

研究进展

## 钠海藻酸钠基抗菌包装材料的研究进展

游柳青<sup>1</sup>, 王利强<sup>1,2</sup>, 樊世芳<sup>1</sup>, 张新昌<sup>1,2</sup>, 卢立新<sup>1,2</sup>

(1. 江南大学, 无锡 214122; 2. 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 无锡 214122)

**摘要:** **目的** 综述以海藻酸钠为主要基材制备抗菌包装材料的研究进展。**方法** 通过对国内外研究成果与研究现状的分析与总结, 探讨海藻酸钠在缓控释抗菌包装材料的研究前景。**结果** 分析表明以物理方法直接载抗菌活性物质的海藻酸钠基包装材料, 在短时间内其抑菌效果明显, 随着时间的增加, 抗菌活性物质释放量减少, 抑菌效果下降。利用化学改性海藻酸钠载入抗菌活性物质, 在一定程度上能够提升抗菌物质的包埋率, 增加抑菌作用时间。**结论** 基于海藻酸钠的缓控释抗菌包装材料研究尚处在起步阶段, 对海藻酸钠及其衍生物进行进一步改性后, 使其成为良好缓控释抗菌包装载体材料的潜力非常巨大。

**关键词:** 海藻酸钠; 抗菌包装; 缓释; 食品安全

**中图分类号:** TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)21-0011-06

## Research Progress in Sodium Alginate-based Antimicrobial Packaging Materials

YOU Liu-qing<sup>1</sup>, WANG Li-qiang<sup>1,2</sup>, FAN Shi-fang<sup>1</sup>, ZHANG Xin-chang<sup>1,2</sup>, LU Li-xin<sup>1,2</sup>

(1. Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Wuxi 214122, China)

**ABSTRACT:** This paper reviewed the research progress in antimicrobial packaging materials prepared using alginate as the major base material. This paper discussed the prospects of sodium alginate-based materials applied to antimicrobial packaging through analysis and summarization of the research results and the current research status all over the world. The analysis showed that sodium alginate-based packaging materials directly carrying active antimicrobial substances prepared using physical methods showed obvious antibacterial effect in a short time, and the released amount of antimicrobial substance reduced obviously and the antibacterial effect decreased with the prolonged time. On the other hand, chemically modified sodium alginate-based packaging materials carrying active antimicrobial substances showed increased embedding rate of the antimicrobial substance as well as prolonged effective antibacterial time. In conclusion, the research on controlled and sustained-release antimicrobial packaging materials based on sodium alginate has just started. Through further modification of the properties of sodium alginate and its derivatives, there would be a great application prospect in the respect of controlled and sustained-release antimicrobial packaging materials.

**KEY WORDS:** sodium alginate; antimicrobial packaging; sustained release; food safety

海藻酸钠别名海藻胶、褐藻酸钠等, 工业上从藻类提取碘和甘露醇等副产物, 海藻酸钠是碱中和后的产物, 是电荷密度很高的聚电解质, 易溶于水, 具有良好的生物降解性和相容性<sup>[1-2]</sup>。海藻酸钠具有无毒、可降解、

收稿日期: 2015-05-05

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP21115); 2014年校助研究生实践创新项目(1075210232141410); 中国包装总公司科技计划(Q2008J114); 江南大学青年基金(2007LQN18)

