

张冰心, 隋静, 裴令栋, 等. 百里香精油成分对壳聚糖膜结构特性的影响及其迁移机制 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(10): 249–255.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022080217

ZHANG Bingxin, SUI Jing, PEI Lingdong, et al. Effect of Thyme Essential Oil Components on the Structure Properties of Chitosan Films and Its Migration Mechanism[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(10): 249–255. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022080217

· 包装与机械 ·

百里香精油成分对壳聚糖膜结构特性的影响及其迁移机制

张冰心¹, 隋静², 裴令栋³, 宿玲琦¹, 彭勇^{1,*}

(1. 山东农业大学食品科学与工程学院, 山东泰安 271018;

2. 莱芜职业技术学院, 山东济南 250002;

3. 辰欣药业股份有限公司, 山东济宁 272000)

摘要: 为探究百里香精油成分百里香酚、芳樟醇和石竹烯从壳聚糖膜中的迁移机制, 对其构建的壳聚糖复合膜物理性能、抗菌性能、迁移特性和化学结构进行研究。结果表明, 百里香精油、百里香酚和石竹烯均提高了壳聚糖膜的阻水性, 其中石竹烯的水蒸气透过率比对照下降了 15.04%, 并且, 百里香酚和石竹烯也降低了复合膜的膨胀度 (下降 24.31% 和 11.64%) 和断裂伸长率 (下降 13.46% 和 27.88%), 但显著 ($P < 0.05$) 提高了壳聚糖膜的抗菌性, 以百里香精油复合膜抗菌效果最好。所有精油成分均增加了壳聚糖膜的吸热峰温度, 提高了复合膜的热稳定性。此外, 复合膜中精油成分在蒸馏水中的迁移速率快于 95% 乙醇, 百里香酚的迁移速率最快, 其次是精油和石竹烯, 而芳樟醇迁移最少。傅立叶变换红外光谱显示, 壳聚糖与百里香精油、百里香酚、石竹烯之间存在强烈的氢键相互作用。研究为深入探究壳聚糖精油复合膜的性能和结构差异提供了参考。

关键词: 壳聚糖复合膜, 百里香精油, 百里香酚, 成分迁移, 化学结构, 物理性能

中图分类号: TS206.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)10-0249-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022080217



本文网刊:

Effect of Thyme Essential Oil Components on the Structure Properties of Chitosan Films and Its Migration Mechanism

ZHANG Bingxin¹, SUI Jing², PEI Lingdong³, SU Lingqi¹, PENG Yong^{1,*}

(1. College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China;

2. Laiwu Vocational and Technical College, Jinan 250002, China;

3. Cisen Pharmaceutical Co., Ltd., Jining 272000, China)

Abstract: In order to investigate the migration mechanism of thyme essential oil components thymol, linalool and caryophyllene from chitosan films, the physical, antimicrobial, migration characteristics and chemical structure of chitosan composite films were evaluated. The results showed that thyme essential oil, thymol and caryophyllene improved the water resistance ability of chitosan film, among which the water vapor permeability of caryophyllene decreased by 15.04% compared with the control. Moreover, thymol and caryophyllene also decreased the swelling degree (decreased by 24.31% and 11.64%) and elongation at break (decreased by 13.46% and 27.88%) of composite films. However, the antibacterial properties of chitosan films were significantly ($P < 0.05$) improved with the addition of active components, particularly with thyme essential oil. All essential oil components increased the endothermic peak temperature and improved the thermal stability of chitosan films. In comparison, the migration rate of essential oil components from composite film was faster in distilled water than that in 95% ethanol. The migration rate of thymol was the fastest, followed by essential oil and

收稿日期: 2022-08-23

基金项目: 山东省自然科学基金面上项目 (ZR2021MC031, ZR2022MC102)。

作者简介: 张冰心 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 果蔬采后贮藏与保鲜, E-mail: 2990646505@qq.com。

* 通信作者: 彭勇 (1980-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 果蔬采后贮藏与保鲜, E-mail: pengyongxyz@sina.com。

caryophyllene, and linalool had the least migration. FTIR showed strong hydrogen bond interaction between chitosan and thyme essential oil, thymol and caryophyllene. The study could provide a reference for further exploring the performance and structural differences of chitosan essential oil composite film.

Key words: chitosan composite film; thyme essential oil; thymol; component migration; chemical structure; physical property

壳聚糖是甲壳素脱乙酰后的高分子碱性多糖,是自然界中仅次于纤维素的第二大生物多糖^[1]。壳聚糖具有很好的抗菌性和抗氧化性,与其含有的直链氨基阳离子密切相关^[2]。壳聚糖也有良好的絮凝作用和成膜性,已被广泛用于饮料的澄清剂及食品涂膜保鲜材料^[3-5]。研究发现添加纳米 SiO_x 的壳聚糖复合膜,具有较好的力学性能和抑菌性,可使金秋梨的贮藏时间延长 3 倍^[6]。并且,通过膜的阻透性可以控制内外环境的气体交换,减少水分和营养物质流失,显著提高保鲜效果^[7-8]。但单一壳聚糖膜力学和疏水性能不足,抑菌谱较窄,结合抗菌活性成分和疏水物质开发性能更优良的复合膜正成为未来的研究热点^[9]。

