

食品流通与包装

聚乙烯/壳聚糖-柠檬精油抗菌膜的制备及应用

钟乐^{1,2}, 曾绮颖¹, 肖乃玉^{1,2}, 刁维新^{1,3}, 罗文翰^{1,2}, 张雪琴^{1,2}, 陈海光¹

(1.仲恺农业工程学院 轻工食品学院, 广州 510225; 2.广东省食品绿色包装工程技术研发中心, 广州 510225; 3.广州广检质量检测研究院有限公司, 广州 511447)

摘要: **目的** 为了获得具有优良抗菌性能的 PE 食品包装膜。**方法** 以聚乙烯膜 (PE) 为基材, 根据静电相互吸引的原理, 将带负电的食品接触材料丙烯酸树脂阴离子乳液 (1127-PAA) 涂覆在 PE 上, 再涂覆带正电的壳聚糖 (CTS)/柠檬油 (LEO), 从而获得具有优良抗菌性能的 PE 食品包装膜。利用氨基黑染色和接触角实验对涂覆效果进行分析, 考察 PE-PAA-CTS/LEO 复合膜中 CTS 与 LEO 的比例, 以及 CTS/LEO 的层数对复合膜抗菌性的影响。以冷藏猪肉为保鲜对象, 通过定期对冷藏猪肉的挥发性盐基氮 (TVB-N 值)、pH 值、菌落总数、水分迁移、色差 (a^* 值、 b^* 值、 L^* 值)、质构 (弹性、硬度和黏度) 进行测定, 对冷藏猪肉进行鲜度分析, 评估复合膜的保鲜效果。**结果** 将 PAA, CTS 依次均匀地涂覆在 PE 膜上, 膜的接触角由原来的 71° 变为 22° , 亲水性得到大大提高; 当复合膜中 CTS 与 LEO 的体积比为 1:1, 且 CTS/LEO 的层数为 2 层时, 牛津杯测得抑菌圈的直径可达 35.6 mm, 其抗菌性较优且成本较低; 与纯 PE 膜相比, 综合挥发性盐基氮 (TVB-N 值)、pH 值、菌落总数、色差 (a^* 值、 b^* 值、 L^* 值)、质构 (弹性、硬度和黏度) 和核磁共振指数等实验结果可知, PE-PAA-CTS/LEO 抗菌膜能将冷藏猪肉的保质期延长 2 d。**结论** 与空白 PE 膜相比, PE-PAA-CTS/LEO 复合膜能有效延长冷藏猪肉的保质期 2 d, 当 PE+PAA 膜上 CTS/LEO 的层数为 2 时, 其抑菌效果最优且成本最低。

关键词: PE 抗菌膜; 静电吸引; 柠檬精油; 壳聚糖; 保鲜**中图分类号:** TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)13-0058-09**DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.13.009

Preparation and Application of Polyethylene/Chitosan-Lemon Essential Oil Antibacterial Film

ZHONG Le^{1,2}, ZENG Qi-ying¹, XIAO Nai-yu^{1,2}, DIAO Wei-xin^{1,3}, LUO Wen-han^{1,2}, ZHANG Xue-qin^{1,2}, CHEN Hai-guang¹

(1.Department of Light Industry and Food Science, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China; 2.Food Green Packaging Engineering Technology Research and Development Center, Guangzhou 510225, China; 3.Guangzhou Guangjian Quality Inspection and Research Institute Co., Ltd., Guangzhou 511447, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain PE food packaging film with excellent antibacterial properties. With polyethylene film (PE) as the substrate, the negatively charged food contact material acrylic resin anionic emulsion (1127-PAA) was coated on PE according to the principle of mutual attraction of static electricity, and then coated with positively charged chitosan (CTS)/lemon oil (LEO) to obtain a PE food packaging film with excellent antibacterial properties. The coating effect was analyzed by amino black staining and contact angle experiment. The effect of the ratio of CTS to LEO in the

收稿日期: 2019-04-25**基金项目:** 国家自然科学基金 (51493245); 广州市科技计划 (201604020050); 广东省现代农业产业技术体系创新团队项目 (2016M2151, 2017M2151); 省级农业科技创新及推广项目 (2018LM2154)**作者简介:** 钟乐 (1984—), 男, 硕士, 仲恺农业工程学院讲师, 主要研究方向为包装材料与结构。**通信作者:** 肖乃玉 (1981—), 女, 博士, 仲恺农业工程学院教授, 主要研究方向为功能食品包装膜。

PE-PAA-CTS/LEO composite film and the number of CTS/LEO layers on the antibacterial property of the composite film was investigated. With chilled pork as a fresh-keeping object, the volatile base nitrogen (TVB-N) value, pH value, total number of colonies, water migration, and color difference (a^* value, b^* value, L^* value), and texture (elasticity, hardness and viscosity) were regularly measured, and the freshness of the chilled pork was analyzed to evaluate the preservation effect of the composite film. PAA and CTS could be uniformly coated on the PE film in sequence. When the contact angle of the film was changed from 71° to 22° , the hydrophilicity was greatly improved. When the ratio of CTS/LEO in the composite film was 1 : 1 and the number of CTS/LEO layers was 2, the diameter of the inhibition zone of the Oxford Cup could reach 35.6 mm, which had the best antibacterial property and cost effect. Compared with the pure PE film, based on the total volatile basic nitrogen (TVB-N) value, pH value, total number of colonies, color difference (a^* value, b^* value, L^* value), texture (elasticity, hardness and viscosity) and experimental results of nuclear magnetic resonance index, PE-PAA-CTS/LEO antibacterial can extend the shelf life of chilled pork by 2 days. Compared with the blank PE film, the PE-PAA-CTS/LEO composite film can effectively extend the shelf life of chilled pork by 2 days. When the number of CTS/LEO layers on the PE+PAA film is 2, the bacteriostatic effect and cost are optimal.