作者简介: 游柳青(1990—), 男, 江西吉安人, 江南大学硕士生, 主攻食品包装技术。

通讯作者: 王利强(1977—), 男, 甘肃武都人, 博士, 江南大学副教授, 主要研究方向为食品包装技术。

有良好的生物相容性等优点,使其在抗菌包装材料研究中活性分子缓释和控释上引起国内学者的大量关注。

## 1 常见海藻酸钠基抗菌包装材料的种类

### 1.1 抗菌涂层

海藻酸钠与抗菌活性分子的共混液对被包装物进行浸涂、喷涂,或通过其他方式在被包装物表面形成一层抗菌涂层,能够有效阻止与外界接触,并且涂层上抗菌活性分子的不断释放能够有效抑制微生物的生长。Marla A. Rojas-Grau<sup>[3]</sup>等在海藻酸钠与苹果果泥混合溶液中分别加入柠檬香草、牛至油、香草醇抗菌分子对苹果切块进行浸涂,并将处理后的试样用聚丙烯托盘密封包装能在4℃环境下储藏21 h,发现抗菌涂层对李斯特菌、好寒性的需氧细菌、酵母菌和霉菌的抑制生长效果明显,但是并未对抗菌涂层中抗菌分子的释放量及其释放行为进行研究。张杰<sup>[4]</sup>等通过在罗非鱼上涂敷添加山梨酸钾、茶多酚的海藻酸钠抗菌涂层,在与未涂敷海藻酸钠抗菌涂层罗非鱼对比的实验中发现,该抗菌膜对生鲜水产品最易污染的微生物有较好的抑菌效果。抗菌涂层中抗菌分子在磷酸盐缓冲溶液中的释放研究表明,12 h之前抗菌分子大量的释放,12 h后释放缓慢,40 h后释放完毕。

在包装物表面的抗菌涂层的厚度主要依据包装物表面形状而变化,不具有均一性,而且抗菌涂层中抗菌分子的释放量及其释放行为研究甚少,因此海藻酸钠抗菌涂层应用在缓控释抗菌包装材料并不具有优势,其抗菌涂层主要应用在生鲜食品的保鲜包装上,如苹果切块<sup>[3]</sup>、罗非鱼<sup>[4]</sup>、西瓜切块<sup>[5]</sup>等,能够适当延长产品的货架期,其表面颜色、硬度等特性保存较好。

### 1.2 抗菌包装薄膜

海藻酸钠溶液中加入交联剂、增塑剂等其他物质,在一定条件下能够制备成包装薄膜,并向膜液中添加抗菌剂制备抗菌包装薄膜。蒋世全<sup>[6]</sup>等向海藻酸钠膜液中添加一定量的甘油、肉桂精油,制备可食性抗菌膜,所制备的膜具有一定的力学性能和良好的抑菌性能。郭锦棠<sup>[7]</sup>等在海藻酸钠溶液中加入甘油、肉桂油、丁香油、乳化剂,在玻璃板上流延成膜。抗菌膜的抑菌效果明显,尤其适用于对大肠杆菌<sup>[8]</sup>、李斯特菌<sup>[3]</sup>等。

海藻酸钠水溶性较强,制备的抗菌包装单膜各项包装性能并不稳定,很多学者通过海藻酸钠共混其他

材料来改善其性能。贾军芳<sup>[9]</sup>等以海藻酸钠和聚乳酸为原料,制备海藻酸钠共混膜,力学性能相对海藻酸钠单膜有所提升,亲水性能降低。很多学者在海藻酸钠共混其他物质制备薄膜的工艺及其性能上做了大量的研究工作,如海藻酸钠和纤维素共混制备生物复合膜<sup>[10]</sup>,溶液共混法制备海藻酸钠/羧甲基纤维素钠/明胶共混膜<sup>[11]</sup>,丝素蛋白溶液与海藻酸钠溶液共混并加入甘油制备成膜<sup>[12]</sup>。孙瑶<sup>[13]</sup>等将海藻酸钠与羧甲基纤维素共混,并向其中添加山梨酸钾抗菌分子制备海藻酸钠抗菌包装薄膜,相较于海藻酸钠单膜其力学性能有明显的提升,增加山梨酸钾的包埋量,抑菌效果更加明显。M.MAIZURA<sup>[14]</sup>等利用部分水解的西米淀粉和海藻酸钠共混制备可食性膜,以甘油为增塑剂,柠檬香茅精油为天然抗菌剂被包埋物,考察甘油和柠檬香茅精油的含量对膜的抗拉强度、水溶性、透湿性及其抗菌性能的影响,结果表明柠檬香茅精油的添加对其抗菌性能影响明显。

海藻酸钠是一种电荷密度很高的聚电解质,可与二价阳离子(如钙离子)交联形成凝胶微球<sup>[15]</sup>。在海藻酸钠水溶液中加入二价钙离子或者其他二价阳离子,海藻酸钠的钠离子会与二价阳离子发生离子交换形成网状结构,在此基础上形成水凝胶<sup>[16]</sup>。吕飞<sup>[17]</sup>等在海藻酸钠膜液中添加不同摩尔分数的肉桂油和甘油,并在充分混合干燥后再分别添加质量分数为2%的氯化钙进行交联处理,最终制备出抗菌膜,膜液中肉桂油体积分数的不同不仅影响抗菌膜的抗菌效果,而且在一定程度上影响抗菌膜的其他性能。利用海藻酸钠的聚电解质特性,包埋抗菌剂制备的抗菌膜具有良好的抗菌性能。

