

甘油对原位合成纳米 SiO_x-壳聚糖涂膜的影响

孙彤, 郝晗, 郝文婷, 吴朝凌, 励建荣

(渤海大学化学化工与食品安全学院, 渤海大学食品科学研究院, 辽宁锦州 121013)

摘要: 为了研究甘油添加量对原位合成的纳米 SiO_x-壳聚糖涂膜透气性、力学性能、保鲜性能的影响, 本文采用原位合成法制备了纳米 SiO_x-壳聚糖复合保鲜涂膜, 对样品进行了 XRD、FT-IR、SEM、TEM 表征, 研究了甘油添加量对纳米 SiO_x-壳聚糖复合涂膜气体透过性、力学性能及其对美国红鱼保鲜性能的影响。研究表明, 随着甘油添加量的增加, 复合涂膜的气体透过性升高, 拉伸强度降低, 断裂伸长率提高, 且添加甘油使涂膜变得光滑, 壳聚糖结晶结构改变。添加甘油的原位合成纳米 SiO_x-壳聚糖复合对美国红鱼的保鲜性能优于对照组, 但甘油添加量对其保鲜性能无显著影响。添加 0.10% 甘油的纳米 SiO_x-壳聚糖复合涂膜对美国红鱼的 TBA 值增长延缓、细菌总数增长和质构指标变化延缓作用略优于添加量为 0.30% 的复合涂膜。

关键词: 壳聚糖; 原位合成; 纳米 SiO_x; 美国红鱼; 保鲜涂膜

文章编号: 1673-9078(2014)9-142-148

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.09.024

Effect of Glycerol on Nano SiO_x-chitosan Coating Synthesized in Situ

SUN Tong, HAO Han, HAO Wen-ting, WU Chao-ling, LI Jian-rong

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Food Safety, Research Institute of Food Science, Bohai University, 121013, China)

Abstract: Nano SiO_x-chitosan preservation coatings were prepared by an in situ method, and the effect of glycerol dosage on their gas permeability, mechanical properties, and freshness storage properties were investigated. The coatings were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR), scanning electron microscope (SEM), and Transmission electron microscope (TEM) analyses. Meanwhile, the gas permeability, mechanical properties, freshness storage properties to the *Sciaenops ocellatus* when using the preservation coating were studied. The results showed that with an increase in glycerol concentration, the gas permeability and breaking elongation of the nano SiO_x-chitosan coating increased but the tensile strength decreased. Upon the addition of glycerol, the coatings became smooth and the crystal structure changed. The preservation properties of the nano SiO_x-chitosan coating with glycerol were obvious. However, the results of biochemical indexes and sensory evaluation indicated that the influence of glycerol on the preservation ability was not obvious. Compared with the 0.30% glycerol, the TBA and texture changes were delayed, and the growth of the total bacteria was reduced by the coating with 0.10% glycerol effectively.

Key words: chitosan; in situ synthesis; nano SiO_x; *Sciaenops ocellatus*; preservation coating

美国红鱼 (*Sciaenops ocellatus*) 属于鲈形目, 石首鱼科, 拟石首鱼属, 中文学名为眼斑拟石首鱼, 俗称红鱼、红姑鱼、斑尾鱼、海峡鲈、美国红鱼。其体呈纺锤形, 外型与大黄鱼较近似, 体色微红, 尾柄基部生有黑色斑点, 是高蛋白低脂肪鱼类, 肌肉氨基酸

收稿日期: 2014-04-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31371858); “十二五” 国家科技支撑计划项目 (2012BAD38B06); 高等学校博士学科点专项科研基金 (优先发展领域项目编号: 20113326130001); 辽宁省食品安全重点实验室开放课题 (LNSAKF2011022)

作者简介: 孙彤 (1966-), 女, 博士, 教授, 研究方向为水产品贮藏加工及质量安全控制

通讯作者: 励建荣 (1964-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为水产品贮藏加工及质量安全控制

含量同其他经济鱼类相比, 属中等水平。美国红鱼原主要分布于美国东南海岸及墨西哥沿岸, 20 世纪 90 年代在我国养殖, 生长迅速, 养殖产量高, 肉质鲜美, 已成为我国重要海水养殖品种^[1]。由于美国红鱼在捕获后到食用前的全过程中, 各种因素导致的鲜度下降是累积而不可逆的, 故其保鲜和质量控制的观念应贯穿于捕捞、贮运、加工、销售的每一个环节中^[2]。随着人们生活水平的提高, 广谱、高效、安全的天然防腐抗菌剂的开发受到了人们的普遍关注。壳聚糖是甲壳素经脱乙酰反应而得到的一种天然分子碱性多糖, 又被称作聚氨基葡萄糖, 脱乙酸甲为聚(1, 4)-2-氨基-2-脱氧-β-D-葡聚糖。来源丰富, 无毒、无污染。由于其具有良好的抗菌性、成膜性、保湿性、通透性, 采用浸渍、涂膜、喷洒等方式将壳聚糖附着于食品表