KEY WORDS: PE antibacterial film; electrostatic attraction; lemon essential oil; chitosan; preservation

食品包装是在食品流通领域抑制致病微生物和腐败的关键技术环节^[1]。抗菌包装因其在延长货架期、维持质量和保障安全等方面具有较传统惰性包装不可比拟的优势,可以最大限度地保证食品安全性和风味,减少供应链中由于氧气、光照和温度等造成的损失,市场前景广阔,是目前食品包装行业关注的热点^[2]。

聚乙烯(PE)膜因具有抗冲击强度高、化学稳定性优异、阻隔保鲜性能优良、原料来源丰富、价格低廉等诸多优点而被广泛应用于各类食品包装中^[3]。由于PE膜是聚烯烃材质,因此其自身不具备抗菌活性。为了进一步提高PE膜的应用效果,针对其抗菌性学者们展开了广泛的研究^[3-5],概括起来主要有两大类方法:将抗菌剂在PE成膜过程中掺入进去,从而赋予其抗菌性;在PE膜的表面进行改性或者表面涂覆抗菌性材料层而获得。通过进一步的研究发现,抗菌剂在PE高温成膜过程中,易出现热稳定性下降或者与聚合物不相容等问题。由此可见,在PE膜表面上改性或者表面涂覆抗菌层备受关注。由于PE是脂肪链,无极性基团,其表面能低,如何将抗微生物分子成功附着在PE膜的表面是获取抗菌性的关键环节^[3,6]。

壳聚糖(CTS)是一类天然高分子,具有良好的生物相容性、成膜性和抗菌性,可用于化学、生物医药和食品工业等领域^[7]。最新研究结果表明,壳聚糖的抗菌性受限于脱乙酰度、其自身的相对分子质量以及菌的种类等因素^[8]。当壳聚糖浓度在食品中大于1 g/L,且相对分子质量小于47万,脱乙酰度为85%时,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌作用可以达到100%^[9]。为了增强壳聚糖的抗菌性及广谱性,研究者们常常将壳聚糖与其他抗菌剂(如大蒜油、肉桂精油、二氧化钛和肉桂醛等)复配使用^[1,10]。柠檬精油(LEO)广泛存在于柠檬外果皮的油细胞中,具有抗菌防腐的功效,常被应用于食品保鲜中。此外,LEO

特有的柠檬香味还可增加食品的香鲜味^[11-12]。

层层自组装技术是通过带有正、负电荷的2种聚电解质在静电吸附作用下交替沉淀而形成的多层平面膜,具有操作简便、成膜性好、产物丰富且有序性高等优点。另外,薄膜的性能还可通过实验条件来进行调控,进而实现薄膜的多功能纳米组装以及表面修饰^[13]。鉴于此,文中以PE膜为基材,将带负电的PAA涂覆在PE上,以改善PE的非极性问题。根据静电相互吸引的自组装原理,将带正电的壳聚糖涂覆在PAA层上。为了增强壳聚糖的抗菌性及广谱性,将柠檬精油与壳聚糖复配,以期获得具有优良抗菌性能的PE包装膜。基于此,综合考虑抗菌效果和成本等方面,还拟考察涂覆层数对复合膜抗菌性的影响。

1 实验

1.1 材料

材料:PE膜,广东省信安包装有限公司;壳聚糖,相对分子质量为30000,脱乙酰度>95%,圣嘉德化工科技有限公司;醋酸、氯化钠、氢氧化钠,国药集团化学试剂有限公司;柠檬精油,广东名花香精香料有限公司;牛肉膏、蛋白胨、琼脂,北京奥博星生物技术有限责任公司;大肠杆菌菌种、金黄色葡萄球菌菌种,仲恺农业工程学院微生物实验室;丙烯酸树脂乳液(1127型),帝斯曼中国有限公司;鲜猪肉,海珠区滨江菜市场;甲基红指示剂、溴甲酚绿指示剂、硼酸、氧化镁、盐酸、乙醇(体积分数为95%),天津市天茂化学试剂厂。

1.2 仪器与表征

仪器:AB135-S电子分析天平(0.01 mg),METTLER TOLEDO公司;DHG-9140A电热鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司;PO-200数字式连续可调微量移液器,METTLER TOLEDO公司;恒温数

显磁力搅拌器, 上海沪西分析仪器有限公司; LDZX-50FBS 立式压力蒸汽灭菌器、振荡光照培养箱, 上海森信实验仪器有限公司; DL-6000B 低速离心机, 深圳市科力易翔仪器设备有限公司; XKR-XB320D 线棒涂布机, 常州德杜精密仪器有限公司; LDZX-50FBS 立式压力蒸汽灭菌器, 山东海能科学仪器有限公司。

采用 Nicolet/Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱仪测量膜的红外吸收光谱, 测量时其探针直接接触膜的表面, 膜样品大小为 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$, 扫描范围为 $4000\sim 650\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 64。

采用德国 Bruker Dimension Fastscan 原子力显微镜测定纯 PE 膜与涂布了 PAA 的 PE 膜在 $10\text{ }\mu\text{m}\times 10\text{ }\mu\text{m}$ 图像上的表面粗糙度。

在 Solon Tech. SL200B 接触角测量仪上进行静态拍摄, 以测试膜的亲水性, 膜样品尺寸为 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 。先用注射器吸取适量超纯水, 安装于测量仪的夹持器上, 将膜放在测量仪载物台上, 务必保持膜的平整和水平, 调节注射器上下控制旋钮。将 1 滴 $4\text{ }\mu\text{L}$ 的水滴落在膜表面, 取 10 s 内冻结水滴的图像, 计算接触角值 ($^{\circ}$), 取其平均值。

采用 MesoMR23-060H-1 低场核磁共振成像分析仪, 测定冷鲜猪肉冷藏过程中水分的变化。称取 1.0 g 冷鲜猪肉, 放入直径为 15 mm 的检测管中, 进行核磁共振检测。核磁共振弛豫时间测试采用 CPMG 序列(硬脉冲序列), 180° 脉冲和 90° 脉冲之间的时间设定为 $100\text{ }\mu\text{s}$, 回波个数为 3500, 射频延时为 0.08 ms , 射频信号频率主值为 21 MHz , 射频信号频率迁移量为 $270\text{ }189.84\text{ Hz}$, 模拟增益为 20 dB , 前置放大增益为 1, 数字增益为 3, 90° 脉宽为 $10\text{ }\mu\text{s}$, 脉冲序列的采样点数为 1024, 重复采样等待时间为 1000 ms , 重复采样次数为 4。

