

# 香芹酚/明胶/聚乙烯醇纤维膜的制备 及其抗氧化性能

刘毅<sup>1</sup>, 李柏良<sup>1</sup>, 高宝善<sup>1</sup>, 施学浅<sup>1</sup>, 胡君<sup>2</sup>, 舒祖菊<sup>1\*</sup>

(1. 安徽农业大学 轻纺工程与艺术学院, 安徽 合肥 230036; 2. 安徽启格包装材料有限公司, 安徽 淮南 232221)

**摘要:** 为了实现香芹酚 (CAR) 的缓释, 减缓食品的氧化变质进程, 以明胶 (GEL) 和聚乙烯醇 (PVA) 为基材, CAR 为抗氧化剂, 采用静电纺丝法制备了 CAR/GEL/PVA 纤维膜。通过 SEM、FTIR、XRD 对纤维膜进行了表征, 测定了纤维膜的抗氧化活性、缓释性能和橄榄油的过氧化值, 并考察了 CAR 添加量 (以纺丝溶液中 GEL 的质量为基准) 对纤维膜结构和性能的影响。结果表明, 随着 CAR 添加量的增加, 纺丝溶液的黏度增加, 电导率下降, 制备的纤维膜形貌由直径较小且分布均匀转变为直径较大且分布不均匀, 从而影响纤维膜的力学性能、抗氧化性能和缓释效果。Ritger-peppas 和 Weibull 模型能较好地拟合缓释过程, 其相关系数接近于 1, 释放规律遵循 Fickian 扩散机制, 且当 CAR 添加量为 5% 时, 纤维膜的缓释效果最佳。高 CAR 添加量的 CAR/GEL/PVA 纤维膜能在油脂类食物中缓慢释放, 具有较强的抗氧化活性。在 48 h 时, CAR 添加量为 20% 的纤维膜的 2,2-联苯基-1-苦基肼基自由基清除率为 82.4%, 比未添加 CAR 的纤维膜提升 50.4%, 可以有效降低橄榄油的过氧化值。

**关键词:** 香芹酚; 静电纺丝; 缓释性能; 抗氧化活性; 功能材料

中图分类号: TB484; TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 09-1910-09

## Fabrication and antioxidant properties of carvacrol/gelatin/polyvinyl alcohol fibrous membranes

LIU Yi<sup>1</sup>, LI Boliang<sup>1</sup>, GAO Baoshan<sup>1</sup>, SHI Xueqian<sup>1</sup>, HU Jun<sup>2</sup>, SHU Zuju<sup>1\*</sup>

(1. Textile Engineering and Academy of Art, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, Anhui, China; 2. Anhui Qige Packaging Materials Co., Ltd., Huainan 232221, Anhui, China)

**Abstract:** In order to achieve the sustained-release of carvacrol (CAR) and slow down the oxidative deterioration process in food, CAR/GEL/PVA fibrous membranes were prepared from gelatin (GEL), polyvinyl alcohol (PVA) and CAR via electrospinning, and characterized by SEM, FTIR and XRD. The antioxidant activity, slow-release performance and peroxide value of olive oil were analyzed, while the effect of CAR addition amount (based on the mass of GEL in spinning solution) on the structure and properties of the fibrous membranes was further investigated. The results showed that with the increase of CAR addition amount, the viscosity of the spinning solution increased and the electrical conductivity decreased, while the morphology of the prepared fibrous membrane changed from a smaller size with uniform distribution to a larger one with uneven distribution, thus affecting the mechanical properties, antioxidant activities and slow-release performance of the fibrous membranes. Ritger-peppas and Weibull models could fit the slow-release process well with a correlation coefficient close to 1, while the release followed Fickian diffusion mechanism. When 5% CAR was added, CAR/GEL/PVA fibrous membrane

收稿日期: 2022-12-04; 定用日期: 2023-03-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221110

基金项目: 安徽省自然科学基金面上项目 (2008085MC84); 安徽农业大学大学生创新创业训练计划项目 (X202210364581); 企业委托项目 (KJ2021124)

作者简介: 刘毅 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 3494295822@qq.com。联系人: 舒祖菊 (1972—), 女, 副教授, E-mail: shuzuju@ahau.edu.cn。

exhibited the best slow-release effect. At 48 h, The 2,2-biphenyl-1-picrylhydrazyl radical scavenging rate of the fibrous membrane with 20% CAR addition was 82.4%, 50.4% higher than that without CAR addition, and effectively reduced the peroxide value of olive oil.

**Key words:** carvacrol; electrospinning; slow-release performance; antioxidant activity; functional materials

随着中国经济的快速发展,人们的生活水平得到了巨大的改善,人们对食品的质量和安全的要求随之提高<sup>[1-2]</sup>。食品的质量和安全的与其包装密不可分。据统计,食品包装中塑料用量约占塑料总产量的四分之一,而传统的塑料极难降解,造成白色污染;其次,塑料加工过程中助剂的大量使用对人和动物的健康造成严重危害。随着人们环保意识的增强和限塑令的逐步颁发,人们更加关注塑料替代物——生物质可降解材料的研发<sup>[3-4]</sup>。

明胶(GEL)是制备可生物降解包装材料的主要生物聚合物之一,它是一种高相对分子质量(简称分子量)多肽,可从胶原蛋白中提取,而胶原蛋白是动物体内含量最丰富的蛋白质<sup>[5]</sup>。聚乙烯醇(PVA)无毒、可生物降解,具有优异的成膜性、生物相容性和机械性能。王竹等<sup>[6]</sup>研究了GEL与PVA共混制备复合膜,随着GEL含量的增加,PVA/GEL共混膜的拉伸强度和断裂伸长率都有所降低,但共混膜仍保持较好的力学性能和透光性。SUN等<sup>[7]</sup>研究发现,PVA和GEL共混形成的基体具有优异的热稳定性,GEL添加提高了基体的热稳定性和弹性模量。大量研究表明,GEL和PVA是食品包装优异的基材,但大多食品易氧化变质,添加活性组分赋予包装材料预防食品变质的功能,比直接在食品中添加活性组分更安全<sup>[8]</sup>。张莹莹<sup>[9]</sup>通过静电纺丝制备壳层为明胶,芯层为香芹酚/聚乙烯吡咯烷酮的纤维膜,其有阻隔性能,且明显地延缓鱼肉的货架期,但是纤维膜中可能含有残留的有毒溶剂二甲基甲酰胺(DMF),而且也未对香芹酚的释放性能和抗氧化活性进行分析,这在一定程度上限制了其在食品包装领域的应用。

