

响应面法优化制备壳聚糖明胶活性膜

白旭^{1,2}, 王愈², 王宝刚^{1,3}, 李文生¹, 杨田田¹

(1.北京市林业果树科学研究院, 北京 100093; 2.山西农业大学, 晋中 030801;

3.国家果品加工技术研发分中心, 北京 100093)

摘要: **目的** 制备一种具有疏水功能的壳聚糖-明胶活性膜。**方法** 通过研究不同质量浓度比的明胶-壳聚糖对膜性能的影响, 确定两者的最佳质量浓度比, 并研究柠檬酸三丁酯、甘油、吐温-20 浓度对活性膜疏水性能的影响。根据 Box-Behnken 试验设计原理, 以膜的抗拉强度作为响应值, 对活性疏水膜的制备工艺进行优化。探讨各因素交互作用, 确定制备壳聚糖-明胶活性疏水膜的最佳条件。**结果** 明胶-壳聚糖的最佳质量浓度比为 1 : 1, 各因素对膜抗拉强度的显著性影响依次是柠檬酸三丁酯 > 甘油 > 吐温-20。经过验证, 制备活性膜时, 柠檬酸三丁酯、甘油、吐温-20 的最佳质量浓度分别为 0.9, 0.3, 0.1 g/mL, 该条件下膜的抗拉强度为 20.9 MPa, 断裂伸长率为 41.34%。**结论** 该工艺条件下所制备的活性膜感官性能、物理性能和疏水性能均良好。

关键词: 壳聚糖; 明胶; 活性膜; 抗拉强度; 响应面

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)09-0024-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.09.005

Optimization and Preparation of Chitosan/gelatin-based Active Films in Response Surface Methodology

BAI Xu^{1,2}, WANG Yu², WANG Bao-gang^{1,3}, LI Wen-sheng¹, YANG Tian-tian¹

(1.Beijing Academy of Forestry and Pomology Sciences, Beijing 100093, China; 2.Shanxi Agricultural University,

Jinzhong 030801, China; 3.National R&D Center for Fruit Processing, Beijing 100093, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare chitosan/gelatin active films with hydrophobic function. The effects of gelatin-chitosan with different mass concentrations ratios on the film properties were studied to determine the best mass concentrations ratio of the two. The effect of tributyl citrate, glycerol and Tween-20 concentration on the hydrophobic properties of the active films was also studied. The preparation technology of active hydrophobic films was optimized based on the design principle of Box-Behnken test, with tensile strength of the film as the response value. The interaction of various factors was explored to determine the optimum conditions for the preparation of chitosan-gelatin active films. The best mass concentrations ratio of gelatin/chitosan was 1 : 1. The significant effect of three factors on tensile strength of films successively followed by tributyl citrate > glycerol > Tween-20. After verification, during the preparation of active films, the best mass concentrations of tributyl citrate, glycerol and Tween-20 were respectively 0.9, 0.3 and 0.1g/mL. Under this condition, the tensile strength of film was 20.9 MPa, and the elongation at break was 41.34%. The sensory, physical and hydrophobic properties of the active films prepared under this process are favorable.

KEY WORDS: chitosan; gelatin; active films; tensile strength; response surface methodology

近年来活性食品包装膜成为食品包装领域的研究热点, 与传统的塑料包装膜相比, 活性膜具有对人

体安全、绿色可降解、阻氧阻水、抑菌环保、可延长食品货架期等诸多优势^[1]。活性膜成膜基料主要由蛋

收稿日期: 2017-12-22

基金项目: 北京市农林科学院青年基金 (QNJJ201709); 北京市农林科学院科技创新能力建设专项 (KJCX20170206)

作者简介: 白旭 (1993—), 女, 山西农业大学硕士生, 主攻农产品加工及贮藏工程。

通信作者: 王宝刚 (1979—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为果品贮藏及加工技术。

白质、多糖和脂质组成，在膜中加以增塑剂、表面活性剂等物质，使其通过分子间的相互作用而形成结构致密的薄膜。壳聚糖和明胶是被广泛使用的成膜基料。壳聚糖是甲壳素脱乙酰后的产物，作为一种安全无毒的生物大分子，具有成本低、可降解、生物相容性好、抑菌疏水等优点^[2-3]；明胶是多种氨基酸组成的蛋白质，具有易与生物大分子相结合、凝胶性较强、可降解、柔韧性较强等优点^[4-5]。王雅芬等^[6]研究了壳聚糖含量不同的膜的综合性能。Gómez-Guillén^[7]等利用不同来源的鱼皮明胶制备生物降解膜，研究发现，单一的壳聚糖膜易碎^[8]，明胶膜不耐水，低温受潮环境下易被细菌侵染^[9]，使得这 2 种材料在食品包装领域的利用率降低。

