

茶多酚对壳聚糖/肉桂醛复合膜性能及鱼肉保鲜效果比较

董俊丽, 余达威*, 张利铭, 许艳顺, 姜启兴, 夏文水

(江南大学食品学院, 食品科学与资源挖掘全国重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘要: 研究了不同茶多酚浓度对美拉德交联壳聚糖/海藻酸二醛-肉桂醛/壳聚糖-茶多酚 (CMR/ADA-CA/CS-TP) 三层复合膜性能及草鱼保鲜效果的影响。首先制备基于美拉德反应的壳聚糖交联层, 随后层层浇铸海藻酸二醛-肉桂醛层和壳聚糖-茶多酚层, 最后烘干成膜。当 TP 升高时, 薄膜的颜色加深且透光率降低。薄膜 (TP 质量分数为 0.04%) 的拉伸强度升高至 31.22 MPa; 而薄膜的断裂伸长率则分布在 19.59%~22.44%。然而, 薄膜的水蒸气和氧气阻隔能力呈现下降的趋势。当 TP 质量分数为 0.08%, 薄膜的 DPPH 自由基清除能力提高至 98.12%; 培养 24 h 后金黄色葡萄球菌和大肠埃希氏菌的菌落总数较对照组减少了 56.44% 和 56.29%。贮藏第 8 天时, 活性膜包裹鱼肉的挥发性盐基氮、硫代硫酸巴比妥酸值和菌落总数较对照组分别降低了 45.62%、50.70% 和 2.33 log CFU/g。综合考虑, TP 质量分数为 0.06% 时, 膜的整体性能较好, 可延长鱼肉货架期, 具有作为活性包装对易腐食品保鲜的潜力。

关键词: 茶多酚; 壳聚糖多层膜; 海藻酸二醛; 肉桂醛; 草鱼保鲜

文章编号: 1673-9078(2024)07-89-98

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.7.0898

Effects of Tea Polyphenols on Properties and Fish Preservation Performance of Chitosan/Cinnamaldehyde Composite Films

DONG Junli, YU Dawei*, ZHANG Liming, XU Yanshun, JIANG Qixing, XIA Wenshui

(School of Food Science and Technology, State Key Laboratory of Food Science and Resources, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The effects of various concentrations of tea polyphenols on the grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) preservation capabilities of chitosan cross-linked by Maillard reaction/alginate dialdehyde-cinnamaldehyde/chitosan-tea polyphenol (CMR/ADA-CA/CS-TP) trilayer composite films were investigated. The cross-linked CS layer was first prepared using the Maillard reaction. ADA-CA and CS-TP layers were then formed by layer-by-layer casting, followed by drying. With increasing TP concentration, the film color intensified and its transmittance reduced. The tensile strength of film with a TP mass fraction of 0.04% increased to 31.22 MPa, whereas elongation at film break point was 19.59%~22.44%. In contrast, the barrier performances of the film against water vapor and oxygen declined. As the TP mass fraction reached 0.08%, the DPPH

引文格式:

董俊丽,余达威,张利铭,等.茶多酚对壳聚糖/肉桂醛复合膜性能及鱼肉保鲜效果比较[J].现代食品科技,2024,40(7):89-98.

DONG Junli, YU Dawei, ZHANG Liming, et al. Effects of tea polyphenols on properties and fish preservation performance of chitosan/cinnamaldehyde composite films [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(7): 89-98.

收稿日期: 2023-07-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32102028); 国家大宗淡水鱼产业技术体系项目 (CARS-45-28); 国家重点研发项目 (2019YFD0901905)

作者简介: 董俊丽 (1996-), 女, 硕士, 研究方向: 食品包装材料的制备与水产品贮藏保鲜, E-mail: dongjunli100@163.com

通讯作者: 余达威 (1990-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 水产食品贮藏保鲜与加工方面的应用基础与产品创制, E-mail: yudawei90@126.com

scavenging ability of the film increased to 98.12%. Compared with the control, total viable counts of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* decreased by 56.44% and 56.29% after 24 h of culture. Furthermore, on day 8 of storage, total volatile basic nitrogen, thiobarbituric acid-reactive substances, and total viable counts in fish wrapped with active film decreased by 45.7%, 50.7%, and 2.33 log-CFU/g, respectively, compared with the control group. In conclusion, a TP mass fraction of 0.06% yielded the best overall performance of the film. This film additive could prolong the shelf life of fish and offers strong potential to be used as active packaging to preserve perishable food.

Key words: tea polyphenols; chitosan multilayer films; alginate dialdehyde; cinnamaldehyde; grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) preservation

壳聚糖 (Chitosan, CS) 因其良好的成膜性、可降解性、生物相容性和生物活性等优势而被开发为食品包装材料, 并被研究用于果蔬^[1,2]、水产^[3,4]和畜禽^[5,6]等食品的保鲜。然而, 纯 CS 膜因其机械、阻隔、耐水性、抑菌和抗氧化活性不足等缺陷而限制其适用性。

目前, 化学改性 (如交联改性)、物理共混 (如高分子聚合物、多酚和精油等) 和多层膜控释等方法被提出以改善纯 CS 膜的结构特性、阻隔能力和生物活性等。其中, 多层复合膜可根据需求设计阻隔层 (发挥阻隔外界环境的光、水蒸气、氧气和微生物; 防止活性物质向外扩散损失等作用)、活性层 (负载抗菌剂和抗氧化剂等活性物质) 和控释层 (发挥控制活性物质释放速率等作用)。

研究表明向膜中填充抑菌成分 (包括精油^[7]、有机酸^[8]和细菌素^[9]等) 和抗氧化成分 (包括多酚^[10]、原花青素^[11]和植物提取物等^[12]) 具有减缓食品腐败变质和氧化的作用。近年来, 挥发性精油和水溶性提取物因其安全、天然和活性高等被关注^[13]。例如, Xue 等^[14]报道了多酚与精油联用改善了壳聚糖和玉米醇溶蛋白膜的机械、阻隔、热稳定、抑菌和抗氧化性能。肉桂醛 (Cinnamaldehyde, CA) 和茶多酚 (Tea Polyphenol, TP) 分别是肉桂和茶叶的主要成分, 已应用于水产、畜禽、果蔬和烘焙制品等食品加工领域^[15,16]。CA 和 TP 联合虽然表现出优异的功能活性, 但其在食品包装膜中的过快释放会削弱其保鲜效果。

