

# 硫辛酸分子印迹膜及其抗氧化效果

## Studies on $\alpha$ -lipoic acid molecularly imprinted membrane and its antioxidant properties

杨博文<sup>1</sup> 陈玉芹<sup>1</sup> 朱秋劲<sup>1,2</sup>

YANG Bo-wen<sup>1</sup> CHEN Yu-qin<sup>1</sup> ZHU Qiu-jin<sup>1,2</sup>

(1. 贵州大学酿酒与食品工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省农畜产品贮藏与加工重点实验室, 贵州 贵阳 550025)  
(1. School of Liquor and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China; 2. Key Laboratory of Agricultural & Animal Products Store and Processing of Guizhou Province, Guiyang, Guizhou 550025, China)

**摘要:**以  $\alpha$ -硫辛酸 (ALA) 为模板分子, N-乙烯基己内酰胺 (NVCL) 为温敏性功能单体, 在制备硫辛酸分子印迹聚合物 (ALA-MIPs) 的基础上, 结合膜技术, 选用聚丙烯腈 (PAN) 和聚偏氟乙烯 (PVDF) 作为成膜材料, 以异相粒子填充膜法制备了 ALA-MIPs 共混膜, 通过扫描电镜考察了分子印迹膜 (MIM) 的微观形貌, 研究了机械性能、亲水性、吸水性、ALA 的释放特性。结果表明, PVDF 膜具有更好的机械性能和疏水性能, PAN 膜有较好的 ALA 释放量, 两者都在 20 °C 下存在温敏性释放。通过测定分子印迹膜在植物油中的 POV 值, 发现 PAN-MIM 膜有更好的抗氧化效果。

**关键词:**  $\alpha$ -硫辛酸; 分子印迹膜; 温敏性; 抗氧化

**Abstract:** Thermo-sensitive  $\alpha$ -lipoic acid molecularly imprinted polymers (ALA-MIPs) were synthesized through pre-polymerization using  $\alpha$ -lipoic acid as a functional monomer and N-vinylcaprolactam (NVCL) as both thermo-sensitive monomer and functional monomer. Poly(acrylonitrile) (PAN) and Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) were used as the main raw material to synthesis molecularly imprinted membranes through the heterogeneous particle-filling method by adding ALA-MIPs. The morphology of the molecularly imprinted membrane (MIM) was investigated by scanning electron microscopy. The mechanical properties, hydrophilic properties, water absorption abilities, and ALA release properties of the membrane were also investigated. The results show that the PVDF membrane has better mechanical properties and hydrophobic properties

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (编号: 31360373); 贵州省研究生卓越人才计划项目 (编号: 黔教研合 ZYRC 字 [2014] 003); 贵州省研究生工作站项目 (编号: 黔教研合 JYSZ 字 [2015] 009); 贵州省科技计划项目 (编号: 黔科合平台人才 [2016] 5662)

**作者简介:** 杨博文, 男, 贵州大学在读硕士研究生。

**通信作者:** 朱秋劲 (1969—), 男, 贵州大学教授, 博士。

E-mail: ls.qjzhu@gzu.edu.cn

**收稿日期:** 2018-04-20

when adding PVDF for 12 g/100 g, whereas the PAN membrane has better release abilities of ALA at 20 °C. By measuring the POV value of rapeseed oils, the PAN-MIM was found to have better antioxidant effects.

**Keywords:**  $\alpha$ -lipoic acid; molecularly imprinted membranes; thermo-sensitive; antioxidation

分子印迹技术 (Molecular imprinting technology, MIT) 起源于抗体抗原识别理论<sup>[1]</sup>, 能够识别生物和化学分子, 是多功能且具有广阔前景的技术。由于 MIT 在聚合过程中形成的分子印迹聚合物 (molecularly imprinted polymers, MIPs) 具有特异性识别位点和记忆模板分子的功能, 同时拥有较好的化学稳定性、结构稳定性和预定性, 常被用于制作能够响应外界刺激的智能化学物质和药物输送材料<sup>[2-3]</sup>。刺激响应 MIPs 可以处理多种形式的释放或吸附行为, 具有响应 pH、温度、离子强度、电场、特定的浓度梯度变化达到调节释放的效果, MIT 是活性包装发展的一个重要方向<sup>[4-6]</sup>。

$\alpha$ -硫辛酸 (alpha-lipoic acid, ALA) 化学名称为 1,2-二硫戊环-3-戊酸, 主要存在于微生物细胞、动物肝脏及菠菜等植物之中, 是一种抗氧化能力很强的天然抗氧化剂, 可清除多种自由基。 $\alpha$ -硫辛酸和其还原态产物二氢硫辛酸在生物体内的相互转化和代谢再生过程中能清除各种类型的自由基, 因此被称作“万能抗氧化剂”<sup>[7-8]</sup>。在化妆品中, ALA 起阻断黑色素形成、美白、抗衰老等作用<sup>[9]</sup>。在食品领域, ALA 作为营养补充剂添加至肉鸡的饲料中, 可以使脂质过氧化程度减少, 肉的 TBARS 值降低, 拥有更好的感官性状<sup>[10-11]</sup>。部分研究<sup>[12-13]</sup>也表明, ALA 具有很好的抗氧化效果。

由于 ALA 存在稳定性较差、不耐光和热、容易在分解过程中产生异味, 限制了其在食品领域的应用, 使用 MIT 制作硫辛酸分子印迹聚合物 (ALA-MIPs), 可以减少 ALA 损耗以及异味的产生。除微生物腐败以外, 食品的品质主要受贮

