

多糖基抗菌膜制备的研究进展

王健, 黄崇杏, 黄兴强, 赵媛, 张霖云
(广西大学, 南宁 530004)

摘要: **目的** 综述了近年来多糖基抗菌膜制备的研究进展, 为多糖基抗菌薄膜材料进一步的制备与发展提供科学的研究基础。**方法** 通过对已有研究的现状和研究结果分析和总结, 介绍了多糖基抗菌膜基材的种类、制备方法的研究进展。**结果** 共混、浇铸、涂覆及静电纺丝等物理手段, 溶解-插入的表面改性方式及化学交联法, 为多糖基抗菌膜制备的主要方式。**结论** 物理手段为常用制膜方式, 故对天然抗菌剂的开发需求迫切。单一多糖基抗菌膜综合性能不足, 应用容易受限, 复合膜综合性能良好, 但阻隔性能及缓释机理有待进一步研究。

关键词: 多糖基; 抗菌; 材料制备

中图分类号: TS206.4; TB484.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)07-0091-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.07.012

Progress in Preparation of Polysaccharide-based Antimicrobial Membrane

WANG Jian, HUANG Chong-xing, HUANG Xing-qiang, ZHAO Yuan, ZHANG Lin-yun
(Guangxi University, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: The paper aims to overview the research progress in preparation of polysaccharide-based antibacterial membrane in recent years so as to provide a scientific basis for further preparation and development of polysaccharide-based antibacterial membrane. Based on analysis and summary of existing research status and results, the types and preparation methods of polysaccharide-based antibacterial membrane substrate were introduced. Physical means such as blending, casting, coating and electrospinning, dissolution-insertion, and chemical cross-linking were the main methods for preparation of polysaccharide-based antibacterial membranes. Physical means are commonly used to make membrane, thus it is urgent to develop natural antibacterial agent. The comprehensive performance of single polysaccharide-based antibacterial membrane is insufficient, its application is easily limited, and the comprehensive performance of composite membrane is good, but the barrier performance and slow release mechanism need to be further studied.

KEY WORDS: polysaccharide-based; antibacterial; materials preparation

传统的商用抗菌膜包装多为石油基塑料, 因其成本低廉被广泛应用, 然而该类材料却存在着不可降解、有毒添加物质迁移等问题。随着人们环保及安全意识的增强, 对膜材料的要求也越来越高。多糖基包装来源广泛, 天然、无毒、可降解, 且具有良好的生

物相容性, 目前作为抗菌产品的新原料备受关注^[1]。多糖基抗菌包装是一种以天然多糖为基材, 并复合不同类型的抗菌剂制备的新型抗菌包装。其在维持原本性能的基础上增加了抗菌性, 实现了综合性能的延伸, 并为多糖基材料多功能性研究提供了理论基础。

收稿日期: 2019-09-29

基金项目: 广西自然科学基金(2015GXNSFAA139261)

作者简介: 王健(1992—), 男, 广西大学硕士生, 主攻抗菌包装材料。

通信作者: 黄崇杏(1977—), 女, 博士, 广西大学教授, 主要研究方向为包装材料及食品包装安全。

近年来,传统的商用抗菌材料已经不能满足人们日益增长的需求,多糖基抗菌材料的制备也将成为未来研究的重点^[2]。目前已有相关人员对多糖可食膜应用进展进行报道,但对多糖基抗菌膜制备研究报道较少,且主要集中于淀粉、纤维素、壳聚糖、海藻酸钠及魔芋葡甘聚糖等。文中对多糖基抗菌薄膜制备研究进行综述,并为其后续研究及运用提供参考。

1 淀粉基抗菌薄膜

淀粉作为一种环境友好、来源丰富的自然资源,以价格低廉、产量丰富及可降解等优点成为了经济发展不可或缺的绿色化工原料之一^[3]。由于淀粉基材膜易吸水,力学性能差,且易滋生细菌,在微生物作用下会快速分解,严重限制了其在食品保鲜方面的应用,故通过淀粉基材料改性增加其抗菌性^[4]、力学性能、疏水性能及阻气阻氧等性能,成为了此类天然高分子研究领域的重点。通过对国内外大量研究成果进行总结,淀粉基膜抗菌性能方面改性主要通过以下2种方式进行。

