

# 山梨醇提高壳聚糖季铵盐涂膜对蓝莓的保鲜效果

李翠萍<sup>1</sup>, 袁磊<sup>1</sup>, 杨延存<sup>1</sup>, 王茜<sup>1</sup>, 周凯乐<sup>1</sup>, 刘双<sup>1</sup>, 李鹏程<sup>2</sup>

(1. 青岛工学院食品工程学院, 山东青岛 266300) (2. 中国科学院海洋研究所, 山东青岛 266071)

**摘要:** 为寻找可以提高壳聚糖季铵盐(quaternary ammonium salt of chitosan, HTCC)涂膜保鲜蓝莓效果的增塑剂, 本文分别选取含2%的多元醇增塑剂甘油、山梨醇和聚乙二醇-6000 (polyethylene glycol, PEG) 的 HTCC 涂膜液对蓝莓进行涂膜, 通过测定果实失重率、硬度、Vc 含量、呼吸强度、花青素含量等指标, 研究在 4 °C 时各涂膜液对蓝莓的保鲜效果。结果表明: 添加甘油的涂膜液明显地提高了蓝莓果实的失重率, 降低了硬度, 与其它组有显著性差异 ( $p < 0.05$ ), 因此 HTCC 涂膜液中不适合添加 2% 甘油; 添加山梨醇的涂膜液在保藏期间可以降低蓝莓的失重率和呼吸强度, 减缓花青素和可溶性固形物(total soluble solid, TSS)的变化, 与其它组有显著性差异 ( $p < 0.05$ )。其中, 在第 8 d 时, 该组蓝莓的失重率和呼吸强度分别为添加 PEG 处理组的 80.71% 和 80.16%, 为 CK 组的 81.25% 和 75.47%。因此 2% 山梨醇可以提高 HTCC 涂膜液的保鲜效果, 有利于延长蓝莓的货架期。

**关键词:** 蓝莓; 壳聚糖衍生物; 增塑剂; 涂膜; 保鲜

文章编号: 1673-9078(2018)12-117-121

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.12.018

## Effect of Plasticizers on the Preservation of Blueberries by Quaternary Ammonium Salt of Chitosan Coating

LI Cui-ping<sup>1</sup>, YUAN Lei<sup>1</sup>, YANG Yan-cun<sup>1</sup>, WANG Xi<sup>1</sup>, ZHOU Kai-yue<sup>1</sup>, LIU Shuang<sup>1</sup>, LI Peng-cheng<sup>2</sup>

(1. Food Engineering College, Qingdao Institute of Technology, Qingdao 266300, China)

(2. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** In order to search the plasticizers to increase the preservation effects of quaternary ammonium salt of chitosan (HTCC) coating on blueberries, 2% glycerol, sorbitol and polyethylene glycol-6000 (PEG) were added to HTCC coating, respectively. The weight loss rate, hardness, Vc content, respiratory intensity and anthocyanin content of blueberries were detected. The results showed that the coating added with glycerol could increase the weight loss and reduce the hardness of blueberries obviously and had significant difference with other groups ( $p < 0.05$ ). Therefore, 2% glycerol was not suitable for adding to HTCC coating. The coating added with could reduce the weight loss and respiratory intensity of blueberries, and delay the changes of anthocyanin and total soluble solid (TSS), and had significant difference with other groups ( $p < 0.05$ ). At 8 d, the weight loss and respiration intensity of blueberries in the group of sorbitol addition were 80.71% and 80.16%, respectively of the ones of the group processing with the coating adding with PEG, and 81.25% and 75.47% respectively of the ones of CK. Therefore, 2% sorbitol can improve the preservation effect of HTCC, which is conducive to prolonging the shelf life of blueberries.

