

食品包装安全研究

聚己内酯/蒙脱土/壳聚糖薄膜的制备及其应用

董同力嘎, 呼和, 梁晓红, 王羽, 仁庆考日乐, 丁春明, 靳烨

(内蒙古农业大学, 呼和浩特 010018)

摘要: **目的** 提高聚己内酯(PCL)薄膜对氧气和水蒸气的阻隔性,并应用于冷鲜肉的包装中,以延长冷鲜肉的货架期。**方法** 通过正负电性吸引将带有负电性的蒙脱土混入带有正电性的壳聚糖中,并均匀地涂覆在具有负电性的PCL薄膜表面。分别用氧气透过率分析仪、水蒸气透过率分析仪、质构仪、傅里叶变换红外光谱仪,以及差示量热扫描仪测试复合薄膜的包装特性,并通过测试被包装冷鲜肉的pH值、汁液流失率和菌落总数等指标来确定货架期。**结果** 随着蒙脱土和壳聚糖加入量的增加,复合薄膜的氧气透过率和水蒸气透过率降低,PCL/DK2/CS3的氧气透过率达到 $222\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,水蒸气透过率为 $22.3\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,断裂伸长率和屈服强度分别为589%和37.22 MPa。**结论** PCL复合薄膜将冷鲜肉的保质期延长到23 d。

关键词: 聚己内酯; 蒙脱土; 冷鲜肉

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)19-0001-06

Preparation of Poly(ϵ -caprolactone)/Montmorillonite/Chitosan Layer Film and Its Application

DONG Tungalag, HU He, LIANG Xiao-hong, WANG Yu, RENQING Kaorile,

DING Chun-ming, JIN Ye

(Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the oxygen and water vapor barrier of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) film, and to extend the shelf life of chilled meat. **Methods** The PCL layer film was prepared by coating of chitosan and montmorillonite, and the packaging properties were evaluated by tensile test, vapor permeability (WVP) test, oxygen transmittance test, DSC and FTIR. Then, total bacterial count, drip loss and pH of chilled meat were tested during the cold storage to determine the shelf life of chilled meat, which was packaged in PCL layer packing bag. **Results** With the increase of montmorillonite and chitosan addition, the oxygen transmission rate and water vapor permeability of layer films were reduced, the PCL/DK2/CS3 oxygen transmission rate reached $222\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, and the water vapor transmission was $22.3\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$. The yield strength and elongation at breakage was 589% and 37.22 MPa, respectively. **Conclusion** The preservation period of chilled meat was extended to 23 days.

KEY WORDS: poly(ϵ -caprolactone); montmorillonite; chilled meat

聚己内酯(PCL)是具有疏水性和低玻璃化转变温度的生物可降解高分子材料,具有良好的低温韧性,目前已获得美国FDA的认证,可用于人体内^[1]。PCL

的力学性能与聚烯烃相似,抗张强度为12~30 MPa,断裂伸长率为300%~600%^[2~4],但其因阻隔性低,一直未能有效地用于食品阻隔性包装领域中^[5]。

收稿日期: 2014-05-23

基金项目: 国家自然科学基金(51163010); 内蒙古高等学校科学研究项目(NJZY11058); 内蒙古草原英才工程(2011)

作者简介: 董同力嘎(1972—),男,蒙古族,内蒙古人,博士,内蒙古农业大学教授,主要研究方向为高分子材料、食品包装与储运。

壳聚糖(CS)具有很好的成膜性、可降解性和生物相容性,被广泛应用于化工、食品、医药和农业等领域中^[6]。壳聚糖由广泛存在于节肢动物外壳和真菌类细胞壁中提取的甲壳素经脱乙酰化制得,是一种天然氨基多糖,具有较强的抗菌防腐能力^[7-9]。

蒙脱土是一种层状硅酸盐,其片层结构厚度及层间距处于纳米级别。利用插层复合法制备聚合物/蒙脱土纳米复合材料,其性能可以得到明显改善^[10-12]。文中将选用氨基改性的蒙脱土(DK2),通过正负电荷作用,以壳聚糖为介质均匀地涂覆在PCL薄膜表面,以提高PCL的阻隔性与抗菌作用。