香芹酚(CAR)是一种天然的单萜类化合物,是高效抗氧化物质之一,被广泛应用于食品保鲜领域<sup>[9]</sup>。而香芹酚自身的疏水性、高挥发性和见光易分解性,在一定程度上限制了其直接在食品包装中的应用<sup>[10]</sup>。目前,主要通过包封工艺来扩大香芹酚的应用,如通过纳米胶囊、纳米乳液和纳米纤维等<sup>[11]</sup>。传统的共混流延法虽然也可负载香芹酚,但由于流延膜结构的致密性,无法调控香芹酚的释放速率;同时,流延成型时溶剂蒸发需消耗能源,且在蒸发过程中无法完全去除膜内部的溶剂,不仅造成了资源的浪费,也对人体健康安全产生威胁<sup>[12]</sup>。静电纺

丝技术因具有可在室温下对活性物质进行封装、较低的生产成本和加工难度等优势而被广泛应用。静电纺丝膜是由具有纳米尺度的纤维组成的三维结构膜,此结构赋予纤维膜高比表面积、高封装效率和控释特性。通过静电纺丝技术可以制备具有抗氧化功能的活性包装,抗氧化活性包装可以分成清除包装和释放包装。清除包装是通过氧清除剂吸收氧气防止食品氧化,释放包装是将抗氧化剂释放到食物表面<sup>[13-14]</sup>。如ALTAN等<sup>[15]</sup>通过静电纺丝技术制备负载CAR的聚乳酸纤维膜,该纤维膜抑制霉菌和酵母菌的效率分别达到99.6%和91.3%,可有效延长面包的保质期。FONSECA等<sup>[16]</sup>制备了负载CAR的可溶性马铃薯淀粉纤维膜,当负载40%(体积分数)香芹酚时,该纤维膜的抗氧化活性高达83%。

橄榄油作为人们油脂摄入的来源之一,其中存在大量的不饱和脂肪酸,极易自氧化形成脂质氢过氧化物,氢过氧化物在橄榄油中的大量累积,加剧橄榄油的腐败、营养价值的损失,甚至产生有害物质,直接影响食品安全,危害人们的健康<sup>[17]</sup>。为了减缓橄榄油的氧化变质,应用静电纺丝技术将具有抗氧化活性的CAR负载于可生物降解的GEL和PVA基质中,开发CAR/GEL/PVA活性包装膜,通过对纤维膜的结构和性能进行测试和表征,探究CAR添加量对纤维膜的形貌、结构、性能以及橄榄油过氧化值的影响,以期应用于更多易氧化变质食品的包装,延长其货架期,减少食品的浪费,确保人们的健康,促进社会的可持续发展<sup>[18]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

明胶(GEL)、聚乙烯醇(PVA,1975型,醇解度92%~94%)、2,2-联苯基-1-苦基胍基(DPPH)、质量分数为1%淀粉指示剂、硫代硫酸钠、乙酸,AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;香芹酚(CAR),AR,上海笛柏生物科技有限公司;氯仿、无水乙醇,AR,西陇科技股份有限公司;橄榄油、碘化钾,AR,上海麦克林生化科技股份有限公司。

TL-Pro II型高压静电纺丝机,深圳市通力微纳科技有限公司;CP213型电子天平,上海奥豪斯仪器有限公司;UV-3600型紫外-可见分光光度计,日本Shimadzu公司;S-4800型扫描电子显微镜,日本

Hitachi 公司; GL-6250B 型水浴磁力搅拌器, 上海力辰邦西仪器科技有限公司; TENSOR 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Bruker 公司; XD-3 型 X 射线衍射仪, 北京普析通用仪器有限责任公司; DV2TLV 型数显黏度计, 美国 Brookfield 公司; CD-2 型电导率仪, 上海雷磁有限公司; DHG-9070 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海三发科学仪器有限公司; SHZ-A 型水浴恒温振荡器, 上海博讯实业有限公司; Strentek1510 型电子万能试验机, 济南兰光机电技术有限公司。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 纺丝溶液的配制

取 8 g PVA 溶解于 100 mL 去离子水中, 在 90 °C 下搅拌 2 h, 配成质量浓度为 80 g/L 的 PVA 溶液; 取 10 g GEL 溶解在 100 mL 质量分数 15% 的乙酸水溶液中, 在 40 °C 下搅拌 2 h, 配成质量浓度为 100 g/L 的 GEL 溶液; 将 CAR 添加到 GEL 溶液中, CAR 添加量(以 GEL 质量计, 下同)分别为 0%、5%、10%、15%、20%, 室温下搅拌 2 h, 配成 CAR/GEL 溶液, 再和 PVA 溶液按照体积比 1 : 4 混合, 在 25 °C 搅拌 2 h, 配制出不同 CAR 添加量 CAR/GEL/PVA 的纺丝溶液。

### 1.2.2 CAR/GEL/PVA 纤维膜的制备

用 10 mL 注射器分别取 8 mL 纺丝溶液, 使用内径为 0.57 mm 的针头进行单轴静电纺丝(图 1), 电压 17 kV; 纺丝温度 25 °C; 空气相对湿度 45%~50%; 纺丝间距 15 cm; 注射速度 1.0 mL/h; 接收轮转速 150 r/min, 以硅油纸为收集器, 纺丝 10 h, 然后将各组纤维膜放在 25 °C 电热恒温鼓风干燥箱中干燥 8 h, 去除残余溶剂, 待用<sup>[19]</sup>。各组纤维膜样品名分别以 CAR 添加量记为 0 CAR、5% CAR、10% CAR、15% CAR 和 20% CAR。

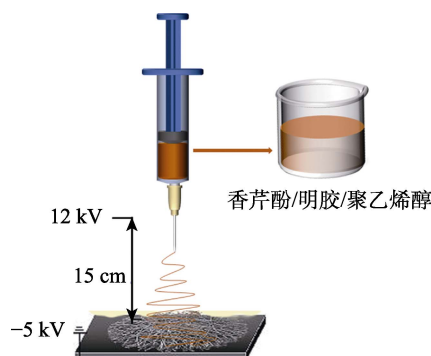


图 1 纤维膜的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fibrous membrane preparation

## 1.3 性能测试

### 1.3.1 纺丝溶液的黏度和电导率测定

用数显黏度计测量纺丝溶液黏度, 将黏度计调至水平状态, 选择转子型号为 3#, 调整转子高度,

使转子缓慢浸入纺丝溶液中, 然后设置转子的转速为 20 r/min, 待数据稳定后, 保存数据。

用电导率仪测试纺丝溶液的电导率, 电导电极为铂黑电极, 电极常数为 1.108。将纺丝溶液放置于 25 °C 的恒温水浴锅中, 将电导率仪的电导常数标定在 1.108, 将电极缓慢浸入纺丝溶液中进行测量, 待数据稳定后, 记录数据。

### 1.3.2 纤维膜 SEM 测定

各组纤维膜分别裁剪成 3 mm×3 mm 的样品, 依次贴在导电胶上喷金 30 s, 然后用 SEM 观察样品表面形貌, 拍照观察和记录分析。

### 1.3.3 纤维膜 ATR-FTIR 测定

将各组纤维膜裁成 30 mm×30 mm 的方形, 分别用傅里叶变换红外光谱仪的衰减全反射(ATR)模式对纤维膜扫描得到谱图, 分析纤维膜的官能团。波数范围为 4000~500 cm<sup>-1</sup>, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数为 6 次。

