纳米材料在食品包装中的应用研究进展

徐绍虎
(重庆工商大学，重庆 400067)

摘要： 介绍了纳米材料在食品包装中的应用，指出了与传统的食品包装材料相比，纳米材料在保鲜效果、抗菌能力以及阻隔性能方面更加优越，应用前景广阔。

关键词： 纳米材料；食品包装；应用
中图分类号： TB383；TS206 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3563(2011)13-0108-04

Progress on Application Research of Nanometer Material for Food Packaging

XU Shao-hu
(Chongqing Technology & Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: The applications of nanometer material in food packaging were summarized. Compared with conventional food packaging material, nanometer packaging material is much better in fresh-keeping effect, resistance to microbes and barrier properties. Nanometer packaging material will be widely used.

Key words: nanometer material; food packaging; application

随着经济和科技的不断发展，人们对包装提出了更高的要求，由纳米技术制造的功能性包装材料引起了全球包装工业界的关注。纳米技术[1]是指在 0.1～100 nm 的空间尺度内，对材料进行加工，制造具有特定功能的产品，或对某物质进行研究，掌握其原子和分子的运动规律的崭新高技术。纳米技术作为一门新兴的科学技术，是现代科学和技术结合的产物，是社会技术进步的重要标志，它正不断地被各个领域广泛应用。纳米技术应用于包装科技领域的同时，纳米包装应运而生。所谓纳米包装[2]就是应用纳米技术，采用纳米复合包装材料，使包装具有超级功能或奇异特性的一类包装总汇。纳米包装材料[3]是指通过纳米技术将分散相尺寸为 1～100 nm 的纳米颗粒或晶体，与其他包装材料通过纳米合成、纳米添加、纳米改性等方式加工成为具备纳米结构、纳米尺度及特异功能的新材料。纳米保鲜材料、纳米抗菌材料、纳米阻隔材料等新型材料在食品包装中得到了发展和应用。

1 纳米保鲜材料在食品包装中的应用

纳米保鲜包装材料可提高新鲜果蔬等食品的保鲜效果。在包装中，当果蔬释放乙烯达到一定浓度时，其腐烂速度便会加快。目前，乙烯吸收剂被应用于保鲜包装中，但效果并不理想，应用纳米材料可提高保鲜效果。

1.1 纳米银保鲜材料

纳米级 Ag 粉对乙烯的氧化具有催化作用，在保鲜包装材料中加入纳米 Ag 粉，能够加快氧化乙烯的速度，从而达到良好的保鲜效果。

周玲等[4]研究了一种新型 PE/Ag_2O 纳米包装袋对苹果切块的影响，并对 PE/Ag_2O 纳米包装袋的使用安全性进行了评价。PE/Ag_2O 纳米包装袋对苹果切块的感官品质优于 PE 保鲜袋，失重率低，苹果切块表面褐变缓慢，具有优良的保鲜特性。PE/Ag_2O 纳米包装袋上负载的纳米银非常稳定，难以泄漏，将该纳米包装袋用于食品保鲜是安全的。朱上翔

收稿日期： 2011-04-12
作者简介： 徐绍虎(1982－)，男，江苏泗阳人，硕士，重庆工商大学讲师，主要研究方向为包装材料、包装工艺、包装结构设计等。

等[5]提出了一种新型保鲜技术,将冰晶致冷技术和纳米银离子杀菌消毒技术应用到荔枝和其他蔬菜水果保鲜上。这种技术效果极佳,保鲜期显著延长,好果率大幅度提高。张憨等[6]提出了一种延长易腐烂果蔬保鲜期的3段复合预处理方法。先通过控水真空快速冷却使果蔬温度迅速下降,以降低其呼吸作用;再利用高压混合气体水分结构化以钝化果蔬酶活性;最后进行纳米银抗菌涂膜,减少果蔬腐烂率。通过3段复合预处理使果蔬的损耗降到最低,达到最佳的品质,从而延长保鲜期。