海藻酸钠基抗菌包装薄膜无论从抗菌性能还是力学性能都比抗菌涂层有较大的优势,而且充分利用与其他材料的良好相容性及聚电解质特性能够提高薄膜的稳定性。海藻酸钠通过单一或共混其他材料直接携带抗菌分子制备抗菌薄膜,在短时间内其抑菌效果明显。随着时间的增加,抗菌活性物质释放量减少,材料的抑菌效果明显下降。实现海藻酸钠基抗菌包装薄膜具有持续的抗菌效果,并在一定程度上能够根据外界环境的变化控制释放抗菌分子将成为研究热点。

## 2 制备条件对海藻酸钠抗菌包装材料性能的影响

### 2.1 抗菌分子的质量分数对抗菌膜性能的影响

海藻酸钠的质量分数越大,单位体积内的分子数

越多,分子链之间的作用力越强,单膜的拉伸强度也就越大<sup>[7,16]</sup>。各类抗菌剂的加入和海藻酸钠质量分数的变化,将明显影响膜的力学性能。如将肉桂油加入到海藻酸膜液后,肉桂油质量分数与制得共混膜的断裂伸长率在一定范围内成正比,与膜的抗拉强度成反比,当肉桂油的质量分数超过2%时,断裂伸长率增长缓慢,抗拉强度维持稳定的趋势<sup>[6]</sup>;当肉桂油体积分数 $\geq 0.8\%$ 时,其抗菌效果较好,低质量分数的肉桂油对抗菌膜的水蒸气透过系数、厚度都有降低的作用<sup>[17]</sup>。

Yudi Pranoto<sup>[8]</sup>等在海藻酸钠包埋蒜油制备抗菌包装材料的研究中,发现蒜油的浓度越高抗拉强度越低,当体积分数超过0.3%时断裂,而断裂伸长率则表现出先增后减的趋势,到体积分数为0.4%时破裂,水蒸气透过率与蒜油的浓度成反比,当体积分数超过0.4%时,膜的颜色也随之发生明显的改变。M.MAIZURA<sup>[14]</sup>等研究中发现西米淀粉和海藻酸钠共混膜,随着柠檬香茅精油浓度的增加,抗拉强度降低,而断裂伸长率基本上变化不大,抗菌效果越加明显。

相关研究文献[6, 8, 14, 18]表明,抗菌分子的加入,会对海藻酸钠基复合膜的力学性能产生影响,尤其对拉伸强度影响较大,断裂伸长率变化不明显。抗菌性方面,在一定范围内抗菌分子质量分数越高,抑菌效果越明显,不同的抗菌分子对不同菌种抑菌效果也不一样,如牛至精油对革兰氏阳性菌种抑制效果比革兰氏阴性菌更好。

## 2.2 交联程度对抗菌膜性能的影响

海藻酸钠是一种聚电解质,与二价阳离子发生作用,使海藻酸钠分子链间结合紧密<sup>[19]</sup>。海藻酸钠与二价阳离子发生交联后,拉伸强度显著提高,膜的厚度也增加<sup>[7]</sup>。Sergio Benavides<sup>[18]</sup>等利用二价钙离子作为交联剂包埋牛至精油,交联程度提升,抗菌膜的厚度和抗拉强度增加,但是其表现出低弹性,当达到交联最大程度时,水蒸气渗透率显著下降。目前尚未见交联程度对抗菌分子包埋量或者载入量的影响,及其不同交联程度对抗菌分子在抗菌材料中释放行为的研究。

## 3 抗菌分子释放行为研究

抗菌分子在抗菌包装材料中的释放行为直接影响抗菌材料的抑菌效果,有学者对其释放机理进行研究。Marcella Mastromatteo<sup>[20]</sup>等根据不同抗菌包装材料对抗菌分子释放机理的差异性,分为储藏系统、膨胀型、生物降解型,并认为海藻酸钠基抗菌膜的释放机

