

pH 响应型肉桂醛衍生物的制备及其在香蕉保鲜中的应用

徐杰^{1,2}, 邹凌云^{1,2}, 于春花^{1,2}, 陈茂深^{1,2,3,4}, 刘飞^{*1,2,3,4}

(1. 江南大学未来食品科学中心, 江苏无锡 214122; 2. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122; 3. 江南大学江苏省食品安全与质量控制协同创新中心, 江苏无锡 214122; 4. 嘉兴未来食品研究院, 浙江嘉兴 314015)

摘要: 为实现天然植物精油肉桂醛(Cin)的按需释放, 解决由于挥发性高、光热敏感等问题导致的应用受限, 以壳聚糖(CS)为反应物对肉桂醛进行改性, 通过不同摩尔比的氨基和醛基反应制备了对 pH 敏感的肉桂醛-壳聚糖席夫碱衍生物(Cin-CS)。利用傅里叶红外光谱、扫描电镜表征了样品结构和表面形貌, 以不同 pH 缓冲液和不同体积分数 CO₂ 的高湿环境探索了 Cin-CS 的 pH 响应行为, 研究了 Cin-CS 对香蕉保鲜效果的影响。结果表明, 氨基和醛基摩尔比为 4:1 时达到接枝饱和, 结构中出现亚胺键, 表明接枝成功。随着缓冲液 pH 的降低、CO₂ 体积分数的升高和反应时间的增加, Cin 释放率逐渐增加, 达到响应和持续释放的效果。Cin-CS 的应用降低了香蕉质量耗损, 同时延缓硬度、可溶性固形物等下降, 具有一定的保鲜效果。

关键词: 肉桂醛; 壳聚糖; 席夫碱衍生物; pH 响应; 香蕉; 保鲜

中图分类号: TS 255.36 文章编号: 1673-1689(2024)06-0050-08 DOI: 10.12441/spyswjs.20221201002

Preparation of pH-Responsive Cinnamaldehyde and Its Application in Bananas Preservation

XU Jie^{1,2}, KUAI Lingyun^{1,2}, YU Chunhua^{1,2}, CHEN Maoshen^{1,2,3,4}, LIU Fei^{*1,2,3,4}

(1. Science Center for Future Foods, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. Collaborative Innovation Center of Food Safety and Quality Control in Jiangsu Province, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 4. Jiaxing Institute of Future Food, Jiaxing 314015, China)

Abstract: To realize the on-demand controlled release of natural plant essential oil cinnamaldehyde (Cin) and to address the application limitations caused by its high volatility and photothermal sensitivity, cinnamaldehyde was modified with chitosan (CS) as a reactant. A pH-sensitive cinnamaldehyde-chitosan Schiff base derivative (Cin-CS) was synthesized through the reaction of amino and aldehyde groups at different molar ratios. The structure and surface morphology of the samples were characterized by Fourier transform infrared spectrum and scanning electron microscope. The pH response behavior of Cin-CS was explored in various pH buffer solutions and in

收稿日期: 2022-12-01 修回日期: 2023-01-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(31871846); 无锡市科协软科学研究项目(KX-22-C053)。

*通信作者: 刘飞(1989—), 男, 博士, 副研究员, 硕士研究生导师, 主要从事食品胶体研究。E-mail: feiliu@jiangnan.edu.cn

high humidity environment with different volume fractions of CO₂. And the preservation effects of Cin-CS on bananas were studied. Results showed that the graft saturation was achieved when the molar ratio of amino and aldehyde groups was 4:1. The presence of imine bonds in the structure indicates successful grafting. With the decrease of pH of buffers solutions and the increase of CO₂ concentration and time, the cumulative release rate of Cin-CS gradually increased, which achieved the effect of responsive release and sustained release. The application of Cin-CS in banana fresh-keeping showed that it could delay the increase of weight loss rate, slow down the decline of hardness and soluble solids, thereby confirming that Cin-CS has a certain fresh-keeping effect.

Keywords: cinnamaldehyde, chitosan, Schiff base derivative, pH-responsive, banana, preservation

肉桂醛(Cin)是一种天然植物精油,富含 α,β -不饱和醛,具有高效广谱抑菌性^[1]。研究表明,Cin在实验室培养基、动物饲料和被致病菌(包括蜡样芽孢杆菌、空肠弯曲杆菌、产气荚膜梭菌、大肠杆菌、单核细胞增生李斯特菌和肠炎沙门氏菌)污染的食品中表现出抗微生物活性^[2]。此外,Cin还具有抗氧化特性,能够显著提高水果中总酚和花青素等含量,增强抗氧化酶活性和抑制自由基清除能力的下降^[3]。Cin安全性高,被美国食品和药物管理局(FDA)、美国食品香料和萃取物制造者协会(FEMA)批准认定为安全的物质,也被欧洲委员会列入可用于食品的物质清单,且Cin对生物体没有遗传毒性或致癌作用^[2],具有提高果蔬品质和安全效益的潜力,因此在食品包装、生物医药等行业应用广泛^[4-5]。但Cin具有低水溶性、高挥发性、不耐光和易氧化分解等特性导致其应用发展受限^[6]。基于此,以Cin改性为出发点,以活性氨基含量丰富、绿色安全、可降解的壳聚糖(CS)为反应物,通过席夫碱反应将Cin的醛基接枝到CS的氨基上,亲核加成反应生成具有可逆性和pH敏感性的亚胺键,该键在酸性条件下易断裂重新释放Cin,在碱性条件下保持稳定,能够达到控释的目的。果蔬包装后,在贮藏过程中由于自身代谢及微生物繁殖会产生大量的CO₂、有机酸和水等,从而造成顶空环境的高湿、高酸性^[7]。因此,以高湿的酸性顶空环境为响应探针,以亚胺键为响应基团,形成环境响应型控释材料。改性后,Cin由原本淡黄色液体变为淡黄色粉末,有利于储存和运输,降低其易挥发性,提高储存稳定性和释放持久性,在应用时采用“非接触式”的形式,安全性也得以提高。

