

文章编号: 1673-1689(2011)04-0518-05

壳聚糖及其与纳米 SiO_x 复合涂膜 对莲藕贮藏品质的影响

罗海莉, 王清章*, 严守雷, 李洁
(华中农业大学 食品科技学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 配制了壳聚糖、壳聚糖/纳米 SiO_x 和壳聚糖/纳米 SiO_x /氯化亚锡 3 种涂膜液, 对莲藕进行了涂膜, 以不涂膜莲藕为对照, 置于 0~10 °C 贮藏, 通过测定失重率、呼吸强度、L 值、PPO 活性、可溶性糖质量分数及硬度, 研究了壳聚糖及其复合膜对莲藕贮藏保鲜过程中品质的影响。结果表明: 壳聚糖/纳米 SiO_x 组效果最好, 有效地抑制了莲藕采后呼吸、失重、糖物质消耗、PPO 活性升高、颜色变暗及硬度下降, 而壳聚糖/纳米 SiO_x 膜中添加氯化亚锡并不能对莲藕保鲜效果起到更好的作用。

关键词: 莲藕; 壳聚糖; 纳米 SiO_x ; 氯化亚锡; 涂膜保鲜

中图分类号: S 645.1

文献标识码: A

Effect of Chitosan and Chitosan-based Coatings on the Storage Quality of Lotus Rhizomes

LUO Hai-li, WANG Qing-zhang*, YAN Shou-lei, LI Jie
(School of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: In this study, three coating solutions were prepared and its effect on the refrigerated lotus rhizomes quality was investigated. The formulations were based on chitosan alone, and in combination with nano- SiO_x , and nano- SiO_x and SnCl_2 , and with the uncoated sample as a control. All products were stored at 0-10 °C and the quality parameters such as weight loss, respiration rate, L-value, PPO activity, soluble sugar content, reducing sugar content, firmness and preservation index were evaluated. The results showed that the coating of chitosan in combination with nano- SiO_x was the most effective in keeping the quality of lotus rhizomes by retarding weight loss, respiration, sugar consumption, color darkening and hardness drop, while adding SnCl_2 to which didn't have a positive influence on the quality of lotus rhizomes during storage.

Key words: lotus rhizomes, chitosan, nano- SiO_x , SnCl_2 , coating preservation

收稿日期: 2010-08-20

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2007BAD37B06)。

* 通信作者: 王清章(1953-), 男, 湖北广水人, 教授, 主要从事农产品贮藏及加工研究。Email: qingzw@mail.hzau.edu.cn

莲藕(*Nelumbo nucifera* Gaertn) 俗称荷藕, 简称藕, 属睡莲科多年水生宿根植物的肥大根茎^[1]。莲藕作为经济价值最高的水生蔬菜品种之一, 每年除了大量供应国内, 还出口到美国、日本和新加坡等国^[2]。但莲藕由于成熟时挖出水后易出现褐变、干缩、老化、霉烂等, 储藏与运输比较困难。

壳聚糖(chitosan) 具有良好的成膜性、良好的生物体安全性和广谱抗菌性以及一定的机械性能^[3-4]、对气体选择渗透性和阻湿性^[5], 因此对果蔬^[6-7]、蛋^[8]、肉^[9-11] 等都具有保鲜作用。壳聚糖以及壳聚糖与其他材料复合涂膜可以有效的抑制果蔬的腐烂率、失水率、呼吸强度^[12], 延长货架期^[13]。

纳米 SiO_x 是一种无毒、无味、无污染的白色粉末状非金属材料, 当其粒径减小至纳米级时将会产生一系列特殊的效应^[14]。纳米 SiO_x 可以修饰壳聚糖, 提高其涂膜的力学性能和降低其透水性^[15], 从而改善涂膜的保鲜效果^[16]。

氯化亚锡(SnCl₂) 是一种无色或白色单斜晶系结晶。美国 FDA 允许氯化亚锡作为抗氧化剂被用于芦笋罐头等产品的护色, 对于罐头, 一般允许剂量为 20 × 10⁻⁶^[17]。由于我国尚缺乏这方面的规定及要求, 作者论文中的用量以 FDA 规定的罐头用量为参考。

1 试验材料与方法

1.1 材料

莲藕: 3537 品种, 购于华农农业大学菜市场; 壳聚糖: 武汉天源生物技术有限公司产品; 纳米 SiO_x: 平均粒径 20 nm, 南京海泰纳米材料有限公司产品; 十二烷基硫酸钠(化学纯): 国药集团化学试剂有限公司产品; 氯化亚锡(分析纯): 上海试四赫维化工有限公司产品。

