

月桂酸单甘油酯微乳液在鱿鱼丝加工中的应用

Study on the application of glycerol monolaurate microemulsion in shredded squid

朱亚珠¹ 翁佩芳² 江华珍²

ZHU Ya-zhu¹ WENG Pei-fang² JIANG Hua-zhen²

(1. 浙江国际海运职业技术学院, 浙江 舟山 316021; 2. 宁波大学海洋学院, 浙江 宁波 315211)

(1. International Maritime College, Zhoushan, Zhejiang 316021, China;

2. Faculty of Life Science and Biotechnology, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

摘要:对月桂酸单甘油酯(GML)和月桂酸单甘油酯微乳液(ME)在鱿鱼丝加工中的应用进行了研究,以菌落总数和感官评分为主要评价指标,研究了ME对鱿鱼丝在贮藏过程中品质变化的影响。结果表明,在鱿鱼丝加工过程中,GML单体和ME的有效抑菌添加量分别为0.50%和1.00%(相当于GML单体0.12%),二次调味时添加优于一次调味时添加。但当GML单体添加量>0.50%时,会使鱿鱼丝带有不同程度的异味。鱿鱼丝二次调味时添加1.00%的ME制得的成品,在25℃条件下进行贮藏试验,结果以菌落总数为指标贮藏期达5个月,以过氧化值(POV)为指标贮藏期达6个月。
关键词:月桂酸单甘油酯(GML);月桂酸单甘油酯微乳液(ME);鱿鱼丝;贮藏期

Abstract: The application of the glycerol monolaurate (GML) and glycerol monolaurate microemulsion (ME) in squid processing was studied. Effects of amounts and methods of ME addition on the preservation of squid shreds were investigated with the total number of colonies and sensory evaluation as the main evaluation index. The results showed that the effective bacteriostatic amount of GML monomer and ME was 0.50% and 1.00% (equivalent to GML monomer 0.12%), respectively, in the processing of shredded squid, and the addition of two times seasoning was better than one seasoning. However, when the addition amount of GML monomer was more than 0.50%, the squid ribbon would have different odor. The dried squid shreds were prepared by adding 1.00% ME to the shredded squid at two times. The preservation experiments were carried out at 25 °C. The results showed that the storage period of the colony count was 5 months and the peroxide value (POV) as the index, the storage period was 6 months.

Keywords: glycerol monolaurate (GML); glycerol monolaurate micro-

emulsion (ME); shredded squid; storage period

月桂酸单甘油酯(Glycerol Monolaurate, GML)是一种亲脂性非离子型表面活性剂,1977年GML与其他长链脂肪酸甘油单酯一同被美国FDA认定为GRAS(一般公认安全)类食品添加剂,中国卫生部也于2005年4月批准GML可用于各类食品,且没有用量限制,可根据实际需要添加^[1]。月桂酸单甘油酯天然存在于母乳、美洲蒲葵中^[2],在pH 4~8时抗菌谱广,对食品中常见细菌、霉菌和酵母菌均有较强的抑制作用,且优于常用防腐剂^[3-4]。GML的抑菌机理是该物质与生物膜相结合,来影响微生物正常的物质和能量代谢,所以对不同种类的微生物,其抑菌活性存在差异性^[5-6]。GML与其他防腐剂复配能起到增效作用,如与乳酸复配,可使冷鲜肉货架期延长5~7 d^[7]。

研究^[8-10]表明,将微乳化技术与复配技术相结合,可以较好地解决GML溶解性差的应用难题,GML微乳液抗菌效果得到有效提高。目前GML复配微乳液已成功应用于月饼、糯米糕团^[11-12]、豆腐^[13]、肉糜、低温肉制品^[14-15]等食品的防腐保鲜,但还没有GML在水产品加工上的应用报道。本试验将实验室自配的月桂酸单甘油酯微乳液应用于鱿鱼丝加工中,并适当提高鱿鱼丝产品的水分含量,采用强制破坏性试验,考察其对鱿鱼丝的防腐保鲜效果,并与GML单体的抑菌效果进行比较,了解月桂酸单甘油酯微乳液在鱿鱼丝产品中的应用价值,以期月桂酸单甘油酯微乳液在水产品中的应用提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

