

茶多酚/玉米醇溶蛋白/明胶同轴静电纺丝膜的制备及其保鲜性能

李秋莹^{1,2}, 刘 铮^{1,2}, 于昕睿^{1,2}, 孙 彤^{1,2}, 王明丽³, 励建荣^{1,2*}

¹渤海大学食品科学与工程学院 辽宁锦州 121013

²生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心 辽宁锦州 121013

³蓬莱京鲁渔业有限公司 山东烟台 265600

摘要 目的:制备负载茶多酚的蛋白纳米纤维膜作为金枪鱼活性包装膜,探究该包装膜的特征及保鲜性能。方法:采用同轴静电纺丝技术制备载有不同质量浓度(10,20,30 mg/mL)芯材茶多酚(TP)的玉米醇溶蛋白/明胶(ZG)纤维膜,通过扫描电镜、红外光谱、X射线衍射、差示扫描量热法、亲疏水性、抗菌及抗氧化性测试分析纤维膜的形态、特性及其对金枪鱼的保鲜性能。结果:ZG,TP1/ZG,TP2/ZG和TP3/ZG膜的平均纤维直径分别为(810±240),(930±270),(880±150),(850±610)nm。TP在TP/ZG同轴纳米纤维中未显著改变ZG膜的化学结构和晶体结构。各TP/ZG膜在小于130℃附近有一个类似ZG的热吸收峰。TP1/ZG和TP2/ZG、TP3/ZG的60s接触角分别为(105.89±5.14)°,(91.32±5.11)°,(73.36±4.20)°。TP/ZG膜的热性能和水接触角随TP浓度的增加而降低。TP赋予了TP/ZG膜良好的抗菌和抗氧化性能,对水产品腐败希氏菌具有显著的抑制作用。TP/ZG能有效抑制金枪鱼鱼片在4℃贮藏条件下的菌落总数、pH值、总挥发性碱氮、脂肪氧化和质构劣变,可延长货架期3d左右。结论:负载适量TP的ZG同轴纤维膜,具有良好的形貌、耐水性、抗菌性、抗氧化性及保鲜性能,可作为一种新型的抗菌抗氧化食品包装材料。

关键词 静电纺丝; 金枪鱼; 包装膜; 抗菌; 茶多酚

文章编号 1009-7848(2024)06-0204-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.06.018

茶多酚(Tea polyphenols,TP)是一类天然、安全的多酚类物质,具有较高的抗氧化和抗菌活性,被广泛用于减缓食品的氧化,延长食品的货架期^[1]。为了提高TP的化学稳定性并扩大其在食品工业中的应用,多种包埋技术被用于控制TP的释放并提高其稳定性,包括涂膜^[1-2]、微胶囊^[3]、脂质体^[4]、纳米乳液^[5]和纳米粒子^[6]等。静电纺丝制备的纳米纤维具有多种结构和功能优势,如高的孔隙率和比表面积,交织的纤维结构,对活性物质的控释和高效包埋等^[7-8]。近年来,人们利用静电纺丝技术成功地在微米或纳米纤维中负载TP,以改善TP的化学稳定性和释放性能。Shao等^[9]制备并表征了含TP的普鲁兰多糖-羧甲基纤维素钠的静电纺丝纳米纤维膜,该纤维膜有效改善了草莓的贮藏品质。研究表明,负载茶多酚的静电纺丝纤维膜具有成

为良好食品活性包装的潜力。目前大多数负载茶多酚的静电纺丝是基于合成聚合物(如聚乳酸、聚乙烯醇、聚氧乙烯、聚乙烯内酯)和天然多糖(普鲁兰多糖、羧甲基纤维素、淀粉)^[9-13]。合成聚合物不易被消费者接受,亲水性聚合物不适合包装高水分的食品,如水产品。目前负载茶多酚的以蛋白质为基质的静电纺丝膜的研究报道较少。

玉米醇溶蛋白(Zein)是一类来源于玉米的疏水性醇溶蛋白,已广泛应用于药物传递、组织工程和食物包装中^[14-15]。明胶(Gelatin)是一种来源于动物骨骼、结缔组织和皮肤中胶原蛋白的天然蛋白质^[15]。玉米醇溶蛋白和明胶的复合静电纺丝膜(ZG)是具有良好机械性能的疏水性薄膜^[16-17]。本文采用同轴静电纺丝技术制备TP/ZG纤维膜,分析TP对ZG的纤维形貌、结构、热性能、疏水性、抗菌和抗氧化性能的影响,通过测定菌落总数(TVC)、pH值、总挥发性碱性氮(TVB-N)、硫代巴比妥酸值(TBA)及质构,研究TP/ZG对冷藏金枪鱼的保鲜性能。

收稿日期: 2023-06-02

基金项目: 国家重点研发计划“蓝色粮仓科技创新”重点专项课题(2019YFD0901702);国家自然科学基金项目(32202141)

第一作者: 李秋莹,女,博士,副教授

通信作者: 励建荣 E-mail: lijr6491@163.com

1 材料与方法

1.1 材料

玉米醇溶蛋白、TP和总抗氧化能力测定试剂盒-酶标法(ABTS法)购自Macklin,明胶购自Aladdin。平板计数琼脂(PCA),营养琼脂和LB肉汤购买青岛霍普生物技术有限公司。其它化学试剂均为商业源的分析纯。冷冻金枪鱼购自锦州当地的水产市场。

1.2 仪器与设备

静电纺丝仪(ET-2535H型),北京永康乐业科技发展有限公司;场发射扫描电子显微镜(SEM,S-4800),日本日立;傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,Scimitar 2000 Near),美国安捷伦;X射线粉末衍射仪(XRD,Ultima IV),日本理学;差示扫描量热仪(DSC,Q2000-3236型),美国TA仪器;接触角测量仪(OCA20),德国数据物理公司;酶标仪(VICTOR x3),美国珀金埃尔默;质构分析仪(TA-XT plus),英国Stable Micro Systems。

