

负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖涂膜对采后芒果的保鲜效果

周闯^{1a}, 杨林杰^{1a}, 于丽娟², 刘运浩^{1b}, 何祖宇^{1b}, 王超^{1a}, 杨子明^{1b}, 李普旺^{1a,1b*}

(1. 中国热带农业科学院南亚热带作物研究所 a. 农业农村部热带果树生物学重点实验室

b. 海南省热带园艺产品采后生理与保鲜重点实验室, 广东 湛江 524091;

2. 云南省农业科学院农产品加工研究所, 昆明 650000)

摘要: **目的** 通过对玉米醇溶蛋白 (Zein) 进行结构修饰, 提高其在 Pickering 乳液两相界面之间的稳定性, 并赋予其一定的抗氧化活性, 研究负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜对采后芒果的保鲜效果。**方法** 使用碱处理法制备没食子酸修饰的玉米醇溶蛋白 (Zein-g-GA) 共价物, 以其为乳化剂制备肉桂精油 Pickering 乳液, 最后将乳液与壳聚糖溶液复合, 并涂于芒果的表面, 研究复合涂膜对采后芒果室温贮藏期间果实生理生化指标的影响, 评价 Pickering 乳液壳聚糖涂膜对采后芒果的保鲜效果。**结果** 以 Zein-g-GA 为乳化剂制备得到的肉桂精油 Pickering 乳液粒径分布均匀, 约为 3.618 μm 。负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜液通过在芒果果实表面形成一层气体阻隔性薄膜, 抑制果实的呼吸代谢, 从而阻止果实的硬度、pH、可溶性固形物等发生剧烈的变化, 同时抑制芒果体内丙二醛的积累, 减少膜脂氧化损伤, 提高果实体内抗氧化酶活性, 保持芒果采后贮藏品质。**结论** Zein-g-GA 具有稳定精油的能力, 负载了肉桂精油 Pickering 乳液的壳聚糖活性涂膜可以提高对芒果的保鲜效果, 延长其货架期, 壳聚糖活性涂膜在水果保鲜方面具有广阔的发展前景。

关键词: 壳聚糖; 玉米醇溶蛋白; 肉桂精油; Pickering 乳液; 涂膜包装

中图分类号: TB484.9; TS255.3 文献标志码: A 文章编号: 1001-3563(2025)03-0092-12

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2025.03.012

Preservation Effect of Chitosan Coating Film Loaded with Cinnamon Essential Oil Pickering Emulsion on Postharvest Mango

ZHOU Chuang^{1a}, YANG Linjie^{1a}, YU Lijuan², LIU Yunhao^{1b}, HE Zuyi^{1b}, WANG Chao^{1a},
YANG Ziming^{1b}, LI Puwang^{1a,1b*}

(1. a. Key Laboratory of Hainan Province for Postharvest Physiology and Technology of Tropical Horticultural Products, b. South Subtropical Crop Research Institute of Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Guangdong Zhanjiang 524091, China; 2. Agricultural Product Processing Research Institute of Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650000, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the stability of Zein modified by Gallic Acid (GA) at the interfaces of Pickering

收稿日期: 2024-10-30

基金项目: 广东省重点领域研发计划 (2023B02080002); 海南省重点研发计划 (ZDYF2023XDNY030); 云南省科技人才与平台计划 (云南李普旺专家工作站, 202405AF140080); 广东省级乡村振兴战略专项资金科技兴农项目 (2023LZ03); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (1630062022006, 1630062024025); 中国热带农业科学院国家热带农业科学中心科技创新团队 (CATASCXTD202305)

*通信作者

emulsion, endow it with antioxidant activity, and study the preservation effects of chitosan coating film on postharvest mangoes. The covalent compound (Zein-g-GA) of Zein and GA was prepared by alkaline treatment method. Zein-g-GA was used as an emulsifier to prepare Cinnamon Essential Oil (CEO) Pickering emulsion, and then the emulsion and chitosan solution were compounded and coated on the mango surface to study the effect of the composite film on the physiological and biochemical indicators of postharvest mangoes during room temperature storage and evaluate the preservation effect of the composite film. The particle size of CEO Pickering emulsion prepared with Zein-g-GA covalent as an emulsifier was uniform, about 3.618 μm . The chitosan/Zein-based Pickering emulsion coating film formed a film with good gas barrier on the surface of mango, reduced the water loss during storage, downgraded the weight loss rate of fruit, and prevented the drastic changes in hardness, pH and Total Soluble Solids (TSS). Meanwhile, the film inhibited the accumulation of MAD in mango, reduced the membrane lipid oxidation damage, and enhanced the antioxidant enzyme activity in the fruit, thereby maintaining the quality of mango during storage. The gallic acid modified Zein has the ability to stabilize essential oil, and chitosan/Zein-based Pickering emulsion film can be utilized as a coating packaging material to improve the preservation effects of postharvest mango and extend its shelf life. The chitosan coating film has broad development prospects in fruit preservation.

KEY WORDS: chitosan; Zein; cinnamon essential oil; Pickering emulsion; coating film packaging

芒果作为一种典型的热带水果, 采后呼吸代谢旺盛, 加之产地高温、高湿的影响, 其在贮藏和运输过程中极易发生腐败变质。目前, 国内外对采后芒果的保鲜贮藏方法有气调保鲜、低温保鲜、化学保鲜等。气调保鲜、低温保鲜由于投资成本高、技术难度大, 很难大规模应用, 而化学保鲜容易引起药物残留, 危害人体健康。随着“健康中国”上升为国家战略, 人们对于绿色有机、健康安全的食品需求越来越大, 对食品保鲜材料的研究也进入新的阶段, 具有绿色、安全、高效的食源型生物质基包装制品及材料成为学者们研究的热点^[1]。

壳聚糖是天然多糖甲壳素脱除部分乙酰基后的产物, 具有安全无毒、可生物降解和成膜性良好的特点, 已被广泛应用于食品包装材料领域^[2]。但是, 单一组分壳聚糖膜存在力学性能差、抗氧化活性低和抗菌性能不足等问题^[3]。研究人员通过将活性物质与壳聚糖结合来增强壳聚糖膜的物化特性和生物功能。Yang 等^[4]以两亲性壳聚糖为稳定剂, 构建了芥末精油 Pickering 乳液活性涂膜。研究发现, 精油涂膜组处理的芒果呼吸高峰在第 15 天左右出现, 相较于未涂膜组果实的呼吸高峰晚了 5 d, 同时精油涂膜组处理可以降低采后芒果的呼吸强度, 延缓果实后熟和衰老进程, 防止果实营养物质发生剧烈的变化。Pan 等^[5]通过季磷盐接枝改性壳聚糖, 制备了两亲性壳聚糖/肉桂精油复合涂膜材料。研究发现, 精油涂膜组处理可以减少采后芒果果实的质量损失, 防止果实的硬度、可溶性固形物 (TSS)、可滴定酸发生剧烈的变化。玉米醇溶蛋白 (Zein) 作为一种存在于玉米胚乳的天然大分子生物聚合物, 能通过自组装形成纳米颗粒, 用作稳定疏水性物质的载体。但由 Zein 单一成分构成的载体仍存在稳定性不足的缺点, 严重影响其在食品工业中的应用。没食子酸 (GA) 是一类广泛存在于植物体内具有多元酚结构的次生代谢产物, 是天然

的抗氧化剂和自由基清除剂。利用 Zein 与 GA 之间的相互作用, 可增强 Zein 基纳米颗粒负载体系稳定性。Xu 等^[6]发现玉米醇溶蛋白-没食子酸共价纳米颗粒 (C-ZGANPs) 的界面吸附能力最好, Zein 和 GA 结合影响乳液的流变性能, 同时 C-ZGANPs 稳定的乳液显示出最佳的氧化稳定性。

本研究利用 GA 对 Zein 进行修饰改性, 以提高 Zein 在 Pickering 乳液两相界面之间的稳定性, 并赋予其一定的抗氧化活性, 然后以 Zein-g-GA 共价物为乳化剂, 制备负载肉桂精油的 Pickering 乳液, 并将肉桂精油 Pickering 乳液与壳聚糖溶液进行复合, 研究壳聚糖复合涂膜对采后芒果贮藏期间各生理指标的影响, 再对其保鲜效果进行系统性评价, 为制备新型绿色涂膜材料提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

