

纳米 CaCO_3 原位改性对壳聚糖复合涂膜性能的影响

郝文婷, 郝晗, 孙彤, 吴朝凌, 励建荣

(渤海大学化学化工与食品安全学院, 辽宁锦州 121013)

摘要: 以硬脂酸钠为原位改性剂, 采用流延法制备了原位改性纳米 CaCO_3 /壳聚糖复合涂膜。以机械强度(Ts、EB)、水蒸气透过率(WVP)、氧气透过率(OP)、二氧化碳透过率(CDP)、水溶性、吸水率、抑菌性为检测指标, 研究了原位改性工艺条件对纳米 CaCO_3 /壳聚糖复合涂膜性能的影响。研究表明, 当改性温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 改性时间为 40 min 时, 纳米复合涂膜的拉伸强度显著提高, 其对氧气、水蒸气的阻隔能力提高, 对二氧化碳阻隔能力下降, 涂膜透光性提高, 表明壳聚糖与 CaCO_3 的相容性增强, 工艺条件对复合涂膜性能影响显著。此外, 改性温度对铜绿假单胞菌和粘质沙雷氏菌的抑菌效果影响显著, 但改性时间基本不影响涂膜对铜绿假单胞菌的抑菌效果, 这可能与纳米复合涂膜聚合物分子对两种菌的作用方式或菌内酶作用有关。

关键词: 原位改性; 纳米 CaCO_3 ; 壳聚糖; 涂膜

文章编号: 1673-9078(2015)1-71-76

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.1.014

Influence of the *in-situ* Modification of Nano- CaCO_3 on the Properties of Composite Chitosan Coatings

HAO Wen-ting, HAO Han, SUN Tong, WU Chao-ling, LI Jian-rong

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Bozhou 121013, China)

Abstract: Nano- CaCO_3 -chitosan composite coatings were prepared by the tape-casting process with sodium stearate as an *in-situ* modifier. The influence of the conditions during *in-situ* modification on the properties of the composite coatings was studied in terms of mechanical properties (Ts and EB), water vapor permeation (WVP), O_2 permeability (OP), CO_2 permeability (CDP), water solubility, water absorption, and antibacterial activity. The results showed that when the conditions for nanocomposite coating *in situ* was changed to $80\text{ }^\circ\text{C}$ for 40 min , the tensile strength of the composite coatings improved significantly, barrier properties against moisture and O_2 increased, CO_2 -barrier property decreased, and coating transmittance improved. These observations indicated that the compatibility between chitosan and CaCO_3 was increased and the modification conditions significantly affected the performance of the composite coating. In addition, the modification temperature had a significant impact on the antibacterial activity of the coating against *Pseudomonas aeruginosa* and *Serratia marcescens*, whereas the modification time hardly affected the antibacterial activity against *P. aeruginosa*. This could be related to the mode of action of the polymer molecules in the nanocomposite coatings on the two types of bacteria or bacterial enzyme activity.

Key words: *in-situ* modification; nano- CaCO_3 ; chitosan; coating

壳聚糖(chitosan, CTS)即聚葡萄糖胺(1-4)-2-氨基- β -D 葡萄糖, 是甲壳素经脱乙酰作用得到的碱性多糖, 广泛存在于自然界中虾、蟹和甲虫外壳及菌类、昆虫类、藻类细胞膜和高等植物的细胞壁中, 年生成

收稿日期: 2014-05-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31371858); “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD38B06); 高等学校博士学科点专项科研基金(优先发展领域项目编号: 20113326130001); 辽宁省食品安全重点实验室开放课题(LNSAKF2011022)

作者简介: 郝文婷(1987-), 女, 在读研究生, 研究方向: 食品科学

通讯作者: 孙彤(1966-), 女, 博士, 教授, 研究方向为水产品贮藏加工及质量安全控制; 励建荣(1964-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为水产品贮藏加工及质量安全控制