1.3 静电纺丝膜的制备

称取1.5 g玉米醇溶蛋白和1.5 g明胶溶于10 mL 80%(体积分数)醋酸水溶液中,配制聚合物总质量浓度为0.3 g/mL的ZG纺丝溶液,在60℃磁力搅拌至完全溶解,超声脱气后备用。分别配制质量浓度为10,20,30 mg/mL的TP水溶液,搅拌至完全溶解备用。分别将ZG纺丝液和TP溶液加入注射器,与纺丝针(内径型号22/外径型号18)组装后安装在纺丝仪中,ZG纺丝液流速0.5 mL/h,TP溶液流速0.1 mL/h,在15 kV静电压,接收距离10 cm条件下铝箔纸滚动接收到TP1/ZG、TP2/ZG和TP3/ZG纺丝膜。ZG纺丝液选用型号20的纺丝针,在相同条件下获得ZG纺丝膜。

1.4 膜的表征

纺丝膜样品喷金处理后使用SEM观察纤维膜的形态,并使用Image J图像分析软件分析纤维的直径。参照张星晖等^[18]的方法,采用FTIR对纤维膜进行4 000~500 cm⁻¹区域的红外光谱扫描分析纤维膜的化学性质,采用XRD分析纤维膜的晶体性质,采用DSC分析纤维膜的热性能。使用接触角测量仪测量纤维膜的水接触角(WCA)。将2 μL的蒸馏水滴在纤维表面,在0 s和60 s后进行测量。取纤维膜5个不同的位置进行测试,结果

用 $\bar{x} \pm s$ 表示。

1.5 纺丝膜的抗菌活性测定

以腐败希瓦氏菌(*Shewanella putrefaciens*)为作用对象,测定纺丝膜的抗菌活性。将纺丝膜(10 cm²)浸没于10 mL无菌LB肉汤培养基中,以未添加纺丝膜作为对照。在培养基中接种2%的腐败希瓦氏菌,于28℃振荡培养24 h,每间隔2 h使用酶标仪测定各组样品的OD_{595nm}值,绘制不同纤维膜处理的腐败希瓦氏菌生长曲线。

1.6 纺丝膜的抗氧化活性测定

将纤维膜(10 cm²)浸入10 mL生理盐水中,置于振荡器中12 h,按总抗氧化能力检测试剂盒(ABTS法)的操作说明测试纤维膜的抗氧化活性,总抗氧化能力结果用水溶性维生素E(Trolox)标准液浓度(mmol/L)表示。

1.7 纺丝膜对金枪鱼的保鲜性能研究

1.7.1 金枪鱼样品处理 将冷冻金枪鱼块于4℃完全解冻,于冰上切分成100 g左右的鱼块,无菌水冲洗后备用。将金枪鱼片随机划分为5组,分别采用ZG、TP1/ZG、TP2/ZG、TP3/ZG纺丝膜包裹,未经膜包裹的为对照组,放入无菌密封袋中,于4℃贮藏。每3天进行鱼块各新鲜度指标的测定。

1.7.2 鲜度指标的测定 参照张星晖等^[18]的方法,测定金枪鱼4℃贮藏过程中的TVC、pH值和TVB-N值。参照张冉等^[19]的方法,测定金枪鱼4℃贮藏过程中的TBA值,使用质构分析仪测定室温下金枪鱼样品(1.5 cm³)的硬度、弹性、黏聚性、咀嚼性和回复性等指标。

1.8 统计分析

每个处理进行3次重复试验。采用SPSS 19.0统计分析软件进行统计学分析分析各处理间的显著性差异($P < 0.05$)。利用Origin 8.5绘图。

2 结果和讨论

2.1 TP/ZG纤维的微观形貌

图1a和图1b分别为静电纺纳米纤维形态图和直径分布图。如图1a所示,ZG膜纤维表面光滑,呈圆柱状,纤维交织网络结构良好,这与Deng等^[17]报道的ZG静电纺丝纳米纤维膜具有良好的形貌结构相一致。ZG,TP1/ZG,TP2/ZG和TP3/ZG膜的平均纤维直径分别为(810±240),(930±270),

(880 ± 150)nm 和(850 ± 610)nm。添加 TP 的 ZG 纤维直径显著增加,这可能是由于 TP 以芯材形式被包裹在 ZG 膜中,纺丝溶液均一性降低,进而增加了纳米纤维膜的直径。此外,TP 水溶液作为芯材加入降低了纺丝溶液的导电性,这可能是纤维直径增加的另一个原因。然而随着负载 TP 在纳米纤

维膜中所占比例的增加,纳米纤维膜的直径略有减小。TP1/ZG 纤维直径较大,呈现扁带状,而 TP2/ZG 和 TP3/ZG 的纤维均一性优于 TP1/ZG,且具有更小的平均纤维直径。可见,TP 的添加会显著影响 ZG 同轴纳米纤维的形貌。

