

水果时代

——新型纳米结构抗菌保鲜纸

摘要

水果从生产到消费者手中需要一个过程,而这个过程往往会耗费一定的时间,而传统保鲜技术并不能满足人们希望买到新鲜而且质量高的水果的需求。基于此现状,本组决定设计一种新型纳米结构抗菌保鲜纸,以达到市场的要求。该纸以轻型纸作为载体,搭载相应的抗菌、除乙烯剂,即纳米银,包装纸又可以保持水果运输存储中湿度的相对恒定,以达到除菌,防乙烯过度催熟,相对干燥的效果。

关键词: 水果保鲜 纳米银 轻型纸

ABSTRACT: Fruit from production to consumers requires a process, and this process is often time-consuming, and traditional preservation techniques and can not meet the people want to buy fresh and high quality fruit demand. Based on this situation, the group decided to design a new type of nanostructured antibacterial plastic wrap in order to meet market requirements. Effect of the paper light paper as a carrier, equipped with the appropriate antibacterial, in addition to ethylene agent, nano silver, wrapping paper, and can maintain a relatively constant humidity in the storage of fruit transportation, in order to achieve sterilization, anti-ethylene over-ripening, relatively dry .

KEY WORDS: fresh fruit, nano silver, carrier

一、引言

果蔬、鲜花等植物在采收后仍然是活的生命体,在贮藏和运输过程中仍然继续进行着呼吸、蒸发等生理活动,以维持其生命。在生理活动中不断消耗体内的营养成分,以致逐渐衰老,丧失其鲜度,最终完全失去商品价值。所谓果蔬保鲜,就是保持果蔬采后经贮藏运输到消费者手中不仅仍是“活”的商品,而且还保持其应有的鲜度^[1]。

现在的货架上,出售的猕猴桃、芒果、香蕉等时令水果,都是在还未成熟的时候就采摘下来,在运输储存途中利用果实自己的催熟能力或者进行人工使用催熟剂催熟果实,使果实在货架上呈现成熟的状态,但其实有些水果的内部并未成熟或者过度成熟,而且人工催熟对人体健康存在一定的影响。如果想吃到新鲜的时令水果则需要运输途径需要减少运输时间,但这样的高昂运费却让人望而却步。

根据查阅相关的资料,得知目前抗菌包装纸产业并不成熟,功能单一,还仅限于抗菌杀菌这一种目的,并未遵循水果保存的生物机理,除了机械损伤和病虫害对果蔬的保鲜有影响之外,在保鲜过程中影响其货架期的因素还有环境温度、

湿度及气体成分。气体成分中主要为氧气(O_2)、二氧化碳(CO_2)和乙烯(C_2H_4)等^[2]。

正基于此,我们小组的同学想让大众都可以吃到新鲜、美味而且安全的水果,不再是被催熟或者是由于运费高而望而却步的水果,于是我们想在保鲜方法上有所突破。

看到水果运输中所用的包装纸十分普通,并没有真正的利用起来,多数只是用作美观,所以我们想制作一个轻型纳米结构保鲜纸,来达到保持水果可以较长时间新鲜的目的。

由于水果的变质主要由于微生物生长,化学反应,和高湿度而引起的。所以我们的设计思路集中于除乙烯,除菌,出去多余水分。

二、总体设计和方案

1. 设计思路

对于纸,我们要求要轻便环保并且可以多次重复利用,在查阅了相关资料后,我们把视线着眼于轻型纸。

1.1 轻型纸的特点

1. 轻厚、轻型

轻型纸的松厚度非常好,所以此种纸可以以同等厚度替代原来高定量的纸张,从而节约运费和邮资成本。而且耐折,不透明。

2. 纸张寿命长且环保

轻型纸为无氯纸种,10%纯化学浆抄制,不含荧光增白剂等成分,从而使纸张呈微碱性,可以保存上千年而不变质。轻型纸未经涂布处理,主要由纤维、碳酸钙和水组成,不污染环境,属绿色环保产品^[3]。

缺点:原材料依旧是原木浆,并不能凸显出我们的节能环保的思想,另外笔者认为如果能用现在已经使用的包装纸使用并不过度的改造而制造出的纸载体,将会更有优势。

创新:

