

负载茶多酚的壳聚糖-聚乙烯吡咯烷酮水凝胶膜的表征及其pH响应释放

崔琢玉 李洋 冯鑫 胡泽茜

Characterization and pH-response release of chitosan-polyvinylpyrrolidone hydrogel films loaded with tea polyphenols

CUI Zhuoyu, LI Yang, FENG Xin, HU Zexi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230417.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

醇辅助还原法可控制备Cu@Ag核壳颗粒及其抗氧化性能

Fabrication and anti-oxidation abilities of Cu@Ag core-shell nanoparticles by polyol-assisted method

复合材料学报. 2017, 34(6): 1278-1284 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160913.002>

硅酸钙-海藻酸钙复合水凝胶膜的制备及表征

Preparation and characterization of calcium silicate-calcium alginate composite hydrogel film

复合材料学报. 2017, 34(11): 2401-2406 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170302.006>

以电纺丝蛋白纤维为模板的pH响应性介孔SiO₂纳米管的制备及药物释放

Preparation and drug release of pH-responsive mesoporous SiO₂ nanotubes by electrospun silk fibroin nanofibers as templates

复合材料学报. 2020, 37(1): 173-181 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190417.001>

磺胺嘧啶银/聚乙烯醇水凝胶复合材料的制备及性能表征

Preparation and properties of sulfadiazine Ag/polyvinyl alcohol hydrogel composites

复合材料学报. 2017, 34(12): 2668-2673 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170310.002>

负载纳米银/石墨烯复合物的海藻酸钠水凝胶薄膜的制备及应用

Preparation and application of sodium alginate hydrogel film loaded with nano-silver/graphene composite

复合材料学报. 2021, 38(9): 3016-3025 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201214.002>

液态SiBCN前驱体转化陶瓷的抗氧化性能及机制

Oxidation behavior and mechanism of SiBCN ceramics derived from liquid polymer precursor

复合材料学报. 2019, 36(4): 905-913 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180827.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230417.002

负载茶多酚的壳聚糖-聚乙烯吡咯烷酮水凝胶膜的表征及其 pH 响应释放



分享本文

崔琢玉, 李洋*, 冯鑫, 胡泽茜

(东北林业大学 工程技术学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 为提高活性物质的利用率, 选取壳聚糖、聚乙烯吡咯烷酮作为基材, 以甘油为增塑剂、戊二醛为交联剂、茶多酚为抗氧化剂制备了具有 pH 响应的负载茶多酚的壳聚糖-聚乙烯吡咯烷酮水凝胶膜。通过 SEM、FTIR 表征薄膜的微观结构, 测试了薄膜的水蒸气透过率、力学性能、溶胀度、凝胶含量及抗氧化能力, 进而通过测定不同 pH 值环境下水凝胶膜中茶多酚的释放速率, 探究其 pH 响应性, 构建动力学模型确定茶多酚的释放规律。结果表明: 交联剂与壳聚糖之间的相互作用形成了稳定的水凝胶结构, 而茶多酚的加入使各组分之间的交联强度进一步提高, 结构更加稳定; 交联剂和茶多酚的加入在整体上改善了薄膜的理化性质, 水凝胶膜水蒸气透过率为 $(0.159 \pm 0.010) \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 、抗拉强度为 $(40.58 \pm 2.11) \text{ MPa}$ 、断裂伸长率为 $62.32\% \pm 3.50\%$ 、溶胀平衡时的溶胀度为 $346.27\% \pm 3.16\%$ 、凝胶含量为 $87.94\% \pm 0.50\%$, 抗氧化活性相对于传统薄膜提高了近 5 倍; 负载茶多酚的水凝胶膜能够对 pH 变化有效响应, 当 pH 值越小, 茶多酚的累积释放率越大, 相对于 Higuchi、Ritger-Peppas 模型, 茶多酚的释放规律与一级动力学模型相吻合。负载茶多酚的壳聚糖-聚乙烯吡咯烷酮水凝胶膜能够有效实现茶多酚等活性物质的 pH 响应释放, 有潜力应用于食品包装领域。

关键词: 水凝胶膜; 抗氧化性; pH 响应; 活性物质; 释放动力学模型

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)01-0240-10

Characterization and pH-response release of chitosan-polyvinylpyrrolidone hydrogel films loaded with tea polyphenols

CUI Zhuoyu, LI Yang*, FENG Xin, HU Zexi

(School of Engineering and Technology, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: In order to improve the utilization rate of active substances, chitosan-polyvinylpyrrolidone hydrogel film loaded with tea polyphenols with pH response was prepared by selecting chitosan, polyvinylpyrrolidone as the substrate, glycerin as plasticizer, glutaraldehyde as crosslinker and tea polyphenol as antioxidant. The microstructure of the film was characterized by SEM and FTIR, and the water vapor transmittance, mechanical properties, swelling, gel content and oxidation resistance of the film were tested, and then the release rate of tea polyphenols in hydrogel films under different pH values was determined, the pH responsiveness was explored, and the release law of tea polyphenols was determined by constructing a kinetic model. The results show that the interaction between the crosslinker and chitosan forms a stable hydrogel structure, while the addition of tea polyphenols further improves the crosslinking strength and more stable structure between the components. The addition of crosslinking agent and tea polyphenols improves the physical and chemical properties of the film as a whole, the water vapor transmittance of the hydrogel film is $(0.159 \pm 0.010) \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$, the tensile strength was $(40.58 \pm 2.11) \text{ MPa}$, the elonga-

收稿日期: 2023-03-06; 修回日期: 2023-04-07; 录用日期: 2023-04-08; 网络首发时间: 2023-04-17 15:48:55

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230417.002>

基金项目: 黑龙江省自然科学基金 (LH2021C016)

National Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (LH2021C016)

通信作者: 李洋, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为冷链物流及包装材料 E-mail: 378918917@qq.com

引用格式: 崔琢玉, 李洋, 冯鑫, 等. 负载茶多酚的壳聚糖-聚乙烯吡咯烷酮水凝胶膜的表征及其 pH 响应释放 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(1): 240-249.
CUI Zhuoyu, LI Yang, FENG Xin, et al. Characterization and pH-response release of chitosan-polyvinylpyrrolidone hydrogel films loaded with tea polyphenols[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(1): 240-249(in Chinese).

tion at break is 62.32%±3.50%, the swelling ratio at swelling equilibrium is 346.27%±3.16%, and the gel content is 87.94%±0.50%. Compared with traditional films, the antioxidant activity is nearly 5 times higher. The hydrogel film loaded with tea polyphenols can effectively respond to pH changes, when the pH value is smaller, the cumulative release rate of tea polyphenols is larger, compared with the Higuchi and Ritger-Peppas model, the release law of tea polyphenols is consistent with the first-order kinetic model. Chitosan-polyvinylpyrrolidone hydrogel film loaded with tea polyphenols can effectively realize the pH response release of tea polyphenols and other active substances, and has the potential to be used in the field of food packaging.