作者通过Cin与CS亲核反应,成功制备出一种新型肉桂醛衍生物,探索了其对环境响应性以

及释放性能,并将其应用在食品保鲜体系中,研究了其对香蕉的保鲜效果。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

香蕉:无锡市长青购物超市,挑选成熟度相同、大小统一、无机械损伤的香蕉作为实验材料,采购后立即用于试验。

CS(相对分子质量 50 000,脱乙酰度 98%):山东莱州市海力生物制品有限公司;Cin:上海麦克林化学试剂公司;无水乙醇、一水合柠檬酸、二水合柠檬酸三钠、氢氧化钠、酚酞指示液(10 g/L):国药集团化学试剂有限公司;所用试剂未经说明均为分析纯。

1.2 试验仪器

电子天平、pH计:梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器:巩义市予华仪器有限责任公司;紫外可见光度计:翱艺仪器有限公司;真空干燥箱:上海森信实验仪器公司;元素分析仪:德国艾力蒙塔公司;傅里叶红外光谱分析仪:美国 Thermo Fisher 公司;物性分析仪(TA-XT plus):英国 Stable Micro Systems 公司;数显糖度计:日本爱宕有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 肉桂醛-壳聚糖席夫碱衍生物的制备 样品制备参照文献[8]略加修改。以三口烧瓶为容器,量取 50 mL 无水甲醇,称取 1 g 壳聚糖置于其中,放入一定转速的恒温磁力搅拌器中进行溶胀,反应温度 25 ℃;根据 Cin 的醛基(Cin-CHO)与 CS 的氨基(CS-NH₂)的摩尔比(2:3、2:1、4:1、8:1),分别计算所需 Cin 的添加质量,用无水乙醇溶解,置于恒压滴液漏斗。三口烧瓶的一端连接恒压滴液漏斗,一端连接冷凝管。将恒温水浴锅的温度调至 45 ℃,控制恒

压滴液漏斗缓慢滴加 Cin, 反应 8 h。混合反应后进行抽滤、无水乙醇洗涤。将接枝产物索氏抽提 12 h, 除去未接枝的肉桂醛, 然后在 50 °C 真空干燥箱中干燥 24 h, 得到淡黄色的肉桂醛-壳聚糖席夫碱衍生物(Cin-CS), 置于干燥器中保存。

1.3.2 Cin-CS 取代度的测定 称取约 2 mg 的 Cin-CS, 利用元素分析仪测定样品中 C、N 含量, 得到 Cin-CS 中的 C/N 比值。结合壳聚糖的脱乙酰度根据式(1)计算样品的取代度^[9]:

$$D_s = \frac{M_2 R - (8 - 2D_d) M_1}{N M_1} \quad (1)$$

式中: D_s 为 Cin-CS 的取代度; D_d 为 CS 的脱乙酰度; M_1 为碳原子的相对原子质量; M_2 为氮原子的相对原子质量; N 为肉桂醛分子中碳原子个数; R 为 Cin-CS 中的 C/N 比值。

1.3.3 傅里叶红外光谱表征 通过傅里叶红外光谱 (FTIR) 对样品中官能团表征, 分析样品结构。设置测定参数如下: 测试模式为 ATR 模式, 测试样品前扣除空气背景, 波数范围为 4 000~500 cm^{-1} , 扫描 32 次。

1.3.4 表面形貌观察 使用扫描电镜 (SEM) 观察 CS、Cin-CS 微观形貌。用牙签取少量粉末置于导电胶上, 吹掉未黏附样品, 固定后真空喷金处理, 观察样品的表面结构。

1.3.5 Cin-CS 的 pH 响应性和释放性能测定 Cin 标准曲线的绘制: 分别以 pH 3、4、5、6、7 的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液为溶剂, 配制相应 pH 的 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Cin 标准溶液, 分别取 0.50、0.75、1.00、1.25、1.50、2.00、2.25 mL 不同 pH 的 Cin 标准溶液置于 25 mL 容量瓶中, 用相应 pH 的缓冲液定容, 分别在 200~800 nm 内进行扫描, 确定最大吸收波长为 292 nm。记录在 292 nm 波长下的吸光度, 并绘制不同 pH 条件下 Cin 溶液的标准曲线。

