

添加单宁对明胶可食膜性质的影响

王坤, 王稳航, 张义, 刘安军

(天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

摘要: 如何提高明胶膜的机械性能和阻隔性能, 一直以来是可食膜研究领域的重要内容。本文以不同剂量 (0 mg/g、10 mg/g、20 mg/g、30 mg/g 和 40 mg/g) 单宁添加于明胶液并以浇注法成膜, 然后对膜的理化性质进行分析。研究结果发现单宁有效提高了明胶膜的拉伸强度, 但降低了其断裂伸长率; 当单宁添加量为 30 mg/g (明胶干基) 时, 其拉伸强度最大 (22.10 MPa), 断裂延伸率最小 (40.12%)。与对照膜相比, 单宁的添加降低了复合膜水溶性, 水蒸气透过率和氧气透过率。在单宁含量添加范围内, 水蒸气透过性最低为 1.49×10^{-11} g/(Pa·s·m); 水溶性最低为 27.76%, 氧气透过率最低为 21.63 mcg/kg。同时, DSC 分析表明单宁提高了明胶膜的热稳定性。FT-IR 图谱表明单宁与明胶之间发生了以氢键和疏水键为主的物理交联作用。所以, 单宁-明胶复合膜在食品包装方面具有潜在的开发价值。

关键词: 单宁; 明胶; 可食膜; 机械性能; 阻隔性能

文章编号: 1673-9078(2017)3-251-256

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.3.038

Impact of Tannin on the Properties of Gelatin Edible Film

WANG Kun, WANG Wen-hang, ZHANG Yi, LIU An-jun

(Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Methods to improve the mechanical and barrier properties of gelatin film have attracted considerable attention in the field of edible film manufacture. Here, different concentrations of tannins (0, 10, 20, 30, and 40 mg/g) were added to the gelatin solution and edible film was prepared by the casting method. The physicochemical properties of the film were investigated. The results suggested that incorporation of tannin effectively increased the tensile strength (TS), but reduced the elongation at break (EAB) of the film. The highest TS (22.10 MPa) and the lowest EAB (40.12%) were achieved with 30 mg/g tannin (dry weight). Compared with control, the film containing tannin showed decreased water solubility, water vapor permeability, and oxygen permeability. At the concentrations of tannin studied, the minimum values for water vapor permeability, water solubility, and oxygen permeability were 1.49×10^{-11} g/(Pa·s·m), 27.76%, and 21.63 Meg/kg, respectively. In addition, differential scanning calorimetry (DSC) analysis indicated that the thermal stability of tannin-gelatin films was also enhanced. Moreover, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis showed physical crosslinking effect between tannin and gelatin, dominated by hydrogen bonding and hydrophobic bonding. Thus, the tannin-gelatin film shows potential development value in the field of food packaging.

Key words: tannin; gelatin; edible film; mechanical property; barrier properties

明胶作为一种天然高分子材料, 由动物组织中的胶原部分降解而形成的三股螺旋结构, 主要应用于食品, 制药和化妆品等工业领域^[1]。近年来, 由于其具有优良的成膜性能, 明胶已广泛地用于可食膜的开发与应用。明胶膜具有良好的热封性、阻油性、阻气性、生物相容性和可降解性。然而, 明胶膜本身质地易碎、易溶于水, 在湿度较低的环境中易被细菌侵蚀, 所以

收稿日期: 2016-03-14

基金项目: 食品专用蛋白基料制备关键技术与开发 (2013AA102204-1); 国家科技部 863 计划项目 (2013AA102204-1); 中国农业部工艺项目 (201303082-3)

作者简介: 王坤 (1990-), 女, 硕士, 主要从事蛋白膜的研究

通讯作者: 王稳航 (1977-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事食品胶体、食用膜制备与应用的研究

如何提高机械性能和阻隔性能引起了人们的极大关注。目前, 对明胶膜性能的改良主要集中于物理、化学和酶法对明胶进行交联^[2], 以及引用其他外源物质对明胶进行改性, 比如添加多糖、无机物和纳米生物材料^[3]等。

