

Harpin 处理结合羧甲基壳聚糖/海藻酸钠复合涂膜对哈密瓜保鲜效果的影响

周研, 谢晶, 周然, 李念文

(上海海洋大学食品学院, 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306)

摘要: 为了探讨采后 Harpin 诱导处理结合羧甲基壳聚糖、海藻酸钠复合涂膜相对于单独的复合涂膜对哈密瓜的保鲜效果是否有提高, 在常温条件下 ($19 \pm 2^\circ\text{C}$), 用浓度为 90 mg/L 的 Harpin 浸泡哈密瓜 3 min , 再用 0.5% 羧甲基壳聚糖, 1% 海藻酸钠, 0.5% 甘油, 0.6% 吐温 80 和 0.5% 肉桂醛复配而成的复合涂膜剂涂膜处理. 以仅复合涂膜处理的哈密瓜做对比; 以不处理组作空白对照. 通过测定哈密瓜的维生素 C, 硬度, 过氧化物酶 (POD), 丙二醛 (MDA), 以及霉菌和酵母菌总数, 电子鼻等指标对哈密瓜进行品质评价. 试验结果表明, 与复合涂膜组相比, Harpin 诱导结合复合涂膜处理能够减少 Vc 流失, 保持果实硬度, 有效的抑制 MDA 含量升高, 且使哈密瓜气味产生变化, 但对 POD 活性的提高效果以及对果肉中霉菌和酵母菌含量的抑制效果并不显著 ($P > 0.05$). Harpin 诱导结合复合涂膜比仅用涂膜处理保鲜效果更好, 能延迟哈密瓜的贮藏期.

关键词: 哈密瓜; Harpin; 保鲜

文章编号: 1673-9078(2015)4-248-252

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.4.040

Effect of Harpin Treatment Combined with Carboxymethyl Chitosan-alginate Composite Coating on Hami Melon Preservation

ZHOU Yan, XIE Jing, ZHOU Ran, LI Nian wen

(College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University/Shanghai Aquatic Products Processing and Storage Engineering Technology Research Center, Shanghai 201306, China)

Abstract: The effect of harpin treatment combined with a carboxymethyl chitosan-sodium alginate composite coating on Hami melon preservation was compared with that of the composite coating alone. At roomtemperature ($19 \pm 2^\circ\text{C}$), Hami melons were immersed in 90 mg/L harpin for three minutes and coated with a composite coating agent composed of 0.5% carboxymethyl chitosan, 1% sodium alginate, 0.5% glycerol, 0.6% Tween 80, and 0.5% cinnamic aldehyde. Hami melons treated with the composite coating alone were used as the controls, and untreated Hami melons were used as the blank controls. The quality of Hami melon was evaluated based on Vc content, firmness, peroxidase (POD) activity, malondialdehyde (MAD), total yeast and mold counts, and electronic nose results. The composite coating combined with harpin treatment resulted in a reduced loss of Vc, a similar firmness, an effectively inhibited increase in MAD, and a different scent compared with that of the composite coating group. However, the effects of harpin treatment on POD activity and the inhibition of yeast and mold in pulp did not differ significantly among groups ($P > 0.05$). The harpin treatment combined with carboxymethyl chitosan-alginate composite coating had a better effect on preservation than did the control group and extended the storage life of Hami melon.

Key words: Hami melon; harpin; preservation

哈密瓜 (*Cucumis melo var. saccharinus*) 营养丰富、甘甜可口、风味独特是新疆闻名世界的水果。但采后

收稿日期: 2014-07-09

基金项目: 国家自然科学基金 (31201439); 上海高校一流学科建设项目资助, 学科名: 食品物流技术与安全 (B-5005-13-0002-4); 上海市科委工程中心建设项目 (11DZ2280300); 上海海洋大学优秀青年学科骨干培养计划 (海鸥计划) 资助项目

作者简介: 周研 (1988-), 男, 在读硕士, 主要从事冷链物流

通讯作者: 周然 (1977-), 男, 博士, 副教授, 主要从事冷链物流

哈密瓜易腐败变质, 导致贮藏期只有 2~3 周。为了延长哈密瓜的贮藏期, 国内外的学者常用壳聚糖等对哈密瓜涂膜处理, 并获得了良好的保鲜效果^[1~3]。随着对果蔬复合涂膜研究的不断深入, 壳聚糖及其衍生物等基础涂膜剂与天然植物提前物复合而成的复合涂膜剂不断应用到果蔬的保鲜研究中。张赟彬^[4]等将 Florida 橘油加入到壳聚糖膜中获得了阻湿性更好的复合膜; 陈楚英^[5]等将丁香提取液体加入到羧甲基纤维、蔗糖脂等为基础的膜, 制备出的复合涂膜可以提高新余蜜