Keywords: hydrogel film; oxidation resistance; pH response; active substance; release the kinetic model

水凝胶是经过物理或化学交联形成的聚合物,其具有特殊的 3D 网络结构^[1-2],且吸收水分会发生溶胀,但是结构不被破坏^[3-4],由于水凝胶具有良好的生物相容性^[5],因此得到了广泛关注。根据水凝胶对外界环境的响应程度,可将其分为传统水凝胶和智能水凝胶^[6],而智能水凝胶能够因外部环境改变而发生响应,被广泛应用于医药和农业领域,用于特定药物的装载和释放^[7]及土壤肥料的控释^[8]等方面。但是作为食品包装目前的研究仍处于起步阶段^[9]。

壳聚糖(Chitosan, CS)是自然界中唯一的天然阳离子多糖^[10],能够与其他聚合物发生化学交联形成稳定的三维网络水凝胶结构,不仅能增强其力学性能而且溶胀时能够保持结构不受破坏^[11],同时壳聚糖的氨基可以被质子化,因此壳聚糖是制备 pH 响应水凝胶的优良聚合物^[12]。茶多酚(Tea polyphenol, TP)是一种天然活性物质,具备优异的抗氧化和抗菌活性^[13-14],通常用作食品包装的抗氧化剂^[15],由于 TP 的稳定性较差,在一定程度上限制了其应用^[16]。通过载体将 TP 封装保证其活性并且在必要时能够有效释放是很有必要的,因此依托壳聚糖基水凝胶的 pH 响应的溶胀特性来开发能够实现抗氧化剂控释的包装材料具有重要意义。

本文以壳聚糖和聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP)为基材,甘油为增塑剂,戊二醛(Glutaraldehyde, GL)为交联剂,茶多酚为抗氧化剂,制备水凝胶膜,探究交联剂和 TP 的加入对薄膜微观结构、理化性质及抗氧化性的影响并且对 TP 的 pH 响应释放性能分析,以得到高性能的智能活性复合水凝胶膜,为食品包装领域提供了参考。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

壳聚糖(CS)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、戊二

醛(GL)、甘油(GC)、无水氯化钙,国药集团化学试剂有限公司;茶多酚(TP),上海昇发生物科技有限公司;酒石酸亚铁,飞净生物科技有限公司;磷酸盐缓冲液(PBS),杭州百思生物技术有限公司。

1.2 水凝胶膜的制备

图 1 为 CS-PVP 薄膜、CS-PVP-GL 薄膜、CS-PVP-GL-TP 薄膜的制备流程图。采用流延法进行薄膜的制备,准确称取 2.0 g CS 粉末分散在 100 mL 体积分数为 2vol% 的乙酸溶液中搅拌 120 min,直至 CS 完全溶解;称取 2.0 g PVP 加入 50 mL 蒸馏水中搅拌溶解,然后将 CS 溶液和 PVP 溶液按体积比 7 : 3 的比例混合,搅拌 10 min 后分成 3 份,分别记为 CS-PVP、CS-PVP-GL、CS-PVP-GL-TP。向 CS-PVP-GL-TP 中加入适量 TP,在 60 min 时分别都加入质量分数为 2wt% 的甘油,搅拌至 80 min 时,CS-PVP、CS-PVP-GL、CS-PVP-GL-TP 分别加入体积分数 0vol%、1.0vol%、1.0vol% 的戊二醛溶液,搅拌 90 min 后停止,每组取 30 mL 所得溶液分别均匀地倒入 10 mm×10 mm 的培养皿中,在 30℃ 的鼓风烘箱(101-3A,泰斯特仪器有限公司)中干燥 72 h,得到 CS-PVP 薄膜、CS-PVP-GL 薄膜、CS-PVP-GL-TP 薄膜,室温下保存备用。

1.3 结构表征

1.3.1 微观结构测定

根据 Bandyopadhyay 等^[17]的方法稍加修改使用 SEM(SU8020,上海双旭电子有限公司)观察薄膜的微观结构。将水凝胶膜置于蒸馏水中直至达到溶胀平衡为止,然后将其放置在真空冷冻干燥机(ALPHA 1-2 LD plus,德国 Marin Christ 公司)中进行冷冻干燥 48 h,冻干结束后,取一部分水凝胶膜样品在真空条件下,进行喷金处理,在加速电压 20 kV 条件下进行扫描,观察结果。

1.3.2 红外光谱测定

参照 Mirsharifi 等^[18]的测定方法,将水凝胶膜裁剪为 1 cm×1 cm 大小的试样后,放置在红外光

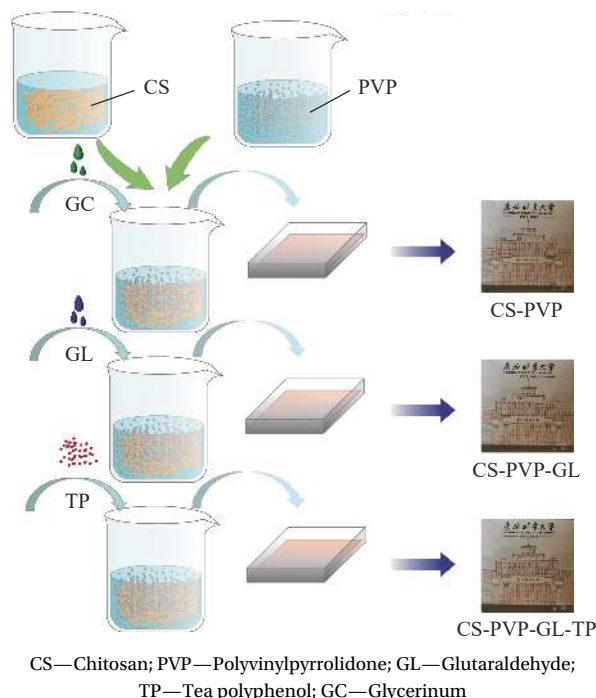


图1 CS-PVP薄膜、CS-PVP-GL薄膜、CS-PVP-GL-TP薄膜的制备流程

Fig. 1 Preparation process of CS-PVP film, CS-PVP-GL film and CS-PVP-GL-TP film

谱仪 (MAGNA-IR560, 美国尼高力公司) 的探针下, 仪器分辨率设置为 4 cm^{-1} , 在波长范围为 $4\ 000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 内测定薄膜的峰值变化。

