

天然可降解材料的研究进展

程昊^{1,2,3}, 陈龙^{1,2,3,4,5*}, 徐振林^{1*}, 支朝晖⁴, 叶蕾⁴, 孟嫚⁵, 金征宇^{2,3}

(1. 华南农业大学食品学院, 广州 510642; 2. 江南大学食品学院, 无锡 214122; 3. 江南大学食品科学与资源挖掘全国重点实验室, 无锡 214122; 4. 常州龙骏天纯环保科技有限公司, 常州 213000; 5. 利诚检测认证集团股份有限公司, 中山 528437)

摘要: 塑料制品造成的“白色污染”愈演愈烈, 天然可降解材料的开发被认为是解决这一问题的有效方法之一。蛋白质、多糖和脂质作为来源广泛、价格低廉的天然物质, 是天然可降解材料制备的理想原料。但是, 由于其自身结构和性质的影响, 天然可降解材料的力学性能、阻隔性能和耐热性能等往往难以与不可降解塑料媲美。目前, 人们主要通过不同原料复配、材料改性以及采用不同加工方式来改善天然可降解材料的性能, 使其具备替代不可降解塑料的潜能。本文对近年来常见的蛋白质、多糖和脂质基天然可降解材料的研究进展进行了总结, 最后对天然可降解材料目前存在的问题及未来发展趋势进行了展望, 以期对天然可降解材料的进一步深入研究和实际应用提供参考和帮助。

关键词: 可降解材料; 淀粉; 蛋白质; 多糖; 脂质

Research progress of natural biodegradable materials

CHENG Hao^{1,2,3}, CHEN Long^{1,2,3,4,5*}, XU Zhen-Lin^{1*}, ZHI Chao-Hui⁴,
YE Lei⁴, MENG Man⁵, JIN Zheng-Yu^{2,3}

(1. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. State Key Laboratory of Food Science and Resources, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 4. Jiangsu Longjun Environmental Protection Industrial Development Co., Ltd., Changzhou 213000, China; 5. Licheng Detection & Certification Group Co., Ltd., Zhongshan 528437, China)

ABSTRACT: The “white pollution” caused by plastic products is intensifying, and the development of natural biodegradable materials is considered to be one of the effective ways to solve this problem. Proteins, polysaccharides and lipids, as natural substances with wide sources and low prices, are ideal raw materials for the preparation of natural biodegradable materials. However, due to the influence of their own structure and properties, the mechanical properties, barrier properties and heat resistance of natural biodegradable materials are often difficult to match with

基金项目: 江苏省基础研究计划(自然科学基金)青年基金项目(BK20200617)、国家自然科学基金项目(32101990)、国家重点研发计划项目(2022YFD2100602)、江南大学食品学院协同创新培育支持项目(2022-1-1)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province-China (BK20200617), the National Natural Science Foundation of China (32101990), the National Key Research and Development Program of China (2022YFD2100602), and the Collaborative Innovation Cultivation Support Project of School of Food Science and Technology of Jiangnan University (2022-1-1)

*通信作者: 陈龙, 博士, 副研究员, 主要研究方向为淀粉结构与功能。E-mail: longchen@jiangnan.edu.cn

徐振林, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全快速检测基础与应用。E-mail: jallent@163.com

*Corresponding author: CHEN Long, Ph.D, Associate Professor, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China. E-mail: longchen@jiangnan.edu.cn

XU Zhen-Lin, Ph.D, Professor, College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China. E-mail: jallent@163.com

non-biodegradable plastics. At present, people mainly improve the performance of natural biodegradable materials by mixing different raw materials, modifying materials and using different processing methods to make them have the potential to replace non-biodegradable plastics. This paper reviewed the most advanced research progress of natural biodegradable materials of proteins, polysaccharides and lipids in recent years. Finally, provided the perspectives on current problems and share our outlook of natural biodegradable materials to provide reference and help for further in-depth research and practical application of natural biodegradable materials.

KEY WORDS: biodegradable materials; starch; protein; polysaccharides; lipid

0 引言

化学合成塑料具有极好的物理化学性能和便捷性,被广泛应用于各行各业。特别是近年来,随着社会的快速发展,塑料的生产和消耗量与日俱增。据报道,塑料自1950年大规模生产以来,以每年8.4%的复合速度迅速增长。2017年全球塑料产量已达到约3.48亿t,是1950年的174倍^[1]。但是,塑料给人们带来方便的同时,也带来了“白色污染”。愈演愈烈的环境问题使人们意识到了化学合成塑料的危害,世界各国纷纷出台“禁塑令”以限制塑料的生产和使用。欧洲颁布了一系列政策,包括管制塑料袋、一次性塑料和微球的生产和销售,禁止塑料废物进口以及针对海洋塑料污染源的法律等^[2]。此外,北美、澳大利亚和英国的一些地方管辖区也颁布了类似的塑料禁令^[3]。中国政府也于2020年1月19日发布了《关于进一步加强塑料污染控制的意见》,宣布到2020年底,在部分地区和行业率先禁止和限制部分塑料制品的生产、销售和使用。化学合成塑料的限制使用已成定局。因此,作为其理想替代品的

天然可降解材料成为了人们研究的热点。

天然可降解材料是利用具有生物可降解性能的天然高分子物质作为基材制造的材料,可以在适当的自然环境下被微生物完全降解,且降解后的产物对自然环境没有危害^[4]。天然可降解材料来源广泛,包括乳清蛋白、大豆蛋白、芝麻蛋白和明胶等蛋白质基可降解材料,淀粉、纤维素和壳聚糖等多糖基可降解材料以及蜂胶和月桂酸等脂质基可降解材料。天然可降解材料虽然具有价廉易得和可完全生物降解的优点,但是由于其自身结构和性质的影响,天然可降解材料的力学性能、阻隔性能和耐热性能等往往不如化学合成塑料。目前,人们主要通过不同原料复配、材料改性以及采用不同加工方式来改善天然可降解材料的性能,以使其具备替代化学合成塑料的潜能。本文根据近年来国内外天然可降解材料的研究进展(表1),分别对蛋白质基可降解材料、多糖基可降解材料和脂质基可降解材料进行了综述,最后对其所面临的问题和未来发展进行了展望,以期对天然可降解材料的深入研究与实际应用提供参考和帮助。

