

生物质基可降解果蔬保鲜包装材料的制备及应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.01.001

王海松 赵亚丽

杜健 吕艳娜

大连工业大学

辽宁省生物质材料与

化学重点实验室

辽宁木质纤维生物质精炼

协同创新中心

轻工与化学工程学院

辽宁 大连 116034

摘要:我国每年因保鲜处理不善而造成的果蔬损失率达20%~40%。生理性衰老、病菌侵害及机械损伤等因素会引发果蔬腐烂变质。因此,根据不同果蔬产品的腐败机理,研发能减缓产品新陈代谢、创造储存保鲜微环境、延缓成熟和衰老、抑制微生物生长繁殖、延长采后寿命和货架期的绿色果蔬保鲜包装材料具有重要意义。从植物纤维、半纤维素、改性纤维素等方面梳理生物质基可降解果蔬保鲜包装材料的制备、机理及应用的研究进展,并对发展趋势进行了展望,为“禁塑令”和“双碳”社会背景下推广使用生物质基可降解果蔬保鲜包装材料提供借鉴。未来,果蔬保鲜包装材料向着低碳节能化、绿色安全化、便捷智能化的方向发展。

关键词:果蔬保鲜;生物质基包装;植物纤维;智能包装

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)01-0001-11

引文格式:王海松,赵亚丽,杜健,等.生物质基可降解果蔬保鲜包装材料的制备及应用[J].包装学报,2023,15(1):1-11.

联合国粮农组织的数据显示,中国蔬菜年消费量约为7亿t,占世界总量的40%,水果年消费量约为2亿t,同时中国也是全球最大的果蔬生产和输出国家^[1]。然而,在采收与储存过程中受机械损伤、环境条件、病菌入侵等影响,我国果蔬损失率达20%~40%,远高于欧美等发达国家(果蔬损失率仅为5%~6%),造成的直接经济损失超过800亿元^[2]。因此,根据不同种类果蔬的腐败机理,深入研发合理的保鲜包装技术具有重要意义和广泛的市场前景。

应用具有缓冲、保温、气调、防腐及抗氧化等功能的保鲜材料延长果蔬的货架期是最简单实用的方法。传统果蔬保鲜采用聚苯乙烯泡沫箱或聚烯烃基保鲜膜。但这些塑料基保鲜材料不可再生、不可降解,对环境会造成“白色”污染,破坏生态系统,且产生

的“微塑料”会迁移到食品中,对人体造成不可估量的危害^[3]。寻找绿色可降解、可替代塑料的新型保鲜材料是解决这一问题的重要途径。笔者的研究团队开展了大量生物质基果蔬保鲜包装材料的研究。因此,本研究拟梳理低成本、无毒无害、绿色环保、易于降解的植物纤维、半纤维素、改性纤维素等生物质基果蔬保鲜包装材料的研究进展,以期绿色果蔬保鲜材料的制备和应用提供参考。

1 植物纤维基果蔬保鲜包装材料

以天然植物纤维为原料生产的单层纸箱或瓦楞纸箱^[4],是一种应用最广泛的包装制品,通常用作果蔬产品的包裹物或外层保护物,除了具有仓储、运输、

收稿日期:2022-12-06

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFD2100104);国家自然科学基金资助项目(21978029,2208038)

作者简介:王海松(1978-),男,辽宁凌源人,大连工业大学教授,博士生导师,主要从事生物质能源、生物基纤维材料与化学品、生物酶高效利用研究,E-mail:wanghs@dlpu.edu.cn

美化和宣传的作用之外，还具有保护果蔬产品不受外力损坏或外部环境的影响、延长产品货架期的功能。特别是“禁塑令”颁布后相关政策逐步实施，开发具有防潮、抗水、高强、缓冲作用的果蔬保鲜用包装纸箱代替聚苯乙烯泡沫箱具有重要意义。

提高纸箱抗水性的传统方法为使用石蜡或聚乙烯醇施胶或涂布。该类助剂来源于不可再生的化石原料，成本高，且对改善纸箱的环压强度效果不明显。在瓦楞纸板原料重复使用的情况下，对纸板的抗压强度和防潮性需求越来越高。羧甲基纤维素（carboxymethyl cellulose, CMC）涂布形成的致密网络结构可以显著改善纸张的环压强度和抗水性，但成本问题限制了其广泛应用。基于此，本研究团队创新地以主要成份为纤维素和残余淀粉的木薯渣为原料，采用溶媒法进行改性，同步制备羧甲基纤维素和羧甲基淀粉（carboxymethyl starch sodium, CMS），并应用于纸板的涂布。在质量分数为5%的氢氧化钠中75℃处理木薯渣2h，氢氧化钠、氯乙酸、木薯渣按质量比1:1:1进行碱化醚化反应2h，得到取代度（degree of substitution, DS）为0.51的CMC和CMS，再与淀粉按质量比10:1混合熬制，得到质量浓度为6%的施胶淀粉溶液，对定量为112 g/m²的瓦楞原纸进行表面施胶。施胶后瓦楞原纸的Cobb值和环压指数分别为26.3 g/m²和8.1 N·m/g，相比未加入衍生木薯渣的淀粉空白样分别改善了36.3%和32.8%（如图1所示）^[5]。废弃物木薯渣中纤维素和淀粉的改性综合利用，是一种低成本且提高纸板环压强度和抗水性的新方法，能有效解决环境污染问题，提高企业经济效益，具有较高的实际应用价值。

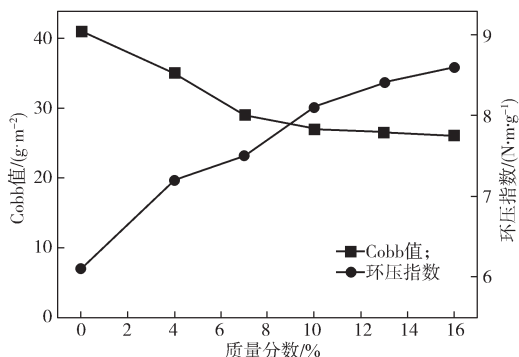


图1 羧甲基化的木薯渣施胶对瓦楞原纸的Cobb值和环压指数的影响

Fig. 1 Effects of carboxymethylated cassava residue sizing on Cobb value and ring compression index of corrugated base paper

