple, Nanometer TiO<sub>2</sub>, Collagen

# 鱼鳞胶原蛋白/纳米TiO<sub>2</sub>复合膜对鲜切苹果的保鲜研究

张鸿宇\*, 曹丽娜, 邱博韬, 彭程, 王宏伟#

东北林业大学生命科学学院, 黑龙江 哈尔滨  
Email: 729664520@qq.com, #84970486@qq.com

收稿日期: 2017年8月30日; 录用日期: 2017年9月10日; 发布日期: 2017年9月15日

\*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 张鸿宇, 曹丽娜, 邱博韬, 彭程, 王宏伟. 鱼鳞胶原蛋白/纳米 TiO<sub>2</sub> 复合膜对鲜切苹果的保鲜研究[J]. 农业科学, 2017, 7(6): 421-428. DOI: 10.12677/hjas.2017.76054

## 摘要

将鱼鳞胶原蛋白与纳米TiO<sub>2</sub>配制成一种复合保鲜液对鲜切苹果进行浸涂处理, 研究鱼鳞胶原蛋白/纳米TiO<sub>2</sub>复合膜对贮藏过程中鲜切苹果的失重率、褐变度、多酚氧化酶(PPO)活力以及抗坏血酸(Vc)含量的影响, 从而考察其保鲜效果。结果表明, 涂膜处理后的苹果贮藏13天后失重率为对照组的70%(P < 0.05); 褐变度为对照组的80.15%(P < 0.05); PPO活力明显低于对照组(P < 0.01); Vc含量高于对照组。上述结果表明, 鱼鳞胶原蛋白/纳米TiO<sub>2</sub>复合膜对苹果起着良好的保鲜作用, 能够减少苹果的失重率, 防止苹果发生褐变, 降低苹果组织中的PPO活力, 减缓苹果中的营养物质的流失速度。

## 关键词

鲜切苹果, 纳米TiO<sub>2</sub>, 胶原蛋白

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

鲜切果蔬是指以新鲜果蔬为原料, 经分级、清洗、整修、去皮、切分、保鲜、包装、冷藏等一系列处理后, 提供给消费者食用的一种果蔬产品。这种鲜切果蔬既保持了果蔬原有的新鲜状态, 又经过加工使产品清洁、卫生、可利用度高, 且食用方便。另外, 果蔬经过切分后体积变小, 更易于储藏和运输, 便于果蔬的统一管理[1] [2]。在美国, 鲜切产品是一种常年性的日常消费品, 它的市场份额占据零售市场的25%之多, 已经形成了系统化的巨大市场和新兴产业。我国是一个农业大国, 果蔬年产量极高, 从20世纪90年代开始, 鲜切果蔬在国内逐渐发展, 目前在北京、上海、广州等主要城市已经建立起了鲜切果蔬市场, 然而纵观全国, 鲜切果蔬产业仍处于起步阶段, 还未形成一个完备的系统。随着社会的进步和绿色环保可持续发展的要求, 鲜切产品产业必将进入快速发展时期[3], 鲜切果蔬的保鲜技术和方法也应不断研究和提高。可食性保鲜膜的发展顺应了时代的要求, 它是可食用的材料为主, 加入可食用的交联剂、杀菌剂、增塑剂等制成的新型薄膜[4]。已经在肉制品加工和保鲜、果蔬保鲜以及食品包装中得到广泛应用[5] [6] [7] [8]。苹果是人们食用的主要果蔬之一, 目前全球苹果年产量达到7800万吨左右, 我国的苹果产量位于全球首位, 约占世界苹果产量一半以上[9]。鲜切苹果具有营养丰富、清洁卫生、食用方便的特点, 适应现代人天然、营养、快节奏的生活需求。但是鲜切苹果容易发生褐变, 使苹果的外观品质下降, 也影响苹果的营养价值。