表1 不同种类天然可降解材料性能概况
Table 1 Performance profile of different natural degradable materials

天然可降解材料	复配材料	性能	参考文献	
蛋白质	乳化菜籽油	提高薄膜的疏水性和机械性能	[5]	
	乳清蛋白	月桂、鼠尾草提取物	赋予薄膜抗氧化性能	[6]
		溶菌酶	赋予薄膜抗菌性能	[7]
	大豆蛋白	半乳甘露聚糖	降低薄膜的亲水性,提高薄膜机械性能	[8]
		菜籽油、牛至精油	提高薄膜的水蒸气阻隔性能	[9-10]
	小麦面筋蛋白	柠檬酸、香蕉纤维	提高薄膜的机械性能,降低薄膜的吸水率	[11]
		叶绿素、聚吡咯	提高薄膜的机械性能,使薄膜具有良好的导电性	[12]
	纤维素	儿茶素没食子酸盐	赋予薄膜抗氧化性能	[13]
		月桂叶精油	提高薄膜的疏水性,降低薄膜水蒸气渗透率	[14]
	多糖	三偏磷酸钠、柠檬酸	提高薄膜的阻氧性、阻水性和拉伸强度	[15]
淀粉		蒙脱土、纤维素纳米纤维	提高薄膜的机械性能、阻湿性能	[16]
壳聚糖		果胶	提高薄膜的透明度和机械性能	[17]
脂质	蜂蜡	纳米银	赋予薄膜抗菌性能	[18]
	脂肪酸	小麦面筋蛋白、明胶	提高薄膜的水蒸气阻隔性能和机械性能	[19]

1 蛋白质基天然可降解材料

蛋白质是一种重要的生物大分子, 被视为生命物质的基础。其作为一种由氨基酸组装而成的天然聚合物, 具有广泛的物理和化学特性。自然界中许多不同种类的动物、植物和微生物蛋白质都可以用来制备生物降解薄膜, 比如乳清蛋白、大豆蛋白和芝麻蛋白等。

1.1 乳清蛋白

乳清蛋白(whey protein, WP)是目前食品工业中最常见的功能性蛋白质之一, 是奶酪生产的副产品^[20]。根据总蛋白质含量的不同, 人们将乳清蛋白分为乳清浓缩蛋白(whey protein concentrate, WPC)和乳清分离蛋白(whey protein isolate, WPI)^[21]。天然乳清蛋白在较宽的 pH 范围内具有良好的水溶性和分散性。在适当的热处理条件下, 乳清蛋白溶液可以形成不可逆的热固性凝胶。这是由于蛋白质多肽链在热处理条件下展开后, 巯基和疏水基团等功能基团暴露出来, 这些基团中的二硫键和疏水键会发生相互作用, 进而驱动蛋白质产生聚集形成凝胶。此外, 乳清蛋白也可以在蛋白质之间存在较强静电力的条件下发生变性, 而且将其冷却到室温并通过加盐或改变 pH 降低静电力后可以形成乳清蛋白冷凝胶。乳清蛋白形成热固性凝胶或冷凝胶的能力意味着其可以被用于制备蛋白质基可降解薄膜和凝胶^[22]。乳清蛋白基薄膜透明无味, 其在低相对湿度条件下具有良好的气体阻隔性。但是, 由于乳清蛋白的亲水性, 乳清蛋白薄膜的耐水性较差^[23]。此外, 乳清蛋白膜的机械性能和稳定性也难以达到实际应用的标准。因此, 目前的研究主要通过使用添加剂来改善乳清蛋白薄膜的性能。比如, 乳化菜籽油的加入可以增加乳清蛋白膜的疏水性, 同时还可以提高薄膜的机械性能^[5]。结果显示, 添加 3% 乳化菜籽油的乳清蛋白膜具有最高的拉伸强度(6.3 MPa)和断裂伸长率(73.1%), 此外, 功能成分的添加还可以赋予乳清蛋白薄膜新的功能特性。AKCAN 等^[6]通过在乳清蛋白膜中加入来自月桂、鼠尾草中的天然抗氧化剂提取物, 使薄膜具有抑制油脂氧化的功能。而且发现当其作为食品包装时, 还可以延长熟肉丸的货架期。BOYACI 等^[7]利用乳清蛋白和溶菌酶研制了一种可食性抗菌膜, 该薄膜在酸性条件下可活化释放溶菌酶, 具有作为食品包装的潜力。

1.2 大豆蛋白

大豆蛋白是一种广泛使用的植物蛋白, 其为大豆油制造的副产品^[8]。它是通过对豆粕进行分离纯化, 然后在低温下脱脂得到的产品。食品工业中常用的大豆蛋白产品有大豆分离蛋白(soybean protein isolate, SPI)和大豆浓缩蛋白(soybean protein concentrate, SPC)。大豆蛋白分子在水中紧紧盘绕, 表面覆盖着一层水合膜, 结构性质相对稳定。但是在某些条件如加热、化学添加剂等处理下, 大豆蛋白

也会发生变性。在变性过程中, 蛋白质亚基解离, 一些分子内二硫键断裂, 蛋白质分子内的疏水基团和巯基暴露出来。疏水基团相互作用, 巯基相互结合形成新的二硫键, 增强了蛋白质分子间的相互作用, 形成网状结构凝胶, 这意味着大豆蛋白也具有制备可降解薄膜的能力^[24]。与化学合成聚合物相比, 大豆蛋白薄膜的水蒸气阻隔性能和机械性能较差, 因此限制了其实际应用。为了改善大豆蛋白薄膜的性能, 人们通过将不同物质与大豆蛋白进行复配来制备大豆蛋白薄膜。GONZÁLEZ 等^[8]发现添加半乳甘露聚糖可以降低大豆蛋白薄膜的亲水性(水接触角达 $73^\circ \pm 4^\circ$), 并使其具有较高的拉伸强度和较低的断裂伸长率。此外, 通过添加菜籽油^[9]和牛至精油^[10]还可以提高大豆分离蛋白薄膜的水蒸气阻隔性能。添加 3% 菜籽油的大豆分离蛋白薄膜水蒸气透过率从 $5.12 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 降低到了 $3.62 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 但是随着菜籽油含量的增加, 大豆分离蛋白薄膜的透光率会显著降低^[9]。

