

绿茶多酚提高壳聚糖包装膜的抗氧化性能

彭勇^{1,2}, 李云飞^{1*}, 项凯翔¹

(1. 上海交通大学农业与生物学院, 上海 200240; 2. 菏泽学院园林工程系, 菏泽 274000)

摘要: 为了开发新型的抗氧化活性包装材料, 该文以壳聚糖/绿茶多酚构成的复合膜为研究对象, 比较分析了甘油和聚乙二醇对壳聚糖膜物理、机械、抗氧化和结构特性的影响。结果表明: 未加入绿茶多酚前, 壳聚糖甘油膜有着较低的水蒸汽透过系数和膨胀程度, 其水蒸汽透过系数为 $8.84 \times 10^{-11} \text{g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。然而, 聚乙二醇膜的抗拉强度和穿透力均高于甘油形成的膜。X射线衍射分析(XRD)表明应用质量分数40%的增塑剂导致 11.7° 和 17.9° 出现2个结晶峰, 分别对应壳聚糖的水合结晶和无水结晶。加入绿茶多酚后, 壳聚糖复合膜的抗氧化能力显著提高, 1,1-二苯基-2-苦基肼(DPPH)自由基清除能力在5 min内达到83.9%。加入绿茶多酚显著降低了膜溶液的表现黏度, 增加了膜的厚度、颜色和阻水性。从2种增塑剂的对比效果看, 绿茶多酚对于甘油膜的机械性能影响较大, 其断裂伸长率从42.02%急剧下降到9.19%, 并且使膜的结晶结构从水合状态转变为非晶状态。但绿茶多酚对聚乙二醇膜的水蒸汽透过系数、膨胀程度和颜色影响较大。壳聚糖复合膜性能的这种差异与增塑剂中所含羟基的数量以及与绿茶多酚的配比有关。研究结果为绿茶多酚复合包装膜在实际中的应用提供了理论依据。

关键词: 膜, 食品产品, 机械特性, 绿茶多酚, 增塑剂, 抗氧化性能, 晶型结构

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2013.14.034

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2013)-14-0269-08

彭勇, 李云飞, 项凯翔. 绿茶多酚提高壳聚糖包装膜的抗氧化性能[J]. 农业工程学报, 2013, 29(14): 269—276.
Peng Yong, Li Yunfei, Xiang Kaixiang. Adding green tea polyphenols enhances antioxidant of chitosan film[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(14): 269—276. (in Chinese with English abstract)

0 引言

活性食品包装是近年来新兴的包装方式之一, 活性食品包装即应用抗菌剂或抗氧化剂于食品包装材料中, 从而延迟食品表面氧化、抑制微生物的生长, 达到延长货架期的目的^[1-2]。相对于直接应用添加剂于食品表面, 在包装材料中添加抗氧化剂可以减少用量, 达到缓释增效的目的。并且, 随着人们安全意识的提高, 当前食品包装材料和添加剂更倾向于消费天然、无毒、无污染的绿色产品^[3-5]。

壳聚糖是甲壳素脱乙酰后而得到的天然阳离子多糖, 也是自然界中唯一的天然碱性多糖。壳聚糖具有良好的成膜性和抗氧化特性, 并且无毒、生物可降解、有良好的生物相容性^[6-7], 在食品包装领域通常作为包装的基材之一。

茶叶由于其含有的生物活性成分被公认为是

世界上最健康的饮品之一, 尤其是绿茶提取物中的活性成分绿茶多酚, 具有极强的抗氧化活性。研究表明绿茶多酚中的表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)的抗氧化活性是维生素C的20倍, 是维生素E的30倍^[8]。并且绿茶提取物直接加入油脂中可以延迟蔬菜油的氧化过程^[9]。然而, 还未见绿茶多酚应用于可食性包装膜的报道。

增塑剂如甘油和聚乙二醇通常用来增加膜中分子链的移动性, 来提高膜的延展性^[10-11]。研究表明质量分数25%的甘油可获得性能较好的壳聚糖膜^[6,12]。然而, 我们先前的研究表明应用低质量分数的甘油会使得制备的壳聚糖绿茶多酚复合膜易碎, 柔韧性差^[13]。因此, 为了提高壳聚糖绿茶多酚复合膜的性能, 更进一步的探索不同增塑剂对壳聚糖绿茶多酚复合膜物理性能、抗氧化性能和结晶结构的影响, 本文选取质量分数均为40%的甘油和聚乙二醇200为增塑剂, 为优化壳聚糖绿茶多酚复合膜的生产工艺参数提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

食品级的壳聚糖(脱乙酰度: 90.2%)购自山东奥康生物科技有限公司, 作为成膜基质; 甘油、

收稿日期: 2013-04-22 修订日期: 2013-06-19

基金项目: 新型乳制品的研发与产业化示范(2012BAD28B07)

作者简介: 彭勇(1980—), 男, 汉族, 山东菏泽人, 讲师, 博士, 主要从事食品保藏和加工研究。上海 上海交通大学农业与生物学院, 200240。Email: pengyongxyz@sina.com

*通信作者: 李云飞(1954—), 男, 汉族, 上海, 教授, 博士生导师, 主要从事农产品贮藏与加工技术及食品物性学研究。上海 上海交通大学农业与生物学院, 200240, Email: yfli@sjtu.edu.cn

聚乙二醇 200、乙酸、1,1-二苯基-2-苦基肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH), 均为分析纯, 购自国药集团有限公司; 绿茶多酚(绿茶多酚: 99.9%, 总儿茶酚 81.2%, 表没食子儿茶素没食子酸酯: 51.7%) 购自福州日冕生物科技有限公司。

1.2 主要仪器设备

R/S plus 流变仪(美国 Brookfield 仪器公司); TA-XT2i 质构分析仪(英国 Stable Micro Systems 有限公司); WSC-S 色差仪(上海精密科学仪器有限公司); UV-2100 型紫外可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司); D/max-2200/PC 型 X-射线衍射仪(日本 Rigaku 仪器公司); NOVA Nano SEM 230 型场发射扫描电镜(美国 FEI 公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 膜的制备

