

明胶-壳聚糖-迷迭香提取物复合膜对冷藏鲟鱼品质的影响

常晶, 李晨辉, 刘尊英, 赵元晖

(中国海洋大学 食品科学与工程学院, 青岛 266003)

摘要: **目的** 制备明胶-壳聚糖-迷迭香提取物复合膜(G-C-RE), 并研究其对冷藏鲟鱼的保鲜效果。**方法** 通过测定菌落总数、pH 值、挥发性盐基氮(TVB-N)含量、硫代巴比妥酸(TBARS)含量、感官评价等指标来探究复合膜对鲟鱼贮藏品质的影响。**结果** 鲟鱼经复合膜处理后感官评分得到提高, 特别是在维持鲟鱼气味上表现出显著的效果。在贮藏第 6 d 时, 复合膜处理后鲟鱼的 TVB-N 值和 TBARS 值分别比对照组低 27.7% 和 62.5% ($P < 0.05$), 使冷藏鲟鱼的货架期从 6 d 延长至 8 d, 并使鲟鱼的菌落总数在第 10 天时才达到国标限值。**结论** 明胶-壳聚糖-迷迭香提取物复合膜具有抑菌和抗氧化作用, 可保持鲟鱼的良好品质, 有望成为一种新型的食品活性包装材料。

关键词: 迷迭香提取物; 鲟鱼; 保鲜

中图分类号: S983 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)13-0052-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.13.008

Effect of G-C-RE Composite Film on Frozen Sturgeon Quality during Cold Storage

CHANG Jing, LI Chen-hui, LIU Zun-ying, ZHAO Yuan-hui

(College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a gelatin-chitosan-rosemary extract (G-C-RE) composite film and study its preservation of frozen sturgeon. The effect of composite film on the storage quality of sturgeon was investigated based on the determination of the total number of colonies, pH, TVB-N, TBARS and sensory scores. The sensory score of sturgeon treated by composite film was significantly improved, especially in maintaining the scent of the sturgeon. The TVB-N and TBARS values of G-C-RE treated sturgeon were respectively 27.7% and 62.5% lower than those of the control ($P < 0.05$), and the shelf life of frozen sturgeon was prolonged from 6 days to 8 days. The total number of colonies of sturgeon reached the national standard limit on the 10th day. In conclusion, the gelatin-chitosan-rosemary extract composite film has antibacterial and antioxidant effects, can maintain the good quality of sturgeon, and is expected to become a new food active packaging material.

KEY WORDS: rosemary extract; sturgeon; preservation

鲟鱼是世界最大的淡水鱼类之一, 中国鲟鱼的产量占世界总产量的 80%^[1]。随着人民生活水平的提高, 鲟鱼逐渐端上了人们的餐桌, 其营养丰富、方便食用, 广受消费者青睐。由于鲟鱼含水量高、组织

脆嫩, 因此在贮藏流通过程中易受温度、湿度、气体成分等因素影响而腐败变质^[2]。可食性涂膜可在食品表面提供天然保护, 是控制食品品质下降的有效措施^[3-4]。壳聚糖(Chitosan)又称为脱乙酰甲壳素,

收稿日期: 2019-03-28

基金项目: 山东省重点研发项目(2017GHY15128)

作者简介: 常晶(1995—), 女, 中国海洋大学硕士生, 主攻水产品高值化利用。

通信作者: 赵元晖(1979—), 男, 博士, 中国海洋大学副教授, 主要研究方向为水产品高值化利用。

其安全无毒且具有良好的抑菌性和成膜性,常作为涂膜保鲜剂,广泛应用于水产品的保鲜^[5];明胶作为一种天然的可再生资源,来源广泛且具有生物降解性,明胶-壳聚糖复合膜的表征显示二者具有良好的生物相容性^[6]。迷迭香提取物是从迷迭香花与叶中提取的具有生物活性的物质,其主要成分为鼠尾草酸、鼠尾草酚和迷迭香酸。由于迷迭香提取物的水溶性较差,分散性不好,因此限制了其抗氧化活性的发挥。该研究基于明胶-壳聚糖复合膜,拟通过添加迷迭香提取物,制备明胶-壳聚糖-迷迭香提取物复合膜,并研究其对冷藏鲟鱼的保鲜效果,旨在为新型食品包装材料提供基础性研究数据。

