

# $\beta$ -环糊精在纤维素上的固载及其对肉桂醛的包埋与释放\*

钱亮亮, 金征宇, 邓力, 李学红

(食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学食品学院, 江苏无锡, 214122)

**摘要** 采用聚丙烯酸作为交联剂, 将 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)接枝到纤维素并对其工艺特点进行了探讨, 然后利用该纤维素对挥发食品抗菌剂肉桂醛进行包埋, 并研究了其释放特性。结果表明: 聚丙烯酸法能够使 $\beta$ -环糊精固载于纤维素上, 当环糊精固载量控制在12%~14%时, 肉桂醛包埋量大约在8~9  $\mu\text{L/g}$ 。肉桂醛在功能纤维素中的释放量随环境相对湿度增加而增大。

**关键词**  $\beta$ -环糊精, 纤维素, 固载, 包合反应, 释放

环糊精是由葡萄糖通过 $\alpha$ -1,4糖苷键连接而成的环状麦芽低聚糖, 因其具有内疏水, 外亲水的环状特征结构, 可以包埋许多有机化合物, 因此作为品质改良剂、稳定剂、药物的载体及吸附剂等, 在食品、医药、化工和环保等领域有着重要的用途<sup>[1]</sup>。

纤维素作为天然的高分子化合物, 来源丰富, 是重要的食品包装材料之一<sup>[2]</sup>。将环糊精固载到纤维素分子上, 通过环糊精对抗菌剂的包埋与释放, 可以赋予纤维素抗菌的性能, 是制备抗菌包装材料的重要途径之一<sup>[3]</sup>。

聚羧酸法是目前研究较多的一种新型环糊精固载方法, 一般要求聚羧酸分子中至少有3个羧基, 可用的种类主要有柠檬酸(CA), 丁烷四羧酸(BTCA), 马来酸和聚丙烯酸(PAA)等。使用不同的聚羧酸, 固载效果有差异。CA价格便宜, 原料来源广, 但固载效果略差, 且纤维易泛黄; BTCA固载效果虽好, 但价格太高; 马来酸由于固载率低已很少使用。而聚丙烯酸法是最近几年才开发的接枝工艺, 作为一种新颖的化学交联剂, 聚丙烯酸法交联固载环糊精, 具有聚丙烯酸接枝量小而环糊精固载量大等优点。目前国外已逐步展开聚丙烯酸在此方面的应用研究<sup>[4]</sup>, 而国内还未见有相关报道。

本文选用聚丙烯酸工艺制备固载 $\beta$ -环糊精纤维素, 初步探讨其工艺特点; 利用该纤维素对挥发食品抗菌剂——肉桂醛进行包埋, 研究其控制释放特性, 为以后开发食品包装抗菌纤维材料提供试验依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

第一作者: 硕士研究生(金征宇教授为通讯作者)。

\* 国家科技支撑计划(2006BAD05A01)

收稿日期: 2007-11-19, 改回日期: 2008-01-21

肉桂醛(Fluka公司, CIN 99%纯度),  $\beta$ -CD(上海西宝生物科技有限公司,  $\beta$ -CD 99%纯度), 聚丙烯酸(PAA, 江苏江海化工有限公司, 工业级), 磷酸二氢钠(购于天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯); 无水乙醇、无水乙醚、氯化钠、硫酸钾和硝酸镁均为分析纯, 购于国药集团上海化学试剂公司。

85-2A型数显控温磁力搅拌器(江苏金坛市医疗仪器厂), ZKG4080型真空干燥箱(上海实验仪器厂有限公司), BS223S型电子天平(上海天平仪器厂), UV-2000型紫外分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司), 微量注射器(10  $\mu\text{L}$ ), Niclet Nexus傅立叶变换红外光谱仪(Thermo Electron Corporation), HH-4数显恒温水浴锅(江苏金坛市荣华仪器制造有限公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 聚羧酸法将环糊精接枝到纤维素上的机理<sup>[5]</sup>

