丁香精油食品抗菌包装材料的制备及性能研究

程欣[1,2]，余平[1,2]，王淑娟[1,2]，唐亚丽[1,2,3]，卢立新[1,2,3]，方艳[1]
（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；
3. 中国包装总公司食品包装技术与安全重点实验室，无锡 214122）

摘要：目的 以壳聚糖为基材与丁香精油相结合制备可食性抗菌包装。**方法** 先制备膜，再根据检测膜的厚度、力学性能、抑菌性能来确定各成分的添加量，确保膜各方面的性能处于最优状态。**结果** 当甘油的质量分数为1.0%，壳聚糖的质量浓度为20 mg/mL，丁香精油的质量分数为1.0%时，丁香精油壳聚糖抗菌包装膜具有最好的力学性能和抑菌性能。**结论** 丁香精油食品抗菌包装材料的制备需要结合膜的性能来确定最终成分的含量，以达到最优的设计。

关键词： 丁香精油；壳聚糖；力学性能；抑菌性能
中图分类号： TS206.4　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1001-3563(2015)07-0011-05

Preparation and Performance Studies of Clove Essential Oil Antimicrobial Packaging Materials

CHENG Xin[1,2], *YU Ping*[1,2], *WANG Shu-juan*[1,2], *TANG Ya-li*[1,2,3], *LU Li-xin*[1,2,3], *FANG Yan*[1]
(1. Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Wuxi 214122, China; 3. Key Laboratory of Food Packaging Techniques & Safety of China National Packaging Corporation, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The aim of this study was to prepare edible antimicrobial packaging using chitosan and clove essential oil as film-forming materials. The film was first prepared and then the percentages of different components were determined according to the test of thickness, mechanical property and antibacterial property of the film formed, to ensure the final film would have the optimal properties. When 1.0% mass fraction of glycerol, 20 mg/mL mass fraction of chitosan and 1.0% mass fraction of clove essential oil were added, the clove essential oil chitosan antimicrobial packaging film had the best mechanical property and antibacterial property. Therefore, the optimal design of preparing clove essential oil antimicrobial food packaging material could be achieved by determination of the contents of final components through testing of film properties.

KEY WORDS: clove essential oil; chitosan; mechanical property; antibacterial property

随着消费者对食品质量和生活质量的重视，包装材料成为人们关注的热点。活性、智能、可食性等包装材料纷纷涌向市场，其中可食性包装材料更受关注，它以天然多糖、蛋白质、脂类等为原料，通过添加增塑剂、助剂等制膜，在果蔬等食品表面直接涂覆来保护内容物[1]。可食性抗菌膜是在原有可食性膜中添加抗菌剂，通过控制水分、氧气的透过速率来控制微生物的生长速率，使膜不但可食用而且具有良好的抑菌、保鲜效果。壳聚糖是从甲壳素中提取出来的，其作为一种常用的可食性膜，具有抗菌、易分

收稿日期： 2014-09-11
基金项目： 国家自然科学基金(31101376)
作者简介： 程欣(1990—)，女，满族，辽宁锦州人，江南大学硕士生，主攻食品包装技术。
通讯作者： 唐亚丽(1982—)，女，河北张家口人，博士，江南大学副教授，主要研究方向为食品包装。

解的特性[2—5]，同时作为增稠剂、膜剂被列入国家食品添加剂使用标准（GB 2760）[6]。壳聚糖具有较好的抗菌活性，能抑制一些真菌、细菌和病毒的生长繁殖速率，可作为抑菌剂、抗氧化剂等食品添加剂的载体，同时具有易被生物降解、无环境污染、取材方便、可供食用等优点[7—9]。可食性抗菌膜的制备通常需要抗菌剂与可食性膜搭配，来达到更好的保鲜保质效果。抗菌剂中植物精油最受欢迎，植物精油是天然、无毒的添加剂，不但能够改善食品的风味、颜色，而且具有抑制或杀死细菌和真菌等特性，具有很强的抗菌保鲜作用[10]。作为天然防腐剂的重要来源之一，丁香精油作为高效、经济、安全的食品防腐剂，具有广阔的应用前景。丁香精油性辛温，挥发物质主要成分为丁香酚，具有较强的抑菌和防腐保鲜作用，被美国食品与药品管理局确定为安全的天然产品[11—14]。吴传茂等人[15]的研究结果表明，丁香精油对导致食品变质的细菌（金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、酵母菌等）有很强的抑制作用，且在一定范围内受温度影响变化不大，抑菌效果十分显著。丁香精油天然、无毒、抑菌作用显著，在可食性抗菌膜中将丁香精油作为天然抗菌剂日益成为食品保鲜领域研究的新方向。文中以壳聚糖为基材与丁香精油结合来制备可食性抑菌膜，通过对力学性能、抑菌性能的检测，来确定各成分的含量，以得到性能最优的抑菌膜。

