

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2015.02.008

羟乙基纤维素/壳聚糖涂膜液对 蓝莓的保鲜效果研究

张纪娟, 王建华, 郭天雨

(曲阜师范大学 工学院, 山东 日照 276826)

摘 要: 以羟乙基纤维素和壳聚糖为原料制备新型共混涂膜液, 以其对蓝莓进行涂膜保鲜处理, 并与以壳聚糖涂膜液处理及未作处理的蓝莓进行对比, 研究共混涂膜液对蓝莓贮藏期间品质的影响。结果表明: 共混涂膜液能够有效地降低蓝莓的失重率和腐烂率, 在贮藏后期, 能够减缓果实硬度的下降速度; 采用共混涂膜液处理后, 果实的可溶性固形物含量、Vc 含量以及花青素含量均呈现出最小的变化。

关键词: 羟乙基纤维素; 壳聚糖; 蓝莓; 保鲜

中图分类号: TB487

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2015)02-0038-05

Effects of Hydroxyethyl Cellulose/Chitosan Blending Coating on Quality of Blueberries

Zhang Jijuan, Wang Jianhua, Guo Tianyu

(College of Engineering, Qufu Normal University, Rizhao Shandong 276826, China)

Abstract: Novel hydroxyethyl cellulose/chitosan(HEC/CS) blend coating was prepared by using HEC and CS as raw materials, and the blend coating was used for the preservation of blueberries. Effects of the blend coating on the quality safety of blueberries were investigated during storage time at room temperature by using pure CS coating treated blueberries and untreated blueberries as controls. Results showed that HEC/CS blending coating could reduce the weight loss and rotting rate of blueberries. Furthermore, blueberries treated with the blending coating presented the minimum changes in total soluble solids, Vc and anthocyanin contents.

Key words: hydroxyethyl cellulose; chitosan; blueberry; preservation

1 研究背景

蓝莓又称蓝浆果、越桔, 因其风味独特且营养丰富而深受消费者的喜爱。蓝莓具有较好的抗氧化功能, 其含有的花青素等多酚类物质能够预防癌症、心血管疾病、糖尿病、炎症以及其他慢性疾病, 因而蓝莓又被称为“浆果之王”^[1]。然而, 蓝莓极易因感

染病原菌而腐烂, 且其储藏期较短, 因此, 贮藏期间对蓝莓品质的维持至关重要^[2]。目前, 用于蓝莓保鲜的主要方法有气调保鲜法、SO₂熏蒸法、UV照射法及臭氧保鲜法等^[3]。但是, 这些方法均具有一定的缺陷, 或价格昂贵, 或不利于使用者身体健康等。基于此, 涂膜法应运而生, 并且被认为是一种低成本、环保的保鲜方式。

收稿日期: 2014-11-19

作者简介: 张纪娟(1990-), 女, 山东日照人, 曲阜师范大学硕士生, 主要研究方向为可降解包装材料,

E-mail: 1421009479@qq.com

壳聚糖(chitosan)是由甲壳素经脱乙酰化作用后生成的阳离子聚合物,由于具有抑菌性、无毒性、生物可降解性和生物相容性而得以广泛运用。壳聚糖能在果实表面形成一层半透明膜,用以调节果实的生理代谢,因此被认为是一种理想的保鲜材料。吴亚弟等^[4]研究了质量分数分别为0.5%、1.0%和1.5%的壳聚糖溶液对木瓜的保鲜作用,结果表明,质量分数为1.0%的壳聚糖涂膜液对木瓜具有较好的保鲜作用。冯波等^[5]以不同质量分数的壳聚糖涂膜液对葡萄进行涂膜保鲜处理,结果表明,在贮存期间,经质量分数为1%的壳聚糖涂膜液处理后的葡萄,其单宁、Vc及可滴定酸等营养成分的含量损失较低。然而相关研究表明:壳聚糖膜的机械强度较差,易收缩破裂,破坏膜的结构^[6]。羟乙基纤维素(hydroxyethyl cellulose, HEC)是一类由碱性纤维素和环氧乙烷经醚化反应制备的纤维素醚,具有良好的生物相容性、保水性和独特的理化性能,因而被广泛应用于涂料、建筑、造纸、纺织及高分子聚合反应等领域。近年来,将壳聚糖与聚合物进行共混,以获得具有较好机械性能及一定抑菌能力的新材料的研究引起了广泛关注。Wu Yu-Bey等^[7]以三氟乙酸为溶剂,制备了具有抗菌性能的纤维素/壳聚糖复合膜。苑静^[6]利用羟乙基纤维素与壳聚糖制备了共混膜,与纯壳聚糖膜相比,共混膜具有较好的机械性能。