基于此, 将精油设计在多层膜的中间层, 两侧基质材料增加其释放路径, 可实现缓释效果。例如, Zhang 等^[17]将百里香精油与结冷胶混合负载于两层壳聚糖的中间, 从而减缓了精油的释放。基于 TP 抑菌机理, 可将其设计在内层直接与食品接触来发挥抑菌作用^[18]。此外, TP 浓度对薄膜性能的影响较大, 如其浓度过小导致无法达到预期的抑菌及抗

氧化效果; 其浓度过大会造成多层膜分层及交联不稳定。此外, 随预制菜肴的发展及生鲜食品的普及, 易腐食品的保鲜成为本领域研究重点。

前期研究表明美拉德交联改善了纯 CS 膜的阻隔、机械和耐水性能^[19]。基于海藻酸二醛 (Alginate Dialdehyde, ADA) 与 CS 形成的席夫碱、氢键和静电相互作用制备的含 8 wt.% CANE 的美拉德交联壳聚糖/海藻酸二醛-肉桂醛/壳聚糖 (CMR/ADA-CA/CS) 三层膜有较好的综合性能^[20]。基于此, 进一步研究了 TP 浓度对 CMR/ADA-CA/CS-TP 膜性能的影响并验证其在生鲜草鱼片中的保鲜效果, 以期多层膜的制备奠定工艺基础和为解决易腐食品的保鲜技术瓶颈提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 主要材料试剂

鲜活草鱼 (3.0±0.2) kg/条, 无锡市滨湖区欧尚超市; CS ($M_w \approx 200$ ku, DD≥85%), 山东海得贝海洋生物工程有限公司; TP 和 2,2-联苯基-1-苦基肼基 (DPPH·), 上海源叶生物科技有限公司; CA (≥95%), 上海麦克林生化科技有限公司; 乙酸、甘油、吐温 80、海藻酸钠、乙醇、高碘酸钠、乙二醇、变色硅胶、铁粉、氯化钠、活性炭、氧化镁、硼酸、甲基红、溴甲酚绿、盐酸、三氯乙酸 (TCA)、2-硫代巴比妥酸 (TBA) 和 1,1,3,3-四乙氧基丙烷等, 国药集团化学试剂有限公司; 金黄色葡萄球菌 (CMCC(B)26003)、大肠埃希氏菌 (ATCC25922), 上海鲁微科技有限公司; 无菌袋、营养肉汤、平板计数琼脂、假单胞 CFC 选择性培养基、铁琼脂培养基, 青岛海博生物技术有限公司。

1.2 主要仪器设备

LHS-250HC- II 恒温恒湿箱、DHG-9070A 电热鼓风干燥箱、GHP-9050 隔水式培养箱, 上海一

恒仪器有限公司; RCD-1A 高速均质乳化机, 常州越新仪器制造有限公司; JIUPIN-1200E 超声波分散机, 无锡久平仪器有限公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 上海力辰邦西仪器科技有限公司; Alpha 1-2 LD plus 冷冻干燥机, 德国 Marin Christ 公司; UltraScan Pro1166 高精度分光测色仪, 美国 Hunterlab 公司; UV-1800 紫外分光光度计, 日本 Shimadzu 公司; IP64 螺旋测微计, 中国三量公司; TA-XT plus 物性分析仪, 英国 SMS 公司; JC-1086A 全自动酶标分析仪, 山东聚创仪器有限公司; G154TW 立式自动压力蒸汽灭菌器, 致微(厦门)仪器有限公司; Stab MINI 小容量恒温振荡培养箱, 上海润度生物科技有限公司; SW-CJ-1FD 超净工作台, 苏州安泰技术有限公司; 4K15 高速冷冻离心机, 德国 Sigma 公司; FiveEasy pH 计, 瑞士 Mettler 公司; K9840 半自动凯式定氮仪, 山东海能科学仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 三层复合膜的制备

将 CS 以 1% (m/V) 溶于 1% (V/V) 的乙酸溶液, 并添加 30% (m/m CS 干重) 的甘油, 于室温下以 300 r/min 磁力搅拌 4 h^[19]。量取 150 mL 倒入不锈钢方形托盘(内径为 26 cm×19 cm), 于恒温恒湿箱以 25 °C、50% 相对湿度(Relative Humidity, RH) 干燥 36 h, 至溶剂完全蒸发。将托盘置于 110 °C 的鼓风干燥箱中热处理 24 h。将膜样置于 25 °C、50% RH 下平衡 48 h, 即得到 CMR 层。将 CA 和吐温 80 按照 1:2 质量比混合 2 min, 按 8% (V/V) 加入蒸馏水后以 300 r/min 搅拌 10 min。经均质乳化机以 15 000 r/min 分散 10 min, 超声波分散机以 350 W 超声 20 min 后, 即得到 8% 肉桂醛纳米乳液

(Cinnamaldehyde Nanoemulsion, CANE)。参考 Park 等^[21]的方法制备并配置 4 mg/mL ADA 溶液, 按 3:1 体积比与 CANE 混合, 以 300 r/min 搅拌 1 h 后加入 30% (m/m ADA 干重) 甘油并搅拌 30 min。量取 75 mL 上述成膜液作为第二层, 于 25 °C 和 50% RH 下干燥 12 h 后得到 ADA-CA 层。配置 0.5% (m/V) CS 成膜液并依次添加 0.02%、0.04%、0.06% 和 0.08% (m/m) 的 TP。量取 150 mL 混合液继续浇铸作为第三层并干燥 24 h。最后, 将薄膜从托盘中剥离, 分别命名为 0.00% TP 膜、0.02% TP 膜、0.04% TP 膜、0.06% TP 膜和 0.08% TP 膜, 平衡 48 h 后表征。

1.3.2 颜色

先用标准黑白板校准高精度分光测色仪, 再在透射模式下测试样品并导出 L 、 a 和 b 。通过公式 (1) 和 (2) 计算薄膜的总色差 (Total Color Difference, ΔE) 和白度指数 (Whiteness Index, WI)^[22]:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2} \quad (1)$$

$$B = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2} \quad (2)$$

式中:

ΔE —薄膜的总色差;

B —薄膜的白度指数 (WI), %;

L^* —标准白板的明亮度, 96.37;

a^* —标准白板的红绿色, -0.27;

b^* —标准白板的黄蓝色, 0.35;