将两者共混可以规避各自缺点，改善膜的综合性能，提高明胶-壳聚糖的利用率。Hosseini 等^[10]将壳聚糖与明胶复配制膜，发现复合膜的各项性能均优于明胶单膜。陈丽萍^[11]将壳聚糖/PVA/明胶复配制得的复合膜有较强的抑菌性能。蛋白质-多糖膜存在疏水性能较弱及光学透光性差的特点，需要加入功能性助剂提高膜的阻水性和透光性。孙妍茹^[12]将乙酰柠檬酸三丁酯添加到纳米二氧化硅/高直链玉米淀粉膜中，提高了膜的阻水性。刘晓艳^[13]等将普鲁兰多糖与明胶复配制得的可食膜有较好拉伸性能、光学性能和阻隔性能。郭开红等^[14]制得的鲢鱼皮明胶-海藻酸钠膜有较好的水溶性与水蒸气透过系数。

这里拟以壳聚糖-明胶作为成膜基质，柠檬酸三丁酯作为阻水剂，甘油为增塑剂，吐温-20 为表面活性剂来制备膜，以期制备一种综合性能较好的疏水活性膜，为可降解活性膜的开发提供理论和技术依据。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料：壳聚糖（脱乙酰度为 90%），购自济南南海德贝海洋生物工程有限公司；明胶（pH 值为 5.0~7.0）、柠檬酸三丁酯、吐温-20，均为食品级，购自国药集团化学试剂有限公司；乙酸（AR）、甘油（AR），购自北京化工厂。主要仪器：HJ-6 磁力搅拌器，金坛市鸿科仪器厂；HPD-25 无油真空泵，天津市恒奥科技发展有限公司；BPS-50CL 恒温恒湿箱，上海一恒科学仪器有限公司；TA.XTplus 质构仪，Stable Micro Systems（UK）公司；TU-1810 紫外可见分光光度计，北京普析仪器有限公司；YW-4 测厚仪，北京阳光忆事达；DGG-9070A 电热鼓风干燥箱，上海森信实验仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 壳聚糖-明胶活性膜的制备

称取一定质量的明胶（0.25，0.5，0.75，1，1.25

g）加入 100 mL 质量浓度为 1 g/mL 的壳聚糖溶液中，使明胶质量浓度达到 0.25，0.5，0.75，0.10，1.25 g/mL。磁力搅拌至完全溶解，真空脱气（0.1 MPa）至气泡完全消失，将膜液转移到模具上流延。室温环境下干燥 2 d，然后在温度为 25 ℃，相对湿度为 55% 的环境条件下平衡 1 d，揭膜备用^[11]。

参照前文的方法制备壳聚糖-明胶基膜溶液，依次加入一定质量浓度的甘油、柠檬酸三丁酯、吐温-20，磁力搅拌至完全溶解。真空脱气（0.1 MPa）至气泡完全消失，将膜液转移到模具上流延。室温环境下干燥成膜（2 d），在温度为 25 ℃，相对湿度为 55% 的环境条件下平衡 1 d，揭膜备用。

1.2.2 单因素实验

1）柠檬酸三丁酯添加量单因素实验。柠檬酸三丁酯质量浓度分别为 0.2，0.4，0.6，0.8 和 1 g/mL，甘油质量浓度为 0.3 g/mL，吐温-20 的质量浓度为 0.08 g/mL，后续步骤参照活性膜的制备方法。

2）甘油添加量单因素实验。甘油质量浓度分别为 0.3，0.5，0.7，0.9 和 1.1 g/mL，柠檬酸三丁酯的质量浓度为 0.6 g/mL，吐温-20 的质量浓度为 0.08 g/mL，后续步骤参照活性膜的制备方法。

3）吐温-20 添加量单因素实验。吐温-20 质量浓度分别为 0.04，0.06，0.08，0.10 和 0.12 g/mL，加入质量浓度为 0.6 g/mL 的柠檬酸三丁酯和 0.3 g/mL 的甘油，后续步骤参照活性膜的制备方法。

1.2.3 制备工艺优化

根据 Box-Behnken 中心组合设计原则，以柠檬酸三丁酯、甘油浓度、吐温-20 的质量浓度这 3 个因素为自变量，抗拉强度为响应值，设计三因素三水平共 17 个响应面分析实验。实验设计见表 1。

表 1 响应面设计实验因素与水平

Tab.1 Response surface design experiment factor and level g/mL

水平	因素		
	柠檬酸三丁酯质量浓度	甘油质量浓度	吐温-20 质量浓度
-1	0.60	0.20	0.08
0	0.80	0.30	0.10
1	1.00	0.40	0.12

1.3 指标测定

1.3.1 力学性能

参考文献[15]，利用 GB/T 1040.3—2006《塑料拉伸性能的测定》中的方法，采用质构仪进行测定。用模具将活性膜裁成长方形，约 20 mm×100 mm，并固定于装置上，夹距为 80 mm，速率为 1.0 mm/s。测定膜断裂时的最大张力和伸长长度，每组实验重复测

