DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2020.10.023

# 壳聚糖复合涂膜对冷藏虾蛄保鲜效果的影响

Effects of chitosan composite coating on the quality of mantis shrimp during refrigerated storage

齐懿涵 周季欣 范媛媛 兰孝维 孙 磊 QI Yi-han ZHOU Ji-xin FAN Yuan-yuan LAN Xiao-wei SUN Lei

张振 郭雪松 李丹丹 常宝贤

ZHANG Zhen GUO Xue-song LI Dan-dan CHANG Bao-xian (锦州医科大学,辽宁 锦州 121000)

(Jinzhou Medical University, Jinzhou, Liaoning 121000, China)

摘要:以虾蛄为研究对象,选用壳聚糖、维生素 C、玉米淀粉为复合涂膜材料,以壳聚糖单一涂膜和空白作为对照,以感官、菌落总数(TVC)、pH值、挥发性盐基氮含量(TVB-N)、硫代巴比妥酸值(TBA)等为指标,研究复合涂膜对冷藏虾蛄品质的影响。结果表明:壳聚糖—维生素C—玉米淀粉复合涂膜有效延缓了虾蛄样品的菌落总数、pH值、TVB-N值、TBA值的上升,且效果优于空白组和壳聚糖单一涂膜组;与空白组相比,壳聚糖—维生素 C—玉米淀粉复合涂膜可延长冷藏虾蛄货架期2~3d。

关键词:壳聚糖;维生素 C;玉米淀粉;虾蛄;货架期

Abstract: To investigate the preservation effect of chitosan composite coating on refrigerated mantis shrimps, taking the mantis shrimp as the subject, the chitosan, vitamin C, and corn starch as the coating materials, and the sensory evaluation, total colony (TVC), pH, volatile base nitrogen content (TVB-N), thiobarbituric acid (TBA) as the investigation index, the effects of chitosan-Vc-corn starch composite coating on mantis shrimps was studied. Results: the chitosan-Vc-corn starch composite coating group was effectively delayed the increase of the TVC, pH value, TVB-N value and TBA value of mantis shrimp samples, and the effect was better than that of the control group and chitosan

group. Compared with the control group, the composite coating of chitosan-V<sub>C</sub>-corn starch could extend the shelf life of refrigerated mantis shrimps by  $2\sim3$  days.

**Keywords:** chitosan; vitamin C; corn starch; mantis shrimps; shelf-life

虾蛄,又称虾爬子,分布于热带、亚热带海域,因较高的蛋白含量、较低的脂肪含量,以及鲜美的风味而备受消费者喜爱。由于高水分、高蛋白质以及微生物、酶等因素,虾蛄极易腐败变质,保藏期较短。目前,虾类等水产品常见保鲜方式包括低温保鲜、气调保鲜、辐照保鲜、生物保鲜剂等。其中,对人体安全性较高的生物保鲜应用较为广泛[1-2],而壳聚糖涂膜是应用最多的一种。壳聚糖具有较强的抑菌性、抗氧化性、良好的成膜性等特点,且无毒、生物兼容性好[3],被广泛应用于水产品的涂膜保鲜。研究[4-6]表明,利用壳聚糖进行单一涂膜保鲜能在一定程度上提高水产品品质,而且将壳聚糖与其他生物保鲜剂复合配比使用,可以更有效地延缓腐败变质。

维生素 C(V<sub>C</sub>)又名抗坏血酸,不仅是一种抗氧化剂,同时还可以保护机体免受自由基的伤害,在胶原的合成上具有重要作用,已被广泛应用于水果、蔬菜、肉类保鲜。淀粉作为人类主要的膳食来源,是一种广泛存在的天然高分子多糖,价廉易得且黏合性较好<sup>[7]</sup>,其经糊化干燥后可形成透明膜。但是,由于淀粉膜具有难塑化、抗水性差等缺点,限制了其在食品加工中的应用<sup>[8]</sup>。岳晓华<sup>[9]</sup>将几种常见淀粉与壳聚糖复合保鲜布林,其中土豆淀粉一壳聚糖复合薄膜的保鲜效果最佳;尹璐<sup>[10]</sup>研究表明葛根淀粉一壳聚糖复合对荸荠的保鲜效果明显优于未涂膜组。但将壳聚糖、维生素 C与玉米淀粉复合,研究其对水产品的涂膜保鲜效果目前还未见报道。试验拟以虾蛄为

