

食品流通与包装

塑料食品包装用生物基添加剂研究进展

吴刘一顺, 刘跃军, 石璞, 冯建湘

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: **目的** 介绍塑料食品包装用生物基添加剂的研究现状, 为选择和使用包装用安全、绿色环保的生物基添加剂提供一定的参考和依据。**方法** 通过查阅并分析总结文献, 综述塑料食品包装用生物基添加剂的分类、特性及应用范围, 并根据生物基添加剂的原料类别将其分类。**结果** 塑料食品包装用生物基添加剂主要包括生物基增塑剂、抗菌剂、抗氧化剂, 相较于传统添加剂, 生物基添加剂因其独特的可再生性, 将成为添加剂可持续发展的的重要途径之一。**结论** 生物基添加剂正处于快速发展阶段, 随着国家对绿色环保包装、可降解包装的重视, 以及随之颁布的“禁塑令”, 将有望实现对传统添加剂的有效替代, 其在塑料食品包装方面的应用前景和发展具有巨大潜力。

关键词: 生物基; 塑料食品包装; 添加剂; 研究进展

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)13-0111-12

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.13.015

Research Progress of Bio-Based Additives for Plastic Food Packaging

WULIU Yi-shun, LIU Yue-jun, SHI Pu, FENG Jian-xiang

(School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

ABSTRACT: The work aims to introduce the research status of bio-based additives for plastic food packaging and to provide some reference and basis for the selection and use of safe and green bio-based additives for packaging. By consulting, analyzing and summarizing literatures, the classification, characteristics and application range of bio-based additives for plastic food packaging were reviewed, and they were classified according to the raw materials of bio-based additives. Bio-based additives for plastic food packaging mainly included bio-based plasticizers, antimicrobials and antioxidants. The characteristics, application and research status of all kinds of bio-based additives were introduced. Bio-based additives are in the stage of rapid development. With the country's attention to green packaging and biodegradable packaging, as well as the "restricting plastic order" issued subsequently, it is expected to realize the effective replacement of traditional additives. Its application prospect and development trend in plastic food packaging have great potential.

KEY WORDS: bio-based; plastic food packaging; additives; research progress

随着人们对食品的储存和包装需求日益增加, 人们对食品包装领域的研究逐渐加深。食品包装材料的种类也呈爆炸式增长, 有成本低且便捷的纸张、密封

性好的金属容器和色彩斑斓的玻璃容器等^[1]。塑料包装材料因其成本低廉、性能优良, 广泛应用于食品包装, 并逐步取代了玻璃、金属、纸类等传统包装材料,

收稿日期: 2020-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(51805524); 湖南省教育厅科学研究优秀青年项目(19B163); 浙江省公益技术应用高新项目(LGG18B060005); 石化新材料与资源精细利用国家地方联合工程实验室开放基金(KF201806)

作者简介: 吴刘一顺(1997—), 男, 湖南工业大学硕士生, 主攻生物基高分子材料、添加剂。

通信作者: 冯建湘(1983—), 女, 博士, 湖南工业大学副教授, 主要研究方向为生物基高分子材料、添加剂及包装应用。

成为食品销售包装中最主要的包装材料之一^[2-3]。

聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚酰胺、聚酯和聚碳酸酯、乙烯-醋酸乙烯共聚物等是主要的食品包装用塑料品种。在食品包装领域中,塑料制品以种类繁多的软包装膜(单层膜、复合膜、多层膜等)、包装容器(瓶、桶、箱)等形式存在^[4]。为了获得良好的加工性能以及满足各类食品的保质、保鲜和保香等性能,塑料包装材料在加工和包装工艺中会不可避免地使用多种添加剂,其中增塑剂、抗氧化剂、抗菌剂等添加剂占到使用总量的75%^[5]。增塑剂产能和消费量均为首位,主要用于PVC包装制品。抗氧化剂可以延长塑料包装材料的使用寿命,应用于大多数的塑料包装制品。除此之外,抗菌剂也是抑制食品中微生物生长繁殖、确保食品安全的重要手段。

为了增强或改善高分子材料的使用性能而加入的各类添加剂大多对人类或环境不安全。对用于食品包装的塑料,特别要求添加剂具有无味、无臭、无毒、不溶出的特性,以免影响包装食品的品质、风味和卫生安全性。可以说塑料食品包装材料安全的关键在于添加剂是否无毒、环保,以可再生资源为原料的塑料包装材料添加剂的研究为此提供了有效的解决方法^[6]。一方面,生物基原料与石化原料在结构、理化性质、作用机理等方面大不相同,由此衍生的各类生物基添加剂不但拥有绿色、环保、低毒的特性,还可充分发挥其独特的结构优势,获得高效、多功能化的新型塑料包装材料添加剂;另一方面,可再生资源替代化石基高分子添加剂能有效缓解资源短缺问题。选择自然界中对环境安全和人类健康友好的生物基添加剂,不但可以保证包装安全,还能赋予包装材料优异的使用性能^[7]。文中综述了近年来国内外不同种类的生物基添加剂及在塑料食品包装方面的应用。

1 生物基增塑剂

许多塑料如聚乳酸、聚氯乙烯等本身固有脆性而导致加工困难,需要添加增塑剂来改善其加工性能以满足使用要求,这使得增塑剂的使用量在塑料包装材料中居首位。增塑剂的加入增加了分子链间的流动性,赋予包装材料更好的柔韧性、可加工性,大大拓宽了包装材料的应用范围。以PVC为例,通过塑化PVC可以获得如柔软性和加工性好的弹性拉伸膜和热收缩膜,常用于生鲜果蔬的包装^[8]。传统邻苯二甲酸酯类增塑剂的毒性会在人体内逐渐累积,且可以分解成相应的代谢产物从而危害人体健康,各国也对传统增塑剂制定了限用法规^[9],因此,自然来源的、绿色无毒的生物基增塑剂应运而生。2012年,圣戈班高性能塑料生产出首个不含邻苯二甲酸酯的商业化产品,其使用的是可再生的生物基增塑剂,主要用于饮料以及食品等包装^[10-12]。目前,可替代邻苯二甲酸酯类的生物基增塑剂在包装中的研究迅速发展,主要有柠檬酸酯类、环氧植物油类、聚酯类增塑剂等,部分生物基增塑剂的分子结构见图1。

1.1 柠檬酸酯类

柠檬酸酯类增塑剂具有来源丰富、安全性高和无毒等特性,与邻苯二甲酸酯类增塑剂具有相当的增塑效果,已经成为国内外塑料包装工业首选的环保型增塑剂。目前,已经商业化或工业化的主要有:柠檬酸三丁酯(Tributyl Citrate, TBC)、柠檬酸三乙酯(Triethyl Citrate, TEC)、乙酰柠檬酸三丁酯(Acetyl Tributyl Citrate, ATBC)等十多种。其中美国食品药品监督管理局已批准TBC、TEC和柠檬酸乙酰化产品用作无毒增塑剂,主要用于卫生用品、食品包装和医疗器具包装等方面^[13]。

