

甲壳素在食品领域的最新研究进展

Recent advance in research of chitin in the field of food science

望运滔^{1,2,3}杨 芳^{1,2,3}李 斌⁴白艳红^{1,2,3}WANG Yun-tao^{1,2,3}YANG Fang^{1,2,3}LI Bin⁴BAI Yan-hong^{1,2,3}

(1. 郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 河南 郑州 450000; 2. 河南省冷链食品质量安全控制重点实验室, 河南 郑州 450000; 3. 河南省食品生产与安全协同创新中心, 河南 郑州 450000; 4. 华中农业大学食品科技学院, 湖北 武汉 430070)

(1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, Henan 450000, China; 2. Henan Key Laboratory of Cold Chain Food Quality and Safety Control, Zhengzhou, Henan 450000, China; 3. Henan Collaborative Innovation Center for Food Production and Safety, Zhengzhou, Henan 450000, China; 4. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan, Hubei, 430070, China)

摘要:综述总结了甲壳素在食品领域近5年的最新研究进展,包括甲壳素膜在食品包装材料方向的应用,甲壳素微球在食品大分子固定载体及吸附分离等领域的应用,纳米甲壳素的制备及其在乳化、调节食品质构、抗菌、保健等领域的应用,甲壳素寡糖的制备等,并对其发展方向进行了展望。

关键词:甲壳素膜;甲壳素微球;纳米甲壳素;甲壳素寡糖

Abstract: This review summarizes the latest research of chitin in food field, including the application of chitin film as food packaging materials, the application of chitin microspheres in immobilization, adsorption and separation of macromolecules, the preparation of nano chitin and its application in emulsification, regulation of food texture, antibacterial function, and health promoting effect, the new method for preparing chitin oligosaccharides.

Keywords: chitin film; chitin microspheres; nano chitin; chitin oligosaccharides

甲壳素是自然界中储量仅次于纤维素的第二大多糖,广泛来源于虾壳、蟹壳等食品加工副产物^[1],其脱乙酰产物壳聚糖已被广泛应用于食品各领域^[2-4],但关于原始甲壳素(未脱乙酰处理)的相关研究及应用较罕见,仅有传统方法制备纳米甲壳素及应用,甲壳素寡糖活性

相关研究,研究内容不够丰富,手段方式不够先进,不能适应于其在食品领域中广泛使用,主要是因为其分子间氢键作用力强烈,甲壳素在常规条件下难溶于普通溶剂。相比壳聚糖,甲壳素具有一些独特特性,如其纤维状纳米纤维结构赋予纳米纤维独特的机械特性,特殊的糖环结构赋予甲壳素分子独特的界面特性等。此外,基于甲壳素的新材料具有独特的生物活性及功能特性。近年来,一系列新技术如碱尿素低温溶解体系^[5]、超声^[6]及高压均质^[7]等高能处理手段的诞生为甲壳素的研究提供了方便。文章拟总结甲壳素在食品领域近5年的最新研究进展,并对其发展方向进行展望,以期为甲壳素的研究与应用提供参考。

1 基本概述

甲壳素主要有 β -甲壳素和 α -甲壳素两种类型, β -甲壳素主要来源于某些软体动物骨骼,在自然界中含量相对较低,不溶于水等普通简单溶剂,其分子间氢键作用力较弱,可通过超声等低能机械力处理得到甲壳素纳米纤维^[8]。 α -甲壳素主要来源于虾、蟹等硬壳动物外壳,来源广泛,产量大,因此更具备研究价值,然而其分子间氢键作用力强,难溶于普通溶剂,而且低能机械力作用很难打开其分子链,因此需借助高新技术研究 α -甲壳素^[6]。

2 甲壳素提取、制备、溶解、改性等相关研究进展

传统甲壳素提取法采用盐酸去除虾、蟹壳中碳酸钙,热碱去除虾、蟹壳中蛋白质,从而得到甲壳素,该方法需消耗大量酸碱,对环境有一定污染。研究^[9-11]表明,微生

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(编号:31801588);河南省科技攻关项目(编号:182102110246);河南省高等学校重点科研项目(编号:18B550013);郑州轻工业大学博士科研启动项目(编号:13501050058)