玉米醇溶蛋白 (Zein, 纯度 92%)、没食子酸 (GA, 纯度 99%), 采购于阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 壳聚糖 (Chitosan, 黏度 <400 mPa·s, 脱乙酰度 \geq 90%), 采购于上海麦克林生化科技股份有限公司; 肉桂精油, 采购于江西泰诚天然香料有限公司。

1.2 仪器与设备

真空冷冻干燥机 (FreeZone 4.5), 美国 LABCONCO 公司; 紫外分光光度计 (756S), 上海棱光技术有限公司; 荧光化学发光成像系统 (ChemiScope 6200 Touch), 上海勤翔科学仪器有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪 (iN10), 美国赛默飞世尔科技公司; X 射线衍射仪 (SmartLab 9 kW), 日本 Rigaku 公司; 荧光分光光度计 (F-7000), 日本 HITACHI 公司; 圆二色谱仪 (J-1500),

日本 JASCO 公司; 高速均质机 (T25 Digital), 德国 IKA 公司; 光学显微镜 (EVOS XL Core), 美国赛默飞世尔科技公司; 接触角分析仪 (Lauda Scientific LSA100), 德国 LAUDA Scientific 公司; 果蔬呼吸测定仪 (GH10), 山东恒美电子科技有限公司。

1.3 Zein-g-GA 共价物的制备

将适量 Zein 分散于蒸馏水, 配制浓度为 2% 的 Zein 分散液, 然后使用 NaOH 溶液 (1 mmol/L) 将 Zein 分散液的 pH 值调节至 1.0。将浓度为 0.4% 的 GA 储备液加入等量的 Zein 储备液中, 并将混合液 pH 值调节至 1.0, 在室温敞口的环境下反应 24 h。最后, 将反应后的溶液置于 8~14 kDa 的透析袋中透析 48 h, 以去除未反应的 GA, 冷冻干燥后即得 Zein-g-GA 共价物。对照组为在不添加 GA 和无氧环境下按照上述相同步骤制得的 Zein (记为 C-Zein)。

1.4 Zein-g-GA 共价物的表征

1.4.1 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)

使用傅里叶红外光谱仪, 利用溴化钾压片法测定样品傅里叶红外光谱 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)。将样品与溴化钾以 1:100 的质量比放入玛瑙研钵中充分研磨后, 用压片机将其压成薄片, 以空白溴化钾薄片为对照。参数设置如下: 扫描波长为 4 000~400 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次。

1.4.2 X 射线衍射 (XRD)

将样品在玛瑙研钵中研磨成粉末, 取适量粉末装入样品槽, 用载玻片轻轻压平表面后放入 X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD) 仪中进行测试。参数设置如下: 扫描角度为 5°~50°, 扫描速率为 4°/min。

1.4.3 圆二色谱

称取一定量样品溶解于 70% 乙醇水溶液, 配制浓度为 0.2 mg/mL 的样品溶液, 然后使用圆二色谱仪分析测定 Zein 与 GA 结合前后蛋白质结构的变化。参数设置如下: 扫描波长为 190~260 nm, 光路径为 10 mm, 带宽为 1 nm。

1.4.4 十二烷基硫酸钠-聚丙烯酰胺凝胶电泳 (SDS-PAGE)

参考 Morais 等^[7]的方法对蛋白样品进行十二烷基硫酸钠-聚丙烯酰胺凝胶电泳 (Sodium Dodecyl Sulfate Polyacrylamide Gel Electrophoresis, SDS-PAGE)。配制浓缩胶 (5%) 以及分离胶 (12%), 使用 70% 乙醇水溶液配制浓度为 5 mg/mL 的样品溶液, 并将其与上样缓冲液按照 4:1 的体积比混合, 沸水浴孵育 5 min, 按 10 μL 上样量进行电泳。稳压 60 V 电泳至含溴酚蓝指示剂的样品液泳动到浓缩胶与分离胶结合处, 调整电压至 120 V, 电泳至指示剂泳动到分离胶下端边

缘约 1.5 cm 时停止电泳。然后使用考马斯亮蓝 R250 对凝胶染色 12 h, 再使用脱色液 (冰醋酸、乙醇、蒸馏水的体积比为 1:2:7) 对凝胶脱色 12 h, 最后使用荧光化学发光成像系统对蛋白条带拍照分析。采用低相对分子质量蛋白质标准品 (10~180 kDa) 评估样品的相对分子质量。

1.5 负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜的制备

配制浓度为 1.5% 的 Zein-g-GA 分散液作为水相, 使用等体积比的大豆油与肉桂精油的混合物作为油相, 在 12 000 r/min 的转速下均质 5 min, 形成负载肉桂精油的 Pickering 乳液体系, 最终肉桂精油在 Pickering 乳液体系中的浓度为 0.5%。配制壳聚糖浓度为 1.5% 的乙酸水溶液, 并加入 20% (基于壳聚糖干重) 的甘油。分别取 5.0、7.5、10.0、15.0 mL 上述负载肉桂精油的 Pickering 乳液与壳聚糖成膜基液混合, 成膜溶液的最终体积为 50 mL, 在 12 000 r/min 的转速下均质 3 min, 并于真空干燥箱中脱气 30 min, 以形成负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜。最后将成膜溶液浇铸于培养皿, 在 45 °C 下干燥 12 h 后, 置于温度为 25 °C、相对湿度为 50% 的人工气候箱中平衡水分 48 h, 以进行下一步测试。将上述负载不同体积肉桂精油 Pickering 乳液的壳聚糖活性涂膜分别命名为 CZ0、CZ5、CZ7.5、CZ10 和 CZ15。

1.6 负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜的表征

1.6.1 涂膜溶胀率分析

将负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜裁剪成 20 mm×20 mm 的正方形, 置于烘箱并待其完全干燥后, 记录其质量, 然后分别浸入 30 mL 蒸馏水、50% 乙醇水溶液和 95% 乙醇水溶液 3 种不同的食品模拟物溶液, 室温静置 24 h 后, 使用滤纸吸干其表面残留水分, 再记录样品质量。壳聚糖活性膜在食品模拟物中溶胀率的计算见式 (1)。

$$R_s = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_1 为壳聚糖活性膜浸润后质量, g; W_0 为壳聚糖活性膜浸润前质量, g。

1.6.2 疏水性分析

参考 Li 等^[8]的方法, 将负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜裁剪成 20 mm×20 mm 的正方形, 将 5 μL 去离子水分散在膜表面, 使用 Lauda Scientific LSA100 接触角分析仪进行测量。

1.6.3 抗氧化性分析

参考 Wang 等^[9]的方法测定壳聚糖活性膜的 ABTS 自由基清除能力。取 50 mg 壳聚糖活性膜样品

与 4 mL ABTS 自由基溶液混合后, 置于室温环境下避光反应 6 h, 然后使用紫外分光光度计在 734 nm 处测定吸光度。壳聚糖活性膜 ABTS 自由基清除率的计算见式 (2)。

$$R_{\text{ABTS}} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: A_0 为对照组的吸光度; A_1 为乳液膜样品组吸光度。

1.7 负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜对芒果保鲜效果的测定

选取大小、颜色、成熟度基本一致以及无病虫害和机械损伤的芒果, 使用 0.05% 次氯酸钠水溶液浸泡消毒 3 min, 再使用蒸馏水洗净, 待自然晾干后, 将芒果分为 3 组。对照组 (CK 组): 不进行任何处理。壳聚糖涂膜组 (CS 组): 将芒果浸入壳聚糖成膜基质溶液 3 min, 取出自然晾干。负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜组 (CZ 组): 将芒果浸入壳聚糖活性膜成膜溶液 3 min, 取出自然晾干。将上述 3 组处理后的芒果置于温度为 25 °C、相对湿度为 75% 的恒温恒湿箱中贮藏 10 d, 于贮藏 0、2、4、6、8、10 d 后对芒果采后品质指标进行测定^[5]。

1.7.1 失重率

采用称重法测定芒果贮藏期间的失重率, 计算见式 (3)。

$$R_w = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: W_0 为芒果的初始质量, g; W_t 为芒果在第 2、4、6、8、10 天时的质量, g。

1.7.2 硬度

参考国家农业标准《水果硬度的测定》(NY/T 2009—2011), 使用手持硬度计进行测定。在芒果果实不同部位均匀取点, 削去果皮及内部白皮层, 保留完整无机械损害果肉, 将手持硬度计测头垂直直面, 均匀缓慢用力, 使测头插入芒果果肉 10 mm, 记录峰值读数。

