

## 装载 $\beta$ -乳球蛋白纳米颗粒的海藻酸钠三层复合膜构建及特性

樊文婷, 李康静, 宋婕, 姜紫茵, 许浩田, 朱俊向, 吴昊

### Construction and Properties of Alginate-based Trilayer Composite Film Loaded with $\beta$ -Lactoglobulin Nanoparticles

FAN Wenting, LI Kangjing, SONG Jie, JIANG Zihan, XU Haotian, ZHU Junxiang, and WU Hao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022070353>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 氧化锌纳米颗粒-海藻酸钠/壳聚糖双层复合膜的制备及特性

Preparation and Properties of Zinc Oxide Nanoparticles-Alginate/Chitosan Bilayer Composite Film

食品工业科技. 2021, 42(9): 214-220 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020010144>

#### 海藻酸钠/田菁胶复合膜的性能研究与表征

Performance Research and Characterization of Sodium Alginate/Sesbania Gum Composite Film

食品工业科技. 2021, 42(5): 211-215 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020070160>

#### 三赞胶-海藻酸钠可食用复合膜的制备及性能

Preparation and Properties of Sanxan/Sodium Alginate Edible Composite Film

食品工业科技. 2021, 42(19): 255-260 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021030219>

#### 交联体系对海藻酸钠/印度树胶复合膜性能的影响

Effect of Cross-linking System on Properties of Sodium Alginate/Gum Ghatti Blend Film

食品工业科技. 2020, 41(17): 219-224,278 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.17.036>

#### 明胶 $\alpha$ 亚基和美拉德反应对明胶-海藻酸钠复合膜性质的影响

Effects of gelatin  $\alpha$  subunits and maillard reaction on the properties of gelatin-sodium alginate blend films

食品工业科技. 2017(11): 61-64 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.11.003>

#### 聚乙烯醇/壳聚糖/芒果皮提取物复合膜的制备与表征

Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol/Chitosan/Mango Peel Extract Composite Film

食品工业科技. 2021, 42(12): 95-102 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021010198>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

樊文婷, 李康静, 宋婕, 等. 装载  $\beta$ -乳球蛋白纳米颗粒的海藻酸钠三层复合膜构建及特性 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(13): 45-52.  
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022070353  
FAN Wenting, LI Kangjing, SONG Jie, et al. Construction and Properties of Alginate-based Trilayer Composite Film Loaded with  $\beta$ -Lactoglobulin Nanoparticles[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(13): 45-52. (in Chinese with English abstract).  
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022070353

· 研究与探讨 ·

# 装载 $\beta$ -乳球蛋白纳米颗粒的海藻酸钠 三层复合膜构建及特性

樊文婷<sup>1</sup>, 李康静<sup>1</sup>, 宋 婕<sup>1</sup>, 姜紫茵<sup>1</sup>, 许浩田<sup>1</sup>, 朱俊向<sup>1,2</sup>, 吴 昊<sup>1,2,\*</sup>  
(1. 青岛农业大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266109;  
2. 青岛特种食品研究院, 山东青岛 266109)

**摘要:** 本文基于层层组装法构建载有  $\beta$ -乳球蛋白纳米颗粒的海藻酸钠-聚乙烯吡咯烷酮-海藻酸钠三层复合膜。通过调节环境 pH 和温度, 同时联合芹菜素配体, 诱导  $\beta$ -乳球蛋白形成纳米颗粒。利用粒径、多分散性和 Zeta 电位表征, 研究  $\beta$ -乳球蛋白纳米颗粒的形成规律和贮藏稳定性。然后, 将  $\beta$ -乳球蛋白纳米颗粒装载到海藻酸钠-聚乙烯吡咯烷酮-海藻酸钠三层复合膜中, 研究纳米载量对膜机械特性、透过特性、光学特性和热特性的影响。结果表明: 调整环境 pH 为 7.1, 加热温度为 75 °C, 在蛋白/配体摩尔比 1:8 条件下可得到稳定性较好的  $\beta$ -乳球蛋白纳米颗粒。该纳米颗粒以 0.2 mg/mL 和 0.3 mg/mL 浓度添加到三层复合膜中时, 薄膜的机械特性和水蒸气阻隔性均有明显提升。此外,  $\beta$ -乳球蛋白纳米颗粒的加入还改善了三层复合膜的透光性和热稳定性。综上, 装载  $\beta$ -乳球蛋白纳米颗粒的海藻酸钠三层复合膜具有良好的包装特性和应用潜力。

**关键词:** 海藻酸钠, 聚乙烯吡咯烷酮,  $\beta$ -乳球蛋白, 纳米颗粒, 层层组装, 复合膜

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)13-0045-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022070353



本文网刊:

## Construction and Properties of Alginate-based Trilayer Composite Film Loaded with $\beta$ -Lactoglobulin Nanoparticles

FAN Wenting<sup>1</sup>, LI Kangjing<sup>1</sup>, SONG Jie<sup>1</sup>, JIANG Zihan<sup>1</sup>, XU Haotian<sup>1</sup>, ZHU Junxiang<sup>1,2</sup>, WU Hao<sup>1,2,\*</sup>  
(1. College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China;  
2. Qingdao Special Food Research Institute, Qingdao 266109, China)

**Abstract:** In this work, a trilayer composite film of alginate-polyvinylpyrrolidone-alginate loaded with  $\beta$ -lactoglobulin nanoparticles was prepared based on the layer-by-layer assembly. The formation of  $\beta$ -lactoglobulin nanoparticles was induced by adjusting the ambient pH and temperature in combination with binding apigenin. The formation pattern and storage stability of  $\beta$ -lactoglobulin nanoparticles were investigated by particle size, polydispersity and Zeta potential. Then, the  $\beta$ -lactoglobulin nanoparticles were loaded into sodium alginate-polyvinylpyrrolidone-sodium alginate trilayer composite film to investigate the effects of nano-loading on the mechanical, transmission, optical and thermal properties of the film. The results showed that  $\beta$ -lactoglobulin nanoparticles with good stability could be obtained by adjusting the ambient pH to 7.1 and heating the temperature to 75 °C under the protein/ligand molar ratio of 1:8. The mechanical properties and water vapor barrier of the films were significantly improved when the nanoparticles were added to the trilayer composite films at concentrations of 0.2 and 0.3 mg/mL. Moreover, the addition of  $\beta$ -lactoglobulin nanoparticles improved the light transmittance and thermal stability of the trilayer composite film. In conclusion, the trilayer composite film made of alginate

收稿日期: 2022-08-02

基金项目: 山东省高等学校国家级大学生创新创业训练计划项目 (202110435082); 山东省自然科学基金 (ZR2020MC213, ZR2020QC242); 青岛农业大学高层次人才科研基金 (6651120039)。

作者简介: 樊文婷 (2001-), 女, 本科, 研究方向: 农产品包装保鲜, E-mail: fan0419wenting@163.com。

\* 通信作者: 吴昊 (1981-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 农产品加工及贮藏, E-mail: wuhaoqau@163.com。

loaded with  $\beta$ -lactoglobulin nanoparticles exhibited good packaging properties and high application potential.