1.3 实验方法

1.3.1 膜的制备

称取 0.2 g 壳聚糖溶于醋酸溶液 (10 mL , 质量分数为 2%) 中, 在磁力搅拌器中搅拌 1 h, 配制成 10 mL 质量浓度为 20 g/L 的壳聚糖溶液; 用移液器量取 2 mL 柠檬精油溶于 8 mL 去离子水中, 同时加入 2~3 滴质量分数为 0.4% 的吐温 80, 在磁力搅拌器中搅拌 1 h, 配制成 10 mL 稀释过的柠檬精油原液, 然后将两者混合后(即 CTS 与 LEO 的体积比为 1:1) 在磁力搅拌器中搅拌 30 min, 配制好 20 mL 的混合成膜液。将 PE 膜贴在 XKR-XB320D 线棒涂布机的玻璃板上并固定住, 选用 OSP-05 的线棒, 在 PE 膜上涂覆一层丙烯酸树脂乳液, 待其干燥后, 再涂覆 1 层、2 层、3 层配制好的混合成膜液, 干燥后得到抗菌膜 PE-PAA-1 层 CTS/LEO、PE-PAA-2 层 CTS/LEO、PE-PAA-3 层 CTS/LEO, LBL 方法得到的复合膜模拟示意图 1。

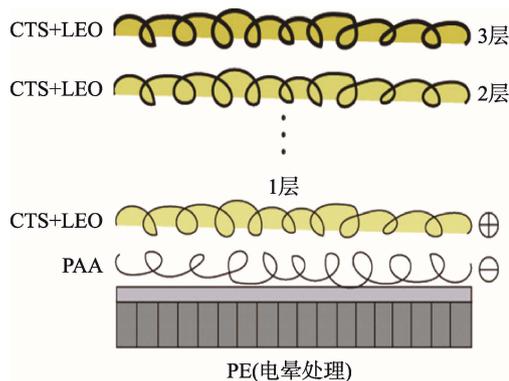


图1 LBL方法得到的复合膜模拟示意图
Fig.1 Schematic diagram of composite film simulation obtained by LBL method

1.3.2 PE/壳聚糖/柠檬精油复合膜的抗菌性的测定

壳聚糖/柠檬精油抗菌性的测定按照参考文献[14]的方法。

复合膜抑菌性的测定采用滤纸片法, 在超净工作台上将 1.2 中制备好的抗菌 PE 膜和空白 PE 膜剪成直径为 1.5 cm 的圆片作为样品, 用无菌镊子将有壳聚糖和柠檬精油的一层膜片分别紧贴在含有大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的培养基表面, 置于 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温培养箱中培养 24 h, 然后观察抑菌圈的形貌, 测量其大小。

1.3.3 PE/壳聚糖/柠檬精油抗菌膜在冷鲜肉中的应用

准备好已消毒的刀具和砧板, 用清水冲洗鲜猪肉表面, 把水分沥干后均匀切成 20 块, 每块猪肉为 10 g , 然后随机分成 2 组, 每组 10 块。A 组用 PE 膜包装; B 组用抗菌膜包装(含柠檬精油的壳聚糖层接触鲜猪肉表面), 将冰箱温度设定为 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, 分别将这 2 组包装好的鲜猪肉置于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱里保存。其中冷藏猪肉的挥发性盐基氮、pH 值、菌落总数、色差仪和质构仪的测定可按照参考文献[14]进行测定。

另外, 以空白和涂膜处理为对照。试验采取完全随机分组试验设计(CRD), 重复 3 次, 单因素方差分析(ANOVA), 平均值之间的显著性差异用最小显著差异法来分析(LSD, $P<0.05$), 采用 Origin 8.0 分析处理数据。

2 结果与讨论

2.1 PE-CTS/LEO 膜的制备

为了获得抗菌 PE 膜, 首先尝试将 CTS/LEO 直接涂覆在 PE 膜上, 发现由于 PE 不带有任何极性基团, 其表面能低, CTS/LEO 难以涂覆其上。Neocryl A-1127 型丙烯酸树脂(1127-PAA)是自交联型水性丙烯酸树脂, 对薄膜有优异的附着力和抗化学性, 并且安全无毒, 是食品接触型材料[15]。假如将 PAA 涂

覆在 PE 上,可以改善 PE 的非极性和亲水性问题,然后再利用 PAA 带负电,壳聚糖带正电,两者之间存在静电相互吸引作用的原理,将壳聚糖涂覆在 PAA 上,即可获得抗菌 PE 膜。

为了求证以上的实验构思,采用酰胺基黑 10B 水溶液染色 PE 膜,考察壳聚糖在 PE 膜上的沉积和 PAA 对壳聚糖的强吸附性。酰胺基黑是一种阴离子染料,而壳聚糖的氨基具有正电性,可以与壳聚糖的氨基相互作用,从而选择性地吸附壳聚糖,而中性的 PE 和带负电性的 PAA 不会吸附。PE 膜,直接涂覆壳聚糖的 PE 膜,依次涂覆 PAA、壳聚糖的 PE 膜的图像见图 2。从图 2 中可以清晰地观察到,纯 PE 膜无蓝色出现;涂覆壳聚糖的 PE 膜只在膜边缘有些许浅蓝色;涂覆 PAA、壳聚糖的 PE 膜具有均匀且明显的蓝色。以上结果主要是由于 PE 与阴离子染料酰胺基黑 10B 之间没有特异性相互作用,以及壳聚糖很难直接涂覆在 PE 膜上所造成的。另外,也表明壳聚糖和染料分子之间的特异性相互作用的发生,PAA 可以有效且均匀地吸附壳聚糖,证实了在 PAA 的作用下,壳聚糖均匀地被成功涂覆在 PE 膜的表面。这与 Theapsak^[3]等用等离子体法处理 PE 膜,效果一致。

膜接触角的变化趋势见图 3。接触角(θ)是确定表面润湿性的变量,由粘合剂(液体和固体之间的力)和内聚力(液体中的力)之间的力平衡决定,其值越小,表明越亲水。由图 3 可知,PE 膜、PAA/PE 膜和 PAA/CTS/PE 膜的接触角分别为 71° 、 67° 和 63° ,其值逐渐变小,表明亲水基团增加。最后一组涂覆了壳聚糖和柠檬精油的 PE-PAA-CTS-LEO 复合膜接触

角只有 22° ,说明在柠檬精油和壳聚糖的共同作用下,可以使复合膜亲水性得到大大提高,同时也表明柠檬精油和壳聚糖作为复合膜抗菌剂在 PAA 基层上的涂覆比较均匀。

