

先进材料

聚乙烯醇/橘皮果胶/阿魏酸复合包装膜的制备及性能研究

林书凝, 何意范, 王军*
(江南大学, 江苏 无锡 214122)

摘要: **目的** 为开发一种具有抗氧化活性和紫外屏蔽性的聚乙烯醇复合包装薄膜, 从橘皮中提取果胶, 探索聚乙烯醇/橘皮果胶/阿魏酸复合膜的性能。**方法** 首先用柠檬酸提取橘皮中的果胶, 然后以阿魏酸为交联剂, 用溶液共混浇筑法制备聚乙烯醇/橘皮果胶/阿魏酸复合薄膜。通过对复合薄膜结构、形貌、热性能、耐水性能、光学性能、力学性能、抗氧化性能表征, 考察不同含量的阿魏酸对复合薄膜的影响。**结果** 果胶羧基与聚乙烯醇羟基形成酯键, 阿魏酸与聚合物形成酯键与氢键, 薄膜具有较好的热稳定性和紫外屏蔽能力, 加入阿魏酸后薄膜的耐水性能显著提升, 拉伸强度和抗氧化活性显著增加。其中, 当阿魏酸质量分数为 5% 时薄膜水溶性降低了 38.89%, 耐水性能最佳。**结论** 阿魏酸的加入提高了聚乙烯醇复合薄膜的耐水性能, 薄膜具有良好的紫外屏蔽能力和抗氧化活性, 是一种十分具有潜力的可持续包装材料。

关键词: 聚乙烯醇; 橘皮; 果胶; 阿魏酸; 紫外屏蔽性; 抗氧化性

中图分类号: TB484.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3563(2024)07-0001-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.07.001

Preparation and Performance of Polyvinyl Alcohol/Mandarin Peel Pectin/Ferulic Acid Composite Packaging Films

LIN Shuning, HE Yifan, WANG Jun*

(Jiangnan University, Jiangsu Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The work aims to develop a functional polyvinyl alcohol (PVA) film with antioxidant activity and UV shielding properties by extracting pectin from mandarin peel and explore the properties of the PVA/mandarin peel pectin/ferulic acid composite film. The pectin was extracted from the mandarin peels with citric acid, and the PVA/mandarin peel pectin/ferulic acid composite film was prepared by solution casting method with ferulic acid as a crosslinking agent. The structure, morphology, thermal properties, water resistance, optical properties, mechanical properties, and antioxidant activity of the composite film were characterized to investigate the effect of different ferulic acid contents. Ester bonds were formed between the carboxyl groups of pectin and the hydroxyl groups of PVA, and ester bonds and hydrogen bonds were formed between ferulic acid and the polymer. The film exhibited good thermal stability and UV shielding ability. The water resistance of the film was significantly improved with the addition of ferulic acid, and the tensile strength and antioxidant activity were significantly increased. The film with 5% mass fraction of ferulic acid showed a 38.89% reduction in water solubility and the best water resistance. In conclusion, the addition of ferulic acid improves the water resistance of the PVA composite film. The film shows good UV shielding ability and antioxidant activity, making it a highly potential sustainable packaging material.

KEY WORDS: polyvinyl alcohol; mandarin peel; pectin; ferulic acid; UV shielding property; antioxidant activity

收稿日期: 2023-12-14

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (2022YFA1203604)

*通信作者

包装在保存和保护食品免受各种外部因素(如微生物、氧气和光照)的影响方面起着至关重要的作用^[1]。抗氧化剂作为一种活性物质被添加到各种包装材料中,减少食品因氧化而腐败变质的问题,延长食品保质期。将天然抗氧化剂与生物可降解基材结合,制备出具有抗氧化活性的包装材料,既可以减少食品因氧化变质造成的资源浪费,又能够减少不可生物降解塑料对环境的影响,推动可持续包装材料的发展^[2]。

聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)是一种半结晶、水溶性、可生物降解的合成聚合物,具有高阻氧性,是一种环境友好型包装材料,但缺乏抗氧化性^[3]。橘皮富含果胶(20%~30%)、天然色素、黄酮类、橘皮苷等功能性成分,是商业果胶的主要来源^[4]。果胶(Pectin, PEC)存在于许多水果和蔬菜的细胞壁和中层,主链由D-半乳糖醛酸在 α -1,4-糖苷键作用下聚合而成,在食品工业中被广泛用作凝胶剂、增稠剂、增韧剂、乳化剂和稳定剂,还具有抗氧化、抗菌等生理活性^[5-6]。用橘皮提取果胶应用在食品包装中可以提高柑橘皮的利用率,减少食物浪费,对环境有积极作用^[7]。然而聚乙烯醇和果胶亲水性强,但薄膜耐水性能不足。常见的改性交联剂如戊二醛等,虽有效产生高度交联,但其毒性限制了其应用领域。阿魏酸(Ferulic Acid, FA)是一种有效的天然抗氧化剂,还可以用作交联剂来改善食品包装薄膜的耐水性能、力学性能和生物学性能^[8-9]。作为一种天然酚类化合物,阿魏酸还可以通过产生共振稳定的自由基中间体与多糖和蛋白质形成交联作用^[10]。已有研究表明阿魏酸改性果胶后能够影响果胶的乳化性能和胶凝作用,然而目前尚未见阿魏酸对果胶薄膜或聚乙烯醇/果胶复合薄膜性能影响的研究^[11]。

