

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.01.007

壳聚糖基抗氧化功能复合膜的制备与性能

张东京¹, 马晓敏¹, 高凤伟², 胡梦姚², 韩方凯¹

(1. 宿州学院生物与食品工程学院, 安徽宿州 234000; 2. 宿州学院, 安徽宿州 234000)

摘要: 开发了一种兼具抗氧化功能的包装材料。以壳聚糖(CS)为成膜基底, 分别添加甘油(GLY)、明胶(GEL)、聚乙烯醇(PVAL)三种不同的增塑剂, 采用流延法制备三种复合膜; 然后分别添加姜黄素(CUR)、玫瑰茄花青素(REA)作为功能性物质, 采用流延法制备六种抗氧化膜。探讨9种膜的物理性能、微观结构及抗氧化等差异。结果表明: CUR, REA的加入提高复合膜的拉伸强度(TS)和断裂伸长率(EAB), CS/PVAL/REA膜(CPR)的TS最大, 为71.417 MPa, CS/GLY/CUR膜(CGU)的EAB最大, 为66.771%。红外光谱结果显示CUR, REA中的羟基可与成膜基材间形成氢键, 导致键能改变, 而化学成分未发生变化。扫描电镜结果表明: CUR加入后, 膜中的组分交联被破坏, 而REA的加入使得膜结构变得更加紧致均匀。CUR, REA均提高了复合膜的抗氧化能力, 且REA效果更好, CS/GEL/REA膜(CER)的1, 1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基清除能力达到63.97%。研究表明, 将CUR, REA用于包装材料, 可赋予包装膜抗氧化功能, 且添加水溶性REA的抗氧化效果优于脂溶性的CUR。

关键词: 壳聚糖; 增塑剂; 抗氧化; 姜黄素; 玫瑰茄花青素

中图分类号: TQ314.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)01-0034-06

Preparation and Properties of Chitosan-based Composite Film with Antioxidant Function

Zhang Dongjing¹, Ma Xiaomin¹, Gao Fengwei², Hu Mengyao², Han Fangkai¹

(1. School of Biological and Food Engineering, Suzhou University, Suzhou 234000, China; 2. Suzhou University, Suzhou 234000, China)

Abstract: Packaging material with antioxidant function was developed. Chitosan (CS) was used as the film-forming substrate, and glycerol (GLY), gelatin (GEL) and polyvinyl alcohol (PVAL) were added as plasticizers respectively and three kinds of composite films were prepared by flow extension method. Then, Curcumin (CUR) and rose eggplant anthocyanins (REA) were added as functional substance respectively, and six kinds of antioxidant films were prepared by flow extension method. The physical properties, microstructure and oxidation resistance of nine kinds of films were studied. The results show that the addition of CUR and REA improve the tensile strength (TS) and elongation at break (EAB) of films. The TS of the CS/PVAL/REA film (CPR) is 71.417 MPa, and the EAB of the CS/GLY/CUR film (CGU) is 66.771%. Infrared spectrum results show that hydroxyl groups in CUR and REA could form hydrogen bonds with the film-forming substrate, resulting in bond energy change, but no change in chemical composition. Scanning electron microscopic photographs show the crosslinking of components is destroyed after CUR is added, while the addition of REA make structure of film more tighter and more uniform. CUR and REA both improve the antioxidant capacity of the composite film, while the effect of REA is better. 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl free radical scavenging capacity of CS/GEL/REA film (CER) reach 63.97%. The results show that the application of CUR and REA on packaging material could endow packaging film with antioxidant function, and the antioxidant effect of water-soluble roselle anthocyanin is better than fat-soluble curcumin.

Keywords: chitosan ; plasticizer ; antioxidant ; curcumin ; roselle anthocyanin

基金项目: 安徽高校自然科学研究重大项目(KJ2021ZD0139), 安徽省教育厅项目(2022AH051375, SK2019A0536), 安徽高校优秀拔尖人才项目(gxyq2022105), 宿州学院科研平台(2021XJPT35), 宿州学院校级重点项目(2020ydz02, 2020ydz15)

通信作者: 韩方凯, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全控制

收稿日期: 2022-10-05

引用格式: 张东京, 马晓敏, 高凤伟, 等. 壳聚糖基抗氧化功能复合膜的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(1): 34-39.

