

食品流通与包装

抗菌性聚乳酸复合膜在食品包装上的研究进展

刘文龙, 雷英杰, 晏宸然, 武怡, 刘达玉, 张峯
(成都大学 肉类加工四川省重点实验室, 成都 610106)

摘要: **目的** 介绍聚乳酸抗菌复合膜用于食品包装上的研究进展, 分析不同抗菌剂的作用机理及优缺点, 对抗菌性聚乳酸膜在包装上的应用和发展进行展望。 **方法** 介绍了聚乳酸抗菌复合膜的制备方法, 总结了国内外聚乳酸抗菌复合膜的研究现状, 分析其作用机理, 讨论了其应用和发展。 **结果** 聚乳酸抗菌复合材料对常见食品污染菌有良好的抗菌效果, 能有效延长食品的保存期限, 用于食品包装上将有很大的潜力。 **结论** 聚乳酸抗菌复合材料应用于食品包装上, 绿色环保无污染, 有非常广阔的发展前景, 目前聚乳酸抗菌材料的研究还比较传统和单一, 还需向更加高效、安全、环保的方向进行深入研究。

关键词: 聚乳酸; 抗菌剂; 复合材料; 包装

中图分类号: TB484.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)07-0113-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.07.015

Research Progress of Antibacterial Polylactic Acid Composite Film in Food Packaging

LIU Wen-long, LEI Ying-jie, YAN Chen-ran, WU Yi, LIU Da-yu, ZHANG Yin

(Meat Processing Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

ABSTRACT: The work aims to introduce the research progress of antibacterial polylactic acid composite film used in food packaging, analyze the mechanism of action and advantages and disadvantages of different antibacterial agents, and prospect the application and development of antibacterial polylactic acid film in packaging. The preparation method of PLA antibacterial composite membrane was introduced; the research status of PLA antibacterial composite membrane at home and abroad was summarized. Its mechanism was analyzed, and its application and development were discussed. The result showed that the antibacterial composite material of PLA had good antibacterial effect on common food contamination bacteria and could effectively prolong the preservation period of food. It has significant potential in food packaging. The application of PLA antibacterial composite material in food packaging is green, environmentally friendly and pollution-free, and has a very broad development prospect. At present, the research on PLA antibacterial material is relatively traditional and single. Its further research should be conducted in the direction of being more efficient, safer and more environmentally friendly.

KEY WORDS: polylactic acid; antimicrobial agent; composite materials; packaging

“垃圾分类”正在我国各大城市普遍开展, 绿色环保问题在我国愈来愈受重视。聚乳酸是一种目前运用

广泛的新型生物降解材料, 其原料取自植物资源, 生产加工过程对环境不会有污染, 而且有良好的生物降

收稿日期: 2019-09-11

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(31601529); 国家重点研发计划(2017YFB0305400); 四川省科技计划重点研发项目(2018NZ0150, 2019YJ0660); 成都市科技局重点研发(2018-YF05-01185-SN)

作者简介: 刘文龙(1983—), 男, 博士, 成都大学副教授, 主要研究方向为食品安全检测。

通信作者: 张峯(1981—), 男, 博士, 成都大学教授, 主要研究方向为农产品加工与保藏。

解性能,最终产物是水和二氧化碳,因此聚乳酸是十分绿色环保的材料^[1-3]。聚乳酸拥有传统塑料的强度、透明度,力学物理性能好,用于食品包装上加工方便,透气性能好,不会污染食品和环境^[4-6]。

由于人们对食品安全愈加重视,推动了抗菌包装材料的发展研究,近年来用于包装的各种聚乳酸抗菌复合膜层出不穷^[7]。抗菌材料的核心是抗菌剂,通过对微生物的生长繁殖起抑制作用,从而达到抗菌的效果^[8-9]。无机抗菌剂、有机抗菌剂、天然抗菌剂是目前常见的3类抗菌剂,其作用机理大多通过物理方法,如吸附、离子交换等与微生物表面接触或者渗透入细胞内部,造成蛋白质变性,干扰微生物正常代谢功能,从而达到抑菌效果^[10-11]。根据最新研究进展,聚乳酸抗菌复合材料在水果包装、果蔬以及肉类产品的保鲜包装上都取得了不错的效果,能有效延长食品的货架期^[12-15]。

无机抗菌剂、有机抗菌剂或者天然抗菌剂的使用都有各自的利与弊。无机抗菌剂抗菌能力强,抗菌时间长,但使用操作、工艺流程较复杂^[16]。有机抗菌剂杀菌速度快,加工制作简易,但耐热性能不佳,容易造成污染^[17]。天然抗菌剂抗菌效率高,无毒害作用,但有耐热性差、加工困难、使用寿命短等缺点^[18]。

文中对目前聚乳酸抗菌薄膜抗菌性的研究进展进行概述,并分析抗菌薄膜对常见食品污染菌的抑菌能力,以及对不同食品进行包装时的抗菌效果,为聚乳酸抗菌膜材料在食品包装上的发展提供参考依据。

