

基于壳聚糖的抗氧化复合材料制备 及其在食品包装中的应用

司徒垣秋¹, 赵光磊^{1, 2}

(1. 华南理工大学轻工科学与工程学院, 广东广州 510640)

(2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东广州 510640)

摘要: 本文以壳聚糖为主体材料, 在其侧链接枝天然的具有抗氧化作用的芳胺类化合物腺嘌呤来增加它的抗氧化活性, 并选用具有更高长径比的纳米纤维素掺杂制备高强度的改性壳聚糖复合膜。通过红外光谱、核磁共振碳谱和元素分析对改性壳聚糖进行结构鉴定, 证明了腺嘌呤的接枝成功。抗氧化实验结果表明, 腺嘌呤改性后的壳聚糖膜抗氧化活性得到显著提升, DPPH 自由基清除率能达到 72.20%, 而纳米纤维素的掺杂增加了壳聚糖膜的机械性能和尺寸稳定性, MCBC-CNF-2 膜的拉伸强度能达到 65.06 MPa, 吸水率和溶胀率分别仅为 36.20%和 6.06%, 尽管随着纳米纤维素掺杂量的增加, 改性壳聚糖膜的抗氧化活性有所降低, 但 MCBC-CNF-2 膜的 DPPH 自由基清除率仍能达到 54.20%。这种全生物质膜可生物降解并且成本较低, 有望应用于食品包装材料。

关键词: 壳聚糖; 纳米纤维素; 食品包装

文章编号: 1673-9078(2019)11-206-211

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.11.029

Preparation of an Antioxidant Chitosan-based Composite and Its Application in Food Packaging

SITU Yuan-qi¹, ZHAO Guang-lei^{1,2}

(1. School of Light Industry and Engineering South China University of Technology, Guangzhou 510640, China) (2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In this paper, an antioxidant composite was prepared using chitosan as the main material. Chitosan was modified by natural aromatic amine compound via grafting reaction and then blended with nanocellulose with higher aspect ratio, forming a new composite material. The structure of the polymer was characterized by FT-IR, ¹³C NMR and elemental analysis, which proved the success of adenine grafting. The antioxidant test results show that the obtained composite showed much higher strength than both chitosan and cellulose. Antioxidant evaluation also showed that the antioxidant activity of chitosan-based material significantly improved DPPH scavenging capability. The DPPH radical scavenging activity of MCBC membrane can reach 72.20%. And the doping of nanocellulose further increased its mechanical properties and dimensional stability. The tensile strength of MCBC-CNF-2 membrane reached 65.06 MPa, and the water absorption and swelling ratio were only 36.20% and 6.06%, respectively. Although the antioxidant activity of the modified chitosan membrane decreased with the increase of nanocellulose doping amount, the DPPH radical scavenging activity of MCBC-CNF-2 membrane still reached 54.20%. This obtained composite material was biodegradable and cost-effective, which is expected to be applied to food packaging materials.

Key words: chitosan; nanocellulose; food packaging

食品包装材料是食品从加工和制造到处理和储存

收稿日期: 2019-06-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(21676105); 制浆造纸工程国家重点实验室项目(201838)

作者简介: 司徒垣秋(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 功能纤维与湿部化学

通讯作者: 赵光磊(1975-), 男, 副研究员, 研究方向: 纸浆流送与纸页成形机理、造纸过程的湿部化学机理及清洁生产优化、生物质转化以及过程水处理中生物技术的应用

中必不可少的材料, 包括塑料材料、金属、玻璃、薄膜和纸等。但除了部分薄膜和纸以外, 其余包装材料均不是可再生材料, 这并不符合可持续发展要求。因此, 开发新型、绿色、安全、可再生的多功能食品包装材料, 成为食品包装研发的热点^[1]。

壳聚糖(CS)作为最环保的材料之一, 广泛存在于虾壳和蟹壳中, 是甲壳素脱乙酰基的产物。研究表明, 由壳聚糖制成的食品包装薄膜, 不仅能保鲜抗菌、防潮和防腐, 而且能食用^[2], 是一种具有发展潜力与