1.3 小麦面筋蛋白

小麦面筋蛋白也是一种常见的植物蛋白, 其为乙醇和小麦淀粉工业生产的副产物, 来源广泛, 价格低廉。根据小麦面筋蛋白在醇中的可萃取性, 其被分为醇溶蛋白(可溶于醇溶液中)和麦谷蛋白(不能溶于醇溶液中)^[25]。面筋蛋白特有的凝聚力和黏弹性使其具有制备可降解薄膜的潜力^[25]。二硫键在面筋蛋白膜的形成过程中起着十分重要的作用^[26]。与其他蛋白质的成膜原理类似, 在加热条件下, 面筋蛋白中的二硫键发生断裂, 但是随着温度降低, 新二硫键的形成会导致面筋蛋白成膜^[26]。面筋蛋白膜具有较高的二氧化碳和氧气阻隔性以及较低的水蒸气阻隔性^[11]。此外, 面筋蛋白膜还具有较好的柔韧性和透明性, 但是其机械性能较差。人们常通过添加增塑剂、交联剂和复配其他生物聚合物来改善面筋蛋白膜的机械性能。比如, 使用甘油作为增塑剂可以提高面筋蛋白膜的刚性、弹性和延展性^[12]。NATARAJ 等^[11]通过使用柠檬酸作为交联剂并向原料中添加香蕉纤维提高了面筋蛋白膜的机械性能和抗热降解性, 同时还大大降低了薄膜的吸水率。除了改善面筋蛋白膜的机械性能外, 也有研究通过复配其他物质赋予面筋蛋白膜其他性质。比如, CHAVOSHIZADEH 等^[12]通过制备叶绿素/聚吡咯改性小麦面筋蛋白薄膜, 使其具有良好的导电性和变色性, 将其用于食品包装时, 可以通过食品储藏过程中膜电导率和膜颜色的变化来评估食品的质量变化。这为未来食品包装的发展提供了新的可能。

1.4 其他蛋白

除了上述提到的乳清蛋白、大豆蛋白和小麦面筋蛋白以外, 其他蛋白质基可降解材料的制备和研究也备受人们关注。比如, FATHI 等^[27]制备了芝麻分离蛋白膜, 并发现紫外辐射处理可以提高芝麻分离蛋白膜的密度和疏水性。HE

等^[28]利用琥珀酰化油菜籽分离蛋白制备的可食用膜具有较低的水蒸气透过率、较高的拉伸强度和断裂伸长率,说明该膜具有较好的阻隔性能和力学性能。蛋白质薄膜通常具有良好的生物相容性和降解性能,但其水蒸气渗透性和机械性能较差,这限制了它们的应用。因此,当前的研究仍在继续寻找有效的策略来改善或扩展其功能属性,使其能够实现更广泛地应用。

2 多糖基天然可降解材料

多糖(polysaccharide)是由许多单糖分子脱水缩合,以糖苷键连接而成的高分子聚合物。其在自然界中来源十分广泛,包括植物多糖(淀粉、纤维素、果胶)、藻类多糖(卡拉胶、海藻酸盐)、动物多糖(壳聚糖)和微生物多糖(黄原胶、普鲁兰多糖)等。多糖由于其具有价廉易得、可生物降解和良好的成膜性质,常被用于制备可降解食品包装或涂层材料。但是,与蛋白质类似,由于多糖的亲水性,多糖基可降解材料的阻水性较差,限制了其在实际生活中的应用,为了解决这一问题,人们对其进行了广泛的研究。

2.1 纤维素

纤维素是自然界中含量最丰富的多糖,其为植物细胞壁的主要成分,由 β -1,4糖苷键连接D-葡萄糖单元组成(图1)。天然纤维素不溶于水和有机溶剂,这阻碍了其在可降解材料制备中的应用^[29]。因此,人们对纤维素进行改性得到了一系列纤维素衍生物,如甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素和羧甲基纤维素等。利用这些纤维素衍生物制备的可降解薄膜通常具有良好的氧气阻隔性和机械性能,但是由于多糖的亲水特性导致薄膜的水阻隔性较差^[29]。与其他天然聚合物一样,纤维素可以通过与其他物质进行复配来制备性能改善的可降解薄膜。比如,RUAN等^[13]将儿茶素没食子酸盐加入到海藻酸钠和羧甲基纤维素基质中制备了机械性能改善的可食用薄膜,并且使薄膜通过释放儿茶素没食子酸盐而具有抗氧化活性,使其具有作为脂质食品包装的潜力。类似地,RINCON等^[14]的研究发现,月桂叶精油(bay leaves essential oils)的添加可以提高羧甲基纤维素基生物降解薄膜的疏水性并降低其水蒸气渗透率,水蒸气渗透率最低达 $(1.48 \pm 0.27) \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot 10^{-10}$ 。

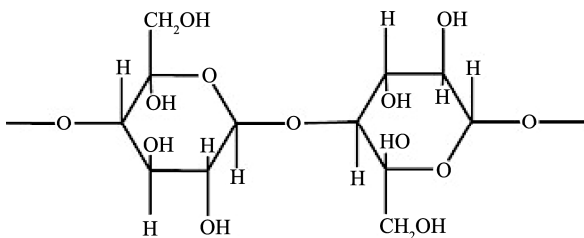


图1 纤维素的化学结构^[23]

Fig.1 Chemical structure of cellulose^[23]

除了作为可降解薄膜的基质,纤维素还常作为添加剂而被用于增强其他天然可降解薄膜的机械性能。比如,SUDHARSAN等^[30]的研究发现添加微晶纤维素可以提高罗望子淀粉薄膜的机械性能,这是由于纤维素和淀粉的羟基可以形成氢键导致的。