1. 减轻纸的质量。从结构上减轻,在薄薄的纸张中,增加片层结构,就像飞机的机翼的桁条,更多的是空气,更少的木浆材料。

2. 在轻质的基础之上,而后插入片层结构。为了让纸张能够支撑起果蔬,以防物理损伤,使用这种结构,能够承受更多的压力,同时在纸张中插入碳酸钙,又可以让纸张挺立。

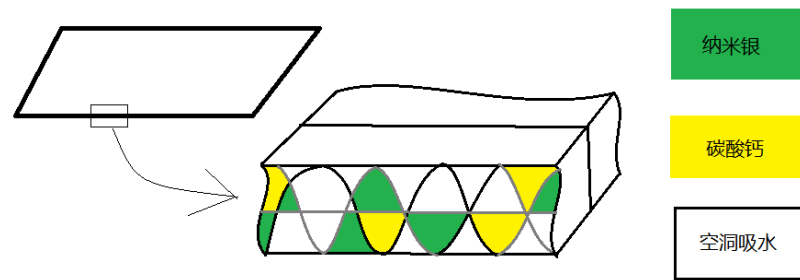


图 1 创新轻型纸结构

1.2除菌材料

对于除菌材料和除去乙烯的考虑，我们选择了目前研究很热门的纳米银。

1.2.1纳米银具有特点

1. 广谱抗菌

纳米银颗粒直接进入菌体与氧代谢酶（-SH）结合，使菌体窒息而死的独特作用机制，可杀死与其接触的大多数细菌、真菌、霉菌、孢子等微生物。经国内八大权威机构研究发现：其对耐药病原菌如耐药大肠杆菌、耐药金黄色葡萄球菌、耐药绿脓杆菌、化脓链球菌、耐药肠球菌，厌氧菌等有全面的抗菌活性；对烧烫伤及创伤表面常见的细菌如金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、绿脓杆菌、白色念珠菌及其它G⁺、G⁻性致病菌都有杀菌作用；对沙眼衣原体、引起性传播性疾病的淋球菌也有强大的杀菌作用。

一种抗生素能杀灭大约6种病原体，而纳米银可杀灭数百种致病微生物。杀灭细菌、真菌、滴虫、支/衣原体、淋球菌，杀菌作用强，对抗菌素耐药菌有同样杀灭作用！

2. 强效杀菌：据研究发现，Ag可在数分钟内杀死650多种细菌。纳米银颗粒与病原菌的细胞壁/膜结合后，能直接进入菌体、迅速与氧代谢酶的巯基（-SH）结合，使酶失活，阻断呼吸代谢使其窒息而死。独特的杀菌机理，使得纳米银颗粒在低浓度就可迅速杀死致病菌。