量仅次于纤维素, 是自然界第二大可再生资源^[1]。壳聚糖因其具有天然、无毒、来源广泛和多功能的特点, 受到医药、食品、生物技术、农业、环保等众多领域的广泛关注。由于其具有良好的生物相容性、可降解性、成膜性^[2]及抑菌性^[3-4], 被视为一种优质的食品保鲜涂膜材料, 广泛应用于水产^[5]及果蔬保鲜^[6,7]中。但单一使用壳聚糖作为保鲜涂膜液存在一些缺陷和不足, 其成膜后机械性能差, 易吸湿, 在应用方面受到限制。纳米壳聚糖复合保鲜涂膜将纳米粒子添加到高分子成膜物质壳聚糖中, 使壳聚糖与纳米粒子以一定方式结合, 以改善高分子涂膜性能。有研究表明, 在壳聚糖涂膜中添加无机纳米粒子能够增强涂膜的机械性能, 改善涂膜通透性、水溶性和抑菌性, 利于改善

其食品保鲜性能。文献报道,将TiO₂与壳聚糖共混制得纳米复合涂膜,其机械性能提高,粒子分散均匀^[8];王明力将纳米SiO_x与壳聚糖复合,涂膜的拉伸强度和断裂伸长率提高,水蒸气透过量降低^[9]。目前,应用SiO_x^[10]、TiO₂^[11]、ZnO^[12]等纳米粒子与壳聚糖复合对食品进行保鲜已取得了良好的效果。CaCO₃是食品保鲜材料中应用最广泛的无机纳米材料之一,无毒无害、来源广泛、加工成本低^[13],可广泛应用于保鲜材料。本文以CaCO₃为复合纳米粒子,以硬脂酸钠为改性剂,采用原位改性的方法制备纳米CaCO₃,采用流延法制备壳聚糖复合涂膜,研究工艺条件对复合涂膜性能的影响,以改善壳聚糖涂膜的力学、光学、阻隔及抑菌性能为目标,为纳米复合涂膜的保鲜应用提供更优的工艺条件及理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

壳聚糖(脱乙酰度大于95%)、硬脂酸钠:上海晶纯试剂有限公司;冰乙酸、生石灰、丙三醇均为市售分析纯。

DF-II集热式磁力加热搅拌器、pHs-3 C型pH计、SK6210HP超声波清洗器、DHG-9140B型电热恒温鼓风真空干燥箱、螺旋测微仪、S22p可见分光光度计、TA-XT-PLUS(SMS)质构仪。

1.2 实验方法

1.2.1 原位改性纳米CaCO₃悬浊液的制备

称取25 g生石灰于1 L蒸馏水中,80℃消化40 min,静置过夜备用。室温下取一定体积上清液,加入原位改性剂硬脂酸钠,以1:5的流速通入CO₂和空气的混合气体,于不同温度下改性不同时间,制成纳米CaCO₃的悬浊液。

1.2.2 原位改性纳米CaCO₃/壳聚糖复合涂膜的制备与表征

制备1.5% (m/V)的壳聚糖溶液,加入2% (V/V)冰乙酸,0.3% (V/V)甘油,倒入原位改性纳米CaCO₃悬浊液中,定容,于40℃搅拌均匀,30℃下53 kHz、224 W超声脱气15 min,静置至气泡消失,定量流延后于30℃鼓风干燥12 h。揭膜,置于干燥器中备用。采用戊二醛固定法处理涂膜,切片后采用透射电子显微镜观察其微观形貌。

1.3 纳米CaCO₃/壳聚糖复合涂膜性能指标的

测定

1.3.1 纳米CaCO₃/壳聚糖复合涂膜机械强度测定

取25 mm×70 mm的涂膜在TA-XT-PLUS (SMS)质构仪上测定纳米复合涂膜的拉伸强度(Ts)和断裂伸长率(EB)。测试条件为:夹距40 mm,测前速度10 mm/s,测试中速度为2 mm/s^[13]。按下式进行计算:

$$Ts = F/S$$

$$\%EB = (L - L_0)/L_0 \times 100$$

注:Ts-抗拉强度,MPa;F-试样断裂时承受的最大张力,N;S-膜的横截面积,mm²。EB-断裂伸长率;L₀为试样的原始长度,mm;L为试样断裂时长度,mm

1.3.2 纳米CaCO₃/壳聚糖复合涂膜通透性能测定

1.3.2.1 O₂、CO₂透气性的测定

参考GB1038-70塑料薄膜透气性试验方法并作适当修改。采用CYES-II型氧/二氧化碳气体测定仪对O₂、CO₂浓度进行测定^[14],并按下是进行计算:

$$CDP = \frac{V_{CO_2} \times d}{A \times \Delta P}$$

$$OP = \frac{V_{O_2} \times d}{A \times \Delta P}$$

注:CDP-CO₂透过率,mL mm/(cm² d kPa);OP-O₂透过率,mL mm/(cm² d kPa);V_{CO₂}-CO₂气体24 h的稳定透气体积,

mL;V_{O₂}-O₂气体24 h的稳定透气体积,mL;d为膜的平均厚度,cm;A-膜的有效透气面积,cm²;ΔP-测定时膜两侧的气体压差,kPa

1.3.2.2 涂膜水蒸气透过量(WVP)的测定

采用失重法,量取20 mL蒸馏水倒入称量瓶中,用复合膜紧密包住称量瓶瓶口,密封,置于30℃烘箱中,每隔12 h称量一次杯子的质量,连续测量72 h^[15]。按下式计算:

$$WVTR = \frac{\Delta m}{A \times t}$$

注:WVTR-水蒸气透过量,g/(h m²);Δm-称量瓶质量减少量,g;A-膜的面积,m²;t-测定时间,h。

1.3.2.3 涂膜透光性的测定

将膜剪成比色皿大小,贴于比色皿器壁上,测定450 nm下涂膜的透光率。透光性大小为透光率和膜厚度的乘积。

1.3.3 纳米CaCO₃/壳聚糖复合涂膜水合作用

1.3.3.1 涂膜水溶性的测定

将膜裁剪成 50 mm×50 mm 大小, 用 NaOH 溶液浸泡 30 min 后, 用去离子水冲洗擦干, 60 °C 干燥至恒重, 称重。将膜放入烧杯中, 在室温下溶解 24 h, 将水倒掉, 再将膜和烧杯干燥至恒重, 称重, 根据质量变化计算水溶性 (以百分含量表示) [14]。

计算公式如下:

$$Ws(\%) = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \times 100$$

注: Ws -溶解率; W_0 -初始重量/g; W_d -溶解后重量/g。

1.3.3.2 涂膜吸水性的测定

将膜切成约 50 mm×50 mm 的正方形, 置于真空干燥箱中, 于 60 °C 下干燥至恒重, 得干态质量, 然后放入蒸馏水中, 于室温 (25 °C) 下溶解 24 h 后, 将膜轻轻取出, 用滤纸将表面水吸干后称质量, 得湿态质量 [16]。吸水率根据下式计算:

$$Ab(\%) = \frac{W_{湿} - W_{干}}{W_{干}} \times 100$$

注: Ab %-吸水性; $W_{湿}$ -膜湿态质量/g; $W_{干}$ -膜干态质量/g。

1.3.4 纳米 CaCO₃/壳聚糖复合涂膜抑菌性能测定

采用抑菌圈法测定涂膜抑菌性。实验步骤如下:

配制一定量的营养琼脂, 于 121 °C 下灭菌 15 min; 将原始浓度为 10⁸~10⁹ cfu/mL 的菌悬液稀释 1000 倍后, 取适量菌悬液于培养皿中, 倒入 25 mL 营养琼脂; 待营养琼脂平板冷却后, 打孔, 加入定量涂膜液及空白无菌水; 37 °C 培养 24 h 后, 测量抑菌圈直径。

2 结果与讨论

2.1 CaCO₃/壳聚糖复合涂膜中 CaCO₃ 粒径的确定

确定

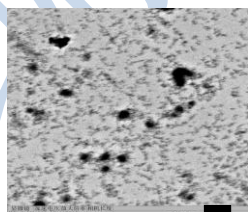


图 1 纳米 CaCO₃/壳聚糖复合涂膜 TEM 图片

Fig.1 Transmission electron microscopy images of composite nano-CaCO₃/chitosan coating

由图可见, 采用原位改性法制备纳米复合涂膜中存在分散态的 CaCO₃, 粒径 30~100 nm, 但有部分颗粒出现团聚态。

2.2 工艺条件对纳米 CaCO₃/壳聚糖复合涂膜

机械性能的影响

在不同改性温度下对纳米 CaCO₃ 改性 40 min, 或在 80 °C 条件下改性不同时间, 制备纳米 CaCO₃/壳聚糖复合涂膜, 其拉伸强度(Ts)和断裂伸长率(EB)的测试结果如图 2 所示。

