

Applications of Chitosan in Apple Bread and Honey Cake for Preservation and Humidification

賴靖怡、游銅錫；吳芳禎

E-mail: 9300039@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

Abstract In this study, chitosan with various degree of deacetylation and molecular weights were prepared by high temperature and high concentration sodium hydroxide solution and an oxidizing agent NaClO. Effects of the addition of chitosan with various deacetylation and molar weights on the inhibition of microorganism and water holding ability in apple bread and honey cake were studied. Volatile compounds in the apple bread and honey cake samples with or without chitosan added were compared by using Solid-phase microextraction (SPME) method. Chitosans with 72.6%, 75.2%, 77.3%, 82.5%, 85.0%, 86.2%, 97.0%, 98.0% and 98.0% deacetylation were prepared from a commercial chitosan by treating it with high temperature and high concentration sodium hydroxide solution. Differential molecular weight chitosans with 774 kDa, 260 kDa, 89 kDa, 748 kDa, 269 kDa, 82 kDa, 686 kDa, 251 kDa and 78 kDa were degraded from differential degree of deacetylation chitosan by NaClO treatment. The best deacetylation degree, molecular weight, and concentration of chitosan used in apple bread was 85%, 269 kDa and 0.05%, individually. The best deacetylation degree, molecular weight, and concentration of chitosan used in honey cake was 82.5%, 748 kDa and 0.05%, individually. These results indicated that the effects of the addition of chitosan in apple bread on the inhibition of microorganism was better than that without chitosan added but worse than that with the addition of food preservatives and that effects of the addition of chitosan in honey cake on the inhibition of microorganism and water holding ability was better than that without chitosan added and that with the addition of food preservatives.

Keywords : chitosan ; deacetylation ; molecular weight ; apple bread ; honey cake ; water holding ; microorganism inhibition ; Solid-phase microextraction