Zhang Dongjing, Ma Xiaomin, Gao Fengwei, et al. Preparation and properties of chitosan-based composite film with antioxidant function[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(1): 34-39.

随着社会的发展,食品安全问题愈加受到重视,食品包装更是不断创新,国内外研究热点主要聚焦生物可降解包装材料^[1]。相比较传统塑料包装,生物可降解材料制备的包装存在力学性能差、具有天然亲水性等缺点^[2],然而其可塑性强,可通过添加增塑剂,交联剂等改善单一组分的缺点。同时,食物在储存期会发生氧化反应导致食物腐败变质。早期包装材料中添加人工合成抗氧化剂,如叔丁基羟基茴香醚等^[3],其安全毒理性存在一定的争议。而添加安全、天然且具有抗氧化作用的活性剂,如姜黄素(CUR)、天然植物花青素等来制备延长食品货架期的活性包装材料就具有广阔应用前景。

壳聚糖为碱性多糖^[4],不仅具有优良的成膜性和兼容性,而且可生物降解,同时还具有抑菌性能,备受科研工作者的广泛关注。甘油具有良好的生物相容性,且甘油含有大量羟基,可以提高甘油与壳聚糖分子间的相容性^[5],因而可作为增塑剂改善单一材料制膜的缺点。赵郁聪等^[6]验证了甘油作为一种增塑剂,能够改善膜的力学性能。明胶为水溶性蛋白质混合物,具有极好的生物相容性、可降解、易成膜。李海潮等^[7]用实验证明了明胶与壳聚糖共混相容性较好,复合膜均一透明。聚乙烯醇作为一种常用的安全性成膜剂,具有优异的力学性能、生物相容性和气体阻隔性^[8]。刘文霞等^[9]证明CS与PVA共混能够改善膜的力学性能。借鉴前人的研究,以壳聚糖为成膜基底,分别添加甘油、明胶、聚乙烯醇作为增塑剂,改善壳聚糖这单一组分成膜的缺点,并比较三种增塑剂复合壳聚糖后制备出的复合膜的性能差异。

天然指示剂比如花青素等,属于生物类黄酮物质且为水溶性色素,来源广泛,具有一定的抗氧化能力。花青素安全无毒且价格低、易获得,受到许多学者的青睐。蒋光阳等^[10]利用可降解材料与紫薯花青素的结合制备活性智能指示膜;王圣等^[11]研究比较了9种花青素对活性智能包装膜的影响。CUR属于多酚类化合物且为脂溶性色素,主要从姜科、天南星科等植物的根茎中获取。CUR结构中的酚羟基和二酮基,可以提供质子,从而阻断自由基反应,具有显著的抗氧化功能^[11],引起国内外学者的广泛关注。Liu等^[12]发现,pH值在3~10范围内,CUR溶液的颜色由亮黄色变为红褐色。在借鉴前人的基础上,笔者选择安全无害的脂溶性CUR、水溶性

天然玫瑰茄花青素(REA),作为功能性物质分别添加到上述三种复合膜中制备出兼具抗氧化功能的复合膜,并比较添加不同溶解性的花青素复合膜在物理性能、微观结构及抗氧化能力等方面的差异。

1 实验部分

1.1 主要原料

壳聚糖、甘油、明胶、聚乙烯醇:食品级,上海麦克林生化科技有限公司;

CUR:分析纯,上海国药集团有限公司;

REA:食品级,购自亳州市春蕾花草茶有限公司;

去离子水:自制。

1.2 主要仪器与设备

智能静音超声仪:XM-250UVF型,小美超声仪器(昆山)有限公司;

酶标仪:Multiskan Go型,美国赛默飞世尔科技公司;

傅里叶变换红外光谱(FIIR)仪:Nicolet IS 50型,美国Thermo公司;