面, 风干后形成一层透明薄膜, 控制食品与外界环境的物质交换, 此外, 还能抑制或杀灭细菌、真菌, 防止食品霉变、腐烂, 所以使其成为天然防腐抗菌剂开发的研究热点之一^[3]。壳聚糖已用于草莓^[4]、蓝莓^[5]、香菇^[6]、鸡蛋^[7]、鳕鱼^[8]、大黄鱼^[9]等的食品的保鲜, 并且取得了一定的成效。本文以壳聚糖作为成膜基质, 以原位合成的纳米 SiO_x 作为改性材料, 研究了保鲜涂膜液中甘油添加量对冷藏美国红鱼保鲜品质的影响, 以期涂膜保鲜的研究、应用及美国红鱼的贮藏运输提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

美国红鱼购自辽宁省锦州市水产市场; 壳聚糖(脱乙酰度≥95%, 食品级), 上海晶纯试剂有限公司; ATP 关联物 ATP、ADP、AMP、IMP、HxR、Hx 标准品, 美国 Sigma 公司; 甲醇、乙腈为色谱纯; 其余试剂为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 原位合成纳米 SiO_x 的壳聚糖基保鲜涂膜的制备

在 50 °C 磁力加热搅拌条件下, 将 1.50 g 壳聚糖溶于 100 mL 体积分数为 1% 的冰乙酸溶液中, 滴加含 0.03 g SiO₂ 的硅溶胶和 0.12 mL 质量浓度 0.10% 的十二烷基苯磺酸钠, 混合均匀后, 再向溶液中滴加一定量甘油, 搅拌均匀。将上述溶液超声脱气、流延成膜、干燥, 得不同甘油添加量的原位合成纳米 SiO_x 的壳聚糖基复合涂膜。

1.2.2 涂膜性能指标的测定

采用增重法测量涂膜的水蒸气透过率^[10]; 参考梁桂兆^[11]的方法, 自行设计测定装置进行复合膜的透气性测定; 采用 TA-XT-PLUS 质构仪, 测量膜的拉伸强度 (σ_t) 和断裂伸长率 (ϵ_t)。

1.2.3 涂膜表征分析方法

采用 KBr 压片法, 应用美国安捷伦公司的 Scimitar 2000 Near FT-IR Spectrometer 型傅里叶变换红外光谱仪对不同条件下制备的涂膜进行 FT-IR 光谱测试, 测试范围为 4000~400 cm⁻¹; 采用日本理学 Rigaku 公司生产的 X 射线粉末衍射仪 (CuK α 辐射, 40 kV, 50 mA, 步宽 0.02°, 扫描范围 5~70°) 对不同条件下制备的涂膜进行 X 射线衍射分析; 喷金处理后, 采用日本日立公司生产的 S-4800 型场发射扫描电镜对不同条件下制备的涂膜的断面和表面形貌进行微观形貌分析; 采

用 Jem-2100F 型场发射透射电镜对涂膜内纳米粒子的分布状态进行分析。

1.2.4 美国红鱼的处理

将鲜活美国红鱼采用碎冰冻死后, 沥干其体表面积, 涂抹含甘油 0.10% 和 0.30% 的壳聚糖涂膜液, 待涂膜液风干后将美国红鱼置于蒸煮袋中, 密封, 于 4 °C 冰箱中贮藏。同时采用未做涂膜处理的红鱼为对照组, 分别在第 0、4、8、12、16、20 d 取各组样品进行理化指标、微生物指标测定以及感官评定。

1.2.5 测定指标

pH 测定: 称取 5 g 绞碎鱼肉, 加入 50 mL 蒸馏水, 均质, 将均液过滤, 取滤液测定其 pH。

硫代巴比妥酸 (TBA) 值测定: 称取 10 g 搅碎鱼肉, 加入 25 mL 双蒸馏水, 均质后, 再加入 25 mL 5% 三氯乙酸, 搅匀, 静止 30 min, 过滤, 取滤液 5 mL, 加入 5 mL 0.02 mol/L 的 TBA 溶液。混合液在 80 °C 恒温水浴加热 40 min 显色, 用自来水冲洗快速冷却, 测定 532 nm 波长处吸光度, 计算 TBA 值。

挥发性盐基氮 (TVB-N) 测定: 按照国标《中华人民共和国水产行业标准》(SC/T3032-2007) 水产品中挥发性盐基氮的测定方法测定美国红鱼的 TVB-N 值。

