

羧甲基纤维素基薄膜的制备及其在食品包装中的应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.01.002

赵亚丽 杜健 王海松

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: 综述了近年来纤维素的衍生物羧甲基纤维素 (CMC) 基食品包装膜制备及应用的最新研究进展, 重点讨论了 CMC 基薄膜的制备方法, 总结了 CMC 材料在传统可食保鲜包装膜和绿色智能指示膜等食品包装中的应用。CMC 基食品包装薄膜的制备和推广应用在减少石油基不可降解塑料袋的使用、白色污染, 提高食品质量和安全方面意义重大, 具有重要社会意义和经济价值。

关键词: 羧甲基纤维素; 食品包装膜; 制备; 应用

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)01-0012-09

引文格式: 赵亚丽, 杜健, 王海松. 羧甲基纤维素基薄膜的制备和在食品包装中的应用 [J]. 包装学报, 2023, 15(1): 12-20.

1 研究背景

根据联合国粮食及农业组织的统计, 每年约有 13 亿 t 食品因储存不当被浪费, 占全世界食品生产总量的三分之一^[1]。食品变质与其自身特性以及周围环境有关。外包装可将食品与外界环境隔离开, 限制食品与变质因素的相互作用, 对食品的容纳、保存和保护起到非常重要的作用^[2]。传统的塑料包装已广泛用于食品工业中, 但因其不可降解性和包装功能的单一性, 造成了大量的白色污染。因此, 对可再生、可降解并可保持食品良好品质的包装需求越来越大^[3-4]。

在生物可降解的食品包装中, 羧甲基纤维素 (carboxymethyl cellulose, CMC) 是应用最广泛的天然多糖之一, 它具有成本低、产量高、生物相容性好、可生物降解、成膜性优异等特点^[5]。CMC 是一种阴

离子、线性和水溶性的碳水化合物聚合物, 是由纤维素葡萄糖链的羟基与羧甲基基团 ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) 结合获得的纤维素衍生物^[6]。CMC 制备主要包括纤维素碱处理和酯化反应两个步骤, 在与氯乙酸酯化的反应中, 羧甲基基团被取代到纤维素分子链。根据羟基反应程度的不同, CMC 的取代度一般为 0.4~1.5, 相对分子质量为 90 000~2 000 000。CMC 的合成反应和化学结构^[7]如图 1 所示。

CMC 被普遍认为是符合 GRAS (generally recognized as safe) 安全认证标准的生物基材料, 经常用于生产功能性水凝胶和可食用薄膜, 并作为食品加工行业的稳定剂和增稠剂^[8]。基于 CMC 安全、无毒和具有优异的成膜性等特点, 近年来有研究人员使用 CMC 作为基质制备食品包装膜。然而, 纯 CMC 薄膜的物理性能差 (机械强度低、亲水性强), 实际

收稿日期: 2022-12-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21978029, 22208038); 兴辽英才计划科技创新领军人才基金资助项目 (XLYC2002024)

作者简介: 赵亚丽 (1997-), 女, 湖北黄冈人, 大连工业大学硕士生, 主要研究方向为食品包装材料, E-mail: 2749173617@qq.com

通信作者: 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@dipu.edu.cn

应用一直受到限制。因此,一般通过加入助剂的方式,改善薄膜物理性能,同时可赋予薄膜智能指示、抗氧化和抗菌活性等功能^[9-10]。

本文综述了 CMC 基薄膜的制备方法及其在食品包装领域应用的最新研究进展,并对 CMC 基食品包装材料进行了展望,以期实现来源广泛的纤维素资源的高效利用,解决传统石油基塑料包装材料的性能相对单一、不可再生、不可降解和污染环境等系列问题。

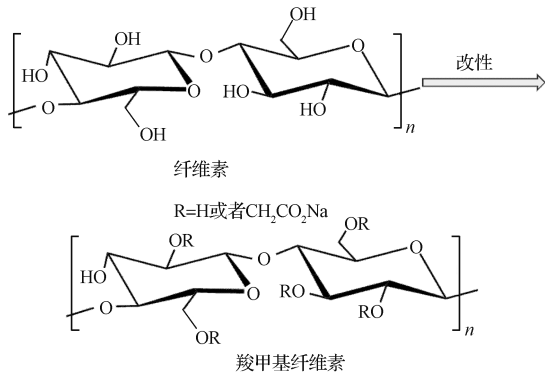


图 1 CMC 的制备和化学结构

Fig. 1 Synthesis and chemical structure of CMC

2 羧甲基纤维素基薄膜的制备

以羧甲基纤维素为原料制备的膜材料,一般有纯 CMC 膜、混合膜或复合膜两类。其制备方法主要包括流延法、涂布法、静电纺丝法和挤压法等,如表 1 所示。

表 1 CMC 可食膜的成膜方法

Table 1 Film forming methods of CMC edible films

制备方法	薄膜成分	参考文献
流延	CMC、真菌、香芹酚	[11]
	CMC、甲壳素纳米晶体、葡萄柚种子提取物	[12]
	CMC、生咖啡油和残渣	[13]
涂布	CMC、丁香酚、迷迭香油	[14]
	CMC、香菜油、肉豆蔻精油	[15]
	CMC、纤维素纳米晶体、豌豆壳废料	[16]
静电纺丝	CMC、蓝桉精油	[17]
	CMC、丙烯酸甲酯、聚乙二醇	[18]
	CMC、普鲁兰糖、茶多酚	[19]
挤压	CMC、聚环氧乙烷	[20]
	CMC、豌豆淀粉、甘油	[21]
	CMC、玉米淀粉	[22]

