

应用领域

羧甲基壳聚糖在果蔬保鲜中的应用研究进展

吴 伟, 林宝凤*

(广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

摘要:综述了羧甲基壳聚糖的特性及其在果蔬的涂膜保鲜中的应用研究进展, 讨论了羧甲基壳聚糖的浓度、分子量、pH值、取代度对其特性的影响, 介绍了羧甲基壳聚糖对果蔬的涂膜保鲜效果。本文对开发羧甲基壳聚糖在果蔬防腐保鲜方面的应用具有理论指导意义。

关键词:羧甲基壳聚糖; 特性; 保鲜

壳聚糖是甲壳素脱乙酰基的产物, 是一种天然的阳离子高分子多糖, 它来源丰富, 无毒无害, 无污染及可降解, 已广泛应用于化工、食品、化妆品、环保及医药等诸多领域^[1]。但壳聚糖仅溶于某些酸性介质, 限制了其应用范围。对壳聚糖进行化学修饰即可得羧甲基壳聚糖, 根据羧甲基的取代位置不同可以获得 *O*-羧甲基壳聚糖、*N*-羧甲基壳聚糖和 *N, O*-羧甲基壳聚糖三种产物。与壳聚糖相比, 羧甲基壳聚糖在果蔬保鲜方面的独特之处在于其具有一些优良的特性, 如水溶性、成膜性、吸湿保湿性、抗菌性、安全无毒性等^[2], 更适合于现代果蔬保鲜贮运的要求。本文主要介绍羧甲基壳聚糖性能中与果蔬保鲜密切相关的特性, 讨论其影响因素。结合作者的保鲜应用研究, 综述了羧甲基壳聚糖对果蔬的涂膜保鲜效果及研究进展。旨在为羧甲基壳聚糖在果蔬防腐保鲜方面的应用提供一些参考。

1 羧甲基壳聚糖的特性

1.1 水溶性

取代度大于 0.6 的羧甲基壳聚糖易溶于水^[3], 随着取代度的提高, 其水溶性愈好。羧甲基壳聚糖的水溶性, 除了因为它是一种羧酸钠盐而溶于水外, 还有一个原因是羧甲基的导入, 破坏了壳聚糖分子的螺旋形构型, 使其结晶度大大降低, 几乎成为无定型。与甲壳素和壳聚糖相比, 羧甲基壳聚糖的水溶性大大提高, 并可以在广泛的 pH 值范围内溶解。

1.2 成膜性

通过涂膜或浸渍或喷雾方法, 可将羧甲基壳聚糖稀溶液涂在果蔬上, 晾干后即可在果蔬表面形成 4 μ m 左右的半透膜, 此膜对气体有选择通透性^[4], 如对氧气、二氧化碳、乙烯具有一定的选择渗透性。它能阻碍大气中氧的渗入, 防止或推迟果蔬的氧化作用, 果蔬呼吸产生的二氧化碳不易透出, 诱使果蔬熟化的乙烯可以透出, 结果使果蔬贮藏微环境含较多的二氧化碳气体和较少的氧气, 从而调节果蔬的采后生理代谢, 使果蔬能达到令人满意的保鲜效果。

与壳聚糖膜相比, 羧甲基壳聚糖膜的韧性(伸缩率)较好, 但机械性能较差, 且随着取代度的增加而降低。这是由于醚化反应使壳聚糖的晶体结构发生部分改性, 使羧甲基壳聚糖的分子间氢键减少, 所以其韧性好; 而随着取代度的增大, 即壳聚糖分子中羧基的数目增多, 壳聚糖的晶体结构被破坏的程度越大, 所以其机械性能随着取代度的增加而降低^[5]。羧甲基壳聚糖可以与纤维素、明胶等形成共混膜, 改善其

基金项目: 国家自然科学基金项目(50268001) Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

作者简介: 吴伟(1981-), 男, 硕士研究生, 从事果蔬保鲜材料的基础研究。

* 通讯联系人。E-mail: linbf941@gxu.edu.cn

膜的性能。

1.3 吸湿保湿性

羧甲基壳聚糖上的羧基及胺基都是亲水基团,有着较强的吸水性,具有与透明质酸相似的吸湿、保湿效果。0.25%羧甲基壳聚糖溶液的吸湿度与20%的丙三醇相当,且溶液的粘度恒定^[6]。与壳聚糖相比,由于羧甲基的引入,羧甲基壳聚糖的吸湿保湿性能显著增强。