1 聚乳酸及其复合膜的制备方法

聚乳酸作为一种热塑材料,可以通过挤出流延成型、发泡成型、相分离成型、纺丝成型等方法制成薄膜状的透气包装材料^[19-21]。

挤出流延成型法是制备聚乳酸薄膜的常用方法之一。聚乳酸相较于其他塑料材料,结晶度偏低,耐热性不好且易断裂^[22]。采用挤出流延法,通过向其中加入成核剂、增韧剂可以提高所制得的聚乳酸薄膜的结晶度和韧性^[23]。

相分离法是制备聚合物多孔膜的常用方法,PLA多孔膜可以采用热诱导相分离或非溶剂诱导相分离的方法来制备^[24]。相分离法的原理是将聚合物与溶剂混合成铸膜液,通过外力作用使其发生分相。一相为聚合物浓相,固化后形成膜骨架;一相为稀相,在溶剂析出后形成膜孔^[25]。

纺丝成型法通过电场力作用于聚乳酸,使其以纤维形式喷出,在干燥、固化后形成多孔薄膜^[26]。纺丝成型法主要有熔融纺丝法和静电纺丝法,熔融纺丝法是目前工业化生产聚乳酸纤维最常用的方法,不仅设备易改装,工艺简单,而且节约成本,这使其成为工

业化生产的主流^[27-28]。静电纺丝技术具有方便快捷、操作简单等优点,所用设备占地不大且能连续作业。由于静电纺丝工艺不好把控、效率不高,工作环境需要高压,因此发展至今一直没有得到大规模工业化应用^[29-30]。

2 聚乳酸复合膜用于食品包装的抗菌性能

2.1 无机抗菌剂/PLA复合膜

聚乳酸无机抗菌膜是聚乳酸与无机抗菌剂复合制得的。无机抗菌剂的优点是抗菌效果好、抗菌范围广、抗菌持久性强、价格低廉且来源广泛;缺点是易析出,容易使制品变色^[31]。无机抗菌剂一般由银、铜等金属或者其金属氧化物制成,利用这些物质本身具有的抑菌性能达到抗菌的作用,其作用机理可分为光催化型和溶出型^[32-33]。

光催化型指的是在光照射或者催化剂的作用下,由于光催化反应使得抗菌剂发生氧化还原反应来达到抑菌效果^[34]。光催化型抗菌剂中最常见的是 TiO_2 , TiO_2 在光照条件下产生还原性电子,与微生物表面的水反应,以此破坏有机分子的不饱和键、微生物细胞壁等结构来达到抑制或杀死微生物的作用^[35-36]。尹忠琳等^[37]将PLA溶解于二氯甲烷配成质量分数为4%的PLA溶液,加入最优组 TiO_2 后超声倒模,制成厚度均匀的薄膜后进行抑菌实验,表明添加 TiO_2 的聚乳酸复合膜在紫外光照下有一定抑菌效果,可用于抗菌包装材料,延长食品贮藏期。尹兴等^[38]将纳米 TiO_2 按一定质量分数比例与聚乳酸在二氯甲烷中溶解成膜,进行抑菌实验后得出结论:纳米 TiO_2 /PLA抗菌薄膜抗菌效果与纳米 TiO_2 的添加量成正相关,添加量(质量分数)为4%时,抑菌效果最佳,再往后提高抗菌剂的质量分数抑菌效果将趋于平缓。孙辉等^[39]通过熔融共混与纺丝法将 TiO_2 -Ag纳米介孔微球粒子、 TiO_2 纳米粒子与PLA混合,在以金黄色葡萄球菌和大肠杆菌作为对象的抑菌实验中,抑菌率会随着添加的 TiO_2 -Ag纳米粒子的质量分数增加而上升。

溶出型无机抗菌剂是通过物理方法,如吸附、离子交换等,将金属离子添加到无机载体上^[40]。微生物在接触到溶出型抗菌剂后,会发生渗透作用,金属离子会进入到细胞内部引起蛋白质变性,干扰微生物正常代谢功能从而达到抑菌效果。在微生物受抗菌剂影响死亡后,这些金属离子会溶出,与新的微生物结合,因此溶出型无机抗菌剂具有长期抑菌的作用^[41]。Antonella Marra等^[42]将ZnO与聚乳酸混合,通过双螺杆挤出机挤出后成膜。在抗菌性方面,添加了质量分数5%的ZnO的聚乳酸薄膜具有最好的抑菌效果,

