

包装材料

茶多酚- β -环糊精包合物的吸氧剂制备及表征张美英¹, 卢立新^{1,2}, 丘晓琳^{1,2}

(1.江南大学, 无锡 214122; 2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 无锡 214122)

摘要: **目的** 制备基于茶多酚- β -环糊精包合物的吸氧剂并对其性能进行研究。**方法** 以茶多酚和 β -环糊精为原料, 通过饱和水溶液法制得茶多酚- β -环糊精包合物。采用红外光谱对包合物结构进行表征, 并对其热稳定性能与吸氧性能进行研究。**结果** 通过红外光谱图分析, 可知茶多酚已进入 β -环糊精的疏水空腔中, 成功形成了包合物。与单独的茶多酚相比, 包合物的热稳定性大幅增强, 吸氧性能有所下降, 但其最大吸氧量可达 62.8 mL/g, 仍是一种高效吸氧剂。**结论** 文中研究制备的茶多酚- β -环糊精包合物不仅具有良好的吸氧性能, 而且热稳定性能较佳, 可用于制备单层/多层吸氧薄膜。

关键词: 茶多酚; β -环糊精; 吸氧剂

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)15-0058-04

Preparation and Properties of Oxygen Scavenger Based on Tea Polyphenols- β -cyclodextrin Inclusion ComplexZHANG Mei-ying¹, LU Li-xin^{1,2}, QIU Xiao-lin^{1,2}

(1.Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The paper aims to prepare tea polyphenols- β -cyclodextrin inclusion complex and study its properties. Tea polyphenols- β -cyclodextrin inclusion complex was obtained through the saturated water solution method based on raw material of polyphenols- β -cyclodextrin. Its structure was characterized by the infrared spectrum, and its thermal property and oxygen scavenging performance were also studied. According to analysis with infra-red spectrogram, tea polyphenols entered β -cyclodextrin and formed inclusion complex. Compared with separate tea polyphenols, the thermal stability of the inclusion compound was increased substantially, but its oxygen scavenging performance was declined. However, its maximum oxygen scavenging amount could reach 62.8 mL/g, so it was still a highly efficient agent. Tea polyphenols- β -cyclodextrin inclusion complex has good oxygen scavenging performance and high thermal stability. It can be used for preparation of single-layer/multi-layer films.

KEY WORDS: tea polyphenols; β -cyclodextrin; oxygen scavenger

新型高效活性吸氧物质的研发在吸氧包装研究领域至关重要^[1]。目前市售的袋装铁粉吸氧剂存在误食、泄露等风险^[2], 而大多数吸氧树脂必须采用过渡金属催化剂, 且吸氧后会产生吸氧副产物, 很难直接接触食品^[3-5], 因此近年来关于使用天然有机化合物作为吸氧剂的研究备受关注。Byun 等^[6]以 α -生育酚作为氧气清除剂, 以氯化铁作为过渡金属催化剂, 加

热至 77 °C 后可引发吸氧反应, 但其吸氧能力较低。Bae 等^[7]将抗坏血酸棕榈酸酯包埋至 β -环糊精的空腔结构中, 这种包合物的形式不仅可以有效延长吸氧物质的作用时效, 还可以减少氧化副产物, 在不添加过渡金属催化剂的条件下, 所制备的抗坏血酸棕榈酸酯- β -环糊精包合物的最大吸氧量可达到 37.85 mL/g。段绘叶等^[8]以天然抗氧化剂没食子酸作为吸氧物质

收稿日期: 2017-02-14

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFD0400701)

