

花椒精油/壳聚糖复合膜的制备及其在猪肉冷藏保鲜中的应用

张萌萌,董蕾,王东芹,张亮亮*,徐建国*

(山西师范大学 食品科学学院,山西 太原 030602)

摘要:为开发具有优良保鲜效果的复合膜,以壳聚糖(chitosan,CS)为成膜基材,花椒精油(*Zanthoxylum* essential oil,ZEO)为抑菌剂,制备花椒精油-壳聚糖复合膜(ZEO/CS),探究不同ZEO添加量对复合膜物理性能、结构及猪肉冷藏保鲜效果的影响。结果表明,随着ZEO添加量的增加,复合膜的厚度、总色差逐渐增大,而其透光率、含水率、溶胀性、水溶性、水蒸气透过率、拉伸强度、断裂伸长率显著下降($P<0.05$)。扫描电子显微镜(scanning electron microscopy,SEM)结果表明复合膜表面变得不均匀并且会出现乳状现象,热重分析(thermogravimetric analysis,TGA)和差示扫描量热法(differential scanning calorimetry,DSC)表明复合膜的热稳定性下降。将不同ZEO添加量复合膜处理的猪肉在4℃冰箱贮藏8d,与壳聚糖膜相比,复合膜的感官得分更高,能很好地保持猪肉的色泽和气味,并且能延缓贮藏期间猪肉pH值、硫代巴比妥酸(thiobarbituric acid,TBA)值、高铁肌红蛋白含量(metmyoglobin, MetMb)和挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)含量的上升速度,可以有效延长保质期。因此,ZEO/CS复合膜可以作为一种有效的活性包装方式,用于肉类的冷藏保鲜。

关键词:花椒精油;壳聚糖;复合膜;理化特征;猪肉保鲜

Zanthoxylum Essential Oil/Chitosan Composite Film: Preparation and Application in Cold Storage of Pork

ZHANG Meng-meng, DONG Lei, WANG Dong-qin, ZHANG Liang-liang*, XU Jian-guo*

(College of Food Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030602, Shanxi, China)

Abstract: A *Zanthoxylum* essential oil/chitosan (ZEO/CS) composite film with excellent preservation effect was prepared with chitosan (CS) as the raw material and *Zanthoxylum* essential oil (ZEO) as the bacteriostatic agent. The effects of different ZEO content on the physical properties, structure, and pork preservation effect of the composite film were studied. The results showed that with the increase in ZEO content, the thickness and total color difference of the composite film gradually increased, while the light transmittance, water content, swelling property, water solubility, water vapor permeability, tensile strength, and elongation at break decreased ($P<0.05$). The scanning electron microscopy (SEM) showed that the surface of the composite film became uneven and emulsified. The thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) showed that the thermal stability of the composite film decreased compared with that of the chitosan film. Pork samples were packed with the composite films with different ZEO content and stored in 4℃ refrigerator for 8 days. The pork samples packed with the composite film had higher sensory score than that packed with the chitosan film. The composite film well maintained the color and smell of pork. During storage, the pork packed with the composite film had smaller increases in pH, thiobarbituric acid (TBA), metmyoglobin (MetMb), and total volatile basic nitrogen (TVB-N) values and longer shelf life. Therefore, ZEO/CS composite film can be used as the effective packaging for the cold storage of meat.

Key words: *Zanthoxylum* essential oil; chitosan; composite film; physiochemical property; pork preservation

基金项目:山西省基础研究计划项目(202103021223256)

作者简介:张萌萌(1999—),女(蒙古),硕士研究生,研究方向:农产品深加工。

*通信作者:徐建国(1971—),男(汉),教授,博士,研究方向:植物资源与食品功能成分;张亮亮(1987—),男(汉),博士研究生,研究方向:天然产物研究与开发。

引文格式:

张萌萌,董蕾,王东芹,等.花椒精油/壳聚糖复合膜的制备及其在猪肉冷藏保鲜中的应用[J].食品研究与开发,2023,44(6):93-101.

ZHANG Mengmeng, DONG Lei, WANG Dongqin, et al. *Zanthoxylum* Essential Oil/Chitosan Composite Film: Preparation and Application in Cold Storage of Pork[J]. Food Research and Development, 2023, 44(6): 93-101.

随着人们生活水平的日益提高,人们对肉类质量提出了更高要求。生鲜猪肉在贮藏过程中极易受到微生物和脂质氧化的影响导致酸败,这严重影响肉类产品的品质和食用价值。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。

壳聚糖(chitosan, CS)是天然多糖中唯一大量存在的碱性氨基多糖,具有独特的分子结构,无毒、生物相容性好、可生物降解,具有抑菌性及良好的成膜性^[1]。然而,它在实际应用中仍存在一些缺陷,如机械性能差、阻隔性能差以及抗菌活性有限^[2]。有研究表明,添加纳米银^[3]、精油^[4]、茶多酚^[5]和其他成分可以改善壳聚糖薄膜的性能。将植物中精油提取物添加到可食用膜中已成为开发新型保鲜膜的重要方向。Zhang等^[6]研究表明壳聚糖与载有龙蒿精油的纳米颗粒的结合能够显著抑制猪肉片的品质劣化,并能够改善其抗氧化及抑菌活性。吴秀华等^[7]研究表明将罗勒精油分散到壳聚糖溶液中制成的保鲜膜能够有效降低复合膜的水蒸气透过率且提升其断裂伸长率,对延长生鲜猪肉的储藏期有明显作用。李维正等^[8]研究表面果胶-迷迭香精油复合膜协同冰温贮藏较冰温贮藏可显著地减缓牛肉贮藏过程中pH值、色度、菌落总数、硫代巴比妥酸反应物、挥发性盐基氮的上升,能够有效延缓牛肉贮藏过程中的品质劣变,延长其货架期。

花椒精油(*Zanthoxylum* essential oil, ZEO)中含有多种生物活性成分,如萜烯类、生物碱、脂类、酮类等成分,具有显著的抑菌作用^[9-10]。刘巧等^[11]研究发现花椒精油对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、枯草芽孢杆菌等的生长均表现出不同程度的抑制作用。但是,目前有关花椒精油用于猪肉保鲜的研究鲜有报道。本研究在CS膜的基础上添加不同含量的花椒精油,制备ZEO/CS复合膜,并对复合膜的厚度、色泽、透光率、机械性能等宏观性能进行测试;同时采用扫描电镜分析(scanning electron microscopy, SEM)、热重分析(thermogravimetric analysis, TGA)及差示扫描量热分析(differential scanning calorimetry, DSC)等手段对复合膜的结构进行表征,并且探讨了ZEO/CS复合膜在猪肉冷藏保鲜中的应用效果,以期食品包装膜提供一种新的选择,并为壳聚糖基复合膜的广泛应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