Cin-CS 的 pH 响应性测定: 将 0.01 g 不同摩尔比的 Cin-CHO 与 CS-NH₂ 生成的 Cin-CS 分别加到 10 mL 不同 pH 的柠檬酸盐缓冲溶液中。反应 24 h 取样, 分别稀释相同倍数, 以相应 pH 缓冲液调零, 测定并记录稀释液在 292 nm 波长处的吸光度, Cin 的释放量以吸光度 (A_{292}) 表示。

Cin-CS 的 pH 响应行为测定: 称取一定量的 Cin-CS 样品分别加入到 pH 3、4、5、6、7 的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液中, 配制质量浓度的 1 mg/mL 溶

液, 分别在 2、4、6、8、24、48、72、96 h 取样, 测定其在 292 nm 处的吸光度, 根据上述 Cin 溶液标准曲线计算释放量。按式(2)计算 Cin-CS 中 Cin 累积释放率:

$$R = \frac{m}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为累积释放率, %; m 为 Cin 的释放量, g; m_0 为 Cin-CS 中含有的 Cin 的质量, g。

1.3.6 酸性高湿环境下 Cin 的释放性能 果蔬在储藏过程中, 由于生理代谢等活动会使包装环境内产生一定的 CO₂、挥发性酸和水等, 造成顶空高湿的酸性环境。通过向密闭环境中充入不同体积分数 (5%、10%、15%) 的 CO₂ 气体模拟酸性环境, 利用饱和氯化钠溶液模拟高湿效果。称取 0.2 g 的 Cin-CS 样品及对应接枝质量的 Cin 样品置于上述装置中, 分别于 1、2、3、4、5、6 d 取样, 用 pH 5 的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液配制质量浓度为 1 mg/mL 的样品溶液, 测定其在 292 nm 处的吸光度, 根据式(2)计算 Cin-CS 中 Cin 的累积释放率。

1.3.7 Cin-CS 对香蕉的保鲜应用试验 将香蕉置于保鲜盒中, 香蕉每份质量约为 170 g。设置空白组和 Cin-CS 添加质量分数 0.2、0.6、2.0 g/kg 试验组 (以香蕉质量计), 密封后于常温下进行贮藏, 分别于第 3、6、9 天取样。测定香蕉在贮藏过程中的失重率、果实硬度、可滴定酸度、可溶性固形物的变化, 各项指标测定重复 3 次。

失重率用称量法测定。利用物性分析仪测定香蕉果肉的硬度, 测定参数为: 起始力 0.5 N, 测前速度 2 mm/s, 测试速度 1 mm/s, 测后速度 2 mm/s, 压缩形变 50%, 触发点负载 5 g, 两次压缩间隔时间 5 s。每只香蕉果肉测定时选取 4 个不同部位, 计算平均值即为香蕉果肉硬度值。

取一定质量的香蕉果肉快速匀浆成香蕉泥, 称取 10 g 至 100 mL 容量瓶中, 去离子水定容并摇匀, 静置 0.5 h 后过滤, 取上清液 20 mL, 滴加 2 滴酚酞, 用 0.1 mol/L 的氢氧化钠标准液中和滴定, 记录氢氧化钠标准液的用量, 用去离子水代替滤液作为空白对照, 测定结果取平均值^[10]。可滴定酸 (苹果酸) 质量分数的计算见式(3):

$$R_{TA} = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times V \times f}{V_s \times m} \times 100\% \quad (3)$$

式中: R_{TA} 为可滴定酸 (苹果酸) 质量分数, %; V 为样品提取液总体积, mL; V_s 为滤液体积, mL; c 为氢氧

化钠标准液浓度, mol/L; V_1 为滴定滤液消耗氢氧化钠标准液体积, mL; V_0 为空白对照消耗氢氧化钠标准液体积, mL; m 为样品质量, g; f 为苹果酸的折算系数, g/mmol。

称取 10 g 香蕉果肉置于便携式搅拌机中, 按照质量比 1:1 加入去离子水, 快速匀浆。经 4 层纱布过滤得滤液, 通过数显糖度计测定可溶性固形物质量分数。

2 结果与分析

2.1 Cin-CS 元素分析

利用元素分析法测定不同 Cin-CHO 与 CS-NH₂ 反应摩尔比制备 Cin-CS 的取代度。由表 1 可知, 随着 Cin-CHO 与 CS-NH₂ 摩尔比的增加, Cin-CS 中 C/N 比值逐渐增加, 取代度逐渐增大; 当摩尔比增加到 4:1 以上, Cin-CHO 与 CS-NH₂ 摩尔比增加, 但取代度增幅不大, 趋于平缓, 接枝反应接近饱和。因此 Cin-CHO 与 CS-NH₂ 的摩尔比与产物取代度并无正比关系, 综合经济和产出, 选择 Cin-CHO 与 CS-NH₂ 摩尔比为 4:1 为最佳比例。

表 1 Cin-CS 的元素分析结果

Table 1 Results of elemental analysis of Cin-CS

$n(\text{Cin-CHO}):n(\text{CS-NH}_2)$	N 质量分数/%	C 质量分数/%	C/N	取代度
2:3	10.39	65.78	6.330 6	0.145 6
2:1	7.36	55.49	7.544 3	0.302 9
4:1	6.01	66.72	11.109 3	0.765 1
8:1	6.56	73.49	11.198 7	0.776 6

