

壳聚糖-肉桂精油复合涂膜的制备及其对核桃贮藏品质的影响

李保祥, 马鑫, 谢思旒, 刘佳怡, 王广媛, 王俊彦, 李统兵
(新疆农业大学 食品科学与药学学院, 乌鲁木齐 830052)

摘要: **目的** 研究壳聚糖 (Chitosan, CS) 浓度和肉桂精油 (Cinnamon Essential Oil, CEO) 添加量对复合膜性能 (力学性能、透氧率、吸湿率、抗氧化性) 的影响及最佳复合涂膜对核桃贮藏品质的作用效果。**方法** 采用不同质量分数 (1%、1.5%、2%) 的 CS 与不同质量分数 (0.1%、0.2%、0.3%、0.4%) 的 CEO 制备复合涂膜, 对涂膜的各项性能进行表征, 采用最佳比例的复合涂膜处理核桃, 测定核桃在贮藏期间的营养及氧化相关指标的变化。**结果** 质量分数为 1.5% 的 CS 和质量分数为 0.3% 的 CEO 制备的复合膜具备良好的机械与抗氧化性能, 经过涂膜处理后的核桃相较于对照组和纯 CS 处理组能够有效保持核桃在贮藏期间含水量、可溶性蛋白、脂肪的含量及较高的过氧化物酶 (Peroxidase, POD) 活性; 同时抑制了核桃在贮藏期间酸价、丙二醛含量、多酚氧化酶 (Polyphenol Oxidase, PPO) 活性的增加。**结论** 添加 CEO 能够有效提升壳聚糖涂膜的性能, 最佳比例制备的 CS-CEO 复合涂膜可以较好地保持核桃在贮藏期间的营养与抗氧化品质。

关键词: 壳聚糖 (CS); 肉桂精油 (CEO); 性能表征; 核桃; 贮藏品质

中图分类号: TS255.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)21-0152-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.21.019

Preparation of Chitosan Cinnamon Essential Oil Composite Film and Its Effect on Walnut Storage Quality

LI Bao-xiang, MA Xin, XIE Si-ni, LIU Jia-yi, WANG Guang-yuan, WANG Jun-yan, LI Tong-bing

(College of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the effect of chitosan (CS) concentration and cinnamon essential oil (CEO) addition on the properties of composite films (mechanical properties, oxygen permeability, moisture absorption, resistance to oxidation) and the optimal effect of composite films on the storage quality of walnuts. This study adopted CS with different mass concentrations (1%, 1.5%, 2%) and CEO with different mass concentrations (0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%) to prepare composite films. Various properties of the films were characterized. Walnuts were treated with the optimal ratio of composite films to determine the changes in nutritional and oxidative related indicators during storage. The results showed that the composite film prepared with 1.5% concentration of CS and 0.3% concentration of CEO had good mechanical properties and resistance to oxidation. Compared with the control and pure CS treatment, the walnut treated with the film could effectively maintain its water content, soluble protein, fat content, and high peroxidase (POD) activity during storage; At the same time, it inhibited the increase in acid value, malondialdehyde content, and polyphenol oxidase (PPO) activity of walnuts during storage. Therefore, adding CEO can effectively improve the properties of chitosan films,

and the CS-CEO composite film prepared in the optimal proportion can better maintain the nutritional and antioxidant quality of walnuts during storage.

KEY WORDS: chitosan (CS); cinnamon essential oil (CEO); property characterization; walnut; storage quality

新疆是我国最早种植核桃 (*Juglans regia* L.) 的地区, 栽培历史悠久。新疆核桃皮薄仁厚, 富含不饱和脂肪酸, 因具有抗衰老、健脑等保健功效而深得人们喜爱^[1]。鲜核桃采收后, 由于青皮含水量高, 生理活动旺盛, 因此在很短时间内出现氧化、褐变、发霉等现象^[2-3]。目前已有许多研究集中于通过各种方式抑制青皮核桃的腐烂、褐变, 主要包括物理方法(气调、射频、热蒸汽、冷藏)^[4-6]; 化学处理(熏蒸、二氧化氯)等^[7-8], 但由于青皮的快速脱落, 这类方法时效性短的缺陷逐渐凸显。

当前, 鲜核桃在脱去青皮后, 贮藏方式仍然集中于大量堆放, 在长期贮藏过程中, 由脂肪水解所引起的水解型酸败^[9]、由微生物所引起酮型酸败^[10]、由氧气所引起的氧化酸败, 将导致核桃仁油脂中的不饱和脂肪酸产生酸败^[11]。其中, 氧化酸败是导致核桃仁油脂酸败的最主要方式, 将使得核桃果实产生不良气味, 进而丧失营养价值。因此, 如何有效抑制或延缓核桃仁的氧化, 成为核桃采后保鲜的主要研究方向之一。

可食性涂膜保鲜技术一般采用安全、无毒、低廉的成膜材料作为涂膜液, 采用刷涂或者浸泡的方式涂覆于果蔬表面, 待溶剂挥发后形成的薄膜既能起到提供果实采后必要生理活动所需的氧气, 又能降低进入果实内部的氧气含量^[12]。因此, 可食性涂膜可在一定程度上减少核桃采后氧化。壳聚糖 (Chitosan, CS) 是目前自然界发现的唯一天然碱性多糖, 因其安全无毒、价格低廉、良好的成膜性等优点, 已成为目前应用最为广泛的可食性涂膜材料^[13]。精油 (Essential Oil, EO) 一般是从动植物中经过萃取、蒸馏、压榨等方式制备的芳香物质^[14], 其中以植物精油居多, 因其良好的抑菌与抗氧化特性, 已广泛应用于食品产业中^[15]。肉桂精油 (Cinnamon Essential Oil, CEO) 是从肉桂中提取出的挥发性产物, 研究表明, 其主要抑菌成分为肉桂醛, 可抑制多种细菌与真菌的生长繁殖^[16]。然而, 由于 CEO 的应用成本及其强烈的气味会影响新鲜果蔬感官风味等方面的缺点^[17]。为减少精油用量, 同时保持其抑菌和抗氧化的有效性, 可以将 CEO 添加到壳聚糖涂膜液中制备复合涂膜, 以改善上述缺点, 并增强应用效果。