2.2 淀粉

淀粉是自然界中含量非常丰富的一种天然多糖,其主要通过绿色植物的光合作用产生,广泛存在于植物的果实、根和茎中。淀粉是由葡萄糖分子通过糖苷键连接在一起的长链聚合物,其由直链淀粉(图2)和支链淀粉(图3)组成,不同植物来源的淀粉中直链淀粉和支链淀粉的比例也不同。淀粉的糊化和老化性质与淀粉的成膜性和凝胶性密切相关。淀粉糊化是指在水和热条件下,淀粉颗粒吸水膨胀破裂,淀粉结晶区被破坏,形成亲水胶体溶液。淀粉糊化后形成的亲水胶体溶液,在冷却干燥条件下,淀粉的回生性质会使淀粉分子重新排列形成新的三维网络结构,进而可以被制成淀粉基薄膜或凝胶^[31]。淀粉基可降解材料虽然具有良好的生物相容性和可降解性,但是其机械性能和阻隔性能等还不足以与合成聚合物相媲美,为了改善这些性能,人们对淀粉基可降解材料进行了广泛的研究。目前的研究主要通过淀粉改性以及将淀粉与其他物质进行复配来改善淀粉基可降解材料的性能。比如,YILDIRIM-YALCIN等^[15]对玉米淀粉进行了三偏磷酸钠和柠檬酸交联改性并利用改性后的淀粉制备了淀粉基可食用膜。他们的研究表明,三偏磷酸钠改性可以提高玉米淀粉薄膜的阻氧性、阻

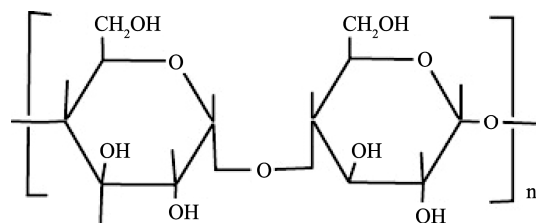


图2 直链淀粉的化学结构^[23]

Fig.2 Chemical structure of amylose^[23]

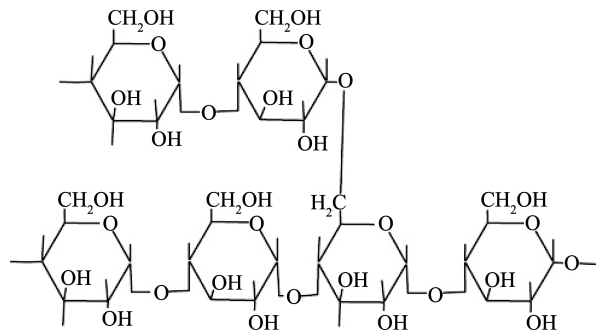


图3 支链淀粉的化学结构^[23]

Fig.3 Chemical structure of amylopectin^[23]

水性和拉伸强度。此外, 柠檬酸改性玉米淀粉膜的水蒸气透过率会随柠檬酸含量的增加而降低。此外, 这两种物质的交联作用均会导致玉米淀粉膜的透明度有所降低。将淀粉与其他物质复配来制备淀粉基可降解材料也可以实现与淀粉改性类似的效果。LI 等^[16]将蒙脱土、纤维素纳米纤维与玉米淀粉共混制备了淀粉基纳米复合薄膜并对其进行了测试, 结果表明蒙脱土和纤维素纳米纤维的添加可以提高薄膜的力学性能(最高达 94.5 MPa)、阻湿性能和透明度。

2.3 壳聚糖

壳聚糖是由甲壳素在浓碱溶液中脱乙酰所制备的一种多糖^[23], 为天然多糖中唯一的碱性多糖。而甲壳素是数量仅次于纤维素的天然多糖, 其广泛存在于昆虫和甲壳类动物(虾、蟹等)的外壳和一些低等植物和真菌的细胞壁中。甲壳素(图 4)和壳聚糖(图 5)的化学结构类似, 分别为 2-乙酰氨基-2-脱氧-D-吡喃葡萄糖糖和 2-氨基-2-脱氧-D-吡喃葡萄糖单元通过 β -1,4-葡萄糖苷键聚合而成的线性聚合物^[32]。由于壳聚糖是甲壳素在碱性溶液中脱乙酰而得到的一种共聚体, 壳聚糖的性质也随脱乙酰度的不同而有所差异^[23]。壳聚糖不仅能与带相反电荷的离子交联形成薄膜, 还具有良好的抗菌活性, 这意味着它可以在可生物降解的包装材料中发挥双重功能。此外, 壳聚糖还具有良好的 pH 响应性, 其在 pH=3.5 的溶液中会在 0.5 h 内变成絮状。在 pH>5 的介质中, 壳聚糖溶解缓慢, 而在低酸性的环境下又会遇水溶胀形成凝胶^[33]。因此, 在壳聚糖薄膜制备过程中, 一般都先将壳聚糖溶解在乙酸溶液中。壳聚糖的这些性质使其在生物降解材料的制备中得到了广泛的应用。比如, DAVOODI 等^[34]利用丹参种子黏液和壳聚糖的混合物制备了可食用膜, 其研究表明, 壳聚糖的加入增强了可食用膜的疏水性和抗菌活

性, 也提高了可食用膜的紫外线阻隔性能和力学性能, 薄膜的拉伸强度和弹性模量分别提高了约 55%和 110%。此外, 也有研究显示壳聚糖与果胶之间的静电相互作用可提高壳聚糖/果胶共混膜的透明度和力学性能^[17]。

2.4 其他多糖

除上述提到的常见多糖外, 还有很多天然多糖也可以用于制备天然可降解材料。果胶、半乳甘露聚糖^[35]、大豆多糖^[36]、金针菇多糖^[37]和海藻多糖^[38]等都可以被用于制备可降解薄膜。特别是金针菇多糖, 其在没有添加剂的情况下表现出良好的成膜性能, 且薄膜具有良好的水蒸气和氧气阻隔性能, 在食品包装中具有良好的应用前景^[37]。此外, 海藻多糖与甘油混合制备的薄膜也具有较好的理化性能和力学性能^[38]。这些不同来源的多糖为可降解材料的开发提供了新的原料来源。一般来说, 由于多糖具有亲水性, 多糖薄膜的水蒸气透过率相对较高, 这限制了其广泛应用。因此, 提高多糖原料的疏水性是降低多糖薄膜水蒸气透过率的重要手段之一。

3 脂质基天然可降解材料

脂质是最常见的营养素之一, 其最重要的作用是生命活动提供能量。脂质不溶于水, 但可以溶于有机溶剂。由于不同脂质的化学成分不同, 它们的物理性质(极性和熔点)也不尽相同。脂质虽然具有疏水性, 但其脆性限制了其在生物降解材料中的应用。因此, 脂质也常被用作改善生物可降解材料疏水性的添加剂。