1.2 纳米 SiO_x 的改性^[18]

称取 1 g 纳米 SiO_x 加入到 200 mL ω_{SDS} = 0.007% 的溶液中, 调 pH 值为 4, 搅拌 6 h, 过滤、洗涤、干燥, 得改性纳米 SiO_x。

1.3 纳米 SiO_x 的改性效果检测

采用红外光谱仪对纳米改性前后的粒子结构进行表征。

1.4 处理方法

用质量分数 1% 乙酸溶液分别配制质量分数 1.5% 壳聚糖、1.5% 壳聚糖+ 0.5% SiO_x 及 1.5% 壳聚糖+ 0.5% SiO_x + 20 × 10⁻⁶ SnCl₂ 等 3 种涂膜液, 调 pH 值到 5.6。再将鲜藕置于 0.2 mL/L 安替福

民(主要成分为 NaClO) 溶液中浸泡消毒 5 min, 捞出冲洗风干, 然后置于以上涂膜液中 30 s, 取出自然晾干, 以不涂膜藕为对照。最后置于 0~ 10 ℃ 的冰箱贮藏, 每隔一周随机取样测其指标, 重复 3 次。

1.5 测定指标及方法

1.5.1 失重率

$$\text{失重率} = \frac{\text{贮前质量} - \text{贮期质量}}{\text{贮前质量}} \times 100\%$$

1.5.2 色度 采用 WSG-S 色差计测定, 以表皮和肉质的 L 值表示。

1.5.3 呼吸强度 NaOH 静置呼吸法, 结果以 CO₂ mg/kg·h 表示^[19]。

1.5.4 多酚氧化酶(PPO) 活性 参考曹建康等^[19] 的方法, 以每克鲜样每分钟吸光度变化值增加 1 为 1 个活性单位 U。

1.5.5 可溶性糖 蒽酮试剂法^[19]。

1.5.6 硬度 采用 TA.XT.Plus 质构仪测定, 选用 Return to Start, 测定条件为: Probe: P/6; Test mode: Compression; Pre-test Speed: 1.0 mm/s; Test Speed: 2.0 mm/s; Post-test Speed: 10.0 mm/s; Return distance: 15 mm; Strain: 50%。

1.5.7 保鲜指数 保鲜指数分级参考詹丽娟^[5] 的方法, 略有修改。5 级: 表面有光泽, 几乎未变色; 4 级: 表皮变黄, 有点发暗; 3 级: 皮孔颜色加深, 表皮擦伤处颜色变褐; 2 级: 表皮变暗黄, 轻微长霉, 皮孔颜色变黑变大, 有零星褐斑; 1 级: 褐斑数量增多, 面积增大, 霉菌增多; 0 级: 表皮严重褐变, 局部严重发黑并皱缩, 有多种杂菌混合生长。

$$\text{保鲜指数} = \frac{\sum(\text{级值} \times \text{数量})}{\text{最高级值} \times \text{总数}} \times 100$$

1.6 数据统计与分析

采用 Microsoft Excel 2003 统计数据, 计算标准偏差, 绘制图表。用 SPSS 11.5 进行方差(ANOVA) 分析, 用最小显著差法(LSD) 与 S-N-K 检验进行多重比较。

2 结果与分析

2.1 纳米 SiO_x 改性的表征

图 1 中 a 曲线表示改性前的纳米 SiO_x, 3 425.77 cm⁻¹ 左右的吸收峰为纳米 SiO_x 表面的 -OH 的吸收, 1 111.17 cm⁻¹ 和 797.55 cm⁻¹ 处的吸收为 Si-O-Si 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动^[21]。

b 曲线表示改性后的的纳米 SiO_x, 2 922.21 cm⁻¹ 和 2 851.53 cm⁻¹ 处出现的吸收峰为 C-H 的伸缩振动^[22]。因为改性纳米 SiO_x 已经过蒸馏水反复