24 h 内抑菌率就达到了 99%。

袁明伟等^[43]用溶剂共混法制备了纳米 ZnO 聚乳酸复合膜,通过菌落计数法测定其抗菌效果。对比计算结果显示在聚乳酸中添加质量分数 0.5%, 1.0%, 1.5%, 5% 的纳米 ZnO, 得到的抑菌率分别为 55.5%, 82.2%, 83.1%, 99%。毛龙等^[44]利用 Fe^{3+} 引发吡咯 (Py) 在 PLA 薄膜表面发生化学氧化反应,聚合形成抗菌涂层 (PPy),采用等量的 Ag^+ 替代 Fe^{3+} 引发 Py 在 PLA 薄膜表面聚合形成双重抗菌涂层 (PPy/Ag),成功制备了 PLA-PPy/Ag 多层复合抗菌薄膜。通过实验研究,PLA-PPy/Ag 多层复合薄膜表现出优异的抗菌特性,大肠杆菌的菌落总数降低至 2.9×10^6 CFU/cm²,相比于纯 PLA 薄膜 (4.8×10^{10} CFU/cm²),降低了 4 个数量级。该方法制得的抗菌膜成本更低,抗菌效果更好,在聚乳酸包装材料具有一定研究意义。周孟娇等^[45]用熔融缩聚的方法合成生物基聚酰胺 (BDI),然后通过静电纺丝技术制备不同浓度的载银型 PLA/BDI/PLA3 层纤维膜。该载银型纤维膜与未经处理的空白样对比,抑菌圈直径随着时间的延长变化不大,具有抑菌持久性。

2.2 有机抗菌剂/PLA 复合膜

聚乳酸有机抗菌材料是由聚乳酸与有机抗菌物质共混得到的。相较于聚乳酸无机抗菌材料,聚乳酸有机抗菌材料的抗菌作用更显著,作用时间更短,对细菌霉菌的抑菌性更强^[46];但是,有机抗菌材料大多不耐高温,生物相容性和安全性能都不好。有机抑菌剂种类包括:季胺盐类、有机金属化合物以及酚系、酯系、环氧化合物系的一些有机物^[47—48]。潘怡丹等^[49]利用麝香草酚的抗菌性,制备了不同麝香草酚浓度的聚乳酸抗菌膜,当麝香草酚添加量(质量分数)为 7% 时,制得的聚乳酸抗菌膜在拉伸强度、透气透湿等物理性能都良好,具有一定的抑菌效果。曾丽萍等^[50]将 4g PLA 颗粒与质量分数 9% 的 LEO (柠檬精油)、二氯甲烷混合封口搅拌 8 h 后倒板成膜,将制好的膜包装 30 g 新鲜猪里脊肉,研究其抗菌性能。结果大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的生长繁殖受到了抑制,因为 LEO 中含萜烯类、醇醛酚类物质能有效抑制细菌生长。Peng Wen^[51]等通过静电纺丝技术制备了肉桂精油/ β -环糊精包合物的聚乳酸薄膜,以用于食品包装。用聚乳酸薄膜与普通保鲜膜对猪肉进行包装,结果用保鲜膜包装的猪肉在第 4 天菌落数达到了变质数量,由 PLA/CEO/ β -环糊精纳米膜包装的猪肉在第 8 天变质。以上结果表明这种抗菌膜抗菌性能好,能有效延长猪肉的保质期。Carolina Villegas 等^[52]采用超临界浸渍法制备了肉桂醛聚乳酸材料,通过抗菌性能实验发现,与纯聚乳酸薄膜相比,浸渍了肉桂醛的聚乳酸薄膜,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌具有更好的抗菌

效果。其抗菌机理是肉桂醛能够对细菌细胞膜造成破坏,从而达到抗菌的效果。李翠翠等^[53]以聚乳酸、肉桂醛- β -环糊精包合物和马铃薯淀粉为原料制备了肉桂醛聚乳酸膜,用该复合膜对蛋糕进行包装后发现,肉桂醛聚乳酸膜具有抗菌性和持水性,能够有效抑制蛋糕中霉菌的生长,从而延长蛋糕的货架期。杨春香等^[54]对聚乳酸薄膜进行了改性,添加质量分数为 4% 的香芹酚和 4% 的百里香酚,以双螺杆挤出机共混造粒、流延机制备薄膜,将其应用到新鲜三文鱼冷藏保鲜后发现,经过改性后聚乳酸薄膜包装的三文鱼的菌落总数、挥发性盐基氮值均低于空白组。在 $(4 \pm 1)^\circ\text{C}$ 冷藏条件下,该包装膜能够延缓三文鱼腐败变质,延长货架期 3~4 d。

有机抗菌剂种类繁多,作用机理也不相同。低分子有机合成抗菌剂通过接触细胞膜表面,造成蛋白质变性,破坏其细胞膜,从而抑制细菌繁殖^[55]。高分子抗菌剂作用受相对分子质量、高分子抗菌剂在溶液中的形态等诸多因素的影响。