3.1 蜡

蜡是由植物和动物所产生的油脂, 它们具有保护其覆盖组织的功能^[39]。其主要成分是长链脂肪醇和烷烃, 具有较高的分子量^[40]。蜡具有优异的疏水性, 因此其常被用于生物可降解涂料或薄膜, 以提高材料的疏水性。比如, SYAHIDA 等^[40]的研究发现, 通过添加棕榈蜡可以提高明胶薄膜的机械强度和对水和紫外线的阻隔性能。类似地, ROMANI 等^[41]利用冷等离子体技术在蛋白质膜的表面涂覆巴西棕榈蜡涂层制备双层膜, 可使鱼蛋白膜的拉伸强度提高 175%, 水蒸气透过率降低 65%。除棕榈蜡外, 还有很多蜡被用于可降解材料的制备, 如蜂蜡和小烛树蜡等。其中蜂蜡也常被用于制备可降解膜, 特别是与其他添加剂如纳米银^[18], 山梨酸钾^[42]和其他抗菌剂^[43]等结合使用, 可以使蜂蜡基薄膜具有良好的抗菌和阻湿作用, 进而延长所包装食品的货架期。

3.2 脂肪酸

脂肪酸是由碳、氢、氧 3 种元素组成的一类化合物, 也是脂类的重要组成成分之一。按脂肪酸碳链长度不同, 可以将其分成短链(含 2~4 个碳原子)脂肪酸、中链(含 6~12

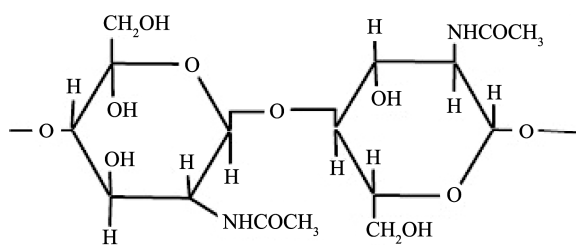


图 4 甲壳素的化学结构^[23]

Fig.4 Chemical structure of chitin^[23]

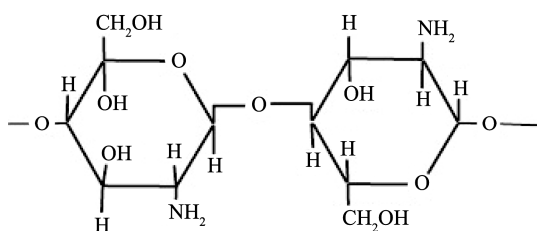


图 5 壳聚糖的化学结构^[23]

Fig.5 Chemical structure of chitosan^[23]

个碳原子)脂肪酸和长链(含 14 个以上碳原子)脂肪酸。脂肪酸不仅可以作为食品营养成分来满足人体的营养需求,还可以作为添加剂应用于生物聚合物基可食性薄膜和涂层的制备中来改善材料的疏水性。但是,脂肪酸对材料疏水性的改善效果受其链长和不饱和度的影响^[19]。与极性脂质分子相比,较长的非极性饱和脂质分子,倾向于形成更有凝聚力的薄膜,具有刚性和更低的渗透性^[19]。FAKHOURI 等^[19]将多种脂肪酸(己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻或棕榈酸)作为添加剂制备小麦面筋蛋白和明胶可食性薄膜,结果表明脂肪酸会改善薄膜的水蒸气阻隔性能和机械性能。但是,不同脂肪酸对薄膜性能的影响效果也不相同,添加 5% 癸酸的薄膜具有最低的水蒸气透过率(0.93 ± 0.14) g mm/m²d kPa, 添加 5% 己酸的薄膜具有最高的水蒸气透过率(1.78 ± 0.01) g mm/m²d kPa。此外,还有研究表明加入月桂酸可以改善面筋膜的氧气阻隔性能^[25]

3.3 其他脂质

除了蜡和脂肪酸外,还有很多其他脂质也可以被应用于可降解材料的制备中,包括精油和树脂等。其中,精油的主要成分是萜烯、萜类和其他芳香化合物,因此它们常被作为添加剂赋予可降解薄膜一定的抗菌性能^[39]。综上所述,脂质作为添加剂在改善天然可降解材料的性能方面显示出巨大的潜力。

4 天然可降解材料在食品工业中的应用

4.1 食品保鲜

食品保鲜是天然可降解材料最重要的应用领域之一。食品作为生活中的必需品,其日常消费量以及由于腐败而造成的损耗量巨大^[44],因此食品包装材料的可降解性和延长食品保质期的功能性就显的尤为重要。目前天然可降解材料在食品保鲜中的应用主要是可降解/可食用薄膜和可食用涂层^[45-47]。其中,可降解/可食用薄膜被认为是目前塑料食品包装的潜在替代品之一,因此人们对其食品保鲜效果进行了广泛的研究。比如, XU 等^[48]的研究发现,由生物甘油基聚酯增塑的大豆分离蛋白薄膜对鲜切苹果具有良好的保鲜效果,该薄膜可以抑制苹果中微生物的生长,使鲜切苹果的保质期至少延长 23 d。此外, CHENG 等^[49]还将添加有丁香酚的山药淀粉薄膜用于猪肉保鲜,结果显示添加 3% 丁香酚的薄膜可使猪肉的货架期延长 50% 以上。脂质由于自身理化性质的限制,很少被用于可降解薄膜的制备,但是脂质可被用于制备可食用涂层。可食用涂层由于具有操作简单和可食用的优点,其在食品保鲜中的应用也非常广泛。蛋白质基可食用涂层常被应用于肉类的包装保鲜, FERNANDEZ-PAN 等^[50]将添加牛至和丁香精油的乳清分离蛋白可食用涂膜用于鸡胸肉的保鲜,结果显示涂膜可以延长鸡胸肉的货架期(从 6 d 增加到 13 d)。多糖和脂质基的

可食用涂层常被应用于果蔬的保鲜, FAGUNDES 等^[51]将添加食品防腐剂(羟苯基甲酸钠、对羟基苯甲酸乙酯和苯甲酸钠)的羟丙基甲基纤维素—蜂蜡可食用涂膜用于圣女果的保鲜,结果显示其可有效降低圣女果保藏过程中的失重率和呼吸强度,并保持其硬度。类似的, CHIUMARELLI 等^[52]制备了木薯淀粉—巴西棕榈蜡可食用涂膜并将其用于鲜切苹果的保鲜,发现涂膜可以降低苹果的呼吸速率,进而延长苹果保鲜期。周然等^[53]将羧甲基壳聚糖涂膜应用于上海蜜梨的冷藏保鲜,发现涂膜处理可以抑制冷藏过程中蜜梨细胞壁水解酶的活性,进而减缓了其果肉的硬度变化。这些可降解/可食用薄膜和可食用涂层的研究都为未来食品包装的开发提供了依据。