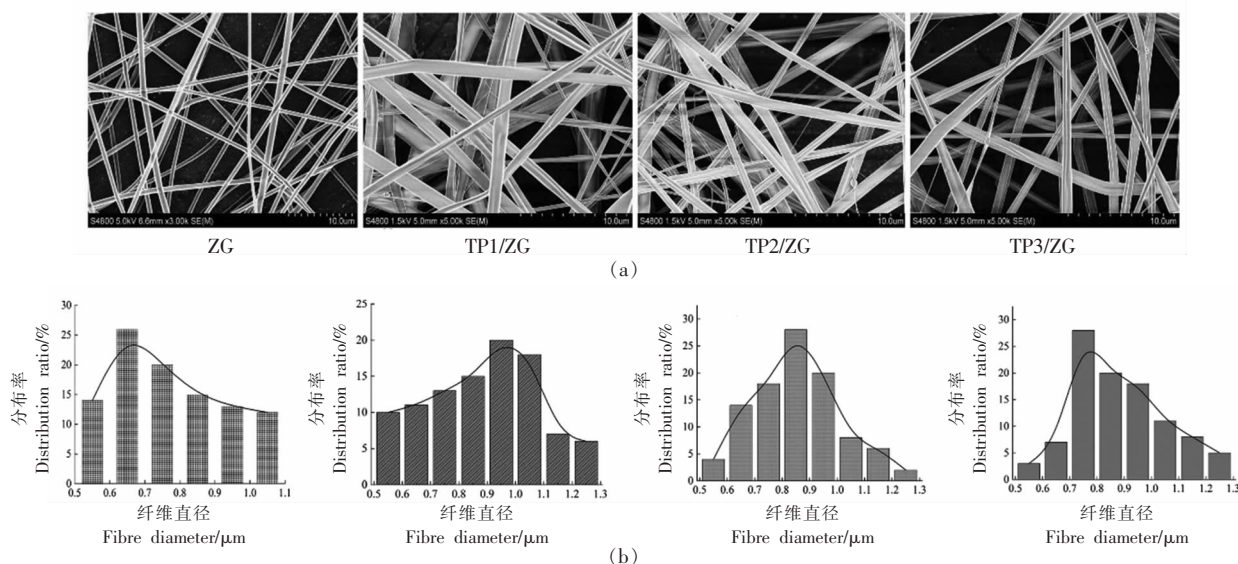


图1 纤维膜的扫描电镜图(a)与纤维直径分布图(b)

Fig.1 SEM images of fiber films (a) and distribution of fiber diameter (b)

2.2 TP/ZG 纤维的 FTIR 和 XRD 分析

图 2a 为各纤维膜的 FTIR 谱图,ZG 纤维膜的特征谱带包括 $3\ 326\ \text{cm}^{-1}$ 处较宽的吸收峰 (O-H 和 N-H 的拉伸振动) 和 $3\ 066\ \text{cm}^{-1}$ 处 C-H 伸缩振动峰。其中, $1\ 658\ \text{cm}^{-1}$ (酰胺 I, C=O 的拉伸振动)、 $1\ 541\ \text{cm}^{-1}$ (酰胺 II, C-N 拉伸和 N-H 弯曲) 和 $1\ 244\ \text{cm}^{-1}$ (酰胺 III, C-n 拉伸和 N-H 弯曲) 是明胶和玉米醇蛋白的特征峰^[16-17,20]。TP1/ZG、TP2/ZG 和 TP3/ZG 纤维膜也出现上述 ZG 的特征峰和吸收带。随着 TP 添加量的增加,在 $3\ 200\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 范围内吸收峰逐渐变宽,这可能由于 TP 添加,增加了 O-H 键的数量^[21]。在其它位置的吸收峰没有显著变化,表明 TP 存在于 TP1/ZG、TP2/ZG 和 TP3/ZG 纤维膜中,没有形成新的化学键。

图 2b 为 ZG、TP1/ZG、TP2/ZG 和 TP3/ZG 纤维膜的 XRD 图谱。ZG 膜的主要特征衍射峰位于 8.47° 和 20.7° ,主要是由于明胶和玉米醇溶蛋白中的 α -螺旋结构^[22]。TP 是一种以多酚类成分为主的

混合物,无明显的 XRD 衍射峰,因此,TP 的添加不会增加 ZG 膜中衍射峰。TP 添加后 8.47° 附近的衍射峰由于 TP 和 ZG 的同轴共混而减弱,而 20.7° 处的衍射峰未发生显著变化与 ZG 纤维膜的 XRD 图相近,表明 TP 和 ZG 在纳米纤维膜中具有良好的相容性,这与红外光谱分析结果一致。

2.3 TP/ZG 纤维膜的 DSC 和 WCA 分析

利用 DSC 对 TP/ZG 纤维膜的热性能进行了分析。如图 3a 所示,ZG 膜在 $65\ ^\circ\text{C}$ 处出现一个吸热峰,这可能与聚合物的玻璃化转变有关,但加入 TP 后,该吸热峰消失。这可能由于主链间的结合力减小,晶化区减小,非晶区增加所致。此外,ZG 纤维膜在 $130\ ^\circ\text{C}$ 存在显著的吸热峰。Deng 等^[17]报道的 ZG 纳米纤维呈现相似的吸热峰相,ZG 的熔融温度会随明胶与玉米醇溶蛋白的比例变化而变化。TP/ZG 在 $130\ ^\circ\text{C}$ 附近有一个类似 ZG 的吸收峰,随着 TP 浓度的增加,吸收峰像左移动,表明 TP 降低了 ZG 的热稳定性。