将 2 g 壳聚糖粉末溶于 100 mL 的质量分数为 1% 乙酸溶液中, 25℃ 下磁力搅拌 4 h。在壳聚糖完全溶解后, 分别加入质量分数为 40% 的甘油、40% 的聚乙二醇 200、20% 的甘油/20% 聚乙二醇 200 继续磁力搅拌 1 h, 然后加入 0.5 g 的绿茶多酚, 搅拌至完全溶解。之后, 所有膜溶液均真空抽气 1 h 去除气泡, 将 200 g 膜溶液倒在 25 cm×25 cm×1 cm 的水平玻璃板上, 室温下干燥 48 h 成膜, 将膜贮藏于 53% 相对湿度和 25℃ 的恒温恒湿箱中备用。

复合膜的制备试验方案如表 1 所示, 以质量分数为 2% 壳聚糖为基础, 以有无绿茶多酚为对比, 以甘油和聚乙二醇 200 单独和 1: 1 配比为变量, 设置 6 个处理, 膜的编号为壳聚糖/甘油膜(CG)、壳聚糖/聚乙二醇膜(CP)、壳聚糖/甘油/聚乙二醇(CGP)、壳聚糖/绿茶多酚/甘油(CTG)、壳聚糖/绿茶多酚/聚乙二醇(CTP)和壳聚糖/绿茶多酚/甘油/聚乙二醇(CTGP)。

表 1 试验设计
Table 1 Experimental design

膜编号 Films	壳聚糖 Chitosan/%	绿茶多酚 Green tea polyphenols/%	甘油 Glycerol/%	聚乙二醇200 Polyethylene glycol 200/%
CG	2	0	40	0
CP	2	0	0	40
CGP	2	0	20	20
CTG	2	0.5	40	0
CTP	2	0.5	0	40
CTGP	2	0.5	20	20

1.3.2 膜溶液的流变行为

膜溶液的黏度测试参照 GB/T 22235-2008《液体黏度的测定》^[14]和 Sánchez-González 等^[15]的方法, 采用 R/S plus 流变仪和 CC25 的转子, 转子半径为 12.50 mm, 圆筒长度为 50.00 mm, 转子与圆筒间隙

为 2.00 mm, 25℃ 下, 5 min 内剪切速率从 0 变化到 512 s⁻¹, 以获取流变曲线, 试验数据以 Ostwald de Waale 模型拟合, 在 100 s⁻¹ 下计算膜溶液的表观黏度, 3 次重复测定。

1.3.3 膜的厚度、含水率和水蒸汽透过系数(water vapor permeability, WVP)的测定

膜的厚度用精度为 0.01 mm 的游标卡尺测定。含水率为在 105℃ 的烘箱下烘干 24 h 的干基含水量来表示, 每组膜 3 次重复测定。

水蒸汽透过系数的测定参照 GB/T 1037-1988《塑料薄膜和片材透水蒸汽性试验方法》^[16], 采用杯式法并加以改进, 膜片(60 mm×60 mm)被固定在含有无水氯化钙(粒径小于 2 mm)的测试杯(1384.74 mm²×25 mm)杯口, 氯化钙与杯口距离小于 6 mm。将称质量后的测试杯放入装有饱和氯化钠溶液(25℃、75%的相对湿度)的干燥器中, 使膜内外两侧保持一定的蒸汽压差, 每隔 1 d 取出称质量, 直到质量变化小于 0.001 g, 每组样品做 3 次重复。按下式计算水蒸汽透过系数

$$WVP = mL / (At\Delta P)$$

式中, m 为透过膜的水分的质量, g; L 为膜的厚度, m; A 为膜的有效面积, m²; t 为水分透过时间, s; ΔP 为膜两侧水分蒸汽压差, Pa。

1.3.4 膜的膨胀和溶解性测定

膜的膨胀和溶解特性参照 Silva 等^[17]的方法, 膜片(20 mm×20 mm)放入盛有 100 mL 蒸馏水的烧杯中, 每隔一段时间取出称质量, 以膜质量的增加量占原始膜片质量的比值来表示膨胀程度。膜的溶解性测定以膜片(20 mm×20 mm)在 70℃ 的真空干燥箱中干燥 24 h, 作为膜的初始干重 m_0 , 然后将膜片放入 30 mL 蒸馏水中放置 24 h, 擦去膜表面水分后将残留的膜片继续放入 70℃ 的真空干燥箱中干燥 24 h, 确定最终的膜干质量 m_1 , 以 $(m_0 - m_1) \times 100 / m_0$ 来表示膜的溶解程度。

1.3.5 膜的机械性能测定

膜的机械性能参照 GB/T 1040.3-2006《塑料拉伸性能的测定》方法^[18], 采用 TA-XT2i 质构分析仪测定。将膜剪成 20 mm×80 mm 的矩形以 TA 96 装置测定抗拉强度和断裂伸长率, 初始夹距为 50 mm, 拉伸速率为 0.8 mm/s。将膜剪成 20 mm×20 mm 的方形固定在 TA-108S 测试台上, 以 TA 52 装置测定膜的穿透力和形变, 测试速率为 1 mm/s。每组膜 8 次重复测定。

1.3.6 膜的颜色测定

参照 CIE LAB 表色系统来表示颜色, WSC-S 色差仪测定膜的颜色, 以白板作为色差测定参比, 每个处理测定 4 次, 分别记录膜的 L^* 、 a^* 、 b^* 和 ΔE

值。颜色指数为 $L^*=0$ (黑色) 到 $L^*=100$ (白色), $-a^*$ (绿色) 到 $+a^*$ (红色), $-b^*$ (蓝色) 到 $+b^*$ (黄色), 总色差 ΔE 用公式 $\Delta E=(\Delta L^{*2}+\Delta a^{*2}+\Delta b^{*2})^{0.5}$ 来表示。