狮子头花椒:山西省临汾市襄汾县,2020年产;新鲜猪里脊肉:市售;壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 85\%$):山东奥康生物科技有限公司;吐温-80(化学纯)、无水硫酸钠(分析纯):天津市科密欧化学试剂有限公司;冰乙酸(分析纯):天津市光复科技发展有限公司;丙三醇(分析纯):天津市风船化学试剂科技有限公司。

1.2 仪器与设备

紫外可见分光光度计(752N):上海仪电分析仪器有限公司;物性测试仪(Texture Exponent 32):北京微讯超技仪器技术有限公司;多样品组织研磨仪(CE-BO-24):上海测博生物科技发展有限公司;扫描电子显微镜(JSM-7500F):捷欧路(北京)科贸有限公司;差热分析仪(Q200F3):德国(耐驰)仪器公司;热重分析仪(Thermo plus EVO2):瑞士METTLER-TOLEDO公司;电子鼻(PEN3):德国AIRSENSE公司;色差仪(3NH):3NH科技有限公司

1.3 试验方法

1.3.1 ZEO的提取

将40g粉碎后的花椒粒加入1000mL圆底烧瓶中,按1:10(g/mL)的料液比加入蒸馏水,用水蒸气法进行精油的提取。将油水混合物进行乙醚萃取,用无水硫酸钠(Na_2SO_4)干燥,得到花椒精油于4℃冰箱保存。

1.3.2 ZEO/CS复合膜的制备

将1.4g CS溶于0.8%(体积分数)的冰乙酸中,配制成浓度为1.4g/100mL的CS溶液,匀速搅拌4h至完全溶解,加入甘油(甘油添加量相当于壳聚糖质量的40%)搅拌5h,再向其中加入0.2g/100mL的吐温80,同时加入不同添加量的精油[(0.5%、1.0%、1.5%、2.0%(体积分数)搅拌]0.5h,搅拌结束后将其置于真空罐中真空脱气1h,制成ZEO/CS复合膜溶液。将膜液倒入聚四氟乙烯板(10cm $\times$ 5cm $\times$ 0.2cm)中流延成膜,在45℃下干燥6h。

1.3.3 复合膜的性能测定

厚度的测定采用GB/T 6672—2001《塑料薄膜和薄片 厚度测定 机械测量法》的方法。

色泽的测定采用Cai等^[12]的方法。

透光率的测定采用陈凤霞等^[13]的方法。

含水率、溶胀性及水溶性的测定采用连欢^[14]的方法。

水蒸气透过系数的测定采用罗宁宁^[15]的方法。

抗拉强度 (tensile strength, TS) 及断裂伸长率 (elongation at break, EAB) 的测定采用 GB/T 1040.3—2006《塑料 拉伸性能的测定 第3部分: 薄塑和薄片的试验条件》的方法。

1.3.4 复合膜的结构表征

扫描电镜观察: 膜的表面, 用双面胶将薄膜固定在硅片上喷金, 用扫描电镜在 5 kV 加速电压下放大 3 000 倍, 观测不同 ZEO 添加量的 ZEO/CS 复合膜的表面形态, 同时拍摄相应的扫描电镜图片进行后续分析。

热重分析: 在氮气气流下, 以 10 °C/min 的升温速率, 从 30 °C 加热到 600 °C, 记录薄膜样品的热重 (thermal gravity, TG) 和微分热重 (differential thermal gravity, DTG) 曲线^[16]。

差示扫描量热分析: 将样品压片后放进差热分析仪, 以 10 °C/min 的加热速率将其从室温升至 320 °C^[14], 记录薄膜样品的 DSC 曲线。

1.3.5 猪肉的保鲜试验

在无菌条件下, 将猪里脊肉均匀分割成约 10 g 的肉块, 分别用精油添加量为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 的 ZEO/CS 复合膜包裹, 以 CS 膜为对照、于 4 °C 条件下贮藏 8 d, 每隔 2 d 取样 1 次进行感官评价并测定猪肉的色泽、气味、pH 值、硫代巴比妥酸 (thiobarbituric acid, TBA) 值、高铁肌红蛋白含量 (metmyoglobin, MetMb)、挥发性盐基氮 (total volatile basic nitrogen, TVB-N) 含量。

1.3.5.1 感官评价

10 名食品专业人士组成的感官评价小组对不同冷藏时间 (0、2、4、6 d 和 8 d) 的猪里脊肉色泽、气味、组织状态、肉汤状态和黏度 5 项指标进行综合评分, 计算平均值。感官评分标准见表 1。

表 1 感官评分标准

Table 1 Criteria for sensory evaluation

得分	色泽	气味	组织状态	肉汤状态	黏度
10	色泽鲜红, 有光泽	有鲜猪肉特有气味, 完全没有 ZEO 气味, 无其它异味	弹性好, 指压后凹陷可立即恢复	透明澄清, 有鲜猪肉特有香味	表面微干, 不粘手
8	色泽较鲜红, 有光泽	有鲜猪肉气味和淡淡的 ZEO 气味, 无其它异味	弹性较好, 指压后凹陷可恢复	较透明澄清, 稍有猪肉香气	表面较干, 不粘手
6	色泽暗红, 无光泽	猪肉气味比较淡, 有少许 ZEO 气味	弹性一般, 指压后凹陷可缓慢恢复	肉汤较浑浊, 猪肉气味淡	表面干燥, 较粘手
4	色泽灰暗, 无光泽	有腐败气味, 有适量的 ZEO 气味	没有弹性, 指压后凹陷不能恢复	肉汤很浑浊, 无猪肉气味	表面较干燥, 较粘手
2	色泽暗褐色	有强烈的腐败气味和 ZEO 气味	没有弹性, 指压后凹陷明显存在	肉汤很浑浊, 有异味	表面极度干燥, 粘手

