

马东, 石梦瑶, 朱贺, 等. 明胶基生物可降解薄膜的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(11): 365–371. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020060256

MA Dong, SHI Mengyao, ZHU He, et al. Research Progress of Gelatin-based Biodegradable Films [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(11): 365–371. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020060256

· 专题综述 ·

明胶基生物可降解薄膜的研究进展

马东, 石梦瑶, 朱贺, 王荣浩, 刘洪博, 丁云桥*

(齐鲁工业大学(山东省科学院)化学与制药工程学院, 山东济南 250353)

摘要: 生物可降解薄膜用作聚乙烯保鲜膜的代替品是降低能源消耗, 减少环境污染的策略之一。明胶本身易成膜, 但明胶膜韧性差、易断裂和易吸水, 这些缺点可以通过与其他生物大分子共混或交联改性的方法来解决。本文对作为食品包装材料的明胶基生物可降解薄膜研究成果及各类复合膜相应的物理化学性能进行综述, 复合天然高分子化合物在改善明胶膜缺陷的同时, 也赋予复合膜良好的拉伸强度和断裂伸长率, 并且运用在肉类和果蔬类保鲜上可有效地阻隔氧气和二氧化碳, 具有可观的发展前景。通过综述也对不足之处进行了展望, 旨在阐明此领域研究的现状及发展趋势, 为生物基可降解薄膜的改进提供思路与方向。

关键词: 明胶, 生物可降解薄膜, 制备与性能

中图分类号: O69

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2021)11-0365-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020060256

Research Progress of Gelatin-based Biodegradable Films

MA Dong, SHI Mengyao, ZHU He, WANG Ronghao, LIU Hongbo, DING Yunqiao*

(School of chemical and pharmaceutical engineering, Qilu University of Technology
(Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China)

Abstract: It is one of the sensible strategy to reduce the energy consumption so as to avoid the environmental pollution through replacement of polyethylene food film by biodegradable film. Gelatin is easy to make film. But the pure gelatin film is brittle and liable to fracture, and is highly hygroscopic. Fortunately, these faults can be modified by the methods of blending or crosslinking with other biomacromolecules. This paper gives a general review of the preparation and properties of the biodegradable films as food packaging paper materials. The composite natural polymer compound not only improves the defects of gelatin film, but also endows the composite film with good tensile strength and elongation at break. It can effectively block oxygen and carbon dioxide in meat, fruits and vegetables, and has a considerable development prospect. The shortcomings are also prospected through the review, aiming at the present state and the progress of investigation on this field, in order to provide a new insight and tendency for the future research.

Key words: gelatin; biodegradable film; preparation and properties

社会可持续发展要求人们研发利于生态环境、可生物降解和生物相容的环保材料。明胶、蛋白质、甲壳素、壳聚糖、纤维素、普鲁兰多糖等天然高分子材料无毒无害、可被微生物降解, 是潜在的天然原料。明胶(Gelatin, Gel)是动物结缔组织中胶原的部分降解产物, 白色或淡黄色、半透明、微带光泽, 呈

薄片或粉粒状固体^[1]。明胶溶于 70 °C 水, 其三螺旋结构会通过氢键与水形成稳定的网状结构, 水的挥发使蛋白质矩阵更为稳固, 完全干燥后成为玻璃态的明胶膜^[2]。除成膜性外, 明胶还具有凝胶形成能力、低粘度特性、分散稳定性、持水性等许多优良的物理性质, 广泛应用于食品、医药、化工、纺织、涂料等领

收稿日期: 2020-06-22

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2014EMM020, ZR2017MB033); 齐鲁工业大学 2019 年校级大学生创新创业训练项目(xj201910431081)。

作者简介: 马东(1998-), 男, 本科, 研究方向: 明胶成膜应用, E-mail: MD123456MJ@outlook.com。

* 通信作者: 丁云桥(1973-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 天然高分子物理与化学性质、高分子结构与性质关联性的理论与计算等研究, E-mail: dyq@sdu.edu.cn。

域^[3-4],特别是在食品保鲜膜方面的应用,明胶基材料有着其它材料不可替代的优越性,有很大的发展前景。然而,明胶膜韧性差、极易断裂、易吸水等缺陷限制了它的实际应用。一般的解决方法是与其他天然高分子材料以一定的形式混合,从而改善其力学性能和抗水性^[5]。天然高分子与明胶之间的优势互补,使复合膜的水蒸气透过性(Water vapor permeability, WVP)、阻氧性、保湿性及其他特性得到改善^[6]。本文综述了部分近年来国内外明胶-蛋白质、多糖、其他天然高分子三类明胶基生物可降解薄膜的研究成果及存在的问题,期望为明胶基产品有效开发利用提供参考。