基金项目: 国家 大 学 生 创 新 创 业 训 练 计 划 项 目 (编 号: 201710160000144);辽宁省大学生创新创业训练计划项目(编号: 201810160018, 201710160000136);辽宁省重点研发计划项目(编号: 2018225035);辽宁省自然基金项目(编号: 20180551037)

作者简介:齐懿涵,女,锦州医科大学在读本科生。

通信作者:郭雪松(1970—),男,锦州医科大学副教授,硕士。 E-mail:Jzguoxuesong@163.com 李丹丹(1983—),女,锦州医科大学讲师,硕士。 E-mail:lulang1111@163.com

收稿日期:2020-05-06

研究对象,选用壳聚糖、维生素 C、玉米淀粉作为复合涂膜材料,通过感官、菌落总数以及 pH 值、TVB-N、TBA 值等理化指标,研究该复合涂膜对虾蛄保鲜效果及货架期的影响,以期为虾蛄等水产品生物复合涂膜保鲜剂的开发提供理论依据。

# 1 材料与方法

## 1.1 试验材料与仪器

## 1.1.1 试验原料

鲜活虾蛄:平均身长( $10\pm 2$ ) cm,重量( $25\pm 2$ ) g, 市售。

# 1.1.2 主要试剂

壳聚糖、维生素 C、玉米淀粉:河南洪鑫食化有限公司; 硫代巴比妥酸:分析纯,北京索莱宝科技有限公司;

1,1,3,3-四乙氧基丙烷:分析纯,酷尔化学科技(北京)有限公司;

三氯乙酸、盐酸、冰醋酸、EDTA、氧化镁、硼酸、四甲基乙二胺、甲基红:分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;

亚甲基蓝、溴甲酚绿、乙醇:分析纯,天津市大茂化学 试剂厂。

#### 1.1.3 主要仪器与设备

电热恒温水浴锅: HHS-21-8型,天津市泰斯特仪器有限公司:

紫外—可见分光光度计: UV-6300型, 上海光谱仪器有限公司:

精密 pH 计:PHS-3C型,上海雷磁仪器有限公司; 电热恒温培养箱:WDP-9062型,上海安亭科学仪器 有限公司;

立式压力蒸汽灭菌锅: YX-400B型, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂:

垂直流超净工作台: ZHJH-112型,上海智城分析仪器制造有限公司。

#### 1.2 试验方法

1.2.1 涂膜液的制备 称取 1.5 g 壳聚糖溶解于 1%冰醋酸溶液中,制备 1.5%的壳聚糖涂膜液,记为壳聚糖组;分别称取 1.7 g 维生素 C,1.0 g 淀粉溶于 1.5%的壳聚糖涂膜液,充分溶解,记为复合组,无任何处理的虾蛄记为空白对照组。

1.2.2 样品处理 将鲜活虾蛄用蒸馏水冲洗,使用冰水混合物将其猝死。随机分成3组,放入调配好的涂膜溶液中,浸渍5 min,沥干,用聚乙烯保鲜袋密封,于4  $^{\circ}$  冷藏。

1.2.3 感官评定 参照柏韵等<sup>[11]</sup>的方法并修改。采用 10 分制,评定小组由 10 人组成,感官品质不可接受值设定为 6 分,具体评分标准见表 1。

#### 表 1 虾蛄感官评价标准

Table 1 Sensory evaluation of mantis shrimps

		•
等级	分值	标准
一级鲜度	8~10	虾蛄表面光洁、呈自然色泽,皮壳发亮,虾体完整,肉质坚实,按压后复原快,无异味
二级鲜度	6~8	虾蛄逐渐失去原有色泽,壳变暗,肉质 逐渐失去坚实状态,指压后复原较慢, 略有异味
不可接受	6 分以下	虾体出现严重黑变,失去原有色泽,肉 与壳松弛,指压后难以复原,产生臭味