我国海域辽阔, 渔业一直是我国重要资源之一。渔业生产每年产生大量的鱼副产品, 其中鱼鳞的总量约65万吨[10]。大量的鱼鳞被废弃, 造成了资源浪费和环境的污染, 鱼鳞的开发和利用具有重要意义。鱼鳞胶原蛋白有着复杂和多样的结构, 且经实验证明其不会引起细胞毒性作用[11], 故在食品保鲜领域有着广阔的应用前景。随着人们环境意识和健康意识的提高, 胶原蛋白膜将以其可食、无污染、保鲜效果好、使用方便等特点, 成为未来食品包装材料的发展趋势。鱼鳞胶原蛋白保鲜膜不仅具有良好的外观和机械性能, 而且可作为一种营养载体, 成为食品的一种营养强化剂, 并且已有鱼鳞胶原蛋白膜应用于保鲜的报道[12] [13] [14]。

纳米 TiO<sub>2</sub> 具有很高的化学稳定性、热稳定性、无毒性、超亲水性、强抗菌能力，且完全可以与食品接触，对人体安全无毒，对皮肤无刺激性，研究表明小鼠饮用经 TiO<sub>2</sub> 消毒后的水后无致突变作用，是国际上公认的无害食品添加剂，美国食品药品监督管理局(FDA)已允许 TiO<sub>2</sub> 应用在食品当中，要求使用量不能超过 1%，并且已有纳米 TiO<sub>2</sub> 膜应用于保鲜的报道[15][16][17]。本研究将鱼鳞胶原蛋白和纳米 TiO<sub>2</sub> 融合在一起制成复合膜，并对鲜切苹果进行涂膜处理，考察这种复合膜对鲜切苹果的保鲜效果。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 材料

苹果：市售红富士苹果(产地：辽宁。新鲜度、颜色、成熟度相近，无损伤、无病虫害)。

鱼鳞胶原蛋白：南通市科达生物公司。

### 2.2. 试剂

纳米 TiO<sub>2</sub> (锐钛型、亲水、40 nm)、微晶纤维素(天津力生制药厂)，盐酸、邻苯二酚、次氯酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠，均为国产分析纯。

### 2.3. 仪器

超速冷冻离心机：Jouan；HZ100 型恒温培养摇床：瑞华仪器；紫外分光光度计：eppendorf；ALC-210.2 型电子分析天平：北京赛多利斯仪器系统有限公司；超声仪：济宁天华超声电子仪器有限公司。

### 2.4. 复合保鲜液的制备

取 100 ml 的无菌水，加入鱼鳞胶原蛋白和纳米 TiO<sub>2</sub>，使终浓度分别达到 5%和 0.3%，超声得到分散均匀的复合保鲜液[18][19]。

### 2.5. 苹果的处理

将苹果浸泡在次氯酸钠溶液中 2 min，然后迅速用冷的蒸馏水冲洗，沥干。在低温下，用消毒后的不锈钢刀具将苹果去皮、切分成 1 立方厘米的小块，然后放入复合保鲜液中浸 30 s，晾干后在低温下进行贮藏。每天取样 1 次进行保鲜指标测定，其中第一天的测定值在切块后 1 h 测得。以不经涂膜处理的鲜切苹果在同样条件下贮藏作为对照。

### 2.6. 失重率(RWL)的测定

将待测苹果样品贮藏前后的重量用分析天平称重，然后按下面公式计算：失重率% =  $(m_0 - m_t)/m_0 \times 100$

式中： $m_0$  为初始质量/g； $m_t$  为储藏时间 t 时的质量/g；t 为储藏时间/d。显著性分析采用 Microsoft office Excel2016 版进行方差分析，若  $P < 0.05$  则表示差异显著， $P > 0.05$  则表示差异不大，下列三个指标亦采用此方法进行分析。

### 2.7. 褐变度(BD)的测定

褐变度的测定采用消光值法。将待测苹果样品按 1: 10 加预冷的蒸馏水，于 4℃下匀浆 2 min，冷冻 4000 r/min 离心 5 min，在波长 410 nm 处测定上清液的吸光值 A，褐变度以  $10 \times A_{410}$  表示。

