

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240401015

海藻酸钠包装膜的性能提升研究进展

吕瑞¹, 陈菊¹, 矫芮文¹, 米春孝¹, 李想^{1,2,3}, 任丹丹^{1,2,3},
武龙^{1,2,3}, 汪秋宽^{1,2,3}, 周慧^{1,2,3*}

(1. 大连海洋大学食品科学与工程学院, 大连 116023; 2. 国家海藻加工技术研发分中心, 大连 116023;
3. 辽宁水产品加工及综合利用重点实验室, 大连 116023)

摘要: 海藻酸钠是褐藻中一种大量存在的多糖类化合物, 低热无毒、生物相容性好、可降解, 具有良好的增稠性、成膜性及稳定性等特点, 因此可作为环境友好型食品保鲜材料代替传统塑料保鲜膜。但是海藻酸钠膜存在机械性能、抗水性和抑菌性能较差等缺点, 限制了其在食品包装领域的应用。大量研究表明, 通过添加不同物质可以显著改善海藻酸钠成膜后的性能。本文综述了改善海藻酸钠膜拉伸强度、断裂伸长率、水蒸气透过率和抑菌性等性能提升的研究进展, 分析了各物质之间的相互作用及对复合膜性能的影响, 并对目前海藻酸钠膜存在的问题和发展前景进行了总结与展望, 以期海藻酸钠膜在食品包装领域的研究和应用提供参考。

关键词: 海藻酸钠; 机械性能; 水蒸气阻隔性能; 抑菌性; 抗氧化性

Research progress on the performance improvement of sodium alginate packaging film

LV Rui¹, CHEN Ju¹, JIAO Rui-Wen¹, MI Chun-Xiao¹, LI Xiang^{1,2,3}, REN Dan-Dan^{1,2,3},
WU Long^{1,2,3}, WANG Qiu-Kuan^{1,2,3}, ZHOU Hui^{1,2,3*}

(1. College of Food Science and Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China; 2. National Seaweed Processing Technology Research and Development Center, Dalian 116023, China; 3. Liaoning Key Laboratory of Aquatic Products Processing and Comprehensive Utilization, Dalian 116023, China)

ABSTRACT: Sodium alginate is a kind of polysaccharide compound that exists in large quantities in brown algae, which is low-heat and non-toxic, biocompatible and degradable, and has good thickening, film-forming and stability characteristics, so it can be used as an environmentally friendly food preservation material to replace the traditional plastic preservation film. However, sodium alginate film has shortcomings such as poor mechanical properties, water resistance and bacteriostatic properties, which limit its application in the field of food packaging. A large number of studies have shown that the performance of sodium alginate film can be significantly improved by adding different substances after film formation. This paper reviewed the research progress of improving the tensile strength, elongation at break, water vapor transmission rate and bacteriostatic properties of sodium alginate film, analyzed the

基金项目: 辽宁省教育厅面上项目(JYTMS20230460)、辽宁省科技厅联合基金项目(2023-MSLH-009)

Fund: Supported by the Liaoning Provincial Department of Education Project (JYTMS20230460), and the Science and Technology Department of Liaoning Province Joint Fund (2023-MSLH-009)

***通信作者:** 周慧, 博士, 讲师, 主要研究方向为多孔材料改性及其在食品分离领域的应用。E-mail: zhouhui@dlou.edu.cn

***Corresponding author:** ZHOU Hui, Ph.D, Lecturer, College of Food Science and Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China. E-mail: zhouhui@dlou.edu.cn

interaction between the substances and their influence on the performance of composite film, and summarizes and prospected the current problems and development prospects of sodium alginate film, with a view to providing references for the research and application of sodium alginate film in the field of food packaging.

KEY WORDS: sodium alginate; mechanical performance; water vapor barrier performance; antibacterial activity; antioxidant properties

0 引 言

随着环保意识的增强和对可持续发展需求的上升, 研究环保、可降解的食品包装材料已成为近年来的重点。石化原料是目前市场上最常见的食品包装材料, 其难以降解的性质对环境构成了长期威胁。因此, 利用多糖、蛋白质和脂质等天然高分子材料制备的可降解包装膜受到了广泛关注^[1-2]。这些材料不仅能有效阻隔水蒸气和氧气, 保持食品的新鲜度, 还可以通过加入抗菌剂和抗氧化剂等物质, 增强包装膜的功能特性^[3-4]。例如, 海藻酸钠作为一种广泛研究的多糖类材料, 通过与其他天然聚合物如蛋白质和纤维素等复合, 可以显著提升复合膜的力学性能和阻隔性能。通过优化配方和加工工艺, 进一步提高这些生物基复合材料的整体性能, 将是未来研究的重点。

从褐藻海带、马尾藻中提取的海藻酸钠(sodium alginate, SA)是一种常见的线性多糖物质, 其分子结构为 β -D 甘露糖醛酸和 α -L 古罗糖醛酸通过 α -1-4 糖苷键连接而成的二元共聚物(图 1); 因含有较多的羟基和羧基, 所以在水中易与多种物质共混制备复合膜^[5-9]。但海藻酸钠膜存在机械性能较差、脆性强、阻隔性能低等缺陷, 限制了其在食品包装中的应用^[10]。本文对海藻酸钠成膜后的拉伸强度、断裂伸长率、阻隔性能的提升方法进行了综述, 以期海藻酸钠在食品包装行业领域的应用提供参考。

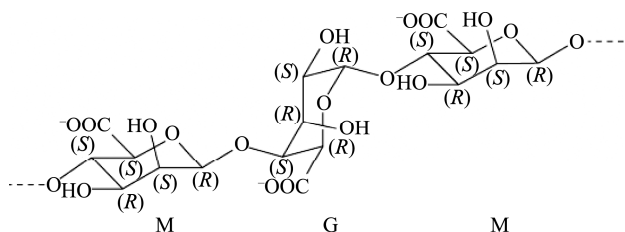


图1 海藻酸钠分子结构单元

Fig.1 Molecular structural unit of sodium alginate

1 海藻酸钠膜抗拉强度的强化方法

抗拉强度(tensile strength, TS)通常是指薄膜材料在外力拉扯下承受的拉伸应力, 其与薄膜断裂难易程度成正比。TS 越高, 表明薄膜抵抗外力的能力越强, 且完整性保持度越好。较强的机械强度可使包装膜在运输、储藏过程中较好地保持完整性, 使其对外界空气和微生物具有屏障功能^[11-12]。

研究表明, 加入多糖类物质可有效提高其抗拉强度。卡拉胶中含有丰富的羧基, 是一种成膜性能良好的多糖类聚合物。将卡拉胶与海藻酸钠共混可产生大量氢键作用, 二者之间分子间距减小, 空间网络结构紧密, 从而提高复合膜的拉伸强度。卞紫秀等^[13]研究发现当卡拉胶和海藻酸钠的质量比为 7:3 时, 复合膜的拉伸强度达到最大(3.825±0.456) MPa; 当其质量比为 9:1 时, 拉伸强度却有所下降, 这表明适量的卡拉胶可以有效增强复合膜的机械性能。相反, 过量的卡拉胶会因为硫酸基与羧基产生静电排斥作用而降低拉伸强度。而琼胶作为从红藻类植物细胞中提取的天然多糖类物质, 安全无毒且具有良好的成膜性。王牌等^[14]以柠檬酸作为交联剂, 通过溶剂浇铸法制备了琼胶-海藻酸钠双层膜。研究发现当柠檬酸与琼胶、海藻酸钠混合后发生了酯化反应并形成 C=O 共价交联作用, 复合膜的拉伸强度高达 51.57 MPa, 大幅提高复合膜的拉伸强度。邓小雪等^[15]以海藻酸钠和浒苔多糖为基材制备复合膜, 复合膜拉伸强度由 99.22 MPa 提高至 111.42 MPa。浒苔多糖是从浒苔中提取出的一种水溶性多糖, 主要由葡聚糖、葡聚糖硫酸盐等构成, 在复合膜中添加浒苔多糖可以有效增强分子内和分子间的氢键作用力, 浒苔多糖能均匀镶嵌在海藻酸钠“蛋壳”结构中, 使得链条纠缠更加的紧密、复合膜内部结构更加均匀, 以达到提高复合膜的拉伸强度的目的; 但添加量过大, 则会产生膜液的黏度增大、脱气困难等负面效果。由此可见, 天然多糖类物质在复合膜溶液中形成的网络结构可以增强复合膜的结构稳定性, 能够在膜表面形成均匀的分布, 减少膜的缺陷和表面不均匀性, 提高其耐拉伸性和拉伸强度。

