

原花青素/醋酸纤维素可降解包装薄膜的结构与抗氧化性能

沈 洁^a, 王家俊^{a,b}, 刘幸幸^a, 樊春艳^a
(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 将原花青素(PC)添加到醋酸纤维素(CA)制膜溶液中,制得具有抗氧化性的可降解包装薄膜。通过红外光谱、X 射线衍射和原子力显微镜对薄膜表面形貌、膜结构和结晶情况进行表征。以新鲜猪油为内装物、采用油脂氧化稳定性的检测方法 Schaal 烤箱法,测试薄膜在不同 PC 添加量时的抗氧化性。结果表明:当添加质量分数为 2%PC 时,薄膜的抗氧化性最佳,其对油脂的抑制率达到了 37.65%,可在常温下延长油脂保质期两个多月。

关键词: 醋酸纤维素; 原花青素; 可降解; 抗氧化性; 包装薄膜

中图分类号: TB334 **文献标识码:** A

0 引 言

长期以来,人们为了达到食品保鲜和抗氧化的目的,常把各类抗氧化剂添加入食品中。近年来,食品添加剂安全问题逐渐成为关注的焦点,国内外学者将研究重点放到了包装上,通过在包装材料中添加或涂覆抗氧化剂,达到抑制食品氧化腐烂的效果^[1-2]。天然抗氧化剂因其安全性高于人工合成的抗氧化剂,并对人体有保健效果而受到了广泛关注^[3-4]。刘昭明等^[5]将生姜提取液涂覆在牛皮纸上得到了一种新型抗氧化包装纸。Wessling 等^[6]将这一思路扩展到薄膜上,在低密度聚乙烯(LDPE)材料中添加了维生素 E 可抑制亚油酸乳液的氧化,但 LDPE 材料不可降解,存在环境污染的隐患。Elise Portes 等^[7]将四氢姜黄素添加入壳聚糖薄膜中,将可降解性能引入抗氧化包装薄膜中。

由此思路本文拟制备一种新型天然可降解抗氧化包装薄膜,以原花青素(PC)为抗氧化剂、醋酸纤维素(CA)为成膜基体通过溶液共混、流延成膜制得。其中,CA 材料无毒、可被微生物完全降解且成本低廉。原花青素属于生物类黄酮,是一种新型天然抗氧化剂^[8],其抗自由基氧化能力为维生素 E 的 50 倍、维生素 C 的 20 倍,而姜黄素类化合物的抗氧化能力仅约为维生素 C 的 2.75 倍。PC 分子中存在大量酚羟基结构,特别是邻苯二酚或邻苯三酚中的邻位羟基很容易被氧化成醌类结构,消耗了环境中的氧,使得相应的氧化形式获得稳定状态^[9-10],其结构通式见图 1^[11]。Faria 等^[12]通过监测耗氧量和测量共轭双烯的形成评估了 5 种不同结构原花青素的抗氧化能力,结果表明:聚合体随着聚合度的增加、结构复杂性提高,其抗氧化作用反而降低,二聚体时抗氧化作用最强。由此期望所得薄膜可抑制被包装物