2.2 傅里叶红外光谱表征分析

为了验证 Cin 与 CS 是否接枝成功, 对产物进行傅里叶红外光谱的表征。Cin、CS、Cin-CS 的红外光谱图如图 1 所示。Cin-CS 中含有 Cin 和 CS 的特征峰, 并生成了新的峰。CS 红外光谱图中在 1 149~893 cm⁻¹ 处为 CS 多糖结构的峰^[8,11], 3 352 cm⁻¹ 处为 N—H 和 O—H 伸缩振动叠加的多重峰以及 1 591 cm⁻¹ 处为氨基的弯曲振动峰^[12]。Cin 的特征峰有 1 668 cm⁻¹ 处 C=O 的伸缩振动峰, 1 449 cm⁻¹ 和 1 495 cm⁻¹ 处苯环骨架的伸缩振动峰, 745 cm⁻¹ 和 686 cm⁻¹ 处苯环的 C—H 峰和烯烃的伸缩振动峰^[13-14]。Cin-CS 在 3 376、1 493、1 448、748、688 cm⁻¹ 以及 1 149~893 cm⁻¹ 处有峰, 代表含有壳聚糖和肉桂醛

的特征峰, 且 1 591 cm⁻¹ 处的峰消失, 表明反应消耗氨基; 在 1 633 cm⁻¹ 处出现新峰, 归属于 C=N 伸缩振动峰, 表明亚胺基的形成^[15], 以上结果证明 Cin 与 CS 接枝成功。

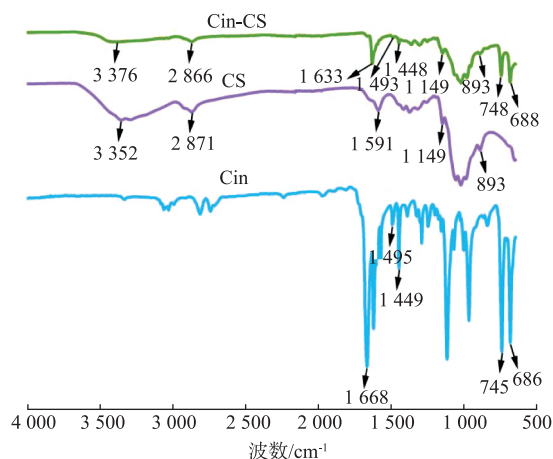


图 1 Cin、CS 和 Cin-CS 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of Cin, CS and Cin-CS

对不同 Cin-CHO 和 CS-NH₂ 反应摩尔比生成的 Cin-CS 进行红外光谱分析。由图 2 可知, 摩尔比不同会对吸收峰的强度产生影响, 但不会改变官能团的类型, 因此形成的谱峰基本一致, 证实了生成的物质具有相同的化学结构。其中主要的差异在于 1 634 cm⁻¹ 附近以及 748 cm⁻¹ 和 688 cm⁻¹ 处的峰, 随接枝反应中 Cin-CHO 的增加, 1 634 cm⁻¹ 处峰的强度逐渐增加, 说明衍生物生成的亚胺基增加, 结合 748 cm⁻¹ 和 688 cm⁻¹ 处代表 Cin 苯环的 C—H 峰和烯烃的伸缩振动峰强度的逐渐增强, 证实更多的肉桂醛被接枝至壳聚糖分子上, 这与取代度结果变化趋势一致。

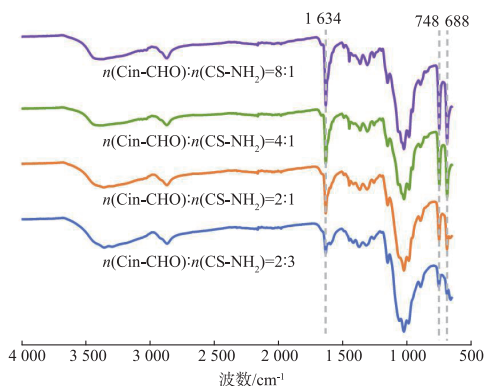


图 2 不同 Cin-CHO 和 CS-NH₂ 摩尔比形成的 Cin-CS 红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of Cin-CS formed by different molar ratios of Cin-CHO and CS-NH₂

2.3 微观形貌分析

将 CS、不同 Cin-CHO 和 CS-NH₂ 摩尔比反应生成的 Cin-CS 进行 SEM 观察, 结果如图 3 所示。与 CS 相比, Cin-CS 的表面更为粗糙, 同时反应摩尔比更高, 生成 Cin-CS 表面粗糙度更大。这可能是由于 Cin 接枝到 CS 骨架上破坏了 CS 的微晶结构, 降低了其结晶度, 壳聚糖骨架上由氢键作用形成的分子链堆积结构被破坏, 使分子间结构发生改变, 从而造成表面粗糙度发生变化^[8,16-18]。