### 1.3.4 纤维膜 XRD 测定

将各组纤维膜裁成 2.0 cm×1.0 cm, 放在样品托盘中, 然后放在 X 射线衍射仪样品架上进行扫描。辐射源为铜靶, Cu K<sub>α</sub> 射线, λ=0.154 nm, 管电压 36 kV, 管电流 20 mA, 扫描范围在 5°~40°, 扫描速率为 4 (°)/min。

### 1.3.5 纤维膜力学性能测定

将各组纤维膜裁成 70 mm×10 mm 长方形, 每组准备 5 个平行试样, 用数字千分尺对纤维膜的厚度进行测量, 取平均值。测试前在 23 °C, 相对湿度 50% 的恒温恒湿箱中平衡 48 h, 用电子万能试验机进行拉伸性能测试, 夹具初始距离为 45 mm, 拉伸速率为 10 mm/min。

### 1.3.6 载药纤维膜释放性能测定

CAR 从载药纤维膜中的释放性能实验是在体积分数为 95% 的乙醇水溶液中进行的。首先, 称取 100 mg 各组负载 CAR 的纤维膜, 分别将纤维膜浸泡于 10 mL 体积分数为 95% 的乙醇水溶液中, 在 25 °C 的恒温振荡器中以 60 r/min 振动处理。在固定的时间间隔内取 2.5 mL 浸提液, 用紫外-可见分光光度计测其吸光度, 测试完成后在体系中补入等量的体积分数为 95% 的乙醇水溶液, 根据 CAR 标准曲线方程得到样液中 CAR 的质量浓度, 按公式(1)计算 CAR 的累积释放率(%)<sup>[20]</sup>。

$$\text{累积释放率}/\% = \frac{2.5 \sum \rho_{i-1} + 10 \rho_i}{m} \times 100 \quad (1)$$

其中:  $\rho_i$  为第  $i$  次取样时样液中 CAR 的质量浓度, g/L;  $m$  为纤维膜中 CAR 的质量, mg。

### 1.3.7 抗氧化活性测定

将 100 mg 各组纤维膜分别浸泡在 10 mL 浓度

为  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 的 DPPH 乙醇溶液 (简称 DPPH 溶液) 中, 在 25 °C 下放置一定时间, DPPH 溶液作为对照组<sup>[21-22]</sup>, 用紫外-可见分光光度计测量各组溶液在 517 nm 处的吸光度, DPPH 自由基清除率按公式 (2) 进行计算。

$$\text{DPPH 自由基清除率}/\% = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

其中:  $A_0$  是 DPPH 溶液在 517 nm 处的吸光度值;  $A_i$  是纤维膜浸泡在 DPPH 溶液后在 517 nm 处的吸光度值。

### 1.3.8 橄榄油的过氧化值 (POV) 测定

将 15 mL 橄榄油放入样品瓶中, 再加入 30 mg 各组纤维膜。以仅放入橄榄油的样品作为空白组。将所有样品瓶置于 25 °C 的温控培养箱中储存 28 d。根据 GB/T 5009.227—2016, 采用滴定法测定橄榄油的过氧化值。将储存后的橄榄油溶解在 30 mL 体积比为 2:3 的冰醋酸和氯仿的混合溶剂中, 然后加入 0.5 mL 饱和碘化钾水溶液, 将混合物在黑暗中摇动 3 min; 再将 100 mL 蒸馏水和 1.0 mL 淀粉指示剂添加到混合物中, 最后用 0.01 mol/L 的硫代硫酸钠滴定至蓝色消失, 记录硫代硫酸钠的消耗量<sup>[17]</sup>, 并按公式 (3) 计算橄榄油的 POV, 从而验证橄榄油的氧化程度。

$$\text{POV} = \frac{(V - V_0) \times C}{2m} \times 1000 \quad (3)$$

其中: POV 是过氧化值, mmol/kg;  $V$  是试样消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积, mL;  $V_0$  是空白试样消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积, mL;  $C$  是硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;  $m$  是试样的质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纺丝溶液的黏度和电导率分析

CAR/GEL/PVA 纺丝溶液的黏度和电导率见图 2。由图 2a 可知, 随着 CAR 添加量的增加, 溶液黏度逐渐增加, 表明 CAR 分子与 GEL/PVA 体系中的分子产生相互作用。一方面可能是由于 PVA 链的乙酰化基团被电离, 使 PVA 链呈负电荷<sup>[23]</sup>, 而 CAR 链段的酚羟基呈正电荷, 静电作用促进了 PVA 中的乙酰化基团与 CAR 上酚羟基的结合, 从而增加了溶液的黏度; 另一方面是由于 CAR 显著地增加了体系中的界面面积, 导致溶液黏度增加<sup>[24]</sup>。当 CAR 添加量分别为 0、5%、10%、15% 和 20% 时, 纺丝溶液的黏度分别为 0.20、0.29、0.55、1.45 和 3.56 Pa·s; CAR 添加量低于 15% 时纺丝溶液的黏度增长速率缓慢, 这可能由于 CAR 添加量较少时, CAR 中的酚羟基和 GEL 的氨基产生相互作用<sup>[25]</sup>, 仅有微量 CAR 的酚羟基和 PVA 的乙酰化基团发生结合。当 CAR

添加量为 15% 和 20% 时, 纺丝溶液的黏度快速增加, 相对于未添加 CAR 时分别增加了 1.25 和 3.36 Pa·s; 当 CAR 添加量较多时, CAR 酚羟基与 GEL 的氨基结合后, 仍有大量的 CAR 酚羟基和 PVA 的乙酰化基团结合, 导致纺丝溶液的黏度增长速率较快, 溶液黏度明显增大<sup>[26]</sup>。

