

不同酚羟基数目羟基苯甲酸的复合对壳聚糖膜性能的影响

杨林杰^{1,2}, 周闯^{2*}, 杨子明², 王超², 何祖宇², 刘运浩², 于丽娟³, 屈云慧³, 李普旺^{2*}

(1. 华中农业大学食品科学技术学院, 湖北武汉 430072) (2. 中国热带农业科学院南亚热带作物研究所, 广东湛江 524091) (3. 云南省农业科学院农产品加工研究所, 云南昆明 650000)

摘要: 该研究以天然高分子材料壳聚糖为基体, 分别添加水杨酸 (Salicylic Acid, SA)、原儿茶酸 (Protocatechuic Acid, PA)、龙胆酸 (Gentisic Acid, GTA)、没食子酸 (Gallic Acid, GA) 四种不同酚羟基数目的羟基苯甲酸, 采用溶剂浇铸法制备成膜。考察了不同酚羟基数目的羟基苯甲酸与壳聚糖共混后复合膜液的流变学特性, 使用热重分析 (TG)、红外光谱 (FT-IR) 以及扫描电镜 (SEM) 对复合膜的结构性能进行表征, 并测定了复合膜的机械性能、阻隔性能、总酚释放量和抗氧化性能。结果表明, 羟基苯甲酸中酚羟基数目越多, 与壳聚糖之间的交互作用越强, 使共混膜液中产生高度紧密的网络结构, 有利于形成均匀稳定的复合膜。同时具有三个酚羟基的没食子酸与壳聚糖共混成膜后, 其紫外阻隔能力良好、水蒸气透过率为 1.50×10^{-9} g/(m·h·Pa)、拉伸强度为 23.22 MPa、DPPH 自由基清除率为 71.85%, 综合性能表现最佳。以上研究表明, 羟基苯甲酸-壳聚糖复合膜的性能受羟基苯甲酸酚羟基数目的影响, 酚羟基数目越多, 复合膜的综合性能越好。

关键词: 壳聚糖; 羟基苯甲酸; 复合膜; 性能

文章编号: 1673-9078(2023)09-244-251

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.9.1182

Effect of Hydroxybenzoic Acid with Varying Numbers of Phenolic Hydroxyl Groups on Chitosan Film Properties

YANG Linjie^{1,2}, ZHOU Chuang^{2*}, YANG Ziming², WANG Chao², HE Zuyu², LIU Yunhao², YU Lijuan³, QU Yunhui³, LI Puwang^{2*}

(1. School of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430072, China) (2. Institute of South Subtropical Crops, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524091, China) (3. Agricultural Product Processing Research Institute of Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650000, China)

Abstract: Chitosan, a natural macromolecular material, was used as the matrix, and each of four types of hydroxybenzoic acid with different numbers of phenolic hydroxyl groups, that is, salicylic acid (SA), protocatechuic acid (PA), gentisic acid (GTA), and gallic acid (GA), were added to prepare composite films using the solvent casting method. The rheological properties of the composite film solutions were investigated. The structure and properties of the composite films were characterized using thermogravimetry (TG), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and scanning electron microscopy (SEM). The mechanical properties, barrier properties, total phenol release, and oxidation resistance of the composite films were also measured. The results showed a strong interaction between chitosan and hydroxybenzoic

引文格式:

杨林杰, 周闯, 杨子明, 等. 不同酚羟基数目羟基苯甲酸的复合对壳聚糖膜性能的影响[J]. 现代食品科技, 2023, 39(9): 244-251

YANG Linjie, ZHOU Chuang, YANG Ziming, et al. Effect of hydroxybenzoic acid with varying numbers of phenolic hydroxyl groups on chitosan film properties [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(9): 244-251

收稿日期: 2022-09-18

基金项目: 海南省科技厅科技项目 (ZDYF2021XDNY145); 云南省李普旺专家工作站 (202005AF150007); 中国热带农业科学院基本科研业务费专项项目资助 (1630062022006; 1630062022023)

作者简介: 杨林杰 (1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 天然生物材料, E-mail: 970406402@qq.com

通讯作者: 周闯 (1992-), 男, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 天然生物材料, E-mail: zhouchuang0802@163.com; 共同通讯作者: 李普旺 (1974-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 生物高分子材料, E-mail: puwangli@163.com

acid containing more phenolic hydroxyl groups, leading to a more compact network structure, and thus forming uniform and stable composite films. The composite film based on gallic acid with three phenol hydroxyl groups, which had the best comprehensive performance, exhibited good ultraviolet barrier function, vapor transmission rate of $1.50 \times 10^{-9} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$, tensile strength of 23.22 MPa, and DPPH radical scavenging rate of 71.85%. This study showed that the performance of hydroxybenzoic acid and chitosan composite films was influenced by the number of phenolic hydroxyl groups; the higher the number, the better the overall performance of the composite film.