百里香精油是从百里香叶片、枝条等部位通过蒸馏、萃取方式提取出来的具有良好疏水性的物质,对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌等细菌和黑曲霉、灰霉及根霉等真菌均有显著的抑制作用^[10]。研究表明百里香精油的主要成分为百里香酚和香芹酚,还有少量的石竹烯、芳樟醇、桉油精和伞花醇等成分,是其抗菌性的主要原因^[11]。百里香精油对食品有明显的防腐效果,且能延缓果蔬可溶性固形物、抗坏血酸等营养成分的损失,具有保鲜功能^[12-13]。近年来的研究表明精油可以提高壳聚糖复合膜的抗菌性,提高壳聚糖膜的疏水性,并且,壳聚糖膜的凝胶作用延迟了精油的快速释放,可较长时间维持食品的品质,延长货架期^[14]。将肉桂精油添加到壳聚糖中,可以提高壳聚糖膜的抗菌性和抗拉强度,但降低了复合膜的断裂伸长率、透光率以及水蒸气透过率^[15]。随着柠檬精油浓度的增加,壳聚糖-精油复合膜中精油的释放量逐渐增加^[16]。然而,精油中主导缓释作用发生的成分组成以及不同精油活性成分与壳聚糖之间的相互作用需要开展深入研究。

目前,将百里香精油成分用于壳聚糖食品包装膜的研究鲜有报道。本研究选择百里香精油及其主要活性成分制备活性抗菌壳聚糖膜,研究精油成分对壳聚糖膜的物理性能、抗菌性能和化学结构等的影响,明确精油成分在食品模拟物中的迁移特性,以期精油抗菌包装膜在食品保鲜中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

壳聚糖(脱乙酰度 90.3%) 山东奥康生物科技有限公司;百里香精油 广州文玲贸易有限公司;百里香酚、芳樟醇和石竹烯 色谱纯,国药集团化学试剂有限公司;大肠杆菌(*E. coli* CMCC 44102)、金黄色葡萄球菌(*S. aureus* ATCC 25923) 山东农业大学

发酵工程实验室保藏菌种;冰乙酸、丙三醇(均为分析纯),95%乙醇、正己烷(均为色谱纯) 国药集团化学试剂有限公司;无水氯化钙、无水乙醇 分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;LB培养基、胰酪大豆胨液体培养基(TSB) 天津市凯通化学试剂有限公司。

200PC 差式扫描量热仪 德国耐驰科学仪器公司;78-1 磁力加热搅拌器 常州国华电器有限公司;SK-WAX 岛津毛细管柱、2010puls 气相色谱仪 岛津上海实验器材有限公司;BI-90 Plus 激光粒度分析仪 布鲁克海文仪器有限公司;XLW 拉伸试验机 济南兰光机电技术有限公司;MCR 102 流变仪 上海安东帕贸易有限公司;CR-400 色差仪 柯尼卡美能达公司;UV-5100B紫外分光光度计 上海元析仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 壳聚糖-百里香精油成分复合膜的制备 参考刘彬等^[14]的方法及前期预实验,准确称取 3.75 g 壳聚糖粉末于烧杯中,添加 250 mL 冰乙酸-水溶液(0.5%, v/v),配制成 1.5% 的壳聚糖溶液,在 25 °C 下磁力搅拌 4 h。加入甘油(30%, w/w 壳聚糖)继续搅拌 30 min,混合均匀,然后向溶液中分别加入百里香精油、百里香酚、芳樟醇和石竹烯(最终浓度 1%, w/v,此浓度可以较好地确定缓释效果)。所有膜溶液在 10000×g 条件下均质 4 min,真空抽气 30 min 去除气泡。最后将 200 mL 膜溶液倒入玻璃板(25 cm×25 cm×1 cm)中,室温下干燥成膜。

实验设置 5 组处理:纯壳聚糖膜(CH);壳聚糖-百里香精油复合膜(CH-T);壳聚糖-百里香酚复合膜(CH-TP);壳聚糖-芳樟醇复合膜(CH-TL);壳聚糖-石竹烯复合膜(CH-TC)。

1.2.2 复合膜溶液的粒径、多分散指数(PDI)和 Zeta 电位 将含有百里香精油成分的膜溶液用去离子水稀释,得到 1.0% 的悬浮液。利用 BI-90 plus 激光粒度分析仪在折射率为 1.33,探测角为 90°条件下测量悬浮液的粒径、PDI 和 Zeta 电位值。25 °C 条件下,连续测定 6 次取平均值。

1.2.3 复合膜溶液的表现粘度 使用流变仪测定复合膜溶液的表现粘度。25 °C 条件下,吸取 4 mL 膜溶液于直径 50 mm 旋转盘上,记录在 0.1~100 s⁻¹ 范围下,膜溶液的表现粘度随剪切速率变化的曲线,每个处理重复三次。

1.2.4 复合膜的物理性能测定

1.2.4.1 复合膜的厚度和颜色测定 在薄膜上随机

取 6 个点, 用数显螺旋测微器测定薄膜厚度, 使用 CR-400 色差计测定薄膜颜色 L^* 、 a^* 、 b^* 值, 记录数据并取平均值。

1.2.4.2 复合膜的含水量、水蒸气透过率(WVP)的测定 参考 Homez-Jara 等^[17]的方法, 将薄膜放入电热鼓风干燥箱中, 在 105 °C 条件下干燥 24 h, 含水量以失重占干燥前薄膜重量的百分比表示, 每组处理 6 次重复测定。

根据国标 GB/T 1037-2021《塑料薄膜与薄片水蒸气透过性能测定》。将膜样品裁切成适当大小(60 mm×60 mm)的正方形, 覆盖于含有无水氯化钙的称量皿上密封。将称量皿放入含饱和氯化钠的容器中, 7 d 后称重, 按下列公式计算薄膜的水蒸气透过率, 每组处理测定三次取平均值。

$$WVP = \frac{(M_2 - M_1)L}{At\Delta P}$$

式中: M_1 表示初始称量皿的重量, g; M_2 表示 7 d 后称量皿的重量, g; L 表示膜厚度, mm; A 表示膜的有效面积, m^2 ; t 表示时间, s; ΔP 表示膜两侧水分蒸气压强, Pa。

