

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2015.01.003

壳聚糖包覆肉桂精油对葡萄保鲜的应用研究

薛琼, 邓靖, 赵德坚, 向贤伟

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 以壳聚糖为壁材、肉桂精油为芯材, 采用乳化-固化法制备了壳聚糖微胶囊, 并将其应用于葡萄保鲜包装中。通过光学显微镜、扫描电子显微镜、傅里叶转化红外光谱仪等, 确定了微胶囊的最佳工艺参数、芯壁比及添加质量分数, 研究了添加不同微胶囊质量分数的壳聚糖溶液对葡萄保鲜效果的影响。结果表明: 壳聚糖质量分数为 1.5%, 乳化剂添加质量分数为 1.5%, 油相与水相的体积比为 5:1, 交联剂添加体积为 1.0 mL 时, 制备的壳聚糖微胶囊成球效果较好; 壳聚糖包覆肉桂精油芯壁比为 3:1, 微胶囊在壳聚糖溶液中的添加质量分数为 4% 时, 以其涂膜的葡萄保鲜效果最佳。

关键词: 壳聚糖; 肉桂精油; 微胶囊; 保鲜效果

中图分类号: TB487

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2015)01-0012-06

Research on Effects of Chitosan Coated Cinnamon Essential Oil Applied in Grape Storage

Xue Qiong, Deng Jing, Zhao Dejian, Xiang Xianwei

(School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Taking chitosan as wall material, cinnamon oil as the core material, adopting the emulsification-curing prepared chitosan microcapsule, the application in fruit preservation effect was studied. Optical microscope(OM), Scanning electron microscope(SEM), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) were used to characterize the technological parameters of microspheres, core-wall ratio and added quantity of microcapsule. The preservation effects of chitosan solution with the different added quantity of microcapsule were carried out, with grapes as the experiment object. The results showed with chitosan mass fraction being 1.5%, emulsifier mass fraction 1.5%, oil phase and water phase volume ratio 5:1 and crosslinking agent added volume 1.0 mL, smooth chitosan microcapsules could be prepared. The preservation effect of chitosan solution was optimal in the condition of core-wallmass ratio 3:1 and microcapsule content 4%.

Key words: chitosan; cinnamon essential oil; microcapsule; preservation effect

0 引言

水果是人们日常生活中不可缺少的食品之一, 水果保鲜技术对延长水果的储藏时间、减少因腐败

而引起的损失、满足各消费阶层的需求、增加我国水果的出口竞争能力等, 均具有十分重要的经济和现实意义^[1-4]。

目前, 低温贮藏和 CA (controlled atmosphere

收稿日期: 2014-11-05

基金项目: 湖南工业大学自然科学研究基金资助项目(2014HZX04), 湖南省教育厅科学研究基金资助项目(14C0338)

作者简介: 薛琼(1981-), 女, 湖南益阳人, 湖南工业大学讲师, 湘潭大学博士生, 主要研究方向为高分子材料的合成与加工, E-mail: 43653378@qq.com

storage)气调贮藏(如气调保鲜冷库)对设备要求较高,因而成本较高;MA(modified atmosphere storage)自发气调贮藏(如塑料薄膜袋气调保鲜)的保鲜效果不佳;化学保鲜法应用较广泛,但易给果蔬造成有害物质的残留^[5-8]。近年来,植物精油由于具有抑菌活性强、无刺激作用、毒副作用小、安全性能高等优点而受到广泛关注^[9]。但是,由于植物精油本身带有气味,且沸点较低,容易在常温下挥发。因此,提高植物精油的持效性和减小其气味是目前植物精油应用于果蔬保鲜研究的关键问题。本文以天然可食的壳聚糖为壁材,采用乳化-固化法,制备了壳聚糖包覆肉桂精油复合材料,以降低植物精油的挥发,同时利用壳聚糖与肉桂精油协同增大抗菌效果的特性,以提高植物精油的包覆率为目标,设计试验配方,控制微球形貌,并对保鲜效果进行评定,以期开发出具有自主知识产权的保鲜材料,为我国农业果蔬储运实践提供理论参考。

1 试验材料与方法

1.1 材料与主要仪器

1) 化学试剂

壳聚糖,生化试剂,由国药集团化学试剂有限公司生产;

肉桂精油,食品级,由广州兄达化妆品有限公司生产;

