

芦丁-壳聚糖抗氧化食品保鲜膜的制备与表征

项昭保^{1,2}, 刘 岩¹, 张琳婧¹

1. 重庆工商大学 环境与资源学院, 重庆 400067

2. 重庆工商大学 天然药物研究重庆高校市级重点实验室, 重庆 400067

摘 要:目的 研发质量可控、功能明确、安全性高的食品保鲜膜。方法 以壳聚糖为成膜基质, 抗氧化活性单体芦丁为功效物质, 在 20 mg/mL 壳聚糖醋酸(2%)溶液中加入不同质量浓度(0%, 0.05%, 0.1%, 0.2% 和 0.4%)芦丁, 制备复合膜, 研究不同浓度的芦丁对复合膜的理化性质、机械性能和抗氧化活性的影响, 通过紫外扫描、傅里叶红外光谱、X-射线衍射、扫描电镜对复合膜进行结构表征, 并采用烘箱加速氧化法测试复合膜对植物油的保鲜效果。结果 芦丁的加入使膜色泽加深, 膜的厚度、拉伸强度、含水量和水蒸气透过系数下降, 断裂伸长率、不透明度和水溶解度增加; 使壳聚糖结晶形态发生变化, 但对壳聚糖薄膜的平整度影响不大; 能有效地清除 DPPH 和 ABTS 自由基, 并能有效延缓植物油的氧化酸败。结论 采用芦丁和壳聚糖可以制备具有良好抗氧化活性且绿色安全的食品保鲜膜, 芦丁质量浓度为 0.2% 的 VP-3 复合膜综合质量最佳, 有望开发成抗氧化活性和机械性能良好、质量可控且绿色安全的食品保鲜膜。

关键词: 芦丁; 壳聚糖; 抗氧化; 保鲜膜

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.16055/j.issn.1672-058X.2025.0005.001

Preparation and Characterization of Antioxidant Rutin/Chitosan Food Preservation Film

XIANG Zhaobao^{1,2}, LIU Yan¹, ZHANG Linjing¹

1. School of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China

2. Key Laboratory of Natural Medicine Research of Chongqing Education Commission, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China

Abstract: Objective This study aims to prepare food preservation films with controllable quality, clear functions, and high safety. **Methods** Chitosan was used as the film-forming matrix, and rutin, an antioxidant monomer, was used as the active substance. Chitosan (CS)-based films were prepared by adding different mass concentrations (0%, 0.05%, 0.1%, 0.2% and 0.4% (w/v)) of rutin in 20 mg/mL chitosan acetate (2%) solution. The effects of different concentrations of rutin on the physicochemical properties, mechanical properties, and antioxidant activity of composite films were studied. The structure of the composite film was characterized by UV scanning, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. The preservation effect of the composite film on sesame oil was tested using oven accelerated oxidation method. **Results** The addition of rutin deepened the color of the film, decreased the thickness, tensile strength, water content, and water vapor permeability of the film, and increased the elongation at break, opacity, and water solubility. The addition of rutin caused changes in the crystalline morphology of chitosan, but had little effect on the flatness of the CS film. The addition of rutin can effectively eliminate DPPH and ABTS free radicals, and can

收稿日期: 2023-12-10 **修回日期:** 2024-05-19 **文章编号:** 1672-058X(2025)05-0001-10

基金项目: 重庆市科技局鲁渝协作重点项目(CSTC2020JSCX-LYGGX0001)。

作者简介: 项昭保(1977—), 男, 教授, 博士, 从事天然产物活性成分研究及相关产品开发。Email: xiangzb@126.com.

引用格式: 项昭保, 刘岩, 张琳婧. 芦丁-壳聚糖抗氧化食品保鲜膜的制备与表征[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2025, 42(5): 1-10.

XIANG Zhaobao, LIU Yan, ZHANG Linjing. Preparation and characterization of antioxidant rutin/chitosan food preservation film [J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2025, 42(5): 1-10.

effectively delay the oxidation and rancidity of sesame oils. **Conclusion** CS-based films incorporated with rutin can be used as a good food preservation film with high antioxidant activity and green safety. The VP-3 composite film with a rutin concentration of 0.2% has the best overall quality and is expected to be developed into a food preservation film with good antioxidant activity and mechanical properties, controllable quality, and green safety.

Keywords: rutin; chitosan; antioxidation; food preservation film

1 引言

随着社会的经济发展和技术进步,生活中的食品越来越丰富多彩。但由于食品本身的性质以及现有保鲜技术的局限,食品腐败变质屡见不鲜,其中大部分食品的腐败变质都源于自身的氧化变质或微生物污染^[1],这不仅会造成食物资源的浪费和经济损失,还会破坏环境。因此,如何延长食品的保存期成为人们一直以来的研究热点。食品保鲜膜是一种具有食品保鲜功能的薄膜,它的主要作用是将食品与外界隔绝,这不仅可以减少食品自身的氧化作用,还可以隔绝或减少食品被微生物污染,因此在食品保鲜中广泛应用。传统的保鲜膜制作材料主要有聚乙烯、聚丙烯、聚酯等,由于其具有出色的保鲜效果,低廉的生产成本以及成熟的生产工艺等优点而被广泛应用^[2],但由于其不可再生,难以自然降解,会污染环境。因此,如何利用成本低,来源广的天然高分子材料制备可食用或可降解的保鲜膜,成为食品行业研究和发展的方向^[3]。

壳聚糖(CS)作为一种资源丰富的天然多糖,具有无毒、生物相容性、生物可降解性、优异的成膜能力以及抗菌和抗真菌活性等性能,因而在食品保鲜包装材料领域具有非常广阔的应用前景^[4]。然而,CS薄膜的机械性能和抗菌活性难以满足食品包装应用的要求。近年来,基于具有抗菌和抗氧化能力等功能特性的生物聚合物的包装材料在延缓食品中微生物腐败和氧化变质等不良反应方面更有价值。因此,在壳聚糖中加入一些功效成分,如抗氧化剂、抑菌剂等制备壳聚糖复合膜的研究成了热点。

植物提取物作为抗氧化和抗菌药物的潜在来源,对人类健康具有积极意义。此外,植物提取物不会对食品的感官特性产生不利影响,并在低浓度下发挥作用。而且它们成本低,易于应用,并在加工过程中保持稳定^[5]。与常规饮食相比,植物提取物及其代谢物在更高剂量下安全无毒^[6]。因此,为了增强所制备活性膜的抗氧化和抗菌性能,目前许多研究都集中在将具有这些性能的植物天然提取物与CS相结合,研发抗菌和/或抗氧化功能壳聚糖复合膜^[7-9]。然而,具有功能特性的植物提取物是复杂的混合物,其存在哪些化学成分,哪些化学成分具有相应活性?这些化学成分如何发挥活性等很难得到评估,导致后期产品的质量控

