

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。



天津汉沽基地 TIANJIN HANGU



宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI



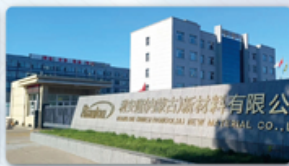
浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN



河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI



广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI



内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG



辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

全球认证



美国

FDA



欧盟

10/2011/EU



日本

JCI



全线产品

REACH

全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。



36/50

全球化工50强



30/57

TFS 57家



09/10

全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层 邮编:300384

电话:022-83718769

邮箱:market@rianlon.com

公司网址:www.rianlon.com



海藻酸钠-羧甲基壳聚糖-丁香精油复合 涂膜对暗纹东方鲀的保鲜性能

李雪艳¹, 包建强^{1,2,3*}, 成谦益¹, 吕思盈¹, 庄文静¹, 郑稳¹

[1. 上海海洋大学 食品学院, 上海 201306; 2. 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306; 3. 农业部水产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室(上海), 上海 201306]

摘要: 将丁香精油 (CEO) 加入到海藻酸钠 (SA) 膜液和羧甲基壳聚糖 (CMCS) 膜液的混合液中, 均质后制备了 SA-CMCS-CEO (SCC) 涂膜剂, 再经干燥成膜, 制备了 SCC 复合膜。考察了 $m(\text{SA 膜液}) : m(\text{CMCS 膜液})$ 、CEO 含量 (体积分数以 SA 膜液和 CMCS 膜液总体积计, 下同) 和均质时间对 SCC 复合膜物性的影响。将 SCC 涂膜剂涂敷在暗纹东方鲀鱼肉表面, 探究了 SCC 复合涂膜对微冻暗纹东方鲀的保鲜、保质效果。结果表明, 在 $m(\text{SA 膜液}) : m(\text{CMCS 膜液})=1 : 7$ 、CEO 含量为 0.50%、均质时间为 8 min 的条件下, 制备的 SCC 复合膜 (C4) 具有最佳的抗拉伸强度、断裂伸长率、溶胀率、膜厚度等物性。经 SCC 复合涂膜保鲜保质, 贮藏 18 d 时, 微冻暗纹东方鲀鱼肉的挥发性盐基氮值为 17.75 mg/100 g, pH 为 6.38, 菌落总数为 5.21 lgCFU/g, 硫代巴比妥酸值为 0.59 mg MDA/kg (MDA 代表丙二醛, 下同), 均低于可食用限定值; 肌原纤维蛋白含量为 59.21 mg/g, 总巯基含量 45.87 mmol/(g prot), 钙离子 ATP 酶 (Ca^{2+} -ATPase) 活性为 0.286 U/(mg prot) (prot 代表蛋白, 下同), 比贮藏前的新鲜暗纹东方鲀鱼肉分别下降 22.98%、19.99%、23.94%; 质构比贮藏前的新鲜暗纹东方鲀鱼肉均呈不同程度的降低, 其中硬度、弹性、内聚性和咀嚼性分别降低了 14.90%、10.32%、6.60% 和 9.83%。SCC 复合涂膜通过抑制蛋白质降解、延缓肌肉组织结构劣变, 维持了贮藏期间暗纹东方鲀鱼肉的良好品质。

关键词: 羧甲基壳聚糖; 海藻酸钠; 丁香精油; 涂膜; 暗纹东方鲀; 保鲜; 食品化学品

中图分类号: TS254.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 08-1802-13

Freshness preservation performance of sodium alginate-carboxymethyl chitosan-clove essential oil composite coating film on *Takifugu obscurus*

LI Xueyan¹, BAO Jianqiang^{1,2,3*}, CHENG Qianyi¹, LYU Siying¹,
ZHUANG Wenjing¹, ZHENG Wen¹

[1. College of Food Sciences & Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Shanghai Engineering Research Center for Processing and Storage of Aquatic Products, Shanghai 201306, China; 3. Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment of Aquatic Products Storage and Preservation, Ministry of Agriculture (Shanghai), Shanghai 201306, China]

Abstract: Clove essential oil (CEO) was added into the mixture of sodium alginate (SA) and carboxymethyl chitosan (CMCS) film solutions, and homogenized to synthesize SA-CMCS-CEO (SCC) coating agent which was further dried to obtain SCC composite film. The effects of $m(\text{SA film solution}) : m(\text{CMCS film solution})$, CEO content (based on the total volume of SA film solution and CMCS film solution, the same below) and homogenization time on the physical properties of SCC composite films were evaluated. The SCC coating agent was further coated on the surface of *Takifugu obscurus* meat to explore its freshness and quality preservation effect. The results showed that the SCC composite film (C4) prepared under the conditions of $m(\text{SA film solution}) : m(\text{CMCS film solution})=1 : 7$, CEO content 0.50%, and homogenization time 8 min exhibited the optimal tensile strength, elongation at break, dissolution rate, film

收稿日期: 2024-08-18; 定用日期: 2024-09-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240643

基金项目: 上海市科委工程中心建设项目 (11DZ2280300); 水产动物遗传育种中心上海市协同创新中心项目 (ZF1206)

作者简介: 李雪艳 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: lixueyan220@163.com。联系人: 包建强 (1963—), 男, 教授, E-mail: baojq@shou.edu.cn。

thickness, and other comprehensive physical properties. When coated with SCC composite film for 18 d, the partial freezing *Takifugu obscurus* meat displayed the volatile salt base nitrogen value of 17.75 mg/100 g, pH of 6.38, total colony count of 5.21 lgCFU/g, and thiobarbituric acid value of 0.59 mg MDA/kg, all of which were lower than the edible limit values, and had the myofibrillar protein content of 59.21 mg/g, the total sulfhydryl content of 45.87 mmol/(g prot), and the Ca^{2+} -ATPase activity of 0.286 U/(mg prot), which were decreased by 22.98%, 19.99%, and 23.94% respectively compared with fresh meat of *Takifugu obscurus*. The texture showed different degrees of reduction compared with that of the fresh meat, with hardness, elasticity, cohesion and chewiness reduced by 14.90%, 10.32%, 6.60% and 9.83%, respectively. The SCC composite coating film maintained the good quality of *Takifugu obscurus* during storage by inhibiting protein degradation and delaying the deterioration of muscle tissue structure.

Key words: carboxymethyl chitosan; sodium alginate; clove essential oil; coating films; *Takifugu obscurus*; preservation; food chemicals

暗纹东方鲀俗称巴鱼、河豚, 为“长江三鲜”之首, 其鱼肉丰腴肥美, 营养丰富, 具有很高的营养价值、经济价值和文化价值^[1]。暗纹东方鲀富含优质蛋白和脂肪, 深受广大消费者的喜爱。市面上可加工流通的暗纹东方鲀均为人工进行多代选育且淡水养殖的, 几乎无毒素, 经济效益高。2023年, 中国淡水养殖河豚产量为 11830 t, 其中主要为暗纹东方鲀^[2]。由于其丰富的营养特性, 暗纹东方鲀在被宰杀后极易发生腐败变质, 因此, 常采用保鲜剂、涂膜剂、气调或包装等方式结合冷藏、微冻或冻藏来保鲜保质。

海藻酸钠 (SA) 是一种由褐藻产生的线型阳离子多糖, 具有安全性高、水溶性强、黏性适中等特性, 同时具有形成凝胶、浓缩溶液和成膜的能力^[3]。但 SA 的热稳定性和力学性能较差, 因此, 常需使用其他聚合物如罗非鱼明胶^[4]等来增强其性能。羧甲基壳聚糖 (CMCS) 是一种通过甲壳素去乙酰化获得的天然生物聚合物的衍生物, 具有良好的亲水性和生物相容性。李念等^[5]将 CMCS 与虾青素复合对罗氏沼虾进行保鲜, 复合涂膜能抑制罗氏沼虾在冷藏期间感官品质下降, 延缓脂质氧化, 可延长罗氏沼虾货架期 3~4 d。郑稳等^[6]将 CMCS 添加到普鲁兰多糖/黄原胶/鱼皮胶原蛋白中制备复合膜用于淡水鲈鱼的保鲜, 结果表明, 复合膜能显著抑制鱼肌肉球蛋白、总巯基、钙离子 ATP 酶 (Ca^{2+} -ATPase, 下同) 活性的降低, 有效延缓挥发性盐基氮 (TVB-N) 值、K 值、菌落总数与 pH 的增加, 对维持大口黑鲈鱼肉品质、延长保质期效果明显。丁香精油 (CEO) 是由丁香提炼出来的挥发性芳香物质, 呈透明无色状, 带有淡淡的丁香特有的芳香气味, 温和无刺激性。CEO 具有抗菌、抗氧化等特性, 可用于食品防腐剂^[7]。LIU 等^[8]用去乙酰化壳聚糖可食性涂膜与曲酸和 CEO 对凡纳滨对虾进行保鲜处理, 结果表明, 涂膜可有效延缓凡纳滨对虾的品质劣变, 且曲酸和

CEO 的掺入可以提高涂膜的功效。

可食用生物基涂膜旨在防止蛋白质变性和水分流失, 从而提高食品质量^[9]。目前, 涂膜保鲜应用于多种水产品, 如海鲈鱼^[10]、虹鳟鱼^[11]、西班牙鲭鱼^[12]。SA、CMCS、植物精油作为天然的保鲜剂被广泛用于水产品的保鲜。但是其复合涂膜用于暗纹东方鲀保鲜的研究较为少见。

本文将 SA 膜液和 CMCS 膜液混合, 然后加入 CEO, 经均质后制成 SA-CMCS-CEO (SCC) 涂膜剂, 再经干燥成膜, 制备了 SCC 复合膜, 并通过 TVB-N 值、pH、菌落总数、肌原纤维蛋白含量、总巯基含量、 Ca^{2+} -ATPase 活性、质构、核磁共振成像、微观结构等测试, 探究了 CMCS-SA-CEO 复合涂膜对微冻暗纹东方鲀品质的影响。以期为 SA、CMCS、CEO 应用到保鲜技术以及暗纹东方鲀保鲜提供一定的理论基础。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

活体暗纹东方鲀, 2024 年 4 月购于上海芦潮港海鲜批发市场, 每条体长约 18 cm, 重约 500 g; 平板计数琼脂 (PCA) 培养基, 广州天骏生物科技有限公司; 电镜专用固定液 (质量分数为 2.5% 的戊二醛固定液), 福州飞净生物科技有限公司; 总蛋白定量测定试剂盒 (BCA 法)、总巯基含量测定试剂盒、超微量 ATP 酶 (Ca^{2+}) 测试盒, 南京建成生物工程研究所。

