

环糊精金属有机框架聚乳酸共混膜的制备及葡萄的保鲜应用

王能清, 颜冠雄, 董元盼, 刘晓颖*

湖南农业大学化学与材料科学学院, 湖南 长沙

收稿日期: 2025年6月17日; 录用日期: 2025年7月11日; 发布日期: 2025年7月23日

摘要

本研究以聚乳酸为基材, 通过浇铸法制备了环糊精金属有机框架(γ -CD-MOFs)聚乳酸复合共混膜。扫描电子显微镜显示材料具有多孔结构, 力学测试表明少量 γ -CD-MOFs (如5 wt%)对薄膜的抗拉伸强度和断裂伸长率影响较小。葡萄保鲜实验表明, 负载薄荷醇的 γ -CD-MOFs/聚乳酸膜对葡萄的失重与腐败有明显抑制作用, 在保鲜应用中, 该膜包装“阳光青提”葡萄可使失重率降低45.3%, 有效延长贮藏期。

关键词

γ -环糊精, γ -环糊精金属有机框架, 共混膜, 保鲜

Preparation of Cyclodextrin Metal-Organic Framework Poly (Lactic Acid) Co-Blended Film and Its Application in Grape Preservation

Nengqing Wang, Guanxiong Yan, Yuanpan Dong, Xiaoying Liu*

School of Chemistry and Materials Science, Hunan Agricultural University, Changsha Hunan

Received: Jun. 17th, 2025; accepted: Jul. 11th, 2025; published: Jul. 23rd, 2025

Abstract

In this study, cyclodextrin metal-organic frameworks (γ -CD-MOFs) polylactic acid composite co-

*通讯作者。

文章引用: 王能清, 颜冠雄, 董元盼, 刘晓颖. 环糊精金属有机框架聚乳酸共混膜的制备及葡萄的保鲜应用[J]. 食品与营养科学, 2025, 14(4): 588-596. DOI: 10.12677/hjfn.2025.144064

blended films were prepared by the casting method using polylactic acid as the substrate. Scanning electron microscopy showed that the material had a porous structure, and mechanical tests indicated that small amounts of γ -CD-MOFs (e.g., 5 wt%) had a small effect on the tensile strength and elongation at break of the films. The grape preservation experiments showed that the menthol-loaded γ -CD-MOFs/polylactic acid film had an obvious inhibiting effect on the weight loss and rotting of grapes, and in the preservation application, the film could reduce the weight loss rate of the "Sunshine Green Seedless" grapes by 45.3%, which could effectively prolong the storage period.

Keywords

γ -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin Metal-Organic Framework, Blended Film, Freshness Preservation

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

环糊精基金属有机框架(Cyclodextrin-Based Metal-Organic Frameworks, CD-MOFs)作为新兴的晶态多孔纳米材料体系, 凭借其独特的拓扑结构和可调控的理化性质受到广泛关注。其制备过程以 γ -环糊精分子与一价碱金属阳离子(如 K^+ 、 Na^+)的配位作用为核心驱动力, 通过分子间氢键网络和金属-有机配位键的协同效应, 最终形成具有三维延伸网络结构的超分子晶体。2010年, 首个典型的 CD-MOF 材料被报道, 该材料是通过 K^+ 与 γ -环糊精上的-OC(=O)-基团配位制备的[1]。合成过程中环糊精分子借助 K^+ 的桥连作用连接, 进而形成一个重复单元(γ -CD)₆, 随后, 这些重复单元再通过 K^+ 的桥连作用, 按照特定的方式沿 a、b 和 c 轴排列并延伸, 最终通过饱和溶液析晶的方式获得 γ -CD-MOF-K [2]。随着研究的深入, 基于其他碱金属离子(如 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+)以及不同类型的环糊精(如 α -CD、 β -CD)的 MOF 晶体材料也相继被开发出来[3]。该材料体系兼具高密度三维贯通孔道网络与可编程孔径特性, 通过拓扑连续的多孔框架及 0.7~1.7 nm 动态可调的窗口尺寸, 实现了多样化生物活性分子的客体适应性负载。这使得 CD-MOFs 在多个领域展现出了广阔的应用前景[4]。聚乳酸(Polylactic Acid, PLA)是 L-乳酸或 D-乳酸的共聚物, 是一种源自生物质的生物可降解聚合物, 具有良好的生物降解性, 还是一种具有相对良好成型特性的高分子量热塑性材料[5]-[7], 具有多样的应用领域。