聚羧酸法将环糊精固载到纤维素上的作用机理(见图1)是: 聚羧酸相邻2个羧基在催化剂的作用下首先脱水生成五元或六元环酐, 环酐性质活泼, 很容易与纤维分子中的羟基发生酯化交联, 当体系温度进一步升高时, 同一羧酸分子中的环酐又可以与环糊精的羟基发生酯化交联, 这样以聚羧酸为桥梁就可以将环糊精固载到纤维素分子上。

#### 1.2.2 聚丙烯酸法固载 $\beta$ -环糊精到纤维素上的工艺研究<sup>[6]</sup>

纤维素用质量分数5%的NaOH处理, 用蒸馏水冲洗, 干燥。放入处理液(催化剂: 磷酸二氢钠, PAA,  $\beta$ -CD)中搅拌浸泡0.5 h, 带液量100%抽滤。烘箱设定在90℃预加热15 min, 升温至一定温度, 将处理过的纤维素放入烘箱并保持一定时间, 取出。用60℃蒸馏水漂洗干净, 干燥, 得纤维样品。对加热时间、加热温度、聚丙烯酸与 $\beta$ -环糊精浓度摩尔比3个

影响环糊精交联接枝纤维素的因素进行分析,获得理想固载率的功能纤维样品。

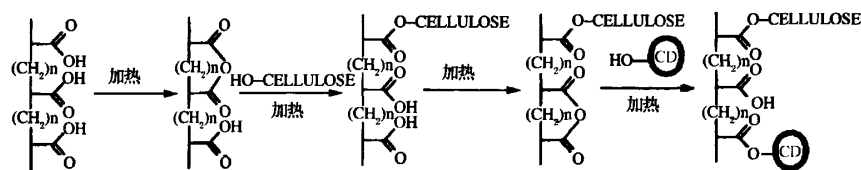


图1 聚羧酸法将环糊精接枝到纤维素上的过程机理

### 1.2.3 $\beta$ -环糊精固载量的定量分析<sup>[7]</sup>

把处理前后的纤维试样置烘箱中 104℃ 干燥 1 h,然后放入干燥器平衡 5 h 以上,准确称量。

接枝率/%=

$$\frac{\text{接枝后的纤维质量}-\text{未接枝纤维质量}}{\text{未接枝纤维质量}} \times 100$$

### 1.2.4 固载 $\beta$ -环糊精纤维素的表征

#### 1.2.4.1 红外光谱

制样方法:KBr 压片法,液膜法 NaCl 窗片;扫描次数 32 次 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 1.2.4.2 扫描电镜观察

用不锈钢尖头镊子从纤维样品中抽出细丝,然后进行固定、粘样和喷金,进行观察。

### 1.2.5 固载环糊精纤维素对肉桂醛的包埋

将接枝纤维置于三角瓶中加入一定量的蒸馏水和肉桂醛乙醇液,40℃ 振荡 5 h,放入冰箱 12 h,抽滤,真空 50℃ 干燥 12 h。

### 1.2.6 固载 $\beta$ -环糊精纤维素中肉桂醛的定量测定

经过包埋处理的环糊精固载纤维素,其中含有的肉桂醛分为 2 部分:一部分以吸附形式存在于接枝聚丙烯酸构成的网络结构中,另一部分则被固载环糊精包埋在其空腔内。

(1)吸附肉桂醛测定:准确称量干燥的固载纤维 1 g,剪刀剪碎,置于干燥的具塞试管中,分别加入无水乙醚 10 mL 和 5 mL 2 次震荡洗涤 10 min 和 5 min,合并 2 次无水乙醚有机相,准确量出体积,并在紫外 280 nm 处测定吸光值,最终计算出包合物表面油的含量(每个样品重复测定 3 次,取平均值)。

(2)包埋肉桂醛测定:准确称取干燥的固载纤维 1g,剪刀剪碎,置于干燥的具塞试管中,加 10mL 无水乙醇,加盖密封,置于 80℃ 水浴中加热浸提 20 min,间歇振荡,吸出有机相。再连续 2 次浸提后,合并 3 次无水乙醇有机相,准确量出体积,并在紫外 305 nm 处测定吸光值,最终计算出包合物总体油的含量(每个样品重复 3 次,取平均值)。