1 明胶-蛋白质生物可降解薄膜

大豆分离蛋白(Soy protein isolate, SPI)是多种蛋白和球蛋白的混合物,其中的氨基酸残基可以给明胶提供良好的结合位点^[7]。在鱼、肉保鲜上,主要是通过复合膜阻隔 CO₂ 和 O₂ 来防止肉质腐败。Denavi 等^[8]通过改变 Gel 与 SPI 不同的混合比来制备复合膜。实验证明,在增塑剂的存在下 Gel 与 SPI 之间的氢键作用提高了复合膜的致密性,减少 CO₂ 和 O₂ 的透过量,并增大了复合膜的拉伸强度(Tensile strength, TS)和柔软度。同时, SPI 中疏水的线性蛋白和球蛋白降低了复合膜的水溶性。

因为明胶和其他类蛋白质本身易滋生细菌,同时作用在明胶与蛋白质间的氢键很容易被打破,使复合膜耐水性变差,在潮湿的环境下易引起细菌的滋生致使肉类腐败。所以科研人员尝试在复合膜中添加抗菌剂来改善这一缺点,张乐等^[9]通过将酪蛋白溶液中加入钙离子,再与明胶和乳链菌肽混合,制得的复合膜不仅具有良好的力学性能,还会抑制革兰氏阳性细菌的生长。

2 明胶-多糖生物可降解薄膜

2.1 明胶-甲壳素生物可降解薄膜

甲壳素(Chitin)又名几丁质、壳多糖,广泛存在于虾、蟹等海产品的外壳中。甲壳素是带正电活性基团的纤维素,具有较高的拉伸强度和气体阻隔性^[10]。明胶分子在水溶液中电离出羧酸根负离子,在静电吸引力的作用下形成相对于氢键更稳定的离子键,可以赋予复合膜更高的致密性和力学性能。杨斯乔等^[11]混合明胶与甘油加入不同质量比的甲壳素,研究发现在甲壳素质量比为 0.5% 时,甲壳素与明胶分子链结合较好,可阻隔部分的 CO₂ 和 O₂,复合膜的 TS 整体在 12~20 MPa 之间。在杨斯乔实验的基础上,李海朝等^[12]对比不同温度下的复合膜与聚乙烯保鲜膜的 WVP,发现聚乙烯保鲜膜在不同温度下的 WVP 不变,复合膜在 4 ℃ 下 WVP 随时间的增长逐渐减小。复合膜良好的致密性和低水蒸气透过性是作为替代聚乙烯保鲜制品的重要特征。对果蔬

类保鲜来说,能抑制其呼吸作用,且在 4 ℃ 情况下有效的控制果蔬的蒸腾作用,可以减少有机物的消耗,从而达到保鲜的效果。

由于甲壳素分子内存在大量氢键,难溶于水。为了使甲壳素应用更为广泛,通常将甲壳素用高压均质法^[13]制成纳米甲壳素增加与明胶的相容性。Ge 等^[14]将明胶与纳米甲壳素混合,复合膜在氢键和离子键的作用下,提高了复合膜的阻隔性,甲壳素分子具有两亲结构,氢键和离子键封闭了亲水头基,疏水尾部暴露出来提高复合膜的阻水性,降低水溶性。甲壳素分子孔隙率高,纳米级结构使其具有较高的比表面积,所以甲壳素分子具有良好的表面吸附作用^[15],若作为涂膜可以有效吸附果蔬和肉类内部转移出来的水,延长货架期、防止细菌滋生。但目前纳米甲壳素的吸附作用只应用在头发的护理剂中,所以利用这一特性来完善复合膜的功能性,是以后需要探索的方向。

2.2 明胶-壳聚糖生物可降解薄膜

壳聚糖(Chitosan, CTS)又称脱乙酰甲壳素,具有无毒、易生物降解、不污染环境等优点^[16]。CTS 分子内的氢键作用,使其能形成多孔结构的透明薄膜,通过混合其他天然高分子使壳聚糖膜的阻隔性、安全性、化学稳定性等性能可适用于不同需求的包装^[17]。Ghaderi 等^[18]以 20/40/40 的比例混合明胶、壳聚糖和聚乙烯醇(PVA),复合膜的多孔结构可以控制膜内 O₂ 和 CO₂ 的含量,防止肉类食品氧化,延长果蔬保鲜时间。

对于食品包装来说, WVP 是复合膜保湿性的标志。水蒸气透过性的高低与天然高分子材料亲水基团多少有关,水蒸气与亲水基团形成氢键,由于膜内外存在水蒸气浓度差,水蒸气会转移到膜外,导致水分的流失,果蔬鲜度下降^[19]。王嘉^[20]通过用 Gel-CTS 涂膜处理醋栗,可有效地抑制水蒸气透过量,使醋栗的货架期延长到 10 d。但作为食品外包装,不能达到涂膜的锁水效果,而且储存时间久包装内水分增多会引起细菌的滋生。郑虹等^[21]在 Gel、CTS 的混合溶液中添加一种优良的天然生物交联剂——京尼平(Genipin)(结构如图 1 所示)。京尼平上的烯碳原子与氨基发生开环反应或其酯基与氨基反应生成酰胺,产生交联作用,当京尼平添加量为 0.6%, WVP 为 1.22%。复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌性分别为 18.68 和 16.25 mm。共价交联作用使复合膜具有良好的阻隔性能、抗拉强度、致密性和抑菌性能,适用于食品保鲜和抗菌外包装。