1.3.5.2 色泽测定

使用色差仪测定不同浓度 ZEO/CS 复合膜包裹的猪肉的色泽。测量前, 使用标准白板 ($L=51.38$, $a=-0.17$, $b=-1.05$) 进行校准。每个样品取 3 个不同的位置分别测量 L^* (亮度)、 a^* (红色/绿色) 和 b^* (黄色/蓝色) 后取平均值。总色差 ΔE 用以下公式计算。

$$\Delta E = [(L^*-L)^2 + (a^*-a)^2 + (b^*-b)^2]^{0.5}$$

1.3.5.3 挥发性气味测定

把预先处理好的冷鲜肉, 使用保鲜膜密封于相同大小的烧杯中 30 min, 使用电子鼻进行检测。参数设定: 样品量 10 g; 载气为合成干燥空气; 获取时间 120 s; 延滞时间 1 080 s。

1.3.5.4 pH 值的测定

pH 值的测定参照 GB 5009.237—2016《食品安全国家标准 食品 pH 值的测定》的方法。

1.3.5.5 硫代巴比妥酸值的测定

硫代巴比妥酸值测定参照孙娇娇^[17]的方法, 以 TBA 值表示。

1.3.5.6 高铁肌红蛋白含量测定

取 5 g 绞碎的肉馅置于聚乙烯离心管中, 加入 5 mL

的 4 °C 磷酸缓冲液 (pH 6.8, 40 mmol/L), 均质后于 4 °C、10 000 r/min 冷冻离心 15 min, 过滤取上清液, 测定其在 700、572、527 nm 波长处的吸光度 ($A_{700\text{ nm}}$ 、 $A_{572\text{ nm}}$ 、 $A_{527\text{ nm}}$)。MetMb 含量按以下公式计算。

$$\text{MetMb 含量}/\% = \left(1.395 - \frac{A_{572\text{ nm}} - A_{700\text{ nm}}}{A_{527\text{ nm}} - A_{700\text{ nm}}} \right) \times 100$$

1.3.5.7 挥发性盐基氮含量测定

挥发性盐基氮含量测定参照 GB 5009.228—2016《食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定》中半微量定氮法。

1.4 数据统计分析

采用 IBM SPSS 23.0 软件对数据进行统计分析, Origin 2018 软件进行作图。

2 结果与分析

2.1 复合膜的物理性能

2.1.1 精油添加量对复合膜厚度、 ΔE 及透光率的影响
ZEO 添加量对复合膜厚度、 ΔE 及透光率的影响见表 2。

从表 2 中可以看出, 添加精油对复合膜的厚度、

表2 不同 ZEO 添加量对复合膜厚度、 ΔE 及透光率的影响

Table 2 Effects of different ZEO content on the thickness, total color difference, and transmittance of composite films

精油添加量/%	厚度/ μm	ΔE	透光率/%
0	43.5 $\pm$ 3.2 ^b	2.25 $\pm$ 0.13 ^c	91.4 $\pm$ 1.3 ^a
0.5	45.9 $\pm$ 2.4 ^b	2.31 $\pm$ 0.18 ^c	90.3 $\pm$ 1.0 ^a
1.0	46.5 $\pm$ 1.0 ^b	2.70 $\pm$ 0.11 ^b	78.7 $\pm$ 2.9 ^b
1.5	60.4 $\pm$ 3.5 ^a	2.88 $\pm$ 0.30 ^b	74.3 $\pm$ 1.8 ^c
2.0	56.4 $\pm$ 1.0 ^a	3.51 $\pm$ 0.07 ^a	70.2 $\pm$ 3.3 ^c

注:同列不同字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

ΔE 、透光率有影响。随着精油添加量的增加,复合膜的厚度先增加后减小,当精油添加量为 1.5% 时,相较于对照增加了 38.85%,此后添加量继续增加,膜的厚度稍有降低,但变化不显著。原因可能是精油是膜中主要的疏水性成分,精油添加量过大会导致膜的水分含量降低,这就使得膜的厚度减小。另外,在复合膜形成的过程中,分子间不断相互运动,从而形成不同厚度的复合膜^[13]。复合膜的 ΔE 值随精油添加量的增加而增加,这是因为精油本身是淡黄色油状物,精油的加入使得 CS 膜的色泽发生了变化,添加量越多颜色越深。透光率随着精油添加量 (1.0%~2.0%) 的增加而明显降低,原因可能是当添加了精油后,复合膜表面变得不均匀并且乳化程度增加,因此透光率降低。

2.1.2 精油添加量对复合膜含水率、溶胀性、水溶性及水蒸气透过率的影响

ZEO 添加量对复合膜含水率、溶胀性、水溶性及水蒸气透过率的影响见表 3。

表3 不同 ZEO 添加量对复合膜含水率、溶胀性、水溶性及水蒸气透过率的影响

Table 3 Effects of different ZEO content on water content, swelling, water solubility, and water vapor permeability of composite films

精油添加量/%	含水率/%	溶胀性/%	水溶性/%	水蒸气透过率/ [g·m/(m ² ·h·Pa)]
0	33.2 $\pm$ 0.7 ^a	147.7 $\pm$ 5.7 ^a	18.3 $\pm$ 0.1 ^a	372.8 $\pm$ 3.0 ^b
0.5	32.6 $\pm$ 0.5 ^a	122.1 $\pm$ 1.7 ^b	17.1 $\pm$ 0.3 ^b	383.1 $\pm$ 7.6 ^a
1.0	29.7 $\pm$ 0.8 ^b	87.9 $\pm$ 3.4 ^c	15.9 $\pm$ 0.5 ^c	360.8 $\pm$ 3.7 ^c
1.5	28.8 $\pm$ 1.9 ^b	58.1 $\pm$ 4.5 ^d	15.5 $\pm$ 0.6 ^c	341.5 $\pm$ 3.7 ^d
2.0	28.7 $\pm$ 0.7 ^b	32.8 $\pm$ 3.8 ^c	14.5 $\pm$ 0.7 ^d	276.8 $\pm$ 4.8 ^c

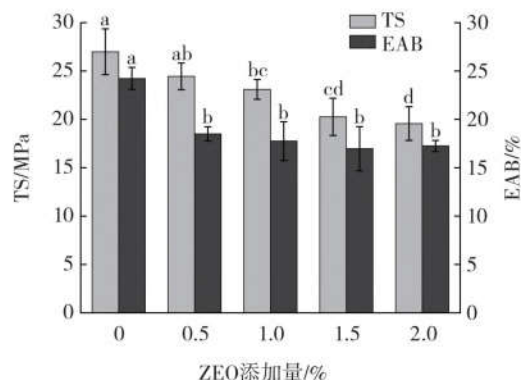
注:同列不同字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