3. 渗透性强：纳米银颗粒具有超强的渗透性，可迅速渗入皮下2mm杀菌，对普通细菌、顽固细菌、耐药细菌以及真菌引起的较深处的组织感染均有良好的杀菌作用。

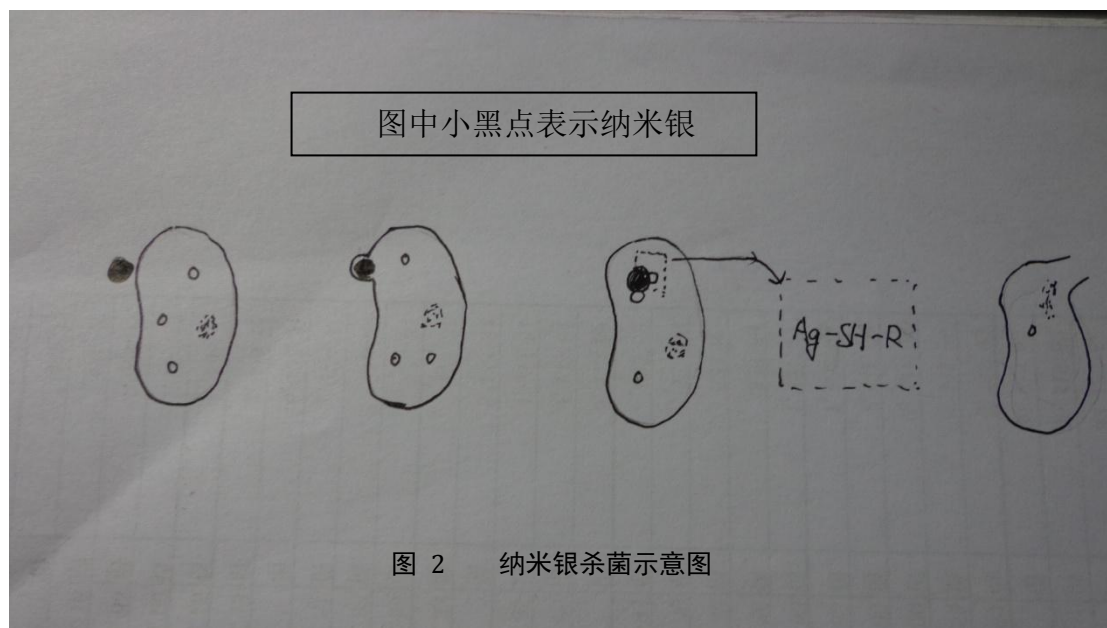


图 2 纳米银杀菌示意图

4. 安全无毒：纳米银可以用于医疗，剂量小。考察发现小鼠在口服最大耐受量925mg/kg，即相当于临床使用剂量的4625倍时，无任何毒性反应，在兔的皮肤刺激实验中，也没有发现任何刺激反应^[4]。

而在除乙烯方面：纳米银（Ag）具有高的比表面积、表面键能、表面活性及电子态与颗粒内部不同的特点，对气体有极强的吸附作用。银离子具有高的还原性能，对乙烯气体具有极强的氧化作用。因此，在保鲜包装材料中加入纳米Ag，可达到良好的保鲜效果^[5]。

缺点：纳米银有一定的使用时限，即保质期。纳米银（在之后叙述的制作方法的条件）在40℃、相对湿度75%条件下放置6个月，样品的性状、表面电位、粒径均无明显变化。

所以，我们决定将二者结合，以轻型纸作为载体，将纳米银添加于其中，已达到除菌，除乙烯的目的。

2. 技术方案

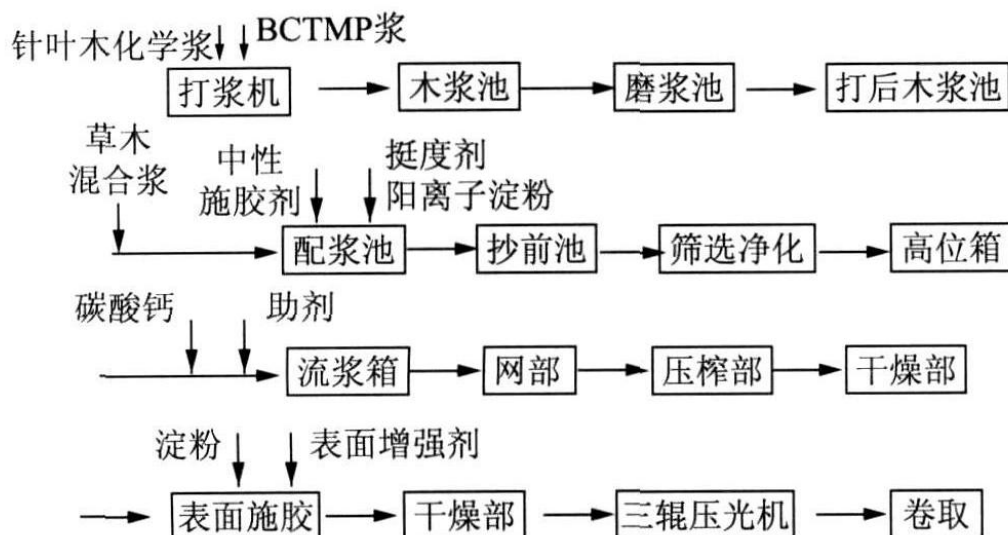
2.1 纳米银

目前纳米银的制备分为物理法和化学法两种。物理法是将大块的单质银变成纳米级的银离子，所用设备昂贵制备成本高。所以一般使用较少。化学法以目前的资料来看，有以下方法可以制得：精密称取一定量的维生素C，以去离子水将其溶解并稀释成一定浓度的溶液；精密称取一定量的硝酸银，以去离子水将其溶解并稀释成一定浓度的溶液，在搅拌下将硝酸银溶液缓缓加入一定量的氨水中使形成二氨合银溶液；40℃搅拌下将维生素C溶液滴加到二氨合银溶液中使二者充分反应，即得纳米银溶液。反应方程式



