

# 壳聚糖/CMC 复合涂膜处理对 柑橘果实采后品质的影响

张晶琳<sup>1</sup>, 王永江<sup>1</sup>, 刘海东<sup>2</sup>, 费凛锋<sup>1</sup>, 陈存坤<sup>3</sup>, 班兆军<sup>1,2</sup>

(1. 浙江科技学院生物与化学工程学院, 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室, 浙江省农业生物资源生化制造协同创新中心, 浙江杭州 310023) (2. 天津捷盛东辉保鲜科技有限公司, 天津 300300)

(3. 国家农产品保鲜工程技术研究中心(天津), 天津市农产品产后生理与贮藏保鲜重点实验室, 天津 300384)

**摘要:** 流延法制备壳聚糖单层膜及羧甲基纤维素钠/壳聚糖复合膜, 并测定膜机械性能、微观结构和水蒸气透过性等对其进行表征; 以春香和柠檬两个柑橘品种为试材, 研究壳聚糖单层涂膜及羧甲基纤维素钠/壳聚糖自组装复合涂膜对两种柑橘果实(春香, 柠檬)采后货架期品质的影响。结果发现: 复合膜的水蒸气透过性显著( $p < 0.05$ )高于单层膜, 为壳聚糖单层膜的 1.74 倍; 且维持良好的力学性能及微观结构。应用于柑橘采后保鲜, 发现涂膜可提高柑橘果亮度, 抑制抗坏血酸氧化, 减少硬度降低。涂膜处理可减少柑橘果实表面气孔数量, 降低贮藏期间柑橘果实失重率, 贮藏 20 d 处理组失重率均在 7.5% 以下; 且涂膜延缓了柑橘可滴定酸含量的下降。与单层涂膜相比, 羧甲基纤维素钠/壳聚糖自组装复合涂膜可显著( $p < 0.05$ )提高春香、柠檬硬度及抗坏血酸含量。经 20 d 贮藏, 复合涂膜组的春香及柠檬硬度分别是对照组的 1.15 倍、1.23 倍。复合膜证实了静电吸附自组装形成的多糖基膜具有维持柑橘采后品质的潜力, 为开展不同柑橘品种生物涂膜保鲜研究提供参考。

**关键词:** 柑橘; 壳聚糖; 羧甲基纤维素钠; 涂膜; 静电自组装; 品质

文章编号: 1673-9078(2019)010-50-57

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.10.009

## Effect of Chitosan/CMC Composite Coating Treatment on Quality of Postharvest Citrus Fruit

ZHANG Jing-lin<sup>1</sup>, WANG Yong-jiang<sup>1</sup>, LIU Hai-dong<sup>2</sup>, FEI Li-feng<sup>1</sup>, CHEN Cun-kun<sup>3</sup>, BAN Zhao-jun<sup>1,2</sup>

(1. School of Biological and Chemical Engineering Zhejiang University of Science and Technology, Zhejiang Provincial Key Laboratory of Chemical and Biological Processing Technology of Farm Products, Zhejiang Provincial Collaborative Innovation Center of Agricultural Biological Resources Biochemical Manufacturing, Hangzhou 310023, China)

(2. Tianjin Gasin-DH Preservation Technology Co. Ltd., Tianjin 300300, China)

(3. Tianjin Key Laboratory of Postharvest Physiology and Storage of Agricultural Products, National Engineering Technology Research Center for Preservation of Agriculture Product, Tianjin 300384, China)

**Abstract:** The single-layer chitosan film and the Na-carboxymethyl cellulose/chitosan double-layer film were prepared by casting method, and the mechanical properties, microstructure and water vapor transmission rate were investigated. Two *Citrus* varieties of Chunxiang and lemon were used as test materials. The effects on the postharvest quality of two *Citrus* fruits (Chunxiang, lemon) during shelf life by chitosan monolayer coating and Na-carboxymethyl cellulose/chitosan self-assembled coating were studied. Results showed that the water vapor permeability of the composite film significant ( $p < 0.05$ ) higher than single-layer film and it was 1.74 times that of the chitosan film. What's more, it could maintain good mechanical properties and microstructure. Applied to the *Citrus* preservation, the film could improve the lightness of *Citrus*, inhibit the oxidation of ascorbic acid (Vc) and reduce the decline of firmness. By reducing the number of stomata on the surface of *Citrus*

收稿日期: 2019-04-30

基金项目: 浙江省自然科学基金一般项目(LY17G200008); 浙江省公益技术研究项目(LGN18C200022); 国家重点研发计划项目(2017YFD0401305); 天津市林果产业技术体系(ITTFPRS2018009); 农业农村部重点实验室开放课题(KLAPPH2-2017-07); 浙江科技学院青年科学基金(2019QN21); 中国博士后科学基金面上资助(2018M641659)

作者简介: 张晶琳(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 果蔬采后生物学及生物资源利用

通讯作者: 班兆军(1980-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 农产品采后贮藏保鲜

fruit, coating can effectively reduce weightlessness rate which controlled in 7.5% during storage and delay the decline on titratable acid content of *Citrus* fruit. Compared with single-layer coating, Na-carboxymethyl cellulose/chitosan self-assembled coating can significantly ( $p<0.05$ ) improve the postharvest quality of Chunxiang and lemon, maintain high firmness and Vc content, and prolong the storage period. After 20 d of storage, the firmness of Chunxiang and lemon were 1.15 and 1.23 times that of the control group, respectively. This work confirmed that the polysaccharide film formed by electrostatic adsorption and self-assembly had the potential to maintain postharvest quality of *Citrus* fruits and provided reference for the study on the preservation of biological coating film on different *Citrus* varieties.