鱿鱼原料:食品级,浙江正龙食品有限公司;

月桂酸单甘油酯(GML):单酯含量90%以上,杭州康源食品有限公司;

氯化钠、冰乙酸、乙醚、三氯甲烷、碘化钾、氢氧化钾、硫代硫酸钠:分析纯;

基金项目:舟山市科技局公益项目(编号:2014C31044)

作者简介:朱亚珠(1962—),女,浙江国际海运职业技术学院副教授,本科。E-mail: zhuyazhu09@163.com

收稿日期:2017-12-21

营养琼脂培养基:杭州微生物试剂有限公司;
虎红(孟加拉红)培养基:杭州微生物试验厂;

月桂酸单甘油酯微乳液的制备:以 GML 为油相、吐温-20 为表面活性剂、乙醇和丙二醇为助表面活性剂和水相组成微乳体系,具体配方为 GML:乙醇:吐温-20:柠檬酸:丙二醇:水质量比 4:4:6:3:3:12,在 25℃ 下超声波处理 30 min,并命名为 ME。

1.2 仪器与设备

立式自动电热压力蒸汽灭菌器:LDZX-40BI 型,上海申安医疗器械厂;

恒温恒湿培养箱:HWS-160 型,宁波江南仪器厂;

超声波仪:SB-4200DT 型,宁波新芝生物科技股份有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 鱿鱼丝生产工艺流程

原料→自然解冻→剖片→脱皮→清洗→蒸煮→冷却→一次调味→烘干→渗透→烘烤→压延、拉丝→二次调味→渗透→烘干至水分含量(约 30%)→成品

1.3.2 菌落总数测定 按 GB 4789.2—2010 执行。

1.3.3 过氧化值(POV)的测定 按 GB/T5009.37—2003 执行。

1.3.4 感官质量评定 评定小组由 7 名经过感官评定培训的评价员组成,对鱿鱼丝色泽、口感及气味、组织和形态评分,采用 7 分制评分。由于高剂量的 GML 有轻微的异味、吐温-20 具有一定的后苦味,因而将口感及气味作为产品感官评价的最主要指标,其在整个评价体系中加权最重,感官评价标准见表 1。

表 1 鱿鱼丝感官评价标准

Table 1 The standard of sensory score for squid thread

形态组织(25%)	口感及气味(50%)	色泽(25%)	得分
组织紧密适度,肉质疏松,有嚼劲,无僵丝	滋味鲜美,有鱿鱼丝特有的香味,无异或苦味	呈玉白色或淡黄色,色泽均匀	3
组织紧密适度,肉质稍疏松,有嚼劲,无僵丝	滋味鲜美,香味稍弱,无异或苦味	呈玉白色或淡黄色,色泽稍不均匀	2
肉质疏松度不佳,有嚼劲,无僵丝	香味弱,稍有异味	呈玉白色或淡黄色,色泽较不均匀	1
肉质不疏松,稍有僵丝	香味弱,有少许异味或苦味	呈淡黄色或黄色,色泽均匀	0
肉质不疏松,有僵丝	香味弱,有异味或苦味	呈黄色或深黄色,色泽不均匀	-1
肉质不疏松,僵丝多	无香味,有异味或苦味	呈黄色或深黄色,色泽及不均匀	-2
肉质不疏松,嚼劲僵	无香味,有较重的异味或苦味	呈深黄色,色泽及不均匀	-3

1.3.5 数据分析 试验数据采用 SPSS 软件进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 微乳液质量浓度对防腐效果的影响