液体石蜡、司盘80,均为化学纯,由湖南汇虹试剂有限公司生产;

冰醋酸、50%的戊二醛水溶液、石油醚、亚硫酸氢钠、无水乙醇、氢氧化钠、氯化钠,均为分析纯,由天津市科密欧化学试剂有限公司生产;

察氏培养基、牛肉膏、蛋白胨、琼脂,均为微生物试剂,由杭州微生物试剂有限公司生产。

2) 主要仪器

冷冻干燥机,FD-1C-50型,由北京博医康实验仪器有限公司生产;

低速台式离心机,TDZ4-WS型,由湖南湘仪实验室仪器开发有限公司生产;

不锈钢手提式压力蒸汽灭菌器,YXQ-SG46-280S型,由上海博迅实业公司医疗设备厂生产;

洁净工作台,HD-1360型,由上海一恒科学仪器有限公司生产;

电热恒温培养箱,DHP-9082型,由北京东联哈尔滨仪器制造有限公司生产;

扫描电子显微镜(scanning electronic microscopy,

SEM),PHENOM G2 PRO型,由荷兰飞纳公司生产;

生物显微镜,OLTMPUSBX51型,由日本奥林巴斯公司生产;

傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)仪, NICOLET380型,由美国热电-尼高力仪器公司生产。

1.2 壳聚糖微球的制备及单因素确定

取一定量的液体石蜡,加入适量司盘80,室温下搅拌1h,控制搅拌速度为2600 r/min;然后,滴加壳聚糖溶液(溶于体积分数为1%的醋酸溶液中)并搅拌1h,控制每滴3~4s的滴速,且搅拌速度为600~700 r/min;其后,滴加浓度为50%的戊二醛并搅拌1h,控制每滴6~7s的滴速,得到淡黄色乳液;最后,将乳液依次用石油醚、亚硫酸氢钠、无水乙醇洗涤数次,冷冻干燥后得到微红色粉末。

采用单因素控制法,选择质量分数为1.0%的壳聚糖、质量分数为1.5%的乳化剂(相对于液体石蜡)、油相与水相的体积比为5:1、交联剂用量为1 mL的基本配方。在此基本配方的基础上,对各因素进行复配,具体设置如下:1)壳聚糖质量分数为0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%; 2)乳化剂质量分数为0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%; 3)油相与水相的体积比为3:1, 5:1, 8:1, 10:1; 4)交联剂体积为0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mL。

1.3 微胶囊芯壁比的确定以及壳聚糖复合溶液的制备

在壳聚糖微球的最佳制备工艺条件下,将肉桂精油充分分散于壳聚糖溶液中,并且控制肉桂精油与壳聚糖的质量比为1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1,按上述制备壳聚糖微球的工艺步骤,制备壳聚糖包覆肉桂精油微胶囊。

将一定量的微胶囊(最佳芯壁比)溶于质量分数为2.0%的壳聚糖溶液中,搅拌,使其在溶液中充分分散,制得微胶囊添加质量分数分别为2%, 4%, 6%的壳聚糖复合溶液。

1.4 涂膜工艺

购买大小均匀、新鲜饱满、成熟度一致的留蒂紫色葡萄,用蒸馏水清洗晾干后备用。将葡萄浸入复合溶液中进行涂膜处理,控制涂膜时间为1 min左右,然后迅速捞出风干,分成若干组。将各组用于保鲜效果评定的葡萄散放在电热恒温培养箱中,控制每组葡萄数为15颗,温度为25℃。

1.5 微球表征、抑菌与保鲜效果评定

1) 微球表征

采用生物显微镜、扫描电子显微镜,对所得微球

形貌进行表征,分析微球的成球效果;利用傅里叶变换红外光谱仪,评价微球内肉桂精油的存在,于 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 下摄谱。

2) 抑菌试验

选用霉菌类毛霉菌 (*mucor*)、细菌类大肠杆菌 (*Escherichia coli*) 为试验菌种。按 GB/T21510—2008《纳米无机材料抗菌性能检测方法》中的方法来培养微生物,采用察氏培养基作为毛霉菌的培养基,于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下培养 72 h ,大肠杆菌的培养基按牛肉膏蛋白胨固体培养基的配方配制,于 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下培养 15 h 。按照微生物的抑菌圈检测方法,来评定材料的抗菌效果^[10]。