1.1 物理改性

共混改性是淀粉基抗菌性能改性最常用的方法,但抗菌剂与膜基材键合属于物理混合而非化学键合,可能会出现抗菌物质的迁移和渗出,引发食品安全问题。故淀粉基共混抗菌改性添加剂方面,越发关注于天然、无毒且具有广谱抗菌性的抗菌物质的运用。Qin等^[5]将制备好的几丁质纳米晶粒加入到玉米淀粉和甘油水溶液中,通过混合浇铸成膜的方法制备了几丁质纳米晶/淀粉复合抗菌膜,相比纯玉米淀粉膜,纳米复合薄膜的热性能和力学强度均有所提高,并具有较高的抗菌活性,且随着壳聚糖纳米晶须(CNWs)含量的增加,复合膜对李斯特菌比大肠杆菌具有更好的抑菌效果。Alotaibi^[6]将百里香精油/吐温80稳定体系与甘薯淀粉/甘油水溶液互相混合,一并在均化器内分散成乳浊液,再涂布于鲜虾表面成膜,发现含有百里香精油的甘薯淀粉基涂层可以减少鲜虾黑变病、减缓硬度损失并很好地保证虾肉口感。Abreu^[7]制备了一种纳米银(Ag-NPs)/纳米复合淀粉膜(ST-NC),比较了不同浓度的硝酸银与改性蒙脱石(C30B)/玉米淀粉分散液混合后,经硼氢化钠还原后制得薄膜的综合性能,得出含有0.3 mmol/L Ag-NPs的Ag-NPs/C30B/ST-NC膜综合性能最优,Ag-NPs的存在不仅提供了抑菌作用,而且还提高了C30B的分散度,并改变了表面极性。共混改性简单易行,但抗菌物质的结合程度及控释程度有待提升。

1.2 化学改性

化学法抗菌剂结合程度高,但结合化学反应法

受反应条件和技术方面的制约,研究和应用相对较少。Arredondo等^[8]通过将淀粉基材进行乙酰化交联(ACLS)结合天然抗菌物微乳化蜂蜡,制备了可用作涂料的玉米淀粉基抗菌保鲜膜,可明显延长水果货架使用寿命。张昊等^[9]运用玉米淀粉(St)、丙烯酸甲酯(MA)与L-精氨酸(L-Arg)为原料,采用酯化-氨解两步法,制备了具有抑菌性能的精氨酸改性淀粉膜(StMA-Arg)。

抗菌剂的添加虽赋予了淀粉基膜优良的抗菌性,但也带来了以下问题:抗菌剂的加入破坏了其本身的致密结构,膜力学能力变差;接触性抗菌膜是否存在抗菌剂迁移至食品,引发安全问题,或抗菌剂本身气味掩盖食品风味等。

2 纤维素基抗菌薄膜

纤维素是一种优异的天然生物聚合物,是自然界中含量最多、分布最广的一种多糖,其来源非常丰富,而且无毒害、可再生、可生物降解,被国内外研究人员大量研究,可应用于包装、医药、电化学等领域^[10]。通过对国内外大量研究成果进行总结,纤维素基抗菌膜制备主要通过以下2种方法实现。

2.1 物理改性

Wang^[11]对埃洛石纳米管进行酸处理,使其均用带电吸附金属离子作为抗菌物质载体,再将其添加进羧甲基纤维素成膜液中,在四氟乙烯板上浇铸成膜,加入处理过的埃洛石纳米管作为填料的复合膜无论是在力学性能、水蒸气阻隔性能和热稳定性上都有显著提升,并显示出了强烈的抗菌活性。Mohammadi等^[12]研究了从秋葵中提取胶浆与羧甲基纤维素不同比例混合制得复合膜的抗菌效果,结果表明羧甲基纤维素(CMC)/秋葵胶浆质量比为70:30时效果最佳,且复合膜对大肠杆菌抑制活性高于金黄色葡萄球菌。Oun^[13]制备了结晶纤维素纳米纤维(CNF)并将其作为填充剂加入羧甲基纤维素膜基材中,提升了羧甲基纤维素单膜的力学性能、阻隔性能及疏水性能等多种性能,能很好阻隔氧气以达到延长食物货架寿命的目的。Dong^[14]通过对1%~3%(质量分数)的大蒜基原油(GEO)/羧甲基纤维素共混复合膜对草莓的保鲜效果进行比较,发现CMC+GEO(2%)复合膜对于降低草莓的衰老和维持营养成分非常有效。王静^[15]采用静电纺丝法制备了醋酸纤维素(CA)/壳聚糖(CS)复合纤维膜,对比了共同喷射和逐次纺丝2种方法的效果,发现共同喷射工艺制得的抗菌膜综合性能优异,且CS/PEO质量比为9:1时,抗菌性能最佳。可见共混改性方法也是纤维素基抗菌膜制备常用手段,其中通过加入高阻隔性物质(如CNF)或抗菌活性物可抑制细菌增长,延长食品货架期。