1 实验

1.1 材料与设备

实验材料:壳聚糖(CS),购于上海市生工生物有限公司;蒙脱土(DK2),购于浙江丰虹粘土有限公司;聚己内酯(PCL)($M_n=1.3 \times 10^6$),购于深圳光华伟业责任有限公司;丙三醇、醋酸,均为分析纯,购于天津永晟精细化工有限公司;鲜猪肉,购于呼和浩特市东瓦窑菜市场。

实验设备:热压机,FL251,武汉启恩科技发展有限公司;透湿仪,Permatran-w3/61,MOCON,US;透氧仪,8001,Illinois,US;差示热量扫描仪,Q20,TA,US;傅里叶变换红外线光谱仪,IRAffinity-1,Shimadzu Co., Japan;真空包装机,DZ-400,上海佳诚包装机械设备制造有限公司。

1.2 方法

1.2.1 PCL薄膜的制备

称取3.5 g PCL颗粒,将热压机温度调至100℃热压成膜,室温晾干。

1.2.2 PCL/CS薄膜的制备。

称取一定量的壳聚糖,溶于 $W_1=0.01$ 的醋酸(HAc)溶液中,并向溶液中加入 $W_2=0.2$ 的丙三醇充分搅拌,涂抹于PCL薄膜表面,并在室温条件下晾干。

1.2.3 PCL/DK2/CS复合膜的制备

取3.5 g PCL颗粒,将热压机温度调至100℃热压成膜,再取一定量的壳聚糖,溶于 $W_1=0.01$ 的醋酸(HAc)溶液中,均匀分成3份,边搅拌边逐滴加入经超

声波分散过的蒙脱土悬浮液(5 g蒙脱土溶于250 mL蒸馏水中),因蒙脱土水溶性较差,仅小部分悬浮于水中,出现丁达尔现象。逐滴加入经超声波分散过的蒙脱土悬浮液体积分别为10,20,30 mL。充分搅拌后,向溶液中加入 $W_3=0.2$ 的丙三醇充分搅拌。将混合溶液以相同厚度分别涂抹在PCL薄膜上,室温晾干,并测试厚度。

1.2.4 氧气透过率测试

在温度23℃,相对湿度65%的条件下,用透氧仪测试复合膜的氧气透过率,每组测试2个平行样品。

1.2.5 水蒸气透过率测试

在温度为23℃,相对湿度为50%的条件下,用透湿仪测试复合膜的水蒸气透过率。

1.2.6 DSC测试

在温度为-100~50℃,升温速率为10℃/min的条件下,测试DSC。

1.2.7 傅里叶红外吸收光谱分析(FTIR)

用傅里叶红外光谱仪分析PCL涂覆效果,测试条件:分辨率为 4 cm^{-1} ,波数范围为 $700 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$,扫描次数为64次。

1.2.8 拉伸试验

将每组样品剪成哑铃状(宽10 mm,长50 mm),使用质构仪在室温下进行拉伸测试,拉伸速率为100 mm/min,通过仪器读出拉伸力、拉伸距离等参数,由此可计算出拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量。每组测试5个平行样品。

1.2.9 冷鲜肉保藏测试

新鲜猪肉经排酸处理后,在细菌相对较少的环境中将其表面一层割去,以减少样品自身的含菌量,然后去筋腱、去脂肪、分割等,每块肉样质量为20 g。将其随机分为3组,第1组用市售PE保鲜膜进行简单包装,第2组用PCL薄膜进行包装,第3组用PCL/CS薄膜进行包装,第4组用PCL/DK2/CS薄膜进行包装,选取蒙脱土悬浮液加入量测试结果最优一组。最后将其放入温度为4℃的保鲜柜中冷藏存放,每隔一段时间测1次菌落总数、pH值、汁液流失率、挥发性盐基氮含量等参数。

2 结果与分析

2.1 傅里叶红外吸收光谱分析(FTIR)

