

胶原蛋白-壳聚糖膜的制备及其对猪肉的保鲜作用

曲文娟, 宋雅婷, 张欣欣, 薛佳妮, 郭书琰, 马海乐

(江苏大学食品与生物工程学院, 江苏大学食品物理加工研究院, 江苏镇江 212013)

摘要:为了延缓猪肉的腐坏变质, 延长猪肉的保质期, 保持猪肉良好的品质, 本文研究了没食子酸(GA)改性超声辅助制备的胶原蛋白-壳聚糖复合膜对冷藏猪肉的保鲜效果。在4 °C冷藏条件下, 采用未经过膜包裹(对照组)和GA改性超声膜包裹(膜包裹组)2种方式处理猪肉样品, 并贮藏10 d, 检测其pH值、挥发性盐基氮(TVB-N)值、细菌总数、质构、色差ΔE值, 以及感官质量。结果表明, 对照组和膜包裹组猪肉的pH值、TVB-N、细菌总数、色差ΔE均随着贮存时间的增加而上升, 但是膜包裹组的数值比对照组分别低了8.39%、26.18%、17.54%和8.23%, 得出膜包裹处理可以显著降低碱性含氮物质和细菌产生的数量以及减缓颜色的变差($p<0.05$)。对照组和膜包裹组猪肉的硬度、弹性和感官指标均随着贮存时间的增加而下降, 但是膜包裹组的数值比对照组分别高了80.01%、18.66%和160.38%, 得出膜包裹处理可以显著改善猪肉的质构和感官指标($p<0.05$)。由此说明, 膜包裹处理可以通过抑制pH值、TVB-N和细菌总数的增高, 有效延缓猪肉的腐坏变质, 延长猪肉的保质期。而且, 经膜包裹处理10 d后的猪肉仍然具有良好的质构、颜色和感官品质。

关键词:猪肉保藏; 金枪鱼皮胶原蛋白; 复合膜; 没食子酸改性; 超声波改性

文章篇号: 1673-9078(2020)03-89-98

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.3.012

Preparation of Collagen-chitosan Film and its Preservation of Pork

QU Wen-juan, SONG Ya-ting, ZHANG Xin-xin, XUE Jia-ni, GUO Shu-yan, MA Hai-le

(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Institute of Food Physical Processing, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: In order to delay the decay and deterioration of pork, extend the shelf life of pork and maintain the good quality of pork, the effects of collagen-chitosan composite film modified by ultrasound and gallic acid (GA) on pork preservation were studied. Under the condition of 4 °C refrigeration, the pork samples were treated by two methods: without film packaging (control group) and GA modified ultrasonic film packaging (film packaged group), and stored for 10 d. The pH, total volatile base nitrogen (TVB-N), total bacteria count, texture, ΔE value and sensory quality were taken as the study indexes. The results showed that in the control and film packaged groups, the pH, TVB-N, total bacteria count, and ΔE values were all increased with the increase of storage time. The values of film packaged group was 8.39%, 26.18%, 17.54%, and 8.23% respectively, which were lower than those of the control group. It indicated that film packaging treatment can significantly reduce the amount of alkaline nitrogen containing substances and bacteria production, and slow down the deterioration of color ($p<0.05$). The hardness, elasticity, and sensory evaluation values of pork in the control and film packaged groups all showed the decreasing trend with the increase of storage time. The values of film packaged group were 80.01%, 18.66%, and 160.38% respectively, which were higher than those of the control group. It indicated that film packaging treatment can significantly improve the texture and sensory indicators of pork ($p<0.05$). In general, it was concluded that compared to the control, film packaging treatment can effectively delay the decay and deterioration, and was helpful to extend the shelf life of pork by inhibiting the increases of pH, TVB-N and total bacteria count. After 10 days of film packaging treatment, the pork still maintains the good texture, color, and sensory quality.

引文格式:

曲文娟,宋雅婷,张欣欣,等.胶原蛋白-壳聚糖膜的制备及其对猪肉的保鲜作用[J].现代食品科技,2020,36(3): 89-98

QU Wen-juan, SONG Ya-ting, ZHANG Xin-xin, et al. Preparation of collagen-chitosan film and its preservation of pork [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(3): 89-98

收稿日期: 2019-09-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(31872892); 江苏省“六大人才高峰”高层次人才项目(NY-010); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD); 江苏大学大学生科研课题(Y18A139)

作者简介: 曲文娟(1980-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品物理加工技术与装备

Key words: pork preservation; tuna skin collagen; composite film; gallic acid modification; ultrasound modification

金枪鱼皮是金枪鱼肉加工过程中产生的下脚料，其中富含生物效价极高和氨基酸组成优良的胶原蛋白，但目前未被充分利用甚至被废弃，造成了严重的资源浪费^[1,2]。由于胶原蛋白独特的三螺旋结构，使其能够形成抗拉强度较大的纤维束^[3]，且其抗原性低、生物可降解及相容性好^[4,5]，因此常被用于制备可食用膜。目前，传统胶原蛋白膜还存在拉伸强度低、水蒸气透过率高、抑菌和抗氧化性能低等缺点，因此可以通过改性的手段来提高其综合性能^[4]。

目前国内外报道的胶原蛋白改性方法主要有物理改性、酶法改性和化学改性方法^[6]。物理改性方法主要有热处理、紫外线照射和 γ -射线辐照等。张琳琳等人^[7]在42℃条件下对罗非鱼皮胶原溶液进行热处理时发现随着热处理时间的延长，胶原蛋白膜的抗拉伸强度从30.81 MPa增加至41.33 MPa，断裂延伸率从8.95%增加至11.59%。热处理虽然提高了膜的机械强度，但也导致胶原蛋白的变性和二级结构的改变，因此可能导致某些功能的丧失，如生物相容性。Wang W H等人^[8]发现用波长为365 nm的紫外光照射处理后，胶原蛋白膜的抗拉强度、抗溶胀性和热稳定性均有所提高，但膜的断裂伸长率降低，使得胶原蛋白膜的力学性能出现一定程度的降低。Magda J等人^[9]的研究表明适当剂量的 γ -射线辐照可以显著提高湿态胶原蛋白膜的交联度，对结构的破坏很少，但是对干态样品，则会引起胶原蛋白的变性和有序结构的破坏。超声波作为一种常见的物理加工方式也可以改变胶原蛋白结构及其功能特性^[10,11]，但是目前未发现有采用超声波改性胶原蛋白膜的相关研究报道，因此十分有必要进行深入探索。物理改性方法交联作用弱，不均匀且不易控制，因此其通常是作为改性辅助手段使用。酶法改性中使用的蛋白酶（如谷氨酰胺转氨酶和多酚氧化酶等）可以催化蛋白质分子侧链基团的脱除、转移和键合，从而发生共价交联，实现改性。Chen R N等人^[12]用TGase作为交联剂用于猪皮胶原蛋白的交联。结果显示，改性处理后，胶原蛋白膜的抗拉强度显著增加，热稳定性提高。Jus S等人^[13]的研究表明漆酶和酪氨酸酶可以催化儿茶素的氧化产物与胶原分子交联，显著提高了胶原蛋白膜的抗拉强度和抗胶原蛋白水解酶的酶解能力。酶法改性方法虽然高效和可控，但是生产成本相对较高，而化学改性方法交联作用强，且成本较低，常被用作改性手段使用。传统的胶原蛋白膜化学改性方法是使用醛类（如甲醛和戊二醛等）、碳化二亚胺类、环氧类等有机化学交联剂，虽然交联效

