

功能材料

添加剂改性玉米醇溶蛋白复合膜的制备与表征

黄依然¹, 陈晓婷^{1,2}, 潘南², 王联珠³, 刘智禹^{2*}, 周常义^{1*}

(1. 集美大学 海洋食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021; 2. 福建水产研究所 国家海水鱼类加工技术研发中心, 福建省海洋生物增殖与高值化利用重点实验室, 福建 厦门 361013; 3. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 采用流延法制备了高含量玉米醇溶蛋白(Zein)的 Zein/壳聚糖(CS)复合膜, 考察了复合添加剂 [m (甘油): m (聚乙二醇 400)=1:1] 添加量(以总溶液质量计, 下同)对 Zein/CS 复合膜力学、光学和热学性能的影响。通过 SEM、FTIR、DSC 对 Zein/CS 复合膜进行了表征。结果表明, 复合添加剂通过削弱 Zein 和 CS 之间的分子间作用力, 达到增塑效果, Zein/CS 复合膜综合机械性能有所改善, 随着复合添加剂添加量的升高, Zein/CS 复合膜断裂伸长率逐渐增强, 拉伸强度呈先降后升的趋势; 水蒸气透过率(WVP)逐渐增加, 水接触角逐渐减小, Zein/CS 复合膜的亲水性随之增强。与不含复合添加剂的薄膜(ZC-0)相比, 当复合添加剂添加量为 1.5%时, Zein/CS 复合膜(ZC-1.5)的拉伸强度降低了 27.47%, 断裂伸长率增长了 24.61%, WVP 上升了 29.18%。制备的 Zein/CS 复合膜表面更加平整光滑。在 ZC-1.5 复合膜中添加了一定量的姜黄素, 能够有效提高 Zein/CS 复合膜的抗氧化活性至 $55.18\% \pm 0.16\%$ 。

关键词: 玉米醇溶蛋白; 壳聚糖; 甘油; 聚乙二醇 400; 复合膜; 姜黄素; 功能材料

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2022)12-2431-11

Preparation and characterization of additive-modified zein composite films

HUANG Yiran¹, CHEN Xiaoting^{1,2}, PAN Nan², WANG Lianzhu³, LIU Zhiyu^{2*}, ZHOU Changyi^{1*}

(1. College of Ocean Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, Fujian, China; 2. Fisheries Research Institute of Fujian, National Research and Development Center for Marine Fish Processing, Key Laboratory of Cultivation and High-value Utilization of Marine Organisms in Fujian Province, Xiamen 361013, Fujian, China; 3. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, Shandong, China)

Abstract: Zein/chitosan (CS) composite film with high content of zein was prepared via casting method, and characterized by SEM, FTIR and DSC. The effects of composite additive [m (glycerol) : m (PEG 400)=1 : 1] additive amount (based on the mass of total solution, the same below) on the mechanical, optical and thermal properties of Zein/CS composite film were then investigated. The results showed that the composite additives achieved the plasticizing effect by weakening the intermolecular force between zein and CS, and improved the comprehensive mechanical properties of Zein/CS composite film. Moreover, with additive amount of composite additive increased, Zein/CS composite film exhibited a trend of gradual increase in the elongation at break, first decrease then increase in tensile strength, gradual increase in the water vapor permeability (WVP), gradual decrease in water contact angle, and enhancement in hydrophilicity. Compared with the film without composite additives (ZC-0), the tensile strength of Zein/CS composite film (ZC-1.5) with 1.5% composite additives decreased by 27.47%, the elongation at break increased by 24.61%, and the WVP increased by 29.18%. Meanwhile, the prepared Zein/CS composite film displayed much smoother surface. In addition, a certain amount of curcumin added to

收稿日期: 2022-04-25; 定用日期: 2022-07-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220392

基金项目: 福建省海洋与渔业结构调整专项(2021HYJG21); 福建省财政厅专项资金(闽财指[2021]848号)

作者简介: 黄依然(1998—), 女, 硕士生, E-mail: 1010026462@qq.com。联系人: 刘智禹(1972—), 男, 博士, 教授级高工, E-mail: negroliu@163.com; 周常义(1971—), 女, 副教授, E-mail: chyizhou@163.com。

ZC-1.5 composite film could effectively increase the antioxidant property of Zein/CS composite film to $55.18\% \pm 0.16\%$.

Key words: zein; chitosan; glycerol; PEG 400; composite films; curcumin; functional materials

近年来,由于石油基塑料的不可降解性对环境、食品造成巨大危害,国家颁布了“限塑令”、“禁塑令”等多个条令,以减少塑料所带来的影响,生物基薄膜材料成为新型包装材料发展的重要方向之一。现常用的生物基材料可分为蛋白类(如:大豆分离蛋白^[1]、乳清分离蛋白^[2]、玉米醇溶蛋白^[3])、多糖类(如:海藻酸盐^[4]、淀粉^[5]、壳聚糖^[6-7])、油脂类^[8]。

玉米醇溶蛋白(Zein)含量丰富,占玉米胚芽蛋白总质量的50%~60%,含有丰富的疏水性氨基酸,可溶于体积分数为60%~90%的乙醇水溶液^[9],在乙醇水溶液中Zein单体会聚集形成粒径50~150 nm的小球^[10],具有良好的生物活性物质的包埋和缓释性能。Zein-醇溶液会随着溶剂的挥发,玉米醇溶蛋白中的含硫氨基酸可通过强分子间二硫键以及疏水键形成网络状,使其具有良好的成膜性能^[11]。此外,Zein还具有良好的生物相容性、环保性、缓释性等,常被用作生物薄膜材料。单一Zein薄膜较硬、较脆,所以常将其与多糖^[12]、多酚^[13]、添加剂^[14]等混合进行改性。

壳聚糖(CS)是天然碱性阳离子聚合物,具有无毒、可降解、良好相容性、成膜性及抑菌性^[15]。张利铭等^[16]研究发现,CS能与Zein交联,增强分子间作用力,所制备的共混膜结构致密、表面光滑。与单一组分(Zein、CS)膜相比,Zein/CS复合膜具有优异的力学性能^[17],但仍存在脆性较大的问题,限制了其在食品包装中的应用。可通过在薄膜中添加添加剂,减弱薄膜中的相互作用力形成氢键,增加链段迁移率来改善薄膜性能。聚乙二醇400(PEG 400)、甘油、油酸等为食品中常用添加剂,具有无毒无害的特点,且因其具有良好的生物相容性常用于包装材料中作为改良剂,使得薄膜具有良好的柔韧性。

由于Zein具有自组装特性,可通过多种方式构建成纳米颗粒,用以包裹活性物质,Zein常被作为复合膜、皮克林乳液^[18]、微胶囊^[19-20]等的基础材料来研究。WANG等^[21]制备了魔芋葡甘聚糖/Zein复合膜,研究发现随着Zein添加量的增加(2%~10%,以薄膜中魔芋葡甘聚糖和Zein的总质量计),复合膜的各项性能(如接触角、机械性能、阻隔性能和热稳定性等)都显著提高,但Zein添加量过高(10%~30%,以薄膜中魔芋葡甘聚糖和Zein的总质量计)又会使膜的性能下降。董爽等^[9]也发现,当

Zein添加量为15%时(以总溶液质量计),Zein/TiO₂复合膜的性能更优。且根据Zein特性,在薄膜中适当提高Zein添加量,可间接提高薄膜中所包埋活性物质的含量,增强其功能性。刘校男等^[22]制备了负载丁香酚和纳他霉素的Zein膜,用以保鲜柑橘。结果发现,当Zein添加量为10%时(以总溶液质量计),薄膜既能在保鲜期间保持较好的外观,又能减缓柑橘内部水分和糖分等营养物质的消耗。在Zein/CS复合膜的研究中,复合膜液中Zein的质量分数通常为1.0%~2.5%^[23],含量较低。因此,研究富含Zein的Zein/CS薄膜同时优化其性能是十分必要的。且在Zein/CS复合膜中常使用的是单一添加剂^[24-25],但单一添加剂增塑效果不佳,而利用不同添加剂协同作用进行复合改性,可进一步提高薄膜的塑化效果^[26-27]。

