

综述

明胶基薄膜的制备方法及其在食品包装中的应用研究进展

张跃宏^{1,2,3}, 代浪浪^{1,3}, 杨晨^{1,3}, 魏滨^{1,3}, 祁京京^{1,3}, 吕斌^{1,3}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 天津大学 化工学院, 天津 300072; 3. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 明胶基薄膜具有优异的机械性能、阻隔性能、抗氧化和抗菌活性等特性, 已广泛应用于食品包装中。该文概述了明胶的特性, 总结了明胶基薄膜的制备方法, 包括溶液浇铸法、熔融挤出法、涂膜法和静电纺丝法; 阐述了不同增塑剂对明胶基薄膜性能的影响, 并综述了明胶基复合薄膜的研究进展, 涵盖明胶与糖类化合物、酚类化合物、蛋白质和纳米材料等复合体系, 探讨了明胶基复合薄膜在果蔬保鲜、肉类保鲜和其他食品包装中的应用。对明胶基复合薄膜在食品包装领域的发展进行了展望, 期望为绿色化、高性能化、多功能性明胶基食品包装薄膜的开发利用提供参考。

关键词: 明胶; 生物质; 复合薄膜; 食品包装; 力学性能

中图分类号: TB33; TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 12-2603-13

Research progress on preparation method and application in food packaging of gelatin-based composite films

ZHANG Yuehong^{1,2,3}, DAI Langlang^{1,3}, YANG Chen^{1,3}, WEI Bin^{1,3}, QI Jingjing^{1,3}, LYU Bin^{1,3}

(1. College of Bioresources Chemical & Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 3. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Gelatin-based composite films have been widely used in food packaging due to their excellent mechanical properties, barrier properties, antioxidant and antimicrobial activities. In this review, the properties and advantages of gelatin were summarized. The preparation methods, including solution casting, melt extrusion, film coating and electrostatic spinning, of gelatin-based composite films were described, and the effect of different plasticizers on gelatin-based film was analyzed. The research process on gelatin-based composite films was then reviewed, including the composite systems of gelatin with carbohydrates, phenolic compounds, proteins and nanomaterials, while the application of gelatin-based films in fruit and vegetable preservation, meat preservation and other food products was discussed. Finally, a brief outlook on the development of gelatin-based composite films in the field of food packaging was given to provide reference for the development and utilization of green, high performance and multi-functional gelatin-based films.

Key words: gelatin; biomass; composite films; food packaging; mechanical properties

食品包装是用于保护食品在流通、储存过程中免受各种环境因素, 如氧气^[1]、微生物^[2]、紫外线^[3]等造成的污染, 确保食品安全的重要保障。同时, 作为食品商品的重要组成部分, 食品包装不仅能延

长食品保质期, 减少食品浪费, 而且能够借助精美的包装提高商品的吸引力^[4]。传统的食品包装主要是以聚乙烯和聚丙烯为代表的石油基塑料制成, 由于其廉价和耐用等优势, 在食品包装中得到广泛的

收稿日期: 2023-11-22; 定用日期: 2024-03-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231001

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51903144); 陕西省创新能力支撑计划项目 (2021TD-16)

作者简介: 张跃宏 (1987—), 男, 副教授, E-mail: yuehong.zhang@sust.edu.cn。

应用^[5]。据统计,全世界每年约有 40%的塑料用于包装行业^[6],其中以塑料薄膜为主要的形式。然而,这些塑料薄膜的制备原料主要来源于不可再生的石化资源,并且废弃后难以在短期内实现生物降解,通常需要数百甚至数千年才能完全生物降解,造成严重的白色污染^[7]。

随着可持续发展和“双碳”战略的推进,资源循环利用与绿色环保理念深入人心,利用生物质资源制备可生物降解的食品包装薄膜材料引起了人们的广泛关注^[8]。生物质基薄膜材料具有原料可再生、可生物降解等优点,是替代石油基塑料薄膜的理想材料^[9]。

明胶^[10]、淀粉^[11]、壳聚糖^[12]、纤维素^[13]等资源已被作为原料,开发出一系列生物质基食品包装薄

膜材料。其中,明胶因优异的成膜性和生物降解性等特点,被视为理想的食品包装材料^[14]。然而,纯明胶薄膜在力学性能、气体阻隔性和耐水性等方面还存在一定的局限性,限制了其在食品包装中的应用。因此,通过与其他物质复合来改善明胶基薄膜的综合性能受到关注。本文拟综述明胶基复合薄膜作为食品包装材料的最新研究进展,如图 1 所示。首先概述明胶的特性;总结明胶基薄膜的制备方法;并重点介绍明胶基薄膜增塑剂以及明胶基复合薄膜的研究现状,探讨明胶与不同材料之间的复合效果;综述明胶基复合薄膜在食品包装领域的应用进展;最后,展望明胶基复合薄膜在食品包装领域的发展方向。

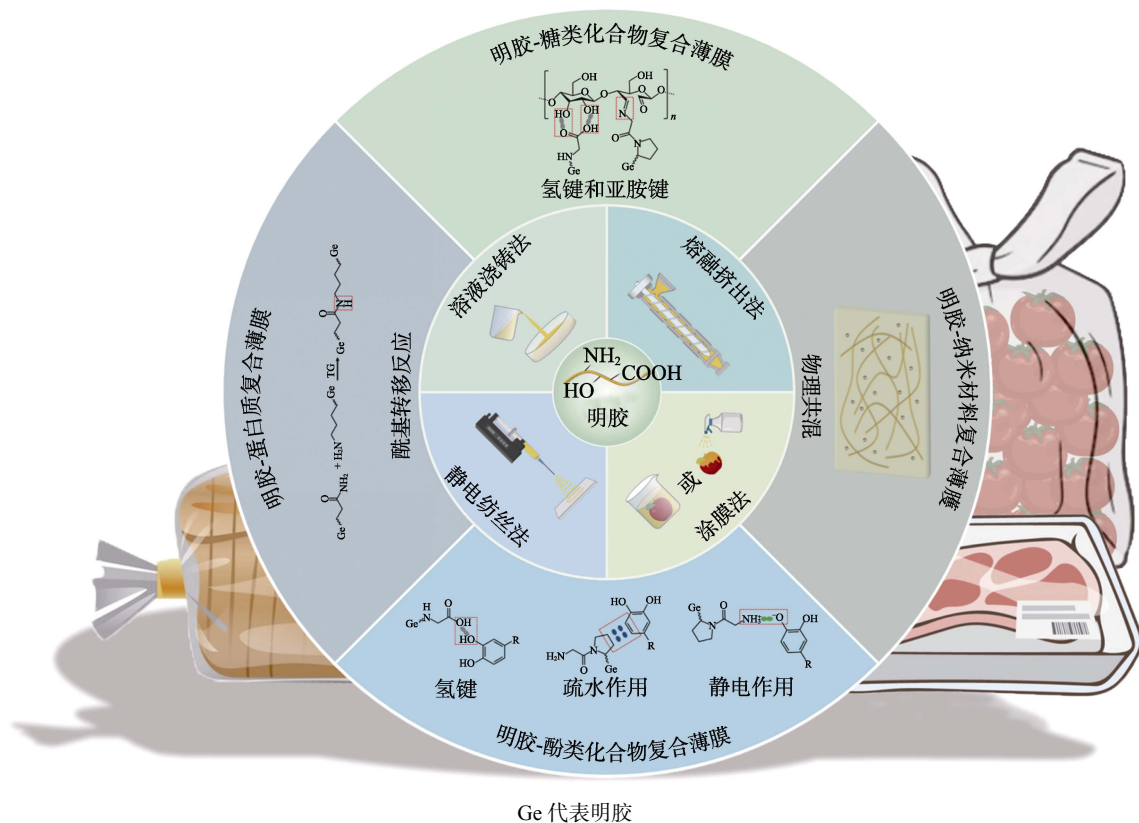


图 1 明胶基食品包装薄膜的制备方法、研究进展及应用

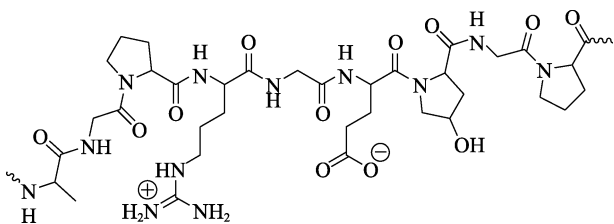
Fig. 1 Preparation method, research progress and application of gelatin-based food packaging film

1 明胶的特性

明胶是由胶原蛋白部分水解得到的一类蛋白质。通常从猪、牛等哺乳动物的皮肤、骨骼、肌腱和韧带中提取获得。据统计,来源于猪皮的明胶约占 46.0%,来源于牛皮的明胶约占 29.4%,来源于猪骨和牛骨的明胶约占 23.1%^[15]。明胶的原料和提取方法对其物理和化学性质有极大的影响^[16]。对于不同来源的明胶,其凝胶强度一般为 30~300 Bloom g^[17],凝胶强度对明胶复合薄膜的机械性能、水溶性、水

蒸气透过率等性能影响较大^[18]。根据明胶的提取方法,可将明胶分为 A 型和 B 型。A 型明胶是通过酸提取获得,等电点约为 5;B 型明胶则是通过碱提取生产,等电点约为 9。A 型明胶具有更好的降解性,而 B 型明胶具有更高的交联度^[19]。

