

牛蒡提取物改性兔皮明胶膜

薛伟, 刘英健

(东北林业大学工程技术学院, 黑龙江哈尔滨 150040)

摘要: 为研究牛蒡提取物对兔皮明胶膜的改性效果, 制备了牛蒡提取物体积浓度为 0、2%、4%、6%、8% 的牛蒡提取物/兔皮明胶复合膜, 测定了各组复合膜的物理性质、抗氧化性、抑菌性, 并作结构表征。结果显示: 随着牛蒡提取物浓度增加, 复合膜水蒸气透过滤、水溶性逐渐降低, 浓度为 8% 时最低, 为 $2.22 \times 10^{-8} \text{ g/(m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa)}$ 、19.22%, 比对照组下降 14.94%、27.56%, 抗拉强度、厚度增加, 最大为 67.11 MPa、74.16 μm , 比对照组增加 21.66%、12.14%, 断裂伸率先增加后降低, 浓度为 4% 最大为 4.86%, 比对照组高 63.63%; 复合膜的透光度明显降低, 对紫外线的透光度显著降低, 在波长 400 nm 处吸光最强, 透光率为 0.003%, 雾度显著提升, 最大为 37.59%; 复合膜羟基自由基清除率明显提升, 最高为 63.53%; 复合膜抑菌性逐渐增强, 对不同菌体抑菌能力为枯草芽孢杆菌 > 金黄色葡萄球菌 > 大肠杆菌 > 黑曲霉菌; 红外光谱和扫描电镜分析发现复合膜形成氢键, 结构完整, 牛蒡提取物促进了明胶蛋白肽链的展开和伸展。综上可知, 牛蒡提取物可以有效提升兔皮明胶膜的性能。

关键词: 兔皮; 明胶; 牛蒡; 性能

文章篇号: 1673-9078(2020)08-73-79

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.8.0112

Modification of Rabbit Skin Gelatin Film Based on Burdock Extract

XUE Wei, LIU Ying-jian

(College of Engineering and Technology, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: In order to study the modification effect of *Arctium lappa* extract on rabbit skin gelatin membrane, *Arctium lappa* extract / rabbit skin gelatin composite membrane with the volume concentration of 0, 2%, 4%, 6%, 8% was prepared. The physical properties, antioxidative and bacteriostatic properties of each composite membrane were determined and its structure was characterized. The results showed that with the increase of burdock extract concentration, the water vapor filtration and water solubility of the composite membrane decreased gradually. When the concentration was 8%, the lowest values were $2.22 \times 10^{-8} \text{ g/(m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa)}$ and 19.22%, which were 14.94% and 27.56% lower than those of the control group, respectively. The tensile strength and thickness increased, and the maximum values were 67.11 MPa and 74.16 μm , increased by 21.66% and 12.14% respectively, compared with the control group. The elongation at break first increased and then decreased, the concentration was 4% and the maximum was 4.86%, which was 63.63% higher than the control group. The light transmittance of the composite membrane was significantly reduced, and the light transmittance of the ultraviolet was significantly reduced, at the wavelength of 400 nm, the light absorption was the strongest, the transmittance was 0.003%, and the haze was significantly increased, the maximum was 37.59%. The clearance rate of hydroxyl radical of composite membrane was significantly increased, the maximum was 63.53%. The antibacterial ability of composite membrane was gradually enhanced, and the antibacterial abilities of composite membrane to different bacteria were ordered as: *Bacillus subtilis* > *Staphylococcus aureus* > *Enterobacteriaceae* > *Aspergillus niger*. The inhibition ability of *Aspergillus niger* increased gradually with the increase of the concentration of *Arctium lappa* extract, and the hydrogen bond formation and crystal formation of the composite membrane were found by infrared spectrum and scanning electron microscope analysis. Burdock extract promoted the unfolding and stretching of gelatin peptide chains. In summary, burdock extract can effectively improve the performance of rabbit skin gelatin film.

引文格式:

薛伟,刘英健.牛蒡提取物改性兔皮明胶膜[J].现代食品科技,2020,36(8):73-79

XUE Wei, LIU Ying-jian. Modification of rabbit skin gelatin film based on burdock extract [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(8): 73-79

收稿日期: 2020-02-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31300474)