由图1可知,PCL没有涂覆壳聚糖前,在红外图上

的 1726 cm^{-1} 附近出现羰基峰,涂抹壳聚糖后此羰基峰消失,而在 1562 和 1548 cm^{-1} 处出现了酰胺基振动峰,在 3282 cm^{-1} 处出现了 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}$ 振动峰的吸收峰,说明壳聚糖完全覆盖了 PCL 表面^[13]。混合溶液中含有丙三醇的特征峰与壳聚糖的 $-\text{OH}$ 峰有重合现象,而蒙脱土因为含量太少,在红外光谱分析中无法表征。

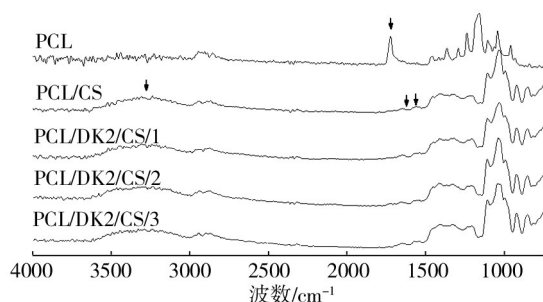


图1 PCL及PCL复合膜的FTIR图

Fig.1 FTIR analysis of PCL and PCL layer film

2.2 水蒸气透过性

经测量,PCL的厚度为 256 mm ,水蒸气透过率为 $44.2\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$;PCL/CS的厚度为 270 mm ,水蒸气透过率为 $34.3\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$;PCL/DK2/CS/1的厚度为 273 mm ,水蒸气透过率为 $28.2\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$;PCL/DK2/CS/2的厚度为 273 mm ,水蒸气透过率为 $24.1\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$;PCL/DK2/CS/3的厚度为 273 mm ,水蒸气透过率为 $22.3\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。

在PCL薄膜上复合了壳聚糖之后,薄膜的水蒸气透过率明显降低,为 $34.3\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,AC Pinheiro, AI Bourbon等^[14]也得到了相似的结果。加入蒙脱土后复合薄膜的透湿性进一步降低,PCL/DK2/CS/3的水蒸气透过率降低到 $22.3\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。这是因为蒙脱土在壳聚糖中能很好地分散,并且与壳聚糖一起附着在PCL薄膜表面,阻止了水分子在PCL复合膜表面溶解,降低了水蒸气的透过率。随着蒙脱土加入量的增加,在壳聚糖中蒙脱土的含量也随之升高,从而提高了PCL薄膜的阻湿性能。水蒸气透过率的高低直接影响所包装冷鲜肉在保藏期的品质。

2.3 氧气透过性

样品有:PCL,PCL复合壳聚糖(PCL/CS),PCL复合壳聚糖与 10 mL 蒙脱土悬浮液(PCL/DK2/CS/1),PCL复合壳聚糖与 20 mL 蒙脱土悬浮液(PCL/DK2/CS/2),PCL复合壳聚糖与 30 mL 蒙脱土悬浮液(PCL/DK2/CS/3),

其氧气透过率分别为 $335,251,250,335,335\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。可以看出,随着蒙脱土含量的增加,材料的阻氧性能得到稳步提高,王丽、庞方亮^[15]等也得到了类似的结果。因为在壳聚糖与蒙脱土混合溶液中,壳聚糖和蒙脱土悬浮液形成高致密性结构,可有效阻止氧气等小分子的通过,所以降低了氧气的透过率。

2.4 DSC测试结果

PCL及PCL复合膜的DSC图见图2。由图2可知,纯PCL的熔点约为 $59.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,PCL经过与蒙脱土和壳聚糖复合后,PCL的熔点没有变化。这主要是因为通过涂覆过程后,PCL层没有受到涂层的影响,涂层的壳聚糖和蒙脱土未能嵌入到PCL本体内部,仍然保持了PCL固有的性质。

