超临界溶液浸渍法制备丁香酚-壳聚糖食品活性包装膜

唐 川，杨 铭，卢 轩
（大连大学生命科学与技术学院，辽宁 大连 116622）

摘 要：采用超临界溶液浸渍（supercritical solution impregnation，SSI）技术将丁香酚（eugenol，EG）负载于壳聚糖膜（chitosan film，CSF）中，制备用于食品活性包装的抑菌材料，分析SSI过程参数对丁香酚负载量的影响，并对EG-CSF的形貌、吸水量、水蒸气透过率和抑菌性能进行了考察。结果表明，EG-CSF的负载量随着浸渍压力的升高而增大，随着泄压速度的升高而降低，在压力20 MPa、泄压速率1 MPa/min时负载量达到最大，为6.02%。壳聚糖膜经SSI过程负载丁香酚后，吸水率和水蒸气透过率均下降。EG-CSF对金黄色葡萄球菌、绿脓假单胞菌、大肠杆菌均有较好的抑制作用，在食品活性包装领域具有应用潜力。

关键词：超临界溶液浸渍；丁香酚；壳聚糖；抑菌活性；食品活性包装

Preparation and Characterization of Eugenol-Chitosan Food Packaging Film through Supercritical Solution Impregnation

TANG Chuan, YANG Ming, LU Xuan
(College of Life Science and Technology, Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract: Supercritical solution impregnation (SSI) was employed to prepare eugenol (EG)-loaded chitosan film (CSF) for active food packaging. The effects of impregnation pressure and depressurization rate on the loading capacity (LC) of EG-CSF were investigated, and the properties of EG-CSF such as morphology, water uptake (WU), water vapor permeability (WVP), and antibacterial activity were characterized. The results showed that the LC increased with the elevation of impregnation pressure, but decreased with the increase of depressurization rate, and the maximum LC of 6.02% were achieved at 20 MPa and 1 MPa/min. The WU and WVP of EG-CSF decreased after undergoing the SSI process. EG-CSF had good antibacterial activity against *Staphlycoccus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli*. The eugenol-loaded chitosan film prepared by SSI could be promising for application in active food packaging.

Keywords: supercritical solution impregnation; eugenol; chitosan; antibacterial activity; active food packaging
DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181123-271
中图分类号：TS206 文献标志码：A 文章编号：1002-6630（2019）21-0211-05
引文格式：
唐川, 杨铭, 卢轩. 超临界溶液浸渍法制备丁香酚-壳聚糖食品活性包装膜[J]. 食品科学, 2019, 40(21): 211-215. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181123-271. http://www.spkx.net.cn
TANG Chuan, YANG Ming, LU Xuan. Preparation and characterization of eugenol-chitosan food packaging film through supercritical solution impregnation[J]. Food Science, 2019, 40(21): 211-215. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181123-271. http://www.spkx.net.cn

食品包装具有防止食品受到氧化、微生物或其他因素影响的作用，可以保障食品品质，延长货架期[1]。目前市面上的食品包装大部分采用聚苯乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等高分子材料制成，在自然环境中难以降解，易造成环境污染；并且这些材料与食品直接接触可能会产生有害物质，对食品造成污染[2]。随着人们对食品质量及食品安全要求的不断提高，传统食品包装已不能满足人们的需求。近年来，食品活性包装作为一种新型包装引起

收稿日期：2018-11-23
基金项目：国家自然科学基金青年科学基金项目（21606030）
第一作者简介：唐川（1986—）（ORCID: 0000-0002-3860-4323），男，讲师，博士，研究方向为超临界流体技术。
E-mail: jiemotc@gmail.com