藏环境以及脂质氧化的影响,尤其是脂质的多不饱和程度会加剧氧化过程<sup>[14]</sup>,在高脂肪含量食品的加工、包装和贮存过程中是导致膳食脂质降解的主要问题。抗氧化剂可以有效地限制氧气进入肉中,防止脂质氧化和肉类风味品质恶化<sup>[15]</sup>,将 ALA 与活性包装技术结合能够更有效地起到抗氧化作用<sup>[16]</sup>。硫辛酸 MIPs 以异相粒子填充法制备成分子印迹膜(Molecularly imprinted membrane, MIM),既可以温敏性释放 ALA,又能够利用包装减少氧气接触,起到更好的抗氧化效果。分子印迹膜可以运用于肉类、油脂等高脂质食物抗氧化,以及化妆品等多个领域。

本试验拟采用本体聚合法,以 ALA 为模板分子,*N*-乙炔基己内酰胺(NVCL)为温敏单体和功能单体,制备 ALA-MIPs。然后选用聚丙烯腈(PAN)和聚偏氟乙烯(PVDF)作为成膜材料,以异相粒子填充法制备 MIM,研究分子印迹膜的机械性能、温敏性能及抗氧化效果。以期温敏性分子印迹膜材料的开发,以及在高油脂含量食品的应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料及仪器

#### 1.1.1 材料与试剂

$\alpha$ -硫辛酸(ALA)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA):99%,美国 Sigma-Aldrich 公司;

*N*-乙炔基己内酰胺(NVCL):98%,美国 Sigma-Aldrich 公司;

偶氮二异丁腈(AIBN):99%,阿拉丁试剂有限公司;

*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;

聚丙烯腈(PAN):分析纯,克拉玛尔上海谱振生物科技有限公司;

聚偏氟乙烯(PVDF):99.5%,美国杜邦公司。

#### 1.1.2 主要仪器设备

高效液相色谱仪:1260 Infinity II HPLC 型,美国安捷伦公司;

微机控制电子万能试验机:A2013037 型,中国美斯特工业系统有限公司;

标准型接触角测量仪:DSA25 型,德国克吕士公司;

扫描电镜:Hitachi S-3400N 型,日本日立有限公司;

小型涂布机:DP104987 型,北京亚欧德鹏科技有限公司。

### 1.2 试验方法

1.2.1 分子印迹聚合物(MIPs)的制备 根据文献<sup>[17]</sup>,修改如下:将功能单体改为 NVCL,并改变 ALA 与 NVCL 的摩尔比例为 1:4。

1.2.2 分子印迹膜(MIM)的制备 使用异相粒子填充膜法<sup>[18]</sup>,分别称取一定量预先干燥好的聚丙烯腈(PAN)和聚偏氟乙烯(PVDF)加入到盛有 25 mL DMF 的锥形瓶中,65 °C 恒温加热搅拌使之完全溶解,然后加入 MIPs,恒温、恒速搅拌,直到溶液均匀稳定,即得到铸膜液。将铸膜液放入

真空干燥箱中使其完全脱泡,静置一段时间。在室温下用平板涂布机将铸膜液匀速刮涂在玻璃板上,厚度为 0.350 mm,然后将玻璃板置于凝固浴中成膜,浸泡一段时间,期间更换 3 次洗脱液除去 DMF。空白非印迹聚合物膜的制备,除不加 MIPs 外,其他步骤同上。

1.2.3 膜厚度的测定 膜的厚度使用游标卡尺,随机测定薄膜的 5 个位置。

1.2.4 机械性能的测定 按 ASTM-D882-91 执行,将膜裁成 1.8 cm×10 cm 的长条,用微机控制电子万能试验机测量其厚度并做拉伸测定,夹具间初始距离为 60 mm,拉伸速度为 1 mm/s,引伸计分辨力为 1  $\mu$ m,测定条件为 23.1 °C,51.7% RH,每组薄膜取 5 个样品进行测定,结果取其平均值。拉伸力(TS)和断裂伸长率(EAB)按式(1)、(2)计算:

$$TS = \frac{N}{a \times b}, \quad (1)$$

$$EAB = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

TS——拉伸力,N/mm<sup>2</sup>;

EAB——断裂伸长率,%;

N——膜断裂前承受的最大拉伸载荷,N;

a——膜的宽度,mm;

b——膜的厚度,mm;

L<sub>0</sub>——膜拉伸前长度,mm;

L——膜断裂前拉伸的长度,mm。

1.2.5 亲水性的测定 薄膜的亲水性通过接触角测试进行表征,将水滴(3  $\mu$ L)小心地滴在膜表面,用接触角测量仪检测接触角。

1.2.6 吸湿率和水溶性的测定 将薄膜充分干燥,取干重为 M<sub>0</sub>的膜在蒸馏水中浸泡 24 h,然后用滤纸迅速吸干表面水分,称其湿重(M<sub>1</sub>),按式(3)计算吸湿率,测定 3 次取平均值。

$$H = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

H——吸湿率,%;

M<sub>0</sub>——膜的初始重量,g;

M<sub>1</sub>——膜吸水后的重量,g。

将膜烘干至质量不在发生变化后,量取 50 mL 蒸馏水倒入小烧杯中,将质量为 W<sub>i</sub>的膜在室温下放入蒸馏水中浸渍 24 h,沥去浸渍液后于 105 °C 干燥至恒重(W<sub>f</sub>),按式(4)计算水溶性(water solubility, WS)。

$$WS = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100\%, \quad (4)$$

式中:

WS——膜的水溶性,%;

W<sub>i</sub>——膜的初始重量,g;

