

丁香精油等改性 PE 膜及其对抑菌保鲜性能的影响

陆漓, 刘鸿, 梁俊, 李典

(广西中烟工业有限责任公司, 南宁 530001)

摘要: **目的** 研究经丁香精油等抗菌、抗氧化剂改性的聚乙烯(PE)薄膜的物理性能和保鲜性能。**方法** 利用丁香精油、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)和维生素 E 改性 PE 树脂, 并对成形后的改性 PE 膜进行相应性能的测试和分析。**结果** 丁香精油具有较好的抑菌效果, 最佳质量分数为 5%; 以维生素 E 复合 EDTA-2Na 为抗氧化剂, 维生素 E 质量分数为 2%, EDTA-2Na 质量分数为 1% 时, 取得了良好的抗氧化结果。精油和抗氧化剂的添加提高了 PE 膜的刚性与阻隔性。**结论** 经丁香精油、维生素 E 和 EDTA-2Na 改性的 PE 薄膜具备一定的抑菌性、抗氧化性, 且其水蒸气和氧气的阻隔性能也得到了改善。经丁香精油、维生素 E、EDTA-2Na (质量分数分别为 5%, 2%, 1%) 改性的 PE 薄膜能有效延长草莓的货架期。

关键词: 丁香精油; 维生素 E; 聚乙烯; 抗菌

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)09-0031-05

PE Film Modified by Clove Essential Oil and Its Effects on Antibacterial and Preservation Performances

LU Li, LIU Hong, LIANG Jun, LI Dian

(China Tobacco Guangxi Industrial Co., Ltd., Nanning 530001, China)

ABSTRACT: The work aims to study the physical and fresh-keeping performances of polyethylene (PE) films modified by clove essential oil and other antibacterial and antioxidant agents. PE resin was modified by clove essential oil, ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA-2Na) and vitamin E. The corresponding performances of the formed modified PE films were tested and analyzed. The clove essential oil had better antibacterial effect, with the best mass fraction of 5%. With vitamin E and compound EDTA-2Na as antioxidant agents, when the mass fractions of vitamin E and EDTA-2Na were respectively 2% and 1%, good oxidation resistance results were obtained. The addition of essential oil and antioxidant agent improved the rigidity and barrier property of PE film. The PE films modified by clove essential oil, vitamin E and EDTA-2Na have certain antibacterial activity and inoxidizability, and their barrier property of vapor and oxygen is also improved. The PE films modified by clove essential oil, vitamin E and EDTA-2Na (with respective mass fractions of 5%, 2% and 1%) can effectively prolong the shelf life of strawberries.

KEY WORDS: clove essential oil; vitamin E; polyethylene (PE); antibacterial

随着食品安全意识的增强, 消费者对各类食品接触材料的要求也越来越高。聚乙烯(PE)为五大通用型塑料基材之一, 易于加工成形, 价格低廉, 应用极为广泛^[1]。虽然 PE 材料是安全可靠的食物包装材料, 但其本身性能较为单一, 因此常采用共混挤出工艺对它进行改性加工^[2], 赋予其相应的功能, 如抗菌性、抗氧化性以及吸湿性等。

丁香精油由丁香花提炼而来, 具有广谱抑菌性和较强的抗氧化性能^[3-5]。维生素 E 是一种脂溶性维生素,

其水解产物为生育酚, 是最主要的抗氧化剂之一^[6]。文中研究通过共混改性, 添加丁香精油和维生素 E, 利用挤出吹塑法制备新型保鲜膜, 并对草莓的保鲜效果进行研究, 以延长其货架期。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: 低密度聚乙烯, 中国石化上海石油化

收稿日期: 2017-03-21

作者简介: 陆漓 (1977—), 男, 助理工程师, 主要研究方向为新型烟草制品。

工股份有限公司;丁香精油,汉佰斯(广州)日化科技发展有限公司;维生素 E,上海笛柏化学品技术有限公司;胰蛋白胨大豆琼脂培养基,胰蛋白胨大豆肉汤培养基,百思一基生物耗材总店;大肠杆菌和金黄色葡萄球菌,农业部水产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室(上海);乙二胺四乙酸二钠,无水乙醇,草酸,抗坏血酸,2-6-二氯酚酞酚,碳酸氢钠,1,2-二氯乙烷,国药集团化学试剂有限公司;草莓,采自上海市浦东新区书院。

