

多糖类保鲜材料的结晶性能及其对荔枝常温贮藏的影响研究*

The Effect of Polysaccharide-based Material Crystallization on the Postharvest Life of Litchi at Normal Temperatures

林宝凤 梁兴泉
Lin Baofeng Liang Xingquan

(广西大学化学化工学院 南宁市大学路 100 号 530004)
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University,
100 Daxuelu, Nanning, 530004, China)

摘要 为了研究用于荔枝涂膜保鲜的多糖类高分子材料的结构及其结晶度在荔枝常温贮藏过程中的变化规律,自制涂膜保鲜材料,用 X-射线衍射仪对涂膜保鲜材料进行衍射实验,测定涂膜保鲜材料的结晶性能。选择结晶度最小的涂膜保鲜材料进行荔枝静态保鲜和动态保鲜实验。静态保鲜:经过保鲜处理后的荔枝鲜果装箱,放在实验室贮存;动态保鲜:模拟商品的实际贮运条件,用普通货车运输,车箱温度 35~45 C,到达目的地卸车入库贮藏;两种实验的贮藏温度 26~36 C,平均湿度约 82.5%。结果表明,涂膜保鲜材料的分子量越小、浓度越大、贮藏时间越长,结晶度就越大;乙酰化能降低材料的结晶度,取代度越高,结晶度越小。贮藏过程中涂膜保鲜材料结晶度增大,导致膜破裂,是引起荔枝果皮褐变、影响涂膜保鲜效果的主要原因之一。静态保鲜期可达 10~15 d,动态保鲜期可达 7~10 d,好果率均达到 85%以上。

关键词 荔枝 贮藏 保鲜材料 结晶性

中图分类号 S667.1

Abstract To probe into the change of the coating material of polyaccharose in structure and crystallization in litchi storage at normal temperatures, a kind of coating material was produced and examined by X-ray diffractometer. The material in smallest crystallizing degree was used for litchi fresh keeping in static and transport conditions. In the static condition, the fruits of litchi were treated and put in containers in lab. In the transport conditions, the fruits of litchi were treated the same as the static and put in truck at 35~45 C inside the truck for transportation; in the destination, the litchi were put in store house which kept at 26~36 C, 82.5% of average humidity. It is found that crystallizing degree of the coating material increases with decreasing of molecule weight of the coating material and increasing of thickness of the coating material and storage time of litchi. The acetylation of polyaccharose could decrease crystallization of coating membrane, especially at high substitution. The increase of crystallization of the coating material caused cracking of coating membrane, leading to pericarp browning of litchi, which is one of the key causation of fresh keeping failure. The storage time of litchi fresh keeping are 10~15 days at static condition and 7~10 days at transport conditions, with over 85% fine fruit rate.

Key words litchi, storage, fresh-keeping material, crystallization

亚热带水果,尤其是荔枝保鲜贮藏难度较大,目前荔枝保鲜主要有冷藏、气调贮藏、辐射保鲜和常温贮藏等方法^[1]。冷藏、气调贮藏、辐射保鲜法虽然能达到较长的保鲜期,但成本高,货架期短,使用受限制;常温保鲜采用天然无毒的多糖类高分子化合物涂膜保鲜,是一种简单易行的办法。常温保鲜具有无残

留药物的优点,容易为消费者接受,是保鲜发展的方向。但已有的涂膜保鲜研究大多偏重于杀菌防霉剂的选择以及与涂膜剂的配伍等方面^[2],对作为涂膜保鲜材料的这些天然多糖类高分子化合物的结构与性能在贮藏保鲜过程的变化,特别是应用到荔枝保鲜上的变化特性尚未见有报道,而这些材料特性的变化会直接影响保鲜的效果。为此,我们把研究的重点转向多糖类高分子材料的结构及其结晶性能在贮藏过程中

2002-06-11 收稿,2002-09-13 修回。

* 国家自然科学基金资助项目(项目批准号:50046002)。

的变化,特别考察应用于荔枝常温贮藏中的变化,探索保鲜材料影响保鲜效果的主要原因及规律,以供荔枝乃至其它亚热带水果的贮藏保鲜作参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