2.3 天然抗菌剂/PLA 复合膜

聚乳酸天然抗菌复合膜以自然界的动植物中提取的抗菌剂作为材料,来源广泛,绿色环保,不会造成污染,天然抗菌剂发现最早,因此使用广泛^[56]。天然抗菌剂的优点是安全性高、无毒无刺激、具有良好的相容性,但是也存在药效期短、耐热不好易分解等缺点,较为常见的天然抗菌剂有植物精油、壳聚糖、茶多酚等^[57—59]。Wei Han 等^[60]将聚乳酸与壳聚糖结合,研究了制得的复合膜对大肠杆菌的抗菌性能,当壳聚糖比例从 1/8 增加到 1/3 时,平均抗菌率从 84.9% 增加到 99.77%。郭鸣鸣等^[61]将壳聚糖聚乳酸薄膜置入培养基大豆蛋白液中,在 22°C 下贮藏 48 h,发现相比于李斯特菌,沙门氏菌对于膜处理更加敏感。抗菌聚乳酸膜能在即食肉表面抑制菌体生长 5 周,这表明该抗菌薄膜在肉产品包装上有不错的效果。JingSong Ye 等^[62]采用拉伸膜法,将不同质量比的茶多酚与壳聚糖与聚乳酸合成膜,研究了这种膜对樱桃进行包装的保鲜效果。结果表明,当茶多酚与壳聚糖的质量比为 3:7 时,具有最佳的膜性能。此外,该质量比的复合膜对樱桃具有最佳的保鲜效果,在室温下可将有效期延长 2~8 d,因此,上述复合膜在水果和蔬菜的保存中也具有相对优越的应用潜力。费燕娜等^[63]将茶多酚与聚乳酸混合,通过静电纺丝法成膜,进行抑菌实验后发现,大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抑菌圈的宽度与茶多酚含量正相关,通过抑菌圈的直径对比,得出该复合膜对金黄色葡萄球菌的抗菌效果要优于大肠杆菌。吕艳娜等^[64]以聚乳酸 (PLA) 为基材,茶多酚 (TP) 为抗氧化剂,通过流延法制备了复合膜。该膜的透湿、透氧率相比于纯膜都有提高,

在茶多酚质量分数为 1.5% 时, 复合膜具有最优的抗氧化能力。这意味着, 该复合膜在果蔬保鲜, 延长食品货架期方面具有良好前景。

3 结语

PLA/抗菌复合材料在对常见食品污染菌的抑菌实验中展现了良好的抗菌效果, 在对肉类、水果的包装中也有效延长了食品的保存期限, 这表明聚乳酸抗菌材料用于食品包装将有很大的潜力。

目前聚乳酸抗菌材料的研究还比较传统和单一, 不同的抗菌剂在使用过程中都有各自的利与弊。无机抗菌剂虽然抗菌能力强, 具有长期抗菌效果, 但使用工艺复杂。有机抗菌剂杀菌速度快且加工方便, 但耐热性能不佳, 容易造成污染。天然抗菌剂抗菌效率高, 无毒害作用, 但有耐热性差、加工困难、使用寿命短等缺点。

研发抗菌活性更好、抗菌效果更佳的聚乳酸复合材料将是未来研究的热点。开发出更加高效、安全、环保的抗菌材料, 也是国内外研究者们的主要研究方向。在诸多研究者们不懈的努力研究和创新改进下, 聚乳酸抗菌材料一定会向着更加多元化的趋势发展, 作为绿色环保材料, 将会有非常广阔的发展前景。

参考文献:

- [1] 胡德良. 如何将聚合物的应用推向新领域[J]. 世界科学, 2016(11): 22—25.
HU De-liang. How to Push the Application of Polymer into New Fields[J]. The World of Science, 2016(11): 22—25.
- [2] 王永涛. 聚乳酸在新型包装中的应用研究[J]. 印刷质量与标准化, 2016(4): 11—12.
WANG Yong-tao. Application of PLA in New Packaging[J]. Printing Quality and Standardization, 2016(4): 11—12.
- [3] 孙海波, 王双成, 马军强, 等. 生物质石墨烯聚乳酸纤维的制备及性能研究[J]. 针织工业, 2018(6): 21—23.
SUN Hai-bo, WANG Shuang-cheng, MA Jun-qiang, et al. Preparation and Properties of Biomass Graphene Polylactic Acid Fiber[J]. Knitting Industry, 2018(6): 21—23.
- [4] 戴宏民, 戴佩燕. 食品包装材料生态化发展下的非石油基降解塑料[J]. 包装学报, 2015(1): 1—6.
DAI Hong-min, DAI Pei-yan. Non-petroleum Degradable Plastics under the Ecological Development of Food Packaging Materials[J]. Journal of Packaging, 2015(1): 1—6.
- [5] BURGOS N, TOLAGUERA D, FIORI S, et al. Synthesis and Characterization of Lactic Acid Oligomers: Evaluation of Performance as Poly(Lactic Acid) Plasticizers[J]. Journal of Polymers & the Environment, 2014, 22(2): 227—235.
- [6] 颜祥禹. PLA/PBAT 基可生物降解共混薄膜的制备及性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2017: 2—5.
YAN Xiang-yu. Preparation and Properties of PLA/PBAT Biodegradable Blend Films[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2017: 2—5.
- [7] 侯晓阳. 新型食品包装材料的发展概况及趋势[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(24): 64—69.
HOU Xiao-yang. Development Situation and Trend of New Food Packaging Materials[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2018, 9(24): 64—69.
- [8] 段华伟, 汤树海. 食品包装用高阻隔抗菌薄膜的制备及性能分析[J]. 印刷技术, 2015(18): 46—48.
DUAN Hua-wei, TANG Shu-hai. Preparation and Property Analysis of High Barrier Antibacterial Films for Food Packaging[J]. Printing Technology, 2015(18): 46—48.
- [9] 李刚. 羟基磷灰石与聚乳酸复合材料的制备与性能[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019: 4—7.
LI Gang. Preparation and Properties of Hydroxyapatite and PLA Composites[D]. Guiyang: Guizhou University, 2019: 4—7.
- [10] BARANY, SANDOR. Laws and Mechanism of Adsorption of Cations by Different Ion-exchange; Forms of Silica Gel[J]. Adsorption-journal of the International Adsorption Society, 2013, 19(2/3/4): 769—776.
- [11] 马超, 吴瑛. 抗菌剂抗菌机理简述[J]. 中国酿造, 2016, 35(1): 5—9.
MA Chao, WU Ying. Brief Introduction of Antibacterial Mechanism of Antibacterial Agent[J]. China Brewing, 2016, 35(1): 5—9.
- [12] 张悦, 刘晓娟, 孙武亮, 等. 聚乳酸/亚硝酸盐发色纤维包装的制备及其释放行为[J]. 包装工程, 2019, 40(17): 81—89.
ZHANG Yue, LIU Xiao-juan, SUN Wu-liang, et al. Preparation and Release Behavior of Poly (Lactic acid)/Nitrite Hair Fiber Packaging[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(17): 81—89.
- [13] 张敏欢, 王莉梅, 王治洲, 等. 静电场结合自发气调包装对马铃薯贮藏期间的保鲜效果[J]. 食品科学, 2019, 40(9): 269—275.
ZHANG Min-huan, WANG Li-mei, WANG Zhi-zhou, et al. Effect of Electrostatic Field Combined with Spontaneous Air-conditioned Packaging on Potato Preservation During Storage[J]. Food Science, 2019, 40(9): 269—275.
- [14] GAVRIL G, WRONA M, BERTELLA A, et al. Influence of Medicinal and Aromatic Plants into Risk Assessment of a New Bioactive Packaging Based on Polylactic Acid (PLA)[J]. Food and Chemical Toxicology, 2019, 132: 110662.