1.4 理化特性

1.4.1 水蒸气透过率测定

根据 ASTM D1653—2003^[19], 将膜裁成半径为 4 cm 大小的圆, 称量相同质量的无水氯化钙于相同的 10 mL 的玻璃瓶中, 放入烘箱 175°C 下干燥 2.5 h 后称量玻璃瓶的质量, 分别用含量不同的膜将玻璃瓶口封住, 放置于温度 $T=25^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $\text{RH}=70\%$ 的培养箱 (HS-100B, 上海仪电分析仪器有限公司) 中 24 h 后, 将膜裁掉, 称量无水氯化钙的增重量, 以此得到膜的水蒸气透过系数。计算公式如下:

$$W = \frac{md}{St\Delta P} \quad (1)$$

式中: W 为水蒸气透过率 ($\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$); m 为玻璃瓶的质量增加量 (g); d 为膜厚度 (mm); S 为水蒸气透过玻璃瓶口的有效膜面积 (m^2); t 为测定过程所用的时间 (h); ΔP 为玻璃瓶口两侧的压力差 (kPa)。

1.4.2 力学性能测定

根据 GB/T 1040.3—2006^[20], 将水凝胶膜切成

$80\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的长条, 将其竖直夹在拉伸试验机 (LD-05, 长春月明小型试验机有限责任公司) 上测定抗拉强度和断裂伸长率, 在测试速度为 1 mm/s 的条件下测定抗拉强度和断裂伸长率, 计算公式如下:

$$\sigma = \frac{F}{dw} \quad (2)$$

式中: σ 为抗拉强度 (MPa); F 为水凝胶膜断裂时承受的最大张力 (N); w 为水凝胶膜的宽度 (m)。

$$E = \frac{L_1 - L}{L} \times 100\% \quad (3)$$

式中: E 为断裂伸长率 (%); L_1 为断裂时水凝胶膜的长度 (m); L 为水凝胶膜原长 (m)。

1.4.3 溶胀度测定

参照 Tian 等^[21] 的方法进行溶胀度的测定, 分别称取 0.5 g 的干燥水凝胶膜置于培养皿中, 分别加入适量蒸馏水浸没水凝胶膜, 每隔 2 h 取出水凝胶膜用滤纸吸收多余的水分后进行称量, 直至水凝胶膜的质量不再发生变化, 即达到水凝胶膜溶胀平衡, 溶胀度计算公式如下:

$$S_d = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: S_d 为水凝胶膜 t 时刻的溶胀度 (%); m_0 为水凝胶膜的初始质量 (g); m_t 为水凝胶膜溶胀 t 时间的质量 (g)。

1.4.4 凝胶含量测定

根据 Tian 等^[21] 的方法将水凝胶膜切割成 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 大小, 在 110°C 干燥箱中干燥 20 h , 直至质量不再发生变化, 将干燥后的水凝胶膜浸入蒸馏水中达到溶胀平衡后, 轻轻擦拭薄膜表面的水分, 再次放入烘箱干燥 20 h , 得到恒重, 凝胶含量的计算公式如下:

$$G = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (5)$$

式中: G 为凝胶含量 (%); m_1 为水凝胶未处理时干燥后的质量 (g); m_2 为溶胀平衡干燥后的质量 (g)。

1.5 抗氧化性测定

分别将水凝胶膜浸泡在 30 mL 的蒸馏水中, 待其达到溶胀平衡时, 参照 Song 等^[22] 的方法略微修改, 分别取 1 mL 薄膜浸泡液与 5 mL $1, 1\text{-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH)}$ 乙醇溶液 (0.075 mmol/L) 混合, 在避光静置 30 min , 使用紫外分光光度计 (L5S, 南京菲勒仪器有限公司) 在 517 nm 处测量吸光度, 记为 A_s , 以无水乙醇为

空白对照，吸光度记为 A_0 ，薄膜的 DPPH 自由基清除率 R 的计算公式为

$$R = \frac{A_0 - A_s}{A_s} \times 100\% \tag{6}$$

1.6 pH 响应的 TP 释放性能

1.6.1 TP 标准曲线

准确称取 0.01 g TP 于烧杯中，加入 100 mL 蒸馏水，搅拌均匀后得到 1 mg/mL 的 TP 水溶液，用移液枪吸取 1 000 μ L 的上述溶液置于烧杯中，然后用蒸馏水定容至 10 mL，搅拌均匀后得到 100 μ g/mL 的 TP 标准溶液，分别取 0.5、1、1.5、2、2.5 mL TP 标准溶液定容到 5 mL，搅拌均匀后分别得到质量浓度为 10、20、30、40、50 μ g/mL 的 TP 溶液。根据测量茶叶中 TP 含量的方法，采用酒石酸亚铁溶液进行滴定^[23]，从不同质量浓度的 TP 溶液中分别取 200 μ L 然后加入 1 mL 的酒石酸亚铁溶液，用蒸馏水定容至 5 mL，摇匀后在 540 nm 波长处使用紫外分光光度计测定吸光度，根据得到的吸光度绘制 TP 的标准曲线。

1.6.2 pH 响应的 TP 释放性能测定

分别称取 1.0 g 水凝胶膜置于 pH=3、4、5、6 的溶液中，根据 1.6.1 节的方法进行测定，准确称取 2.0 mg TP 溶于 10 mL 蒸馏水中做空白对照，每隔 2 h 分别在不同 pH 溶液中取 200 μ L 然后加入 1 mL 的酒石酸亚铁溶液，用蒸馏水定容至 5 mL，摇匀后在 540 nm 波长处使用紫外分光光度计测定吸光度，以空白对照为比较，计算 TP 的累积释放率。

1.6.3 释放动力学模型建立

根据 TP 释放的特点，采用一级模型、Higuchi 模型及 Ritger-Peppas 模型分析 TP 在水凝胶膜中的释放动力学。

一级模型：

$$\ln\left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right) = -kt \tag{7}$$

Higuchi 模型：

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^{1/2} \tag{8}$$

Ritger-Peppas 模型：

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \tag{9}$$

式中： M_t/M_∞ 是 TP 在时间 t 之前的释放分数； k 是动力学常数； n 是释放机制的指标 ($n < 0.43$ 为 Fick 释放； $0.43 < n < 0.85$ 为 Non-Fick 扩散； $n > 0.85$ 为溶解主导扩散)。

1.7 数据统计与处理

试验数据以平均值 $\pm$ 标准差表示，采用 SPSS 27 进行数据统计分析，利用 Origin 2022 绘图，数据的显著性检验依据 Duncan 法，若差异显著则 $p < 0.05$ 。