荔枝采自广西南宁市郊区、广西灵山、钦州等地;品种:禾荔、黑叶、灵山香荔等,果实约8~9成熟采收,挑选无病虫害、无损伤、成熟度一致的鲜果;保鲜材料(自制);常规药物市场购得。

1.2 实验方法

1.2.1 保鲜材料性能测定

用X-射线衍射仪对制备的样品膜进行衍射实验,测定结晶性能。

测试条件:采用Ni过滤CuK α 射线为入射X射线;工作电流:25mA;工作电压:35kV;扫描范围:3~40°;扫描速度:0.2°/s。

用乌氏粘度计测定保鲜材料的特性粘度。

用分析天平准确称取一定量的多糖类保鲜材料放入锥形瓶,溶于一定量的溶剂中,并在室温下搅拌使之全部溶解(用容量瓶定容)。用移液管移取15ml保鲜溶液放入乌氏粘度计中,在25℃的水浴恒温槽中恒温20min以上,用秒表读数,分别测定溶剂以及不同浓度的保鲜溶液在乌氏粘度计中的下落时间 t 。计算材料的特性粘度 $[\eta]$ 。

1.2.2 保鲜实验

处理组:实验在常温下进行,用自制的保鲜材料处理鲜果。静态保鲜:即经过保鲜处理后的荔枝鲜果装箱,每个品种3箱,每箱15kg,放在实验室贮存,贮藏温度为26~36℃,平均湿度约82.5%;动态保鲜:即模拟商品的实际贮运条件,同样处理装箱后,用普通货车运输,运往长沙、上海和武汉等地,运输时间最短在20h以上,行程1000km以上,车箱温度35~45℃,到达目的地后,卸车入库,库内贮藏温度26~36℃,平均湿度约82.5%。

空白对照组:清水冲洗鲜果晾干后,与处理组在同样条件下进行静态保鲜和动态保鲜。

1.3 观测内容

室内温湿度、果皮颜色级数(按文献[1]方法测定)、果实耗重(以果实失重的相对百分率表示),显微镜观察并用显微数码照相的方法拍摄荔枝贮藏过程中果皮及材料涂膜的变化情况等。

营养成分测定:果实的酸度用酸碱滴定中和法;可溶性固形物含量用手持糖量计测定;果实含糖用斐林试剂法。

1.4 实验仪器

Y4Q型X-衍射仪,辽宁丹东射线仪器厂生产;偏光显微镜,梧州光学仪器厂生产;FUJIFILM数码相机, MX-2900,日本FUJI PHOTO FILM CO., LTD.生产;乌氏粘度计, \varnothing 0.8mm,上海青浦县前明玻璃仪器厂生产;手持糖量计。

2 结果与分析

2.1 贮藏时间对材料结晶性的影响

贮藏时间对材料结晶性能的影响见图1。从图1可以看出,在所测的时间范围内材料的结晶度随着贮藏时间的增加而增大。这是因为所用的保鲜材料为多糖类高分子材料,贮藏过程中结晶度呈上升的趋势。在结晶过程中,分子排列渐趋整齐、密集,成为一个个小晶体,随着晶体的不断增大,其外延变大,就使更多链段排列到晶体上来,从而使结晶度越来越大。