制存在很大难题。而且大多数植物提取物具有深色,这影响了复合膜的外观。因此寻找具有良好的抗氧化和/或抗菌活性、来源广泛、安全性高、价格相对低廉的活性单体化合物代替植物提取物,研发质量可控,功能明确的壳聚糖保鲜复合膜,是一种有效解决方案。

芦丁,又称维生素P、芸香苷,是一种广泛存在于槐米、荞麦、多种果蔬(如葡萄、苹果、柠檬、樱桃、黄瓜、土豆、胡萝卜等)及多种药用植物(如芸香叶、橙皮、青果等)中的淡黄色天然黄酮,具有预防毛细血管脆化、保护心血管、清除自由基、抗氧化、抗过敏、抗肿瘤、抗病毒、解痉、镇咳、镇痛、降血脂、降血糖、抗急性胰腺炎、促进血管舒张等多种功效,而且安全、价格相对低廉,广泛用于医药和营养增强剂^[10-11]。在提高食品包装膜的抗氧化活性方面,芦丁的抗氧化活性和安全性非常理想,成本也不高,具有很好的开发应用前景,但目前尚未发现芦丁作为功能成分用于保鲜膜的研究。本实验将前期从槐米中制备的芦丁单体添加到CS中制备芦丁/CS复合膜,研究复合膜的理化性质、机械性能、物理结构、抗氧化活性以及对芝麻油的保鲜效果,为研发质量可控,功能明确、安全性高的食品保鲜膜提供了参考。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

芦丁,实验室前期从槐米中提取并纯化(纯度 $\geq 95\%$);现榨芝麻油,购自重庆南岸五公里菜市场;CS(脱乙酰度 $\geq 95\%$,黏度 $100\sim 200\text{ MPa}\cdot\text{s}$),国药集团化学试剂有限公司;DPPH,日本东京化成工业株式会社;ABTS,成都市科龙化工试剂厂;冰醋酸、硼酸、乙醚、异丙醇、无水乙醇(均为分析纯),成都市科隆化学有限公司。

2.2 仪器与设备

U-2910 紫外分光光度计,日本日立公司;CR-400/410 色差仪,柯尼卡美能达投资有限公司;HP-500 数显式推拉计,乐清市艾德堡仪器有限公司;3030 数字式涂层测厚仪,天津市港源试验仪器厂;T181KA 数显型分散机,艾卡仪器设备有限公司;XRD-6100X 射线衍射仪,日本岛津公司;SU1510 扫描电镜,日本日立公司;IRPrestige-21 傅里叶变换红外光谱仪,日本岛津公司;542G 恒温磁力搅拌器,海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;SQP 电子天平,赛多利斯科学仪器有限公司;DHG-9240A

电热恒温鼓风干燥箱,上海龙跃仪器设备有限公司。

2.3 方法

2.3.1 芦丁/CS复合膜的制备

将称量好的CS粉末中加入2%的醋酸溶液,利用磁力搅拌器进行搅拌使其彻底溶解,得到2%的壳聚糖溶液。然后将芦丁添加到壳聚糖溶液,使其质量浓度分别达到0%、0.05%、0.1%、0.2%、0.4%,随后将15 mL成膜液缓慢倒进培养皿中使其均匀平铺(若有气泡需除去气泡),后放入烘箱在60℃条件下烘干成膜备用,根据芦丁的添加浓度依次命名为CS、VP-1、VP-2、VP-3、VP-4。

2.3.2 芦丁/CS复合膜的表征

(1) 复合膜厚度的测定。采用吴琼^[3]的方法,选取光滑平整的复合膜,在复合膜的中心和上下左右一共五处,用涂层测厚仪各测定一次,然后计算出平均值,单位以mm表示。

(2) 复合膜不透明度的测定。采用蔡月等^[12]的方法,用紫外分光光度计对复合膜透光率进行测定。在复合膜上裁剪出10 mm×30 mm大小的面积,将裁剪的膜固定于比色皿外侧,然后将膜的一侧正对紫外发射方向,放入紫外分光光度计试样室当中,先使用空的比色皿进行调零操作,在600 nm处测量复合薄膜的透光率。复合薄膜的光透过系数由以下公式计算:

$$O_p = \frac{A_{600}}{d} \quad (1)$$

式(1)中, O_p 为不透明度, A_{600} 为600 nm波长下的吸光度值, d 为膜的厚度(mm)。

(3) 复合膜颜色的测定。用色差仪测定薄膜的色泽,以 L^* 为明度,其数值愈大,则说明薄膜愈亮。其中, a^* 为红、绿,在 a^* 值大于0时,所述比例相对大的色彩是红色,在 a^* 值小于0时,所述比例相对大的色彩是绿色; b^* 为黄、蓝,在 b^* 的数值大于0时,表示比例大的色彩是黄、在 b^* 小于0时,则表示比例高的色彩是蓝。将待测薄膜切成8 cm×8 cm左右,用色差仪测量并记录数据。使用一块标准的白板作为色差参考,根据式(2)计算出总色差 ΔE :

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2)$$

式(2)中, $\Delta L^* = L^* - L_0$, $\Delta a^* = a^* - a_0$, $\Delta b^* = b^* - b_0$; L^* 、 a^* 、 b^* 为色差仪测得的实际数据。

(4) 复合膜水蒸气透过率的测定。参考李娜^[13]的方法,将锥形瓶中装入饱和NaCl溶液,用复合膜密封瓶口并精确称重后放到干燥器内,24 h后取出再次称重。按式(3)、式(4)计算水蒸气透过率:

$$R_{wvp} = \frac{R_{wvtp} \times d}{\Delta P} \quad (3)$$

$$R_{wvtp} = \frac{K}{A} \quad (4)$$

式(3)、式(4)中, R_{wvtp} 为水蒸气透过率($g \cdot (h \cdot m^2)^{-1}$); K 为重量损失随时间变化的直线斜率; A 为瓶口面积; d 为膜厚度(mm); ΔP 为膜两侧水蒸气压差。