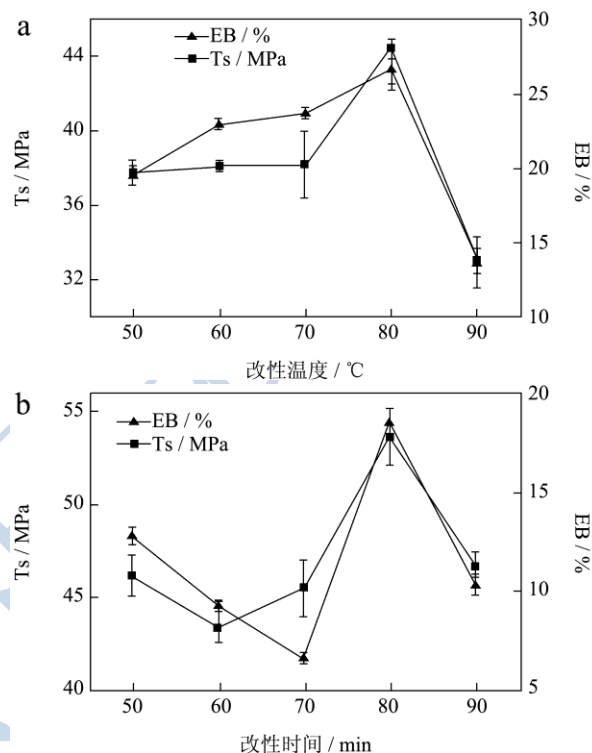


图 2 工艺条件对纳米 CaCO₃/壳聚糖复合涂膜机械性能的影响

Fig.2 Effect of processing conditions on the mechanical properties of the composite nano-CaCO₃/chitosan coating

注: a: 改性温度; b: 改性时间。

由图 2a 可见, 随着原位改性温度的升高, 纳米 CaCO₃/壳聚糖复合涂膜的拉伸强度和断裂伸长率逐渐增大, 在 80 °C 时达到最大值。继续升高改性温度, 复合涂膜的机械强度降低。由图 2b 可见, 随着改性时间的延长, 复合涂膜的机械性能逐渐降低, 当改性时间为 20~30 min 时, 机械强度最差, 继续延长改性时间, 涂膜机械性能增强, 当改性时间为 40 min 时, 涂膜的机械强度最大。

分析认为, 随着改性温度的提高和改性时间的延长, 硬脂酸钠表面活性基团与 CaCO₃ 充分吸附、键合, 并在 80 °C 改性 40 min 时达到最大规模的单分子层覆盖, 此时 CaCO₃ 的亲水性能降低, 与壳聚糖的相容性能最好, 进而改善了两者的粘合状态和应力的传递, 因而机械强度最大。随着改性温度的继续提高, 分子间的布朗运动加剧, 改性粒子间的碰撞频率增加, 团