**Key words:** alginate; polyvinylpyrrolidone;  $\beta$ -lactoglobulin; nanoparticles; layer-by-layer assembly; composite film

海藻酸钠(Sodium alginate, SA)和聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl pyrrolidone, PVP)是两种具有良好成膜性的生物可降解高分子材料,在绿色包装行业具有广泛的应用前景<sup>[1-2]</sup>。然而,SA和PVP薄膜机械特性和阻隔性较差,导致它们在成膜包装应用时受到一定限制。层层组装是近年来一种新兴制膜方法。该技术利用交替沉积原理,将两种及以上高分子材料通过静电、氢键、交联、主客体识别等作用力在特定基底上逐层结合,最终形成多层薄膜,有效解决高分子材料原始性能较差的缺点,将它们的优势互补<sup>[3]</sup>。除了层层组装,还可以利用纳米颗粒与高分子形成纳米复合材料来改善薄膜的包装特性。这些颗粒由于尺度降为纳米级,表现出纳米材料的表面效应、体积效应和量子尺寸效应。将它们作为填料加入高分子薄膜中,能很好弥补膜本身机械特性、阻隔性差的缺陷<sup>[4]</sup>。因此,层层组装与纳米复合的联合为SA和PVP薄膜包装特性的改善提供了新的思路。

在食品包装领域,目前常用的纳米颗粒是二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )等无机非金属或金属纳米颗粒<sup>[5]</sup>。虽然它们是规定可使用的食品添加剂,但考虑到它们潜在的慢性毒理学效应对人体肠道菌群的不明危害<sup>[6-7]</sup>,使用基于蛋白质的食品级纳米颗粒则是一种更好的选择。可食用蛋白质可通过自组装、去溶剂化、热凝胶、离子交联等方法形成纳米颗粒<sup>[8-9]</sup>,已被报道用于生物高分子薄膜的强化。例如,Li等<sup>[10]</sup>使用反溶剂法制备的花生蛋白纳米颗粒,改善了玉米淀粉薄膜的机械特性、水蒸气阻隔性和热特性。Zhang等<sup>[11]</sup>发现掺入玉米醇溶蛋白-芦丁复合纳米颗粒可改善玉米淀粉膜的抗氧化性以及机械特性。 $\beta$ -乳球蛋白( $\beta$ -Lactoglobulin,  $\beta$ -Lg)是一种广泛存在于反刍动物乳糜中的天然载体蛋白,近年来,学者们研究表明, $\beta$ -Lg在虾青素、花青素、表儿茶素没食子酸酯等小分子配体的结合作用下可以形成纳米组装体<sup>[12-14]</sup>。课题组前期也发现<sup>[15]</sup>, $\beta$ -Lg纳米颗粒可通过结合芹菜素来制备,此过程无需高能设备和化学交联剂,安全性更高。此外, $\beta$ -Lg借助调节环境pH和温度,诱导蛋白质构象发生变化,增强蛋白质-蛋白质分子之间相互作用,进而产生更加稳定的纳米颗粒<sup>[16-17]</sup>。然而,目前关于 $\beta$ -Lg纳米颗粒多集中在活性递送方面,关于其作为纳米材料对高分子薄膜特性的影响报道较少,需要进一步研究。

因此,本文基于课题组前期工作<sup>[15]</sup>,改变环境pH和加热温度,同时调节配体结合摩尔比,制备 $\beta$ -Lg纳米颗粒,研究以上因素对 $\beta$ -Lg纳米颗粒形成和贮藏稳定性的影响,并将 $\beta$ -Lg纳米颗粒装载到SA和PVP层层组装形成的三层膜中,研究纳米颗粒载量对复合膜相关特性的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

$\beta$ -Lg 纯度>90%,北京索莱宝科技有限公司;芹菜素 纯度>98%,上海麦克林生化有限公司;无水乙醇 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;海藻酸钠 分析纯,天津大茂化学试剂厂;聚乙烯吡咯烷酮 分析纯,北京索莱宝科技有限公司。

Alpha 1-2Ldplus 真空冷冻干燥机 德国 Christ 公司;HWCL-3 集热式水浴锅 成都蓝舰科技有限公司;ZEN3690 纳米激光粒度分析仪 英国 Malvern 公司;5565 万能拉伸仪 美国 Instron 公司;SPX-250 恒温恒湿箱 上海博迅实业有限公司;TU-1810 紫外可见分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司;TGA2(SF) 热重分析仪 美国 Mettler Toledo 公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 $\beta$ -Lg 纳米颗粒的制备

1.2.1.1 pH 对纳米颗粒制备的影响 参考 Simões 等和课题组前期研究<sup>[15, 17]</sup>,使用磷酸盐缓冲液(0.1 mol/L)分别配制 pH 为 2.6、6.2、7.1、8.2 的  $\beta$ -Lg 溶液(25.7  $\mu\text{mol/L}$ ),75  $^{\circ}\text{C}$  水浴 30 min,在 300 r/min 下边搅拌边逐滴加入芹菜素溶液,溶液中  $\beta$ -Lg 与芹菜素摩尔比为 1:4,反应 1 min 后,迅速放入 25  $^{\circ}\text{C}$  水浴中冷却 3 h,超低温冰箱-80  $^{\circ}\text{C}$  放置 10 h,真空冷冻干燥 96 h 得到  $\beta$ -Lg 纳米颗粒。

1.2.1.2 加热温度对纳米颗粒制备的影响 使用磷酸盐缓冲液(0.1 mol/L)配制 pH 为 7.1 的  $\beta$ -Lg 溶液(25.7  $\mu\text{mol/L}$ ),分别在 55、65、75、85  $^{\circ}\text{C}$  下保温 30 min,在 300 r/min 下边搅拌边逐滴加入芹菜素溶液,溶液中  $\beta$ -Lg 与芹菜素摩尔比为 1:4,反应 1 min 后,迅速放入 25  $^{\circ}\text{C}$  水浴中冷却 3 h,超低温冰箱-80  $^{\circ}\text{C}$  放置 10 h,真空冷冻干燥 96 h 得到  $\beta$ -Lg 纳米颗粒。

#### 1.2.1.3 $\beta$ -Lg/芹菜素摩尔比对纳米颗粒制备的影响

使用磷酸盐缓冲液(0.1 mol/L)配制 pH 为 7.1 的  $\beta$ -Lg 溶液(25.7  $\mu\text{mol/L}$ ),放入 75  $^{\circ}\text{C}$  水浴锅中保温 30 min,在 300 r/min 下边搅拌边加入等体积不同浓度的芹菜素溶液,最终溶液中  $\beta$ -Lg 与芹菜素摩尔比分别为 1:2、1:4、1:8、1:16。反应 1 min 后,迅速放入 25  $^{\circ}\text{C}$  水浴中冷却 3 h,超低温冰箱-80  $^{\circ}\text{C}$  放置 10 h,真空冷冻干燥 96 h 得到  $\beta$ -Lg 纳米颗粒。

