

姜黄素对鸡皮明胶膜的性能及结构的影响

吕妍霄, 薛伟

(东北林业大学工程技术学院, 黑龙江哈尔滨 150040)

摘要: 以新鲜鸡皮提取的明胶为成膜基材, 添加具有抗氧化和抗菌作用的姜黄素, 采用流延法制备不同浓度的姜黄素-鸡皮明胶膜, 旨在研发出一种新型鸡皮明胶复合膜。本文研究了浓度为 0.5%、1%、2% 和 3% 的姜黄素对鸡皮明胶膜理化性质的影响, 并用红外光谱和热稳定性表征了复合膜的相容性。最终表明: 随着姜黄素浓度的增加, 鸡皮明胶膜外观颜色逐渐变为黄色, 阻隔性能呈现先下降后上升的趋势, 抗拉强度与之相反, 断裂伸长率和水溶性逐渐降低, 抗氧化和抑菌性显著增强 ($p < 0.05$); 红外光谱中酰胺 I 带右移, 发现姜黄素与鸡皮明胶之间有氢键作用, 使鸡皮明胶膜从 α -螺旋转变为稳定的三螺旋结构, 热稳定分析表明了姜黄素的添加提高了鸡皮明胶膜的热稳定性; 当姜黄素浓度为 2% 时复合膜的综合性能最佳。因此, 姜黄素-鸡皮明胶复合膜的开发在食品包装和保鲜方面有潜在的应用价值。

关键词: 鸡皮明胶; 姜黄素; 可食包装膜; 抗氧化; 抗菌

文章编号: 1673-9078(2018)01-83-90

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.1.014

Effects of Curcumin on Properties and Structure of Chicken Skin Gelatin Film

LV Yan-xiao, XUE Wei

(College of Engineering and Technology, Northeast Forestry University, Harbin 150040 China)

Abstract: The casting method was used to prepare curcumin-loaded chicken skin-gelatin film by using gelatin as the film-forming substrate and curcumin as antioxidant and/or antibacterial, which was aimed at developing a novel curcumin-chicken skin gelatin composite film. The effects of curcumin at 0.5%, 1%, 2% and 3% on the physicochemical properties of chicken skin gelatin films were studied, and the compatibility of the composite films was characterized by infrared spectroscopy and thermal stability analysis. Results showed that the appearance color of chicken skin gelatin film gradually became yellow with the increase of curcumin loadings, and the barrier properties showed a trend of first decreasing and then increasing, which was the opposite of tensile strength. The elongation at break and water solubility gradually decreased while the antioxidation and antibacterial properties were significantly enhanced ($p < 0.05$). In addition, the amide I was shifted to the right in the infrared spectrum, indicating that there were hydrogen bonds between curcumin and chicken skin gelatin, which changed the chicken skin gelatin film from α -helix structure to a stable three-helix structure. The thermal stability analysis showed that the addition of curcumin increased the thermal stability of chicken skin gelatin films, and the composite films had a best comprehensive performance at the curcumin concentration of 2%. Consequently, the development of curcumin-chicken skin gelatin composite films has a potential application value in food packaging and preservation.

Key words: chicken skin gelatin; curcumin; edible packaging film; antioxidant; antibacterial

随着社会经济的发展, 人们对于食品包装的选择更注重安全和环保, 因此可食性包装膜是目前包装材料领域国内外学者的研究热点。明胶由于其具有良好的流动性和成膜性等, 已成为生物可降解包装膜的主要材料^[1,2], 其多由动物的皮、骨等经过处理转化提取

收稿日期: 2017-08-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31300474)

作者简介: 吕妍霄 (1993-), 女, 硕士, 研究方向: 复合明胶包装材料

通讯作者: 薛伟 (1962-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 新型包装材料及林产品包装技术

制得。鸡肉作为低脂肪和高蛋白的优质食材备受人们青睐, 据统计, 我国平均每年消耗近 1350 万 t 鸡肉, 鸡皮作为副产物, 价格低廉、易获取且蛋白质含量高, 若不能合理利用则会造成资源浪费和环境污染。研究发现将鸡皮作为明胶提取的来源材料, 拥有比猪皮、牛皮更好的凝胶性和流动性, 且鸡皮明胶膜的水蒸气透过率 (WVP) 比水产明胶膜低且力学性能更强^[3]。

新鲜食品的腐烂多是由于脂质的氧化, 烷基自由基和过氧化物等反应性物质会形成氢过氧化物, 这些化合物则会改变食品的营养成分^[4]。抗氧化剂能够预

防或抑制这些自由基的破坏性作用,将抗氧化剂加入到成膜材料中可以改善食品脂质氧化,是目前食品保鲜领域研究的新方向,其中植物提取物作为主要的天然抗氧化剂是国内外学者的研究热点。

Bodini^[5]和 Núñez^[6]等发现,将天然提取物加入到明胶薄膜中可以明显提高明胶膜的机械性能,甚至还有一定抗氧化性和抗菌性。精油是一种常用的防腐抗菌剂,其有效抗菌成分为小分子的芳香类、萜烯类和脂类等物质,一般从植物的根茎等部位提取,是添加剂的首要选择。