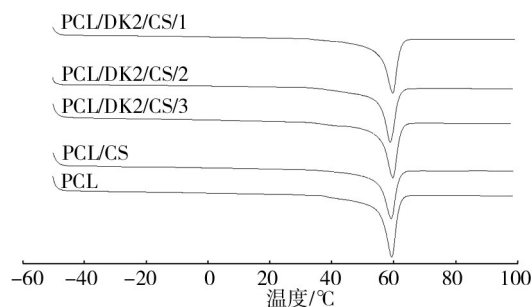


图2 PCL及PCL复合膜的DSC图

Fig. 2 DSC analysis of PCL and PCL layer film

2.5 拉伸试验测试结果

从表1可知,PCL薄膜的断裂伸长率为 596% ,拉伸性能优越,柔顺性好。随着蒙脱土和壳聚糖的涂覆,PCL薄膜断裂伸长率略有下降,但影响不大,仍然有较好的韧性。PCL的屈服强度为 20 MPa 左右,随着蒙脱土和壳聚糖的涂覆,其屈服强度升高到 37 MPa 左右。由此表明,涂覆壳聚糖能起到一定的抗拉伸作用,H Fan, L Wang^[16]有类似的描述,且微量蒙脱土对

表1 复合膜的断裂伸长率和屈服强度

Tab.1 Elongation at breakage and the yield strength

	断裂伸长率/%	屈服强度/MPa
PCL	597	20.29
PCL/CS	589	21.36
PCL/DK2/CS/1	596	28.78
PCL/DK2/CS/2	593	36.58
PCL/DK2/CS/3	589	37.22

屈服强度的提高作用显著。

2.6 冷鲜肉包装测试结果

在 GB 4789.2—2010 中,对细菌菌落总数的要求是 lg(cfu/g) 超过 6 被视为腐败,各复合膜对冷鲜肉菌落总数的影响见表 2。由表 2 可以看出,PE 保鲜膜包装的冷鲜肉的菌落总数在第 13 天时已超标,实验中 PE 保鲜膜简单包裹,有一部分可能与外界相通,无法阻隔空气,肉表面的好氧细菌滋生迅速。PCL 薄膜密封的冷鲜肉在第 15 天时菌落总数超标。从图 1 可知,PCL/CS 和 PCL/CS/MMT3 的阻隔性得到明显加强,并且 CS 有很好的抑菌功效,好氧细菌得到有效控制。在前 15 d 菌落总数上升缓慢,随着贮藏时间的增加,包装内厌氧菌开始繁殖,17 d 之后细菌菌落总数快速增长,在第 23 天时菌落总数超标,不能食用。

在 GB/T 9695.5—88 中 pH 为 5.7~6.2 的肉为一级鲜度,pH 值为 6.2~6.7 的为二级鲜度,pH 值高于 6.7 为腐败。各复合膜包装的冷鲜肉的 pH 值见表 3。从表 3 可知,PE 薄膜包装的冷鲜肉在第 13 天时已无法保证一级鲜度的水平,因为细菌的生长消耗肉体表面的胺类物质,所产生的碱性物质使肉汤 pH 值持续升高,在第 13 天已完全无法食用。PCL 薄膜因自身的阻隔性较差,情况类似于 PE 薄膜,在第 15 天时冷鲜肉已经发出浓烈的胺臭味道,无法食用。添加了壳聚糖和蒙脱土的 PCL 复合薄膜,不仅在阻隔性上有了明显提高,而且壳聚糖在抑菌方面的作用让冷鲜肉表面的细菌一直维持在较低水平。在壳聚糖对肉类 pH 值的影响上,CO Mohan, CN Ravishankar^[17]等得到了相似的结果。肉体表面营养物质很少被细菌利用,细菌的产物很少,一直到第 15 天仍然保持一级鲜度水平,直到第

表2 包装材料对冷鲜肉菌落总数的影响
Tab.2 Effect of different packaging materials on total bacterial count of chilled meat

	lg(cfu/g)								
储藏时间/d	1	3	9	13	15	17	19	21	23
PE	1.69	3.44	4.95	6.25					
PCL	1.69	3.17	4.69	5.73	6.31				
PCL/CS	1.69	2.31	3.19	4.51	4.88	5.23	5.88	5.95	6.18
PCL/DK2/CS/3	1.69	2.18	3.10	4.38	4.79	5.12	5.79	5.91	6.26

