

黄皮多糖/壳聚糖复合可食膜的制备、 结构表征及理化性质

方娟丽, 熊群燕, 龚锐枝, 刘冰茹, 孙朋朋*, 任圆圆*

(长江大学生命科学学院, 湖北荆州 434025)

摘要: 采用水提醇沉法提取黄皮多糖 (WSP-W) 并将其同壳聚糖复合, 制备成 WSP-W/壳聚糖复合可食膜, 初步测定 WSP-W 分子量、化学组成、红外光谱, 并且考察 WSP-W 对壳聚糖复合可食膜的影响。结果表明, WSP-W 是一种典型的均一多糖, 分子量为 1.6×10^3 ku。复合膜的 FT-IR 中壳聚糖分子的氨基带从 1560.1 cm^{-1} 移动到了 1571.7 cm^{-1} , 表明 WSP-W 和壳聚糖之间存在相互作用力。与单一壳聚糖膜相比, 复合膜的厚度、水溶性、溶胀率增加, 水分含量降低。在光学透过率方面, 波长小于 500 nm 时, 复合膜的紫外阻隔能力较强。机械性能的研究结果显示, 在 WSP-W 添加量为 12% 时, 拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值, 分别为 30.13 MPa 和 29.93%。水蒸气透过率在 WSP-W 12% 时达 $24.54 \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$, 在 WSP-W 6% 时, 阻油性能达 $96.24 \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。DSC 结果表明, 复合膜的热稳定性更佳。DPPH 自由基清除率和羟基自由基清除率 (最大达 99.85%) 结果表明 WSP-W 可以提高复合膜的抗氧化活性。综上所述, WSP-W 的加入能够改善单一壳聚糖膜的光学性能、力学性能、阻隔性能、抗氧化性, 可为黄皮多糖的开发利用提供一定的参考。

关键词: 可食性膜; 壳聚糖; 黄皮; 结构特征; 抗氧化性

文章编号: 1673-9078(2024)08-263-273

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.8.0545

Preparation, Structural Characterization and Physicochemical Properties of Wampee Polysaccharide/Chitosan Composite Edible Film

FANG Juanli, XIONG Qunyan, GONG Ruizhi, LIU Bingru, SUN Pengpeng*, REN Yuanyuan*

(College of Life Science, Yangtze University, Jingzhou 434025, China)

Abstract: Water-soluble polysaccharide from wampee (WSP-W) was prepared through water extraction then precipitation by ethanol, and compounded with chitosan to make WSP-W/chitosan composite edible films. The molecular weight, chemical composition and infrared spectrum of WSP-W were preliminarily examined, and the effect of WSP-W on the WSP-W/chitosan composite edible film was investigated. The results showed that WSP-W was a typical

引文格式:

方娟丽,熊群燕,龚锐枝,等.黄皮多糖/壳聚糖复合可食膜的制备、结构表征及理化性质[J].现代食品科技,2024,40(8):263-273.

FANG Juanli, XIONG Qunyan, GONG Ruizhi, et al. Preparation, structural characterization and physicochemical properties of wampee polysaccharide/chitosan composite edible film [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(8): 263-273.

收稿日期: 2023-05-10

基金项目: 食品营养与安全国家重点实验室开放课题 (SKLFNS-KF-202108); 长江大学大学生创新创业训练计划项目 (Yz2022233)

作者简介: 方娟丽 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 动植物资源开发及综合利用, E-mail: 229195305@qq.com

通讯作者: 孙朋朋 (1994-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向: 食品大分子结构及功能, E-mail: pengpsun@yangtzeu.edu.cn; 共同通讯作者: 任

圆圆 (1991-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 动植物资源开发及综合利用, E-mail: yuanyren@yangtzeu.edu.cn

homogeneous polysaccharide, with a molecular weight of 1.6×10^3 ku. When different concentrations of WSP-W were added, fourier transform infrared spectroscopy demonstrated that The amino band of chitosan molecule in FT-IR spectra shifted from $1\ 560.1\ \text{cm}^{-1}$ to $1\ 571.7\ \text{cm}^{-1}$ for the composite film, indicating that there was an interaction between WSP-W and chitosan. Compared with the film made with chitosan singly, the composite films exhibited increased thickness, water solubility and swelling rate but a decreased moisture content. In terms of optical transmittance, the composite films showed strong UV barrier capability at a wavelength below 500 nm. The results of the mechanical property tests showed that when the WSP-W content was 12%, the tensile strength and elongation at break reached the maximum (30.13 MPa and 29.93%, respectively). The water vapor permeability reached $24.54\ \text{g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ when WSP-W was 12%, and the oil resistance capacity reached $96.24\ \text{g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ when WSP-W was 6%. DSC results revealed that the thermal stability of the composite films was better. The results of the DPPH and hydroxyl radical scavenging rates showed that WSP-W could improve the film's antioxidant activity. In summary, the addition of WSP-W can improve the optical, mechanical, barrier and antioxidant properties of chitosan film, which can provide a certain reference for the development and utilization of WSP.

Key words: edible film; chitosan; wampee; structural characterisation; antioxidant activity

可食性膜是以天然高分子材料为主要基质,与增塑剂混合而成的具有特定机械性能和选择性渗透的多孔密实薄膜^[1]。与传统的塑料包装膜相比,可食性膜具有良好的食用安全性、可降解性和保鲜性^[2]。但单一膜的机械性能、阻隔性能等较小,复合膜是将两种或两种以上的成膜基材复合形成的,可以弥补单一膜的劣势。将脂质与多糖或蛋白质复合可以显著增强其水蒸气阻隔性能,而多糖和蛋白质分子能形成致密网络结构,能够弥补脂质分布不均、机械性能差的缺陷^[3]。

多糖是与蛋白质和核酸同为生命活动所必需的大分子,具有亲水、可降解及其药理活性(如抗肿瘤、抗氧化、抗炎)的特性,有些多糖被广泛应用于食品包装及生物医药行业的各种可再生商品中^[3]。有研究表明,与其他多糖相比,植物多糖更有潜力。Zhang等^[4]发现碱溶性木瓜多糖具有较高的持水性、持油性和溶胀性。Xing等^[5]发现铁皮石斛性多糖对乳酸菌有增殖作用。近年来,多糖已被用作涂料和可食性膜中的可持续材料之一。

壳聚糖,也被称为脱乙酰甲壳素,是一种由甲壳素在碱性条件下通过脱N-乙酰化($\geq 55\%$)制成的共聚物,是唯一存在的碱性天然多糖^[6]。壳聚糖膜具有一定拉伸性和抗菌性等,但由于性能上的缺陷,如机械强度弱、阻隔性能差、影响易腐食品的保存效果等,单一的壳聚糖膜还没有得到广泛的应用^[7]。在实际生产中,壳聚糖常与多糖、蛋白质及抗菌物质复合,改善其机械性能、阻隔性及抑菌

性能。秦丹丹等^[3]制备了壳聚糖/黑木耳多糖可食复合膜并研究其对牛肉的保鲜效果,结果发现黑木耳多糖的加入降低了牛肉贮藏过程中菌落总数及TBARS值,延缓了牛肉贮藏过程感官品质和pH值的降低。阮一凡等^[8]制备的鹅皮胶原蛋白/壳聚糖复合膜,研究发现复合膜具有良好的力学性能和良好的食品保鲜潜力。