Kalemba 等^[7]参考已有的研究总结了精油功能基团抗菌活性的强弱,发现酚类>醇类>醛类>碳氢化合物类。姜黄素是一种天然食用色素,属于酸性多酚类化合物,无污染、可降解且能够表现出良好的抗氧化性和抗菌性^[8]。王跃猛等^[9]通过将姜精油添加到明胶、碳酸钙中制成复合膜,结果表明添加姜精油后复合膜的抑菌活性提高,水溶性、WVP 等降低且对冷鲜肉有一定的保鲜效果。Bitencourt 等^[10]将不同梯度的姜黄素添加到明胶膜中,发现姜黄素含量为 2%时自由基清除率达到最大,且有一定的抗菌效果。

因此在包装膜中添加姜黄素能够有效改善基膜的机械性能,同时提高了膜抑菌和抗氧化的能力,能够有效延长食品的保质期。目前现有的研究主要是针对姜黄素对商业明胶(猪、牛的皮或骨中提取)的影响,而姜黄素对于鸡皮明胶膜的作用及机理没有深入的研究。

本文通过提取鸡皮明胶后,将姜黄素添加到鸡皮明胶膜中以提高膜的性能,考察复合膜的阻隔性能、透光率、力学性能、抑菌性、抗氧化性和热稳定性,并用红外光谱表征膜微观结构的变化,旨在研发出一种新型的天然活性包装。

1 实验材料与方法

1.1 原料与试剂

新鲜肉鸡的鸡腿皮购置于北大荒养殖场;盐酸,西陇科学股份有限公司;氢氧化钠,天津市天力化学试剂有限公司;氯化钠,天津市科密化学试剂有限公司;甘油,天津市福晨化学试剂厂;姜黄素,天津市天新精细化工开发中心;

DPPH (1,1-二苯基-2-苦基肼),南京奥多福尼生物科技有限公司;琼脂、牛肉膏和蛋白胨,北京奥博星生物技术有限公司;大肠杆菌、金黄色葡萄球菌购置于黑龙江省科学院微生物研究所;以上试剂均为分析纯。

1.2 设备与仪器

HH-6 数显恒温水浴锅,镇江市科密仪器仪表有限公司;85-2A 恒温磁力搅拌器,常州市凯航仪器有限公司;RE-201D 旋转蒸发器,郑州特尔仪器设备有限公司;恒温干燥箱和生化培养箱,天津市泰斯特仪器有限公司;高速离心机,上海安亭科学仪器厂;SHZ-88A 水浴恒温振荡器,苏州市培英实验设备有限公司;WGT-S 透光率/雾度测定仪,上海仪电物理光学仪器有限公司;压差法气体渗透仪,济南兰光机电技术有限公司;力学拉伸实验仪,长春市月明小型试验机有限责任公司;7230G 可见分光光度计,上海精密仪器有限公司;Frontier 傅里叶红外光谱仪,珀金埃尔默企业管理有限公司;SDT-Q600 综合热分析仪,美国 TA 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 鸡皮明胶的提取

鸡皮明胶制备参考谢苗等^[11]采用的方法,具体做法是:称取新鲜鸡皮 500 g,清洗后切成均匀的小块,浸入浓度为 3.5%的 HCl 溶液中浸泡 2 d。取出后加入 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液,鸡皮 pH 为 4~5 后冲洗至中性,以液料比为 1:4 放入水浴锅,温度为 65 °C 时提胶,6 h 后将混合溶液静置并去除上层的油脂,纱布粗过滤后的胶液离心 20 min,取上层清液于烘箱烘干。

1.3.2 明胶膜制备方法

参考涂宗财等^[12]的方法制备明胶膜,称取 3 g 明胶,加入质量为明胶质量 20%的甘油,添加 100 mL 去离子水成为明胶溶液,姜黄素分别以明胶质量 0.5%、1%、2%和 3%的比例加入明胶溶液中,在恒温磁力搅拌器中温度设为 65 °C 搅拌 3 h,超声波震荡 10 min 后取 60 mL 溶液,用流延法涂布在聚四氟乙烯板上,之后放置于温度为 37 °C、湿度 55%的恒温恒湿箱中,静置 24 h 后取出揭膜。

1.4 性能测试

测定前先将样品放置于温度为 25 °C、湿度为 55%的干燥器中平衡 48 h,每种类型膜随机抽取 5 个样品,并在样品中取 6 个不同的测试点,测试结果取平均值。

1.4.1 水蒸气透过率和水溶性测定

根据 GB 1037-88,并按照 ASTM^[13]和王坤等^[14]提供的杯式法测定膜的水蒸气透过率。

水溶性测定参照 Wang 等^[15]的方法,称量完全干燥的膜质量,将膜浸泡于蒸馏水 24 h 后取出烘干称取膜质量,按照公式计算水溶性。

1.4.2 抗拉强度和断裂伸长率的测定

根据 GB 13022-1991, 将完好无损的膜剪切成 100 mm×15 mm 的长条, 用力学拉伸仪测量膜的机械性能。

1.4.3 透光率和雾度测定

根据 GB/T 2410-2008, 利用透光率/雾度测定仪测量, 将膜紧贴在透光口处进行测试其透光度和雾度。

1.4.4 透氧性测定

根据 GB 1038-1970 塑料薄膜透气性试验方法, 将膜裁成直径为 80 mm 的圆形, 膜放入工作台, 边缘用硅油密封好, 氧流量设定为 1500 mL/min 通氧 5 min, 记录数据^[16]。

