

壳聚糖季铵盐涂膜对黄瓜保鲜效果的影响

王香爱, 徐浩龙

(渭南师范学院 化学与生命科学学院, 陕西 渭南 714000)

摘 要:以壳聚糖季铵盐为涂膜材料,以黄瓜的失重率及可溶性固形物含量为评价标准,研究了壳聚糖季铵盐的浓度、pH 及浸泡时间对黄瓜保鲜性能的影响。结果表明:采用 1.00% 浓度, pH 为 5.0~5.5 的壳聚糖季铵盐溶液对黄瓜进行涂膜保鲜 15 d 后,黄瓜的失重率为 5.6%,可溶性固形物含量为 3.1%,可有效保持黄瓜的感官品质,降低失重率,减少可溶性固形物含量的损失,室温下贮藏延长货架期。

关键词:壳聚糖季铵盐;黄瓜;涂膜保鲜

中图分类号:S 642.209⁺.3 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0009(2012)09-0162-03

黄瓜为葫芦科 1 a 生蔓性植物,又名青瓜、刺瓜。黄瓜富含多种营养成分,含水量高达 96% 以上,富含蛋白质、糖类、VB₂、VC、VE、胡萝卜素、尼克酸、钙、磷、铁、钾等多种营养成分。但由于黄瓜供食用部分是脆嫩果实,其含水量高,易萎蔫变黄,严重影响其品质及食用价值。常温下保存几天开始衰老,是典型的易腐烂农产品^[1],给其商业储存带来不便。黄瓜的贮藏方法很多,如气调法、低温法等,虽效果明显,但都需要配置相应的设备,投资大,保藏费用高。近年来推出了一种新的简便贮藏方法—涂膜保鲜法,即在黄瓜的表面包裹 1 层膜,既可防止病菌感染,减少水分的挥发,同时也减缓了黄瓜的呼吸作用,推迟了黄瓜的生理衰老,从而达到保鲜目的^[2]。

壳聚糖安全无毒,易形成膜,其膜具有良好的黏附性、通透性、抗菌性、保湿性和一定的弹韧性,且对氧气、二氧化碳、乙烯等气体具有选择渗透作用,是一种极具开发价值的保鲜剂,2006 年已应用于果蔬的保鲜^[3]。但由于壳聚糖的溶解度比较小,在一定程度上使其应用受到了限制。以 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CTA)对壳聚糖进行化学修饰,改性得到的壳聚糖季铵盐不但具有季铵盐的性质,如抗菌抑菌性和吸湿保湿性,而且保持了壳聚糖原有的成膜性、絮凝性、生物相容性和生物降解等性能^[4],使其在功能高分子材料、工业水处理、纺织品加工等领域有潜在的应用价值^[5]。目前尚未见壳聚糖季铵盐涂膜保鲜果蔬的文献报道。该试验主要就壳聚糖季铵盐对黄瓜的涂膜保鲜性能进行研究。

1 材料与方法

1.1 试验材料

黄瓜购自渭南师范学院四季水果店。恒温电动搅拌机(JJ-3 型,常州国华电器有限公司);电子天平(ALC 型,上海斐龙电子科技有限公司);pH 计(PB-10 型,北京赛多利斯仪器系统有限公司);数字阿贝折射仪(WYA-2S 型,上海易测仪器设备有限公司)。试剂:壳聚糖季铵盐(HTCC)(自制);氢氧化钠(AR,天津市北方医药化学试剂厂);盐酸(AR,北京化工厂);丙酮(AR,西安化学试剂厂)。

1.2 试验方法

1.2.1 HTCC 涂膜液的制备 准确称取一定量的壳聚糖季铵盐溶于水中,加入 1 mol/L 的盐酸或 1 mol/L 的氢氧化钠调节至所需 pH,在室温下存放待涂膜使用。

1.2.2 黄瓜的涂膜方法 选择瓜条饱满、顺直、粗细均匀、无机械损伤的黄瓜,清洗沥干后分为 2 组。1 组用配制好的涂膜液涂于黄瓜表面,浸渍一定时间后取出,自然风干。另 1 组做空白对照,自然风干,将 2 组分别装入聚乙烯保鲜袋中一起放入干燥器内,定期进行测试。

1.3 项目测定

果蔬采收后体内的呼吸作用和蒸腾作用会导致失重,在贮藏期间失重的主要原因是失水,使外观和品质受到影响。果蔬在贮藏期间仍进行新陈代谢,深层组织进行无氧呼吸,消耗一定的营养物质,会造成产品品质下降^[6-7]。因此失重率、可溶性固形物(SSC)含量的变化在一定程度上可以作为衡量 HTCC 涂膜液保鲜效果的评价指标。