单宁又叫鞣质、单宁酸、鞣酸和没食子酸等, 实际上它是一个笼统的名称, 由五倍子酸、间苯二酚、间苯三酚、焦桔酚和其他酚衍生物组成的复杂混合物^[4]。单宁的多酚羟基结构赋予了其独特的生理活性和化学特性, 如能与多种金属离子发生静电和络合作用; 具有捕捉自由基的活性和还原性; 具有两亲结构和诸多衍生化反应活性等。单宁能与生物碱、蛋白质和多糖结合, 使其物理化学行为发生变化, 这主要由于单宁具有与多酚相同的功能^[5], 这些功能在一定程度上

与多酚-蛋白质相互作用有关系。Haslam 等人^[6]提出多酚是以疏水键和多点氢键与蛋白质反应的,并提出了“手套-手”反应模式,也就是多酚先通过疏水键向蛋白质分子表面靠近,多酚分子进入疏水袋,然后发生多点氢键结合。覃思^[7]等人也报道多酚与蛋白质主要是通过氢键和疏水键而结合在一起的。基于单宁与蛋白的相互作用,单宁可用于可食性蛋白膜的强化,以达到提高其相关性能的目的。Cao^[8]以阿魏酸和单宁酸作为明胶膜的交联剂,得出单宁和阿魏酸都能较好的改善膜的机械强度和阻水性能。现有的研究主要是针对于单宁明胶复合膜的物理指标的检测,而对复合膜交联程度以及分子结构等没有深入研究。

本文通过在明胶可食膜中加入单宁,以提高复合膜的交联性,从而提高膜的机械性能、阻隔性能以及水不溶性。本文还对复合膜进行了透明度、热稳定性和 FTIR 等研究以确定膜的交联程度。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

明胶,阿拉丁公司;单宁,美国西格玛化学品公司;甘油,天津市江天化工技术有限公司;三氯甲烷,天津市江天化工技术有限公司;冰醋酸,天津市北方天医化学试剂厂;硫代硫酸钠,天津市北方天医化学试剂厂;可溶性淀粉,天津市北方天医化学试剂厂;碘化钾,天津市北方天医化学试剂厂;硝酸镁,天津市北方天医化学试剂厂。

所用试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

紫外分光光度计,上海光谱有限公司;质构仪,英国 Stable Micro System 公司;扫描电镜,日本 Hitachi 公司;傅里叶变换红外光谱仪,布鲁克仪器公司;碱式滴定管,天津市北方天医化学试剂厂;差式扫描热量仪,日本 Shimadzu 公司;电热鼓风干燥箱,天津市中环实验电炉有限公司;测厚仪,艾测仪器厂。

1.3 实验方法

1.3.1 膜的制备

3 g 明胶溶于 50 mL 蒸馏水中,加入 40%的甘油(基于明胶干重),60 °C 磁力搅拌加热明胶至其完全溶解,然后分别加入 1%、2%、3%和 4%的单宁(即单宁:明胶分别为 10 mg/g、20 mg/g、30 mg/g 和 40 mg/g)。搅拌一段时间使反应完全,之后倒入抽滤瓶用真空泵抽气 10 min,气泡消失后压力缓慢降至常压,

最后用移液管移取溶液至玻璃板上,室温 24 h 自然干燥后小心揭膜,在干燥器(相对湿度为 51%, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中)中保存。

1.3.2 复合膜厚度测定

使用 0-10-30 型测厚仪(精确度为 0.01 mm)选取复合膜上的边缘处和中心处的 10 个点测定其厚度,然后其平均值作为可食膜的厚度。

1.3.3 复合膜机械性能测定

可食膜的机械性能(抗拉伸强度 TS 和断裂延伸率 E%)依照 ASTM D-882(1997)的方法进行测定。将可食膜裁剪成 60.0 mm×25.4 mm 的长条,用质构仪测定可食膜断裂时的最大拉力和断裂拉伸强度。测试参数为探头:A/TG;测试前速度:0.5 mm/s 测试速度:3 mm/s;测试后速度:10.0 mm/s;初始夹距:30 mm。计算公式如下:

$$\text{拉伸强度: TS(MPa)} = F/S$$

式中 F 为可食膜断裂时承受的最大拉力(N);S 为可食膜的横截面积(mm^2)。

$$\text{断裂延伸率: E\%} = (L_2 - L_0)/L_0 \times 100\%$$

式中 L_2 为试样断裂时受力部分的长度(mm); L_0 为试样的初始长度(mm)。

1.3.4 复合膜 SEM 观察

从干燥器中取出可食膜,将其剪成 1~2 mm^2 的小块,粘贴在导电胶带上,喷金后在电镜下观察复合膜的微观结构。

1.3.5 水溶性测定

根据王跃猛等人测定的方法^[9],将膜切成 20 mm×40 mm 的正方形,在干燥器中干燥至恒重。称重后放入 30 mL 去离子水中,于室温下溶解 24 h。将膜在 60 °C 的条件下干燥至恒重。根据其重量变化计算水溶性。

$$w(\%) = \frac{M_a - M_b}{M_a} \times 100$$

式中 M_a 为溶解前膜的质量(g); M_b 为溶解后膜的质量(g)。

1.3.6 水蒸气透过系数测定

根据 GB 1037-88,采用拟杯子法,在 25 °C 温度条件下,在杯子中放入无水 CaCl_2 。把薄膜蒙在杯口,用凡士林密封,并放在相对湿度为 90%的恒湿器中 24 h。并使试样两侧保持一定的蒸汽压差。水蒸气透过系数 WVP 按下式计算:

$$\text{WVP} = \frac{GL}{At\Delta p}$$

式中 G 为小烧杯增加的质量(g);L 为复合膜的厚度(m);t 为烧杯放置恒湿器的时间(s);A 为烧杯杯口的面积(m^2); Δp 为 3.1671×10^3 Pa。

1.3.7 复合膜透明度的测定

用紫外-可见分光光度计测定 600 nm 波长时的膜的透光性能^[10], 将膜切成 10.0 mm×50.0 mm 的长方形, 放入比色皿中。分光光度计使用前将空比色皿放入并调零。复合膜的透光度公式如下:

$$T = \frac{A_{600}}{M}$$

式中 A_{600} 为在 600 nm 处膜的吸光度; M 为膜的厚度。

1.3.8 可食膜色泽测定

以明胶膜为测定参比, 利用全自动测色色差仪测定复合膜的色泽, 每个样测定 3 次, 取平均值。分别记录复合膜的 L^* 、 a^* 、 b^* 和 ΔE 值。色泽指数 $L^*=0$ (黑色) 到 $L^*=100$ (白色), $-a^*$ (绿色) 到 $+a^*$ (红色), $-b^*$ (蓝色) 到 $+b^*$ (黄色), 总色差 ΔE 用公式:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

式中 ΔL^* 、 Δa^* 和 Δb^* 为可食膜相应的颜色参数差异。

1.3.9 复合膜氧气透过性的测定

称取 5.00 g 花生油, 置于 50 mL 烧杯中, 用可食膜将瓶口封住, 以不覆盖任何物质的添加花生油的烧杯做对照。各样品置于 50 °C 干燥箱中, 7 d 后, 揭开膜, 称取油样 2.00 g 测定其过氧化值 (POV)。按 GB/T 5009.37-2003 测定植物油过氧化值。称取 2.00 g 试样, 置于 250 mL 碘量瓶中加入 30 mL 三氯甲烷-冰乙酸混合液 (40 mL 三氯甲烷与 60 mL 冰乙酸混合), 使试样全溶解。加 1 mL 饱和碘化钾溶液 (14 g 碘化钾溶于 10 mL 蒸馏水, 加热溶解棕色瓶保存), 紧密塞好瓶盖, 并轻轻振摇 0.5 min, 然后在暗处放置 3 min, 取出加 100 mL 蒸馏水, 摇匀, 立即用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色, 加 1 mL 淀粉指示剂, 继续滴定至蓝色消失为终点。取相同量三氯甲烷-冰乙酸溶液、碘化钾溶液和水, 按同一方法做试剂空白试验。按下式计算 POV:

$$POV = C \times (V_1 - V_2) \times 0.1269 \times 78.8 \times 100 / m$$

式中 POV 为过氧化值 (meq/kg); V_1 为样品消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积 (mL); V_2 为试剂空白消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积 (mL); C 为硫代硫酸钠标准溶液的浓度 (0.02 mol/L); 0.1269 为 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.00 \text{ mol/L}$] 相当的碘的质量 (g); m 为样品的质量 (g); 78.8 为换算因子。

