

壳聚糖及其衍生物作为果蔬保鲜剂和食品助剂的研究进展及应用

王 瑾,陈均志,刘 毅,邵超群

(陕西科技大学化学与化工学院,陕西西安 710021)

摘 要:介绍了壳聚糖及其衍生物涂膜延缓果蔬衰老软化的可能机制,涂膜与果蔬贮藏期间品质、生理关系,常见的果蔬壳聚糖处理的最佳浓度和效果的研究进展,以及壳聚糖及其衍生物作为食品加工助剂的研究和应用。

关键词:壳聚糖,保鲜剂,果蔬,食品助剂

Developments and applications of chitosan and chitosan-derivatives on fruit and vegetable and food aid

WANG Jin, CHEN Jun-zhi, LIU Yi, SHAO Chao-qun

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: This article introduces the probable mechanisms of chitosan and chitosan-derivatives coating for putting off the senescence and softening of fruits and vegetables, physiological relationship and quality of chitosan coating during fruits and vegetables storage, the optimum concentration and effect of chitosan coating treatment on common fruits and vegetables were summarized. At last, developments and applications of chitosan and chitosan-derivatives as food aid were introduced.

Key words: chitosan; preservation; fruits and vegetable; food aid

中图分类号: TS255.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2009)06-0388-04

壳聚糖是天然含氨基的均态直链多糖。壳聚糖及其衍生物具有无毒、无味、营养保健和优良的保湿性、成膜性、抗菌性、吸附性等诸多优点^[1]。近年来,因壳聚糖涂膜处理能保持果蔬品质和减少腐烂发生^[2],已广泛应用于果蔬、食品等领域,壳聚糖的利用日益受到重视。本文就壳聚糖及其衍生物涂膜处理对果蔬、食品保鲜的研究进展和应用前景进行了介绍。

1 壳聚糖及其衍生物涂膜保鲜的原理

1.1 壳聚糖涂膜保鲜果蔬的生理生化基础^[3]

一般含有羟基的分子所形成的膜对果蔬保鲜有较好的效果。从结构上分析,壳聚糖及其衍生物分子链上都带有羟基,其独特的分子结构使其所形成的膜具有良好的气体选择透性。 O_2 透过率和 CO_2 透过率比值均小于 1,可限制产品与外界 O_2 和 CO_2 的气体交换,为果蔬贮藏过程中提供了良好的气体交换微环境,果蔬释放出的 CO_2 很少渗透到外界,故膜内部 CO_2 浓度增高,从而使果蔬呼吸强度下降,抑制乙烯产生及膜脂过氧化等需氧生理生化过程,在一

定程度上能够延缓果实衰老从而推迟生理衰老,在延长产品的贮藏期方面起到保鲜作用^[3]。另外采收后果蔬水分损失很大,经一定浓度的壳聚糖液涂抹或喷雾处理,果蔬表面形成一层均匀透明致密的薄膜,可阻止水分蒸发,减少致病菌的侵染,延缓萎蔫和腐烂变质。这在西红柿^[4,5]、菠萝^[6]、桃^[7]、草莓^[8,9]等果蔬上可以得到验证。

1.2 壳聚糖的保湿性^[10]

壳聚糖及其衍生物的分子链段上均带有羧基,由于羧基上负电荷的排斥作用,使高分子链空间伸展特别大,即使在较低的浓度下,分子间也有强烈的相互作用;由于羧基的亲水性和分子链有较大的伸展性,对水分子的作用力加强,使其具有较好的保湿吸湿性能,可以延缓果实的蒸腾作用,从而减少了果蔬在贮藏过程中的水分丧失及果实失重。

1.3 抑菌性及防褐变作用

果蔬和食品原料在高温、高湿、低盐、高 pH 等加工过程中,原料表面及内部一些致病菌包括李斯特菌、梭状芽孢杆菌、沙门氏菌、大肠杆菌、霉菌等极可能生长并产生毒素,尤其是切割果蔬的机械伤口为病菌孢子的入侵提供了良好的通道和滋生繁殖的营养、生理条件^[3]。壳聚糖及其衍生物形成的膜可有效抑制这些病菌。鲜切果蔬所处的贮藏环境不可能完