2 结果与讨论

2.1 样品薄膜的结构表征

2.1.1 微观结构

图 2 显示了通过扫描电子显微镜观察的 CS-PVP 薄膜、CS-PVP-GL 薄膜、CS-PVP-GL-TP 薄膜的微观结构，可以看出未加交联剂的 CS-PVP 传统薄膜浸水后结构基本塌陷，加入交联剂的 CS-PVP-GL 薄膜形成了基本水凝胶具有的三维网络结构，吸水后结构保持完好，并且溶胀性能较强；加入 TP 后，薄膜的微观结构发生变化，孔隙变小变密集，分布均匀，TP 的化学结构使其通过氢键与聚合物链相互作用，促进了稳定性并增强组分之间交联的强度^[24]。

2.1.2 红外光谱

图 3 为 CS-PVP 薄膜、CS-PVP-GL 薄膜、CS-PVP-GL-TP 薄膜的 FTIR 图谱。可以看出，3 000~

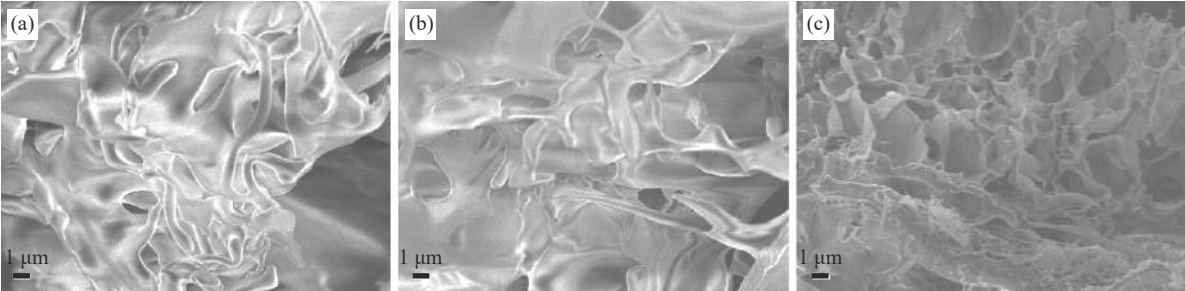


图2 CS-PVP 薄膜 (a)、CS-PVP-GL 薄膜 (b)、CS-PVP-GL-TP 薄膜 (c) 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of CS-PVP film (a), CS-PVP-GL film (b) and CS-PVP-GL-TP film (c)

3 500 cm⁻¹ 强而宽的峰是 O—H 伸缩振动引起的, 1 650 cm⁻¹ 处的特征峰归因于 C=O 的伸缩振动^[25], 交联剂和 TP 加入后特征峰变得平坦, 说明在水凝胶膜中各物质相容性良好; 交联剂加入后, 由于壳聚糖分子链的氨基与戊二醛之间发生相互作用, 导致主要吸收峰发生偏移^[26]。而 2 874 cm⁻¹ 处的特征峰是 C—H 伸缩振动导致的, 并且加入 TP 后特征峰的波数向更低的方向偏移是由于 TP 与 CS 和 PVP 分子间的相互作用更可能是由物理反应引起的, 彼此相互作用形成氢键^[27], 减少了游离共价键的伸缩振动。

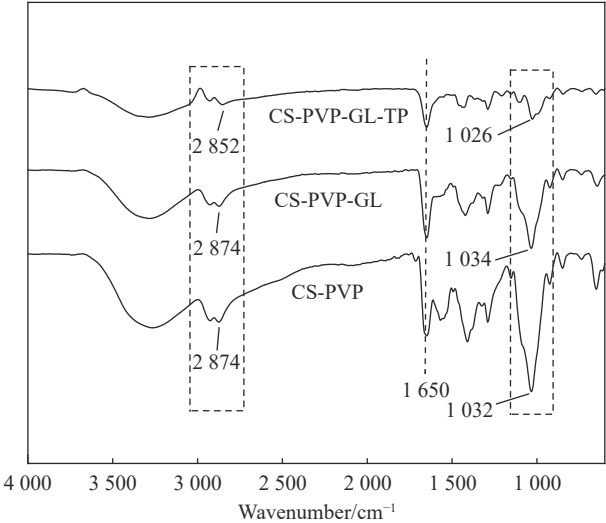


图3 CS-PVP 薄膜、CS-PVP-GL 薄膜、CS-PVP-GL-TP 薄膜 FTIR 图谱
Fig. 3 FTIR spectra of CS-PVP film, CS-PVP-GL film and CS-PVP-GL-TP film

2.2 样品薄膜的理化特性

2.2.1 水蒸气透过率

水蒸气渗透性是评估薄膜阻隔性能的一个很重要的参数, 与食品和环境之间的水分迁移有关^[28], 对于部分食品包装薄膜而言, 较低的水蒸气透过率有利于食品的保存。图 4 为 CS-PVP 薄膜、CS-PVP-GL 薄膜、CS-PVP-GL-TP 薄膜的水蒸气透过率。可知, 水凝胶薄膜的水蒸气透过率随着交联剂的加入从 (0.441±0.016) g·mm/(m²·h·kPa) 降低至 (0.251±0.007) g·mm/(m²·h·kPa), 这是由于交联剂加入后交联程度高, 致使膜中的分子结合紧密, 对水的阻隔性能增强, 而包埋茶多酚的水凝胶膜水蒸气透过率变为 (0.159±0.010) g·mm/(m²·h·kPa), 这一方面是由于茶多酚使薄膜的交联作用更明显, 孔隙增加, 对水的吸收能力增强, 透过的水分减少; 另一方面, 茶多酚加入后, 薄膜中的疏水性

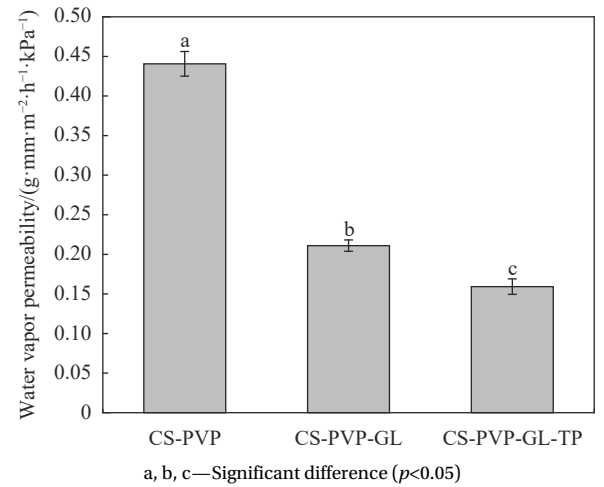


图4 CS-PVP 薄膜、CS-PVP-GL 薄膜、CS-PVP-GL-TP 薄膜的水蒸气透过率
Fig. 4 Water vapor permeability of CS-PVP film, CS-PVP-GL film and CS-PVP-GL-TP film