1 实验

1.1 材料

实验材料：丁香精油，生化试剂；壳聚糖，生化试剂BR；冰醋酸，分析纯AR；无水乙醇，分析纯AR；甘油，分析纯AR；平板计数琼脂培养基，生化试剂BR；乳糖胆盐发酵（管）培养基，生化试剂BR。以上试剂均由国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 设备

实验设备：电子分析天平，上海海康电子仪器厂；循环水多用真空泵，郑州科创仪器有限公司；恒温恒湿箱，上海发瑞仪器科技有限公司；电热恒温鼓风干燥箱，北京恒泰丰科实验设备有限公司；LDZM立式压力蒸汽灭菌器，广州沪瑞明仪器有限公司；PC智能拉力试验机，济南兰光机电技术有限公司；生化培养箱，上海申贤恒温设备厂。

1.3 方法

1）丁香精油壳聚糖膜的制备。首先配置好质量分数为2%的冰醋酸溶液，加入称量好的壳聚糖粉末，并搅拌均匀，至无沉淀和颗粒状为止，随后加入甘油（增塑作用）和丁香精油（作为抗菌剂）配制成混合溶液。在0.1 MPa的压力条件下，用循环水多用真空泵将壳聚糖膜液抽气约半小时至溶液无气泡产生为止。将抽气后的溶液在玻璃板上流延成膜，干燥，揭膜。然后将膜放置于恒温恒湿箱中（室温23 ℃，相对湿度为53%）保存待用。根据膜的力学性能、抑菌性能来确定丁香精油抗菌包装膜的最佳配比。

2）力学性能测定方法。室温下，将植物精油抗菌膜试样进行力学性能测试。拉伸强度（σ_b）、断裂伸长率（δ_b）按照GB 13022—1991进行测试，每个试样重复测量5次，取平均值。

3）抑菌性能测定。文中采用抑菌圈试验法测定植物精油抗菌包装膜的抑菌性能。用LDZM立式压力蒸汽灭菌器，将培养皿、移液管、三角烧瓶及小玻璃片按规定操作进行灭菌处理。按无菌操作要求，在单人净化工作台上取适量大肠杆菌和酵母菌，分别加入乳糖胆盐发酵培养基溶液中，配置成试验用菌悬液。将试验用菌悬液在生化培养箱中培养1 d后，移取适量的菌悬液加入灭菌的蒸馏水中稀释后待用。然后按无菌操作要求，取适量灭菌后的平板计数琼脂培养基溶液放入若干无菌培养皿中，待培养基凝固后，用无菌移液管吸取0.2 mL稀释后的菌悬液于培养基表面，并用无菌玻璃刮铲涂布均匀。晾干一段时间后，用无菌镊子按无菌操作要求，将含丁香精油的直径为6 mm的膜片放入培养基表面，每个培养皿中分别放置3片，试验结果取其平均值。同时，以未添加丁香精油的直径为6 mm的膜片作空白对照。将所有试验培养皿放入培养箱（温度为37 ℃）中培养2 d，然后测定培养基中的抑菌圈直径，以观察抗菌膜的抑菌效果，抑菌圈直径越大，说明膜的抑菌效果越好。每个试样测量5次，取平均值。