食品防腐剂的用量对产品抑菌效果有着较大的影响。按工厂鱿鱼丝正常加工工艺,在第一次调味时加入不同质量浓度的月桂酸单甘油酯微乳液(ME),使其平衡质量浓度分别为 0.00%,0.10%,0.50%,1.00%,2.00%,产品最终水分控制在 30%~32%。同时做 GML 单体试验作为对比,将与 1.00% 和 2.00% ME 中相同当量的 GML 单体(少量乙醇溶解后)加入鱿鱼丝中,即单体试验浓度分别为 0.12% 和 0.25%,并加做 0.50% 和 1.00% GML 单体添加量的样品,将鱿鱼丝成品无菌分装到透明 PE 袋中,50 g/袋,热封包装后置于 37℃ 恒温箱中进行加速货架期试验。在贮藏开始和贮藏第 14 天分别取样进行菌落总数测定和感官评价,结果见图 1~3。

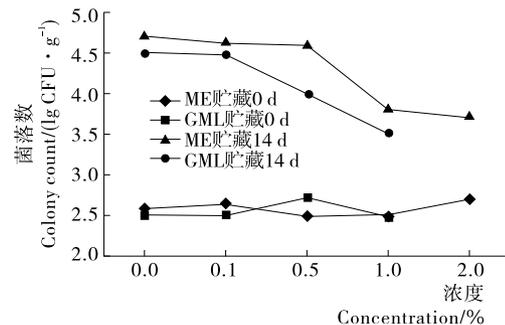


图 1 ME 和 GML 对菌落总数的影响

Figure 1 The effect of ME and GML on TBC

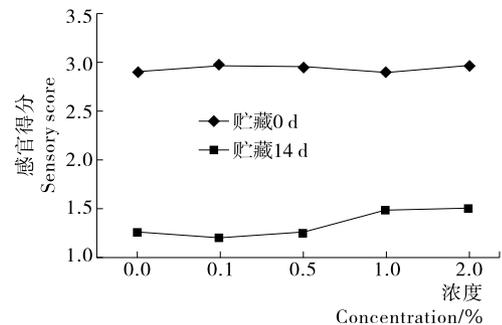


图 2 ME 对感官品质的影响

Figure 2 The effect of ME on sensory score of the product

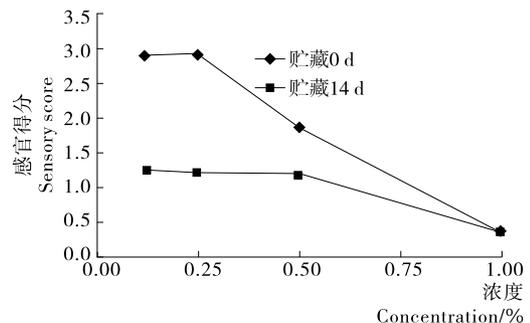


图 3 GML 对感官品质的影响

Figure 3 The effect of GML on sensory score of the product

由图 1 可知,在贮藏开始,菌落总数曲线较为平缓,各处理样品间菌落总数基本无差别,即 ME 对产品初始菌量无影响;贮藏 14 d 后,样品间差距变得较为明显,呈浓度依赖性,对照组、0.10% 和 0.50% 添加量的鱿鱼丝,菌落总数均超过 3.0×10^4 CFU/g;当添加量达到 1.00% 和 2.00% 时,其菌落总数对数值 < 4.0 。因而从控制产品细菌总数的角度来看,ME 的添加量至少达到 1.00% 才有控制效果。GML 对鱿鱼丝菌落总数的影响结果与 ME 相似,GML 单体并未对鱿鱼丝初始细菌总数产生影响;而在 37 °C 恒温贮藏 14 d 后,GML 添加量为 0.12% 和 0.25% 的鱿鱼丝样品,其菌落总数对数值约达 4.5,说明这 2 种浓度的 GML 对鱿鱼丝的防腐效果不佳;0.50% 和 1.00% 添加量的样品组 14 d 的菌落总数明显较低,说明当 GML 添加量达 0.50% 以上时,有利于提高鱿鱼丝产品的贮藏性。

由图 2 可知,在贮藏开始,鱿鱼丝样品形状、颜色、口感等较优,最高浓度(2.00%)的 ME 也未使产品带有异味和苦味,总体感官评分高。37 °C 贮藏 14 d 后,所有样品的感官得分至少下降了近 50%,这主要是在 37 °C 下,鱿鱼丝颜色发生了显著变化(发黄),这项分数基本为 -3。由于颜色变化导致其他指标均受到影响。相对来说,ME 加入量越大,产品的感官评分略有提高,但影响不大。