除此之外, 天然植物胶质也可有效提高复合膜的拉伸强度。三赞胶又名氨醇胶(sphingomonas sanxanigenens, Ss), 是鞘氨醇单胞菌属新种合成的一种新型多糖, 具有良好的增稠、剪切稀释和胶凝特性, 2020 年国家卫健委批准可用于食品领域^[16-19]。三赞胶其主链结构为 $\rightarrow 4) \beta$ -D-Man(1 $\rightarrow 4) \beta$ -D-GlcA(1 $\rightarrow 3) \alpha$ -L-Rha(1 $\rightarrow 3) \beta$ -D-Glc($\rightarrow 1$)^[20], 可与种类各异的多糖进行复合制备薄膜, 来改善复合薄膜的机械性能。李晓雁等^[21]研究发现当三赞胶与海藻酸钠的质量比为 5:5 时, 复合膜的拉伸强度高达 38.34 MPa。三赞胶作为一种新型的多糖, 其与海藻酸钠的结合展现了通过氢键作用改善复合膜机械性能的潜力。但如果三赞胶添加量过大, 则会导致膜材内部分子发生聚集, 影响了分子链之间的有序排列顺序, 且复合膜液中的气泡较多、脱泡较难,

影响膜结构的均匀性。程腾等^[22]将田菁种子内胚乳种子获得的田菁胶(*sesbaniagum*, SG)加入复合膜中,薄膜的拉伸强度达到最大值 77.96 MPa。因田菁胶主要通过甘露糖与半乳糖缩聚而成且含少量的蛋白质和脂肪,本身具有较强的乳化性、稳定性、持水性和增稠性等特性^[23],将田菁胶加入复合膜中,通过改变复合膜的内部相互作用改善海藻酸钠膜的脆性,进一步增强了二者之间的相互作用力,使复合膜变得柔软;添加量过多会使膜的自由体积增大,拉伸强度呈现下降趋势。总之,植物来源的胶质官能团如羟基、羧基等可以与其他成分之间发生交联作用、改善复合膜中的不同层之间的黏附性,使各组分形成更加紧密的网络结构。这种交联作用能够有效的防止膜层之间的剥离和断裂,从而增加复合膜的内聚力和抗拉伸性,最终提高拉伸强度。天然多糖类物质和植物来源的胶质在提高复合膜拉伸强度方面具有重要作用。通过选择合适的天然多糖和植物胶,以及加强这些成分之间的相互作用,可以显著提升复合膜的机械性能,使其在运输和储存过程中展现出更好的稳定性和耐用性。

2 海藻酸钠膜断裂伸长率的强化方法

断裂伸长率(elongation at brake, EAB)是指薄膜样品在断裂之前,薄膜能够承受的最大拉伸变量,以百分比表示。该数值可用来衡量薄膜的延展性能,评估薄膜材料的韧性和耐久性,使其在使用过程中能够承受外部力量、环境等因素而保持原有性能不改变。提高海藻酸钠膜的断裂伸长率是提升其在包装材料领域应用潜力的关键。海藻酸钠膜虽然具有良好的生物相容性和可生物降解性,但其较差的柔韧性限制了其进一步应用。近年来,研究表明通过添加多糖类物质、蛋白质等自然高分子材料可以有效提升海藻酸钠膜的断裂伸长率,改善其柔韧性^[24-25]。

2.1 多糖类物质用于强化海藻酸钠膜断裂伸长率

壳聚糖(chitosan, CTS)是指由甲壳素经过去乙酰化形成的天然多功能性的生物聚合物,因其具有良好的成膜性被广泛应用于包装膜领域。将壳聚糖与海藻酸钠等其他多糖类物质结合使用,能够通过氢键和离子键增强膜的分子间作用力,显著提升膜的柔韧性。赵换英等^[26]以海藻酸钠为成膜主料,发现当海藻酸钠、聚丙烯酸钠、玉米淀粉、壳聚糖的质量浓度比例为 5:0.1:2:2 时,复合膜的断裂伸长率可从 26.8%提升到 93.3%。海藻酸钠和壳聚糖含有的羧基及羟基与玉米淀粉形成氢键和离子键,与带负电荷的聚丙烯酸钠形成静电吸引力,形成了更加稳定的结构,进一步提升了膜的柔韧性能。此外,樊彦玲等^[27]将果胶、黄原胶与海藻酸钠结合,也有效提升复合膜的断裂伸长率。果胶由 D-半乳糖醛酸单元的甲基化酯组成;黄原胶是一种由细菌发酵产生的多糖类生物聚合物且具有较好的黏合性,

它的主要组成成分是葡萄糖、半乳糖、甘露糖和葡萄糖醛酸,将这些多糖物质混合后会与钙离子形成稳定的“蛋盒”模型增强黏合性,加入到复合膜体系中进一步提高复合膜的柔韧性^[28-29]。当果胶、海藻酸钠及黄原胶的质量分数分别为 0.6%、0.5%及 0.4%时,复合膜的断裂伸长率达到了 19.02%。

此外,海藻酸钠与魔芋葡甘露聚糖之间形成的氢键作用可增强共混膜分子间的作用力,提升复合膜的柔韧性。ZHANG 等^[30]将海藻酸钠与魔芋葡甘露聚糖混合,当二者比例为 3.2:1.5 时断裂伸长率达到 29.12%。

2.2 蛋白质类物质用于强化海藻酸钠膜断裂伸长率

海藻酸钠所带负电荷与蛋白所带氨基之间通过静电相互作用力形成 $-NH_3^+ \cdot RCOO^-$ 结构,使得膜的结合更加趋向紧密性,有效改进复合膜的柔韧性,提高断裂伸长率^[31]。凌晓冬等^[32]研究表明海藻酸钠与麦醇溶蛋白溶液质量比为 3:1,复合膜的断裂伸长率达到 32.81%±2.31%。玉米醇溶蛋白膜因具有良好的耐水性能、稳定性及机械性能,广泛应用于食品包装^[33]。刘新新等^[34]将玉米醇溶蛋白加入到海藻酸钠中制备食品复合包装膜,复合膜的断裂伸长率由 16.91%提高到 42.13%。玉米醇溶蛋白与海藻酸钠通过交联形成弹性致密的平面结构,稳定性提高。

玉米醇溶蛋白与海藻酸钠复合后,可以互补各自的缺点,通过化学交联反应形成更稳定的网络结构。这种交联结构增加了复合膜的内聚力,进而提高其断裂伸长率。因此,将玉米醇溶蛋白加入到海藻酸钠中,通过两者之间的相互作用和化学交联,可显著提升复合膜的整体性能。总之,蛋白质类物质会与海藻酸钠之间产生静电相互作用,形成紧密结构,有效改进复合膜的柔韧性,提高断裂伸长率,使其在食品包装应用中展现出更好的实用性和功能性。

2.3 其他类物质用于强化海藻酸钠膜断裂伸长率

除了在海藻酸钠中加入多糖、蛋白质类等物质来改善膜的柔韧性,研究发现加入交联剂也可提高断裂伸长率,改善薄膜的柔韧性。ZHOU 等^[35]研究了氯化钙、盐酸、乙酸和柠檬酸对海藻酸钠可食性薄膜的理化性能影响,结果表明海藻酸钠分别与 4 种物质交联后耐水性和力学性能显著提高,其中经乙酸处理后薄膜的断裂伸长率最高为 3.45%±0.28%(未经处理薄膜的断裂伸长率为 2.66%),氯化钙能够与海藻酸钠中的羧基反应形成钙桥,从而增强复合膜的结构稳定性;盐酸则主要通过酸处理来调整 pH,改变海藻酸钠溶液的离子强度和羧基的质子化状态,影响薄膜的交联密度和网络结构;乙酸同样通过调整 pH 和羧基的质子化来影响海藻酸钠的溶解度和凝胶形成能力。经过乙酸处理使得薄膜中羧基的部分中和,改变交联程度从而使薄膜具有更好的柔韧性;柠檬酸不仅可以作为 pH 调节剂,还可参与交联反应与海藻酸钠中的羧基形成复杂的交联网络结构。总而言之,交联剂能提高复合膜的断裂伸长

率的作用机制主要是因为它们能够在膜的分子之间形成交联点, 增强材料内部的结构稳定性和连续性。这些交联点作为物理或化学的桥梁, 连接不同的聚合物链或分子, 使混合物均匀地分布在整个膜的网络结构中, 从而改变复合膜的微观结构和宏观性能。

