

聚乙烯醇/壳聚糖季铵盐薄膜的制备及其对黄骨鱼保鲜效果研究

翟纬坤, 王源升*, 王 轩

(海军工程大学基础部, 湖北武汉 430033)

摘要:为研究聚乙烯醇/壳聚糖季铵盐(PVA/HACC)薄膜对鱼肉保鲜效果和货架期的影响,先用溶液流延法制备含有0%、1%、2%和3% HACC的PVA薄膜,分别验证其力学和疏水性能。将鱼肉用不同质量分数的PVA/HACC薄膜包裹在4℃下贮藏,每3 d取样测定菌落数并进行感官评价。实验表明,当HACC添加量为2%时,对薄膜的透光率影响较小,此时薄膜的拉伸强度为25.45 MPa,断裂伸长率69.8%,综合力学性能良好;吸水率20.1%,润湿角80.2°,疏水性较好;且其包裹的鱼肉在第9 d菌落数量为6.84 lg cfu/g,感官评分为8分,相比空白组在第6 d的菌落数量6.41 lg cfu/g,感官评分7.7分,货架期延长了3 d左右,对鱼肉表面菌落有抑制作用,有效维持鱼肉感官品质。

关键词:PVA/HACC薄膜, 壳聚糖季铵盐, 黄骨鱼, 保鲜, 抑菌

Preparation of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Quaternary Ammonium Salt Film and Its Preservation Effect of Yellow Bone Fish

Zhai Wei-kun, Wang Yuan-sheng*, Wang Xuan

(Department of Basic, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

Abstract: In order to study the effect of PVA/HACC film on the preservation effect and shelf life of fish, the PVA film containing 0%, 1%, 2% and 3% HACC was prepared by solution casting method, the mechanics and hydrophobicity performance were verified. The fish meat was wrapped in PVA/HACC film of different mass fractions and stored at 4℃. The number of colonies was sampled every 3 days and sensory evaluation was performed. Experiments showed that when the addition amount of HACC was 2%, the light transmittance of the film was good. Meanwhile, the tensile strength of the film was 25.45 MPa, the elongation at break was 69.8%, so the comprehensive mechanical properties were good. The water absorption rate was 20.1%, the wetting angle was 80.2°, so the hydrophobicity was satisfied. The number of colonies was 6.84 lg cfu/g and the sensory evaluation was 8 points on the 9th day. Compared with the blank group, the number of colonies on the 6th day was 6.41 lg cfu/g, the sensory score was 7.7. So the shelf life was extended by about 3 days. It had obvious antibacterial effect on fish while the sensory quality of the fish was effectively maintained.

Key words: PVA/HACC films; chitosan quaternary ammonium salt; yellow bone fish; preservation; antibacterial

中图分类号:TS255.3

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2020)06-0239-05

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2020.06.040

引文格式:翟纬坤,王源升,王轩.聚乙烯醇/壳聚糖季铵盐薄膜的制备及其对黄骨鱼保鲜效果研究[J].食品工业科技,2020,41(6):239-243.

黄骨鱼为淡水鱼,在我国分布范围广、产量大、性价比高,其烹饪简单,营养丰富,作为适合保障部队日常消耗的研究对象具有一定的代表性。目前黄骨鱼主要是利用普通的聚乙烯或聚丙烯塑料袋进行包装,或是用保鲜膜包裹,虽在一定程度上起到了隔绝空气保鲜的目的,但是无法从源头阻止细菌滋生。因此,亟需研发一种抑菌包装材料用于包裹黄骨鱼,延长其货架期。

聚乙烯醇(PVA)是一种多羟基强氢键聚合物,

具有较强的极性、耐热性及抗静电性,可以作为负载体固定细胞和氧、光催化剂,还可与多种材料共混,在光电阻燃、食品保鲜和医药医疗等领域有着广泛的应用^[1-2]。壳聚糖(CS)由甲壳素经部分脱乙酰基而成,具有很好的生物相容性和广谱抗菌性,但其难溶解易降解。季铵盐^[3]是由烃基取代铵离子中的四个氢原子而生成的化合物,可溶于水,具有较强杀菌能力,可作为表面活性剂。壳聚糖季铵盐(HACC)^[4]是壳聚糖经化学改性而制得的壳聚糖高级衍生物,

