

壳聚糖对于肉类食品防腐和保鲜的应用研究进展

董浩, 符绍辉

(安徽宝迪肉类食品有限公司研发部, 安徽 淮北 235000)

摘要: 壳聚糖是1种来源于蟹、虾等甲壳类动物贝壳的天然高分子聚合物。对于多种食源性丝状真菌、酵母、细菌等具有广谱抗性, 并且具有很好的抗脂质过氧化作用。以壳聚糖为材料制成的包装膜, 具有透气屏障的作用, 可以延缓被包裹物与外界的气体交换以及包裹物自身营养成分的流失。这些特性使壳聚糖作为潜在的食品防腐剂或食品包裹材料具有很高的市场应用潜力和应用价值。本文主要对近年来壳聚糖作为食品防腐剂在延长生鲜肉、鱼、火腿制品保存期方面的研究和应用情况进行了综述。

关键词: 天然防腐剂; 壳聚糖; 肉类食品; 保质期; 添加剂

Review on Chitosan as Preservative for Meat Products: Antimicrobial Activity and Applications

DONG Hao, FU Shao-hui

(Research and Development Department, Anhui Baodi Meat Food Co. Ltd., Huaibei 235000, China)

Abstract: Chitosan is a natural biopolymer derived from the shells of crustacean. Chitosan has broad-spectrum antimicrobial activity against a wide range of foodborne filamentous fungi, yeast, and bacteria, and it also had a potent inhibitory effect on lipid peroxidation. Chitosan coating could offer a protective barrier for moisture and gas transfer and the loss of nutrients. These features make chitosan a potential natural food preservative or coating material. This paper reviewed the applications of chitosan as food preservative for shelf life prolongation of fresh meat products, seafoods and sausages.

Key words: natural preservatives; chitosan; meat products; shelf life; additives

中图分类号: TS251.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-8123(2013)10-0037-03

食品防腐剂是食品生产和保存过程中一种必不可少的功能性添加剂, 对于食品的防腐、保鲜具有重要作用。依据其来源差异, 防腐剂可分为天然防腐剂和人工合成防腐剂两类。目前, 食品工业生产中主要以山梨酸钾、苯甲酸钠等人工合成防腐剂使用为主。然而, 人工防腐剂的毒副作用以及对人体健康的不利影响已逐渐引起人们的重视。随着对天然防腐剂的不断研究开发利用, 天然防腐剂的防腐保鲜效果已可以达到甚至超越人工防腐剂的作用效果, 并且其对人体并不存在毒副作用较小, 因而受到人们的欢迎。目前, 主要存在的天然防腐剂包括: 生物制剂型防腐剂、功能型低聚糖、天然植物提取物、藻类提取物等^[1]。

壳聚糖是1类纯天然的由碳水化合物凝聚而成的高分子聚合物, 属于天然功能型低聚糖防腐剂的一种, 是蟹、虾等甲壳类动物贝壳的主要组成成分。含量丰富, 来源广泛。壳聚糖不溶于水, 可溶于弱酸性有机溶剂, 其乙酰化、酯化等衍生物具有水溶性^[2]。壳聚糖具有抗微

生物、抗肿瘤、降低胆固醇等优良生物学性能^[3-4], 以及高生物相容性、低抗原性、低毒性等生物安全性能^[5-6], 并且对于食品水分和脂肪的吸收、乳化等过程均有积极作用。同时, 作为食品包装膜材料, 壳聚糖可以改变贮存微环境、降低水分蒸发从而达到延长食品保存期的效果^[7-8]。这些特性使壳聚糖作为一种食品添加剂或食品防腐剂用于易腐食品的长期保存成为可能。本文主要对近年来关于壳聚糖作为食品防腐剂在延长生鲜肉、鱼、火腿制品保存期方面的研究和应用情况进行了综述, 以期对相关研究和实际生产应用提供参考。

1 壳聚糖的抗微生物活性及其影响因素

壳聚糖具有抵抗多种食源性丝状真菌、酵母和细菌繁殖的优良生物学性能, 这一特性是其作为天然食品防腐剂发挥防腐保鲜作用的基础。对于壳聚糖抗菌机理的研究, 目前并没有一致的解释, 针对不同研究方向, 人