K 值测定: 在 0~4 °C 条件下, 称取 5 g 绞碎鱼肉, 加入 25 mL 0.60 mol/L 的冷却高氯酸, 匀浆, 浆液在 3000 g 下离心 10 min。取 10 mL 上清液, 用 1 mol/L 的 KOH 调节 pH 至 6.50~6.80。静置 15 min 后于 3000 g 下离心 10 min, 取上清液, 将其置于 50 mL 容量瓶定容, 溶液用 0.45 μ m 的水相滤膜过滤, 然后将溶液置于 -80 °C 条件下急速冷冻, 用于后期做高相液相色谱检测。

$$K(\%) = (HxR + Hx) / (ATP + ADP + AMP + IMP + HxR + Hx) \times 100\%$$

细菌总数的测定: 依照 GB 4789.2-2010《食品微生物学检验菌落总数测定》进行测定, 采用平板倾注法计数测定。

感官评分: 由 5 人组成感官评定小组, 参照傅德成^[12]的方法对美国红鱼进行感官性质评定。

质构分析: 将美国红鱼肉切成正方体, 采用质构仪进行测定。测定条件如下: 每个样品进行两次轴向压缩, 压缩 50%, 测试探头为 P/50R, 测前速率 1 mm/s, 测试速率 1 mm/s, 测后速率 1 mm/s, 探头 2 次测定间隔时间 5 s, 测定模式和选项 T.P.A。

1.2.6 测定指标

实验数据均采用 3 次平行实验结果的平均值, 结果以“平均值±标准偏差”表示, 使用 Origin 7.5 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 甘油添加量对壳聚糖复合涂膜透气性、力学性能的影响

测定不同甘油添加量的原位合成纳米 SiO_x 的壳聚糖复合涂膜的透气性及力学性能,结果如图 1 所示。

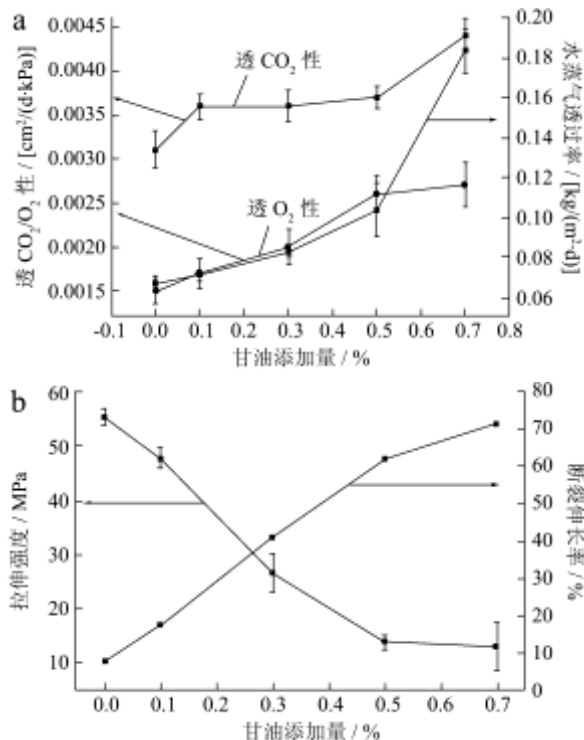


图 1 甘油添加量对涂膜性能的影响

Fig.1 The influence of glycerin dosage on properties of the coatings

注: a: 透气性, b: 力学性能。

由图 1a 可见,随着甘油添加量的增加,原位合成纳米 SiO_x 的复合涂膜的气体透过性均呈现上升趋势。这是由于甘油的-OH 与壳聚糖的-OH、-NH 发生氢键作用,使壳聚糖分子链变得柔软,分子链的热运动速率增大,由分子链段剧烈运动产生的“瞬间空穴”增加,从而导致气体的透过性增大。

由图 1b 可见,随着甘油添加量的增加,复合涂膜的拉伸强度降低,断裂伸长率提高。分析认为,由于甘油是分子量相对较小的物质,较易进入壳聚糖分子链间。甘油分子的极性基团与壳聚糖分子的极性基团发生相互作用,破坏了原有壳聚糖大分子间的极性连接,减少了原有大分子间的连接点,削弱了分子间的作用力,软化了膜的刚性结构,使膜结构变得疏松,故其拉伸强度下降。由于膜的刚性结构被软化,链的流动性增加,膜的结构得到有效松弛和延展,从而柔