表3 包装冷鲜肉的 pH 值
Tab.3 pH of packaged chilled meat

储藏时间/d	1	3	9	13	15	17	19	21	23
PE	5.51	5.72	6.31	6.91					
PCL	5.56	5.63	5.70	6.53	7.28				
PCL/CS	5.52	5.59	5.69	5.61	5.70	6.33	6.45	6.5	6.77
PCL/DK2/CS/3	5.54	5.58	5.61	5.71	5.80	6.20	6.40	6.40	6.80

23 天时 pH 值才超标。

各包装复合膜包装的冷鲜肉的汁液流失率见表 4。从表 4 可以看出,随着时间的延长,各个材料包装的肉品的汁液流失率均呈现上升的趋势。因为 PE 保鲜膜阻隔性最差,无法阻止空气中的水蒸气进入包装且在包装内流动,所以汁液流失率最高。随着壳聚糖和蒙脱土的添加,复合材料的阻隔性得到了提高,其中加入蒙脱土的汁液流失率小于没有加蒙脱土的复合材料。加入蒙脱土后,阻氧、阻湿性能得到进一步改善,材料阻止水蒸气进入包装,更好地控制了汁液

流失率,所以汁液流失率上升较缓慢。

挥发性盐基氮(简称 TVB-N)是指动物性食品受到酶和细菌的作用,在腐败过程中使蛋白质分解而产生氨及胺类等碱性含氮物质,此类物质可以与腐败过程中分解产生的有机酸结合,形成一种称为盐基态氮(+NH₄·R-)的物质积聚在肉品中^[18-19]。依据 GB/T 5009.44—2003 鲜猪肉的挥发性盐基氮指标,一级鲜度:≤15 mg/100 g,二级鲜度:15 mg/100 g<挥发性盐基氮含量≤20 mg/100 g,变质肉:>20 mg/100 g。从表 5 可以看出,PE 和 PCL 在第 9 天时 TVBN-N 已超过 15

mg/100 mg,无法保持新鲜肉的标准,在第13天和15天已无法食用。PCL/CS和PCL/CS/MMT3在第13天时仍能保持新鲜肉水平,直到23天时才超标,原因是壳聚糖的抑菌作用减缓了细菌分解蛋白质,从而使产生盐基态氮的过程变缓。J G ó mez-Estaca, A L ó pez de Lacey 等^[20]也有相关的描述。

随机选取健康的12人组成感官评定小组,为样品进行打分,然后取其平均值,评定标准见表6。

表4 冷鲜肉的汁液流失率
Tab.4 Drip loss of chilled meat

	%								
储藏时间/d	1	3	9	13	15	17	19	21	23
PE	*	1.4	4.9	6.8					
PCL	*	1.2	3.9	5.6	7.0				
PCL/CS	*	1.2	2.3	3.2	4.0	4.5	5.1	6.0	6.6
PCL/DK2/CS/3	*	1.2	2.4	3.0	3.8	4.3	5.2	5.8	6.5

表5 冷鲜肉的挥发性盐基氮
Tab.5 TVB-N of chilled meat

	mg/100 mg								
储藏时间/d	1	3	9	13	15	17	19	21	23
PE	7.26	13.59	18.84	23.16					
PCL	7.28	11.96	18.49	19.95	23.94				
PCL/CS	7.46	8.51	11.26	14.29	15.19	17.26	17.96	19.96	24.16
PCL/DK2/CS/3	7.19	8.63	11.56	14.22	15.23	17.62	17.99	19.56	24.00

表6 冷鲜肉感官评分标准
Tab.6 Criteria for sensory evaluation of chilled meat

	一级鲜度(5分)	二级鲜度(4分)	三级鲜度(3分)	四级鲜度(2分)	腐败肉(1分)
色泽	肌肉鲜红,有光泽	较鲜红,有光泽	暗红,无光泽	色泽灰暗或苍白,无光泽	色泽暗,不能接受
气味	有鲜肉特有气味,无异味	有肉味,无异味	稍有氨味	有氨味	有腐败气味,不能接受
组织状态	弹性好,指压后凹陷立即恢复	弹性较好,指压后可恢复	弹性一般,指压后缓慢恢复	无弹性,指压后不能恢复	弹性丧失,指压后凹陷明显