作者简介:望运滔,男,郑州轻工业大学讲师,博士。

通信作者:李斌(1972—),男,华中农业大学教授,博士。

E-mail: libinfood@mail.hzau.edu.cn

收稿日期:2020-02-24

物中的蛋白酶能耐广泛 pH 及高温环境,可有效去除虾、蟹壳中的蛋白质,可以取代传统热碱脱蛋白过程,且微生物发酵过程中产生的酸(如乳酸)能去除虾、蟹壳中的碳酸钙等成分,因此可以采用微生物发酵一步去除虾、蟹壳中碳酸钙蛋白质,从而得到甲壳素,且微生物发酵所得甲壳素产率及品质均高于传统化学方法。研究^[12]发现,新型非热加工方式(如等离子体处理微生物)能增强微生物分解蛋白酶的能力,提高提取甲壳素的效率。

传统溶剂(如三氯乙酸-N-甲基吗啉-N 氧化物、六氟异丙醇、CaCl₂-MeOH 体系)因对环境有毒有害不能应用于食品等相关领域^[13]。碱尿素低温溶解体系为近年来发明的一种新型溶解体系,具有绿色环保,不产生有毒有害物质等优势,利用该体系在低温下能破坏甲壳素分子间强烈氢键的作用原理,通过反复冻融循环,甲壳素被成功溶解,得到透明的甲壳素溶液^[14]。该体系所溶解的甲壳素对酸、温度敏感,加酸、升高温度均会导致甲壳素析出,故一系列甲壳素新材料如甲壳素微球^[15]、甲壳素膜^[16-17]、甲壳素凝胶^[14]被成功制备。经该体系溶解再生得到的再生甲壳素,分子间氢键作用力大大削弱,在弱的机械力如超声作用下, α -甲壳素能被分散形成甲壳素纳米纤维、微米及纳米甲壳素颗粒^[6]。且经溶解再生过程,碱及尿素均能被完全去除。另外,该体系的碱性环境适合于取代反应的进行,在该体系下,可对其进行羧甲基改性^[1]、丙烯酰胺改性^[18]以及季铵盐化改性^[19],改性后的产物均为水溶性甲壳素,季铵盐改性后的甲壳素分子带大量正电荷,丙烯酰胺改性的甲壳素为温敏型甲壳素,可在 37℃ 以上形成凝胶,低温下又能形成溶液。因上述化学反应所用化学试剂均有一定毒性,尽管产物中化学试剂均已除去,但所得改性产物能否被允许应用于食品领域还有待进一步评估。

3 甲壳素与食品领域应用相关的功能特性

甲壳素在食品领域中的应用形式主要包括甲壳素膜、甲壳素微球、纳米甲壳素、甲壳素寡糖等,根据甲壳素在食品领域应用形式以及应用特点,以下将从甲壳素在食品包装,吸附、分离、固定、递送食品成分,稳定油水界面,调节食品质构,保健等方面分别介绍其主要研究热点。

3.1 新型甲壳素膜的功能特性

甲壳素作为一种多糖,具有溶胶凝胶特性,可制备甲壳素膜材料。Duan 等^[16]利用碱尿素溶解体系在低温条件下溶解甲壳素,并通过溶剂交换絮凝、去除碱尿素、干燥等步骤制备得到了高强度及高阻气性甲壳素薄膜,通过在不同凝固浴中絮凝,可得到机械性能、阻气性能、微观结构不同的甲壳素膜,可望在食品保鲜等领域发挥作

用。Wang 等^[17]首先根据以上所描述的方法制备得到了高强度甲壳素薄膜,并在此基础上利用甲壳素与多酚分子间强烈的氢键及疏水相互作用,通过一种简单的界面组装方法一步得到了具有高强抗氧化性及抗菌性的甲壳素多酚复合膜,该膜具有机械强度高、水蒸气透过率低、阻气性强、抗氧化抗菌能力强等特点,可望作为新型包装材料在食品保鲜等领域应用。