4）统计分析。采用SPSS 21.0软件进行数据分析，实验结果采用表格形式来表示，同一列内数字的上标字符表示差异显著与否，分析差异显著时，先在同列数字中的最大值后标注a，然后将其与第2大数字进行比较，当差异显著（$P<0.05$）时，则在第2大数字后标注不同的字符；当差异不显著（$P>0.05$）时，则标注相同的字符，而后比较第3大数字与第2大数字之间

的差异显著，以此类推，并置于相应数字后。

2　结果与讨论

2.1　壳聚糖的定量分析

将壳聚糖配制成质量浓度分别为10，15，20，25，30 mg/mL的溶液，在玻璃板上流延成膜。膜的厚度、拉伸强度和断裂伸长率随不同壳聚糖质量浓度的变化情况见表1。由表1可知，抗拉强度随壳聚糖质量浓度的增加而增大，且变化十分显著，质量浓度为30 mg/mL的壳聚糖的拉伸强度比质量浓度为10 mg/mL的拉伸强度增加了481%。断裂伸长率随着质量浓度的增加而变大，但壳聚糖的质量浓度超过25 mg/mL时出现了较明显的下降趋势。与此同时考虑到膜的厚度，当壳聚糖质量浓度较小时，膜过薄导致揭膜时易发生撕裂现象，且干燥时间太长难以得到完整的膜片；壳聚糖质量浓度过大会导致成膜的黏度变大，易粘附在玻璃板上，不利于脱落，且成膜厚度不均匀。由此，当壳聚糖质量浓度为20~25 mg/mL时，薄膜的力学性能较好，且容易揭膜获得光滑的薄膜。

表1　壳聚糖质量浓度对膜性能的影响

Tab.1 Effect of chitosan mass fraction on the film properties

壳聚糖质量浓度/(mg·mL^{-1})	测试项目		
	d/mm	σ_b/MPa	δ_b/%
10	0.056 c	6.34 d	22.90 c
15	0.088 b	19.13 c	23.77 b
20	0.108 b	28.22 b	25.77 b
25	0.134 a	33.03 a	37.07 a
30	0.140 a	36.85 a	21.86 c

2.2　甘油的定量分析

丁香精油壳聚糖膜烘干后极易脆裂，揭膜难度较大，因此需添加甘油作为增塑剂使膜具有一定的柔韧性。甘油质量分数对壳聚糖成膜厚度及力学性能的影响见表2，可以看出膜的断裂伸长率随着甘油质量分数的增加呈现平稳的上升趋势，这是因为甘油起到了增塑剂的效果。甘油可以作为极性小分子在膜内扩散，能够使聚合物分子间的相互作用变小，导致聚合物材料的结晶性能下降，因而表现出断裂伸长率呈上升趋势[16]。抗拉强度的变化总体上与断裂伸长率的变化趋势相反，随着甘油质量分数的下降而下降，这也是由于甘油小分子的活动引起的。当甘油质量分数超过1%时，膜的拉伸强度下降比较显著。结合多重因素，当甘油的质量分数为1%时，甘油作为增塑剂的效果最好，成膜柔软，更适合做包装材料。

表2　甘油质量分数对壳聚糖膜（质量浓度为20 mg/mL）性能的影响

Tab.2 Effect of glycerol mass fraction on the properties of chitosan film (mass fraction 20 mg/mL)

甘油质量分数/%	测试项目		
	d/mm	σ_b/MPa	δ_b/%
0	0.108 a	17.76 a	10.7 c
0.5	0.109 a	17.05 a	11.44 b
1.0	0.111 a	16.68 b	11.69 b
1.5	0.113 a	9.97 c	11.84 a
2.0	0.116 a	8.31 c	11.97 a

2.3　丁香精油的定量分析

1）丁香精油的质量分数变化对力学性能的影响。由表3可看出，一定范围内随着丁香精油质量分数的增大，丁香精油壳聚糖膜的断裂伸长率和抗拉强度不断上升。当丁香精油的质量分数超过2%后，壳聚糖膜的断裂伸长率和抗拉强度均出现了较明显的下降趋势。当丁香精油质量分数为4%时，壳聚糖膜在玻璃板上揭膜十分困难，壳聚糖膜表面充满油性物质，丁香精油气味浓郁，严重影响了膜的质量。当丁香精油的质量分数为2%时，膜的力学性能较好。