羧甲基壳聚糖的吸湿保湿性能良好,其吸湿保湿性能与时间、分子量、脱乙酰度和取代度有关。在初期吸湿速率较快,以后吸湿速率逐渐减缓,经过24h就基本达到平衡。随着分子量的增加,羧甲基壳聚糖的吸湿性能逐渐增强,当相对湿度为81%时,分子量大于1万的样品吸湿性能略强于透明质酸,而分子量小于1万的样品吸湿性能稍低;当相对湿度为43%时,分子量大于0.5万的N,O-羧甲基壳聚糖的吸湿率均略强于透明质酸。羧甲基壳聚糖的吸湿保湿性能与脱乙酰度、取代度也密切相关,羧甲基壳聚糖的吸湿率随着脱乙酰度的提高而增大,脱乙酰度为50%左右时其吸湿率达到最大,与之相反,此时其保湿率为最低。当相对湿度为81%时,50%脱乙酰度羧甲基壳聚糖的吸湿率强于透明质酸,当相对湿度为43%时,不同脱乙酰度羧甲基壳聚糖的吸湿率都强于透明质酸。随着取代度的提高,羧甲基壳聚糖的吸湿保湿性能也逐渐增强,取代度从0.4增加到0.6时,吸湿保湿率增加很快,从0.6增加到1.2时,其吸湿保湿率增加缓慢,当取代度大于1.0时其吸湿保湿率反而会有所降低。取代度为0.6至1.2时,羧甲基壳聚糖的吸湿保湿性能相当或略强于透明质酸^[7,8]。

1.3 抗菌性

研究表明^[9]羧甲基壳聚糖对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、枯草杆菌这三种常见的食品腐败菌有较强的抑制作用,其中对金黄色葡萄球菌的抑制效果最好,其最小抑制浓度为0.1%,对大肠杆菌、枯草杆菌最小抑制浓度均为0.2%。羧甲基壳聚糖对酵母菌群、黄曲霉素、黑曲霉等也有明显的抑制作用。在室温(22~30℃)自然气候条件下,在酱油中添加0.07%的O-羧甲基壳聚糖,其抑制酵母菌繁殖的效果优于苯甲酸和苯甲酸钠,且可敞开放一个月以上,对酱油的品质和风味无任何影响^[10]。N-羧甲基壳聚糖可使黄曲霉素减少90%以上,真菌生长降低一半以上,其存在还抑制了孢子发芽和真菌体孢子的形成^[11]。N,O-羧甲基壳聚糖在水溶液中易形成牢固膜,不利于细菌和大部分真菌的生长,对烟草中的主要霉菌—黑曲霉有很强的抑制作用^[12]。羧甲基壳聚糖对口腔重要厌氧菌也有一定程度的抑制能力,尤其是对蛀齿细菌有特别强的抑制作用^[13]。

羧甲基壳聚糖是一种两性聚电解质,由于引入了一COOH,羧甲基壳聚糖较壳聚糖有更好的抗菌性,它的抗菌性与浓度、分子量、pH值、取代度有关。研究表明^[14~16],羧甲基壳聚糖的有效抗菌pH为5.0~7.0。随着浓度的增大,N,O-羧甲基壳聚糖的抗菌活性明显增强。随着分子量的降低,N,O-羧甲基壳聚糖的抑菌效果显著提高,当分子量大于 1×10^5 时,N,O-羧甲基壳聚糖几乎不具备抑菌功能,而当分子量小于5000时,其抑菌活性明显增强。随着取代度的提高,O-羧甲基壳聚糖的抗菌性呈现出先增强后减弱的趋势,最佳点出现在分子量20万、pH值6~8、取代度0.6左右。

羧甲基壳聚糖的抗菌机制比较复杂。陈凌云等^[15]认为羧甲基壳聚糖的抑菌作用可能有以下几种机理:一是药物通过吸附在细胞表面形成一层高分子膜,阻止营养物质向细胞内的运输,或药物吸附在细胞膜表面,改变了细胞膜的选择透过性,致使细胞质流失,细胞质壁分离,从而起到抑菌杀菌作用。二是药物渗透进入细胞体内,吸附细胞体内带有电荷的细胞质,发生絮凝作用,扰乱细胞正常的生理活动,或阻断细菌体内DNA的转录从而抑制细菌的繁殖。N,O-羧甲基壳聚糖分子量越小,抗菌性能越强,抗菌作用机理可能与后一种有关。

