

doi: 10.12301/spxb202100937

文章编号: 2095-6002(2022)04-0148-11

引用格式: 刘金铭, 范旭, 孔保华, 等. 添加肉桂醛的海藻酸钠/蟹壳粉双交联水凝胶吸水衬垫对冷却肉的保鲜效果[J]. 食品科学技术学报, 2022, 40(4): 148-158.



LIU Jinming, FAN Xu, KONG Baohua, et al. Effect of sodium alginate/crab shell powder bi-crosslinked water absorbent pad added with cinnamaldehyde on preservation of chilled meat [J]. Journal of Food Science and Technology, 2022, 40(4): 148-158.

添加肉桂醛的海藻酸钠/蟹壳粉双交联水凝胶吸水衬垫对冷却肉的保鲜效果

刘金铭, 范旭, 孔保华, 王辉*

(东北农业大学食品学院, 黑龙江哈尔滨 150030)

摘要: 托盘包装的冷却肉在4℃贮藏过程中会流出血水并聚积在包装盒底部, 血水与肉长时间接触不仅易滋生微生物, 还会影响肉的颜色, 加速冷却肉的腐败变质, 缩短货架期。以脱乙酰基蟹壳粉为天然交联剂, 不同体积分数的肉桂醛(0.3%、0.6%、0.9%、1.2%)为抑菌剂, 获得了高强度、高吸水性的双交联海藻酸钠抑菌水凝胶吸水衬垫, 用于吸收冷却肉在贮藏过程中渗出的血水。结果表明: 脱乙酰基蟹壳粉与海藻酸钠之间发生了Ca²⁺交联和聚电解质相互作用, 肉桂醛的加入可显著改善材料的性能, 当肉桂醛体积分数为0.6%与0.9%时, 水凝胶吸水衬垫的结构更加致密并具有优异的溶胀性能、机械强度和抑菌能力。与未用吸水衬垫和使用木纤维吸水纸的处理组相比, 海藻酸钠/蟹壳粉抑菌水凝胶吸水衬垫处理组冷却肉的pH值、挥发性盐基氮值、菌落总数与挥发性气味等指标的增幅显著降低($P < 0.05$), 且汁液流失率少, 汁液封存率为100%。海藻酸钠/蟹壳粉抑菌水凝胶吸水衬垫使用天然来源的蟹壳粉作为交联剂, 脱乙酰基蟹壳粉与海藻酸钠形成双交联网络结构, 不仅提高了材料的机械性能与凝胶强度, 而且可提高废弃物的综合利用率, 显示出了高于商业吸水衬垫的溶胀率, 吸收冷却肉渗出物时可将渗出物封存于网状结构内部而不溢出, 在减缓冷却肉微生物增殖和延长保质期方面具有一定优势。

关键词: 冷却肉保鲜; 海藻酸钠; 蟹壳粉; 双交联水凝胶膜; 肉桂醛

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

冷却肉是指畜禽宰后经过充分冷却, 并在后续的加工、贮运和销售过程中始终保持在-1~7℃的生鲜肉^[1]。与热鲜肉和冷冻肉相比, 冷却肉质地柔软有弹性、滋味鲜美、营养价值高; 但是冷却肉在贮藏过程中由于微生物的增殖加剧了蛋白质和脂肪的氧化分解, 使其产生异味, 降低了外观品质, 特别是产生的黏液会加快冷却肉的腐败变质^[2]。目前用于解决冷却肉在贮藏过程中产生渗出物的方法主要有改善包装方式(如真空包装、气调包装等), 浸

泡保鲜液(包含合成保鲜剂或天然保鲜剂), 在冷却肉表面涂抹可食用涂膜以及在冷却肉包装盒底部使用吸水垫等^[3-4]。而使用吸水垫成本低、安全性高, 不会改变冷却肉原本的感官特性, 因此已成为市面上最常用的防止冷却肉渗出物污染的方式。目前最常见的商用吸水衬垫是木纤维吸水纸, 其制备工艺较为复杂、吸收率低、无抑菌效果, 且吸收的液体可能会渗出并发生反向迁移, 导致冷却肉仍会在贮藏过程中接触到自身的渗出物, 保鲜效果不理想^[5-6]。

收稿日期: 2021-12-30

基金项目: 黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划项目(UNPYSCT-2018164)。

第一作者: 刘金铭, 女, 硕士研究生, 研究方向为畜产品加工。

* 通信作者: 王辉, 女, 讲师, 博士, 主要从事食品保鲜与包装技术方面的研究。

海藻酸钠(sodium alginate, SA)水凝胶是一种具有三维网状结构的特殊吸水性材料,常被应用于生物医疗、组织工程等领域,但在食品包装吸水衬垫领域的应用研究很少^[7]。SA优异的闭合性与溶胀性,可以作为传统木纤维吸水纸的潜在替代品,但其制备方式大多使用非天然的化学交联剂,不利于环保。如何制备出绿色海藻酸钠水凝胶吸水衬垫是研究的热点。

蟹壳是螃蟹类食品加工的主要废弃物,由约80%的CaCO₃和20%的甲壳素组成。甲壳素经过脱乙酰基处理后可暴露出活性较高的氨基(NH₂),在葡萄糖酸内酯[D-(+)-gluconic acid δ-lactone, GDL]存在的条件下,脱乙酰基处理后蟹壳粉中的CaCO₃会逐渐溶解成Ca²⁺,而NH₂会被H⁺质子化从而形成NH₃⁺,Ca²⁺可与海藻酸钠的-COO⁻之间形成Ca²⁺交联,而NH₃⁺可以与-COO⁻形成聚电解质相互作用,从而得到绿色高强度双交联水凝胶吸水衬垫。此外,肉桂醛(cinnamyl aldehyde, CA)是肉桂植物中提取的肉桂精油的主要生物活性成分,具有高抗菌性、抗炎性和抗氧化性,对多种致病性微生物的生长均有较强的抑制作用,因此选用肉桂醛作为水凝胶吸水衬垫的抑菌剂,以提高材料的抑菌性能^[8]。

本研究选用负载不同体积分数肉桂醛的海藻酸钠水凝胶吸水衬垫用于冷却肉的托盘包装,在4℃条件与未用吸水垫处理组、使用木纤维吸水纸处理组对比,探究肉桂醛对吸水衬垫性能的影响,同时分析10d内冷却肉的pH值、挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)值、菌落总数、汁液流失率、汁液封存率与挥发性气味的变化,以期为冷却肉的保鲜提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

猪里脊肉、木纤维吸水纸,哈尔滨比优特超市,梭子蟹,哈尔滨南极市场。

SA、CA、GDL,上海阿拉丁试剂有限公司;平板计数琼脂,青岛高科园海博生物技术有限公司。

1.2 仪器与设备

FE20K型pH计,上海梅特勒-托利多仪器设备有限公司;Mastersizer 3000型激光粒度仪,上海丝百吉仪器公司;Nicolet is50型傅里叶变换红外光谱,赛