苯环基团增加, 疏水性变强。

2.2.2 力学性能

拉伸强度是薄膜最重要的力学性能, 断裂伸长率反映薄膜的柔韧性^[29]。图 5 展示了 CS-PVP 薄膜、CS-PVP-GL 薄膜、CS-PVP-GL-TP 薄膜的抗拉强度和断裂伸长率。可知, 未加交联剂的抗拉强度为 (9.07±0.83) MPa, 而加入交联剂后水凝胶膜的抗拉强度大大增加, 大小为 (33.37±1.99) MPa, 这是由于交联后形成的共价键一定程度上放大了基体内的内聚力, 茶多酚加入后与基材分子之间形成氢键, 使茶多酚水凝胶膜的抗拉强度进一步增加到 (40.58±2.11) MPa。未加交联剂的薄膜的断裂伸长率为 69.08%±2.50%, 而交联作用发生后, 水凝胶膜的断裂伸长率下降至 62.32%±3.50%, 由于交联程度紧密会使膜表面变硬, 断裂伸长率有所下降, 加入茶多酚后, 虽然交联程度进一步增强, 但是基材分子内的相互作用力减弱, 断裂伸长率没有继续降低, 反而略有增加。

2.2.3 溶胀度

水凝胶膜具有一定的控缓释作用归因于其溶胀性能, 能够保持活性物质的释放而结构不被破坏。图 6 为 CS-PVP 薄膜、CS-PVP-GL 薄膜、CS-PVP-GL-TP 薄膜的溶胀度。可知, 交联剂未加入时, 膜的溶胀度较高, 但是 6 h 后, 膜的宏观形态肉眼可见被破坏, 而加入交联剂后, 膜的形态保持良好, 并且一段时间后达到稳定状态, 由于分子间间隙减小, 因此溶胀度降低, 茶多酚能在

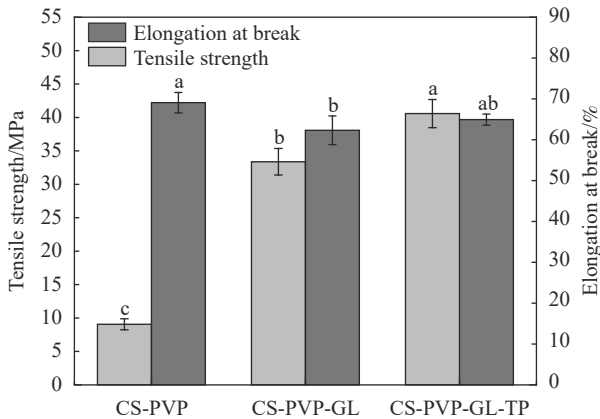


图5 CS-PVP 薄膜、CS-PVP-GL 薄膜、CS-PVP-GL-TP 薄膜的抗拉强度和断裂伸长率

Fig. 5 Tensile strength and elongation at break of CS-PVP film, CS-PVP-GL film and CS-PVP-GL-TP film

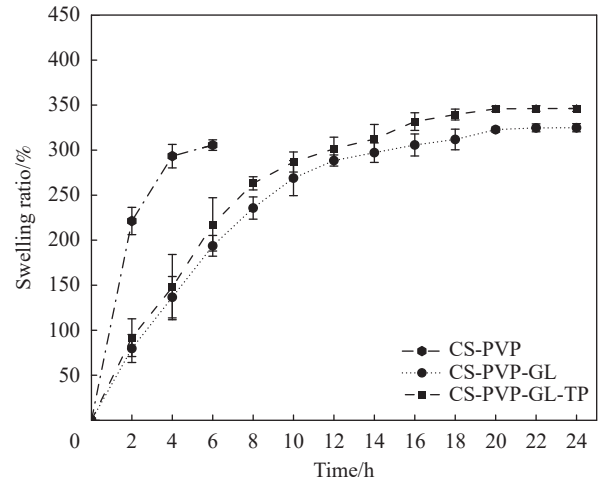


图6 CS-PVP 薄膜、CS-PVP-GL 薄膜、CS-PVP-GL-TP 薄膜的溶胀度

Fig. 6 Swelling ratio of CS-PVP film, CS-PVP-GL film and CS-PVP-GL-TP film

一定程度上改善膜的三维网状结构，扩大其对水分的吸收能力，从而提高溶胀度。

2.2.4 凝胶含量

凝胶含量表示不溶成分在水凝胶中的比例^[20]，当水凝胶浸泡在水中时，未发生交联的部分会溶解并导致质量减轻。图7为CS-PVP薄膜、CS-PVP-GL薄膜、CS-PVP-GL-TP薄膜的凝胶含量。可知，未加入交联剂时，薄膜的凝胶含量为11.89%±1.51%，而加入交联剂后凝胶含量提升为87.50%±0.72%，说明该膜在制备过程中交联良好，加入茶多酚后凝胶含量几乎不变，说明凝胶的形成主要依靠交联剂实现。

2.3 抗氧化性分析

图8为CS-PVP薄膜、CS-PVP-GL薄膜、CS-

PVP-GL-TP薄膜的DPPH自由基清除率。可知，未负载TP且未交联薄膜的DPPH自由基清除率为17.65%±2.92%，未负载TP的水凝胶膜的DPPH自由基清除率为21.97%±1.46%，相较未交联薄膜略有提升，随着薄膜中TP的加入，薄膜的DPPH自由基清除率显著增加，抗氧化性明显提高，提高了4-5倍，这是由于TP能够显著提高薄膜的抗氧化性^[30]，并且水凝胶薄膜具有一定的溶胀度，能够使TP从薄膜中逐步被释放出来，与郑燕等^[31]的研究结果一致。