2.1 流延法

在实验室中制备薄膜最常见的方法是流延法(也

称浇铸法),因为流延法具有成本低、操作简单、无需昂贵设备等特点。首先配置一定浓度 CMC 水溶液,将溶液静置脱泡或者真空脱泡;随后将其浇铸在玻璃、聚丙烯或聚四氟乙烯平板上,在一定温度下干燥;最后将干燥后的薄膜从平板上剥离,即可得到 CMC 基复合薄膜。具体操作过程中还应注意以下问题:

1) 制备 CMC 基的薄膜溶液质量分数一般不超过 5%,因实验设计差异,CMC 溶解温度和时间会略有不同。例如,L. Lopusiewicz 等^[11]将质量分数为 2% 的 CMC 放入去离子水中,在 50 °C 下搅拌 5 h,获得膜液。

2) 为了改善薄膜的机械性能、阻隔性、抗紫外、抗氧化和抗菌等性能,通常在 CMC 溶解过程中添加纳米粒子、抗菌剂、抗氧化剂等活性物质。

3) CMC 溶液具有黏稠特性,在溶解过程中通常会产生气泡。为了保证制备的复合薄膜内部结构的致密性和均一性,在膜液浇铸之前通常需要脱泡处理。主要采用静置或真空脱泡^[23]。

4) 薄膜的厚度与膜液的用量呈正比关系,在同一个器皿上,使用的膜液越多薄膜厚度越厚。此外,CMC 膜能否从器皿上顺利剥离与器皿本身的材质有很大关系。常用的器皿有光滑的培养皿、玻璃板或者聚四氟乙烯板。

5) 膜液的干燥通常在室温到 60 °C 范围内。温度过高会影响膜的机械强度,并且温度越高,膜的脆性越大,在剥离过程中容易断裂。薄膜一般在室温和湿度为 50%~55% 条件下,平衡 24 h 或 48 h 再进行性能测试^[24]。

2.2 涂布法

在食品表面涂布一层薄薄的可食膜来延长食物货架期^[25],是一种简单且方便的食物保鲜方法。可食用涂层可以采用浸渍、喷涂、发泡、包裹、刷涂、平涂等方式制备^[26],这些方法具有工艺简单、成本低和易操作的特点。

可食用涂层中可以加入调味剂、着色剂等活性成分,用来增强水果和蔬菜的营养和口感。此外,涂层也可以封装芳香化合物、抗氧化剂、色素和离子等,对水果和蔬菜起到保鲜作用^[27-28]。可食用涂层可以减缓食物存储过程中的水分流失、氧化反应和呼吸速率,延迟食物的代谢、成熟和衰老过程^[29]。因此,可食用涂层在延长食物货架期方面具有积极作用。

CMC 作为多糖是一种潜在的可食膜用基础原料。

活性剂的选择取决于食品的特性和需求,主要有抗氧化剂、抗菌剂、营养素、维生素、防霉剂、生物酶和益生菌等,含有这些活性成分的 CMC 涂层可以减少微生物污染、抗氧化、保护食物的营养和口感,从而达到食品保鲜的效果^[30]。如果将防腐剂直接添加到食品中既影响产品的安全性,也会影响防霉效果的长效性。而在 CMC 可食用涂层中加入这些防腐剂,可以通过将活性化合物从涂层材料中逐渐迁移到水果和蔬菜的表面来克服这些缺陷^[31]。

2.3 挤压法

挤压法是制备聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)等石油基包装材料的常用方法,一般会在相对较高温度(200℃以上)下进行。挤压作用可以改变薄膜材料的原始结构和特性,同时完成薄膜的干燥过程,对原料固含量要求较高。

近年来,挤压法开始用于制备 CMC 膜。挤压过程一般包括以下 3 个步骤:

- 1) 进料。原料进入进料区,在螺杆旋转的推动下混合在一起,送入下一个区。
- 2) 捏合。混合料聚合物在捏合区被压缩并软化。
- 3) 加热。捏合后的原料在加热区被加热,当温度超过玻璃转化温度(T_g)时开始塑化^[32]。

由于 CMC 的结晶度较高,在加热过程中不会出现熔化状态,所以 CMC 是一种适合于挤压法成膜的聚合物。A. F. Veronese 等^[33]把豌豆淀粉和 CMC 混合,使用单螺杆挤出机成功制备了塑化薄膜。在另一项工作中,作者也证明了使用玉米淀粉与 CMC 混合挤压制膜的可行性。C. Cagnin 等^[34]则将淀粉、CMC 和三偏磷酸钠混合采用挤压法制备了交联塑化膜。