2.2 化学改性

化学改性结合相对牢固,接枝上具有抗菌活性的基团,可赋予膜本身一定的抗菌性能。Fernandes 等^[16]模拟壳聚糖抗菌机理,将细菌纤维素纳米网络中的羟基进行氨基化,获得了抗菌性好且生物相容性优良的膜材料,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均具有强致死性。陈浩^[17]以纳米纤维素(CNC)氧化制得双醛纳米纤维素(DANC),再还原硝酸银溶液制备纳米银粒子,与含氨基的高分子化合物——聚乙烯胺及壳聚糖交联,制备得到了纳米纤维素-聚乙烯胺-银(NC-PVAm-Ag)及纳米纤维素-壳聚糖-银(NC-CS-Ag)抗菌凝胶,发现凝胶对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都表现出了较强的抑菌性。隗立颖^[18]对二醋酸纤维素(CDA)进行酸催化水解,获得了不同取代程度的醋酸纤维素,并以山梨酸(SA)为抗菌试剂,采用两步法将其接枝到醋酸纤维素上,制备出了力学性能和抗菌性较好的醋酸纤维素山梨酸酯纤维膜。罗争辉^[19]对细菌纤维素进行改性,在其侧链上引入羧基后与纳米氧化锌(ZnO)进行结合,提高了两者 5 倍的结合能力,制得了既具有抗菌性能,又有良好的生物安全性和物理特性的新型纳米 ZnO/细菌纤维素复合膜。

纤维素基膜本身不具备抗菌性能,若将抗菌性能引入,需对其进行物理或化学方法改性。由于纤维素膜衍生物性能各异,抗菌物质在引入时能否增加膜自身其余性能,是纤维素基抗菌膜尚待解决的问题。

3 壳聚糖抗菌膜

壳聚糖,几丁质的衍生物脱乙酰化,是一种含有葡萄糖胺的线性氨基多糖和 N-乙酰-D-葡萄糖胺单元。因其卓越的抗微生物活性、无毒性、生物相容性、生物降解性、抗菌性及螯合能力,已在许多领域得到广泛运用,如医药、农业、食品、纺织、环境和生物工程。壳聚糖能溶解于醋酸及盐酸中,既可直接成膜,也可通过添加无机材料(如 Ag-NPs, ZnO 等)、天然生物聚合物(如糖类、纤维素及蛋白质等)、合成聚合物(如聚乙烯醇、聚乳酸及水杨酸等)及萃取材料(如百里香、单宁酸及丁香酚等)进行改性成膜^[20-23]。近年来,许多研究人员已对壳聚糖基薄膜制备做了大量研究,薄膜制备方面采用的方法主要有涂布、浇铸、浸渍、层层组装和熔融挤出等^[24-31]。其中物理方法主要有涂布、浇铸、浸渍及熔融挤出。

3.1 物理改性

Liu^[24]使用 3 种季铵盐对纳米纤维素进行醚化改性,加入壳聚糖生物基材中,使用涂布法制备了纳米级复合膜,其良好的力学性能和优异的抗菌性能决定

了它在食品包装中具有巨大潜力。杨旭等^[25]将纳米二氧化钛粉末加入壳聚糖溶液中,再加入增塑剂和 PVA 溶液共混,涂布制得了抗菌性能、水溶性、缓释性较好的壳聚糖基抗菌膜。

Bao^[26]将木聚糖与壳聚糖混合改进壳聚糖力学性能,再添加纳米纤维素晶粒增强其抗菌活性,并在方形聚四氟乙烯模具中倒入混合溶液进行浇铸,通过控制液体高度控制膜厚,制备出了厚度均匀、综合性能良好的抗菌薄膜材料。Qin 等^[27]采用溶液浇铸法在室温干燥条件下制备了壳聚糖基膜,并研究了膜功能性与抗菌活性,发现壳聚糖膜对大肠杆菌和植物乳杆菌有较好的抗菌性。