果明显，可以显著改善胶原蛋白膜的性能，但这些化学交联剂都有一定的毒性^[14]，因此这些化学交联剂改性的胶原蛋白膜材料在医药行业，特别是在食品包装领域的应用受到了极大的限制。因此，近年来，研究者开始尝试将来源于植物的天然多酚类化合物等基本无毒的交联剂用于胶原蛋白膜的改性。邓依等人^[15]用不同浓度单宁酸对胶原蛋白膜进行改性研究，结果表明在一定浓度范围内，随着单宁酸浓度的增加，膜的机械强度显著改善，热稳定也有所提高。Lirong He等人^[16]用原花青素对胶原蛋白膜进行改性也取得了类似的效果。此外多酚类化合物具有显著的抗氧化^[17]、抑菌^[18]等功效^[19]，还可以提高胶原蛋白膜的抗氧化和抑菌性能。没食子酸(GA)是一种植物中较为常见的天然多酚类化合物，具有较强的抑菌、抗氧化等作用^[20]，且其能与蛋白和多糖发生氢键结合^[4]，改变大分子物质的网络结构。闫鸣艳^[21]在将没食子酸用于狭鳕鱼皮胶原蛋白凝胶的交联研究中发现没食子酸与胶原蛋白凝胶分子链发生了相互作用，且当没食子酸添加量为20 mg/g时，凝胶的凝胶强度最大。但是目前未发现有采用没食子酸改性胶原蛋白膜的相关研究报道，因此十分有必要开展深入探索。

可食用膜保鲜已成为食品包装领域的研究热点，但主要集中在果蔬保鲜的研究上，对肉类食品的保鲜研究较少。肉类食品是人们日常生活中常见的且非常重要的一类食物，但肉类食品在储藏环节中，腐败菌的侵染是其腐败变质的主要原因，会造成感官品质下降和营养价值的流失，微生物的分解作用还会产生挥发性含氮化合物等有毒物质，甚至引发食源性疾病^[22]。如何防止猪肉的腐败变质，有效延长保质期，已成为肉制品行业普遍关注的焦点。

可食用膜可以控制氧气、水分及各种物质的转移和渗透，有效减少贮存期间肉类的干耗和汁液损失，减少酸败，抑制微生物生长，防止脂肪迁移，达到保持猪肉良好感官品质的作用^[23,24]，同时不会对环境造成污染，具有极大的优势^[25]。王亚珍^[26]将壳聚糖基复合膜应用于牛肉保鲜，发现膜的包裹延缓了牛肉腐败变质的过程，延长了保质期。王圣^[27]将玫瑰茄色素复合膜应用于猪肉保鲜研究，发现膜的包裹延缓了猪肉的腐败变质，延长了猪肉的保质期。本研究希望通过没食子酸改性提高复合膜的抗氧化和抑菌性能；超声波改性提高复合膜的机械性能，将该复合膜用于猪肉保鲜，更好地减缓猪肉腐败变质现象，提高保质期，但是目前未发现有采用没食子酸(GA)改性超声波辅

助制备的金枪鱼皮胶原蛋白-壳聚糖复合膜进行猪肉保鲜的研究报道。

因此本研究将 GA 改性超声波辅助制备的金枪鱼皮胶原蛋白-壳聚糖膜应用于猪肉保鲜研究, 通过理化检测、微生物测定、质构测定、感官评定多指标综合考察膜对猪肉的保鲜效果, 为更多新型复合膜在肉类食品保鲜领域的应用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 试验原料与试剂

金枪鱼皮, 浙江宁波今日食品有限公司。新鲜猪肉, 镇江凯源超市。

冰醋酸、胃蛋白酶、壳聚糖、丙三醇(甘油)、溴化钠、LB 培养基、氧化镁、硼酸、浓盐酸、甲基红、亚甲基蓝、平板计数培养基, 国药集团化学试剂有限公司; 没食子酸(GA), 美国 Sigma-Aldrich 公司。

1.2 主要仪器与设备

T18 基本型高速分散机, IKA 仪器公司(德国); TGL-16M 高速台式冷冻离心机, 长沙湘仪离心机仪器有限公司(长沙, 中国); FD-8 真空冷冻干燥机, 西安特普讯仪器设备有限公司(西安, 中国); DK-S26 数显恒温水浴锅, 上海精宏试验仪器厂(上海, 中国); ColorQuest XE 色差仪, 美国 HunterLab 仪器公司(美国); TA-XT2i 质构分析仪, StableMicroSystem 公司(英国); DSX-280B 型高压灭菌锅, 上海申安医疗器械厂(上海, 中国); 扫频脉冲超声设备, 江苏大学自主研制(镇江, 中国); NSR-I 均质乳化机, Nengu 科技有限公司(上海, 中国)。

1.3 试验方法

1.3.1 金枪鱼皮胶原蛋白的制备

金枪鱼皮胶原蛋白的制备参考 Zhou 等人^[28]的方法, 略作修改。

将预处理过的金枪鱼皮^[29], 以料液比 1:70 浸泡于 0.5 mol/L 的冰醋酸溶液中, 加入 0.06% (W/V) 1800 U/g 的胃蛋白酶(pH=2) 酶解提取 48 h, 其余操作同 Zhou 等^[28]的方法。将真空冷冻干燥制得的金枪鱼皮胶原蛋白固体样品存于 4 °C 冰箱保存备用。

1.3.2 没食子酸(GA)改性超声辅助金枪鱼皮胶原蛋白-壳聚糖复合膜的制备

GA 改性超声辅助胶原蛋白-壳聚糖膜的制备参考于林^[4]等人的方法, 略作修改。

配制 2 g/100 mL 的胶原蛋白溶液, 50 °C 水浴溶

解 30 min, 过滤得到纯净胶原蛋白溶液。用 2% (V/V) 的冰醋酸配制 2 g/100 mL 的壳聚糖溶液, 50 °C 水浴中搅拌溶解 40 min, 静置过夜。将胶原蛋白与壳聚糖溶液按照 1:4 (V/V) 混合, 并加入 25% 的甘油(占溶质质量比)作增塑剂, 室温下搅拌均匀, 于 55 °C 下水浴交联, 先采用扫频脉冲超声改性处理 10 min(超声频率 28 kHz、功率密度 100 W/L、扫频周期 100 ms、扫频振幅±0.5 kHz、脉冲占空比 77%), 然后继续在 55 °C 下水浴交联 40 min, 然后再加入浓度 1.0 g/L 的没食子酸改性处理 10 min。等交联反应结束后, 在冰水浴中迅速冷却终止反应。取适量的混和膜液流延于干净的一次性培养皿(直径 90 mm), 40 °C 烘干 24 h。干燥后取出, 然后保存在 25 °C、相对湿度 58% 左右(饱和溴化钠溶液调节)的干燥器中平衡 2 d 以上即得到 GA 改性超声辅助制备的金枪鱼皮胶原蛋白-壳聚糖复合膜(简称 GA 改性超声膜)。