3) 保鲜效果评定

由10名观察者,每隔 1 d ,按表1所示的葡萄感官指标评分标准^[11],观察葡萄的外观变化(如颜色、光泽、有无汁液溢出、有无霉变、腐烂程度等),给出评分并取平均值,观察 8 d 。

表1 葡萄感官指标评分标准

Table 1 Scoring standards of sensory index for grape

得分/分	感官变化
9	良好,表皮有光泽、鲜艳,果实饱满,无皱缩现象,无霉点
7	较好,表皮开始变暗,稍皱缩,有零星霉点
5	一般,表皮暗褐,皱缩多,有一些黑斑,散发乙烯气味
3	较差,表皮暗褐,有干皱发绵现象,霉点较多,局部腐烂,有霉酸味,几乎不可食用
1	极差,腐烂严重,不可食用

2 结果与分析

2.1 壳聚糖微球制备工艺

2.1.1 壳聚糖质量分数

图1为壳聚糖质量分数分别为 0.5% 、 1.0% 、 1.5% 、 2.0% 的微球光学显微镜图(放大 720 倍)。由图1可看出,当壳聚糖的质量分数为 1.5% 时,成球效果最好;当质量分数低于 1.5% 时,有许多油滴状物质还未成球或成球较少;而当质量分数为 2% 时,壳聚糖溶液的黏度较大,导致微球团聚严重,成球效果较差。因此,确定最佳的壳聚糖质量分数为 1.5% 。

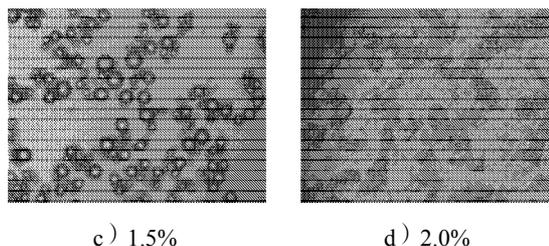
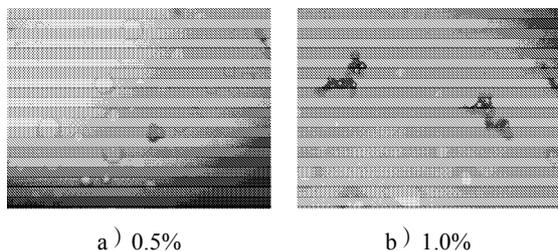


图1 不同壳聚糖质量分数的微球光学显微镜图

Fig. 1 The optical micrographs of different concentration of chitosan microspheres

2.1.2 乳化剂司盘80添加质量分数

图2为司盘80添加质量分数分别为 0.5% 、 1.0% 、 1.5% 、 2.0% 的微球光学显微镜图(放大 720 倍)。乳化剂能增强整个反应体系中的微乳滴在未固化交联之前的稳定性能,使其保持较好的球状形态,且乳滴间不会发生因相互黏结而导致的乳液破裂。由图2可看出,当乳化剂司盘80添加质量分数为 1.5% 时,成球效果最佳。合适的乳化剂添加质量分数可以提高微球的均匀性,减少微球间的团聚。因此,确定最佳的司盘80添加质量分数为 1.5% 。

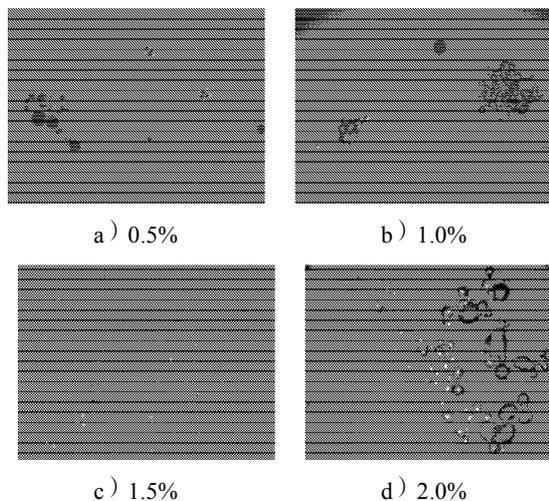


图2 不同乳化剂添加质量分数的微球光学显微镜图

Fig. 2 The optical micrographs of microspheres with different dosage of emulsifier