L —薄膜的明亮度;

a —薄膜的红绿色;

b —薄膜的黄蓝色。

1.3.3 透光率

将膜 (1.0 cm×5.0 cm) 放置在石英比色皿中, 采用紫外分光光度计在 200~700 nm 范围内对膜进行扫描。

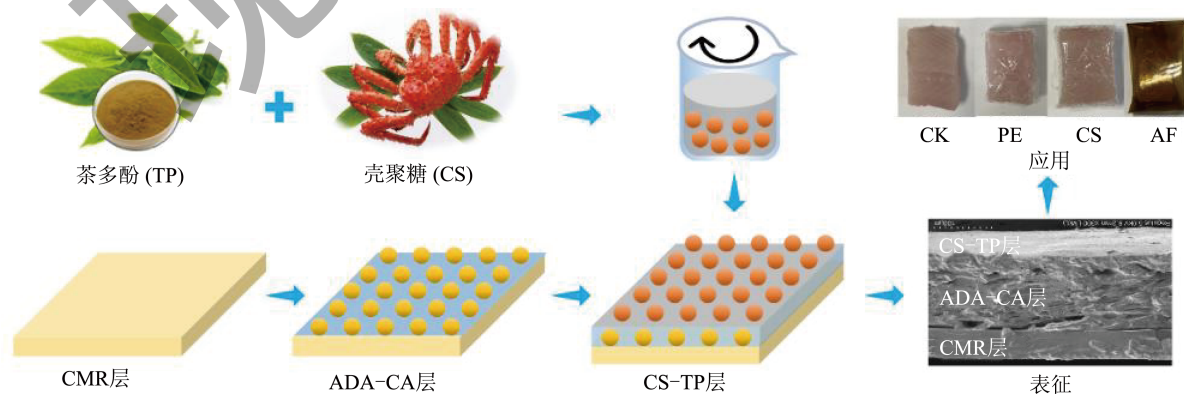


图 1 本研究技术路线

Fig.1 The technical route of this study

1.3.4 厚度和机械性能

利用螺旋测微计 (0.001 mm) 随机测量薄膜的九个位置, 并计算其平均值。将膜 (60 mm×10 mm) 固定于物性分析仪上初始高度为 40 mm 的两个夹钳间, 采用 0.5 mm/s 的速度测试。根据公式 (3) 和 (4) 计算拉伸强度 (Tensile Strength, TS) 和断裂伸长率 (Elongation at Break, EB)。

$$C = \frac{F}{S} \quad (3)$$

式中:

C —薄膜的抗拉伸强度 (TS), MPa;

F —薄膜断裂时受到的最大拉力, N;

S —薄膜的横截面积, mm²。

$$D = \frac{L-L_0}{L_0} \quad (4)$$

式中:

D —薄膜的断裂伸长率 (EB), %;

L_0 —夹钳的初始间距, mm;

L —薄膜断裂时夹钳的间距, mm。

1.3.5 水蒸气和氧气透过率

分别称取 25 g 硅胶 (0% RH) 和 3.0 g 脱氧剂 (还原铁粉:氯化钠:活性炭 = 0.5 g:1.5 g:1.0 g) 于 50 mL 立式离心管中, 用膜密封后置于装有蒸馏水 (100% RH) 的干燥器中, 每 24 h 测管重, 连续 7 d。水蒸气透过率 (Water Vapor Permeability, WVP) 和氧气透过率 (Oxygen Permeability, OP) 的计算方法见公式 (5)^[23]和 (6)^[24]:

$$G = \frac{\Delta m \times e}{t \times A \times \Delta P} \times 100 \quad (5)$$

$$H = \frac{\Delta m \times e}{t \times A} \times 100 \quad (6)$$

式中:

G —薄膜的水蒸气透过率 (WVP), g/(m·s·Pa);

H —薄膜的氧气透过率 (OP), g/(m·s);

Δm —管的增重, g;

e —薄膜的厚度, m;

t —管增重的时间, s;

A —暴露于水分和氧气转移的薄膜面积, m²;

ΔP —薄膜两侧的水蒸汽压差, Pa。

1.3.6 水分含量

称量膜的质量后置于 105 °C 烘箱中干燥至恒重, 再次称重。水分含量 (Water Content, WC) 的计算见公式 (7):

$$Q = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (7)$$

式中:

Q —薄膜的水分含量 (WC), %;

m_0 —薄膜的初始质量, mg;

m_1 —薄膜的最终质量, mg。

1.3.7 抗氧化性

称取 50 g 薄膜样于离心管内, 加入 4.0 mL 0.1 mmol/L DPPH $\phi=50\%$ 乙醇溶液, 避光处理 30 min, 以无水乙醇为空白, 使用酶标仪在 517 nm 处测吸光值 A_1 。DPPH 自由基清除率的计算公式如 (8):

$$S = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (8)$$

式中:

S —薄膜的 DPPH 自由基清除率, %;

A_0 —对照的吸光度;

A_1 —样液的吸光度。

1.3.8 抑菌性

50 mg 的膜样置于 25 mL 含有 10³ CFU/mL 金黄色葡萄球菌和大肠埃希氏菌的营养肉汤中, 再放入恒温振荡培养箱中, 以振荡速度为 200 r/min、培养温度为 30 °C 培养 24 h。每隔 3 h 取出 0.5 mL 样品, 用平板计数法评价薄膜样品的抑菌活性。不加膜的营养肉汤在同条件下处理作为对照组。

1.3.9 草鱼肉样品处理

鲜活草鱼经敲晕、放血、去除鳞、鳃和内脏、冲洗后用碎冰覆盖, 于 20 min 后运至实验室。将草鱼肉 (4 cm×3 cm×4 cm) 做以下处理: 不包裹 (CK 组)、商业 PE 保鲜膜包裹 (PE 组)、1% (m/V) 壳聚糖膜包裹 (CS 组)、C110/ADA-CA/CS-0.06% TP 活性膜包裹 (AF 组), 之后置于 4 °C 冰箱中, 每隔 2 d 取样直至第 8 天并测试。

1.3.10 pH值

称取 2.5 g 切碎鱼肉, 添加 10 mL 的 4 °C 预冷去离子水, 分别在冰浴下以 10 000 r/min 均质 1 min 和静置 20 min, 在 8 000 g、4 °C 下离心 10 min, 测定上清液 pH 值。

1.3.11 质构

将鱼块 (1.5 cm×1.5 cm×1.5 cm) 置于物性分析仪的测试台, 再使用 P5 平底圆柱形探头以垂直于鱼肉肌纤维的方向, 以 2 mm/s 的速度和 3.0 g 的力压缩鱼肉, 直至其发生 30% 形变。