人们的广泛关注[3]。食品活性包装可通过负载去氧剂、抑菌剂、干燥剂等活性物质改变包装食品的环境条件、改进食品安全性和感官品质，具有良好的应用前景[4]。

壳聚糖是几丁质经脱乙酰得到的产物，在自然界中储量巨大，壳聚糖无毒、可食用、成膜性好，具有良好的生物相容性和生物可降解性，在生物医药、食品等领域应用广泛[5-6]，将壳聚糖制备成膜、微粒、复合膜等形式用于食品包装的研究已有很多报道[7-9]。为了更好地发挥食品包装抗氧化、抑菌、干燥等功能，通常采用在食品包装中加入相应活性物质来达到特定的功能[10-11]。丁香酚（eugenol，EG）是丁香挥发油中的主要成分，具有较强的抑制细菌、真菌作用，是良好的天然抑菌剂[12]。将丁香酚负载于膜材料中是制备抑菌包装的一种有效策略[13-14]。目前，将活性物质负载于包装材料中的方法主要是在包装材料加工阶段将活性物质直接混入或将包装材料浸没于活性物质溶液中。这些方法在处理过程中会使用大量有机溶剂或需要在较高温度下操作，易导致活性物质失活、分布不均匀和产品有机溶剂残留等问题，因此寻找一种安全有效的方法将活性物质负载到包装材料中制备食品活性包装变得十分迫切。

超临界溶液浸渍（supercritical solution impregnation，SSI）法是一种将小分子物质负载到聚合物中的技术[15]。SSI过程中，活性物质溶解于超临界二氧化碳（supercritical-CO_2，SC-CO_2）中，随SC-CO_2扩散进入基质材料并与基质材料充分接触，随后活性物质与基质材料发生相互作用吸附于基质材料中，泄压后，活性物质均匀负载于基质材料中，形成具有相应活性的基质材料[16]。SSI不改变基质材料结构，活性物质在基质中分布均匀，负载量可通过改变SSI过程参数进行调节，并且操作条件温和、不使用有机溶剂、对环境友好，在食品加工过程中具有极大潜力。但目前SSI的研究主要集中在印染及医药领域[17-18]，在食品工业中的研究尚处于起步阶段[19]。

本实验拟采用壳聚糖膜（chitosan film，CSF）为基质，利用SSI将丁香酚负载于壳聚糖膜中用于食品活性包装。研究SSI过程参数对丁香酚负载量的影响，考察负载丁香酚壳聚糖膜（EG-CSF）形貌、水蒸气透过率、吸水率及抑菌等性质，以期为SSI制备食品活性包装的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

壳聚糖（脱乙酰度85.0%、黏度154 mPa·s） 济南海得贝海洋生物工程有限公司；丁香酚（纯度＞99.0%） 美国Sigma-Aldrich公司；CO_2（食品级，纯度＞99.9%） 大连永丰气体有限公司；冰醋酸、甘油（均为分析纯） 国药集团化学试剂有限公司；大肠杆菌（*Escherichia coli*）、金黄色葡萄球菌（*Staphlycoccus aureus*）、绿脓假单胞菌（*Pseudomonas aeruginosa*） 大连大学生命科学与技术学院。

1.2 仪器与设备

SFE-500MR-2-FMC10 SSI装置 美国Waters公司；S-4800扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM） 日本日立公司；Magna-550II红外光谱仪 美国尼高力公司；DNP-9162恒温培养箱 上海精宏实验设备有限公司；DZF-6021真空干燥箱 上海一恒科学仪器有限公司。

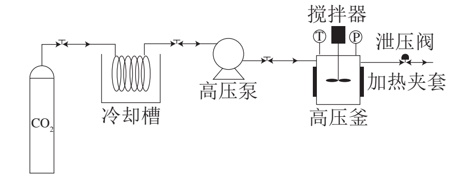
1.3 方法

1.3.1 壳聚糖膜的制备

壳聚糖膜采用溶液浇注法制备，将壳聚糖溶解于体积分数为1%的冰醋酸水溶液中，配制成0.02 g/L的壳聚糖溶液，并向壳聚糖溶液中加入甘油作为塑化剂，加入量为壳聚糖溶液体积的1%，取5 mL壳聚糖溶液倒入截面积为100 mm×100 mm的聚四氟乙烯皿中，40 ℃真空干燥12 h，脱模后得到壳聚糖膜。得到的壳聚糖膜密封保存于25 ℃、（55±3）%相对湿度的干燥皿中备用。

