PCL/PVA/Nisin 复合抑菌膜的制备和性能表征

卢芳芳, 王保营, 王金灵, 王麟, 张岩

(河南牧业经济学院 包装与印刷工程学院, 郑州 450046)

摘要: **目的** 以可生物降解材料为成膜基材, 添加天然抗菌物质, 制备出复合抑菌薄膜, 研究其各项性能, 以期用于猪肉的保鲜。**方法** 以聚己内酯 (PCL)、聚乙烯醇 (PVA) 为成膜基材, 添加乳酸链球菌素 (Nisin), 通过流延法制备出复合抑菌膜。通过改变 Nisin 的含量, 研究其对复合薄膜光学性能、力学性能及抑菌性能的影响。**结果** Nisin 质量为 0.7 g 的复合薄膜其保鲜效果最佳, 可以明显抑制金黄色葡萄球菌的生长, 贮藏 7 d 后 pH 值为 6.8, 保鲜时间是空白组的 2 倍; 该含量的薄膜透光率为 86.13%, 拉伸强度为 23.30 MPa。**结论** Nisin 质量为 0.7 g 的复合抑菌薄膜的综合性能最佳, 该膜有较好的抑菌性能、光学性能和力学性能, 可以延长猪肉的保鲜时间, 对功能性包装膜的研究有一定的指导意义。

关键词: Nisin; 可降解生物材料; PVA/PCL; 保鲜

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)23-0025-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.23.004

Preparation and Characterization of PCL/PVA/Nisin Composite Antibacterial Films

LU Fang-fang, WANG Bao-ying, WANG Jin-ling, WANG Lin, ZHANG Yan

(School of Packaging and Printing Engineering, Henan University of Animal Husbandry & Economy, Zhengzhou 450046, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare composite antibacterial film with biodegradable material as film-forming substrate added with natural antibacterial substances to study its properties, so as to keep pork fresh. First of all, the composite antibacterial membrane was prepared by tape casting with polycaprolactone (PCL) and polyvinyl alcohol (PVA) which contained nisin. Then, its effects on the optical properties, mechanical properties and antibacterial properties of the composite films were studied by changing the content of nisin. The best preservation effect of composite film with nisin content of 0.7 g was obtained, which could significantly inhibit the growth of staphylococcus aureus. After 7 days of storage, the pH value was 6.8, and the preservation time was 2 times of the blank group. The transmittance of the film was 86.13 %, and the tensile strength was 23.30 MPa. Therefore, the composite antibacterial film with nisin content of 0.7 g has the best comprehensive performance. The film has good antibacterial, optical and mechanical properties, which can prolong the fresh-keeping time of pork, and has certain guiding significance for study of functional packaging film.

KEY WORDS: nisin; biodegradable biomaterial; PVA/PCL; preservation

近年来, 中国肉类总产量和人均消费量持续增长。截止 2019 年, 中国肉类总产量已达到 8000 多万 t, 居世界首位^[1]。随着消费者生活水平的不断提高和改善, 人们对肉类食品质量安全的要求越来越高。目前,

收稿日期: 2020-03-20

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目 (19A430016); 河南牧业经济学院院级重点培育学科 (503/14020813)

作者简介: 卢芳芳 (1986—), 女, 硕士, 河南牧业经济学院讲师, 主要研究方向为食品包装材料。

通信作者: 张岩 (1972—), 女, 博士, 河南牧业经济学院副教授, 主要研究方向为食品包装材料。

我国的肉类产品大多以裸露形态或者简单的包裹形式进行贮藏、运输和销售,其在流通过程中难免会受到外界环境的影响,从而导致肉制品出现变色、汁液流失和腐败变质等食品安全问题,大大降低了肉类产品的商业价值^[2]。为满足消费者对肉类的消费需求,通过包装技术延长肉类的保鲜期成为我国肉类包装企业发展的方向,也为肉类包装行业带来了机遇^[3]。

