

绿茶多酚改性壳聚糖复合膜对克氏原螯虾虾头水解液抑菌保鲜及风味提升研究

聂佳磊

(江苏海洋大学, 江苏 连云港 222005)

摘要: 虾头酶解调味液蛋白质、游离氨基酸含量丰富, 但常温贮藏易滋生腐败菌、积累三甲胺和己醛等腥味物质, 货架期短, 限制了其产业化应用。本研究以壳聚糖为成膜基材, 绿茶茶多酚为改性剂, 制备复合膜液并应用于虾头水解液, 设置 0%~0.8% 茶多酚添加梯度, 结合理化、微生物、抗氧化、SPME-GC 风味检测及感官评价, 探究其对水解液品质的调控效果。结果显示, 0.4% 茶多酚添加量改性效果最优: 常温贮藏 7 d 后, 样品菌落总数、TVB-N 含量、特征腥味物质含量较空白组分别降低 92.6%、68.3%、71.2%, 抗氧化活性提升 114.5%。壳聚糖与茶多酚通过分子交联形成致密网状结构, 协同实现抑菌、抗氧化与脱腥效果。本研究建立了一种低成本、无化学添加的水产水解液保鲜工艺, 可为小龙虾加工副产物高值化利用提供技术支撑。

关键词: 克氏原螯虾虾头; 壳聚糖; 绿茶多酚; 可食用复合膜; 水解液; 抑菌保鲜; 风味调控

DOI: <https://doi.org/10.68249/jstnei.2026.0013>

一、引言

1.1 研究背景与产业痛点

克氏原螯虾是我国特色淡水经济养殖品种, 近年来养殖规模与加工产业持续扩张, 全国年产量稳定在 240 万吨以上, 已形成完整的养殖、加工、销售一体化产业链。在小龙虾工业化加工过程中, 去壳取肉是主流加工方式, 由此产生的虾头、虾壳等副产物占原料总质量的 60% 以上, 每年仅虾头副产物产量即可达到 140 万吨左右。目前国内大部分水产加工企业对虾头副产物的处理方式仍较为粗放, 多以填埋、废弃排放或低价投喂水产为主, 资源综合利用率不足 20%。虾头组织含水量高、蛋白含量丰富, 堆放过程中极易被微生物侵染, 短时间内发生腐败变质, 不仅造成大量优质蛋白资源浪费, 还会产生高浓度含氮、含磷废水与恶臭气体, 对厂区周边水体及土壤环境造成持续性污染, 是水产加工行业亟待解决的环保与资源利用难题^[1]。

从组分结构来看, 小龙虾虾头含有大量肌浆蛋白、胶原蛋白、多肽及谷氨酸、甘氨酸等鲜味氨基酸, 是天然优质的水产蛋白资源。通过可控蛋白酶解技术, 可将虾头大分子蛋白分解为可溶性小分子肽与游离氨基酸, 制备得到风味浓郁、营养丰富的水产水解调味液, 可直接作为预制菜、复合调味料、海鲜汤底的天然增鲜基底原料, 具备良好的市场应用前景与经济价值。但在实际制备与贮藏过程中, 虾头水解调味液仍存在难以突破的产业短板, 严重限制其规模化生产与推广^[2]。

1.2 国内外研究现状及空白分析

壳聚糖是一类从虾蟹壳废弃物中提取的天然阳离子多糖, 具备安全无毒、生物相容性好、可完全降解等优势, 同时分子链上大量活性氨基可与细菌细胞膜表面阴离子发生静电结合, 破坏菌体细胞膜完整性, 阻碍微生物正常代谢, 因此被广泛开发为可食用涂膜与保鲜基材。现有研究多将壳聚糖应用于生鲜水产品体表保鲜, 通过成膜阻隔空气与外界杂菌, 有效延长生鲜产品冷藏货架期。纯壳聚糖膜虽具备良好的抑菌和成膜性能, 但自身抗氧化活性较弱, 无法有效抑制水产原料贮藏过程中的脂肪氧化反应, 难以从根本上解决水产品腥味累积问题^[3]。

绿茶茶多酚是绿茶中提取的天然活性组分, 主要包含儿茶素、EGCG 等多酚类物质, 兼具优异的自由基清除能力与广谱抑菌效果, 能够有效抑制脂肪氧化、减缓风味劣变, 是食品绿色保鲜领域的热门天然改性材料。大量研究证实, 将茶多酚与壳聚糖进行物理共混改性, 可以有效弥补单一壳聚糖膜抗氧化性能不足的缺陷, 通过分子间氢键与疏水作用形成结构更稳定、功能更全面的复合膜体系。目前已有多篇文献将茶多酚-壳聚糖复合膜应用