### 2.8. 多酚氧化酶(PPO)的测定

取 2 g 待测苹果样品，加入 10 ml 的 0.1 mol/L 磷酸缓冲溶液(pH = 6.8)，在 4℃匀浆，然后加入 2 ml

的 0.02 mol/L 的邻苯二酚,放入 35℃ 的恒温摇床震荡 25 min,然后于 4℃, 12000 r/min, 冷冻离心 30 min。将磷酸缓冲液和邻苯二酚按 5:1 的比例混合作为参比,然后取上清液(即多酚氧化酶提取液)倒入比色杯中,在 410 nm 波长处测吸光度值。以每分钟吸光度值变化 0.001 为一个酶活力单位(U/min·g)。

## 2.9. 抗坏血酸(Vc)含量的测定

取 2 g 待测苹果样品,加 5 ml 的 1%盐酸匀浆, 12000 r/min 冷冻离心 30 min。取 0.2 ml 的上清液和 0.4 ml 的 10%盐酸放在 10 ml 容量瓶中,用蒸馏水定容至 10 ml,充分混匀后用紫外分光光度计测  $A_{243}$  处吸光值。用紫外分光光度计测  $A_{243}$  处吸光值。由图 1 的标准曲线计算 Vc 含量。

## 3. 结果与分析

### 3.1. 鲜切苹果失重率的测定

果蔬在去皮之后失去了原有的保护层,细胞极易失水而发生萎缩,影响果蔬的外观形态。通常把失重率作为测定果蔬品质的一个重要指标。不同处理条件下鲜切苹果的失重率与贮藏时间关系见图 2。

从图 2 中可知,经涂膜处理和未经涂膜处理的苹果的失重率均呈现出上升趋势,但从第 11 天开始,对照组的失重率开始显著上升,而实验组的失重率仍保持着一个缓慢增长的趋势,实验组苹果外表光泽新鲜,失水皱缩现象不如对照组明显。涂膜处理后的苹果贮藏 13 天后失重率仅为 0.49%,而未经涂膜处理的苹果在贮藏 13 天后,失重率达到了 0.70%。统计分析表明两组失重率差异显著( $P < 0.05$ )。说明复合膜能降低鲜切苹果的水分散失速度,在一定程度上保持了细胞的含水量。膜中  $TiO_2$  的钛氧键对  $CO_2$  和  $O_2$  具有吸附、溶解、扩散、释放作用[20],可调节膜内外  $CO_2$  和  $O_2$  交换量,从而抑制果蔬呼吸强度,达到保鲜、保湿的作用,延长货架期,保持较好的商品性。