(5) 复合膜含水率和水溶解性的测定。参考吴琼^[3]的方法,将复合膜裁剪成2 cm×2 cm大小,精确称重,放入烘箱于105℃条件下干燥4 h。取出再次称重,然后将其用蒸馏水在室温下充分浸泡24 h,取出再次放入烘箱于105℃条件下干燥4 h,再次称重,按式(5)、式(6)计算复合膜的含水率与水溶解性。

$$M_c = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \times 100 \quad (5)$$

$$W_s = \frac{W_d - W_l}{W_d} \times 100 \quad (6)$$

式(5)、式(6)中, M_c 为含水率(%); W_s 为水溶解性(%); W_0 为膜的质量; W_d 为膜干燥后的质量; W_l 为膜浸泡后再干燥的质量。

(6) 复合膜拉伸强度(T_s)与断裂伸长率(E)的测定。参考蔡月等^[12]的方法,将复合膜裁剪成5 cm×1.5 cm大小,两端平整地夹在质构仪的两个拉伸探头上,以手摇常速进行拉伸,记录膜断裂时的拉力和拉伸长度。

$$T_s = \frac{F}{L \times W} \quad (7)$$

$$E = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100 \quad (8)$$

式(7)、式(8)中, F 为膜断裂时的最大拉力; L 为膜的平均厚度(mm); W 为膜样品的宽度(mm); L_0 为拉伸前膜的长度(mm); L_1 为断裂时膜增加的长度(mm)。

(7) 复合膜扫描电子显微镜测定。将制备好的复合膜裁剪成黄豆大小,置于样品台上并喷金,在倍率为1 000倍时挑选合适视野进行拍照,得到复合膜的微观结构图像。

(8) 复合膜X射线衍射检测。在常温下,将干燥的复合膜样品进行X射线衍射检测,检测试验条件为:电压40 kV,电流20 mA,扫描时间10 min,扫描步长0.02°,扫描角度(2 θ)5°~40°,扫描速度为28°/min,记录各样品的衍射图谱并对记录下的数据进行分析。

(9) 复合膜紫外光谱扫描。参考吴琼^[3]的方法,将复合膜剪裁成10 mm×30 mm大小,固定在玻璃比色皿的外侧,使膜与比色皿的一侧紧贴,采用紫外扫描仪对不同提取物浓度的复合膜进行200~700 nm的扫描,以空白比色皿调零,得到膜的紫外扫描图。

(10) 复合膜红外光谱扫描。将制备好的复合膜裁剪成碎片后与适量的溴化钾混合进行压片,采用傅

里叶变换红外光谱仪对其在 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 范围内进行扫描,以纯溴化钾薄片为对照,得到膜的红外光谱图。

(11) 复合膜抗氧化活性测定。将不同浓度复合膜裁剪出 $0.15\ \text{g}$ 并且剪碎,放入盛有 $100\ \text{mL}$ 50% (体积分数)乙醇的烧杯中,溶解成透明的胶状体,放入离心机中,设置转速 $6\ 000\ \text{r/min}$ 离心时间为 $10\ \text{min}$,取出上层清液用做样品液。参照项昭保等^[14]的方法,用电子天平精确地称取出 $10.0\ \text{mg}$ DPPH 试剂,用无水乙醇将其完全溶解,然后将其转移到 $10.00\ \text{mL}$ 容量瓶中,用无水乙醇进行定容,制备出浓度 $1.0\ \text{mg/mL}$ DPPH 溶液,按照比例对配好的 DPPH 溶液进行稀释,配制质量浓度为 $0.04\ \text{mg/mL}$ 的 DPPH 溶液放于避光处备用。取 $0.50\ \text{mL}$ 不同浓度的待测液,再添加 $4.50\ \text{mL}$ 的 DPPH 溶液,然后将混合后的样品放置于常温、避光处反应 $30\ \text{min}$,然后在 $517\ \text{nm}$ 下测量其吸收值。芦丁的 DPPH 自由基清除率(R_{DPPH})按式(9)计算:

$$R_{\text{DPPH}} = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100 \quad (9)$$

式(9)中, A_0 是在 $4.50\ \text{mL}$ 的 DPPH 和 $0.50\ \text{mL}$ 的无水乙醇作用下的吸收系数; A_i 是用 $4.5\ \text{mL}$ DPPH 溶液对 $0.5\ \text{mL}$ 试样溶液时的吸光度。

本文采用项昭保等^[14]的方法,用 95% 乙醇配制 $7.4\ \text{mmol/L}$ ABTS⁺溶液,和蒸馏水配制 $2.6\ \text{mmol/L}$ 的过硫酸钾溶液,吸取两种溶液各 $10.00\ \text{mL}$ 进行混合,并将其放在室温、黑暗环境下 $12\ \text{h}$,等待其完全反应以后,从而制备得到 ABTS⁺母液,然后再加入 95% 的乙醇稀释 30 倍,即可获得 ABTS⁺工作液。用移液枪准确移取 ABTS⁺溶液 $4.00\ \text{mL}$,再分别加入不同浓度的样品溶液 $1.00\ \text{mL}$,振荡 $10\ \text{s}$,等待其充分混合以后,放于常温避光处,等待反应 $6\ \text{min}$,在 $734\ \text{nm}$ 下,测定其吸光度。根据下面的公式,计算芦丁对 ABTS 自由基清除率(R_{ABTS}):

$$R_{\text{ABTS}} = \frac{A_0 - A_j}{A_0} \times 100 \quad (10)$$

式(10)中, A_0 为向 $1.00\ \text{mL}$ ABTS 工作液当中加入 $1.00\ \text{mL}$ 95% 乙醇时的吸光度值; A_j 为向 $4.00\ \text{mL}$ ABTS 工作液对 $1.00\ \text{mL}$ 不同浓度的芦丁膜样液的吸光度值。

2.3.3 芦丁/CS 复合膜在现榨芝麻油保鲜中的应用

取 $50\ \text{mL}$ 现榨芝麻油装入 $50\ \text{mL}$ 离心管中。采用各实验组的复合膜密封离心管口,其中一组避光,另一组不避光,两组均采用烘箱加速氧化法,烘箱温度设定为 $60\ ^\circ\text{C}$,每天加热 $12\ \text{h}$ 。在 $0、5、10、15、20、25\ \text{d}$ 各进行一次酸价和过氧化值的测定,取样时均匀摇晃离心管,另以不加膜密封的敞开组为空白。酸价参照 GB5009.229-2016 中的方法进行测定^[15],过氧化值参

照 GB5009.227-2016 中的方法进行测定^[16]。

2.4 数据统计与分析

所有实验重复 3 次,结果以平均值 $\pm$ 标准差表示。采用 SPSS 23.0 软件进行单因素方差分析,采用 Duncan 法进行显著性分析, $P<0.05$ 表示差异显著。使用 Origin 2021 与 GraphPad Prism 8.2.1 作图。