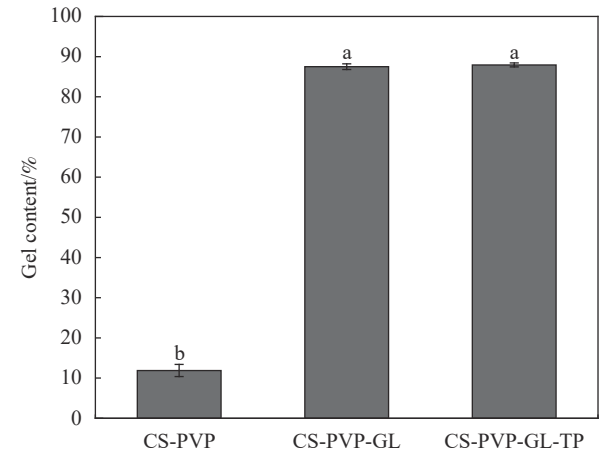


图7 CS-PVP 薄膜、CS-PVP-GL 薄膜、CS-PVP-GL-TP 薄膜的凝胶含量

Fig. 7 Gel content of CS-PVP film, CS-PVP-GL film and CS-PVP-GL-TP film

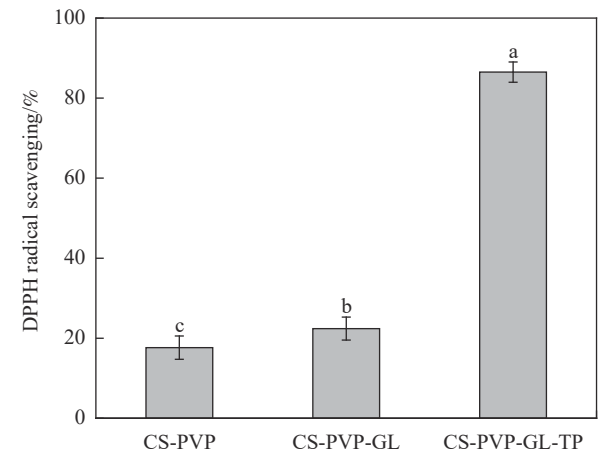


图8 CS-PVP 薄膜、CS-PVP-GL 薄膜、CS-PVP-GL-TP 薄膜的1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH) 自由基清除率

Fig. 8 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging of CS-PVP film, CS-PVP-GL film and CS-PVP-GL-TP film

2.4 pH 响应的 TP 释放性能

2.4.1 TP 的标准曲线

TP 的标准曲线如图9所示，方程为y=

$0.00701x + 0.0495$ ，决定系数 R^2 为 0.9982，说明拟合结果良好。

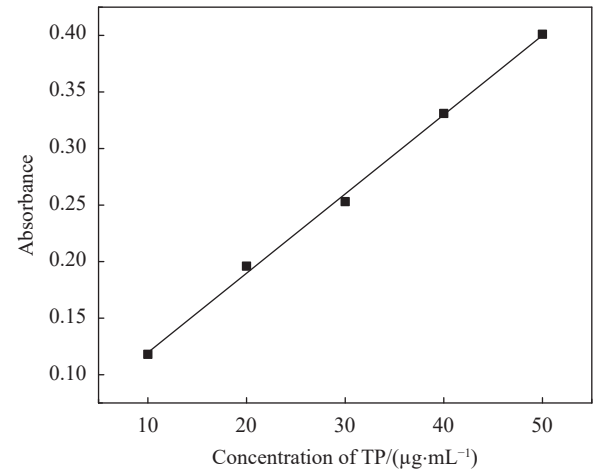


图9 TP 的标准曲线
Fig. 9 Standard curve of TP

2.4.2 pH 响应的 TP 释放性能测定

图 10 为不同 pH 值条件下 CS-PVP-GL-TP 薄膜中 TP 的累积释放速率。可知，负载 TP 的水凝胶膜具有 pH 响应性能，其释放速率与所处 pH 环境有关，随着 pH 的减小，释放率逐渐增加，在 pH=3 时，最大累积释放速率可达 $81.19\% \pm 2.18\%$ ，能够实现酸敏控释功能，该结果与 CS 的阳离子结构有关，CS 具有 $-NH_2$ 基团，这些基团被质子化并进一步产生静电相互作用^[32]。

2.4.3 释放动力学模型

表 1 展示了不同 pH 值条件下水凝胶膜中 TP

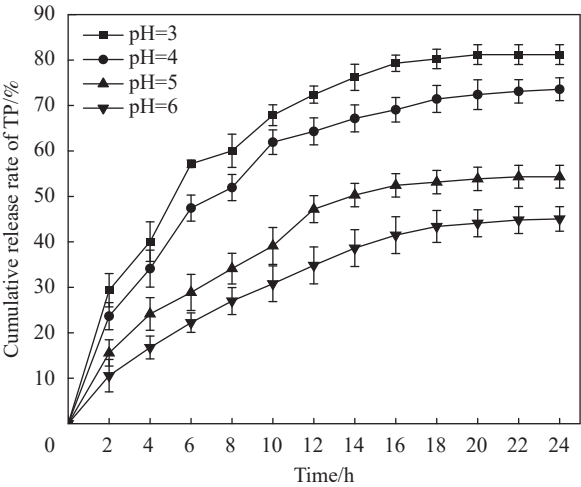


图 10 不同 pH 值条件下 CS-PVP-GL-TP 薄膜中 TP 的累积释放速率
Fig. 10 Cumulative release rate of TP in CS-PVP-GL-TP film at different pH values

的释放动力学拟合结果，图 11 为不同 pH 值条件下水凝胶膜中 TP 的释放动力学拟合曲线。从表 1 可知，在相同条件下，通过 R^2 的大小可以判断，一级方程拟合效果最佳，Ritger-Peppas 方程次之，Higuchi 方程最差，因此可得 TP 的释放规律与一级释放动力学方程相吻合，随着 pH 的减小，3 组模型的扩散系数均增大，这是由于 pH 减小，水凝胶膜的溶胀度增加，从而导致 TP 的释放量增加。从图 11 可知 TP 的释放分两个阶段，前期的快速释放和后期的缓慢释放，这与水凝胶膜的溶胀度变化相关。

表 1 不同 pH 值条件下 CS-PVP-GL-TP 薄膜中 TP 的释放动力学拟合方程

Table 1 Release kinetic fitting equations of TP in CS-PVP-GL-TP film at different pH values

The fitted equation	pH value	The expression of the fit	R^2
First-order kinetic equation	3	$M_t = 82.78289(1 - e^{-0.17951t})$	0.99338
	4	$M_t = 75.18297(1 - e^{-0.16145t})$	0.99619
	5	$M_t = 58.97272(1 - e^{-0.12216t})$	0.98828
	6	$M_t = 51.00868(1 - e^{-0.09799t})$	0.99636
Higuchi equation	3	$M_t = 17.06298t^{1/2} + 7.7254$	0.94187
	4	$M_t = 15.65142t^{1/2} + 4.82808$	0.95413
	5	$M_t = 12.11531t^{1/2} + 0.47913$	0.96950
	6	$M_t = 10.18583t^{1/2} - 1.66637$	0.98314
Ritger-Peppas equation	3	$M_t = 27.76727t^{0.362}$	0.96908
	4	$M_t = 22.52151t^{0.39476}$	0.96985
	5	$M_t = 13.24582t^{0.47103}$	0.97085
	6	$M_t = 8.74408t^{0.53971}$	0.98314

Notes: M_t —Cumulative release rate of t ; t —Release time; R^2 —Coefficient of determination.

