

新材料技术

普鲁兰/壳聚糖/海藻酸钠双层膜的制备及表征

李秋莹^{1,2}, 徐瑾秀^{1,2}, 高明君^{1,2}, 王司雯^{1,2}, 钟克利^{1,3}, 孙彤^{1,2}, 励建荣^{1,2}

(1.渤海大学 食品科学与工程学院, 辽宁 锦州 121013; 2.渤海大学 生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心, 辽宁 锦州 121013; 3.渤海大学 化学化工学院, 辽宁 锦州 121013)

摘要: 目的 提高基于海藻酸钠(SA)、壳聚糖(CS)和普鲁兰多糖(PUL)等3种天然多糖的复合可食性膜的理化性能。方法 采用层层静电沉积技术制备分别含有SA层和CS-PUL层(B1), SA-PUL层和CS-PUL层(B2)的双层膜, 通过红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、差示扫描量热法(DSC)对膜进行表征, 并考察其水分阻隔性能、力学性能和透光性能等。结果 与单层膜相比, 双层膜红外光谱中的关键基团峰发生了变化和偏移, 结晶度改变, DSC曲线的吸热峰和放热峰也均发生位移, 表明双层膜中各层之间并不是简单叠加, 而是存在一定的静电相互作用; 双层膜的拉伸强度显著增加, 透光率降低, 断裂伸长率和水蒸气透过率介于对应的各单层膜之间。结论 双层膜结合了各单层膜的优势, 具有更优的理化性能, 在食品保鲜包装领域具有一定优势。

关键词: 海藻酸钠; 壳聚糖; 普鲁兰多糖; 双层膜; 涂膜

中图分类号: TS201.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)15-0096-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.15.015

Preparation and Characterization of Pullulan/Chitosan/Sodium Alginate Bilayer Films

LI Qiu-ying^{1,2}, XU Jin-xiu^{1,2}, GAO Ming-jun^{1,2}, WANG Si-wen^{1,2}, ZHONG Ke-li^{1,3},
SUN Tong^{1,2}, LI Jian-rong^{1,2}

(1.College of Food Science and Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China; 2.National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control Technology for Fresh Agricultural and Aquatic Products, Bohai University, Jinzhou 121013, China; 3.College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

ABSTRACT: The work aims to improve physicochemical properties of composite edible films based on three kinds of natural polysaccharides (sodium alginate (SA), chitosan (CS), pullulan (PUL)). Layer-by-layer electrostatic deposition technique was used to prepare bilayer films composed of B1 containing SA layer and CS-PUL layer and B2 containing SA-PUL layer and CS-PUL layer. The films were characterized by Fourier transform infrared spectrum (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC), and the water barrier property, mechanical property and light transmittance were investigated. The results showed that, compared with monolayer films, the peak of key groups in the FTIR of the bilayer films changed and shifted; the crystallinity changed; and the endothermic and exothermic peaks of the DSC curve shifted, indicating that the layers in the bilayer films were not simply superimposed, but subjected to some electrostatic interaction. Tensile strength of the bilayer films increased significantly and light transmittance decreased. In addition, elongation at break and water vapor permeability were between the corresponding monolayer films. Therefore,

收稿日期: 2019-11-11

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFD0400805)

作者简介: 李秋莹(1986—), 女, 博士, 渤海大学讲师, 主要研究方向为水产品贮藏加工及质量安全控制。

通信作者: 孙彤(1966—), 女, 博士, 渤海大学教授, 主要研究方向为水产品贮藏加工及质量安全控制。

the bilayer film combines the advantages of each monolayer film, and has better physicochemical properties, which has certain advantages in the field of food preservation and packaging.

KEY WORDS: sodium alginate; chitosan; pullulan; bilayer film; coating

可食性涂膜具有生物降解性、可食性和生物相容性等优点,在食品保鲜领域得到了广泛的应用和发展,已经成为食品包装领域的研究热点^[1]。可食性涂膜附着于食品表面,成为一个屏障,可以控制气体交换,以延缓食品的氧化及褐变,防止环境微生物侵染,抑制水分蒸发等^[1]。天然多糖如壳聚糖(CS)、海藻酸钠(SA)、普鲁兰多糖(PUL)等具有良好的阻气保湿性、抑菌性和成膜性,且易降解,对食品和环境友好,是制备涂膜最常用的聚合物之一^[2-4]。