W<sub>f</sub>——膜的最终重量,g。

1.2.7 场发射扫描电镜(SEM) 将膜切成小片粘贴到样品台上,然后进行喷金镀膜处理,最后用扫描电镜观察,聚焦清

晰后获取形貌和结构图像。

1.2.8 分子印迹膜的温敏释放特性研究 分别称取 100 mg 的分子印迹膜置于 25 mL 的锥形瓶中,加入 5 mL 乙腈密封后,将其置于恒温振荡器中,分别在 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 °C 温度下,以 70 r/min 振荡 24 h 后,取 1 mL 上层清液,利用 HPLC 法检测溶剂中 ALA 浓度,并按式(5)计算 ALA 的释放量。

$$Q = \frac{c \times V}{m}, \quad (5)$$

式中:

Q——ALA 的释放量,mg/g;

c——乙腈中 ALA 的浓度,mg/mL;

V——乙腈的体积,mL;

m——分子印迹膜的质量,g。

1.2.9 测定硫辛酸的高效液相色谱(HPLC)条件 检测器:紫外-可见光检测器;检测波长:215 nm;流动相:乙腈与水(用磷酸调 pH 为 3.5,体积比为 50:50);流速:1.0 mL/min;柱温:30 °C;进样量:20 μL;色谱柱:安捷伦 ZORBAX SB-C<sub>18</sub>(4.60 mm×250 mm,5 μm,pH 范围 1.0~8.0)。

1.2.10 分子印迹膜过氧化值(POV)的测定 将 V<sub>E</sub> 以 0.05% 添加到 100 g 的菜籽油中,分子印迹膜的添加量为 1 g,将油样放于 20, 40, 60 °C 的培养箱中,每隔一定时间测定其 POV。植物油中过氧化值按 GB 5009.227—2016 执行。

1.2.11 DMF 的测定 参照文献[19]。

## 2 结果与分析

### 2.1 成膜材料和溶剂的筛选

选择合适的成膜材料添加比例对膜性能有很大的影响,本研究经过大量试验,比较了 PAN、PVDF 2 种成膜材料,选取了在室温下具有较好成膜特性,且能在平板涂布机上正常涂布的添加比例。PVDF 是经 FDA 许可的食品接触材料(21 CFR 177.2510),有较好的重复利用特性,常用于制作水处理超滤膜等,具有很好的安全性。PVDF 添加量为 8 g/100 g 时能够在凝固浴中较好地成膜,低于这一比例在涂布后不易成膜且厚薄不一;高于 12 g/100 g 时,无法形成均匀稳定的铸膜液。PAN 则在添加量低于 12 g/100 g 时,形成的膜脆性较大。因此,在不添加其他添加剂的情况下,本试验选取 2 种成膜材料的水平:PVDF 为 8, 10, 12 g/100 g;PAN 为 12, 15, 20 g/100 g,依次分别记为 A、B、C、D、E、F 6 个组。

另一个影响膜结构形态和性能的因素是溶剂的选择,溶剂与成膜材料必须有很好的互溶性且有较好的稳定性。能够溶解 PAN 或 PVDF 的有机溶剂有:N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)等<sup>[20]</sup>。本试验选用吸湿性小,毒性低,价格便宜,且对 PAN 和 PVDF 都具有很好溶解性的 DMF 作为溶剂。DMF 性质稳定、可以与多数有机溶剂和水互溶,常被用于医药、农药、石油化工等行业中。制药工业中,DMF 被用于比卡鲁胺(Bicalutamide)、比沙可啶(Bisacodyl)、维生素 B<sub>6</sub> 和头孢氨苄等药物的生产过程<sup>[21]</sup>;作为溶剂,ICH 规定其残余量不得高于 0.88%<sup>[22]</sup>。制备食品甜味剂三氯蔗糖(TGS)的

过程中,由于 DMF 具有优良的性能,在很多合成方法中被普遍用作溶剂<sup>[23-25]</sup>。同时,由于 DMF 很容易被水浴除去,且 DMF 作为溶剂的残留量极少,采用 HPLC 和 GC 法检测 DMF 的检出限可以达到 53 ng<sup>[26]</sup>,使得 DMF 适用范围更加广泛。本试验中,未洗脱的 PAN 膜中 DMF 的残余量为 0.253 mg/g,PVDF 膜中 DMF 的残留量为 1.52 mg/g,进行 3 次水浴洗脱处理后,MIM 中无 DMF 残留。

### 2.2 薄膜的机械性能研究

机械性能是包装膜的重要性能指标,食品和保健品包装需要较高的机械强度以承受运输保存过程中的外界压力,图 1 为不同成膜材料对薄膜厚度变化的影响。随着 PVDF 添加量的增加,膜的厚度由 0.072 mm 增加至 0.084 mm,铸膜液浓度对 PVDF 薄膜的厚度有着较大的影响;同时,加入 MIPs 之后,PVDF 薄膜的厚度明显增加,可能是加入 MIPs 使薄膜内产生一些空腔。PAN 薄膜的厚度随着添加量增加进一步降低;添加 MIPs 后,其厚度有不同程度的上升,这是由于 PAN 在凝固浴中成膜时,DMF 的析出导致表面十分不规则,所以不同部位的厚度差异较大,从图 1 中也可看出 MIPs 组有更大的误差范围。