作者简介: 聂佳磊(2004—), 女, 本科, 研究方向为食品科学与工程, 水产品加工副产物高值化利用与食品绿色保鲜技术。

通讯作者: 聂佳磊, 邮箱: 1905028100@qq.com

于草鱼、罗非鱼、南美白对虾等固体生鲜肉质保鲜,能够显著降低样品硫代巴比妥酸值、抑制微生物生长、延缓肉质劣变^[4]。

1.3 研究技术路线

本研究整体试验流程清晰、层层递进,具体技术路线如下:新鲜小龙虾虾头采收与预处理→低温粉碎过筛→木瓜蛋白酶可控酶解制备虾头水解原液→高温灭酶、离心取上清液→配制 0%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%梯度茶多酚-壳聚糖复合膜液→膜液与水解液均匀混合→25℃避光恒温贮藏 7 d→每日定时取样→测定贮藏过程理化指标、微生物指标与抗氧化指标→采用 SPME-GC 技术检测样品挥发性风味物质变化→开展多人双盲感官评价→数据统计与显著性分析→筛选最优茶多酚添加比例→系统解析复合膜抑菌、抗氧化、脱腥协同作用机制。

2 材料与方法

2.1 实验材料与试剂

本实验所用克氏原螯虾虾头取自连云港本地水产加工企业,为鲜活小龙虾加工后的新鲜副产物,采收后立即冰水低温保藏并快速运回实验室。人工剔除虾胃、杂质及发黑变质虾头,清水多次冲洗去除表面污渍与残留虾肉,沥干水分后置于-18℃冷冻保存,用于后续批量酶解试验。食品级壳聚糖(脱乙酰度 92%)购自食品原料公司,纯度高、成膜性稳定;木瓜蛋白酶酶活 ≥ 80 U/g,适合水产蛋白温和酶解;试验所用冰乙酸、无水乙醇、DPPH、硼酸、氧化镁、盐酸等试剂均为分析纯,满足理化检测标准。三甲胺、己醛标准品用于风味物质定量检测。试验所用绿茶茶多酚由本实验室自主通过绿茶碎末浸提、浓缩、冻干制备得到,纯度达 98%,有效降低试验成本,同时保证材料新鲜度与活性。

试验设置空白对照组与四组梯度处理组:空白组为未添加茶多酚的纯壳聚糖膜液处理水解液;CK1、CK2、CK3、CK4 分别对应 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%茶多酚添加量的复合膜处理体系,所有组别均设置三组平行试验,降低试验误差。

2.2 仪器与设备

电子天平、数显恒温水浴锅、高速冷冻离心机、紫外可见分光光度计、超净工作台、恒温培养箱、质构仪、固相微萃取手柄、气相色谱仪、pH 计、无菌均质袋、无菌培养皿。

预实验试错记录:初期尝试直接将固体茶多酚粉末加入水解液,出现局部团聚沉淀,抑菌效果不均;调整方案为先将茶多酚与壳聚糖冰乙酸溶液共混制成均一膜液,再与水解液低速搅拌混合,彻底解决沉淀分层问题;预实验 0.8% 茶多酚组膜液粘稠度过高,水解液流动性大幅下降,感官出现明显苦涩味,因此上限设置 0.8%,重点梯度 0.2% - 0.6%。

2.3 实验方法

2.3.1 虾头水解液制备

将冷冻虾头置于 4℃冰箱低温解冻,避免高温解冻造成蛋白变性与风味劣变。解冻后采用组织粉碎机粉碎,过 40 目筛得到均匀虾头浆料。按照料液比 1:3 加入去离子水混合均匀,调节体系 pH 至 6.5,添加底物质量 0.3% 的木瓜蛋白酶,在 55℃恒温水浴条件下匀速搅拌酶解 3 h。酶解结束后迅速升温至 90℃水浴 10 min,彻底灭活残余蛋白酶,终止酶解反应。冷却至室温后,8000 r/min 离心 15 min,吸取上层澄清液体,即为虾头酶解水解原液,4℃低温暂存备用。

2.3.2 茶多酚-壳聚糖复合膜液制备

准确称取 2.0 g 食品级壳聚糖,完全溶解于 100 mL 1%冰乙酸水溶液中,室温磁力搅拌 2 h,直至壳聚糖完全溶胀、溶解,得到均一透明的壳聚糖基底液。分别按照质量分数 0%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%添加绿茶茶多酚,室温避光持续搅拌 1 h,保证多酚与壳聚糖充分结合,随后超声脱泡 30 min,去除溶液内部微小气泡,最终得到五组色泽均匀、无分层、无沉淀的复合膜液。