Table of Contents

目錄	封面	內頁	簽名頁	授權書	iii	中文摘要	iv	英文摘要	vi	致謝	viii	目錄	ii	表目錄	x	圖目錄	xiii	第一章	緒論	1	第二章	文獻回顧	2.1	幾丁質與幾丁聚醣之特性	3	2.2	幾丁聚醣之製備	6	2.3	幾丁質、幾丁聚醣及其衍生物之抑菌作用	8	2.4	幾丁質與幾丁聚醣之應用	13	2.5	攝食幾丁質與幾丁聚醣之影響	16	2.6	幾丁質與幾丁聚醣在膳食醫療使用時應注意事項	17	2.7	食品防腐劑介紹	18	2.8	香氣分析	21	2.9	固相微萃取法	30	第三章	不同去乙醯度不同分子量幾丁聚醣之製備	摘要	37	3.1	前言	38	3.2	實驗材料及設備	40	3.3	實驗方法	41	3.4	結果與討論	45	3.5	結論	49	第四章	於蘋果麵包及蜂蜜蛋糕中具保濕及防腐效果之幾丁聚醣其最適分子量、去乙醯度及最適用量之探討	摘要	53	4.1	前言	54	4.2	實驗材料及設備	56	4.3	實驗方法	57	4.4	結果與討論	64	4.5	結論	105	第五章	探討添加幾丁聚醣與未添加幾丁聚醣之蘋果麵包及蜂蜜蛋糕中香氣成分之差異	摘要	107	5.1	前言	108	5.2	實驗材料及設備	110	5.3	實驗方法	111	5.4	結果與討論	113	5.5	結論	126	第六章	總結論	127	參考文獻	130	表目錄	表2-1	固相微萃取法技巧	36	表3-1	不同離子強度下黏度常數a、K、R2值	44	表3-2	幾丁聚醣降解時間與分子量之關係表	47	表3-3	不同去乙醯度及分子量幾丁聚醣之編號	48	表4-1	蘋果麵包配方	58	表4-2	蜂蜜蛋糕配方	59	表4-3	蘋果麵包中添加不同去乙醯度及分子量之幾丁聚醣對其水活性及水分含量之影響	67	表4-4	添加不同去乙醯度及不同分子量幾丁聚醣之蘋果麵包儲存於25 下其總菌數之變化	68	表4-5	添加不同去乙醯度及不同分子量幾丁聚醣之蘋果麵包儲存於37 下其總菌數之變化	69	表4-6	添加不同去乙醯度及不同分子量幾丁聚醣之蘋果麵包儲存於25 下其黴菌數之變化	70	表4-7	添加不同去乙醯度及不同分子量幾丁聚醣之蘋果麵包儲存於37 下其黴菌數之變化	71	表4-8	添加不同去乙醯度及不同分子量幾丁聚醣之蘋果麵包的官能品評分析結果	72	表4-9	蘋果麵包中添加不同去乙醯度及分子量之幾丁聚醣對其體積之影響	73	表4-10	蘋果麵包中添加不同濃度最適去乙醯度及分子量之幾丁聚醣對其水活性及水分含量之影響	77	表4-11	添加不同濃度之最適去乙醯度及分子量幾丁聚醣之蘋果麵包儲存於25 時其總菌數之變化	78	表4-12	添加不同濃度之最適去乙醯度及分子量幾丁聚醣之蘋果麵包儲存於37 時其總菌數之變化	79	表4-13	添加不同濃度之最適去乙醯度及分子量幾丁聚醣之蘋果麵包儲存於25 時其黴菌數之變化	80	表4-14	添加不同濃度之最適去乙醯度及分子量幾丁聚醣之蘋果麵包儲存於37 時其黴菌數之變化	81	表4-15	添加不同濃度之最適去乙醯度及分子量幾丁聚醣之蘋果麵包的官能品評分析結果	82	表4-16	蘋果麵包中添加不同濃度之最適去乙醯度及分子量之幾丁聚醣對其體積之影響	83	表4-17	蜂蜜蛋糕中添加不同去乙醯度及不同分子量之幾丁聚醣對其水活性及水分含量之影響	88	表4-18	添加不同去乙醯度及不同分子量幾丁聚醣之蜂蜜蛋糕儲存於25 時其總菌數之變化	89	表4-19	添加不同去乙醯度及不同分子量幾丁聚醣之蜂蜜蛋糕儲存於37 時其總菌數之變化	90	表4-20	添加不同去乙醯度及不同分子量之幾丁聚醣之蜂蜜蛋糕儲存於25 時其黴菌數之變化	91	表4-21	添加不同去乙醯度及不同分子量之幾丁聚醣之	
----	----	----	-----	-----	-----	------	----	------	----	----	------	----	----	-----	---	-----	------	-----	----	---	-----	------	-----	-------------	---	-----	---------	---	-----	--------------------	---	-----	-------------	----	-----	---------------	----	-----	-----------------------	----	-----	---------	----	-----	------	----	-----	--------	----	-----	--------------------	----	----	-----	----	----	-----	---------	----	-----	------	----	-----	-------	----	-----	----	----	-----	---	----	----	-----	----	----	-----	---------	----	-----	------	----	-----	-------	----	-----	----	-----	-----	------------------------------------	----	-----	-----	----	-----	-----	---------	-----	-----	------	-----	-----	-------	-----	-----	----	-----	-----	-----	-----	------	-----	-----	------	----------	----	------	--------------------	----	------	------------------	----	------	-------------------	----	------	--------	----	------	--------	----	------	-------------------------------------	----	------	---------------------------------------	----	------	---------------------------------------	----	------	---------------------------------------	----	------	---------------------------------------	----	------	----------------------------------	----	------	-------------------------------	----	-------	---	----	-------	--	----	-------	--	----	-------	--	----	-------	--	----	-------	-------------------------------------	----	-------	------------------------------------	----	-------	---------------------------------------	----	-------	---------------------------------------	----	-------	---------------------------------------	----	-------	--	----	-------	----------------------	--