#### 1.2.2 $\beta$ -Lg 纳米颗粒粒径、多分散性(PDI)和 Zeta 电位的测定

参考 Aditya 等<sup>[18]</sup>方法,使用马尔文动态光散射仪测定  $\beta$ -Lg 纳米颗粒的粒径、PDI 和 Zeta 电位。取  $\beta$ -Lg 纳米颗粒粉末,配制成 0.1 mg/mL 溶液用于测试。散射角度为 90 $^{\circ}$ ,测试温度 25  $^{\circ}\text{C}$ ,平衡时间 2 min。

#### 1.2.3 $\beta$ -Lg 纳米颗粒的贮藏稳定性

将冻干  $\beta$ -Lg

纳米颗粒复溶, 配制成 0.1 mg/mL 溶液, 在 4 °C 下进行贮藏, 每隔 5 d 测定纳米颗粒溶液的粒径、PDI 和 Zeta 电位。

#### 1.2.4 成膜液的制备

1.2.4.1 配制 SA 溶液和 PVP 溶液 称取 2 g SA 和 2 g PVP 粉末分别分散于 100 mL 蒸馏水中, 待其充分溶解后, 分别加入 0.5%(v/v)甘油, 搅拌均匀后备用。

1.2.4.2 配制含有  $\beta$ -Lg 纳米颗粒的 PVP 溶液 分别称取 10、20、30、40、50 mg  $\beta$ -Lg 纳米颗粒溶于 100 mL 蒸馏水中, 待其完全溶解后, 称取 2 g PVP 粉末分别加入含有不同质量浓度的  $\beta$ -Lg 纳米颗粒水溶液中, 待其充分溶解后加入 0.5%(v/v)甘油, 搅拌均匀后备用。

1.2.5 SA-PVP-SA 三层复合膜的制备 参考 Guan 等<sup>[19]</sup>方法, 取 1.2.4.1 配制的 15 mL SA 溶液浇注到方形培养皿(13 cm×13 cm)中, 于 40 °C 下热风干燥 10 h。待干燥后, 取 1.2.4.2 配制的 PVP 溶液(10 mL)浇注到 SA 层上方, 于 40 °C 下热风干燥 10 h。干燥后, 取 1.2.4.1 配制的 15 mL SA 溶液浇注到 PVP 层上方, 于 40 °C 下热风干燥 10 h。将载有 0、0.1、0.2、0.3 和 0.4 mg/mL 浓度  $\beta$ -Lg 纳米颗粒的三层复合膜分别记为 SA-PVP<sub>0</sub>-SA、SA-PVP<sub>0.1</sub>-SA、SA-PVP<sub>0.2</sub>-SA、SA-PVP<sub>0.3</sub>-SA 和 SA-PVP<sub>0.4</sub>-SA。所有制备的复合膜在干燥后置于 25 °C, 相对湿度 50% 环境中平衡 48 h, 备用。

1.2.6 机械特性的测定 参考 Li 等<sup>[20]</sup>方法, 将复合膜裁剪成长条(100 mm×10 mm), 通过万能拉伸仪的夹具对复合膜进行固定, 设置两夹具之间初始距离为 40 mm, 拉伸速度 2 mm/s, 测定复合膜的应力-应变曲线, 重复 8 次取平均值, 计算复合膜断裂前最大载荷所决定的临界应力, 即拉伸强度(TS, MPa); 复合膜断裂后变化长度与初始长度之比, 即断裂伸长率(E, %); 复合膜在弹性区域内正向应力与正向应变比值, 即杨氏模量(MPa); 复合膜断裂前每单位体积所吸收能量, 即韧性(MJ/m<sup>3</sup>)。

1.2.7 水分含量和水蒸气透过系数(WVP)的测定 参考 Li 等<sup>[20]</sup>方法, 通过干燥法对复合膜水分含量(MC%)进行测定。将复合膜裁剪成方形(3 cm×3 cm), 准确称量, 记为  $m_1$ , 105 °C 烘箱烘干 24 h, 准确称量, 记为  $m_2$ 。复合膜水分含量使用公式(1)进行计算:

$$MC(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

参考 Cheng 等<sup>[21]</sup>方法, 将复合膜裁剪成方形(5 cm×5 cm), 密封在口径 40 mm, 装有变色硅胶的三角瓶上, 称取每个三角瓶初始质量为  $M_1$ 。将密封三角瓶放置于室温, 相对湿度为 80% 的干燥器中, 24 h 后称取三角瓶重量  $M_2$ , 通过公式(2)计算复合膜 WVP:

$$WVP[g \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})] = \frac{M_2 - M_1}{t \times S} \times \frac{d}{\Delta P} \quad \text{式 (2)}$$

式中:  $S$  为水蒸气透过面积( $\text{cm}^2$ ),  $t$  为测试时间(s),  $d$  为薄膜厚度(cm),  $\Delta P$  为薄膜两侧水蒸气压差(Pa)。

1.2.8 透光率的测定 参考 Souza 等<sup>[22]</sup>方法, 使用紫外分光光度计对复合膜透光率进行测定。将复合膜裁剪成长条(4 cm×1.5 cm), 固定在比色皿外部, 选择空气为空白对照, 在 200~800 nm 范围内进行扫描。

1.2.9 热重(TG)分析 参考 Sun 等<sup>[23]</sup>方法, 通过热重分析仪对复合膜热稳定性进行测定。取平衡后复合膜裁剪成细碎片状, 称取 4 mg 样品进行热稳定性测定。氮气为保护气体, 升温速度为 10 °C/min, 温度范围 25~600 °C, 获得复合膜 TG 曲线。

### 1.3 数据处理

以上所有实验至少平行 3 次, 结果通过平均值±标准偏差形式表示, 数据分析使用 SPSS19, 均值比较通过独立样本  $t$  检验或单向方差分析(ANOVA)。 $P < 0.05$  表示差异显著。

## 2 结果与分析

### 2.1 制备环境条件配合结合对 $\beta$ -Lg 纳米颗粒形成的影响

2.1.1 pH 对  $\beta$ -Lg 纳米颗粒形成的影响 通常, 为了评价纳米颗粒性质, 一般采用平均粒径、PDI 和 Zeta 电位对其进行表征。由图 1 可知, 随 pH 增加,  $\beta$ -Lg 纳米颗粒的粒径先减小再增大, 在 pH6.2 时粒径最小(145.6±1.7 nm)。该结果和 Ji 等<sup>[24]</sup>研究类似, pH8 条件下制备的纳米颗粒平均粒径大于在 pH6 时的颗粒尺寸。随 pH 增大, PDI 始终保持在 0.1~0.3 之间, 说明纳米颗粒属于适中分散的多分布体系, Zeta 电位处于-30 mV 附近, 表明所制备的纳米颗粒间具有较大斥力, 稳定性较好<sup>[25]</sup>。课题组前期研究表明<sup>[15]</sup>, 在 pH6.2 时,  $\beta$ -Lg 以二聚体形式存在, 且中央花萼结构关闭, 此时  $\beta$ -Lg 能够通过氢键与芹菜素结合, 结合能力更强, 形成的纳米颗粒更稳定, 故该 pH 下粒径显著减小( $P < 0.05$ )。当 pH 上升到 7 以上时,  $\beta$ -Lg 虽仍保持二聚体形式, 但中央花萼结构打开, 配体芹菜