聚粒子增多, 导致其在涂膜中的分散状态不均匀, 所以机械性能降低。

2.3 工艺条件对纳米 CaCO₃/壳聚糖复合涂膜

通透性的影响

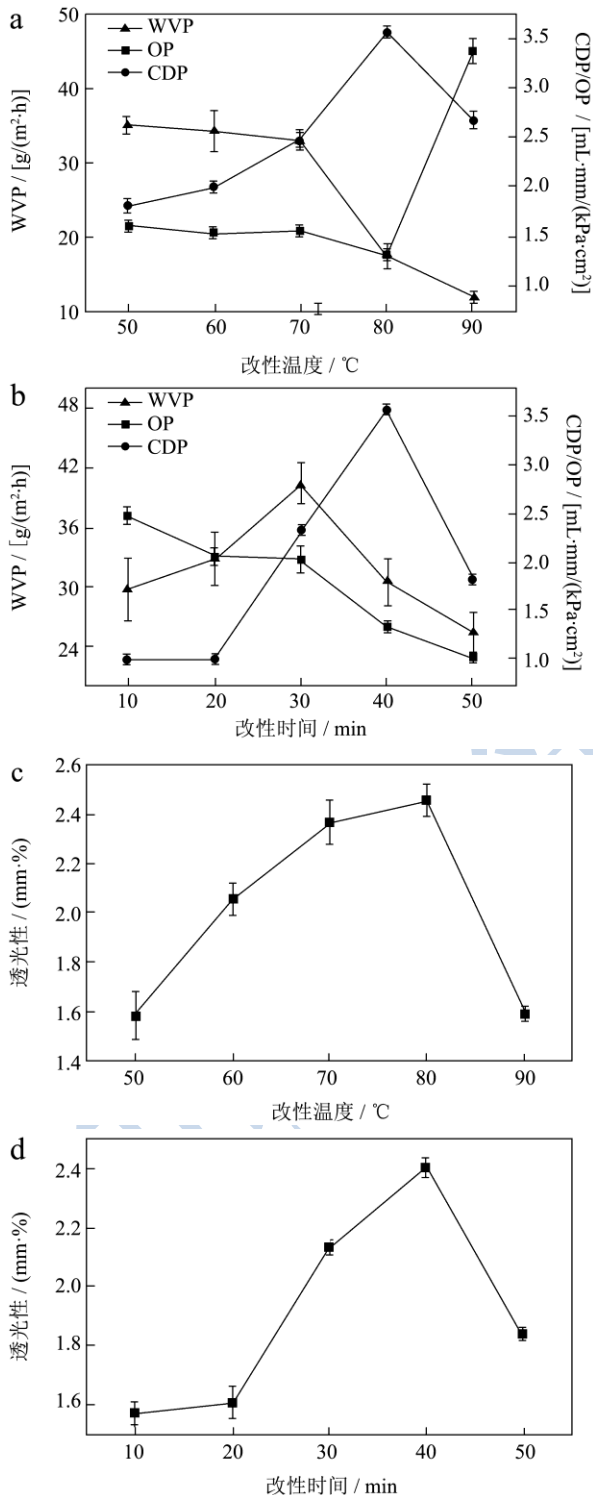


图3 工艺条件对纳米 CaCO₃/壳聚糖复合涂膜通透性的影响

Fig.3 Effect of processing conditions on the permeability of the composite nano-CaCO₃/chitosan coating

注: 改性温度(a)、改性时间(b)对纳米 CaCO₃/壳聚糖复合涂膜 WVP、OP、CDP 的影响; 改性温度(c)、改性时间(d)对纳米 CaCO₃/壳聚糖复合涂膜透光性的影响。

纳米复合涂膜的水蒸气透过量(WVP)、O₂透过量(OP)、CO₂透过量(CDP)和透光性测定结果如图3所示。

由图3a可见, 随着改性温度升高, 纳米 CaCO₃/壳聚糖复合涂膜的 WVP 逐渐降低, 当改性温度为 80 °C 时达最小值, 改性温度的继续升高, WVP 逐渐增大。由图3b可见, 随着改性时间的延长, 纳米复合涂膜的 WVP 逐渐增加, 当改性时间为 30 min 时 WVP 最大, 继续延长改性时间, 涂膜的 WVP 降低。随着改性温度的升高和改性时间的增加, 纳米涂膜的 OP 逐渐降低, CDP 呈现先增大后减小的趋势, 且当改性温度为 80 °C 时, 改性时间为 40 min 时, CDP 最大。此外, 由图3c、d可见, 涂膜的透光性呈现先增大后减小的趋势, 且当改性温度为 80 °C、改性时间为 40 min 时, 其透光性能最优。

分析认为, 在不同的改性温度下, 纳米 CaCO₃ 的表面疏水程度不同, 导致其在涂膜干燥过程中的分散状态及均匀性不同, 进而使涂膜内部的微孔隙结构和大小发生变化。水蒸气、O₂ 和 CO₂ 分子由高浓度向低浓度流动的过程为“气体分子在涂膜表面溶解→在一定浓度梯度下向涂膜内扩散→在低浓度一侧蒸发”。纳米复合涂膜的透光性反映了 CaCO₃ 与壳聚糖分子的相容性, 透光性越大, 说明二者的相容性越好, 反之越差。当改性温度为 80 °C、改性时间为 40 min 时, 改性后的纳米碳酸钙粒子在涂膜均匀分散, 与壳聚糖间以氢键键合, 二者相容性好, 且纳米涂膜内部没有大的孔隙, 因而 WVP 最低, 透光性最优。继续升高改性温度, 延长改性时间, CaCO₃ 粒子表面的疏水性活性基团受到破坏, 粒子严重团聚, 在壳聚糖中分散程度减弱, 涂膜内部孔隙增大, 导致涂膜 WVP 增加, 透光性变差。此外, OP 与 CDP 的大小还与 O₂ 和 CO₂ 极性与分子大小有关。