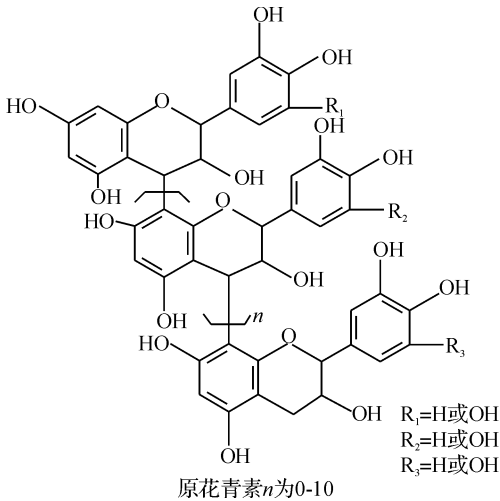


图 1 原花青素的结构通式

的氧化腐败、延长其货架寿命,并天然可降解,对环境友好。

1 实验部分

1.1 实验材料

醋酸纤维素(CA):结合乙酸 54.5%~56.0%,酸度(以 H^+ 计) ≤ 1.66 mmol/100 g,水分 $\leq 5.0\%$,粘度 $\leq 300\sim 500$ mPa·s。本实验所用原花青素为葡萄籽提取物,含有较多原花青素二聚体结构^[11],外观为红棕色粉末,味涩,可溶于水和大多有机溶剂;原花青素(PC)含量为 99.52%,水分 4.8%,灰度 0.3%。冰乙酸(分析纯)。猪油(市售新鲜板油经温火湿法炼制而成)。

1.2 试样制备

称量 CA 置于冰乙酸中浸泡 2 h;用电动搅拌机对未完全溶解的 CA 溶液进行强力搅拌,使之溶解均匀,得到质量分数为 18%的 CA 溶液。

以冰乙酸为溶剂溶解一定量的 PC,将 PC 溶液倒入溶解的 CA 溶液内电动搅拌 2 h,将溶液放于常温下静置脱泡 1 h。

选用干净的普通玻璃板、自制刮刀,平放于水平台上;将冷却后的膜液流延至玻璃板的一端,用刮刀匀速刮拉至玻璃板的另一端,刮出厚度大约为 40 μm 的浅红色透明薄膜。

将薄膜置于常温下通风干燥 1 h 后,连同玻璃板一同浸入蒸馏水中漂洗出残留的乙酸,并加速薄膜的凝固成型;浸泡 30 min 后,在水中从玻璃板上揭起薄膜;掠干薄膜,常温保存。

1.3 测试分析

1.3.1 红外吸收光谱(FT-IR)分析

使用美国热点公司的 Nicolet5700 型傅立叶红外光谱仪进行测试,采用 KBr 压片法测定 PC 的红外吸收光谱,采用 ATR 法测定 CA/PC 薄膜的红外吸收光谱,光谱波数范围为 700~2 000 cm^{-1} 。

1.3.2 广角 X 射线衍射(XRD)测定

使用瑞士 Thermo ARL 公司的 ARL XTRA 型 X 射线衍射仪分析 CA/PC 薄膜的结晶情况,波长为 0.154 nm 的 Cu Ka X 射线源,功率为 40 kV $\times$ 40 mA,扫描速度为 5 $^{\circ}/min$,步长为 0.02 $^{\circ}$,扫描范围 2θ 为 5~50 $^{\circ}$,由阵列探测器接收衍射数据。

1.3.3 原子力显微镜观察

使用韩国 PSIA 公司的 XE-100E 型原子力显微镜在非接触模式下观察 CA/PC 薄膜表面微观形貌。

1.3.4 抗氧化性能的测定

为测定所制的 CA/PC 薄膜的抗氧化性能,本实验选用新鲜猪油为内装物进行包装贮存,在此期间测定油脂过氧化值(peroxide values,POV)。油脂氧化是食品化学中一个很重要的反应,其过氧化值是一个用来检测油脂中氧化产物的指标,POV 值越大,说明油脂的氧化变质情况越严重^[13]。因此,可以借助油脂的过氧化值的变化来评估 CA/PC 薄膜的抗氧化能力。

采用油脂氧化稳定性的检测方法 Schaal 烤箱法^[14];参照国标 GB/T 5009.37—2003^[15]进行油脂提取实验。油脂试样的过氧化值按以下公式进行计算,

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 0.1269}{m} \times 100 \quad (1)$$

$$X_2 = X_1 \times 78.8 \quad (2)$$

式中: X_1 为试样的过氧化值(g/100 g); X_2 为试样的过氧化值(meq/kg); V_1 为试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积(mL); V_2 为试剂空白时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积(mL); c 为硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度(mol/L); m 为试样质量(g);0.1269 为与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液相当的碘的质量(g);78.8 为换算因子。