收稿日期:2019-07-09

作者简介:翟纬坤(1994-),男,硕士研究生,研究方向:食品包装材料和冷链运输,E-mail:1809502403@qq.com。

* 通讯作者:王源升(1960-),男,博士,教授,研究方向:高分子材料,E-mail:18721332951@163.com。

综合了壳聚糖和季铵盐的优点,在抗菌、成膜、吸湿保湿等性能方面都有提高。

利用有机抑菌剂改性 PVA 薄膜国内已有研究。四川农业大学王淑瑶^[5]采用流延涂布法制备了不同质量比的壳聚糖/聚乙烯醇(CS/PVA)复合薄膜,表征后发现当 CS 的质量分数为 2.5% 时,CS/PVA 薄膜最具食品包装潜力;张晓红等^[6]将卤胺改性壳聚糖(CTS-GH)添加到 PVA 中制膜,当 CTS-GH 添加量为 20% 时,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有 100% 抑制效果。但是利用壳聚糖改性的 HACC 作为抑菌剂添加到 PVA 薄膜的制备中却鲜有报道,本文制备了 PVA/HACC 抑菌薄膜,通过实验表征其理化性质以及对黄骨鱼的抑菌保鲜性能。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

平板计数琼脂培养基 百思生物试剂有限公司;磷酸盐缓冲液(PBS) 西陇科学股份有限公司;PVA-1799 分析纯,日本可乐丽化工有限公司;戊二醛 分析纯,天津市大茂化学试剂厂;壳聚糖季铵盐 分析纯,酷儿化学科技有限公司;黄骨鱼(鲜活,150 g/条) 盒马鲜生。

DH4000 AB 型恒温培养箱 天津市泰斯特仪器有限公司;G2X-PH.500S 型高压蒸汽灭菌器 上海跃进医疗器械有限公司;DHG-9145A 型鼓风干燥箱 上海一恒科技有限公司;V-5600PC 可见分光光度计 上海元析仪器有限公司,CMT4204 微机控制电子万能试验机、ZYJ1251 型哑铃型制样机 美特斯工业系统有限公司;JGW-360A 接触角测定仪 承德市成惠试验机有限公司;Zeiss Merlin compact 型扫描电子显微镜 德国蔡司仪器有限公司;JJ-1A 型精密增力电动搅拌器 常州博远实验分析仪器厂。

1.2 实验方法

1.2.1 PVA/HACC 薄膜的制备 采用溶液流延法,将 10 g 聚乙烯醇(PVA)颗粒和 100 mL 蒸馏水置于烧杯中,在 95 ℃ 加热,并使用搅拌器以 300 r/min 持续搅拌约 35 min 至完全溶胀,加入 1 mL 戊二醛作为改性剂,并持续搅拌 30 min,最终完全溶解得到 PVA 胶液。添加 HACC 溶液,在 50 ℃ 下保持转速不变搅拌 20 min,得到含有 HACC 质量分数 1%、2% 和 3% 的 PVA/HACC 胶液,静止除泡后倒在玻璃板上,用涂布器涂匀,膜厚度控制在 100 μm 左右,将玻璃板放置于 60 ℃ 的烘箱中,50 min 后揭膜。

1.2.2 扫描电子显微镜(SEM)表征 将薄膜样品剪裁成 2 mm × 5 mm 大小,采用扫描电子显微镜观察薄膜表面和断面形貌。

1.2.3 力学性能测试 参照标准 GB/T 1040-2006《塑料拉伸性能试验方法》^[7],经测量薄膜厚度在 100 μm 左右(<1 mm),将薄膜用哑铃型制样机切成窄平行部分宽度 6 mm,端部宽度 25 mm,总长 115 mm,窄平行部分长度 35 mm 的哑铃型试样,采用电子万能试验机在塑料-薄膜拉伸测试模式下测定薄膜的拉伸强度和断裂伸长率,设定拉伸速度为 5 mm/min,每个样品测试 5 次,取平均值。