CTS 分子内存在大量的氢键使壳聚糖很难溶于水。科研人员通过改性活性基团来提高 CTS 的水溶性^[22]。姚云真等^[23]将明胶与季铵化壳聚糖共混,制备的复合膜的断裂伸长率(Elongation at break,

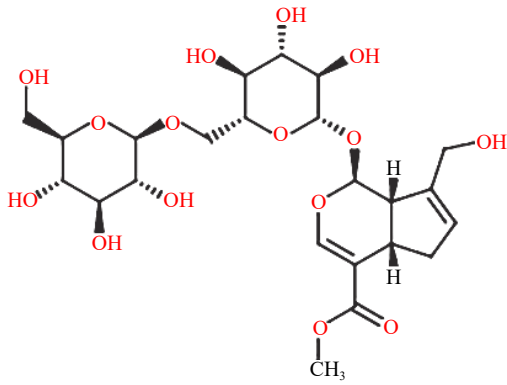


图 1 京尼平结构

Fig.1 Structure of genipin

EAB)明显增大,对革兰氏阳性细菌和革兰氏阴性细菌都有明显的抑制效果。CTS 及衍生物通过化学或物理方法交联后提高 CTS 机械性能、韧性、水溶性^[22],与 Gel 生物相容性得到加强,改善明胶膜易碎,韧性差等缺点,同时 Gel 给复合膜贡献了阻油性。改性 CTS-Gel 生物可降解薄膜,良好的阻隔性,阻水、阻油性和力学性能对有效开发和利用生物可降解食品包装具有十分重要的意义。

2.3 明胶-淀粉生物可降解薄膜

淀粉(Starch)是制备可生物降解薄膜的理想原料^[24]。它来源广泛、价格低廉,可再生,可生物降解且降解产物对环境没有危害。淀粉主要由支链淀粉和直链淀粉组成,其中直链淀粉含量越多淀粉基复合膜的阻隔性越低^[25]。豌豆淀粉、玉米淀粉、木薯淀粉中的直链淀粉含量分别为 54%、30%、12%^[26]。陈浩等^[27]混合明胶与氧化木薯淀粉制得复合膜具有较低的氧气透过率、水蒸气透过性,可以有效阻止苹果样品被氧化变色及苹果因失水而造成的失重。Dang 等^[28]将氧化的玉米淀粉与明胶共混制得可降解薄膜,红外光谱实验数据显示,氧化玉米淀粉的醛基与明胶的氨基发生席夫碱反应形成 C=N 键,玉米淀粉经氧化变形处理之后,淀粉分子得到大量的疏水基团,复合膜具有良好的保湿性和低渗透性,使其在对种子保湿和提高发芽率上有较强的优势。目前,春播季节还在使用聚乙烯产品地膜对种子进行保温保湿,这样不仅对生态环境产生影响,而且破坏土壤的理化性质,造成低产量和环境污染^[29]。因此明胶-淀粉生物可降解薄膜在替代聚乙烯地膜上具有良好的发展前景。

科研发现,复合膜中的直链淀粉可有效的提高 TS^[30]。经热塑化的淀粉中直链淀粉含量为 25% 时,复合膜的 TS 就可达到最大值^[31]。刘长伟等^[32]将丁烷四羧酸二酐与玉米淀粉制备成功能性淀粉,再将功能性淀粉与 N-羟基丁二酰亚胺反应制得交联大分子,交联大分子在 1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳化二亚胺催化下与明胶中的氨基反应,从而实现明胶和

淀粉之间的交联。当交联剂大分子用量为明胶干重的 5%~20% 时,TS 随交联剂用量的增加而增大,EAB 增加到 41.08%。淀粉中直链淀粉能提高复合膜的阻隔性,使明胶-淀粉生物可降解薄膜应用在果蔬和肉类上具有良好的发展前景。但目前豌豆淀粉-明胶复合膜或者豌豆淀粉混合其他天然高分子复合膜应用在食品保鲜上没有相关的研究报道,而且明胶-淀粉生物食品保鲜膜还存在较差的阻水能力和力学性能,没有抗菌和抗氧化性。这些都是未来要攻克的问题。

2.4 明胶-纤维素生物可降解薄膜

纤维素(Cellulose)结构稳定,但其难溶于大多数溶剂,与其他天然大分子共混时容易产生相分离,导致分子间作用力减弱或交联不充分,这阻碍了纤维素产品的开发应用。改性能有效提升纤维素溶解性,丰富其应用性能,是利用纤维素推动纤维素高值化应用的有效方法^[33]。纳米纤维素晶须间形成氢键相互作用,在明胶基体中构成了三维网络结构,形成致密均匀的复合膜^[34]。这有助于防止明胶的溶胀,并提高复合膜的阻隔性能,是一种极具发展潜能的新型阻隔包装材料。裴莹等^[35]利用物理方法将纤维素制备成纳米纤维素,与明胶混合形成致密的网状结构时降低了明胶的透明度,但仍能看清复合膜内花朵的颜色和结构,并且在一段时间内防止花朵失水。同时纤维素链可增加复合膜的弹性模量和拉伸强度,当纳米纤维素质量分数约为 9% 时,能改善明胶基体韧性和溶胀性能。