黄皮,属于芸香科黄皮属,广泛分布于中国及东南亚国家^[9]。黄皮中含有生物碱、黄酮、多糖等有效成分,具有抗炎、抗癌、降血糖血脂等功效^[10]。目前,国内外对于黄皮的研究主要集中在它的化学成分、抗氧化性等^[11,12]。国内外学者研究壳聚糖和蛋白质类物质、脂质、多糖复合膜的颇多,也明确指出这些物质的加入可以改善壳聚糖膜的劣势,特别是多糖具有许多有利的属性,如良好的抗氧化性和阻隔性能^[6,8]。但是,黄皮多糖(WSP-W)用于可食膜的生产鲜有报道。据此,本文将不同含量的WSP-W和壳聚糖复合制备可食膜,对其进行结构表征及理化性质等的测定,以期为黄皮多糖的开发应用提供依据和植物多糖用于包装行业的研究拓宽思路。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黄皮(成熟度:八分熟)购于广东茂名;壳聚糖(脱乙酰度90%),购于上海源叶生物科技有限

公司；溴化钾为光谱纯；其他试剂均为国产分析纯；实验用水为超纯水。

1.2 试验设备

UV-1800 紫外可见分光光度计，日本岛津公司；IR-960 型傅立叶变换红外光谱仪，天津能谱科技有限公司；Aligent-1200 高效液相色谱仪，美国惠普公司；千分（0~1 mm）H 型测厚仪，盛泰芯电子科技有限公司；HLD 数显手摇拉压力试验机，艾德堡仪器公司；CR21G 型高速冷冻离心机，美国贝克曼公司。

1.3 试验方法

1.3.1 黄皮多糖的提取

黄皮多糖的提取参照张楠楠等^[13]的方法，并稍作改进。称取 500 g 的黄皮果肉并打浆，加入无水乙醇（固液比为 1:4， m/V ）搅拌下脱脂 24 h。以 10 000 r/min 离心 15 min 后，收集沉淀，40 °C 干燥备用。干燥的颗粒用蒸馏水在 80 °C 下提取 3 次（每次 2 h），离心（10 000 r/min，15 min）后，收取上清液旋蒸。沉淀物重新溶解并透析（截留分子量 100 000 u；宽度：77 cm）与蒸馏水反应 72 h。最后，通过冻干后获得黄皮多糖（WSP-W）。

1.3.2 黄皮多糖成分的测定

用苯酚-硫酸法测总糖，3,5-二硝基水杨酸法测还原糖，二者相减得多糖的含量^[13]，考马斯亮蓝 G250 法测定可溶性蛋白质的含量。

1.3.3 黄皮多糖的结构表征

1.3.3.1 分子量的测定

根据 Gao 等^[14]的方法对 WSP-W 的分子量进行测定。将一定量的多糖（2.0 mg）溶解在超纯水（1.0 mL）中，用与 TSK-GELG4000PWxl 色谱柱匹配的 Aligent-1200 高效液相色谱仪测量。

检测条件：示差检测器（IRD），流动相是超纯水，其流速为 0.6 mL/min，色谱柱和示差检测器的温度分别为 30 °C 和 35 °C。

1.3.3.2 紫外-可见光光谱

取 0.1 mg/mL 的黄皮多糖溶液，在紫外可见光 200~400 nm 下进行全波长扫描，分析在 260 nm 和 280 nm 处是否存在吸收峰。

1.3.3.3 傅里叶红外光谱

分别将黄皮多糖、壳聚糖和提前干燥好的 KBr 粉末以 1:150 质量配比在玛瑙研钵中研磨混匀压片

后，在 4 000~400 cm^{-1} 处进行扫描。

1.3.4 黄皮多糖/壳聚糖复合膜的制备

参考郑科旺等^[15]的方法，称取 1 g 壳聚糖，溶于 100 mL 乙酸溶液（0.35 mol/L）中，配成 1%（ m/V ）的壳聚糖膜液（含 30% 甘油， m/m ），分别加入 0%、6%、12%、18%、24% 的黄皮多糖（壳聚糖质量基），将成膜液混匀、脱气。用吸气器抽真空，用橡皮塞密封装有壳聚糖/ASP-W 溶液的真空瓶，并保持数小时，以除去溶液中的气体，从而防止浇铸溶剂挥发时在薄膜中形成气泡。脱气后，采用浇铸成膜的方法将其流延于聚丙烯（PP）板上，放在 30 °C 条件下干燥成膜，经过 24 h 后揭膜。将制备好的可食性膜放于相对湿度为 53% 的恒湿干燥器中充分平衡 24 h 后，测定各项指标。

1.3.5 复合膜的傅里叶红外光谱

将复合膜和提前干燥的 KBr 粉末以 1:150 质量配比在玛瑙研钵中研磨混匀压片后，在 4 000~400 cm^{-1} 处进行扫描。

1.3.6 复合膜厚度、水分含量、水溶解性、溶胀率的测定

1.3.6.1 膜厚度

用厚度仪在待测膜的十个不同位置测定其厚度，取平均值。

1.3.6.2 水分含量

参考 Arifin 等^[16]的方法进行水分含量的测定。将复合膜在 105 °C 的烘箱中干燥至恒重，通过干燥前后膜的质量差计算含水量。

1.3.6.3 水溶解性

测定溶解百分比参考 Sun 等^[17]的方法。将初始质量为 M_0 的复合膜在蒸馏水中浸泡 24 h，然后用滤纸吸收膜上剩余的水分，在 60 °C 下干燥 24 h，称量其质量为 M_1 。水溶解度由薄膜干燥前（ M_0 ）和干燥后（ M_1 ）的质量差占初始质量 M_0 的比值表示。

1.3.6.4 溶胀率

参考 Sun 等^[17]的方法测定膜的溶胀率。将薄膜在 NaCl 溶液（0.1 mol/L）中浸泡 30 min，然后用滤纸擦去其表面的水，将其重量标记为 M_2 。通过薄膜干燥前（ M_0 ）和 M_2 的质量差占干燥前质量 M_0 的比值来表示复合膜的溶胀率。

1.3.7 复合膜光学性能的测定

采用紫外分光光度计，在 200~800 nm 波长范围内连续扫描，每组测三次平行。

1.3.8 复合膜机械性能的测定

用 HLD 数显手摇拉压力试验机测定机械性能, 即拉伸强度 (TS) 和断裂伸长率 (EAB)。将薄膜剪成 1.5 cm×6 cm 的矩形长条, 用夹具将其固定, 使膜处于垂直状态, 以 50 mm/min 的速度慢慢摇动, 膜被拉断后, 停止测试。测定 3 次, 取平均值。根据以下公式计算可食膜的抗拉伸强度和断裂伸长率^[18]:

$$B = \frac{F}{b \times d} \quad (1)$$

式中:

B —薄膜的拉伸强度 (TS), MPa;

F —薄膜的最大拉力, N;

b 和 d —分别为薄膜的宽度和厚度, mm。

$$E = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

E —薄膜的断裂伸长率 (EAB), MPa;

l_1 —薄膜断裂时的长度, mm;

l_0 —薄膜的原始长度, mm。

1.3.9 复合膜阻隔性能的测定

1.3.9.1 水蒸气透过率

无水氯化钙放在用复合膜密封的称重瓶中, 然后将瓶子放在底部有饱和氯化钠溶液的干燥器中。每隔 24 h 记录一次整个瓶子的重量, 连续记录 72 h^[18]。水蒸气透过率 (WVP) 根据以下公式计算:

$$G = \frac{\Delta m \times d}{A \times \Delta t \times \Delta p} \quad (3)$$

式中:

G —薄膜的水蒸气透过率 (WVP), g·mm/(m²·d·kPa);

A —薄膜的面积, m²;

Δm —薄膜的质量变化, g;

D —薄膜的厚度, mm;

Δt —时间的变化, d;

Δp —薄膜内外蒸汽分压差, kPa。

1.3.9.2 透油性

参照刘玉环等^[19]的方法测复合膜的透油性, 在试管中加入 5 mL 混合油, 用复合膜密封。然后将其放置在一张 25 °C 的滤纸上, 48 h 后测量整个试管的质量。透油性 (PO) 按以下公式计算:

$$H = \frac{\Delta W \times d}{S \times T} \quad (4)$$

式中:

H —薄膜的阻油率 (PO), g·mm/(m²·d);

D —薄膜的厚度, mm;

S —透油面积, m²;

ΔW —滤纸的质量变化, g。

1.3.10 复合膜的差示扫描量热 (DSC)

准确称取一定量的复合膜, 密封在铝盘中, DSC 参考 Mittal 等^[20]的方法进行测定。条件为: 升温速度 20 °C/min, 测试温度范围 20~200 °C。纯氮气以 20 mL/min 的速度用于冷却和吹扫介质。复合膜的熔点 (T_{e0}) 和最大转变温度 (T_{max}) 被记录在热图中, 通过测量相应峰的面积来确定焓值 (H)。

1.3.11 复合膜的抗氧化性

1.3.11.1 羟基自由基清除率的测定

将复合膜 (0.25 g) 完全溶解于 7.5 mL $\varphi=0.5\%$ 乙酸中, 然后将溶液 (1 mL) 与 1 mL 9 mmol/L FeSO₄ 溶液、1 mL 9 mmol/L 水杨酸-乙醇溶液和 1 mL 8.8 mmol/L H₂O₂ 溶液混合, 在 37 °C 水浴中反应 30 min。测量 510 nm 处的吸光度, 以不含样品的混合溶液作为对照。

1.3.11.2 DPPH 自由基清除率的测定

参考 Gao 等^[4]的方法, 将复合膜 (0.2 g) 完全溶解于 6 mL $\varphi=0.5\%$ 醋酸中, 然后将溶液 (0.8 mL) 与 4.0 mL DPPH-乙醇溶液 (0.1 mmol/L) 混合, 在黑暗中反应 30 min 后, 于 517 nm 处测量吸光度, 以不含样品的 DPPH-乙醇溶液作为对照。

1.3.12 统计分析

使用 SPSS 27.0 进行差异显著分析, 通过 Origin 2021 进行制图。

2 结果与讨论

2.1 黄皮多糖的结构表征

在本实验中, 黄皮多糖的得率是 35.69%, 蛋白质含量为 1.34%, 多糖含量为 50.20%, 还原糖含量为 1.10%。WSP-W 的 HPGPC 如图 1a 所示, 由图可知, 信号峰呈单一对称, 说明 WSP-W 为均一多糖。根据葡聚糖分子量的标准曲线计算得出, WSP-W 的分子量为 1.6×10^3 ku。图 1b 为 WSP-W 的紫外可见光谱, 可以看到在 260~280 nm 处无信号峰, 说明本实验中提取的多糖不含蛋白质和核酸等杂质。

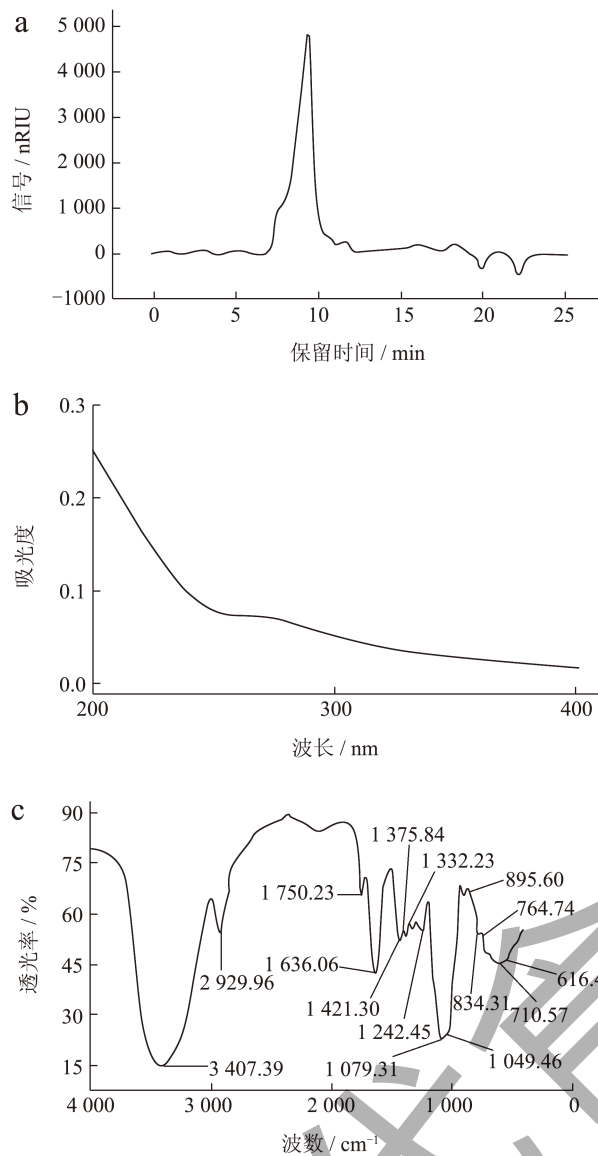


图1 WSP-W的 HPGPC 色谱图 (a), 紫外-可见光谱图 (b), 红外光谱 (c)

Fig.1 HPGPC chromatogram (a), UV-vis spectra (b), Infrared spectrum of WSP-W (c)

图 1c 为 WSP-W 的傅里叶红外光谱, 在 $3\ 407.39\ \text{cm}^{-1}$ 处有很宽的宽峰, 这是 O-H 的振动吸收峰; 在 $2\ 929.96\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了弱的吸收峰, 这是由于 C-H 的伸缩振动引起, 这两组峰均为多糖的特征吸收^[21]。 $1\ 750.23\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 636.16\ \text{cm}^{-1}$ 分别是糖醛酸和乙酰基的 C=O 振动引起的, 这表明 WSP-W 含有糖醛酸^[22]。 $1\ 421.30\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰证明多糖主链中糖醛酸的存在, $1\ 332.23\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是糖环中 C-O-C 伸缩和变角振动引起的^[23]。在 $1\ 079.31\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 049.46\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰, 证明 WSP-W 含有吡喃糖环^[7]。 $895.60\ \text{cm}^{-1}$ 附近有较强的拉伸峰, 表明该多糖存在 β -型糖苷键^[21]。