1.4.5 红外光谱扫描

用傅里叶红外光谱仪 (600~4000 cm^{-1}) 进行全反射扫描得到数据。

1.4.6 抗氧化能力测定

明胶膜的抗氧化能力采用羟基自由基清除率的方法进行测定^[17], 配置羟基自由基 (DPPH) 溶液, 不同梯度样品膜放在 55 °C 水浴锅溶解, 之后取 1 mL 膜溶液放于 10 mL 试管中, 再加入 2.5 mL 的 DPPH 自由基溶液, 用无水乙醇作为空白对照, 以同样比例 1:2.5 将无水乙醇溶液与自由基溶液、膜溶液与无水乙醇溶液分别加入两支试管, 避光反应 2 h, 用分光光度计在 517 nm 处测量吸光度, 按照公式计算自由基清除率。

1.4.7 抗菌性试验

配置营养肉汤, 取营养肉汤分别放入大肠杆菌和金黄色葡萄球菌, 水浴震荡 12 h 保证细菌活化。配置营养琼脂, 吸取活化好的细菌稀释, 从稀释细菌液中吸取 1 mL 加入到营养琼脂中。将膜放入含菌琼脂培养皿中, 生化培养箱温度设定 37 °C 培养 24 h 后测量抑菌圈的大小^[18]。

1.4.8 热稳定性测定

称取充分干燥的膜 3 mg 放入坩埚中, 以空坩埚为对比, 用氮气保护, 温度设定为 10~600 °C, 升温速率为 20 °C/min^[19]。

1.5 数据分析

用 Origin 9.1 数据处理软件绘图, 用 SPSS 21 进行分析, 方差采用 ANOVA 进行显著性差异分析 ($p < 0.05$), 数据用平均值±标准偏差体现。

2 结果与分析

2.1 水蒸气透过率和水溶性分析

表 1 表示了姜黄素的浓度对鸡皮明胶膜性能指标的影响, 由表 1 可知, 姜黄素浓度在 2% 以下时, 鸡皮明胶复合膜的水蒸气透过率明显下降, 由原来的 $2.24 \times 10^{-8} \text{ g}(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 变为 $1.72 \times 10^{-8} \text{ g}(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 当姜黄素浓度超过 2% 时水蒸气透过率有所提高。姜黄素是一种酚类化合物, 酚类化合物可跟明胶发生共混反应或产生交联, 能够与蛋白质侧链间形成氢键, 使得有效的亲水基团下降并且增加了膜的致密性, 减小分子间的空隙, 使得水分子难以在膜中扩散, 提高了阻隔性。水蒸气透过率是影响膜保鲜性能的主要因素, 姜黄素的添加可以改善鸡皮明胶膜的性能。

此外, 由表 1 也可分析出随着姜黄素浓度增加, 复合膜的水溶性逐渐降低, 其中姜黄素浓度为 3% 时水溶性为 70.22% 达到最低, 相比姜黄色浓度为 0% 的膜 (以下简称对照膜) 降低了 9.88%。明胶属于亲水性物质, 在水中极易溶解, 溶解度的降低是因为姜黄素中含有一定的疏水物质, 能够有效降低明胶膜的水溶性, 且姜黄素中具有多酚羟基结构, 能与蛋白质侧链间形成氢键, 减少了蛋白质侧链与水发生反应, 随着姜黄素浓度的增加, 蛋白质侧链与水分子的反应更少, 疏水性物质更多。

表 1 不同浓度姜黄素对鸡皮明胶膜各项性能的影响

Table 1 Effects of the curcumin loadings on the properties of chicken skin gelatin films

指标	姜黄素浓度/%				
	0	0.5	1	2	3
WVP/[$10^{-8} \cdot \text{g}(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$]	2.24±0.19 ^a	2.16±0.35 ^a	1.98±0.27 ^b	1.72±0.61 ^c	2.03±0.42 ^b
水溶性/%	80.46±1.49 ^a	78.43±2.59 ^a	75.16±3.24 ^b	70.58±2.54 ^c	70.22±1.61 ^c
抗拉强度/MPa	26.25±0.34 ^a	27.36±1.57 ^a	28.36±0.95 ^a	32.87±2.41 ^b	29.82±1.59 ^c
断裂伸长率/%	4.11±0.28 ^a	4.05±0.59 ^a	3.84±1.02 ^b	3.83±0.66 ^b	3.64±1.73 ^c

注: 同行不同列肩标不一致表明差异显著 ($p < 0.05$)。

2.2 力学性能分析

抗拉强度和断裂伸长率是衡量包装材料力学性能

主要的参考因素, 良好的保鲜膜应具有较大的抗拉强度和断裂伸长率, 防止在运输过程中由于野蛮装卸等造成包装膜破损。由表 1 可知, 随着姜黄素的添加使

抗拉强度呈现先上升后下降的趋势,当姜黄素浓度在0.5%和1%时变化不大,在2%时显著增加($p<0.05$),抗拉强度达到32.87 MPa。因为姜黄素的加入破坏了原始的蛋白质结构,共价交联形成了更加紧密的网状结构,降低了蛋白质分子链之间的滑动。当姜黄素浓度为3%时,复合膜的抗拉强度反而下降,过多的姜黄素在成膜液中不易溶解,导致存在姜黄素颗粒阻碍了与明胶相互作用和蛋白质间肽链的结合,同时使膜的结构不完整,导致了明胶膜的抗拉强度下降。

断裂伸长率反应明胶膜的柔韧性及延展性,由表1亦可知随着姜黄素浓度的增加断裂伸长率呈下降趋势,当姜黄素浓度为0.5%时与对照膜显著性差异不大,但当姜黄素浓度为3%时断裂伸长率达到3.64%,相比对照膜下降了0.47%。由于添加姜黄素后增加了复合膜的厚度,降低了膜的延展性,当浓度过高时姜黄素与鸡皮明胶的相容性变差,姜黄素颗粒会覆盖在膜表面,导致膜的质地变硬、变脆。