作者简介: 刘英健 (1988-), 男, 博士研究生, 研究方向: 复合包装材料方面

通讯作者: 薛伟 (1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 森工技术及包装材料

Key words: rabbit skin; gelatin; burdock; performance

随着社会经济的快速发展,食品安全逐渐成为人们关注的热点,可食用包装材料逐渐成为国内外学者研究的热点,其中通过添加活性成分改性可食用基质,从而制备复合保鲜包装材料的研究居多^[1,2]。明胶(Gelatin)是动物胶原蛋白经过部分水解得到的天然高分子化合物,具有较好的流动性、凝胶性、成膜性,而且其具有大量的侧链基团,容易与其它化合物聚合,被广泛用于复合保鲜材料的制备^[3]。目前,明胶主要是以猪、牛、鸡等动物为原料提取,但这些原料的使用多因宗教文化、传染病等影响受到限制^[4],因此开发新的明胶资源尤为重要。我国是兔产业大国,2016年中国兔存栏、出栏和兔肉产量分别占全球的71.43%、57.38%和59.46%,但兔皮受皮毛质量和经济效益的影响,不能得到很好的利用,因此从兔皮中提取明胶既可以破解宗教文化和传染病的限制,又可以进一步促进兔产业发展,为了验证兔皮提取明胶的可行性,于玮等^[5]研究了稀盐酸短时诱导制备兔皮明胶工艺,结果显示明胶提取率高达86.85%,凝胶强度为481.43 g。吕妍霄,薛伟^[6]制备了兔皮明胶,并通过与鸡皮明胶、三文鱼皮明胶对比得出,兔皮明胶更适宜制膜。明胶虽然具有较好的成膜性,但需要通过活性添加剂来进一步增强其保鲜新能。在明胶的改性研究中,Damgaard T等^[7]研究表明,不同的添加剂对明胶的结构和性能影响不同,明胶的凝胶性也会发生改变。Bitncourt等^[8]研究表明,姜黄素(Curcumin)可以提升猪皮明胶膜的抗氧化性及物理性能。Wu等^[9]将茶多酚(Tea Polyphenols)用于金枪鱼皮明胶膜的改性,结果显示,茶多酚明显提升了膜的抗氧化性,活性保持度增强。Tongnuanchan等^[10],Ahmad等^[11]分别将精油(Essential oil)用于鱼皮明胶膜的改性,结果均显示复合膜的抗氧化性、抑菌性有明显提升。

牛蒡(*Arctium lappa* L.),是一种营养价值极高的蔬菜,其提取物(Burdock Extract, BE)含有大量的多酚、酮类、多糖以及其它游离的基团和颗粒,这些化合物使BE具有良好抑菌性、抗氧化性,将其用于复合膜制备的研究也逐渐增多^[12-14]。Chan等^[15]研究表明,BE中的多酚类物质还使BE具有较好的抑菌性,且酚类苯环上具有供氢能力的酚羟基具有还原性,酮类物质在氢键形成时其 β -二酮单元提供的质子可使间隔碳原子和氧原子间离域,间接具备还原能力,因此BE具有一定的抗氧化性。薛伟等^[16]研究了BE对鸡皮明胶膜结构和性能的影响,结果显示BE可提高鸡皮明胶的抗氧化性、抑菌性,BE中酚类物质的酚羟基

-OH 在外界干扰下易与游离-H 发生脱水反应形成氢键,使复合膜结构改变,物理性能明显提升。将BE用于兔皮明胶膜改性的研究鲜见报道。

本文制备兔皮明胶、BE,制备含不同BE体积浓度(0、2%、4%、6%、8%)的复合膜,通过测定水蒸气透过率(Water Vapor Transmission Rate, WVP)、水溶性(Water Solubility, WS)、抗拉强度(Tensile Strength, TS)、断裂伸长率(Elongation At Break, EAB)、透光率、雾度、抑菌性、抗氧化性,分析扫描电镜图、红外光谱,探究BE对兔皮明胶膜性能和结构的影响,以期为后期制备具有较好性能的BE/兔皮明胶复合膜提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

试验用新鲜兔皮购于哈尔滨哈达市场,牛蒡购于家乐福乐松店。氢氧化钠、柠檬酸、冰醋酸、乙醇、甘油等各种检测用试剂均为分析纯,蛋白胨、琼脂及大肠杆菌(*Escherichia coli*, *E.coli*)、金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*, *S.aureus*)、枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*, *B.subtilis*)、黑曲霉菌(*Aspergillus niger*, *Asp.niger*)等抑菌测试材料购于中国微生物菌种网。

1.2 仪器与设备

SY-2 电热恒温电浴锅,常州国宇仪器制造有限公司;YSGW-9030A 恒温干燥箱,上海览浩仪器设备有限公司;SPX-70BE 生化培养箱,上海力辰仪器科技有限公司;WGT-S 透光率/雾度测定仪,上海仪电物理光学仪器有限公司;SU3800 日立中型扫描电镜,日立高新技术公司;FTIR-7600 傅里叶红外光谱仪,苏州市莱顿科学仪器有限公司;VAC-V2 压差法气体渗透仪,济南兰光机电技术有限公司;WDW-E 力学拉伸实验仪、GM280F 精准厚度仪,上海川陆量具有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 兔皮明胶的制备