本研究首先采用不同浓度的 CS 与不同浓度的 CEO 制备复合膜, 通过对其性能的表征, 筛选最佳配比。然后以新疆本地“核桃”为试材, 研究最佳复合涂膜处理对核桃在贮藏期间营养品质及氧化指标的影响, 以期对核桃的长久保鲜提供一定的实践基础。

1 实验

1.1 材料与试剂

主要材料: 核桃, 采购自乌鲁木齐北园春市场; 壳聚糖 (脱乙酰度为 90%, 分子质量为 180 ku), 购自潍坊海之源生物制品有限公司; 肉桂精油, 购于江西亿森源植物香料有限公司。

主要试剂: 氢氧化钠 (分析纯), 天津市北辰方正试剂厂; 冰乙酸、三氯乙酸 (均为分析纯), 天津市鑫铂特化工有限公司; 结晶乙酸钠、邻苯二酚、愈创木酚、聚乙烯吡咯烷酮、曲拉通 X-100 (均为分析纯), 天津市光复精细化工研究所; 聚乙二醇 (分析纯), 上海山浦化工有限公司; 硫代巴比妥酸 (TBA)、考马斯亮蓝 (G-250)、牛血清白蛋白 (BSA), 北京索莱宝科技有限公司; 无水乙醇、石油醚 (60-90)、无水乙醚 (均为分析纯), 天津市致远化学试剂有限公司; DPPH 自由基清除能力试剂盒 (48 样), 南京建成生物工程研究所有限公司。

1.2 仪器与设备

主要仪器与设备: TB-214 分析天平, 埃德姆衡器 (武汉) 有限公司; 84-1 磁力搅拌器, 上海梅颖仪器仪表有限公司; DHG-9070A 电热鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; TST-01B 智能电子拉力试验机, 济南众测机电设备有限公司; HSX-150 恒温恒湿箱, 上海申贤恒温设备厂; DZKW-S-4 电热恒温水浴锅, 北京市永光明医疗仪器有限公司; L720R-3 台式冷冻离心机, 湘仪离心机仪器有限公司; T6 新世纪紫外分光光度计, 北京普希通用仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 CS-CEO 复合膜液的制备

称取一定质量的 CS 粉末溶于体积分数为 1% 的冰乙酸水溶液中, 置于磁力搅拌器上, 设置转速为 800 r/min, 搅拌 24 h, 直至溶液透明均匀, 即制得质量分数分别为 1%、1.5%、2% 的纯 CS 膜液; 向膜液中加入不同量的 CEO, 置于磁力搅拌器上, 设置转速为 1 000 r/min, 混合搅拌 2 h, 至溶液均匀, 即得到质量分数分别为 0%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4% (以 CS 膜液总质量计) 的 CS-CEO 复合膜液。

1.3.2 CS-CEO 复合膜的性能表征

称取 40 g 复合膜液, 流延铺平于方形塑料板上

(13×13×1.8cm), 在烘箱中于 35 °C 干燥, 待完全成膜后, 将涂膜从平板上轻轻撕下, 装于自封袋中, 待用。

1.3.2.1 复合膜力学性能的测定

参照 GB/T 1040.3 标准, 采用智能电子拉力试验机进行测试。设置夹具间距为 50 mm, 拉伸速度为 50 mm/min。每种处理的膜作 3 次重复, 取平均值。按照式 (1)、式 (2) 分别计算复合膜的抗拉强度 (σ , MPa) 和断裂伸长率 (ε , %)

$$\sigma = \frac{F \times L}{W} \times 100\% \quad (1)$$

式中: F 为断裂承受最大拉力, N; L 为膜厚度, mm; W 为膜宽度, $W=1$ mm。

$$\varepsilon = \frac{L_{\max} - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: L_{\max} 为断裂时伸长长度, mm; L_0 为涂膜初始长度, mm。

1.3.2.2 复合膜透光率的测定

将薄膜剪成 1 cm×4 cm 的小条, 贴于比色皿光面处, 置于紫外分光光度计中, 测定 600 nm 处的吸光度值, 记录透光率数据。

1.3.2.3 复合膜吸湿率的测定

将复合膜烘至恒量, 称量记为 m_1 。在湿度为 100%、温度为 25 °C 的环境中平衡 24 h 后, 立即称量, 记为 m_2 。按照式 (3) 计算复合涂膜的吸湿率 (W)。

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (3)$$

1.3.2.4 复合膜 DPPH 自由基清除率的测定

将 25 mg 膜剪成小块, 加入 2 mL 蒸馏水, 浸提 24 h 后, 放入离心机, 以 10 000 r/min 的速度离心 10 min。将膜提取液 1 mL 与 1 mL 浓度为 5×10^{-3} mol/L DPPH 溶液及 1 mL 蒸馏水混合。混合液在室温下避光保存 30 min, 在波长 517 nm 处测定吸光度值。按照式 (4) 计算复合膜的 DPPH 自由基清除率 (D)。

$$D = \left(1 - \frac{A_s - A_B}{A_C}\right) \times 100\% \quad (4)$$

式中: A_s 为样品与 DPPH 反应后的吸光度值; A_B 为样品空白 (1 mL 样品提取液+1 mL 95%乙醇+1 mL 蒸馏水) 反应 30 min 后的吸光度值; A_C 为未加样品的 DPPH (1 mL 蒸馏水+1 mL 95%乙醇+1 mL DPPH) 反应 30 min 后的吸光度值。

1.3.3 核桃在贮藏期间营养及氧化相关指标的测定

挑选大小均一、无机械损伤的核桃 300 个, 随机分为 3 组。第 1 组为对照组, 不做任何处理, 记为 CK; 第 2 组将核桃完全置于质量分数为 1.5% 的纯 CS 涂膜液中浸泡 1 min, 取出后在室温条件下自然晾干, 记为 CS; 第 3 组采用性能表征得到的最佳 CS 和 CEO 制备复合涂膜液对核桃进行浸泡处理 1 min, 取出后在室温条件下自然晾干, 记为 CS-CEO。将上述 3 组核桃置于室温下贮藏, 每隔 7 d 进行相关指标的测定,

共测定 42 d。

1.3.3.1 含水量

取碾碎的核桃仁 10.00 g 左右, 在恒温干燥箱中于 85 °C 烘烤 4 h, 冷却后称量。按照式 (5) 计算核桃仁中的含水量 (X)。

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中: m_0 为称量瓶的质量, g; m_1 为烘烤前试样和称量瓶的质量, g; m_2 为烘烤前后试样和称量瓶的质量, g。