目前,主要的包装技术有低温冷藏保鲜法、真空收缩包装法和天然防腐保鲜法等。低温冷藏保鲜法通常是将肉制品放到2~4℃环境下贮存,其会导致猪肉表面水分升华,从而造成冻烧现象,破坏猪肉的品质。真空收缩包装法主要通过阻止空气中的氧气与鲜肉接触,抑制微生物生长、阻止鲜肉色变、减缓鲜肉酸败,从而达到保鲜效果,由于所需设备要求较高,工艺流程复杂,使其在一定范围内受到限制。天然防腐保鲜法目前广泛应用在食品包装中,能够有效地抑制食品中微生物的生长,延长食品的保鲜期^[4]。与普通包装相比,如果将天然抑菌物质加入食品包装膜中,制得抑菌包装,将会有更好的市场前景。

聚己内酯(PCL)是 ϵ -己内酯单体在金属阴离子络合催化剂作用下,通过开环聚合形成的聚合物。其物理表现为白色固体粉末、无毒、不溶于水,具有良好的阻隔性能。同时,PCL还具有良好的生物相容性和生物降解性,可在自然环境条件下6至12个月内完全降解^[5]。

聚乙烯醇(PVA)易溶于水,具有良好的成膜性、降解性和安全性^[6]。由于PVA的分子链中存在大量羟基,使得它易形成分子内和分子间氢键,具有较高的吸水性,从而影响其阻隔性能^[7]。

乳酸链球菌素(Nisin)是一种天然安全食品防腐剂,在人体内也会被降解成可以被消化吸收的营养物质(氨基酸),不会影响肠道中的正常菌群,也不会产生抗药性^[8-9]。

综上所述,由于PVA极易溶于水,阻隔性不好,因此选择有一定阻隔性能和降解性能的PCL与其复合,在复合膜中添加天然抑菌物质Nisin,以期提高薄膜的抑菌、阻隔和耐水性能。

1 实验

1.1 仪器和材料

主要材料:聚乙烯醇(1788),分析纯(AR),Kurur poval日本可乐丽公司;聚己内酯(PCL),工业级,瑞典(Perstorp)柏斯托公司;乳酸链球菌素(Nisin),生物技术级,浙江新银象生物工程有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS),化学纯,天津市永大化学试剂有限公司;三氯甲烷,分析纯,烟台市双双化工有限公司;Baird-Parker琼脂,生物试剂,杭州微生物试剂有限公司;猪肉,购于郑州丹尼斯。

主要仪器:DF-101S集热式恒温磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;KW-1000DC电热恒温水浴锅,金坛市希望科研仪器有限公司;XLW型智能电子拉力试验机,济南兰光机电技术有限公司;IRAffinity傅里叶红外光谱仪,日本SHIMADZU公司;WAT-S型透光率/雾度测定仪,上海申光仪器仪表有限公司。

1.2 方法

1.2.1 复合抑菌薄膜制备

1.2.1.1 PVA薄膜的制备

1)将15g PVA和150mL蒸馏水置于250mL锥形瓶中,然后用温度为90℃的磁力搅拌器高速搅拌2h。

2)搅拌均匀后,放置在室内,使其冷却至室温。

3)称量0.06g十二烷基硫酸钠(SDS)加入PVA溶液中,并分别加入0.3,0.5,0.7,0.9g的Nisin,制成不同配比的溶液,在温度为40℃的磁力搅拌器中高速搅拌2h。

4)搅拌均匀后,进行去泡处理。

1.2.1.2 PCL薄膜的制备

1)将3g PCL和70mL氯仿加入100mL锥形瓶中,在通风橱中使用磁力搅拌器高速搅拌2h。

2)在通风橱里,将混合后的溶液进行过滤处理。

1.2.1.3 复合薄膜的制备

将混合好的PVA混合溶液倾倒至玻璃板上,进行流延铺膜。待薄膜干燥8h后,在PVA上将PCL再次流延铺膜,将复合薄膜置于室温下干燥。

1.2.1.4 揭膜

待复合薄膜彻底干燥后,揭下复合薄膜,进行恒温恒湿处理。

1.2.2 复合抑菌的性能测试

1.2.2.1 红外光谱分析

用傅里叶变换红外光谱仪分析PCL/PVA复合薄膜和PCL/PVA/Nisin复合抑菌薄膜的结构,选择ATR模式,将红外波长范围设置为4000~500 cm^{-1} ,并选择4 cm^{-1} 的分辨率来扫描复合薄膜样品,且每个浓度的复合薄膜扫描32次。