2.2 复合膜的抗菌性分析

为了增强壳聚糖的广谱抗菌性以及抗菌的效果,将天然抗菌物质柠檬精油与其复配,不同配比的壳聚糖和柠檬精油分别对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌效果见图 4,抑菌直径见图 5。由图 4 和 5 不难发现,当壳聚糖溶液(CTS)和柠檬精油原液(LEO)的体积比为 1:1 时(C 组),其抑菌圈直径远远高于单独壳聚糖(A 组)和单独柠檬精油(E 组)以及两者的其他配比。表明壳聚糖溶液和柠檬精油原液的体积比为 1:1 时,具有协同抗菌效果。此外,从图 4 还发现,在壳聚糖和柠檬精油体积比相同的条件下,金黄色葡萄球菌组的平均抑菌直径与大肠杆菌组相差不大,表明柠檬精油和壳聚糖两者的复合具有更广泛的抗菌性。

采用线棒涂布机,分别在 PPA 处理后的 PE 膜上涂布 1—3 层壳聚糖/柠檬精油,以期获得具有优良抗菌性能的 PE 包装膜。采用滤纸片法测定其抑菌效果,图 6—7 分别为不同壳聚糖/柠檬精油层数涂覆 PE 复合膜的抑菌效果和抑菌直径。随着层数的增加,大肠杆菌的抑菌圈直径从 1 层时的 18.3 cm 增加 2 层时的 35.6 cm,3 层时抑菌圈直径为 37.8 cm。表明抗菌性随着层数的增加而升高,但 2 层和 3 层树脂相差不大,综合成本和效果两方面,选择涂层 2 次即可。

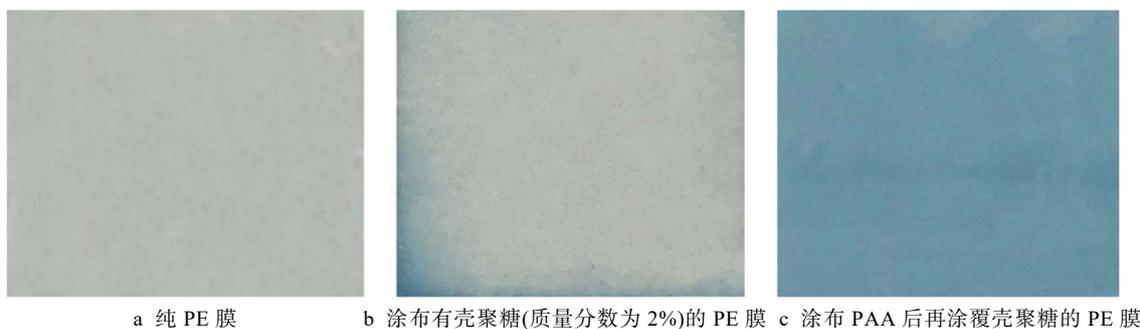


图 2 用氨基黑 10B 染色 12 h 后获得的照相图像

Fig.2 Photographic images obtained after 12 hours of staining with amino black 10B

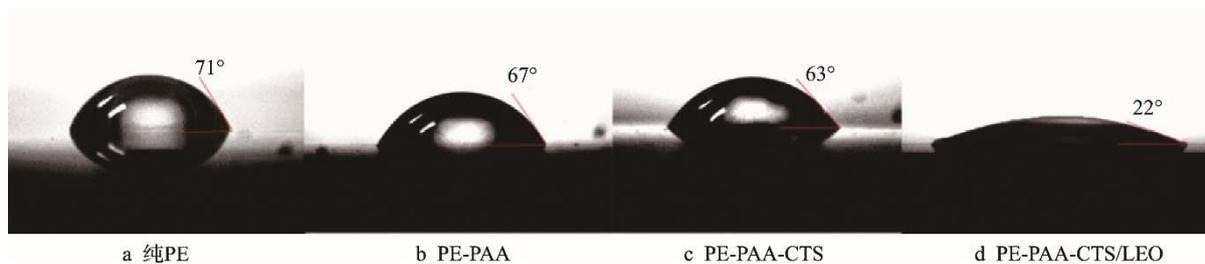
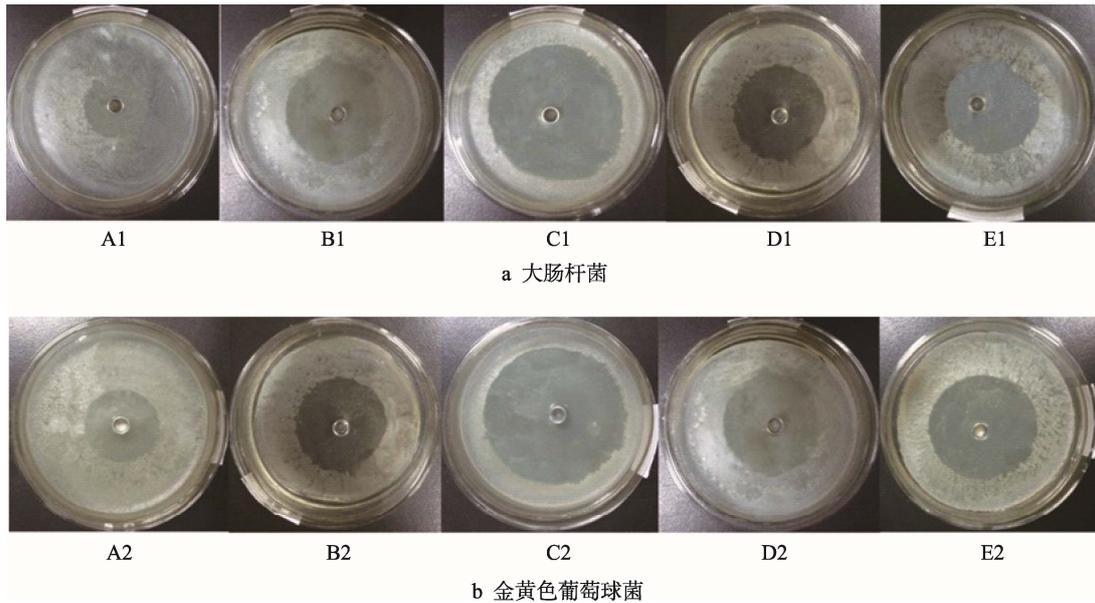