- [15] AZNAR M, UBEDA S, DREOLIN N, et al. Determination of Non-volatile Components of A Biodegradable Food Packaging Material Based on Polyester and Polylactic Acid (PLA) and Its Migration to Food Simulants [J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1583: 1—8.
- [16] 赵欣, 朱健健, 李梦, 等. 我国抗菌剂的应用与发展现状[J]. *材料导报*, 2016, 30(7): 68—73.
ZHAO Xin, ZHU Jian-jian, LI Meng, et al. Application and Development of Antimicrobial Agents in China[J]. *Material Review*, 2016, 30(7): 68—73.
- [17] CROFT A C, D'ANTONI A V, TERZULLI S L. Update on the Antibacterial Resistance Crisis[J]. *Medical Science Monitor International Medical Journal of Experimental & Clinical Research*, 2007, 13(6): 103—18.
- [18] GHANBARI R, EBRAHIMPOUR A, ABDULHAMID A, et al. Actinopyga Lecanora Hydrolysates as Natural Antibacterial Agents[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2012, 13(12): 16796—16811.
- [19] 徐睿杰, 雷彩红, 蔡后, 等. 聚乳酸薄膜及微孔膜研究进展[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(9): 36—38.
XU Rui-jie, LEI Cai-hong, CAI Qi, et al. Progress in The Study of PLA Films and Microporous Membranes[J]. *New Chemical Material*, 2015, 43(9): 36—38.
- [20] 陈大凯, 李菁, 任杰. 聚乳酸材料成型加工方法的研究进展[J]. *塑料*, 2011, 40(1): 46—48.
CHEN Da-kai, LI Jing, REN Jie. Research Progress on Forming Process of PLA Materials[J]. *Plastic*, 2011, 40(1): 46—48.
- [21] BALAKRISHNAN H, HASSAN A, IMRAN M, et al. Toughening of Polylactic Acid Nanocomposites: A Short Review[J]. *Journal of Macromolecular Science: Part D-Reviews in Polymer Processing*, 2012, 51(2): 175—192.
- [22] 郭彦彬. 耐热级生物降解塑料聚乳酸的研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2011: 3—9.
GUO Yan-bin. Study on Thermostable Biodegradable Plastic Polylactic Acid[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2011: 3—9.
- [23] 陈哲峰, 张书洋, 吴枫. 成核剂对应力诱导聚乳酸薄膜结晶的影响[J]. *高分子学报*, 2015(10): 1121—1127.
CHEN Zhe-feng, ZHANG Shu-yang, WU Feng. Effect of Nucleating Agent on Stress Induced Crystallization of PLA Thin Film[J]. *Acta Macromolecular*, 2015(10): 1121—1127.
- [24] MORIYA, Akihito, MARUYAMA, et al. Preparation of Poly(Lactic Acid) Hollow Fiber Membranes Via Phase Separation Methods[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 342(1): 307—312.
- [25] 杨振生, 李凭力, 常贺英. 扩散致相转化法制备结晶性聚合物多孔膜[J]. *高分子通报*, 2005(3): 123—127.
YANG Zhen-sheng, LI Ping-li, CHANG He-ying. Crystalline Polymer Porous Membranes were Prepared by Diffusion Phase Transformation[J]. *Macromolecule Bulletin*, 2005(3): 123—127.
- [26] 申雄军, 张海坡, 阮建明, 等. 改进的溶液纺丝法制备聚乳酸纤维及其模压成型[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2006, 37(5): 831—836.
SHEN Xiong-jun, ZHANG Hai-po, RUAN Jian-ming, et al. Polylactic Acid Fibers were Prepared by Improved Solution Spinning Method and Molded[J]. *Journal of Central South University (Science Edition)*, 2006, 37(5): 831—836.
- [27] KHALIL H A, TEHRANI M, DAVOUDPOUR Y, et al. Natural Fiber Reinforced Poly(Vinyl Chloride) Composites: A Review[J]. *Journal of Reinforced Plastics & Composites*, 2013, 32(5): 330—356.
- [28] 白琼琼, 文美莲, 李增俊, 等. 聚乳酸纤维的国内外研发现状及发展方向[J]. *毛纺科技*, 2017, 45(2): 64—68.
BAI Qiong-qiong, WEN Mei-lian, LI Zeng-jun, et al. Research and Development of PLA Fiber at Home and Abroad[J]. *Wool Spinning Technology*, 2017, 45(2): 64—68.
- [29] 梁列峰, 李代洋, 杨婷, 等. 静电纺丝技术的研究进展[J]. *成都纺织高等专科学校学报*, 2016, 33(4): 126—131.
LIANG Lie-feng, LI Dai-yang, YANG Ting, et al. Advances in Electrostatic Spinning Technology[J]. *Journal of Chengdu Textile College*, 2016, 33(4): 126—131.
- [30] 樊亚男, 蔡志江, 赵孔银. 静电纺丝制备海藻酸钠基复合纳米纤维的研究进展[J]. *高分子通报*, 2013(11): 70—75.
FAN Ya-nan, CAI Zhi-jiang, ZHAO Kong-yin. Progress in Preparation of Alginate-Based Composite Nanofibers by Electrospinning[J]. *Macromolecule Bulletin*, 2013(11): 70—75.
- [31] 赵冉冉, 高晶晶, 黄利强, 等. 抗菌剂及其在包装材料中的应用[J]. *上海包装*, 2017(4): 66—68.
ZHAO Ran-ran, GAO Jing-jing, HUANG Li-qiang, et al. Antimicrobial Agents and Their Applications in Packaging Materials[J]. *Shanghai Packing*, 2017(4): 66—68.
- [32] CHEN C H, YAO Y Y, TANG H C, et al. Long-term Antibacterial Performances of Biodegradable Polylactic Acid Materials with Direct Absorption of Antibiotic Agents[J]. *Rsc Advances*, 2018, 8(29): 16223—16231.
- [33] 段瑞侠, 刘文涛, 陈金周, 等. 包装用聚乳酸的改性研究进展[J]. *包装工程*, 2019, 40(5): 109—116.
DUAN Rui-xia, LIU Wen-tao, CHEN Jin-zhou, et al. Research Progress of Packaging Polylactic Acid Modification[J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(5): 109—116.
- [34] 杨勇强, 康宇阳, 刘岗, 等. TiB_2 /均相硼掺杂 TiO_2 核/壳结构提升光催化氧化水产氧活性[J]. *催化学报*,