提高植物纤维纸基包装材料的抗水性和强度的另一种策略是浆内添加改性纤维。具体过程为：在纸张抄造过程中添加质量分数不超过10%的具有皮芯双层结构的热熔性纤维（ES纤维，皮芯层的熔点不同，皮层的熔点为120℃，芯层熔点为160℃），经充分分散与纸浆纤维混合后湿法成形，再经热压干燥制备具有抗水性的高强度纸张。结果表明，经170℃热压干燥后纸基材料的水接触角高达153°，实现了从亲水到超疏水的转换，并且湿抗张指数也高达25.3 N·m/g，相比未添加ES纤维纸的5.1 N·m/g提高了近4倍。添加ES纤维的纸基材料完全满足高强度、高阻隔、超疏水纸袋和抗水包装的需求。ES纤维改善纸基材料疏水性和湿抗张强度的机理（见图2）为：1）与纸浆纤维相比，ES纤维具有优异的抗水性和机械强度；2）ES纤维在加热干燥时熔融涂塑在亲水纤维的表面，形成疏水纤维；3）热熔的ES纤维作为“黏合剂”能将植物纤维之间或植物纤维与填料之间粘结起来，提高纸基材料的强度；4）ES纤维的热熔填充作用有效填充了植物纤维之间的空隙，阻止了水分子的进入，提高了ES纤维纸基材料的平滑度和阻隔性。ES纤维降低纸基材料的成本及在果蔬保鲜包装中的应用如图3所示^[6]。从图可以看出，该方法简单，能提高可降解天然纤维素纸基包装材料的抗水性、力学强度和耐用性，拓宽了纤维素纸基包装材料的应用范围。纤维素纸基包装材料在绿色生物质基包装领域具有较好的发展前景。

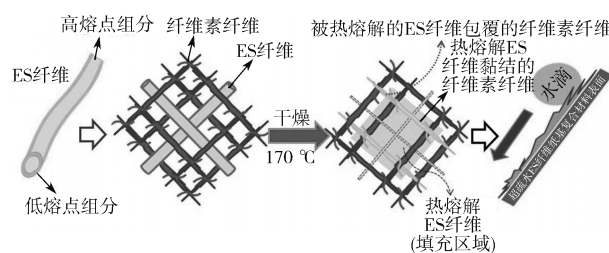


图2 ES纤维改善纸基材料疏水性和强度的机理图

Fig. 2 Mechanism of ES fiber to improve hydrophobicity and strength of paper-based materials

随着以纸代塑新型绿色食品包装材料的兴起，利用全生物基为原料来制备表面无氟可控润湿性的食品包装材料具有重要意义。以天然纤维素基滤纸为基底，使用硬脂酸的乙醇溶液进行表面处理，通过控制干燥温度能制备润湿性可转换的疏水/亲水纸基包装材料。当硬脂酸质量浓度为0.3 g/mL时，100℃下干燥后改性滤纸的水接触角达到了(153 ± 1.9)°，实现

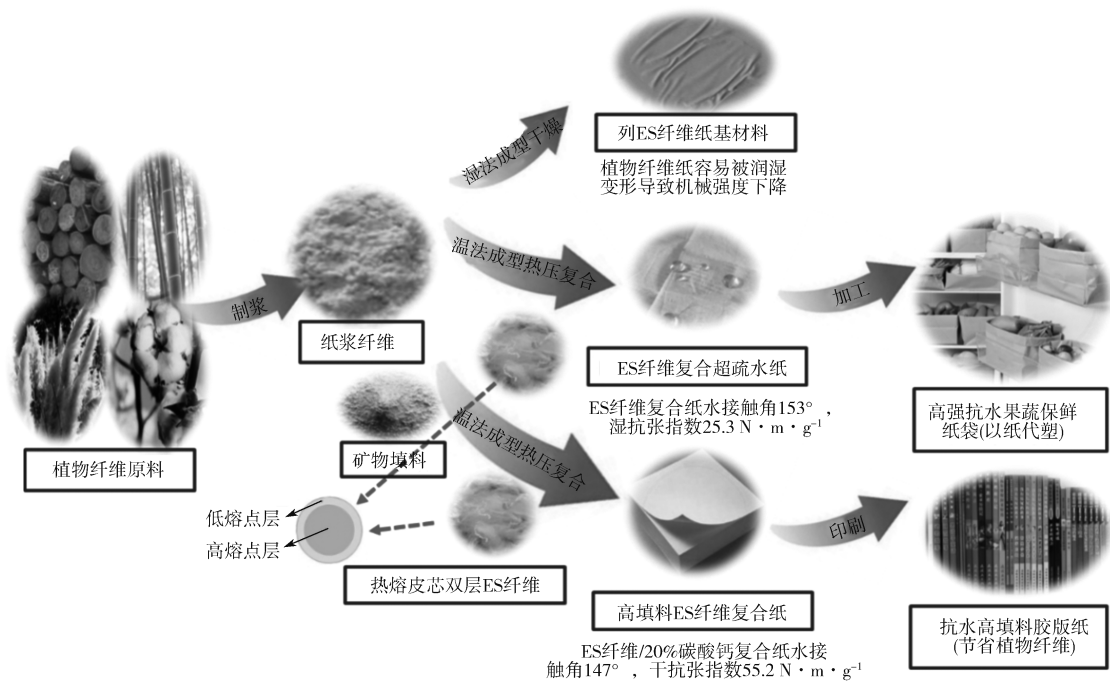


图3 ES纤维降低纸基材料的成本及在果蔬保鲜包装中的应用

Fig. 3 ES fiber to reduce the cost of paper-based materials and the application in fruit and vegetable preservation packaging

了无氟条件下超疏水纸基材料的简单制备。超疏水的改性滤纸在 200 °C 下加热 15 min 后, 纤维纸表面的水接触角急剧减小到 90° 以下, 实现了疏水到亲水的转换。之所以纸基材料重新呈现亲水性, 是因为加热温度超过硬脂酸晶体的熔点时, 纸张表面形成的微纳米结构被破坏, 且表面出现缺陷^[7]。这种简单的表面改性技术避免了市场上逐渐禁止的含氟试剂的使用, 且植物纤维原料基底可降解、可再生。可见, 本研究团队制备的绿色安全新型生物基食品包装材料不仅在环境和经济方面具有很好的效益, 而且未来在智能响应包装材料领域也有广阔应用前景。

纸基包装材料是由植物纤维经过制浆、调制、抄造、加工而成的片状多孔材料。与塑料相比, 纸基包装材料的气体阻隔性能较差。木瓜、平菇等果蔬产品产生的水蒸气如果不及及时排出, 极易引起腐烂和变质。为了延长此类产品货架期, 需要尽量隔绝氧气或空气以降低新陈代谢速度。因而, 研发具有氧气和水蒸气选择性透过的气调保鲜纸基包装材料具有重要意义。本研究团队以纸基纤维表面羟基所带的负电荷为基底, 利用聚乙烯亚胺 (polyethyleneimine, PEI) 氨基正电荷 / 氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 羧基负电荷的层层自组装技术, 在多孔的滤纸