收稿时间: 2013-07-15

作者简介: 董浩(1988—), 男, 硕士, 研究方向为食品科学。E-mail: donghao061@163.com

们提出了几种主要的假设。其中,最为信服的1种假说认为,壳聚糖的抗菌机理与细菌细胞膜通透性的改变有关。带正电荷的壳聚糖分子可以与带负电荷的细菌细胞膜发生交联反应,使得细菌细胞膜的通透性发生改变,蛋白质和其他细胞内含物会渗透出菌体细胞,致使菌体死亡,从而达到抗菌的作用。另有其他假说认为,壳聚糖抗菌作用的实现与菌体细胞内DNA的水解有关, DNA的水解导致胞内信使RNA和蛋白质的合成受阻,同时还可能引起金属离子、孢子及其他营养物质的螯合反应。这些过程的发生使细菌增殖受到抑制,从而达到抑制细菌增殖的目的^[9-11]。

对于壳聚糖抗菌活性的影响因素而言,研究发现通常壳聚糖对于细菌的抑制作用比对真菌的抑制作用要强,而壳聚糖聚合物比壳聚糖低聚物或寡聚物的抑菌效果则要好。这可能与壳聚糖分子大小、脱乙酰化程度以及被作用的细菌类型不同有关。此外,壳聚糖抑菌效果的强弱往往还与不同食品的组成成分不同有关。大多数食物中都包含蛋白质、脂肪、碳水化合物、矿物质、维生素和盐等其他物质,这些组分中的大部分都会与壳聚糖分子发生不同程度的反应,从而对其抑菌效果产生积极或消极的影响。Devlieghere等^[12]的1项研究表明,不同的食物组分对于壳聚糖抗菌性能的发挥有着不一样的影响。他们在培养有郎比可假丝酵母菌的培养基中添加不同浓度的壳聚糖组分,于7℃环境下孵育培养,同时分不同组别分别添加蛋白质、淀粉、油和氯化钠等物质。实验结果显示,蛋白质、淀粉和氯化钠对于壳聚糖的抗菌性有负影响,而油则无影响。

2 壳聚糖作为食品防腐剂在肉类制品中的应用

壳聚糖作为1种天然的食品防腐剂,其在食品应用中的开发和研究一直是人们关注的重点。本文就生鲜肉、鱼、火腿等肉类制品在保存期间面对的问题,以及壳聚糖作为食品防腐剂在延长肉类制品保质期方面的研究和应用情况加以综述分析。

2.1 猪肉与牛肉产品

肉制品极易发生脂质过氧化反应,而氧化作用的发生又会直接导致肉制品的腐败以及风味的丧失。壳聚糖具有很好的抗氧化和抗菌性能,能够在肉制品贮藏期间减缓其脂质过氧化反应的发生,并抑制腐败性细菌的繁殖,保持肉品质量的稳定性,维持肉质色泽,延长肉品保存期。

研究表明壳聚糖对于肉制品质量和颜色稳定性的保持具有促进作用。Darmadji等^[13]通过实验将质量分数为1.0%的壳聚糖添加至牛肉产品中,发现牛肉中的菌群数量受到很好的控制,在4℃环境下保存10d后,其菌落数

与起始时几乎保持一致,而未处理的牛肉制品中,含菌数则明显增加。此外,壳聚糖还有助于牛肉制品在储存过程中肉品颜色保持一致。研究发现,与对照组相比,添加有壳聚糖的牛肉馅在4℃环境下保存10d后,其菌落数明显受到抑制,同时,肉质颜色保持较好,基本无变化。壳聚糖对于猪肉等其他肉制品同样具有相类似的效果。Lee等^[14]将猪肉在不同浓度、不同分子质量的壳聚糖溶液中分别浸泡1min,然后于10℃环境下保存8d进行检测。结果显示在1.0% 30kD和120kD壳聚糖作用下,猪肉的保存期和抗氧化性均得到提高,且产品颜色保持不变。

此外,对于肉制品的保鲜而言,常通过辐射加工过程以消除微生物的污染,然而这1过程往往会导致脂质过氧化物的发生。因此,常常采用丁基苯甲醇、丁羟茴醚等有机合成抗氧化剂来消除食品中的脂质过氧化反应。研究人员分析了壳聚糖作为天然抗氧化剂的可行性^[15]。以25kGy辐射剂量的伽马射线照射壳聚糖,其抗氧化性相比未处理的壳聚糖增长了6倍。以前者为抗氧化剂添加至辐射处理过的羔羊肉中,其含菌量与对照相比下降了88%(腿部)和54%(肋骨),0~3℃保存1周后,处理组的腐败程度相对于对照组低39%(腿部)和59%(肋骨)^[16]。表明壳聚糖具有很好的抗氧化效果。

2.2 鱼产品

鱼产品的保存很大程度上受到微生物污染的影响。壳聚糖可作为可食性的保护膜材料,以氧气透过屏障的形式,减缓微生物侵袭和污染的发生,从而对海产品形成保护。Jeon等^[17]分析了壳聚糖包膜对于鲑鱼保存质量和保存期限的影响作用,发现在4℃环境下保存12d后,壳聚糖保护膜可以有效减少产品微生物侵染以及挥发性碱性氮、三甲胺、雌黄嘌呤等化学损伤的发生。