1.3.12 挥发性盐基氮

称取 2.0 g 切碎鱼肉，参考国标 GB 5009.228-2016 半微量定氮法利用自动凯式定氮仪测定鱼肉的总挥发性盐基氮 (Total Volatile Basic Nitrogen, TVB-N)，单位 mg/100 g 样品。

1.3.13 硫代巴比妥酸值

称取 2.0 g 切碎鱼肉，添加 10 mL 的 4 °C 预冷的 10% (m/V) TCA 溶液，混合后以 10 000 r/min 均质 1 min，之后于 8 000 g、4 °C 下离心 10 min。吸取 5 mL 上清液于离心管中，并加入 0.02 mol/L TBA 溶液 5 mL，95 °C 条件下反应 20 min，静置冷却后在 532 nm 时测定吸光值。通过 1,1,3,3-四乙氧基丙烷标准曲线计算硫代巴比妥酸值 (Thiobarbituric Acid-reactive Substances, TBARS) 并表示为 mg 丙二醛/kg 样品^[25]。

1.3.14 微生物

称 5.0 g 碎鱼肉于无菌均质袋中，添加灭菌生理盐水 45 mL 后密封，拍打 2 min 后量取混合液并连续稀释 10 倍，选 3 个合适稀释倍数的样液分别涂布于平板计数琼脂、假单胞 CFC 选择性培养基和铁琼脂培养基上，之后置于 30 °C 培养箱中，3 d 后对菌落总数、假单胞菌、产 H₂S 菌计数，表示为 log CFU/g。

1.3.15 实验数据处理与统计分析

厚度、机械性能和质构的测试需重复 6 次以上，其他试验重复 3 次，结果表示为“平均值 ± 标准

偏差”。使用 SPSS 19.0 进行方差分析 (ANOVA)，通过 Duncan 多重比较确定显著性差异 ($P < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 颜色的分析

薄膜的颜色、色差和白度值见表 1。不添加 TP 的薄膜有最小的 a 、 b 和 ΔE 值，有最大的 L 和 WI 值。随着 TP 质量分数升高至 0.08%， a 、 b 和 ΔE 值分别显著升高至 9.81、75.67 和 84.79 ($P < 0.05$)，这说明 TP 的橙黄色会导致薄膜的颜色变红、变黄且色差逐渐增大。薄膜的 L 和 WI 值则分别显著降低至 61.68 和 14.61% ($P < 0.05$)，这可能与酚类化合物对光的吸收效应有关。王晓敏^[1]也发现薄膜中添加茶多酚会加深其颜色。

2.2 透光率的分析

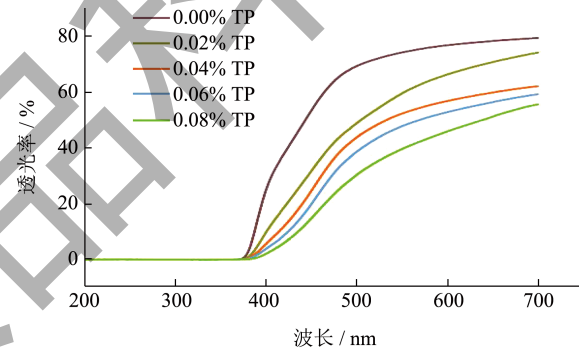


图 2 膜的 UV-vis 光谱

Fig.2 UV-vis spectra of the films

表 1 膜的颜色、色差和白度

Table 1 Color, color change, and whiteness index of the films

膜	L	a	b	ΔE	$WI/\%$
0.00% TP	85.69 ± 0.65 ^a	-5.21 ± 0.07 ^c	39.33 ± 0.41 ^c	41.74 ± 0.28 ^c	57.82 ± 0.28 ^c
0.02% TP	72.34 ± 3.59 ^b	4.03 ± 0.69 ^d	43.00 ± 1.23 ^d	50.65 ± 2.66 ^d	48.66 ± 2.70 ^d
0.04% TP	70.08 ± 1.50 ^{bc}	5.36 ± 0.83 ^c	57.79 ± 1.33 ^c	64.71 ± 1.36 ^c	34.69 ± 1.37 ^c
0.06% TP	67.14 ± 3.56 ^c	7.88 ± 0.83 ^b	65.70 ± 2.87 ^b	73.36 ± 2.21 ^b	26.05 ± 2.21 ^b
0.08% TP	61.68 ± 0.38 ^d	9.81 ± 0.33 ^a	75.67 ± 0.87 ^a	84.79 ± 0.98 ^a	14.61 ± 0.98 ^a

注：数值为“均值 ± 标准差”；字母表示显著性差异 ($P < 0.05$)。下表同。

表 2 膜的厚度、机械性能和阻隔性能

Table 2 Thickness, mechanical, and resistance properties of the films

膜	T/mm	TS/MPa	EB/%	WVP/[10 ⁻¹² g/(m·s·Pa)]	OP/[10 ⁻⁷ g/(m·s)]
0.00% TP	0.15 ± 0.01 ^a	24.61 ± 1.12 ^b	22.21 ± 0.14 ^a	1.59 ± 0.39 ^a	3.34 ± 1.7 ¹ a
0.02% TP	0.19 ± 0.04 ^a	26.41 ± 0.85 ^b	22.24 ± 0.19 ^a	2.36 ± 0.61 ^a	4.88 ± 2.52 ^a
0.04% TP	0.15 ± 0.03 ^a	31.22 ± 1.97 ^a	22.44 ± 0.31 ^a	2.60 ± 1.38 ^a	5.01 ± 1.53 ^a
0.06% TP	0.15 ± 0.02 ^a	24.60 ± 2.06 ^b	21.16 ± 0.95 ^a	3.54 ± 0.89 ^a	5.63 ± 2.57 ^a
0.08% TP	0.15 ± 0.01 ^a	19.25 ± 0.03 ^c	19.59 ± 2.82 ^a	4.33 ± 1.78 ^a	8.11 ± 2.12 ^a

薄膜的透光率如图2所示。所有薄膜的透光率在200~380 nm均接近0,说明该薄膜具有防止食品脂质氧化的潜力,这主要因为TP和CA具有较强的紫外吸收能力。当波长>350 nm时,透光率随TP浓度的增加而逐渐降低,这与TP中酚类物质的光吸收特性有关。Sadeghi等^[26]也报道了绿茶提取物改善了薄膜的紫外光阻隔性能。