Key words: chitosan; hydroxybenzoic acid; composite film; property

随着“健康中国”理念的发展,人们对于绿色有机、健康安全的食品需求越来越大,对食品包装材料的研究也进入到了新的阶段,具有绿色、可持续发展的新型包装制品及材料成为学者们研究的热点。可食性包装膜是以天然可食性物质(如壳聚糖、淀粉、明胶等)为原料,通过不同分子间相互作用而形成的具有多孔网络结构的薄膜,可以用来隔离微生物和外来污染物的进入,防止食品变质,具有一定的保鲜作用^[1]。

壳聚糖(Chitosan, CS)是天然多糖甲壳素脱去部分乙酰基团的产物,具有安全无毒、生物降解性和成膜性等特点,广泛应用于食品、农业及环保等领域^[2,3]。然而,壳聚糖膜在食品工业中的应用受到其低抗氧化活性和易溶胀性的限制^[4]。因此,向壳聚糖膜中加入生物活性物质是改善其性能的可行方法。迄今为止,研究人员已经通过添加生物活性物质,如精油、植物提取物及酚类化合物等,开发了许多基于壳聚糖的共混复合膜^[5]。在不同种类的生物活性物质中,多酚类化合物作为植物界最丰富的次生代谢产物,常被选择与壳聚糖共混以增强其性能^[6]。酚酸作为酚类化合物的一个重要类别,具有优异的抗氧化活性,根据其结构还可以进一步分为羟基苯甲酸和羟基肉桂酸两类^[7]。近年来,研究人员致力将酚酸与壳聚糖共混来改善成膜后的性能。Sun等^[8]将没食子酸添加到壳聚糖膜中,结果表明,没食子酸的加入可以有效改善壳聚糖膜的机械性能,使其拉伸强度增强约70%。还通过降低壳聚糖膜水蒸气透过率(约10%),以增强其气体阻隔性能。Liu等^[9]将对香豆酸与壳聚糖混合制备可食用膜,研究结果表明,低含量对香豆酸的加入(0.5%或1%, m/V)增强了复合膜的拉伸强度(约25%)和水蒸气阻隔性能,并且在水性和脂肪性食品模拟物中显示出较好的抗氧化能力。此外还有研究发现,没食子酸-壳聚糖复合膜的优异性能,可能是由于其分子中三个酚羟基所导致的^[10]。但是,对比不同酚羟基数目的羟基苯甲酸对壳聚糖膜性能的研究目前还比较少见。

本研究将水杨酸、原儿茶酸、龙胆酸和没食子酸与壳聚糖共混制备成复合薄膜,探讨不同酚羟基数目的羟基苯甲酸对壳聚糖膜流变学和理化性质的影响,

为壳聚糖薄膜在食品包装领域的研究和应用提供一定的理论依据。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

壳聚糖(脱乙酰度: $\geq 95\%$, 粘度 $< 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)、龙胆酸,上海麦克林生化科技有限公司;水杨酸、原儿茶酸、没食子酸,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙酸、丙三醇,AR,西陇科学股份有限公司。

Thermofisher/MARS 哈克流变仪,美国TA公司;756S 紫外可见分光光度计,上海棱光技术有限公司;Mettler TGA/DSC3+热重分析仪,梅特勒托利多科技有限公司;UTM6503 电子万能试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司;捷克TESCAN MIRA LMS 场发射扫描电镜,捷克TESCAN公司;PerkinElmer Spectrum 3 傅立叶变换红外光谱仪,珀金埃尔默仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 羟基苯甲酸-壳聚糖复合膜的制备

参照Liu等^[10]方法制备羟基苯甲酸-壳聚糖复合膜。首先,将1g壳聚糖溶于50mL的1%(V/V)乙酸溶液中,于室温下搅拌过夜。然后向壳聚糖溶液中加入0.6mL甘油和0.5g水杨酸,室温搅拌1h,再将得到的成膜溶液置于功率200W,频率40kHz的条件下超声脱气30min。最后将成膜溶液浇铸在有机玻璃板上(12cm $\times$ 12cm),室温干燥48h后从面板上将复合膜剥离,得到水杨酸-壳聚糖复合膜(SA-CS),并在测试前置于温度为25℃,相对湿度为50%条件下的恒温恒湿箱中至少48h以平衡薄膜的水分。以相同的方法制备原儿茶酸-壳聚糖复合膜(PA-CS),龙胆酸-壳聚糖复合膜(GTA-CS),没食子酸-壳聚糖(GA-CS)和未添加羟基苯甲酸的纯壳聚糖膜(CS Film)作为对照组。

1.2.2 剪切速率对成膜溶液黏度的影响

参照等Wu等^[11]的方法,在25℃下,使用旋转流变仪的平板-锥系统测定添加不同羟基苯甲酸的膜液

在剪切速率为 0~300 s⁻¹ 范围内的黏度变化, 得到成膜溶液黏度随剪切速率变化曲线。锥板直径为 40 mm, 角度为 1°。

1.2.3 羟基苯甲酸-壳聚糖复合膜的物理性能和机械性能

1.2.3.1 复合膜厚度测定

在复合膜上随机取十个点, 使用千分尺分别测量膜的厚度, 精确到 0.001 mm。以十个数值的平均值代表复合膜厚度。

1.2.3.2 复合膜透光率和不透明度测定

参照 Tan 等^[12]方法, 使用紫外可见分光光度计测定复合膜的透光率。将样品薄膜裁剪成矩形条状 (10 mm×40 mm) 置于比色皿中, 以空的比色皿作为空白, 于 200~800 nm 波长范围内测量样品的透射率。