橘的抗病性,降低腐败。借鉴前人的思路,以羧甲基壳聚糖以及海藻酸钠为基础膜剂,添加对霉菌酵母菌繁殖具有抑制作用的肉桂提取物的有效成分肉桂醛,制备出的复合涂膜,并用这种复合涂膜处理哈密瓜,是一种新的哈密瓜保鲜方式。此外,哈密瓜在贮藏前的用热水^[3],Harpin^[6]浸泡作为前处理,都具有良好的保鲜效果。Harpin作为一种天然植物诱导剂,它可以激发植物的过敏反应,使其获得抗病性。WANG Yi^[6]等利用Harpin诱导处理甜瓜,发现它可以激活抗病性相关的过氧化物酶(Peroxidase, POD)、几丁质酶(Chitinase, CHT),使哈密瓜获得一定的抗病性。国内外尚未见Harpin诱导前处理结合以羧甲基壳聚糖、海藻酸钠为基础的复合涂膜对哈密瓜保鲜的报道。

试验以沪产新疆哈密瓜为材料,研究在常温条件下Harpin诱导前处理与以羧甲基壳聚糖、海藻酸钠为基础的复合抗菌涂膜剂涂膜处理相结合,对于哈密瓜的维生素C、硬度、POD、丙二醛(MDA)、霉菌酵母菌计数、电子鼻等指标的动态变化,期望能够找到有效的增加哈密瓜贮藏期的处理方法,为新疆哈密瓜的贮运保鲜提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用哈密瓜购自上海市哈密瓜研究所,挑选8~9成熟,个体大小均一、无机械损伤的哈密瓜。所有哈密瓜留5 cm左右的果梗,采后套上网袋,装箱,4 h内运到贮藏室待用。

复合涂膜剂的配制:取0.5%羧甲基壳聚糖,1%海藻酸钠,0.5%甘油,0.6%吐温80,0.5%肉桂醛,加蒸馏水溶解,磁力搅拌2 h后,用纱布过滤,再超声消泡30 min,密封待用。

试验试剂:羧甲基壳聚糖购自浙江澳兴生物科技有限公司,Harpin由美国伊甸生物技术公司提供,其他试剂均购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。

1.2 仪器与设备

UV-7504单光束紫外-可见分光光度计,上海欣茂仪器有限公司;H-2050R台式高速冷冻离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;TA.XT Plus质构仪,英国SMS公司;SB-25-12DT超声波清洗机,宁波新芝生物科技股份有限公司;Fox 4000气味指纹分析仪,法国Alpha MOS公司等。

1.3 试验方法

选出试验所需哈密瓜90个,分成3组每组30个,用标签纸编号贴在果梗上。对照组30个哈密瓜直接套袋装箱,试验组一用蒸馏水浸泡3 min,试验组二用90 mg/L Harpin浸泡3 min。之后两个试验组都用预先配好的羧甲基壳聚糖海藻酸钠复合涂膜剂浸泡涂膜1 min。等哈密瓜表面水分晾干后套袋装箱。最后将所有哈密瓜放到贮藏室中,贮藏温度为 19 ± 2 °C,相对湿度为70%~90%,贮藏期间每隔7 d 取样测定各项指标。

1.4 测定项目及方法

1.4.1 维生素C含量

参照 I.M. Brasil 等^[7]的方法。

1.4.2 果实硬度

参照 Zhou Ran 等^[8]的方法,略作修改,取哈密瓜赤道面果肉,测表皮到内腔中点附近果肉硬度,以 kg/cm^2 为单位。

1.4.3 过氧化物酶含量

参照 Wang Yifei 等^[9]的方法,测定在 470 nm 处每分钟每毫克蛋白吸光度的变化,POD 酶活为单位(units/mg protein)。

1.4.4 丙二醛含量

参照 Zhou Ran 等^[10]的方法,以每千克鲜重所含MDA微摩尔数为单位($\text{mmol}/\text{kg FW}$)。

1.4.5 霉菌和酵母菌菌落总数

参考国标 GB 4789-2010,食品微生物学检验 霉菌和酵母计数^[11]。

1.4.6 电子鼻分析方法

参考顾赛麒^[12]的方法,略作修改,样品果肉改为0.2 g,进样量改为250 μL 。

1.5 数据处理方法

试验中硬度和电子鼻平行测定7次,其他指标平行测定3次,使用 Spss 20.0 中的 Duncan 法分析数据间的差异性,用 Origin Pro V8.6 软件作图。