在油脂过氧化值测定的各个阶段中,若样品油样所测得的 POV 值低于对照油样的 POV 值,则说明实验所制 CA/PC 薄膜具有抗氧化性。而薄膜抗氧化性的强弱可从对油脂过氧化的抑制能力上体现出来,抑制氧化的百分率按下式进行计算^[16],

$$\text{抑制氧化百分率} = \left(1 - \frac{\text{样品油样的 POV 值}}{\text{对照油样的 POV 值}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 结构分析

2.1.1 FT-IR 分析

图 2 为 PC 的红外谱图。由图 2 可知,葡萄籽原花青素的特征骨架振动主要集中在 $1\,000 \sim 1\,650\text{ cm}^{-1}$ 和 $700 \sim 850\text{ cm}^{-1}$ 这两个区域,其中 $1\,520 \sim 1\,540\text{ cm}^{-1}$ 区域的强振动频率主要是芳环骨架伸缩振动特征区域;苯环的羟基变化还反映在 $730 \sim 780\text{ cm}^{-1}$ 低频指纹区,此处为芳香环的不饱和 C—H 面外变形振动产生的吸收^[17]。

图 3 为 CA/PC 薄膜的红外谱图。由图 3 可见,醋酸纤维素在 $750 \sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 区域内的 4 个特征峰分别是: $1\,750\text{ cm}^{-1}$ 处的乙酰基 C=O 双键的伸缩振动、 $1\,370\text{ cm}^{-1}$ 处的乙酰基 C—H 变形振动、 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 处的乙酰基 C—O 单键的伸缩振动和 $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 处的 C—O 骨架伸缩振动^[18]。随着 PC 含量的增加,CA/PC 各特征峰位置没有发生偏移,说明 PC 的添加没有破坏 CA 本身的基团和氢键结构。由 CA/PC 薄膜的红外光谱曲线可知,添加 PC 后曲线 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了吸收峰,随着 PC 含量的增加,该吸收峰强度逐渐增强; $750 \sim 870\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰吸收略微增强,3%PC 曲线中的峰型清晰可见。PC 的两个特征峰出现在了 CA/PC 薄膜的红外曲线图中,说明 CA 没有破坏 PC 的结构,为 CA/PC 薄膜具有抗氧化性能提供了可能。