纳米纤维素是极细微粒,随着纳米纤维素在复合膜中含量增多,容易聚集产生相分离现象,导致复合膜阻隔性能下降。通过引入羟丙基改善纤维素的水溶性,使纤维素与明胶混合均匀,交联作用增大,羟丙基纤维素的疏水多糖骨架暴露,增强复合膜的阻水性。曹蓓等^[36]用羟丙基纤维素与明胶共混制备具有化学键合的交联复合膜,交联反应使复合膜的接触角逐渐增大,亲水性基团减少,显著提高了复合膜的疏水性。当明胶以混合液干重 50% 加入时,醚类纤维素和明胶交联最佳,复合膜的初始降解温度和最大热降解速率出现在 209 和 362 °C,均高于明胶、羟丙基纤维素和明胶/纤维素共混膜的热解温度。热解温度的提高有助于复合膜应用熟食保鲜膜,即使在 100 °C 的条件下对食物加热,也能做到保留食物本身水分,复合膜却不热解。碱性介质中,纤维素分子链上的羟基与一氯醋酸反应形成的衍生物是醚类纤维素(如图 2)^[33]。将乙氧基链引入纤维素分子内,封锁了部分羟基,降低 WVP。Samsi 等^[37]将明胶/羧甲基纤维素以 25:75 的比例混合得到了高拉伸强度和柔韧性的可降解薄膜。红外光谱数据证明,两种聚合物分子间是通过氢键连接的,聚合物分子间良好的相容性,

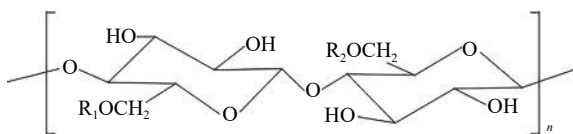


图2 醚类纤维素结构

Fig.2 Structure of ether cellulose

使得薄膜基体更具有致密性,能有效地限制水蒸气和氧气的穿过,明胶-羧甲基纤维素薄膜被成功地保存在樱桃番茄和葡萄上,其保鲜程度几乎与商业保鲜膜相似。曾丽萍等^[38]通过混合明胶与羧甲基纤维素,并添加 TiO₂ 作为抗菌剂,实验发现,当纳米 TiO₂ 的添加量为 2% 时,其 TS 最大为 26.02 MPa, WVP 达到最低,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌均有明显的抑菌效果。

2.5 明胶-普鲁兰多糖生物可降解薄膜

明胶-多糖生物可降解薄膜常添加一定量的增塑剂,增塑剂可以深入分子团的内部与明胶的氨基形成氢键,延伸明胶分子,改善明胶的柔韧性、水蒸气透过率和氧气透过量,并改善复合膜的拉伸强度、断裂伸长率。普鲁兰多糖(Pullulan, Pul),结构式见图 3,也称茁霉多糖,短梗霉多糖。它是由出芽短梗霉分泌的一种胞外多糖。普鲁兰多糖无色、无味、无臭,呈粉末状,溶于水时微甜^[39],具有成膜性^[40]、可塑性、阻氧性、耐热性、耐盐性^[41]、耐酸碱性^[42]、酶解性及无毒安全等良好性质。

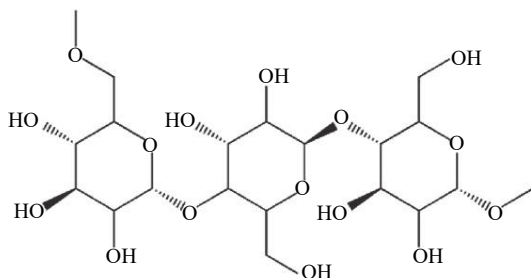


图3 普鲁兰多糖结构式

Fig.3 Structural formula of pullulan polysaccharide

相较于其他天然高分子材料,普鲁兰多糖具有最佳的阻气性能,O₂ 和 CO₂ 几乎不能透过^[43]。高丹丹等^[44]以 5:2 的质量比混合 Gel 和 Pul,再添加 Gel 和 Pul 混合干重 20% 的增塑剂,制得可食性薄膜。Gel 与 Pul 分子之间存在大量的氢键。较强的分子作用和较好的相容性使复合膜具有较高的均一性、致密性和较高的拉伸强度(拉伸强度是纯明胶可食性薄膜的 120%)。复合膜的氧气透过率比二者单独成膜要低,是明胶可食性薄膜的 1/13。因为 Gel、Pul 和甘油都是水溶性分子,复合膜在 29.5 s 内可完全溶于水。张芸等^[45]将 1.5 g Gel、2.5 g Pul、1.25 g CTS 在 1% 的乙酸溶液中混合制得复合膜,其具有良好的水蒸气透过性、阻氧性和抗菌性,使草莓在常温下储存期延长。楚银凤等^[46]按质量分数为 4%、

