

# 添加物对明胶改性作用研究进展

## Progress on effects of different additives on gelatin modification

康莎莎 辛颖 陈复生

KANG Sha-sha XIN Ying CHEN Fu-sheng

(河南工业大学粮油食品学院, 河南 郑州 450001)

(College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450001, China)

**摘要:**明胶是胶原蛋白水解后的多肽化合物,广泛应用于医药、食品等行业,但其自身的理化特性无法满足各行各业的生产需要(特别是鱼皮明胶),因此对明胶的改性研究越来越多。文章主要综述无机物( $MgSO_4$ 、 $CaCl_2$  和  $NaCl$ )、有机物(果胶、壳聚糖和醛等)及谷氨酰胺转氨酶等添加物对明胶改性,以及改性对明胶应用的影响。

**关键词:**明胶;改性;有机物;无机物

**Abstract:** Gelatin, the hydrolyzed biopolymer of collagen, is widely used in pharmaceutical, food industries etc. However, its inherent physical and chemical properties can not meet production needs (especially fish gelatin). The research of gelatin modification attracts more attentions. Gelatin chemical crosslinking modified with inorganic compounds ( $MgSO_4$ ,  $CaCl_2$  and  $NaCl$ ), organic compounds (pectin, chitosan and aldehyde) and Transglutaminase was introduced in this paper.

**Keywords:** gelatin; modification; organic compounds; inorganic compounds

明胶是由纤维状胶原蛋白经部分水解和热变性处理而得到的一种具有良好溶胶—凝胶可逆热塑性的多肽<sup>[1]</sup>,依据胶原蛋白水解程度的差异,含有不同长度的肽段,其分子量一般分布在几万到几十万。与蛋白相比,明胶具有更好的溶解性、消化性及多种功能特性,如凝胶性、乳化性、持水性、成膜性和起泡性等,因此广泛应用于食品、化工及制药等行业,与人们的生活紧密相关<sup>[2]</sup>。依据明胶的用途常分为三类:①食用明胶:食品中的添加剂,作为肉制品、果冻、饮料中的凝胶剂、稳定剂、增稠剂和乳化剂及食品微胶囊壁材<sup>[3]</sup>;

②工业明胶:用于可降解生物复合材料的制造<sup>[4]</sup>;③医用明胶:多用于生产承载药物的载体<sup>[5]</sup>。

传统明胶是由哺乳动物(猪皮、牛骨和牛皮)经过酸碱前处理再经热水浸提得到的,占明胶总产量的 96.5%。近年来,鱼皮明胶作为一种新的明胶来源,引起科研工作者及商业人士的极大关注。不同来源明胶的理化特性具有种族特异性,其自身的理化性质无法满足各行各业的生产需要。本研究主要阐述几种有机物及无机物对明胶(特别是鱼皮明胶)结构和理化特性的影响,并对明胶改性的前景进行展望。

### 1 无机物对明胶的改性

无机物一般为盐类电解质,能够改变溶液中离子浓度,然后通过静电力及盐桥的形成影响明胶的结构和理化特性<sup>[6]</sup>。目前,常用于明胶改性的无机盐有硫酸盐、氯化盐及其他盐类,但无机盐的种类对明胶的熔点和凝胶强度有很大的影响。 $MgSO_4$ 对高浓度的鳕鱼鱼皮明胶(0.5 mol/L)熔点有很大提高,而氯化物却恰恰相反<sup>[7]</sup>。向明胶中加入 1.5% 的  $NaCl$ ,能够增大明胶纳米结构中球状聚集体的直径,这些较大聚集体的无规则排列阻止了硬性明胶的生成,从而降低了明胶的凝胶强度<sup>[8]</sup>。这与满泽州<sup>[9]29-30</sup>的研究结果类似,即含有  $Cl^-$  的盐溶液能够降低鱼明胶的凝胶强度和熔点,而含有  $SO_4^{2-}$  的盐溶液能够提高鱼明胶的凝胶强度和熔点。这可能是  $SO_4^{2-}$  的体积相对较大,与明胶分子带正电基团距离远,而与周围水分子更容易发生作用,从而降低明胶分子间的静电相互作用,使明胶形成一种更稳定的构型<sup>[9]29</sup>。