应用潜力的食品包装材料。然而,纯壳聚糖膜不具备较为显著的抗氧化性能^[3],因此,它在食品包装的应用中受到一定的限制,所以有必要对其进行功能化改性。壳聚糖是天然的带正电的碱性高分子多糖^[4,5]。壳聚糖的化学性质也与其他糖类分子不一样,除了 C-3 和 C-6 位置上含有活泼的羟基外,它的 C-2 还含有一个独特的氨基,能发生亲核等反应,这有利于壳聚糖进行功能化改性,从而拓宽了壳聚糖的应用范围^[6]。

芳胺是一类特别有效的抗氧化剂,将芳胺类化合物对壳聚糖进行改性有望能够增加壳聚糖的抗氧化性能^[7]。腺嘌呤是一种独特氮杂环芳香类化合物,芳香环上连接的伯胺基可以与自由基配对来阻止或抑制链引发反应和链增长反应,从而终止自由基链式反应,达到防止氧化的目的。将它通过化学方法接枝到壳聚糖上,有助于提高壳聚糖膜的抗氧化性能。

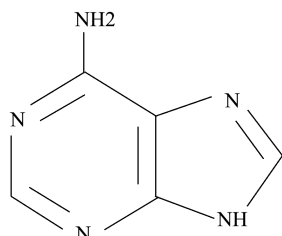


图1 腺嘌呤分子结构图

Fig.1 Adenine molecular structure

除了抗氧化性能较弱之外,壳聚糖作为食品包膜还存在一些问题。壳聚糖由于分子链上含有大量的羟基和氨基,因此具有较好的吸水性,易于溶胀^[8]。而且壳聚糖膜机械性能较差,因此在实际应用过程中受到极大限制^[9]。近年来,纳米纤维素复合材料在科学和工业界中受到了极大的关注,因为纳米纤维素由于它具备低的纳米尺寸、低成本、可生物降解性、易得、高强度、可再生性和一些其它优异性能^[10,11],因此可以作为增强材料。当纳米纤维素与聚合物基质混合时,由于它具有大的纵横比和通过氢键形成互连网络结构的能力,可以显著改善聚合物的机械性能和尺寸稳定性等性能^[12]。因此纳米纤维素是聚合物复合材料理想的增强剂。本文采用腺嘌呤对壳聚糖进行改性并掺杂纳米纤维素来制备一种全生物基的食品包装膜,并测试了膜的综合性能。

1 材料与方法

1.1 原料

壳聚糖,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;腺嘌呤,北京百灵威科技有限公司;冰乙酸,天津富宇精细化工有限公司;氢氧化钠,天津福晨化学试剂有

限公司;纳米纤维素,自制。

1.2 主要仪器设备

使用 FT-IR 红外分析仪(德国 Bruker 公司)和 ^{13}C NMR 核磁共振仪(德国 Bruker 公司)对聚合物进行表征;使用元素分析仪(德国 Elementar 公司)计算接枝率;使用扫描电子显微镜(德国 Zeiss 公司)观察膜的形貌;使用拉伸压缩材料试验机(美国)测试膜的强度;使用热重分析仪(德国耐驰公司)测试膜的热稳定性;使用紫外可见分光光度计(韩国 S3100 型)测试膜的自由基清除率。

1.3 实验方法

1.3.1 腺嘌呤改性壳聚糖(MCBC)的制备

称取 1 g 低粘度壳聚糖,加入到 100 mL 1% (体积比)的醋酸溶液中,常温下搅拌 1~2 h 直至壳聚糖完全溶解,静置脱泡,制得 1%壳聚糖溶液备用。将腺嘌呤改性的壳聚糖命名为 MCBC。实验方法如下:在 150 mL 三口烧瓶中量取 100 mL 上述壳聚糖溶液,90 °C 下加入 0.84 g 腺嘌呤粉末直至腺嘌呤完全溶解,腺嘌呤与壳聚糖单元的摩尔比为 1:1。然后在 90 °C 下搅拌下缓慢逐滴滴加 0.5 mL 甲醛溶液,反应 72 h。反应结束,等混合液冷却后进行抽滤,除去未反应的腺嘌呤,滤液即为铸膜液。在滤液中加入适量 0.1 mol/L NaOH 溶液至沉淀完全析出,抽滤,去离子水洗涤 3 次,乙醇洗涤 2 次,得到的沉淀物在 50 °C 下干燥 24 h。所得的产物通过 FT-IR, ^{13}C NMR 进行检测。

