

纳米材料在食品包装中的研究进展

张明月¹, 黎彧¹, 吴梁鹏²

(1.广东轻工职业技术学院, 广州 510030; 2.中国科学院 广州能源研究所, 广州 510640)

摘要: **目的** 介绍几种常用纳米材料在食品包装中的应用, 总结食品包装中纳米材料的检测技术及表征方法, 并对其安全性进行评估。**方法** 介绍纳米银、纳米氧化钛、纳米氧化锌、纳米氧化硅、纳米黏土、纳米分子筛以及其他纳米复合材料在食品包装中的应用, 列举食品包装中纳米材料的表征手段, 如成像显示技术、色谱质谱技术和光谱分析技术等, 并对食品包装中纳米材料的迁移风险和毒理学问题进行探讨。**结论** 纳米材料的存在能有效改善食品包装材料在保鲜效果、抗菌能力以及阻隔性能方面的特性, 具有广阔的市场应用前景。此外, 食品包装材料的安全性不容忽视, 还应加强对食品接触用纳米材料的风险评估体系的研究。

关键词: 纳米材料; 食品包装; 表征; 安全性评估

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)09-0078-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.09.014

Research Progress of Nanomaterials in Food Package

ZHANG Ming-yue¹, LI Yu¹, WU Liang-peng²

(1.Guangdong Industry Polytechnic, Guangzhou 510030, China; 2.Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT: The work aims to introduce the application of several common nanomaterials in the food package, summarize the detection technologies and characterization methods of nanomaterials in the food package, and evaluate their safety. The applications of nanomaterials including Ag nanomaterials, TiO₂ nanomaterials, ZnO nanomaterials, SiO₂ nanomaterials, nanoclay, nano-zeolite and other nanocomposites in food package were illuminated. The characterization methods including imaging display technology, chromatography and/or spectroscopy technology and spectrum analysis techniques used to characterize nanomaterials in food package were listed. The migration risk and toxicology of nanomaterials in food package were discussed. Nanomaterials can effectively improve the fresh-keeping effect, antibacterial ability and barrier properties of food packaging materials, and have wide market application prospects. In addition, the safety of food packaging materials cannot be ignored. The research on the risk assessment system for food contact nanomaterials should also be strengthened.

KEY WORDS: nanomaterials; food package; characterization; safety evaluation

纳米材料由于其具有独特的小尺寸效应、较大的比表面积和较高的表面能, 表现出许多宏观材料所不具有的特殊性能, 如优良的加工性能、优异的理化性能、良好的力学特性和生态性等^[1]。此外, 添加特殊性能的纳米粒子还可以使材料的柔韧性、耐久性、阻燃性、阻隔性和循环性等进一步改变, 因此纳米材料已广泛地应用于结构材料、建筑行业、电子和信息技术行业、食品行业、医药业等领域^[2-3]。

近年来, 纳米材料在食品产业链中的应用取得了迅猛的发展。在食品加工过程中, 通过添加纳米材料可使食品的口味、质地和颜色均得到改善和提高, 同时还能有效地提高食品中营养成分的吸收率, 有益人们的健康^[4-5], 但人们对纳米材料直接添加在食品中的安全性仍心存疑虑, 大量研究表明, 纳米材料在食品中的添加对消费者的身体健康存在着潜在的危害, 在一定程度上, 其危害与纳米材料本身的尺寸大小、

收稿日期: 2017-09-09

作者简介: 张明月 (1976—), 女, 广东轻工职业技术学院讲师, 主要研究方向为无机功能材料的应用与开发。

形貌特征以及表面性质等有关^[6]。纳米材料主要通过纳米合成、纳米添加以及纳米改性等方式应用于食品包装中,改善食品包装材料的力学性能和阻隔性等,以满足各类食品包装的需求。添加纳米材料的食品包装能有效地降低食物中营养物质的氧化程度,保持包装食品的新鲜度,延长包装食品的保质期,同时也可降低食品中营养成分的流失,其应用性能明显优于传统食品包装材料^[7]。全球第二大市场研究咨询公司 Markets and Markets 发布了一份有关食品包装市场的报告,预测 2019 年全球食品包装市场将达到 3059 亿美元^[8]。