冲洗,因此说明 SDS 已通过与 SiO_x 粒子表面的羟基反应而偶联到纳米 SiO_x 表面。

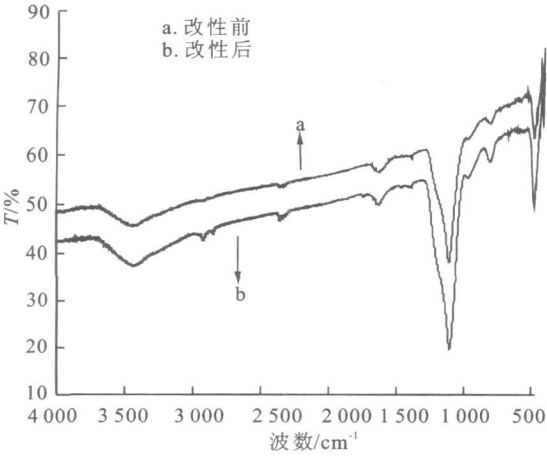


图 1 纳米 SiO_x 改性前后的红外谱图

Fig. 1 IR spectra of the nano-SiO_x particles before (a) and after (b) modification

2 2 不同处理对失重率的影响

从图 2 可以看出, 莲藕在贮藏期间不断失重。7 d 之后, 各涂膜组对莲藕失重均有显著的抑制作用($P < 0.05$), 因为涂膜可在果品表面形成小型气调室, 减少水分的挥发。壳聚糖/SiO_x 组和壳聚糖/SiO_x/氯化亚锡组的失重率最低, 这是因为纳米 SiO_x 可以降低壳聚糖的透水率^[16]。

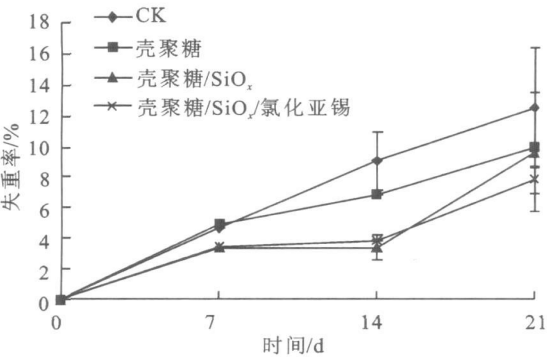


图 2 不同处理对莲藕失重率的影响

Fig. 2 Effect of different treatment methods on weight loss of lotus rhizomes

2 3 不同处理对呼吸强度的影响

从图 3 可以看出, 随着贮藏时间的延长, 莲藕的呼吸逐渐加强, 涂膜组的呼吸强度明显低于对照组, 即不同的涂膜对莲藕的呼吸都有抑制作用。在贮藏前 7 d, 壳聚糖组显著抑制了莲藕呼吸($P < 0.05$), 而后期壳聚糖/SiO_x 组的效果最好($P < 0.05$)。相比于壳聚糖/SiO_x 组, 壳聚糖/SiO_x/氯化亚锡组的呼吸更强, 两者间的差异随着贮藏时间增加而增加, 说明添加氯化亚锡并不能更好的抑制莲藕呼吸作用。

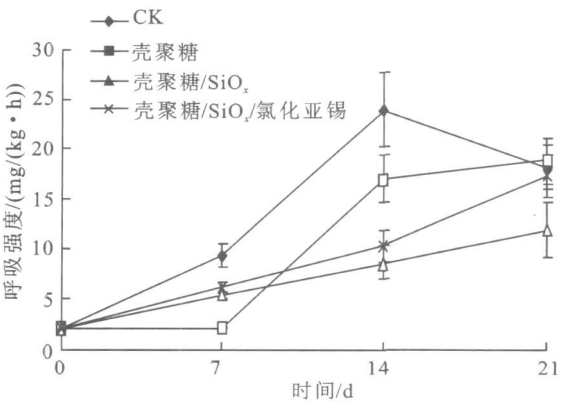


图 3 不同处理对莲藕呼吸强度的影响

Fig. 3 Effect of different treatment methods on respiration rate of lotus rhizomes

2 4 不同处理对 PPO 活性的影响

从图 4 看出, 在贮藏前 14 d, PPO 活性变化平稳, 壳聚糖/SiO_x 组 PPO 活性最低。14 d 后酶活迅速增加, 到第 21 d 时和对照相比, 各涂膜组均显著的降低了多酚氧化酶活性($P < 0.05$), 壳聚糖组的 PPO 活性最低。贮藏前期, 3 个涂膜组相比, 壳聚糖/SiO_x/氯化亚锡组效果最差。