韧性得到改善,宏观上表现为膜的断裂伸长率提高。

2.2 涂膜结构表征分析

2.2.1 涂膜的 FT-IR、XRD 分析

对不同甘油添加量的原位合成纳米 SiO_x 的壳聚糖复合涂膜进行 FT-IR 分析及 XRD 分析,结果见图 2。

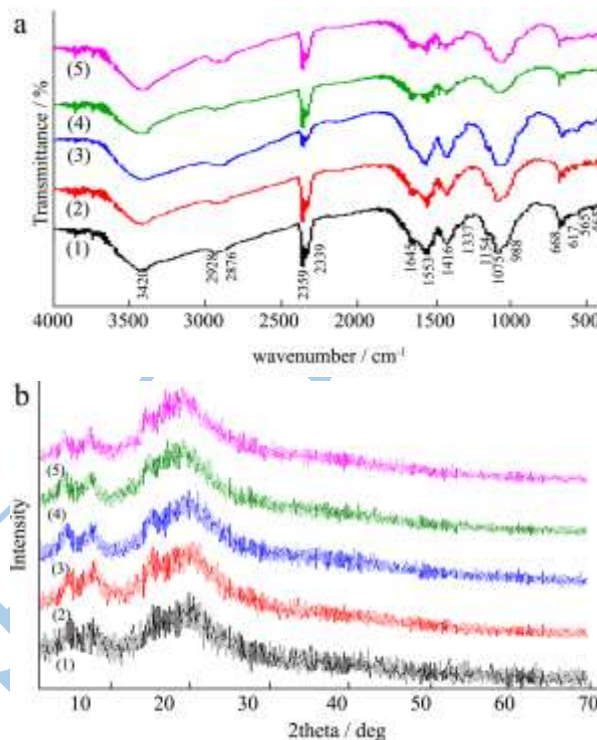


图 2 不同甘油添加量复合涂膜的 FT-IR、XRD 谱图

Fig.2 FT-IR patterns and XRD patterns of the coatings with different glycerin dosages

注: (a) FT-IR谱图, (b) XRD谱图; 甘油添加量: (1) 0%; (2) 0.10%; (3) 0.30%; (4) 0.50%; (5) 0.70%。

由图 2a 可见, 3500~3300 cm⁻¹ 处的吸收峰是由于壳聚糖中 N-H 的伸缩振动吸收峰与非缔合 O-H 的伸缩振动吸收峰重叠而形成的。2928 cm⁻¹、2876 cm⁻¹ 处的吸收峰是壳聚糖中甲基或次甲基的 C-H 伸缩振动吸收峰。2359 cm⁻¹、2339 cm⁻¹ 是空气中 CO₂ 的特征吸收峰。1645 cm⁻¹、1553 cm⁻¹ 和 1337 cm⁻¹ 分别是酰胺 I、酰胺 II 和酰胺 III 的特征吸收峰。1416 cm⁻¹ 是 C=O 键的伸缩振动吸收峰。1154 cm⁻¹ 为 β-糖苷键的特征吸收峰。1075 cm⁻¹ 处是 Si-O-Si 的反对称伸缩振动吸收峰。988 cm⁻¹ 处是由于 Si-C 弯曲振动引起的吸收峰。668 cm⁻¹ 为壳聚糖的敏感吸收峰。565 cm⁻¹ 处为 Si-O 的吸收峰。465 cm⁻¹ 是由于 Si-O-Si 键弯曲振动引起的吸收峰。随着甘油添加量增加至 0.50%, 涂膜在 1553 cm⁻¹ 处酰胺 II 和 1416 cm⁻¹ 处 C=O 的吸收峰强度均开始减弱。分析认为, 甘油添加量过高时, 甘油与壳聚糖间形成氢键的位置过多, 且键合力过大, 此种情况下反

而弱化了壳聚糖中酰胺 II 和 C=O 的吸收峰强度。同时可见, 1075 cm^{-1} 处 Si-O-Si 的反对称伸缩振动吸收峰及 988 cm^{-1} 处 Si-C 的弯曲振动吸收峰强度明显减弱, 说明甘油添加量过多导致壳聚糖涂膜中原位合成的纳米 SiO_x 与壳聚糖分子的化学键合减弱, 这是由于壳聚糖分子表面的活性基团被过多的甘油占据, 使其不能纳米 SiO_x 的活性基团结合, 不利于涂膜中纳米 SiO_x 的原位合成及分散。

由图 2b 可见, 当甘油添加量为 0%~0.30% 时, 涂膜在 8.50°、11.20°、18.60°、22.70° 处出现衍射峰, 说明壳聚糖涂膜存在两种晶体形态。当甘油添加量增加至 0.50% 或 0.70% 时, 涂膜除在上述位置出现衍射峰外, 还在 15.80° 处出现衍射峰。分析认为, 由于壳聚糖涂膜中存在原位合成的纳米 SiO_x, 非晶态 SiO_x 在 23° 处显示特征衍射峰, 与壳聚糖 22.70° 处的衍射峰发生叠加。此外, 较多甘油存在条件下, 甘油中的 -OH 与壳聚糖的 -OH、-NH 发生较强的氢键作用, 使壳聚糖的结晶性能受到较大的影响, 在 15.80° 处出现较弱的特征衍射峰。