本文拟提高Zein/CS复合膜中Zein添加量,并探究复合添加剂对Zein/CS复合膜性能的影响。此外,在Zein/CS复合膜中添加姜黄素(Cur),研究Cur含量对Zein/CS复合膜抗氧化性能的影响。为含Zein生物基薄膜的制备与应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Zein(质量分数为99%),福乐康生物科技有限公司;无水乙醇(AR)、丙三醇(AR)、聚乙二醇400(CP)、吐温80(CP),国药集团化学试剂有限公司;壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 95\%$,黏度100~200 mPa·s)、姜黄素(质量分数为98%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

101-2B型鼓风干燥箱,苏州九联仪器有限公司;LHS-80HC-I型恒温恒湿箱,上海一恒仪器有限公司;YHT 106510型数显测厚规,深圳市源恒通科技有限公司;TA.XT Plus型质构仪,英国Stable Micro System公司;ADCI型全自动色差计,北京辰泰克仪器技术有限公司;Cary 60型紫外分光光度计,美国安捷伦公司;SDS-100型接触角测量仪,东莞市晟鼎精密仪器有限公司;DSC 3型差示扫描量热仪,美国梅特勒-托利多公司;TENSOR II型傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克公司;Phenom Pro扫描电子显微镜,美国赛默飞世尔公司。

1.2 薄膜的制备

Zein/CS复合膜的制备:配制质量分数为2%的CS溶液(质量分数为2%的乙酸水溶液为溶剂)及

质量分数为 10% 的 Zein 溶液(以体积分数为 75% 的乙醇溶液为溶剂, 水浴 15 min, 60 °C)。将 Zein 溶液与 CS 溶液按质量比 1 : 2 混合均匀后, 加入不同质量的复合添加剂 [$m(\text{甘油}) : m(\text{PEG 400}) = 1 : 1$] 和占 Zein/CS 膜液(不含复合添加剂和吐温 80, 下同)质量 0.5% 的吐温 80, 磁力搅拌 30 min, 取 20 g 混合完成的膜液倒入直径为 12 cm 的一次性塑料平皿中, 流延铺平, 并于 30 °C 烘箱内干燥 24 h。其中, 复合添加剂的添加量分别为 0、0.5%、1.0%、1.5%、2.0% (以 Zein/CS 膜液质量计, 下同), 并设置只添加单一添加剂 1.5% 甘油、1.5% PEG 400 的对照组, 依次命名为 ZC-0、ZC-0.5、ZC-1.0、ZC-1.5、ZC-2.0、ZC-G、ZC-P。取出薄膜, 并置于恒温恒湿箱内 25 °C, 50%RH 平衡 48 h。

Zein/CS/Cur 复合膜的制备: 配制 30 mL 质量分数为 10% 的 Zein 溶液(以体积分数为 75% 的乙醇溶液为溶剂, 水浴 15 min, 60 °C), 冷却后加入一定量的 Cur (10、30 mg) 磁力搅拌 2 h, 并冷藏过夜。再配制 60 mL 质量分数为 2% 的 CS 溶液(以质量分数为 2% 的乙酸水溶液为溶剂)。将 Zein 溶液与 CS 溶液混合均匀后, 再加入占 Zein/CS 膜液质量 1.5% 的复合添加剂 [$m(\text{甘油}) : m(\text{聚乙二醇 400}) = 1 : 1$] 和占 Zein/CS 膜液质量 0.5% 的吐温 80, 磁力搅拌 30 min, 取 20 g 混合完成的膜液倒入直径为 12 cm 的一次性塑料平皿中, 流延铺平, 并于 30 °C 烘箱内干燥 24 h。依次命名为 Zein/CS/Cur 1.0、Zein/CS/Cur 3.0。

1.3 膜的性能测试与结构表征

1.3.1 厚度测定

参照 GB/T 6672—2001《塑料薄膜和薄片 厚度测定 机械测量法》测定。取平整、无破损且厚度较均匀的膜样, 裁成 30 mm×10 mm 的长条, 用测厚规测量长条的厚度, 精度为 0.001 mm, 取 5 个点进行测量, 求平均值。

1.3.2 机械性能测试

参照 GB/T 1040.3—2006《塑料 拉伸性能的测定 第 3 部分: 薄膜和薄片的试验条件》测定膜的拉伸性能。选取平整、无破损的膜样, 裁成 60 mm×10 mm 的长条, 然后垂直平整地固定于质构仪夹持探头上, 设置参数: 返回距离为 40 mm, 速度为 100 mm/min。取试样条中间断裂的实验为有效实验, 记录最大拉力以及位移量, 每个试样做 3 个平行组, 取其算术平均值。拉伸强度 (TS) 按式 (1) 计算:

$$TS = \frac{F}{S} \quad (1)$$

式中: TS 为拉伸强度, MPa; F 为断裂时最大拉力, N; S 为试样的截面积, mm²。

根据测定拉伸强度时最大拉力对应的位移量

(L) 按公式 (2) 计算膜的断裂伸长率:

$$E / \% = \frac{L}{L_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: E 为断裂伸长率, %; L 为膜断裂时最大拉力对应的位移量, cm; L_0 为夹头相对距离, cm。

1.3.3 颜色特性测试

用色差仪测定薄膜的颜色。在每个胶片样品中随机选择 3 个点, 测量并记录 L^* (亮度/亮度)、 a^* (红色/绿色)、 b^* (黄色/蓝色) 值和 ΔE 值 (总色差值) [28]。

1.3.4 透过率测定

使用紫外分光光度计在 600 nm 处测定薄膜的吸光度, 并按照 ZHAO 等 [29] 的方法测定膜的不透明度。将被测薄膜裁成 30 mm×10 mm 小条, 然后置于紫外分光光度计中进行测定。使用空白比色皿作为空白对照, 根据公式 (3) 计算不透明度 (a.u./mm):

$$\text{不透明度} = \frac{A_{600}}{d} \quad (3)$$

式中: A_{600} 为膜在 600 nm 处的吸光度, a.u.; d 为膜的厚度, mm。

1.3.5 水蒸气透过率测定

测定前先将膜在相对湿度 75% 的环境下平衡 2 h, 然后将薄膜单独密封在装有蒸馏水 (100%RH, 20 °C 水蒸气压力 2.337×10^3 Pa) 的玻璃杯顶部。然后将玻璃杯放入 20 °C 的干燥塔 (1.5%RH, 水蒸气压力为 28.044 Pa) 中, 在干燥塔中放入干硅胶。每隔 8 h 记录玻璃杯的质量变化, 持续 3 d [30]。水蒸气透过率 [WVP, g·m/(m²·s·Pa)] 按式 (4) 计算:

$$WVP = \frac{m \times L}{A \times t \times \Delta p} \quad (4)$$

式中: m 为透过膜的水分的质量, g; L 为膜的厚度, m; A 为膜面积, m²; t 为水分透过时间, s; Δp 为膜两侧水分蒸气压, Pa。

1.3.6 水接触角测定

包装材料的疏水性质可通过薄膜的水接触角评价。将约 10 μ L 水滴加到薄膜表面, 通过接触角测量仪测量接触角 [31]。

1.3.7 FTIR 测试

测定含有单一及复合添加剂的 Zein/CS 薄膜的 FTIR 谱图。将薄膜裁成 20 mm×20 mm 大小, 置于放有变色硅胶的干燥塔中平衡 48 h。采用 ATR 法, 用红外光谱仪对复合膜的官能团进行分析, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次/s, 波数范围为 4000~400 cm⁻¹ [32]。