目前,各种类型的纳米复合材料作为功能性的添加剂已经在食品包装领域得到广泛应用,如纳米银、纳米氧化锌、纳米二氧化钛、纳米黏土、纳米分子筛、有机聚合物纤维素纳米晶须以及淀粉纳米晶体等的添加用来改变食品包装材料的韧性、阻隔性、抗菌性等。事实证明,纳米复合食品包装材料中的纳米粒子有向食品中迁移的趋势^[9],这样给食品包装材料的使用安全性带来了隐患。文中重点阐述几种常用的纳米材料在食品包装方面的应用,总结纳米材料的检测方法,并对其迁移风险和安全问题进行探讨和总结。

1 纳米材料在食品包装中的应用

1.1 纳米银

纳米银粒子是以纳米技术为基础而研发成的一种新型无机抗菌材料,与普通银离子和传统无机抗菌材料相比,纳米银粒子具有更稳定的物理、化学、生物学特性以及优异的抗菌效果。研究证明,纳米银通过光催化反应和接触反应实现抑菌功能,其性能与粒径有直接关系,其粒径越小,杀菌性能越强。极少的纳米银可产生强大的杀菌作用,可在数分钟内杀死数百种细菌。纳米银具有广谱杀菌、无任何耐药性的特点,是最新一代的天然抗菌剂。美国纳米银产量估计每年为 2.8~20 t,全球则为 250~312 t。随着现代科学技术的快速发展,纳米银系列保鲜和抗菌材料广泛应用于食品包装、医药、卫生和保健等领域。

在骨质餐饮用具的釉面中加入了具有抗菌功能的复合纳米银系抗菌剂,通过难溶银盐中银离子的缓慢释放,破坏病菌的生物结构和正常代谢,可防止餐具上细菌、霉菌的滋生和交叉感染,保持餐具的长效抗菌能力,其产品在家庭和饭店等公共场所具有广阔的应用前景。纳米银粒子在保鲜包装材料中的存在能加速果蔬催熟激素乙烯的氧化,从而提高食品或果蔬的保鲜效果。周玲等研究了新型 PE/Ag₂O 纳米包装袋的保鲜特性,并对其使用安全性进行了评价,发现 PE/Ag₂O 纳米包装袋的保鲜效果明显优于 PE 保鲜袋^[10]。王忠良等制备了载银壳聚糖涂布纸,考察不同包装条件对

樱桃番茄品质的影响,对比发现 Ag-壳聚糖涂布纸包装的樱桃、番茄贮藏 10 d 后质量损失率为 5.87%,可滴定酸含量下降 23.29%,维生素 C 含量下降 13.62%。Ag-壳聚糖涂布纸有利于减少营养物质的流失,延长果蔬的常温贮藏期^[11]。史君彦等以黄瓜为试材,研究纳米银保鲜膜包装的保鲜效果,结果表明纳米银保鲜膜包装可有效保持黄瓜的贮藏品质^[12]。冯晓燕等以液相还原法制备了壳聚糖-银纳米微粒(CS-AgNPs),并获得了具有抗菌性能的 CS-AgNPs 表面修饰木纤维。结果显示,表面修饰后的木纤维对实验菌种(耐甲氧西林金黄色葡萄球菌、革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌、蜡状芽孢杆菌以及革兰氏阴性菌大肠埃希氏菌)的抑菌率均在 99.0%以上。此外,在湿热环境下,CS-AgNPs 表面修饰木纤维板到第 8 天时仍没有霉菌长出^[13]。