3%、1.4% 混合明胶、普鲁兰多糖和甘油,当温度为 45 °C 时,薄膜的 WVP 较低、阻氧性最优,复合膜应用到茶叶包装,可有效地控制茶多酚的氧化。Pul-Gel 复合可食性材料均为水溶性,其透明度、机械强度、阻氧性都较高,可以将其作为食品的内包装应用在速食方便面调味包,速溶咖啡等领域,有望代替传统保鲜膜。

Gel/Pul 复合膜的高阻气性可防止含油量高的肉类或油炸类食品被氧气氧化产生哈喇味。人们在日常生活中会把包有保鲜膜的肉类或油炸食品放进微波炉内加热,因此要求可生物降解的保鲜膜应具有高的热解温度。Gel 和 Pul 在甘油作用下分子间形成的氢键,相较于在共价键或离子键作用下形成的复合膜热解温度要低,所以未来可以采用不同交联剂,使在 Gel 和 Pul 产生化学交联,提高复合膜的热解温度,从而使 Gel/Pul 复合膜有更广泛的应用。

3 其他明胶基生物可降解薄膜

微孔保鲜膜是针对普通塑料研制出的一种功能性保鲜膜,其可以根据蔬菜的生理特性在制作复合膜时通过吹膜等手段,开设细孔从而达到控制气体在膜内外的流动^[47]。目前的研究多用在天然高分子混合溶液中添加无机填料粒子,通过吹塑成膜方法部分无机粒子脱落产生细孔^[48]。方向勇^[49]以六氟硅酸钠为无机填料,以甘油和山梨醇为复合增塑剂,来制备明胶基可降解塑料薄膜,其中含有的氟离子与蛋白质和增塑剂中的羟基形成氢键。复合膜中的微孔可有效的控制 O₂ 和 CO₂ 流动,并且六氟硅酸钠具有良好的吸湿作用,可以减少蔬菜的水分流失。Ge 等^[50]通过用双醛黄原胶去交联明胶,用乳酸链球菌肽作为抗菌添加剂,用氨基功能化蒙脱土为纳米粒子填料,改善膜的理化性质,最后制得可降解薄膜。结果表明,双醛黄原胶与明胶之间形成席夫碱结构,提升复合膜的力学性能。氨基功能化蒙脱土纳米粒子填料增加了复合膜相容性的同时,通过流延制膜也可给复合膜开设微小孔隙可有效控制膜内 CO₂ 的含量,防止 CO₂ 过多导致蔬菜无氧呼吸使蔬菜腐败,乳酸链球菌肽对革兰氏阳性细菌具有良好的抑制作用,还会使薄膜具有良好的疏水作用。

Gao^[51]和 Silva 等^[52]制备明胶和聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)混合膜,结果表明,在 Gel/PVA=20/80 (w/w)时, Gel 与 PVA 之间存在氢键、分子间作用力等相互作用,两者具有良好的相容性,复合膜具有良好的力学性能和高透明度,作为食品包装可以提供给消费者最清晰的食物状态。由于 Gel 阻水能力差,在成膜液中加入具有长疏水链或具有疏水作用的高分子,可以有效提高复合膜的阻水性能。Karnnet 等^[53]在 pH5.5 的水介质中,不同反应时间下,采用硬脂酸对明胶进行改性,除硬脂酸的羧基和

羟脯氨酸的羟基之间的酯化作用外,硬脂酸的长链烃段还可以作为该体系的增塑剂。在硬脂酸添加量为 15%,反应 6~8 h,由于反应时间的增加,使得薄膜内的水分子减少,膜液变得粘稠,增加了分子间的氢键作用,提高复合膜的 TS。硬脂酸的疏水链较长,提高复合膜的疏水性。Ji 等^[54]将聚乳酸(Polylactic acid, PLA)、聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)的嵌段共聚物(PLA-b-PEG)与明胶混合,制得可降解薄膜。PLA 比 Gel 更具有好的水蒸气阻隔性能和机械性能,但氧气的阻隔性能较差。由于 PLA 不溶于水,PEG 是二者能够混溶的桥梁,当 PLA-b-PEG 的加入量为 5% 时,薄膜的 TS 最大(83.00±5.43 MPa,增加 336.8%),PLA-b-PEG 中 PLA 的疏水结构可增加复合膜的疏水性,当加入质量分数为 2% 的 PLA-b-PEG, WVP 降低 24.2%,达到(3.76±0.27)g·mm/kPa·h·m²。无论是哪一种疏水材料,在弥补明胶基易吸水的同时,都会增强复合膜的力学性能,复合膜较高的阻水性可以阻止外界水分膜内,防止蛋白类食物滋生细菌,也可防止食物汁液流失影响食品风味。