1.3.3.2 脂肪含量

采用索式抽提法进行测定。称取纸 2.0 g 左右核桃仁, 质量记为 m , 装于滤纸包后, 立即称量, 记为 m_0 。将滤纸包放于浸提器中, 水浴加热温度控制在 80 °C, 石油醚浸提油脂 12 h 至浸提完全。取出样品包, 在干燥箱中以 85 °C 的温度烘烤 2 h, 冷却后称量, 记为 m_1 。按照式 (6) 计算核桃仁中的脂肪含量 (Z)。

$$Z = \frac{m_0 - m_1}{m} \times 100\% \quad (6)$$

1.3.3.3 可溶性蛋白含量

可溶性蛋白含量参照曹建康等^[18]的果蔬采后生理生化实验指导进行测定。

1.3.3.4 丙二醛含量

丙二醛含量参考曹建康等^[18]的方法, 采用硫代巴比妥酸法测定。

1.3.3.5 酸价

称取 2.00 g 的核桃样品置于 150 mL 碘量瓶中, 加入 50 mL 的乙醚-95%乙醇混合液 (体积比为 1:1), 加入 2~3 滴酚酞指示剂, 轻摇混匀。用浓度为 0.01 mol/L 的 NaOH 标准液滴定上述溶液至呈现微红色, 且 30 s 内不褪色, 记录所用标准液的体积。按照式 (7) 计算样品的酸价 (A_v , mg/g)。

$$A_v = \frac{c \times V \times 56.1}{m} \quad (7)$$

式中: c 为标定后 NaOH 的浓度; V 为滴定所消耗 NaOH 的体积; m 为称取核桃样品的质量。

1.3.3.6 POD 活性

1) 粗酶液制备。称取 1.0 g 核桃果仁, 加入 5 mL 提取缓冲液 (含体积分数为 1% 的 Triton X-100、体积分数为 14% 的 PVP 和 1 mmol 的 PEG), 研磨匀浆, 在 4 °C、12 000 r/min 的条件下离心 20 min 后, 收集上清液, 即为粗酶提取液。

2) 活性测定。采用愈创木酚氧化法测定^[18]。

1.3.3.7 PPO 活性

1) 粗酶液提取。准确称取约 3.0 g 碾碎的仁核桃样品, 置于已预冻的研钵中, 加入 3.0 mL 预冷的提取缓冲液, 研磨成匀浆, 于 4 °C、12 000 r/min 下离心 20 min, 收集上清液即为酶提取液。

2) 活性测定。采用邻苯二酚法进行测定^[18]。

1.4 数据统计与分析

采用 Excel 2016 软件进行数据处理, Origin 2017 软件作图, 采用 SPSS 24.0 软件进行单因素方差分析, 采用 Duncan 多重比较进行显著性分析 ($P < 0.05$ 表示组间差异显著)。

2 结果与分析

2.1 CS-CEO 复合膜的性能表征

2.1.1 力学性能

图 1 是复合膜抗拉强度和断裂伸长率的变化。由图 1a 可知, 复合膜抗拉强度随精油浓度的增加总体呈现上升趋势, 其中 1.5% CS 组, 当 CEO 添加量由 0% 增加为 0.4% 时, 抗拉强度由 9.42 MPa 上升至 14.74 MPa,

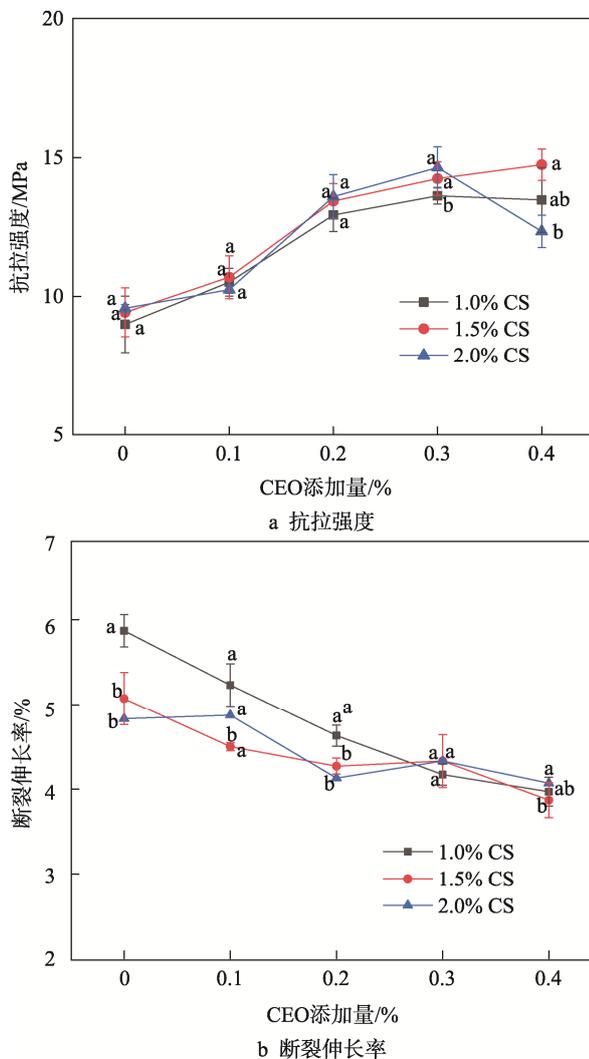


图 1 CEO 添加量对 CS 膜抗拉强度和断裂伸长率的影响

Fig.1 Effect of CEO addition on tensile strength and elongation at break of CS films
注: 同一 CEO 添加量图注上不同小写字母表示差异性显著 ($P < 0.05$)。

增加了 56.5%。但 2% CS 添加 0.4% CEO 复合膜的抗拉强度有所下降。这可能是由于较高浓度的 CS 形成的氢键结构较强, 随着 CEO 浓度的不断增加, 破坏了 CS 分子间的氢键作用^[19]。由图 1b 可知, 复合膜的断裂伸长率随着 CEO 添加量的增加总体呈现逐渐下降的趋势, 1.5% CS 和 2% CS 在 CEO 添加量低于 0.3% 时的断裂伸长率显著低于对照组 ($P < 0.05$), 当 CEO 添加量高于 0.3% 时, 各组复合膜的断裂伸长率无明显变化。总体而言, 1.5% CS 和添加量为 0.3% 的 CEO (1.5% CS-0.3% CEO) 制备的复合膜表现出较高的抗拉强度及较低的断裂伸长率。说明该复合膜具备较好的力学性能, 将其涂覆在核桃表面, 能够较长时间地保持涂膜的完整性。

