

没食子酸-壳聚糖抗氧化食品保鲜膜的制备与表征

项昭保^{1,2}, 张琳婧¹, 刘岩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 研发绿色安全、功能明确、质量可控、成本较低的食品保鲜膜。方法 以壳聚糖为成膜基质, 以抗氧化活性单体没食子酸为功效物质, 配置不同质量浓度(0%、0.05%、0.1%、0.2%和0.4%)的没食子酸/壳聚糖复合膜, 并研究不同浓度的没食子酸对复合膜的理化性质、机械性能和抗氧化活性的影响, 通过傅里叶红外光谱、X-射线衍射、扫描电镜等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新制芝麻油的保鲜效果。结果 没食子酸的加入, 使复合膜颜色整体偏红、偏黄, 膜的厚度、含水量、水蒸气透过系数和断裂伸长率下降, 而拉伸强度、不透明度和水溶性增加; 使壳聚糖结晶形态发生变化, 能有效地清除 DPPH 和 ABTS 自由基, 并能有效延缓芝麻油的氧化酸败。结论 采用没食子酸和壳聚糖可以制备具有良好抗氧化活性、绿色安全且成本较低的食品保鲜膜, 没食子酸质量浓度为 0.1% 的 GA-2 复合膜综合质量最佳。

关键词:没食子酸; 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.2026.0002.001

Preparation and Characterization of Antioxidant Food Packaging Film Based on Gallic Acid and Chitosan

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

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 develop a green, safe, and low-cost food fresh-keeping film with well-defined functional properties and controllable quality. **Methods** Using chitosan as the film-forming matrix and gallic acid (an antioxidant monomer) as the functional component, five chitosan (CS)-based films were prepared by incorporating gallic acid at different mass concentrations (0%, 0.05%, 0.1%, 0.2%, and 0.4% (w/v), respectively). The effects of different concentrations of gallic acid on the physicochemical properties, mechanical performance, and antioxidant activity of composite films were systematically investigated. The structure of the composite film was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). The preservation efficacy of the composite films on freshly prepared sesame oil was evaluated using an oven accelerated oxidation test. **Results** The addition of gallic acid caused the overall color of the composite film to be reddish or yellowish. It reduced the thickness, water content, water vapor permeability coefficient, and elongation at break of the film, and increased tensile strength, opacity, and water solubility. Furthermore, the incorporation of gallic acid altered the crystalline morphology of chitosan, endowed the films with potent free radical scavenging capacity against both DPPH and ABTS radicals, and effectively delayed the oxidation and rancidity of sesame oil. **Conclusion** CS-based films incorporated with gallic acid can be used to prepare a good fresh-keeping film with good antioxidant activity, environmental

收稿日期:2024-03-18 **修回日期:**2024-06-22 **文章编号:**1672-058X(2026)02-0001-09

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

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

引用格式:项昭保,张琳婧,刘岩.没食子酸-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),2026,43(2):1-9.

XIANG Zhaobao, ZHANG Linjing, LIU Yan. Preparation and characterization of antioxidant food packaging film based on gallic acid and chitosan[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2026, 43(2): 1-9.

friendliness, safety, and low cost. The GA-2 composite film with a gallic acid mass concentration of 0.1% exhibits the best overall performance.

Keywords: gallic acid; chitosan; antioxidation; fresh-keeping film

食源性病原体和真菌的侵害会导致食品腐烂、变质,造成资源的浪费,甚至危害人类健康。食品保鲜膜是延缓食品腐败变质的有效包装材料,目前广泛使用的食品保鲜膜主要由聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等石油基塑料制备^[1],然而,石油基塑料因其具有不可降解性的特性,导致环境严重污染,并对人类健康和生态安全构成威胁^[2]。因此,寻找可生物降解的天然聚合物代替石油基塑料制备食品保鲜膜已逐步成为研究的焦点。生物活性物质壳聚糖是 2-乙酰氨基-2-脱氧-D-葡萄糖通过 β -1,4-糖苷键连接成的线性多糖,主要由甲壳素脱乙酰制备。壳聚糖具有良好的生物相容性和生物可降解性,因其安全无毒,且具有良好的抗氧化活性、生物可降解性和成膜能力,被视为一种绿色安全的保鲜薄膜基质材料,具有广泛的应用前景^[3]。

然而,纯壳聚糖薄膜存在机械性能较差、水阻能力较低以及抗氧化活性较弱等问题,无法直接制备满足应用标准的食品保鲜膜^[4]。通过在包装材料中加入改性剂,特别是来源于植物的活性提取物,如抗氧化剂、抗菌剂等,既减少由微生物生长和氧化降解引起的食品变质,又提高保鲜膜的机械性能,已成为研究的热点,其中植物多酚因具有来源广泛、抗氧化活性和安全性良好等优点,作为改性剂提高壳聚糖膜的性能研究较多,如 Zhang 等^[5]在壳聚糖薄膜中添加 10%的姜黄素接枝纤维素纳米纤维使其物理性能和抗菌性能均得到改善;Roy 等^[6]制备的负载槲皮素壳聚糖纳米颗粒复合膜,其机械性能、热学性能以及水蒸气阻隔率显著上升,并且具有较强的抗氧化活性和一定的抗菌活性;项等^[7]制备的芦丁/壳聚糖复合膜,其机械性能、抗氧化活性有较好的提升。

当前添加的植物多酚提取物其化学成分尚不明确,多酚单体的活性主要聚焦于抗氧化性,价格较贵。没食子酸是一种天然多酚,具有抗菌、抗氧化、抗炎、抗病毒、抗肿瘤、降脂、降糖和保护心脑血管等多种生物活性^[8-9],且其来源广泛,如地榆、石榴、翻白草、余甘子、青果、红景天等。近年来采用生物法制备没食子酸,较大程度地缩短了制备周期,提高了没食子酸的得率和效率^[10],极大降低了没食子酸的生产成本,为其广泛应用打下了坚实的基础。本研究将前期从青果中制备的没食子酸单体融入壳聚糖中制备没食子酸/壳聚糖(GA-CS)复合膜,进一步探讨不同浓度没食子酸复合膜在力学性能、气体阻隔性能、光学性能和抗氧化活性方面等的差异以及对芝麻油保鲜效果的应用,为研