综合来看, 多糖类物质、蛋白质类物质以及其他类物质的应用为海藻酸钠膜的断裂伸长率提供了多样化的选择和解决方案。蛋白质和多糖等物质的分子结构中含有丰富的官能团, 这些官能团能够与海藻酸钠膜基材料中的分子通过氢键、离子键等非共价键形式相互作用在分子间形成交联点, 此外交联剂也能够复合膜的聚合物链之间形成化学键或物理交联点, 这些交联点的存在显著增加了复合膜的内聚力, 使得膜在受力时能够更好地分散应力; 促使膜材料内部形成更为均匀、致密的网络结构, 减少了微观缺陷的存在; 提高分子链的排列密度和有序性; 减少了相分离现象, 确保了复合膜材料在宏观上的均一性和一致性, 提升了复合膜的整体力学性能, 尤其是在延展性和柔韧性方面。这些研究不仅为海藻酸钠等天然高分子材料在食品包装、医疗健康等领域的应用提供了新的思路, 也为开发新型生物基复合材料提供了理论基础和实践指导。

3 海藻酸钠膜阻隔性能增强方法

水蒸气透过系数(water vapor permeability, WVP)是评价包装材料对水蒸气透过阻力大小的一项重要指标, 系数越小, 表明材料对水蒸气的阻力越大, 阻隔性能越强, 防腐效果越好, 有助于延长食品的货架期^[36]。海藻酸钠因其优异的成膜性能和生物相容性而被广泛应用于食品包装。然而, 海藻酸钠膜的水蒸气透过性能是影响其在包装领域应用的一个关键因素。为了改善海藻酸钠膜的水蒸气阻隔性, 研究者尝试通过添加蛋白质、多糖、纳米粒子等物质来降低其 WVP, 从而增强膜的阻水性能, 提高包装材料的保鲜效果和延长食品的货架期。

3.1 海藻酸钠-蛋白质复合膜

将海藻酸钠与蛋白质类物质进行混合, 复合膜的水蒸气透过率均有所降低, 表明其阻水性能增强。朱秀清等^[37]研究了褐藻胶/大豆分离蛋白/硬脂酸三元复合膜, 复合膜的 WVP 最小值(2.95 ± 0.49) $\text{g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 。在复合制备过程中, 大豆分离蛋白与海藻酸钠二者通过静电作用相互及氢键作用形成紧密的网络结构, 使硬脂酸均匀分布在其中, 制得的复合膜具有致密的网络结构, 三者结合可有效提高复合膜的阻水性能。WANG 等^[38]发现由海藻酸钠与乳清分离蛋白共混制备的复合膜具有较为致密的结构, 从而减少了水蒸气的透过率。董宇豪等^[39]发现当海藻酸钠和鱼明胶的比例为 1:1 ($m:m$) 时, 水蒸气透过率 $\text{达到最小值为 } 2.80 \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ 。作为一种酸性阴离子多糖, 海藻酸钠

在水溶液中呈负电荷, 而鱼明胶在水溶液中呈正电荷, 两者之间可以形成静电作用, 使分子间紧密排列, 网络结构更加致密, 有效改善了薄膜的水蒸气阻隔性能。

海藻酸钠与蛋白质类物质的复合膜表现出了更低的水蒸气透过率, 这主要得益于蛋白质的独特结构和功能。蛋白质分子中含有大量的极性官能团, 能够与海藻酸钠中的羧基和羟基通过氢键作用相互结合, 形成稳定的网络结构。这种稳定的网络结构不仅提高了复合膜的机械性能, 同时也显著降低了水蒸气的渗透性。

3.2 海藻酸钠-多糖(负载纳米粒子)复合膜

近年来, 纳米技术的发展为提高复合膜的水蒸气阻隔性能提供了新的策略, 纳米粒子的加入能够在海藻酸钠膜中形成更加致密的结构, 降低水蒸气的透过率。其中逐渐兴起的层层组装膜是利用不同聚电解质逐层组装形成的双层或多层复合膜, 各层物质层之间以范德华力、氢键作用力以及静电吸引力等非共价相互作用为主^[40]。将层层组装技术与纳米粒子通过共价交联技术复合, 可进一步增强层与层之间的相互作用, 改善复合膜的水蒸气阻隔性能。

孙伟艳等^[41]将壳聚糖/磺丁基- β -环糊精(chitosan/sulfobutylether- β -cyclodextrin, CS/SBE- β -CD)纳米粒子加入到海藻酸钠发现复合膜的 WVP 随 CS/SBE- β -CD 纳米粒子添加量的增加而逐渐减小, 当添加质量浓度为 1.00 mg/mL 的纳米粒子时, 复合膜 WVP 由 0.36 $\text{g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 下降至 0.21 $\text{g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ (表 1)。纳米粒子填充到海藻酸钠膜的间隙, 形成致密网络状的“弯曲路径”, 从而阻止了水蒸气的渗透与扩散, 降低水蒸气透过率。莫新迎等^[42]将纳米氧化锌颗粒加入到壳聚糖/海藻酸钠通过层层组装流延法制备出双层膜。因纳米氧化锌本身不具备渗透性, 其分散在分子链间充当物理屏障, 在膜内形成曲线路径”, 使气态水分子传递路径更加曲折, 从而增强了水蒸气阻隔性能, 复合膜的水蒸气透过率为 $1.17 \times 10^{-9} \sim 1.22 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ 。

纳米粒子添加过多则导致复合膜内部粒子聚集、膜结构致密, 影响复合膜的强度; 除此之外, 过量使用纳米粒子也会增加材料成本, 导致复合膜的生产成本较高。因此, 添加纳米粒子可以提升复合膜的性能, 但是过量添加会带来一系列负面影响, 需要根据实际应用需求和成本效益进行适当的配比和控制。

3.3 其他类

除了蛋白质和多糖类物质外, 草本植物提取物因其具有低毒高效、环境友好等特点广泛应用于改善复合膜中的阻隔性能。冬凌草中主要活性成分冬凌草甲素是贝壳杉烷型四环二萜类天然有机化合物, 难溶于水, 具有抗炎、抗菌、抗氧化等多种药理活性^[43-44]。冬凌草提取物能够与海藻酸钠形成稳定的复合膜, 有效降低水蒸气透过率。纠敏等^[45]将海藻酸钠与疏水性较强的冬凌草混合制备成膜, 当添加 2% 冬凌草

表 1 CS/SBE- β -CD 纳米粒子质量浓度对膜性能影响
Table 1 Effects of CS/SBE- β -CD nanoparticles on film properties

CS/SBE- β -CD 纳米粒子质量浓度/(mg/mL)	膜厚度/ μm	拉伸强度/MPa	断裂延伸率/%	WVP/[g·mm/(m ² ·h·kPa)]
0	76.23±0.20 ^a	18.18±0.15 ^c	38.91±0.95 ^a	0.36±0.03 ^a
0.25	70.56±1.19 ^b	22.25±0.98 ^d	36.36±0.85 ^b	0.33±0.02 ^b
0.50	63.46±0.39 ^c	23.34±0.32 ^e	30.04±0.64 ^c	0.30±0.01 ^c
0.75	59.23±1.03 ^e	26.23±0.41 ^b	27.11±0.78 ^d	0.24±0.01 ^d
1.00	66.08±6.57 ^d	29.15±0.31 ^a	26.42±0.33 ^c	0.21±0.01 ^e

注: 同列不同字母表示具有显著性差异, $P < 0.05$, 下同。

时, 水蒸气透过率为(0.101±0.004) g·mm/(m²·kPa·h)(表 2); 冬凌草的加入不仅改善了复合膜的阻隔性能, 还赋予了复合膜一定的抗菌和抗氧化性能, 将其应用于果蔬保鲜发现该复合膜能够减小蔬果的损耗和浪费, 保持新鲜的外表与硬度, 为食品包装提供了更多的应用研究。

表 2 冬凌草醇提物对复合薄膜水蒸气透过率的影响
Table 2 Effects of alcohol extract of *Rabdosia rabdosia* on water vapor permeability of film

冬凌草醇提物添加量/%	复合膜厚度/mm	复合膜透光率/%	水蒸气透过率/[g·mm/(m ² ·kPa·h)]
0.125	0.024±0.003 ^a	86.40±1.82 ^a	0.216±0.005 ^a
0.25	0.027±0.002 ^a	82.00±1.58 ^a	0.181±0.008 ^{ab}
0.5	0.031±0.002 ^{ab}	76.20±1.92 ^b	0.135±0.008 ^b
1	0.034±0.003 ^b	64.20±2.28 ^c	0.117±0.004 ^c
2	0.035±0.002 ^b	44.00±2.23 ^d	0.101±0.004 ^c