默飞世尔科技(中国)有限公司;S-3400N型钨灯丝扫描电子显微镜,日本日立公司;PEN3型便携式电子鼻气味分析仪,德国Airsense公司。

1.3 实验方法

1.3.1 脱乙酰基蟹壳粉的制备

去除蟹壳内其他成分后,用超微粉碎机将蟹壳进行粉碎处理至平均粒径达10 μm左右。将粉碎后的蟹壳粉(crab shell powder, CSP)加入质量分数为5%的氢氧化钠溶液中,在65℃的条件下剧烈搅拌5h,进行脱蛋白处理。将脱蛋白后得到的蟹壳粉反复水洗直至pH值为7后过滤,加入体积分数为95%的乙醇水溶液中[料液比(g/mL)为1:1.5],在室温下搅拌6h进行脱色处理,最后进行过滤、烘干。将得到的蟹壳粉加入质量分数为33%的氢氧化钠溶液中,在100℃下加热搅拌3h后,过滤水洗到pH值为7,最终得到脱乙酰基蟹壳粉(deacetylated CSP, dCSP),激光粒度仪测得其平均粒径为7.9 μm。

1.3.2 抑菌水凝胶吸水衬垫的制备

配制质量分数2%的海藻酸钠水溶液,完全溶解后,加入制备好的dCSP,使其与海藻酸钠的质量比为1:2,并加入等质量的甘油。用磁力搅拌器搅拌均匀后向混合溶液中缓慢滴加0.9 mL质量分数为30%的葡萄糖酸内酯。混合均匀后向溶液中滴加肉桂醛,最终形成肉桂醛体积分数(以溶液总体积计)为0.3%、0.6%、0.9%、1.2%的混合溶液,充分搅拌后将混合溶液倒入模具中,将未加入肉桂醛的海藻酸钠/蟹壳粉双交联水凝胶吸水衬垫命名为dSG,负载不同体积分数肉桂醛的双交联水凝胶吸水衬垫分别命名为dSG/CA0.3、dSG/CA0.6、dSG/CA0.9、dSG/CA1.2,自然干燥后的水凝胶膜放入恒温恒湿箱(温度为30℃,相对湿度为55%)中平衡48h后用于后续测试。

1.3.3 抑菌水凝胶吸水衬垫结构与性能表征

1.3.3.1 抑菌水凝胶吸水衬垫结构测定

利用傅里叶红外光谱对不同抑菌水凝胶吸水衬垫的结构进行表征,选定的波长范围为4000~400 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数为32次。

1.3.3.2 抑菌水凝胶吸水衬垫机械性能测定

利用质构仪测试不同抑菌水凝胶吸水衬垫的机械性能(弹性模量E、断裂伸长率、拉伸强度),将各样品剪成10 mm×50 mm的条状矩形,机器的测试速度为1 mm/s,初始距离设置为35 mm,每个样品

重复进行5次测试,结果取平均值。

1.3.3.3 抑菌水凝胶吸水衬垫溶胀率与凝胶质量分数的测定

将不同抑菌水凝胶吸水衬垫与木纤维吸水纸均裁剪成10 mm × 30 mm的条状矩形,测定初始质量,记为 M_1 ;将矩形样品浸没在含有20 mL蒸馏水的锥形瓶中,放入摇床室温下震荡24 h后取出,用滤纸擦干表面水分后测定质量,记为 M_2 。溶胀率计算见式(1)。将测定完的水凝胶膜放入烘箱,烘干至恒重后测定质量,记为 M_3 。凝胶质量分数 w 计算见式(2)。

$$\text{溶胀率} = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100\% \quad ; \quad (1)$$

$$w = \frac{M_3}{M_1} \times 100\% \quad 。 \quad (2)$$

1.3.3.4 抑菌水凝胶吸水衬垫微观结构观察

将不同抑菌水凝胶吸水衬垫进行液氮快速冷冻后脆断,利用钨灯丝扫描电子显微镜观察其放大1000倍的断面结构,加速电压为10 kV。

1.3.3.5 抑菌水凝胶吸水衬垫抑菌性分析

采用抑菌圈法,对制得的水凝胶吸水衬垫进行抑菌性分析。用打孔器将不同的抑菌水凝胶吸水衬垫打成直径为1 cm的圆片,并置于紫外灯下48 h灭菌备用。将大肠杆菌(*E. coli* ATCC25922)、金黄色葡萄球菌(*S. aureus* ATCC13565)、沙门氏菌(*Salmonella* ATCC14028)与单增李斯特菌(*Listeria monocytogenes* ATCC19117)分别活化并传代培养2次,稀释至 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$ CFU/mL。然后在营养琼脂平板中分别加入0.1 mL的4种菌悬液,涂布均匀,得到含菌平板。将紫外灭菌后的抑菌水凝胶吸水衬垫圆片贴于平板正中间,置于37 °C恒温培养箱中倒置培养24 h,用游标卡尺测量并记录抑菌圈直径。

1.3.4 抑菌水凝胶吸水衬垫保鲜效果测定

将抑菌水凝胶吸水衬垫剪裁成适当大小放入托盘底部,再将新鲜猪里脊肉切成2块正方体(5 cm × 5 cm × 5 cm)置于上方,用保鲜膜将托盘封口。分别设置无吸水垫处理组、木纤维吸水纸处理组与不同肉桂醛体积分数的抑菌水凝胶吸水衬垫处理组,置于4 °C冰箱中,分别于第0、2、4、6、9、10天测定不同组的TVB-N值、菌落总数、pH值、汁液流失率和汁液封存率与挥发性气味种类的信息。

1) TVB-N值测定。GB 5009.228—2016《食品中挥发性盐基氮的测定》中半微量定氮法。

2) 菌落总数测定。GB/T 4789.2—2016《食品

微生物学检验 菌落总数测定》。

3) pH值测定。取10 g肉,加入90 mL去离子水,充分震荡后静置30 min,过滤后得到滤液,测定滤液的pH值。

4) 汁液流失率与汁液封存率测定。包装之前测量各组样品质量记为 m_1 ,贮藏相应天数后从冷鲜柜中取出各组样品,用滤纸擦干样品表面汁液称重记为 m_2 ,每组平行测试3次,结果取平均值。汁液流失率按式(3)计算。

$$\text{汁液流失率} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad 。 \quad (3)$$

包装之前各组吸水衬垫质量记为 m_3 ,贮藏相应天数后从冷鲜柜中取出吸水衬垫称重记为 m_4 ,每组平行测试3次,结果取平均值。汁液封存率按式(4)计算。

$$\text{汁液封存率} = \frac{m_4 - m_3}{m_1 - m_2} \times 100\% \quad 。 \quad (4)$$

5) 挥发性气味测定。精确称取3 g肉样于顶空密封瓶中,室温下放置3 h使挥发性物质处于平衡状态,随后进行电子鼻气味分析,每个样品重复测定3次。电子鼻参数为采样时间间隔1 s,预采样时间5 s,自清洗时间100 s,归零时间10 s,进样流量300 mL/min,样品测定时间90 s。传感器为W1C(芳烃物质)、W5S(氮氧化合物)、W3C(氮类,芳香组分)、W6S(氢化物)、W5C(芳香烯烃、极性化合物)、W1S(烷类化合物)、W1W(硫化物)、W2S(醇类、醛酮类)、W2W(含硫有机物、芳香组分)和W3S(长链烷烃)。

1.4 数据处理

所有指标重复测定3次,结果用平均值 ± 标准偏差表示,数据统计分析采用Statistix 8.1软件,显著性分析($P < 0.05$)使用Tukey HSD程序,绘图采用Origin 2020软件。