1.2.2.2 透光率/雾度

参考GB/T 2410—2008,裁剪直径为50mm的表面光滑无褶皱且无毛边干净的复合薄膜圆形试验品,并且每个浓度的复合薄膜都需要10个圆形试样品。裁剪完成后,然后按照GB/T 2918—1998,将试样放到温度为(23±2)℃和相对湿度为(50±10)%的环境下干燥3d,将试样放入窗口进行测试。

1.2.2.3 力学性能测试

参考GB/T 1040.3—2006,裁剪出的试样为15mm×80mm的表面光滑无褶皱且无毛边干净的复合薄膜,

并且每个浓度的复合薄膜都需要 12 个矩形试样。裁剪完成后,按照 GB/T 2918—1998,将试样放到温度为 $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度为 $(50\pm 10)\%$ 的环境下干燥 3 d。在智能拉力机中设定速度为 300 mm/min,夹距为 50 mm,输入薄膜厚度,进行测试。

1.2.2.4 紫外光谱分析

裁剪出矩形面积为 10 mm×40 mm 的表面光滑无褶皱且无毛边干净的复合薄膜的试样,并且每个梯度的复合薄膜都需要裁剪出 1 个试样。以空气为参比,测量薄膜对波长为 190~900 nm 的吸收量,间隔 2 nm 进行测量。

1.2.2.5 保鲜性能测试

将每个梯度的复合抑菌薄膜裁剪为 10 个 50 mm×50 mm 方形试样;将猪肉放在超净工作台上进行紫外杀菌,并进行包裹,然后放置于 28 °C 的恒温恒湿箱中进行贮存,最后每隔 24 h 对不同浓度样品的 pH 值进行检测, pH 值标准见表 1。

表 1 猪肉 pH 值标准
Tab.1 pH standard of pork

项目	1 级鲜度	2 级鲜度	腐败变质
pH 值范围	5.8~6.2	6.2~6.7	>6.7

1.2.2.6 感官评定

随机选择 5 名视力、嗅觉正常的同学组成感官评定小组,按照评分标准给试样打分,然后取其平均值,并进行数据分析,感官评分标准见表 2。

表 2 猪肉感官评分标准
Tab.2 Sensory scoring standards of pork

项目	1 级鲜度/ 5 分	2 级鲜度/ 3 分	三级鲜度/ 1 分	变质/ 0 分
色泽	鲜红、 有光泽	暗红、 无光泽	灰暗、 无光泽	色泽差、 暗色
气味	无异味	稍有异味	有氨味	腐败 气味

1.2.2.7 抑菌性测试

在超净工作台上,利用涂覆的方式将金黄色葡萄球菌涂到营养琼脂表面,然后将剪裁好的 10 mm×10 mm 方形复合抑菌薄膜置于其表面,在 37 °C 的霉菌培养箱里培养,贮藏 48 h 后观察其抑菌圈的直径。

2 结果与分析

2.1 复合薄膜的红外光谱分析

纯 PCL/PVA 复合薄膜与不同 Nisin 含量 PCL/PVA/Nisin 复合抑菌薄膜的红外光谱见图 1。从图 1 中可以看出,在 1090 cm^{-1} 处存在明显的特征峰,其对应 PCL 里的醚键特征吸收峰^[10],其峰值强度并没

有随着抑菌物质 Nisin 含量的增加而发生变化,说明 PCL 与抑菌物质 Nisin 只是物理混合。在 1632 cm^{-1} 处对应 C=O 键(酰胺 I 带)振动吸收峰^[11];在 3300 cm^{-1} 处对应 N—H 键弯曲振动和吸收振动吸收峰^[12],这 2 个峰值都是抑菌物质 Nisin 中的结构。从图 1 中可以明显地看出,其特征峰值也没有随着抑菌物质 Nisin 含量的增加而发生变化,这表明抑菌物质 Nisin 能够融入纯 PCL/PVA 复合薄膜里,从而形成复合抑菌薄膜。在 3368 cm^{-1} 处对应 PVA 中的 O—H 键伸缩振动峰值^[13],从图 1 中可以明显地观察到,其峰值随着抑菌物质 Nisin 的增加而逐渐变宽,形成这样的原因可能是抑菌物质 Nisin 中的氨基与 PVA 中的羟基形成了氢键。

图 1 不同 PCL/PVA/Nisin 复合薄膜的的红外光谱
Fig.1 IR spectrum of different PCL/PVA/Nisin composite films