2.1.2 透光率

图 2 为复合膜透光率的变化, 可以看出, 当 CEO 添加量在 0% ~ 0.3% 时, 随着 CEO 浓度的增加, 透光率呈下降趋势; 当 CEO 添加量超过 0.3% 时, 透光率逐渐上升, 这主要是因为随着 CEO 浓度的继续增加, 破坏了 CS 分子的定向排列, 从而降低了复合膜的不透明度^[19]。其中, 当 CEO 添加量为 0.3% 时, 1.5% CS 组的透光率显著低于其他 2 组 ($P < 0.05$)。由此说明, 采用 1.5% CS-0.3% CEO 制备的复合膜液涂覆在核桃表面, 能够有效减少核桃在贮藏期间因光照所带来的氧化, 有望保持核桃在贮藏期间的营养品质。

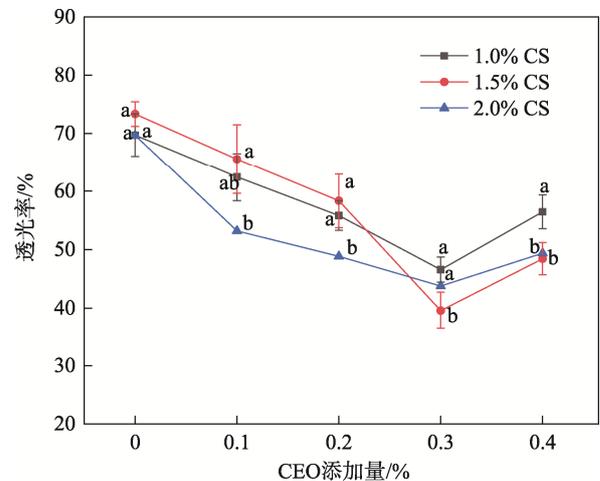


图 2 CEO 添加量对 CS 膜透光率的影响
Fig.2 Effect of CEO addition on transmittance of CS films

注: 同一 CEO 添加量图注上不同小写字母表示差异性显著 ($P < 0.05$)。

2.1.3 吸湿率

吸湿率指材料在一定温度与湿度条件下吸附水分的能力。图 3 是复合膜吸湿率的变化, 可以看出, CEO 添加量从 0% ~ 0.4% 时, 吸湿率呈现逐渐下降的趋势。这主要是因为 CEO 为疏水性化合物, 与水分结合能力较低^[20], 所以随 CEO 浓度的增加, 复合膜吸湿率逐渐降低。但是, 当 CEO 添加量高于 0.3% 时, 复

合膜吸湿率下降趋势逐渐减缓。总体而言, CEO 添加量不高于 0.2% 时, 1.5% CS 组和 2% CS 组的复合膜吸湿率低于 1% CS 组的, 而 CEO 添加量高于 0.2% 时, 不同质量分数的 CS 膜吸湿率未见显著性差异 ($P>0.05$)。综上, CEO 添加量的增加可以较好地降低复合膜的吸湿率, 但与 CS 质量分数未见明确的关系。

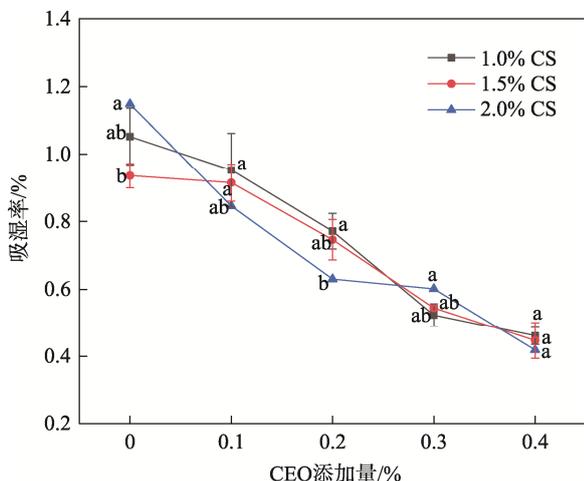


图3 CEO 添加量对 CS 膜吸湿率的影响
Fig.3 Effect of CEO addition on moisture absorption of CS films
注: 同一 CEO 添加量图注上不同小写字母表示差异性显著 ($P<0.05$)。

2.1.4 抗氧化性

DPPH 自由基清除率通常可用于衡量材料的抗氧化特性^[21]。从图 4 可以看出, 随着 CEO 添加量的增加, 复合膜 DPPH 自由基清除能力呈现逐渐上升的趋势, 这主要是因为 CEO 中含有大量的肉桂醛, 其具有较强的抗氧化特性^[16]。但是, 当 CEO 添加量高于 0.3%

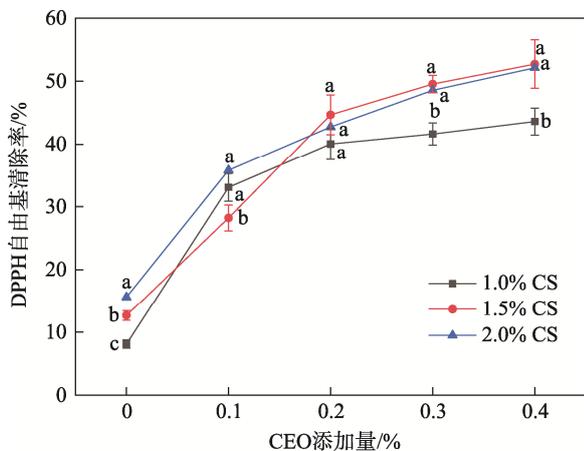


图4 CEO 添加量对 CS 膜 DPPH 自由基清除率的影响
Fig.4 Effect of CEO addition on DPPH free radical clearance rate of CS films
注: 同一 CEO 添加量图注上不同小写字母表示差异性显著 ($P<0.05$)。