1 实验

1.1 材料与设备

主要材料有鲟鱼,购自青岛水产市场;迷迭香提取物(有效成分为80%(质量分数)的鼠尾草酸)、壳聚糖,购于Sigma公司;明胶,购自青岛东易科技发展有限公司。

主要设备有T18高速分散均质机,德国IKA公司;PHS-2F pH计,上海精密科学仪器有限公司;Jon-78磁力加热搅拌器,金城国盛实验仪器;GL-21M高速冷冻离心机,湘仪离心机仪器有限公司;SW-CJ医用型洁净工作台,苏州安泰空气技术有限公司。

1.2 方法

1.2.1 明胶-壳聚糖-迷迭香提取物复合膜成膜液的制备

参照López-Córdoba等^[7]的方法,并将其略作了修改。将一定质量的迷迭香提取物溶解于15 mg/mL的卵磷脂乙醇溶液中,将一定体积的水放置在磁力搅拌上搅拌,按照卵磷脂溶液和水体积比为5:55将卵磷脂溶液逐滴加入水中得到迷迭香提取物溶液;随后将溶液在45 kHz下超声20 min后,置于50℃水浴锅中,并向溶液中加入质量分数为6%的明胶,搅拌至明胶完全溶解。将质量分数为2%的壳聚糖加入到体积分数为1%的乙酸溶液中并过夜,随后搅拌得到壳聚糖溶液,并将其逐滴加入搅拌下的明胶溶液中,使得明胶溶液与壳聚糖溶液最终的体积比为3:2,再向溶液中逐滴加入质量分数为20%(占明胶质量)的甘油,即可得到明胶-壳聚糖-迷迭香提取物复合膜(G-C-RE)(迷迭香提取物终浓度为1 mg/mL)。将质量分数为6%的明胶溶液与质量分数为2%的壳聚糖溶液以3:2的体积比混合得到明胶-壳聚糖(G-C)膜。蒸馏水作为空白对照组。

1.2.2 样品处理

鲜活鲟鱼(质量为 (1.5 ± 0.2) kg),去除头尾及内

脏,清洗干净。将鱼体切成均等份的鱼块,并随机分成3份,其中的2份分别浸泡于上述的G-C和G-C-RE成膜液中15 min,以浸泡蒸馏水的处理作为对照。所有样品沥干溶液后置入干净的托盘中,封上保鲜膜,随后置于 (4 ± 1) ℃条件下冷藏。重复进行3次实验,定期取样,用于相关指标的测定。

1.3 测定方法

1.3.1 菌落总数

参照GB 4789.2—2016^[8]《食品微生物学检验菌落总数测定》中的方法进行测定。

1.3.2 pH值

参考罗晨等^[9]的方法进行测定。取10 g鲟鱼于烧杯中,加入超纯水90 mL,均质2 min,静置30 min后用pH计进行测定。

1.3.3 挥发性盐基氮(TVB-N)

参照GB 5009.228—2016^[10]食品中挥发性盐基氮的方法进行测定。

1.3.4 硫代巴比妥酸(TBA)

参考Wongwichian等^[11]的方法,将其略作修改。称取1 g鱼肉样品,将其放入5 mL由质量分数为0.375%硫代巴比妥酸、质量分数为15%的三氯乙酸和浓度为0.25 mol/L的HCl组成的混合溶液;并在100℃沸水加热10 min,之后用冷流水冲洗至室温,随后在3000 r/min下离心20 min,取上清液于532 nm下测定其吸光值 A_{532} 。结果表示上清液为丙二醛(mg)/鱼肉(kg)混合物。