本研究用柠檬酸从橘皮中提取果胶,以FA为交联剂制备具有抗氧化活性的聚乙烯醇/橘皮果胶/阿魏酸复合薄膜,并探究FA添加量对薄膜性能的影响,为开发具有抗氧化性、紫外屏蔽性能的聚乙烯醇功能复合包装薄膜提供新思路。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:柠檬酸、三氯甲烷、无水乙醚、氢氧化钠、冰乙酸、硫代硫酸钠,分析纯,国药化学试剂有限公司;聚乙烯醇,分析纯,重庆川维化工有限公司;2,2-联苯基-1-苦基肼基(DPPH)、D-半乳糖醛酸,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;阿魏酸、异丙醇、无水乙醇,分析纯,北京伊诺凯科技有限公司;L-抗坏血酸,分析纯,北京普西唐生物科技有限公司;“大红袍”红橘橘皮,由四川省内江市汪洋冲村果园提供;“金龙鱼”食用植物调和油,购自当地超市。

主要仪器:NEXUS 傅里叶变换红外光谱仪,美

国尼高力仪器公司;D2 PHASER X 射线衍射仪,德国布鲁克 AXS 有限公司;Evo18 钨灯丝扫描电子显微镜,德国卡尔蔡司公司;TGA/DSC 3+全自动热重分析仪,瑞士梅特勒托利多公司;JC2000D1 接触角测量仪,上海中晨数字技术设备有限公司;UV-1800 紫外分光光度计,日本岛津株式会社;WGT-S 透光率雾度测定仪,上海精密科学仪器有限公司;E43.104 万能试验机,美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.2 方法

1.2.1 橘皮果胶的提取

用去离子水冲洗橘皮后在 60 °C 下烘干 24 h 直至质量不变,研磨成细粉并过 80 目筛。果胶的提取按照 Khamsucharit 等^[12]的方法并做修改。将橘皮粉末加入 pH 为 2 的柠檬酸溶液中,料液质量比为 1:35,在 90 °C 的条件下搅拌 6 h 后冷却至室温,离心去除沉淀。用旋转蒸发仪在 60 °C 下蒸发至一半体积后添加 1.5 倍体积的乙醇,并静置 12 h 得到果胶沉淀。通过离心分离沉淀,并用乙醇洗涤后,将沉淀物在 40 °C 的烘箱中干燥至质量不变,研磨后过筛得到果胶粉末。

1.2.2 复合薄膜的制备

薄膜完整制备流程如图 1 所示,在 90 °C 下制备质量分数为 5% 的 PVA 溶液。加入一定质量的果胶粉末和阿魏酸,90 °C 搅拌 2 h 后倒入培养皿中,并在 25 °C 下干燥 24 h,揭下得到聚合物薄膜。果胶和阿魏酸的总质量与 PVA 的质量比为 1:4,阿魏酸分别占 PVA 质量的 1%、3%、5%。薄膜根据不同果胶和阿魏酸含量标注命名为 PVA、PVA-PEC、PVA-PEC-FA1、PVA-PEC-FA3 和 PVA-PEC-FA5。

1.3 测试与表征

1.3.1 果胶的产率与纯度的测定

测定用于提取的橘皮干质量为 m_1 ,提取到的果胶干质量为 m_2 ,根据式(1)计算橘皮果胶产率 Y 。根据标准 NY/T 2016—2011 中的方法,橘皮果胶的纯度用半乳糖醛酸含量进行测定^[4]。

$$Y = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.2 傅里叶红外光谱测试

利用傅里叶红外光谱仪对果胶粉末和薄膜进行分析。果胶粉末与溴化钾混合的质量比为 1:100。扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,基线校正后得到吸收光谱。

1.3.3 X 射线衍射测试

使用 X 射线衍射仪对薄膜进行结晶性能测定。衍射角度(2θ)为 10°~50°,扫描速度为 5 (°)/min,

电压为 30 kV, 电流为 10 mA。

1.3.4 SEM 测试

采用扫描电子显微镜观测了果胶粉末形貌和 5 种薄膜的截面形貌。

1.3.5 热性能测试

使用热重分析 (TGA) 评估薄膜的热稳定性, 在氮气氛围下以 10 °C/min 的加热速率进行测试, 温度范围为室温到 700 °C。

1.3.6 耐水性能测试

用接触角测量仪进行水接触角测试。薄膜样品在烘箱中 105 °C 干燥 24 h 以确定干燥质量 m_1 , 经过干燥的膜样品浸泡在去离子水中 24 h。用滤纸吸干表面水分, 在烘箱干燥直到获得恒定质量 m_2 。根据式 (2) 计算膜样品的水溶性 W_s 。

$$W_s = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

1.3.7 光学性能测试

用分光光度计记录薄膜 200~800 nm 内的紫外-可见光谱。用透光率雾度测试仪测试薄膜透光率与雾度, 测试 5 次取平均值。

1.3.8 力学性能测试

参考 ASTM D882-02 的方法测定薄膜拉伸强度和断裂伸长率。试样宽度为 10 mm, 主夹具间距设为 50 mm, 以 100 mm/min 的速度拉伸直到断裂, 重复 5 次取平均值。

1.3.9 抗氧化活性测试

抗氧化活性测试参考了 Andrade 等^[9]的方法并做了一些调整。采用体积分数为 50% 的乙醇模拟油水乳化食物, 无水乙醇模拟高亲脂的食物。将 200 mg 薄膜浸泡在 10 mL 食品模拟液中 6 h, 将 2 mL 薄膜

提取液与 1 mL 0.1 mol/L 的 DPPH 溶液混合, 在黑暗中孵育 30 min 后, 在 517 nm 处记录吸光度值 A_1 。记录 2 mL 食品模拟液与 1 mL DPPH 溶液的混合溶液的吸光度值为 A_0 , 根据式 (3) 计算 DPPH 的自由基清除率 R 。

$$R = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (3)$$

1.3.10 油料包装的应用测试

用热封机将薄膜制成 5 cm × 10 cm 的袋子并装入 20 mL 植物调和油, 放置在温度为 23 °C、相对湿度为 50% 的环境中, 参考贾兆阳等^[13]的方法在紫外灯照射下进行加速实验。用相同面积的敞口玻璃皿作为空白对照, 按照 GB 5009.229—2016 和 GB 5009.227—2016 的方法每隔 24 h 测定一次油脂的酸价和过氧化值, 重复 3 次, 结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 果胶的产率与纯度的测定