SA, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; CMCS, 上海吉至生化科技有限公司; CEO、硫代巴比妥溶液, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 三氯乙酸、无水氯化钙、轻质氧化镁, 国药集团化学试剂有限公司; 低盐缓冲液 (0.06 mol/L 氯化钾, pH=7.0)、高盐缓冲液 (0.6 mol/L 氯化钾, pH=7.0), 上海源叶生物科技有限公司。以上试剂

均为分析纯。

1.2 仪器与设备

Kjeltec 8400 型全自动凯氏定氮仪, 丹麦 FOSS 公司; Seven2Go 型 pH 计, 奥豪斯仪器(上海)有限公司; TESA 型外径千分尺, 上海捷沪仪器仪表有限公司; HD-B617-S 型电子拉力试验机, 海达仪器检测有限公司; H-1850 型离心机, 湖南湘怡实验室仪器开发有限公司; MesoMR23060H.I 型低场核磁共振成像分析仪, 上海纽迈电子科技有限公司; XUEKE 型制冰机, 深圳市森德制冰系统有限公司; A.XT Plus 型质构仪, 英国 SMS 公司; SU5000 型场发射扫描电子显微镜(SEM), 日本 Hitachi 公司; T6 新世纪紫外-可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司。

1.3 方法

1.3.1 复合膜制备

将 10 g 的 SA 缓慢地加入 200 mL 质量分数为 0.1% 的氯化钙水溶液中, 充分溶胀后, 得到 SA 膜液。将 20.0 g 的 CMCS 加入适量蒸馏水中充分溶解后, 转移至容量瓶中加蒸馏水定容至 1 L, 得到 CMCS 膜液。将 SA 膜液(100 g)和 CMCS 膜液按照 $m(\text{SA 膜液}) : m(\text{CMCS 膜液}) = 1 : 7$ 混合后, 加入含量 0.50% (以 SA 膜液和 CMCS 膜液总体积为基准, 下同) 的 CEO, 并加入 0.50% (以 SA 膜液和 CMCS 膜液总体积为基准, 下同) 甘油作为增塑剂, 均质 8 min, 得到复合膜液。取 20 mL 复合膜液倒入培养皿中, 置于干燥箱中 60 °C 放置 24 h 后揭膜, 备用, 得到 SCC-1 复合膜, 记为 C4。

采用 SCC-1 的制备方法和步骤, 设置 CEO 含量为 0.75%, 均质时间 6 min, 调整 $m(\text{SA 膜液}) : m(\text{CMCS 膜液}) = 1 : 5, 1 : 6, 1 : 7, 1 : 8, 1 : 9$, 制备得到的 SCC 复合膜分别记为 A1、A2、A3、A4、A5。

采用 SCC-1 的制备方法和步骤, 设置 $m(\text{SA 膜液}) : m(\text{CMCS 膜液}) = 1 : 7$, 均质时间 6 min, 调整 CEO 含量分别为 0.25%、0.50%、0.75%、1.00%、1.25%, 制备得到的 SCC 复合膜分别记为 B1、B2、B3、B4、B5。

采用 SCC-1 的制备方法和步骤, 设置 $m(\text{SA 膜液}) : m(\text{CMCS 膜液}) = 1 : 7$, CEO 含量为 0.50%, 调整均质时间分别为 2、4、6、10 min, 制备得到的 SCC 复合膜分别记为 C1、C2、C3、C5。

1.3.2 暗纹东方鲀保鲜处理

根据 TYMCA 017—2020《养殖河豚加工宰杀规范》, 将活体暗纹东方鲀洗净重击头部后, 用剪刀破肚, 取出内脏, 去头尾, 去鳍, 剥皮, 去鱼骨, 用蒸馏水冲洗干净, 擦干鱼肉表面水分, 随机分成 4

组, 分别在蒸馏水(CK组)、CMCS 涂膜液(CMCS 组)、CMCS+CEO 的涂膜液(未加入 SA 的 CMCS-CEO 组, 在 CMCS 膜液中加入含量 0.50% 的 CEO, 并加入 0.50% 甘油, 均质 8 min)、CMCS+SA+CEO 的涂膜液〔CMCS-SA-CEO 组, $m(\text{SA 膜液}) : m(\text{CMCS 膜液}) = 1 : 7$ 混合后, 加入含量 0.50% 的 CEO, 并加入 0.50% 甘油, 均质 8 min〕中浸渍 15 min, 在灭菌金属滤网上通风沥干 20 min, 分别装入灭菌的食品级保鲜袋中, 置于 -1 °C 冰箱中进行微冻贮藏。每 3 d 测定 1 次各组鱼肉的指标。

1.4 复合膜物性测试

1.4.1 厚度

采用千分尺在复合膜上随机测试 5 处厚度(d , mm), 取算数平均值。

1.4.2 力学性能

将复合膜裁剪为 20 mm×80 mm 的矩形条状, 在相对湿度 40%、温度 25 °C 的干燥器中平衡 24 h 后, 用电子拉力试验机进行测试。测试条件: 测试环境温度 25 °C, 相对湿度 56%, 设置初始上下夹片距离 40 mm, 拉伸速率 40 mm/min, 记录薄膜的抗拉伸强度(MPa)和断裂伸长率(%), 每个样品平行测定 3 次, 取算数平均值。

1.4.3 透光率

将复合膜裁剪为 10 mm×30 mm 的条状, 紧贴在比色皿的内侧。以空皿为空白对照, 用紫外-可见分光光度计测定其在 600 nm 处的吸光度(A)。根据公式(1)计算复合膜的透光率(LT, %).

$$LT/\% = 10^{-A} \times 100 \quad (1)$$

1.4.4 溶胀率

将复合膜裁剪为 50 mm×50 mm 大小, 称量干质量(m_d , g), 随后将其浸入 30 °C 的 20 mL 蒸馏水中, 10 min 后取出, 用滤纸吸干复合膜表面水分, 再次称量其质量(m_s , g)。根据公式(2)计算复合膜的溶胀率(SR, %).

$$SR/\% = (m_s - m_d)/m_d \times 100 \quad (2)$$

1.4.5 水蒸气透过率

取 20 mL 蒸馏水倒入 50 mL 烧杯中, 用膜包裹住杯口并用橡皮筋进行固定, 称量质量为 m_0 (g)。在 25 °C 下, 将其放入含有 1000 g 干燥剂(变色硅胶)的干燥器(高度 327 mm, 内径 240 mm)中。每隔 3 h 称量质量 1 次, 记为 m_t (g)。共称量 5 次, 每组膜取 3 个平行样品, 根据公式(3)计算复合膜水蒸气透过系数〔WVP, g/(m·h·MPa)〕。

$$WVP = [(m_0 - m_t) \times d]/(\Delta t \times A \times \Delta P) \quad (3)$$

式中: d 为复合膜厚度, m; Δt 为间隔时间, h; A 为复合膜覆盖杯口的有效面积, m²; ΔP 为 25 °C 时

复合膜两边的压力差, 3.17 MPa。

1.5 复合涂膜对暗纹东方鲀保鲜性能测试

1.5.1 TVB-N 值测定

将 5 g 绞碎的暗纹东方鲀背部肌肉与 0.5 g 轻质氧化镁置于蒸馏管并混合, 0.5 g 轻质氧化镁为空白对照, 用全自动凯氏定氮仪 (加入 0.1 mol/L 盐酸缓冲液, 质量分数 1% 硼酸溶液, 质量分数 0.1% 溴甲酚绿, 质量分数 0.1% 甲基红) 测定 TVB-N 值。

1.5.2 pH 测定

精确称取 5 g 暗纹东方鲀背部肌肉, 加入 50 mL 去离子水, 冰水浴条件下高速 (10000 r/min) 匀浆 30 s, 静置 1 h, 取上清液测定 pH, 每个样品重复测定 3 次, 取算数平均值。

1.5.3 菌落总数测定

根据 GB 4789.2—2016《食品安全国家标准 食品微生物学检验菌落总数》, 测定鱼肉样品菌落总数。

1.5.4 肌原纤维蛋白含量测定

将暗纹东方鲀背部肌肉绞碎, 精确称取 2 g 于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 预冷的低盐缓冲液, 冰水浴下均质 (13400 r/min) 2 min, 在 4 °C、10000 r/min 条件下, 离心 15 min, 保留沉淀。重复上述均质、离心操作两次后取沉淀, 加入 20 mL 预冷的高盐缓冲液, 冰水浴下均质 (13400 r/min) 2 min, 在 4 °C、10000 r/min 条件下, 离心 15 min, 取上清液, 即为暗纹东方鲀背部肌肉肌原纤维蛋白溶液, 按照总蛋白定量试剂盒步骤测定肌原纤维蛋白含量。

1.5.5 总巯基含量测定

以暗纹东方鲀背部肌肉的肌原纤维蛋白溶液为待测样, 按照总巯基含量试剂盒步骤测定总巯基含量。

1.5.6 Ca^{2+} -ATPase 活性测定

以暗纹东方鲀背部肌肉的肌原纤维蛋白溶液为待测样, 按照超微量 ATP 酶 (Ca^{2+}) 试剂盒步骤测定 Ca^{2+} -ATPase 活性。

1.5.7 硫代巴比妥酸值测定

参考杨静^[13]的方法, 稍加修改。称取绞碎的暗纹东方鲀腹部肌肉 2.0 g 于 50 mL 离心管中, 加入质量分数 7.5% 三氯乙酸溶液 20 mL, 漩涡混匀, 常温静置 30 min 后, 于 6000 r/min 下离心 10 min 并过滤, 加入相同体积的浓度 0.02 mol/L 的硫代巴比妥溶液, 定容至 50 mL, 混匀后取 10 mL 置于 15 mL 离心管中, 95 °C 水浴加热 30 min, 流水冲洗冷却后, 用紫外-可见分光光度计测定其在 532 nm 处吸光度 (A)。根据公式 (4) 计算其硫代巴比妥酸 (TBA) 值 (mg MDA/kg, 其中 MDA 为丙二醛)。

$$TBA = A \times 7.80 \quad (4)$$

1.5.8 核磁共振成像测定

参考蓝蔚青等^[14]的方法, 稍加修改。用食品保鲜膜包裹暗纹东方鲀背部肌肉待测样品 (1.5 cm×1.5 cm×2.0 cm), 放入核磁管中, 核磁共振成像分析仪主要设置参数: 重复时间为 2000 ms, 回波时间为 20 ms, 重复采样 3 次, 将所得的质子密度图像进行映射、伪彩处理。