- 2018, 39(3): 431—437.
- YANG Yong-qiang, KANG Yu-yang, LIU Gang, et al. TiB_2 /Homogeneous Boron Doped TiO_2 Core/Shell Structure to Enhance Photocatalytic Oxidation of Aquatic Oxygen Activity[J]. Journal of Catalysis, 2018, 39(3): 431—437.
- [35] 冯诗艺, 蒋悦, 吴昕奕. PLA/nano- TiO_2 复合膜的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2019, 47(7): 82—87.
- FENG Shi-yi, JIANG Yue, WU Xin-yi. Preparation and Properties of PLA/Nano- TiO_2 Composite Membrane[J]. The Plastics Industry, 2019, 47(7): 82—87.
- [36] YAHIA I, MOHAMMED M, NAWAR A, et al. Multi-function Applications of TiO_2 /Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites for Laser Attenuation Applications[J]. Physica B: Condensed Matter, 2019, 556: 48—60.
- [37] 尹忠琳, 陈桂芸, 曲亮璠, 等. 抗菌性无定型纳米二氧化钛/聚乳酸膜的制备及表征[J]. 食品科学, 2019, 40(8): 8—14.
- YIN Zhong-lin, CHEN Gui-yun, QU Liang-pan, et al. Preparation and Characterization of Antibacterial Amorphous Nano Titanium Dioxide/PLA Membranes[J]. Food Science, 2019, 40(8): 8—14.
- [38] 尹兴, 孙诚, 付春英, 等. 纳米二氧化钛/聚乳酸抗菌薄膜的制备和性能[J]. 包装工程, 2017, 38(15): 36—40.
- YIN Xing, SUN Cheng, FU Chun-ying, et al. Preparation and Properties of Nano Titanium Dioxide/PLA Antibacterial Films[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(15): 36—40.
- [39] 孙辉. TiO_2 -Ag/聚乳酸纳米复合纤维的制备及其抗菌性能[J]. 纺织学报, 2019, 40(4): 1—6.
- SUN Hui. Preparation and Antibacterial Properties of TiO_2 -Ag/PLA Nanocomposite Fibers[J]. Textile Journals, 2019, 40(4): 1—6.
- [40] 葛亚丽. 添加纳米 Ag- TiO_2 抗菌剂对树脂基托抗菌性及其机械性能影响的研究[D]. 佳木斯: 佳木斯大学, 2012: 4—8.
- GE Ya-li. Effect of Nano Ag- TiO_2 Antibacterial Agent on Antibacterial Property and Mechanical Properties of Resin Base[D]. Jiamusi: Jiamusi University, 2012: 4—8.
- [41] GOYAL N, JAIN S C, BANERJEE U C. Comparative Studies on The Microbial Adsorption of Heavy Metals[J]. Advances in Environmental Research, 2003, 7(2): 311—319.
- [42] MARRA A, SILVESTRE C, DURACCIO D, et al. Polylactic Acid/Zinc Oxide Biocomposite Films for Food Packaging Application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 88: 254—262.
- [43] 袁明伟, 曹剑飞, 鲁越, 等. 纳米 ZnO -PLLA/聚乳酸复合薄膜的性能研究[J]. 塑料工业, 2018(3): 124—127.
- YUAN Ming-wei, CAO Jian-fei, LU Yue, et al. Study on The Properties of Nano ZnO -PLLA/PLA Composite Films[J]. The Plastics Industry, 2018(3): 124—127.
- [44] 毛龙, 姚进, 刘跃军, 等. 聚乳酸-聚吡咯/银多层复合抗菌薄膜的制备与性能表征[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 154—160.
- MAO Long, YAO Jin, LIU Yue-jun, et al. Preparation and Characterization of Polylactic Acid-Polypyrrole/Silver Multilayer Composite Antibacterial Films[J]. Surface Technology, 2019, 48(1): 154—160.
- [45] 周孟娇, 王双红, 贾清秀, 等. 载银型生物基聚酰胺/聚乳酸纤维膜的抗菌性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(3): 53—59.
- ZHOU Meng-jiao, WANG Shuang-hong, JIAO Qing-xiu, et al. Antibacterial Properties of Silver-Carrying Biologic Polyamide/PLA Fiber Membranes[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2019, 35(3): 53—59.
- [46] 赵冉冉, 高晶晶, 黄利强, 等. 抗菌剂及其在包装材料中的应用[J]. 上海包装, 2017(4): 66—68.
- ZHAO Ran-ran, GAO Jing-jing, HUANG Li-qiang, et al. Antimicrobial Agents and Their Applications in Packaging Materials[J]. Shanghai Packaging, 2017(4): 66—68.
- [47] 闫超. 季磷盐型卤胺抗菌剂的合成与应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2015: 6—10.
- YAN Chao. Synthesis and Application of Quaternary Phosphonium Salt Haloamine Antibacterial Agent[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015: 6—10.
- [48] 宋洪泽, 林勤保. 抗菌塑料包装的应用及安全评估研究进展[J]. 包装工程, 2019, 40(17): 63—71.
- SONG Hong-ze, LIN Qin-bao. Research Progress on Application and Safety Evaluation of Antibacterial Plastic Packaging[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(17): 63—71.
- [49] 潘怡丹. 麝香草酚/聚乳酸抗菌包装对蓝莓保鲜效果的影响[J]. 核农学报, 2018, 32(4): 715—722.
- PAN Yi-dan. Effect of Antibacterial Package of Thymol/PLA on Preservation of Blueberry[J]. Nuclear Agronomy, 2018, 32(4): 715—722.
- [50] 曾丽萍, 孟金明, 徐世娟, 等. 聚乳酸纳米抗菌复合膜对冷却猪肉保鲜效果的研究[J]. 包装工程, 2018, 39(21): 96—101.
- ZENG Li-ping, MENG Jin-ming, XU Shi-juan, et al. Study on Preservation Effect of Poly (Lactic Acid) Nano Antibacterial Composite Film on Chilled Pork[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(21): 96—101.
- [51] PENG Wen, ZHU Ding-he, FENG Kun, et al. Fabrication of Electrospun Polylactic Acid Nanofilm Incorporating Cinnamon Essential Oil/ β -Cyclodextrin Inclusion Complex for Antimicrobial Packaging[J]. Food chemistry, 2016, 196: 996—1004.
- [52] CAROLINA V, ALEJANDRA T, MAURICIO R, et al. Supercritical Impregnation of Cinnamaldehyde into Polylactic Acid as a Route to Develop Antibacterial