用于制备可食性涂膜的聚合物往往都具有一定的优点和局限性。采用单一聚合物作为成膜基质制备的涂膜往往存在一定不足,比如纯 PUL 膜和 SA 膜比较脆、柔软性差,纯 CS 膜颜色深等^[5]。为了弥补这些不足,通常采用多种不同的聚合物制备复合涂膜,这样制备的复合涂膜可以结合各种聚合物的优点并能弥补其局限性^[1]。大多数中性多糖可以制成共混涂膜液用于膜的制备,一些带负电荷的多糖不能与带正电荷的多糖采用这种方法制备复合涂膜,因为带相反电荷的多糖不能形成均匀溶液^[5]。层层静电沉积技术是一种利用带有相反电荷的多糖制备复合涂膜的有效方法^[6]。层层静电沉积技术可以使带相反电荷的多糖依次沉积在特定模板上,通过各层聚合物间的离子间静电作用力形成多层复合膜,各层膜之间的静电相互作用可能会赋予膜更好的性能^[7]。Trevino-Garza 等^[8]研究发现,以粘胶、PUL 和 CS 为主要成分的双层可食用涂膜可使鲜切菠萝的货架期延长 6 d。Ferreira 等^[9]用 CS 和岩藻糖醇制备了双层膜,与单层岩藻糖醇膜相比,双层膜的性能有所提高。CS 和 SA 虽是制备多层膜常用的原料,但目前鲜有基于 PUL、CS 和 SA 等 3 种原料进行双层膜制备的研究。

文中拟以 CS 和 SA 这 2 种带相反电荷的天然多糖和中性的 PUL 为基质,采用层层静电沉积技术并结合流延法制备分别含有 SA 层和 CS-PUL 层(B1)、SA-PUL 层和 CS-PUL 层(B2)的双层涂膜。其中,CS-PUL 层膜的配方是经过前期研究优化的^[10]。采用红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)、差示扫描量热法(DSC)对膜进行表征,并考察其水分阻隔性能、力学性能和透光性能等,探究双层膜较单层涂膜的优势,为复合涂膜的进一步制备和应用提供一定的理论参考。

1 实验

1.1 材料与试剂

主要材料与试剂:溶菌酶(≈ 70000 U/mg)购于 Sigma aldrich;海藻酸钠((200 ± 20) mPa·s)、壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 95\%$, $200\sim 400$ mPa·s)、普鲁兰多糖购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;其他试剂均为市售分析纯; ϵ -聚赖氨酸盐酸盐,浙江新银象生物工程有限公司。

1.2 仪器与设备

主要仪器与设备:FA2104C 电子天平,上海越平科学仪器有限公司;DF-II 型集热式磁力加热搅拌器,荣华仪器制造有限公司;KQ5200E 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;Rigaku Ultima IV 型 X 射线粉末衍射仪,日本理学;TA-XT-PLUS 型质构仪,Stable Micro Systems 公司;差示扫描量热仪,TA instruments-waters LLC;Scimitai 2000 near 型傅里叶变换红外光谱仪,美国安捷伦公司。

1.3 涂膜的制备

1.3.1 涂膜液的制备

1) SA 溶液的制备。将 15 mg/mL 的 SA 溶于无菌蒸馏水中,加入体积分数为 0.3% 的甘油,加热搅拌,完全溶解后制得 SA 溶液。

2) SA-PUL 溶液的制备。将 15 mg/mL 的 SA 和 20 mg/mL 的 PUL 溶于无菌蒸馏水中,加入体积分数为 0.3% 的甘油,加热搅拌,完全溶解后制得 SA-PUL 溶液。

3) CS-PUL 涂膜溶液的制备。将 15 mg/mL 的 CS 溶于体积分数为 1% 的冰醋酸中,再向 CS 溶液中加入 PUL,使 PUL 的终浓度达到 20 mg/mL;随后置于 55 °C 水浴中磁力搅拌获得 CS/PUL 溶液,向其中加入体积分数 0.3% 的甘油、3 mg/mL 的溶菌酶和 1.8 mg/mL 的 ϵ -聚赖氨酸盐酸盐^[10],继续搅拌至完全溶解,得到 CS-PUL 溶液。

上述涂膜液经超声脱气(224 W, 15 min)处理后,在 4 °C 下保存备用。

1.3.2 涂膜的制备

1) 单层膜制备。量取上述 SA、SA-PUL 和 CS-PUL 涂膜溶液各 40 mL,分别在不同的亚克力板上流延成膜,放置于 30 °C 的恒温烘箱中干燥 24 h,揭膜即得到 SA、SA-PUL 和 CS-PUL 单层膜。