抗菌保鲜膜是在复合膜中添加无机抗菌剂 Ag、Cu、Zn 或添加天然抗菌剂^[55]。目前科研工作者们多数使用天然抗菌剂,迷迭香酸(ROSA)是一种天然水溶性酚类化合物(结构如图 4),它是咖啡酸和 3,4-二羟基苯乳酸的酯,广泛分布于各种药用植物中,特别是在博拉金菊科和奈佩托亚科的物种中山葵科^[56],具有抗菌、抗病毒、抗氧化、消炎等作用^[57-58]。Ge 等^[59]通过把 ROSA 交联到 Gel 上形成酰胺键,以甘油作为增塑剂制备 ROSA-Gel 可食用膜,它具有良好的耐水性能、较强的力学性能和良好的紫外阻隔能力,还能够赋予明胶基食用膜有效的抗氧化和长期抗菌活性。Alparslan 等^[60]通过在 Gel 中添加橙叶精油制得的复合膜比纯粹 Gel 膜对虾的保质期延长了 10 d。

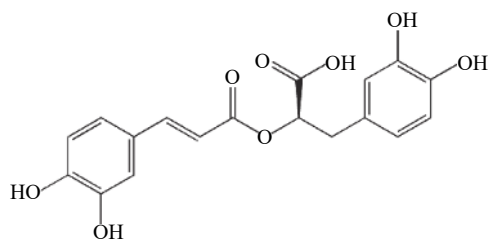


图 4 迷迭香酸结构式

Fig.4 Structural formula of rosmarinic acid

值得注意的是,几乎所有的活性剂都直接添加到生物聚合物基质中,通过释放来实现抗菌和抗氧化性能。一旦活性剂释放完全,抗菌和抗氧化性能就会丧失。这在一定程度上影响食品的风味、口感和营养。因此,开发新的天然活性剂以有效抗氧化和长期抗菌是非常必要和重要的。

4 结语

“白色污染”日益严重,无论对陆地还是海洋环境,都造成了不可估量的损害,因此使用绿色包装材料已成为必然趋势。我国目标在 2020 年底全面禁止生产和销售超薄塑料购物袋、聚乙烯农用地膜、一次性发泡塑料餐具等,但暂不限制保鲜膜和连卷袋的使用。这说明,虽然生物可降解薄膜能替代传统保鲜膜、袋,对鱼、肉、果蔬具有良好的保鲜和防腐败作用,但由于工业生产成本过高、工艺繁琐等因素限制,还不能得到广泛的使用。生物可降解薄膜在作为食品保鲜膜或袋上也存在着一些其它问题:首先,尽管壳聚糖、普鲁兰多糖或无机粒子与明胶混合制成的复合膜具有阻隔气体(CO₂、O₂)性能,但是存在两个极限,一种是复合膜对气体阻隔低,另一种是气体几乎不能透过复合膜。其次是蛋白质、多糖及其他天然高分子材料均有大量的亲水基团,虽然在氢键、共价键或离子键的作用下可以封闭部分亲水基团,但遇水后在短时间内还会溶胀。最后,目前在生物可降解保鲜膜中加入的抗菌剂多为天然抗菌剂,这些抗菌剂一方面抗菌能力有限,另一方面成本过高。针对目前存在的问题未来生物可降解食品保鲜膜要向功能化方向发展,可以利用制备普通功能化塑料方法去制备生物可降解的保鲜膜,例如:硅窗调气和开设微孔,从而使复合膜控制 CO₂ 含量在 2%~10% 之间, O₂ 含量不低于 1%;可在复合膜中加入表面活性剂,使其在保鲜膜表面形成单分子膜,亲水头基与附着在表面的水滴形成均一的水膜,同时疏水尾部可以抵挡外来的水分。也可以尝试添加纳米级结构的疏水材料来提高复合膜疏水性;可以将天然抗菌剂包含在聚合物之中,防止抑菌物质释放过量,延长复合膜抗菌时间。目前功能性保鲜膜是在传统保鲜膜的基础上对其进行处理制得的新型保鲜材料,其本质上仍然是不可生物降解的。到现在为止,生物基可降解塑料在食品包装和果蔬、肉类保鲜的研究报道已经很多且较深入,那么如何过渡到功能性保鲜材料的研究,这需要了解果蔬的生理活性以及肉类内部水分散失的过程和途径,再根据生物高分子的结构、活性基团、键连方式等特性,然后进行下一步的实验研究。未来随着传统塑料的“灭绝”和生物可降解塑料材料的逐渐普及,进一步刺激可生物降解的功能性塑料的研究,才能尽快摆脱“塑”缚。

参考文献

- [1] 李泽民,何生林,丁云桥,等.五因素混水平正交实验优化鱼鳞胶原蛋白提取工艺[J].山东化工,2019,48(20):18-22,24.
- [2] 范贵洋.胶原基生物膜的制备及性能研究[D].济南:山东轻工业学院,2007.
- [3] 陈秀金,曹健,汤克勇.胶原蛋白和明胶在食品中的应用[J].郑州工程学院学报,2002(1):66-69,93.
- [4] Kanmani P, Rhim J W. Physical, mechanical and antimicrobial

