

壳聚糖-肉桂醛- β -CD 包合物在抗菌纸中的迁移 及对小香鸡的保鲜效果

魏瑶, 邓力*, 李静鹏, 曾雪峰, 李双艳, 李丽丹, 赵庭霞

(贵州大学酿酒与食品工程学院, 贵州贵阳 550025)

摘要: 研究壳聚糖-肉桂醛- β -环糊精 (β -cyclodextrin, β -CD) 包合物在抗菌纸中的迁移行为及对小香鸡的保鲜效果。通过紫外分光光度法测定食品模拟液中肉桂醛迁移量, 分析食品模拟液对肉桂醛迁移量的影响。采用 Fick 定律建立肉桂醛迁移模型, 为此方面研究提供相对规范的量化参考。以菌落总数、pH 值、TBA 值、TVB-N 值和感官评价为指标, 对比对照组、包装组处理的小香鸡保鲜效果。结果表明: 在 4 种食品模拟物中肉桂醛的迁移量大小为: 50%乙醇>10%乙醇>60%甘油>正己烷, 说明壳聚糖-肉桂醛- β -CD 包合物抗菌纸对中高水分活度的食品有长效抗菌作用。应用于小香鸡保鲜时, 以 TVB-N \geq 20 mg/100 g 为标准, 对照组 18 d 时 TVB-N 值为 19.48 mg/100 g, 包装组 25 d 时 TVB-N 值为 20 mg/100 g。与对照组相比, 包装组能延长小香鸡 7 d 贮藏期。由上述结果可知, 肉桂醛迁移速率受 β -CD 对其的控制释放和食品模拟液性质的双重影响, 且该抗菌纸可有效延长小香鸡的保质期。

关键词: 壳聚糖-肉桂醛- β -CD; 抗菌纸; 迁移; 小香鸡; 保鲜

文章编号: 1673-9078(2021)09-119-127

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.9.0076

Migration of Chitosan-cinnamaldehyde- β -cyclodextrin Inclusion Complex in Antibacterial Paper and Its Application for Preservation of Xiaoxiang Chicken

WEI Yao, DENG Li*, LI Jing-peng, ZENG Xue-feng, LI Shuang-yan, LI Li-dan, ZHAO Ting-xia

(School of Liquor and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The migration behavior of chitosan-cinnamaldehyde- β -cyclodextrin (β -cyclodextrin, β -CD) inclusion complex in antibacterial paper and its effect on preservation of xiaoxiang chicken were studied. The migration amount of cinnamaldehyde to food simulants was determined by UV spectrophotometry. The effects of food simulants on the migration of cinnamaldehyde were analyzed. The model for cinnamaldehyde migration was established by the Fick's law, which provided a relatively standardized quantitative reference for this research. The control group and the packaging group in preserving the quality of xiaoxiang chicken were evaluated by total bacterial count, pH, TBA, TVB-N and sensory features. The results showed that the migration of cinnamaldehyde to four food simulants was in the decreasing order of 50% ethanol>10% ethanol >60% glycerin> n-hexane, which indicated that the chitosan-cinnamaldehyde- β -CD inclusion complex antibacterial paper had a long-term antibacterial effect on foods with medium and high water activity. When applied on xiaoxiang chicken, TVB-N \geq 20 mg/100 g was used as the standard to judge meat spoilage and storage end point, the TVB-N value of the control group was 19.48 mg/100 g at day 18, and the TVB-N value of the packaging group was 20 mg/100 g at day 25. Compared with the control group, the packaging group could

引文格式:

魏瑶, 邓力, 李静鹏, 等. 壳聚糖-肉桂醛- β -CD 包合物在抗菌纸中的迁移及对小香鸡的保鲜效果[J]. 现代食品科技, 2021, 37(9): 119-127

WEI Yao, DENG Li, LI Jing-peng, et al. Migration of chitosan-cinnamaldehyde- β -cyclodextrin inclusion complex in antibacterial paper and its application for preservation of Xiaoxiang chicken [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(9): 119-127

收稿日期: 2021-01-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31660449; 31860443); 贵州省科技计划项目 (黔科合支撑[2017]2556; 黔科合农 G 字[2014]4016 号); 国家重点研发计划项目 (2018YFD0401200)

作者简介: 魏瑶 (1995-), 女, 硕士在读, 研究方向: 食品科学, E-mail: 2439984488@qq.com

通讯作者: 邓力 (1966-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 自动烹饪、复杂食品加工过程的数值分析, E-mail: 641750260@qq.com

prolong the storage period of Xiaoxiang chicken for 7 days. According to the above results, the migration rate of cinnamaldehyde was affected by the controlled release of β -CD and the properties of the food simulant, and the shelf life of xiaoxiang chicken could be effectively extended by antibacterial paper.

Key words: chitosan-cinnamaldehyde- β -cyclodextrin; antibacterial paper; migration; xiaoxiang chicken; preservation

榕江小香鸡是贵州省品质优良的地方土鸡品种，以小、嫩、香而闻名。自开展产业化建设以来，小香鸡产业为榕江县贫困户增收脱贫作出了积极贡献。但在运输贮藏及销售过程中，小香鸡极易受到微生物污染而腐败变质，导致保质期缩短。为有效延长小香鸡的货架期，开展小香鸡贮藏保鲜研究具有重要的社会意义和经济价值。

抗菌包装是一种抑制食源性致病菌生长、延长食品货架期的有效方法，被广泛应用于食品保鲜^[1-5]。抗菌包装通过向包装内部释放抗菌剂，达到抑菌防腐的目的^[6-9]，但与食品接触的过程中抗菌剂会通过溶解、扩散等迁移过程进入食品，破坏食品营养及品质。因此，为了解包装材料中抗菌剂的迁移行为，建立抗菌剂迁移的数学模型十分必要。肉桂醛作为一种广谱的抗菌剂，对食品中的致病菌、腐败菌都有较强的抑制能力^[10-12]。然而，肉桂醛具有一定的挥发性，常利用 β -CD包埋技术将肉桂醛包埋其中，形成有效的控制释放系统，使肉桂醛缓慢释放达到持效的抑菌作用。多个研究报道了将肉桂醛添加于包装材料中制备具有抑菌功能的包装膜，能有效延长食品的保质期^[13-15]。如郑玉秀^[16]研究了肉桂醛/ β -环糊精包合物对海鲈鱼片贮藏品质的影响；欧阳锐等^[17]研究了添加肉桂醛和丁香油制备的壳聚糖/聚乳酸抗菌膜对鸡胸肉的保鲜效果，都得到了良好的保鲜效果。然而，用 β -CD包埋肉桂醛来制作抗菌纸并建立数学模型评价其缓释效能，这种方式对禽肉制品的报道较少，尤其是壳聚糖-肉桂醛- β -CD包合物抗菌纸对小香鸡的保鲜作用还未见报道。