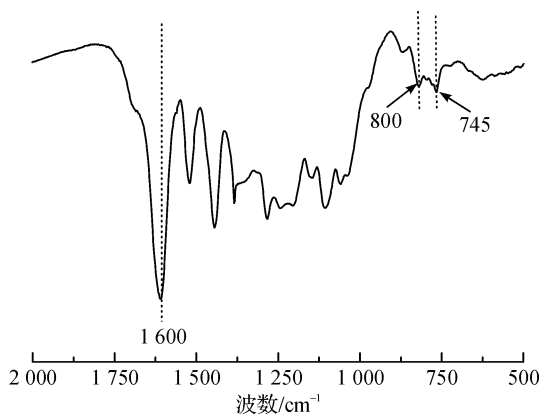


图 2 PC 红外谱图

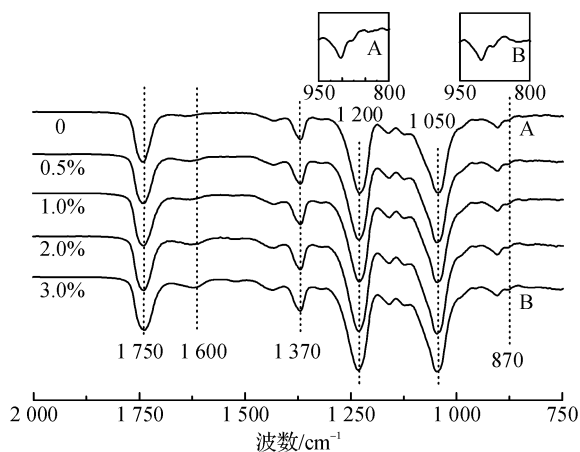


图 3 不同 PC 含量的 CA/PC 薄膜的红外谱图

2.1.2 XRD 分析

图 4 为 CA/PC 薄膜的 XRD 谱图。图 4 表明,PC 颗粒只在 $2\theta = 23^\circ$ 左右有一个较宽的衍射峰,非晶态结构占优势^[19]。CA 膜在 $2\theta = 8.5^\circ$ 、 $2\theta = 22^\circ$ 有两个特征衍射峰^[20],均呈现馒头峰形状。薄膜 1%、2% 和 3% 的衍射图中, $2\theta = 8.5^\circ$ 、 $2\theta = 21^\circ$ 处也有两个衍射峰。CA/PC 薄膜在 $2\theta = 21^\circ$ 处的衍射峰,相较于两纯物质的衍射峰位置发生小角度偏移,可能是两物质之间由于化学键、氢键等相互作用力导致薄膜晶格结构的孔径发生了变化。CA/PC 薄膜在 $2\theta = 8.5^\circ$ 处出现衍射峰,说明 CA 的加入使此处获得衍射峰,而薄膜在 $2\theta = 21^\circ$ 处的原衍射峰并没有消失,说明 PC 与 CA 的相互作用没有破坏 CA 的晶形。

2.1.3 AFM 分析

图 5 为纯 CA 膜和 CA/PC 薄膜表面的 AFM 位图。图 5 (a) 为纯 CA 膜,该膜表面高低不平,代表硬相

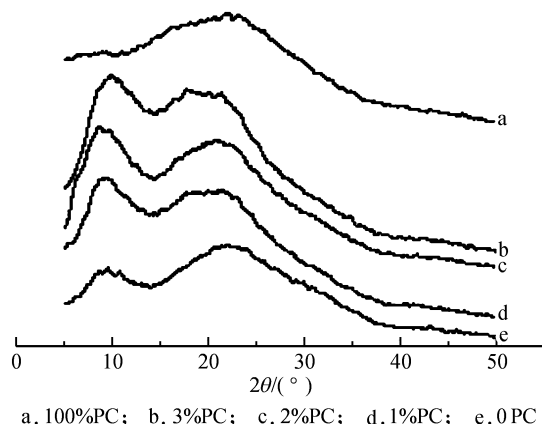


图 4 纯 PC 和不同 PC 含量的 CA/PC 薄膜的 XRD 谱图

的白色颗粒大小、分布不均匀,结晶程度较低,这与 XRD 所测得的结果一致。添加了质量分数为 1% 的 PC 后(图 5(b)),CA/PC 薄膜表面分散的硬相颗粒聚集形成较大颗粒,硬相分布相对连续均匀,并未出现明显的分相,颗粒间距离更趋向于均一,少部分区域呈现类似于链状的排列,说明 CA 和 PC 之间具有一定的相互作用,在一定程度上提高了 CA/PC 薄膜的结晶度。当 PC 添加量达到 3% 时(图 5(c)),膜表面硬相颗粒没有继续聚集,反而再次分散,这说明当 PC 浓度过高时,导致过量 PC 发生聚集,影响了两物质的相互作用,使 CA/PC 薄膜相容性降低。而从 CA/PC 薄膜的纵向起伏来看,波动范围均在 50 nm 以内,说明所制备的 CA/PC 薄膜也是相当光滑和均匀的。