- properties of gelatin based active nanocomposite films containing AgNPs and Nanoclay[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 35: 644-652.
- [5] 樊李红, 杜予民, 郑化, 等. 海藻酸/明胶共混膜结构表征及性能[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2001, 47(6): 712-716.
- [6] 任佳欣, 遇世友, 许锡凯, 等. 可食性蛋白膜在食品包装中的应用研究进展[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(9): 320-326.
- [7] Ziegler G R, Foegeding E A. The gelation of proteins[J]. *Advances in Food and Nutrition Research*, 1990, 34: 203-298.
- [8] Denavi G A, Pérez-Mateos M, Añón M C, et al. Structural and functional properties of soy protein isolate and cod gelatin blend films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(8): 2094-2101.
- [9] 张乐, 刘安军, 韩悦, 等. 乳链菌肽对明胶-酪蛋白钙复合膜理化及抑菌特性的影响研究[J]. *现代食品科技*, 2016, 32(4): 52-58.
- [10] 望运滔, 杨纺, 李斌, 等. 甲壳素在食品领域的最新研究进展[J]. *食品与机械*, 2020, 36(7): 1-6.
- [11] 杨斯乔, 李海朝. 甲壳素-明胶复合膜性能研究[J]. *食品研究与开发*, 2019, 40(18): 44-51.
- [12] 李海朝, 赞青公, 杨斯乔. 甲壳素/明胶复合膜与 PE 保鲜膜性能对比[J]. *山西大同大学学报: 自然科学版*, 2019, 35(6): 1-4, 76.
- [13] Salaberria A M, Fernandes S C M, Diaz R H, et al. Processing of α -chitin nanofibers by dynamic high pressure homogenization: Characterization and antifungal activity against *A. niger*[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 116: 286-291.
- [14] Ge S, Liu Q, Li M, et al. Enhanced mechanical properties and gelling ability of gelatin hydrogels reinforced with chitin whiskers[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 75: 1-12.
- [15] 秦丽芳, 刘德明. 甲壳素与壳聚糖的应用[J]. *山西化工*, 2017, 37(5): 76-78.
- [16] 郭昌盛, 林海涛, 蒋芳. 壳聚糖的性能及应用[J]. *成都纺织高等专科学校学报*, 2017, 34(2): 212-215.
- [17] 封晴霞, 赵雄伟, 陈志周, 等. 壳聚糖及其应用研究进展[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(21): 333-336, 341.
- [18] Ghaderi J, Hosseini S F, Keyvani N, et al. Polymer blending effects on the physicochemical and structural features of the chitosan/poly(vinyl alcohol)/fish gelatin ternary biodegradable films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 95: 122-132.
- [19] Gontard N, Guilbert S, Cuq J-L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology[J]. *Journal of Food Science*, 1992, 57(1): 190-195.
- [20] 王嘉. 壳聚糖-明胶涂膜对醋栗保鲜效果的影响[J]. *辽宁林业科技*, 2020(3): 41-43.
- [21] 郑虹, 李莉娟, 陈晓凤. 京尼平交联明胶蛋白与壳聚糖抗菌膜的制备及性能研究[J]. *化学工程与装备*, 2019(5): 5-8.
- [22] 朱金禹, 毕华, 张雪峰. 壳聚糖交联改性及其衍生物的研究进展[J]. *延安大学学报: 自然科学版*, 2019, 38(3): 55-59.
- [23] 姚云真, 黄雅钦. 壳聚糖季铵/明胶共混抗菌膜的性能研究[J]. *明胶科学与技术*, 2016(3): 146-153.
- [24] 张俐娜. 天然高分子改性材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 365.
- [25] 邢燕菊, 徐立华, 韩金龙, 等. 玉米高值化加工研究进展[J]. *中国食物与营养*, 2010(7): 32-35.
- [26] 周文, 陈春昊, 缪中美, 等. 本体光交联对热塑性淀粉塑料性能的影响[J]. *中国塑料*, 2019, 33(6): 44-49.
- [27] 陈浩, 董宇豪, 乔鹏, 等. 鱼明胶/氧化淀粉双网络复合可食膜、其制备方法及其应用: 中国, 109135302A[P]. 2019-01-04.
- [28] Dang X, Shan Z, Chen H. The preparation and applications of one biodegradable liquid film mulching by oxidized corn starch-gelatin composite[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology, Part A. Enzyme Engineering and Biotechnology*, 2016, 180(5): 917-929.
- [29] Corno L, Pilu R, Tambone F, et al. New energy crop giant cane (*Arundodonax* L.) can substitute traditional energy crops increasing biogas yield and reducing costs[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 191: 197-204.
- [30] Cano A, Jiménez A, Cháfer M, et al. Effect of amylose: Amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 111: 543-555.
- [31] 朱赫, 刘震宇, 夏炎. 生物降解淀粉塑料的特点及应用[J]. *云南化工*, 2019, 46(9): 144-145, 149.
- [32] 刘长伟, 宋敏, 施沈彬, 等. 基于明胶-淀粉可食用薄膜的制备与性能研究[J]. *山西化工*, 2017, 37(6): 4-6, 17.
- [33] 洪康进, 王倩, 陈俊柳, 等. 纤维素改性及其应用研究进展[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(10): 332-338.
- [34] Ferrer A, Pal L, Hubbe M. Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies[J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 95: 574-582.
- [35] 裴莹, 徐高强, 李玉辉, 等. 纳米纤维素晶须/明胶复合膜的制备与结构及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(8): 45-49.
- [36] 曹蓓, 靳杜娟, 李亦然. 羟丙基纤维素/明胶复合膜的制备及性能表征[J]. *塑料科技*, 2020, 48(2): 42-46.
- [37] Samsi M S, Kamari A, Din S M, et al. Synthesis, characterization and application of gelatin-carboxymethyl cellulose blend films for preservation of cherry tomatoes and grapes[J]. *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 2019, 56(6): 3099-3108.
- [38] 曾丽萍, 樊爱萍, 孟金明, 等. 纳米 TiO₂ 抗菌复合膜的制备及其在枇杷保鲜中的应用[J]. *食品科技*, 2020, 45(1): 56-61.
- [39] 许勤虎, 徐勇虎, 闫雪冰, 等. 普鲁兰多糖及应用进展研究[J]. *山西食品工业*, 2003(2): 19-21, 42.
- [40] 于林艳, 张金华, 刘飞, 等. 普鲁兰糖无色素高产菌株的选育研究进展[J]. *中国生化药物杂志*, 2015, 35(6): 181-184.
- [41] Kachhawa D K, Bhattacharjee P, Singhal R S. Studies on downstream processing of pullulan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 52(1): 25-28.
- [42] 马霞, 关凤梅, 王瑞明. 新型高分子材料——茁霉多糖[J]. *中国酿造*, 2005(2): 9-11.
- [43] Cheng K C, Demirci A, Catchmark J M. Pullulan: Biosynthesis, production, and applications[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2011, 92(1): 29-44.
- [44] 高丹丹, 徐学玲, 江连洲, 等. 普鲁兰多糖-明胶可食性膜的