蜂蜜蛋糕儲存於37 時其黴菌數之變化 92 表4-22添加不同去乙醯度及不同分子量幾丁聚醣之蜂蜜蛋糕的官能品評分析結果 93 表4-23 蜂蜜蛋糕中添加不同去乙醯度及分子量之幾丁聚醣 其體積之影響 94 表4-24 蜂蜜蛋糕中添加不同濃度之最適去乙醯度及分子量 之幾丁聚醣對其水活性及水分含量之影響 98 表4-25添加不同濃度之最適去乙醯度及分子量幾丁聚醣之蜂蜜蛋糕儲存於25 時其總菌數之變化 99 表4-26添加不同濃度之最適去乙醯度及分子量幾丁聚醣之 蜂蜜蛋糕儲存於37 時其總菌數之變化 100 表4-27 添加不同濃度之最適去乙醯度及分子量幾丁聚醣之 蜂蜜蛋糕儲存於25 時其黴菌數之變化 101 表4-28 添加不同濃度之最適去乙醯度及分子量幾丁聚醣之 蜂蜜蛋糕儲存於37 時其黴菌數之變化 102 表4-29 添加不同濃度之最適去乙醯度及不同分子量幾丁聚醣之蜂蜜蛋糕的官能品評分析結果 103 表4-30 蜂蜜蛋糕中添加不同濃度之最適去乙醯度及分子量 之幾丁聚醣對其體積之影響 104 表5-1 蘋果麵包樣品中之揮發性成分 114 表5-2 蘋果麵包樣品中揮發性成分含量之比較 118 表5-3 蜂蜜蛋糕樣品中之揮發性成分 121 表5-4 蜂蜜蛋糕樣品中揮發性成分含量之比較 125 圖目錄 圖2-1 幾丁質、幾丁聚醣及纖維素之化學結構 4 圖 2-2梅納反應的基本反應機制 23圖 2-3梅納反應第一步，醣與胺基酸進行縮合 24 圖2-4 Amadori重組反應 (路徑一) 25 圖2-5 Amadori重組反應 (路徑二) 26 圖2-6 DI-SPME及HS-SPME之萃取步驟及其脫附方式 34 圖2-7固相微萃取裝置 35 圖3-1去乙醯度72.6 %、75.2 %、77.3 % 分子量，分別為774 KDa、260KDa、89 KDa 之幾丁聚醣溶液濃度與還原黏 度之關係圖 50 圖3-2 去乙醯度82.5 %、85.0 %、86.2 %，分子量分別為748 KDa、269KDa、82 KDa之幾丁聚醣溶液濃度與還原黏 度之關係圖 51 圖3-3 去乙醯度97.0 %、98.0 %、98.0 %，分子量分別為686 KDa、251KDa、78 KDa之幾丁聚醣溶液濃度與還原黏 度之關係圖 52 圖4-1 添加不同去乙醯度及分子量幾丁聚醣之蘋果麵包 66 圖4-2 添加不同濃度幾丁聚醣之蘋果麵包 76 圖4-3 添加不同去乙醯度及分子量幾丁聚醣之蜂蜜蛋糕 87 圖4-4 添加不同濃度幾丁聚醣之蜂蜜蛋糕 97