基材上制备了具有较高阻隔空气 (氧气) 的纸基包装材料。与原始滤纸相比, 组装 10 次 GO 后纤维材料的透气度降低了 99.99%, 水蒸气的透过率反而增加了 15.82%, 实现了氧气和水蒸气的选择性透过。实验室的平菇保鲜试验也证明了 GO 组装的纸基包装材料可以延长货架期一周以上^[8]。图 4 说明了层层自组装 GO 实现纸基材料空气和水蒸气选择性透过的机理。从图可以看出, 负载多层片状的 GO 可延长空气在原纸表面多层膜中的扩散路径, 而水蒸气分子和 GO 表面的羧基可以形成氢键结合, 再通过表面的毛细管效应在其内部快速转移的吸附脱附作用排出, 最终提高水蒸气透过率。气调保鲜纸基包装材料对于与水蒸气接触容易腐烂或需冰箱冷藏的果蔬产品具有广泛的应用前景。

在纸张表面涂布或附着抗菌剂, 赋予纸基包装材料抗菌或抑菌性能, 也是一种简单制备植物纤维基果蔬保鲜包装材料的方法。借鉴纸张涂布工艺, 以常用的涂布助剂 CMC 为保护剂、葡萄糖为还原剂, 在纸张表面原位合成纳米银抗菌纸。结果表明, CMC 不仅可以有效防止纳米银颗粒团聚, 而且能稳定附着在纸张表面; 所制备的纳米银抗菌纸对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌均表现出优异的抗菌性能^[9]。为了降低抗菌

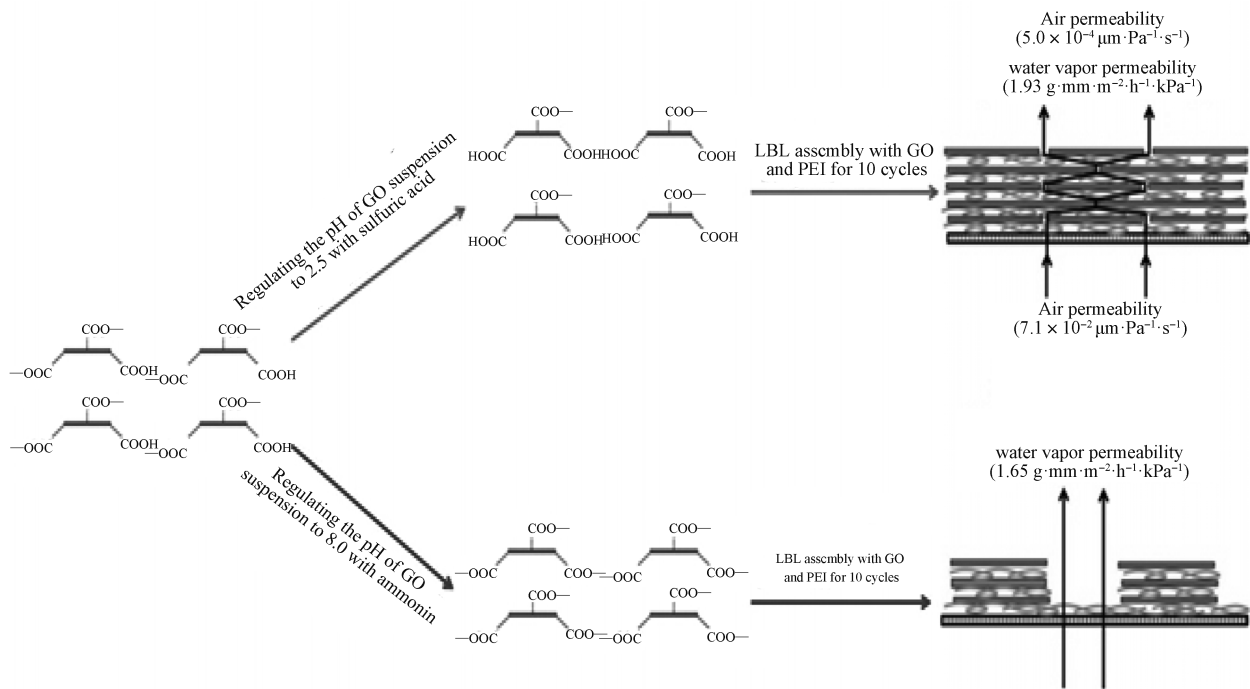


图4 层层自组装GO实现纸基材料空气和水蒸气选择性透过的机理
Fig. 4 Mechanism of selective permeation of air and water vapor through paper-based materials by layer self-assembly GO

纸的成本并提高产品的安全性,本研究团队又尝试了以水为溶剂、木质素磺酸钠为稳定剂、氢氧化钠为沉淀剂,制备氧化锌(ZnO)纳米颗粒,利用带负电荷的木质素磺酸钠层层组装沉积在植物纤维纸基底上。结果表明,该材料对革兰氏阳性枯草芽孢杆菌和革兰氏阴性大肠杆菌均表现出良好的抑菌性能^[10]。另外,以天然杏仁皮为原料,采用超微粉碎技术对其进行破壁处理,充分释放活性成分,再组装到植物纤维纸表面。结果表明,杏仁皮中的多酚和苦杏仁苷物质显示出优越的DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)自由基清除率和抑菌效果,且降低了水蒸气的透过率^[11]。该方法为开发具有良好抗氧化和抗菌活性的绿色安全、可降解果蔬保鲜包装材料提供了新途径。

2 半纤维素基果蔬保鲜包装材料

半纤维素是主要来自植物纤维原料的一种聚糖类物质,可以用于水果、奶酪和蔬菜等接触式包装或纸箱、纸袋的内覆膜层。此包装不仅阻隔性优异,无有害残留或迁移,而且包装膜最终可以生物降解或者直接水溶,不会对环境产生任何污染^[12]。半纤维素来源广泛,在制浆厂或化纤厂一般作为污染物

而被丢弃。将半纤维素作为制备可降解食品包装膜的原料或者利用半纤维素的特性来改善其他高分子聚合物膜的氧气阻隔性、水蒸气阻隔性、机械强度、储能模量和热稳定性等性能,是减少石油基食品包装膜材料的使用甚至完全取代石油基塑料制品的一种创新思路。

化纤厂产生的半纤维素分子量大,不溶于水,因而其利用难度较大。为了提高半纤维素的利用率,以碱溶半纤维素为原料、过硫酸钾和四甲基乙二胺氧化还原体系为引发剂,与丙烯酰胺(acrylamide, AM)单体共聚制备半纤维素接枝改性膜。结果表明,该膜的氧气透过率(oxygen transmission rate, OTR)为 $8.75 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$,相比纯聚丙烯酰胺膜的 $31.99 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ 降低了72.6%,并且拉伸应变由61%增加到240%,体现出良好的延展性。这种膜在常温下即可溶于水重新成膜,简单实现了回收循环再利用。碱溶半纤维素和丙烯酰胺单体聚合成膜的机理及循环利用性见图5。此外,还可将溶解液喷到果蔬表面形成致密的薄膜保护层,通过复合膜良好的阻氧性和延展性创造封闭的果蔬隔离微环境,从而降低果蔬的新陈代谢,延长果蔬的货架期。这种半纤维