3 结果与分析

3.1 膜的颜色分析

如图 1、表 1 所示,随着芦丁浓度的增加, L^* 值(亮度)呈现出不断下降的趋势,表明复合膜的亮度逐渐减小。 a^* 值(红绿色)不断减小, b^* 值(黄蓝色)不断变大,表明复合膜的黄蓝色程度不断加深。 ΔE^* 值不断变大说明复合膜的总色差随芦丁的添加量而呈现出显著差异。可能是由于芦丁本身具有淡黄色,所以对复合膜的总色差具有较大影响。这与 Siripatrawan 等^[17]将绿茶提取物以不同浓度添加到 CS 膜中,由于绿茶提取物本身的颜色从而导致复合膜的总色差发生了显著变化的结论一致。

不透明度是影响食品包装材料性能的一个重要因素,因为不透明度较高的包装材料可以对辐射起到一定的阻挡作用^[18]。由表 1 中的不透明度数值可知,CS 膜的不透明度最低,复合膜的不透明度随着芦丁添加量的增加而显著增加($P<0.05$)。

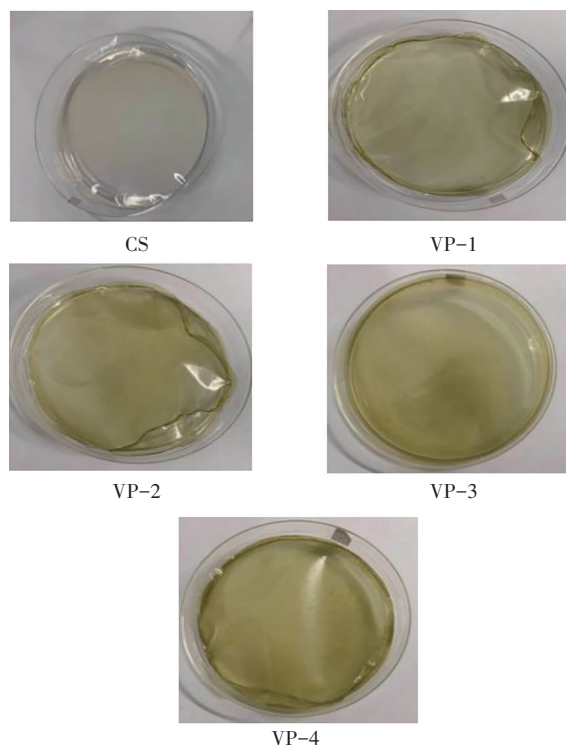


图 1 芦丁-壳聚糖不同浓度复合膜实物图

Fig. 1 Photographs of the VP/CS composite films with different concentrations

表 1 膜的颜色与不透明度
Table 1 Color and opacity of films

膜名称	L^*	a^*	b^*	ΔE^*	不透明度
CS	92.78±0.78 ^a	4.82±0.10 ^a	9.29±0.64 ^a	18.62±0.86 ^a	5.46±0.88 ^a
VP-1	74.55±0.87 ^b	3.61±0.04 ^b	27.80±0.58 ^b	20.65±0.44 ^b	8.16±0.68 ^b
VP-2	68.21±0.59 ^c	3.16±0.06 ^c	28.06±0.78 ^b	21.34±0.62 ^b	13.40±0.42 ^c
VP-3	63.81±0.87 ^d	2.86±0.08 ^d	31.22±0.89 ^c	22.64±1.22 ^c	18.46±0.60 ^d
VP-4	59.13±0.45 ^e	1.46±0.07 ^e	32.66±0.94 ^c	23.21±0.77 ^c	29.43±0.79 ^e

注:表中的数值均表示为平均值±标准偏差;同列中不同小写字母表示有显著性差异($P<0.05$)。

3.2 膜厚度及力学性质

包装材料的厚度和力学性能是衡量其实用性的一个重要指标。表 2 显示了芦丁-壳聚糖复合膜的厚度和力学性质的改变情况,加入芦丁后,复合膜的厚度明显下降,这可能是由于在实验过程中芦丁/壳聚糖成膜液总量固定为 15 mL,随着芦丁加入量的增加,壳聚糖醋酸溶液的用量减少,壳聚糖的减少从而导致膜的厚度逐渐减小。但芦丁的添加量较少,对膜的厚度无显著影响,最终导致复合膜的厚度逐渐微量变小。

表 2 膜厚度及力学性能
Table 2 Thickness and mechanical properties of films

膜名称	厚度/ μm	拉伸强度/ Mpa	断裂伸长率/%
CS	41.98±1.21 ^a	7.18±0.84 ^a	28.24±1.77 ^{ab}
VP-1	39.67±1.85 ^{ab}	6.02±0.76 ^b	26.71±1.76 ^a
VP-2	38.54±1.43 ^{bc}	5.12±1.05 ^c	28.37±1.99 ^{bc}
VP-3	36.76±1.88 ^{cd}	6.44±1.38 ^d	34.34±3.47 ^c
VP-4	35.55±1.32 ^d	5.68±1.69 ^e	29.76±3.40 ^{bc}

注:数值均以平均值±标准偏差表示;同列中不同小写字母表示有显著性差异($P<0.05$)。

拉伸强度和断裂伸长率反映了包装材料的强度和塑性,拉伸强度越大,表明膜越不容易拉断,断裂伸长率越大表示其柔软性能和弹性越好。如表 2 所示,拉伸强度最大的是 CS 膜,在复合膜中加入不同浓度芦丁后,拉伸强度均显著下降,但没有剂量相关性,VP-3 下降的最少。拉伸强度的降低可能是由于芦丁分子中断了聚合物结构中的结晶顺序,降低了 CS 的结晶度,从而削弱了分子间的相互作用,降低了复合膜的拉伸强度。同样复合膜断裂伸长率的变化也并不规律,但

总体趋势是逐渐增大的,这可能是由于 CS 中添加了芦丁以后,可以和 CS 一起形成晶体从而减少聚合反应,从而提高了复合膜的柔韧性。毕凤宇^[19]在研究黄酮对壳聚糖膜性能的影响中也得出了一样的结论。总体而言,VP-3 复合膜的拉伸强度略微降低,但断裂伸长率明显增加,因而力学性能最好。

3.3 膜含水率、水溶解度与水蒸气透过系数分析

膜的含水率、水溶解度和水蒸气透射系数是评价包装材料耐水性和阻隔性能的主要指标。从表 3 能够看到,CS 膜具有最小的溶解度、最大的含水率和最大的水蒸气透射系数,并且随着芦丁含量的增大,复合膜的含水率和水蒸气透射系数逐渐降低,而水溶解度则逐渐升高。其原因可能是因为芦丁分子中含有苯环,具有较强的疏水性,从而限制了复合膜与水分子间的交联,导致含水率显著降低($P<0.05$),同时,芦丁与水分子通过羟基结合,使得与壳聚糖结合的水减少,从而使膜的含水量下降。