1.3.10 复合膜 DSC 分析

称取 3~5 mg 的可食性膜, 置于铝盒中, 压紧后以氮气保护, 保护气流量 50 mL/min。以空铝盒为参比, 控制升温速率为 10 °C/min, 温度范围 20 °C ~ 200 °C, 进行差示扫描量热分析。

1.4 数据统计与分析

文中数据均采用 SPSS 17.0 软件进行分析, 方差分析利用 ANOVA 分析法, 显著性检测方法为 Duncan 多重检验 ($p < 0.05$)。数据采用平均值 ± 标准偏差表示。

2 结果与分析

2.1 单宁-明胶膜的机械性能

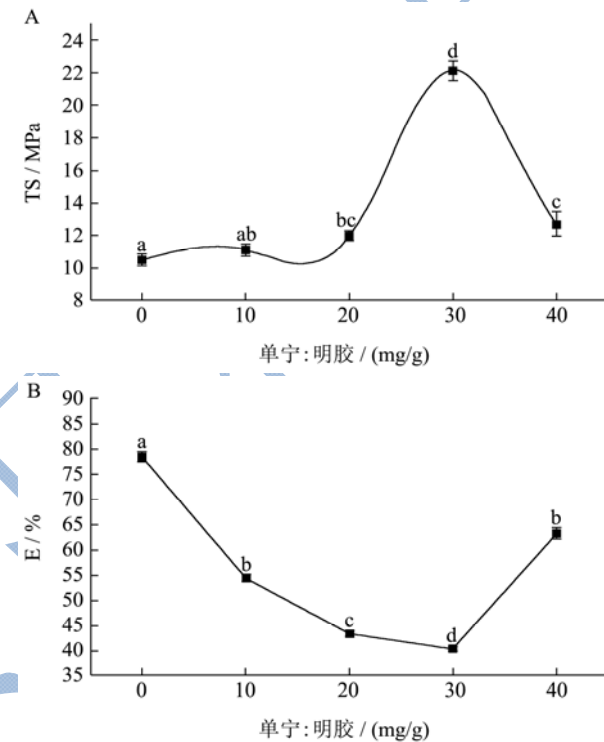


图 1 单宁-明胶膜的机械性能

Fig.1 Mechanical properties of tannin-gelatin film

注: A 为单宁-明胶膜的拉伸强度曲线; B 为单宁-明胶膜的断裂延伸率曲线; 不同字母表示显著性差异 ($p < 0.05$)。

图 1 是单宁/明胶膜的拉伸强度和断裂伸长率曲线。由图 1A 和图 1B 可知, 当单宁的添加量在 30 mg/g 以下时, 复合膜的拉伸强度随着单宁添加量的增加而增大, 断裂延伸率则随着单宁添加量的增加而减小; 这是由于单宁含有丰富的酚羟基, 这些酚羟基会与明胶发生交联作用而使复合膜的结构更加紧密。但当单宁的添加量超过 30 mg/g 时, 由于过多的单宁颗粒使膜的结构不连续, 从而导致复合膜发生了相位分离, 使膜的拉伸强度减小, 断裂延伸率增大^[11]。Cristina^[11]等人也发现随着单宁含量的增加, 明胶膜的抗拉伸强度先增加后降低。然而 Cao^[8]等人用单宁酸处理明胶膜, 结果显示膜的机械性能随单宁含量增加而增加。在本研究中, 当单宁添加量为 30 mg/g 时, 其拉伸强

