

抗氧化型壳聚糖/大豆蛋白复合食用膜的制备与应用

杨 欧, 张晓湘, 徐小涵, 孙 玥, 梁 进, 李雪玲, 李梅青, 张海伟

Preparation and Application of Antioxidative Chitosan/Soybean Protein Isolate Composite Edible Membrane

YANG Ou, ZHANG Xiaoxiang, XU Xiaohan, SUN Yue, LIANG Jin, LI Xueling, LI Meiqing, and ZHANG Haiwei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023050177>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

虾青素抗氧化能力研究进展

Research Progress on Antioxidant Ability of Astaxanthin

食品工业科技. 2019, 40(10): 350-354 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.10.057>

皂化处理对中华管鞭虾虾青素提取物的虾青素组成和体外抗氧化性的影响

Effects of Saponification on Astaxanthin Composition and *in Vitro* Antioxidant Activity of Astaxanthin Extract from *Penaeus sinensis* (*Solenocera crassicornis*)

食品工业科技. 2021, 42(13): 80-87 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020090322>

可切换亲水溶剂提取虾青素及其纳米粒抗氧化性探究

Extraction of Astaxanthin by Switchable Hydrophilic Solvents and Antioxidant Activity of Astaxanthin Nanoparticles

食品工业科技. 2019, 40(18): 165-170,176 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.18.027>

不同食用油对番茄红素抗氧化活性的影响

Effects of different edible oils on antioxidant activity of lycopene

食品工业科技. 2018, 39(4): 49-53 <https://doi.org/>

南极磷虾油中虾青素分子种组成及其消化吸收特性研究

Molecular Composition, Digestion and Absorption Characteristics of Astaxanthin in Antarctic Krill Oil

食品工业科技. 2021, 42(12): 347-353 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020090089>

超声波辅助水酶法提取巴塘核桃油工艺优化及其氧化稳定性

Ultrasonic Assisted Aqueous Enzymatic Extraction of Batang Walnut Oil and Its Oxidation Stability

食品工业科技. 2019, 40(8): 158-162,169 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.08.027>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

杨欧, 张晓湘, 徐小涵, 等. 抗氧化型壳聚糖/大豆蛋白复合食用膜的制备与应用 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(6): 210-218. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050177

YANG Ou, ZHANG Xiaoxiang, XU Xiaohan, et al. Preparation and Application of Antioxidative Chitosan/Soybean Protein Isolate Composite Edible Membrane[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(6): 210-218. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050177

· 包装与机械 ·

抗氧化型壳聚糖/大豆蛋白复合食用膜的制备与应用

杨 欧, 张晓湘, 徐小涵, 孙 玥, 梁 进, 李雪玲, 李梅青, 张海伟*

(安徽农业大学茶与食品科技学院, 农业农村部江淮农产品精深加工与资源利用重点实验室, 安徽省特色农产品高值化利用工程研究中心, 安徽合肥 230036)

摘 要: 以壳聚糖和大豆分离蛋白为复合膜基材, 天然抗氧化剂为活性物质, 制备具有抑制脂质氧化且可食用的活性保鲜膜。通过膜的机械性能、微观结构、物理性质与抗氧化性能, 优化添加抗氧化剂的种类及浓度, 并分析复合膜对核桃油贮藏保质效果。结果表明, 8 种天然抗氧化剂添加均显著提高了复合膜的阻氧性能 ($P < 0.05$), 其中虾青素、葡萄籽提取物、维生素 C 添加后使得油脂过氧化值减少约 80%, 且保持良好的机械性能。当虾青素添加浓度为 0.3% 时, 复合膜表现最佳性能, 抗拉强度为 6.546 MPa, 断裂伸长率为 69.962%, DPPH 自由基清除能力为 80.1%, 水蒸气渗透率为 1.21 g·mm/m²·h·kPa; 扫描电子显微镜显示膜表面平整光滑、规则、均匀; 红外光谱分析显示成膜材料间均具有良好的相容性; 差示扫描热量仪分析表明虾青素复合膜的热焓值最高, 达到 233.940 J/g, 热稳定性最好。将含虾青素的复合膜包裹核桃油后, 油脂过氧化值比对照降低 81.8%, 共轭二烯及共轭三烯值分别下降 44.4% 和 66.4%。添加虾青素的壳聚糖/大豆蛋白复合膜能够显著延缓油脂氧化进程。

关键词: 复合食用膜, 抗氧化, 虾青素, 核桃油

中图分类号: TS206.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)06-0210-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050177

本文网刊:



Preparation and Application of Antioxidative Chitosan/Soybean Protein Isolate Composite Edible Membrane

YANG Ou, ZHANG Xiaoxiang, XU Xiaohan, SUN Yue, LIANG Jin, LI Xueling, LI Meiqing, ZHANG Haiwei*

(College of Tea & Food Science and Technology, Anhui Agricultural University, Key Laboratory of Jianghuai Agricultural Product Fine Processing and Resource Utilization, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Anhui Engineering Research Center for High Value Utilization of Characteristic Agricultural Products, Hefei 230036, China)

Abstract: Taking chitosan (CS) and soybean protein isolate (SPI) as composite membrane substrates and natural antioxidants as active substances, an edible active preservative film with inhibitory effect on lipid oxidation was developed. After optimizing the type and concentration of antioxidants through the mechanical properties, microstructure, physical properties, and antioxidant properties of the composite membrane, the preservation effect of the composite membrane on walnut oil was investigated. Results showed that, eight antioxidants significantly improved the oxygen-barrier ability of the composite membranes ($P < 0.05$). Especially, the peroxide value of walnut oil was reduced by about 80% and maintained excellent mechanical properties with the addition of astaxanthin, grape seed extracts and vitamin C. When the addition of astaxanthin was 0.3%, the composite membrane exhibits the best performance, then the tensile strength, elongation at break, DPPH free radical scavenging capacity and water vapor permeability of the composite membrane were 6.546 MPa, 69.962%, 80.1%, 1.21 g·mm/m²·h·kPa, respectively. Scanning electron microscopy revealed that the surface of the

收稿日期: 2023-05-16

基金项目: 安徽省科技重大专项项目 (202103b06020001); 安徽农业大学研究生双创培育项目 (SC2258); 安徽农业大学大学生创新创业计划项目 (X202210364282)。

作者简介: 杨欧 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 农产品贮藏与加工, E-mail: 1828106591@qq.com。

* 通信作者: 张海伟 (1979-), (ORCID:0000-0001-7069-9038), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 农产品加工、贮藏与品质分析, E-mail: zhanghaiwei@ahau.edu.cn。

membrane was smooth, regular and uniform. Fourier transform infrared spectroscopy showed that membrane-forming materials were extremely compatible. The differential scanning calorimeter analysis showed that the composite membrane had the highest thermal enthalpy, reaching 233.940 J/g, with the best thermal stability. When the walnut oil was coated with a composite membrane containing astaxanthin, the oil's peroxide value was reduced by 81.8%, conjugated diene by 44.4% and conjugated triene values by 66.4% compared to the control. Chitosan/soybean protein isolate composite membrane with astaxanthin significantly delayed the process of walnut oil oxidation.