扫描电子显微镜(SEM):SUI510型,日本日立公司;

质构仪:TMS-PRO型,美国FTC公司。

1.3 复合膜的制备

将适量壳聚糖与质量分数为1%的醋酸混合^[13],得质量浓度为2%的壳聚糖溶液。称取2 g明胶溶于100 mL蒸馏水中制得质量浓度为2%的明胶溶液。称取2 g聚乙烯醇溶于100 mL蒸馏水中制得质量浓度为2%的聚乙烯醇溶液。将三者放入90 °C的恒温水浴锅中,用玻璃棒搅拌至溶解。取1.6 mL甘油备用。然后将上述明胶溶液、聚乙烯醇溶液和甘油分别与2%的壳聚糖溶液混合(质量比1:1)。充分搅拌使之混合,获得壳聚糖/甘油、壳聚糖/明胶、壳聚糖/聚乙烯醇混合液。将混合液放置数控超声波清洗器中超声除泡30 min后倒入模具。然后将模具置于电热恒温鼓风干燥箱中45 °C烘干成膜,可得到三种壳聚糖/甘油膜(CG)、壳聚糖/明胶膜(CE)、壳聚糖/聚乙烯醇膜(CP)复合膜。

按照上述方法,将上述三种混合液中分别加入0.04%脂溶性CUR和0.2%水溶性REA,充分搅拌使之融合,得到六种不同的混合液。按照上述方法,分别得到六种具有一定活性的复合膜,分别为壳聚糖/甘油/CUR膜(CGU)、壳聚糖/明胶/CUR膜

(CEU)、壳聚糖/聚乙烯醇/CUR膜(CPU)、壳聚糖/甘油/玫瑰茄膜(CGR)、壳聚糖/明胶/玫瑰茄膜(CER)、壳聚糖/聚乙烯醇/玫瑰茄膜(CPR)。

1.4 测试与表征

(1) 膜厚度的测定。

参照 GB/T 1040.3-2006^[14],膜厚度采用精准数显千分尺(± 0.001 mm)进行测定。在每张膜上按“2-1-2-1-2”顺序依次取八个点进行测量,记录并计算平均值^[10],单位为mm。

(2) 膜力学性能的测定。

参照 GB/T 13022-1991,按照要求进行测试,每个指标测定3个平行样品,取平均值^[14]。9种复合膜的拉伸强度(TS , MPa)与断裂伸长率(EAB , %)按照如下公式计算得出:

$$TS = \frac{F}{(W \times T)} \quad (1)$$

$$EAB = \frac{L_2 - L_1}{L_1} \quad (2)$$

式中: F 为样品断裂时承受的最大拉伸力,N; W 为样品宽度,mm; T 为样品厚度,mm; L_1 为样品的初始长度,mm; L_2 为样品断裂时的长度,mm。

(3) 膜含水率(MC)的测定。

先将洗净后的坩埚放入烘箱中 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘至恒重,将膜裁成 $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 式样,并称量得到质量为 M_1 (g)。将样品置于干燥箱中至恒重,温度设置为 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$,恒重的样品为 M_2 (g),则含水率根据两次质量之差计算得到,每组膜重复测定三次^[15]。

$$MC = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\% \quad (3)$$

(4) 膜水溶性(WS)的测定。

将干燥至恒重的膜称量记为 W_1 (g),取 50 mL 蒸馏水放在各小烧杯中,在室温下将膜浸于蒸馏水中,静置 24 h 后将膜取出再次放于烘箱中 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重,称得质量记为 W_2 (g),则水溶性根据两次质量之差计算得到,每组膜重复测定三次^[16]。

$$WS = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\% \quad (4)$$

(5) FIIR 分析。

取适量恒重膜和溴化钾混合研磨,压片,备用。扫描范围设定在 $400\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间。

(6) SEM 分析。

将膜裁成规格为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$,干燥箱中干燥,温度设为 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间为 24 h ,然后真空溅射喷金,加速