用柠檬酸提取的橘皮果胶产率约为 (23.61 ± 3.5)%, 与姜美云等^[14]提取的柑橘皮果胶产率类似。半乳糖醛酸是果胶中最主要的组成部分, 半乳糖醛酸的含量代表了果胶样品的纯度。本研究提取的橘皮果胶半乳糖醛酸含量为 (67.12 ± 1.0)%, 高于 GB 25533—2010 中 65% 的要求, 具有较好的品质^[15]。

2.2 红外分析

图 2a 中果胶的 FT-IR 光谱与其他果胶相似^[16]。在 3 423 cm⁻¹ 处出现的宽而强的峰为 -OH 的拉伸振动吸收峰, 2 925 cm⁻¹ 处的峰为果胶中 CH₂ 和 CH₃ 基团的 C-H 拉伸振动^[17]。羧基响应区 1 738 cm⁻¹ 和 1 632 cm⁻¹ 处的吸收峰分别归属于甲基化羧基中 C=O 的伸缩振

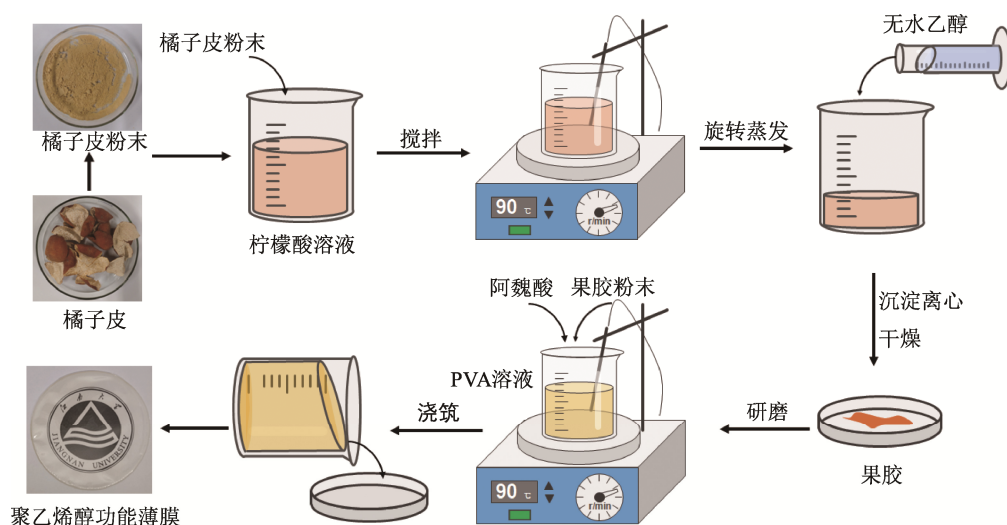


图 1 制作过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation process

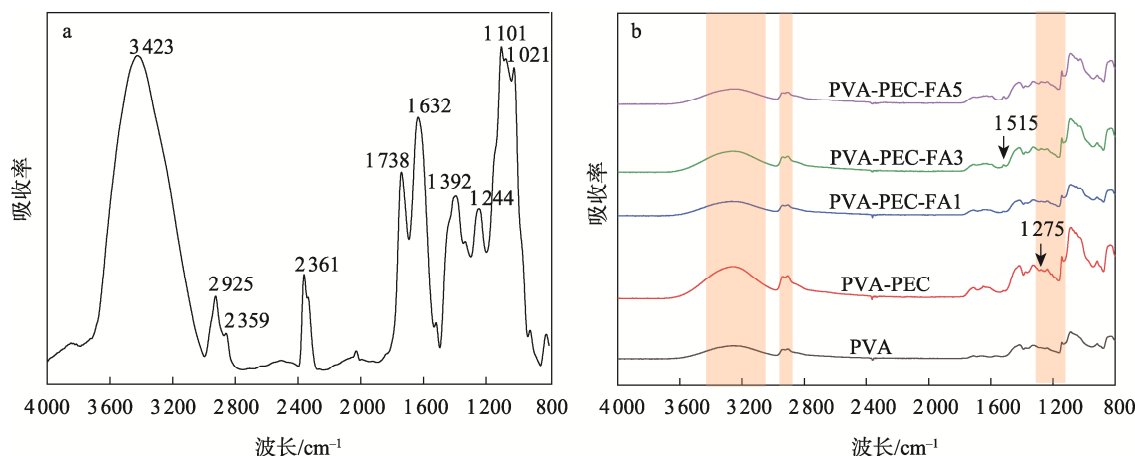


图2 果胶(a)和薄膜(b)的FT-IR红外光谱
Fig.2 FT-IR infrared spectra of pectin (a) and films (b)

动和游离羧基中C=O的不对称伸缩振动^[18]。在FT-IR光谱中800~1300 cm⁻¹范围内的强吸收被认为是果胶的“指纹”区域,峰出现在1021 cm⁻¹和1101 cm⁻¹处,分别表示果胶主链的C—C振动和C—O—C振动^[19]。如图2b所示,在PVA-PEC的光谱中,果胶和PVA分子之间的氢键和羟基拉伸振动在3200~3290 cm⁻¹产生了典型的宽峰,其中在2900 cm⁻¹和2940 cm⁻¹左右的峰是C—H不对称和对称伸缩振动。此外,在990~1130 cm⁻¹内的小峰和在1632 cm⁻¹处羧基的振动证实了果胶的存在。在PVA-PEC膜中,如箭头所示,在1275 cm⁻¹出现了一个PVA膜和果胶中都没有的新的峰,这表明形成了酯键,说明果胶的羧基和PVA的羟基之间存在交联,但此峰相对较弱。1275 cm⁻¹处的峰也是阿魏酸中羧酸C—O键的拉伸振动,其强度随FA含量的增加而增强,表示FA与PEC形成酯键,进一步说明了FA在复合膜中的交联作用^[20]。另一个变化是在1515 cm⁻¹处出现的峰,这表明随着FA浓度的增加,酚类化合物的官能团可以更容易被检测和识别。结果表明,多酚可以与聚合物分子形成氢键,从而减少了与水分子形成氢键的游离羟基的数量^[21],这在薄膜耐水性方面也得以体现。