感官评定评分见表7,可以看出,PE保鲜膜在前3天保持了较好的感官,但是因为PE保鲜膜本身性质所限,随着贮藏天数的延长,肉表面的细菌繁殖没有得到有效抑制,细菌滋生迅速,消耗了肉体表面营养物质,导致肉不新鲜,汁液流失率迅速提高,并散发胺臭味,在第13天就无法食用。PCL薄膜对氧气与水蒸气阻隔性不佳,同时也无法抑制细菌的生长,在第9天时无法保持一级鲜度水平,开始散发出轻微胺臭味,第15天时胺臭味更加浓烈,肉色暗淡,并有淡绿色汁液流出。PCL/CS与PCL/DK2/CS/3在第1天与第3天感官评定不如PE薄膜和PCL薄膜,这是因为随着阻隔性的提高氧气只能少量通过,所以肉色没能像PE和PCL包装的肉颜色鲜红。随着贮藏天数的延长,复合薄膜有效地抑制了肉体表面好氧细菌的生长,在第

表7 冷鲜肉感官品质评分
Tab.7 Sensory evaluation of chilled meat

储藏时间/d	PE	PCL	PCL/CS	PCL/DK2/CS/3
1	4.93	4.91	4.85	4.86
3	4.91	4.88	4.80	4.77
9	2.71	3.35	4.78	4.75
13	1.35	2.88	4.49	4.56
15		1.22	4.21	4.33
17			3.75	3.89
19			3.52	3.69
21			2.16	2.51
23			1.31	1.67

9天时仍然保持较好的新鲜度,并且无臭味,在第13天后随着厌氧细菌的不断生长,冷鲜肉无法保持一级鲜

度,汁液流失率逐步增高,第21天时肉体发出胺臭味,第23天时无法食用。

3 结语

在PCL薄膜上涂覆壳聚糖与蒙脱土混合液可有效提高PCL薄膜的阻隔性,与阻氧性相比,阻湿性能提高更为明显,没有涂蒙脱土的PCL复合膜的阻湿性能不及涂覆蒙脱土的PCL复合膜,并且复合好的薄膜屈服强度有较大程度的提高。在延长货架期的作用中,复合膜的效果远比PE薄膜和PCL薄膜好,加入蒙脱土和不加入蒙脱土虽然在阻氧阻湿方面不同,在延长冷鲜肉的货架期方面没有较大区别,均达到23 d,而PE薄膜和PCL薄膜分别在第13天和第15天超过国家规定的菌落总数,所以复合薄膜可延长冷鲜肉的货架期。

参考文献:

- [1] RHIM J W, LEE J H, HONG S I. Increase in Water Resistance of Paperboard by Coating with Poly(Lactide)[J]. Packaging Technology Science, 2007, 20: 393—402.
- [2] WOODRUFF M A, HUTMACHER D W. The Return of a Forgotten Polymer—polycaprolactone in the 21st Century[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(10): 1217—1256.
- [3] SPEARMAN S S, RIVERO I V, ABIDI N. Influence of Polycaprolactone/Polyglycolide Blended Electrospun Fibers on the Morphology and Mechanical Properties of Polycaprolactone[J]. Journal of Applied Polymer Sci, 2014, 131(9): 40224.
- [4] AGHDAM R M, NAJARIAN S. Investigating the Effect of PGA on Physical and Mechanical Properties of Electrospun PCL/PGA Blend Nanofibers[J]. Journal of Applied Polymer Sci, 2012, 124: 123—131.
- [5] RHIM J W, PARK H M, HA C S. Bio-nanocomposites for Food Packaging Applications[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(10): 1629—1652.
- [6] 朱正华,朱良均,陆旋.壳聚糖的制备及其应用[J].科技通报, 2003, 19(6): 521—524.
ZHU Zheng-hua, ZHU Liang-jun, LU Xuan. Research on Preparation and Application of Chitosan[J]. Bulletin of Science and Technology, 2003, 19(6): 521—524.
- [7] CHANTARASATAPORN P, TEPKASIKUL P. Water-based Oligochitosan and Nanowhisker Chitosan as Potential Food Preservatives for Shelf-life Extension of Minced Pork[J]. Food Chemistry, 2014, 159: 463—470.
- [8] 母军,张立.壳聚糖/竹酢液对圣女果的保鲜效果研究[J].包装工程, 2010, 31(17): 61—64.
MU Jun, ZHANG Li. Research on the Fresh-keeping Effect of Chitosan/Bamboo Vinegar on Cherrytomato[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(17): 61—64.
- [9] QIU Xu-jian, CHEN Sheng-jun. Quality Enhancement in the Japanese Sea Bass (*Lateolabrax japonicus*) Fillets Stored at 4 °C by Chitosan Coating Incorporated with Citric Acid or Licorice Extract[J]. Food Chemistry, 2014, 162: 156—160.
- [10] GIANNAKAS A, GRIGORIADI K. Preparation, Characterization, Mechanical and Barrier Properties Investigation of Chitosan-clay Nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 108: 103—111.
- [11] LIU Gui-chao, SONG Ye. Effects of Nanoclay Type on the Physical and Antimicrobial Properties of PVOH-based Nanocomposite Films[J]. Food Science and Technology, 2014, 57(2): 562—568.
- [12] XIANG F, TZENG P, SAWYER J S, et al. Improving the Gas Barrier Property of Clay-Polymer Multilayer Thin Films Using Shorter Deposition Times[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 55: 325—342.
- [13] SHI Can-can, ZHANG Shu-hong. Barrier and Mechanical Properties of Biodegradable Poly(ϵ -caprolactone)/Cellophane Multilayer Film[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(3): 1805—1811.
- [14] PINHEIRO A C, BOURBON A I, MEDEIROS B G S, et al. Interactions between κ -carrageenan and Chitosan in Nanolayered Coatings—structural and Transport Properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 1081—1090.
- [15] 王丽,庞方亮,王爱勤.羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料的制备及结构表征[J].硅酸盐学报, 2010, 38(9): 1820—1825.
WANG Li, PANG Fang-liang, WANG Ai-qin. Preparation and Structure Characterization of Sodium Carboxymethyl-cellulose/montmorillonite Nanocomposites[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(9): 1820—1825.
- [16] FAN H, WANG L, ZHAO K, et al. Fabrication, Mechanical Properties, and Biocompatibility of Graphene-reinforced Chitosan Composites[J]. Biomacromolecules, 2010, 11(9): 2345—2351.
- [17] MOHAN C O, RAVISHANKAR C N, LALITHA K V, et al. Effect of Chitosan Edible Coating on the Quality of double Filleted Indian Oil Sardine during Chilled Storage[J]. Food

(下转第24页)