### 3.2. 鲜切苹果褐变度的测定

果蔬切分后组织受到了伤害,导致果蔬中的多酚氧化酶与酚类物质的区域化结构被破坏,多酚氧化

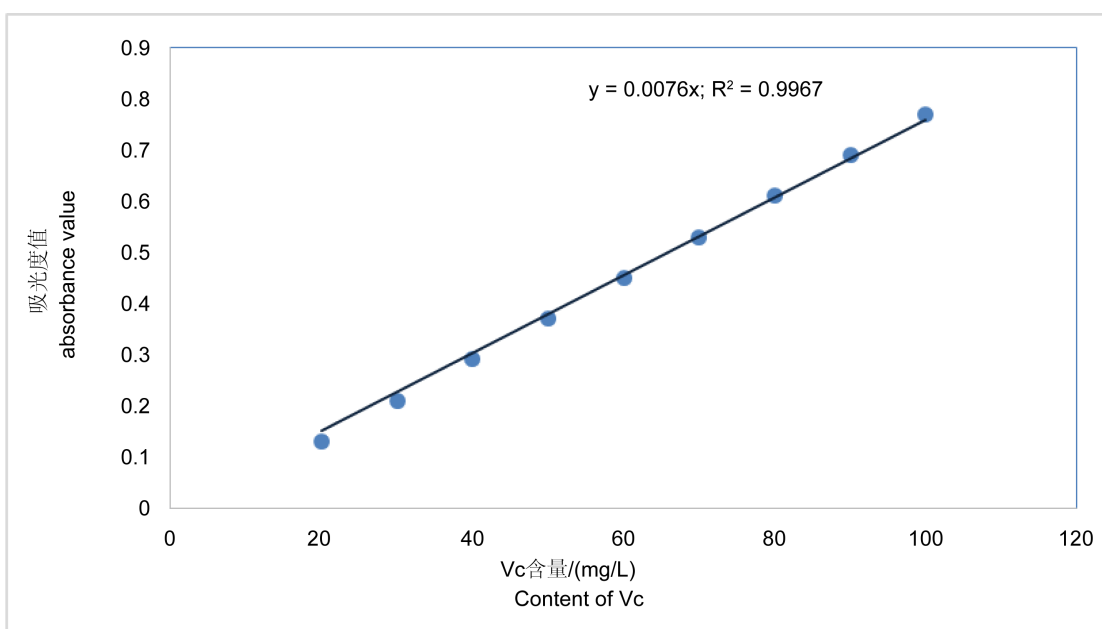
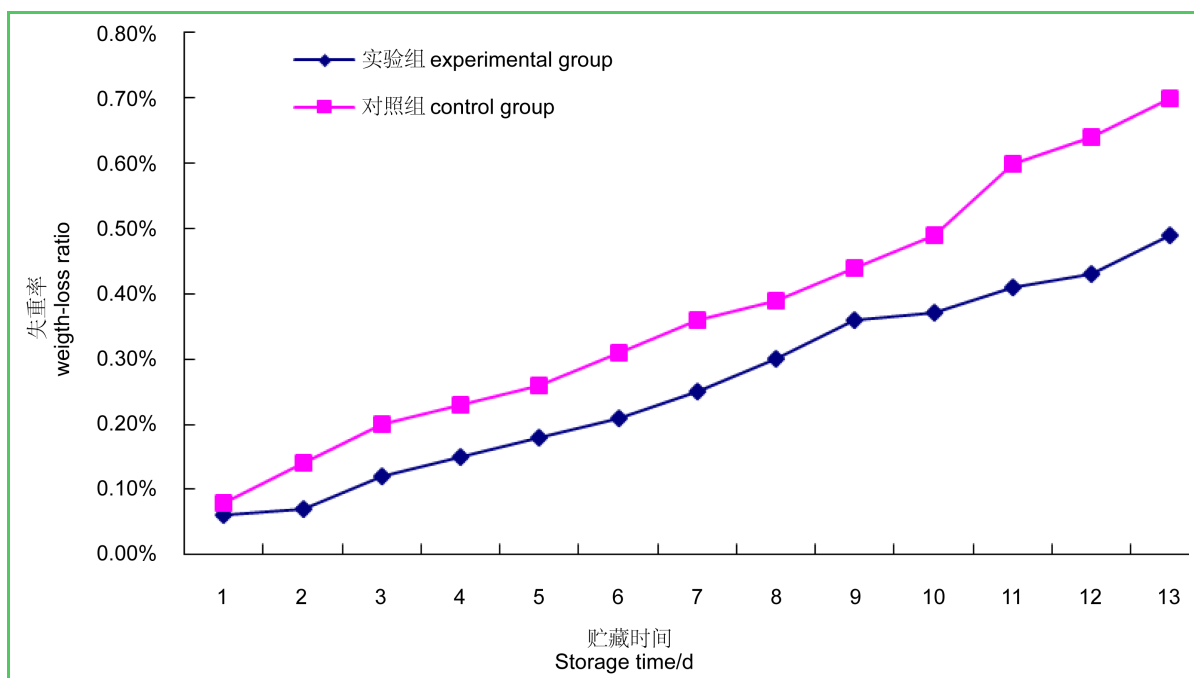