3.2 甲壳素微球与食品成分吸附、分离、固定、递送等相关功能特性

高分子微球因其多孔结构,比表面积大等优点而广泛应用于吸附分离、大分子固定等领域^[20]。Wang 等^[21]利用甲壳素在碱尿素体系中的溶胶凝胶特性,通过乳液模板法制备了粒径为 90 μm ~1 mm 的甲壳素微球,该方法绿色环保,不需使用任何交联剂,且可通过调节油相水相比、乳化剂浓度、搅拌转速调节所制备微球的粒径。同时,微球制备过程中相分离导致的多孔结构适合于作为大分子的固定载体、吸附剂等,可在制备过程中添加磁性四氧化三铁得到磁性甲壳素微球,便于回收。同时该研究还采用浓碱低温脱乙酰方法制备了磁性脱乙酰甲壳素微球,采用戊二醛交联方法固定食品用 α -淀粉酶,所固定的 α -淀粉酶具有较好的重复使用性能,可提高淀粉酶的使用效率。此外,该研究还利用甲壳素分子在碱性条件下能与活性染料发生亲核加成反应,在磁性甲壳素微球中引入了带负电荷的磺酸基团,因此该磁性甲壳素微球可以对食品中带正电荷的食品色素具有较好的吸附性能。因磁性甲壳素微球中含有乙酰氨基基团,在 pH 6.5 以下,磁性甲壳素均带正电荷,因而对食品中带负电荷的食品色素具有一定的吸附能力。研究^[22]表明,甲壳素与多酚之间具有强烈的相互作用,即氢键及疏水相互作用,因而甲壳素能吸附大量多酚,且甲壳素微球的多孔及亲疏水性结构使得甲壳素微球能够吸附大量花青素,可作为花青素的递送载体,保护花青素在加工过程中免遭光、热等环境因素的破坏,同时负载花青素的甲壳素微球在胃及肠道中释放量均较少,可在结肠中被微生物降解后发挥其健康功效。

3.3 纳米甲壳素的制备及其与稳定油水界面、调节食品质构、抗菌、保健等相关功能特性

因甲壳素特殊的纤维状结构,可通过机械力作用得到甲壳素纳米纤维,此纳米纤维为高度分散状态,可在食品不同领域发挥作用。而不同制备方法所得纳米甲壳素形貌性质等均不同,因此该领域研究热点主要聚焦于纳米甲壳素的新型制备方法及新型应用。

3.3.1 纳米甲壳素的制备方法 因甲壳素分子间氢键作用力较强,传统简单处理方法很难得到纳米甲壳素,需使用强机械作用力才能获得纳米甲壳素。目前常用的强机械力处理方法为高压均质法^[23]。在酸性条件下,甲壳素

分子带正电荷,高压均质能打散甲壳素形成纳米纤维,但这种方法耗时且需要高能量投入。此外,可通过强酸水解去除甲壳素无定型区域,得到含有结晶区域的甲壳素纳米晶^[24]以及通过化学试剂氧化甲壳素得到纳米甲壳素^[25]。酸水解存在产率低,而氧化需使用昂贵的化学试剂以及过程难控、在食品中使用安全性不能保障等问题。Wang等^[6]通过碱尿素体系溶解甲壳素,采用溶剂交换方法得到再生甲壳素,该再生甲壳素在酸性条件下经超声处理能得到微米及纳米级别的甲壳素粒子,且可通过延长超声时间,降低甲壳素粒子粒径,这是因为甲壳素经溶解再生处理后分子间氢键作用力减弱,超声处理可分散甲壳素。Zhang等^[26]通过浓磷酸溶解甲壳素,利用溶剂再生得到甲壳素纳米纤维,进一步验证了通过溶解再生处理制备纳米甲壳素的原理。

3.3.2 纳米甲壳素与稳定食品油水界面相关的功能特性

甲壳素因特殊的糖环结构具有两亲性,能稳定油水界面。Perrin等^[27-28]通过酸水解甲壳素得到甲壳素纳米晶,用于稳定油水界面得到普通乳液及高内相乳液。因甲壳素耐高温、耐酸碱、耐盐离子,所得纳米甲壳素稳定乳液也具备耐高温、耐酸碱、耐盐离子等特性。Wang等^[6]发现超声处理所得纳米甲壳素稳定乳液能耐90℃以下高温,且乳液不被破乳,粒径不发生明显变化。此外,纳米甲壳素能在更宽pH范围内稳定乳液,但pH会影响所稳定乳液粒径大小,因为甲壳素在不同pH条件下所带电荷不同,分子间斥力不同,因而所稳定乳液的网络结构不同。Sun等^[29]研究发现,甲壳素纳米纤维玉米醇溶蛋白复合物稳定乳液比单独玉米醇溶蛋白稳定乳液具有更好的离心稳定性,更小的粒径以及更紧密的网络结构,这是因为甲壳素纳米晶须与玉米醇溶蛋白质之间存在强烈的氢键及疏水相互作用,分子组装后赋予复合物更好的乳化性。