薄膜的不透明度是基于复合膜在 600 nm 处的吸光度, 通过以下公式 (1) 计算得出^[13]。

$$OP = \frac{A}{d} \quad (1)$$

式中:

OP——复合膜的不透明度 (A₆₀₀/mm);

A——复合膜在 600 nm 处的吸光度;

d——复合膜的厚度, mm。

1.2.3.3 复合膜水蒸气透过率测定

参照 Zhang 等^[14]方法测定复合膜水蒸气透过率。将复合膜裁剪并密封在装有 3 g 无水氯化钙的铝盒盒口, 复合膜与铝盒的界面用石蜡密封。然后将铝盒置于装有蒸馏水的干燥器中 (25 °C, 相对湿度 100%), 连续 3 d 每隔 12 h 称质量一次, 按照公式 (2) 计算水蒸气透过率。

$$WVP = \frac{\Delta W \cdot d}{S \cdot t \cdot \Delta P} \quad (2)$$

式中:

WVP——复合膜的水蒸气透过率, g/m·h·Pa;

ΔW——铝盒增加的质量, g;

d——复合膜的厚度, m;

S——复合膜的有效面积, m²;

t——铝盒重量增加的时间, h;

ΔP——复合膜两侧的蒸气压差, Pa。

1.2.3.4 复合膜热力学性能分析

称取 5 mg 薄膜样品于密封铝盒中, 在氮气氛围下以 10 °C/min 的升温速率从 30 °C 加热到 800 °C。氮气流速设定为 20 mL/min。

1.2.3.5 复合膜机械性能测定

参照 Liu 等^[15]方法测定复合膜的机械性能并稍作修改。将复合膜裁剪成 10 mm×100 mm 的矩形条状,

安装在电子万能试验机上, 测试其力学性能。智能拉伸试验机初始夹具设为 50 mm, 拉伸速率设为 50 mm/min。

1.2.4 羟基苯甲酸-壳聚糖复合膜的结构表征

1.2.4.1 微观结构分析

通过场发射扫描电子显微镜观察复合膜的表现形貌, 同时使用液氮脆断复合膜样品, 以进行横截面观察^[16]。

1.2.4.2 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析

将复合膜样品剪裁成 10 mm×10 mm 大小, 以空气作为背景, 在 4 000~400 cm⁻¹ 的波长下测量。红外光谱分辨率为 4 cm⁻¹。

1.2.5 复合膜总酚释放量及 DPPH 自由基清除率测定

复合膜总酚释放量的测定采用 Folin-Ciocalteu 法测定^[17]。将 50 mg 复合膜样品置于 5 mL 去离子水中浸泡 24 h, 然后取 1 mL 上清液, 与 1 mL 福林酚试剂混合均匀后, 避光反应 5 min。再加入 5 mL 质量分数为 20% 的 Na₂CO₃ 溶液, 室温避光反应 2 h 后, 使用紫外分光光度计于 760 nm 波长处测定样品吸光度。此外, 各羟基苯甲酸的标准曲线按照上述方法建立, 根据标准曲线计算出复合膜的总酚释放量。

复合膜 DPPH 自由基清除率参照 Ferreira 等^[18]方法测定。将 0.1 mL 上述上清液, 与 5 mL, 100 μmol/L 的 DPPH 乙醇溶液混合, 室温避光反应 30 min 后, 于 517 nm 波长处测定样品吸光度, 按照公式 (3) 计算。

$$C = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

C——复合膜的 DPPH 自由基清除率, %;

A₀——空白吸光度, %;

A₁——样品吸光度, %。

1.3 数据统计分析

每组实验均重复三次, 数值表示为平均值±标准差 (Standard Deviation, SD)。通过 SPSS 27, 使用 Duncan 检验和单因素方差分析 (ANOVA) 进行多组间比较, 如果 P<0.05 则认为统计学上存在显著差异。

2 结果与讨论

2.1 剪切速率对成膜溶液黏度的影响

图 1 显示了不同羟基苯甲酸与壳聚糖成膜溶液的黏度随剪切速率的变化。相关研究表明, 若溶液的黏度与剪切速率成负相关关系, 则证明溶液具有假塑性

流体性质或存在剪切稀化区域^[19]。产生这种现象的主要原因是长链高分子溶液在静止或低剪切速率所形成平衡状态的网络结构,随剪切速率的增大而被破坏^[20]。而剪切稀化现象可以说明成膜溶液拥有较好的铺展性^[21]。如图1所示,所有成膜溶液都具有明显的剪切稀化区域,且与壳聚糖溶液相比,添加羟基苯甲酸后,各成膜溶液黏度均有所增加。这与王晓敏等^[22]在茶多酚低负载量情况下,成膜溶液黏度变化情况相似。本研究结果可能是由于羟基苯甲酸交联壳聚糖,形成新的分子间氢键,也可能是羟基苯甲酸自身形成了酚二聚体或三聚体,而导致成膜溶液黏度增大。