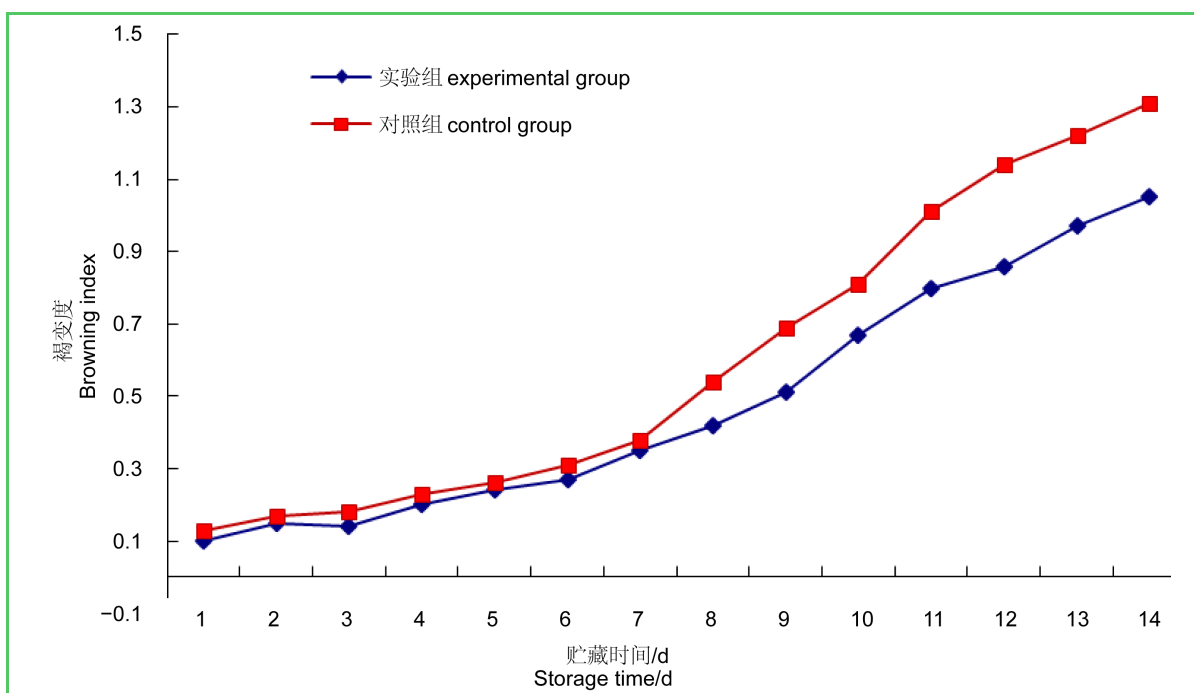
Figure 1. Vc standard curve

图 1. Vc 标准曲线

酶直接与酚类物质接触并催化其发生氧化反应转变为醌类物质，引起果蔬的褐变。果蔬的褐变程度直接反映了果蔬的品质变化，因此，通常将褐变度作为表现果蔬贮藏品质变化的一个重要指标。不同处理条件下鲜切苹果的褐变度与贮藏时间的关系见图 3。



**Figure 2.** Under different treatment conditions of fresh cut relationship between weight loss rate and storage time of apple  
**图 2.** 不同处理条件下鲜切苹果的失重率与贮藏时间的关系



**Figure 3.** Relationship between browning degree and storage time of fresh cut apples under different processing conditions  
**图 3.** 不同处理条件下鲜切苹果的褐变度与贮藏时间的关系

如图 3 可知, 实验组与对照组的褐变度都在上升, 但是实验组的褐变度要明显低于对照组。在前 7 天内, 两组的褐变度变化相差不大, 从第 8 天开始对照组的褐变度开始显著增大。贮藏 13 天后, 实验组的褐变度为 1.05, 而对照组的褐变度为 1.31。统计分析表明两组褐变度差异显著( $P < 0.05$ )。说明复合膜能够降低鲜切苹果的褐变程度, 减缓苹果的衰老速度, 增强苹果的感官指标, 提高经济效益和食用品质。

### 3.3. 鲜切苹果多酚氧化酶活力的测定

多酚氧化酶(PPO)一般在果蔬完整的细胞质体和微体中, 起着呼吸传递和维持酚-醌平衡的作用。当细胞受到伤害时, 它能催化果蔬中的酚类物质发生氧化反应并生成黑色素, 是导致果蔬发生褐变的主要酶类。它在果蔬中的含量是反应果蔬新鲜程度及品质的主要指标之一。不同处理条件下鲜切苹果的多酚氧化酶活性与贮藏时间的关系见图 4。

由图 4 可知, 实验组和对照组在 0~2 天内 PPO 均呈现出上升趋势。从第三天起两组数据都开始下降, 实验组与对照组的变化趋势大体相同, 但是实验组的 PPO 活力明显低于对照组( $P < 0.01$ )。PPO 是导致苹果褐变的主要酶类, 而对照组的 PPO 活力远高于实验组, 这可以说明对照组褐变程度高于实验组的原因, 也侧面证明了胶原/纳米  $\text{TiO}_2$  膜的良好保鲜效果。