当前食品包装技术正朝着多功能化方向发展, 其中活性功能包装膜(如抗氧化、抗菌、控释型包装膜)因其能够延长食品保质期、提升感官品质而备受关注。然而, 目前关于 CD-MOFs 在食品包装膜中的应用研究仍较为有限。现有文献中, 虽然 CD-MOFs 在气体吸附、药物控释等领域展现出潜力, 但将其与高分子材料复合制备功能性包装膜的研究鲜有报道。薄荷醇作为一种兼具清凉感和抗菌活性的功能挥发性成分, 若直接添加至包装膜中, 易因快速挥发而失去功效; 而通过 CD-MOFs 包封后, 其缓释性能获得较好的提升。若能通过 CD-MOFs 复合物与食品包装膜结合, 有望同时实现香气的持久释放与食品品质的保护, 从而开辟新的应用方向。

2. 材料和方法

2.1. 实验材料与仪器

试剂: γ -环糊精(AR)、KOH(AR)、十六烷基三甲基溴化铵(AR)、无水乙醇(AR)、聚乳酸(AR)、聚乙二醇 4000(AR)、二氯甲烷(AR); 新鲜“阳光青提”葡萄(市售)。

仪器：场发射扫描电镜(SEM, ZEISS SIGMA)、热重分析仪(TGA, Mettler Toledo TGA2)、物性分析仪(TA.XT Plus)、紫外-可见-近红外光谱仪(UV-Vis-NIR, Shimadzu UV-3600i Plus)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Bruker TENSOR 27)。

2.2. 实验方法

2.2.1. γ -CD-MOFs 的制备

参考以前的合成方法并进行改进[8], 采用超声辅助和水热合成法合成 CD-MOFs。称取 γ -环糊精 1 mmol 和 KOH 8 mmol, 加入适量去离子水后, 搅拌溶解并超声 30 分钟后于 60°C 加热, 趁热过 0.45 μm 滤膜, 收集滤液; 加入一定量无水乙醇后置于聚四氟乙烯反应釜加热, 完全冷却前加入表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵, 于室温放置过夜, 沉淀析出后用无水乙醇进行洗涤, 干燥后得 CD-MOFs。

采用液相加热混合法将薄荷醇(MH)、乙酸薄荷酯(MA)、乳酸薄荷酯(ML)包埋到 γ -CD-MOFs 的孔道中[9], 具体过程如下: 将活化后的 γ -CD-MOFs (100 mg)浸泡到 5 mL 溶有薄荷醇的乙醇溶液中, 将反应体系在 60°C 水浴中恒温处理 2 小时后, 将悬浮液定量转移至聚丙烯离心管内, 于 25°C 恒温振荡器中以 200 rpm 进行 12 小时分子扩散。

2.2.2. γ -CD-MOFs 的表征

利用扫描电子显微镜观察了各种 CD-MOF 样品在溅射镀金后的表面形态和尺寸。

使用岛津 XRD-6000 X 射线衍射仪, 在 Cu K α 辐射($\lambda = 1.54\text{\AA}$)下进行粉末 X 射线衍射(PXRD)分析 γ -CD-MOF 的晶体结构。

使用梅特勒-托利多 TGA2 仪器进行热重分析(TGA)。

使用德国布鲁克红外光谱仪在 500 至 4000 cm^{-1} 的范围内记录样品的傅里叶变换红外(FTIR)光谱, 研究官能团和可能的化学相互作用。

使用 ASAP 2460 比表面孔径分析仪, 通过对样品的 N₂ 吸附和脱附测量, 对 γ -CD-MOFs 和 γ -CD-MOFs/MH 的比表面积进行分析。