2.3 透光率和雾度分析

包装膜的透光率和雾度直接影响着包装产品的保鲜效果及外观。由表2可观察到复合膜透光率随着姜黄素量增加而下降,浓度低于1%以下时稍有降低,当浓度在2%以上时透光率显著下降($p<0.05$),其中浓度为3%时为81.23%透光率最低,与对照膜相比下降了10.12%。由于姜黄素自身为黄色且属于芳香族化合物,具有吸收紫外线的的能力,且将姜黄素添加到鸡皮明胶膜中,与明胶分子间发生交联反应破坏了原有排列结构,形成高分子聚合物,使光难以穿过薄膜。姜黄素-鸡皮明胶膜具有良好的阻隔效果,应用于食品包装中能够减少紫外线对食品的影响。

从表2数据还可以看出,随着姜黄素的添加,复

合膜的雾度逐渐上升,如图1所示,与对照膜(a)相比,添加姜黄素后复合膜(b~e)颜色有明显变化,随着姜黄素浓度的增加,鸡皮明胶膜的颜色由无色变为黄色且质地变得醇厚,当姜黄素浓度为3%时复合膜(e)颜色明显加深且不溶性颗粒增多。姜黄素浓度为1%以下时膜外观表现出光滑、无裂痕且均匀,雾度相对较小,浓度为1~3%时雾度明显上升,其中在3%时雾度为53%达到最大,几乎完全不透明。过多的姜黄素不能与明胶完全相容,使膜的密度降低,粒子的粒度变大且分布不均匀,颗粒物阻挡了光线的通过导致雾度调高。

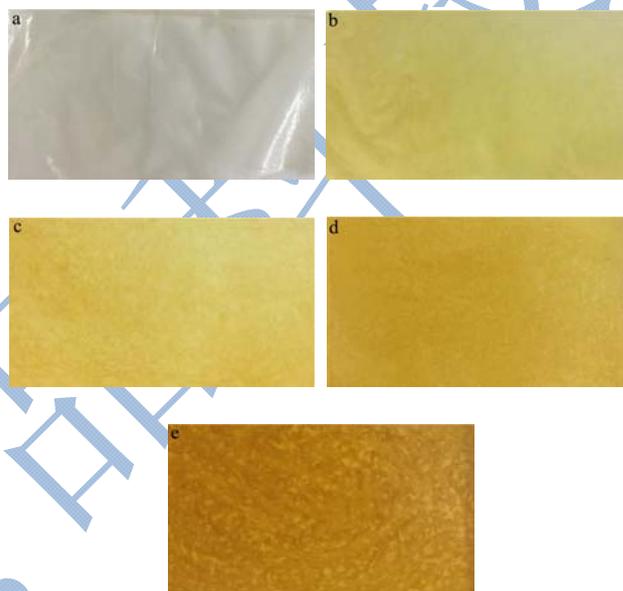


图1 不同浓度姜黄素对鸡皮明胶膜外观的影响

Fig.1 Effects of the curcumin loadings on the appearance of chicken skin gelatin film

注: a表示0%; b表示0.5%; c表示1%; d表示2%; e表示3%。

表2 不同浓度姜黄素对鸡皮明胶膜的阻隔性能的影响

Table 2 Effects of the curcumin loadings on the barrier properties of chicken skin gelatin films

指标	姜黄素浓度/%				
	0	0.5	1	2	3
透光率/%	90.38±1.24 ^a	88.29±1.06 ^a	85.47±0.68 ^b	83.61±1.27 ^c	81.23±0.85 ^b
雾度/%	19±3 ^a	32±2 ^b	39±1 ^b	40±2 ^b	53±1 ^c
透氧率/(cm ³ /m ² ·24 h·0.1 MPa)	7861.56±0.29 ^a	7534.85±2.59 ^a	7026.57±1.52 ^b	6759.26±2.65 ^c	7104.69±1.82 ^b

注: 同行不同列肩标不一致表明差异显著($p<0.05$)。

2.4 透氧性分析

氧气透过率是衡量保鲜膜对外界空气的阻隔性,良好的食品保鲜膜能够有效阻止氧气及二氧化碳进入到包装中,平衡包装内部气体环境,抑制细菌、霉菌滋生延长保质期。表2中发现随着姜黄素的增加,复

合膜的透氧性呈现先下降后上升的趋势,其中在姜黄素浓度为2%时氧气透过值最小为6759.26 cm³/(m²·24 h·0.1 MPa)。姜黄素自身具有一定的抗氧化能力,一定条件下能够与氧气发生反应,导致想要透过的氧气量大大减少,同时当姜黄素浓度在2%以下时,姜黄素的加入使得鸡皮明胶分子结构排列密度变大,使得

氧气分子难以穿过。当姜黄素浓度为 3% 时, 氧气透过率为 $7104.69 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$, 对比 2% 稍有上升, 但相对空白对照膜是降低的。未容的姜黄素颗粒会覆盖在明胶膜表面, 使膜表面变得不平滑, 内部分子网状结构被破坏, 出现阶梯状形成孔隙, 导致氧气穿过孔隙而造成氧气透过率上升。