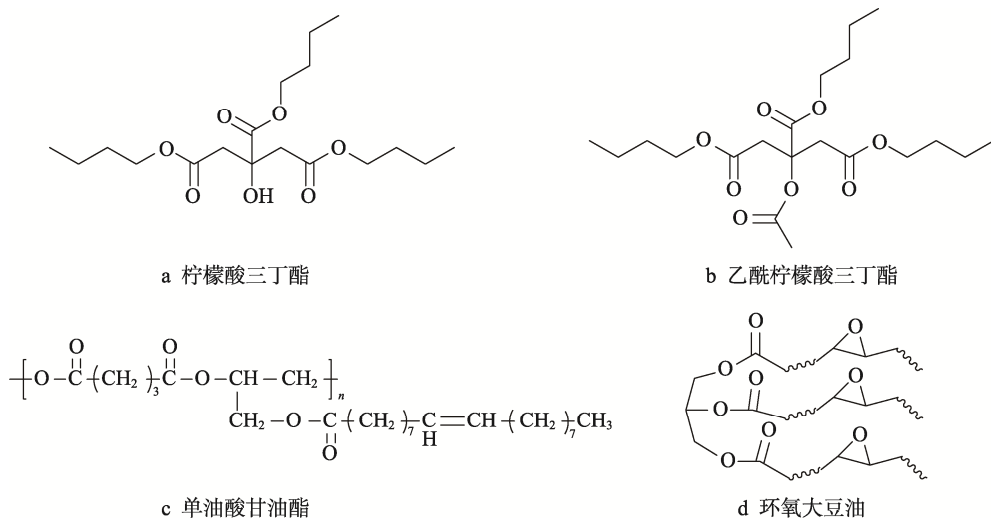


图1 文中提及的部分生物基增塑剂的分子结构

Fig.1 Structure of some bio-based plasticizers mentioned in this article

柠檬酸三丁酯增塑剂具有良好的耐候性, 安全经久耐用, 在低温下仍保持良好的挠曲性, 熔封时不会变色, 主要用于安全要求较高的医药包装及儿童玩具^[14]。TBC 还具有抗菌、阻燃等特性, 在抗菌需求高的包装领域如医疗器械包装应用广泛^[15]。Chaos 等^[16]用 TBC 分别增塑聚乳酸 (Polylactic Acid, PLA) 和聚- β -羟丁酸 (Poly- β -Hydroxybutyric Acid, PHB) 材料。研究发现, 增塑后 PLA 及 PHB 的玻璃化转变温度 (Glass Transition Temperature, t_g) 显著降低, 同时提高了其延展性, 保留了 PLA 的优异力学性能和 PHB 的良好阻隔性能。由于所用树脂和增塑剂均为安全无毒的绿色材料, 其在食品包装和医疗纱布方面的应用潜力巨大。

乙酰柠檬酸三丁酯比 TBC 具有更好的增塑效果, 同时 ATBC 具有无色无味、性能稳定以及独特的药理安全性等优势, 是柠檬酸酯类增塑剂中使用最广泛的一种。目前, 其在许多医药包装、食品包装的塑料配方中已被批准使用, 并且它是制造儿童玩具和缓释药物的覆膜最佳增塑剂^[17]。它具有极为广阔的发展前景, 正逐步替代传统邻苯类增塑剂。此外, ATBC 与聚氯乙烯等相容性良好, 大量使用也不会析出, 可作为主增塑剂使用。Bouchoul 等^[18]将 ATBC 和环氧葵花籽油作为增塑剂增塑 PVC, ATBC 的加入改善了 PVC 的塑化和稳定性能, 降低了 PVC 的玻璃化转变温度。这种生物基增塑剂增塑的软质 PVC 比邻苯二甲酸酯类增塑的 PVC 更绿色和低毒, 在包装方面有更大的安全优势和发展前景。

1.2 环氧植物油类

环氧植物油类增塑剂是植物油基增塑剂中最为广泛研究并且较早实现应用的一类, 主要包括 2 种: 环氧大豆油和环氧蓖麻油。一方面, 其增塑作用优良; 另一方面, 因为结构中含有环氧基团, 还能吸收 PVC 降解出来的氯化氢, 赋予 PVC 良好的稳定性^[19]。因此, 环氧植物油类增塑剂在 PVC 制品中用量最大。环氧化植物油增塑剂因其本身的生物降解性、来源丰富、毒性极低, 已被许多国家和地区批准用于食品医药包装和医疗设备材料, 其消费量在我国已占增塑剂总消费量的 20% 左右^[20]。

Song 等^[21]以蓖麻油为原料合成了环氧蓖麻油 (Epoxidized Acrylated Castor Oil, EACO), 以其为主增塑剂制备了 PVC 增塑材料。研究表明 EACO 具有与邻苯二甲酸二辛酯 (Dioctyl Phthalate, DOP) 相当的力学性能, 但比 DOP 增塑 PVC 材料具有更好的热稳定性、挥发稳定性、抗迁移性和抗溶剂萃取性, 因此, EACO 作为 PVC 增塑剂具有良好的应用前景, 可替代 DOP 制备绿色环保的 PVC 软膜。Bueno 等^[22]考察了不同用量环氧大豆油对 PVC 增塑性能的影响, 发现环氧大豆油增塑后的 PVC 表现出良好的相容性

和热稳定性, 当环氧大豆油的质量分数为 30%~40% 时, PVC 的热稳定性显著增加; 将增塑后的 PVC 作为食品包装的垫片进行了研究, 证明其可作为 PVC 包装材料的主增塑剂。

1.3 可降解的聚酯类

聚酯类增塑剂是由饱和二元酸、二元醇通过缩聚反应合成的线型高分子材料, 因为其无毒、耐各种溶剂抽提和耐久性优异的特点被称为永久型增塑剂^[23], 广泛应用于食品用软管、饮料包装和塑料玩具等领域^[24]。目前, 可降解的生物基聚酯增塑剂主要有聚甘油酯增塑剂和蓖麻油基聚酯增塑剂等, 该类绿色环保新材料具有优异的生物降解性、生物相容性和较高的安全系数^[25]。

其他新型的绿色生物基聚酯增塑剂也层出不穷, Chaudhary 等^[26]制备了乙酰聚甘油醇脂肪酸酯增塑剂, 其与大多数树脂基体都有良好的相容性, 在食品包装和塑料玩具方面有很大应用潜力。JIA 等^[27]以单油酸甘油酯为原料合成了甘油基油酸聚酯并将其添加到 PVC 配方中, 发现能有效提高 PVC 的耐热性和加工性能。HU 等^[28]以粗甘油为原料制备了聚甘油酯环氧化增塑剂, 该聚酯具有良好的热稳定性, 能有效提高材料的可塑性、力学性能和耐化学药品性。ZHANG 等^[29]通过添加以蓖麻油酸或甘油为原料的生物基聚酯增塑剂到 PVC 中对比发现, 该类型增塑剂相较于 DOP 具有更优异的耐久性和耐热性。ZHANG 等^[29]还发现添加蓖麻油基聚酯增塑剂的 PVC 制品耐水性较好, 添加甘油基聚酯增塑剂其可塑性较好。

文中所提及的生物基增塑剂的种类、增塑基体、添加量及效果见表 1, 环保无毒的生物基增塑剂代替传统邻苯二甲酸酯类是塑料包装安全发展的必然趋势。虽然柠檬酸酯类、环氧植物油类和可降解的聚酯类等绿色无毒生物基增塑剂正在高速发展中, 但目前邻苯二甲酸酯类增塑剂的用量依旧雄踞首位。制约生物基增塑剂在塑料包装领域的应用主要是其生产成本相对较高, 加工工艺的不完善等^[30], 因此, 研究和开发易加工、性能稳定、价格合理的生物基增塑剂是目前包装行业亟待解决的问题。

2 生物基抗菌剂

现代食品大部分需包装, 包装材料与其内食品都会发生直接或间接接触, 特别是包装熟食、糖果、肉制品等营养丰富的物品时, 微生物极易大量繁殖代谢, 且在仓储、运输等过程中, 环境复杂且变化大, 也易引起包装材料微生物污染, 因此, 在包装中引入对人体无毒的抗菌剂, 使包装具有抗菌功能尤其重要。特别是在食品、医药的生产、运输和应用等方面对包装材料的抗菌性能要求都较高^[31]。