**Key words:** *Citrus*; chitosan; Na-carboxymethyl cellulose; coating; electrostatic self-assembly; quality

柑橘 (*Citrus reticulata* Blanco) 属芸香科植物, 是橘、柑、橙、金柑, 柚、枳等的总称。柑橘类水果作为世界上最受欢迎的水果之一, 在世界范围内被广泛食用。同时, 柑橘类水果富含多酚、维生素、膳食纤维、类黄酮、单萜及香豆素等营养活性物质<sup>[1]</sup>。但是柑橘果实贮藏运输过程中易受到微生物侵染及生理衰变而腐败变质, 其中真菌病害导致的腐败损失最为严重, 腐烂率可达到20%<sup>[2,3]</sup>。因此柑橘的采后保鲜和商品化处理对延长鲜果货架期和增加产品效益十分重要。

涂膜处理是一种有效的物理保鲜手段, 在果蔬保鲜及肉制品保鲜行业应用广泛<sup>[4,5]</sup>。该处理方法一般选择具有可持续、环保、低毒、可生物降解、生物相容性强等特点的材料<sup>[6]</sup>。柑橘类水果通常采用商业用蜡涂膜, 以增加光泽, 减少水分流失和收缩, 但会对果实内部气体成分产生影响, 导致无氧呼吸产生乙醇及异味<sup>[7]</sup>。近几年, 各种多糖类材料如壳聚糖、明胶、淀粉、纤维素及其衍生物等被应用于食品保鲜, 壳聚糖因具有气体选择渗透性, 良好抗菌活性及成膜能力等特点<sup>[6]</sup>, 已经广泛地应用于番茄、草莓、荔枝及蘑菇等果蔬<sup>[4,8-10]</sup>及肉类<sup>[5]</sup>保鲜中, 且均表现出良好保鲜效果。

分层静电沉积技术是一种有效控制材料性能和功能的技术, 在制备可食性涂膜材料方面有广泛应用。该技术以具有相反电荷的沉积物为基础, 利用静电吸附原理及沉积物的层层沉积来制备所需材料。羧甲基纤维素钠属于阴离子型聚电解质, 可与壳聚糖溶液(带正电)发生静电吸附作用, 且其凝胶作用可以改善膜的机械性能<sup>[11]</sup>。已经有报道显示将壳聚糖或羧甲基纤维素钠用于复合涂膜保鲜, 可增强大蒜精油、明胶及藻酸盐等<sup>[12-16]</sup>材料的抑菌作用。因此利用分层静电沉积技术制备复合涂膜剂, 可改善单层涂膜的局限性。目前尚未见羧甲基纤维素钠/壳聚糖复合涂膜处理对本文两种柑橘果实采后品质影响的报道。

本文以流延法制备壳聚糖膜及羧甲基纤维素钠/壳聚糖复合膜, 通过测定膜的机械性能、微观结构和水蒸气透过率等以评价膜的性能; 以春香(桔和柚的

杂交种)和柠檬两个柑橘品种为试材, 研究壳聚糖涂膜、羧甲基纤维素钠/壳聚糖自组装涂膜效果及其采后品质的影响。本研究旨在研究多糖复合膜对不同品种柑橘的保鲜效果, 以为柑橘采后保鲜生产提供理论依据和生产指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与设备

#### 1.1.1 材料与试剂

试验用春香和柠檬均由浙江省衢州市柯城区果甜甜柑橘合作社提供, 果实采于当地一管理良好的果园, 采收后未经任何处理立即送至实验地点, 经人工分选, 挑选果实大小均匀、无病虫害、无机械损伤果实备用。

乙酸、二水合草酸、壳聚糖及羧甲基纤维素钠(CMC)均为分析纯, 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 抗坏血酸和2,6-二氯靛酚钠盐均为分析纯, 购于上海润捷化学试剂有限公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

TA-XT2i 质构仪, PAL-BX/ACID F5 多水果糖酸一体机, CHROMA METER (CR-400) 色差仪, SU8010 冷场发射扫描电镜, YP502N 电子天平, JJ500 型精密电子天平, HH-4-数显恒温水浴锅, JJ-1 精密增力电动搅拌器。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 涂膜液的制备

壳聚糖溶液 (15 g/L): 称取壳聚糖 15.00 g, 溶于 1 L 1% 乙酸溶液, 在 50 °C 恒温水浴锅中水浴 20 min, 用电动搅拌器将其搅拌均匀, 冷却待用。羧甲基纤维素钠 (CMC) 溶液 (15 g/L): 称取 CMC 15.00 g, 溶于 1 L 蒸馏水, 在 50 °C 恒温水浴锅中水浴 20 min, 用电动搅拌器将其搅拌均匀, 冷却待用。

#### 1.2.2 膜的制备及性能表征

壳聚糖膜: 将 5 mL 15 g/L 壳聚糖溶液倒入直径 6 cm 的培养皿中并在恒温恒湿箱 (23 °C, RH 65%) 干燥过夜; 羧甲基纤维素钠/壳聚糖复合膜: 首先将 5 mL

15 g/L 羧甲基纤维素钠溶液倒入直径 6 cm 的培养皿中并在恒温恒湿箱 (23 °C, RH 65%) 干燥过夜, 然后将 5 mL 15 g/L 壳聚糖溶液浇铸第二层。

参照 Poverenov E<sup>[14]</sup>的方法测定膜性能: 傅里叶变换红外光谱法测定膜 4000~400 cm<sup>-1</sup> 红外吸收光谱; 质构仪测定膜的机械性能(击穿强度及弹性), 使用 2 mm 不锈钢圆柱形探针, 测试速度为 1.0 mm/s。水蒸气透过性(WVP)测定: 参照李晨辉等<sup>[16]</sup>的方法进行测定。扫描电镜观察膜表面及断面形貌, 样品表面及断面真空喷金后拍照。每个指标均至少重复测定三次。

### 1.2.3 柑橘的涂膜处理

用 4 层纱布充分吸收涂膜液, 均匀涂抹于果实表面, 后置于 18 °C 室内环境中晾干。每种柑橘果实均分为对照组(CK)、壳聚糖单一涂膜组(CH)及 CMC/壳聚糖自组装双层涂膜组(CC)三组, 其中 CK 组以蒸馏水处理, CC 组先涂覆一层 CMC 溶液, 0.5 h 后再涂覆一层壳聚糖溶液。每组 30 个柑橘果实。不同品种不同处理柑橘单独放置于纸箱内, 置于(13±2) °C 下进行货架期实验。