1.2.4.3 复合膜的膨胀和溶解性 参考 Sánchez-González 等^[16]的方法, 薄膜剪切成边长为 20 mm 的正方形后称重(M_1), 放入含有 30 mL 蒸馏水的离心管中。用滤纸去除薄膜表面水分并称重(M_2)。然后将薄膜样品在 105 °C 烘箱中干燥 12 h, 以获得最终重量(M_3)。按下式计算薄膜的膨胀度(SD)和溶解度(WS), 每个处理重复三次。

$$SD(\%) = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100$$

$$WS(\%) = \frac{M_3 - M_1}{M_1} \times 100$$

1.2.5 复合膜的力学性能测定 薄膜的力学性能以抗拉强度(Tensile strength, TS)和断裂伸长率(Elongation at break, EAB)来表示, 根据国标 GB/T 1040.1-2006《塑料拉伸性能的测定》要求进行测定, 将薄膜裁切成 15 mm×100 mm 的长方形固定于拉伸试验机上, 初始距离 50 mm, 测试速度 100 mm/min, 每组薄膜测定六次取平均值。

1.2.6 复合膜的热学性能测定 将 5 mg 的薄膜样品放入标准铝制坩埚中, 以空的坩埚作为对照。差式扫描量热仪(Differential Scanning Calorimetry, DSC)升温速率为 10 °C/min, 获得样品在 20~300 °C 温度范围内 DSC 曲线。

1.2.7 复合膜的抗菌性能测定 参照 Salleh 等^[18]的方法, 通过液体培养法测试复合膜的抗菌性, 受试菌种为大肠杆菌和金黄色葡萄球菌。将活化的菌液稀释至 10^8 CFU/mL, 吸取 80 μ L 分别接种到 30 mL 无菌 LB 和 TSB 液体培养基中, 将薄膜样品(20 mm×20 mm)放入, 在 37 °C、180 r/min 的摇床中培养。每

隔 2 h 用无菌移液管吸取 1 mL, 添加到含有 2 mL 无菌培养基的离心管中, 利用紫外分光光度计测定混合物在 600 nm 处的吸光度, 绘制微生物生长曲线, 每个处理作三次重复。

1.2.8 复合膜在食品模拟物中的精油迁移动力学 参考 Sánchez-González 和 Das 等^[16,19]的方法并略有修改, 利用气相色谱法测定复合膜在水中和 95% 乙醇中的精油迁移情况, 将膜样品(20 mm×20 mm)分别放入含有 30 mL 超纯水和 95% 乙醇的烧杯中, 在 0、5、10、30、60、120 min 时间点吸取 1 mL 浸提液。其中水浸提液添加到含有 2 mL 正己烷的离心管中, 摇匀后在 8000×g 条件下离心 5 min, 吸取约 1.5 mL 的上层有机相备用。而 95% 乙醇浸提液添加到含有 1 mL 95% 乙醇的离心管中备用。将上述溶液过 0.45 μ m 有机滤膜, 在岛津 2010Plus 气相色谱仪上测定, 每个样品重复三次。

参数设定条件: 岛津 SK-WAX(30 m×0.25 mm×0.25 μ m)毛细管柱; 升温程序, 起始温度 60 °C, 以 10 °C/min 的速率升温至 200 °C, 保留 3 min, 再以 5 °C/min 的升温速率升至 250 °C, 保留 5 min; 进样方式为分流进样, 分流比为 10:1, 进样量为 2 μ L, 进样口和检测器温度分别为 250 和 260 °C。

1.2.9 复合膜的化学结构测定 通过傅里叶变换红外光谱仪分析, 试验前, 将薄膜样品充分干燥后, 在全反射模式下, 光谱分辨率设置为 4 cm^{-1} , 在 4000~550 cm^{-1} 范围内扫描 32 次, 得到红外光谱曲线。

1.3 数据处理

试验数据用 Microsoft Excel 2010、Sigmaplot 13.0 进行处理和作图, 并用 SPSS 软件(24.0 版)进行方差分析。Duncan 的多范围检验用于确定 0.05 水平的显著性差异。

2 结果与分析

2.1 百里香精油壳聚糖复合膜溶液的粒径、PDI 和 Zeta 电位

粒径和 PDI 是表征膜溶液体系均匀性和稳定性的重要指标^[19]。如表 1 所示, 壳聚糖膜溶液的平均粒径为 3229.8 nm, 添加百里香精油成分均增加了膜溶液的平均粒径。比较来看, 添加石竹烯对膜溶液平均粒径影响最大, 比对照组增加了 248.9%, 其次是添加百里香精油和百里香酚处理组, 而芳樟醇对膜溶液粒径影响较小, 可能是由于芳樟醇沸点较低, 与壳聚糖的相互作用较小导致的^[19]。从表 1 也可以看出, 纯壳聚糖膜的 PDI 值最大, 为 0.47, 而电位值最小, 仅为 44.02 mV, 添加精油后溶液的 PDI 值显著降低($P<0.05$)、电位值增加。比较来看, 添加芳樟醇、石竹烯和百里香酚复合膜溶液的 PDI 值高于百里香精油, 但低于对照组。添加百里香精油的膜溶液电位值最大, 其次是石竹烯和百里香酚, 添加芳樟醇对膜溶液电位影响最小。通常, 粒径和 PDI 反映了膜溶液