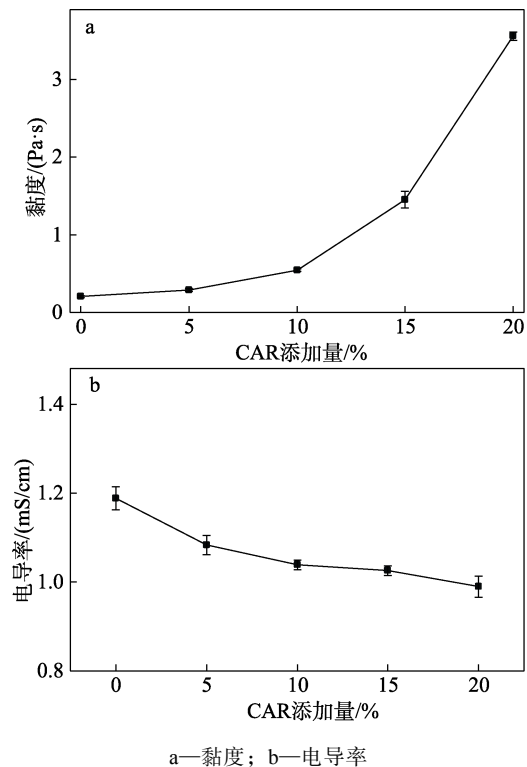


图 2 CAR/GEL/PVA 纺丝溶液的性质

Fig. 2 Properties of CAR/GEL/PVA spinning solutions

由图 2b 可知, 随着 CAR 添加量的增加, 纺丝溶液的电导率逐渐下降。电导率越高的纺丝溶液形成的射流所受到的电场力越大, 射流可以受到更强的拉伸力, 而电导率越低的纺丝溶液受到的拉伸力越小, 易引起纤维膜上产生较多的珠粒纤维<sup>[27-28]</sup>。随着 CAR 添加量的增加, 纺丝溶液的带电电荷密度降低, 这一方面是受 CAR 自身的亲脂性和较低的电导率密度的影响, 另一方面是因为 CAR 的添加改变了纺丝溶液的 pH, CAR 中具有酸性的酚羟基, 随着 CAR 添加量的增加, 纺丝溶液的 pH 降低<sup>[27]</sup>, 而溶液 pH 降低造成溶液中可电离基团数量下降<sup>[29]</sup>, 此时, 随着 CAR 添加量的增加, 纺丝溶液电导率出现下降趋势。

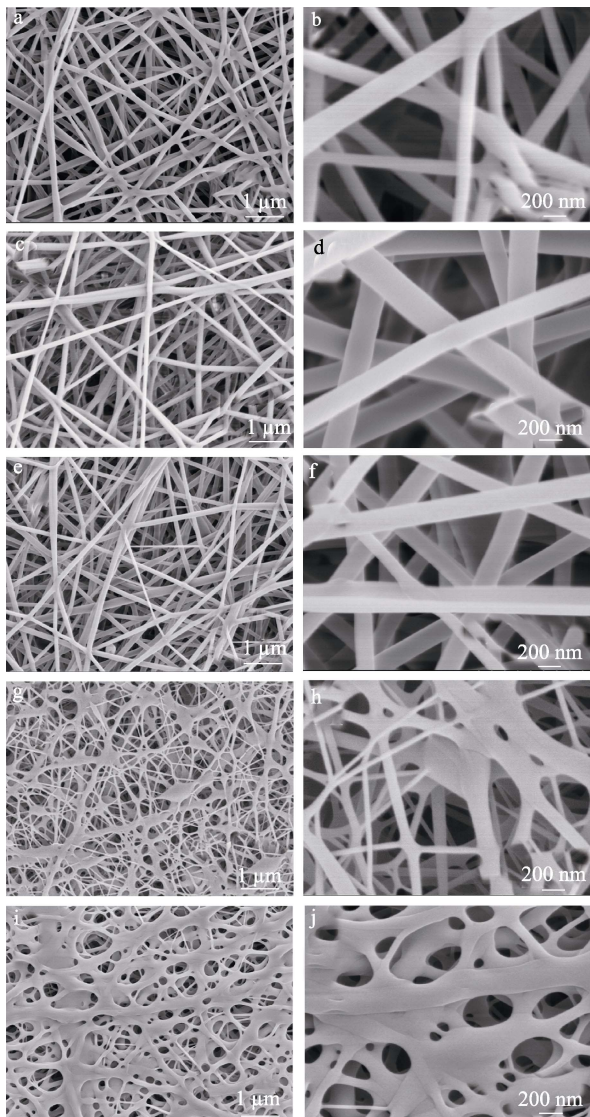
### 2.2 纤维膜的微观形貌分析

图 3 是不同 CAR 添加量的 CAR/GEL/PVA 纤维膜的 SEM 图。

由图 3a、b 可知, 未添加 CAR 的纤维膜呈现网状交叉结构, 纳米纤维大小均匀, 直径为 100~200 nm, 这是因为纺丝溶液黏度低, 电导率较高, 静电场力



可有效克服纺丝溶液的聚合物分子链之间的相互作用力, 纤维被有效拉伸, 从而形成直径较细、大小均匀的纳米纤维<sup>[30]</sup>。由图 3c~f 可知, 5% CAR 和 10% CAR 中纳米纤维大小均匀, 但相对于 0 CAR, 纤维明显变粗, 这是因为 CAR 添加量为 5% 和 10% 的纺丝溶液黏度增加, 电导率减小, 静电场力较难克服纺丝溶液中聚合物分子链之间的作用力, 从而阻碍了纤维的拉伸<sup>[31]</sup>。



a、b—0 CAR; c、d—5% CAR; e、f—10% CAR; g、h—15% CAR; i、j—20% CAR

图 3 CAR/GEL/PVA 纤维膜的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of CAR/GEL/PVA fibrous membranes

由图 3g、h 可见, 15% CAR 中纤维直径明显增大, 且大小极不均匀, 出现大量的纺锤体, 且有少量断裂的纤维, 这是由于纺丝溶液黏度快速增加, 导致射流不稳定, 且静电场力更难克服纺丝溶液中聚合物分子链之间的相互作用力, 导致纤维未被有效拉伸; 产生了少量断裂和直径不均匀的纤维。由

图 3i、j 可见, 20% CAR 中纤维直径进一步增大, 未形成珠粒, 纤维黏结严重, 这是因为纺丝溶液黏度极高, 电导率较低, 且 CAR 增强了聚合物分子链之间的相互作用力, 导致静电场力无法克服聚合物分子链之间的作用力, 使得纤维还未被拉伸就被收集<sup>[32]</sup>。可以发现各组纤维表面光滑且无珠粒, 表明 CAR 较好地分布在纤维中。

### 2.3 纤维膜的 FTIR 表征

不同 CAR 添加量的纤维膜的 FTIR 谱图如图 4 所示。

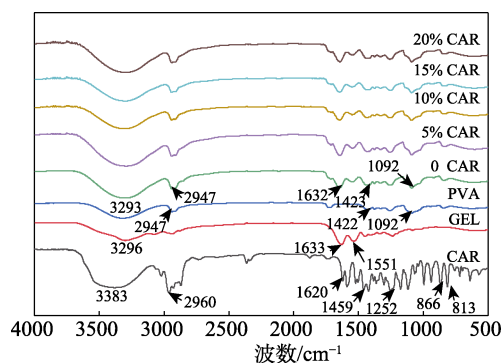


图 4 CAR/GEL/PVA 纤维膜的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of CAR/GEL/PVA fibrous membranes