### 3.4. 鲜切苹果 Vc 含量的测定

Vc 是一种普遍存在于新鲜果蔬中的己糖醛基酸, 对人类来说具有重要的营养价值, 缺乏 Vc 会导致患坏血病。人类不能通过自身合成得到 Vc, 必须从食物中获取, 而果蔬是获取 Vc 的重要途径。因此, Vc 的含量是测定果蔬品质的一个重要指标。不同处理条件下鲜切苹果的 Vc 含量与贮藏时间的关系见图 5。

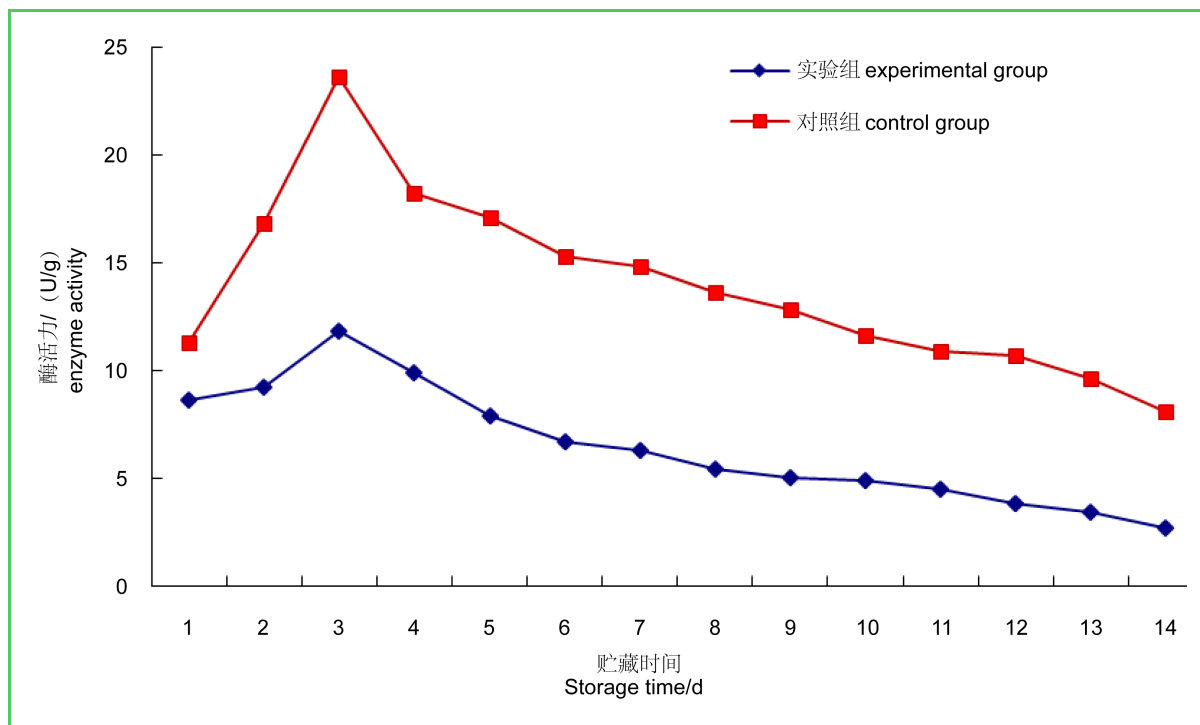
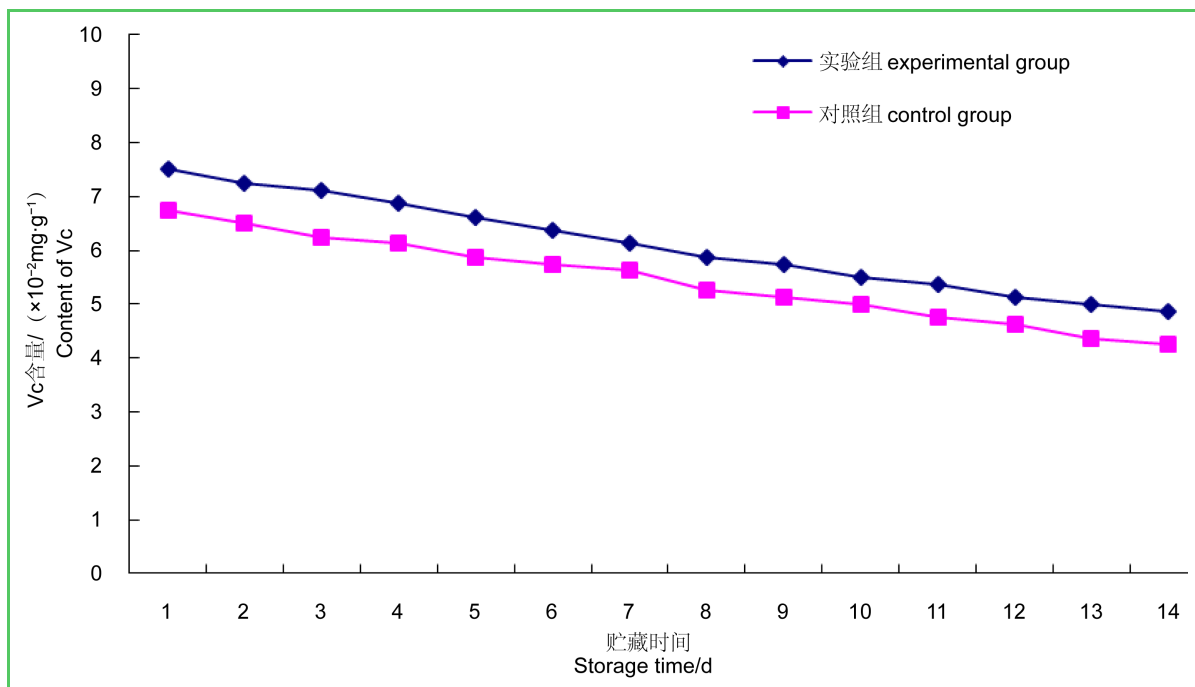