2.2 复合薄膜的透光率、雾度

不同含量 PCL/PVA/Nisin 复合薄膜的透光率和雾度测试见图 2,可以看到,随着 Nisin 加入量的增加,复合膜的整体透光率呈现下降的趋势,Nisin 含量为 0.7 g 和 0.9 g 的透光率变化不大。这可能是因为复合薄膜里 PVA 中的羟基与 Nisin 中的氨基形成了氢键,导致结晶度提高,使薄膜的透光率降低。

随着 Nisin 加入量的增加,复合薄膜的雾度持续增加,其中 Nisin 含量为 0.9 g 薄膜的雾度增幅较大。这是因为随着 Nisin 加入量的增加,会导致溶液中溶质的相对分子质量增加,吸收光的物质增多,从而使复合薄膜的雾度增加。Nisin 质量为 0.9 g 薄膜的雾度突然增大,可能是因为此时 Nisin 加入量过多,分子间有相互作用力,发生团聚现象,导致其不能均匀分散,从而使雾度大幅增加。

2.3 复合薄膜的力学性能

不同含量 PCL/PVA/Nisin 复合抑菌薄膜的拉伸强度和最大断裂伸长率见图 3。随着 Nisin 加入量的

图2 PCL/PVA/Nisin 复合薄膜的透光率/雾度
Fig.2 Transmittance/haze of PCL/PVA/Nisin composite film

图3 不同 PCL/PVA/Nisin 复合薄膜的力学性能
Fig.3 Mechanical properties of different PCL/PVA/Nisin composite films

增加,复合膜的拉伸强度逐渐降低,薄膜的最大断裂伸长率依次增大。纯 PCL/PVA 复合薄膜的最大断裂伸长率只有 46.9%, PCL/PVA/Nisin 复合抑菌薄膜的最大断裂伸长率都在 140%以上。表明加入 Nisin 后,复合抑菌薄膜的断裂伸长率得到明显提高。从图 3 中可以明显地看到,复合抑菌薄膜的拉伸强度逐渐降低,这种趋势出现的原因可能是大分子的内部缺陷导致薄膜表面出现了团聚现象,从而使得复合抑菌薄膜的拉伸强度降低^[14]。

2.4 复合薄膜的紫外吸收光谱

不同 PCL/PVA/Nisin 复合抑菌薄膜的紫外可见

图5 不同浓度复合抑菌薄膜的抗菌圈
Fig.5 Antibacterial ring of composite antibacterial film of different concentrations

吸收光谱见图 4,横坐标为 200~800 nm 的光,包括紫外光和可见光的波段。图 4 中的小图为短波长区域的局部放大图。纵坐标为吸光度, Abs 值越大说明其紫外吸收性越好。由图 4 可知,在(210±10)nm 处,复合抑菌薄膜的紫外可见吸收光谱的峰值随着 Nisin 含量的增加而增加。其中,质量为 0.9 g 的 Nisin 复合抑菌薄膜紫外光吸光度最大。说明该复合抑菌薄膜可以减弱紫外光线对肉类产品的屏蔽效果,保证了 200~800 nm 光照下肉类产品的光泽性能。

图4 不同 PCL/PVA/Nisin 复合薄膜的紫外光谱
Fig.4 UV spectra of different PCL/PVA/Nisin composite films

2.5 复合抑菌薄膜的抑菌性能

由图 5 可知,空白组上的复合抑菌薄膜已经长满了金黄色葡萄球菌,含 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 g Nisin 的复合抑菌薄膜都表现出了抑菌性能。复合抑菌薄膜的抑菌圈范围都随着 Nisin 含量的增加而不断变大^[15]。这说明通过实验制备出的 PCL/PVA/Nisin 复合抑菌薄膜能够有效地抑制金黄色葡萄球菌的繁殖,这可能是因为复合膜中的乳酸链球菌素阻碍了金黄色葡萄球菌基金的转录,抑制了金黄色葡萄球菌的生长和繁殖,从而起到一定的抑菌性能,进而延长了猪肉包装的货架期。