**Key words:** blueberry; chitosan derivatives; plasticizers; coating; preservation

蓝莓(*Semen trigonellae*)又称越橘, 因含多种营养素和生物活性物质被称为“浆果之王”, 蓝莓食品已被联合国粮农组织列为人类五大健康食品之一<sup>[1-3]</sup>。然而蓝莓作为浆果, 含水量很高, 蒂部易感染真菌, 采后容易发生失水、腐烂等现象, 极不耐保藏, 货架期较短, 从而影响了它的商品价值, 所以需要研究针对蓝莓果实的采后贮藏保鲜技术, 以减少采后损失, 延长货架期, 从而提高蓝莓果实的经济价值<sup>[4]</sup>。

收稿日期: 2018-09-06

基金项目: 山东省高等学校科技计划项目 (J16LE57); 青岛市蓝莓涂膜保鲜专家工作站 (2016)

作者简介: 李翠萍 (1980-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品保藏技术

目前用于蓝莓保鲜的主要方法有低温冷藏法、气调贮藏法、SO<sub>2</sub>熏蒸法、紫外辐照保鲜高压静电场等<sup>[5]</sup>。这些方法虽然延长了蓝莓的保藏时间, 但都有一定局限性, 有的成本高, 有的无法持续地发挥作用, 有的不安全, 因此人们开始研究涂膜保鲜法, 并将其与低温冷藏相结合, 可以更好的延长果实的贮藏时间。该方法被认为是一种低成本、安全的保鲜方法。在涂膜液中加入增塑剂可避免膜产生大孔和裂缝, 使膜的性能提高, 从而提高膜的保鲜作用。王秀娟<sup>[6]</sup>和李倩文等<sup>[7]</sup>研究了甘油、山梨醇、聚乙二醇和硬脂酸作为增塑剂对壳聚糖膜性能的影响; 张一妹<sup>[8]</sup>研究了甘油对壳聚糖膜性能的影响, 并将添加了甘油的壳聚糖溶液

用于蓝莓涂膜保鲜。李翠萍等<sup>[9]</sup>研究发现 HTCC 涂膜液对蓝莓的保鲜效果较好,但目前未见增塑剂对 HTCC 保鲜效果影响的报道。

本研究分别选取了多元醇增塑剂甘油、山梨醇和 PEG 添加到 HTCC 涂膜液中,研究它们对 HTCC 涂膜液保鲜蓝莓的影响,以期得到较好提高 HTCC 保鲜效果的增塑剂,从而为延长蓝莓贮藏时间提供新的方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

蓝莓采自山东省青岛市胶州鑫邦蓝莓农庄,于清晨采后立即运回实验室,选取八成熟、果粉基本完整、无损伤、大小基本相同的蓝莓,在 16 °C 下预冷备用。

HTCC、PEG、山梨酸、甘油均为食品级。

主要仪器:FA1004A 精密电子天平,上海菁海仪器有限公司;722 型可见分光光度计,上海菁华科技仪器有限公司;手持式折光仪,上海勃基仪器仪表有限公司;CT 质构仪,美国 Brookfield 公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 材料处理

将蓝莓果实随机分为 4 组,每组 2 kg,然后在不添加任何增塑剂和分别添加了最终浓度为 2% 的甘油、山梨醇和 PEG 的质量分数为 2.5% 的 HTCC 涂膜液中浸蘸 1 min,取出后于室温下通风晾干,然后分装于市售的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 蓝莓盒中,每盒 125 g。以不添加任何增塑剂涂膜液处理的蓝莓果实作为对照 (CK)。在 4 °C 下进行贮藏,每个处理重复 3 次。每 4 d 取样一次,测定各项指标。

#### 1.2.2 测定指标和方法

失重率:采用称重法;

$$\text{失重率}(\%) = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%$$

式中:  $m_1$  为贮藏前果实质量, g;  $m_2$  为测定时果实质量, g。

硬度:采用质构仪进行测定,选用 TA-10 探头(直径 12.7 mm),测定速度设定为 1.0 mm/s;

TSS 含量:采用手持糖度计进行测定;

Vc 含量:采用高效液相色谱法测定。具体方法:取 5 g 蓝莓于离心管中,加入 50 mL 0.1 mol/L 的盐酸,均质 1 min,离心 5 min (4000 r/min),过滤,后定容至 100 mL,用高效液相色谱检测,流速为 1 mL/min。