4.2 餐具

目前,市场上的一次性餐具主要是由聚丙烯和聚苯乙烯类等难以降解的化学聚合物制成。一次性餐具由于其方便、便宜和易携带等优点,一直是日常生活中不可或缺的消耗品之一。随着近年来外卖平台的兴起,一次性餐具消耗量快速增长,巨大消耗量带来的除了巨大的环境压力,还有巨大的安全问题。近期,上海市质量技术监督局组织对本市生产和销售的一次性塑料餐具产品进行专项质量抽查,发现在抽查的 188 批次产品中,不合格产品共有 25 批次^[54]。正是由于这些问题,可降解餐具的开发成为了人们关注的焦点。在天然物质来源中,蛋白质和脂质由于自身理化性质的限制,难以应用于餐具的制备。但是,人们发现淀粉和植物纤维等多糖具有制备一次性餐具的潜力。比如,宋江锋等^[55]以玉米淀粉为主要原料制备了具有良好的加工形状、色泽和机械性能的淀粉基可食用餐具。植物纤维餐具主要是以农作物麦秸秆、稻麦壳和稻草等植物纤维为原料,将原料粉碎后加入一定量的黏合剂、催化剂和固化剂等添加剂,将其混合均匀后通过热压或冷压制成的^[56]。但是,目前植物纤维餐具的力学性能和耐水性能等还难以满足实际需求。刘嘉亮等^[57]通过添加骨胶和黄原胶提高了植物秸秆降解餐具的力学性能,这为未来植物纤维餐具的开发提供了一定的参考依据。

5 天然可降解材料所面临的问题及未来发展趋势

近年来,随着人们对环境污染问题的持续关注,天然可降解材料的开发正在成为研究的热点。但是,天然可降解材料由于蛋白质、多糖和脂质自身结构和性质的限制,其机械性能和阻隔性能等还难以满足实际需要,这限制了它们的广泛应用。此外,目前大部分天然可降解材料的制备技术仍然处于实验室小范围制备,产量低、耗时长,难以实现大规模工业化生产。因此,对天然可降解材料的不断深入研究非常必要。综上所述,未来天然可降解材料的开发方向可以包括以下几个方面: ①新材料来源的开发。目前天然可降解材料的来源主要是一些常见的天然物质,

如乳清蛋白、大豆蛋白、纤维素和淀粉等, 这些物质虽然结构和性质比较明确和易于研究, 但是其产品的机械性能和耐水性等均难以满足实际需求。因此, 可以开发其他具有良好成膜性能的植物蛋白、昆虫蛋白、海洋多糖和动植物油脂等作为未来天然可降解材料的原料。②新性能改进方法的开发。目前天然可降解材料性能改进的方法主要集中于不同物质的复配和对原料的化学改性等。除此之外, 酶改性、物理改性等操作简单和反应条件温和的改性方法也是未来性能改进方法的研究方向。③智能材料的开发。目前天然可降解材料的功能性研究主要集中于抗菌性和抗氧化性。导电性、自愈合性、形状记忆性和智能识别性等也是今后天然可降解材料的研究方向。世界新一轮材料革命已经启动, 2011 年 6 月, 时任美国总统奥巴马宣布启动“面向全球竞争力的材料基因组计划”, 此后世界各国均迅速启动了类似的计划, 我国也于 2015 年启动了“材料基因工程关键技术与支撑平台”重点专项^[58]。未来天然可降解材料的开发也有望借助“材料基因组”中的材料高通量计算、高通量实验和材料大数据等理念和方法, 以期实现天然可降解材料的技术革新。

