

壳聚糖—多酚复合膜研究进展

Research progress of chitosan phenolic complex film

胡 飞¹ 孙 涛^{1,2,3} 谢 晶^{1,2,3} 康永锋^{1,2,3}

HU Fei¹ SUN Tao^{1,2,3} XIE Jin^{1,2,3} KANG Yong-feng^{1,2,3}

邵则淮^{1,2,3} 甘建红^{1,2,3} 李晓晖^{1,2,3}

SHAO Ze-huai^{1,2,3} GAN Jian-hong^{1,2,3} LI Xiao-hui^{1,2,3}

(1. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306; 2. 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心,

上海 201306; 3. 农业部冷库及制冷设备质量监督检验测试中心, 上海 201306)

(1. College of Food Science & Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. Shanghai Engineering Research Center of Aquatic-Product Processing & Preservation, Shanghai

201306, China; 3. Quality Supervision, Inspection and Testing Center for Cold Storage and

Refrigeration Equipment, Ministry of Agriculture, Shanghai 201306, China)

摘要:文章从壳聚糖与多酚类物质共价键合以及共混复合膜角度出发,首先阐述了没食子酸、咖啡酸以及阿魏酸与壳聚糖共价膜的制备、机械性能、抗氧化以及抗菌性,进而综述了姜黄素、茶多酚以及苹果多酚与壳聚糖共混膜的性能。

关键词:壳聚糖; 酚类; 共价膜; 共混膜; 性能

Abstract: This paper from the aspects of covalent bonding or blending of chitosan with phenolic compounds, the preparation of chitosan with gallic acid, caffeic acid and ferulic acid, the mechanical, antioxidant and antibacterial of covalent bonding film were reviewed at first. Then summarize the effect of curcumin, tea polyphenols and apple polyphenols on mechanical, antioxidant and antibacterial of blending film.

Keywords: chitosan; phenol; covalent film; blend film; properties

近年来以天然物质为基质的食品包装膜备受关注,其中壳聚糖因具有无毒性、生物可降解性、良好的成膜性和生物相容性、内在的抗氧化和抗菌活性,已被广泛应用于食品包装领域^[1]。但单一成分壳聚糖膜机械性能不足^[2],抗氧化和抗菌活性低,使其在食品包装领域的应用

受到一定限制。而采用化学改性或物理共混法制备的复合膜,有望改善壳聚糖膜的性能,以满足食品包装的需要^[3]。

在各类复合膜中,壳聚糖多酚类复合膜备受关注^[4]。这是因为多酚类物质具有良好的抗氧化和抗菌活性,此外具有共同的结构特性,即含有至少一个羟基取代基的芳香环^[5],可分为多酚单体和单宁两大类^[6],它们可以与壳聚糖共价键合或共混复合成膜。因此可将多酚类物质,如姜黄素、阿魏酸、没食子酸、原儿茶酸和鞣酸等用于制备壳聚糖复合膜,以提升膜的物理、机械和生物活性^[7]。本文从壳聚糖和多酚类物质共价或共混结合的角度,分别综述了壳聚糖和多酚类物质共价膜、共混膜的机械性能、抗氧化和抗菌活性。以期通过对共价膜和共混膜的讨论为壳聚糖多酚类食品包装膜的研究提供参考。

1 壳聚糖—多酚类物质共价膜

化学改性是在壳聚糖链上引入特定基团使其性能发生改变,是提高壳聚糖膜性能的一种有效手段^[8]。作为一种重要的改性方法,接枝共聚可将多酚类物质键合到壳聚糖上^[9],用以提升壳聚糖膜抗氧化和抗菌活性。此外,共价膜中多酚类物质和壳聚糖分子间存在酯键、酰胺键等相互作用,可以提高复合膜的机械强度^[10],进而拓宽了壳聚糖膜在食品包装领域的应用范围。如没食子酸(gallic acid, GA)、咖啡酸(caffeic acid, CA)、阿魏酸(ferulic acid, FA),常用于与壳聚糖共价键合成膜。

1.1 GA—壳聚糖共价膜

GA是一种普遍存在的天然多酚类化合物,具有很强

基金项目: 国家“十三五”重点研发项目(编号: 2016YFD0400106); 国家自然科学基金项目(编号: 31571914)