抗菌包装材料的特点是要对多种病原微生物有抗菌效果且具有持续作用、抗菌效率高、加工稳定性好、满足食品安全性等^[32]。抗菌包装材料主要通过直接或间接的方式来实现抗菌功能,即包装材料负载的抗菌剂直接接触被包装物表面起作用或改变包装内环境间接起作用^[33—34]。常用的包装材料抗菌剂主要有无机抗菌剂、有机抗菌剂和天然抗菌剂^[35]。近年来,安全无毒、来源丰富、抗菌效率高的天然抗菌剂受到科研人员和市场越来越多的关注^[36—37]。天然生物抗菌剂根据来源的不同,分为植物源、动物源和微生物源抗菌剂,部分生物基抗菌剂的分子结构见图2。

2.1 植物来源抗菌剂

植物类抗菌剂主要为植物精油,其主要成分是多萜、倍半萜和它们相应的含氧衍生物。其中,具有抗菌抑菌作用的主要成分是酚类、醛酮类和萜烯类物质^[38]。具有代表性的植物类抗菌剂有肉桂精油、丁香精油和柠檬酸。

肉桂精油通常为黄色液体,主要化学成分为反式肉桂醛和反式邻甲氧基肉桂醛等,有强烈的抑制或杀

死微生物的特性,可以作为天然食品防腐抗菌剂^[39]。Han等^[40]将肉桂精油作为抗菌剂加入海藻酸钠/羧甲基纤维素薄膜(Sodium Alginate/Carboxymethyl Cellulose, SA/CMC)中。含肉桂精油的SA/CMC膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出良好的抗菌活性,当肉桂精油质量浓度增加到15 g/L时,其对金黄色葡萄球菌的抑制作用最强。此外,将质量浓度为10 g/L肉桂精油的SA/CMC膜用作香蕉的保鲜膜时,香蕉的保质期可延长到7 d。

丁香精油具有良好的抑菌、杀菌性能,高浓度的丁香酚能与细胞膜磷脂发生化学反应,使细胞蛋白变性,从而破坏菌体细胞的活性^[41]。Nisar等^[42]将丁香精油加入果胶薄膜中制备了一种丁香精油复合果胶薄膜。琼脂纸片扩散法检测证实了复合果胶膜对食源性致病菌,特别是金黄色葡萄球菌和李斯特菌有较好的抑菌效果,因此丁香精油作为天然抗菌剂在食品保鲜方面应用潜力大,适用于肉肠等可食用包装膜。

柠檬酸也是一种自然界中广泛存在的天然抗菌剂,许多水果中都含有较多的柠檬酸。柠檬酸是一种酸性物质,对细菌的繁殖具有良好的抑制作用,在

表1 文中所提及的生物基增塑剂的种类、基体、添加量及效果
Tab.1 Type, matrix, dosage and effect of bio-based plasticizer mentioned in this article

种类	基体	质量分数/%	增塑效果
柠檬酸酯类	柠檬酸三丁酯	PLA/PHB	10/20
	乙酰柠檬酸三丁酯	PVC	30~60
环氧植物油类	环氧蓖麻油	PVC	10~60
	环氧大豆油	PVC	30~50
可降解聚酯类	聚甘油酯	PVC	0~35
	单油酸甘油酯	PVC	20~30

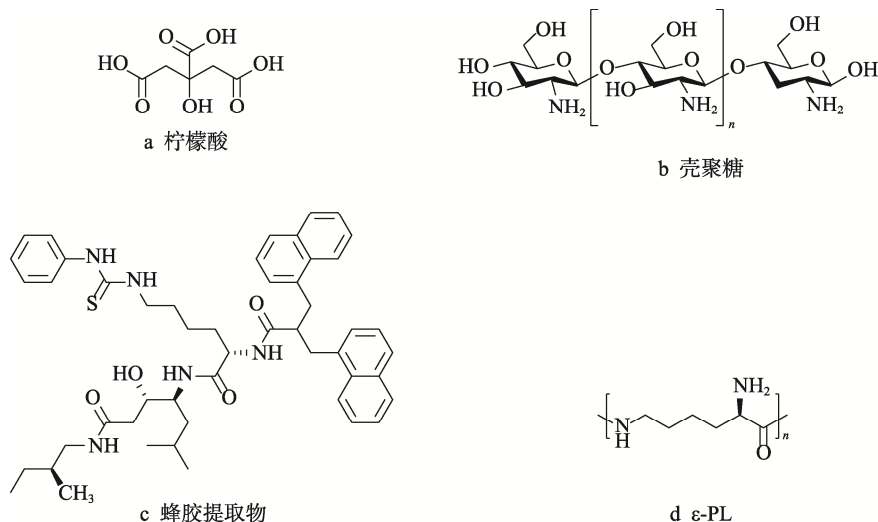


图2 文中提及的部分生物基抗菌剂的分子结构

Fig.2 Structure of some bio-based antimicrobial agent mentioned in this article

80 °C 时还可杀死细菌的芽孢体。Wu 等^[43]将柠檬酸与淀粉和聚乙烯醇共混制备了抗菌活性食品包装膜, 实验证明该膜对食源性致病菌李斯特菌和大肠杆菌都有较强的抗菌活性。将该膜应用到无花果的包装中, 能有效防止无花果果实腐烂, 同时具有良好的保水性, 可防止无花果在贮藏过程中变质。

2.2 动物来源抗菌剂

近年来, 随着研究的深入, 发现许多动物来源的材料也可以作为抗菌剂, 其中广泛研究和应用的有壳聚糖、蜂胶、溶菌酶等。

壳聚糖主要来源于海洋生物壳中的天然多糖甲壳素, 因此它对哺乳动物细胞的毒性极低, 并且具有很高的生物降解性和优良的抗菌性能^[44]。壳聚糖由于其独特的聚阳离子特性对许多真菌、细菌等都有抗菌活性, 既可以单独作抗菌剂, 也可以与其他抗菌材料混合使用。鲍等^[45]在纤维素膜表面包覆壳聚糖制得具有优异力学性能和抗菌性能的壳聚糖/纤维素共混膜。相比于无抑菌性的纯纤维素膜, 随着壳聚糖添加量的增加, 共混膜的抗菌范围变宽, 抗菌能力也随之增强。

蜂胶在自然界中广泛存在, 是由多种活性物质组成的特殊物质, 其抗菌活性是多种活性物质协同作用的结果。国内外研究证明了蜂胶具有优良的抗菌活性, 其抗菌谱宽、抗菌作用强, 具有“天然抗生物物质”之称^[46]。Sutjarittangtham 等^[47]将蜂胶加入 PLA 母液中通过静电纺丝制得蜂胶/PLA 抗菌复合纤维。当添加质量分数为 2% 蜂胶时, 抗菌复合纤维对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌等常见微生物均有杀菌作用。当添加质量分数为 4% 的蜂胶时, 其对蜡样芽孢杆菌也有抑制作用。蜂胶/PLA 抗菌复合纤维作为一种全生物基材料, 其可应用于医用伤口敷料等抗菌要求高的领域。

溶菌酶广泛存在于各种生物的血浆、乳汁等分泌液中, 它可以通过水解破坏细胞壁导致内容物流出, 也可以与微生物的遗传蛋白结合, 从而造成微生物的失活、死亡^[48]。因为溶菌酶的抗菌特性, 可以将其作为抗菌剂添加到塑料包装材料中。雷文茜等^[49]将溶菌酶涂覆到聚丙烯酸和聚乙烯亚胺复合膜上制备了一种新型抗菌复合膜, 发现添加了溶菌酶的抗菌复合膜对金黄色葡萄球菌的杀灭效率可以达到 62.5%, 并且金黄色葡萄球菌的存活率随着时间的增加呈指数减少。

2.3 微生物来源抗菌剂

微生物来源的抗菌剂是一种全生物基的材料, 一般用于食物防腐, 目前其在包装材料中的应用正在大力开发与研究中, 发展潜力巨大。常见的微生物源抗菌剂主要有乳酸链球菌素 (Nisin)、 ϵ -聚赖氨酸 (ϵ -Poly-L-Lysine, ϵ -PL) 等。