由图 4 可见, 1551  $\text{cm}^{-1}$  (酰胺 II 的 N—H 弯曲和 C—H 的拉伸) 处峰和 1633  $\text{cm}^{-1}$  (酰胺 I) 处尖峰是 GEL 的特征吸收峰; PVA 在 1092 (C—O—C 键的伸缩振动)、1422 (C—O 键的伸缩振动)、2947 (C—H 键的伸缩振动) 和 3296  $\text{cm}^{-1}$  (—OH 的伸缩振动) 处出现特征吸收峰<sup>[33]</sup>。香芹酚的特征吸收峰出现在 3383 (—OH 的伸缩振动)、2960  $\text{cm}^{-1}$  (C—H 键的伸缩振动); 1620、1459  $\text{cm}^{-1}$  (芳族 C=C 键的伸缩振动); 1252  $\text{cm}^{-1}$  (C—O 键的拉伸); 866 和 813  $\text{cm}^{-1}$  (芳环 C=C 键的伸缩振动)。0 CAR 的特征峰分别在 3293、2947、1632、1423 和 1092  $\text{cm}^{-1}$ , 与 PVA 和 GEL 的特征峰相对应。同时发现, CAR 的添加并未使纤维膜出现新的峰, 且添加 CAR 前后的 GEL/PVA 纤维膜的 FTIR 谱图基本相似, 这是由于 CAR 添加量较少, 且大部分 CAR 在纤维膜深处, 膜的表面检测不到 CAR 的特征峰, 这也为纤维膜的缓释提供了可能<sup>[34]</sup>。

### 2.4 纤维膜的 XRD 分析

为了分析 CAR 添加量对 CAR/GEL/PVA 纤维膜结晶结构的影响, 对各组纤维膜进行了 XRD 表征与分析, 结果见图 5。

由图 5 可知,  $2\theta=20.7^\circ$  附近出现了 GEL 的特征峰,  $2\theta=19.3^\circ$  附近出现了 PVA 的特征峰, 而各组 CAR/GEL/PVA 纤维膜均在  $2\theta=19.3^\circ$  附近出现了特

征峰,且未随 CAR 添加量的变化而位移,由此可以发现,纤维膜特征峰的位置主要取决于 PVA,可能是由于纺丝溶液配方中 PVA 体积分数为 80%。由图 5 亦可见,经过静电纺丝后,0 CAR 纤维膜的峰强度降低,即结晶度降低<sup>[35]</sup>。在  $2\theta=8.9^\circ$  附近对应 CAR 的特征衍射峰在 CAR/GEL/PVA 纤维膜中未出现,说明香芹酚由结晶态转化成了非晶态,这归因于非晶化效应,在静电纺丝过程中,纺丝溶液在高压电场中快速拉伸,纺丝溶液从液体到固体快速转变,溶剂快速挥发<sup>[36]</sup>。随着 CAR 添加量的增加, $2\theta=19.3^\circ$  附近特征峰的强度发生了变化,可能是添加的 CAR 和明胶发挥了协同作用。CAR 的添加会增加纺丝液黏度,影响纤维膜的纺丝效果,直接影响 CAR/GEL/PVA 纤维内部结构的规整程度;纤维膜结构越规整,结晶度越高, $2\theta=19.3^\circ$  附近的特征峰强度也就越高;CAR 添加量较低时,随着 CAR 添加量增加,纤维膜结构规整,结晶度高,而 CAR 添加量较多时,明胶溶液占比下降,而酸性溶剂会在一定程度上破坏结晶结构<sup>[37-39]</sup>。

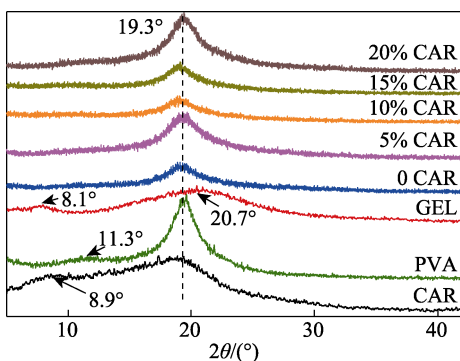


图 5 CAR/GEL/PVA 纤维膜的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of CAR/GEL/PVA fibrous membranes

### 2.5 纤维膜的力学性能分析

为了分析 CAR 添加量对 CAR/GEL/PVA 纤维膜力学性能的影响,对各组纤维膜进行了拉伸性能测试与分析,结果见表 1。

表 1 CAR/GEL/PVA 纤维膜的力学性能

Table 1 Mechanical properties of CAR/GEL/PVA fibrous membranes

CAR 添加量/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/MPa
0	2.77±0.38	37.70±9.00	9.88±2.61
5	2.38±0.38	39.27±9.11	5.22±1.71
10	2.10±0.30	42.71±4.34	2.75±0.45
15	1.79±0.31	39.29±9.14	3.42±0.69
20	1.84±0.28	40.70±12.70	4.05±1.48

如表 1 所示,随着 CAR 的添加,纤维膜的拉伸

强度和弹性模量有所下降,断裂伸长率有所上升。CAR 添加量为 5%、10%、15%和 20%时,纤维膜的拉伸强度分别比 0 CAR 纤维膜降低了 14.08%、24.19%、35.38%和 33.57%。CAR 的添加导致纤维膜的拉伸强度降低,可能是由于 CAR 降低了 GEL 和 PVA 的相容性,减弱了 GEL 和 PVA 之间的氢键作用;此外,从图 3 可以发现,随着 CAR 添加量的增大,纤维膜中纤维直径增大、纤维均匀性下降,这也造成了纤维膜的局部应力的集中,从而降低了纤维膜的拉伸强度。相对于 0 CAR 纤维膜,各组纤维膜的弹性模量分别降低了 47.17%、72.17%、65.38%和 59.01%;各组纤维膜的断裂伸长率分别提升了 4.16%、13.29%、4.22%和 7.96%,表明 CAR 在纤维膜中起到了增塑剂的作用,在一定程度上增强了纳米纤维膜的柔韧性。由此可知,CAR 对纤维膜的力学性能有一定的影响,但不影响抗氧化纤维膜的使用性能。

### 2.6 纤维膜中 CAR 的释放性能分析

为了明确在模拟液中 CAR 从纤维膜中释放的规律,分别将不同 CAR 添加量的纤维膜放在体积分数为 95%的乙醇水溶液中,在不同的时间点测定 CAR 的释放量,得到累积释放曲线,结果见图 6。

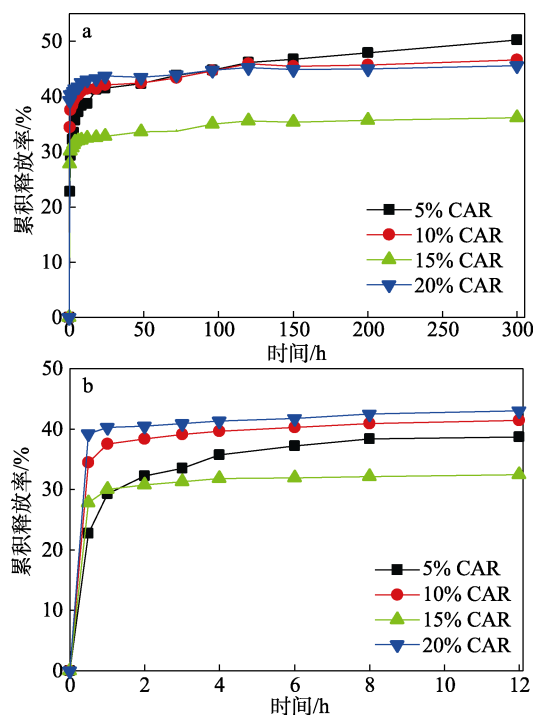


图 6 CAR/GEL/PVA 纤维膜累积释放曲线

Fig. 6 Cumulative release profiles of CAR/GEL/PVA fibrous membranes

从图 6a 可以看出,各组纤维膜中 CAR 的释放速率变化趋势一致。由图 6b 可知,CAR 于前 1 h 发生突释,这是由于静电纺丝制备的纳米纤维膜有较高的比表面积,在纳米纤维膜表面的 CAR 会快速