1.3.2 TEMPO 氧化纳米纤维素的制备

取 8 g 绝干浆,加入去离子水配置成 1%浆液,加入 0.128 g TEMPO (每克绝干浆加 0.016 g TEMPO)、0.8 g NaBr (每克绝干浆加入 0.1g NaBr),在 500 r/min 下连续搅拌,再加入 48 mL NaClO (约 48 mmol, 每克绝干浆加入 6 mmol NaClO),随后用 0.5 mol/L 的 NaOH 标准液调节 pH,直到 pH 维持在 10 时反应结束。加入 5 mL 无水乙醇终止反应,过滤洗涤得到氧化后的湿浆,加入适量去离子水调整浆浓到 1%,高压均质处理 5 次,得到 TEMPO 氧化的纳米纤维素(CNF)。

1.3.3 腺嘌呤改性壳聚糖与纳米纤维素复合膜的制备

在 150 mL 烧杯中量取 30 mL MCBC 铸膜液(固含量为 0.0107 g/mL),准确量取 15 mL、30 mL、60 mL TEMPO 氧化纳米纤维素(固含量为 0.84%, 分别含 0.1252 g、0.2504 g 和 0.5008 g)加入铸膜液中,在磁力搅拌器上高速搅拌 24 h 以防止液体凝胶化,混合好

样品超声 30 min, 静置去除样品中的气泡。然后取 30 mL 铸膜液, 均匀浇铸在直径为 10 cm 的一次性培养皿中, 在 40 °C 下鼓风干燥直至膜脱落。将膜浸入 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液 3 min, 除去膜内的乙酸。然后用去离子水充分洗涤膜表面以除去残余的氢氧化钠, 晾干密封备用。根据混合的 MCBC 改性壳聚糖铸膜液和纳米纤维素的体积比 (1:0.5、1:1、1:2), 分别将复合膜编号 MCBC-CNF-0.5、MCBC-CNF-1、MCBC-CNF-2。

1.4 表征与测试

1.4.1 MCBC 取代度 (DS) 的测定与计算

MCBC 的取代度也就是腺嘌呤的接枝率的测定采用元素分析法, 通过反应前后 CS 与 MCBC 的碳氮比的变化来计算。计算方法如下: 原料壳聚糖的脱乙酰度为 95%, 那么 95% 的重复单元上不含乙酰基, 单元内具有 6 个 C, 1 个 N, 而 5% 的部分含乙酰基, 单元内具有 8 个 C, 1 个 N。接枝腺嘌呤后, 接枝单元上将增加 6 个 C 和 5 个 N, 假设 MCBC 的取代度为 DS, 那么 MCBC 中:

$$C=6 \times 12 \times 95\% + 8 \times 12 \times 5\% + 6 \times 12 \times DS = 73.2 + 72 \times DS$$

$$N=1 \times 14 + 5 \times 14 \times DS = 14 + 70 \times DS$$

$$C/N = (73.2 + 72 \times DS) / (14 + 70 \times DS)$$

$$DS = (14C/N - 73.2) / (72 - 70C/N)$$

其中: C/N 为 MCBC 中 C 与 N 的质量比。

通过测定 MCBC 的 C/N 比将能算出它的取代度。

1.4.2 红外光谱分析仪 (FT-IR)

采用德国 VERTEX 70 (Bruker) 型傅立叶变换红外光谱仪对样品进行红外光谱测定, 扫描范围 4000 cm^{-1} ~ 400 cm^{-1} 。

1.4.3 核磁共振光谱 (^{13}C NMR) 分析

核磁共振碳谱是用德国 Bruker AVANCE III HD 600 核磁共振波谱仪测定。

1.4.4 扫描电子显微镜分析 (SEM)