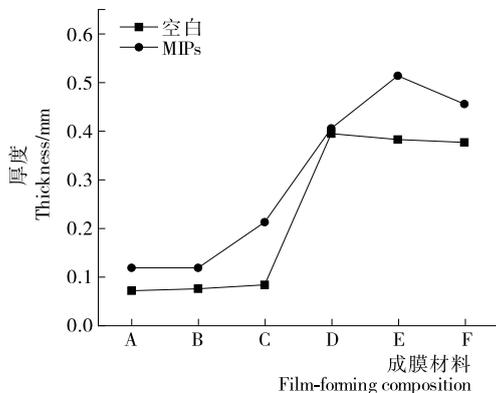


图 1 成膜材料对薄膜厚度的影响

Figure 1 Effect of film-forming material on film thickness

从图 2 可知,PVDF 膜的机械性能整体高于 PAN 膜,尤其在抵抗形变方面,所有组的拉伸强度都随着铸膜液浓度上升而增加,膜的结构变得更为致密,内部结构间相互作用增加。对于 PVDF 膜而言,随着浓度上升其断裂伸长率却有所下降,可能是内部结晶结构变得更为致密,厚度更大<sup>[27]</sup>。PAN 膜在 15 g/100 g 的浓度下显示了最佳的断裂伸长率,但 PAN 膜整体的拉伸特性及断裂伸长率要远低于 PVDF 膜。添加 MIPs 的 PVDF 薄膜中,其拉伸强度和断裂伸长率均呈明显下降趋势,可能是 MIPs 破坏了原本的结晶结构,使得原本的连续性被破坏<sup>[28]44-47</sup>。由于 PAN 膜本身疏松的结构,加入 MIPs 对其机械性能影响不大。

### 2.3 薄膜的接触角分析

图 3 为不同添加比例的 PAN 和 PVDF 膜的接触角图像。随着 PVDF 添加量从 8 g/100 g 上升至 12 g/100 g,接触角从 90.0°下降到 83.3°,原因是低浓度铸膜液在成膜后致密程度较低,表面更为粗糙;随着 MIPs 的加入,其接触角增大,

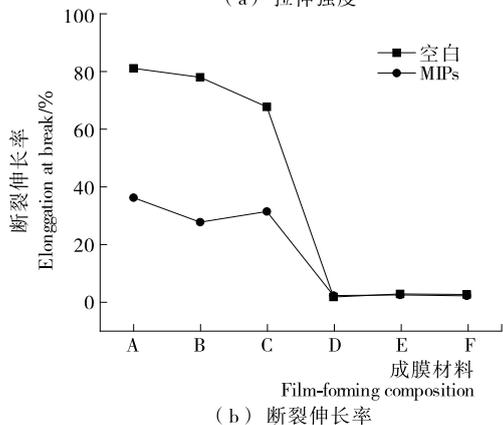
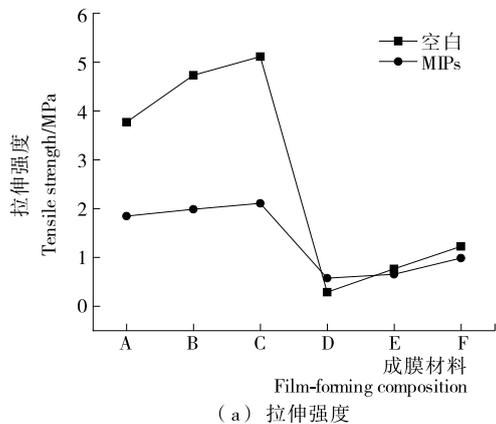


图2 成膜材料对薄膜拉伸强度和断裂伸长率的影响

Figure 2 Tensile strength and elongation at break of different film-forming composition

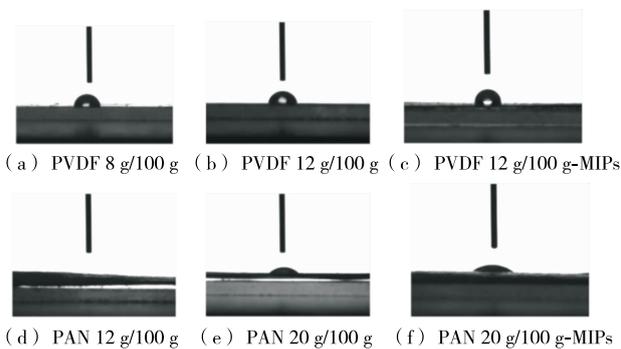


图3 分子印迹膜的接触角

Figure 3 The Contact angle of MIM

由于MIPs分子无法融于水,还可能堵塞了一些膜表面孔隙,使得接触角进一步增大。PVDF材料本身具有较强的疏水性,材料表面的粗糙程度的增大会导致疏水性增加<sup>[29]</sup>。PAN膜表面极为粗糙,接触角整体小于PVDF,尤其在12 g/100 g的铸膜液浓度下,水滴会极快的渗入薄膜中,无法观测到接触角。这是由于PAN为亲水性材料,低浓度时内部孔隙较大,随着浓度升高,薄膜聚合物大分子间的相互作用力比聚合物与DMF溶剂之间的相互作用力要强,因此生成的晶核数量增加,膜结构变得密实,膜的孔径变小,从而膜对纯水透过的阻力增大,接触角也增大<sup>[28]20-21</sup>。

2.4 分子印迹膜的吸湿率和水溶性

如图4所示,PAN膜的吸水性要明显高于PVDF膜,这

是由于PAN膜空气侧表面的孔隙较PVDF膜更大,更为粗糙;吸湿率随PAN浓度上升而降低,可能是内部空腔减少,水通量增加,导致吸湿率及水溶性减少。PVDF膜的吸湿率随浓度的增加而上升,这是由于在较低的铸膜液浓度下,将涂布后的玻璃板浸入凝固浴后,两相界面处聚合物浓度也低,导致分相后聚合物稀相占有较大的比例,因而膜的有效孔隙率和通量增加,吸湿率也随之增加<sup>[30]</sup>。