1.5.9 质构测定

取 1 cm×1 cm×1 cm 暗纹东方鲀上段背部肌肉, 采用质构仪对其硬度、弹性、内聚性、咀嚼性进行测定。参数设置: 质地剖面分析模式, P50 柱型探头, 来回 5 次。

1.5.10 SEM 测定

将暗纹东方鲀背部肌肉切成薄片, 用质量分数 2.5% 的戊二醛溶液固定 24 h, 用 5 种梯度的乙醇 (体积分数分别为 50%、70%、80%、95% 和 100%) 各脱水 10 min, 随后将样品冻干, 测前将样品喷金。低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μ A, 电子加速电压 5.0 kV。

1.5.11 感官评价

由 10 名经过感官评价专业培训的人员进行感官评定, 根据表 1 打分。感官评价满分为 100 分, 60 分以下表明鱼肉不可食用。

表 1 暗纹东方鲀感官评价标准

Table 1 Sensory scores criteria for *Takifugu obscurus*

评价项目	评价标准			
	0~4 分	5~9 分	10~15 分	16~20 分
色泽	表面及内部变色	表面略微发黄	表面无光泽	表面银白色
组织结构	组织破坏十分严重	鱼肉组织软烂	肌肉纹理较清晰	肌肉紧致, 纹理清晰
气味	腥臭、腐烂味严重	有明显腥臭味	无明显异味	新鲜鱼肉特有气味, 无腥臭
弹性	按压几乎不回弹	弹性差、产生黏液	按压快速回弹	弹性良好
汁液流失	大量	明显	少量	无

1.6 数据处理

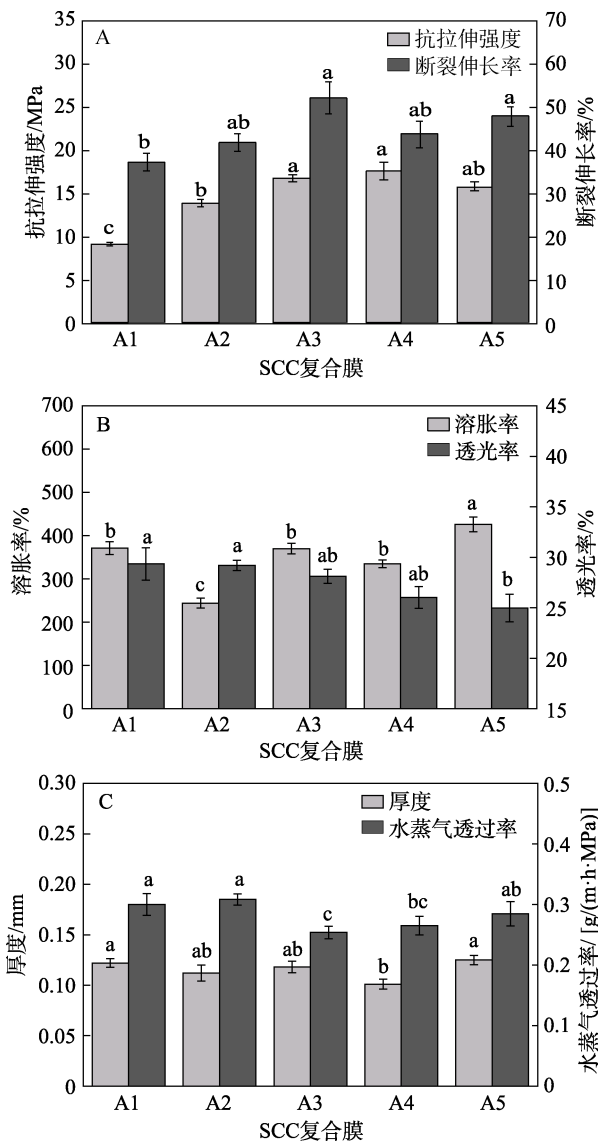
采用 Excel 2016 进行数据记录和整理, 采用 SPSS 27 和 Origin 2018 进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 制备条件对复合膜性能的影响

2.1.1 $m(\text{SA 膜液}) : m(\text{CMCS 膜液})$

图 1 为不同 $m(\text{SA 膜液}) : m(\text{CMCS 膜液})$ 制备的 SCC 复合膜 A1、A2、A3、A4、A5 的物性比较。



柱状图上的不同小写字母代表数据有显著差异, $P < 0.05$, 下同; A—抗拉伸强度和断裂伸长率; B—溶胀率和透光率; C—厚度和水蒸气透过率

图 1 $m(\text{SA 膜液}) : m(\text{CMCS 膜液})$ 对 SCC 复合膜物性的影响

Fig. 1 Effect of $m(\text{SA film solution}) : m(\text{CMCS film solution})$ on physical property of composite films

断裂伸长率可反映复合膜的韧性, 其值越大, 表明复合膜韧性越好, 越能承受更大的变形而不发

生断裂; 抗拉伸强度是表征复合膜力学性能的重要指标, 是指材料在受力作用下抵抗断裂的能力。从图 1A 可以看出, 随着 $m(\text{SA 膜液}) : m(\text{CMCS 膜液})$ (1 : 5~1 : 7) 的减小, SCC 复合膜 (A1、A2、A3) 的抗拉伸强度和断裂伸长率总体呈上升趋势, 这可能是因为, 一方面, CMCS 的质子化氨基和 SA 的羧基之间可以形成聚电解质复合物微胶囊, 同时, 壳聚糖分子链上的氨基和羟基与 SA 分子链上羟基形成氢键^[15], 从而增强了 SCC 复合膜的韧性和抗拉伸强度; 另一方面, CMCS 和 SA 都含有羟基, 随着 CMCS 含量的增加, CMCS 和 SA 之间以及 CMCS 自身都可能形成更多的氢键, 进而增强了复合膜的网络结构, 使其能够更好地分散所受外力, 从而提高了 SCC 复合膜的断裂伸长率^[16]。当 $m(\text{SA 膜液}) : m(\text{CMCS 膜液})$ (1 : 7~1 : 9) 继续减小时, SSC 复合膜 (A4、A5) 抗拉伸强度和断裂伸长率变化不大, 这可能是由复合膜中壳聚糖发生团聚或分散不均造成的。当 $m(\text{SA 膜液}) : m(\text{CMCS 膜液}) = 1 : 7$ 时, A3 断裂伸长率最大, 达到 51.8%。

溶胀率表示复合膜在吸收液体后体积变化的程度; 透光率是反映各成分相容性的重要指标之一, 透光率越高说明各成分之间相互融合的效果越好。从图 1B 可以看出, 由于 CMCS 具有良好的亲水性, A5 的溶胀率大于其他 4 种 SCC 复合膜的溶胀率。由于 CMCS 溶液呈淡黄色、SA 溶液呈透明状, 随着 CMCS 含量的增加, SCC 复合膜的透明度略微降低, 各 SCC 复合膜透光率大小排序为 A1>A2>A3>A4>A5。

水蒸气透过率反映了复合膜的透湿性, 其值越小透湿性越低, 说明复合膜的隔水性越好。从图 1C 可以看出, A3、A4 和 A5 的水蒸气透过率明显低于 A1 和 A2, 其中, A3 的水蒸气透过率最低, 为 0.254 g/(m·h·MPa)。

综上所述, A3 表现出最优的综合物性, 因此, SCC 复合膜制备选用 $m(\text{SA 膜液}) : m(\text{CMCS 膜液}) = 1 : 7$ 。

2.1.2 CEO 含量

图 2 为不同 CEO 含量制备的 SCC 复合膜 B1、B2、B3、B4、B5 的物性比较。

从图 2A 可以看出, 随着 CEO 含量的增加, SCC 复合膜的抗拉伸强度变化无明显趋势, B2 的抗拉伸强度最大, 为 20.6 MPa, SCC 复合膜的断裂伸长率呈现先增加后减小的趋势; 当 CEO 含量为 0.50% 时, B2 的断裂伸长率最高, 为 55.7%。这是因为, CEO 容易进入膜基质中, 与 CMCS 和 SA 上的亲水物质形成氢键, 使其分子间和分子内的相互作用减弱, 柔化了 SCC 复合膜的刚性结构, 提升了 SCC 复合

膜的柔韧性和延展性^[17]。

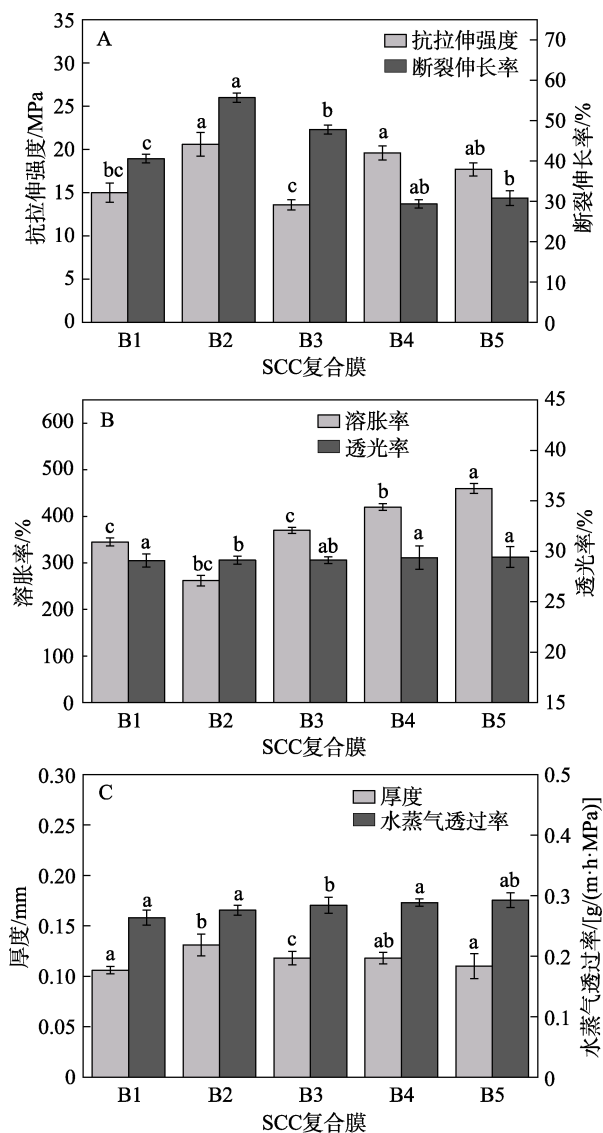


图 2 CEO 含量对 SCC 复合膜物性的影响

Fig. 2 Effect of CEO content on physical property of composite films

从图 2B 可以看出,随着 CEO 含量的增加,SCC 复合膜的透光率并无明显变化,而溶胀率先降低后增大,这与 WANG 等^[18]的研究结果相似,这可能是因为,CEO 在成膜过程中油滴聚集引起膜表面不规则,导致实验过程中 SA-CMCS 在蒸馏水中破裂。