水中溶解度对薄膜的耐水性和物理阻隔性有一定影响,由表 3 可以看出,随着芦丁含量的增加,复合膜水中溶解度逐渐增加,CS 薄膜的水中溶解度值为 18.8%,当添加芦丁后,复合膜的水中溶解度值逐渐增加到 29.84%($P<0.05$)。水中溶解度值的增加可能是由于添加芦丁破坏了 CS 分子之间的结构,使 CS 更容易分散在水中,同时芦丁分子中的糖单元有较强的亲水性,其与水分子相互作用,从而提高了复合膜的亲水性,使得复合膜的水溶解性增强。随着芦丁含量的增加,水蒸气透过性明显下降,即阻湿性明显提高,这可能因为芦丁分子中含有大量的酚羟基基团,在空气中水蒸气穿透膜的过程中与之结合,使得膜的孔隙减小,从而阻止了水蒸气的进一步穿透。

表 3 复合膜的含水率、水溶解度和水蒸气透过系数

Table 3 Moisture content, water solubility and water vapor permeation of films

膜名称	含水率/ %	水溶解度/ %	水蒸气透过系数/ ($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa}$)
CS	44.01 ± 2.32^a	18.80 ± 3.27^a	0.21 ± 0.02^a
VP-1	37.60 ± 2.32^b	25.23 ± 2.99^b	0.20 ± 0.03^a
VP-2	37.10 ± 1.86^b	26.34 ± 2.42^{bc}	0.17 ± 0.01^{ab}
VP-3	35.22 ± 2.08^{bc}	29.11 ± 1.25^c	0.16 ± 0.02^{ab}
VP-4	33.29 ± 1.05^c	29.84 ± 0.82^c	0.13 ± 0.02^b

注:数值均以平均值 $\pm$ 标准偏差表示;不同小写字母表示有显著性差异($P < 0.05$)。

3.4 膜的红外分析

红外光谱吸收峰的位置和强度可用于鉴别未知物的结构组成,特别是确定其化学基团,因而红外光谱可以有效获得分子中的化学键或官能团信息。如图 2 所示, 3450 cm^{-1} 处的宽峰来源于 O-H 和 N-H 的伸缩振动,加入芦丁后,该峰有明显增强的趋势。在 1845 cm^{-1} 和 1637 cm^{-1} 处的吸收峰主要为壳聚糖的酰氨基的伸缩振动,且随着芦丁浓度的增加, 1845 cm^{-1} 处的吸收峰向波数较小的地方移动,可能是芦丁与壳聚糖之间形成氢键等分子间的作用力导致^[20]。 2360 cm^{-1} 处小的吸收峰为实验过程中因未在真空中压片而吸收空气中的 CO_2 产生的干扰峰^[21]。此外,五种膜均未出现明显的峰值变化,表明壳聚糖复合膜与芦丁之间存在分子间相互作用,这可能是由于壳聚糖与芦丁之间的氢键作用^[23]。

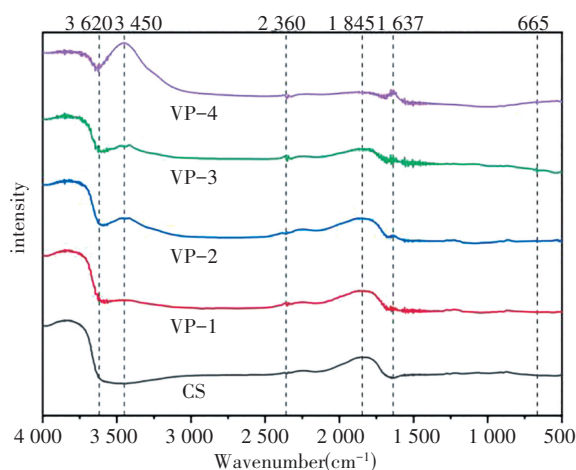


图 2 复合膜的红外扫描图

Fig. 2 Infrared scan of the composite film

3.5 膜的 X 射线衍射分析

X 射线衍射是研究材料成分内部原子或分子的结构形态等信息的方法,通过分析 XRD 谱图可得知共混物各组分之间的相容性。由图 3 可知,壳聚糖膜分别在 8.3° 、 11.5° 、 18° 处出现了衍射峰,说明壳聚糖具有良好的晶体结构, 23° 处表示壳聚糖的非结晶区,说明壳聚糖内部也有一些没有结晶的部分。随着芦丁的加入,在 8.3° 、 11.5° 和 18° 处的峰均有所减弱,这种现象可归因于壳聚糖和芦丁之间的分子相互作用,阻碍了壳聚糖本身氢键的形成,导致晶体结构的降低^[24],而 23° 处的峰没有显著变化。总体而言,芦丁的加入对壳聚糖膜内部的晶体结构没有显著影响。

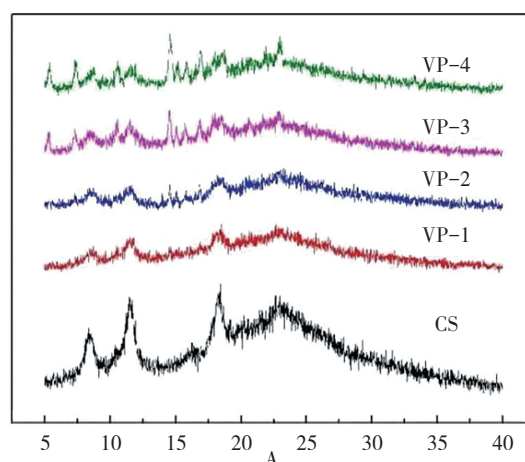


图 3 膜的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction of the film

3.6 膜的扫描电镜图分析

如图 4 所示,CS 膜结构均匀,平整光滑,几乎没有颗粒和孔洞。随着芦丁的加入,复合膜开始出现一些颗粒和晶体,结构变的粗糙,且复合膜的粗糙感和颗粒感随着芦丁浓度的增加而逐渐显著,表面变得凹凸不平,尤其是 VP-4 复合膜表现最为明显,出现了较大的晶体。这可能是由于芦丁的添加破坏了壳聚糖的内在结构与有序排列,降低了复合膜的均匀性,这与复合膜的拉伸强度下降和红外光谱的结果相吻合。Yong 等^[25]在研究黄芩素对 CS-TPGS 膜微观结构的影响时也得出类似的结果。