电压设置为 15 kV ,通过 SEM 进行观察其结构^[17]。

(7) 抗氧化性分析。

参照王杰等^[18]的试验方法,并作适当调整,测定各膜清除 DPPH 自由基的能力。将膜裁成 $35\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 的式样,备用。分别将样品裁成适宜的规格,依次置于离心管中,避光条件下恒温振荡,温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间控制为 30 min ,然后在 517 nm 处测其吸光度值 A_1 ,同时按如上方法,测空白组吸光度值为 A_2 。每种膜平行测定3次取平均值,自由基清除率 α 计算公式如下所示。

$$\alpha = \frac{A_2 - A_1}{A_2} \times 100\% \quad (5)$$

式中: A_1 为试样组吸光值; A_2 为空白组吸光值。

2 结果与讨论

2.1 膜的厚度和力学性能

膜厚度是否均匀一致是膜各项性能的基础。复合膜的力学性能与厚度有着密切的联系。表1为复合膜的厚度和力学性能。表1结果显示,以甘油作为增塑剂制备的复合膜,厚度较大,其中CGU膜厚度最大,为 0.190 mm 。为了避免食品在运输中受到挤压,其包装膜需要较好的力学性能,拉伸强度和断裂伸长率是表征薄膜力学性能的重要指标^[19]。

表1 复合膜的厚度和力学性能

复合膜	厚度/ μm	TS/MPa	$EAB/\%$
CG膜	0.173 ± 0.009	17.325 ± 0.821	61.272 ± 5.847
CGU膜	0.190 ± 0.029	15.798 ± 3.309	66.771 ± 7.161
CGR膜	0.147 ± 0.021	24.161 ± 2.063	57.036 ± 2.264
CE膜	0.106 ± 0.010	57.994 ± 7.133	17.514 ± 1.414
CEU膜	0.121 ± 0.016	40.184 ± 6.186	8.383 ± 0.354
CER膜	0.124 ± 0.026	43.779 ± 3.712	7.340 ± 0.552
CP膜	0.122 ± 0.018	57.264 ± 2.887	11.446 ± 1.568
CPU膜	0.129 ± 0.016	52.399 ± 2.746	6.753 ± 0.267
CPR膜	0.126 ± 0.014	71.417 ± 6.614	9.413 ± 1.953

从表1可以看出,与CG膜相比,CE膜和CP膜的 TS 高,增塑剂明胶和聚乙烯醇与壳聚糖共混成膜具有较好的力学性能。9种膜中,CPR膜的 TS 最高,为 71.417 MPa ,高于CPU膜,表明在分别添加CUR和REA后,REA更易获得力学性能良好的复合膜。CGU膜的 EAB 最高,为 66.771% 。彭勇等^[20]研究发现分子间的氢键作用力和结晶结构影响着膜的力学性能强弱。由此可见各复合膜之间 TS 和 EAB 的差异可能是由于各基材的单分子中所含羟基数目的不同所导致的。

2.2 膜的含水率和水溶性

表2 复合膜的含水率和水溶性

复合膜	含水率/%	水溶性/%
CG膜	27.054±0.124	29.656±0.211
CGU膜	24.500±0.059	30.621±0.363
CGR膜	21.715±0.375	29.510±0.200
CE膜	12.137±0.322	47.699±0.393
CEU膜	16.330±0.071	22.738±0.237
CER膜	11.639±0.276	19.301±0.275
CP膜	13.669±0.284	25.318±0.435
CPU膜	16.011±0.076	9.192±0.104
CPR膜	12.276±0.038	10.937±0.528

膜的含水率是评价膜性能的重要参数,膜的水溶性可用以评价生物降解膜对外界水分的抵抗能力。从表2可以看出,REA的加入使CGR膜、CER膜、CPR膜的含水率下降,其中CER膜的含水率最低,为11.639%,这可能是因为REA分子的酚羟基与壳聚糖亲水基团作用而限制了壳聚糖与水分子形成分子间氢键,使得含水率降低^[1]。CE膜的水溶性最大,为47.699%。加入CUR或者REA的复合膜如CEU膜、CER膜的水溶性均较CE膜有所下降,这与添加的天然物质有部分物质不溶于水有关。各复合膜水溶性的差异也可能是与各复合膜内部结构疏松程度有关。