2 结果分析

2.1 Harpin 诱导结合复合涂膜对哈密瓜维生素C含量的影响

维生素C是评价水果营养品质和和保鲜效果的重要指标,在贮藏期间,哈密瓜中维生素C合成和消耗

同时进行。

如图1所示, Harpin诱导结合复合涂膜组的维生素C含量21 d前有所波动, 这是因为维生素C的合成和消耗同时存在。对照组维生素C含量从0 d开始下降迅速说明, 35 d时只剩下8.2 mg/100 g, 此时复合涂膜组维生素C含量为14.2 mg/100 g, 而Harpin诱导结合复合涂膜组维生素C含量依然高达16.6 mg/100 g显著高于复合涂膜组合对照组 ($P < 0.05$)。说明以Harpin诱导处理后再涂膜的对于提高维生素C含量, 比相单一涂要好。

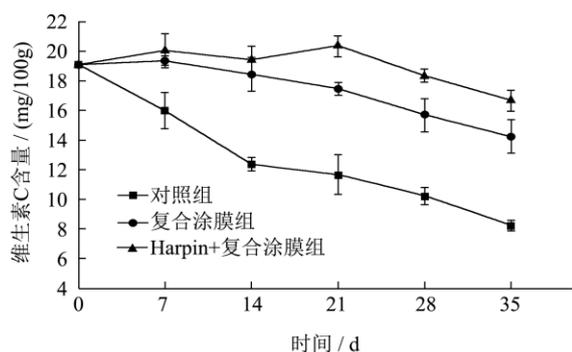


图1 Harpin 处理结合羧甲基壳聚糖/海藻酸钠复合涂膜对维生素含量的影响

Fig.1 Effect of harpin treatment combined with carboxymethyl chitosan-alginate composite coating on the Vc content of Hami melons

2.2 Harpin 诱导结合复合涂膜对哈密瓜果实硬度的影响

果实硬度反应了果实的成熟和衰老的情况, 果实硬度在贮藏期间因为细胞壁分解和失水的原因, 硬度降低。

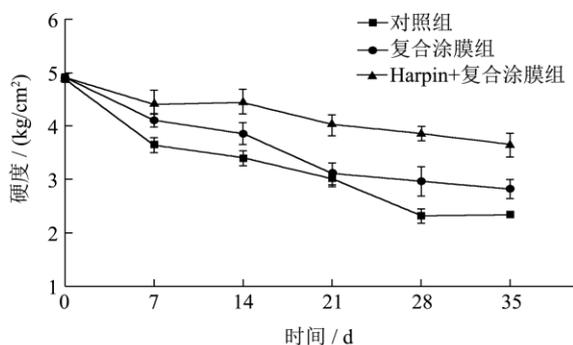


图2 Harpin 处理结合羧甲基壳聚糖/海藻酸钠复合涂膜对果实硬度的影响

Fig.2 Effect of harpin treatment combined with carboxymethyl chitosan-alginate composite coating on the firmness of Hami melons

如图2所示, 三个实验组的果实硬度在贮藏期间均

呈下降趋势, 而Harpin诱导结合复合涂膜组的硬度下降较慢, 在35 d时果实硬度显著高于其他两组 ($P < 0.05$)。这是因为Harpin诱导作用可以提高果实的抗病性以及果肉中的木质素含量, 降低纤维素和果胶的分解。说明以Harpin诱导处理后再涂膜相对于单一涂膜来说有利于提高果实硬度。

