

层层自组装 CNs/CS 隔氧涂覆材料制备与性能评价

胡云峰¹ 魏增宇¹ 李 飞¹ 陈君然¹ 杜 威¹ 阎瑞香²

(1. 天津科技大学学部共建食品营养与安全国家重点实验室, 天津 300457;

2. 天津科技大学包装与印刷工程学院, 天津 300222)

摘要: 采用层层自组装技术,通过选用不同 pH 值的壳聚糖和纳米纤维素涂覆液进行组合后在非结晶化聚对苯二甲酸乙二醇酯(A-PET)膜上进行层层涂覆,制备纳米纤维素/壳聚糖隔氧涂覆材料,并对涂覆工艺及所制得膜的厚度、形态及隔氧效果进行了评价。试验结果表明:试验所采取涂覆工艺比较稳定,制得的不同层数复合膜厚度与复合涂层的层数呈显著正线性相关,可通过反复重复涂覆获得预期的不同厚度复合涂层膜;CS 的 pH 值为 4、CNs 的 pH 值为 2 组合的涂覆液涂覆效果优于 CS 的 pH 值为 2、CNs 的 pH 值为 6 的组合,其制得的复合膜厚度较高,空隙率较低,对该组合复合膜的隔氧性能进行测定表明,随着涂覆层数的增加,复合膜的隔氧性能不断提高,但涂覆到第 10 层后,其氧气透过量下降不显著。选取上述方法制得的涂覆层数为 5、10、15、20 的 4 种带涂层的隔氧膜对鲜切苹果进行包装保鲜,在温度为 4℃ 条件下贮藏 4 d,与未进行涂覆的隔氧膜相比,涂覆层数为 20 层的隔氧复合膜在第 4 天时的亮度值提高了 10.8%,且其营养成分指标可滴定酸含量、维生素 C 含量和可溶性固形物含量分别提高了 1.08 倍、23.8% 和 28.6%。

关键词: 鲜切苹果; 纳米纤维素; 壳聚糖; 隔氧膜

中图分类号: TS255.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2018)08-0375-06

Preparation of Layer-by-layer Self-assembly of Chitosan and Cellulose Nanocrystals Oxygen-barrier Coatings and Evaluation of Their Properties

HU Yunfeng¹ WEI Zengyu¹ LI Fei¹ CHEM Junran¹ DU Wei¹ YAN Ruixiang²

(1. State Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China

2. College of Packing and Printing Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: Oxygen is one of the most important factors to promote browning of fresh cut fruits and vegetables. Therefore, fresh cut fruits and vegetables must be blocked as far as possible when they are packed. The application of biomaterials to existing packaging materials can greatly increase the oxygen isolation performance of packaging materials. Cellulose nanocrystals/chitosan oxygen free coating materials were prepared by coating different pH chitosan and nano cellulose coating solution on the non crystalline polyethylene terephthalate (A-PET) film. The coating process and the thickness, shape and oxygen isolation effect of the film were systematically evaluated. The results showed that the coating process adopted in the experiment was relatively stable, and the thickness of the composite film produced by different layers had a significant positive linear correlation with the number of layers of the composite coating. The composite coatings with different thicknesses can be obtained by repeatedly repeating coating layer coating. And the coating effect of CS (pH 4)/CNs (pH 2) combination was better than that of CS (pH 2)/CNs (pH 6) combination. The combination of composite membrane oxygen barrier performance test results showed that with the increase of the number of coating, the oxygen barrier performance of the composite membrane was improved continuously. However, the oxygen barrier coefficient of the composite membrane was not obviously decreased after coating to the tenth layer. Four kinds of coated oxygen-barrier films with the number of coating of 5, 10, 15, and 20 were selected to preserve fresh-cut apples and stored at 4℃ for 4 d. Compared with the oxygen-free membrane without coating, the brightness value of oxygen-barrier composite membrane with 20 coating layers was increased by 10.8% on the fourth day, and its nutritional content indexes of titratable acid, vitamin C content and soluble solid content were increased by 1.08 times, 23.8% and 28.6%, respectively.