2 结果与分析

2.1 抑菌水凝胶吸水衬垫结构测定结果

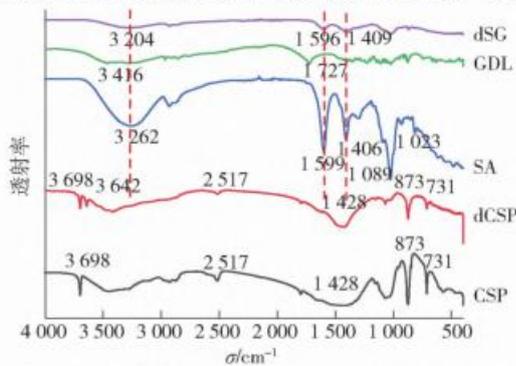
不同抑菌水凝胶吸水衬垫红外光谱分析见图1。由图1(a)可知,3698 cm^{-1} 处对应的是蟹壳粉中甲壳素氢键的伸缩振动峰,在2517 cm^{-1} 处出现的是 CaCO_3 的特征峰。而1428、873、731 cm^{-1} 处则分别对应C=O的不对称伸缩振动峰、 CO_3^{2-} 的面内弯曲与面外弯曲的伸缩振动峰。经脱乙酰基处理后,蟹壳粉3642 cm^{-1} 出现了新的吸收峰,这是由于脱

乙酰作用暴露出的一NH₂与CO₃²⁻之间形成氢键,也证明了蟹壳粉成功脱去乙酰基^[9-10]。对于海藻酸钠来说,其特征峰出现在3 262(O—H伸缩振动)、1 599(COO⁻不对称伸缩振动)、1 406(COO⁻对称伸缩振动)、1 089(C—O—C伸缩)、1 023(C—O—C伸缩)cm⁻¹。而在加入葡萄糖酸内酯后,双交联水凝胶膜的O—H伸缩振动峰移动到3 204cm⁻¹,这是由于蟹壳粉中CaCO₃上的C=O与海藻酸钠之间形成氢键相互作用^[11]。此外海藻酸钠的COO⁻不对称伸缩振动峰,与COO⁻对称伸缩振动分别移动到了1 596、1 409cm⁻¹,并且葡萄糖酸内酯在1 727cm⁻¹的特征峰消失,这归因于葡萄糖酸内酯将蟹壳粉中的CaCO₃逐渐溶解并释放出Ca²⁺,进而与海藻酸钠形成离子交联^[12],同时脱乙酰基蟹壳粉暴露出的一NH₂经过质子化与海藻酸钠的COO⁻形成聚电解质相互作用^[13-14]。由图1(b)可知,不同抑菌吸水衬垫的红外表征并没有明显的差异,这是由于肉桂醛的特征峰被COO⁻不对称伸缩振动峰掩盖,且肉桂醛的加入并未改变海藻酸钠水凝胶吸水

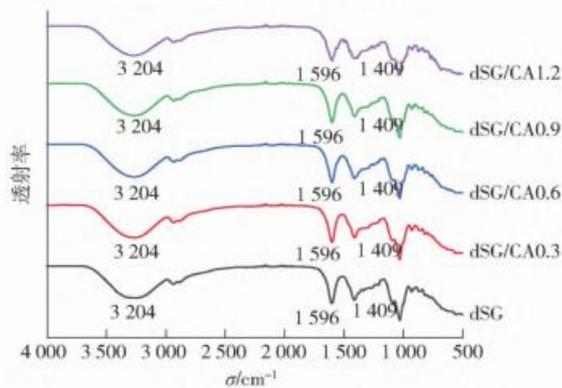
衬垫的化学结构^[15]。

2.2 抑菌水凝胶吸水衬垫机械性能分析

表1展示了木纤维吸水纸、纯海藻酸钠膜与不同抑菌水凝胶吸水衬垫的弹性模量 E 、断裂伸长率与拉伸强度。从表1可以看出,传统木纤维吸水纸显示出最低值,这说明吸水纸的机械性能较差,在外力的作用下易断。纯海藻酸钠膜相较于抑菌水凝胶吸水衬垫的弹性模量与拉伸强度更低,断裂伸长率更高,展现出了较强的延展性和较弱的抗拉伸能力。由于Ca²⁺交联与聚电解质相互作用,双交联水凝胶吸水衬垫的弹性模量与拉伸强度明显提高,而断裂伸长率降低,表示材料的刚性与强度增强,延展性降低。这是由于内部交联度的提高与形成的三维网状结构限制了多糖聚合物链的流动,使材料的韧性提高。添加肉桂醛后可以看出,肉桂醛对薄膜力学性能的影响很大程度上取决于肉桂醛加入量,随着肉桂醛体积分数的增加,抑菌水凝胶吸水衬垫的断裂伸长率与拉伸强度不断上升,而弹性模量下降,并在肉桂醛体积分数为0.9%时达到最大,这可能是由于加入的肉桂醛分布均匀,使水凝胶空间结构更加致密,而肉桂醛的塑化性则会增加海藻酸钠分子链的灵活性,进而使材料的延展性增强、刚性减小且不易拉伸^[16]。而当肉桂醛体积分数达到1.2%,抑菌水凝胶吸水衬垫的弹性模量与拉伸强度发生了相反的变化趋势,因为较高体积分数的肉桂醛不均匀地聚集在一起,使蟹壳粉与海藻酸钠基体的生物相容性下降^[17]。



(a) 蟹壳粉、脱乙酰基蟹壳粉、海藻酸钠、葡萄糖酸内酯以及双交联海藻酸钠水凝胶吸水衬垫



(b) 负载不同体积分数的肉桂醛的抑菌水凝胶吸水衬垫

图1 不同抑菌水凝胶吸水衬垫的傅里叶红外光谱分析

Fig. 1 FTIR analysis of different antibacterial hydrogel water absorbent pads

表1 不同抑菌水凝胶吸水衬垫的机械性能

Tab. 1 Mechanical properties of different antibacterial hydrogel water absorbent pads

样品	E /MPa	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa
木纤维吸水纸 (市售)	5.12 ± 0.54 ^d	2.76 ± 0.32 ^d	1.78 ± 0.21 ^e
SA	14.44 ± 1.41 ^c	59.12 ± 2.39 ^a	11.33 ± 1.93 ^d
dSG	111.91 ± 8.50 ^a	11.25 ± 1.20 ^c	25.47 ± 0.36 ^c
dSG/CA0.3	104.64 ± 8.69 ^a	19.76 ± 2.98 ^{bc}	29.52 ± 0.36 ^{bc}
dSG/CA0.6	61.50 ± 0.63 ^b	22.28 ± 2.23 ^b	33.18 ± 1.12 ^b
dSG/CA0.9	59.43 ± 0.97 ^b	22.84 ± 1.20 ^b	40.61 ± 1.45 ^a
dSG/CA1.2	62.76 ± 0.78 ^b	20.12 ± 1.05 ^{bc}	25.83 ± 1.73 ^c