作者简介: 胡飞,男,上海海洋大学在读硕士研究生。

通信作者: 孙涛(1970—),女,上海海洋大学副教授,博士。

E-mail: taosun@shou.edu.cn

收稿日期: 2019-02-07

的抗氧化和抗菌活性。将 GA 接枝共聚到壳聚糖上可以减少壳聚糖分子内和分子间的氢键,提高其共价膜的抗氧化能力^[11]。采用漆酶催化阿魏酸、原儿茶酸、没食子酸和壳聚糖的接枝共聚反应中,没食子酸—壳聚糖共聚物的抗氧化活性更强。此外,采用漆酶催化酚酸和壳聚糖的接枝共聚,较酪氨酸酶更能提高共聚物的抗氧化活性^[12]。

通过偶联接枝制得 GA—壳聚糖共价膜,与 GA—壳聚糖共混膜对比时发现,GA—壳聚糖共价膜表面比较粗糙,而共混膜表面有均匀分布的白色颗粒,可能是 GA 晶体或 GA 和明胶相互作用的结果。此外,GA—壳聚糖共价膜具有更好的抗氧化和抗菌活性,而 GA—壳聚糖共混膜却表现出更强的机械性能和阻水性。GA 的量对共价膜抗氧化活性有较大的影响,当 GA 接枝量为 209.9 mg/g 时,共价膜表现出了最强的抗氧化活性^[13]。将 GA—壳聚糖衍生物用于圣女果保鲜时发现,它能有效保护圣女果抗坏血酸—谷胱甘肽循环和抗氧化酶系统,并抑制酶促褐变^[14]。此外接枝 GA 后,共价膜大大提升对鼠伤寒沙门氏菌、大肠杆菌、李斯特菌、枯草芽孢杆菌的抗菌活性,且使鼠伤寒沙门氏菌的细菌生长量降低了 2 个数量级^[15]。当溶液的浓度为 10 mg/mL 时,对大肠杆菌的抑菌圈直径达到 11.44 cm^[16]。同时接枝也使得共聚物具有更高的黏度,但共聚物的黏度随着 GA 接枝率的增加而降低^[17]。对 GA—壳聚糖共价膜成膜液的流变学特性研究表明,当 GA 接枝率较低时,有利于壳聚糖链上大分子间相互作用和缠绕,进而增加了成膜液的动态模量,且动态模量随着 GA 接枝率的增加而降低。较壳聚糖膜相比,共价膜拉伸强度有所提高,但断裂伸长率却有所降低。同时拉伸强度和断裂伸长率均随膜中 GA 接枝率的增加而降低,这和它们表现的流变学特性一致。当壳聚糖和 GA 的摩尔比为 10:1 时,共价膜的水蒸气渗透率(water vapor permeability, WVP)低于壳聚糖膜,但随着共价膜中 GA 接枝率的增加,膜的 WVP 也随之增加,可能是壳聚糖链中的 GA 取代基降低或破坏了壳聚糖链上分子间和分子内作用力^[18]。

1.2 CA—壳聚糖共价膜

咖啡酸是一种酚酸,由酚类和丙烯酸类官能团组成^[19],将咖啡酸分子接枝到壳聚糖分子链上可以提高壳聚糖膜的抗氧化和抗菌活性。

利用硝酸铈铵(ammonium ceric nitrate, CAN),采用自由基引发接枝法制得 CA 和壳聚糖的共聚物,加入京尼平作为交联剂制得 CA—壳聚糖共价膜,该共价膜和壳聚糖膜具有相似的机械性能。而添加 1.5% 的壳聚糖,4% 的 CA,制得的共价膜抗氧化活性最高,是单一成分壳聚糖膜的 2 倍。此外,在中性环境条件下,将京尼平作为交联剂添加到 CA—壳聚糖共价膜中,其抗氧化活性较壳聚