2.3 X射线衍射分析

如图3所示,纯PVA薄膜在19.45°处有一个典型的强衍射峰,在40.5°处有一个低强度峰,这是由于PVA链的羟基之间形成了氢键^[22]。由于PVA含量较高,PVA-PEC膜的XRD谱图与PVA膜相似。随着FA的加入,薄膜在2θ=19.45°附近的衍射峰强度减小,这表明阿魏酸的加入降低了薄膜的结晶度。这可能是因为FA促进了分子间和分子内氢键的形成,限制了PVA和PEC链的分子运动,这与用FA制备聚乙烯醇/壳聚糖多层膜的情况相似^[10]。PVA-PEC-FA5在22.4°处出现了一个对应FA的衍射峰,说明随着FA添加量的增加,薄膜会在酯化作用下形成新的晶体结构^[8]。

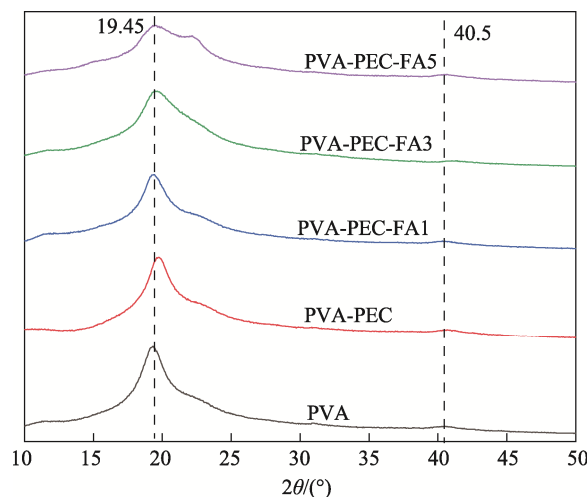


图3 薄膜的X射线衍射图
Fig.3 X-ray diffraction patterns of films

2.4 SEM分析

根据SEM图像(图4),果胶表现出了与Karaki等^[23]的观察结果一致的粗糙表面。添加果胶后,薄膜横截面粗糙度增加但没有出现裂缝,表明PVA和果胶分子之间存在较好的相容性和相互作用。随着薄膜中FA含量的增加,横截面出现了更致密的形态,可能是由于FA的交联作用。

2.5 热性能分析

如图5所示,PVA薄膜的热谱图与其他薄膜不同,因为果胶比聚乙烯醇具有更高的热稳定性,因此PVA-PEC的热稳定性优于纯PVA膜^[24]。随着FA含量的增加,共混物的热谱图没有明显变化,表明添加FA后薄膜的热稳定性保持不变。所有样品的热降解由4个阶段组成。第1个区域位于25~150℃,由于水分损失和低分子量挥发性化合物的蒸发,质量损失约为8%。第2个区域位于210~250℃,质量损失约