3.3.3 纳米甲壳素与调节食品材料机械性能、增强食品质构相关的功能特性 甲壳素纳米晶为甲壳素的结晶区域,具有较高的机械强度,可作为材料增强剂,也可用于调节食品质构。Wu等^[30]研究发现,在制备多功能魔芋葡甘露聚糖膜材料时,添加氧化甲壳素纳米晶一方面可增强膜的机械性能,同时纳米甲壳素因其与多酚具有强烈的相互作用,可作为花青素的固定载体,控制花青素在膜中的释放速率,进而制备智能食品包装膜材料。Ge等^[31]研究表明,在明胶中加入甲壳素纳米晶后,明胶的凝胶温度提高了11.7℃,明胶的凝胶网络结构更致密,这是因为甲壳素纳米晶须与明胶之间存在强烈的氢键及静电相互作用,导致明胶甲壳素形成更加致密的凝胶网络结构,进而增强了明胶的凝胶强度及凝胶能力;该研究还发现在明胶中添加甲壳素纳米晶后,明胶的耐盐性能及耐酸碱性能均提高。Yuan等^[32]通过在大豆蛋白中添加甲

壳素纳米纤维,采用谷氨酰胺转氨酶交联从而得到了质构性能可调节的新型大豆蛋白凝胶,这归功于甲壳素纳米纤维的高机械性能及其与大豆蛋白之间强烈的相互作用。

3.3.4 纳米甲壳素与食品抗菌相关的功能特性 纳米甲壳素还具有一定的抗菌作用。研究^[33]发现,纳米甲壳素经适度脱乙酰(脱乙酰度为21%,只有当甲壳素脱乙酰度>55%时,甲壳素可被称为壳聚糖)处理后,更多氨基的暴露将导致甲壳素纳米晶抗菌作用更强,因此部分程度脱乙酰纳米甲壳素(脱乙酰度为21%)在作为材料增强剂时,还可赋予材料一定的抗菌性能。Qin等^[34]研究发现,在制备玉米淀粉膜过程中加入一定甲壳素纳米晶须,除了所得玉米淀粉膜的机械性能得到大幅度增强外,复合膜还具有一定的抑菌性能;复合膜对革兰氏阳性菌单增李斯特菌的抑制作用强于革兰氏阴性菌大肠杆菌,主要是由于这两种细菌的细胞壁结构不同,而抑菌机理主要是带正电荷的甲壳素纳米晶须与细菌的细胞壁之间发生作用。与此类似,Shankar等^[35]发现酸水解及高压均质后所得纳米甲壳素能增强卡拉胶膜的机械性能及抑菌性能,所得纳米甲壳素卡拉胶复合膜对李斯特菌也具有较强的抑制作用。

3.3.5 纳米甲壳素与保健相关的功能特性 研究^[36]发现,甲壳素纳米纤维纳米晶须具有一定的降血脂作用,对于高脂肪膳食老鼠,甲壳素纳米纤维的摄入能防止老鼠血脂的升高,并减少脂肪在肝脏中的积累,从而避免脂肪肝;甲壳素纳米纤维的摄入能降低老鼠体重并减少老鼠脂肪存储组织。此种甲壳素纳米纤维是一种高度结晶的膳食纤维,能较好地分散于食品中,在胃酸中不溶解、不产生黏度,可添加于各种食品中。相比于传统乳化剂如乳清蛋白,纳米甲壳素所稳定乳液在胃肠内消化慢,脂肪酸释放速率慢,因而所提供能量小。这是因为甲壳素纳米颗粒不可逆吸附于油水界面,且纳米甲壳素在连续相中形成网络结构,胆盐及脂肪酶不能进入油水界面,脂肪消化速率减慢;甲壳素纳米晶破坏了进入乳液中胰脂肪酶的活力,导致脂肪水解速率减慢^[37]。研究^[38]还发现,可通过控制甲壳素所稳定乳液的结构,控制乳液的消化速率及脂肪吸收,进而控制能量摄入及体重。

3.3.6 纳米甲壳素与其他食品相关的功能特性 Ji等^[39]研究发现,在淀粉制品中加入甲壳素纳米晶须,能延缓淀粉的短期及长期老化行为,这是因为甲壳素纳米晶须与淀粉分子之间存在强烈的氢键及疏水相互作用,阻止了淀粉分子的重排,从而延缓淀粉的老化。且甲壳素作为一种膳食纤维,不消化提供能量,能在肠道内被微生物降解,从而发挥健康功效。