明胶是由不同相对分子量(简称分子量)的多肽链组成的混合物,这些肽链分别是 α -链(80~125 kDa)、 β -链(160~250 kDa)和由氢键稳定的 γ -链(240~375 kDa)^[20]。明胶主要是由甘氨酸、脯氨酸和羟脯氨酸等氨基酸构成,其化学结构式如下所示:



此外, 明胶中存在芳香族氨基酸, 可赋予明胶材料一定的紫外屏蔽能力。明胶具有水溶性、起泡性和乳化性等特性, 是极受欢迎的天然高分子材料, 在医药^[21]、食品^[22]、包装^[23]等领域得到广泛的应用。

在食品包装领域, 明胶凭借优异的成膜性、可生物降解性等成为研究热点^[24]。然而, 纯明胶薄膜也存在一定的局限性, 例如: 亲水性较强、耐水性较差、机械性能不理想、气体阻隔性差等, 这在一定程度上限制了其应用^[25]。因此, 有必要对纯明胶薄膜进行改性, 以制备符合应用需求的明胶基复合薄膜材料^[26]。

2 明胶基薄膜的制备方法

明胶基薄膜常用的制备方法有 4 种, 如图 2 所示。

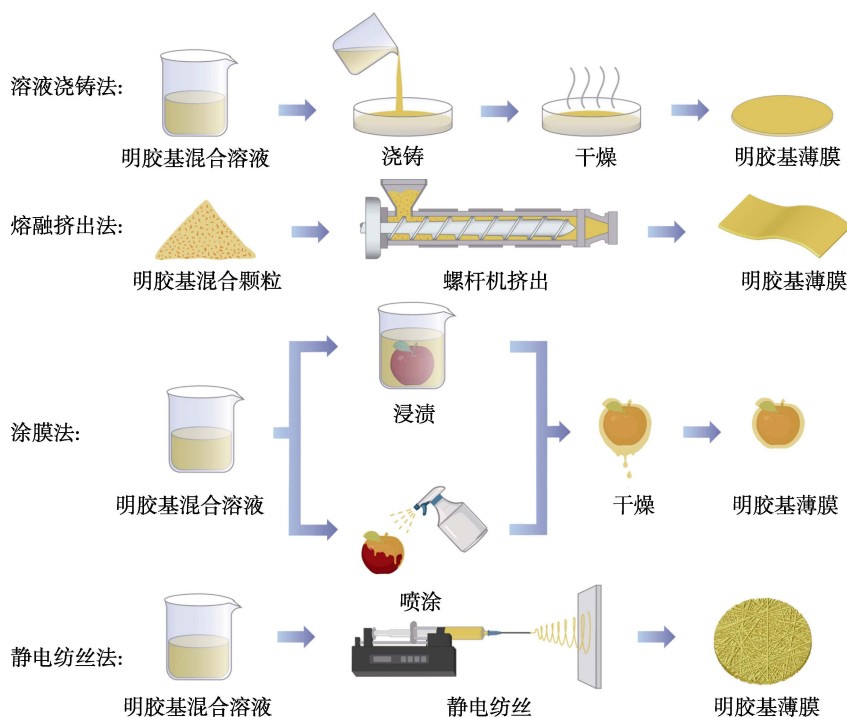


图 2 明胶基薄膜的制备方法

Fig. 2 Preparation method of gelatin-based film

2.1 溶液浇铸法

溶液浇铸法, 又称为流延成膜法, 是制备明胶基薄膜最常用的一种方法。该法是将明胶溶解并和其他助剂混合, 得到明胶基混合溶液, 然后将其浇铸在模具内, 待溶剂挥发后, 即可得到明胶基薄膜^[27]。这种方法可分为 3 个步骤: (1) 溶液配制: 将明胶溶解于溶剂(通常为水)中, 加入适当的功能性助剂(如增塑剂、交联剂等)混合, 搅拌均匀后除去不溶性颗粒和气泡, 得到明胶基混合溶液; (2) 流延成膜: 将明胶基混合溶液浇铸在聚四氟乙烯或玻璃等模具上, 使成膜液均匀覆盖在模具表面, 并控制薄膜的厚度和尺寸; (3) 溶剂挥发: 在一定温度下使溶剂挥发, 然后将薄膜从模具表面剥离, 即得到明胶基薄膜材料^[28-29]。

GANESON 等^[30]采用溶液浇铸法制备了肉桂油改性的明胶基薄膜。将明胶、增塑剂甘油和预混合

的抗菌剂肉桂油/表面活性剂经混合、加热、均质处理, 然后浇铸在聚四氟乙烯模具中, 干燥后得到肉桂油改性的明胶基薄膜, 其断裂伸长率为 108%, 熔融温度为 239.41 °C, 自由基清除率约为 17%, 将其应用于苹果包装中, 可将苹果的保质期延长 12 d。WU 等^[31]同样采用溶液浇铸法制备了明胶基薄膜, 并将其用于草鱼的包装。将明胶溶解后与甘油、磺丁基醚- β -环糊精包含的抗菌剂肉桂醛混合均匀, 然后倒入玻璃模具中干燥 2 d, 得到明胶基薄膜。这种薄膜可有效地抑制草鱼中微生物的生长和繁殖。

溶液浇铸法操作简单、所需条件温和、制备出的薄膜厚度可控, 且具有良好的均匀性。但是成膜过程中, 溶剂挥发较慢, 因此成膜时间较长。对于一些特殊溶剂, 在挥发过程中还需要进行回收处理。另外, 薄膜剥离比较困难, 通常需使用脱模剂。

2.2 熔融挤出法

熔融挤出法也是明胶基薄膜常用的制备方法,可分为 5 个步骤:(1)原料准备:按照一定的配比准备好明胶和其他助剂;(2)进料与熔融:将原料加入到螺杆挤出机的进料口。在进料区域,依赖螺杆的旋转推动作用,聚合物原料逐渐熔化。在熔融区域,原料经过加热和搅拌,完全熔化成可流动的黏性熔体;(3)挤出与形成:熔融的聚合物从熔融区域被螺杆推动至模具或喷嘴的出料端,产品的形状由模具或喷嘴的形状决定。在这个过程中,熔融的聚合物受到一定的压力和剪切力,保持稳定的流动性;(4)冷却与固化:挤出头出料后,聚合物进入冷却区域,通过水或空气等冷却介质进行快速冷却。在冷却过程中,聚合物逐渐固化,保持所需的形状和尺寸;(5)切割与收集:冷却固化后的产品被切割成所需的长度并被收集^[32]。薄膜挤出成型过程中,混合物料组成、增塑剂用量、进料中水分含量、模具直径和压力、筒体温度和螺杆速度等参数,都会影响产品的最终性能^[33]。

WU 等^[34]将明胶和马铃薯淀粉按一定的比例混合,以白藜芦醇为交联剂、甘油为增塑剂,在室温下混合均匀,然后通过双螺杆挤出机挤出成型,最后用板式硫化机热压成膜。这种薄膜具有良好的抗氧化性能,适用于包装易被氧化的食用油等产品。ZHENG 等^[35]将蜂蜡、甘油、吐温 80 溶解于水中,制备了蜂蜡乳液,然后将该乳液与鱼明胶和交联剂谷氨酰胺转氨酶混合均匀,并在 45 °C 下交联备用。将样品通过双螺杆挤出机挤出造粒,再送入单螺杆挤出机,在熔融后经过冷却辊淬火,并通过转移辊运输,最终得到连续的薄膜。

熔融挤出法还可通过共挤制备多层膜,其中不同的聚合物在单独的螺杆中挤出,形成各自的聚合物层,从而实现了多种不同性质的聚合物组合,得到更具功能性的薄膜^[36]。熔融挤出法具有突出的混合能力及可连续、高效、低成本和高度灵活操作的优点,因此适用于大规模生产,在塑料薄膜加工领域得到广泛的应用^[37]。

2.3 涂膜法

涂膜法是将成膜成分和其他添加助剂制成成膜液,通过浸渍或喷涂形成薄膜的方法。待水分蒸发后,会在食品表面形成致密的薄膜,起到隔绝 O₂、H₂O 和 CO₂ 的作用,从而减少微生物引起的食品变质^[38]。明胶已广泛用作可食用包装薄膜的成膜成分,如用于水果、蔬菜和肉类食品的保鲜^[39-40]。

ZHANG 等^[41]探讨了明胶/羧甲基壳聚糖可食用薄膜与交联剂氯化钙和/或抗氧化剂抗坏血酸复合

对樱桃的保鲜效果。首先,将明胶和羧甲基壳聚糖溶解后加入增塑剂甘油和表面活性剂吐温 20,并通过离心将上层清液分离出来。然后,将氯化钙和/或抗坏血酸加入上述溶液中混合均匀,制得可食用成膜液。将樱桃置于成膜液中浸泡约 2 min 后,经干燥处理形成薄膜。在 33 d 的储存期内,这种薄膜的存在显著降低了樱桃的腐烂率、失重率、果蒂干枯发生率等指标,保证了樱桃的品质。MEZHOUDI 等^[42]利用鱼皮中提取的明胶研发了一种可食用薄膜用于鱼的保鲜。首先,将从鱼皮中提取的明胶溶解后,加入辣木提取物混合均匀,制得成膜液;然后对鱼片进行喷涂处理,并将其置于 4 °C 下储存 6 d。通过感官评价处理后的鱼片在气味、颜色等方面均优于未经处理的鱼片。