### 1.2.4 处理柑橘采后品质测定

柑橘表现照片及表皮扫描电镜照片(SEM): 各组柑橘随机选取 5 个果实, 分别拍下其整果及横切照片。在柑橘表面切下大小约 1 cm×1 cm 的表皮并切分为四小块, 样品厚度约为 1 mm, 置于 2.5%戊二醛溶液中于 4 °C 静置 12 h, 取出样品用 0.2 M 磷酸缓冲液(PBS)冲洗三次, 后加入 2% 锇酸固定 1 h, 再用 PBS 冲洗三次, 冲洗后样品依次置于 30%、50%、70%、

80%、90%、95%乙醇中脱水浸泡 15 min, 后加入无水乙醇脱水浸泡两次, 每次 20 min, 经冷冻干燥、粘样及喷金镀膜后用扫描电镜观察, 并拍下果皮×2000 倍照片。

果皮色差: 参照王瑞庆等<sup>[19]</sup>的方法, 每个处理取 5 个果实, 在果实胴部相对两侧果皮测定, 使用色差仪测定贮藏前后柑橘颜色(L、a、b)的变化。失重率采用称重法测定。硬度参照 Poverenov E 等<sup>[14]</sup>的方法并做部分改进, 用质构仪测定果实对称两侧颊部硬度, 每组至少测 5 个果实。测定用 P5 探头, 探头直径为 5 mm, 测试时深度为 10 mm, 测试速度为 0.5 mm/s。可溶性固形物(TSS)、可滴定酸(TA)含量测定: 选取 5 个柑橘作为平行, 用四层纱布挤压榨汁后混匀备用, 测定柑橘的 TSS 及 TA 含量。抗坏血酸(Vc)含量采用 2,6-二氯酚法<sup>[9]</sup>进行测定。每组数据均至少重复测定 3 次, 结果取平均值。

## 1.3 数据处理与分析

使用 Microsoft Excel 软件计算平均值及标准偏差, 利用 SPSS 统计软件处理系统进行 Duncan's 多重差异显著分析。采用单向方差分析法,  $p < 0.05$  表示差异显著, 图中竖线代表标准误, 相同字母表示差异不显著。

## 2 结果与分析

### 2.1 膜机械性能及表征

表 1 壳聚糖-羧甲基纤维素钠复合膜的物理性质

Table 1 The physical properties of chitosan-carboxymethyl cellulose sodium films

膜	厚度/ $\mu\text{m}$	水蒸气透过性/( $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{hm}^{-2}$ )	击穿强度/(N/mm)	弹性/mm
CH	26.3 <sup>b</sup> ±7.2	47.36 <sup>b</sup> ±0.00	252 <sup>a</sup> ±35	3.17 <sup>a</sup> ±0.52
CC	43.5 <sup>a</sup> ±5.1	82.55 <sup>a</sup> ±4.64	314 <sup>a</sup> ±48	3.09 <sup>a</sup> ±0.25

注: 同列右肩字母不同表示差异显著 ( $p < 0.05$ )。

由表 1 可知, 两种膜的击穿强度及弹性无显著差异, 说明羧甲基纤维素钠与壳聚糖自组装复合膜与单一壳聚糖膜的力学性质无显著影响 ( $p > 0.05$ )。复合膜不仅提高膜厚度, 还显著 ( $p < 0.05$ ) 提高膜的水蒸气透过性, 为壳聚糖单层膜的 1.74 倍。水蒸气透过性的提高可能与羧甲基纤维素钠与壳聚糖之间的交联作用有关, 使得分子间空隙变大, 促进了水分子在膜中的传输。证明了两种可食性膜皆具有良好的物理性质及机械性能, 可以应用于果蔬保鲜领域, 并且复合膜最佳。

由图 1 可知, 膜在 3300 cm<sup>-1</sup> 吸收峰强度强于粉末, 且复合膜强于单层膜, 说明成膜过程中, 壳聚糖及羧

甲基纤维素钠结合了部分水形成了氢键; 壳聚糖膜的峰型与壳聚糖粉末峰型结构基本一致, 在 3300、2900、1637 及 1570 cm<sup>-1</sup> 左右均有特征峰出现, 说明在溶解过程中乙基化壳聚糖仅仅只是溶解未发生其他反应, 分子的基本骨架均未发生改变; 1608 及 1080 cm<sup>-1</sup> 左右分别为羧甲基纤维素钠 C=O 和 C-O 伸缩振动特征峰, 复合膜在 2900, 1600 及 1063 cm<sup>-1</sup> 左右吸收强度略高于其他三组, 说明 C-H 及 C-O 的含量提高, 可能是由于两种多糖发生交联反应。复合膜吸收峰的位置基本与两种多糖一致, 说明两种多糖特征官能团未发生变化, 表明复合膜兼具壳聚糖及羧甲基纤维素钠两种多糖的功能及作用。