Key words: fresh-cut apples; cellulose nanocrystals; chitosan; oxygen isolation

收稿日期: 2018-02-10 修回日期: 2018-03-14

基金项目: 天津市自然科学基金项目(16JCYBJC42800)和天津市林果现代产业技术体系项目(ITTFPRS2018010)

作者简介: 胡云峰(1966—),女,研究员,主要从事农产品加工与贮藏研究,E-mail: hu-yf@163.com

通信作者: 阎瑞香(1973—),女,副研究员,主要从事果蔬采后生物学机理和保鲜技术研究,E-mail: yrxan@163.com

0 引言

近年来,鲜切果蔬被越来越多的消费者所青睐^[1-2]。但是,鲜切果蔬在切分处理过程中产生的机械损伤会破坏细胞的完整性,导致其产生细胞汁液外渗、生理代谢紊乱等一系列不良反应,尤其是对细胞完整性的破坏,会促使酶和底物、底物与氧气可以直接接触,从而极易发生酶促褐变,严重影响鲜切果蔬的外观品质^[3-5]。氧气是导致果蔬发生褐变的一个重要条件。因此,选择合适的隔氧包装材料是减少鲜切果蔬发生褐变的一种有效途径^[6-11]。

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)由于具有化学性质稳定、力学强度高、透明性好等性能,在食品行业应用广泛^[12-13]。但PET对氧气阻隔性不够高^[14],因此要进一步扩展其用途,必须提高其隔氧性能。采用表面涂覆法在PET材料表面涂覆一层涂层,是目前提高其隔氧性能的一种常用方法。目前比较常用的涂层材料主要是无机材料,比如金属铝^[15-16]、 SiO_2 ^[17-18]和纳米黏土^[19]等材料。但是,选用无机材料作为涂层,包装材料表面容易出现裂纹^[20],或者由于部分涂层材料存在安全问题,迁移至食品导致食品出现安全问题^[21]。生物材料由于其优异的环保、安全性能,开始被大量应用于食品包装材料。因此,以高阻隔性能的生物材料开发生物涂层材料来取代或部分取代无机材料正在成为研究热点。如FARRIS等^[22-23]在以明胶和普鲁兰多糖为基底作为生物涂层涂覆到各种不同塑料薄膜的试验中发现,复合膜对氧气均具有良好的阻隔作用。

纳米纤维素(CNs)和壳聚糖(CS)是从天然高分子材料中制得的生物材料^[24-28]。这两种材料不仅无毒,而且具有可降解性,因此常被作为填充物质填充到其他材料中用以提高材料的各种阻隔性能^[29]。但这两种材料在食品包装材料中的应用研究尚未见报道。因此本文将CNs和CS作为涂层材料,通过在A-PET膜上进行多次涂覆,并测试不同涂覆层数复合膜的隔氧性能及其在鲜切苹果上的应用效果,开发具有高隔氧性能的软包装材料。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

壳聚糖,意大利米兰 Giusto Faravelli SpA 公司;棉绒,意大利米兰 S. S. C. C. P 公司;新鲜红富士苹果,购置于天津市开发区乐购超市;非结晶化聚对苯二甲酸乙二醇酯(A-PET)膜(厚度为180 μm),

意大利 ILPA srl 公司提供;其他用于制备复合膜的试剂均为意大利 Sigma - Aldrich 公司提供;氢氧化钠(分析纯),天津市北方天医化学试剂厂;2,6-二氯靛酚(分析纯),上海伊卡生物技术有限公司。

1.2 仪器与设备

1137 型自动涂覆机,英国 Sheen 公司;OX - TRAN 702 型包装氧气透过率测试仪,美国 MOCON 公司;Alpha SNOM 型原子力显微镜,德国 WITec 公司;VASES J. A 型变角光谱椭偏仪,美国 Woollam 公司;BD - 20 型高频发生器,美国 Electro-Technic Products 公司;CR - 10 型自动色差计,柯盛行仪器有限公司;PAL - 1 型水果糖度计,日本 ATAGO 有限公司;PA S/L 型气体检测仪,德国 WITT GASSTECHNIK 公司。