1.2　纳米 TiO_2 保鲜材料

二氧化钛(TiO_2)是一种受340～350 nm的A频紫外线刺激的光催化剂[7]。纳米 TiO_2 的光催化性能够将果蔬贮藏中产生的乙烯氧化分解成二氧化碳和水,延缓腐烂速度。

陈丽等[8]将纳米 TiO_2 应用于PVC保鲜膜,研制出了阻 O_2 纳米富士苹果保鲜膜。经测定,纵向拉抻强度提高了36%,透氧率降低了18%,透湿率降低了10%,二氧化碳渗透率仅变化1.5%。实验结果表明,含纳米 TiO_2 的PVC保鲜膜保鲜效果比经典型富士苹果专用保鲜袋好,贮藏期内气体指标 O_2 为3.1%～5.6%,CO_2 为1.7%～2.6%。壳聚糖是以虾、蟹壳为原料制得的一种天然高分子化合物,是自然界仅次于纤维素的第二大多糖。壳聚糖的主要成分是脱乙酰甲壳素的衍生物,它具有一些优良的功能特性和潜在的应用价值[9],如其具有安全无毒、价廉、良好的生物相容性、可降解性等特点,而其成膜性更加引起人们的关注,并将其特性广泛应用于果蔬涂膜保鲜中。袁志等[10]利用纳米 TiO_2 对壳聚糖进行改性,优化了壳聚糖纳米 TiO_2 复合膜,并对嫩姜进行涂膜保鲜。经优化膜处理的嫩姜,其维生素C、姜辣素含量比不涂膜的嫩姜分别提高了23%和26%,改性壳聚糖纳米 TiO_2 复合保鲜膜有利于延长果蔬的保鲜时间。玉米淀粉是一种资源丰富、价廉、可再生、具有良好成膜性能的天然高分子聚合物,有关玉米淀粉膜的研究主要侧重于可食性膜[11]、生物可降解用膜[12]等方面,玉米淀粉膜也可用于果蔬涂膜保鲜方面。宋贤良等[13]通过高效分散剂和超声波分散技术,将纳米 TiO_2 均匀分散在玉米淀粉涂膜液中,对圣女果进行涂膜处理。纳米 TiO_2 用量为0.025%时的保鲜效果最好,涂膜后的圣女果在25 ℃贮藏11 d,其腐烂率降低了78.8%。Sunada K等[14]和Yang Q等[15]研究指出,纳米Ag与纳米 TiO_2 结合能发挥更好的效果,纳米 TiO_2 的孔状结构能为纳米Ag提供更多的结合位点,弥补了纳米Ag单体易流失的缺点[16-17],增强了纳米包装材料的安全性。余文华等[18]研制了纳米 Ag/TiO_2 保鲜膜,并将该保鲜膜应用于青椒保鲜,有效抑制了青椒的呼吸强度,青椒保鲜期可达到3个月以上,失重率低于5%,好果率达到90%以上。

1.3　纳米分子筛保鲜材料

纳米分子筛的突出特性是具有高比表面积和多微孔结构,能够进行气体选择。由于分子筛对 O_2 和 CO_2 独特的气体选择性,使它成为了非常适宜的气调包装添加剂,可以得到很好的保鲜效果。王雪莲等[19]以LDPE,LLDPE,EVA,H-β分子筛及硬脂酸为原料,吹制获得了新型聚乙烯复合膜,并以樱桃为保鲜对象,探讨了复合膜的保鲜效果及分子筛含量的影响。H-β分子筛的加入在很大程度上抑制樱桃的呼吸作用,进而延长保鲜期,室温下分子筛含量为7.5%的复合膜对樱桃的保鲜效果最好,其保鲜时间达10 d以上。郭玉花等[20]以LDPE /LLDPE为基材,添加A型纳米活性分子筛,研制了气调包装膜,并对草莓、生菜、油麦菜和菠菜分别进行了气调包装研究,保鲜效果良好。结果表明,草莓的保鲜期在室温下可提高2 d,结合保鲜柜贮存时可达13 d以上;生菜室温下保鲜期可达4 d,6 ℃贮存保鲜期可达10 d;油麦菜室温下保鲜期可达4 d,6 ℃贮存保鲜期可达11 d以上;菠菜室温下保鲜期可达5 d,若置于保鲜柜中,货架寿命可达10 d以上。