1.3.3 猪肉样品的处理

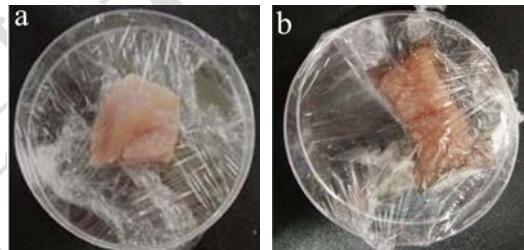


图 1 对照组和 GA 改性超声膜包裹组处理猪肉的图片

Fig.1 Photos of pork in the control and GA modified ultrasonic film packaged groups

注: a: 对照组; b: GA 改性超声膜包裹组。

选取外观均匀的猪肉, 分割成约 10 g 的小块, 选取 10 g 新鲜猪肉直接装入食品级聚乙烯(PE)塑料盘中, 蒙上保鲜膜作为对照组^[27]。GA 改性超声辅助胶原蛋白-壳聚糖膜包裹组先用膜包裹 10 g 猪肉, 然后再将其装入食品级聚乙烯(PE)塑料盘中, 蒙上保鲜膜作为 GA 改性超声膜包裹组。将两组猪肉样品放入 4 °C 冰箱中冷藏。从第 0 d 到第 10 d 每隔 2 d 取出一份, 分别测定样品的 pH 值、挥发性盐基氮、细菌总数、质构、色度和感官评定指标, 考察膜对鲜肉保鲜的效果。

1.3.4 pH 值的测定

参照 GB 5009.237-2016《肉与肉制品 pH 值测定》的方法对猪肉的 pH 值进行测定^[30]。精确称取切碎的猪肉 5 g 置于烧杯中, 将 50 mL 煮沸的蒸馏水冷却至室温后倒入烧杯, 使用高速分散机在 12000 r/min 下均质 2 min 后放置 30 min, 搅拌均匀后使用精密数显 pH 计测定猪肉样品浸出液的 pH 值。

1.3.5 挥发性盐基氮(TVB-N)的测定

参照 GB 5009.228-2016《食品中挥发性盐基氮的测定》和王圣的方法对猪肉的 TVB-N 进行测定, 略作修改^[27,31]。精确称取切碎的猪肉 10 g 加入 50 mL 水中, 使用高速分散机在 12000 r/min 下均质 2 min 后静置 30 min, 过滤。取过滤液按照上述方法测定。挥发性盐基氮含量的计算公式如下:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 14}{m \times 10 / 100} \times 100 \quad (1)$$

式中: X-样品中 TVB-N 含量, mg/100 g; V_1 -样品消耗盐酸的体积, mL; V_2 -空白消耗盐酸的体积, mL; c-盐酸的浓度, mol/L; m-样品质量, g。

1.3.6 细菌总数的测定

参照 GB 4789.2-2016《食品微生物学检验菌落总数测定》对猪肉的细菌总数进行测定, 略有修改^[32]。首先准确称取切碎的猪肉样品 5 g 置于无菌烧杯中, 向其中加入 50 mL 已灭菌至室温的无菌生理盐水, 在 12000 r/min 条件下均质 2 min, 制成样品匀液。根据样品的腐败程度, 稀释 3 个合适梯度。吸取 100 μL 稀释液加入到平板计数培养基上, 用无菌涂布棒涂布均匀, 每组做 6 次平行重复。然后将涂布的培养基置于 37 °C 恒温培养箱中培养 48 h, 记录平板上的菌落数, 以上操作均在无菌环境下进行。计数结果以对数 lgCFU/g 表示。

1.3.7 质构的测定

质构的测定参考吕华和张立彦等人的方法^[33,34]。质构参数采用 TA-XT2i 质构分析仪的 TPA 模式进行测定, 使用二次挤压的方法测定猪肉样品的硬度和弹性, 从而来评价猪肉样品的质构特性。将肉样切成 10×10×10 mm 的规格, 每组做 6 次平行重复。测定参数: 探头: P/50; 测前速: 5.0 mm/s, 测中速: 1.0 mm/s, 测后速: 5.0 mm/s; 压缩比: 40%; 两次压缩时间间隔: 5.0 s。

1.3.8 色度的测定

首先用蒸馏水冲洗猪肉样品并用滤纸吸干表面水渍, 然后采用 Color Quest XE 色差仪测定猪肉样品的色度: 亮度 (L)、红度 (a)、黄度 (b)。以新鲜猪肉作为对照, 总色差 ΔE 的计算公式如下:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (2)$$

式中: $\Delta L=L-L_0$, $\Delta a=a-a_0$, $\Delta b=b-b_0$; L、a、b 为待测样品的实测值; L_0 、 a_0 、 b_0 为对照组的数值。ΔE 值越大, 代表猪肉样品的颜色与新鲜猪肉的颜色差别越大。

1.3.9 感官评定

参照 GB 2707-2016《鲜(冻)畜肉卫生标准》对猪肉进行感官评定, 略有修改^[35], 每隔 2 d 从冰箱中

取出猪肉样品, 放置 20 min 后, 由 10 名事先经过培训的食品专业人员对猪肉样品的色泽、气味、组织状态、肉汁液进行感官品质评定, 给出评判的分数, 最终分值为各项目的平均分, 评价标准见表 1^[36]。

表 1 猪肉的感官品质评价标准

Table 1 Sensory evaluation standard of pork

项目	评价标准	评分/分
色泽	颜色鲜红	10
	颜色比较鲜红, 略微有光泽	8
	颜色暗红, 无光泽	6
	颜色苍白或灰暗, 无光泽	4
气味	暗褐色, 不能接受	2
	气味正常, 无异味	10
	有猪肉气味, 无异味	8
	猪肉气味比较淡, 或者无味稍有异味	6
组织状态	稍有异味	4
	异味比较大	2
	弹性好, 压后凹陷可立即恢复	10
	弹性较好, 压后凹陷可恢复	8
	弹性一般, 压后凹陷可缓慢恢复	6
肉汁液状态	没有弹性, 压后凹陷不能恢复	4
	丧失弹性, 压后凹陷明显存在	2
	透明, 澄清, 有猪肉香气	10
	较透明, 较澄清, 稍有猪肉香气	8
液状态	肉汤较浑浊, 猪肉香气淡	6
	肉汤很浑浊, 无味肉	4
	汤很浑浊, 有异味	2