2) B1 制备。量取 24 mL 的 SA 溶液流延在亚克力板上, 在 30 °C 下鼓风干燥一段时间成膜(确保膜并未完全干燥, 仍保持一定粘性), 量取 16 mL 的 CS-PUL 溶液流延在 SA 膜上面, 在 30 °C 的恒温烘箱中干燥 24 h, 随后揭膜即得到 B1 双层膜。

3) B2 制备。量取 24 mL 的 SA-PUL 溶液流延在亚克力板上, 于 30 °C 下鼓风干燥一段时间成膜(确保膜并未完全干燥, 仍保持一定粘性), 量取 16 mL 的 CS-PUL 溶液流延在 SA-PUL 膜上面, 在 30 °C 的烘箱中恒温干燥 24 h 后揭膜即得到 B2 双层膜。

1.4 涂膜的表征

采用傅里叶变换红外光谱仪分析膜的组成和化学特性, 采用压片法测定涂膜粉末的光谱, 测定波长范围为 4000~400 cm^{-1} 。使用 X 射线粉末衍射仪对涂膜进行晶型分析, 条件: Cuka 辐射, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 步宽为 0.02°, 扫描范围为 5°~70°。使用差示扫描量热仪对涂膜热性能进行分析, 将涂膜用剪刀分别剪成细小的方块, 称取 3 mg 涂膜样品放入坩埚盒中, 使样品在氮气保护下进行 DSC 分析并保存数据。

1.5 涂膜理化性能测定

1.5.1 水蒸气透过率

参考郝晗^[11]的方法, 用涂膜样品封住称有 3.0 g 无水氯化钙的量杯($\phi 40 \times 25$ mm)杯口。记录称量杯的初始质量后将其放置于干燥器中(内置饱和 NaCl 溶液)。每隔 1 d 测定一次称量杯的质量, 直至其趋于稳定。按式(1)计算水蒸气透过率。

$$P = (m_f - m_i) / (t \times S) \quad (1)$$

式中: P 为水蒸气透过率 ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$); m_f 为量杯的最终质量 (kg); m_i 为量杯的起始质量 (kg); t 为时间 (d); S 为膜的有效面积 (m^2)。

1.5.2 力学性能的测定

参考郝晗^[11]的方法, 采用 TA-XT-PLUS 型质构仪检测膜的拉伸强度(σ_t)和断裂伸长率(ε_t), 夹具之间距离为 40 mm。膜的拉伸强度和断裂伸长率按式(2—3)进行计算。

$$\sigma_t = P / (b \times d) \quad (2)$$

$$\varepsilon_t = (L - L_0) \times 100\% \quad (3)$$

式中: σ_t 为拉伸强度; P 为断裂时的拉力 (N); b 为宽度 (mm); d 为厚度 (mm); ε_t 为断裂伸长率; L 为断裂时长度 (mm); L_0 为原始长度 (mm)。