1.2 纳米氧化钛

在包装材料中二氧化钛(TiO₂)常常被用作抗菌剂、增色剂、着色剂。TiO₂是一种宽带隙的光催化半导体,在 340~350 nm 的紫外光照射下产生强还原性电子和强氧化性空穴,空穴将纳米 TiO₂ 表面的水氧化为具有强氧化性的羟基自由基,破坏 TiO₂ 表面微生物的细胞壁和细胞膜,从而达到抑制微生物生长和繁殖的效果。陈建中等优选纳米 TiO₂ 壳聚糖中草药复方涂膜保鲜剂配方,制备出一种具有保水作用的复合膜,该复合膜能减少果实内部水分的蒸发,抑制气体交换,显著提高草莓的保鲜效果^[14]。曾丽萍等探讨了添加不同质量分数纳米 TiO₂ 的聚乳酸/TiO₂ 纳米复合膜对香菇保鲜效果的影响,结果表明,纳米 TiO₂ 的添加量与香菇的保鲜效果成正比,其中 TiO₂ 质量分数为 3%的聚乳酸/TiO₂ 纳米复合膜对香菇的保鲜效果最佳^[15]。

TiO₂ 也可以通过屏蔽紫外线的照射有效地阻止食品的自动氧化,防止食品的腐烂和营养价值的流失,提高综合贮藏品质,延长贮藏时间。袁志等研究了经纳米 TiO₂ 改性后的壳聚糖涂膜处理嫩姜的保鲜效果,结果显示其 CO₂ 透过率降低了 24%、O₂ 的透过率增强了 4 倍,室温贮藏 25 d 后,经纳米 TiO₂ 改性后的壳聚糖涂膜处理的嫩姜,其维生素 C 和姜辣素的含量比不涂膜的嫩姜分别提高了 23%和 26%^[16]。龙小艺等研究了纳米 TiO₂ 的抑菌性能,发现在贮藏期间,纳米 TiO₂ 对寄生于南丰蜜桔内的青霉菌、绿霉菌、大肠杆菌均产生抑制作用^[17]。刘达玉等将纳米 TiO₂ 按照一定比例加入聚乙烯薄膜中,制备出聚合物基纳米复合保鲜包装材料,研究发现其对杏鲍菇具有良好的贮藏保鲜效果^[18]。

1.3 纳米氧化锌

纳米氧化锌与氧化钛类似,也是一种可被波长小于 368 nm 的紫外光激发的宽带隙光催化半导体,

同时作为一种新型的无机材料,不仅具有廉价、无毒、良好的透明度和生物相容性的特点,还具有良好的抗菌性能,因而在食品包装材料等领域应用广泛^[19]。如聚氯乙烯-ZnO 纳米复合膜,ZnO 在紫外线照射下可将乙烯氧化成 H_2O 和 CO_2 ,减少丙二醛、多酚氧化酶和联苯三酚过氧化物酶的活性,延长了新鲜富士苹果的保质期。洪英等研究发现,在壳聚糖中加入纳米氧化锌的复合涂膜,其成膜后的力学、透气及抗菌性能等均得到进一步提高,对苹果的保鲜效果明显增强^[20]。陈缪等以新鲜大连甜樱桃为研究对象,考察 4℃ 条件下壳聚糖-纳米氧化锌复合涂膜对甜樱桃贮藏期生理及品质的影响,结果表明,用纳米氧化锌复合涂膜处理不仅降低了果实的腐烂率、质量损失率和呼吸强度,并减少了可溶性固形物、可滴定酸和维生素 C 含量的损失,抑制了过氧化物和超氧化物歧化酶的活性^[21]。