1.3.7 膜的抗氧化能力评价

膜的抗氧化能力参照 Mayachiew 等^[3]及钟宇等^[5]的试验方法, 并做适当调整。膜样品 (20 mm×20 mm) 放入盛有 100 mL 蒸馏水的烧杯中, 置于恒温磁力搅拌器上, 调节搅拌器转速为 150 r/min, 温度为 (25±0.5) °C。以蒸馏水为空白对照, 定时取样 1 mL 溶液加入到 4 mL 的 DPPH 甲醇 (150 μmol/L) 溶液中混匀, 避光静置 30 min 使清除自由基反应充分发生, 用紫外分光光度计测定 516 nm 处的吸光度值。按下式计算 DPPH 自由基清除活性

$$\text{DPPH 自由基清除活性}=(1-A_{\text{sample}})\times 100/A_{\text{control}}$$

式中, A_{sample} 为样品的吸光值, A_{control} 为空白的吸光值。

1.3.8 膜的结构和形貌分析

膜的晶型结构用装备有铜管的 D/max-2200/PC 型 X-射线衍射分析仪测定。测定电压 40 kV, 电流 30 mA, 温度 25 °C, 0.5° 的发散狭缝和 0.3 mm 的接受狭缝。测定时膜样品 (直径 1.8 cm) 被固定在玻璃板上, 扫描速度为 4 °/min, 扫描区域为 5°~35°。

膜的形貌测定采用 FEI Sirion 200 场发射扫描电镜观察。膜样品经充分干燥后, 在液氮中断裂, 取样品截面喷金处理, 在 5 kV 加速电压下进行测定。

1.3.9 数据处理

试验最少重复 3 次, 所有数据用 SPSS 17.0 软件处理, 用 Duncan 法进行方差分析, $P<0.05$ 为差异显著。

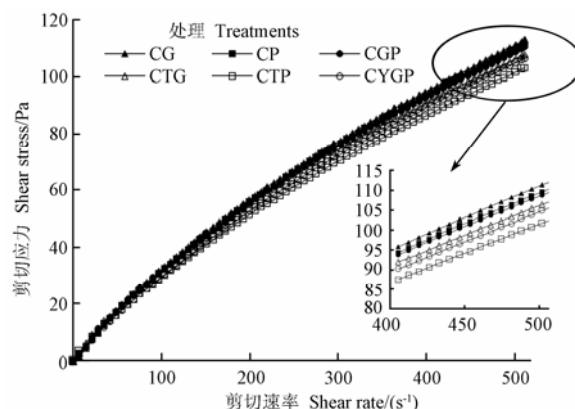
2 结果与分析

2.1 膜溶液的流变行为

膜溶液的黏度是影响薄膜性能的重要指标之一。如图 1 所示, 壳聚糖复合膜溶液均呈现出假塑性流体的性质, 随剪切速率的增加溶液逐渐变稀, 符合 Ostwald de Waale 模型。未加入绿茶多酚时, 甘油和聚乙二醇对壳聚糖膜溶液的流变行为影响不大, 然而, 加入绿茶多酚后, 膜溶液的表现黏度 (表 2) 显著降低 ($P<0.05$)。

当壳聚糖溶于乙酸中, 氢键被认为是膜溶液中的主要作用力^[6,19-20], 绿茶多酚的加入削弱了壳聚糖溶液中的氢键, 当佛手柑精油加入到壳聚糖膜溶液中也观察到相似的结果^[15]。比较甘油和聚乙二醇两种增塑剂对膜溶液黏度的影响 (表 2), 聚乙二醇比甘油更易于导致膜溶液黏度的下降, Ziani 等^[21]报道了增塑剂能与壳聚糖相互作用, 降低膜溶液分子间

的相互吸引力。甘油含有 3 个羟基, 而聚乙二醇是多羟基的聚合物, 羟基含量的不同导致了复合膜溶液中氢键的差异, 从而导致了膜溶液黏度的变化。



注: CG 为壳聚糖甘油膜; CP 为壳聚糖聚乙二醇膜; CGP 为壳聚糖甘油聚乙二醇膜; CTG 为壳聚糖绿茶多酚甘油膜; CTP 为壳聚糖绿茶多酚聚乙二醇膜; CTGP 为壳聚糖绿茶多酚甘油聚乙二醇膜。下同。

Note: CG, chitosan/glycerol film; CP, chitosan/polyethylene glycol film; CGP, chitosan/glycerol/polyethylene glycol film; CTG, chitosan/green tea polyphenols/glycerol film; CTP, chitosan/green tea polyphenols/polyethylene glycol film; CTGP, chitosan/green tea polyphenols/glycerol/polyethylene glycol film. The same as below.

图 1 增塑剂对壳聚糖/绿茶多酚复合膜流变行为的影响

Fig.1 Effects of plasticizers on rheological behavior of chitosan/green tea polyphenol films

表 2 增塑剂对壳聚糖/绿茶多酚膜物理性能的影响

Table 2 Effects of plasticizers on physical properties of chitosan/green tea polyphenol films

膜处理 Films	表观黏度 Apparent viscosity (Pa·s)	膜厚度 Film thickness /μm	含水率 Water content /%	水蒸汽透过系数 Water vapour permeability /10 ⁻¹¹ (g m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹)
CG	0.324±0.005a	87.8±3.1b	36.92±0.57a	8.84±0.76b
CP	0.319±0.003a	88.9±5.0b	34.42±1.18ab	11.43±0.25a
CGP	0.317±0.004a	92.3±4.5b	37.11±2.72a	8.68±0.63b
CTG	0.308±0.004b	104.2±3.6a	27.00±1.08d	6.66±0.35c
CTP	0.293±0.006c	102.3±3.3a	32.17±1.26bc	4.81±0.58d
CTGP	0.298±0.003bc	100.8±2.9a	29.54±2.59cd	3.38±0.57c

注: 不同小写字母表示 $P<0.05$ 水平上差异显著。下同。

Note: Different letters within columns are significantly different at $P<0.05$ level. The same as below.