研究^[40]表明,纳米甲壳素作为食品配料进入口腔后,可与口腔中的 α -淀粉酶发生强烈相互作用,且相互作用

改变了淀粉酶结构,并增强了 α -淀粉酶酶活,说明利用纳米甲壳素可作为一种新型功能性食品配料。

3.4 甲壳素寡糖的新型制备方法

寡糖是一类有利于改善肠道微生物结构的益生元,可作为食品功能因子添加到各种食品中。甲壳素的高度结晶结构导致甲壳素寡糖的制备相对困难,当前该领域研究热点主要聚焦于寻找高效方法制备甲壳素寡糖^[41]。通常可通过酸水解方法得到甲壳素寡糖,但酸水解存在产率低、产品品质低,环境污染大等缺点。酶水解是一种比较温和、环境友好的寡糖生产方式,通常采用甲壳素酶水解甲壳素得到高品质、高产率、高生物活性的甲壳素寡糖^[42]。由于甲壳素分子间强烈的氢键作用阻碍了酶分子水解甲壳素,常使用预处理如球磨、碾压、超声、高压均质、溶解再生、发酵等手段改变甲壳素的分子结构,从而有利于酶解^[43-44]。Zhang 等^[45]通过对甲壳素进行发酵预处理,然后酶解,发现经预处理后甲壳素的酶解效率提高了 3~5 倍,6 h 内甲壳素几乎全部转化为寡糖,是因为预处理降低了甲壳素的结晶度,有利于酶解。这种方法易于大规模化生产,且具有能耗低、环境污染低、成本低等优点。

Margoutidis 等^[46]研究发现,球磨处理甲壳素可得到甲壳素寡糖,球磨后甲壳素糖苷键断裂,但仍保留了乙酰氨基,所得产物为聚合度为 1~5 的甲壳素寡糖;球磨过程中添加高岭土后所得甲壳素寡糖的溶解度为 75.8%,而未添加高岭土时的溶解度为 35%,是因为高岭土可作为一种催化剂,加速了球磨过程中甲壳素糖苷键的断裂,从而使甲壳素寡糖的聚合度更低,该研究为甲壳素寡糖的制备提供了一种不需液体参与的新方法。

4 展望

甲壳素作为世界上储量第二的多糖资源,来源广泛。随着一系列技术及手段的诞生,必将为甲壳素在食品包装材料、大分子吸附固定载体、食品添加剂及配料、保健食品等领域中的应用带来新机遇。且甲壳素作为一种膳食纤维,能对人体健康发挥多方面作用,在健康中国的大时代背景下,甲壳素作为一种新型食品或食品配料必将有广阔的应用潜力。

参考文献

[1] XIN Shang-jing, LI Yun-jun, LI Wei, et al. Carboxymethyl chitin/organic rectorite composites based nanofibrous mats and their cell compatibility [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(2): 1 069-1 074.

[2] XIONG Wei-fei, REN Cong, TIAN Mo, et al. Emulsion stability and dilatational viscoelasticity of ovalbumin/chitosan complexes at the oil-in-water interface[J]. Food Chemistry, 2018, 252(30): 181-188.

[3] BONILLA F, CHOUJENKO A, LIN A, et al. Chitosan and water-soluble chitosan effects on refrigerated catfish fillet quality[J]. Food Bioscience, 2019, 31: 100426.

[4] KUMAR S, MUKHERJEE A, DUTTA J. Chitosan based nanocomposite films and coatings: Emerging antimicrobial food packaging alternatives[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 97: 196-209.

[5] FANG Yan, DUAN Bo, LU Ang, et al. Intermolecular interaction and the extended wormlike chain conformation of chitin in NaOH/Urea aqueous solution[J]. Biomacromolecules, 2015, 16(4): 1 410-1 417.

[6] WANG Yun-tao, LIU Ting-guo, SHAH B R, et al. Ultrasonic treatment of α -chitin regenerated from a NaOH/urea solvent with tunable capacity for stabilization of oil in water emulsion[J]. RSC Advances, 2015, 107(5): 88 316-88 323.

[7] WU Jie, ZHANG Kuang, GIROUARD N, et al. Facile route to produce chitin nanofibers as precursors for flexible and transparent gas barrier materials [J]. Biomacromolecules, 2014, 15(12): 4 614-4 620.

[8] FAN Yi-min, SAITO T, ISOGAI A. Preparation of chitin nanofibers from squid pen β -chitin by simple mechanical treatment under acid conditions [J]. Biomacromolecules, 2008, 9(7): 1 919-1 923.

[9] 徐田甜, 侯是媛, 齐斌, 等. 甲壳素酶的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(10): 248-252.