REFERENCES

- 參考文獻 1. 丁佐蕙，2002，固相微萃取結合氣相層析/火焰光度偵測法應用於金屬鉻的分析，東海大學化學研究所碩士論文。 2. 中國國家標準。食品中水分之檢驗方法CNS總號 5033。 3. 中國國家標準。食品水分活性測定法CNS總號 5255。 4. 中國國家標準。食品微生物之檢驗法（生菌數之檢驗）CNS總號 10890。 5. 中國國家標準。食品微生物之檢驗法（黴菌及酵母菌數之檢驗）CNS總號 12925。 6. 方紹威，1989，幾丁聚醣的抑制微生物作用及其在低糖蜜餞之應用，國立台灣大學食品科技研究所碩士論文。 7. 王三郎，1996，水產資源利用學，高立圖書有限公司，台北。 8. 王偉、秦汶，1989，脫乙醯甲殼素的超聲波降解，化學通報（中國大陸）。9:44-52。 9. 王綺芬，1989，蟹殼幾丁質產品理化性質測定及製備方法之研究，國立台灣大學食品科技研究所碩士論文。 10. 吳貞誼，1995，以幾丁聚醣自酸葡萄柚汁脫酸、澄清及抗菌之研究，私立東海大學食品科學研究所食品科技組碩士論文。 11. 吳淳美，1989，食品香料化學與加工，食品工業發展研究所。 12. 吳淑靜、柯文慶、賴滋漢，1997，食品添加物，富林出版社。 13. 李勳宜，1988，草蝦幾丁聚醣之製備及其應用研究，國立台灣大學食品科技研究所碩士論文。 14. 阮進惠、林翰良、羅淑珍，1997，幾丁聚糖水解物之連續式生產及其抑菌作用，中國農業化會誌。32(6):596。 15. 林文源，1995，幾丁聚醣抗菌作用的研究，國立台灣大學食品科技研究所碩士論文。 16. 林欣榜，1999，幾丁類物質在食品加工上之應用，食品工業，31（10）:26-37。 17. 林欣榮，1991，簡介柑桔屬果汁之褐變。食品工業23(7):10。 18. 洪聲豪，1997，幾丁聚醣在海綿蛋糕製作上的應用，國立台灣大學食品科技研究所碩士論文。 19. 袁國芳，2000，幾丁質/幾丁聚醣在膳食與醫療之助益及潛在問題，食品工業，32（4）:1-8。 20. 陳美惠、莊淑惠、吳志律，1999，幾丁聚醣的物化特性，食品工業，31（10）:1-6。 21. 彭秋妹、王家仁，1991，食品官能檢查手冊。食品工業發展研究所。p. 10-33。 22. 楊奇明、楊博文，1998，固相微量萃取法(SPME)在酒類揮發成分分析上之應用。台灣糖業研究所研究彙報第一六二號。 23. 廖玉滿，1997，酵素法製備水溶性幾丁聚醣及其在烘焙食品食品應用之研究，私立靜宜大學食品營養學系碩士班碩士論文。 24. 劉瓊淑，1994，幾丁質，幾丁聚醣及其相關酵素之物性與應用，食品工業，26（1）:26-36。 25. 蔡政芳，1992，不同去乙醯的丁聚醣對微生物的作用及澀味的影響，國立台灣大學食品科技研究所碩士論文。 26. 蔡政芳、林文源、李錦楓，1993，不同去乙醯度幾丁聚醣的抑菌作用及其澀味，中華生質能源學會會誌12（1,2）:74。 27. Allan, G. G., Alfman, L. C., Bensiner, R. E., and Ghosh, D. K. 1984. Biomedical application of chitin and chitosan. In "Chitin, Chitosan and Related Enzymes", John, P. Z. (ed), pp.125 — 133, Academic Press, Inc., Orlando, FL. 28. Aoyama, Y. 1988. Effect on liver and serum lipids in rats of dietary additions of fibers and cholestyramine to a cystine-excess diet Agric. Biol. Chem. 52:2811. 29. Biagini, G., Muzzarelli, R. A. A., Giardino, R., and Castaldini, C. 1992. Biological materials for wound healing. In "Advance in chitin and chitosan". Brine, C. J., Sandford, P. A. and Zikakis, J. P. (eds.), p16-24. Elsevier Applied Science, London and New York. 30. Bicchi, C. P. Panero, O. M. Pellegrino, G. M. and Vanni, A. C. 1997. J. Agric. Food Chem. 45:4680. 31. Bough, W. A., Salter, W. L., Wu, A. C. M. and Perkins, B. E. 1978. Infuence of manufacturing variables on the characteristics and effectiveness of chitosan products. I. Chemical composition, viscosity, and Molecular-weight distribution of chitosan products. Biotechnology and Bioengineering, XX:1931. 32. Brine, C. J. 1989. Controlled release pharmaceutical applications, of chitosan. In "chitin and chitosan". Skjag-Braek, G., Anthonsen, T. and Sandford, P. (eds.), p 679-691. Elsevier Applied Science, London and New York. 33. Darmadji, P. and Izumimoto, M. 1994. Effect of chitosan in meat preservation. Meat Sci. 38:243-254. 34. Deuchi, K. Kanauchi, O., Shizukuishi, M., and Kobayashi, E. 1995. Continuous and massive intake of chitosan effects mineral and fat-soluble vitamin status in rats fed on a high-fat diet. Biosci. Biotech. Biochem. 59:1211-1216. 35. Ghaough, A. E., Arul, J., Asselun, A. and Benhamou, N. 1992a. Antifungal activity of chitosan on post-harvest pathogens: induction of morphological and cytological alterations in Rhizopus stolonifer. Mycol. Res. 96(9):769-779. 36. Han, L., K., Kimura, Y., and Okuda, H. 1999. Reduction in fat storage during chitin-chitosan treatment in mice fed a high-fat diet. International J. Obesity 23(2):174-179. 37. Hirano, S. and Nagao, N. 1989. Effect of chitosan, pectic acid, lysozyme, and