2.5 红外扫描分析

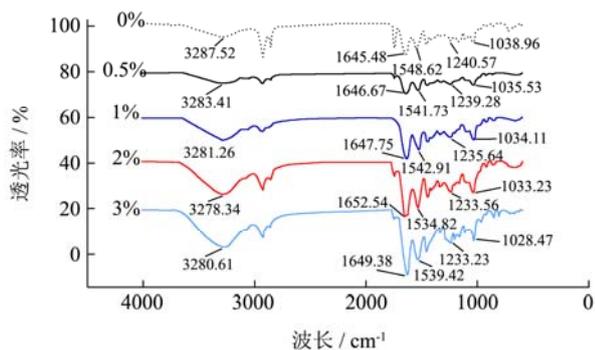
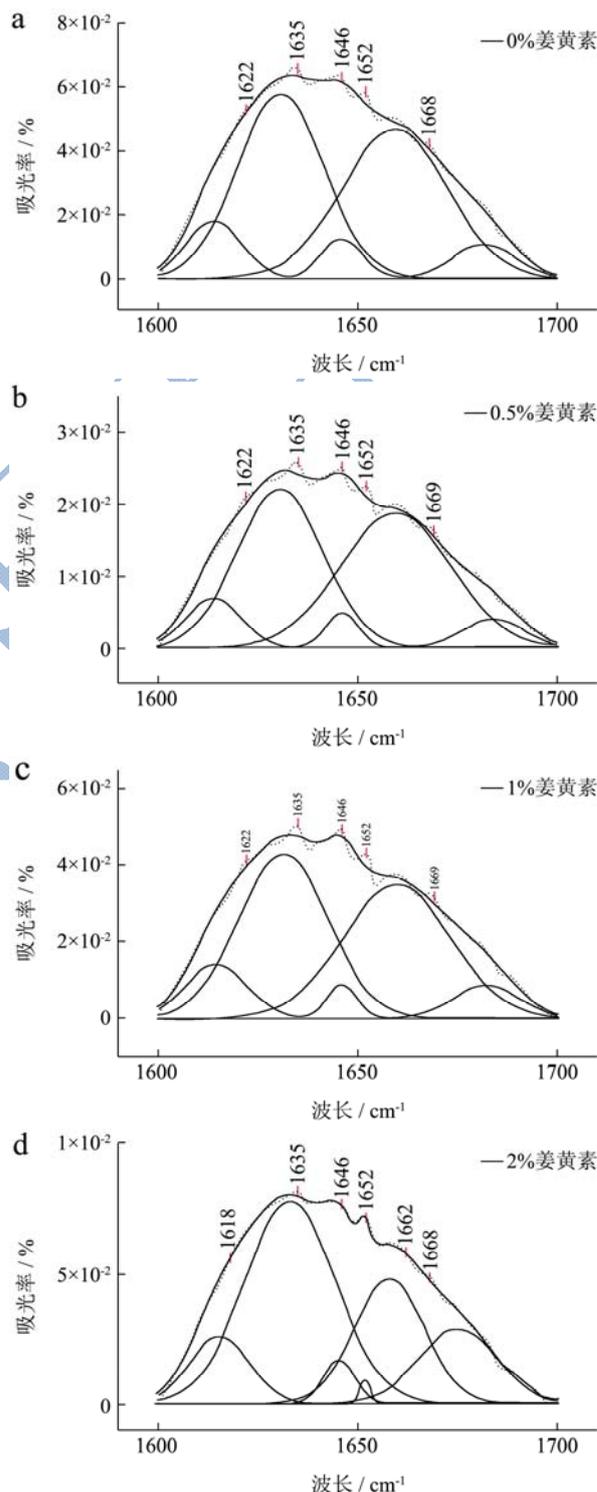


图 2 不同浓度姜黄素鸡皮明胶膜的红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of chicken skin gelatin films with different concentrations of curcumin

图 2 为添加不同浓度的姜黄素制成的鸡皮明胶复合膜的红外光谱图, 由图 2 可以看出所有的明胶膜都有 5 个明显的特征峰。其中在 $3200\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 处为酰胺 A 带的吸收峰, 表示 N-H 键的伸缩振动, 随着姜黄素浓度的增加, 波数呈现先右移后左移的变化, 其中在姜黄素含量为 2% 时波数最小为 3278.34 cm^{-1} 。姜黄素与鸡皮明胶相容, 其中酚羟基分子成为了电子供体, 与蛋白质侧链中的 N-H 基团发生反应形成氢键, 使得电子云密度平均化, 降低了伸缩振动频率导致波数右移。酰胺 II 带的吸收峰表示 N-H 键的弯曲振动, 在 $1530\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ 处, 随着姜黄素浓度变化波数也发生变化, 说明姜黄素与鸡皮明胶相容较好。酰胺 III 带的吸收峰在 $1230\sim 1240 \text{ cm}^{-1}$ 处, 表示 C-N 键的伸缩振动, 可看出波数发生轻微右移, 说明膜内部分子结构逐渐由有序变为无序的稳定结构。 $1020\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ 处为甘油吸收峰, 随着姜黄素浓度的增加特征峰出现右移, 姜黄素的添加促进了明胶与甘油反应, 且分子间形成的相互作用力较强, 增塑效果更好。酰胺 I 带的吸收峰在 $1600\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 处, 主要为 C=O 键的伸缩振动, 是表征蛋白质二级结构的特征峰, 随着姜黄素浓度的增加, 酰胺 I 带谱峰向低波数移动, 从原有的 1240.57 cm^{-1} 移至 1233.23 cm^{-1} , 说明姜黄素的添加能够改变蛋白质的性质。酰胺 I 带是由多个氨