参考文献

- [1] GIBB BC. Plastics are forever [J]. *Nat Chem*, 2019, 11(5): 394–395.
- [2] MEDERAKE L, KNOBLAUCH D. Shaping eu plastic policies: The role of public health vs. environmental arguments [J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2019, 16: 3928.
- [3] XANTHOS D, WALKER TR. International policies to reduce plastic marine pollution from single-use plastics (plastic bags and microbeads): A review [J]. *Mar Pollut Bull*, 2017, 118(1-2): 17–26.
- [4] 王萍. 天然生物可降解材料在农业领域中的应用[J]. *吉林农业*, 2015, (3): 67.
WANG P. Application of natural biodegradable materials in agriculture [J]. *Jilin Agric*, 2015, (3): 67.
- [5] GALUS S, KADZINSKA J. Moisture sensitivity, optical, mechanical and structural properties of whey protein-based edible films incorporated with rapeseed oil [J]. *Food Technol Biotechnol*, 2016, 54(1): 78–89.
- [6] AKCAN T, ESTÉVEZ M, SERDAROĞLU M. Antioxidant protection of cooked meatballs during frozen storage by whey protein edible films with phytochemicals from *Laurus nobilis* L. and *Salvia officinalis* [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2017, 77: 323–331.
- [7] BOYACI D, KOREL F, YEMENICIOĞLU A. Development of activate-at-home-type edible antimicrobial films: An example pH-triggering mechanism formed for smoked salmon slices using lysozyme in whey protein films [J]. *Food Hydrocolloid*, 2016, 60: 170–178.
- [8] GONZÁLEZ A, BARRERA GN, GALIMBERTI PI, *et al.* Development of edible films prepared by soy protein and the galactomannan fraction extracted from *Gleditsia triacanthos* (Fabaceae) seed [J]. *Food Hydrocolloid*, 2019, 97: 105227.
- [9] GALUS S. Functional properties of soy protein isolate edible films as affected by rapeseed oil concentration [J]. *Food Hydrocolloid*, 2018, 85: 233–241.
- [10] XUE F, GU Y, WANG Y, *et al.* Encapsulation of essential oil in emulsion based edible films prepared by soy protein isolate-gum acacia conjugates [J]. *Food Hydrocolloid*, 2019, 96: 178–189.
- [11] NATARAJ D, SAKKARA S, HN M, *et al.* Properties and applications of citric acid crosslinked banana fibre-wheat gluten films [J]. *Ind Crop Prod*, 2018, 124: 265–272.
- [12] CHAVOSHIZADEH S, PIRSA S, MOHTARAMI F. Conducting/smart color film based on wheat gluten/chlorophyll/polypyrrole nanocomposite [J]. *Food Packag Shelf*, 2020, 24: 100501.
- [13] RUAN C, ZHANG Y, WANG J, *et al.* Preparation and antioxidant activity of sodium alginate and carboxymethyl cellulose edible films with epigallocatechin gallate [J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 134: 1038–1044.
- [14] RINCON E, SERRANO L, BALU AM, *et al.* Effect of bay leaves essential oil concentration on the properties of biodegradable carboxymethyl cellulose-based edible films [J]. *Materials*, 2019, 12(15): 2356.
- [15] YILDIRIM-YALCIN M, SEKER M, SADIKOGLU H. Development and characterization of edible films based on modified corn starch and grape juice [J]. *Food Chem*, 2019, 292: 6–13.
- [16] LI J, ZHOU M, CHENG G, *et al.* Fabrication and characterization of starch-based nanocomposites reinforced with montmorillonite and cellulose nanofibers [J]. *Carbohydr Polym*, 2019, 210: 429–436.
- [17] YOUNIS HGR, ZHAO G. Physicochemical properties of the edible films from the blends of high methoxyl apple pectin and chitosan [J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 131: 1057–1066.
- [18] BAHRAMI A, REZAEI MR, SOWTI KM, *et al.* Physico-mechanical and antimicrobial properties of tragacanth/hydroxypropyl methylcellulose/ beeswax edible films reinforced with silver nanoparticles [J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 129: 1103–1112.
- [19] FAKHOURI FM, MARTELLI SM, CAON T, *et al.* The effect of fatty acids on the physicochemical properties of edible films composed of gelatin and gluten proteins [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2018, 87: 293–300.
- [20] BASIAK E, LENART A, DEBEAUFORT F. Effects of carbohydrate/protein ratio on the microstructure and the barrier and sorption properties of wheat starch-whey protein blend edible films [J]. *J Sci Food Agric*, 2017, 97(3): 858–867.
- [21] CECCHINI JP, SPOTTI MJ, PIAGENTINI AM, *et al.* Development of edible films obtained from submicron emulsions based on whey protein concentrate, oil/beeswax and brea gum [J]. *Food Sci Technol Int*, 2017, 23(4): 371–381.
- [22] CRUZ-DIAZ K, COBOS Á, FERNÁNDEZ-VALLE ME, *et al.* Characterization of edible films from whey proteins treated with heat, ultrasounds and/or transglutaminase. application in cheese slices packaging [J]. *Food Packag Shelf*, 2019, 22: 100397.
- [23] HASSAN B, CHATHA SAS, HUSSAIN AI, *et al.* Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A

- review [J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 109: 1095–1107.
- [24] TULAMANDI S, RANGARAJAN V, RIZVI SSH, *et al.* A biodegradable and edible packaging film based on papaya puree, gelatin, and defatted soy protein [J]. *Food Packag Shelf*, 2016, 10: 60–71.
- [25] LIU R, CONG X, SONG Y, *et al.* Edible gum-phenolic-lipid incorporated gluten films for food packaging [J]. *J Food Sci*, 2018, 83(6): 1622–1630.
- [26] REZAEI M, PIRSA S, CHAVOSHIZADEH S. Photocatalytic/ antimicrobial active film based on wheat gluten/ZnO nanoparticles [J]. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2019, 30(7): 2654–2665.
- [27] FATHI N, ALMASI H, PIROUZIFARD MK. Effect of ultraviolet radiation on morphological and physicochemical properties of sesame protein isolate based edible films [J]. *Food Hydrocolloid*, 2018, 85: 136–143.
- [28] HE R, DAI C, LI Y, *et al.* Effects of succinylation on the physicochemical properties and structural characteristics of edible rapeseed protein isolate films [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2019, 96(10): 1103–1113.
- [29] ABDUL KHPS, TYE YY, SAURABH CK, *et al.* Biodegradable polymer films from seaweed polysaccharides: A review on cellulose as a reinforcement material [J]. *Express Polym Lett*, 2017, 11(4): 244–265.
- [30] SUDHARSAN K, CHANDRA MC, AZHAGU SBP, *et al.* Production and characterization of cellulose reinforced starch (CRT) films [J]. *Int J Biol Macromol*, 2016, 83: 385–395.
- [31] 贾雪. 玉米淀粉薄膜材料的制备及性质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018.
- JIA X. Preparation and properties of corn starch based film materials [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018.
- [32] KUMAR N, NEERAJ. Polysaccharide-based component and their relevance in edible film/coating: A review [J]. *Nutr Food Sci*, 2019, 49(5): 793–823.
- [33] 杨婧雯, 李湘琪, 李珊珊, 等. 不同淀粉的壳聚糖/淀粉复合薄膜结构性能比较[J]. *现代食品科技*, 2020, 36(6): 68–74.
- YANG JW, LI XQ, LI SS, *et al.* Structure and property of chitosan/starch composite film with different kinds of starch [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2020, 36(6): 68–74.
- [34] DAVOODI S, DAVACHI SM, GHORBANI GA, *et al.* Development and characterization of salvia macrosiphon/chitosan edible films [J]. *Acs Sustain Chem Eng*, 2020, 8(3): 1487–1496.
- [35] NASCIMENTO JAD, GOMES LKS, DUARTE DS, *et al.* Stability of nanocomposite edible films based on polysaccharides and vitamin C from agroindustrial residue [J]. *Mater Res*, 2019, 22(3): e20190057.
- [36] LUPINA K, KOWALCZYK D, ZIEBA E, *et al.* Edible films made from blends of gelatin and polysaccharide-based emulsifiers-A comparative study [J]. *Food Hydrocolloid*, 2019, 96: 555–567.
- [37] DU HJ, HU QH, YANG WJ, *et al.* Development, physiochemical characterization and forming mechanism of *Flammulina velutipes* polysaccharide-based edible films [J]. *Carbohydr Polym*, 2016, 152: 214–221.
- [38] GANESAN AR, MUNISAMY S, BHAT R. Producing novel edible films from semi refined carrageenan (SRC) and ulvan polysaccharides for potential food applications [J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 112: 1164–1170.
- [39] MOHAMED SAA, EL-SAKHAWY M, EL-SAKHAWY MA. Polysaccharides, protein and lipid -based natural edible films in food packaging: A review [J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 238: 116178.
- [40] SYAHIDA SN, ISMAIL-FITRY MR, AINUN ZMA, *et al.* Effects of palm wax on the physical, mechanical and water barrier properties of fish gelatin films for food packaging application [J]. *Food Packag Shelf*, 2020, 23: 100437.
- [41] ROMANI VP, OLSEN B, COLLARES MP, *et al.* Cold plasma and carnauba wax as strategies to produce improved bi-layer films for sustainable food packaging [J]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 108: 106087.
- [42] CHEVALIER E, CHAABANI A, ASSEZAT G, *et al.* Casein/wax blend extrusion for production of edible films as carriers of potassium sorbate-A comparative study of waxes and potassium sorbate effect [J]. *Food Packag Shelf*, 2018, 16: 41–50.
- [43] OCHOA TA, ALMENDÁREZ BEG, REYES AA, *et al.* Design and characterization of corn starch edible films including beeswax and natural antimicrobials [J]. *Food Bioprocess Technol*, 2016, 10(1): 103–114.
- [44] 檀茜倩, 麻冰玉, 王丹, 等. 光动力技术及其在生鲜食品保鲜中的应用研究进展[J]. *食品与生物技术学报*, 2022, 41(7): 100–110.
- TAN QQ, MA BY, WANG D, *et al.* Research progress of photodynamic technology and its application in fresh food preservation [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2022, 41(7): 100–110.
- [45] 单成俊, 陈正行. 类脂物质对大米蛋白可食用膜的影响[J]. *食品与生物技术学报*, 2006, (4): 89–92.
- SHAN CJ, CHEN ZX. Cipids content affecting the properties of rice protein based edible film [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2006, (4): 89–92.
- [46] 连玉晶, 赵海田, 姚磊, 等. 壳聚糖可食用膜对油豆角贮藏生理的影响[J]. *食品与生物技术学报*, 2006, (3): 72–74.
- LIAN YJ, ZHAO HT, YAO L, *et al.* Effect of chitosan edible coating on physiology of snap beans during storage [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2006, (3): 72–74.
- [47] 单成俊, 陈正行. 大米蛋白的可食用膜[J]. *食品与生物技术学报*, 2005, (2): 85–88, 96.
- SHAN CJ, CHEN ZX. Edible films from rice protein [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2005, (2): 85–88, 96.
- [48] XU Q, CAO WH, XU LN, *et al.* Mechanical property stability of soy protein isolate films plasticized by a biological glycerol-based polyester and application in the preservation of fresh-cut apples [J]. *J Food Process Pres*, 2018, 42(12): e13829.
- [49] CHENG JF, WANG HL, KANG SL, *et al.* An active packaging film based on yam starch with eugenol and its application for pork preservation [J]. *Food Hydrocolloid*, 2019, 96: 546–554.
- [50] FERNANDEZ-PAN I, CARRION-GRANDA X, MATE JI. Antimicrobial efficiency of edible coatings on the preservation of chicken breast