糖膜提升 80%,而将京尼平添加到壳聚糖膜中却不会影响其抗氧化活性。接枝 CA 后共价膜的杨氏模量低于壳聚糖膜,可能是 CA 与壳聚糖的共价连接,导致了共价膜中网络交联程度的降低,从而引起共价膜刚性降低^[20]。采用偶联接枝法合成 CA—壳聚糖共价膜,再采用 1,1-二苯基-2-3 硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)自由基清除活性来评价共价膜的抗氧化活性时发现,共价膜的自由基清除活性几乎完全取决于膜中的 CA 含量,当 CA 浓度相同时,CA 和 CA—壳聚糖共价膜对 DPPH 自由基清除活性相近,因此 CA—壳聚糖共价膜的抗氧化活性完全依赖于酚基^[21]。Liu 等^[22]采用自由基引发接枝的方式,通过 V_C 和 H_2O_2 氧化还原体系,在惰性气体环境中成功的将 CA 接枝到壳聚糖上。X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)结果表明,CA 与壳聚糖的接枝共聚在一定程度上降低了壳聚糖的晶体结构,可能是由于壳聚糖分子间和分子内氢键在接枝共聚后减少所致。此外,pH 对 CA—壳聚糖共聚物的抗菌活性有显著影响,当 pH=4.5 时,共聚物对大肠杆菌,单核增生李斯特菌具有较强的抗菌活性,而当 pH=6.5 时,其对真菌具有较强的抗菌活性^[23]。采用滤纸片法评估复合膜对大肠杆菌,金黄色葡萄球菌的抗菌活性得出,CA—壳聚糖共价膜的抑菌圈明显大于 GA—壳聚糖共价膜^[24]。

1.3 FA—壳聚糖共价膜

阿魏酸是广泛存在于植物界的一种酚酸,可以共价交联蛋白质和多糖。利用阿魏酸对壳聚糖—胶原蛋白复合膜进行改性,制得 FA—壳聚糖—胶原蛋白共价膜。当 FA 浓度为 2%、热处理温度为 70 °C、时间为 30 min 时,它可使膜拉伸强度增加 12.50%、断裂伸长率降低 24.36%、水蒸气透过率降低 39.46%^[25]。较壳聚糖膜相比,FA—壳聚糖共价膜对 DPPH、羟基及 H_2O_2 自由基的清除能力显著增强。但当接枝率相同时,FA—壳聚糖共价膜的抗氧化活性却低于 CA—壳聚糖共价膜^[26],与 Liu 等^[22]的研究结果一致,说明壳聚糖共价膜的抗氧化活性取决于接枝共聚多酚类物质的含量和种类。此外,FA—壳聚糖共聚物可以溶于水和甘油^[27],这些对扩大壳聚糖在食品包装领域的应用具有重要意义。

将 FA—壳聚糖共聚物和生物降解膜在高温下进行复合挤压,然后吹塑制膜。结果表明将 FA 共价交联到壳聚糖上,可以使 FA 热稳定性得到改善,且在一定程度上减少 FA 在加热过程中的损失。当 FA—壳聚糖共聚物质量分数在 0.02%~0.08% 时,膜的拉伸强度无明显改变,但膜的延展性却有所降低。此外,膜的水蒸气透过率增加了 11.7%~29.8%,氧气透过率则降低了 0.1%~20.6%,与共混膜相比,FA—壳聚糖共价膜的 DPPH 自由基清除活性可以提高 3 倍^[28]。采用漆酶作为催化剂,分别将 FA 氧化产物和阿魏酸乙酯(ethyl ferulate, EF)氧化

产物接枝到壳聚糖上,其中 FA 氧化产物在壳聚糖上的接枝率更高,两种共聚物的抗氧化活性均得以提升,且 FA—壳聚糖共聚物抗氧化活性增加更为显著,但抗菌活性却未发生改变。对其流变学特性研究得出,当溶液的浓度高于 8 mg/mL 时,二者均形成黏稠溶液,随着溶液浓度增加,其黏度也随之增加,且 FA—壳聚糖共聚物溶液黏度增加更为明显^[29]。这可能是壳聚糖链上不同侧链基团间疏水相互作用形成的物理交联,这些交联形成了具有流变学特性的聚合物网络^[30]。而采用重组细菌漆酶为催化剂,制备 FA—壳聚糖共聚物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抗菌活性均强于壳聚糖。但抗菌活性并未随共聚物浓度的增加而增加,当浓度较低时,其共聚物可改变细胞膜的通透性,阻止营养物质进入导致细胞死亡;而当浓度较高时,共聚物可以密集的包裹在细胞表面,减少细胞质渗漏,而使抗菌活性不能得到有效提高^[31]。

