

不同结构聚丙烯活性包装膜中肉桂醛向脂肪类食品模拟物的释放

杨芳婧^{1,2}, 王志伟^{1,3,*}

(1.暨南大学包装工程研究所, 广东珠海 519070;

2.暨南大学理工学院食品科学与工程系, 广东广州 510632;

3.产品包装与物流广东普通高校重点实验室, 广东珠海 519070)

摘要:本文采用超声波萃取和气相色谱-质谱联用技术,建立聚丙烯活性包装膜中肉桂醛的检测方法,研究在不同温度(5、20、40℃)和不同肉桂醛添加量(1%、3%、6%)条件下,三种聚丙烯活性包装膜中肉桂醛向脂肪类食品模拟物释放的规律。研究表明:温度越高,嵌段共聚聚丙烯膜(PP-B)和无规共聚聚丙烯膜(PP-R)中肉桂醛释放率越大,释放达到平衡的时间越短,均聚聚丙烯膜(PP-H)中肉桂醛释放率在5、20℃时相差不大,但到40℃时有明显提高;肉桂醛添加量对肉桂醛释放率的影响在5℃时较明显(肉桂醛释放率随着肉桂醛添加量的增加而减小),但随着温度的上升这种影响减弱;三种聚丙烯膜中PP-R的肉桂醛释放率最大,可见用PP-R做聚丙烯活性包装膜更有利于肉桂醛的释放。

关键词:气相色谱-质谱联用技术,聚丙烯,肉桂醛,释放

Release of cinnamaldehyde from three types of polypropylene films to fatty food stimulant

YANG Fang-jing^{1,2}, WANG Zhi-wei^{1,3,*}

(1.Packaging Engineering Institute, Jinan University, Zhuhai 519070, China;

2.Department of Food Science and Engineering, Ji'nan University, Guangzhou 510632, China;

3.Key Laboratory of Product Packaging and Logistics of

Guangdong Higher Education Institutes, Ji'nan University Zhuhai 519070, China)

Abstract: Ultrasonic extraction and gas chromatography-mass spectrometry were employed to establish a detection method of cinnamaldehyde in polypropylene (PP) film. Under different temperatures (5, 20, 40℃) and different concentrations of cinnamaldehyde (1%, 3%, 6%) added in PP, the release profiles of cinnamaldehyde from three types of PP to fatty food stimulants were studied. It was found that the higher release temperature, the higher cinnamaldehyde's release rate and the short time to achieve release equilibrium of PP-B and PP-R. It showed no significant difference of cinnamaldehyde's release rates in PP-H films between 5℃ and 20℃. However, the highest release rate was obtained at 40℃. Under the equilibrium, a higher concentration of cinnamaldehyde gave rise to a lower release rate at 5℃. However, this effect was weakened as the temperature increased. Moreover, under the same temperature, the release rate of cinnamaldehyde in the PP-R films is highest, followed by that in PP-B, the release rate of cinnamaldehyde in PP-H was lowest. Therefore, it can be predicted that the PP-R is a good candidate as masterbatch of polypropylene films to release cinnamaldehyde.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry; polypropylene; cinnamaldehyde; release

中图分类号: TS206

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2016)07-0263-05

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2016.07.042

塑料因其成本低廉,外观优良及具备较好的机械性能和阻隔性能,一直广泛应用于食品包装领域。目前向塑料包装材料中添加天然抑菌剂是活性包装

的研究热点^[1]。肉桂醛(CA)作为植物精油类的天然抑菌剂和食品中允许使用的香料^[2],不仅对食品具有抑菌和抗氧化的双重作用^[3-4],而且可以延缓塑料的

收稿日期:2015-09-17

作者简介:杨芳婧(1990-),女,硕士研究生,研究方向:食品包装,E-mail:yfj1212@sina.com。

* 通讯作者:王志伟(1963-),男,博士,教授,研究方向:食品药品包装,运输包装,E-mail:wangzw@jnu.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金(21277061)。

老化^[5]。已有学者^[6-7]将肉桂醛添加到生物基材中制成可食性膜并研究其综合性能和生产工艺,但对肉桂醛添加到塑料中制成的活性包装膜研究甚少。聚丙烯是一种优异的塑料包装材料,根据其单体种类和聚合方式,分为均聚聚丙烯(PP-H),嵌段共聚聚丙烯(PP-B)和无规共聚聚丙烯(PP-R)三种。