1.4 纳米氧化硅

纳米二氧化硅是目前应用比较广泛的无机非金属材料之一,具有多孔性、质量轻、化学性质稳定、比表面积大、耐高温、不燃烧且绝缘性好等优异的性能。纳米二氧化硅可与许多高分子聚合物树脂复合,提高其抗扩张、抗冲击、抗老化、阻隔性、耐水性等特性。另外纳米二氧化硅涂层涂覆于包装表面,可形成致密的纳米涂膜,通过硅氧键来调节膜内外 CO_2 和 O_2 的交换量,抑制果蔬呼吸强度,从而起到抑菌、保鲜的效果。尹月玲等采用添加纳米 SiO_2 对聚乙烯醇涂膜包装进行改性,考察贮藏过程中松花蛋的品质变化,试验结果表明纳米 SiO_2 改性聚乙烯醇复合涂膜材料能有效阻止松花蛋水分散失、抑制微生物生长繁殖,较好地保护松花蛋的色泽和风味^[22]。雷艳雄等采用纳米 SiO_2 对聚乙烯醇基复合涂膜包装材料进行改性,测定复合涂膜材料的成膜透湿率、吸水率、透光率、透气性以及抑菌效果,纳米 SiO_2 改性聚乙烯醇基复合膜的透湿率降低了 31.43%,吸水率降低了 35.34%, O_2 透过率和 CO_2 透过率分别降低了 17.91% 和 18.31%,具有较好的抑菌性,说明纳米 SiO_2 特殊的结构特性改善了 PVA 中羟基的状态而形成致密的网状结构,同时会增强 PVA 与硬脂酸、戊二醛分子间的交联而改变水分子和气体分子在膜中的渗透路径;纳米 SiO_2 改性显著提高了 PVA 基复合涂膜材料的阻隔性,尤其是阻湿阻水性等成膜包装效能特性,扩大了其湿度适应的范围,能明显改善其食品包装保鲜效果^[23]。张克宏制备了纳米 SiO_2 /聚丙烯复合保鲜薄膜并用于草莓保鲜,实验结果发现草莓贮藏到第 13 天时,质量损失率为 6.9%,腐烂指数为 19%,该复合保鲜薄膜的保鲜效果优良^[24]。此外,纳米 SiO_2 在聚合材料中的添加还可以很好地改善材料的力学

性能。林渊智等通过纳米 SiO_2 改性低熔点聚烯烃弹性体材料,与三元共聚聚丙烯共混,采用三层共挤流延法制备流延聚丙烯薄膜,结果发现聚烯烃/纳米 SiO_2 体系与三元共聚聚丙烯相容性好,具有明显的增韧效果,且挺度不会下降。该方法制备的高性能气调保鲜用薄膜解决了薄膜发黏的问题,提升了流延聚丙烯包装薄膜的整体性能^[25]。

1.5 纳米黏土

纳米蒙脱土和纳米高岭土均属于无机纳米黏土,是最具潜力的纳米尺度填料,且其生产成本低,将其填充在聚乙烯等高分子材料中可以提高复合材料的补强、阻隔、耐热等诸多性能,有利于高聚物纳米复合材料在食品包装中的应用。纳米黏土在食品包装的应用始于 20 世纪 90 年代,随即引发了研究者对聚合物/黏土纳米复合材料的广泛研究。刘桂超等研究了纳米蒙脱土对聚乙烯醇基纳米复合膜包装性能的影响,发现纳米蒙脱土的含量对聚乙烯醇的结晶形态和复合包装膜的性能均产生影响^[26]。李国喜等采用新型大分子表面处理剂对纳米高岭土进行表面处理,然后与聚乙烯熔融共混,制备纳米高岭土/聚乙烯复合材料食品包装膜。结果显示其食品包装膜的力学性能、热封性能、摩擦因数均优于聚乙烯膜,其中复合膜的水蒸气透过量降低 46.4%,氧气透过量降低 31.7%^[27]。