从表 3 可以看出,复合膜的含水率溶胀性及水溶性随着精油添加量的增加而逐渐下降,可能是由于精油是一种疏水性和高度复杂的混合物,加入精油后减少了能够与分子间形成氢键的亲水基团,增加了复合膜的疏水基团,从而降低了 ZEO/CS 复合膜的含水率、溶胀性及水溶性。水蒸气透过率随着精油添加量的增加先增加后降低 ($P<0.05$),ZEO 添加量为 0.5% 时最

大,这可能是由于精油的加入使得 CS 膜结构形成了少量的孔隙,在一定程度上增加了水蒸气运动的通道数量,使水分子扩散更加活跃^[18]。ZEO 添加量为 0.5%~2.0% 时,随着精油添加量的增加水蒸气透过率显著下降 ($P<0.05$),这可能是因为精油的加入增加了 ZEO/CS 复合膜的疏水性,而水蒸气主要透过膜的亲水区域,因此复合膜的水蒸气透过率减小。

2.1.3 精油添加量对复合膜机械性能的影响

精油添加量对复合膜机械性能的影响见图 1。



不同字母表示组间差异显著 ($P<0.05$)。

图1 不同 ZEO 添加量对复合膜机械性能的影响

Fig.1 Effects of different ZEO content on mechanical properties of composite films

由图 1 可知,相较于对照,添加了精油 (除 0.5% 添加量外) 后 ZEO/CS 复合膜的 TS 显著下降 ($P<0.05$),从 26.99 MPa 下降到 19.56 MPa; 同样,添加了精油的复合膜 EAB 显著下降,从 24.23% 下降到 18.50%,但是随着精油添加量的增加 EAB 没有显著变化。原因可能是精油是一种疏水性物质,将其添加到膜液中后,会削弱壳聚糖分子间的相互作用,降低复合膜的内聚力,从而使得复合膜的 TS 和 EAB 下降。有研究表明,肉桂精油的添加量较低时,壳聚糖肉桂精油膜的 TS 和 EAB 呈现下降趋势^[19]。

2.2 复合膜的结构表征

2.2.1 扫描电镜分析

不同 ZEO 添加量的 ZEO/CS 复合膜的 SEM 图见图 2。

从图 2 中可以看出,CS 膜表面光滑且均匀,没有明显的孔隙或裂纹,表明形成了有序的 CS 基质。当添加了精油后,复合膜表面开始变得不均匀并且出现了乳化现象,这可能是由于在干燥过程中 CS 的黏度促进了脂质的积累,使油滴的流动性降低,最终使聚合物中的精油凝结,造成了复合膜表面不均匀^[20]。有研究表明当柠檬精油和肉桂精油掺入壳聚糖膜时,也观察到类似的现象^[21]。综上,精油添加量的增加,会导致复合膜表面不均匀。

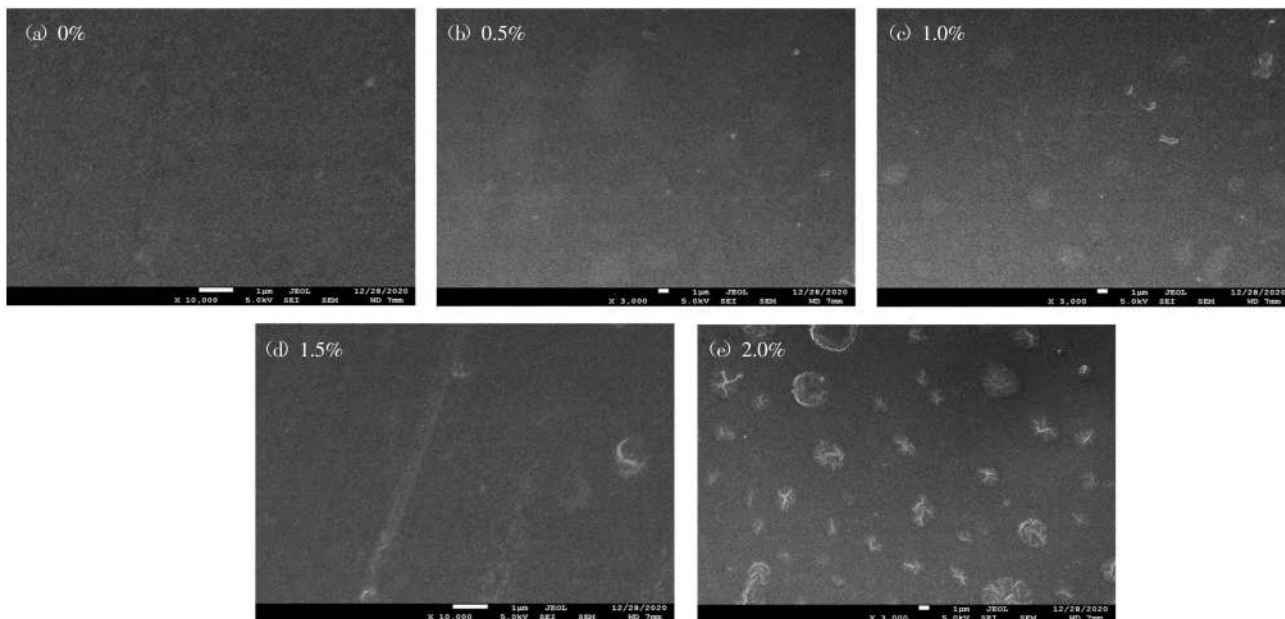
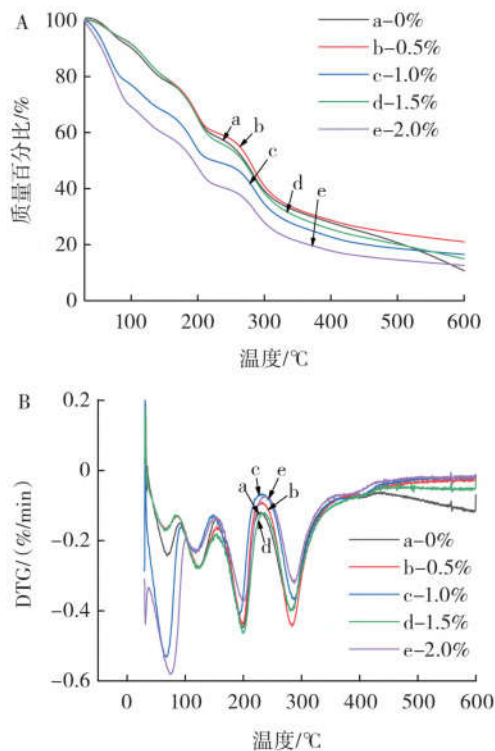