2.2 轻型纸

抄造工艺流程如下：



[7]

图 3 轻型纸抄造工艺

上图是普通轻型纸的制作工艺流程，我们准备在添加碳酸钙的同时，即高位箱到流浆箱的过程中，直接添加纳米银溶液，使纳米银均匀分散在纸的表面和内部。

二、可行性分析：

1. 原理分析

将银纳米颗粒渗入纸面一微米就会形成稳定涂层，厚度大概只有人类头发的五十万分之一，能杀灭大肠杆菌，金黄色葡萄球菌等细菌。利用超声波降解法控制银涂层的厚度和银纳米颗粒的大小，将纳米粒附着在纸面，涂层具有很高的稳定性和很强的附着性，嵌入纸面的纳米粒不会被洗掉^[8]。

于是纳米银便可以进入纸张中。再根据我们现有的无机化学和有机化学水平，纸张有较好的化学稳定性。各种物质之间不会发生反应。于是从稳定性和应用性来看本纸张都可以存在，制备。符合我们的要求。

2. 技术分析

由于纸张的使用已经十分成熟，而且造纸工艺现在也不再是研究的热点，每种纸的制作工艺一般不会透露，所以，在这里，我们不需要再赘述纸张的制作技

术。

于是技术难点便集中在纳米银的保质期上。于是对于我们所选择的制备工艺，我们经过查阅资料，可以得到以下的研究结果：

1、高温实验：将试品在60℃ 放置10天，于第5天和第10 天取样，按稳定性重点考察项目考察。结果，性状、表面电位、粒径均无明显变化。

2、强光照射实验：将样品在照度4 500 Lx 条件下放置10天，于第5天和第10天取样，按稳定性重点考察项目考察。结果，性状、表面电位、粒径均无明显变化。

3、加速实验：将3批样品在40℃ 、相对湿度75%条件下放置6个月，分别在0、1、2、3、6个月末取样，按稳定性重点考察项目考察。结果，3批样品的性状、表面电位、粒径均无明显变化。结果见下表^[9]。

Items	Experimental results				
	0 month	The first month	The second month	The third month	The sixth month
Characters	Yellowish-brown transparent solution with opalescence	Yellowish-brown transparent solution with opalescence	Yellowish-brown transparent solution with opalescence	Yellowish-brown transparent solution with opalescence	Yellowish-brown transparent solution with opalescence
Surface potential/mV	- 36.5	- 36.3	- 36.3	- 36.4	- 36.2
Particle diameter/nm	18.1	18.3	18.6	19.1	18.8

表 1 纳米银液加速试验结果

3. 效果分析

纳米银胶对西瓜的抗菌性能

西瓜样品2天直接观察变坏，但是肉眼无法区分细菌的多少，采用电子显微镜观察，结果如图2所示，从图中可以明显地看出，空白样品生成的细菌最多，而加入反应20min的纳米银胶的西瓜样品里生成的细菌最少^[10]。