1.2.4 细菌总数(TVC)的测定 按 GB 4789.2—2016 执行。

1.2.5 pH 值的测定 采用酸度计测定。

1.2.6 挥发性盐基氮含量(TVB-N)测定 按 GB 5009. 228-2016执行。

1.2.7 硫代巴比妥酸 (TBA) 值的测定 参照 GB/T 35252—2017 并略有改动。称取 7.5 g 三氯乙酸和 0.1 g DETA 用蒸馏水溶解,并定容至 100 mL,称取 0.288 g TBA 用蒸馏水溶解,并定容至 100 mL,称取 0.288 g TBA 用蒸馏水溶解,并定容至 100 mL,若难溶解,采用 80 ℃水浴。取 5 g 剁碎的虾蛄肉样,加入 5 mL 三氯乙酸 与 EDTA 混合液,振摇 30 min,双层滤纸过滤 21 次,取上 清液 5 mL 移入比色管,加入 5 mL TBA 溶液,混匀,封口,90 ℃水浴 45 min,冷却,离心 5 min,上清液转移至纳 氏比色管,加入 5 mL 氯仿,摇匀,静置,分层,于 532 nm 处测定上清液吸光度值。采用丙二醛标准品绘制标准曲线,其方程为 y=0.401 7x-0.028  $2.R^2=0.993$ 。

1.2.8 数据处理 采用 SPSS 19.0 和 Excel 软件处理试验数据,采用 Excel 作图,显著性(P<0.05)分析采用 Duncan 法。

# 2 结果与分析

#### 2.1 感官评分

由图 1 可知,虾蛄样品的感官评分均下降,其中空白组的下降速率最快,贮藏第 3 天,虾蛄样品黑变,出现臭味,已不可接受。贮藏 0~3 d,壳聚糖组虾蛄无黑化现象和明显异味,保鲜效果良好,并于贮藏第 4 天发生虾体变质,有轻微异味,表面灰暗且无光泽;而此时复合组的虾体肉质依然紧密,适宜食用,感官评分于贮藏第 5 天接近不可接受限值。这可能是由于壳聚糖一维生素 C一玉米淀粉复合涂膜有效抑制了冷藏期间虾蛄腐败微生物及酶的活动,从而延缓了其感官品质的下降。

## 2.2 菌落总数

虾类一级、二级鲜度及腐败终点对应的 TVC 分别 为 $\leq$ 5.0,5.0 $\sim$ 5.7,6.0  $\lg$ (CFU/g)<sup>[12]</sup>。由图2可知,新鲜

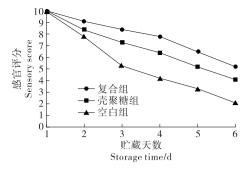


图1 虾蛄贮藏期间的感官评分

Figure 1 Changes in sensory scores of refrigerated mantis shrimp

虾蛄菌落总数为 2.32 lg(CFU/g),属于一级新鲜;随着贮藏时间的延长,虾蛄菌落总数逐渐上升。贮藏期间,空白组菌落总数显著高于壳聚糖组和壳聚糖一维生素 C—玉米淀粉复合涂膜组(P<0.05)。贮藏第 3 天,空白组菌落总数达 6.01 lg(CFU/g),已发生腐败。贮藏第 4 天,壳聚糖组菌落总数达 5.75 lg(CFU/g),为二级鲜度,并于第 5 天上升至 6.25 lg(CFU/g),已发生腐败;而此时复合涂膜组菌落总数为 5.65 lg(CFU/g),居于二级新鲜,并于第 6 天上升至 6.07 lg(CFU/g),已无食用价值。与空白组相比,复合涂膜组虾蛄货架期延长了 3 d,主要是由于壳聚糖的抑菌作用,以及壳聚糖一维生素 C—玉米淀粉复合涂膜液在虾蛄表面形成了一层保护膜,有效抑制了微生物的生长和代谢。

## 2.3 pH **值变化**

由图 3 可知,虾蛄初始 pH 值为 7.1,与南美白对虾<sup>[13]</sup>的(pH 7.04)接近。随着贮藏时间的延长,虾蛄 pH 值呈先下降后增高的趋势,贮藏第 2 天时达最低值,可能是因为虾蛄死后因糖原降解,体内产生了一些酸性物质(如乳酸),酸度下降;贮藏第 3 天,pH 值又开始上升,其中空白组上升得最快,壳聚糖组次之,主要是因为虾蛄体内因微生物的作用产生了一些碱性物质。通常,pH 值≥7.6时虾蛄已无食用价值<sup>[14]</sup>,而空白组、壳聚糖组、复合涂膜组分别于贮藏的第3,5,6天无法食用。虾蛄死亡后,体