Key words: composite edible membrane; antioxidant; astaxanthin; walnut oil

食品活性包装是能延长食品保质期、提高安全性, 保持或改善食品品质的材料和制品, 包装材料本身具有某种功能或通过预先加入特定成分, 如氧吸收剂、乙烯吸收剂、乙醇释放剂、抗氧化剂等, 吸收或释放特定物质以延长食品货架期^[1]。抗氧化型活性包装是在食品接触材料中添加抗氧化物质, 通过抗氧化成分缓慢迁移, 持续释放起到抑制油脂氧化的作用^[2]。而在可食膜包装材料中添加抗氧化物质, 尤其是天然抗氧化剂, 由于其生物可降解性、可食用性和安全性, 在食品活性包装中的应用受到了越来越多的关注^[3]。

壳聚糖(Chitosan, CS)与大豆分离蛋白(Soybean Protein Isolate, SPI)是良好的成膜材料, 具有来源丰富、价格低廉、结膜性好等优点, 应用前景广阔^[4]。进一步将二者结合制备成复合膜, 能改善单一膜的缺点, 如多糖膜的高透水性、低气体阻隔性, 蛋白膜的弱机械性能及低阻湿性等, 从而形成机械性能、阻水性、阻氧性更好的食用膜^[5], 但是抗氧化活性一般达不到抗氧化包装的要求。

有研究报道通过向 SPI 基膜中加入花青素、维生素 E、植物多酚、维生素 C 等天然抗氧化物质, 制备成抗氧化型食用膜, 然后用于猪油^[6-7]、大豆油^[8-9]、棕榈油^[10]、葵花籽油^[11] 等油脂或核桃^[12]、腰果^[13]、花生^[14]、杏仁^[15] 等油脂含量较高食品的包装中, 结果表明, 可食膜中天然抗氧化物质的加入显著抑制了油脂的氧化速率, 降低了油脂的酸败程度, 食品中不饱和脂肪酸、酚类等营养成分损失减少, 产品货架期得到一定延长。抗氧化剂的添加会使复合膜原有的内部分子结构重新进行排列组合, 形成与原来不同的网络结构^[16], 这可能会影响可食膜的机械性能或阻隔性能, 因此有必要筛选和优化天然抗氧化剂的种类及添加浓度。

本文以 CS/SPI 复合膜为基础, 采用溶液共混的方法, 分别将 8 种天然抗氧化剂与复合膜液结合, 制备高抗氧化性可食性膜。通过膜的机械性能、抗氧化性、微观结构、分子结构等指标优化添加抗氧化剂的种类与浓度, 探讨其变化机理, 并将抗氧化膜应用于核桃油包装贮藏, 为抗氧化活性包装制备提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

大豆分离蛋白 食品级, 临沂山松生物制品有

限公司; 水溶性壳聚糖 食品级, 济南海得贝海洋生物工程有限公司; 甘油 食品级, 连云港新爱食品科技有限公司; 特丁基对苯二酚、虾青素、葡萄籽提取物、维生素 C、迷迭香提取物、茶多酚、甘草提取物、竹叶提取物、番茄红素 均为食品级, 河南三化生物科技有限公司; 核桃油 安徽亮中亮食品有限公司; 其他试剂均为分析纯。

IS50 傅里叶变换红外光谱仪 美国尼高力仪器公司; DSC 8000 差示热量扫描仪 美国 Perkin Elmer 公司; S-4800 扫描电子显微镜 日本日立公司; XLW 型智能电子拉力试验机 济南兰光机电技术有限公司; DL9325 螺旋测微仪 宁波得力工具有限公司; ML204 电子天平 上海梅特勒托利多仪器有限公司; 85-2 数显恒温磁力搅拌器 常州越新仪器制造有限公司; KQ5200DE 数控超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司; GZX-9240 MBE 数显鼓风干燥箱 上海博讯实业有限公司医疗设备厂。

1.2 实验方法

1.2.1 抗氧化型 CS/SPI 复合膜的制备 参照关曼等^[5]方法并略做改动, 称取 2 g 质量比为 4:1 的壳聚糖与大豆分离蛋白分散到 100 mL 去离子水中, 添加一定质量浓度的抗氧化剂, 1%(w/v)甘油, 然后置于磁力搅拌器(50 °C)搅拌 3 h, 以保证充分混合均匀, 即制得抗氧化型 CS/SPI 复合膜液。室温下, 将膜液置于超声波清洗器中进行振荡, 超声功率为 250 W, 超声时间为 30 min, 以除去复合膜液中的气泡。取 20 mL 上述复合膜液均匀展铺于干燥洁净的圆形玻璃模具中(直径为 90 mm), 50 °C 下静置 10 h。将干燥成型的膜揭下, 置于干燥器中 48 h, 以平衡水分。

1.2.2 膜厚度的测定 选取表面光滑无瑕疵的复合膜, 用螺旋测微仪在被测膜上等距离随机取 10 个点测定膜厚度, 结果选取平均值, 单位为 mm。

1.2.3 膜机械性能的测定 参照 GB/T 1040.3-2006《塑料拉伸性能的测定》^[17]的方法, 利用薄膜拉伸仪对膜的拉伸强度(tensile stress, TS)和断裂伸长率(elongation at break, EAB)进行测试。将膜剪成 10 mm×60 mm 的条状, 测试条件: 初始夹距间隔为 30 mm, 测试速度为 0.5 mm/s, 触发力为 5.0 N。抗拉强度和断裂伸长率分别按式(1)和式(2)计算:

$$TS = \frac{P}{b \times d} \quad \text{式(1)}$$

式中: TS 为抗拉强度(MPa); P 为最大拉力(N);

b 为膜试样的宽度(mm); d 为膜试样的厚度(mm)。

$$EAB(\%) = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100 \quad \text{式(2)}$$

式中: EAB 为试样断裂伸长率(%); L_0 为试样原始标线间的距离(mm); L_1 为试样断裂时标线间的距离(mm)。

1.2.4 过氧化值的测定 在不同种类抗氧化剂对复合膜性能影响实验中, 以脂肪氧化的程度间接对比膜的阻氧性。即准确称取 10 g 核桃油置于玻璃试管中, 将制备的不同抗氧化复合膜剪切成比试管口略大的圆形, 借助凡士林用膜封住试管口。将试管置于 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ 干燥箱中进行加速氧化实验, 10 d 后揭膜, 测定核桃油的过氧化值。

在抗氧化可食膜应用于核桃油包装贮藏实验中, 以脂肪氧化的程度对比膜的抗氧化性。选取光滑无瑕疵的复合膜, 剪切成 $60\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ 的正方形, 两张重叠并用热封机封住 3 条边缘, 加入适量核桃油后封口, 制成油袋, 在 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的烘箱中进行加速氧化实验, 10 d 后进行过氧化值的测定。过氧化值的测定及计算均按照 GB 5009.227-2016《食品中过氧化值的测定》^[18] 中的方法进行。

1.2.5 扫描电子显微镜(SEM)观察 参考雷会宁^[19]的方法略做修改, 将复合膜样品剪切成 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 小方块形状, 贴附在导电胶带上进行镀金。测试条件: 喷金时间 60 s, 实验在高真空模式下工作, 加速电压为 3.0 kV, 观测倍数为 10000 \times 。