定 9 次。采用厚度测量仪在活性膜上取 9 个点进行厚度测定,取平均值。

抗拉强度的计算:

$$T_s = F/d_1 b \quad (1)$$

式中: T_s 为活性膜的抗拉强度 (MPa); F 为活性膜断裂时的最大张力 (N); d_1 为活性膜厚度 (mm); b 为活性膜宽度 (mm)。

断裂伸长率的计算:

$$E = L_1/L_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: E 为活性膜断裂伸长率 (%); L_1 为活性膜断裂时伸长长度 (mm); L_0 为活性膜的初始长度 (mm)。

1.3.2 水蒸气透过系数

参照 GB/T 1037—1988^[16]的方法,稍进行改进。用小刀快速裁取活性膜,大小约 60 mm×60 mm,固定于盛有无水氯化钙的测试杯杯口,杯口与氯化钙的距离约 5 mm。将称量后的测试杯置于盛有饱和氯化钠溶液 (温度为 25 ℃,相对湿度为 75%) 的干燥器内,活性膜内外两侧有一定的蒸气压差。隔日进行称量,直到质量变化小于 0.001 g,每组试验重复测定 3 次。

水蒸气透过系数计算:

$$P_w = md_2/(At\Delta p) \quad (3)$$

式中: P_w 为活性膜水蒸气透过系数 (g/(m·s·Pa)); m 为透过活性膜水蒸气质量 (g); d_2 为活性膜的厚度 (m); A 为活性膜有效面积 (m²); t 为水分透过时间 (s); Δp 为活性膜内外水蒸气压差 (Pa)。

1.3.3 水溶性

参照文献[17]的方法。裁取活性膜,大小约 50 mm×50 mm,干燥至质量不变,称量得到活性膜的初始质量 m_0 。然后将活性膜置于盛有 50 mL 去离子水的小烧杯中,室温下放置 1 d 后吸取试样表面水分,将试样再次放入真空干燥箱中干燥至质量不变,并确定最终膜的质量 m_1 。

水溶性指标的计算公式:

$$W_s = (m_0 - m_1)/m_0 \times 100\% \quad (4)$$

式中: W_s 为水溶性指标 (%); m_0 为初始质量 (g); m_1 为烘干质量 (g)。

1.3.4 透光率

参照文献[18],将活性膜裁成一定大小,贴于比色皿的内侧,于 600 nm 处测量得到的吸收值为透光率 T (%)。

1.4 数据处理

单因素与指标的趋势图通过 WPS Office 2014 软件完成绘制;因素与指标间响应面图的绘制和响应面回归方程的建立均采用 Design-Expert 8.0.6 软件进行处理,因素间的显著性通过方差进行分析, $P < 0.01$ 表示极显著影响, $P < 0.05$ 表示显著影响。

2 结果与分析

2.1 壳聚糖明胶配比

壳聚糖和明胶作为重要的成膜基质,两者结合使得活性膜有较好的力学性能^[19]。壳聚糖和明胶的质量浓度比对活性膜性能的影响见表 2,可知,质量浓度比为 1:1 时活性膜抗拉强度和断裂伸长率分别为 40.08%和 20.09 MPa,质量浓度比为 1:0.25 时抗拉强度上升了 36%,断裂伸长率下降了 15%。当质量浓度比为 1:0.25 时,膜的断裂伸长率较大,抗拉强度较小。这可能是因为致密的壳聚糖分子结构被少量的明胶打破,使得原本结构中的氢键作用被减弱,从而使复合膜的力学性能降低^[20]。当明胶的含量逐渐升高时,膜的拉伸强度逐渐上升,断裂伸长率下降,膜的水蒸气透过系数先上升后下降。这可能是因为明胶含量过大,在壳聚糖分子内部机构中无序排列,破坏了活性膜的刚性结构,导致膜力学性能下降,从而影响了膜的综合性能^[21]。由此得出,壳聚糖和明胶的最佳质量浓度比为 1:1。

表 2 壳聚糖和明胶的质量浓度比对活性膜性能的影响
Tab.2 Effect of chitosan-gelatin mass concentrations ratio on properties of active film

壳聚糖和明胶 的质量浓度比	抗拉强度/ MPa	断裂伸 长率/%	水蒸气透过系数($\times 10^{-11}$)/ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)
1:0.25	14.74	46.89	1.02
1:0.5	14.95	44.41	1.16
1:0.75	17.95	40.68	1.15
1:1	20.19	40.08	0.87
1:1.25	15.12	41.0065	1.13