不同字母表示同列数据差异显著($P < 0.05$)。

2.3 抑菌水凝胶吸水衬垫溶胀率与凝胶质量分数分析

溶胀率是衡量吸水垫吸水性能的重要指标,直

接影响吸水材料可吸收液体的多少。表2展示了不同样品的溶胀率与凝胶质量分数,纯海藻酸钠膜具有较差的疏水性,在浸泡24 h后逐渐溶解,因此对其溶胀率不予探讨。从表2可以看出,传统木纤维吸水纸的溶胀率为276.40%,而未添加肉桂醛的水凝胶吸水衬垫的溶胀率则达到了2 690.42%,显示出优异的吸水能力。这是因为 Ca^{2+} 交联与聚电解质双重交联作用,使水凝胶的网状结构内部能够容纳更多的液体^[18]。随着肉桂醛体积分数的增加,抑菌水凝胶吸水衬垫的溶胀率逐渐下降,出现这样的现象是由于肉桂醛作为一种疏水物质存在于水凝胶吸水衬垫三维网状结构的孔洞内,导致吸水衬垫吸收水分的空间减小。另一种原因是肉桂醛的加入增加了多糖链灵活性,使海藻酸钠的网状结构更加致密,最终导致复合材料的溶胀率降低^[16]。但制得的抑菌水凝胶吸水衬垫溶胀率仍是传统木纤维吸水纸的2倍以上,相较于静电纺丝纳米纤维吸水衬垫(150%~500%)与其他水凝胶吸水衬垫(117%~

表2 不同抑菌水凝胶吸水衬垫的溶胀率与凝胶质量分数

Tab.2 Swelling ratio and gel mass fraction of different antibacterial hydrogel water absorbent pads

样品	溶胀率/%	w(凝胶)/%
木纤维吸水纸	276.40 ± 2.32 ^c	-
dSG	2 690.42 ± 12.32 ^a	56.34 ± 0.07 ^a
dSG/CA0.3	2 313.20 ± 17.07 ^a	61.02 ± 0.21 ^a
dSG/CA0.6	2 158.81 ± 13.93 ^a	58.89 ± 0.12 ^a
dSG/CA0.9	835.63 ± 18.52 ^b	55.88 ± 0.15 ^a
dSG/CA1.2	711.35 ± 10.58 ^b	55.79 ± 1.02 ^a

不同字母表示同列数据差异显著($P < 0.05$)。-表示未检测。

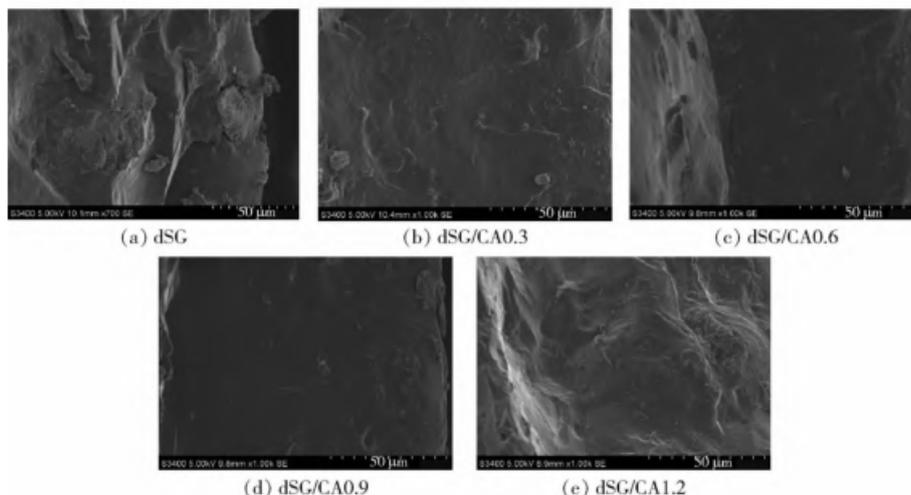


图2 不同抑菌水凝胶吸水衬垫的断裂面微观结构

Fig.2 Fracture-surface microstructures of different antibacterial hydrogel water absorbent pads

250%),抑菌水凝胶吸水衬垫的溶胀率显著提升^[5,19-20],在冷却肉托盘包装中具有更好地吸收渗出物并封存的能力。而加入肉桂醛对材料整体的凝胶质量分数并没有显著影响。

2.4 抑菌水凝胶吸水衬垫微观结构分析

图2展示了不同抑菌水凝胶吸水衬垫断裂面的电子扫描显微镜(SEM)图。从图2可以看出,未添加肉桂醛时,水凝胶吸水衬垫的断裂面相对比较粗糙,甚至可观察到在断裂过程中与基质相分离的蟹壳粉。而当肉桂醛体积分数增加至0.9%时,水凝胶吸水衬垫断裂面逐渐趋于平滑,这证明了适量的肉桂醛能在基体内均匀分布且增强蟹壳粉与海藻酸钠之间的相容性。然而当肉桂醛的体积分数增加到1.2%时,水凝胶吸水衬垫的断裂面出现褶皱,这是因为高体积分数的肉桂醛分布不均匀,聚集在一起,降低了肉桂醛与薄膜间的相容性。Ke等^[21]在肉桂醛/玉米淀粉复合抑菌膜的性能研究中也得到了类似的结论,添加少量肉桂醛的复合膜横截面表面光滑,但当肉桂醛体积分数达到2%时,肉桂醛发生了聚集。抑菌水凝胶吸水衬垫的扫描电镜结果也与机械性能与溶胀性结果吻合。

2.5 抑菌水凝胶吸水衬垫抑菌性分析

图3与表3展示了抑菌水凝胶吸水衬垫对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、沙门氏菌与单增李斯特菌的抑菌效果与抑菌直径。由图3、表3可以看出,抑菌水凝胶吸水衬垫对4种致病菌均表现出明显的抑制作用。抑菌圈直径与肉桂醛的体积分数之间存在明显的剂量效应关系,且肉桂醛对金黄色葡萄球菌与

单增李斯特菌的抑制效果优于大肠杆菌与沙门氏菌。这归因于肉桂醛可以破坏致病菌细胞膜的完整性,改变细胞膜通透性^[22],而革兰氏阴性菌的外部有一层亲水膜,会减少肉桂醛作为疏水物质的渗透^[23],因此同一种抑菌水凝胶吸水衬垫对革兰氏阴

性菌的大肠杆菌与沙门氏菌的抑菌圈比革兰氏阳性菌的金黄色葡萄球菌与单增李斯特菌小。综合抑菌水凝胶吸水衬垫的各项性能,选择添加肉桂醛体积分数为0.6%与0.9%的抑菌水凝胶吸水衬垫用于后续的应用实验。