1.7.3 pH 值

取 10 g 芒果果肉与 20 mL 蒸馏水混合后, 使用高速剪切机在 5 000 r/min 的转速下均质 3 min, 静置后使用酸度计测量上清液的 pH 值。

1.7.4 可溶性固形物 (TSS)

根据农业标准《水果和蔬菜可溶性固形物含量的测定 折射仪法》(NY/T 2637—2014), 测定芒果贮藏期间 TSS 含量的变化。取 10 g 芒果果肉, 放入高速组织捣碎仪中捣碎, 用 4 层纱布挤出匀浆汁液, 滴加 2~3 滴匀浆汁液至折射仪中, 记录折射仪读数。

1.7.5 呼吸强度

使用果蔬呼吸测定仪测定芒果贮藏期间的呼吸

强度, 每个果实重复测 3 次, 以 $\text{mg}(\text{CO}_2)/\text{kg}\cdot\text{h}$ 表示。

1.7.6 丙二醛 (MDA) 含量

取匀浆的芒果果肉与磷酸盐缓冲液 (pH 值为 7.8) 的混合物, 冰浴研磨处理后, 在 4 °C 条件下 12 000 r/min 离心 10 min。然后取上清液, 按照丙二醛 (MDA) 试剂盒 (苏州格锐思生物科技有限公司) 的实验方法测定并计算芒果果肉中 MDA 含量。

1.7.7 超氧化物歧化酶 (SOD) 活性

取匀浆的芒果果肉与磷酸盐缓冲液 (pH 值为 7.8) 的混合物, 冰浴研磨处理后, 在 4 °C 条件下 12 000 r/min 离心 10 min。然后取上清液, 按照超氧化物歧化酶 (SOD) 试剂盒 (苏州格锐思生物科技有限公司) 的实验方法测定芒果果肉中 SOD 活性。

1.7.8 过氧化氢酶 (CAT) 活性

取匀浆的芒果果肉与磷酸盐缓冲液 (pH 值为 7.8) 混合物, 冰浴研磨处理后, 在 4 °C 条件下 12 000 r/min 离心 10 min。然后取上清液, 按照过氧化氢酶 (CAT) 试剂盒 (苏州格锐思生物科技有限公司) 的实验方法测定芒果果肉中 CAT 活性。

1.8 数据处理

采用 IBM SPSS 统计软件 22.0 (SPSS Inc., USA) 对所有实验进行统计分析。数据以 3 个或 3 个以上独立实验的平均值 ± 标准差 (SD) 表示。表 (图) 中同一列 (行) 中字母相同表示无显著性差异, 字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 Zein-g-GA 共价物的表征

2.1.1 Zein-g-GA 共价物 FTIR

如图 1 所示, Zein 在 3 427、2 958、1 632 和 1 541 cm^{-1} 处有最大吸收峰, 分别与 O—H 伸缩振动、亚甲基、酰胺 I 带以及酰胺 II 带的振动有关。当 Zein 与 GA 发生共价结合后, 其在 3 427、1 632、1 541 cm^{-1} 处的最大吸收峰分别转移到 3 408、1 655 cm^{-1} 、1 535 cm^{-1} 。以上不同程度的红移或者蓝移表明, Zein 与 GA 共价结合会引起 Zein 二级结构的变化, 其中在酰胺 I 带和酰胺 II 带的变化可能是 Zein 与 GA 之间新形成的 C—N 键所致^[10], 在 Liu 等^[11]使用自由基介导法制备乳铁蛋白-GA 共价物中也出现了类似的情况。此外, C-Zein 相较于 Zein, 其吸收峰从 3 427 cm^{-1} 转移到 3 315 cm^{-1} 、1 541 cm^{-1} 转移到 1 535 cm^{-1} , 这种现象可能是碱处理使 Zein 分子链中谷氨酰胺脱去氨基形成谷氨酸所导致, 这与 Zhang 等^[12]的研究结果一致。

2.1.2 Zein-g-GA 共价物 XRD

XRD 分析可用于分析材料改性前后的晶体结构信息, 利用 X 射线从不同角度照射晶体物质时, 其

光路方向经原子的作用会有规律改变,从而反映出材料的晶体内部结构信息,有助于揭示材料之间的相容性。如图2所示,GA的XRD图谱显示其在14°~30°具有多处尖锐的衍射峰,说明GA是一种有序排序的具有高度结晶的结构;Zein则在10°和21°左右显示出2个较宽的衍射峰,是典型的非晶形衍射峰;但在Zein-g-GA的XRD图谱中,GA的特征峰基本消失,表明GA经过碱处理与玉米醇溶蛋白Zein发生交联后其晶型发生了变化,侧面反映出两者分子间存在相互作用力,并使GA转变为无定性状态。

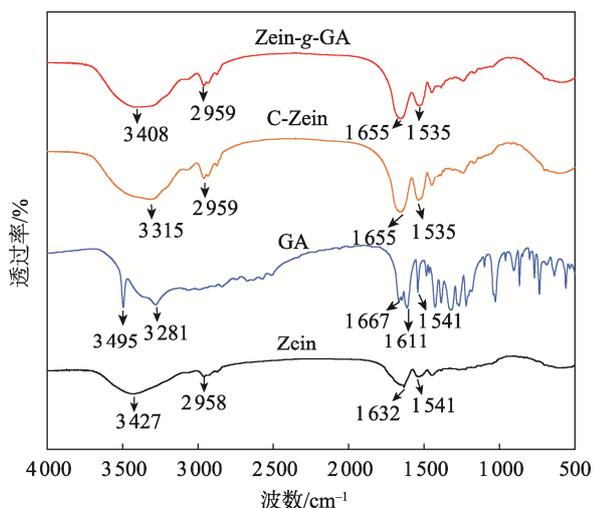


图1 Zein、C-Zein、GA及Zein-g-GA共价物的FTIR图谱
Fig.1 FTIR spectra of Zein, C-Zein, GA and Zein-g-GA covalent compound

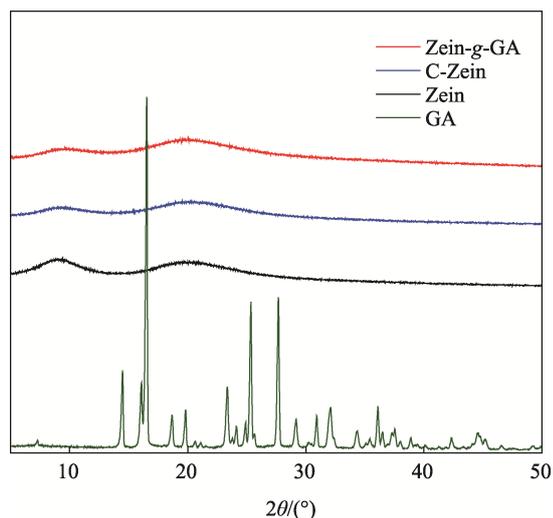


图2 Zein、C-Zein、GA及Zein-g-GA共价物的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of Zein, C-Zein, GA and Zein-g-GA covalent compound

2.1.3 Zein-g-GA 共价物圆二色谱

为进一步研究 Zein-g-GA 共价物分子间的相互作用力,利用圆二色谱分析 Zein 与 GA 共价结合前

后二级结构的变化。如图3所示,Zein和C-Zein的光谱曲线基本一致,表明碱处理没有造成Zein二级结构出现明显变化,同时两者于208nm和223nm处出现明显的负吸收峰,表明样品蛋白的二级结构以 α -螺旋为主^[13]。Zein与GA结合后,样品蛋白的圆二色谱图发生显著变化,表明Zein与GA共价结合会引起Zein二级结构的变化。上述代表 α -螺旋结构含量波长处的负吸收峰明显变小,表明Zein二级结构的变化可能以 α -螺旋结构为主。