作者简介: 张美英 (1991—), 女, 江南大学硕士生, 主攻包装材料。

通讯作者: 卢立新 (1966—), 男, 博士, 江南大学教授、博导, 主要研究方向为食品包装技术与安全、包装系统与装备等。

引入塑料薄膜中,分别采用吹膜法和干式复合法制备了吸氧单层膜和多层膜,该研究为多酚类物质作为吸氧物质引入塑料薄膜中提供了参考。

茶多酚是茶叶中含有的多羟基酚类化合物的总称,简称为 TP,是一种应用前景比较广阔天然抗氧化剂^[9]。目前关于茶多酚的研究主要集中在其抗氧化性方面^[10-12],而关于其吸氧性能的研究在相关领域未见报道。从理论上来说,茶多酚与 α -生育酚、没食子酸同属多酚类化合物,与没食子酸吸氧原理^[13]类似,茶多酚具有较活泼的羟基,能够和氧气发生氧化还原反应,为其作为吸氧物质提供了理论依据。茶多酚的多羟基结构反应活性大,容易受温度、紫外光等环境因素影响,从而导致其活性降低或丧失,同时茶多酚的热稳定性差,无法满足挤出、注塑等塑料加工要求,从而限制了其在薄膜中的应用。 β -环糊精(简称 β -CD)的结构特征是一个中间有空洞,两端不封闭的圆筒,该结构具有“内疏水,外亲水”的性质,可包络外来客体分子形成超稳定的高分子化合物^[14],不仅可有效提高茶多酚的热稳定性,还可使得制备的吸氧剂在储存状态下的吸氧性能保持稳定。文中的目的是研制一种基于茶多酚- β -环糊精包合物的新型吸氧剂,通过饱和水溶液法制备得到茶多酚- β -环糊精包合物,通过对比不同物质红外光谱图中的吸收峰出现位置来分析其是否成功包合,并对其热稳定性以及吸氧性能进行研究,考察能否将其作为一种高效吸氧剂添加到树脂中来制备单层/多层吸氧薄膜。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料:茶多酚,广东辰源精细化工有限公司; β -环糊精,阿拉丁试剂(上海)有限公司;无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器:HS-4 磁力搅拌器,德国艾卡仪器设备有限公司;Nicoletis10 傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;Q500 热重分析仪 TGA,美国 TA 仪器公司;顶空 O_2/CO_2 分析仪,美国 Illinois 仪器公司;PC-3 型塑料真空干燥器,上海越磁电子科技有限公司。

1.2 茶多酚- β -环糊精包合物的制备

将 16 g β -环糊精溶解于去离子水中,加热搅拌使其充分溶解。再将 8 g 茶多酚溶解于无水乙醇中,在不断搅拌下滴加入 β -环糊精水溶液中。将混合溶液在 60 $^{\circ}C$ 下持续搅拌 4 h,结束后冷却到室温,放置于冰箱中冷藏,直至锥形瓶底部析出的白色粉末不再增加为止。用循环真空泵进行真空抽滤,抽滤时先后用水和无水乙醇快速洗涤,然后将所得白色粉末置于真空干燥器中干燥至质量不变,得到茶多酚- β -环糊精包

物,保存备用。

1.3 性能测试方法

1.3.1 茶多酚- β -环糊精包合物的结构表征

为考察茶多酚- β -环糊精包合物是否成功包合,分别测定茶多酚- β -环糊精、茶多酚- β -环糊精混合物、茶多酚- β -环糊精包合物的红外光谱图,并对各物质吸收峰的出现位置进行分析比较。

1.3.2 茶多酚- β -环糊精包合物的热性能

为考察茶多酚- β -环糊精包合物的热稳定性是否能够满足塑料薄膜的加工要求,在热重分析仪上对其热力学性能进行测定。取 6 mg 左右的包合物放入 Al_2O_3 坩埚中,程序条件中升温速率设置为 20 $^{\circ}C/min$,升温范围为 30 ~ 600 $^{\circ}C$,测试可得到其热失重曲线。

1.3.3 茶多酚- β -环糊精包合物的吸氧性能

文中研究测试吸氧性能所使用的仪器为美国 Illinois 顶空 O_2/CO_2 分析仪,其主要原理是以氧离子传导材料作为锆氧化物陶瓷,该陶瓷具有特殊的点阵结构,氧离子进入该传导材料后会产生氧电势,因此顶空 O_2/CO_2 分析仪可用于测量成分未知的气体中的氧气含量^[15]。

精确称取统一质量的茶多酚- β -环糊精包合物,加入 100 mL 玻璃瓶中,使用注射器向瓶中注入 5 mL 去离子水进行水激活后,常温密封保存,每隔一段时间对玻璃瓶中的氧气含量进行测量,直至瓶中的氧气含量达到平衡,不再呈下降趋势为止。根据瓶内的初始氧气含量、测定时瓶内的氧气含量以及吸氧剂的质量来计算吸氧剂的吸氧量和吸氧速率^[16]。