呼吸强度:采用静置法测定<sup>[10]</sup>;

花青素含量:采用分光光度法进行测定<sup>[11]</sup>。

### 1.3 数据分析

采用 SPSS16.0 和 Origin 9.0 统计分析软件进行数据分析,所有数值均为三次重复试验所得数值的平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同涂膜液对蓝莓硬度的影响

果蔬在贮藏过程中随着时间的延长硬度逐渐降低,直接影响其货架期,导致经济价值降低,因此硬度成为评价果蔬品质的一个重要指标<sup>[12]</sup>。如图 1 所示,蓝莓的硬度随着贮藏时间的增加而变小,其中前 12 d 下降趋势明显,与开始贮藏时相比,到第 8 d 时 CK 组的硬度减小了 20.21%;添加甘油处理组下降的速率最快,到第 8 d 时减小了 40.34%。整体上看,与添加甘油处理组相比,其它组的变化较为平缓且相差不大,其中添加山梨醇处理组的硬度相对最高。添加甘油处理组硬度明显小于其它组,与其它组存在显著性差异 ( $p < 0.05$ )。Abugoch 等<sup>[13]</sup>研究表明水分损失是引起蓝莓采后硬度降低的重要因素,本文失重率的研究结果为添加甘油处理组的失重率明显高于其他组,因此导致了其硬度最小,而添加山梨醇处理组的失重率最低,其硬度也相应最高。

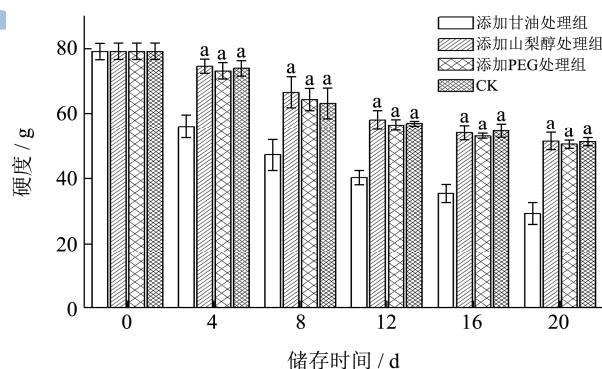


图 1 不同涂膜液对蓝莓硬度的影响

Fig.1 Effect of different coating treatments on the hardness of blueberry fruit

注:图中 a 为与添加甘油处理组比较有显著性差异 ( $p < 0.05$ )。

### 2.2 不同涂膜液对蓝莓失重率的影响

失重率是衡量果蔬保鲜效果的一个重要指标。在果蔬贮藏过程中,水分会因蒸腾作用而散失,会导致原有的饱满状态消失,出现萎蔫、皱缩的状态,同时呼吸作用可使部分有机物转化为  $H_2O$  和  $CO_2$ ,造成质量损失。如图 2 所示,各组失重率均随着贮藏时间延

长而增加,其中添加甘油处理组明显高于其它组,具有显著性差异( $p<0.05$ ),不利于蓝莓的贮藏;而添加山梨醇处理组的失重率低于其它组,第8d时,分别为添加甘油组、添加PEG组和CK组的60.67%、80.71%和81.25%,具有显著性差异( $p<0.05$ ),从而减缓了蓝莓出现萎蔫、皱缩的速度,有利于蓝莓的保鲜。甘油、山梨醇和PEG都是亲水性分子,它们的加入一方面削弱了壳聚糖季铵盐薄膜结构的致密性,使膜的结构疏松,蓝莓中的水分子更容易透过膜蒸发而损失;另一方面这些物质自身具有吸水性,使膜的吸湿量增大<sup>[6]</sup>。因此水分散失的多少主要取决于增塑剂这两种作用的大小。可能跟甘油和PEG相比,山梨醇的吸湿性要大于其消弱壳聚糖季铵盐分子结构致密性的作用,因此添加山梨醇的处理组失重率最小且低于CK组。而甘油和PEG反之,所以添加甘油处理组和添加PEG处理组蓝莓的失重率高于CK组。