主要仪器:电子数显螺旋测微仪,L-0305型,0~25 mm,桂林广陆数字测控有限责任公司;透光率/雾度测定仪,WGT-S型,上海精科仪器公司;分析天平,BSM-220.3型,上海卓精电子科技有限公司;气体渗透测试仪,G2/132型,济南兰光机电技术有限公司;电子智能拉力测试仪,济南兰光机电技术有限公司;智能电子拉力试验机,XLW(EC)型,济南兰光机电技术有限公司;XSS-300转矩流变仪、LSSHJ-20双螺杆挤出装置、LSJ-20塑料挤出装置,上海科创橡塑机械设备有限公司。

1.2 改性 PE 薄膜的制备

制备工艺步骤:将 PE 树脂进行真空干燥,真空度为 0.15 MPa,温度为 65~85 ℃,时间为 5~7 h;将金属螯合剂 EDTA-2Na 进行研磨粉碎,过 200 目筛;将 PE 与金属螯合剂 EDTA-2Na 按照质量分数为 1% 进行充分混合、搅拌,时间为 25~30 min,得到金属螯合性抗氧化塑料材料的备用母粒;将烘干后的母粒经过双螺杆挤出机共混挤出、造粒得到抗氧化性的备用改性树脂;将制备出的改性树脂母粒与丁香精油和维生素 E 进行充分搅拌混合,经过单螺杆吹膜机制备改性 PE 膜。

1.3 实验设计和数据分析

该实验中改性 PE 膜的具体配方见表 1。数据分析采用 DPS 7.5 对实验数据进行分析处理,方差分析采用完全随机型,用 Duncan($P<0.05$)法进行多重检验。图谱处理分析采用 Origin 8.0 软件。

表 1 丁香精油、维生素 E、EDTA-2Na 改性 PE 膜的具体配方

Tab.1 Specific modification formula of clove essential oil, vitamin E and EDTA-2Na modified PE films %

试样名称	质量分数			
	改性PE	丁香精油	维生素E	EDTA-2Na
A	100	0	0	0
B	96	1	2	1
C	94	3	2	1
D	92	5	2	1
E	90	7	2	1

2 性能测试

1) 光学性能^[7]。薄膜的透光率和雾度采用 WGT-S 型透光率/雾度测试仪进行测试,每个样品选取 5 个平行,取平均值。

2) 力学性能。拉伸强度、断裂伸长率的测定参考 GB 1040—79,样品尺寸为 15 mm×80 mm,用智能电子拉力试验机在 25 ℃,相对湿度 50%的环境下进行测试。拉伸强度 $\sigma=F/A$,断裂伸长率 $\delta=(L/L_0) \times 100\%$ 。其中 F 为样品断裂时所承受的最大力值(N); A 为原试样横截面积(mm^2); L 为样品断裂时的位移(mm); L_0 为初始夹距(50 mm)。

3) 水蒸气透过系数。参照 ASTM E398,在 37.8 ℃、相对湿度 100%条件下用水蒸气透过率测试仪测试薄膜的透湿性能。每个样品测试 3 次,水蒸气透过系数 $R_w=(W_w \cdot d)/\Delta p$ 。其中 W_w 为仪器测试得到的水蒸气透过量($\text{g}/(\text{m} \cdot \text{d})$); d 为薄膜厚度(mm); Δp 为气体输出压力(0.20 MPa)。

4) 氧气阻隔性。按 GB 1038—2000,在 23 ℃、相对湿度 65%的条件下,用 G2/132 型气体渗透测试仪测试氧气透过率,每个样品测 3 次,取其平均值。

5) 抗菌性能。菌种的培养参照文献[8]进行。抑菌性能测试采用抑菌圈法,参照文献[9]进行。

6) 抗氧化性。通过对二苯代苦味酰基(DPPH)自由基的清除率来反映改性 PE 膜的抗氧化性能。参照杨辉等^[5]的实验方法,将 6 片(每片面积为 12 cm^2)样品薄膜加入 100 mL 的体积分数为 95%的乙醇中在 70 ℃条件下提取 5 h,之后按照郑淋等^[10]的方法检测提取液对 DPPH 自由基的清除能力。