唐川^[28]采用超临界溶液浸渍技术(SSl)将丁香酚负载于壳聚糖膜基材上,获得了丁香酚-壳聚糖膜(EG-CSF),对绿脓假单胞菌、大肠杆菌及金黄色葡萄球菌均表现出较好的抑制作用。Almasi 等^[29]通过浸渍技术将氧化铜(CuO)负载于壳聚糖纳米纤维(CHNF)上,利用其进行 CuO 的缓慢释放抗菌,发现 CuO 和 CHNF 对 CuO-CHNF 纳米复合材料的抗菌活性有协同作用。

班长伟^[30]将壳聚糖和聚乳酸(PLA)两两混合,采用熔融挤出复合工艺制备了全生物降解抗菌复合薄膜,指出 8% (质量分数)的壳聚糖和 PLA 混合膜具有明显的抗菌活性。

3.2 化学改性

层层组装技术是简易、多功能的表面修饰技术。陈佳佳^[31]利用正负离子结合的层层组装技术(LBL)制备了壳聚糖/果托石/丝素蛋白三元抗菌膜,探究了该复合膜的抑菌性能以及其生物相容性。Huang 等^[32]以壳聚糖和单宁酸为原料,利用逐层层层自组装技术制备了复合膜,发现 LBL 技术能够改善其表面特性、亲水性和力学性能。该膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性分别为 86%和 99%。

壳聚糖基膜本身可降解且具备一定抗菌性,但其抗菌范围窄,并具有一定吸水性,故寻找一种具备广谱抗菌性且抗菌周期长的抗菌剂弥补其缺陷,是壳聚糖基抗菌膜尚待解决的问题。

4 海藻酸钠抗菌膜

海藻酸钠是一种从褐藻中提取得到的天然多糖,由 β -D-甘露糖醛酸(M)和 α -L-古洛糖醛酸(G)依靠 1,4-糖苷键连接并与 MG 片段组成。海藻酸钠易溶于水、成膜性能优异、成膜柔韧性好^[33]、透明度高,但由于其力学强度不高、阻气性能较差^[34],一定程度上限制了它的使用。通过与多价金属离子交联,共混添加增塑剂及抗菌剂等可改善其性能,增加其使用价值。

海藻酸钠结构单元中有大量羟基存在,亲水性能好,溶于水后涂覆于果实表面可减少果实活性氧的形成,降低膜脂过氧化程度,保持细胞膜的完整性,使果实保持较低的酶活性,延长果实的保鲜期^[35]。添加天然抗菌物质的海藻酸钠溶液,保鲜性能得到有效提高。汤秋治^[36]以海藻酸钠为基材,1% (质量分数)的甘油为增塑剂,2%的CaCl₂为交联剂,ε-聚赖氨酸作为抗菌剂,采用物理共混和流延成膜的方法制备了具有抑菌性能的海藻酸复合膜,膜力学性能及抗菌性能显著增强。Tang等^[37]成功合成了金-二氧化钛(Au-TiO₂)/海藻酸钠复合薄膜,利用水热法合成Au-TiO₂后加入海藻酸钠基材中,通过浇铸方式成膜,该膜相比TiO₂/海藻酸钠薄膜,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抑制作用分别提高了60%和50%。Zhang等^[38]对掺杂不同浓度辣椒素的海藻酸钠膜进行研究,通过液体培养实验发现复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好的抗菌性能,并能很好地应用于苹果保鲜方面。Ye等^[39]使用海藻酸钠作为成膜底物,羧甲基纤维素钠作为改性剂,甘油作为增塑剂,然后通过带式浇铸法将乳酸乳球菌添加到膜溶液中形成抑菌膜,4℃下对金黄色葡萄球菌显示出了显著的抑菌活性。Rafiq^[40]利用静电纺丝技术,添加3种精油(肉桂、丁香和薰衣草)至海藻酸钠与聚乙烯醇混合纺丝液中,制备了抗菌纳米纤维膜,其中负载肉桂精油的静电纺丝膜显示出了良好的抗菌性能。