1.6 纳米分子筛

分子筛是一种具有特殊笼状结构、均一孔道结构、比表面积较大的多孔结晶硅铝酸盐材料。分子筛的突出特性是能够进行气体吸附和选择性透过,是非常适宜的气调包装添加剂,具有很好的保鲜效果,是广泛应用于食品、水果或蔬菜的包装材料。王雪莲等制得了以低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、H β 分子筛及硬脂酸为原料的新型聚乙烯复合膜,将其应用于樱桃的保鲜。其中 H β 分子筛的加入在很大程度上可以抑制樱桃的呼吸作用,延长保鲜期^[28]。许文才等考察自制分子筛改性低密度聚乙烯薄膜对乙烯气体的吸附情况,发现分子筛(硅铝质量比 26)/低密度聚乙烯共混薄膜对乙烯的吸附量较大,同时能显著延长香蕉的保鲜时间^[29]。Anca 等制备了含有 Ag-TiO $_2$ -分子筛纳米复合材料的活性纤维素基纸质材料(P-Ag-TiO $_2$ -Z)用于面包包装,测试了包装的阻隔性能、酵母和霉菌含量等性质,分子筛结构内的自由通道导致 P-Ag-TiO $_2$ -Z 对空气和高油脂的阻隔性较差,但能有效地保存面包中的营养化合物,在 20℃ 下面包的保鲜期从 4 d 延长至 10 d^[30]。

1.7 其他纳米材料

除了上述介绍的几类纳米材料外,还有纳米碳酸钙、纳米层状硅酸盐、纳米 α -Fe $_2O_3$ 、纳米石墨烯等。

徐庭巧等将纳米碳酸钙改性壳聚糖复合涂膜液应用于茄子保鲜,试验结果表明,纳米碳酸钙改性壳聚糖复合涂膜材料可延长茄子的保鲜期^[31]。李璨等用蜂蜡和纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 改性聚乙烯醇,复合涂膜材料在可见光下的抑菌性能和阻隔性能得到了明显提高^[32]。纳米石墨烯带是一种超薄、高透明、对气体有高效阻隔性的新型碳材料,不渗透的石墨烯均匀地分散在聚合物中可以明显提高聚合物的阻隔性能和力学性能^[33]。张思维等用异氰酸酯二异氰酸酯化学修饰氧化石墨烯纳米带,采用溶液成形法制备了功能氧化石墨烯纳米带/热塑性聚氨酯复合材料薄膜,研究发现仅添加质量分数为 3.0% 的功能氧化石墨烯纳米带时,热塑性聚氨酯薄膜的氧气透过率下降了 67%,这种具有优异阻隔性能的复合材料薄膜在食品包装和轻量气体存储容器方面有潜在的应用^[34]。

2 食品包装中纳米材料的检测及安全性评估

食品安全主要是指确保食品的消费对人们的健康没有直接或潜在的不良影响。目前,食品安全问题已经成为全球广泛关注的焦点。食品包装的主要目的是防止食品被微生物等污染,延长食品的货架寿命,因此食品包装材料本身的质量安全问题不容忽视。人们接触的纳米食品包装材料越来越多,但食品包装材料中的纳米材料与食品接触的过程中有可能通过吸收、溶解、扩散等发生迁移进入食品,因此食品包装中的纳米材料是否对人体存在危害,如何进行检测和安全性的评估等问题越来越受到人们的重点关注。

2.1 检测手段

2.1.1 成像显示技术

成像显示技术主要是分析纳米材料的几何形状、颗粒度及其分布、形貌微区的成分和物相结构等,如光学显微镜、原子力显微镜、透射电镜和扫描电镜等,其中,透射电镜和扫描电镜的分辨率可达到纳米级别,在纳米材料表征中的使用最为广泛。透射电镜可以在极高的放大倍数下直接观察纳米颗粒的形貌和结构,尤其是测量纳米颗粒大小,既直观又方便,因此是研究纳米材料最常用的检测设备之一。高分辨透射电镜可以直接观察原子象,获得晶胞排列的信息,确定晶胞中原子的位置。扫描电镜不仅仅可分析纳米颗粒的大小、形貌特征及其颗粒度的分布,还可以分析出特定形貌区域的元素组成和物相结构等。在实际分析检测过程中可将电子显微镜与能谱等分析设备联用,因此,对纳米材料进行成像分析的同时,也可以对纳米材料的元素成分、元素分布等进行全面分析。