2.2.2 涂膜的微观形貌表征

采用场发射扫描电子显微镜观察涂膜断面及表面的微观形貌, 结果如图 3 所示。

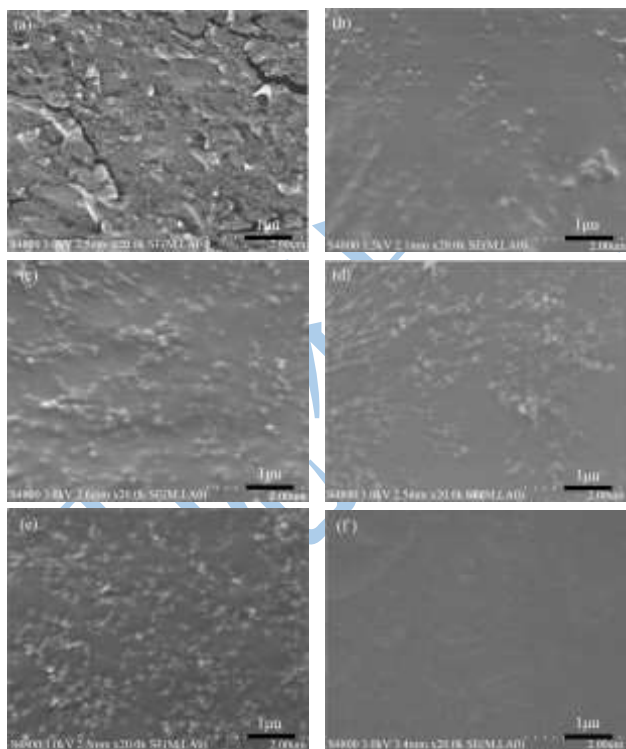


图 3 不同甘油添加量复合涂膜的断面 (a~e) 和表面 (f) SEM 图
Fig.3 SEM images of cross section and surface of the coatings with different glycerin dosages

注: 甘油添加量- (a) 0%; (b, f) 0.10%; (c) 0.30%; (d) 0.50%; (e) 0.70%。

由图 3a 可见, 未添加甘油时, 壳聚糖涂膜有较大裂纹, 且有团聚态大颗粒堆积。由图 3b~e 可见, 当甘油添加量为 0.10% 时, 涂膜断面光滑, 有少量粒径小于 100 nm 的颗粒均匀分布, 颗粒基本无团聚。继续增加甘油添加量, 涂膜断面中颗粒状物质逐渐增多, 且有部分团聚, 但涂膜中无裂纹出现。这是由于在涂膜液中加入甘油后, 甘油的极性基团与壳聚糖分子的极性基团相互作用, 使成膜物质在醋酸溶液中溶解充分, 流延成膜后失水均匀, 故涂膜中无裂纹。继续增加甘油添加量, 甘油通过氢键与壳聚糖的结合更加紧密, 会出现壳聚糖分子链接较多的现象, 则成膜失水过程中壳聚糖团聚态颗粒增多。由图 3f 可见, 当甘油添加量为 0.10% 时, 涂膜表面致密、光滑, 并有极少量颗粒状物质均匀分散于涂膜表面, 说明在 0.10% 原位合成纳米 SiO_x 的涂膜液中加入甘油, 有利于改善壳聚糖的成膜性。

对甘油添加量为 0.10% 的涂膜样品进行染色切片处理, 采用透射电子显微镜观察涂膜内部纳米粒子形貌, 结果如图 4 所示。

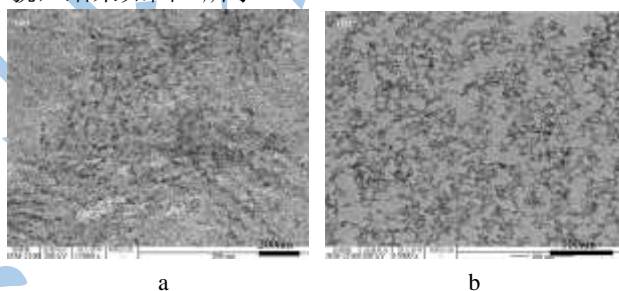


图 4 不同甘油添加量的涂膜的 TEM 图

Fig.4 TEM images of the coatings with different glycerin dosages

注: 甘油添加量- (a) 0.10%; (b) 0.30%。

由图 4 可见, 当甘油添加量为 0.10% 时, 涂膜中分散的纳米 SiO_x 颗粒尺寸为 12 nm 左右, 且分散均匀。当甘油添加量为 0.30% 时, 涂膜中原位合成的纳米 SiO_x 尺寸为 8~15 nm, 且有少许团聚粒子存在。分析认为, 当甘油添加量过高时, 甘油中的 -OH 分别与 SiO_x 表面活性基团和壳聚糖的 -OH、-NH 产生氢键作用, 使 SiO_x 与壳聚糖分子之间的氢键作用减少, 影响了原位合成 SiO_x 在壳聚糖溶液中的分散效果, 并且涂膜内部的孔隙增大或孔隙结构改变, 使涂膜的气体透过性增大。由于 SiO_x 与壳聚糖的吸附、键合作用减弱, SiO_x 承担的载荷减小, 使涂膜拉伸强度降低。

