

# 鱼鳞明胶/壳聚糖/薰衣草精油抗菌复合膜的制备及性能

张群利<sup>1,3</sup>, 罗 灏<sup>1</sup>, 崔琳琳<sup>2</sup>, 刘宇鹏<sup>1</sup>

(1. 东北林业大学 工程技术学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 哈尔滨商业大学 药学院, 黑龙江 哈尔滨 150076; 3. 森林持续经营与环境微生物工程黑龙江省重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040)

**摘要:** 以鱼鳞明胶 (SG) 和壳聚糖 (CS) 为原料, 薰衣草精油 (LEO) 为抗菌剂, 通过共混法制备了抗菌复合膜 (SG/CS/LEO), 通过 FTIR、XRD、SEM 和热重分析对复合膜进行了表征, 并对其力学性能、光学性能、阻隔性能、抑菌性能进行了测试。结果表明, LEO 与 SG/CS 基膜较好地复合, 与 SG/CS 基膜相比, 当 LEO 添加量 (以明胶/壳聚糖成膜液体积计, 下同) 为 1.00% 时, 复合膜拉伸强度下降了 10.46%, 但仍具有良好的力学强度 [(26.36±0.45) MPa], 断裂伸长率提升了 12.96%; 透明度有所下降, 透光率下降了 8.70%; 耐水性能和水蒸气阻隔性能显著增强, 含水率、水溶性和水蒸气透过率分别下降了 22.48%、30.49% 和 26.41%; DPPH 自由基清除率提高了 247.88%, 抗氧化性显著提高; 同时对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好的抑菌作用。

**关键词:** 鱼鳞明胶; 壳聚糖; 薰衣草精油; 力学性能; 光学性能; 阻隔性能; 抑菌性能; 功能材料

**中图分类号:** TS71+1; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 11-2259-09

## Preparation and performance of fish scale gelatin/chitosan/lavender essential oil antibacterial composite film

ZHANG Qunli<sup>1,3</sup>, LUO Hao<sup>1</sup>, CUI Linlin<sup>2</sup>, LIU Yupeng<sup>1</sup>

(1. College of Engineering and Technology, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China; 2. School of Pharmacy, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, Heilongjiang, China; 3. Key Laboratory of Sustainable Forest Management & Environmental Microbiology in Heilongjiang Province, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

**Abstract:** Antibacterial composite film was prepared by blending fish scale gelatin (SG) with chitosan (CS) and lavender essential oil (LEO). The composite film obtained was then characterized by FTIR, XRD, SEM and thermogravimetric analysis, followed by evaluation on its mechanical, optical, barrier and antibacterial properties. The characterization results showed that LEO was well blended into SG/CS base film. Compared with the control SG/CS base film, at LEO content (based on the volume of SG/CS film forming solution, the same below) of 1.00%, the composite film displayed a tensile strength reduction by 10.46%, elongation at break increase by 12.96%, transparency decrease by 8.70%, DPPH radical scavenging rate elevation by 247.88%, and decrease of water content, water solubility and water vapor transmittance by 22.48%, 30.49% and 26.41%, respectively, while still exhibited good mechanical strength [(26.36±0.45) MPa] and significantly enhanced water resistance and water vapor barrier performance. Meanwhile, the composite film showed significant improvement in oxidation resistance and good inhibitory effect on *E. coli* and *S. aureus*.

**Key words:** fish scale gelatin; chitosan; lavender essential oil; mechanical properties; optical properties; barrier properties; bacteriostatic properties; functional materials

抗菌性能、力学性能优异的绿色环保抗菌材料的研究与应用在各领域得到高度重视<sup>[1-3]</sup>, 具有广阔的市场前景。明胶是由多种氨基酸组成且具有蛋白质结构的大分子, 可由动物的骨头或皮肤胶原通过热变性或化学、物理降解而得到, 具有很好的生物相容性和成膜性, 被广泛用于制备可降解蛋白膜<sup>[4-6]</sup>。鱼鳞明胶(SG)是一种丰富、安全的胶原蛋白来源<sup>[7-10]</sup>, 中国是渔业生产大国, 鱼副产物的转化和再利用可显著减轻自然环境的压力, 能够带来额外的商业价值<sup>[11-14]</sup>。SG 制备的抗菌膜在食品保鲜领域具有潜在的应用价值<sup>[15-19]</sup>。

食品工业中消毒剂和抗生素的使用安全越来越受到消费者的关注, 作为消毒剂和抗生素替代品之一的植物精油的研究与应用已成为当前的热点<sup>[20-22]</sup>。文献报道将精油添加到明胶膜中可改善膜的各项性能<sup>[23-24]</sup>。薰衣草精油(LEO)具有广谱的抑菌性和抗氧化性, 因其生物特性和独特的香气在食品工业中有很大的开发潜能<sup>[25-26]</sup>。将 LEO 添加至成膜液中, 同壳聚糖(CS)结合制备复合膜, 所得膜的强度和机械性能可满足对食品的保鲜应用<sup>[27]</sup>。有报道将精油添加到罗非鱼 SG 中制备具有抗菌性能复合膜。单梦圆等<sup>[19]</sup>以 SG 为基质, 添加桔子/柠檬精油, 辅以薄荷制备可食性保鲜膜, 并研究其对生鲜金枪鱼肉的保鲜效果, 结果表明, 保鲜膜能有效延长冷藏金枪鱼肉货架期。宋琳璐等<sup>[23]</sup>将桔子精油加入罗非鱼 SG 中制备桔子精油明胶复合膜, 研究桔子精油浓度对 SG 成膜特性的影响。但将精油加入单一明胶组分制得的复合膜力学强度不高, 精油添加量 75% (以明胶质量计)的复合膜的拉伸强度为 9.58 MPa。程宇勤等<sup>[28]</sup>研究了罗非鱼鱼皮明胶与 CS 共混制备复合膜, 考察明胶与 CS 不同添加比例对复合膜性质的影响, CS 分子中的极性基团能与明胶分子产生静电吸引作用和氢键交联作用, 当明胶和 CS 体积比为 6:4 时, 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值。

草鱼作为中国主要的鱼种, 在淡水养殖鱼类中产量最高, 加工过程中产生的大量鱼鳞是 SG 的来源之一。目前, 将精油共混于草鱼 SG/CS 中制备抗菌复合膜的研究鲜有报道。通过将草鱼 SG 与 CS 共混制备 SG/CS 基膜可望显著提高单一组分明胶基膜的力学性能, 同时具有广谱的抑菌性和抗氧化性。疏水性 LEO 的加入能增强复合膜整体的抗水能力, 降低水蒸气透过率, 提高复合膜的抗氧化性并具有优良的抑菌性能。为挖掘可降解、安全性高及成膜性好的 SG 在生物基包装材料中的应用潜力, 制备对控制食品腐败变质和保障食品安全具有重要意义

的抗菌复合膜, 本文以来源丰富的草鱼 SG 和 CS 为原料, LEO 为抗菌剂, 通过共混法制备抗菌复合膜, 并通过 LEO 添加量变化实现对抗菌膜性能的调控, 为 SG 可降解抗菌复合包装膜的研发提供新思路, 复合膜在环保包装、食品保鲜或医用载药等领域具有广阔的应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