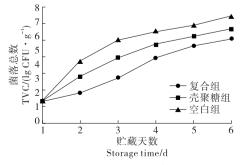


图 2 虾蛄贮藏期间的菌落总数

Figure 2 Changes in TVC of refrigerated mantis shrimp

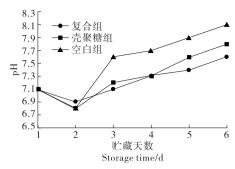


图 3 虾蛄贮藏期间的 pH 值

Figure 3 Changes in pH of mantis shrimp during refrigerated storage

内的糖原会被分解为酸类物质,pH 值变低,之后由于虾蛄蛋白质分解而形成的胨、肽、氨基酸等,经微生物作用,进一步分解产生硫化氢、吲哚、胺类等多种碱性物质,pH 值升高<sup>[15]</sup>。综上,壳聚糖一维生素 C—玉米淀粉复合涂膜能有抑制虾蛄 pH 值的上升。

#### 2.4 TVB-N **值变化**

由图 4 可知,新鲜虾蛄的 TVB-N 值为 4.5 mg/100 g;随着贮藏时间的延长,虾蛄的 TVB-N 值逐渐升高,其中空白组的上升速度最快,壳聚糖组次之。贮藏第 3 天,空白组的 TVB-N 值超过 GB 5009.228—2016 的限量值(>30 mg/100 g),虾蛄已腐败。壳聚糖组与复合涂膜组的 TVB-N 值分别于贮藏的第 5,6 天超过 30 mg/100 g,说明壳聚糖基涂膜,特别是壳聚糖—维生素 C—玉米淀粉复合涂膜可以有效抑制虾蛄 TVB-N 值的上升,延长其货架期。TVB-N 值的升高,除了酶的作用外,微生物作用是主要原因[16]。壳聚糖—维生素 C—玉米淀粉复合涂膜对虾蛄冷藏期间微生物生长和代谢作用的抑制,也是其延缓 TVB-N 值上升的原因。

#### 2.5 TBA **值变化**

由图 5 可知,虾蛄的 TBA 值随贮藏时间的延长逐渐 升高,空白组明显高于壳聚糖组和复合涂膜组(P<0.05),其中壳聚糖一维生素 C—玉米淀粉复合涂膜组的 TBA 值上升最为缓慢,贮藏末期,复合涂膜组较空白组低

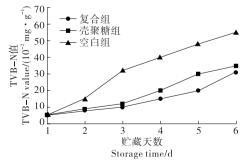


图 4 虾蛄贮藏期间的 TVB-N 值

Figure 4 Changes in TVB-N of refrigerated mantis shrimp

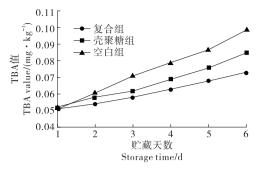


图 5 虾蛄贮藏期间的 TBA 值

Figure 5 Changes in TBA of refrigerated mantis shrimp

26.3%,说明壳聚糖一维生素 C—玉米淀粉复合涂膜可以延缓虾蛄脂肪氧化的速率,有效延长虾蛄的货架期。

# 3 结论

壳聚糖一维生素 C—玉米淀粉复合涂膜有效延缓了虾蛄冷藏期间感官、理化品质的下降;与空白组相比,壳聚糖—维生素 C—玉米淀粉复合涂膜组的货架期延长了2~3 d。后续可从复合涂膜对虾姑腐败菌的影响方面揭示该复合涂膜产生保鲜效果的机理。

#### 参考文献

- [1] 赵海鹏, 谢晶. 南美白对虾复合生物保鲜剂的优选[J]. 食品 科学, 2010, 31(14): 294-298.
- [2] 任西营. 生物保鲜剂在带鱼制品中的应用研究[D]. 杭州. 浙 江大学, 2014; 5-13.
- [3] 杨光明,徐国良,李羚,等. 电化学共沉积法制备金一壳聚糖纳米复合膜修饰电极及其在免疫传感器中的应用[J]. 云南大学学报(自然科学版),2010,32(6):695-701.
- [4] QIU Xu-jian, CHEN Sheng-jun, LIU Guang-ming, 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.