2.2.3. γ -CD-MOFs 共混膜的制备

精确称取聚乳酸(PLA) 800 mg, 加入 40 mL 二氯甲烷加热搅拌, 并加入聚乙二醇 4000 (PEG-4000) 100 mg 作为增塑剂, 继续加热搅拌至完全溶解, 超声 10 min 脱气后备用; 取 γ -CD-MOFs 复合物, 每种样品分别称取 50、100、150 mg, 将其加入完全溶解的膜液中, 置于摇床震荡 10 min 后短暂超声脱气, 此时 γ -CD-MOFs 复合物样品均匀悬浊于膜液中, 将上述母液迅速浇铸到的玻璃培养皿中, 置于通风橱晾干成型后转移至 40°C 烘箱中烘干 2 h, 最后从玻璃培养皿上取得自动脱落的共混物薄膜。

2.2.4. γ -CD-MOFs 共混膜的表征

通过液氮淬断得到完整的复合物共混膜截面, 使用扫描电子显微镜检查了各种样品在溅射镀金后的表面和截面形态和尺寸。

使用质构仪测试膜的机械性能, 按标准将膜样品裁剪成哑铃型试样, 测试前将样品置于标准温湿度环境中平衡 24 小时。

通过热重分析仪分析 γ -CD-MOFs 共混膜材料的热稳定性, 按标准将膜样品裁剪成均匀的小圆片。

2.2.5. γ -CD-MOFs 共混膜对葡萄的保鲜

挑选无损伤、大小均匀且属于同一串的“阳光青提”葡萄, 从葡萄串上将其枝条直接剪下, 无损保留少许枝条, 随机分组。取 γ -CD-MOFs/MH 共混膜与空白共混膜分别包装称重后的葡萄, 并用橡皮筋扎住, 置于常压恒温 25°C 下, 记录葡萄的外观变化与葡萄的质量。计算葡萄的失重率。

2.3. 数据处理

实验设计遵循三次独立平行原则,以三次的平均值作为结果,使用 Origin 2022 (OriginLab, USA)软件绘制统计图,利用 SPSS 20.0 软件(SPSS Inc., Chicago, IL, USA)进行显著性分析等。

3. 实验结果与分析

3.1. γ -CD-MOFs 的表征

如图 1 所示,通过扫描电子显微镜(SEM)对合成产物的形貌进行表征显示, γ -CD-MOFs 晶体呈现规整的立方体形貌,这一典型形貌特征证实了金属有机框架材料的成功构筑。