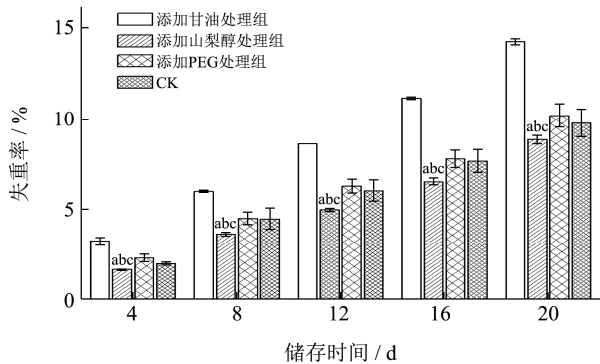


图2 不同涂膜液对蓝莓失重率的影响

Fig.2 Effect of different coating treatments on the weight loss rate of blueberry fruit

注: a 为与添加甘油处理组比较有显著性差异( $p<0.05$ ), b 为与添加PEG处理组比较有显著性差异( $p<0.05$ ), c 为与CK组比较有显著性差异( $p<0.05$ )。

### 2.3 不同涂膜液对蓝莓Vc含量的影响

蓝莓中含有丰富的Vc,而Vc在保藏过程中容易分解,极不稳定,因此Vc含量成为判断果蔬品质的重要指标之一。图3为蓝莓中的Vc在贮藏过程中的变化情况,各组Vc的含量随着储存时间的延长而呈下降趋势,从开始贮藏到第8d时含量急剧下降,从第12d到第20d,下降的趋势比较缓慢,添加山梨醇处理组的Vc含量在第20d时仅降为第12d时的88.89%,且相同的贮藏时间,各组含量相差很小,基本无显著性差异。由试验结果可知,涂膜液中加入增塑剂对蓝莓中Vc的含量基本上没有影响。

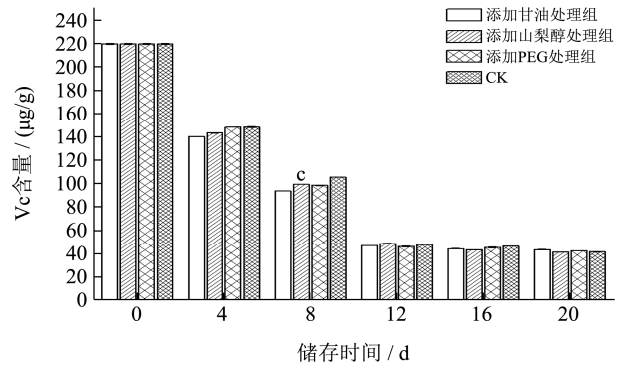


图3 不同涂膜液对蓝莓Vc含量的影响

Fig.3 Effect of different coating treatments on the Vc content of blueberry fruit

注: c 为与CK组比较有显著性差异( $p<0.05$ )。

### 2.4 不同涂膜液对蓝莓花青素含量的影响

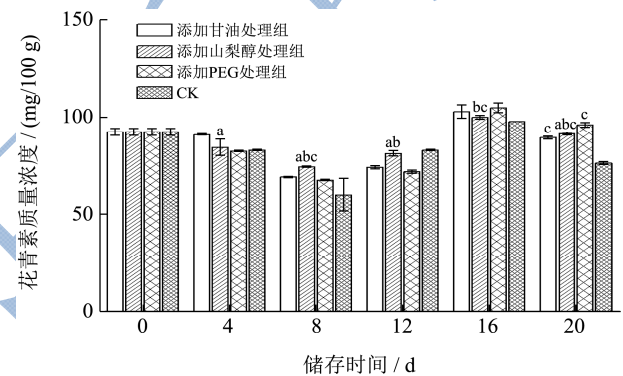


图4 不同涂膜液对蓝莓花青素含量的影响

Fig.4 Effect of different coating treatments on the anthocyanin content of blueberry fruit