图 3 4 种膜的接触角比较

Fig.3 Comparison of contact angles of four films



注：A1—E1 是对大肠杆菌的抗菌作用，其中壳聚糖的投入量依次为 80, 60, 40, 20, 0 μL ，柠檬精油的投入量依次为 0, 20, 40, 60, 80 μL ；A2—E2 是针对金黄色葡萄球菌的图谱，其中壳聚糖的投入量依次为 80, 60, 40, 20, 0 μL ，柠檬精油的投入量依次为 0, 20, 40, 60, 80 μL

图 4 不同比例的壳聚糖和柠檬精油对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌作用

Fig.4 Antibacterial effect of different ratios of chitosan and lemon essential oil on Escherichia coli and Staphylococcus aureus

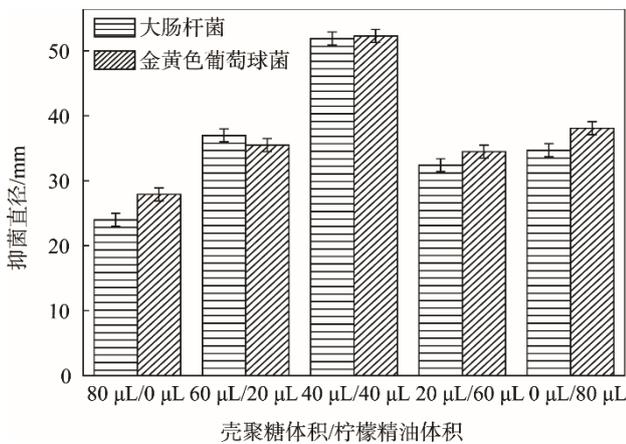


图 5 不同比例壳聚糖和柠檬油对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效果

Fig.5 Antibacterial effect of different proportions of chitosan and lemon oil on Escherichia coli and Staphylococcus aureus

2.3 PE-PAA-CTS/LEO 抗菌膜在冷鲜肉中的保鲜应用

2.3.1 菌落总数结果分析

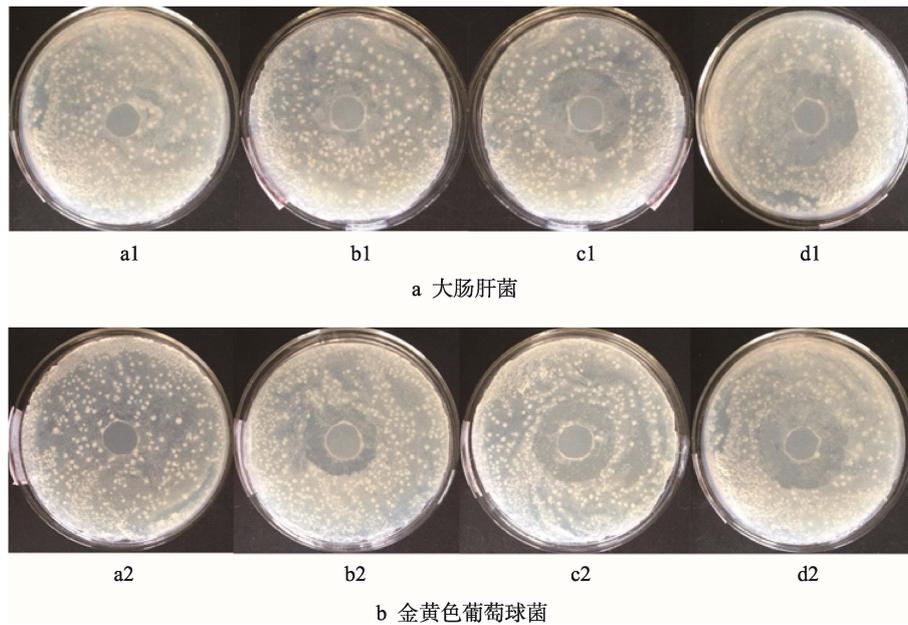
冷藏过程中猪肉的菌落总数可以反应出微生物对猪肉的作用程度，是判定猪肉质量的重要指标之一。在 4 $^{\circ}\text{C}$ 的冷藏条件下，抗菌 PE 膜与空白 PE 膜处理组在贮藏过程中细菌总数的变化结果见图 8，不难看出空白 PE 膜在第 7 天时菌落总数已到

10^7 CFU/g，根据鲜度指标，已腐败变质；壳聚糖-柠檬油/PE 膜在第 9 天时菌落总数才接近 10^6 CFU/g，还处于二级鲜度的范围。以上结果表明，抗菌膜在抑制微生物方面具有明显的效果。

2.3.2 核磁共振结果分析

肉制品中水分的质量分数为 75% 左右，直接关系到肉制品的持水性和保水性等特性，并对肉制品的口感和加工特性产生影响。此外，肉制品贮藏过程中，随着水分的迁移，水分的分布状态及其含量均会发生变化，直接影响了肉制品的品质和货架期，低温场核磁共振所对应的弛豫时间是研究食品水分分布情况和保水性的有效方法^[16-17]。

图 9a—b 分别表示空白 PE 膜和抗菌 PE 膜包装冷鲜肉在第 1, 3, 5, 7, 9 天所对应的低场核磁共振曲线，峰顶所对应的横坐标分别表示每种成分水的弛豫时间。根据低场核磁共振弛豫时间和峰值的结果判断，2 组曲线图的 4 个峰分别是 T20, T21, T22, T23，其中 T20, T21 表示与蛋白质等大分子物质所形成的结合水；T22 表示肌原纤维和膜之间的不易流动水，其值越长，表示不易流动水转化为自由水的含量提高，保水性下降；T23 代表存在于细胞外间隙中能自由流动的水，其值越长，表示自由水含量越高，持水性下降。由图 9 可知，T20 和 T21 的弛豫时间没有明显的变化规律；T22 和 T23 弛豫时间随着冷鲜肉贮存时间的增加而增加，表明猪肉的保水性随着保存期的延长而下降；T23 弛豫时间越长，则自由水含量越高，保水性越差。



注：其中壳聚糖/柠檬精油层数为 0—3；a1 至 d1 表示对大肠杆菌的抑菌作用，a2 至 d2 表示对金黄色葡萄球菌的抑菌作用

图 6 不同壳聚糖/柠檬油层包被的 LBL 复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌作用

Fig.6 Bacteriostatic effect of different chitosan/lemon oil coated LBL composite membrane on Escherichia coli and Staphylococcus aureus