### 1.2.7 固载 $\beta$ -环糊精纤维素对肉桂醛的释放<sup>[7]</sup>

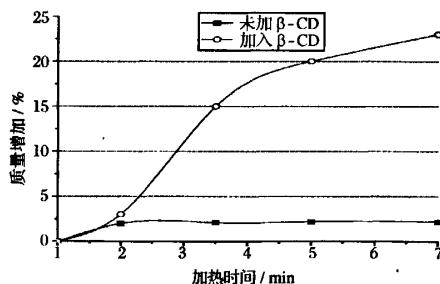
称取包埋功能纤维 2.0g 左右,剪刀剪碎,均匀疏松地平铺于玻璃表面皿上,将表面置于干燥器中,加盖密封。干燥器内加有一定体积的饱和盐溶液以营造不同的环境相对湿度(饱和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  RH 98%,饱和 NaCl RH 75%,饱和硝酸镁 RH 50%)。之后每隔 12 h 打开干燥器盖换气 5 min,每隔 24 h 取样测定纤维中肉桂醛残留量。

## 2 结果与分析

### 2.1 影响 $\beta$ -CD 聚丙烯酸交联法接枝纤维的因素

#### 2.1.1 加热时间

从图 2 可以看出,在高温条件下延长加热时间对聚丙烯酸与纤维素的酯化交联反应影响很小,但可明显促进环糊精和聚丙烯酸的交联反应,增加环糊精在纤维上的固载量。这也说明了聚丙烯酸的接枝主要发生在低温阶段,而环糊精的接枝固载主要发生在高温处理阶段。但是,高温长时间的加热也易引起纤维强度的下降,白度也受到影响。因此选择 5~7 min 的加热时间比较合适。



反应条件:  $C_{[\text{PAA}]} = 100 \text{ g/L}$ ;  $C_{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]} = 10 \text{ g/L}$ ;

$C_{[\beta\text{-CD}]} = 100 \text{ g/L}$ ; 加热温度: 160℃

图2 加热时间对环糊精固载率的影响

#### 2.1.2 加热温度

加热温度对环糊精的接枝固载具有重要影响。如图 3 所示,聚丙烯酸与纤维素的酯化交联主要发生在相对较低的温度条件下,在 140~150℃ 范围内随温度增加聚丙烯酸的接枝率也在逐渐增加,当温度达到 150℃ 时,聚丙烯酸的接枝率达到最大值。与此相

反,环糊精与聚丙烯酸的酯化交联主要发生在高温条件下,150℃以下时环糊精几乎不参与接枝反应;当加热温度超过150℃时,随着环糊精与聚丙烯酸的酯化反应进行,大量环糊精连接在纤维上,使纤维样品质量迅速增加,而且随着加热温度的提高环糊精被接枝的程度也在提高。所以处理工艺中提高加热温度有利于环糊精的接枝固载,但温度过高纤维样品极易发黄变脆,因此可控制温度在160~180℃之间为宜。

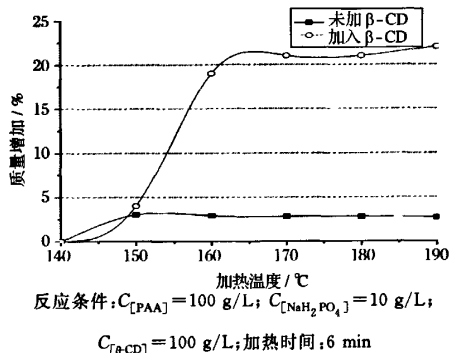


图3 加热温度对环糊精固载率的影响

### 2.1.3 聚丙烯酸和β-环糊精浓度摩尔比

从图4可以看出,当聚丙烯酸和β-环糊精浓度摩

尔比 $<1:1$ 时,环糊精接枝到纤维素上不牢固,当用水冲洗时很容易脱落。而当聚丙烯酸和β-环糊精浓度摩尔比 $>1:1$ 时,接枝纤维量不断增加,说明环糊精很好的接枝到纤维素上,形成牢固的环糊精接枝纤维,高于6:1时质量增加趋缓,当聚丙烯酸和β-环糊精浓度摩尔比为7:1时,达到最大值。