释放。2 h 时, CAR 的释放速率降低, 开始缓慢释放, 这是由于 CAR 在纳米纤维膜内部, 需要从 GEL/PVA 基质中逐步释放, 从而使得 CAR 的释放时间延长, GEL/PVA 基质对 CAR 的长时间释放起到了控释的作用。此时, 15% CAR 纤维膜的累积释放率相对稳定, 为 30.75% (2 h)。4 h 时, 5% CAR 纤维膜的累积释放速率才相对稳定。

由图 6a 可知, 300 h 时, CAR 添加量分别为 5%、10%、15% 和 20% 的纤维膜的累积释放率依次为 50.28%、46.67%、36.14%、45.54%, 其中, 15% CAR 组的累积释放率最低, 相较于 2 h 时的累积释放率只增加 5.39%; 而 5% CAR 组的累积释放率增加 18.09%。由 SEM 可知, 15% CAR 纤维膜中具有大量断裂的纤维和较多的细小纤维, 因而造成 CAR 快速释放和 CAR 包封量降低。综上可知, CAR 添加量为 5% 时纤维膜的缓释效果最佳。

为了明确 CAR 在纳米纤维膜中的释放机理, 选用 6 种经典的释放动力学模型 (Ritger-peppas、Zero-order、First-order、Higuchi、Hixson-Crowell 和 Weibull) 对释放数据进行拟合, 结果见表 2。

表 2 各组纤维膜中 CAR 的释放模型和相关参数  
Table 2 Release models and related parameters of CAR in each group of fiber membrane

模型	方程	参数	5% CAR	10% CAR	15% CAR	20% CAR
Ritger-peppas	$M_t/M_\infty = kt^n$	$k$	0.561	0.792	0.824	0.880
		$n$	0.147	0.053	0.044	0.027
		$R^2$	0.985	0.998	0.998	0.999
Zero-order	$M_t/M_\infty = kt$	$k$	0.002	0.001	0.001	0.001
		$R^2$	0.121	0.121	0.095	0.040
First-order	$M_t/M_\infty = Ae^{-kt}$	$k$	1.019	3.008	3.307	4.549
		$A$	0.840	0.909	0.922	0.948
		$R^2$	0.847	0.936	0.953	0.974
Higuchi	$M_t/M_\infty = kt^{1/2}$	$k$	0.033	0.023	0.011	0.007
		$R^2$	0.552	0.822	0.822	0.794
Hixson-Crowell	$(1-M_t/M_\infty)^{1/3} = kt^{1/2}$	$k$	0.002	0.579	0.556	0.487
		$R^2$	0.784	0.657	0.637	0.502
		$A$	1.489	1.532	1.531	1.558
Weibull	$M_t/M_\infty = A \{1 - \exp[-k(t-t_c)^b]\}$	$k$	0.006	0.007	0.008	1.558
		$b$	1.115	0.058	0.049	0.007
		$R^2$	0.718	0.997	0.997	0.999
		$t_c$				

注:  $M_t$  为在  $t$  时间内的累积释放量;  $M_\infty$  为释放达到平衡时的累积释放量;  $M_t/M_\infty$  为  $t$  时的累积释放率;  $t$  为释放时间, h;  $A$ 、 $k$ 、 $n$ 、 $b$ 、 $t_c$  为模型的参数。

采用 Ritger-peppas 模型可以预判出 CAR 在纤维膜基质 GEL/PVA 中的释放机理<sup>[40]</sup>。该模型的释放指数 ( $n$ ) 表征不同的释放机理: 当  $n \leq 0.45$  时,

CAR 的释放方式以 Fickian 扩散为主; 当  $0.45 < n < 0.89$ , CAR 的释放方式以非 Fickian 扩散为主, 表明是扩散和溶蚀机制共同作用; 当  $n \geq 0.89$ , CAR 的释放方式以溶蚀为主。Weibull 的释放指数 ( $b$  值) 也可以表征 CAR 的释放机制, 当  $b \leq 0.75$  时, CAR 的释放方式以 Fickian 扩散为主; 当  $0.75 < b < 1$  时, 释放方式以溶蚀为主; 当  $b \geq 1$  时, 释放机制复杂。由表 2 可见, Ritger-peppas 模型和 Weibull 模型拟合结果的相关系数 ( $R^2$ ) 最接近于 1, 能较好地拟合缓释过程。不同含量 CAR 的纳米纤维膜 Ritger-peppas 模型的拟合结果中释放指数均小于 0.45, 且  $R^2$  均大于 0.95, 故 CAR/GEL/PVA 纤维膜中 CAR 的释放规律以 Fickian 扩散机制为主。当 CAR 添加量为 5% 时, Weibull 模型拟合结果的  $R^2$  为 0.718, 释放指数大于 1, 表明 CAR 添加量为 5% 时, 在模拟液中 CAR 的释放机制复杂; 当 CAR 添加量为 10%~20% 时, Weibull 模型释放指数均小于 0.75, 且拟合结果的  $R^2$  均大于 0.99, 进一步验证了 CAR 添加量为 10%~15% 时, 在模拟液中 CAR 的释放以 Fickian 扩散为主。

### 2.7 纤维膜的抗氧化活性分析

CAR/GEL/PVA 纤维膜的 DPPH 自由基清除率如图 7 所示。

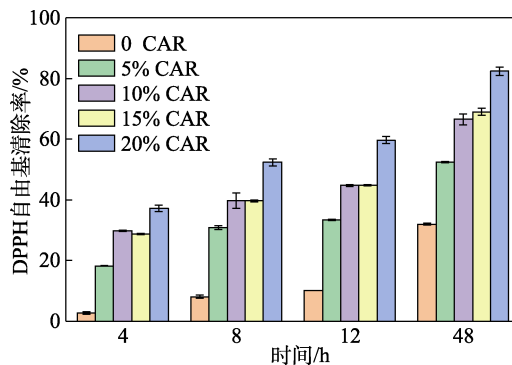


图 7 CAR/GEL/PVA 纤维膜的 DPPH 自由基清除率  
Fig. 7 Scavenging rates of CAR/GEL/PVA fibrous membranes for DPPH free radical