2.3 厚度和机械性能的分析

如表2所示,所有薄膜的厚度和EB均无显著性差异($P>0.05$),分别在0.15~0.19 mm和19.59%~22.44%之间。薄膜的TS随TP浓度的升高先显著增大至31.22 MPa(TP质量分数为0.04%)后显著降低($P<0.05$)。TS值的升高可能是因为TP的加入先削弱了CS分子之间的氢键,又形成了新的氢键^[27]。但过量的TP可能降低了CS分子与ADA之间的交联及次级力。

2.4 水蒸气和氧气透过率的分析

表2也显示了薄膜的WVP和OP。所有膜的WVP和OP值均随TP浓度的提高而升高,分别从 1.59×10^{-12} g/(m·s·Pa)和 3.34×10^{-7} g/(m·s)升高至 4.33×10^{-12} g/(m·s·Pa)和 8.11×10^{-7} g/(m·s),这可能因为TP浓度的增加对薄膜基质的网络结构产生了破坏,从而增加了水分子和氧气通过的通道。Zhai等^[27]也报道了茶多酚的添加对薄膜基质内部的结构产生影响,进而改变其阻隔性能。

2.5 水分含量的分析

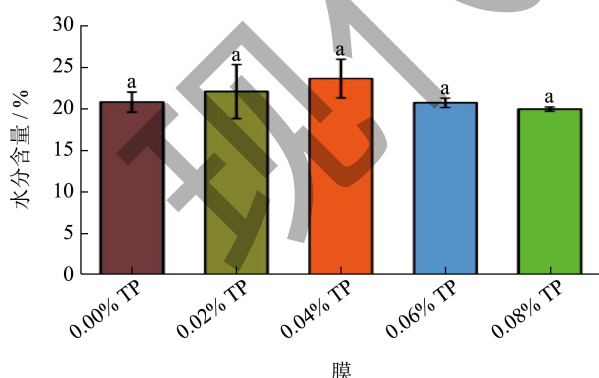


图3 膜的水分含量

Fig.3 Water content of the films

注:数值为“均值±标准差”;字母表示显著性差异($P<0.05$)。下图同。

如图3所示,所有膜的WC分布在19.98%~23.67%之间。加入TP后,薄膜的WC先增加至23.67%(TP

质量分数为0.04%)后降低,但整体变化无显著性差异($P>0.05$)。这可能与薄膜基质中CS、甘油和ADA的吸湿性相关。

2.6 抗氧化性的分析

膜对DPPH自由基的清除能力见图4。不加TP膜的DPPH自由基清除能力为18.23%,说明其抗氧化能力最低。薄膜的DPPH自由基清除能力随TP的加入而显著提高($P<0.05$)并表现为高度的浓度依赖性,尤其是TP质量分数为0.06%以上的薄膜表现出超过81.56%的DPPH自由基清除能力。这可能是由于TP浓度的增加提升了氢原子和电子转移能力^[28]。

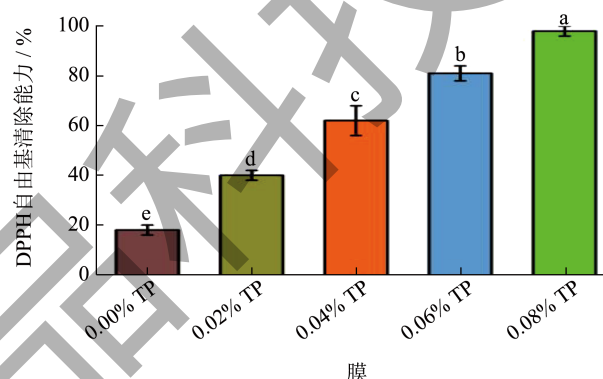


图4 膜的氧化性

Fig.4 Antioxidant activity of the films

2.7 抑菌性的分析

图5显示了不同TP添加量的薄膜对大肠埃希氏菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性。从图5a可知,培养24 h后,不添加薄膜的对照组大肠埃希氏菌菌落总数为8.42 log CFU/mL。与无TP组相比(5.08 log CFU/mL),0.08% TP组的菌落总数显著降低为3.68 log CFU/mL($P<0.05$)。由图5b可知,培养24 h后,对照组金黄色葡萄球菌菌落总数为7.92 log CFU/mL。与无TP组相比(4.45 log CFU/mL),0.08% TP组的菌落总数也显著降低到3.45 log CFU/mL($P<0.05$)。对照膜本身含有的CS和CA具有抑菌性,可以抑制大肠埃希氏菌和金黄色葡萄球菌的繁殖。Zhu等^[18]也证明了多酚含量的增加可提升对微生物繁殖的抑制作用,这可能与其损伤细菌的细胞膜、抑制其脂肪合成或酶的活性有关。

2.8 膜对草鱼肉外观的影响

0 d~8 d内不同处理方式下鱼肉的外观见图6。与第0天相比,第8天的CK和PE组的鱼片上及

包装内有明显的水分及渗出液聚集, 而 CS 和 AF 组的鱼片未见明显的渗出液。AF 膜处理后鱼肉的颜色没出现变黄的现象, 表明含该三层复合膜中含有的 CA 和 TP 对鱼片的颜色无明显的负面影响。