2.1.3 油相与水相的体积比

图3所示为油相与水相的体积比分别为 $3:1$ 、 $5:1$ 、 $8:1$ 、 $10:1$ 的壳聚糖微球光学显微镜图(放大 720 倍)。由图3可看出:当油相与水相的体积比为 $8:1$ 与 $10:1$ 时,由于水相较少,形成的微球数量较少;当油相与水相的体积比为 $3:1$ 时,形成的微球尺寸较小而数量较多,容易团聚;当油相与水相的体积比为 $5:1$ 时,形成的微球形状规则且团聚现象不明显,有利于对芯材的包覆。因此,确定最佳的油相与水相的体积比为 $5:1$ 。

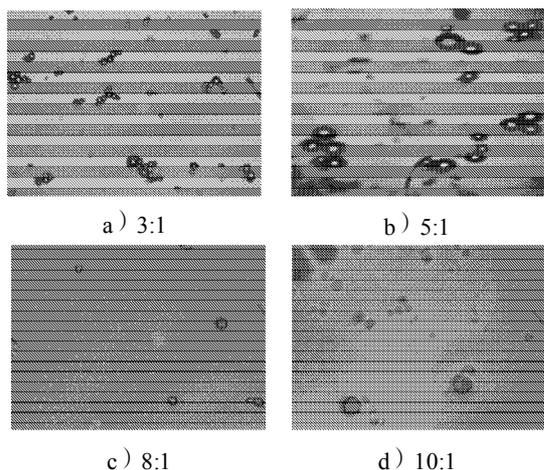


图3 不同油水相体积比的微球光学显微镜图

Fig. 3 The optical micrographs of microspheres with different oil-water ratio

2.1.4 交联剂戊二醛添加体积

图4为交联剂戊二醛添加体积分别为0.5、1.0、1.5、2.0 mL的壳聚糖微球光学显微镜图(放大720倍)。交联剂中的醛基与壳聚糖中的氨基进行交联,能提高微球的强度。由图4可看出,当交联剂添加体积超过1.0 mL时,微球产率较高,但因聚严重,微球尺寸不均匀;当交联剂添加体积小于1.0 mL时,微球交联不完全,未交联微球粘连在一起;当交联剂添加体积为1.0 mL时,微球产率较高,尺寸均匀,分散较好。因此,确定最佳的交联剂戊二醛添加体积为1.0 mL。

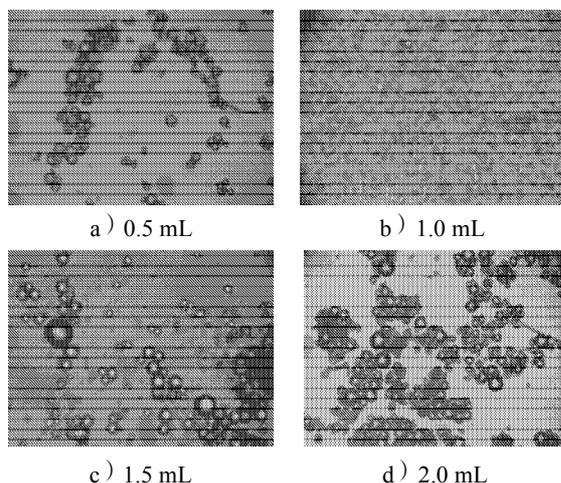


图4 不同交联剂添加体积下的微球光学显微镜图

Fig. 4 The optical micrographs of chitosan microspheres with different dosage of crosslinking agent

2.1.5 壳聚糖微球最佳制备工艺

图5为壳聚糖质量分数为1.5%、乳化剂添加质量分数为1.5%、油相与水相的体积比为5:1、交联剂添加体积为1.0 mL时制备的壳聚糖微球光学显微镜图(放大720倍)。由图5可见,微球产率较高,分散性较好,尺寸较均匀。

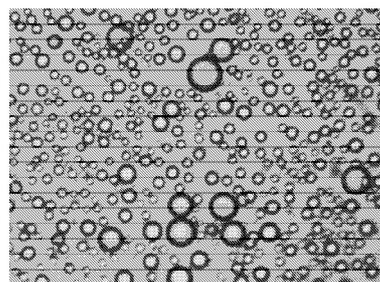


图5 最佳制备工艺条件下的微球光学显微镜图

Fig. 5 The optical micrograph of microspheres under optimum technological conditions