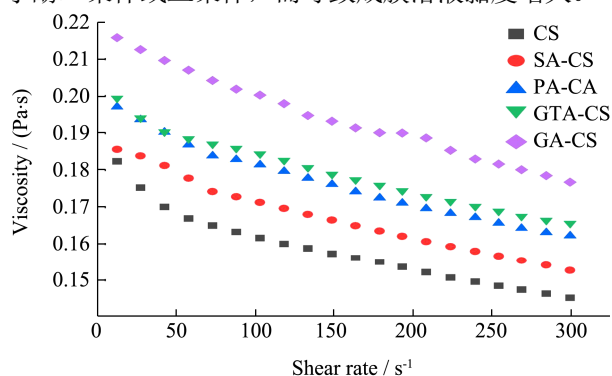


图1 复合膜液的黏度与剪切速率关系

Fig.1 Relationship between viscosity and shear rate of composite film fluid

2.2 羟基苯甲酸-壳聚糖复合膜的物理性能和机械性能

2.2.1 透光透气性能

表1 羟基苯甲酸-壳聚糖复合膜的物理和光学性能

Table 1 Physical and optical properties of hydroxybenzoate-chitosan composite films

复合膜	厚度/mm	不透明度(A_{600}/mm)	水蒸气透过率/ $[10^{-9}\text{g}/(\text{m}\cdot\text{h}\cdot\text{Pa})]$
CS film	0.069 ± 0.001^d	0.92 ± 0.07^e	1.99 ± 0.01^a
SA-CS	0.070 ± 0.001^c	1.11 ± 0.05^d	1.77 ± 0.02^b
PA-CS	0.072 ± 0.002^b	1.62 ± 0.02^b	1.63 ± 0.02^c
GTA-CS	0.076 ± 0.001^a	1.37 ± 0.01^c	1.64 ± 0.02^c
GA-CS	0.077 ± 0.002^a	2.29 ± 0.01^a	1.50 ± 0.01^d

注:表中数据表示为均值±标准偏差,同行不同的肩标小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

水蒸气透过率是评价包装材料阻隔性能的另一重要参数,拥有优异水蒸气阻隔性能的薄膜,能够有效保持新鲜食品的水分,更好的应用于食品保鲜领域^[25]。复合膜的水蒸气阻隔性能见表1,添加羟基苯甲酸的复合膜相比CS膜显示出较低的水蒸气透过率($P<0.05$),分别为 1.77×10^{-9} 、 1.63×10^{-9} 、 1.64×10^{-9} 和 $1.50\times10^{-9}\text{g}/(\text{m}\cdot\text{h}\cdot\text{Pa})$,原因可能是羟基苯甲酸含有的丰富酚羟基和壳聚糖之间形成氢键,从而限制了壳

当薄膜包装食品暴露于紫外线下时,容易被氧化而导致食品出现变色、营养流失等不良影响。因此,膜对紫外线的阻隔性能是一项重要的参数。由图2可知,CS膜在200~800 nm范围内表现出最高的紫外线透过率,因此其紫外线阻隔性能较差。而羟基苯甲酸的加入显著降低了复合膜的紫外透过率,在200~320 nm范围内,其紫外透光率几乎为零,这可能是由于羟基苯甲酸中芳香基团吸收紫外线引起的。实验结果也与Limpisophon等^[23]在没食子酸和明胶复合膜中观察到紫外透光率下降相同。

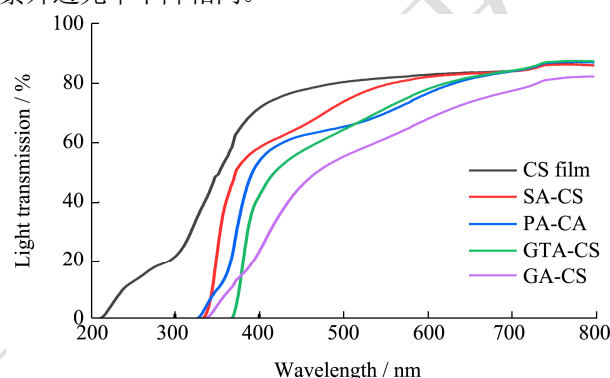


图2 羟基苯甲酸-壳聚糖复合膜的透光特性

Fig.2 Light transmittance of hydroxybenzoic acid-chitosan composite film

由表1可知,复合膜厚度从0.069 mm到0.077 mm不等,与CS膜相比,均有较大增加($P<0.05$),表明多酚类物质的负载会对壳聚糖膜厚度会产生影响,这与Peng等^[24]研究结果类似。同时,复合膜的不透明度从1.11 (A_{600}/mm)到2.29 (A_{600}/mm)不等,相比CS膜也有显著提高($P<0.05$)。

聚糖本身亲水基团亲和力。本研究表明,拥有三个酚羟基的GA,成膜后水蒸气透过率最低,为 $1.50\times10^{-9}\text{g}/(\text{m}\cdot\text{h}\cdot\text{Pa})$,明显优于其他复合膜($P<0.05$)。这与Sun等^[26]所制备的苹果多酚-壳聚糖复合膜的性能保持一致。

2.2.2 热力学性能

热重分析是研究复合包装材料热稳定性的重要技术之一。复合膜的TG和DTG曲线如图3所示,薄膜

样品在受热过程中（低于 150 °C）首先因为水分的流失而导致重量下降。从 TG 图中可知，CS 膜损失了 20% 左右的水分，而添加羟基苯甲酸后，复合膜损失了约 10% 的水分。说明羟基苯甲酸的加入有助于提高 CS 膜的持水性。从薄膜样品达到最大失重率时的温度可以得知，羟基苯甲酸的加入有助于提高 CS 膜的热稳定性，其中 GA-CS 膜达到最大失重率时所需温度最高，为 231 °C。这可能是因为 GA 与 CS 形成更强的分子间氢键，从而加强了复合膜分子间作用力，使其稳定性增强。Kaczmarek 等^[27]也得到了与本文相似的研究结果。