时, 增加速度减缓。其中 1.5% CS 组和 2% CS 组添加 0.4% CEO 的复合膜, DPPH 自由基清除率显著高于 1% CS 组的 ($P<0.05$), 但是两者之间无显著性差异 ($P>0.05$)。总体而言, 采用质量分数为 1.5% 的 CS 添加 0.3% 或 0.4% 的 CEO 制备的复合膜均能够表现出较好的抗氧化性。

综上所述, 1.5% CS-0.3% CEO 组复合膜相比于其他组具备良好的力学性能和抗氧化性能, 且表现出较低的透光率和吸湿率。因此, 在后续实验中, 拟采用 1.5% CS-0.3% CEO 组制备复合涂膜液, 并将其应用于核桃贮藏保鲜中。

2.2 壳聚糖-肉桂精油复合涂膜对核桃营养及抗氧化相关指标的影响

2.2.1 核桃贮藏期间含水量的变化

水分含量的高低对核桃仁的口感、风味、营养品质等有着重要的影响, 各新陈代谢几乎都需要自由水的参与, 含水量越高, 核桃仁口感越好。由图 5 可以看出, 核桃仁中水分含量总体随着贮藏时间的延长呈下降趋势。其中, CK 组含水量在整个贮藏过程中快速下降, 而涂膜处理组, 特别是 CS-CEO 组, 在整个贮藏过程中, 含水量显著高于对照组 ($P<0.05$)。由此表明, 经 CS-CEO 复合涂膜处理核桃后, 由于在其表面形成一层半透膜, 因而可在一定程度上抑制核桃在贮藏期间水分含量的下降。

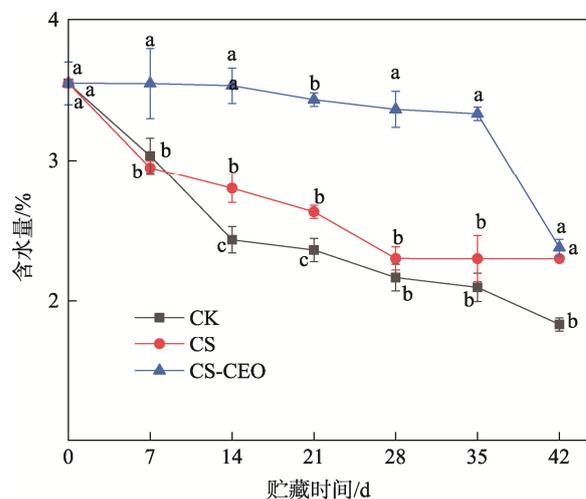


图5 不同涂膜处理对核桃仁含水量的影响
Fig.5 Effect of different coating treatments on water content of walnut kernel
注: 同一贮藏时间图注上不同小写字母表示差异性显著 ($P<0.05$)。

2.2.2 核桃贮藏期间脂肪和可溶性蛋白含量的变化

核桃中含有较高的脂肪含量, 但是, 随着贮藏时间的增加, 核桃中的脂肪会逐渐被氧化。因此, 脂肪含量是衡量核桃贮藏品质的重要指标之一。

由图 6a 可知, 随着贮藏时间的延长, 3 个处理

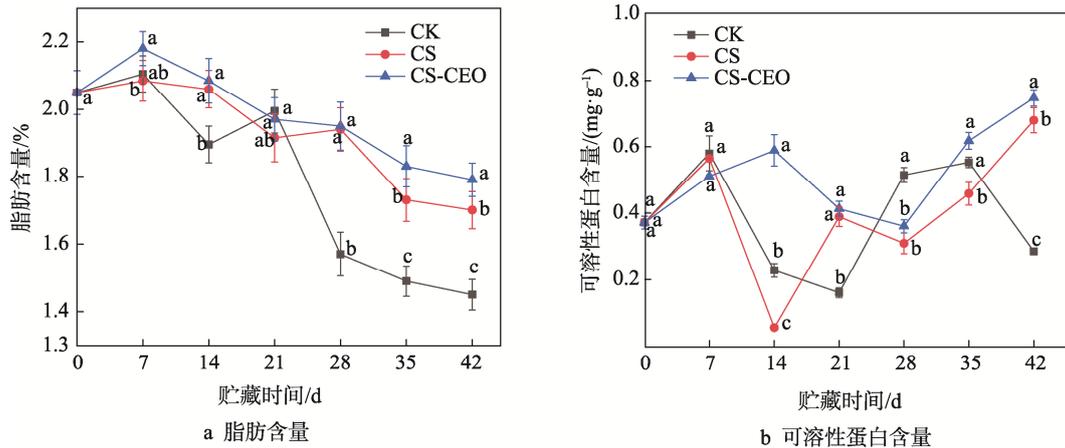


图 6 不同涂膜处理对核桃脂肪和可溶性蛋白含量的影响
 Fig.6 Effect of different coating treatments on content of fat and soluble protein in walnuts
 注: 同一贮藏时间图注上不同小写字母表示差异性显著 ($P < 0.05$)。

组核桃中的脂肪含量基本呈现逐渐下降的趋势,且不同处理下,脂肪含量的波动变化较大。但是贮藏第 21 天时,CK 组脂肪含量有所上升,且高于 CS 组与 CS-CEO 组,这可能是由于核桃个体间的差异及实验操作中的误差所致。贮藏 21 d 后,CS-CEO 组脂肪含量较高,第 42 天时仍处于较高水平,而未经涂膜处理的 CK 组,在贮藏 42 d 时脂肪含量显著低于 CS 组与 CS-CEO 组 ($P < 0.05$)。由此说明,经 CS-CEO 涂膜处理能减缓核桃仁脂肪氧化,延长核桃的货架期,从而保持核桃具有良好的食用品质和营养品质。

研究表明,可溶性蛋白不仅参与果实采后多种生理代谢的调控,还与诱导果实抗病性存在一定的关系^[22],作为核桃中的主要营养成分之一,其含量可作为评价核桃贮藏品质的重要指标之一。由图 6b 可以看出,CK 组与 CS 组可溶性蛋白含量呈先减少后增加的趋势,分别第 14 天、第 21 天达到最低值,而 CS-CEO 处理组可溶性蛋白含量总体表现出逐渐增加的趋势。说明,CS-CEO 处理在贮藏前期能够较好地维持核桃