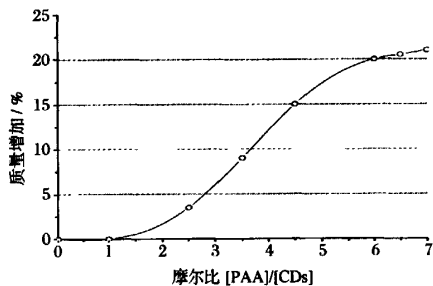


图4 聚丙烯酸和β-环糊精浓度摩尔比对环糊精固载率的影响

从以上对环糊精固载纤维素的影响因素分析实验,得到几十种固载纤维样品,从中经过筛选,最终得到20种具有不同丙烯酸和环糊精固载量的功能纤维素样品,具体固载数据见表1。

表1 具有不同聚丙烯酸和环糊精固载量的功能纤维素样品

纤维素样品	β-CD固载量/%	PAA固载量/%	纤维素样品	β-CD固载量/%	PAA固载量/%
F(1.2/0)	0	1.2	F(4.5/10.6)	6.1	4.5
F(2.6/0)	0	2.6	F(2.6/12.0)	9.4	2.6
F(3.5/0)	0	3.5	F(3.7/14.8)	11.1	3.7
F(4.7/0)	0	4.7	F(4.2/20.4)	16.2	4.2
F(2.8/5.9)	3.1	2.8	F(3.2/15.6)	12.4	3.2
F(3.6/7.3)	3.7	3.6	F(4.5/14.2)	9.7	4.5
F(4.5/9.0)	4.5	4.5	F(3.1/18.3)	15.2	3.1
F(4.3/18.2)	13.9	4.3	F(2.9/17.3)	14.4	2.9
F(2.6/8.3)	5.7	2.6	F(3.5/21.6)	18.1	3.5
F(3.8/14.3)	10.5	3.8	F(4.3/17.5)	13.2	4.3

注: F(x/y), 纤维样品; x, 聚丙烯酸固载量(%); y, 总固载量(%)。

由表1可以看出,当聚丙烯酸固载量在1.2%~5.0%时,环糊精固载量为3.0%~17%。

## 2.2 固载β-环糊精纤维素的表征

### 2.2.1 红外光谱

在红外光谱图中,1730~1735  $\text{cm}^{-1}$ 谱带是酯和羧酸中羰基的吸收谱带<sup>[8]</sup>。从图5可看出,未处理纤维素的红外吸收图谱中1730  $\text{cm}^{-1}$ 处未见吸收峰,说明纤维素分子中不存在酯或羰基基团;而2个处理样品在1730  $\text{cm}^{-1}$ 处均有吸收峰,说明处理纤维素分子中有酯化反应发生。

### 2.2.2 扫描电镜观察

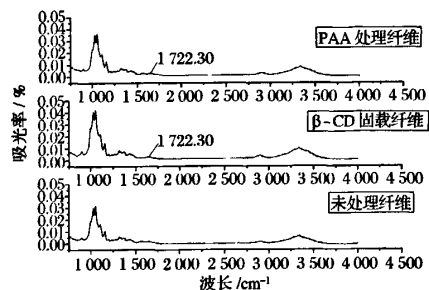


图5 未处理和经处理纤维素的红外光谱图

如图 6 所示,图 6-a 未处理原纤维表面相对光滑、质地紧密,纹理清晰;而单纯用 PAA 处理的纤维图 6-b 表面结构变得凹凸不平、纹理消失,似有结构松垮杂乱的物质覆盖其上或表面结构遭到严重破坏;图 6-c 用加有  $\beta$ -环糊精的 PAA 处理,则纤维外表面除不均匀分布着接枝位点外,整个表面紧密质地与图 6-a 比较没有太大变化。