采用德国 Zeiss LEO 1530VP 扫描电子纤维镜观察样品形貌。

1.4.5 吸水率及溶胀率

将膜裁剪成长方形, 浸入去离子水的水中 5 h 直至其完全水合。然后取出膜并用薄纸轻轻擦拭以除去其表面上的多余水分, 测量湿膜的尺寸 (L_{wet}) 和质量 (W_{wet})。将膜在 80 °C 下干燥 5 h 并迅速测量干膜的尺寸 (L_{dry}) 和质量 (W_{dry})。吸水率 (WU) 和溶胀率 (SR) 通过下式计算:

$$WU(\%) = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}}$$

$$SR(\%) = \frac{L_{\text{wet}} - L_{\text{dry}}}{L_{\text{dry}}}$$

其中: W_{dry} 和 W_{wet} 分别是干膜和湿膜的重量 (g); L_{dry} 和 L_{wet} 分别是干膜和湿膜的尺寸 (cm)。

1.4.6 机械性能

膜在 22.84 °C, 49.60% 相对湿度下恒温恒湿过夜。将膜裁剪成长条状, 使用 L&W 250 厚度仪测定膜材料的厚度值, 使用美国 INSTRON 5565 拉伸压缩材料试验机进行测试。

1.4.7 抗氧化性能测试

通过 DPPH 自由基清除测定法测量膜样品的抗氧化活性。将 3 mL 浓度为 10^{-3} mol/L 的 DPPH 甲醇溶液与 3 mL 壳聚糖复合膜液混合。在黑暗的室温下反应 30 min, 然后用紫外分光光度计在 517 nm 处测定混合液的吸光度。DPPH 自由基清除率的计算公式如下:

$$\text{DPPH 自由基清除率}(\%) = \frac{A_{\text{DPPH}} - A_s}{A_{\text{DPPH}}}$$

其中: A_{DPPH} 为在 517 nm 处 DPPH 甲醇溶液的吸光度; A_s 为在 517 nm 处壳聚糖复合膜液和 DPPH 甲醇溶液混合液的吸光度。

1.4.8 数据统计分析

以上数据重复测定三次取平均值, 测试结果用 $\bar{x} \pm s$ 表示, 采用 Origin 8.0 对实验数据进行统计分析和处理。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成和表征

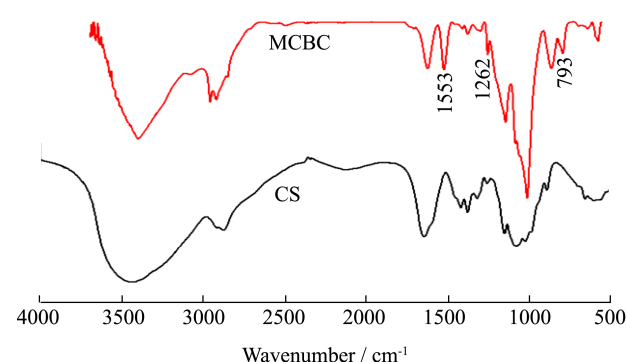


图 2 CS 和 MCBC 的 FT-IR 图

Fig.2 The FT-IR diagram of CS and MCBC

图 2 为壳聚糖 (CS) 和腺嘌呤改性壳聚糖 (MCBC) 的 FT-IR 图, 从图中可以看到, MCBC 的 FT-IR 光谱在 1553 cm^{-1} 处显示出新的特征吸收峰, 分别对应于碳-碳双键的伸缩振动峰。同时, 在 1265 cm^{-1} 处明显出现强度更大的吸收峰, 其对应于 MCBC 分子中的碳-氮单键的伸缩振动峰, 这表明产物中含有较多的碳氮

单键官能团,在 793 cm^{-1} 处明显的腺嘌呤独有的碳-碳双键的弯曲振动峰,这说明了产物中含有嘌呤基团。图3分别是CS和MCBC的 ^{13}C NMR谱图,从MCBC的 ^{13}C NMR图中可以看到,除了能找到原壳聚糖C1-6位的化学位移峰以外: $\delta=106.73\times 10^{-6}$ (C-1)、 59.16×10^{-6} (C-2)、 77.00×10^{-6} (C-3)、 74.32×10^{-6} (C-4)、 70.57×10^{-6} (C-5)、 62.78×10^{-6} (C-6),还在 159.80×10^{-6} , 154.36×10^{-6} , 145.17×10^{-6} 出现3个新出现的化学位移峰,这分别是原腺嘌呤的C-9、C-8、C-12位特征化学位移,这说明腺嘌呤接枝到壳聚糖上。