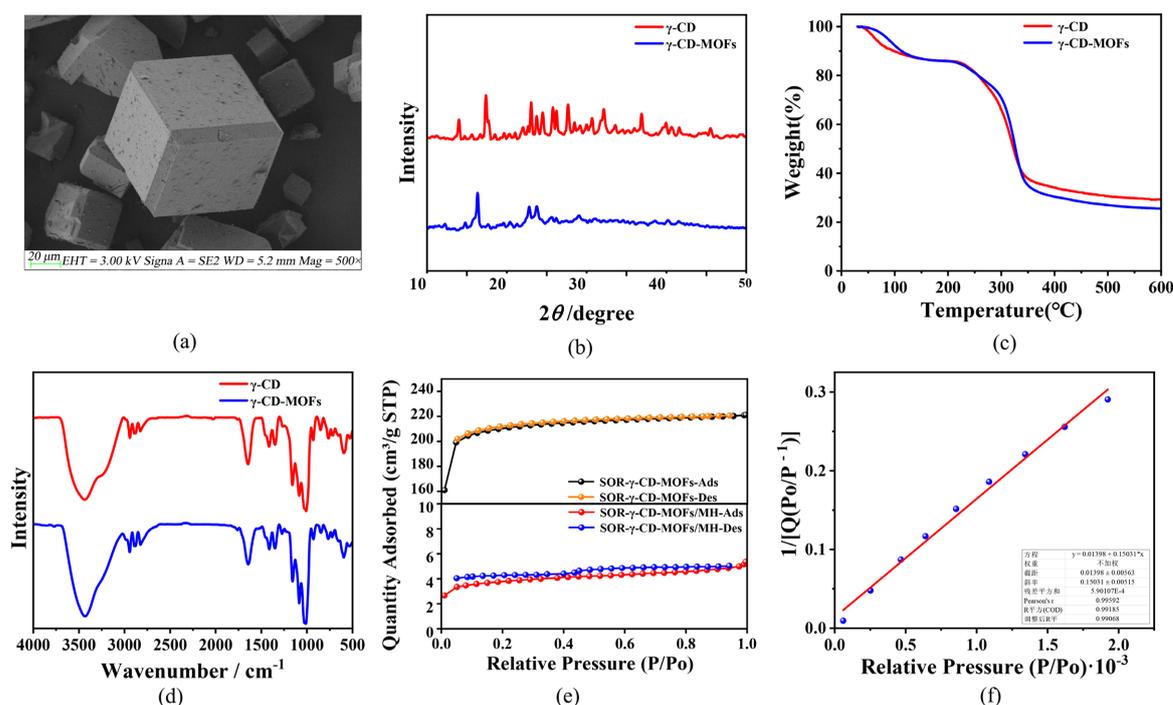


Figure 1. Characterization of γ -CD-MOFs with γ -CD: (a) SEM mapping; (b) XRD mapping; (c) TGA mapping; (d) FTIR mapping; (e) Nitrogen adsorption and desorption curves; (f) BET equation linear regression curve

图 1. γ -CD-MOFs 与 γ -CD 的表征: (a) SEM 图谱; (b) XRD 图谱; (c) TGA 图谱; (d) FTIR 图谱; (e) 氮气吸附及脱附曲线; (f) BET 方程线性回归曲线

进一步的 X 射线衍射(XRD)对比分析表明, γ -CD-MOFs 与其前驱体 γ -CD 的晶体结构存在显著差异:相较于 γ -CD 的衍射图谱, γ -CD-MOFs 不仅出现了多个新的特征衍射峰,同时原有部分特征峰发生明显位移甚至消失。值得注意的是, γ -CD-MOFs 的衍射峰表现出更高的峰强度和更尖锐的峰形特征,这表明其具有高度有序的晶体结构和较少的晶格缺陷。结合 SEM 观测结果推测,这种优异的结晶特性可能与 γ -CD-MOFs 独特的立方体微观形貌及其三维有序排列方式密切相关。

对 γ -CD-MOFs 与 γ -CD 样品进行热稳定性分析,热重分析(TGA)结果显示, γ -CD-MOFs 在 $40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 和 $220^{\circ}\text{C}\sim 360^{\circ}\text{C}$ 两个温度范围内都有显著的失重,这与之前的研究报告一致。在 40°C 至 100°C 之间,初始失重约为 8% 至 15%,主要归因于残留溶剂分子(如水或甲醇)的挥发。在更高温度下重量进一步减轻则可能与 CD-MOFs 材料的内在结构变化有关。

通过红外光谱仪测试分析了 γ -CD-MOFs 与 γ -CD 的傅里叶变换红外光谱。 3400 cm^{-1} 附近的宽带是环

糊精分子的 OH 伸缩振动。在 2930 cm^{-1} 处观察到 C-H 伸缩振动，而羟基的弯曲振动出现在 1658 和 1420 cm^{-1} 处。 1159 和 1028 cm^{-1} 处的频带对应于 C-O 伸缩振动， γ -CD-MOFs 的傅里叶变换红外光谱分析结果表明 γ -CD-MOFs 合成成功。

在低相对压力下 ($P/P_0 < 0.05$)， γ -CD-MOFs 表现出明显的氮吸附能力，而封装后的 γ -CD-MOFs/MH 则表现出较弱的氮吸附特性。BET 分析结果显示， γ -CD-MOFs 的比表面积为 $828.86\text{ m}^2/\text{g}$ ，而封装后的 SOR- γ -CD-MOFs/MH 的比表面积仅为 $14.31\text{ m}^2/\text{g}$ ， γ -CD-MOFs 的比表面积减少了 $814.55\text{ m}^2/\text{g}$ 。这些结果表明，在形成 γ -CD-MOFs/MH 复合物时，MH 占据了 γ -CD-MOFs 中的大量孔隙，导致比表面积显著减少。说明 γ -CD-MOFs 包封了薄荷醇，薄荷醇占据了 γ -CD-MOFs 的大部分孔道。