中粒子的存在状态和凝聚程度, PDI 值越小, 电位值越高, 粒径尺寸分布越均匀^[19]。静电斥力和化学组成是影响凝胶特性的主要原因, 添加精油成分后出现较大的粒径, 一方面可能由于精油中含有的酚羟基或醛基, 与壳聚糖膜溶液中的醇基发生了缩醛反应, 形成了较大的粒子, 另一方面, 也可能由于精油的电位影响了壳聚糖分子间的电荷相互作用导致的^[20]。整体来看, 百里香精油成分虽然增加了壳聚糖膜溶液的粒径, 但降低了 PDI, 使得膜溶液更为稳定。

表1 壳聚糖-百里香精油成分复合膜溶液的粒径、多分散指数(PDI)和 Zeta 电位

Table 1 Particle size, polydispersity index and zeta potential of chitosan-thyme oil composite films solution

样品	粒径(nm)	多分散指数	Zeta电位(mV)
CH	3229.8±321.5 ^d	0.47±0.02 ^a	44.02±6.55 ^c
CH-T	4834.3±284.5 ^b	0.35±0.02 ^c	53.08±4.30 ^a
CH-TP	4072±366.5 ^c	0.44±0.06 ^{ab}	51.77±3.74 ^a
CH-TL	3469.6±478.0 ^d	0.39±0.04 ^b	50.30±2.64 ^b
CH-TC	11265.5±656.8 ^a	0.40±0.07 ^b	52.87±2.91 ^a

注: 同一列中的不同小写字母表示0.05水平上有显著性差异; 表2同。

2.2 百里香精油壳聚糖复合膜溶液的表现粘度

表现粘度反映了膜溶液的流动性和内聚力。由图1可知, 所有处理的膜溶液均表现出剪切变稀的流变学行为, 这与 Peng 等^[21]研究百里香、肉桂和柠檬精油对壳聚糖膜溶液粘度影响的结果一致。在相同剪切速率下, 相较于对照组, 添加芳樟醇显著降低了膜溶液的表现粘度, 这可能与壳聚糖-水之间相互作用力的减少有关, 随着芳樟醇的加入, 壳聚糖在水

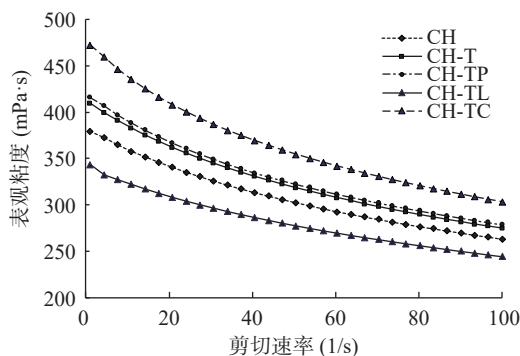


图1 壳聚糖-百里香精油成分复合膜溶液的表现粘度

Fig.1 Apparent viscosity of chitosan-thyme oil composite films solution

相中的可用性和颗粒电荷均降低, 从而导致粘度降低^[22]。而添加百里香精油、百里香酚和石竹烯均增加了膜溶液的表现粘度, 其中石竹烯对溶液表现粘度增加最为显著, 可能是由于精油电荷会影响膜溶液流变性, 粒子的电荷越高, 粘性越大^[22]。

2.3 百里香精油壳聚糖复合膜的物理性能

不同百里香精油成分壳聚糖复合膜的厚度、颜色、水分特性等物理性能如表2所示, 对照组膜厚度为 0.067 mm, 添加百里香精油和石竹烯使薄膜的厚度分别增加了 10.4% 和 31.3%, 但是添加芳樟醇和百里香酚对膜厚度没有显著影响($P>0.05$)。从颜色来看, 添加百里香精油降低了壳聚糖膜的 L^* 值, 提高了 a^* 值, 而添加百里香酚和芳樟醇对复合膜颜色没有显著影响($P>0.05$), 添加石竹烯降低了 a^* 值, 增加了 b^* 值, 这些差异主要是由于精油成分本身颜色不同所导致的。从含水量和水蒸气透过率来看, 对照组膜的含水量和水蒸气透过率分别为 22.49% 和 $1.33 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。添加精油、百里香酚和石竹烯均降低了薄膜的含水量和水蒸气透过率, 其中添加石竹烯的壳聚糖复合膜降低最为显著($P<0.05$), 这些疏水性成分与壳聚糖发生氢键和共价键相互作用, 降低了膜对水分子的吸附和保留能力, 导致复合膜亲水性降低^[23]。从膜的膨胀和溶解性来看, 添加百里香精油、百里香酚和石竹烯使壳聚糖膜的膨胀度分别降低了 20.35%、24.31% 和 11.64%, 但添加精油和百里香酚增加了复合膜溶解度, 这可能与酚类化合物中含有的亲水性基团有关^[24]。添加芳樟醇对壳聚糖膜的膨胀度和溶解度没有显著影响。薄膜膨胀和溶解主要受精油成分疏水性以及精油各组分与壳聚糖作用力差异所影响^[21], 从结构上看, 芳樟醇属于链状烯醇类, 这与百里香酚苯环、石竹烯的双环倍半萜结构存在显著差异, 结构的差异导致与壳聚糖的作用力存在差异, 可能是导致性能变化的主要原因。

2.4 复合膜的力学性能

抗拉强度和断裂伸长率是常用的衡量薄膜力学性能的重要指标, 如图2所示, 与对照组膜相比, 添加芳樟醇对薄膜抗拉强度并没有显著影响($P>0.05$), 添加百里香精油和百里香酚后薄膜抗拉强度分别降低了 15.78% 和 13.01%, 而添加石竹烯使复合膜抗拉强度增加了 16.19%。从断裂伸长率来看, 添加石竹烯的复合膜断裂伸长率降低最为显著, 比对照组膜下