草鱼, 购自哈尔滨哈西农贸大市场; LEO, 上海源叶生物科技有限公司; CS, 脱乙酰度 $\geq 90\%$ , 上海蓝季科技发展有限公司; 碳酸钠、盐酸、PEG200, AR, 天津市光复科技发展有限公司; 吐温-80, AR, 天津市致远化学试剂有限公司; 牛肉膏、蛋白胨、琼脂, BR, 北京奥博星生物技术有限责任公司; 2,2-联苯基-1-苦基胍基(DPPH), AR, Sigma-Aldrich 公司; 大肠杆菌、金黄色葡萄球菌, 哈尔滨商业大学微生物实验室。

Frontier 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Perkin Elmer 公司; Xpert3 Powder X 射线衍射仪, 荷兰帕纳科公司; JSM-7500F 扫描电子显微镜, 日本电子株式会社; DTG-60 热重-差热同步分析仪, 日本岛津公司; LD-05 电脑测控拉力试验机, 长春月明小型试验机有限责任公司; WGT-S 透光率/雾度测定仪, 上海仪电物理光学仪器有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 SG 的提取

鱼鳞的预处理: 将购买鲜活的草鱼刮取鱼鳞后, 按料液比 1:3 (g:mL) 用盐酸(0.5 mol/L)浸泡鱼鳞 1.5 h, 对鱼鳞进行脱钙处理。用清水洗涤后, 在室温下按料液比 1:3 (g:mL) 加入碳酸钠(0.5 mol/L)溶液浸泡 10 h。最后对所得到的鱼鳞用清水反复清洗 4~5 次, 沥干, 将鱼鳞置于 35 °C 鼓风干燥箱中烘干, 用粉碎机粉碎至粉末状, 备用。

SG 的提取: 参考文献[29]利用热水法提取 SG。取适量预处理后的鱼鳞, 按料液比 1:25 (g:mL) 加入去离子水, 在 80 °C 下水浴加热 4 h, 冷却至室温后, 离心, 取明胶上清液, 于 60 °C 恒温干燥 24 h 得到 SG, 冷藏备用。

#### 1.2.2 SG/CS 基膜的制备

称取适量 SG, 加入去离子水, 在室温下溶胀 30 min, 配成质量分数 1.25% 的 SG 溶液。称取适量 CS 溶于质量分数 1% 的冰乙酸水溶液中, 配成质量分数 1.5% 的 CS 溶液。将 CS 溶液与 SG 溶液按体积比 6:4 混合, 再加入占成膜液基质(SG 和 CS 溶质)质量 20% 的 PEG200 作为增塑剂, 混合均匀后,

取 100 mL 成膜液倒入 24 cm×24 cm×2 cm 的成膜模具中, 在 25 °C 下烘干 10 h, 得到 SG/CS 基膜。

### 1.2.3 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的制备

取质量分数 1.5% CS 溶液和质量分数 1.25% SG 溶液, 按体积比 6 : 4 混合并添加占成膜基质质量 (CS 和 SG 溶质) 20% 的 PEG200 制备成膜液, 再加入适量精油 LEO 和吐温-80 (吐温与精油 LEO 质量比为 1 : 4), 在 10000 r/min 条件下均质 3 min, 取 100 mL 成膜液倒入 24 cm×24 cm×2 cm 的成膜模具中, 在 25 °C 下烘干 10 h, 得到 SG/CS/LEO 抗菌复合膜。其配比见表 1。

表 1 SG/CS/LEO 抗菌复合膜组分

Table 1 Composition of SG/CS/LEO antibacterial composite films

试样	SG 添加量/mL	CS 添加量/mL	LEO 添加量/%	PEG200/g	吐温-80/g
SG/CS	40	60	—	0.28	—
SG/CS/LEO1	40	60	0.25	0.28	0.03
SG/CS/LEO2	40	60	0.50	0.28	0.06
SG/CS/LEO3	40	60	0.75	0.28	0.09
SG/CS/LEO4	40	60	1.00	0.28	0.12

注: “—”表示未添加; LEO 添加量以 SG/CS 成膜液体积计, 下同。

## 1.3 结构表征与性能测试

### 1.3.1 结构表征

用溴化钾压片法测定抗菌复合膜的 FTIR 谱图, 扫描范围在 4000~500  $\text{cm}^{-1}$ ; 将样品表面镀金, 利用 SEM 观察抗菌复合膜的微观形貌; 在加速电压 40 kV、电流 30 mA、 $2\theta$  为 5°~50° 条件下通过 XRD 分析抗菌复合膜结晶度。

### 1.3.2 热重性能测定

取适量样品在 10 °C/min 升温速率、温度范围为 30~600 °C 的氮气环境中, 采用热重-差热同步分析仪进行测定。

### 1.3.3 力学性能测定

根据 GB/T 1040.2—2006 测定复合膜的拉伸强度、断裂伸长率。

### 1.3.4 光学性能测试

根据 GB/T 2410—2008 及 ASTM D1003-61 (1997), 将每种薄膜裁成 50 mm×50 mm 的方形片材 5 片, 在恒温 (25 °C)、恒湿 (50%)、常压 (0.1 MPa) 条件下, 分别将片材放于透光率/雾度测定仪中, 测定薄膜的透光率和雾度。

### 1.3.5 含水率及水溶性测定

薄膜的含水率: 将质量为  $M_1$  (g) 的薄膜放入鼓风干燥箱中, 在 105 °C 下烘干至恒重, 取出薄膜称其质量为  $M_2$  (g), 按照公式 (1) 计算含水率 (WC),

平行测量 3 个样品取平均值。

$$\text{WC}/\% = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (1)$$

薄膜的水溶性: 将膜剪成 1 cm×4 cm 大小, 放入 105 °C 鼓风干燥箱中烘干至恒重, 称膜质量  $W_1$  (g); 将膜浸没在 30 mL 蒸馏水中, 室温下浸泡 24 h; 溶液用滤纸过滤, 将滤纸和膜不溶部分在 105 °C 鼓风干燥箱中烘干至恒重, 称量膜质量  $W_2$  (g), 每个样品重复测定 3 次, 取平均值。按照公式 (2) 计算水溶性 (WS):

$$\text{WS}/\% = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (2)$$

### 1.3.6 水蒸气透过性能测定

水蒸气透过系数: 取适量蒸馏水倒入 50 mL 烧杯中, 杯口用待测薄膜包裹, 采用细皮筋固定, 在 22 °C 下, 放入干燥器中。每隔 2 h 测定瓶的质量, 测量 6 次瓶重变化量取平均值为  $\Delta m$ , 按照公式 (3) 计算水蒸气透过系数 [WVP, (g·mm)/( $\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ )], 平行测量 3 个样品取平均值。

$$\text{WVP} = \frac{\Delta m \times x}{S \times \Delta P \times t} \quad (3)$$

式中:  $x$  为膜厚, mm;  $S$  为有效面积,  $18.08 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ;  $\Delta m$  为水分透过的质量, g;  $t$  为间隔时间, s;  $\Delta P$  为膜两边的压强差,  $\Delta P = 3179 \text{ Pa}$  (22 °C)。