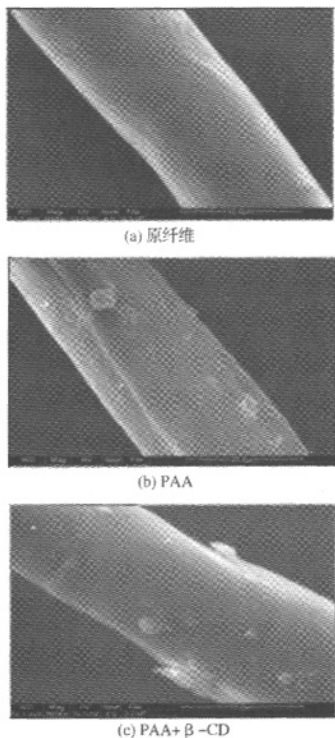


图 6 纤维样品扫描电镜图

2.3 固载  $\beta$ -环糊精纤维素对肉桂醛的包埋与释放

2.3.1  $\beta$ -环糊精固载量对肉桂醛包埋性能的影响

为了提高功能纤维中肉桂醛的载量,一般要求环糊精固载率越高越好。但通过对不同环糊精固载率纤维样品进行的包埋实验,结果发现,纤维中的环糊精固载率与其对肉桂醛的包埋载量并不完全成正比。

如图 7 所示,当环糊精固载率较低时,提高环糊精含量相应肉桂醛的载量也显著提高,但环糊精固载率超过 14% 时,肉桂醛的载量反而有下降趋势。这可能是因为聚丙烯酸接枝纤维后,于纤维表面形成一个不均匀的网络结构盖层,高环糊精固载率的获得常需要较大的聚丙烯酸接枝量,这样形成的覆盖层相对较厚;当环糊精与网络结构外层的聚丙烯酸酯化交联后就分布于覆盖层表面,可以不受干扰地发挥对客体的包埋释放功能,而与网络结构内部聚丙烯酸交联的环糊精分子,由于存在于覆盖层内部,空间阻碍作用使其包埋能力受到影响,特别是较高聚丙烯酸和环糊精固载率使网络机构相对紧密,空间阻碍的效应更加明显。因此控制适当的环糊精固载量,保持其有效的包埋位点非常重要。从包埋实验结果看,环糊精固载量控制在 12%~14% 较为合适,此范围的功能纤维样品肉桂醛包埋量为 8~9  $\mu\text{L/g}$ ,固载环糊精包埋率达 95% 以上。

接枝聚丙烯酸的网络结构对肉桂醛也具有一定的吸附能力,虽然包埋后的纤维经过加热干燥处理,吸附肉桂醛的量很少,但仍有一定的吸附载量。如图 7 中结果,在聚丙烯酸接枝量在 1.2%~4.5%,其吸附肉桂醛的量为 0.8~1.5  $\mu\text{L/g}$ 。

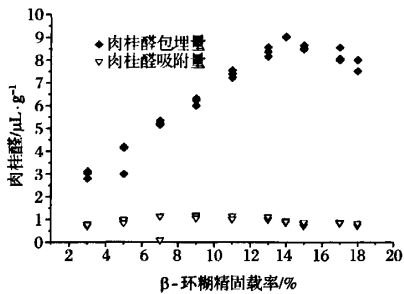


图 7 固载环糊精纤维素对肉桂醛的吸附和包埋

2.3.2 固载  $\beta$ -环糊精纤维素中肉桂醛的控制释放

从上述包埋实验中,选出一种较理想的纤维素样品,用于肉桂醛的控释试验,其参数见表 2。

表 2 控制释放试验用的纤维样品参数

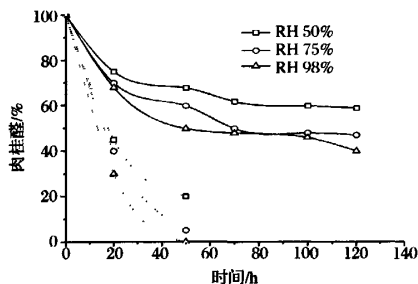
纤维样品	$\beta$ -CD 固载/%	PAA 固载量/%	肉桂醛包埋量/ $\mu\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	肉桂醛吸附量/ $\mu\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$
F(4.3/18.2)	13.9	4.3	9	1

作为以环糊精包埋为机理而负载肉桂醛的功能纤维,其释放特性依然建立在环糊精控制释放基础之上。环境湿度是肉桂醛从环糊精释放的决定性因素,因此考察固载环糊精纤维素中的肉桂醛缓释性能,主要针对不同的环境湿度条件对肉桂醛的释放性能影