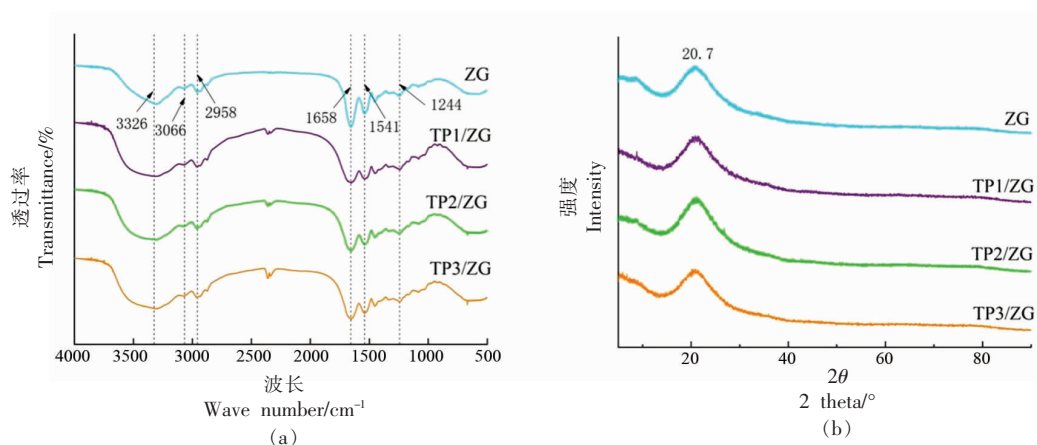


图 2 纤维膜的 FTIR(a)与 XRD(b)谱图

Fig.2 FTIR (a) and XRD (b) spectrum patterns of fiber films

采用水接触角测量方法分析 TP/ZG 纤维膜的耐水性,结果如图 3b 所示。ZG 膜的 WCA 值最高,在 1 s 和 60 s 时分别为 $(141.16 \pm 4.47)^\circ$ 和 $(136.53 \pm 5.57)^\circ$,表明其具有较高的耐水性,这与 Deng 等^[23]的研究结果相似。随着与水接触时间的延长,各个膜的水接触角均降低。TP1/ZG 和 TP2/ZG、TP3/ZG 的接触角分别由 $(133.34 \pm 5.21)^\circ$, $(124.28 \pm 3.93)^\circ$, $(122.79 \pm 3.16)^\circ$ 降至 $(105.89 \pm 5.14)^\circ$, $(91.32 \pm 5.11)^\circ$, $(73.36 \pm 4.20)^\circ$ 。同时,可以观察

到 TP1/ZG 和 TP2/ZG、TP3/ZG 的接触角的 WCA 值逐渐降低,表明随着 TP 负载量的增加,ZG 膜的耐水性变差,这是因为亲水性的 TP 在膜中引入了大量的羟基而降低了膜的疏水性^[24]。一般来说,当接触角大于 90° 时,表明材料具有良好的耐水性,是疏水表面^[17,20]。TP3/ZG 在与水接触 60 s 后已不具备良好的耐水性,而 TP1/ZG 和 TP2/ZG 仍具有较好的耐水性。

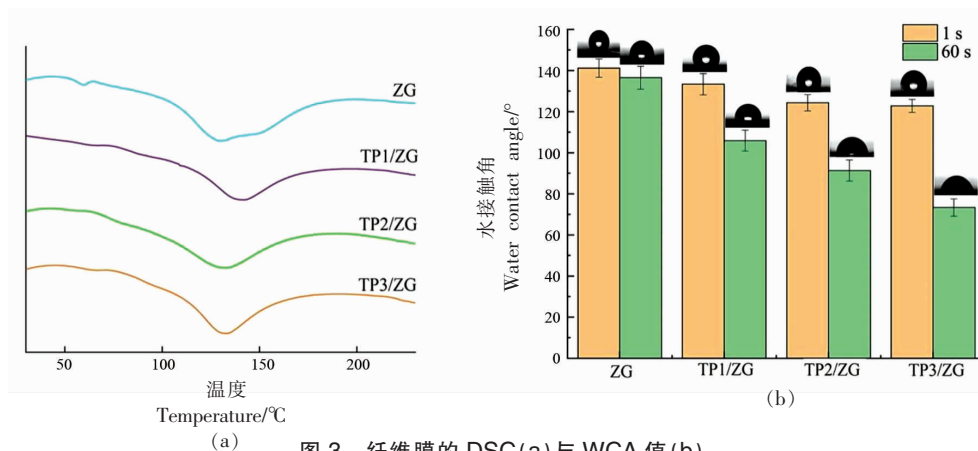


图 3 纤维膜的 DSC(a)与 WCA 值(b)

Fig.3 DSC (a) and WCA (b) of fiber films

2.4 TP/ZG 纤维膜的抗菌和抗氧化作用

各纤维膜对腐败希瓦氏菌生长的影响如图 4a 所示。各组的腐败希瓦氏菌均在 12 h 左右进入稳定期,但各组腐败希瓦氏菌的最大生长量具有显著差异。ZG 处理组腐败希瓦氏菌的生长与对照组无显著差异,表明其本身没有抗菌活性。TP1/ZG、

TP2/ZG、TP3/ZG 均显著抑制希瓦氏腐败菌的生长,抑制了腐败希瓦氏菌在对数期的生长速率,降低了其最大生长量,并表现出 TP 剂量依赖。随着 TP 浓度的升高,抑制作用更显著。TP 抗菌活性主要由于其能破坏细菌的形态结构,引起细胞损伤,改变其正常形态,干扰菌体 DNA 的正常功能,阻

碍菌体蛋白质的合成和表达等进而实现抑菌的作用^[25]。结果表明同轴电纺 TP/ZG 纤维膜中 TP 赋予了纤维膜良好的抗菌活性。

不同纤维膜的抗氧化活性测定结果如图 4b 所示。与 ZG 膜相比,而 TP1/ZG、TP2/ZG 和 TP3/ZG 膜的抗氧化能力显著提高,清除 DPPH 自由基的能力约为 ZG 膜的 3~5 倍,表明 TP 的加入使

ZG 膜具有良好的抗氧化性能。这是由于茶多酚是一种重要的天然抗氧化剂,在低水平下具有良好的抗氧化性能^[26]。以茶多酚水溶液为芯材制备的同轴静电纺丝膜仍保留了茶多酚的抗氧化性能。综合比较 TP1/ZG、TP2/ZG 和 TP3/ZG 膜的耐水性、抗菌性及抗氧化性,选择 TP2/ZG 进行后续金枪鱼保鲜试验的研究。

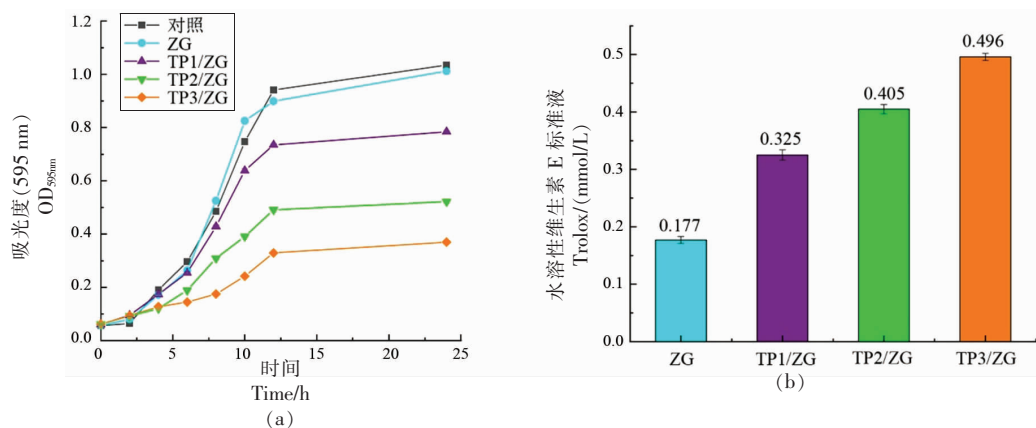


图 4 纤维膜的抗菌能力(a)及抗氧化能力(b)