理属于膨胀型,抗菌分子溶解或分散在基材中,在初始条件下抗菌分子只能在基材中活动,当改变环境时,如置于溶液中,由于基材对液体有一定的吸收性,致使膜膨胀,抗菌分子在膜中的扩散系数增大,从而导致抗菌分子从膜中缓慢释放。

G. G. Buonocore<sup>[21]</sup>等研究得出抗菌包装膜中抗菌分子在水溶液介质释放的动力学可以概述为水分子进入薄膜后,薄膜膨胀,抗菌分子在薄膜中的扩散系数增大,抗菌分子由薄膜进入水溶液介质中。依据这个原理,吕飞<sup>[22]</sup>等以海藻酸钠为载体,包埋肉桂油,制备肉桂油/海藻酸钠抗菌膜,研究抗菌膜中肉桂油中的主要成分在水溶液中的释放规律,活性物质在初期发生瞬间释放,之后活性物质释放缓慢,依据其不同时间段抗菌分子的释放量,建立数学模型,从释放量的时间曲线中,得出后一阶段抗菌分子的释放基本符合Fick扩散定律,并且肉桂油的包埋量对抗菌分子扩散速率系数和瞬间释放浓度有一定影响。E.M.Zactiti<sup>[23]</sup>等研究山梨酸钾在海藻酸钠抗菌膜中的释放行为,得出抗菌膜中活性物质前期出现瞬间释放行为,而后释放速率放缓,前一个过程不符合Fick扩散定律,而后面的过程基本符合扩散定律,大量活性物质在第一个过程释放,G. G. Buonocore<sup>[24]</sup>等认为开始阶段活性物质瞬间大量释放主要由抗菌膜表面活性物质的释放引起的。由此,抗菌膜中活性分子的释放行为分2个阶段:起初的突释阶段,由膜表面的活性物质释放导致,不符合Fick扩散定律;缓释阶段,抗菌分子的释放缓慢,由内部包埋的活性物质释放,基本符合扩散定律<sup>[25]</sup>。

Mariana Altenhofen da Silva<sup>[26]</sup>等在壳聚糖和海藻酸钠的复合材料中添加游霉素,相较于单一海藻酸钠薄膜,游霉素在复合抗菌膜中的释放更加缓慢,主要得益于壳聚糖与游霉素静电相互作用。André a Cristiane Krause Bierhalz<sup>[27]</sup>等研究发现游霉素在单一海藻酸钠抗菌膜比在果胶与海藻酸钠的复合膜中释放更加缓慢,果胶的添加增加了复合膜的膨胀系数,抗菌分子在其复合膜中的扩散系数增加,因而抗菌分子在果胶与海藻酸钠复合膜比海藻酸钠单膜更加容易释放。为了实现抗菌分子的缓释,需要选择合适的复合材料。

研究人员大都集中在对抗菌分子在单层海藻酸钠抗菌包装材料的释放行为研究上,对于海藻酸钠复合抗菌包装材料的缓释行为研究甚少,尤其在复合材料各界面对抗菌剂释放过程的影响及其释放机理的研究更少。对复合抗菌包装材料的释放机理研究,将为研究如何对抗菌分子控释提供理论依据。

## 4 海藻酸钠的改性及其缓控释抗菌包装材料的研究

缓控释技术是一种活性包装技术,是指在预期的时间内控制某种活性物质的释放速率,并在某种体系内维持它的浓度。通过这种技术,活性物质的浓度能在较长时间内保持在有效范围内,延长了作用时间,提高了作用效果<sup>[28-30]</sup>。Han和Floros<sup>[31]</sup>首先将缓控释包装技术应用到食品包装领域。

为了在一定程度上满足缓控释技术要求,在制备海藻酸钠基抗菌包装材料时,利用其聚电解质特性,交联二价阳离子后形成的水凝胶网状结构,虽提高了复合材料的部分力学性能和包埋量<sup>[8]</sup>,后期也能缓慢释放抗菌成分<sup>[23]</sup>,但这种结构并不稳定。主要因为海藻酸钠亲水性极高,很容易受到外界环境的干扰,水凝胶载抗菌剂在几个小时内,初始力学和膨胀性能急剧下降<sup>[32-33]</sup>。