从图 2C 可以看出,随着 CEO 含量的增加,SCC 复合膜的厚度呈现略微上升的趋势。这是由于,CEO 含量增大造成在相同均质时间内乳化性降低,增大了成膜液的黏性,且 CEO 具有一定吸水性,可以保持自身的湿度,将少数水分子封锁在 SCC 复合膜的网络结构中^[19],因而膜厚度略微增加。另外,随着 CEO 含量的增加,SCC 复合膜的水蒸气透过率逐渐增大。这是因为,CEO 可以在薄膜结构中产生微孔和空隙,导致水蒸气分子大量扩散^[20]。

综上所述, B2 表现出最优的综合物性,因此, SCC 复合膜制备选用 CEO 含量 0.50%。

2.1.3 均质时间

图 3 为不同均质时间制备的 SCC 复合膜 C1、C2、C3、C4、C5 的物性比较。

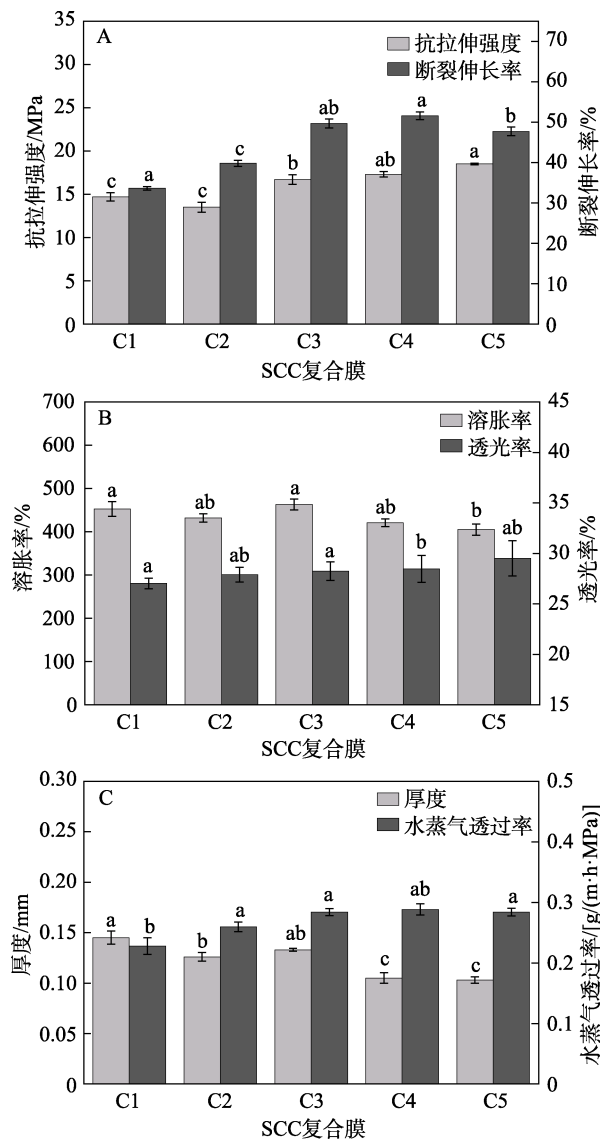


图 3 均质时间对 SCC 复合膜物性的影响

Fig. 3 Effect of homogenous time on physical property of composite films

从图 3A 可以看出,随着均质时间的增加,SCC 复合膜的抗拉伸强度整体呈上升趋势,均质 6 min 制备的 C3 较均质时间 2 和 4 min 制备的 C1 和 C2 增大较为明显 ($P < 0.05$),而均质 8 和 10 min 制备的 C4 和 C5 的抗拉伸强度较 C3 略微增加。C4 的断裂伸长率 (51.6%) 最大。这可能是因为,长时间均质会破坏 CMCS 与 SA 之间的交联结构,增强聚合物链之间氢键作用,从而抑制了分子链流动^[21]。

从图 3B 可以看出,随着均质时间的增加,SCC 复合膜的透光率逐渐增大,C3 组的溶胀率最大。这

可能是因为, SA 是一种线型阴离子多糖, CMCS 带有负电荷, 在均质条件下能与带正电荷的 CEO 更好结合, 使各成膜组分的相容性增加。

从图 3C 可以看出, 随着均质时间的增加, SCC 复合膜的水蒸气透过率呈上升趋势。这是因为, 均质时间过长使 CEO 高度乳化, 形成凝胶状态, 在干燥成膜过程中流动性降低, 造成膜表面粗糙的现象, 且均质时间过长易形成气泡, 导致复合膜中产生细小空洞, 使 SCC 复合膜水蒸气透过率增大。

综上所述, C4 表现出最优的综合物性, 因此, SCC 复合膜制备选用均质时间为 8 min。

2.2 复合涂膜对暗纹东方鲀的保鲜效果

2.2.1 TVB-N 值分析

图 4 为微冻期间不同处理组暗纹东方鲀 TVB-N 值变化。

TVB-N 值是反映水产品新鲜的一个重要指标^[22], 动物性食品在贮藏过程中, 其蛋白质会因微生物和酶的作用而分解, 而 TVB-N 值能反映出氨及胺类等碱性物质的产生量, 其值越高, 表明氨基酸被破坏的程度越大。

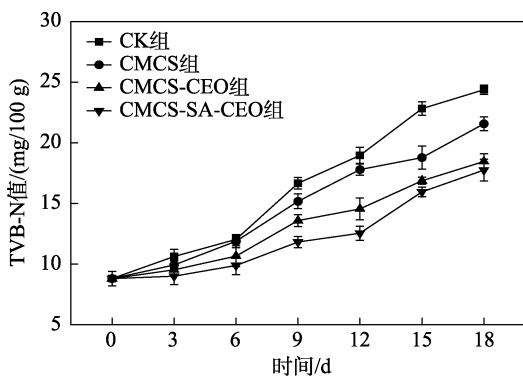


图 4 微冻期间不同处理组暗纹东方鲀 TVB-N 值变化
Fig. 4 Changes of TVB-N value in different treatment groups of *Takifugu obscurus* during superchilling storage

从图 4 可以看出, 新鲜暗纹东方鲀鱼肉 TVB-N 值为 8.79 mg/100 g, 低于 GB 2733—2015《食品安全国家标准 鲜、冻动物性水产品》规定淡水鱼虾的 TVB-N 值 20 mg/100 g。随着贮藏时间的增加, 各处理组鱼肉的 TVB-N 值呈上升趋势, 这与 LI 等^[23]的研究结果相似。CK 组、CMCS 组的 TVB-N 值在 13、18 d 时已超过 20 mg/100 g, 表明鱼肉开始腐败变质; 而 CMCS-CEO 组、CECS-SA-CEO 组在贮藏末期 (18 d) TVB-N 值分别为 18.46、17.75 mg/100 g, 仍处于可食用状态。表明 CMCS 涂膜可以延缓 TVB-N 值的增加, 且 CMCS 涂膜中添加 SA 和 CEO 后, 这种效果明显增强。这可能是因为, SCC 复合涂膜能延缓冰晶对细胞膜的破坏, 减少溶酶体的释

放, 降低产生挥发性含氮物质的速率, 可有效延长暗纹东方鲀货架期 5~8 d。这与 LIU 等^[8]在壳聚糖涂膜中增加 CEO 和曲酸来增加凡纳滨虾的货架期具有相似的研究结果。

2.2.2 pH 分析

图 5 为微冻期间不同处理组暗纹东方鲀鱼肉 pH 变化。

pH 的变化与水产品新鲜度密切相关。从图 5 可以看出, 各组鱼肉 pH 均呈现先下降后上升的趋势。这是因为, 在贮藏初期, 暗纹东方鲀鱼肉中的糖原无氧酵解、三羧酸循环产生有机酸, 导致 pH 下降; 此后, 鱼肉蛋白在酶和微生物作用下生成碱性物质, 导致 pH 逐渐上升^[24]。新鲜暗纹东方鲀鱼肉 pH 为 6.78, 4 组鱼肉 pH 均在 6 d 时下降至最低点, CK 组为 6.35, 远高于其他 3 组处理组; 贮藏末期 (18 d) CK 组、CMCS 组、CMCS-CEO 组、CMCS-SA-CEO 组 pH 分别达到 6.71、6.58、6.46、6.38。CMCS-SA-CEO 组最低, 表明 CMCS 涂膜处理, 特别是 SCC 复合涂膜能有效抑制暗纹东方鲀微冻期间 pH 的上升。

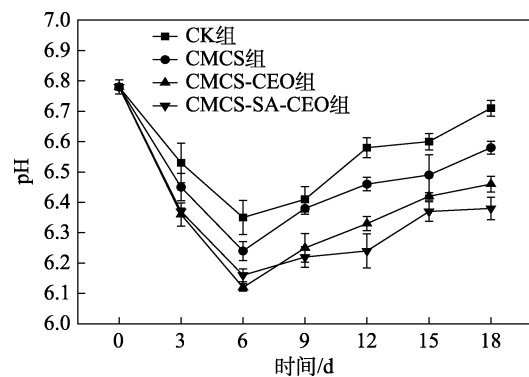


图 5 微冻期间不同处理组暗纹东方鲀鱼肉 pH 变化
Fig. 5 Changes of pH in different treatment groups of *Takifugu obscurus* during superchilling storage

2.2.3 菌落总数分析

图 6 为微冻期间不同处理组暗纹东方鲀鱼肉菌落总数的变化。

暗纹东方鲀在贮藏过程中会有产生黏液、异味, 带来鱼肉失去光泽变黄等变化, 这是由于微生物生长繁殖引发鱼肉腐败, 因此, 菌落总数可在一定程度上反映不同处理组对维持暗纹东方鲀新鲜度的有效程度。从图 6 可以看出, 新鲜暗纹东方鲀鱼肉菌落总数为 2.11 lgCFU/g。贮藏初期 (0~3 d), 菌落总数略微下降, 这与郑稳等^[6]研究微冻淡水鲈鱼菌落总数的结果一致。3 d 后, 各组菌落总数逐渐上升, 上升速率高低排序为 CK 组>CMCS 组>CMCS-CEO 组>CMCS-SA-CEO 组。CK 组、CMCS 组、CMCS-CEO 组菌落总数分别在 12、15、18 d 时>6 lgCFU/g, 而