1.3.2 负载丁香酚壳聚糖膜的制备

EG-CSF采用SSI进行制备，SSI设备如图1所示。该系统主要由一个带加热夹套及搅拌器的100 mL高压釜、一个高压泵以及泄压阀组成，高压釜的温度、压力及泄压过程由计算机控制，压力精度±0.1 MPa，温度精度±1 ℃，泄压速率精度±0.1 MPa/min。实验流程参照本课题组之前的研究[20]：将丁香酚置于高压釜中，丁香酚可使高压釜内SC-CO_2达到饱和，壳聚糖膜包裹于滤纸中置于高压釜搅拌桨上部，不与丁香酚相接触；CO_2经冷却槽冷却至0 ℃，通过高压泵送入高压釜中，待高压釜中温度、压力达到设定值后，浸渍2 h；达到浸渍时间后，关闭高压泵，打开泄压阀，以一定速率进行泄压；实验结束后取出样品置于密封袋中，保存于干燥皿中，等待进一步的表征。



T.温度计；P.压力表。

图1 SSI过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of SSI process

1.3.3 EG-CSF形貌的观察

EG-CSF的形貌采用SEM进行观察。将EG-CSF通过碳胶带固定于样品台上，喷金处理60 s后，利用SEM观察其形貌。

EG-CSF的厚度采用螺旋测微仪进行测定。在EG-CSF样品上随机选取5 个点进行厚度测量，计算平均值作为膜厚，用于后续EG-CSF水蒸气透过率的计算。

1.3.4 EG-CSF负载量的测定

EG-CSF中丁香酚负载量通过质量法进行测定，SSI前采用分析天平对壳聚糖膜质量进行测定，记为m_0/g；SSI完成后，待EG-CSF质量恒定时，对EG-CSF质量进行测定，记为m_1/g，EG-CSF中丁香酚负载量可通过公式（1）进行计算。

$$负载量/\%=\frac{m_1-m_0}{m_0}\times100 \quad（1）$$

1.3.5 EG-CSF吸水量的测定

EG-CSF样品测量质量，记为m_0/g，随后浸没于去离子水中，待样品完全溶胀后取出，使用滤纸拭去样品表面水滴后称质量，记为m_1/g，每个样品测定3 次，根据公式（2）计算EG-CSF吸水量。

$$吸水量/\%=\frac{m_1-m_0}{m_0}\times100 \quad（2）$$

1.3.6 EG-CSF水蒸气透过率的测定

EG-CSF水蒸气透过率按照美国材料与试验协会E96-16[21]方法测定。选用直径40 mm的透湿杯，内装3 g无水氯化钙，用EG-CSF将透湿杯口覆盖并密封固定，称质量后置于干燥器中。干燥器中盛有饱和氯化钠溶液保持相对湿度75%，并置于30 ℃培养箱中。每12 h称量一次，累积测定1 周，记录透湿杯质量的增加量，每个样品测定3 次，根据公式（3）计算水蒸气透过率。

$$水蒸气透过率/（g/（m\cdot s\cdot Pa））=\frac{\Delta m\times l}{\Delta t\times A\times\Delta P} \quad（3）$$

式中：$\Delta m/\Delta t$为单位时间内增加的水的质量/（g/s）；l为EG-CSF厚度/m；A为有效的扩散面积/m^2；ΔP为EG-CSF两侧的水蒸气渗透压差/Pa。

1.3.7 EG-CSF傅里叶变换红外光谱的表征

采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱法（attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy，ATR-FTIR）对壳聚糖膜浸渍前后进行扫描，样品测试前进行空白校正，扣除背景吸收，扫描波数400～4 000 cm^{-1}，分辨率4 cm^{-1}，扫描32 次。

1.3.8 EG-CSF抑菌性的测定

EG-CSF抑菌性能通过纸片法进行测定，考察EG-CSF对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和绿脓假单胞菌生长抑制情况。将3 种细菌分别在LB培养基中37 ℃下培养8 h进行活化，活化后在胰蛋白酶大豆琼脂（tryptic soy agar，TSA）板上培养得到单菌落。挑取单菌落接种于5 mL LB培养基中，37 ℃下摇床培养8 h。将菌液稀释10 倍体积，取200 μL涂布于TSA平板，然后将直径为10 mm的EG-CSF置于平板上，于37 ℃下培养24 h，测量EG-CSF抑菌圈直径，每个样品测定3 次。同时取空白CSF作为阴性对照。