1.4　纳米 SiO_x 保鲜材料

纳米 SiO_x 是一种无毒、无味、无污染的无机非金属材料,它的适量加入可形成致密的纳米涂膜,同时利用硅氧键对 CO_2 和 O_2 的吸附、溶解、扩散和释放作用来调节膜内外 CO_2 和 O_2 的交换量,抑制果蔬呼吸强度,从而起到保鲜的作用。张克宏[21]以PP薄膜为基材、表面涂布纳米 SiO_2 研制了 SiO_2/PP复合保鲜薄膜,并将其用于草莓保鲜,结果发现草莓贮藏到第13 d时,失重率为6.9%、腐烂指数为19%,保鲜效果优良。徐俐等[22]研究了纳米 SiO_x 壳聚糖涂膜对青辣的保鲜效果,常温条件下贮藏30 d,青椒的好果率、失水率和腐烂率分别为70%,0.115%和29.9%,保鲜效果良好。袁志等[23]将纳米 SiO_2 添加到壳聚糖中,优化了壳聚糖膜透 CO_2 性,并将其用于草莓保鲜,延长了草莓在常温、低温下的贮藏保鲜期。草莓

常温下贮藏 6 d 后,其腐烂指数比未优化膜降低了 5.1%;低温 4 ℃下贮藏 11 d 后,其腐烂指数比未优化膜降低了 23.9%。张永茂等[24]研制了纳米 SiO_x 保鲜果蜡,并将其涂于富士苹果表面形成完整的蜡膜,独立控制单个苹果的气体吸收和释放。室温开放条件下贮藏 3 个月,与对照相比,苹果硬度下降减少了 21%,失重率减少了 23%,保鲜效果较好。

2 纳米抗菌材料在食品包装中的应用

微生物在自然界分布十分广泛,其体积微小、种类繁多、繁殖迅速且适应环境的能力强。大部分食品的营养丰富、水分含量高,很容易受到微生物的污染而引起腐败变质,大大缩短了食品的保质期。相关科学工作者一直致力于如何延长食品的保质期研究。近年来,随着纳米技术研究的深入,应用纳米材料实现抗菌功能已成为研究热点。将 ZnO 纳米粒子与聚合物在一定条件下共混后,得到的纳米 ZnO/聚合物复合材料不仅具有良好的力学性能、紫外吸收性,其抗菌性能也非常优异[25-26],广泛应用于食品的抗菌包装。

高艳玲等[27]研制了纳米 ZnO/LDPE 抗菌型复合材料,并以枯草芽孢杆菌等 6 种食品中常见的污染菌作为测试菌株,在 3 种不同条件下对其抗菌性能进行测试。该材料对其中的 4 种细菌具有明显的抗菌作用,在自然光、室温下材料的抗菌能力较强;对枯草芽孢杆菌的抗菌作用最强,其抗菌率在室温且有自然光照射的条件下达到最高值 99.99%。李亚娜等[28]研制了纳米 ZnO/ HDPE 复合膜,并考察了对奶酪的保鲜性。纳米 ZnO/HDPE 复合膜对奶酪上的微生物生长有很强的抑制作用,在常温下放置 7d 后,纳米 ZnO/HDPE 复合膜包装的奶酪回收菌落数为 32×10^3 CFU/mL(每毫升样品中含有的细菌群落总数,CFU:Colony-Forming Units),少于 HDPE 膜(82×10^3 CFU/mL)。李喜宏等[29]研究了纳米 ZnO/PVC 复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的体外抑菌作用。结果表明,添加纳米 ZnO/PVC 膜的菌悬液,光照振荡培养 4 h,大肠杆菌菌落总数减少大半;纳米膜中 ZnO 粒子含量越高,抑菌效果越好,对金黄色葡萄球菌的抑制作用高于大肠杆菌。刘西文等[30]研制了纳米 ZnO/PVC 自粘膜,并对其抗菌性能进行了研究。纳米 ZnO/PVC 自粘膜具有长效抗菌性,且纳米 ZnO 的用量为 2 份时,其抗菌率最高。李红梅等[31]将纳米母粒加入聚乙烯中研制了防腐抗菌纳米材料,并用其来包装酱牛肉。该抗菌纳米材料能有效抑制酱牛肉中细菌的生长繁殖,降低挥发性盐基氮的产生,很好的保存了酱牛肉的色泽和风味,延长了保质期。