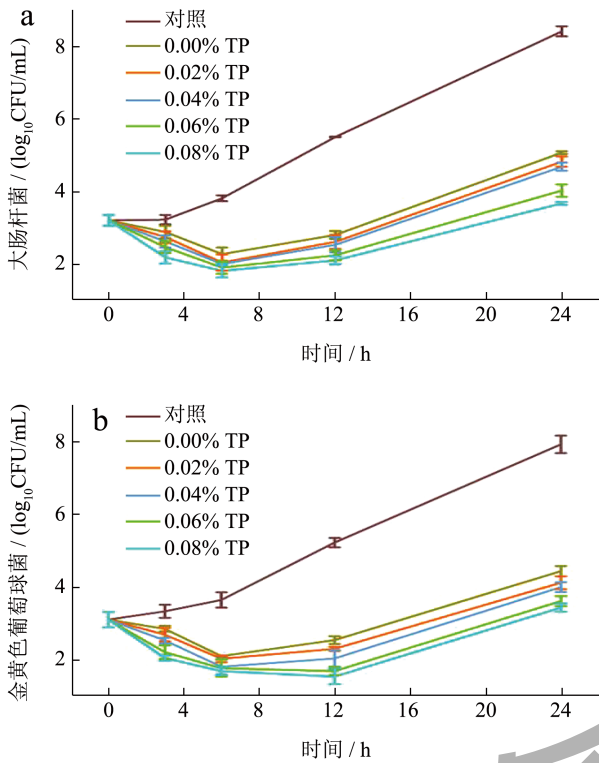


图 5 膜的抑菌性能

Fig.5 Antimicrobial activity of the films

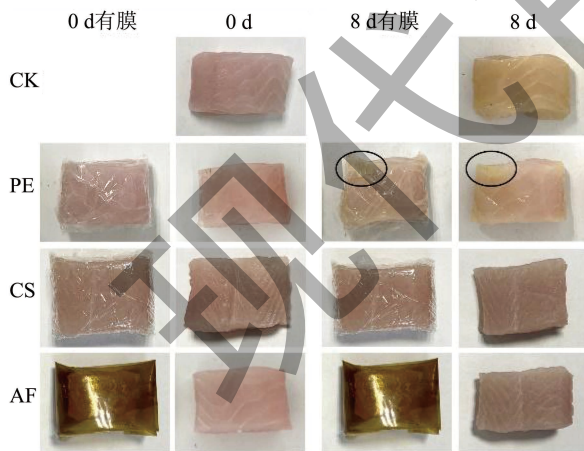


图 6 不同处理对鱼片外观的影响

Fig.6 Effect of different treatments on appearance of fish fillets

2.9 膜对草鱼肉pH值的影响

鱼肉的 pH 值随贮藏时间的延长呈现先下降后上升的趋势 (见图 7)。在贮藏前期, 鱼肉的 pH 值下降是因为鱼肉中的糖原和 ATP 分解为乳酸和磷

酸等物质; 在贮藏后期, 鱼肉的 pH 值升高与蛋白质降解产生碱性挥发性物质和肌肉酸碱性变化有关^[29]。第 2 天时, 所有处理组鱼肉的 pH 值均降低到最小值。第 2 天后, 所有处理组鱼肉的 pH 值均显著升高 ($P < 0.05$), 且 AF 组鱼肉的 pH 值与其他处理组的差异逐渐增大, 这说明 AF 膜中的 CS、CA 和 TP 可能抑制了酶的活性和微生物的繁殖。

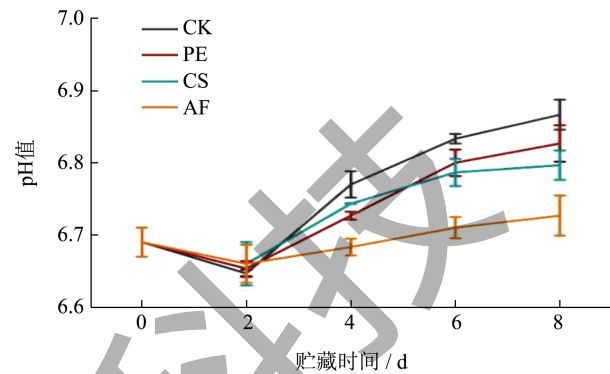


图 7 不同处理对鱼片 pH 值的影响

Fig.7 Effect of different treatments on the pH value of fish fillets

2.10 膜对草鱼肉质构的影响

如图 8 所示, 所有处理组鱼片在贮藏 0~8 d 内的硬度呈现下降的趋势, 这与鱼体在宰杀后的肌肉自溶有关。在贮藏前期, 鱼肉中丰富的内源酶导致蛋白质的降解和肌原纤维结构的破坏; 在贮藏后期, 鱼肉中优势的腐败菌大量繁殖, 从而导致蛋白质进一步降解^[30]。0~8 d 内, CK 和 PE 组鱼肉质构的变化差异较大, 尤其是第 8 天的鱼肉硬度分别显著降低到第 0 天的 48.31% 和 46.71% ($P < 0.05$)。对于 CS 和 AF 组, 第 8 天的鱼肉硬度分别显著降低到第 0 天的 53.37% 和 74.28% ($P < 0.05$)。这是因为 CS、CA 和 TP 的抑菌性可在一定程度上抑制腐败菌的生长并延缓鱼肉的质构劣变。

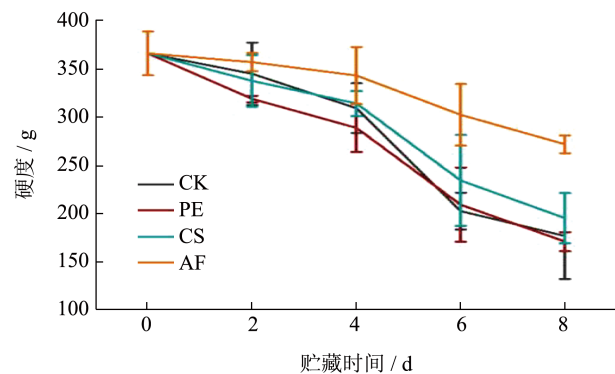


图 8 不同处理对鱼片硬度的影响

Fig.8 Effect of different treatments on hardness of fish fillets

2.11 膜对草鱼肉挥发性盐基氮的影响

贮藏 0~8 d 内不同处理下鱼片 TVB-N 值的变化见图 9。第 0 天时, 鱼肉的 TVB-N 值最低, 为 5.01 mg/100 g 样品, 与 Yu 等^[31]的结果接近。随贮藏时间的延长, 各组鱼肉的 TVB-N 值均增加。第 8 天时, CK 和 PE 组鱼肉的 TVB-N 值分别达到 24.26 mg/100 g 样品和 27.04 mg/100 g 样品, 均超出 GB2733-2015 规定的限量 (淡水鱼的 TVB-N 值规定为 ≤ 20 mg/100 g 样品)。与之相比, CS 和 AF 组鱼肉的 TVB-N 值均显著减少 ($P < 0.05$), 这是因为薄膜的抑菌性延缓了鱼肉优势腐败菌将蛋白质分解成氨和伯胺、仲胺和叔胺等物质^[30]。CS 膜中 CS 分子的活性氨基可以减缓微生物诱导的蛋白质分解。而 AF 薄膜中含有的 CS、CA 和 TP 均具有抑菌作用, 也延缓了鱼肉蛋白质分解造成 TVB-N 值的增加。