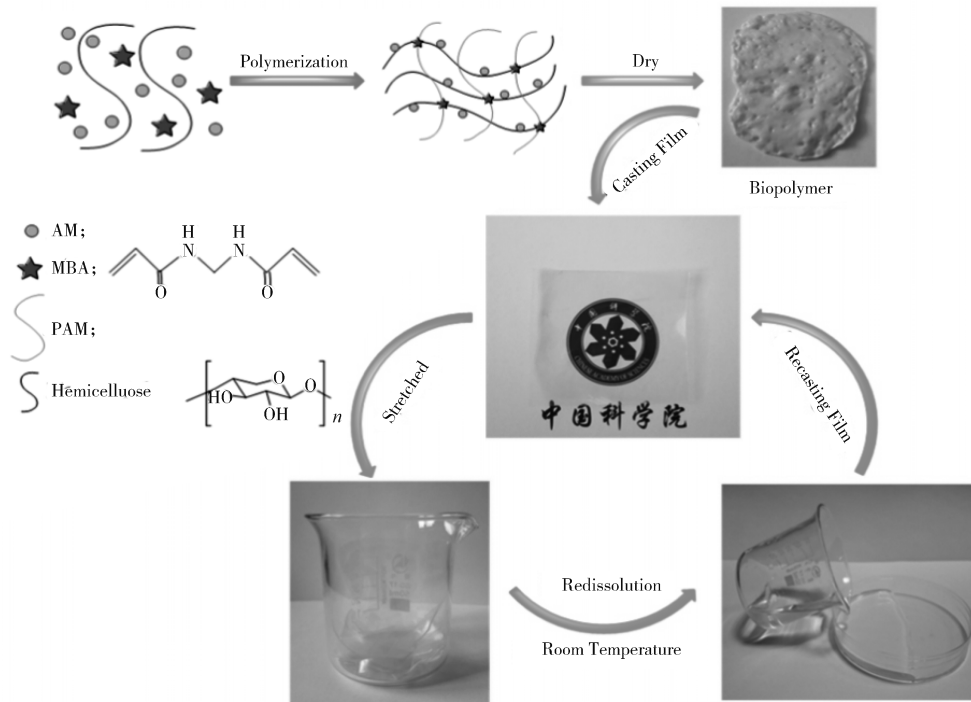


图5 碱溶半纤维素和丙烯酰胺单体聚合成膜的机理及循环利用示意图

Fig. 5 Mechanism and recycling of alkali-soluble hemicellulose and acrylamide monomer polymerization into film

水溶性膜可降解、绿色无污染，通过水洗即可去除，在果蔬原位保鲜领域拥有潜在的市场^[13]。

另一种利用高分子量、难溶解半纤维素的策略是先对其进行丙烯酰化改性，再在自由基共聚条件下制备高强度、高透光性、高阻氧性的可循环再生薄膜。结果表明，丙烯酰化改性半纤维素膜的氧气透过率相比空白样的 $4.39 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ 下降了 86.1%；添加质量分数为 10% 增塑剂山梨醇的薄膜氧气透过率会继续下降至 $0.27 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ ，可见光的透过率为 75.9%，展现出良好的氧气阻隔性、较好的透光性。丙烯酰化改性半纤维素膜的抗张强度为 36.85 MPa，比空白样提高了 35.18%；添加质量分数为 10% 山梨醇的薄膜抗张强度则达到了 79.08 MPa，说明增塑剂山梨醇在改善氧气阻隔性和抗张强度方面均起到重要作用。更重要的是，所制备的改性半纤维素膜具有较好的水溶性，废弃的膜溶解于水重新成型后可以循环利用多次，循环使用 5 次的膜强度仍能够保持在第一次成膜的 82% 以上，延伸率基本不变。丙烯酰化改性半纤维素膜及循环利用性能如图 6 所示^[14]。这种可再生、循环利用的半纤维素基膜材料具有很大的经济和环保意义，在食品保鲜包装领域具有较好的应用前景。

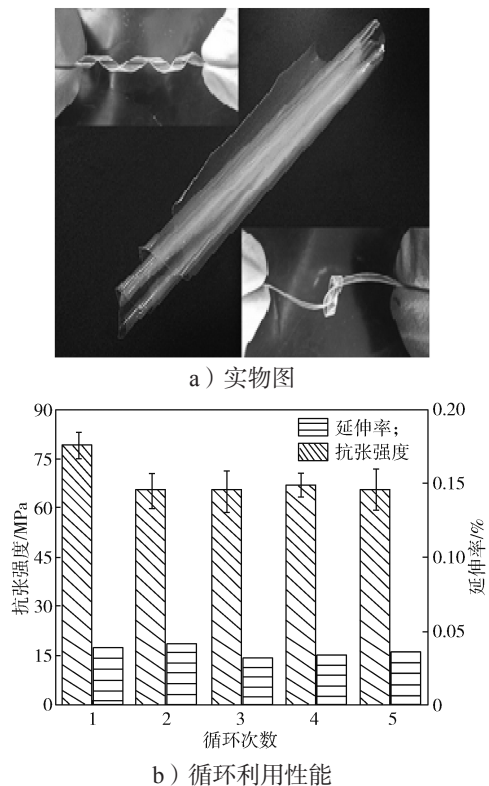


图6 丙烯酰化改性半纤维素膜及循环利用性能

Fig. 6 Hemicellulose acrylation modified membrane and reusability performance

为了进一步提升半纤维素基食品保鲜包装膜材料的物理性能和功能, 尝试添加具有苯环结构和天然抗氧化作用的茶多酚, 并辅助超声处理以提高各活性物质的氢键结合力及均匀性(示意图见图7)。结果表明, 茶多酚的加入显著提高了半纤维素复合膜的热稳定性和水蒸气阻隔性。通过加入质量分数为10%的茶多酚并超声处理45 min制备的复合膜抗拉强度提高到25.61 MPa, 相比未使用超声的提高了54%, 水蒸气渗透率(water vapor permeability, WVP)降低了49%, 下降至 $4.29 \times 10^{-12} \text{ g}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 。并且, 加入了茶多酚的膜对自由基的清除率提高到85.45%, 体现出良好的强度、水蒸气阻隔性和抗氧化性。此方法是制备高性能、可降解活性保鲜包装膜材料的一种经济可行策略^[15]。