2.3 Harpin 诱导结合复合涂膜对哈密瓜 POD 含量的影响

POD 是一种水果中普遍存在的氧化还原酶, 它能自由基清除酶, 能催化过氧化物和 H_2O_2 分解。测定 POD 是评价水果营养品质和和保鲜效果的重要指标。

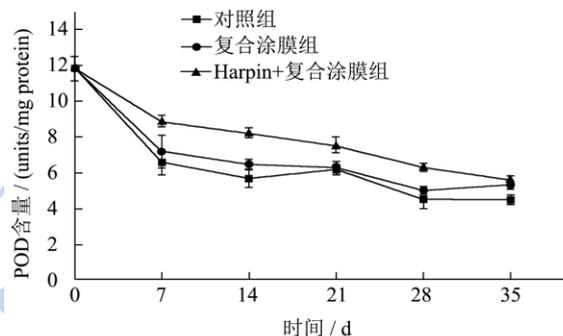


图3 Harpin 处理结合羧甲基壳聚糖/海藻酸钠复合涂膜对 POD 含量的影响

Fig.3 Effect of harpin treatment combined with carboxymethyl chitosan-alginate composite coating on the POD activity of Hami melons

如图3所示, 两个涂膜试验组POD含量均高于对照组, 说明复合涂膜能提高POD含量。Harpin诱导结合复合涂膜组的POD含量7 d时候显著高于其他两组 ($P < 0.05$), 之后的直至贮藏末期, Harpin诱导结合复合涂膜组的POD含量始终高于对照组和涂膜组。Harpin诱导处理有助于提高POD含量。

2.4 Harpin 诱导结合复合涂膜对哈密瓜 MDA 含量的影响

MDA 是脂质过氧化的终产物, 间接反映了细胞的损伤程度, 它随着哈密瓜果肉细胞过氧化程度的加深而增加。

如图4所示, 各组的MDA含量在贮藏期间都随着时间不断增加。贮藏35 d时, 对照组的MDA含量显著高于其他两组 ($P < 0.05$), 并且Harpin诱导结合复合涂膜组MDA含量显著低于复合涂膜组 ($P < 0.05$)。说明以Harpin诱导处理后再涂膜的对于抑制MDA含量, 比

相单一涂膜要好。

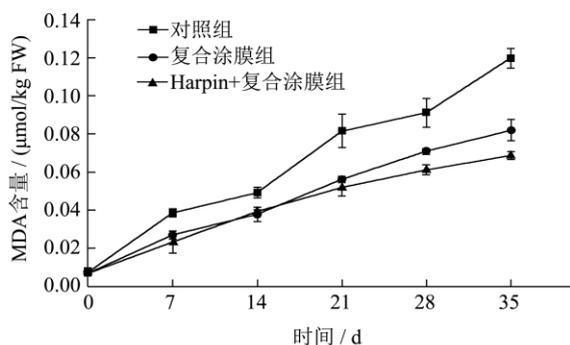


图4 Harpin 处理结合羧甲基壳聚糖/海藻酸钠复合涂膜对MDA含量的影响

Fig.4 Effect of harpin treatment combined with carboxymethyl chitosan-alginate composite coating on the MDA content of Hami melons

2.5 Harpin 诱导结合复合涂膜对哈密瓜霉菌

酵母菌计数的影响

霉菌和酵母菌是水果中普遍存在的致病菌，是水果腐败变质的主要原因。测定霉菌酵母菌含量可以的评价水果营养品质和新鲜程度。

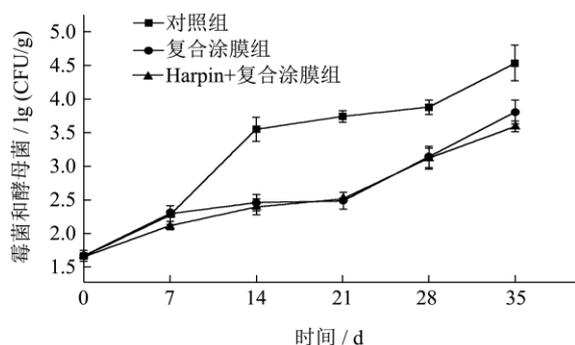


图5 Harpin 处理结合羧甲基壳聚糖/海藻酸钠复合涂膜对霉菌酵母菌计数的影响

Fig.5 Effect of Harpin treatment combined with carboxymethyl chitosan-alginate composite coating on the mold and yeast counts of Hami melons