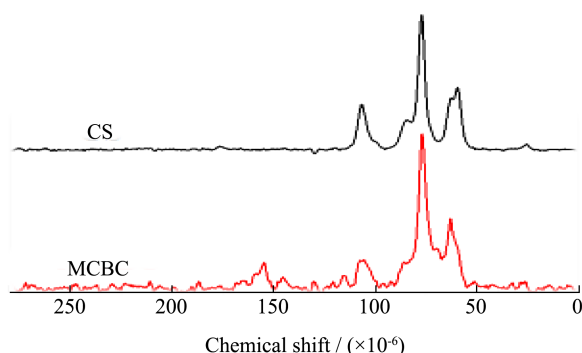


图3 CS和MCBC的 ^{13}C NMR谱图

Fig.3 ^{13}C NMR spectra of CS and MCBC

为了测定MCBC的接枝率,也就是取代度,我们采用了元素分析的方法测量^[13]。测试结果见表1,CS的C/N为5.40,所以壳聚糖的取代度约为0,与实际相符。同样地道理,MCBC的C/N为2.72,所以MCBC的取代度为0.29,这进一步验证了我们的实验结果,腺嘌呤成功地接枝到壳聚糖上。

表1 CS和MCBC的元素分析

Table 1 The elemental analysis of CS and MCBC

膜	C	N	H	C/N	DS
CS	38.25	7.09	6.96	5.40	0
MCBC	36.74	13.53	6.15	2.72	0.29

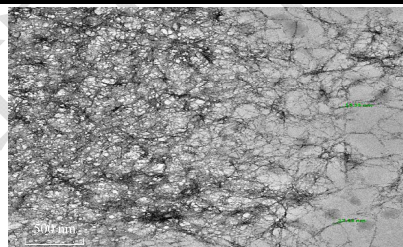


图4 TEMPO氧化纳米纤维素的透射电镜图

Fig.4 The TEM of TEMPO oxidized nanocellulose

图4是TEMPO氧化纳米纤维素的透射电镜图。从图中可以看到,TEMPO氧化纳米纤维素宽度均一,直径约为4~5 nm,具有较高的长径比。而且反应过程中纤维素链上产生的羧基会使纤维素间产生较强的静电斥力使纤维素分散开,不易团聚。