本文通过食品模拟液对抗菌纸的迁移性能进行研究，运用 Matlab 软件计算得出相应的迁移系数 D ，建立肉桂醛迁移的数学模型，评价抗菌纸中壳聚糖-肉桂醛- β -CD 包合物的缓释效能，为此方面研究提供相对规范的量化参考。以小香鸡的菌落总数、pH 值、硫代巴比妥酸、挥发性盐基氮和感官评分作为评价指标，研究该抗菌纸的保鲜性能，为保鲜剂抗菌纸在食品保鲜领域的应用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

原料：小香鸡，贵州省榕江山农发展有限公司，0℃贮运至实验室。

试剂：肉桂醛、 β -环糊精 (β -CD)，成都西亚化工股份有限公司；壳聚糖 (脱乙酰度 96%)，北京索莱宝科技有限公司；淋膜纸；三氯甲烷、磷酸、磷酸氢二钾、冰乙酸、三氯乙酸、乙二胺四乙酸 (分析纯)，上海国药集团化学试剂有限公司；营养琼脂、2-硫代巴比妥酸 (生化试剂)，上海国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

DP10498 小型涂布机，北京亚欧鹏科技有限公司；普析通用紫外分光光度计，新世纪；SW-CJ-1FD 洁净工作台，苏州苏洁净化设备有限公司；SPX-150B-Z 生化培养箱，上海博远实业有限公司医疗设备厂；101 型电热鼓风干燥箱，北京科伟永兴仪器有限公司；LS-B75L-I 灭菌锅，江阴滨江医疗设备有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 壳聚糖-肉桂醛- β -CD 包合物抗菌纸的制备

具有缓释功能的肉桂醛- β -CD 包合物的制备方法参照钱亮等^[18]的密封控温法，测得该肉桂醛- β -CD 包合物中肉桂醛包合率为 72.17%。

称取 3 g 壳聚糖，并溶解于 100 mL 2% 的乙酸溶液中，在 55℃ 下搅拌至壳聚糖完全溶解，配制成壳聚糖质量分数为 3 g/100 mL 的膜基液。称取肉桂醛- β -CD 包合物加入到膜基液，震荡，混合均匀。按 0.1% 加入甘油后，水浴震荡 30 min，静置至溶液中无气泡。试验制得的膜基液里肉桂醛含量分别为 1%、2% 和 3%。

按照涂布的要求，将淋膜纸平整地铺展于涂布机上，压下张紧辊，把涂布辊压在纸张前端，放下固定翼，取 15 mL 配制好的肉桂醛- β -CD 包合物壳聚糖膜基液，均匀地分布在纸张前端，启动按钮，完成涂布。涂布后的淋膜纸置于阴凉处，阴干备用。

1.3.2 抗菌纸中抗菌剂的迁移行为

1.3.2.1 食品模拟液的选择

食品是成分复杂的多元体系，单独的某一种食品不能表征其它食品，需要通过食品模拟物开展迁移试

验。通常用 10%乙醇水溶液模拟高水分活度的食品体系,用 60%甘油水溶液模拟水分活度为 0.6~0.7 的食品体系,用 50%乙醇水溶液模拟高醇液体的食品体系,用正己烷模拟脂肪类的食品体系^[19]。

1.3.2.2 迁移试验

将制得的含肉桂醛 1%、2%和 3%的 100 cm²的抗菌纸,折叠两次后浸入到装有 200 mL 模拟液的三角瓶中,置 0 °C 贮藏,并定期吸取各模拟液 1 mL,用紫外分光光度法测定样液中抗菌剂的含量。

1.3.3 迁移模型的建立和模拟

在液体和气体中,迁移行为是通过对流和扩散实现的。在固体中,迁移行为只有扩散行为。食品包装的迁移行为是指包装内的某些成分向包装外界和内含物中迁移。当食品内容物为液体时,迁移过程认为是固体到液体的迁移。食品包装材料的迁移试验操作复杂、工作量大,故而用迁移数学模型预测迁移量,取代迁移试验,节约时间和精力。一般常用基于 Fick 扩散的模型来描述和模拟预测抗菌剂从包装材料到食品的迁移行为^[20,21]。

1.3.3.1 迁移数学模型

在迁移过程中,扩散系数 D 和分配系数 K 两个参数非常重要。扩散系数 D 是描述扩散过程发生的速率,分配系数 K 是迁移到聚合物材料中的浓度与平衡时食品体系浓度的比值。通常,迁移模型有两种情况:一是食品模拟液体积远大于包装材料体积(有限包装-无限食品体系);二是食品模拟液体积与包装材料体积相差不大(有限包装-有限食品体系)。

肉桂醛从抗菌纸中迁移到食品的过程,符合 Fick 第二定律^[22]:

$$\frac{\partial C_{x,t}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{x,t}}{\partial x^2} \quad (1)$$

式中: $C_{x,t}$ 为 t 时刻 x 处包装材料中抗菌剂的含量; D 为扩散系数。

1.3.3.2 假设条件

(1) 在初始时刻,迁移物均匀分布在包装材料中,食品内不含任何迁移物;

(2) 迁移过程中的扩散系数 D 和分配系数 K 是常数;

(3) 迁移物在模拟液中没有浓度梯度;

(4) 忽略包装材料的边界层效应,包装材料与食品间无相互作用;