### 1.3.7 抗氧化性能测定

将 0.005 g DPPH 溶于 100 mL 无水乙醇配成 DPPH 溶液。将 0.2 g 薄膜样品浸泡于 5 mL 空白溶剂 (体积分数 80% 的乙醇水溶液) 中 30 min 后得到反应液。取若干比色皿, 分别制备样品 (1) 3 mL 的 DPPH 溶液+0.1 mL 空白溶剂; 样品 (2) 3 mL 的 DPPH 溶液+0.1 mL 反应液 (暗室反应 30 min); 样品 (3) 3 mL 空白溶剂+0.1 mL 反应液 (暗室反应 30 min), 根据式 (4) 计算 DPPH 自由基清除率 (RAS):

$$\text{RAS}/\% = \left( 1 - \frac{A_2 - A_3}{A_1} \right) \times 100 \quad (4)$$

式中: RAS 为 DPPH 自由基清除率, %;  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  分别为样品 (1)、样品 (2)、样品 (3) 在 517 nm 处的吸光值。

### 1.3.8 抑菌性能测定

参考杨萍萍等<sup>[30]</sup>方法, 通过测量抑菌圈直径评价抗菌复合膜对大肠杆菌 (*E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 的抑菌效果。

### 1.3.9 数据统计与分析

采用 SPSS 26.0 软件 (IBM SPSS Statistics) 对所得数据进行方差分析 (ANOVA), 显著性检验方法为 Duncan 多重检验, 显著水平为 0.05。

## 2 结果与讨论

### 2.1 抗菌复合膜的 FTIR 分析

图 1 为 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的 FTIR 谱图。

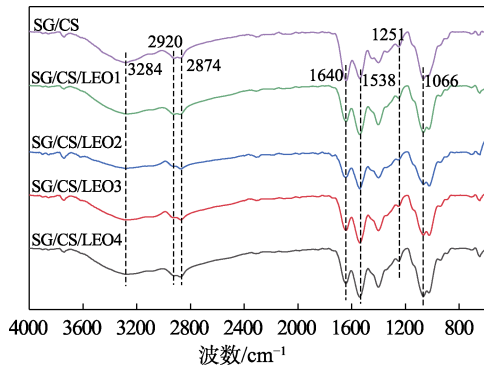


图 1 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of SG/CS and SG/CS/LEO antibacterial composite films

如图 1 所示, SG/CS 膜在  $3284\text{ cm}^{-1}$  附近强而宽的峰为 N—H 键伸缩振动吸收峰和 O—H 键伸缩振动吸收峰的叠加,  $2920$  和  $2874\text{ cm}^{-1}$  是烷基 C—H 键伸缩振动吸收峰,  $1640\text{ cm}^{-1}$  处是酰胺 I 带 C=O 键的伸缩振动吸收峰,  $1538\text{ cm}^{-1}$  处是酰胺 II 带 N—H 键弯曲振动和 C=N 键伸缩振动的耦合峰,  $1251\text{ cm}^{-1}$  处是酰胺 III 带 C—N 键伸缩振动吸收峰和骨架 N—H 键弯曲振动峰, 以及肽链骨架和脯氨酸上  $\text{CH}_2$  的摇摆振动峰,  $1066\text{ cm}^{-1}$  处为糖苷键 C—O—C 的伸缩振动峰。加入 LEO 后, SG/CS/LEO 在  $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  处宽峰的透过率发生改变, 是 LEO 中芳樟醇类物质中 O—H 键的伸缩振动, 以及 SG、CS、LEO 分子间生成氢键所致。SG/CS/LEO 中酰胺 I 带 ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) 和酰胺 II 带 ( $1538\text{ cm}^{-1}$ ) 的特征峰透过率发生变化, 可能是由于 LEO 中乙酸芳樟酯等酯类成分的 C=O 键伸缩振动影响导致, 说明 LEO 与 SG/CS 基膜成功复合。

### 2.2 抗菌复合膜的 XRD 分析

图 2 为 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的 XRD 谱图。

如图 2 所示, SG/CS 膜在  $2\theta=20.7^\circ$  处出现一个较高的衍射峰, 推断是由 SG 和 CS 衍射峰叠加造成的。随着 LEO 添加量从 0 增加到 0.50%,  $2\theta=20.7^\circ$  处衍射峰逐渐弥散, 且强度减弱, 可能是 LEO 在乳化剂吐温-80 存在下, 经过高速匀质乳化作用, 均匀地分散在 SG/CS 分子间, 使得 SG/CS 分子的规整度降低, 结晶度降低。当 LEO 添加量为 0.75%~1.00% 时  $2\theta=20.7^\circ$  处的衍射峰强度变化较小, 主要是由于 LEO 是疏水性物质, 其添加量的增加同时增大了

SG/CS 分子在膜中的结晶密度, 增大了膜的结晶度。加入 LEO 后, 在  $2\theta=8.3^\circ$ 、 $11.2^\circ$  和  $17.9^\circ$  处峰强度变大, 原因可能是在加入 LEO 后, 晶粒尺寸变大导致, 说明在复合过程中 LEO 的添加对基膜结构产生影响。

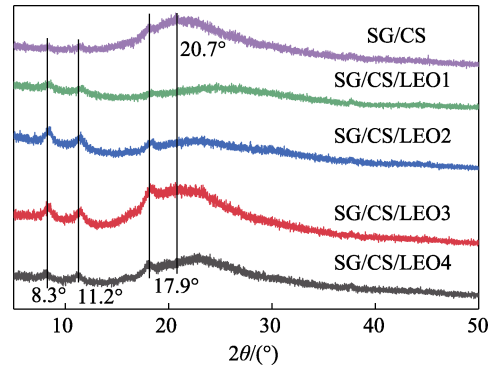


图 2 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns of SG/CS and SG/CS/LEO antibacterial composite films

### 2.3 抗菌复合膜的 SEM 分析

图 3 为 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜表面的 SEM 图。图 4 为 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜断面的 SEM 图。

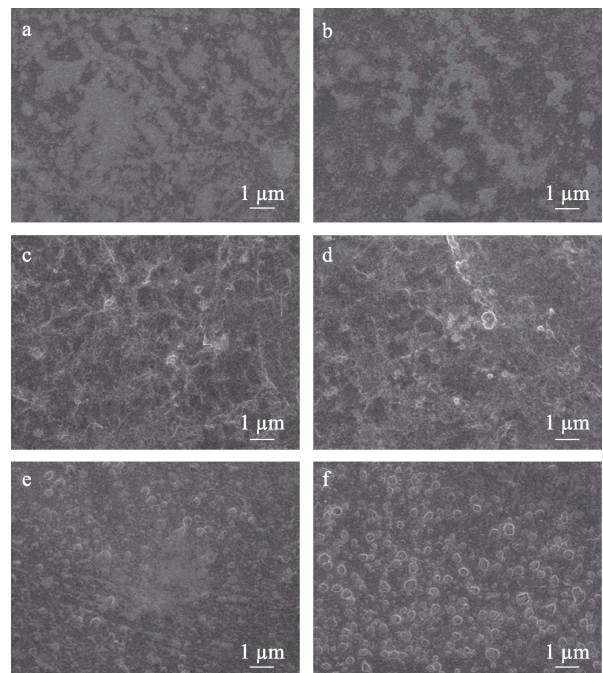


图 3 SG/CS (未加增塑剂, a)、SG/CS (b)、SG/CS/LEO1 (c)、SG/CS/LEO2 (d)、SG/CS/LEO3 (e) 和 SG/CS/LEO4 (f) 抗菌复合膜表面的 SEM 图