发功效明确、成分清楚、绿色安全、成本较低的新型食品包装材料提供新思路 and 参考。

1 实验材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

没食子酸(自制^[11],纯度 HPLC $\geq 95\%$);乙醇,重庆普惠有限公司;2,2'-联氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS)、1,1-二苯基-2-苦基肼(DPPH)、冰醋酸,上海麦克林生化科技有限公司;现榨芝麻油(购自重庆南岸五公里市场);过硫酸钾,美国默克公司;壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 95\%$),国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠、无水乙醇、乙醚、异丙醇,成都科隆化学品有限公司;均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

SQP 电子分析天平,赛多利斯科学仪器有限公司;CL-2 恒温加热磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司;UV1100 II 紫外分光光度仪,上海天美科学仪器有限公司;CR-400 色差仪,柯尼卡美能达投资有限公司;3030 数字式涂层测厚仪,天津市港源试验仪器厂;HP-500 数显式推拉力计,天津市港源实验仪器厂;XRD-6100、X-射线衍射仪,IRPrestige-21 傅里叶变换红外光谱仪,日本岛津公司;SU1510 扫描电镜,日本日立公司。

1.2 方法

1.2.1 复合膜的制备

精密称取壳聚糖溶于 2%醋酸溶液中,在 800 r/min 条件下磁力搅拌 3 h,得到浓度为 2%的壳聚糖乙酸溶液;精确称取没食子酸 500 mg 溶于 95%乙醇中定容至 25 mL 容量瓶,配成浓度为 20 mg/mL 的没食子酸溶液。混合壳聚糖乙酸溶液与没食子酸溶液,使没食子酸质量浓度分别达到 0%、0.05%、0.1%、0.2%、0.4%,将其平铺于一次性塑料培养皿中,水平置于 60 °C 烘箱中干燥 3 h,制成的复合膜放置于干燥器内保存备用,制备流程见图 1。根据没食子酸的浓度依次命名为 CS、GA-1、GA-2、GA-3、GA-4。

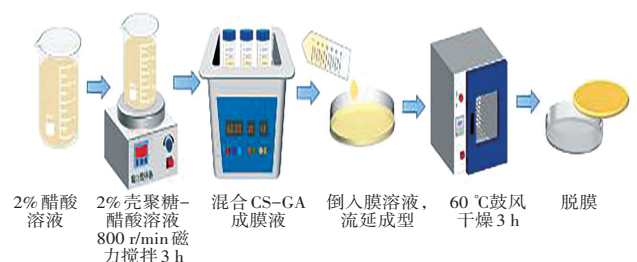


图 1 复合膜制备流程图

Fig. 1 Flow chart of the preparation of the composite film

1.2.2 GA-CS 复合膜的物理表征

(1) 复合膜厚度的测定。根据 GB/T6672-2001《塑料薄膜和薄片厚度测定机械测量法》^[12],选取完整且光滑的复合膜,在复合膜的中心以及周围上下左右四个方向随机选取测量点5个,采用涂层测厚仪测定厚度,取平均值作为复合膜的厚度值。

(2) 复合膜颜色测定。选取一张完整的复合膜作为待测膜,采用色差仪对复合膜颜色进行测定,以标准白板($L=91.13, a=-0.76, b=3.58$)为背景,分别测量并记录复合膜的颜色参数 L^* 、 a^* 、 b^* 。 L^* 表示亮度,范围为0~100,0代表黑色,100代表白色; $a^* > 0$ 代表偏红色, $a^* < 0$ 代表偏绿色; $b^* > 0$ 代表偏黄色, $b^* < 0$ 代表偏蓝色。按照式(1)、式(2)计算复合膜总色差值(ΔE)和白度指数(I_w)。

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2} \quad (1)$$

$$I_w = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (2)$$

其中, L 为薄膜明暗度; a 为薄膜红绿色; b 为薄膜黄蓝色。

(3) 复合膜不透光度的测定。将复合膜裁剪成 10×30 mm 的长方形,固定在石英比色皿玻璃面侧,在 600 nm 波长范围处测定复合膜的紫外光和可见光阻隔性能,以空白比色皿进行调零作为参照物,按式(3)计算膜的不透明度:

$$O_p = \frac{A_{600}}{m} \times 100 \quad (3)$$

其中, O_p 为透明度, A_{600} 为所制得的复合膜在 600 nm 波长下测得的吸光度值, m 为此复合膜的厚度,通过使用测厚仪测量分析所得,单位为 mm。

(4) 复合膜水蒸气透过性的测定。参考李娜等^[13]的方法,用重量法测定复合膜的水蒸气透过性(P_{wv})。将制备好的饱和 NaCl 溶液装入称量瓶内,裁剪适合大小的复合膜,密封,并进行称重,记录数据。将称量瓶放到干燥器,24 h 后称取称量瓶的重量变化。复合膜的水蒸气透过率的计算按下列公式计算:

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

$$P_{wv} = \frac{R_{wvT} \times T}{\Delta P} \quad (5)$$

其中, R_{wvT} 是水蒸气透过率($g/(h \cdot m^2)$); K 是重量损失随着时间变化的直线斜率; A 表示复合膜封住的瓶口面积,半径为锥形瓶瓶口内径的一半; T 表示该复合膜的厚度(mm); ΔP 表示膜两侧的水蒸气压强差($\Delta P = 2.8516$ KPa, 25°C)。

(5) 复合膜含水率(M)和水溶解性(W)的测定。将光滑完整的复合保鲜膜剪裁成大小为 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 的

正方形,称重并记下重量 W_0 ,将膜置于 105°C 的烘箱中,干燥 4 h 至恒定重量记为 W_d ;将烘干后的膜完全浸没在装有蒸馏水的容器中,室温浸泡 24 h,用滤纸擦拭表面多余水分并称重记为 W_s ,然后将膜在烘箱中 105°C 干燥 4 h 至恒重记为 W_1 ,干燥前后干燥后复合膜称重精确到 0.0001 g。复合膜的含水量(M)、水溶解性(W)和溶胀率(S)按以下公式计算。

$$M = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \times 100 \quad (6)$$

$$W = \frac{W_d - W_1}{W_d} \times 100 \quad (7)$$

$$S = \frac{W_s - W_d}{W_s} \times 10 \quad (8)$$

(6) 复合膜力学性能的测定。将复合膜裁剪成大小为 $1 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 的矩形长条状,两端平整地夹在质构仪的两个拉伸探头上,初始夹持间距设置为 20 mm,拉伸速率为手摇常速。记录膜断裂时的最大作用力和拉伸前两探头之间膜的初始长度、膜断裂时的长度,测试膜的拉伸强度(T , MPa)以及断裂伸长率(E , %)。没食子酸复合保鲜膜的力学性能按照式(9)、式(10)进行结果计算:

$$T = \frac{F}{LW} \quad (9)$$

$$E = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100 \quad (10)$$

其中, F 为膜断裂时所能承受的最大作用力(N); L 为膜的平均厚度(mm); W 为膜样品的宽度(mm); L_0 为拉伸前膜的初始长度(mm); L_1 为膜断裂时的长度(mm)。