由于活性包装膜中添加的抑菌剂是通过向食品释放来达到对食品的保鲜效果^[8-9],因此研究膜中抑菌剂的释放规律十分必要。参考已有学者对塑料中小分子物质的提取和检测^[10]方法,本实验利用超声波萃取技术和气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对膜中的肉桂醛进行萃取和检测。依据欧盟指令(EU)NO.10/2011^[11],选择异辛烷作为脂肪类食品模拟物并采用全浸泡实验方法进行聚丙烯活性包装膜中肉桂醛向异辛烷释放的研究。

本文将肉桂醛添加到三种聚丙烯(PP-R、PP-B、PP-H)材料中制备成聚丙烯活性包装膜。研究在不同温度(5、20、40℃)和不同肉桂醛添加量(1%、3%、6%)的条件下,三种聚丙烯膜中肉桂醛向脂肪类食品模拟物释放的规律。重点考察三种结构聚丙烯对膜中肉桂醛释放的影响,为探索不同结构聚丙烯材料中肉桂醛的可控释放应用和制备具有理想释放效果的聚丙烯复合膜提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

PP-R、PP-H及PP-B 埃克森美孚有限公司(新加坡);肉桂醛(纯度>95%) 上海晶纯生化科技股份有限公司;肉桂醛标准品(纯度>99%) 上海晶纯生化科技股份有限公司;二氯甲烷(色谱纯) 上海晶纯生化科技股份有限公司;异辛烷(色谱纯) 美国Tedia公司。

Agilent 7890A-5975C型气相色谱-质谱仪 美国安捷伦有限公司;MEDI-22/40型同向双螺杆挤出造粒实验线 广州市普同实验分析仪器有限公司;AGVU-04型切粒机 广州市普同实验分析仪器有限公司;JFYC型小型实验吹膜机 广州市金方圆机械制造有限公司;生化培养箱 上海新苗医疗器械制造有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制 准确称量0.0100 g肉桂醛标准品,用异辛烷定容10 mL,得到浓度为1.0 mg/mL的标准储备液,然后通过稀释标准储备液得到浓度为50、100、200、500、800、1000 μg/L的肉桂醛-异辛烷标准溶液。

1.2.2 薄膜的制备 分别称取5、15、30 g肉桂醛加入到500 g的PP-R母粒中,充分搅拌后将其放入双螺杆挤出造粒实验线中,制得肉桂醛和PP-R的混合颗粒,将制得的颗粒放入吹膜机中,得到肉桂醛添加量为10、30、60 g/kg(1%、3%、6%)的PP-R薄膜。同理制得含有不同肉桂醛添加量的PP-B和PP-H薄膜。

1.2.3 初始浓度的测定 将薄膜样品剪碎后,准确称取0.0500 g放入20 mL加塞试管中,再加入5.0 mL

二氯甲烷,密封后置于超声波清洗器中超声20 min,然后萃取液经0.45 μm有机滤膜过滤后进行GC-MS检测,得到各个薄膜中肉桂醛的初始含量。

1.2.4 仪器检测方法 气相色谱条件,升温程序:起始温度100℃,保持0.5 min,以30℃/min的速率升温至160℃,保持0.5 min,再以30℃/min的速率升温至185℃,保持0.4 min;进样方式:分流进样,分流比20:1,进样量为1 μL;进样口温度:250℃;载气:氮气(纯度≥99.99%),流速为1.1 mL/min;溶剂延迟:3.0 min。质谱条件,离子源温度:230℃;四级杆温度:150℃;电离方式:电子轰击离子化(EI源);电子能量:70 V;使用全扫描模式(m/z范围为50~550)用于色谱条件优化,使用离子扫描模式进行定量分析。

1.2.5 标准曲线,检出限和定量限 采用峰面积外标法定量,以肉桂醛浓度(50、100、200、500、800、1000 μg/L)为横坐标,以肉桂醛的定量离子峰面积为纵坐标建立标准曲线。从低浓度到高浓度依次进样肉桂醛-异辛烷标准溶液,根据S/N=3和S/N=10得到仪器的检出限(LOD)和定量限(LOQ);肉桂醛-异辛烷溶液在40℃静置10 d后进样,根据S/N=3和S/N=10得到迁移方法的LOD和LOQ。