Nisin 由乳酸链球菌产生, 可以通过破坏细菌的细胞膜来有效抑制细菌生长繁殖的多肽物质^[50]。Nisin 具有价格低廉、抑菌效果好、无毒等特点, 是第 1 个被世界卫生组织批准用作食品防腐剂使用的细菌素。Wu 等^[51]将 Nisin 接枝在氧化纤维素膜上制备了一种新型抗菌膜。该膜具有较好的热稳定性和优异的透明性能。同时其对水杨酸杆菌具有较好的抗菌活性, 在干燥器中存放 3 个月后, 复合膜仍具有抗菌活性, 具有良好的食品包装用材料潜力。

ϵ -PL 是由链霉菌属白色链霉菌产生的发酵产品, 是完全绿色可降解的抗菌剂。 ϵ -PL 具有抑菌谱广、高温稳定性好、pH 范围宽等优点^[52]。汤等^[53]以海藻酸钠为基材, ϵ -PL 作为抗菌剂, 制备了 ϵ -PL/海藻酸钠抑菌复合膜。 ϵ -PL 与海藻酸钠有很好的相容性, ϵ -PL 的添加使复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长抑制作用显著增强, 并且其抗菌性能随着膜液中 ϵ -PL 浓度的增加也随之提高, 当质量分数为 8% 时, 薄膜抗菌能力最强。

文中提及的生物基抗菌剂的种类、抗菌基体、添加量及效果见表 2。抗菌剂作为功能性添加剂在包装领域备受关注, 随着食品安全事件频繁发生, 人们对自身健康和食品安全更加重视, 而添加生物基抗菌剂的绿色友好型包装材料是目前包装材料研究的热点之一。抗菌包装材料具有可抑制细菌增长、防止食品变质、延长商品货架期等优势, 引起包装行业的广泛关注^[54]。目前虽然发现了许多可以用作抗菌剂的天然材料, 但是天然抗菌剂依然存在加工工艺不完善、成本高、抗菌谱窄以及不稳定等问题^[55]。综上, 对天然抗菌剂的研究深入, 降低其生产成本, 完善其加工工艺, 扩大其抗菌谱以及提高稳定性对于包装领域, 尤其是绿色包装领域意义重大。

3 生物基抗氧化剂

抗氧化剂是阻止产品老化并延长其使用寿命的一种添加剂, 在日化用品、塑料以及食品包装等各类产品中占重要地位^[56]。包装用抗氧化剂种类丰富, 主要分为 2 种: 人工化学合成和天然提取。常见的人工化学合成型抗氧化剂有三甲基喹啉类、2,6-二叔丁基对甲酚类等, 而在包装材料领域特别是食品包装, 化学合成抗氧化剂一直存在着潜在安全性问题, 抗氧化剂的添加量以及向各种食品模拟物的迁移量均有严格的政策规定^[57]。天然抗氧化剂主要有植物精油、植物提取物等, 其原材料在自然界储量丰富, 分布广泛^[58]。与化学合成抗氧化剂相比, 生物基抗氧化剂更加安全、健康, 因而成为食品包装抗氧化研究的重点, 其在胶囊、可食性薄膜等技术领域也得到了广泛的应用^[59-60]。主要的生物基抗氧化剂有三大类: 植物酚类、维生素 E 类、植物提取液/提取液混合物类, 部分生物基抗氧化剂的分子结构见图 3。

表 2 生物基抗菌剂的种类、抗菌基体、添加量及抗菌效果
Tab.2 Type, antimicrobial matrix, addition amount and effect of the bio-based antimicrobial agents mentioned in this article

种类	基体	添加量	抗菌效果	
植物来源	肉桂精油	SA/CMC 共混膜	5 ~ 15 g/L (质量浓度)	对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌具有较好的抗菌活性；应用于香蕉保鲜膜中，可延长保质期 7 d ^[40]
	丁香精油	柑橘果胶	0 ~ 1.5% (体积分数)	对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、单核细胞增生性李斯特菌具有较好抗菌活性 ^[42]
	柠檬酸	淀粉/聚乙烯醇共混膜	1 g	对食源性致病菌李斯特氏菌和大肠杆菌都有较强的抗菌活性；应用于无花果包装，可防止其变质 ^[43]
动物来源	壳聚糖	纤维素膜	3% ~ 7% (质量分数)	对金黄色葡萄球菌具有较好抗菌活性；随着壳聚糖添加量的增加，共混膜的抗菌范围变宽，抗菌能力随之增强 ^[45]
	蜂胶提取物	PLA 纤维	0 ~ 10% (质量分数)	对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌以及蜡样芽孢杆菌等常见微生物均有杀菌作用；可应用于医用伤口敷料 ^[47]
	溶菌酶	聚丙烯酸/聚乙烯亚胺复合膜	2 ~ 4 g/L (质量浓度)	在一定条件下对金黄色葡萄球菌杀灭率可以达到 62.5%，且通过延长长时间可以获得更高的杀菌率 ^[49]
微生物来源	Nisin	氧化纤维素膜	0.1% (质量分数)	对水杨酸杆菌具有良好的长期抗菌活性，并且存放 3 个月仍具有抗菌活性 ^[51]
	ε ~ PL	海藻酸钠复合膜	1% ~ 8% (质量分数)	对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌生长抑制作用显著增强 ^[53]

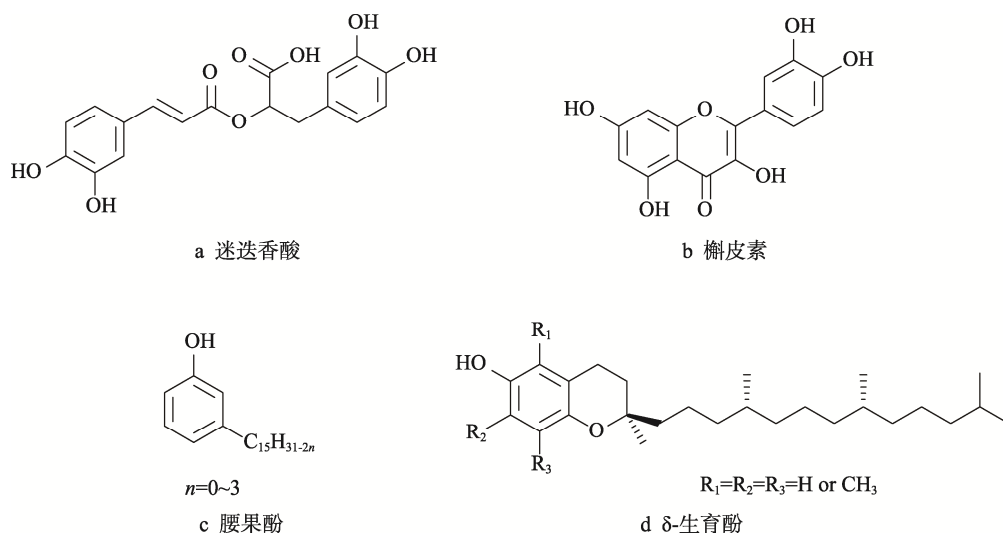


图 3 文中提及的部分生物基抗氧化剂的分子结构
Fig.3 Structure of some bio-based antioxidant mentioned in this article

3.1 植物酚类

植物酚类是一类广泛存在于植物体内，具有天然抗氧化活性的多元酚结构，在自然界中的含量仅次于纤维素和木质素^[61]。主要的抗氧化植物酚类物质可分为四大类：酚酸类^[62—64]、酚二萜类^[65—66]、黄酮类^[67—68]和挥发油^[69—71]。其中酚酸类、黄酮类和挥发油这 3 种是目前研究较为深入的生物酚类抗氧化剂^[72]。