伊田藤雄^[17]认为壳聚糖的抗菌性主要来源于分子链上带正电的取代基 NH_3^+ , NH_3^+ 与微生物细胞壁中的唾液酸磷脂等阴离子相互吸引,阻碍了微生物的代谢和繁殖。壳聚糖羧甲基化后分子中含有一COOH,可使更多的氨基质子化,使抗菌因子数量增加;同时 COO^- 和 NH_3^+ 两种基团可形成分子内或分子间的氢键,使大分子链柔顺性下降,分子链更加舒展,在取代度不太高时 NH_3^+ 的被包埋程度下降,暴露的 NH_3^+ 能与细菌充分作用,因而羧甲基壳聚糖显示出比壳聚糖更强的抗菌活性。

1.4 络合性

羧甲基壳聚糖分子中除含有一OH、 -NH_2 基团外,还有大量的羧基 -COOH ,因而它是一种很好的高分子螯合剂,能有效地与许多重金属离子Fe、Cu、Ni、Ag、Zn、Cd等生成稳定的络合物。因此,将羧甲基壳聚糖添加到食品中,它会与对脂肪氧化腐败有促进作用的铁、铜等金属离子形成螯合物,从而抑制了金属离子的催化活性,起到延缓脂肪的自动氧化酸败的作用。

2 羧甲基壳聚糖在果蔬保鲜中的应用

果蔬由于呼吸作用比较旺盛,如果贮藏不善,很容易发生腐烂。据报道国内一些果蔬的腐烂率高达25%~40%^[18],因此选择适宜的贮藏保鲜工艺,保证水果和蔬菜采后的商品质量,具有重大的社会效益和经济效益。目前,果蔬的保鲜方法主要有气调法、冷藏、药物处理和涂膜法等。由于涂膜保鲜具有简单易行、成本低等优点,受到国内外普遍的重视。羧甲基壳聚糖作为一种新型的天然涂膜保鲜剂正逐渐为人们所重视和研究,以羧甲基壳聚糖为主体的保鲜剂比以壳聚糖为主体的保鲜剂更优越,前者很好的水溶性和较强的抗菌性,使得它的使用更方便,保鲜范围更广,效果更佳。

魏玉西等^[19]对N、O-羧甲基壳聚糖常温保鲜草莓的研究结果显示,N、O-羧甲基壳聚糖涂膜能显著的降低果实的感染率(有腐烂斑点的草莓占总数的百分比)。将新鲜草莓在保鲜溶液中浸泡30s,取出摆放在搪瓷盘中晾干,12h后密封常温贮存,每隔两天检查1次霉菌感染情况,在室温下,单独使用N、O-羧甲基壳聚糖和山梨酸钾对草莓进行保鲜6天实验,平均感染率为23%和23.7%,将两者混合使用,即1.5%的N、O-羧甲基壳聚糖与0.025%的山梨酸钾以体积比1:1的比例混合,则感染率仅为5%,与空白对照感染率降低30%。研究者认为这主要是由于N、O-羧甲基壳聚糖薄膜对草莓呼吸的抑制作用所致,而山梨酸钾对真菌的抑制也起到了一定的作用。

张敏等^[20]用羧甲基壳聚糖1.0%、丙二醇2%、聚乙烯醇1.5%、尼伯金丙酯0.05%制成HCF(保鲜剂的代号)保鲜剂,用其涂膜桃子,放入聚乙烯薄膜袋中冷藏(3~5℃),可以有效降低桃子的呼吸强度,推迟呼吸跃变时间,还可以降低桃子的聚半乳糖醛酸酶活力,使果胶质分解减少、可溶性固形物含量降低、果实软化减慢,还能够一定范围内抑制桃子超氧化物歧化酶活力,减少丙二醛的产生量,延缓桃子的衰老。

唐本铤等^[21]研究了不同的贮藏方法对猕猴桃的保鲜效果,结果发现以N、O-羧甲基壳聚糖的水溶性胶为被膜剂与 KMnO_4 乙烯吸附剂制成保鲜剂,果实浸润后装入聚乙烯袋的贮藏方法效果很好。用此法在常温下贮藏果实3个月,与冷藏对照组相比,果实的总损失率(坏果+失水)无差异,而好果率为100%,且果实有一定的硬度,色味正常,空白对照组却在室温下经一个月的贮藏几乎全部坏掉。维生素C含量在贮藏3个月后还略有增长,从63mg/100g增加到81mg/100g,糖分从3%增加到10%,而酸度无变化,这说明在后熟期间,成熟度越高其Vc含量越高、糖酸比越高。研究者用N、O-羧甲基壳聚糖在黄香蕉苹果、红香蕉苹果、雪花梨和西红柿等水果的保鲜方面也取得了良好的效果。