另外,鱼类的肌肉中含有大量的血色素和金属离子,2者的存在会催化不饱和脂肪酸发生脂质过氧化反应,从而对鱼产品的质量产生影响。

研究表明,壳聚糖的抗氧化活性有助于抑制鱼类产品过氧化反应的发生。壳聚糖分子中存在氨基基团,可促使壳聚糖对鱼产品中的亚铁离子发生螯合反应,从而削减亚铁离子的促氧化活性。与常用的丁基苯甲醇、丁羟茴醚等有机合成抗氧化剂相比,壳聚糖在被处理的鱼产品中可以达到与前者近乎相等的抗氧化效果。而其抗氧化活性的高低,与所添加浓度和分子质量有关。Kim等^[18]观察到,在添加有不同分子质量和浓度壳聚糖的鲑鱼产品中,30kD分子质量的壳聚糖比90kD和120kD分子质量壳聚糖表现出更高的抗脂质氧化作用,而随着添加浓度的增加,壳聚糖的抗氧化活性也逐步增强。Sathivel等^[19]也观察到壳聚糖包膜可以减少无皮大马哈鱼在储存过程中50%的水分损失,并可以延缓脂质过氧化物的发生。而壳聚糖包膜的产品相对于传统方式保存的产品,具有更好

的市场接受度和认可度。这表明壳聚糖可以以添加剂或保护膜的形式对鱼产品保质期的延长起到促进作用,并且保证产品质量的稳定和市场的认可。

2.3 火腿类产品

在火腿等腌制类产品制作的过程中,常使用亚硝酸钠做为固化剂和防腐剂,以保证产品色泽、风味和保存质量。然而亚硝酸钠是1种对人体十分不利的添加物,亚硝酸会与肉品中的胺组分发生反应,产生亚硝酸胺,亚硝酸胺具有致癌性,容易诱发人体病变及癌症的发生,对健康产生影响。研究人员发现,壳聚糖可以做为亚硝酸钠的替代物用于火腿类产品的加工制作,而不影响产品的常规特性和保存期,同时对产品使用者不会产生大的毒副作用,具有很好的防腐、保质效果。

Park等^[20]在肉类火腿制作过程中,将质量120kD 0.2%的壳聚糖与0.005%的亚硝酸钠配合使用,或者0.5%壳聚糖单独使用,发现二者均可以达到与0.01%亚硝酸钠单独使用时相同的防腐效果。与之类似,Youn等^[21]也发现,在火腿中加入0.2%的壳聚糖可以使亚硝酸钠的使用量减半,且不会影响火腿的品质和保存稳定性。而将无皮的猪肉火腿在1%浓度壳聚糖溶液中浸泡,可以显著降低产品中乳酸菌、酵母菌等的活细胞数目,并且使其保质期延长7~15d^[22]。

壳聚糖对于火腿制品防腐效果的好坏受其分子质量大小的影响。Youn等^[21]发现,在添加1、5、30、120kD分子质量壳聚糖的火腿中,壳聚糖防腐效果随着分子质量的增加而增加,同时随着所添加壳聚糖分子质量和浓度的增加,亚硝酸钠的使用量可以逐步降低。

此外,在质量分数为0.1%和0.2%的壳聚糖作用下,火腿产品在4℃环境保存3周后,产品的脂质过氧化作用明显降低。这表明壳聚糖在抑菌的同时还发挥着抗氧化活性的作用。同时,实验观察到壳聚糖不影响火腿产品的组织结构 and 色泽、风味等观感性质^[23],表明壳聚糖对产品品质的提升作用,不会以损失产品色泽和风味特性为代价。

3 结语

壳聚糖是1种来源于蟹、虾等甲壳类动物贝壳的天然高分子聚合物。对于多种食源性丝状真菌、酵母、细菌等具有广谱抗性,并且具有很好的抗脂质过氧化作用。以壳聚糖为材料制成的包膜,具有透气屏障的作用,可以延缓被包裹物与外界的气体交换以及包裹物自身营养成分的流失,延长食品保存期限。这些特性使壳聚糖作为潜在的食品防腐剂或食品包裹材料具有很高的市场应用潜力和应用价值。