2.3 膜的FTIR分析

FTIR光谱灵敏度高、波数准确,重复性好,是分析相同分子或不同分子间是否存在相互作用的有力工具^[21]。图1是9种复合膜在波长4 000~400 cm^{-1} 下的FTIR光谱图,如图1所示,红外光谱在3 500~3 300 cm^{-1} 范围内有明显的O—H键的伸缩振动吸收,与壳聚糖、甘油、明胶、聚乙烯醇、CUR、REA原料里含有丰富的羟基是一致的^[10]。在2 917 cm^{-1} 和2 845 cm^{-1} 有明显的吸收振动伸缩峰,与有机化合物的特征结构—CH₂和—CH引起的吸收峰相符合^[22]。加入CUR或REA后,吸收峰明显向高波数偏移,这与指示剂中的酚羟基结构相关。且当加入CUR或REA后,1 650~1 420 cm^{-1} 间的吸收峰有明

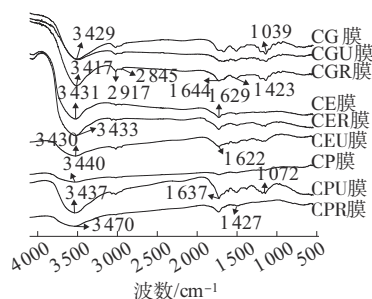
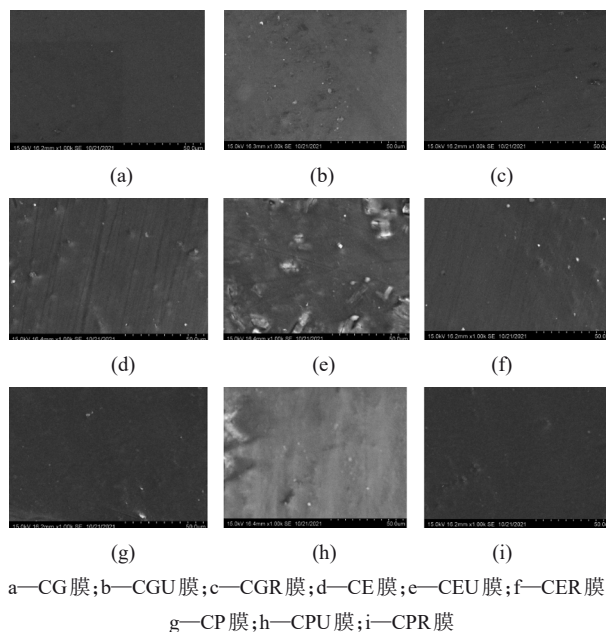


图1 9种复合膜的FTIR谱图

显的增强和偏移,是由C=C键振动引起的,表明CUR和REA均与聚合物间存在一定的分子间作用力^[23]。1 080~1 030 cm^{-1} 有明显的吸收振动伸缩峰,可能是由于C—O—C的伸缩振动以及C—C,C—H的骨架振动。综上,根据红外光谱分析结果,可得出在制备复合包装膜的过程中,各基材是依靠分子间作用力强弱而影响膜的性能,而基材的化学成分未发生明显变化。

2.4 复合膜的SEM结果分析

SEM可以直观地观察出复合膜的表面形态和各组分之间的相容性,是衡量共混物相容性好坏的重要方法^[13]。相容性越佳,则其截面的微观结构越平滑;反之,说明各基质由于相斥分离而导致其截面的微观结构越粗糙^[24]。图2是放大1 000倍的9种复合膜的SEM图。



a—CG膜;b—CGU膜;c—CGR膜;d—CE膜;e—CEU膜;f—CER膜;
g—CP膜;h—CPU膜;i—CPR膜

图2 放大1 000倍的9种复合膜SEM图

如图2所示,CG、CE复合膜表面光滑平整、CP膜表面均匀有序,膜的结构致密,说明CS与甘油、明胶、聚乙烯醇均可较好地相容。与Rivero等^[25]关于CG膜的描述相一致。当加入CUR后,三种复合膜的微观结构均发生明显改变,CGU膜和CPU膜表面仍较为完整但出现少许孔洞,而CEU膜截面变得粗糙。可能是CUR破坏了CS与三种增塑剂的连续结构,使得交联处脆性增加^[26]。当加入REA后,三种复合膜的微观结构也发生了改变,但较CUR,变化程度不大,这也说明REA能与CS和三种增塑剂更好地相容,且CGR膜相容得更好。