1.3 隔氧材料的制备

1.3.1 1%壳聚糖涂覆液

称取一定量的壳聚糖多糖,在温度25℃的0.1 mol/L的盐酸溶液中进行搅拌溶解,搅拌时间为3 h,溶解后将壳聚糖溶液平均分为2份,分别调整pH值至2和4,随后过滤备用。

1.3.2 1%纳米纤维素

纳米纤维素的制备参照DONG等^[30]的方法,采用棉绒制备成质量分数为1%的纳米纤维素体,将制得的纳米纤维素体均分为2份,分别调整pH值至2和6备用。

1.3.3 纳米纤维素复合膜

分别用蒸馏水、甲醇和蒸馏水依次冲洗A-PET膜以除去表面脂质和其它污染物。将清洗过后的膜用过滤空气干燥,并进行电晕处理以增加表面能并产生负电荷表面。随后按照以下工艺在A-PET膜上进行不同层数的涂层操作:①将处理后的A-PET膜浸入壳聚糖涂覆液中,涂第1层时静置5 min,其它层静置3 min。②将底物用蒸馏水冲洗3 min以除去多余的壳聚糖。③用过滤后的压缩空气干燥壳聚糖涂层,并浸入纳米纤维素分散体系中,涂第1层时静置5 min,其它层静置3 min。④漂洗和干燥步骤与壳聚糖相同。通过重复步骤①~④的操作来进行不同数量复合涂层的涂覆。制备完的所有样品都储存在相对湿度为零的干燥器中,以备后续测量。

1.4 复合膜厚度测定

采用原子力显微镜(AFM)和椭偏仪进行测定,采用云母载片和硅晶片分别作为AFM和椭偏仪厚度评估的基板。分析测定前,需先将云母片和硅晶片冲洗干净,并用Piranha溶液(96% H_2SO_4 与30% H_2O_2 体积比为3:1)除去污染物及表面上的负电荷,随后按以下方法测定。

1.4.1 原子力显微镜

采用原子力显微镜测定涂层的厚度并对其形态进行分析。测量厚度时,轻轻地在涂层中刮擦出一条缝隙,直至完全漏出载片后测定截面厚度,并选用轻敲模式,用标准硅探针在低振荡幅度下扫描样品采集图像,用以分析组织结构特征。

1.4.2 椭圆光度法

使用可变角度椭圆偏振光谱仪测定 0 ~ 8 层 CNs/CS 复合涂层的各涂层厚度。测定过程中,将涂有不同层数 CNs/CS 复合涂层的膜固定在硅晶片上,随后选用不同的入射角度(60°、65°和 70°)对数据进行收集。

1.5 复合膜隔氧性能测定

将制得的复合膜置于包装氧气透过率测试仪上,在干燥环境中进行测定,温度控制在 23℃,公式为

$$\frac{T_m}{P_m} = \frac{T_{m_1}}{P_{m_1}} + \frac{T_{m_0}}{P_{m_0}}$$

式中 T_m 、 T_{m_1} 、 T_{m_0} ——复合膜、涂覆液、基底膜厚度
 P_m 、 P_{m_1} 、 P_{m_0} ——复合膜、涂覆液、基底膜氧气透过率

1.6 鲜切苹果的制备及其指标测定

鲜切苹果的制备参照魏敏等^[31]的方法。挑选大小一致、无机械损伤的苹果进行试验。购买后的苹果置于 4℃ 冷库中冷却备用。在无菌水中将苹果去皮后,纵切成 8 份后将所有苹果块横向切成两半,沥干后按每袋 50 g 装入不同种类的复合膜包装袋中,在 4℃ 冰箱中贮藏 4 d 后进行各项指标的测定。

采用 CR-10 型色差计对鲜切苹果表面的颜色进行测定,测定结果以 L^* 值表示;总酸含量测定采用 GB/T 12456—2008《食品中总酸的测定》中的酸碱滴定法;维生素 C 含量测定采用 GB 5009.86—2016《食品中抗坏血酸的测定》中的 2,6-二氯酚酚滴定法;可溶性固形物含量采用糖度计进行测定。

1.7 数据处理与方法

采用 Excel 软件对数据进行处理并采用 SPSS 17.0 软件的 one-way ANOVA 对重复性试验数据进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 复合膜的厚度测定