由图 3 可知,在贮藏开始时,当 GML 添加量达 0.50% 时,感官得分显著下降,只得 1.89 分,原因是此添加量下,鱿鱼丝略有异味,使“口感及气味”项得分只有 1 分;当 GML 添加量达 1.00% 时,异味较重,在烘烤时,飘散出来的味道较不愉悦。在贮藏 14 d 后,由于鱿鱼丝均变黄,整体感官得分较低,差别不明显,说明 GML 对鱿鱼丝色泽无改善作用。

本试验同时将 ME 与相同浓度当量的 GML 抑菌性能进行了比较,结果见图 4。在选用的浓度下 ME 和 GML 对鱿鱼丝初始细菌总数无影响,但在 37 °C 保温贮藏 14 d 后,添加了 GML 的鱿鱼丝样品,细菌总数明显高于相同 GML 含量的 ME 组,添加微乳液 A 的 2 组菌落总数均控制在 1.0×10^4 CFU/g 以内,可能是当把 GML 配制成微乳液后,微乳液中含有一定量的有抑菌效果的柠檬酸,同时 ME 的稀释性和分散性均优于 GML,说明微乳化使 GML 的可用性提高。

2.2 ME 添加次序对抑菌效果的影响

按照鱿鱼丝生产工艺,分别在第一次调味和第二次调味时添加 1.00% ME,终水分控制在 30%~32%。将鱿鱼丝成

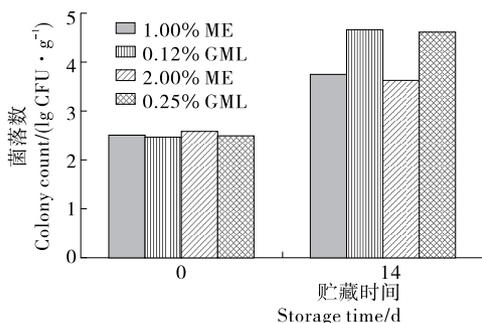


图 4 ME 和 GML 单体对菌落总数的影响比较

Figure 4 Comparison of ME and GML affecting on TBC

品无菌分装到透明 PE 袋中,50 g/袋,热封包装后置于 37 °C 恒温箱中进行 ASLT 试验。在贮藏开始和第 14 天分别取样进行菌落总数测定和感官评价。

由图 5 可知,从菌落总数来看,第二次调味时添加 ME 效果略优于第一次调味时添加;这可能与后期加工导致鱿鱼丝被污染有关。但从感官来看,第二次调味时添加 ME 口感稍差于第一次,可能是第二次调味时鱿鱼丝已是干制丝状物,ME 基本都覆盖在鱿鱼丝表面,使得表面浓度较高或比较难混匀,导致有些样品口感略有异味。考虑到第二次调味时样品水分较少,制作相同量的成品鱿鱼丝,在第二次调味时添加 ME 的实际使用量少于第一次的,结合菌落总数控制效果,采用第二次调味时添加 ME 较为适宜。

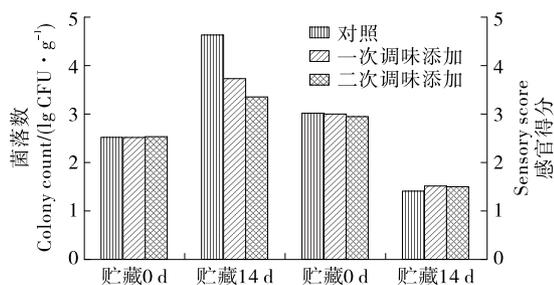


图 5 添加次序对 ME 抑菌及产品感官的影响

Figure 5 The effect of adding time on ME's bacteriostasis and product's sensory score