(5) 在包装材料和食品的界面上,迁移过程的任何时刻都是平衡的。

1.3.3.3 分配系数和扩散系数的求解

壳聚糖-肉桂醛- β -CD 包合物的迁移过程用扩散

系数 D 和分配系数 K 描述。分配系数 K 可用下式表示:

$$K_{P/F} = \frac{C_{P,\infty}}{C_{F,\infty}} = \frac{\frac{M_{F,\infty}}{M_{P,0}} (V_P/V_F)}{1 - \left(\frac{M_{F,\infty}}{M_{P,0}}\right)} \quad (2)$$

式中: $C_{F,\infty}$ 和 $C_{P,\infty}$ 分别为抗菌剂在食品和材料中的平衡浓度; $M_{F,\infty}$ 为抗菌剂迁移到食品中达到平衡时的量; $M_{P,0}$ 为抗菌膜中抗菌剂的初始加量; V_P 和 V_F 分别代表膜相和食品相体积。

扩散系数 D 由抗菌剂随时间的迁移曲线来计算,本文采用的迁移模型为有限包装-无限食品体系,其迁移符合 Fick 第二定律,将其初始条件和边界条件代入(1)可得:

$$\frac{M_{F,t}}{M_{F,\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4d_p^2} Dt\right] \quad (3)$$

式中: $M_{F,t}$ 为抗菌剂在 t 时刻迁移到食品的量; $M_{F,\infty}$ 为抗菌剂迁移到食品中达到平衡时的量; t 为接触时间; d_p 为材料厚度; D 为抗菌剂在材料中的扩散系数。

1.3.4 肉样处理

将冰鲜小香鸡切成 25 g 左右的肉块并分为两组,一组用壳聚糖-肉桂醛包合物(3%)抗菌纸包装好后,装入密封袋(包装组),另一组直接装入密封袋(对照组)。两组均放置于装有冰屑的保温箱,保证周围都有冰覆盖(0 °C 贮藏)。分别在贮藏不同时期(每隔 3 d,取样至 27 d)测定小香鸡的菌落总数、pH 值、硫代巴比妥酸值(TBA)含量、挥发性盐基氮(TVB-N)含量,并进行感官评定。

1.3.5 菌落总数的测定

按 GB/T 4789.2-2010 方法测定^[23]。

1.3.6 pH 值的测定

采用 pH 计直接测定。

1.3.7 硫代巴比妥酸值(TBA)的测定

参考王勋等^[24]TBA 的测定方法:称取 10 g 搅碎的鸡肉,加入 50 mL 10%的三氯乙酸(含 0.1% EDTA),均质,静置 30 min,过滤。取 5 mL 上清液于具塞比色管中,向具塞比色管中加入 5 mL 0.02 mol/L TBA 溶液。将上述混合液在沸水浴中加热 40 min,冷却至室温。在 10000 r/min,4 °C 下离心 10 min,取 5 mL 上清液,加 5 mL 氯仿,震荡均匀。取 5 mL 上清液,分别在 532 nm、600 nm 波长处测定吸光度。TBA 的计算公式为:

$$TBA = (A_{532} - A_{600}) / 155 \times 72.06 / 10 \quad (4)$$

式中: TBA 为样品中挥发性盐基氮的含量, mg/kg; A_{532} 和 A_{600} 分别为在 532 nm、600 nm 波长处的吸光度。

1.3.8 挥发性盐基氮值(TVB-N)的测定

测定肉与肉制品中挥发性盐基氮的含量,参考张坤等^[25]的分光光度法。

1.3.9 感官评价

由6名经过训练的评价人员组成感官评定小组,通过观察肉的颜色、气味、黏度和整体的接受程度,来进行感官评定。具体评分标准见表1。

表1 感官评分表

Table 1 Sensory Score Sheet		
评分项目	评价标准	评分/分
颜色	色泽变暗	<5
	轻微变色	5~8
	无变色	8~10
气味	有明显异味	<5
	轻微的异味	5~8
	无异味	8~10
黏度	有黏液形成	<5
	轻微的黏液形成	5~8
	无黏液形成	8~10
整体	极不可接受	<5
	轻微不可接受	5~8
	非常可接受	8~10

1.4 数据处理

试验数据为3次重复试验的平均值,采用 Origin 8.0、Matlab 2016 b 软件进行数据处理及绘图。

2 结果与分析

2.1 肉桂醛-β-CD 包合物在壳聚糖膜中的迁移

由图1可知,在同一模拟液中,抗菌纸中肉桂醛比例越高,肉桂醛的迁移速率越大。这可能是因为肉桂醛包合物影响了壳聚糖膜的一些特性。肉桂醛比例为1%~3%时,在50%乙醇水溶液中迁移量范围为0.30~0.84 mg、在10%的乙醇水溶液中范围为0.22~0.68 mg、在60%的甘油水溶液中范围为0.14~0.40 mg,在正己烷溶液中范围为0.03~0.12 mg。其迁移量的大小顺序为:50%乙醇>10%乙醇>60%甘油>正己烷。这可能是因为50%乙醇水溶液对壳聚糖膜的高浸润性,有效减小肉桂醛分子与壳聚糖分子之间的结合力,促使肉桂醛包合物在50%乙醇水溶液中迁移速率较大。由于环糊精对肉桂醛的释放与相对湿度有关,且正己烷模拟液中含有微量的水,故而壳聚糖-肉桂醛包合物在正己烷中迁移速率较小。而壳聚糖-肉桂醛包合物在10%乙醇水溶液中的水分活度大于60%的甘油水溶液,所以表现出明显的缓释性。方家畅^[26]研究抗菌防

油涂布纸中肉桂醛在食品模拟物中的迁移行为,在95%乙醇、10%乙醇、60%甘油和正己烷中迁移量分别为0.75 mg、0.52 mg、0.44 mg、和0.16 mg,表明涂布纸在具有一定水分活度的食品中能更好发挥抗菌作用,与本试验结果相似。综上可知,壳聚糖-肉桂醛包合物在抗菌纸中的迁移速率是由环糊精对肉桂醛的控制释放和食品模拟液对膜的浸润两方面因素共同作用产生的。且该抗菌纸不适合脂肪食品体系和低水分活度体系,而在中高水分活度食品中可以发挥长效抗菌作用。