但也有研究者<sup>[6]</sup>提出了不同的观点:在一定浓度范围内(2.5~40.0  $\mu mol/L$ ),随着  $ZnCl_2$  和  $CaCl_2$  浓度的增加,磷酸化鱼皮明胶凝胶强度逐渐增大,但相比  $ZnCl_2$  的作用, $CaCl_2$  对磷酸化鱼皮明胶凝胶强度的影响更大,当  $CaCl_2$  的浓度为 20  $\mu mol/L$  时,其凝胶强度增加了 15.7%。研究结果的差异可能是由明胶来源、试验操作条件和无机盐的浓度等造成的。

其他一些盐类物质对明胶性质的影响也较大。十二烷基磺酸钠(SDS)不仅能降低明胶溶液的表面张力,而且能够

**基金项目:**国家自然科学基金(编号:31471605);河南工业大学高层次人才基金(编号:31401523);河南省属高校基本科研业务费专项基金项目青年支持计划(编号:2015QNJH02)

**作者简介:**康莎莎,女,河南工业大学在读硕士研究生。

**通讯作者:**陈复生(1963—),男,河南工业大学教授,博士生导师。

E-mail: fushengc@haut.edu.cn

**收稿日期:**2015-12-19

提高明胶溶液的电导率及黏度,当 SDS 质量分数高于 0.5% 时,明胶溶液黏度增大,获得的纤维均匀光滑、串珠消失<sup>[10]</sup>。藻酸盐与明胶的复合凝胶具有较少的聚合物和较小的分子粒径且易分散,更适用于药物胶囊包装<sup>[11]</sup>。二氧化氯溶液浸泡的明胶棒和明胶薄膜热稳定性和机械性能都得到提高,浸泡后的明胶薄膜在 37 °C 热水里可以保存 5 d,大大增强了明胶薄膜的抗水性能<sup>[12]</sup>。添加了纳米级 ZnO 的明胶膜不仅提高了杨氏模量和抗拉强度,而且显著增强了传导性,为明胶膜在包装、食品储藏和阻隔紫外线等的应用提供了可能<sup>[13]</sup>。

经无机物改性后的明胶拓宽了明胶的应用,特别是在医药材料和明胶膜的制备方面有很大的进展。无机物的来源广泛,价格便宜,使其在明胶改性中得到广泛应用。但由于无机化合物具有毒性,所以经无机物改性后的明胶的安全问题也日益突显出来<sup>[14]</sup>。

## 2 有机物对明胶的改性作用

### 2.1 果胶对明胶的改性作用

果胶是一种带有负电荷的多糖,分子结构中含有活性基团—羧基,因此可以与带有负电荷的明胶肽链通过静电作用进行可逆交联<sup>[15]</sup>。研究<sup>[16]</sup>表明:pH 值对果胶—明胶混合体系的影响较为显著。在 pH 值高的范围内,明胶与甜菜果胶混合物无相互作用,进一步酸化能够形成分子间可溶性复合物;当 pH 值降到 3.8 时,开始形成不可溶性复合物,溶液浊度增加,颗粒聚集,溶液不再稳定。这一发现为明胶和甜菜果胶复合实现微胶囊化提供了理论指导。

除了单一果胶,不少研究人员对果胶进行前处理,探究了不同结构果胶对明胶性能的影响及作用机理。高碘酸盐氧化的果胶与鱼皮明胶交联能形成单一均匀的溶液,并能降低水凝胶的溶胀性<sup>[17]</sup>。氧化果胶分子结构中的醛基与明胶赖氨酸和羟赖氨酸的氨基能够形成亚胺键,生成席夫碱多聚体,这种网状结构能够保持果胶—鱼皮明胶复合水凝胶结构的完整性和可溶胀性<sup>[18]</sup>。带负电的低甲氧基果胶与带正电的鱼皮明胶能通过离子相互作用形成可逆水凝胶,不仅提高了水凝胶的机械性能和抗水性,而且增加了其微观结构分子分布的均匀性<sup>[15]</sup>。

### 2.2 壳聚糖对明胶的改性作用

壳聚糖是一种天然聚合物,具有良好的生物相容性且与明胶分子间存在较强的相互作用,但壳聚糖性质(分子量和脱乙酰度)的不同对明胶黏度和凝胶强度的影响也存在差异。

随着壳聚糖脱乙酰度的增大,壳聚糖—明胶复配胶的黏度增大,凝胶强度降低;壳聚糖分子量的增大,能够同时增加壳聚糖—明胶复配胶的黏度和凝胶强度<sup>[19]</sup>。明胶多用于膜的制备,由于壳聚糖的添加,壳聚糖与明胶会发生交联从而对明胶膜产生一定影响。试验<sup>[20]</sup>证明,明胶与壳聚糖共混溶解性较好,能够形成透明均匀、阻隔性低的共混膜,且断裂伸长率和拉伸强度等力学性能以及吸湿率均大于纯明胶膜<sup>[21]</sup>。壳聚糖与明胶交联也能改变明胶膜的微观结构,从