注: a 为与添加甘油处理组比较有显著性差异( $p<0.05$ ), b 为与添加PEG处理组比较有显著性差异( $p<0.05$ ), c 为与CK组比较有显著性差异( $p<0.05$ )。

果实成熟期间叶绿素会迅速降解,而花青素会不断增加。花青素含量的增加是蓝莓不断成熟的标志,其在贮藏期间含量的变化是衡量蓝莓品质变化的一项重要指标。由图4可以看出,随着贮藏时间的增加,各组花青素含量的变化呈现先降低后升高再降低的趋势,在第12d时开始升高,到第16d时达到最高值。保藏初期,因氧化作用和呼吸作用,蓝莓中的部分花青素分解,含量呈下降趋势;在保藏过程中,随着蓝莓的不断成熟,花青素的合成速度加快且大于分解速度,含量增加;保藏后期,花青素的分解速度大于合成速度,又致使花青素含量下降<sup>[14]</sup>。处理组的花青素含量变化比CK组缓慢,在第20d时,各处理组与CK组有显著性差异( $p<0.05$ ),且添加山梨醇处理组



花青素含量变化趋势最平缓,在第8 d时花青素含量降低的最少,与其它组有显著性差异 ( $p < 0.05$ )。因为处理组增塑剂的加入可抑制蓝莓的呼吸作用(见2.6),从而可以延缓蓝莓衰老,所以花青素含量相对于CK组变化较小;添加山梨醇处理组的呼吸强度相对最低,因此花青素含量变化最平缓,具有较好的保鲜效果。

### 2.5 不同涂膜液对蓝莓可溶性固形物的影响

果实中可溶性固形物的主要成分是可溶性糖,其含量的高低可作为评价果实品质的重要指标。由图5可见,在保藏期间,TSS含量总体呈现先升高后下降的趋势,但变化比较平缓。各组从贮藏到第4 d时,TSS含量升高的较快,其后缓慢增长,到第16 d时达到最高值。TSS含量先升高后下降,原因可能是随着果实的后熟,蓝莓中的淀粉、纤维素、果胶等多糖可被果实中的酶分解为可溶性糖,贮藏前期,分解产生的可溶性糖的量大于呼吸作用的消耗量,TSS含量升高;贮藏后期,酶的活性降低,生成可溶性糖的速度下降,糖分的总量下降,而呼吸作用的消耗量增大,因此TSS含量下降<sup>[15]</sup>。与其他组相比,添加山梨醇处理组总体来说变化最平缓,TSS升高和降低的幅度最小,与其它组相比,在第8 d、12 d和16 d时有显著性差异 ( $p < 0.05$ ),具有较好的保鲜效果。这可能是因为涂膜抑制了淀粉酶、纤维素酶、果胶酶等的活性,抑制了可溶性糖的生成,同时又降低了蓝莓的呼吸作用,减少糖快速消耗<sup>[16]</sup>。

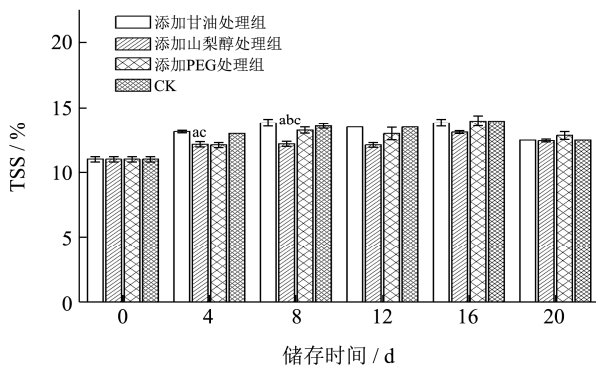


图5 不同涂膜液对蓝莓总糖含量的影响

Fig.5 Effect of different coating treatments on the total sugar content of blueberry fruit

注: a 为与添加甘油处理组比较有显著性差异( $p < 0.05$ ), b 为与添加 PEG 处理组比较有显著性差异( $p < 0.05$ ),c 为与 CK 组比较有显著性差异( $p < 0.05$ )。