1.3.5 感官测定

由10名经过训练的评价人员(5男5女)组成感官评定小组。根据鲟鱼的外观、气味、质地及表面黏液等4个方面绘制感官评分表,评分标准见表1。

2 结果与分析

2.1 菌落总数变化

在鲟鱼贮藏过程中,微生物的生长繁殖是造成腐败的主要因素之一。G-C-RE复合膜处理对冷藏鲟鱼菌落总数的影响见图1,由图1可知,鲟鱼冷藏期间初始菌落总数为 3.45×10^3 CFU/g,随着贮藏时间的增长,各组菌落总数整体呈现上升趋势。在整个贮藏期间,G-C组和G-C-RE组菌落总数始终低于对照组($P<0.05$)。这表明复合膜处理可抑制微生物的生长繁殖,降低微生物的致腐作用。对照组与G-C组贮藏2 d后,菌落总数增长速度明显加快,G-C-RE组延缓了菌落总数的增加。同时,在贮藏的第10 d,添加了迷迭香提取物复合膜的鲟鱼为 7.00×10^6 CFU/g,而对

表1 鲟鱼的感官评分
Tab.1 Sensory score of sturgeon

分值	颜色、光泽及纹理	气味	质地	表面粘液
5	浅白色、颜色分布均匀，表面明亮有光泽，纹理清晰	鲟鱼独特清香味	紧实有弹性，指压后立即恢复	无粘液
4	浅白色中出现淡黄色，表面有光泽，纹理稍模糊	鲟鱼清香味弱并产生轻微鱼腥味	轻微弹性，组织连结较好，指压后稍长时间恢复	粘液较少，无粘性
3	淡黄色较多，光泽度低，纹理较模糊	明显的鱼腥味	弹性较弱，指压后仅能部分恢复	粘液明显，略微不透明、略呈粘性
2	黄褐色，几乎无光泽，表面发暗，纹理模糊	严重的鱼腥味或其他异味	较软，无弹性，指压后不能恢复	粘液明显，较浑浊，有粘性
1	黄褐色并带有其他非新鲜鱼颜色，无光泽，表面浑浊，无纹理	严重腐臭味	组织松散，指压后软烂	粘液较多、浑浊、粘性大

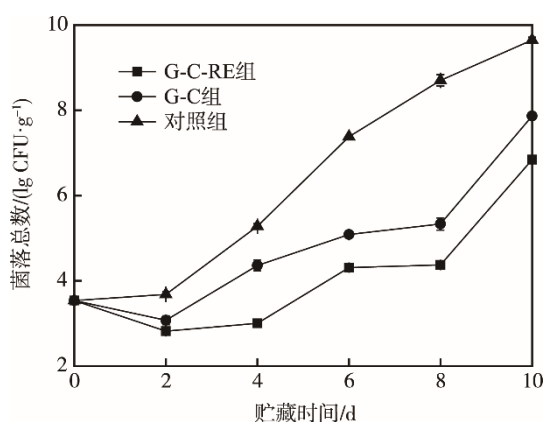


图1 G-C-RE复合膜处理对冷藏鲟鱼菌落总数的影响
Fig.1 Effect of G-C-RE composite film on the total number of colonies of frozen sturgeon

对照组的菌落总数在第6 d已达 2.60×10^7 CFU/g。从菌落总数看，G-C-RE复合膜处理可显著延缓微生物增长，延长冷藏鲟鱼的货架期。

2.2 pH 变化

pH 的变化情况可反映水产品的新鲜度^[12]，G-C-RE复合膜处理对冷藏鲟鱼 pH 的影响见图2。由图2

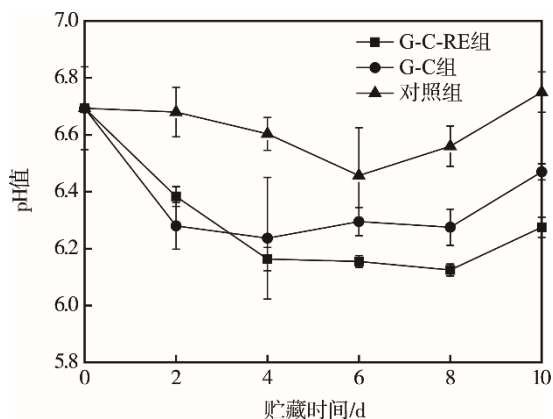


图2 G-C-RE复合膜处理对冷藏鲟鱼 pH 值的影响
Fig.2 Effect of G-C-RE composite film on pH of frozen sturgeon