2.3 复合涂膜对美国红鱼冷藏保鲜效果的影响

响

2.3.1 生化及感官指标变化

采用甘油添加量不同的复合涂膜处理美国红鱼，并用空白组做对照，测定其冷藏保鲜过程中生化指标及感官指标变化，结果如图5所示。

由图5可见，随着贮藏时间的延长，红鱼的pH先降低后升高，TBA值、TVB-N值、K值、微生物总数逐渐上升，此外，添加甘油的复合涂膜处理组上述指标数值始终低于对照组。说明复合涂膜有效地抑制了鱼体中微生物的生长，减少了其对鱼体蛋白质、氨基酸等的分解，使分解产生的胺类及氨等碱性物质较少，从而使红鱼的pH、TVB-N值及微生物总数的增长受到抑制。同时，原位合成纳米SiO_x的壳聚糖涂膜阻隔了空气中的氧气，使红鱼脂肪的氧化得到有效的减缓，贮藏过程中鱼体的TBA值升高缓慢；复合涂膜也有效地抑制了美国红鱼肌肉中ATP的分解，使K值上升缓慢。由图可见，甘油添加量为0.10%的处理样组的TBA值、微生物总数稍低于甘油添加量为0.30%的处理样组。分析认为，甘油添加量为0.10%的涂膜透气性较低，涂膜光滑且壳聚糖团聚颗粒较少，故更能有效地抑制鱼体脂肪氧化、腐败微生物的滋生。由图5(f)可见，随着贮藏时间的延长，美国红鱼的感官评分呈现下降趋势。经壳聚糖基复合涂膜处理的两组的感官评分一直高于同期对照组。测定中发现对照组鱼体肌肉变软，气味变臭的速度明显高于涂膜处理组，说明复合涂膜的抑菌保鲜效果显著。但涂膜处理的两组感官评分无明显差别，说明涂膜中甘油添加量对其美国红鱼的保鲜性能影响不显著。

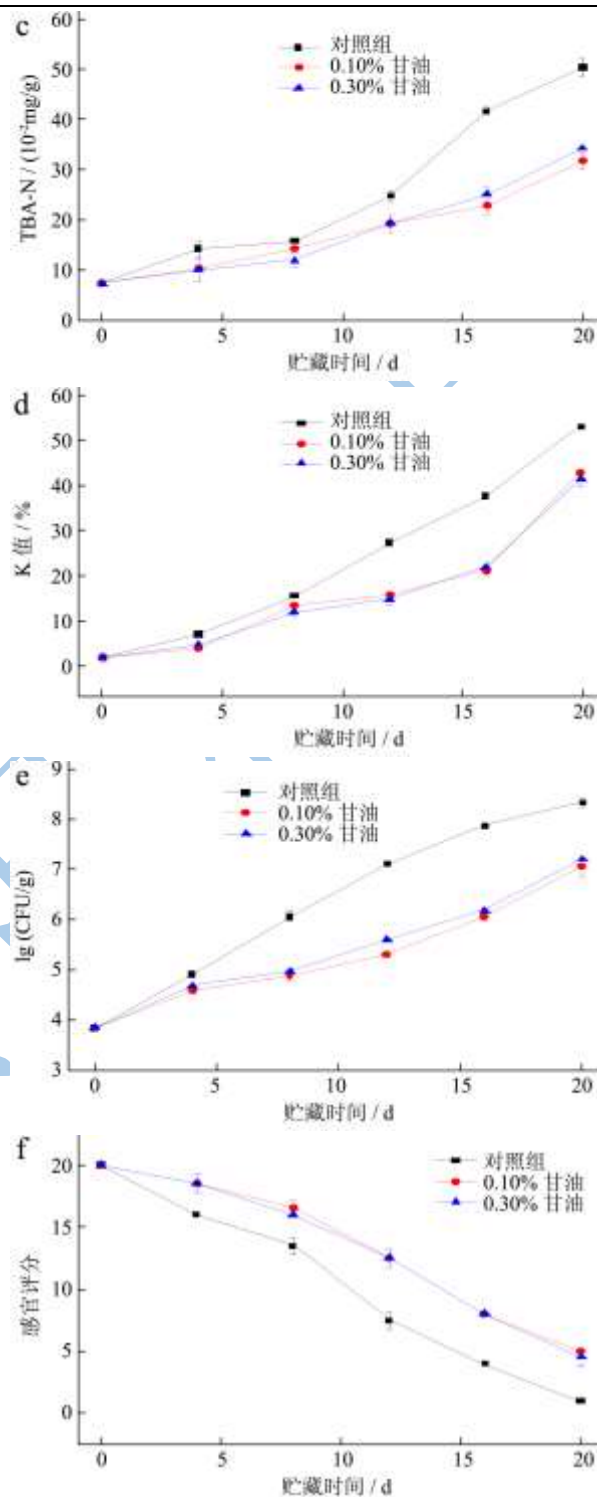
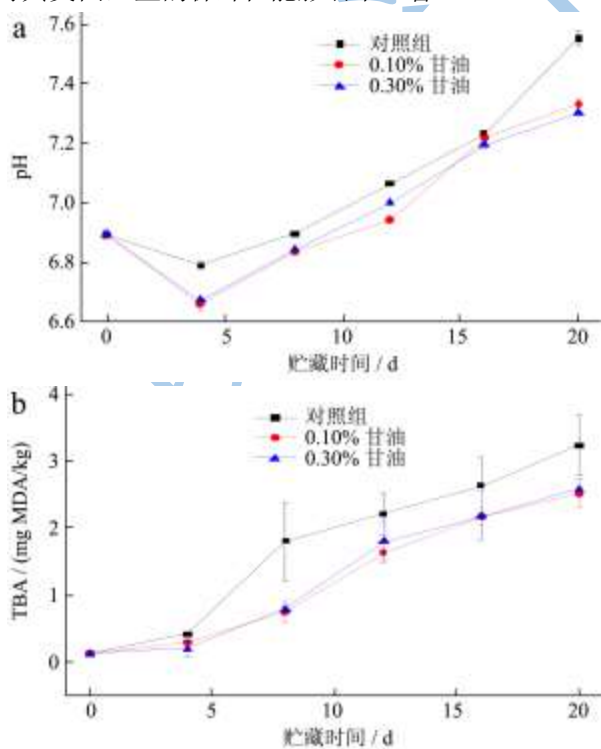