度最大为 22.10 ± 0.807 MPa, 断裂延伸率最小为 $40.12 \pm 0.032\%$ 。

2.2 单宁-明胶膜水溶性

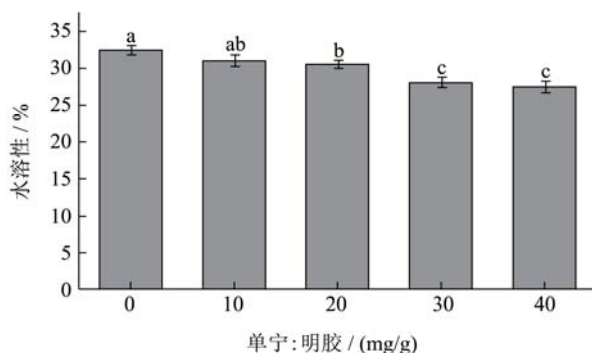


图2 单宁-明胶膜的水溶性

Fig.2 Water solubility of tannin-gelatin films

注: 不同字母表示显著性差异 ($p < 0.05$)。

由图2可以看出, 随着单宁添加量的增加, 复合膜的水溶性降低。当单宁添加量为 40 mg/g 时, 水溶性到达最低为 27.76% 。一般情况下, 蛋白膜水溶解性的降低主要由于蛋白膜与其他物质反应生成氢键或者发生交联, 从而减少蛋白的侧链官能团与水结合^[8]。在膜干燥过程中, 膜中的水分蒸发, 同时明胶就会与单宁发生反应而生成疏水键与氢键^[11]。随着单宁含量的增多, 反应更加剧烈, 膜的结构也相应变得更加紧密, 从而提高复合膜的水不溶性。

2.3 单宁-明胶膜的水蒸气透过性

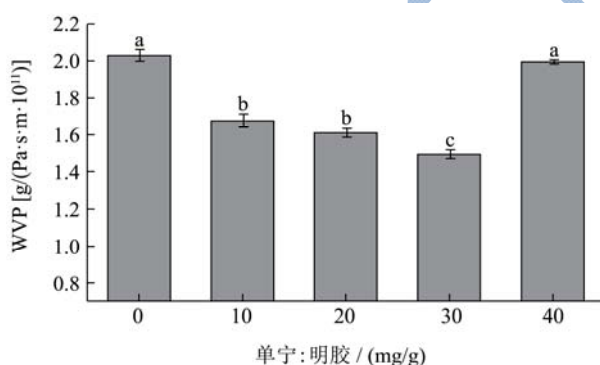


图3 单宁-明胶膜的水蒸气透过性

Fig.3 Water vapor permeability of the tannin-gelatin film

注: 不同字母表示显著性差异 ($p < 0.05$)。

由图3可以看出与对照膜(未添加单宁的明胶膜)相比, 当单宁添加量在 30 mg/g 以下时, 复合膜的水蒸气透过率随着单宁量增加而减少, 当单宁的添加量在 30 mg/g 时, 水蒸气透过性最小, 其值达到 $(1.49 \pm 0.01) \times 10^{-11} \text{ g/(Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m)}$ 。出现这种现象可能是由于单宁中含有丰富的羟基, 与明胶发生交联, 交联可以在明胶分

子中间形成密集的网络结构, 收紧分子间的空隙, 使水分子很难穿过可食膜基质, 同时, 曲折的路径使水分子通过可食膜时必须穿过较长的距离。但是当单宁添加量超过 30 mg/g 时, 水蒸气透过性又变大。这可能由于单宁含有大量的羟基, 过多的单宁易吸水而使水蒸气透过率增加^[8]。