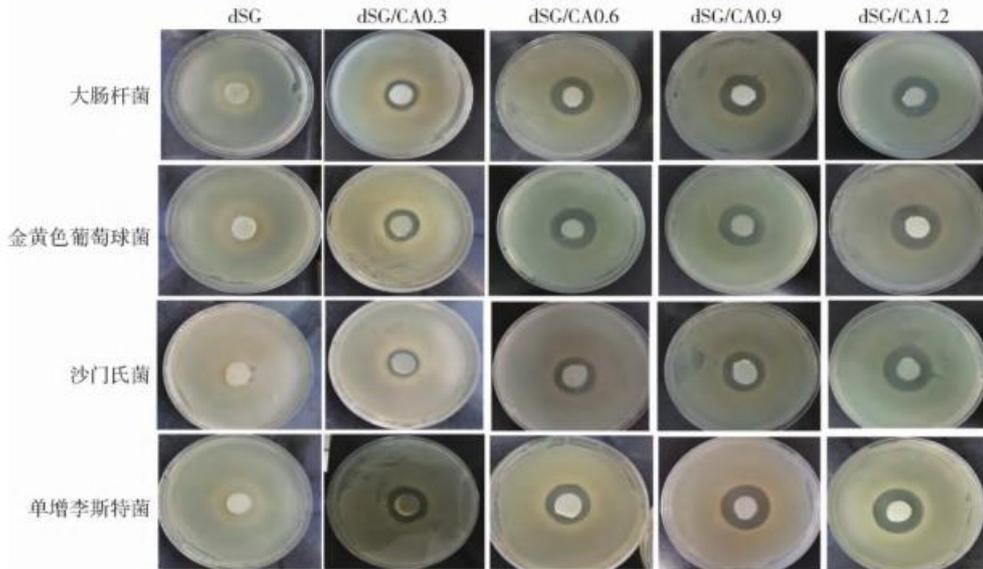


图3 不同抑菌水凝胶吸水衬垫的抑菌效果

Fig. 3 Inhibition effects of different antibacterial hydrogel water absorbent pads

表3 不同抑菌水凝胶吸水衬垫的抑菌直径

Tab. 3 Inhibition zones of different antibacterial hydrogel water absorbent pads

样品	<i>d</i> (抑菌圈) /mm			
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	沙门氏菌	单增李斯特菌
dSG	0.00	0.00	0.00	0.00
dSG/CA0.3	16.87 ± 0.39 ^{Bd}	19.15 ± 0.37 ^{Ad}	14.38 ± 0.26 ^{Cc}	20.37 ± 0.41 ^{Ac}
dSG/CA0.6	21.27 ± 0.35 ^{Ac}	22.70 ± 0.31 ^{Ac}	19.75 ± 0.19 ^{Bb}	20.98 ± 0.22 ^{Bc}
dSG/CA0.9	24.60 ± 0.09 ^{Bb}	25.69 ± 0.50 ^{Bb}	21.34 ± 0.12 ^{Cb}	26.47 ± 0.29 ^{Ab}
dSG/CA1.2	26.99 ± 0.40 ^{Ba}	28.84 ± 0.63 ^{Aa}	27.14 ± 0.62 ^{Ba}	29.38 ± 0.37 ^{Aa}

不同大写字母表示同行数据差异显著($P < 0.05$);不同小写字母表示同列数据差异显著($P < 0.05$)。

2.6 抑菌水凝胶吸水衬垫保鲜效果分析

2.6.1 冷却肉蛋白质氧化程度分析

冷却肉在贮藏过程中,蛋白质会被微生物分解成氨基酸,这些氨基酸由于微生物分泌酶的影响会发生脱羧作用,进而生成有机碱,使肉呈碱性^[1]。因此,TVB-N值反映了冷却肉的蛋白质氧化程度,是肉新鲜度的分级标准,一般来讲TVB-N ≤ 0.15 mg/g可以称之为鲜肉。冷却肉在贮藏过程中的TVB-N值变化如图4。所有处理组的TVB-N值随着贮藏时间的延长而上升,表明猪肉的新鲜度逐渐下降。在贮藏相同时间内,无吸水垫处理组的TVB-N值最高,dCSG/CA0.6与dCSG/CA0.9抑菌水凝胶吸水衬垫处理组的TVB-N值显著低于木纤

维吸水纸处理组与无吸水垫处理组($P < 0.05$),而2个抑菌水凝胶吸水衬垫处理组间差异不明显($P > 0.05$)。无吸水垫处理组在贮藏第6天时,其TVB-N值超过了0.15 mg/g,且可以闻到明显的腐臭味,说明此时猪肉已腐败变质。在贮藏第8天时,dSG/CA0.6与dSG/CA0.9处理组的TVB-N值分别为0.11、0.10 mg/g,其他组均腐败变质。直至贮藏第10天时,dSG/CA0.6处理组的TVB-N值才达到0.15 mg/g,而dSG/CA0.9处理组仍未变质(0.14 mg/g)。由此可见,dSG/CA0.9抑菌水凝胶吸水衬垫能更有效地抑制蛋白质氧化分解,延缓TVB-N的产生,与未用吸水垫的猪肉样品相比,可将冷却肉的货架期延长4 d。

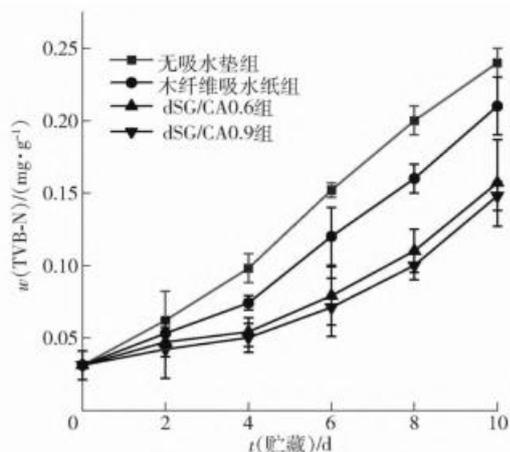


图4 贮藏过程中不同处理组冷却肉TVB-N值的变化

Fig. 4 TVB-N changes of chilled meat in different treatments during storage

2.6.2 冷却肉菌落总数分析

菌落总数是衡量冷却肉是否变质的重要指标,当肉的菌落总数大于6 lg(CFU/g)时就可以称之为变质肉,菌落总数在4~6 lg(CFU/g)可以称之为次鲜肉,而菌落总数小于4 lg(CFU/g)的肉可称之为新鲜肉^[24]。贮藏过程中,各组菌落总数变化见图5。从图5可以看出,随着贮藏时间的延长,各组的菌落总数逐渐上升,当贮藏到第2天时,无吸水垫组与木纤维吸水垫处理组的菌落总数已经超过4 lg(CFU/g),变为次鲜肉,而dSG/CA0.6与dSG/CA0.9处理组仍保持新鲜。当贮藏到第6天时,无吸水垫处理组的菌落总数已经达到了6.11 lg(CFU/g),而木纤维吸水纸、dSG/CA0.6、dSG/CA0.9处理组的菌落总数分别为5.54、5.11、4.76 lg(CFU/g) ($P < 0.05$)。这说明在第6天时,只有无吸水垫处理组发生变质。当贮藏到第10天时,木纤维吸水纸、dSG/CA0.6、dSG/CA0.9处理组菌落总数分别达到6.45、6.11与5.91 lg(CFU/g) ($P < 0.05$),水凝胶吸水衬垫处理组展现出更低的菌落总数,且dSG/CA0.9处理组仍未变质。这是由于木纤维吸水纸可以吸收猪肉的部分渗出物,但其溶胀率较低,保鲜效果不佳。而水凝胶吸水衬垫凭借高溶胀率与闭合性将冷却肉渗出的汁液封闭在三维网状结构内,有效防止猪肉与渗出物的接触,抑制微生物的滋生。此外肉桂醛不断从水凝胶吸水衬垫基体中缓释出来,影响腐败菌细胞膜上脂肪酸的分布与连接,抑制细胞中酶的活性,影响细胞的增殖与分裂,有效杀死猪肉中的腐败菌^[25]。菌落总数的结果与TVB-N的结果吻合,4个处理组中dSG/CA0.9