2.4 工艺条件对纳米 CaCO₃/壳聚糖复合涂膜

水合作用的影响

复合涂膜水合作用以其水溶性、吸水率表示, 结果如图4所示。由图4a可见, 随着改性温度的升高, 纳米复合涂膜的水溶性逐渐降低, 当改性温度为 80 °C 时, 水溶性达最低值。继续升高改性温度, 涂膜水溶性增大。当改性温度低于 70 °C 时, 涂膜的吸水率变化不显著, 改性温度升高至 80 °C 后, 样品的吸水率

显著降低。由图 4b 可见,随着改性时间的延长,纳米复合涂膜的水溶性逐渐降低,当改性时间为 40 min 时,水溶性最低。此外,复合涂膜的吸水率没有显著变化 ($P < 0.05$)。

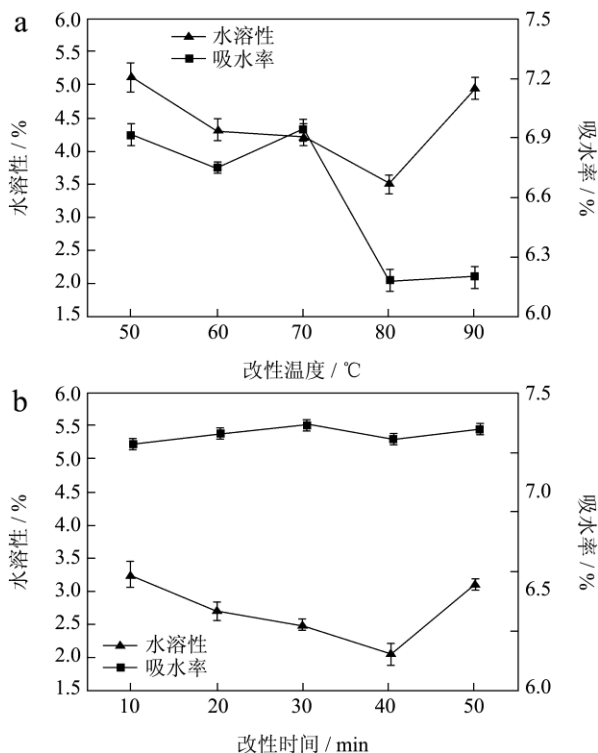


图 4 工艺条件对纳米 CaCO_3 /壳聚糖复合涂膜水合作用的影响

Fig.4 Effect of processing conditions on the hydration properties of the composite nano- CaCO_3 /chitosan coating

注: a: 改性温度; b: 改性时间。

纳米复合涂膜的水溶性和吸水率与纳米 CaCO_3 粒子的改性效果及纳米 CaCO_3 与壳聚糖分子的结合程度有关。 CaCO_3 作为极性无机物,表面存在大量 $-\text{OH}$, 是亲水疏油性物质。此外,由于粒子表面的静电作用,使纳米粒子极易发生团聚,因而 CaCO_3 很难与壳聚糖发生化学交联作用。分析认为,当改性温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 改性时间为 40 min 时,硬脂酸钠表面的活性基团与 CaCO_3 充分结合, CaCO_3 亲水性降低,所以其在涂膜中的分散性和与壳聚糖的结合力提高,水溶性和吸水率降低。

2.5 工艺条件对纳米 CaCO_3 /壳聚糖复合涂膜抑菌性能的影响

由图 5 可见,不同工艺条件下制备的纳米 CaCO_3 /壳聚糖复合涂膜对铜绿假单胞菌和粘质沙雷氏菌均有一定的抑制效果,但改性时间对两种菌抑菌效果的影响远小于改性温度。由图 5a 可见,随着改性温度的升高,纳米复合涂膜对铜绿假单胞菌的抑菌效果逐渐减