3.2. γ -CD-MOFs 共混膜的机械性能

如图 2 可以看出随着 γ -CD-MOFs 添加量的增多，共混膜的平均抗拉伸强度越来越小，其平均断裂拉伸率也越来越小，这意味着 γ -CD-MOFs 的添加会使共混膜的机械性能降低，推测其原因为 MOFs 可能导致团聚，破坏基体连续性，导致强度下降。不过由于 PLA/PEG 本身良好的机械强度，添加少量的 γ -CD-MOFs 的共混膜仍具有较好的机械性能，故而后续实验采用较低添加量的 γ -CD-MOFs 作为制膜材料。

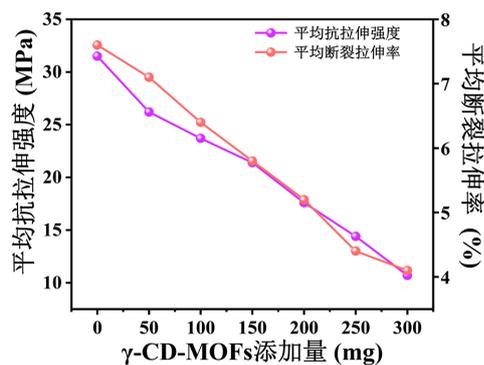


Figure 2. Tensile strength and tensile at break of membranes with different additions of γ -CD-MOFs
图 2. 不同 γ -CD-MOFs 添加量下共混膜的抗拉伸强度和断裂拉伸率

3.3. γ -CD-MOFs 共混膜的扫描电镜图

如图 3 利用扫描电子显微镜对 γ -CD-MOFs 共混膜进行表面和截面的分析，从表面可以看出该共混膜并非是完全光滑的，其表面有许多小孔，表面孔隙显著提高了膜的透气性和透水性，这对食品保鲜尤为重要，且共混膜上的小孔与 γ -CD-MOFs 材料有异曲同工之处，有利于释放 γ -CD-MOFs 复合材料中的薄荷醇及其衍生物。液氮淬断后从其截面也能看到微小致密的孔洞，且能观察到 γ -CD-MOFs 材料的存在。故而 γ -CD-MOFs 作为薄荷醇及其衍生物分子容器，其孔道内负载的薄荷醇及其衍生物可通过共混膜表面孔隙实现缓释。

3.4. γ -CD-MOFs 共混膜的热稳定性

如图 4 对 γ -CD-MOFs 共混膜样品进行热稳定性分析，热重分析(TGA)结果显示，空白 γ -CD-MOFs 制成的 PLA/PEG 共混膜仅有两个主要的重量损失阶段， $250^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 为 γ -CD-MOFs 材料的解体以及环糊精本身的分解，而在 $400^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 的小幅度重量损失为材料的碳化过程，这与之前 γ -CD-MOFs 材料的热重量分析趋势相似。包封负载薄荷醇及其衍生物后的 γ -CD-MOFs 材料制备的 PLA/PEG 共混膜则具有三个主要的重量损失阶段，其中第一个重量损失阶段为 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ ，主要是薄荷醇及其衍生物的逸散与挥发，随

着温度的增加其逸散速度加快，第二、三个重量损失阶段则与空白 γ -CD-MOFs 共混膜相同，都是 γ -CD-MOFs 的分解与碳化。乙酸薄荷酯熔点较低，在常温下为液体，更易挥发，故而 γ -CD-MOFs/MA 在挥发阶段具有更大的重量损失，与此相反的是薄荷醇与乳酸薄荷酯在常温下为固体，在挥发阶段有相对较小的重量损失，并且部分封装较为稳定的材料中的薄荷醇会随着 γ -CD-MOFs 材料的碳化而碳化，故而总体重量损失较小。依据多组实验数据， γ -CD-MOFs/PLA/PEG 共混膜在 100°C 之前挥发速度较慢，在 200°C 之前不易分解，可以确定的是 γ -CD-MOFs/PLA/PEG 共混膜具有良好的热稳定性，在实际生产加工中具有更好的稳定性，或能在食品工业中开辟新的应用。