1.3.8 DSC 测试

将 1.5 mg 薄膜样品从 25 °C 加热至 350 °C, 升温速率为 10 °C/min, 氮气流速为 20 mL/min [33]。

1.3.9 SEM 测试

用扫描电子显微镜在 5 kV 加速电压下观察复合材料表面、横截面形态^[34]。

1.3.10 释放性能实验

根据 LI 等^[35]方法评估了 Zein/CS/Cur 1.0、Zein/CS/Cur 3.0 薄膜中 Cur 的释放曲线。具体步骤为：将 1.0 g 薄膜样品浸入 200 mL 体积分数为 10% 的乙醇水溶液中，温度为 37 °C。在不同时间间隔取出适量溶液并立即更换为相同体积的新鲜溶液。用紫外分光光度计测定溶液在 428 nm 处的吸光度，并根据吸光度 (a.u.) 与 Cur 质量浓度 (mg/L) 的标准曲线方程： $y=0.0893x-0.0277$ ($R^2=0.9992$) 得到介质中释放的 Cur 质量浓度，并按公式 (5) 计算累积释放率。此外，将复合膜液离心 (4 °C, 12000 r/min, 1 h) 以分离游离的 Cur 和负载 Cur 的膜液。通过紫外分光光度计测定上清液在 428 nm 处的吸光度得到上清液中游离的 Cur 质量，并按公式 (6) 计算封装效率 (EE)。

$$\text{累积释放率}/\% = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} \rho_i V + \rho_n V_0}{M_0} \times 100 \quad (5)$$

式中： V 为取样体积，L； V_0 为释放介质的初始体积，L； n 和 i 是取样次数， $i=n-1$ ； ρ_i 和 ρ_n 分别为 i 和 n 次取样后溶液中 Cur 的质量浓度，mg/L； M_0 为薄膜中含有 Cur 质量，mg。

$$\text{EE}/\% = \frac{\text{总Cur质量} - \text{游离Cur质量}}{\text{总Cur质量}} \times 100 \quad (6)$$

此外，使用零级、一级、Higuchi 和 Peppas 模型分析了薄膜样品中 Cur 的释放曲线，以更好地了解释放机制。模型拟合精度通过 R^2 来评估。

1.3.11 抗氧化性测试

通过 1,1-二苯基-2-苦肼基自由基 (DPPH) 清除实验评价薄膜的抗氧化活性。将约 20 mg 薄膜样品浸泡在 10 mL 无水乙醇中，并在 25 °C 下黑暗中放置 24 h。随后，将 1 mL 薄膜提取溶液与 4 mL DPPH-乙醇溶液 (DPPH 浓度为 0.1 mmol/L) 混合。然后，将混合液剧烈摇动并储存在暗处孵育 30 min。用紫外分光光度计在 517 nm 处测定溶液的吸光度，DPPH 的清除率按公式 (7) 计算：

$$\text{DPPH清除率}/\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (7)$$

式中： A_0 为空白组 (水) 的吸光度，a.u.； A 为样品提取物的吸光度，a.u。

1.4 数据处理

所有实验进行 3 次平行，使用 SPSS17.0 对数据进行处理，使用 SPSS 中的 Duncan 法进行方差分析和多重比较， $P<0.05$ 时差异性显著，并使用 Origin 2019 作图。

2 结果与讨论

2.1 膜的力学性能分析

单一及复合添加剂对 Zein/CS 薄膜厚度的影响，见表 1。

表 1 单一及复合添加剂对 Zein/CS 薄膜厚度的影响

Table 1 Effects of single and composite additives on thickness of Zein/CS films

	ZC-0	ZC-0.5	ZC-1.0	ZC-1.5	ZC-2.0	ZC-G	ZC-P
平均厚度/mm	0.079±0.004 ^d	0.085±0.007 ^d	0.093±0.008 ^c	0.103±0.006 ^b	0.112±0.009 ^a	0.105±0.002 ^{ab}	0.102±0.002 ^b

注：a~d 不同字母表示差异性显著 ($P<0.05$)。下同。

由表 1 可知，未添加复合添加剂的 ZC-0 膜最薄，复合添加剂改变了薄膜的厚度。随着复合添加剂添加量的升高，薄膜厚度略微增加，在 0.085~0.112 mm 之间，这可能与薄膜中总物质含量的增加有关。只添加单一添加剂的 ZC-G、ZC-P 的厚度与添加相同量复合添加剂的 ZC-1.5 无显著性差异 ($P>0.05$)。

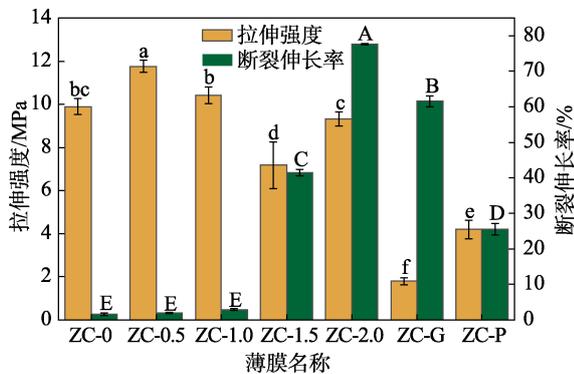
拉伸强度与断裂伸长率是薄膜材料的两个关键性指标。单一及复合添加剂对 Zein/CS 薄膜拉伸强度和断裂伸长率的影响，见图 1。

由图 1 可知，未加复合添加剂的 ZC-0 薄膜脆性较强，具有较高的拉伸强度 (9.90 MPa)，但断裂伸长率 (1.62%) 偏低，这可能是由于纯 Zein/CS 复合膜具有较强的氢键作用和较高的结晶度。在复合膜中加入复合添加剂后，在添加量 $\leq 1.0\%$ 时，复合膜

的力学性能与未加入复合添加剂膜相似，这可能是由于过低的复合添加剂量，使得成膜基质未得到充分的塑化。当复合添加剂添加量达到 1.5% 时 (ZC-1.5)，薄膜具有良好的力学性能，这证明添加剂能够改善复合膜的力学性能^[36]。而复合添加剂量达到 2.0% 时，薄膜表现出轻微的黏性和湿性，这可能是由于复合添加剂量过高，使其与薄膜相分离和扩散至薄膜表面^[37]；当复合添加剂添加量超过 2.0% 时，薄膜的表观性能较差，难以用于实践。

由图 1 可知，Zein/CS 薄膜拉伸强度随着复合添加剂量的增加呈先上升后下降再上升的趋势。ZC-0.5 膜的拉伸强度最大，为 11.762 MPa；当添加剂添加量为 2.0% 时，复合膜的拉伸强度略微上升。ZC-0.5 膜的拉伸强度上升，可能是因为少量的复合

添加剂介入薄膜材料中, 能够帮助 Zein 与 CS 之间形成更多的氢键^[38], 增强分子相互作用, 从而增强了膜的拉伸强度。但当复合添加剂添加量为 2.0% 时, 膜的拉伸强度再次提高, 这可能是因为过量的添加剂从薄膜中游离出来, 使得 CS 与 Zein 之间重新结合, 分子间作用力增强。



a~f 和 A~E 不同字母表示差异性显著 ($P < 0.05$), 下同

图 1 单一及复合添加剂对 Zein/CS 薄膜拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig. 1 Effects of single and composite additives on tensile strength and elongation at break of Zein/CS films