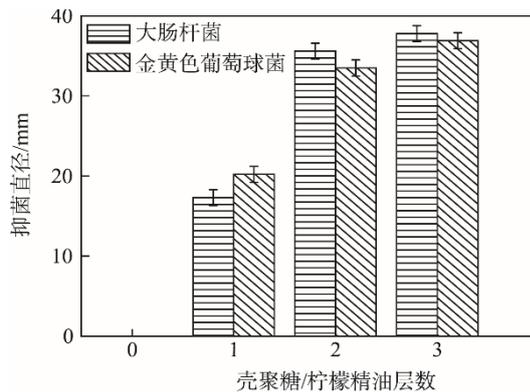


图 7 不同壳聚糖/柠檬油层包被的 LBL 复合膜的抗菌直径

Fig.7 Antibacterial diameter of different chitosan/lemon oil layer coated LBL composite films

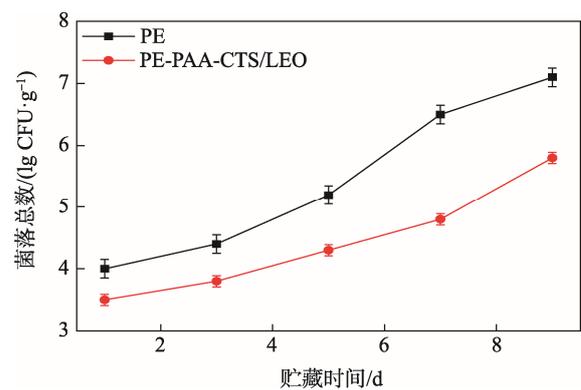


图 8 4 °C 下 PE 膜和 PE-PAA-CTS/LEO 膜包装猪肉的菌落总数

Fig.8 Total bacterial count of pork packaged in PE film and PE-PAA-CTS/LEO film at 4 °C

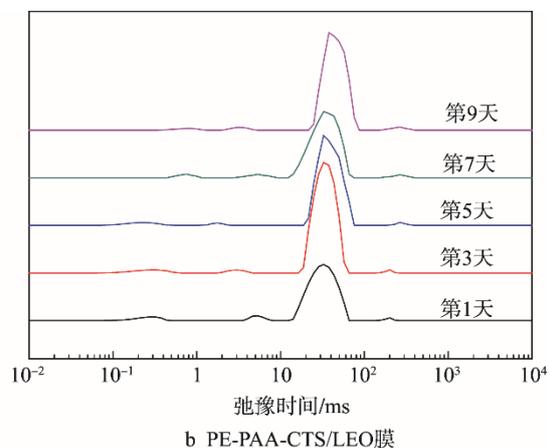
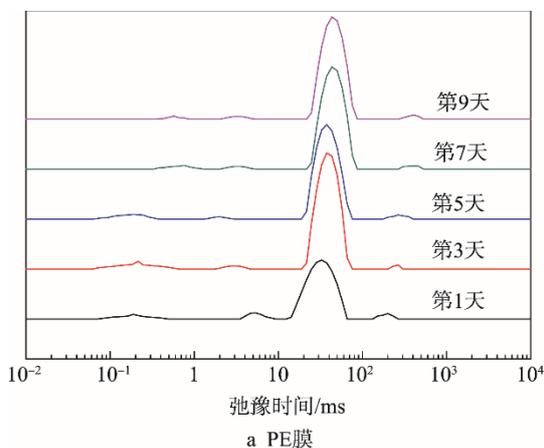


图 9 4 °C 下 PE 膜和 PE-PAA-CTS/LEO 膜包装猪肉的核磁共振弛豫时间 (T2) 曲线

Fig.9 Curve of nuclear magnetic resonance relaxation time(T2) of pork packaged in PE film and PE-PAA-CTS/LEO film at 4 °C

由表1可知,PE膜第9天时弛豫时间 T22 和 T23 分别为 43.287 613 和 403.701 72, 明显高于 PE-PAA-CTS/LEO 膜 (37.649 358 和 265.608 77), 说明 PE-PAA-CTS/LEO 膜包装冷鲜肉的保水性较好, 表明抗菌膜包装对冷鲜肉的保鲜效果明显优于空白膜。

表 1 4 °C 下 PE 膜和 PE-PAA-CTS/LEO 膜包装猪肉的弛豫时间 (T22 , T23)

Tab.1 Relaxation time(T22, T23) of pork packaged in PE film and PE-PAA-CTS/LEO film at 4 °C

样品名称	T22	T23	
PE 膜	第 1 天	32.745 492	200.9233
	第 3 天	37.649 358	231.012 97
	第 5 天	37.649 358	265.608 77
	第 7 天	37.649 358	403.701 72
	第 9 天	43.287 613	403.701 72
PE-PAA-CTS/LEO 膜	第 1 天	32.745 492	200.9233
	第 3 天	32.745 492	200.9233
	第 5 天	32.745 492	231.012 97
	第 7 天	32.745 492	265.608 77
	第 9 天	37.649 358	265.608 77

2.3.3 挥发性盐基氮结果分析

抗菌 PE 膜和空白 PE 膜处理组在 4 °C 的冷藏条件下, TVB-N 值的变化趋势见图 10。从图 10 中可以看出, 随着贮藏时间的延长, TVB-N 整体呈上升趋势, 当贮藏第 5 天时, 空白 PE 组肉样中 TVB-N 含量达到 16.51 mg/100 g, 高于一级鲜度 15 mg/100 g, 而抗菌 PE 组在贮藏第 7 天时, TVB-N 的值为 16.58 mg/100 g, 与空白 PE 膜第 5 d 的水平持平, 表明与空白 PE 膜相比, 抗菌 PE 膜将冷鲜肉的保质期延长了 2 d。