1.2.6 释放实验 依据欧盟指令(EU)NO.10/2011^[11],释放实验采用整体浸泡法,剪取60 cm²的膜样品放入100 mL的异辛烷中,选取5、20、40℃作为释放温度,分别在0.5、1.5、3.5、7.5、13.5、25.5、37.5、65.5 h和5、10 d时取样,吸取一定量的浸泡液(做三个平行样)过0.45 μm的有机滤膜后进行GC-MS检测。

1.2.7 回收率和精密度 准确剪裁60 cm²聚丙烯空白样品于100 mL的三角瓶中,添加肉桂醛-异辛烷标准溶液,添加水平分别为100、500、1000 μg/L,每个浓度平行6个样。分别在5、20、40℃条件下放置10 d后进行GC-MS测定。

1.3 计算方法

$$\text{肉桂醛释放率}(\%) = \frac{M_{F,t}}{M_{P,0}} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

式中: $M_{F,t}$ 在t时间点释放到食品模拟物中肉桂醛含量; $M_{P,0}$ 膜样品中肉桂醛的初始含量。

1.4 数据统计分析

使用SPSS19.0处理数据,进行显著性分析($p < 0.05$,有显著性)。

2 结果与分析

2.1 线性方程、检出限和定量限

肉桂醛的保留时间、线性方程、绝对系数(R^2)、定量离子、检测限和定量限见表1。

2.2 肉桂醛的回收率和精密度

三个温度条件下的肉桂醛回收率和精密度见表2,其回收率在84.7%~103.1%之间,相对标准偏差在1.7~7.1之间,满足欧盟指令96/23/EC^[12]中对加标值和回收率范围的要求。

2.3 初始含量

三种结构聚丙烯薄膜中肉桂醛初始含量的检测结果见表3。肉桂醛在造粒吹膜过程中会损失

表 1 肉桂醛的保留时间、线性方程、绝对系数、定量离子、检测限及定量限

保留时间 (min) (SD/ × 10 ⁻³)	线性方程 (50~1000 μg/L)	绝对系数 (R ²)	定量离子	LOD(μg/L)		LOQ(μg/L)	
				仪器	方法	仪器	方法
3.57(1)	y = 169.03x + 1255.2	0.9993	131, 103, 77	2	9	4	15

28.3%~65.6%，经分析，其原因是在造粒吹膜过程中，需要将肉桂醛和聚丙烯母粒混合加热至200℃，这样的高温环境使得肉桂醛更易挥发而造成损失^[8]。同时肉桂醛的添加浓度越高，损失率越大，这是因为肉桂醛添加量越高，造粒和吹膜难度越大、制作过程耗时越长，从而导致肉桂醛挥发得越多。当添加量相同时，PP-R中肉桂醛初始含量最高，可能是由于PP-R的结晶度在三种结构聚丙烯中是最低的，分子间最松散，所以其能容纳最多的肉桂醛分子^[13]。

表 2 释放过程中肉桂醛的加标回收率和相对标准偏差 (n = 6)

加标值 (μg/L)	5℃		20℃		40℃	
	回收率 (%)	RSD	回收率 (%)	RSD	回收率 (%)	RSD
100	87.8	2.4	96.7	4.7	100.2	2.6
500	84.7	1.7	93.8	2.3	103.1	2.8
1000	86.7	7.1	103.2	3.5	103.1	1.7

表 3 三种结构聚丙烯薄膜中肉桂醛的初始含量 (mg/kg) (n = 3)

添加浓度 (g/kg)	检测含量 (g/kg) (RSD, %)		
	PP-B	PP-R	PP-H
10	5.2(2.5)	7.2(8.5)	3.8(3.1)
30	12.1(5.1)	16.5(3.3)	12.7(15.6)
60	22.1(3.5)	25.1(1.2)	20.6(0.6)