Figure 4. The Relationship between polyphenol oxidase activity and storage time of fresh cut apples under different processing conditions

图 4. 不同处理条件下鲜切苹果的多酚氧化酶活性与贮藏时间的关系



**Figure 5.** The Relationship between Vc content and storage time of fresh cut apples under different processing conditions  
**图 5.** 不同处理条件下鲜切苹果的 Vc 含量与贮藏时间的关系

由图 5 可知, 实验组和对照组的 Vc 含量在贮藏时期内都在下降, 两者的下降趋势基本相同, 但实验组 Vc 含量始终高于对照组。说明复合膜能在一定程度上减少苹果营养物质的流失, 并保持其品质与风味, 但是效果达不到显著的程度( $P > 0.05$ )。尽管复合保鲜液在保持苹果 Vc 含量方面没有达到显著的效果, 但是胶原蛋白本身就有较好的营养价值, 它含有多种氨基酸, 可以提高食品的营养价值, 并在一定程度上延缓机体的衰老[21]。鱼鳞中所含有的胶原蛋白肽还具有抑制血压升高, 降低血液胆固醇, 抗氧化等功效[22] [23], 是对苹果本身营养价值的有益补充。

#### 4. 结论

通过对鲜切苹果贮藏期间生理指标的测定发现, 鱼鳞胶原蛋白和纳米  $\text{TiO}_2$  混合后制成的复合保鲜液对苹果有良好的保水作用, 能显著降低细胞的失水速度, 防止细胞因缺水而皱缩, 保持苹果的外观形态。复合保鲜液还可以控制细胞内的 PPO 活力水平, 减缓苹果的褐变程度。此外, 复合保鲜液还能在一定程度上防止苹果营养物质的流失。本研究表明, 鱼鳞胶原蛋白/纳米  $\text{TiO}_2$  复合膜对苹果起到了保鲜作用, 具有较好应用价值。

#### 参考文献 (References)

- [1] 罗海波, 何雄, 包永华, 等. 鲜切果蔬品质劣变影响因素及其可能机理[J]. 食品科学, 2012, 33(15): 324-330.
- [2] 纪懿芳, 胡文忠, 姜爱丽. 应用于鲜切果蔬中的保鲜技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(7): 2403-2408.
- [3] 姜爱丽, 胡文忠. 果蔬鲜切产品在生产加工、消费过程中的安全问题及对策[J]. 食品科学技术学报, 2014, 32(1): 12-16.
- [4] 赵玉山. 我国苹果市场新特点及 2015 年产销预测[J]. 果农之友, 2015(8): 3-4, 31.
- [5] 李爱珍. 明胶-壳聚糖可食性复合膜的制备与应用研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东轻工业学院, 2010, 6,

1-77.