1.2.4 吸水率 参照标准 GB/T 1034-2008《塑料吸水性试验方法》,将薄膜切成 10 cm × 10 cm 方块,在 60 ℃ 下干燥 1 h,称重为 m₁,室温下浸入蒸馏水 24 h。用滤纸吸干表面,称重为 m₂。每个样品取 3 块膜为一组,计算吸水率,取平均值。

$$W(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

式中:W 为吸水率,%;m₁ 为干膜质量,g;m₂ 为湿膜质量,g。

1.2.5 润湿角测试 将薄膜剪裁成 5 cm × 1 cm 长条,采用接触角测定仪测定表面润湿角。测试液体为蒸馏水,滞后时间为 10 s,即滴加水滴后 10 s 进行测试^[8]。

1.2.6 透光率 将薄膜剪裁成 3 cm × 1 cm 长条,采用紫外可见光分光光度计测定波长 380~780 nm 的透光率。每个样品测试 5 次,取平均值。

1.2.7 鱼肉的预处理 将黄骨鱼宰杀后快速切取背部肌肉 150 g 平均放置于 5 组 15 cm × 9 cm × 6 cm 泡沫箱(一组为空白,其它组分别用 PVA 薄膜、PVA/1% HACC 薄膜、PVA/2% HACC 薄膜、PVA/3% HACC 薄膜包裹)中,将泡沫箱置于 4 ℃ 冰箱中,每 3 d 取样测定保鲜指标^[9]。

1.2.8 菌落总数的测定 参照国标 GB 4789.2-2016^[10],称取 1 g 贮藏不同天数的鱼肉样品和 9 mL PBS 放置在匀浆器内均质,制成 1:10 样品匀液,放入无菌均质袋内待用。用移液器吸取 1:10 样品匀液 1 mL,沿管壁缓慢注入盛有 9 mL 稀释液的无菌试管中,振摇试管使其混合均匀,制成 1:100 的样品匀液。按上述操作,制备 1:1000 样品均液,每递增一次,换用一次无菌吸头。各吸取三个梯度的均质样液 1 mL 于无菌平皿内,及时将 15 mL 冷却至 46 ℃ 的平板计数琼脂培养基倾注平皿,转动平皿使其混合均匀。待琼脂凝固后,将平板翻转,36 ℃ 培养 48 h。记录稀释倍数和相应的菌落数量,菌落计数以菌落形成单位(CFU)表示。每个稀释度做 3 个平皿,菌落数取 3 个平皿的平均值。

1.2.9 感官指标的判定 本文参照 QIM 评估方法^[11-12]并加以调整,挑选 3 名从事食品领域的专业人员,应用国际基本原则^[13-14],将鱼肉新鲜度评价体系分为综合评价、颜色、气味、质地、光泽度 5 个剖面进行描述,考虑到综合评价是最重要的指标,赋予权重值为 2,其它剖面赋予权重 1,最终感官评价评分表见表 1,其中,感官剖面得分 = X_i,感官评价总得分 = $\sum X_i \times M$ 。满分为 12 分,8 分以下表示已不可食用^[15-16]。

1.3 数据处理

为了判定 HACC 添加量和贮藏时间的变化对肉样菌落指标的影响,以样本均方差值为对象,进行无交互作用的双因素方差分析,采用 MATLAB 2015b 版对数据进行分析,得到 HACC 添加量作用的实际观察值 FT 和贮藏时间作用的实际观察值 Ft。取定显著性水平 α ,比较统计量的临界值 $F\alpha$ 与实际观察值 FT、Ft,若 $FT > F\alpha$,则 HACC 对散布有显著影响;若 $Ft >$