图2 不同ZEO添加量复合膜的扫描电镜图

Fig.2 Scanning electron microscopy of composite films with different ZEO content

2.2.2 热重分析

图3A为ZEO/CS复合膜的热重(TG)曲线,表示复合膜失重与温度的关系。图3B为CS膜及ZEO/CS复合膜的微分热重(DTG)曲线,表示复合膜失重变化率与温度的关系。



A.TG曲线;B.DTG曲线。

图3 复合膜的TG曲线和DTG曲线

Fig.3 Thermogravimetric and differential thermogravimetric curves of composite films

由图3A可知,失重可以分为3个阶段:第一阶段,温度为50℃~150℃,此阶段的质量损失是由于ZEO/CS复合膜中水分以及残余冰乙酸的蒸发;第二阶段为150℃~250℃,此阶段是CS聚合物降解分解的过程,在这个温度范围内,复合膜发生了显著的失重,与对照相比,复合膜的热降解温度降低,分析可能是由于CS基团与精油分子的基团间相互作用的结果;第三阶段发生在250℃~600℃,可能为甘油的热分解过程。当加入精油时,复合膜在第一和第二阶段的失重明显升高,说明添加精油降低了各组分物质原本的热降解温度,使得复合膜的热稳定性下降。由图3B可知,在200℃以及290℃附近薄膜发生的分解最为剧烈。这说明精油的加入在一定程度上降低了复合膜的热稳定性。

2.2.3 差示扫描量热分析

差示扫描量热分析ZEO/CS复合膜热学性能的结果如图4所示。

由图4可知,在50℃~100℃出现一些小峰,这些峰的出现主要是由于精油的释放以及水分的挥发。相比于对照,ZEO/CS复合膜的吸收峰位置偏左移,且峰的强度有所降低,说明精油的加入可以降低膜的热稳定性。同时可以发现ZEO/CS复合膜以及CS膜的熔融温度均在280℃左右,但是复合膜的熔融温度低于CS膜,这说明精油的加入对CS分子的有序程度和结晶度具有一定的影响^[29]。

2.3 ZEO/CS复合膜对猪里脊肉冷藏保鲜的质量评价

2.3.1 贮藏期间猪里脊肉感官评分及色泽的变化

贮藏期间不同处理的猪里脊肉感官评分和 a^* 的变化见图5。

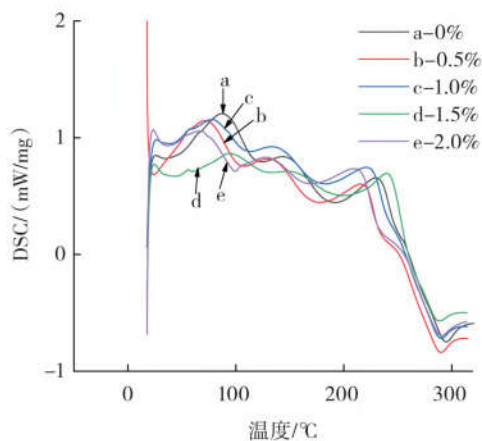
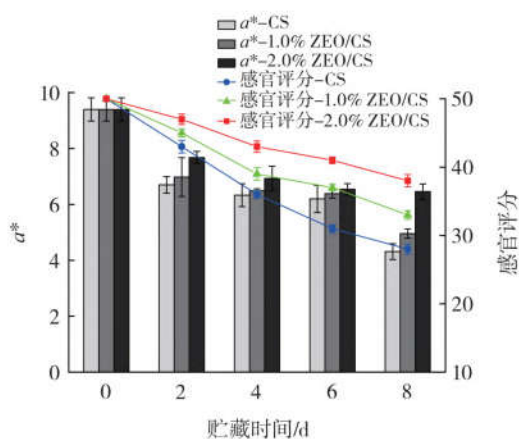


图4 不同ZEO添加量的复合膜DSC曲线

Fig.4 Differential scanning calorimetric curves of composite films with different ZEO content

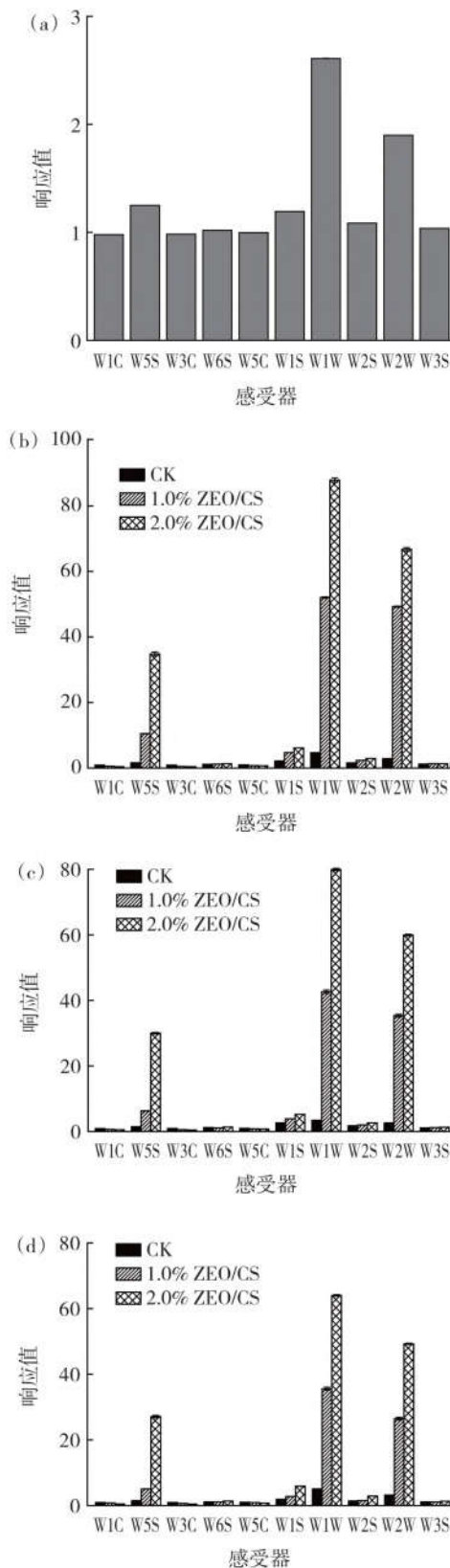
图5 贮藏期间猪肉感官评分及 a^* 的变化Fig.5 Changes in sensory score and a^* of pork during storage