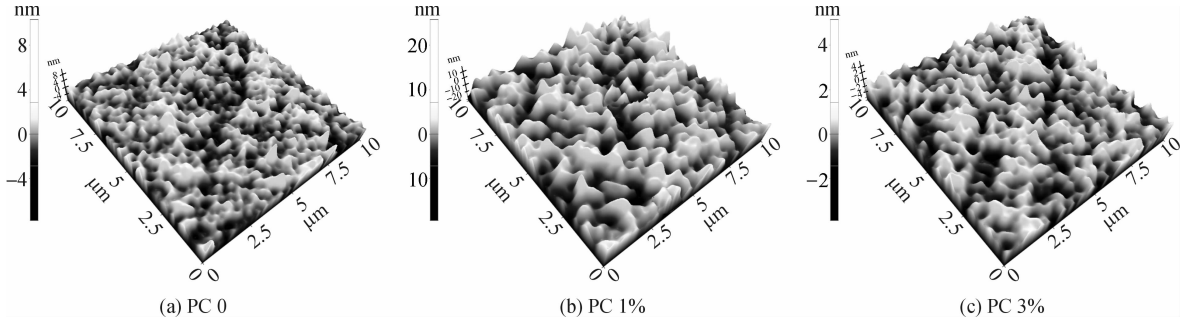


图5 CA/PC 薄膜的 AFM 位图(10 μm×10 μm)

2.2 抗氧化性能

2.2.1 PC 添加量对薄膜抗氧化性的影响

为探讨不同 PC 添加量对 CA/PC 薄膜抗氧化性能的影响,分别制备了 PC 质量分数为 0、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%和 3.0% 的 CA/PC 薄膜,测定薄膜对所包装贮存的猪油的抗氧化作用,结果见表 1 和图 6。

表 1 CA/PC 薄膜包装贮存的油脂过氧化值和抑制率

PC 添加量/%	POV/(meq·kg ⁻¹)和抑制率/%								
	0 d	2 d	4 d	6 d	8 d	10 d	12 d	14 d	16 d
0	2.31	3.12	4.09	4.64	6.09	8.78	11.31	14.64	18.67
0.5	2.31	3.11	4.01	4.51	5.88	8.40	10.81	13.89	17.63
	—	0.32	1.96	2.80	3.45	4.33	4.42	5.12	5.57
1.0	2.31	3.09	3.93	4.38	5.67	7.91	9.93	12.60	15.39
	—	0.96	3.91	5.60	6.90	9.91	12.20	13.93	17.56
1.5	2.31	2.96	3.83	4.21	5.23	7.43	9.41	11.75	14.64
	—	5.13	6.36	9.27	14.12	15.37	16.79	19.74	21.59
2.0	2.31	2.84	3.66	4.00	4.84	6.58	8.10	9.80	11.43
	—	8.97	10.51	13.79	20.53	25.06	28.38	33.06	37.65
2.5	2.31	2.94	3.74	4.04	5.11	6.96	8.45	10.42	12.89
	—	5.77	8.56	12.93	16.09	20.72	25.29	28.83	30.96
3.0	2.31	2.94	3.75	4.08	5.19	6.97	8.77	10.99	13.92
	—	5.77	8.31	12.07	14.77	20.62	22.46	24.93	25.44

注:d 为储藏时间单位天。

由表 1 和图 6 可知,不同 PC 添加量的 CA/PC 薄膜对油脂的过氧化抑制率强弱顺序为:2.0%>2.5%>3.0%>1.5%>1.0%>0.5%。添加量为 2.0% 的 CA/PC 薄膜对油脂的抗氧化效果最好;而添加量为 2.5% 和 3.0% 的 CA/PC 薄膜抗氧化性虽然明显高于 1.5% 的组别,但明显低于 2.0% 的组别。由此可知,实验所制 CA/PC 薄膜具有一定的抗氧化性能,其中起到抗氧化作用的成分为 PC,该物质在 CA/PC 薄膜中的添加量对薄膜抗氧化能力有显著的影响。当添加量为 2.0% 时,CA/PC 薄膜的抗氧化能力最强,其对油脂的抑制氧化百分率达到了 37.65%,是一个最适宜的添加量。当添加量过高时,薄膜的抗