2.3 贮藏期试验

由以上试验结果,在第二次调味时添加 1.00% ME,终水分控制在 30%~32%。将鱿鱼丝成品无菌分装到透明 PE 袋中,50 g/袋,热封包装后置于 25 °C 恒温箱中贮藏,每 5 d 测定样品的细菌总数和 POV。利用鱿鱼丝中过氧化物可将二价铁离子氧化成三价铁离子,三价铁离子与硫氰酸盐反应生成橙红色硫氰酸铁配合物,在 500 nm 处具有最大吸收峰,测定鱿鱼丝成品中的 POV,结果见表 2。

鱿鱼丝的腐败变质主要是由微生物生长引起的,用该品质的变化表示的货架寿命数据遵循一级模式,所以品质函数为: $-d[A]/dt = k[A]$ 。经积分推导,得方程:

表 2 室温下鱿鱼丝菌落总数和 POV 随时间的变化

Table 2 The total bacterial number and POV of squid thread stored at 25 °C

贮藏时间/d	细菌总数/(CFU · g ⁻¹)	POV/(10 ⁻² g · g ⁻¹)
0	360	0.121
5	390	0.130
10	450	0.132
15	630	0.144
20	670	0.155
25	710	0.156
30	850	0.161
35	1 020	0.165
40	1 480	0.169

$$\lg A = \frac{Kt}{2.303} + \lg A_0, \quad (1)$$

式中:

A——菌落总数,CFU/g;

K——速度常数;

t——时间,d;

A₀——原始菌落总数,CFU/g。

令 $y = \lg A, x = t$, 利用 Excel 软件可得鱿鱼丝在 25 °C 下菌落总数随时间的变化回归曲线图(图 6)及方程: $y = 0.014 4x + 2.539 2$, 即:

$$\lg A = 0.014 4t + 2.539 2. \quad (2)$$

参照 GB 10144—2005, 即食动物性水产制品菌落总数 $\leq 5.0 \times 10^4$ CFU/g。根据方程(2)计算可得, 当 A 达到 5.0×10^4 CFU/g 时, 时间为 150 d, 即 5 个月。

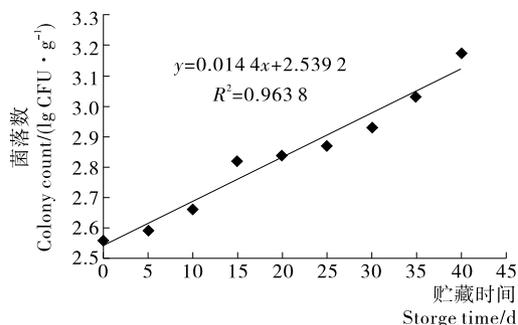


图 6 鱿鱼丝在 25 °C 下的菌落总数变化

Figure 6 Change of the TBC at 25 °C

油脂氧化反应在动力学上也属于一级反应, 反应方程为: $-dc/dt = KC$, 经积分推导, 得方程:

$$\lg C = \frac{Kt}{2.303} + \lg C_0, \quad (3)$$

式中:

C——过氧化值, g/100 g;

K——速度常数;

t——时间,d;

C₀——初始过氧化值, g/100 g。

令 $y = \lg C, x = t$, 以 $\lg C$ 对 t 回归计算, 得 25 °C 下过氧化值的回归曲线图(图 7)及方程: $y = 0.003 6x - 0.900 4$, 即 $\lg C = 0.003 6t - 0.900 4$ 。

参照 GB 10136—2015, 预制干制水产品过氧化值 ≤ 0.6 g/100 g, 根据方程(4), 可计算出 25 °C 下, 过氧化值达国标规定极限的时间为 188 d, 即 6 个月。