2.4 不同聚丙烯分子结构对肉桂醛释放的影响

在相同肉桂醛添加量条件下，不同聚丙烯分子结构对肉桂醛释放的影响相似，图 1 选取肉桂醛添加量为 3% 时，分别在三个温度条件下比较三种聚丙烯活性包装膜中肉桂醛的释放规律，小图为大图中 25.5 h 内肉桂醛的释放规律。

由图 1 中的小图可知，在任一温度下，聚丙烯的不同分子结构对膜中肉桂醛达到释放平衡的时间无明显影响，但对膜中肉桂醛释放率的影响很明显。在相同温度条件下的任一时间点，PP-R 膜中肉桂醛的释放率 > PP-B 膜中肉桂醛的释放率 > PP-H 膜中肉桂醛的释放率 (p < 0.05)，这种差异会随着时间的延长而增大，直到达到释放平衡时不再变化。

PP-R、PP-B、PP-H 中肉桂醛迁移率的不同可能与三种聚丙烯的结晶度有关。三种聚丙烯的结晶度大小顺序为 PP-R < PP-B < PP-H^[13]，聚丙烯的结晶度越高，其对肉桂醛的扩散阻力就越大，所以膜中肉桂醛的释放率就会越低。同时 Wang 等^[14-15]采用

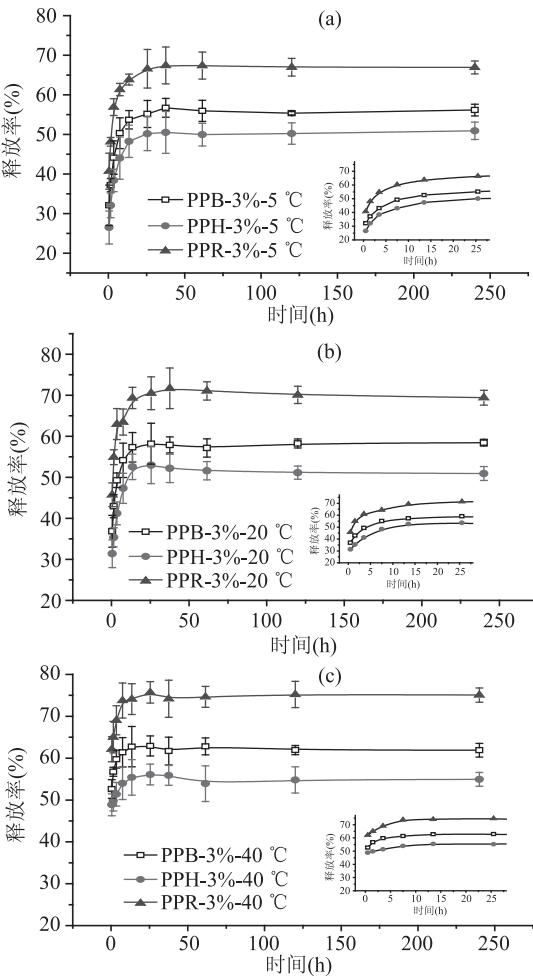


图 1 肉桂醛添加量为 3% 时，不同温度下三种聚丙烯膜中肉桂醛的释放规律

Fig.1 Release rule of CA from three types of PP films with CA (3%) at different temperatures

注：(a) 为 5℃ 时，(b) 为 20℃ 时，(c) 为 40℃ 时。

分子动力学模拟计算了三种聚丙烯分子的自由体积，得到 PP-R 分子的自由体积要比 PP-B、PP-H 分子的自由体积大。根据自由体积理论，这一结论可说明肉桂醛更易在 PP-R 膜中扩散。

2.5 不同温度对肉桂醛释放的影响

比较图 1a~图 1c 图可知，温度越高，PP-R 和 PP-B 中肉桂醛的释放率越大。同时从图 1 中的小图也可以看出，温度越高，肉桂醛达到释放平衡的时间越短，如在 5℃ 条件下，三种聚丙烯膜中肉桂醛在 25.5 h 时没有达到释放平衡，但到 40℃ 条件下，膜中肉桂醛在 25.5 h 时达到释放平衡。其原因可能是温度升高加快了聚丙烯中肉桂醛分子运动并且增大了肉桂醛在异辛烷中的溶解度，从而使肉桂醛更易从聚丙烯膜中扩散出来。