表3　丁香精油质量分数对壳聚糖膜性能的影响

Tab.3 Effect of clove essential oil mass fraction on the properties of chitosan film

丁香精油质量分数/%	测试项目		
	d/mm	σ_b/MPa	δ_b/%
0	0.094 b	13.77 b	35.09 c
1.0	0.103 b	15.20 b	64.09 a
2.0	0.137 a	24.65 a	69.58 a
3.0	0.145 a	8.22 c	42.15 b

2）丁香精油的质量分数对抑菌性能的影响。由表4可看出，当丁香精油的质量分数逐渐增大时，大肠杆菌的抑菌圈直径随之变大，当质量分数超过3%时，抑菌圈的直径明显变小。酵母菌的抑菌圈直径随着丁香精油质量分数的变大而变大，同时过量的丁香精油会影响成膜的颜色。由此，结合成膜的力学性能、

厚度等因素，确定丁香精油的质量分数为1%。

表4 丁香精油质量浓度对壳聚糖膜抑菌圈直径大小的影响

Tab.4 Effect of clove essential oil mass fraction on the inhibition zone diameter of the chitosan film mm

丁香精油质量分数/%	试验菌种	
	大肠杆菌	酵母菌
0	10.0 b	8.2 c
1	12.5 a	10.2 b
2	11.3 a	11.5 b
3	10.4 b	19.0 a

3 结语

通过研究膜内成分变化对丁香精油壳聚糖膜的力学性能和抑菌性能的影响可知，丁香精油壳聚糖膜是将可食性膜与天然精油相结合的包装材料，可以有效地减少环境污染，同时原料来源广泛，制作工艺简单，可以有效地节约成本，提高生产效率。添加一定量的壳聚糖可以适当地提高膜的厚度、拉伸强度和断裂伸长率，有利于在揭膜过程中的操作性，避免膜被撕裂或损坏。添加适当的甘油作为增塑剂有利于提高膜的柔韧性，同样使揭膜过程易于操作。在一定范围为内，添加丁香精油可以提高膜的力学性能和抑菌性能，但是丁香精油如果过量会影响成膜的颜色，需要结合成膜的力学性能、抑菌性能和厚度来确定最终成分的含量。

植物精油可食性膜的制作过程仍存在一些缺陷，因此在今后的应用过程中，要更加深入地考虑多方面因素，如膜液粘稠度的控制，成膜材料与抗菌物质的相容性、稳定性，以及在应用过程中与包装内容物的相互作用等。

参考文献：

[1] 王丹，周才琼. 植物精油在可食性抗菌膜中的应用[J]. 食品工业科技，2014，35(1)：349—354.
WANG Dan，ZHOU Cai-qiong. Application of Essential Oils in the Edible Antimicrobial Films[J]. Science and Technology of Food Industry，2014，35(1)：349—354.

[2] 李慧，王利强，卢立新. 微波处理对海藻酸钠可食性包装膜性能的影响[J]. 包装工程，2009，30(9)：10—12.
LI Hui，WANG Li-qiang，LU Li-xin. Inference of Microwave Treatment on Sodium Alginate Based Edible Packaging Film [J]. Packaging Engineering，2009，30(9)：10—12.

[3] 彭珊珊，江松坚. 调味料膜包装的研究[J]. 包装工程，2005，26(5)：93—94.
PENG Shan-shan，JIANG Song-jian. Study of Packaging of Flavoring with Film[J]. Packaging Engineering，2005，26(5)：93—94.

[4] 刘幸幸，王家俊，刘海龙，等. 壳聚糖/大豆分离蛋白复合包装膜的制备与表征[J]. 包装工程，2012，33(3)：46—50.
LIU Xing-xing，WANG Jia-jun，LIU Hai-long，et al. Preparation and Characterization of Chitos/Soy Protein Isolate Packaging Cornposite Film[J]. Packaging Engineering，2012，33(3) 46—50.