然而在壳聚糖的具体应用方面,仍然存在着诸多理论和研究的不足以及需要解决的问题。其中包括:如何

大规模、低成本生产食品用壳聚糖产品,同时保证其各种物理化学特性及生物学活性不受破坏;如何确定不同分子质量大小的壳聚糖分子具有何种用途,并将其用于特定的食品当中;如何消除壳聚糖在使用时自身具有的某些特殊苦味或涩味;如何解决壳聚糖包膜对湿度的高度敏感性以及确定包膜制作工艺、方法、辅助材料、溶剂、塑化剂等。这些问题的存在是制约壳聚糖做为天然食品防腐剂实际运用的重要因素,也是科研工作者需要努力解决的问题之所在。随着众多研究的不断深入,壳聚糖作为天然防腐剂在食品生产、防腐、保鲜方面的应用前景会越来越广阔。

参考文献:

- [1] 张红印,吴祖兴,张一鸣,等.天然防腐剂及其在食品加工中的应用[J].冷饮与速冻食品工业,2001,7(3):21-22.
- [2] NO H K, MEYERS S P, XU Z, et al. Applications of chitosan for improvement of quality and shelf life of foods: a review[J]. Journal of Food Science, 2007, 72(5): 87-100.
- [3] 董学畅,杨燕兵.甲壳素和壳聚糖应用研究新动向[J].云南民族学院学报:自然科学版,2002,11(1):566-570.
- [4] NO H K, PARK N Y, LEE S H, et al. Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights[J]. International Journal of Food Microbiology, 2002, 74: 65-72.
- [5] HIRANO S, ITAKURA C, SEINO H, et al. Chitosan as an ingredient for domestic animal feeds[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990, 38(5): 1214-1217.
- [6] LI Q, DUMN E T, GRANDMAISON E W, et al. Applications and properties of chitosan[J]. Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 1992, 7: 370-397.
- [7] GHAOUTH A E, ARUL J, BOULET M et al. Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries[J]. Journal of Food Science, 1991, 56(6): 1618-1631.
- [8] ZHANG D, QUANTICK P C. Effects of chitosan coating on enzymatic browning and decay during postharvest storage of litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) fruit[J]. Postharvest Biology and Technology, 1997, 12: 195-202.
- [9] 陈威,吴清平,张菊梅,等.壳聚糖抑菌机制的初步研究[J].微生物学报,2008,48(2):164-168.
- [10] FANG S W, LI C F, SHIH D Y C. Antifungal activity of chitosan and its preservative effect on low-sugar candied kumquat[J]. Journal of Food Protection, 1994, 57: 136-140.
- [11] SUDARSHAN N R, HOOVER D G, KNORR D. Antibacterial action of chitosan[J]. Food Biotechnology, 1992, 6: 257-272.
- [12] DEVLIEGHERE F, VERMEULEN A, DEBEVERE J. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables[J]. Food Microbiology, 2004, 21: 703-714.
- [13] DARMADJI P, IZUMIMOTO M. Effect of chitosan in meat preservation[J]. Meat Science, 1994, 38: 243-254.
- [14] LEE H Y, PARK S M, AHN D H. Effect of storage properties of pork dipped in chitosan solution[J]. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 2003, 32(4): 519-525.
- [15] 冯小强,李小芳,杨声,等.壳聚糖抑菌性能影响因素:机理及其应用研究进展[J].中国酿造,2009(1):19-23.
- [16] KANATT S R, CHANDER R, SHARMA A. Effect of irradiated chitosan on the rancidity of radiation-processed lamb meat[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2004, 39: 997-1003.
- [17] JEON Y J, KAMIL J Y V A, SHAHID F. Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and Atlantic cod[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50: 5167-5178.
- [18] KIM K W, THOMAS R L. Antioxidative activity of chitosans with varying molecular weights[J]. Food Chemistry, 2007, 101: 308-313.
- [19] SATHIVEL S. Chitosan and protein coatings affect yield, moisture loss, and lipid oxidation of pink salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*) fillets during frozen storage[J]. Journal of Food Science, 2005, 70(8): 455-459.
- [20] PARK S M, YOUN S K, KIM H J, et al. Studies on the improvement of storage property in meat sausage using chitosan-I[J]. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 1999, 28(1): 167-171.
- [21] YOUN S K, PARK S M, KIM Y J, et al. Studies on substitution effect of chitosan against sodium nitrite in pork sausage[J]. Korean Journal of Food Science and Technology, 2001, 33(5): 551-559.
- [22] SAGOO S, BOARD R, RÖLLER S. Chitosan inhibits growth of spoilage micro-organisms in chilled pork products[J]. Food Microbiology, 2002, 19: 175-182.
- [23] JO C, LEE J W, LEE K H, et al. Quality properties of pork sausage prepared with water-soluble chitosan oligomer[J]. Meat Science, 2001, 59: 369-375.