[10] DOAN C T, TRAN T N, VO T P K, et al. Chitin extraction from shrimp waste by liquid fermentation using an alkaline protease-producing strain, *Brevibacillus parabrevis*[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 131(15): 706-715.

[11] LIU Yong-liang, XING Ron-ge, YANG Hao-yue, et al. Chitin extraction from shrimp (*Litopenaeus vannamei*) shells by successive two-step fermentation with *Lactobacillus rhamnoides* and *Bacillus amyloliquefaciens*[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 148(1): 424-433.

[12] XIN Rong-yu, XIE Wan-cui, XU Zhi-ying, et al. Efficient extraction of chitin from shrimp waste by mutagenized strain fermentation using atmospheric and room-temperature plasma[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 155: 1 561-1 568.

[13] 汤虎. 基于低温溶解制备的甲壳素新材料[D]. 武汉: 武汉大学, 2012: 6-8.

[14] CHANG Chun-yu, CHEN Si, ZHANG Li-na. Novel hydrogels prepared via direct dissolution of chitin at low temperature: Structure and biocompatibility [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(11): 3 865-3 871.

[15] DUAN Bo, LIU Feng, HE Meng, et al. Ag-Fe₃O₄ nanocomposites[®] chitin microspheres constructed by in situ one-pot synthesis for rapid hydrogenation catalysis[J]. Green

- Chemistry, 2014, 16(5): 2 835-2 845.
- [16] DUAN Bo, CHANG Chun-yu, DING Bei-bei, et al. High strength films with gas-barrier fabricated from chitin solution dissolved at low temperature[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(5): 1 867-1 874.
- [17] WANG Yun-tao, LI Jing, LI Bin. Nature-inspired one-step green procedure for enhancing the antibacterial and antioxidant behavior of a chitin film: Controlled interfacial assembly of tannic acid onto a chitin film[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(28): 5 736-5 741.
- [18] DING Fu-yuan, TANG Zheng, DING Bei-bei, et al. Tunable thermosensitive behavior of multiple responsive chitin[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 20(2): 3 050-3 056.
- [19] DING Fu-yuan, SHI Xiao-wen, LI Xiao-xia, et al. Homogeneous synthesis and characterization of quaternized chitin in NaOH/urea aqueous solution [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(1): 422-426.
- [20] LI Zhong-hong, CAO Miao, ZHANG Wen-gang, et al. Affinity adsorption of lysozyme with reactive red 120 modified magnetic chitosan microspheres[J]. Food Chemistry, 2014, 145(15): 749-755.
- [21] WANG Yun-tao, LI Yan, LIU Shi-lin, et al. Fabrication of chitin microspheres and their multipurpose application as catalyst support and adsorbent[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 120(20): 53-59.
- [22] WANG Yun-tao, LI Jing, LI Bin. Chitin microspheres: A fascinating material with high loading capacity of anthocyanins for colon specific delivery [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 63: 293-300.
- [23] SALABERRIA A M, FERANDES S C M, DIAZ R H, et al. Processing of α -chitin nanofibers by dynamic high pressure homogenization: Characterization and antifungal activity against *A. niger*[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 116(13): 286-291.
- [24] TZOUMAKI M V, MOSCHAKIS T, KIOSSEOGLOU V, et al. Oil-in-water emulsions stabilized by chitin nanocrystal particles[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(6): 1 521-1 529.
- [25] FAN Yi-min, SAITO T, ISOGAI A. Chitin nanocrystals prepared by TEMPO-mediated oxidation of α -chitin[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(1): 192-198.
- [26] ZHANG Ying, CHEN Zhi-gang, BIAN Wen-yang, et al. Stabilizing oil-in-water emulsions with regenerated chitin nanofibers[J]. Food Chemistry, 2015, 183(15): 115-121.
- [27] PERRIN E, BIZOT H, CATHALA B, et al. Chitin nanocrystals for pickering high internal phase emulsions[J]. Biomacromolecules, 2014, 15(10): 3 766-3 771.
- [28] ZHU Ya, HUAN Si-qi, BAI Long, et al. High internal phase oil-in-water pickering emulsions stabilized by chitin nanofibrils: 3D structuring and solid foams [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(9): 11 240-11 251.
- [29] SUN Ge-ge, ZHAO Qing-feng, LIU Shi-lin, et al. Complex of raw chitin nanofibers and zein colloid particles as stabilizer for producing stable pickering emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2019: 97105178.
- [30] WU Chun-hua, LI Yao-ling, SUN Ji-shuai, et al. Novel konjac glucomannan films with oxidized chitin nanocrystals immobilized red cabbage anthocyanins for intelligent food packaging[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 98: 105245.
- [31] GE Sheng-ju, LIU Qing, LI Man, et al. Enhanced mechanical properties and gelling ability of gelatin hydrogels reinforced with chitin whiskers[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 75: 1-12.
- [32] YUAN Yang, SUN Ying-en, WAN Zhi-li, et al. Chitin microfibrils reinforce soy protein gels cross-linked by transglutaminase[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(19): 4 434-4 442.
- [33] BUTCHOSA N, BROWN C, LARSSON P T, et al. Nanocomposites of bacterial cellulose nanofibers and chitin nanocrystals: Fabrication, characterization and bactericidal activity[J]. Green Chemistry, 2013, 15(12): 3 404-3 413.
- [34] QIN Yang, ZHANG Shuang-ling, YU Jing, et al. Effects of chitin nano-whiskers on the antibacterial and physicochemical properties of maize starch films[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 147(20): 372-378.
- [35] SHANKAR S, REDDY J P, RHIM J W, et al. Preparation, characterization, and antimicrobial activity of chitin nanofibrils reinforced carrageenan nanocomposite films[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117(6): 468-475.
- [36] YE Wen-bo, LIU Liang, YU Juan, et al. Hypolipidemic activities of partially deacetylated α -chitin nanofibers/nanowhiskers in mice [J]. Food & Nutrition Research, 2018, 62: 1 295.
- [37] TZOUMAKI M V, MOSCHAKIS T, SCHOLTEN E, et al. In vitro lipid digestion of chitin nanocrystal stabilized O/W emulsions [J]. Food & Function, 2013, 4(1): 121-129.
- [38] XIAO Yong-mei, CHEN Chen, WANG Bi-jia, et al. In vitro digestion of oil-in-water emulsions stabilized by regenerated chitin[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(46): 12 344-12 352.
- [39] JI Na, LIU Cheng-zhen, ZHANG Shuang-ling, et al. Effects of chitin nano-whiskers on the gelatinization and retrogradation of maize and potato starches[J]. Food Chemistry, 2017, 214(1): 543-549.
- [40] WANG Yi-hui, SUN Yu-jing, LI Man, et al. The formation of a protein corona and the interaction with α -amylase by chitin nanowhiskers in simulated saliva fluid[J]. Food Hydrocolloids,