N、O-羧甲基壳聚糖用于温州蜜柑保鲜也取得了良好的效果,将采摘3天后的果实分别用1%和2%的N、O-羧甲基壳聚糖溶液,自来水进行处理(对照组)及聚乙烯(PE)塑料袋单果包装处理,果实处理后待表面晾干放入塑料周转箱内,并置仓库常温(-1℃~21℃)下贮藏。试验结果表明,经N、O-羧甲基壳聚糖处理的温州蜜柑果实,呼吸强度和乙烯释放速率要明显低于对照,其降低幅度随处理浓度的提高而有所增加。试验结果还表明,温州蜜柑经N、O-羧甲基壳聚糖处理后,对降低果实的干烂耗也具有较好的效果。贮藏3个月,2%N、O-羧甲基壳聚糖处理的果实总损耗为21.3%,其中烂耗为7.15%,干耗为14.15%,分别比对照果实低15.01和9.23个百分点。值得指出的是,用PE袋单果包装果实,贮藏前期果实的烂耗与2%N、O-羧甲基壳聚糖处理组基本相似,但用PE袋贮藏柑桔对低温较敏感,贮藏后期由于气温突然下降,贮藏环境温度下降到0℃以下,造成果实发生严重水肿病害,烂果剧增。而用N、O-羧甲基壳聚糖贮藏温州蜜柑则可避免这一缺点,在贮藏温度短期较低(0℃左右,3~4天)时,不会发生水肿病害。另外,经N、O-羧甲基壳聚糖处理的果实,其糖分、有机酸、维生素C等营养物质的消耗速率随果实

呼吸强度的降低,也略有减缓,并与处理浓度呈一定的负相关性^[22]。

在对杏的保鲜研究中发现,不同取代度的羧甲基壳聚糖保鲜效果不同,常温下,取代度在0.4左右的羧甲基壳聚糖保鲜效果最好。羧甲基壳聚糖对杏的保鲜效果优于山梨酸钾,可与其配合使用,取代度为0.4的羧甲基壳聚糖(浓度为0.1%) and 山梨酸钾(浓度为0.025%)两者等体积混合对杏的保鲜效果(6天)最佳,与空白对照,感染率降低30%^[23]。

N, O-羧甲基壳聚糖涂膜保鲜剂对油豆角的保鲜结果显示,涂膜处理的油豆角呼吸强度、多酚氧化酶和过氧化物酶活性、丙二醛含量与壳聚糖涂膜组和对照组相比均为最低,从生理指标和感观指标考虑,羧甲基壳聚糖涂膜处理油豆角的贮藏效果最好。*N, O*-羧甲基壳聚糖涂膜保鲜的油豆角,在温度25℃、相对湿度75~80%的环境下贮藏14天仍具有商品价值^[24]。

用羧甲基壳聚糖浸渍黄瓜,取出晾干后室温下贮藏12天后其维生素C、酸、糖分别比空白黄瓜高62%、32%和70%。浸涂卢柑,室温贮藏23天后其维生素C、水分仅有少量的变化,较好地保存了卢柑的色香味^[25]。

Carolán^[26]等用*N, O*-羧甲基壳聚糖进行了作为绿色食品保鲜剂的试验,发现室温下储存6个月后的苹果和储存前一样。Haise^[27]用*N, O*-羧甲基壳聚糖涂抹在梨、桃、苹果、番茄上,形成一层薄膜,可减少氧气进入和阻碍二氧化碳逸出水果,从而代替低温冷藏措施,该涂膜剂已获得加拿大政府的生产许可证。

作者的研究发现羧甲基壳聚糖应用于亚热带水果的保鲜有明显的效果,如将羧甲基壳聚糖保鲜剂涂膜保鲜荔枝^[28],能有效的阻止果实水分的散失,减慢果皮褐变速度,能较好地保存荔枝的营养成分,并能很好地抑制微生物对果的侵染,有较明显的保鲜效果。目前作者正尝试将其用于龙眼、芒果等其它水果的保鲜。

综上所述,羧甲基壳聚糖在果蔬上的保鲜作用是比较明显的。一方面,羧甲基壳聚糖在果蔬表面形成连续的具有选择通透性的高分子膜,可调节二氧化碳和氧气的透过率,后熟期产生的乙烯气体能从膜内逸出,从而使膜内能保持高浓度的二氧化碳,抑制其呼吸作用,延长其保鲜期。另一方面,羧甲基壳聚糖由于引入了-COOH,具有更强的抗菌活性。