由图 1 还可看出, 当复合添加剂添加量低于 1.5% 时, 膜的断裂伸长率几乎保持不变, 与未添加复合添加剂膜相当; 当复合添加剂添加量 $\geq 1.5\%$ 后, 膜的断裂伸长率明显提高。这与 KHAZAEIA 等^[39]的研究结果一致, 在较低的复合添加剂添加量下, 薄膜的断裂伸长率变化不大, 直至复合添加剂达到一定量, 薄膜的断裂伸长率会随着添加量的增加而升高, 但拉伸强度则出现显著下降, 这可能是由于 Zein/CS 膜中加入一定量 PEG 400 和甘油时, PEG 400 与甘油分子间以及与 Zein、CS 之间形成了新的氢键, 阻碍了 Zein 与 CS 结合, 取代了膜中原有的氢键, 改变了原来的空间结构, 结晶度下降, 削弱了 Zein、CS 分子间的氢键作用, 分子间的相互作用力减弱, 降低了分子链之间的直接相互作用, 增加了链段迁移率, 使薄膜的机械强度降低, 拉伸性增强^[40]。总体来说, 薄膜的机械性能并未与部分添加单一添加剂的薄膜机械性能规律保持一致, 即断裂伸长率上升, 拉伸强度降低, 这可能是因为复合添加剂之间具有一定的协同效果, 形成了一定的次级力键, 使得分子间既能相互移动, 又具有一定的相互作用力, 这与于力等^[41]的研究结果一致。与 CHEN 等^[42]的研究结果相比, 可明显观察到添加剂能够使得薄膜拉伸强度降低, 断裂伸长率升高, 实用性增强。

综合力学性能评价, 复合添加剂添加量为 1.5% 的 ZC-1.5 膜力学性能最佳, 此时拉伸强度为 7.18 MPa, 断裂伸长率为 41.49%, 与不含复合添加剂的薄膜相

比, ZC-1.5 复合膜的拉伸强度降低了 27.47%, 断裂伸长率增长了 24.61%。

添加单一添加剂的 ZC-G 膜和 ZC-P 膜的柔韧性比 ZC-0 薄膜虽有所改善, 但与添加相同量复合添加剂的 ZC-1.5 膜相比, 综合性能略低, ZC-G 膜的拉伸强度为 ZC-1.5 膜的 25.03%, 断裂伸长率略高于 ZC-1.5 膜, 是 ZC-1.5 膜的 148.50%; ZC-P 膜的拉伸强度为 ZC-1.5 膜的 58.30%, 断裂伸长率是 ZC-1.5 膜的 61.56%。SUN 等^[23]制备了含单一添加剂 (甘油、PEG 400) 的 Zein/CS 薄膜 (薄膜中 Zein 含量为 50%), 当单一添加剂添加量为 45% (基于 CS 和 Zein 的质量) 时, 添加甘油的薄膜拉伸强度为 16.71 MPa, 断裂伸长率为 61.77%, 添加 PEG 400 的薄膜拉伸强度为 19.94 MPa, 断裂伸长率为 63.31%。本文所制备的单一添加剂薄膜的力学性能略低于上述单一添加甘油或 PEG 400 的薄膜, 这可能是由于薄膜中所添加的 Zein 含量不同, 本实验中 Zein 的含量 (71.4%, 即 Zein 质量占 Zein/CS 质量的百分数) 偏高, 大量 Zein 微球破坏了薄膜中的紧密结构, 从而使其综合性能下降。

2.2 膜的 WVP 分析

阻水性能是包装材料的重要性能之一, 是表示食品与环境之间水蒸气转移能力的性质。单一及复合添加剂对 Zein/CS 膜 WVP 的影响, 见图 2。

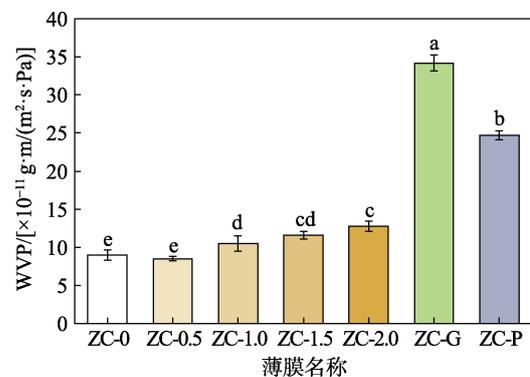


图 2 单一及复合添加剂对 Zein/CS 薄膜 WVP 的影响
Fig. 2 Effects of single and composite additives on WVP of Zein/CS films

由图 2 可知, ZC-0 膜与 ZC-0.5 膜的 WVP 值无显著性差异 ($P < 0.05$), 且随着复合添加剂添加量的增加, WVP 值呈上升趋势, 从 ZC-0.5 膜的 8.47×10^{-11} g·m/(m²·s·Pa) 升至 ZC-2.0 膜的 1.280×10^{-10} g·m/(m²·s·Pa), 这表明复合添加剂会使得 Zein/CS 膜中阻水性能下降。这可能是因为, 复合添加剂使成膜液中单位体积内羟基数目增加, 结合的水分子数增加, 成膜材料相对含量下降, 削弱了其分子间的相互作用, 薄膜的致密性下降^[43], 同时促进

了高分子部分运动单元的重排^[44], 加速了水分子扩散; 此外, 复合添加剂为极性分子, 具有亲水性, 综合作用促使 WVP 值显著增加 ($P<0.05$)。力学性能最优的 ZC-1.5 膜的 WVP 值为 1.160×10^{-10} g·m/(m²·s·Pa), 比 ZC-0 膜的 WVP [8.98×10^{-11} g·m/(m²·s·Pa)] 上升了 29.18%。

与 ZC-1.5 膜相比, 添加单一添加剂的 ZC-G 膜和 ZC-P 膜的 WVP 值显著高于复合添加剂薄膜 ($P<0.05$), 阻隔性能更差, ZC-G 膜的 WVP 值是 ZC-1.5 膜的 2.95 倍, ZC-P 膜的 WVP 值是 ZC-1.5 膜的 2.13 倍。这可能是由于复合添加剂比单一添加剂对 Zein/CS 材料之间的作用力更强, 薄膜更为致密, 从而使得复合添加剂薄膜的阻隔性能更佳。

2.3 膜的光学性能分析

薄膜颜色是其重要表现性能之一, 产品包装的颜色能够通过消费者的感官直接影响到产品的销售^[45]。单一及复合添加剂对 Zein/CS 薄膜光学性能的影响, 见表 2。

表 2 单一及复合添加剂对 Zein/CS 薄膜光学性能的影响
Table 2 Effects of single and composite additives on optical properties of Zein/CS films

薄膜名称	L^*	a^*	b^*	ΔE
ZC-0	79.82±0.82 ^b	10.95±0.03 ^b	48.86±0.13 ^c	51.36±0.35 ^b
ZC-0.5	79.10±0.06 ^b	11.68±0.22 ^a	56.27±0.40 ^a	58.75±0.43 ^a
ZC-1.0	79.82±0.25 ^b	9.84±0.21 ^c	51.92±0.31 ^b	53.18±0.64 ^b
ZC-1.5	80.27±0.08 ^a	7.95±0.22 ^f	46.26±0.14 ^c	47.26±0.50 ^c
ZC-2.0	78.38±0.08 ^c	8.41±0.07 ^e	47.83±0.32 ^d	49.85±0.44 ^c
ZC-G	78.99±0.10 ^b	9.08±0.24 ^d	46.03±0.23 ^c	48.20±0.18 ^d
ZC-P	78.59±0.09 ^c	9.10±0.19 ^d	46.26±0.37 ^c	48.42±0.39 ^d

Zein/CS 复合膜均带有淡淡的黄色, 这是 Zein 本身所带有的颜色。所有的薄膜表面都较为均匀, 无明显气孔、皱纹、气泡或裂缝。由表 2 可知, 添加剂对薄膜的 L^* 值影响较小, 薄膜的明度均较高, 当复合添加剂添加量达到 1.5% 时, 薄膜明度最高为 80.27 ± 0.08 。在 Zein/CS 膜中加入复合添加剂使薄膜中的 a^* 值显著下降 ($P<0.05$)。薄膜 b^* 值均较高, 薄膜颜色呈现黄色。