2.2 纳米纤维素/腺嘌呤改性壳聚糖膜的性能

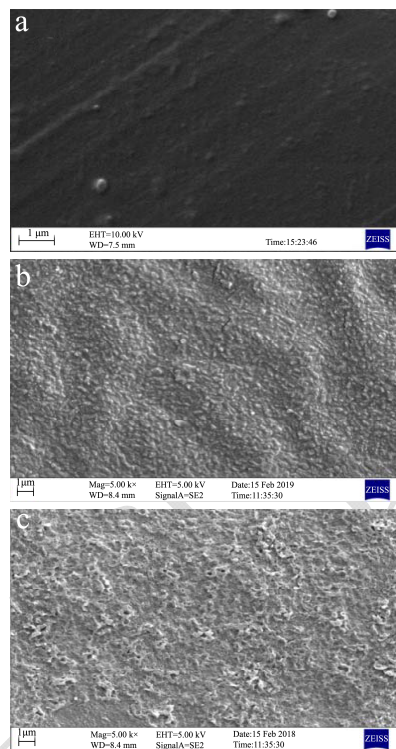


图5 CS、MCBC和MCBC-CNF膜的扫描电镜图片

Fig.5 The SEM of CS, MCBC and MCBC-CNF membranes

注:(a) CS, (b) MCBC, (c) MCBC-CNF。

图5为CS, MCBC和MCBC-CNF膜的扫描电镜图。可以看到MCBC膜由纳米级颗粒聚集而成,表面没有壳聚糖膜那么均匀致密。这是因为腺嘌呤是共轭刚性结构,壳聚糖接枝刚性腺嘌呤后,接枝单元与未反应单元间将产生大小不一的氢键,因此分子间的氢键作用力没有原壳聚糖作用的那么均匀,因此MCBC改性壳聚糖间会发生不同程度的团聚,形成一些不规则的颗粒。当混合纳米纤维素后,纳米纤维素分子链会缠绕在MCBC颗粒间,不仅降低了MCBC膜的孔隙率,而且能减少MCBC颗粒的团聚,这可能是因为壳聚糖是带正电荷的聚合物,而纳米纤维素本身带负电荷,所以他们间会产生电荷的吸引作用。

机械性能是食品包装膜重要的考察性能。图6为MCBC-CNF-x应力应变曲线图,随着CNF掺杂量的增加,MCBC-CNF-x膜的拉伸强度增加(范围在17.04 MPa~65.06 MPa)。这是可能是因为纳米纤维素本身强度较大,与MCBC掺杂后会增加分子间的氢键作用力。另外纳米纤维素与壳聚糖间除了有氢键作用外还会有正负电荷吸引的作用,使分子间的作用力进一步增大,膜的拉伸强度自然也增大。

图7是CS、MCBC和MCBC-CNF-x膜的吸水率和溶胀率图。CS膜由于膜内含有大量的羟基和氨基,

因此吸水性较好。而 MCBC 膜虽然部分氨基被取代,但膜内仍然存在大量的羟基和氨基,而且它的比表面积更大,亲水通道更多,因此吸水率依然很高,达到 181%。这过大的吸水率影响了它的湿强度,而且溶胀率较高,尺寸稳定性较差。而随着 CNF 的掺杂,MCBC-CNF-x 膜的吸水率大大降低,MCBC-CNF-2 膜的吸水率仅为 36.20%,远远低于纯 MCBC 膜。这主要是因为纳米纤维素降低 MCBC 膜的孔隙率,使得 CNF 和 MCBC 之间的氢键作用力和电荷吸引力得到增强,降低了分子间的距离,减少了水分子吸收通道的大小。因此,膜的溶胀率降低,尺寸稳定性变好。