基酸基团重叠而成的峰, 需要对其做分峰处理^[20], 本研究中对酰胺 I 带进行基线校准、去卷积、二阶导数和高斯拟合, 经多次拟合之后保证残差最小, 得到主要结构的定量信息。图 3 中的 a~e 分别表示了姜黄素浓度从 0% 至 3% 的鸡皮明胶膜的二阶导数拟合子峰谱图, 表 3 为蛋白质二级结构定量信息, 所有样品的 RMS 均小于 0.005。



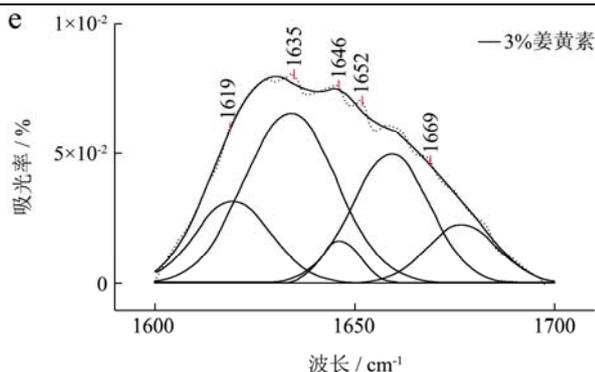


图3 不同浓度姜黄素鸡皮明胶膜二阶导数拟合子峰谱图

Fig.3 Second derivative of fitting subpeak spectrum of chicken skin gelatin films with different curcumin loadings

注: a表示0%; b表示0.5%; c表示1%; d表示2%; e表示3%。

表3 不同浓度姜黄素鸡皮明胶膜的蛋白质二级结构定量

Table 3 Protein secondary structure compositions of chicken skin gelatin films with different curcumin loadings

指标	姜黄素浓度/%				
	0	0.5	1	2	3
β -折叠含量	46.28	47.91	50.66	57.95	57.12
无规卷曲含量	4.17	3.29	2.81	2.51	3.05
α -螺旋含量	43.99	43.76	40.54	24.36	29.05
β -转角含量	4.54	5.02	6.01	15.17	10.92

由图3可以看出,对酰胺I带做完去卷积和二阶导之后可以分离出不同的子峰,其中主要的特征峰分布在1620、1635、1646、1652和1668 cm^{-1} 附近。根据已有研究成果^[21,22],本文对子峰做如下归属:1615~1637 cm^{-1} 和1682~1700 cm^{-1} 为 β -折叠结构,1637~1645 cm^{-1} 、1646~1664 cm^{-1} 和1664~1681 cm^{-1} 分别为无规则卷曲、 α -螺旋和 β -转角结构。从表3可以看出 β -折叠在4种结构中含量最多,且随着姜黄素浓

表4 不同浓度姜黄素对鸡皮明胶膜抗氧化及抗菌活性的影响

Table 4 Effects of the curcumin loadings on antioxidation and antibacterial activities of chicken skin gelatin films

指标	姜黄素浓度/%				
	0	0.5	1	2	3
自由基清除率/%	2.62±2.86 ^a	20.38±3.54 ^b	50.26±3.47 ^c	62.52±2.18 ^d	65.17±3.54 ^d
大肠杆菌抑菌圈/mm	0.00±0.00 ^a	2.32±0.64 ^a	5.36±1.17 ^b	10.65±0.94 ^c	11.58±1.36 ^c
金黄色葡萄球菌抑菌圈/mm	0.00±0.00 ^a	3.41±1.06 ^a	8.26±0.93 ^b	13.39±0.59 ^c	15.67±0.81 ^c

注:同行不同列肩标不一致表明差异显著($p < 0.05$)。

2.7 抗菌性分析

具有一定的抗菌效果的包装材料不仅能起到保护作用,还能通过添加剂的缓慢释放抑制或防止微生物的生长,有效延长食品保质期。由表4可以看出对照膜没有抑菌效果,添加姜黄素之后的复合膜对大肠杆

菌和金黄色葡萄球菌均有一定的抑菌效果,且随着姜黄素含量的增加,鸡皮明胶膜对两种菌的抑菌效果都有显著性增加,其中对金黄色葡萄球菌的抑菌效果优于大肠杆菌。姜黄素中的一种疏水性物质能够直接作用于微生物细胞膜,攻击细胞膜上的磷脂,使细胞膜的结构破坏以增加膜流动性,细胞膜内蛋白质、核酸

2.6 抗氧化性分析

表4通过DPPH清除率反应了姜黄素的添加量对鸡皮明胶膜抗氧化性的影响,由表4可知,凡是添加了姜黄素的鸡皮明胶膜都会有具有一定的抗氧化能力,随着姜黄素量增加,膜的抗氧化性显著增加,当姜黄素浓度为0.5%时自由基清除率为20.38%,浓度3%时自由基清除率高达65.17%。姜黄素是一种典型的链断型抗氧化剂,主要有酚羟基单元和 β -二酮单元两个活性部位,这两个活性部位都能够提供质子阻氧化反应^[23]。 β -二酮单元中的亚甲基提供质子,C-H键断裂后的不成对电子能够在不相邻的碳原子和氧原子之间离域,酚羟基中可提供H原子且O-H化学键裂解焓变值较低,能够与羟基自由基发生还原反应从而实现了抗氧化性。将姜黄素与鸡皮明胶膜共混后,鸡皮明胶作为功能载体能够将抗氧化分子固定在明胶分子结构中,从而最大程度上发挥了复合膜的抗氧化性。抗氧化性是反映包装膜保鲜效果最直观的体现方式,利用姜黄素改性后的鸡皮明胶膜能够应用于新鲜食品包装中。