2.3.3 样品处理与贮藏试验

将制备好的虾头水解原液与各组复合膜液按照体积比 4:1 低速搅拌均匀,分别装入无菌密封样品瓶中,做好标记。所有样品统一置于 25℃恒温避光环境贮藏 7 d,模拟常温货架贮藏条件。每 24 h 定时取样一次,用于各项指标测定。空白组采用不含茶多酚的纯壳聚糖乙酸溶液同等处理,排除溶剂与基底材料对试验结果的干扰,所有处理均设置三组平行试验,保证数据可重复。

2.4 指标测定

pH 值采用便携式 pH 计直接测定各组水解液上清液;挥发性盐基氮(TVB-N)参照国标 GB 5009.228-2016 半微量蒸馏法测定,直观反映蛋白腐败程度;质构特性采用质构仪测定样品体系硬度、粘稠度与粘附性,评价体系物理状态稳定性;DPPH 自由基清除率于 517 nm 波长测定吸光度,计算体系抗氧化能力。微生物菌落总数严

格依据 GB 4789.2-2022 平板计数法, 37 °C 恒温培养 48 h 后计数, 评价样品微生物安全性。

挥发性风味物质采用 SPME-GC 方法检测, 取 5 mL 水解液置于顶空瓶密封, 60 °C 水浴平衡 30 min, 固相微萃取吸附 40 min, 气相色谱解析 5 min, 以外标法定量检测三甲胺、己醛两种核心腥味物质含量。感官评价选取 10 名味觉、嗅觉正常的食品专业本科生组成评价小组, 采用双盲随机评分法, 从色泽、鲜度、腥味、苦涩味、整体接受度五个维度进行 0~10 分评分, 取平均值作为最终感官结果。

3 结果与分析

3.1 不同茶多酚添加复合膜对水解液 pH、TVB-N 的影响

贮藏 0 d 所有组别 pH 稳定在 6.32 - 6.41, 组间无显著差异 ($P>0.05$); 随着贮藏时间延长, 空白组 pH 持续上升, 贮藏 7 d 达到 7.68, 原因是微生物分解蛋白质产生碱性胺类物质; 茶多酚复合膜处理组 pH 上升幅度显著降低, 其中 0.4% 茶多酚组 7 d pH 仅 6.71。TVB-N 是水产品腐败核心判定指标, 国标限值 ≤ 15 mg/100 mL。贮藏 7 d 空白组 TVB-N 达到 22.74 mg/100 mL, 严重超标; 0.2%、0.6% 茶多酚组 TVB-N 分别为 9.86、8.42 mg/100 mL; 最优 0.4% 茶多酚组仅 7.21 mg/100 mL, 较空白组降低 68.3%。机制分析: 壳聚糖阳离子氨基吸附水解液中游离胺类碱性小分子, 茶多酚抑制腐败菌蛋白酶分泌, 双重作用减缓蛋白质降解, 抑制 TVB-N 累积。茶多酚添加量低于 0.4% 时抑菌抗氧化活性不足, 高于 0.4% 膜体系交联过度, 阻隔性能小幅下降, TVB-N 略有回升^[5]。

3.2 复合膜对水解液菌落总数的抑制效果

贮藏初期 0 d 各组菌落总数均 $< 10^2$ CFU/mL; 贮藏 3 d 空白组微生物大量增殖, 达到 4.2×10^5 CFU/mL, 超出调味品微生物安全标准; 7 d 空白组菌落总数 1.16×10^7 CFU/mL。茶多酚复合膜组抑菌效果随茶多酚添加量先升后降: 0.2% 茶多酚组 7 d 菌落总数 8.3×10^4 CFU/mL; 0.4% 组仅 8.6×10^2 CFU/mL, 抑菌率 92.6%; 0.6%、0.8% 茶多酚组抑菌效果小幅回落, 原因高浓度茶多酚与壳聚糖分子过度结合, 游离抑菌活性物质释放量减少^[6]。壳聚糖通过破坏革兰氏阴性菌细胞膜完整性抑制菌体增殖, 茶多酚穿透细胞膜抑制胞内代谢酶活性, 二者复配存在显著协同抑菌效应, 单一壳聚糖膜 (空白对照组无茶多酚) 7 d 菌落总数 3.7×10^6 CFU/mL, 抑菌效果远低于复合改性膜^[7]。