单一的海藻酸钠或者简单的复合其他材料制备抗菌包装材料,并不能满足缓控释技术要求。大量学者对海藻酸钠进行化学改性研究,如熊诚<sup>[34]</sup>通过化学方法使庚胺与海藻酸钠反应制得烷基修饰的疏水性海藻酸钠,赵士睿<sup>[35]</sup>等获得了侧链接枝氨基化脱氧胆酸的改性海藻酸钠,李志勇<sup>[36]</sup>等将海藻酸钠氧化后接枝十二胺得到疏水改性的海藻酸钠。海藻酸钠接枝疏水基团后,形成两亲性共聚物,而两亲性共聚物在溶液中可自组装成特定的超分子有序聚集体——胶束。当水溶液中的浓度超过临界胶束浓度时,会发生自组装行为,形成亲水性片段为壳、疏水性片段为核的高分子胶束<sup>[37-38]</sup>。在加入抗菌成分之前,对海藻酸钠的疏水进行改性,使其具有两亲性,形成的结构以亲水性的海藻酸钠为主链(骨架)接枝共聚疏水基团,包埋抗菌分子形成微胶囊结构应用于缓控释材料有很大的研究价值<sup>[39-40]</sup>。

Seyede Marzieh Hosseini<sup>[41]</sup>等在加入抗菌剂尼生素前,海藻酸钠接枝共聚抗性淀粉(ALG-g-RS),改性和未改性海藻酸钠分别包埋抗菌剂尼生素。这样不仅ALG-g-RS的抗菌剂携带及其包封率比未改性海藻酸钠的有一定的提升,而且抗菌剂尼生素与海藻酸钠比率越大其抗菌剂携带率越低,包封率越高,水凝胶的粒径越高。同时抗菌剂尼生素在ALG-g-RS中的释放在一定程度上遵循菲克扩散定律,较未改性海藻酸钠其释放更加缓慢和稳定,包封率得到提升,抗菌剂的释放前期突释现象明显减轻,达到一定缓释的要求,但是并不能实现控释。

虽然对海藻酸钠基缓控释抗菌包装材料的研究尚处在起步阶段,但是在其他领域的海藻酸钠基缓控释材料有大量的研究。如Tianxin Miao<sup>[42]</sup>等采用海藻酸钠接枝共聚聚乙二醇,包埋活性物质,对突释现象有较大的改善,且活性物质在后期的释放过程更加缓慢。Jun Wu<sup>[43]</sup>等采用海藻酸钠接枝聚乳酸携带活性物质,对活性物质的释放能有良好的控释性。

Yeon Ji Hong<sup>[44]</sup>等采用海藻酸钠形成水凝胶的特性包埋多熔素,发现其在不同的pH值溶液中活性物质的释放量有较大的差异。随着外界环境的变化,抗菌分子在抗菌包装材料的释放行为也产生相应的变化。通过对海藻酸钠进行化学改性,得到其共聚物,不仅对抗菌分子有着更好的包封率和在释放过程中的稳定性,而且通过改变或调节共聚物结构、分子量、释放介质等因素,抗菌分子的释放行为也产生较大差异,因而海藻酸钠基材料具有潜力成为优良的环境响应型控释抗菌包装的载体材料。目前研究尚未涉及如何改变和调节以上因素实现精确的调控释放行为,开发出能够满足需求的抗菌分子的载体材料。

## 5 结语

以海藻酸钠为基材制备抗菌包装材料从最初利用其生物相容性和可降解性,到根据其聚电解质的化学性质,再到通过化学改性或者共混等其他形式,去提高海藻酸钠作为抗菌物质载体材料的稳定性,都体现出相关领域和科技工作者对其做为活性物质良好载体研究潜力的关注和认可。目前海藻酸钠基材料通过物理方法直接携带抗菌活性物质后,在短时间内其抑菌效果明显,随着时间的增加,抗菌活性物质释放量减少,材料的抑菌效果下降。利用化学改性海藻酸钠后,载体材料携带抗菌活性物质,在一定程度上能够提升活性物质的包埋率,增加抑菌的稳定作用时间。在海藻酸钠基可控释包装材料上,已有海内外相关机构开始研究,但尚处在起步阶段,海藻酸钠作为抗菌包装载体材料的制备、抗菌物质控释机理及其释放动力学研究都还不成熟。在制药行业,基于海藻酸钠为载体材料的可控释技术已经有大量的研究,借鉴其经验将有助于海藻酸钠在可控释包装材料方面的发展。