失重率测定:每组黄瓜涂膜前称重,涂膜后自然晾干,放置 3 d 后称重,失重率计算公式^[8]:失重率(%) = $(m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%$ 。式中 m_1 :涂膜前黄瓜的质量(g); m_2 :涂膜 3 d 后黄瓜的质量(g)。

可溶性固形物(SSC)含量测定:折射仪法^[9]。取黄

第一作者简介:王香爱(1967-),女,陕西渭南人,教授,现主要从事壳聚糖及其衍生物的应用研究工作。E-mail:wnwxa@sina.com。

基金项目:陕西省军民融合资助项目(11JMR04);渭南师范学院自然科学基金资助项目(12YKF015)。

收稿日期:2012-02-20

瓜的可食部分切碎、混匀,称取一定量,准确至 0.1 g,放入研钵中捣碎,用 2 层擦镜纸或纱布挤出均匀浆汁液测定(测定过程中控制折射仪温度为 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,用蒸馏水校准折射仪读数,在 20°C 时将可溶性固形物调整至 0%;温度不在 20°C 时,按 GB/T 12295-90 中表 1 的校正值进行校准)。

2 结果与分析

2.1 HTCC 溶液浓度对黄瓜保鲜效果的影响

室温下,固定涂膜液 pH 为 5.0~5.5,浸泡 2 min,放置时间为 3 d,改变 HTCC 的浓度(0.50%~2.00%),不同 HTCC 浓度的溶液对黄瓜保鲜效果影响见表 1。随着 HTCC 涂膜液浓度的增加,黄瓜的失重率逐渐减小,当浓度为 1.00%时降至最低,随后又逐渐升高;黄瓜的 SSC 含量随着涂膜液浓度的增加逐渐增加,当浓度到 1.00%时到达最大值,随后又逐渐降低。HTCC 溶液的黏度随其浓度的增大而增大,其黏度越大,成膜厚度就越大^[10]。当 HTCC 浓度太小时,由于成膜液流动性大,形成的膜很薄,它对黄瓜体内与空气的气体交换的阻力就小,导致黄瓜内的氧气浓度升高, CO_2 呼吸作用增强,营养成分消耗过快,保鲜效果不好^[11];HTCC 浓度太高时,其黏度很大,不容易脱气,在制膜时易形成气泡,使膜不平整,降低了膜的机械强度^[12]。另一方面,浓度太高,形成的膜层厚,阻碍外界 O_2 的进入,使果蔬体内发酵变质,保鲜效果也不好^[7]。所以,浓度为 1.00% 的 HTCC 溶液对黄瓜有较好的保鲜效果。

表 1 浓度对黄瓜保鲜效果的影响

HTCC 浓度/%	CK	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00
失重率/%	4.3	3.0	2.7	2.3	2.5	2.7	2.8	3.1
SSC 含量/%	3.7	4.6	4.9	5.2	5.1	5.0	4.8	4.0

2.2 pH 对黄瓜保鲜效果的影响

室温下,固定 HTCC 浓度为 1.00%,浸泡时间为 2 min,放置时间为 3 d,改变涂膜液的 pH(4.0~7.5),不同 pH 的 HTCC 溶液对黄瓜保鲜效果的影响见表 2。失重率随着 pH 的升高先逐渐降低,pH 为 5.0 时降至最低,然后随着 pH 的升高缓慢增加;而 SSC 含量随 pH 的变化与之相反,在 5.0~5.5 之间达到最高,并基本保持不变。果蔬采后腐烂主要是由于果蔬表面潜伏着大量真菌孢子。在适宜条件下,这些真菌会沿果蔬伤口和皮孔侵入果内^[13]。壳聚糖季铵盐是典型的阳离子型高聚物,通常细菌表面带负电,可使细菌表面形成一层高分子复合物,使细菌膜功能发生紊乱,从而起到抑菌杀菌作用^[14]。另一方面,阳离子性物质的加入改变了菌体的 pH 环境,因而产生抑菌作用,结构类似的物质,阳离子性越强,抑菌能力越高^[15]。而 HTCC 涂膜后,会使果蔬表皮处于一个微酸环境,微酸环境具有较强的抑菌抗菌作用,从而可减少病菌侵染。pH 较高时,HTCC 中 $-\text{NH}_2^+$ 上的质子被中和,消毒因子减少,抑菌效果减弱;而 pH 较低时,消毒因子总量不变,但溶液中的大量 H^+ 与 $-\text{NH}_2^+$ 在细菌表面产生竞争性吸附,同时造成抗菌性