7) 草莓质量损失率。电子天平称量草莓初始质量,再称量贮藏第 n 天后的草莓质量,草莓质量损失率 $\eta = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100\%$,其中 m_0 为初始质量, m_t 为 t d 后的质量。

8) 草莓维生素 C 含量的测定。参考李润丰等^[11]检测红色果蔬中维生素 C 含量的方法,利用 2,6-二氯酚酞酚法进行草莓维生素 C 含量的测定。

3 结果与讨论

3.1 光学性能

添加丁香精油、维生素 E、EDTA-2Na 对改性 PE 膜的透光率与雾度的影响见图 1,其中维生素 E 和 EDTA-2Na 的质量分数分别为 2%和 1%,可知丁香精油、维生素 E 对 PE 树脂改性后,明显影响了 PE 膜的透明性。随着丁香精油添加量的增加,改性 PE 膜的雾度逐步升高,透光率逐步下降。丁香精油明显影响了 PE 膜原有的透明性,主要原因可能是丁香精油

或（和）维生素 E 有利于 PE 结晶度的提高，以及丁香精油本身所带的淡黄色和维生素 E 本身的微黄绿色造成。

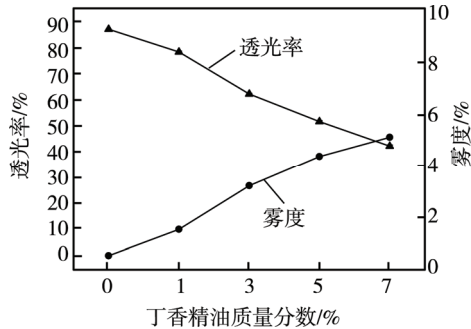


图 1 丁香精油、维生素 E、EDTA-2Na 改性 PE 膜的光学性能

Fig.1 Optical properties of clove essential oil, vitamin E and EDTA-2Na modified PE films

3.2 力学性能

丁香精油、维生素 E、EDTA-2Na 改性 PE 膜的力学性能见表 2,由试样 A 和 B 2 组数据的对比可知,改性 PE 膜的纵横向拉伸强度均有所下降,但对比 B, C, D 及 E 4 组数据而言,拉伸强度逐步增大,总体呈现出先下降后上升的趋势。这可能是因为 EDTA-2Na 的加入,在一定程度上减弱了原有分子链的分子间作用力。随着丁香精油和维生素 E 等的加入,薄膜的拉伸强度逐步升高,其主要原因可能是丁香精油或（和）维生素 E 有利于 PE 结晶度的提高,有利于改善 PE 膜的拉伸强度,改性后 PE 膜的强度、刚性提高,柔韧性下降。

表 2 不同试样的力学性能
Tab.2 Mechanical properties of different samples

试样名称	方向	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	膜厚/ μm
A	横	17.26 $\pm$ 0.53	75.13 $\pm$ 1.02	58 $\pm$ 0.22
	纵	22.31 $\pm$ 0.21	43.77 $\pm$ 2.11	
B	横	9.63 $\pm$ 1.09	87.86 $\pm$ 1.01	59 $\pm$ 0.13
	纵	12.34 $\pm$ 0.11	62.09 $\pm$ 2.05	
C	横	12.14 $\pm$ 0.98	82.00 $\pm$ 1.11	54 $\pm$ 0.11
	纵	13.79 $\pm$ 0.21	60.11 $\pm$ 0.97	
D	横	13.14 $\pm$ 0.16	79.11 $\pm$ 2.06	54 $\pm$ 0.09
	纵	14.79 $\pm$ 1.08	55.77 $\pm$ 0.79	
E	横	17.43 $\pm$ 0.18	67.21 $\pm$ 3.01	60 $\pm$ 0.17
	纵	17.96 $\pm$ 0.64	46.22 $\pm$ 1.09	