迷迭香是常见的酚酸类化合物，由于其含有迷迭香酸、迷迭香酚等活性成分具有良好的抗氧化性能^[73]。Ge 等^[74]将迷迭香酸作为一种安全无毒、绿色环保的天然抗氧化剂，将其偶联到明胶骨架上，制备了

一种全新的可食性薄膜。由于酚类物质很容易从薄膜中释放出来，从而降低其抗氧化活性，因此通过偶联使迷迭香酸固定在可食性薄膜上，使其具有长期有效的抗氧化活性。薄膜的抗氧化性能随迷迭香酸含量的增加而提高，并且具有良好的耐水性和较强的力学性能，在食品、药品包装领域具有良好的应用前景。

黄酮类化合物能够减少自由基的形成、清除自由基。黄酮类化合物适用于稳定聚烯烃，如聚丙烯，既可以防止热氧化，也可以防止紫外线辐射老化，同时还不易挥发^[75]。槲皮素是富含多种生物活性的黄酮类化合物，在自然界中储量丰富，不仅具有药用价值，而且是一种有效的抗氧化剂。Morici 等^[76]将天然槲皮素

添加到淀粉聚合物、生物基聚酯和生物基聚醚的混合物中制备了用于生态可持续包装和户外应用的生物基膜，并与添加商业光稳定剂的膜进行光氧化行为比较。研究表明所使用的天然黄酮类化合物对生物聚合物具有良好的光、氧化稳定作用，可作为替代合成抗光氧化稳定体系的一种有效选择。

腰果酚又称 3-十五烷基苯酚，是从腰果壳油中回收的一种天然酚类化合物，具有很强的抗氧化性，捕获自由基的能力很强且具有低成本、无毒、可降解等优点，被认为是最有前途的天然酚类资源之一^[77]。为了提高 PLA 薄膜在食品和生物医药包装中的应用，Mele 等^[78]将腰果酚油添加到 PLA 母液通过熔融挤出制备了 PLA/腰果酚活性包装薄膜。DPPH(1,1-Diphenyl-2-Picrylhydrazyl)自由基测试结果表明，与纯 PLA 膜相比，加入腰果酚油的活性膜具有更高的抗氧化活性。

3.2 维生素 E 类

维生素 E 是自然界中广泛存在的天然抗氧化剂，其中主要的抗氧化活性物质为 α -生育酚（Alpha-Tocopherol, ATP）。目前作为聚合物抗氧化剂使用的维生素 E 均以 ATP 为主要活性成分^[79]，主要用于食品薄膜和活性包装。

随着对维生素 E 研究的逐步深入，其在抗氧化包装方面的应用优势逐渐凸显。Decarvalho 等^[80]以聚乙烯醇（Polyvinyl Alcohol, PVA）为基材制备了包埋 ATP 的复合薄膜。ATP 的加入使聚乙烯醇薄膜的抗氧化活性显著提高。在 DPPH 自由基测试中，该聚合物膜中随着 ATP 含量的增加，其自由基的灭活能力由纯 PVA 膜的 2.2% 增加到复合薄膜的 39.8%，复合薄膜对 DPPH 自由基的钝化活性显著增加。Aytac 等^[81]将

ATP, PLA 与环糊精共混，通过静电纺丝制备了 PLA 抗氧纳米纤维，并将其应用于食品包装。研究表明，在 DPPH 自由基测试中该共混纳米纤维具有 97% 的抗氧化活性，该值基本达到了抑制脂质氧化的水平，该纳米纤维可作为一种活性食品包装材料应用于延长食品货架期。

3.3 植物提取液或提取液混合物类

随着人们对自然界生物资源逐步深入研究，发现许多植物中含有天然抗氧化活性成分^[82—83]，因此，研究者们从植物中提取或萃取出有效成分作为聚合物用抗氧化剂。Veigasantos 等^[84]将咖啡渣提取物、可可提取物作为添加剂与木薯淀粉混合制成新型生物包装薄膜。研究发现咖啡渣提取物、可可提取物作为添加剂同时使用时表现出协同抗氧化作用，降低了水蒸气的透过性和深色着色，有助于避免水和光的催化氧化效应。为了延长生肉的货架期，Mujeeb 等^[85]以绿茶提取物和壳聚糖为原料制备了一种环保、智能的生肉包装膜。绿茶提取物的加入改善了材料的各项性能，但不是线性的。与纯壳聚糖相比，绿茶提取物包埋的复合膜具有更强的清除活性，增强了约 15 倍。将优化后的复合膜制作成袋子与常用的低密度聚乙烯包装材料对延长生肉保质期的效果进行了比较，储存在复合袋中的肉类样品氧化程度明显低于聚乙烯袋。牛至精油的抗氧化活性也很优异，Moudache 等^[86]制备了含有牛至精油的可食薄膜。与对照组相比较，添加牛至精油的可食薄膜的抗氧化能力显著测试的铁还原能力均随着牛至精油浓度的增加而显著提高，有望进一步用作食品包装。

抗氧化剂在包装领域中的地位日渐提高，特别是在食品包装领域，表 3 总结了部分生物基抗氧化剂的抗氧

表 3 文中提及的生物基抗氧化剂的种类、基体、添加量及效果
Tab.3 Type, matrix, dosage and effect of bio-based antioxidants mentioned in this article

种类	基体	质量分数/%	效果
植物酚类	迷迭香酸	明胶	通过偶联固定在明胶骨架上可防止迁移，ABTS 自由基清除活性比纯明胶显著增强 ^[74]
	槲皮素	生物基聚酯、聚醚共混膜	0.5 具有良好的氧化稳定作用，能有效降低膜的光降解速率 ^[76]
	腰果酚	PLA	5 ~ 15 DPPH 自由基清除活性高达 54%， 将近是纯 PLA 的 3 倍 ^[78]
维生素 E 类	ATP 脂质纳米颗粒	PVA	30 ~ 70 抗氧化能力显著增强，DPPH 自由基清除活性从纯 PVA 的 2.2% 提高到 39.8% ^[80]
	ATP	PLA	5 在 DPPH 自由基测试中具有 97% 的抗氧化活性， 基本达到了抑制脂质氧化的水平 ^[81]
植物提取液	咖啡渣、可可提取物	木薯淀粉	0 ~ 2 具有协同抗氧化作用，可以有效避免水和光的催化氧化效应 ^[84]
	绿茶提取物	壳聚糖	10 ~ 25 复合膜的自由基清除活性增强了约 15 倍， 并应用于延长生肉保质期 ^[85]
	牛至精油	多层 PE	2 ~ 15 能有效提高鲜肉的抗氧化性，可以延长鲜肉切肉货架期约 2 d ^[86]

提高,可食薄膜的 DPPH 自由基清除能力和 ABTS (2,2'-Azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate))

化能力及其在食品包装中的应用。抗氧化剂既可以防止食物氧化腐败,也可以提高包装材料的使用性能。随着天然抗氧化剂的提取、精炼和改性技术的发展,天然抗氧化剂将广泛应用于可生物降解的包装、可食用薄膜或用作食品的涂层中,因为它们具有生物降解性,既减少了食品损失,又降低了对环境的影响^[87]。当前的研究热点可食薄膜需要很高安全无毒级别的抗氧化剂,这使得生物基抗氧化剂成为了最好的选择。来源丰富的天然抗氧化剂不仅抗氧化效果好,而且安全无毒,但缺点是加工性能差^[88]。目前,发展较成熟、应用较广泛的生物基抗氧化剂只有维生素 E 类,而其他类的抗氧化剂需要克服提取难度大、生产成本低、加工温度低等难题。随着研究深入,生物基抗氧化剂在包装材料行业的应用将会越来越广泛。