Fig.4 Antibacterial ability (a) and antioxidant ability (b) of fiber films

2.5 TP/ZG 纤维膜对金枪鱼对冷藏金枪鱼的保鲜性能

2.5.1 TVC 如图 5a 所示,金枪鱼样品初始 TVC 值为 $(2.523 \pm 0.249) \lg(\text{CFU/g})$,表明鱼肉样品初始是新鲜的。各组的 TVC 值均随贮藏时间的延长而增加。在贮藏过程中,对照组和 ZG 组 TVC 值无显著差异,始终高于 TP/ZG 组,表明 ZG 膜不具有抗菌活性,而 TP/ZG 组具有较强抗菌活性,这与纤维膜体外抗菌试验的结果是一致的。对照组和 ZG 组在第 9 天超过了海水鱼 TVC 可接受限值 $7.0 \lg(\text{CFU/g})$,表明鱼肉腐败变质,而 TP/ZG 组 TVC 在第 12 天超过了该限值^[27]。因此,TP/ZG 纺丝膜可以有效地抑制微生物的生长和繁殖,TP/ZG 处理的金枪鱼样品货架期可以至少延长 3 d,对金枪鱼的保鲜效果要显著优于 ZG 膜。

2.5.2 pH 值 pH 值在一定程度上可以反映肉的新鲜度。如图 5b 所示,各组金枪鱼片的 pH 值在整个贮藏期间均呈先下降后上升的趋势,与 Ezati 等^[28]和 Echeverría 等^[29]的研究结果相似。随着贮藏时间延长,鱼片在微生物和内源酶作用下发生蛋白降解而产生的碱性物质,pH 值逐渐升高^[30]。在

整个贮藏期间,TP/ZG 处理组的 pH 值始终低于其它各组,表明在 TP/ZG 较强的抗菌和抗氧化作用下,抑制了微生物的生长,从而减少了蛋白质降解引起的碱性物质的积累,延缓了鱼的 pH 值上升和金枪鱼片的变质。

2.5.3 TVB-N 如图 5c 所示,各组的样品的 TVB-N 值都随着贮藏时间的延长而升高。ZG 组与对照组样品的 TVB-N 值在整个贮藏期间没有显著差异,这与 TVC 和 pH 值的结果相似。对照组和 ZG 组样品的 TVB-N 值在第 6 天基本接近优级海水鱼 TVB-N 的鲜度限值 $15 \text{ mg N}/100 \text{ g}$,而 TP/ZG 组的 TVB-N 值显著低于对照组,在第 9 天才接近该限值^[31]。在贮藏 12 d 后,对照组和 ZG 组样品的 TVB-N 值超过了海水鱼可接受 TVB-N 的限值 $25 \text{ mg N}/100 \text{ g}$,而 TP2/ZG 组在贮藏 15 d 才接近此限值^[31]。结果表明,TP 有效改善了 ZG 膜的保鲜性能,显著抑制金枪鱼的蛋白降解,有效延长货架期约 3 d。

2.5.4 TBA TBA 是反映鱼肉脂肪氧化程度的重要指标。如图 5d 所示,各组的样品 TBA 值均随贮藏时间的增加而逐渐升高,主要是由鱼体内不饱

和脂肪的氧化造成的^[29,32]。TP/ZG 组的 TBA 值升高速率最低,在整个贮藏期间显著低于对照组和 ZG 组。结果表明 TP/ZG 具有较强抗氧化活性,可以有效抑制金枪鱼脂肪氧化,这与 TP/ZG 体外抗氧化