2 结果与讨论

2.1 茶多酚- β -环糊精包合物的结构表征

对茶多酚- β -环糊精、茶多酚与 β -环糊精的混合物、茶多酚- β -环糊精包合物进行红外光谱扫描,其红外光谱见图 1。从图 1 可以看出,茶多酚- β -环糊精包合物的红外光谱图与其他 3 种物质均不相同,说明包合物为一种新的物相。另外,茶多酚- β -环糊精包合物与茶多酚与 β -环糊精的混合物的红外光谱图之间存在差异,混合物在 1036 和 1155 cm^{-1} 处出现了 β -环糊精的吸收峰,在 1392, 1615, 1746 cm^{-1} 等处出现了茶多酚的吸收峰,而包合物仅在 1036 和 1155 cm^{-1} 处出现了 β -环糊精的吸收峰,说明茶多酚已进入 β -环糊精的疏水空腔中,成功形成了包合物。

2.2 茶多酚- β -环糊精包合物的热性能

实验发现茶多酚在 90 $^{\circ}C$ 下作用 6 h 后,有效成分被明显破坏,颜色由白色变为黄色,且有明显变质气味,这与马文娟^[17]等的研究结论相一致,因此单独

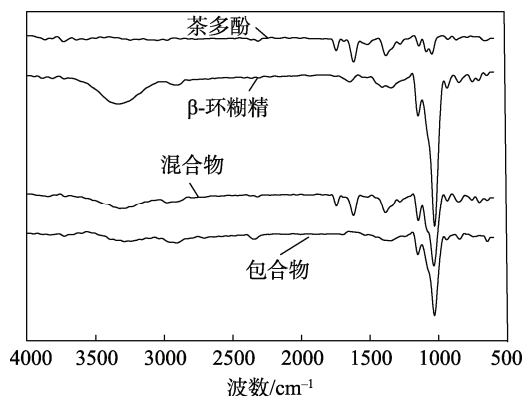
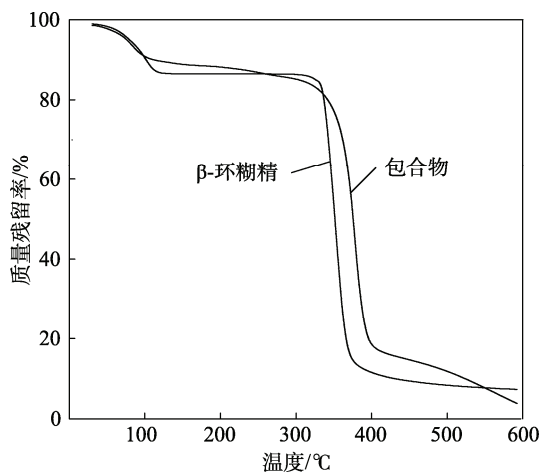


图1 傅里叶变换红外光谱

Fig.1 Fourier transform infrared spectroscopy spectra

的茶多酚热稳定性较差,无法满足塑料薄膜的加工要求。经 β -环糊精包合后,相较于单独的茶多酚,包合物的热稳定性有大幅提升。包合物和 β -环糊精的热失重曲线见图2, β -环糊精的起始分解温度在 337°C ,最大分解温度发生在 353°C ,热稳定性极佳,因此将茶多酚包含到 β -环糊精空腔中,在高温流延挤出加工时, β -环糊精作为茶多酚外部的保护屏障,能够很好地保护茶多酚的有效吸氧成分免受破坏。茶多酚- β -环糊精包合物的起始分解温度为 208°C ,最大分解温度为 374°C ,由此可知,该包合物的热稳定性能够满足共挤流延的加工要求,为后续制备单层/多层吸氧薄膜提供了理论依据。

图2 包合物和 β -环糊精的热失重曲线Fig.2 The thermo-gravimetric curve of β -cyclodextrin and inclusion complex

2.3 茶多酚- β -环糊精包合物的吸氧性能

茶多酚与茶多酚- β -环糊精包合物经水激活后吸氧量随时间的变化见图3。文中研究通过水分作为活化剂引发吸氧反应,主要是因为 β -环糊精具有“外亲水、内疏水”的结构,使得茶多酚- β -环糊精包合物在干燥条件下性能非常稳定,在高湿条件下其结构才会被破坏。经水激活后,茶多酚在第4天时吸氧量就达到 68.2 mL/g ,达到平衡时的吸氧量为 161.9 mL/g ;