2.2 膜的透水性能

从表 2 可以看出, 绿茶多酚加入壳聚糖膜后, 显著增加了膜的厚度, CTG 膜比 CG 膜的厚度增加了 18.7%, 但甘油和聚乙二醇 2 种增塑剂构成的壳聚糖膜厚度无显著差异。从膜的含水率来看, 当绿茶多酚加入后, CG 膜和 CGP 膜的含水率分别降低了 27.9% 和 21.9%, 而 CP 膜在加入绿茶多酚后变化不明显。从膜的水蒸汽透过系数 (WVP) 来看, 聚乙二醇对膜的 WVP 影响较大, 未加绿茶多酚前, CP 膜的 WVP 最大, 加入绿茶多酚后, 含有聚乙二醇的复合膜 WVP 下降明显, 以 CTGP 膜的 WVP 最小。通常情况下, 膜的含水率和 WVP 主要受多元

醇的羟基群和壳聚糖溶液所产生的氢键以及吸收的水分在膜中的扩散行为所影响^[6,12]。Park 等^[6]报道了壳聚糖结合二价离子或维生素 E 也会导致膜的含水率和 *WVP* 下降。本试验中,聚乙二醇和甘油均为多元醇分子,带有亲水集团,聚乙二醇对复合膜溶液中 *WVP* 影响比甘油大,这主要由于聚乙二醇所带有的亲水集团较多,导致水分子更易于透过壳聚糖膜,使得 CP 膜的 *WVP* 较高^[22-23]。而绿茶多酚的作用却不同于增塑剂,绿茶多酚的加入削弱了壳聚糖膜溶液分子间的氢键,从而引起复合膜中含水率和 *WVP* 的降低,当混合绿茶多酚、甘油和聚乙二醇于壳聚糖膜中的时候,溶液中绿茶多酚和增塑剂的混合作用导致了分子中结晶结构和分子间力的变化,而这种作用与绿茶多酚和增塑剂的比例

有关,从而引起膜物理性能的差异。

2.3 膜的膨胀和溶解特性

溶解和膨胀是评价膜性能的 2 个重要参数,它能反映膜的亲水性能。从图 2 可以看出,未加入绿茶多酚前,膜的溶解和膨胀程度均较小,甘油和聚乙二醇相比,甘油膜的膨胀程度较小,而溶解性差异不大,以 CGP 膜的溶解性最小。加入绿茶多酚后,膜的膨胀程度显著增加,以结合聚乙二醇的 CTP 膜膨胀程度和溶解性最大。膜的膨胀和溶解涉及水分在膜中的扩散、氨基或羧基的电离、氢键和离子键的解离以及膜的松散程度^[24]。加入绿茶多酚后,较高的膨胀和溶解程度可能与绿茶多酚干扰了壳聚糖膜体固有的氢键作用力有关,从而导致了较多的水分进入膜体,促进了膜的溶解和膨胀。

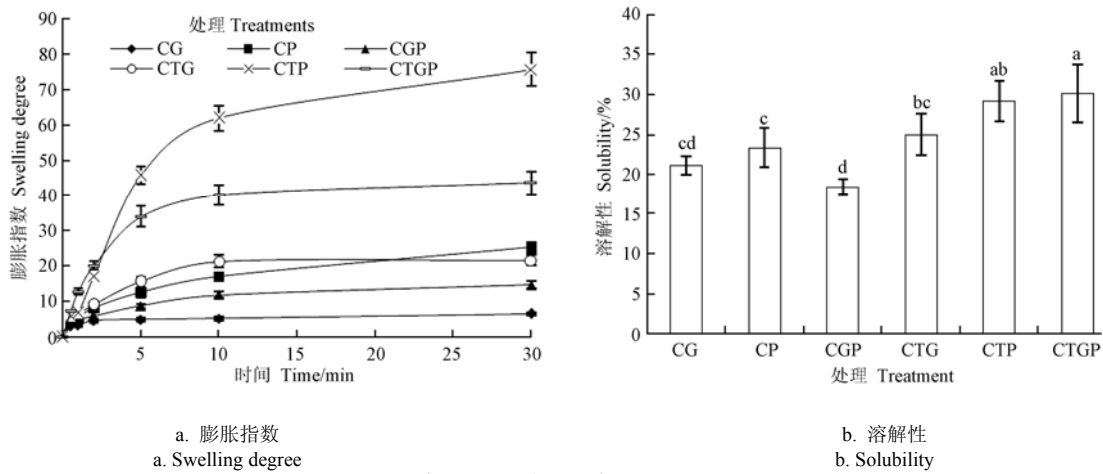


图 2 增塑剂对壳聚糖/绿茶多酚复合膜溶解和膨胀的影响
Fig.2 Effects of plasticizers on solubility and swelling degree of chitosan/green tea polyphenol films

2.4 膜的机械性能

从表 3 可以看出,未加入绿茶多酚前,聚乙二醇形成的膜(CP 膜)的抗拉强度和穿透力均高于甘油形成的膜(CG 膜),然而 CP 膜的断裂伸长率和形变均低于 CG 膜。膜的机械性能强弱与其结晶结构和分子间的氢键作用力有关^[6],甘油和聚乙二醇分子中羟基的不同可能是导致膜机械性能差异的主要原因。加入绿茶多酚后,CG 膜和 CP 膜的抗拉强度变化不明显,但降低了 CGP 膜的抗拉强度,并且,绿茶多酚显著降低了复合膜的断裂伸长率,尤其是壳聚糖甘油膜,膜的断裂伸长率下降了 78.1%,表明绿茶多酚的加入显著影响了膜体分子间的作用力,降低了膜分子链的流动性。