1.2.6 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析 准确称取 1.0 mg 复合膜置于 100 mg 的溴化钾中, 在干燥条件下于研钵内研磨成粉末、压片, 用傅里叶红外光谱仪进行衰减全反射光谱扫描。测试条件: 测试温度为 25°C , 扫描波长范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次。

1.2.7 差示扫描热量仪(DSC)分析 复合膜样品的热力学焓变通过差示扫描热量仪进行测定^[19]。将样品膜剪成细小的碎片, 取 3.0 mg 样品密封于铝制坩埚中, 以空坩埚作为对照。样品在 -50°C 下平衡, 然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 30°C 加热至 150°C 。样品室以 $15\text{ mL}/\text{min}$ 流速的氮气进行吹扫。

1.2.8 膜的 DPPH 自由基清除能力 将复合薄膜剪切成 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的小块, 浸没在 10 mL 蒸馏水中, 与 1 mmol DPPH 试剂等体积混合, 避光反应 30 min, 在 517 nm 处测定吸光值, 以等体积的蒸馏水与 DPPH 溶液混合均匀为空白对照。

$$\text{自由基清除率}(\%) = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \times 100 \quad \text{式(3)}$$

式中: A_1 为待测薄膜浸液与 DPPH 试剂在 517 nm 处反应的吸光值; A_0 为对照溶液在 517 nm 处的吸光值。

1.2.9 膜透明度的测定 参考汪敏等^[20]的方法稍加改动, 将膜剪成 $10\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的片状, 用胶带固定于比色皿一侧, 用紫外可见分光光度计在 600 nm 下记录样品的透光率, 以空白比色皿作为对照, 按式(4)计算膜的透明度。

$$\text{透明度} = \frac{-\lg T_{600}}{t} \quad \text{式(4)}$$

式中, T_{600} 为膜在 600 nm 处的透光率; t 为薄膜厚度, mm。

1.2.10 膜水蒸气透过性(WVP)的测定 参照 GB 1037-2021《塑料薄膜与薄片水蒸气透过性能测定 杯式增重与减重法》^[21]方法略有修改, 在直径为 14 mm 的 10 mL 离心管中加入 3 g 无水氯化钙, 然后用膜将管口密封。记录离心管的初始重量, 置于 25°C , 相对湿度(RH) 100% 的密闭容器中(以蒸馏水维持 RH), 经 48 h 后再次称重, 并根据式(5)计算 WVP:

$$\text{WVP}(\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa}) = \frac{\Delta w \times d}{t \times A \times \Delta p} \times 100 \quad \text{式(5)}$$

式中: Δw 为离心管的增重, g; d 为膜厚, mm; t 为称重时的时间间隔, h; A 为膜面积, m^2 ; Δp 为膜两端水蒸气压力差, kPa; 20°C 下为 2.346 kPa, 25°C 下为 3.167 kPa。

1.2.11 复合膜在核桃仁保质中应用试验设计方法 挑选烘干的核桃仁 1000 g, 随机分为 5 组。第 1 组为对照组, 不做任何处理, 记为 CK; 第 2~5 组将核桃仁分别完全置于 2.0%(质量比)SPI/SPI、CS/SPI/ASTA、CS/SPI/GSE、CS/SPI/ V_C 的涂膜液中浸泡 1 min, 取出后在室温条件下自然晾干。将上述 5 组核桃仁置于 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的烘箱中进行加速氧化实验, 10 d 后采用正己烷萃取核桃油, 并进行共轭二烯值、共轭三烯值的测定。

1.2.12 共轭二烯值、共轭三烯值的测定 参照 IUPAC (1979) II.D.23 方法^[22]并略作修改, 称取油样约 0.05~0.25 g, 准确称至 0.0001 g, 用异辛烷溶解并定容稀释至 25 mL。以异辛烷溶剂作空白, 分别以 232 和 268 nm 处的吸光度与试样溶度比值表示共轭二烯值(E_{232})和共轭三烯值(E_{268})。按式(6)计算共轭二烯值和共轭三烯值:

$$E = \frac{A(\lambda)}{\omega} \quad \text{式(6)}$$

式中: E 为以质量浓度 1 g/100 mL(1%)下 10 mm 比色皿在波长 λ 测得的吸光度; $A(\lambda)$ 为波长 λ 下试样吸光度; ω 为测试溶液样品的浓度, g/100 mL。

1.3 数据处理

采用 IBM SPSS 16.0 软件对数据进行单因素方差分析(ANOVA), 试验处理间以 Duncan 多重比较法($P < 0.05$)进行差异显著性分析。用 Origin 2018 软件绘图。数据以“平均值 \pm 标准偏差”表示, 所有试验至少重复 3 次。











2 结果与分析

2.1 不同种类抗氧化剂对复合膜性能的影响

2.1.1 不同种类抗氧化剂对复合膜机械性能的影响

未加入抗氧化剂的 CS/SPI 复合膜, 其表面透明, 机械性能良好(表 1)。当抗氧化剂加入复合膜后, 分子间结构重新排列, 随之而来机械性能发生变化, 除去甘草抗氧化剂和番茄红素, 其它 8 种抗氧化剂添加对复合膜的机械性能未造成负面影响, 尤其是虾青素、维生素 C、茶多酚的加入, 显著增加了复合膜的断裂伸长率和抗拉强度($P<0.05$)。如虾青素的加入, 复合膜的拉伸强度由原来的 4.692 MPa 增加到 5.882 MPa, 表明复合膜的韧性更强, 分子间作用力增大, 致密性更好; 葡萄籽提取物的加入, 复合膜的断裂伸长率从原来的 54.720% 增加到 74.453%, 显著增加了复合膜的柔韧性($P<0.05$), 减小脆性, 实际生产中可减少对所涂膜食品的影响。

表 1 抗氧化剂种类对复合膜机械性能的影响
Table 1 Effect of antioxidants types on the mechanical properties of composite membranes

抗氧化剂	厚度(mm)	断裂伸长率 (%)	抗拉强度 (MPa)	复合膜外观
空白	0.061±0.021 ^c	54.720±3.534 ^c	4.692±0.424 ^c	
TBHQ	0.064±0.011 ^c	55.492±3.078 ^c	7.438±1.031 ^a	
虾青素	0.052±0.008 ^c	65.379±3.408 ^b	5.882±0.821 ^b	
葡萄籽提取物	0.067±0.015 ^{bc}	74.453±3.705 ^{ab}	4.104±1.420 ^{cd}	
维生素C	0.084±0.016 ^{ab}	62.828±2.750 ^b	5.609±1.133 ^b	
迷迭香提取物	0.066±0.020 ^{bc}	54.849±5.597 ^c	4.314±0.698 ^{cd}	
竹叶提取物	0.091±0.020 ^a	57.617±3.714 ^{bc}	4.906±0.736 ^c	
甘草提取物	0.060±0.009 ^c	31.711±4.000 ^d	3.276±0.675 ^c	
茶多酚	0.088±0.012 ^a	53.208±4.891 ^c	5.977±0.947 ^b	
番茄红素	0.081±0.008 ^{ab}	63.550±2.247 ^b	2.149±0.158 ^f	