- 特性[J]. *食品科学*, 2014, 35(1): 69-73.
- [45] 张芸, 王利强. 复合可食包装膜在草莓保鲜中的应用研究[C]// 年中国机械工程学会包装与食品分会学术年会 (CMES) 论文集, 2010: 1-4.
- [46] 楚银凤, 包承润, 张璐, 等. 普鲁兰-明胶可食用保鲜膜配比优化及在绿茶储藏中的应用[J]. *常熟理工学院学报*, 2019, 33(5): 114-120.
- [47] 夏春丽, 高丽朴, 王清, 等. 蔬菜保鲜膜的应用研究进展[J]. *保鲜与加工*, 2018, 18(5): 166-173.
- [48] 杨思广, 梁兴泉, 唐忠锋, 等. 微孔保鲜膜研究的进展[J]. *化工技术与开发*, 2004, 33(3): 29-31.
- [49] 方尚勇. 明胶蛋白质基可降解塑料薄膜的研究[J]. *塑料科技*, 2007(11): 60-64.
- [50] Ge L, Zhu M, Xu Y, et al. Development of antimicrobial and controlled biodegradable gelatin-based edible films containing nisin and amino-functionalized montmorillonite[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2017, 10(9): 1727-1736.
- [51] Gao X, Tang K, Liu J, et al. Compatibility and properties of biodegradable blend films with gelatin and poly(vinyl alcohol)[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*[J]. Sci Ed, 2014, 29(2): 351-356.
- [52] Silva G G D, Sobral P J A, Carvalho R A, et al. Biodegradable films based on blends of gelatin and poly (vinyl alcohol): Effect of PVA type or concentration on some physical properties of films[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2008, 16(4): 276-285.
- [53] Karnnet S, Potiyaraj P, Pimpan V. Preparation and properties of biodegradable stearic acid-modified gelatin films[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90(1): 106-110.
- [54] Ji L, Gong M, Qiao W, et al. A gelatin/PLA-b-PEG film of excellent gas barrier and mechanical properties[J]. *Journal of Polymer Research*, 2018, 25(10): 210.
- [55] 刘莹, 王碧, 谢峰. 抗菌保鲜膜的研究进展[J]. *内江师范学院学报*, 2014, 29(6): 39-43.
- [56] Petersen M, Simmonds M S J. Rosmarinic acid[J]. *Phytochemistry*, 2003, 62(2): 121-125.
- [57] Chen J H, Ho C T. Antioxidant activities of caffeic acid and its related hydroxycinnamic acid compounds[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(7): 2374-2378.
- [58] Jordán M J, Lax V, Rota M C, et al. Relevance of carnosic acid, carnosol, and rosmarinic acid concentrations in the *in vitro* antioxidant and antimicrobial activities of *Rosmarinus officinalis* (L.) methanolic extracts[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(38): 9603-9608.
- [59] Ge L, Zhu M, Li X, et al. Development of active rosmarinic acid-gelatin biodegradable films with antioxidant and long-term antibacterial activities[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 83: 308-316.
- [60] Alparslan Y, Yapıcı H H, Metin C, et al. Quality assessment of shrimps preserved with orange leaf essential oil incorporated gelatin[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2016, 72: 457-466.