收稿日期:2008-09-10

作者简介:王瑾(1984-),女,在读硕士研究生,主要从事新材料的开发、果蔬保鲜、轻化工助剂等研究。

全无菌,随着果蔬在贮藏期间逐渐衰老,抗病性下降,易发生病菌的二次侵染,造成果蔬大量腐烂变质^[3]。壳聚糖的存在可诱导果蔬组织产生防御反应,激活细胞内抗菌酶的活性,如提高几丁质酶、苯丙氨酸解氨酶(PAL)的活性,激发苯丙烷类代谢,能将酚类物质转化为木质素、植保素等,从而提高果蔬的抗病性^[3]。果蔬等原料受到机械损伤或处于逆境环境中,组织内的酚类物质易氧化成醌类物质而发生褐变,影响外观,并导致营养损失,多酚氧化酶(PPO)和过氧化物酶(POD)是与酶促褐变密切相关的酶类,壳聚糖能有效降低PPO、POD的活性,抑制褐变^[3]。

2 壳聚糖及其衍生物涂膜对果蔬的品质及生理的影响

2.1 壳聚糖及其衍生物涂膜对果蔬品质的影响

2.1.1 壳聚糖及其衍生物涂膜对果蔬失水率的影响

果蔬在贮藏过程中失重的主要原因是由于机体的呼吸作用和蒸发作用,使得自身水分损失。由于失水,使得果蔬组织细胞膨压下降甚至失去膨压,原有的饱满状态消失,出现萎蔫、皱缩、疲软的状态,且光泽消失,失去商品价值。因此果蔬保鲜的重要任务之一就是防止果蔬失水。王明力等^[9]利用纳米SiO_x对壳聚糖涂膜进行改性,并对草莓和黄瓜在室温条件下(20~22℃)进行简单膜(CTS)、复合膜(CTS-复)的涂膜保鲜实验并与空白对照。结果表明:当壳聚糖用量1.547g、SiO_x用量0.028g、单甘酯用量0.015g时,具有较低的透水率,膜的综合性能最好,室温下果蔬失水率明显降低,保鲜时间明显延长,如表1所示。

此外,对番茄^[4]、菠萝^[2]的研究都得到了类似的结果。

2.1.2 壳聚糖及其衍生物涂膜对果蔬维生素C(V_c)含量的影响 V_c是果蔬中一种很重要的营养成分,人类饮食中的V_c有90%是从水果、蔬菜中获得的。果蔬在保存期间V_c极易被氧化而损失,因此,V_c是果实品质的重要指标之一。任红等^[7]以羧甲基壳聚糖涂膜对草莓进行常温保鲜实验,结果表明,对照组V_c含量下降最多,在贮藏期间由初始值73.2mg/100g降低到约40mg/100g。而经过1.0%、2.0%、3.0%壳聚糖处理的草莓V_c含量分别为45.5mg/100g、60.2mg/100g和50.6mg/100g。表明使用壳聚糖涂膜可以减缓贮藏期间V_c含量的降低。田春美等^[10]对鲜切菠萝蜜进行涂膜处理也得到了同样的结果。

2.1.3 壳聚糖及其衍生物涂膜对果蔬糖含量的影响

随着贮藏时间的延长,果蔬内的总糖含量均随时间的延长而下降。梁翠娥等^[2]用不同浓度的壳聚糖

溶液处理鲜切菠萝,研究了其对糖含量的影响。结果表明,对照组的糖含量在前6d下降较快,经壳聚糖溶液处理的样品,在前4d下降较快,之后下降速度减缓。因此说明,壳聚糖处理能明显减缓总糖含量的下降,对鲜切果蔬贮藏中保持营养物质具有积极的作用。刘卫东等^[6]对蟠桃的研究也表明,经涂膜处理的果蔬糖含量下降的比未经处理的缓慢。可见涂膜可以延缓鲜切果蔬糖含量的降低。