本文以羟乙基纤维素与壳聚糖为原料制备得到共混涂膜液,并研究其对蓝莓的保鲜效果。

2 试验

2.1 仪器与试剂

精密电子天平,JA1003N型,上海精密科学仪器有限公司;智能恒温水浴锅,HW·SY2-D4型,北京东方精瑞科技发展有限公司;精密增力电动搅拌器,JJ-1型,上海双捷实验设备有限公司;分光光度计,UV-1 800PC型,上海美谱达仪器有限公司;手持式折光仪,ATC-20型,上海淋誉贸易有限公司;质构仪,CT型,美国Brookfield公司。

蓝莓品种为蓝丰蓝莓,采自山东省日照市北陆蓝莓基地,采后立即运回实验室,选取无机械损伤、无腐烂的蓝莓,用清水冲洗干净、自然晾干后备用;壳聚糖(脱乙酰度>95%),食品级,青岛弘海生物技术有限公司;羟乙基纤维素(取代度为1.8),肥城雨田化工有限公司;HCl,分析纯,莱阳经济技术开发区精细化工厂;冰乙酸、甲醇,均为分析纯,天津博迪化工股份有限公司。

2.2 涂膜液的制备

用质量分数为2%的壳聚糖进行涂膜保鲜处理时,由于在果蔬表面形成的壳聚糖膜层过厚,果蔬不能正常呼吸,果蔬品质下降严重,保鲜效果并不理想^[8]。而壳聚糖质量分数过低时,不能在果蔬表面形成连续膜^[9]。相关文献^[6]表明,当壳聚糖与羟乙基纤维素的质量比为1:1时,制备的共混膜具有较高的机械强度,因此确定壳聚糖和羟乙基纤维素的质量分数均为1%。

将质量分数为1%的壳聚糖和质量分数为1%的羟乙基纤维素溶解于体积分数为1%的醋酸溶液中,机械搅拌均匀,即配制成质量分数为2%的羟乙基纤维素/壳聚糖共混涂膜液。以同样的方法,配制质量分数为2%的壳聚糖涂膜液。

2.3 样品的处理

将蓝莓随机分为3组,分别在质量分数为2%的共混涂膜液(HC)、2%的壳聚糖涂膜液(CS)中浸蘸1 min,取出后于室温下铺晾3 h,以未涂膜的蓝莓(CK)作为对照。样品处理完成后放于聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)托盘中,在室温下进行贮藏,相对湿度为85%,每天取样100 g,测定各项生理生化指标。

$$\text{失重率}(\%) = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%。$$

式中: m_1 为贮藏前果实质量,g; m_2 为测定时果实质量,g。

$$\text{腐烂率}(\%) = \text{烂果数} / \text{总果数} \times 100\%。$$

硬度采用质构仪进行测定,测定速度设定为1.0 mm/s。

可溶性固形物(total soluble solid, TSS)含量采用手持折光仪进行测定。

Vc含量采用2,6-二氯酚靛酚滴定法测定^[9]。具体方法为:将20 g蓝莓加入20 g质量分数为2%的草酸溶液,制成匀浆;取20 g制备好的匀浆加入100 mL的锥形瓶,用质量分数为2%的草酸定容后过滤;取10 mL滤液,用已标定的2,6-二氯酚靛酚钠盐溶液滴定至混合溶液颜色显示为桃红色,持续15 s不变色。

花青素含量采用紫外分光光度计进行测定^[10]。具体方法为:将20 g蓝莓打成匀浆,取1 g匀浆,加入14 mL HCl的添加质量分数为1%的甲醇提取液中,震荡20 min后进行离心,用厚0.45 μm 的滤膜,对上清液进行过滤备用。取2 mL滤液加至8 mL pH值为4.5的醋酸钠缓冲液中,另取2 mL滤液加至8 mL pH值为1.0的氯化钾缓冲液中,混合均匀后,分别在510、700 nm波长处,用分光光度计测定其吸光度。