2.2 复合膜的红外光谱

FT-IR 能够分析聚合物复合膜的官能团, 以确定壳聚糖与 WSP-W 之间可能存在的作用力。图 2 为黄皮多糖 / 壳聚糖复合可食膜的红外光谱。由图可知, 单一壳聚糖膜的红外光谱与 Leceta 等^[24]制备的壳聚糖基膜的红外光谱表征结果类似。单一壳聚糖膜与复合膜的 FT-IR 相比, 主峰大致相同, 部分特征峰存在差异。在 $3\ 440.3\sim 3\ 502\ \text{cm}^{-1}$ 之间出现宽峰, 这是 O-H 和 N-H 伸缩振动叠加的多重吸收峰^[25], 这是因为乙酸与壳聚糖混合而成的膜液带正电, 即形成了 NH_3^+ , 而多糖膜液中含有许多 OH- 和 H^+ , 二者很容易缔合, 能形成分子间和分子内的氢键。由于氢键的键长不同和强弱不一, 使得吸收峰频率范围变大, 从而出现了图中吸收峰变宽的现象^[7]。在 $2\ 933.1\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了弱的吸收峰, 这是由于 C-H 的伸缩振动引起的。

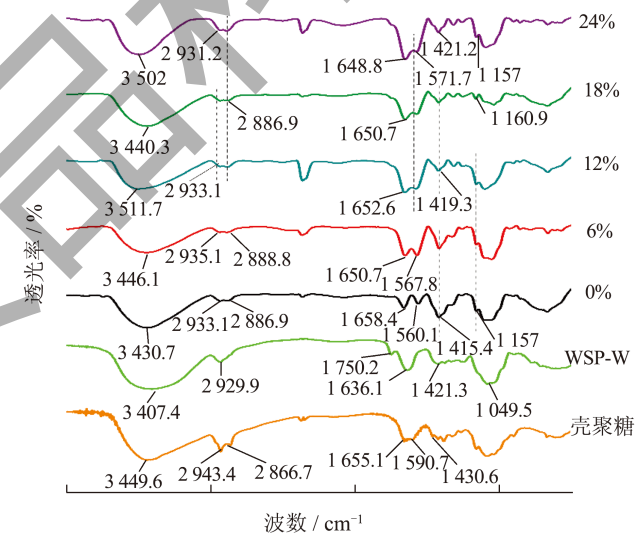


图2 黄皮多糖 / 壳聚糖复合膜的红外光谱

Fig.2 FT-IR of WSP-W chitosan composite film

与单一的壳聚糖膜相比, 复合膜的波数变化不大, 这是因为壳聚糖也含有许多 C-H 键。随着 WSP-W 的加入, 壳聚糖膜的氨基峰从 $1\ 560.1\ \text{cm}^{-1}$ 移动到了 $1\ 571.7\ \text{cm}^{-1}$, 这个结果表明壳聚糖的氨基和 WSP-W 的羟基之间存在相互作用, 这与 Xu 等^[26]制备的淀粉多糖 / 壳聚糖复合膜的结果类似。 $1\ 157\sim 1\ 160.9\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰是 C-O 的反对称伸缩振动引起的^[27]。在 $3\ 440.3\sim 3\ 511.7\ \text{cm}^{-1}$ 的 O-H 和 N-H 拉伸带和 $1\ 560.1\sim 1\ 577.4\ \text{cm}^{-1}$ 的 $-\text{NH}_2$ 拉伸带处发生了红移或蓝移, 主要是由于多糖的羟基与其他膜成分的氨基相互作用, 形成了分子间氢键^[28]。由于分子间的相互作用而引起的带移, 在其他多糖膜

中也观察到了类似现象^[24,28]。上述结果表明, WSP-W 和壳聚糖通过分子间作用力更好地结合在一起。

2.3 复合膜的膜厚度、水分含量、水溶性、溶胀率

表 1 所示的是复合膜的膜厚度、水分含量、水溶性、溶胀率随多糖添加量的增加而引起的变化。可以看出, 膜厚度随着 WSP-W 添加量的增加而显著 ($P < 0.05$) 增加, 壳聚糖膜的厚度为 26.25 μm , 而当 WSP-W 的添加量为 24% 时, 膜厚度达到了 49.00 μm , 这说明黄皮多糖的添加对复合膜影响较大, 这或许是由于 WSP-W 与壳聚糖之间存在相互作用力, 增强了壳聚糖分子链的网络结构, 随着 WSP-W 的添加量的增大, WSP-W 与壳聚糖膜的相容程度增大, 与此同时膜的延展性和柔韧性、可塑性增强, 对提高活性膜的机械能有重要的影响。Rambabu 等^[29]用芒果叶提取物和壳聚糖制成的复合膜也出现类似的结果。

单一壳聚糖膜的水分含量为 40.42%, 是添加 6% WSP-W 复合膜的 5 倍。随着 WSP-W 添加量的增加, 复合膜的水分含量呈上升趋势, 但仍显著地低

于 ($P < 0.05$) 单一壳聚糖膜^[30]。WSP-W 的加入能够增强膜的疏水相互作用并且 WSP-W 中的羟基和羧基与壳聚糖中的亲水基团相互作用, 降低了壳聚糖与水分子之间的相互作用, 从而导致复合膜的水分含量下降。

水溶性和溶胀率是薄膜的两个重要特性, 能够影响其耐水性。单一壳聚糖膜的水溶性和溶胀率均显著低于 ($P < 0.05$) 复合膜^[31]。当 WSP-W 添加量为 24% 时, 溶解度百分比和溶胀比都达到最大, 分别为 76.81% 和 118.44%。复合膜的水溶性增大, 这是因为壳聚糖中氨基和 WSP-W 的羟基的之间存在相互作用, 同时在这项工作中, 添加 30% 的甘油 (m/m) 作为复合膜的增塑剂, 在削弱聚合物分子链之间的相互作用, 增加链之间自由体积方面起着重要作用, 并且甘油的加入促进了水分子扩散到薄膜基质中, 从而增加了复合膜的溶解性, 这也证实了 FT-IR 中的结果, 即黄皮多糖和壳聚糖之间存在分子间作用力^[32]。溶胀率增大, 可能归因于多糖的亲水基团与水分子的相互作用, WSP-W 的加入提高了水分与基质的结合能力, 膨胀度增大, 导致多糖分子吸水增多^[4]。

表 1 复合膜的膜厚度、水分含量、水溶性、溶胀比

Table 1 Thickness, moisture content, water solubility and swelling rate of composite film

| WSP-W 添加量/% | 膜厚度/ μm | 水分含量/% | 溶解度百分比/% | 溶胀比/% |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 26.25 \pm 0.60 ^a | 40.42 \pm 1.25 ^c | 27.23 \pm 2.41 ^a | 30.92 \pm 2.22 ^a |
| 6 | 28.60 \pm 0.57 ^b | 8.18 \pm 0.31 ^a | 27.36 \pm 0.29 ^a | 35.69 \pm 0.92 ^a |
| 12 | 34.05 \pm 0.35 ^c | 10.29 \pm 0.75 ^b | 36.81 \pm 3.87 ^b | 58.34 \pm 8.39 ^b |
| 18 | 41.00 \pm 0.21 ^d | 13.66 \pm 2.25 ^c | 43.46 \pm 0.49 ^c | 35.04 \pm 2.00 ^a |
| 24 | 49.00 \pm 0.20 ^e | 19.49 \pm 0.20 ^d | 76.81 \pm 0.87 ^d | 118.44 \pm 2.43 ^c |