弱,在改性温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时,涂膜的抑菌性能最差,继续升高改性温度,抑菌圈直径逐渐增大。随着改性温度的升高,复合涂膜对粘质沙雷氏菌的抑菌圈直径逐渐增大,在 $60\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 间,抑菌圈直径变化不显著 ($P < 0.05$),当改性温度大于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时,抑菌圈直径减小。分析认为,改性温度改变了纳米 CaCO_3 薄膜活性基团的亲水性,与壳聚糖结合时改变了壳聚糖的基本结构,导致壳聚糖的抑菌基团数量减少,使复合涂膜的抑菌性降低。此外,复合涂膜对两种菌的不同抑菌效果可能与两种菌的细胞结构有关。由图 5b 可见,随着改性时间的延长,纳米复合涂膜对铜绿假单胞菌和粘质沙雷氏菌的抑菌性先降低后增加,但总体差异不显著,当改性时间为 40 min 时,粘质沙雷氏菌的抑菌圈直径最大。分析认为,这可能与纳米复合涂膜聚合分子对两种菌的作用方式或菌内酶作用有关。

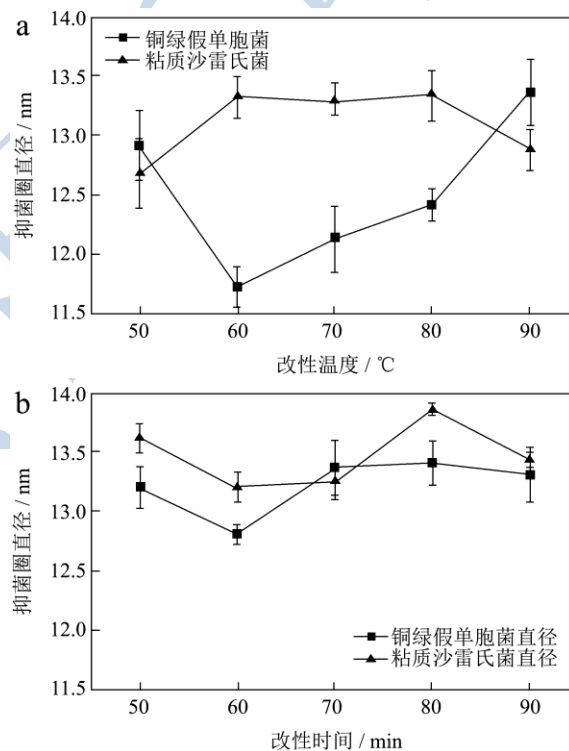


图 5 工艺条件对纳米 CaCO_3 /壳聚糖复合涂膜抑菌性能的影响

Fig.5 Effect of technological condition on the antibacterial properties of the composite nano CaCO_3 /chitosan coating

注: a: 改性温度, b: 改性时间对纳米 CaCO_3 /壳聚糖复合涂膜抑菌圈直径的影响。

3 结论

以硬脂酸钠为原位改性剂,采用流延法制备了纳米 CaCO_3 /壳聚糖复合涂膜,研究了纳米 CaCO_3 改性工艺条件对纳米复合涂膜性能的影响。结果显示,当改性温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 改性时间为 40 min 时,复合涂膜机械强度提高,水蒸气、 O_2 透过率降低, CO_2 透过率

增加,透光性提高,表明此工艺条件对CaCO₃改性效果显著,改性后的CaCO₃与壳聚糖相容性良好。此外,纳米改性工艺条件影响了复合涂膜对粘质沙雷氏菌和铜绿假单胞菌抑菌效果,改性时间对涂膜抑菌性能的影响不显著。