花青素质量浓度(mg/g) = $(A \times MW \times DF \times V) / (\epsilon \times l \times m)$,

式中: A 为吸光度, $A = (A_{510\text{ nm}} - A_{700\text{ nm}})_{\text{pH}1.0} - (A_{510\text{ nm}} - A_{700\text{ nm}})_{\text{pH}4.5}$; MW 为矢车菊素-3-葡萄糖苷的相对分子质量, $MW = 449.2$; DF 为稀释倍数; V 为溶液体积, mL; ϵ 为摩尔吸光率; l 为比色皿的光程长度, cm; m 为蓝莓的质量, g。

超氧化物歧化酶(superoxide dismutase, SOD)活性的测定参考张志安等^[11]的方法略加改动。具体方法为: 取 5 g 蓝莓, 加入 25 g 浓度为 50 mmol/L、pH 值为 7.8 的由浓度为 0.1 mmol/L 的乙二胺四乙酸(ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA)、质量分数为 4% 的聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, PVPP)以及质量分数为 0.3% 的聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)组成的磷酸缓冲液中, 制成匀浆, 经过滤离心后得到上清液(粗酶液)。在 54 mL 浓度为 4.5 mmol/L 的 DL-甲硫氨酸中, 加入以浓度为 50 mmol/L、pH 值为 7.8 的磷酸缓冲液配制的反应混合液(现配现用), 反应混合液由浓度为 3 $\mu\text{mol/L}$ 的 EDTA, 2.25 mmol/L 的氯化硝基四氮唑蓝(nitro tetrazolium blue chloride, NBT)和 60 $\mu\text{mol/L}$ 的核黄素各 2 mL 配制而成。取适量的 SOD 粗酶液, 加入 3 mL 反应混合液中, 充分混合后在光照培养箱中光照 10 min, 于 560 nm 处迅速测定其吸光度, 对照组为不加酶液的反应混合液。将单位时间内抑制 NBT 还原率达 50% 的酶量定义为一个酶活单位。

采用 Microsoft Excel 2003 和 SPSS 13.0 统计分析软件进行数据分析, 所有数值均为 3 次重复试验所得数值的平均值。

3 结果与讨论

3.1 失重率

不同处理方式对蓝莓失重率的影响如图 1 所示。

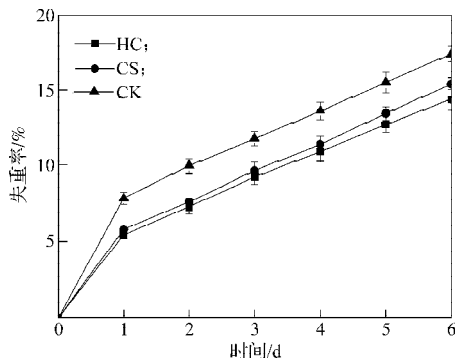


图 1 不同处理方式对蓝莓失重率的影响

Fig. 1 Weight loss of all the samples during storage time

由图 1 可看出, 与其他 2 组样品相比, HC 组的

蓝莓失重率最低。经涂膜液处理后的蓝莓表面形成的半透膜, 具有一定的保水能力, 能降低果实水分的蒸发, 故能有效降低果实的失重率。而 CK 组的果实不仅容易腐烂, 且其表面也出现了明显的皱缩。

3.2 腐烂率

图 2 所示为不同处理方式对蓝莓腐烂率的影响。由图 2 可看出, 在贮藏后期, CK 组的腐烂率最高, HC 组与 CS 组的腐烂率差别不大, 但都低于 CK 组的。由于壳聚糖本身具有一定的抑菌性能, 因此用于蓝莓的保鲜处理时能够有效地降低果实的腐烂率。HC 组与 CS 组的腐烂率差别不大表明 HEC 的加入不会对壳聚糖的抑菌性能产生不利影响。