1.2.3 GA-CS 复合膜的结构表征

(1) 复合膜扫描电子显微镜测定。将复合膜剪成黄豆样大小,使用导电双面胶固定复合膜于样品台上并进行真空喷金操作处理,在 1000 倍放大率下,挑选合适的视野,观察复合膜的表面微观结构。

(2) 复合膜傅里叶变换红外光谱分析。将复合膜剪碎按照 $1:100$ 的比例与溴化钾混合均匀并压片,制成厚约 1 mm、直径为 10 mm 的透明薄片样品,进行傅里叶变换红外光谱扫描,红外扫描波数范围为 $4000 \sim 400$ cm^{-1} ,扫描次数 32 次,扫描分辨率为 4 cm^{-1} ,并使用 OMNIC 8.2 软件进行数据分析,以此判断复合膜成键情况。

(3) 复合膜 X-射线衍射检测。将干燥的膜样品采用 X-射线衍射仪以 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154$ nm)作为 X-射线源,加速电压为 40 kV,电流为 20 mA,扫描时间为 10 min,扫描步长 0.02° ,扫描速度 $28^\circ/\text{min}$,扫描角度 2θ 为 $5^\circ \sim 40^\circ$ 测量复合膜的 X-射线衍射图谱^[14]。

1.2.4 复合膜抗氧化活性测定

精确称取 0.15 g 不同添加物的复合膜并剪碎,浸泡于 95%乙醇:水=1:1 的混合溶剂中,在室温下避光放置 24 h,6 000 r/min 条件下离心 10 min,取上清液作为样品溶液。

(1) DPPH 自由基清除率实验。参照项昭保等^[15]的方法,准确称取 4 mg DPPH,溶于无水乙醇配制成 0.004% 的 DPPH 母液避光放置备用。取 0.50 mL 不同浓度的待测液与 4.50 mL 的 DPPH 溶液充分混合摇匀,以无水乙醇溶液替代样品与 DPPH 溶液作为空白对照,在室温下避光静置反应 0.5 h,以无水乙醇作为参比,测定其在 517 nm 处的吸光值。按式(11)计算不同浓度的复合膜对 DPPH 自由基的清除率 R_1 :

$$R_1 = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100 \quad (11)$$

其中, A_0 为 0.5 mL 无水乙醇与 4.5 mL DPPH 溶液的吸光度比值; A_i 为 0.5 mL 样品溶液与 4.5 mL DPPH 溶液的吸光度比值。

(2) ABTS 自由基清除率实验。将 7.4 mmol/L ABTS 溶液和 2.6 mmol/L 的 $K_2S_2O_8$ 溶液等比例混合,置于室温黑暗环境下 12 h,使其充分反应后制得 ABTS 母液,用 95%乙醇将得到上述 ABTS 母液稀释到波长 734 nm 处吸光度为 0.7±0.02 范围内的 ABTS 工作液。准确移取 1 mL 不同浓度的样品溶液,加入 ABTS 稀释溶液 4 mL,震荡 10 s 使其充分混合后,在室温黑暗条件下静置 6 min,随后在 734 nm 处测定其吸光度。按照下列公式计算不同浓度的复合膜对 ABTS 自由基的清除率 R_2 :

$$R_2 = \frac{A_0 - A_j}{A_0} \times 100 \quad (12)$$

其中, A_0 为 1 mL 95%乙醇与 4 mL ABTS 工作液的吸光度比值; A_j 为 1 mL 样品溶液与 4 mL ABTS 工作液的吸光度比值。

1.2.5 没食子酸-CS 复合膜在现榨芝麻油保鲜中的应用

取现榨芝麻油 50 mL,装入 50 mL 离心管中。采用各组复合膜将离心管口封闭,一组避光处理,一组不避光处理,两组均采用烘箱加速氧化法,烘箱温度设定为 60 °C,每日加热 12 h。测定 25 d,每隔 5 d 分别对酸价和过氧化值进行测定,同时以不使用膜密封的敞开口作为空白。

(1) 芝麻油的酸价测定。酸价的测定方法参照 GB 5009.229-2016《食品安全国家标准食品中酸价的测定》^[16]。

(2) 芝麻油的氧化稳定性。根据 Wan 等^[17]的方法

测量脂质过氧化值。将 0.3 mL 油样与 1.5 mL 混合溶剂(异辛烷:异丙醇=1:1)合装于试管内,随后涡旋震荡 3 次,每次 10 s,使其充分混合均匀。取 200 μ L 混合液添加到 2.8 mL 混合溶液(甲醇:正丁醇=2:1)中,再依次加入 15 μ L 3.97 M 硫氰酸铵和 15 μ L 氯化亚铁溶液,室温避光反应 20 min,在 510 nm 处测定吸光度。根据过氧化氢异丙苯标准曲线计算油脂的过氧化值。

1.2.6 数据处理

所有数据均为 3 次重复的平均值,并以平均值±标准偏差表示,采用 SPSS 25.0 软件对数据进行统计分析,使用 Duncan 法对数据进行显著性分析,采用 Origin 2019 软件进行绘制。

2 结果与讨论

2.1 GA-CS 复合膜的颜色分析

GA-CS 复合膜如图 2 所示,从左到右分别为 CS、GA-1、GA-2、GA-3、GA-4。由图 2 可知纯壳聚糖膜透明且带有一点淡黄色,随着 GA 浓度的升高,复合膜从浅紫色逐渐转变为紫褐色,但表面整体平滑通透,色泽较为均一,未出现明显的开裂和褶皱现象,这表明没食子酸和壳聚糖膜液之间具有良好的相容性,有着较好的成膜性能。