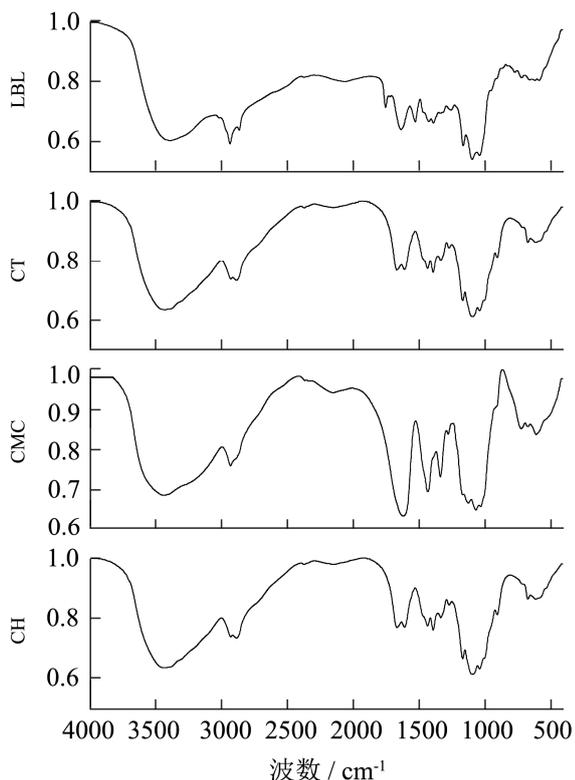


图1 制备膜的傅里叶红外吸收光谱

Fig.1 FT-IR spectra of the prepared films

注：CH-壳聚糖粉末；CMC-羧甲基纤维素钠粉末；CT-壳聚糖单层膜；LBL-羧甲基纤维素钠/壳聚糖复合膜。

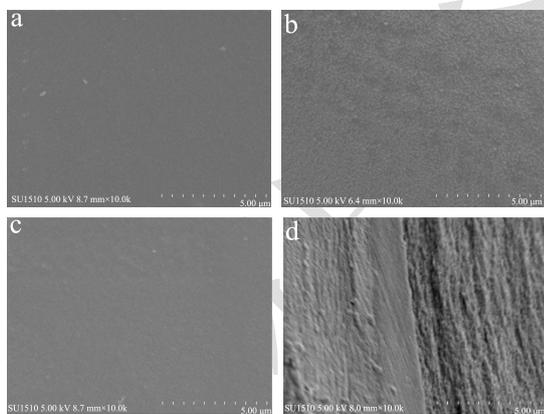


图2 制备膜的扫描电镜图

Fig.2 SEM of the prepared films

注：a: 壳聚糖膜表面；b: 壳聚糖膜截面；c: 羧甲基纤维素钠/壳聚糖复合膜表面；d: 羧甲基纤维素钠/壳聚糖复合膜截面。

由图2可知，制备的壳聚糖膜及羧甲基纤维素钠/壳聚糖复合膜表面非常光滑致密；复合膜断面结构规整，两层膜连接紧密，壳聚糖膜与羧甲基纤维素钠断层有显著不同，壳聚糖断面结构排列紧密，结构规整，羧甲基纤维素钠断面有网状结构，排列较紧密。说明制备的两种可食性膜具有良好的微观结构，可以将其应用于柑橘保鲜。

## 2.2 不同涂膜处理对两种柑橘果实及果皮形态特征的影响

涂膜影响柑橘果表皮气孔的大小及数目，气孔在碳同化、呼吸、蒸腾作用等气体代谢中，是空气和水蒸气的通路，其通过量是由保卫细胞的开闭作用来调节；同时气孔也是病原体的侵入位点，涂膜可以提高其屏障作用及保护作用。由图3可知，贮藏后期春香及柠檬的CK组相比两个处理组颜色较深、亮度降低、纤维化、有部分失水现象，说明涂膜可减少春香及柠檬水分的散失，延长货架期。由图4可知，经涂膜处理的柑橘果表皮较平整光滑，结合图3，涂膜处理可以提高柑橘的光亮度及外观质量。由图4可知，两种涂膜方式都可以将春香和柠檬的气孔填充，减少了气孔数量及开孔率，抑制了果实呼吸和蒸腾作用，贮藏后期，CH组果实表面较粗糙，且在气孔处出现降解现象，而CC组较少，说明复合膜增加了果实的对病原体的屏障性能和保护能力。综合图3及图4说明封闭气孔对延长春香及柠檬的货架期具有积极影响。

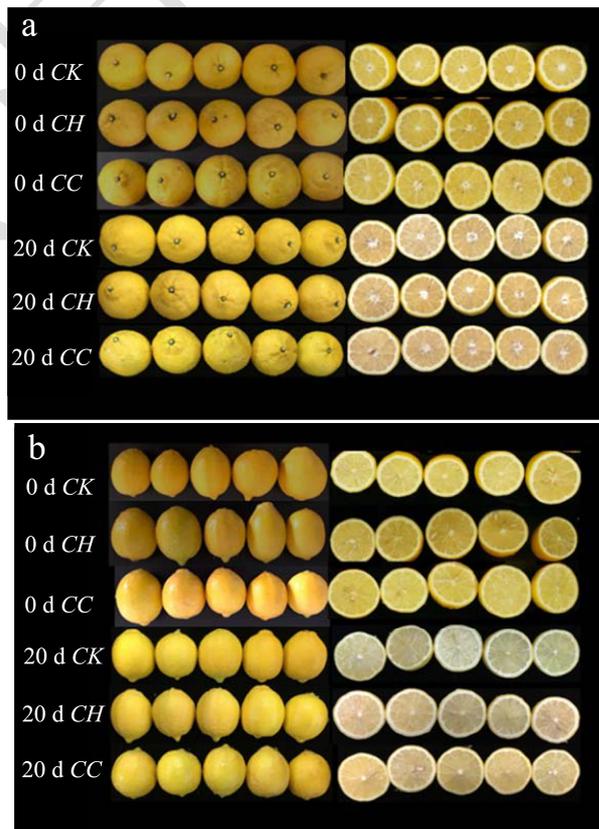


图3 不同涂膜处理对贮藏期柑橘整果及横切照片的影响

Fig.3 Effects of different coatings on photos of whole and crosscutting Citrus fruit during storage