2.2 单因素试验结果分析

2.2.1 柠檬酸三丁酯添加量

柠檬酸三丁酯作为疏水剂添加到活性膜中,与壳聚糖和明胶相结合,形成疏水基团,能影响膜的水溶性^[12]。柠檬酸三丁酯质量浓度对活性膜性质的影响见图 1。由图 1a—b 可以看出,柠檬酸三丁酯的水蒸气透过系数和水溶性呈下降趋势。水蒸气透过系数在柠檬酸三丁酯的质量浓度为 0.2 g/mL 时最大,在 0.8 g/mL 时最小,为 0.88×10^{-11} g/(m·s·Pa)。膜的水溶性也在较低水平,随着活性膜中柠檬酸三丁酯含量的增加,膜的水溶性降低。在质量浓度为 0.8 g/mL 时水溶性指标降到了 20.35%,当质量浓度进一步加大时,膜的水溶性升高。这可能是因为低浓度的环境下,柠檬酸三丁酯进入膜溶液内部,与壳聚糖、明胶大分子相结合,形成了疏水基团,其疏水性得到了有效发挥。进一步增加柠檬酸三丁酯的含量,其可水解壳聚糖和明胶,使得膜的水蒸气透过系数增大。由图 1c 可知,柠檬酸三丁酯的抗拉强度先上升后下降,在质

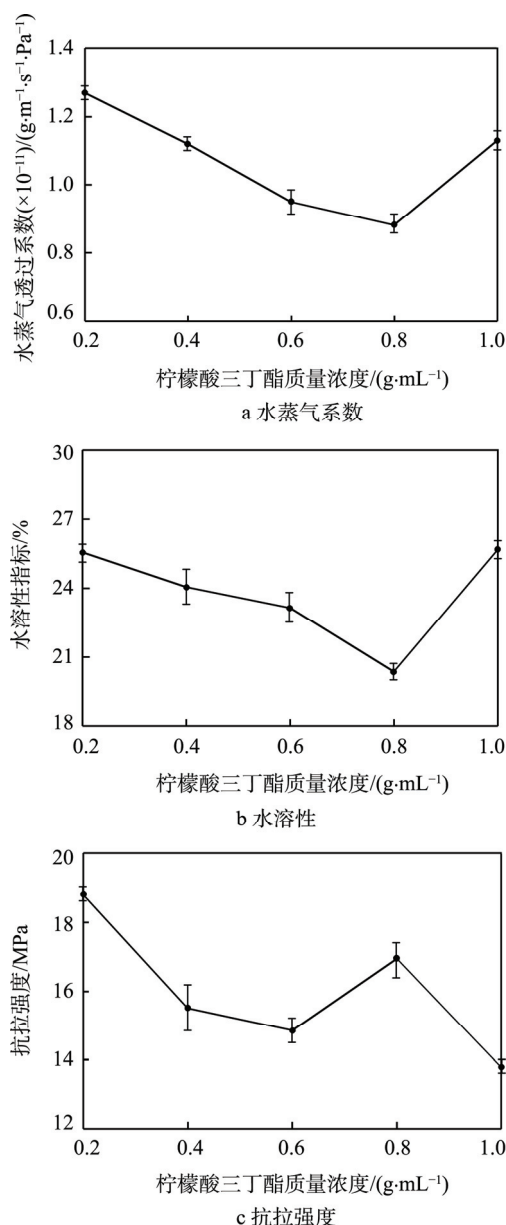


图 1 柠檬酸三丁酯质量浓度对活性膜性能的影响
Fig.1 Effect of tributyl citrate mass concentration on properties of active film

量浓度为 0.8 g/mL 时达到最大, 为 16.8 MPa。当柠檬酸三丁酯的含量继续增大时, 抗拉强度下降。由此, 柠檬酸三丁酯的最佳质量浓度为 0.8 g/mL。

2.2.2 甘油添加量

甘油作为增塑剂, 可增加明胶与壳聚糖膜的相容性, 同时膜的可塑性增强, 对提高活性膜的力学性能有重要的影响^[16]。甘油质量浓度对活性膜性质的影响见图 2。由图 2a—b 可知, 随着甘油含量增大, 拉伸强度呈下降趋势, 断裂伸长率呈上升趋势。这可能是因为甘油小分子羟基基团与壳聚糖明胶分子形成氢键, 减小了明胶壳聚糖分子间的作用力, 导致活性膜的力学性能下降。活性膜在甘油质量浓度为 0.3 g/mL 时具有较好的力学性能, 此时断裂伸长率为 44.97%,