通过添加蛋白质、多糖、纳米粒子等物质可以有效降低海藻酸钠复合膜的水蒸气阻隔性能, 主要是因为蛋白质、多糖等物质的加入能够改变复合膜的微观结构和分子间的相互作用, 达到改善海藻酸钠膜的水蒸气透过率的要求。各物质的加入可以在复合膜中均匀分布并形成更加致密的网络屏障, 减少膜中的微孔和空隙、延缓水分子的传递, 使得水蒸气通过膜的路径变得更加曲折和复杂, 提高膜的整体稳定性和阻隔性能, 从而降低水蒸气的透过率, 使其在食品包装和其他应用领域具有更好的保鲜和防腐效果, 同时为食品包装材料的开发提供了新的思路。未来的研究可以继续探索更多种类的添加剂和优化复合方案, 以达到更优的包装性能。

4 海藻酸钠膜抑菌性能增强方法

微生物引起的腐败是影响食品货架期的重要因素之一。为了抵抗这一过程, 研究者们开发了各种防腐手段, 其中包括使用具有抗菌活性的包装材料。普遍使用的食品防腐剂会因中和、分解等反应导致防腐作用降低^[46]。使用介孔纳米二氧化硅^[47]、精油类物质^[48-49]及酚类等可控释放的活性抗菌包装材料^[50]不仅能够有效抑菌, 而且对于食品本身的影响较小, 成为了研究的重点。

4.1 精油类物质

植物精油是从草本植物的花、树皮、种子和果实中萃

取的芳香类物质, 分子量小、挥发性高、难溶于水。多数精油具有抗菌和防腐的特性, 加入到食品包装膜中可以起到保鲜作用, 从而延长食品的保质期。百里香精油^[51]、八角茴香油^[52]和生姜精油等因其强大的抗菌和抗氧化特性, 被广泛研究并应用于食品包装中。刘新新等^[34]制备了百里香精油/海藻酸钠/玉米醇溶蛋白复合包装膜。研究发现, 百里香精油添加量为 0.1% 时复合薄膜对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌有较强的抑菌性, 表明所添加的百里香精油具有较强的抗菌和抗氧化特性。ZHANG 等^[53]以蒙脱土为强化剂、八角茴香油为抑菌剂, 采用溶剂浇铸法制备了淀粉/海藻酸钠复合膜。当添加 8% 八角茴香油时, 复合膜对大肠杆菌的抑菌圈直径达到(42.00±0.16) mm。ZHANG 等^[54]将生姜精油添加到海藻酸钠膜中, 改善了生姜精油的缓释性能, 延缓了芒果果实的采后衰老。

精油中含有众多化合物, 如酚类、醛类、酮类等, 这些化合物对细菌具有抑制和杀灭作用, 将精油加入复合膜后能显著提高包装材料对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌等微生物的抑制效果; 作为复合膜的添加剂, 其天然香气成分可以赋予包装内食品独特的香味, 掩盖食品在储存过程中产生的一些不良气味, 进一步提升食品的整体感官质量。总的来说, 精油的合理使用不仅能提升食品的抑菌效果, 还能丰富食品的风味层次, 延长食品保质期, 使其更受消费者欢迎。

4.2 多糖、多酚类物质

多糖和多酚类物质, 如壳聚糖、绿茶和苹果多酚等, 也展现出了优异的抗菌特性。通过研究发现, 这些物质不仅能有效抑制细菌的黏附和生物膜的形成, 还能破坏细菌细胞壁和细胞膜, 从而达到抑菌效果。壳聚糖与苹果多酚的复合, 尤其在抑制真菌和细菌生长方面表现出较好的效果。

壳聚糖能够有效减少及防止细菌黏附和生物膜形成, 本身携带的阳离子性质导致壳聚糖穿透细胞壁, 破坏细胞壁的完整性, 与细胞膜相互作用再次破坏细胞膜, 干扰其正常的生理活动, 使细胞膜丧失了控制物质进出的能力, 从而达到抑菌的效果^[55]。绿茶、葡萄籽、苹果以及大蒜中都含有丰富的具有抑菌作用的多酚类物质^[56]。

兰文婷等^[57]发现当海藻酸钠、羧甲基纤维素、壳聚糖质量分数分别为 1.5%、0.5%、1.5% 时, 复合膜对大肠杆菌

及金黄色葡萄球菌具有明显抑制作用, 抑菌率达到 80%、89%, 明显优于纯海藻酸钠膜。沈思蔚等^[58]制备了海藻酸钠/壳聚糖/苹果多酚新型复合膜, 当膜中加入 1% 苹果多酚后, 复合膜对大肠杆菌及金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 (93.20±0.60)%、(92.72±1.66)%。LAGO 等^[59]发现将壳聚糖与苹果多酚复合可抑制多种真菌和细菌的生长, 对革兰氏阳性菌的抑制效果优于革兰氏阴性菌。

综上所述, 多糖和多酚类物质与海藻酸钠复合成膜后具有抑菌作用, 与海藻酸钠复合后在海藻酸钠的基质中得到良好的分散和固定, 使其抗菌成分得以释放并发挥作用, 渗透到细菌的细胞内部破坏细菌的细胞壁或细胞膜, 干扰细菌的正常生长和代谢, 从而达到抑菌的效果。

4.3 多肽及其他类物质

除了有机物质外, ϵ -聚赖氨酸这类多肽及特定成分的无机材料如纳米氧化锌也在食品包装领域显示出了其价值。 ϵ -聚赖氨酸是一种由微生物产生的氨基酸同型聚合物, 具有抑菌广谱性、安全性能高、水溶性好、热稳定性好等优点, ϵ -聚赖氨酸在化妆品、基因载体、药物包被物、电子材料和环保材料等领域具有广阔的开发和应用前景^[60]。汤秋治等^[61]以 ϵ -聚赖氨酸作为抗菌剂, 制备了具有抑菌性能的海藻酸钠复合膜。当膜液中 ϵ -聚赖氨酸添加量由 1% 上升到 8% 时, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径分别由 9.25 mm、9.90 mm 增大到 20.76 mm、18.28 mm, 抑菌效果明显提高, 也为 ϵ -聚赖氨酸/海藻酸钠抗菌复合膜在食品贮藏与保鲜领域的应用提供了参考价值。

LI 等^[62]在海藻酸钠中加入单宁酸制备的复合膜, 对大肠杆菌具有明显的抑菌效果。除此之外, 添加了特定成分的新型无机材料, 具有抗菌性的同时兼具可降解性, 在环境中会被微生物或其他自然过程分解为较小的分子, 减少对传统塑料的依赖, 有效减轻环境污染等问题。因纳米氧化锌在较低浓度下具有良好的抗菌活性^[63], 以及能够被自然过程分解减轻环境污染的特性而受到重视。成为了抗菌包装材料的有力候选者。李辉等^[64]通过配位电沉积技术制备出表面均一的纳米氧化锌/海藻酸钠复合膜, 得到的复合薄膜对大肠杆菌以及金黄色葡萄球菌具有较好的抑菌性能, 抑菌圈的直径分别为 24.2 mm 和 25.6 mm, 加入纳米氧化锌后可显著提高复合膜的抑菌效果, 通过利用各种有机和无机材料的独特抗菌特性, 研究者们设计出了既能有效延长食品保质期, 又对环境友好的包装材料。这些创新材料的开发, 不仅对食品安全产生了积极影响, 也为包装工业提供了新的方向。

综上所述, 利用天然来源的精油、多糖、多酚和多肽等物质作为抗菌剂, 可以减少或替代化学防腐剂在食品包装中的使用, 满足消费者对天然和健康食品的需求。这类物质的加入使复合膜具有抑菌性, 这是因为它们各自具有

独特的抗菌机制, 在复合膜中的协同作用增强了整体的抑菌效果。如精油会通过破坏微生物的细胞膜来杀灭细菌, 多糖和多肽则通过影响细菌的代谢途径来抑制其生长, 而多酚可通过其抗氧化特性来阻断细菌的能量供应。海藻酸钠膜可以作为载体, 缓慢释放加入的抗菌剂, 提供持续的抗菌保护, 这样不仅能有效抑制表面微生物的生长, 还能延长抑菌效果的持续时间。抑菌性复合膜的制备能有效减缓食品表面微生物的生长, 降低食品腐败和变质的速度且对环境的影响小于传统的化学防腐剂, 提高食品的安全性, 从而延长食品的保质期、有利于可持续发展。