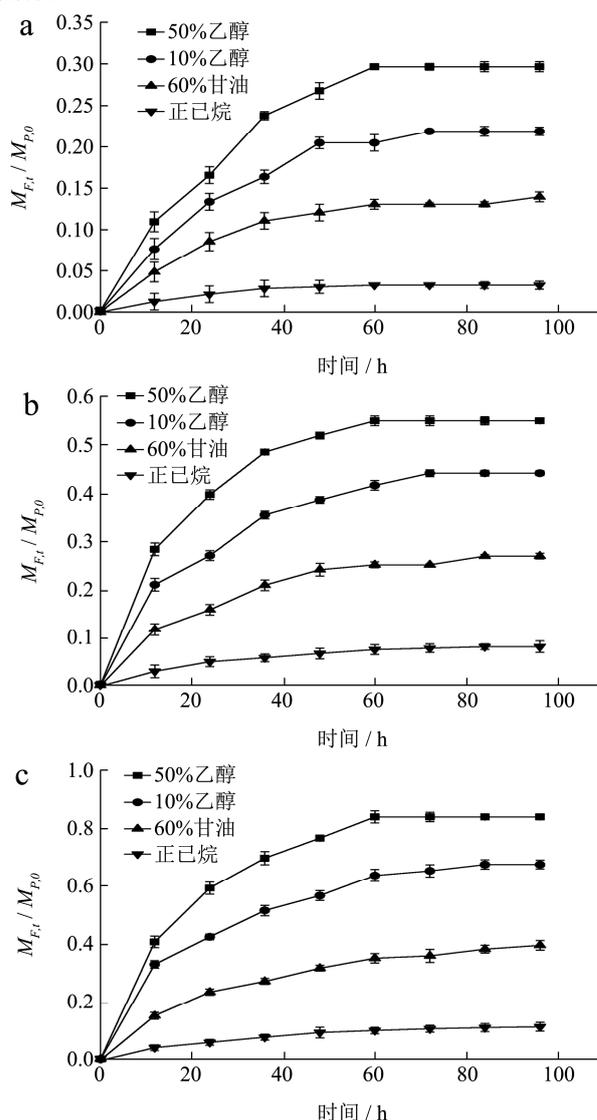


图1 肉桂醛包合物在壳聚糖膜中的迁移行为

Fig.1 Migration behavior of cinnamaldehyde inclusion complex chitosan film

注: a: 壳聚糖-肉桂醛包合物(1%); b: 壳聚糖-肉桂醛包合物(2%); c: 壳聚糖-肉桂醛包合物(3%)。

根据迁移试验,由公式(2)计算出肉桂醛在抗菌纸和食品模拟液两相界面间的分配系数K,利用Fick扩散公式(3),用Matlab软件可以计算出肉桂醛在抗

菌纸中的迁移系数 D ，结果见表 2。

K 值表示肉桂醛在抗菌纸和食品模拟液之间的分配情况， K 值越小，表明肉桂醛与抗菌纸中壳聚糖的亲合力越小，肉桂醛越容易迁移进食品模拟液中，迁移速度越大。 D 值表明肉桂醛在食品模拟液中的扩散程度， D 值越大，迁移速度越大。由表 2 可知，在同一条件下，壳聚糖-肉桂醛包合物在四种食品模拟体系中的 D 值大小排序为：50%乙醇>10%乙醇>60%甘油>正己烷。 K 值的大小顺序与 D 值相反，这进一步表明壳聚糖-肉桂醛包合物在 50%乙醇中迁移速度最大，在正己烷中迁移速度最小。

表 2 不同壳聚糖-肉桂醛包合物的抗菌纸在食品模拟液中 K 值和 D 值

Table 2 K value and D value of antibacterial paper with different chitosan-cinnamaldehyde inclusion complex in food simulant

包合物中肉桂醛比例	食品模拟液	$K(1 \times 10^{-3})$	$D(1 \times 10^{-8})$
1%	50%乙醇	2.1	1.0
	10%乙醇	1.4	0.8
	60%甘油	0.8	0.5
	正己烷	0.2	0.1
2%	50%乙醇	6.1	2.5
	10%乙醇	4.0	1.7
	60%甘油	1.9	0.9
	正己烷	0.4	0.2
3%	50%乙醇	26.1	3.4
	10%乙醇	10.4	2.7
	60%甘油	3.3	1.3
	正己烷	0.7	0.4

2.2 迁移趋势的线性拟合分析

由迁移系数 D ，可以建立相关迁移曲线的数学模型，为以后此方面的研究提供相对规范的量化工具。图 2 为由模型计算模拟得出的壳聚糖-肉桂醛包合物在抗菌纸中的迁移曲线。

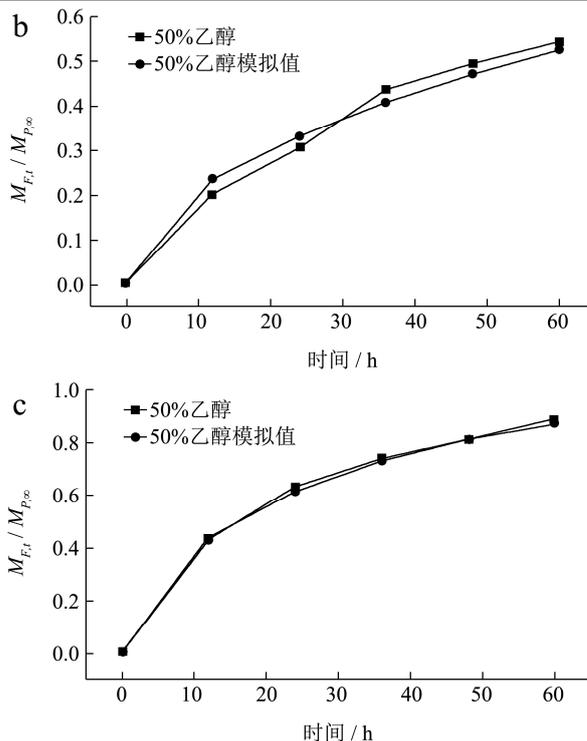
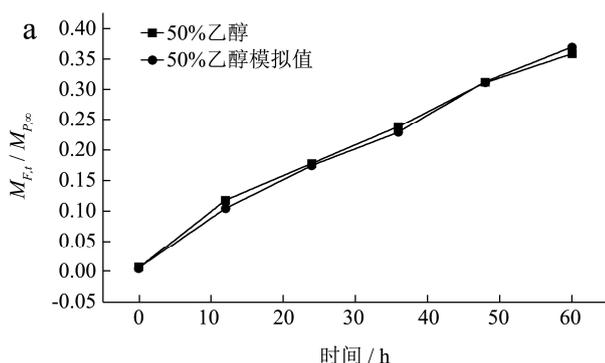