注: 同列右肩不同的小写字母表示具有显著差异 ($P < 0.05$), 数值为三次重复 \pm 标准差的平均值。

2.4 复合膜的光学特性

光对食品最有害影响是紫外线造成的, 包装膜的透光率会影响食品中脂质的氧化速率, 从而影响食品质量。从图 3 可以看出, 相比于单一壳聚糖膜, 复合膜的透光率在不同波长处均发生了变化, 这可能是因为壳聚糖和 WSP-W 之间发生了相互作用。单一壳聚糖膜的透光率在 200~550 nm 之间, 明显高于 WSP-W/壳聚糖复合膜的透光率, 并且 WSP-W 的浓度越高, 复合膜的透光率越低。在紫外波长

250 nm 时, 壳聚糖膜的透光率为 24.9%; 在紫外波长 330 nm 时, 壳聚糖膜的透光率为 38.8%; 在紫外波长 330 nm 时, 复合膜 (WSP-W 6%) 的透光率为 15.7% 和 15.8% (WSP-W 为 18%); 当 WSP-W 添加量为 18% 时, 复合膜在 280 nm 处的透光率甚至低于 10%。相比而言, 当波长低于 250 nm 时, 复合膜几乎吸收了透射的全部紫外线, 说明 WSP-W 的加入能够降低膜的透光性, 且 WSP-W 的添加量会影响复合膜的透光性, 这结果主要是因为 WSP-W 略呈黄褐色, 影响薄膜的透明

度,也与复合膜中多糖的漫反射有关。另一方面,由于 WSP-W 的高光吸收能力,复合膜可以有效地抵抗紫外线对食品的破坏或阻止自由基的形成,从而避免光照的氧化和分解并且减少紫外线对包装材料的暴露^[33]。以上结果能够表明,WSP-W/壳聚糖膜可以潜在地延缓食品中紫外线诱导的脂质氧化,有利于食品的保存。

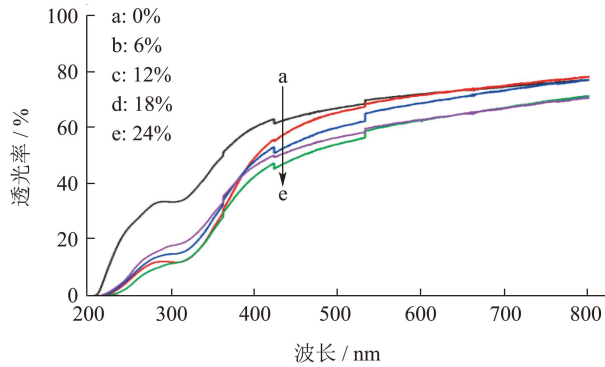


图3 黄皮多糖/壳聚糖复合膜的透光率

Fig.3 Optical transmittance of WSP-W chitosan composite film

2.5 复合膜的机械性能

复合膜的抗拉强度可以反映复合膜能够承受力的大小,抗拉强度越高,表明复合膜能够承受的力越大;复合膜的断裂伸长率能够反映复合膜的柔韧性,断裂伸长率越高,复合膜的柔韧性越好。图4a和4b为WSP-W对复合膜机械性能(包括拉伸强度和断裂伸长率)的影响,可以看出复合膜的抗拉强度随WSP-W添加量的增加呈现先上升后下降的趋势,这与Liu等^[34]制备的原儿茶酸/壳聚糖复合膜的拉伸强度结果类似。

单一壳聚糖膜的抗拉伸强度为9.72 MPa,其低于WSP-W/壳聚糖复合膜的(除WSP-W添加量24%外),且添加12%WSP-W的复合膜,其抗拉强度达最大值(30.13 MPa),这些值在其他研究报道的多糖与壳聚糖基复合膜的范围内^[28],表明WSP-W和壳聚糖中甘油的增塑剂作用,它有效地降低了聚合物链之间的内聚力并软化了它们的结构。同时,壳聚糖分子中的 $-NH_2$ 在乙酸中形成了 NH_3^+ ,而黄皮多糖分子中存在大量羟基,二者易形成氢键,使复合膜的结构更加连续。当WSP-W添加量大于12%时,壳聚糖分子和WSP-W可能形成的是分子内氢键,且 NH_3^+ 数量随成膜溶液中壳聚糖浓度的是不变的,当WSP-W浓度超过临界值时,

很难形成结构均匀的壳聚糖/黄皮多糖复合膜,且WSP-W的结晶度低,分散更容易以及有序结构的破坏,从而导致复合膜抗拉强度的下降^[17,35],这表明复合膜的机械性能与膜液的浓度和黄皮多糖的添加量有关。WSP-W添加量为24%时,复合膜的膨胀度达最大,此时的抗拉强度最小,为8.15 MPa。

单一壳聚糖膜的断裂伸长率为9.79%,复合膜的断裂伸长率在WSP-W添加量为12%时达到最大值29.93%。而24%WSP-W复合膜相比于18%的拉伸强度显著增强,这些数据结果在赖仰洲制备的壳聚糖/竹叶提取物复合膜的研究结果范围内^[36]。在WSP-W浓度较高时,复合膜的柔韧性增加可能是由于甘油-WSP-W聚合物链的相互作用,有利于链的滑动,从而提高了整体的柔韧性。但是,WSP-W的加入也使壳聚糖复合膜的含水量降低,可能会引起断裂伸长率降低。总体而言,复合膜的抗拉强度及断裂伸长率结果与裴诺等用淀粉/壳聚糖制成的复合膜一致,证实了多糖的添加会对复合膜的力学性能产生影响^[37]。

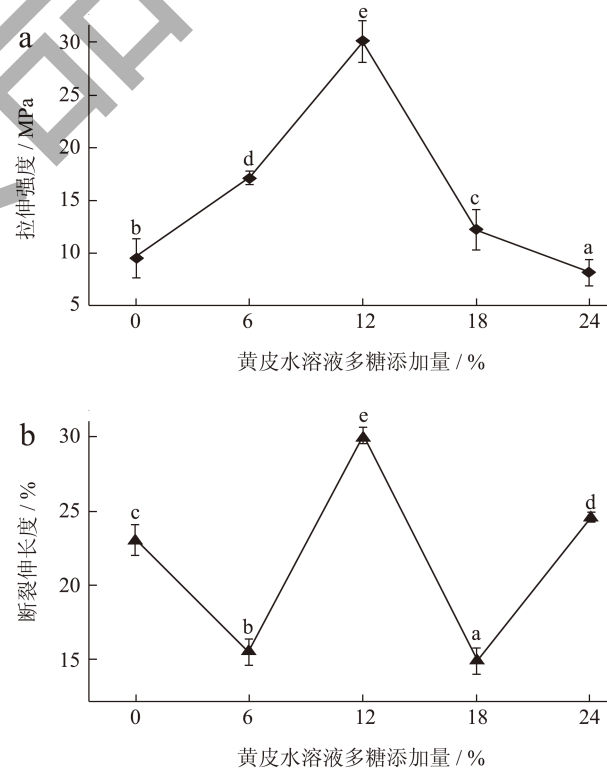


图4 复合膜的拉伸强度(a)和断裂伸长率(b)