参照薛伟等^[16]的方法,具体工艺流程如下:

新鲜兔皮→洗净→清理皮下脂肪→剪碎→再次洗净→1%盐酸浸洗→中和水洗→提胶→过滤→干燥→成品明胶

1.3.2 BE 的制备

参照薛伟等^[6]的方法,将牛蒡根洗净后切块,用2%柠檬酸浸泡10 min后取出烘干,使用粉碎机打粉,粉末置于70%的乙醇中,50℃恒温水浴中提取1 h后过滤三次,滤液旋转蒸发至浓度为1 g/mL,用棕色试剂瓶盛装,4℃保存备用。

1.3.3 BE/兔皮明胶复合膜制备

称取适量兔皮明胶,按照质量比5:1加入甘油,将所得明胶加入适量去离子水后室温下自然溶胀2 h,分别取不同体积的BE加入溶胀后的兔皮明胶甘油混合液,60℃恒温搅拌2 h,制地BE体积浓度分别为0%、2%、4%、6%、8%的复合液。复合液精致脱泡1 h后使用流延法在培养皿中制膜,在恒温干燥箱中40℃干燥48 h后接膜。各组分别制备5份。

1.4 性能测试

1.4.1 WVP

使用杯式法^[17]测定,各组测定5次,取平均值。

1.4.2 WS

将复合膜切成20 mm×20 mm的试样,烘干24 h后称重(T_1),将试样在去离子水中常温浸泡24 h后取出烘干24 h,称重(T_2)。则水溶性为:

$$WS(\%) = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} \times 100\%$$

各组测定5次取平均值。

1.4.3 机械性能(TS、EAB)

将膜切成20 mm×20 mm的试样,使用WDW-E

力学拉伸实验仪进行TS和EAB测试,各组测定5次,取平均值。

1.4.4 透光率和雾度

将膜切成20 mm×20 mm的试样,使用WGT-S透光率/雾度测定仪测定,各组测定5次,取平均值。

1.4.5 抑菌性

参照马利华等^[18]的菌悬液制备方法,确定*E.coli*、*S.aureus*、*B.subtilis*、*Asp.niger*的最佳稀释倍数,制备菌悬液。采用滤纸片法^[19]测定抑菌圈直径。各组测定5次,取平均值。

1.4.6 抗氧化性

羟基自由基($\cdot\text{OH}$)清除率采用邻菲罗啉法^[20],计算方法参照薛伟等^[15]方法。

1.4.7 膜膜厚

使用GM280F精准厚度仪测定厚度,各组测定5次,取平均值。

1.4.8 结构表征

参照张晓洁^[21]的处理方法,分别使用SU3800日立中型扫描电镜分析。FT-IR-7600傅里叶红外光谱分析,完成扫描后参照张晓洁^[21]的方法进行蛋白质二级结构分析。

1.4.9 数据处理

用Origin 9.0数据处理软件绘图及拟合分析,用SPSS 21进行聚类分析,方差采用ANOVA进行显著性差异分析($p < 0.05$),数据用平均值±标准偏差体现。

2 结果与分析

表2 不同浓度BE兔皮明胶膜物理性质测定结果

Table 2 Physical properties of BE rabbit skin gelatin membrane at different concentrations

组别	厚度/ μm	WVP/ $[\times 10^{-8} \text{ g}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})]$	WS/%	TS/MPa	EAB/%
0% BE	66.13±0.32 ^a	2.61±0.02 ^a	26.67±0.23 ^a	55.16±2.04 ^a	2.97±0.04 ^a
2% BE	71.74±1.34 ^a	2.60±0.12 ^b	22.28±0.43 ^a	60.46±1.04 ^a	3.78±0.09 ^b
4% BE	72.81±0.81 ^b	2.48±0.05 ^b	21.55±0.52 ^b	62.14±3.01 ^b	4.86±0.12 ^b
6% BE	73.43±0.31 ^{bc}	2.43±0.34 ^b	19.32±0.19 ^c	64.32±2.56 ^b	3.74±0.31 ^{ab}
8% BE	74.16±1.01 ^c	2.22±0.08 ^c	19.22±1.02 ^c	67.11±0.84 ^c	2.64±0.05 ^c

注:表中同列不同的字母a、b、c表示显著性差异($p < 0.05$)。

2.1 膜厚度

各组膜厚度见表2,由表可知,随着BE浓度的增加,膜厚度显著增加,含8%BE的复合膜厚度达到74.16 μm ,比对照组增厚12.14%。

张晓洁^[21]将迷迭香酸用于兔皮明胶膜的改性,结果显示随着迷迭香酸的增加明胶膜厚度明显增加,其成因分析与BE相似,BE的主要活性成分是多酚,但在提取液中含有一些多糖及其它游离的基团,制膜时