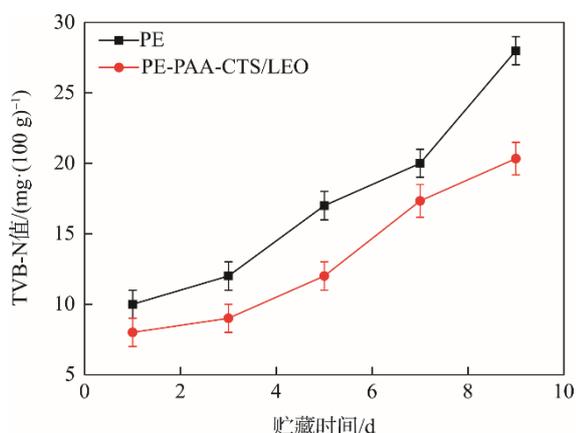


图 10 4 °C 下 PE 膜和 PE-PAA-CTS/LEO 膜包装猪肉的 TVB-N 值

Fig.10 TVB-N value of pork packaged in PE film and PE-PAA-CTS/LEO film at 4 °C

2.3.4 pH 值结果分析

在 4 °C 的冷藏条件下, 抗菌 PE 膜与空白 PE 膜

处理组在贮藏过程中 pH 值的变化趋势见图 11。在 4 °C 冷藏环境下, 用 PE 膜包装的猪肉在第 7 天时 pH 值为 6.79, 开始进入变质状态并且变质速度很快, 到了第 9 天时 pH 值为 7.1, 已经完全是腐败变质状态; 用抗菌膜包装的猪肉在第 7 天时 pH 值为 6.54, 属于二级鲜度范围内, 第 9 天时 pH 为 6.66, 仍然属于二级鲜度, 但是接近变质肉。表明与空白 PE 膜相比, 抗菌 PE 膜将冷鲜肉的保质期延长了 2~3 d。

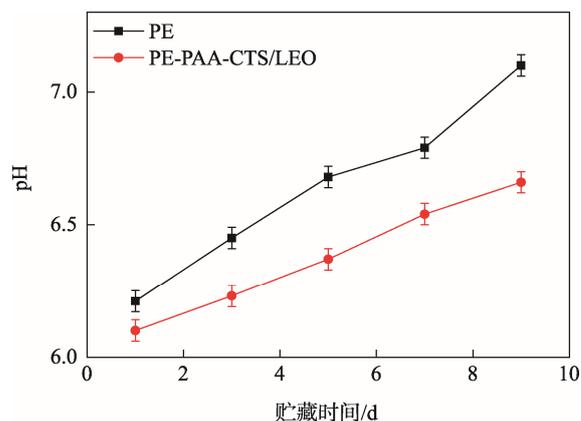


图 11 4 °C 下 PE 膜和 PE-PAA-CTS/LEO 膜包装猪肉的 pH 值
Fig.11 pH value of pork packaged in PE film and PE-PAA-CTS/LEO film at 4 °C

2.3.5 色差分析

猪肉中的肌红蛋白是颜色的重要组成成分, 氧气和铁离子在肌红蛋白中结合形成鲜红色的氧合肌红蛋白, 所以新鲜猪肉具有鲜红色的特征。色差仪测出的 a^* 值越高, 表明肉色越红; b^* 值越大, 表明肉色越黄; L^* 值表示肉的光泽度。从表 2 中可以看出, 在 4 °C 冷藏环境下, 用 PE 膜和抗菌膜包装的猪肉 L^* 值都不断减小, 证明猪肉的亮度逐渐变暗, a^* 值都不断减小, 证明猪肉的红色逐渐褪去, b^* 值没有太大的差别, 第 9 天时数值最大, 猪肉明显偏黄; b 组与 a 组相比, 其 L^* 值和 a^* 值高, b^* 值小, 证明 b 组的保鲜效果比 a 组好。

表 2 4 °C 下 PE 膜和 PE-PAA-CTS/LEO 膜包装猪肉的 $L^*a^*b^*$ 值

Tab.2 $L^*a^*b^*$ values of pork packaged in PE film and PE-PAA-CTS/LEO film at 4 °C

样品名称	L^*	a^*	b^*	
PE 膜	第 1 天	42.48	1.16	6.04
	第 3 天	38.26	-1.07	6.63
	第 5 天	29.31	-1.78	5.93
	第 7 天	26.13	-1.93	5.09
	第 9 天	25.55	-2.19	6.87
PE-PAA-CTS/LEO 膜	第 1 天	43.26	1.29	5.21
	第 3 天	38.64	-0.20	4.89
	第 5 天	29.82	-0.96	4.92
	第 7 天	26.87	-0.99	5.02
	第 9 天	26.24	-1.51	6.72

2.3.6 质构分析

从图 12 可以看出, 在 4 °C 冷藏环境下, 2 组实验曲线变化趋势相同, 弹性和硬度都逐渐下降, 失去新鲜猪肉所具备的特征, 开始腐败变质, 在第 7 天到第 9 天时, 弹性下降得最快, 在第 5 天到第 7 天时硬度下降得最快。对比两曲线发现, 用抗菌膜包装的猪肉其硬度和弹性都比较好。在冷藏过程中, 由于猪肉的自身分解和微生物分解作用, 导致肌肉蛋白分解以及脂肪氧化, 从而使猪肉丧失水分, 弹性和硬度下降。

由于猪肉自身分解和微生物的作用还会导致猪肉表面变黏, 因此肉质变黏也是猪肉变质的一个特征。从图 12 中可以看出 2 组实验曲线黏度都不断增加, 在第 1, 3, 5 天时, 用抗菌膜包装的猪肉黏度比较大, 在第 7 天之后黏度又低于用 PE 膜包装的猪肉。由此变化可以推测出用抗菌膜包装的猪肉在第 1, 3, 5 天时由于柠檬精油与肉的表面接触, 而导致测出来的猪肉黏度比较大, 在第 7 天后, 抗菌膜的保鲜作用大于柠檬精油的作用, 所以黏度又比用 PE 膜包装的猪肉低。

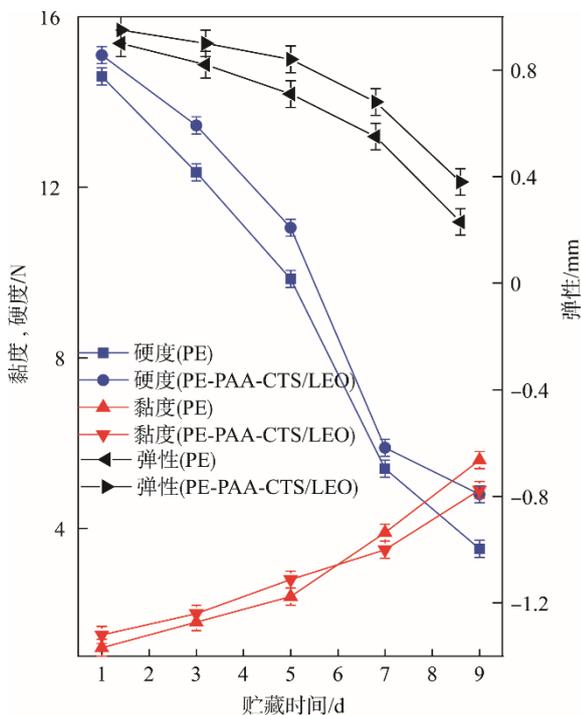


图 12 4 °C 下 PE 膜和 PE-PAA-CTS/LEO 膜包装猪肉的弹性变化、硬度变化、黏度变化

Fig.12 Change of elasticity, hardness and viscosity of pork packaged in PE film and PE-PAA-CTS/LEO film at 4 °C