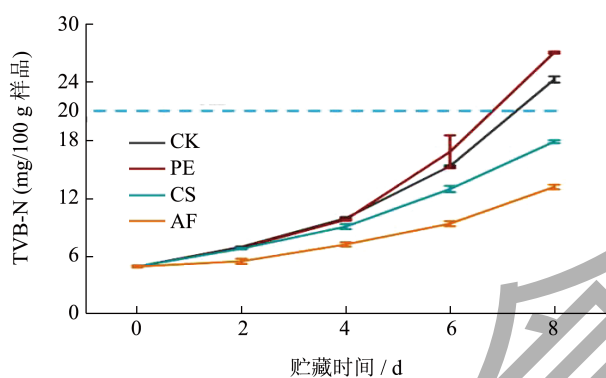


图 9 不同处理对鱼片 TVB-N 的影响

Fig.9 Effect of different treatments on TVB-N of fish fillets

2.12 膜对草鱼肉脂质氧化的影响

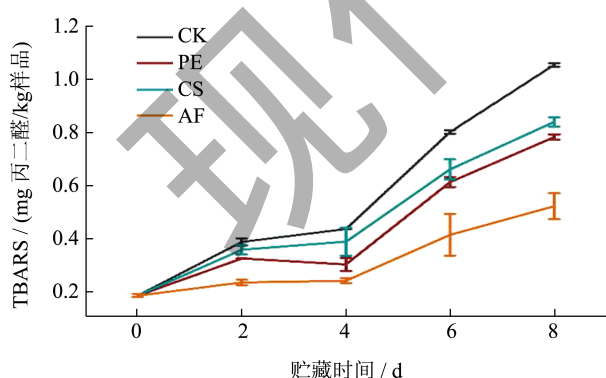


图 10 不同处理对鱼片 TBARS 的影响

Fig.10 Effect of different treatments on TBARS of fish fillets

不同处理对鱼肉 TBARS 值的影响见图 10。第 0 天时, 鱼肉的 TBARS 值最低, 为 0.18 mg 丙二醛/kg 样品, 与先前研究的结果接近^[31]。0~8 d 内, 所有处理组鱼肉的 TBARS 值均呈现增加的趋势。

CK、PE 和 CS 组鱼肉氧化程度差异不大, 可能与 CS 膜自身的抗氧化效果很弱有关。第 8 天时, AF 组鱼片的 TBARS 值为 0.52 mg 丙二醛/kg 样品, 较 CK 组降低了 49.30% ($P < 0.05$), 这可能因为 AF 膜中 CS、CA 和 TP 的抗氧化活性共同作用延缓了鱼肉脂质氧化。

2.13 膜对草鱼肉微生物的影响

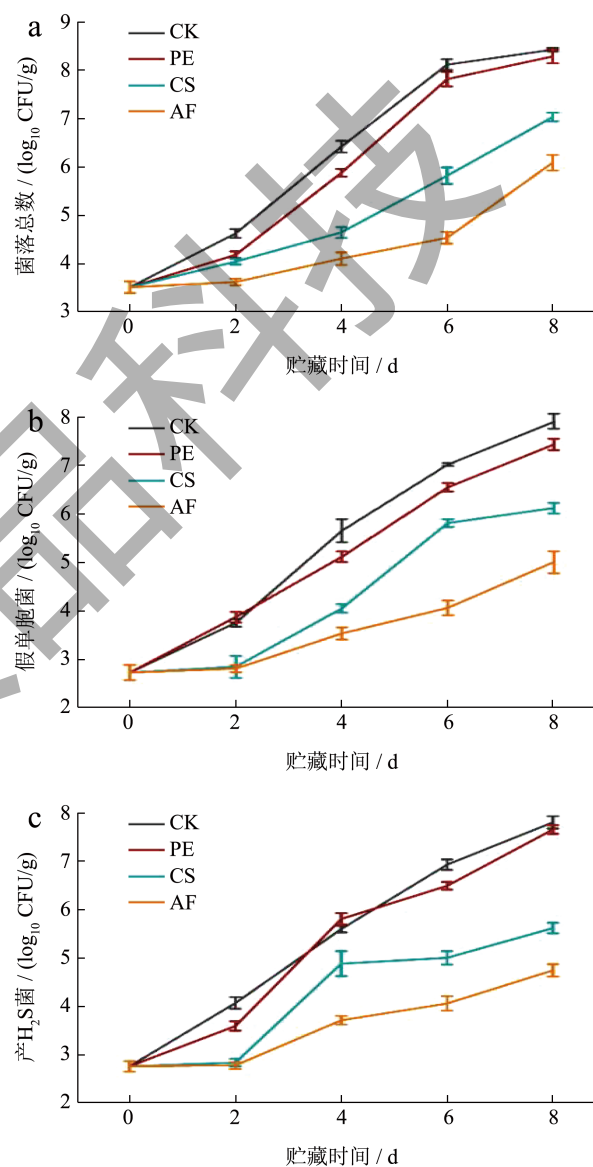


图 11 不同处理对鱼片 (a) 菌落总数、(b) 假单胞菌和 (c) 产 H₂S 菌的影响

Fig.11 Effect of different treatments on the (a) total viable counts, (b) *Pseudomonas*, (c) H₂S-producing bacteria of fish fillets

图 11a~11c 呈现了不同处理对鱼片菌落总数 (TVC)、假单胞菌和产 H₂S 菌的影响。第 0 天, 鱼片中的 TVC、假单胞菌和产 H₂S 菌分别为 3.52、2.72 和 2.75 log CFU/g, 与余紫娟^[30]的研究结果接近。

随着贮藏天数的延长,所有处理组鱼片的菌落总数、假单胞菌和产 H₂S 菌均持续增加。CK 和 PE 组的 TVC、假单胞菌和产 H₂S 菌值接近。CS 和 AF 组鱼肉中的细菌数量显著低于 CK 和 PE 组 ($P<0.05$),这是因为 CS、CA 和 TP 对腐败菌的生长有抑制作用,这与上述薄膜抑菌性能的趋势一致。

3 结论

本文研究了 TP 浓度对三层复合膜的理化特性、抑菌和抗氧化性的影响并将其应用于冷藏草鱼片的保鲜,通过理化品质和微生物分析,考查膜的保鲜效果和应用潜力。当 TP 质量分数为 0.04% 时,薄膜的拉伸强度先升高至 31.22 MPa 后降低;而薄膜的断裂伸长率则分布在 19.59%~22.44%。此外,TP 的升高也加深了薄膜的颜色并降低了其透光率。然而,薄膜的水蒸气和氧气阻隔能力呈现下降的趋势。当 TP 质量分数为 0.08%,薄膜的 DPPH 自由基清除能力提高至 98.12%;金黄色葡萄球菌和大肠埃希氏菌 24 h 后的菌落总数较对照组减少了 56.44% 和 56.29%。而贮藏 8 d 后,该活性膜使得鱼肉的 TVB-N、TBARS 和 TVC 分别较对照组降低 45.62%、50.70% 和 2.33 log CFU/g。综合考虑,优选 0.06% 质量分数的 TP 负载于三层活性膜。该膜具备良好的理化特性并延长了鱼肉货架期,具有对易腐食品保鲜的潜力。