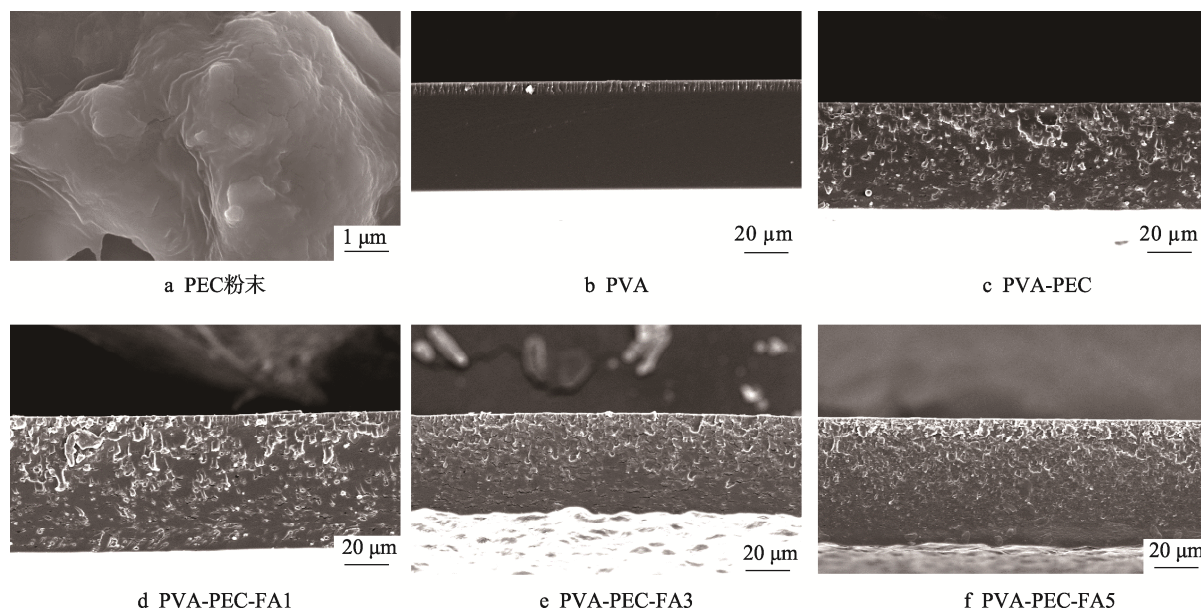


图 4 果胶和薄膜截面的 SEM 图像
Fig.4 SEM images of cross-sections of pectin and films

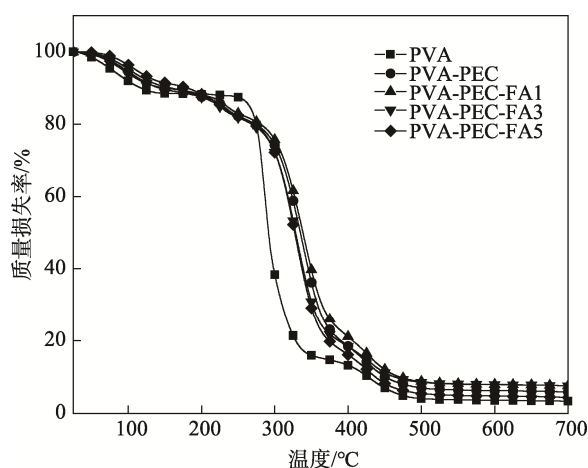


图 5 薄膜 TG 曲线
Fig.5 TG curves of films

10%, 果胶中的糖苷键进一步分解, 形成更小的果胶分子链。第 3 阶段位于 200~400 °C, 是主要降解区, 质量损失率约为 60%, 是由于主要聚合物材料的链断裂, 形成了小分子的脂肪族碳和低分子量的不饱和烃^[25]。最后阶段在 400~530 °C, 质量损失约为 15%, 这是由于第 3 阶段形成的碳质残留物逐渐氧化降解所致^[26]。

2.6 耐水性能分析

PVA-PEC 薄膜水接触角与 PVA 薄膜相似, 而加入 FA 后复合薄膜水接触角增大, 这可能是 PVA、PEC 和 FA 之间通过氢键形成配合物, 从而降低了膜的整体亲水性, 限制了聚合物链的运动^[27]。由图 6 可知, 与 PVA 膜相比, PVA-PEC 膜具有更高的水溶性。这是由于多糖主链中亲水性官能团的存在, 使多糖基膜具有较高的水溶性^[28]。随着交联剂 FA 比例的增加,

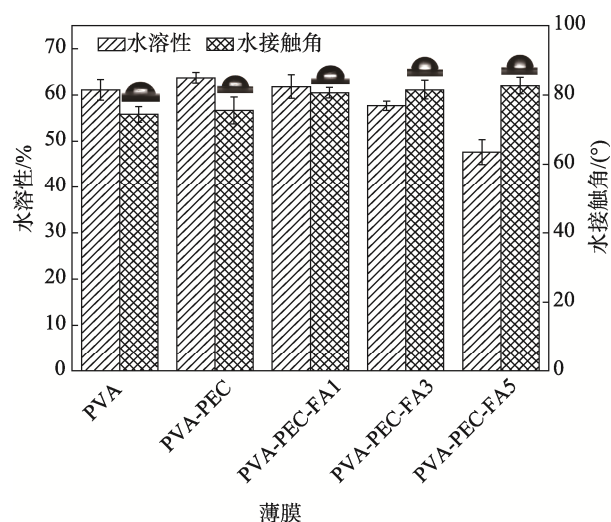


图 6 薄膜的水溶性和水接触角
Fig.6 Water solubility and water contact angle of films

复合薄膜的水溶性逐渐降低, PVA-PEC-FA5 薄膜的水溶性较 PVA-PEC 降低了 38.89%, 这是由于 FA 促进链间形成氢键, 并且限制链的—OH 基团与水分子相互作用, 降低薄膜基质的极性, 提高了薄膜的耐水性能^[29]。

2.7 光学性能分析

紫外可见光是导致食品变质的主要外部因素, 优质的食品包装需要具有良好的透明度和紫外线防护性能^[30]。图 7a 评估了薄膜的光透过性, PVA 薄膜的阻光性能较差。添加 PEC 显著降低了薄膜在 200~400 nm 内的透光率, 极大改善了其紫外光阻隔性能。紫外阻隔效应的增强可能与羧酸酯或酯的羰基中的 $n \rightarrow \pi^*$ 和