表1中,Zein改性前后二级结构含量是对其圆二色谱图进行拟合分析所得出的数据。其中,Zein的二级结构含有35.4%的 α -螺旋、19.1%的 β -螺旋、18.9%的 β -转角以及26.6%的无规则卷曲,与Sun等^[14]研究中Zein的二级结构含量基本相同,也从数据上表明Zein的二级结构确实以 α -螺旋为主;同时,C-Zein在数据上显示出与Zein细微的差别,证实碱处理不会影响Zein二级结构主体的变化。与上述2组相比,Zein-g-GA共价物结构中 α -螺旋的比例下降到24.6%, β -螺旋增加到28.5%,无规则卷曲含量也有所增加,表明外部扰动改变了蛋白分子的表面结构及作用力,使相关结构向 β -螺旋及无规则卷曲等结构转化。综上所述,Zein与GA分子间存在的共价相互作用造成了Zein-g-GA共价物二级结构的变化。

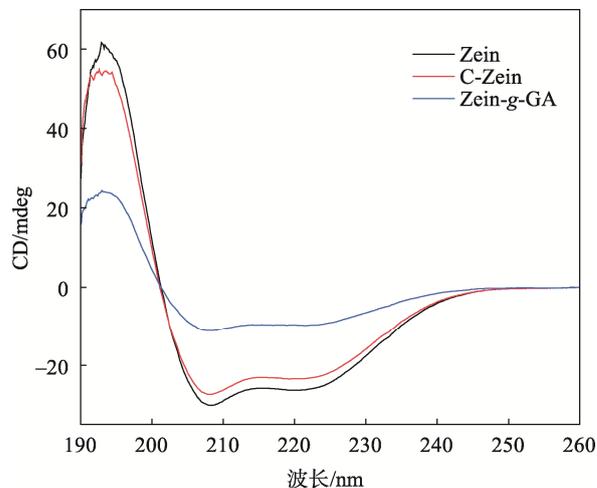


图3 Zein、C-Zein及Zein-g-GA共价物的圆二色谱图
Fig.3 Circular dichroic spectra of Zein, C-Zein, and Zein-g-GA covalent compound

表1 Zein、C-Zein及Zein-g-GA共价物的二级结构含量
Tab.1 Secondary structure fractions of Zein, C-Zein, and Zein-g-GA covalent compound

样品	α -螺旋/ %	β -螺旋/ %	β -转角/ %	无规则卷曲/ %
Zein	35.4	19.1	18.9	26.6
C-Zein	35.1	20.2	18.3	26.4
Zein-g-GA	24.6	28.5	17.4	29.5

2.1.4 Zein-g-GA 共价物 SDS-PAGE

SDS-PAGE 是一种变性聚丙烯酰胺凝胶电泳^[15], 通过对电泳条带的分析, 可初步确定 Zein 与 GA 反应前后其相对分子质量的变化, 并进一步证明两者之间的共价结合。如图 4 所示, 3 组样品电泳条带位置近似, 其中 Zein 和 C-Zein 的条带位置没有明显区别, 表明碱处理不会使 Zein 发生水解, 从而降低其相对分子质量。Zein-g-GA 共价物的条带略微高于其他 2 组, 表明碱处理法能够促使 Zein 与多酚之间发生共价结合, 使得 Zein 相对分子质量增加。Liu 等^[16]在乙醇体系中通过碱处理法制得 Zein 与表没食子儿茶素没食子酸酯的共价物, 其在 SDS-PAGE 图谱中也显示出共价物相对分子质量增加的现象。

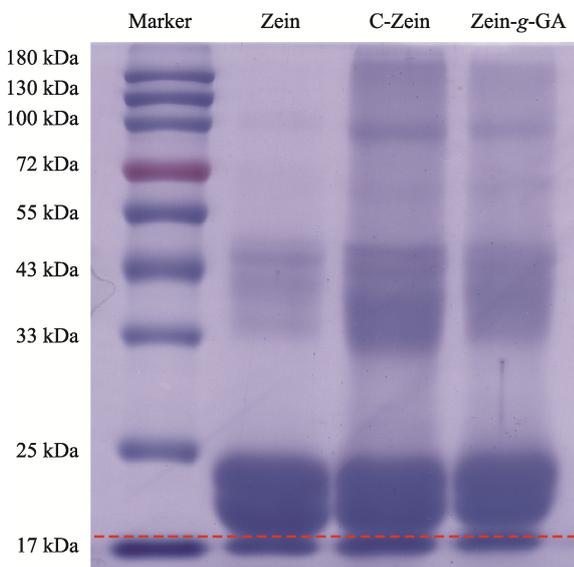


图 4 Zein、C-Zein 及 Zein-g-GA 共价物的 SDS-PAGE 图

Fig.4 SDS-PAGE patterns of Zein, C-Zein, GA and Zein-g-GA covalent compound

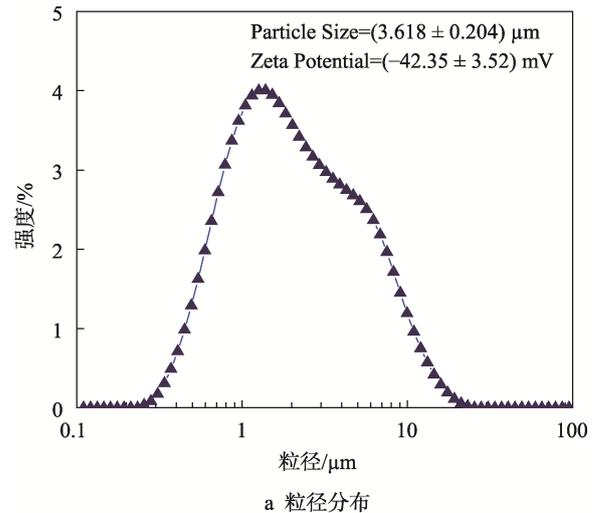
2.2 负载肉桂精油 Pickering 乳液的表征

Pickering 乳液的粒径分布及 Zeta 电位值是衡量其稳定性的重要参数。如图 5a 所示, Pickering 乳液的平均液滴直径为 $3.618 \mu\text{m}$, 主要粒径分布基本呈现单峰状, 表明其液滴尺寸分布相对均匀。此外, Pickering 乳液的 Zeta 电位值为 -42.35 mV , 而相关研究指出, 当 Pickering 乳液电位绝对值 $>30 \text{ mV}$ 时, 便认定其为稳定体系^[17]。图 5b 为 Pickering 乳液的光学显微镜图片, 图中乳液液滴形态均为规则球形, 且完整没有破裂。综上所述, Zein-g-GA 共价物可以作为稳定肉桂精油的载体, 具有应用于食品包装领域的潜力^[18]。

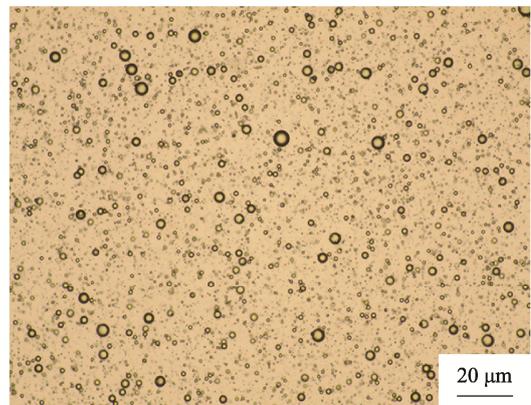
2.3 负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜

2.3.1 复合膜的溶胀率

食品包装材料的溶胀率可以评判其用于食品贮藏



a 粒径分布



b 光学显微镜图

图 5 Pickering 乳液的表征
Fig.5 Characterization of Pickering emulsion

运输时的稳定性和耐久性^[19]。由图 6 可知, 各壳聚糖活性膜在不同食品模拟物中的溶胀率变化较大, 在去离子水和 50%乙醇水溶液中溶胀率较高, 95%乙醇水溶液中溶胀率较低, 表明壳聚糖活性膜亲水性高, 且在水性食品中溶胀程度最大。这是因为基质壳聚糖本身分子链中含有较多亲水基团, 成膜后易吸水发生溶胀^[20]。当肉桂精油 Pickering 乳液被添加至壳聚糖基质中时, 其成膜后于各食品模拟物中溶胀率显著下降, 其中样品 CZ7.5 表现出最低溶胀率, 可能是 Pickering 乳液的负载增强了成膜基质连续相网络结构的强度, 抑制了聚合物分子链的运动, 从而降低了基质成膜后, 在食品模拟物中的溶胀率^[21]。值得注意的是, 样品 CZ15 在 3 种食品模拟物中的溶胀率与其他组均有显著性差异 ($P < 0.05$), 出现这种现象的原因可能是负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜中的孔洞结构对食品模拟物有保留作用, 从而使样品溶胀率增加。其在含水量较高的食品模拟物中(去离子水组和 50%乙醇水溶液组)的溶胀率相比对照组有 3~4 倍提升, 这可能是由于较高含量的乳液更倾向于与成膜基质中疏水基团相结合, 从而使亲水基团暴露在外, 导致其与水分子的结合位点增多, 使得溶胀率增加。