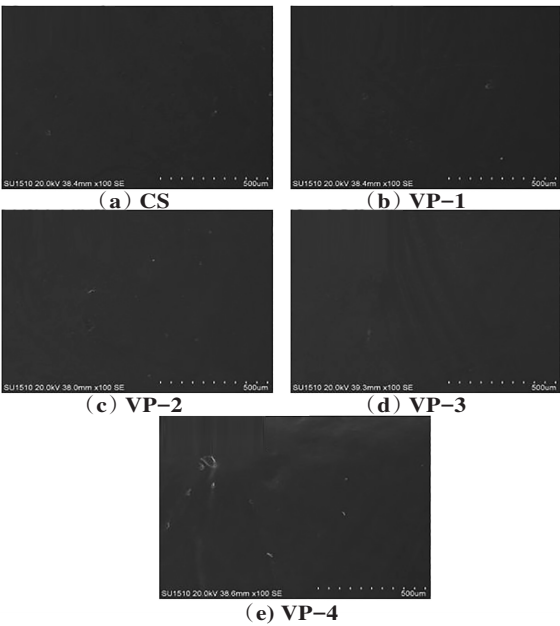


图 4 膜扫描电镜图

Fig. 4 SEM image of the film

3.7 复合膜紫外扫描分析图

如图 5 所示,添加了芦丁的复合膜在 400 nm 处多了一个纯壳聚糖膜没有的小特征峰,这可能是芦丁的特征峰。由于末端吸收效应,五种膜在 200~250 nm 处的吸光度很大,且吸光度随着芦丁添加量的增加逐渐增大,表明复合膜具有较好的阻隔性能^[26],对紫外可见光具有较好的阻挡作用。这可能归因于芦丁中的芳香基团具有吸收紫外和可见光辐射的能力^[24]。

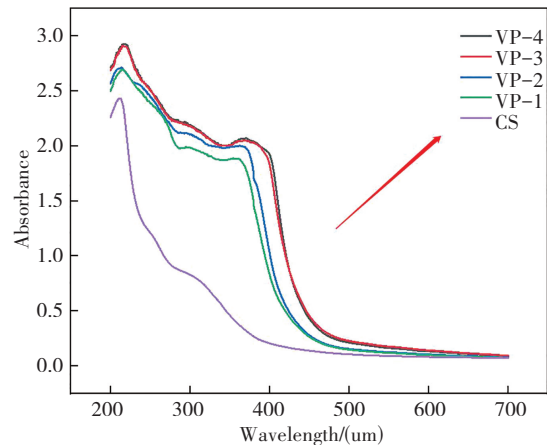


图 5 膜的紫外光谱图

Fig. 5 UV image of the film

3.8 复合膜抗氧化活性分析

良好的抗氧化性能是评价保鲜材料性能优劣的一

项重要指标。添加不同浓度芦丁的复合膜对 ABTS 自由基、DPPH 自由基清除率如图 6 所示,CS 膜对 ABTS 和 DPPH 自由基的清除率分别为 6.2%、3.9%,芦丁的添加显著提升了复合膜的抗氧化活性,且呈浓度依赖性,当浓度达到 0.40%时,复合膜对 ABTS 和 DPPH 自由基的清除率分别为 90.4%和 81.9%。这表明,芦丁的添加大大增强了复合膜的抗氧化能力。何慧利等^[27]在研究蒲公英黄酮对壳聚糖膜的抗氧化性能的影响时也得到了相同的结论,这应该与天然抗氧化剂黄酮类化合物含有较多的酚羟基表现出良好的抗氧化能力有关。

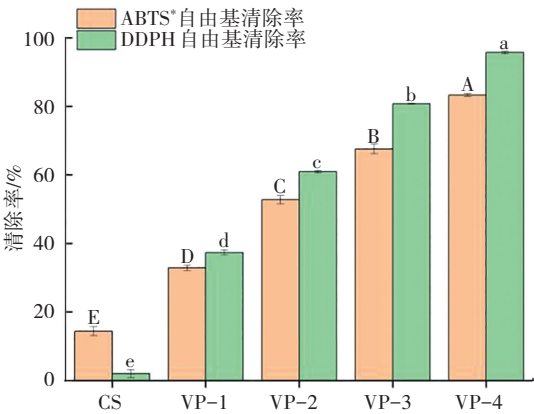


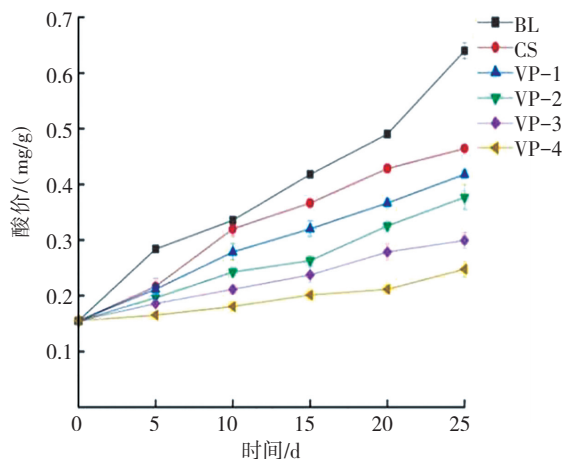
图 6 复合膜对 ABTS 和 DPPH 自由基的清除活性

Fig. 6 Scavenging activity of the composite film on ABTS and DPPH free radicals

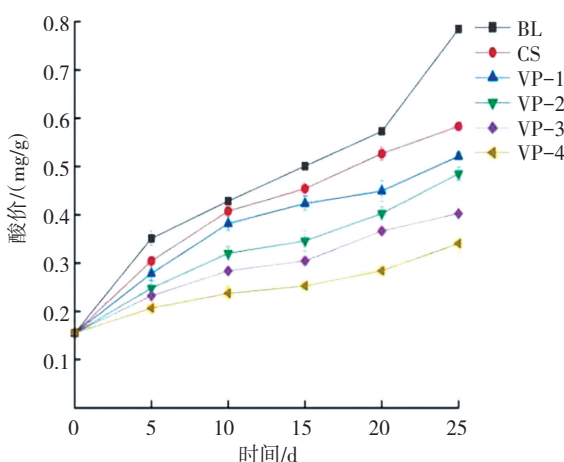
3.9 芦丁/CS 复合膜在现榨芝麻油保鲜中的应用

酸价是评判食用植物油质量的一项重要指标。油脂在储存过程中受光、高温或微生物的影响,以不饱和脂肪酸为主的脂肪酸分子断裂分解后经氧化反应,生成大量有机酸导致酸价升高,从而降低油脂的品质。如图 7 所示,在储存过程中,未加膜保护的空白组酸价明显增加,不同复合膜包裹的油脂,其酸价均有所上升,不避光组比避光组上升得更快,证实了光照确实会加快油脂生成有机酸。但随着复合膜中芦丁浓度的不断提高,储存相同时间内的油脂的酸价显著降低,这表明,添加了芦丁的复合膜具有较好的抗氧化能力。这可能是由于添加了芦丁的复合膜,在一定时间内减少了氧气的进入量,从而抑制了油脂的氧化。徐向昕^[28]在研究单宁酸交联南瓜籽蛋白基复合膜的抗氧化性能时也得到了相同结论。另外,刘荣等^[29]认为植物中的天然黄酮类抗氧化剂能够减缓油脂的氧化酸败、延长