2.4 单宁-明胶膜的氧气透过性

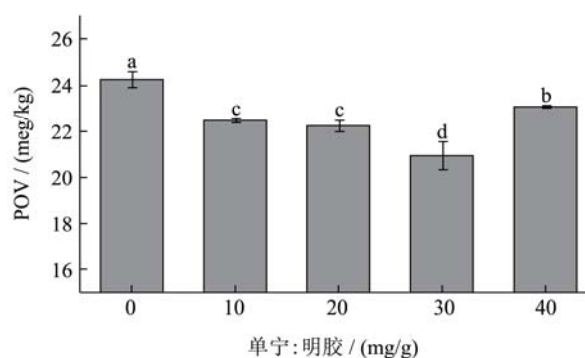


图4 单宁/明胶膜的氧气透过性

Fig.4 Oxygen permeability of the tannin-gelatin film

注: 不同字母表示显著性差异 ($p < 0.05$)。

从图4可以看出, 与对照膜(未添加单宁的明胶膜)相比, 当单宁添加量为 30 mg/g 以下时, 随着单宁添加量的增加, 复合膜的氧气透过性是减小的, 过氧化值最小为 $21.63 \pm 0.62 \text{ meq/kg}$; 当其比值超过 30 mg/g 时, 其过氧化值反而增加了。出现这种现象可能是由于适量的单宁与明胶发生交联, 交联可以在明胶分子中间形成密集的网络结构, 减小了分子间的空隙, 使氧气分子很难穿过可食膜基质, 同时, 单宁本身就具有良好的抗氧化性^[4], 并且与氧气反应, 从而也相对降低了氧气的透过量。当单宁添加量过高, 超过 30 mg/g 时, 花生油的过氧化值增高可能由于过多的单宁使明胶纤维在干燥过程中相互交联形成纤维束, 同时就会出现通道而形成孔隙, 导致更多的氧气通过复合膜^[12]。

2.5 单宁-明胶膜的色泽和透明度分析

单宁对明胶膜色泽的影响如表1所示, 加入单宁后复合膜的 L^* 、 a^* 、 b^* 和 ΔE^* 与明胶膜相比有显著地差异。随着单宁含量的增加, 复合膜的颜色由无色向深棕色转变。明胶膜 L^* 值最高, 说明明胶膜的透明度比较好。随着单宁含量的增加, L^* 值依次降低; 且 a^* 值与明胶相比显著上升, 说明复合膜的颜色变红; b^* 值先增高后降低说明膜的颜色先变黄后趋向于蓝色。 ΔE^* 也显著增加, 说明复合膜的总色差显著提高。膜颜色的改变主要取决于添加物本身的性质与浓度。复

合膜的吸光度也随着单宁含量的增加而增加,出现这种情况可能是由于单宁与明胶的交联性使复合膜结构

更加紧密,从而阻止了光的透过,也可能与单宁本身的颜色有密切关系。

表 1 单宁对明胶膜色泽和透明度的影响

Table 1 Effect of tannin on the color and transparency of gelatin film

样品/(wt%)	色泽				吸光度
	L*	a*	b*	ΔE^*	
0	88.11±0.12 ^f	-0.92±0.020 ^a	-3.27±0.04 ^a		0.32±0.06 ^a
1	74.99±0.21 ^e	2.03±0.002 ^b	41.60±0.08 ^d	46.75±0.23 ^a	0.52±0.12 ^b
2	63.16±0.12 ^d	8.73±0.001 ^c	51.57±0.02 ^f	60.01±0.22 ^b	1.26±0.13 ^c
3	54.62±0.33 ^c	14.17±0.001 ^d	45.07±0.05 ^e	60.07±0.15 ^b	2.85±0.11 ^d
4	49.02±0.36 ^b	18.11±0.004 ^e	38.26±0.02 ^c	60.71±0.24 ^c	2.96±0.10 ^{de}

注: 同列不同肩标字母表示显著性差异 ($p < 0.05$)。

2.6 单宁-明胶膜的热稳定分析

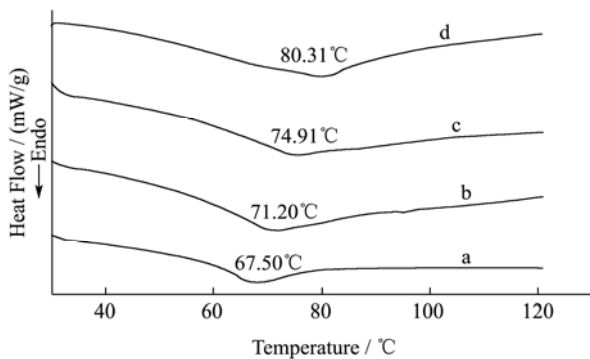


图 5 单宁/明胶膜的 DSC 分析

Fig.5 DSC analysis of tannin-gelatin film

注: a 表示明胶; b 表示单宁:明胶 (10 mg/g); c 表示单宁:明胶 (20 mg/g); d 表示单宁:明胶 (30 mg/g)。

由图 5 可知明胶膜的玻璃化转换温度是 68.85 °C。随着单宁添加量的增加,复合膜的玻璃化转换温度是上升的,且当单宁的添加量为 30 mg/g 时,玻璃化转换温度最大为 80.65 °C。图中的吸热峰主要是破坏明胶分子间氢键和单宁与明胶之间形成的物理交联以及明胶三股螺旋结构的重新排列^[13]。复合膜热稳定性的升高和吸热程度的降低均是由于干燥过程中明胶与单宁之间产生了键合作用,而交联正是键合的一种方式^[14]。