2.5 膜的颜色

从表 4 可以看出,未加入绿茶多酚前,膜的颜色差别不明显,CP 膜的 *b**值高于 CG 膜。而加入绿茶多酚后,膜的颜色显著变黄,*b**值和 ΔE

值显著增加,试验中 0.5%的绿茶多酚即可使膜的 ΔE 值增加到 29.83 (CTP 膜)。吕飞等^[4]研究表明肉桂油加入到海藻酸钠膜中也增加了膜的黄色(*b**值),颜色的这种差异主要是由于物质本身的色泽差别所造成的。因此,考虑实际中的应用,减少绿茶多酚的用量是降低膜颜色的有效途径之一。

表 3 增塑剂对壳聚糖/绿茶多酚膜机械性能的影响
Table 3 Effects of plasticizers on mechanical properties of chitosan/green tea polyphenol films

膜处理 Films	抗拉强度 Tensile strength /MPa	断裂伸长率 Elongation at break /%	穿透力 Puncture strength /N	穿透形变 Puncture deformation /mm
CG	23.92±3.12c	42.02±3.12a	15.25±1.22e	4.66±0.38a
CP	29.07±5.23ab	23.54±7.14b	17.2±0.27d	2.64±0.18c
CGP	31.05±3.76a	40.62±4.28a	19.26±1.58c	3.43±0.33b
CTG	22.33±1.72c	9.19±1.86c	21.13±1.48b	2.16±0.32d
CTP	30.24±2.95a	9.36±1.81c	23.95±0.86a	2.28±0.17cd
CTGP	25.18±1.23bc	6.73±1.54c	20.73±1.91bc	2.18±0.29d

表 4 增塑剂对壳聚糖/绿茶多酚复合膜颜色的影响
Table 4 Effects of plasticizers on color of chitosan/green tea polyphenol films

膜处理 Films	L^*	a^*	b^*	ΔE
CG	89.22±0.31a	-2.77±0.21d	9.90±0.82d	16.75±0.57d
CP	89.29±0.60a	-1.74±0.16c	12.38±1.07c	17.12±0.79d
CGP	89.26±0.15a	-4.70±0.17e	11.72±0.27c	18.72±0.23c
CTG	78.16±0.59bc	1.26±0.31a	21.24±0.94b	28.46±0.89b
CTP	77.50±0.85c	0.93±0.42a	22.53±1.21a	29.83±1.18a
CTGP	78.55±0.72b	0.42±0.39b	21.82±0.81ab	28.74±0.90b

2.6 膜的抗氧化能力

DPPH 自由基清除能力评价被认为是测定物质抗氧化能力的标准方法之一^[25-26]。本试验将绿茶多酚加入到壳聚糖膜中，既能提高绿茶多酚的稳定性，又能通过改变成膜条件控制其释放程度^[3,5]。从图 3 可以看出，未加绿茶多酚的膜（仅列举了 CG 膜），其抗氧化能力非常弱，几乎检测不到，而加入绿茶多酚后，抗氧化能力显著提高，可以达到 83.9% 的 DPPH 自由基清除能力。

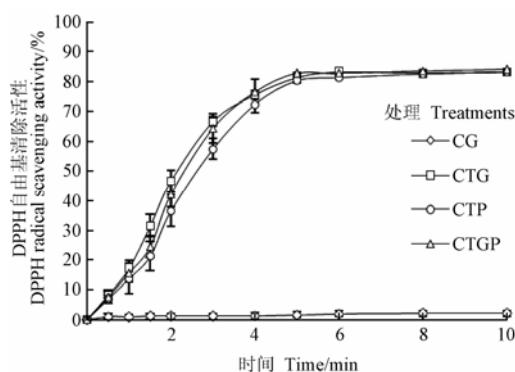


图 3 壳聚糖/绿茶多酚复合膜中抗氧化物质的释放
Fig.3 Release of antioxidant agents from chitosan/green tea polyphenol films

从膜中绿茶多酚的释放过程来看，在释放初期，水分子开始进入膜体，导致膜的溶胀，使得膜中绿茶多酚逐渐释放；随着时间的延长，膜的结构变的越发松散，维持力减弱，导致大量的绿茶多酚急剧增多，自由基清除能力显著提高；至 5 min 时，膜的 DPPH 自由基清除能力达到最大^[27]。从甘油和聚乙二醇对壳聚糖/绿茶多酚膜的影响来看，CTP 膜中绿茶多酚的释放缓于 CTG 膜，然而，膜的膨胀程度（图 2）却是 CTP 膜高于 CTG 膜，表明除了膜的膨胀导致绿茶多酚的释放以外，还有其他因素影响绿茶多酚的释放，这可能涉及到膜的结构和分子间的作用力。

2.7 膜的结晶结构

通常情况下，壳聚糖的主要结晶形式有非结晶（在 20°~23°之间有一个较宽的衍射峰）、水

合结晶（11.7°）和无水结晶（14.2°和 17°）3 种结晶形式^[21,24,28-29]。而这 3 种结晶形式会因壳聚糖构象的变化而变化，在壳聚糖乙酸膜中，壳聚糖是一种由多糖不对称单元组成的松散的松散螺旋，这种结构是不稳定的，易于出现非晶状态，也易于水合结晶，还可以在乙酸的作用下变为无水结晶形式，这主要是由于壳聚糖自身游离氨基的存在以及酸的自发疏水作用^[30]。从图 4 可以看出，未加入绿茶多酚前，甘油和聚乙二醇增塑的壳聚糖复合膜在 11.1°和 17.9°出现 2 个明显的结晶峰，分别对应壳聚糖的水合结晶和无水结晶。加入绿茶多酚后，壳聚糖甘油膜的结晶峰消失，出现了无定形结构，但对于 CTP 和 CTGP 膜，结晶峰并没有消失，变化不明显。