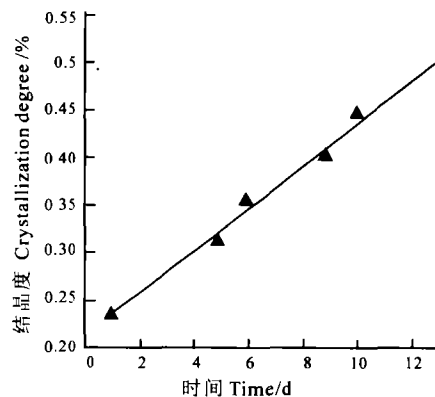


图1 贮藏时间对材料结晶性能的影响

Fig.1 The effect of time on the crystallization of the material

用显微镜观察此材料保鲜的荔枝果实,发现贮藏至第3~4天,果面“龟突”处出现微小的裂纹,贮藏时间越长,龟裂越多越大,龟裂处变褐,并随龟裂的增大增多,褐变的面积增大。如图2所示。这说明贮藏时间越长,保鲜材料的结晶度越大对保鲜越不利。多糖类高分子材料用于水果保鲜,主要是通过在水果表面形成一层半透明的薄膜,依靠该膜调节水果组织内部气体组成和降低表面水分蒸发损耗、阻止微生物对果实的侵袭,从而延缓水果的衰老,抑制水果的腐烂和变质^[3]。因此,膜的完整性对保鲜效果影响很大,当保鲜膜出现大量的结晶时极易导致膜破裂,而会影响保鲜效果。当然,贮藏过程中果皮失水、PPO与POD活性变化,在荔枝果皮的褐变中同样起着重要的作用^[4]。

2.2 材料结构对结晶性的影响

由图3可见,当材料的乙酰基取代度在0.25~

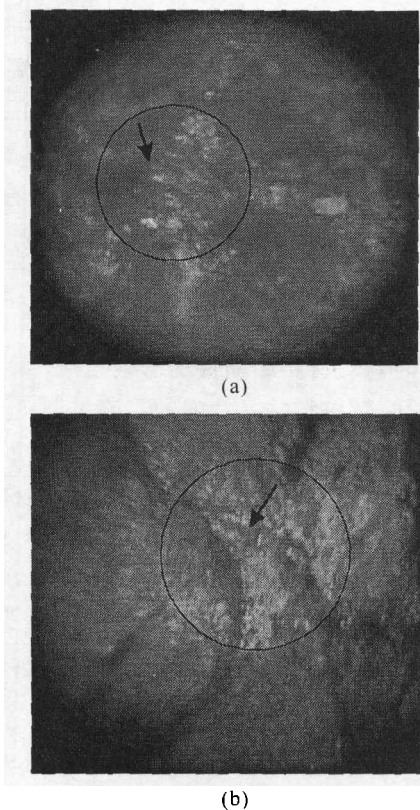


图2 果皮上的保鲜涂膜破裂前后的显微结构

Fig. 2 The morphology of the coating membrane

(a) 破裂前 Before broken; (b) 破裂后 After broken

0.75 范围内变化时, 材料的结晶度变化不大。但取代度大于 0.75 后, 材料的结晶度随取代度的增加而降低。乙酰基与多糖结合, 能降低多糖分子的极性。材料乙酰基的取代度越小, 多糖大分子的极性越强、结构的规整性以及分子间形成氢键的几率也增加, 当溶液挥发成膜时, 这些多糖分子凝胶就很容易形成晶体。当乙酰基的取代度较小时, 乙酰基的极性弱化作用尚不足以影响强多糖分子的强极性以及多糖分子结构的规整性, 因而取代度在 0.25~0.75 范围内变化时, 乙酰基对多糖分子的结晶性的影响不明显。实际应用时发现, 乙酰基取代度约为 1 的材料, 其保鲜效果明显比取代度约为 0.5 的材料好。这也说明了结晶度大不利于果品的保鲜。

体现材料不同结构的另一个性能指标是高分子溶液的粘度, 大分子的结构和分子量直接影响其溶液的粘度。由于胶体溶液中粒子相互缔合, 形成不同密度的网状结构, 在网状结构中含有大量液体, 导致粘度增大。当分子量较大时, 分子链段相互缠绕, 分子间接触紧密, 容易产生氢键, 使结构粘度增大^[5]。

由图 4 可知, 随着材料的特性粘度增加, 涂膜的结晶度逐渐减小。由 M-H 公式: $[\eta] = KMa$ 可知, 特性粘度越大, 对应的高分子材料的分子量就越大; 而对同一种高聚物来说, 在相同的结晶条件下, 分子量