参考文献

- [1] 王晓敏.负载茶多酚的活性复合膜的制备及其在鹿茸菇保鲜中的应用[D].淄博:山东理工大学,2022.
- [2] 王淑瑶.聚乙烯醇/壳聚糖抗菌膜的制备及对草莓保鲜效果研究[D].雅安:四川农业大学,2019.
- [3] 常晶,李晨辉,刘尊英,等.明胶-壳聚糖-迷迭香提取物复合膜对冷藏鲟鱼品质的影响[J].包装工程,2019, 40(13): 52-57.
- [4] 雷亮.羧甲基壳聚糖活性膜的制备和表征及其炸虾贮藏中的应用研究[D].长春:吉林农业大学,2021.
- [5] 欧阳锐,盛潇潇,王燕珈,等.生物可降解壳聚糖复合膜的制备及其在鸡胸肉中的保鲜应用[J].食品研究与开发, 2020,41(21):123-128.
- [6] 尚书游,徐祥慧,易醒菲,等.可食性纳米TiO₂-壳聚糖膜的制备及性能研究[J].食品科技,2023,48(4):62-69.
- [7] BHOWMIK S, AGYEI D, ALI A. Bioactive chitosan and essential oils in sustainable active food packaging: recent trends, mechanisms, and applications [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 34: 100962.
- [8] YUAN Y, XUE Q R, GUO Q Y, et al. The covalent crosslinking of dialdehyde glucomannan and the inclusion of tannic acid synergistically improved physicochemical and functional properties of gelatin films [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 30: 100747.
- [9] AYTAC Z, XU J, PILLAI S K P, et al. Enzyme- and relative humidity-responsive antimicrobial fibers for active food packaging [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(42): 50298-50308.
- [10] ZHANG L M, CHEN D Y, YU D W, et al. Modulating physicochemical, antimicrobial and release properties of chitosan/zein bilayer films with curcumin/nisin-loaded pectin nanoparticles [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 133: 107955.
- [11] YU Z J, YU D W, DONG J L, et al. Ultrasound-reinforced encapsulation of proanthocyanidin by chitosan-chondroitin sulfate nanosystem [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 132: 107872.
- [12] 何惠利.蒲公英黄酮-壳聚糖复合膜的制备及其对冷鲜鸡胸肉保鲜效果的研究[D].锦州:锦州医科大学,2022.
- [13] CHRISTAKI S, MOSCHAKIS T, KYRIAKOUDI A, et al. Recent advances in plant essential oils and extracts: delivery systems and potential uses as preservatives and antioxidants in cheese [J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 116: 264-278.
- [14] XUE F, ZHAO M Z, LIU X Y, et al. Physicochemical properties of chitosan/zein/essential oil emulsion-based active films functionalized by polyphenols [J]. Future Foods, 2021, 3: 100033.
- [15] 万守梅.高直链玉米淀粉/肉桂醛复合膜食品包装材料的制备及性能研究[D].厦门:集美大学,2022.
- [16] 魏梓晴,王阿利,黄桂东,等.茶多酚活性膜的制备及应用进展[J].食品研究与开发,2021,42(24):193-199.
- [17] ZHANG X H, LIU D H, JIN T Z, et al. Preparation and characterization of gellan gum-chitosan polyelectrolyte complex films with the incorporation of thyme essential oil nanoemulsion [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 114: 106570.
- [18] ZHU F. Polysaccharide based films and coatings for food packaging: effect of added polyphenols [J]. Food Chemistry, 2021, 359: 129871.
- [19] DONG J L, YU D W, YU Z J, et al. Thermally-induced crosslinking altering the properties of chitosan films: structure, physicochemical characteristics and antioxidant activity [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 34: 100948.
- [20] DONG J L, YU D W, ZHANG L M, et al. Chitosan/alginate dialdehyde trilayer films with cinnamaldehydenanoemulsions for grass carp preservation [J]. Food Hydrocolloids, 2024, 147: 109413
- [21] PARK J, NAM J, YUN H, et al. Aquatic polymer-based

- edible films of fish gelatin crosslinked with alginate dialdehyde having enhanced physicochemical properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 254: 117317.
- [22] AFFES S, NASRI R, LI S M, et al. Effect of glucose-induced Maillard reaction on physical, structural and antioxidant properties of chitosan derivatives-based films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 255: 117341.
- [23] ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting [S]. ASTM, 2010.
- [24] ZHANG L M, LI K N, YU D W, et al. Chitosan/zein bilayer films with one-way water barrier characteristic: physical, structural and thermal properties [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 200: 378-387.
- [25] 余达威.壳聚糖涂膜对冷藏草鱼片的品质影响研究[D]. 无锡:江南大学,2019.
- [26] SADEGHI A, RAZAVI S M A, SHAHRAMPOUR D. Fabrication and characterization of biodegradable active films with modified morphology based on polycaprolactone-poly(lactic acid)-green tea extract [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 205: 341-356.
- [27] ZHAI X S, LI M, ZHANG R, et al. Extrusion-blown starch/PBAT biodegradable active films incorporated with high retentions of tea polyphenols and the release kinetics into food simulants [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 227: 851-862.
- [28] YU D W, ZHAO W Y, DONG J L, et al. Multifunctional bioactive coatings based on water-soluble chitosan with pomegranate peel extract for fish flesh preservation [J]. *Food Chemistry*, 2022, 374: 131619.
- [29] YAN X X, DIAO M X, YU Y L, et al. Influence of esterification and ultrasound treatment on formation and properties of starch nanoparticles and their impact as a filler on chitosan based films characteristics [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 179: 154-160.
- [30] 余紫娟.负载原花青素的纳米颗粒/壳聚糖膜的构建及其在鱼肉保鲜中的应用[D].无锡:江南大学,2022.
- [31] YU Z J, JIANG Q B, YU D W, et al. Physical, antioxidant, and preservation properties of chitosan film doped with proanthocyanidins-loaded nanoparticles [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 130: 107686.