1.5.3 透光性的测定

参考郝晗^[11]的方法, 将膜贴于比色皿光面外壁上, 修剪后于 450 nm 处测定涂膜样品的透光率。按透光率和膜厚度的乘积计算涂膜透光性。

1.6 数据统计分析

至少重复测定 3 次理化性能指标, 随后计算获得数据的平均值和标准方差, 采用 SSPS 19.0 进行统计学分析, 并用 Origin 9 软件生成图表。

2 结果与分析

2.1 涂膜结构表征分析

2.1.1 涂膜的 FTIR 分析

采用 FTIR 分析了 5 组可食性膜的化学键结构, 结果见图 1。各膜的 FTIR 光谱在 3500~3300 cm^{-1} 处均有较宽的中强度吸收峰, 这由 O—H 和 N—H 的拉伸振动所致^[12]。比较各组涂膜, 发现在该位置吸收峰的宽度显著不同。SA-PUL 比 SA 膜的吸收峰宽, 这表明在 SA-PUL 膜中可能形成了更多的氢键。此外, 双层膜的吸收峰更宽, 表明形成了更多的氢键, 这些氢键可能由壳聚糖的氨基和海藻酸钠的羧基相互作用产生^[13]。在 CS-PUL 的 FTIR 谱中, 1652 cm^{-1} 和 1558 cm^{-1} 处的峰分别是酰胺 I 和酰胺 II 的特征吸收峰^[12,14]。SA 在 1622 cm^{-1} 处有一个与 C=O 基团振动有关的典型谱带, 在 1421 cm^{-1} 处有一个与羧酸基团对称和非对称拉伸有关的谱带^[14]。双层涂层与单层涂层在 1650~1500 cm^{-1} 范围的特征峰有显著差异。在 B1 双层膜中, CS-PUL 在 1637 cm^{-1} 处的 C=O 峰和 SA 在 1624 cm^{-1} 处的 C=O 峰向 1618 cm^{-1} 移动, CS-PUL 在 1560 cm^{-1} 处的 N—H 峰未被观察到。红外光谱的结果表明, CS-PUL 与 SA 膜之间可能存在由氨基和羧基产生的静电相互作用, 类似的现象也发生在 B2 双层膜中, 这与之前报道的研究结果类似^[13,15]。表明双层膜中不同层不是简单的叠加, 不同层的分子之间存在一定相互作用。

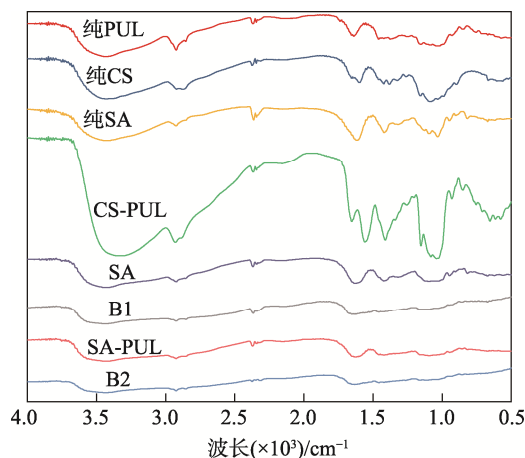


图 1 不同涂膜的 FTIR 图谱
Fig.1 FTIR patterns of different coatings

2.1.2 涂膜的 XRD 分析

对添加不同多糖成分的涂膜进行 XRD 分析, 结

果见图 2。纯 PUL 在 $2\theta=19.78^\circ$ 处出现了一个较宽的衍射峰,表明存在 PUL 非晶结构;纯 CS 在 $2\theta=20.19^\circ$ 处出现了一个衍射峰,具有一定结晶度;纯 SA 分别在 $2\theta=13.63^\circ$, $2\theta=21.71^\circ$ 处出现了衍射峰,这与之之前的报道类似^[16-18]。SA, SA-PUL, B1 和 B2 膜均在 $2\theta=20^\circ$ 附近出现了宽衍射峰。若分子间作用力很小甚至没有分子间作用力,则衍射图谱中各组分是按比例简单的叠加;若分子间存在较强作用力,则会影响其结晶度,衍射图谱中各组分的特征峰会消失,结晶区会发生变化^[19]。与纯物质相比,单层膜在 $2\theta=20^\circ$ 左右的衍射峰强度减弱;与单层膜相比,双层膜在 $2\theta=20^\circ$ 左右的衍射峰强度降低,表明聚合物成膜后的结晶度发生了变化,这是因为双层膜中的分子间作用力发生了变化,进而对结晶度产生了影响。

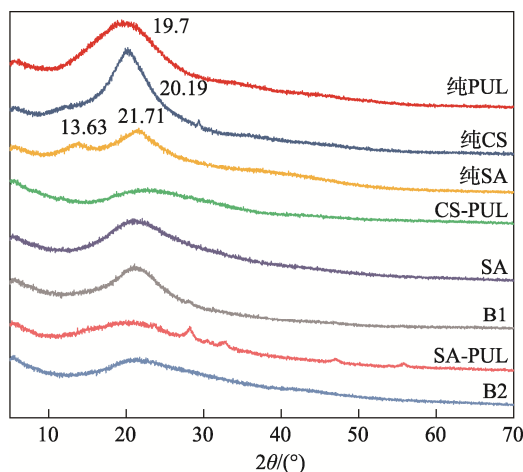


图 2 不同涂膜的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of different coatings