脂质类食品储存期。也有研究认为可能是由于在添加酚类物质后,复合膜结构更加致密,氧气透过性降低,从而增加了薄膜的抗油脂氧化能力^[30]。



(a) 非避光组



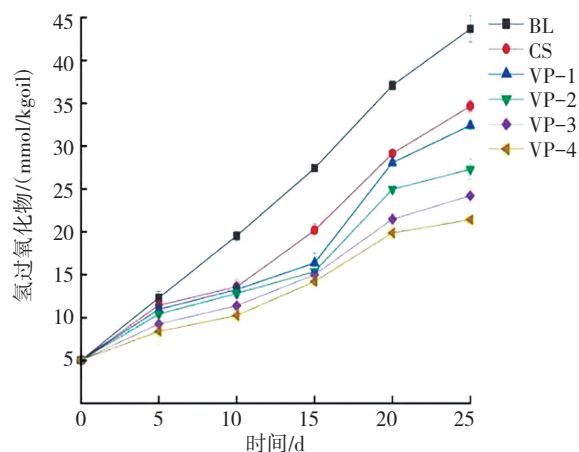
(b) 避光组

图 7 复合膜对芝麻油酸价的影响

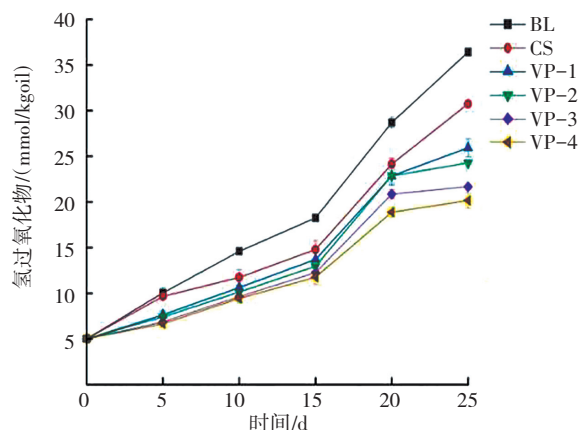
Fig. 7 Effect of composite film on acid value of sesame oil

过氧化值是评价植物油是否发生氧化酸败的一项重要指标。如图 8 所示,在储存过程中,未加膜保护的空白组过氧化值明显增加,不同复合膜包裹的油脂,其过氧化值均有所上升,不避光组比避光组上升得更快,证实了光照确实会加快油脂氧化酸败。但随着复合膜中芦丁浓度的不断提高,储存相同时间内的油脂过氧化值显著降低,这表明,芦丁的添加增强了复合膜的抗氧化能力,这是因为芦丁的添加显著降低了复合膜的紫外光透过率,从而增强了薄膜抗油脂氧化的作用。Ding 等^[31]在研究添加了纳米级植物炭黑的鱼明胶膜对油脂抗氧化的能力时也得到了类似结论。Akhtar 等^[32]通过研究羟丙基甲基纤维素薄膜的颜色对三文鱼

油光氧化的抑制作用,发现白色、红色和黄色的羟丙基甲基纤维素薄膜能够有效抑制油的光氧化。添加了芦丁的复合膜具有淡黄色,因此对油脂氧化具有抑制作用。



(a) 非避光组



(b) 避光组

图 8 复合膜对芝麻油过氧化值的影响

Fig. 8 Effect of composite film on POV of sesame oil

4 结 论

芦丁的加入使膜的色泽发生变化,黄蓝色程度不断加深,膜的厚度、拉伸强度、含水量和水蒸气透过系数下降,但是断裂伸长率、不透明度和水溶解度增加,总体而言,膜的断裂伸长率、抗紫外线能力和水蒸气的透过性均得到改善;从结构上看,由于壳聚糖和芦丁之间的分子相互作用,阻碍了壳聚糖本身氢键的形成,导致晶体结构的降低,但对壳聚糖薄膜的平整度影响不大,二者具有良好的兼容性。在抗氧化活性上,芦丁的加入能有效地清除 DPPH、ABTS 等自由基,显示出优异的清除自由基和抗氧化活性,在现榨芝麻油抗氧化保鲜方面,膜的抗氧化效果显著增强,可在一定程度延缓

芝麻油的氧化酸败。因此,采用芦丁和壳聚糖可以制备具有良好抗氧化活性且绿色安全的食品保鲜膜,芦丁质量浓度为0.2%的VP-3复合膜综合质量最佳,有望开发成抗氧化活性和机械性能良好、质量可控且绿色安全的食品保鲜膜。

参考文献(References):