- velopment Trend of Techniques of Thermal Insulation Materials[J]. Shanxi Architecture, 2005, 19: 1—2.
- [3] 刘顺华, 耿兆祥, 李长茂. 热线法的应用[J]. 计量与测试技术, 2002(2): 21—22.
- LIU Shun-hua, GENG Zhao-xiang, LI Chang-mao. Application of Hot-wire Method[J]. Metrology and Measurement Technique, 2002(2): 21—22.
- [4] 常建华, 董绮功. 波谱原理及解析(第3版)[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- CHANG Jian-hua, DONG Qi-gong. Spectral Theory and Analyses(Third Edition)[M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [5] 马德柱. 聚合物结构与性能(结构篇)[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- MA De-zhu. Polymer Structure and Properties(Structural Articles)[M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [6] 徐永祥, 李运德, 师华, 等. 太阳热反射隔热涂料研究进展[J]. 涂料工业, 2010(1): 71—73.
- XU Yong-xiang, LI Yun-de, SHI Hua, et al. The Present Situation and Progress of Solar Heat Reflective Thermal Insulating Coating[J]. Coating Industry, 2010(1): 71—73.
- [7] 刘杰, 李翔, 魏刚. 水性太阳反射隔热涂料的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2009(1): 45—49.
- LIU Jie, LI Xiang, WEI Gang. The Research of Waterborne Solar Heat Reflective Insulation Coating[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2009(1): 45—49.
- [8] 王晓丽, 董洲, 杨胜. 反射隔热涂料的配方对比研究[J]. 涂料工业, 2010(7): 76—78.
- WANG Xiao-li, DONG Zhou, YANG Sheng. Comparison Study Among Different Formulas of Reflective Thermal Insulation Coating[J]. Paint and Coating Industry, 2010(7): 76—78.
- [9] 王科林, 徐娜. 太阳热反射隔热涂层及其发展趋势[J]. 现代涂料与涂装, 2009(2): 19—22.
- WANG Ke-lin, XU Na. Solar-reflective Heat-Insulating Coating and Its Development[J]. Modern Paint and Finishing, 2009(2): 19—22.
- [10] 许君. 涂层附着力测试方法比较及影响因素探讨[J]. 现代涂料与涂装, 2012(10): 18—27.
- XU Jun. Coating Adhesion Test Method Comparison and Discussion of Influence Factor[J]. Modern Paint and Finishing, 2012(10): 18—27.
- [11] 王宗田. 附着力测定方法及其影响因素[J]. 现代涂料涂装, 2010(8): 23—24.
- WANG Zong-tian. Determination Method and Influence Factors of Adhesion[J]. Modern Paint and Finishing, 2010(8): 23—24.
- [12] 翟兰兰, 凌国平. 高分子涂层与金属的附着力及其研究进展[J]. 材料导报, 2005(7): 79—81.
- ZHAI Lan-lan, LING Guo-ping. The Adhesion between Polymer Coating and Metal and Its Research Progress[J]. Materials Reviews, 2005(7): 79—81.
- [13] 缪小红, 周新年, 巫志龙. 生鲜食品冷链物流研究进展探讨[J]. 物流技术, 2009(2): 24—28.
- MIAO Xiao-hong, ZHOU Xin-nian, WU Zhi-long. Research on Cold Chain Logistics of Fresh Food[J]. Logistics Technology, 2009(2): 24—28.
- [14] 向丹, 李洪军. 中国易腐食品冷链物流现状分析及优化研究[J]. 食品工业科技, 2008(12): 195—197.
- XIANG Dan, LI Hong-jun. Research on Status and Optimization of the Cold chain logistics of perishable food in china[J]. Food Science and Technology, 2008(12): 195—197.
- [15] 冯华, 王振红. 生鲜食品物流存在的问题及解决方案—冷链物流[J]. 物流技术, 2009(6): 43—45.
- FENG Hua, WANG Zhen-hong. Problems & Solutions in Raw, Fresh Food Logistics: Cold Chain Logistics[J]. Logistics Technology, 2009(6): 43—45.

—————
(上接第6页)

- Hydrocolloids, 2012, 26(1): 167—174.
- [18] HUANG L, ZHAO J W. Nondestructive Measurement of Total Volatile Basic Nitrogen (TVB-N) in Pork Meat by Integrating Near Infrared Spectroscopy, Computer Vision and Electronic Nose Techniques[J]. Food Chemistry, 2014, 145: 228—236.
- [19] 孙媛媛, 张蕾. 猪肉新鲜度指示卡的研究[J]. 包装工程, 2013, 34(5): 29—33.
- SUN Yuan-yuan, ZHANG Lei. Development of Pork Freshness Indicator Card[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(5): 29—33.
- [20] G MEZ-ESTACA J, L PEZ de L A, L PEZ-CABALLERO M E, et al. Biodegradable Gelatin-chitosan Films Incorporated with Essential Oils as Antimicrobial Agents for Fish Preservation[J]. Food Microbiology, 2010, 27(7): 889—896.