参考文献

- [1] T K Sini, S Santhosh, P T Mathew. Study of the influence of processing parameters on the production of carboxymethylchitin [J]. Polymer, 2005, 46(9): 3128-3131
- [2] Elsabee M Z, Abdou E S. Chitosan based edible films and coatings: a review [J]. Materials Science and Engineering C, 2013, 33: 1819-1841
- [3] SUN Xiuxiu, WANG Zhe, Kadouh Hoda, et al. The antimicrobial, mechanical, physical and structural properties of chitosan-gallic acid films [J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 57(1): 83-89
- [4] Daniela Celis, Manuel Ignacio Azocar, Javier Enrione, et al. Characterization of salmon gelatin based film on antimicrobial properties of chitosan against *E. coli* [J]. Food Science, 2011, 1: 399-403
- [5] LI T T, HU W Z, LI J R, et al. Coating effects of tea polyphenol and rosemary extract combined with chitosan on the storage quality of large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) [J]. Food Control, 2012, 25: 101-106
- [6] 汪东风,张一妹,徐莹,等.壳聚糖复合膜处理对蓝莓保鲜效果的影响[J].现代食品科技,2014,30(2):62-65
WANG Dong-feng, ZHANG Yi-mei, XU Ying, et al. Effect of chitosan complex coating treatment on fresh-keeping of blueberry fruit [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(2): 62-65
- [7] Cong HAN, Jinhua ZUO, Qing WANG, et al. Effects of chitosan coating on postharvest quality and shelf life of sponge gourd (*Luffa cylindrica*) during storage [J]. 2014, 166(13): 1-8
- [8] 闻燕,杜予民,李湛.壳聚糖/纳米 TiO₂ 复合膜的制备和性能[J].武汉大学学报,2002,48(6):701-704
WEN Yan, DU Yu-min, LI Zhan. Preparation and properties of chitosan/TiO₂ nanoparticles composite films [J]. Journal of Wuhan University., 2002,48(6):701-704.
- [9] 王明力,司方,张义明,等.壳聚糖/纳米 SiO_x 复合膜的制备及机械性能[J].华南理工大学学报,2008,36(7):36-40
WANG Ming-li, SI Fang, ZHANG Yi-ming, et al. Preparation and mechanical properties of composite chitosan/nano-sized siox film [J]. Journal of South China University of Technology, 2008, 36(7): 36-40
- [10] 郝晗,郝文婷,孙彤,等.超声时间对纳米 SiO_x/壳聚糖涂膜性能的影响[J].食品研究与开发,2013,34(19):9-12
HAO Han, HAO Wen-ting, SUN Tong, et al. Influence of ultrasonic time on the properties of nanometer SiO_x/chitosan composite coating [J]. Food Research and Development, 2013, 34(19): 9-12
- [11] 刘金昉,刘红英,齐凤生,等.纳米 TiO₂/壳聚糖复合保鲜剂在南美白对虾保鲜中的应用[J].食品科技,2014,39(2): 245-249
LIU Jin-fang, LIU Hong-ying, QI Feng-sheng, et al. Application of nano-TiO₂/chitosan composite preservative on penaeus vannamei preservation [J]. Food Science and Technology, 2014,39(2):245-249
- [12] Vitor, Rejane Andrade Batista, Sukarno Olavo Ferreira, et al. Physical-mechanical and antimicrobial properties of nanocomposite films with pediocin and ZnO nanoparticles [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(1): 199-208
- [13] 张毅,马秀清,金日光,等.纳米 CaCO₃ 的表面改性及其与聚合物基的复合[J].塑料,2003,32(2):59-64
ZHANG Yi, MA Xiu-qing, JIN Ri guang, et al. Surface treatment of nano CaCO₃ and its composite with polymers [J]. Plastic, 2003, 32(2): 59-64
- [14] LUO Y C, ZHANG B C, CHENG W H, Wang Q, et al. Preparation, characterization and evaluation of selenite-loaded chitosan/TPP nanoparticles with or without zein coating [J]. Carbohydr. Polym., 2010, 82: 942-951
- [15] 梁桂兆,卞科.基于响应面分析法的可食性小麦蛋白膜的研究[J].食品科学,2004,25(5):70-75
LIANG Gui-zhao, BIAN Ke. Study on edible wheat protein-based films by response surface methodology [J]. Food Science, 2004, 25(5): 70-75
- [16] 宫志强,李彦春,祝德义,等.干燥温度对壳聚糖-明胶复合膜性能的影响[J].食品科技,2008,3(4):92-102
GONG Zhi-qiang, LI Yan-chun, ZHU De-yi, et al. Effects of drying temperature on properties of chitosan/glutin composite films [J]. Food Science and Technology, 2008, 3(4): 92-102