Fig. 3 Surface SEM images of SG/CS (without plasticizer, a), SG/CS (b), SG/CS/LEO1 (c), SG/CS/LEO2 (d), SG/CS/LEO3 (e) and SG/CS/LEO4 (f) antibacterial composite films

如图 3 所示, 在添加增塑剂 (PEG200) 前后制备的 SG/CS 复合膜(图 3a 和 b)表面都光滑且平整,

没有出现孔隙或裂缝, 表明复合膜内形成了有序的基质, SG、CS 及增塑剂具有很好的相容性。由于 SG 和 CS 都具有亲水性, 加入精油后需要添加乳化剂, 通过乳化作用使成膜基质与精油相容, SG/CS/LEO 抗菌复合膜中脂质液滴嵌入聚合物基质中, 并且随着精油添加量的增加, 复合膜中脂质液滴逐渐增加(图 3c~f)。当精油添加量为 0.75%~1.00%时, 由于精油具有挥发性, 在复合膜干燥过程中产生精油蒸汽, 穿透膜时在复合膜表面形成一些分散均匀的微孔。

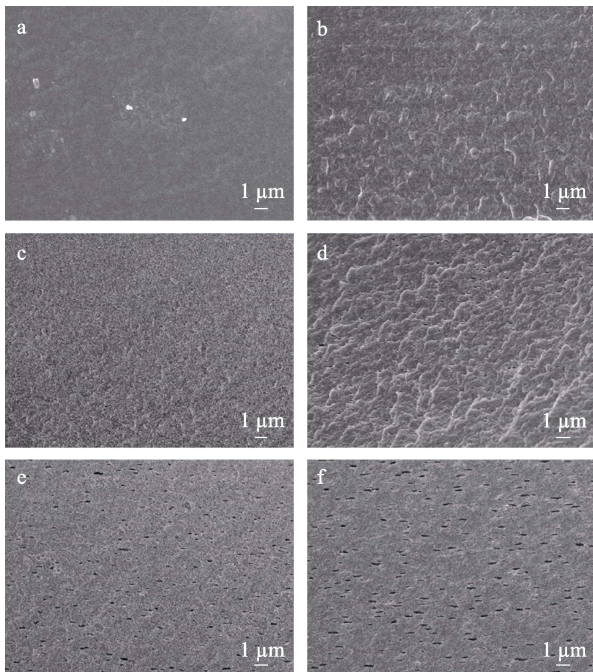


图 4 SG/CS(未加增塑剂, a)、SG/CS(b)、SG/CS/LEO1(c)、SG/CS/LEO2(d)、SG/CS/LEO3(e)和 SG/CS/LEO4(f) 抗菌复合膜断面的 SEM 图

Fig. 4 Section SEM images of SG/CS (without plasticizer, a), SG/CS (b), SG/CS/LEO1 (c), SG/CS/LEO2 (d), SG/CS/LEO3 (e) and SG/CS/LEO4 (f) antibacterial composite films

如图 4 所示, 纯 SG/CS 膜内部均匀致密, 纹理清晰, 加入增塑剂 PEG200 后, 复合膜断面发生褶皱, 说明 PEG200 与 SG、CS 发生相互作用。加入 LEO 后, 复合膜的断面变得较为粗糙, 随着精油添加量的增加, 复合膜出现孔隙, 是由于高浓度的精油在干燥时挥发导致, 表明复合膜内存在精油油滴。

#### 2.4 抗菌复合膜的 TG 分析

图 5 为 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的 TG 曲线。表 2 为 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜在失重 5%、10%、30%、50%时的温度 ( $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 、 $T_{30\%}$ 、 $T_{50\%}$ )。

如图 5 所示, 复合膜有 3 个阶段出现明显的失重现象: 第 1 阶段在 50~100 °C 之间, 是由于 SG 和 CS 组分中吸附水和结合水的蒸发所致, LEO 添加量

为 0.50%和 0.75%的复合膜失重较低, 可能是由于添加精油后复合膜具有更高的疏水性, 从而使复合膜所含的水分较低, LEO 添加量为 1.00%的复合膜失重增加, 可能是 LEO 含量较大挥发所导致; 第 2 阶段在 150~200 °C 之间, 是由增塑剂 PEG200 的低分子链段挥发和分解以及 SG、CS 的降解共同引起的; 第 3 阶段在 280~450 °C 之间, 是由于在高温下, 复合膜内部的 SG 和 CS 分解所致, 这一阶段添加 LEO 后的复合膜失重更为明显, 可能是由于精油中所含有的较稳定的芳烃结构以及其他大分子结构发生了分解所致。LEO 添加量为 0.75%的复合膜失重 5%、10%、30%、50%时的温度分别为 89.88、135.17、286.33 和 334.10 °C (表 2), 具有较好的热稳定性。SG/CS、SG/CS/LEO1~4 复合膜在 600 °C 最终残炭量依次为 29.54%、24.10%、25.91%、25.93%和 24.78%。

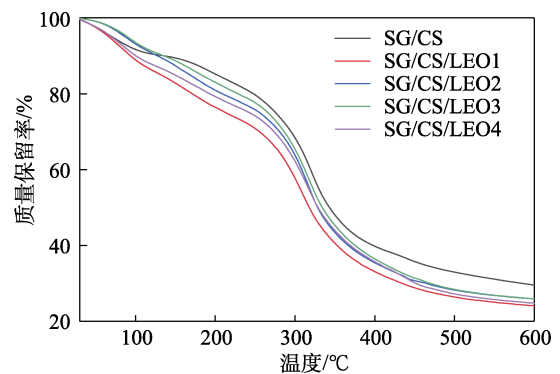


图 5 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的 TG 曲线  
Fig. 5 TG curves of SG/CS and SG/CS/LEO antibacterial composite films

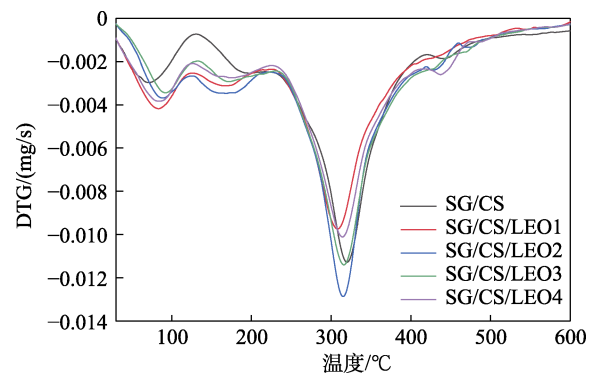


图 6 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的 DTG 曲线  
Fig. 6 DTG curves of SG/CS and SG/CS/LEO antibacterial composite films

表 2 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的失重情况  
Table 2 Weight loss of antibacterial composite films