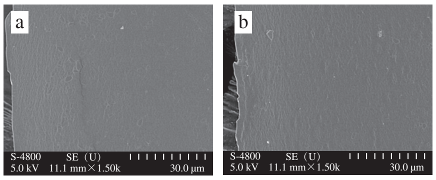
1.4 数据处理与分析

采用Origin 7.5软件作图。采用SPSS 22.0软件对数据进行统计分析，采用Duncan's多重比较检验法进行显著性分析（以P＜0.05表示差异显著）。数据以平均值±标准差形式表示。

2 结果与分析

2.1 EG-CSF形貌

采用SEM对SSI前后壳聚糖膜形貌进行了表征。图2a为溶液浇注法制备得到壳聚糖膜，图2b为壳聚糖膜由SSI在20 MPa、1 MPa/min操作条件下制备得到的EG-CSF样品。由结果可见，经过SSI负载丁香酚后，壳聚糖膜表面没有明显形貌变化，说明SSI对壳聚糖膜的形貌无影响。此外，SSI后，EG-CSF表面无明显丁香酚颗粒或液滴附着，结合操作过程中壳聚糖膜采用滤纸包裹不与丁香酚直接接触，与EG-CSF负载量结果可知，SSI过程中丁香酚的负载并不是简单地由泄压时丁香酚在壳聚糖膜表面析出完成，而是由$SC\text{-}CO_2$将丁香酚溶解后，以分子状态扩散进入壳聚糖膜中，泄压后以分子状态分散于壳聚糖膜中，这一结果也与之前的研究结果[22]相符。



a. CSF；b. 20 MPa、1 MPa/min条件下制备的EG-CSF。

图 2 CSF及EG-CSF扫描电子显微镜图

Fig. 2 SEM images of CSF and EG-CSF

2.2 EG-CSF负载量

SSI可通过调节过程参数调控活性物质在基质中的负载量。根据之前的研究[16]，SSI达到浸渍平衡后，浸渍时间对过程影响较小，2 h可以保证SSI达到浸渍平衡。因此，本研究考察了浸渍温度40 ℃、浸渍时间2 h条件下，浸渍压力（10、15、20 MPa）及泄压速率（1、5 MPa/min）对丁香酚在壳聚糖膜中负载量的影响。各条件下EG-CSF中丁香酚的负载量结果如表1所示，EG-CSF中丁香酚在浸渍压力20 MPa、泄压速率1 MPa/min时负载量最大，为6.02%；浸渍压力10 MPa、泄压速率5 MPa/min时负载量最小，为4.59%。在同一压力下，泄压速率为1 MPa/min时，EG-CSF负载量大于泄压速率为5 MPa/min时的EG-CSF负载量，这是由于在较高的泄压速率下，溶解有丁香酚的$SC\text{-}CO_2$会以更快的速度离

开基质材料，最终导致负载量降低[23]。这种泄压速度对EG-CSF负载量的影响在较高压力时更加明显，因为在较高压力时，基质材料的溶胀程度更大[24]，更加利于溶有丁香酚的SC-CO_2向基质外的扩散，并且更高的压力下，丁香酚在SC-CO_2中的溶解度也更大[25]。在这些原因的共同作用下，较高的泄压速度会导致EG-CSF的负载量降低，并且在较高的压力下，这种现象更加明显。从结果中还可以看出，在泄压速度较低时，随着压力的增加，EG-CSF的负载量有增大趋势，但在泄压速度较大时，压力对EG-CSF负载量的影响并不明显。

表1 40 ℃、SSI浸渍2 h后，EG-CSF负载量、厚度、吸水率、水蒸气透过率

Table 1 LC, thickness, WU and WVP of EG-CSF prepared by SSI

压力/MPa	泄压速率/（MPa/min）	负载量/%	厚度/μm	吸水率/%	水蒸气透过率/（10^{-10} g/（m·s·Pa））
10	1	5.06 ± 0.47^{bc}	48 ± 4^{a}	280.5 ± 21.6^{a}	3.86 ± 0.22^{a}
10	5	4.59 ± 0.30^{a}	43 ± 4^{a}	269.5 ± 23.6^{a}	3.59 ± 0.24^{a}
15	1	5.35 ± 0.73^{c}	46 ± 3^{a}	267.8 ± 17.2^{a}	3.87 ± 0.26^{a}
15	5	4.66 ± 0.56^{ab}	45 ± 3^{a}	282.7 ± 17.6^{a}	3.64 ± 0.23^{a}
20	1	6.02 ± 0.69^{d}	50 ± 3^{a}	276.4 ± 19.2^{a}	3.78 ± 0.17^{a}
20	5	5.00 ± 0.72^{b}	44 ± 4^{a}	279.7 ± 16.3^{a}	3.72 ± 0.15^{a}
空白CSF			45 ± 3^{a}	528.8 ± 25.9^{b}	5.52 ± 0.26^{b}