2.7 单宁-明胶膜 FT-IR 的分析

从图 6 中可以看出在 3200~3500 cm^{-1} 和 2850~3000 cm^{-1} 处有很强的吸收峰,分别代表-OH 和 -C-H,其他特征峰出现在 1630、1550 和 1250 cm^{-1} 附近处,分别代表酰胺 I 带的-C=O、酰胺 II 带的-NH 和 -CN 以及酰胺 III 带的-CN 和-NH。添加单宁后,明胶膜由原来的 3280.56 cm^{-1} 处吸收峰向左有轻微位移;同时其峰值增大,而其它特征峰没有明显变化。单宁

与蛋白质的作用机制已经得到阐明,其主要涉及较弱的物理交联,单宁先通过疏水键向明胶分子表面靠近,单宁分子进入疏水袋,然后发生多点氢键结合,从而达到单宁与明胶的紧密聚合。以上的 FT-IR 分析结果说明单宁与明胶之间的交联可能主要涉及氢键,疏水键等弱键结合,而不涉及共价交联以及相应的新基团的形成。

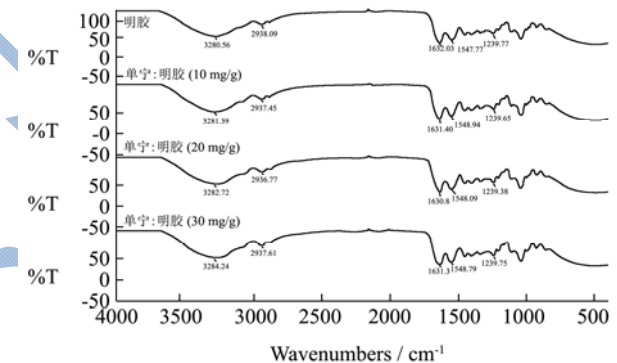


图 6 单宁/明胶膜的红外分析

Fig.6 FT-IR spectra of tannin-gelatin film

2.8 单宁-明胶膜的 SEM 分析

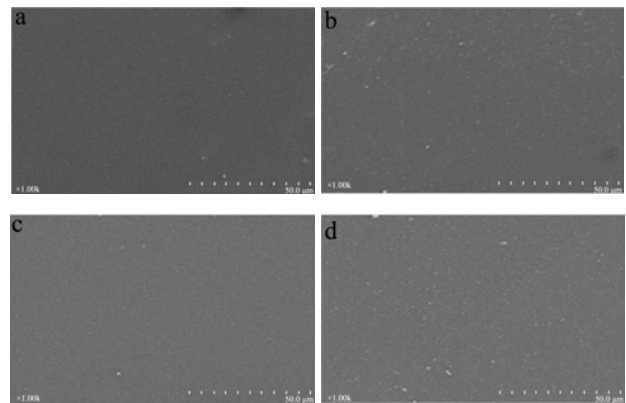


图 7 单宁/明胶膜的电镜分析

Fig.7 Scanning electron microscopy images of tannin-gelatin film

注: a 为明胶; b 为单宁:明胶 (10 mg/g); C 为单宁:明胶 (20 mg/g); d 为单宁:明胶 (30 mg/g)。

图 7 是单宁/明胶膜的表面形态学分析。从图中可以看出随着单宁添加量的增加,单宁/明胶膜的表面变的越来越粗糙。这可能是由于单宁与蛋白以“手套-手”的模式结合形成小的聚合体。Cao^[8]等人在实验中说明加入单宁酸后,明胶纤维偏离了原来的伸展方向而连接在一起形成网状结构。随着单宁添加量增多,单宁与蛋白形成的聚合体就越多,膜表面也就越来越粗糙。