活性测定结果相一致。TP 对 ZG 膜的抗氧化活性的改善作用效果显著,因此,TP/ZG 同轴静电纺丝膜具有良好的保鲜性能。

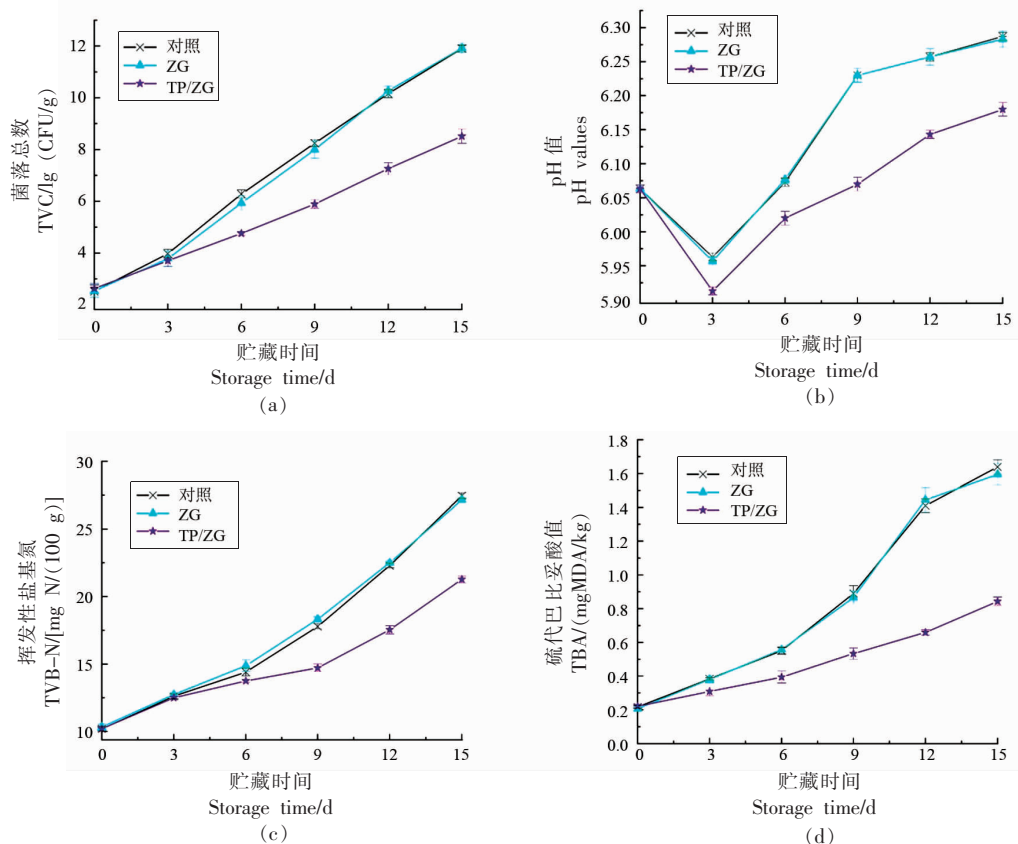


图 5 金枪鱼 4 °C 贮藏过程中的 TVC (a)、pH 值 (b)、TVB-N (c) 和 TBA 值 (d) 变化

Fig.5 Changes in TVC (a), pH (b), TVB-N (c) and TBA (d) values of tuna during 4 °C storage

2.5.5 质构分析 金枪鱼片在贮存期间的质构变化如图 6 所示。随着贮藏时间的延长,金枪鱼片的硬度、弹性、黏聚性、咀嚼性和回复性均呈下降趋势。对照组和 ZG 处理组金枪鱼硬度下降较快,而 TP2/ZG 处理组金枪鱼片硬度下降较慢,TP2/ZG 处理组金枪鱼片硬度在贮藏过程中始终高于对照组和 ZG 处理组(图 6a)。同时,TP2/ZG 处理组鱼片的弹性、黏聚性、咀嚼性和回复性也在贮藏过程中始终高于对照组和 ZG 处理组。这主要由于 TP2/ZG 膜较强的抗菌和抗氧化活性,可以减缓肌肉蛋白结构的破坏,延缓蛋白降解,维持肌肉的组织结构。以上结果表明,TP2/ZG 同轴静电纺丝膜能有效地抑制鱼类体内微生物的生长和酶活性,从而保持鱼片的品质。

3 结论

采用同轴静电纺丝技术制备了负载茶多酚的 ZG 蛋白纤维薄膜。膜的表征分析表明 TP 的添加未明 ZG 膜的化学结构和晶体结构,但增加了 ZG 膜的纳米纤维直径,降低了膜的热稳定性和疏水性,并提高 ZG 膜的抗菌或抗氧化性能。然而,较低的 TP 添加量会导致膜的形貌和纤维直径均一度较差,膜抗菌和抗氧化能力较弱。较高的 TP 添加量会极大降低膜的疏水性,因此,在实际应用中应选择合适的 TP 添加量。在 4 °C 贮藏期间,TP/ZG 膜显著抑制了冷藏金枪鱼微生物的生长、蛋白质降解、脂肪氧化和质构劣变,可延长金枪鱼货架期 3 d。因此,TP/ZG 纤维膜可作为一种新型的抗菌抗氧化食品包装材料。