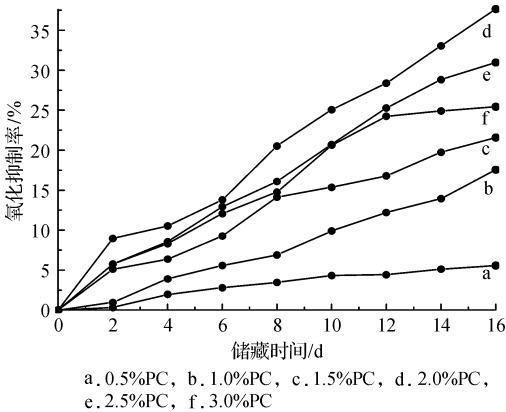


图6 CA/PC 薄膜对油脂的过氧化抑制率

氧化能力不增反降,可能是由于过量的天然抗氧化剂 PC 的加入,导致 PC 分子发生聚集,在膜中分布不均匀,影响了 CA/PC 薄膜抗氧化作用的效果。

探讨温度对化学反应速率的影响,基于 Schhal 烘箱测试法,根据 Arrhenius 经验公式:

$$k=Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

(4)

式中: k 为速率常数; E_a 为活化能; R 为气体常数; T 为绝对温度。

对于一般的化学反应而言,若反应温度升高 10°C ,反应速度则升高 1 倍,即 $k_{[T+10^{\circ}\text{C}]}/k_{[T]}=2$;而速度常数 k 又与食品货架寿命 N 成反比^[13]:

$$k=\frac{B}{N}$$

(5)

式中: B 为常数。

因此有 $N_{[T]}/N_{[T+10^{\circ}\text{C}]}=2$,由此可知不同储存温度下油脂的货架寿命系数不同,在 60°C 储存 1 d 相当于在 20°C 室温下储藏 16 d。食用油脂卫生标准规定油脂 POV 值的上限为 11.8 meq/kg,由表 1 可知,对照组油样的 POV 值在 12 d 时已接近临界值,加测 13 d 时油样的 POV 值得 12.78 meq/kg,已超过卫生标准规定的上限值,故在 60°C 储存条件下,未添加 PC 的纯 CA 薄膜中包裹的油样保质期为 12 d;添加量为 2.0% 的 CA/PC 薄膜中油样第 16 d 的 POV 值为 11.43 meq/kg,故其保质期在 60°C 储存条件下至少为 16 d。根据 Schaal 烤箱法温度与货架寿命系数的关系,可知添加 2.0%PC 的 CA/PC 薄膜包装油脂的保质期比未添加 PC 的普通 CA 薄膜延长了两个多月。

3 结 论

以原花青素(PC)为抗氧化剂、醋酸纤维素(CA)为成膜基体,通过溶液共混、流延成膜制得一种新型天然可降解抗氧化包装薄膜。PC 在不改变 CA 结构的情况下,将苯环上的羟基基团引入 CA/PC 薄膜中,使薄膜具有了抗氧化的可能性。CA 和 PC 两种物质在晶区具有一定的相互作用,随着 PC 含量的增加,CA/PC 薄膜的结晶性在一定程度上得到了提高,且所制得的薄膜表面光滑均匀。本实验所制的 CA/PC 可降解包装薄膜具有抗氧化性的功能特性,添加 2.0%PC 的 CA/PC 薄膜包装油脂的保质期比未添加 PC 的普通 CA 薄膜延长了两个多月。

参考文献:

[1] 宋欢,李小梅. 超高效液相色谱测定市售塑料食品包装中的抗氧化剂[J]. 食品科学, 2008, 29(9): 448-450.

[2] 陈宇. 实用塑料助剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 272.

[3] Jongjaereonrak A, Benjakul S. Antioxidative activity and properties of fish skin gelatin films incorporated with BHT and α -tocopherol[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22: 449-458.