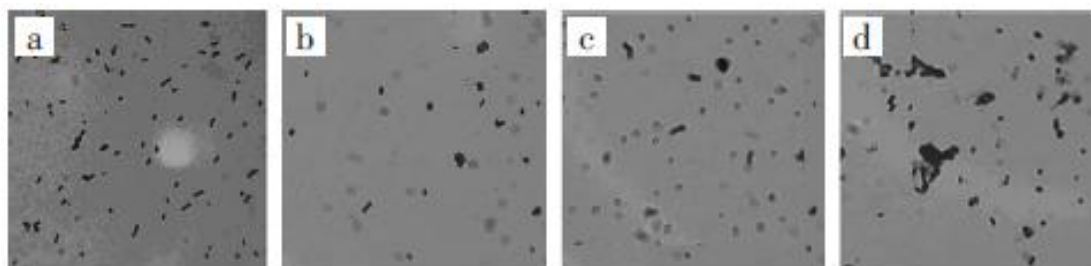


图 4 不同反应时间的纳米银胶对西瓜的抗菌效果图
注：a：空白；b：20min；c：40min；d：60min（20×）

4. 预计技术难点

我们对于造纸工业以及回收纸的工业并不是特别了解，也仅仅是凭借几篇相关文章才能有所了解，这样导致我们的创意并不能原汁原味的实行下去，包装纸的微结构的畅想也只能留在畅想阶段，没有办法付诸实现，如何让纸变得更轻更薄，如何让纳米银完全平均的分布在包装纸的各个部位，如何用回收过的纸（例如：废旧报纸如何脱去油墨，旧的包装纸能否改良成为新型抗菌保鲜纸等……）变成新型抗菌保鲜纸，都是我们难以解决的问题，但是这些都并不能成为我们这个创意的绊脚石，反而给我们留下了更多的空间，逐步完善，逐步形成一条完整的新型抗菌保鲜纸的产业配送链。

三、前景分析

1. 应用场景

首先，开篇说到的芒果、香蕉、猕猴桃等，由于产生乙烯而导致必须提前采摘的问题可以得到解决，果农可以只提前一些时候才采摘，然后利用本保鲜纸包装，再配合其他基础保鲜措施（如：阴凉通风处储存等），可以大大的延长水果具有的鲜度时间。达到吃到新鲜水果的目的。

再次，家庭也可以使用此种保鲜纸。在家庭使用中，此种保鲜纸也可以重复利用，达到节约资源，同时保险其他水果的目的，其使用期限可以至其纳米银杀菌除菌除乙烯作用消失。

最后，这种纸的生产，利用，回收，再生产也是一条加工链。在家庭使用完这种新型保鲜纸之后，会有专门的回收机构。回收回来的纸可以先提取出纳米银，然后再次活化后再次利用，达到循环使用的目的。纸的回收再利用的生产环节已经相当完善，于此不再赘述。

2. 市场需求

抗菌纸的市场还是很广阔的，一方面，正如引言中提到的，市场上的抗菌纸还没有形成完整的体系，还是一味的依靠提前采摘等不“新鲜”的方法将水果供应到市场，但随着人们对生活水平的日渐重视，相信在未来的某个阶段，人们对于水果蔬菜新鲜度的要求会越来越高，对于应运而生的抗菌包装纸的需求也必将需求广阔；另一方面，以上阐述的包装纸的面向群体很为广阔，在整个水果蔬菜产业链上的企业个人都需要使用，从一开始的果农，再到运输储存的企业，还是希望吃到放心水果的消费者，如果有这样的一个可以信赖的绿色、环保、节能、可回收而成本又低廉的包装纸应运而生，那么市场需求将不会是问题！

3. 轻型纸的成本

“轻型纸”与双胶纸相比，松厚度可达1.90cm³/g, 双胶纸松厚度为

1.14cm³/g, 因此, 在印刷时可以用低克重的“轻型纸”替代高克重的双胶纸。以80g/m²胶版纸为例:

双胶纸厚度80g/m² × 1.14cm³/g = 91.2μm 在同样厚度下的“轻型纸”克重为91.21μm ÷ 1.9cm³/g = 48g/m² 相当于50g/m²的“轻型纸”。即定量为50g/m²、松厚度为1.9cm³/g的“轻型纸”与定量为80g/m²、松厚度为1.14cm³/g的双胶纸厚度相同。

若“轻型纸”以8000元/吨计算, 则相当于高档双胶纸8000 × (1.14/1.90) = 4800元/吨^[11]。

在网上查阅了广东东莞某包装纸厂家价格, 为12000元/吨。

所以与传统的纸相比, 轻型纸具有价格的优势。

4. 进一步的其他畅想

4.1 水果“保湿”:

由于水果的保存不仅只是除菌, 除乙烯的问题。还关系到水分湿度的问题, 所以通过资料, 我们还希望可以加入智能材料, 在纸包装内部湿度大时, 吸出水分, 保持相对湿度的适宜。在相对湿度低时, 可以不吸收水分。达到可控制相对湿度的目的。