的保鲜效果较佳。

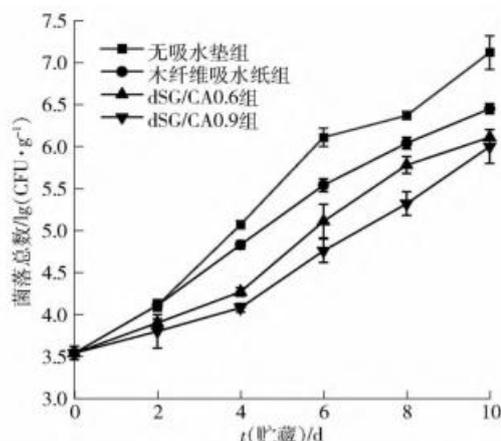


图5 贮藏过程中不同处理组冷却肉菌落总数的变化

Fig. 5 Total number of bacterial colonies changes of chilled meat in different treatments during storage

2.6.3 冷却肉的pH值分析

冷却肉在4℃贮藏过程中pH值会发生较大的变化。图6展示了4组样品在贮藏过程中的pH值变化。由图6可以看出,4组样品随着贮藏时间的延长pH值逐渐上升,这是由于贮藏过程中,微生物消耗托盘包装中的氧气,细菌大量增殖,致使猪肉中的蛋白质被分解而产生胺类物质。在同一贮藏期内,与无吸水垫组相比,木纤维吸水纸处理组的pH值更低($P < 0.05$),而dSG/CA0.6与dSG/CA0.9抑菌水凝胶吸水衬垫处理组的pH值最小,但在贮藏的前6d,dSG/CA0.6与dSG/CA0.9差异不明显($P > 0.05$),在贮藏第10天时,dSG/CA0.6、dSG/CA0.9组的pH值均显著低于无吸水垫处理组与木纤维吸水纸处理组($P < 0.05$),且低于无吸水垫处理组时第6天的pH值。这归因于抑菌水凝胶吸水

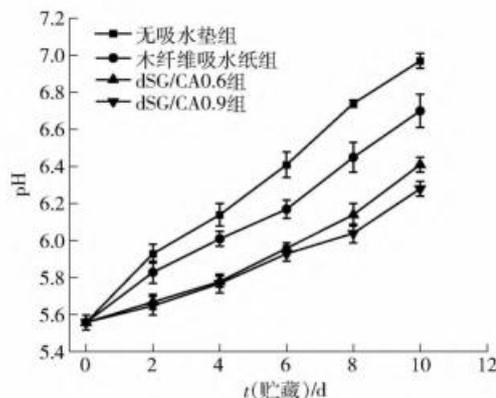


图6 贮藏过程中不同处理组冷却肉pH值的变化

Fig. 6 pH changes of chilled meat in different treatments during storage

衬垫强大的溶胀性, 可以将冷却肉贮藏过程中渗出的血水吸收, 改善冷却肉的接触环境, 延缓微生物的繁殖。除此之外抑菌水凝胶吸水衬垫闭合性与抑菌性较好, 防止了冷却肉与吸水垫之间因为挤压而导致的液体回渗, 抑制冷却肉中腐败菌的生长, 清洁保鲜效果更强^[26]。

2.6.4 冷却肉汁液流失率与汁液封存率分析

冷却肉在贮藏的过程中, 会渗出血水产生汁液流失, 降低冷却肉的感官品质。不同处理组冷却肉的汁液流失率与汁液封存率如图 7。由图 7 可知, 冷却肉的汁液流失率随贮藏时间的增加而增大, 其中未用吸水垫组汁液流失率最大。使用吸水垫可以降低冷却肉的汁液流失率, dSG/CA0.6 与 dSG/CA0.9 抑菌水凝胶吸水衬垫处理组汁液流失率低于木纤维吸水纸处理组, 证明抑菌水凝胶吸水衬垫的保鲜效果更强。此外, 在贮藏前 4 d, 所有吸水材料组的汁液封存率均为 100%, 而 4 d 后木纤维吸水纸组的汁液封存率逐渐下降, 说明汁液流出量已超过

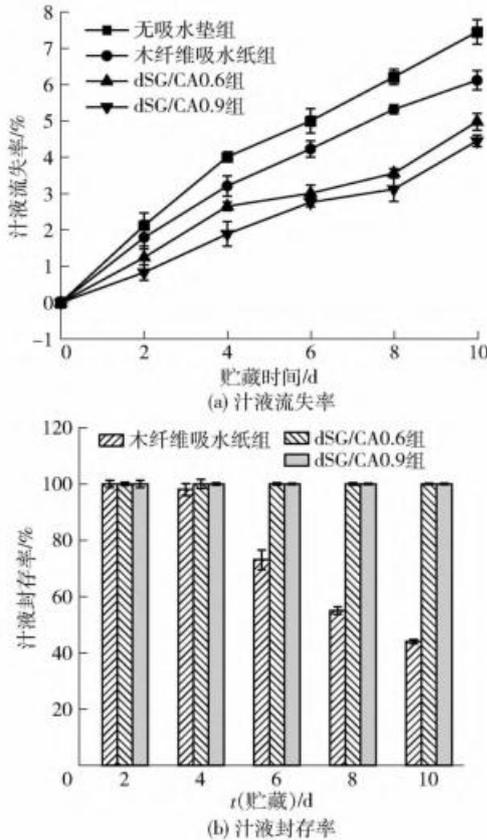


图 7 贮藏过程中不同处理组冷却肉汁液流失率与汁液封存率变化

Fig. 7 Changes in drip loss value and drip retention rate of chilled meat in different treatments during storage

木纤维吸水纸的最大吸收量, 且未被封存的液体受到挤压后发生一定程度的回渗, 回渗则会加快冷却肉腐败变质。dSG/CA0.6 与 dSG/CA0.9 抑菌水凝胶吸水衬垫组在贮藏期间的汁液封存率则一直保持 100%, 说明渗出物完全封存于水凝胶膜的三维网状结构中, 未发生回渗。研究结果进一步证实了制备的抑菌水凝胶膜的优异吸水性与闭合性, 在冷却肉托盘包装保鲜方面具有一定的应用前景。

2.6.5 冷却肉挥发性气味分析

电子鼻是一种仿生嗅觉分析技术, 可以快速、精准的鉴别并评估不同处理组的冷却肉在贮藏过程中的挥发性气味信息^[27-28]。不同处理组冷却肉的挥发性气味分析见图 8。由图 8(a) 可以看出, 与第 0 天相比, 贮藏到第 6 天与第 10 天, 所有处理组在传感器 W2S、W1W、W1S、W6S 与 W5S 的响应值均有较大变化。这说明样品在贮藏过程中产生了大量的醇类物质、硫化物、烷类物质、氢化物与氮氧化合物, 因为猪肉在腐败过程中, 细菌繁殖会产生大量的 CO₂、H₂S、烷类物质与挥发性盐基氮。而未使用吸