3.3 阻隔性

3.3.1 水蒸气透过系数

丁香精油、维生素 E、EDTA-2Na 改性 PE 膜的水蒸气透过系数见表 3。加入改性剂后,与试样 A 相比,薄膜水蒸气透过系数有所降低。这可能是因为丁

香精油中的酚类成分含有大量的羟基基团;还可能是因为越来越多的小分子填补了 PE 分子网状结构的微小空隙;同时,可能是因为丁香精油或（和）维生素 E 有利于 PE 结晶度的提高,使得水分子不再容易通过。

表 3 不同试样的氧气透过系数及水蒸气透过系数
Tab.3 Oxygen and water vapor permeability of different samples

试样名称	水蒸气透过系数($\times 10^{-13}$)/ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	氧气透过系数/ ($\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}\cdot$ ($0.1\text{ MPa})^{-1}$)	渗透系数($\times 10^{-10}$)/ ($\text{cm}^3\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot$ $\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)
A	2.414 $\pm$ 0.03	1943.872	1.92
B	1.913 $\pm$ 0.14	1903.543	1.91
C	1.822 $\pm$ 0.21	1760.567	1.63
D	1.737 $\pm$ 0.24	1678.481	1.56
E	1.436 $\pm$ 0.13	1418.724	1.47

3.3.2 氧气阻隔性

由表 3 可知,改性 PE 膜料的透气性能有所下降,即氧气阻隔性增强,且在一定范围内,丁香精油添加量越高,气体阻隔性越强。由 A 组与 E 组数据的对比可知,综合改性后氧气透过系数降低了 525.148 $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot(0.1\text{ MPa}))$,这可能是因为丁香精油或（和）维生素 E 等添加剂有利于 PE 结晶度的提高,使得改性 PE 膜料内部的分子结构排列更为紧密,从而使其气体通过率降低。其详细原因有待进一步探讨。

3.4 抑菌性能

丁香精油、维生素 E、EDTA-2Na 改性 PE 薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌效果见表 4。由表 4 可知,试样 A 薄膜对受试菌种的抑菌圈直径为 0 mm。与对照组相比,加入丁香精油的改性 PE 膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有明显的抑制效果。其中 E 组样品抑菌圈直径最大,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径分别为(19.50 $\pm$ 0.12)mm 和(17.73 $\pm$ 0.32)mm。另外,改性后的 PE 膜对大肠杆菌的抑制作用优于金黄色葡萄球菌,这与吕世明等的研究结果相近^[12]。改性薄膜的抑菌作用可能是源于丁香精油中的丁香酚^[13]。

表 4 不同试样的抑菌性
Tab.4 Antimicrobial properties of different samples

试样名称	抑菌圈直径/mm	
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
A	0.00	0.00
B	12.11 $\pm$ 0.08	11.02 $\pm$ 0.11
C	14.33 $\pm$ 0.14	13.19 $\pm$ 0.71
D	19.50 $\pm$ 0.21	17.73 $\pm$ 1.02
E	18.22 $\pm$ 1.11	16.62 $\pm$ 0.34

3.5 抗氧化性能

丁香精油、维生素 E、EDTA-2Na 改性 PE 膜的抗氧化性能是通过在体积分数为 95% 的乙醇中浸泡后的提取液对 DPPH 自由基的清除率间接反映的, 见图 2。随着丁香精油含量的增大, PE 膜的抗氧化性也在增强。这可能是由于丁香酚的抗氧化功能。E 组的丁香精油质量分数最高(7%), 其 DPPH 清除率也最高, 为 53.78%。

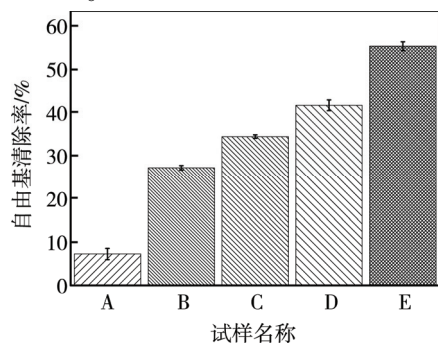


图 2 不同试样的 DPPH 自由基清除率

Fig.2 DPPH radical scavenging ability of different samples

3.6 草莓质量损失率

草莓的含水量是其贮藏过程中一个重要的评价指标。不同 PE 膜对草莓质量损失率的影响见图 3, 随着贮藏时间的延长, 5 种 PE 薄膜包装的草莓其质量损失率均呈逐渐上升的趋势, 这是由于草莓采后仍在进行呼吸作用。试样 A 的质量损失率显著高于实验组草莓的质量损失率, 且在第 3 天时, 试样 A 包装的草莓表面出现霉斑, 质量损失率达到 0.72%; 经过改性的实验组 PE 薄膜中, 试样 D 包装的草莓在贮藏过程中其质量损失率的增加速度慢于另 3 组试样, 可见其保鲜效果较佳。