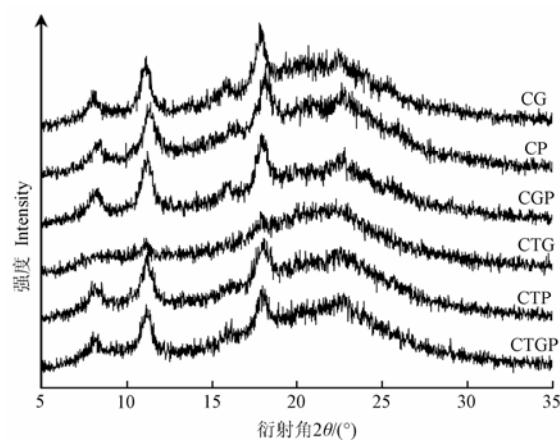


图 4 增塑剂对壳聚糖/绿茶多酚膜结晶结构的影响
Fig.4 Effects of plasticizers on crystal structure of chitosan/green tea polyphenol films

壳聚糖的单位晶格包括 4 个链，8 个水分子，链的形成主要来源于 O₃-O₅ 间氢键稳定的双螺旋，并且沿 b 轴在相邻的链间有氢键相连，组成了一个平行于 bc 面的片层结构，片层沿 a 轴堆叠，水分子有助于稳定壳聚糖链间的水桥结构^[29]。Ziani 等^[21]研究表明，当壳聚糖乙酸膜在低质量分数的甘油（25%）存在情况下，是一种无定形的非晶状态。而当甘油浓度增加或加入亲水性的聚乙二醇时，会影响壳聚糖分子间的氢键，导致水合结晶和无水结晶的形成^[28,31]。结合本试验中的结果，结晶峰的波动主要归因于 2 个方面：一是高浓度的甘油和聚乙二醇削弱了壳聚糖与水分子之间的作用力，改变了壳聚糖的非晶结构，形成了无水和水合结晶，从而出现了 11.1°和 17.9°的结晶峰；二是由于绿茶多酚中苯环的疏水作用，增加了壳聚糖分子间距，干扰了壳聚糖/甘油/水之间的氢键作用，导致了壳聚糖非晶结构的出现，但绿茶多酚对于同浓度下壳聚糖和

聚乙二醇复合膜的影响较小,可能主要由于聚乙二醇中较多的羟基位点所致。结晶峰的这种结构波动也影响了复合膜的性能,表现为加入绿茶多酚后,显著增加了复合膜的溶胀,降低了断裂伸长率。

2.8 膜的外观形貌

从图 5 可以看出,未加入绿茶多酚前,膜呈现壳聚糖原有的淡黄色,加入绿茶多酚后,膜的颜色变为绿茶多酚的黄褐色。在质量分数为 40% 的增塑剂条件下,壳聚糖绿茶多酚复合膜性能较好,不易碎裂。扫描电镜对膜的截面观察显示 CG 膜有着连续而紧凑的结构,加入绿茶多酚并未破坏膜的外观结构,绿茶多酚和壳聚糖膜 (CTG 膜) 结合紧凑,相容性好。

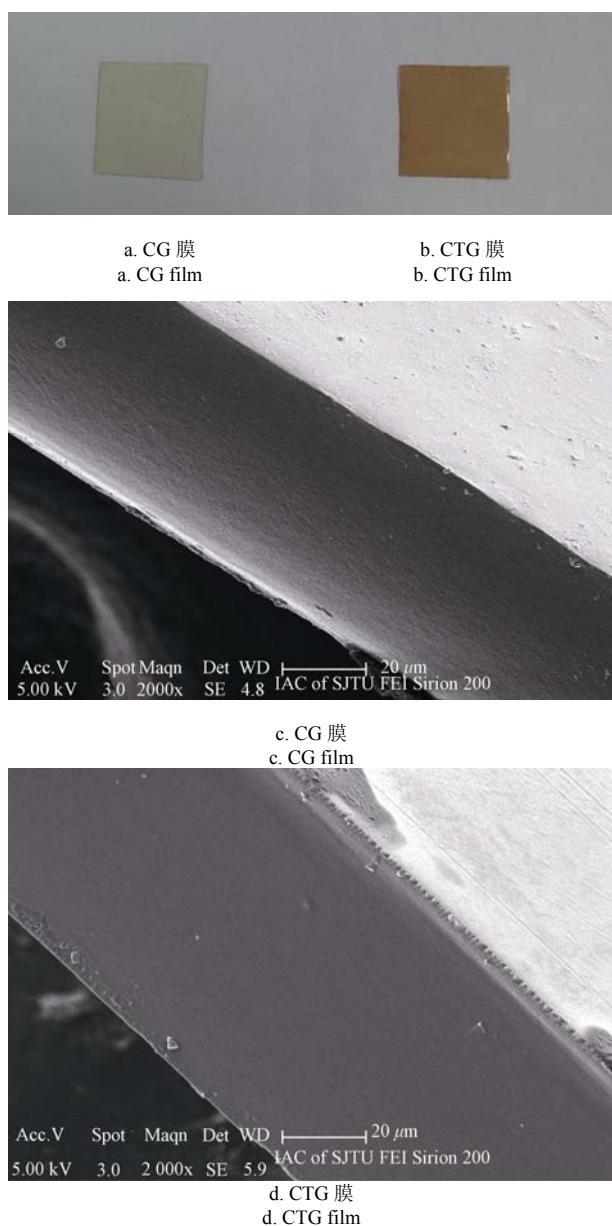


图 5 壳聚糖/甘油/绿茶多酚复合膜的形貌特征

Fig.5 Appearance and scanning electron microscope (SEM) cross-sectional images of chitosan/glycerol/green tea polyphenol films

3 结 论

1) 增塑剂的种类和对比对壳聚糖复合膜的综合性能影响显著,其中,CGP 构成的复合膜机械强度最大,其抗拉强度和穿透力分别为 31.05 MPa 和 19.26 N,水溶性最小,为 18.38%。相比于聚乙二醇,壳聚糖甘油膜 (CG 膜) 有着较低的膨胀程度,阻水性强,其水蒸汽透过系数为 $8.84 \times 10^{-11} \text{g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