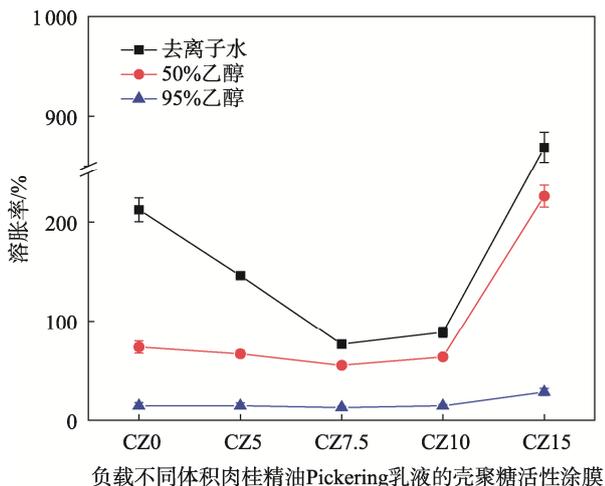


图6 不同壳聚糖活性膜在食品模拟物中的溶胀率
Fig.6 Swelling ratios of different emulsion based chitosan active films in food simulants

2.3.2 复合膜的水接触角

图7为不同壳聚糖活性膜的水接触角。水接触角是评价薄膜表面亲水性和疏水性的关键指标,当水接触角 $\theta < 90^\circ$ 时,薄膜表面以亲水性为主;当 $\theta > 90^\circ$,薄膜表面以疏水性为主^[22]。由图7可知,负载 Pickering 乳液后,活性膜表面疏水性逐渐变强,当负载量超过 7.5 mL 时,活性膜表面又开始向亲水方向转变。但最高的水接触角值为 87.13° (CZ7.5),仍小于 90°,表明活性膜表面以亲水性为主。综上所述,低含量 Pickering 乳液能够改善壳聚糖基质成膜后表面的亲水性,避免易溶胀的问题。

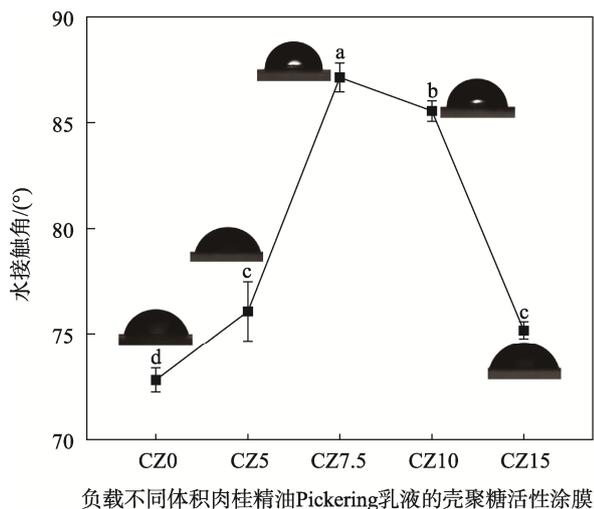


图7 不同壳聚糖活性膜的水接触角
Fig.7 Water contact angles (WCA) of different emulsion based active films

2.3.3 复合膜的抗氧化性能

ABTS 自由基清除率是评价生物活性材料抗氧化性能的重要指标^[23]。如图8所示,对照组 CZ0 拥有

一定的抗氧化能力,这是因为壳聚糖分子链中的氨基和羟基与自由基发生反应。负载 Pickering 乳液后,各浓度梯度壳聚糖活性膜的自由基清除能力都有显著提高 ($P < 0.05$),且自由基清除能力随乳液负载量的增加而提高。当乳液负载量从 5.0 mL 增加至 15.0 mL 时,基质成膜后 ABTS 自由基清除率从 39.84% 提高到 64.00%。壳聚糖活性膜自由基清除率的提高,一方面与 Zein-g-GA 共价物中 GA 有关,相关研究表明,酚酸类物质的抗氧化活性与其分子中酚羟基的数目有关,而 GA 分子中含有 3 个酚羟基,可提供可观的抗氧化能力^[11];另一方面,活性膜负载的肉桂精油中含有超过 70% 的肉桂醛及其他具有抗氧化活性的化合物,可以通过协同作用增强整体的抗氧化能力。因此,肉桂精油和 GA 赋予壳聚糖基质成膜后良好的抗氧化能力,表明其作为包装材料,有保护食品在贮藏运输过程中免受氧化而导致的营养流失及变质的能力。

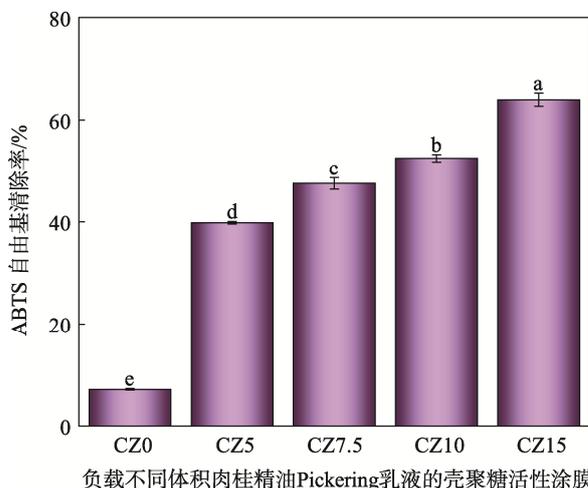


图8 不同壳聚糖活性膜的自由基清除能力
Fig.8 ABTS scavenging activity of different emulsion based active films

2.4 负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜对芒果的保鲜效果

2.4.1 外观

将所有不同涂膜处理组的芒果置于温度为 25 °C、相对湿度为 75% 的环境下贮藏 10 d,不同贮藏时间芒果的外观变化如图9所示。从图9中可以看出,在贮藏初期,所有处理组的芒果表皮均为黄绿色,没有明显的机器损伤及病虫害侵袭。CK 组随着贮藏时间的延长,果实的表皮逐渐转为黄色,在第 8 天时,芒果的表皮出现明显的黑色斑点,同时伴有略微的皱缩失水现象;到第 10 天,部分芒果的表面出现不同程度的黑斑,表明未涂膜的芒果已遭受微生物的侵袭。CS 组的果实在第 8 天时表面只是出现少量褐色色斑,在第 10 天时褐色色斑扩大,但没有出现黑色的斑点,表明 CS 组芒果也受到外界环境的影响,果

实品质正在下降。CZ 组的果实在整个贮藏周期, 除表皮颜色稍微转黄以外, 果实表面无明显的皱缩, 也没有出现褐色斑点或黑斑等裂变特征。结果表明, 负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜能够起到物理阻隔的作用, 有效抑制外界微生物环境对芒果的影响, 同时延缓芒果果实的成熟, 防止其在采后贮藏过程中出现失水和腐烂的情况。

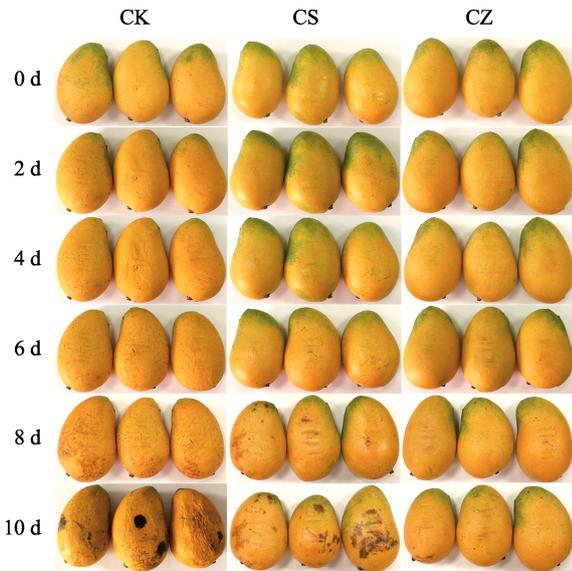


图 9 不同涂膜处理对芒果贮藏期间外观的影响
Fig.9 Effects of different coating treatments on appearance of mangoes during storage