注: 同列肩标字母不同表示不同组间存在显著性差异($P<0.05$), 表2~表3同。

相较于 CS/SPI 复合膜, 虾青素、番茄红素及葡萄籽提取物的加入使复合膜的颜色变深, 透明度减小。有研究报道 520 nm 以下的光线对氧化影响极大, 建议采用红褐色薄膜作为富含油脂食品的包装材料^[23]。因此深色的复合膜可在一定程度上抑制油脂氧化中来自光引起的氧化反应。

2.1.2 不同种类抗氧化剂对复合膜阻氧性能的影响

当油脂暴露于空气中, 油脂与氧气接触, 发生脂质氧化反应, 导致油脂的过氧化值升高, 食用膜处理后能减缓脂质氧化进程, 降低过氧化值, 原因是 CS/SPI 复合膜具有一定的阻氧性^[24]。与空白对照相比, 食用膜处理后样品的过氧化值均显著降低($P<0.05$), 而除了番茄红素组, 其它添加抗氧化剂组过氧化值均显著低于未添加抗氧化剂的食用膜组(图 1)。这可能是番茄红素的加入, 使得食用膜机械性能变差(表 1), 隔氧性能未提高; 其中含虾青素、葡萄籽提取物与 V_C 的复合膜组的过氧化值相对较低, 与 CS/SPI 组相比低约 60%, 表明其隔氧性较好, 对核桃油的脂质氧化进程抑制作用显著。因此结合膜的机械性能, 选择这 3 种抗氧化剂进行进一步的浓度优化实验。

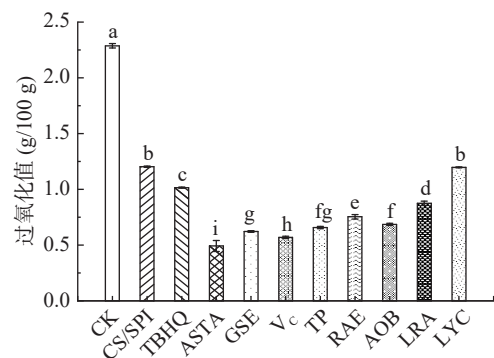


图 1 抗氧化剂种类对复合膜阻氧性能的影响

Fig.1 Effect of antioxidant types on the oxygen inhibition performance of composite membranes

注: 图中 CK 表示空白组, CS/SPI 表示未加抗氧化剂的复合膜, ASTA 为虾青素、GSE 为葡萄籽提取物、V_C 为维生素 C、TP 为茶多酚、RAE 为迷迭香提取物、AOB 为竹叶抗氧化剂、LRA 为甘草抗氧化剂、LYC 为番茄红素; 柱子上标字母不同, 表示不同组间存在显著性差异($P<0.05$), 图 2、图 6~图 10 同。

2.2 抗氧化剂浓度对复合膜性能的影响

2.2.1 抗氧化剂浓度对复合膜机械性能的影响

随着抗氧化剂浓度的增加, 复合膜的厚度均呈现逐渐增加的趋势, 而断裂伸长率和抗拉强度均呈先上升后下降的趋势(表 2)。当虾青素浓度为 0.3%、葡萄籽提取物浓度为 0.2%、维生素 C 浓度为 0.3% 时, 断裂伸长率和抗拉强度达到最大值。这可能是 CS/SPI 复合膜的内部结构随着抗氧化剂分子的加入发生重排, 天然抗氧化剂分布在 CS/SPI 大分子网状结构中, 形成了更加致密的分子结构, 促使机械性能增强^[25]。而过多的过氧化物加入可能会发生团聚现象, 使其在 CS/SPI 网状结构中分散不均匀, 一定程度上破坏了可食膜均匀致密的结构, 因此表现出较低的机械性能^[26]。

2.2.2 抗氧化剂浓度对复合膜阻氧性能的影响

当加入复合膜中的抗氧化剂浓度发生变化时, 抗氧化复合膜对氧气的阻隔程度也会产生不同的效果(图 2)。

表2 抗氧化剂浓度对复合膜机械性能的影响

Table 2 Effect of astaxanthin concentration on mechanical properties of composite membranes

抗氧化剂	浓度(%)	厚度(mm)	断裂伸长率(%)	抗拉强度(MPa)
虾青素	0.1	0.077±0.005 ^b	65.379±3.408 ^b	5.882±0.821 ^b
	0.2	0.085±0.004 ^a	66.915±3.010 ^b	5.149±0.772 ^b
	0.3	0.086±0.007 ^a	69.962±4.135 ^{ab}	6.546±0.680 ^a
	0.4	0.087±0.003 ^a	60.460±4.512 ^c	5.820±0.497 ^b
	0.5	0.091±0.006 ^a	61.773±2.751 ^c	4.502±0.730 ^c
葡萄籽提取物	0.1	0.098±0.022 ^b	74.453±3.705 ^{ab}	4.104±1.420 ^b
	0.2	0.116±0.013 ^{ab}	82.525±1.735 ^a	5.204±1.579 ^a
	0.3	0.118±0.006 ^a	63.137±2.396 ^{cd}	4.556±0.847 ^b
	0.4	0.12±0.003 ^a	69.080±4.963 ^{bc}	3.195±0.957 ^c
	0.5	0.124±0.004 ^a	57.162±3.390 ^d	5.319±1.047 ^a
维生素C	0.1	0.047±0.009 ^c	62.828±2.750 ^d	5.609±1.133 ^a
	0.2	0.052±0.004 ^b	63.455±3.992 ^c	5.326±0.716 ^a
	0.3	0.061±0.006 ^b	69.064±2.414 ^a	4.184±0.270 ^b
	0.4	0.094±0.006 ^a	65.330±3.578 ^b	2.806±0.412 ^c
	0.5	0.095±0.004 ^a	62.745±2.197 ^d	2.372±0.274 ^c

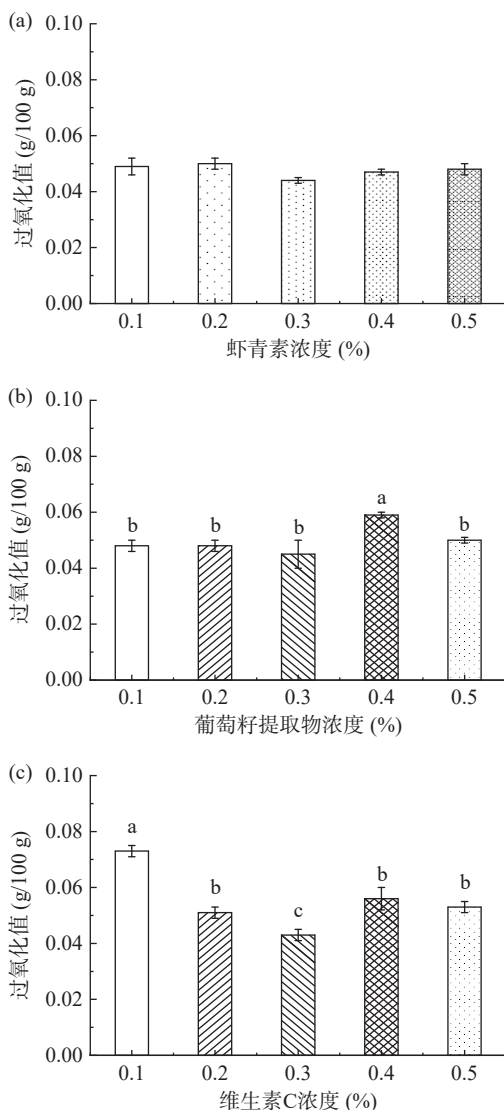


图2 虾青素浓度(a)、葡萄籽提取物浓度(b)、维生素C浓度(c)对复合膜隔氧性能的影响

Fig.2 Effects of astaxanthin concentration (a), grape seed extract concentration (b) and vitamin C concentration (c) on the oxygen inhibition performance of composite membranes