如图5所示，对照组的霉菌酵母菌含量14 d时候显著高于其他两组 ($P < 0.05$)，这说明复合涂膜可以抑制霉菌酵母菌的繁殖。对照组霉菌酵母菌含量在35d，高达4.53 lg(CFU/g)，此时复合涂膜组霉菌酵母菌含量为3.80 lg(CFU/g)，而Harpin诱导结合复合涂膜组霉菌酵母菌含量只有3.59 lg(CFU/g)都显著低于对照组 ($P < 0.05$)。说明以Harpin诱导处理后再涂膜的有助于抑制霉菌酵母菌的繁殖含量，提升的抑菌效果不显著 ($P > 0.05$)。

2.6 Harpin 诱导结合复合涂膜电子鼻分析结

果

电子鼻是利用电子传感器代替人的鼻子，区别不同样品的气味。由于其区别能力的较高，电子鼻已经广泛用在了水产、肉禽、水果等食品的检测。

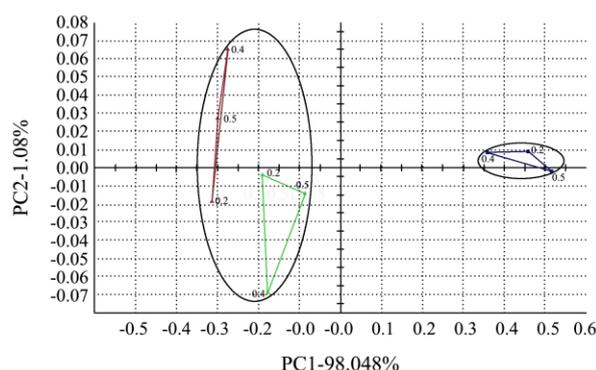


图6 贮藏35 d时哈密瓜主成份得分图

Fig.6 PCA plot of Hami melons after storage for 35 d

图6是哈密瓜贮藏35 d后的主成分分析图(Principal Component Analysis, PCA)，对照组编号为a，涂膜组一编号为d，Harpin的诱导结合涂膜组编号为e，三个试验组主成分保持了原始数据99.12%的信息量。图6明显分为两个区域，说明在35 d时由于主成分1含量的不同，两个试验组与对照组区别大；而两个试验组直接的区别主要是主成分2直接的差异造成的，复合涂膜组主成份2与对照组接近，Harpin诱导结合复合涂膜组与对照组区别大。由此可见，35 d时涂膜处理可以改变哈密瓜中的气味，Harpin诱导使得这种变化更明显。

3 结论

3.1 羧甲基壳聚糖、海藻酸钠与肉桂醛等配置而成的复合涂膜，利用了海藻酸钠能与羧甲基壳聚糖共混能增强膜的阻湿性这一特征^[13]，同时加入对霉菌酵母菌有抑制作用的肉桂醛，使其既能降低哈密瓜失水保持果实硬度，又能减少致腐微生物的生长，对延长哈密瓜的贮藏期效果良好。

3.2 Harpin作为一植物诱导剂，可以提高采后水果的抗氧化性和抗病性。试验中，与空白对照组相比，Harpin诱导结合复合涂膜可以提高维生素C, POD的含量，保持果实硬度，同时降低MDA含量。但根据霉菌酵母菌计数分析，与复合涂膜组相比，Harpin诱导处理不能显著的降低哈密瓜果肉中霉菌酵母菌含量，这说明Harpin诱导抗病性不能延续到哈密瓜的贮藏末期，即霉菌和酵母菌繁殖除主要受复合涂膜的影响，

Harpin诱导对霉菌和酵母菌计数影响不明显。Harpin主要通过激发哈密瓜的防御反应,激发了哈密瓜防御反应的酶类(如POD),从而影响了哈密瓜的抗氧化性^[6, 14]。同时对于抗氧化酶的激发以及提高了哈密瓜的抗病性等原因,延迟了哈密瓜的衰老,影响了Vc的合成与降解,最终影响了Vc含量,也影响了氧化反应的最终产物之一的MDA的含量。不过由于Harpin的诱导作用在一周后逐渐消失,作为应激性反应的酶之一,POD含量从21 d后到贮藏末期与复合涂膜组的差异不明显。受后熟作用的影响,哈密瓜的呼吸和代谢在采后一周内十分活跃,并且由于积累效应,Vc和MDA的含量从Harpin的诱导作用结束后到贮藏末期,与复合涂膜组差异明显。综上所述,将Harpin诱导处理同复合涂膜处理相结合,可以相互辅助,增强保鲜效果。哈密瓜的电子鼻主成分分析结果说明,涂膜处理可以影响哈密瓜的气味,且Harpin诱导可以使得这种区别更为明显。要研究这种区别的原因,未来需要通过气相色谱的方法分析哈密瓜贮藏后期的可挥发性香味物质,找出涂膜组与诱导涂膜组以及对照组之间可挥发性香味物质之间的区别,这样才能从根本上得到解释。