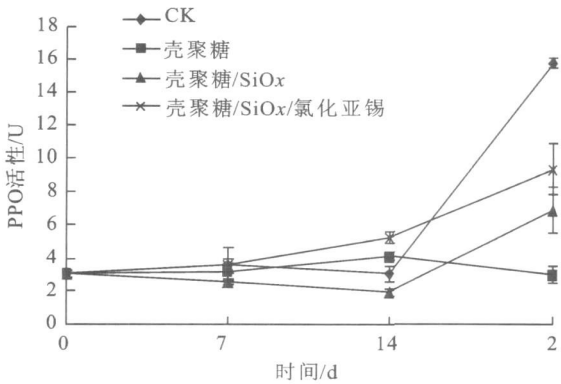


图 4 不同处理对 PPO 活性的影响

Fig. 4 Effect of different treatment methods on PPO activity of lotus rhizomes

2 5 不同处理对莲藕色度的影响

从图 5 可以看出, 莲藕在贮藏期间 L 值不断下降, 说明其颜色逐渐变暗。与对照组相比, 壳聚糖/SiO_x 组和壳聚糖组效果最为显著($P < 0.05$), 壳聚糖/SiO_x/氯化亚锡组在前 14 d 与对照组之间没明显差异。

2 6 不同处理对莲藕可溶性糖质量分数的影响

糖是重要的营养物质, 也是衡量果蔬保存效果好坏的一项重要指标^[21]。果蔬在贮藏过程中, 可溶性糖作为呼吸基质而被消耗。从图 6 可知, 莲藕中可溶性糖含量在贮藏中先下降再升高最后再缓慢下降。贮藏初期, 呼吸消耗使得糖含量迅速下降, 之后可能由于淀粉降解使可溶性糖含量增加, 后期

则可能是因为淀粉含量的降低而使糖含量缓慢降低。前 14 d 壳聚糖/SiO_x 组和壳聚糖/SiO_x/氯化亚锡组的损失最小, 之后相比对照组, 涂膜组皆可显著降低可溶性糖消耗($P < 0.05$)。

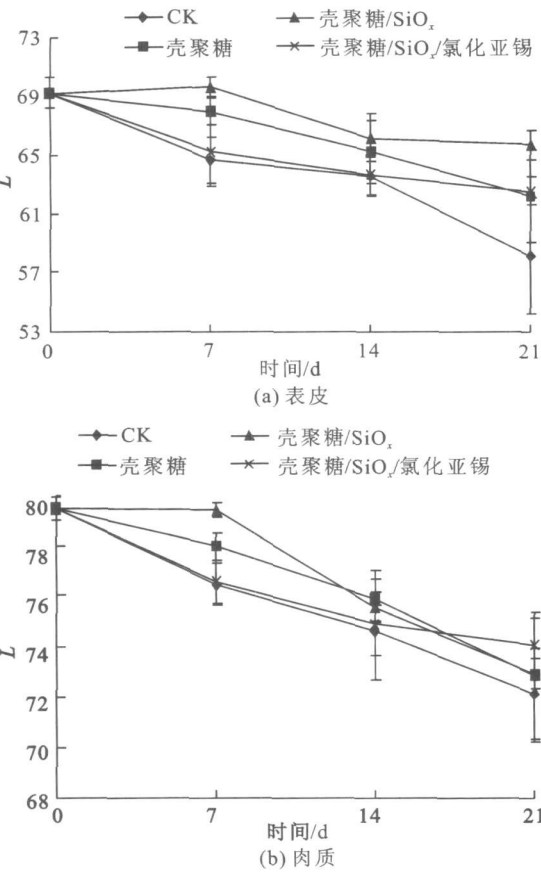


图 5 不同处理对莲藕 L 值的影响

Fig.5 Effect of different treatment methods on L-value of lotus rhizomes

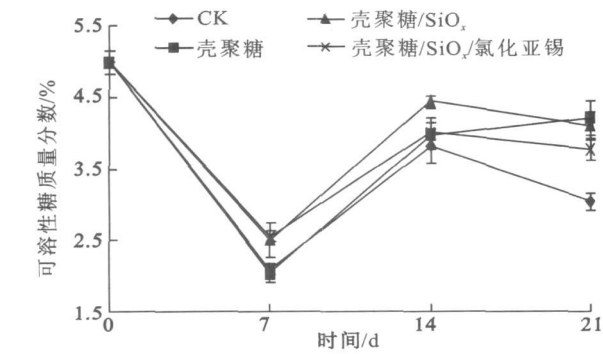


图 6 不同处理对莲藕可溶性糖质量分数的影响

Fig.6 Effect of different treatment methods on the soluble sugar content of lotus rhizomes