- [6] 李佳, 丁俏羽, 陈珊珊, 等. 褐藻胶与茶多酚可食性膜对冬枣保鲜研究[J]. 食品科技, 2013, 38(10): 46-50.
- [7] 张慧芸, 郭新宇. 丁香精油-壳聚糖复合可食性膜对生肉糜保鲜效果的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(18): 196-200.
- [8] 马利华, 秦卫东, 陈学红, 等. 可食性膜特性与鲜切山药涂膜保鲜效果的研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(17): 326-329, 333.
- [9] 叶文斌. 苦豆子多糖与中草药复合膜贮藏鸡蛋[J]. 食品与生物技术学报, 2013, 32(11): 1199-1204.
- [10] 温馨. 草鱼鱼鳞胶原蛋白提取纯化工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 福州: 福建农林大学, 2012, 4: 1-69.
- [11] Wang, H., Liang, Y., Wang, H., Zhang, H., Wang, M. and Liu, L. (2014) Physical-Chemical Properties of Collagens from Skin, Scale, and Bone of Grass Carp (*Ctenopharyngodon idellus*). *Journal of Aquatic Food Product Technology*, **23**, 264-277. <https://doi.org/10.1080/10498850.2012.713450>
- [12] Menon, V.V. and Lele, S.S. (2015) *Nutraceuticals and Bioactive Compounds from Seafood Processing Waste*. Springer, Berlin Heidelberg.
- [13] 邵东旭, 王卉, 裴志胜, 薛长风. 鱼鳞胶原蛋白复合抗菌膜对罗非鱼肉的保鲜效果[J]. 包装工程, 2016, 37(23): 73-77.
- [14] 陈秀金. 胶原蛋白和明胶在食品上的应用[J]. 郑州工程学院学报, 2002, 23(1): 66-70.
- [15] Li, Y., Jiang, Y., Liu, F., *et al.* (2011) Fabrication and Characterization of TiO<sub>2</sub>/Whey Protein Isolate Nanocomposite Film. *Food Hydrocolloids*, **25**, 1098-1104.
- [16] 杨毅, 邓国栋, 尹强, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合食品抗菌材料[J]. 精细化工, 2001, 18(12): 703-706.
- [17] 赵琪, 李宗磊, 王明力. 纳米 TiO<sub>2</sub>/壳聚糖复合膜保鲜草莓的研究[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2011, 28(5): 49-52.
- [18] 李莎. 直链淀粉/Nano-TiO<sub>2</sub> 抗菌保鲜膜的制备及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中农业大学, 2013.
- [19] 袁志, 王明力, 陈万明, 李霞. 纳米 TiO<sub>2</sub> 壳聚糖复合保鲜膜性能及抑菌研究[J]. 中国农学通报, 2014, 30(34): 218-225.
- [20] 郑优, 陈超, 黄艳斌, 等. 纳米级食品保鲜膜的研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(15): 303-306.
- [21] 罗爱平, 樊庆, 胡明洪, 等. 可食性胶原蛋白成膜技术初探[J]. 贵州农业科学, 2003, 31(4): 44-46.
- [22] 王信苏, 江之和. 草鱼鱼鳞胶原蛋白的提取[J]. 现代食品科技, 2006, 22(4): 148-150.
- [23] 陈日春, 熊文飞, 蔡一楠, 等. 鲢鱼鱼鳞胶原蛋白肽抗氧化作用研究[J]. 食品科学技术学报, 2013, 31(6): 28-35.

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5507, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [hjas@hanspub.org](mailto:hjas@hanspub.org)