2.5 复合膜的抗氧化活性

导致食品氧化变质的重要因素之一是外界因素诱导产生的游离自由基,DPPH 自由基清除活性评价法操作简便、快速灵敏,是最常用测定物质抗氧化能力的方法^[27]。本试验测9种复合膜的DPPH 自由基清除活性如图3所示。由图3可知,9种复合膜的抗氧化能力存在差异,CER膜的DPPH 自由基清除活性最大,为63.97%,其次为CPR膜,为59.00%。添加甘油作为增塑剂的复合膜,加入REA后,CGR膜的DPPH 自由基清除活性提高最大,从23.30%提高到45.23%。添加CUR或REA均明显提高了复合膜的抗氧化能力,且添加水溶性REA的效果优于添加脂溶性CUR的。花青素因其多羟基结构使其具有较强的供氢能力^[28],CUR其两侧苯环上的甲氧基能够增强其抗氧化活性^[12]。因此,将CUR和REA结合到复合膜中制备出的食品包装膜可以保护食品免受氧化损伤,延长食品储存期。王圣等^[1]也在相关试验中探讨得出CUR,REA可显著增强复合膜的抗氧化能力。

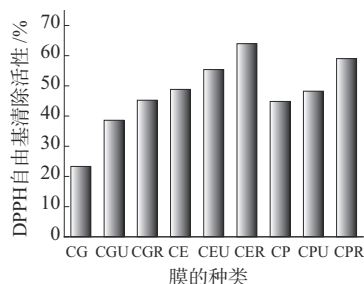


图3 9种复合膜的DPPH自由基清除能力

3 结论

利用环保、可降解材料CS为成膜基底,分别添加不同的增塑剂通过流延法制成CG膜,CE膜,CP膜,然后再分别添加脂溶性CUR、水溶性REA作为功能性膜。分析比较9种复合膜的厚度、力学性能、含水率和水溶性、FTIR谱图、SEM图和抗氧化活性的差异。

结果表明:添加聚乙烯醇制备的膜,其TS相对较大,其中CPR膜的TS最高,为71.417 MPa,表明CPR具有较好的力学性能。添加甘油制备的膜,其EAB相对较大,其中CGU膜的EAB最高,为66.771%。在含水率测试中,REA的加入使得CGR膜、CER膜、CPR膜的含水率下降,其中CER膜的含水率最低,为11.639%,REA的加入提高膜的稳定性。红外光谱显示CUR,REA中的羟基可与成膜基

材间形成氢键,导致键能改变,而化学成分未发生变化。扫描电镜表明CUR加入后,膜中的组分交联被破坏,而REA的加入使得膜结构变得更加紧致均匀,其中CGR膜和CPR膜相容性较好。在抗氧化能力测试中,添加CUR或REA明显提高DPPH 自由基清除活性,且添加REA的效果优于添加CUR。其中,CPR复合膜的DPPH 自由基清除活性为59.00%,仅次于CER膜。实验结果可以得出,将CUR、REA用于包装材料,可赋予包装膜抗氧化功能,且引入水溶性REA的抗氧化效果优于脂溶性的CUR。综合分析,CPR膜不仅具有较好的力学性能,而且相容性好,同时抗氧化活性也强于CPU。所以CPR膜是一种比较理想的复合膜,可以作为一种检测食品新鲜度,延缓食品氧化,延长食品货架期的智能膜。