表1 鱼肉冷藏过程中感官评价评分表

Table 1 Sensory evaluation score sheet during cold storage of fish

感官剖面及特征描述	分值(X_i)			权重 M
	2	1	0	
综合评价	鱼肉新鲜	鱼肉较新鲜	鱼肉腐败变质	2
颜色	雪白色, 新鲜鱼颜色, 颜色分布均匀, 无深浅不同	暗淡的雪白色, 颜色较均匀, 轻微深浅不同	颜色暗淡, 非新鲜鱼颜色	1
气味	新鲜鱼味, 鱼腥味较弱, 无土腥味	新鲜味弱, 鱼腥味较明显, 略显土腥味	无新鲜味, 鱼腥味和土腥味重, 或其它异味	1
质地	有弹性, 指压后痕迹立即消失, 鱼肉坚实, 连接性好, 难撕烂	比较软, 弹性减弱, 受压后较快恢复, 或恢复程度为原来1/4, 鱼肉较坚实, 连接性一般, 较难撕烂	非常软, 无弹性, 受压之后变形, 无法恢复, 鱼肉无连接性, 呈松散状态, 易撕烂	1
光泽度	光泽度好, 表面光亮	光泽度一般, 表面较光亮	无光泽, 表面发暗, 浑浊	1

$F\alpha$, 则贮藏时间对肉样菌落指标有显著影响。感官分析的显著性差异分析参照菌落的显著性差异分析^[17]。

2 结果分析

2.1 薄膜表观形貌观察结果

由图1(a)可知, PVA薄膜表面光滑, 断面整齐。添加1% HACC时(图1b), 薄膜的表观形态并没有发生多大变化。继续按梯度添加HACC(图1c), 可以看见颗粒在表面分布密集, 当添加量为3%时(图1d), 薄膜表面和截面都有不同程度的裂纹出现。这是由于HACC溶于水后会形成粘稠的胶液, HACC胶液与PVA胶液密度和粘度不同, 过多的HACC胶液加入易造成两组分胶液混合不均, 烘干后的薄膜表面有明显的深浅不一的水印痕迹, 且密集地分布着HACC颗粒, 有些地方存在团聚现象。

2.2 薄膜力学性能分析

随着HACC的加入, PVA薄膜的拉伸强度和断裂伸长率都先增大后减小, 这是因为HACC可以与聚乙烯醇形分子间氢键, 从而交联形成大分子结构。HACC添加量为2%时, 拉伸强度达到最大25.45 MPa, 断裂伸长率达到最大69.8%。但HACC添加量为3%时, HACC胶液与PVA胶液密度和粘度不同, 过多的HACC胶液加入易造成两组分胶液混合不均, 其次粒子分布不均, 出现团聚现象, 降低界面效应, 所以拉伸强度和断裂伸长率减小, 此时添加量达到阈值。

表2 PVA/HACC薄膜的拉伸强度和断裂伸长率

Table 2 Tensile strength and elongation at break of PVA/HACC film

组别	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)
PVA薄膜	20.5 ± 2.9	59.2 ± 2.4
PVA/1% HACC薄膜	22.47 ± 1.8	64.6 ± 1.6
PVA/2% HACC薄膜	25.45 ± 2.4	69.8 ± 3.0
PVA/3% HACC薄膜	24.39 ± 0.5	56.4 ± 4.2