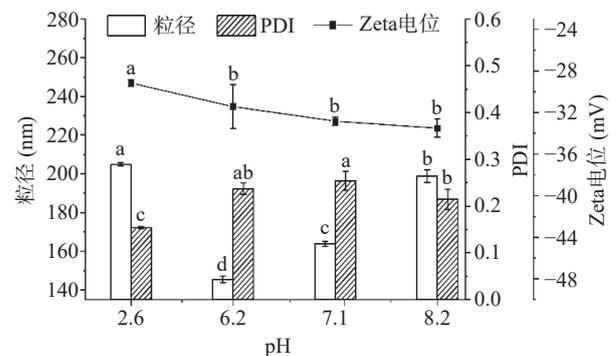


图 1 pH 对  $\beta$ -Lg 纳米颗粒粒径、PDI 和 Zeta 电位的影响  
Fig.1 Effect of pH on size, PDI, and Zeta potential of  $\beta$ -Lg nanoparticles

注: 同一指标不同字母表示差异显著( $P < 0.05$ ); 图 2、图 3、图 5 同。

素结合在其中,主要相互作用从氢键过渡到疏水相互作用,因此纳米颗粒聚集明显。

**2.1.2 温度对  $\beta$ -Lg 纳米颗粒形成的影响** 从图 2 可以看出,随着制备温度升高, $\beta$ -Lg 纳米颗粒的粒径呈现先减小再增加趋势,总体保持在 160~200 nm 之间;PDI 值随温度波动变化不显著( $P>0.05$ ),在 0.2 上下浮动,说明  $\beta$ -Lg 纳米颗粒依然属于适中分散;Zeta 电位变化随温度呈现先下降后上升趋势。其中,在 75 °C 下制备的  $\beta$ -Lg 纳米颗粒的 Zeta 电位绝对值最大( $-29.4\pm 0.9$  mV),说明纳米颗粒稳定性最好。当加热温度低于 75 °C 时, $\beta$ -Lg 二聚体解离成单体,导致被埋藏在蛋白内部的疏水氨基酸和游离巯基暴露,使得单体  $\beta$ -Lg 之间互相靠近,粒径增加<sup>[26-27]</sup>。当在 75 °C 下制备时,所得纳米颗粒的粒径显著小于其它温度处理组( $P<0.05$ )。这是因为,一方面  $\beta$ -Lg 在高于 75 °C 条件下加热,结构变化类似于 55 °C 和 65 °C 处理, $\beta$ -Lg 结构解折叠程度增加,导致疏水基团和巯基暴露,蛋白质分子间交联聚集程度增加<sup>[28]</sup>;另一方面,暴露的巯基和疏水基团能够增加  $\beta$ -Lg 与小分子配体之间的结合程度<sup>[29]</sup>,使纳米颗粒尺寸减小。

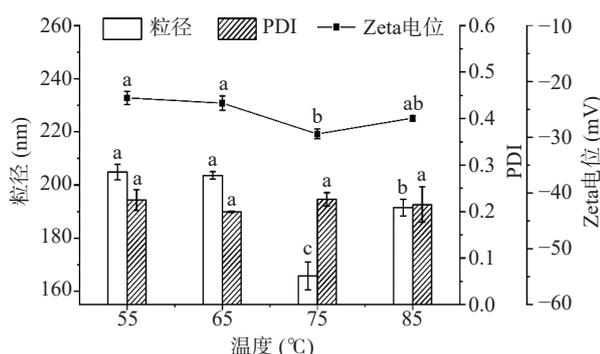


图 2 温度对  $\beta$ -Lg 纳米颗粒粒径、PDI 和 Zeta 电位的影响

Fig.2 Effect of temperature on size, PDI, and Zeta potential of  $\beta$ -Lg nanoparticles

**2.1.3  $\beta$ -Lg/芹菜素摩尔比对  $\beta$ -Lg 纳米颗粒形成的影响** 由图 3 可知, $\beta$ -Lg 纳米颗粒的 PDI 和 Zeta 电位均值分别在 0.20~0.28 和  $-23.8\sim -25.9$  mV 之间无显著差异( $P>0.05$ ),表明不同配体添加对  $\beta$ -Lg 纳米颗粒的分散性和稳定性无明显影响。当  $\beta$ -Lg/芹菜素摩尔比为 1:2 时, $\beta$ -Lg 能够与芹菜素形成粒径为  $191.9\pm 3.3$  nm 的纳米颗粒,随着  $\beta$ -Lg 与芹菜素摩尔比进一步增加至 1:4, $\beta$ -Lg 纳米颗粒的粒径显著减小( $P<0.05$ )。这可能是因为配体芹菜素结合热变性  $\beta$ -Lg 后,弱化了蛋白质-蛋白质之间相互作用,与 80 °C 热诱导  $\beta$ -Lg/核黄素纳米颗粒形成结果相似<sup>[17]</sup>。当  $\beta$ -Lg/芹菜素摩尔比从 1:4 增加至 1:16, $\beta$ -Lg 纳米颗粒的粒径显著增加( $P<0.05$ ),这是因为多余芹菜素会使  $\beta$ -Lg 分子之间通过“桥联”效应产生微弱交联<sup>[15]</sup>。杜文凯<sup>[30]</sup>在研究摩尔比对  $\beta$ -Lg/EGCG 纳米颗粒的影响时也发现了类似趋势。以上结果表明, $\beta$ -Lg/芹

菜素摩尔比对  $\beta$ -Lg 纳米颗粒形成影响较大,在 1:4 摩尔比条件下能够形成颗粒小、分散性和稳定性好的纳米颗粒。

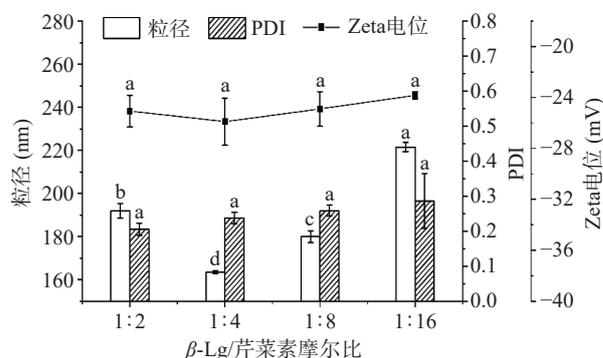


图 3  $\beta$ -Lg/芹菜素摩尔比对  $\beta$ -Lg 纳米颗粒粒径、PDI 和 Zeta 电位的影响

Fig.3 Effect of molar ratio of  $\beta$ -Lg/apigenin on size, PDI, and Zeta potential of  $\beta$ -Lg nanoparticles