表2 壳聚糖精油复合膜的物理性能

Table 2 Physical properties of chitosan-essential oil composite films

膜处理	厚度(mm)	L^*	a^*	b^*	含水量(%)	水蒸气透过率($\times 10^{-10} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)	膨胀度(%)	溶解度(%)
CH	0.067±0.008 ^c	90.43±0.54 ^a	-0.81±0.07 ^b	7.16±0.34 ^b	22.49±1.36 ^a	1.33±0.03 ^{ab}	45.01±8.99 ^a	17.18±1.11 ^b
CH-T	0.074±0.009 ^b	87.88±0.61 ^b	0.59±0.25 ^a	7.16±0.38 ^b	19.24±0.51 ^a	1.24±0.07 ^b	35.85±3.52 ^c	23.02±1.19 ^a
CH-TP	0.067±0.004 ^c	90.55±0.85 ^a	-0.72±0.04 ^b	7.00±0.20 ^b	18.20±1.38 ^a	1.20±0.12 ^b	34.07±5.61 ^c	24.68±6.50 ^a
CH-TL	0.068±0.005 ^c	90.53±0.21 ^a	-0.77±0.09 ^b	7.16±0.26 ^b	21.83±0.40 ^a	1.35±0.07 ^a	46.95±11.87 ^a	16.51±0.74 ^b
CH-TC	0.088±0.006 ^a	90.09±0.10 ^a	-0.96±0.03 ^c	8.05±0.15 ^a	13.44±0.70 ^b	1.13±0.17 ^c	39.77±3.38 ^b	14.99±0.19 ^c

降了 14.64%, 其次是百里香精油和百里香酚, 添加芳樟醇对壳聚糖膜的断裂伸长率影响最小。这与 Sánchez-González 等^[22] 研究精油导致壳聚糖膜力学性能下降的结果是相似的。一些研究表明百里香精油、百里香酚等疏水物质干扰了壳聚糖分子链中的氢键相互作用, 影响膜分子间的流动性, 导致断裂伸长率下降^[23]。此外, 复合膜的力学性能也与其结晶结构有关^[17], 不同的精油成分也可能影响了壳聚糖膜的结晶结构, 导致抗拉强度和断裂伸长率的变化。

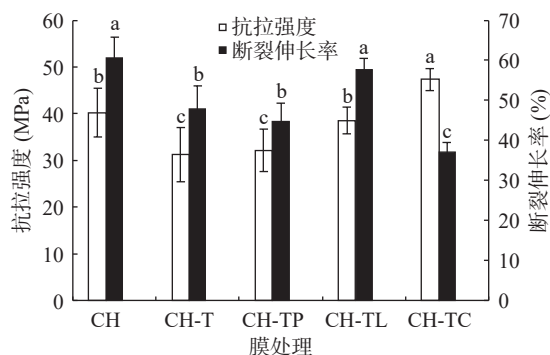


图 2 壳聚糖-百里香精油成分复合膜的力学性能

Fig.2 Mechanical properties of chitosan-thyme oil composite films

注: 不同小写字母表示 0.05 水平上有显著性差异。

2.5 复合膜的热学性能

热学性能反映了复合膜抵抗外界温度的能力, 如图 3 所示, 对照膜的玻璃化转变温度在 71 °C, 吸热峰在 161 °C, 热降解温度在 265 °C。添加芳樟醇、石竹烯均导致了玻璃化转变温度的下降, 所有精油成分均使得壳聚糖膜的吸热峰向右偏移, 反映出复合膜的热学稳定性增强。从热降解温度来看, 添加百里香精油及其成分均降低了膜的热降解温度。研究表明纯壳聚糖的吸热峰在 205 °C, 由于增塑剂、乳化剂及水分的影响, 壳聚糖成膜后的吸热峰显著升高。当精油与壳聚糖复合时, 壳聚糖与百里香精油中的多酚相互作用形成新的氢键, 从而导致了热稳定性的提高^[25]。

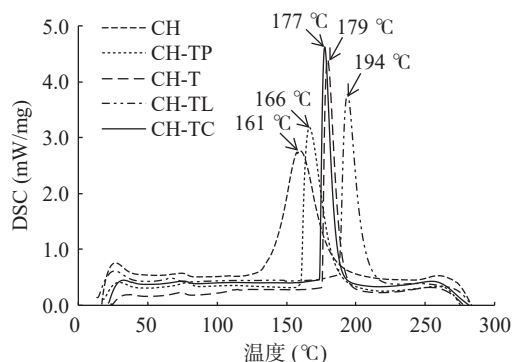


图 3 百里香精油成分-壳聚糖复合膜的热学性能

Fig.3 Thermal properties of chitosan-thyme oil composite films

2.6 复合膜的抗菌性能

不同复合膜对大肠杆菌(图 4A)和金黄色葡萄

球菌(图 4B)的抑制曲线如图 4 所示。纯壳聚糖膜对微生物生长有一定的抑制作用, 添加精油及其活性成分均提高了薄膜的抑菌性, 其中百里香精油膜对两种菌的生长抑制效果最好, 表明百里香精油各成分间存在协同作用, 所以抗菌效果最好。几种成分比较来看, 壳聚糖-百里香酚复合膜(CH-TP)对两种细菌的生长繁殖均有显著的抑制效果, 壳聚糖-芳樟醇复合膜(CH-TL)抑菌效果最差, 而石竹烯-壳聚糖复合膜(CH-TC)在试验前期对两种细菌生长繁殖有显著的抑制效果, 但是随着时间的延长其抑菌效果显著降低。研究发现植物精油能够干扰微生物细胞膜的稳定性、破坏其线粒体结构、抑制 DNA 的合成, 从而抑制微生物的生长^[9]。精油成分中含有的酚羟基和醛基, 具有比烯烃更好的杀菌作用, 这也是导致百里香酚杀菌效果较好的主要原因^[26]。