- [5] NA S, KIM J H, JANG H J, et al. Shelf life extension of Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) using chitosan and ε-polylysine during cold storage[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 115; 1 103-1 108.
- [6] OJAGH S M, REZAEI M, RAZAVI S H, et al. Effect of Chitosan coatings enriched with cinnamon oil on the quality of refrigerated rainbow trout [J]. Food Chemistry, 2010, 120: 193-198.
- [7] 王丽. 可见光响应型纳米  $Bi_2WO_6$ - $TiO_2$ /淀粉复合薄膜材料的制备及其光催化性能研究[D]. 广州: 华南农业大学,2016:1-5.
- [8] 李伟, 汤红权, 颜永斌, 等. 壳聚糖/玉米淀粉基质复合膜的制备与性能分析[J]. 湖北工程学院学报, 2014, 34(3): 5-9.
- [9] 岳晓华. 淀粉一壳聚糖可食性复合薄膜保鲜布林的研究[J]. 食品科学, 2004, 25(11): 329-332.
- [10] 尹璐. 葛根淀粉一壳聚糖复合膜的性能研究及在荸荠保鲜中的应用[D]. 上海: 上海交通大学, 2013: 11-48.
- [11] 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, 39(9): 278-282, 289.
- [12] MOSFER M, AL-DAGAL. Extension of shelf life of whole and peeled shrimp with organic acid salts and bifidobacteria[J]. Journal of Food Protection, 1999, 62(1): 51-56.
- [13] MU Hong-lei, CHEN Hang-jun, FANG Xiang-jun, et al. Effect of cinnamaldehyde on melanosis and spoilage of Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during storage[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2012, 92: 2 177-2 182.
- [14] SHAM SI, NISA KU, RIAZ M, et al. Shelf life of shrimp (*Penaeus merguiensis*) stored at different temperatures[J]. Journal of Food Science, 1990, 55(5): 1 201-1 205.
- [15] LI Ying-chang, YANG Zhong-yan, LI Jian-rong. Shelf-life extension of Pacific white shrimp using algae extracts during refrigerated storage[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2017, 97(1): 291-298.
- [16] 李学鹏. 中国对虾冷藏过程中品质评价及新鲜度指示蛋白研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2011: 56.

#### (上接第76页)

- [3] 郭大宝,梅涛,骆敏舟,等.老人服务机器人机械臂的动力学分析与轻量化设计研究[J].中国机械工程,2012,23 (10):1146-1150.
- [4] 张邦成, 谭海东, 邢天羿, 等. 微小型救援机械手的轻量化设计[J]. 制造业自动化, 2014, 36(15): 129-132.
- [5] 曹志民,熊禾根,陶永,等. 搬运码垛机器人小臂动力学分析[J]. 制造业自动化,2013,35(11):5-7,29.
- [6] 田野, 陈晓鹏, 贾东永, 等. 仿人机器人轻型高刚性手臂设计及运动学分析[J]. 机器人, 2011(3): 332-339.
- [7] LIU Yan-jie, WU Ming-yue, WANG Gang, et al. Method for structural optimization design of wafer handling robot arms[J].

Journal of Mechanical Engineering, 2015, 51(1): 1-9.

- [8] 王春华,安达,赵东辉.工业机器人臂部静动态多目标拓扑 优化设计研究[J]. 机械科学与技术,2016,35(2):241-246.
- [9] 贺莹,梅江平,方志炜,等.一种高速重载码垛机器人机座的多目标优化设计[J]. 机械设计,2017,34(7):1-9.
- [10] 梅江平, 臧家炜, 乔正宇, 等. 三自由度 Delta 并联机械手轨迹规划方法[J]. 机械工程学报, 2016, 52(19), 9-17.
- [11] 王启义. 中国机械设计大典: 第2卷[M]. 南昌: 江西科学技术出版社,2002: 452-844.
- [12] DEB K, PRATAP A, AGARWAL S, et al. A fast and elitist multiobjective genetic algorithm: NSGA-II[J]. IEEE Transcations on Evolutionary Computation, 2002, 6(2): 182-197.