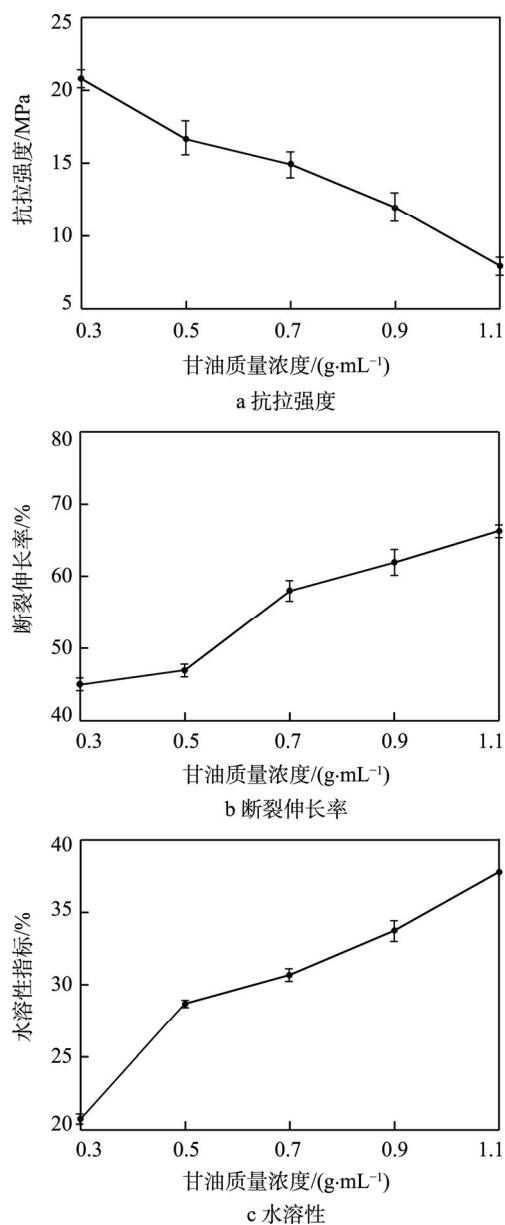


图 2 甘油质量浓度对活性膜性能的影响
Fig.2 Effect of glycerol mass concentration on properties of active film

抗拉强度为 20.81 MPa。由图 2c 可知, 甘油质量浓度在 0.3 g/mL 时, 膜的水溶性指标最低, 为 20.72%。这可能是因为甘油作为小分子的羟基亲水基团进入壳聚糖/明胶生物大分子内部, 增大了膜在水中的扩散速度。综合得出, 甘油质量浓度为 0.3 g/mL 时, 效果最好。该结果与张一妹^[22]得到的甘油质量浓度越低, 综合性能越好的结果相似。

2.2.3 吐温-20 添加量

吐温-20 作为非离子型表面活性剂运用在活性膜中, 降低了膜中各物之间的表面张力^[23], 并能够乳化柠檬酸三丁酯, 提高膜液中各物质的溶解性。吐温-20 质量浓度对活性膜性质的影响见图 3。透光率直观地显示出膜中各物质间的溶解情况, 由图 3a 可知, 随

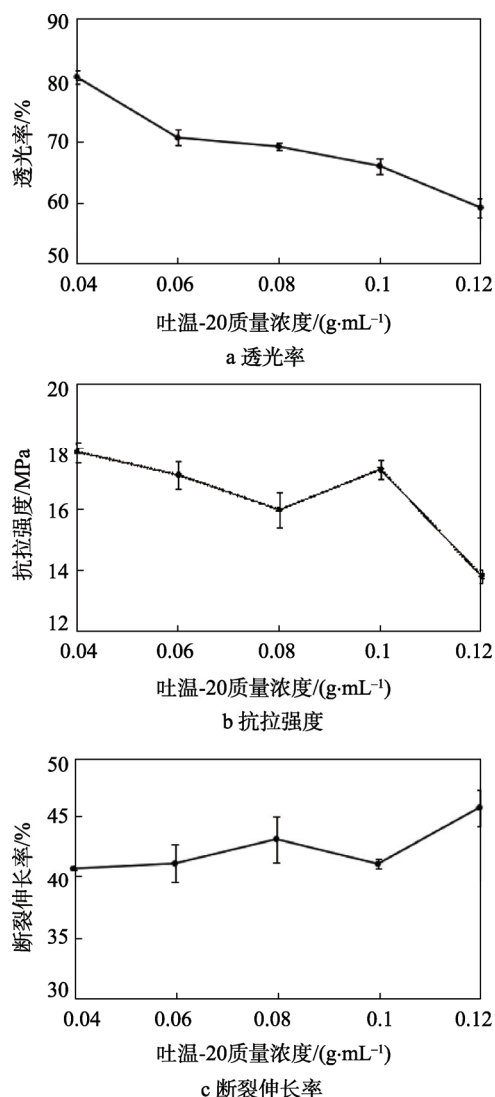


图3 吐温-20 质量浓度对活性膜性能的影响

Fig.3 Effect of tween-20 mass concentration on properties of active film

随着吐温-20 含量的增加,膜的透光率逐渐降低,膜液颜色逐渐加深,表明乳化效果越好。由图 3b—c 可知,随着吐温-20 含量的升高,膜抗拉强度下降,断裂伸长率上升。这可能是因为加入乳化剂后,膜的结构会出现重叠,膜的柔韧性增加,从而力学性能下降^[24]。当吐温-20 浓度较低时,膜的综合性能较差,这可能是因为乳化剂的乳化作用没有充分发挥,使得各组分间溶解度未能提高,质量浓度为 0.1 g/mL 时,膜具有较好的力学性能与透光率,断裂伸长率为 41.14%、抗拉强度为 17.16 MPa,当吐温-20 的含量进一步增加时,膜的力学性能下降。综合得出,吐温-20 质量浓度为 0.1 g/mL 时膜各方面性能最好。