由图 7 可见, 当 CAR 添加量为 20% 时, 4 h 时纤维膜的 DPPH 自由基清除率为 37.2%, 比未添加 CAR 时的 2.7% 提升 34.5%; 随着释放时间的延长, 各组纤维膜的 DPPH 自由基清除率均增加; 当 48 h 时该纤维膜的 DPPH 自由基清除率为 82.4%, 比未添加 CAR 的纤维膜的 32.0% 提升 50.4%。结果表明, 随着 CAR 添加量的增加, 纤维膜的 DPPH 自由基清除率逐渐增大, 且随着释放时间的延长, 溶液中累积了越来越多的 CAR, 说明静电纺丝纳米纤维膜可以有效包覆 CAR, 使具有高效抗氧化活性的 CAR 持续发挥作用。



## 2.8 橄榄油的过氧化值分析

食用油的氧化程度可以通过其自身的 POV 来进行评估, POV 大小可以用来判断食用油的腐败情况, POV 越大, 食用油腐败越严重, 食用油在氧化初期会产生大量的氢过氧化物<sup>[41-42]</sup>。图 8 为纤维膜对 25 °C 储藏环境中橄榄油 POV 的影响。由图 8 可以看出, 随着储藏天数的增加, 橄榄油的 POV 均增大; 7~28 d, 含 15% CAR 和 20% CAR 的橄榄油 POV 相对于空白组橄榄油有显著的降低 ( $p < 0.05$ ), 而含 0 CAR 的橄榄油 POV 相对于空白组橄榄油未出现较大的差异 ( $p > 0.05$ ); 第 7 d 时, 空白组橄榄油的 POV 为(3.500±0.411) mmol/kg, 含 20% CAR 的橄榄油 POV 仅为(2.611±0.566) mmol/kg; 第 14 d 时, 橄榄油快速氧化, 空白组 POV 为(11.240±0.622) mmol/kg, 含 20% CAR 橄榄油的 POV 为(9.310±0.898) mmol/kg; 第 28 d 时, 空白组的 POV 为(21.452±1.532) mmol/kg, 含 20% CAR 的橄榄油 POV 为(17.579±1.123) mmol/kg。孙达等<sup>[43]</sup>通过在橄榄油中添加具有抗氧化活性的脂溶性茶多酚, 在第 5 d 时, 该橄榄油 POV 达到 29.22 mmol/kg。随着纳米纤维膜中 CAR 含量的增加, 对橄榄油的氢过氧化物的产生有高效的抑制作用, 这是由于纤维膜中的 CAR 具有高效的抗氧化活性且具有缓释效果, 可以抑制橄榄油中过氧化物的产生。

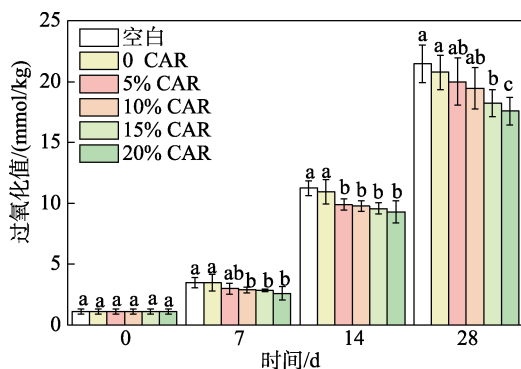


图 8 CAR/GEL/PVA 纤维膜的 POV

Fig. 8 POV of CAR/GEL/PVA fibrous membranes

## 3 结论

(1) 以 GEL 和 PVA 为基材, CAR 为抗氧化剂, 通过静电纺丝法成功制备 CAR/GEL/PVA 纤维膜。各组 CAR/GEL/PVA 纤维膜的分子结构和结晶结构并未受到 CAR 添加量的影响, 但 CAR 添加量直接影响纺丝溶液的黏度和电导率, 从而影响纤维的形貌, 当 CAR 添加量  $\geq 15\%$  后, 纤维膜中纤维直径较大且分布不均匀。

(2) 通过常用的 6 种释放动力学模型拟合 CAR

在体积分数 95% 的乙醇水溶液中的释放行为, 发现 Ritger-peppas 和 Weibull 模型的相关系数最接近于 1, 且遵循 Fickian 释放规律, 当 CAR 添加量为 5% 时纤维膜的缓释效果最佳。

(3) 随着 CAR 添加量的增加, 纤维膜的抗氧化活性增大, 且能缓释释放; CAR 添加量为 20% 的纤维膜在 48 h 时的 DPPH 自由基清除率比未添加 CAR 的纤维膜提升 50.4%; 同时, CAR 的添加能有效降低橄榄油的过氧化值, 延长橄榄油的货架期。

## 参考文献:

- [1] WANG F (王芳), SUN X H (孙晓红), TAO G C (陶光灿). Progress in risk ranking for food safety in China[J]. Food Science (食品科学), 2021, 42(21): 271-277.
- [2] LIU R D, PIENIAK Z, VERBEKE W. Consumers' attitudes and behaviour towards safe food in China: A review[J]. Food Control, 2013, 33(1): 93-104.
- [3] LAN M Y (蓝敏怡), LI H R (李会茹), HU L X (胡立新), et al. A review of the environmental pollution of food plastic packaging materials[J]. Asian Journal of Ecotoxicology (生理毒理学报), 2021, 16(5): 186-210.
- [4] ZHU Q M (朱清梅), CHEN X Q (陈秀琼), LI D Z (李东泽), et al. Research progress on transparent and high barrier PVA coatings for flexible food packaging[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(9): 1729-1738.
- [5] ZHANG Q L (张群利), LUO H (罗灏), CUI L L (崔琳琳), et al. Preparation and performance of fish scale gelatin/chitosan/lavender essential oil antibacterial composite film[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(11): 2259-2267.
- [6] WANG Z (王竹), WANG Y (汪洋), LIU Y (刘耘), et al. Preparation and property of PVA /gelatin blends[J]. Plastics (塑料), 2017, 46(6): 17-19.
- [7] SUN M W, WANG Y J, YAO L H, et al. Fabrication and characterization of felatin/polyvinyl alcohol composite scaffold[J]. Polymers, 2022, 14(7): 14.
- [8] PARIN F N, TERZIOGLU P, SICAK Y, et al. Pine honey-loaded electrospun poly(vinyl alcohol)/gelatin nanofibers with antioxidant properties[J]. Journal of the Textile Institute, 2021, 112(4): 628-635.
- [9] ZHANG Y Y (张莹莹). Electrospinning preparation of nanofiber material and its application in sea bass storage and preservation[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University (上海海洋大学), 2022.
- [10] KAMIMURA J A, SANTOS E H, HILL L E, et al. Antimicrobial and antioxidant activities of carvacrol microencapsulated in hydroxypropyl-beta-cyclodextrin[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 57(2): 701-709.
- [11] HUSSEIN J, EL-BANNA M, MAHMOUD K F, et al. The therapeutic effect of nano-encapsulated and nano-emulsion forms of carvacrol on experimental liver fibrosis[J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2017, 90: 880-887.
- [12] ORDONEZ R, ATARES L, CHIRALT A. Properties of PLA films with cinnamic acid: Effect of the processing method[J]. Food and Bioproducts Processing, 2022, 133: 25-33.
- [13] KUAI L Y, LIU F, CHIOU B R, et al. Controlled release of antioxidants from active food packaging: A review[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 120: 106992.
- [14] LAI W F. Design of polymeric films for antioxidant active food packaging[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(1): 12.
- [15] ALTAN A, AYTAC Z, UYAR T. Carvacrol loaded electrospun fibrous