CMCS-SA-CEO 组菌落总数在贮藏末期 (18 d) 仅达 5.21 lgCFU/g。这是因为, CMCS 涂膜可以阻隔鱼肉与氧气的接触, 减缓需氧菌的生长繁殖; CEO 对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌均有抑制作用, 可有效抑制暗纹东方鲀表面的细菌繁殖。SCC 复合涂膜中 SA 加入后, CMCS 的质子化氨基和 SA 的羧基之间可形成聚电解质复合物微胶囊膜, 进一步抑制微生物增长。

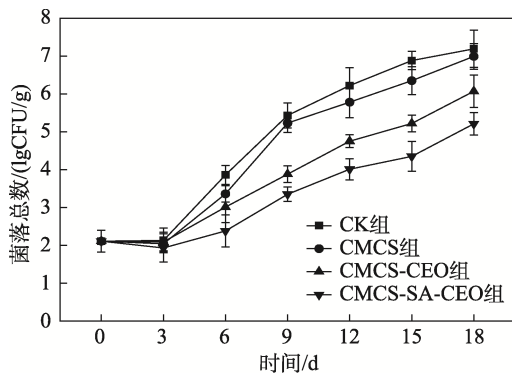


图 6 微冻期间不同处理组暗纹东方鲀鱼肉菌落总数的变化

Fig. 6 Changes of total number of colonies in different treatment groups of *Takifugu obscurus* during superchilling storage

2.2.4 肌原纤维蛋白含量分析

图 7 为微冻期间不同处理组暗纹东方鲀肌原纤维蛋白含量的变化。

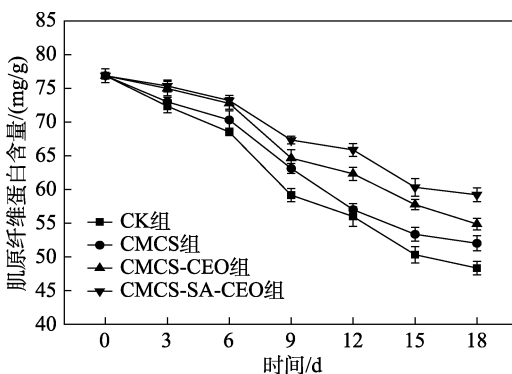


图 7 微冻期间不同处理组暗纹东方鲀肌原纤维蛋白含量的变化

Fig. 7 Changes of myofibrillar protein content in different treatment groups of *Takifugu obscurus* during superchilling storage

肌原纤维蛋白对维持鱼肉持水性和质构有重要作用。从图 7 可以看出, 新鲜暗纹东方鲀肌原纤维蛋白含量为 76.88 mg/g。随着时间的增加, 4 组肌原纤维蛋白含量均呈现下降趋势, 贮藏初期 (0~3 d) 变化不显著, 贮藏末期 (18 d) CK 组、CMCS 组、CMCS-CEO 组、CMCS-SA-CEO 组肌原纤维蛋白含

量分别下降了 37.14%、32.35%、28.64%、22.98%。这可能是因为, 鱼肉肌原纤维蛋白质分子表面的极性基团与周围水分子形成的水合层受到冰晶破坏, 导致蛋白分子降解或氧化; 由于冰晶损坏细胞结构, 部分组织蛋白酶从溶酶体中迁移到细胞液中, 致使蛋白水解; 此外, 水分子在维持蛋白质二、三级结构稳定性方面发挥着重要作用, 而部分自由水形成冰晶会导致蛋白分子的空间结构发生变化, 加速蛋白质变质。贮藏末期 (18 d) CMCS-SA-CEO 组鱼肉肌原纤维蛋白含量为 59.21 mg/g, 远高于 CK 组, 这可能是因为, SCC 复合涂膜处理可有效抑制微生物的生长, 并且在一定时间内可以延缓暗纹东方鲀鱼肉蛋白的降解。

2.2.5 总巯基含量分析

图 8 为微冻期间不同处理组暗纹东方鲀鱼肉总巯基含量的变化。

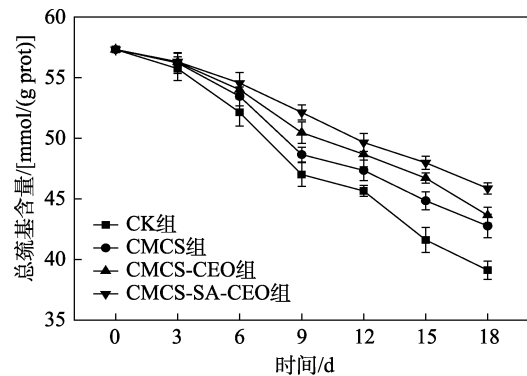


图 8 微冻期间不同处理组暗纹东方鲀鱼肉总巯基含量的变化

Fig. 8 Changes of total sulfhydryl content in different treatment groups of *Takifugu obscurus* during superchilling storage

总巯基含量是衡量蛋白质氧化程度的重要指标之一, 巯基是蛋白质中的一种功能基团, 其含量越高, 表明蛋白质的氧化程度越高^[25]。从图 8 可以看出, 新鲜暗纹东方鲀鱼肉总巯基含量为 57.33 mmol/(g prot), 随着贮藏时间的增加, 各组鱼肉的总巯基含量逐渐降低, 贮藏末期 (18 d) CK 组、CMCS 组、CMCS-CEO 组、CMCS-SA-CEO 组暗纹东方鲀鱼肉总巯基含量下降至 39.12、42.77、43.65、45.87 mmol/(g prot)。这可能一方面是因为, 鱼肉蛋白质在氧化过程中, 蛋白内部的巯基形成二硫键; 另一方面, 由于肌动球蛋白结构发生变化, 蛋白结构被破坏, 导致蛋白内部的巯基暴露出来^[26]。CMCS-SA-CEO 组鱼肉总巯基含量较贮藏前下降了 19.99%, 其含量远高于 CK 组, 这可能是由于, SCC 复合涂膜的包裹降低了鱼肉与外界接触, 在一定程度上延缓了二硫键的生成。

2.2.6 Ca²⁺-ATPase 活性分析

图 9 为微冻期间不同处理组暗纹东方鲀 Ca²⁺-ATPase 活性的变化。

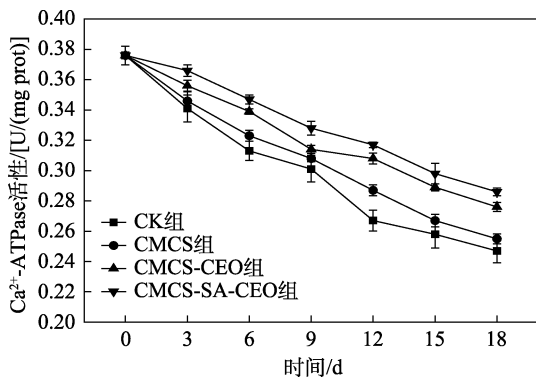


图 9 微冻期间不同处理组暗纹东方鲀 Ca²⁺-ATPase 活性的变化

Fig. 9 Changes of Ca²⁺-ATPase activity in different treatments of *Takifugu obscurus* during superchilling storage

Ca²⁺-ATPase 活性可以用来评价肌原纤维蛋白的完整性, Ca²⁺-ATPase 活性越高, 肌原纤维蛋白的完整性越好。从图 9 可以看出, 新鲜暗纹东方鲀 Ca²⁺-ATPase 活性为 0.376 U/(mg prot)。随着贮藏时间的增加, 各组 Ca²⁺-ATPase 活性均呈下降趋势, 贮藏末期 (18 d) CK 组、CMCS 组、CMCS-CEO 组、CMCS-SA-CEO 组 Ca²⁺-ATPase 活性分别降至 0.247、0.255、0.276、0.286 U/(mg prot)。整个贮藏期内, CMCS-SA-CEO 组鱼肉 Ca²⁺-ATPase 活性较贮藏前下降了 23.94%, 显著高于 CK 组, 这可能是因为, SCC 复合涂膜中的 CEO 具有抑制细菌生长, 降低其破坏蛋白的能力, 从而减缓了 Ca²⁺-ATPase 活性的下降趋势。另外, CMCS 分子上没有庞大的侧基, 分子结构排列有序, 大分子上分布着许多羟基, 能改变蛋白质分子内自由水的结合方式, 从而延缓了蛋白质的聚集和变性^[27]。

2.2.7 TBA 值分析

图 10 为微冻期间不同处理组暗纹东方鲀 TBA 值的变化。

TBA 值是反映脂质氧化程度的重要指标, 水产品中的多不饱和脂肪酸在微生物和酶的作用下分解产生 MDA, TBA 值越大, 表明水产品脂质发生氧化的程度越高^[28]。从图 10 可以看出, 新鲜暗纹东方鲀 TBA 值为 0.18 mg MDA/kg, 随着贮藏时间的增加, 各组鱼肉 TBA 值整体呈上升趋势, 这与董铮等^[29]研究大蒜精油缓释型活性包装对大黄鱼鱼片 TBA 值的变化一致。贮藏初期 (0~3 d) 4 组鱼肉 TBA 值变化不明显, 随着贮藏时间的增加, CK 组与其他 3 组逐渐拉开差距。CK 组、CMCS

组、CMCS-CEO 组、CMCS-SA-CEO 组在贮藏末期 (18 d) 鱼肉 TBA 值分别为 1.03、0.82、0.75、0.59 mg MDA/kg。表明除了鱼肉脂质自身氧化作用外, 腐败菌生长引起的酶解作用也会加速 MDA 的生成。

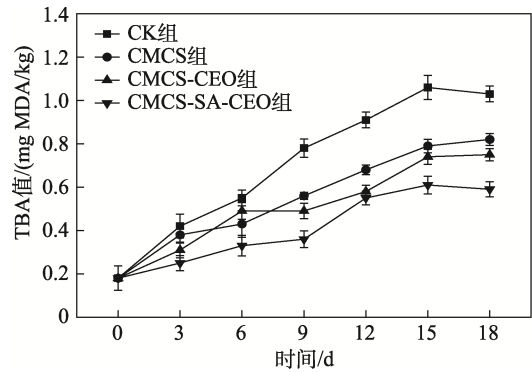


图 10 微冻期间不同处理组暗纹东方鲀 TBA 值的变化

Fig. 10 Changes of TBA value in different treatment groups of *Takifugu obscurus* during superchilling storage