响。

图 8 为纤维样品 F(4.3/18.2)中肉桂醛的释放曲线。从图 8 结果可以看出,在一定的环境相对湿度下,包合肉桂醛的功能纤维具有控制释放的特性,并且是随着环境相对湿度的增加其释放的速率相应增

大,这与环糊精-肉桂醛包合物具有相似的释放规律。由聚丙烯酸网络层吸附的肉桂醛基本不具有控制释放的性能,在贮存 1d 后即大部分挥发掉了。



图中实线部分为纤维包含肉桂醛,虚线部分为吸附肉桂醛

图 8 固载环糊精纤维素中肉桂醛的释放曲线

### 3 结 论

(1)研究了聚丙烯酸法接枝环糊精到纤维素上的可行性。分析了 3 种因素对接枝率的影响。结果表明:加热时间 5~7 min 为宜;加热温度选择 160~180℃;聚丙烯酸和  $\beta$ -环糊精浓度摩尔比 5:1~7:1。

(2)通过固载环糊精纤维对肉桂醛的包埋实验发现,由于位阻作用纤维中环糊精固载率与其对肉桂醛的包埋载量并不完全成正比,保持环糊精有效的包埋位点非常重要。本试验结果表明,环糊精固载量应控制在 12%~14% 较为合适,此范围的功能纤维样品肉桂醛包埋量为 8~9  $\mu\text{L/g}$ ,固载环糊精包埋率达 5% 以上。

(3)包含肉桂醛的功能纤维在一定的环境相对湿度下具有控制释放的特性,而由聚丙烯酸网络层吸附的肉桂醛基本不具有控制释放的性能。

### 参 考 文 献

- 1 Martin Del Valle E M. Cyclodextrins and their uses; a review[J]. Process Biochemistry, 2003, 39(9): 1 033~1 046
- 2 詹怀宇,李志强,蔡再生. 纤维化学与物理[M]. 北京:科学技术出版社, 2005
- 3 Szejtli, Zsador B, Fenyveai E, et al. Sorbents of cellulose basis capable of forming inclusion complexes and a process for the preparation thereof[P]. US, 4357468, 1982
- 4 Martel B, Morcellet M, Ruffin D, et al. Finishing of polyester fabrics with cyclodextrins and polycarboxylic acids as crosslinking agents. Inclusion phenomena and macrocyclic chemistry[J]. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2002, 44, 443~446
- 5 Martel B, Weltrowski M, Ruffin D, et al. Polycarboxylic acids as crosslinking agents for grafting cyclodextrins onto cotton and wool fabrics; study of the process parameters [J]. Applied Polymer Science, 2002, 83: 1 449~1 456
- 6 Yassine El Ghoul, Bernard Martel. Mechanical and physico-chemical characterization of cyclodextrin finished polyamide fibers[J]. Phenom Macrocycl Chem, 2007, 57: 47~52
- 7 李学红,金征宇. 异硫氰酸烯丙酯的分子包埋物在不同温度下的控制释放[J]. 食品科学, 2007, 28(3): 139~142
- 8 苏克曼,潘铁英,张玉兰. 波谱解析法[M]. 上海:华东理工大学出版社, 2002. 94~103

## Inclusion and Release of Cinnamaldehyde by $\beta$ -Cyclodextrin Grafted on the Cellulose

Qian Liangliang, Jin Zhengyu, Deng Li, Li Xuehong

(The State Key Lab of Food Science and Technology, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**ABSTRACT** The process parameters of  $\beta$ -cyclodextrin( $\beta$ -CD) grafted onto cellulose fibers used polyacrylic acid(PAA) as cross-linking agent were studied. The antimicrobial cinnamaldehyde was included with fiber-reactive  $\beta$ -CD and the release properties of the complex were investigated. It was observed that  $\beta$ -CD could be grafted onto fibers by PAA method, when the grafting yield of  $\beta$ -CD was between 12% and 14%, the inclusion rate of cinnamaldehyde was about 8~9  $\mu\text{L/g}$ . Release rate of cinnamaldehyde from the functional fiber was increased as environmental relative humidity(RH) increased.

**Key words**  $\beta$ -cyclodextrin, fiber, grafting, inclusion reaction, release