1.3.10 试验数据的统计分析

所有试验每个试验点平行重复 6 次, 数据结果以“平均值±标准偏差”的形式表示, 使用 Microsoft Excel 2013 软件进行分析, 采用方差分析对数据进行显著性分析, $p<0.05$ 代表有差异性显著。

2 结果与讨论

2.1 GA 改性超声膜包裹处理对猪肉 pH 值的影响结果

对照组和 GA 改性超声膜包裹组猪肉样品的 pH 值随储藏时间的变化结果如图 2 所示。

由图 2 可见, 对照组和 GA 改性超声膜包裹组的猪肉样品 pH 值均呈现先下降后上升的趋势, 且膜包裹组猪肉的 pH 值显著低于对照组 ($p<0.05$), 这与王圣和刘永等人的研究结果一致^[27,37]。在贮藏第 10 d, 对照组猪肉的 pH 达到了 6.79, 而膜包裹组猪肉的 pH

为 6.22, 膜包裹组猪肉的 pH 值比对照组低了 8.39%。不同处理条件下的猪肉 pH 值先下降后上升主要是因为屠宰后猪肉会经历僵直期和自溶腐败期, 在僵直期肌糖原的无氧糖酵解产生的乳酸和三磷酸腺苷(ATP)的分解产生的磷酸, 使 pH 值降低; 而自溶腐败期猪肉蛋白在细菌和酶的作用下会生成氨及胺类等碱性的含氮化合物, 从而使 pH 值又上升^[37]。因此, pH 值是评价猪肉新鲜程度的一个重要指标。由于 GA 改性超声膜对猪肉的包裹作用使得其对 CO₂、O₂、微生物等起到阻隔作用, 限制了微生物对蛋白质的分解, 减少了碱性物质的产生, 因此膜包裹组猪肉的 pH 值显著低于对照组。

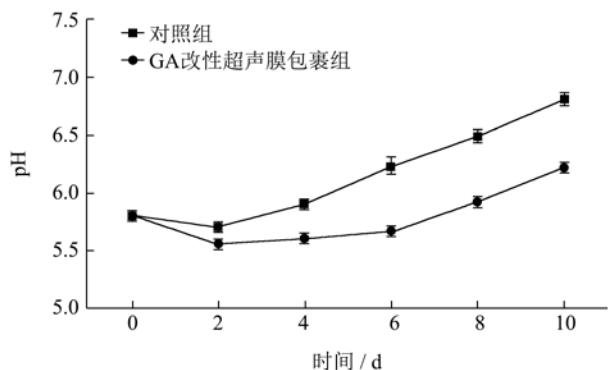


图 2 不同处理组的猪肉贮存期间 pH 值变化

Fig.2 The changes of pH value in different groups during pork storage

根据 pH 值可将猪肉分为三个等级, 猪肉 pH 值为 5.8~6.2 代表新鲜, 6.2~6.4 为次新鲜, 6.4 以上为变质肉^[27]。由图 2 可以看出, 对照组猪肉在第 0~4 d 内还处于新鲜状态; 第 6 d 的 pH 值上升至 6.23, 进入次新鲜状态; 第 8 d 的 pH 值达到 6.48, 猪肉为腐败级, 表明对照组猪肉第 8 d 开始腐坏变质, 第 10 d 猪肉腐败变质严重。而膜包裹组猪肉 pH 值均维持的较好, 呈缓慢上升趋势, 第 0~8 d 内均处于新鲜状态, 第 10 d 的 pH 值为 6.22, 进入次新鲜状态, 没有出现腐败变质现象。GA 改性超声膜包裹组猪肉 0~10 d 内未出现腐坏变质, 说明膜包裹猪肉可以有效地通过减缓 pH 值增高延缓猪肉的腐坏变质, 达到延长保藏期的目的。

2.2 GA 改性超声包裹处理对猪肉挥发性盐基氮的影响结果

对照组和 GA 改性超声膜包裹组猪肉样品的 TVB-N 值随储藏时间的变化结果如图 3 所示。

挥发性盐基氮(TVB-N)是评价猪肉新鲜程度的一个关键性指标, 其值的变化与猪肉中酶活性、微生物含量及蛋白质的稳定性密切相关, 猪肉蛋白在酶及

细菌的作用下, 会产生氨以及胺类等挥发性碱性含氮化合物, 从而造成猪肉的腐败变质^[38,39]。一般来说, 酶的活性越高, 微生物数量越多, 蛋白质的稳定性越差, TVB-N 值越大, 猪肉新鲜程度越低。根据 TVB-N 值可以将猪肉分为三个等级, 新鲜级(<15 mg/100 g)、次新鲜级(15~20 mg/100 g)以及腐败级(>20 mg/100 g)^[22,35]。

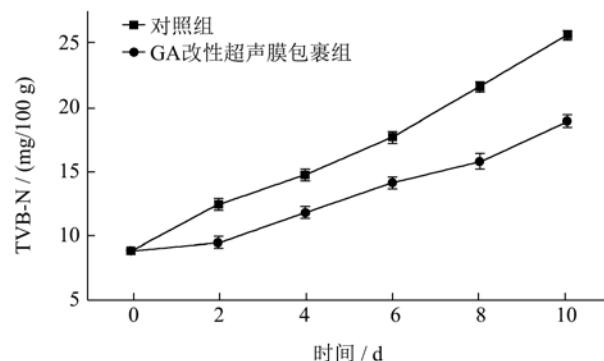


图 3 不同处理组的猪肉贮存期间挥发性盐基氮的变化

Fig.3 The changes of TVB-N in different groups during pork storage

如图 3 所示, 随着储藏时间的增加, 对照组和 GA 改性超声膜包裹组猪肉的 TVB-N 值均呈现上升趋势, 其中膜包裹组猪肉的 TVB-N 值显著低于对照组($p<0.05$), 这与王圣和阳晖等人的研究结果一致^[27,38]。对照组猪肉在第 0~4 d 时, TVB-N 值在 8.73~14.68 mg/100 g 之间, 还属于新鲜级; 第 4 d 时 TVB-N 值为 14.68 mg/100 g, 进入次新鲜阶段; 到第 8 d 时 TVB-N 值达到 21.48 mg/100 g, 猪肉进入腐败级, 表明对照组猪肉第 8 d 开始腐坏变质, 第 10 d 猪肉腐败变质严重。而膜包裹组猪肉在第 0~6 d 内, TVB-N 值在 8.73~14.13 mg/100 g 之间, 仍属于新鲜级; 到第 8 d 时 TVB-N 值为 15.63 mg/100 g, 进入次新鲜阶段, 第 10 d 时 TVB-N 值为 18.92 mg/100 g, 第 8~10 d 仍属于次新鲜级, 没有出现腐败变质现象。在贮藏第 10 d, 对照组猪肉的 TVB-N 值达到了 25.63 mg/100 g, 膜包裹组猪肉的 TVB-N 值比对照组低了 26.18%。GA 改性超声膜包裹组猪肉 0~10 d 内未腐坏变质, 说明膜包裹处理可以有效地减缓挥发性盐基氮的生成, 抑制猪肉的腐坏变质, 延长猪肉的储藏期。这主要是因为 GA 改性超声膜具有较好的抑菌作用, 作者已经通过抑菌圈试验证实了其对枯草芽孢杆菌