本试验采用烘箱加速法对核桃油脂进行加速氧化,通过一定时间后的加速,核桃油脂会在不同的抗氧化复合膜的包裹下发生不同程度的氧化。可以看出,虾青素浓度在0.3%、葡萄籽提取物浓度在0.3%和维生素C浓度在0.3%时,核桃油的过氧化值最低。原因可能是当抗氧化剂浓度适宜时,抗氧化剂分子会有效填补多糖蛋白膜结构中的间隙。过多或过少的浓度则会导致复合膜内部结构分布不均匀,或产生团聚现象,从而影响复合膜的结构^[27]。此外,再加上抗氧化剂本身对油脂氧化反应的抑制效果,抗氧化复合膜则会产生优良的延缓油脂氧化的效果。

2.3 含虾青素、葡萄籽提取物、维生素C的抗氧化复合膜性能及结构比较

结合机械性能和阻氧性能,分别选择0.3%虾青素、0.2%葡萄籽提取物、0.3%维生素C加入CS/SPI复合膜,制备抗氧化型复合可食膜,对3种抗氧化复合膜进一步进行性能和结构表征。

2.3.1 机械性能与厚度 表3为3种抗氧化剂对复合膜具体的机械性能影响比较,可以看出,含虾青素的复合膜具有最高的抗拉强度,含葡萄籽提取物的复合膜具有最高的断裂拉伸率。产生这种现象的原因可能是抗氧化剂分子的添加,更好的填补了壳聚糖-大豆分离蛋白膜内部结构的缝隙^[28],因而表现出更好的致密性。

表3 复合膜的机械性能差异

Table 3 Differences in mechanical properties of composite membranes

复合膜种类	厚度(mm)	断裂伸长率(%)	抗拉强度(MPa)
CS/SPI	0.061±0.021 ^c	54.720±4.534 ^b	3.692±0.424 ^c
CS/SPI/ASTA	0.086±0.007 ^b	69.962±4.135 ^b	6.546±0.680 ^a
CS/SPI/GSE	0.116±0.013 ^a	82.525±1.735 ^a	5.204±0.579 ^b
CS/SPI/Vc	0.061±0.006 ^c	65.330±3.578 ^b	4.184±0.270 ^c

2.3.2 电子扫描显微镜分析(SEM) 电子扫描显微镜可直接地获得复合膜的表面或断裂面的结构、形态、尺寸、分布等信息,根据共混高聚物中两相断裂性质的差异来判断材料间的相容性^[29]。

CS/SPI复合膜表面的致密性良好,但稍显粗糙,存在细微裂缝(图3a,圈中部分),在加入不同的抗氧化剂之后,复合薄膜的内部结构由于分子间重新排列组合而显示出不同的表面形态,其中虾青素和葡萄籽提取物的加入明显提升了复合薄膜的致密性,结构更加均匀、紧密(图3b、图3c),而维生素C的加入对复合薄膜的表面结构影响较小,依然存在细微裂缝(图3d)。这是因为虾青素与葡萄籽提取物中含有大量的酚类物质,分子中大量的酚羟基与大豆蛋白质分子表面的氨基或羧基通过氢键结合使得膜液分子的交联度增加,形成结构更加致密的网状结构^[14]。

2.3.3 红外光谱分析(FT-IR) 从图4可以看出,三种抗氧化型复合膜与CS/SPI复合膜之间有相似的

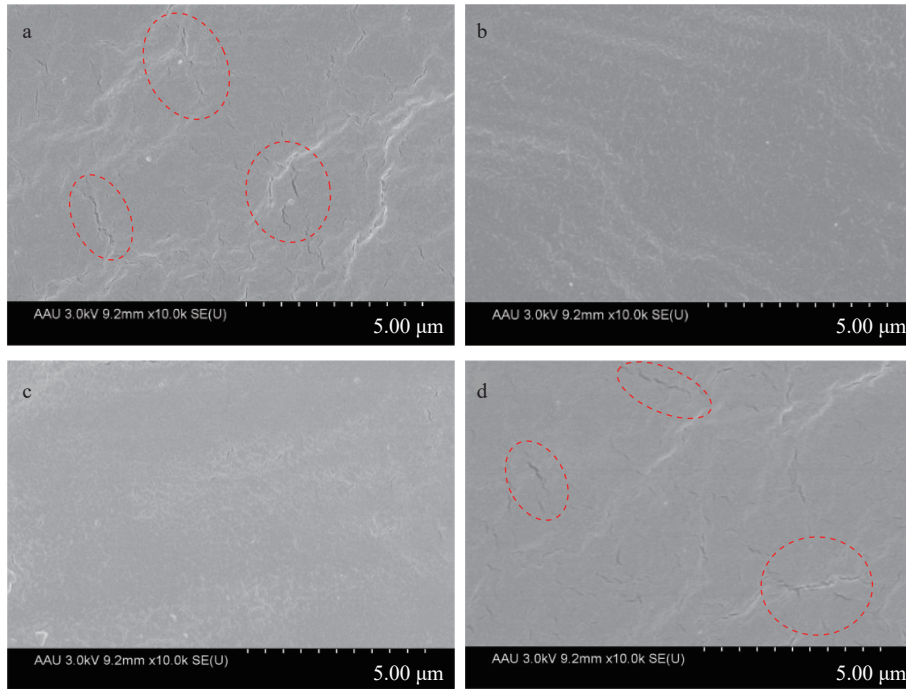


图 3 复合膜的 SEM 图差异

Fig.3 Differences in SEM diagram of composite membranes

注: a 为 CS/SPI, b 为 CS/SPI/ASTA, c 为 CS/SPI/GSE, d 为 CS/SPI/V_C。

谱图形状。CS/SPI 复合膜在 3400 cm^{-1} 处出现 N-H 和 O-H 特征吸收峰、在 2937 cm^{-1} 处出现 C-H 伸缩振动的吸收峰、在 1637 和 1042 cm^{-1} 处分别为 C=O 和 C=N 的伸缩振动区。添加虾青素后, 复合膜主要在 O-H 和 N-H 伸缩振动吸收峰处发生红移现象, 并且波峰变尖, 可能是虾青素中官能团和壳聚糖之间形成新的氢键, 导致化学键振动频率减少, 从而形成更稳定的结构。Xu 等^[30] 在壳聚糖/明胶基虾青素复合膜中报道了类似的结果。添加葡萄籽提取物与 V_C 后, 复合膜没有观察到额外的吸收峰和显著的波数偏移。由此可知, 加入抗氧化剂后的复合膜液相容性增加, 其中含虾青素的复合膜相容性最优。