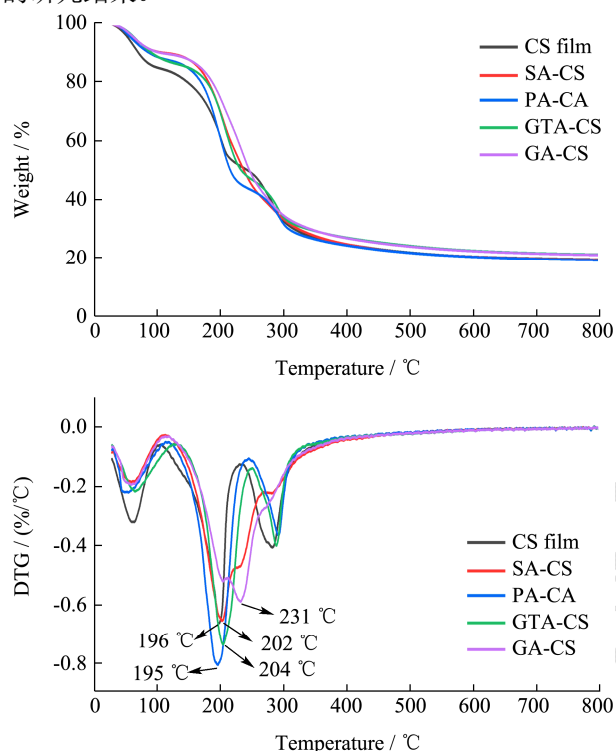


图3 羟基苯甲酸-壳聚糖复合膜的热力学性质

Fig.3 Thermodynamic properties of hydroxybenzoic acid-chitosan composite films

2.2.3 机械性能

在食品运输和包装加工中，良好的机械强度能够确保复合膜结构的完整性和阻隔性不被破坏。拉伸强度和断裂伸长率则是反映复合膜机械性能的两个关键指标^[28]。由图 4a 可以看出，除 SA-CS 以外，羟基苯甲酸的加入使复合膜的拉伸强度可以从 11.27 MPa 增长至 23.22 MPa，其中 GA 加入后效果最佳 ($P < 0.05$)。而 SA-CS 的结果与之相反，添加 SA 后，复合膜拉伸强度反而下降至 9.45 MPa。这可能是由于 SA 的加入在一定程度上干扰 CS 分子链与链的相互作用，削弱了分子间相互作用力，从而降低了 CS 膜的力学性能。但对于 PA、GTA 和 GA 而言，根据其流变学以及 FT-IR 分析，可能是由于其分子中丰富的酚羟基与 CS 交联

所形成的分子间氢键，弥补了对 CS 结构的轻度损伤，甚至可以增强复合膜中分子间作用力，使其力学性能有一定提高。

图 4b 是复合膜的应力应变曲线，从图中可知，CS 膜、SA-CS、PA-CS 和 GTA-CS 复合膜在经过屈服点后都出现了应变增强现象，这可能是因为是在拉伸过程中材料体积不变，但是横截面积发生收缩，使分子链之间变得更加紧凑，出现新的物理交联，从而在曲线中体现出应变增强。其中 SA-CS 的杨氏模量（弹性形变阶段曲线的斜率）明显小于其他样品，说明 SA-CS 在拉伸过程中更易发生形变，这可能是其断裂伸长率增大的原因。而 GA-CS 在形变初期应力突增，可能是由于其分子中羟基数目最多，更易与 CS 交联形成分子间氢键，进而使分子间作用力增强，使在形变初期出现应力突增的现象。而后出现的应变软化，则可能是在弹性形变阶段，GA-CS 抵抗进一步形变的相互作用力已经被克服，链与链之间变得更加容易脱离，因此加快了形变的速度。这也可以从 GA-CS 复合膜具有最低的断裂伸长率得到解释。