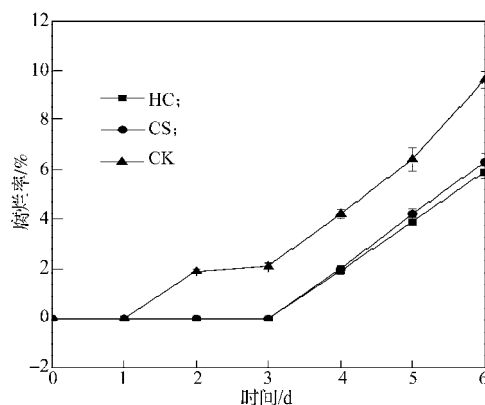


图 2 不同处理方式对蓝莓腐烂率的影响

Fig. 2 Rotting rate of all the samples during storage time

3.3 硬度

果实硬度的大小能够反映果实在贮藏过程中的品质变化。图 3 为不同处理方式对蓝莓硬度的影响。

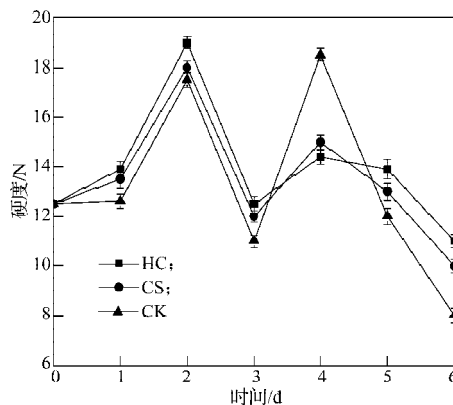


图 3 不同处理方式对蓝莓硬度的影响

Fig. 3 Firmness of all the samples during storage time

由图 3 可看出, 在贮藏期间, 果实的硬度尤其是对照组的果实硬度有较大的波动(这可能是由果实的自然变化引起的), 但总体来看, 对照组(即 CK 组)的果实硬度要低于其他 2 组涂膜组的果实硬度。经涂膜处理后, 在果实表面形成的半透明膜能够降低果实水分的散失, 减缓营养成分的分解, 保持果

实的饱满度,因此,涂膜组果实的硬度要高于对照组果实的硬度。贮藏末期,HC组果实的硬度高于其他2组,这表明共混涂膜液对蓝莓具有较好的保鲜作用。

3.4 可溶性固形物含量

果实中TSS的主要成分是可溶性糖,其含量的高低可作为评价果实好坏的主要指标。图4为不同处理方式对蓝莓TSS质量分数的影响。由图4可看出,在贮藏期的0~3 d,所有样品组的可溶性固形物质量分数呈上升趋势,而3 d以后,则开始下降。这种现象可解释为:果实内的淀粉、纤维素、果胶等成分被淀粉酶、纤维素酶及果胶酶分解为可溶性糖。在贮藏初期,可溶性糖的积累量大于消耗量,而随着时间的延长,糖分的积累量开始降低,同时果实的呼吸作用增加了糖分的消耗,因此果实的TSS质量分数呈现下降趋势。与对照组相比,涂膜组的TSS质量分数变化差异并不明显,这表明不同涂膜液的处理对果实TSS含量没有明显影响。