- fillets [J]. *Food Control*, 2014, 36(1): 69–75.
- [51] FAGUNDES C, PALOU L, MONTEIRO AR, *et al.* Hydroxypropyl methylcellulose-beeswax edible coatings formulated with antifungal food additives to reduce alternaria black spot and maintain postharvest quality of cold-stored cherry tomatoes [J]. *Sci Horti-amsterdam*, 2015, 193: 249–257.
- [52] CHIUMARELLI M, HUBINGER MD. Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch-Carnauba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples [J]. *Food Hydrocolloid*, 2012, 28(1): 59–67.
- [53] 周然, 谢晶, 李云飞, 等. 羧甲基壳聚糖涂膜保鲜冷藏上海蜜梨的抗软化机理[J]. *食品与生物技术学报*, 2012, 31(1): 90–95.
ZHOU R, XIE J, LI YF, *et al.* Preservation mechanism of carboxymethyl chitosan coating on pear firmness during cold storage [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2012, 31(1): 90–95.
- [54] 季志坚. 你用的一次性餐具质量过关吗?——2017 年上海市一次性塑料餐饮具产品质量监督抽查公告解读[J]. *上海质量*, 2017, (5): 55–57.
JI ZJ. Do you use disposable tableware of good quality?—Interpretation of the selective inspection announcement of disposable plastic tableware product quality supervision in Shanghai in 2017 [J]. *Shanghai Qual*, 2017, (5): 55–57.
- [55] 宋江锋, 王润泽, 王辉, 等. 淀粉可食餐具的制备及其性能测定[J]. *当代化工*, 2014, 43(11): 2246–2248.
SONG JF, WANG RZ, WANG H, *et al.* Preparation and properties of starch edible tableware [J]. *Contemp Chem Ind*, 2014, 43(11): 2246–2248.
- [56] 刘嘉亮, 吕昭玮, 霍丽斯. 可降解植物纤维餐具的研究进展[J]. *农产品加工*, 2020, (16): 72–74.
LIU JL, LV ZW, HUO LS. Research progress of biodegradable plant fiber tableware [J]. *Farm Prod Process*, 2020, (16): 72–74.
- [57] 刘嘉亮, 吕昭玮, 霍丽斯. 骨胶及黄原胶的含量变化对一次性植物秸秆降解餐具力学性能的影响[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(16): 5766–5769.
LIU JL, LV ZW, HUO LS. Effect of content changes of bone glue and xanthan gum on mechanical properties of disposable vegetable fiber degradable tableware [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(16): 5766–5769.
- [58] 宿彦京, 付华栋, 白洋, 等. 中国材料基因工程研究进展[J]. *金属学报*, 2020, 56(10): 1313–1323.
SU YJ, FU HD, BAI Y, *et al.* Progress in materials genome engineering in China [J]. *Acta Metall Sin*, 2020, 56(10): 1313–1323.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



程 昊, 博士研究生, 主要研究方向为淀粉基可降解材料开发及利用。
E-mail: 7210112083@stu.jiangnan.edu.cn



陈 龙, 博士, 副研究员, 主要研究方向为淀粉结构与功能。
E-mail: longchen@jiangnan.edu.cn



徐振林, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全快速检测基础与应用。
E-mail: jallent@163.com