chitinase on the growth of several phytopathogens. *Agric. Biol. Chem.*, 53(11):3065-3066. 38. Hirano, S., Itakura, C., Seino, H., Akiyama, Y. and Nonaka, I. 1990. Chitosan as an ingredient for domestic animal feeds. *J. Agric. Food Chem.* 38:1214-1217. 39. Johnson, E. L. and Peniston, Q. P. 1982. Utilization of shellfish waste for chitin and chitosan production. p:415. In: *Chemistry and biochemistry of marine food products*. ed. by Martin, R. E., Flick, G. J., Hebard, C. E. and Ward, D. R. AVI Publishing Company, INC. 40. Jumaa, M., and Muller, B. W. 1999. Physicochemical properties of chitosan-lipid emulsions and their stability. *International. J. Pharmaceutics* 183:175-184. 41. Knorr, D. 1983. Dye binding properties of chitin and chitosan. *J. Food Sci.*, 48(1):36-37,41. 42. Knorr, D. 1991. Recovery and utilization of chitin and chitosan in food processing waste management. *Food Technol. Jan*:114-122. 43. Knorr, D., Wampler, T. P., and Teutonico, R. A. 1985. Formation of pyrazines by chitin pyrolysis. *J. Food Sci.*, 50(6):1762-1763. 44. Knorr, D. 1984. Use of chitinous polymers in food-A challenge for food research and development. *Food Technol. January*:85-97. 45. Knorr, D. 1982. Functional properties of chitin and chitosan. *J. Food Sci.*, 47(2):593-595. 46. Labuza, T.P. 1980. Effect of water activity on the reaction kinetics of food deterioration. *Food Technol.* 34(2):36. 47. Labuza, T.P. ; Schmidl, M.K. 1986. Advances in the control of browning reactions in foods. In " *Role of Chemistry in the Quality of Processed Food* " . ed. Fennema, O. ; Chang, W. ; Lii, C.-Y. Nutrition Press Westport, Connecticut, USA. P 80. 48. Leuba, J. L. and Stossel, P. 1986. Chitosan and other polyamines: antifungal activity and interaction with biological membranes. In " *Chitin in Nature and Technology* " , pp.215-221, Muzzarelli, R., Jeuniarx, C. and Gooday, G. (ed), Plenum Press, N. Y. 49. Maezaki, Y., Tsuji, K., Nakagawa, Y., Kawai, Y., Akinoto, M., Tsugita, T., Takekawa, W., Terada, A., Hara, H., and Mitsuoka, T. 1993. Hypocholesterolemic effect of chitosan in adult males. *Biosci. Biotech. Biochem.* 57:1439-1444. 50. Mima, S., Miya, M., Iwamoto, R. and Yoshikawa, S. 1983. Highly deacetylated chitosan and its properties. *J. Applied Polymer Sci.* 28:1907. 51. Miwa, A., Ishibe, A., Nakano, M., Yamahira, T., Itai, S., and Kawahara, H. 1998. Development of novel chitosan derivatives as micellar carriers of taxol. *Pharmaceutical Research* 15:1844-1850. 