壳聚糖和多酚类物质共价键合成膜可以显著提高膜的抗氧化和抗菌活性,主要和膜内多酚类物质的种类和含量有关。同时接枝共聚也影响了壳聚糖分子间和分子内相互作用,复合膜的机械性能未得到明显改善,可在膜内添加交联剂类物质以改善这种影响。

2 壳聚糖—酚类物质共混膜

共混复合也是提高壳聚糖膜性能常用的方法,将多酚类物质和壳聚糖共混,以期综合各组分的优良特性,拓宽壳聚糖的应用范围^[32]。多酚类物质和壳聚糖共混主要存在氢键和静电相互作用^[33],研究^[34]表明共混可以改善膜的物理、机械性能及生物活性。在实际应用过程中,共混膜中的多酚类物质可以从薄膜基质释放到包装食品中,从而在食品储存过程中提供持续的抗氧化和抗菌活性^[35]。常见的植物多酚类物质如姜黄素(curcumin, Cur)、茶多酚(tea polyphenols, TP)、苹果多酚(apple polyphenols, AP),常用于和壳聚糖共混制膜。

2.1 Cur—壳聚糖共混膜

姜黄素是一种功能性的天然多酚类物质,是姜黄的一种重要成分,具有良好的抗氧化和抗菌活性^[36]。将姜黄素添加到壳聚糖中可制得 Cur—壳聚糖共混膜,红外光谱(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)研究表明,姜黄素和壳聚糖之间存在氢键相互作用。此外,当姜黄素浓度较低时,Cur—壳聚糖共混膜和单一成分壳聚糖膜的 WVP 无明显差别^[37]。扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)显示姜黄素的加入并未使共混膜产生多孔和分裂结构,虽然共混膜没有单一成分壳聚糖膜那样结构紧凑,但其截面却是均匀连续的,表明姜黄素和壳聚糖之间具有良好的相容性^[37],与 Portes 等^[38]的报道一致。加入姜黄素后膜的拉伸强度提升了 2 倍,但断裂伸长率却发生了明显的下降。对金黄色葡萄球菌的抑制结果表明,添加姜黄素后,抑菌圈直径由原来的

10 mm 增加到了 12 mm,即共混膜的抗菌活性得到提高^[37]。将 Cur 和壳聚糖共混,再加入增塑剂可以提高膜的阻水性,进而导致膜的 WVP 降低。添加 Cur 后并未改变膜的杨氏模量,但膜的拉伸强度和断裂伸长率却与添加的 Cur 量有关,当 Cur 量较低时,能够提高复合膜的拉伸强度^[39]。

2.2 TP—壳聚糖共混膜

茶多酚是一种良好的抗氧化剂,与壳聚糖共混可以开发出抗氧化活性高的食品包装膜^[40],还可提高膜的机械强度、耐水性等性能^[41]。此外,绿茶多酚的添加增强了膜的阻水性,同时也降低了膜溶液的表观黏度和膜的延展性^[42]。而将茶多酚添加到壳聚糖—聚乙烯醇复合膜中,FTIR 分析表明茶多酚、壳聚糖和聚乙烯醇共混时发生了较强的氢键作用;当茶多酚的质量分数为 2% 时,膜的综合性能最好,其拉伸强度提高了 4.99%,水溶性、水蒸气渗透率和氧气透过率分别降低了 82.43%, 51.40%, 72.77%,膜的抗氧化能力增强了 58.54%^[43]。将茶多酚和壳聚糖共混,再通过流延法可制备茶多酚—壳聚糖共混膜,添加茶多酚后壳聚糖膜外观呈现出红褐色,膜的透明度降低。此外添加茶多酚有利于提升膜的拉伸强度,当茶多酚含量为 20% 时,拉伸强度提升最为明显,此时膜也具备较好的阻氧性。但添加茶多酚后使得膜的断裂伸长率降低,说明膜的韧性变差^[44]。当共混膜中茶多酚质量分数为 40% 时,其 DPPH 自由基清除活性最高,较壳聚糖膜增加了 12 倍以上,但共混膜自由基清除活性随时间的增加而降低,24 d 后约降低了 33%~43%^[45]。