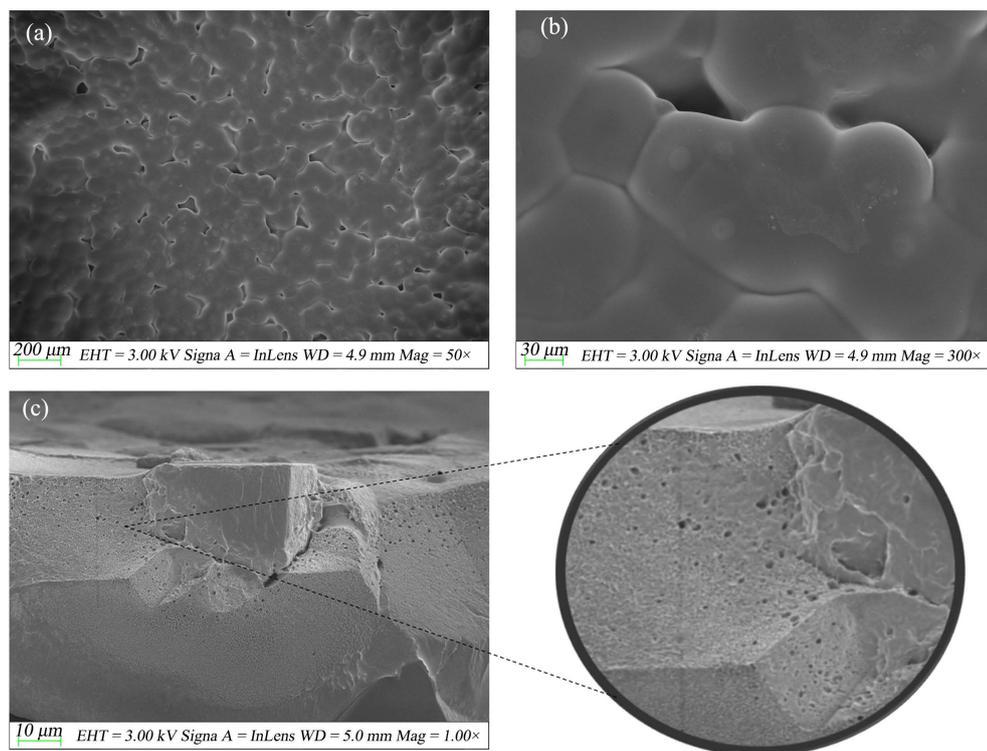


Figure 3. (a), (b) Surface morphology of γ -CD-MOFs PLA blended film; (c) Cross-section morphology of γ -CD-MOFs PLA blended film

图 3. (a), (b) γ -CD-MOFs 聚乳酸共混膜表面形貌；(c) γ -CD-MOFs 聚乳酸共混膜截面形貌

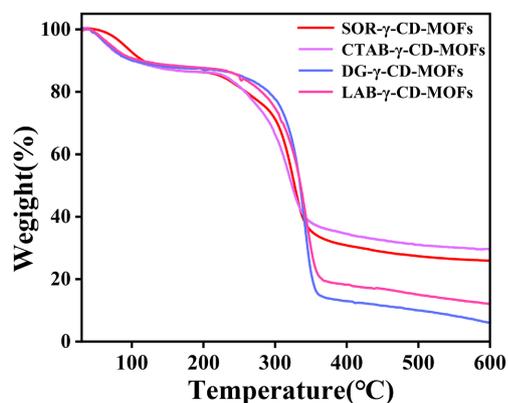


Figure 4. TGA curves of γ -CD-MOFs hybrid membranes with different loadings

图 4. 不同负载物的 γ -CD-MOFs 共混膜的 TGA 曲线

3.5. γ -CD-MOFs 共混膜对葡萄的保鲜

如表 1 所示, 添加了 γ -CD-MOFs/MH 的共混膜的葡萄拥有更小的失重率, 对照组 30 天内平均失重率达 12.58%, γ -CD-MOFs/MH 共混膜组 30 天内平均失重率仅 6.88%。如图 5 所示, 对照组葡萄表面在 14 天后出现皱缩, 21 天后出现霉斑, 28 天后部分腐烂; 而 γ -CD-MOFs/MH 共混膜组葡萄在 21 天后仍保持饱满, 无霉斑, 28 天才出现皱缩。推测原因为对照组因微生物滋生导致葡萄表面冷凝水积累, 加速了水分流失, 而 γ -CD-MOFs/MH 共混膜组通过持续释放成分, 维持葡萄表面干燥环境防止霉变(γ -CD-MOFs 的孔隙与共混膜表面微孔允许适度透气, 避免内部湿度过高导致的霉变), 且抑制了微生物的呼吸作用, 减少了水分蒸发, γ -CD-MOFs/MH 共混膜组相对于对照组失重率降低了约 45.3%。