下降^[13]。综合考虑,pH 在 5.0~5.5 之间的 HTCC 溶液对黄瓜有较好的保鲜效果。

表 2 pH 对黄瓜保鲜效果的影响

pH	CK	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5
失重率/%	5.6	4.9	4.2	3.9	4.1	4.3	4.6	4.7	5.1
SSC 含量/%	3.7	4.7	5.1	5.3	5.3	4.9	4.6	4.2	4.0

2.3 浸泡时间对黄瓜保鲜效果的影响

室温下,固定 HTCC 浓度为 1.00%,pH 在 5.0~5.5 之间,放置 3 d,改变黄瓜的浸泡时间(0.5~3.5 min),对黄瓜保鲜效果的影响见表 3。失重率、SSC 含量基本不随浸泡时间变化。对于无机械损伤的黄瓜,HTCC 涂膜液只在其表面形成一层薄膜,形成一种微观的气调环境,抑制黄瓜的蒸腾作用,减缓其呼吸强度,而达到保鲜的效果,并不会渗透进黄瓜内部果肉中。所以,HTCC 涂膜液只要能够在黄瓜表面形成均匀的薄膜即可,长时间的浸泡并不会对其保鲜效果产生影响。

表 3 浸泡时间对黄瓜保鲜效果的影响

浸泡时间/min	CK	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
失重率/%	5.6	4.1	4.2	3.9	4.1	4.3	4.1	4.1
SSC 含量/%	3.7	5.2	5.1	5.3	5.3	5.1	5.2	5.0

2.4 最优条件下 HTCC 对黄瓜的保鲜效果随时间的变化

室温下,固定 HTCC 浓度为 1.00%,pH 在 5.0~5.5 之间,浸泡时间为 1 min,每隔 3 d 测试 1 次,黄瓜的失重率、SSC 含量随时间的变化见表 4(1~5 为空白对照组,1'~5'为试验组)。空白组和试验组随时间的变化,失重率逐渐升高,SSC 含量逐渐降低。试验组的失重率均低于空白组,SSC 含量均高于空白组。但是空白组的变化比较平缓,而试验组前期变化幅度较小,后期变化幅度较大。这是因为 HTCC 膜层随着放置时间的延长,机械强度有所降低,易龟裂,导致其对黄瓜的保鲜效果下降。

表 4 HTCC 对黄瓜的保鲜效果随时间的变化

编号	1	2	3	4	5	1'	2'	3'	4'	5'
放置时间/d	3	6	9	12	15	3	6	9	12	15
失重率/%	4.9	5.6	6.4	7.2	8.9	2.9	3.3	3.8	4.6	5.6
SSC 含量/%	3.8	3.3	2.6	2.0	1.4	5.4	5.1	4.7	4.0	3.1

3 结论

鲍会梅^[11]用壳聚糖涂膜保鲜黄瓜,10 d 后黄瓜的失重率为 8.1%,说明壳聚糖季铵盐的保鲜能力明显优于壳聚糖。该试验研究表明,HTCC 涂膜保鲜黄瓜的最佳条件为:涂膜液浓度为 1.00%,pH 在 5.0~5.5 之间。在此条件下涂膜保鲜黄瓜 15 d 后,黄瓜的失重率为 5.6%,SSC 含量为 3.1%。

参考文献

- [1] 彭建华. 黄瓜冰淇淋[J]. 冷冻与速食食品工业, 1998(1): 25-26.
- [2] 姚晓敏, 丁全峰. 涂膜保鲜在黄瓜上的应用[J]. 食品工业科技, 2002, 21(3): 83.
- [3] 冯守爱, 林宝凤, 梁兴泉. 壳聚糖保鲜膜的研究进展[J]. 高分子通报, 2004(12): 68-72.
- [4] 蔡照胜, 宋湛谦, 杨春生, 等. 壳聚糖季铵盐的制备与应用研究进展

- [4]. 生物化学工程, 2009, 43(1): 28-31.
- [5] 周景润, 辛梅华, 李明春. 壳聚糖季铵盐的制备及其应用研究进展[J]. 化工进展, 2008, 27(5): 679-685.
- [6] 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.
- [7] 刘晓蓉, 谭才邓. 壳聚糖降解液对黄藤笋的保鲜效果[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(10): 209-212.
- [8] 李琳, 杨凤鸣. 黄瓜涂膜保鲜研究[J]. 保鲜与加工, 2003, 3(1): 10-11.
- [9] GB/T 12295-90. 水果、蔬菜制品可溶性固形物的测定-折射仪法[S].
- [10] 袁溪, 李宵峰, 谢鸿飞, 等. 壳聚糖的制备及其在食品防腐保鲜上的应用效果研究[J]. 河北农业科学, 2010, 14(4): 88-90.
- [11] 鲍会梅. 壳聚糖涂膜保鲜黄瓜的研究[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(12): 229-233.
- [12] 岳晓华, 沈月新. 可食性壳聚糖膜效果的研究[J]. 食品科学, 2002, 23(8): 62-67.
- [13] 杨冬芝, 刘晓非, 李治, 等. 壳聚糖抗菌活性的影响因素[J]. 应用化学, 2000, 17(6): 598-600.
- [14] 李铭, 王婷婷, 葛英勇. 羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖在化妆品中的应用研究[J]. 化工科技市场, 2004(3): 15-17.
- [15] 吴迪, 蔡伟民. 壳聚糖季铵盐的抑菌机理研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2005, 37(7): 1014-1015, 1018.