和内容物会发生渗漏且微生物的酶系统发生损伤,最终导致微生物细胞死亡。研究发现姜黄素等酚类化合物能够对大肠杆菌中的钠钾-ATP酶、琥珀酸和苹果酸脱氢酶活性表现出良好的抑制作用,从而抑制大肠杆菌发生氧化还原反应^[24],但由于大肠杆菌细胞壁周围覆盖着脂多糖和蛋白对细胞具有一定的保护作用,能够限制疏水性物质通过脂多糖层扩散,因此对大肠杆菌的抑制作用较差。

2.8 热稳定性分析

图4表示了姜黄素浓度对鸡皮明胶膜热稳定性的影响,由图4可知,全部样品膜都表现出了3个质量损失阶段。第一阶段主要为水分子及甘油等小分子物质的挥发,失重速率随温度升高呈现抛物线状,添加姜黄素的各膜失重速率温度变大但显著性不大,吸收峰出现轻微右移,失重率显著上升,其中姜黄素浓度为2%时,与对照膜相比失重速率温度由105.36℃升为112.47℃,失重率由9.8%变为7.1%。第二阶段为剧烈失重阶段,失重率达到了70%以上,主要是明胶肽链热分解和破坏了姜黄素与明胶分子之间形成的氢键,复合膜失重速率温度变大,是由于姜黄素与明胶分子发生键合作用,提高了复合膜的热稳定性。第三阶段的样品主要以炭残渣形式存在,所有膜失重率变化缓慢,且失重速率几乎一致,通过残渣量发现姜黄素浓度为3%时残渣量最多其次为2%,最少为对照膜且差异显著,说明姜黄素与鸡皮明胶膜有很好相容性。由此可见,添加姜黄素能明显改善鸡皮明胶膜热稳定性,尤其姜黄素浓度2%时能够表现出良好热稳定性。

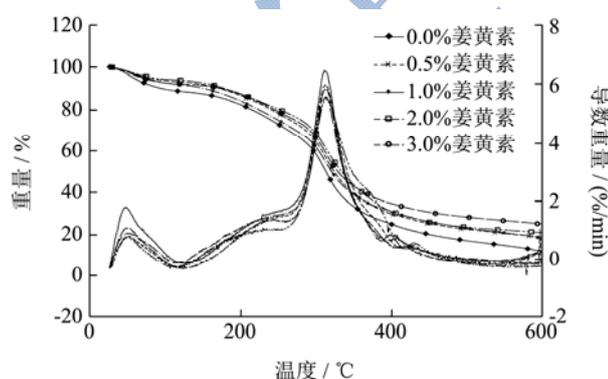


图4 不同浓度姜黄素对鸡皮明胶膜热稳定性的影响

Fig.4 Effect of the curcumin loadings on thermal stability of chicken skin gelatin films

3 结论

3.1 本文从鸡皮中提取明胶,并将姜黄素添加到鸡皮明胶液中流延制成膜,通过对复合膜宏观特性测定和

结构表征分析发现:当姜黄素浓度在1%以下时对鸡皮明胶膜的性能没有显著性影响,当姜黄素浓度在2%以上时鸡皮明胶膜的抗拉强度、热稳定性、DPPH清除率和抑菌率显著增强,水蒸气透过率、透氧率和透光率显著下降,但表面粗糙度增大且颜色加深透明度差。FT-IR图谱表明姜黄素分子能够与鸡皮明胶分子发生交联反应形成氢键且姜黄素分子中含有疏水键,这些相互作用使的鸡皮明胶分子重新排列形成稳定的三股螺旋结构,有利于姜黄素在明胶膜中扩散,使姜黄素和鸡皮明胶具有良好相容性。综合表明,当姜黄素浓度为2%(基于鸡皮明胶质量)时,复合明胶膜的各项性能达到最优,与Bitencourt^[10]研究结果一致,表明姜黄素对提取的鸡皮明胶与商业明胶作用相似。

3.2 研发的姜黄素-鸡皮明胶膜属于环境友好型和食品级保鲜膜,不仅拥有较好的阻隔性能和力学性能,且能够有效抑制食品中脂质的氧化和细菌滋生,用于食品包装中可延长保质期,具有很大的潜在应用价值,为新型可食性包装材料的研发提供一定的依据。但由于姜黄素自身颜色为黄色及其他理化性质,增加了复合膜的粗糙度和不透明度,同时鸡皮明胶膜的亲水性没有得到理想改善效果,因此在未来可尝试再添加其他的添加剂制成三元复合膜,以便保证抗菌及抗氧化性的前提下进一步降低鸡皮明胶膜的亲水性,扩大姜黄素-鸡皮明胶膜的应用范围。

参考文献

- [1] 张群.生物基可降解食品包装材料关键技术研究[J].食品与生物技术学报,2016,35(7):784-784
ZHANG Qun. Study on key technologies of biodegradable food packaging materials [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2016, 35(7): 784-784
- [2] 徐淑艳,谢元仲,孟令馨.生物质基复合材料在食品包装中的应用[J].森林工程,2016,32(3):85-89
XU Shu-yan, XIE Yuan-zhong, MENG Ling-xin. Application of biomass substrate in food packaging [J]. Journal of Forest Engineering, 2016, 32(3): 85-89
- [3] 朱静.鸡皮明胶有望替代商业明胶大规模应用[J].中国家禽,2012,34(14):72
ZHU Jing. Application of chicken gelatin to replacement of large-scale application of commercial gelatin [J]. China Poultry, 2012, 34(14): 72
- [4] 王征帆,杜艳,余莎,等.三种野菜提取物对羟基自由基清除率的实验研究[J].应用化工,2016,45(10):1849-1851
WANG Zheng-fan, DU Yan, YU Sha, et al. Experimental study on the scavenging rate of hydroxyl radicals in three