2.1.2 色谱质谱技术

色谱技术是多分散体系中纳米颗粒分离的一种

常用方法,主要用于纳米材料和小分子的迁移实验研究。质谱技术是与光谱技术并列的一种谱学方法,将纳米颗粒转化为可运动的离子,通过对质荷比的分析而实现样品的定性和定量。其中电感耦合等离子体质谱法的应用较为普遍,具有检出限度低至万亿分之一、线性动态范围宽、干扰少,适合极低浓度元素的测定等优势,受到越来越多检测机构的青睐^[35]。对于食品包装材料而言,将色谱和质谱等各种分析设备联用,不仅可以实现食品包装材料迁移实验模拟液体、食品、水等样品中纳米材料的分离,还能对其中的纳米材料进行元素分析和定性定量分析,实现分离科学中的突破性进展。

2.1.3 光谱分析技术

纳米材料的物相结构和晶体结构对其性能有着极其重要的作用。由于物质原子内部的电子运动情况不同,其发射光的波长亦不同,因此,可以通过光谱分析来研究纳米颗粒的晶体结构和性质。X 射线衍射谱的分析主要用来测定各组分的结晶状态、晶相、晶体结构及各元素在晶体中的价态等,而 X 射线光电子能谱针对纳米材料元素成分及相对含量进行分析。X 射线吸收精细结构谱对吸收原子周围的元素种类和空间几何结构有着很高的灵敏度,可以研究复杂食品基质中任意元素周围的几何配位环境和电子结构,因此能反映出包装材料及食品中纳米添加剂元素化学形态的信息,及其在生产、贮存过程中可能的价态变化^[36]。

目前,食品包装材料中纳米颗粒的检测技术和表征方法仍需要不断完善和建立科学的研究体系,任何单一的分析仪器都不能完全准确地对纳米材料进行检测及量化分析,只能提供纳米材料的某些特征信息。由此,需要结合多种分析手段来确保表征结果的准确性,进而控制食品包装材料中纳米颗粒的种类、来源、含量,更直观地分析纳米颗粒在食品中的迁移现象和规律。相信在不久的将来,随着检测手段的不断发展和分析表征方法的建立,可为食品包装的纳米改性材料指明研究方向,为进一步评价食品包装材料中纳米材料的安全性提供实验研究依据和参考。

2.2 安全性评估

2.2.1 迁移研究

国外从 20 世纪 60 年代就开始了食品接触包装材料的迁移研究,并取得了很好的成果。为了确保食品包装材料中的化学添加剂或助剂迁移给人们健康带来的影响最小,欧盟在 90/128/EEC 中对直接接触食品包装材料的总迁移极限和特定迁移极限作了规定要求。要评价食品包装材料的安全性,需要根据食品包装材料中有害物质向食品体系中的迁移规律,提出适合我国食品消费特点的包装材料中污染物的安全

限值,从而达到对包装材料中有害物质进行安全性评价的目的。卢任杰等模拟不同迁移条件对聚酯类食品包装材料中二氧化钛的迁移影响,研究结果显示,食物的属性对迁移行为有显著影响,迁移量随温度的升高及时间的延长而增加,食品的酸性越强,二氧化钛的迁移量越大^[37]。2014年,Cushen等以纳米材料的质量分数为5%来制作了纳米银/聚乙烯复合食品包装和纳米铜/聚乙烯复合食品包装材料,在常温和低温条件下包装鸡胸肉来进行迁移实验,发现银的迁移量为3~5 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$,纳米铜的迁移量为24~49 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ^[38]。彭晓辉以纳米 TiO_2 食品接触用涂料为研究对象,研究了纳米 TiO_2 向食品模拟液中的迁移行为,结果表明添加到涂料中的纳米 TiO_2 会迁移至食品模拟液中,不同尺寸的纳米 TiO_2 在不同食品模拟液中的迁移量不同,迁移量随浸泡时间的延长和浸泡温度的升高而增大,迁移后纳米颗粒发生了明显的团聚现象^[39]。许多研究表明食品包装中的纳米材料有向食品迁移的趋势,对人类形成了一定的安全隐患。由此,欧盟于2008年11月16日在比利时首都布鲁塞尔召开的REACH当局第6次会议上正式将纳米粒子作为工业原料纳入监管范围,并提出如何监管纳米粒子的指导原则。