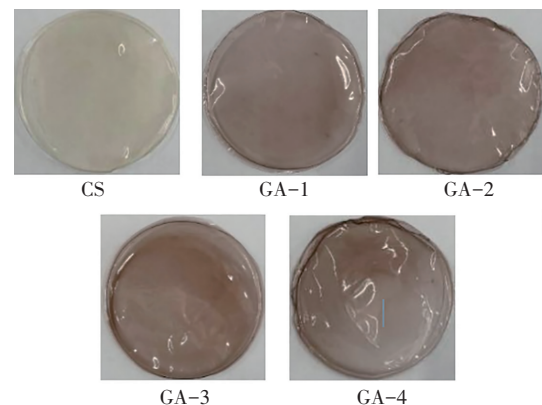


图 2 复合膜的实物图

Fig. 2 Photographs of the composite films

GA-CS 复合膜的颜色值测定结果如表 1 所示。表面色差(ΔE)和白度指数(I_w)可以用来衡量复合膜表面颜色变化,由表 1 可以看出,不同 GA-CS 复合膜之间色度主要表现为 L 值和 I_w 的差异。其中 CS 薄膜的 L^* (亮度)最高,而随着 GA 的加入,亮度由 92.65 降至 78.32,显示薄膜呈现出一定偏暗倾向,同时白度值得变化也呈现相同的趋势。相反,随着 GA 含量的增加, a^* (红/绿)值增加;而 b^* (黄/蓝)值先减小后增加但均小于 CS 薄膜,说明 GA-CS 复合膜颜色整体偏红、偏黄。这与 Sun 等^[18]将幼苹果多酚提取物稀释后添加到壳聚糖乙酸膜中,所得到的复合膜总色差结论一致。

表 1 复合膜的色度值
Table 1 Chroma values of composite films

膜名称	L^*	a^*	b^*	ΔE	I_w
CS	92.65±0.42 ^a	-1.4±0.17 ^c	12.19±0.62 ^a	8.78±0.55 ^c	85.69±0.76 ^a
GA-1	74.47±0.35 ^c	6.12±0.34 ^b	8.86±0.21 ^c	18.78±0.47 ^a	72.29±0.45 ^c
GA-2	74.87±0.87 ^c	7.37±0.18 ^a	9.99±0.24 ^b	19.28±0.81 ^a	71.97±0.86 ^c
GA-3	76.88±0.69 ^b	7.67±0.18 ^a	10.07±0.16 ^b	17.79±0.69 ^{ab}	73.64±0.71 ^{bc}
GA-4	78.32±1.20 ^b	7.42±0.41 ^a	10.28±0.52 ^b	16.62±1.33 ^b	74.88±1.36 ^b

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

2.2 复合膜的不透光度

复合膜作为食品包装膜,其透光性是一项重要的评估指标。可用不透明度来衡量,复合膜的阻隔光能力和保鲜能力随不透明度增大而提高。GA-CS 复合膜的不透光性变化如图 3 所示,从图 3 中可知,CS 膜的不透明度为 3.31%,不透明度随没食子酸水平的提高而显著增加($P<0.05$);浓度为 0.1% 时,不透明度达到 5.97%,GA 有效地填充了壳聚糖膜网格间隙^[19],使得 GA-CS 复合膜的结构更加致密,实现了对光线的良好隔离效果,从而导致复合膜的不透明度提高,并且当不透明度达到一定值后,形成不透明亚光薄膜,不透明度不再呈现显著变化。

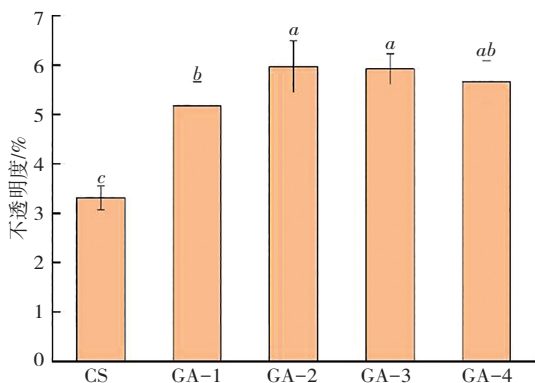


图 3 复合膜的透光性

Fig. 3 Light transmittance of composite films

2.3 力学性能结果分析

机械性能是包装薄膜的关键要求。不同没食子酸添加量对 GA-CS 复合膜的力学性能影响如图 4 所示,随着没食子酸的加入,GA-CS 复合膜的拉伸强度明显强于纯 CS 膜($P<0.05$),但不同没食子酸浓度的复合膜拉伸强度没有显著性差异($P>0.05$),在没食子酸浓度为 0.2% 时达到最大值 32.95 MPa,这可能是由于壳聚糖分子与没食子酸在复合膜中形成了分子内和分子间的氢键,而使得结构更加致密,进而增强了整个复合膜聚合物的结构稳定性。机械性能测试结果与 Adair 等^[20]类似,适合于制备食品保鲜膜。

而断裂伸长率呈相反趋势,加入 0.05% 的没食子酸,断裂伸长率有一定增加,但随着没食子酸含量逐渐升高,GA-CS 复合膜中的晶体结构呈现出增加的趋势,

促进了膜结构中结晶区的形成,从而导致复合膜内部间隙的缩小,最终导致膜的韧性下降,脆性增加,因而断裂伸长率显著下降($P<0.05$)^[21]。

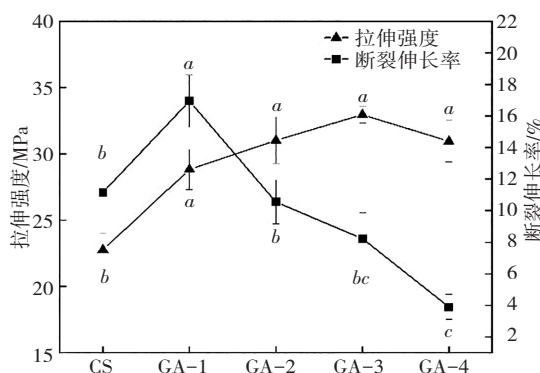


图 4 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 4 Comparison of tensile strength and elongation at break among the composite films