2.4 静电纺丝法

静电纺丝是一种简单而有效的制备聚合物膜的方法,利用高压电场的作用,将聚合物溶液纺丝成尺

度在微米到纳米级的细纤维,并沉积到接收板上制备具有特殊排列的薄膜^[35]。一个简单的电纺装置由注射器、推进泵、高压电源和金属板收集器组成^[36]。静电纺丝技术形成的互联孔纳米纤维膜可以实现对生物活性物质的封装。这种技术首先是利用高压电场将聚合物溶液(碳水化合物和蛋白质),通过注射器针头喷射到接收板,然后通过溶剂蒸发进行干燥,使纤维凝固并获得超薄的膜结构^[37]。通过静电纺丝制备的样品具有高的比表面积和多孔结构,生产的纤维膜可广泛应用于组织工程、伤口敷料、过滤、生物传感器和食品包装等方面^[38]。CMC 一般不溶于有机溶剂且易吸水,生产适应性较差,所以溶解前一般需要对 CMC 进行化学改性或与其它聚合物混合,再进行静电纺丝膜的制备。其中羧甲基纤维素钠与丙烯酸甲酯接枝聚合,是提高 CMC 静电纺丝性能的有效方法^[39]。

3 羧甲基纤维素基薄膜的应用

近年来,消费者倾向于加工少、尽可能天然的食品,从而使可食薄膜的使用更广泛。常见 CMC 基可食膜在食品包装中的应用如表 2 所示。

3.1 羧甲基纤维素基薄膜用于果蔬保鲜

近年来,消费者对天然生物可降解的可食用型包装膜越来越青睐,并有较多学者开始研究 CMC 基可食薄膜在食品包装和保鲜领域中的应用。CMC 基包装膜不仅安全可食用,而且对水分和氧气敏感的水果和蔬菜具有保鲜作用。

CMC 基包装膜通过抑制食品中微生物生长,来保持其原有的营养和口感,并延长货架期^[48-49]。例如,H. E. Salama 等^[40]制备了含有二氧化钛纳米粒子和胍基化壳聚糖的 CMC 基食品包装膜,该膜具有紫外线阻隔性能,并评价了其在青椒贮藏过程中的保鲜效果。研究表明,覆盖了该包装膜后,青椒的货架

表 2 CMC 基薄膜在食品包装中的应用情况

Table 2 Application of CMC-based film in food packaging

食品	包装膜主要成分	包装效果	参考文献
胡椒粉	CMC、壳聚糖、含钛氧化物	可用于视觉检查、减少质量损失	[40]
番茄、葡萄	CMC、明胶	降低质量损失率和褐变指数	[41]
草莓	CMC、蔓莎香料、精油	减少微生物生长、质量损失率、酸度和 pH	[42]
梨	CMC、山梨醇、山梨酸钾	控制真菌的生长、延长梨的货架期	[43]
胡萝卜	CMC、抗坏血酸	减少质量损失,保持硬度、颜色和风味	[44]
猪肉	海藻酸钠、CMC、表没食子儿茶素、没食子酸盐	抑制微生物生长,抑制脂质氧化	[45]
鱈鱼	CMC、酪蛋白酸盐	减少化学物质变化,延长鱼的货架期	[46]
鸡肉	CMC、菊粉、植物乳杆菌	有效抑制微生物生长	[47]

期能有效延长;贮藏 15 d 后的感官和质量损失明显好于空白样。M. S. Samsi 等^[41]制备了明胶和 CMC 复合薄膜,并对其提高西红柿货架期的效果进行了测试。研究表明,使用该复合膜包裹的西红柿储存 14 d 后的质量损失率和褐变指数均有大幅度降低,并且随着薄膜中 CMC 含量的增加保鲜效果更显著。因此,CMC 提高蔬菜货架期的作用明显。

一些学者对羧甲基纤维素在水果保鲜方面进行了研究。例如, Y. Shahbazi^[42]在 CMC 基涂层溶液中加入薄荷香精油,研究了涂层对冷藏 12 d 草莓的理化、微生物和感官特性的影响。结果表明,CMC 基涂层可以显著减少草莓在储存过程中的微生物生长、质量损失、酸度和 pH 值变化。含精油质量分数为 0.2% 的涂层在草莓储存期间可以保持最佳的理化、感官和微生物特性。S. Z. Tesfay 等^[50]制备了一种含有壳聚糖和辣木叶提取物的 CMC 涂层溶液,用于延长 2 种鳄梨水果的货架期。测试结果表明,辣木叶提取物可以有效提高鳄梨的贮藏质量。辣木叶提取物质量分数为 2% 的 CMC 涂层降低了水果的质量损失、导电性和呼吸速率,同时保持了更好的物理硬度、植物化学特性、酶活性和脂质氧化值。Zhao Y. L. 等^[51]以 CMC 为基质,通过单宁酸制备了 CMC 基复合膜,并用于水果包装,可有效减缓水果变质速度。CMC 基薄膜在水果保鲜中的应用效果如表 3 所示。