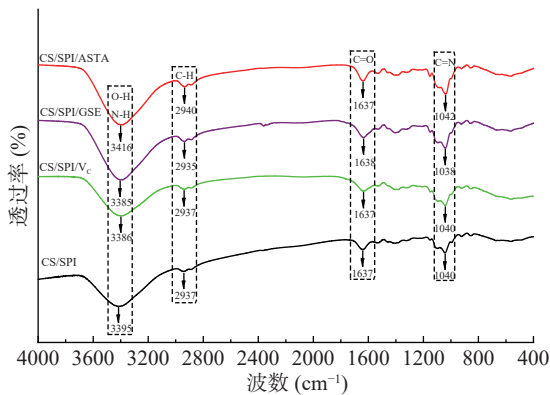


图 4 复合膜的 FT-IR 图差异

Fig.4 Differences in FT-IR diagram of composite membranes

2.3.4 差示扫描热量分析(DSC) 图 5 是添加不同种类抗氧化剂前后复合膜的 DSC 扫描曲线图, 由图可知, 升温过程中所有膜样品均产生一个放热峰, 添加抗氧化剂后的复合膜的峰面积明显高于对照组,

且 CS/SPI/ASTA 膜的峰面积最大, 说明其热变性所需要的能量更多。本试验中复合膜的吸热峰温度位于 $71\sim 109\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间, 明显高于大豆分离蛋白/壳聚糖/黑木耳多糖复合膜的玻璃化转变温度($55\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[31], 表明分子之间作用力较强, 材料之间的热稳定性和相容性也较好。与对照组相比, 添加抗氧化剂的复合膜的热焓值显著升高, 尤其是虾青素的添加, 热焓值增大了约 17 倍, 说明膜的热稳定性提高。结果表明适量浓度抗氧化剂的加入有助于膜结构的聚合性, 进而提高膜的热稳定性, 这一结果与膜的抗拉强度的变化相一致(表 3)。

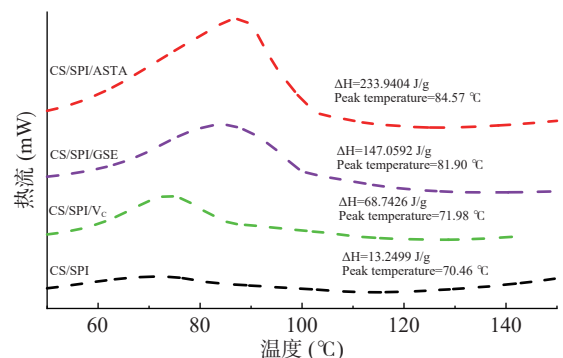


图 5 复合膜的 DSC 图差异

Fig.5 Differences in DSC diagram of composite membranes

2.3.5 复合薄膜对 DPPH 自由基的清除能力 图 6 表示添加不同种类抗氧化剂对 CS/SPI 复合薄膜清除 DPPH 自由基能力的影响。结果表明, 3 种抗氧化剂添加均显著提高了 CS/SPI 复合薄膜的抗氧化能力, 其中含虾青素的抗氧化复合膜的抗氧化能力最优。原因可能是在虾青素特殊的分子结构中, 共轭双键链

及末端的不饱和酮基和羟基会发生相互作用,加剧分子之间的摩擦力度,可以促进电子的自由移动,自由基负责提供电子与未配对电子相互吸引,能有效地猝灭附近的自由基及有害的活性氧,消灭单线态氧^[14,32]。

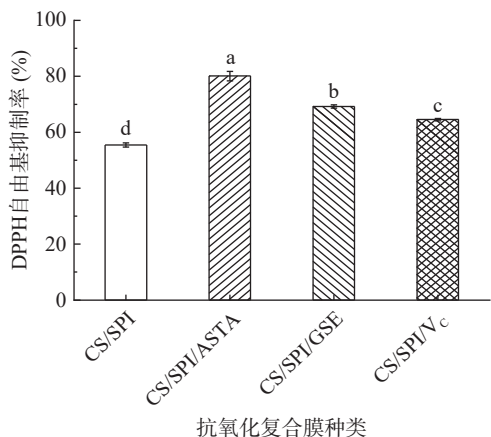


图6 复合膜的DPPH自由基清除能力差异

Fig.6 Differences in DPPH removal capacity of composite membranes

2.3.6 透明度 复合薄膜的透明度一方面影响被涂膜食品的表现感官属性,另一方面影响可食膜的透光性能^[33]。3种抗氧化剂的添加导致抗氧化CS/SPI膜的透明度显著降低($P < 0.05$) (图7)。受虾青素中红色色素的影响,CS/SPI/ASTA薄膜的颜色发红;葡萄籽提取物中原花青素的影响,CS/SPI/GSE薄膜的颜色发黄(表1)。CS/SPI/V_c薄膜的外观自然透明,最接近CS/SPI膜。一般当薄膜中的色度呈增加趋势时,薄膜的亮度呈现下降趋势^[34]。含虾青素的复合膜的透明度最低,对阻止油脂中由光引起的氧化反应有较大潜力。

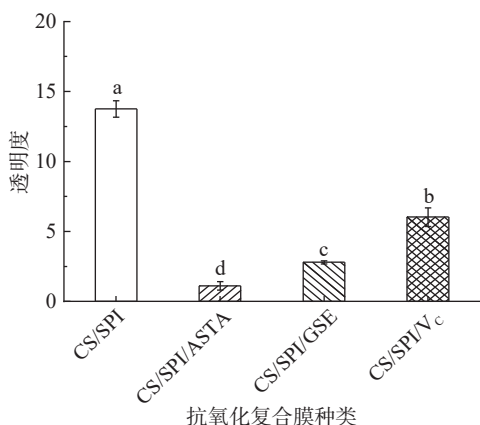


图7 复合膜的透明度差异

Fig.7 Differences in transparency of composite membranes

2.3.7 水蒸气透过性(WVP) 水蒸气透过率是表明复合膜对水蒸气阻隔的能力,水蒸气透过率越低,复合薄膜对水蒸气的阻隔性越高^[35]。加入虾青素和葡萄籽提取物的抗氧化可食膜的水蒸气透过性显著低于SC/SPI复合膜($P < 0.05$),而加入维生素C的复合膜水蒸气透过性没有产生明显的差异(图8)。原因

可能是CS/SPI/ASTA与CS/SPI/GSE复合膜的内部网络结构较致密,对水蒸气的阻隔效果更强,而CS/SPI与CS/SPI/V_c复合膜表面结构粗糙,有小的裂缝,所以对水蒸气的阻隔效果差一些,这与SEM的分析结果一致(图3)。

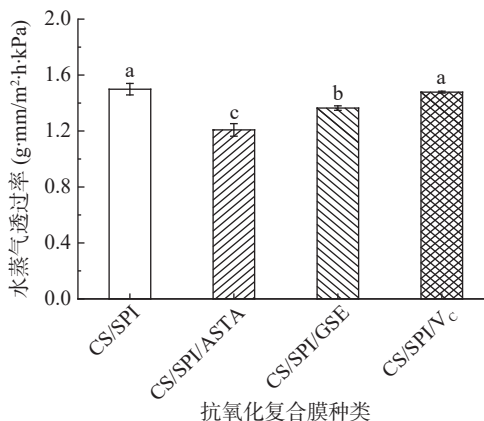


图8 复合膜的水蒸气透过性差异

Fig.8 Differences in water vapor permeability of composite membranes

2.4 抗氧化复合膜对延缓核桃油油脂氧化的作用

2.4.1 抗氧化复合膜对核桃油过氧化值的影响 经复合膜包裹后,均显著降低了核桃油的过氧化值,而且抗氧化型复合膜组核桃油的氧化程度显著低于空白CS/SPI复合膜组,其中含虾青素的抗氧化可食膜组的过氧化值最低,与对照相比下降了约81.8%(图9)。这是因为CS/SPI复合膜具有一定的阻氧性和抗氧化性^[36],而抗氧化剂的添加增加了膜的致密性,从而增大了膜的阻氧性,而且通过缓慢迁移作用,膜中抗氧化剂进一步起到抑制脂质氧化的作用^[37-38]。