注：a: 春香；b: 柠檬。

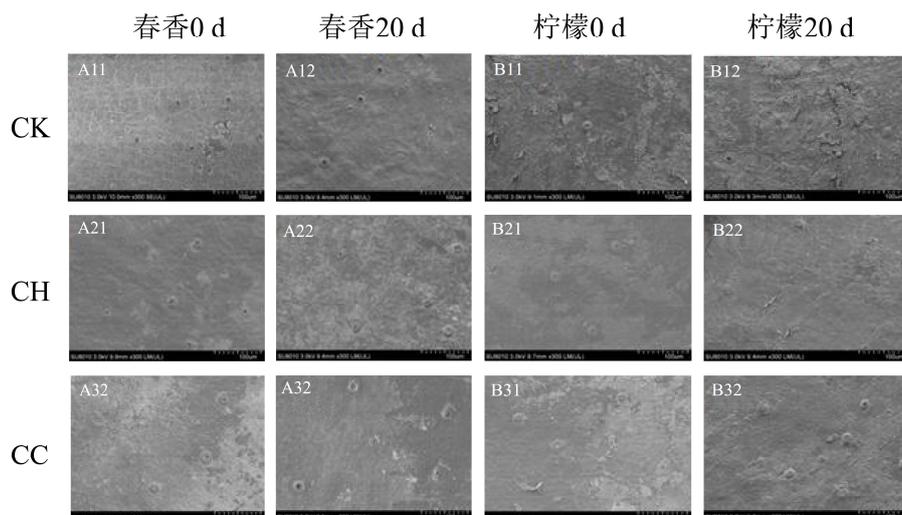


图4 不同涂膜处理对贮藏前后柑橘果皮形态特征(×300)的影响

Fig.4 Effects of different coatings on the peel morphological characteristics (×300) of *Citrus* fruit before and after storage

2.3 不同涂膜处理对两种柑橘果皮色差影响

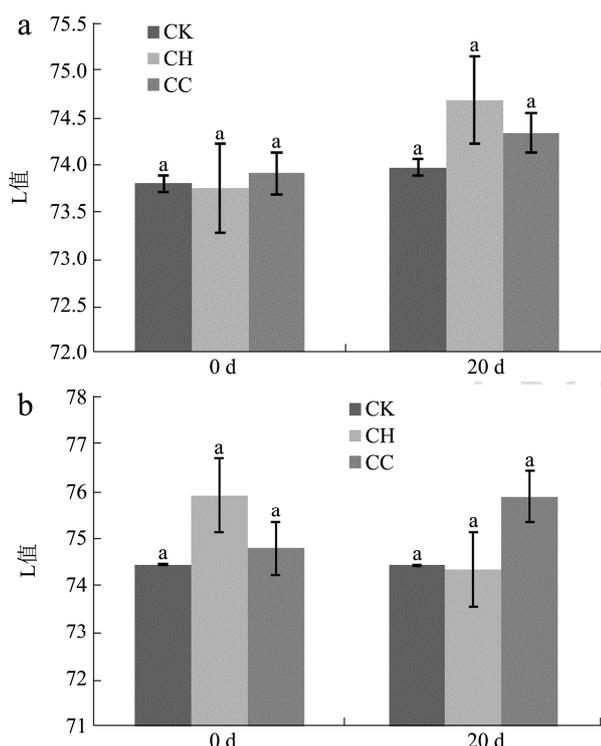


图5 不同涂膜对贮藏前后柑橘亮度的影响

Fig.5 Effects of different coatings on L value of *Citrus* fruit before and after storage

注: a: 春香; b: 柠檬, 不同小写字母表示同一列比较具有显著性差异 ( $p < 0.05$ )。图 6、7、9 同。

果皮颜色可作为评价果实成熟的标准,也是决定其商品性的重要指标。L 表示亮度, L 值越大果实亮度越高,说明果实新鲜度越高,贮藏效果越好。由图 5a 可知,贮藏期内涂膜对春香的亮度无显著影响 ( $p > 0.05$ ),但贮藏后期两涂膜组的春香 L 值均高于对

照组,说明涂膜可以略微提高春香货架期内果皮亮度,改善春香果实的色泽。同理,由图 5b 可知,涂膜可略微提高柠檬货架期内果皮亮度,复合涂膜效果最佳。总之,复合涂膜可提高柑橘果实色泽度及外观状态,增加其商品价值。Armon H<sup>[7]</sup>发现壳聚糖及 CMC 复合涂膜能改善葡萄柚的色泽度及外观,也有研究表明壳聚糖涂膜对番木瓜<sup>[17]</sup>及草莓<sup>[18]</sup>有良好改善色泽作用。

2.4 不同涂膜处理对两种柑橘失重率的影响

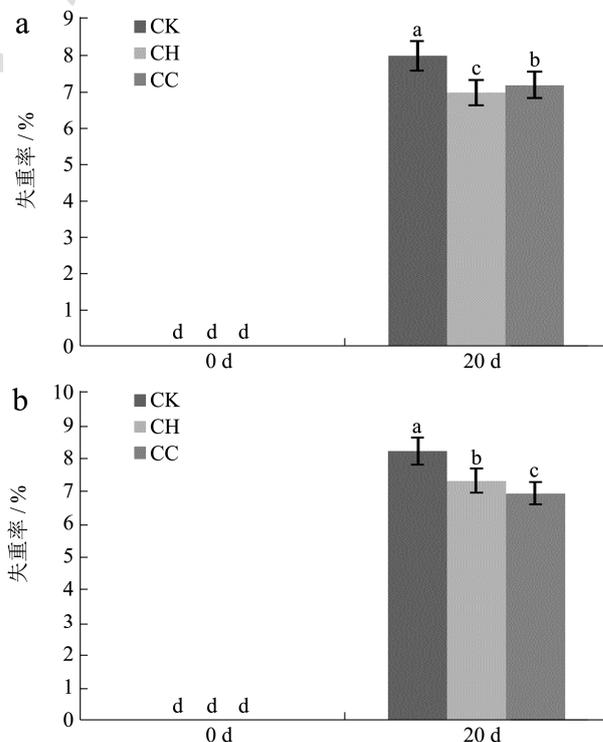


图6 不同涂膜对供试柑橘失重率的影响

Fig.6 Effects of different coatings on weight loss rate of *Citrus* fruit

已有研究表明,壳聚糖涂膜对芒果<sup>[19]</sup>、龙眼<sup>[20]</sup>、番木瓜<sup>[17]</sup>等果蔬有显著抑制失水的作用。由图6可知贮藏20d涂膜对两种柑橘失重率有显著( $p<0.05$ )影响。两涂膜组的春香失重率显著( $p<0.05$ )低于CK组,说明涂膜处理可以降低春香失重率,延长春香的贮藏期,提高其商品价值;但CH最低,这可能由于复合膜WVP较高,反而失重较高于单层膜组。CC组柠檬失重率最低,说明复合涂膜可以延缓柠檬果实失重率的降低,说明复合膜对柠檬封闭气孔效果优于单层膜,显著( $p<0.05$ )减少了柠檬失重。总之,CMC/壳聚糖复合涂膜可以减缓春香柠檬贮藏过程中失水现象,提高柑橘果感官品质,延长货架期。但在Amon<sup>[6]</sup>的研究中发现涂膜处理对失重无显著抑制作用。