而使玻璃化相变温度、热容、熔点及热焓等热特性发生改变,并揭示了与壳聚糖优先发生交联的氨基酸残基,即甘氨酸与羟脯氨酸<sup>[22]</sup>。

在研究天然壳聚糖与明胶发生交联的同时,不少科研工作者先对壳聚糖结构进行一定的改变再将其应用于明胶的改性。Seyed Fakhreddin Hosseini 等<sup>[23]</sup>先采用离子凝聚法合成壳聚糖纳米粒子(CSNPs),然后作用于鱼皮明胶(FG),红外光谱测定复合物的二级结构表明 CSNPs 与 FG 通过氢键进行交联,形成的复合膜不仅具有较强的抗张强度、弹性模数和较低透湿性,而且具有阻隔紫外光的功能。Cristian A Acevedo 等<sup>[22]</sup>表明,氧化壳聚糖与明胶也可以发生一定的化学反应,提高明胶膜耐热性的同时,降低亲水性。王亚娟等<sup>[24]</sup>发现氧化壳聚糖—明胶共混膜具有较低的平衡溶胀度和一定的 pH 敏感性以及盐敏性,能够作为较好的生物医学材料。

明胶—壳聚糖的共混拓宽了明胶的应用,解决了生产中的一些问题。一定质量比的壳聚糖—明胶复配胶能够改善搅拌型酸奶的质构,解决储藏过程中的酸败<sup>[19]</sup>。与神经干细胞有良好生物相容性的壳聚糖—明胶复合神经营养素 3 支架材料的成功构建,为骨髓损伤的治疗奠定了基础<sup>[25]</sup>。

### 2.3 醛、酸、酯及酚等化合物对明胶的改性作用

醛、酸、酯及酚这类有机化合物均具有某些特定的活性基团,能够与明胶蛋白中的氨基发生共价交联,改变明胶的微观结构,从而影响其理化特性。

研究工作者探究了戊二醛<sup>[26]</sup>、咖啡酸<sup>[26]</sup>、氧化亚油酸<sup>[27]</sup>、聚氨酯<sup>[28]</sup>、单宁酸<sup>[29]</sup>和茶多酚<sup>[30]</sup>等对鱼皮明胶的影响,其研究结果见表 1。

表 1 几种有机物对明胶结构和理化特性的影响及作用机理  
Table 1 Effect of organic compounds on the gelatin modification and the mechanism of reaction

添加物	作用机理	对明胶的影响
戊二醛	戊二醛的羰基与赖氨酸的氨基发生亲核加成反应	凝胶强度、熔点、弹性系数和损耗模量均增大
咖啡酸	咖啡酸首先转变为醌类物质,然后醌类物质与赖氨酸形成醌亚胺,最后生成复合体	凝胶强度、熔点、弹性系数和损耗模量均增大
亚油酸	氧化亚油酸与明胶作用,使明胶结构中引入羰基基团,降低游离氨基含量	明胶分子粒径增大,明胶的表面张力降低,起泡性和乳化性都增加,对乳浊液的稳定性增大
聚氨酯	明胶链中的—NH <sub>2</sub> 与聚氨酯的环氧基发生了化学反应	明胶膜断裂伸长率、抗张强度、接触角和透湿率都得到了提高
单宁酸	单宁酸与明胶多肽可以形成络合物,改变明胶的结构	明胶的机械强度和热稳定性增强
茶多酚	茶多酚的酚羟基与蛋白质及氨基酸结合,增强明胶分子间作用力,增加明胶凝胶网状结构的稳定性	明胶的熔点及机械性能增大

### 3 谷氨酰胺转氨酶对明胶的改性作用

酶交联剂能够引起明胶分子内或分子间的交联反应改变明胶的性能,谷氨酰胺转氨酶(TG)是一种最常用的酶交联剂。TG 能够通过催化明胶蛋白分子中赖氨酸残基的  $\epsilon$ -氨基和谷氨酰胺残基的  $\gamma$ -羟酰氨基发生交联,改变明胶的微观结构和理化特性。