4 结语

文中介绍了三大类塑料食品包装用生物基添加剂,包括生物基增塑剂、生物基抗菌剂和生物基抗氧化剂。部分添加剂已实现了工业化生产,并投入实际应用中。随着石化资源日渐枯竭和白色污染加剧,绿色环保包装已成为全球的大势所趋,具有绿色、环保、低毒性的生物基添加剂应用前景越来越广阔。自 21 世纪初美国能源部首次提出了 12 种生物基平台化合物开始,以此为基础的研究始终处于热点,并且越来越多的生物基平台化合物正在被开发。

在食品包装材料中,添加剂不可或缺,包装安全的关键在于添加剂对产品的影响,是否会迁移以及健康风险,而生物基添加剂从源头上解决了该问题,给塑料食品包装行业指明了一条可行的道路。相较于传统添加剂,生物基添加剂由于其独特的可再生性,将成为添加剂可持续发展的重要途径之一。目前,生物基添加剂处于快速发展阶段,在许多方面还存在问题,如生产能力弱、成本高、性能差等。随着研究的深入,这些缺点将被一一改善,有望替代传统添加剂。

参考文献:

- [1] PRIYADARSHI R, RHIM J W. Chitosan-Based Biodegradable Functional Films for Food Packaging Applications[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2020, 62: 1—10.
- [2] GERASSIMIDOU S, MARTIN O V, CHAPMAN S P, et al. Development of an Integrated Sustainability Matrix to Depict Challenges and Trade-Offs of Introducing Bio-Based Plastics In The Food Packaging Value Chain[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 286: 1—12.
- [3] JARIYASAKOOLROJ P, LEELAPHIWAT P, HARNKARNSUJARIT N. Advances in Research and Development of Bioplastic for Food Packaging[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 100(14): 5032—5045.
- [4] CAZÓN P, VELAZQUEZ G, RAMÍREZ J A, et al. Polysaccharide-Based Films and Coatings for Food Packaging: a Review[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 68: 136—148.
- [5] 郭娟, 张进. 助剂在塑料包装材料中的应用及发展[J]. 塑料工业, 2010, 38(5): 8—11.
GUO Juan, ZHANG Jin. the Application and Development of Additives in Plastic Packaging Material[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(5): 8—11.
- [6] ZAINAL N A, ZULKIFLI N W M, GULZAR M, et al. A Review on the Chemistry, Production, and Technological Potential of Bio-Based Lubricants[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 82: 80—102.
- [7] NILSEN N J, FERNANDEZ E N, RADUSIN T, et al. Current Status of Biobased and Biodegradable Food Packaging Materials: Impact on Food Quality and Effect of Innovative Processing Technologies[J]. Compr Rev Food Sci Food Saf, 2021, 20(2): 1333—1380.
- [8] 宋长统, 丁雪佳, 魏永飞, 等. 新型医用环保无毒增塑剂增塑 PVC 性能对比[J]. 塑料, 2017, 46(2): 43—46.
SONG Chang-tong, DING Xue-jia, WEI Yong-fei. et al. Comparison on Novel Environment-Friendly Non-toxic Plasticizers Modifying PVC[J]. Plastics. 2017, 46(2): 43—46.
- [9] BOCQUÉ M, VOIRIN C, LAPINTE V, et al. Petro-Based and Bio-Based Plasticizers: Chemical Structures to Plasticizing Properties[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2016, 54(1): 11—33.
- [10] JAMARANI R, ERYTHROPEL H C, NICELL J A, et al. How Green is Your Plasticizer?[J]. Polymers, 2018, 10(8): 834—835.
- [11] HU Y, LIU C, WANG P, et al. Sustainable Production of Safe Plasticizers with Bio-Based Fumarates and 1,3-Dienes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(16): 7367—7374.
- [12] HAO Y, TIAN A, ZHU J, et al. Synthesis and Evaluation of Bio-Based Plasticizers from 5-Hydroxymethyl-2-Furancarboxylic Acid for Poly(vinyl chloride)[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(40): 18290—18297.
- [13] 张惠芳, 王克智, 李训刚, 等. 生物基及可生物降解塑料用增塑剂[J]. 塑料助剂, 2016(3): 1—7.
ZHANG Hui-fang, WANG Ke-zhi, LI Xun-gang, et al. Plasticizers for Bio-Based & Biodegradable Plastics[J].

- Plastics Additives, 2016(3): 1—7.
- [14] 蒋平平, 张书源, 冷炎, 等. 催化合成环保增塑剂的研究及其应用进展[J]. 化工进展, 2012, 31(5): 953—964.
- JIANG Ping-ping, ZHANG Shu-yuan, LENG Yan, et al. Research and Application Progress of the Catalytic Synthesis of Environmental Plasticizers[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(5): 953—964.
- [15] JIA P Y, XIA H, TANG K, et al. Plasticizers Derived from Biomass Resources: A Short Review[J]. Polymers, 2018, 10(12): 1303—1304.
- [16] CHAOS A, SANGRONIZ A, GONZALEZ A, et al. Tributyl Citrate as an Effective Plasticizer for Biodegradable Polymers: Effect of Plasticizer on Free Volume and Transport and Mechanical Properties[J]. Polymer International, 2019, 68(1): 125—133.
- [17] 康永. 环保型增塑剂乙酰柠檬酸三丁酯的性能及发展前景[J]. 上海塑料, 2016(1): 12—15.
- KANG Yong. Performance and Development Prospects of Acetyl Tributyl Citrate Ester as Environment Friendly Plast[J]. Shanghai Plastics, 2016(1): 12—15.
- [18] BOUCHOUL B, BENANIBA M T, MASSARDIER V. Thermal and Mechanical Properties of Bio-Based Plasticizers Mixtures on Poly(Vinyl Chloride)[J]. Polímeros, 2017, 27(3): 237—246.
- [19] DUTTA K, DAS S, KUNDU P. Epoxidized Esters of Palm Kernel Oil as an Effective Plasticizer for PVC: A Study of Mechanical Properties and Effect of Processing Conditions[J]. International Polymer Processing, 2014, 29(4): 495—506.
- [20] TAN S G, CHOW W S. Biobased Epoxidized Vegetable Oils and its Greener Epoxy Blends: a Review[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2010, 49(15): 1581—1590.
- [21] SONG F, XIA H, JIA P, et al. The Effects of Epoxidized Acrylated Castor Oil (EACO) on Soft Poly (Vinyl Chloride) Films as a Main Plasticizer[J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2018, 20(4): 13—19.
- [22] BUENO F C, GARRIGÓS M C, JIMÉNEZ A. Characterization and Thermal Stability of Poly(Vinyl Chloride) Plasticized with Epoxidized Soybean Oil for Food Packaging[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(11): 2207—2212.
- [23] 汪多仁. 增塑剂的新产品开发与市场展望[J]. 橡塑资源利用, 2010(5): 28—33.
- WANG Duo-ren. New Product Development and Market Prospect of Plasticizer[J]. Rubber & Plastics Resources Utilization, 2010(5): 28—33.
- [24] FERRI J M, SAMPER M D, GARCÍA S D, et al. Plasticizing Effect of Biobased Epoxidized Fatty Acid Esters on Mechanical and Thermal Properties of Poly(Lactic Acid)[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(11): 5356—5366.
- [25] 贾普友, 薄采颖, 胡立红, 等. 生物甘油基和蓖麻油基聚酯增塑剂的研究与应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(11): 175—179.
- JIA Pu-you, BO Cai-ying, HU Li-hong, et al. Application Review of Biological Glyceryl and Castor Oil Based Polyester Plasticizer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(11): 175—179.
- [26] CHAUDHARY B I. Acetylated Polyglycerine Fatty Acid Ester and a PVC Insulator Plasticised Therewith: UK, EP2470596[P]. 2011-04-07.
- [27] JIA P Y, BO C, HU L, et al. Synthesis of a Novel Polyester Plasticizer Based on Glyceryl Monooleate and its Application in Poly(Vinyl Chloride)[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2016, 22(4): 514—519.
- [28] 胡云, 冯国东, 周永红. 植物油基环氧化聚甘油多酯增塑剂的合成及应用[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(1): 20—24.
- HU Yun, FENG Guo-dong, ZHOU Yong-hong. Synthesis and Application of a Plant Oil-Base Epoxy Polyglycerol Esters Plasticizer[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(1): 20—24.
- [29] 张彩芹. 植物油基聚酯增塑剂的制备与性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014: 1—12.
- ZHANG Cai-qin. Study on Preparation and Performance of Plant Oil Based Polyester Plasticizer[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014: 1—12.
- [30] 张友根. 浅析生物塑料工程的技术创新和进展(上)[J]. 橡塑技术与装备, 2018, 44(12): 20—24.
- ZHANG You-gen. Analysis on the technological Innovation and Progress of Bioplastics Engineering[J]. China Rubber Technology and Equipment, 2018, 44(12): 20—24.
- [31] 吴宁宁. 浅谈纳米材料在食品包装中的应用[J]. 信息记录材料, 2019, 20(5): 36—37.
- WU Ning-ning. Application of Nanomaterials in Food Packaging[J]. Information Recording Materials, 2019, 20(5): 36—37.
- [32] KUSWANDI B. Environmental Friendly Food Nano-Packaging[J]. Environmental Chemistry Letters, 2017, 15(2): 205—221.
- [33] 束浩瀚, 潘磊庆, 屠康, 等. 抗菌材料在食品包装中的研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(5): 260—265.
- SHU Hao-yuan, PAN Lei-qing, TU Kang, et al. Advances in Research on Antibacterial Materials in Food Packaging[J]. Food Science, 2015, 36(5): 260—265.
- [34] 施申伟, 李婷, 东为富, 等. 食品抗菌包装研究进展[J]. 塑料包装, 2018, 28(4): 1—8.
- SHI Shen-wei, LI Ting, DONG Wei-fu, et al. Research Progress of Antibacterial Packaging for Food[J]. Plastics Packaging, 2018, 28(4): 1—8.
- [35] 李杨, 杨国平, 钱金楸, 等. 天然生物抗菌剂研究概况[J]. 中国民族民间医药, 2011, 20(21): 34—36.
- LI Yang, YANG Guo-ping, QIAN Jin-fu, et al. Reviews