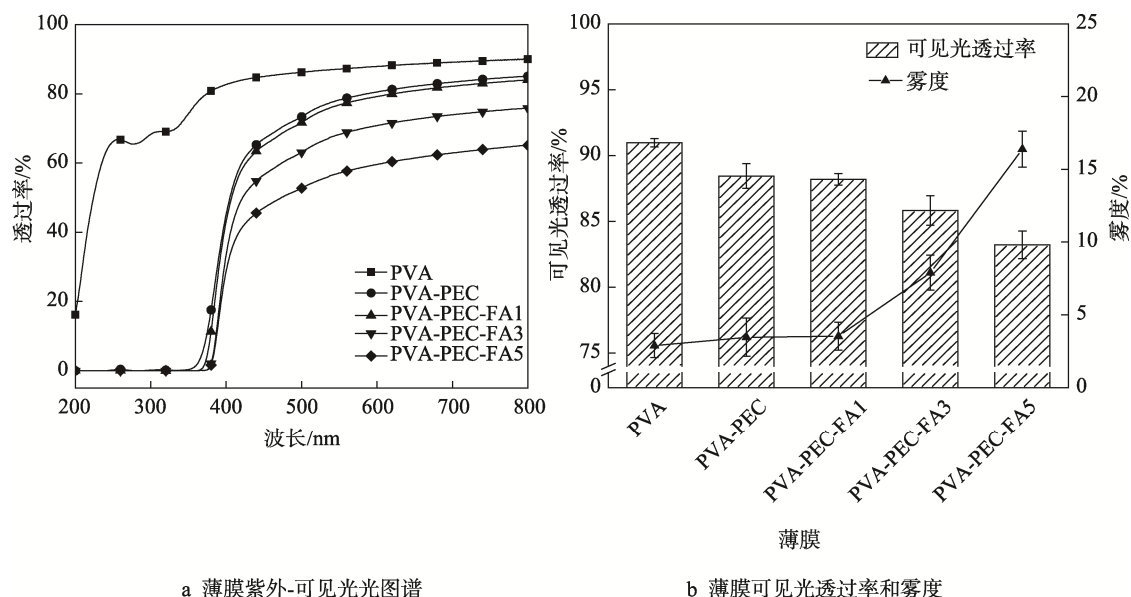


图7 薄膜的光学性能
Fig.7 Optical properties of films

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁而导致的C=O基团的高吸收系数有关^[31]。在400~800 nm波段,复合膜的透过率随着FA含量的增加而降低。同样的如图7b所示,PVA-PEC和PVA-PEC-FA1薄膜的可见光透过率和雾度相似,薄膜具有较好的透光性。然而PVA-PEC-FA5膜的可见光透过率显著降低,表明过量的FA会影响膜的透光性。结果表明,当FA添加的质量分数为1%时,FA几乎不影响复合薄膜的光学性能,复合薄膜表现出良好的抵抗紫外线穿透的能力并且保持较好的透光率。

2.8 力学性能分析

如图8所示,PVA具有较低的机械强度但具有较高的断裂伸长率。这是因为浇筑过程中聚合物链在干燥过程中可以展开并自行定向,增强了膜拉伸过程中

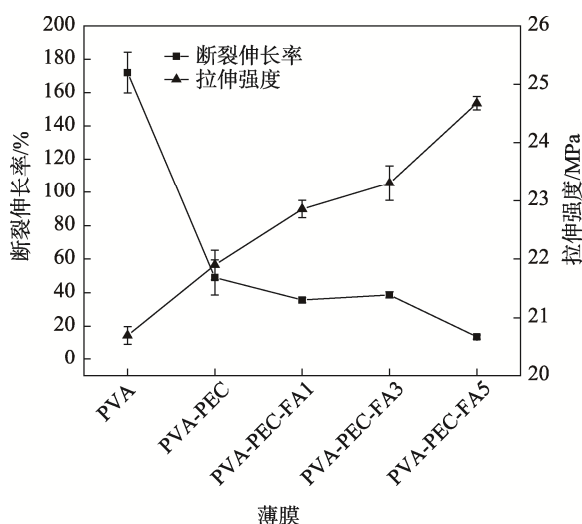


图8 薄膜的拉伸强度和断裂伸长率
Fig.8 Tensile strength and elongation at break of films

的链滑移,进而提高膜的抗断裂能力^[9]。由于交联作用,拉伸强度随着FA含量的增加而增加。这是由于阿魏酸中羟基和羧基的存在促进了与PVA、PEC链间氢键相互作用,从而促进了聚合物的链间作用力。然而,过量的FA虽然会增加拉伸强度,但薄膜会产生硬化现象,导致断裂伸长率下降。

2.9 抗氧化活性分析

如图9所示,相较于PVA薄膜,添加PEC能够提高抗氧化活性,但在无水乙醇中效果不显著。添加不同含量的FA可以在无水乙醇中进一步提升薄膜的自由基清除能力。这是因为阿魏酸是一种邻羟基肉桂酸,在苯环羟基的邻位具有甲氧基,提高酚类的供氢能力,增强抗氧化活性^[32]。相较于在极性大的模拟剂(50%乙醇)中观察到接近L-抗坏血酸的自由基清除率,复合薄膜在无水乙醇中的抗氧化活性有限。这种

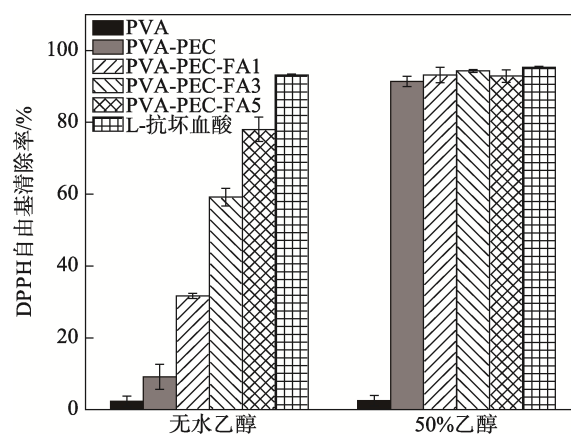


图9 薄膜的DPPH自由基清除率
Fig.9 DPPH free radical scavenging activity of films

差异取决于化合物在模拟剂中的溶解度及其与聚合物基体和溶剂的相对化学亲和力, 以及聚合物与溶剂接触时的界面弛豫^[9]。

2.10 油料包装的应用分析

油料的酸价越高, 酸败的程度就越高, 营养价值就越低, 而过氧化值会加速油料变质, 缩短保质期^[33]。如图 10 所示, 油料在实验期间酸价和过氧化值均呈现逐渐上升的趋势。与空白对照组相比, PVA 组的酸价和过氧化值显著降低, 表明 PVA 薄膜具有良好的氧气阻隔性能。随着储藏时间的增加, PVA-PEC-FA 包装组的酸价和过氧化值较 PVA 组显著降低, 并且低于 PVA-PEC 组。这表明添加 FA 的复合薄膜的抗氧化性和紫外屏蔽特性有效控制了油料的氧化程度。结果表明, 制备的聚乙烯醇/橘皮果胶/阿魏酸复合薄膜能够有效延缓油料的酸败进程, 延长其品质期。