茶多酚- β -环糊精包合物在第4天时的吸氧量为 31.5 mL/g ,在第40天时基本达到平衡,最大吸氧量为 62.8 mL/g ,吸氧速率为 $1.57\text{ mL/(g}\cdot\text{d)}$ 。可见经 β -环糊精包合后,虽然热稳定性有很大提高,但是吸氧性能会有所下降。在通常情况下,吸氧剂/薄膜的吸氧能力至少为 1 mL/g ,吸氧率至少为 $0.1\text{ mL/(g}\cdot\text{d)}$,目前市售铁粉小袋类吸氧剂的吸氧能力为 $39\sim 79\text{ mL/g}^{[18]}$,文中实验制备的吸氧剂的最大吸氧量可达 62.8 mL/g ,因此文中研究制备的茶多酚- β -环糊精包合物可作为一种高效的吸氧剂。

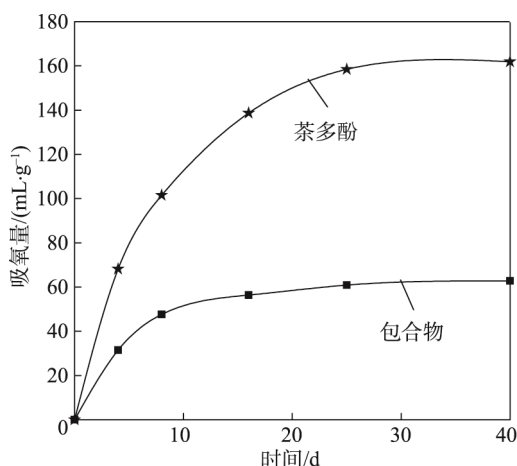


图3 茶多酚和包合物的吸氧量随时间的变化

Fig.3 Changes over time of oxygen scavenging volume of tea polyphenols and inclusion complex

3 结语

文中研究以茶多酚和 β -环糊精为原料制备出一种基于茶多酚- β -环糊精包合物的吸氧剂,通过红外光谱对其进行结构表征,结果表明茶多酚已进入 β -环糊精的疏水空腔中,成功形成了包合物。经 β -环糊精包合后,与单独的茶多酚相比,一方面,包合物的热稳定性大幅增强,能够满足塑料薄膜加工时对于热稳定性的要求,为后续制备单层/多层吸氧薄膜提供了理论依据;另一方面,包合物的吸氧性能有所下降,但其达到平衡时的吸氧量为 62.8 mL/g ,与市售袋装铁粉吸氧剂相比,仍是一种新型高效吸氧剂。综上所述,文中研究制备的茶多酚- β -环糊精包合物的吸氧性能良好,后续可将其添加入基材树脂中制备单层/多层塑料薄膜。

参考文献:

- [1] 黄少云,田学军. 多姿多彩的吸氧包装[J]. 印刷技术, 2012(16): 24—26.
HUANG Shao-yun, TIAN Xue-jun. Colorful Oxygen Scavenging Packaging[J]. Printing Technology, 2012(16): 24—26.