2.1.4 壳聚糖及其衍生物涂膜对果蔬可滴定酸的影响

植物可滴定酸度是植物品质的重要构成性状之一,可滴定酸与糖一样,是影响果实风味品质的重要因素,因此滴定酸的定量研究对果蔬的品质鉴定具有重要意义。田春美等^[10]以鲜切菠萝蜜为试材,研究壳聚糖涂膜对冷藏鲜切菠萝蜜品质变化的影响。结果表明:鲜切菠萝蜜贮藏在3±1℃低温下时,2.0%(质量分数,下同)壳聚糖+2.0%木薯淀粉涂膜处理可以较好减缓总酸含量的下降,有效地保持其营养成分。王继芝等^[11]以自制的羧甲基壳聚糖为主剂制成的复合保鲜剂水溶液喷涂于牛奶葡萄表面,于0~0.5℃的冷库内存放进行保鲜实验。结果表明,保鲜过的葡萄基本上保持了原有的色、香、味。通过对比发现,在0℃左右,保鲜180d时,用羧甲基壳聚糖质量分数为2%的保鲜剂处理的牛奶葡萄可滴定酸含量为0.30%,而对照组的葡萄在贮存90d后就失去了其商品价值。葡萄中的可滴定酸质量分数下降主要是由于有机酸参与葡萄呼吸作用而被消耗引起的。表明壳聚糖涂膜可以有效抑制有机酸参与葡萄呼吸作用,从而延缓可滴定酸质量分数的下降。

2.1.5 壳聚糖及其衍生物涂膜对果蔬色泽的影响

果蔬的色泽不仅影响商品价值,而且也表示了果蔬的品质好坏。易国斌等^[12]考察了用自制的巯基化改性壳聚糖涂膜对西红柿的褐变指数的影响等。结果表明:未涂膜的空白组西红柿在第7d褐变指数已达到5(100%褐变),而其他涂膜组的褐变指数为2(25%~50%褐变)~3(50%~70%褐变),说明巯基化壳聚糖可以有效降低西红柿的褐变指数,具有良好的保鲜效果。梁翠娥等^[2]研究了对鲜切菠萝的涂膜保鲜,也表明壳聚糖涂膜能够明显地延缓鲜切果蔬的褐变,使果蔬具有较好的色泽。

2.1.6 壳聚糖及其衍生物涂膜对细菌的影响

在果蔬的贮藏过程中,微生物的侵染是导致其败坏的主要原因之一,尤其对鲜切果蔬而言。叶丹^[13]等研究了壳聚糖和溶菌酶的复合膜液涂布蘑菇对蘑菇出现腐败的时间、蘑菇的色泽、硬度以及外形的影响。通过正交优化实验得出保鲜效果最好的膜液组成为:1%(体积比)的冰乙酸、2%(质量比)的壳聚糖、1%的甘油和60mg/kg的溶菌酶。经此膜液涂布的蘑菇

表1 室温下保存时间^[9]

处理	黄瓜			草莓		
	贮藏(d)	失水率(%)	好果率(%)	贮藏(d)	失水率(%)	好果率(%)
空白	3~6	30.35	90	2	0.654	80
CTS	12	27.27	90	5	0.571	70
CTS-复	20	18.61	90	8	0.162	75

在室温下保存,8d以后色泽、外观保持良好,蘑菇表面刚开始出现微生物菌落,而对照组在2d后就出现变黑、干缩、腐败等现象。美国加州农业技术研究中心研制成功用壳聚糖与12个碳原子的月桂酸结合在一起而生成的一种用于水果保鲜的可食性膜。这种膜非常薄,厚度只有0.2~0.3mm,因此透明度高,用于去皮或切片水果的保鲜包装,能有效抑制引起葡萄腐败的病原菌的生长繁殖,减少水分蒸发,膜内低氧高二氧化碳可以钝化多酚氧化酶的活性,减缓了单宁的氧化从而有效抑制褐变的发生^[14]。