参考文献

- [1] 王圣.花青素活性智能包装膜研制及其对猪肉的保鲜与新鲜度检测[D].镇江:江苏大学,2017.
Wang Sheng. Development of active and intelligent film by using anthocyanins for preservation and detection of pork freshness[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017.
- [2] Genskowsky E, Puente L A, Perez J A, et al. Assessment of antibacterial and antioxidant properties of chitosan edible films incorporated with maqui berry (*aristotelia chilensis*)[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 64(2):1 057-1 062.
- [3] 马倩云. 塔拉胶基pH响应复合膜的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2018.
Ma Qianyun. Preparation and characterization of sensing pH films based tara gum[D]. Haerbin: Northeast Forestry University, 2018.
- [4] 隋振全, 毛金超, 徐桂云, 等. 天然生物质材料的制备、性质与应用(I)-自然界唯一的碱性多糖: 甲壳素/壳聚糖[J]. 日用化学工业, 2022, 52(1):7-14.
Sun Zhenquan, Mao Jinchao, Xu Guiyun, et al. Preparation, properties and applications of natural biomass materials(I)-The unique alkaline polysaccharide in nature: chitin/chitosan[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2022, 52(1):7-14.
- [5] 韩向阳, 魏长智, 张永瑞, 等. 壳聚糖/甘油复合膜的吸湿性及力学性能研究[J]. 广东化工, 2016, 43(13):18-19.
Han Xiangyang, WEN Changzhi, Zhang Yongrui, et al. The moisture absorption and tensile strength of chitosan/glycerol composite membranes[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 43(13):18-19.
- [6] 赵郁聪, 靳刘萍, 陈满儒, 等. 甘油对壳聚糖-淀粉复合可食性膜力学性能的影响[J]. 包装工程, 2019, 40(21):68-73.
Zhao Yucong, Jin Liuping, Chen Manru, et al. Effect of glycerol on mechanical properties of chitosan-starch composite edible film[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(21):68-73.
- [7] 李海朝, 杨帅帅. 明胶/壳聚糖复合膜的制备与表征[J]. 化工新型材料, 2019, 47(2):228-231.
Li Haichao, Yang Shuaishuai. Preparation and characterization of