2.2.8 核磁共振成像分析

图 11 为微冻期间不同处理组暗纹东方鲀核磁共振成像 (MRI) 的变化。红色表示较高质子密度, 说明鱼肉具有更好的水分自由度; 蓝色表示低的质子密度, 表明鱼肉具有低的水分自由度^[30]。

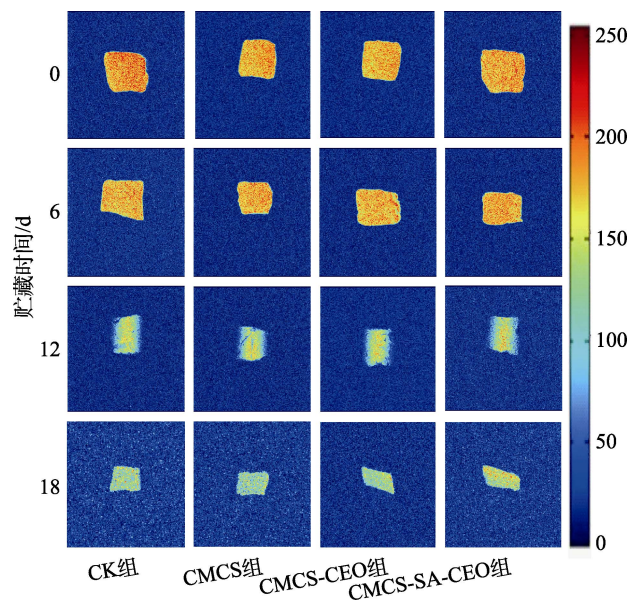


图 11 微冻期间不同处理组暗纹东方鲀 MRI 的变化

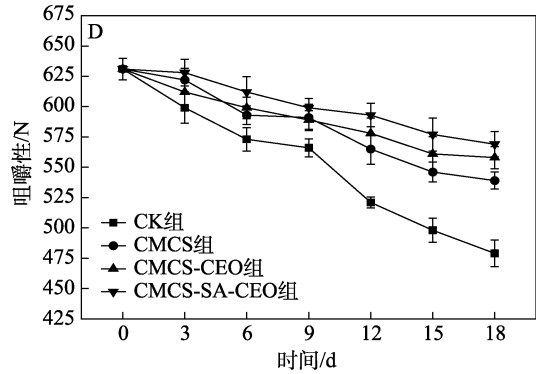
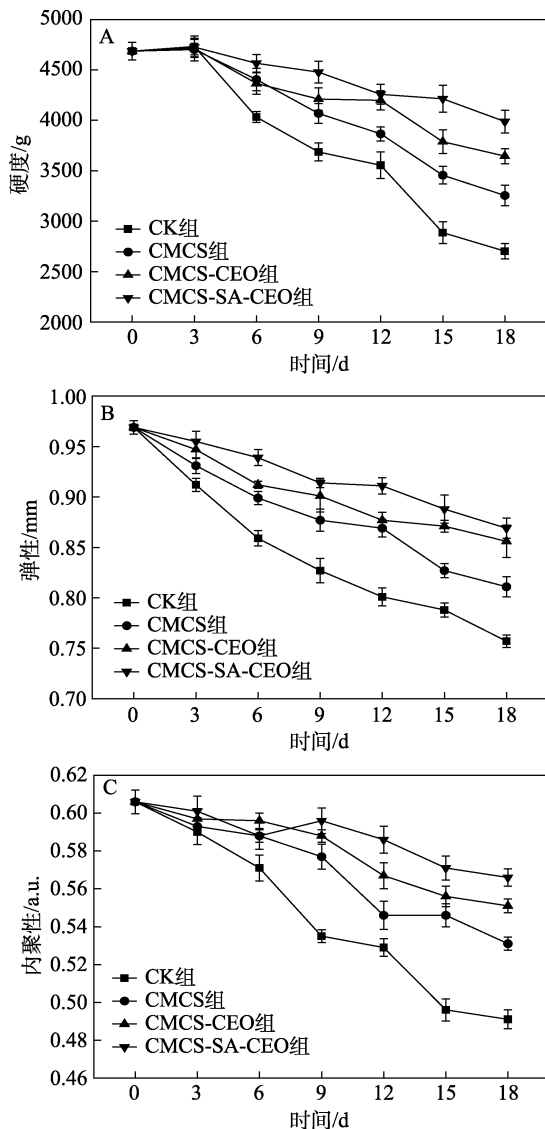
Fig. 11 Changes of MRI in different treatment groups of *Takifugu obscurus* during superchilling storage

MRI 是核磁共振技术的主要成像工具, 其不仅可以确定食品样品中水分的分布, 还可以显示鱼肉真空腌制在不同腌制时间组织内部结构的变化^[31]。从图 11 可以看出, 各处理组鱼肉 MRI 质子图随贮藏时间的延长出现明显变化, 新鲜暗纹东方鲀呈橙

红色均匀分布, 表明鱼肉水分含量高。各组鱼肉在贮藏 6 d 后水分变化尤为显著, 贮藏末期 (18 d) 鱼肉 MRI 质子图出现明显蓝绿色, 这与蓝蔚青等^[32] 研究结果一致。CMCS-SA-CEO 组鱼肉水分分布情况优于其他处理组。18 d 时, CK 组、CMCS 组、CMCS-CEO 组的 MRI 质子图几乎无橙红色, 而 CMCS-SA-CEO 组鱼肉上部仍显示橙色。这可能是由于, 微冻形成的冰晶破坏了鱼肉组织的完整结构, 使部分细胞内组织液渗透到细胞外, 导致固定水转为自由水, 造成水分流失。SCC 复合涂膜对维持暗纹东方鲀水分迁移方面的效果显著, 这是由于 SA 和 CEO 的加入降低了 CMCS 的亲水性, 将水分牢牢锁在鱼肉内部。

2.2.9 质构分析

图 12 为微冻期间不同处理组暗纹东方鲀质构的变化。质构指标是评估水产品品质的重要依据, 包括硬度、弹性、内聚性、咀嚼性等, 这些指标与水产品中蛋白质降解、脂肪氧化和水分分布有关^[33]。



A—硬度; B—弹性; C—内聚性; D—咀嚼性

图 12 微冻期间不同处理组暗纹东方鲀质构的变化
Fig. 12 Changes of texture in different treatment groups of *Takifugu obscurus* during superchilling storage

从图 12A 的暗纹东方鲀鱼肉硬度变化可以看出, 新鲜暗纹东方鲀鱼肉硬度为 4686 g, 贮藏初期 (0~3 d) 各组鱼肉硬度略微增高, 这可能是因为, 微冻状态下肌动球蛋白的生成造成鱼肉僵硬, 导致鱼肉硬度略有上升, 这与郑稳等^[34] 的研究结果相似。随着贮藏时间的增加, 各组鱼肉硬度呈下降趋势, 贮藏末期 (18 d) CMCS-SA-CEO 组鱼肉硬度较贮藏前的新鲜暗纹东方鲀鱼肉下降了 14.90%。硬度的降低表明鱼肉变得更软, 这是由于酶的自溶活性、蛋白质的水解和结缔组织的破坏^[35]。肌原纤维蛋白的损失也会导致鱼肉肌纤维松散, 导致肌肉质地变软。

从图 12B 的暗纹东方鲀鱼肉弹性变化可以看出, 随着贮藏时间的延长, 各组鱼肉弹性总体呈下降趋势。这是因为, 在贮藏过程中, 鱼肉肌原纤维之间共价交联结构断裂, 破坏了肌原纤维的结构, 降低了肌原纤维之间的作用力^[36]。贮藏末期 (18 d) CMCS-SA-CEO 组鱼肉弹性较贮藏前的新鲜暗纹东方鲀鱼肉下降了 10.32%, CMCS-SA-CEO 组鱼肉弹性下降幅度最小, 表明 SCC 复合涂层能延缓暗纹东方鲀鱼肉肌纤维质地的恶化和肌纤维的解体^[37]。

内聚性是鱼肉抵抗受损并将其紧密连接使其保持完整的能力。从图 12C 的暗纹东方鲀鱼肉内聚性变化可以看出, 贮藏初期变化不明显, 贮藏中期出现大幅度下降, 贮藏末期 (18 d) 的 CK 组、CMCS 组、CMCS-CEO 组、CMCS-SA-CEO 组的内聚性分别为 0.491、0.531、0.551、0.566 a.u., CMCS-SA-CEO 组鱼肉内聚性较贮藏前的新鲜暗纹东方鲀鱼肉下降幅度最小 (6.60%), 表明鱼肉间结合力大小排序为 CMCS-SA-CEO 组 > CMCS-CEO 组 > CMCS 组 > CK 组。

鱼肉的咀嚼性关乎到消费者的口感体验。从图 12D 的暗纹东方鲀鱼肉咀嚼性变化可以看出, 各组

鱼肉咀嚼性随着贮藏时间的增加整体呈下降趋势，相比于 CK 组，其他 3 组鱼肉咀嚼性下降幅度较小，CMCS-SA-CEO 组下降幅度最小（9.83%），与鱼肉硬度、弹性和内聚性的变化趋势一致（图 12A~C）。

综合各质构指标分析，CMCS-SA-CEO 复合涂膜对延缓暗纹东方鲀肉质构劣变有良好效果，这与邓雅心等^[38]研究山苍子精油和壳聚糖对黄颡鱼质构变化的结果相似。

2.2.10 微观结构分析

图 13 为微冻期间不同处理组暗纹东方鲀的 SEM 图。

肌肉组织微观结构决定了质构特性，是肌纤维结构变化及鱼肉新鲜度的间接体现^[39]。从图 13 可以看出，新鲜暗纹东方鲀的肌肉纤维排布紧密、无任何黏连。随着贮藏时间增加，肌肉纤维组织逐渐疏松。9 d 时，CK 组鱼肉肌纤维出现明显分离，部分