## 2.2 $\beta$ -Lg 纳米颗粒的贮藏稳定性

在研究了制备 pH、温度和  $\beta$ -Lg/芹菜素摩尔比对  $\beta$ -Lg 纳米颗粒形成的影响基础上,进一步评价了制得纳米颗粒的贮藏稳定性。如图 4a 所示,除了 pH2.6 制备  $\beta$ -Lg 纳米颗粒的粒径在贮藏期内明显增大,pH6.2、7.1 和 8.2 下形成的纳米颗粒粒径变化均较小;图 4b 中 PDI 变化趋势与图 4a 类似,说明 pH2.6 下由  $\beta$ -Lg 单体制备的纳米颗粒其贮藏稳定性较弱。图 4c 显示贮藏期内纳米颗粒复溶后 Zeta 电位总体呈现上升趋势,表明所有实验组的纳米颗粒稳定性降低。由图 4d~4f 可知,制备纳米颗粒选用的温度对其贮藏稳定性影响较大。在贮藏前 5 d,所有温度下  $\beta$ -Lg 纳米颗粒的粒径变化不大。经过 10 d 贮藏,制备温度为 75 °C 的纳米颗粒尺寸几乎保持不变,PDI 和 Zeta 电位也保持稳定。在 15 d 贮藏期内,75 °C 条件下的  $\beta$ -Lg 纳米颗粒粒径、PDI 和 Zeta 电位变化也依旧小于其余制备温度组,显现出较好的贮藏性能。田木<sup>[31]</sup>利用聚合山羊奶乳清蛋白为载体包埋大豆异黄酮形成纳米颗粒,在贮藏期 14 d 内,发现纳米颗粒粒径增大,Zeta 电位绝对值减小的趋势,这与本研究的结论相似。从图 4g~4i 可以看出,在贮藏 10 d 时,制备摩尔比为 1:16 的纳米颗粒尺寸和 Zeta 电位都明显大于其他组,表明稳定性较差。经过 20 d 贮藏期,1:4 和 1:8 两组  $\beta$ -Lg/芹菜素摩尔比条件下制备纳米颗粒的粒径和 PDI 呈现一个较低水平,且 1:8 组的纳米颗粒 Zeta 电位变化更小。由以上结果可以看出,改变制备温度和  $\beta$ -Lg/芹菜素摩尔比对  $\beta$ -Lg 纳米颗粒的贮藏稳定性影响较大,而在偏中性条件下制备的  $\beta$ -Lg 纳米颗粒具有较好的耐贮性。因此,综合考虑,pH7.1,加热温度 75 °C, $\beta$ -Lg/芹菜素摩尔比 1:8 条件下制备的  $\beta$ -Lg 纳米颗粒具有较好的贮藏稳定性,作为后续海藻酸钠三层复合膜的强化纳米材料具有更好的适用性。

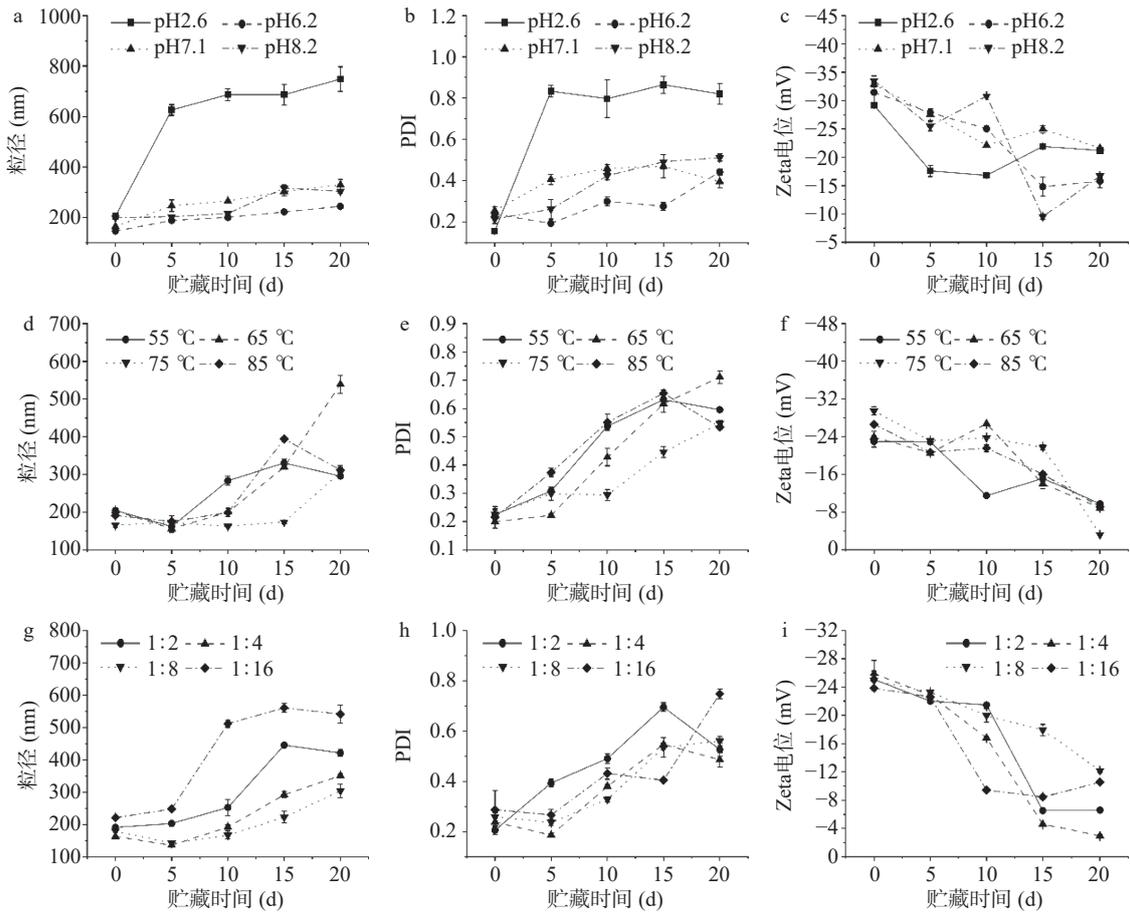


图 4 pH(a, b, c)、温度(d, e, f)和摩尔比(g, h, i)对贮藏期内  $\beta$ -Lg 纳米颗粒粒径、PDI 和 Zeta 电位的影响

Fig.4 Effect of pH (a, b, c), temperature (d, e, f), and molar ratio (g, h, i) on the size, PDI, and Zeta potential of  $\beta$ -Lg nanoparticles during storage