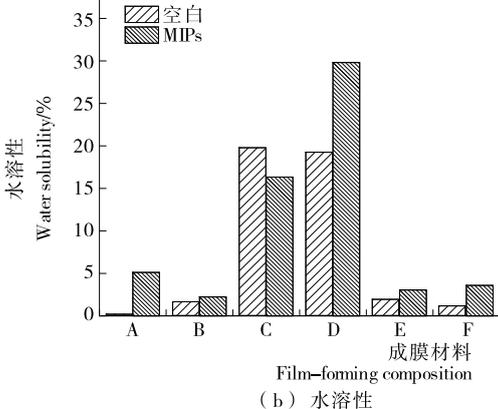
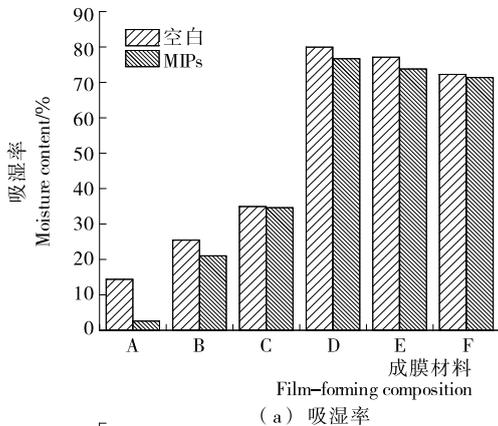


图4 成膜材料对薄膜吸湿率和水溶性的影响

Figure 4 The moisture content and water solubility of different film-forming composition

在薄膜中加入MIPs之后,吸湿率都有所降低,这是由于MIPs粉末不溶于水,亲水性也较差,同时MIPs的结构也更为致密,使得水难以透过。同时MIPs的添加也使分子印迹膜的水溶性上升,可能是被嵌合在膜内的MIPs经过长时间浸泡和高温干燥之后脱落。在PAN(12 g/100 g)和PVDF(12 g/100 g)组中,前者松散的结构往往导致薄膜的物质被水洗脱,后者可能是被截留的溶液析出。

如图5所示,随着MIPs添加量的增大,PVDF和PAN组的吸湿率呈相反的变化,推测是2种膜本身结构特性所导致的。PVDF膜的结构十分致密,能够阻隔水的渗透;PAN膜则恰好相反。添加MIPs后,PVDF膜致密的结构被破坏,导致吸水率增加;而PAN膜内部的孔隙则被MIPs占据,使得其对于水的透过率相对而言有所下降,且MIPs总体的占比上升,使得吸湿率下降。

2.5 薄膜的表面形态表征

薄膜的微观结构能够揭示其机械性能、亲水性和接触角

变化的原因。图 6 为 PAN/PVDF 分子印迹膜的扫描电镜图。PAN 膜的表面要比 PVDF 粗糙和起伏不平, 溶液析出的孔径远大于 PVDF, 但表面材质更为均匀致密, 玻璃板侧表面十分平滑。PVDF 膜玻璃板侧表面可见致密的内部孔状结构, 空气侧表面有随机分布小孔, 但数量较少。加入 MIPs 后形态结构具有以下特点: PVDF 表面更为粗糙, 小孔减少, 不规则缝隙较多, 这也揭示了机械性能下降和吸湿性上升的原因; PAN 膜表面出现不规则缝隙, 孔径增大, 同时也印证了薄膜接触角变化的原因。PVDF 内部空腔结构更为致密, 存在大量独立的小空腔, MIPs 被包埋于小空腔内部, 不利于 ALA 释放; PAN 内部的空腔较大, MIPs 被包埋于内壁之上, 更利于 ALA 释放。

2.6 分子印迹膜在不同温度下的释放特性

图 7 为分子印迹膜在不同温度下对 ALA 的释放量, 2 种 MIM 都在 20 °C 有释放量的极大值。NVCL 原本的低临界温度(LCST)为 38 °C<sup>[31]</sup>, 由于形成了复杂聚合物, 合成 MIPs 后 LCST 为 20~25 °C。PAN 膜的结构更为疏松, 使得 ALA 在 PAN 分子印迹膜中的释放量普遍较高。PVDF 分子印迹膜的结构相对更为致密, 相对 PAN 膜, 各个温度下的释放量都较低, 但随着温度的上升 ALA 分子向溶液中释放的量增加, 60 °C 时达到最大值, 说明在 PVDF 中, ALA 被基膜截留的部分较多, 分子扩散运动的加速有利于 ALA 释放, 与图 6 中观测的结果一致。

2.7 分子印迹膜在植物油中的抗氧化效果

图 8 为分子印迹膜在不同温度下对菜籽油的抗氧化效果, 试验中添加  $V_E$  作为比对。相比于  $V_E$ , PVDF 膜和 PAN 膜在所有温度下都有更低的 POV 值, 但在 60 °C 时由于添加量过低和氧化速率加快, MIM 抗氧化并不理想。得益于较大的释放量和温敏释放 ALA 的效果, PAN 膜 20 °C 组将 POV 值稳定在较低的区间; 40 °C 组到 6 d 时, POV 值增长趋势略微上升, 说明 ALA 的温敏性释放量不足。总体来说, PAN-MIM 的抗氧化效果最好, 且在 20 °C 有最佳抗氧化能力。

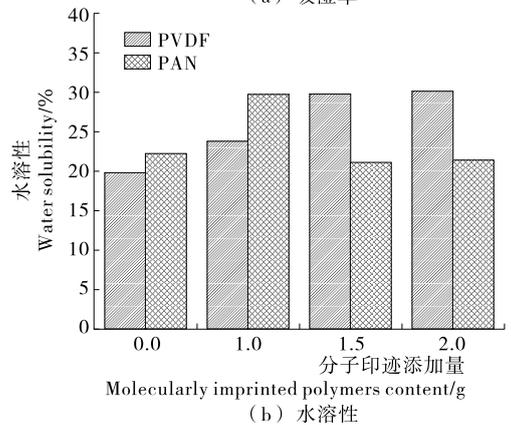
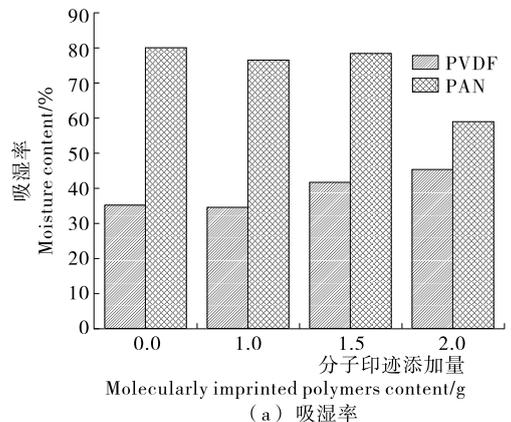