Effects of Quaternary Ammonium Salt of Chitosan in Freshness Coating of Cucumbers

WANG Xiang-ai, XU Hao-long

(College of Chemistry and Life Science, Weinan Teachers University, Weinan, Shaanxi 714000)

Abstract: Using quaternary ammonium salt of chitosan as coating material, the rate of weightlessness and the content of soluble solid as evaluative standards, the experiments studied the effects of concentration, pH value and soaking time on the preservation effects of quaternary ammonium salt of chitosan on cucumbers. The results showed that the making film solution were 1.0 % and pH value varied from 5.0 to 5.5 for cucumbers. After 15 days, the rate of weightlessness of cucumbers were 5.6%, and the content of the soluble solid were 3.1%. The film could effectively maintain the cucumber sensory quality, reduce weightlessness lose, and could also inhibit the loss of soluble solid content, extend the goods shelves time in the room temperature store.

Key words: quaternary ammonium salt of chitosan; cucumber; coating preservation

壳聚糖的生理活性

1 **控制胆固醇** 壳聚糖有 2 个机制降低胆固醇。1 个是阻止脂肪的吸收, 另 1 个是将人体血液内的胆固醇排泄掉。首先, 壳聚糖抑制那些助于脂肪吸收的脂肪酶的活性。脂肪酶分解脂肪使人体进行吸收。另外一个排泄胆酸。一旦胆酸排泄, 则血液中的胆固醇被用于制造胆酸。这两种机制使得壳聚糖成为强胆固醇清除剂。壳聚糖是一种天然材料, 具有强大的阴离子吸附力, 适用于降低胆固醇而没有任何副作用。

2 **抑制细菌活性** 壳聚糖在弱酸溶剂中易于溶解, 特别值得指出的是溶解后的溶液中含有氨基(NH_2^+), 这些氨基通过结合负电子来抑制细菌。壳聚糖的抑制细菌活性, 使其在医药、纺织和食品等领域有着广泛的应用。

3 **预防和控制高血压** 对高血压最有影响力的因素之一就是氯离子(Cl^-)。它通常通过食盐摄入。近来许多人都习惯过量消费盐。血管紧张素转换酶(ACE: Angiotensin Converting Enzyme)产生血管紧张素 II, 一种引起血管收缩的材料, 其活力来自氯离子。高分子壳聚糖象膳食纤维一样发挥作用, 在肠内不被吸收。壳聚糖通过自身的氯离子和氨根离子之间的吸附作用, 排泄氯离子。因此, 壳聚糖降低血管紧张素 II。它有助于防止高血压, 特别是那些过量摄入食盐的人群。

4 **吸附和排泄重金属** 壳聚糖的一个显著特性是吸附能力。许多低分子量的材料, 比如金属离子、胆固醇、甘油三酯、胆酸和有机汞等, 都可以被壳聚糖吸附。特别是壳聚糖不仅可以吸附镁、钾, 而且可以吸附锌、钙、汞和铀。壳聚糖的吸附活性可以有选择地发挥作用。这些金属离子在人体中浓度太高是有害的。比如, 血液中铜离子(Cu^{2+})浓度过高会导致铜中毒, 甚至产生致癌后果。现已证明壳聚糖是高效的螯合物介质。壳聚糖的吸附能力的大小取决于其脱乙酰度。脱乙酰度越大, 吸附能力越强。

5 **免疫效果** 壳聚糖具有更高的蛋白吸附能力; 在降解酶(溶解酵素 Lysozyme, kitinase)的作用下, 壳聚糖具降解性; 壳聚糖很容易加工成线, 适合做成线状或片状的医用材料; 壳聚糖具有亲和力和溶解性, 适用于生产各类衍生物; 壳聚糖具有更高的化学活性; 壳聚糖的持水性高; 在血清中, 壳聚糖易降解吸收; 壳聚糖具有更高的生物降解性; 壳聚糖表现出有选择性的高度抑制口腔链球菌生长的作用, 同时并不影响其他有益细菌的生长。