无法与明胶发生聚合^[15],从而游离于复合液中,制膜干燥过程中形成了干性物质,增加了膜的厚度,另外复合液中多酚及部分游离的基团上的酚羟基,可能与明胶蛋白分子侧链上亲水性基团的游离-H脱水形成氢键,增强了复合膜结果的完整性,间而增加了膜厚^[15,16,21]。

2.2 膜WVP和WS

水分的平衡是果蔬保鲜的重要保障,保鲜膜在生

产应用中, 需要具备良好的阻水性和疏水性从而保证果蔬的水分不流失。添加不同比例 BE 复合膜的 WVP 和 WS 测定结果见表 2。从表中可以看出, 随着 BE 浓度的增加, 复合膜的 WVP 和 WS 逐渐降低, 其中 WVP 在 BE 为 8% 显著降低, 为 $2.22 \times 10^{-8} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, WS 在 BE 为 6% 显著降低, 为 19.22%, 分别比对照组降低了 14.94%、27.56%。在前期研究中将 BE 用于鸡皮明胶膜的改性, 结果显示 WVP 先降低后增加, 在 BE 浓度为 3% 最低, 为 $1.81 \times 10^{-8} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 水溶性则逐渐降低^[15], 这说明 BE 对兔皮明胶膜 WVP 的改性效果更加理想。

复合膜的 WVP 主要取决于膜的分子间隙大小, 对照组兔皮明胶添加甘油后, 削弱了明胶中分子间的范德华力, 从而提升了聚合物分子链的移动性, 降低了分子链间的结晶性, 虽然可以提升塑性, 但分子间的间隙增加, 造成 WVP 升高, 在添加 BE 后, BE 中游离的基团和酚羟基中含有大量的 -OH, 这些 -OH 在外界干扰下很容易和明胶中游离蛋白质侧链的 -H 脱水反应形成氢键, 大量的氢键形成错综复杂的网状结构, 从而降低了分子间隙^[22], 降低了 WVP, 同时由于明胶中的亲水性游离基团脱氢后失去了亲水性, 所以水溶性也随着 BE 的增加而降低, 但是由于 BE 中多糖、游离颗粒等逐渐增加也会增加亲水性^[21], 故在 BE 增加至 8% 时 WS 没有显著性减低, 随着 BE 的逐渐增加, 膜的 WVP 也应该会因无法聚合的游离基团大量增加降低膜的致密性, 当超过氢键提升致密性的强度后, WVP 开始逐渐增加。

2.3 膜的机械性能

不同 BE 比例的复合膜机械性能见表 2。由表可

表 3 同浓度 BE 兔皮明胶膜透光度和雾度测定结果

Table 3 Results of transmittance and haze of BE rabbit skin gelatin film at the same concentration

组别	波长/nm							雾度
	200	280	350	400	500	600	800	
0% BE	0.451	23.265	92.763	96.69	98.93	99.52	99.86	15.24±0.18 ^a
2% BE	0.132	0.046	0.017	80.05	98.04	99.18	99.40	19.54±1.21 ^b
4% BE	0.130	0.020	0.006	78.95	96.13	97.36	99.87	34.26±2.01 ^c
6% BE	0.129	0.019	0.005	77.51	95.88	96.97	99.01	36.25±0.21 ^c
8% BE	0.128	0.016	0.003	75.14	95.47	96.80	98.93	37.59±0.27 ^c

注: 表中同列不同的字母 a、b、c 表示显著性差异 ($p < 0.05$)。

包装材料的透光度和雾度是其制备包装制品适宜度的重要因素, 可见光的透光率及雾度可以提升包装材料的美观度, 扩大使用范围, 同时紫外线的透光率对产品质量有着重要的影响。不同 BE 比例的复合膜透光度和雾度测试结果见表 3。由表可知复合膜在不

知随着 BE 浓度增加, 复合膜的 TS 逐渐增加, 在 BE 为 8% 时差异明显, 达到 67.11 MPa, 比对照组增加 21.66%, EAB 随着 BE 浓度增加先增加后降低, 在 BE 为 4% 时最高, 为 4.86%, 比对照组高 63.63%。前期研究中, BE 浓度为 5% 时, 鸡皮明胶膜的 TS 最大为 32.44 Mpa, 比对照组增加 25.21%, EAB 由 6.21% 降至 4.29%, 对比可知, BE/兔皮明胶膜 TS 优于 BE/鸡皮明胶膜, 但 BE 的改性效果略差, EAB 则与之相反^[16]。张晓洁^[21]研究迷迭香酸对兔皮明胶膜的改性效果, 其 TS 及 EAB 测试结果显示 TS 逐渐增强, EAB 则先增加后减低, 与 BE 效果相似。