中的可溶性蛋白含量。贮藏第 42 天时,CS-CEO 组处理组可溶性蛋白含量最高,CS 组处理次之,CK 组最低,且三者具有显著性差异 ($P < 0.05$)。由此可见,CS-CEO 处理相较于其他处理方式,能够较好地保持核桃在贮藏过程中可溶性蛋白的含量。

2.2.3 核桃贮藏期间丙二醛含量和酸价的变化

核桃贮藏过程中由于不适宜的环境条件所导致的呼吸作用异常,会引起活性氧的积累,而导致丙二醛含量上升。丙二醛是膜脂过氧化作用的最终产物,其含量反映膜脂过氧化的程度^[23]。由图 7a 可知,核桃在不同处理下丙二醛含量随贮藏时间的延长而逐渐上升,表明核桃细胞内的活性氧含量逐渐增加,脂过氧化程度逐渐加重。CS-CEO 组和 CS 组贮藏至第 14 天时丙二醛含量变化趋势基本一致,贮藏至第 42 天,CS-CEO 组核桃的丙二醛含量显著低于其他 2 组 ($P < 0.05$)。由此说明,CS-CEO 复合涂膜处理可以较好地抑制核桃果实在贮藏期间丙二醛含量的增加,维

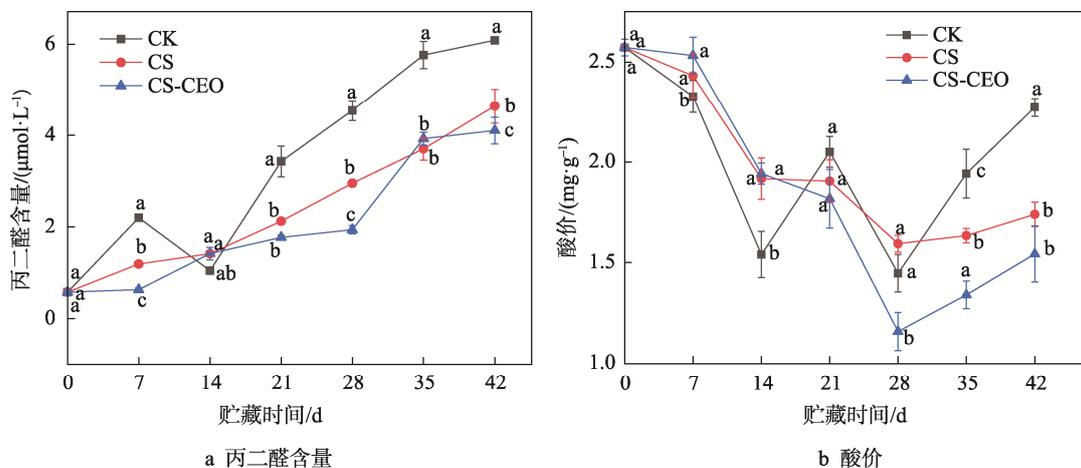


图 7 不同涂膜处理对核桃中丙二醛含量和酸价的影响
 Fig.7 Effect of different coating treatments on content and acid value of malondialdehyde in walnuts
 注: 同一贮藏时间图注上不同小写字母表示差异性显著 ($P < 0.05$)。

持细胞膜的完整性,减少营养的流失,从而保持核桃的感官品质和营养品质,延长核桃的贮藏时间。

酸价是反映核桃衰老和品质劣变的标志。由于核桃仁中含有丰富的不饱和脂肪酸,在贮藏期间极易发生酸败,导致酸价上升,从而影响核桃品质^[24]。由图 7b 可知,随着贮藏时间的延长,核桃酸价值先逐渐下降,而后逐渐上升。贮藏 28 d 后,CK 组核桃的酸价快速上升,而涂膜处理,特别是 CS-CEO 处理能够保持较低的酸价。贮藏第 42 天时,CK、CS 组酸价分别为 2.27、1.74 mg/g,较 CS-CEO 组分别高了 47.4%、13.0%。这主要是因为 CS 形成的涂膜在一定程度上阻止了氧气进入核桃内部,而 CEO 的添加进一步增强了涂膜的抗氧化能力。因此,CS-CEO 处理可以在一定程度上抑制核桃在贮藏期间酸价的上升,从而更好地保持核桃仁的品质。

2.2.4 核桃贮藏期间 POD 和 PPO 活性的变化

研究表明,POD 在果蔬中可通过抗坏血酸和谷胱甘肽代谢物的再生而减少氧化损伤^[25]。POD 能在一定程度上延缓果实表面发生的酶促褐变^[26],此外,POD 还可通过调控木质素的合成而提高植物组织的抗病性^[27]。由图 8a 可以看出,各处理组的 POD 活性总体上呈先逐渐增加后快速下降的变化趋势。各组 POD 活性均在 28 d 时达到峰值,CS-CEO 组的 POD 活性为 0.32 U/g,较 CS 组、CK 组的 0.21、0.26 U/g 分别提高了 52.3%、23.0%,且三者具有显著性差异 ($P < 0.05$)。贮藏 28 d 后,POD 活性逐渐降低,处理组可在一定程度上延缓 POD 活性的下降,其中 CS-CEO 组抑制效果最显著,其次为 CS 组和 CK 组。由此说明,经过涂膜处理,特别是添加 CEO 的复合涂膜处理,能够保持较高的 POD 活性,从而在一定程度上减少了核桃在贮藏期间的氧化伤害。

果蔬在贮藏期间所发生的酶促褐变与 PPO 的催化有着重要的关系^[28-29],研究表明,PPO 活性能在一定程度上影响果实发生褐变的速率和时间,间接反映出果实的贮藏效果^[30]。由图 8b 可以看出,各组核桃在贮藏期间 PPO 活性表现出先逐渐下降后波动上升的趋势。贮藏初期,所有实验组在第 0 天至第 14 天时 PPO 活性逐渐降低,第 14 天至第 42 天时 PPO 活性逐渐升高。总体而言,涂膜处理,特别是 CS-CEO 组的 PPO 活性整体上较 CK 组低,其中第 28 天,CS-CEO 组 PPO 活性为 0.17 U/g,显著低于 CK 组的 0.28 U/g ($P < 0.05$)。这与 Sarengaow 等^[17]研究了在 CS 中添加适量的 CEO 可以一定程度抑制马铃薯在贮藏期间的褐变发生,这一结果类似。综上,CS-CEO 涂膜处理在抑制 PPO 活性方面表现出较好的效果,从而减轻了核桃在贮藏期间内部酶促褐变的发生。