[5] 李灵，王建清. 壳聚糖双胍盐酸盐抑菌剂的合成及在包装上的应用[J]. 包装工程，2013，34(3)：26—31.
LI Ling，WANG Jian-qing. Synthesis of Antimicrobial Chitosan Biguanidine and Its Application in Packaging[J]. Packaging Engineering，2013，34(3)：26—31.

[6] 曹维强，王晶，陈鹏. 壳聚糖的构效关系及其在食品工业中的应用[J]. 食品研究与开发，2006，27(5)：165—168.
CAO Wei-qiang，WANG Jing，CHEN Peng. The Relationship of Chitosan Structure and Functional Properties and Its Application in Food Industry[J]. Food Research and Development，2006，27(5)：165—168.

[7] TABERI A，SEYFAN A，JALALINEZHAD S. Antimicrobial and Antifungal Effects of Acid and Water-soluble Chitosan Extracted from Indian Shrimp (Fenneropenaeus Indicus) Shell[J]. JFUMS，2013，3(1)：49—55.

[8] DING Fu-yuan，NIE Zhen，DENG Hong-bing. Antibacterial Hydrogel Coating by Eletrophoretic Co-deposition of Chitosan/Alkynyl Chitosan[J]. Carbohydrate Polymers，2013，98 (6)：1547—1552.

[9] 廖爱琳，吴晓萍，易蜀婷，等. 壳聚糖对金黄色葡萄球菌抑菌活性的研究[J]. 中国食物与营养，2011，17(4)：40—43.
LIAO Ai-lin，WU Xiao-ping，YI Shu-ting，et al. Study on Antimicrobial Activity of Chitosan Against Staphylococcus Aureus[J]. Food and Nutrition in China，2011，17(4)：40—43.

[10] 疏秀林，施庆珊，欧阳友生，等. 植物精油的抗菌特性及在食品工业中应用研究新进展[J]. 生物技术，2006，16(6)：89—92.
SHU Xiu-lin，SHI Qing-shan，OUYANG You-sheng，et al. New Developments of the Antimicrobial Activities of Essential Oils and Its Application in Food Industry[J]. Biotechnology，2006，16(6)：89—92.

[11] KARUPPIAH P，RAJARAM S. Antibacterial Effect of Allium Sativum Cloves and Zingiber Officinale Rhizomes Against Multiple-drug Resistant Clinical Pathogens[J]. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine，2012，2(8)：597—601.

[12] ALVES-SILVA J M，SANTOS S M D，PINTADO M E，et a1. Chemical Composition and in Vitro Antimicmbial，Antifungal

and Antioxidant Properties of Essential Oils Obtained from Some Herbs Widely Used in Portugal[J]. Food Control,2012,32(2):371—378.

[13] ELIZAQUIVEL P, SDNEHEZ G, AZNAR R. Application of Propidium Monoazide Quantitative for Selective Detection of Live Escherichia Coli O157: H17 in Vegetables after Inactivation by Essential Oils[J]. International Journal of Food Microbiology,2012,159:115—121.

[14] 邓靖,谭兴和,薛琼. 丁香精油β一环糊精微胶囊制备工艺条件的优化[J]. 包装工程,2010,31(11):19—22.
DENG Jing, TAN Xing-he, XUE Qiong. Optimization of Microcapsule Preparation Technology Condition of Clove Oil-β-Cyclodextrin[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(11):19—22.

[15] 吴传茂, 吴周和, 陈士英,等. 乌梅提取液的抑菌作用研究[J]. 食品工业,2000(3):11—13.
WU Chuan-mao, WU Zhou-he, CHEN Shi-ying, et al. The Antibacterial Activity of Dark Plum Preparation[J]. The Food Industry,2000(3):11—13.

[16] 王四维. 复合型抗菌膜保鲜虾的研究和应用[D]. 无锡:江南大学,2006.
WANG Si-wei. The Research and Application of Fresh Shrimp with Composite Antibacterial Film[D]. Wuxi:Jiangnan University,2006.

(上接第10页)

na Machine Press,2003.