由图 1 和图 2 可以发现,由原子力显微镜 (AFM) 和椭圆偏振法测得的由两种 pH 值涂覆液组合后涂覆制得的不同层数复合膜厚度与复合涂层的层数呈正线性相关,其中由图 1 得到的决定系数 R^2

为 0.993,图 2 得到的决定系数 R^2 为 0.997,由此可见,该涂覆工艺比较稳定,可通过反复重复涂覆获得预期的不同厚度的复合涂层膜。由图中数据可知,在 CS 的 pH 值为 2、CNs 的 pH 值为 6 的涂覆方式下,获得的每一层复合涂层平均厚度约为 7 nm,这与 DE MESQUITA 等^[24]的研究结果相一致。与 CS 的 pH 值为 2、CNs 的 pH 值为 6 组合的涂覆溶液相比,CS 的 pH 值为 4、CNs 的 pH 值为 2 组合的涂覆溶液的复合涂层的厚度有所增大,从 7 nm 增加到了 26 nm,说明可以通过调节所用涂覆液的 pH 值来调节复合涂层的厚度。

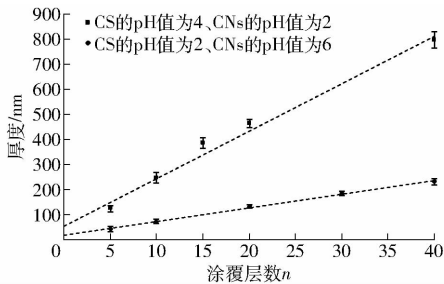


图 1 AFM 测得的两种 pH 值涂覆液组合的不同层数 CNs/CS 复合涂层厚度

Fig.1 Thickness of CNs/CS composite coatings with different layers of two pH coating solutions measured by AFM

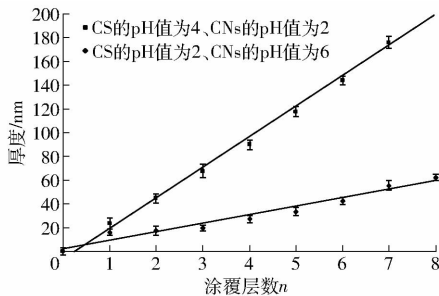


图 2 椭圆偏振法测得的两种 pH 值涂覆液组合的不同层数 CNs/CS 复合涂层厚度

Fig.2 Thickness of different layers of CNs/CS composite coatings, as measured by ellipsometry in combination of two pH coating solutions

将 pH 值为 4 的壳聚糖样品浸泡在 pH 值为 2 的纳米纤维素溶液中,由于局部 pH 值的降低,将会显著降低壳聚糖的电荷密度,从而导致特别少的 CNs 被涂覆到膜上,从而使膜的厚度显著降低。在相反的情况下,如将 pH 值为 6 的纳米纤维素溶液浸泡过的膜浸泡在 pH 值为 2 的壳聚糖溶液中,也会发生相同的情况。因此,调整两种电解质溶液的 pH 值就可以调整膜的厚度,从而影响层层涂覆膜的氧渗透率^[32-33]。因此,要实现较高的隔氧能力,可以通过改变涂覆液的 pH 值组合方式,来达到实现高隔氧性能复合膜的制备。

2.2 复合膜隔氧性能及形态特征分析

在 CS 的 pH 值为 4、CNs 的 pH 值为 2 的涂覆方式下,对在 A-PET 上涂覆层数为 0、5、10、15、20、25、30 层的复合涂层膜的氧气透过率进行了测定,其结果分别为:0.200、0.187、0.040、0.030、0.025、0.017、0.013 cm³/(m²·d·kPa)。试验结果表明,随着复合涂层厚度的增加,A-PET 涂层膜的氧气透过率急剧下降,且当复合涂层增加到 30 层时,与对照组相比,A-PET 涂层膜的氧气透过率下降了 94%,从 0.2 cm³/(m²·d·kPa)下降到约 0.013 cm³/(m²·d·kPa),分析原因主要是壳聚糖与纳米纤维素间强烈的静电相互作用和氢键作用使涂层膜分子间空隙较小,降低了氧气透过率。当复合涂层涂覆到 5 层时,氧气透过率仍较高,而由 5 层增加到 10 层时,氧气透过率开始急剧下降,出现这种情况的原因可能是涂覆 5 层的复合膜结构不均一,其表面可能存在一些毛孔或极薄的部分,从而使得氧气更易透过。为了验证这一假设,采用 AFM 进一步对各膜的形态特征进行了观察。