2.3 薄膜吸水率分析和润湿角测试

PVA因具有大量羟基, 因而具有很好的吸水性。但是吸水后会降低膜的强度, 影响膜的完整性。虽

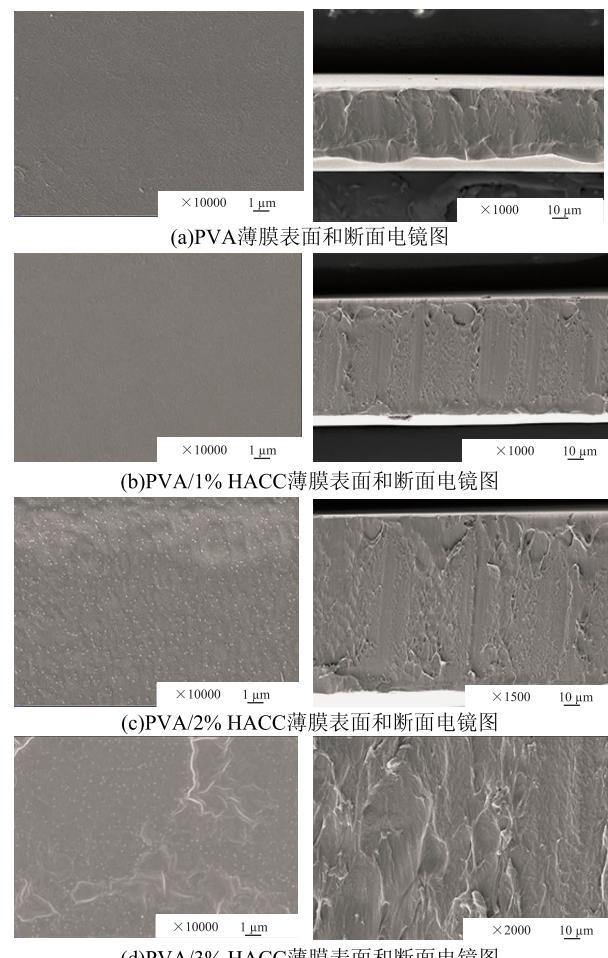


Fig.1 薄膜电镜图

Fig.1 Electron micrograph of film

然在PVA和水混溶后加了一定的戊二醛作为交联改性剂, 但并不是所有羟基都参与反应, 因而研究HACC的添加对PVA薄膜吸水率的影响具有重要意义。从表3可以看出, 随着HACC的浓度增加, 薄膜的吸水率减少。可能是HACC的羟基与PVA的羟基形成氢键, 减少了羟基与水分子的作用, 从而降低了薄膜的吸水能力。

润湿角是指液相与固体的接触点处液固界面和液态表面切线夹角, 是表征薄膜材料疏水能力的一

表3 PVA/HACC 薄膜的吸水率和润湿角

Table 3 Water absorption and wetting angle of PVA/HACC film

组别	PVA 薄膜	PVA/1% HACC 薄膜	PVA/2% HACC 薄膜	PVA/3% HACC 薄膜
吸水率(%)	25.8 ± 0.2	23.0 ± 1.2	20.1 ± 1.6	18.5 ± 2.0
润湿角(°)	63.2 ± 2.8	70.2 ± 3.0	80.2 ± 2.8	88.5 ± 2.2

一个重要指标。由表3 可见,PVA 薄膜的润湿角最小,为63.2°。随着HACC 增加,润湿角呈增大趋势。当HACC 的添加量为3% 时润湿角最大,相比PVA 薄膜的数值增加了40%,说明HACC 添加使得薄膜的耐水能力得到了提高。

2.4 薄膜透光率分析

透光率反映了薄膜的清晰程度,透光率越大,薄膜越清晰,对薄膜材料的研发具有重要意义。从图2 可以看出,当HACC 添加量较少时,对透光率没有太大影响,PVA/1% HACC 曲线几乎与空白组重合。当HACC 添加量为2% 时,透光率下降1% 左右;当HACC 添加量为3% 时,透光率下降较明显,这主要是HACC 用量增多,在PVA 胶液里发生团聚现象,粒子的平均直径增大,当平均直径与可见光波长相近时,光波容易在两种物质界面发生折射,导致透明度降低^[18]。