2.7 不同处理对莲藕硬度的影响

果蔬在贮藏过程中由于呼吸作用和蒸腾作用, 使其自身的水分流失, 呈现萎蔫、疲软状态。因此果蔬的硬度是保鲜效果的一个重要指标。从图 7 可以看出, 莲藕的硬度在贮藏期间整体呈下降趋

势。与对照组相比, 壳聚糖/SiO_x 组的效果最好, 在贮藏前期维持硬度效果最为显著($P < 0.05$)。

2.8 不同处理对保鲜指数的影响

图 8 是不同处理在贮藏第 21 d 的保鲜指数, 是从感官上综合所得的结果。各涂膜组相比对照组皆有较显著地保鲜效果($P < 0.05$), 而壳聚糖/SiO_x 组保鲜指数最高, 即综合保鲜效果最好。

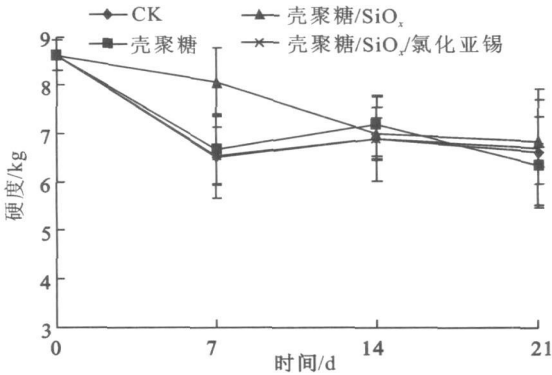
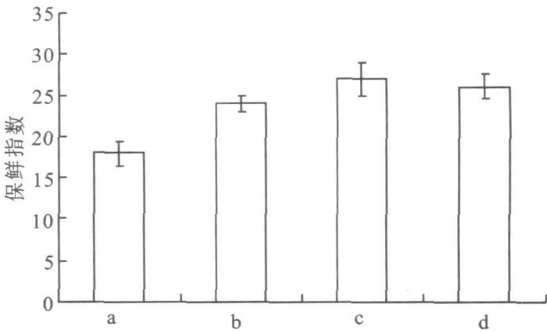


图 7 不同处理对莲藕硬度的影响

Fig.7 Effect of different treatment methods on the hardness of lotus rhizomes



a: CK; b: 壳聚糖; c: 壳聚糖/SiO_x; d: 壳聚糖/SiO_x/氯化亚锡

图 8 不同处理对莲藕保鲜指数的影响

Fig.8 Effect of different treatment methods on the preservation index of lotus rhizomes

3 结 语

目前, 国内外有关壳聚糖及其与其它材料复合涂膜保鲜果蔬的应用研究很多, 研究普遍认为对果蔬有较好的保鲜作用。壳聚糖是一种广谱抗菌剂, 酵母和霉菌对其最为敏感, 其次是革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌^[4]。试验表明: 壳聚糖及其与纳米 SiO_x 的复合膜不同程度上皆可阻止微生物感染, 抑制莲藕呼吸、失重、糖物质消耗、颜色变暗, 但是仍然存在以下问题: (1) 壳聚糖/SiO_x 组与壳聚糖/SiO_x/SnCl₂ 组相比较, 添加 SnCl₂ 组的保鲜效果较差, 其原因尚不明确。(2) 各涂膜组均在贮藏 14 d 后开始发霉, 且随着贮藏期延长而增加, 这和许多

应用在其它果蔬上的研究^[6-7, 21-22] 结果不一致, 因为影响壳聚糖抗菌活性的因素很多, 如脱乙酰度、相对分子质量、环境温度等, 因此, 对于抑制莲藕上霉菌的生长, 各因素的最佳水平仍需进一步探究。此

外, 食品中所含的淀粉、蛋白质、果胶等也会降低壳聚糖的抑菌效果^[4], 这也使其在体内体外的抑菌效果出现差异。(3) 发霉的部位容易褐变发黑, 因此抑菌实验有待于进一步研究。

参考文献(References):