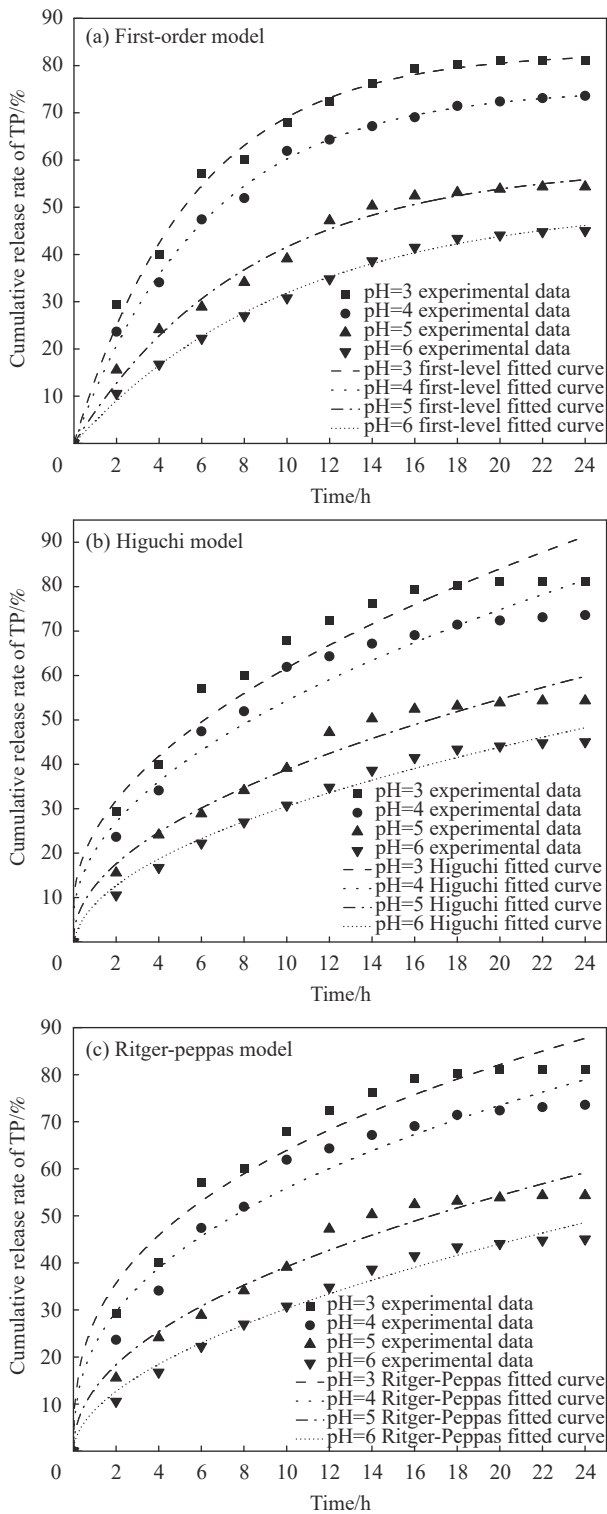


图 11 不同 pH 值条件下 CS-PVP-GL-TP 薄膜中 TP 的释放动力学曲线

Fig. 11 TP release kinetic curves of CS-PVP-GL-TP film at different pH values

3 结论

(1) 制备的负载茶多酚的壳聚糖-聚乙烯吡咯烷酮水凝胶膜具有 pH 响应特性，能够实现茶多酚等活性物质的控制释放，有潜力应用于食品包装。

(2) 交联剂的加入使水凝胶膜的结构更加紧密，阻隔性能、抗拉强度、溶胀度和凝胶含量显著提高，而茶多酚的加入使水凝胶膜的结构、理化性质进一步改善，相容性良好，抗氧化能力明显提高。

(3) 茶多酚的累积释放速率随 pH 的增大而减小，释放分两个阶段，前期的快速释放和后期的缓慢释放，整体释放规律遵循一级释放动力学模型。

参考文献:

[1] ZHAO Y, ZHOU S, XIA X, et al. High-performance carboxy-methyl cellulose-based hydrogel film for food packaging and preservation system[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 223: 1126-1137.

[2] 陈旭, 王硕, 汤相宇, 等. 纤维素甲基丙烯酸酯水凝胶的制备及重金属离子吸附性能研究[J]. *森林工程*, 2023, 39(1): 82-91.

CHEN Xu, WANG Shuo, TANG Xiangyu, et al. Study on preparation of cellulose methacrylate hydrogel and their adsorption performance of heavy metal ions[J]. *Forest Engineering*, 2023, 39(1): 82-91(in Chinese).

[3] NEZAMDOOST-SANI N, KHALEDABAD M A, AMIRI S, et al. Alginate and derivatives hydrogels in encapsulation of probiotic bacteria: An updated review[J]. *Food Bioscience*, 2023, 52: 102433.

[4] BATISTA R A, ESPITIA P J P, QUINTANS J D S S, et al. Hydrogel as an alternative structure for food packaging systems[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 205: 106-116.

[5] MOJALLY M, SHARMIN E, OBAID N A, et al. Polyvinyl alcohol/corn starch/castor oil hydrogel films, loaded with silver nanoparticles biosynthesized in *Mentha piperita* leaves' extract[J]. *Journal of King Saud University—Science*, 2022, 34(4): 101879.

[6] 刘玉鹏, 况培培, 陈莹, 等. 生物质基刺激响应型水凝胶研究进展[J]. *林产化学与工业*, 2022, 42(3): 126-134.

LIU Yupeng, KUANG Peipei, CHEN Ying, et al. Research progress on biomass-based stimulus-responsive hydrogels[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2022, 42(3): 126-134(in Chinese).

[7] CONSTANTIN M, BUCATARIU S M, DOROFTEI F, et al. Smart composite materials based on chitosan microspheres embedded in thermosensitive hydrogel for controlled delivery of drugs[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 493-502.

[8] SHAGHALEH H, ALHAJ HAMOUD Y, XU X, et al. A pH-responsive/sustained release nitrogen fertilizer hydrogel based on aminated cellulose nanofiber/cationic copolymer for application in irrigated neutral soils[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 368: 133098.