图5 贮藏过程中美国红鱼生化及感官指标变化

Fig.5 Biochemical and sensory indicators in the *Sciaenops ocellatus* during storage

注：a-pH；b-TBA；c-TVb-N；d-K值；e-细菌总数变化；f-感官评分。

2.3.2 质构指标变化

测定冷藏保鲜过程中复合涂膜处理组及对照组美国红鱼的质构变化，结果如图6所示。

由图可见，随着贮藏时间的延长，对照组美国红

鱼的硬度降低,而涂膜处理有效延长了红鱼的僵硬期,使红鱼硬度呈现先升高后降低的趋势,而红鱼的弹性、咀嚼度、回复性均降低。此外,复合涂膜处理后的红鱼质构指标均高于对照组,甘油添加量为 0.10% 的处理样组的弹性、回复性稍高于甘油添加量为 0.30% 的处理样组。

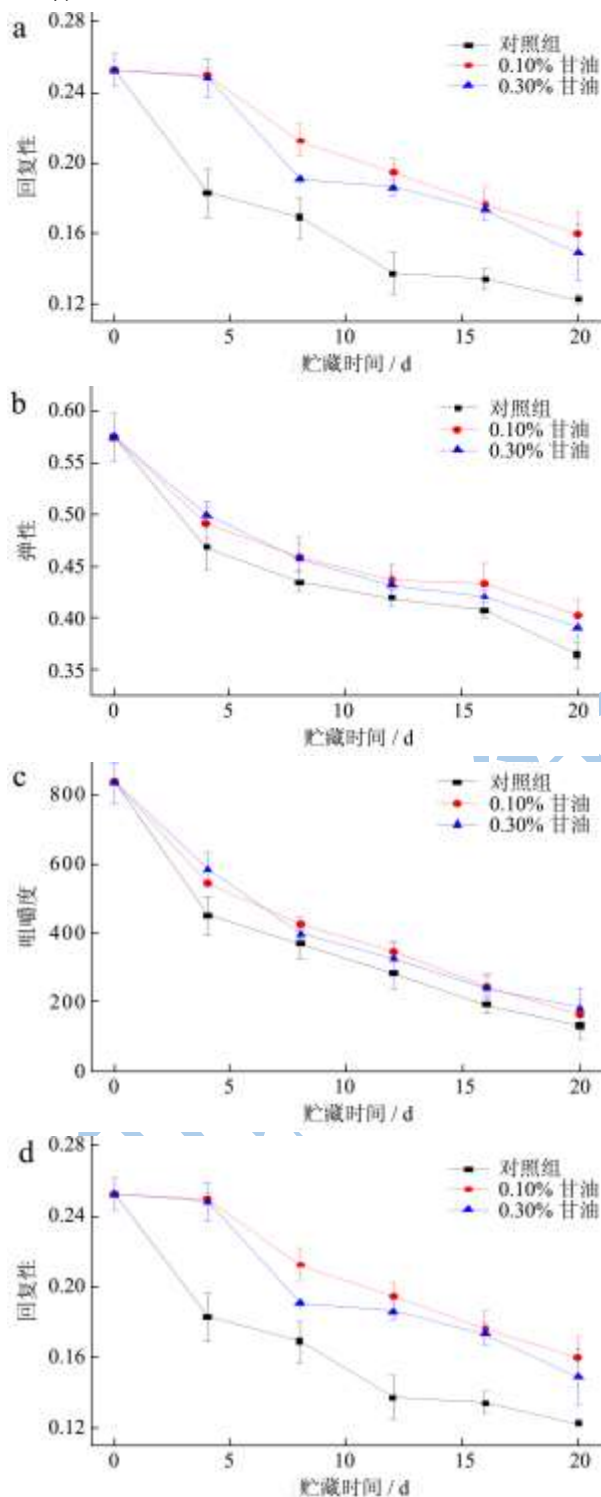


图 6 贮藏过程中美国红鱼质构指标

Fig.6 Texture indicators in the *Sciaenops ocellatus* during storage

注: a-硬度; b-弹性; c-咀嚼度; d-回复性。

分析认为,壳聚糖基复合涂膜由于自身的抗菌性能和气体透过性,在一定程度上维持了美国红鱼的质构品质。甘油添加量也在一定程度上影响了红鱼的质构变化,由于甘油添加量为 0.10% 的涂膜的透气率略低于甘油添加量为 0.30% 的涂膜,所以对红鱼优势腐败菌的生长、糖原的降解、脂肪的氧化等起到了更好的抑制作用,使甘油添加量为 0.10% 的处理组的样品的质构稍优于甘油添加量为 0.30% 的处理样组。