- Food Packaging Materials[J]. Food Research International, 2017, 99: 650—659.
- [53] 李翠翠, 田耀旗, 朱艳巧, 等. 肉桂醛聚乳酸膜性能的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(5): 296—298.
LI Cui-cui, TIAN Yao-qi, ZHU Yan-qiao, et al. Study on Properties of Cinnamaldehyde Polylactic Acid Membrane[J]. Food Industry Technology, 2012, 33(5): 296—298.
- [54] 杨春香, 王易芬, 雷桥, 等. 聚乳酸改性树脂活性包装薄膜中活性成分的释放及在三文鱼冷藏保鲜中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(12): 3047—3052.
YANG Chun-xiang, WANG Yi-fen, LEI Qiao, et al. Release of Active Components in Polylactic Acid Modified Resin Active Packaging Film and Its Application in Refrigerated Preservation of Salmon[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2018, 9(12): 3047—3052.
- [55] 张新航, 耿志刚, 常建国, 等. 有机氮-卤代胺抗菌剂[J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2018, 41(3): 68—65.
ZHANG Xin-hang, GENG Zhi-gang, CHANG Jian-guo, et al. Organic Nitrogen-Halogenated Amine Antibacterial Agent[J]. Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2018, 41(3): 68—65.
- [56] 孟令馨. 纳米纤维素/银/聚乳酸复合膜制备及对桑葚保鲜的应用[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016: 4—6.
MENG Ling-xin. Preparation of Nano Cellulose/Silver/Poly (Lactic Acid) Composite Membrane and Its Application in Preserving Mulberry[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2016: 4—6.
- [57] 朱明秀, 黄崇杏, 蓝鸿雁, 等. 茶多酚对壳聚糖/聚乙烯醇复合膜性能的影响[J]. 包装工程, 2018, 39(5): 110—114.
ZHU Ming-xiu, HUANG Chong-xing, LAN Hong-yan, et al. Effects of Tea Polyphenols on The Properties of Chitosan/Polyvinyl Alcohol Composite Membranes[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(5): 110—114.
- [58] 黄盛东, 陈松, 李思东. 壳聚糖抗菌活性研究进展[J]. 广州化工, 2014(24): 7—9.
HUANG Sheng-dong, CHEN Song, LI Si-dong. Advances in Antimicrobial Activity of Chitosan[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014(24): 7—9.
- [59] 胡可, 陈明睿, 兰维杰, 等. 壳聚糖/聚乳酸复合抗菌材料的研究现状[J]. 化工新型材料, 2016, 44(5): 25—27.
HU Ke, CHEN Ming-rui, LAN Wei-jie, et al. Research Status of Chitosan/PLA Composite Antibacterial Materials[J]. New Chemical Material, 2016, 44(5): 25—27.
- [60] WEI Han, REN Jiao-yu, XUAN Hong-yun, et al. Controllable Degradation Rates, Antibacterial, Free-standing and Highly Transparent Films Based on Polylactic Acid and Chitosan[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 541: 128—136.
- [61] 郭鸣鸣. 壳聚糖在几种食品抗菌包装中的应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015: 50—59.
GUO Ming-ming. Application of Chitosan in Antibacterial Packaging of Several Kinds of Food[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015: 50—59.
- [62] YE Jing-song, WANG Shu-yao, LAN Wei-jie, et al. Preparation and Properties of Polylactic Acid-tea Polyphenol-Chitosan Composite Membranes[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 117: 632—639.
- [63] 费燕娜, 高卫东, 王鸿博, 等. 聚乳酸/茶多酚复合纳米纤维膜的抗菌机制及性能[J]. 纺织学报, 2013, 34(8): 6—11.
FEI Yan-na, GAO Wei-dong, WANG Hong-bo, et al. Antibacterial Mechanism and Properties of Polylactic Acid/Tea Polyphenols Composite Nanofiber Membrane[J]. Journal of Textile Research, 2013, 34(8): 6—11.
- [64] 吕艳娜, 王一宁, 谢宜彤. 聚乳酸/茶多酚抗氧化膜的制备及其性能研究[J]. 包装学报, 2018, 10(6): 11—17.
LYU Yan-na, WANG Yi-ning, XIE Yi-tong. Preparation and Properties of Polylactic Acid/Tea Polyphenols Antioxidant Membranes[J]. Journal of Packaging, 2018, 10(6): 11—17.