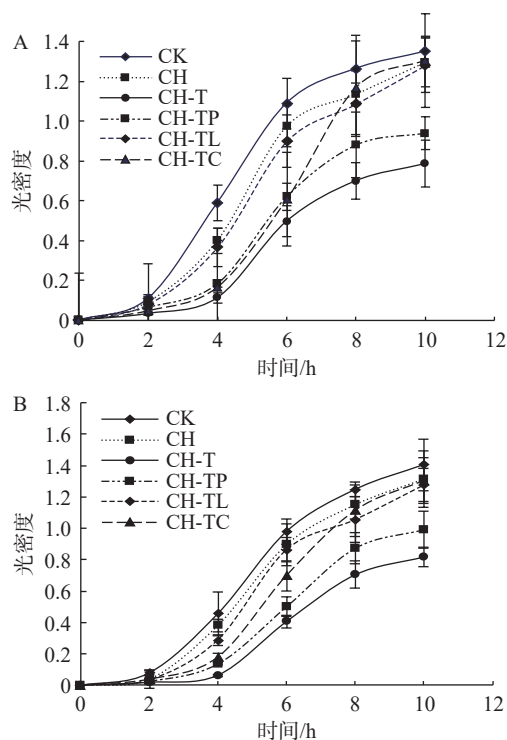


图 4 复合膜对大肠杆菌(A)和金黄色葡萄球菌(B)的抗菌活性

Fig.4 Antibacterial activity of films against *Escherichia coli* (A) and *Staphylococcus aureus* (B)

2.7 复合膜中精油成分在食品模拟物中的迁移特性

食品模拟物可以模拟各类食品的特性, 通常用水、3% 乙酸和不同浓度的乙醇来作为食品模拟物, 研究活性成分在食品中的迁移情况^[16]。由图 5A 和 5B 可知, 复合膜中精油成分在水中的迁移速率远高于在 95% 乙醇中的迁移速率, 在 120 min 时复合膜在水中就达到了迁移平衡, 此时在 95% 乙醇中百里香精油、百里香酚和石竹烯分别迁移了 22.6%、43.1% 和 15.7%。在两种食品模拟物中复合膜具有类似的迁移趋势, 百里香酚迁移速率最快, 其次是精油、石竹烯, 这主要是由于百里香酚显著影响了壳

聚糖膜分子链间的 O-H 键,而石竹烯改变了酰胺 I(C=O)和-OH 键的伸缩振动^[27]。而芳樟醇在水中和 95% 乙醇中均未发现有迁移行为,这可能由于芳樟醇在膜干燥过程中挥发较多,含量低导致的。总体来看,百里香精油的三种成分迁移能力差异较大,百里香精油综合了多种成分的迁移效果。

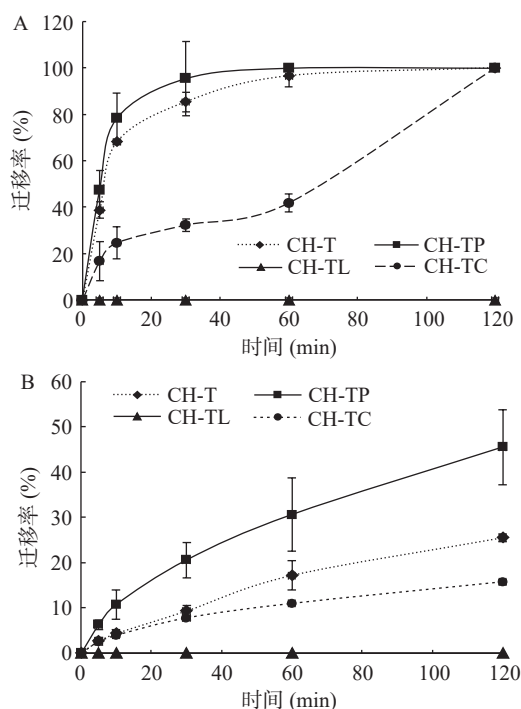


图5 百里香精油及其成分从壳聚糖复合膜向水(A)和95%乙醇(B)中迁移情况

Fig.5 Migration of thyme essential oil and its components from chitosan films to water (A) and 95% ethanol (B)

2.8 复合膜的化学结构

傅里叶变换红外光谱是基于对干涉后的红外光进行傅里叶变换得到的红外吸收光谱,可以对样品进行定性和定量分析,研究样品中存在的化学键和官能团^[26]。如图6所示,壳聚糖对照膜(CH)在1668和1568、1365 cm^{-1} 处的峰是由于酰胺 I(C=O)的伸缩振动和酰胺 II 基团(N-H 键)、酰胺 III(C-N)的弯曲振动产生^[26, 28]。1051、1423、2919 和 3259 cm^{-1} 处的特征峰分别归因于 C-O 拉伸、 CH_2 对称变形、C-H 弯曲和 O-H 拉伸^[29]。与对照膜相比,添加百里香精油和百里香酚导致 3259 cm^{-1} 处的特征峰向低波段移动,表明最活跃的氨基和羟基基团被削弱了,这主要由于百里香精油中各官能团的影响所致^[29]。壳聚糖-芳樟醇复合膜和对照膜无明显差异,推测是由芳樟醇的挥发所致,但 Das 等^[19]制备壳聚糖-芳樟醇纳米膜时,发现在 3380、2973、1846、1460 和 1375 cm^{-1} 处的峰均有变化,表明芳樟醇和壳聚糖可以通过氢键和范德华力发生非共价相互作用^[30]。石竹烯对壳聚糖膜的化学结构影响最显著,使壳聚糖膜 2920 和 3740 cm^{-1} 之间的特征峰消失,并且 1640~1800 cm^{-1} 间的峰强度显著增加,表明石竹烯主要通过增加酰