涂膜法具有操作简单、成本低廉的优点。通过浸渍可在多种复杂形状的表面形成厚度均匀的薄膜,但需要将食品浸入成膜液中,因此,相比于喷涂法,需要使用更多的成膜液。而喷涂对成膜液的固含量、黏度等要求较高,固含量和黏度过低,成膜液不易附着在食品表面,固含量和黏度过高,成膜液会堵塞喷嘴,不易喷出^[43]。

2.4 静电纺丝法

静电纺丝法是一种利用静电场力来制备超细纤维的方法。该法主要是利用聚合物溶液或者熔体制备微纤维和纳米纤维膜^[44]。在静电纺丝过程中,明胶溶液通过注射器的喷头喷出,在外部电场作用下,形成泰勒锥的射流,并在不同的收集装置上形成明胶纳米纤维^[45]。

明胶基电纺纤维因其亲水性强、力学性能差等在食品包装领域的应用受到一定的限制。为了克服这些缺点, MAROUFI 等^[46]采用氧化黄原胶作为交联剂来改善明胶基纳米纤维的性能。将纺丝溶液装入注射器中,在环境温度和 50% 的相对湿度下,使用 16 kV 的电压和 1 mL/h 的喷射流速,通过静电纺丝法制备明胶基薄膜,然后将得到的纤维收集在覆盖有铝箔的旋转滚筒上得到薄膜。结果表明,添加氧化黄原胶可以减小纤维直径,降低水蒸气渗透性和水溶性,并使纤维的拉伸应力增加 10 倍。此外,还使用蜂胶来提高明胶基纳米纤维的性能,含有蜂胶的纳米纤维表现出抗氧化性和抗菌特性,可用作活性食品包装材料的基质。YUAN 等^[47]也采用静电纺丝制备了一种玉米醇溶蛋白/明胶纳米复合纤维膜,研究了该复合纳米纤维膜在樱桃包装中的保鲜效果,其中 ZnO 纳米颗粒为抗菌剂,原花青素和没食子酸为抗氧化剂。采用内径为 0.6 mm、长 13 mm 的不锈钢针喷嘴,以 1 mL/h 的流速喷射配制好

的静电纺丝溶液, 施加 19 kV 的电压, 最终得到厚度为 40~50 μm 的薄膜。结果表明, ZnO 纳米颗粒的添加使得薄膜对灰葡萄球菌表现出良好的抑制效果, 而原花青素和没食子酸使薄膜的抗氧化活性分别提高了 5 和 9 倍。该薄膜应用于樱桃包装, 可显著降低乙烯的释放峰值, 减少樱桃的失重和硬度损失。

采用静电纺丝法制备的明胶基薄膜具有高度纤维化、纳米级纤维直径、较大的比表面积、高孔隙率和很强的负载能力, 能够有效地封装抗氧化剂和抗菌剂, 赋予明胶基薄膜多样化的功能性^[48-49]。然而, 这种方法的成本高, 需要使用特定设备, 且工艺较为复杂, 需要控制电场强度、喷丝距离等参数。

总之, 溶液浇铸法和涂膜法对设备的要求较低、操作简单, 但在成膜后溶剂挥发需要较长的时间。而熔融挤出法和静电纺丝法需要特定的设备, 且工艺复杂, 但制备出的薄膜更具功能性。目前, 涂膜法和熔融挤出法制备薄膜已经实现工业化, 而溶液浇铸法和静电纺丝法由于效率低、设备昂贵等因素, 尚停留在实验室研究阶段。

3 明胶基薄膜增塑剂的研究现状

为适应不同的应用场景, 薄膜通常需要具备柔韧性、延展性等特性。然而, 纯明胶薄膜中明胶分子链之间会形成氢键、范德华力、静电吸引等相互作用; 此外, 成膜后, 部分明胶分子链形成类胶原三螺旋结构^[50]。这种相互作用和特殊的空间结构使得明胶基薄膜表现出较高的脆性, 严重限制了明胶基薄膜的应用, 因此, 有必要向薄膜中引入增塑剂来提高其柔韧性和延展性等。

增塑剂分子的极性会对增塑效果产生影响。明胶分子中含有大量的极性基团, 而且是以水为溶剂, 为了实现良好的相容性, 明胶基薄膜通常使用易溶于水的极性增塑剂。其中, 最常用的是小分子多元醇, 如甘油、乙二醇、山梨糖醇、甘露醇等^[51]。这类小分子多元醇与明胶分子链上的极性基团之间形成氢键的能力要比明胶自身分子链之间形成氢键的能力更强, 因此, 很容易削弱明胶分子链间的相互作用。

RIVERO 等^[52]研究发现, 甘油含量(基于明胶干重)从 0 增加到 100%时, 薄膜的断裂伸长率从 0 增加到 190%, 拉伸强度从约 59 MPa 降低到约 4 MPa, 玻璃化转变温度从 138 $^{\circ}\text{C}$ 降至 22 $^{\circ}\text{C}$, 这充分证明了甘油对明胶基薄膜有显著的增塑效果。CAO 等^[53]研究了不同的增塑剂(低聚糖、有机酸、聚乙二醇、小分子多元醇)对明胶薄膜性

能的影响, 当每克明胶加入 0.2 g 的增塑剂时, 聚乙二醇(分子量为 300)增塑明胶基薄膜具有最高的断裂伸长率, 达到 5.85%, 乙二醇增塑明胶基薄膜具有最高的水蒸气透过率, 为 $2.314 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$, 三甘醇增塑明胶基薄膜具有最高的含水量, 为 19.23%。

甘油作为最常用的明胶基薄膜增塑剂, 由于其小分子的特性, 易从薄膜中迁移, 导致薄膜的长效柔软性变差。AGUSTINELLI 等^[54]利用基于菲克第二定律的近似数学模型, 研究了甘油在大豆浓缩蛋白膜中的特异性迁移。研究发现, 甘油的迁移浓度随着温度的升高而增加, 且随着时间的推移而增加, 浸入水中 3 d 后, 其释放浓度趋于平缓。然而, 关于甘油或其他增塑剂在明胶基薄膜中的迁移动力学研究鲜有报道。相比于抑制甘油迁移, 更倾向于寻找低迁移性的增塑剂来替代甘油。

脂肪酸可作为替代甘油的增塑剂^[55]。脂肪酸中的羧基可与明胶中的极性基团形成氢键, 削弱了明胶自身的分子间作用力; 另一端脂肪长链具有良好的润滑性, 可在明胶中形成润滑层, 减少分子间的摩擦力, 增强分子链的分散性和流动性, 使明胶薄膜更加柔软和可塑。而且, 脂肪酸的分子量比甘油更大, 不易从薄膜中迁移。LIMPISOPHON 等^[56]研究了硬脂酸和油酸对明胶的增塑作用。在添加相同浓度的脂肪酸时, 硬脂酸对薄膜的水蒸气透过率降低更显著, 最低为 $7 \times 10^{-9} \text{ g}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 。而油酸对薄膜的增塑作用更显著, 当油酸添加量为 100%时, 薄膜的断裂伸长率从 81% 提高到 257%。THEERAWITAYAART 等^[57]将氧化亚油酸直接添加或通过共价交联接枝在明胶分子链上, 发现 2 种添加方式均可以提高薄膜的水蒸气阻隔性和柔韧性, 但会降低热稳定性。接枝氧化亚油酸法能更有效地改善薄膜的水蒸气阻隔性, 直接添加法对柔韧性的增加更明显。

脂肪酸虽然对明胶基薄膜具有增塑作用, 但添加量较少时, 难以获得理想的增塑效果, 而添加量过多时, 易出现相分离, 导致薄膜的抗拉强度和透明度等降低, 也不是最理想的增塑剂^[58]。LI 等^[59]利用 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)和丙二醇, 合成了一种含氨基的超支化聚硅氧烷, 分别将该超支化聚硅氧烷和甘油作为大豆蛋白薄膜的增塑剂进行性能评价。结果表明, 添加占大豆蛋白干重 50%的甘油增塑的薄膜断裂伸长率约为 190%, 而仅添加占大豆蛋白干重 30%的超支化聚硅氧烷, 薄膜的断裂伸长率就提升至 170%。CHANG 等^[60]也合成了一种水溶性的超支化聚酯作为大豆蛋

白薄膜的增塑剂,最高可将其断裂伸长率提升至约 165%。这种超支化聚合物具有密集的枝状结构、大量可调控的端基、低密度的链缠结、高柔韧性、高溶解度等特点。丰富可调控的末端基团可以提高反应性,增强与材料的相互作用,密集且柔软的枝状结构可以形成更多的自由体积,削弱材料内部的分子间作用力^[61]。因此,超支化聚合物作为兼具高延展性和耐迁移性的增塑剂,具有很大的潜力。目前,关于超支化聚合物作为明胶薄膜增塑剂的研究鲜有报道,探究不同超支化聚合物在明胶薄膜中的增塑作用,可能会成为明胶基薄膜增塑剂的发展方向之一。

4 明胶基复合薄膜的研究现状

明胶由于其优异的成膜性和可生物降解性等特点,成为薄膜材料领域备受关注的研究对象。然而,明胶中含有丰富的极性亲水基团,如羟基、羧基和氨基,导致纯明胶薄膜的耐水性不佳。此外,明胶基薄膜具有较低的分子量和有限的交联度,导致纯明胶薄膜的机械性能无法满足实际的应用要求,这些问题制约了明胶在食品包装领域的应用。为解决上述问题,可采用多种方法对明胶基薄膜进行改性,如使用多糖^[62]、蛋白质^[63]、多酚^[64]、纳米材料^[65]等与明胶进行复合。这种复合改性不仅可以保留纯明胶薄膜的可生物降解性,还能提高其耐水性和机械性能,并赋予薄膜更多的功能性,从而拓展其在食品包装领域的应用范围。