图2和图3分别为PP-B和PP-H膜中肉桂醛在不同温度条件下达到释放平衡时的释放率。值得注意的是,比较两图发现温度对PP-B和PP-H中肉桂醛释放率的影响不一样。在5℃和20℃条件下,PP-H中肉桂醛达到释放平衡时的释放率差异并不大,但温度为40℃时,肉桂醛达到释放平衡时的释放率相比在5℃和20℃时的释放率有显著提高(高出7.85%~19.43% ($p < 0.05$));而PP-B的释放率在40℃时较前两种温度的升高值整体上没有PP-H高。这可能是由于PP-H的扩散活化能较PP-R和PP-B的扩散活化能大^[16],所以温度需要升高到一定值时,PP-H中的肉桂醛扩散才会明显加快。

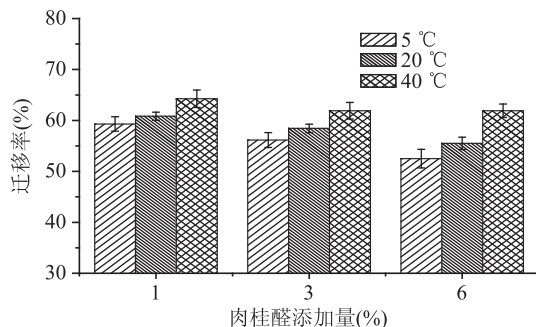


图2 不同温度时PP-B膜中肉桂醛达到释放平衡的释放率
Fig.2 Release rate of CA from PP-B at different temperature

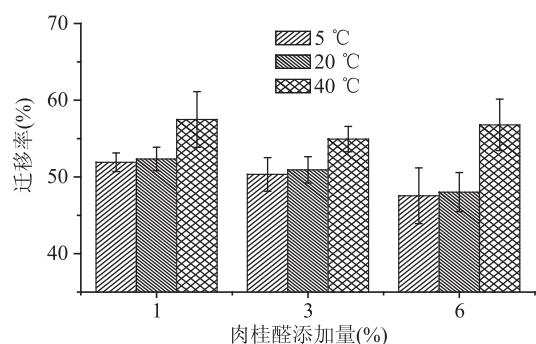


图3 不同温度时PP-H膜中肉桂醛达到释放平衡的释放率
Fig.3 Release rate of CA from PP-H at different temperature

2.6 不同肉桂醛添加量对聚丙烯中肉桂醛释放率的影响

图4为含有不同肉桂醛添加量的PP-R膜中肉桂醛达到释放平衡时的释放率。由图2和图3可知,肉桂醛添加量对PP-B和PP-H膜中肉桂醛释放率的影响同PP-R膜类似。显然,在温度为5℃时,肉桂醛释放率随着肉桂醛添加量的增加而减少。这可能是聚丙烯分子内部晶态结构对膜中肉桂醛的扩散有一定阻碍作用,同时肉桂醛具有极性,它能与聚丙烯中少许游离的丙烯分子相互吸引的原因,导致聚丙烯中肉桂醛的初始含量越高,它从聚丙烯内部扩散出来受到的阻力和吸引力越大,从而肉桂醛的释放率降低。

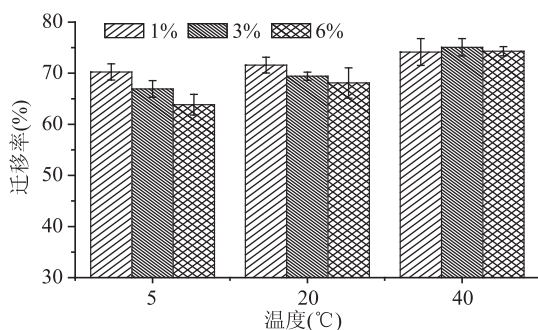


图4 不同肉桂醛添加量的PP-R膜中肉桂醛达到释放平衡时的释放率
Fig.4 Release rate of CA in PP-R films with different concentration of CA

但随着温度的升高,三种聚丙烯中肉桂醛添加量对平衡时肉桂醛释放率的影响(肉桂醛的释放率随着肉桂醛添加量的增加而减小)减弱,到40℃时,这种影响已经不明显。这可能是由于温度的升高大幅度减弱了聚丙烯晶态结构对肉桂醛扩散的阻碍作用,从而减弱了肉桂醛添加量对肉桂醛释放率的影响。