2.4.2 失重率

芒果果实的失重率直接影响果实的商品价值。不同涂膜处理组芒果贮藏期间失重率的变化如图 10 所示。由图 10 可知, 各处理组芒果随着贮藏时间的延长, 果实的失重率逐渐增加, 但 CZ 组在第 2 天便与 CK 组在失重率上出现了显著性差异 ($P<0.05$), 其失重率明显低于 CK 组, 且整个贮藏期均保持相对较低的失重率, 与 Xiao 等^[24]得出的结论相同。贮藏第 10 天, 3 组样品果实的失重率均达到高峰, 其中 CK 组为 15.36%、CS 组为 1.46%、CZ 组为 11.47%, 此时 CZ 组的失重率最低, 且相比其他 2 组出现显著性降低 ($P<0.05$), 这主要因为负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜具有良好的气体阻隔能力, 可以阻止果实水分的流失。因此, 使用负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜处理能够有效降低芒果采后贮藏期间的失重率, 在保持其品质的同时延长果实的货架期。

2.4.3 硬度

果实硬度是衡量果实成熟度和贮藏品质的重要指标之一, 可反映果肉抗压力的强弱, 抗压力越强, 果实硬度越大。由图 11 可知, 3 组处理的芒果果实硬度在贮藏期间均呈现下降的趋势, 但涂膜处理 (CS 组和 CZ 组) 的果实硬度显著高于 CK 组 ($P<0.05$)。

在 10 d 的贮藏过程中, CK 组果实硬度从 10.28 N 降到 4.26 N, CS 组降到 4.56 N, 而 CZ 组果实的硬度仍可达到 6.09 N。其中, CZ 组的果实硬度相比 CK 组和 CS 组分别高出 42.96%和 33.55%。这可能是由于负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜具有良好的气体阻隔性能, 使芒果的呼吸作用减弱, 进而抑制了果皮、果肉中水解酶的活性, 减缓了芒果软化的过程; 也可能是通过抑制果实内部水分的流失, 维持芒果采后贮藏期间果实的硬度^[9]。此外, 肉桂精油中活性成分肉桂醛也具有抑制酶活的功能, Carvalho 等^[25]研究发现, 负载肉桂醛的 CS 涂膜保鲜液能够通过降低甜瓜相关水解酶的活性, 达到维持甜瓜在贮藏期间硬度的目的。因此, 肉桂精油 Pickering 乳液与壳聚糖混合制备的负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜, 可以有效抑制芒果果实采后贮藏期间硬度的下降。

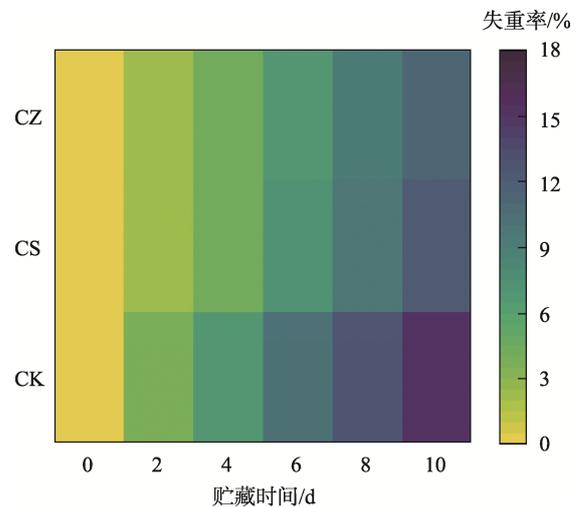


图 10 不同涂膜处理对芒果失重率的影响
Fig.10 Weight loss of mangoes subject to different coating treatments

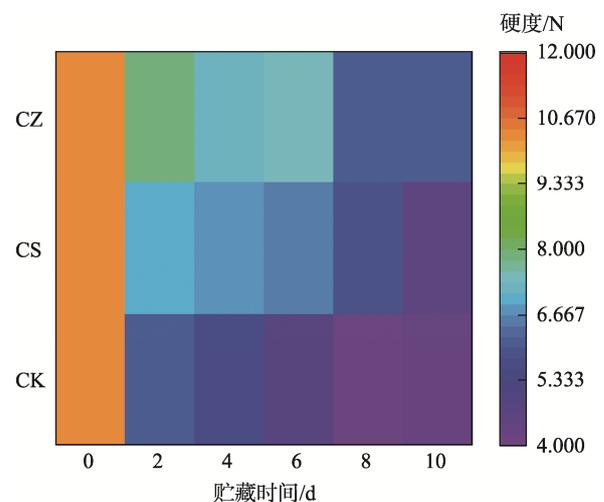


图 11 不同涂膜处理对芒果硬度的影响
Fig.11 Firmness of mangoes subject to different coating treatments

2.4.4 pH值

芒果的酸度主要受品种和成熟度的影响,芒果果肉的pH值可以在一定程度上反映其内部有机酸、维生素C等物质在贮藏期间的变化情况,而柠檬酸和苹果酸是芒果中主要的有机酸。如图12所示,在10d的贮藏期间,3组样品芒果果肉pH值都呈现逐渐上升的趋势,其中CK组的变化较大,果肉的pH值从3.38升到5.13,表明CK组芒果果肉中的有机酸和维生素C可能由于呼吸代谢而被消耗。CS组和CZ组芒果果肉的pH值在整个贮藏期间基本维持在较低水平,贮藏10d时pH值最低,为3.93,表明负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜处理能够有效延缓芒果在贮藏过程中有机酸类物质的消耗。

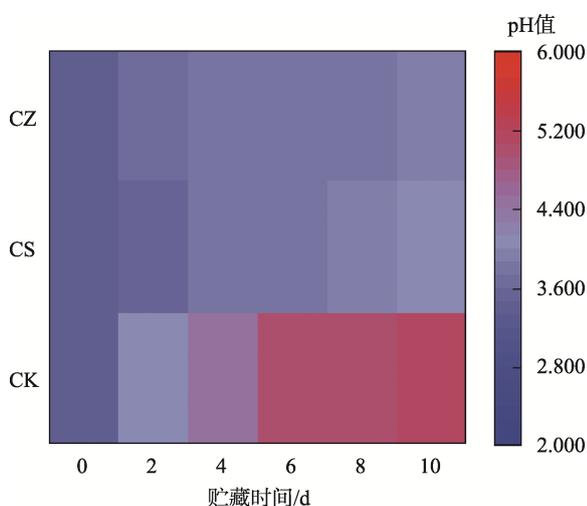


图12 不同涂膜处理对芒果pH值的影响
Fig.12 pH value of mangoes subject to different coating treatments

2.4.5 TSS

TSS是指果实中能够溶解于水的物质,主要包括糖类、有机酸、维生素等,是衡量果实成熟度和品质的重要指标^[26]。在芒果贮藏过程中,随着贮藏时间的延长,芒果的TSS含量会逐渐增加。这是因为芒果在贮藏过程中会发生一系列生化反应,导致糖类、有机酸等成分积累,从而提高TSS的含量。如图13所示,在贮藏期间,所有采后芒果果肉中TSS含量随时间的延长呈现出上升的趋势,其中CZ组果肉的TSS含量上升趋势最为缓慢,在10d的贮藏过程中仅从9.93%上升到15.46%,表明负载乳液作物活性涂膜材料能有效抑制芒果采后的成熟过程,与Yang等^[4]使用负载芥末精油的壳聚糖基涂膜体系在芒果保鲜中得出的结论相同。综上所述,肉桂精油 Pickering 乳液活性涂膜具有作为良好的涂膜材料应用于芒果采后保鲜的潜力。

2.4.6 呼吸强度

芒果属呼吸跃变型果实,采后在常温条件下可快

速成熟,之后启动衰老并引发品质劣变。如图14所示,CK组在贮藏第2天时出现了呼吸高峰,而涂膜处理组表现出较低的呼吸强度值。这是因为涂膜拥有良好的气体阻隔性能,可以抑制果实与外界之间的气体交换,从而改善果实内部气氛环境,达到与气调保鲜类似的效果。在贮藏第4天时,CZ组出现了呼吸高峰,与对照组相比推迟了2d,表明涂膜处理能够减缓果实的呼吸强度,延长其货架期。此外,CZ组的果实在整个贮藏周期的呼吸强度均低于CK组,表明负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜作为涂膜包装材料,对抑制采后水果的呼吸强度具有重要的作用。