Fig.4 Effect of WSP-W on (a) tensile strength and (b) elongation at break

注:折线上不同的小写字母表示具有显著差异($P < 0.05$)。图5、7同。

2.6 复合膜的阻隔性能

水蒸气透过率和阻油性能是食品包装材料薄膜的基本参数。如图 5a 和 5b 为黄皮多糖添加量对复合膜阻隔性能的影响，可以看出，单一壳聚糖膜的水蒸气透过率为 15.21 g·mm/(m²·d·kPa)。WSP-W 含量为 12% 时，水蒸气透过率达最大值 24.54 g·mm/(m²·d·kPa)；WSP-W 为 18% 时，水蒸气透过率最小，为 9.46 g·mm/(m²·d·kPa)，不同复合膜水蒸气透过率的差异可能与 WSP-W 的含量有关，WSP-W 中所含的 -OH 较多，与壳聚糖结合程度不同，造成复合膜水蒸气透过率的变化。在 FT-IR 中观察到壳聚糖和 WSP-W 存在氢键和共价键，这能够降低亲水基团的亲水性，从而降低了壳聚糖膜对水分子的亲和力。这表明 WSP-W 与壳聚糖之间存在强交联相互作用，能够阻碍水分子通过^[38]。

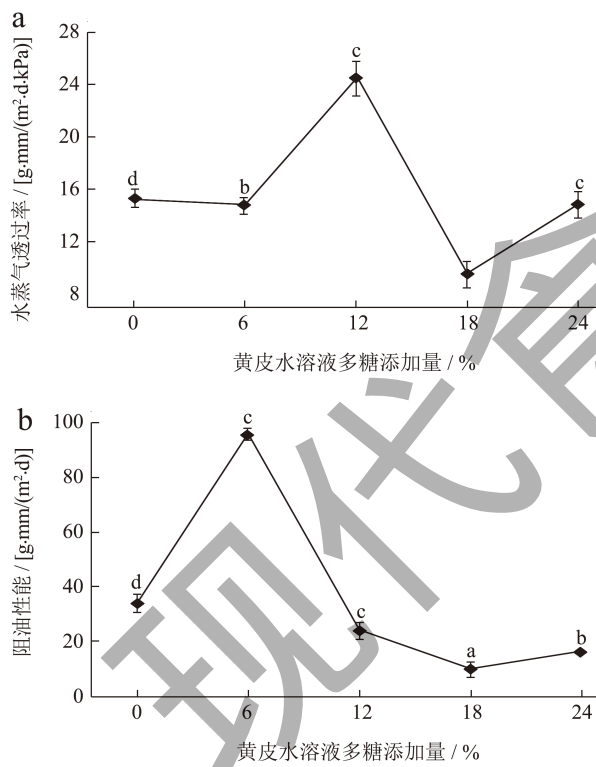


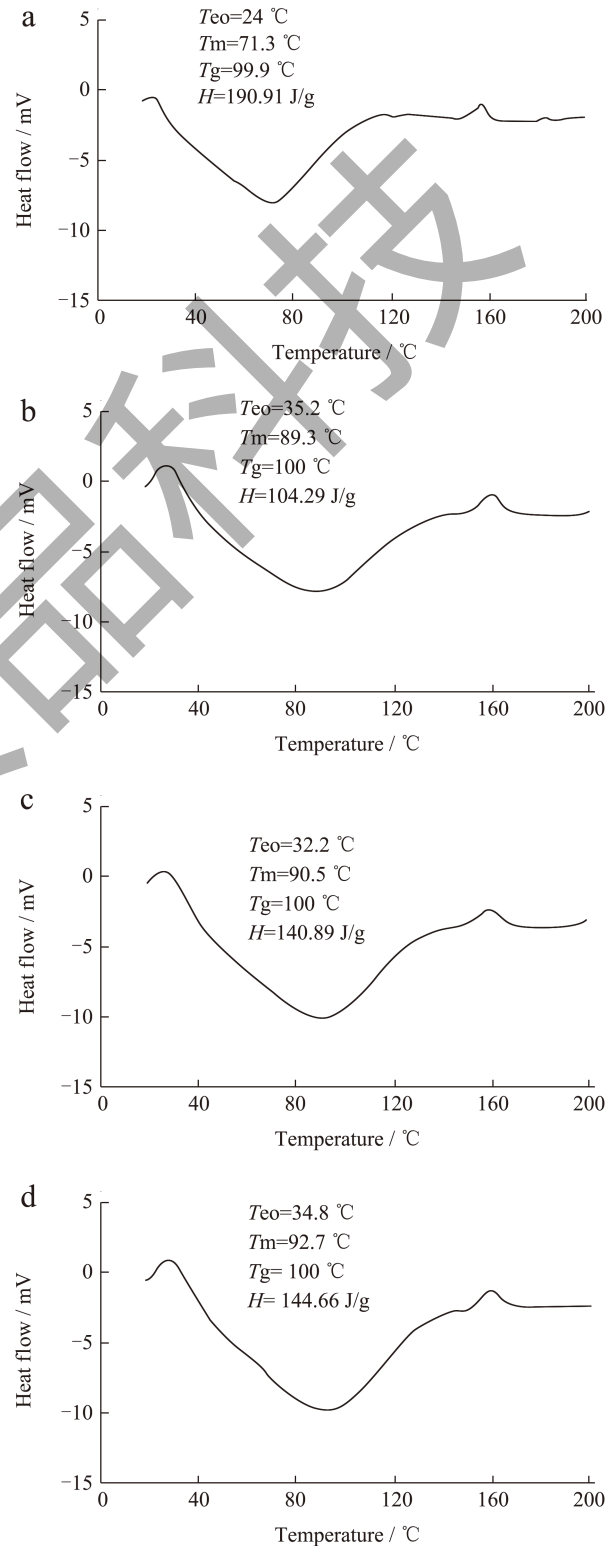
图 5 复合膜的水蒸气透过率 (a) 和阻油性 (b)

Fig.5 Effect of WSP-W on (a) water vapor permeability and (b) oil permeability of composite film

在 WSP-W 添加量为 6% 时，阻油性能达最大值，为 96.24 g·mm/(m²·d)。当多糖添加量为 12%~24% 时，复合膜的阻油性能比对照组好，这是因为壳聚糖分子中含有氨基、羟基等疏油基团，而随着多糖的加入，游离基团与多糖分子中的羟基形成氢

键，可食膜内存在的游离疏油基团减少，从而使可食膜的阻油性变差。当多糖添加量继续增加时，氢键达到饱和，游离的羟基等疏油基团增多，阻油性能增强^[39]。

2.7 复合膜的 DSC 分析



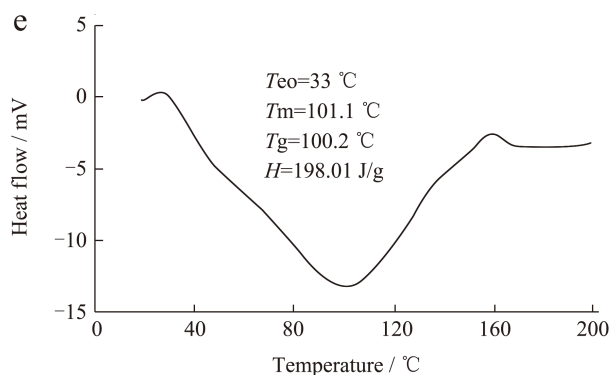


图6 黄皮多糖 / 壳聚糖复合膜的 DSC

Fig.6 DSC of WSP-W chitosan composite film

注: (a) 0%; (b) 6%; (c) 12%; (d) 18%; (e) 24%。

通过 DSC 分析了复合膜的热稳定性并进一步研究壳聚糖和 WSP-W 之间的作用力,由图 6 可以看出,单一壳聚糖膜的玻璃化转变温度 (T_g) 为 99.90 °C,而复合膜 6%、12%、18%、24% 的 T_g 分别为 100、100、100、100.20 °C,这表明甘油能够起到塑化作用。壳聚糖与 WSP-W 形成的共聚物之间有更加紧密的结构,但是随着 WSP-W 的浓度增加,二者可能形成的是分子内氢键,很难再形成结构均匀的壳聚糖 / 黄皮多糖复合膜,且 WSP-W 的结晶度低,分散更容易以及有序结构的破坏,从而导致复合膜的 T_g 与单一壳聚糖膜的 T_g 大体一致^[38],断裂拉伸率和 FT-IR 的结果证实了这一点。