可知，各处理组鲟鱼的 pH 均呈先下降再上升的趋势，变化原因可能是鲟鱼贮藏初期发生糖原酵解、脂肪分解和 ATP 降解等生化反应，这些反应会相应产生乳酸、脂肪酸、磷酸等酸性物质使肌肉整体 pH 下降^[13]。G-C 组和 G-C-RE 组在整个贮藏期间，pH 始终小于对照组，且对照组在第6 d时，pH 降到最低，而 G-C-RE 组在第8 d时才降到最低。这一方面可能是迷迭香提取物复合膜处理能显著抑制蛋白分解和 ATP 降解等生化反应；另一方面可能是膜的包覆创造了无氧环境，进而促进了鲟鱼肌肉组织的无氧呼吸和厌氧菌的无氧发酵，产生了更多的酸性物质^[14]。

2.3 挥发性盐基氮 (TVB-N) 含量变化

TVB-N 含量常被用作评价水产品的腐败程度。G-C-RE 复合膜处理对冷藏鲟鱼挥发性盐基氮的影响见图3。由图3可知，贮藏期间鲟鱼 TVB-N 含量呈逐渐上升趋势，这是由于蛋白质分解产生含氮物质所致。贮藏前期，各处理差异不显著，贮藏4 d后，G-C 和 G-C-RE 组的 TVB-N 含量显著低于对照组 ($P < 0.05$)。在贮藏第6 d，对照组的 TVB-N 含量达到了 (32.90 ± 0.99) mg/100 g，已超出国标限值，而 G-C

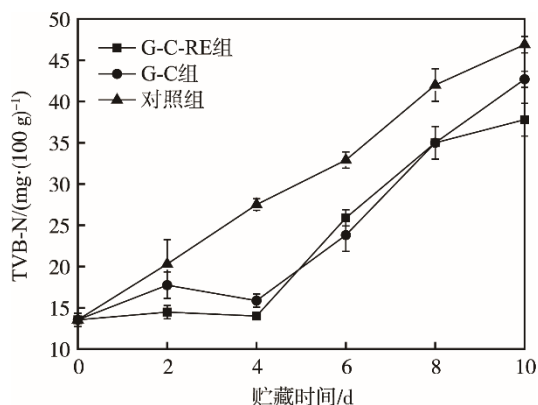


图3 G-C-RE复合膜处理对冷藏鲟鱼挥发性盐基氮的影响
Fig.3 Effect of G-C-RE composite film on TVB-N of frozen sturgeon

和 G-C-RE 组的 TVB-N 含量分别为 (25.90±0.99) mg/100 g, (23.80±1.98) mg/100 g, 分别比对照组低 21.3%和 27.7% ($P<0.05$)。这可能与涂膜处理能够减少鲟鱼与外界微生物接触,进而减少微生物生长代谢对鲟鱼肉蛋白质的分解,使胺类和氨类等碱性物质的积累减小有关^[15]。在贮藏 8 d 时, G-C 组与 G-C-RE 组达到了 30 mg/100 g 这一限值, 鲟鱼开始腐败。由此结果可判定, G-C-RE 组及 G-C 组能够将鲟鱼的货架期由 6 d 延至 8 d, 货架期时间延长了 2 d。

2.4 硫代巴比妥酸 (TBARS) 含量变化

硫代巴比妥酸值 (TBARS) 是表征水产品脂肪氧化程度的常用指标^[16]。G-C-RE 复合膜处理对冷藏鲟鱼硫代巴比妥酸的影响见图 4, 其反映了鲟鱼 TBARS 的变化情况。在整个贮藏期间, 3 种处理的 TBARS 含量整体都呈增加趋势, 且贮藏前期 TBARS 增长缓慢, 贮藏 4 d 后, TBARS 值增幅加大, 表明随着贮藏时间的延长, 脂肪氧化程度逐渐升高。对照组 TBARS 初始值为 0.075 mg/kg, 贮藏第 6 d 时为 (2.40±0.17) mg/kg, 而此时 G-C 和 G-C-RE 组分别为 (2.03±0.15) mg/kg, (0.90±0.10) mg/kg, 分别比对照组低 15.4%和 62.5% ($P<0.05$)。这表明涂膜处理能够起到屏障的作用, 减缓氧向鲟鱼的扩散速度, 延缓脂肪氧化^[17], 此外, 迷迭香提取物自身的抗氧化活性, 使 G-C-RE 组的抑制作用进一步增强。