### 2.5 不同涂膜处理对两种柑橘硬度的影响

硬度是评价果实品质的重要基础指标,可作为衡量柑橘果实贮运特性、商品性的重要参数。由图7可知,贮藏20d三种处理柑橘果硬度按照由大到小排列为CC、CH及CK。说明涂膜提高了柑橘硬度;复合涂膜的春香及柠檬的硬度分别是对照组的1.15倍、1.23倍。说明复合涂膜处理效果最好,这与壳聚糖涂膜在草莓<sup>[18,21]</sup>及番茄<sup>[22]</sup>等水果中的研究结果一致。

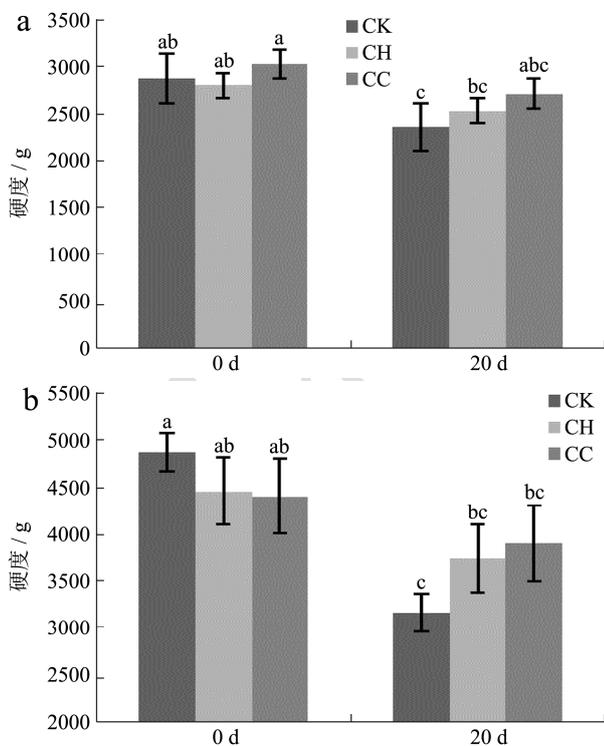


图7 不同涂膜对贮藏前后柑橘硬度的影响

Fig.7 Effects of different coatings on firmness of Citrus fruit before and after storage

### 2.6 不同涂膜处理对两种柑橘可溶性固形物

### (TSS) 及可滴定酸 (TA) 含量的影响

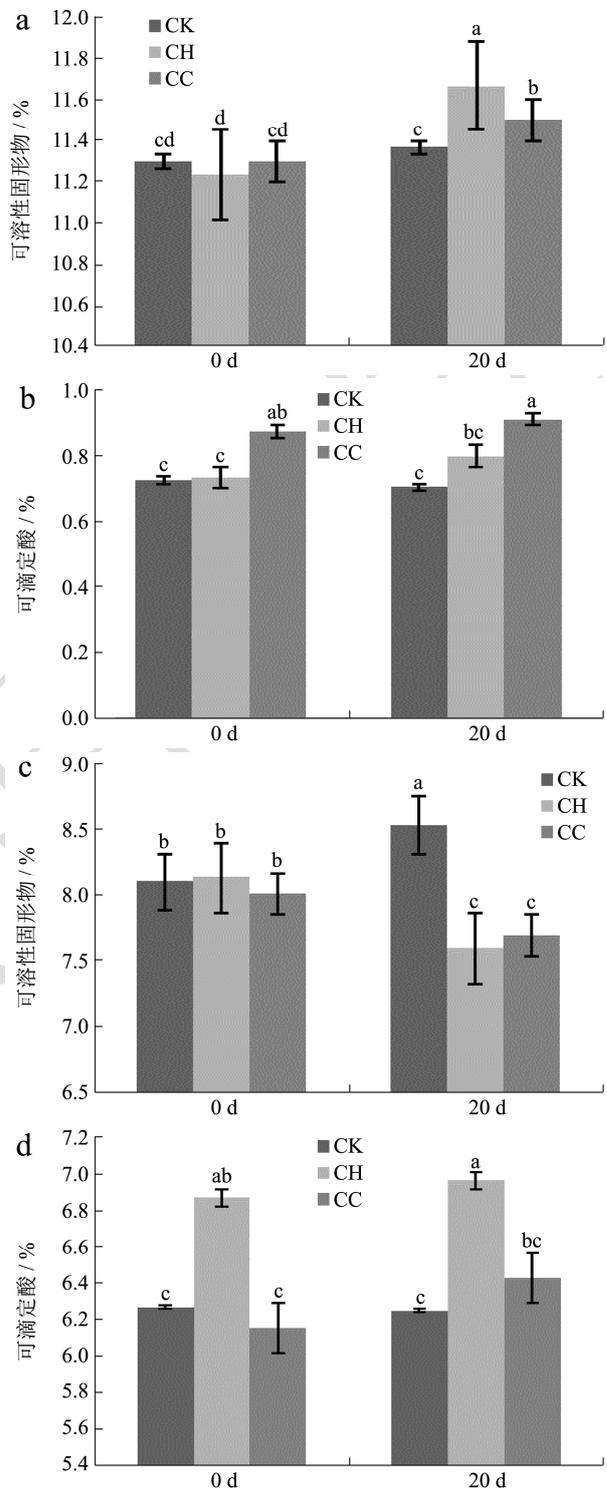


图8 不同涂膜对贮藏前后柑橘TSS及TA含量的影响

Fig.8 Effects of different coatings on TSS and TA content of Citrus fruit before and after storage