复合膜的力学性能是其在保鲜包装应用中的重要性质。通过结果可以看出 BE 明显提升了兔皮明胶膜的力学性能, TS 的大小与复合膜中分子链间的聚合关系密切, 而 EAB 主要取决于分子链的移动性和链间的结晶性。在添加甘油后明胶膜的力学性能发生了基础改变, 因此甘油作为增塑剂降低了分子链间的结晶性, 增加了分子链的移动性, 从而一定程度增强了膜的 EAB, 对 TS 的影响并不明显。添加 BE 后, 酚羟基及其它有供氢能力的基团与明胶中的游离 -H 脱水形成氢键, 从而形成致密的网状, 这直接增强了分子间的聚合关系, 增强 TS^[22]。EAB 的增加主要是因为 BE 中有大量多糖、游离颗粒, 这些物质类似于甘油, 作为第二方穿插在明胶膜的分子链间, 从而增强了分子链的移动性。但随着 BE 浓度的增加, 氢键的作用使复合膜的结晶性进一步增强, 造成了 EAB 的降低^[15]。因此在后期的研究中需要探究适宜的增塑剂比例从而进一步提升 EAB。

2.4 透光度和雾度

同波长处的透光度不同, 对照组中随着波长增长, 透光率逐渐增加, 添加 BE 后, 复合膜对紫外线的透过率明显降低, 在波长为 350 nm 处, 对紫外线的吸光度最强, 对可见光的透光度影响较小, 其中在波长为 400 nm 处最明显, 随着 BE 浓度增加各波段的透光度

逐渐下降,但在 500~800 nm 处透光度降低效果不明显。这可能是 BE 中游离的基团、苯环及羟基的在 200~400 nm 范围内增强 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收^[21]。复合膜雾度随着 BE 浓度的增加逐渐增大,在 BE 为 4% 时显著增加, BE 作为天然植物的提取物,自身呈黄绿色,因此随着添加浓度的增加,复合膜的颜色也逐渐显现出浅黄色,再加上 BE 中游离颗粒的增加,逐渐增加了复合膜的雾度。通过对透光度和雾度的分析可以看出,添加 BE 后的兔皮明胶膜十分适用于制备保鲜材料,其对紫外线的低透过率可以有效降低光照对产品品质的影响,适中的雾度也可以提升产品包装的美观度,美中不足的是随着 BE 浓度增加渐现浅黄色,一定程度降低了其适用的范围,在后期需要进一步研究 BE 提取工艺的优化,极可能降低色度。

2.5 抑菌性和抗氧化性

由表 4 可知,对照组兔皮明胶膜也表现出一定的抗氧化性,对羟基自由基有一定的清除率,兔皮明胶中含有一定量的甘氨酸和脯氨酸,这两种氨基酸上的明胶肽链有一部分游离的-H,从而使明胶表现一定的抗氧化性。随着 BE 浓度的增加复合膜的抗氧化性明显增强,在 6% 是增加减缓,最高为 63.54%。研究结

果与前期 BE 对鸡皮明胶膜的影响及迷迭香酸对兔皮明胶膜影响基本一致。^[15,21] BE 中主要的活性成分是牛蒡多酚,这些多酚苯环上有大量游离的具有供氢能力的酚羟基,从而提升了复合膜的还原性,另外 BE 中还含有较多的酮类,在 BE 与明胶脱水形成氢键的过程中,明胶膜的 C-H 键断裂,形成奇数电子,部分酮类物质的 β -二酮单元提供的质子可使间隔碳原子和氧原子间离域,间接增强了复合膜的还原能力^[15,20,22]。

表 4 中还可看出,对照组对不同细菌和真菌有一定的抑菌效果,添加 BE 后抑菌效果增加明显。其中复合膜对细菌的抑制效果优于真菌,具体表现为 *B.subtilis* > *S.aureus* > *E.coli* > *Asp.niger*, 随着 BE 浓度的增加,复合膜的抑菌效果均明显增加。马利华^[18]研究了 BE 的抑菌性,其结果中 BE 对不同菌体抑菌强度的顺序与本文研究一致,但菌略低于 BE/兔皮明胶复合液,这也说明复合膜抑菌效果主要体现在 BE,二者复合后抑菌效果有所增强。BE 含有大量的多酚,这些酚类物质可以破坏抑制菌体内某些酶的活性,从而抑制了菌类存活所需的必要反应,同时酚类物质通过还原能力可以破坏菌体的细胞结构^[23],是菌体内的生命物质失去保护,实现抑菌效果。复合膜对黑曲霉菌的真菌抑菌机理尚需要进一步的研究。

表 4 不同 BE 浓度的兔皮明胶膜抗氧化性和抑菌性测定结果

Table 4 Antioxidant activity and bacteriostatic activity of rabbit skin gelatin membrane with different BE concentrations