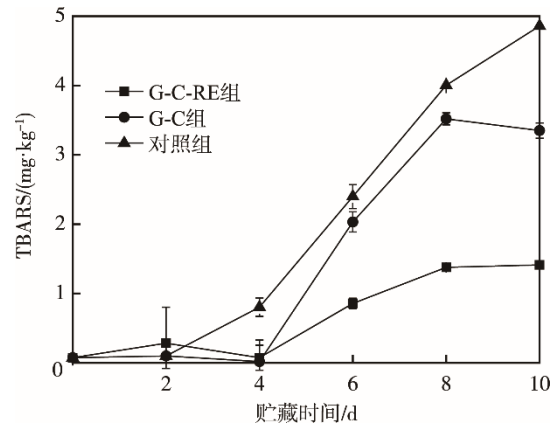


图 4 G-C-RE 复合膜处理对冷藏鲟鱼硫代巴比妥酸的影响
Fig.4 Effect of G-C-RE composite film on TBARS of frozen sturgeon

2.5 感官评价的测定

感官指标是衡量鲟鱼品质最重要的参考, 其主要包括颜色、光泽及纹理, 气味, 质地及表面黏液等 4 个方面。G-C-RE 复合膜处理对鲟鱼感官评分的影响见图 5。图 5 中可以看出随贮藏时间的延长鲟鱼的感官评分值均呈逐渐下降趋势, 表明鲟鱼的感官品质不断降低。具体表现为光泽纹理逐渐消失、出现鱼腥味、汁液流失、表面产生粘液等。这主要由于在致腐微生物和内源酶的作用下, 鲟鱼肌肉组织和蛋白质被逐渐破坏分解。在整个贮藏期间, 迷迭香提取物