试样	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{30\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$
SG/CS	70.61	135.96	294.94	343.14
SG/CS/LEO1	66.66	93.46	255.31	317.71
SG/CS/LEO2	87.14	127.32	280.66	328.22
SG/CS/LEO3	89.88	135.17	286.33	334.10
SG/CS/LEO4	69.67	100.39	273.60	328.76

图 6 为 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的 DTG 曲线。如图 6 所示, SG/CS 复合膜的最大失重速率温度 ( $T_{\max}$ ) 为 320.32 °C, LEO 添加量分别为 0.25%、0.50%、0.75% 和 1.00% 的 SG/CS/LEO 抗菌复合膜  $T_{\max}$  为 308.92、315.74、315.21 和 312.87 °C, 均比 SG/CS 低。这可能是由于 LEO 的加入对复合膜结构中 SG 和 CS 分子间的相互作用产生影响。

## 2.5 抗菌复合膜的力学性能分析

表 3 为 SG/CS 和 SG/CS/LEO 膜的力学性能参数。

表 3 抗菌复合膜的力学性能

Table 3 Mechanical properties of antibacterial composite films

试样	厚度/ $\mu\text{m}$	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
SG/CS	20.6 $\pm$ 2.1 <sup>d</sup>	29.44 $\pm$ 2.15 <sup>a</sup>	58.66 $\pm$ 1.79 <sup>b</sup>
SG/CS/LEO1	23.8 $\pm$ 1.3 <sup>c</sup>	28.40 $\pm$ 1.32 <sup>ab</sup>	61.80 $\pm$ 3.62 <sup>b</sup>
SG/CS/LEO2	29.4 $\pm$ 1.1 <sup>b</sup>	27.42 $\pm$ 0.48 <sup>bc</sup>	62.30 $\pm$ 2.49 <sup>ab</sup>
SG/CS/LEO3	31.6 $\pm$ 1.7 <sup>ab</sup>	26.22 $\pm$ 0.71 <sup>c</sup>	61.86 $\pm$ 2.87 <sup>b</sup>
SG/CS/LEO4	33.0 $\pm$ 2.1 <sup>a</sup>	26.36 $\pm$ 0.45 <sup>c</sup>	66.26 $\pm$ 2.16 <sup>a</sup>

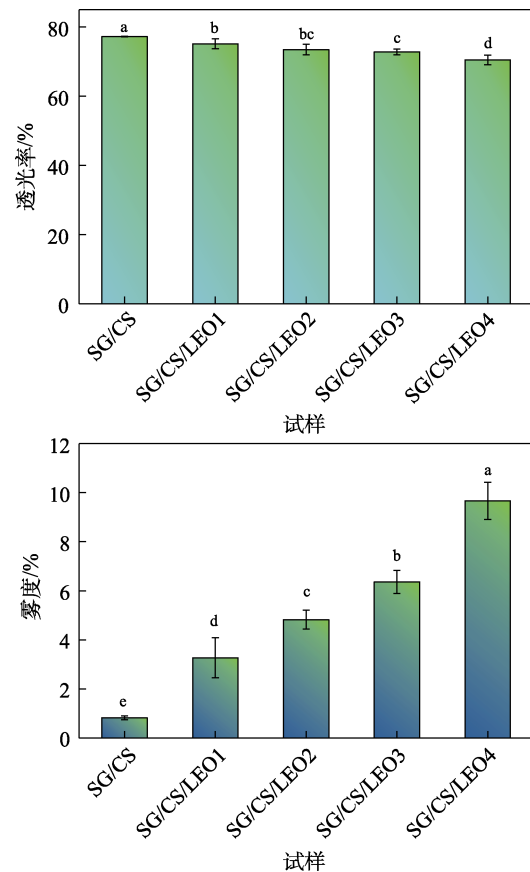
注: 不同字母表示显著性差异 ( $P < 0.05$ )。

如表 3 所示, SG/CS/LEO 抗菌复合膜的厚度随 LEO 添加量的增加而增大, 主要由于 LEO 组分的增加所致。复合膜的拉伸强度由于 LEO 的添加相比于 SG/CS 基膜有所下降, 同时 LEO 的添加可提高复合膜的断裂伸长率。当 LEO 添加量为 1.00% 时, 抗菌复合膜的拉伸强度为 (26.36 $\pm$ 0.45) MPa, 比 SG/CS 基膜降低了 10.46%, 断裂伸长率为 66.26% $\pm$ 2.16%, 比 SG/CS 基膜提升了 12.96%。LEO 添加导致复合膜拉伸强度减小可能是由于 LEO 以油滴形式加入, 均匀分散在 SG/CS 基体中, 与 SG/CS 基质相容性降低, 削弱了 SG 和 CS 分子间的相互作用, 同时在复合膜干燥过程中由于挥发原因导致微孔结构的出现, 致使抗菌复合膜在拉伸测试过程中产生局部应力集中现象, 从而降低了抗菌复合膜的拉伸强度。LEO 的添加在一定程度上起到增塑剂的作用, 从而增加了复合膜的柔韧性<sup>[27]</sup>。由于 LEO 也能较好地分布于抗菌复合膜体系中, 复合膜依然保持良好的力学强度 [(26.36 $\pm$ 0.45) MPa]。宋琳璐等<sup>[23]</sup>测得添加量 75% (以明胶质量计) 桔子精油/SF 复合膜的拉伸强度为 9.58 MPa, 断裂伸长率为 56.53%。本文制得的 LEO 共混草鱼 SG/CS 复合膜由于 CS 分子中—NH<sub>2</sub>、—OH 和明胶分子的相互作用, 相比于单一明胶组分复合膜拉伸强度和断裂伸长率都显著提高。

## 2.6 抗菌复合膜的光学性能分析

图 7 为 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的透

光率和雾度。如图 7 所示, SG/CS 基膜的透光率和雾度分别为 77.22% $\pm$ 0.13% 和 0.83% $\pm$ 0.07%, 不同 LEO 添加量的 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的透光率分别为 75.12% $\pm$ 1.40%、73.46% $\pm$ 1.52%、72.80% $\pm$ 0.85% 和 70.50% $\pm$ 1.37%, 雾度分别为 3.27% $\pm$ 0.81%、4.82% $\pm$ 0.38%、6.36% $\pm$ 0.47% 和 9.67% $\pm$ 0.76%。随着 LEO 添加量的增大, SG/CS/LEO 抗菌复合膜的透光率呈降低趋势, 雾度呈增大趋势。LEO 的分散程度以及液滴大小都会影响复合膜的透光率和雾度, LEO 添加量为 1.00% 的复合膜透光率达到 70.50% $\pm$ 1.37%, 比 SG/CS 基膜下降了 8.70%, 雾度达到 9.67% $\pm$ 0.76%, 主要是由于 LEO 加入后, 破坏了复合膜本身有序的网络结构, 同时精油本身具有着色成分, 增加了光线进入膜内部后发生吸收、反射和折射等现象<sup>[21]</sup>。



图中不同字母表示显著性差异 ( $P < 0.05$ ), 下同

图 7 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的雾度和透光率  
Fig. 7 Haze and light transmittance of SG/CS and SG/CS/LEO antibacterial composite films

## 2.7 抗菌复合膜的含水率和水溶性分析

图 8 为 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的含水率和水溶性。如图 8 所示, SG/CS 膜的含水率和水溶性分别为 37.15% $\pm$ 2.64% 和 22.73% $\pm$ 1.63%, 相