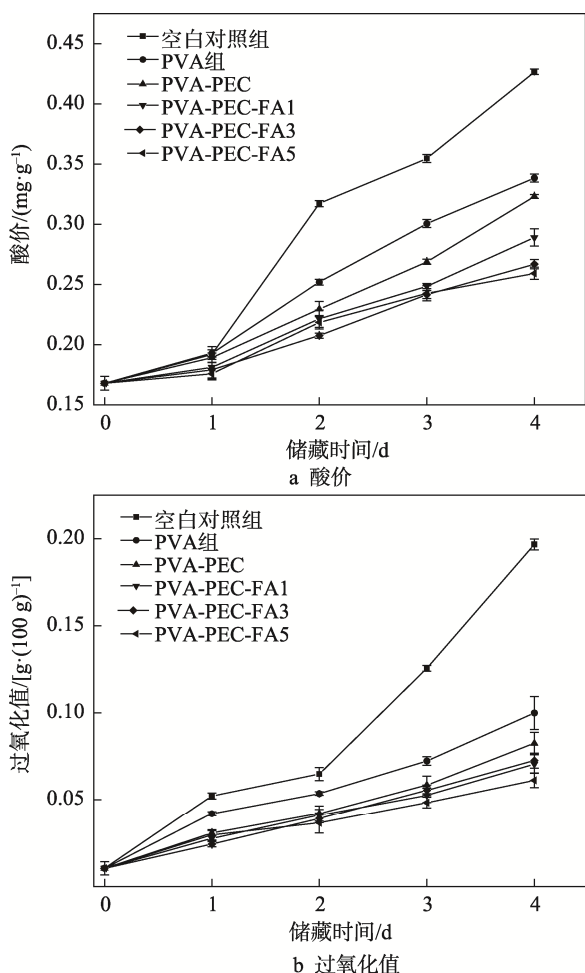


图 10 油料储藏期间酸价和过氧化值的变化
Fig.10 Change of acid value and peroxide value of oil during storage

3 结语

本研究用柠檬酸成功从橘皮中提取果胶, 制备了

聚乙烯醇/果胶/阿魏酸复合薄膜, 并研究了不同阿魏酸添加比例对薄膜结构、形貌、热性能、耐水性能、光学性能、力学性能和抗氧化活性的影响。结果表明, 与聚乙烯醇薄膜相比, 添加果胶后薄膜中果胶羧基与聚乙烯醇羟基反应生成酯键, 薄膜具有较好的相容性并且热稳定性提升, 表现出良好的透光性和优异的阻隔紫外线的性能, 但耐水性不足。添加阿魏酸可与聚合物形成酯键与氢键, 热稳定性不变的同时还可以改善薄膜的耐水性能、力学性能和抗氧化活性。本研究证明, 制备的聚乙烯醇/果胶/阿魏酸复合薄膜具有良好的抗氧化活性, 在食品包装应用中具有良好的发展前景。

参考文献:

- [1] PEREIRA D G M, VIEIRA J M, VICENTE A A, et al. Development and Characterization of Pectin Films with Salicornia Ramosissima: Biodegradation in Soil and Seawater[J]. *Polymers*, 2021, 13(16): 2632.
- [2] VARGHESE S A, PULIKKALPARAMBIL H, RANGAPPA S M, et al. Novel Biodegradable Polymer Films Based on Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and Ceiba Pentandra Natural Fibers for Packaging Applications[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 25: 100538.
- [3] 张子怡, 李梦冉, 薛程, 等. 层状双金属氢氧化物/聚乙烯醇气体阻隔薄膜材料制备及性能研究[J]. *包装工程*, 2023, 44(19): 104-111.
- [4] ZHANG Z Y, LI M R, XUE C, et al. Preparation and Properties of PVA/MgAl-LDH Gas Barrier Films[J]. *Packaging Engineering*, 2023, 44(19): 104-111.
- [4] 李靓, 朱涵彬, 李长滨, 等. 橘皮中果胶提取工艺研究进展[J]. *现代牧业*, 2021, 5(3): 44-47.
- [5] LI L, ZHU H B, LI C B, et al. Research Progress on Pectin Extraction from Orange Peel[J]. *Modern Animal Husbandry*, 2021, 5(3): 44-47.
- [5] 周游, 冯红, 李婷, 等. β -葡聚糖/果胶复合膜的制备及其理化性质[J]. *现代食品科技*, 2022, 38(9): 228-235.
- [6] ZHOU Y, FENG H, LI T, et al. Preparation and Physicochemical Properties of B-Glucan/Pectin Composite Films[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2022, 38(9): 228-235.
- [6] VAN HUNG P, ANH M N T, HOA P N, et al. Extraction and Characterization of High Methoxyl Pectin from Citrus Maxima Peels Using Different Organic Acids[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2021, 15(2): 1541-1546.