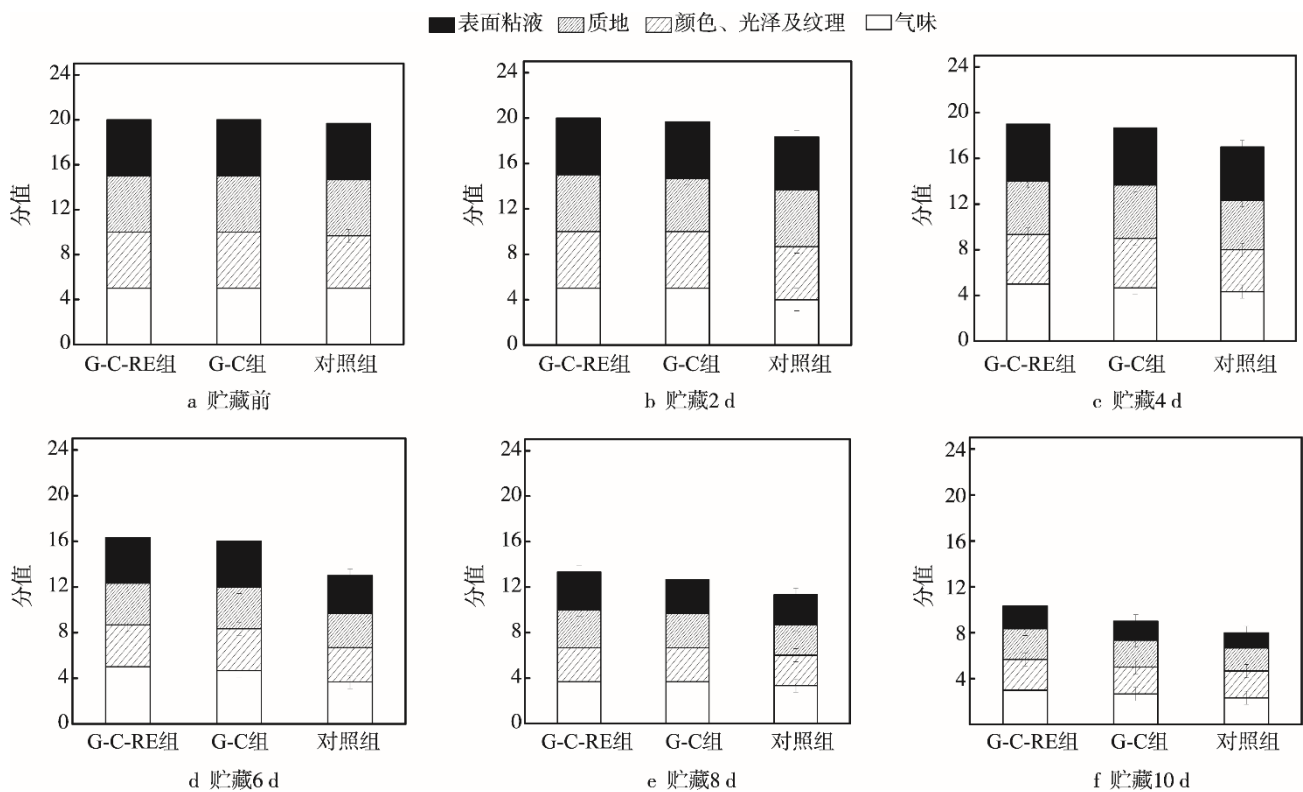


图 5 G-C-RE 复合膜处理对鲟鱼感官评分的影响
Fig.5 Effects of G-C-RE composite film on sensory scores of frozen sturgeon

复合膜处理组的感官评分显著高于对照组 ($P < 0.05$), 尤其在气味方面, G-C-RE 组气味的评分显著高于 G-C 组, 表明涂膜处理能显著延缓鲟鱼品质的劣化, 抑制鲟鱼的脂肪氧化, 使得鲟鱼能维持较好的气味和良好的品质。

3 结语

明胶-壳聚糖-迷迭香提取物复合膜 (G-C-RE) 涂膜保鲜的鲟鱼在 4 °C 条件下贮藏, 保鲜期为 8~10 d, 对照组保鲜期为 6 d, 处理组比对照组的保鲜期延长了 2~4 d。贮藏时期内 G-C-RE 组的感官评分始终优于对照组, 其颜色、质地等感官性状更好。随着贮藏时间的延长, 处理组的 pH, TVB-N 和 TBARS 值均显著低于对照组 ($P < 0.05$)。在贮藏 6 d 时, 对照组已腐败变质, 处理组还保持一级鲜度的状态。明胶-壳聚糖-迷迭香提取物复合膜处理可有效改善鲟鱼贮藏期间的品质变化、延长货架期, 有望开发成新型食品活性包装材料。

参考文献:

- [1] MENG G, LEI L, RUIYUN W, et al. Detection of New Quorum Sensing N-acyl Homoserine Lactones from *Aeromonas Veronii*[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2018, 9: 1712—1719.
- [2] GRAM L, HUSS H H. Microbial Spoilage of Fish and Fish Products[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 1996, 33(1): 121—137.
- [3] SADEGHI V A, EMAM D Z, ASKARI G. Physico-chemical and Microstructural Properties of a Novel Edible Film Synthesized from Balangu Seed Mucilage[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 108: 1110—1119.
- [4] 唐智鹏, 陈晨伟, 谢晶. 抗菌活性包装膜及其控释技术的研究进展[J]. *包装工程*, 2018, 39(5): 99—104.
TANG Zhi-peng, CHEN Chen-wei, XIE Jing. Research Progress of Antibacterial Active Packaging Film and Its Controlled Release Technology[J]. *Packaging Engineering*, 2018, 39(5): 99—104.
- [5] QIU X, CHEN S, LIU G, et al. Quality Enhancement in the Japanese Sea Bass (*Lateolabrax Japonicas*) Fillets Stored at 4 °C by Chitosan Coating Incorporated with Citric Acid or Licorice Extract[J]. *Food Chemistry*, 2014, 162: 156—160.
- [6] 葛晓军. 鱼皮明胶的壳聚糖与酶法复合改性及其膜性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
GE Xiao-Jun. Studies on Fish Gelatin Modified with Transglutaminase and Chitosan and Their Film-forming Properties[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.
- [7] LÓPEZ C A, MEDINA J C, PIÑEROS H D, et al. Cassava Starch Films Containing Rosemary Nanoparticles Produced by Solvent Displacement Method[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 71: 26—34.
- [8] GB 4789.2—2016, 食品微生物学检验菌落总数测定[S].
GB 4789.2—2016, Microbiological Examination-determination of Colony-forming Units[S].
- [9] 罗晨, 董铮, 庄松娟, 等. 纳米银抗菌包装对虾仁冷藏过程中品质的影响[J]. *包装工程*, 2018, 39(7): 60—64.
LUO Chen, DONG Zheng, ZHUANG Song-juan, et al. The Effect of Nano-silver Antibacterial Package on the Quality of Shrimp Meat during Cold Storage[J]. *Packaging Engineering*, 2018, 39(7): 60—64.
- [10] GB 5009.228—2016, 食品安全国家标准-食品中挥发性盐基氮的测定[S].
GB 5009.228—2016, National Food Safety Standards-determination of TVB-N in Foods[S].
- [11] WONGWICHIAN C, KLOMKLAO S, PANPIPAT W, et al. Interrelationship between Myoglobin and Lipid Oxidations in Oxeye Scad (*Selar Boops*) Muscle during Iced Storage[J]. *Food Chemistry*, 2015, 174: 279—285.
- [12] 柏韵, 李然, 郭雪松, 等. 复合涂膜处理对中国对虾保鲜的影响[J]. *食品工业科技*, 2018, 88(9): 278—283.
BAI Yun, LI Ran, GUO Xue-song, et al. Preservation Effect of Composite Coating Treatment on Chinese Shrimp[J]. *Food Industry Technology*, 2018, 88(9): 278—283.
- [13] 李婷婷, 刘剑侠, 徐永霞, 等. 大菱鲆微冻贮藏过程中的品质变化规律[J]. *中国食品学报*, 2014, 14(7): 95—102.
LI Ting-ting, LIU Jian-xia, XU Yong-xia, et al. Quality Change Law of Turbot during Micro-freezing Storage[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2014, 14(7): 95—102.
- [14] MIAOMIAO W, CHENHUI L, WENWEN D, et al. Preparation of Chitosan/Rosemary Extract Nanoparticles and Their Application for Inhibiting Lipid Oxidation in Grass Carp (*Ctenopharyngodon Idellus*) during Cold Storage[J]. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 2018, 27(6): 759—770.
- [15] 王强, 张宾, 马路凯, 等. 流化冰保鲜对冰鲜南美白对虾品质的影响[J]. *现代食品科技*, 2014(10): 134—140.
WANG Qiang, ZHANG Bin, MA Lu-kai, et al. Effect of

- Slurry Ice Treatment on the Quality of Fresh *Litopenaeus*[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014(10): 134—140.
- [16] BEHNAM S, ANVARI M, REZAEI M, et al. Effect of Nisin as a Biopreservative Agent on Quality and Shelf Life of Vacuum Packaged Rainbow Trout(*Oncorhynchus Mykiss*) Stored at 4 °C[J]. *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 2013, 52(4): 2184—2192.
- [17] HERNÁNDEZHERNÁNDEZ E, PONCEALQUICIRA E, JARAMILLOFLORES M E, et al. Antioxidant Effect Rosemary (*Rosmarinus Officinalis* L.) and Oregano (*Origanum Vulgare* L.) Extracts on TBARS and Colour of Model Raw Pork Batters[J]. *Meat Science*, 2009, 81(2): 410—417.