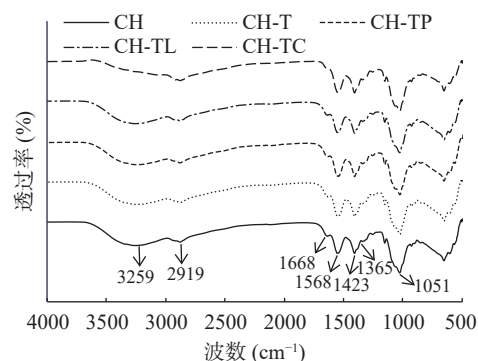


图6 壳聚糖-百里香精油成分复合膜的红外光谱图像

Fig.6 FTIR image of chitosan-thyme oil composite films

胺 I(C=O)的伸缩振动和影响-OH 键来改变壳聚糖膜的化学结构^[27]。

3 结论

本研究分析了添加百里香精油成分对壳聚糖复合膜物理性能和化学结构的影响。结果表明百里香酚、芳樟醇和石竹烯三种精油活性成分均增加了壳聚糖膜溶液的平均粒径,降低了 PDI 值,使得膜溶液的均匀性和稳定性增加。相比于对照膜,百里香精油、百里香酚和石竹烯使壳聚糖膜的含水量、水蒸气透过率、膨胀度以及断裂伸长率均降低,而热稳定性增加,但芳樟醇对壳聚糖膜物理性能影响较小。从抗菌效果来看,百里香精油复合膜抗菌效果最好,体现了不同精油成分之间的协同作用。迁移动力学表明百里香酚从膜向食品模拟物中的迁移速率最快,其次是百里香精油、石竹烯,而芳樟醇未观察到迁移发生。三种百里香精油成分结构不同,对壳聚糖分子链间的氢键、范德华力、酰胺基的伸缩振动影响不同,是影响精油迁移和复合膜性能差异的主要原因。本研究可为探究精油抗菌包装膜的形成机制及在食品保鲜中的应用提供参考。

参考文献

- [1] 张桂芝,倪艳琴,汪艳,等.壳聚糖的研究进展与应用[J].食品工程,2017(4):5-7. [ZHANG G Z, NI Y Q, WANG Y, et al. Research progress and application of chitosan[J]. Food Engineering, 2017(4): 5-7.]
- [2] 石洁,王雪峰,徐朝阳.食品包装用壳聚糖薄膜的研究进展[J].包装工程,2022,43(3):42-50. [SHI J, WANG X R, XU Z Y. Research progress of chitosan film for food packaging[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(3): 42-50.]
- [3] 曹敏,王元春,雷光鸿,等.甘蔗汁饮料澄清工艺研究[J].轻工科技,2017(6):1-3. [CAO M, WANG Y C, LEI G H, et al. Study on clarification technology of sugarcane juice beverage[J]. Light Industry Science and Technology, 2017(6): 1-3.]
- [4] 范松林,张佳欣,宋小荣,等.磁性壳聚糖糖用澄清剂的制备及结构表征[J].中国调味品,2017,42(8):30-35. [FAN S L, ZHANG J X, SONG X R, et al. Preparation and structural characterization of clarifier for magnetic chitosan sugar[J]. China Condiment, 2017, 42(8): 30-35.]
- [5] 朱露露,高丰衣,李大虎.壳聚糖涂膜技术在水果保鲜中的研究进展[J].农产品加工,2022(6):72-76. [ZHU L L, GAO F Y, LI D H. Research progress of chitosan coating technology in fruit