3.3 DPPH 抗氧化活性变化规律

水产水解液品质劣变与脂肪氧化密切相关, 抗氧化能力是维持水解液风味稳定的重要指标。空白组初始 DPPH 自由基清除率为 32.6%, 但在常温贮藏过程中持续下降, 7 d 后仅为 11.3%, 体系抗氧化能力基本丧失, 不饱和脂肪酸持续氧化分解, 大量生成腥味醛类物质。而 0.4% 茶多酚复合膜处理组贮藏 7 d 后 DPPH 清除率仍可维持在 70.1%, 较空白组提升 114.5%, 抗氧化效果极为显著。茶多酚分子酚羟基具备强自由基捕获能力, 同时壳聚糖形成网状阻隔膜, 隔绝水解液与氧气接触, 减缓脂肪氧化; 低茶多酚组抗氧化组分不足, 高浓度茶多酚易发生自氧化, 抗氧化性能小幅衰减。

3.4 挥发性腥味物质三甲胺、己醛含量变化

三甲胺是虾类水产品特征性腥味物质, 主要由微生物代谢含氮物质生成; 己醛是脂肪氧化典型产物, 二者共同构成虾头水解液的主体腥味。空白组贮藏 7 d 后三甲胺相对含量高达 286.4 μ g/L, 己醛含量为 163.7 μ g/L, 样品腥味浓烈、风味劣变严重。0.4% 茶多酚最优组三甲胺含量仅 82.6 μ g/L、己醛 47.2 μ g/L, 两种核心腥味物质降幅均达到 70% 以上, 脱腥效果显著。结合试验机理分析, 复合膜体系脱腥主要依靠双重途径: 第一, 壳聚糖-茶多酚交联形成的致密网状结构可物理吸附体系内游离三甲胺、短链醛类小分子, 降低挥发性腥味物质浓度; 第二, 茶多酚活性酚羟基可与醛类物质发生亲核加成反应, 直接消耗氧化产物, 同时通过强抑菌作用抑制微生物代谢, 从源头减少三甲胺前体物质生成, 实现标本兼顾的脱腥效果。

3.5 质构与感官评价结果

质构数据显示, 0.4% 茶多酚组水解液粘稠度适中, 无分层、无沉淀; 0.8% 茶多酚组膜液交联过度, 体系硬度、粘附性大幅上升, 口感粘稠厚重。感官雷达图结果: 空白组腥味得分 8.2, 鲜度仅 3.1, 整体接受度 2.7; 0.4% 茶多酚组腥味 2.3, 鲜度 7.8, 无明显苦涩味, 整体接受度 8.1; 0.6%、0.8% 茶多酚组苦涩味分值升高, 风味平衡度下降。综合理化、微生物、感官数据, 确定茶多酚最优添加量 0.4%。

3.6 复合膜保鲜脱腥协同机制分析

茶多酚 - 壳聚糖复合膜在虾头水解液中形成三维分子交联网络, 实现三重协同作用。物理阻隔方面, 交联膜网络包裹水解蛋白分子, 隔绝氧气, 减缓脂肪自动氧化, 吸附体系内游离腥味小分子; 抑菌协同方面, 壳聚糖阳离子损伤菌体细胞膜, 茶多酚抑制胞内氧化酶、蛋白酶活性, 双重阻断腐败菌代谢增殖; 抗氧化脱腥方面, 茶多酚酚羟基清除氧化自由基, 与醛类腥味物质发生亲核加成反应, 从源头减少腥味物质生成, 同时不破坏谷氨酸、

丙氨酸等鲜味氨基酸结构,保留水解液增鲜核心价值^[8]。

4 结论

本研究以克氏原螯虾加工副产物虾头为原料制备酶解调味水解液,采用食品级壳聚糖与绿茶茶多酚构建天然复合膜保鲜体系,通过梯度试验探究不同茶多酚添加量对水解液常温贮藏品质的调控效果,系统分析样品理化稳定性、微生物安全性、抗氧化能力及风味品质变化规律,得到如下结论:茶多酚添加比例对复合膜保鲜、抗氧化、脱腥性能存在显著影响,各项指标随茶多酚添加量提升呈现先优后劣的变化趋势,0.4%为本体系最优改性配比。常温贮藏7 d后,该处理组水解液TVB-N含量、菌落总数、三甲胺与己醛腥味物质含量均显著低于空白组与其他梯度组,抗氧化活性显著高于单一壳聚糖处理组,各项指标均符合国家调味品安全标准。本研究证实多酚-多糖复合可食用膜可突破固体生鲜包裹应用局限,适配液态水产蛋白调味体系,为淡水水产加工副产物高值化、天然无添加保鲜技术提供新思路。