较于罗非鱼 SG 复合膜的含水率 (39.78%) 和水溶性 (53.66%)<sup>[23]</sup>, 添加 CS 的 SG/CS 膜可改善明胶膜的平衡水含量和膜的水溶性。不同 LEO 添加量的 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的含水率分别为 33.46%±0.98%、31.44%±1.76%、30.38%±2.54%和 28.80%±0.84%, 水溶性分别为 19.10%±1.66%、17.97%±1.10%、17.57%±1.30%和 15.80%±0.70%。随着 LEO 添加量的增大, SG/CS/LEO 抗菌复合膜的含水率和水溶性均呈降低趋势。LEO 添加量为 1.00%的复合膜含水率达到 28.80%±0.84%, 比 SG/CS 膜下降了 22.48%; 水溶性达到 15.80%±0.70%, 比 SG/CS 膜下降了 30.49%。含水率下降是由于 LEO 疏水脂质成分对复合膜结构的影响, 导致 SG 和 CS 分子间产生了更大的空间体积和更好的流动性, 使复合膜的总体亲水性下降。复合膜的水溶性降低可能是由于精油内的非极性组分与 SG 和 CS 的疏水结构域之间相互作用, 或是 LEO 在复合膜中分散, 填充了 SG 和 CS 分子间的间隙, 诱导大分子链之间更强的相互作用, 导致随着 LEO 添加量的增加, 复合膜的水溶性降低。因此, LEO 的加入增强了复合膜整体的抗水能力<sup>[12]</sup>。

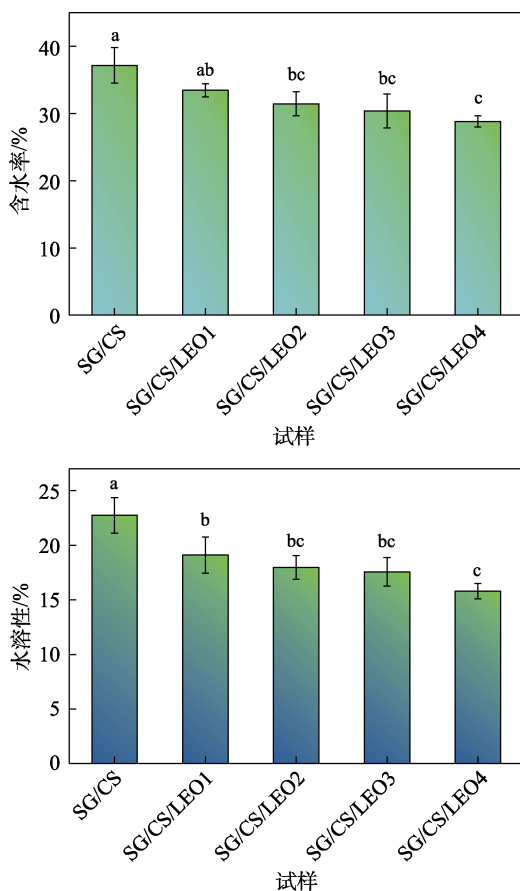


图 8 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的含水率和水溶性  
Fig. 8 Water content and water solubility of SG/CS and SG/CS/LEO antibacterial composite films

## 2.8 抗菌复合膜的透气性能分析

图 9 为 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的水蒸气透过率。如图 9 所示, SG/CS 膜的 WVP 为  $(7.27 \pm 0.98) \times 10^{-11}$  (g·mm)/(m<sup>2</sup>·s·Pa), 不同 LEO 添加量的 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的 WVP 分别为  $(7.29 \pm 1.23) \times 10^{-11}$ 、 $(6.32 \pm 0.62) \times 10^{-11}$ 、 $(5.43 \pm 0.92) \times 10^{-11}$  和  $(5.35 \pm 0.57) \times 10^{-11}$  (g·mm)/(m<sup>2</sup>·s·Pa)。随着 LEO 添加量的增大, SG/CS/LEO 抗菌复合膜的 WVP 呈降低趋势。LEO 添加量为 1.00%的复合膜 WVP 达到  $(5.35 \pm 0.57) \times 10^{-11}$  (g·mm)/(m<sup>2</sup>·s·Pa), 比 SG/CS 膜下降了 26.41%。这可能是由于 LEO 均匀地分散在复合膜中, 形成疏水性的油状凝聚物, 削弱了复合膜中水分子的迁移率。此外, 由于水蒸气迁移是通过膜网络结构中亲水部分发生的, 因此, WVP 的高低也受到膜组分亲水/疏水比的影响<sup>[23]</sup>, 而 LEO 的疏水性影响了复合膜亲水/疏水比的平衡, 从而使复合膜的 WVP 降低。

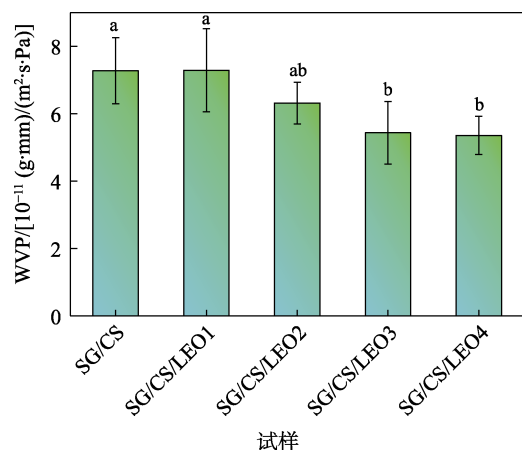


图 9 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的 WVP  
Fig. 9 WVP of SG/CS and SG/CS/LEO antibacterial composite films

## 2.9 抗菌复合膜的抗氧化性分析

图 10 为 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的 DPPH 自由基清除率。清除自由基可有效预防脂质过氧化物氧化和延缓氧化变质, 通常利用 DPPH 自由基清除率来衡量膜抗氧化能力。如图 10 所示, SG/CS 膜的 DPPH 自由基清除率为 3.07%±0.78%, 不同 LEO 添加量的 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的 DPPH 自由基清除率分别为 5.52%±0.78%、5.90%±1.07%、8.85%±0.82%和 10.68%±0.54%。随着 LEO 添加量的增大, SG/CS/LEO 抗菌复合膜的抗氧化性呈增大趋势, LEO 添加量为 1.00%的复合膜 DPPH 自由基清除率达到 10.68%±0.54%, 比 SG/CS 膜提高了 247.88%, 表明在复合膜中添加 LEO 可以提高膜的抗氧化性, LEO 中的芳樟醇、萜品烯-4-醇、石竹烯、桉树脑、2-茨醇等主要成分是其具有抗氧化活性的