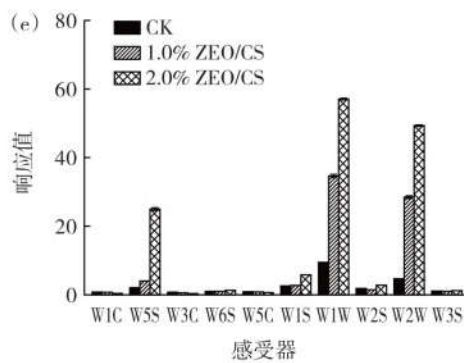
由图5可知,随着贮藏时间的延长猪肉样品的感官评分及色差逐渐降低。猪肉在贮藏时期色泽的变化、腐败气味的产生以及状态变差,主要是微生物生长和脂质氧化所致。在0~8 d贮藏过程中对照的感官评分最低,其次是1.0% ZEO/CS复合膜,最后是2.0% ZEO/CS复合膜。这可能是因为精油具有抑菌性,可以抑制微生物生长,因此ZEO/CS复合膜能够明显抑制猪肉的腐败变质,并且维持猪肉的感官品质和延长保质期。

a^* 越大,猪肉越红,则其被氧化的程度越低。随着贮藏时间的延长,各组 a^* 均下降,但是下降的程度不同,其中对照的 a^* 下降最快,其次为ZEO/CS复合膜。对照的 a^* 下降可能是猪肉样品的氧合肌红蛋白被氧化成高铁肌红蛋白,从而呈现出褐色,使得 a^* 下降较快,而ZEO/CS复合膜能够在一定程度上减缓氧合肌红蛋白的氧化,因此 a^* 下降较缓慢。这表明添加精油后制备的ZEO/CS复合膜能够很好地延缓猪肉样品在贮藏期间 a^* 的下降,保持猪肉样品良好的色泽。

2.3.2 贮藏期间猪肉挥发性气味的变化

PEN3电子鼻共有10根传感器,每一个传感器针对气味有不同的响应值,图6为电子鼻各传感器对贮藏0(鲜肉)、2、4、6、8 d时猪里脊响应值的变化。





(a)~(e) 分别表示贮藏 0、2、4、6、8 d; CK 为未包膜的猪里脊肉。

图 6 电子鼻各传感器对不同贮藏时间猪里脊肉响应值的变化

Fig.6 Changes in response values of electronic nose sensors to pork stored for

由图 6(a) 可知,猪里脊肉在 0 d 中 W1W(硫化物)

和 W2W(硫化氢类)传感器的响应值较大。由图 6(b) 可知,贮藏 2 d 时 W5S(氮氧化物)、W1W(硫化物)和 W2W(硫化氢类)传感器的响应值变化最为明显。由图 6(c)、(d) 和 (e) 可知,随着贮藏时间的增加, W5S(氮氧化物)、W1W(硫化物)和 W2W(硫化氢类)传感器的响应值变化逐渐降低。另外,随着精油添加量的增加, W5S(氮氧化物)、W1S(甲基类)、W1W(硫化物)和 W2W(硫化氢类)传感器的响应值呈现出逐渐上升的趋势,与此同时其他传感器的响应值没有明显变化。由此可见,猪肉样品的响应值变化与复合膜中精油的添加量有关。

2.3.3 贮藏期间猪里脊肉 pH 值、硫代巴比妥酸、高铁肌红蛋白、挥发性盐基氮的变化

不同 ZEO 添加量对贮藏期间猪里脊肉 pH 值、TBA 值、MetMb 含量、TVB-N 含量的影响见表 4。

表 4 不同 ZEO 添加量对贮藏期间猪里脊肉 pH 值、TBA 值、MetMb 含量、TVB-N 含量的影响

Table 4 Effect of different ZEO content on in the pH value, TBA value, MetMb content, and TVB-N content of pork during storage

贮藏时间/d	pH 值			TBA 值/(mg MDA/kg)			MetMb 含量/%			TVB-N 含量/(mg/100 g)		
	0%	1.0%	2.0%	0%	1.0%	2.0%	0%	1.0%	2.0%	0%	1.0%	2.0%
0	5.89±0.03 ^d	5.89±0.03 ^c	5.89±0.03 ^c	0.15±0.01 ^c	0.15±0.01 ^c	0.15±0.01 ^c	16.2±0.7 ^c	16.2±0.7 ^c	16.2±0.7 ^c	5.4±0.7 ^c	5.4±0.7 ^c	5.4±0.7 ^d
2	5.84±0.03 ^c	5.81±0.04 ^d	5.86±0.01 ^c	0.31±0.00 ^d	0.30±0.00 ^d	0.28±0.01 ^d	24.0±0.7 ^d	20.1±0.7 ^d	18.7±0.2 ^d	9.6±0.4 ^d	8.0±0.4 ^d	7.7±0.4 ^c
4	6.13±0.02 ^c	6.09±0.01 ^b	5.89±0.03 ^c	0.51±0.00 ^c	0.41±0.01 ^c	0.38±0.00 ^c	51.0±0.2 ^c	42.9±0.3 ^c	39.8±0.0 ^c	16.3±0.4 ^c	15.3±0.4 ^c	14.8±0.4 ^b
6	6.19±0.04 ^b	6.11±0.03 ^b	6.01±0.03 ^b	1.05±0.00 ^b	0.48±0.00 ^b	0.45±0.01 ^b	53.7±0.2 ^b	48.7±0.5 ^b	46.7±0.9 ^b	18.3±0.4 ^b	17.1±0.4 ^b	15.6±0.4 ^b
8	6.35±0.02 ^a	6.18±0.02 ^a	6.15±0.01 ^a	1.24±0.01 ^a	0.64±0.00 ^a	0.62±0.00 ^a	61.4±0.9 ^a	57.3±0.7 ^a	54.0±1.2 ^a	20.1±0.9 ^a	18.9±0.4 ^a	16.7±0.4 ^a