- [2] 黄少云, 田学军, 李东立, 等. 食品吸氧包装领域的技术革新——主动氧清除技术解读[J]. 印刷技术, 2011(16): 13—15.
HUANG Shao-yun, TIAN Xue-jun, LI Dong-li, et al. Technological Innovation in Oxygen Scavenging Food Packaging: Interpretation of Active Oxygen Scavenging[J]. Printing Technology, 2011(16): 13—15.
- [3] 北原静夫, 寺石和夫. 吸氧性树脂组合物, 吸氧性薄膜和吸氧性多层结构: 中国, 101346434[P]. 2009-01-14.
TERASHI K, KITAHARA S. Oxygen Scavenging Resin Composition: China, 101346434[P]. 2009-01-14.
- [4] 姜方园, 卢立新, 邱晓琳, 等. 环化 SBS 吸氧共混物的制备及其性能研究[J]. 包装工程, 2015, 36(23): 58—61.
JIANG Fang-yuan, LU Li-xin, QIU Xiao-lin, et al. The Preparation and Property of Cyclized Styrene-butadiene Oxygen Scavenging Blend[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(23): 58—61.
- [5] SHARE P E, PILLAGE K R, SKILLMAN C I. Oxygen Scavenging Polymers: US, 8182888[P]. 2012-05-22.
- [6] BYUN Y, WHITESIDE S, COOKSEY K, et al. α -Tocopherol-loaded Polycaprolactone (PCL) Nanoparticles as a Heat-Activated Oxygen Scavenger[J]. Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(4): 1428—1431.
- [7] BAE H J, BYUN Y, WHITESIDE S. Active Warm-water Fish Gelatin Film Containing Oxygen Scavenging System[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 27(1): 250—255.
- [8] 段绘叶, 李东立. 基于没食子酸的吸氧包装薄膜制备及性能研究[D]. 北京: 北京印刷学院, 2013.
DUAN Hui-ye, LI Dong-li. Research on Preparation and Properties of Oxygen Scavenging Packaging Film Based on Gallic Acid[D]. Beijing: Beijing Institute of Graphic Communication, 2013.
- [9] 王毅豪, 梁雪, 张蓉, 等. 茶多酚与塑料复合工艺的研究现状[J]. 化工新型材料, 2016(9): 234—236.
WANG Yi-hao, LIANG Xue, ZHANG Rong, et al. The Research Status of Tea Polyphenols and Plastic Composite Technology[J]. Chemical New Materials, 2016(9): 234—236.
- [10] 陈丹丹. 茶多酚抗氧化作用的应用研究进展[J]. 中药与临床, 2014(3): 59—60.
CHEN Dan-dan. Application Research Progress of Tea Polyphenols Antioxidant Effect[J]. Journal of Traditional Chinese Medicine (TCM) and Clinical, 2014(3): 59—60.
- [11] 张海霞. 天然抗氧化剂茶多酚在食品贮藏保鲜中的应用[J]. 食品安全导刊, 2015(3): 137—138.
ZHANG Hai-xia. Natural Antioxidant Tea Polyphenols in Food Fresh-keeping[J]. Food Safety Tribune, 2015(3): 137—138.
- [12] 高艳阳, 赖仰洲, 李昭昭, 等. 基于茶多酚的壳聚糖基抗氧化复合膜的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2016(6): 178—180.
GAO Yan-yang, LAI Yang-zhou, LI Zhao-zhao, et al. Preparation and Properties of Chitosan Matrix Antioxidant Composite Membrane Based on Tea Polyphenols [J]. Chemical New materials, 2016(6): 178—180.
- [13] ALKAN D, AYDEMIR L Y, ARCAN I, et al. Development of Flexible Antimicrobial Packaging Materials Against Campylobacter Jejuni by Incorporation of Gallic Acid into Zein-based Films[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2011, 59(20): 11003—11010.
- [14] 许文才, 黄少云, 李东立, 等. 基于环糊精包合技术的活性包装研究进展[J]. 包装工程, 2010, 31(9): 122—125.
XU Wen-cai, HUANG Shao-yun, LI Dong-li, et al. Research Progress of Active Packaging Based on the Cyclodextrin Inclusion Technique[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(9): 122—125.
- [15] BLANCO A. Oxygen Scavenger Technologies, Applications, and Market: a Strategic Analysis for the Packaging Industry[R]. Plastics Engineering, 2001, 57(8): 97.
- [16] LI H, ASHCRAFT D K, FREEMAN B D, et al. Non-invasive Head-space Measurement for Characterizing Oxygen-scavenging in Polymers[J]. Polymer, 2008(9): 4541—454.
- [17] 马文娟. 茶叶中茶多酚的热稳定性研究[J]. 农产品加工, 2014(9): 13—14.
MA Wen-juan. The Thermal Stability of Tea Polyphenols[J]. Journal of Agricultural Products Processing, 2014(9): 13—14.
- [18] CHARLES F, SANCHEZ J, GONTARD N. Absorption Kinetics of Oxygen and Carbon Dioxide Scavengers as Part of Active Modified Atmosphere Packaging[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 72(1): 1—7.