2) 绿茶多酚显著提高了壳聚糖复合膜的抗氧化能力,5 min 后壳聚糖复合膜的 DPPH 自由基清除能力达到 83.9%。绿茶多酚加入壳聚糖复合膜后,由于自身苯环的存在,削弱了增塑剂和壳聚糖分子间的作用力,增强了膜的阻水性,CTGP 膜的水蒸汽透过系数仅 $3.38 \times 10^{-11} \text{g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,然而,绿茶多酚的加入降低了膜溶液的表观黏度和膜的延展性,CG 膜的断裂伸长率从 42.02% 下降到 9.29%,并使其结晶结构从水合结晶状态转化为非晶状态。

3) 在绿茶多酚存在的情况下,相比于 CTG 膜,聚乙二醇增塑的壳聚糖膜抗氧化物质释放较慢,有着较低的水蒸汽透过系数。壳聚糖复合膜性能的差异与增塑剂中所含羟基的数量以及与绿茶多酚的配比有关。

[参 考 文 献]

- [1] Rojas-Grau M A, Soliva-Fortuny R, Martín-Belloso O. Edible coatings to incorporate active ingredients to fresh-cut fruits: a review[J]. Trends Food Sci Tech, 2009, 20(10): 438—447.
- [2] Vu K D, Hollingsworth R G, Leroux E, et al. Development of edible bioactive coating based on modified chitosan for increasing the shelf life of strawberries[J]. Food Res Int, 2011, 44(1): 198—203.
- [3] Mayachiew P, Devahastin S. Effects of drying methods and conditions on release characteristics of edible chitosan films enriched with Indian gooseberry extract[J]. Food Chem, 2010, 118(3): 594—601.
- [4] 吕飞, 丁祎程, 叶兴乾. 肉桂油/海藻酸钠薄膜物理特性和抗菌性能分析[J]. 农业工程学报, 2012, 28(2): 268—272.
Lü Fei, Ding Yicheng, Ye Xingqian. Physical and antimicrobial properties of cinnamon oil/alginate film[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(2): 268—272. (in Chinese with English abstract)
- [5] 钟宇, 李云飞. 酸溶剂对葛根淀粉/壳聚糖复合可食膜性能的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(13): 263—268.
Zhong Yu, Li Yunfei. Effects of acid solvents on properties of kudzu starch/chitosan composite edible films[J]. Transactions of the Chinese Society of

- Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(13): 263–268. (in Chinese with English abstract)
- [6] Park S, Zhao Y. Incorporation of a high concentration of mineral or vitamin into chitosan-based films[J]. *J Agr Food Chem*, 2004, 52(7): 1933–1939.
- [7] 顾蓉, 穆宝宁, 郭康权. 魔芋粉-壳聚糖-聚乙烯醇共混胶黏剂的结构表征[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(7): 277–283.
- Gu Rong, Mu Baoning, Guo Kangquan. Structural characterization of konjak powder-chitosan-PVA blending adhesive[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2013, 29(7): 277–283. (in Chinese with English abstract)
- [8] Bancirova M. Comparison of the antioxidant capacity and the antimicrobial activity of black and green tea[J]. *Food Res Int*, 2010, 43(11): 1379–1382.
- [9] Yin J, Becker E M, Andersen M L, et al. Green tea extract as food antioxidant. Synergism and antagonism with α -tocopherol in vegetable oils and their colloidal systems[J]. *Food Chem*, 2012, 135(4): 2195–2202.
- [10] Srinivasa P C, Ramesh M N, Tharanathan R N. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films[J]. *Food Hydrocolloid*, 2007, 21(7): 1113–1122.
- [11] Chen C H, Kuo W S, Lai L S. Effect of surfactants on water barrier and physical properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films[J]. *Food Hydrocolloid*, 2009, 23(3): 714–721.
- [12] Talja R A, Helén H, Roos Y H, et al. Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch-based edible films[J]. *Carbohydr Polym*, 2008, 71(2): 269–276.
- [13] Peng Y, Wu Y, Li Y. Development of tea extracts and chitosan composite films for active packaging materials[J]. *Int J Biol Macromol*, 2013, 59(8): 282–289.
- [14] GB/T 22235-2008, 液体黏度的测定[S].
GB/T 22235-2008, Determination for viscosity of liquids[S].
- [15] Sánchez-González L, Cháfer M, Chiralt A, et al. Physical properties of edible chitosan films containing bergamot essential oil and their inhibitory action on *Penicillium italicum*[J]. *Carbohydr Polym*, 2010, 82(2): 277–283.
- [16] GB/T 1037-1988, 塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法-杯式法[S].
GB/T 1037-1988, Test method for water vapor transmission of plastic film and sheet-Cup method[S].
- [17] Silva M A, Bierhalz A C K, Kieckbusch T G. Alginate and pectin composite films crosslinked with Ca^{2+} ions: Effect of the plasticizer concentration[J]. *Carbohydr Polym*, 2009, 77(4): 736–742.
- [18] GB/T 1040.3-2006, 塑料-拉伸性能的测定[S].
GB/T 1040.3-2006, Plastics-Determination of tensile properties[S].
- [19] Wiles J L, Vergano P J, Barron F H, et al. Water vapor transmission rates and sorption behavior of chitosan films[J]. *J Food Sci*, 2000, 65(7): 1175–1179.
- [20] 宋慧君, 孟春丽, 汤可勇. 明胶-壳聚糖复合膜的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(8): 165–167.
- Song Huijun, Meng Chunli, Tang Keyong. Preparation and properties of gelatin-chitosan composite films[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2011, 27(8): 165–167. (in Chinese with English abstract)
- [21] Ziani K, Osés J, Coma V, et al. Effect of the presence of glycerol and Tween 20 on the chemical and physical properties of films based on chitosan with different degree of deacetylation[J]. *LWT – Food Sci Technol*, 2008, 41(10): 2159–2165.
- [22] Suyatma N E, Tighzert L, Copinet A, et al. Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films[J]. *J Agr Food Chem*, 2005, 53(10): 3950–3957.
- [23] 岳晓华, 沈月新. 可食性壳聚糖膜性能的研究[J]. *食品科学*, 2002, 23(8): 62–67.
- Yue Xiaohua, Shen Yuexin. Study on the physical and mechanical properties of edible chitosan film[J]. *Food Science*, 2002, 23(8): 62–67. (in Chinese with English abstract)
- [24] Mathew S, Brahmakumar M, Abraham T E. Microstructural imaging and characterization of the mechanical, chemical, thermal, and swelling properties of starch-chitosan blend films[J]. *Biopolymers*, 2006, 82(2): 176–187.
- [25] 勾明玥, 刘梁, 张春枝. 采用 DPPH 法测定 26 种植物的抗氧化活性[J]. *食品与发酵工业*, 2010, 36(3): 148–150.
- Gou Mingyue, Liu Liang, Zhang Chunzhi. Determination of antioxidant activity in 26 plants by DPPH Method[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2010, 36(3): 148–150. (in Chinese with English abstract)
- [26] 林恋竹, 赵谋明. 反应时间对 DPPH 法、ABTS 法评价抗氧化结果的影响[J]. *食品科学*, 2010, 31(5): 63–67.
- Lin Lianzhu, Zhao Mouming. Effect of reaction time on DPPH and ABTS radical scavenging assays for antioxidant capacity evaluation[J]. *Food Science*, 2010, 31(5): 63–67. (in Chinese with English abstract)
- [27] Buonocore G G, Del Nobile M A, Panizza A, et al. A general approach to describe the antimicrobial agent release from highly swellable films intended for food packaging applications[J]. *J Control Release*, 2003, 90(1): 97–107.
- [28] Song R, Xue R, He L, et al. The structure and properties of chitosan/polyethylene glycol/silica ternary hybrid organic-inorganic films[J]. *Chinese J Polymer Sci*, 2008, 26(5): 621–630.
- [29] Okuyama K, Noguchi K, Miyazawa T, et al. Molecular and crystal structure of hydrated chitosan[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(19): 5849–5855.