2.2 壳聚糖包覆肉桂精油微胶囊芯壁比和微胶囊添加质量分数

2.2.1 SEM分析

不同的微胶囊芯壁比会对其形貌产生影响。图6为芯壁质量比分别为1:1、2:1、3:1、4:1、5:1的微胶囊扫描电子显微镜图(放大1 000倍)。由图6可看出:不同的肉桂精油与壳聚糖质量比(即芯壁比),会影响微胶囊的成球效果;当芯壁比为2:1和4:1时,形成的微胶囊产率较低,精油包覆量较低;当芯壁比为1:1及5:1时,微胶囊的产率较低且形态不规整,部分微胶囊出现破裂现象;当芯壁比为3:1时,微胶囊的产率较高,成球效果较好,尺寸较均匀。因此,确定最佳微胶囊芯壁比为3:1。

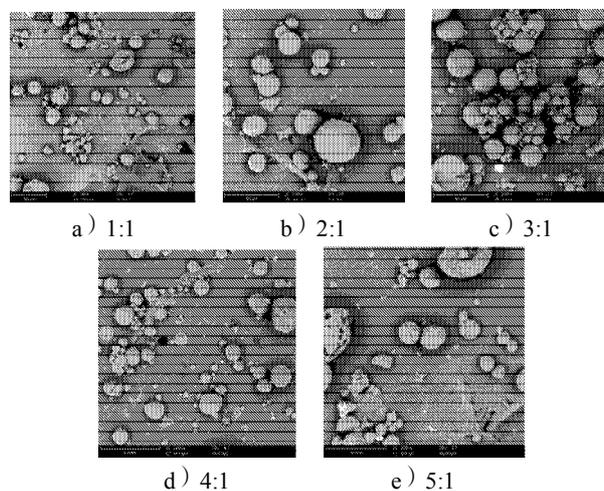


图6 不同芯壁比的微胶囊SEM图

Fig. 6 The SEM photograph of microcapsules with different core-wall ratio

2.2.2 FTIR分析

图7为壳聚糖微球和壳聚糖包覆肉桂精油微胶囊(芯壁比为3:1)的傅里叶转换红外光谱图。由图7可看出,在a、b谱图中,均能发现壳聚糖的特征峰:3 400 cm^{-1} 附近为氢键缔合的—OH伸缩振动特征吸收峰与氨—NH的伸缩振动特征吸收峰重叠而增宽的多重吸收峰,2 900 cm^{-1} 附近为C—H的伸缩振动

特征吸收峰, $1650, 1550\text{ cm}^{-1}$ 附近为壳聚糖上酰胺 I、II 吸收峰, 1050 cm^{-1} 附近为 C—O—C 的伸缩振动特征吸收峰。肉桂精油的主要成分为肉桂醛, 在 b 谱图中可发现新的特征峰: $2750, 1700\text{ cm}^{-1}$ 附近为醛基所产生的伸缩振动特征吸收峰, $1600\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 为芳环和烯烃的多重吸收峰。通过 a, b 谱图的对比可以看出, 壳聚糖微球中已包覆了肉桂精油。

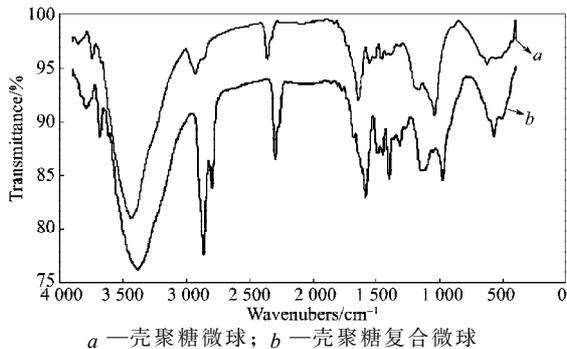


图7 壳聚糖微球与壳聚糖复合微球 FTIR 图

Fig. 7 The FTIR spectrum of chitosan microspheres and chitosan composite microcapsules