- preservation[J]. *Products Processing*, 2022(6): 72–76.]
- [6] 王明力. 具有抗菌功能的壳聚糖复合膜研究及应用[D]. 贵阳: 贵州大学, 2008. [WANG M L. Research and application of chitosan composite membrane with antibacterial function[D]. Guiyang: Guizhou University, 2008.]
- [7] 时月, 李玥, 王宇滨, 等. 丁香油-壳聚糖复合膜涂膜处理对鲜切甜瓜品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(24): 278–283. [SHI Y, LI Y, WANG Y B, et al. Effect of clove oil chitosan composite film treatment on the quality of fresh cut melon[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(24): 278–283.]
- [8] 王锋, 赵旗峰, 张晓萍, 等. 壳聚糖-纳米 ZnO-褪黑素复合涂膜对黄瓜冷害的影响及其机制研究[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(9): 201–207. [WANG F, ZHAO Q F, ZHANG X P, et al. Effect of chitosan nano ZnO melatonin composite coating on chilling injury of cucumber and its mechanism[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(9): 201–207.]
- [9] 徐甜, 高成成, 汤晓智. 壳聚糖/植物精油可食性抗菌膜研究进展[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(18): 323–329, 335. [XU T, GAO C C, TANG X Z. Research progress of chitosan/plant essential oil edible antibacterial films[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2018, 39(18): 323–329, 335.]
- [10] 丁华, 王建清, 王玉峰, 等. 4 种植物精油对草莓致病菌的抑制作用研究[J]. *包装学报*, 2016(3): 1–7. [DING H, WANG J Q, WANG Y F, et al. Study on the inhibitory effect of four plant essential oils on Strawberry pathogens[J]. *Packaging Journal*, 2016(3): 1–7.]
- [11] 李文茹, 施庆珊, 谢小保, 等. 植物精油化学成分及其抗菌活性的研究进展[J]. *微生物学通报*, 2016, 43(6): 1339–1344. [LI W R, SHI Q S, XIE X B, et al. Research progress on chemical constituents and antibacterial activities of plant essential oils[J]. *Microbiology China*, 2016, 43(6): 1339–1344.]
- [12] SANGSUWAN J, PONGSAKAWORAWAT T, BANGMO P, et al. Effect of chitosan beads incorporated with lavender or red thyme essential oils in inhibiting *Botrytis cinerea*, and their application in strawberry packaging system[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2016, 74: 14–20.
- [13] 赵亚珠, 郝晓秀, 孟婕, 等. 百里香精油抗菌包装纸箱对草莓保鲜效果的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(11): 258–263. [ZHAO Y Z, HAO X X, MENG J, et al. Effect of antimicrobial packaging cartons coated with thyme essential oil on quality and shelf life of strawberries[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(11): 258–263.]
- [14] 刘彬, 陈国, 赵琚. 含精油可食性抗菌膜研究进展[J]. *食品科学*, 2014, 35(19): 285–289. [LIU B, CHEN G, ZHAO J. Research progress of edible antibacterial membrane containing essential oil[J]. *Food Science*, 2014, 35(19): 285–289.]
- [15] 王磊明, 李洋, 张茜, 等. 壳聚糖-肉桂精油复合膜对蓝莓保鲜效果的影响[J]. *食品科技*, 2017, 42(9): 14–21. [WANG L M, LI Y, ZHANG Q, et al. Effect of chitosan cinnamon essential oil composite film on Blueberry preservation[J]. *Food Science and Technology*, 2017, 42(9): 14–21.]
- [16] SÁNCHEZ-GONZÁLEZ L, CHÁFER M, GONZÁLEZ-MARTÍNEZ C, et al. Study of the release of limonene present in chitosan films enriched with bergamot oil in food simulants[J]. *Journal of Food Engineering*, 2011, 105: 138–143.
- [17] HOMEZ-JARA A, DAZA L D, AGUIRRE D M, et al. Characterization of chitosan edible films obtained with various polymer concentrations and drying temperatures[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 113: 1233–1240.
- [18] SALLEH E, MUHAMAD I I. Starch-based antimicrobial films incorporated with lauric acid and chitosan[C]. *International Conference on Advancement of Materials and Nanotechnology 2007*. America: American Institute of Physics, 2007: 432–436.
- [19] DAS S, SINGH V K, CHAUDHARI A K, et al. Fabrication, physico-chemical characterization, and bioactivity evaluation of chitosan-linalool composite nano-matrix as innovative controlled release delivery system for food preservation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 188: 751–763.
- [20] LIU T, LIU L. Fabrication and characterization of chitosan nanoemulsions loading thymol or thyme essential oil for the preservation of refrigerated pork[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 162: 1509–1515.
- [21] PENG Y, LI Y. Combined effects of two kinds of essential oils on physical, mechanical and structural properties of chitosan films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 36: 287–293.
- [22] 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]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(2): 277–283.
- [23] PERDONES A, CHIRALT A, VARGAS M. Properties of film-forming dispersions and films based on chitosan containing basil or thyme essential oil[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 57: 271–279.
- [24] SEDLAŘÍKOVÁ J, JANALÍKOVÁ M, RUDOLF O, et al. Chitosan/thyme oil systems as affected by stabilizing agent: Physical and antimicrobial properties[J]. *Coatings*, 2019, 9(3): 1–18.
- [25] 刘梅, 周裔彬, 江小平, 等. 壳聚糖成膜溶液的相关性质及其膜的热稳定性研究[J]. *饮料工业*, 2013, 16(11): 11–15. [LIU M, ZHOU Y B, JIANG X P, et al. Study on the properties of chitosan film forming solution and the thermal stability of chitosan film[J]. *Beverage Industry*, 2013, 16(11): 11–15.]
- [26] 初丽君, 寇莉萍. 百里香酚纳米级防腐微粒的制备及表征[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(1): 75–82. [CHU L J, KOU L P. Preparation and characterization of thymol nanoparticles[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(1): 75–82.]
- [27] MATHEW S, ABRAHAM T E. Characterisation of ferulic acid incorporated starch- chitosan blend films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22(5): 826–835.
- [28] 连欢. 控释抗菌壳聚糖精油复合膜的制备、性能及在桃果实上的应用[D]. 泰安: 山东农业大学, 2020. [LIAN H. Preparation, properties and application of controlled release antibacterial chitosan essential oil composite membrane on peach fruit[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2020.]
- [29] PÉREZ-CÓRDOBA L J, NORTON I T, BATCHELOR H K, et al. Physico-chemical, antimicrobial and antioxidant properties of gelatin-chitosan based films loaded with nanoemulsions encapsulating active compounds[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 79: 544–559.
- [30] SALEHI F, BEHBOUDI H, KAVOOSI G, et al. Incorporation of *Zataria multiflora* essential oil into chitosan biopolymer nanoparticles: A nanoemulsion based delivery system to improve the *in vitro* efficacy, stability and anticancer activity of ZEO against breast cancer cells[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 143(C): 382–392.