- [7] WEI H, PASCALL M A. Evaluation of Structural and Functional Properties of Citrus Pectin Film Enriched with Green Tea Extract[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2023, 63(8): 2522-2533.
- [8] 苟丽娜, 马云翔, 王宇霞, 等. 高比表面积阿魏酸多孔淀粉酯结构表征及体外消化特性[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(22): 76-83.
- GOU L N, MA Y X, WANG Y X, et al. Structural Characterization and in Vitro Digestibility of Ferulic Acid Porous Starch Ester with High Specific Surface Area[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(22): 76-83.
- [9] ANDRADE J, GONZÁLEZ-MARTÍNEZ C, CHIRALT A. Physical and Active Properties of Poly (Vinyl Alcohol) Films with Phenolic Acids as Affected by the Processing Method[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, 33: 100855.
- [10] LI K J, ZHU J X, GUAN G L, et al. Preparation of Chitosan-Sodium Alginate Films through Layer-by-Layer Assembly and Ferulic Acid Crosslinking: Film Properties, Characterization, and Formation Mechanism[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 122: 485-492.
- [11] LIU Z, GUO X, MENG H. Added Ferulic Acid Enhances the Emulsifying Properties of Pectins from Different Sources[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 100: 105439.
- [12] KHAMSUCHARIT P, LAOHAPHATANALERT K, GAVINLERTVATANA P, et al. Characterization of Pectin Extracted from Banana Peels of Different Varieties[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2018, 27(3): 623-629.
- [13] 贾兆阳, 韩永生. 屏蔽紫外线 LDPE 透明包装薄膜的光学设计及其在油脂食品包装上的应用[J]. *包装工程*, 2007, 28(2): 7-9.
- JIA Z Y, HAN Y S. Optical Design of Transparent UV Shielding LDPE Packaging Film and Application in Fatty Foods Packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2007, 28(2): 7-9.
- [14] 姜美云, 唐硕, 王婷, 等. 果胶多糖水热法降解及其产物体外抗氧化性评价[J]. *食品科学*, 2019, 40(12): 253-259.
- JIANG M Y, TANG S, WANG T, et al. Degradation of Pectic Polysaccharide by Hydrothermal Treatment and Antioxidant Activity in Vitro of the Resulting Products[J]. *Food Science*, 2019, 40(12): 253-259.
- [15] 郑茜, 邹严俊杰, 周米亚, 等. 草酸法提取柠檬果胶工艺优化及品质评价[J]. *食品与机械*, 2023, 39(2): 182-187.
- ZHENG X, ZOU Y, ZHOU M Y, et al. Optimization and Quality Evaluation of Extracting Lemon Pectin by Oxalic Acid[J]. *Food and Machinery*, 2023, 39(2): 182-187.
- [16] AZEREDO H M C, MORRUGARES-CARMONA R, WELLNER N, et al. Development of Pectin Films with Pomegranate Juice and Citric Acid[J]. *Food Chemistry*, 2016, 198: 101-106.
- [17] JIANG Y, XU Y, LI F, et al. Pectin Extracted from Persimmon Peel: A Physicochemical Characterization and Emulsifying Properties Evaluation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 101: 105561.
- [18] WANG W J, MA X B, XU Y T, et al. Ultrasound-Assisted Heating Extraction of Pectin from Grapefruit Peel: Optimization and Comparison with the Conventional Method[J]. *Food Chemistry*, 2015, 178: 106-114.
- [19] LINN K S, KASEMSIRI P, JETSRISUPARB K, et al. Development of Biodegradable Films with Antioxidant Activity Using Pectin Extracted from Cissampelos Pareira Leaves[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, 30(5): 2087-2098.
- [20] BICHARA L C, ALVAREZ P E, FIORI BIMBI M V, et al. Structural and Spectroscopic Study of a Pectin Isolated from Citrus Peel by Using FTIR and FT-Raman Spectra and DFT Calculations[J]. *Infrared Physics and Technology*, 2016, 76: 315-327.
- [21] NISAR T, WANG Z C, ALIM A, et al. Citrus Pectin Films Enriched with Thinned Young Apple Polyphenols for Potential Use as Bio-Based Active Packaging[J]. *CYTA - Journal of Food*, 2019, 17(1): 695-705.
- [22] HAI T A P, SUGIMOTO R. Fabrication of Multicolor Fluorescent Polyvinyl Alcohol through Surface Modification with Conjugated Polymers by Oxidative Polymerization[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 443: 1-10.
- [23] KARAKI N, ALJAWISH A, MUNIGLIA L, et al. Physicochemical Characterization of Pectin Grafted with Exogenous Phenols[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 60: 486-493.
- [24] QIU Z, NIU W D, WANG S, et al. Multifunctional Composite Film Based on Biodegradable Grape Skin and Polyvinyl Alcohol[J]. *Cellulose*, 2021, 28(10): 6467-6479.
- [25] TANWAR R, GUPTA V, KUMAR P, et al. Development and Characterization of PVA-Starch Incorporated with Coconut Shell Extract and Sepiolite Clay as an Antioxidant Film for Active Food Packaging Applica-

- tions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 185: 451-461.
- [26] KASAI D, CHOUGALE R, MASTI S, et al. An Investigation into the Influence of Filler Piper Nigrum Leaves Extract on Physicochemical and Antimicrobial Properties of Chitosan/Poly(vinyl alcohol) Blend Films[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019, 27(3): 472-488.
- [27] SONKER A K, TIWARI N, NAGARALE R K, et al. Synergistic Effect of Cellulose Nanowhiskers Reinforcement and Dicarboxylic Acids Crosslinking towards Polyvinyl Alcohol Properties[J]. *Journal of Polymer Science A Polymer Chemistry*, 2016, 54(16): 2515-2525.
- [28] FATHI M, ROSTAMI H, YOUSEFTABAR MIRI N, et al. Development of an Intelligent Packaging by Incorporating Curcumin into Pistachio Green Hull Pectin/Poly Vinyl Alcohol (PVA) Films[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2022, 16(4): 2468-2477.
- [29] HOMTHAWORNCHOO W, HAN J, KAEWPRACHU P, et al. Green Tea Extract Enrichment: Mechanical and Physicochemical Properties Improvement of Rice Starch-Pectin Composite Film[J]. *Polymers*, 2022, 14(13): 2696.
- [30] YANG L, REN L X, ZHAO Y Z, et al. Preparation and Characterization of PVA/Arginine Chitosan/ZnO NPs Composite Films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 226: 184-193.
- [31] MARANGONI JÚNIOR L, GONÇALVES S D Á, SILVA R G D, et al. Effect of Green Propolis Extract on Functional Properties of Active Pectin-Based Films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 131: 107746.
- [32] LI H Y, MA Y X, GAO X D, et al. Probing the Structure-Antioxidant Activity Relationships of Four Cinnamic Acids Porous Starch Esters[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 256: 117428.
- [33] 张权, 王为, 吴思纷, 等. 黑鱼油精制过程中品质及风味成分变化[J]. *食品科学*, 2023, 44(12): 208-216.
- ZHANG Q, WANG W, WU S F, et al. Changes in the Quality and Flavor Components of Snakehead Fish Oil during Refining[J]. *Food Science*, 2023, 44(12): 208-216.