2.2 壳聚糖及其衍生物涂膜对果蔬采后生理的影响

2.2.1 壳聚糖及其衍生物涂膜与果蔬酶活性的关系

果实的后熟和霉烂与其体内的酶催化活性有关,其中多酚氧化酶(PPO)和过氧化物酶(POD)是两个重要的相关酶^[6]。刘卫东等^[6]研究了新鲜蟠桃用1.0%(质量分数)壳聚糖涂膜处理后,放在4℃的低温环境中贮藏20d,好果率仍达到93%。在贮藏前期,实验组和对照组的过氧化物酶(POD)活性都呈下降趋势,但在后期(8d起),对照组和套袋组的POD活性逐渐升高,而壳聚糖涂膜套袋组仍呈缓慢下降趋势。对多酚氧化酶(PPO)的活性测定结果也呈现出与此相似的变化规律。结果表明,多酚氧化酶(PPO)和过氧化物酶(POD)的活性受到抑制。梁翠娥等^[2]对鲜切菠萝进行研究也得到了同样的结果。表明壳聚糖涂膜可以有效地抑制果蔬的酶活性,从而延长果蔬的保鲜期。

2.2.2 壳聚糖及其衍生物涂膜与果蔬呼吸作用的关系

呼吸强度是用来衡量呼吸作用强弱的一个指标,作为果蔬最主要的生理特性是评价新鲜果蔬贮藏寿命的一个重要标志。王佳璐等^[4]研究用四种壳聚糖配制的复合保鲜剂保鲜番茄。结果表明:空白对照组的呼吸高峰出现在第6d,涂膜组的呼吸高峰则分别比对照组晚2、4、4d出现,其中C组1%(质量分数,下同)壳聚糖溶液:1%阿米西达溶液=1:1(V/V)对番茄的保鲜效果比其它三种保鲜剂更好,保鲜时间更长,处理12d后呼吸强度是5.82mg/kg·h。任红等^[7]用羧甲基壳聚糖涂膜液对草莓进行保鲜,并测定了不同浓度涂膜液对草莓呼吸强度的影响。结果表明,2%的羧甲基壳聚糖用于草莓保鲜可以有效抑制了草莓的呼吸作用,减少了营养成分的损失,延长了贮存期。在第4d时2.0%的处理组呼吸强度约为90mg·kg⁻¹·h⁻¹,而对照样约为140mg·kg⁻¹·h⁻¹。可见壳聚糖涂膜可以有效降低果蔬的呼吸强度,增加贮藏寿命。

3 壳聚糖及其衍生物作为食品加工助剂

从化学结构上看,壳聚糖分子结构与纤维素相似,分子呈直链状,由于壳聚糖的糖残基在C₂上有一个氨基或乙酰氨基,在C₃上有一个羟基,都是平伏键,这种特殊结构使之成为一种天然高分子螯合剂。作为天然存在的唯一的碱性多糖,壳聚糖与酸或酸性化合物结合后,成为聚阳离子电解质,可与溶液中存在的带负电荷的蛋白质、纤维素、果胶相互作用而将它们絮凝下来,壳聚糖分子中的乙酰基可通

过氢键吸附果汁中的某些酚类化合物^[15]。

3.1 壳聚糖及其衍生物作为果汁澄清剂

壳聚糖能用作果汁、食醋、糖蜜、酒类的澄清剂,特别是澄清果汁的研究比较多。要得到清澈透明的果汁,除了应去除悬浮物及沉淀物之外,更重要的应除去致浊的果胶、蛋白质等胶质物,壳聚糖分子带正电荷,与果汁中带负电荷的阴离子电解质互相作用,从而破坏胶体的稳定结构使胶体聚沉,经过过滤使果汁澄清^[16]。王岸娜等^[15]对猕猴桃汁进行了实验,结果表明,壳聚糖可以有效的澄清原果汁,所得清汁透光达95%以上。胡命宝等^[17]研究表明,壳聚糖用量0.5g/L、温度50℃、pH4.0、反应时间1.5h时透光率为93.1%。表明壳聚糖可以作为一种很好的果汁澄清剂。

3.2 壳聚糖及其衍生物作为糖汁絮凝剂

壳聚糖线性分子链上具有游离氨基,其氮原子上还有一对未结合电子,使其呈现弱碱性,能从溶液中结合一个氢原子,从而使壳聚糖成为带阳电荷的聚电解质,而糖汁中的蛋白质、果胶、单宁、色素、类脂物等一般都带负电荷。当壳聚糖加入糖汁中时,蔗汁中带负电的胶体被-NH³⁺离子吸附,产生电中和,因而壳聚糖可净化糖汁,从而显示出优异的絮凝作用^[16]。杜敏华^[18]用壳聚糖对甘蔗汁进行澄清实验,结果表明,壳聚糖用量为0.6g/L,pH为4.5,温度为45℃时的工艺条件处理甘蔗原汁时,甘蔗原汁的透光率能达到80%以上,甘蔗原汁中的可溶性固形物V_c含量基本不变。