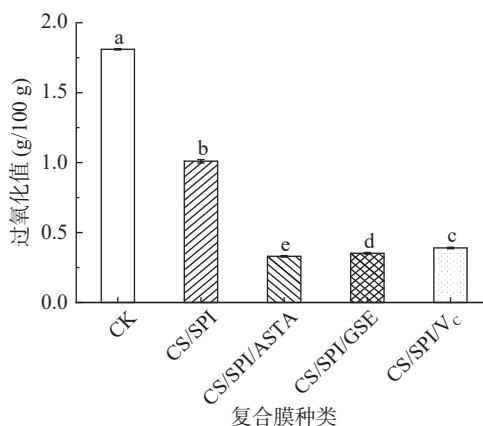


图9 复合膜对核桃油过氧化值的影响

Fig.9 Effect of composite membranes on peroxide value of walnut oil

2.4.2 抗氧化复合膜对核桃油共轭二烯值(E_{232})、共轭三烯值(E_{268})的影响 植物油中的多不饱和脂肪酸在形成氢过氧化物(ROOH)的过程中双键会发生重排,形成共轭二烯和共轭三烯,分别在紫外区域232和268nm处有强吸收,因此可通过测定吸光度

确定油脂的氧化程度^[39]。与核桃油过氧化值的变化规律一致, 经复合膜包裹能显著降低核桃油中共轭二烯和共轭三烯的含量, 抗氧化复合膜组的脂肪氧化程度又显著低于 CS/SPI 复合膜组, 其中添加虾青素的复合膜对于抑制核桃油产生共轭二烯与共轭三烯的效果最佳, 与对照相比分别下降了 44.4% 和 66.4% (图 10)。

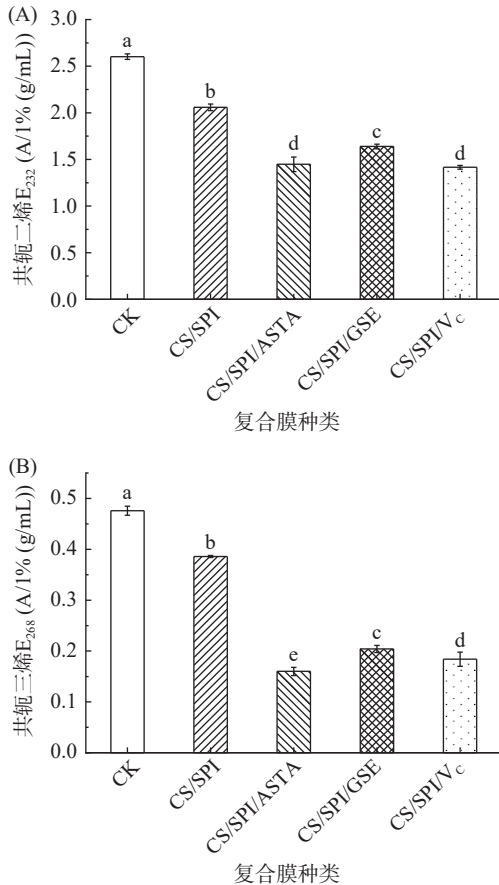


图 10 复合膜对核桃油共轭二烯值(A)、共轭三烯值(B)的影响

Fig.10 Effects of composite membranes on conjugated diene value (A) and conjugated triene value (B) of walnut oil

3 结论

本研究以壳聚糖和大豆分离蛋白为复合膜基材, 通过膜的机械性能、抗氧化性能、微观结构等指标优化天然抗氧化剂种类和浓度, 从而制备抗氧化复合膜, 包裹核桃油进行加速贮藏, 研究复合膜的抗氧化效果。当 CS/SPI 膜基质中添加 0.3% 虾青素时, 复合膜抗拉强度最大、抗氧化能力最强, 水蒸气透过率最低, 表面结构均匀、紧密, 虾青素与壳聚糖的功能基团形成新的氢键, 膜基材间相容性较好, 并且膜的热焓值显著增大, 热稳定性更好。将 CS/SPI/ASTA 复合膜应用于核桃油包装, 显著降低了核桃油的脂质氧化进程, CS/SPI/ASTA 复合膜在油脂或油脂含量高的食品包装上具有广阔的应用前景。

参考文献

[1] PRIYADARSHI R, KUMAR B, NEGI Y S. Chitosan film in-

corporated with citric acid and glycerol as an active packaging material for extension of green chilli shelf life[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 195: 329–338.

[2] 刘金铭, 孔保华, 王辉. 抗氧化活性包装阻氧性与活性剂应用研究进展[J]. *包装工程*, 2021, 42(5): 111–118. [LIU Jinming, KONG Baohua, WANG Hui. Research progress on oxygen barrier and application of active agent in antioxidant active packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(5): 111–118.]

[3] KUAI L, LIU F, CHIOU B S, et al. Controlled release of antioxidants from active food packaging: A review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 120: 106992.

[4] 李超, 李梦琴, 赵秋艳. 可食性膜的研究进展[J]. *食品科学*, 2005, 26(2): 264–269. [LI Chao, LI Mengqin, ZHAO Qiuyan. Research progress on edible membranes[J]. *Food Science*, 2005(2): 264–269.]

[5] 关曼. 壳聚糖/大豆分离蛋白复合膜的制备、性能及应用[D]. 上海: 上海海洋大学, 2016. [GUAN M. Preparation, properties and application of chitosan/soybean protein isolate composite membrane[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2016.]

[6] JONGJAREONRAK A, BENJAKUL S, VISESSANGUAN W, et al. Antioxidative activity and properties of fish skin gelatin films incorporated with BHT and α -tocopherol[J]. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22(3): 449–458.

[7] OU S Y, WANG Y, TANG S Z, et al. Role of ferulic acid in preparing edible films from soy protein isolate[J]. *Journal of food engineering*, 2005, 70(2): 205–210.

[8] PANCHUTI P, MASUBON T, RANGRONG Y, et al. Antioxidant properties of selected plant extracts and application in packaging as antioxidant cellulose-based films for vegetable oil[J]. *Packaging Technology and Science*, 2012, 25(3): 125–136.

[9] 王丽岩. 壳聚糖基活性包装膜的性能及其在食品贮藏中应用的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013: 73–77. [WANG Liyan. Research on the performance of chitosan-based active packaging film and its application in food storage[D]. Changchun: Jilin University, 2013.]

[10] REIS L C B, DE SOUZA C O, DA SILVA J B A, et al. Active biocomposites of cassava starch: The effect of yerba mate extract and mango pulp as antioxidant additives on the properties and the stability of a packaged product[J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2015, 94: 382–391.