[4] 秦翠群,袁长贵. 一类天然的抗功能性添加剂: 抗氧化剂的开发和应用前景研究[J]. 中国食品添加剂, 2002(3): 59-63.

[5] 刘昭明,蒋世云,黄翠姬. 食品抗氧化纸对油炸食品抗氧化效果的研究[J]. 广西工学院学报, 1998, 9(4): 85-87.

[6] Wssling C, Nielsen T. The influence of α -tocopherol concentration on the stability of linoleic acid and the properties of low-density polyethylene[J]. Packaging Technology & Science, 2000, 13: 19-28.

[7] Portes E, Gardrat C, Castellan A. Environmentally friendly films based on chitosan and tetrahydrocurcuminoid derivatives exhibiting antibacterial and antioxidative properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76: 578-584.

[8] 孙芸,徐宝才,谷文英. 葡萄籽原花青素抗氧化作用的研究[J]. 中国粮油学报, 2007, 22(6): 129-134.

[9] 张俊鸽,李平华. 原花青素抗氧化活性的相关研究[J]. 国际眼科杂志, 2007, 7(1): 47-51.

[10] Hammerstone J F, Lazarus S A, Schmitz H H. Procyanidin content and variation in some commonly consumed foods[J]. Nutri, 2000, 130(8): 2086-2092.

[11] 李春阳,许时婴,王璋,等. 葡萄籽原花青素结构单元的红外光谱分析[J]. 食品与生物技术报, 2005, 24(4): 17-21.

[12] Faria A, Calhau C. Procyanidins as antioxidants and tumor cell growth modulators[J]. Agric Food Chem, 2006, 54(6): 2392-2397.

[13] 魏东. 微胶囊多不饱和脂肪酸粉末的氧化稳定性研究[J]. 食品工业科技, 2007, 28(7): 88-93.

[14] Frankel E N. The Oily Limited[M]//Frankel E N. Lipid Oxidation. Schotland: Pergamon Press Ltd, 1998: 384-406.

- [15] GB/T 5009.37—2003 食用油卫生标准的分析方法[S].
- [16] 吴 春, 陆海燕, 代丽君, 等. 原花青素的抗氧化活性研究[J]. 哈尔滨商业大学学报, 2005, 21(4): 457-460.
- [17] Contreras-Dominguez M. Degradation of procyanidins by *Aspergillus fumigatus*; identification of a novel aromatic ring cleavage product[J]. *Biochimie*, 2006, 88: 1899-1908.
- [18] Lee Soo-Jung, Altaner C. Determination of the substituent distribution along cellulose acetate chains as revealed by enzymatic and chemical methods[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003(54): 353-362.
- [19] 何建新, 唐予远, 王善元, 等. 醋酸纤维素的结晶结构与热性能[J]. 纺织学报, 2008, 29(10): 12-16.
- [20] Wu Rong-lan, Wang Xiu-li. Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room-temperature ionic liquid[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 2569-2574.

The Research on the Structures and Antioxidant Properties of Procyanidins/Cellulose Acetate Packaging Membrane

SHEN Jie^a, WANG Jia-jun^{a,b}, LIU Xing-xing^a, FAN Chun-yan^a

(Zhejiang Sci-Tech University, a. School of Materials and Textiles; b. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Cellulose acetate/procyanidins antioxidant packaging membranes are prepared by co-solution method. The structure properties of the membranes are characterized by FT-IR, XRD and AFM. In order to evaluate the antioxidant properties of membranes with different PC contents, the peroxide values(POV) of fresh lard packaged by membranes are measured in Schaal method. The results are that the membrane with 2% PC content has the most powerful antioxidant, its percentage inhibition of oxidation is 37.65%, and the shelf life of the lard can be prolonged for more than two months at room temperature.

Key words: cellulose acetate; proanthocyanidin; biodegradable; antioxidant; packaging membrane

(责任编辑: 张祖尧)