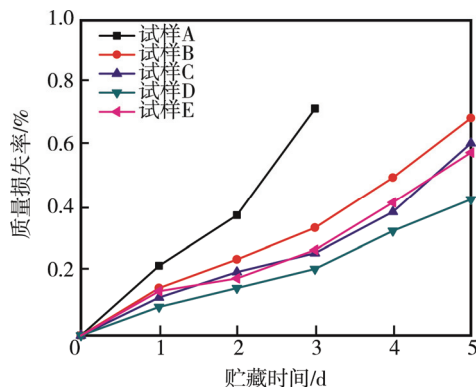


图 3 不同试样对草莓质量损失率的影响

Fig.3 Effects of different samples on weight loss of strawberry

3.7 草莓维生素 C 含量

维生素 C 含量是草莓营养价值评判的一项重要指标^[14]。不同试样对草莓维生素 C 含量的影响见图 4, 可知, 随着贮藏时间的延长, 维生素 C 含量逐渐降低。

试样 A 包装的草莓其维生素 C 含量明显低于另外 4 组, 相对于试样 A 薄膜包装的草莓, 试样 D 和 E 在贮藏过程中延缓了草莓维生素 C 含量的降低, 对草莓保鲜有积极作用。

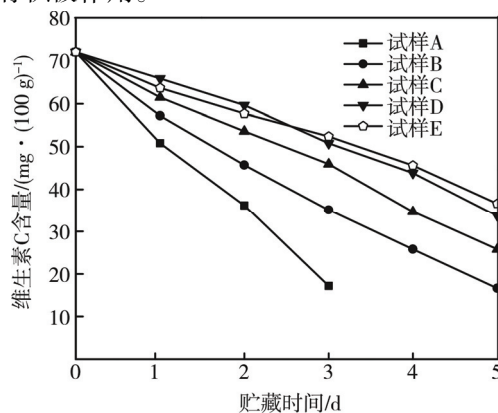


图 4 不同试样对维生素 C 含量的影响

Fig.4 Effects of different samples on VC contents of strawberry

4 结语

利用丁香精油、维生素 E、EDTA-2Na 对 PE 进行改性, 制备了兼具抗菌和抗氧化功能的 PE 膜。改性剂的加入, 改善了 PE 膜的水蒸气阻隔性、氧气阻隔性, 弱化了材料的拉伸性能, 降低了膜料的透明性。改性的 PE 膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都有较强的抑制作用, 具有较好的抗氧化性能。将改性 PE 膜用于草莓保鲜中发现, 添加有丁香精油质量分数为 5% 和 7% 的 PE 薄膜保鲜效果较佳。相比空白组而言, 货架期从 3 d 延长到了 5~6 d, 达到了预期的目的。文中材料的改性剂均为绿色、天然、无毒害性物质, 可作为食品包装以及电子烟等接触性材料使用, 但其机械强度及透明性方面还需进一步的探索研究。

参考文献:

- [1] 郭世平, 陈显辉, 王涛. 紫外光辐射接枝及胺化法制备温敏性聚乙烯薄膜[J]. 当代化工, 2016, 45(9): 2067—2069.
GUO Shi-ping, CHEN Xian-hui, WANG Tao. Preparation of Thermo-Sensitive Polyethylene Films by Ultra-violet Radiation Grafting and Amination Reaction[J]. Contemporary Chemical Industry, 2016, 45(9): 2067—2069.
- [2] 毕大鹏, 李家政, 潘明旺. 聚乙烯/硅橡胶共混膜的制备及其透气性能[J]. 材料科学与工程学报, 2011, 26(6): 935—939.
BI Da-peng, LI Jia-zheng, PAN Ming-wang. Preparation and Gas Permeability of Polyethylene/ Polydimethylsiloxane Blend Film[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2011, 26(6): 935—939.
- [3] 曾荣, 陈金印, 林丽超. 丁香精油及丁香酚对食品腐