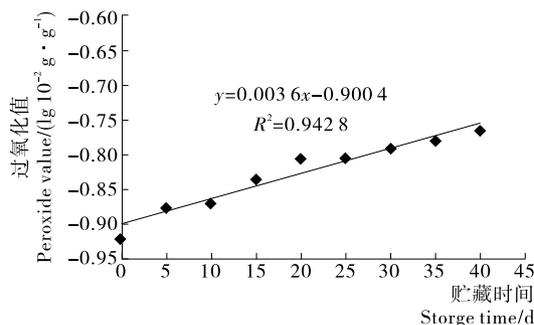


图 7 鱿鱼丝在 25 °C 下的 POV 变化

Figure 7 Change of POV at 25 °C

微乳化后 GML 应用于鱿鱼丝抑菌和贮藏试验, 鱿鱼丝成品在 25 °C 下贮藏 6 个月, 结合鱿鱼丝的感官指标、菌落总数及 POV 数据结果, GML 应用于鱿鱼丝的抑菌性能良好。

3 结论

将 ME 和 GML 单体应用于鱿鱼丝试验可知, 微乳化后 GML 的抑菌性能提高, 可能与微乳化后, 各成分复配增效和溶解增效性有关。为保证产品的适口性, 实际使用时以 GML 添加量低于 0.50% 较为适宜。从减少 GML 实际消耗量及细菌总数的控制两个方面考察可知, 二次调味时添加 ME 较好。

在确定的工艺条件(1.00% ME 添加量、二次调味时添加和贮藏温度 25 °C)下, 结合一定时期内细菌总数和 POV 变化规律, 通过微生物生长动力学与品质函数预测试验样品的贮藏时期为 5 个月, 由 POV 指标可知贮藏期可达 6 个月。

参考文献

- [1] 张希, 阙斐, 宗红, 等. 月桂酸单甘油酯及其复配物对食品腐败菌的抑菌特性[J]. 中国食品学报, 2016, 16(5): 89-94.
- [2] 蒋增良, 杨明, 杜鹃, 等. 月硅酸单甘油酯抑菌抗病毒特性及其在食品中应用[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(2): 142-146.
- [3] 宋国胜, 郭祀远, 蔡妙颜, 等. 新型高效食品防腐剂——甘油单月桂酸酯[J]. 食品科技, 2002(1): 37-39.
- [4] 梁准成, 杨继国, 刘冬薪, 等. 月桂酸衍生物的合成与抑菌性的比较研究[J]. 现代食品科技, 2015, 31(3): 84-90.
- [5] 蒋增良, 张辉, 杜鹃, 等. 月桂酸单甘油酯抑菌机理、影响因素及其复配体系的抑菌特性[J]. 中国食品学报, 2016, 16(3): 146-151.
- [6] ZHANG Hui, WEI He-wen, CUI Yin-an, et al. Antibacterial interactions of monolaurin with commonly used antimicrobials and food components[J]. Journal of Food Science, 2009, 74(7): 418-421.
- [7] 宋飞. 单月桂酸甘油酯在冷鲜肉保鲜中的应用研究[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2012: 53-59.
- [8] 吕莹果, 薛冬冬, 陈洁, 等. 单月桂酸甘油酯微乳液抗菌性研究[J]. 粮食与油脂, 2011(2): 46-49.
- [9] 翁佩芳, 江华珍, 吴祖芳, 等. 月桂酸甘油单酯微乳液抑菌机理初探[J]. 中国食品学报, 2011, 11(8): 72-78.
- [10] 赵存洋. 单月桂酸甘油酯的抑菌性能及机理研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2013: 39-57.
- [11] ZHANG Hui, XU Yao-qi, WU Li-jiang, et al. Anti-yeast activity of a food-grade dilution-stable microemulsion[J]. Applied Microbiology and Cell Physiology, 2010, 87(3): 1 101-1 108.
- [12] 冯凤琴, 杜鹃, 王小刘. 食品防腐乳化剂月桂酸单甘油酯及其在食品中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2009(S1): 173-177.
- [13] 杨明. 单月桂酸甘油酯在豆腐保鲜中的应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 33-42.
- [14] 韦何雯. 月桂酸单甘油酯在低温肉制品中的应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008: 42-54.
- [15] ZHANG Hui, SHEN Yan, WENG Pei-fang, et al. Antimicrobial activity of a food-grade fully dilutable microemulsion against Escherichia coli and Staphylococcus aureus[J]. International Journal of Food Microbiology, 2009, 135(3): 211-215.