5 海藻酸钠膜抗氧化性提升方法

食品与氧气接触后发生的氧化反应, 会导致食品中的油脂酸败、风味变劣以及维生素被破坏等, 甚至产生有害物质^[65]。海藻酸钠膜中添加不同类型的天然活性物质抗氧化物质可显著提高复合膜的抗氧化性。这些改性复合膜在食品包装领域的应用有助于延长食品保质期, 提高食品安全性, 有效减少对传统化学防腐剂的依赖。

5.1 酚类

酚类物质因其强大的抗氧化性被广泛应用于包装膜中, 以延长食品的保质期。茶多酚(tea polyphenols, TP)是存在于茶叶中的多酚类化合物, 是茶叶的主要活性成分之一, 其苯环结构及具有的羟基为其作为膜材料提供了氧化屏障, 具有一定的自由基清除能力、抑制微生物生长繁殖等特性, 因此常常被用作抗氧化剂或抗菌剂应用在包装膜中^[66-67], 能显著提升膜的抗氧化性能, 防止食品氧化从而延长食品的保鲜期。

通过溶液共混法制备茶多酚/海藻酸钠/玉米淀粉复合膜, 不同 TP 浓度对复合膜的抗氧化能力、机械性能等具有显著的影响。梁杰等^[68]发现当 TP 浓度从 0% 增加到 0.50% 时, 复合膜的 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-trinitrophenylhydrazine, DPPH)自由基清除率显著增加, 当 TP 浓度为 1.25% 时 DPPH 自由基清除率为 (28.96±0.44)%。卢俊宇等^[69]在马铃薯淀粉/海藻酸钠复合膜中加入 TP, 结果表明当 TP 质量分数从 0 提升至 10% 时, 复合薄膜的 DPPH 自由基清除率最高为 (84.47±0.14)%。WANG 等^[70]采用超声辅助法制备的复合膜, 加入茶多酚后 DPPH 自由基清除率最大达到了 85.45%, 表明复合膜具有良好的抗氧化性能。

由此可见, 不同浓度的茶多酚对复合膜的抗氧化能力有显著影响, 适量添加茶多酚可以显著提高复合膜的 DPPH 自由基清除率。作为天然抗氧化剂, 茶多酚含有多个羟基结构, 这些羟基可以通过中和和活性氧, 减缓氧化反应的进程, 从而保护食品免受氧化破坏; 此外, 茶多酚还可通过捕捉初级氧化产物(如过氧化氢)来阻断氧化链反应

的传递,减少进一步的氧化和降解。总之,茶多酚的加入显著提高了复合膜的抗氧化能力,有效延长了食品的保质期,提高了食品安全性,使其在食品包装领域具有广阔的应用前景。

5.2 精油类

精油类作为抗氧化剂加入到包装膜中,具有多方面的优势,例如抗氧化性、天然安全性、可降解性等,具有广阔的应用前景。其中牛至精油因其卓越的抗氧化性、抗菌性和高稳定性,相较于其他精油在食品包装膜中的应用具有明显优势^[71-73]。逯文倩等^[47]以海藻酸钠、介孔纳米二氧化硅和牛至精油为原料制备抑菌复合膜,发现复合膜可有效抑制由多酚氧化酶引起的酶促褐变,还可以通过促进过氧化物酶、超氧化物歧化酶和过氧化氢酶活性提高蘑菇的抗氧化能力;YANG 等^[74]研究发现在海藻酸钠中加入牛至精油可以有效抑制冷藏过程中鸡胸肉的脂肪氧化、抑制微生物增殖及延缓了鸡胸肉感官特性的恶化,有效延长了商品的货架期;在干酪的包装制膜过程中加入牛至精油,GARDOSO 等^[75]发现在 28 d 的储存过程中减少了有效嗜冷微生物的催化作用,使得薄膜显示出了较高的抗氧化活性。牛至精油中丰富的酚类化合物可以直接与自由基反应,捕捉和中和自由基,从而阻断自由基引起的连锁反应,减缓或阻止氧化过程;其中的活性成分能够刺激食品或生物体内抗氧化酶系统的活性,增强细胞的抗氧化防御能力,从而提高整体的抗氧化性能。通过这些机制,牛至精油在食品包装中的应用能有效抑制微生物的增殖,防止食品腐败,延长食品的保存期限,保持食品的新鲜度和营养价值。

5.3 其他

此外,黄酮、维生素及其他抗氧化剂等生物活性成分添加到褐藻胶膜中具有抗氧化活性。王聪等^[76]制备的花生壳黄酮/海藻酸钠/低酰基结冷胶复合膜有效抑制冷藏猪肉贮藏期间菌落总数、pH、总挥发性盐基氮的上升,延缓脂质的氧化,提高了冷藏猪肉的货架期。花生壳黄酮中含有

丰富的多酚类化合物,这些化合物能够中和自由基,减缓脂质和其他生物大分子的氧化过程,保护食品免受氧化损伤,维持食品的营养和风味。

GAN 等^[77]将类菌胞素氨基酸(mycosporine-like amino acids, MAAs)作为抗紫外线添加剂添加到鱼明胶/海藻酸钠薄膜中,复合膜表现出了较强的抗氧化活性。作为紫外线吸收化合物,MAAs 本身具有抗氧化功能,加入薄膜后使得 DPPH 自由基清除活性从 35.77%提高到了 46.61%,在包装材料中,MAAs 通过吸收或反射部分紫外线,可以间接减少紫外线对食品中敏感成分的影响,降低光氧化反应的发生率;此外,MAAs 结构中的硫醇基和酰胺基,具有很强的电子给予能力,能够有效捕捉和中和自由基,减缓由自由基引起的氧化反应,保护膜材料和包装内食品免受氧化损伤。通过这些机制,在复合膜中添加 MAAs 不仅增强了膜的抗紫外性能,还提高了其抗氧化能力,使得复合膜在提高食品保质期和保护食品免受光氧化影响方面表现出良好的性能。

将天然抗氧化剂如多酚和精油加入到海藻酸钠等食品包装材料中,可以显著提高复合膜的抗氧化性能,延长食品保质期,并减少对化学防腐剂的依赖。这种方法不仅环保,而且有效提升了食品的整体质量。随着对健康和环境关注的增加,未来的研究将继续探索更多种类天然抗氧化物质及其与不同包装材料的相容性和协同作用,其在食品包装中的安全性和有效性。

6 各类添加物对海藻酸钠复合膜性能影响的优缺点

从褐藻中提取的海藻酸钠虽具有较强的成膜性,但其成膜后机械性能差、抑菌和抗氧化性能弱等限制了其在食品包装和食物保鲜等方面的应用。经改性后海藻酸钠复合膜在断裂伸长率、拉伸强度及抗氧化性能等方面相较于单一海藻酸钠纯膜均有所提高,但同时又存在添加量过大、表面不平整等缺点。表 3 总结了在海藻酸钠膜中添加不同类型物质的优缺点。

表 3 各类添加物质对 SA 膜性能影响的优缺点
Table 3 Advantages and disadvantages of various additive substances on the properties of SA films

测试指标	添加物质		优点	缺点
拉伸强度	糖类 ^[13-15]	蛋白质 ^[21-22]	—	混合可形成大量氢键作用;复合膜空间网络结构紧密;拉伸强度增大
断裂伸长率	糖类 ^[26-27]	蛋白质 ^[32,34]	其他 ^[35]	形成协同补强效应;分子作用力提高;表面形貌致密
水蒸气透过率	糖类 ^[41-42]	蛋白质 ^[37-39]	其他 ^[45]	复合膜表面光滑;阻水性增强;分子间排列顺序紧密
抑菌性	糖类 ^[57]	—	其他 ^[52-54,59,61-64]	抑菌性能显著提高,有效商品延长货架期
抗氧化性	—	—	其他 ^[47,68-69,74-77]	有较强的自由基清除能力;提高产品的保质期
				添加量过大或因静电相斥作用影响分子链之间的排列;气泡较多;黏度较大
				添加量过大削弱分子间稳定的结构模型、成膜性差
				厚度上升、脆性上升;部分添加物成本较高
				厚度、不透明度上升
				成本高,稳定性差,制备过程复杂

注:—表示未提及。

7 结束语

食品包装膜需要具备良好的机械性能和抑菌性能, 以确保食品的安全性并延长其货架期。目前, 海藻酸钠复合膜的研究已经取得了显著进展, 但在性能改进方面仍然面临一些挑战和机遇。未来的研究可以从以下几个方面进行探索, 以更好地改善海藻酸钠膜的性能:

(1) 多功能智能化发展。随着食品安全意识的提高, 对于高性能、安全、环保的食品包装材料的需求不断增长, 为海藻酸钠复合膜的应用提供了广阔的市场空间。在提升复合膜柔韧性的同时, 可以进一步研究如何赋予膜更多的功能性, 例如抗菌性、抗氧化性, 以及对特定气体的选择性透过性等, 可结合纳米技术、生物技术等前沿科技, 开发能够响应外部环境变化(如温度、湿度、pH 等)的智能海藻酸钠复合膜, 以满足智能包装的需求。

(2) 资源循环利用。当前社会对环保和可持续发展的需求日益增强, 海藻酸钠复合膜作为一种可降解、环保的包装材料, 有助于减轻传统塑料包装材料对环境的负担, 符合全球减塑和绿色包装的趋势。探索从食品加工副产品、农业废弃物等中提取天然多糖和蛋白质资源, 用于海藻酸钠复合膜的制备, 建立和完善海藻酸钠复合膜的标准化生产流程, 保证其大规模生产的一致性和稳定性, 满足工业化生产的需求实现资源的高效利用和环境的可持续发展。

(3) 多样化安全应用。通过材料科学、化学工程和生物技术等领域的进一步研究和创新, 海藻酸钠复合膜的多样化应用将不断拓展, 扩大其在各种食品包装领域, 包括果蔬类、肉类、乳制品、熟食品等。海藻酸钠膜作为食品包装材料必须符合卫生标准和法规, 确保其在接触食品时不会释放有害物质或对食品产生不利影响确保复合膜的成分和使用符合国际食品安全标准和法规, 进行全面的安全性评估, 为食品行业提供更安全、更健康的包装解决方案。

总之, 海藻酸钠复合膜在食品包装领域的研发既面临着性能优化、成本控制等挑战, 也拥有着顺应环保趋势、满足市场需求等机遇。通过多学科交叉研究探索和技术创新, 不仅可以进一步提高海藻酸钠复合膜的性能, 开发出具有功能特性的包装材料, 也能推动海藻酸钠复合膜在食品包装领域的应用和发展。

参考文献

- [1] GAO S, LI M, ZHAI X, *et al.* Starch as a smart, cheap, and green gatekeeper for the controlled release of propyl gallate from antioxidant biodegradable packaging films [J]. *Food Chem*, 2024, 453: 139–627.
- [2] BUKITT FB, SYAMANI AF, ROCHIMA E, *et al.* Review of alginate-based composites for 3D printing material [J]. *Polym Renew Res*, 2024, 15(2): 256–277.
- [3] 陈敬鑫, 杨明亮, 葛永红, 等. 海藻酸钠可食性膜及其食品保鲜应用的研究进展[J]. *渤海大学学报*, 2021, 42(2): 102–110.
- [4] CHEN JX, YANG ML, GE YH, *et al.* Research progress of sodium alginate edible film and its application in food preservation [J]. *J Bohai Univ*, 2021, 42(2): 102–110.
- [5] FALGUERA V, QUINTERO PJ, JIMENEZ A, *et al.* Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2011, 22(6): 292–303.
- [5] 张国俊. 海藻酸钠基功能化水凝胶材料的制备及其对铜等重金属离子吸附研究[D]. 青海: 青海青海大学, 2023.
- [6] ZHANG GJ. Preparation of sodium alginate based functional hydrogel materials and their adsorption of heavy metal ions such as copper [D]. Qinghai: Qinghai University, 2023.
- [6] WANG C, SONG Z, CAO Y, *et al.* Characterization of sodium alginate-carrageenan films prepared by adding peanut shell flavonoids as an antioxidant: Application in chilled pork preservation [J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 266(1): 131081–131081.
- [7] 胡晓亮, 周国燕, 王春霞, 等. 海藻酸钠在水果贮藏保鲜中的应用[J]. *食品与发酵工业*, 2012, 38(1): 143–146.
- [7] HU XL, ZHOU GY, WANG CX, *et al.* The application of sodium alginate in fruit fresh-keeping [J]. *J Food Ferment Ind*, 2012, 38(1): 143–146.
- [8] 邓靖, 谭兴和, 刘雨华, 等. 增稠剂和交联剂对海藻酸钠膜性能的影响[J]. *食品研究与开发*, 2010, 31(10): 18–21.
- [8] DENG J, TAN XH, LIU YH, *et al.* Effects of thickener and crosslinker on properties of sodium alginate film [J]. *Food Res Dev*, 2010, 31(10): 18–21.
- [9] LI XY, DU XL, LIU Y, *et al.* Rhubarb extract incorporated into an alginate-based edible coating for peach preservation [J]. *Sci Hortic*, 2019, 257: 108685.
- [10] ANDREA CK, BIERHAL Z. Effect of calcium and/or barium crosslinking on the physical and antimicrobial properties of natamycin-loaded alginate films [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2014, 57(2): 494–501.
- [11] 高贵贤, 王稳航. 基于分子交联的蛋白膜性能改良技术的研究进展[J]. *食品科学*, 2017, 38(9): 280–286.
- [11] GAO GX, WANG WH. Research progress of improving protein membrane properties based on molecular crosslinking [J]. *Food Sci*, 2017, 38(9): 280–286.
- [12] 邹小波, 王圣, 石吉勇, 等. 天然花青素提取物与壳聚糖明胶复合膜的制备和表征[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(17): 294–300.
- [12] ZOU XB, WANG S, SHI JY, *et al.* Preparation and characterization of chitosan gelatin composite membrane with natural anthocyanin extract [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2016, 32(17): 294–300.
- [13] 卞紫秀, 董增, 张旭, 等. 海藻酸钠与卡拉胶复合膜的制备及性能[J]. *塑料工业*, 2018, 46(9): 39–43.
- [13] BIAN ZX, DONG Z, ZHANG X, *et al.* Preparation and properties of sodium alginate and carrageenan composite film [J]. *Plast Ind*, 2018, 46(9): 39–43.
- [14] 王牌, 杨少玲, 戚勃, 等. 基于共混和层层自组方法协同交联剂对琼胶/海藻酸钠复合膜性能的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(1): 89–97.
- [14] WANG P, YANG SL, QI B, *et al.* Effect of cross-linking agents on the properties of agargel/sodium alginate composite films based on blending and layer self-assembly method [J]. *Food Ferment Ind*, 2019, 50(1): 89–97.
- [15] 邓小雪, 程腾, 赵芸, 等. 海藻酸钠/浙苔多糖复合膜的制备及性能[J]. *渔业科学进展*, 2021, 42(4): 208–214.