图 2 壳聚糖-肉桂醛包合物在抗菌纸中的迁移行为模拟曲线

Fig.2 Simulation curve of migration behavior of chitosan-cinnamaldehyde inclusion compound in antibacterial paper

注：a：壳聚糖-肉桂醛包合物（1%）；b：壳聚糖-肉桂醛包合物（2%）；c：壳聚糖-肉桂醛包合物（3%）。

2.3 菌落总数分析

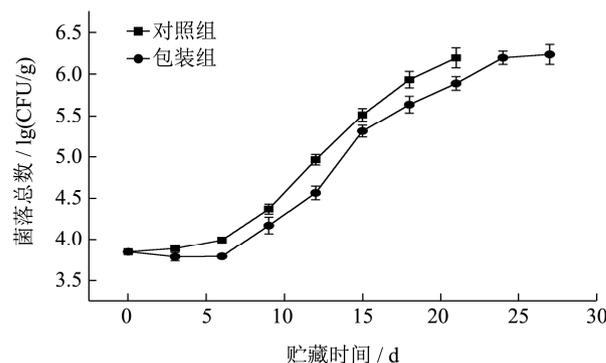


图 3 小香鸡菌落总数随贮藏时间的变化

Fig.3 Changes in total plate count of xiaoxiang chicken during storage

国家卫生标准中，常用细菌菌落总数来评定食品的卫生质量，菌落总数可以反映肉制品的新鲜度。相关卫生标准规定：一级鲜肉≤4 lg(cfu/g)，4 lg(cfu/g)≤二级鲜肉≤6 lg(cfu/g)，变质肉>6 lg(cfu/g)。小香鸡贮藏过程中菌落总数的变化如图 3 所示，微生物的数量随着贮藏时间的增加而增加。对照组在第 18 d 时，菌落总数为 5.93 lg(cfu/g)，已接近二级鲜肉界限，第 21 d

时, 菌落总数达到 6.19 lg(cfu/g), 出现腐败现象。而在包装组中菌落总数增长速率一直小于对照组, 一直到第 24 d 时, 菌落总数才达到 6.19 lg(cfu/g), 超过变质肉标准。杨华等^[27]以茶多酚、 ϵ -聚赖氨酸盐酸盐和 TP/ ϵ -PL 混合物制备具有缓释性能的微胶囊处理美国红鱼鱼片至第 16 d, 样品的菌落总数才达到 7.00 lg(cfu/g)。周志敏^[28]制备抑菌垫应用于冷鲜羊肉, 至第 10 d 时, 样品的菌落总数才达到 7.24 lg(cfu/g)。上述研究表明, 抗菌缓释包装能显著减缓微生物的生长, 与本试验结果相似。图 3 结果表明, 用该抗菌纸对小香鸡进行包装, 抗菌纸中缓慢释放肉桂醛, 不仅能抑制小香鸡表面微生物, 还能阻止环境中的微生物污染与鸡肉接触, 从而延缓小香鸡的腐败变质, 延长小香鸡保质期。

2.4 pH 值分析

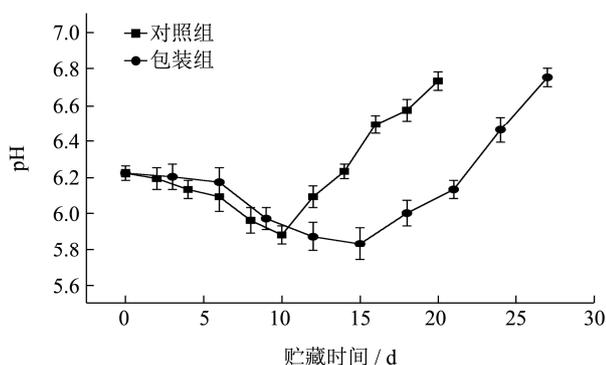


图 4 小香鸡 pH 值随贮藏时间的变化

Fig.4 Changes in pH value of xiaoxiang chicken during storage

根据《GB/T 9695.5-2008 肉类新鲜度》, pH 值指标的参考值为: 新鲜肉 pH 为 5.18~6.12, 次鲜肉 pH 为 6.3~6.6, 变质肉 pH 大于 6.7。小香鸡贮藏过程中 pH 值的变化如图 4 所示, 小香鸡贮藏过程中, 两个处理组的 pH 值开始均下降, 下降到一定值后, 又逐渐升高。这可能是因为鸡肉中的糖原发生厌氧酵解, 产生大量乳酸等酸性物质, 从而导致 pH 值下降。随着贮藏时间的延长, 鸡肉中的微生物活动频繁, 促使蛋白质、氨基酸等物质被分解, 生成胺、三甲胺等碱性物质, 导致 pH 值又逐渐上升。包装组贮藏前期 pH 下降速率比对照组慢, 贮藏后期, 包装组 pH 上升的速度也小于对照组。这是因为抗菌纸抑制了小香鸡中微生物的生长, 使糖原、蛋白质、氨基酸等的分解速率变慢。对照组初始 pH 值为 6.18, 在第 10 d 时, pH 值达到最低点 5.84, 在第 21 d 时, pH 值为 6.73, 出现腐败现象。而包装组在第 27 d 时, pH 值才达到 6.75, 超过变质肉标准。图中结果表明, 壳聚糖-肉桂醛包合物抗菌纸能有效降低酶活性, 抑制腐败菌的生长, 从