图 3 分别显示了复合涂层为 0、5、10、20 层时的复合涂层膜形态。由图可以看出,涂覆 10 层和 20 层时的复合涂层膜形态相似,并与图 3a A-PET 基材膜的形态差异较大,说明这两种膜的表面上均形成了一个全覆盖的表面,均匀覆盖着许多 CNs/CS 的聚集体。而涂覆 5 层时的复合涂层膜形态与 A-PET 基材膜的形态相似,说明涂层较薄或涂覆不均匀存在气孔。

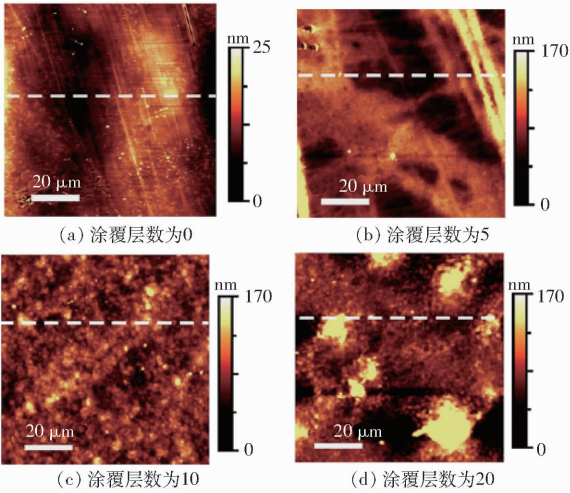


图 3 复合膜的 AFM 图像
Fig.3 AFM images of composite films

将椭圆偏振光谱仪分析测得的数据进行拟合后,求得空隙率进行分析,结果如图 4 所示,由图中可以看出,随着复合涂层数量的增加,空隙率先急剧下降,后趋于平缓,其中 CS 的 pH 值为 4、CNs 的 pH 值为 2 时的空隙率始终低于 CS 的 pH 值为

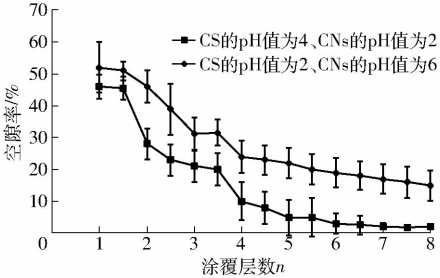


图 4 两种 pH 值涂覆液组合的不同层数 CNs/CS 复合涂层空隙率
Fig.4 Porosity of different layers of CNs/CS composite coatings combined with two pH coating solutions

2、CNs 的 pH 值为 6 时的相应值,且当复合涂层由 1 层增加到 5 层以上时,空隙率由 46% 降低至小于 6%,表明随着复合涂层厚度的增加,CNs/CS 纳米复合材料的填充量在逐渐增加,从而起到了隔绝氧气的效果,并且 CS 的 pH 值为 4、CNs 的 pH 值为 2 时效果相对较好,当复合涂层数在 5 层以上时效果较好。

2.3 复合膜在鲜切苹果上的应用效果评价

由图 5 和表 1 可以看出,将涂覆层数为 5、10、15、20 的复合膜与对照组 A-PET 膜进行了对比,随着涂覆层数的增加,复合膜均有效阻挡了氧气的渗透,较好地维持了鲜切苹果片的色泽和营养成分,与对照组相比,涂覆层数为 20 层的隔氧复合膜在第 4 天时的亮度值提高了 10.8%,且其营养成分指标可滴定酸、维生素 C 含量和可溶性固形物含量分别提高了 1.08 倍、23.8% 和 28.6%,且涂覆在 10 层以上的复合膜对鲜切苹果的保鲜效果差异不是很大 ($P>0.05$)。