目前,通过物理共混方法制得的海藻酸钠基抗菌膜,虽前期抗菌效果显著,但伴随着突释现象,且随时间推移,抗菌物质含量减少,抗菌效果降低。结合一定控释技术或进行化学接枝抗菌剂改性减少突释,将成为海藻酸钠基抗菌膜研究的重点。

5 魔芋葡甘聚糖抗菌膜

魔芋葡甘露聚糖(KGM),由β-1,4-连接的D-甘露糖和D-葡萄糖组成,是天然可再生的多糖聚合物。魔芋葡甘露聚糖具有生物降解性、成膜性^[41]、持水性及凝胶性^[42]等优点,其和其衍生物可被广泛用于应用于食品、医药、化学和生物领域^[43]。魔芋葡甘聚糖膜本身不具备抗菌性,通过共混改性和化学改性等方式可赋予其抗菌性能。

5.1 物理改性

Lei^[44]以培养皿为模具,将魔芋葡甘聚糖水溶液混合纳米银粒子进行浇铸,真空干燥成膜,纳米银粒子均匀分散提供抗菌性能,也增强了膜力学强度。Sacheng^[45]将甜罗勒油(SB)作为生物抗菌剂添加到魔芋葡甘露聚糖溶液中,共混均匀后,将乳液倒入盘式干燥器上干燥成膜,对大肠杆菌进行测试,发现SB质量分数为4%和6%的KGM膜抑菌效果明显。

5.2 化学改性

魔芋葡甘露聚糖分子结构上具有可化学修饰的官能团(如CH₃—CO—和—OH),可进行生物及化学改性。陈月霞^[46]利用氯乙酸对KGM进行改性,所得的产物溶胶粘度为23~25 s,改性后产品的成膜能力、抗菌性及热稳定性等均得到显著提升。Zhu^[47]在蒙脱石(MTM)纳米片上组装了一层薄薄的KGM涂层,真空抽滤获得KGM-MTM复合薄膜,再利用原位还原方法将纳米银粒子结合到复合薄膜上,赋予其抗菌性能,发现KGM-MTM-Ag复合膜显著抑制细菌生长,这使得它们可能在生物医学领域中用作抗微生物膜。

6 多糖复合抗菌膜

单一组分多糖基抗菌膜存在各种问题,复合型膜则可通过不同多糖类材料按不同比例混合,来改善膜性能,并满足不同包装材料需要,因此,多糖复合膜应用范围更广,也是未来研究的方向。

Lan等^[48]通过将海藻酸钠、壳聚糖及羧甲基纤维素钠溶液共混,再浇铸在玻璃板上,在60℃的恒温下干燥,再浸渍于交联剂氯化钙的溶液,风干成膜,制得羧甲基纤维素/海藻酸钠/壳聚糖复合膜,该复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别为95.7%和93.4%,有望应用于抗菌食品包装中。Han^[49]将海藻酸钠和羧甲基纤维素分别溶解后混合,并添加甘油作为增塑剂,再加入与表面活性剂吐温80均匀混合的肉桂精油,获得成膜液浇铸于有机玻璃板上成膜,制得了优异的抗微生物活性的复合抗菌膜,并利用其混合涂层对香蕉进行保鲜,发现肉桂精油质量浓度低于10 g/L能延长香蕉保鲜货架期。肖力源等^[50]以肉桂精油为天然抗菌剂,玉米淀粉、壳聚糖及魔芋葡甘聚糖为混合基材,采用物理共混方式制膜,发现肉桂精油质量浓度为20.0 g/L时,膜具有较好的物理性能和较强抑菌性。

7 结语

近年来对多糖基抗菌膜的研究逐渐增加,并可根据不同基材特性,选用不同的合成方法制备成膜,但仍存在许多问题。多糖基类抗菌膜制备方法多样,其中物理共混为主要方式,且对合适的天然抑菌剂的寻找是多糖基抗菌膜迫切需要解决的问题之一。除了天然抗菌剂的寻求,单一组分的多糖基抗菌膜综合性能方面也存在部分缺陷,复合膜性能稍显优异,但由于本身富含大量羟基,易吸水,阻湿性能差,故通过化学改性和与其他制膜技术结合来提高阻隔性,还需进一步研究,多糖基抗菌膜中抗菌物质控释机理及缓释