类别	0% BE	2% BE	4% BE	6% BE	8% BE
羟基自由基清除率/%	3.43±1.32 ^a	34.04±2.43 ^b	55.43±3.21 ^{bc}	63.43±0.12 ^c	63.54±3.43 ^c
<i>E.coli</i> 抑菌圈直径/mm	5.32±0.34 ^a	15.43±1.34 ^b	16.43±0.63 ^b	18.43±1.03 ^{bc}	19.43±0.03 ^c
<i>S.aureus</i> 抑菌圈直径/mm	8.43±0.45 ^a	18.43±0.45 ^b	22.45±0.99 ^{bc}	28.04±1.98 ^{bc}	32.43±1.04 ^c
<i>B.subtilis</i> 抑菌圈直径/mm	3.42±0.02 ^a	19.89±2.03 ^b	23.43±0.19 ^{bc}	28.94±0.94 ^c	34.42±2.05 ^c
<i>Asp.niger</i> 抑菌圈直径/mm	4.32±0.14 ^a	12.43±1.04 ^b	15.65±2.04 ^{bc}	18.49±2.05 ^c	20.32±0.94 ^c

注:表中同行不同字母 a、b、c 表示显著性差异 ($p < 0.05$)。

2.6 红外光谱分析

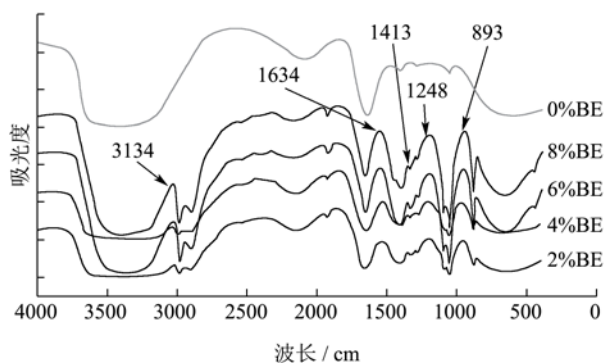


图 1 不同浓度 BE 兔皮明胶复合膜红外光谱分析结果

Fig.1 Result of infrared spectrum analysis of BE rabbit skin gelatin composite membrane with different concentration

不同浓度 BE 的兔皮明胶复合膜红外光谱分析结果见图 1,由图可知,随着 BE 浓度的增加,1248 cm^{-1} 处吸收峰逐渐增强,这主要是因为复合膜中游离的 -OH 发生弯曲振动,同时随着 BE 的增加,苯环的伸缩振动也会使此处吸收峰增强。893 cm^{-1} 和 1413 cm^{-1} 处吸收峰增强,此处的吸收峰分别属于复合膜游离基团的 -CH₂ 摇摆振动和 δ (O-H) 的面内弯曲振动^[24],3134 cm^{-1} 处吸收峰属于酰胺 B 带,主要是游离基团的 C=O 伸缩振动,COO-与 N-H 形成氢键,游离多糖的 ν (C-C-O) 伸缩振动有关^[15,20]。1634 cm^{-1} 的吸收峰属于酰胺 I 带,此处吸收峰增强与 -OH 的弯曲振动和 N-H 反应形成的氢键有关^[20],随着 BE 浓度的增加,酰胺 I 带逐渐发生偏移,这也说明 BE 与兔皮明胶共混后发生了聚合反应,氢键的形成增强了复合膜的整

体性能。

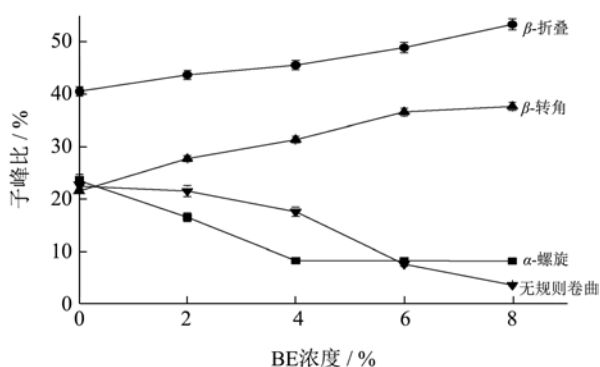


图 2 不同浓度 BE 兔皮明胶复合膜蛋白质二级结构分析结果

Fig.2 Secondary structure analysis of protein of BE rabbit skin gelatin composite membrane at different concentrations

酰胺 I 带是胶原蛋白三螺旋结构的二级结构，通过研究酰胺 I 带的表征结果，可以进一步分析 BE 对复合膜二级结构的影响。图 2 是不同 BE 浓度的复合膜在 $1700-1600\text{ cm}^{-1}$ 处光谱