2.4 Cin-CS 的 pH 响应性和释放性能测定

2.4.1 Cin-CS 的 pH 响应性 随着 Cin-CHO 和

CS-NH₂ 摩尔比值的增加, 反应生成的 Cin-CS 在相同 pH 条件下测定的吸光度逐渐增加, 但当 Cin-CHO 与 CS-NH₂ 摩尔比为 8:1 时, 其 Cin 的释放量不如 Cin-CHO 与 CS-NH₂ 摩尔比为 4:1 的 Cin-CS, 说明取代度越高并非释放的肉桂醛越多 (见图 4)。Cin-CS 释放肉桂醛的量与 pH 相关, pH 升高, 吸光度增加, 表明释放的 Cin 增多, 证明其释放具有 pH 响应性。综合考虑经济、取代度以及释放量, 选择 Cin-CHO 与 CS-NH₂ 摩尔比为 4:1 接枝得到的 Cin-CS 应用于后续研究。

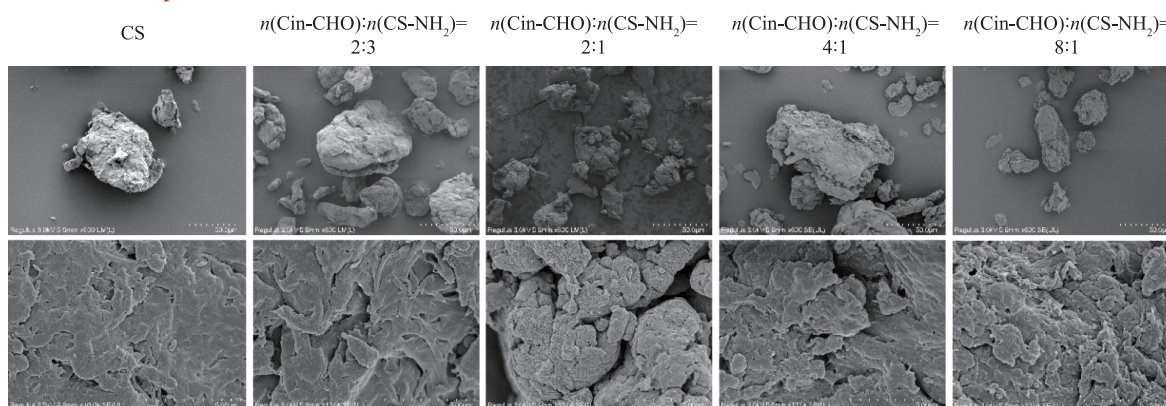


图 3 CS、不同氨基与醛基反应摩尔比形成的Cin-CS 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of CS, Cin-CS formed by different reaction molar ratios

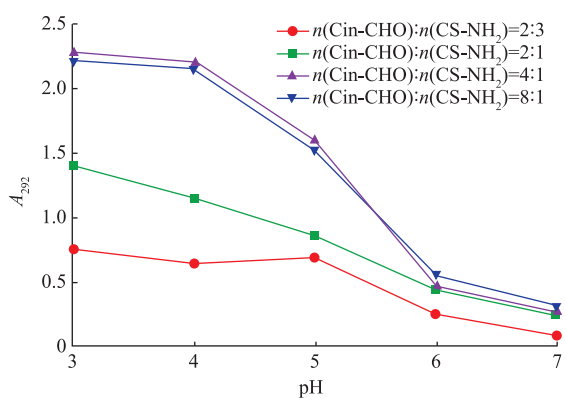


图 4 Cin-CS 的 pH 响应性

Fig. 4 pH responsiveness of Cin-CS

2.4.2 Cin-CS 的 pH 响应行为分析 为了研究 Cin-CS 在不同 pH 下的控释行为, 以不同 pH 的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液为响应介质, 研究 Cin-CS 中亚胺键的水解程度以及 Cin 的释放情况。由图 5 可知, Cin-CS 的释放行为受 pH 影响较大, 随着 pH 的降低, 亚胺键的水解程度增大, Cin 的释放量也逐渐增多, 呈现累积释放率随 pH 降低而增加的趋势。最

高累积释放率达 86.64% (pH 3), 而最低累积释放率小于 11% (pH 7), 说明 Cin-CS 具有在酸性条件下响应释放, 在中性条件下保持稳定的特点。在 pH < 7 的酸性环境中, Cin-CS 的释放率先增加后保持相对稳定, 在 8 h 时达到最大累积释放率。