综合菌落总数、核磁共振、TVB-N 值、pH、色差和质构的测试结果, 以超过二级鲜度为标准, PE-PAA-CTS/LEO 抗菌膜相较于 PE 膜, 能将猪肉的保质期延长约 2 d。

3 结语

氨基黑测试和接触角测试的结果表明, PE 膜涂覆 PAA 后, 壳聚糖和柠檬精油能够被均匀涂覆在 PE 膜上, 当复合膜中 CTS 与 LEO 的体积比为 1 : 1, 且 CTS/LEO 的层数为 2 层时, 其抗菌性和成本效果达到最优。

与纯 PE 膜相比, 综合菌落总数、核磁共振、TVB-N 值、pH、色差和质构的实验结果, PE-PAA-CTS/LEO 抗菌膜能将冷藏猪肉的保质期延长 2 d。

参考文献:

- [1] 何娟, 李晨, 李湘奎, 等. 活性抗菌食品塑料包装膜的研究进展与展望[J]. 高分子材料科学与工程, 2018(8): 184—190.
HE Juan, LI Chen, LI Xiang-luan, et al. Research Progress and Prospects of Active Antibacterial Food Plastic Packaging Film[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018(8): 184—190.
- [2] KWIECIEN I, ADAMUS G, BARTKOWIAK A, et al. Synthesis and Structural Characterization at the Molecular Level of Oligo(3-Hydroxybutyrate) Conjugates with Antimicrobial Agents Designed for Food Packaging Materials[J]. Designed Monomers and Polymers, 2014, 17(4): 311—321.
- [3] BAG DS, GHOSH SN, MAITI S. Surface Modification and Evaluation of Polyethylene Film[J]. European Polymer Journal, 1998, 34(34): 855—861.
- [4] THEAPSAK S, WATTANAPHANIT A, RUJIRAVANIT R. Preparation of Chitosan-coated Polyethylene Packaging Films by DBD Plasma Treatment[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2012, 4(5): 2474—2482.
- [5] KIM Y M, PAIK H D, LEE D S. Shelf-Life Characteristics of Fresh Oysters and Ground Beef as Affected by Bacteriocin-coated Plastic Packaging Film[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2002, 82(9): 998—1002.
- [6] CHA D S, COOKSEY K, CHINNAN M S, et al. Release of Nisin From Various Heat-pressed and Cast Films[J]. Lwt-food Science and Technology, 2003, 36(2): 209—213.
- [7] KRITCHENKOV A S, SKORIK Y A. Click Reactions in Chitosan Chemistry[J]. Russian Chemical Bulletin, 2017, 66(5): 769—781.
- [8] ONG T H, CHITRA E, Ramamurthy S, et al. Chitosan-Propolis Nanoparticle Formulation Demonstrates Anti-Bacterial Activity Against Enterococcus Faecalis Biofilms[J]. Plos One, 2017, 12(3): e0174888.
- [9] 孟晓荣, 张敏, 胡新婷, 等. 壳聚糖对食品中常见菌的抑制研究[J]. 食品与机械, 2007, 23(2): 90—92.
MENG Xiao-rong, ZHANG Min, HU Xin-ting, et al.

- Study on the Inhibition of Chitosan on Common Bacteria in Food[J]. *Food and Machinery*, 2007, 23(2): 90—92.
- [10] 曾少甫, 胡长鹰, 刘婧. 壳聚糖-肉桂醛复合抗菌降解膜的制备及性能[J]. *食品科学*, 2016, 37(10): 6—11.
ZENG Shao-fu, HU Chang-ying, LIU Jing. Preparation and Properties of Chitosan-cinnamaldehyde Composite Antibacterial Degradation Film[J]. *Food Science*, 2016, 37(10): 6—11.
- [11] ATARÉS L, CHIRALT A. Essential Oils as Additives in Biodegradable Films and Coatings for Active Food Packaging[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2016, 48: 51—62.
- [12] GARCÍA-DÍEZ J, ALHEIRO J, PINTO AL, et al. Influence of Food Characteristics and Food Additives on the Antimicrobial Effect of Garlic and Oregano Essential Oils[J]. *Foods*, 2017, 6(6): 1—10.
- [13] HAN D, LUO Y, JU Q, et al. Nano-brickwall Architectures Account for Super Oxygen Barrier Pet Film by Quadlayer Assembly of Polyelectrolytes and A-Zrp Nanoplatelets[J]. *Polymers*, 2018, 10(10): 1082.
- [14] 肖乃玉, 卢曼萍, 陈少君, 等. 阿魏酸-胶原蛋白抗菌膜在腊肠保鲜中的应用[J]. *食品与发酵工业*, 2014(4):210—215.
XIAO Nai-yu, LU Man-ping, CHEN Shao-jun, et al. Application of Ferulic Acid-Collagen Antibacterial Film in Preservation of Sausage[J]. *Food and Fermentation Industry*, 2014(4): 210—215.
- [15] 艾倩. 室温自交联型丙烯酸树脂—壳聚糖衍生物复合乳液的制备及涂膜性能[M]. 西安:陕西科技大学, 2015.
AI Qian. Preparation and Film Properties of Self-crosslinking Acrylic Resin-chitosan Derivative Composite Emulsion at Room Temperature[M]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2015.
- [16] GAI S, ZHANG Z, ZOU Y, et al. Effects of Hydrocolloid Injection on the Eating Quality of Pork Analyzed Based on Low-Field Nuclear Magnetic Resonance (Lf-nmr)[J]. *Journal of Food Quality*, 2019: 3536824.
- [17] SUN X, YOUNG J, LIU J, et al. Prediction of Pork Color Attributes Using Computer Vision System[J]. *Meat Science*, 2016, 113: 62—64.