2.4 复合膜厚度

复合膜的厚度与薄膜的力学性能、透气性、透光性等密切相关,是复合膜表征的一个重要影响因素。由图 5 可知,不同没食子酸浓度的 GA-CS 膜厚度范围为 37.91~47.16 μm ,无显著性差异($P>0.05$)。与纯 CS 膜相比,GA-CS 复合膜随没食子酸浓度的增加呈不断下降趋势,当没食子酸浓度为 0.4% 时,复合膜厚度降为 37.91 μm 。随着没食子酸浓度的不断增加,为了维持成膜液的总体积不变,因此壳聚糖膜液量相对减少,从而导致膜的厚度也逐渐减小。

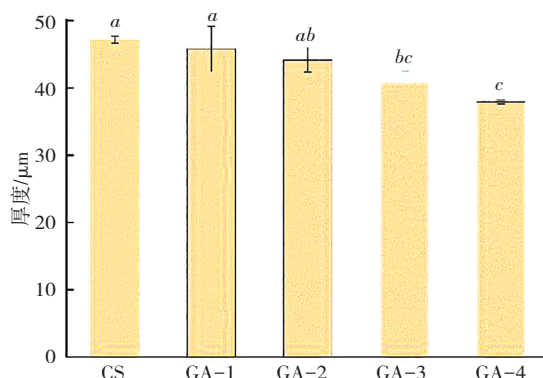


图 5 复合膜的厚度

Fig. 5 Thickness of five composite films

2.5 复合膜的含水率、水溶解性与水蒸气透过系数

不同组分的 GA-CS 复合膜的含水率、水溶解性及水蒸气透过系数变化情况如表 2 所示。含水率反映的是薄膜在潮湿环境中的吸湿特性,而水溶性反映复合膜与水接触后的抵抗性和完整性; P_{wv} 则是直接反映复合膜阻水性能的高低。

表 2 复合膜的含水率、水溶性及水蒸气透过系数

Table 2 Water content, water solubility and water vapor transmission coefficient of the composite films

膜名称	含水率(%)	水溶性(%)	水蒸气透过系数 ($g \cdot mm / (m^2 \cdot h \cdot kPa)$)
CS	17.76±2.13 ^a	42.28±4.23 ^c	0.09±0.01 ^{bc}
GA-1	17.23±1.71 ^{ab}	47.79±2.18 ^{bc}	0.07±0.01 ^a
GA-2	15.86±1.51 ^b	57.07±3.04 ^a	0.07±0.02 ^a
GA-3	14.67±0.84 ^{bc}	59.90±1.94 ^a	0.06±0.01 ^{bc}
GA-4	14.2±0.73 ^c	61.56±2.05 ^b	0.04±0.01 ^c

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

根据表 2 可知,纯 CS 膜的含水率最高,为 17.76%,壳聚糖的氨基和羟基与水分子之间形成的强氢键可能是造成这一现象的原因^[22];当浓度为 0.4% 时,复合膜水溶性突然降低,水蒸气透过率最低,为 0.04 $g \cdot mm / (m^2 \cdot h \cdot kPa)$ 。这是由于 CS 和 GA 相互作用促进氢键与自由基之间的交联作用,使复合膜网状结构更加致密,使分子链的移动受到限制,阻水性能得到了一定提高^[23]。水溶性的增加可能是由于添加的没食子酸破坏了 CS 分子之间的结构,使 CS 更容易分散在水中,同时没食子酸分子中的羧基和羟基有较强的亲水性,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。水蒸气透过性的不断下降,这可能因为没食子酸分子中的羧基和羟基,在水蒸气穿透膜的过程中与其结合,限制了水分子的运动,复合膜水分阻隔性能提升^[24]。

2.6 复合膜的红外光谱分析

复合膜的 FT-IR 红外光谱图如图 6 所示,通过傅里叶红外光谱图可以观察到复合体系中结构域或官能团的变化。壳聚糖的特征条带得到了清晰的识别,在 3 600~3 200 cm^{-1} 处有一段较宽的吸收谱带,可归因于 O-H 和 N-H 伸缩振动产生的多重吸收峰^[25], 2 360 cm^{-1} 处小的吸收峰是由于压片用的溴化钾未干透吸收空气中的 CO_2 引起的干扰峰。

由于没食子酸的加入,在 3 552 cm^{-1} 处的波段变窄,表明没食子酸中 -COOH 和 -OH 与 CS 分子之间的 -OH 和 -NH₂ 相互作用导致游离的 O-H 或 N-H 拉伸下降,壳聚糖间的部分氢键遭到破坏^[26]。与纯 CS 薄膜相比,GA-CS 复合膜红外光谱中的 C=O 由 1 810 cm^{-1} 逐渐降至 1 797 cm^{-1} ,以及苯环上的 C=C 由 1 630 cm^{-1}

降至 1 617 cm^{-1} ,均说明没食子酸与壳聚糖之间形成了较强的相互作用,使伸缩振动谱带强度加强,没食子酸能够很好地融入壳聚糖膜中。

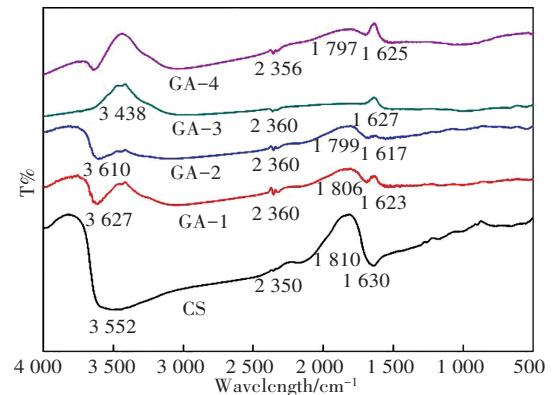


图 6 复合膜的红外扫描图

Fig. 6 FTIR spectra of the five composite films

2.7 复合膜的扫描电镜图分析

利用扫描电子显微镜对 CS 薄膜和 GA-CS 复合膜样品表面形态及各组分之间的相容性进行观察,结果如图 7 所示。纯壳聚糖膜表面光滑均匀,组分致密,没有观察到孔隙、裂纹;随着没食子酸含量的不断增加,表面发生了实质性变化,GA-2、GA-3、GA-4 出现了白色斑点,以及不规则、不均匀的粗糙结构,其中含有一些不溶性颗粒,但表面相对光滑,没有明显的凸起和褶皱。这也解释了随着没食子酸浓度的增加,复合膜的断裂伸长率、水蒸气透过率减小的原因。总的来说,这些数据表明,低浓度没食子酸的膜具有更好的力学性能和屏障性能。