而减缓 pH 值的增长速率。

2.5 硫代巴比妥酸值 (TBA) 分析

TBA 是指每千克样品中所含的丙二醛的毫克数, 丙二醛是油脂酸败的产物, 可表征油脂酸败的程度。有研究表明, 鲜肉 TBA 值在 0.501 mg/kg~0.865 mg/kg 之间, 大于 1.0 mg/kg 则为变质肉。小香鸡贮藏过程中 TBA 值的变化如图 5 所示, 小香鸡贮藏过程中, 对照组和包装组的 TBA 值都呈上升趋势, 且对照组的 TBA 增长速率高于包装组, 这可能是由于脂质氢过氧化物和过氧化物降解产物的积累。由图可知, 小香鸡的 TBA 值一直保持在 0.87 mg/kg 以下, 小香鸡 TBA 初始值为 0.12 mg/kg, 对照组在第 21 d 时, TBA 值达到 0.52 mg/kg, 而包装组在第 25 d 时, TBA 值才达到 0.54 mg/kg。周志杨等^[29]在冰温条件下以复合保鲜剂处理鸡胸肉, 至第 30 d 时, 样品的 TBA 值才达到 1.08 mg/kg, 说明抗菌剂能有效减缓 TBA 值的上升趋势, 与本试验结果相似。图 5 结果表明, 壳聚糖-肉桂醛包合物抗菌纸能有效抑制鸡肉中一些腐败菌的生长, 延缓脂肪的分解, 从而减缓 TBA 值的增长速率。

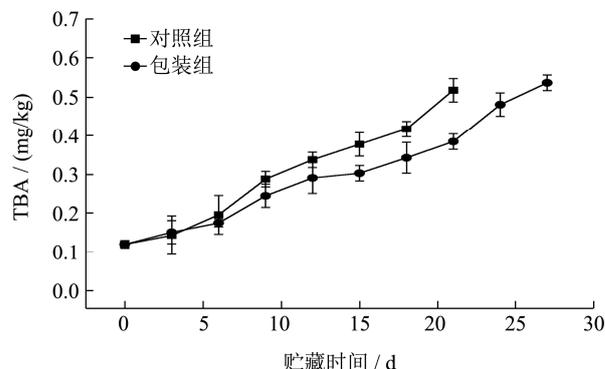


图 5 小香鸡 TBA 值随贮藏时间的变化

Fig.5 Changes in TBA value of xiaoxiang chicken during storage

2.6 挥发性盐基氮值 (TVB-N) 分析

TVB-N 是指在贮藏过程中, 在内源酶和细菌的共同作用下, 肉中蛋白质被分解产生氨、胺类等碱性含氮物质, 通过 TVB-N 可以判断小香鸡腐败变质的程度。《GB 2707-2005 鲜(冻)畜肉》卫生标准规定: 一级鲜肉 TVB-N 值 \leq 15 mg/100 g, 二级鲜肉 TVB-N 值 \leq 20 mg/100 g。小香鸡贮藏过程中 TVB-N 值的变化如图 6 所示, 两个处理组中小香鸡的 TVB-N 值均随着贮藏时间延长而明显增加, 且包装组 TVB-N 值上升的速率明显低于对照组, 这可能是由于贮藏后期微生物的活动加强, 分解大量氨基酸, 使脱氨基速度加快。由

图可知,对照组在第15 d时,TVB-N值为15.78 mg/100 g,贮藏到18 d时,TVB-N值为19.48 mg/100 g,贮藏至21 d时,TVB-N值达到了21.16 mg/100 g,此时小香鸡开始腐败变质。而包装组在第25 d时,TVB-N值为20.00 mg/100 g,才达到变质肉的标准。曾少甫等^[30]以壳聚糖-肉桂醛复合膜包裹鲜猪肉,至第8 d时,TVB-N值才超过20.00 mg/100 g,说明抗菌复合膜能有效减缓TVB-N值的上升,与本试验结果相似。图6结果表明,壳聚糖-肉桂醛包合物抗菌纸能有效抑制鸡肉中一些腐败菌的生长,延缓蛋白质的分解,从而减缓TVB-N值的生长。

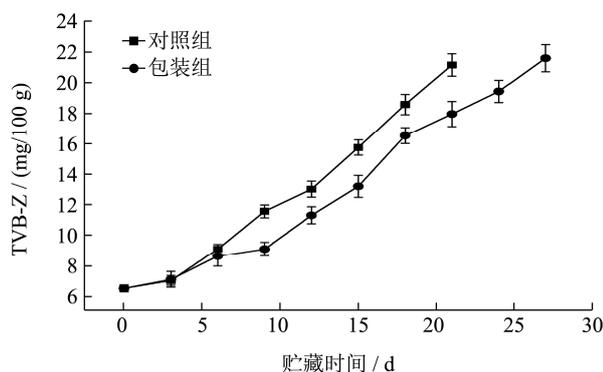


图6 小香鸡 TVB-N 值随贮藏时间的变化

Fig.6 Changes in TVB-N value of xiaoxiang chicken during storage

2.7 感官评价分析

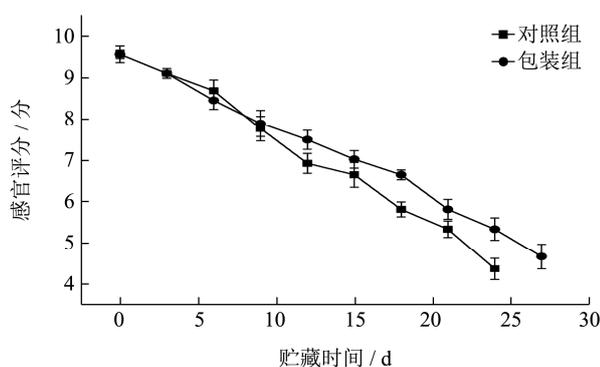


图7 小香鸡感官评分随贮藏时间的变化

Fig.7 The sensory score of xiaoxiang chicken during storage

感官评分是衡量肉制品腐败变质的指标之一,感官评分低于5分时表示小香鸡已不可接受。小香鸡贮藏过程中感官评分的变化如图7所示,在贮藏过程中,两个处理组的感官评分均随贮藏时间延长而下降,且对照组感官评分下降速度比包装组快,这可能是由于鸡肉中微生物生长繁殖和酶在一定条件下的作用所致。对照组在第18 d时感官评分值为5.30分,第21 d时感官评分值为4.34分,已接近小香鸡的极限值5分,此时小香鸡表面色泽略微出现暗淡,有少量黏液,表