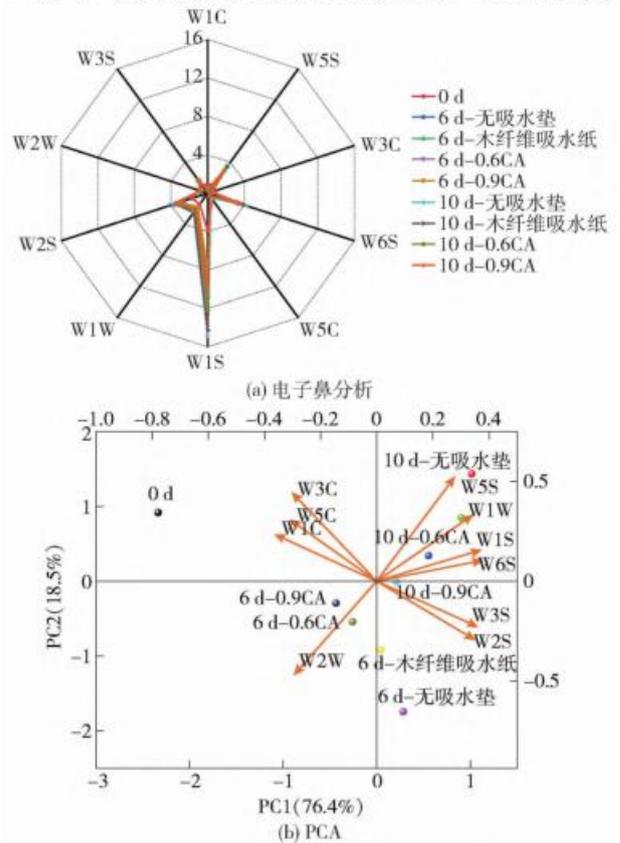


图 8 贮藏过程中不同处理组冷却肉电子鼻与 PCA 结果

Fig. 8 Results of electronic nose and PCA of chilled meat in different treatments during storage

水垫处理组在这些传感器的响应值变化幅度最大,使用木纤维吸水纸的处理组响应值变化略有降低,抑菌水凝胶吸水衬垫处理组的响应值变化幅度最小,说明本研究制备的绿色双交联抑菌水凝胶吸水衬垫可以有效抑制冷却肉挥发性气味的变化,延缓猪肉腐败变质。

图8(b)中第一主成分(PC1)与第二主成分的方差贡献率分别为76.4%与18.5%,累计求和为94.9%(>85%),说明可以较好地反映不同处理组的指标信息。第0天的样品与贮藏第6天的抑菌水凝胶吸水衬垫处理组分布在第一主成分的正轴,其他处理组位于第一主成分的负轴。说明新鲜肉样与贮藏第6天的2种抑菌水凝胶吸水衬垫处理组的气味较为接近,样品仍处于新鲜状态。在贮藏第10天时由于全部处理组均已腐败变质,因而产生的挥发性气味相似。其中使用2种抑菌水凝胶吸水衬垫的处理组散点距离较近,离未使用吸水垫处理组与使用木纤维吸水纸处理组的距离较远,这与W1W、W1S、W6S与W5S传感器对应的挥发性物质有关。

3 结论

本研究使用了一种绿色简单的交联方式,制备出负载不同体积分数肉桂醛的海藻酸钠/蟹壳粉双交联水凝胶吸水衬垫。由扫描电镜结果可知,水凝胶吸水衬垫基体与肉桂醛(体积分数<1.2%)具有很好的相容性,且展现出较强的机械性能。由于 Ca^{2+} 与聚电解质双交联作用,抑菌水凝胶吸水衬垫的溶胀率均高于700%,显著优于传统木纤维吸水纸与目前制备出的其他生物基吸水衬垫(150%~500%)。此外,肉桂醛的成功负载使水凝胶吸水衬垫对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、沙门氏菌与单增李斯特菌均显示出优异的抑菌能力。将抑菌水凝胶吸水衬垫应用在冷却肉的托盘包装中,可以将吸收的渗出物封存在基体内部,防止发生传统市售木纤维吸水纸或静电纺丝纳米纤维吸水垫因挤压或倾倒造成的反渗现象。与无吸水垫处理组、木纤维吸水纸处理组相比,dSG/CA0.6与dSG/CA0.9水凝胶吸水衬垫可以延缓猪肉的pH值上升,减缓蛋白质氧化,抑制微生物生长,降低汁液流失率,将渗出汁液完全封存并减少特定挥发性物质的产生,有效将冷却肉的保质期延长了4d(相较于无吸水垫处理组)。本研究制备的抑菌水凝胶吸水衬垫不仅可能

在冷却肉的保鲜领域具有一定的应用前景,还可以提高废弃蟹壳的综合利用率,绿色环保。负载不同抑菌物质,探究不同抑菌物质对冷却肉感官特性的影响与水凝胶吸水衬垫保持完全闭合性所能承受的最大重量是进一步研究方向。

参考文献:

- [1] 食品科学技术名词审定委员会. 食品科学技术名词[M]. 北京: 科学出版社, 2020.
- [2] REN T, HAYDEN M, QIAO M, et al. Absorbent pads containing *n*-halamine compound for potential antimicrobial use for chicken breast and ground chicken [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(8): 1941 - 1948.
- [3] 王盼, 何贝贝, 李志成, 等. 生物保鲜剂对冷却肉保鲜的影响[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(11): 199 - 207.
WANG P, HE B B, LI Z C, et al. Effect of biological preservative on preservation of chilled pork [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(11): 199 - 207.
- [4] 杨啸吟, 张一敏, 梁荣蓉, 等. 包装冷却肉中微生物腐败及其挥发性气味的研究进展[J]. *食品科学*, 2021, 42(1): 285 - 293.
YANG X Y, ZHANG Y M, LIANG R R, et al. Microbial spoilage and formation and detection volatile odor compounds in packaged chilled meat: a review [J]. *Food Science*, 2021, 42(1): 285 - 293.
- [5] 于栋, 常婧瑶, 陈佳新, 等. 静电纺丝结合热诱导交联制备的抗菌吸水衬垫对冷鲜肉的保鲜效果[J]. *食品科学*, 2021, 42(23): 252 - 259.
YU D, CHANG J Y, CHEN J X, et al. Effect of antibacterial water-absorbing pad prepared by electrospinning combined with heat-induced crosslinking on the preservation of chilled meat [J]. *Food Science*, 2021, 42(23): 252 - 259.
- [6] OTONI C G, ESPITIA P J P, AVENA-BUSTILLOS R G, et al. Trends in antimicrobial food packaging systems: emitting sachets and absorbent pads [J]. *Food Research International*, 2016, 83: 60 - 73.
- [7] NIEVES I, ELSA G, CONCEPCIÓN V, et al. Biodegradable double cross-linked chitosan hydrogels for drug delivery: impact of chemistry on rheological and pharmacological performance [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 165: 2205 - 2218.
- [8] 李青青, 刘桂伶, 任田. 肉桂醛在食品活性包装中的抗菌应用研究进展[J]. *中国粮油学报*, 2021,