本研究团队还尝试了使用造纸中常用的湿强剂聚酰胺环氧氯丙烷(polyamide epichlorohydrin, PAE)改善半纤维素膜湿强度和阻隔性。结果表明, 以甘蔗渣半纤维素为主要原料, 添加质量分数为1%PAE的薄膜抗拉强度提高了100.25%(65.32 MPa), 水蒸气渗透率降低了23.25%($4.56 \times 10^{-13} \text{ g}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$),

氧气透过率降低了87.18%($0.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\cdot\mu\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{kPa})$)。因为PAE与半纤维素之间形成了新的酯键, 使膜的力学性能和阻隔性能均得到了大幅度提高, 所以添加PAE是一种经济高效的提高半纤维素包装膜使用性能的方法^[16]。添加硅烷偶联剂也是提高材料抗水性的有效方法, 但是其容易在材料内聚集, 从而影响膜的均匀度和力学性能。针对此问题, 首先使用3-巯丙基三甲氧基硅烷(3-mercaptopropyl)trimethoxysilane, MPTMS)对甘蔗渣半纤维素进行改性, 然后以柠檬酸(citric acid, CA)为交联剂, 与聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)共混制备半纤维素膜。结果表明, 经硅烷化改性半纤维素制备的复合膜水蒸气渗透率为 $2.79 \times 10^{-13} \text{ g}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$, 相比未改性空白样, 降低了50%, 并且断裂伸长率也提高了480%。此复合膜能满足部分果蔬保鲜包装材料同时对阻隔水蒸气和氧气的要求。这种优异的屏障性能主要归功于曲折路径效应及致密的网络交联结构。硅烷化改性半纤维素、柠檬酸及聚乙烯醇复合提高水蒸气阻隔性的机理如图8所示^[17]。

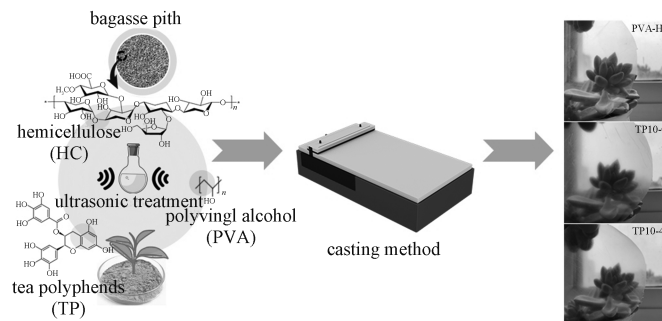


图7 超声辅助制备高强度、阻隔湿、抗氧化半纤维素薄膜示意图

Fig. 7 Schematic diagram of ultrasound-assisted preparation of high-strength moisture barrier and oxidation-resistant semi-fiber-based films

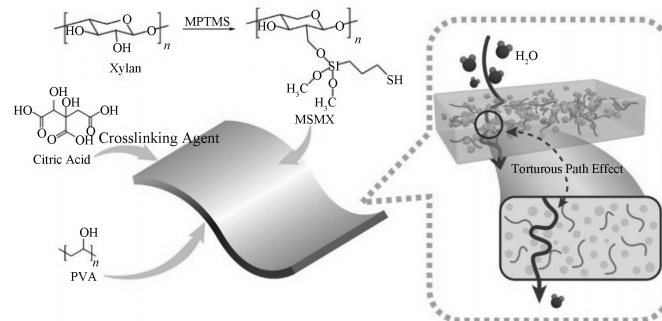


图8 硅烷化改性半纤维素、柠檬酸及聚乙烯醇复合提高水蒸气阻隔性的机理

Fig. 8 Mechanism of improving water vapor barrier by compounding silane-modified hemicellulose with citric acid and polyvinyl alcohol

3 纤维素衍生物基果蔬保鲜包装材料

纤维素是由葡萄糖组成的大分子多糖,是地球上储量最丰富的天然高分子,是取之不尽、用之不竭、人类最宝贵的天然可再生资源^[18]。纤维素及其衍生物具有安全无毒、生物可降解性、良好的成膜性能和优异的力学强度,广泛用于食品、医药、化工等行业,在果蔬保鲜包装材料领域具有广阔的应用前景。天然纤维素结晶度高、溶解性差,因而用于包装材料的主要有醋酸纤维素(cellulose acetate, CA)、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素等纤维素衍生物。

以醋酸纤维素为原料、甘油为增塑剂、壳聚糖和二氧化硅为添加剂,采用流延法制备了一种抗水、阻氧,但水蒸气可以透过的具有气调功能的果蔬保鲜膜材料。当加入壳聚糖的质量分数为 15% 时,CA 复合膜的氧气透过率为 $13.2 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$,相比空白样降低了 83.5%,复合膜的拉伸应力和拉伸应变增大,分别达到 26.5 MPa 和 22.2%。通过二氧化硅沉积在膜表面来提高抗水性能,弥补了因添加壳聚糖而增加的亲水缺陷。CA 复合膜的水接触角从 65° 提高到 145.08° ,具有较好的抗水性。此外,复合膜水蒸气透过率和水蒸气渗透率分别从 $694.72 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 和 $1.096 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 增加到 $965.44 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 和 $1.455 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,这可能与壳聚糖的添加使羟基和氨基等亲水基团数量增加有关,该机理如图 9 所示^[19]。这种具有较高氧气阻隔性和抗水性但水蒸气却能选择性透过的气调膜在有些特殊需求的果蔬保鲜领域具有很好的应用前景。

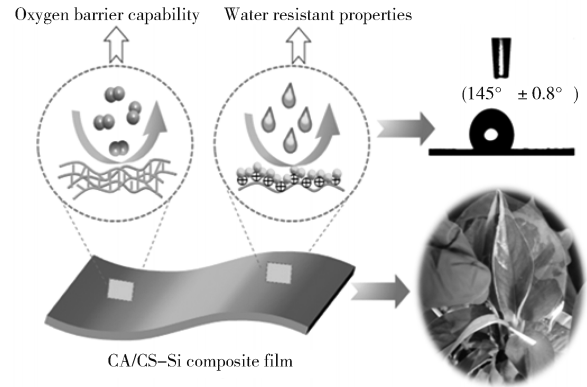


图 9 添加壳聚糖和二氧化硅的 CA 复合膜抗水、阻氧和透过水蒸气的机理

Fig. 9 Mechanism of water resistance, oxygen barrier and water vapor permeation gas conditioning film obtained by adding chitosan and silica CA membrane