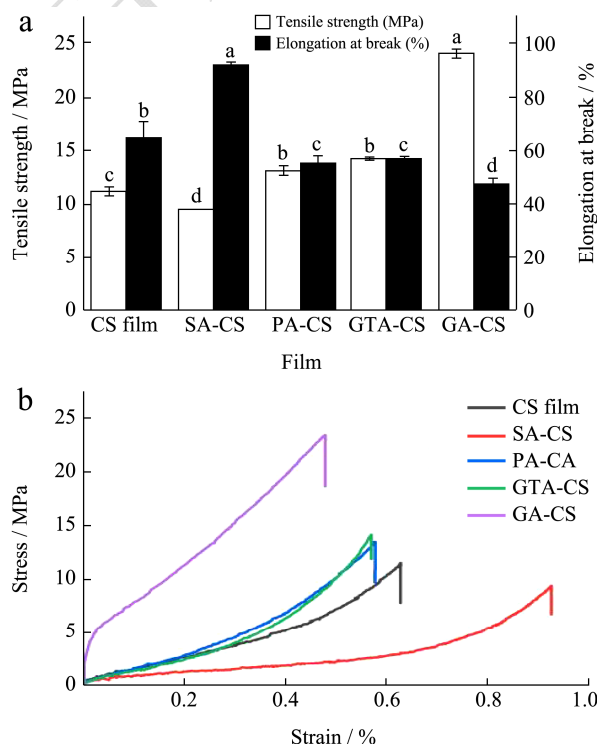


图4 羟基苯甲酸-壳聚糖复合膜的机械性能

Fig.4 Mechanical properties of hydroxybenzoic acid-chitosan composite films

注：同组不同的上标小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

2.3 羟基苯甲酸-壳聚糖复合膜结构表征

2.3.1 复合膜微观结构分析

扫描电子显微镜图像 (SEM) 可以提供薄膜表面

和内部微观结构的详细信息,有助于建立膜微观结构和宏观性质之间的关系^[29]。复合膜的 SEM 如图 5 所示,可以看出 CS 膜表面和截面都平整光滑且结构紧密,没有孔洞和裂纹。添加羟基苯甲酸后的复合膜表面虽有少数颗粒不均匀分布,但整体比较光滑,其截面形貌也与 CS 膜相同,无明显缺陷,证明壳聚糖、羟基苯甲酸和甘油有良好的相容性,在体系中分布均匀。这说明羟基苯甲酸通过氢键、范德华力、疏水相互作用等作用力均匀分布于成膜基质中,分子间交联紧密,有助于形成稳定有序的膜结构。但在 GA-CS 截面中观察到不规则的、波纹状的褶皱,这可能与其较低的断裂伸长率有所联系。

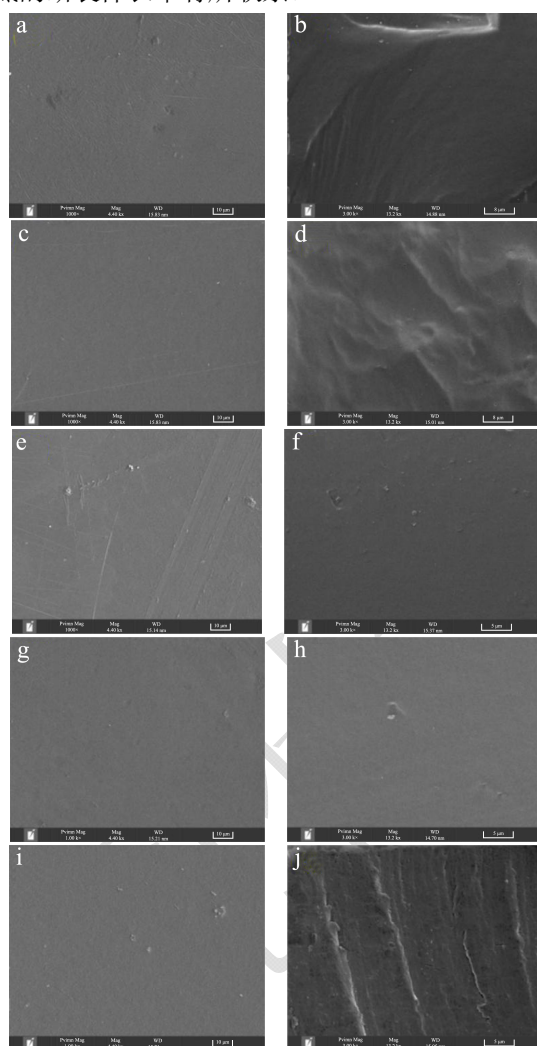


图5 羟基苯甲酸-壳聚糖复合膜表面(左)和横截面(右)的微观结构图

Fig.5 SEM micrographs of the surface (on the left) and cross-section (on the right) of the composite films

注: (a、b) CS, (c、d) SA-CS, (e、f) PA-CS, (g、h) GTA-CS, (i、j) GA-CS。

2.3.2 FT-IR 分析

FT-IR 可用于分析添加羟基苯甲酸前后成膜材料

特征基团的变化情况。如图 6 所示,在 CS 膜中,由于壳聚糖结构中 O-H 和 N-H 的伸缩振动,在 $3\,280\text{ cm}^{-1}$ 处出现特征吸收峰。而 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,876\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰是壳聚糖结构中 C-H 对称伸缩振动和非对称伸缩振动。 $1\,641\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1\,554\text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别归因于 C=O 拉伸振动(酰胺 I)和 N-H 弯曲振动(酰胺 II)。而 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 处的峰则对应于壳聚糖和甘油结构中的 C-C 和 C-O 键的伸缩振动。与 CS 膜相比,复合膜在 $3\,500$ 到 $3\,100\text{ cm}^{-1}$ 之间吸收峰变的更宽,表明羟基苯甲酸与壳聚糖之间存在较强氢键作用。此外,复合膜成膜溶液的流变学分析也可以证明氢键的存在。而复合膜分别在 $1\,640\sim 1\,609$ 、 $1\,382\sim 1\,340$ 、 $762\sim 793\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了芳香环骨架结构的特征吸收峰,也进一步证实了复合膜中羟基苯甲酸的存在。除上述芳香环特殊吸收峰以外,红外图谱中没有明显新峰出现,说明羟基苯甲酸与壳聚糖之间没有共价键形成。该结果与 Liu 等^[9]研究结果一致。