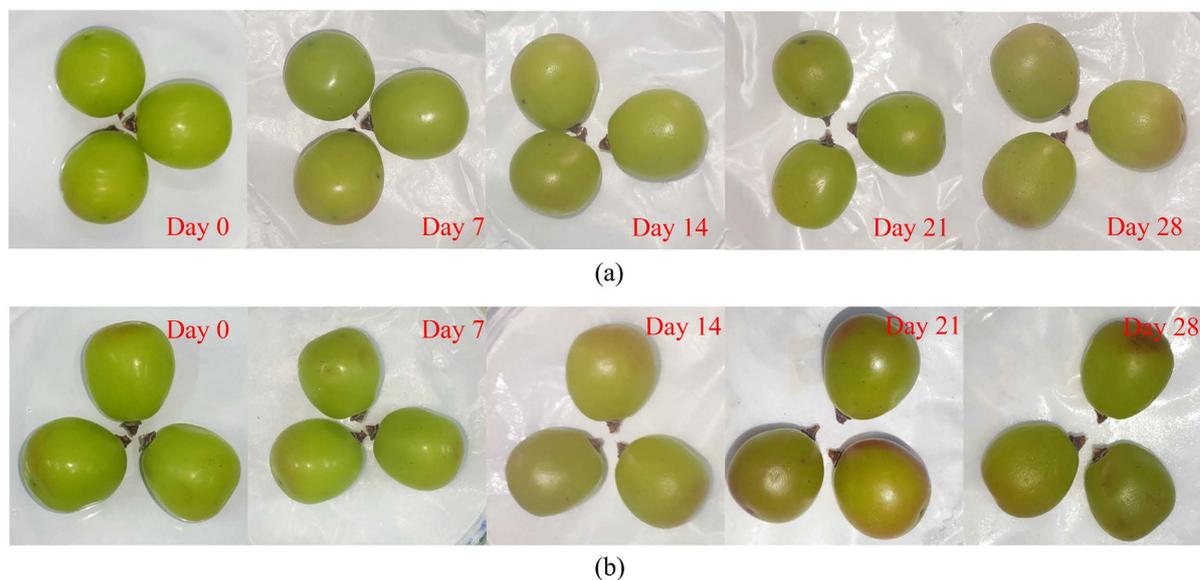


Figure 5. (a) “Sunny Green Seedless” grapes packed in γ -CD-MOFs/MH/PLA blended film; (b) “Sunny Green Seedless” grapes packed in γ -CD-MOFs/PLA blended film

图 5. (a) γ -CD-MOFs/MH/PLA 共混膜包装下的“阳光青提”葡萄; (b) γ -CD-MOFs/PLA 共混膜包装下的“阳光青提”葡萄

Table 1. Weight loss under storage of blended film packages

表 1. 共混膜包装贮存下的葡萄失重率

DAY	γ -CD-MOFs 组平均失重率(%)	对照组平均失重率(%)
0	0	0
2	0.51	0.60
4	1.04	1.21
6	1.31	1.45
7	1.66	1.78
8	2.05	2.21
10	2.42	3.16
12	2.77	4.06
14	3.16	4.99

续表

16	3.55	5.89
18	4.10	7.03
20	4.65	8.04
21	4.94	8.56
22	5.23	8.93
24	6.16	10.02
26	6.53	11.37
28	6.88	12.58