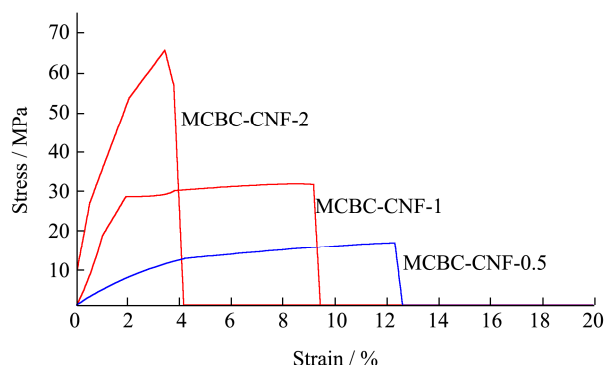


图 6 MCBC-CNF-x 膜的应力应变曲线图

Fig.6 The stretching curves of MCBC-CNF-x membranes

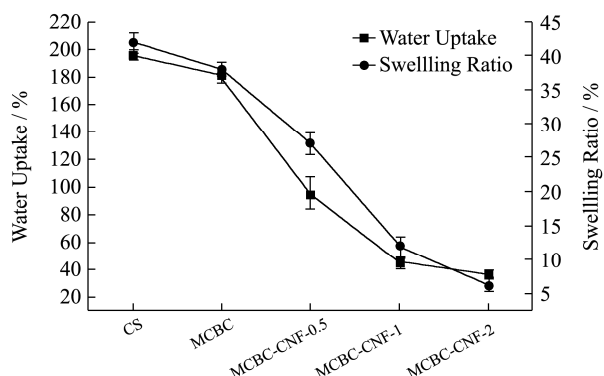


图 7 CS、MCBC 和 MCBC-CNF-x 膜的吸水率和溶胀率

Fig.7 The water uptake and swelling ratio of CS, MCBC and MCBC-CNF-x membranes

通过 DPPH 自由基清除实验来测试 CS、MCBC 和 MCBC-CNF-x 膜的抗氧化活性,结果如图 8 所示。CS 膜的自由基的 DPPH 自由基清除率为 40.70%,它的抗氧化活性与它分子上的羟基和氨基密切相关。研究表明,这两个活性基团能与自由基反应,达到清除的效果,而且,壳聚糖分子量越低,脱乙酰度越大,清除效果越好^[14]。而腺嘌呤接枝后,MCBC 膜的 DPPH 自由基清除率得到大大提高,达到 72.20%。抗氧化能力的增强可能与 MCBC 分子上的芳胺及咪唑环上的仲胺基团有关,它们与原壳聚糖的氨基相比,更容易与 DPPH 自由基的单电子配对,而且,接枝刚性的腺

嘌呤后也会减少了分子间的氢键作用力,使壳聚糖分子中氨基和羟基活性增强,从而增强了其清除能力^[15,16]。而随 CNF 的掺杂量增加,MCBC 膜的自由基清除率会逐渐降低,这一方面是由于添加的 CNF 抗氧化活性较弱,另一方面是因为 CNF 掺杂后降低 MCBC 膜的孔隙率,增加了分子间的作用力,使部分活性基团失活。尽管如此,MCBC-CNF-2 膜的自由基清除率仍能达到 54.20%。

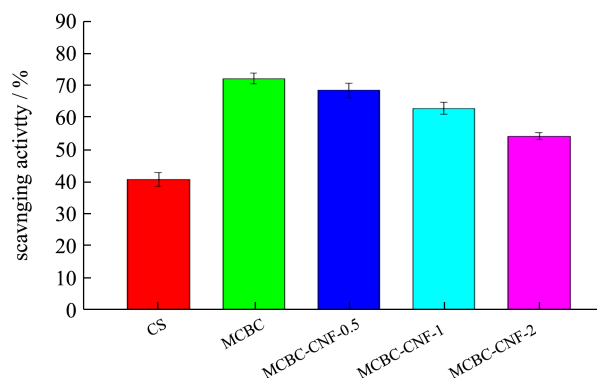


图 8 CS、MCBC 和 MCBC-CNF-x 膜的自由基清除率

Fig.8 DPPH radical scavenging activity of CS, MCBC and MCBC-CNF-x membranes

3 结论

本文以壳聚糖为主体材料,在其侧链接枝天然的具有抗氧化作用的芳胺类化合物腺嘌呤来增加它的抗氧化活性,并与纳米纤维素掺杂制备高强度的改性壳聚糖复合膜。结果表明,腺嘌呤改性后的壳聚糖膜抗氧化活性得到显著提升,与此同时,纳米纤维素的掺杂增加了壳聚糖膜的机械性能和尺寸稳定性。这种含芳胺类化合物的壳聚糖膜在食品包装材料具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 吕艳娜,王一宁,谢宜彤.聚乳酸/茶多酚抗氧化膜的制备及其性能研究[J].包装学报,2018,10(6):16-22
LYU Yan-na, WANG Yi-ning, XIE Yi-tong. Study on the preparation and performance of polylactide matrix antioxidant blend films based on polyphenol [J]. Journal of Packaging, 2018, 10(6): 16-22
- [2] 秦丽芳,刘德明.甲壳素与壳聚糖的应用[J].山西化工,2017, 37(5):76-78
QIN Li-fang, LIU De-ming. Application of chitin and chitosan [J]. Shanxi Chemical Industry, 2017, 37(5): 76-78
- [3] Cissé Mohamed, Clementine K A, Didier M, et al. Antimicrobial and physical properties of edible chitosan films enhanced by lactoperoxidase system [J]. Food Hydrocolloids,