## 参考文献:

- [1] KANG H A, JEON G J, LEE M Y, et al. Effectiveness Test of Alginate-derived Polymeric Surfactants[J]. Journal of Chemi-

- cal Technology and Biotechnology, 2002, 77(2): 205—210.
- [2] 高春梅. 海藻酸钠基 pH 值和温度敏感性水凝胶的制备及其性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2011.  
GAO Chun-mei. Study on Preparation and Properties of Hydrogel Based on Alginate with pH and Temperature Sensitivity [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2011.
- [3] ROJAS-GRA M A, RAYBAUDI-MASSILIA R M, et al. Apple Puree-alginate Edible Coating as Carrier of Antimicrobial Agents to Prolong Shelf-life of Fresh-cut Apples[J]. Postharvest Biology and Technology, 2007, 45(2): 254—264.
- [4] 张杰, 王跃军, 刘均忠, 等. 抗菌性海藻酸钠涂膜在罗非鱼片保鲜中的应用[J]. 渔业科学进展, 2010(2): 102—108.  
ZHANG Jie, WANG Yue-jun, LIU Jun-zhong, et al. Study on Application of Antimicrobial Sodium Alginate Films in Tilapia Fillet Preservation[J]. Progress in Fishery Sciences, 2010(2): 102—108.
- [5] RAYBAUDI-MASSILIA R M, MOSQUEDA-MELGAR J, MART N-BELLOSO O. Edible Alginate-based Coating as Carrier of Antimicrobials to Improve Shelf-life and Safety of Fresh-cut Melon[J]. International Journal of Food Microbiology, 2008, 121(3): 313—327.
- [6] 蒋世全, 邓靖. 肉桂精油-海藻酸钠可食性抗菌膜的研制[J]. 包装学报, 2010(4): 75—78.  
JIANG Shi-quan, DENG Jing. Study on Edible Antimicrobial Cinnamon Oil-sodium Alginate Film[J]. Packaging Journal, 2010(4): 75—78.
- [7] 郭锦棠, 张瑾, 殷俊威. 抗菌性海藻酸钠膜的制备及性能分析[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2013(7): 653—658.  
GUO Jin-tang, ZHANG Jin, YIN Jun-wei. Preparation and Performance Analysis of Edible Antimicrobial Films Based on Sodium Alginate[J]. Journal of Tianjin University(Science and Technology), 2013(7): 653—658.
- [8] YUDI P, VILAS M S, SUDIP K R. Physical and Antibacterial Properties of Alginate-based Edible Film Incorporated with Garlic Oil[J]. Food Research International, 2005, 38(3): 267—272.
- [9] 贾军芳, 崔莉. 聚乳酸/海藻酸钠共混膜的制备及性能研究[J]. 武汉纺织大学学报, 2012(3): 43—46.  
JIA Jun-fang, CUI Li. Preparation and Properties Research of Poly(Lactic Acid)/Sodium Alginate Film[J]. Journal of Wuhan Textile University, 2012(3): 43—46.
- [10] JUHO A S. Biocomposite Cellulose-alginate Lms: Promising Packaging Materials[J]. Food Chemistry, 2014, 151: 343—351.
- [11] 李慧, 卢立新, 王利强. 海藻酸钠-羧甲基纤维素钠-明胶共混膜的结构及性能研究[J]. 食品科学, 2010, 31(5): 91—95.  
LI Hui, LU Li-xin, WANG Li-qiang. Structure and Properties of Sodium Alginate-sodium Carboxymethyl Cellulose-gelatin Compound Film[J]. Food Science, 2010, 31(5): 91—95.