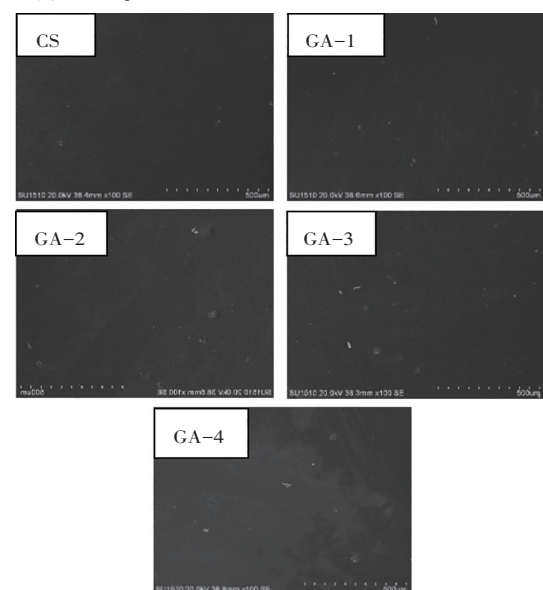


图 7 膜的扫描电镜图

Fig. 7 SEM images of the five composite films

2.8 复合膜的 X 射线衍射分析

利用 X-射线衍射,可以研究形成晶体的原子空间分布情况,分析分子结构,每种物质均具有与图谱中衍

射角及衍射强度相对应的特定晶体结构。由图 8 可知,纯壳聚糖膜在 2θ 分别为 8.4° 、 11.5° 、 18.4° 、 23.1° 附近处出现衍射峰,由于水分子在晶格中的整合, $2\theta \approx 8.4^\circ$ 、 11.5° 处的衍射峰,为壳聚糖的水合晶体结构; $2\theta \approx 23.1^\circ$ 处的宽峰表明了壳聚糖为无定形结构。随着 GA 浓度进一步增加,在 8.4° 、 11.5° 、 18.4° 处结晶峰强度逐渐减弱,壳聚糖的结晶峰受到抑制^[27],这表明加入的 GA 在成膜过程中和 CS 相互混溶,存在强烈的化学作用,从而导致壳聚糖分子内部以及分子间所形成的氢键断裂。这与拉伸强度与总色差值的结果一致,在 GA 比例最大时,两者都明显下降。

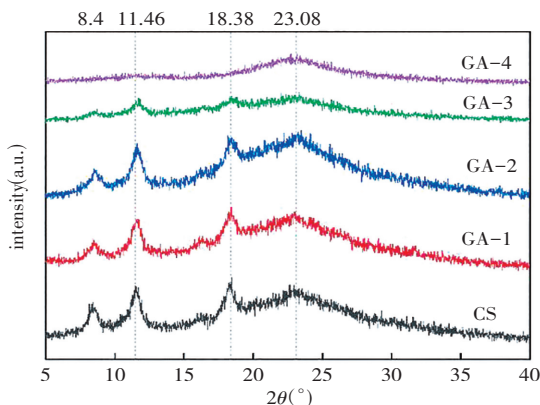


图 8 复合膜的 X 射线衍射图

Fig. 8 XRD patterns of the five composite films

2.9 复合膜抗氧化活性分析

抗氧化膜能够有效地保护食品免受氧化和降解的侵害。不同浓度的没食子酸对壳聚糖复合膜的抗氧化性的影响如图 9 所示。没食子酸的添加量的增加导致 CS 膜抗氧化能力的显著增加,纯 CS 膜对 DPPH 自由基清除率和 ABTS 自由基清除率分别为 2.02%、14.36%,而没食子酸含量最高的 GA-4, DPPH 自由基、ABTS 自由基的清除率分别达到 84.94%、90.81%,证明没食子酸具有显著提高复合膜抗氧化活性的能力 ($P < 0.05$)。这表明,在壳聚糖膜中引入功能性成分没食子酸可以极大程度提高复合膜的抗氧化活性^[28]。

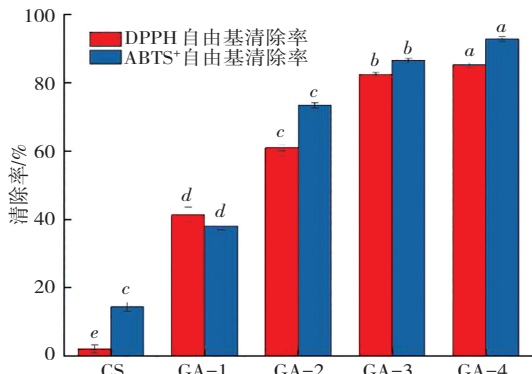


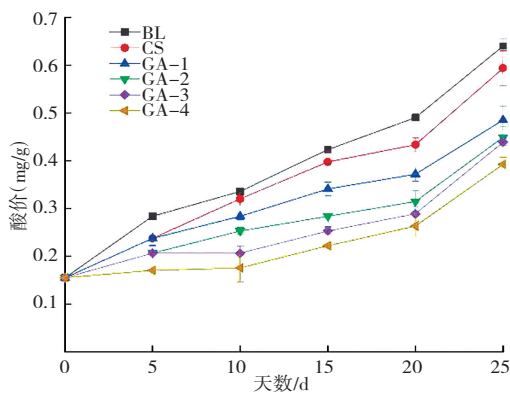
图 9 复合膜对 ABTS 和 DPPH 自由基的清除活性

Fig. 9 Scavenging activity of the five composite films against ABTS and DPPH free radicals