也有一些研究指出,含有 CMC 的薄膜会对一些

水果的储存产生负面影响。例如, D. Kowalczyk 等^[52]发现,含有山梨酸钾和小烛树蜡的 CMC 涂层,对梨或杏进行包装会增加厌氧代谢而导致其质量损失,但对保持水果硬度以及降低因真菌感染引起腐烂的效果显著。

















3.2 羧甲基纤维素基薄膜用于奶肉保鲜

H. S. El-Sayed 等^[53]用含有壳聚糖、藻酸盐、抗菌微晶纤维素和益生菌(乳酸双歧杆菌、嗜酸乳杆菌和干酪乳杆菌)的 CMC 可食用薄膜包裹软奶酪,在 7 °C 下储存 45 d,期间对软奶酪的干重、蛋白质、脂肪、酸度、pH、微生物数量(乳酸杆菌、需氧总细菌、精神药物、酵母菌和霉菌)和感官分别进行分析和评价。结果表明,含有抗菌微晶纤维素和益生菌培养物的 CMC 涂层,对奶酪的干重、蛋白质和脂肪含量产生积极影响。因为基于 CMC 的薄膜在奶酪的周边起到水蒸气屏障的作用,有效保护了奶酪的品质。

此外,CMC 基薄膜在对微生物腐败敏感的肉制品保鲜中的应用更广泛^[54]。M. Mozaffarzogh 等^[46]研究了 CMC 膜对保持鳟鱼片新鲜度的作用,发现使用含有益生菌培养物(嗜酸乳杆菌、罗伊氏乳杆菌、干酪乳杆菌、鼠李糖乳杆菌和双歧杆菌)酪蛋白酸钠的 CMC 薄膜包装新鲜鳟鱼片,可以延长鱼片的保质期 2 周以上。N. Zabihollahi 等^[47]发现,使用添加了植物乳杆菌的纤维素纳米纤维、菊粉和 CMC 的复合薄膜,在 4 °C 下存放包裹好的鸡肉,可以提高货架

表 3 CMC 基薄膜在水果保鲜中的应用效果对比

Table 3 Comparison of the effectiveness of CMC-based films in fruit preservation

保鲜材料	保 存 时 间/d			
	1	3	5	7
no packaging				
polyethylene film				
CMC/PVA/PEI/TA ₀ hydrogel film				
CMC/PVA/PEI/TA ₃ hydrogel film				



期8 d以上, 而使用添加了益生菌的 CMC 基薄膜保鲜效果更好。

3.3 羧甲基纤维素基薄膜用于智能食品包装

随着社会生活水平的提高, 人们对食品品质和安全越来越重视。传统的食品包装材料已经远不能满足消费者的需求, 可以为食品质量和安全提供保障的智能包装材料与技术应运而生。

智能包装系统的设计, 是基于食品与包装环境之间的相互作用, 用于保护食品、控制环境、检测包装完整度及追溯产品历史, 这与传统包装尽可能地把食品接触包装材料的安全性作为主要目标有很大不同^[55]。智能食品包装不仅能够实时监控食品质量, 并通过信号(比色、光学、化学、电等)来响应包装环境的变化, 将食品质量信息实时告知消费者^[56]; 还可以传感、检测、跟踪、通信、记录产品信息, 以保证食品安全和质量^[57]。此外, 智能包装系统有助于开发危害分析、质量分析和关键控制点系统。这些系统对于检测食品潜在危害并制定减少或防止策略具有重要作用^[58]。智能包装系统一般需要匹配相应的指示器或传感器, 如时间-温度积分器、新鲜度指示器等^[59]; 通过测量 pH 值变化、气体(CO₂、O₂、H₂S、乙烯、NH₃等)和挥发性物质、病原体或其代谢物和毒素来监测产品的新鲜度、微生物生长和化学反应^[60]。这些基于质量指标、传感器和可追溯技术的智能包装系统, 为食品安全和质量提供了有效保障。

羧甲基纤维素基薄膜由于其无毒、环保、易制备、可生物降解、低成本、可用性、可再生和无污染等特性, 近年来受到研究者的关注^[61-62]。

Liu L. M. 等^[63]通过将负载花青素的卵清蛋白-羧甲基纤维素纳米复合物, 掺入玉米淀粉/聚乙烯醇基质中, 制备了对 CO₂ 气体和 pH 缓冲液表现出颜色响应的智能比色薄膜。该薄膜可以通过视觉颜色从紫色到粉红色的变化, 来体现蘑菇在储存过程中新鲜度的变化。Liu R. T. 等^[64]把溴百里酚蓝染色的季铵化改性稻草纤维, 加入角叉菜胶/羧甲基纤维素混合液中, 制备了一种双重协同的智能薄膜。该膜在 75.0% 的湿度条件下接触氨气, 可以在 3 s 内呈现出视觉可见的颜色变化。使用该包装膜包裹肉制品时, 随着肉腐败程度的增强, 薄膜的颜色会由初始的黄色变为深蓝色, 从而很好地指示出肉制品的新鲜程度。Liu Y. W. 等^[65]使用明胶(GEL)和壳聚糖(CS)包裹姜黄