(抑菌圈直径 8.61 mm)、大肠杆菌(抑菌圈直径 8.43 mm)、李斯特菌(抑菌圈直径 7.78 mm)、金黄色葡萄球菌(抑菌圈直径 7.67 mm)均有良好的抑制效果。这是因为 GA 改性超声膜加入了 GA 成分, GA 本身也有良好的抑菌作用, 可以与壳聚糖起到协同增效的

作用^[40]。Wu 等人^[41]在研究柚皮粉膜中加入茶多酚改善膜的功能特性时,发现了类似的结论:茶多酚的加入显著提高了膜的抑菌性能。因此 GA 改性超声膜可以有效抑制细菌对肉蛋白的分解,降低猪肉中氨及胺类等物质的产量,从而降低了 TVB-N 值,所以能延缓猪肉的腐坏变质,延长保藏期。

2.3 GA 改性超声包裹处理对猪肉细菌总数的影响结果

对照组和 GA 改性超声膜包裹组猪肉样品的细菌总数随储藏时间的变化结果如图 4 所示。

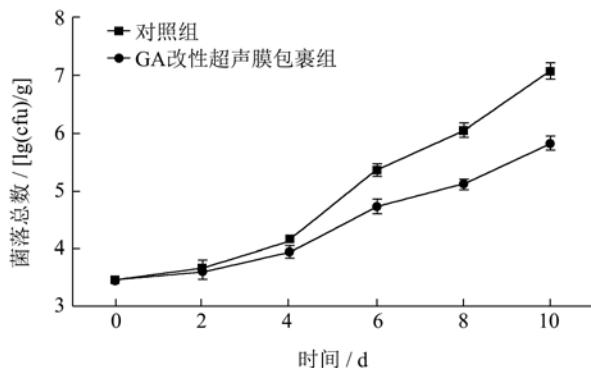


图 4 不同处理组的猪肉贮存期间细菌总数变化

Fig.4 The changes of total bacterial count in different groups during pork storage

微生物数量的多少是评价食品卫生质量的一项重要依据,可以反映出食品的腐败变质状况,其中菌落总数(TVC)可用于评价肉类食品受微生物侵染和腐败的程度^[22]。一般根据 TVC 值可将猪肉分为三个等级,新鲜级(<4 lgCFU/g)、次新鲜级(4~6 lgCFU/g)、腐败级(>6 lgCFU/g)^[38,42]。由图 4 可见,猪肉初始菌落数为 3.44 lgCFU/g,属于新鲜肉,在猪肉冷藏期间,对照组和 GA 改性超声膜包裹组猪肉的 TVC 值均随着储存时间的增加呈上升趋势,其中膜包裹组猪肉 TVC 值的上升趋势显著低于对照组($p<0.05$),这与王亚珍和王圣报道的结果均一致^[22,27]。由图 4 可知,对照组猪肉在第 0~2 d 时,是新鲜级;第 4 d 时 TVC 值达到 4.15 lgCFU/g,开始进入次新鲜级;第 8 d 时,TV 值已达到 6.03 lgCFU/g,猪肉进入腐败级,表明对照组猪肉第 8 d 就开始腐坏变质;第 10 d 时 TVC 值增加至 7.07 lgCFU/g,此时猪肉腐坏变质严重。而膜包裹组猪肉在第 0~4 d 时仍处于新鲜级;第 10 d 时 TVC 值为 5.83 lgCFU/g 仍处于次新鲜级,比对照组低了 17.54%,且没有出现腐败变质现象。0~10 d 内猪肉未腐坏变质,说明膜包裹处理可以有效地阻止猪肉与外界环境中微生物的接触,同时 GA 改性超声膜还可

以高效抑制微生物生长,两者的协同作用共同延缓了猪肉的腐坏变质,从而延长了猪肉的保藏期,这与膜包裹组猪肉较低的 pH 值和挥发性盐基氮的测定结果相一致。

2.4 GA 改性超声膜包裹处理对猪肉硬度和弹性的影响结果

对照组和 GA 改性超声膜包裹组猪肉样品的硬度和弹性随储藏时间的变化结果如图 5 所示。

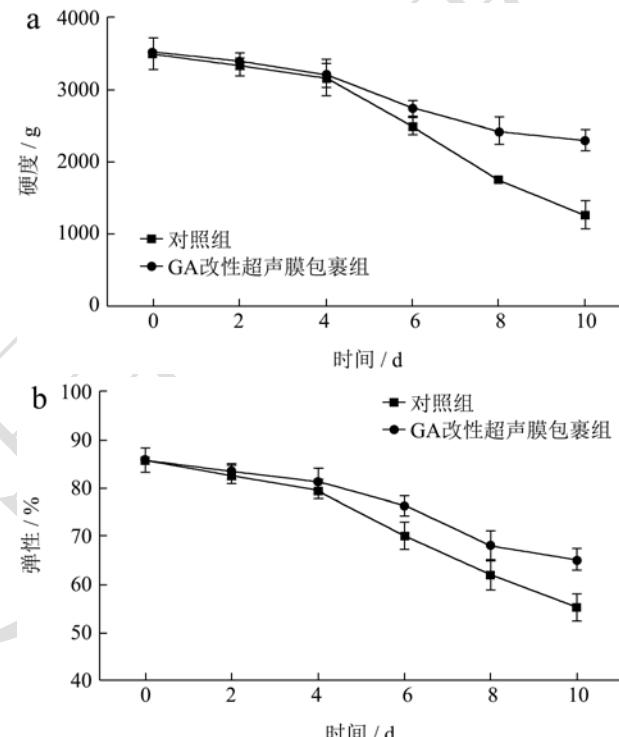


图 5 不同处理组的猪肉贮存期间硬度(a)和弹性(b)变化

Fig.5 The changes of hardness (a) and elasticity (b) in different groups during pork storage