主要原因<sup>[25]</sup>。

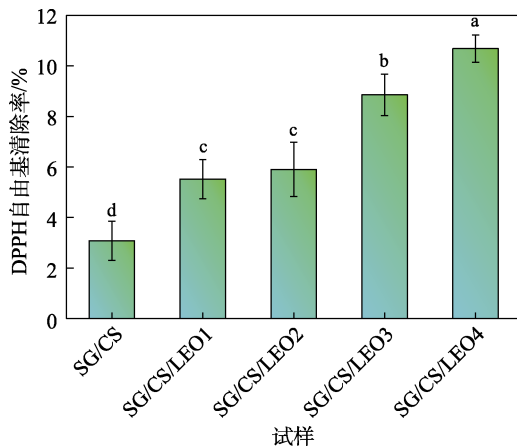


图 10 SG/CS 和 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的抗氧化性  
Fig. 10 Antioxidant properties of SG/CS and SG/CS/LEO antibacterial composite films

### 2.10 抗菌复合膜的抑菌性能分析

精油抑菌作用机制为破坏菌体细胞壁和细胞膜体系，通过破坏干扰细胞内能量代谢过程蛋白质和遗传物质结构，以及干扰菌体内能量代谢过程等来杀灭病菌<sup>[22]</sup>。采用抑菌圈法对制得的抗菌复合膜进行革兰氏阴性菌大肠杆菌及革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌抑菌性能测试，结果见表 4。

表 4 SG/CS/LEO 抗菌复合膜抑菌性能  
Table 4 Antibacterial properties of SG/CS/LEO composite films

试样	<i>E. coli</i> /mm	<i>S. aureus</i> /mm
SG/CS	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>
SG/CS/LEO1	6.49±0.07 <sup>d</sup>	6.47±0.05 <sup>d</sup>
SG/CS/LEO2	6.60±0.05 <sup>c</sup>	6.66±0.06 <sup>c</sup>
SG/CS/LEO3	7.58±0.06 <sup>b</sup>	7.32±0.07 <sup>b</sup>
SG/CS/LEO4	8.17±0.06 <sup>a</sup>	8.03±0.09 <sup>a</sup>

由表 4 可以看出，SG/CS 不具备抑菌效果，SG/CS/LEO 抗菌复合膜由于添加了 LEO 具有一定的抑菌效果，添加 0.25% LEO 的复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径分别为(6.49±0.07)和(6.47±0.05) mm，添加 LEO 后的抗菌复合膜的抑菌性能随着 LEO 添加量的增加而逐渐提高，具有更为显著的抑菌效果，LEO 添加量为 1.00% 的 SG/CS/LEO 抗菌复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径分别达到(8.17±0.06)和(8.03±0.09) mm。

## 3 结论

(1) 以 SG 和 CS 为基膜，LEO 为抗菌剂，通过共混法制备 SG/CS/LEO 抗菌复合膜。FTIR、XRD、

SEM 结果表明，LEO 与 SG 和 CS 基膜较好地复合；TG 结果表明，复合膜具有较好的热稳定性。

(2) 对 SG/CS/LEO 抗菌复合膜的力学、光学、水溶性、阻隔、抗氧化、抑菌性能进行评价。随着 LEO 添加量的增加，复合膜具有良好的力学强度，厚度和拉伸强度无明显变化，断裂伸长率显著增加，LEO 添加量为 1.00% 的复合膜拉伸强度为(26.36±0.45) MPa，断裂伸长率为 66.26%±2.16%；耐水性能和水蒸气阻隔性能显著增强，复合膜含水率和水溶性分别为 28.80%±0.84%和 15.80%±0.70%，水蒸气透过率为(5.35±0.57)×10<sup>-11</sup> (g·mm)/(m<sup>2</sup>·s·Pa)；抗氧化性显著提高，DPPH 自由基清除率达到 10.68%±0.54%；透明度有所下降；同时对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好的抑菌作用。添加 LEO 的抗菌复合膜具有良好的力学性能、光学性能、耐水性能、阻隔性能、抗氧化性能和抑菌性能，对绿色抗菌包装材料制备具有参考意义。

### 参考文献：

- [1] BIAN N Y, YANG X L, ZHANG X L, *et al.* A complex of oxidised chitosan and silver ions grafted to cotton fibres with bacteriostatic properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 262: 117714.
- [2] CUI S (崔升), YUAN M Y (袁美玉), FU J J (付俊杰), *et al.* Research progress of chitosan and its metal particle composite materials for antibacterial application[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(9): 1757-1764, 1778.
- [3] ZHENG Y L (郑云龙), WANG J M (王进美), SUN Z Q (孙正琪), *et al.* Preparation and application of chitosan/gelatin antibacterial microcapsule[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2020, 39(3): 1137-1144.
- [4] LILIANE S F, CAIO M, ANA C, *et al.* Scaled-up production of gelatin-cellulose nanocrystal bionanocomposite films by continuous casting[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 238: 116198.
- [5] YANG X (杨旋), TANG L R (唐丽荣), LIN F C (林凤采), *et al.* Preparation and properties of nanocellulose/chitosan/gelatin composite films[J]. *Biomass Chemical Engineering (生物质化学工程)*, 2018, 52(1): 17-22.
- [6] JIA S P (贾淑平), YAN Z H (燕子红), PAN Y L (潘言亮), *et al.* Preparation and characterization of chitosan-gelatin composite membrane modified by polyphenols from walnut green husk[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(8): 919-924.
- [7] TU Z C (涂宗财), HUANG T (黄涛), WANG H (王辉), *et al.* Comparison on filming properties of three fresh water fish scale gelatins[J]. *Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业)*, 2014, 40(2): 151-154.
- [8] WENG W Y, ZHENG H B, SU W J. Characterization of edible films based on tilapia (*Tilapia zillii*) scale gelatin with different extraction pH[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 41: 19-26.
- [9] YU H (喻弘), LI F C (李发彩), PENG C (彭春), *et al.* Effects of different plates on the properties of fish scale gelatin film[J]. *Food Industry (食品工业)*, 2020, 41(8): 136-139.
- [10] ZHOU W (周伟), HU Y (胡熠), ZHANG J J (张进杰), *et al.* Modification of fish scale gelatin edible films using flavonoids with different hydroxyl structures[J]. *Food Science (食品科学)*, 2018, 39(20): 78-85.
- [11] LI Y L (李岩陇), XIAO F (肖枫), KANG H B (康怀彬). Research progress on fish scale collagen edible film[J]. *Food & Machinery (食品与机械)*, 2021, 37(1): 222-228.
- [12] LI X (李鑫), LI J (李军), ZHANG L (张露), *et al.* Research progress on the modification methods and application of fish gelatin-based