在 70 到 100 °C 之间的区域观察到宽吸收峰,出现这个峰值与自由水、结合水、乙酸的蒸发和壳聚糖膜的熔融转变有关^[40],该峰出现最大值的温度随着 WSP-W 的添加而升高。这一结果表明 WSP-W 的接入提高了复合膜的热稳定性,证实 WSP-W 的加入有利于壳聚糖与其的相互作用,如先前的溶胀比结果所示。在 160 °C 左右,单一壳聚糖膜和复合膜出现的放热峰属于糖苷键的分解峰。此外,可以看到随着 WSP-W 的添加量增多,吸热峰逐渐向较高温度移动,这表明壳聚糖和 WSP-W 的薄膜是部分结晶的,并且将 WSP-W 添加到壳聚糖中会产生新的分子间作用力,进一步强调了 FT-IR 的分析结果。焓值 H 也能反应复合膜结构的稳定性,焓值越小复合膜的结构越稳定^[39]。复合膜的热稳定性与它的内部结构有关,更高的稳定性对应着更高的热稳定性,因为需要更多的能量(热量)来破坏更稳定的结构。这一结果与 Ulrich 等^[40]的研究结果相似,也证实了 WSP-W 与壳聚糖之间存在分子间作用力,即 WSP-W 的加入能够改善复合膜的热稳定性。

2.8 复合膜的抗氧化性

食品包装膜具有一定的抗氧化性,能够起到延缓食品变质的作用。图 7 为黄皮多糖 / 壳聚糖复合膜的抗氧化性,可以看出,壳聚糖膜羟自由基清除率(70.75%)与 DPPH 自由基清除率(24.09%)均高于单一壳聚糖膜,这与赖仰洲等^[36]制备的壳聚糖 / 竹叶提取物抗氧化复合膜的抗氧化性存在一些差异。本实验中复合膜的抗氧化能力优异的原因可能如下:首先,壳聚糖分子上的游离氨基可以与游离的自由基形成稳定的铵基团;另一个原因可能是壳聚糖分子链上存在游离 NH_3^+ 基团,它可以与黄皮多糖中的 -OH 自由基发生静电相互作用并吸附它们且 WSP-W 中的羟基具有很强的能力,能够阻止自由基之间的反应,从而增强了复合膜的抗氧化能力^[41]。

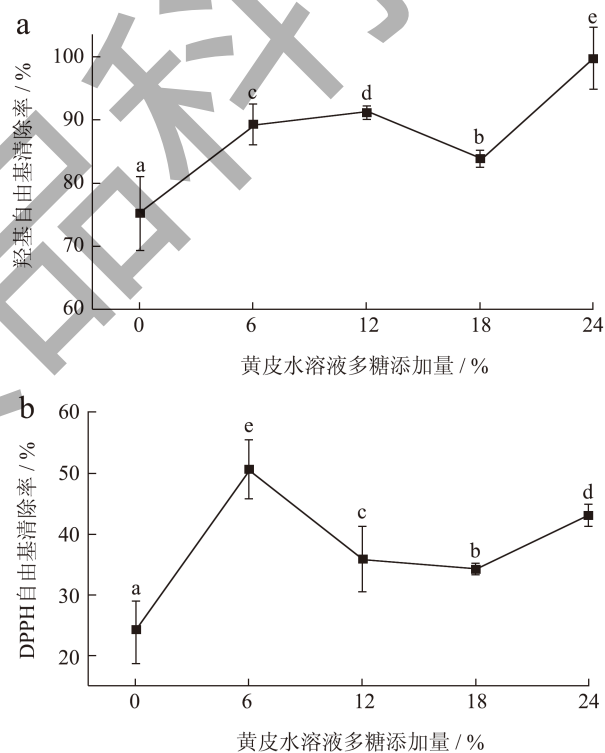


图7 黄皮多糖 / 壳聚糖复合膜的羟基自由基清除率 (a) 和 DPPH 自由基清除率 (b)

Fig.7 Hydroxyl radical scavenging (a) and DPPH radical scavenging (b) of WSP-W chitosan composite film

在 WSP-W 添加量 24% 时,复合膜的羟基自由基达到峰值 99.85%。这可能是由于黄皮多糖分子上存在着羟基的自由基猝灭能力^[42]。在 WSP-W 添加量 6% 时的 DPPH 自由基清除率最佳,但在 WSP-W 添加量 6%~24% 之间,随着 WSP-W 添加量的增加,复合膜的 DPPH 自由基清除率呈下降趋势,这表明 WSP-W 对 DPPH 自由基有显著的

清除作用,一旦 WSP-W 的量过多,其对 DPPH 的清除就会显著降低。

3 结论

本文以不同比例的 WSP-W 和壳聚糖共混制备复合可食性膜,以达到改善单一壳聚糖膜性能的目的。通过对 WSP-W 结构表征,发现提取 WSP-W 中不含核酸和蛋白质等杂质,且是一种典型的含有吡喃糖环的 β -型糖苷键化合物。随着 WSP-W 添加量的增大,复合膜的膜厚度、水溶性、溶胀率增加,水分含量减少。复合膜的结构表征分析表明,WSP-W 通过氢键和壳聚糖分子结合,改变其构象,影响复合膜的热稳定性。与单一壳聚糖膜相比,WSP-W 加强了复合膜的结构,使复合膜更具有较好的拉伸强度、韧性和阻隔性能,并改善了光学性能和抗氧化性。上述结果表明黄皮多糖作为一种具有良好活性的天然物质,能与壳聚糖相互作用,制备性能优良、高抗氧化活性的复合薄膜,用于食品包装。但是,添加 24% WSP-W 会降低复合膜的抗拉强度,因此,需要进一步优化 WSP-W/壳聚糖复合膜的制备工艺,进一步提高复合膜的性能。