不透明度也是薄膜光学性能重要指标之一。当不透明度较高时, 薄膜的透明度较低。高透明度的包装能够更好地为产品提供良好的视觉效果。单一及复合添加剂对 Zein/CS 薄膜不透明度的影响, 见图 3。

由图 3 可知, 薄膜的不透明度随复合添加剂剂量的增加呈先升后降的变化趋势。ZC-0.5 膜的不透明度最高, 这可能是因为复合添加剂将 Zein/CS 薄膜间隙填充, 使薄膜的不透明度上升, 这与前面分析结果相似。随着复合添加剂添加量的继续增加,

薄膜的透明度提高, 这可能是因为复合添加剂提高了 Zein 与 CS 之间的相容性, 形成更均匀和透明的薄膜, 说明复合添加剂能够改善 Zein/CS 薄膜的透明度, 与王海粟等^[46]结果一致。与 ZC-1.5 相比, ZC-G 膜的不透明度无显著性差异, ZC-P 膜的不透明度较低。

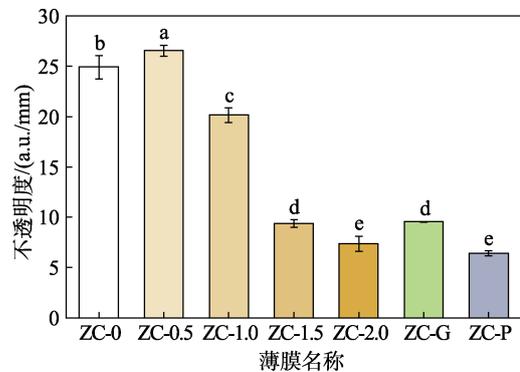


图 3 单一及复合添加剂对 Zein/CS 薄膜不透明度的影响
Fig. 3 Effects of single and composite additives on opacity of Zein/CS films

2.4 膜的水接触角分析

水接触角是衡量薄膜疏水性的重要指标。当水接触角 ($\theta>90^\circ$) 较大时, 薄膜为疏水性材料; 当水接触角 ($\theta<90^\circ$) 较小时, 薄膜为亲水性材料^[31]。单一及复合添加剂对 Zein/CS 薄膜水接触角的影响, 如图 4 所示。

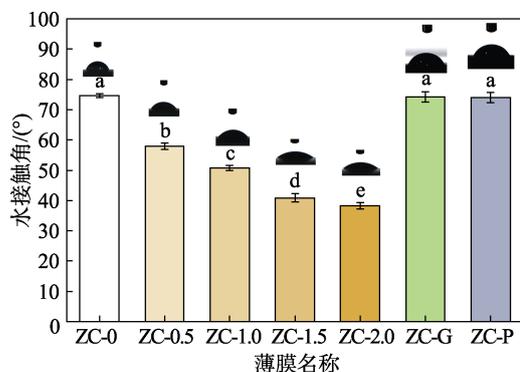


图 4 单一及复合添加剂对 Zein/CS 薄膜水接触角的影响
Fig. 4 Effects of single and composite additives on water contact angle of Zein/CS films

由图 4 可知, 所有薄膜的水接触角均小于 90° , 这是由于 Zein 为疏水性蛋白质, 不溶于水, 但具有两亲性, 当与 CS 共混时, 亲水性基团暴露与 CS 结合, 疏水性基团被包裹在内, 故所有薄膜呈现亲水性^[47]。复合添加剂中的 PEG 400 和甘油均为亲水性材料, 因此, 随着复合添加剂添加量的增加, 水接触角降低, WVP 值升高, 薄膜亲水性增强。与 ZC-1.5 相比, 添加单一添加剂的 ZC-G 膜和 ZC-P 膜的水接触角显著大于 ZC-1.5 ($P<0.05$), 与未添加复合添加剂的 ZC-0 膜相近。

2.5 膜的 FTIR 分析

单一 Zein 薄膜、单一 CS 膜以及添加不同量复合添加剂的 Zein/CS 膜的 FTIR 谱图, 如图 5 所示。

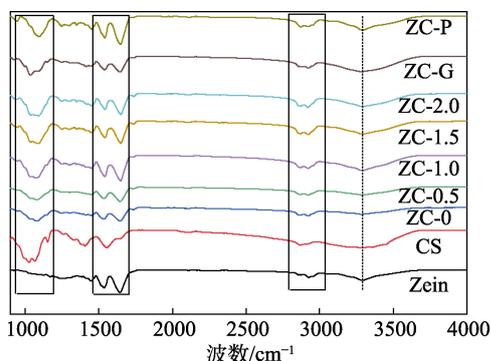


图 5 玉米醇溶蛋白、壳聚糖、玉米醇溶蛋白/壳聚糖薄膜的 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra of Zein, CS and Zein/CS films

由图 5 可知, ZC-0 膜与 Zein、CS 膜的谱图相比并未形成新峰, 这表明 Zein 与 CS、复合添加剂未形成新的共价键, 是通过氢键连接的。Zein 与 CS 分别在 3280 和 3270 cm^{-1} 处出现 O—H 键的拉伸振动吸收峰。将 Zein 与 CS 混合制成 Zein/CS 薄膜 (ZC-0) 时, 此峰移至 3284 cm^{-1} 处, 说明 Zein/CS 复合膜中形成了强氢键。在 Zein/CS 膜中添加了单一添加剂或复合添加剂后, O—H 键吸收峰位置轻微移动至 3285 cm^{-1} (ZC-G)、 3291 cm^{-1} (ZC-P)、 3290 cm^{-1} (ZC-0.5)、 3291 cm^{-1} (ZC-1.0)、 3290 cm^{-1} (ZC-1.5) 和 3289 cm^{-1} (ZC-2.0), 意味着加入单一或复合添加剂均能够增强薄膜中的氢键作用, 但过多的复合添加剂会扩散至薄膜表面, 氢键强度降低。

由图 5 还可见, CS 中 1409 与 1062 cm^{-1} 处的特征峰与 Zein 混合后消失, 并在 1444 和 1077 cm^{-1} 处出现吸收峰, 说明 CS 与 Zein 形成络合结构; 在经单一或复合添加剂处理后, 1077 与 1444 cm^{-1} 处吸收峰峰面积明显增加, 这可能是加入添加剂后, Zein 与 CS 分子重排形成更稳定的结构所致。CHEN 等^[42]研究发现, Zein 与 CS 之间的静电相互作用可能会导致酰胺 I 带 (C=O 伸缩振动) 和酰胺 II 带 (N—H 伸缩振动及 N—H 弯曲振动) 的移动。与 ZC-0 膜相比, 1533 cm^{-1} 处峰移至 1539 cm^{-1} (酰胺 II, N—H 键弯曲振动), 这表明复合添加剂可能会改善 Zein 与 CS 之间的静电相互作用。总之, 复合添加剂能够改善复合膜的氢键与静电相互作用, 使得薄膜的性能更加稳定。