参考文献

- [1] Chen Wenxuan, Tony Z Jin, Joshua B Gurtler, et al. Inactivation of *Salmonella* on whole cantaloupe by application of an antimicrobial coating containing chitosan and allyl isothiocyanate [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2012, 155: 165-170
- [2] Cong Fengsong, Zhang Yungui, Dong Wenyan. Use of surface coatings with natamycin to improve the storability of Hami melon at ambient temperature [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2007, 46: 71-75
- [3] 王静,李学文,廖新福,等.热处理和壳聚糖涂膜对采后接菌哈密瓜生理生化特性的影响[J].*西北植物学报*,2012,32(2): 318-323
WANG Jing, LI Xue-wen, LIU Xin-fu, et al. Effects of heat-treatment and chitosan coating on physiological and biochemical characteristics of Hami melon inoculated *Alternaria alternata* [J]. *Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica*, 2012, 32(2): 318-323
- [4] 张贇彬,王景文,王一非,等.Florida 橘油-壳聚糖复合膜的制备及表征[J].*现代食品科技*,2012,30(2):147-152
ZHANG Yun-bin, WANG Jing-wen, WANG Yi-fei, et al. Preparation and characterization of florida mandarin oil-chitosan composite films [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2012, 30(2): 147-152
- [5] 陈楚英,陈明,付永琦,等.丁香提取液可食性复合涂膜对新余蜜橘常温保鲜效果的影响[J].*现代食品科技*,2012,30(2): 117-123
CHEN Chu-ying, CHEN Ming, FU Yong-qi, et al. Preservation of postharvest xinyu tangerine coated with edible compounds from clove extracts under ambient temperature storage [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2012, 30(2): 117-123
- [6] WANG Yi, LI Xuan, BI Yang, et al. Postharvest ASM or harpin treatment induce resistance of muskmelons against *trichothecium roseum* [J]. *Agricultural Sciences in China*, 2008, 7(2): 217-223
- [7] I M Brasil, C Gomes, A Puerta, et al. Polysaccharide-based multilayered antimicrobial edible coating enhances quality of fresh-cut papaya [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2012, 47: 39-45
- [8] ZHOU Ran, MO Yun, LI Yun-fei, et al. Quality and internal characteristics of Huanghua pears (*Pyrus pyrifolia* Nakai, cv. Huanghua) treated with different kinds of coatings during storage [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2008, 49: 171-179
- [9] WANG Yi-fei, TANG Fei, XIA Jin-dan, et al. A combination of marine yeast and food additive enhances preventive effects on postharvest decay of jujubes (*Zizyphus jujuba*) [J]. *Food Chemistry*, 2011, 125(3): 835-840
- [10] ZHOU Ran, ZHANG Gui-xiang, HU Yun-sheng, et al. Reductions in flesh discoloration and internal morphological changes in Nanhui peaches (*Prunus persica* (L.) Batsch, cv. Nanhui) by electrolysed water and 1-methylcyclopropene treatment during refrigerated storage [J]. *Food Chemistry*, 2012, 135: 985-992
- [11] GB 4789.15-2010,食品微生物学检验 霉菌和酵母计数[S]
GB 4789.15-2010, National food safety standard food microbiological examination: enumeration of moulds and yeasts [S]
- [12] 顾赛麒,王锡昌,刘源,等.电子鼻检测不同贮藏温度下猪肉新鲜度变化[J].*食品科学*,2010,31(6):172-176
GU Sai-qi, WANG Xi-chang, LIU Yuan, et al. Electronic nose for measurement of freshness change of chilled pork during storage at different temperatures [J]. *Food Science*, 2010, 31(6): 172-176
- [13] Lina Zhang, Ji Guo, Jinping Zhou, et al. Blend membranes from carboxymethylated chitosan/alginate in aqueous solution [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77:

610-616

[14] 毕阳.Harpin 对厚皮甜瓜果实抗病性的诱导及其生理机制 [D].兰州:兰州大学,2006

BI Yang. Harpin induces resistance in fruit of muskmelon and

its physiological methanisms [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2006