2.3 响应面优化实验

2.3.1 二次响应面回归模型的建立与分析

响应面设计与结果见表 3。应用 Design Expert 进行回归拟合分析,得到抗拉强度的回归方程为:

表 3 响应面试验结果

Tab.3 Experiment results of response surface

序号	水平			抗拉强度/ MPa
	A	B	C	
1	0	-1	1	19.3
2	-1	0	1	14.8
3	0	0	0	20.3
4	1	-1	0	11.6
5	1	1	0	9.7
6	-1	1	0	12.9
7	0	0	0	20.9
8	1	0	-1	11.8
9	-1	-1	0	13.1
10	1	0	1	12.3
11	0	-1	-1	17.5
12	-1	0	-1	14.1
13	0	0	0	20.8
14	0	1	-1	15.9
15	0	0	0	20.6
16	0	0	0	20.4
17	0	1	1	16.6

$$T_s = 20.6 - 1.19A - 0.8B + 0.47C - 0.43AB - 0.053AC - 0.26BC - 6.41A^2 - 2.36B^2 - 0.91C^2$$

式中: A 、 B 、 C 分别为柠檬酸三丁酯质量浓度、甘油质量浓度、明胶质量浓度。

回归模型方差分析见表 4。可知,回归模型具有高度的显著性 ($P < 0.0001$),失拟性具有不显著性 ($P = 0.0914 > 0.05$),说明方程对试验拟合较好。回归方程各项方差分析表明,因素 A 、 B 、 A^2 、 B^2 对膜抗拉强度有极显著的影响 ($P < 0.01$),因素 A 、 BC 、 BD 对膜抗拉强度影响不显著 ($P > 0.05$)。各因子对膜抗

表 4 回归模型方差分析

Tab.4 Variance analysis of regression model

方差来源	自由度	平方和	均方值	F 值	P 值
模型	9	231.30	25.70	147.87	<0.0001
A	1	11.36	11.3	65.37	<0.0001
B	1	5.17	5.17	29.74	0.0010
C	1	1.79	1.79	10.29	0.0149
AB	1	0.74	0.7400	4.23	0.0787
AC	1	0.01	0.0100	0.06	0.8077
BC	1	0.27	0.2700	1.53	0.2558
A ²	1	172.94	172.9400	995.02	<0.0001
B ²	1	23.50	23.5000	135.22	<0.0001
C ²	1	3.47	3.4700	19.99	0.029
残差	7	1.22	0.17		
失拟性	3	0.94	0.31	4.46	0.0914
纯误差	4	0.28	0.07		
总差	16	232.52			

拉强度的影响依次是 A (柠檬酸三丁酯质量浓度) $> B$ (甘油质量浓度) $> C$ (吐温-20 质量浓度)。

2.3.2 两因子间交互作用分析

柠檬酸三丁酯与甘油质量浓度对活性膜抗拉强度的影响见图 4, 可以看出, 吐温-20 质量浓度为 0.10 g/mL 时, 随着柠檬酸三丁酯质量浓度的变化, 活性膜的抗拉强度变化范围为 9.71~16.62 MPa。随着甘油质量浓度的变化, 活性膜的抗拉强度为 11.59~14.84 MPa, 相同条件下, 柠檬酸三丁酯对活性膜的抗拉强度影响明显比甘油影响大。

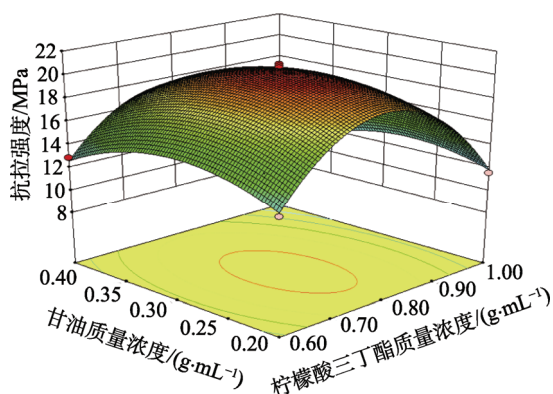


图 4 柠檬酸三丁酯与甘油质量浓度对活性膜抗拉强度的影响

Fig.4 Effect of tributyl citrate and glycerol mass concentration on tensile strength of active film

柠檬酸三丁酯与吐温-20 对活性膜抗拉强度的影响见图 5, 可以看出, 当甘油质量浓度为 0.30 g/mL 时, 膜抗拉强度随着柠檬酸三丁酯质量浓度的增大而明显增大。当质量浓度增加到 0.80 g/mL 时抗拉强度最大, 膜不易断裂, 质量浓度再次增大时, 抗拉强度呈下降的趋势, 而吐温-20 质量浓度的变化对膜抗拉强度的影响不大。