2.6 膜的 SEM 分析

含有单一及复合添加剂 Zein/CS 薄膜的表面及横截面 SEM 图, 如图 6 所示。

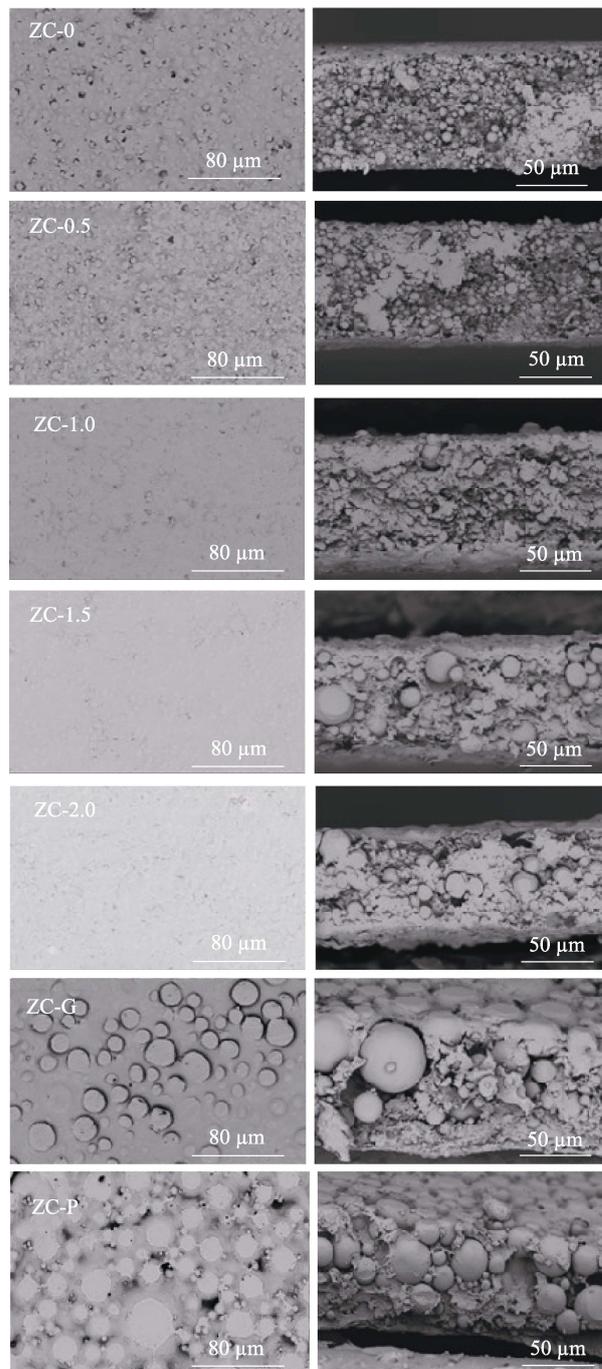


图 6 Zein/CS 复合膜表面 (左) 及横截面 (右) 的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of Zein/CS composite films surface (left) and cross section (right)

由图 6 可见, ZC-0 薄膜表面存在大量的细小孔洞, 随着复合添加剂添加量的升高, 表面越来越平整光滑, 孔洞越来越少, 这可能是由于复合添加剂将薄膜材料成膜时所形成的孔洞进行填补。SUN 等^[23]得到类似的结果, 即复合添加剂可以使生物基薄膜的表面更加光滑。ZC-0.5 膜的孔洞比 ZC-0 薄膜的孔洞少, 但基本结构未发生改变, 所以表现出薄膜的 WVP 值降低、拉伸强度上升, 但断裂伸长率基

本保持不变。但随着复合添加剂添加量逐渐增加，薄膜表面越来越光滑，复合添加剂开始改变薄膜结构，可以观察到 Zein 微球粒径变大且膜内的微粒直径相差变大，孔隙减少，薄膜材料柔性增加，拉伸强度降低，断裂伸长率升高。但由于复合添加剂的亲水性较强，所以薄膜的 WVP 值随着复合添加剂添加量的增加，逐渐升高。ZC-0 薄膜横截面能够观察到大量明显的微球，据分析这些微球是 Zein 所形成的，薄膜的大致结构为 CS 包裹填充于 Zein 微球之间，薄膜中存在着大量的空隙，且随着复合添加剂添加量的增加，微球体积增大^[23]。

如图 6 所示，ZC-P、ZC-G 薄膜表面都存在体积较大的 Zein 微球，包裹效果相对较差，使得薄膜表面存在着大量空隙，表面致密性不佳，这也是造成 ZC-P、ZC-G 阻隔性能低于复合添加剂薄膜的原因。且与 ZC-1.5 相比，添加单一添加剂的 ZC-G 膜和 ZC-P 膜表面还存在着部分未被完全包埋的 Zein 小球，由于 Zein 微球本身具有疏水性质，使得薄膜亲水性较差，这是 ZC-P 膜与 ZC-G 膜的水接触角较大的原因。

2.7 膜的 DSC 分析

Zein 薄膜、CS 薄膜以及含有单一及复合添加剂 Zein/CS 薄膜的 DSC 性能，结果如图 7 所示。

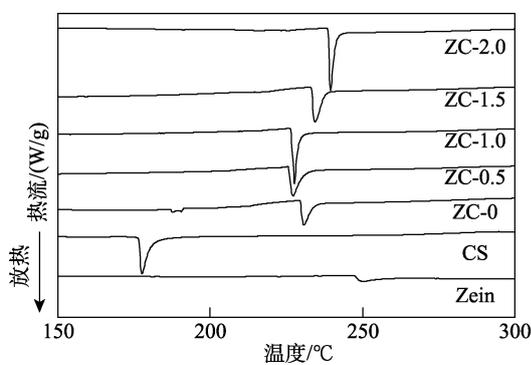


图 7 Zein、CS、Zein/CS 薄膜的 DSC 曲线
Fig. 7 DSC curves of Zein, CS and Zein/CS films

由图 7 可见，复合膜的 DSC 曲线均只有单个吸热峰，这表明 Zein 与 CS 以及添加剂之间具有高度的相容性。单一的 CS 薄膜的热变性温度为 177.00 °C，单一 Zein 薄膜的热变性温度为 249.91 °C，复合薄膜的热变性温度处于两者之间，ZC-0 膜的热变性温度为 230.67 °C，复合膜只存在单一吸热峰，这说明 Zein、CS 具有良好的相容性，两者共混后形成了较为稳固的结构^[48]。随着复合添加剂添加量的增加，薄膜的热变性温度呈先降后升的趋势，ZC-2.0 膜的热变性温度最高为 238.97 °C，这说明复合添加剂能够改变薄膜原有的结构，分子间强度增加。高热变

性温度分别与拉伸强度和断裂伸长率的减少和增加相关^[49]。

由于 Zein 分子中含有 50%以上非极性氨基酸，通过分子组装可形成规则的 Zein 纳米颗粒，当其浓度较高时可以包埋更多疏水性活性物质，研究发现，Zein 与多糖、蛋白质、表面活性剂等物质进行复合，可得到更加稳定且对生物活性物质包埋率、荷载量更高的 Zein 基纳米颗粒^[50]。例如：LI 等^[35]将精油包埋于 Zein 中，制备了 Zein/CS 薄膜，研究发现，精油的含量越高，薄膜的抗菌性能越好。WANG 等^[36]同样发现，薄膜中所包埋的柠檬精油含量越高，对蘑菇的保鲜性能越好。与 SUN 等^[23]研究的 Zein/CS 薄膜的工艺及性能相比，本研究制作的薄膜中 Zein 含量高，Zein 在膜中呈小球状，对于薄膜机械性能和阻隔性能有一定减弱作用，但膜中有较多的 Zein 可作为活性物质载体，有助于提高活性物质荷载量。本研究将一定量 Cur 加入复合膜中，增加薄膜的抗氧化性能，并研究 Cur 含量对 Zein/CS 薄膜性能的影响。

2.8 膜的释放动力学分析

在释放实验前，计算了 Zein/CS/Cur 1.0 和 Zein/CS/Cur 3.0 薄膜中 Cur 的 EE，分别为 29.43%±1.01%和 18.75%±0.82%，虽然 Zein/CS/Cur 3.0 的 EE 更低，但薄膜中能够装载更多含量的 Cur。此外，在 37 °C 下进行 Zein/CS/Cur 1.0 和 Zein/CS/Cur 3.0 薄膜的释放动力学实验，并按零级、一级、Higuchi 和 Peppas 模型拟合释放曲线，结果见图 8 和表 3。