另外,通过两端“分子胶”连接和有针对性的纳米修补工程,精确定制了具有高气体阻隔性能的醋酸纤维素/聚乙烯亚胺(poly(ethylenimine), PEI)/还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)-镍钴铁氧(NPs)纳米复合膜(CA/PEI/rGO-NPs)。富含末端氨基的 PEI 作为“分子胶”,通过化学键将 CA 膜与 rGO 紧密相连。利用边缘含氧官能团与过渡金属氧化物 NiCoFeO_x 的亲水作用,将 rGO 平面的缺陷区域进行定向纳米修补,同时加强了 CA/GO 的原子界面接触。在“分子胶”连接和纳米修补双管齐下高气体阻隔 CA 复合膜的制备过程和机理如图 10 所示。CA/PEI/rGO-NPs 复合膜氧气和水蒸气透过率显著降低到 $0.31 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ 和 $314.23 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$,比纯 CA 膜分别降低 99.60% 和 54.69%。同时,复

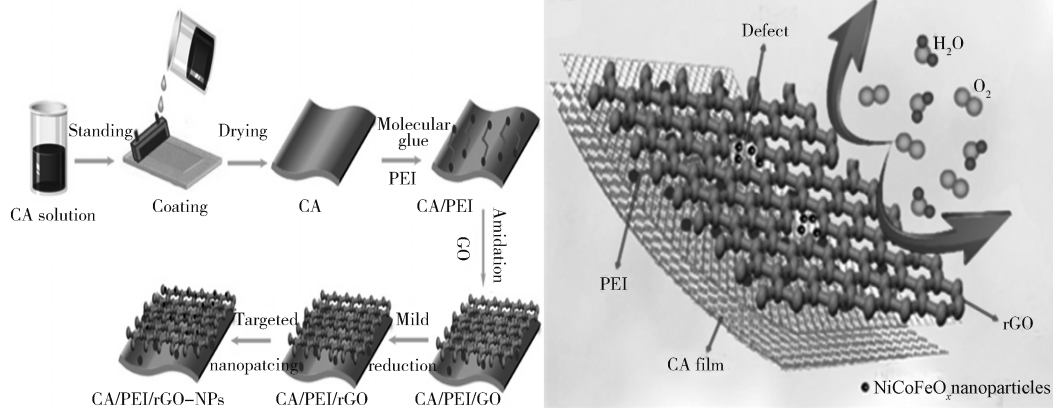


图 10 “分子胶”连接和纳米修补双管齐下高气体阻隔 CA 膜的制备过程和机理

Fig. 10 Preparation process and mechanism for high gas barrier CA film by two-pronged strategy of molecular adhesive and nano-repair

合膜的接触角和拉伸强度分别达到 97.74° 和 40.67 MPa。此外,复合膜还具有良好的结构稳定性,在持续弯曲至少100次后没有GO的脱落和疏水性的衰减。这种双管齐下策略为设计和制造坚固的生物塑料耐气性薄膜提供了新思路^[20]。

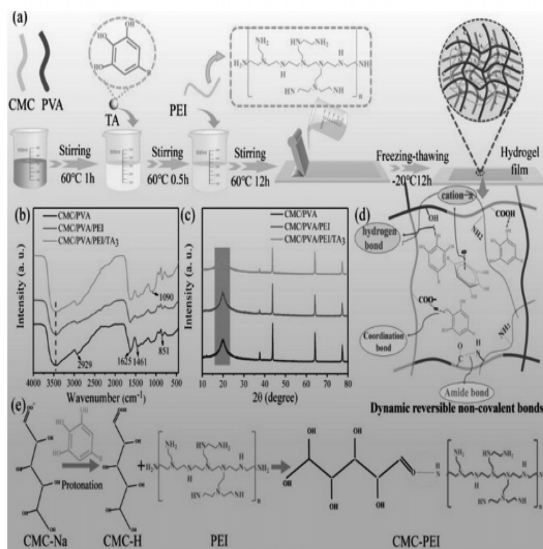
羧甲基纤维素也是制备果蔬保鲜包装材料的重要原料,是天然纤维素经羧甲基改性得到的一种阴离子型纤维素醚。其水溶液具有增稠、成膜、黏接、水分保持、胶体保护、乳化及悬浮等作用,广泛应用于食品、纺织、造纸和包装等行业。但CMC膜延展性和机械强度差,气体阻隔性也相对较低,限制了其进一步应用。为解决这些问题,设计了CMC/PVA/聚乙烯亚胺(PEI)/单宁酸(tannic acid, TA)复合膜。研究表明,CMC/PVA/PEI/TA复合膜的三维网络结构及动态可逆非共价键,赋予了薄膜优异的延伸率(约400%),该值远高于传统食品包装薄膜的($<50\%$);优化后的薄膜还显示出良好的自愈合性、抗紫外线(<400 nm)、黏合强度(234.08 kPa)、抗氧化性、氧气阻隔性(<32.64 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$)和水蒸气透过性(<642.92 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24$ h))等多种性能。草莓、芒果和樱桃的保鲜应用测试表明,当水果的表面覆盖CMC/PVA/PEI/TA复合膜时,其货架期延长至少一周以上。CMC复合膜的制备流程、机理及在水果保鲜中的应用效果如图11所示^[21]。

CMC复合膜除了对果蔬具有保鲜作用外,还可

对所包装食品的新鲜度进行快速和简单检测,其在智能包装的应用引起了人们的关注。以CMC为主要原料、花青素(anthocyanidin, Anth)为指示剂、氧化石墨烯(GO)为增强剂,制备了具有果蔬保鲜效果并对pH敏感的智能包装薄膜(CMC/Anth/GO)。添加GO的复合膜氧气透过率、水蒸气透过率、抗拉强度分别从 56.21 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ 、 1346.19 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24$ h)和 13.83 MPa 改善到 27.56 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ 、 911.03 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24$ h)和 42.44 MPa。由于羧基的亲电子特性,CMC和GO之间的强相互作用降低了GO的表面能,复合膜的水接触角从 88.74° 提高到 142.54° 。此外,具有良好生物降解性的CMC/Anth/GO智能包装薄膜对pH缓冲溶液表现出肉眼可辨别的颜色响应,这种颜色变化与果蔬腐烂产生挥发性 H_2S 或 NH_3 引起pH值的变化高度相关。智能包装膜的抗水、强度和pH敏感性见图12^[22]。CMC基智能薄膜作为食品包装或气敏标签,在保持和监测果蔬产品新鲜度方面具有潜在的应用价值。