- of Research on Natural Biological[J]. Chinese Journal of Ethnomedicine and Ethnopharmacy, 2011, 20(21): 34—36.
- [36] FAHMY H M, SALAH ELDIN R E, ABU SEREA E S, et al. Advances in Nanotechnology and Antibacterial Properties of Biodegradable Food Packaging Materials[J]. RSC Advances, 2020, 10(35): 20467—20484.
- [37] FAHRINA A, ARAHMAN N, MULYATI S, et al. Development of Polyvinylidene Fluoride Membrane by Incorporating Bio-Based Ginger Extract as Additive[J]. Polymers (Basel), 2020, 12(9): 2003.
- [38] BAKKALI F, AVERBECK S, AVERBECK D, et al. Biological Effects of Essential Oils a Review [J]. Food Chem Toxicol, 2008, 46(2): 446—475.
- [39] 王步江, 刘金福, 樊秀花, 等. 肉桂精油抑菌活性研究[J]. 食品与机械, 2011, 27(6): 166—167.
WANG Bu-jiang, LIU Jing-fu, FAN Xiu-hua, et al. Antimicrobial Activity of Cinnamon Essential Oil[J]. Food & Machinery, 2011, 27(6): 166—167.
- [40] HAN Y, YU M, WANG L, et al. 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.
- [41] CHEN X, REN L, LI M, et al. Effects of Clove Essential Oil and Eugenol on Quality and Browning Control Of Fresh-Cut Lettuce[J]. Food Chem, 2017, 214: 432—439.
- [42] NISAR T, WANG Z C, YANG X, et al. Characterization of Citrus Pectin Films Integrated with Clove Bud Essential Oil: Physical, Thermal, Barrier, Antioxidant and Antibacterial Properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 106: 670—680.
- [43] WU Z, WU J, PENG T, et al. Preparation and Application of Starch/Polyvinyl Alcohol/Citric Acid Ternary Blend Antimicrobial Functional Food Packaging Films[J]. Polymers, 2017, 9(3): 102—103.
- [44] KONG M, CHEN X G, XING K, et al. Antimicrobial Properties of Chitosan and Mode of Action: a State of the Art Review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2010, 144(1): 51—63.
- [45] 鲍文毅, 徐晨, 宋飞, 等. 纤维素/壳聚糖共混透明膜的制备及阻隔抗菌性能研究[J]. 高分子学报, 2015(1): 49—56.
BAO Wen-yi, XU Chen, SONG Fei, et al. Preparation and Barrier Antibacterial Properties of Cellulose/Chitosan Blend Transparent Film[J]. Acta Polymerica Sinica, 2015(1): 49—56.
- [46] 张芳英, 穆丽娟, 杨继章, 等. 蜂胶提取物抗菌作用的研究进展[J]. 中国药房, 2011, 22(11): 1041—1043.
ZHANG Fang-ying, MU Li-juan, YANG Ji-zhang, et al. Research Progress on Antibacterial Activity of Propolis Extract[J]. China Pharmacy, 2011, 22(11): 1041—1043.
- [47] SUTJARITTANGTHAM K, SANPA S, TUNKASIRI T, et al. Bactericidal Effects of Propolis/Poly(lactic Acid) (PLA) Nanofibres Obtained via Electrospinning[J]. Journal of Apicultural Research, 2015, 53(1): 109—115.
- [48] RAGLAND S A, CRISS A K. From Bacterial Killing to Immune Modulation: Recent Insights Into the Functions of Lysozyme[J]. Public Library of Science Pathogens, 2017, 13(9): 1—12.
- [49] 雷文茜, 任科峰, 陈夏超, 等. 动态多孔海绵结构多层膜负载溶菌酶用于抗菌涂层的研究[J]. 高分子学报, 2017(5): 744—751.
LEI Wen-xi, REN Kei-feng, CHEN Xia-chao, et al. Study on Antibacterial Coating with Dynamic Porous Sponge Multilayer Film Loaded with Lysozyme[J]. Acta Polymerica Sinica, 2017(5): 744—751.
- [50] MARTIN L A, YOGANATHAN S, SIT C S, et al. The Activity of Bacteriocins from *Carnobacterium maltaromaticum* UAL307 Against Gram-Negative Bacteria in Combination with EDTA Treatment[J]. Federation of European Microbiological Societies Microbiology Letters, 2011, 317(2): 152—159.
- [51] WU H, TENG C, LIU B, et al. Characterization and Long Term Antimicrobial Activity of the Nisin Anchored Cellulose Films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 113: 487—493.
- [52] LEE N K, PAIK H D. Status, Antimicrobial Mechanism, and Regulation of Natural Preservatives in Livestock Food Systems[J]. Korean J Food Sci Anim Resour, 2016, 36(4): 547—557.
- [53] 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 Performance of Antimicrobial Films Based on Sodium Alginate and ϵ -Poly-L-Lysine[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2016, 16(12): 101—107.
- [54] 刘芯钥, 林琼, 陈云堂, 等. 可降解抑菌食品包装膜的研究进展[J]. 包装工程, 2019, 40(19): 151—157.
LIU Xin-yue, LIN Qiong, CHEN Yun-tang, et al. Research Progress of Degradable Bacteriostasis Food Packaging Films[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(19): 151—157.
- [55] 段丽丽, 阎红, 贾洪峰, 等. 新型天然抗菌试剂研究进展[J]. 中国调味品, 2016, 41(2): 155—160.
DUAN Li-li, YAN Hong, JIA Hong-feng, et al. Research Progress on New Natural Antimicrobial Agents[J]. China Condiment, 2016, 41(2): 155—160.
- [56] LEI Y, WU H, JIAO C, et al. Investigation of the Structural and Physical Properties, Antioxidant and Antimicrobial Activity of Pectin-Konjac Glucomannan Composite Edible Films Incorporated with Tea Polyphenol[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 94: 128—135.