动力学研究也尚待完善。

参考文献：

- [1] THAKUR R, PRISTIJONO P, SCARLETT C J, et al. Starch-based Films: Major Factors Affecting Their Properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 132: 1079—1089.
- [2] 祁小妮, 马建元, 夏世英, 等. 藏药红景天多糖基抗菌可食膜的制备[J]. *精细化工*, 2019, 36(10): 1—7.
QI Xiao-ni, MA Jian-yuan, XIA Shi-ying, et al. Preparation of Tibetan Medicine Rhodiola Rosea Polysaccharide-based Antimicrobial Edible Film[J]. *Fine Chemical Engineering*, 2019, 36(10): 1—7.
- [3] DAS A, UPPALURI R, DAS C. Feasibility of Poly-vinyl Alcohol/Starch/Glycerol/Citric Acid Composite Films for Wound Dressing Applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 131: 998—1007.
- [4] RAIGOND P, SOOD A, KALIA A, et al. Antimicrobial Activity of Potato Starch-based Active Biodegradable Nanocomposite Films[J]. *Potato Research*, 2019, 62(1): 69—83.
- [5] QIN Y, ZHANG S, YU J, et al. Effects of Chitin Nano-whiskers on the Antibacterial and Physicochemical Properties of Maize Starch Films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147: 372—378.
- [6] ALOTAIBI S, TAHERGORABI R. Development of a Sweet Potato Starch-based Coating and Its Effect on Quality Attributes of Shrimp during Refrigerated Storage[J]. *Lwt-food Science and Technology*, 2018, 88: 203—209.
- [7] ABREU A S, OLIVEIRAI M, DE SA A, et al. Antimicrobial Nanostructured Starch based Films for Packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 129: 127—134.
- [8] ARREDONDO OCHOA T, GARCIA ALMENDAREZ B E, AMARO REYES A, et al. Design and Characterization of Corn Starch Edible Films Including Beeswax and Natural Antimicrobials[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2017, 10(1): 103—114.
- [9] 张昊, 刘叶, 张毅, 等. L-精氨酸改性淀粉的制备及其抗菌薄膜的性能[J]. *精细化工*, 2018, 35(2): 303—311.
ZHANG Hao, LIU Ye, ZHANG Yi, et al. Preparation of L-arginine Modified Starch and Properties of Antibacterial Film[J]. *Fine Chemical Engineering*, 2018, 35(2): 303—311.
- [10] WU Y, LI Q, ZHANG X, et al. Cellulose-based Peptidopolysaccharides as Cationic Antimicrobial Package Films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 128: 673—680.
- [11] WANG L, RHIM J. Functionalization of Halloysite Nanotubes for the Preparation of Carboxymethyl Cellulose-based Nanocomposite Films[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 150: 138—146.
- [12] MOHAMMADI H, KAMKER A, MISAGHI A. Nanocomposite Films Based on CMC, Okra Mucilage and ZnO Nanoparticles: Physico Mechanical and Antibacterial Properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 181: 351—357.
- [13] OUN A A, RHIM J. Preparation and Characterization of Sodium Carboxymethyl Cellulose/Cotton Linter Cellulose Nanofibril Composite Films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 127: 101—109.
- [14] DONG F, WANG X. Effects of Carboxymethyl Cellulose Incorporated with Garlic Essential Oil Composite Coatings for Improving Quality of Strawberries[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104(A): 821—826.
- [15] 王静. 静电纺丝抗菌纤维素膜的制备与研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2015: 1—65.
WANG Jing. Preparation and Research of Antibacterial Cellulose Membrane by Electrostatic Spinning[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2015: 1—65.
- [16] FERNANDES S C M, SADOCCO P, ALONSO-VARONA A, et al. Bioinspired Antimicrobial and Biocompatible Bacterial Cellulose Membranes Obtained by Surface Functionalization with Aminoalkyl Groups[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(8): 3290—3297.
- [17] 陈浩. 纳米纤维素抗菌材料的制备及应用[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2017: 1—65.
CHEN Hao. Preparation and Application of Nano-cellulose Antibacterial Materials[D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2017: 1—65.
- [18] 隗立颖. 抗菌性醋酸纤维素山梨酸酯的合成及其纤维制备[D]. 天津: 天津工业大学, 2018: 1—68.
WEI Li-ying. Synthesis and Fiber Preparation of Antimicrobial Cellulose Sorbate[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2018: 1—68.
- [19] 罗争辉. 新型纳米 ZnO/细菌纤维素复合膜的制备及促进感染创面愈合的实验研究[D]. 重庆: 第三军医大学, 2017: 1—57.
LUO Zheng-hui. Experimental Study on Preparation of Novel Nanometer ZnO/Bacterial Cellulose Composite Membrane and Promotion of Wound Healing[D]. Chongqing: Third Military Medical University, 2017: 1—57.
- [20] BANSAL M, CHAUHAN G S, KAUSHIK A, et al. Extraction and Functionalization of Bagasse Cellulose Nanofibres to Schiff-base Based Antimicrobial Membranes[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 91: 887—894.
- [21] KHWALDIA K, BASTA A H, ALOUI H, et al. Chi-