2.3 AP—壳聚糖共混膜

苹果多酚是苹果中所含多元酚类物质的通称,具有抗氧化及广谱抑菌作用^[46]。将 AP 和壳聚糖共混制得食品包装膜,随着 AP 添加量的增加,膜的颜色在逐渐加深,SEM 表示 AP—壳聚糖共混膜和壳聚糖膜的外观都是光滑均匀的,说明 AP 中的多酚均匀分布在壳聚糖基质中。共混膜的厚度和密度也随着 AP 量的增加而显著增加, Peng 等^[47]的研究中也出现相似的结果。另外随着 AP 含量的增加,共混膜的阻水性得到提高, WVP 逐渐减低。当 AP 含量由 0.25% 增加到 1.00% 时,共混膜的拉伸强度和断裂伸长率逐渐降低^[48],可能是膜微观结构、膜内分子间作用力的改变,以及膜结晶度的降低所致。壳聚糖膜表现出了较低的 DPPH 自由基清除活性^[48],但 AP 的加入却显著地提高了膜的抗氧化活性,添加 1.00% 的 AP 后,共混膜抗氧化活性几乎是壳聚糖膜的 3 倍。同时 AP 的加入显著提升了共混膜对细菌和霉菌的抗菌活性,但对酵母却未表现出抗菌活性^[49]。将 AP—壳聚糖共混膜用于草鱼片保鲜时,可有效阻止冷藏过程中微生物的增殖,脂质和蛋白质的氧化^[50]。目前, AP—壳聚糖共混膜作为合成材料的替代品,对食品保质期的延长具有极大

的应用潜力。

壳聚糖和多酚类物质共混复合膜,可以在一定程度上提高膜的抗氧化和抗菌活性。共混产生的分子间和分子内相互作用,可以使多酚类物质均匀分布在壳聚糖基质中。此外,膜的机械性能与添加多酚类物质的量有关,当添加量较低时,共混膜的拉伸强度、阻水性均优于壳聚糖膜,但断裂伸长率却有所降低。

3 展望

综上所述,壳聚糖多酚类复合膜因其显著的抗氧化和抗菌活性使其在食品包装领域具有广泛的应用前景,相比较而言,共价膜抗氧化和抗菌活性提升更加明显。另一方面,膜在机械性能方面的改变却和添加多酚类物质的种类和含量,及其与壳聚糖的结合方式有关。因壳聚糖和多酚类物质共价键合后减少了壳聚糖分子间和分子内氢键作用,所以共混膜较共价膜在机械性能方面表现更佳。此外,目前壳聚糖多酚类复合膜多集中在对其性质进行分析研究,而对于复合膜在食品包装的具体应用却较少。在以后的研究中需要不断去探求与壳聚糖结合的多酚类物质的种类,另一方面,也应立足于复合膜在食品包装上的应用,对膜在使用过程中的多项理化性质进行讨论与分析。