2.1.3 涂膜的 DSC 分析

SA, SA-PUL 和 CS-PUL 单层膜,以及 B1 和 B2 双层膜的 DSC 曲线见图 3。通过比较 5 组膜玻璃化转变温度的变化,分析涂膜的分子间相互作用和热稳定性。CS-PUL 在 141° 处出现了不强烈的吸热峰;SA 在 136° 处出现了明显的吸热峰,在 218° 处出现了放热峰;SA-PUL 在 140° 处出现了一个不强烈的吸热峰, 220° 处有一个放热峰,对应了海藻酸钠的吸热峰和放热峰;由 CS-PUL 与 SA 复合的双层膜 B1 也呈现出 2 个峰,即 139° 处的吸热峰和 219° 处的放热峰;B2 在 137° 处出现吸热峰。 100° 左右的吸热峰通常是由于聚合物链中存在羟基导致水的损失而形成的。与各单层膜相比,双层膜的吸热峰发生了不同程度的位移^[20]。放热峰对应海藻酸钠的降解,与单独 SA 膜相比,SA-PUL, B1 和 B2 膜的放热峰发生了一些变化。结合 FTIR 和 XRD 分析结果,各组分吸热峰和放热峰的偏移和变化可能是由于海藻酸钠与壳聚糖之间存在离子相互作用^[20-21]。

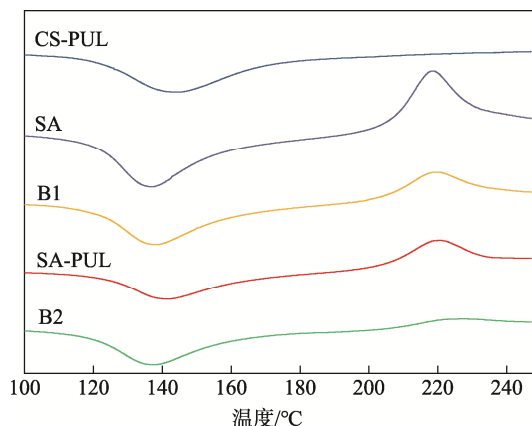
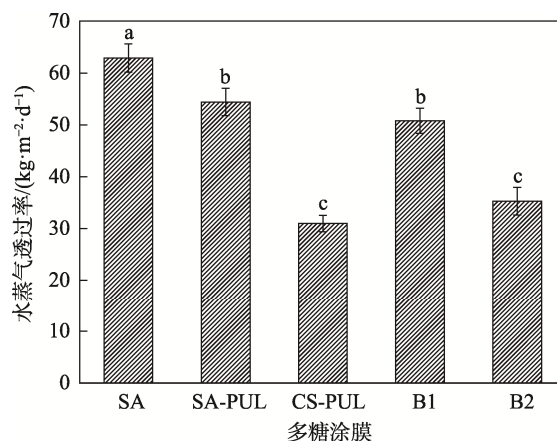


图 3 不同涂膜的 DSC 图谱
Fig.3 DSC patterns of different coatings

2.2 涂膜性能分析

2.2.1 涂膜的透水性分析

涂膜能隔断食物与空气中水蒸气的接触,能减少食物中水蒸气的流失,可减缓食物腐败,并保持食品品质^[22]。膜的水蒸气透过率可作为膜水分阻隔性能的参考。水蒸气透过率越低,涂膜阻隔性越强。不同多糖涂膜的水蒸气透过率见图 4,在单层膜中,SA-PUL 膜的水蒸气透过率低于 SA 膜,表明 PUL 的添加提高了 SA 膜的水蒸气阻隔性能,这可能是因为 PUL 赋予了其组分内聚力^[23]。CS-PUL 膜的水蒸气透过率显著低于 SA 膜和 SA-PUL 膜,可能是溶菌酶结构中的胺基与壳聚糖、普鲁兰多糖分子中的羟基分子间存在氢键相互作用,形成了网状结构,使膜内分子结合更加紧密,进而增强了涂膜的水蒸气阻隔性能;ε-聚赖氨酸酸盐的添加也有利于降低水蒸气透过率^[10]。SA 和 CS-PUL 组成的双层涂膜(B1)的水蒸气透过率介于单层 SA 与 CS-PUL 膜之间,SA-PUL 和 CS-PUL 组成的双层膜(B2)的水蒸气透过率介于单层 SA-PUL



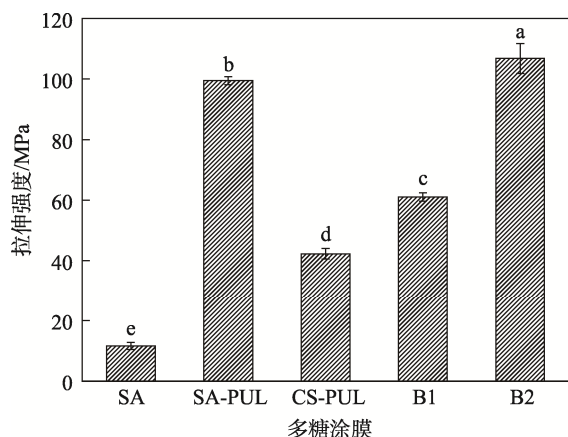
注: 图中小写字母不同代表差异显著 ($P < 0.05$)