注：同列肩标小写字母不同表示差异显著（$P<0.05$）。下同。

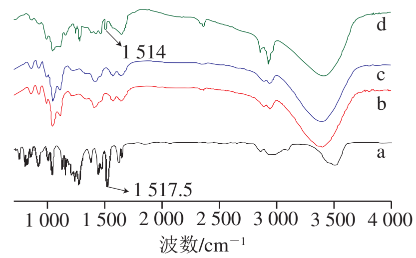
2.3 EG-CSF吸水率及水蒸气透过率

水分在食物的保存过程中起到至关重要的作用，因此本研究对EG-CSF的吸水率及水蒸气透过率性能进行了考察，结果如表1所示。负载丁香酚后的EG-CSF与空白CSF相比，吸水率大幅下降，这是由于SSI后，疏水性物质丁香酚嵌入至亲水性的CSF中，与壳聚糖中的羟基及氨基产生氢键或共价键，减弱了壳聚糖与水分子之间的相互作用，使得CSF的亲水性下降，最终导致EG-CSF的吸水率降低[26]。

CSF的水蒸气透过率经过SSI负载丁香酚后同样出现降低的现象。这可能是由于丁香酚在EG-CSF表面及内部均匀的负载，形成了水蒸气屏障，阻碍了水蒸气的渗透扩散；另一方面，壳聚糖在SSI过程中可能发生了壳聚糖分子链的重排，改变了其水蒸气渗透性能[27]。在这两方面的作用下，使得EG-CSF的水蒸气透过率下降。这对于EG-CSF在食品包装中的应用是十分有利的，食品包装要求膜材料具有较低的水蒸气透过率，可以减少食物与环境之间水分转移[28]。

2.4 EG-CSF FTIR分析结果

丁香酚原料、壳聚糖膜以及SSI后壳聚糖膜和EG-CSF的FTIR分析结果如图3所示。由图3中曲线b和c可知，空白壳聚糖膜经SC-CO_2过程处理前后的FTIR光谱未见明显变化，说明SSI对壳聚糖膜的化学结构无影响；由图3中曲线a可知，丁香酚在1 517.5 cm^{-1}处具有吸收峰，该峰由苯环的振动引起，结合图3中曲线d在1 514 cm^{-1}处出现峰值，说明丁香酚可通过SSI负载至壳聚糖膜中。



a. 丁香酚；b. CSF；c. SC-CO_2处理后CSF；

d. 20 MPa、1 MPa/min条件下制备的EG-CSF。

图3 原料及EG-CSF的FTIR图

Fig. 3 FTIR spectra of raw materials and EG-CSF

2.5 EG-CSF抑菌性能

EG-CSF作为食品活性包装，其抑菌性能对其应用具有重要意义。本研究采用抑菌圈法考察了EG-CSF对3 种常见致病菌的生长抑制情况，结果如表2所示。EG-CSF对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和绿脓假单胞菌均有抑制作用，且对金黄色葡萄球菌抑制作用强于大肠杆菌及绿脓假单胞菌。这是由于丁香酚对于革兰氏阳性菌的抑制作用强于对革兰氏阴性菌的抑制作用[29]。并且由表2可见，随着EG-CSF中丁香酚负载量的增加，对细菌生长的抑制作用增强，这是由于丁香酚对细菌的生长抑制作用具有浓度依赖性[12]。空白CSF未表现出对供试菌的生长抑制作用，说明EG-CSF对供试菌的生长抑制作用源于其中负载的丁香酚。