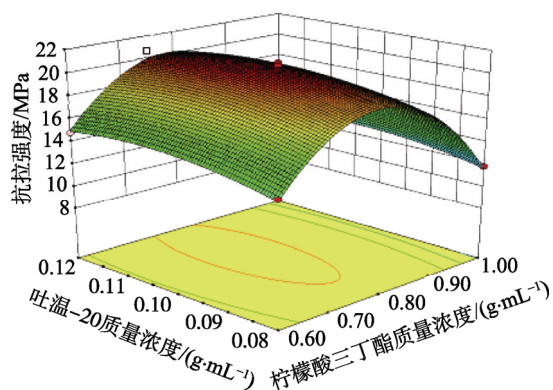


图 5 柠檬酸三丁酯与吐温-20 对活性膜抗拉强度的影响
Fig.5 Effect of tributyl citrate or Tween-20 concentration on tensile strength of active film

甘油浓度与吐温-20 质量浓度对活性膜抗拉强度的影响见图 6, 可以看出, 当柠檬酸三丁酯质量浓度为 0.80 g/mL 时, 甘油质量浓度较吐温-20 质量浓度

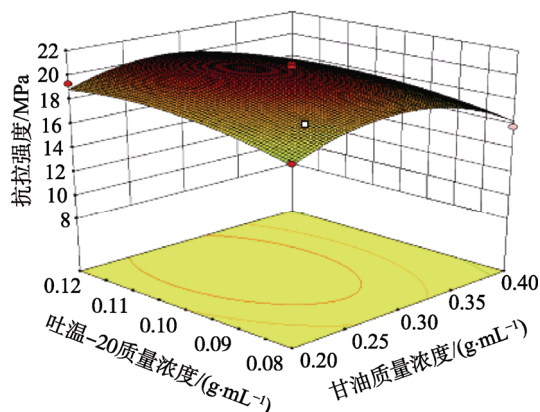


图 6 甘油与吐温-20 质量浓度对活性膜抗拉强度的影响
Fig.6 Effect of glycerol and Tween-20 concentration on tensile strength of active film

对抗拉强度的影响稍显著。总体来看, 两者对膜抗拉强度的影响不太明显。

2.3.3 最佳条件的预测及验证

通过响应面优化得到制备活性膜的最佳条件, 即柠檬酸三丁酯、甘油、吐温-20 的质量浓度分别为 0.89, 0.28, 0.11 g/mL, 此时抗拉强度的预测值为 19.10 MPa。为方便实际操作, 调整为柠檬酸三丁酯、甘油、吐温-20 的质量浓度分别为 0.9, 0.3, 0.1 g/mL。在该条件下进行验证, 测得活性膜抗拉强度为 18.90 MPa, 与预测值 19.10 MPa 相比, 误差 $< 1\%$, 证明了该模型的有效性, 此条件下所测得其他指标中断裂伸长率为 41.34%、水溶性指标为 21.91%。

3 结语

采用了壳聚糖/明胶为成膜基料, 辅以柠檬酸三丁酯作为阻水剂, 甘油为增塑剂, 吐温-20 为表面活性剂来制备活性膜。首先确定了明胶与壳聚糖的最佳质量浓度比为 1:1, 此时膜的各项性能均较好。其次采用响应面法对活性膜的制备工艺进行了优化和验证, 得到最佳条件, 即柠檬酸三丁酯、甘油、吐温-20 的质量浓度分别为 0.9, 0.3, 0.1 g/mL。此时制得的活性膜各项性能均较好, 以期为进一步研究疏水活性膜提供理论依据。

参考文献:

- [1] GIMÉNEZ B A, LÓPEZ D L. Release of Active Compounds from Agar and Agar/Gelatin Films with Green Tea Extract[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 30(1): 264—271.
- [2] YOUNES I, HAJJI S. Chitin Extraction from Shrimp Shell Using Enzymatic Treatment, Antitumor, Antioxidant and Antimicrobial Activities of Chitosan[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 69(6): 489—498.