4.1 明胶-糖类化合物复合薄膜

糖类化合物(简称糖)是以碳水化合物为基础单元的有机化合物,包括单糖、双糖、多糖等。其中,单糖如葡萄糖、果糖等是构成糖类化合物的基本单元;双糖如蔗糖、乳糖等是由 2 个单糖通过糖苷键连接而成;多糖如淀粉、纤维素等是由多个单糖分子通过糖苷键连接而成。糖具有生物降解性、生物相容性和无毒等优点,因此在食品包装中得到了广泛的应用。糖中含有丰富的羟基,有利于形成氢键。将糖和明胶共混时,通过增强 2 种物质之间的相互作用(包括共价交联作用、氢键结合和范德华力等)可以改善复合薄膜的性能^[66]。

含有游离醛基或酮基的单糖和含有游离醛基的双糖可以和明胶分子中游离的氨基发生席夫碱或美拉德反应,从而形成牢固的三维交联网状结构,改善复合薄膜的综合性能^[67]。MOUSAZADEH 等^[68]使用氧化蔗糖作为交联剂来增强明胶基薄膜的综合性能,其交联机理示意图如图 3 所示(图中圆圈代表氧化锌纳米颗粒)。并考察了氧化蔗糖用量对薄膜

的溶解度、水蒸气透过率、透明度等的影响。结果表明,氧化蔗糖中的醛基可以与明胶的氨基反应形成氨基糖苷,氨基糖苷可以与明胶的其他氨基连接形成交联网络结构;这些氨基糖苷与明胶羟基作用也会形成缩醛键。因此,随着氧化蔗糖含量从 0 增加到 12.8%,薄膜的溶解度从 100%减小到 25%,水蒸气透过率从 $9.2 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 下降到 $6.3 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,浊度从 3.90 降至 2.24。

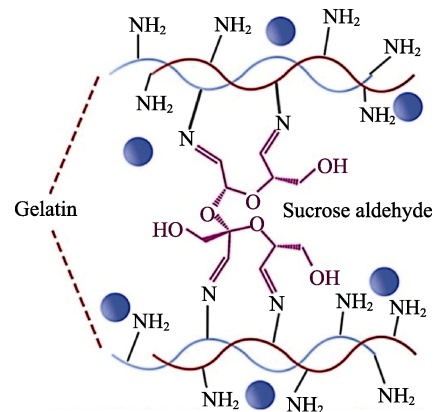
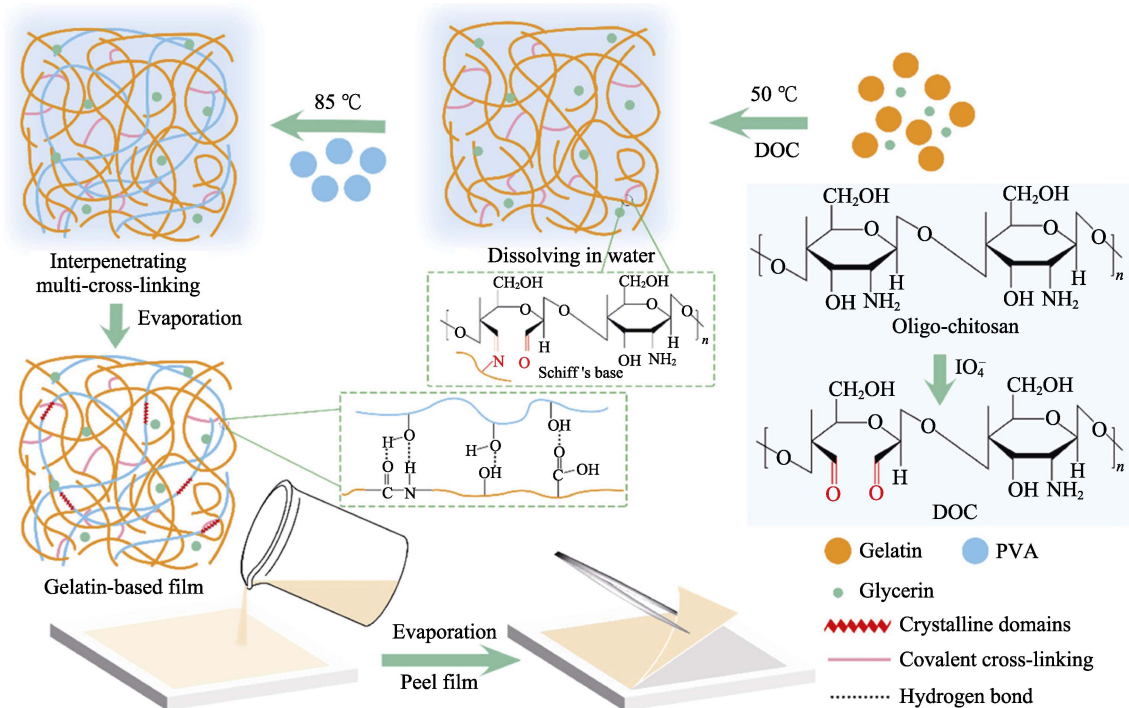


图 3 氧化蔗糖交联明胶基薄膜的机理示意图^[68]
Fig. 3 Mechanism diagram of oxidized sucrose crosslinked gelatin-based film^[68]

与单糖和双糖相比,多糖具有更大的空间位阻作用和较弱的还原性,难以直接与明胶发生化学交联反应^[69]。因此,需要对多糖进行改性,将多糖的糖苷元上 C-2、C-3 位置上的羟基氧化为醛基,得到具有反应性的改性多糖,如双醛淀粉、双醛壳聚糖等^[70]。通过醛基和明胶中的氨基发生席夫碱反应构建交联网络,可以增强明胶-多糖复合薄膜的综合性能^[71-72]。CHEN 等^[73]利用明胶和双醛壳聚糖发生席夫碱反应形成共价交联网络,然后引入聚乙烯醇(PVA)作为第二网络,通过其结晶域交联,使 2 个网络互相交织,如图 4 所示。这种复合薄膜包含氢键、共价键和结晶域的多重作用,因而展现出最高 37.87 MPa 的抗拉强度、566.21 MPa 的杨氏模量和 $56.67 \text{ kJ}/\text{m}^2$ 撕裂能,且具有良好的透光性,薄膜的水蒸气透过率降低至 $3.35 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、溶胀率从 636.55%降低至 253.47%。

糖在温和条件下便可与明胶形成氢键和发生席夫碱反应。目前,糖主要用来与明胶复合以提高薄膜的力学性能,虽然致密的交联网络也能一定程度地降低水蒸气透过率和耐水性等,但体系中仍存在大量的亲水基团,导致复合薄膜的耐水性差。因此,有必要引入疏水基团或将体系中的亲水基通过反应而被消耗掉,进一步改善复合薄膜的耐水性,并赋予其功能性。

图 4 明胶基薄膜的多重交联结构及制备过程示意图^[73]Fig. 4 Multi-cross-linking structure and schematic diagram of fabrication process of gelatin-based film^[73]

4.2 明胶-蛋白质复合薄膜

明胶通过与各种蛋白质, 如玉米醇溶蛋白、谷氨酰胺转氨酶和酪氨酸酶等形成不同的结合作用来提高复合薄膜的综合性能。

其中, 玉米醇溶蛋白是明胶使用较多的一种共混蛋白质。玉米醇溶蛋白是玉米加工过程中的副产物之一。由于其结构中富含非极性氨基酸, 使得制备的薄膜具有良好的水阻隔性能, 但透气性和机械性能较差。将玉米醇溶蛋白和明胶共混后, 可以充分利用它们各自的优势^[74]。AHAMMED 等^[75]的研究表明, 将疏水性的玉米醇溶蛋白加入到明胶中, 可改善明胶基薄膜的耐水性。然而, 在采用流延法成膜时, 明胶以水为溶剂, 而玉米醇溶蛋白不溶于水, 因此, 二者的均匀混合成为挑战。为了解决这个问题, 使用醋酸溶液来溶解明胶/玉米醇溶蛋白混合物, 并研究了不同蛋白质比例和酸浓度所形成的明胶/玉米醇溶蛋白复合薄膜的理化性能。结果表明, 在质量分数 60%的醋酸溶液中, 复合薄膜具有最佳的成膜效果; 当玉米醇溶蛋白的质量为明胶质量的 10%时, 复合薄膜的机械性能最佳, 此时抗拉强度为 7.04 MPa, 断裂伸长率为 87%; 且当玉米醇溶蛋白含量增加到 40%时, 复合薄膜的溶解度降至最低, 为 30%。