- 2013, 30(2): 576-580
- [4] Susanto H, Samsudin A M, Rokhati N, et al. Immobilization of glucose oxidase on chitosan-based porous composite membranes and their potential use in biosensors [J]. *Enzyme & Microbial Technology*, 2013, 52(6-7): 386-392
- [5] Yang J M, Chiu H C. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blended membrane for alkaline direct methanol fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 419-420(1): 65-71
- [6] Press C. Chitosan-based hydrogels: functions and applications [J]. *Crc Press*, 2011, 28: 241
- [7] 孔庆伟. 芳胺类和位阻酚类抗氧化剂相关性能的理论研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014
- KONG Qing-wei, Theoretical studies on the properties of aromatic amine and hindered phenolic antioxidants [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014
- [8] Ji Y L, An Q F, Zhao F Y, et al. Fabrication of chitosan/PDMCHEA blend positively charged membranes with improved mechanical properties and high nanofiltration performances [J]. *Desalination*, 2015, 357: 8-15
- [9] 王明力, 沈丹, 王文平. 改性壳聚糖保鲜涂膜透水率的研究 [J]. *食品与生物技术学报*, 2007, 26(5): 10-13
- WANG Ming-li, SHEN Dan, WANG Wen-pin. Study on the water permeability rate of modified chitosan fresh-keeping film [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2007, 26(5): 10-13
- [10] Khalil H P S A, Davoudpour Y, Aprilia N A S, et al. Nanocellulose-based polymer nanocomposite: isolation, Characterization and Applications [J]. *Nanocellulose Polymer Nanocomposites: Fundamentals and Applications*, 2014, 82: 273-310
- [11] Aitomäki, Yvonne, Oksman, et al. Reinforcing efficiency of nanocellulose in polymers [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2014, 85: 151-156
- [12] Dufresne A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial [J]. *Materials Today*, 2013, 16(6): 220-227
- [13] 陈怀俊. 两亲性壳聚糖基复合物纳米药物载体的研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016
- CHEN Huai-jun. The study of drug delivery nanospheres based on amphiphilic chitosan composite [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2016
- [14] Chien P J, Sheu F, Huang W T, et al. Effect of molecular weight of chitosans on their antioxidative activities in apple juice [J]. *Food Chemistry*, 2007, 102(4): 1192-1198
- [15] 薛卫国, 周旭光. 胺类抗氧化剂综述 [J]. *合成润滑材料*, 2014, 41(4): 26-30
- XUE Wei-guo, ZHOU Xu-guang. Overview of amine antioxidants [J]. *Journal of Synthetic Lubricants*, 2014, 41(4): 26-30
- [16] 董泽义. 壳聚糖新型衍生物的制备、表征及其保鲜、抗氧化性研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015
- DONG Ze-yi. Preparation of novel derivatives of chitosan, evaluation of their preservation antioxidant activity [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015

(上接第 92 页)

- [31] 李丽, 何雪梅, 李昌宝, 等. 炭疽病菌感染对香蕉采后品质变化及抗病相关酶活性的影响 [J]. *现代食品科技*, 2017, 9: 89-96
- LI Li, HE Xue-mei, LI Chang-bao, et al. Effects of *Colletotrichum musae* infection on the postharvest quality and related enzymatic activities of banana fruit [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2017, 9: 89-96
- [32] 单春会. 哈密瓜响应青霉菌侵染的转录组和蛋白组研究及相关抗性酶变化分析 [D]. 无锡: 江南大学, 2015
- SHAN Chun-hui. Transcriptomics and proteomics of hami melon responding to *Penicillium* infection and change analysis of resistance-related enzymes [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015
- [33] Cheng H, He Q, Huo Y, et al. Molecular cloning, characterization and expression analysis of *CmAPX* [J]. *Molecular Biology Reports*, 2009, 36(6): 1531-1537
- [34] 李超兰, 杨其亚, 张红印, 等. 活性氧影响拮抗菌及果蔬采后抗病性的研究进展 [J]. *食品科学*, 2014, 35(21): 264-269
- LI Chao-lan, YANG Qi-ya, ZHANG Hong-yin, et al. Progress in understanding the effect of reactive oxygen species on antagonist and postharvest disease resistance of fruits and vegetables [J]. *Food Science*, 2014, 35(21): 264-269
- [35] 白英俊, 李国瑞, 黄凤兰, 等. 活性氧与植物抗氧化系统研究进展 [J]. *安徽农业科学*, 2017, 45(36): 1-3
- BAI Ying-jun, LI Guo-rui, HUANG Feng-lan, et al. Research progress of reactive oxygen species and plant antioxidant system [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2017, 45(36): 1-3