肌纤维形成纵向卷曲，同时有大空洞产生，这可能是因为微冻条件下，冰晶的产生对鱼肉组织造成损伤；18 d 时肌纤维之间分裂明显，伴随着黏连和絮状物的产生。相较于 CK 组，CMCS-CEO 组和 CMCS 组在 9 d 时肌纤维并未出现明显疏松，仅出现微弱的分离；18 d 时 CMCS 组、CMCS-CEO 组、CMCS-SA-CEO 组少部分肌纤维出现卷曲，但 3 组间差异不大。CMCS-SA-CEO 组微观结构规整度均优于其他组，一方面是因为，SCC 复合涂膜可对诱导肌原纤维而导致鱼肉腐败的微生物具有有效的抑制作用；另一方面是因为，SA 在较低温度时处于浓缩状态，水分子运动受到极大限制，抑制冰晶的生长并减缓了冰核形成的速率，防止其对鱼肉细胞和组织造成的损伤。总之，SCC 复合涂膜通过抑制蛋白质降解，延缓肌肉组织结构劣变进而维持贮藏期间鱼肉的良好品质。

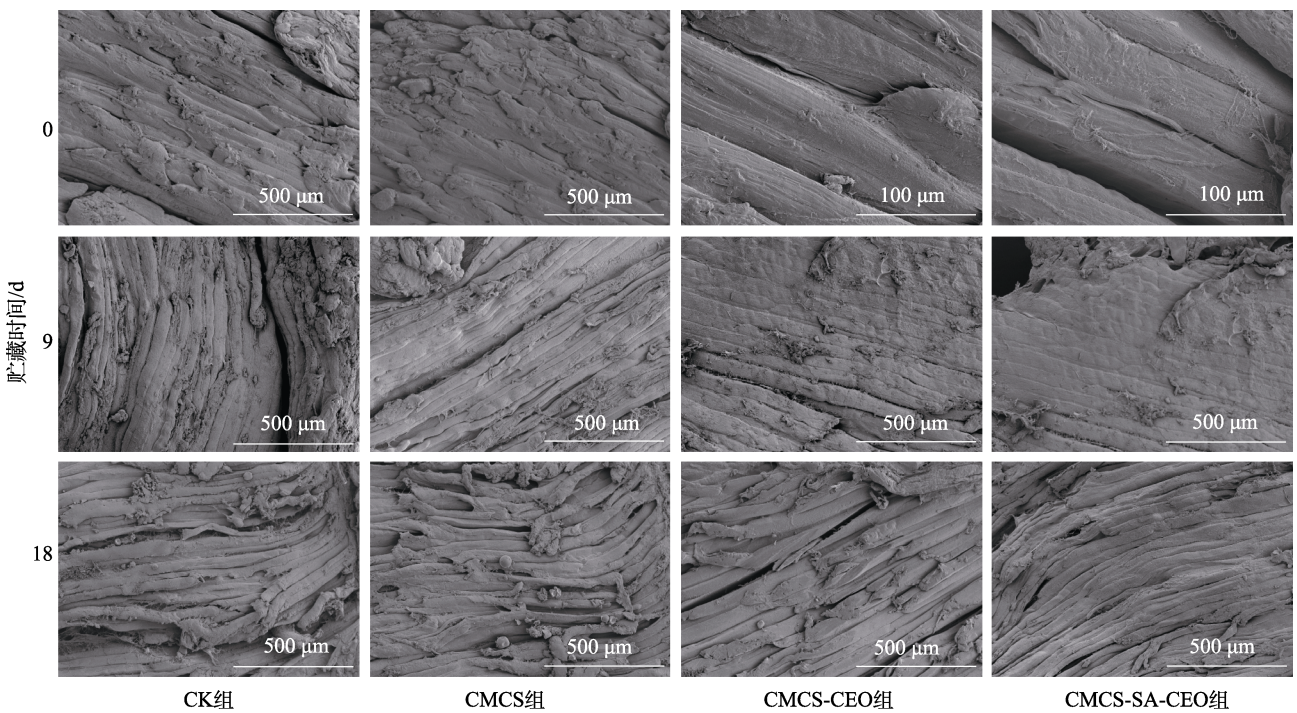


图 13 微冻期间不同处理组暗纹东方鲀 SEM 图

Fig. 13 SEM images of microstructure changes in different treatment groups of *Takifugu obscurus* during superchilling storage

2.2.11 感官评价分析

图 14 为微冻期间不同处理组暗纹东方鲀感官评分变化。感官品质是消费者对产品新鲜度判断的直接依据，因此，感官评分可以有效地反映暗纹东方鲀在贮藏过程中的品质变化。

从图 14 可以看出，新鲜暗纹东方鲀感官评分为 96 分，表现为水分饱满、肉质极具弹性、鱼肉表面呈有光泽的银白色、无任何异味。随着贮藏时间的

增加，各组鱼肉感官评分整体呈下降趋势。0~3 d 时各组鱼肉感官评分无明显差异，6 d 后 CK 组、CMCS 组鱼肉感官评分下降较快，而 CMCS-CEO 组和 CMCS-SA-CEO 组 9 d 后鱼肉感官评分才出现显著降低，CMCS-SA-CEO 组下降尤为缓慢，这可能是因为，CMCS 与 SA 复合涂层对鱼肉的包裹性增强，且其具有广谱的抑菌性，另外，CEO 独特的香味可以掩蔽鱼肉贮藏后期由于腐败产生的异味。

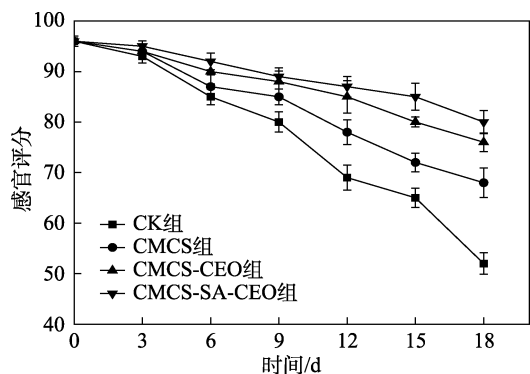


图 14 微冻期间不同处理组暗纹东方鲀感官评分变化
Fig. 14 Changes of sensory scores in different treatment groups of *Takifugu obscurus* during superchilling storage

3 结论

(1) SCC 复合膜的最佳制备条件为: $m(\text{SA 膜液}) : m(\text{CMCS 膜液}) = 1 : 7$, SA 膜液 100 g, CEO 含量为 0.50%, 均质时间为 8 min。

(2) SCC 复合涂膜能够延长暗纹东方鲀鱼肉的保鲜时间, 延缓其组织结构的质变, 可有效延长暗纹东方鲀货架期 5~8 d。

(3) 在贮藏 18 d 时, CECS-SA-CEO 组的 TVB-N 值为 17.75 mg/100 g, 处于可食用状态; pH 为 6.38; 菌落总数为 5.21 lgCFU/g; 肌原纤维蛋白含量为 59.21 mg/g; 总巯基含量 45.87 mmol/(g prot); Ca^{2+} -ATPase 活性为 0.286 U/(mg prot); TBA 值为 0.59 mg MDA/kg。

(4) 在贮藏 18 d 时, CECS-SA-CEO 组的质构较新鲜暗纹东方鲀鱼肉均呈现不同程度的降低, 硬度、弹性、内聚性和咀嚼性分别降低了 14.90%、10.32%、6.60% 和 9.83%。

(5) SCC 复合涂膜通过 SA 的保湿性, 以及 CEO 的抑菌作用和香味, 抑制蛋白质降解、延缓肌肉组织结构劣变进而维持贮藏期间鱼肉的良好品质。

参考文献:

[1] SUN Z L (孙侦龙), ZONG W W (宗巍巍), HAN S X (韩世询), *et al.* Correlation and pathway analysis of body weight and morphometric attributes in juvenile *Takifugu fasciatus*[J]. Journal of Aquaculture (水产养殖), 2024, 45(3): 1-6, 28.

[2] Fisheries and Fishery Administration of the Ministry of Agriculture (农业部渔业渔政管理局). China fisheries statistical yearbook[M]. Beijing: China Agricultural Press (中国农业出版社), 2024.

[3] CAO Y G (曹云刚), ZHANG H D (张翰丹), ZHANG X (张鑫), *et al.* Antibacterial mechanism of ϵ -poly-L-lysine and its application in meat preservation[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(1): 1-6, 64.

[4] CHEN J W, LI Y X, WANG Y F, *et al.* Active polylactic acid/tilapia fish gelatin-sodium alginate bilayer films: Application in preservation of Japanese sea bass (*Lateolabrax japonicus*)[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 33: 100915.

[5] LI N (李念), CHEN L Z (陈露珠), WANG Z H (汪之和). Effect of astaxanthin-carboxymethyl chitosan coating on the preservation of

giant freshwater prawn (*Macrobrachium rosenbergii*)[J]. Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业), 2021, 47(16): 66-172.

[6] ZHENG W (郑稳), ZHUANG W J (庄文静), GONG X (宫萱), *et al.* Preparation and preservation effect of pullulan polysaccharide/chitosan/xanthan gum/collagen composite coating[J]. Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业), 2023, 49(22): 156-164.

[7] SIRENA T J, MAGRO D J, JUNGES A, *et al.* Characterization of free and encapsulated cinnamon and clove essential oils for enhancing fresh sausage quality: A natural substitute for synthetic preservatives[J]. Food Bioscience, 2024, 61: 104649.

[8] LIU X L, ZHANG C H, LIU S C, *et al.* Coating white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) with edible fully deacetylated chitosan incorporated with clove essential oil and kojic acid improves preservation during cold storage[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 162: 1276-1282.

[9] SONG Y, ZHANG F, YU R S, *et al.* Acylated pectin/gelatin-based films incorporated with alkylated starch crystals: Characterization, antioxidant and antibacterial activities, and coating preservation effects on golden pomfret[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 241: 124532.

[10] ZHOU Q (周强), DING L Y (丁立云), LIU M J (刘蒙佳). Effects of *Origanum vulgate* L. essential oil-chitosan composite coating combined with tea polyphenols on quality of *Lateolabrax japonicus*[J]. Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业), 2019, 45(15): 121-126.

[11] SOLTANI F Z, SHAHAB N, ABDOLWAHID A H S, *et al.* Exploring the antioxidant and antibacterial capacities of *Padina australis* extracts, and their utilization in starch-based coatings for preserving rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillets[J]. Algal Research, 2023, 74: 103234.

[12] KARINA S, SETIADI. Influence of transglutaminase enzyme incorporated into protein based edible coating for preservation of Spanish mackerel fish (*Scomberomorus commersoni*)[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 722: 012081.

[13] YANG J (杨静). Study on texture softening and protein deterioration change of puffer fish (*Takifugu obscurus*) during refrigerated storage[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2017.