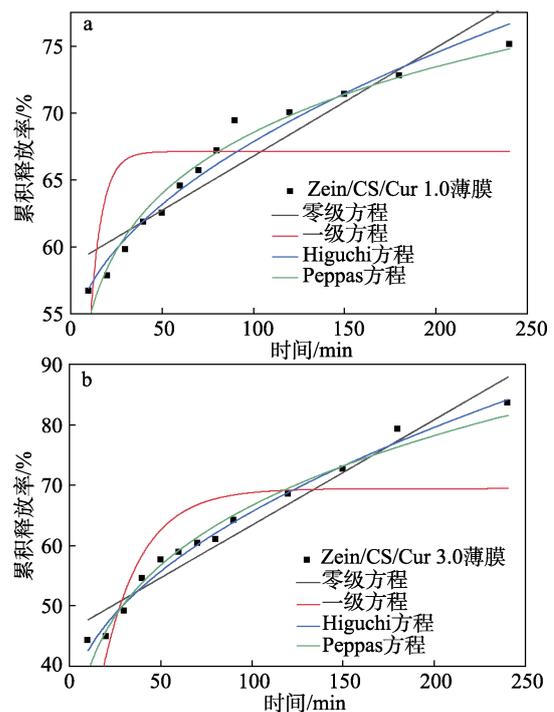


图 8 薄膜中 Cur 的释放曲线
Fig. 8 Release curves of Cur in thin films

表 3 数学模型拟合 Cur 的释放曲线参数

Table 3 Fitting data of Cur release obtained by different mathematical models

	公式	参数	Zein/CS/Cur 1.0	Zein/CS/Cur 3.0
零级方程	$Q=kt+n$	k	0.0810	0.1746
		n	58.6686	46.1786
		R^2	0.8872	0.9493
一级方程	$Q=n(1-e^{-kt})$	k	0.1552	0.0467
		n	67.1245	69.6528
		R^2	0.3117	0.5222
Higuchi 方程	$Q=kt^{1/2}+n$	k	1.6019	3.3694
		n	51.8282	32.1683
		R^2	0.9699	0.9885
Peppas 方程	$Q=kt^n$	k	43.3385	23.2097
		n	0.0995	0.2298
		R^2	0.9709	0.9718

注: Q 为累积释放率, %; t 为释放时间, min; k 和 n 为模型参数。

由图 8 可知, 含 Cur 复合膜的释放规律更遵循 Peppas 模型释放动力学规律。随着释放时间的延长, Cur 在 Zein/CS/Cur 1.0 和 Zein/CS/Cur 3.0 膜中的释放呈增加趋势。在 Peppas 方程中, n 为 Cur 释放机制的扩散系数, $n \leq 0.43$, 属于 Fickian 扩散。这与 LI 等^[35]研究结果一致, 这可能是由于 Zein/CS 复合膜亲水性能较高, 使其能与极性溶剂形成氢键, 破坏薄膜结构, 从而使得 Cur 扩散至溶液中。

2.9 膜的抗氧化性分析

氧化是食品腐败变质的重要影响因素之一, 在包装材料中添加 Cur 等天然抗氧化剂能够延缓食品氧化降解。可通过 DPPH 自由基清除活性评估薄膜的抗氧化活性, 结果见表 4。

表 4 ZC-1.5、Zein/CS/Cur 1.0、Zein/CS/Cur 3.0 复合膜的 DPPH 清除率

Table 4 Clearance rate of DPPH by ZC-1.5, Zein/CS/Cur 1.0 and Zein/CS/Cur 3.0 composite films

	ZC-1.5	Zein/CS/Cur 1.0	Zein/CS/Cur 3.0
DPPH 清除率/%	10.41±0.09 ^a	29.50±0.16 ^b	55.18±0.16 ^a

由表 4 可知, 不含 Cur 的 ZC-1.5 薄膜仍具有一定的 DPPH 清除率 (10.41%±0.09%), 这是由于 CS 具有一定的抗氧化活性。在薄膜中添加天然抗氧化物质 Cur 能够有效提高薄膜的抗氧化活性。且随着 Cur 质量的增加, Cur 负载膜的清除能力显著提高 ($P < 0.05$)。从表 4 可得出, 复合膜的抗氧化活性取决于薄膜中 Cur 的含量, 复合膜的 DPPH 清除率在 10.41%~55.18%, 不含 Cur 的复合膜的抗氧化活性最低, Zein/CS/Cur 3.0 的抗氧化活性最高 (55.18%±0.16%)。结果表明, Cur 的加入提高了薄膜的抗氧化活性, 且与 Cur 添加量密切相关, 这与 LI 等^[35]的研究结果一致。

3 结论

以 Zein 为原料, CS 为辅料, 制备了高含量 Zein 的 Zein/CS 薄膜, 将甘油与 PEG 400 以质量比 1:1 复配成复合添加剂, 探究复合添加剂添加量对薄膜性能的影响。本文在薄膜中提高 Zein 的含量能够提高活性物质的包埋量, 增强薄膜的功能性, 且 Zein 的疏水性或许能在后期运用于水分含量较高的食品储存中, 有效防止薄膜“融化”, 影响食品品质。结果表明, 随着复合添加剂添加量的增加薄膜的厚度增加, 但变化幅度较小; 复合添加剂的添加在一定程度上影响了膜液中各大分子之间的相互作用, 增加成膜材料的相容性, 改变其结构。通过 SEM 和 DSC 测试发现, 添加复合添加剂改性后, Zein 与 CS 之间的相容性变好, 且随着复合添加剂添加量的增加, 所制薄膜的表面更为平整光滑, 同时薄膜的柔韧性得到较大的改善, 当复合添加剂添加量为 1.5%、2.0% 时薄膜具有较好的机械性能, 但添加量为 2.0% 的薄膜由于过多的复合添加剂发生迁移, 薄膜表面“油腻”, 表观性能较差, 且两者的阻隔性能无显著影响 ($P < 0.05$), 复合添加剂添加量为 1.5% 的薄膜的疏水性能显著优于复合添加剂添加量为 2.0% 的复合膜。在制备高 Zein 含量的 Zein/CS 薄膜中, 复合添加剂添加量为 1.5% 的薄膜性能最优, 拉伸强度为 7.18 MPa, 断裂伸长率为 41.49%, WVP 值为 $1.160 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。在复合膜中加入活性物质 (Cur) 能够有效增强薄膜的抗氧化活性, Zein/CS/Cur 3.0 的抗氧化活性可高达 55.18%±0.16%, 且其释放规律符合 Fickian 扩散, 使其在食品领域有更广泛的应用前途。由于 Zein 可作为活性物质载体纳米颗粒, 未来可设计在 Zein 中包埋更多生物活性物质, 制备活性物质荷载量高的薄膜, 本研究为开发功能型 Zein/CS 薄膜及其作为包装材料的应用提供理论基础。

参考文献:

- [1] LU J Y, LI T, MA L, *et al.* Optimization of heat-sealing properties for antimicrobial soybean protein isolate film incorporating diatomite/thymol complex and its application on blueberry packaging[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 29: 100690.
- [2] SEIWERT K, KAMDEM D P, KOCABA D S, *et al.* Development and characterization of whey protein isolate and xylan composite films with and without enzymatic crosslinking[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 120: 106847.
- [3] JIANG L W, JIA F G, HAN Y L, *et al.* Development and characterization of zein edible films incorporated with catechin/ β -cyclodextrin inclusion complex nanoparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 261: 117877.
- [4] NASCIMENTO K M, CAVALHEIRO J B, NETTO A, *et al.* Properties of alginate films incorporated with free and microencapsulated *Stryphnodendron adstringens* extract (barbatim) [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 28(3): 100637.