表2 EG-CSF对供试菌的抑菌圈直径

Table 2 Diameters of inhibition zones of three bacteria when exposed to EG-CSF

压力/MPa	泄压速度/（MPa/min）	EG负载量/%	抑菌圈直径/mm		
			大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	绿脓假单胞菌
10	1	5.06 ± 0.47^{bc}	14.0 ± 0.8^{bc}	15.3 ± 0.5^{cd}	13.0 ± 0.0^{b}
10	5	4.59 ± 0.30^{a}	13.7 ± 0.5^{b}	14.0 ± 0.0^{b}	12.7 ± 0.5^{b}
15	1	5.35 ± 0.73^{c}	15.0 ± 0.0^{cd}	16.0 ± 0.0^{d}	15.7 ± 0.5^{c}
15	5	4.66 ± 0.56^{ab}	14.3 ± 0.5^{bc}	14.0 ± 0.0^{b}	13.0 ± 0.0^{b}
20	1	6.02 ± 0.69^{d}	15.7 ± 0.5^{d}	17.3 ± 0.5^{e}	15.0 ± 0.0^{c}
20	5	5.00 ± 0.72^{b}	13.7 ± 0.5^{b}	14.7 ± 0.5^{bc}	13.3 ± 0.5^{b}
空白CSF			10.0 ± 0.0^{a}	10.0 ± 0.0^{a}	10.0 ± 0.0^{a}

3 结 论

采用SSI将丁香酚负载于壳聚糖膜中，通过调节SSI过程参数可调节EG-CSF中丁香酚的负载量，负载量最高为6.02%。SSI后EG-CSF的吸水率和水蒸气透过率较空白CSF均有下降。EG-CSF对金黄色葡萄球菌的抑制作用强于大肠杆菌和绿脓假单胞菌，并且抑制作用与丁香酚负载量相关。本研究利用SSI将丁香酚负载于壳

聚糖膜中，过程条件温和且避免了有机溶剂的使用，EG-CSF中丁香酚负载量可调，且具有良好的抑菌效果，可应用于食品活性包装领域。

参考文献：

[1] 束浩渊, 潘磊庆, 屠康, 等. 抗菌材料在食品包装中的研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(5): 260-265. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201505047.

[2] 罗秋水, 黄月胜, 汤凯洁, 等. 甲基纤维素可食膜的制备和增塑剂对其机械性能的影响[J]. 中国食品学报, 2013, 13(10): 8-12.

[3] 吕飞, 叶兴乾, 李俊, 等. 食品活性包装研究进展[J]. 中国食品学报, 2007, 7(4): 138-143. DOI:10.3969/j.issn.1009-7848.2007.04.026.

[4] AHMED I, LIN H, ZOU L, et al. A comprehensive review on the application of active packaging technologies to muscle foods[J]. Food Control, 2017, 82: 163-178. DOI:10.1016/j.foodcont.2017.06.009.

[5] SHAHIDI F, ARACHCHI J K V, JEON Y J. Food applications of chitin and chitosans[J]. Trends in Food Science and Technology, 1999, 10(2): 37-51. DOI:10.1016/S0924-2244(99)00017-5.

[6] YOUSSEF A M, EL-SAYED S M. Bionanocomposites materials for food packaging applications: concepts and future outlook[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 193: 19-27. DOI:10.1016/j.carbpol.2018.03.088.

[7] HALIM A L A, KAMARI A, PHILLIP E. Chitosan, gelatin and methylcellulose films incorporated with tannic acid for food packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 120: 1119-1126. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2018.08.169.

[8] ZHANG J J, ZOU X B, ZHAI X D, et al. Preparation of an intelligent pH film based on biodegradable polymers and roselle anthocyanins for monitoring pork freshness[J]. Food Chemistry, 2019, 272: 306-312. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.08.041.

[9] WU Z G, HUANG X J, LI Y C, et al. Novel chitosan films with laponite immobilized Ag nanoparticles for active food packaging[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 199: 210-218. DOI:10.1016/j.carbpol.2018.07.030.

[10] MEDINA E, CARO N, ABUGOCH L, et al. Chitosan thymol nanoparticles improve the antimicrobial effect and the water vapour barrier of chitosan-quinoa protein films[J]. Journal of Food Engineering, 2019, 240: 191-198. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2018.07.023.

[11] ZHENG K W, LI W, FU B Q, et al. Physical, antibacterial and antioxidant properties of chitosan films containing hardleaf oatchestnut starch and *Litsea cubeba* oil[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 118: 707-715. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2018.06.126.