2020, 102: 105615.

- [41] AHMED A B A, TAHA R M, MOHAJER S, et al. Preparation, properties and biological applications of water soluble chitin oligosaccharides from marine organisms[J]. Russian Journal of Marine Biology, 2012, 38(4): 351-358.
- [42] RAMIREZ-COUTIRIO L, DEL CARMEN MARIN-CERVANTES M, HUERTA S, et al. Enzymatic hydrolysis of chitin in the production of oligosaccharides using *Lecanicillium fungicola* chitinases[J]. Process Biochemistry, 2006, 41(5): 1106-1110.
- [43] HUSSON E, HADAD C, HUET G, et al. The effect of room temperature ionic liquids on the selective biocatalytic hydrolysis of chitin via sequential or simultaneous strategies[J]. Green Chemistry, 2017, 19(17): 4122-4131.

- [44] VILLA-LERMA G, GONZÁLEZ-MÁRQUEZ H, GIMENO M, et al. Ultrasonication and steam-explosion as chitin pretreatments for chitin oligosaccharide production by chitinases of *Lecanicillium lecanii* [J]. Bioresource Technology, 2013, 146: 794-798.
- [45] ZHANG A-lei, WEI Guo-guang, MO Xiao-fang, et al. Enzymatic hydrolysis of chitin pretreated by bacterial fermentation to obtain pure *N*-acetyl-*D*-glucosamine [J]. Green Chemistry, 2018, 20(10): 2320-2327.
- [46] MARGOUTIDIS G, PARSONS V H, BOTTARO C S, et al. Mechanochemical amorphization of α -chitin and conversion into oligomers of *N*-acetyl-*D*-glucosamine [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(2): 1662-1669.