- DENG XX, CHENG T, ZHAO Y, *et al.* Preparation and properties of sodium alginate/Enteromorpha polysaccharide composite film [J]. *Prog Fishery Sci*, 2019, 42(4): 208–214.
- [16] 王千千, 梁志强, 李春, 等. 一种新型微生物多糖-三赞胶的研究进展[J]. *乳品与人类*, 2023, (2): 26–31.
- WANG QQ, LIANG ZQ, LI C, *et al.* Research progress of Sanzan gum, a novel microbial polysaccharide [J]. *Dairy Human*, 2023, (2): 26–31.
- [17] ZHANG T, WANG X, ZHOU J, *et al.* Enrichments of methanotrophic-heterotrophic cultures with high poly- β -hydroxybutyrate (PHB) accumulation capacities [J]. *J Environ Sci*, 2018, 65: 133–143.
- [18] WU M, SHI Z, HUANG H, *et al.* Network structure and functional properties of transparent hydrogel sanzan produced by *Sphingomonas sanxanigenens* NX02 [J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 176: 65–74.
- [19] 黄海东, 李晓雁, 段娜, 等. 鞘氨醇胶 Ss 胶凝条件及质构特性的研究[J]. *食品研究与开发*, 2013, 34(4): 117–120.
- HUANG HD, LI XY, DUAN N, *et al.* Study on gaging conditions and texture properties of sphingosine gum Ss [J]. *Food Res Dev*, 2013, 34(4): 117–120.
- [20] 刘晓柳, 马雪雪, 沙凤, 等. 新型生物高分子—三赞胶研究进展[J]. *当代化工研究*, 2023, (8): 11–13.
- LIU XL, MA XX, SHA F, *et al.* Research progress of novel bio-polymers-Sanzan gum [J]. *Contempor Chem Res*, 2023, (8): 11–13.
- [21] 李晓雁, 曹博强, 杨红澎, 等. 三赞胶-海藻酸钠可食用复合膜的制备及性能[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(19): 255–260.
- LI XY, CAO BQ, YANG HP, *et al.* Preparation and properties of edible composite film of Sanzan gum and sodium alginate [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021, 42(19): 255–260.
- [22] 程腾, 邓小雪, 赵芸, 等. 海藻酸钠/田菁胶复合膜的性能研究与表征[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(5): 211–215.
- CHENG T, DENG XX, ZHAO Y, *et al.* Properties and characterization of sodium alginate/sesocyanine gum composite film [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021, 42(5): 211–215.
- [23] WANG MY, ZHU YC, HUAN HF, *et al.* Preparation, properties, and characterization of modified sesbania gum composite film [Z]. 2023.
- [24] 孙宛茹, 贾仕奎, 孙垚垚, 等. 多糖类可食性膜的改性与应用研究进展[J]. *现代化工*, 2018, 38(6): 52–55.
- SUN WR, JIA SK, SUN YY, *et al.* Research progress on modification and application of edible polysaccharide film [J]. *Mod Chem Ind*, 2018, 38(6): 52–55.
- [25] SAURABH B, AHMED A, ABBAS YS, *et al.* The effect of sage (*Salvia sclarea*) essential oil on the physicochemical and antioxidant properties of sodium alginate and casein-based composite edible films [J]. *Gels*, 2023, 9(3): 233–233.
- [26] 赵换英, 李智超, 曹志鹏, 等. 海藻酸钠复合膜的制备及性能研究[J]. *山东理工大学学报(自然科学版)*, 2021, 35(2): 68–72.
- ZHAO HY, LI ZC, CAO ZP, *et al.* Preparation and properties of sodium alginate composite membranes [J]. *J Shandong Univ Technol (Nat Sci Ed)*, 2021, 35(2): 68–72.
- [27] 樊彦玲, 李晓君, 张思瑶, 等. 果胶-海藻酸钠-黄原胶可食性复合膜的制备及性能研究[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(9): 59–66.
- FAN YL, LI XJ, ZHANG SY, *et al.* Preparation and properties of pectin, sodium alginate and Xanthan gum edible composite film [J]. *Food Res Dev*, 2021, 42(9): 59–66.
- [28] GOHIL RM. Synergistic blends of natural polymers, pectin and Sodium alginate [J]. *J Appl Polymer Sci*, 2011, 120(4): 2324–2336.
- [29] NURHMA SP, ISA MN, SARBON NM. Effect of xanthan gum on the physical and mechanical properties of gelatin-carboxymethylcellulose film blends [J]. *Food Packag Shelf Life*, 2016, 9: 55–63.
- [30] ZHANG K, ZHU P, SUI SY, *et al.* Effect of konjac glucomannan on sodium alginate membrane [J]. *Wuhan Univ J Nat Sci*, 2017, 22(3): 197–200.
- [31] KINGA K, SANDRA Ž, TOMASZ G, *et al.* Characterization of new polymer material of amino- β -cyclodextrin and sodium alginate for environmental purposes [J]. *Membranes*, 2023, 13(4): 2077–0375.
- [32] 凌晓冬, 张良, 戴一朋, 等. 海藻酸钠-小麦醇溶蛋白复合膜的研制[J]. *美食研究*, 2021, 38(2): 84–88.
- LING XD, ZHANG L, DAI YP, *et al.* Preparation of sodium alginate and wheat alcohol-soluble protein composite membrane [J]. *J Gastron Res*, 2021, 38(2): 84–88.
- [33] KUANG Y, YANG Y, WANG X, *et al.* Improved stability and mechanical properties of citrus pectin-zein emulsion gels by double crosslinking with calcium and transglutaminase [J]. *Ind Crops Prod*, 2024, 211: 118–305.
- [34] 刘新新, 刘钟栋. 海藻酸钠/玉米醇溶蛋白抗菌复合膜的制备及其性能[J]. *食品工业*, 2020, 41(4): 113–118.
- LIU XX, LIU ZD. Preparation and properties of sodium alginate/zein antibacterial composite membrane [J]. *Food Ind*, 2019, 41(4): 113–118.
- [35] ZHOU HW, YANG N, HOU JW, *et al.* Effects of CaCl₂, HCl, acetic acid or citric acid on dynamic mechanical performances and physicochemical properties of sodium alginate edible films [Z]. 2022.
- [36] 吕萌. 鱼皮明胶—壳聚糖—纳米氧化锌抗菌复合膜的制备与性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- LV M. Preparation and properties of fish skin gelatin, chitosan and nano-zinc oxide antibacterial composite membrane [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.
- [37] 朱秀清, 陈华, 和铭钰, 等. 不同硬脂酸添加量下大豆分离蛋白/海藻酸钠膜特性研究[J]. *农业机械学报*, 2022, 53(5): 406–412.
- ZHU XQ, CHEN H, HE MY, *et al.* Study on characteristics of soybean protein isolate/sodium alginate membrane under different stearic acid supplementation [J]. *Trans Chin Soc Agric Mach*, 2022, 53(5): 406–412.
- [38] WANG L, AUTY AM, KERRY PJ. Physical assessment of composite biodegradable films manufactured using whey protein isolate, gelatin and sodium alginate [J]. *J Food Eng*, 2009, 96(2): 199–207.
- [39] 董宇豪, 陈浩, 吴志宇, 等. 海藻酸钠-鱼明胶复合可食膜的制备及特性研究[J]. *中国食品学报*, 2020, 20(1): 134–140.
- DONG YH, CHEN H, WU ZY, *et al.* Preparation and characterization of sodium alginate fish gelatin composite edible film [J]. *Chin J Food Sci*, 2020, 20(1): 134–140.
- [40] RICHARDSON JJ, BJORNMALM M, CARUSO F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms [J]. *Science*, 2015, 348(6233): 2491–2491.
- [41] 孙伟艳, 宿志伟, 张芳, 等. 壳聚糖/磺丁基- β -环糊精纳米粒子的制备及其对海藻酸钠膜物理性能的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(21): 161–167.
- SUN WY, SU ZW, ZHANG F, *et al.* Preparation of chitosan/sulfobutyl- β -cyclodextrin nanoparticles and their effects on physical properties of sodium alginate membranes [J]. *J Food Sci*, 2021, 42(21):