### 2.3 $\beta$ -Lg 纳米颗粒装载对 SA-PVP-SA 复合膜机械特性的影响

在 2.1 和 2.2 结论的基础上, 将稳定性较优的  $\beta$ -Lg 纳米颗粒加入到 SA-PVP-SA 三层复合膜中。由表 1 可知, 加入 0.1 mg/mL 的  $\beta$ -Lg 纳米颗粒会降低三层复合膜的杨氏模量, 弱化复合膜的弹性, 但进一步提高  $\beta$ -Lg 纳米颗粒添加量, SA-PVP-SA 三层复合膜的弹性会得到明显改善。此外, 从表 1 还发现, 通过改变 PVP 中  $\beta$ -Lg 纳米颗粒的添加量, 三层复合膜的拉伸强度、断裂伸长率和韧性均呈现先增大后减小的趋势。当添加量在 0.2 mg/mL 和 0.3 mg/mL 时,  $\beta$ -Lg 纳米颗粒表面携带的活性基团可以更好和 SA

发生反应, 加之  $\beta$ -Lg 纳米颗粒添加量小, 在膜中 PVP 层分散性好, 因此使得 SA 外部层和 PVP 中间层之间的结合更加紧密, 膜的抗拉强度和韧性显著增强 ( $P < 0.05$ ), 其中, 抗拉强度最高可达  $62.48 \pm 10.42$  MPa, 韧性最大可达  $663.10 \pm 11.35$  MJ/m<sup>3</sup>。当  $\beta$ -Lg 纳米颗粒添加量超过 0.3 mg/mL 时,  $\beta$ -Lg 纳米颗粒易自发聚集形成较大颗粒, 导致其携带的活性基团被包裹在内部, 而且, 降低了  $\beta$ -Lg 纳米颗粒在 PVP 层中的分散性, 因此无法有效发挥纳米强化效果, 造成机械强度和韧性显著下降 ( $P < 0.05$ )。Oymaci 和 Altinkaya<sup>[32]</sup> 将玉米醇溶蛋白纳米颗粒 (ZNP) 嵌入到乳清分离蛋白膜中, 同样发现了相似结论, 在合适 ZNP 载量下, 乳清分离蛋白膜表现出优异的机械特性。

表 1  $\beta$ -Lg 纳米颗粒装载对 SA-PVP-SA 复合膜杨氏模量、拉伸强度、断裂伸长率和韧性的影响

Table 1 Effect of  $\beta$ -Lg nanoparticles loading on Young's modulus, tensile strength, elongation at break, and toughness of SA-PVP-SA composite films

复合膜	杨氏模量(MPa)	拉伸强度(MPa)	断裂伸长率(%)	韧性(MJ/m <sup>3</sup> )
SA-PVP <sub>0</sub> -SA	12.26±0.12 <sup>b</sup>	47.95±5.15 <sup>b</sup>	15.03±0.30 <sup>b</sup>	456.89±2.45 <sup>c</sup>
SA-PVP <sub>0.1</sub> -SA	8.71±0.07 <sup>d</sup>	48.63±7.55 <sup>b</sup>	23.77±1.17 <sup>a</sup>	463.09±8.34 <sup>c</sup>
SA-PVP <sub>0.2</sub> -SA	12.89±0.11 <sup>a</sup>	52.45±3.65 <sup>ab</sup>	21.23±3.00 <sup>a</sup>	663.10±11.35 <sup>a</sup>
SA-PVP <sub>0.3</sub> -SA	9.61±0.08 <sup>c</sup>	62.48±10.42 <sup>a</sup>	22.29±2.50 <sup>a</sup>	625.72±22.12 <sup>b</sup>
SA-PVP <sub>0.4</sub> -SA	7.71±0.07 <sup>e</sup>	27.25±0.78 <sup>c</sup>	11.28±0.30 <sup>c</sup>	189.99±1.12 <sup>d</sup>

注: 同列不同字母表示差异显著 ( $P < 0.05$ )。

### 2.4 $\beta$ -Lg 纳米颗粒装载对 SA-PVP-SA 复合膜水分含量和 WVP 的影响

含水量和透水性是评价膜性能的 2 个重要参数,它能反映膜的亲水或疏水性能。从图 5 可以看出,与对照组 SA-PVP<sub>0</sub>-SA 膜相比,加入  $\beta$ -Lg 纳米颗粒复合膜的水分含量显著降低( $P < 0.05$ )。通常,膜的溶解性与水分在膜中的扩散、羧基等官能团的电离、氢键和离子键的解离以及膜的松散程度有关。加入  $\beta$ -Lg 纳米颗粒后,SA-PVP-SA 三层复合膜的结构比对照组结构变得更加致密,水结合能力降低,与 Maroufi 等<sup>[33]</sup>研究一致。通过比较纳米颗粒不同添加量对膜溶解性的影响发现,高于 0.2 mg/mL 添加又会提升膜溶解性,这可能是因为高浓度纳米颗粒干扰了膜体固有的氢键作用,从而导致较多水分进入膜体,促进膜的溶解<sup>[34]</sup>。复合膜 WVP 随着  $\beta$ -Lg 纳米颗粒添加呈现出先降低后增加的趋势,SA-PVP<sub>0.2</sub>-SA 和 SA-PVP<sub>0.3</sub>-SA 表现出较强的水蒸气阻隔性。这可能是因为  $\beta$ -Lg 纳米颗粒分散在膜基质中形成了“曲线路径”,延长了水分子在复合膜内的穿透路程,从而降低了复合膜透水性<sup>[35]</sup>。随着  $\beta$ -Lg 纳米颗粒的继续增加,过多的纳米颗粒可能会阻碍膜基质内部有序结构的形成,增加了复合膜孔隙度,因而 WVP 又出现上升趋势。

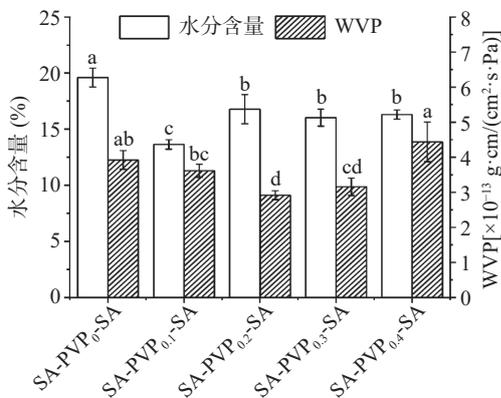


图 5  $\beta$ -Lg 纳米颗粒装载对 SA-PVP-SA 复合膜水分含量和 WVP 的影响

Fig.5 Effect of  $\beta$ -Lg nanoparticle loading on moisture content and WVP of SA-PVP-SA composite films

### 2.5 $\beta$ -Lg 纳米颗粒装载对 SA-PVP-SA 复合膜光学特性的影响

如图 6 所示,在可见光范围内(400~700 nm),SA-PVP-SA 复合膜透光率在 70%~90%,而在紫外范围内(200~400 nm),SA-PVP-SA 复合膜透光率在 0~76% 之间变化,这与 Vilela 等<sup>[36]</sup>研究的多糖类复合膜透光性具有良好的一致性。和 SA-PVP<sub>0</sub>-SA 对照组相比,其余 4 组复合膜的透光率在加入  $\beta$ -Lg 纳米颗粒之后均增加。其中,SA-PVP<sub>0.1</sub>-SA、SA-PVP<sub>0.2</sub>-SA 和 SA-PVP<sub>0.3</sub>-SA 复合膜透光效果较好,这可能是因为纳米颗粒的加入可以增强 SA 层与 PVP 层之间的相互作用,与 Yang 等<sup>[37]</sup>结论相似。此外也发现