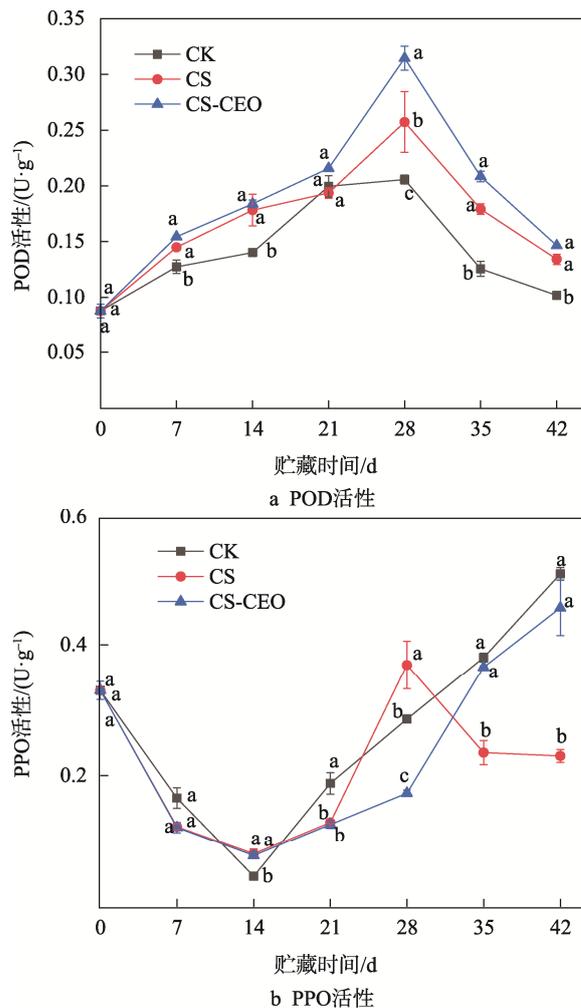


图 8 不同涂膜处理对核桃 POD 和 PPO 活性的影响

Fig.8 Effect of different coating treatments on POD and PPO activities of walnuts

注:同一贮藏时间图注上不同小写字母表示差异性显著 ($P < 0.05$)。

3 结语

本研究首先采用不同浓度的 CS 与不同浓度的 CEO 制备复合膜,并对复合膜的力学性能、透光率、吸湿率及抗氧化性能进行了表征。结果表明,1.5% CS-0.3% CEO 复合膜相较于其他组具备最佳力学性能与抗氧化性,且表现出较低的透光率和吸湿率。采用最佳 CS-CEO 和 CS 对核桃进行涂膜处理,探究了其对核桃贮藏相关品质指标的影响。结果表明,CS-CEO 处理组相较于 CK 组和 CS 组,能够有效保持核桃在贮藏期间含水量、可溶性蛋白含量、脂肪的含量及较高的 POD 活性;同时抑制了核桃在贮藏期间酸价、丙二醛含量、PPO 活性的增加。因此,将最佳 CS-CEO 配比制备的复合涂膜应用于核桃贮藏保鲜中,有望较好地保持核桃在贮藏期间的营养品质,减少核桃在贮藏期间的氧化。

参考文献:

- [1] 张婷,徐斌,潘俨,等.不同厚度PE膜包装对青皮核桃果实采后鲜贮效果的影响[J].保鲜与加工,2021,21(1):19-24.
ZHANG Ting, XU Bin, PAN Yan, et al. Effect of PE Films Packaging with Different Thicknesses on Preservation of Postharvest Green Walnut Fruit[J]. Storage and Process, 2021, 21(1): 19-24.
- [2] 潘莉,李勇鹏,宁德鲁,等.不同保鲜方法对核桃青皮感官及核桃仁可溶性蛋白含量的影响[J].中国油脂,2021,46(9):103-107.
PAN Li, LI Yong-peng, NING De-lu, et al. Effects of Different Preservation Methods on Sensory and Soluble Protein Content of Green Walnut[J]. China Oils and Fats, 2021, 46(9): 103-107.
- [3] 张欢欢,刘佳,李亚玲,等.不同保鲜处理对青皮核桃采后贮藏品质的影响[J].农产品加工(上半月),2021(5):43-47.
ZHANG Huan-huan, LIU Jia, LI Ya-ling, et al. Improve Postharvest Storage Quality of Green Peel Walnut by Coating Treatment[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2021(5): 43-47.
- [4] 李盼.气调及保鲜剂处理对湿鲜核桃品质影响与生理机制研究[D].咸阳:西北农林科技大学,2018.
LI Pan. Effects of Modified Atmosphere and Preservative Treatment on the Quality of Wet Fresh Walnuts and Its Physiological Mechanism[D]. Xianyang: Northwest A & F University, 2018.
- [5] ZHANG Li-hui, LYNG J, XU Ru-zhen, et al. Influence of Radio Frequency Treatment on In-Shell Walnut Quality and Staphylococcus Aureus ATCC 25923 Survival[J]. Food Control, 2019, 102(3): 197-205.
- [6] 任国平.不同贮藏条件对薄壳山核桃坚果生理及品质的影响[D].杭州:浙江农林大学,2014.
REN Guo-ping. Effects of Different Storage Conditions on Physiology and Quality of Carya Illinoensis Nuts[D]. Hangzhou: Zhejiang A & F University, 2014.
- [7] YOUNG P, LUCH A, LAUX P. Impact of Phosphine and of Sulfuryl Fluoride Fumigation on Walnut Quality[J]. Journal of Stored Products Research, 2023, 100: 1-9.
- [8] ANONYMOUS N U S. FDA Allows Use of Chlorine Dioxide Anti-Microbial for Fruits, Vegetables[J]. Bio-terrorism Week Atalanta, 2004, 22: 1-10.
- [9] CHATRABNOUS N, YAZDANI N, TAVALLALI V, et al. Preserving Quality of Fresh Walnuts Using Plant Extracts[J]. LWT, 2018, 91(5): 1-7.
- [10] SABAGHI M, MAGHSOUDLOU Y, KHOMEIRI M, et al. The Effect of Coating of Chitosan Incorporating and Green Tea Extract on Shelf Life of Walnut Kernel[J]. Postharvest Biology and Technology, 2015, 110: 224-228.
- [11] 卢朝婷.鲜食核桃仁贮藏保鲜技术研究[D].成都:西华大学,2019:2-3.
LU Chao-ting. Study on Storage and Preservation Technology of Fresh Walnut Kernel[D]. Chengdu: Xi-hua University, 2019: 2-3.
- [12] LI Hui, HUANG Ze-xuan, YU Yi-gang. Evaluation of Postharvest Quality of Plum (*Prunus Salicina* L. cv. 'French') Treated with Layer-by-Layer Edible Coating during Storage[J]. Scientia Horticulturae, 2022, 304: 111310.
- [13] KHALIL H A, ABDELKADER M F M, LO'AY A A, et al. The Combined Effect of Hot Water Treatment and Chitosan Coating on Mango (*Mangifera indica* L. cv. Kent) Fruits to Control Postharvest Deterioration and Increase Fruit Quality[J]. Coatings, 2022, 12(83): 1-15.
- [14] DEMIRCAN B, OCAK Ö Ö. Effects of Lemon Essential Oil and Ethyl Lauroyl Arginate on Thephysico-Chemical and Mechanical Properties of Chitosan Films for Mackerel Fillet Coatingapplication[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2021, 15: 1499-1508.
- [15] TÜGEN A, OCAK B, OCAK Ö Ö. Development of Gelatin/Chitosan Film Incorporated with Lemon Essential Oil with Antioxidant Properties[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2020, 14: 1-10.
- [16] PIECHOWIAK T, GRZELAK-BLASCZYK K, SOJKA M, et al. Quality and Antioxidant Activity of Highbush Blueberry Fruit Coated with Starch-Based and Gelatine-Based Film Enriched with Cinnamon Oil[J]. Food Control, 2022, 138: 1-12.
- [17] SARENGAOW, WANG Li-ying, LIU Yu-meng, et al. Screening of Essential Oils and Effect of a Chitosan-Based Edible Coating Containing Cinnamon Oil on the Quality and Microbial Safety of Fresh-Cut Potatoes[J]. Coatings, 2022, 12(1492): 1-16.
- [18] 曹建康,姜微波,赵玉梅.果蔬采后生理生化实验指导[M].北京:中国轻工业出版社,2007:25-27.
CAO Jian-kang, JIANG Wei-bo, ZHAO Yu-mei. Guidance on Postharvest Physiological and Biochemical Experiments of Fruits and Vegetables[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007: 25-27.
- [19] 钟婷,普涵,茹素梅,等.壳聚糖-生姜精油复合膜的优化制备[J].山东化工,2022,51(23):46-50.
ZHONG Ting, PU Han, RU Su-mei, et al. Optimized