越大, 其结晶速率越低, 其结晶度也越小。这是因为材料的分子量越大, 当溶剂挥发成膜时, 分子链段的运动能力越低, 因而限制了链段向晶核方向的扩散与排列, 故随着材料粘度的增加, 涂膜的结晶度降低。虽然材料的结晶度降低, 对提高保鲜效果有利, 但粘度较大的涂膜材料在实际使用时会带来诸多不便, 因而在选取保鲜材料时应予以综合考虑。

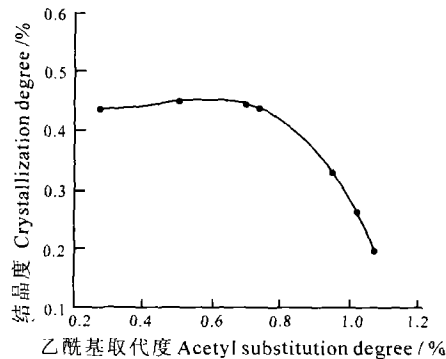


图3 乙酰基取代度对结晶度的影响

Fig. 3 The effect of substituting degree of acetylation on crystallization degree of the material

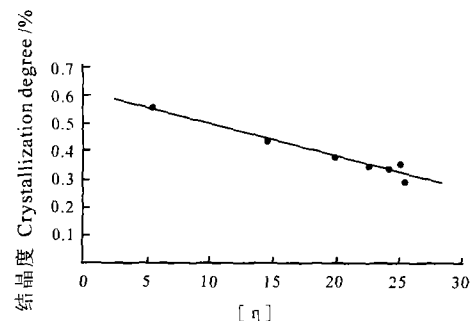


图4 材料粘度对其结晶度的影响

Fig. 4 The effect of intrinsic viscosity on crystallization degree of the material

2.3 结晶度对保鲜效果的影响

静态保鲜保鲜期可达 10~15 d (视荔枝品种、采摘时的鲜果品质及气候条件的不同而略有差别), 好果率在 85% 以上, 有较好的重现性。贮藏过程中荔枝的营养成分等因素变化结果见表 1。

表 1 荔枝静态保鲜效果

Table 1 The preserved effects of litchi in static conditions

| 贮藏天数 Stored days (d) | 结晶度 Crystallization degree | 失重率 Lost weight (%) | 颜色指数 Color index | 好果率 Fine fruit rate (%) | 糖 Sugar (mg · 100 g ⁻¹) | 可滴定酸 Titration acids /% | 可溶性固形物 Soluble solid /% |
|----------------------------|-------------------------------|------------------------|---------------------|----------------------------|--|----------------------------|----------------------------|
| 0 | | | | | 19.5 | 0.290 | 18.00 |
| 2 | 0.225 | | | | | | |
| 4 | 0.250 | 1.02 (3.50) | 1.00 (3.90) | 100 (10) | 18.2 | 0.191 | 17.25 (16.43) |
| 6 | 0.305 | | | | | | |
| 8 | 0.350 | 1.31 | 1.54 | 100 | 18.6 | 0.107 | 16.90 |
| 10 | 0.400 | | | | | | |
| 12 | 0.410 | 2.30 | 2.80 | 89.2 | 17.9 | 0.091 | 15.80 |

* 表中数值为平均值, 括号内的数值为空白对照组的数值; 荔枝品种为: 禾荔。The data in the table are on average, and the data in the blank are from control. Variety of the Litchi is Heli.

动态保鲜7~10 d后好果率达85%以上,保鲜期的差异与荔枝品种、采摘时的鲜果品质及气候条件有关。

综合静态与动态保鲜的实验结果可知,材料的结晶度增大,荔枝的失重率、颜色指数均增大,荔枝表皮褐变加重。贮藏过程中荔枝的营养成分有所下降,好果率也下降。如贮藏4 d时处理组的失重率达1.02%、颜色指数为1.00,而空白对照组的失重率达3.50%、颜色指数为3.90,处理组与空白对照组比较,其变化的速度缓慢(表1)。动态实验由于贮藏环境恶劣,高温、路途颠簸等因素的影响,荔枝的保鲜期有所下降。同样的处理方法,在同样的环境条件下贮藏,不同品种的荔枝,保鲜期有一定的差异。但贮藏后的荔枝风味与鲜果风味相差不大,而对照组第2~3天已基本变质。这表明多糖类高分子材料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。