硬度属于质构的一种,它是指食品受到一定的外界挤压而发生形变的力度。猪肉在整个保藏过程中会历经僵直期、自溶期、腐败变质三个阶段,其组织结构及硬度也会发生相应改变,故硬度的大小可在一定程度反映出猪肉的新鲜程度。由图 5a 可知,随冷藏时间延长,对照组和 GA 改性超声膜包裹组的猪肉硬度均呈现下降趋势,0~4 d 硬度曲线变化较小,之后下降幅度变大,这与吕华^[33]在研究以石榴皮提取物与壳聚糖溶液结合处理虾类得到的硬度变化趋势一致。这是因为储藏初期低温作用对猪肉表面部分微生物有一定的抑制效果,因此猪肉硬度变化不大,但是随后大量耐低温微生物迅速大量繁殖,进而分解猪肉组织,使得组织逐渐变得松软,因此硬度不断降低^[21]。此外还发现,在 0~10 d 储藏期内,膜包裹组猪肉的硬度值

显著高于对照组($p<0.05$)，硬度的下降速率显著低于对照组；猪肉的初始硬度值为3495.7 g，膜包裹组猪肉第10 d时的最终硬度值为2288.5 g，较初始值下降了34.53%，仍然具有良好的硬度。而对照组猪肉第10 d时的最终硬度值为1271.3 g，较初始值下降了63.63%，下降比例是膜包裹组的近两倍，猪肉已经变得松软塌陷。总而言之，膜包裹组猪肉第10 d时的硬度值比对照组高了80.01%。这是因为GA改性超声膜具有良好的抑菌作用，一定程度上可以抑制微生物的繁殖，同时具有良好的阻湿性，对猪肉起到了很好的防腐和保湿效果，从而使猪肉硬度下降变慢。

弹性是食品发生形变后自我恢复的能力，它是质构的另一个重要指标，其值同样一定程度上反映了猪肉的新鲜程度。由图5b可知，随冷藏时间延长，对照组和膜包裹组的猪肉弹性均呈现下降趋势，0~4 d弹性曲线变化较小，之后下降幅度变大，这与吕华研究以石榴皮提取物与壳聚糖溶液结合处理虾类得到的弹性结果一致^[33]。猪肉弹性随储藏时间延长而下降的规律与上述猪肉硬度随储藏时间延长而下降的规律一致。此外还发现，在0~10 d储藏期内，膜包裹组猪肉的弹性值显著高于对照组($p<0.05$)，弹性的下降速率显著低于对照组；猪肉的初始弹性值为85.41%，膜包裹组猪肉第10 d时的最终弹性值为65.18%，较初始值下降了23.72%，仍然具有良好的弹性。而对照组猪肉第10 d时的最终弹性值为54.93%，较初始值下降了35.49%，显著低于GA改性超声膜包裹组。总而言之，膜包裹组猪肉第10 d时的弹性值比对照组高了18.66%。这一规律与上述猪肉硬度的规律一致。

上述硬度和弹性结果共同表明GA改性超声膜包裹猪肉更有利于保持猪肉良好的质构。

2.5 GA改性超声膜包裹处理对猪肉色度的影响结果

对照组和GA改性超声膜包裹组猪肉样品的总色差 ΔE 随储藏时间的变化结果如图6所示。

观察颜色是人们通过感官之一眼睛分辨判断食物新鲜程度的一个常用的方法，这种方法的优点是简单、方便、直观，但由于人的视觉差异与主观性可能导致判断失误，借助色差仪可以帮助人们更加客观准确的对比判断食物的颜色。本试验以第0 d的色度值作为空白，以后每隔2 d与第0 d测得的色度值相比较即为总色差 ΔE 。从图6看出，随着储藏时间的延长，对照组与GA改性超声膜包裹组猪肉的总色差 ΔE 整体呈现上升趋势。颜色的变化主要反映出猪肉在冷藏期间

的腐败褐变情况， ΔE 越大，表明其腐败现象越严重^[33]。猪肉pH、挥发性盐基氮、细菌总数均随贮存时间延长而增加已经表明了猪肉在冷藏期间的腐败情况，这与猪肉在冷藏期间颜色随时间延长而变深的规律一致。图6还显示对照组猪肉的总色差 ΔE 整体高于膜包裹组的总色差 ΔE ，膜包裹组猪肉第10 d时的总色差 ΔE 比对照组低了8.23%。这说明对照组猪肉黑变情况比膜包裹组严重，这也与对照组猪肉拥有较高的pH值、挥发性盐基氮含量、细菌总数的结论一致。上述色变化结果表明GA改性超声膜包裹猪肉更有利于保持猪肉良好的颜色。

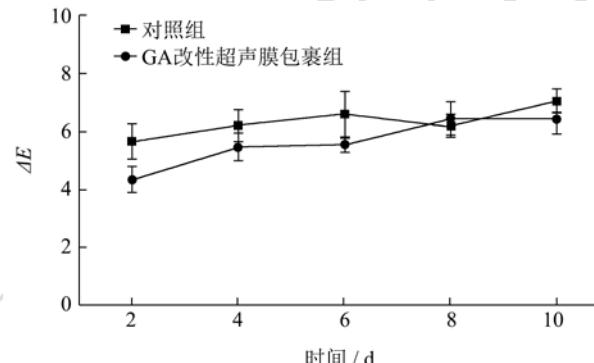


图6 不同处理组的猪肉贮存期间色差变化

Fig.6 The changes of ΔE value in different groups during pork storage

2.6 GA改性超声膜包裹处理对猪肉感官品质的影响结果

对照组和GA改性超声膜包裹组猪肉样品的感官品质随储藏时间的变化结果如图7所示。

感官评价可以使消费者整体评价猪肉样品的色泽、气味、组织状态、肉汁液状态。由图7可见，随着储藏时间的延长，对照组与GA改性超声膜包裹组猪肉的感官品质评分均呈现下降趋势，且膜包裹组猪肉的感官评分显著高于对照组，感官品质的下降速率显著低于对照组。贮存到第10 d时，对照组猪肉的感官品质已不可接受，有严重的变质味，表面发黏，失去弹性，完全褐变。王正荣等人^[36]在壳聚糖与生姜提取物复合膜包裹猪肉保鲜的应用研究中同样发现不同处理组的感官品质评分均随储藏时间增加而下降，且对照组猪肉的评分低于其他涂膜处理组，贮存到第9 d时，对照组猪肉严重腐坏变质，感官品质已不可接受。GA改性超声膜包裹组猪肉的整体感官品质下降缓慢，到第10 d时感官品质评分为6.90分，比对照组高了160.38%，相当于对照组第4 d的评分，说明膜包裹组猪肉仍然具有较好的感官品质。感官结果同样说