3.3 壳聚糖及其衍生物作为果汁脱酸剂

许多果蔬汁含有较多的有机酸。壳聚糖能与有机酸结合生成盐。将壳聚糖加入果蔬汁中搅拌、过滤即能脱酸。Rwan等^[19]在葡萄果汁中加入15mg/kg的壳聚糖,则葡萄汁中柠檬酸、酒石酸、L-苹果酸、草酸和抗坏血酸的含量分别减少56.6%、41.2%、38.8%、36.8%和6.5%,从而使果汁中酸的总含量减少52.6%,果汁得以很好的净化。

4 前景及展望

壳聚糖是天然多糖中唯一大量存在的碱性氨基多糖,具有一系列特殊的功能性质,来源丰富,保鲜性能优越,能有效控制果实采后的衰老软化、调节果实的生理生化代谢,又无污染问题。此外壳聚糖还有增强人体免疫力、清除体内多余脂肪、降低血脂、调节血糖、抗癌等功能。作为食品加工助剂成本低效率高,对果汁的营养成分几乎没有影响,因此目前壳聚糖及其衍生物作为一种有前途的果蔬短期贮藏措施及食品加工助剂,已成为研究热点。

参考文献

- [1] 毛跟年,许牡丹. 功能食品生理特性与检测技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005.177~179.
- [2] 梁翠娥,夏杏洲,梁婉妮. 壳聚糖处理对鲜切菠萝防腐保鲜效果初探[J]. 食品研究与开发,2007,28(5):134~137.
- [3] 祝美云,赵晓芳. 壳聚糖及其衍生物在鲜切果蔬和食品保鲜中的应用进展[J]. 食品研究与开发,2007,28(4):

153~155.

[4] 王佳璐,黄文,周兴苗,等. 几种壳聚糖复合保鲜剂对番茄的保鲜作用研究[J]. 食品科学,2005,26(2):234~236.

[5] 易国斌,康正,黄小香,等. 丙酮壳聚糖席夫碱保鲜膜在果蔬保鲜中的应用研究[J]. 食品工业科技,2006(7):144~145.

[6] 刘卫东,王雷,王章存. 壳聚糖对蟠桃保鲜作用的研究[J]. 食品科技,2007(5):252~254.

[7] 任红,商宪库,曹兵,等. 羧甲基壳聚糖涂膜在草莓保鲜中的应用研究[J]. 食品科技,2007(4):211~213.

[8] 单春会,童军茂,冯世江. 壳聚糖及其衍生物涂膜保鲜果蔬的研究现状与展望[J]. 食品工业,2004(12):29~31.

[9] 王明力,沈丹,王文平,等. 改性壳聚糖保鲜涂膜透水率的研究[J]. 食品与生物技术学报,2007,26(5):10~13.

[10] 田春美,钟秋平. 木薯淀粉/壳聚糖可食性复合膜对鲜切菠萝蜜的保鲜研究[J]. 食品研究与开发,2007,28(5):130~133.

[11] 王继芝,王未肖,高磊红,等. 羧甲基壳聚糖对牛奶葡萄

的保鲜效果研究[J]. 河北科技大学学报,2007,28(4):306~309.

[12] 易国斌,康正,吴小媚,等. 巯基化改性壳聚糖作为果蔬保鲜膜的应用研究[J]. 食品与机械,2006,22(3):65~66.

[13] 叶丹,邱树毅,连宾. 蘑菇的复合液膜保鲜[J]. 食品工业科技,2004(6):122~124.

[14] 冯波,等. 壳聚糖对葡萄果实的抑菌作用和涂膜保鲜技术[J]. 福建农林大学学报(自然科学版),2006(1):98~101.

[15] 王岸娜,王璋,许时婴. 壳聚糖澄清猕猴桃果汁的研究[J]. 食品研究与开发,2007,28(2):78~82.