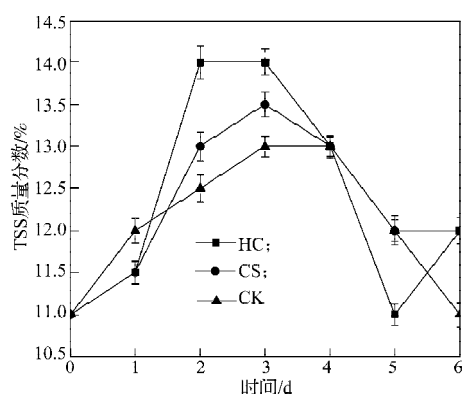


图4 不同处理方式对蓝莓TSS质量分数的影响

Fig. 4 TSS of all the samples during storage time

3.5 Vc含量

不同处理方式对蓝莓中Vc质量浓度的影响如图5所示。

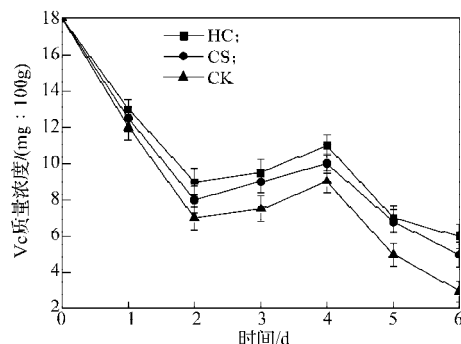


图5 不同处理方式对蓝莓Vc质量浓度的影响

Fig. 5 Vc content of all the samples during storage time

由图5可知,在贮藏初期,所有样品的Vc质量浓度呈现急剧下降趋势,随着时间的延长,Vc质量浓度的下降趋势减缓。与CS组相比,对照组的Vc质

量浓度下降最为严重,而HC组的Vc质量浓度相对较高。这可能是由于经涂膜处理后,蓝莓表面形成的半透明膜能够降低果实内外的气体交换,降低 O_2 浓度,从而有效减缓Vc的氧化;也可能因为壳聚糖对Vc的氧化具有一定的抑制作用。

3.6 花青素含量

花青素是纯天然的抗衰老营养补充剂,作为蓝莓中的重要成分,其在贮藏期间含量的变化是衡量蓝莓品质变化的一项重要指标。图6为不同处理方式对蓝莓中花青素质量浓度的影响。由图6可看出,在贮藏期间,所有样品的花青素质量浓度先呈不断上升趋势,并在第3 d达最大值,随后逐渐下降。蓝丰蓝莓属晚熟品种,在采摘时还不成熟。在贮藏期间,果实会不断成熟而产生较多的花青素,随着时间的延长,花青素的降解速度高于合成速度,导致贮藏后期花青素质量浓度逐渐下降。在贮藏末期,HC组的果实能最大限度地维持花青素的质量浓度。

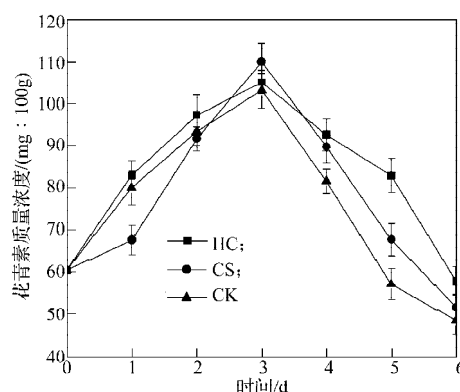


图6 不同处理方式对蓝莓中花青素质量浓度的影响

Fig. 6 Anthocyanin content of all the samples during storage time

3.7 SOD活性

图7为不同处理方式对蓝莓SOD活性的影响。

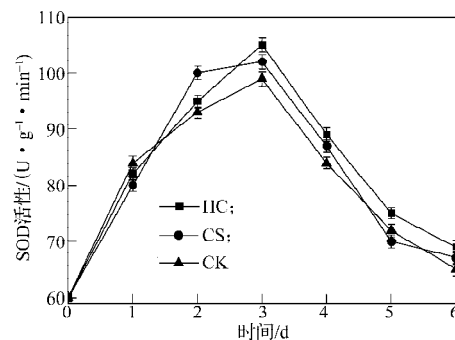


图7 不同处理方式对蓝莓SOD活性的影响

Fig. 7 SOD activity of all the samples during storage time

SOD能够清除植物在衰老过程中产生的过量的活性氧,维持活性氧的代谢平衡,提高植物的抗氧化能力。由图7可看出,随着贮藏时间的延长,果实

中的SOD活性整体呈先上升后下降的趋势,3组样品的SOD活性在贮藏后期差异不大,这表明涂膜处理对蓝莓SOD活性的影响不明显。

4 结论

常温贮藏条件下,羟乙基纤维素/壳聚糖共混涂膜液对蓝莓具有一定的保鲜作用。

与对照组相比,经共混涂膜液处理后,蓝莓的失重率和腐烂率有所降低,果实的硬度能够维持最大。同时,采用共混涂膜液处理后,果实的可溶性固形物含量、Vc含量及花青素含量均呈现出最小的变化。

羟乙基纤维素/壳聚糖共混涂膜液易于制备,具有可食性,并且保鲜过程易于操作,是一种理想的新型共混涂膜液。

参考文献:

- [1] 汪金杰,杨曙方,周伟东,等.壳聚糖浸泡对冷藏蓝莓果实贮藏性的影响[J].北方园艺,2013(19): 137-140.
Wang Jinjie, Yang Shufang, Zhou Weidong, et al. Effect of Chitosan Treatment on Storage Properties of Blueberry Fruit During Low Temperature Storage[J]. Northern Horticulture, 2013(19): 137-140.
- [2] 吴欣,徐俐,李莉莉,等.保鲜剂对蓝莓贮藏效果及相关酶活性的影响[J].食品科技,2013,38(2): 26-31.
Wu Xin, Xu Li, Li Lili, et al. Effect of Antistalingagent Treatments on Storage Effectiveness and Enzyme Activity of Blueberry[J]. Food Science and Technology, 2013, 38(2): 26-31.
- [3] Kong Qiulian, Wu Aizhong, Qi Wenyuan, et al. Effects of Electron-Beam Irradiation on Blueberries Inoculated with Escherichia Coli and Their Nutritional Quality and Shelf Life[J]. Postharvest Biological Technology, 2014, 95: 28-35.
- [4] 吴亚弟,史载锋,薛长英,等.壳聚糖涂膜保鲜木瓜研究[J].安徽农业科学,2009,37(1): 374-376.
Wu Yadi, Shi Zaifeng, Xue Changying, et al. Study on Preservation of Pawpaw with Coating Chitosan[J]. Journal of Anhui Agriculture Science, 2009, 37(1): 374-376.
- [5] 冯波,曾虹燕,袁刚,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,2006,35(1): 98-101.
Feng Bo, Zeng Hongyan, Yuan Gang, et al. Antifungal Effect and Filming Preservation Activity of Chitosan on Grape Fruit[J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University, 2006, 35(1): 98-101.
- [6] 苑静.改性纤维素和壳聚糖共混膜的制备及性能研究[J].塑料科技,2009,37(6): 43-46.
Yuan Jing. Study on the Properties of Cellulose/Chitosan Biodegradable Blend Films and Its Preparation[J]. Plastic Science and Technology, 2009, 37(6): 43-46.
- [7] WuYu-Bey, Yu Shu-Huei, Mi Fwu-Long, et al. Preparation and Characterization on Mechanical and Antibacterial Properties of Chitosan/Cellulose Blends[J]. Carbohydr Polym, 2004, 2: 435-440.
- [8] 陶永元,舒康云,张春梅,等.茶多酚与壳聚糖复配溶液对樱桃的保鲜效果研究[J].食品研究与开发,2014,35(8): 115-119.
Tao Yongyuan, Shu Kangyun, Zhang Chunmei, et al. Using the Tea Polyphenol and Chitosan to Preserve Cherry and the Study on Their Preservation Effect[J]. Food Research and Development, 2014, 35(8): 115-119.
- [9] 胡晓亮,周国燕.壳聚糖及其衍生物在果蔬贮藏保鲜中的应用[J].食品与发酵工业,2011,37(3): 146-150.
Hu Xiaoliang, Zhou Guoyan. Application of Chitosan and Its Derivatives on the Preservation of Fruits and Vegetables [J]. Food and Fermentation Industry, 2011, 37(3): 146-150.
- [9] 冯双庆,赵玉梅.果蔬保鲜技术及常规测试方法[M].北京:化学工业出版社,2001: 142-144.
Feng Shuangqing, Zhao Yumei. Preservation Technology on Fruits and Vegetables and Conventional Test Method [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 142-144.
- [10] 刘仁道,张猛,李新贤.草莓和蓝莓果实花青素提取及定量方法的比较[J].园艺学报,2008,35(5): 655-660.
Liu Rendao, Zhang Meng, Li Xinxian. Comparisons of Extraction Solvents and Quantitative-Methods for Analysis of Anthocyanins in Strawberry and Blueberry Fruits[J]. Acta Horticulturae Sinica, 2008, 35(5): 655-660.
- [11] 张志安,张美善,蔚荣海.植物生理学实验指导[M].北京:中国农业科学技术出版社,2004: 132-133
Zhang Zhian, Zhang Meishan, Wei Ronghai. Plant Physiology Experiment Instruction[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2004: 132-133.

(责任编辑:徐海燕)