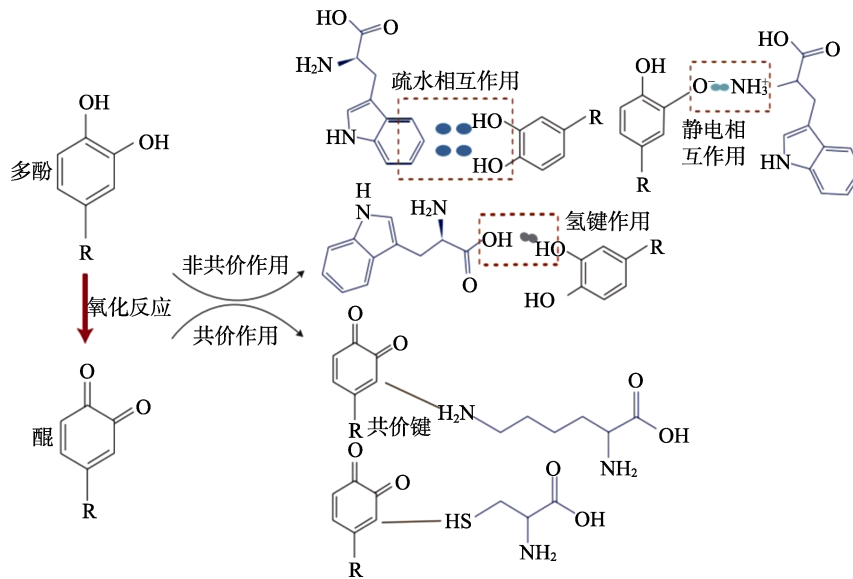
此外, 谷氨酰胺转氨酶可以催化蛋白质中赖氨酸残基上的 ϵ -氨基和谷氨酰胺残基上的 γ -羧基团发生交联反应, 形成 ϵ -(γ -谷酰胺)-赖氨酸共价键^[76]。由于 A 型明胶含有更丰富的酰胺基团, 因而 A 型明

胶相对于 B 型明胶更易与谷氨酰胺转氨酶发生交联反应^[77]。AHAMMED 等^[78]使用谷氨酰胺转氨酶交联明胶和玉米醇溶蛋白制备了明胶基复合薄膜, 并研究了交联度对复合薄膜性能的影响。研究发现, 复合薄膜的机械强度与交联度具有相同的增减趋势, 随着玉米醇溶蛋白含量从 1%增加到 5%, 体系的交联度增加到最大值 65%, 此时薄膜的抗拉强度也达到最大值 97.5 MPa。当玉米醇溶蛋白含量 >5% 后, 玉米醇溶蛋白会形成较大的颗粒, 从而降低了薄膜材料体系的交联度, 薄膜的抗拉强度也随之降低。通过加入谷氨酰胺转氨酶和玉米醇溶蛋白, 明胶膜的水溶性从 100%降低至 2%。因此, 该复合薄膜在食品包装行业, 特别是在含水率高的食品包装中具有潜在的应用前景。

由于明胶本身也是一种蛋白质, 与其他物质相比, 蛋白质与蛋白质复合后的强度并未显著提高, 因此, 明胶和其他蛋白质共混制备复合薄膜的研究相对较少。

4.3 明胶-酚类化合物复合薄膜

酚类化合物是一类从植物中提取的含酚羟基的化合物, 如儿茶素、花青素、咖啡酸等。酚类化合物与明胶分子之间不仅存在氢键、疏水作用等物理结合作用力, 在特定条件下, 还会发生化学交联。其交联机理是酚类化合物中的二酚被氧化为邻醌结构, 醌与明胶分子结构中的氨基或巯基反应, 同时再生成二酚, 二酚继续被氧化, 并与明胶分子链结合, 从而形成交联网状结构^[79-80], 其相互作用如图 5 所示。

图 5 明胶与酚类化合物之间的相互作用^[80]Fig. 5 Interaction between gelatin and phenolic compounds^[80]

LEITE 等^[81]证明了氧化单宁酸与明胶的交联程度比单宁酸与明胶的更高。多酚与明胶的物理化学交联作用会增加薄膜的机械性能、耐水性和空气阻隔性等，而酚类化合物特有的酚羟基也赋予了薄膜的抗氧化性和抗菌性^[82]。LIU 等^[83]将儿茶素和单宁酸作为交联剂和抗氧化剂，分别添加到海藻酸钠/明胶/聚乙烯醇中，得到复合薄膜，研究了儿茶素和单宁酸对复合薄膜结构和性能的影响。结果表明，单宁酸改性明胶基复合薄膜形成更均匀的网络结构，其交联度高于儿茶素改性的明胶基复合薄膜；单宁酸改性的明胶混合液具有更高的表观黏度，这是由于单宁酸与明胶之间形成了更强的结合作用。

总体而言，酚类化合物的加入能显著提高明胶基复合薄膜的力学性能、耐水性、水蒸气阻隔性能，降低薄膜的水溶性，并赋予薄膜抗菌性和抗氧化活性。这种薄膜有潜力应用于易发生氧化和滋生细菌的肉类或水果包装中。但大多数酚类化合物的水溶性较差，如何调控其与明胶的相容性、优化复合膜的稳定性，是亟需解决的问题。

4.4 明胶-纳米材料复合薄膜

纳米材料是一种具有增强、增韧、抗菌、阻燃、气体阻隔等独特功能性的材料。在食品包装中，常用的纳米材料包括纳米颗粒、纳米纤维和纳米复合材料^[84]。引入纳米材料可以显著改善明胶基薄膜包装材料的抗菌性能。如将银、二氧化钛等纳米粒子加入到明胶基薄膜中，可以有效地抑制食品中微生物的生长和繁殖，延长食品的保鲜期。同时，纳米粒子具有高比表面积和吸附作用，可吸附食品中的有害气味，从而减少异味，提高食品的品质。纳米材料的加入也可改善明胶基薄膜包装材料的机械性

能和物理性能^[85]。例如：纳米粒子可以增强明胶基薄膜的拉伸强度、韧性和耐冲击性，使得包装材料具有更好的抗拉强度和耐磨性。此外，纳米粒子还可以调控明胶基薄膜的透气性和阻隔性能，实现适当的氧气和水蒸气透过率，保持食品的新鲜度。另外，通过引入纳米粒子，如金红石型纳米二氧化钛，可以增加明胶基薄膜的稳定性和耐老化性，使其具有抗老化和抗紫外辐射的能力，从而延长包装材料的使用寿命^[86]。

LI 等^[87]在明胶/海藻酸钠混合物中添加银纳米粒子，制备了一种包装材料。由于银纳米粒子的加入，这种薄膜具有优异的力学性能，其拉伸强度和断裂伸长率分别为 46.0 MPa 和 17.1%，对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌圈直径分别约为 8 和 11 mm，将这种薄膜用于包装蜜桔，可将保质期延长 9 d。

尽管纳米材料改性明胶包装材料在提高性能方面有许多优点，但也存在一些缺点和挑战。如纳米材料通常价格较高，引入纳米材料会增加成本，从而限制了纳米材料改性明胶基薄膜包装材料的商业化应用。此外，纳米材料的迁移性也是值得关注的问题。由于纳米材料具有极小的尺寸，若纳米材料从包装材料迁移到食品中，可能对食品安全产生潜在的影响。因此，需要进行相关的迁移性研究和控制措施，以确保纳米材料改性明胶薄膜包装材料的安全性。

4.5 其他明胶基复合薄膜

除上述明胶基复合薄膜外，其他物质也可对明胶进行复合改性。如添加棕榈蜡、巴戟天油等疏水的脂类物质来提高明胶基薄膜的耐水性，但由于脂类物质不溶于水，需要和表面活性剂配合使用来提

高脂类物质与明胶之间的相容性。另外, 脂类物质可在明胶分子中形成润滑层, 减小分子内的摩擦力, 增加明胶分子的分散性和流动性, 从而增强了明胶基薄膜的塑性。SYAHIDA 等^[88]研究发现, 添加不同质量分数的棕榈蜡对鱼明胶薄膜的机械性能、耐水性和透明度等产生影响。当添加棕榈蜡的质量分数为 45% 时, 薄膜的断裂伸长率从未添加时的 44.93% 增加到 99.90%, 静态水接触角从 106.96° 增加到 118.78°。

使用水性聚氨酯、聚乙烯醇等聚合物对明胶基薄膜进行共混改性, 也可以显著提升薄膜的力学性能。聚合物中的羟基、酰胺基等极性基团易和明胶形成氢键, 削弱明胶的分子间作用力, 从而显著提高薄膜的抗拉强度和断裂伸长率。ZHONG 等^[89]将蓖麻油基水性聚氨酯加入到明胶基薄膜中, 同时提高了薄膜的抗拉强度和断裂伸长率。当水性聚氨酯的质量分数从 0 增加到 10% 时, 薄膜的抗拉强度从 19.61 MPa 增加到 48.82 MPa, 断裂伸长率从 45.77% 增加到 73.21%。他们还在体系中引入季铵盐改性水性聚氨酯, 为明胶基复合薄膜带来优异的抗菌性能, 用这种明胶基薄膜包装的草莓可以延长保质期 3 d。

此外, 加入金属盐溶液对明胶基薄膜改性也可提高其性能。这是因为, 金属离子可以和明胶中的羧基、氨基等产生配位作用, 从而增加交联度, 提高薄膜的综合性能^[90]。加入离子液体也能为明胶基薄膜带来抗菌、抗氧化活性, 同时, 离子液体也可以和明胶之间形成氢键而起到增塑作用, 增加薄膜的断裂伸长率^[91]。

目前, 食品包装材料正向多功能化方向发展, 单一体系的复合改性已难以满足食品包装的要求, 而采用多种体系复合不仅会增加复合薄膜的成本, 并且如何调控各种体系之间的相容性也是需要克服的问题。因此, 开发具有多功能性的新型单一体系来改性明胶, 制备具有高附加值的明胶基食品包装薄膜, 具有更广泛的应用前景。

5 在食品包装中的应用

考虑到环境保护和食品安全对消费者健康的重要性, 研发可降解且安全的明胶基复合薄膜, 在食品包装领域备受关注。明胶基复合薄膜作为可生物降解的包装材料, 不仅可以满足环境保护和食品安全的要求, 还具有优异的机械性能、透明度、抗氧化性和抗菌性等特点, 为控制食品的质量和保鲜提供了保障。