- tosan-caseinate Bilayer Coatings for Paper Packaging Materials[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 99: 508—516.
- [22] YOUSSEF A M, ABDEL-AZIZ M S, EL-SAYED S M. Chitosan Nanocomposite Films Based on Ag-NP and Au-NP Biosynthesis by Bacillus Subtilis as Packaging Materials[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 69: 185—191.
- [23] WANG L, WANG Q, TONG J, et al. Physicochemical Properties of Chitosan Films Incorporated with Honey-suckle Flower Extract for Active Food Packaging[J]. Journal of Food Process Engineering, 2015, 40(1): 1—14.
- [24] LIU Y, LI M, QIAN M, et al. Antibacterial Membranes Based on Chitosan and Quaternary Ammonium Salts Modified Nanocrystalline Cellulose[J]. Polymers For Advanced Technologies, 2017, 28(12): 1629—1635.
- [25] 杨旭, 钱怡. 壳聚糖基抗菌复合膜的制备与性能[J]. 包装工程, 2017, 38(9): 102—106.
- YANG Xu, QIAN Yi. Preparation and Properties of Chitosan Antibacterial Composite Membrane[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(9): 102—106.
- [26] BAO Y, ZHANG H, LUAN Q, et al. Fabrication of Cellulose Nanowhiskers Reinforced Chitosan-xylan Nanocomposite Films with Antibacterial and Antioxidant Activities[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 184: 66—73.
- [27] QIN Y, ZHANG S, YU J, et al. Effects of Chitin Nano-whiskers on the Antibacterial and Physicochemical Properties of Maize Starch Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 147: 372—378.
- [28] 唐川, 杨铭, 卢轩. 超临界溶液浸渍法制备丁香酚-壳聚糖食品活性包装的研究[J]. 食品科学, 2019, 40(21): 1—8.
- TANG Chuan, YANG Ming, LU Xuan. Study on Preparation of Eugenol - chitosan Food Active Packaging by Supercritical Solution Impregnation[J]. Food Science, 2019, 40(21): 1—8.
- [29] ALMASI H, JAFARZADEH P, MEHRYAR L. Fabrication of Novel Nanohybrids by Impregnation of CuO Nanoparticles into Bacterial Cellulose and Chitosan Nanofibers: Characterization, Antimicrobial and Release Properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 186: 273—281.
- [30] 班长伟, 牛明军, 段瑞侠, 等. 聚乳酸/壳聚糖复合材料的制备及性能研究[J]. 包装工程, 2015, 36(23): 72—74.
- BAN Chang-wei, NIU Ming-jun, DUAN Rui-xia, et al. Preparation and Properties of Poly (Lactic Acid)/Chitosan Composites[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(23): 72—74.
- [31] 陈佳佳. 壳聚糖/累托石层层自组装丝素纳米纤维膜的抑菌及生物相容性研究[C]// 中国第四届静电纺丝大会, 2016.
- CHEN Jia-jia. Study on Antibacterial and Biocompatibility of Chitosan/rectorite layer Self-assembled Silk Fibroin Nanofiber Membrane[C]// The 4th Electro-spinning Conference in China, 2016.
- [32] HUANG J, CHENG Y, WU Y, et al. Chitosan/tannic Acid Bilayers Layer-by-layer Deposited Cellulose Nanofibrous Mats for Antibacterial Application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 139: 191—198.
- [33] 董晓萌. 海藻酸钠基可食包装膜的性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015: 1—64.
- DONG Xiao-meng. Study on the Properties of Sodium Alginate Edible Packaging Film[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015: 1—64.
- [34] 张伸. 基于海藻酸钠可食用抗菌复合膜的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018: 1—63.
- ZHANG Shen. Preparation and Properties of Edible Antibacterial Composite Membrane Based on Sodium Alginate[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018: 1—63.
- [35] RABELO R S, TABARES G M, PRATA A S, et al. Complexation of Chitosan with Gum Arabic, Sodium Alginate and K-carrageenan: Effects of PH, Polymer ratio and Salt Concentration[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 223: 115—120.
- [36] 汤秋冶, 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.
- TANG Qiu-ye, PAN Dao-dong, SUN Yang-ying, et al. Preparation and Properties of the Antibiotic Compound Membrane with Polylysine/sodium Alginate[J]. Acta Food Sinica, 2016, 16(12): 101—107.
- [37] TANG S, WANG Z, LI P, et al. Degradable and Photocatalytic Antibacterial Au-TiO₂/Sodium Alginate Nanocomposite Films for Active Food Packaging[J]. Nanomaterials (Basel, Switzerland), 2018, 8(11): 1—11.
- [38] ZHANG S, WEI F, HAN X. An Edible Film of Sodium Alginate/Pullulan Incorporated with Capsaicin[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(21): 17756—17761.
- [39] YE J, MA D, QIN W, et al. Physical and Antibacterial Properties of Sodium Alginate-sodium Carboxymethylcellulose Films Containing Lactococcus Lactis[J]. Molecules, 2018, 23(10): 1—14.
- [40] RAFIQ M, HUSSAIN T, ABID S, et al. Development of Sodium Alginate/PVA Antibacterial Nanofibers by the Incorporation of Essential oils[J]. Materials Research Express, 2018, 5(3): 1—11.
- [41] DING C, ZHANG M, LI G. Preparation and Characterization of Collagen/Hydroxypropyl Methylcellulose (HPMC) Blend Film[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 119: 194—201.
- [42] ZHANG T, XUE Y, LI Z, et al. Effects of Deacetylation of Konjac Glucomannan on Alaska Pollock Su-