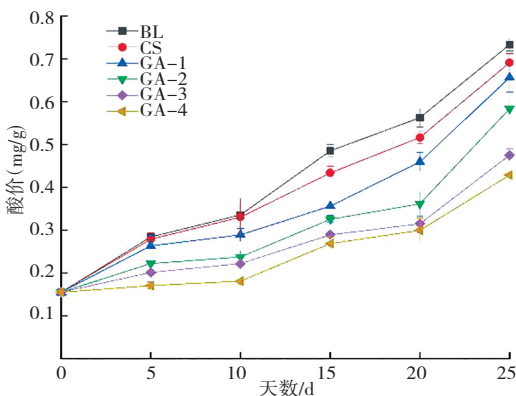
2.10 没食子酸-CS 复合膜在现榨芝麻油保鲜中的应用

2.10.1 芝麻油酸价的变化

酸价是评判游离脂肪酸含量的标准,酸价越低,油脂氧化酸败程度就越低,品质越好。植物油中的不饱和脂肪酸(亚油酸、亚麻酸)占总量的 80% 以上^[29],在油脂加工和储运过程中,由于光照、氧气、酶、水分含量、金属离子等因素的影响,容易被氧化生成低分子脂肪酸,导致酸价升高,这从图 10 中避光组酸价增加速度比同等情况下非避光组慢得到证实。



(a) 避光组



(b) 非避光组

图 10 复合膜对芝麻油酸价的影响

Fig. 10 Effect of the composite films on the acid value of sesame oil

由图 10 可知,与 CS 复合膜相比,当没食子酸添加量浓度为 0.05% 时,就表现出明显的抗氧化作用,并且随着没食子酸浓度的不断提高,储存相同时间内的油脂的酸价显著降低,表明抗氧化效果与没食子酸添加量之间有一定量效关系。不同 GA 添加量的复合膜对芝麻油酸价在 10 d 内没有显著差异 ($P > 0.05$),随着储存时间的延长,同一储存时间,不同的浓度的 GA-CS 复合膜的酸价值与 CS 复合膜的差值不断增大,浓度为 0.05%、0.1% 含量的 GA-CS 复合膜油酸价显著低于其他两组 ($P < 0.05$),这说明了随着储存时间的延长,没食子酸对芝麻油的抗氧化效果呈现出愈加显著的趋势。没食子酸对芝麻油氧化酸败具有一定抑制作用,这是因为,没食子酸分子结构上具有的酚羟基基团具有提

供氢供体和电子的能力,可通过清除亚油酸氧化形成的自由基来抑制氧化过程,并且适量的没食子酸浓度能够更加均匀地分布在壳聚糖膜内,隔绝了油脂与空气进行气体交换,从而阻止了油脂的氧化和酸败^[30]。

2.10.2 芝麻油过氧化值的变化

油脂在自动氧化过程中会生成过氧化物,过氧化值可以直接反映出油脂氧化的水平,过氧化值越高,则油脂氧化变质程度越大,品质降低。如图 11 所示,随着储藏时间的延长,不同复合膜包裹的油脂,其 POV 值总体呈增加的趋势,与 CS 相比,随着没食子酸浓度的不断提高,在储存过程中油脂过氧化值显著降低,这表明没食子酸的添加能有效抑制芝麻油的氧化,这与没食子酸的添加显著增加了复合膜的不透程度,从而增强了薄膜抗油脂氧化的作用。此外 GA-4 的避光组或非避光组对油脂的抑制效果最好,这进一步表明了复合膜抗油脂氧化的能力与没食子酸的添加量密切相关。避光组过氧化值增加速度比同等情况下非避光组慢也证实了光照可以加速油脂的氧化变质。Dashipour 等^[31]在研究羧甲基纤维素薄膜抗氧化含何首乌挥发油方面的研究中也取得了相似的结果。由此可见,GA-CS 复合膜能有效缓解芝麻油在贮藏过程中的脂质氧化并维持油脂的稳定性。

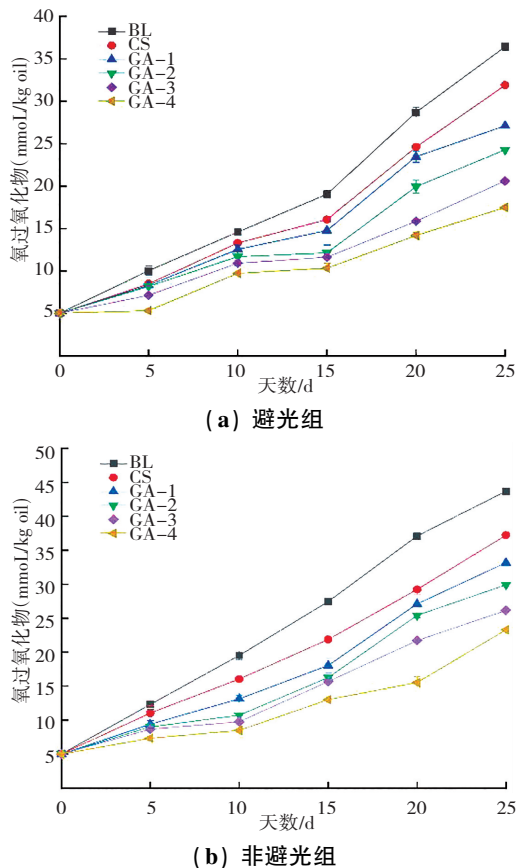


图 11 复合膜对芝麻油过氧化值的影响

Fig. 11 Effect of the composite films on the peroxide value of sesame oil

3 结论

没食子酸的添加量对 GA-CS 复合膜的颜色、机械性能、微观结构、不透明度、水蒸气透过率以及芝麻油的抗氧化保鲜效果方面均有较大影响。没食子酸的加入,使复合膜颜色整体偏红、偏黄,膜的厚度、含水量、水蒸气透过系数和断裂伸长率下降,而拉伸强度、不透明度和水溶性增加。从结构上 CS 和 GA 相互作用促进了氢键与自由基之间的交联作用以及结晶区形成,使复合膜网状结构更加致密,从而展现出优异的光阻隔性能以及抗氧化活性,并能有效延缓油脂的氧化酸败,其中质量浓度为 0.1% 的 GA-2 复合膜综合质量最佳。因此,采用没食子酸和壳聚糖可以制备出具有良好抗氧化活性且功效明确、成分清楚、绿色安全、成本较低的食品保鲜膜。

参考文献 (References):