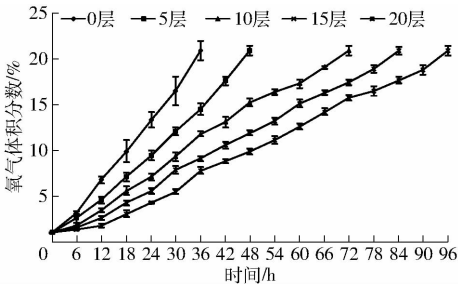


图 5 不同涂覆层数的复合膜在贮藏期间氧气含量变化
Fig.5 Changes of oxygen content of composite membranes with different coating numbers during storage

3 结束语

采用层层自组装技术制备了一种基于纳米纤维素 (CNs) 和壳聚糖 (CS) 涂覆液的隔氧复合涂层膜,并重点对制备工艺及制备的隔氧膜性能进行了评价。通过选用不同 pH 值纳米纤维素 (CNs) 和壳聚糖 (CS) 涂覆液进行不同组合后,在 A-PET 膜上进行涂覆,发现涂膜方式为 CS 的 pH 值为 4、CNs 的 pH 值

表 1 不同涂覆层数的复合膜材料对鲜切苹果保鲜效果的影响

Tab. 1 Effect of different membrane numbers on preservation of fresh-cut apple

涂覆层数	L^* 值	可滴定酸质量分数/%	维生素 C 质量比/($\text{mg}\cdot(100\text{ g})^{-1}$)	可溶性固形物质量分数/%
5	(65.1 ± 0.223) ^b	(0.15 ± 0.011) ^{ab}	(2.619 ± 0.098) ^a	(10.9 ± 0.134) ^b
10	(69.2 ± 0.537) ^c	(0.20 ± 0.048) ^{bc}	(2.981 ± 0.123) ^b	(12.1 ± 0.496) ^c
15	(69.4 ± 0.312) ^c	(0.22 ± 0.032) ^c	(3.023 ± 0.212) ^b	(12.3 ± 0.312) ^c
20	(69.7 ± 0.521) ^c	(0.25 ± 0.036) ^c	(3.178 ± 0.265) ^b	(12.6 ± 0.483) ^c
0	(62.9 ± 0.243) ^a	(0.12 ± 0.012) ^a	(2.567 ± 0.056) ^a	(9.8 ± 0.235) ^a
处理前	(71.2 ± 0.124) ^d	(0.31 ± 0.022) ^d	(3.974 ± 0.311) ^d	(14.6 ± 0.122) ^d

注:同列不同小写字母表示在 0.05 水平差异显著。

为 2 时制得的复合膜涂覆效果较好,且随着涂覆层数的增加,复合膜的隔氧性能得到显著提高,当复合涂层增加到 30 层时,与对照组相比,其氧气透过率从 $0.2\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{kPa})$ 下降到 $0.013\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{kPa})$; 选用 CS 的 pH 值为 4、CNs 的 pH 值为 2 时涂覆液制

得的层数为 5、10、15、20 层的复合膜,在鲜切苹果上进行应用,发现涂覆到 5 层以上的隔氧复合膜均能有效阻挡氧气的渗透,有效维持鲜切苹果片的色泽以及其中的营养成分,且涂覆在 10 层以上的复合膜对鲜切苹果的保鲜效果差异不是很大。

参 考 文 献

1 ROCHA A M C N, MORAIS A M M B. Shelf life of minimally processed apple (cv. Jonagored) determined by colour changes [J]. Food Control, 2003, 14(1):13 – 20.