如果使用传统的干燥剂, 可能因为吸湿速度过快, 而造成果蔬的脱水。

P. V. Mahajan 等发明了一种可用于新鲜果蔬的干燥剂。该干燥剂由斑脱土、山梨糖醇和CaCl₂组成, 三者比例为11: 5: 4。这种干燥剂具有持水能力强, 吸湿缓慢的特点^[12]。

但是此种物质是否可以达到我们的预期目标, 由于资料的缺乏, 希望可以得到指点。

4.2 水果“自传”

在包装纸上植入电子芯片, 就像水果的“自传”, 从“出生”到“死亡”每一个细节都将被这个芯片所记录, 当消费者拿到这样的水果时, 只需将包装袋在电脑前一扫, 水果的所有信息都将显示在消费者面前, 这样可以做到让消费者完全的放心!

4.3 水果“豪宅”

在每个包装袋上, 植入微型探测系统, 可以自动监控包装内部水果的湿度、气体浓度、激素浓度、水果成熟度等……关系到水果新鲜程度的相关量, 并且加以反馈和调节, 在包装袋外部放置一块屏幕, 时时显示水果的各种参数, 包装袋就像水果的“私人豪宅”可以让水果在其中舒适的保鲜。

4.4水果“茧”

利用甲壳素及其衍生物纤维等天然抗菌剂，通过纺丝制得的纤维具有优良的抗菌性和生物活性，无静电，天然无毒，可生物降解，符合绿色纤维应用的发展趋势。

甲壳素及其衍生物纤维在纺织工业的应用已比较成熟，转而应用到制作纸方面，只是将造纸原料进行改动，将普通纤维换成甲壳素及其衍生物纤维，或直接添加甲壳素及其衍生物纤维，不会对纸的力学性能等方面造成太大影响。

随着化纤工业的发展，人们开始尝试把纸张抗菌处理，转向纤维改性以获取具有持久抗菌效果的纸张近几年来，世界上发达的国家正在积极开发利用甲壳素及其衍生物纤维，甲壳素及其衍生物问题为天然抗菌剂通过纺丝而制得的纤维具有优良的抗菌性和生物活性，无静电且天然无毒，可生物降解，符合新世纪绿色纤维应用的发展趋势。采用甲壳素纤维作为抗菌材料以赋予纸张抗菌性，对于综合高效利用自然资源、保护环境、加强人们日常生活保健都具有现实意义^[13]。

[参考文献]

- [1]孙企达. TiO₂光催化除乙烯及在果蔬保鲜中的应用[J]. 真空, 2007, (03)
- [2]史庆平, 李东立, 许文才. 基于乙烯含量控制的果蔬保鲜包装技术发展现状[J]. 包装工程, 2011, (07)
- [3]郑志强. 什么是轻型纸[J]. 纸和造纸, 2010, (06)
- [4]http://baike.baidu.com/view/732046.htm#sub732046_1_1
- [5]祝钧, 苏醒, 张晓娟. 纳米包装材料在果蔬保鲜中的应用 [J] . 食品科学, 2008, 29(12) : 766- 768.
- [6]马守栋, 李明春, 叶勇, 曹恩惠, 赵丽艳. 纳米银的制备与表征[A]. 中国药学杂志, 2011, (13)
- [7]马恒全. 轻型纸生产工艺探讨[B]. 中国造纸, 2009 (8)
- [8]抗菌食品包装纸可延长食品的保质期[J]. 饮料工业, 2011, (02)
- [9]马守栋, 李明春, 叶勇, 曹恩惠, 赵丽艳. 纳米银的制备与表征[A]. 中国药学杂志, 2011, (13)
- [10] 曹雪, 陈静, 李艳薇, 张革. 纳米银胶的制备及对食品的抗菌性能研究. [B]. 食品工业科技, 2012 (1)
- [11] “轻型纸”纸张成本分析[J]. 印刷质量与标准化, 2004, (04)
- [12]Mahajan P V, Rodrigues F A S. Development of a moistureabsorber for packaging of fresh mushrooms (Agaricusbisporous) [J]. Postharvest Biology and Technology, 2008, 48(3) : 408 — 414.
- [13]抗菌纸应用在食品包装可延长使用寿命且不变质[J]. 福建纸业信息, 2009, (21)