- [57] 安莹, 曾慧琴, 芮怀瑾, 等. 食品塑料包装中抗氧化剂迁移研究[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(9): 117—120.
AN Ying, ZENG Hui-qin, RUI Huai-jin, et al. Study on Migration to Foods of Antioxidant in Plastic Packaging[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(9): 117—120.
- [58] 王海丽, 杨春香, 杨福馨, 等. 抑菌及抗氧化活性食品包装膜的研究进展[J]. 包装工程, 2016, 37(23): 83—88.
WANG Hai-li, YANG Chun-xiang, YANG Fu-xin, et al. Research Progress in Antimicrobial and Antioxidant Active Food Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(23): 83—88.
- [59] ROJAS-LEMA S, TORRES-GINER S, QUILES-CARRILLO L, et al. On the Use of Phenolic Compounds Present in Citrus Fruits and Grapes as Natural Antioxidants for Thermo-Compressed Bio-Based High-Density Polyethylene Films[J]. Antioxidants, 2021, 10(1): 14.
- [60] MOCCIA F, PISCITELLI A, GIOVANDO S, et al. Hydrolyzable vs Condensed Wood Tannins for Bio-Based Antioxidant Coatings: Superior Properties of Quebracho Tannins[J]. Antioxidants, 2020, 9(9): 804.
- [61] ALUDATT M H, RABABAH T, ALHAMAD M N, et al. a Review of Phenolic Compounds in Oil-Bearing Plants: Distribution, Identification and Occurrence of Phenolic Compounds[J]. Food Chem, 2017, 218: 99—106.
- [62] YU S H, HSIEH H Y, PANG J C, et al. Active Films from Water-Soluble Chitosan/Cellulose Composites Incorporating Releasable Caffeic Acid for Inhibition of Lipid Oxidation in Fish Oil Emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 32(1): 9—19.
- [63] LIU J, WANG X, BAI R, et al. Synthesis, Characterization, and Antioxidant Activity of Caffeic-Acid-Grafted Corn Starch[J]. Starch-Stärke, 2018, 70(1): 1—9.
- [64] DOUDIN K, ALMALAIKA S, SHEENA H, et al. New Genre of Antioxidants from Renewable Natural Resources: Synthesis and Characterisation of Rosemary Plant-Derived Antioxidants and Their Performance in Polyolefins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 130: 126—134.
- [65] PAVIC V, JAKOVLJEVIC M, MOLNAR M, et al. Extraction of Carnosic Acid and Carnosol from Sage (*Salvia Officinalis* L) Leaves By Supercritical Fluid Extraction and Their Antioxidant and Antibacterial Activity[J]. Plants, 2019, 8(1): 12—16.
- [66] ANDRADE M A, RIBEIRO R, COSTA M C, et al. Characterization of Rosemary and Thyme Extracts for Incorporation into a Whey Protein Based Film[J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 92: 497—508.
- [67] JIANG G H, NAM S H, YIM S H, et al. Changes in Total Phenolic and Flavonoid Content and Antioxidative Activities during Production of Juice Concentrate from Asian Pears (*Pyrus Pyrifolia* Nakai)[J]. Food Science Biotechnology, 2016, 25(1): 47—51.
- [68] PANCHE A N, DIWAN A D, CHANDRA S R. Flavonoids: An Overview[J]. Journal of Nutritional Science, 2016, 5: 1—14.
- [69] FENG J X, ZHAO H, YUE S, et al. One-Pot Synthesis of Cardanol-Derived High-Efficiency Antioxidants Based on Intramolecular Synergism[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(4): 3399—3408.
- [70] CUI H, YUAN L, LI W, et al. Antioxidant Property of SiO₂-Eugenol Liposome Loaded Nanofibrous Membranes on Beef[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2017, 11: 49—57.
- [71] WIECZYNSKA J, CAVOSKI I. Antimicrobial, Antioxidant and Sensory Features of Eugenol, Carvacrol and Trans-Anethole in Active Packaging for Organic Read-to-Eat Iceberg Lettuce[J]. Food Chem, 2018, 259: 251—260.
- [72] BREWER M S. Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2011, 10(4): 221—247.
- [73] XIE J, VANALSTYNE P, UHLIR A, et al. A Review on Rosemary as a Natural Antioxidation Solution[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2017, 119(6): 1—10.
- [74] 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.
- [75] SAMPER M D, FAGES E, FENOLLAR O, et al. the Potential of Flavonoids as Natural Antioxidants and UV Light Stabilizers for Polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(4): 1707—1716.
- [76] MORICI E, ARRIGO R, DINTCHEVA N T. Quercetin as Natural Stabilizing Agent for Bio-Polymer[J]. AIP Conference Proceedings, 2014, 1599(1): 314—317.
- [77] VOIRIN C, CAILLOL S, SADAVARTE N V, et al. Functionalization of Cardanol: Towards Biobased Polymers and Additives[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5(9): 3142—3162.
- [78] MELE G, BLOISE E, COSENTINO F, et al. Influence of Cardanol Oil on the Properties of Poly(Lactic Acid) Films Produced by Melt Extrusion[J]. ACS Omega, 2019, 4(1): 718—726.
- [79] GALLI F, AZZI A, BIRRINGER M, et al. Vitamin E: Emerging Aspects and New Directions[J]. Free Radical Biology and Medicine, 2017, 102: 16—36.
- [80] DECARVALHO S M, NORONHA C M, DAROSA C G, et al. PVA Antioxidant Nanocomposite Films Func-

- tionalized with Alpha-Tocopherol Loaded Solid Lipid Nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 581: 1—13.
- [81] AYTAC Z, KESKIN N O S, TEKINAY T, et al. Antioxidant α -Tocopherol/ γ -Cyclodextrin Inclusion Complex Encapsulated Poly(Lactic Acid) Electrospun Nanofibrous Web for Food Packaging[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(21): 1—14.
- [82] KOMETHI M, OTHMAN N, ISMAIL H, et al. Comparative Study on Natural Antioxidant as an Aging Retardant for Natural Rubber Vulcanizates[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(2): 1490—1500.
- [83] AMBROGI V, CERRUTI P, CARFAGNA C, et al. Natural Antioxidants for Polypropylene Stabilization[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(12): 2152—2158.
- [84] VEIGASANTOS P, SILVA L T, DESOUZA C O, et al. Coffee-Cocoa Additives for Bio-Based Antioxidant Packaging[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2018, 18: 37—41.
- [85] MUJEEB R P, ABDUL M V, MURALEEDHARAN K. Chitosan-Green Tea Extract Powder Composite Pouches for Extending the Shelf Life of Raw Meat[J]. *Polymer Bulletin*, 2017, 74(8): 3399—3419.
- [86] MOUDACHE M, NERIN C, COLON M, et al. Antioxidant Effect of an Innovative Active Plastic Film Containing Olive Leaves Extract on Fresh Pork Meat and its Evaluation by Raman Spectroscopy[J]. *Food Chemistry*, 2017, 229: 98—103.
- [87] GÓMEZ E J, LÓPEZ C, HERNÁNDEZ P, et al. Advances in Antioxidant Active Food Packaging[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2014, 35(1): 42—51.
- [88] SANCHES S A, COSTA D, ALBUQUERQUE T G, et al. Trends in the Use of Natural Antioxidants in Active Food Packaging: a Review[J]. *Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2014, 31(3): 374—395.