- [3] 姜山. 壳聚糖国内外研究文献分析[J]. 实用医药杂志, 2010, 27(7): 658—662.
JIANG Shan. Chitosan Domestic and International Research Literature[J]. Journal of Practical Medicine, 2010, 27(7): 658—662.
- [4] 陈诗涛, 潘钰莹, 汤顺清. 明胶的疏水化及性能表征[J]. 暨南大学学报(自然科学版), 2012, 33(5): 486—489.
CHEN Shi-tao, PAN Yu-ying, TANG Shun-qing. Hydrophobing and Characterization of Gelatin[J]. Journal of Jinan University Natural Science, 2012, 33(5): 486—489.
- [5] SANTOS T M, CACERES C A. Fish Gelatin Films as Affected by Cellulose Whiskers and Sonication[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 41(1): 114—118.
- [6] 王雅芬, 王慧俐. 可食性壳聚糖包装膜的制备及其性质研究[J]. 东海海洋, 2001, 19(2): 32—38.
WANG Ya-fen, WANG Hui-li. Preparation of Edible Chitosan Packaging Films and Their Properties[J]. The East China Sea, 2001, 19(2): 32—38.
- [7] GÓMEZ-GUILLÉN M C, PÉREZ-MATEOS M, GÓMEZ-ESTACA J, et al. Fish Gelatin: a Renewable Material for Developing Active Biodegradable Films[J]. Trends in Food Science & Technology, 2009, 20(1): 3—16.
- [8] THAKHIEW W, DEVAHASTIN S, SOPONRONNARIT S, et al. Effects of Drying Methods and Plasticizer Concentration on some Physical and Mechanical Properties of Edible Chitosan Films[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 99(2): 216—224.
- [9] 陈佩华. 魔芋葡甘聚糖壳聚糖可食性复配膜性质及其应用研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2011.
CHEN Pei-hua. Konjac Glucomannan Chitosan Edible Composite Film Properties and Its Application[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2011.
- [10] HOSSEINI S F, REZAEI M, ZANDI M, et al. Preparation and Functional Properties of Fish Gelatin/Chitosan Blend Edible Films[J]. Food Chemistry, 2013, 136(3): 1490—1495.
- [11] 陈丽萍. 壳聚糖/PVA/明胶复合膜的制备及性能优化[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
CHEN Li-ping. Preparation and Performance Optimization of Chitosan/PVA/Gelatin Composite Membrane[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [12] 孙妍茹. 高阻水性淀粉膜的制备及性能研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2014.
SUN Yan-Ru. Preparation of High Water/Resistant Starch Film and Its Performance[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2014.
- [13] 刘晓艳, 赵素芬, 李新芳. 普鲁兰多糖-明胶可食膜的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2013, 34(15): 46—48.
LIU Xiao-yan, ZHAO Su-fen, LI Xin-fang. Preparation and Properties of Pullulan/Gelatin Edible Films[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(15): 46—48.
- [14] 郭开红, 张蕾蕾, 吴晓翠. 鲑鱼皮明胶-海藻酸钠复合膜的制备与性能[J]. 食品科学, 2018(3): 1—9.
GUO Kai-hong, ZHANG Lei-lei, WU Xiao-cui. Preparation and Performance of Silver Carp Gelatin/Alginate Composite Membrane[J]. Food Sciences, 2018(3): 1—9.
- [15] BENHABILES M S, SALAH R, LOUNICI H, et al. Antibacterial Activity of Chitin, Chitosan and Its Oligomers Prepared from Shrimp Shell Waste[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 29(1): 48—56.
- [16] 尹璐, 彭勇, 于华宁. 中心组合试验优化葛根淀粉-壳聚糖复合膜性能[J]. 食品科学, 2013, 34(8): 6—11.
YIN Lu, PENG Yong, YU Hua-ning, et al. Central Combinatorial Experiments to Optimize the Properties of Pueraria Starch-Chitosan Composite Films[J]. Food Science, 2013, 34(8): 6—11.
- [17] 张莉. 纳米 TiO_2 /SPI 复合物的制备和保鲜性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
ZHANG Li. Preparation and Preservation of Nano- TiO_2 /SPI Composites[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.
- [18] 王君, 咎艳君. 可食性大豆分离蛋白保鲜膜的研制[J]. 包装与食品机械, 2017(3): 11—16.
WANG Jun, ZAN Yan-jun. Preparation of Edible Soy Protein Isolate Cling Film[J]. Packaging & Food Machinery, 2017(3): 11—16.
- [19] 陈丽. 可食性狭鳕鱼皮明胶复合膜的制备/性质与应用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
CHEN Li. Preparation and Properties and Application of Edible Pollack Skin Gelatin Composite Membrane[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009.
- [20] 陈丽, 李八方, 赵雪. 可食性狭鳕鱼皮明胶-壳聚糖复合膜的制备与性质[J]. 水产学报, 2009, 33(4): 685—691.
CHEN Li, LI Ba-fang, ZHAO Xue, et al. Preparation and Properties of Edible Pollack Gelatin-Chitosan Composite Membranes[J]. Acta Classifica Sinica, 2009, 33(4): 685—691.
- [21] 高丹丹, 徐学玲, 江连洲. 普鲁兰多糖-明胶可食性膜的特性[J]. 食品科学, 2014, 35(1): 69—73.
GAO Dan-dan, XU Xue-ling, JIANG Lian-zhou, et al. Characteristics of Pullulan/Gelatin Edible Film[J]. Food Science, 2014, 35(1): 69—73.
- [22] 张一妹. 壳聚糖可食膜的制备及其对蓝莓的保鲜作用[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
ZHANG Yi-mei. Preparation of Chitosan Edible Film and Its Preservation Effect on Blueberry[D]. Qingdao: China Ocean University, 2013.
- [23] ZHONG Yu, LI Yun-fei. Effects of Surfactants on the Functional and Structural Properties of Kudzu (Pueraria Lobata) Starch/Ascorbic Acid Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85(3): 622—628.
- [24] ZIANI K, OSES J, COMA V, et al. Effect of the Presence of Glycerol and Tween 20 on the Chemical and Physical Properties of Films Based on Chitosan with Different Degree of Deacetylation[J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 41(10): 2159—2165.