- [12] 陈佳林. 丝素/海藻酸钠可食性的膜材料制备以及性能研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2013.  
CHEN Jia-lin. Silk Fibroin/Sodium Alginate Edible Film Material Preparation and Its Property Research[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2013.
- [13] 孙瑶, 王瑞, 腾飞, 等. 海藻酸钠-羧甲基纤维素-山梨酸钾复合抗菌膜的制备[J]. 食品工业科技, 2013(9): 90—93.  
SUN Yao, WANG Rui, TENG Fei, et al. Preparation of Sodium-alginate-sodium Carboxymethyl Cellulose-potassium Sorbate Compound Antibacterial Film[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013(9): 90—93.
- [14] MAIZURA M, FAZILAH A, NORZIAH M H, et al. Antibacterial Activity and Mechanical Properties of Partially Hydrolyzed Sago Starch-alginate Edible Film Containing Lemon-grass Oil[J]. Journal of Food Science, 2007, 72(6): 324—330.
- [15] MORCH Y A, DONATE I, STRAND B L, et al. Effect of  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  on Alginate Microbeads[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(5): 147—148.
- [16] 牟春娅, 朱伟, 汪学荣. 可食性海藻酸钠膜的制备工艺条件[J]. 食品与发酵工业, 2009(1): 106—110.  
MOU Chun-ya, ZHU Wei, WANG Xue-rong. Studies on the Processing of Edible Sodium Alginate Film[J]. Food and Fermentation Industries, 2009(1): 106—110.
- [17] 吕飞, 丁祎程, 叶兴乾. 肉桂油/海藻酸钠薄膜物理特性和抗菌性能分析[J]. 农业工程学报, 2012(2): 268—272.  
LYU Fei, DING Yi-cheng, YE Xing-qian. Physical and Antibacterial Properties of Cinnamon Oil/Alginate Film[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012(2): 268—272.
- [18] SERGIO B, VILLALOBOS-CARVAJAL R, REYES J E. Physical, Mechanical and Antibacterial Properties of Alginate Film: Effect of the Crosslinking Degree and Oregano Essential Oil Concentration[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 110(2): 232—239.
- [19] ISABELLE B, SERGE P. Molecular Basis of  $Ca^{2+}$ -induced Gelation in Alginates and Pectins: The Egg-box Model Revisited[J]. Biomacromolecules, 2001, 2(4): 1089—1096.
- [20] MARCELLA M, MARIANNA M, et al. Advances in Controlled Release Devices for Food Packaging Applications[J]. Trends in Food Science & Technology, 2010, 21(12): 591—598.
- [21] BUONOCORE G G, NOBILE M A, PANIZZA A. Modeling the Lysozyme Release Kinetics from Antimicrobial Films Intended for Food Packaging Applications[J]. Journal of Food Science, 2003, 68(1): 1365—1370.
- [22] 吕飞, 叶兴乾, 丁玉庭. 桂皮醛在肉桂油/海藻酸钠抗菌薄膜中的释放动力学[J]. 中国食品学报, 2011(7): 36—40.  
LYU Fei, YE Xing-qian, DING Yu-ting. Release Kinetics of