5.1 在果蔬保鲜中的应用

水果和蔬菜中富含维生素、矿物质、纤维素和

其他营养素, 这些成分在健康的饮食模式中具有重要作用^[92]。然而, 由于易于滋生微生物、氧化褐变、失水、乙烯催熟等原因, 果蔬很容易出现品质变差甚至腐烂, 因此延长采摘后果蔬的保质期至关重要^[93]。已有文献报道^[94], 明胶基复合薄膜具备出色的阻隔性能、抗氧化性能、抗菌性能等, 作为包装材料可有效延长果蔬的保质期。

CHEN 等^[95]使用明胶、壳聚糖和玉米淀粉作为原料, 采用分层技术制备了 3 层复合膜。乳酸链球菌素的引入, 一方面增强了复合薄膜的热稳定性, 另一方面也提高了薄膜的抗菌活性, 其中的乳酸链球菌素表现出受控的释放行为。相比于商用聚乙烯薄膜, 这种明胶基复合薄膜包装贮藏樱桃和番茄 22 d, 樱桃和番茄的失重率减少约 6%, 细菌总数降低、色泽更好。

另外, NIAN 等^[96]将负载神经酰胺的金属有机框架材料封装到明胶/壳聚糖季铵盐混合基质中, 制备了多功能的明胶基复合包装薄膜。由于负载了神经酰胺的金属有机框架, 该薄膜具有优异的锁水、脱乙烯和抗菌性能。将其用于包装、储存冬枣 12 d, 冬枣的水分损失率降低约 8.75%, 保质期延长了 3 d。

5.2 在肉类保鲜中的应用

肉类是一种高价值的营养产品, 富含蛋白质、各种矿物质、人体所需的脂肪酸等多种营养成分^[97]。然而, 在运输和储存过程中, 肉类容易受到微生物污染和脂质氧化等影响而变质^[98]。研究表明, 明胶基复合薄膜具有良好的氧气阻隔性、抗氧化性和抗菌性等, 可以有效地延缓肉类产品的变质^[99]。

LIU 等^[100]将氧化纤维素纳米纤维稳定的肉桂油乳液和姜黄素引入到明胶/壳聚糖复合薄膜中。肉桂油的引入可赋予复合薄膜抗氧化和抗菌活性。同时, 姜黄素可以进一步增加复合膜的抗氧化活性, 使复合膜在 60 d 后的自由基清除率仍保持在 44% 以上。此外, 在储存过程中, 由于酶和细菌的作用, 导致蛋白质分解产生氨和胺类等碱性含氮物质, 改变了密封包装中的 pH, 使具有 pH 响应性的姜黄素颜色发生变化, 从而使该复合薄膜作为包装盒具有指示肉类新鲜度的功能。使用该复合薄膜贮藏猪肉 3 d 后, 与无包装的猪肉对比, 总挥发性盐基氮含量从 (46.10 ± 1.12) mg/100 g 降低到 (30.52 ± 1.15) mg/100 g, 延缓了猪肉的腐败变质。

LI 等^[101]将牛至精油皮克林乳液和茜素加入到明胶基薄膜中, 开发了一种多功能食品薄膜包装材料。牛至精油的缓释抗菌、抗氧化作用可以减缓牛肉的腐败速度。使用该薄膜贮藏牛肉 3 d 后, 与无包装的牛肉对比, 总挥发性盐基氮含量降低约 9 mg/100 g。茜素的添加使这种薄膜对 pH 和氨介导的

颜色变化表现出良好的敏感性。此外,还开发了手机应用程序 Color Coll,记录牛肉在不同品质阶段下包装指示膜的颜色。用户可以通过手机色彩软件获取牛肉包装指示膜的颜色,并与 Color Coll 上的标准值进行比较,以评估牛肉的品质。

5.3 在其他食品包装中的应用

明胶基复合薄膜除应用于果蔬、肉类产品的保鲜外,也尝试用于其他食品的包装,以拓宽明胶基复合薄膜的应用范围。DONG 等^[102]将明胶和可溶性大豆多糖溶解后加入姜黄素,制备出的复合薄膜作为大豆油的活性包装材料。这种复合薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出抗菌活性,还可以延缓大豆油的氧化。该薄膜贮藏大豆油 7 d,与聚乙烯保鲜袋相比,大豆油的过氧化值低了 4.45 mmol/kg。此外,这种可食用包装薄膜在水中能快速溶解并释放其中的大豆油,在方便食品中的热水溶食用油包装方面具有巨大的潜力。REYES-MÉNDEZ 等^[103]用明胶基复合薄膜来包装奶酪,将丁香酚和牛至精油以不同的比例混合,加入到明胶/壳聚糖复合薄膜中,这种薄膜能将奶酪在 4 °C 下的保质期延长至 14 d。OLIVEIRA 等^[104]报道了一种将香茅精油加入到明胶/果胶复合薄膜中制备活性包装的方法,并将其用于面包的保鲜。与商业的聚乙烯薄膜相比,这种复合膜可以将面包的保质期延长 3 d。

6 结束语与展望

《中国塑料软包装回收利用基线报告》显示,中国 2022 年食品包装消耗约 6.88×10^6 t 塑料,这些塑料主要包括聚乙烯、聚丙烯等石化产品,在废弃后难以生物降解,造成了严重的环境污染和资源浪费。国家发改委及生态环境部印发的《关于进一步加强塑料污染治理的意见》明确指出,中国将有序禁止、限制部分塑料制品的生产、销售和使用,积极推广可循环、易回收、可降解的替代产品。因此,开发绿色、环保的食品包装薄膜迫在眉睫。明胶因具有资源丰富、成膜性好、可生物降解等优点,可作为绿色、环保的生物物质薄膜材料取代石化产品,在食品包装领域表现出重要的研究和应用价值。然而,未改性的明胶基薄膜存在耐水性和机械性能不理想等缺陷,其应用受到限制。为此,可将明胶和其他物质混合制备复合薄膜来改善其耐水性、机械性能等,并赋予薄膜抗氧化性和抗菌性等,扩大其在食品包装中的应用。

基于目前的研究进展,明胶基食品包装薄膜有巨大的发展潜力,在未来的研究中,可能会面临以下挑战:

(1) 明胶通常是从猪、牛等哺乳动物的皮肤、骨骼等部位提取获得。基于中国国情,部分少数民族对从哺乳动物中提取的明胶存在忌讳。而鱼明胶或植物胶作为一种潜在的替代原料,有望成为未来明胶基薄膜的重要原料来源。

(2) 明胶基食品包装薄膜难以实现工业化生产。目前,中国工业化生产薄膜的方法主要包括熔融挤出法、涂膜法等。然而,已报道的明胶基食品包装薄膜的制备方法主要集中在溶液浇铸法和静电纺丝法。实现溶液浇铸法的工业化应用或是将制备方法向规模化应用的熔融挤出法过渡,是未来明胶基食品包装薄膜走向工业化生产亟需解决的难题。

(3) 目前,明胶基食品包装薄膜的稳定性较差。甘油作为明胶基薄膜中最常用的增塑剂,由于其小分子特性,极易迁移析出,随着薄膜使用时间的延长,薄膜容易出现脆裂现象。明胶基薄膜在使用过程中,极易受到环境温度、湿度的影响而出现脆化或软化现象。因此,开发环境稳定的明胶基食品包装薄膜,是未来发展的必由之路。

参考文献:

- [1] ZOU Z P, ISMAIL B B, ZHANG X, *et al.* Improving barrier and antibacterial properties of chitosan composite films by incorporating lignin nanoparticles and acylated soy protein isolate nanogel[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 134: 108091.
- [2] FU Y, DUDLEY E G. Antimicrobial-coated films as food packaging: A review[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2021, 20(4): 3404-3437.
- [3] VERA M, MELLA C, GARCÍA Y, *et al.* Recent advances in tannin-containing food biopackaging[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2023, 133: 28-36.
- [4] WELIGAMA THUPPAHIGE V T, KARIM M A. A comprehensive review on the properties and functionalities of biodegradable and semibiodegradable food packaging materials[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2022, 21(1): 689-718.
- [5] CAZÓN P, VÁZQUEZ M. Bacterial cellulose as a biodegradable food packaging material: A review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 113: 106530.
- [6] SHLUSH E, DAVIDOVICH-PINHAS M. Bioplastics for food packaging[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2022, 125: 66-80.
- [7] BARONE A S, MATHEUS J R V, DE SOUZA T S P, *et al.* Green-based active packaging: Opportunities beyond COVID-19, food applications, and perspectives in circular economy-A brief review[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2021, 20(5): 4881-4905.
- [8] HADIDI M, JAFARZADEH S, FOROUGH M, *et al.* Plant protein-based food packaging films; Recent advances in fabrication, characterization, and applications[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2022, 120: 154-173.
- [9] ZHANG M Y, BIESOLD G M, CHOI W, *et al.* Recent advances in polymers and polymer composites for food packaging[J]. *Materials Today*, 2022, 53: 134-161.
- [10] WANG L, LIN L Z, GUO Y Y, *et al.* Enhanced functional properties of nanocomposite film incorporated with EGCG-loaded dialdehyde