图 4 不同多糖涂膜的水蒸气透过率
Fig.4 Water vapor transmissibility of different polysaccharide films

和 CS-PUL 膜之间,这可能是因为多层膜的水蒸气透过率主要是由各层的水蒸气透过率决定^[24]。B1, B2 双层膜的水蒸气透过率比 CS-PUL 单层膜低,这可能与 SA 有关,其降低了双层膜对水蒸气的阻隔性。

2.2.2 涂膜的力学性能分析

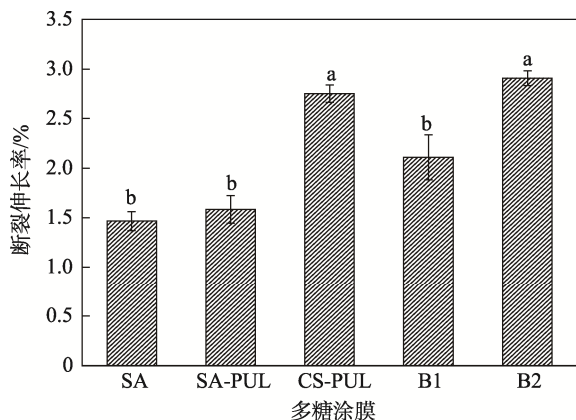
拉伸强度和断裂伸长率越大则其力学性能越优良^[25]。分析 5 组涂膜的拉伸强度和断裂伸长率,SA 膜具有最低的拉伸强度和断裂伸长率(见图 5—6),添加 PUL 虽显著提高了 SA 膜的拉伸强度,但对断裂伸长率影响不大。CS-PUL 膜的拉伸强度高于 SA 膜,低于 SA-PUL 膜,断裂伸长率比 SA 膜和 SA-PUL 膜都高很多。B1 和 B2 双层膜的拉伸强度均高于其对应的单层膜,这可能是由于双层膜中不同层海藻酸钠的羟基和壳聚糖的氨基之间存在静电相互作用,因此使膜的结构更加紧密,进而提高了膜的拉伸强度^[26]。相比于拉伸强度,B1 双层膜的断裂伸长率介于 2 个单层膜之间,B2 双层膜的断裂伸长率高于 2 个单层膜。B2 双层涂膜比其他涂膜拥有更高的拉伸强度和断裂伸长率,这表明 B2 双层膜具有更好的柔韧性和强度。



注:图中小写字母不同代表差异显著($P<0.05$)

图 5 不同多糖涂膜的拉伸强度

Fig.5 Tensile strength of different polysaccharide films



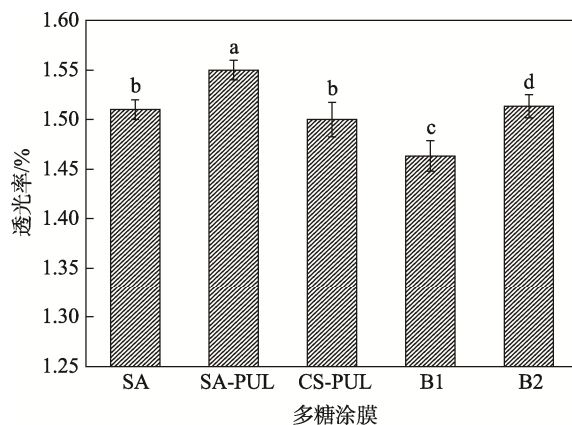
注:图中小写字母不同代表差异显著($P<0.05$)

图 6 不同多糖涂膜的断裂伸长率

Fig.6 Elongation at break of different polysaccharide films

2.2.3 涂膜的透光性能分析

对于以不同多糖为基质的涂膜,其各组分之间的相容性对膜的透光性能有一定影响。膜的透光性能对膜的保鲜性能有一定影响,因此,可以通过比较 5 组涂膜的透光率来分析涂膜中各组分的相容性。一般透光率越低的涂膜各组分之间的相容性越差^[27]。不同多糖涂膜的透光率见图 7,单层 SA-PUL 膜的透光率大于 CS-PUL 膜和 SA 膜,表明 PUL 提高了 SA 膜的透光率,与其有较好的相容性;与 SA 相比,CS 与 PUL 的相容性较差。双层涂膜 B1 的透光率显著低于其余膜,双层涂膜 B2 的透光率低于 SA-PUL 膜,接近于 CS-PUL 膜,表明双层膜 B1 和 B2 的两层通过静电沉积相结合,是一个分层体系,透光率降低可能是由多元分层混合体系的非均质性所致^[26]。