- rimigels Subjected to High-temperature (120 Degrees C) Treatment[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 43: 125—131.
- [43] WU C, LI Y, DU Y, et al. Preparation and Characterization of Konjac Glucomannan-based Bionanocomposite Film for Active Food Packaging[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 89: 682—690.
- [44] LEI J, ZHOU L, TANG Y, et al. High-Strength Konjac Glucomannan/Silver Nanowires Composite Films with Antibacterial Properties[J]. *Materials*, 2017, 10(5): 1—11.
- [45] SAEHENG P, EAMSAKULRAT P, MEKKERDCHOO O, et al. Production of Konjac Glucomannan Antimicrobial Film for Extending Shelf Life of Fresh-cut Vegetables[J]. *Horticulture*, 2017, 3(1): 1—9.
- [46] 陈月霞, 韩全卫, 刘家祥. 氯乙酸改性魔芋葡甘聚糖制备混凝土脱模剂的研究[J]. *新型建筑材料*, 2010, 37(9): 41—44.
- CHEN Yue-xia, HAN Quan-wei, LIU Jia-xiang. Study on Preparation of Concrete mold Release Agent by Konjac Glucomannan Modified by Chloroacetic Acid[J]. *New Building Materials*, 2010, 37(9): 41—44.
- [47] ZHU W, LI J, LEI J, et al. Silver Nanoparticles Incorporated Konjac Glucomannan-montmorillonite Nacre-like Composite Films for Antibacterial Applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 197: 253—259.
- [48] LAN W, HE L, LIU Y. Preparation and Properties of Sodium Carboxymethyl Cellulose/Sodium Alginate/Chitosan Composite Film[J]. *Coatings*, 2018, 8(8): 1—17.
- [49] HAN Y, YU M, WANG L. Physical and Antimicrobial Properties of Sodium Alginate/Carboxymethyl Cellulose Films Incorporated with Cinnamon Essential Oil[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2018, 15: 35—42.
- [50] 肖力源, 张淑瑶, 周湘媛, 等. 肉桂精油-玉米淀粉基抗菌膜的制备及其性能[J]. *食品科学*, 2019, 40(2): 40—45.
- XIAO Li-yuan, ZHANG Shu-yao, ZHOU Xiang-yuan, et al. Preparation and Properties of Cinnamon Essential Oil-Cornstarch Based Antimicrobial Membrane[J]. *Food Science*, 2019, 40(2): 40—45.