2.6 复合抑菌薄膜保鲜性

2.6.1 pH 值测定

由图 6 可知,在贮藏 1~4 d 内,猪肉 pH 值的变

图 6 猪肉 pH 值
Fig.6 Pork pH

化比较小; 贮藏 4 d 后, pH 值开始出现了明显的变化。这可能是由于猪肉的水分被内层的 PVA 薄膜吸

走, 从而导致 pH 值发生明显变化。对照组样品只能储存 3 d, 而实验组中 Nisin 含量分别为 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 g 的复合抑菌薄膜分别能贮藏 5, 5, 7, 7 d。最长的货架期是用 Nisin 质量为 0.7 g 和 0.9 g 的复合抑菌薄膜包裹的猪肉。这可以看出, 在复合抑菌薄膜里加入 0.7 g 和 0.9 g 的 Nisin 抑菌物质能极大地抑制细菌的繁殖, 从而延长猪肉的保鲜期。

2.6.2 感官评定

感官评定结果见表 3。由下表可知, 对照组在贮藏第 4 天时, 猪肉就已经发生腐败现象, 实验组的猪肉介于 1 级鲜度和 2 级鲜度之间, 还是比较新鲜的; 贮藏第 6 天时, Nisin 质量为 0.3 g 和 0.5 g 的复合抑菌薄膜所包裹的猪肉均发生腐败现象, 另外 2 组猪肉介于 2 级鲜度和 3 级鲜度之间; 在贮藏第 7 天后, Nisin 质量为 0.7 g 和 0.9 g 的复合抑菌薄膜包裹的猪肉开始发生腐败迹象。

表 3 猪肉新鲜感官品质评分
Tab.3 Fresh sensory quality score of pork

贮藏时间/d	抑菌物质量/g				
	0	0.3	0.5	0.7	0.9
1	4.76±0.055	4.84±0.055	4.96±0.055	5.00±0.000	5.00±0.000
2	2.92±0.217	3.44±0.230	4.18±0.179	4.58±0.164	4.8±0.212
3	1.54±0.404	3.06±0.472	3.62±0.303	3.8±0.235	3.98±0.179
4	-	1.34±0.134	1.5±0.122	3.22±0.205	3.32±0.217
5	-	1.14±0.134	1.12±0.130	2.08±0.217	2.36±0.288
6	-	-	-	1.48±0.228	1.6±0.245
7	-	-	-	0.26±0.251	0.32±0.311

注: “-”表示猪肉已经腐败, 不再继续评分

3 结语

通过实验可以看出, 随着抑菌物质 Nisin 含量的增加, 薄膜的光学性能、力学性能和抑菌保鲜性能发生了一些变化, 但是并非都向有利的方向增长。

1) 从光学性能来看, 随着 Nisin 含量的增加, 雾度逐渐升高, 透明度降低, Nisin 质量为 0.7 g 和 0.9 g 的透明度相差不大。

2) 从力学性能来看, 随着 Nisin 含量的增加, 复合抑菌薄膜拉伸强度逐渐减小, 最大断裂伸长率逐渐增大, 其中 Nisin 质量为 0.9 g 的力学性能最差。

3) 从抑菌性能来看, 其能够明显地抑制金黄色葡萄球菌的生长, 抑菌圈的大小随着抑菌物质 Nisin 的增加而变大, Nisin 质量为 0.9 g 的抑菌圈最大, 其次是 0.7 g。

4) 从保鲜性能 pH 值的变化来看, Nisin 质量为

0.7 g 和 0.9 g 的复合薄膜能极大地抑制细菌的繁殖, 在实验的最后 3 d 保鲜效果最佳, 延长了猪肉的保鲜期。

综上所述, 兼顾抑菌薄膜的光学、力学和抑菌等性能, 可知 Nisin 质量为 0.7 g 的 PCL/PVA/Nisin 复合抑菌膜性能最佳, 可以用于猪肉保鲜, 能够延长猪肉的保鲜期。

参考文献:

[1] 王凯文. 农村畜禽养殖业转型困境与对策探究[J]. 太原城市职业技术学院学报, 2019(5): 44—46.
WANG Kai-wen. Research on the Difficulties and Countermeasures of the Transformation of Livestock and Poultry Breeding Industry in Rural Areas[J]. Journal of Taiyuan Urban Vocational College, 2019(5): 44—46.