带拟合处理的结果。由图可知，随着 BE 浓度增加， α -螺旋和无规则卷曲逐渐减少， β -折叠和 β -转角逐渐增加，这说明兔皮明胶因 BE 的加入，其二级结构向 β -折叠和 β -转角转化，这说明 BE 的加入使明胶多肽分子链得到展开和伸展，明胶与 BE 中的酚类、酮类以及相关基团发生聚合反应，降低了明胶的亲水性，削弱了明胶肽链之间的聚合反应。

2.7 扫描电镜分析

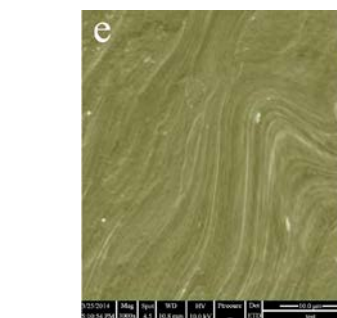
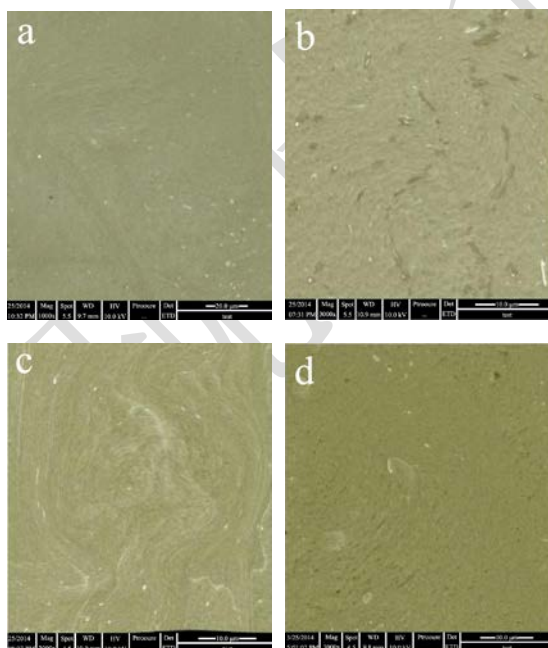


图 3 不同浓度 BE 兔皮明胶膜扫描电镜图

Fig.3 Scanning electron microscope of BE rabbit skin gelatin film with different concentration

注：a: 0% BE; b: 2% BE; c: 4% BE; d: 6% BE; e: 8% BE。

图 3 为不同 BE 浓度的兔皮明胶复合膜的扫描电镜表面图，有图可知，各组复合膜的表面比较光滑，整体结构完整。颜色偏黄绿色，随着 BE 浓度的增加，复合膜表面平整度逐渐下降，结晶逐渐增加，这说明 BE 与兔皮明胶聚合产生氢键，结晶后表现为表面的白色点状。当 BE 浓度大于 6% 时，表面平整度降低，这可能是由 BE 中较多的游离颗粒聚集导致，亦或 BE 浓度过高造成明胶多肽分子链的移动性增强。

2.8 讨论

BE 作为常见植物的提取物，和兔皮一样拥有大量的原材料，近年来关于二者的在复合膜制备中的研究越来越多，前期已经研究了 BE 对鸡皮明胶膜的性能和结构的影响^[15]，结果显示 BE 可以较好的改变鸡皮明胶的结构和性能，但与姜黄素对比，改性效果稍有差距，通过对比鸡皮、兔皮、鱼皮明胶的成膜性，发现兔皮明胶成膜性最佳^[16]。本文将 BE 用于兔皮明胶膜的改性，结果显示性能提升明显，复合膜结构完整，在后期应继续深入探究最佳成膜的比例，以及温度、湿度等外界因素对复合膜稳定性的影响。

3 结论

BE 中含有大量的牛蒡多酚及其它游离基团，因而具有较好的抗氧化性和抑菌性，可以大大提高兔皮明胶膜的整体性能。本文通过制备 BE 体积浓度为 0、2%、4%、6%、8% 的 BE-兔皮明胶复合膜，随着 BE 浓度的逐渐增加，复合膜膜 WVP、WS 逐渐降低，浓度为 8% 时最低，为 $2.22 \times 10^{-8} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、19.22%，TS，厚度最大为 67.11 MPa、74.16 μm ，EAB 先增加后降

低, BE 浓度为 4% 最大为 4.86%, 复合膜的透光度明显降低, 对紫外线的透光度显著降低, 在波长 400 nm 处吸光最强, 透光率为 0.003%, 雾度显著提升, 最大为 37.59%; 复合膜羟基自由基清除率明显提升, 最高为 63.53%; 复合膜抑菌性逐渐增强, 对不同菌体抑菌能力为 *B.subtilis*>*S.aureus*>*E.coli*>*Asp.niger*; 红外光谱和扫描电镜分析发现复合膜形成氢键, 结构完整, 牛蒡提取物促进了明胶蛋白肽链的展开和伸展, BE 对兔皮明胶膜改性的整体效果较好, 综合各项性能确定在 BE 浓度为 6% 时效果最佳。