研究<sup>[31]</sup>发现,微生物谷氨酰胺转氨酶(mTG)的添加对明胶凝胶的硬度和凝胶强度影响显著,且 mTG 添加量与明胶结构中  $\alpha$ -及  $\beta$ -组分的谱带强度成负相关。当 mTG 添加量为 0.5% 时,明胶凝胶的硬度与凝胶强度都得到了提高<sup>[32]</sup>。TG 改性后的明胶应用范围得到了扩展,应用效果也得到增强。用 mTG 修饰的明胶制备了明胶/纳米银复合生物材料,与纯明胶材料相比,该复合生物材料在水中的稳定性及拉伸强度都得到了提高,并且显示出更好的抑菌作用,在生物医用材料领域有潜在的应用价值。Hanna Staroszczyk 等<sup>[33]</sup>在制取复合明胶膜时发现,二氯乙烷(EDC)和 TG 与明胶能形成共价交联,使明胶熔点分别增加了 7 °C 和 10 °C,玻璃化温度相应地降低了 28 °C 和 7 °C。曾少葵等<sup>[34]</sup>在以罗非鱼皮明胶为材料制取改性食用膜的工艺过程中,以改性后明胶膜的水分透过率、溶解性、及抗氧化性等参数为指标,对比研究了化学改性(阿魏酸)和酶法改性(TG)的效果,发现 TG 对鱼皮明胶的影响较大,且受影响最大的是抗氧化作用,其次是透湿性(WVP),再次是溶解性。

### 4 复合添加物对明胶的改性作用

不同的添加物与明胶的作用机理及改善的性能存在差异,也有不少科研人员研究了混合添加物对明胶的复合改性,通过物质间不同的交互作用提高明胶的品质。

Jayappa M Koli 等<sup>[35]</sup>利用响应面法的 BBD 设计三因素三水平试验,研究了  $MgSO_4$ 、蔗糖及谷氨酰胺转氨酶(TG)的不同组合对鱼皮明胶凝胶强度和熔点的影响,并得到了分别以凝胶强度和熔点作为响应值的最佳试验条件。验证实验得到了鱼皮明胶的凝胶强度和熔点分别为 242.8 g 和 22.57 °C。

安广杰等<sup>[36]</sup>研究表明:蛋氨酸酯,木瓜蛋白酶和 L-半胱氨酸复合改性后的鱼皮明胶的平均相对分子质量增大,变性温度范围变窄,焐变升高,热稳定性增加。葛晓军<sup>[37]</sup>在改变壳聚糖脱乙酰度和分子量的基础上,添加谷氨酰胺转氨酶(TG),酶促增效复合改善鱼皮明胶的凝胶强度和流变学特性,从而改善鱼皮明胶膜的阻水性能与机械强度,生产可食性复合包装膜。结果表明:经壳聚糖与 TG 复合改性后,鱼皮明胶的凝胶强度高达 182 g 左右,比对照组提高了 82.0%。在 25 °C 条件下,鱼皮明胶经 2% TG 和 2% 壳聚糖(脱乙酰度 93.6%、分子量 550 kDa)复合改性后,其弹性模量  $G'$ 、 $G''$  分别增加了 20.20 和 7.40 倍,流变学性能也得到了显著改善。与纯明胶膜相比,添加了 ZnO 纳米粒子和香精油的明胶膜能够有效抑制嗜冷菌、乳酸菌和腐败菌的生长<sup>[38]</sup>。

综上所述:与单一添加剂相比,混合添加剂可以较大程

度地增强交联作用,达到改善明胶性能的目的,为明胶的改性提供了可行的途径。但目前只是对复合添加物对明胶理化性质的影响做了研究,其结构变化和改性机理仍需要深入探讨。

### 5 结束语

明胶因其独特的生物特性和理化特性而被广泛应用于食品、制药及化工等行业。通过添加有机物、无机物以及谷氨酰胺转氨酶对明胶的凝胶强度、机械强度、黏度、热稳定性、熔点等理化特性及微观结构进行改善已经取得了一些成果,为明胶和其改性产物的应用奠定了基础。但化学试剂一般都具有一定的毒性,因此存在安全隐患;酶类物质由于价格昂贵也无法进行工业化大批量生产。一些有机化合物如多糖类不仅能得到没有毒性的明胶产品,而且来源丰富易得,将会是未来明胶改性的重心。

目前针对添加物对明胶的改性研究都停留在化学和宏观特性水平,对其微观本质的解释不够深入。进一步在分子层面研究添加物与明胶作用的机理,将是未来提高明胶改性方法的关键。