3 结论

本文采用GC-MS技术建立了聚丙烯活性包装膜中肉桂醛的检测方法,该检测方法具有良好的线性关系、回收率和精密度,并且其检出限和定量限分别为9、15 μg/L,满足聚丙烯活性包装膜中肉桂醛检测的有效性。

实验考察了温度,聚丙烯结构和肉桂醛添加量对聚丙烯活性包装膜中肉桂醛向脂肪类食品模拟物释放的影响。实验发现:温度的升高增加了PP-R和PP-B中肉桂醛的释放率,缩短了释放平衡时间。PP-H中的肉桂醛释放率在低温时无明显变化,40℃时有显著增加。释放平衡时,聚丙烯中肉桂醛的释放率随其添加量增加而减小,温度升高会减弱这种影响。三种聚丙烯材料中肉桂醛释放率的大小依次为PP-R > PP-B > PP-H,可见PP-R的分子结构更有利于肉桂醛的释放。

参考文献

- [1] Ramos M, Jimenez A, Peltzer M, et al. Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 109(3): 513-519.
- [2] 中华人民共和国卫生部. GB 2760-2011 食品安全国家标准食品添加剂使用标准[S]. 2011.
- [3] 钟少枢, 吴克刚, 柴向华, 等. 七种单离食用香料对食品腐败菌抑菌活性的研究[J]. 食品工业科技, 2009(05): 68-71.
- [4] 王新伟, 崔言开, 田双起, 等. 牛至油、香芹酚、柠檬醛和肉桂醛的抗氧化性能研究[J]. 食品工业科技, 2013(14): 311-313.
- [5] Del Nobile M A, Conte A, Buonocore G G, et al. Active packaging by extrusion processing of recyclable and biodegradable polymers[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 93(1): 1-6.
- [6] 马中苏, 隋思瑶, 张宁, 等. 肉桂醛浓度对浓缩乳清蛋白/壳聚糖复合膜性能的影响[J]. 现代食品科技, 2015(02):

113-118.

[7] Ojagh S M, Rezaei M, Razavi S H, et al. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water [J]. Food Chemistry, 2010, 122(1): 161-166.

[8] Ramos M, Beltran A, Peltzer M, et al. Release and antioxidant activity of carvacrol and thymol from polypropylene active packaging films [J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 58(2): 470-477.

[9] Suppakul P, Sonneveld K, Bigger S W, et al. Diffusion of linalool and methylchavicol from polyethylene-based antimicrobial packaging films [J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(9): 1888-1893.

[10] 黄湛艳, 王志伟. GC-MS 检测食品包装用 PET 中 6 种潜在添加的小分子化合物 [J]. 现代食品科技, 2016, 32(1), 297-303.

[11] European commission. Commission Regulation (EU) No10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S]. 2011.

[12] European commission. Commission decision of 12 August

2002 implementing council directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results.

[13] Alin J, Hakkarainen M. Type of polypropylene material significantly influences the migration of antioxidants from polymer packaging to food simulants during microwave heating [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(2): 1084-1093.

[14] Wang Z W, Wang P L, Hu C Y. Investigation in influence of types of polypropylene material on diffusion by using molecular dynamics simulation [J]. Packaging Technology and Science, 2012, 25(6): 329-339.

[15] Wang Z W, Wang P L, Hu C Y. Molecular dynamics simulation on diffusion of 13 kinds of small molecules in polyethylene terephthalate [J]. Packaging Technology and Science, 2010, 23(8): 457-469.

[16] Begley T H, Brandsch J, Limm W, et al. Diffusion behaviour of additives in polypropylene in correlation with polymer properties [J]. Food Additives and Contaminants Part A - Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2008, 25(11): 1409-1415.