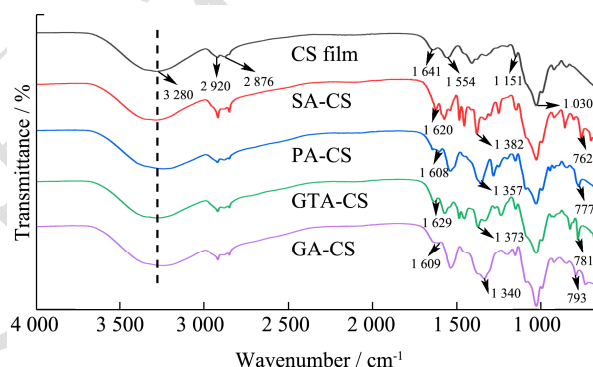


图6 羟基苯甲酸-壳聚糖复合膜的 FT-IR 图

Fig.6 FT-IR spectra of hydroxybenzoic acid-chitosan composite films

2.4 复合膜总酚释放量及 DPPH 自由基清除率

复合膜的总酚释放量及 DPPH 自由基清除率见图 7, 4 种羟基苯甲酸复合膜中, SA-CS 的总酚释放量 (74.35 mg/g) 远高于其他薄膜, 这可能因为 SA 分子结构仅含 1 个酚羟基, 和壳聚糖之间相互作用力较弱, 有利于复合膜中多酚的释放。在自由基清除率方面, 羟基苯甲酸的抗氧化活性与分子中酚羟基的含量和分布密切相关^[30]。与总酚释放量的结果相反, PA-CS、GTA-CS 和 GA-CS 复合膜的自由基清除能力都显著高于 SA-CS 和 CS 膜 ($P<0.05$), 这主要由于 PA、GTA 和 GA 的结构中具有多个酚羟基, 有助于提高复合膜的抗氧化活性, 且 GA-CS 的 DPPH 自由基清除率最高, 为 71.85% , 也证实了羟基苯甲酸/壳聚糖复合膜的抗氧化活性与分子中酚羟基的数目呈正相关。Hu 等^[31]研究结果也表明, 加入绿原酸后 CS 膜的

抗氧化活性有显著提高。

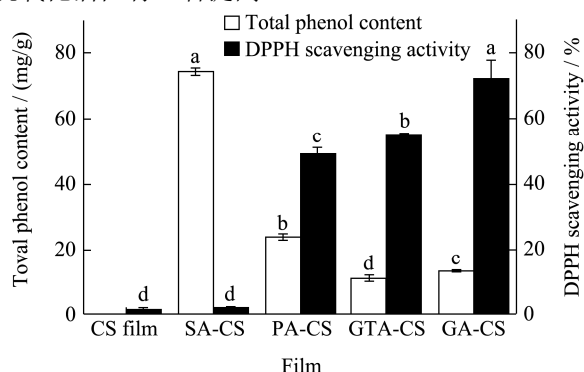


图7 羟基苯甲酸-壳聚糖复合膜的总酚释放量和抗氧化活性

Fig.7 Total phenol release and antioxidant activity of hydroxybenzoic acid-chitosan composite films

注：同组不同的上标小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

3 结论

本研究制备了四种不同羟基苯甲酸-壳聚糖复合膜。成膜溶液流变学分析显示，负载羟基苯甲酸后膜液黏度变大，浇铸成膜后其透光率显著下降，表明复合膜的抗紫外线能力增强，且成膜后的热稳定性、气体阻隔性、机械性能以及抗氧化活性相比 CS 膜都有明显提升，其中 GA-CS 综合性能指标最佳。通过 SEM 对复合膜进行微观形貌分析可知，复合膜微观结构均匀且紧密，无明显裂纹，表明壳聚糖与羟基苯甲酸具有良好的生物相容性。FT-IR 图谱显示，羟基苯甲酸与壳聚糖之间存在氢键作用，表明壳聚糖与羟基苯甲酸具有较强的分子作用力，有利于提高复合膜的力学性能。综上所述，羟基苯甲酸中酚羟基的数目对 CS 膜的性能有显著影响，在实现可食用膜的性能改善方面具有一定的指导作用。