现出腐败特征。而包装组贮藏至第24 d时感官评分值为5.31分,第27 d时,感官评分值为4.64分,小香鸡才低于极限值出现腐败特征。图7结果显示,包装组中小香鸡的感官品质一直优于对照组,说明壳聚糖-肉桂醛包合物抗菌纸能有效减缓微生物的生长繁殖速度,延长小香鸡的保质期。

3 结论

壳聚糖-肉桂醛包合物在抗菌纸中的迁移行为受 β -CD 对其的控制释放和食品模拟液性质的双重影响。在食品模拟液中其迁移速度为:50%乙醇>10%乙醇>60%甘油>正己烷,说明该抗菌纸在中高水分活度的食品中有长效抗菌作用。肉桂醛在抗菌纸中的释放过程可利用 Fick 定律来进行预测。通过对不同时间迁移质量比的测定,利用 Matlab 软件计算得出相应的迁移系数 D ,可建立起对应的数学模型,为此方面的研究提供相对规范的量化参考。对小香鸡活性包装实验表明,该抗菌纸能够有效控制小香鸡中 pH 值的上升、延缓鸡肉中蛋白质和油脂的分解、抑制腐败微生物的繁殖。以 TVB-N 值 ≥ 20 mg/100 g 为标准判断肉的腐败和贮藏终点时,对照组第18 d时 TVB-N 值为19.48 mg/100 g,包装组第25 d时 TVB-N 值为20.00 mg/100 g。与对照组相比,包装组贮藏期延长7 d。说明壳聚糖-肉桂醛- β -CD 包合物抗菌纸的释放性对小香鸡保鲜具有良好的效果,提高了小香鸡的贮藏品质。

参考文献

- [1] Gao H Y, Fang X J, Chen H J, et al. Physicochemical properties and food application of antimicrobial PLA film [J]. Food Control, 2017, 73: 1522-1531
- [2] Rocha G A, Fávoro-Trindade C S, Grosso C R F. Microencapsulation of lycopene by spray drying: characterization, stability and application of microcapsules [J]. Food and Bioprocess Technology: Transactions of the Institution O, 2011, 90(1): 37-42
- [3] Ahmed J, Mulla M, Arfat Y A, et al. Compression molded LLDPE films loaded with bimetallic (Ag-Cu) nanoparticles and cinnamon essential oil for chicken meat packaging applications [J]. LWT - Food Science and Technology, 2018, 93: 329-338
- [4] Menezes N M C, Martins W F, Longhi D A, et al. Modeling the effect of oregano essential oil on shelf-life extension of vacuum-packed cooked sliced ham [J]. Meat Science, 2018, 139: 113-119
- [5] 罗雪云,吴晓彤,谢颖思,等.抗菌肽壳聚糖复合膜对水果黄

- 瓜的保鲜作用[J].现代食品科技,2020,36(7):142-149
- LUO Xue-yun, WU Xiao-tong, XIE Ying-si, et al. Antimicrobial peptide chitosan composite film on the preservation of fruit cucumber [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(7): 142-149
- [6] 陈婷,赵九阳,刘玉梅.明胶-壳聚糖抗菌膜中啤酒花提取物的释放行为[J].食品科学,2020,41(3):151-158
- CHEN Ting, ZHAO Jiu-yang, LIU Yu-mei. Release behavior of hop extract in gelatin-chitosan antibacterial film [J]. Food Science, 2020, 41(3): 151-158
- [7] Li L, Zhao C J, Zhang Y D, et al. Effect of stable antimicrobial nano-silver packaging on inhibiting mildew and in storage of rice [J]. Food Chemistry, 2017, 215: 477-482
- [8] Lian Z X, Zhang Y F, Zhao Y Y. 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
- [9] Wang H I, Zhang R, Zhang H, et al. Kinetics and functional effectiveness of nisin loaded antimicrobial packaging film based on chitosan/poly (vinyl alcohol) [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 127: 64-71
- [10] Narayanan A, Muryarikandy M S, Mooyottu S, et al. Oral supplementation of trans-cinnamaldehyde reduces uropathogenic *Escherichia coli* colonization in a mouse model [J]. Letters in Applied Microbiology, 2017, 64(3): 192-197
- [11] Sun Q, Shang B, Wang L, et al. Cinnamaldehyde inhibits fungal growth and aflatoxin B1 biosynthesis by modulating the oxidative stress response of *Aspergillus flavus* [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2016, 100(3): 1355-1364
- [12] Wang L, Wang M, Zeng X, et al. An *in vitro* investigation of the inhibitory mechanism of β -galactosidase by cinnamaldehyde alone and in combination with carvacrol and thymol [J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects, 2017, 1861(1): 3189-3198
- [13] Muller J, Quesada A C, González-Martínez C, et al. Antimicrobial properties and release of cinnamaldehyde in bilayer films based on polylactic acid (PLA) and starch [J]. European Polymer Journal, 2017, 96: 316-325
- [14] Ma Y, Li L, Wang Y. Development of antimicrobial active film containing cinnamaldehyde and its application to snakehead (*Ophiocephalus argus*) fish [J]. Journal of Food Process Engineering, 2017, 40(5): e12554
- [15] Otoni C G, Avena-Bustillos R J, Olsen C W, et al. Mechanical and water barrier properties of isolated soy protein composite edible films as affected by carvacrol and cinnamaldehyde micro and nanoemulsions [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 57: 72-79
- [16] 郑玉秀.肉桂醛/ β -环糊精包合物对调理海鲈鱼片贮藏品质的影响[D].锦州:渤海大学,2019
- ZHENG Yu-xiu. The effect of cinnamaldehyde/ β -cyclodextrin inclusion complex on the storage quality of conditioned sea bass fillets [D]. Jinzhou: Bohai University, 2019
- [17] 欧阳锐,张莺莹,王俊杰,等.基于肉桂醛-丁香油的壳聚糖/聚乳酸抗菌膜的应用研究[J].福建师大福清分校学报,2020,5: 21-27
- OU Yang-rui, ZHANG Ying-ying, WANG Jun-jie, et al. Application research of chitosan/polylactic acid antibacterial film based on cinnamaldehyde-clove oil [J]. Journal of Fuqing Branch of Fujian Normal University, 2020, 5: 21-27
- [18] 钱亮亮,金征宇,邓力.密封控温法制备控释材料肉桂醛- β -环糊精包合物[J].食品与发酵工业,2007,33:13-16
- QIAN Liang-liang, JIN Zheng-yu, DENG Li. Preparation of controlled release material cinnamaldehyde- β -cyclodextrin inclusion complex by sealed temperature control method [J]. Food and Fermentation Industries, 2007, 33: 13-16
- [19] 卫生和计划生育委员会.GB/T 31604.1-2015,食品安全国家标准食品接触材料及制品迁移试验通则[S].北京:中国标准出版社,2015:1-13
- Health and Family Planning Commission. GB/T 31604.1-2015, National Food Safety Standard General Rules for Migration Test of Food Contact Materials and Products [S]. Beijing: China Standard Press, 2015: 1-13
- [20] 钱浩杰,穆宏磊,郜海燕,等.聚乳酸抗菌包装中麝香草酚在食品模拟物中迁移规律[J].食品科学,2018,39(3):274-281
- QIAN Hao-jie, MU Hong-lei, GAO Hai-yan, et al. Migration of thymol in food simulants in polylactic acid antibacterial packaging [J]. Food Science, 2018, 39(3): 274-281
- [21] 于文喜.果胶/纤维素基抗菌膜制备及抗菌剂释放研究[D].无锡:江南大学,2017
- YU Wen-xi. Pectin/cellulose-based antibacterial film preparation and antibacterial agent release research [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017
- [22] Poças M F, Oliveira J C, Brandsch R, et al. Analysis of mathematical models to describe the migration of additives from packaging plastics to foods [J]. Journal of Food Process Engineering, 2012, 35(4): 657-676