(上接第 139 页)

裂纹在背光透射照明下不易检出的缺陷。结果表明, 试验算法对鸡蛋网状裂纹、线形裂纹图像均能检测出裂纹, 并且裂纹边缘清晰, 明显的线形裂纹、网状裂纹正确检测率分别为 96.4%, 94.7%, 非明显的线形裂纹、网状裂纹正确检测率分别为 89.2%, 87.5%, 高于其他算法。试验只针对常见的鸡蛋裂纹进行识别, 后续将对复杂、多变、无规则的鸡蛋裂纹图像进行识别。

参考文献

- [1] 秦炎炎, 王树才, 李赛飞. 基于声波信号递归图的鸡蛋裂纹检测[J]. 华中农业大学学报, 2019, 38(2): 108-114.
- [2] 邢志中, 张海东, 王孟, 等. 基于计算机视觉和神经网络的鸡蛋新鲜度检测[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(11): 160-163.

- [3] 魏萱, 何金成, 郑书河, 等. 基于图像纹理特征的土鸡蛋微裂纹无损检测[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2017, 46(6): 716-720.
- [4] 张超, 卢伟, 丁天华, 等. 基于多尺度小波变换的鸡蛋散黄检测方法研究[J]. 食品与生物技术学报, 2016, 35(7): 709-713.
- [5] 房盟盟, 丁佳兴, 崔腾飞, 等. 基于高光谱成像技术的鸡蛋哈氏单位快速无损检测[J]. 食品工业科技, 2018, 39(2): 245-249.
- [6] 宋超, 秦永彬, 许道云. 基于 K-means 与 SVM 的鸡蛋特征检测[J]. 计算机与数字工程, 2017, 45(2): 382-386.
- [7] 郁志宏, 王春光, 张晓芳, 等. 改进的粒子群神经网络检测种蛋成活性[J]. 计算机工程与设计, 2007, 28(2): 185-187.
- [8] 徐一鸣, 彭勇, 郑楚红, 等. 基于改进粒子群算法的 WSNs 节点能量均衡覆盖策略[J]. 传感器与微系统, 2020, 39(2): 29-32.
- [9] 郭红山, 张慧宁. 基于萤火虫算法的农业遥感图像增强研究[J]. 浙江农业学报, 2016, 28(6): 1076-1081.

(上接第 143 页)

- [10] 刘硕, 王礼群, 张欣怡, 等. 抗坏血酸钙和 ϵ -聚赖氨酸对鲜切甘薯保鲜护色效果的影响[J]. 食品与机械, 2018, 34(7): 132-136, 142.
- [11] 刘开华, 邢淑娟. 涂膜保鲜剂中添加茶多酚对黄花梨贮藏品质的影响[J]. 食品与机械, 2012, 28(1): 213-215.
- [12] 祝美云, 李梅, 朱世明. 壳聚糖复合保鲜剂对鲜切李子品质的影响及其配方筛选[J]. 浙江农业学报, 2009, 21(4): 375-378.
- [13] 张鹏, 李天元, 李江阔, 等. 微环境气体调控对精准相温贮藏期间柿果保鲜效果的影响[J]. 中国食品学报, 2018, 18(3): 180-187.

- [14] 王艳颖, 胡文忠, 田密霞, 等. 贮前氯化钙处理对李果实冷害及生理生化的影响[J]. 食品工业科技, 2011, 32(9): 310-313, 387.
- [15] 郝义, 韩英群, 郭丹, 等. 聪明鲜 TM 处理对美丽李采后生理和贮藏品质的影响[J]. 食品研究与开发, 2011(1): 139-141.
- [16] 曹建康, 姜微波, 赵玉梅. 果蔬采后生理生化实验指导[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013: 21-40.

(上接第 180 页)

- [19] LEE Hee-hwan, LEE Jong-seok, CHO Jae-yeol, et al. Structural characteristics of immunostimulating polysaccharides from *Lentinus edodes* [J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2009, 19(5): 455-461.
- [20] 李诗雅, 韩青, 苏亚文, 等. 菲律宾蛤仔蒸煮液分级醇沉多糖的理化性质和抗氧化活性研究[J]. 大连海洋大学学报, 2018, 33(5): 110-117.
- [21] 杜宝香, 相美容, 付业佩, 等. 北沙参多糖的分离、纯化及其体外免疫活性考察[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(11): 27-31.

- [22] 任浩娜. 中药北沙参多糖与单糖组成和含量测定方法研究[D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2008: 28-29.
- [23] 李红法, 郭松波, 满淑丽, 等. 乙醇分级沉淀提取黄芪多糖及其理化性质和抗氧化活性研究[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(11): 66-70.
- [24] 许海棠, 廖华珍, 赵彦芝, 等. 响应面法优化山豆根多糖提取工艺及其分级醇沉组分的抗氧化活性[J]. 食品工业科技, 2019, 40(22): 157-162.