- [1] SUN X, WANG J, DONG M, et al. Food spoilage, bioactive food fresh-keeping films and functional edible coatings: Research status, existing problems and development trend[J]. Trends in Food Science & Technology, 2022, 119: 122-132.
- [2] 陈超, 叶秀娟, 卢婷. 食品抗菌保鲜膜的研究现状与展望[J]. 农产品加工(创新版), 2012(9): 53-58.
CHEN Chao, YE Xiu-juan, LU Ting. The present situation and prospect of antibacterial food preservative film[J]. Farm Products Processing, 2012(9): 53-58.
- [3] 吴琼. 壳聚糖/海藻酸钠复合保鲜膜的制备与应用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
WU Qiong. Study on preparation and application of edible fresh-keeping films based on chitosan and alginate[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [4] 宋俊梅, 张昕, 高玉荣. 壳聚糖稳定性及抑菌作用研究[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2020, 37(3): 17-22.
SONG Jun-mei, ZHANG Xin, GAO Yu-rong. Study on stability and antibacterial activity of chitosan[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2020, 37(3): 17-22.
- [5] SINGH S, GAIKWAD K K, LEE Y S. Antimicrobial and antioxidant properties of polyvinyl alcohol bio composite films containing seaweed extracted cellulose nano-crystal and basil leaves extract[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 107: 1879-1887.
- [6] ZHANG W, LI X, JIANG W. Development of antioxidant chitosan film with banana peels extract and its application as coating in maintaining the storage quality of apple[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 154: 1205-1214.
- [7] LI Z, LIN S, AN S, et al. Preparation, characterization and anti-aflatoxigenic activity of chitosan packaging films incorporated with turmeric essential oil[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 131: 420-434.
- [8] LIU T, LIU L, GONG X, et al. Fabrication and comparison of active films from chitosan incorporating different spice extracts for shelf life extension of refrigerated pork[J]. LWT, 2021, 135: 110181.
- [9] SINGH G, SINGH S, KUMAR B, et al. Active barrier chitosan films containing Gallic acid based oxygen scavenger[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2021, 15(1): 585-593.
- [10] 李兰柱, 胡红莲, 管晓轩, 等. 芦丁的生物活性及其在动物生产中的应用研究进展[J]. 畜牧与饲料科学, 2022, 43(5): 68-73, 86.
LI Lan-zhu, HU Hong-lian, GUAN Xiao-xuan, et al. Advances in biological activities of rutin and its application in animal production[J]. Animal Husbandry and Feed Science, 2022, 43(5): 68-73, 86.
- [11] 朱琪, 曾立, 张运良. 药膳中芦丁的吸收利用与护肝健康功效研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(11): 3480-3486.
ZHU Qi, ZENG Li, ZHANG Yun-liang. Research progress on the absorption and utilization of rutin in medicinal diet and its effects of protecting liver and health[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(11): 3480-3486.
- [12] 蔡月, 王梦军, 年琳玉, 等. 茶多酚@沸石咪唑酯骨架材料/壳聚糖/海藻酸钠活性包装膜的制备及表征[J]. 食品科学, 2022, 43(17): 272-281.
CAI Yue, WANG Meng-jun, NIAN Lin-yu, et al. Preparation and characterization of tea polyphenols @ zeolitic imidazolate framework-8/chitosan/sodium alginate active packaging film[J]. Food Science, 2022, 43(17): 272-281.
- [13] 李娜. 紫苏精油提取及其防腐复合材料的制备和性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2018.
LI Na. Study on extraction of perilla essential oil, preparation and properties of corresponding anticorrosive compounds[D]. Taiyuan: North University of China, 2018.
- [14] 项昭保, 伍晓玲, 张丽, 等. 山奈抗氧化活性部位研究[J]. 食品工业科技, 2018, 39(24): 62-66, 71.
XIANG Zhao-bao, WU Xiao-ling, ZHANG Li, et al. Study on antioxidant active fraction of kaempferia galanga L[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(24): 62-66, 71.
- [15] GB 5009.229—2016, 食品安全国家标准—食品中算价的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
GB 5009.229—2016, National Food Safety Standard—Determination of Acid Value in Foods[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [16] GB 5009.227—2016, 食品安全国家标准—食品中过氧化

- 值的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- GB 5009. 227—2016, National Food Safety Standard-Method for analysis of hygienic standard of edible oils [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [17] SIRIPATRAWAN U, HARTE B R. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract[J]. Food Hydrocolloids, 2010, 24(8): 770–775.
- [18] SOUZA V G L, FERNANDO L, PIRES J R A, et al. Physical properties of chitosan films incorporated with natural antioxidants[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 107: 565–572.
- [19] 毕凤宇. 壳聚糖/黄酮复合膜的制备与性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2021.
- BI Feng-yu. Preparation and characterization of chitosan/flavones composite films[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021.
- [20] 孙娇娇. 苹果幼果多酚壳聚糖复合膜性质及对鱼肉保鲜作用的研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2017.
- SUN Jiao-jiao. Study on the properties of polyphenol-chitosan composite film of apple young fruit and its preservation effect on fish[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2017.
- [21] 王俊杰, 冉露霞, 朱桢桢, 等. 柑橘皮/壳聚糖复合膜制备及性能研究[J]. 食品与发酵工业: 2023, 1–12.
- WANG Jun-jie, RAN Lu-xia, ZHU Zhen-zhi. Study on preparation and properties of citrus peel/chitosan composite film[J]. Food and Fermentation Industries: 2023, 1–12.
- [22] 石洁, 王雪嵘, 徐朝阳. 壳聚糖/明胶/苹果多酚复合膜的制备及性能研究[J]. 包装工程, 2023, 44(1): 1–6.
- SHI Jie, WANG Xue-rong, XU Zhao-yang. Preparation and properties of chitosan/gelatin/apple polyphenol composite films[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(1): 1–6.
- [23] ZHENG M, SU H, XIAO R, et al. Effects of Polygonatum cyrtonema extracts on the antioxidant ability, physical and structure properties of carboxymethyl cellulose-xanthan gum-flaxseed gum active packaging films [J]. Food Chemistry, 2023, 403: 134320.
- [24] LIUT, LIU L, GONG X, et al. Fabrication and comparison of active films from chitosan incorporating different spice extracts for shelf life extension of refrigerated pork[J]. LWT, 2021, 135: 110181.
- [25] YONG H, BI F, LIU J, et al. Preparation and characterization of antioxidant packaging by chitosan, D- α -tocopheryl polyethylene glycol 1000 succinate and baicalein[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 153: 836–845.
- [26] 林瑜, 丘琴, 何艳虹. 紫外-可见分光光度法间接测定西咪替丁的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2021, 57(8): 732–736.
- LIN Yu, QIU Qin, HE Yan-hong. Indirect determination of cimetidine by UV-vis spectrophotometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2021, 57(8): 732–736.
- [27] 何惠利, 任雪娇, 张莉力. 蒲公英黄酮-壳聚糖复合膜的制备及对冷鲜鸡胸肉保鲜的研究[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(7): 112–118.
- HE Hui-li, REN Xue-jiao, ZHANG Li-li. Preparing dandelion flavonoids-chitosan composite membrane to preserve chilled chicken breast [J]. Food Research and Development, 2022, 43(7): 112–118.
- [28] 徐向昕. 单宁酸交联南瓜籽蛋白基复合膜的制备及性能研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2020.
- XU Xiang-xin. Preparation and properties of tannic acid cross-linked pumpkin seed protein-based composite film [D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2020.
- [29] 刘荣, 郑旭煦, 殷钟意. 天然抗氧化剂在植物油中的应用研究进展[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2015, 32(10): 43–47.
- LIU Rong, ZHENG Xu-xu, YIN Zhong-yi. Research advances in application of natural antioxidants in vegetable oil[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2015, 32(10): 43–47.
- [30] WU H, LEI Y, ZHU R, et al. Preparation and characterization of bioactive edible packaging films based on pomelo peel flours incorporating tea polyphenol[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 90: 41–49.
- [31] DING J, WU X, QI X, et al. Impact of nano/micron vegetable carbon black on mechanical, barrier and anti-photooxidation properties of fish gelatin film[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, 98(7): 2632–2641.
- [32] AKHTAR M J, JACQUOT M, ARAB-TEHRANY E, et al. Control of salmon oil photo-oxidation during storage in HPMC packaging film: Influence of film colour[J]. Food Chemistry, 2010, 120(2): 395–401.

责任编辑: 陈 芳