参考文献

- [1] 岳晓华, 沈月新. 可食性壳聚糖膜性能的研究[J]. 食品科学, 2002, 23(8): 62-67.
- [2] 王亚珍, 谢晶, 薛斌, 等. 改性壳聚糖食品包装复合膜的研究进展[J]. 化工新型材料, 2015(9): 7-9.
- [3] 赵素芬. 壳聚糖复合保鲜膜成膜性能的改性研究进展[J]. 塑料包装, 2012(2): 17-20.
- [4] 李金凤, 叶发银, 赵国华. 多糖-酚酸缀合物的合成及特性研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(2): 245-251.
- [5] COSTA D C, COSTA H S, ALBUQUERQUE T G, et al. Advances in phenolic compounds analysis of aromatic plants and their potential applications[J]. Trends in Food Science & Technology, 2015, 45(2): 336-354.
- [6] 凌美庭. 有“第七类营养素”之称的多酚类物质[J]. 中国食品添加剂, 2000(1): 28-37.
- [7] CHENG Siang-ying, WANG Be-jen, WENG Yih-ming. Antioxidant and antimicrobial edible zein/chitosan composite films fabricated by incorporation of phenolic compounds and dicarboxylic acids[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 63(1): 115-121.
- [8] LIU Jun, PU Hui-min, LIU Shuang, et al. Synthesis, characterization, bioactivity and potential application of phenolic acid grafted chitosan: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 174: 999-1 017.
- [9] THAKUR V K, THAKUR M K. Recent advances in graft copolymerization and applications of chitosan: A Review[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(12): 2 637-2 652.
- [10] SILVA-WEISS A, BIFANI V, IHL M, et al. Structural properties of films and rheology of film-forming solutions based on chitosan and chitosan-starch blend enriched with murta leaf extract[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 31(2): 458-466.
- [11] CHO Y S, KIM S K, AHN C B, et al. Preparation, characterization, and antioxidant properties of gallic acid-grafted-chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(4): 1 617-1 622.
- [12] 许小龙. 酪氨酸酶与漆酶催化不同的酚酸与壳聚糖进行接枝反应的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2016: 1-4.
- [13] RUI Li-yun, XIE Min-hao, HU Bing, et al. A comparative study on chitosan/gelatin composite films with conjugated or incorporated gallic acid [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 173: 473-481.
- [14] ZHANG Xiao, WU Hao, ZHANG Li-nan, et al. Horseradish peroxidase-mediated synthesis of an antioxidant gallic-acid-chitosan derivative and its preservation application in cherry tomatoes[J]. RSC Advances, 2018, 8(36): 20 363-20 371.
- [15] SCHREIBER S B. Chitosan-gallic acid films as multifunctional food packaging [D]. Tennessee, Knoxville: University of Tennessee, Knoxville, 2012: 81-91.
- [16] 吴昊. 壳聚糖衍生物的制备及对果蔬保鲜作用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011: 101-103.
- [17] XIE Min-hao, HU Bing, WANG Yan, et al. Grafting of gallic acid onto chitosan enhances antioxidant activities and alters rheological properties of the copolymer[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2014, 62(37): 9 128-9 136.
- [18] WU Chun-hua, TIAN Jin-hu, LI Shan, et al. Structural properties of films and rheology of film-forming solutions of chitosan gallate for food packaging[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 146: 10-19.
- [19] SATO Y, ITAGAKI S, KUOKAWA T, et al. In vitro and in vivo antioxidant properties of chlorogenic acid and caffeic acid [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2011, 403(1/2): 136-138.
- [20] NUNES C, MARICATO É, CUNHA Á, et al. Chitosan-caffeic acid-genipin films presenting enhanced antioxidant activity and stability in acidic media[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 91(1): 236-243.
- [21] AYTEKIN A O, MORIMURA S, KIDA K. Synthesis of chitosan-caffeic acid derivatives and evaluation of their antioxidant activities[J]. Journal of Bioscience & Bioengineering, 2011, 111(2): 212-216.
- [22] LIU Jun, WEN Xiao-yuan, LU Jian-feng, et al. Free radical mediated grafting of chitosan with caffeic and ferulic acids: Structures and antioxidant activity[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 65(5): 97-106.