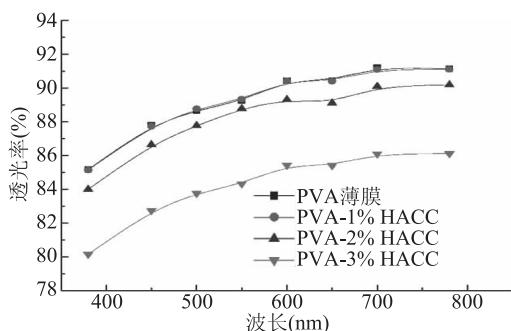


图2 PVA/HACC薄膜的透光率

Fig.2 Light transmittance of PVA/HACC film

2.5 鱼肉在冷藏过程中菌落总数变化

各组鱼肉冷藏过程中菌落总数的变化如图3 所示。随着冷藏时间的增加,各组菌落总数都呈上升趋势。空白组在第6 d 菌落总数已达到6.94 lg cfu/g,即超过国际食品微生物标准委员会(ICMSF)规定的生鲜或冷冻鱼肉的最大可接受菌落总数7.00 lg cfu/g,可知不加任何防护措施的鱼肉货架期约为6 d。PVA 薄膜包裹组在相同的时间菌落数量都稍低于空白组,说明薄膜的覆盖抑制了需氧菌的生长。在第9 d,添加1% HACC 组的菌落数为7.01 lg cfu/g,添加2% 和3% 的HACC 组的菌落数分别为6.84 lg cfu/g 和6.79 lg cfu/g,说明HACC 从薄膜释放到鱼肉表面^[19],抑制了大部分细菌的生长,从而延长鱼肉的货架期

3 d左右。

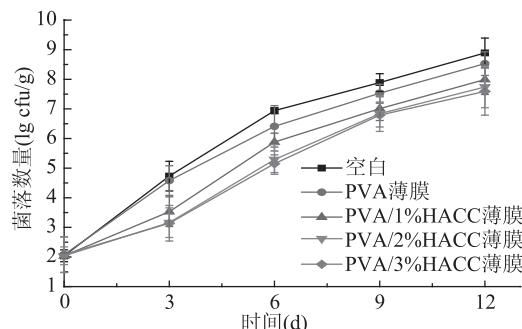


图3 冷藏鱼肉在不同时间段的菌落数量

Fig.3 Number of colonies in frozen fish different time

为了进一步判定贮藏时间和HACC 含量是否对测量结果的散布有显著影响,对样本均方差进行双因素方差显著性分析(取 $\alpha=0.01$),方差分析表如表4 所示。 F 的观测值 $F_t = 11.22 > 5.95$, $F_r = 334.62 > 5.41$ 。所以,HACC 添加量和贮藏时间对肉样菌落指标影响显著。

2.6 鱼肉在冷藏过程中感官品质的变化

鱼肉在4 ℃下冷藏的感官评分如图所示。由图4 可知,5 组不同处理方式下鱼肉的感官评分都呈下降趋势,使用PVA 薄膜处理组的感官评分高于空白组,这是因为薄膜具有一定的隔绝空气的性能,对鱼肉品质有一定的保护作用。空白组和PVA 薄膜处理组在第6 d 的感官评分低于可接受的8.0 分,鱼肉颜色暗淡无光泽,有异味,说明以这两种方式处理大黄骨鱼的货架期低于6 d。添加使用HACC 的处理组的感官评分高于普通薄膜组,说明HACC 有一定的抑菌作用,添加2% 和3% 的HACC 处理组感官评分并没有明显的差别,鱼肉较有弹性,鱼肉有鱼腥味但是没有腐败的味道,在第9 d 的感官评分都为8.0 分,延长了鱼肉的货架期约3 d。因此,2% 浓度的HACC 已发挥抑菌保鲜的功效,无需添加更多HACC。

为了进一步判定贮藏时间和HACC 含量是否对测量结果的散布有显著影响,对样本均方差进行双因素方差显著性分析(取 $\alpha=0.01$),方差分析表如表5 所示。 F 的观测值 $F_t = 10.16 > 5.95$, $F_r = 143.34 > 5.41$ 。所以,HACC 添加量和贮藏时间对肉样菌落指标影响显著。

表4 HACC 添加量和贮藏时间对肉样菌落数量影响的双因素方差分析

Table 4 Two-way analysis of variance of the effect of HACC addition and storage time on the number of meaty colonies

差异源	偏差平方和	自由度	均方差	F	F _α
HACC 添加量	2.38266	3	0.79422	11.22	5.95
贮藏时间	94.71298	4	23.67825	334.62	5.41
误差	0.84914	12	0.070762		
总计	97.94478	19			