- [23] GB 4789.2-2016, 食品安全国家标准食品微生物学检验菌落总数测定[S]
GB 4789.2-2016, National Food Safety Standard Food Microbiological Inspection Determination of the Total Number of Colonies [S]
- [24] 王勋,解万翠,陈波雷,等.冰鲜鸡新鲜度指标及其天然保鲜剂的研究[J].食品研究与开发,2013,16:112-116
WANG Xun, XIE Wan-cui, CHEN Bo-lei, et al. Study on the freshness index of chilled chicken and its natural antistaling agent [J]. Food Research and Development, 2013, 16: 112-116
- [25] 张坤,彭科怀,杜洪凤,等.分光光度法测定肉与肉制品中挥发性盐基氮[J].预防医学情报杂志,2009,25(1):78-80
ZHAG Kun, PENG Ke-huai, DU Hong-feng, et al. Determination of volatile basic nitrogen in meat and meat products by spectrophotometry [J]. Journal of Preventive Medicine Information, 2009, 25(1): 78-80
- [26] 方家畅.壳聚糖基抗菌防油包装纸制备与性能评价[D].无锡:江南大学,2018
FANG Jia-chang. Preparation and performance evaluation of chitosan-based antibacterial and oil-repellent wrapping paper [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018
- [27] 杨华,杨丽丽,王明,等.茶多酚/ ϵ -聚赖氨酸盐酸盐复合微胶囊对美国红鱼鱼片的保鲜作用[J].现代食品科技,2020,36(1):98-105
YANG Hua, YANG Li-li, WANG Ming, et al. The fresh-keeping effect of tea polyphenol/ ϵ -polylysine hydrochloride compound microcapsules on American red fish fillet [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(1): 98-105
- [28] 周志敏.“三明治”结构单向输水抑菌垫的制备及在冷鲜羊肉肉中的保鲜应用研究[D].呼和浩特:内蒙古农业大学,2020
ZHOU Zhi-min. Preparation of "sandwich" structure one-way water transfer antibacterial mat and its application in cold-fresh lamb [D]. Huhhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2020
- [29] 周志扬,王启芝,唐承明,等.不同冰温贮藏条件对鸡肉贮藏期的影响[J].肉类工业,2020,8:23-26
ZHOU Zhi-yang, WANG Qi-zhi, TANG Cheng-ming, et al. The effect of different ice temperature storage conditions on the storage period of chicken [J]. Meat Industry, 2020, 8: 23-26
- [30] 曾少甫,胡长鹰,匡衡峰,等.肉桂醛在壳聚糖复合活性包装膜中的释放及在鲜猪肉冷藏中的应用[J].食品科学,2018,39(9):182-189
ZENG Shao-fu, HU Chang-ying, KUANG Heng-feng, et al. Release of cinnamaldehyde in chitosan composite active packaging film and its application in fresh pork cold storage [J]. Food Science, 2018, 39(9): 182-189

(上接第 118 页)

- [32] 魏冠红,魏作君,苏宝根,等.测定原花青素平均聚合度的一种新方法[J].中国食品学报,2006,6(6):112-115
WEI Guan-hong, WEI Zuo-jun, SU Bao-gen, et al. A new method to determine the average degree of polymerization of proanthocyanidins [J]. Chinese Journal of Food Science, 2006, 6(6): 112-115
- [33] W Brand-Williams, Cuvelier M-E, Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity [J]. LWT - Food Science and Technology, 1995, 28(1): 25-30
- [34] R Re, N Pellegrini, A Proteggente, et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay [J]. Free Radic Biol Med, 1999, 26(9-10): 1231-1237
- [35] Richard F Gunst. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments [J]. Journal of Statistical Planning and Inference, 1997, 59(1): 185-186
- [36] R V Muralidhar, R R Chirumamila, R Marchant, et al. A response surface approach for the comparison of lipase production by *Candida cylindracea* using two different carbon sources [J]. Biochemical Engineering Journal, 2001, 9(1): 17-23
- [37] Zhang S T, Cui Y, Li L, et al. Preparative HSCCC isolation of phloroglucinolysis products from grape seed polymeric proanthocyanidins as new powerful antioxidants [J]. Food Chemistry, 2015, 188(1): 422-429
- [38] S Caillet, Côté J, Doyon G, et al. Antioxidant and antiradical properties of cranberry juice and extracts [J]. Food Research International, 2011, 44(5): 1408-1413
- [39] Lanxin Luo, Ruifang Bai, Yuqing Zhao, et al. Protective effect of grape seed procyanidins against H_2O_2 -induced oxidative stress in PC-12 neuroblastoma cells: structure-activity relationships [J]. Journal of Food Science, 2018, 83(10): 2622-2628