[9] LEYVA-JIMÉNEZ F J, OLIVER-SIMANCAS R, CASTANGIA I,

- et al. Comprehensive review of natural based hydrogels as an upcoming trend for food packing[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 135: 108124.
- [10] MAROUFI L Y, TABIBIAZAR M, GHORBANI M, et al. Fabrication and characterization of novel antibacterial chitosan/dialdehyde guar gum hydrogels containing pomegranate peel extract for active food packaging application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 187: 179-188.
- [11] XIONG S, LI R, YE S, et al. Vanillin enhances the antibacterial and antioxidant properties of polyvinyl alcohol-chitosan hydrogel dressings[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 220: 109-116.
- [12] JIANG K, ZHOU X, HE T. The synthesis of bacterial cellulose-chitosan zwitterionic hydrogels with pH responsiveness for drug release mechanism of the naproxen[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 209: 814-824.
- [13] 都津铭, 张萍, 高德. 丁香精油与茶多酚复合抗菌液的抑菌活性协同作用及抗氧化活性[J]. *现代食品科技*, 2021, 37(10): 87-95.
- DU Jinming, ZHANG Ping, GAO De. Synergistic antibacterial effect and antioxidant activity of the compound liquid with clove essential oil and tea polyphenol[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2021, 37(10): 87-95(in Chinese).
- [14] WU Y, LI C. A smart film incorporating anthocyanins and tea polyphenols into sodium carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol for application in mirror carp[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 223: 404-417.
- [15] HAMEED T A, MOHAMED F, TURKY G, et al. Carboxymethylcellulose/polyvinylpyrrolidone filled with Al-doped ZnO nanoparticles as a promising film for optoelectronic applications[J]. *Optical Materials*, 2022, 134: 113097.
- [16] ZHOU X, LIU X, LIAO W, et al. Chitosan/bacterial cellulose films incorporated with tea polyphenol nanoliposomes for silver carp preservation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 297: 120048.
- [17] BANDYOPADHYAY S, SAHA N, BRODNJAK U V, et al. Bacterial cellulose and guar gum based modified PVP-CMC hydrogel films: Characterized for packaging fresh berries[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, 22: 100402.
- [18] MIRSHARIFI S M, SAMI M, JAZAERI M, et al. Production, characterization, and antimicrobial activity of almond gum/polyvinyl alcohol/chitosan composite films containing thyme essential oil nanoemulsion for extending the shelf-life of chicken breast fillets[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 227: 405-415.
- [19] ASTM. Standard test method for water vapor permeability of organic coated films: ASTM D1653—2003[S]. West Conshohocken: ASTM, 2003.
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 塑料 拉伸性能的测定: GB/T 1040.3—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Determination of tensile properties of plastics: GB/T 1040.3—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006(in Chinese).
- [21] TIAN B, WANG J, LIU Q, et al. Formation chitosan-based hydrogel film containing silicon for hops β -acids release as potential food packaging material[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 191: 288-298.
- [22] SONG J, LI D, LIU C, et al. Optimized microwave-assisted extraction of total phenolics (TP) from *Ipomoea batatas* leaves and its antioxidant activity[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2011, 12(3): 282-287.
- [23] 蓝鸿雁. 茶多酚缓释抗氧化膜的制备及其缓释性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2017.
- LAN Hongyan. Study on preparation and sustained release performance of tea polyphenol antioxidant film[D]. Nanning: Guangxi University, 2017(in Chinese).
- [24] BIAO Y, CAO Y X, QI T, et al. Enhanced performance and functionality of active edible films by incorporating tea polyphenols into thin calcium alginate hydrogels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 97: 105197.
- [25] 蔡月, 王梦军, 年琳玉, 等. 茶多酚@沸石咪唑酯骨架材料/壳聚糖/海藻酸钠活性包装膜的制备及表征[J]. *食品科学*, 2022, 43(17): 272-281.
- CAI Yue, WANG Mengjun, NIAN Linyu, et al. Preparation and characterization of tea polyphenol@zeolite imidazole ester framework-8/chitosan/sodium alginate active packaging film[J]. *Food Science*, 2022, 43(17): 272-281(in Chinese).
- [26] DOUSTDAR F, OLAD A, GHORBANI M. Effect of glutaraldehyde and calcium chloride as different crosslinking agents on the characteristics of chitosan/cellulose nanocrystals scaffold[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 208: 912-924.
- [27] 梁杰, 赵晓旭, 刘涛, 等. 茶多酚-壳聚糖复合膜的制备及保鲜效果研究[J]. *热带作物学报*, 2022, 43(6): 1267-1279.
- LIANG Jie, ZHAO Xiaoxu, LIU Tao, et al. Preparation and fresh-keeping effect of tea polyphenol-chitosan composite film[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2022, 43(6): 1267-1279(in Chinese).
- [28] 缪志锟. 基于多孔淀粉的活性包装膜的制备与性能研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2022.

MIAO Zhikun. Study on preparation and properties of active packaging films based on porous starch[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2022(in Chinese).

[29] 霍若冰, 李洋, 徐瞳晖, 等. 鱼腥草提取液-壳聚糖抗菌复合膜对低温贮藏蓝莓的保鲜作用[J]. [现代食品科技](#), 2022, 38(8): 153-162.

HUO Ruobing, LI Yang, XU Tonghui, et al. The fresh-keeping effect of antibacterial houttuynia cordata extract-chitosan antibacterial composite film on blueberries stored at a low-temperature[J]. [Modern Food Science and Technology](#), 2022, 38(8): 153-162(in Chinese).

[30] LEI Y, WU H, JIAO C, et al. Investigation of the structural and physical properties, antioxidant and antimicrobial activity of pectin-konjac glucomannan composite edible films incorporated with tea polyphenol[J]. [Food Hydrocolloids](#), 2019, 94: 128-135.

[31] 郑燕, 王笑, 代楚涓, 等. 壳聚糖/羧甲基纤维素/茶多酚抗氧化复合膜的制备及性能研究[J]. [塑料工业](#), 2021, 49(S1): 59-65.

ZHENG Yan, WANG Xiao, DAI Chujuan, et al. Preparation and properties of chitosan/carboxymethylcellulose/tea polyphenol antioxidant composite membrane[J]. [China Plastics Industry](#), 2021, 49(S1): 59-65(in Chinese).

[32] RAZA M A, GULL N, LEE S W, et al. Development of stimuli-responsive chitosan based hydrogels with anticancer efficacy, enhanced antibacterial characteristics, and applications for controlled release of benzocaine[J]. [Journal of Industrial and Engineering Chemistry](#), 2022, 109: 210-220.