3 结论

本文将单宁添加到明胶液中浇注成膜,通过氢键和疏水键等相互作用,使明胶-单宁复合膜形成紧密的结构,从而改善了明胶膜的相关理化性质。首先,添加单宁明显提高了明胶膜的抗拉伸强度,并且具有单宁浓度依赖性,在单宁添加量为 30 mg/g 时达到最大。然而,单宁的添加降低了明胶膜的断裂伸长率。同时,添加单宁明显降低了明胶膜的水蒸气透过率、氧气透过率和水溶解度,在实验浓度范围内,其最低值分别为 1.49×10^{-11} g/(Pa·s·m)、21.63 meq/kg 和 27.76%。另外,随着单宁含量的增加,明胶膜的热稳定性也得到提高。此外,由于单宁本身的理化性质,单宁增加了明胶膜的粗糙程度和色泽。FT-IR 图谱表明单宁与明胶之间存在物理交联。综合评价,当单宁添加量为 30 mg/g 时,膜的各项性能达到最优。鉴于单宁对明胶膜各项性能的提高,单宁-明胶膜在可食性包装中具有较大的潜在应用价值。

参考文献

- [1] Rivero S, M A García, A Pinotti. Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2010, 11(2): 369-375
- [2] W Wang, Y Zhang, R Ye, et al, Physical crosslinkings of edible collagen casing [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 81: 920-925
- [3] 曹娜,符玉华,贺军辉.明胶膜的性能研究进展[J].*高分子通报*,2007,8:1-6
CAO Na, FU Yu-hua, HE Jun-hui. Research progress on properties of gelatin film [J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2007, 8: 1-6
- [4] 王书园,俞凌云,朱云.单宁的分析研究现状[J].*江苏调味副食品*,2008,25(5):16-19
WANG Shu-yuan, YU Ling-yun, ZHU Yun. Present situation of tannins' analysis and research [J]. *Jian Su Condiment and Subsidiary*, 2008, 25(5): 16-19
- [5] G L Henson, L Niemeier, G Ansong, et al., A modified method for determining protein binding capacity of plant polyphenolics using radiolabelled protein [J]. *Phytochemical Analysis Pca*, 2004, 15(3): 159-63
- [6] 马志红,陆忠兵,石碧.单宁酸的化学性质及应用[J].*天然产物研究与开发*,2003,15(1): 87-91
MA Zhi-hong, LU Zhong-bing, SHI Bi. Chemical properties and application of tannic acid [J]. *Natural Product Research and Development*, 2003, 15(1): 87-91
- [7] 覃思,吴卫国,刘焱,等.茶多酚与蛋白质的相互作用对蛋白质功能特性的影响研究进展[J].*食品工业科技*,2008,6: 310-312
TAN Si, WU Wei-guo, LIU Yan., et al. Research progress on the effect of interaction between tea polyphenol and protein on the protein functionality [J]. *Science and Technology of Food industry*, 2008, 6: 310-312
- [8] Cao N, Y Fu, J He. Mechanical properties of gelatin films cross-linked, respectively, by ferulic acid and tannin acid [J]. *Food Hydrocolloids*, 2007, 21(4): 575-584
- [9] 王跃猛,刘安军,李鑫,等.姜精油对明胶-CaCO₃ 可食膜理化及抑菌特性影响的研究.现代食品科技,2015,2:57-62
WANG Yue-meng, LIU An-jun, LI Xin, et al. Effect of ginger essential oil on the physicochemical and antibacterial properties of a gelatin-calcium carbonate edible film [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 2: 57-62
- [10] M C Condés, M C Añón, A N Mauri, et al. Amaranth protein films reinforced with maize starch nanocrystals [J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 47: 146-157
- [11] Peña C, Caba K de la, Eceiza A, et al. Enhancing water repellence and mechanical properties of gelatin films by tannin addition [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(17): 6836-42
- [12] Emmambux M N, M Stading, J R N Taylor. Sorghum kafirin film property modification with hydrolysable and condensed tannins [J]. *Journal of Cereal Science*, 2004, 40(2): 127-135
- [13] Achet D, X W He, Determination of the renaturation level in gelatin films [J]. *Polymer*, 1995, 36(4): 787-791
- [14] Finch A, D A Ledward. Shrinkage of collagen fibres: A differential scanning calorimetric study [J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure*, 1972, 278: 433-439