明膜包裹改善了猪肉的感官品质，起到了良好的防腐效果，延长了猪肉的保藏期。上述感官分析结果表明GA改性超声膜包裹猪肉更有利于保持猪肉良好的感官品质。

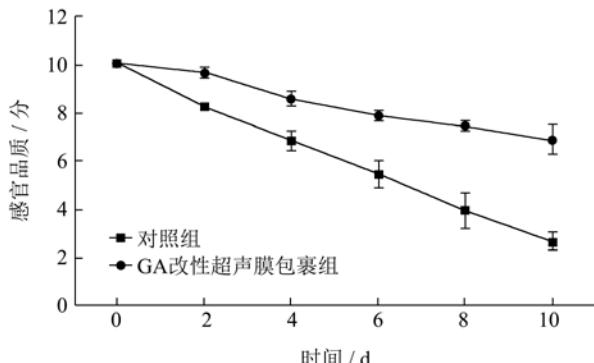


图7 不同处理组的猪肉贮存期间的感官品质变化

Fig.7 The changes of sensory evaluation value in different groups during pork storage

3 结论

3.1 对照组和GA改性超声膜包裹组猪肉的pH值、挥发性盐基氮、细菌总数、总色差 ΔE 均随着贮存时间的增加呈上升趋势，但是膜包裹组的增加速率显著低于对照组，膜包裹组比对照组分别低了8.39%、26.18%、17.54%和8.23%。结果表明GA改性超声膜包裹处理可以通过减缓猪肉pH值、挥发性盐基氮、细菌总数和颜色变化的增高，有效延缓猪肉的腐坏变质，保持猪肉良好的颜色，延长鲜猪肉的保质期。

3.2 对照组和GA改性超声膜包裹组猪肉的硬度、弹性、感官指标均随着贮存时间的增加呈下降趋势，但是膜包裹组猪肉的下降速率显著低于对照组，比对照组分别高了80.01%、18.66%和160.38%。结果表明GA改性超声膜包裹处理更有利于保持猪肉良好的质构和感官品质。

参考文献

- [1] Bougatef A, Balti R, Haddar A, et al. Protein hydrolysates from *bluefin tuna* heads as influenced by the extent of enzymatic hydrolysis [J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2012, 17(4): 841-852
- [2] 李桂芬, 乐建盛. 金枪鱼的营养功效与开发加工[J]. 食品科技, 2003, 9: 41-44
LI Gui-fen, LE Jian-sheng. Nutritional function and development of tuna [J]. *Food Science and Technology*, 2003, 9: 41-44
- [3] 于林, 陈舜胜, 王娟娟, 等. 茶多酚改性胶原蛋白-壳聚糖复合膜对冷藏斜带石斑鱼的保鲜效果[J]. 食品科学, 2017, 38(3): 220-226
YU Lin, CHEN Shun-sheng, WANG Juan-juan, et al. Fresh-keeping effect of tea polyphenol modified collagen-chitosan composite membrane on cold-spotted grouper [J]. *Food Science*, 2017, 38(3): 220-226
- [4] Hosseini S F, Rezaei M, Zandi M, et al. Preparation and functional properties of fish gelatin chitosan blend edible films [J]. *Food Chemistry*, 2013, 136(3): 1490-1495
- [5] Nowzari F, Shabaniour B, Ojagh S M. Comparison of chitosan-gelatin composite and bilayer coating and film effect on the quality of refrigerated rainbow trout [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 1667-1672
- [6] 徐晶, 程文健, 金红, 等. 胶原蛋白膜改性技术研究进展[J]. 农产品加工, 2017, 1(1): 64-67
XU Jing, CHENG Wen-jian, JIN Hong, et al. Research progress of modification technologies for collagen film [J]. *Farm Products Processing*, 2017, 1(1): 64-67
- [7] 张琳琳, 陈俊, 翁武银. 热处理对罗非鱼皮酸溶性胶原性质的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(5): 80-85
ZHANG Lin-lin, CHEN Jun, WENG Wu-yin. Effect of thermal treatment on the properties of acid-soluble collagen from tilapia skin [J]. *Food Science*, 2017, 38(5): 80-85
- [8] Wang W H, Zhang Y, Ye R, et al. Physical crosslinkings of edible collagen casing [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 81: 920-925
- [9] Magda J, Cho S H, Streitmatter S, et al. Effects of gamma rays and neutron irradiation on the glucose response of boronic acid-containing "smart" hydrogels [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 99: 219-222
- [10] 杨平, 徐昕, 许青, 等. 超声对鱼鳞胶原蛋白结构和功能特性的影响[J]. 食品工业, 2019, 6(40): 162-165
YANG Ping, XU Xin, XU Qing, et al. Effect of ultrasonic on structure and functional properties of collagen in fish scale [J]. *Food Industry*, 2019, 6(40): 162-165
- [11] 李妍花. 鸡爪皮胶原蛋白提取、自组装和消化特性研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017
LI Yan-hua. Behavior of self-assembled and simulated digestion of isolated collagen from the chicken feet skin [D]. Zhengjiang: Jiangsu University, 2017
- [12] Chen R N, Ho H O, Sheu M T. Characterization of collagen matrices crosslinked using microbial transglutaminase [J]. *Biomaterials*, 2005, 26(20): 4229-4235
- [13] Jus S, Stachel I, Schloegl W, et al. Cross-linking of collagen with laccases and tyrosinases [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2011, 31(5): 1068-1077