素(CUR)制备 GEL/CUR/CS 微胶囊, 然后与 CMC 复合, 制备了随 pH 值改变呈现出明显颜色变化的智能食品包装膜, 并用于监测食品的新鲜度。结果发现, 膜颜色的 R、G、B 值和猪肉的腐败程度具有良好的相关性; 并且因为 GEL 和 CS 对 CUR 的包裹使膜的显色效应更持久, 可长时间应用于猪肉贮藏过程中的品质监测。Chen H. Z. 等^[66]把茜素加入含有纳米纤维素(CNF)的膜液中, 制备 pH 响应智能传感薄膜。CNF 的加入可以显著改善指示膜的热稳定性、拉伸强度、水接触角和颜色敏感性, 并且该膜在酸性氛围的显色敏感性高于碱性条件。这种比色膜更适合于产生酸性挥发性气体的食品新鲜度指示。Zhao Y. L. 等^[67]以 CMC 为基质、花青素作为填料制备的薄膜, 可以有效监测猪肉的新鲜度。如表 4 所示, 猪肉的理化指标与薄膜的颜色表现出高度一致, 因此可通过薄膜的颜色变化来判断猪肉的新鲜度。

表 4 CMC 基智能包装膜在猪肉新鲜度指示中的应用结果

Table 4 Results of the application of CMC-based smart packaging film for pork freshness indication



彩图

时间/h	pH 值	TVB-N 含量/(mg/100 g)	25 °C 下膜的颜色响应	
			CMC/Anth/GO ₂	CMC/GO ₂
0	5.83 ± 0.03	6.47 ± 0.81		
8	5.97 ± 0.06	9.36 ± 0.78		
16	6.24 ± 0.04	13.39 ± 0.74		
20	6.43 ± 0.02	16.03 ± 0.69		
24	6.61 ± 0.06	19.27 ± 0.83		

注: 数值以平均值 ± SD 表示 (n=3)。

4 结语

绿色可降解且环境友好的生物质基包装材料, 代替不可再生的石油基包装材料, 是包装行业发展的主要趋势。其中羧甲基纤维素(CMC)因为安全、生物相容性好已成为生产可食用、具有保鲜和指示等功能包装的重要原料。单纯的 CMC 基食品包装膜存在强度差、功能单一、加工性差及成本偏高等问题, 需要充分结合快速发展的纳米技术、材料复合技术、生物技术及信息科学, 提高包装材料的强度和功能, 拓展 CMC 基食品包装膜的应用领域和范围, 为包装行业实现“禁塑”和“碳中和”目标作贡献。

参考文献:

- [1] TKACZEWSKA J. Peptides and Protein Hydrolysates as Food Preservatives and Bioactive Components of Edible Films and Coatings: A Review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 106: 298–311.
- [2] 刘文勇, 王志杰, 刘家豪, 等. 淀粉薄膜的研究进展[J]. *包装学报*, 2020, 12(1): 25–35.
LIU Wenyong, WANG Zhijie, LIU Jiahao, et al. Research Progress on Starch Films[J]. *Packaging Journal*, 2020, 12(1): 25–35.
- [3] EZATI P, RIAHI Z, RHIM J W. Carrageenan-Based Functional Films Integrated with CuO-Doped Titanium Nanotubes for Active Food-Packaging Applications[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(28): 9300–9307.
- [4] ROY S, RHIM J W, JAISWAL L. Bioactive Agar-Based Functional Composite Film Incorporated with Copper Sulfide Nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 93: 156–166.
- [5] YU F Y, SHI H B, WANG K, et al. Preparation of Robust and Fully Bio-Based Modified Paper via Mussel-Inspired Layer-by-Layer Assembly of Chitosan and Carboxymethyl Cellulose for Food Packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 222: 1238–1249.
- [6] 陈晨伟, 符凯嘉, 马亚蕊, 等. 绿茶提取物对聚乙烯醇/微晶纤维素薄膜性能的影响[J]. *包装学报*, 2017, 9(5): 1–6.
CHEN Chenwei, FU Kaijia, MA Yarui, et al. Effects of Green Tea Extract on Properties of Poly-(Vinyl Alcohol)/Microcrystalline Cellulose Film[J]. *Packaging Journal*, 2017, 9(5): 1–6.
- [7] KANIKIREDDY V, VARAPRASAD K, JAYARAMUDU T, et al. Carboxymethyl Cellulose-Based Materials for Infection Control and Wound Healing: A Review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 963–975.
- [8] EZATI P, PRIYADARSHI R, BANG Y J, et al. CMC and CNF-Based Intelligent pH-Responsive Color Indicator Films Integrated with Shikonin to Monitor Fish Freshness[J]. *Food Control*, 2021, 126: 108046.
- [9] ROY S, RHIM J W. Preparation of Carrageenan-Based Functional Nanocomposite Films Incorporated with Melanin Nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces B, Biointerfaces*, 2019, 176: 317–324.
- [10] LIU D F, CUI Z J, SHANG M, et al. A Colorimetric Film Based on Polyvinyl Alcohol/Sodium Carboxymethyl Cellulose Incorporated with Red Cabbage Anthocyanin for Monitoring Pork Freshness[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2021, 28: 100641.
- [11] LOPUSIEWICZ L, KWIATKOWSKI P, DROZOWSKA E, et al. Preparation and Characterization of Carboxymethyl Cellulose-Based Bioactive Composite Films Modified with Fungal Melanin and Carvacrol[J]. *Polymers*, 2021, 13(4): 499.
- [12] OUN A A, RHIM J W. Preparation of Multifunctional Carboxymethyl Cellulose-Based Films Incorporated with Chitin Nanocrystal and Grapefruit Seed Extract[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 152: 1038–1046.
- [13] VIDAL O L, TSUKUI A, GARRETT R, et al. Production of Bioactive Films of Carboxymethyl Cellulose Enriched with Green Coffee Oil and Its Residues[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 146: 730–738.
- [14] BOURBON A I, COSTA M J, MACIEL L C, et al. Active Carboxymethylcellulose-Based Edible Films: Influence of Free and Encapsulated Curcumin on Films' Properties[J]. *Foods*, 2021, 10(7): 1512.
- [15] BISWAS A, FURTADO R F, DO SOCORRO ROCHA BASTOS M, et al. Preparation and Characterization of Carboxymethyl Cellulose Films with Embedded Essential Oils[J]. *Journal of Materials Science Research*, 2018, 7(4): 16.
- [16] LI H, SHI H B, HE Y Q, et al. Preparation and Characterization of Carboxymethyl Cellulose-Based Composite Films Reinforced by Cellulose Nanocrystals Derived from Pea Hull Waste for Food Packaging Applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 4104–4112.
- [17] SIMSEK M, EKE B, DEMIR H. Characterization of Carboxymethyl Cellulose-Based Antimicrobial Films Incorporated with Plant Essential Oils[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 163: 2172–2179.
- [18] ESMAEILI A, HASELI M. Electrospinning of Thermoplastic Carboxymethyl Cellulose/Poly(Ethylene Oxide) Nanofibers for Use in Drug-Release Systems[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 77: 1117–1127.
- [19] SHAO P, NIU B, CHEN H J, et al. Fabrication and Characterization of Tea Polyphenols Loaded Pullulan-CMC Electrospun Nanofiber for Fruit Preservation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 107: 1908–1914.