- [1] 张朔生, 袁野. 莲藕、藕节及其炭制品止血作用的比较[J]. 山西中医学院学报, 2009, 10(2): 13– 15.
ZHANG Shuo-sheng, YUAN Ye. Study on hemostatic effect of rhizoma nelumbinis, nodus nelumbinis rhizomatis and their charcoal decoction pieces[J]. **Journal of Shanxi College of Traditional Chinese Medicine**, 2009, 10(2): 13– 15. (in Chinese)
- [2] 赵有为. 中国水生蔬菜[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999.
- [3] Váscónez M B, Flores S K, Campos C A, et al. Antimicrobial activity and physical properties of chitosan tapioca starch based edible films and coatings[J]. **Food Research International**, 2009, 42(7): 762– 769.
- [4] Aider M. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review[J]. **LWT-Food Science and Technology**, 2010, 43(6): 837– 842.
- [5] 詹丽娟. 壳聚糖和热处理对南湖菱贮藏品质和生理的影响以及 PPO 特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [6] Ghaouth A E, Arul J, Ponnampalam R, et al. Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries[J]. **Journal of Food Science**, 1991, 56(6): 1618– 1620.
- [7] Zhang D L, Quantick P C. Effects of chitosan coating on enzymatic browning and decay during postharvest storage of litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) fruit[J]. **Postharvest Biology and Technology**, 1997, 12(2): 195– 202.
- [8] Kim S H, Youn D K, No H K, et al. Effects of chitosan coating and storage position on quality and shelf life of eggs[J]. **International Journal of Food Science & Technology**, 2009, 44(7): 1351– 1359.
- [9] Darmadji P, Izumimoto M. Effect of chitosan in meat preservation[J]. **Meat Science**, 1994, 38(2): 243– 254.
- [10] Simpson B K, Gagn N, Ashie I N A, et al. Utilization of chitosan for preservation of raw shrimp (*Pandalus borealis*) [J]. **Food Biotechnology**, 1997, 11(1): 25– 44.
- [11] Jeon Y J, Kamil J Y V A, Shahidi F. Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and Atlantic cod[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2002, 50(18): 5167– 5178.
- [12] 胡洪禄, 赵东风, 马天芳, 等. 壳聚糖涂膜保鲜萝卜的研究[J]. 潍坊高等职业教育, 2007, 3(1): 38– 39.
HU Hong-lu, ZHAO Dong-feng, MA Tian-fang, et al. Effect of chitosan coating on extending the storage life of radish [J]. **Weifang Higher Vocational Education**, 2007, 3(1): 38– 39. (in Chinese)
- [13] Baez-Sa udo M, Siller-Cepeda J, Muñ-Rangel D, et al. Extending the shelf-life of bananas with 1-methylcyclopropene and a chitosan-based edible coating[J]. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 2009, 89(14): 2343– 2349.
- [14] 李宗磊, 王明力. 纳米 SiO_x/壳聚糖复合涂膜剂的制备及在富士苹果保鲜中的应用研究[J]. 贵州工业大学学报: 自然科学版, 2006, 35(2): 99– 102.
LI Zong-lei, WANG Ming-li. Research on Nano-SiO_x/Chitosan keeping fresh agents and applications to fuji apples[J]. **Journal of Guizhou University of Technology: Natural Science Edition**, 2006, 35(2): 99– 102. (in Chinese)
- [15] de Azeredo H M C. Nanocomposites for food packaging applications[J]. **Food Research International**, 2009, 42(9): 1240– 1253.
- [16] 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.
Wang Ming-li, Shen Dan, Wang Wen-ping, et al. Study on the water permeability rate of modified chitosan fresh-keeping film[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2007, 26(5): 10– 13. (in Chinese)
- [17] Listing of Food Additive Status Part II[EB/OL]. <http://www.fda.gov/Food/FoodIngredientsPackaging/FoodAdditives/default.htm>. 2010-05-05/2010-08-20.
- [18] 王明力, 赵德刚, 陈汝材, 等. 纳米 SiO_x/单甘脂对壳聚糖保鲜涂膜改性的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(3): 96– 99.
WANG Ming-li, ZHAO De-gang, CHEN Ru-cai, et al. Study on the modification of chitosan keeping films with nano-SiO_x, Glycerol Monostearate[J]. **Food Science**, 2007, 28(3): 96– 99. (in Chinese)
- [19] 曹建康, 姜微波, 赵玉梅. 果蔬采后生理生化实验指导[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.
- [20] 苏克曼, 潘铁英, 张玉兰. 波谱解析法[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2002.
- [21] 郭飞燕, 史载锋, 杨玲, 等. 壳聚糖涂膜保鲜杨桃研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(2): 813– 815.
GUO Fei-yan, SHI Zai-feng, YANG Ling, et al. Study on preservation of carambola with coating chitosan[J]. **Journal of Anhui Agricultural Sciences**, 2009, 37(2): 813– 815. (in Chinese)
- [22] 沈丹. 壳聚糖复合涂膜材料的研究及在食品保鲜中的应用[D]. 贵阳: 贵州大学, 2008.