2 杨巍, 刘晶, 吕春晶, 等. 氯化钙和抗坏血酸处理对鲜切苹果品质和褐变的影响[J]. 中国农业科学, 2010, 43(16):3402 – 3410.
YANG Wei, LIU Jing, LÜ Chunjing, et al. Effects of CaCl_2 and AsA treatments on quality and browning in fresh-cut apple[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2010, 43(16):3402 – 3410. (in Chinese)

3 李超, 冯志宏, 陈会燕, 等. 鲜切果蔬保鲜技术的研究进展[J]. 保鲜与加工, 2010, 10(1):3 – 6.
LI Chao, FENG Zhihong, CHEN Huiyan, et al. Research progress on storage technique of fresh-cut fruits and vegetables[J]. Storage and Process, 2010, 10(1):3 – 6. (in Chinese)

4 张秋婷, 林素丽, 朱松明, 等. 超高压与微酸性电解水结合对鲜切果蔬的杀菌效果研究[J/OL]. 农业机械学报, 2017, 48(3):338 – 344. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20170343&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.03.043.
ZHANG Qiuting, LIN Suli, ZHU Songming, et al. Combined effect of high pressure and slightly acidic electrolyzed water on sterilization of fresh-cut fruits and vegetables[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(3):338 – 344. (in Chinese)

5 吴锦铸, 余小林, 曾洲华, 等. 切分蔬菜保鲜工艺研究[J]. 食品与发酵工业, 2000, 26(4):33 – 36.
WU Jinzhu, YU Xiaolin, ZENG Zhouhua, et al. Studies on freshness storage life of minimally processed vegetables[J]. Food and Fermentation Industries, 2000, 26(4):33 – 36. (in Chinese)

6 弓志青, 王文亮. 果蔬采后酶促褐变机理及影响褐变的因素研究进展[J]. 中国食物与营养, 2012, 18(2):30 – 33.
GONG Zhiqing, WANG Wenliang. Research advancement of enzymatic browning mechanism after harvest of the fruit and vegetable and its influence factors[J]. Food and Nutrition in China, 2012, 18(2):30 – 33. (in Chinese)

7 MUNTADA V, GERSCHENSON L N, ALZAMORA S M, et al. Solute infusion effects on texture of minimally processed kiwifruit [J]. Journal of Food Science, 2010, 63(4):616 – 620.

8 郁志芳, 夏志华, 陆兆新. 鲜切甘薯酶促褐变机理的研究[J]. 食品科学, 2005, 26(5):54 – 59.
YU Zhifang, XIA Zhihua, LU Zhaoxin. Enzymatic browning mechanism of fresh-cut sweet potatoes (*Ipomoea batatas*) [J]. Food Science, 2005, 26(5):54 – 59. (in Chinese)

9 寇莉萍, 刘兴华, 李金龙, 等. 富士苹果果肉褐变对保护酶活性和膜质过氧化的影响[J]. 西北农业学报, 2004, 13(1):80 – 83.
KOU Liping, LIU Xinghua, LI Jinlong, et al. Influence of fuji flesh browning on activity of protective enzymes and superoxidation of cell membrane[J]. Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica, 2004, 13(1):80 – 83. (in Chinese)

10 ASEMOTA H N, WELLINGTON M A, ODUTUGA A A, et al. Effect of short-term storage on phenolic content, *o*-diphenolase and peroxidase activities of cut yam tubers (*Dioscorea sp*) [J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 1992, 60(3):309 – 312.

11 HOWARD L R, GRIFFIN L E. Lignin formation and surface discoloration of minimally processed carrot sticks[J]. Journal of Food Science, 2010, 58(5):1065 – 1067.

12 赵晓凤. 石墨烯/PET 复合材料的制备及性能研究[D]. 杭州:浙江理工大学, 2017.
ZHAO Xiaofeng. Study on the preparation and property of graphene/PET composites [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech

- University, 2017. (in Chinese)
- 13 李凯. 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的阻隔性研究[D]. 天津:天津科技大学, 2014.
LI Kai. Study on barrier properties of PET[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2014. (in Chinese)
- 14 雷晓莉. PET 复合材料的制备与性能研究[D]. 天津:天津科技大学, 2014.
LEI Xiaoli. Study on preparation and properties of PET composite materials[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2014. (in Chinese)
- 15 CHATHAM H. Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates[J]. Surface & Coatings Technology, 1996, 78(1-3):1-9.
- 16 LANGE J, WYSER Y. Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging—a review[J]. Packaging Technology & Science, 2003, 16(4):149-158.
- 17 ERLAT A G, SPONTAK R J, CLARKE R P, et al. SiO_x gas barrier coatings on polymer substrates: morphology and gas transport considerations[J]. Journal of Physical Chemistry B: Materials Surfaces Interfaces & Biophysical, 1999, 103(29):6047-6055.
- 18 HAAS K H, AMBERG-SCHWAB S, ROSE K, et al. Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ORMOCER®s) and their combination with vapor deposited inorganic thin films[J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 111(1):72-79.
- 19 SÁNCHEZ-VALDES S, LÓPEZ-QUINTANILLA M L, RAMÍREZ-VARGAS E, et al. Effect of ionomeric compatibilizer on clay dispersion in polyethylene/clay nanocomposites[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2006, 291(2):128-136.
- 20 PRIOLO M A, GAMBOA D, HOLDER K M, et al. Super gas barrier of transparent polymer-clay multilayer ultrathin films[J]. Nano Letters, 2010, 10(12):4970-4974.
- 21 LORDAN S, KENNEDY J E, HIGGINBOTHAM C L. Cytotoxic effects induced by unmodified and organically modified nanoclays in the human hepatic HepG2 cell line[J]. Journal of Applied Toxicology, 2011, 31(1):27-35.
- 22 FARRIS S, INTROZZI L, PIERGIOVANNI L. Evaluation of a bio-coating as a solution to improve barrier, friction and optical properties of plastic films[J]. Packaging Technology & Science, 2009, 22(2):69-83.
- 23 FARRIS S, INTROZZI L, FUENTES-ALVENTOSA J M, et al. Self-assembled pullulan-silica oxygen barrier hybrid coatings for food packaging applications[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2012, 60(3):782-790.
- 24 DE MESQUITA J P, DONNICI C L, PEREIRA F V. Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan[J]. Biomacromolecules, 2010, 11(2):473-480.
- 25 袁晔, 范子千, 沈青. 纳米纤维素研究及应用进展 I [J]. 高分子通报, 2010(3):75-79.
YUAN Y, FAN Z Q, SHEN Q. Recent development in nanocellulose research and application I [J]. Polymer Bulletin, 2010(3):75-79. (in Chinese)
- 26 董凤霞, 刘文, 刘红峰. 纳米纤维素的制备及应用[J]. 中国造纸, 2012, 31(6):68-73.
DONG Fengxia, LIU Wen, LIU Hongfeng. Preparation and application of nanocellulose[J]. China Pulp & Paper, 2012, 31(6):68-73. (in Chinese)
- 27 吕新刚, 刘兴华, 蔡露阳. 壳聚糖涂膜对苹果虎皮病防治效果与机理研究[J]. 农业机械学报, 2011, 42(3):131-135.
LÜ Xin'gang, LIU Xinghua, CAI Luyang. Effects and mechanism of chitosan coatings in the control of superficial scald in apples [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(3):131-135. (in Chinese)
- 28 郭昌盛, 林海涛, 蒋芳. 壳聚糖的性能及应用[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2017(2):212-215.
- 29 SILVA J D, PEREIRA F V, DRUZIAN J I. Cassava starch-based films plasticized with sucrose and inverted sugar and reinforced with cellulose nanocrystals[J]. Journal of Food Science, 2012, 77(6):14-19.
- 30 DONG X M, KIMURA T, REVOL J F, et al. Effects of ionic strength on the isotropic-chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites[J]. Langmuir, 1996, 12(8):2076-2082.
- 31 魏敏, 周会玲, 陈小利, 等. 低温贮藏对鲜切富士苹果褐变的影响[J]. 西北林学院学报, 2011, 26(5):131-144.
WEI Min, ZHOU Huiling, CHEN Xiaoli, et al. Effects of storage temperature on browning of fresh-cut 'fuji' apples[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2011, 26(5):131-144. (in Chinese)
- 32 SVAGAN A J, ÅKESSON A, CÁRDENAS M, et al. Transparent films based on PLA and montmorillonite with tunable oxygen barrier properties[J]. Biomacromolecules, 2012, 13(2):397-405.
- 33 YANG Y H, HAILE M, YONG T P, et al. Super gas barrier of all-polymer multilayer thin films[J]. Macromolecules, 2011, 44(6):1450-1459.