注: a: 春香 TSS; b: 春香 TA; c: 柠檬 TSS; d: 柠檬 TA, 不同小写字母表示同一列比较具有显著性差异 ( $p<0.05$ )。

TSS 含量变化影响果实的口感,是评判果实成熟度和内在品质变化的主要指标。已有研究表明,果蔬

贮藏期间 TSS 含量呈先上升后降低的趋势<sup>[23]</sup>。由图 8a 可知, 贮藏 20 d, CH, CC 组的春香 TSS 含量显著 ( $p<0.05$ ) 高于 CK 组, 各增加了 0.30% 及 0.13%; 由图 8c 可知, 贮藏 20 d, 涂膜组柠檬 TSS 含量略低于 CK 组, 但都在 7.5% 以上, 可能是涂膜处理抑制了柠檬的呼吸作用, 减少了营养物质尤其是淀粉等多糖物质的分解。在 Vargas 及 Arnon 等<sup>[6,18]</sup>发现壳聚糖涂膜对草莓或柑橘果实 TSS 含量无显著影响, 但是在龙眼<sup>[20]</sup>的贮藏研究中却有显著的抑制作用, 可能是由于果蔬的品种及贮藏环境等方面存在差异。

TA 主要是指果实中的有机酸, 其含量变化可以影响果实的酸度和口感, 一般果实发育完成后有机酸含量最高, 随着成熟与衰老其含量呈下降趋势, 主要原因是由于有机酸的分解大于合成, 作为基质参与呼吸和糖异生作用等<sup>[24]</sup>。由图 8d 可知, 贮藏 0 d 时 CH 组柠檬 TA 含量明显高于其他两组, 说明柑橘果之间存在个体差异, 也可能是由于壳聚糖涂膜时冰乙酸残留引起的差异。由图 8b 及图 8d 可知, 经贮藏两种柑橘果实的 TA 含量均高于 CK 组, 说明涂膜可有效抑制春香和柠檬果实中 TA 的分解, 维持果实良好的口感, 延缓果实的成熟衰老。已有研究表明番木瓜<sup>[17]</sup>, 葡萄<sup>[25]</sup>及草莓<sup>[8]</sup>经过壳聚糖涂膜可以延缓 TA 下降速率, 对延长果实贮藏期具有积极效果, 但 Arnon<sup>[6]</sup>发现壳聚糖涂膜对多种柑橘果实 TA 含量无显著影响。

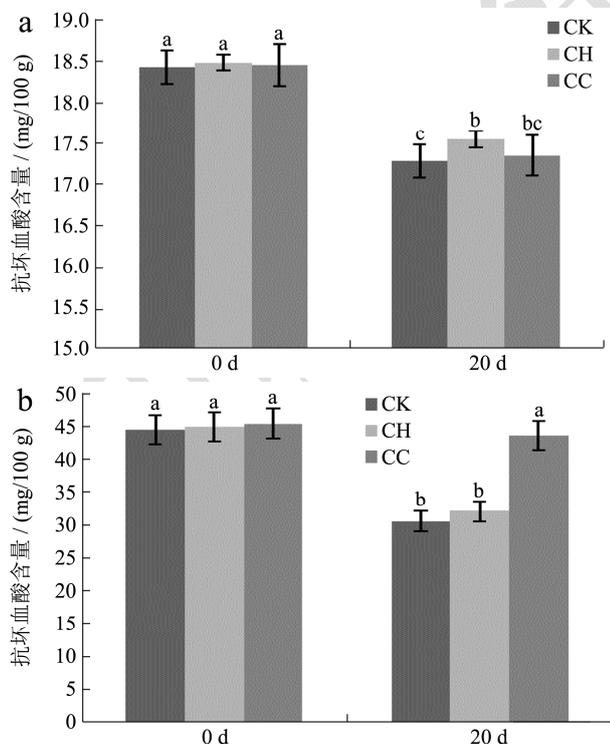


图 9 不同涂膜对贮藏前后柑橘 Vc 含量 (mg/100 g) 的影响  
Fig.9 Effects of different coatings on Vc content (mg/100 g) of Citrus fruit before and after storage

## 2.7 不同涂膜处理对两种柑橘抗坏血酸 (Vc) 含量的影响

Vc 具有较强的还原性, 属于体内重要的非酶促活性氧清除系统, 具有清理代谢产生的自由基和抗氧化作用, 可延缓果实衰老进程<sup>[25]</sup>, 但光照、长时间贮藏会加速 Vc 氧化。由图 9 可知, 经贮藏涂膜组柑橘 Vc 含量均高于对照组, 说明涂膜处理有利于保持柑橘良好的品质; CC 组柠檬 Vc 含量比 CK 组高 13.022 mg/100 g, 显著 ( $p<0.05$ ) 高于其他两组。说明壳聚糖与 CMC 通过静电吸附作用形成的复合膜对柑橘保鲜效果有积极的影响, 可延缓柑橘果实 Vc 的氧化进程, 保持果实良好食用品质和贮藏性质。这与 Shi S<sup>[20]</sup>使用壳聚糖复合涂膜龙眼的研究结果一致。