2.2.2 毒理学研究

2003年4月《科学》杂志首先提出开展纳米尺寸物质毒理学研究的必要性,2003年7月《自然》杂志也发表文章提出必须及时开展纳米材料的生物风险评价研究。同年美国环保局正式提出纳米材料对人类健康和环境的潜在影响。英国政府出于纳米技术对生物体安全和环境等方面潜在危害的担忧,在2009年3月正式发布《关于纳米材料与纳米技术对环境、人体健康与安全影响研究的完整或接近完整的回顾》调查报告。这是全球第1个综合各国关于纳米技术及各种纳米材料对人类健康与安全、环境影响问题上所开展的研究项目及进行的全面总结。近年来随着针对纳米材料的生物效应与毒理性的不断深入研究,目前已发展成纳米材料安全性研究的新型学科——纳米毒理学,该学科主要研究纳米尺度下的理化性质以及纳米特性对生命体系所产生的生物学效应,尤其是毒理学效应^[40—41]。

与传统毒理学相比,纳米毒理学具有其特殊性,对纳米材料进行安全性评价时,不能仅仅考虑剂量-效应关系,还需要着重研究纳米材料的尺寸效应和结构效应。纳米材料与生物系统界面之间的相互作用,即在“纳米-生物”界面中包含有纳米材料表面与生物成分表面之间的物理、化学作用的动态过程。纳米颗粒与蛋白质、生物膜、细胞、DNA和细胞器作用的界面反应,导致纳米颗粒的蛋白质包裹、膜包裹等,然后进入细胞并发生进一步的生物催化反应,从而可

能产生生物相容性或生物有害性的结果^[42—43]。纳米材料的定量结构活性关系(Nano-QSAR)是纳米毒理学领域的一种重要研究方法,在纳米材料安全性研究和风险评价中发挥重要作用。QSAR方法可解释纳米材料的毒性机理、评价纳米材料的环境风险,并为新材料的设计和改进行提供依据^[44—45]。

研究发现,纳米材料进入机体后可以转运到大脑和心脏等生命重要器官,可以引发对其他器官的毒性效应。针对纳米二氧化钛的生物毒性研究最多的是肺部毒性,Afaq等的研究证实超细二氧化钛(20 nm)颗粒可以引起肺组织间质化,并诱发炎症反应,使上皮组织渗透性增加^[46];Warheit等研究表明,纳米二氧化钛在24 h内可以引发瞬间炎症和细胞损伤效应^[47]。纳米二氧化钛可以引起循环系统的病理学改变,Nurkiewicz等发现大鼠气管24 h内滴入粒径为1 nm的二氧化钛0.1或0.25 mg以后,可引发剂量依赖性的血管内皮细胞损伤^[48]。此外,纳米二氧化钛对纤维细胞、巨噬细胞、角质细胞、上皮细胞、肝细胞、免疫细胞等产生细胞毒性和基因毒性,诱导细胞微核引起细胞凋亡、线粒体破坏、DNA损伤、淋巴细胞内线粒体脱氢酶活性降低等^[49]。纳米微粒可以通过动物的嗅觉神经扩散到脑组织,造成中枢神经系统发生病变。纳米氧化锌是金属毒性较强的一类纳米材料,关于纳米ZnO的毒性作用机制也存在多种看法,除活性氧自由基引起的氧化应激机制外, Zn^{2+} 的释放、表面静电作用等因素都可能参与其毒性作用过程。 Zn^{2+} 不仅可诱导心肌细胞内活性氧的产生,引起细胞氧化损伤,并且 Zn^{2+} 能抑制三羧酸循环中相关酶的活性,干扰线粒体的有氧呼吸,破坏线粒体功能^[50]。在食品行业中得到广泛应用的纳米银粒子,经食物摄取进入人体组织和器官中,当积累到一定浓度时,会对人体的组织器官产生一系列生物毒理学反应^[51]。纳米银粒子通过诱导细胞和细胞膜的变化,破坏细胞呼吸作用,干扰DNA和RNA的复制过程,在人类细胞系中也显示出细胞毒素性和遗传毒性^[52]。