3 纳米阻隔材料在食品包装中的应用

聚酯因透明性好、化学性质稳定、阻隔性较好、质轻价廉、可回收利用等诸多优点被广泛应用于饮料包装。聚酯若作为啤酒的包装,它的气体阻隔性还需进一步提高。中科院化学所工程塑料国家重点实验室的研究人员使用聚酯聚合插层复合技术,将有机蒙脱石与聚酯单体结合,成功地制备了聚酯纳米塑料,它的阻隔性较普通的聚酯有了很大改善。将啤酒装在聚酯纳米塑料瓶里保存了 4～5 个月后,其口味与新鲜啤酒没有明显区别[32]。辽阳石化公司研究院于 2008 年 7 月底宣布开发出以纳米溶胶为添加剂的高阻隔聚酯专用料,目前,该技术申请了 6 项国家发明专利,其中 2 项已获得授权。辽阳石化研究院采用纳米复合的方法,在聚酯合成过程中加入经高分子改性的纳米溶胶,得到了阻隔性能为普通聚酯 2 倍的高阻隔聚酯专用料。据介绍,高阻隔聚酯专用料是一种新型瓶用聚酯原料,可以广泛应用于啤酒、奶制品等食品包装领域[33]。其他纳米阻隔材料如纳米尼龙、纳米聚烯烃等亦可用于食品包装。

4 结语

纳米技术是 21 世纪最前沿和应用最广泛的技术之一,纳米包装材料的开发大大地推动了食品包装工业的发展,纳米材料在食品包装中的应用将对食品消费习惯产生巨大影响。同时,安全性是纳米材料在食品包装中应用和推广的保证,因而有必要关注和探讨纳米材料通过食品对人类的潜在性影响,为食品包装合理应用纳米材料提供科学依据。

参考文献:

[1] 陈荔红. 纳米食品包装材料的研究与应用现状[J]. 福建轻纺,2008(10):51-54.

[2] 黄晓英,刘天模. 纳米包装材料及其应用[J]. 包装工程,

2006,27(5):304－305.

[3] 刘艳.浅析纳米包装材料[J].今日印刷,2009(2):47－48.

[4] 周玲,何贵萍,阎梦萦,等.PE/Ag_2O纳米包装袋对苹果切块品质的影响[J].食品科技,2010,35(6):56－59.

[5] 朱上翔,谢一鹏.荔枝保鲜储运技术及装置:中国,CN1714657[P].2006-01-04.

[6] 张懋,安建申.一种延长易腐烂果蔬保鲜期的三段复合预处理方法:中国,CN1709075[P].2005-12-21.

[7] 翟滨,田晶,徐龙权,等.用于食品保鲜的二氧化钛光催化体系中乙烯含量的分析[J].食品科学,2004,25(7):140－142.

[8] 陈丽,李喜宏,胡云峰,等.富士苹果PVC/TiO_2纳米保鲜膜研究[J].食品科学,2001,22(7):74－76.

[9] URAGAMI T. Preparation and Characteristics of Chitosan Membranesin Chitin[M]. Italy: European Chitin Society,1997.

[10] 袁志,王明力,王丽娟,等.改性壳聚糖纳米TiO_2复合保鲜膜透性的研究[J].中国农学通报,2010,26(11):67－72.

[11] CHILLO S,FLORES S,MASTROMATTEO M,et al. Influence of Glycerol and Chitosan on Tapioca Starch Edible Film Properties[J]. Journal of Food Engineering,2008,88(2):159－168.

[12] XIONG Han-guo,TANG Shang-wen,TANG Hua-li,et al. The Structureand Properties of a Starch-based Biodegradable Film[J]. Carbohydrate Polymers,2008,71(2):263－268.