SA-PVP<sub>0.1</sub>-SA、SA-PVP<sub>0.2</sub>-SA 和 SA-PVP<sub>0.3</sub>-SA 厚度为 30  $\mu$ m 左右,小于对照组复合膜平均厚度(40.5  $\mu$ m),这也是  $\beta$ -Lg 纳米颗粒可以改善三层复合膜透光效果的原因之一。

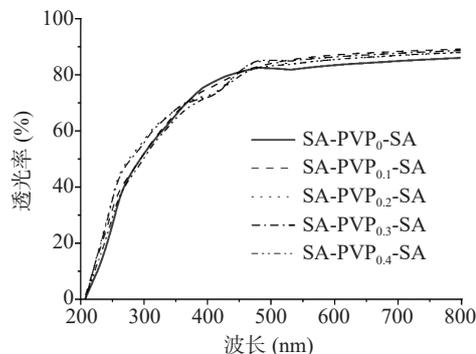


图 6  $\beta$ -Lg 纳米颗粒装载对 SA-PVP-SA 复合膜透光率的影响

Fig.6 Effect of  $\beta$ -Lg nanoparticles loading on the light transmission of SA-PVP-SA composite films

### 2.6 $\beta$ -Lg 纳米颗粒装载对 SA-PVP-SA 复合膜热稳定性的影响

由图 7a 可知,SA-PVP-SA 三层复合膜在热降解过程中出现 3 次明显的质量损失。在 60~100  $^{\circ}$ C 范围内出现重量减小,是复合膜中水分损失造成的<sup>[38]</sup>。而三层复合膜在 200~250  $^{\circ}$ C 范围内出现约 40% 质量损失与 SA 的分解有关<sup>[38]</sup>。在 370~430  $^{\circ}$ C 范围内,随纳米颗粒添加量的增加,三层复合膜质量损失增大,这可能与  $\beta$ -Lg 纳米颗粒的分解有关。另外,由图 7b

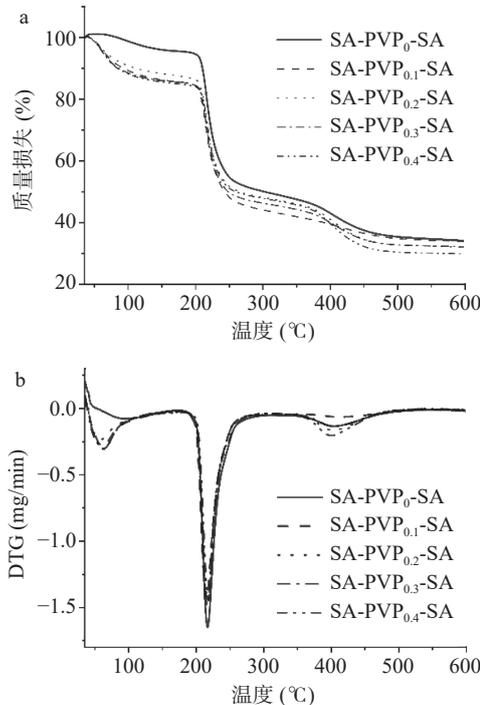


图 7 不同  $\beta$ -Lg 纳米颗粒添加量下三层复合膜的 TGA 曲线 (a) 及其一阶导数 (b)

Fig.7 The TGA curve (a) and its first-order derivative (b) of trilayer composite films with different adding amount of  $\beta$ -Lg nanoparticles

可知,随着  $\beta$ -Lg 纳米颗粒的增加,SA-PVP-SA 三层复合膜发生最大重量损失的热降解温度也延后,这可能是因为装载  $\beta$ -Lg 纳米颗粒与膜基质之间存在相互作用,诱导膜结构内部发生致密化,增强 SA-PVP<sub>0</sub>-SA 复合膜的热稳定性。

### 3 结论

本文通过层层组装法制备了装载  $\beta$ -Lg 纳米颗粒的 SA-PVP-SA 三层复合膜。首先研究了不同制备条件对  $\beta$ -Lg 纳米颗粒尺寸、PDI、Zeta 电位和贮藏稳定性的影响,在 pH7.1,加热温度 75 °C, $\beta$ -Lg/芹菜素摩尔比为 1:8 条件下,制备得到性质稳定的  $\beta$ -Lg 纳米颗粒。然后探讨了  $\beta$ -Lg 纳米颗粒添加对 SA-PVP-SA 复合膜机械特性、水分含量及 WVP、光学特性和热稳定性的影响,发现在 PVP 层中加入 0.3 mg/mL  $\beta$ -Lg 纳米颗粒能改善 SA-PVP-SA 三层复合膜的拉伸强度、断裂伸长率和整体柔韧性;但继续添加  $\beta$ -Lg 纳米颗粒导致复合膜机械特性变差。添加  $\beta$ -Lg 纳米颗粒可使 SA-PVP-SA 三层复合膜的水分含量显著降低,且复合膜对水蒸气的阻隔能力在纳米颗粒添加量 0.2 mg/mL 时达到最优。同时,添加  $\beta$ -Lg 纳米颗粒提高了 SA-PVP-SA 三层复合膜在可见光区域的透光性和热稳定性。