[2] 杨林伟, 吴香, 刘越, 等. 肉类食品包装发展趋势

- [J]. 肉类工业, 2018(7): 51—54.
- YANG Lin-wei, WU Xiang, LIU Yue, et al. Development Trend of Meat Packaging[J]. Meat Industry, 2018(7): 51—54.
- [3] 李昕. 未来五年肉类包装对肉类产业发展的影响[J]. 中国包装工业, 2011(7): 50.
- LI Xin. The Influence of Meat Packaging on the Development of Meat Industry in the Next Five Years[J]. China Packaging Industry, 2011(7): 50.
- [4] 骆双灵, 张萍, 高德. 肉类食品保鲜包装材料与技术的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2018(5): 1—10.
- LUO Shuang-ling, ZHANG Ping, GAO De. Research Progress of Packaging Materials and Technology for Meat Preservation[J/OL]. Food and Fermentation Industries, 2018(5): 1—10.
- [5] 宋存先, 王彭延, 孙洪范, 等. 聚己内酯在体内的降解、吸收和排泄[J]. 生物医学工程学杂志, 2000(1): 25—28.
- SONG Cun-xian, WANG Peng-yan, SUN Hong-fan, et al. Degradation, Absorption and Excretion of Polycaprolactone in Vivo[J]. Journal of Biomedical Engineering, 2000(1): 25—28.
- [6] 王帅阳. 添加剂对聚乙烯醇/木聚糖复合膜性能的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2014: 13—15.
- WANG Shuai-yang. Effect of Additives on the Properties of PVA/xylan Composite membrane[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014: 13—15.
- [7] MOROI H. New Production Technologies and Application of Poly (Vinylalcohol) Film[J]. British Polymer Journal, 1988, 20(4): 335—343.
- [8] 侯辉. 我国主要食品防腐剂安全性分析[J]. 品牌与标准化, 2018(4): 86—88.
- HOU Hui. Safety Analysis of Main Food Preservatives in China[J]. Brand & Standardization, 2018(4): 86—88.
- [9] 何叶子, 徐丹, 张春森, 等. 含壳聚糖和 Nisin 的复合衬垫对鲜肉的保鲜效果[J]. 食品科学, 2019, 40(1): 286—291.
- HE Ye-zi, XU Dan, ZHANG Chun-sen, et al. Fresh Keeping Effect of Composite Liner Containing Chitosan and Nisin on Fresh Meat[J]. Food Science, 2019, 40(1): 286—291.
- [10] 聂凤明, 朱锐钿, 张鹏, 等. PLA/PCL 共混物的红外光谱和拉曼光谱分析[J]. 合成树脂及塑料, 2015, 32(1): 59—62.
- NIE Feng-ming, ZHU Rui-dian, ZHANG Peng, et al. Infrared and Raman Analysis of PLA/PCL Blends[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2015, 32(1): 59—62.
- [11] 杨汇鑫, 阎昆, 麦杰鸿, 等. 半芳香族耐高温尼龙 PA6T/10T 的合成及应用[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(2): 1—6.
- YANG Hui-xin, YAN Kun, MAI Jie-hong, et al. Synthesis and Application of Semi Aromatic High Temperature Resistant Nylon PA6T/10t[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2): 1—6.
- [12] 刘畅, 刘可, 李圆圆, 等. PA66/6 的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(1): 1—7.
- LIU Chang, LIU Ke, LI Yuan-yuan, et al. Preparation and Properties of PA66/6[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1): 1—7.
- [13] 闫云辉. Q 态 CdS 及其聚合物杂化膜的制备与光电性能研究[D]. 广州: 华南师范大学, 2005: 25—28.
- YAN Yun-hui. Preparation and Photoelectric Properties of Q-CdS and its Polymer Hybrid Films[D]. Guangzhou: South China Normal University, 2005: 25—28.
- [14] DONG T L, YUN X Y, LI M T, et al. Biodegradable High Oxygen Barrier Membrane for Chilled Meat Packaging[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(16): 2—6.
- [15] ALIZADEH S.M, EHSANI A, HASHEMI M. Whey Protein Isolate/Cellulose Nanofibre/TiO₂ Nanoparticle/Rosemary Essential Oil Nanocomposite Film: Its Effect on Microbial and Sensory Quality of Lamb Meat and Growth of Common Foodborne Pathogenic Bacteria during Refrigeration[J]. International Journal of Food Microbiology, 2017, 251(8): 9—11.