- edible films[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology (中国食品学报), 2021, 21(12): 369-378.
- [13] JIN W G (金文刚), SHANG M J (尚美君), LIU Y (刘洋), *et al.* Effects of tannin acid and rutin on gelling characteristics of chum salmon skin gelatin[J]. Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业), 2022, 48(3): 123-129.
- [14] YU S C (于淑池), LAI Z H (赖卓慧). Study on extraction technology and properties of gelatin from golden pompano bones[J]. Food Research and Development (食品研究与开发), 2020, 41(3): 159-165.
- [15] ZHANG J L (张金丽), CHEN Z H (陈子和), CHEN Y T (陈燕婷), *et al.* Preparation and properties of nanoparticles modified fish scale gelatin-agar composite films silver[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(12): 2496-2503, 2509.
- [16] FU B F, MEI S S, SU X J, *et al.* Integrating waste fish scale-derived gelatin and chitosan into edible nanocomposite film for perishable fruits[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 191: 1164-1174.
- [17] YAO L (姚磊). Effect of edible fish-scale gelatin films with the addition of rosemary extracts and phytic acid on the preservation of crucian carp (*Carassius carassius*)[J]. China Food Additives (中国食品添加剂), 2019, 30(7): 180-186.
- [18] ZHANG J L (张金丽), CHEN Z H (陈子和), CHEN Y T (陈燕婷), *et al.* Effect of fish scale gelatin-agar composite film incorporated with silver nanoparticles on preservation quality of loquat fruits[J]. Journal of Jimei University (Natural Science) (集美大学学报: 自然科学版), 2020, 25(6): 411-419.
- [19] SHAN M Y (单梦圆), SONG L L (宋琳璐), HU Q J (胡奇杰), *et al.* Effect of fish scale gelatin-based films on the preservation of fresh tuna meat[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences (核农学报), 2019, 33(6): 1137-1145.
- [20] LI Z J (李占君), ZHANG Z H (张志环), ZHANG H L (张厚良), *et al.* Study on extraction process of essential oil from *perilla frutescens* and its fatty acid composition[J]. Forest Engineering (森林工程), 2019, 35(1): 36-41.
- [21] LI X (李鑫), TU Z C (涂宗财), SHA X M (沙小梅), *et al.* Effects of adding different essential oils on antimicrobial activity and physical properties of fish gelatin composite films[J]. Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业), 2020, 46(20): 33-39.
- [22] WANG M R (王梦如), QIAO H Y (乔海颜), KE M Y (柯梦雨), *et al.* The antibacterial effect of plant-originated essential oils on food preservation and its application on packaging[J]. Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2022, 43(7): 439-444.
- [23] SONG L L (宋琳璐), SHAN M Y (单梦圆), TAGN Y (唐艳), *et al.* Study on the function of orange essential oil in optimizing fish scale gelatin films[J]. Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2018, 39(11): 240-247.
- [24] SHAO D X (邵东旭), WANG H (王卉), PEI Z S (裴志胜), *et al.* Tilapia preservation by composite antibacterial film with fish-scale collagen[J]. Packaging Engineering (包装工程), 2016, 37(23): 73-77.
- [25] CHEN P (陈萍), LIU B (刘兵), FU J H (符继红). Study on the composition-activity relationship of the antioxidant active component in essential oil of *lavandula angustifolia* from Xinjiang[J]. China Pharmacy (中国药房), 2021, 32(12): 1460-1465.
- [26] HAN X P (韩翔鹏), HE M S (何美珊), WU J S (吴金松). The elimination effects of lavender essential oil on *Vibrio parahaemolyticus* biofilms developed at different temperatures[J]. Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业), DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.029601.
- [27] ZHANG Y B (张贇彬), WANG J W (王景文), LI Y X (李月霞), *et al.* Improvement of physical and mechanical properties of chitosan-based food packaging films by incorporating lavender essential oil[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(2): 286-292.
- [28] CHENG Y Q (程宇勤), QI Z X (齐子修), MA C (马成), *et al.* Properties of functional fish skin gelatin composite film[J]. China Food Additives (中国食品添加剂), 2021, (10): 59-66.
- [29] LI Y H (李宜航), TANG W L (唐文力). Study on optimal conditions for extracting fish scale gelatin by hot water method[J]. Guangzhou Chemical Industry (广州化工), 2021, 49(11): 67-69.
- [30] YANG P P (杨萍萍), GUO S Q (郭思琪), HOU W F (侯温甫), *et al.* Antibacterial of  $\epsilon$ -poly-L-lysine/polyvinyl alcohol composite film and its preservation effect on fresh duck meat[J]. Modern Food Science and Technology (现代食品科技), 2020, 36(3): 113-119, 98.

(上接第 2224 页)

- [59] XU Y, YAN Y, HE T, *et al.* Supercritical CO<sub>2</sub>-assisted synthesis of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/vertically-aligned carbon nanotube arrays hybrid as a bifunctional electrocatalyst for efficient overall water splitting[J]. Carbon, 2019, 145: 201-208.
- [60] GENG B, YAN F, LIU L N, *et al.* Ni/MoC heteronanoparticles encapsulated within nitrogen-doped carbon nanotube arrays as highly efficient self-supported electrodes for overall water splitting[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 406: 126815.
- [61] ZHANG M Y, HU A P, ZHENG L, *et al.* Synergistic effect of three-dimensional cobalt diselenide/carbon nanotube arrays composites for enhanced hydrogen evolution reaction[J]. Electrochimica Acta, 2018, 285: 254-261.
- [62] YANG L J, LI H, YU Y, *et al.* Assembled 3D MOF on 2D nanosheets for self-boosting catalytic synthesis of N-doped carbon nanotube encapsulated metallic Co electrocatalysts for overall water splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 271: 118939.
- [63] REN S S, DUAN X D, GE F Y, *et al.* Trimetal-based N-doped carbon nanotubes arrays on Ni foams as self-supported electrodes for hydrogen/oxygen evolution reactions and water splitting[J]. Journal of Power Sources, 2020, 480: 228866.
- [64] GUO M R, QAYUM A, DONG S, *et al.* *In situ* conversion of metal (Ni, Co or Fe) foams into metal sulfide (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> or FeS) foams with surface grown N-doped carbon nanotube arrays as efficient superaerophobic electrocatalysts for overall water splitting[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(18): 9239-9247.
- [65] BIAN J L, SONG Z Y, ZHANG Y Z, *et al.* NiCoP nanopapods embedded in carbon nanotubes arrays as bifunctional catalysts for efficient overall water splitting[J]. Materials Today Nano, 2019, 8: 100053.
- [66] LIU B Y, ZHANG T, HAN X B, *et al.* Atomically dispersed Ni (I) on alloy-capsulated nitrogen-doped carbon nanotube array for high-performance electrochemical CO<sub>2</sub> reduction reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59: 12055-12061.
- [67] YANG Y, LI M X, ZHU Z W. A novel electrochemical sensor based on carbon nanotubes array for selective detection of dopamine or uric acid[J]. Talanta, 2019, 201: 295-300.
- [68] ZHU H, CHANG F X, ZHU Z W. The fabrication of carbon nanotubes array-based electrochemical chiral sensor by electrosynthesis[J]. Talanta, 2017, 166: 70-74.
- [69] LI X, HUANG W, YAO G, *et al.* Highly sensitive flexible tactile sensors based on microstructured multiwall carbon nanotube arrays[J]. Scripta Materialia, 2017, 129: 61-64.
- [70] ZHOU S H, XU H B, LIU J Y, *et al.* Simplified synthesis of N-doped carbon nanotube arrayed mesoporous carbon for electrochemical detection of amitrole[J]. Chemical Physics, 2021, 542: 111074.
- [71] YANG M Q, WANG H, LIU P, *et al.* A 3D electrochemical biosensor based on super-aligned carbon nanotube array for point-of-care uric acid monitoring[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2021, 179: 113082.
- [72] ZHANG Y, XIAO J, SUN Y M, *et al.* Flexible nanohybrid microelectrode based on carbon fiber wrapped by gold nanoparticles decorated nitrogen doped carbon nanotube arrays: *In situ* electrochemical detection in live cancer cells[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2018, 100: 453-461.