- [14] Yu X Y, Tang C, Xiong S B, et al. Modification of collagen for biomedical applications: A review of physical and chemical methods [J]. Current Organic Chemistry, 2016, 20(17): 1797-1812
- [15] 邓依,王维生,刘文涛,等.天然植物单宁酸交联改性胶原蛋白膜[J].皮革科学与工程,2016,26(6):5-10
DENG Yi, WANG Wei-sheng, LIU Wen-tao, et al. Collagen membrane cross-linked with a natural vegetable agent, tannic acid [J]. Leather Science and Engineering, 2016, 26(6): 5-10
- [16] He L R, Mu C D, Shi J B, et al. Modification of collagen with a natural cross-linker, procyanidin [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2011, 48(2): 354-359
- [17] Alkan D, Aydemir L Y, Arcan I, et al. Development of flexible antimicrobial packaging materials against *Campylobacter jejuni* by incorporation of gallic acid into zein-based films [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(20): 11003-11010
- [18] Limpisophon K, Schleining G. Use of gallic acid to enhance the antioxidant and mechanical properties of active fish gelatin film [J]. Journal of Food Science, 2017, 82(1): 80-89
- [19] 唐丽丽,张鹏.石榴皮多酚类物质研究进展[J].农产品加工(学刊),2014,23:58-59,63
TANG Li-li, ZHANG Peng. Research progress of polyphenols in pomegranate peel [J]. Agricultural Products Processing (Science), 2014, 23: 58-59, 63
- [20] 寇成,高杨,杨晓婧.没食子酸改性魔芋葡甘露聚糖的新方法[J].河北民族师范学院学报,2013,33(2):37-39
KOU Cheng, GAO Yang, YANG Xiao-jing. A new method for modification of konjac glucomannan by gallic acid [J]. Journal of Hebei Nationalities Normal University, 2013, 33(2): 37-39
- [21] 闫鸣艳.狭鳕鱼皮胶原蛋白结构和物理特性的研究[D].青岛:中国海洋大学,2009
YAN Ming-yan. Study on the structure and physical properties of collagen from walleye pollock (*Theragra chalcogramma*) skin [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009
- [22] 李晓波.微生物与肉类腐败变质[J].肉类研究,2008,9: 41-44
LI Xiao-bo. Microbial and meat corruption [J]. Meat Research, 2008, 9: 41-44
- [23] 刘晓杰,刘洁,刘亚伟,等.淀粉基可食膜传质特性的研究进展[J].食品工业,2015,36(1):248-251
LIU Xiao-jie, LIU Jie, LIU Ya-wei, et al. Research progress on mass transfer characteristics of starch-based edible film [J]. Food Industry, 2015, 36(1): 248-251
- [24] Vu K D, Hollingseorth R G, Salmieri S, et al. Development of bioactive coatings based on γ -irradiated proteins to preserve strawberries [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81: 1211-1214
- [25] 马青青,曹锦轩,周光宏.功能性可食用膜在生鲜肉和肉制品保鲜中的应用研究进展[J].食品科学,2012,33(7):331-335
MA Qing-qing, CAO Jin-xuan, ZHOU Guang-hong. Research progress in the application of functional edible films in the preservation of fresh meat and meat products [J]. Food Science, 2012, 33(7): 331-335
- [26] 王亚珍.壳聚糖基复合膜的制备、性能及应用[D].上海:上海海洋大学,2015
WANG Ya-zhen. Preparation, properties and application of chitosan-based composite membranes [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2015
- [27] 王圣.花青素活性智能包装膜研制及其对猪肉的保鲜与新鲜度检测[D].镇江:江苏大学,2017
WANG Sheng. Development of anthocyanin-active smart packaging film and its detection of freshness and freshness of pork [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017
- [28] Zhou C S, Li Y H, Yu X J, et al. Extraction and characterization of chicken feet soluble collagen [J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 74: 145-153
- [29] 冷云,王慧云,陈海华,等.制备金枪鱼皮胶原蛋白肽的预处理工艺研究[J].青岛农业大学学报(自然科学版),2013,30(3): 214-218
LENG Yun, WANG Hui-yun, CHEN Hai-hua, et al. Preparation of pretreatment process of tuna skin collagen peptide [J]. Journal of Qingdao Agricultural University, 2013, 30(3): 214-218
- [30] GB 5009.237-2016 肉与肉制品 pH 测定[S]
GB 5009.237-2016 Determination of pH of Meat and Meat Products [S]
- [31] GB 5009.228-2016 食品中挥发性盐基氮的测定[S]
GB 5009.228-2016 Determination of Volatile Base Nitrogen in Food [S]
- [32] GB 4789.2-2016 食品微生物学检验菌落总数测定[S]
GB 4789.2-2016 Food Microbiology Inspection Total Number of Colonies [S]
- [33] 吕华.石榴皮提取物保鲜作用及抗菌复合膜制备研究[D].舟山:浙江海洋学院,2015
LYU Hua. Preservation of pomegranate peel extract and preparation of antibacterial composite membrane [D]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2015
- [34] 张立彦,胡嘉颖.水分和温度对猪肉质构及感官品质的影响

- [J].现代食品科技,2016,32(9):216-223
ZHANG Li-yan, HU Jia-ying. Effects of moisture and temperature on texture and sensory quality of pork [J]. Modern Food Science & Technology, 2016, 32(9): 216-223
- [35] GB 2707-2016 食品安全国家标准鲜(冻)畜、禽产品[S]
GB 2707-2016 National Food Safety Standard Fresh (Frozen) Livestock and Poultry Products [S]
- [36] 王正荣,马汉军.壳聚糖与生姜提取物复合膜在冷却猪肉保鲜中的应用[J].保鲜与加工,2017,17(1):12-16
WANG Zheng-rong, MA Han-jun. Application of chitosan and ginger extract composite film in cooling pork preservation [J]. Preservation and Processing, 2017, 17(1): 12-16
- [37] 刘永,陈伟健.菱角壳提取物/壳聚糖活性涂膜保鲜猪肉的研究[J].食品工业,2016,3:81-83
LIU Yong, CHEN Wei-jian. Study on the preservation of pork with water chestnut extract/chitosan active coating [J]. Food Industry, 2016, 3: 81-83
- [38] 阳晖,苏泽平,郭善广,等.仙草胶/酪蛋白复合膜对冷却猪肉保鲜效果的影响[J].现代食品科技,2016,5:167-172
YANG Hui, SU Ze-ping, GUO Shan-guang, et al. Effect of cordyceps/casein composite film on fresh-keeping effect of cooled pork [J]. Modern Food Science & Technology, 2016, 5: 167-172
- [39] 胡亚云,李志成,梁娜,等.比色法测定原料肉新鲜度方法的建立[J].食品工业科技,2014,18:59-62
HU Ya-yun, LI Zhi-cheng, LIANG Na, et al. Establishment of a method for determining the freshness of raw meat by colorimetry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 18: 59-62
- [40] 唐丽丽.石榴皮多酚类物质的提取、纯化及抗氧化性研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2010
TANG Li-li. Extraction, purification and antioxidant activity of polyphenols from pomegranate peel [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2010
- [41] Wu H J, Lei Y L, Zhu R, et al. Preparation and characterization of bioactive edible packaging films based on pomelo peel flours incorporating tea polyphenol [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 90: 41-49
- [42] GB 16869-2005 鲜、冻禽产品[S]
GB 16869-2005 Fresh and Frozen Poultry Products [S]

(上接第 119 页)

- [34] 郭全友,刘玲,李保国,等.Nisin、 ϵ -聚赖氨酸和温度对枯草芽孢杆菌失活动力学的影响[J].食品与发酵工业,2019,45(11): 58-70
GUO Quan-you, LIU Ling, LI Bao-guo, et al. Influence of Nisin, ϵ -poly-L-lysine and temperature on the inactivation mechanics of *Bacillus subtilis* [J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(11): 58-70
- [35] Zixuan Lian, Yifeng Zhang, Yanyun Zhao. Nano-TiO₂ particles and high hydrostatic pressure treatment for improving functionality of polyvinyl alcohol and chitosan composite films and nano- TiO₂ migration from film matrix in food simulants [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2016, 33: 145-153
- [36] Yongling Song, Lei Liu, Huixing Shen, et, al. Effect of sodium alginate-based edible coating containing different anti-oxidants on quality and shelf life of refrigerated bream (*Megalobrama amblycephala*) [J]. Food Control, 2011, 22(3-4): 608-615
- [37] Kumar D, Tanwar V K. Effects of incorporation of ground mustard on quality attributes of chicken nuggets [J]. Journal of Food Science and Technology, 2011, 48(6): 759-762