[13] 宋贤良,叶盛英,黄苇,等.纳米TiO_2/玉米淀粉复合涂膜对圣女果保鲜效果的研究[J].食品科学,2010,31(12):255－259.

[14] SUNADA K,WATANABE T,HASHIMOTO K. Bactericidal Activity of Copper-deposited TiO_2 Thin Film under Weak UV Light Illumination[J]. Environmental Science and Technology,2003,37(20):4785－4789.

[15] YANG Q,KAPOOR M P,INAGAKI S. Sulfuric Acid－functionalized Mesoporous Benzene-silica with a Molecular-scale Periodicity in the Walls[J]. Journal of the American Chemical Society,2002,124(33):9694－9695.

[16] TIAN B,YANG H,LIU X,et al. Fast Preparation of Highly Ordered Nonsiliceous Mesoporous Materials Via Mixed Inorganic Precursors[J]. Chemical Communications,2002,8(17):1824－1825.

[17] ZHANG S,FU R,DING W,et al. Preparation and Characterization of Antibacterial Silver-dispersed Activated Carbonaerogels[J]. Carbon,2004,428(15):3209－3216.

[18] 余文华,李洁芝,陈功,等.果蔬纳米保鲜膜的研制及其在青椒保鲜中的应用研究[J].四川食品与发酵,2008,44(5):28－31.

[19] 王雪莲,黄震,张静,等.聚乙烯-分子筛复合膜用于樱桃的保鲜包装研究[J].食品科技,2010,35(4):44－47.

[20] 郭玉花,黄震,滕立军,等.新型纳米活性果蔬气调包装保鲜膜的研制[J].包装工程,2008,29(3):47－48.

[21] 张克宏.纳米SiO_2/PP复合保鲜膜的制备与性能研究[J].塑料工业,2011,39(2):104－108.

[22] 徐俐,谭书明,叶方.纳米SiO_x对青椒常温贮藏保鲜的影响[J].农产品加工,2008(8):22－25.

[23] 袁志,王明力,李霞.纳米SiO_2壳聚糖复合膜保鲜草莓的研究[J].现代食品科技,2011,27(1):11－15.

[24] 张永茂,颉敏华,田世龙,等.纳米硅基氧化物(SiO_x)保鲜果蜡研究与开发[J].农业工程技术,2010(5):42－46.

[25] FANG Ming,CHEN Ji-hua,XU Xiu-li,et al. Antibacterial Activities of Inorganic Agents on Six Bacteria Associated with Oral Infections by Twosusceptibility Tests[J]. International Journal of Antimicrobial Agents,2006,27(6):513－551.

[26] LI Shu-cai,LI Ya-na. Mechanical and Antibacterial Properties of Modified Nano-ZnO/ High-density Polyethylene Composite Films with a Low Doped Content of Nano-ZnO[J]. Journal of Applied Polymer Science,2010,116(5):2965－2969.

[27] 高艳玲,姜国伟,张少辉.纳米ZnO/LDPE抗菌食品包装材料研制[J].食品科学,2010,31(2):102－105.

[28] 李亚娜,贺庆辉.纳米ZnO/HDPE膜对奶酪的抗菌保鲜性[J].食品科学,2011,32(4):237－240.

[29] 李喜宏,李伟丽,张培培,等.纳米ZnO/PVC保鲜膜抑菌性能及应用研究[J].食品科学,2009,30(10):5－7.

[30] 刘西文,杨中文.纳米ZnO/PVC自粘保鲜膜抗菌性能的研究[J].塑料工业,2010,38(9):76－78.

[31] 李红梅,吴娟,胡秋辉.食品包装纳米材料对酱牛肉保鲜品质的影响[J].食品科学,2008,29(5):461－464.

[32] 徐晓娟.食品与药品包装中的纳米技术[J].包装工程,2008,29(2):191－194.

[33] 钱伯章.纳米复合高阻隔聚酯专用料研制成功[J].橡胶技术与装备,2008,34(9):39.