- films from zein and poly(lactic acid) for active food packaging[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 81: 48-59.
- [16] FONSECA L M, CRUXEN C E D S, BRUNI G P, *et al.* Development of antimicrobial and antioxidant electrospun soluble potato starch nanofibers loaded with carvacrol[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 139: 1182-1190.
- [17] WANG S, XIA P, WANG S Z, *et al.* Packaging films formulated with gelatin and anthocyanins nanocomplexes: Physical properties, antioxidant activity and its application for olive oil protection[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 96: 617-624.
- [18] IVANA L, VULIC J, JASNA I. Antioxidant activity of PLA/PCL films loaded with thymol and/or carvacrol using scCO<sub>2</sub> for active food packaging[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 26(1): 100578.
- [19] ZHOU Y (周颖). Preparation of gelatin/essential oil nanofiber and its application in food packaging[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology (广东工业大学), 2020.
- [20] TAMPAU A, GONZALEZ-MARTINEZ C, CHIRALT A. Polyvinyl alcohol-based materials encapsulating carvacrol obtained by solvent casting and electrospinning[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2020, 153: 104603.
- [21] HEI S R, JIANG L, LIU J, *et al.* Electrospun PVA/gelatin based nanofiber membranes with synergistic antibacterial performance[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 637: 128196.
- [22] LAN X Z, LIU Y R, WANG Y Q, *et al.* Coaxial electrospun PVA/PCL nanofibers with dual release of tea polyphenols and *ε*-poly(L-lysine) as antioxidant and antibacterial wound dressing materials[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2021, 601: 120525.
- [23] WISNIEWAKA M, BOGATYROV V, OSTOLSKA I, *et al.* Impact of poly(vinyl alcohol) adsorption on the surface characteristics of mixed oxide Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>[J]. *Adsorption*, 2016, 22(4): 417-423.
- [24] SANCHEZ-GONZALEZ L, VARGAS M, GONZALEZ-MARTINEZ C, *et al.* Characterization of edible films based on hydroxypropylmethylcellulose and tea tree essential oil[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(8): 2102-2109.
- [25] LIU Y Y, ZHANG Y F, ZHEN M Y, *et al.* Effect of catechin and tannins on the structural and functional properties of sodium alginate/gelatin/poly(vinylalcohol) blend films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 135: 108141.
- [26] KAVOOSI G, BORDBAR Z, DADFAR S M. Preparation and characterization of a novel gelatin-poly(vinyl alcohol)hydrogel film loaded with zataria multiflora essential oil for antibacterial-antioxidant wound-dressing applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(39): 45351.
- [27] HOMAYOUNI H, KAVOOSI G, NASSIRI S M. Physicochemical, antioxidant and antibacterial properties of dispersion made from tapioca and gelatinized tapioca starch incorporated with carvacrol[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017, 77: 503-509.
- [28] KUTZLI I, GIBIS M, BAIER S K, *et al.* Electrospinning of whey and soy protein mixed with maltodextrin-influence of protein type and ratio on the production and morphology of fibers[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 93: 206-214.
- [29] NITA L E, CHIRIAC A P, NEAMTU I. Study of a binary interpenetrated polymeric complex by correlation of rheological parameters with zeta potential and conductivity[J]. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2010, 76(1): 70-75.
- [30] HAO Z Q (郝中乾), WANG M T (王曼婷), ZHANG C G (张成桂), *et al.* Preparation and performance of core-shell structure fiber membranes loaded with active components[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2465-2470, 2545.
- [31] ZHAO Y L (赵以勒), SHEN C Y (沈超怡), WU M L (邬梦露), *et al.* Preparation of THY/HPβ-CD-loaded nanofiber membranes and its application in freshness preservation[J]. *Packaging Engineering (包装工程)*, 2023, 44(1): 175-184.
- [32] LIU F, SARICA O G L, AVENA-BUSTILLOS R J, *et al.* Antimicrobial carvacrol in solution blow-spun fish-skin gelatin nanofibers[J]. *Journal of Food Science*, 2018, 83(4): 984-991.
- [33] PARIN F N, ULLAH A, YESILYURT A, *et al.* Development of PVA-psyllium husk meshes *via* emulsion electrospinning: Preparation, characterization, and antibacterial activity[J]. *Polymers*, 2022, 14(7): 16.
- [34] ALTAN A, CAYIR O. Encapsulation of carvacrol into ultrafine fibrous zein films *via* electrospinning for active packaging[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 26: 100581.
- [35] OLIVERIRA J E, MATTOSE L H C, ORTS W J, *et al.* Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: A comparative study[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, 2013: 409572.
- [36] WEN Y (温雁). Study on preparation and properties of electrospun aquila extract nanofiber membrane[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2021.
- [37] SARHAN W A, AZZAZY H, EI-SHERBINY I M. The effect of increasing honey concentration on the properties of the honey/polyvinyl alcohol/chitosan nanofibers[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, 67: 276-284.
- [38] KI C S, BAEK D H, GANG K D, *et al.* Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution[J]. *Polymer*, 2005, 46(14): 5094-5102.
- [39] CHENG Z L, QIN X X, LIU Z, *et al.* Electrospinning preparation and mechanical properties of PVA/HNTs composite nanofibers[J]. *Polymers for Advanced Technology*, 2017, 28(6): 768-774.
- [40] LV J P, LI X Z, YIN H J, *et al.* Controlled release of vancomycin hydrochloride from a composite structure of polymeric films and porous fibers on implants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 325: 601-610.
- [41] AYTAC Z, KUSKU S L, DURGUN E, *et al.* Encapsulation of gallic acid/cyclodextrin inclusion complex in electrospun polylactic acid nanofibers: Release behavior and antioxidant activity of gallic acid[J]. *Materials Science and Engineering*, 2016, 63: 231-239.
- [42] STOLL L, SILVA A A S, IAHNKE A, *et al.* Active biodegradable film with encapsulated anthocyanins: Effect on the quality attributes of extra-virgin olive oil during storage[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2017, 41(6): 8.
- [43] SUN D (孙达), ZHANG S K (张士康), ZHU Y J (朱跃进), *et al.* Study on antioxidant activity of lipid-soluble tea polyphenol in lipid[J]. *Cereals & Oils (粮食与油脂)*, 2014, 27(1): 42-45.