(上接第 247 页)

力为 0.072, 均低于 V_c 相对应的抗氧化能力。

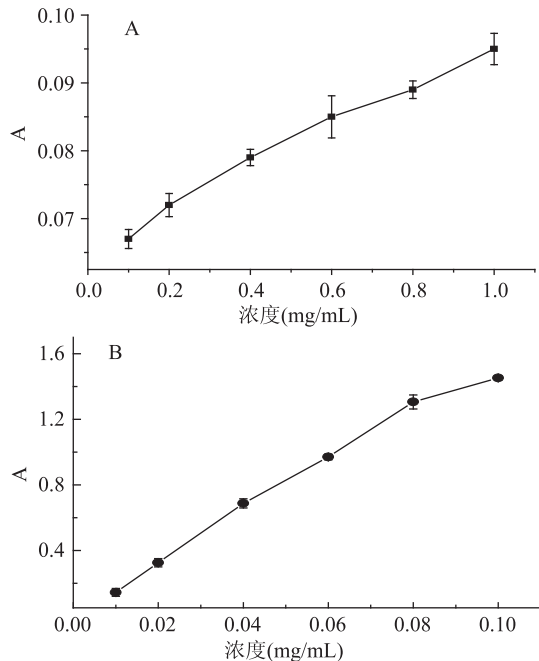


图9 桑黄菌丝体多糖(A)和 V_c (B)的还原力

Fig.9 The reduction power of polysaccharide from *P.ignarius* mycelium(A) and V_c (B)

参考文献

- [1] 胡启明. 桑黄菌丝体多糖的分离纯化, 结构鉴定及生物活性研究 [D]. 武汉, 华中农业大学, 2013.
- [2] 车会莲, 孟繁岳, 杜杰, 等. 桑黄提取物对肿瘤生长和细胞免疫功能的影响 [J]. 中国公共卫生, 2005, 1(21): 79-81.
- [3] Hsieh PW, Wu JB, Wu YC. Chemistry and biology of *Phellinus linteus* [J]. BioMedicine, 2013, 3(3): 106-113.
- [4] 张林芳, 邹莉. 桑黄多糖的研究进展 [J]. 中国食用菌, 2012, 31(4): 1-4.

[5] Han S B, Lee CW, Jeon Y J, et al. The inhibitory effect of polysaccharides isolated from *Phellinus linteus* on tumor growth and metastasis [J]. Immunopharmacology, 1999, 41: 157-164.

[6] Kim H M, Han S B, Oh G T, et al. Stimulation of humoral and cell mediated immunity by polysaccharide from mushroom *Phellinus linteus* [J]. International Journal of Immunopharmacology, 1996, 18: 295-303.

[7] Hwang H J, Kim S W, Choi JW, et al. Production and characterization of exopolysaccharides from submerged culture of *Phellinus linteus* KCTC 6190 [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2003, 33: 309-319.

[8] 张秀丽, 杨小明, 何娟, 等. 无花果多糖的部分理化性质研究 [J]. 食品研究与开发, 2012, 33(11): 35-38.

[9] Staub A. M. Methods in carbohydrate [J]. Chemistry, 1965, 15(5): 5-11.

[10] 金鸣, 蔡亚欣, 李金荣. 邻二氮菲- Fe^{2+} 氧化法检测 H_2O_2/Fe^{2+} 产生的羟自由基 [J]. 生物化学与生物物理进展, 1996, 23(6): 553-555.

[11] 谷学新, 邵超. 一个新的测定 Fenton 反应产生的 $\cdot OH$ 及清除的荧光方法 [J]. 分析科学学报, 2002, 18(6): 460-463.

[12] Oyaizu M. Studies on products of browning reaction: Antioxidative of browning reaction prepared from glucosamine [J]. Japanese Journal of Nutrition, 1986, 44: 307-315.

[13] Mathew S, Abraham T. E. *In vitro* antioxidant activity and scavenging effects of Cinnamomum verum leaf extract assayed by different methodologies [J]. Food Chemistry Toxicol, 2006, 44(2): 198-206.

[14] 康如龙, 刘倩, 苏小建, 等. 冬瓜皮提取物抗氧化性活性的研究 [J]. 食品科技, 2013(3): 218-222.

[15] Zhanyong Wang, Chenyu Wang, Yue Quan. Extraction of polysaccharides from *Phellinus nigricans* mycelia and their antioxidant activities *in vitro* [J]. Carbohydrate Polymers, 2014 (99): 110-115.