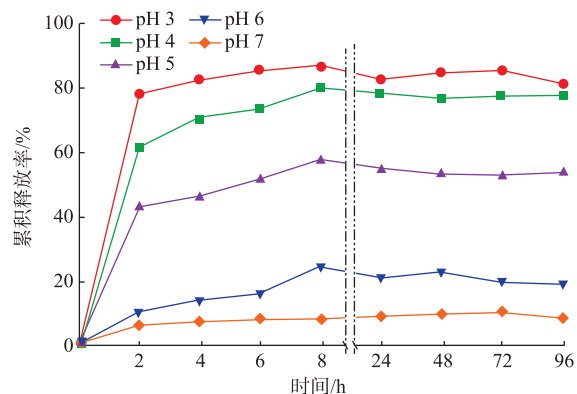


图 5 Cin-CS 在不同 pH 缓冲液中的释放行为

Fig. 5 Release behavior of Cin-CS in different pH buffers

2.4.3 Cin-CS 在酸性高湿环境下的释放行为分析 如图 6 所示, 在 CO₂ 体积分数 5%、10%、15% 条件

下, Cin 的累积释放率规律基本一致, 没有响应性释放的效果。在 1 d 时累积释放率较高, 具有高挥发特性。在第 4 天时基本挥发完全, 并不能达到持续释放的效果。与 Cin 相比, Cin-CS 累积释放率随 CO₂ 体积分数的提高(即环境 pH 的降低)而提高, 这与其在 pH 缓冲液中的响应性一致, 也在一定程度上证明 Cin-CS 能够感知果蔬贮藏过程中 CO₂ 体积分数变化所带来的环境酸性改变, 结合高湿度条件触发亚胺键可逆断裂释放 Cin, 达到保鲜目的。随贮藏时间的延长, 累积释放率缓慢增加, 呈现持续释放效果。在第 6 天时, CO₂ 体积分数为 15% 的条件下, Cin 累积释放率最高, 为 34.8%。

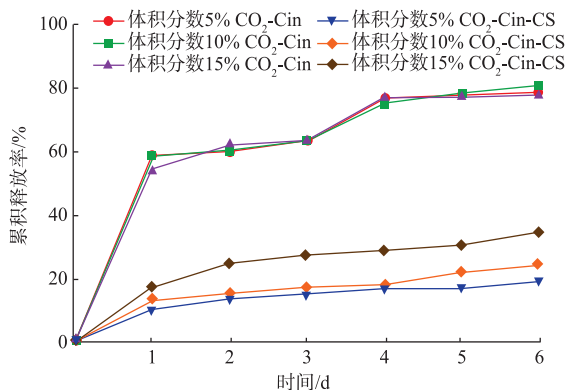


图 6 Cin, Cin-CS 在不同 CO₂ 体积分数下的释放行为
Fig. 6 Release behavior of Cin and Cin-CS at different CO₂ volume fractions

2.5 Cin-CS 对香蕉的保鲜应用实验 在贮藏期间, 空白组香蕉表面出现大量菌落, 有汁液渗出, 严重腐败, 完全失去商业价值。使用 Cin-CS 处理能较好地保持香蕉形态。其中 0.2 g/kg 组由于添加量较少, 出现小型菌落, 部分腐败; 0.6 g/kg 组香蕉果皮发生褐变, 2.0 g/kg 组香蕉果皮仅出现少量褐变。整体来说保鲜效果与 Cin-CS 的使用量呈正相关。

2.5.1 Cin-CS 处理对香蕉失重率的影响 香蕉是一种呼吸跃变型水果, 在贮藏过程中, 由于呼吸作用、蒸腾作用等造成水分的耗损, 质量减轻, 降低其商业价值。由图 7 可知, 香蕉失重率随贮藏时间的延长而逐渐增加, 在第 6 天时使用 Cin-CS 处理的香蕉失重率明显低于空白组, 降低了失重率的上升幅度。第 9 天时, 空白组香蕉失重率达到 7%, 而 0.2 g/kg 组、0.6 g/kg 组、2.0 g/kg 组香蕉失重率分别为 4.18%、3.56%、2.10%, 贮藏损失明显降低。说明 Cin-CS 能够释放 Cin, 有效抑制香蕉贮藏过程中质量损失。

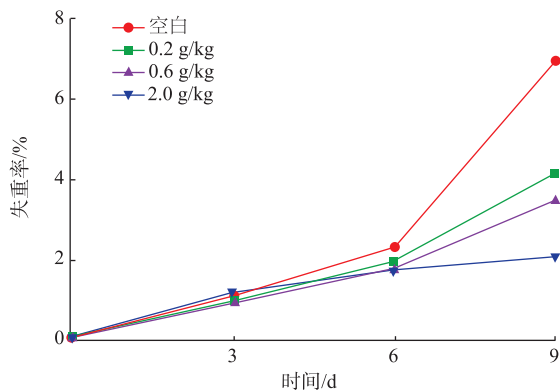


图 7 不同质量分数 Cin-CS 处理对香蕉失重率的影响
Fig. 7 Effect of different quality grades of Cin-CS treatment on the weight loss rate of bananas

2.5.2 Cin-CS 处理对香蕉硬度的影响 果实硬度是衡量果实成熟度和贮藏品质的重要指标之一^[10]。在贮藏过程中, 乙烯释放调控香蕉采后成熟过程, 果肉中淀粉逐步转变成可溶性糖, 导致果肉变软, 硬度降低^[9]。由图 8 可以看出, 整个过程中, 香蕉果肉的硬度呈现逐渐降低的趋势。贮藏 9 d 后, 空白组的硬度降为 27 g, 仅为初始值的 2.05%, 且汁液渗漏严重, 明显不能食用。而 Cin-CS 组在贮藏期内硬度下降缓慢, 有效延缓香蕉果肉软化。

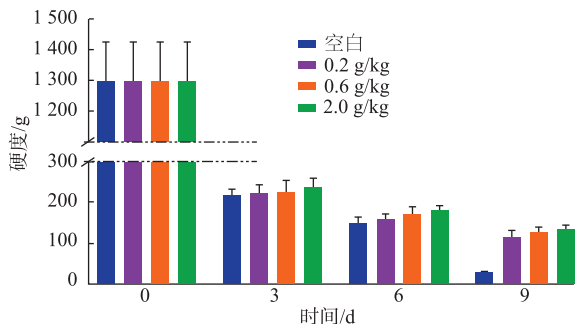


图 8 不同质量分数 Cin-CS 处理对香蕉硬度的影响
Fig. 8 Effect of different quality grades of Cin-CS treatment on the hardness of bananas