参考文献

- [1] Amadori S, Torricelli P, Rubini K, et al. Effect of sterilization and crosslinking on gelatin films [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2015, 26(2): 69
- [2] Kadzińska J, Janowicz M, Kalisz S, et al. An overview of fruit and vegetable edible packaging materials [J]. *Packaging Technology and Science*, 2019, 32(10): 483-495
- [3] Takagi Y, Tanaka S, Tomita S, et al. Preparation of gelatin scaffold and fibroblast cell culture [J]. *Journal of Biorheology*, 2017, 31(1): 2-5
- [4] Carvalho J A, Abreu A S, Ferreira V T P, et al. Preparation of gelatin nanoparticles by two step desolvation method for application in photodynamic therapy [J]. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2018, 29(11): 1287-1301
- [5] 于玮,王雪蒙,马良,等.兔皮明胶提取工艺优化[J].*食品科学*, 2016,37(10):1-5
YU Wei, WANG Xue-meng, MA Liang, et al. The rabbit skin gelatin extraction process optimization [J]. *Journal of Food Science*, 2016, 37(10): 1-5
- [6] 刘英健,薛伟,张华超.牛蒡提取物对鸡皮明胶膜结构和性能的影响[J].*现代食品科技*,2019,35(3):15-20
LIU Ying-jian, XUE Wei, ZHANG Hua-chao. Burdock extract of goose affect the structure and properties of gelatin film [J]. *Journal of Modern Food Science and Technology*, 2019, 35(3): 15-20
- [7] Damgaard T, Wang Y, Sun T, et al. Electrospun PCL/gelatin composite nanofiber structures for effective guided bone regeneration membranes [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 78: 324-332
- [8] Bitencourt C M, Fávaro-Trindade C S, Sobral P J A, et al. Gelatin-based films additivated with curcuma ethanol extract: antioxidant activity and physical properties of films [J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 40(10): 145-152
- [9] Wu J, Chen S, Ge S, et al. Preparation, properties and antioxidant activity of an active film from silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) skin gelatin incorporated with green tea extract [J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 32(1): 42-51
- [10] Tongnuanchan P, Benjakul S, Prodpran T. Properties and antioxidant activity of fish skin gelatin film incorporated with citrus essential oils [J]. *Food Chemistry*, 2012, 134(3): 1571-1579
- [11] Ahmad M, Benjakul S, Prodpran T, et al. Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils [J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 28(1): 189-199
- [12] 宋宇.牛蒡叶多酚提取液抑制亚硝化反应的研究[J].*食品研究与开发*,2016,37(14):22-24
SONG Yu. Study on inhibition of nitrosation by burdock leaf polyphenol extract [J]. *Food Research and Development*, 2016, 37(14): 22-24
- [13] 辛颖,张华超,薛伟.基于牛蒡提取液的壳聚糖膜改性研究[J].*食品研究与开发*,2016,37(11):40-45
XIN Ying, ZHANG Hua-chao, XUE Wei. Modification of chitosan membrane based on burdock extract [J]. *Food Research and Development*, 2016, 37(11): 40-45
- [14] Rieman M T, Neely A N, Boyce S T, et al. Amish burn ointment and burdock leaf dressings: assessments of antimicrobial and cytotoxic activities [J]. *Journal of Burn Care & Research*, 2014, 35(4): 217-223
- [15] Chan Y S, Cheng L N, Wu J H, et al. A review of the pharmacological effects of *Arctium lappa* (burdock) [J]. *Inflammopharmacology*, 2011, 19(5): 245-254
- [16] 吕妍霄,薛伟.兔皮,鸡皮和三文鱼皮明胶成膜性的对比[J].*食品研究与开发*,2018,39(3):8-13
LUY Yan-xiao, XUE Wei. Comparison of film-forming properties of rabbit skin, chicken skin and salmon skin [J]. *Food Research and Development*, 2018, 39(3): 8-13
- [17] GB/T 21529-2008,塑料薄膜和薄片水蒸气透过率的测定[S]
GB/T 21529-2008, Determination of Water Vapor Transmission Rate of Plastic Films and Flakes [S]
- [18] 马利华,秦卫东,陈学红,等.牛蒡提取物抑菌活性的研究[J].*食品科学*,2009,30(21):24-27
MA Li-hua, QIN Wei-dong, CHEN Xue-hong, et al. Bacteriostatic activity of burdock extract study [J]. *Journal of Food Science*, 2009, 30(21): 24-27