- 36(4): 161–168.
- LI Q Q, LIU G L, REN T. Research progress on antibacterial applications of cinnamaldehyde in food active packaging [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2021, 36(4): 161–168.
- [9] BERNABÉ P, BECHERÁN L, CABRERA-BARJAS G, et al. Chilean crab (*Aegla cholchol*) as a new source of chitin and chitosan with antifungal properties against *Candida* spp. [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 149: 962–975.
- [10] ABDOU E S, NAGY K, ELSABEE M Z. Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources [J]. Bioresource Technology, 2008, 99: 1359–1367.
- [11] YANG W, HE X, LUZI F, et al. Thermomechanical, antioxidant and moisture behaviour of PVA films in presence of citric acid esterified cellulose nanocrystals [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 161: 617–626.
- [12] SUN X Q, MA C, GONG W, et al. Biological properties of sulfanilamide-loaded alginate hydrogel fibers based on ionic and chemical crosslinking for wound dressings [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 157: 522–529.
- [13] LI J W, MA J W, CHEN S J, et al. Characterization of calcium alginate/deacetylated konjac glucomannan blend films prepared by Ca^{2+} crosslinking and deacetylation [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 82: 363–369.
- [14] TANG S X, YANG J Y, LIN L Z, et al. Construction of physically crosslinked chitosan/sodium alginate/calcium ion double-network hydrogel and its application to heavy metal ions removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 393: 124728.
- [15] YANG Y F, ZHENG S L, LIU Q, et al. Fabrication and characterization of cinnamaldehyde loaded polysaccharide composite nanofiber film as potential antimicrobial packaging material [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 26: 100600.
- [16] THI L C, KYUNG B S. Active gum karaya/cloisite Na^+ nanocomposite films containing cinnamaldehyde [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 453–460.
- [17] ARDEKANI-ZADEH A H, HOSSEIN S F. Electrospun essential oil-doped chitosan/poly(ϵ -caprolactone) hybrid nanofibrous mats for antimicrobial food biopackaging exploits [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 223: 115108.
- [18] GENG Z J, JI Y X, YU S, et al. Preparation and characterization of a dual cross-linking injectable hydrogel based on sodium alginate and chitosan quaternary ammonium salt [J]. Carbohydrate Research, 2021, 507: 108389.
- [19] LI X, XIAO N, XIAO G, et al. Lemon essential oil/vermiculite encapsulated in electrospun konjac glucomannan-grafted-poly (acrylic acid)/polyvinyl alcohol bacteriostatic pad: sustained control release and its application in food preservation [J]. Food Chemistry, 2021, 348: 1–10.
- [20] HE Y, LI B X, DU J, et al. Development of pH-responsive absorbent pad based on polyvinyl alcohol/agarose/anthocyanins for meat packaging and freshness indication [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 201: 203–215.
- [21] KE J X, XIAO L Y, YU G X, et al. The study of diffusion kinetics of cinnamaldehyde from corn starch-based film into food simulant and physical properties of antibacterial polymer film [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 125: 642–650.
- [22] 张赟彬, 刘笑宇, 姜萍萍, 等. 肉桂醛对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌作用及抑菌机理研究 [J]. 现代食品科技, 2015, 31(5): 31–35.
- ZHANG B B, LIU X Y, JIANG P P, et al. Mechanism and antibacterial activity of cinnamaldehyde against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* [J]. Modern Food Technology, 2015, 31(5): 31–35.
- [23] OTONI C G, DE MOURA M R, AOUADA F A, et al. Antimicrobial and physical-mechanical properties of pectin/papaya puree/cinnamaldehyde nanoemulsion edible composite films [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 41: 188–194.
- [24] 曾丽萍, 孟金明, 徐世娟, 等. 聚乳酸纳米抗菌复合膜对冷却猪肉保鲜效果的研究 [J]. 包装工程, 2018, 39(21): 96–101.
- ZENG L P, MENG J M, XU S J, et al. Comparative effects of polylactic acid antimicrobial nanocomposite film packaging on chilled pork during storage [J]. Packaging Engineering, 2018, 39(21): 96–101.
- [25] 陈帅, 高彦祥. 肉桂醛的抑菌机理及其在食品行业中的应用研究进展 [J]. 中国食品添加剂, 2019, 30(5): 134–144.
- CHEN S, GAO Y X. Research progress on the bacteriostatic mechanism of cinnamaldehyde and its application in food industry [J]. China Food Additives, 2019, 30(5): 134–144.
- [26] SRK A, SHM B. Development of active, water-resistant carboxymethyl cellulose-poly vinyl alcohol-aloe vera

- packaging film [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 227(1): 115303.
- [27] 吴薇, 陶宁萍, 顾赛麒. 鱼肉特征性气味物质研究进展[J]. *食品科学*, 2013, 34(11): 381-385.
WU W, TAO N P, GU S Q. Research progress in characteristic odor compounds of fish meats [J]. *Food Science*, 2013, 34(11): 381-385.
- [28] 裴正钰, 张香美, 卢涵, 等. 风味分析技术在发酵肉制品中的应用研究进展[J]. *食品科技*, 2021, 46(2): 91-96.
PEI Z Y, ZHANG X M, LU H, et al. Application of flavor analysis technology in fermented meat products [J]. *Food Science and Technology*, 2021, 46(2): 91-96.

Effect of Sodium Alginate/Crab Shell Powder Bi-Crosslinked Water Absorbent Pad Added with Cinnamaldehyde on Preservation of Chilled Meat

LIU Jinming, FAN Xu, KONG Baohua, WANG Hui*

(College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: In the process of chilled meat packaged in trays and stored at 4 °C, the exudate at the bottom will accelerates the growth of microorganisms, affect the color of meat, speed up the spoilage of chilled meat and shorten its shelf life. In this study, deacetylated crab shell powder (dCSP) were used as natural crosslinking agents to obtain bi-crosslinked sodium alginate antibacterial hydrogel water absorbent pads with high strength and high water absorption, which contained different volume fraction (0.3%, 0.6%, 0.9%, 1.2%) of cinnamyl aldehyde. Those water absorbent pads can be used to absorb exudation from the chilled meat during storage. The results indicated that the dCSP in the system could realize both Ca²⁺ crosslinking and polyelectrolytes interactions with sodium alginate. The addition of cinnamyl aldehyde could significantly enhance the performance of water absorbent pads. The hydrogel water absorbent pads showed denser structure, better swelling property, mechanical strength and antibacterial activity, when the cinnamyl aldehyde volume fraction was 0.6% or 0.9%. The pH value, total volatile basic nitrogen value, total viable count and volatile odor indicators of chilled meat with antibacterial hydrogel water absorbent pads were lower than the group without water absorbent pad and the group with wood fiber absorbent paper ($P < 0.05$). The juice loss rate of chilled meat with antibacterial hydrogel water absorbent pads was low and the juice storage rate was 100%. The bi-crosslinked network formed between sodium alginate and crab shell powders which could enhance the mechanical properties and gel strength of water absorbent pads. In addition, the use of crab shell powders also could improve the comprehensive utilization rate of waste. The swelling ratio of hydrogel water absorbent pads were higher than that of commercial absorbent pads. The hydrogel water absorbent pads could not only effectively absorb the meat exudate, but also could trap those liquids inside the three-dimensional network. The hydrogel water absorbent pads have certain advantages of inhibiting the growth of microorganisms and extending the shelf life of chilled meat.

Keywords: preservation of chilled meat; sodium alginate; crab shell powder; bi-crosslinked hydrogel film; cinnamyl aldehyde

(责任编辑: 张逸群)