- [5] MENZEL C. Improvement of starch films for food packaging through a three-principle approach: Antioxidants, cross-linking and reinforcement[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 250: 116828.
- [6] AGARWAL C, KOCZAN Z, BORCSOK Z, *et al.* Valorization of *Larix decidua* Mill. bark by functionalizing bioextract onto chitosan films for sustainable active food packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 271: 118409.
- [7] LI J (李洁), ZHENG S Y (郑诗钰), ZHANG M Q (张美清), *et al.* Study on preparation and characterization of low methoxy pectin/chitosan composite membrane[J]. *Journal of Food Science and Technology (食品科学技术学报)*, 2019, 37(5): 77-82.
- [8] ZHENG Y X (郑玉玺), DONG L (董蕾), HAN M (韩明), *et al.* Preparation of edible film based on chitosan-litchi wood essential oil and its application on chilled chicken storage[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2021, 42(6): 214-219.
- [9] DONG S (董爽), SONG Y Z (宋昱珠), LYU Y (吕莹), *et al.* Preparation and properties of zein/nano-TiO₂ composite films[J]. *Food Science and Technology (食品科技)*, 2020, 45(6): 25-30.
- [10] DUAN J F (段久芳). Natural polymer material[M]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology Press (华中科技大学出版社), 2016.
- [11] XU H (徐慧), CHEN Y (陈野). Electric field treatment improving physicochemical properties of zein film produced by casting[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (农业工程学报)*, 2015, 31(8): 272-276.
- [12] XIAO J Q, GU C Q, ZHU D X, *et al.* Development and characterization of an edible chitosan/zein-cinnamaldehyde nanocellulose composite film and its effects on mango quality during storage[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 140(2): 110809.
- [13] ALTAN A, CAYIR O. Encapsulation of carvacrol into ultrafine fibrous zein films *via* electrospinning for active packaging[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 26(37): 100581.
- [14] WU L Y (吴磊燕), WEN Q B (温其标), YANG X Q (杨晓泉). Effect of plasticizer on surface and mechanical properties of zein films[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2010, 61(1): 137-145.
- [15] ZENG S F (曾少甫), HU C Y (胡长鹰), LIU J (刘婧). Preparation and properties of chitosan-cinnamaldehyde biodegradable antibacterial composite films[J]. *Food Science (食品科学)*, 2016, 37(10): 6-11.
- [16] ZHANG L M (张利铭), LIU Z L (刘战丽), WANG X Y (王相友), *et al.* Rheological properties of chitosan/zein blend solutions and thermal behaviour of blend films[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(3): 374-379, 392.
- [17] YU H, LI W, LIU X, *et al.* Improvement of functionality after chitosan-modified zein biocomposites[J]. *Journal of Biomaterial Science-Polymer Edition*, 2017, 28(3): 227-239.
- [18] XU Y Y, CHU Y F, FENG X, *et al.* Effects of zein stabilized clove essential oil Pickering emulsion on the structure and properties of chitosan-based edible films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 156(1): 111-119.
- [19] PARK C E, PARK D J, KIM B K. Effects of a chitosan coating on properties of retinol-encapsulated zein nanoparticles[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2015, 24(1): 1725-1733.
- [20] REN X F, HOU T, LIANG Q F, *et al.* Effects of frequency ultrasound on the properties of zein-chitosan complex coacervation for resveratrol encapsulation[J]. *Food Chemistry*, 2019, 279(1): 223-230.
- [21] WANG K, WU K, XIAO M, *et al.* Structural characterization and properties of konjac glucomannan and zein blend films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 105: 1096-1104.
- [22] LIU X N (刘校男), TANG W T (唐文婷), ZHANG Z M (张再美), *et al.* Preparation, properties and application of zein film with natamycin and eugenol[J]. *China Food Additives*, 2018, 9: 142-148.
- [23] SUN Y, LIU Z L, ZHANG L M, *et al.* Effects of plasticizer type and concentration on rheological, physico-mechanical and structural properties of chitosan/zein film[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 143: 334-340.
- [24] XUE F, ZHAO M Z, LIU X Y, *et al.* Physicochemical properties of chitosan/zein/essential oil emulsion-based active films functionalized by polyphenols[J]. *Future Foods*, 2021, 3: 100033.
- [25] LIU T T (刘婷婷), ZHANG Y (张颖), LI N (李娜), *et al.* Optimization of preparation of zein/chitosan composite films by combined microwave and ultrasonic treatments[J]. *Food Science (食品科学)*, 2016, 37(20): 1-5.
- [26] WANG D W (王大为), ZHANG T T (张婷婷), LIU H C (刘鸿铨), *et al.* Formulation optimization of a novel plasticizer and its effect on tensile and microscopic properties of zein films[J]. *Food Science (食品科学)*, 2013, 34(10): 21-26.
- [27] MA L N, LI G J, LI N N, *et al.* Effect of compound plasticizer on zein films[J]. *Food & Machinery (食品与机械)*, 2012, 28(3): 171-173.
- [28] WU H J, XIAO D, LU J Y, *et al.* Effect of high-pressure homogenization on microstructure and properties of pomelo peel flour film-forming dispersions and their resultant films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 102(C): 1158-1164.
- [29] ZHAO X, XING T, XU X L, *et al.* Influence of extreme alkaline pH induced unfolding and aggregation on PSE-like chicken protein edible film formation[J]. *Food Chemistry*, 2020, 319: 126574.
- [30] HOU X B, XUE Z X, XIA Y Z, *et al.* Effect of SiO₂ nanoparticle on the physical and chemical properties of eco-friendly agar/sodium alginate nanocomposite film[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 125: 1289-1298.
- [31] DOU L X, LI B F, ZHANG K, *et al.* Physical properties and antioxidant activity of gelatin-sodium alginate edible films with tea polyphenol[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 118: 1377-1383.
- [32] TORNUK F, SAGDIC O, HANCER M, *et al.* Development of LLDPE based active nanocomposite films with nanoclays impregnated with volatile compounds[J]. *Food Research International*, 2018, 107(5): 337-345.
- [33] XIANG F, XIA Y T, WANG Y, *et al.* Preparation of konjac glucomannan based films reinforced with nanoparticles and its effect on cherry tomatoes preservation[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2021, 29: 100701.
- [34] VALIZADE S, NASERI M, BABAEI S, *et al.* Development of bioactive composite films from chitosan and carboxymethyl cellulose using glutaraldehyde, cinnamon essential oil and oleic acid[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 134: 604-612.
- [35] 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.
- [36] WANG X M, SUN Y, LIU Z L, *et al.* Preparation and characterization of chitosan/zein film loaded with lemon essential oil: Effects on postharvest quality of mushroom (*Agaricus bisporus*) [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 192: 635-643.
- [37] GHASEMLOU M, KHODAIYAN F, OROMIEHIE A, *et al.* Development and characterisation of a new biodegradable edible film made from kefir, an exopolysaccharide obtained from kefir grains[J]. *Food Chemistry*, 2011, 127(4): 1496-1502.
- [38] ZHANG Q (张强), YIN L J (殷丽君), CHEN F S (陈复生). Studies of preparation methods for fish skin gelatin edible film modified with L-arabinose and plasticizer[J]. *Food Research and Development (食品研究与开发)*, 2021, 42(12): 90-96.
- [39] KHAZAEIA G, ESMAILIA M, DJOMEHB Z E, *et al.* Characterization of new biodegradable edible film made from basil seed (*Ocimum basilicum L.*) gum[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, (102): 199-206.
- [40] WU L Y (吴磊燕), WEN Q B (温其标), YANG X Q (杨晓泉), *et al.* Study on elongation of zein films with compound plasticizer by response surface methodology[J]. *Modern Food Science and Technology (现代食品科技)*, 2009, 25(3): 270-274, 240.
- [41] YU L (于力), LI J L (李继兰), ZHONG Y (钟宇). Effects of plasticizer on properties of PLA/TPS composite films[J]. *Packaging Engineering (包装工程)*, 2020, 41(5): 121-127.