图 5 MIPs 添加量对分子印迹膜吸湿率和水溶性的影响

Figure 5 The moisture content and water solubility of the MIM in different adding amounts

MIPs 的缓释应用和温敏性能够展现长期稳定的抗氧化效果, 同时其特异性识别和反复利用特性使得 MIT 在食品领域的应用范围不断拓宽, 从对食品中各种有毒物质、农药残留和添加剂的快速检测, 发展到食品的预处理、去除食品中有害物质以及作为食品包装, 如清除和预浓缩牛奶和鲜虾样品中的氯霉素和磁性纳米粒子食品包装, 都体现了 MIPs 在食品领域的重要作用<sup>[32-33]</sup>。

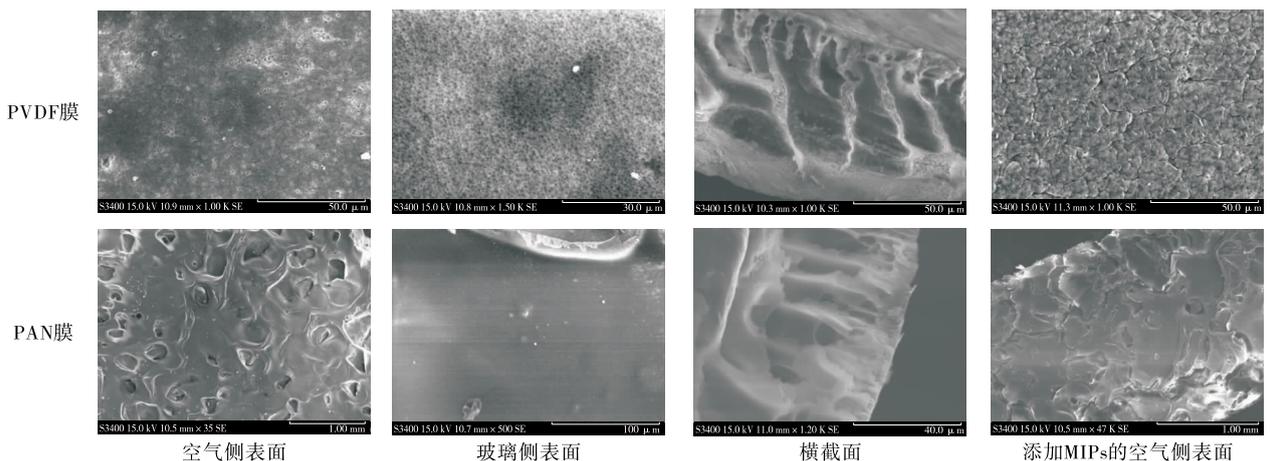


图 6 分子印迹膜的扫描电镜图

Figure 6 The SEM images of MIM

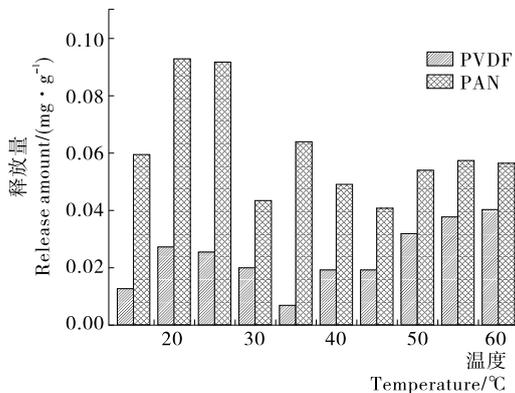


图7 分子印迹膜在不同温度下的释放特性  
Figure 7 Release characteristics of the MIM at different temperatures

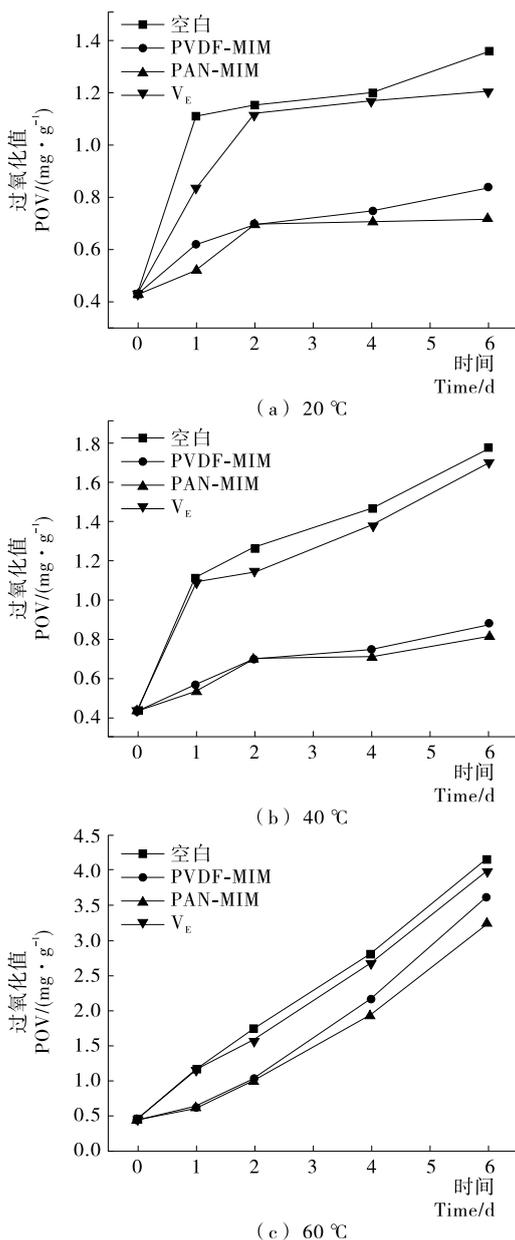


图8 添加MIM的菜籽油在20,40,60 °C下的POV值  
Figure 8 The POV value of rapeseed oil in 20, 40 and 60 °C adding MIM