2.5.3 Cin-CS 处理对香蕉可滴定酸度的影响 可滴定酸度是影响香蕉品质的重要指标之一, 反映了香蕉的品质变化。香蕉未成熟期时酸度较低, 随着成熟度的增加, 酸度会增加, 直到达到最大值, 即果皮完全变黄。由于呼吸作用消耗有机酸, 导致酸度降低, 表明开始衰老^[20]。由图 9 可以看出, 在贮藏的 9 d 内, 可滴定酸度呈现先上升后下降的趋势, 说明香蕉经历成熟后衰老的过程。与空白组相比, 贮藏 3 d 时 Cin-CS 组可滴定酸度上升缓慢。随着时间的

延长,可滴定酸度逐渐下降,空白组的下降速度明显高于 Cin-CS 组。第 6~9 天,空白组香蕉可滴定酸度急剧上升,可能与微生物大量繁殖产生大量混合性酸有关,而 Cin-CS 处理组香蕉的可滴定酸度依然保持下降趋势,说明 Cin-CS 受环境刺激响应释放的 Cin 能够抑制微生物生长。

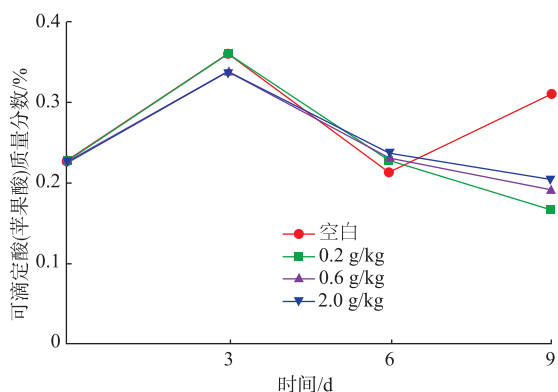


图 9 不同质量分数 Cin-CS 处理对香蕉可滴定酸度的影响

Fig. 9 Effect of different quality grades of Cin-CS treatment on the titratable acidity of bananas

2.5.4 Cin-CS 处理对香蕉可溶性固形物的影响

可溶性固形物主要是指可溶性糖,能直接反映香蕉成熟程度和品质变化^[21]。香蕉在未成熟期时含有大量的多糖类物质,主要成分为淀粉;进入成熟期,由于香蕉酶活性提高,分解淀粉为可溶性糖类物质,可溶性固形物上升^[22]。随贮藏时间的延长,单糖类物质会因呼吸代谢等活动而被消耗,呈现下降趋势^[23]。由图 10 可知,香蕉可溶性固形物质量分数在贮藏期呈先上升后下降。贮藏 3 d,各组香蕉可溶性固形物质量分数均上升。当果实开始衰老时,Cin-CS 处理使各组香蕉可溶性固形物质量分数下降幅度小于空白组。在第 9 天时,空白组香蕉可溶性固形物质量分数降低到 6.12%。0.2 g/kg 组、0.6 g/kg 组、2.0 g/kg 组分别为 6.98%、7.15%、7.40%。因此 Cin-CS 释放的 Cin 能够减缓香蕉贮藏过程中可溶性固形物

质量分数的降低,说明在一定程度上 Cin 可以延缓香蕉的衰老过程。

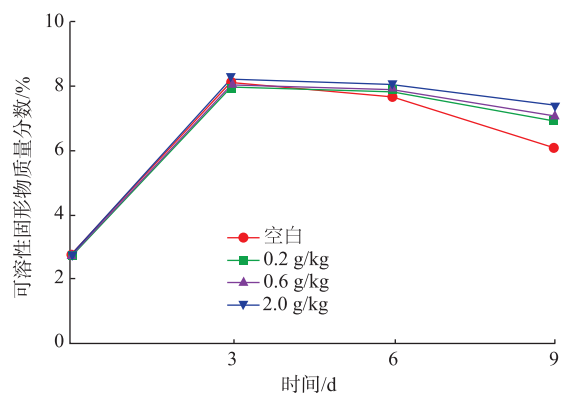


图 10 不同质量分数 Cin-CS 处理对香蕉可溶性固形物的影响

Fig. 10 Effect of different quality grades of Cin-CS treatment on the soluble solids of bananas

3 结语

Cin 的醛基能够与 CS 的活性氨基发生席夫碱反应,形成 Cin-CS,通过傅里叶红外光谱对 Cin、CS 和 Cin-CS 结构进行表征,Cin-CS 中出现亚胺键以及苯环的 C-H 峰和烯烃的伸缩振动峰波峰,验证了 Cin 与 CS 接枝成功。研究了不同 Cin-CHO 与 CS-NH₂ 的摩尔比对接枝度的影响,当摩尔比达到 4:1 时,取代反应基本达到饱和,取代度达 0.765 1。将 Cin-CS 置于不同 pH 缓冲液中,随着 pH 的降低,累积释放率逐渐升高,具有酸性释放、中性稳定的特点。以不同体积分数 CO₂ 的高湿环境模拟真实的果蔬贮藏环境,Cin-CS 处理能够响应环境的变化,随 CO₂ 体积分数升高,Cin 累积释放率增加。将 Cin-CS 应用到香蕉的保鲜中,能够减轻腐败、有效减少香蕉失重、延缓可溶性固形物的上升以及可滴定酸度的下降,说明 Cin-CS 对香蕉具有一定的保鲜效果。