- Preparation of Chitosan-Ginger Essential Oil Composite Films[J]. Shandong Chemical Industry, 2022, 51(23): 46-50.
- [20] TAMBUNAN J E, CHAMIDAH A. Effect of Acetic and Citric Acid Solvent Combination with Cinnamon Oil on Quality of Edible Packaging from Chitosan[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 919(1): 1-14.
- [21] 李继蕊, 孙骞. 肉桂精油可食性膜的制备与性能分析[J]. 安徽农业科学, 2021, 49(20): 189-191.
LI Ji-rui, SUN Qian. Preparation and Performance Analysis of Edible Film with Cinnamon Essential Oil[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2021, 49(20): 189-191.
- [22] TIAN Ye, ZHOU Ying, KRIISA M, et al. Effects of Fermentation and Enzymatic Treatment on Phenolic Compounds and Soluble Proteins in Oil Press Cakes of Canola (*Brassica Napus*)[J]. Food Chemistry, 2023, 409: 1-14.
- [23] ZHENG Huan-huan, LIU Wei, LIU Shuai, et al. Effects of Melatonin Treatment on the Enzymatic Browning and Nutritional Quality of Fresh-Cut Pear Fruit[J]. Food Chemistry, 2019, 299: 1-8.
- [24] 秦南南. 包装方式和贮藏温度对薄皮核桃品质的影响[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2021: 4-5.
QIN Nan-nan. The Effect of Packaging Method and Storage Temperature on the Quality of Thin Skinned Walnuts[D]. Urumqi: Xinjiang Agricultural University, 2021: 4-5.
- [25] 陈超, 庞林江. 壳聚糖-植酸复合涂膜对黄岩蜜橘保鲜效果的影响[J]. 包装工程, 2020, 41(9): 36-43.
CHEN Chao, PANG Lin-jiang. Effects of Chitosan and Phytic Acid Composite Film on Preservation of HuangYan Mandarin[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(9): 36-43.
- [26] ZÁMOCKÝ M. Discovering Diverse Roles of Peroxidases and Catalases in Photosynthetic and Non-Photosynthetic Eukaryotes[J]. Antioxidants, 2022, 11(12): 2337.
- [27] 龙国辉, 武鹏雨, 付嘉智, 等. 过氧化物酶调控木质素合成研究进展[J]. 现代农业科技, 2021(23): 47-49.
LONG Guo-hui, WU Peng-yu, FU Jia-zhi, et al. Research Progress on Regulation of Peroxidase on Lignin Synthesis[J]. XianDai NongYe KeJi, 2021(23): 47-49.
- [28] ZHANG Ao, MU Liru, SHI Yunmin, et al. The Effects of Aurone on the Yellowing of Fresh-Cut Water Chestnuts[J]. Food Chemistry: X, 2022,15: 100441.
- [29] 普红梅, 李宏, 王海丹, 等. 4种蔬菜氧化酶、过氧化物酶活性测定及其抑制研究[J]. 食品科技, 2021, 46(12): 281-287.
PU Hong-mei, LI Hong, WANG Hai-dan, et al. Activity Determination and Inhibition of 4 Kinds of Vegetable Oxidase and Peroxidase[J]. Food Science and Technology, 2021, 46(12): 281-287.
- [30] JIA Shuang, JIANG Shu, CHEN Yi, et al. Comparison of Inhibitory Effects of Cinnamic Acid, β -Cyclodextrin, L-Cysteine, and Ascorbic Acid on Soluble and Membrane-Bound Polyphenol Oxidase in Peach Fruit[J]. Foods, 2022, 12(167): 1-12.

责任编辑: 曾钰婵