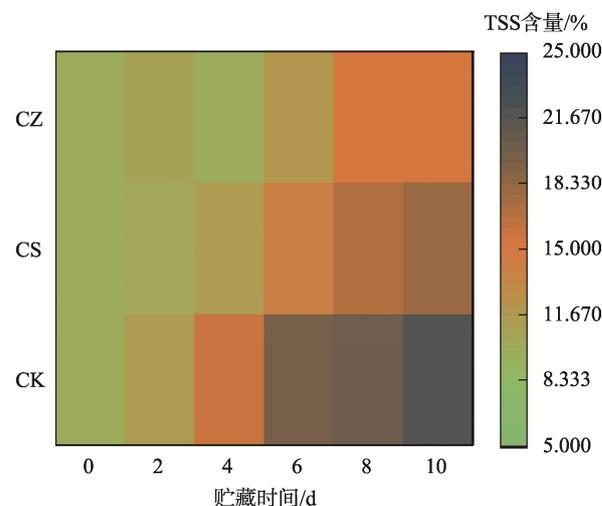


图13 不同涂膜处理对芒果TSS含量的影响
Fig.13 TSS content of mangoes subject to different coating treatments

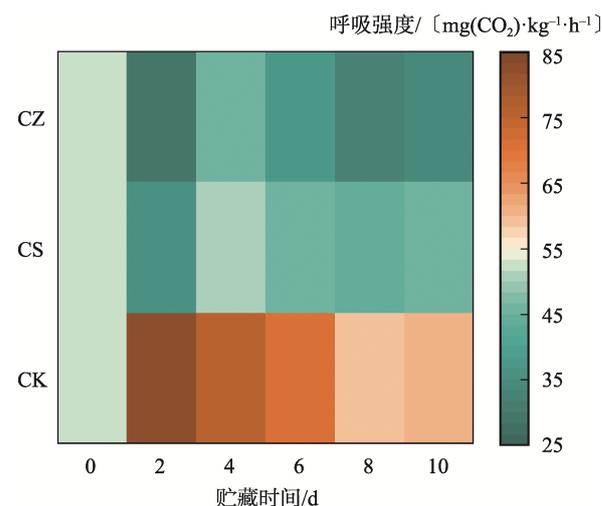


图14 不同涂膜处理对芒果呼吸强度的影响
Fig.14 Respiration intensity of mangoes subject to different coating treatments

2.4.7 MDA含量

MDA是膜脂过氧化分解的产物,MDA的大量积累表明细胞膜的完整性降低,使果实的病害进一步加

重。果实中 MDA 的含量可反映细胞膜脂过氧化程度, 也间接反映了细胞的损伤程度, MDA 含量升高表明果实组织内部发生了包括褐变在内的一系列生理生化反应。如图 15 所示, 芒果在整个贮藏期间的 MDA 含量均呈现出不同程度的增加, 表明在贮藏期间, 各组果实都发生了膜脂过氧化。贮藏第 10 天时, CK 组的 MDA 含量最高, 为 11.75 nmol/g; CS 组为 9.81 nmol/g; CZ 组最低, 为 7.67 nmol/g。上述研究结果表明, 负载肉桂精油 Pickering 乳液的壳聚糖涂膜液能够有效抑制芒果采后贮藏期间果实细胞中 MDA 的积累, 减轻果实机体细胞受氧化损伤的程度, 这可能与负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜具有抑菌性能有关。

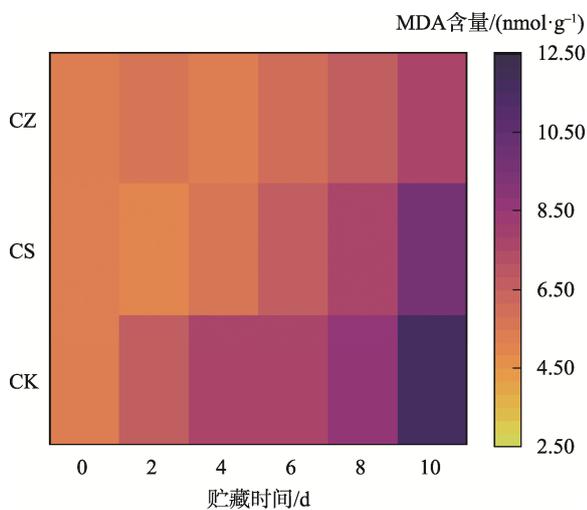


图 15 不同涂膜处理对芒果 MDA 含量的影响
Fig.15 MDA content of mangoes subject to different coating treatments

2.4.8 SOD 活性

SOD 是植物细胞中一种有效的酶促抗氧化防御系统, 主要用于对抗自由基造成的氧化损伤, 消除生物体新陈代谢过程中产生的有害物质。由图 16 可知, 不同处理组芒果果肉中 SOD 活性在贮藏前 6 d 均保持相对平稳。但在贮藏末期时, 各处理组中 SOD 活性出现下降趋势, 之后又逐渐增加, 其中 CZ 组芒果果实中 SOD 活性于第 10 天达到高峰, 为 98.31 U/mL, 显著高于其他处理组, 这与 Xiao 等^[24]将负载肉桂醛的壳聚糖-Zein-纳米纤维素复合膜应用于芒果采后保鲜中, 测量获得芒果贮藏期间 SOD 活性变化曲线相似。此外, SOD 的活性与 MDA 含量也有一定联系, 因为 SOD 的活性间接反映了机体清除氧自由基的能力, 而 MDA 含量又间接反映了机体细胞受自由基攻击的严重程度。SOD 活性最高的 CZ 组, 其 MDA 曲线斜率相较其他 2 组平缓的同时, MDA 含量也最低。这表明负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜可通过提高芒果果实机体的抗氧化酶活性, 有效抵抗氧自由基对细胞组织的破坏, 延长果实的贮藏期。

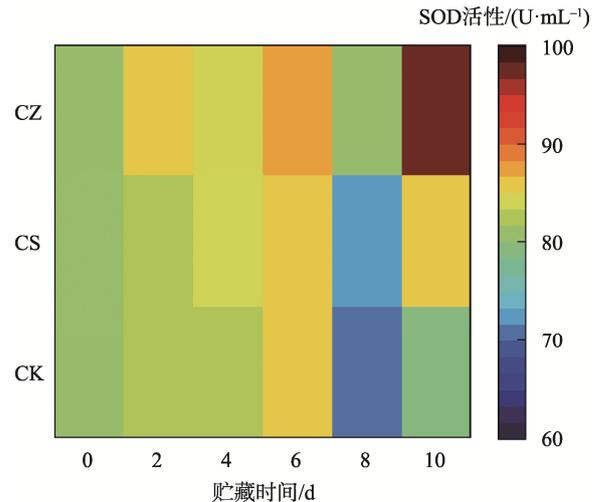


图 16 不同涂膜处理对芒果 SOD 活性的影响
Fig.16 SOD activity of mangoes subject to different coating treatments

2.4.9 CAT 活性

CAT 是生物氧化过程中重要的抗氧化酶, 能有效清除各种活性氧基团, 防止细胞膜系统的损坏, 是生物防御体系的关键酶之一, 为机体提供了抗氧化防御机理。如图 17 所示, 各处理组采后芒果果肉中 CAT 活性均呈现先上升后下降的趋势, 其中 CK 组峰值出现在第 2 天, 为 38.78 $\mu\text{mol}/(\text{min}\cdot\text{g})$, CS 组和 CZ 组峰值都在第 4 天出现, 分别为 61.24 和 96.17 $\mu\text{mol}/(\text{min}\cdot\text{g})$ 。另外, 研究发现果实体内 CAT 活性峰值的出现与各处理组芒果呼吸高峰期出现的时间基本一致, 这主要因为果实呼吸高峰的出现导致机体 H_2O_2 含量增高, 从而激发 CAT 活性以应对果实体内 H_2O_2 引起的氧化损伤的应激反应。此外, CZ 组芒果果肉中 CAT 活性在整个贮藏周期内都显著高于其他 2 个处理组, 表明负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜能够强化芒果机体的酶促抗氧化系统, 保持芒果采后贮藏品质。