### 2.6 不同涂膜液对蓝莓呼吸强度的影响

呼吸强度可以反应果蔬的衰老程度。呼吸强度越大说明呼吸作用越旺盛,营养物质消耗得越快,从而

果蔬衰老的速度越快,减少了果蔬的贮藏寿命。呼吸强度在放置过程中的变化如图6所示,总体来看,相对于CK组,处理组的呼吸强度较低,在第8 d、16 d、20 d有显著性差异 ( $p < 0.05$ ),明显低于CK组;添加山梨醇处理组的呼吸强度最低,在第8 d时与其它组有显著性差异 ( $p < 0.05$ ),分别是添加甘油组、添加PEG组和CK组的84.35%、80.16%和75.47%。可见增塑剂的加入在一定程度上可降低呼吸强度,抑制蓝莓的呼吸作用,从而延缓蓝莓的衰老,其中2%的山梨醇效果最好。可能是因为增塑剂的加入避免膜产生大孔和裂缝<sup>[6]</sup>,有利于蓝莓表面形成了低O<sub>2</sub>高CO<sub>2</sub>的环境。

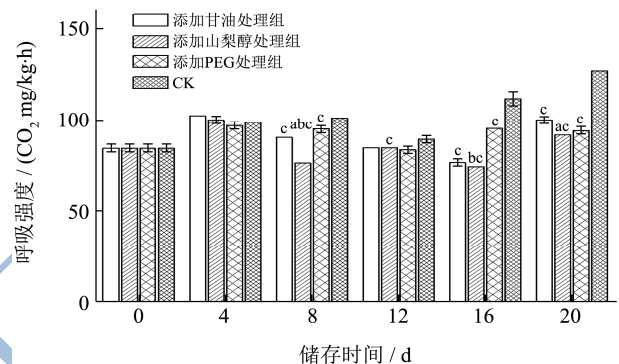


图6 不同涂膜液对蓝莓呼吸强度的影响

Fig.6 Effect of different coating treatments on the respiratory intensity of blueberry fruit

注: a 为与添加甘油处理组比较有显著性差异( $p < 0.05$ ), b 为与添加 PEG 处理组比较有显著性差异( $p < 0.05$ ),c 为与 CK 组比较有显著性差异( $p < 0.05$ )。

## 3 结论

研究发现,在低温贮藏条件下,添加甘油处理组的蓝莓失重率增加,硬度降低,不利于蓝莓的保藏;增塑剂的添加对蓝莓中Vc的含量基本上没有影响;与其它组相比,添加山梨醇的HTCC涂膜液可以降低蓝莓的失重率和呼吸强度,减缓花青素和TSS的变化,具有显著性差异 ( $p < 0.05$ )。因此,2%山梨醇可以提高HTCC涂膜液的保鲜效果,为研发蓝莓保鲜涂膜液提供新的依据。

## 参考文献

[1] Yang Z, Zhai W. Identification and antioxidant activity of anthocyanins extracted from the seed and cob of purple corn (*Zea mays* L) [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2010, 11: 169-176