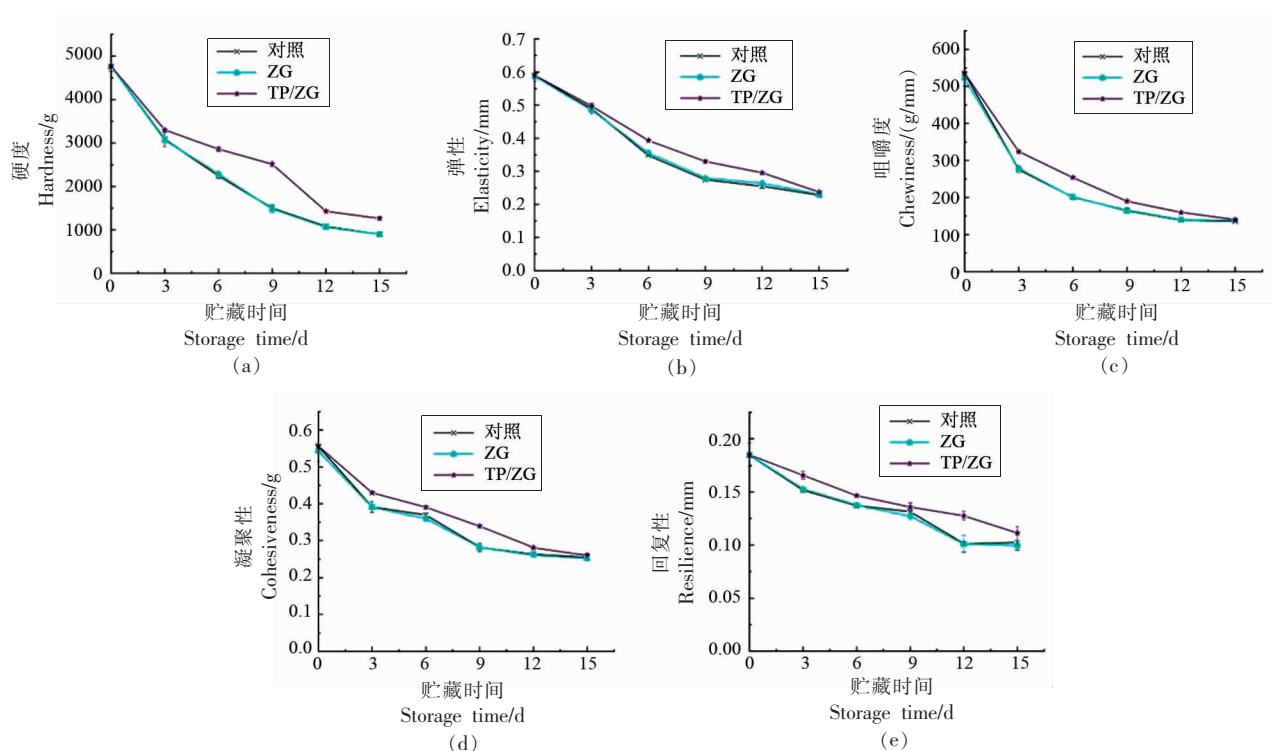


图6 金枪鱼 4 °C 贮藏过程中的质构变化

Fig.6 Changes in texture profiles of tuna during 4 °C storage

参 考 文 献

- [1] 陈婕, 梅林玉. 聚乳酸/茶多酚复合包装膜的制备及性能[J]. 包装工程, 2021, 42(23): 100-108.
CHEN J, MEI L Y. Preparation and properties of polylactic acid/tea polyphenol composite packaging film[J]. Food Engineering, 2021, 42(23): 100-108.
- [2] CHAIJAN S, PANPIPAT W, PANYA A, et al. Preservation of chilled Asian sea bass (*Lates calcarifer*) steak by whey protein isolate coating containing polyphenol extract from ginger, lemongrass, or green tea[J]. Food Control, 2020, 118: 107400.
- [3] LI C, LI B, ZHU C, et al. Modeling and optimization of tea polyphenol-alginate/chitosan magnetic microcapsules [J]. Journal of Molecular Structure, 2020, 1208: 127827.
- [4] ZHANG R, LI Q, YANG L, et al. The antibacterial activity and antibacterial mechanism of the tea polyphenol liposomes/lysozyme-chitosan gradual sustained release composite coating [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2022, 57(6): 3691-3701.
- [5] ZHANG S, TIAN L, YI J, et al. Mixed plant-based emulsifiers inhibit the oxidation of proteins and lipids in walnut oil-in-water emulsions: Almond protein isolate-camellia saponin[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 109: 106136.
- [6] WANG Y, ZHANG R, QIN W, et al. Physicochemical properties of gelatin films containing tea polyphenol-loaded chitosan nanoparticles generated by electrospray[J]. Materials & Design, 2020, 185: 108277.
- [7] ANU BHUSHANI J, ANANDHARAMAKRISHNAN C. Electrospinning and electrospaying techniques: Potential food based applications[J]. Trends in Food Science & Technology, 2014, 38(1): 21-33.
- [8] 袁文波, 张群华, 刘媛, 等. 静电纺丝制备生物基食品活性包装纤维膜及其应用[J]. 包装工程, 2021, 42(5): 13-22.
YUAN W B, ZHANG Q H, LIU Y, et al. Preparation of bio-based active food packaging fiber membrane via electrospinning and its application[J]. Food Engineering, 2021, 42(5): 13-22.
- [9] SHAO P, NIU B, CHEN H, et al. Fabrication and characterization of tea polyphenols loaded Pullulan-

- CMC electrospun nanofiber for fruit preservation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 107: 1908–1914.
- [10] WU J, LIU S Q, ZHANG M, et al. Coaxial electrospinning preparation and antibacterial property of polylactic acid/tea polyphenol nanofiber membrane[J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2022, 51: 1778S–1792S.
- [11] YANG Y F, SHI Y Y, CAO X K, et al. Preparation and functional properties of poly(vinyl alcohol)/ethyl cellulose/tea polyphenol electrospun nanofibrous films for active packaging material[J]. *Food Control*, 2021, 130: 108331.
- [12] LAN X Z, LIU Y R, WANG Y Q, et al. Coaxial electrospun PVA/PCL nanofibers with dual release of tea polyphenols and ϵ -poly(L-lysine) as antioxidant and antibacterial wound dressing materials[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2021, 601: 120525.
- [13] ZHANG D, CHEN L, CAI J, et al. Starch/tea polyphenols nanofibrous films for food packaging application: From facile construction to enhance mechanical, antioxidant and hydrophobic properties[J]. *Food Chemistry*, 2021, 360: 129922.
- [14] 郑华明, 王江丽, 田宇航, 等. 玉米醇溶蛋白-香芹酚纳米颗粒的制备及其性能研究[J]. *包装工程*, 2022, 43(13): 53–60.
- ZHENG H M, WANG J L, TIAN Y H, et al. Preparation and properties of zein-carvacrol nanoparticles[J]. *Food Engineering*, 2022, 43(13): 53–60.
- [15] 邓伶俐, 李阳, 张辉. 静电纺丝食品级天然高分子研究进展[J]. *中国食品学报*, 2020, 20(7): 278–288.
- DENG L L, LI Y, ZHANG H. Research progress of food-grade natural biopolymer by electrospinning[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2020, 20(7): 278–288.
- [16] WANG D B, LIU Y N, SUN J Y, et al. Fabrication and characterization of gelatin/zein nanofiber films loading perillaldehyde for the preservation of chilled chicken[J]. *Foods*, 2021, 10(6): 1277.
- [17] DENG L, ZHANG X, LI Y, et al. Characterization of gelatin/zein nanofibers by hybrid electrospinning[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 75: 72–80.
- [18] 张星晖, 李婷婷, 励建荣, 等. 溴麝香草酚蓝/玉米醇溶蛋白指示标签对金枪鱼新鲜度的监测[J]. *食品科学*, 2021, 42(19): 226–233.
- ZHANG X H, LI T T, LI J R, et al. Monitoring the freshness of tuna with bromothymol blue/zein indicator label[J]. *Food Science*, 2021, 42(19): 226–233.
- [19] 张冉, 杨丽丽, 李秋莹, 等. TP-Lips/LZM-CS复合缓释涂膜对美国红鱼鱼片贮藏品质的影响[J]. *包装工程*, 2020, 41(1): 44–50.
- ZHANG R, YANG L L, LI Q Y, et al. Effects of TP-Lips/LZM-CS sustained-release composite coating on the storage quality of *Sciaenops ocellatus* fillets[J]. *Food Engineering*, 2020, 41(1): 44–50.
- [20] SHEN C, CAO Y, RAO J, et al. Application of solution blow spinning to rapidly fabricate natamycin-loaded gelatin/zein/polyurethane antimicrobial nanofibers for food packaging[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2021, 29(1): 100721.
- [21] 王司雯. 普鲁兰多糖基静电纺丝纳米纤维膜的制备及性能研究[D]. 锦州: 渤海大学, 2019.
- WANG S W. Preparation and properties of electrospinning nanofiber membrane based on pullulan[D]. Jinzhou: Bohai University, 2019.
- [22] WANG D B, SUN J Y, LI J L, et al. Preparation and characterization of gelatin/zein nanofiber films loaded with perillaldehyde, thymol, or ϵ -polylysine and evaluation of their effects on the preservation of chilled chicken breast[J]. *Food Chemistry*, 2022, 373: 131439.
- [23] DENG L, KANG X, LIU Y, et al. Characterization of gelatin/zein films fabricated by electrospinning vs solvent casting[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 74: 324–332.
- [24] AYDOGDU A, YILDIZ E, AYDOGDU Y, et al. Enhancing oxidative stability of walnuts by using gallic acid loaded lentil flour based electrospun nanofibers as active packaging material[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 95: 245–255.
- [25] 蓝蔚青, 杜金涛, 梅俊, 等. 茶多酚抑菌机理及在水产品保鲜中的应用进展[J]. *包装工程*, 2021, 42(5): 73–79.
- LAN W Q, DU J T, MEI J, et al. Research progress on antibacterial mechanism of tea polyphenol and its application in preservation of aquatic products[J]. *Food Engineering*, 2021, 42(5): 73–79.
- [26] WANG X, LIU Y, WU Z, et al. Tea polyphenols:

- A natural antioxidant regulates gut flora to protect the intestinal mucosa and prevent chronic diseases [J]. *Antioxidants*, 2022, 11(2): 253.
- [27] CHAIJAN S, PANPIPAT W, PANYA A, et al. Preservation of chilled Asian sea bass (*Lates calcarifer*) steak by whey protein isolate coating containing polyphenol extract from ginger, lemongrass, or green tea[J]. *Food Control*, 2020, 118: 107400.
- [28] EZATI P, BANG Y J, RHIM J W. Preparation of a shikonin-based pH-sensitive color indicator for monitoring the freshness of fish and pork[J]. *Food Chemistry*, 2020, 337: 127995.
- [29] ECHEVERRÍA I, LÓPEZ-CABALLERO M E, GÓMEZ-GUILLÉN M C, et al. Active nanocomposite films based on soy proteins-montmorillonite-clove essential oil for the preservation of refrigerated bluefin tuna (*Thunnus thynnus*) fillets[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2018, 266: 142-149.
- [30] LI T T, WANG D F, REN L K, et al. Preparation of pH-sensitive polylactic acid-naringin coaxial electrospun fiber membranes for maintaining and monitoring salmon freshness[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 188: 708-718.
- [31] ZHANG Z H, ZENG X A, BRENNAN C S, et al. Preparation and characterisation of novelty food preservatives by Maillard reaction between ϵ -polylysine and reducing sugars[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2019, 54: 1824-1835.
- [32] DOMINGUES V F, QUARESMA M, SOUSA S, et al. Evaluating the lipid quality of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) harvested from different oceans by their fatty acid signatures[J]. *Foods*, 2021, 10(11): 2816.

Preparation and Preservation Properties of Tea Polyphenol/Zein/ Gelatin Coaxial Electrospinning Film

Li Qiuying^{1,2}, Liu Zheng^{1,2}, Yu Xinrui^{1,2}, Sun Tong^{1,2}, Wang Mingli³, Li Jianrong^{1,2*}

(¹College of Food Science and Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, Liaoning

²National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control Technology for Fresh Agricultural and Aquatic Products, Jinzhou 121013, Liaoning

³Penglai Jinglu Fishery Co., Ltd., Yantai 265600, Shandong)

Abstract Objective: Protein fiber films loaded with tea polyphenols were obtained as the active packaging films for tuna, and the characteristics and preservation properties of the packaging film were explored. Method: Zein/gelatin (ZG) fiber films loaded with different concentration core materials of tea polyphenols (10, 20, 30 mg/mL) was prepared by coaxial electrospun technology. The morphology and characteristics of the fiber film were analyzed by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, hydrophilicity and hydrophobicity, antibacterial and antioxidant tests, and preservation properties for tuna was analyzed. Results: The average fiber diameters of ZG, TP1/ZG, TP2/ZG and TP3/ZG films were (810±240), (930±270), (880±150) and (850±610) nm, respectively. TP in TP/ZG coaxial nanofibers did not significantly change the chemical structure and crystal structure of the ZG film. Each TP/ZG film has a ZG-like heat absorption peak near less than 130 °C. The 60 s contact angles of TP1/ZG, TP2/ZG and TP3/ZG are (105.89±5.14)°, (91.32±5.11)° and (73.36±4.20)°, respectively. The thermal properties and water contact angles of TP/ZG films decreased with increasing TP concentration. TP endowed TP/ZG membrane with good antibacterial and antioxidant properties, and has a significant inhibitory effect on *Shewanella putrefaciens* in aquatic products. TP/ZG can effectively inhibit the total viable counts, pH value, volatile base nitrogen, fat oxidation and texture deterioration of tuna fillets stored at 4 °C, and can prolong the shelf life of tuna for 3 days. Conclusion: ZG coaxial fiber film loaded with appropriate TP possessed good morphology, water resistance, antibacterial, antioxidant and preservation properties, which can be used as a new type of antibacterial and antioxidant food packaging material.

Keywords electrospun; tuna; packaging film; antibacterial; tea polyphenol