### 参考文献

- [1] 林雨钦. 明胶水晶冻及果冻粉研制[J]. 食品与机械, 1992(2): 24-26.
- [2] 刘小玲, 林莹, 尹秀华, 等. 罗非鱼皮胶原肽的制备及抗氧化活性研究[J]. 食品与机械, 2007(3): 92-95.
- [3] Liu Hai-ying, Li Ding. Extraction and properties of gelatin from channel catfish (*Ictalurus punctatus*) skin[J]. Food Science and Technology, 2008, 41(3): 414-419.
- [4] 舒铂, 赵亚平. 以明胶和蔗糖为复合壁材的番茄红素微胶囊化研究[J]. 食品工业科技, 2004(9): 52-58.
- [5] 房子琛. 明胶接枝 PCL 共聚物的合成与性质研究[D]. 天津: 天津大学, 2012: 14-15.
- [6] Phanngam Kaewruang, Soottawat Benjakul, Thummanoon Prodpran, et al. Impact of divalent salts and bovine gelatin on gel properties of phosphorylated gelatin from the skin of unicorn leatherjacket[J]. Food Science and Technology, 2014, 55(2): 477-482.
- [7] Li Cheng Sou, Yang Hong-shun. Effects of salt and sugar addition on the physicochemical properties and nanostructure of fish gelatin[J]. Food Hydrocolloids, 2015(45): 72-82.
- [8] Sarabia A I, GoÁ mez-Guillén M C, Montero P. The effect of added salts on the viscoelastic properties of fish skin gelatin[J]. Food Chemistry, 2000, 70(1): 71-76.
- [9] 满泽州. 无机盐对鱼鳞明胶凝胶性能的影响[D]. 南昌: 南昌大学, 2014.
- [10] 朱锐钿, 严玉蓉. 十二烷基硫酸钠和乙醇对明胶超细纤维成型的影响[J]. 产业用纺织品, 2011(9): 20-24.
- [11] Saravanan M, Panduranga Rao K. Pectin-gelatin and alginate-gelatin complex coacervation for controlled drug delivery: Influence of anionic polysaccharides and drugs being encapsulated on