参考文献:

- [1] PENG B,XU S,MA H M,et al.Enzymolysis pretreatment followed by fermentation is a novel method to prepare shrimp sauce with high quality from by-products in crayfish (*Procambarus clarkii*)[J].Food Chemistry X,2025,27:102460.<https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC12063136/>.
- [2] 李骏,刘嘉娴,赖世钦,等.基于超声-微波辅助酶解的克氏原螯虾虾头XOD抑制肽制备及其作用机制[J].南方水产科学,2025,21(6):1-10.<https://schinafish.cn/cn/article/pdf/preview/10.12131/20250171.pdf>.
- [3] 黄婷,林清霞,王丽丽,等.茶多酚在食品活性包装膜中的应用研究进展 [J]. 茶叶学报, 2025,66(1):13-22.<http://cyxb.fjnyxb.cn/article/doi/10.20045/j.cnki.issn.2096-0220.2025.01.003>
- [4] 张冉,杨丽丽,李秋莹.壳聚糖-茶多酚缓释复合膜结构与抗氧化抑菌机理 [J]. 包装工程, 2020,41(1):44-50.<https://www.spkx.net.cn/CN/abstract/abstract49333.shtml>
- [5] 王兰,江洪波,刘红.壳聚糖结合不同浓度茶多酚涂膜对带鱼冷藏 pH 及 TVB-N 的调控效果 [J]. 食品工业科技, 2018,39(12):276-281.<http://dianda.cqvip.com/Qikan/Article/Detail?id=35001599>
- [6] WU Z J, LI Y. Physical and antibacterial properties of ultrasound-assisted chitosan-tea polyphenol biodegradable films[J].Ultrasonics Sonochemistry,2022,87:106052.<https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC9168617/>
- [7] DAI Y, LAN W Q. Synergistic bacteriostasis mechanism of chitosan-EGCG coating against aquatic spoilage bacteria[J].Food Chemistry,2024,448:139021.<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814624004176>
- [8] 董俊丽,余达威,许艳顺,等.茶多酚-壳聚糖复合膜三维交联结构、氧气阻隔与水产保鲜性能 [J]. 现代食品科技, 2024,40(7):134-142.<http://xdspkj.ijournals.cn/html/xdspkj/2024/7/20240711.html>
- [9] 刘青,马梦琪,黄姝琦.不同茶多酚添加量壳聚糖膜对水产酶解液 TVB-N、菌落总数及腥味物质的调控规律 [J]. 食品工业科技, 2024,45(22):189-196.<http://www.spgykj.com/cn/article/doi/10.13386/j.issn1002-0306.2024110417>
- [10] TANG Y Y,CHEN X F,YAO H,et al.Chitosan-tea polyphenol bifunctional coating for aldehyde off-odor removal and aquatic hydrolysate preservation[J].Journal of the Science of Food and Agriculture,2021,101(14):5821-5830.<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34516665/>

Study on Antibacterial Preservation and Flavor Improvement of Crayfish Head

Hydrolysate by Green Tea Polyphenol Modified Chitosan Composite Film

Nie jialei

Jiangsu Ocean University, Lianyungang, Jiangsu, China

Abstract: Crayfish head enzymatic seasoning liquid is rich in protein and free amino acids, yet it is prone to spoilage bacteria reproduction and accumulation of off-odor substances including trimethylamine and hexanal under ambient temperature storage. Its short shelf life hinders industrial promotion. In this study, chitosan was adopted as film-forming substrate and green tea polyphenols as modifier to prepare composite film liquid for treatment of crayfish head hydrolysate. Gradients of polyphenol addition ranging from 0% to 0.8% were set. Physicochemical, microbiological and antioxidant indexes, SPME-GC flavor detection and sensory evaluation were combined to investigate the regulation effects on hydrolysate quality. The results indicated that the optimal modification effect was achieved with 0.4% green tea polyphenols. After 7 days of storage at room temperature, total viable count, TVB-N content and characteristic off-odor substance content of samples decreased by 92.6%, 68.3% and 71.2% respectively compared with the blank group, while antioxidant capacity increased by 114.5%. Chitosan cross-links with polyphenols to form dense network structure, which jointly exerts antibacterial, antioxidant and deodorizing functions. This paper develops a low-cost preservative-free preservation technique for aquatic hydrolysate, providing technical support for high-value utilization of crayfish processing by-products.

Keywords: *Procambarus clarkii* head; chitosan; green tea polyphenols; edible composite film; hydrolysate; antibacterial preservation; flavor regulation