[16] 赖凤英,向东,梁平. 壳聚糖在食品工业中的应用[J]. 中国甜菜糖业,2004,6(2):28~30.

[17] 胡命宝,靳学远. 壳聚糖澄清黄瓜汁的实验研究[J]. 安徽农学通报,2007,13(6):126~127.

[18] 杜敏华. 壳聚糖对甘蔗汁澄清效果的研究[J]. 食品研究与开发,2007,28(3):77~80.

[19] Rwan J, Wu J. Deacidification of grapefruit juice with chitosan[J]. Food Science (Taiwan), 1996, 23:509~519.

(上接第 347 页)

表 3 精密度实验

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8
峰高	66.1998	66.3887	65.7044	64.5167	65.7300	65.6814	64.5933	64.4905
含量(μg/mL)	150.8	151.2	149.7	146.9	149.7	149.6	147.1	146.9

2.8 回收率实验

分别吸取 1.00mL 可口可乐于 6 只烧杯中,分别加入苯甲酸标准品(用量如下),硝基化处理后测定,实验结果见表 4。

表 4 回收率实验

加标前含量(μg)	加标量(μg)	加标后峰高	加标后含量(μg)	回收率(%)
149.2	4	66.9392	152.5	82.5
149.2	8	68.8475	156.9	96.3
149.2	12	70.3073	160.2	91.7
149.2	16	72.8087	166.0	105.0
149.2	20	73.4057	167.3	90.9

由表 4 可见,回收率范围是 82.5%~105%,符合变动范围 90%~110%^[9]。

2.9 干扰性实验

在 5.00mL 底液中分别加入与苯甲酸等量、两倍量的日落黄、胭脂红、柠檬黄和糖精钠标准品,上机测定结果见表 5。

表 5 干扰性实验

干扰物加入量	糖精钠	胭脂红	日落黄	柠檬黄
不加	17.8738	20.2570	20.8528	17.8738
等量	17.8738	19.0654	17.8738	17.8738
两倍	17.8738	17.2780	16.6822	17.8738

由表 5 可知,糖精钠和柠檬黄对苯甲酸峰高没有影响;胭脂红和日落黄对苯甲酸峰高产生影响,随着其浓度的升高,苯甲酸的峰高有所降低;苯甲酸出峰电位在-0.65V,胭脂红和日落黄的出峰电位分别为-0.88、-0.793V,基本可与苯甲酸的峰分开。关于极谱法测定苯甲酸的干扰及消除方法有待进一步研究。

2.10 与标准方法对照实验

选取可口可乐样品,分别应用本法和高效液相色谱法(国标法)测定,结果如表 6。

表 6 与国标方法的对比实验结果

本法(μg/mL)	151.6	153.3	149.8	148.7
国标法(μg/mL)	154.3	155.1	155.8	153.7

对测定结果利用 F 检验法和 t 检验法进行统计处理^[10],n=4,t=2.44,P>0.05,两种方法测定结果无显著性差异。

参考文献

[1] 刘莲芳主编. 食品添加剂分析检验手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999.

[2] 王河川编著. 示波极谱在卫生检验中的应用[M]. 四川:电子科技大学出版社,1993.

[3] 中华人民共和国国家标准. 食品卫生检验方法—理化部分[M]. 北京:中国标准出版社,2004.

[4] 任艳平,靳令娟,王成,等. 单一底液连续直接测定饮料中色素及糖精钠的示波极谱法[J]. 河南预防医学杂志,2001(4):228.

[5] 李德金,赵明哲,栾广杰. 示波极谱法测定食品中人工合成色素的探讨[J]. 食品研究与开发,2004(6):107.

[6] 极谱分析使用说明书. 山东电讯七厂.

[7] 何成元,黄强. 示波极谱法测定过氧化苯甲酰[J]. 预防医学情报杂志,2002(4):354~355.

[8] 杨爱琴,张勇. 示波极谱法测定面粉中过氧化苯甲酰[J]. 现代预防医学,2006(11):2159~2160.

[9] 杨惠芬主编. 食品卫生理化检验手册[J]. 北京:中国标准出版社,1997.

[10] 华东理工大学,四川大学化工学院. 分析化学[M]. 北京:高等教育出版社,2003.