- physicochemical properties of microcapsules[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80(3): 808-816.
- [12] He Sheng-bin, Yin Ting, Zhen Jin-wang, et al. Cross-linking of gelatin by chlorine dioxide steam[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015 (45): 63-71.
- [13] Jalal Rouhi, Shahrom Mahmud, Nima Naderi, et al. Physical properties of fish gelatin-based bio-nanocomposite films incorporated with ZnO nanorods[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8(1): 364-370.
- [14] Nickerson M T, Paulson A T, Wagar E, et al. Some physical properties of crosslinked gelatin-maltodextrin hydrogels [J]. *Food Hydrocolloids*, 2006, 20(7): 1 072-1 079.
- [15] Farris S, Schaich K M, Liu Lin-shu, et al. Gelatin-pectin composite films from polyion-complex hydrogels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(1): 61-70.
- [16] 李玉辉, 章铁锋. 明胶与甜菜果胶的相互作用[J]. *食品科学*, 2014, 35(1): 29-33.
- [17] Bhuvanesh Gupta, Mythili Tummalapalli, B L Deopuraa, et al. Preparation and characterization of in-situ crosslinked pectin-gelatin hydrogels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 106(15): 312-318.
- [18] Gao Chuan, Yan Tao, Dai Ke-rong, et al. Immobilization of gelatin on to natural nanofibers for tissue engineering scaffold applications without utilization of any crosslinking agent [J]. *Cellulose*, 2012, 19(3): 761-768.
- [19] 李星科, 纵伟, 夏文水. 壳聚糖与明胶的复配及应用[J]. *食品工业*, 2012, 33(11): 13-16.
- [20] 宋慧君, 孟春丽, 汤克勇. 明胶-壳聚糖共混膜的性能研究[J]. *中国皮革*, 2012, 41(15): 25-28.
- [21] 宋慧君, 孟春丽, 汤克勇. 明胶-壳聚糖复合膜的制备与性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2011(8): 165-167.
- [22] Cristian A Acevedo, Paulo Díaz-Calderón, Daniel López, et al. Assessment of gelatin-chitosan interactions in films by a chemometrics approach Evaluación de las interacciones gelatina-chitosano mediante un enfoque de quimiometría[J]. *CyTA - Journal of Food*, 2015(13): 227-234.
- [23] Seyed Fakhreddin Hosseini, Masoud Rezaei, Mojgan Zandi, et al. Fabrication of bio-nanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015(44): 172-182.
- [24] 王亚娟, 蒋岚, 袁冰, 等. 氧化壳聚糖/明胶共混膜的制备与性能研究[J]. *中国皮革*, 2012(13): 12-16.
- [25] 秦丽娜. 明胶-壳聚糖复合神经营养素 3 神经支架材料的构建及其生物相容性检测[J]. *山东医药*, 2015(7): 1-4.
- [26] Nor Fazliyana Mohtar, Conrad O Perera, Yacine Hemar. Chemical modification of new zealand hoki (*Macruronus novaezelandiae*) skin gelatin and its properties [J]. *Food Chemistry*, 2014, 155: 64-73.
- [27] Tanong Aewsiri, Soottawat Benjakul, Wonnop Visessanguan, et al. Surface activity and molecular characteristics of cuttlefish skin gelatin modified by oxidized linoleic acid[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011, 48(4): 650-660.
- [28] 王鸿儒, 罗琼, 张小波, 等. 环氧基封端的聚氨酯改性明胶的研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2013(6): 77-81.
- [29] 陈颖佳, 李文丽, 刘海英. 单宁改性的明胶性质变化研究[J]. *食品与发酵工业*, 2009, 35(10): 40-43.
- [30] 夏雨, 焦志华, 刘海英. 茶多酚对明胶的改性作用[J]. *食品与发酵工业*, 2011, 37(10): 36-40.
- [31] 王艺峰, 郭雪成, 王燕梅, 等. 生物酶修饰的明胶/纳米银复合生物材料[J]. *高分子学报*, 2014(11): 1 494-1 499.
- [32] Sutee Wangtueai, Athapol Noomhorm, Joe M Regenstein. Effect of microbial transglutaminase on gel properties and film characteristics of gelatin from lizardfish (*Saurida spp*) scales [J]. *Food Chemistry*, 2010, 75(9): 731-739.
- [33] Hanna Staroszczyk, Julia Pielichowska, Katarzyna Sztuka, et al. Molecular and structural characteristics of cod gelatin films modified with EDC and TGase[J]. *Food Chemistry*, 2012, 130 (2): 335-343.
- [34] 曾少葵, 杨思新, 冯翠玲, 等. 转谷酰胺酶及阿魏酸改性对鱼皮明胶可食膜性能的影响[C]// 2011 年中国水产学会学术年会. 北京: 中国水产学会, 2011: 413.
- [35] Jayappa M Koli, Subrata Basu, Binay B Nayak, et al. Improvement of gel strength and melting point of fish gelatin by addition of coenhancers using response surface methodology[J]. *Journal of Food Science*, 2011, 76(6): 503-509.
- [36] 安广杰, 王璋. 改性水解明胶的理化性质分析[J]. *食品科学*, 2007, 28(7): 68-72.
- [37] 葛晓军. 鱼皮明胶的壳聚糖与酶法复合改性及其膜性能研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011: 40-42.
- [38] Yasir Ali Arfat, Soottawat Benjakul, Kitiya Vongkamjan, et al. Shelf-life extension of refrigerated sea bass slices wrapped with fish protein isolate/fish skin gelatin-ZnO nanocomposite film incorporated with basil leaf essential oil [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2015, 52(10): 6 182-6 193.

(上接第 167 页)

- [8] 朱斌, 陈晓光. 二次柱层析制备高纯度表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)的工艺研究[J]. *食品与机械*, 2009, 25(4): 83-85.
- [9] 董新荣, 刘仲华, 何新益, 等. 辣椒色素的分离纯化与光学性质的研究[J]. *食品与机械*, 2006, 22(6): 53-55.
- [10] 王艳, 杜爱玲, 杜爱琴. 银离子配位柱层析法分离姜油树脂中的姜烯[J]. *精细化工*, 2012, 29(7): 673-677.
- [11] Ghosh A, Hoque M, Dutta. Separation of polyunsaturated fatty acid esters by argentation column chromatography on silica acid [J]. *J. Chromatography*, 1972, 69(1): 207-208.
- [12] Snyder L R, Dolan J W, Grant J R. Gradient elution in high-performance liquid chromatography [J]. *Chromatography*, 1979, 165(1): 3-30.
- [13] Teris A, Van B, Gerrit P. Isolation and identification of the five major sesquiterpene hydrocarbons of ginger [J]. *J. Phytochemical Analysis*, 1991, 2(1): 26-34.