- [20] BASU P, REPANAS A, CHATTERJEE A, et al. PEO-CMC Blend Nanofibers Fabrication by Electrospinning for Soft Tissue Engineering Applications[J]. *Materials Letters*, 2017, 195: 10–13.
- [21] MA X F, CHANG P R, YU J G. Properties of Biodegradable Thermoplastic Pea Starch/Carboxymethyl Cellulose and Pea Starch/Microcrystalline Cellulose Composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 72(3): 369–375.
- [22] VERONESE A F, DE SOUZA ROCHA T, LANDI FRANCO C M, et al. Starch-Carboxymethyl Cellulose (CMC) Mixtures Processed by Extrusion[J]. *Starch*, 2018, 70(11/12): 1700336.
- [23] YU J, WANG L J, ZHAO Y Y, et al. Preparation, Characterization, and Antibacterial Property of Carboxymethyl Cellulose Derivatives Bearing Tetrabutylammonium Salt[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 176: 72–77.
- [24] BALLESTEROS L F, CERQUEIRA M A, TEIXEIRA J A, et al. Production and Physicochemical Properties of Carboxymethyl Cellulose Films Enriched with Spent Coffee Grounds Polysaccharides[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 106: 647–655.
- [25] GHOSH T, NAKANO K, MULCHANDANI N, et al. Curcumin Loaded Iron Functionalized Biopolymeric Nanofibre Reinforced Edible Nanocoatings for Improved Shelf Life of Cut Pineapples[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2021, 28: 100658.
- [26] PRIYADARSHI R, RHIM J W. Chitosan-Based Biodegradable Functional Films for Food Packaging Applications[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2020, 62: 102346.
- [27] PANAHIRAD S, NAGHSHIBAND-HASSANI R, BERGIN S, et al. Improvement of Postharvest Quality of Plum (*Prunus Domestica* L.) Using Polysaccharide-Based Edible Coatings[J]. *Plants*, 2020, 9(9): 1148.
- [28] PANAHIRAD S, NAGHSHIBAND-HASSANI R, GHANBARZADEH B, et al. Shelf Life Quality of Plum Fruits (*Prunus Domestica* L.) Improves with Carboxymethylcellulose-Based Edible Coating[J]. *HortScience*, 2019, 54(3): 505–510.
- [29] NOR S M, DING P. Trends and Advances in Edible Biopolymer Coating for Tropical Fruit: A Review[J]. *Food Research International*, 2020, 34: 109208.
- [30] ARROYO B J, BEZERRA A C, OLIVEIRA L L, et al. Antimicrobial Active Edible Coating of Alginate and Chitosan Add ZnO Nanoparticles Applied in Guavas (*Psidium Guajava* L.)[J]. *Food Chemistry*, 2020, 309: 125566.
- [31] NOTTAGH S, HESARI J, PEIGHAMBARDUST S H, et al. Development of a Biodegradable Coating Formulation Based on the Biological Characteristics of the Iranian Ultra-Filtrated Cheese[J]. *Biologia*, 2018, 73(4): 403–413.
- [32] SUHAG R, KUMAR N, PETKOSKA A T, et al. Film Formation and Deposition Methods of Edible Coating on Food Products: A Review[J]. *Food Research International*, 2020, 136: 109582.
- [33] VERONESE A F, DE SOUZA ROCHA T, LANDI FRANCO C M, et al. Starch-Carboxymethyl Cellulose (CMC) Mixtures Processed by Extrusion[J]. *Starch-Stärke*, 2018, 70(11/12): 1700336.
- [34] CAGNIN C, SIMÕES B M, YAMASHITA F, et al. pH Sensitive Phosphate Crosslinked Films of Starch-Carboxymethyl Cellulose[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2021, 61(2): 388–396.
- [35] HE L, LAN W T, AHMED S, et al. Electrospun Polyvinyl Alcohol Film Containing Pomegranate Peel Extract and Sodium Dehydroacetate for Use as Food Packaging[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, 22: 100390.
- [36] HE J H, LIU Y, XU L. Apparatus for Preparing Electrospun Nanofibres: A Comparative Review[J]. *Materials Science and Technology*, 2010, 26(11): 1275–1287.
- [37] GUAN X, LI L, LI S, et al. A Food-Grade Continuous Electrospun Fiber of Hordein/Chitosan with Water Resistance[J]. *Food Bioscience*, 2020, 37: 100687.
- [38] DENG L L, KANG X F, LIU Y Y, et al. Characterization of Gelatin/Zein Films Fabricated by Electrospinning vs Solvent Casting[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 74: 324–332.
- [39] ESMAEILI A, HASELI M. Electrospinning of Thermoplastic Carboxymethyl Cellulose/Poly(Ethylene Oxide) Nanofibers for Use in Drug-Release Systems[J]. *Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications*, 2017, 77: 1117–1127.
- [40] SALAMA H E, AZIZ M S A. Optimized Carboxymethyl Cellulose and Guanidinylated Chitosan Enriched with Titanium Oxide Nanoparticles of Improved UV-Barrier Properties for the Active Packaging of Green Bell Pepper[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 165: 1187–1197.
- [41] SAMSI M S, KAMARI A, DIN S M, et al. Synthesis, Characterization and Application of Gelatin-Carboxymethyl Cellulose Blend Films for Preservation of