### 3 结论

本试验对制备的分子印迹膜的亲水性、机械性能、温敏性以及抗氧化性能进行表征,发现 PAN 和 PVDF 膜分别体现了较强的亲水性和疏水性,PVDF 有更好的机械性能。PAN 在添加量为 20 g/100 g, MIPs 添加量为 2 g 时机械性能较好,且吸湿率较低。2 种 MIM 都在 20 °C 左右对 ALA 表现出优异的温敏性释放,从而可实现对 ALA 的基于温度变化的控制释放, PVDF 膜由于内部结构的截留,在 60 °C 有最大释放量。PAN 膜总体释放量更大,在菜籽油中的 POV 值低于 V<sub>E</sub>, 抗氧化效果最好。目前还没有学者对温敏性分子印迹抗氧化膜以及在食品包装上的应用进行相关研究,此项研究的重点在于开发具有温敏特性的分子印迹膜,利用其缓释特性释放抗氧化剂,并将其应用于食品的抗氧化当中。但是要制备出对不同温度段响应并且缓释抗氧化剂的分子印迹膜还需要做大量的工作:在温敏性能上,对不同温度段进行响应的 MIPs 及功能单体还需要进一步探索与研究; MIM 中 ALA 的迁移机制、释放动力学和抗氧化效果的联系有待进一步研究。

### 参考文献

- [1] PAULING L. A theory of the structure and process of formation of antibodies[J]. Journal of the American Chemical Society, 1940, 62(10): 2 643-2 657.
- [2] SINGH B, KHURANA R K, GARG B, et al. Stimuli-responsive systems with diverse drug delivery and biomedical applications; recent updates and mechanistic pathways[J]. Crit Rev Ther Drug Carrier Syst, 2017, 34(3): 209-255.
- [3] MATSUMOTO K, KAWAMURA A, MIYATA T. Conformationally regulated molecular binding and release of molecularly imprinted polypeptide hydrogels that undergo helix-coil transition[J]. Macromolecules, 2017, 50(5): 2 136-2 144.
- [4] BENITO-PEÑA E, GONZÁLEZ-VALLEJO V, RICO-YUSTE A, et al. Molecularly imprinted hydrogels as functional active packaging materials[J]. Food Chemistry, 2015, 190: 487.
- [5] FAN Wei-gang, ZHANG Xue-min, ZHANG Ya-gang, et al. Functional organic material for roxarsone and its derivatives recognition via molecular imprinting[J]. Journal of Molecular Recognition, 2017(46): e2 625.
- [6] 李普庆. 分子印迹膜的制备研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2015(6): 48-52.
- [7] PACKER L, KRAEMER K, RIMBACH G. Molecular aspects of lipoic acid in the prevention of diabetes complications[J]. Nutrition, 2001, 17(10): 888-895.
- [8] KAGAN V E, SHVEDOVA A, SERBINOVA E, et al. Dihydrolipoic acid; a universal antioxidant both in the membrane and in the aqueous phase. Reduction of peroxy, ascorbyl and chromanoxyl radicals[J]. Biochem Pharmacol, 1992, 44(8): 1 637-1 649.
- [9] 录驰冲. 万能抗氧化剂硫辛酸在化妆品中的应用现状[J]. 北京日化, 2015(3): 46-49.
- [10] CHENG Kang, SONG Zhi-hua, WANG Tian, et al. Effects of