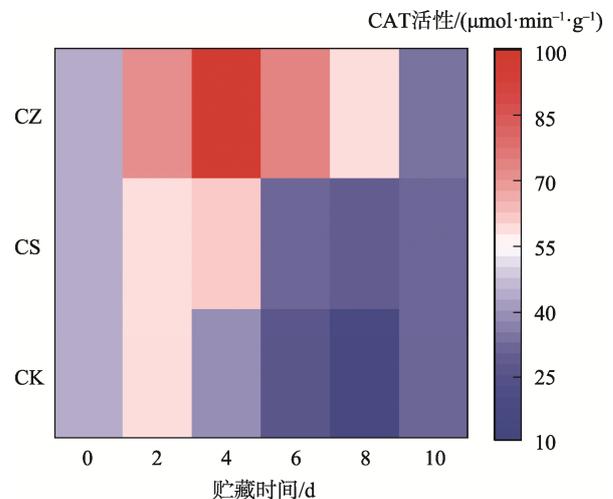


图 17 不同涂膜处理对芒果 CAT 活性的影响
Fig.17 CAT activity of mangoes subject to different coating treatments

3 结语

本研究使用碱处理法制备 Zein-g-GA 共价物, 以其作稳定肉桂精油的乳化剂, 制备负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜, 并将其应用于芒果采后贮藏保鲜。结果表明, Zein 与 GA 共价交联的机制是 GA 在碱性条件下被氧化形成的醌与 Zein 中游离的氨基基团之间形成的 C—N 键。共价交联后 Zein 相对分子质量提高, 二级结构也出现变化。此外, 以 Zein-g-GA 为乳化剂制备得到的肉桂精油 Pickering 乳液粒径分布均匀。负载肉桂精油 Pickering 乳液壳聚糖活性涂膜通过在芒果果实表面形成一层气体阻隔性良好的薄膜, 减少了果实贮藏期间的水分流失, 抑制了机体的呼吸代谢, 从而降低果实的失重率及其中 TSS 的含量, 同时提高抗氧化酶活性, 降低 MDA 的积累, 减少膜脂氧化损伤, 保持芒果采后贮藏品质, 延长其货架期。本研究引入 Pickering 乳液作为肉桂精油的负载体系, 使用 GA 对 Zein 进行修饰改性以提高其在 Pickering 乳液两相界面之间的稳定性, 并赋予其一定的抗氧化活性, 为制备新型绿色乳液活性膜提供理论依据。但是利用改性 Zein 稳定植物精油 Pickering 乳液的机制和乳液贮藏的稳定性, 以及壳聚糖活性包装膜调控并激发芒果体内酶活性的机制, 还有待深入研究。

参考文献:

- [1] OLUNUSI S O, RAMLI N H, FATMAWATI A, et al. Revolutionizing Tropical Fruits Preservation: Emerging Edible Coating Technologies[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 264: 130682.
- [2] FLÓREZ M, GUERRA-RODRÍGUEZ E, CAZÓN P, et al. Chitosan for Food Packaging: Recent Advances in Active and Intelligent Films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 124: 107328.
- [3] CHEN Y, LIU Y, DONG Q F, et al. Application of Functionalized Chitosan in Food: A Review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 235: 123716.
- [4] YANG Z M, GUAN C, ZHOU C, et al. Amphiphilic Chitosan/Carboxymethyl Gellan Gum Composite Films Enriched with Mustard Essential Oil for Mango Preservation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 300: 120290.
- [5] PAN Q Y, ZHOU C, YANG Z M, et al. Preparation and Characterization of Functionalized Chitosan/Polyvinyl Alcohol Composite Films Incorporated with Cinnamon Essential Oil as an Active Packaging Material[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 235: 123914.
- [6] XU Y N, WEI Z H, XUE C H. Pickering Emulsions Stabilized by Zein-Gallic Acid Composite Nanoparticles: Impact of Covalent or Non-Covalent Interactions on Storage Stability, Lipid Oxidation and Digestibility[J]. *Food Chemistry*, 2023, 408: 135254.
- [7] MORAIS D F P R, PESSATO T B, RODRIGUES E, et al. Whey Protein and Phenolic Compound Complexation: Effects on Antioxidant Capacity before and after in Vitro Digestion[J]. *Food Research International*, 2020, 133: 109104.
- [8] LI Z, JIANG X X, HUANG H, et al. Chitosan/Zein Films Incorporated with Essential Oil Nanoparticles and Nanoemulsions: Similarities and Differences[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 208: 983-994.
- [9] WANG T, YANG Z K, ZHANG C C, et al. Chitosan-Cinnamon Essential Oil/Sodium Alginate-TiO₂ Bilayer Films with Enhanced Bioactive Retention Property: Application for Mango Preservation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 222: 2843-2854.
- [10] QUAN T H, BENJAKUL S, SAE-LEAW T, et al. Protein-Polyphenol Conjugates: Antioxidant Property, Functionalities and Their Applications[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 91: 507-517.
- [11] LIU F G, SUN C X, YANG W, et al. Structural Characterization and Functional Evaluation of Lactoferrin-Polyphenol Conjugates Formed by Free-Radical Graft Copolymerization[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(20): 15641-15651.
- [12] ZHANG B C, LUO Y C, WANG Q. Effect of Acid and Base Treatments on Structural, Rheological, and Antioxidant Properties of A-Zein[J]. *Food Chemistry*, 2011, 124(1): 210-220.
- [13] SELLING G W, HAMAKER S A H, SESSA D J. Effect of Solvent and Temperature on Secondary and Tertiary Structure of Zein by Circular Dichroism[J]. *Cereal Chemistry*, 2007, 84(3): 265-270.
- [14] SUN C X, DAI L, GAO Y X. Interaction and Formation Mechanism of Binary Complex between Zein and Propylene Glycol Alginate[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 1638-1649.
- [15] SHARMA N, SHARMA R, RAJPUT Y S, et al. Separation Methods for Milk Proteins on Polyacrylamide Gel Electrophoresis: Critical Analysis and Options for Better Resolution[J]. *International Dairy Journal*, 2021, 114: 104920.

- [16] LIU F G, MA C C, MCCLEMENTS D J, et al. A Comparative Study of Covalent and Non-Covalent Interactions between Zein and Polyphenols in Ethanol-Water Solution[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 63: 625-634.
- [17] NIROULA A, GAMOT T D, OOI C W, et al. Biomolecule-Based Pickering Food Emulsions: Intrinsic Components of Food Matrix, Recent Trends and Prospects[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 112: 106303.
- [18] JIANG L W, LIU F Y, WANG F H, et al. Development and Characterization of Zein-Based Active Packaging Films Containing Catechin Loaded β -Cyclodextrin Metal-Organic Frameworks[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, 31: 100810.
- [19] SID S, MOR R S, KISHORE A, et al. Bio-Sourced Polymers as Alternatives to Conventional Food Packaging Materials: A Review[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2021, 115: 87-104.
- [20] KUMAR D, KUMAR P, PANDEY J. Binary Grafted Chitosan Film: Synthesis, Characterization, Antibacterial Activity and Prospects for Food Packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 115: 341-348.
- [21] LIAN H, SHI J Y, ZHANG X Y, et al. Effect of the Added Polysaccharide on the Release of Thyme Essential Oil and Structure Properties of Chitosan Based Film[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 23: 100467.
- [22] DOU L X, LI B F, ZHANG K, et al. Physical Properties and Antioxidant Activity of Gelatin-Sodium Alginate Edible Films with Tea Polyphenols[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 118: 1377-1383.
- [23] RIAZ A, LEI S C, AKHTAR H M S, et al. Preparation and Characterization of Chitosan-Based Antimicrobial Active Food Packaging Film Incorporated with Apple Peel Polyphenols[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 114: 547-555.
- [24] XIAO J Q, GU C Q, ZHU D X, et al. Development and Characterization of an Edible Chitosan/Zein-Cinnamaldehyde Nano-Cellulose Composite Film and Its Effects on Mango Quality during Storage[J]. *LWT*, 2021, 140: 110809.
- [25] CARVALHO R L, CABRAL M F, GERMANO T A, et al. Chitosan Coating with Trans-Cinnamaldehyde Improves Structural Integrity and Antioxidant Metabolism of Fresh-Cut Melon[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2016, 113: 29-39.
- [26] SRIPONG K, JITAREERAT P, TSUYUMU S, et al. Combined Treatment with Hot Water and UV-C Elicits Disease Resistance Against Anthracnose and Improves the Quality of Harvested Mangoes[J]. *Crop Protection*, 2015, 77: 1-8.