参考文献:

- [1] ZHANG Y M, LI D P, LV J, et al. Effect of cinnamon essential oil on bacterial diversity and shelf-life in vacuum-packaged common carp (*Cyprinus carpio*) during refrigerated storage[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2017, 249: 1-8.
- [2] FRIEDMAN M. Chemistry, antimicrobial mechanisms, and antibiotic activities of cinnamaldehyde against pathogenic bacteria in animal feeds and human foods[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(48): 10406-10423.
- [3] JIN P, WU X, XU F, et al. Enhancing antioxidant capacity and reducing decay of Chinese bayberries by essential oils[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(14): 3769-3775.

- [4] JIANG Y, WANG D, LI F, et al. Cinnamon essential oil Pickering emulsion stabilized by zein-pectin composite nanoparticles: characterization, antimicrobial effect and advantages in storage application[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2020, 148: 1280-1289.
- [5] KENAWY E, OMER A M, TAMER T M, et al. Fabrication of biodegradable gelatin/chitosan/cinnamaldehyde crosslinked membranes for antibacterial wound dressing applications[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2019, 139: 440-448.
- [6] 崔芮. 肉桂醛可生物降解抗菌活性包装膜的性能及其释放规律研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- [7] KUSWANDI B, MURDYANINGSIH E A. Simple on package indicator label for monitoring of grape ripening process using colorimetric pH sensor[J]. **Journal of Food Measurement and Characterization**, 2017, 11(4): 2180-2194.
- [8] 邹凌云. pH 响应释放型肉桂醛-壳聚糖席夫碱的制备及其果蔬保鲜应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021.
- [9] 董泽义. 壳聚糖新型衍生物的制备、表征及其保鲜、抗氧化性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
- [10] 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.
- [11] CHANG W, LIU F, SHARIF H R, et al. Preparation of chitosan films by neutralization for improving their preservation effects on chilled meat[J]. **Food Hydrocolloids**, 2019, 90: 50-61.
- [12] YANG S Y, MIAO Q J, HUANG Y P, et al. Preparation of cinnamaldehyde-loaded polyhydroxyalkanoate/chitosan porous microspheres with adjustable controlled-release property and its application in fruit preservation[J]. **Food Packaging and Shelf Life**, 2020, 26: 100596.
- [13] HERAS-MOZOS R, HERNÁNDEZ R, GAVARA R, et al. Dynamic covalent chemistry of imines for the development of stimuli-responsive chitosan films as carriers of sustainable antifungal volatiles[J]. **Food Hydrocolloids**, 2022, 125: 107326.
- [14] LI Y Q, KONG D X, WU H. Analysis and evaluation of essential oil components of cinnamon barks using GC-MS and FTIR spectroscopy[J]. **Industrial Crops and Products**, 2013, 41: 269-278.
- [15] CHEN N L, KONG P P, FENG H X, et al. Corrosion mitigation of chitosan schiff base for Q235 steel in 1.0 M HCl[J]. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, 2019, 5(1): 27.
- [16] ELDIN M S M, HASHEM A I, OMER A M, et al. Preparation, characterization and antimicrobial evaluation of novel cinnamyl chitosan Schiff base[J]. **International Journal of Advanced Research**, 2011, 3(3): 741-755.
- [17] 段丽红, 吴正治, 郭祀远, 陈利国. 超声强化苯甲醛接枝壳聚糖的缩合反应[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2013, 31(3): 77-80.
- DUAN L H, WU Z Z, CHEN S Y, CHEN L G. Ultrasonic-assisted condensation of chitosan with benzaldehyde[J]. **Journal of Shaanxi University of Science & Technology**, 2013, 31(3): 77-80. (in Chinese)
- [18] GAVALYAN V B. Synthesis and characterization of new chitosan-based Schiff base compounds[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2016, 145: 37-47.
- [19] 程瑶. 香蕉气调保鲜中降解乙烯的 Bi-Mn 双金属氧化物催化剂制备及其应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
- [20] AQUINO C F, SALOMÃO L C C, CECON P R, et al. Physical, chemical and morphological characteristics of banana cultivars depending on maturation stages[J]. **Revista Caatinga**, 2017, 30(1): 87-96.
- [21] 公谱. 采收成熟度和 1-MCP 处理对冷藏晚香蕉李果实品质和褐变的影响[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2010.
- [22] 袁小雅. 施保功对香蕉保鲜效果研究及安全性评价[D]. 海口: 海南大学, 2013.
- [23] LE K H, LA D D, NGUYEN P T M, et al. Fabrication of *Cleistocalyx operculatus* extracts/chitosan/gum arabic composite as an edible coating for preservation of banana[J]. **Progress in Organic Coatings**, 2021, 161: 106550.

(责任编辑: 张馨文)