- wild vegetable extracts [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2016, 45(10): 1849-1851
- [5] Bodini R B, Sobral P J A, Favaro-Trindade C S, et al. Properties of gelatin-based films with added ethanol-propolis extract [J]. LWT- Food Science and Technology, 2013, 51(1): 104-110
- [6] Núñez-Flores R, Giménez B, Fernández-Martín F, et al. Role of lignosulphonate in properties of fish gelatin films [J]. Food Hydrocolloids, 2012, 27(1): 60-71
- [7] Kalemba D, Matla M, Smetek A. Antimicrobial activities of essential oils [M]. Dietary Phytochemicals and Microbes, 2012
- [8] Moghadamtousi S Z, Kadir H A, Hassandarvish P, et al. A review on antibacterial, antiviral, and antifungal activity of curcumin [J]. Biomed Research International, 2014, 2014(1): 186864
- [9] 王跃猛,刘安军,李鑫,等.姜精油对明胶-CaCO₃ 可食膜理化及抑菌特性影响的研究[J].现代食品科技,2015,31(2):57-62
WANG Yue-meng, LIU An-jun, LI Xin, et al. Study on the influence of ginger essential oil on physicochemical properties and antibacterial properties of gelatin-CaCO₃ edible film [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(2): 57-62
- [10] Bitencourt C M, Fávaro-Trindade C S, Sobral P J A, et al. Gelatin-based films additivated with curcuma ethanol extract: Antioxidant activity and physical properties of films [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 40(10): 145-152
- [11] 谢苗,邓海燕,王斌,等.鸡皮明胶的制备及性质研究[J].中国食品学报,2007,7(1):100-106
XIE Miao, DENG Hai-yan, WANG Bin, et al. Preparation and properties of chicken skin gelatin [J]. Proceedings of the Chinese Society of Food, 2007, 7(1): 100-106
- [12] 涂宗财,黄涛,王辉,等.3 种淡水鱼鳞明胶成膜性的比较[J].食品与发酵工业,2014,40(2):151-154
TU Zong-cai, HUANG Tao, WANG Hui, et al. Comparison of film forming properties of 3 kinds of fresh water scale gelatin [J]. Food and Fermentation Industry, 2014, 40(2): 151-154
- [13] International A, Testing A S f. Materials In Annual book of ASTM Standards [M]. Philadelphia(USA): American So-ciety for Testing & Materials, 2004
- [14] 王坤,王稳航,张义,等.添加单宁对明胶可食膜性质的影响[J].现代食品科技,2017,33(3):251-256
WANG Kun, WANG Wen-hang, ZHANG Yi, et al. The influence of adding tannins on the properties of gelatin edible films [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(3): 251-256
- [15] Wang L Z, Liu Li, Holmes Justin, et al. Assessment of film forming potential and properties of protein and polysaccharide based biopolymer films [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2007, 42(9): 1128-1138
- [16] 石云娇,张华江,李昂,等.大豆蛋白基明胶复合膜性能稳定性分析[J].食品科学,2017,38(1):128-135
SHI Yun-jiao, ZHANG Hua-jiang, LI Ang, et al. Protein stability gelatine composite membrane performance analysis of soybean [J]. Food Science, 2017, 38(1): 128-135
- [17] Worachartcheewan A, Nantasenamat C, Prachayasittikul S, et al. Predicting the free radical scavenging activity of curcumin derivatives [J]. Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems, 2011, 109(2): 207-216
- [18] Bhawana, Basniwal R K, Buttar H S, et al. Curcumin nanoparticles: preparation, characterization, and antimicrobial study [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2011, 59(5): 2056-61
- [19] 滕文卓,张敏,李国英.天然染色可食胶原膜的制备及表征[J].食品科学,2016,37(2):7-12
TENG Wen-zhuo, ZHANG Min, LI Guo-ying. Preparation and characterization of natural dyed edible collagen film [J]. Food Science, 2016, 37(2): 7-12
- [20] Fabian H, Naumann D. Methods to study protein folding by stopped-flow FT-IR [J]. Methods, 2004, 34(1): 28-40
- [21] 李杨,王中江,王瑞,等.不同热处理条件下大豆分离蛋白的红外光谱分析[J].食品工业科技,2016,37(8):104-109
LI Yang, WANG Zhong-jiang, WANG Rui, et al. Analysis of soybean protein isolate under different heat treatment conditions by infrared spectroscopy [J]. Food Industry Technology, 2016, 37(8): 104-109
- [22] Dzwolak W, Smirnovas V, Jansen R, et al. Insulin forms amyloid in a strain-dependent manner: An FT-IR spectroscopic study [J]. Protein Science, 2010, 13(7): 1927-1932
- [23] Abolfazl B, Moosavi-Movahedi A A. Intracellular ROS protection efficiency and free radical-scavenging activity of curcumin [J]. Plos One, 2011, 6(10): e26012
- [24] Kedia A, Prakash B, Mishra P K, et al. Antifungal and antiaflatoxic properties of Cuminum cyminum (L.) seed essential oil and its efficacy as a preservative in stored commodities [J]. International Journal of Food Microbiology, 2014, 168-169(1): 1-7