注:图中小写字母不同代表差异显著($P<0.05$)

图 7 不同多糖涂膜的透光率

Fig.7 Light transmittance of different polysaccharide films

3 结语

天然高分子制备的可食性包装材料在食品保鲜中有重要的应用。文中采用层层静电沉积技术制备了 2 种以 SA, CS 和 PUL 为基质的可食性双层膜。通过 FTIR, XRD 和 DSC 对双层膜进行表征,发现双层膜各层之间不是简单叠加,存在氢键等静电相互作用。此外,双层膜拉伸强度高于单层膜,透光率低于单层膜,断裂伸长率和水蒸气透过率介于对应的各单层膜之间。综合各指标可以得出,双层膜结合了各单层膜的优势,在各层之间的静电相互作用下,整体性能得到了改善,具有更佳的力量和韧性、水蒸气和光阻隔性能,有望成为一种新型的食品包装材料。

参考文献:

- [1] GALUS S, KADZINSKA J. Food Applications of Emulsion-based Edible Films and Coatings[J]. Trends in Food Science & Technology, 2015, 45(2): 273—283.

- [2] KUMAR N, NEERA J, OJHA A, et al. Preparation and Characterization of Chitosan-pullulan Blended Edible Films Enrich with Pomegranate Peel Extract[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 144.
- [3] CHENG M, WANG J, ZHANG R F, et al. Characterization and Application of the Microencapsulated Carvacrol/Sodium Alginate Films as Food Packaging Materials[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 141.
- [4] 孙宛茹, 贾仕奎, 孙垚垚, 等. 多糖类可食性膜的改性与应用研究进展[J]. *现代化工*, 2018, 38(6): 52—55. SUN Wan-ru, JIA Shi-kui, SUN Yao-yao, et al. Progress on Modification and Application of Polysaccharide Edible Film[J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(6): 52—55.
- [5] CAZON P, VELAZQUEZ G, RAMIREZ J A. Polysaccharide-based Films and Coatings for Food Packaging: a Review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 68: 136—148.
- [6] SIPAHI R E, CASTELL-PEREZ M E, MOREIRA R G, et al. Improved Multilayered Antimicrobial Alginate-based Edible Coating Extends the Shelf Life of Fresh-cut Watermelon (*Citrullus Lanatus*)[J]. *LWT-food Science and Technology*, 2013, 51(1): 9—15.
- [7] 张仲达, 杨文芳. 层层自组装技术的研究进展及应用情况[J]. *材料导报*, 2017, 31(5): 40—45. ZHANG Zhong-da, YANG Wen-fang. Research Progress and Application of Layer-by-layer Self-assembly Technology[J]. *Materials Review*, 2017, 31(5): 40—45.
- [8] TREVIÑO-GARZA M Z, GARCÍA S, HEREDIA N, et al. Layer-by-layer Edible Coatings Based on Mucilages, Pullulan and Chitosan and Its Effect on Quality and Preservation of Fresh-cut Pineapple (*Ananas Comosus*)[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2017, 128: 63—75.
- [9] FERREIRA A R V, TORRES C A V, FREITAS F, et al. Development and Characterization of Bilayer Films of FucoPol and Chitosan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147: 8—15.
- [10] 李秋莹, 张东栋, 王司雯, 等. 溶菌酶与 ϵ -聚赖氨酸盐酸盐复合涂膜的制备及性能分析[J]. *食品科学*, 2019, 40(19): 249—255. LI Qiu-ying, ZHANG Dong-dong, WANG Si-wen, et al. Preparation and Properties Analysis of Lysozyme and ϵ -polylysine Hydrochloride Composite Coating[J]. *Food Science*, 2019, 40(19): 249—255.
- [11] 郝晗. 原位合成纳米 SiO_x 改性壳聚糖保鲜涂膜的制备及性能研究[D]. 锦州: 渤海大学, 2014: 16—18. HAO Han. Preparation and Properties of Chitosan Preservation Coating Modified with the Nano SiO_x Synthesized by In-situ[D]. Jinzhou: Bohai University, 2014: 16—18.
- [12] SUN T, WU C, HAO H, et al. Preparation and Preservation Properties of the Chitosan Coatings Modified with the in Situ Synthesized Nano SiO_x [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 54: 130—138.
- [13] 王志亮. 壳聚糖-海藻酸钠聚电解质复合膜的制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014: 26—38. WANG Zhi-liang. Preparation of Chitosan-alginate Polyelectrolyte Complex Membranes and Properties[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014: 26—38.
- [14] WANG H, GONG X, MIAO Y, et al. Preparation and Characterization of Multilayer Films Composed of Chitosan, Sodium Alginate and Carboxymethyl Chitosan-ZnO Nanoparticles[J]. *Food Chemistry*, 2019, 283: 397—403.
- [15] REN H X, GAO Z M, WU D J, et al. Efficient Pb(II) Removal Using Sodium Alginate-carboxymethyl Cellulose Gel Beads: Preparation, Characterization, and Adsorption Mechanism[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137: 402—409.
- [16] ZHU G L, SHENG L, TONG Q Y. Preparation and Characterization of Carboxymethyl-gellan and Pullulan Blend Films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 35: 341—347.
- [17] 杨梅, 孙润军. 静电纺壳聚糖/聚乙烯醇纳米纤维膜的制备及表征[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(4): 120—124. YANG Mei, SUN Run-jun. Preparation and Characterization of Electrospun Chitosan/PVA Nanofiber Membrane[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(4): 120—124.
- [18] JIAO C L, XIONG J Q, TAO J, et al. Sodium Alginate/Graphene Oxide Aerogel with Enhanced Strength-toughness and Its Heavy Metal Adsorption Study[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 83: 133—141.
- [19] 汪昆华, 罗传秋, 周啸. 聚合物近代仪器分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1991: 250—346. WANG Kun-hua, LUO Chuan-qi, ZHOU Xiao. Modern Instrumental Analysis of Polymers[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1991: 250—346.
- [20] NISTA S V G, BETTINI J, MEI L H I. Coaxial Nanofibers of Chitosan-alginate-PEO Polycomplex Obtained by Electrospinning[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 127: 222—228.
- [21] LEE H W, KARIM M R, PARK J H, et al. Poly (Vinyl