- [1] 柯珣, 杨源兴, 赵丽红. 蔗渣全组分紫外光屏蔽膜的制备及性能研究[J]. 林产化学与工业, 2023, 43(3): 1-8.
KE Xun, YANG Yuan-xing, ZHAO Li-hong. Preparation and properties of UV-shielded film derived from full components of bagasse[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2023, 43(3): 1-8.
- [2] MUJTABA M, MORSI R E, KERCH G, et al. Current advancements in chitosan-based film production for food technology: A review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 121: 889-904.
- [3] REZAEI F S, SHARIFIANJAZI F, ESMAEILKHANIAN A, et al. Chitosan films and scaffolds for regenerative medicine applications: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 273: 118631.
- [4] AGARWAL C, KÓCZÁN Z, BÖRCSÖK Z, et al. Valorization of *Larix decidua* Mill. bark by functionalizing bioextract onto chitosan films for sustainable active food packaging[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 271: 118409.
- [5] ZHANG X, LI Y, GUO M, et al. Antimicrobial and UV blocking properties of composite chitosan films with curcumin grafted cellulose nanofiber[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 112: 106337.
- [6] ROY S, RHIM J W. Fabrication of chitosan-based functional nanocomposite films: Effect of quercetin-loaded chitosan nanoparticles[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 121: 107065.
- [7] 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 Zhao-bao, LIU Yan, ZHANG Lin-jing. 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.
- [8] KEYVANI-GHAMSARI S, RAHIMI M, KHORSANDI K. An update on the potential mechanism of Gallic acid as an antibacterial and anticancer agent[J]. Food Science &

- Nutrition, 2023, 11(10): 5856–5872.
- [9] 史海燕, 郝艳丽. 没食子酸生物活性研究进展[J]. 吉林医药学院学报, 2020, 41(2): 146–149.
SHI Hai-yan, XI Yan-li. Research progress in bioactivity of Gallic acid[J]. Journal of Jilin Medical University, 2020, 41(2): 146–149.
- [10] 黄甜, 孟勇, 张秀红, 等. 没食子酸的制备及应用研究进展[J]. 现代食品, 2023, 29(19): 24–26, 38.
HUANG Tian, MENG Yong, ZHANG Xiu-hong, et al. Research progress on preparation and application of Gallic acid[J]. Modern Food, 2023, 29(19): 24–26, 38.
- [11] XIANG Z, WU X, LIU X, et al. Antioxidant phenolic compounds from Chinese white olive (*Canarium album L.*)[J]. Bangladesh Journal of Botany, 2021, 49(4): 1029–1035.
- [12] GB/T 6672—2001, 塑料薄膜和薄片 厚度测定 机械测量法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [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] 李彤, 张宏, 赵晓彤, 等. 大豆分离蛋白/纳米纤维素/阿魏酸复合膜的制备及其包装性能[J]. 食品科学, 2020, 41(17): 253–260.
LI Tong, ZHANG Hong, ZHAO Xiao-tong, et al. Preparation and packaging properties of soybean protein isolate/cellulose nanofiber/ferulic acid composite film[J]. Food Science, 2020, 41(17): 253–260.
- [15] 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.
- [16] GB 5009.229—2016, 食品安全国家标准 食品中酸价的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [17] WAN Z L, WANG J M, WANG L Y, et al. Complexation of resveratrol with soy protein and its improvement on oxidative stability of corn oil/water emulsions[J]. Food Chemistry, 2014, 161: 324–331.
- [18] SUN L, SUN J, CHEN L, et al. Preparation and characterization of chitosan film incorporated with thinned young apple polyphenols as an active packaging material[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 163: 81–91.
- [19] DA SILVA FERREIRA E, PARANHOS S B, DA PAZ S P A, et al. Synthesis and characterization of natural polymeric membranes composed of chitosan, green banana peel extract and andiroba oil[J]. Polymers, 2022, 14(6): 81–91.
- [20] ADAIR P, SRIPROM P, NARKRUGSA W, et al. Preparation, characterization, and antimicrobial activity of xyloglucan-chitosan film from tamarind (*tamarind indica L.*) seed kernel [J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 179: 107486.
- [21] EL MOUZAHIM M, EDDARAI E M, ELADAOUI S, et al. Food packaging composite film based on chitosan, natural kaolinite clay, and Ficus. carica leaves extract for fresh-cut apple slices preservation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 233: 123430.
- [22] 张萌萌, 董蕾, 王东芹, 等. 花椒精油/壳聚糖复合膜的制备及其在猪肉冷藏保鲜中的应用[J]. 食品研究与开发, 2023, 44(6): 93–101.
ZHANG Meng-meng, DONG Lei, WANG Dong-qin, et al. Zanthoxylum essential oil/chitosan composite film: preparation and application in cold storage of pork[J]. Food Research and Development, 2023, 44(6): 93–101.
- [23] LIANG S, WANG L, LIANG S, et al. A natural antibacterial-antioxidant film from soy protein isolate incorporated with cortex phellodendron extract[J]. Polymers, 2018, 10(1): 71.
- [24] AUGUSTO A, DIAS J R, CAMPOS M J, et al. Influence of codium tomentosum extract in the properties of alginate and chitosan edible films[J]. Foods, 2018, 7(4): 53.
- [25] JAKUBOWSKA E, GIERSZEWSKA M, SZYDŁOWSKA-CZERNIAK A, et al. Development and characterization of active packaging films based on chitosan, plasticizer, and quercetin for repassed oil storage[J]. Food Chemistry, 2023, 399: 133934.
- [26] LIU J, MENG C G, YAN Y H, et al. Protocatechuic acid grafted onto chitosan: Characterization and antioxidant activity [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 89: 518–526.
- [27] DUTTA P K, TRIPATHI S, MEHROTRA G K, et al. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications[J]. Food Chemistry, 2009, 114(4): 1173–1182.
- [28] MA Y L, SUN P, FENG J, et al. Solvent effect on phenolics and antioxidant activity of Huangshan Gongju (*Dendranthema morifolium (Ramat) Tzvel. cv. Gongju*) extract[J]. Food and Chemical Toxicology, 2021, 147: 111875.
- [29] 姚强. 食用油脂中合成抗氧化剂的检测分析研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(15): 5104–5110.
Yao Qiang. Research progress on detection and analysis of synthetic antioxidants in edible fats[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2019, 10(15): 5104–5110.
- [30] TIAN B, XU D, CHENG J, et al. Chitosan-silica with hops β -acids added films as prospective food packaging materials: Preparation, characterization, and properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 272: 118457.
- [31] DASHIPOUR A, RAZAVILAR V, HOSSEINI H, et al. Antioxidant and antimicrobial carboxymethyl cellulose films containing *Zataria multiflora essential oil* [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 72: 606–613.

责任编辑:陈芳