[14] LAN W Q (蓝蔚青), ZHANG B J (张炳杰), ZHOU D P (周大鹏), *et al.* Effect of ultrasonic combined with slightly acidic electrolyzed water treatment on quality changes of vacuum-packaged sea bass (*Lateolabrax japonicus*) during refrigerated storage[J]. Food Science (食品科学), 2022, 43(5): 62-68.

[15] HAGHJU S, BEIGZADEH S, ALMASI H, *et al.* Chitosan films incorporated with nettle (*Urtica dioica* L.) extract-loaded nanoliposomes: I. Physicochemical characterisation and antimicrobial properties[J]. Journal of Microencapsulation, 2016, 33(5): 438-448.

[16] GUERRA-ROSAS M I, MORALES-CASTRO J, CUBERO-MÁRQUEZ M A, *et al.* Antimicrobial activity of nanoemulsions containing essential oils and high methoxyl pectin during long-term storage[J]. Food Control, 2017, 77: 131-138.

[17] YUAN G F, LYU H, YANG B J, *et al.* Physical properties, antioxidant and antimicrobial activity of chitosan films containing carvacrol and pomegranate peel extract[J]. Molecules, 2015, 20(6): 11034-11045.

[18] WANG B, YANG S X, QIU Z, *et al.* Antimicrobial activity, microstructure, mechanical, and barrier properties of cassava starch composite films supplemented with geranium essential oil[J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 882742.

[19] NISAR T, WANG Z C, YANG X, *et al.* Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 106: 670-680.

[20] VALIZADEH S, NASERI M, BABAEI S, *et al.* Development of bioactive composite films from chitosan and carboxymethyl cellulose using glutaraldehyde, cinnamon essential oil and oleic acid[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 134: 604-612.

[21] ZHOU L B, WANG K Q, BIAN L Y, *et al.* Improving properties of curdlan/nanocellulose blended film via optimizing drying temperature[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 137: 108421.

[22] ABDERRAHMANE A, ABDELKADER B, FATI O, *et al.* Application of oil-in-water nanoemulsions based on grape and cinnamon essential oils for shelf-life extension of chilled flathead mullet fillets[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2022, 102(1): 105-112.

- [23] LI P Y, ZHOU Q Q, CHU Y M, *et al.* Effects of chitosan and sodium alginate active coatings containing ϵ -polysine on qualities of cultured pufferfish (*Takifugu obscurus*) during cold storage[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 160: 418-428.
- [24] HAN C Y (韩春阳), LI Q Q (黎芊芊), ZHANG L F (张丽芳), *et al.* Effects of chitosan/cinnamon essential oil composite coating on preservation of tilapia meat in chilled storage[J]. Packaging Engineering (包装工程), 2023, 44(11): 20-26.
- [25] LI L (李亮), BAI Y (柏韵), SHANG H L (尚宏丽), *et al.* Effects of free radical oxidation on Chinese *Penaeus myofibrillar* protein[J]. Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2017, 38(24): 75-78, 83.
- [26] WU C H (吴春华). Research on molecular modification mechanism of chitosan derivatives and its application in the preservation of silver pomfret[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2017.
- [27] ZHOU R, LIU Y, XIE J, *et al.* Effects of combined treatment of electrolysed water and chitosan on the quality attributes and myofibril degradation in farmed obscure puffer fish (*Takifugu obscurus*) during refrigerated storage[J]. Food Chemistry, 2011, 129(4): 1660-1666.
- [28] LI H B (李海波), WU Y T (吴玉婷), MIAO J M (苗家明), *et al.* Effect of space electric field combined with tea polyphenols on meat quality of *Parapenaeopsis hardwickii* during ice-temperature storage[J]. Food Research and Development (食品研究与开发), 2024, 45(13): 85-90.
- [29] DONG Z (董铮), HAN N N (韩楠楠), XU X Y (徐新月). Study on the effect of garlic essential oil sustained-release active packaging on the preservation of large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) fillet[J]. Chinese Fishery Quality and Standards (中国渔业质量与标准), 2024, 14(1): 19-26.
- [30] SUN H X, HUANG F, DING Z J, *et al.* Low-field nuclear magnetic resonance analysis of the effects of heating temperature and time on braised beef[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2017, 52(5): 1193-1202.
- [31] GENG S T, WANG H H, WANG X L, *et al.* Anon-invasive NMR and MR method to analyze the rehydration of dried sea cucumber[J]. Analytical Methods, 2015, 7(6): 2413-2419.
- [32] LAN W Q (蓝蔚青), LIU J L (刘嘉莉), XU Q L (许巧玲), *et al.* Effects of phytic acid and bamboo vinegar on the quality, microorganism and water migration of large yellow croaker[J]. Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业), 2020, 46(7): 173-179.
- [33] WANG L Y, PENG H H, LIU C Y, *et al.* Effect of chitosan-ascorbic acid composite coating on postharvest quality of custard apple (*Annona squamosa*) [J]. Process Biochemistry, 2023, 129: 76-85.
- [34] ZHENG W (郑稳), ZHUANG W J (庄文静), GONG X (宫萱), *et al.* Effect of chilling and super chilling storage on quality of *Micropterus salmoides* [J]. Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业), 2024, 50(5): 218-225.
- [35] HASSOUN A, KAROUI R. Monitoring changes in whiting (*Merlangius merlangus*) fillets stored under modified atmosphere packaging by front face fluorescence spectroscopy and instrumental techniques[J]. Food Chemistry, 2016, 200: 343-353.
- [36] YANG F, JIA S N, LIU J X, *et al.* The relationship between degradation of myofibrillar structural proteins and texture of super chilled grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) fillet[J]. Food Chemistry, 2019, 301: 125278.
- [37] MAHTO R, GHOSH S, DAS M K, *et al.* Effect of gamma irradiation and frozen storage on the quality of fresh water prawn (*Macrobrachium rosenbergii*) and tiger prawn (*Penaeus monodon*) [J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 61(2): 573-582.
- [38] DENG Y X (邓雅心), HU G D (胡广地), SUN H C (孙翰昌), *et al.* Effects of litsea cubeba essential oil/chitosan coating on storage quality of *Pelteobagrus fulvidraco* [J]. Food Science and Technology (食品科技), 2024, 49(3): 125-132.
- [39] JIN S L M (金素莱曼), CHEN B K (陈百科), LI H (李慧), *et al.* Effects of acidic electrolyzed water pretreatment combined with different ice preservation on the quality of large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) [J]. Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业), 2022, 48(8): 128-135.
- (上接第 1778 页)
- [9] ZHAO Y M, ZHANG X, CHEN X, *et al.* All-solid-state electrochromic devices based on the LiAlSiO₄ electrolyte[J]. Materials Letters, 2021, 292(3): 129592.
- [10] LIU G D, ZHENG L, ZHANG Z Q, *et al.* Fully-printed, paper-based electrochromic devices combined with wireless driving[J]. Electrochimica Acta, 2023, 440(2): 141748.
- [11] LASCHUK N, AHMAD R, EBRALIDZE I, *et al.* Multichromic monolayer terpyridine-based electrochromic materials[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(37): 41749-41757.
- [12] SUN J W, CHEN Y, LIANG Z Q. Electroluminochromic materials and devices[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(17): 2783-2799.
- [13] ZHU X Y, ZHANG Y, HAN X Y, *et al.* Incorporating conducting PEDOT between graphene films for stable capacitive energy storage [J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(12): 19006-19016.
- [14] JOHANNES C, MACHER S, NIKLAUS L, *et al.* Flexible electrochromic device on polycarbonate substrate with PEDOT : PSS and color-neutral TiO₂ as ion storage layer[J]. Polymer, 2023, 15(9): 1982-1996.
- [15] JEONG C, KUBOTA T, TAJIMA K. Flexible electrochromic devices based on tungsten oxide and Prussian blue nanoparticles for automobile applications[J]. RSC Advances, 2021, 11(46): 28614-28620.
- [16] KIM S J, PHUNG T H, KIM S, *et al.* Low-cost fabrication method for thin, flexible, and transparent touch screen sensors[J]. Advanced Materials Technologies, 2020, 5(9): 1-5.
- [17] AHMAD K, KIM H. Sustainable kiwi fruit derived carbon dots architected WO₃ (KF-CDs@WO₃) thin films based flexible electrochromic devices with improved stability for next generation smart windows applications[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2024, 165: 112546.
- [18] LYU X J, XU H F, YANG Y Y, *et al.* Flexible laterally-configured electrochromic supercapacitor with feasible patterned display[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 458: 141453.
- [19] LU H Y, WANG R, BAO F X, *et al.* Preparation and investigation of ITO/metal/ITO electrodes for electrochromic application[J]. Optical Materials, 2022, 133: 1-10.
- [20] WANG J M, ZHANG L, YU L, *et al.* A bi-functional device for self-powered electrochromic window and self-rechargeable transparent battery applications[J]. Nature Communications, 2014, 5: 1-7.
- [21] HU Z S, TANG X Q, CHEN X L, *et al.* Ultra-low resistivity copper mesh as embedded current collector layer for inkjet-printed flexible electrochromic device realizing fast response and uniform coloration [J]. Advanced Materials Technologies, 2023, 8(5): 37-47.
- [22] ZHANG B W, WANG H Z, SU Y, *et al.* Influence of mechanical deformation on the corrosion behavior of pure aluminum for Al-air battery[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57: 14969-14978.
- [23] GONG Y L, YAN X, WEN J C, *et al.* A chemo-mechanical coupling model of oxidation and interlayer cracking of copper nanowires[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2023, 174: 105259.
- [24] CHEN J W, XU B, ZHANG Y X, *et al.* The birth of zinc anode-based electrochromic devices[J]. Applied Physics Reviews, 2023, 11: 011316.
- [25] LIU G D, WANG Z J, WANG J N, *et al.* Employing polyaniline/viologen complementarity to enhance coloration and charge dissipation in multicolor electrochromic display with wide modulation range[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 655(1): 493-507.
- [26] AMATE R, MORANKAR P, TEIL A, *et al.* Versatile electrochromic energy storage smart window utilizing surfactant-assisted niobium oxide thin films[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 484: 149556.
- [27] TANG P (汤朋), WEI M (韦铭), SUN J J (孙靖江), *et al.* Preparation of NIPAM modified PEDOT : PSS conductive polymer and its application in electrochromic device[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(8): 1697-1703.
- [28] LIU G D, WANG Y L, MENG Q J, *et al.* All-in-one flexible paper-based self-powered energy and display system employing complementary properties of printed PEDOT : PSS/PANI : PSS dual-electrode with a dual-sided triboelectric nanogenerator[J]. Nano Energy, 2023, 655: 493-507.