## 3 结论

本研究利用分层静电沉积技术成功制备了羧甲基纤维素钠/壳聚糖可食性膜。相比壳聚糖单层膜, 羧甲基纤维素钠/壳聚糖复合膜提高了水蒸气透过性, 但对力学性质, 微观结构的影响较小, 说明复合膜具有更优的物理化学性能及应用价值。对采后春香和柠檬进行涂膜处理, 结果发现, 与对照组柑橘果实相比, 涂膜可以提高柑橘果实硬度、亮度及抗坏血酸含量, 降低果实的失重率; 羧甲基纤维素钠/壳聚糖复合膜在维持春香与柠檬硬度、失重率、Vc 及 TA 含量方面表现最优。表明羧甲基纤维素钠/壳聚糖复合膜可应用于春香及柠檬的商业保鲜, 同时该方法也为柑橘采后生物基涂膜保鲜的商业推广及应用提供了科学依据。

## 参考文献

- [1] Yi F, Jin R, Sun J, et al. Evaluation of mechanical-pressed essential oil from Nanfeng mandarin (*Citrus reticulata* Blanco cv. Kinokuni) as a food preservative based on antimicrobial and antioxidant activities [J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 2018(95): 346-353
- [2] Jo Y, Nam, H A, et al. Postharvest irradiation as a quarantine treatment and its effects on the physicochemical and sensory qualities of Korean *Citrus* fruits [J]. Scientia Horticulturae, 2018, 2018(236): 265-271
- [3] Arnon H, Granit R, Porat R, et al. Development of polysaccharides-based edible coatings for *Citrus* fruits: A layer-by-layer approach [J]. Food Chemistry, 2015, 2015(166): 465-472
- [4] Salas-Méndez E de J, Vicente A, Pinheiro A C, et al.

- Application of edible nanolaminate coatings with antimicrobial extract of *Flourensia cernua* to extend the shelf-life of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) fruit [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2019, 150(1): 19-27
- [5] 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*, 2018, 90(1): 50-61
- [6] Wang H, Gong X, Miao Y, et al. Preparation and characterization of multilayer films composed of chitosan, sodium alginate and carboxymethyl chitosan-ZnO nanoparticles [J]. *Food Chemistry*, 2019, 283(1): 397-403
- [7] Arnon H, Zaitsev Y, Porat R, et al. Effects of carboxymethyl cellulose and chitosan bilayer edible coating on postharvest quality of *Citrus* fruit [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2014, 87(1): 21-26
- [8] Liu Y, Wang S, Lan W, et al. Fabrication of polylactic acid/carbon nanotubes/chitosan composite fibers by electrospinning for strawberry preservation [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 121: 1329-1336
- [9] 于军香,郑亚琴,房克艳.壳聚糖涂膜结合冰温贮藏对蓝莓活性成分及抗氧化活性的影响[J].食品科学,2015,36(14): 271-275  
YU Jun-xiang, ZHENG Ya-qin, FANG Ke-yan. Effect of chitosan coating combined with freezing-point storage on active compounds and antioxidant capacity of blueberry fruits [J]. *Food Science*, 2015, 36(14): 271-275
- [10] Liu J, Liu S, Zhang X, et al. Effect of gallic acid grafted chitosan film packaging on the postharvest quality of white button mushroom (*Agaricus bisporus*) [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2019, 147(1): 39-47
- [11] 杨金姝.羧甲基纤维素钠在食品工业中的应用研究[J].农产品加工,2014,2014(11):76-78  
YANG Jin-shu. Application of sodium carboxymethyl cellulose in food industry [J]. *Academic Periodical of Farm Products Processing*, 2014(11): 76-78
- [12] 康明丽,谷进军,郭小磊.大蒜精油-羧甲基纤维素钠复合涂膜提高草莓贮藏效果[J].农业工程学报,2016,32(14):300-305  
KANG Ming-li, GU Jin-jun, GUO Xiao-lei. Garlic oil-sodium carboxymethyl cellulose composite coating material improving strawberry preservation effect [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering* (Transactions of the CSAE), 2016, 32(14): 300-305
- [13] Palou L, Valencia-Chamorro S, Pérez-Gago M. Antifungal edible coatings for fresh *Citrus* fruit: A review [J]. *Coatings*, 2015, 5(4): 962-986
- [14] Poverenov E, Rutenberg R, Danino S, et al. Gelatin-chitosan composite films and edible coatings to enhance the quality of food products: Layer-by-layer vs. blended formulations [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2014, 7(11): 3319-3327
- [15] Nair M S, Saxena A, Kaur C. Characterization and antifungal activity of pomegranate peel extract and its use in polysaccharide-based edible coatings to extend the shelf-life of capsicum (*Capsicum annum* L.) [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2018, 11(7): 1317-1327
- [16] Avcu E, Baştan F E, Abdullah H Z, et al. Electrophoretic deposition of chitosan-based composite coatings for biomedical applications: A review [J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 103: 69-108
- [17] Ali A, Muhammad M, Sijam K, et al. Effect of chitosan coating on the physicochemical characteristics of Eksotika II papaya (*Carica papaya* L.) fruit during cold storage [J]. *Food Chemistry*, 2011, 124(2): 620-626
- [18] Pilar Hernández-Muñoz, Almenar E, Valle V D, et al. Effect of chitosan coating combined with postharvest calcium treatment on strawberry (*Fragaria × ananassa*) quality during refrigerated storage [J]. *Food Chemistry*, 2008, 110(2): 428-435
- [19] 谌素华,王维民,夏杏洲.壳聚糖涂膜保鲜对芒果保鲜效果的研究[J].食品科技,2007,3:236-238  
CHEN Su-hua, WANG Wei-min, XIA Xing-zhou. Study on effect of chitosan film coating on mango storage [J]. *Food Science and Technology*, 2007, 3: 236-238
- [20] Shi S, Wang W, Liu L, et al. Effect of chitosan/nano-silica coating on the physicochemical characteristics of longan fruit under ambient temperature [J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 118(1): 125-131
- [21] Vargas M, Albors A, Chiralt A, et al. Quality of cold-stored strawberries as affected by chitosan-oleic acid edible coatings [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2006, 41(2): 164-171
- [22] Liu J, Tian S, Meng X H, et al. Effects of chitosan on control of postharvest diseases and physiological responses of tomato fruit [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2006, 44(3): 300-306