参考文献

- [1] ZHAO Ning, CHAI Yingying, WANG Tuo, et al. Preparation and physical/chemical modification of galactomannan film for food packaging [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 137: 1060-1067.
- [2] Hiremani Vishram D, Khanapure Sheela, Gasti Tilak, et al. Preparation and physicochemical assessment of bioactive films based on chitosan and starch powder of white turmeric rhizomes (*Curcuma zedoaria*) for green packaging applications [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 193(Part B): 2192-2201.
- [3] Jafarzadeh Shima, Nafchi Abdorreza Mohammadi, Salehabadi Ali, et al. Application of bio-nanocomposite films and edible coatings for extending the shelf life of fresh fruits and vegetables [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2021, 291: 102405.
- [4] Bourtoom T. Edible films and coatings: Characteristics and properties [J]. International Food Research Journal, 2008, 15(3): 1-12.
- [5] Kerch Garry. Chitosan films and coatings prevent losses of fresh fruit nutritional quality: A review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2015, 46(2): 159-166.
- [6] Maqsood Sajid, Benjakul Sootawat, Abushelaibi Aisha, et al. Phenolic compounds and plant phenolic extracts as natural antioxidants in prevention of lipid oxidation in seafood: A detailed review [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2014, 13(6): 1125-1140.
- [7] Heleno Sandrina A, Martins Anabela, Queiroz Maria Joao R P, et al. Bioactivity of phenolic acids: Metabolites versus parent compounds: A review [J]. Food Chemistry, 2015, 173: 501-513.
- [8] Sun Xiuxiu, Wang Zhe, Kadouh Hoda, et al. The antimicrobial, mechanical, physical and structural properties of chitosan-gallic acid films [J]. LWT - Food Science and Technology, 2014, 57(1): 83-89.
- [9] LIU Jun, LIU Shuang, WU Qingqing, 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.
- [10] LIU Weijia, XIE Jing, LI Li, et al. Properties of phenolic acid-chitosan composite films and preservative effect on *Penaeus vannamei* [J]. Journal of Molecular Structure, 2021, 1239(5): 130531.
- [11] WU Chunhua, TIAN Jinhu, LI Shan, et al. Structural properties of films and rheology of film-forming solutions of chitosan gallate for food packaging [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 146: 10-19.
- [12] Tan Y M, Lim S H, Tay B Y, et al. Functional chitosan-based grapefruit seed extract composite films for applications in food packaging technology [J]. Materials Research Bulletin, 2015, 69: 142-146.
- [13] Pineros-hernandez Danyxa, Medina-jaramillo Carolina, Lopez-cordoba Alex, et al. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 63: 488-495.
- [14] ZHANG Meng, ZHENG Yuqi, JIN Yang, et al. Ag@MOF-loaded p-coumaric acid modified chitosan/chitosan nanoparticle and polyvinyl alcohol/starch

- bilayer films for food packing applications [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 202: 80-90.
- [15] LIU Jun, LIU Shuang, CHEN Yao, et al. Physical, mechanical and antioxidant properties of chitosan films grafted with different hydroxybenzoic acids [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 71: 176-186
- [16] LIU Wenlong, HUANG Nanlan, YANG Junjie, et al. Characterization and application of porous polylactic acid films prepared by nonsolvent-induced phase separation method [J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131525.
- [17] WANG Yueying, XIE Minhao, MA Gaoxing, et al. The antioxidant and antimicrobial activities of different phenolic acids grafted onto chitosan [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 225: 115238.
- [18] Ferreira Andreia S, Nunes Claudia, Castro Alichandra, et al. Influence of grape pomace extract incorporation on chitosan films properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 113: 490-499.
- [19] LIANG Jin, YAN Hua, WANG Xiulan, et al. Encapsulation of epigallocatechingallate in zein/chitosan nanoparticles for controlled applications in food systems [J]. Food Chemistry, 2017, 231: 19-24.
- [20] LIANG Tieqiang, SUN Guohou, CAO Lele, et al. Rheological behavior of film-forming solutions and film properties from *Artemisia sphaerocephala* Krasch gum and purple onion peel extract [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 82: 124-134.
- [21] Rusu L C, Kaya D A, Ghica M V, et al. Eucalyptus-collagen composite gels for dentistry applications [J]. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2014, 9(1): 317-323.
- [22] 王晓敏,刘战丽,孙阳,等.负载茶多酚的三元共混膜的制备及性能[J].精细化工,2021,38(6):1212-1219.
- [23] Limpisophon Kanokrat, Schleining Gerhard. Use of gallic acid to enhance the antioxidant and mechanical properties of active fish gelatin film [J]. Journal of Food Science, 2017, 82(1): 80-89.
- [24] PENG Yong, WU Yan, LI Yunfei. Development of tea extracts and chitosan composite films for active packaging materials [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 59: 282-289.
- [25] XIAO Jiaqi, GU Caiqin, ZHU Dongxue, et al. Development and characterization of an edible chitosan/zein-cinnamaldehydenano-cellulose composite film and its effects on mango quality during storage [J]. LWT - Food Science and Technology, 2021, 140: 110809.
- [26] SUN Lijun, SUN Jiaojiao, CHEN Lei, 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.
- [27] Kaczmarek-szczepańska Beata, Zasada Lidia, Grabska-zielińska Sylwia. The physicochemical, antioxidant, and color properties of thin films based on chitosan modified by different phenolic acids [J]. Coatings, 2022, 12(2): 126.
- [28] JI Maocheng, LI Jianyong, LI Fangyi, et al. A biodegradable chitosan-based composite film reinforced by ramie fibre and lignin for food packaging [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 281: 119078.
- [29] LEI Yanlin, WU Hejun, JIAO Chun, et al. Investigation of the structural and physical properties, antioxidant and antimicrobial activity of pectin-konjacglucomannan composite edible films incorporated with tea polyphenol [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 94: 128-135.
- [30] Natella F, Nardini M, DI Felice M, et al. Benzoic and cinnamic acid derivatives as antioxidants: Structure-activity relation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(4): 1453-1459.
- [31] HU Fei, SUN Tao, XIE Jing, et al. Functional properties and preservative effect on *Penaeus vannamei* of chitosan films with conjugated or incorporated chlorogenic acid [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 159: 333-340.