[12] 吕世明, 陈杖榴, 陈建新, 等. 丁香酚体外抑菌作用研究[J]. 食品科学, 2008, 29(9): 122-124. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2008.09.021.

[13] 张慧芸, 郭新宇, 吴静娟. 添加丁香精油对玉米醇溶蛋白膜性能及结构的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(12): 7-12. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201612002.

[14] 杨辉, 杨福馨, 欧丽娟, 等. 植物精油-EVOH活性包装膜对草鱼鱼肉保鲜效果的研究[J]. 食品科学, 2014, 35(22): 320-324. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201422062.

[15] 关怡新, 余金鹏, 姚善泾, 等. 超临界溶液浸渍法制备缓释药物[J]. 化工学报, 2010, 61(2): 269-274.

[16] 唐川, 关怡新, 姚善泾, 等. 超临界溶液浸渍法制备负载磺胺嘧啶银不对称壳聚糖膜伤口敷料研究[J]. 高分子学报, 2014(6): 774-781. DOI:10.3724/SP.J.1105.2014.13363.

[17] ELMAATY T M A, EL-AZIZ E A. Supercritical carbon dioxide as a green media in textile dyeing: a review[J]. Textile Research Journal, 2018, 88(10): 1184-1212. DOI:10.1177/0040517517697639.

[18] GIROTRA P, SINGH S K, NAGPAL K. Supercritical fluid technology: a promising approach in pharmaceutical research[J]. Pharmaceutical Development and Technology, 2013, 18(1): 22-38. DOI:10.3109/10837450.2012.726998.

[19] MIR S A, SHAH M A, DAR B N, et al. Supercritical impregnation of active components into polymers for food packaging applications[J]. Food and Bioprocess Technology, 2017, 10(9):1749-1754. DOI:10.1007/s11947-017-1937-9.

[20] TANG C, GUAN Y X, YAO S J, et al. Preparation of ibuprofen-loaded chitosan films for oral mucosal drug delivery using supercritical solution impregnation[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2014, 473(1/2): 434-441. DOI:10.1016/j.ijpharm.2014.07.039.

[21] ASTM International. Standard test methods for water vapor transmission of materials: ASTM E96-16[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2016: 2-6.

[22] YU J P, GUAN Y X, YAO S J, et al. Preparation of roxithromycin-loaded poly(*l*-lactic acid) films with supercritical solution impregnation[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011, 50(24): 13813-13818. DOI:10.1021/ie201294u.

[23] GOÑI M L, GAÑÁN N A, STRUMIA M C, et al. Eugenol-loaded LLDPE films with antioxidant activity by supercritical carbon dioxide impregnation[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2016, 111: 28-35. DOI:10.1016/j.supflu.2016.01.012.

[24] DUARTE A R C, MANO J F, REIS R L. Preparation of chitosan scaffolds loaded with dexamethasone for tissue engineering applications using supercritical fluid technology[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(1): 141-148. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2008.10.004.

[25] 关文强, 李淑芬, 侯彩霞, 等. 丁香油主要成分在超临界CO_2中的溶解度测定与关联[J]. 化工学报, 2007, 58(5): 1077-1081. DOI:10.3321/j.issn:0438-1157.2007.05.002.

[26] CHEN G, LIU B. Cellulose sulfate based film with slow-release antimicrobial properties prepared by incorporation of mustard essential oil and β-cyclodextrin[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 55: 100-107. DOI:10.1016/j.foodhyd.2015.11.009.

[27] SOUZA A C D, DIAS A M A, SOUSA H C, et al. Impregnation of cinnamaldehyde into cassava starch biocomposite films using supercritical fluid technology for the development of food active packaging[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 102: 830-837. DOI:10.1016/j.carbpol.2013.10.082.

[28] SOUZA A C, BENZE R, FERRÃO E S, et al. Cassava starch biodegradable films: influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature[J]. LWT-Food Science and Technology, 2012, 46(1): 110-117. DOI:10.1016/j.lwt.2011.10.018.

[29] 曾荣, 陈金印, 林丽超. 丁香精油及丁香酚对食品腐败菌的抑菌活性研究[J]. 江西农业大学学报, 2013, 35(4): 852-857. DOI:10.3969/j.issn.1000-2286.2013.04.033.