- glucoman/gelatin matrix for food packaging[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 108: 105863.
- [11] ZENG Y F, CHEN Y Y, DENG Y Y, *et al.* Preparation and characterization of lotus root starch based bioactive edible film containing quercetin-encapsulated nanoparticle and its effect on grape preservation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 323: 121389.
- [12] JIANG H E, ZHAO S Q, JU H Y, *et al.* Microporous chitosan/polyvinyl alcohol based active packaging materials with integrated gas-transmission, radiation-cooling, anti-microbial, and ultraviolet shielding features[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145432.
- [13] ZHANG S F (张素凤), LIN R (林瑞), LIU Y L (刘亚丽), *et al.* Research progress of cellulose-based packaging barrier film[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(11): 2225-2234.
- [14] ETXABIDE A, URANGA J, GUERRERO P, *et al.* Development of active gelatin films by means of valorisation of food processing waste: A review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 68: 192-198.
- [15] GÓMEZ-GUILLÉN M C, GIMÉNEZ B, LÓPEZ-CABALLERO M E, *et al.* Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(8): 1813-1827.
- [16] SAID N S, HOWELL N K, SARBON N M. A review on potential use of gelatin-based film as active and smart biodegradable films for food packaging application[J]. *Food Reviews International*, 2023, 39(2): 1063-1085.
- [17] HANANI Z A N, ROOS Y H, KERRY J P. Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 71: 94-102.
- [18] LU Y N, LUO Q J, CHU Y C, *et al.* Application of gelatin in food packaging: A review[J]. *Polymers*, 2022, 14(3): 436.
- [19] HOSSEINKHANI H, ABEDINI F, OU K L, *et al.* Polymers in gene therapy technology[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, 26(2): 198-211.
- [20] RATHER J A, AKHTER N, ASHRAF Q S, *et al.* A comprehensive review on gelatin: Understanding impact of the sources, extraction methods, and modifications on potential packaging applications[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, 34: 100945.
- [21] HUANG D Q, WANG J L, NIE M, *et al.* Pollen-inspired adhesive multi-lobe microparticles from microfluidics for intestinal drug delivery[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(28): e2301192.
- [22] WANG H L, RAO P F, XIE Z D, *et al.* Exploring the interaction between Lycium barbarum polysaccharide and gelatin: Insights into gelation behaviors, water mobility, and structural changes[J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 148(A): 109415.
- [23] BARTY-KING C H, CHAN C L C, PARKER R M, *et al.* Mechanochromic, structurally colored, and edible hydrogels prepared from hydroxypropyl cellulose and gelatin[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(37): 2102112.
- [24] LIU Y (刘毅), LI B L (李柏良), GAO B S (高宝善), *et al.* Fabrication and antioxidant properties of carvacrol/gelatin/polyvinyl alcohol fibrous membranes[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(9): 1910-1918.
- [25] PENG L, DAI H J, WANG H X, *et al.* Effect of different dehydration methods on the properties of gelatin films[J]. *Food Chemistry*, 2022, 374: 131814.
- [26] RIGUETO C V T, ROSSETO M, ALESSANDRETTI I, *et al.* Gelatin films from wastes: A review of production, characterization, and application trends in food preservation and agriculture[J]. *Food Research International*, 2022, 162(B): 112114.
- [27] REN W Q, QIANG T T, CHEN L. Recyclable and biodegradable pectin-based film with high mechanical strength[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 129: 107643.
- [28] KUMAR S, MUKHERJEE A, DUTTA J. Chitosan based nanocomposite films and coatings: Emerging antimicrobial food packaging alternatives[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 97: 196-209.
- [29] CHEN L, QIANG T T, CHEN X J, *et al.* Fabrication and evaluation of biodegradable multi-cross-linked mulch film based on waste gelatin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 419: 129639.
- [30] GANESON K, RAZIFAH M R, MUBARAK A, *et al.* Improved functionality of cinnamon oil emulsion-based gelatin films as potential edible packaging film for wax apple[J]. *Food Bioscience*, 2022, 47: 101638.
- [31] WU J L, SONG G J, HUANG R Y, *et al.* Fish gelatin films incorporated with cinnamaldehyde and its sulfobutyl ether- β -cyclodextrin inclusion complex and their application in fish preservation[J]. *Food Chemistry*, 2023, 418: 135871.
- [32] WANG H X, QIAN J, DING F Y. Emerging chitosan-based films for food packaging applications[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(2): 395-413.
- [33] SUHAG R, KUMAR N, PETKOSKA A T, *et al.* Film formation and deposition methods of edible coating on food products: A review[J]. *Food Research International*, 2020, 136: 109582.
- [34] WU H J, LI T, PENG L, *et al.* Development and characterization of antioxidant composite films based on starch and gelatin incorporating resveratrol fabricated by extrusion compression moulding[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 139: 108509.
- [35] ZHENG H, ZHAO M Y, DONG Q F, *et al.* Extruded transglutaminase-modified gelatin-beeswax composite packaging film[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 132: 107849.
- [36] ALMASI H, OSKOUIE M J, SALEH A. A review on techniques utilized for design of controlled release food active packaging[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2021, 61(15): 2601-2621.
- [37] ESTEVEZ-ARECO S, GUZ L, FAMÁ L, *et al.* Bioactive starch nanocomposite films with antioxidant activity and enhanced mechanical properties obtained by extrusion followed by thermo-compression[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 96: 518-528.
- [38] WANG X (王鑫), LUO Y (罗钰), XIU W Y (修伟业), *et al.* Preparation and fruit preservation performance of sweet corn cob polysaccharide nano emulsion coating[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(7): 1520-1531.
- [39] KAUR J, SINGH J, RASANE P, *et al.* Natural additives as active components in edible films and coatings[J]. *Food Bioscience*, 2023, 53: 102689.
- [40] CHOI I, LEE B Y, KIM S, *et al.* Comparison of chitosan and gelatin-based films and application to antimicrobial coatings enriched with grapefruit seed extract for cherry tomato preservation[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2023, 32(8): 1067-1077.
- [41] ZHANG Y L, CUI Q L, WANG Y, *et al.* Effect of carboxymethyl chitosan-gelatin-based edible coatings on the quality and antioxidant properties of sweet cherry during postharvest storage[J]. *Scientia Horticulturae*, 2021, 289: 110462.
- [42] MEZHOUDI M, SALEM A, ABDELHEDI O, *et al.* Development of active edible coatings based on fish gelatin enriched with *Moringa oleifera* extract: Application in fish (*Mustelus mustelus*) fillet preservation[J]. *Food Science & Nutrition*, 2022, 10(11): 3979-3992.
- [43] KUMAR L, RAMAKANTH D, AKHILA K, *et al.* Edible films and coatings for food packaging applications: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20: 1-26.
- [44] WU Q X (吴奇霞), MA J Z (马建中), ZHANG L (张雷), *et al.* Research progress on gelatin-based electrospinning composite fiber materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(10): 2189-2199.
- [45] MOHAMMADI M A, DAKHILI S, ALIZADEH A M, *et al.* New