- [30] Ogawa K, Yui T, Okuyama K. Three D structures of chitosan[J]. *Int J Biol Macromol*, 2004, 34(1/2): 1—8.
- [31] Jagadish R S, Raj B, Parameswara P, et al. Effect of glycerol on structure-property relations in chitosan/poly(ethylene oxide) blended films investigated using wide-angle X-ray diffraction[J]. *Polymer Int*, 2010, 59(7): 931—936.

Adding green tea polyphenols enhances antioxidant of chitosan film

Peng Yong^{1,2}, Li Yunfei^{1*}, Xiang Kaixiang¹

(1. School of Agriculture and Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. Department of Garden Engineering, Heze University, Heze 274000, China)

Abstract: Green tea polyphenols, which are extracted from tea and contain catechin, flavones, anthocyan, and phenolic acid, have been generally demonstrated to be powerful antioxidants. The development of antioxidant active packaging materials by the incorporation of tea polyphenols into biocompatible polysaccharide film has aroused significant interest. In order to broaden the application of chitosan film and develop environment-friendly composite film with green tea polyphenols, the effects of green tea polyphenols and plasticizer such as glycerol and polyethylene glycol 200 on the physical, mechanical, antioxidant, and structural properties of the chitosan films were investigated. The composite film-forming solutions were prepared by dispersing chitosan (2%) in an aqueous solution of 1% glacial acetic acid. As for the film, 5 g/L of green tea polyphenols as the active additive, 8 g/L of glycerol and polyethylene glycol 200 as the plasticizer were added into the solutions. Results showed that two kinds of plasticizer had little effect on the apparent viscosity of film-forming solutions without green tea polyphenols. The chitosan/glycerol/ polyethylene glycol (CGP) film had a lower water-vapor permeability ($8.84 \times 10^{-11} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) and swelling degree compared with the polyethylene glycol film. However, the tensile strength and puncture strength of polyethylene glycol based-film were significantly higher than those of the film formed by the glycerol. The greatest tensile strength and puncture strength were 31.05 MPa and 19.26 N, respectively, which were observed in the CGP film. In addition, X-ray diffraction (XRD) analysis indicated the use of 40% plasticizer (w/w chitosan) caused higher crystallinity, displaying clear diffraction peaks around $2\theta=11.1^\circ$ and 17.9° due to the hydrated crystal and anhydrous crystal of chitosan film, respectively. No significant changes were found in film crystallinity between two kinds of plasticizer-based composite film. With the addition of green tea polyphenols, the antioxidant ability of the chitosan composite film was significantly improved, and the DPPH radical scavenging activity reached 83.9% within 5 min. Moreover, the addition of green tea polyphenols significantly decreased the apparent viscosity of film-forming solutions and increased the thickness and color of film. The water vapor permeability of chitosan composite film was significantly decreased, and the lowest value was $3.38 \times 10^{-11} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ in chitosan/ polyphenols/glycerol/polyethylene glycol (CTGP) film. Comparing the two plasticizers, green tea polyphenols had a greater impact on the mechanical properties of the glycerol composite film. The elongation at break of CG film decreased significantly from 42.02% to 9.19%. Moreover, the crystal structure of CG film was changed from hydrated and anhydrous state to the amorphous state with the addition of green tea polyphenols. As for the CP film, the addition of green tea polyphenols caused significant changes in water vapor permeability, swelling degree and color. The release of antioxidants from CTP composite film was slower than that from CTG film. In a word, the differences in chitosan composite films were related to the number of hydroxyl groups contained in the plasticizer and the blend ratio of green tea polyphenols. So the blend of plasticizer and green tea polyphenols could be selected to prepare the film according to different specifications. The study results could provide theoretical references for the application of green tea polyphenols composite films.

Key words: films, food products, mechanical properties, green tea polyphenol, plasticizer, antioxidant properties, crystal structure

(责任编辑: 刘丽英)