4. 结论

本研究成功制备了环糊精金属有机框架/薄荷醇/聚乳酸复合物共混膜(γ -CD-MOFs/MH/PLA), 系统研究了其机械及保鲜性能, 并通过多种表征手段对复合物的结构与性能进行了深入分析。研究验证了该共混膜在葡萄包装中显著降低 45.3% 的失重率, 证实了其优异的保鲜性能。SEM 观测发现, γ -CD-MOFs 的多孔结构不仅增强了材料的物理阻隔性, 更为薄荷醇等挥发性活性成分的缓释提供了结构基础, TGA 分析则表明该材料在 150 $^{\circ}$ C 以下具有良好的热稳定性, 满足常规食品包装加工需求。这些发现为开发兼具物理防护与主动释放功能的智能包装材料提供了新思路。本研究的意义体现在三个方面: 其一, γ -CD-MOFs 的引入实现了活性成分的可控释放, 突破了传统被动包装的局限性, 为构建“活性-智能”一体化包装体系奠定基础; 其二, PLA 基材的生物降解特性与 γ -CD-MOFs 的可回收性相结合, 符合绿色包装的发展需求, 有望推动包装材料从“末端治理”向“全生命周期管理”转型; 其三, 该材料的保鲜机制(物理阻隔 + 活性成分协同)为高水分易腐食品(如浆果类、叶菜类)的保藏提供了可推广的解决方案。

参考文献

- [1] Inoue, Y., Nanri, A., Murata, I. and Kanamoto, I. (2018) Characterization of Inclusion Complex of Coenzyme Q10 with the New Carrier CD-MOF-1 Prepared by Solvent Evaporation. *AAPS PharmSciTech*, **19**, 3048-3056. <https://doi.org/10.1208/s12249-018-1136-7>
- [2] Furukawa, Y., Ishiwata, T., Sugikawa, K., Kokado, K. and Sada, K. (2012) Nano- and Microsized Cubic Gel Particles from Cyclodextrin Metal-Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 10566-10569. <https://doi.org/10.1002/anie.201204919>
- [3] He, Y., Hou, X., Guo, J., He, Z., Guo, T., Liu, Y., et al. (2020) Activation of a Gamma-Cyclodextrin-Based Metal-organic Framework Using Supercritical Carbon Dioxide for High-Efficient Delivery of Honokiol. *Carbohydrate Polymers*, **235**, Article 115935. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115935>
- [4] Liu, B., Li, H., Xu, X., Li, X., Lv, N., Singh, V., et al. (2016) Optimized Synthesis and Crystalline Stability of γ -Cyclodextrin Metal-Organic Frameworks for Drug Adsorption. *International Journal of Pharmaceutics*, **514**, 212-219. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.09.029>
- [5] Ray, S.S. and Okamoto, M. (2003) Biodegradable Polylactide and Its Nanocomposites: Opening a New Dimension for Plastics and Composites. *Macromolecular Rapid Communications*, **24**, 815-840. <https://doi.org/10.1002/marc.200300008>
- [6] Pillin, I., Montrelay, N. and Grohens, Y. (2006) Thermo-Mechanical Characterization of Plasticized PLA: Is the Miscibility the Only Significant Factor? *Polymer*, **47**, 4676-4682. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.04.013>
- [7] Zhu, A., Lu, P. and Wu, H. (2007) Immobilization of Poly(ϵ -Caprolactone)-Poly(Ethylene Oxide)-Poly(ϵ -Caprolactone) Triblock Copolymer on Poly(Lactide-Co-Glycolide) Surface and Dual Biofunctional Effects. *Applied Surface Science*, **253**, 3247-3253. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.07.036>
- [8] He, Y., Hou, X., Liu, Y. and Feng, N. (2019) Recent Progress in the Synthesis, Structural Diversity and Emerging

Applications of Cyclodextrin-Based Metal-Organic Frameworks. *Journal of Materials Chemistry B*, **7**, 5602-5619. <https://doi.org/10.1039/c9tb01548e>

- [9] Li, Z., Yang, G., Wang, R., Wang, Y., Wang, J., Yang, M., *et al.* (2022) γ -Cyclodextrin Metal-Organic Framework as a Carrier to Deliver Triptolide for the Treatment of Hepatocellular Carcinoma. *Drug Delivery and Translational Research*, **12**, 1096-1104. <https://doi.org/10.1007/s13346-021-00978-7>