- perspectives on electrospun nanofiber applications in smart and active food packaging materials[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2024, 64(9): 2601-2617.
- [46] MAROUFI L Y, NOROUZI R, RAMEZANI S, *et al.* Novel electrospun nanofibers based on gelatin/oxidized xanthan gum containing propolis reinforced by Schiff base cross-linking for food packaging[J]. *Food Chemistry*, 2023, 416: 135806.
- [47] YUAN Y, TIAN H F, HUANG R R, *et al.* Fabrication and characterization of natural polyphenol and ZnO nanoparticles loaded protein-based biopolymer multifunction electrospun nanofiber films, and application in fruit preservation[J]. *Food Chemistry*, 2023, 418: 135851.
- [48] SAMEEN D E, AHMED S, LU R, *et al.* Electrospun nanofibers food packaging: Trends and applications in food systems[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(22): 6238-6251.
- [49] HAN W H, LI X, YU G F, *et al.* Recent advances in the food application of electrospun nanofibers[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 110: 15-26.
- [50] AHMAD M I, LI Y, PAN J, *et al.* Collagen and gelatin: Structure, properties, and applications in food industry[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 254(3): 128037.
- [51] SUDERMAN N, ISA M I N, SARBON N M. The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review[J]. *Food Bioscience*, 2018, 24: 111-119.
- [52] RIVERO S, GARCIA M A, PINOTTI A. Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2010, 11(2): 369-375.
- [53] CAO N, YANG X M, FU Y H. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(3): 729-735.
- [54] AGUSTINELLI S P, CIANNAMEA E M, RUSECKAITE R A, *et al.* Migration of red grape extract components and glycerol from soybean protein concentrate active films into food simulants[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 120: 106955.
- [55] LUK E, SANDOVAL A J, COVA A, *et al.* Anti-plasticization of cassava starch by complexing fatty acids[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98(1): 659-664.
- [56] LIMPISOPHON K, TANAKA M, OSAKO K. Characterisation of gelatin-fatty acid emulsion films based on blue shark (*Prionace glauca*) skin gelatin[J]. *Food Chemistry*, 2010, 122(4): 1095-1101.
- [57] THEERAWITAYAART W, PRODPRAN T, BENJAKUL S, *et al.* Properties of films from fish gelatin prepared by molecular modification and direct addition of oxidized linoleic acid[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 88: 291-300.
- [58] CHEN H, WU C L, FENG X M, *et al.* Effects of two fatty acids on soy protein isolate/sodium alginate edible films: Structures and properties[J]. *LWT-Food Science & Technology*, 2022, 159: 113221.
- [59] LI J J, JIANG S C, WEI Y Q, *et al.* Facile fabrication of tough, strong, and biodegradable soy protein-based composite films with excellent UV-blocking performance[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 211: 108645.
- [60] CHANG Z W, SHEN Y L, XUE J F, *et al.* Fabrication of spider silk-inspired bio-based polymeric materials under dynamic nanoconfinement as high-strong, ultra-tough, and multifunctional plastic substitutes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 140984.
- [61] GU W D, LIU X R, LI F, *et al.* Tough, strong, and biodegradable composite film with excellent UV barrier performance comprising soy protein isolate, hyperbranched polyester, and cardanol derivative[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(13): 3651-3665.
- [62] YAN L, DANG X G, YANG M, *et al.* Novel hyperbranched dialdehyde carboxymethyl cellulose-grafted gelatin films as potential natural antibacterial materials[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(19): 7323-7333.
- [63] CHOI J, LEE J S, HAN J, *et al.* Development of gelatin-sodium caseinate high-oxygen-barrier film containing elderberry (*Sambucus nigra* L.) extract and its antioxidant capacity on pork[J]. *Food Bioscience*, 2023, 53: 102617.
- [64] ERTAN K, CELEBIOGLU A, CHOWDHURY R, *et al.* Carvacrol/cyclodextrin inclusion complex loaded gelatin/pullulan nanofibers for active food packaging applications[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 142: 108864.
- [65] CANDRA A, TSAI H C, SARAGI I R, *et al.* Fabrication and characterization of hybrid eco-friendly high methoxyl pectin/gelatin/TiO₂/curcumin (PGTC) nanocomposite biofilms for salmon fillet packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 232: 123423.
- [66] GENTILE L. Protein-polysaccharide interactions and aggregates in food formulations[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2020, 48: 18-27.
- [67] HU Y X, ZHANG Y Y, XU J M, *et al.* Fish gelatin-polysaccharide Maillard products for fish oil-loaded emulsion stabilization: Effects of polysaccharide type, reaction time, and reaction pH[J]. *LWT-Food Science & Technology*, 2022, 172(Suppl C): 114220.
- [68] MOUSAZADEH S, EHSANI A, KIA E M, *et al.* Zinc oxide nanoparticles and periodate oxidation in developing pH-sensitive packaging film based on modified gelatin[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2021, 28: 100654.
- [69] KE C X, LI L. Influence mechanism of polysaccharides induced Maillard reaction on plant proteins structure and functional properties: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 302: 120430.
- [70] ZHANG H S, SU Z P, WANG X H. Starch-based rehealable and degradable bioplastic enabled by dynamic imine chemistry[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(26): 8650-8657.
- [71] CUI H Y, CHENG Q, LI C Z, *et al.* Schiff base cross-linked dialdehyde β -cyclodextrin/gelatin-carrageenan active packaging film for the application of carvacrol on ready-to-eat foods[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 141: 108744.
- [72] KHOSHKALAMPOUR A, GHORBANI M, GHASEMPOUR Z. Cross-linked gelatin film enriched with green carbon quantum dots for bioactive food packaging[J]. *Food Chemistry*, 2023, 404: 134742.
- [73] CHEN L, QIANG T T, CHEN X J, *et al.* Tough and biodegradable gelatin-based film *via* the synergistic effect of multi-cross-linking[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 4(1): 357-368.
- [74] SALEVIĆ-JELIĆ A, LEVIĆ S, STOJANOVIĆ D, *et al.* Biodegradable and active zein-gelatin-based electrospun mats and solvent-cast films incorporating sage extract: Formulation and comparative characterization[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2023, 35: 101027.
- [75] AHAMMED S, LIU F, KHIN M N, *et al.* Improvement of the water resistance and ductility of gelatin film by zein[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 105: 105804.
- [76] HUANG T, TU Z C, SHANGGUAN X C, *et al.* Fish gelatin modifications: A comprehensive review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 86: 260-269.
- [77] XIAO J, MA Y H, WANG W H, *et al.* Incorporation of gelatin improves toughness of collagen films with a homo-hierarchical structure[J]. *Food Chemistry*, 2021, 345: 128802.
- [78] AHAMMED S, LIU F, WU J M, *et al.* Effect of transglutaminase crosslinking on solubility property and mechanical strength of gelatin-zein composite films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 116: 106649.
- [79] ZHANG W L, ROY S, EZATI P, *et al.* Tannic acid: A green crosslinker for biopolymer-based food packaging films[J]. *Trends in*

- Food Science & Technology, 2023, 136: 11-23.
- [80] TIAN Z A (田子昂), ZHENG L L (郑丽丽), AI B L (艾斌凌), *et al.* Research progress on interactions of protein-polyphenol-starch ternary system and their effects on functional properties of each component[J]. Food Science (食品科学), 2023, 44(11): 348-355.
- [81] LEITE L S F, PHAM C, BILATTO S, *et al.* Effect of tannic acid and cellulose nanocrystals on antioxidant and antimicrobial properties of gelatin films[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(25): 8539-8549.
- [82] SHAN P, WANG K, YU F Y, *et al.* Gelatin/sodium alginate multilayer composite film crosslinked with green tea extract for active food packaging application[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 662: 131013.
- [83] LIU Y Y, ZHANG Y F, ZHEN M Y, *et al.* Effect of catechin and tannins on the structural and functional properties of sodium alginate/gelatin/poly(vinylalcohol) blend films[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 135: 108141.
- [84] SARFRAZ J, GULIN-SARFRAZ T, NILSEN-NYGAARD J, *et al.* Nanocomposites for food packaging applications: An overview[J]. Nanomaterials, 2020, 11(1): 10.
- [85] NI Y S, SUN J, WANG J L. Enhanced antimicrobial activity of konjac glucomannan nanocomposite films for food packaging[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 267: 118215.
- [86] SUVARNA V, NAIR A, MALLYA R, *et al.* Antimicrobial nanomaterials for food packaging[J]. Antibiotics, 2022, 11(6): 729.
- [87] LI H, LI W, ZHANG J J, *et al.* Preparation and characterization of sodium alginate/gelatin/Ag nanocomposite antibacterial film and its application in the preservation of tangerine[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 33: 100928.
- [88] SYAHIDA N, FITRY I, ZURIYATI A, *et al.* Effects of palm wax on the physical, mechanical and water barrier properties of fish gelatin films for food packaging application[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 23: 100437.
- [89] ZHONG Y Y, ZHANG T, ZHANG W S, *et al.* Antibacterial castor oil-based waterborne polyurethane/gelatin films for packaging of strawberries[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2023, 36: 101055.
- [90] CHEN L, QIANG T T, CHEN X J, *et al.* Tough and biodegradable gelatin-based film *via* the synergistic effect of multi-cross-linking[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 4(1): 357-368.
- [91] WANG H, DU Y X, WANG Z Y, *et al.* Preparation of eco-friendly composite food packaging films based on gelatin and a matrine coconut acids ionic liquid[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(37): 17222-17231.
- [92] LAVINE M S. Better food preservation[J]. Science, 2020, 368(6495): 1077.
- [93] NIAN L Y, WANG M J, SUN X Y, *et al.* Biodegradable active packaging: Components, preparation, and applications in the preservation of postharvest perishable fruits and vegetables[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2024, 64(8): 2304-2339.
- [94] RIAHI Z, HONG S J, RHIM J W, *et al.* High-performance multifunctional gelatin-based films engineered with metal-organic frameworks for active food packaging applications[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 144: 108984.
- [95] CHEN J, ZHANG J M, LIU D Y, *et al.* Preparation, characterization, and application of edible antibacterial three-layer films based on gelatin-chitosan-corn starch-incorporated nisin[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 34: 100980.
- [96] NIAN L Y, XIE Y, SUN X Y, *et al.* Chitosan quaternary ammonium salt/gelatin-based biopolymer film with multifunctional preservation for perishable products[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 228: 286-298.
- [97] ECHEGARAY N, YEGIN S, KUMAR M, *et al.* Application of oligosaccharides in meat processing and preservation[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2023, 63(31): 10947-10958.
- [98] ROUT S, TAMBE S, DESHMUKH R K, *et al.* Recent trends in the application of essential oils: The next generation of food preservation and food packaging[J]. Trends in Food Science & Technology, 2022, 129: 421-439.
- [99] WANG D B, SUN J Y, LI J L, *et al.* Preparation and characterization of gelatin/zein nanofiber films loaded with perillaldehyde, thymol, or ϵ -polylysine and evaluation of their effects on the preservation of chilled chicken breast[J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131439.
- [100] LIU J, LI K, CHEN Y L, *et al.* Active and smart biomass film containing cinnamon oil and curcumin for meat preservation and freshness indicator[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 133: 107979.
- [101] LI R, ZHUANG D, FENG H Y, *et al.* Novel "all-in-one" multifunctional gelatin-based film for beef freshness maintaining and monitoring[J]. Food Chemistry, 2023, 418: 136003.
- [102] DONG Y T, RAO Z L, LIU Y C, *et al.* Soluble soybean polysaccharide/gelatin active edible films incorporated with curcumin for oil packaging[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2023, 35: 101039.
- [103] REYES-MÉNDEZ L M, MÉNDEZ-MORALES P A, LÓPEZ-CÓRDOBA A, *et al.* Active chitosan/gelatin-based films and coatings containing eugenol and oregano essential oil for fresh cheese preservation[J]. Journal of Food Process Engineering, 2023, 46(11): e14396.
- [104] OLIVEIRA M A, GONZAGA M L C, BASTOS M S R, *et al.* Packaging with cashew gum/gelatin/essential oil for bread: Release potential of the citral[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 23: 1004.