3 结论与展望

羧甲基壳聚糖是一种天然的多糖涂膜保鲜剂,来源丰富,无毒无味,抑菌性强,在果实表面形成的膜具有很好的气体选择通透性,能有效地降低果蔬的呼吸强度和蒸腾作用,从而保持果蔬的新鲜度,延长果蔬的贮藏寿命。与壳聚糖相比,羧甲基壳聚糖的功能性质有所提高,具有更高的亲水性,更强的生物相容性,更大的生物降解性和更易处理的物理形态^[29],因而其保鲜剂的配制、使用更方便,应用范围也更广泛。虽然对于羧甲基壳聚糖在保鲜机理方面的研究并没有深入明确的科学解释,尚需一定的科学试验进一步的验证与完善,但是可以预见随着对羧甲基壳聚糖性质和应用的深入研究,羧甲基壳聚糖在果蔬保鲜方面将会发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] 李桂芳,张晓虹. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2000, 19(3): 235.
- [2] Dingh D K, Ray A R. J Macromol Sci, 2000, C40: 69.
- [3] 赵爱杰,原续波,常津. 高分子通报, 2004, (4): 59.
- [4] Hayes E R. USP 4619995.1986.
- [5] 王敏娟,彭湘红,李琼. 应用化工, 2001, 30(2): 35.
- [6] 吴勇,黎碧娜. 香料香精化妆品, 2001, (2): 17.
- [7] Chen L, Du Y, Zeng X. Carbohydr Res, 2003, 338: 333.
- [8] 陈凌云,杜子民,肖玲,等. 应用化学, 2001, 18(1): 5.
- [9] 杨文鹤,裴迪红,孙爱飞(等). 食品科技, 2003, (1): 58.
- [10] 刘流,郭红英. 食品科学, 2002, 23(5): 130.
- [11] 沈东风,孔祥东,贾之慎. 海洋科学, 2000, 24(7): 28.

- [12] 许萍, 宁敏, 于丽莎. 功能高分子学报, 2002, 15(1); 53.
- [13] 唐涛, 薛毅, 信玉华, 等. 中国微生态学杂志, 2003, 15(6); 337.
- [14] 付强. 甲壳素/壳聚糖及其衍生物抗菌性的研究. 天津: 天津大学, 1998.
- [15] 陈凌云, 杜予民, 刘义. 武汉大学学报(自然科学版), 2000, 46(2); 191.
- [16] 徐怀玉. 羧甲基壳聚糖在壳聚糖/粘胶抗菌纤维中应用的研究. 天津: 天津大学, 2001.
- [17] 伊田藤雄. 工业材料, 1997, 45(8); 41.
- [18] 王海青, 高忠良. 中国食品添加剂, 2002(6); 68.
- [19] 魏玉西, 李钊. 海洋科学, 1998, (2); 3.
- [20] 张敏, 洪伯镗, 王专, 等. 食品科技, 2004, (1); 86.
- [21] 唐本班, 杨军艳, 杨定国, 等. 食品与发酵工业, 1994, (4); 31.
- [22] 高经成. 商品储运与养护, 1996, (1); 35.
- [23] 王海青. 壳聚糖及其衍生物的开发及应用. 天津: 河北工业大学, 2003.
- [24] 连玉晶. N-O-羧甲基壳聚糖涂膜保鲜剂在油豆角上的应用研究. 哈尔滨: 东北农业大学, 2003.
- [25] 张文清, 金鑫荣. 功能高分子学报, 1994, 7(3); 333.
- [26] Carolan C A, Blair H S, Allen S J, et al. Chem Eng Res Des, 1991, 69; 195.
- [27] 孟庆忠, 刘志恒, 张华峰, 等. 沈阳农业大学学报, 2001, 32(1); 66.
- [28] 林宝凤, 梁兴泉. 广西科学, 2003, 10(1); 65.
- [29] 夏文水, 吴焱楠. 无锡轻工大学学报, 1995, 14(4); 372.

The Development of the Application of Carboxymethyl Chitosan on Fruits and Vegetables Preservation

WU Wei, LIN Bao-feng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The characteristics of carboxymethyl chitosan and the research development of the application of carboxymethyl chitosan on fruits and vegetables preservation were summarized in this paper. The effects of concentration, molecular weight, pH value and carboxymethylation degree on the characteristics of carboxymethyl chitosan were discussed in details. The preservation effects of carboxymethyl chitosan on the fruits and vegetables were studied. The results showed that the prospect of carboxymethyl chitosan application on fruits and vegetables preservation were good. It had reference to the application of carboxymethyl chitosan on fruits and vegetables preservation.

Key words: Carboxymethyl chitosan; Characteristics; Preservation