- dietary vitamin E type on the growth performance and antioxidant capacity in cyclophosphamide immunosuppressed broilers[J]. Poultry Science, 2017, 96(5): 1 159-1 166.
- [11] SOHAIB M, ANJUM F M, NASIR M, et al. Alpha-lipoic acid: An inimitable feed supplement for poultry nutrition[J]. Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition, 2018, 102(1): 33-40.
- [12] ARSHAD M S, ANJUM F M, KHAN M I, et al. Manipulation of natural antioxidants in feed to enhance the oxidative stability and quality of broiler breast meat and nuggets[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2017, 41(e12 849): 1-9.
- [13] 马娜, 朱胜华, 胡春梅, 等.  $V_E$  复合抗氧化剂在猪油中的抗氧化性能研究[J]. 食品工业, 2012(1): 48-50.
- [14] COLMENERO F J, SERRANO A, AYO J, et al. Physicochemical and sensory characteristics of restructured beef steak with added walnuts[J]. Meat Science, 2003, 65(4): 1 391-1 397.
- [15] NAM K C, AHN D U. Use of antioxidants to reduce lipid oxidation and off-odor volatiles of irradiated pork homogenates and patties[J]. Meat Science, 2003, 63(1): 1-8.
- [16] BECKER E M, NISSEN L R, SKIBSTED L H. Antioxidant evaluation protocols: food quality or health effects[J]. European Food Research & Technology, 2004, 219(6): 561-571.
- [17] 黄运安, 许龙, 杨博文, 等. 抗氧化剂硫辛酸分子自组装体系及印迹聚合物的制备[J]. 食品科学, 2017, 39(11): 8-14.
- [18] 孙智纯, 王兵, 皇甫风云, 等. 香草醛分子印迹膜的制备及识别性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2016(3): 661-667.
- [19] 程弯. 纺织品中  $N,N$ -二甲基甲酰胺与  $N,N$ -二甲基乙酰胺检测方法研究[D]. 上海: 东华大学, 2016: 16-21.
- [20] 任元林, 张悦, 谷叶童, 等. 含磷阻燃聚丙烯纤维的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2017(8): 1-5.
- [21] 孙婷, 姜建国, 刘云. 气相色谱法测定比沙可啶原料药中残留的  $N,N$ -二甲基甲酰胺[J]. 华西药学杂志, 2016(6): 629-630.
- [22] 周海钧. 药品注册的国际技术要求: 安全性部分[M]. [出版地不详]: 人民卫生出版社, 2011: 121-134.
- [23] MUFTIK S, KHAN R A. Process for the preparation of 4, 1', 6'-trichloro-4, 1', 6'-trideoxygalactosucrose (TGS): US, 4380476[P]. 1983-04-19.
- [24] NEIDITCH D S, VERNON N M, WINGARD JR R E. Sucrose-6-ester production process: US, 5023329[P]. 1991-06-11.
- [25] 湛英杰. 甜味剂三氯蔗糖合成新工艺的探索和优化[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013: 8-26.
- [26] 马芬丽, 韩诗蕾. 高效液相色谱法测定工业废水中二甲基甲酰胺[J]. 食品安全导刊, 2017(6): 110-111.
- [27] 安齐, 张庆印. 聚偏氟乙烯(PVDF)膜的性能研究[J]. 云南化工, 2018(1): 20-22.
- [28] 张品. 聚丙烯腈分子印迹膜的制备及其对山奈素溶液分离的研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
- [29] 张华峰, 张玉忠, 林立刚, 等. PVDF 膜的制备与疏水性研究[C]// 中国膜工业协会, 北京工业大学. 第四届中国膜科学与技术报告会论文集. 北京: [出版者不详], 2010: 240-242.
- [30] 陆茵, 陈欢林, 李伯耿. 制膜条件对 PVDF 膜形态结构的影响[J]. 功能高分子学报, 2002(2): 171-176.
- [31] GABALLA H A, GEEVER L M, KILLION J A, et al. Synthesis and characterization of physically crosslinked  $N$ -vinylcaprolactam, acrylic acid, methacrylic acid, and  $N,N$ -dimethylacrylamide hydrogels[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2013, 51(21): 1 555-1 564.
- [32] CHEN Li-gang, LI Bin. Magnetic molecularly imprinted polymer extraction of chloramphenicol from honey[J]. Food Chemistry, 2013, 141(1): 23-28.
- [33] XU Zhou, DING Li, LONG Yan-jiao, et al. Preparation and evaluation of superparamagnetic surface molecularly imprinted polymer nanoparticles for selective extraction of bisphenol A in packed food[J]. Analytical Methods, 2011, 3(8): 1 737-1 744.

(上接第 93 页)

优化后螺杆的应力与变形均有所改善, 进一步表明所建力学模型的准确性。

通过优化分析计算出了单螺杆膨化机在物料加工过程中使螺杆受到物料的摩擦磨损最小时的最优结构参数, 基于该方法可以在保证膨化机中主要零部件——螺杆的可靠性及寿命的前提下, 提高膨化机的生产效率, 改善产品的使用性能, 为产品的优化、性能评价提供了一种全新的手段。

#### 参考文献

- [1] 孟祥凯, 刘文生. 基于 Solid Works 与 ANSYS Workbench 的膨化机螺杆受力分析[J]. 包装与食品机械, 2014, 32(2): 54.
- [2] WALTER Michael. Reas imhoff ewaluating mixing elements of single-screw extruder[J]. Extrusion Equipment, 2003(4): 14-15.
- [3] 张雪峰. 挤压膨化机典型部件结构设计及强度分析研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2011: 2.
- [4] 张裕中, 王景. 食品挤压加工技术与应用[M]. 北京: 轻工业出版社, 1998: 12-13.
- [5] 张魁学, 武康凯, 周佩成, 等. 影响单螺杆挤压膨化机性能因素的试验研究[J]. 农业机械学报, 1995, 26(3): 96-101.
- [6] 邹凤, 白洪涛. 饲料膨化机模孔几何参数理论分析[J]. 农业机械学报, 2008, 39(6): 203-204.
- [7] 李少华, 李树君, 任嘉嘉, 等. 油菜籽全含油膨化工艺响应面法优化[J]. 农业机械学报, 2012, 43(1): 153-157.
- [8] 杨凯, 武凯, 王以龙, 等. 双螺杆挤压膨化机螺杆的力学模型及有限元分析[J]. 机械设计与制造, 2013(1): 175-177.
- [9] 李欢欢. 单螺杆膨化面粉的螺杆结构优化与性能分析[D]. 无锡: 江南大学, 2016: 10-26.
- [10] 黄灿军. 单螺杆膨化机的物料输送机理研究[J]. 现代食品科技, 2012, 28(11): 1 437-1 440.
- [11] 黄松元. 散体力学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1993: 34-40.
- [12] 北京化工学院. 塑料机械设计[M]. 北京: 轻工业出版社, 1983: 25.
- [13] 王宏立, 张祖立, 白晓虎. 基于 MATLAB 的膨化机结构工艺参数的最优化设计[J]. 食品机械, 2003(4): 28-29.
- [14] 冉伟刚. 层次分析法的 MATLAB 设计与实现[J]. 电脑知识与技术, 2015, 1(13): 234-235.