- gelatin/chitosan composite film[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(2):228–231.
- [8] 储李娜,敖先权,陈前林,等.改性聚乙烯醇添加酒糟制备缓释肥包膜材料的表征及其性能[J]. *化工进展*, 2020, 39(2):627–634.
- Chu Lina, Ao Xianquan, Chen Qianlin, et al. Properties and characterization of coating materials for slow-release fertilizers by adding distillers' grains to modified poly(vinyl alcohol)[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(2):627–634.
- [9] 刘文霞,徐冬美,时芳芳,等.壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的制备与性能[J]. *包装工程*, 2016, 37(7):40–44.
- Liu Wenxia, Xu Dongmei, Shi Fangfang, et al. Preparation and properties of chitosan/PVA blend films[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(7):40–44.
- [10] 蒋光阳,肖力源,王章英,等.不同基材复配紫薯花青素制备智能指示膜及其应用[J]. *食品科学*, 2019, 40(13):267–273.
- Jiang Guangyang, Xiao Liyuan, Wang Zhangying, et al. Development and application of intelligent indicator films using blended film-forming solutions combined with purple sweet potato anthocyanins[J]. *Food Science*, 2019, 40 (13):267–273.
- [11] Kaylene R C, Yevgeniya J I, Maria F, et al. Combined ultrasound-curcumin treatment of human cervical cancer cells[J]. *European Journal of Obstetrics & Gynecology and Reproductive Biology*, 2015, 193(7):96–101.
- [12] Liu J R, Wang H L, Wang P F, et al. Films based on κ -carrageenan incorporated with curcumin for freshness monitoring[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 83:134–142.
- [13] 王强,彭林,杜杰,等.醋酸对明胶-壳聚糖膜性质的影响及应用[J]. *包装工程*, 2022, 43(3):1–8.
- Wang Qiang, Peng Lin, Du Jie, et al. Effect of acetic acid on properties of gelatin-chitosan film and its application[J]. *Packaging Engineering*, 2022, 43(3):1–8.
- [14] 张东京,韩方凯,段腾飞,等.不同基材复配姜黄素复合膜的制备与表征[J]. *塑料工业*, 2021, 49(10):81–85.
- Zhang Dongjing, Han Fangkai, Duan Tengfei, et al. Preparation and characterization of different materials composite films incorporated with curcumin[J]. *China Plastics Industry*, 2021, 49(10):81–85.
- [15] 邹小波,王圣,石吉勇,等.天然花青素提取物与壳聚糖明胶复合膜的制备和表征[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(17):294–300.
- Zou Xiaobo, Wang Sheng, Shi Jiyong, et al. Preparation and characterization of chitosan/gelatin composite films incorporated with four natural pigments[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32 (17):294–300.
- [16] 张小燕,赵翔宇,国德贤,等.绿茶多酚对马铃薯淀粉壳聚糖复合膜影响研究[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(15):233–237.
- Zhang Xiaoyan, Zhao Xiangyu, Guo Dexian, et al. Effect of green tea polyphenols on properties of potato starch-chitosan composite film[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(15):233–237.
- [17] 曹乐乐.具有可视pH感应功能决明子胶基膜的制备与性能研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2020.
- Cao Lele. Study on the preparation and properties of cassia gum based films with visual-pH sensing function[D]. Haerbin: Northeast Forestry University, 2020.
- [18] 王杰,夏彩芬,周丽,等.苦楝粉/羧甲基壳聚糖膜的制备及抗氧化能力评价[J]. *湖北农业科学*, 2020, 59(8):116–120.
- Wang Jie, Xia Caifen, Zhou Li, et al. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan/mango peel extract composite film[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2020, 59(8):116–120.
- [19] 成军,刘群,高亚惠,等.聚乙烯醇/壳聚糖/芒果皮提取物复合膜的制备与表征[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(12):95–102.
- Cheng Jun, Liu Qun, Gao Yahui, et al. Effect of green tea polyphenols on properties of potato starch-chitosan composite film[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(12):95–102.
- [20] 彭勇,李云飞,项凯翔.绿茶多酚提高壳聚糖包装膜的抗氧化性能[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(14):269–276.
- Peng Yong, Li Yunfei, Xiang Kaixiang. Adding green tea polyphenols enhances antioxidant of chitosan film[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013, 29(14):269–276.
- [21] 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 polyphenols antioxidant film[D]. Nanning: Guangxi University, 2017.
- [22] Pereira V A, Arruda I D, Stefani R. Active chitosan/PVA films with anthocyanins from brassica oleraceae (red cabbage) as time-temperature indicators for application in intelligent food packaging [J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 43:180–188.
- [23] Silva M C, Teixeira J A, Pereira V A, et al. Chitosan/corn starch blend films with extract from Brassica oleraceae (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 61(1):258–262.
- [24] 邓勇,鲁言文.羧甲基纤维素钠可食性薄膜的研制[J]. *北京农业工程大学学报*, 1995(1):101–105.
- Deng Yong, Lu Yanwen. Study on CMC-Na edible film[J]. *Journal of Beijing Agriculture Engineering*, 1995(1):101–105.
- [25] Rivero S, Garraia M A, Pinotti A. Composite and bi-layer films based on gelatin and chitosan[J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 90(4):531–539.
- [26] Emma T, Chiralt A, Bugarski B M, et al. Antioxidant edible films based on chitosan and starch containing polyphenols from thyme extracts[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157:1 153–1 161.
- [27] 孙国厚.兼具抗氧化及pH响应的卡拉胶共混膜制备与性能研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2020.
- Sun Guohou. Preparation and properties of carrageenan-based blend film with simultaneously anti-oxidation and pH-response properties[D]. Haerbin: Northeast Forestry University, 2020.
- [28] 杨丽,高增明,张福娟,等.葡萄渣乙醇提取物对壳聚糖活性包装膜性能的影响研究[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(8):173–181.
- Yang Li, Gao Zengming, Zhang Fujuan, et al. Effects of ethanol extract from grape pomace on properties of chitosan active packaging film[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(8):173–181.