- 败菌的抑菌活性研究[J]. 江西农业大学学报, 2012, 34(5): 852—857.
- ZENG Rong, CHEN Jin-yin, LIN Li-chao. Antimicrobial Activity of Clove Essential Oils and Eugenol against Food-borne Bacteria[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2012, 34(5): 852—857.
- [4] BRIOZZO J, NUNCEZ L, CHIRIFE J, et al. Antimicrobial Activity of Clove Oil Dispersed in a Concentrated Sugar Solution[J]. *Journal of Applied Bacteriology*, 1989, 66(1): 69—75.
- [5] 杨辉. 植物精油-EVOH 活性包装薄膜的研制及其保鲜效果的研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2015.
- YANG Hui. The Preparation and Preservation Performance of Essential Oils-EVOH Active Packaging Films[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2015.
- [6] 周筱丹, 董晓芳, 佟建明. 维生素E的生物学功能和安全性评价研究进展[J]. *动物营养学报*, 2010, 22(4): 817—822.
- ZHOU Xiao-dan, DONG Xiao-fang, TONG Jian-ming. Research Advances in Biological Functions and Safety Evaluation of Vitamin E[J]. *Chinese Journal of Animal Nutrition*, 2010, 22(4): 817—822.
- [7] 蒋硕, 杨福馨, 张燕, 等. 丙酸钙改性聚乙烯醇包装薄膜性能研究[J]. *食品工业科技*, 2015(2): 308—312.
- JIANG Shuo, YANG Fu-xin, ZHANG Yan, et al. Study on Properties of Calcium Propionate Modified Polyvinyl Alcohol Packaging Films[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2015(2): 308—312.
- [8] VIRGINIA M G, GRACIA L C, RAFAEL G, et al. Antimicrobial Food Packaging Film Based on the Release of LAE from EVOH[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2012, 157(2): 239—244.
- [9] YAN Q Q, ZHANG J L, DONG, H Z, et al. Properties and Antimicrobial Activities of Starch-sodium Alginate Composite Films Incorporated with Sodium Dehydroacetate or Rosemary Extract[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(3): 1951—1958.
- [10] 郑淋, 林松毅, 刘静波, 等. 蛋清蛋白酶解物清除DPPH 自由基活性研究[J]. *食品工业*, 2009(3): 1—3.
- ZHENG Lin, LIN Song-yi, LIU Jing-bo, et al. Study on DPPH Free Radical Scavenging Activity of Egg White Protein Hydrolysates[J]. *The Food Industry*, 2009(3): 1—3.
- [11] 李润丰, 赵希艳, 高亚弟. 2,6-二氯酚反滴定法测定红色果蔬中还原型VC[J]. *营养学报*, 2012, 34(5): 507—509.
- LI Run-feng, ZHAO Xi-yan, GAO Ya-di. Determination of Ascorbic Acid Content of Fruits and Vegetables with Red Color by 2,6-Dichlorophenolindophenol Converse Titration Method[J]. *Acta Nutrimenta Sinica*, 2012, 34(5): 507—509.
- [12] 吕世明, 陈杖榴, 陈建新, 等. 丁香酚体外抑菌作用研究[J]. *食品科学*, 2008, 29(9): 122—124.
- LYU Shi-ming, CHEN Zhang-liu, CHEN Jian-xin, et al. Study on Antibacterial Activity of Eugenol in Vitro[J]. *Food Science*, 2008, 29(9): 122—124.
- [13] 邱电, 张魁华, 方炳虎. 丁香酚的药理作用[J]. *动物医学进展*, 2007, 28(8): 101—103.
- QIU Dian, ZHANG Kui-hua, FANG Bing-hu. Pharmacological Effects of Eugenol[J]. *Progress in Veterinary Medicine*, 2007, 28(8): 101—103.
- [14] DEROSI A, PILLI T D, FIORE A G. Vitamin C Kinetic Degradation of Strawberry Juice Stored under Non-isothermal Conditions[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2009, 43(4): 50—55.