- Cherry Tomatoes and Grapes[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2019, 56(6): 3099–3108.
- [42] SHAHBAZI Y. Application of Carboxymethyl Cellulose and Chitosan Coatings Containing Mentha Spicata Essential Oil in Fresh Strawberries[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 112: 264–272.
- [43] KOWALCZYK D, ZIĘBA E, SKRZYPEK T, et al. Effect of Carboxymethyl Cellulose/Candelilla Wax Coating Containing Ascorbic Acid on Quality of Walnut (*Juglans regia* L.) Kernels[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2017, 52(6): 1425–1431.
- [44] KOWALCZYK D, PYTKA M, SZYMANOWSKA U, et al. Release Kinetics and Antibacterial Activity of Potassium Salts of Iso- α -Acids Loaded into the Films Based on Gelatin, Carboxymethyl Cellulose and Their Blends[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 109: 106104.
- [45] RUAN C C, ZHANG Y M, SUN Y, et al. Effect of Sodium Alginate and Carboxymethyl Cellulose Edible Coating with Epigallocatechin Gallate on Quality and Shelf Life of Fresh Pork[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 141: 178–184.
- [46] Mozaffarzogh M, Misaghi A, Shahbazi Y, et al. Evaluation of Probiotic Carboxymethyl Cellulose-Sodium Caseinate Films and Their Application in Extending Shelf Life Quality of Fresh Trout Fillets[J]. *LWT*, 2020, 126: 109305.
- [47] ZABIHOLLAHI N, ALIZADEH A, ALMASI H, et al. Development and Characterization of Carboxymethyl Cellulose Based Probiotic Nanocomposite Film Containing Cellulose Nanofiber and Inulin for Chicken Fillet Shelf Life Extension[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 160: 409–417.
- [48] 谭瑞心, 张万刚, 周光宏. 牛至精油-羧甲基纤维素活性包装膜制备及其抗氧化和抗菌性能研究[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(12): 90–96.
- TAN Ruixin, ZHANG Wangang, ZHOU Guanghong. Preparation of Oregano Essential Oil-Carboxymethyl Cellulose Active Packaging Films and Their Antioxidant and Antibacterial Properties[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(12): 90–96.
- [49] 于文喜, 段华伟, 曾少甫, 等. 山梨酸钾抗菌包装材料研究进展[J]. *包装学报*, 2019, 11(6): 7–16.
- YU Wenxi, DUAN Huawei, ZENG Shaofu, et al. Advances in Antimicrobial Packaging Materials of Potassium Sorbate[J]. *Packaging Journal*, 2019, 11(6): 7–16.
- [50] TEFAY S Z, MAGWAZA L S. Evaluating the Efficacy of Moringa Leaf Extract, Chitosan and Carboxymethyl Cellulose as Edible Coatings for Enhancing Quality and Extending Postharvest Life of Avocado Fruit[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2017, 11: 40–48.
- [51] 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.
- [52] KOWALCZYK D, KORDOWSKA-WIATER M, ZIĘBA E, et al. Effect of Carboxymethyl Cellulose/Candelilla Wax Coating Containing Potassium Sorbate on Microbiological and Physicochemical Attributes of Pears[J]. *Scientia Horticulturae*, 2017, 218: 326–333.
- [53] EL-SAYED H S, EL-SAYED S M, MABROUK A M M, et al. Development of Eco-Friendly Probiotic Edible Coatings Based on Chitosan, Alginate and Carboxymethyl Cellulose for Improving the Shelf Life of UF Soft Cheese[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 29(6): 1941–1953.
- [54] 冯永莉, 杨晨, 零春甜, 等. 桑葚花青素共混羧甲基纤维素膜的性能研究及应用[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(13): 1–8.
- FENG Yongli, YANG Chen, LING Chuntian, et al. Research into the Properties and Applications of Mulberry Anthocyanins Blended with Carboxymethyl Cellulose Film[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(13): 1–8.
- [55] BIJI K B, RAVISHANKAR C N, MOHAN C O, et al. Smart Packaging Systems for Food Applications: A Review[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2015, 52(10): 6125–6135.
- [56] BAGHERI V, GHANBARZADEH B, AYASEH A, et al. The Optimization of Physico-Mechanical Properties of Bionanocomposite Films Based on Gluten/Carboxymethyl Cellulose/Cellulose Nanofiber Using Response Surface Methodology[J]. *Polymer Testing*, 2019, 78: 105989.
- [57] FANG Z X, ZHAO Y Y, WARNER R D, et al. Active and Intelligent Packaging in Meat Industry[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 61: 60–71.
- [58] ALAMA U, RATHI P, BESHAI H, et al. Fruit Quality Monitoring with Smart Packaging[J]. *Sensors*, 2021, 21(4): 1509.
- [59] PARK Y W, KIM S M, LEE J Y, et al. Application of Biosensors in Smart Packaging[J]. *Molecular & Cellular Toxicology*, 2015, 11(3): 277–285.
- [60] HUANG X W, ZOU X B, SHI J Y, et al. Colorimetric

- Sensor Arrays Based on Chemo-Responsive Dyes for Food Odor Visualization[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 81: 90–107.
- [61] MUSSO Y S, SALGADO P R, MAURI A N. Smart Gelatin Films Prepared Using Red Cabbage (*Brassica Oleracea* L.) Extracts as Solvent[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 674–681.
- [62] SONAR C R, RASCO B, TANG J M, et al. Natural Color Pigments: Oxidative Stability and Degradation Kinetics During Storage in Thermally Pasteurized Vegetable Purees[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(13): 5934–5945.
- [63] LIU L M, WU W N, ZHENG L M, et al. Intelligent Packaging Films Incorporated with Anthocyanins-Loaded Ovalbumin-Carboxymethyl Cellulose Nanocomplexes for Food Freshness Monitoring[J]. Food Chemistry, 2022, 387: 132908.
- [64] LIU R T, CHI W R, JIN H L, et al. Fabricating k-Carrageenan/Carboxymethyl Cellulose Films Encapsulating Bromothymol Blue Fixed Rice Straw Fiber for Monitoring Meat Freshness[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 187: 115420.
- [65] LIU Y W, MA Y L, LIU Y, et al. Fabrication and Characterization of pH-Responsive Intelligent Films Based on Carboxymethyl Cellulose and Gelatin/Curcumin/Chitosan Hybrid Microcapsules for Pork Quality Monitoring[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107224.
- [66] CHEN H Z, ZHANG M, RAO Z M. Development of Cellulose Nanofibrils Reinforced Polyvinyl Alcohol Films Incorporated with Alizarin for Intelligent Food Packaging[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2021, 56(9): 4248–4257.
- [67] 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: 邓光辉)

Preparation of Carboxymethyl Cellulose-Based Film and Its Application in Food Packaging

ZHAO Yali, DU Jian, WANG Haisong

(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: The latest research progress in the preparation and application of cellulose derivative carboxymethylcellulose (CMC)-based food packaging films in recent years are reviewed, with the focus on the preparation methods of CMC-based films, as well as the summarization on the application of CMC materials in traditional edible fresh-keeping packaging films and green intelligent indicator films etc.. The preparation, popularization and application of CMC-based food packaging films is of great significance in reducing the use of petroleum-based non-degradable plastic bags and white pollution, while improving food quality and safety, which has important social significance and economic value.

Keywords: carboxymethyl cellulose; food packaging film; preparation; application