- 161–167.
- [42] 莫新迎, 管桂林, 吴昊, 等. 氧化锌纳米颗粒-海藻酸钠/壳聚糖双层复合膜的制备及特性[J]. 食品工业科技, 2021, 42(9): 214–220.
MO XY, GUAN GL, WU H, *et al.* Preparation and properties of zinc oxide nanoparticle sodium alginate/chitosan double layer composite film [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021, 42(9): 214–220.
- [43] CHEN S, GAO J, HALICKA HD, *et al.* The cytostatic and cytotoxic effects of oridonin (Rubescenin), a diterpenoid from *Rabdosia rubescens*, on tumor cells of different lineage [J]. *Int J Oncol*, 2005, 26(3): 579–88.
- [44] DA HL, TONG H, JIE L, *et al.* Oridonin, a promising ent-kaurane diterpenoid lead compound [J]. *Int J Mol Sci*, 2016, 17(9): 1395–1395.
- [45] 纠敏, 孟媛媛, 李桂霞, 等. 海藻酸钠/冬凌草提取物复合膜的制备和应用[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(13): 133–137.
JIU M, MENG YY, LI GX, *et al.* Preparation and application of sodium alginate/*Rabdosia rabdosa* composite membrane [J]. *Food Res Dev*, 2019, 40(13): 133–137.
- [46] 韩甜甜. 新型缓释型食品抗氧化包装膜的研发[D]. 无锡: 江南大学, 2014.
HAN TT. Research and development of novel sustained-release antioxidant packaging film for food [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014.
- [47] 逯文倩, 王娟. 牛至精油-介孔纳米二氧化硅/海藻酸钠复合膜对双孢蘑菇保鲜效果研究[J]. 中国果菜, 2021, 41(4): 1–9.
LU WQ, WANG J. Study on preservation effect of oregano essential oil, mesoporous nano-silica/sodium alginate composite membrane on *Agaricus bisporus* [J]. *Chin Fruit Veg*, 2021, 41(4): 1–9.
- [48] WANG J, CHENG M, KONG RQ, *et al.* Inhibitory and fresh-keeping effects study of plant essential oil sodium alginate composite film on *Agaricus bisporus* [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2019, 35(5): 311–318.
- [49] ACOSTA S, CHIRALT A, SANTAMARINA P, *et al.* Antifungal films based on starch-gelatin blend, containing essential oils [J]. *Food Hydrocolloid*, 2016, 61: 233–240.
- [50] CAGRI A, USTUNAL Z, RYSER ET. Antimicrobial edible films and coatings [Review] [J]. *J food Prot*, 2004, 67(4): 833–848.
- [51] 张有林, 张润光, 钟玉. 百里香精油的化学成分、抑菌作用、抗氧化活性及毒理学特性[J]. 中国农业科学, 2011, 44(9): 1888–1897.
ZHANG YL, ZHANG RG, ZHONG Y. Chemical composition, antibacterial activity, antioxidant activity and toxicological properties of thyme essential oil [J]. *Chin J Agric Sci*, 2011, 44(9): 1888–1897.
- [52] 张林会, 邓楠, 旷春桃. 七种植物精油的抗菌活性及其抑菌成分分析[J]. 中国调味品, 2023, 48(2): 31–34.
ZHANG LH, DANG N, KUANG CT. Antimicrobial activity of seven essential oils and analysis of their antibacterial components [J]. *China Season*, 2023, 48(2): 31–34.
- [53] ZHANG MH, CHEN HY. Development and characterization of starch-sodium alginate-montmorillonite biodegradable antibacterial films [J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 233: 123462.
- [54] ZHANG YQ, PU YJ, JIANG HT, *et al.* Improved sustained-release properties of ginger essential oil in a Pickering emulsion system incorporated in sodium alginate film and delayed postharvest senescence of mango fruits [J]. *Food Chem*, 2023, 435: 137534–.
- [55] CAMPANA R, CASETTA R, CIAND R, *et al.* Chi- tosans inhibit the growth and the adhesion of *Klebsiella pneu- monia* and *Escherichia coli* clinical isolates on urinary catheters [J]. *Int J Antimicrob Agents*, 2017, 6(7): 1–7.
- [56] RIAZ A, LEI S, AKHTAR SMH, *et al.* Preparation and characterization of chitosan-based antimicrobial active food packaging film incorporated with apple peel polyphenols [J]. *Int J Biol Macro-mol*, 2018, 114: 547–555.
- [57] 兰文婷, 张蓉, 王毅豪, 等. 羧甲基纤维素/海藻酸钠/壳聚糖复合膜的制备及其性能测定[J]. 塑料工业, 2017, 45(11): 144–149.
LAN WT, ZHANG R, WANG YH, *et al.* Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose/sodium alginate/chitosan composite membranes [J]. *Plast Ind*, 2017, 45(11): 144–149.
- [58] 沈思蔚, 王玥, 曾渊博, 等. 海藻酸钠/壳聚糖/苹果多酚复合膜制备及研究[J]. 塑料工业, 2021, 49(11): 157–161.
SHEN SW, WANG Y, ZENG YB, *et al.* Preparation and study of sodium alginate/chitosan/apple polyphenol composite film [J]. *Plast Ind*, 2019, 49(11): 157–161.
- [59] LAGO AM, SENDON R, QUIROS RA, *et al.* Preparation and characterization of antimicrobial films based on chitosan for active food packaging applications [J]. *Food Bioprocess Technol*, 2014, 7(10): 2932–2941.
- [60] CHANG S, LU WW, PARK S, *et al.* Control of foodborne pathogens on ready-to-eat roast beef slurry by ϵ -polylysine [J]. *Int J Food Microbiol*, 2010, 141(3): 236–241.
- [61] 汤秋治, 潘道东, 孙杨赢, 等. ϵ -聚赖氨酸/海藻酸钠抗菌复合膜的制备及性能研究[J]. 中国食品学报, 2016, 16(12): 101–107.
TANGV QY, PAN DD, SUN YY, *et al.* Preparation and properties of ϵ -polylysine/sodium alginate antibacterial composite membranes [J]. *Chin J Food Sci*, 2016, 16(12): 101–107.
- [62] LI H, LIU C, SUN J, *et al.* Bioactive edible sodium alginate films incorporated with tannic acid as antimicrobial and antioxidative food packaging [J]. *Foods*, 2022, 11(19): 3044.
- [63] BAI XY, LI LL, LIU HY, *et al.* Solvothermal synthesis of ZnO nanoparticles and anti-infection application *in vivo* [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7(2): 1308–1317.
- [64] 李辉, 潘捷, 曹凯元, 等. 用电沉积法制备纳米氧化锌/海藻酸钠复合膜[J]. 材料研究学报, 2020, 34(11): 829–834.
LI H, PAN J, CAO KY, *et al.* Preparation of nano-sized zinc oxide/sodium alginate composite films by electrodeposition [J]. *J Mater Res*, 2019, 34(11): 829–834.
- [65] 李银聪, 阚建全, 柳中. 食品抗氧化剂作用机理及天然抗氧化剂[J]. 中国食物与营养, 2011, 17(2): 24–26.
LI YC, KAN JQ, LIU Z. Action mechanism of food antioxidants and natural antioxidants [J]. *Chin Food Nutr*, 2011, 17(2): 24–26.
- [66] FAN WJ, CHI YL, ZHANG S. The use of a tea polyphenol dip to extend the shelf life of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) during storage in ice [J]. *Food Chem*, 2008, 108(1): 148–153.
- [67] 李雪, 贺雅非, 李洪军. 可食性膜在肉及肉制品保鲜贮藏中的应用研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(2): 233–239.
LI X, HE ZF, LI HJ. Research progress of edible film in fresh preservation and storage of meat and meat products [J]. *Food Ferment Ind*, 2019, 45(2): 233–239.
- [68] 梁杰, 蔡力锋, 刘涛, 等. 茶多酚对海藻酸钠/玉米淀粉复合膜的影响及保鲜应用[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(1): 7–16.
LIANG J, CAI LF, LIU T, *et al.* Effect of tea polyphenols on sodium alginate/corn starch composite membrane and its preservation application [J].

- Food Res Dev, 2022, 43(1): 7–16.
- [69] 卢俊宇, 朱芮, 吴贺君, 等. 茶多酚对可食性马铃薯淀粉/海藻酸钠复合膜性能影响及表征[J]. 核农学报, 2020, 34(10): 2226–2234.
LU JY, ZHU R, WU HJ, *et al.* Effect and characterization of tea polyphenols on the properties of edible potato starch/sodium alginate composite film [J]. J Nucl Agric, 2020, 34(10): 2226–2234.
- [70] WANG YY, LI JH, GUO X, *et al.* Active biodegradable polyvinyl alcohol-hemicellulose/tea polyphenol films with excellent moisture resistance prepared via ultrasound assistance for food packaging [J]. Coatings, 2021, 11(2): 219–219.
- [71] BAYDAR H, SAGDIC O, OZKAN G, *et al.* Antibacterial activity and composition of essential oils from *Origanum*, *Thymbra* and *Satureja* species with commercial importance in Turkey [J]. Food Control, 2004, 15: 169–172.
- [72] KULISIC T, RADONIC A, KATALANIC V, *et al.* Use of different methods for testing antioxidative activity of oregano essential oil [J]. Food Chem, 2004, 85: 633–640.
- [73] PAGLIONE IS, GALINDO MV, MEDEIROS JAS, *et al.* Comparative study of the properties of soy protein concentrate films containing free and encapsulated oregano essential oil [J]. Food Packag Shelf, 2019, 22: 100419–100419.
- [74] YANG XX, ZHAO DX, GE SH, *et al.* Alginate-based edible coating with oregano essential oil/ β -cyclodextrin inclusion complex for chicken breast preservation [J]. Int J Biol Macromol, 2023, 251: 126126.
- [75] CARDOSO LG, SILVAILVA JB, SILVA JA, *et al.* Development and characterization of antioxidant and antimicrobial poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) film incorporated with oregano essential oil and applied in sliced mozzarella cheese [J]. Anais Acad Brasil Cienc, 2022, 94(4): 20200142.
- [76] 王聪, 余群力, 韩玲. 花生壳黄酮-海藻酸钠/低酰基结冷胶复合膜在冷鲜猪肉保鲜中的应用[J/OL]. 食品与发酵工业: 1-12. [2024-07-23]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.037058>
WANG C, YU QL, HAN L. Application of peanut shell flavone-sodium alginate/low acyl gellan composite membrane in the preservation of chilled pork [J/OL]. Food Ferment Ind: 1-12. [2024-07-23]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.037058>
- [77] GAN J, GUAN CX, ZHANG XY, *et al.* The preparation of anti-ultraviolet composite films based on fish gelatin and sodium alginate incorporated with mycosporine-like amino acids [J]. Polymers, 2022, 14(15): 2980–2980.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



吕 瑞, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工与安全。
E-mail: jyrr649@163.com



周 慧, 博士, 讲师, 主要研究方向为多孔材料改性及其在食品分离领域的应用。
E-mail: zhouhui@dlou.edu.cn