52. Nagyvary, J. J., Falk, J. D., Hill, M. L. Schmidt, M. L., Willkins, A. K., and Brooburg, E. L. 1979. The hypolipodemic activity of chitosan and other polysaccharides in rats. *Nutr. Rep. Int.* 20:677. 53. Papineau, A. M., Hoover, D. G., Knorr, D and Farkas D. F. 1991. Antimicrobial effect of water-soluble chitosans with high hydrostatic pressure. *Food Biotech.* 5(1):45-57. 54. Poole, S. 1988. The foam enhancing properties of low-viscosity chitosan. In: *Advance in chitin and chitosan Elsevier applied science*, London and New York, p523-531. 55. Rane, K. D. and Hoover, D. G. 1993. Production of chitosan by fungi. *Food Biotech.* 7(1):11-13. 56. Robert, G. A. F. and Domszy, J. G. 1982. Evaluation of infrared spectroscopic techniques for analysis chitosan. *Makromol. Chem.* 186:1571. 57. Schipper, N. G., Varum, K. M., Stenberg, P., Ocklind, G., Lennernas, H., and Artursson, P. 1999. Chitosan as absorption enhancers of poorly absorbable drugs, 3: Influence fo mucus on absorption enhancement. *European J. Pharmaceutical Sciences* 8:335-343. 58. Simpson, B. K., Ashine, I. N. A., and Noroozi, E. 1997. Utilization of chitosan for preservation of raw shrimp. *Food Biotechnology* 11(1):25. 59. Song, J. Gardner, B. D., Holland, J. F., and Beaudry, R. M. 1997. *J. Agric. Food Chem.* 45:1801. 60. Sudarshan, N. R., Hoover, D. G. and Knorr, D. 1992. Antibacterial action of chitosan. *Food Biotech.* 6(3):257-272. 61. Sugano, M., Fugikawa, T., Hiratsuji, Y., Nakashima, K., Fukada, N., Hasegawa, Y., 1980. A novel use of chitosan as a hypocholesterolemic agents in rats. *Am. J. Clin. Nutri.* 33:787-793. 62. Tanaka, Y., Tanioka, S., Tanaka, M., Tanigawa, T., Kitamura, Y., Minami, S., Okamoto, Y., Miashita, M, and Nanno, M. 1997. Effects of chitin and chitosan particles on BALB/c mice by oral and parenteral administration. *Biomaterials* 18:591-595. 63. Toei, K. and Kohora, T. 1976. A conductometric method for colloid titrations. *Analytica Chem. Acta.* 83:59-65. 64. Wang, G. H. 1992. Inhibition and inactivation of five species of foodborne pathogens by chitosan. *J. Food Prot.* 55(11):916-919. 83. Wasserman, A. E. 1979. Chemical basis for meat flavor : a review *J. Food* . 44. 6. 84. Yalpani, M. and Sandford, P. A. 1987. Commercial polysaccharides: recent trends and developments. In " *Industrial polysaccharides: genetic engineering, structure/property relations and applications*, " M. Yalpani (ed.), p. 199-215. Elsevier Science., Netherlands.