表5 HACC添加量和贮藏时间对肉样感官评分影响的双因素方差分析

Table 5 Two-way analysis of variance of the effect of HACC addition and storage time on the sensory score

差异源	偏差平方和	自由度	均方差	F	F _α
HACC添加量	7.825	3	2.608333	10.16	5.95
贮藏时间	147.2188	4	36.80469	143.34	5.41
误差	3.08125	12	0.256771		
总计	158.125	19			

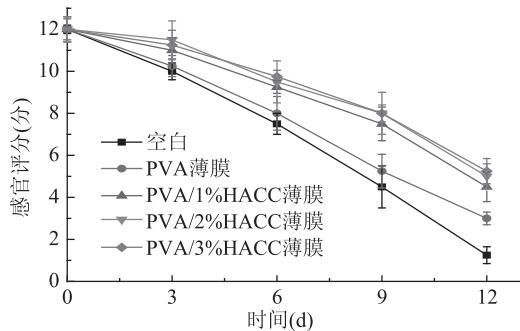


图4 冷藏过程中鱼肉的感官评分变化

Fig.4 Changes in sensory score of fish during refrigeration

3 结论

采用溶液流延法制备了HACC含量不同的PVA薄膜,通过比较发现当HACC添加量为2%时,薄膜的拉伸强度为25.45 MPa,断裂伸长率69.8%,综合力学性能良好;吸水率20.1%,润湿角80.2°,疏水性较好。低温贮藏结合PVA/HACC薄膜包装能有效抑制鱼肉菌类繁殖,延长鱼肉的货架期3 d左右,且通过统计学的显著性分析,HACC的添加对菌落总数的抑制和肉样感官的维持具有显著性,为货轮和舰船出海时食品供给和贮藏提供了新的参考方向。

参考文献

- [1] 翟纬坤,王源升,王轩,等.聚乙烯醇发泡成型技术及其吸水性能研究进展[J].包装工程,2019,40(7):96-102.
- [2] 周敏,曾尚恒,李鑫,等.高透明柔性含膦聚乙烯醇阻燃薄膜[J].化学与生物工程,2019,36(3):7-12.
- [3] 易方平,王源升,孙宗林.酯交换法合成壳聚糖季铵盐的研究[J].精细与专用化学品,2005(24):19-21,24.
- [4] 孟德茹.壳聚糖季铵盐的抗菌性能及医用研究进展[J].宜春学院学报,2018,40(12):26-29,32.
- [5] 王淑瑶,卢瑞,兰维杰,等.不同壳聚糖含量对壳聚糖/聚乙烯醇复合塑料薄膜性能影响的研究[J].塑料工业,2017,45(7):94-97,110.
- [6] 张晓红,洪宇文,段颖,等.卤胺改性壳聚糖/PVA抗菌复合膜的制备及性能[J].功能材料,2015,46(12):12110-12115.
- [45] 牛远洋,罗安伟,刘焕军,等.臭氧耦合低温处理对猕猴桃贮藏品质和生理生化指标的影响[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2017,45(11):76-84.
- [46] 刚成诚,李建龙,王亦佳,等.利用不同化学方法处理水蜜桃保鲜效果的对比研究[J].食品科学,2012,33(6):269-273.
- [47] 韩斯,孟宪军,汪艳群,等.氯化钙处理对速冻蓝莓冷藏期品质的影响[J].食品科学,2014,35(22):310-314.
- [48] 赵妍,杨超,王若兰,宋永令.CaCl₂处理对草莓采后品质及灰霉病害的影响[J].食品工业科技,2013,34(13):313-316.

(上接第238页)

效果的研究[J].食品科学,2008(7):462-465.

[45] 牛远洋,罗安伟,刘焕军,等.臭氧耦合低温处理对猕猴桃贮藏品质和生理生化指标的影响[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2017,45(11):76-84.

[46] 刚成诚,李建龙,王亦佳,等.利用不同化学方法处理水蜜桃保鲜效果的对比研究[J].食品科学,2012,33(6):