注:同列中不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

从表 4 可以看出,贮藏期间精油添加量的增加对猪肉 pH 值、硫代巴比妥酸(TBA)值、高铁肌红蛋白含量(MetMb)和挥发性盐基氮含量(TVB-N)都有影响。在储存 2 d 时猪肉样品的 pH 值降低,可能是因为膜溶液中存在冰乙酸,导致成膜制剂的 pH 值较低^[1]。此后,所有猪肉样品的 pH 值都随着贮藏时间的延长而增加,其中复合膜与对照之间有明显差异,但是不同精油添加量之间差异不明显。这些结果表明加入精油后,对猪肉贮藏过程中 pH 值的增加具有明显的抑制效果,抑制作用的大小与膜中精油添加量具有一定的关系,曲文娟等^[23]发现胶原蛋白/壳聚糖膜可以减缓 pH 值的增加,与本试验结果相符。

脂肪氧化是肉类变质的主要原因之一,TBA 值通常用于评估猪肉的脂质氧化程度^[24],TBA 值在 0.202 mg MDA/kg~0.664 mg MDA/kg 时属于新鲜肉,大于 1.000 mg MDA/kg 属于变质肉^[25]。猪肉样品的初始 TBA 值为 0.15 mg MDA/kg,处于新鲜肉状态,随着贮藏时间的延长,各组的 TBA 值均呈现上升的趋势,但上升的程度不同。从 2 d 开始,复合膜的 TBA 值均低于对照。在 6 d 时对照的 TBA 值大于 1.000 mg MDA/kg,表明其已经变质,而在 8 d 时复合膜 TBA 值小于

0.664 mg MDA/kg,表明仍处于新鲜状态。以上结果表明,ZEO/CS 复合膜中的精油被释放,从而抑制猪肉的脂质氧化。同样,一些研究人员还发现,在 CS 膜中加入抑菌剂(如茶多酚和精油)可显著延缓猪肉中的脂肪氧化^[26-27],与本试验结果相似。

在贮藏期间,所有猪肉样品的高铁肌红蛋白(MetMb)含量均随时间的延长而显著增加($P<0.05$),且猪肉逐渐由红色变为褐色,这可能是高铁肌红蛋白的积累导致的。另外,从第 2 天开始,对照的 MetMb 始终高于复合膜。原因可能是复合膜中的精油具有清除肉中产生自由基的能力,因此 ZEO/CS 复合膜可以显著降低猪肉样品中 MetMb 的含量,提高样品保鲜效果。

TVB-N 是蛋白质腐败的主要产物,通常用于评估猪肉中蛋白质的降解^[28]。肉类评价标准:TVB-N<15 mg/100 g 为一级新鲜肉;TVB-N<20 mg/100 次级新鲜肉的;当肉中 TVB-N>20 mg/100 g,表明该肉已经腐败变质^[29]。由表 4 可知,随着贮藏时间的延长,每组猪肉样品的 TVB-N 值整体上均显著上升($P<0.05$),当贮藏时间到 8 d 时,对照的 TVB-N 达到 20.1 mg/100 g,表明肉已经腐败变质,而复合膜的 TVB-N 值均低于 20 mg/100 g。另外,对照的 TVB-N 明显高于复合膜,说

明 ZEO/CS 复合膜对猪肉的贮藏效果较好,可以延长猪肉的贮藏期。其他研究人员还发现了添加香料提取物和茶多酚的 CS 膜可以抑制猪肉在贮藏期间 TVB-N 增加^[30]。

3 结论

本试验将 ZEO 与 CS 共混,以达到改善 CS 膜性能的目的。结果表明,随着 ZEO 添加量的增加,复合膜的厚度和 ΔE 呈现增大的趋势,而复合膜的透光率、含水率、溶胀性、水溶性、水蒸气透过率、拉伸强度、断裂伸长率下降,适用于食品的包装。SEM 表明 ZEO 的加入会使复合膜表面变得不均匀并且会出现乳化现象。TGA 和 DSC 分析表明 ZEO 的加入会降低复合膜的热稳定性。综上所述,ZEO 的加入可在一定程度上改善复合膜的性能。ZEO/CS 复合膜对猪肉的保鲜效果受 ZEO 添加量的影响,不同处理的猪肉在 4℃ 冰箱中冷藏保存,随着贮藏时间的延长,ZEO/CS 复合膜的感官评分始终优于对照,且色泽、电子鼻、pH 值、硫代巴比妥酸值、高铁肌红蛋白含量、挥发性盐基氮含量等指标也均较优,说明 ZEO/CS 复合膜对猪肉保鲜具有良好的效果。

参考文献:

- [1] CHANG W, LIU F, SHARIF H R, et al. Preparation of chitosan films by neutralization for improving their preservation effects on chilled meat[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 90: 50–61.
- [2] WANG H X, QIAN J, DING F Y. Emerging chitosan-based films for food packaging applications[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(2): 395–413.
- [3] WU Z G, ZHOU W, PANG C S, et al. Multifunctional chitosan-based coating with liposomes containing laurel essential oils and nanosilver for pork preservation[J]. Food Chemistry, 2019, 295: 16–25.
- [4] VIEIRA B B, MAFRA J F, DA ROCHA BISPO A S, et al. Combination of chitosan coating and clove essential oil reduces lipid oxidation and microbial growth in frozen stored tambaqui (*Colossoma macropomum*) fillets[J]. LWT—Food Science and Technology, 2019, 116: 108546.
- [5] ZHOU Y, XU T L, ZHANG Y, et al. Effect of tea polyphenols on curdlan/chitosan blending film properties and its application to chilled meat preservation[J]. Coatings, 2019, 9(4): 262.
- [6] ZHANG H Y, LIANG Y, LI X L, et al. Effect of chitosan-gelatin coating containing nano-encapsulated tarragon essential oil on the preservation of pork slices[J]. Meat Science, 2020, 166: 108137.
- [7] 吴秀华, 罗欣, 何鹏. 壳聚糖精油复合涂膜对生鲜猪肉的保鲜效果研究[J]. 食品科技, 2022, 47(6): 140–145.
WU Xiuhua, LUO Xin, HE Peng. Effect of coating treatment by chitosan-basil oil solution on preservation of fresh pork[J]. Food Science and Technology, 2022, 47(6): 140–145.
- [8] 李维正, 杨丽华, 韩玲, 等. 果胶-迷迭香精油复合膜协同冰温贮藏对牛肉保鲜的影响[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(20): 146–151.
LI Weizheng, YANG Lihua, HAN Ling, et al. Effect of pectin-rosemary essential oil composite film cooperating with ice temperature storage in beef preservation[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(20): 146–151.
- [9] DE LARA DE SOUZA J G, TOLEDO A G, WALERIUS A H, et al. Chemical composition, antimicrobial, repellent and antioxidant activity of essential oil of *Zanthoxylum caribaeum* Lam[J]. Journal of Essential Oil Bearing Plants, 2019, 22(2): 380–390.
- [10] 杜云霄, 袁小钧, 蔡雪梅, 等. E-Nose 结合 GC-MS 分析两种花椒精油成分及其抑菌活性研究[J]. 中国调味品, 2022, 47(3): 164–169.
DU Yunxiao, YUAN Xiaojun, CAI Xuemei, et al. Analysis of two kinds of *Zanthoxylum bungeanum* essential oils by E-nose combined with GC-MS and their antibacterial activities[J]. China Condiment, 2022, 47(3): 164–169.
- [11] 刘巧, 钟灵允, 曾佳恒, 等. 7 种芸香科植物精油抑菌活性的研究[J]. 中国食品添加剂, 2020, 31(5): 37–41.
LIU Qiao, ZHONG Lingyun, ZENG Jiaheng, et al. Study on the antibacterial activity of essential oils from seven species in the Rutaceae family[J]. China Food Additives, 2020, 31(5): 37–41.
- [12] CAI L Y, WANG Y R. Physicochemical and antioxidant properties based on fish sarcoplasmic protein/chitosan composite films containing ginger essential oil nanoemulsion[J]. Food and Bioprocess Technology, 2021, 14(1): 151–163.
- [13] 陈凤霞, 曹军, 刘玉梅. 啤酒花浸膏对壳聚糖/聚乙烯双层膜的性能影响及释放行为[J]. 食品科学, 2021, 42(3): 219–226.
CHEN Fengxia, CAO Jun, LIU Yumei. Effect of hops extract on the properties and release behavior of chitosan/polyethylene bilayer film[J]. Food Science, 2021, 42(3): 219–226.
- [14] 连欢. 控释抗菌壳聚糖精油复合膜的制备、性能及在桃果实上的应用[D]. 泰安: 山东农业大学, 2020.
LIAN Huan. Preparation and properties of controlled release antibacterial chitosan essential oil composite film and application in peach[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2020.
- [15] 罗宁宁. 壳聚糖—肉桂精油可食性膜的制备、性能及应用研究[D]. 上海: 上海应用技术学院, 2016.
LUO Ningning. Research on preparation, performance and applications of chitosan-cinnamon oil edible film[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Technology, 2016.
- [16] WANG X C, YONG H M, GAO L, et al. Preparation and characterization of antioxidant and pH-sensitive films based on chitosan and black soybean seed coat extract[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 56–66.
- [17] 孙娇娇. 苹果幼果多酚壳聚糖复合膜性质及对鱼肉保鲜作用的研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2017.
SUN Jiaojiao. Study on the properties of polyphenol chitosan composite film from apple young fruit and its fresh-keeping effect on fish[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2017.
- [18] 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.
- [19] LECETA I, GUERRERO P, IBARBURU I, et al. Characterization and antimicrobial analysis of chitosan-based films[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 116(4): 889–899.
- [20] KAMKAR A, MOLAEI-AGHAEI E, KHANJARI A, et al. Nanocomposite active packaging based on chitosan biopolymer loaded with nano-liposomal essential oil: Its characterizations and effects on microbial, and chemical properties of refrigerated chicken breast fillet[J]. International Journal of Food Microbiology, 2021, 342: 109071.

- [21] LEE J Y, GARCIA C V, SHIN G H, et al. Antibacterial and antioxidant properties of hydroxypropyl methylcellulose-based active composite films incorporating oregano essential oil nanoemulsions[J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 106: 164-171.
- [22] 李铁铭, 张芸丹, 赵靓, 等. 姜精油制备聚乳酸基多功能食品活性包装研究[J]. 中国果菜, 2020, 40(10): 9-15, 25.
LI Yiming, ZHANG Yundan, ZHAO Liang, et al. Preparation of polylactic acid based multifunctional food active packaging with ginger essential oil[J]. China Fruit & Vegetable, 2020, 40(10): 9-15, 25.
- [23] 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 Wenjuan, SONG Yating, ZHANG Xinxin, et al. Preparation of collagen-chitosan film and its preservation of pork[J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(3): 89-98.
- [24] 裘红权, 沈小铁, 刘璟, 等. 脂质过氧化在环境污染物生化效应研究中的应用与展望[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2021, 47(5): 543-556.
QIU Hongquan, SHEN Xiaotie, LIU Jing, et al. Application and prospect of lipid peroxidation in the study of biochemical effects of environmental pollutants[J]. Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Sciences), 2021, 47(5): 543-556.
- [25] 张慧芸, 郭新宇. 丁香精油-壳聚糖复合可食性膜对生肉糜保鲜效果的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(18): 196-200.
ZHANG Huiyun, GUO Xinyu. Effect of clove essential oil-chitosan composite edible film on the freshness of raw minced meat[J]. Food Science, 2014, 35(18): 196-200.
- [26] VENKATACHALAM K, LEKJING S. A chitosan-based edible film with clove essential oil and nisin for improving the quality and shelf life of pork patties in cold storage[J]. RSC Advances, 2020, 10(30): 17777-17786.
- [27] ZHAO S M, LI N N, LI Z, et al. Shelf life of fresh chilled pork as affected by antimicrobial intervention with nisin, tea polyphenols, chitosan, and their combination[J]. International Journal of Food Properties, 2019, 22(1): 1047-1063.
- [28] RUAN C C, ZHANG Y M, SUN Y, et al. Effect of sodium alginate and carboxymethyl cellulose edible coating with epigallocatechin gallate on quality and shelf life of fresh pork[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 141: 178-184.
- [29] ZHANG Y, ZHOU L B, ZHANG C, et al. Preparation and characterization of curdlan/polyvinyl alcohol/thyme essential oil blending film and its application to chilled meat preservation[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 247: 116670.
- [30] LIU T, LIU L, GONG X M, et al. Fabrication and comparison of active films from chitosan incorporating different spice extracts for shelf life extension of refrigerated pork[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 135: 110181.

加工编辑: 张立娟
收稿日期: 2022-08-02