[2] 汪金杰,杨曙方,周伟东,等.壳聚糖浸泡对冷藏蓝莓果实贮藏性的影响[J].北方园艺,2013,19:137-140

- WANG Jin-jie, YANG Shu-fan, ZHOU Wei-dong, et al. Effect of chitosan treatment on storage properties of blueberry fruit during low temperature storage [J]. Northern Horticulture, 2013, 19: 137-140
- [3] 王磊明,李洋,张茜,等.抗菌性折耳根提取液对蓝莓保鲜效果的影响[J].食品研究与开发,2017,38(17):194-199
- WANG Lei-ming, LI Yang, ZHANG Xi, et al. Fresh-keeping of Antibacterial houttuynia extract to blueberries [J]. Food Research and Development, 2017, 38(17): 194-199
- [4] 张婷婷,李性苑,杨琴.蓝莓果实采后生理及保鲜技术研究进展[J].凯里学院学报,2015, 3(3):66-69
- ZHANG Ting-ting, Li Xing-yuan, YANG Qin. Research progress on postharvest physiology and preservation technology of blueberry fruits [J]. Journal of Kaili University, 2015, 33(3): 66-69
- [5] Kong Qiu-lian, Wu Ai-zhong, Qi Wen-yuan, et al. Effects of electron-beam irradiation on blueberries inoculated with escherichia coli and their nutritional quality and shelf life [J]. Postharvest Biological Technology, 2014, 95: 28-35
- [6] 王秀娟,张坤生.增塑剂对壳聚糖膜性能的影响[J].食品研究与开发,2008,9:7-11
- WANG Xiu-juan, ZHANG Kun-sheng. Effect of plasticizers on mechanical and permeability characteristics of chitosan films [J]. Food Research and Development, 2008, 9: 7-11
- [7] 李倩文,余菁.几种增塑剂对壳聚糖薄膜性质的比较研究[J].食品科技,2014,8:242-246
- LI Qian-wen, YU Jing. Comparative property studies on different plasticizers of chitosan films[J]. Food Science and Technology, 2014, 8: 242-246
- [8] 张一妹.壳聚糖可食膜的制备及其对蓝莓的保鲜作用[D].青岛:中国海洋大学,2013,20-24
- ZHANG Yi -mei. Preparation of chitosan edible membrane and the effects on preservation of blueberry [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013, 20-24
- [9] 李翠萍,李明珠,薛学亭,等.两种壳聚糖衍生物涂膜液对蓝莓保鲜作用的研究[J].食品研究与开发,2018,10:186-190
- LI Cui-ping, LI Ming-zhu, XUE Xue-ting, et al. Effects of two kinds of chitosan derivatives coating on preservation of blueberries [J]. Food Research and Development, 2018, 10: 186-190
- [10] 刘萌,张振富,王美兰,等.不同包装方式对蓝莓物流及货架期品质构品质的影响[J].食品工业科技,2013,34(23):323-327
- LIU Meng, ZHANG Zhen-fu, WANG Mei-lan, et al. Influence of the different packing ways on texture quality of blueberry with logistics and shelf life [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(23): 323-327
- [11] 刘仁道,张猛,李新贤.草莓和蓝莓果实花青素提取及定量方法的比较[J].园艺学报,2008,35(5):655-660
- LIU Ren-dao, ZHANG Meng, LI Xin-xian. Comparisons of extraction solvents and quantitative-methods for analysis of anthocyaninsin strawberry and blueberry fruits [J]. Acta Horticulturae Sinica, 2008, 35(5): 655-660
- [12] Fengwei Xie, Wei-Chen Liu, Peng Liu, et al. Starch thermal transitions comparatively studied by DSC and MTDSC [J]. Starch - Stärke, 2010, 62(7): 350-357
- [13] Abugoch L, Tapla A C, Plasencia D, et al. Shelf-life of fresh blueberries coated with quinoa protein/chitosan/ sunflower oil edible film [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016, 96(2): 619-626
- [14] 张举印,饶景萍,董晓庆,等.壳聚糖复合涂膜对红富士苹果保鲜研究[J].西北农业学报,2009,18(5):354-358
- ZHANG Ju-yin, RAO Jing-ping, DONG Xiao-qing, et al. Study on preservation of red Fuji apples by mixed coating with chitosan [J]. Acta Agriculturae Boreali-Occidentalis Sinica, 2009, 18(5): 354-358
- [15] 张纪娟,王建华,郭天雨.羟乙基纤维素/壳聚糖涂膜液对蓝莓的保鲜效果研究[J].包装学报,2015,7(2):38-42
- ZHANG Ji-juan, WANG Jian-hua, GUO Tian-yu. Effects of hydroxyethyl cellulose/chitosan blending coating on quality of blueberries [J]. Packaging Journal, 2015, 7(2): 38-42
- [16] 齐凤生.甲壳素/壳聚糖的研究进展及应用[J].水利渔业, 2002,22(4):4-7
- QI Feng-sheng. Research progress and application of chitin / chitosan [J]. Reservoir Fisheries, 2002, 22(4): 4-7