参考文献

- [1] 管晓,赵欣.大麦醇溶蛋白/纳米TiO₂可食性膜的制备与性质[J].中国粮油学报,2016,31(5):66-70.
- [2] 李亚飞,李旭冉,孙悦,等.可食性复合膜在食品包装中的应用进展[J].山东化工,2022,51(21):76-79,82.
- [3] 秦丹丹,吴琼,白洋,等.黑木耳多糖/壳聚糖可食性复合膜的制备及对鲜牛肉的保鲜效果[J].食品科学,2021,42(5):246-251.
- [4] ZHANG W, ZENG G, PAN Y, et al. Properties of soluble dietary fiber-polysaccharide from papaya peel obtained through alkaline or ultrasound-assisted alkaline extraction [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 172: 102-112.
- [5] XING L, MIAO Y, LI N, et al. Molecular structure features and lactic acid fermentation behaviors of water-and alkali-soluble polysaccharides from *Dendrobium officinale* [J]. Journal of Food Science and Technology, 2021, 58: 532-540.
- [6] BAKSHI P S, SELVAKUMAR D, KADIRVELU K, et al. Chitosan as an environment friendly biomaterial—a review on recent modifications and applications [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 150: 1072-1083.
- [7] 庄远红,郭祉婷,费鹏.火龙果枝条角质改善壳聚糖膜性能的研究[J].闽南师范大学学报(自然科学版),2021,34(4):76-83.
- [8] 阮一凡,朱静静,潘道东,等.鹅皮胶原蛋白/壳聚糖复合膜理化性质和保鲜效果[J].食品科学,2019,40(1):263-269.
- [9] PRASAD K N, XIE H, HAO J, et al. Antioxidant and anticancer activities of 8-hydroxypsoralen isolated from wampee [*Clausena lansium* (Lour.) Skeels] peel [J]. Food Chemistry, 2010, 118(1): 62-66.
- [10] SHEN S, LIAO Q, HUANG L, et al. Water soluble fraction from ethanolic extract of *Clausena lansium* seeds alleviates obesity and insulin resistance, and changes the composition of gut microbiota in high-fat diet-fed mice [J]. Journal of Functional Foods, 2018, 47: 192-199.
- [11] CHANG X, YE Y, PAN J, et al. Comparative assessment of phytochemical profiles and antioxidant activities in selected five varieties of wampee (*Clausena lansium*) fruits [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2018, 53(12): 2680-2686.
- [12] 邓会栋,梅文莉,左文健,等.黄皮果皮中的抗菌活性成分研究[J].热带亚热带植物学报,2014,22(2):195-200.
- [13] 张楠楠,宗希明,田丽华.柚子皮中水溶性多糖的提取及含量测定[J].黑龙江医药科学,2009,32(4):22-23.
- [14] GAO H X, HE Z, SUN Q, et al. A functional polysaccharide film forming by pectin, chitosan, and tea polyphenols [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 215: 1-7.
- [15] 郑科旺,余晓华,黄明军,等.可食性壳聚糖包装膜的制备及性能[J].江苏农业科学,2017,45(21):232-235.
- [16] ARIFIN H R, DJALI M, NURHADI B, et al. Corn starch-based bionanocomposite film reinforced with Zn Onanoparticles and different types of plasticizers [J]. Frontiers in Sustainable Food Systems, 2022, 6: 248.
- [17] 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.
- [18] 穆凯宇,杨昱姝,刘佳欣,等.不同添加剂对酪蛋白可食膜理化性质的影响[J].中国食品学报,2021,21(10):159-168.
- [19] 刘玉环,焦扬,李梦桃,等.多糖/黄酮-壳聚糖/海藻酸钠保鲜膜的性能研究[J].北方园艺,2015,20:117-121.
- [20] MITTAL A, SINGH A, BENIAKUL S, et al. Composite films based on chitosan and epigallocatechin gallate grafted chitosan: Characterization, antioxidant and antimicrobial activities [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 111: 106384.
- [21] 杨许花,张竞文,刘红海,等.藏柳茶多糖的提取、结构解析及抗氧化活性分析[J].现代食品科技,2022,38(12): 318-328.
- [22] 董洲,李惠娴,张猛猛,等.野葛根酸性多糖的结构鉴定及免疫活性[J].现代食品科技,2018,34(7): 68-75.
- [23] WANG M, JIANG C, MA L, et al. Preparation, preliminary characterization and immunostimulatory activity of polysaccharide fractions from the peduncles of *Hovenia dulcis* [J]. Food Chemistry, 2013, 138(1): 41-47.
- [24] LECETA I, GUERRERO P, IBARBURU I, et al.

- Characterization and antimicrobial analysis of chitosan-based films [J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 116(4): 889-899.
- [25] HUANG H, HUANG G. Extraction, separation, modification, structural characterization, and antioxidant activity of plant polysaccharides [J]. *Chemical Biology & Drug Design*, 2020, 96(5): 1209-1222.
- [26] XU Y X, KIM K M, HANNA M A, et al. Chitosan-starch composite film: preparation and characterization [J]. *Industrial Crops and Products*, 2005, 21(2): 185-192.
- [27] 圣志存,陈晓兰.安徽产地桑叶多糖分离纯化、结构鉴定与抗氧化活性研究[J].*中国食品添加剂*,2020,31(1):59-67.
- [28] BOF M J, BORDAGARAY V C, LOCASO D E, et al. Chitosan molecular weight effect on starch-composite film properties [J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 51: 281-294.
- [29] RAMBABU K, BHARATH G, BANAT F, et al. Mango leaf extract incorporated chitosan antioxidant film for active food packaging [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 126: 1234-1243.
- [30] 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.
- [31] 丁莉,盛存玉,史三旭,等.百里香酚-壳聚糖膜的制备与研究[J].*安徽农学通报*,2020,26(8):128-130.
- [32] FONSECA-GARCIA A, JIMENEZ-REGALADO E J, AGUIRRE-LOREDO R Y. Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 251: 117009.
- [33] ZHAO S, JIA R, YANG J, et al. Development of chitosan/tannic acid/corn starch multifunctional bilayer smart films as pH-responsive actuators and for fruit preservation [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 205: 419-429.
- [34] LIU J, LIU S, WU Q, et al. Effect of protocatechuic acid incorporation on the physical, mechanical, structural and antioxidant properties of chitosan film [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 73: 90-100.
- [35] HOPKINS E J, CHANG C, LAM R S H, et al. Effects of flaxseed oil concentration on the performance of a soy protein isolate-based emulsion-type film [J]. *Food Research International*, 2015, 67: 418-425.
- [36] 赖仰洲,高艳阳,李昭昭,等.壳聚糖/竹叶提取物抗氧化复合膜的制备与性能研究[J].*化工新型材料*,2016,44(6): 101-103.
- [37] 裴诺,杜宇凡,孙洁,等.超声改性对壳聚糖/淀粉复合膜特性的影响[J].*食品与发酵工业*,2022,48(18):88-94.
- [38] SUTHARSAN J, BOYER C A, ZHAO J. Physicochemical properties of chitosan edible films incorporated with different classes of flavonoids [J]. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2022, 4: 100232.
- [39] 宫贵贞,冯迪,堵锡华,等.柑橘皮纤维素/聚磷酸铵/三聚氰胺/聚乙烯醇复合膜的制备及其性能[J].*塑料工业*,2020, 48(6):172-177.
- [40] ULRICH G D, FAEZ R. Thermal, mechanical and physical properties of composite films developed from seaweed polysaccharides/cellulose nanofibers [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, 30(9): 1-13.
- [41] PENG J, BU Z, REN H, et al. Physicochemical, structural, and functional properties of wampee (*Clausena lansium* (Lour.) Skeels) fruit peel pectin extracted with different organic acids [J]. *Food Chemistry*, 2022, 386: 132834.
- [42] 闵甜.黄皮核水溶性多糖的分离纯化、结构与抗氧化活性研究[D].广州:华南理工大学,2013.