2.2.3 抑菌试验

图8所示为不同芯壁比和不同添加质量分数的壳聚糖肉桂精油微胶囊对毛霉菌和大肠杆菌的抑菌效果图。

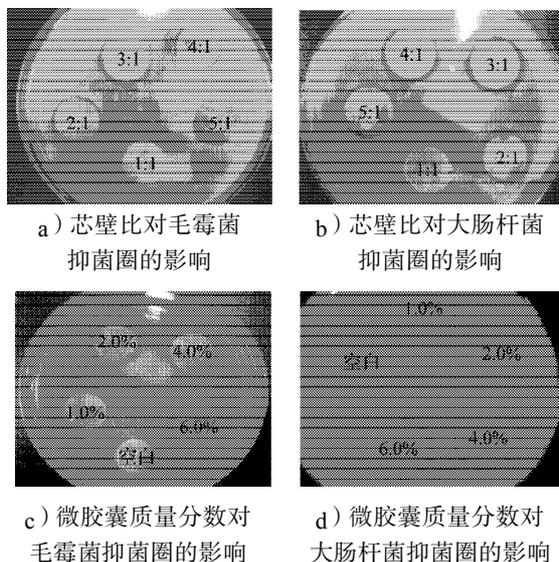


图8 壳聚糖包覆肉桂精油微胶囊的抑菌圈试验结果

Fig. 8 The anti-bacterium-circles of chitosan coated cinnamyl essential oil microcapsules

从图8a, b中可看出, 芯壁比为3:1时, 微胶囊对毛霉菌的抑菌效果较好, 芯壁比为5:1时, 微胶囊对大肠杆菌的抑菌效果较好。从图c, d中可看出, 与对照组(未添加微胶囊)相比, 微胶囊在壳聚糖溶液中的添加质量分数为2%时, 微胶囊对毛霉菌抑菌效果较好; 添加质量分数为4%时, 微胶囊对大肠杆菌

抑菌效果较好。

2.3 壳聚糖膜与壳聚糖复合膜对葡萄的保鲜效果评定

图9为对照组(未涂膜)和涂膜组葡萄在贮藏期间的感官评分。由图9可看出, 各涂膜组的保鲜效果均优于对照组, 这说明壳聚糖膜及复合膜对葡萄具有一定的保鲜效果。这是由于壳聚糖膜具有良好的成膜性, 膜无色, 较透明, 且具有气体选择透过性; 同时, 壳聚糖还具有一定的抗菌效果^[12-13]。复合膜组由于添加壳聚糖包覆肉桂精油微球, 保鲜效果优于壳聚糖纯膜组, 其中, 微胶囊添加质量分数为4%时, 保鲜效果最佳。肉桂精油与壳聚糖复合抗菌效果协同增大, 同时, 微胶囊化可提高肉桂精油抗菌的持效性, 少量的微球还能提高壳聚糖的结晶性能, 改善壳聚糖的气体透过性。

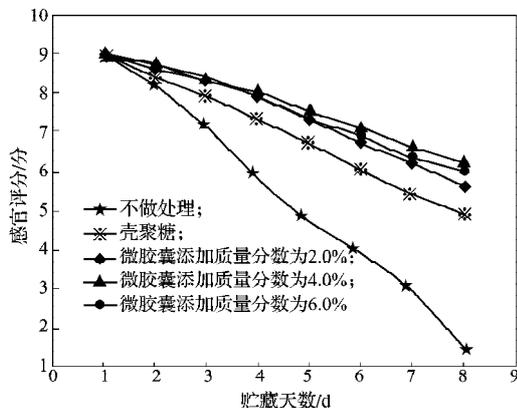


图9 葡萄在贮藏期间的感官评分

Fig. 9 The grading of grape's sensory indicator during preservation period

3 结论

1) 壳聚糖质量分数为1.5%, 乳化剂添加质量分数为1.5%, 油相与水相的体积比为5:1, 交联剂添加体积为1.0 mL时, 制备的壳聚糖微胶囊产率较高, 分散性较好, 尺寸较均匀, 成球效果较好。

2) 壳聚糖包覆肉桂精油芯壁比为3:1, 微胶囊在壳聚糖溶液中的添加质量分数为4%时, 以其涂膜的葡萄保鲜效果最佳。

植物精油作为绿色、环保的天然材料, 具有良好的抑菌效果, 将其微胶囊化后, 对减小气味、延缓挥发具有重要的作用, 这将是其在未来食品保鲜包装中的主要发展趋势。

参考文献:

[1] 张蓓, 段小明, 冯叙桥, 等. 植物源涂膜保鲜剂在果

- 蔬贮藏中的研究与发展分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(6): 1626-1636.
- Zhang Bei, Duan Xiaoming, Feng Xuqiao, et al. Analysis on Research and Development of Plant-Resource Coating Agent for Storage of Fruits and Vegetables[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2013, 4(6): 1626-1636.
- [2] 关文强, 李淑芬. 天然植物提取物在果蔬保鲜中应用研究进展[J]. 农业工程学报, 2006, 22(7): 200-204.
- Guan Wenqiang, Li Shufen. Research Advances in Application of Natural Plant Extracts to Postharvest Preservation of Fruits and Vegetables[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2006, 22(7): 200-204.
- [3] 张亚波, 郭志军, 权伍荣. 果蔬储藏保鲜技术的研究现状和发展趋势[J]. 延边大学农业学报, 2009, 31(1): 71-76.
- Zhang Yabo, Guo Zhijun, Quan Wurong. Research Present Situation and Trend of Development of Fruits and Vegetables Store and Maintaining Freshness[J]. Journal of Agricultural Science Yanbian University, 2009, 31(1): 71-76.
- [4] 周斌. 果蔬保鲜膜的研究进展[J]. 包装学报, 2012, 4(4): 16-20.
- Zhou Bin. Review of Preservative Film for Fruits and Vegetables[J]. Packaging Journal, 2012, 4(4): 16-20.
- [5] 滑艳稳, 申亚倩, 安永超. 不同保鲜薄膜对无花果保鲜性能的比较研究[J]. 包装学报, 2014, 6(2): 6-11, 40.
- Hua Yanwen, Shen Yaqian, An Yongchao. Comparative Study of Figs Preservation with Different Fresh Keeping Films[J]. Packaging Journal, 2014, 6(2): 6-11, 40.
- [6] 张春萍, 徐俐. 三种天然涂膜液对枇杷保鲜效果的研究[J]. 食品科技, 2010, 35(2): 35-39.
- Zhang Chunping, Xu Li. Study on the Fresh-Keeping of Loquat by Three Kinds of Natural Coating Fluid[J]. Food Science and Technology, 2010, 35(2): 35-39.
- [7] 刘晓丽, 钟少枢, 吴克刚, 等. 丁香和肉桂精油气相抑菌活性研究[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(1): 21-24, 38.
- Liu Xiaoli, Zhong Shaoshu, Wu Kegang, et al. Antimicrobial Activity in the *Vapour Phase* of a Combination of Cinnamon and Clove Essential Oils[J]. Food and Fermentation Industries, 2010, 36(1): 21-24, 38.
- [8] 尹国平, 陈志周, 滑艳稳. 大豆蛋白/聚乙烯醇薄膜对圣女果保鲜性能研究[J]. 包装学报, 2014, 6(1): 31-35.
- Yin Guoping, Chen Zhizhou, Hua Yanwen. Study of Cherry Tomato Preservation with Soy Protein/Polyvinyl Alcohol Films[J]. Packaging Journal, 2014, 6(1): 31-35.
- [9] 杨红, 关文强, 杨家荣. 丁香精油及其与壳聚糖复合物对水果采后病原菌的抑制作用[J]. 植物保护, 2006, 32(4): 70-73.
- Yang Hong, Guan Wenqiang, Yang Jiarong. Inhibitory Effect of Clove Oil and Its Combination with Chitosan on the Pathogens of Postharvest Fruits[J]. Plant Protection, 2006, 32(4): 70-73.
- [10] 周德庆. 微生物学实验教学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 77-95.
- Zhou Deqing. Experimental Microbiology[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006: 77-95.
- [11] 黄伟坤. 食品检验与分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002: 30-80.
- Huang Weikun. Food Testing and Analysis[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2002: 30-80.
- [12] 黄玲, 林桂顺, 刘淑芳. 单凝聚法制备壳聚糖-艾蒿油微胶囊抗菌剂的研究[J]. 印染助剂, 2006, 23(12): 13-15.
- Huang Ling, Lin Guishun, Liu Shufang. Research on the Preparation of Chitosan-Artemisiaargyllem Oil Microcapsule Anti-Bacterial Agent by Monophase Coagulation[J]. Textile Auxiliaries, 2006, 23(12): 13-15.
- [13] 王思梦, 任艳芳, 何俊瑜, 等. 壳聚糖单一及复合涂膜对葡萄保鲜效果的影响[J]. 中国农学通报, 2010, 26(5): 46-50.
- Wang Simeng, Ren Yanfang, He Junyu, et al. Effect of Single and Complex Chitosan Coating on Grape Preservative [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2010, 26(5): 46-50.

(责任编辑: 徐海燕)