4 展望与结语

“禁塑令”在全球全面推行,我国也出台了一系列政策法规,如《中共中央国务院关于完整准确全面贯彻新发展理念做好碳达峰碳中和工作的意见》等。此背景下,果蔬保鲜包装材料向着低碳节能化、绿色



a) 制备流程与机理

b) 应用效果

图11 CMC复合膜的制备流程、机理及在水果保鲜中的应用效果

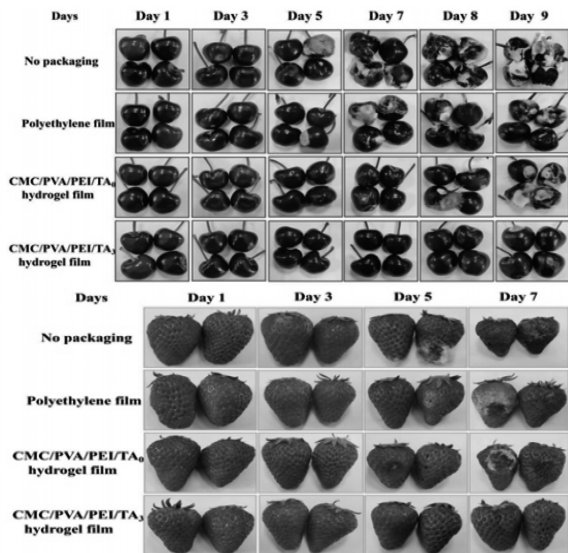


Fig. 11 Preparation process, mechanism and application effect of CMC composite film in fruit preservation



彩图

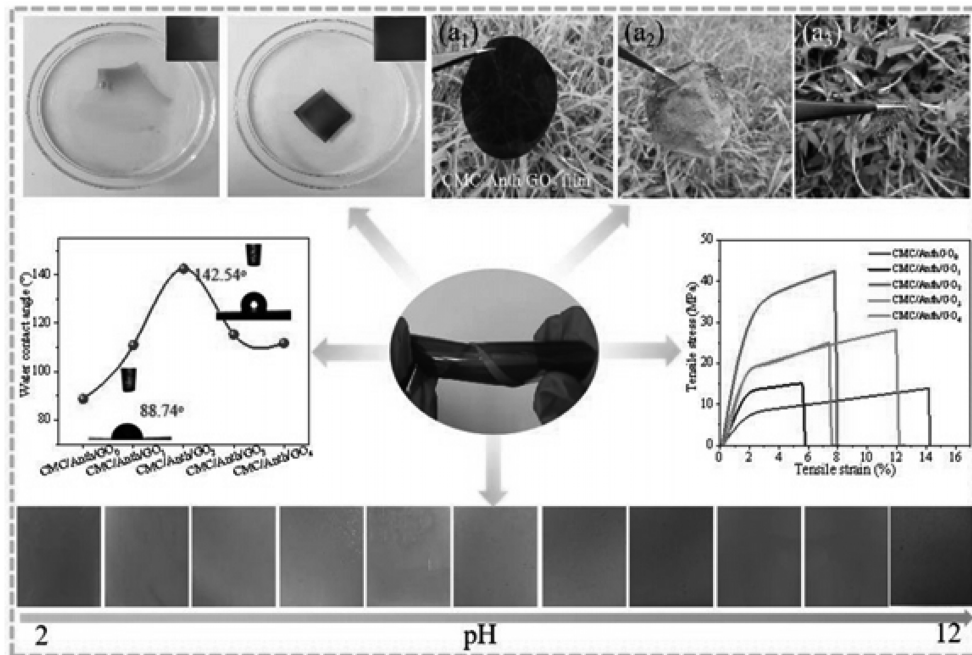


图 12 CMC 基智能包装膜的抗水、强度和 pH 敏感性

Fig. 12 Water resistance, strength and pH sensitivity of CMC-based smart packaging films



彩图

安全化、便捷智能化的方向发展。

1) 低碳节能化: 2020年9月22日, 中国政府在第七十五届联合国大会提出, 中国将提高国家自主贡献力度, 采取更加有力的政策和措施, 二氧化碳排放力争于2030年前达到峰值, 努力争取2060年前实现碳中和。2021年3月5日国务院提出, 全国各行业制定碳排放达峰行动方案, 优化产业结构和能源结构。目前, 我国包装行业带来的总碳排放量约为1亿t, 减碳空间很大。对果蔬保鲜包装而言, “双碳”目标既是行业的新壁垒和挑战, 也是新的机遇。具有环保、轻质、抗压、高弹缓冲、保冷保暖等特性的可再生、可降解、可循环使用的纸浆模塑、淀粉发泡等生物质基保鲜包装材料将是主要发展趋势。

2) 绿色安全化: 2020年10月, 习近平总书记在主持召开科学家座谈会时提出, 面向人民生命健康是科技发展新方向。与人民生命健康息息相关的果蔬保鲜包装材料必定向绿色安全化发展。生物保鲜剂是从动植物或微生物中提取出来的, 或利用生物技术改造发酵而获得的防腐物质, 无食品安全风险, 能够有效减缓食品的衰败进程, 且规模化应用后能够有效降低成本。生物保鲜技术是未来果蔬保鲜领域的一个主要发展方向。另外, 将纤维多糖、蛋白质等生物质制备成可食性膜, 并在其内部添加用微胶囊包埋的

添加剂, 可改善包装膜缓释效果, 解决传统塑料包装中有害物质向果蔬产品迁移而引起的食品安全问题。微胶技术也是未来值得关注的研究方向。

3) 便捷智能化: 智能化果蔬包装能满足日益复杂的流通系统要求和用户对产品功能的需求, 是果蔬包装的一个重要发展方向。功能材料型智能包装可对环境因素进行识别和判断, 即对光电、温敏、湿敏、气敏等作出响应。上文提到的能根据果蔬新鲜度实时显色的膜材料, 可以识别和显示包装微空间的温度、湿度、压力以及密封的程度、时间等重要参数, 是一种很有发展前景的功能包装。通过增加或改进包装结构, 包装具有某些特殊或智能的功能, 如自动加热或冷却包装、儿童安全包装、显窃启包装等。另外, 信息型智能包装技术利用化学、微生物和动力学的方法, 反映包装果蔬在生命周期内的品质以及运输、销售过程信息, 如跌落信息指示、泄露信息指示等。信息型智能包装技术也是值得关注的研究方向。

人们对反季节或跨区域果蔬产品的需求量越来越大, 对增强果蔬保鲜功能、提高果蔬贮藏品质、确保果蔬食用安全的要求也越来越高。通过多技术协同作用及包装智能化能来改变传统果蔬保鲜包装功能单一的现状。在“禁塑令”和“双碳”背景下, 大力开发天然新型、可食用、易降解、无污染的生物

质果蔬保鲜包装材料对促进绿色包装行业的可持续发展具有重要意义。

参考文献:

- [1] 郜海燕, 吴伟杰, 穆宏磊, 等. 食品新技术在生鲜农产品供应链绿色保鲜中的应用 [J]. 中国食品学报, 2022, 22(9): 1-12.
GAO Haiyan, WU Weijie, MU Honglei, et al. The Application of New Food Technology in Fresh Agricultural Product Supply Chain Green Preservation[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22(9): 1-12.
- [2] 陈淑慧, 王彦, 赵丹, 等. 膜材料在果蔬自发热调过程中的应用及发展 [J]. 膜科学与技术, 2022, 42(3): 153-162.
CHEN Shuhui, WANG Yan, ZHAO Dan, et al. Application and Development of Membrane Materials in Modified Atmosphere Packaging of Fruits and Vegetables[J]. Membrane Science and Technology, 2022, 42(3): 153-162.
- [3] 许超群, 梁旭茹, 岳淑丽, 等. 基于果蔬保鲜的活性包装技术研究进展 [J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(16): 305-310.
XU Chaoqun, LIANG Xuru, YUE Shuli, et al. Research Progress of Active Packaging Technology on Fruit and Vegetable Preservation[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(16): 305-310.
- [4] ZAMBRANO F, MARQUEZ R, VERA R E, et al. Developing Alternative, High-Absorbency Brown Fibers: Tissue Paper from Upcycled Corrugated Packaging Waste to Meet New Consumer Trends[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(40): 13343-13356.
- [5] YUN T T, PANG B, LU J, et al. Study on the Derivation of Cassava Residue and Its Application in Surface Sizing[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 128: 80-84.
- [6] YUN T T, WANG Y L, LU J, et al. Facile Fabrication of Cellulosic Paper-Based Composites with Temperature-Controlled Hydrophobicity and Excellent Mechanical Strength[J]. Paper and Biomaterials, 2020, 5(2): 20-27.
- [7] YUN T T, TONG H T, WANG Y L, et al. Fabrication of the Superhydrophobic Natural Cellulosic Paper with Different Wettability and Oil/Water Separation Application[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020: e50371.
- [8] LI Y F, TANG Z J, WANG W L, et al. Improving Air Barrier, Water Vapor Permeability Properties of Cellulose Paper by Layer-by-Layer Assembly of Graphene Oxide[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 253: 117227.
- [9] PANG B, YAN J P, YAO L, et al. Preparation and Characterization of Antibacterial Paper Coated with Sodium Lignosulfonate Stabilized ZnO Nanoparticles[J]. RSC Advances, 2016, 6(12): 9753-9759.
- [10] 庞博. 纳米银和纳米氧化锌的制备及其在抗菌纸中的应用 [D]. 青岛: 中国科学院研究生院, 2016.
PANG Bo. Preparation of Silver Nanoparticles and Nano-ZnO Oxide and Its Application in Antimicrobial Paper[D]. Qingdao: University of Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [11] LI Y F, TANG Z J, LU J, et al. The Fabrication of a Degradable Film with High Antimicrobial and Antioxidant Activities[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 140: 111692.
- [12] ZHANG W J, YANG J Y, LU Y, et al. Insights into the Contributions of Hemicelluloses to Assembly and Mechanical Properties of Cellulose Networks[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 301: 120292.
- [13] DU J, LI C, ZHAO Y D, et al. Hemicellulose Isolated from Waste Liquor of Viscose Fiber Mill for Preparation of Polyacrylamide-Hemicellulose Hybrid Films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 108: 1255-1260.
- [14] LIU R, DU J, ZHANG Z P, et al. Preparation of Polyacrylic Acid-Grafted-Acryloyl/Hemicellulose (PAA-g-AH) Hybrid Films with High Oxygen Barrier Performance[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 205: 83-88.
- [15] WANG Y N, LI J H, 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.
- [16] GUO X, MA Z Y, WANG H S, et al. Design and Mechanism of Controllable Respiration Polyamideamine-Epichlorohydrin Modified Sugarcane Bagasse Pith Hemicellulose Film[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: 50653.
- [17] WANG Y N, GUO X, LI J H, et al. Synergistic Effects of (3-Mercaptopropyl)Trimethoxysilane and Citric Acid on the Improvement of Water Vapor Barrier Performance of Polyvinyl Alcohol/Xylan Packaging Films[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 171: 113822.

- [18] WANG H S, PANG B, WU K J, et al. Two Stages of Treatments for Upgrading Bleached Softwood Paper Grade Pulp to Dissolving Pulp for Viscose Production[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2014, 82: 183–187.
- [19] ZHOU H M, TONG H, LU J, et al. Preparation of Bio-Based Cellulose Acetate/Chitosan Composite Film with Oxygen and Water Resistant Properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 270: 118381.
- [20] ZHOU H M, ZHOU S Y, JI X X, et al. High-Performance Cellulose Acetate-Based Gas Barrier Films via Tailoring Reduced Graphene Oxide Nanosheets[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 209: 1450–1456.
- [21] ZHAO Y L, ZHOU S Y, XIA X D, et al. High-Performance Carboxymethyl Cellulose-Based Hydrogel Film for Food Packaging and Preservation System[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 223: 1126–1137.
- [22] ZHAO Y L, DU J, ZHOU H M, et al. Biodegradable Intelligent Film for Food Preservation and Real-Time Visual Detection of Food Freshness[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 129: 107665.

(责任编辑: 邓彬)

Preparation and Application of Biomass-Based Biodegradable Fruit and Vegetable Preservation Packaging Materials

WANG Haisong, ZHAO Yali, DU Jian, LÜ Yanna

(Liaoning Key Lab of Lignocellulose Chemistry and BioMaterials, Liaoning Collaborative Innovation Center for Lignocellulosic Biorefinery, College of Light Industry and Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian Liaoning 116034, China)

Abstract: In China, the loss rate of fruit and vegetable caused by poor preservation treatment reaches 20%–40% every year. Several factors including physiological aging, germs infestation and mechanical damage will cause the decay and deterioration of fresh fruit and vegetables. Therefore, according to the spoilage mechanism of different fruit and vegetable products, it is of great significance to develop green fruit and vegetable preservation packaging materials that can slow down product metabolism, create storage and preservation microenvironment, delay maturation and aging, inhibit microbial growth and reproduction, and extend post-harvest life and shelf life. The recent research progress in the preparation, mechanism analysis and application of biodegradable fruit and vegetable preservation packaging materials were reviewed from the aspects of plant fiber, hemicellulose and modified cellulose. Moreover, an outlook on the development trend was prospected, providing references for promoting the usage of biomass-based functional fruit and vegetable preservation packaging materials under the background of “plastic ban” and “double carbon” society. In the future, fruit and vegetable fresh-keeping packaging materials will develop in the direction of low-carbon, energy-saving, green and safe, convenient and intelligent.

Keywords: fruit and vegetable preservation; biomass-based packaging; plant fiber; smart packaging