- Trans-cinnamaldehyde from Cinnamon Oil/Alginate Antimicrobial Films[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2011(7):36—40.
- [23] ZACTITI E M, KIECKBUSCH T G. Release of Potassium Sorbate from Active Films of Sodium Alginate Crosslinked with Calcium Chloride[J]. *Packag Technol Sci*, 2009, 22: 349—358.
- [24] BUONOCORE G G, NOBILE M A, PANIZZA A, et al. A general Approach to Describe the Antimicrobial Agent Release from Highly Swellable Films Intended for Food Packaging Applications[J]. *Journal of Controlled Release*, 2003, 90: 97—107.
- [25] WU Ning. Mathematical Modeling and in Vitro Study of Controlled Drug Release via a Highly Swellable and Dissoluble Polymer Matrix: Polyethylene Oxide with High Molecular Weights[J]. *Journal of Controlled Release*, 2005, 102(3): 569—581.
- [26] MARIANA A S, ANDRE A C K, GUENTER K T. Modelling Natamycin Release from Alginate/Chitosan Active Films[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2012, 47:740—746.
- [27] ANDR A C K B, ALTENHOFEN DA S M, KIECKBUSCH T G. Natamycin Release from Alginate/Pectin Films for Food Packaging Applications[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 110: 18—25.
- [28] SUPPAKUL P, MILTZ J, SONNEVELD K, et al. Active Packaging Technologies with an Emphasis on Antimicrobial Packaging and Its Applications[J]. *Journal of Food Science*, 2003, 68(2):408—420.
- [29] HOSSEINI M H. Antimicrobial, Physical and Mechanical Properties of Chitosan-based Films Incorporated with Thyme, Clove and Cinnamon Essential Oils[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2009, 33(6): 727—743.
- [30] ANDR A C K B, et al. Natamycin Release from Alginate/Pectin Lms for Food Packaging Applications[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 110: 18—25.
- [31] HAN J H, FLOROS J D. Simulating Diffusion Model and Determining Diffusivity of Potassium Sorbate through Plastic Develop Antimicrobial Packaging Films[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 1998, 22(2): 107—122.
- [32] LEONARD M, RASTELLO de B, HUBERT E D. Production of Microspheres Based on Hydrophobically Associating Alginate Derivatives by Dispersion/Gelation in Aqueous Sodium Chloride Solutions[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2004, 68(2): 335—342.
- [33] VALL E F, MLLER C, DURAND A, et al. Synthesis and Rheological Properties of Hydrogels Based on Amphiphilic Alginate-amide Derivatives[J]. *Carbohydrate Research*, 2009, 344(2):223—228.
- [34] 熊诚. 海藻酸钠的疏水改性及其在药物控释中的应用[D]. 无锡:江南大学, 2008.
- XIONG Chen. Hydrohybic Modification of Sodium Alginate and Its Application in Drug-release[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.
- [35] 赵士睿, 刘晨光, 方玉春, 等. 自组装海藻酸钠纳米粒的制备及作为鱼藤酮载体的研究[J]. *功能材料*, 2010(9): 1543—1546.
- ZHAO Shi-rui, LIU Chen-guang, FANG Yu-chun, et al. Preparation of Self-assembled Sodium Alginate Nanoparticles and the Study on a Nano-delivery Vehicle for Rotenone[J]. *Journal of Functional Materials*, 2010(9): 1543—1546.
- [36] 李志勇, 倪才华, 等. 海藻酸钠的疏水改性及释药性能研究[J]. *化学通报*, 2009(1):93—96.
- LI Zhi-yong, NI Cai-hua, et al. Preparation and Drug Release of Hydrophobically Modified Alginate[J]. *Chemistry*, 2009(1): 93—96.
- [37] 许冠哲. 海藻酸钠疏水改性研究进展[J]. *材料导报*, 2013(4):76—80.
- XU Guan-zhe. Research Progress on Hydrophobic Modification of Sodium Alginate[J]. *Materials Review*, 2013(4): 76—80.
- [38] YANG Li-qun, et al. Amphiphilic Cholesteryl Grafted Sodium Alginate Derivative: Synthesis and Self-assembly in Aqueous Solution[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 68(2): 218—225.
- [39] YANG Ji-sheng, et al. Amphipathicity and Self-assembly Behavior of Amphiphilic Alginate Esters[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(1): 223—227.
- [40] SIDDHESH N, et al. Alginate Derivatization: A Review of Chemistry, Properties and Applications[J]. *Biomaterials*, 2012, 33:3279—3305.
- [41] SEYEDE M H, et al. Preparation and Characterization of Alginate and Alginate-resistantstarch Microparticles Containing Nisin[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 103:573—580.
- [42] MIAO T, RAO T R, SPEES J L, et al. Osteogenic Differentiation of Human Mesenchymal Stem Cells through Alginate-graft-poly(Ethylene Glycol) Microsphere-mediated Intracellular Growth Factor Delivery[J]. *Journal of Controlled Release*, 2014, 192:57—66.
- [43] WU Jun, KONG Tian-tian, YEUNG K, et al. Fabrication and Characterization of Monodisperse PLGA-alginate Core-shell Microspheres with Monodisperse Size and Homogeneous Shells for Controlled Drug Release[J]. *Acta Biomaterialia*, 2013, 9(7):7410—7419.
- [44] YEON J H, LEE M S, KIM J C. PH-dependent Release of Alginate Beads Coated with Polylysine[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, 17(3):410—414.