- Alcohol)/Chitosan Oligosaccharide Blend Submicrometer Fibers Prepared from Aqueous Solutions by the Electrospinning Method[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 111(1): 132—140.
- [22] 张平平, 石启龙. 可食性抑菌膜特性及其在水产品保鲜中的应用[J]. *食品工业*, 2016(9): 222—226.
- ZHANG Ping-ping, SHI Qi-long. Properties of Edible Antimicrobial Film and Its Application on Aquatic Products Preservation[J]. *The Food Industry*, 2016(9): 222—226.
- [23] WU Y, WELLER C L, HAMOUZ F, et al. Development and Application of Multicomponent Edible Coatings and Films: a Review[J]. *Advances in Food and Nutrition Research*, 2002, 44: 348—394.
- [24] CHO S Y, PARK J W, RHEE C. Properties of Laminated Films from Whey Powder and Sodium Caseinate Mixtures and Zein Layers[J]. *LWT-food Science and Technology*, 2002, 35(2): 135—139.
- [25] 席丽娟. N-琥珀酰壳聚糖固载溶菌酶抑菌膜的制备、性能及应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017: 38—58.
- XI Li-juan. Preparation, Properties and Application of Antibacterial Film Based on Lysozyme Immobilized by N-succinyl-chitosan[D]. Changchun: Jilin University, 2017, 38—58.
- [26] ZHUANG C J, JIANG Y L, ZHONG Y. Development and Characterization of Nano-bilayer Films Composed of Polyvinyl Alcohol, Chitosan and Alginate[J]. *Food Control*, 2018, 86: 191—199.
- [27] 郝文婷, 郝晗, 孙彤, 等. 硬脂酸钠对原位改性纳米 CaCO_3 的壳聚糖基复合涂膜性能的影响[J]. *中国食品学报*, 2015, 15(9): 69—75.
- HAO Wen-ting, HAO Han, SUN Tong, et al. Influence of Sodium Stearate on the Properties of the Composite Nano CaCO_3 /Chitosan Coating[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2015, 15(9): 69—75.