[7] 王洪江,刘海军,耿忠德. 热成型容器及在包装中的应用[J]. 包装工程,2008,29(9):221—224.
WANG Hong-jiang, LIU Hai-jun, GENG Zhong-de. Thermoforming Container and Its Applications in Packaging[J]. Packaging Engineering,2008,29(9):221—224.

[8] MAGED G B. Multilayer Structures with Common Tie Layer: US,20110159297[P]. 2011-06-30.

[9] LANGE J, YVES W. Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging—a Review[J]. Packaging Technology and Science,2003,16:149—158.

[10] SHIMOYAMADA M. Usage Trend of Barrier Films as Flexible Packaging Materials[J]. Japan Packaging Technology Journal,2007,45(11):828-835.

[11] 金丽晓,张璐,杨喜棠. 高光泽高抗冲聚苯乙烯的结构与性能[J]. 合成树脂及塑料,2013,30(1):72—75.
JIN Li-xiao, ZHANG Lu, YANG Xi-tang. Structure and Properties of High Gloss and High Impact Polystyrene[J]. China Synthetic Resin and Plastics,2013,30(1):72—75.

[12] 刘先锋,洪剑城,卜海涛,等. PP和PS拉伸性能测试的影响因素研究[J]. 塑料工业,2009,37(8):48—50.
LIU Xian-feng, HONG Jian-cheng, BO Hai-tao, et al. Study on the Influencing Factors in the Tensile Property Test of PP and PS[J]. China Plastics Industry,2009,37(8):48—50.

[13] 邓可,卜海涛,洪剑城,等. 脆性材料哑铃形试样的应力分布及断裂位置研究[J]. 中国塑料,2009,23(2):88—92.
DENG Ke, BO Hai-tao, HONG Jian-cheng, et al. Study on the Stress Distribution and Fracture Location of Dumb-bell Specimens of Brittle Materials[J]. China Plastics, 2009, 23(2):88—92.

[14] 张金龙,马斐,陈昌青,等. 橡胶改性对PS力学性能的影响极其机理研究进展[J]. 广州化工,2010,38(6):16—19.
ZHANG Jin-long, MA Fei, CHEN Chang-qing, et al. Influence of Rubber on the Mechanical Properties of PS and Modification Mechanism[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2010, 38(6):16—19.

[15] SCHEIRS J, PRIDDY D B. 现代苯乙烯系聚合物[M]. 高明智,译. 北京:化学工业出版社,2004.
SCHEIRS J, PRIDDY D B. Modern Styrenic Polymers[M]. GAO Ming-zhi, Translated.Beijing: Chemical Industry Press, 2004.

[16] CIGNA G, LOMELINE P, MERLOLLI M. Impact Thermoplastics: Combined Role of Rubbery Phase Volume and Particle Size on Toughening Efficiency[J]. Journal of Applied Polymer Science,1989,37(6):1527—1540.

[17] GB/T 5009.60—2003,食品包装用聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯成型品卫生标准的分析方法[S].
GB/T 5009.60—2003, Method for Analysis of Hygienic Standard of Products of Polyethylene, Polystyrene and Polypropyrene for Food Packaging[S].

[18] GB 9689—1988,食品包装用聚苯乙烯成型品卫生标准[S].
GB 9689—1988, Hygienic Standard for Polystyrene Products Used as Food Containers and Tablewares[S].

[19] GB/T 5009.156—2003,食品用包装材料及其制品的浸泡试样方法通则[S].
GB/T 5009.156—2003, General Principle for the Determination of Migration of Packaging Materials and Their Products[S].

[20] GB 19302—2010,食品安全国家标准发酵乳[S].
GB 19302—2010, National Food Safety Standard Fermented Milk[S].

[21] 李向东,吕加平,乔成亚,等.后杀菌技术对延长搅拌型酸奶保质期的研究[J].食品与发酵工业,2008,34(6):146—151.
LI Xiang-dong, LYU Jia-ping, QAO Cheng-ya, et al. Study on the Post-sterilization Technology to Extended Shelf-life in Stirred Yoghurt Production[J]. Food and Fermentation Industries,2008,34(6):146—151.