- [23] BOŽIC M, GORGIEVA S, KOKOL V. Laccase-mediated functionalization of chitosan by caffeic and gallic acids for modulating antioxidant and antimicrobial properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(4): 2 388-2 398.
- [24] 裴斐, 王月莹, 胡秋辉, 等. 一种可食性涂膜及其制备方法: 中国, 109206645A[P]. 2019-01-15.
- [25] 陈达佳, 赵利, 袁美兰, 等. 阿魏酸改性胶原蛋白-壳聚糖复合膜工艺优化[J]. 食品科学, 2014, 35(24): 73-78.
- [26] HU Qiao-bin, LUO Yang-chao. Polyphenol-chitosan conjugates: Synthesis, characterization, and applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 624-639.
- [27] WORANUCH S, YOKSAN R. Preparation, characterization and antioxidant property of water-soluble ferulic acid grafted chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 96(2): 495-502.
- [28] WORANUCH S, YOKSAN R, AKASHI M. Ferulic acid-coupled chitosan: Thermal stability and utilization as an antioxidant for biodegradable active packaging film[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115(115): 744-751.
- [29] ALJAWISH A, CHEVALOT I, JASNIEWSKI J, et al. Laccase-catalysed functionalisation of chitosan by ferulic acid and ethyl ferulate: Evaluation of physicochemical and biofunctional properties[J]. Food Chemistry, 2015, 161(11): 279-287.
- [30] NYSTRÖM B, KJØNIKEN A L, IVERSEN C. Characterization of association phenomena in aqueous systems of chitosan of different hydrophobicity[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 1999, 79(2/3): 81-103.
- [31] YANG Jie, SUN Jian-na, AN Xiu-juan, et al. Preparation of ferulic acid-grafted chitosan using recombinant bacterial laccase and its application in mango preservation[J]. RSC Advances, 2018, 8(13): 6 759-6 767.
- [32] 谢文娟, 韩永生. 壳聚糖共混改性的研究新进展[J]. 中国包装工业, 2007(9): 38-39.
- [33] SILVAWEISS A, BIFANI V, IHL M, et al. Structural properties of films and rheology of film-forming solutions based on chitosan and chitosan-starch blend enriched with murta leaf extract[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 31(2): 458-466.
- [34] CHENG Siang-ying, WANG Be-jen, WENG Yih-ming. Antioxidant and antimicrobial edible zein/chitosan composite films fabricated by incorporation of phenolic compounds and dicarboxylic acids[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 63(1): 115-121.
- [35] LIU Jun, LIU Shuang, WU Qing-qing, et al. Effect of protocatechuic acid incorporation on the physical, mechanical, structural and antioxidant properties of chitosan film[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 73: 90-100.
- [36] 旷春桃, 韩艳利, 李湘洲. 高分子材料在姜黄素改性中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2012(3): 153-158.
- [37] LIU Yu-jia, CAI Yan-xue, JIANG Xue-ying, et al. Molecular interactions, characterization and antimicrobial activity of curcumin-chitosan blend films[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52: 564-572.
- [38] PORTES E, GARDRAT C, CASTELLAN A, et al. Environmentally friendly films based on chitosan and tetrahydrocurcuminoid derivatives exhibiting antibacterial and antioxidative properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76(4): 578-584.
- [39] ALMEIDA M R, MAGALHAES J M C S, SOUZA H K S, et al. The role of choline chloride-based deep eutectic solvent (DES) and curcumin on chitosan films properties[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 81: 456-466.
- [40] PENG Yong, LI Yun-fei, XIANG Kai-xiang. Adding green tea polyphenols enhances antioxidant of chitosan film[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(14): 269-276.
- [41] 潘忠宁. 基于茶多酚的壳聚糖基抗氧化复合膜的制备方法: 中国, 106188588A[P]. 2016-12-07.
- [42] 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.
- [43] 朱明秀, 黄崇杏, 蓝鸿雁, 等. 茶多酚对壳聚糖/聚乙烯醇复合膜性能的影响[J]. 包装工程, 2018(5): 110-114.
- [44] 高艳阳, 赖仰洲, 李昭昭, 等. 基于茶多酚的壳聚糖基抗氧化复合膜的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2016(6): 178-180.
- [45] WANG Li-yan, DONG Yan, MEN Hai-tao, et al. Preparation and characterization of active films based on chitosan incorporated tea polyphenols[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 32(1): 35-41.
- [46] 夏凡. 苹果多酚对不同包装冷却猪肉货架寿命影响的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2009: 7-10.
- [47] PENG Yong, WU Yan, LI Yun-fei. Development of tea extracts and chitosan composite films for active packaging materials[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 59(4): 282-289.
- [48] YEN Ming-tsung, YANG Joan-hwa, MAU Jeng-leun. Antioxidant properties of chitosan from crab shells[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74(4): 840-844.
- [49] SUN Li-jun, SUN Jiao-jiao, CHEN Lei, et al. Preparation and characterization of chitosan film incorporated with thinned young apple polyphenols as an active packaging material[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 163: 81-91.
- [50] SUN Li-jun, SUN Jiao-jiao, LIU Dong-jie, et al. The preservative effects of chitosan film incorporated with thinned young apple polyphenols on the quality of grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) fillets during cold storage: Correlation between the preservative effects and the active properties of the film[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2018, 17: 1-10.