[11] 刘飞. 茶多酚-壳聚糖纳米粒明胶复合膜的制备及抗氧化应用特性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017: 67–71. [LIU Fei. Preparation of tea polyphenol-chitosan nanoparticle gelatin composite membrane and its antioxidant application characteristics[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.]

[12] SABAGHI M, MAGHSOUDLOU Y, KHOMEIRI M, et al. Active edible coating from chitosan incorporating green tea extract as an antioxidant and antifungal on fresh walnut kernel[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2015, 110: 224–228.

[13] SUPPAKUL P, BOONLERT R, BUAPHET W, et al. Efficacy of superior antioxidant Indian gooseberry extract-incorporated edible Indian gooseberry puree/methylcellulose composite films on enhancing the shelf life of roasted cashew nut[J]. *Food Control*, 2016, 69: 51–60.

[14] RUCHIR P, ZOHREH R, JONG-WHAN R. Antioxidant pectin/pullulan edible coating incorporated with *Vitis vinifera* grape seed extract for extending the shelf life of peanuts[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2022, 183: 111740.

[15] MUHAMMAD F, ELHAM A, ALEXANDRU R, et al. Im-

- proving the shelf life of peeled fresh almond kernels by edible coating with mastic gum[J]. *Coatings*, 2021, 11(6): 618–618.
- [16] 王莉红. 禽类蛋白质与 κ -卡拉胶相互作用及其复合物对姜黄素包载作用研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2018. [WANG Lihong. Interaction between avian protein and κ -carrageenan and its complex on curcumin encapsulation[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2018.]
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 1040.3-2006, 塑料拉伸性能的测定第3部分: 薄膜和薄片的试验条件[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 1040.3-2006, Determination of tensile properties of plastics-Part 3: Test conditions for films and sheets[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.]
- [18] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.227-2016, 食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China GB 5009.227-2016, National Food Safety Standard-Determination of peroxide value in food[S] Beijing: Standards Press of China, 2016.]
- [19] 雷会宁. 大豆分离蛋白复合膜制备及应用研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2015. [LEI Huining. Preparation and application of soybean protein isolate membrane[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2015.]
- [20] 汪敏, 陈洁莹, 徐磊, 等. 竹叶抗氧化物/酪蛋白酸钠/乳清分离蛋白可食膜的制备和性能分析[J]. *食品科学*, 2021, 42(3): 266–272. [WANG Min, CHEN Jieying, XU Lei, et al. Preparation and performance analysis of edible membrane of bamboo leaf antioxidant/sodium caseinate/whey protein isolate[J]. *Food Science*, 2021, 42(3): 266–272.]
- [21] 国家市场监督管理总局. GB/T 1037-2021 塑料薄膜与薄片水蒸气透过性能测定 杯式增重与减重法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021. [State Administration for Market Regulation. GB/T 1037-2021 Plastic films and sheets-determination of water vapor permeability-Cup weight gain and loss method[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.]
- [22] 李杨, 马文君, 齐宝坤, 等. 温度对水酶法大豆油氧化稳定性影响[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(13): 90–93, 102. [LI Yang, MA Wenjun, QI Baokun, et al. Effect of temperature on oxidation stability of soybean oil by enzymatic hydroenzyme method[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2015, 36(13): 90–93, 102.]
- [23] 田润丰. 具有抗光氧化特性的天然色素可食用膜的制备与应用品质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017. [TIAN Runfeng. Study on the preparation and application quality of natural pigment edible film with anti-photooxidation properties[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.]
- [24] LIU E Z, SCANLON M G. Modeling the effect of blanching conditions on the texture of potato strips[J]. *Journal of Food Engineering*, 2006, 81(2): 292–297.
- [25] JASPREET K, JYOTI S, PRASAD R, et al. Natural additives as active components in edible films and coatings[J]. *Food Bioscience*, 2023, 53: 102689.
- [26] ANU R, AMIT K, VIVEK S, et al. Oxidative stress, prooxidants, and antioxidants: The interplay[J]. *Bio Med Research International*, 2014, 2014: 1–19.
- [27] 石云娇, 张华江, 吕雪鹏, 等. 交联方式对大豆蛋白复合膜机械性能及微观结构的影响[J]. *中国食品学报*, 2017, 17(11): 138–144. [SHI Yunjiao, ZHANG Huajiang, LÜ Xuepeng, et al. Effect of crosslinking on mechanical properties and microstructure of soybean protein composite membrane[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2017, 17(11): 138–144.]
- [28] FRIESEN K, CHANG C, NICKERSON M. Incorporation of phenolic compounds, rutin and epicatechin, into soy protein isolate films: Mechanical, barrier and cross-linking properties[J]. *Food Chemistry*, 2015, 172: 18–23.
- [29] MAHMOOD S A, MILAD T, ESAMIL M, et al. pH-responsive color indicator films based on methylcellulose/chitosan nanofiber and barberry anthocyanins for real-time monitoring of meat freshness[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 166: 741–750.
- [30] XU J H, WEI R B, JIA Z, et al. Characteristics and bioactive functions of chitosan/gelatin-based film incorporated with ϵ -polylysine and astaxanthin extracts derived from by-products of shrimp (*Litopenaeus vannamei*) [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 100(C): 105436.
- [31] 孙海涛, 赵婉竹, 赵兵兵, 等. 改性处理对大豆分离蛋白/壳聚糖/黑木耳多糖复合膜性质的影响[J]. *食品科学*, 2022, 43(18): 76–82. [SUN Haitao, ZHAO Wanzhu, ZHAO Bingbing, et al. Effects of modified treatment on properties of soybean protein isolate/chitosan/black fungus polysaccharide complex membrane[J]. *Food Science*, 2022, 43(18): 76–82.]
- [32] MITTAL A, SINGH A, BENJAKUL S, et al. Composite films based on chitosan and *Epigallocatechin gallate* grafted chitosan: Characterization, antioxidant and antimicrobial activities[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 111: 106384.
- [33] WANG Zeyu, HUANG Jinbao, YUN Dawei, et al. Antioxidant packaging films developed based on chitosan grafted with different catechins: Characterization and application in retarding corn oil oxidation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 133: 107970.
- [34] 韩青佑. 虾壳中虾青素的提取及其在保鲜中的应用[D]. 上海: 上海海洋大学, 2017. [HAN Qingyou. Extraction of astaxanthin in shrimp shell and its application in freshness[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2017.]
- [35] LEI Y L, WU H J, 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.
- [36] HASSAN B, CHATHA S A S, HUSSAIN I A, et al. Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 109: 1095–1107.
- [37] SALGADO R P, ORTIZ M C, MUSSO S Y, et al. Edible films and coatings containing bioactives[J]. *Current Opinion in Food Science*, 2015, 5: 86–92.
- [38] GANIARI S, CHOULITOU DI E, OREOPOULOU V. Edible and active films and coatings as carriers of natural antioxidants for lipid food[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2017, 68: 70–82.
- [39] 黄雨洋, 齐宝坤, 赵城彬, 等. 加速氧化过程中不同植物油的稳定性研究[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(1): 243–248. [HUANG Yuyang, QI Baokun, ZHAO Chengbin, et al. Study on stability of different vegetable oils in accelerated oxidation process[J]. *Journal of Chinese Food Science*, 2019, 19(1): 243–248.]