3 结论

本文采用原位合成法,制备了不同甘油添加量的纳米 SiO₂/壳聚糖复合涂膜。研究表明,随着甘油添加量的增加,原位合成纳米 SiO₂ 的复合涂膜的气体透过性均呈现升高的趋势,涂膜拉伸强度降低,断裂伸长率提高。此外,甘油对复合涂膜的保鲜效果无显著影响,甘油添加量为 0.10% 的复合涂膜对延缓美国红鱼 TBA 值和质构变化,抑制细菌总数的增长的性能略优于甘油添加量为 0.30% 的复合涂膜。

参考文献

[1] 杨华,张李玲,梅清清.不同腌制工艺处理对美国红鱼品质的影响[J].食品科学,2013,34(11):126-129
 YANG Hua, ZHANG Li-ling, MEI Qing-qing. Effect of Salting Conditions on Quality of Salted *Sciaenops ocellatus* [J]. Food Science, 2013, 34(11): 126-129

[2] 郝涤非,杨玉红,李建芳,等.水产品加工技术[M].北京:科学出版社,2012
 HAO Di-fei, YANG Yu-hong, LI Jian-fang, et al. Aquatic products processing technology [M] Beijing: science press, 2012

[3] Miao Qiu, Chu Wu, Genui Ren, et al. Effect of chitosan and its derivatives as antifungal and preservative agents on postharvest green asparagus [J]. Food Chemistry, 2014, 155(15): 105-111

[4] Elena Velickova, Eleonora Winkelhausen, Slobodanka Kuzmanova, et al. Impact of chitosan-beeswax edible coatings on the quality of fresh strawberries (*Fragaria ananassa* cv Camarosa) under commercial storage conditions [J]. Food Science and Technology, 2013, 52(2): 81-91

[5] 汪东风,张一妹,徐莹,等.壳聚糖复合膜处理对蓝莓保鲜效果的影响[J].现代食品科技,2014,30(2):62-65
 WANG Dong-feng, ZHANG Yi-mei, XU-Ying, et al. Effect of chitosan complex coating treatment on fresh-keeping of blueberry fruit [J]. Modern Food Science and Technology, 2014,

- 30(2): 62-65
- [6] Tianjia Jiang, Lifang Feng, Jianrong Li. Changes in microbial and postharvest quality of shiitake mushroom (*Lentinus edodes*) treated with chitosan-glucose complex coating under cold storage [J]. *Food Chemistry*, 2012, 131(3): 780-786
- [7] Wisdom Wardy, Damir Dennis Torrico, Wannita Jirangrat, et al. Chitosan-soybean oil emulsion coating affects physico-functional and sensory quality of eggs during storage [J]. *Food Science and Technology*, 2011, 44(10): 2349-2355
- [8] Jingyun Duan, Gita Cherian, Yanyun Zhao. Quality enhancement in fresh and frozen lingcod (*Ophiodon elongates*) fillets by employment of fish oil incorporated chitosan coatings [J]. *Food Chemistry*, 2010, 119(2): 524-532
- [9] Tingting Li, Wenzhong Hu, Jianrong Li, et al. Coating effects of tea polyphenol and rosemary extract combined with chitosan on the storage quality of large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) [J]. *Food Control*, 2012, 25(1): 101-106
- [10] 闻燕,杜予民,李湛,等.壳聚糖/纳米TiO₂复合膜的制备和性能[J].*武汉大学学报(理学版)*,2002,48(6):701-704
- WEN Yan, DU Yu-min, LI Zhan, et al. Preparation and properties of chitosan/TiO₂ nanoparticles composite films [J]. *Wuhan University Journal (Nat. Sci. Ed.)*, 2002, 48(6): 701-704
- [11] 梁桂兆,卞科.基于响应面分析法的可食性小麦蛋白膜的研究[J].*食品科学*,2004,25(5):70-75
- LIANG Gui-zhao, BIAN Ke. Study on edible wheat protein-based films by response surface methodology [J]. *Food Science*, 2004, 25(5): 70-75
- [12] 傅德成,刘明堂.食品感官鉴别手册[M].北京:中国轻工业出版社,1991
- FU De-cheng, LIU Ming-tang. Food sensory identify manual [M]. Beijing: china light industry press, 1991