3 小结

(1) 涂膜材料包覆保鲜荔枝过程中,涂膜材料由均匀的半透膜逐渐变化,在荔枝果皮“龟突”处出现细小的龟裂纹并有少量的结晶,当大量的结晶出现,并导致膜破裂时,荔枝果皮出现褐变。

(2) 涂膜材料的官能团的含量直接影响材料的结晶度,乙酰化能降低材料的结晶度,取代度越高,结晶度越小。结晶度的变化导致膜材料的强度和通透性的变化,从而对保鲜效果产生影响。涂膜材料的分子量越小、浓度越大及贮藏时间越长,结晶度越大,保鲜效果越差。

(3) 结晶度小的保鲜材料用于荔枝保鲜,不仅操作简便,效果明显,而且材料可生物降解。本文静

态保鲜试验的保鲜期达10~15 d;动态保鲜试验的保鲜期达7~10 d,好果率均为85%以上。

总之,本文研究结果说明多糖类高分子材料的结晶度越小,用于荔枝保鲜的好果率越高,贮藏效果越好。如何有效地控制材料的结晶速度,是提高多糖类高分子材料涂膜保鲜效果所需解决的关键问题,其方法有待进一步的研究解决。此外,在应用研究开发中,我们已注意到,不同多糖类高分子材料对同一种荔枝以及同种涂膜材料对不同品种的荔枝的贮藏保鲜效果均有较大的差别,这可能与材料的传热传质特性以及荔枝本身的生物热传导性能有关。其中的关系有待进一步研究。

致谢

广西大学硕士研究生许莉莉参加了本研究的部分工作,广西大学化学化工学院谭国进、杨红、梁和老师对本研究工作给予了协助和配合支持。

参考文献

- 1 林宝凤.荔枝常温保鲜的研究.广西农业生物科学,1999,18(3):205~208.
- 2 梁汉华,季作梁,黄晓钰.荔枝常温贮藏与包装研究.果树科学,1998,15(2):158~163.
- 3 林宝凤.甲壳素及其衍生物的研究进展.广西化工,1997,26(4):35~39.
- 4 Jiang Y M, J R FU. Biochemical and physiological changes involved in browning of litchi fruit caused by water loss. Journal of Horticultural Science & Biotechnology, 1999, 74(1):43~46.
- 5 吴培熙,张留城.聚合物共混改性原理及工艺.北京:轻工业出版社,1984.

(责任编辑:邓大玉)

新型生物农药“冻杀”害虫

中国农业科学院孙福在研究员等,成功实现把冰核基因转入阴沟肠杆菌(*Enterobacter cloacae*)内,构建成冰核活性强、能在虫体内稳定增生定殖且不易诱发植物霜冻的促冻杀虫基因工程菌。从而创制出冻杀害虫的新型生物农药,为防治农林果树和仓储越冬害虫探索出一条新的生防途径。

研究人员通过将冰核细菌(*Erwinia ananas* 110)的冰核基因 iceA 插入到质粒 pS221 的 Tn5 转座子的 Sall 和 BamH1 之间,首次构建在无选择压力下仍稳定存在、冰核活性强的促冻杀虫菌 Enc18lice 和 Enc2022ice; 在该重组工程质粒中,iceA 在转座子的新霉素磷酸转移基因启动子控制下实现了冰核基因的组成型活性表达,使具广泛宿主接合转移和 Tn5 转座功能的重组工程质粒 mob-Tn5-iceA 构建成功;研究人员通过接合转移将 mob-Tn5-iceA 导入阴沟肠杆菌,将冰核基因整合到阴沟肠杆菌染色体 DNA 上。

促冻杀虫基因工程菌具有科学性、可行性和安全性等特性,是自然界冰核活性最强的异源冰核(-1 C~-5 C),是一种重要的生物资源。

据《科学时报》