#### 参考文献

- [ 1 ] GUO X, WANG Y, QIN Y, et al. Structures, properties and application of alginic acid: A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 162: 618–628.
- [ 2 ] JULINOVÁ M, VAŇHAROVÁ L, ŠAŠINKOVÁ D, et al. Characterization and biodegradation of ternary blends of lignosulfonate/synthetic zeolite/polyvinylpyrrolidone for agricultural chemistry[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 213: 110–122.
- [ 3 ] ZHANG X, XU Y, ZHANG X, et al. Progress on the layer-by-layer assembly of multilayered polymer composites: Strategy, structural control and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 89: 76–107.
- [ 4 ] MAHMUD J, SARMAST E, SHANKAR S, et al. Advantages of nanotechnology developments in active food packaging[J]. *Food Research International*, 2022, 154: 111023.
- [ 5 ] ADEYEYE S A O, ASHAOLU T J. Applications of nano-materials in food packaging: A review[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2021, 44(7): e13708.
- [ 6 ] MCCLEMENTS D J, XIAO H. Is nano safe in foods? Establishing the factors impacting the gastrointestinal fate and toxicity of organic and inorganic food-grade nanoparticles[J]. *NPJ Science of Food*, 2017, 1(1): 1–13.
- [ 7 ] CAO X, HAN Y, GU M, et al. Foodborne titanium dioxide nanoparticles induce stronger adverse effects in obese mice than non-obese mice: Gut microbiota dysbiosis, colonic inflammation, and proteome alterations[J]. *Small*, 2020, 16(36): 2001858.
- [ 8 ] JEEVAHAN J, CHANDRASEKARAN M. Nanoedible films for food packaging: A review[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(19): 12290–12318.
- [ 9 ] WANG C, GONG C, QIN Y, et al. Bioactive and functional biodegradable packaging films reinforced with nanoparticles[J]. *Journal of Food Engineering*, 2022, 312: 110752.
- [ 10 ] LI X, JI N, QIU C, et al. The effect of peanut protein nanoparticles on characteristics of protein-and starch-based nanocomposite films: A comparative study[J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 77: 565–574.
- [ 11 ] ZHANG S, ZHAO H. Preparation and properties of zein-rutin composite nanoparticle/corn starch films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 169: 385–392.
- [ 12 ] LIU C, LIU Z, SUN X, et al. Fabrication and characterization of  $\beta$ -lactoglobulin-based nanocomplexes composed of chitosan oligosaccharides as vehicles for delivery of astaxanthin[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(26): 6717–6726.
- [ 13 ] SALAH M, MANSOUR M, ZOGONA D, et al. Nanoencapsulation of anthocyanins-loaded  $\beta$ -lactoglobulin nanoparticles: Characterization, stability, and bioavailability *in vitro*[J]. *Food Research International*, 2020, 137: 109635.
- [ 14 ] REN Y, LIU T, LIU H, et al. Functional improvement of (–)-epicatechin gallate and piceatannol through combined binding to  $\beta$ -lactoglobulin: Enhanced effect of heat treatment and nanoencapsulation[J]. *Journal of Functional Foods*, 2022, 94: 105120.
- [ 15 ] ZHU J, LI K, WU H, et al. Multi-spectroscopic, conformational, and computational atomic-level insights into the interaction of  $\beta$ -lactoglobulin with apigenin at different pH levels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 105: 105810.
- [ 16 ] RAMOS O L, PEREIRA R N, MARTINS A, et al. Design of whey protein nanostructures for incorporation and release of nutraceutical compounds in food[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2017, 57(7): 1377–1393.
- [ 17 ] SIMÕES L S, ABRUNHOSA L, VICENTE A A, et al. Suitability of  $\beta$ -lactoglobulin micro-and nanostructures for loading and release of bioactive compounds[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 101: 105492.
- [ 18 ] ADITYA N P, YANG H, KIM S, et al. Fabrication of amorphous curcumin nanosuspensions using  $\beta$ -lactoglobulin to enhance solubility, stability, and bioavailability[J]. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, 2015, 127: 114–121.
- [ 19 ] GUAN G, ZHANG L, ZHU J, et al. Antibacterial properties and mechanism of biopolymer-based films functionalized by CuO/ZnO nanoparticles against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123542.
- [ 20 ] LI K, ZHU J, GUAN G, 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.
- [ 21 ] CHENG S Y, WANG B J, WENG Y M. Antioxidant and antimicrobial edible zein/chitosan composite films fabricated by incorporation of phenolic compounds and dicarboxylic acids[J]. *LWT-Food Science & Technology*, 2015, 63(1): 115–121.
- [ 22 ] SOUZA V G L, FERNANDO A L, PIRES J R A, et al. Physical properties of chitosan films incorporated with natural antioxidants[J]. *Industrial Crops & Products*, 2017, 107: 565–572.
- [ 23 ] SUN R, ZHU J, WU H, et al. Modulating layer-by-layer assembled sodium alginate-chitosan film properties through incorporation of cellulose nanocrystals with different surface charge densities[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 180: 510–522.
- [ 24 ] JI W, YANG F, YANG M. Effect of change in pH, heat and ultrasound pre-treatments on binding interactions between quercetin

- and whey protein concentrate[J]. *Food Chemistry*, 2022, 384: 132508.
- [ 25 ] SOLEIMANIFAR M, JAFARI S M, ASSADPOUR E. Encapsulation of olive leaf phenolics within electrosprayed whey protein nanoparticles production and characterization[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 101: 105572.
- [ 26 ] SAVA N, VAN DER PLANCKEN I, CLAEYS W, et al. The kinetics of heat-induced structural changes of  $\beta$ -lactoglobulin[J]. *Journal of Dairy Science*, 2005, 88: 1646–1653.
- [ 27 ] WEI Z, YANG W, FAN R, et al. Evaluation of structural and functional properties of protein-EGCG complexes and their ability of stabilizing a model  $\beta$ -carotene emulsion[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 45: 337–350.
- [ 28 ] WU X, WU H, LIU M, et al. Analysis of binding interaction between (-)-epigallocatechin (EGC) and beta-lactoglobulin by multi-spectroscopic method[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 82: 164–168.
- [ 29 ] SHPIGELMAN A, ISRAELI G, LIVNEY Y D. Thermally-induced protein-polyphenol co-assemblies: Beta lactoglobulin-based nanocomplexes as protective nanovehicles for EGCG[J]. *Food Hydrocolloids*, 2010, 24: 735–743.
- [ 30 ] 杜文凯.  $\beta$ -乳球蛋白与表没食子儿茶素没食子酸酯制备纳米粒及其抗肿瘤活性研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2012. [ DU W K. Preparation of and anti-cancer activity evaluation of the nanoparticles of  $\beta$ -lactoglobulin-epigallocatechin gallate[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2012. ]
- [ 31 ] 田木. 山羊奶乳清蛋白的制备及其包埋大豆异黄酮体系研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2021. [ TIAN M. Goat milk whey protein preparation and its application in whey protein-soy isoflavones delivery system[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2021. ]
- [ 32 ] OYMACI P, ALTINKAYA S A. Improvement of barrier and mechanical properties of whey protein isolate based food packaging films by incorporation of zein nanoparticles as a novel bionanocomposite[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 54: 1–9.
- [ 33 ] MAROUFI L Y, GHORBANI M, TABIBIAZAR M, et al. Advanced properties of gelatin film by incorporating modified kappa-carrageenan and zein nanoparticles for active food packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 183: 753–759.
- [ 34 ] 彭勇, 李云飞, 项凯翔. 绿茶多酚提高壳聚糖包装膜的抗氧化性能[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(14): 269–276. [ PENG Y, LI Y F, XIANG K X. Adding green tea polyphenols enhances antioxidant of chitosan film[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013, 29(14): 269–276. ]
- [ 35 ] 刘思源. 淀粉基纳米复合膜材多层次结构对水蒸气与氧气阻隔性能的影响研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018. [ LIU S Y. Effect of starch-based nanocomposite films multi-scale structures on water vapor and oxygen barrier property[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018. ]
- [ 36 ] VILELA C, PINTO R J B, COELHO J, et al. Bioactive chitosan/ellagic acid films with UV-light protection for active food packaging[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 73: 120–128.
- [ 37 ] YANG M, XIA Y, WANG Y, et al. Preparation and property investigation of crosslinked alginate/silicon dioxide nanocomposite films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(22): 43489.
- [ 38 ] LIU S, LI Y, LI L. Enhanced stability and mechanical strength of sodium alginate composite films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 160: 62–70.