纳米材料的毒性与其性质有关,其毒理学研究比较复杂,存在许多不确定因素,因此,应综合研究各种分析检测手段和技术探讨纳米材料毒性机制,为纳米食品毒理学安全性评价程序的建立提供科学信息,对食品安全监管部门进行相关风险评估策略以及风险管理法规文件的制定和完善提供科学依据,进而有助于纳米技术在食品工业的健康发展,保证人类食品健康和安

3 结语

目前开发应用的新型纳米食品包装材料主要有3种,分别是纳米抗菌性食品包装材料、纳米保鲜食品

包装材料和纳米高温阻隔性食品包装材料。纳米材料在食品包装中的应用进一步优化了食品包装材料的力学、热学和光学性能,在阻止微生物的生长,延长产品贮藏期、保质期等方面得到迅猛发展。在研究纳米材料的加入促使食品包装性能提升的同时,其安全性研究也应该受到重视,需要加强对食品接触用纳米材料的风险评估体系的研究,提升纳米粒子检测技术和分析手段,完善食品接触用纳米材料的性能评估体系。结合纳米粒子迁移研究数据的采集和分析,全面掌握纳米材料在食品包装领域的风险评估理论,为食品包装合理应用纳米材料提供理论条件和科学依据。

参考文献:

- [1] 杨龙平, 章建浩, 黄明明, 等. 纳米材料在食品包装中的应用及安全性评价[J]. 包装工程, 2015, 36(1): 19—23.
YANG Long-ping, ZHANG Jian-hao, HUANG Ming-ming, et al. Application and Safety Evaluation of Nanomaterial in Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(1): 19—23.
- [2] LANDSIEDEL R, MA-HOCK L, KROLL A, et al. Testing Metal-oxide Nanomaterials for Human Safety[J]. Advance Materials, 2010, 22: 2601—2627.
- [3] SOZER N, KOKINI J L. Nanotechnology and Its Implication in the Food Sector[J]. Trends in Biotechnology, 2009, 27(2): 82—89.
- [4] 韩伟, 于艳军, 李宁涛, 等. 纳米复合材料在食品包装中的应用及其安全评价[J]. 科学通报, 2011, 56(3): 198—209.
HAN Wei, YU Yan-jun, LI Ning-tao, et al. Application and Safety Assessment for Nano-composite Materials in Food Packaging[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(3): 198—209.
- [5] MORARU C I, PANCHAPAKESAN C P. Nanotechnology: A New Frontier in Food Science[J]. Food Technology, 2003, 57: 24—29.
- [6] ELSAESSER A, HOWARD C V. Toxicology of Nanoparticles[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2012, 64(2): 129—137.
- [7] 赵桐. 纳米材料在包装中的研究现状[J]. 今日印刷, 2016(11): 63—66.
ZHAO Tong. Research Status of Nano-materials in Packaging[J]. Print Today, 2016(11): 63—66.
- [8] MARKETS M. Analysis Report of Global Food Packaging Market. (2015-04-20)[2017-07-23]. <http://www.Keyin.cn/news/gngj/201504/22-1084170.shtml>.
- [9] PETER Š, QASIM C, DUSAN B. Migration of Engineered Nanoparticles from Polymer Packaging to Food-A Physicochemical View[J]. Journal of Food & Nutrition Research, 2008, 47: 105—113.
- [10] 周玲, 何贵萍, 阎梦紫, 等. PE/Ag₂O 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.
ZHOU Ling, HE Gui-ping, YAN Meng-ying, et al. Effects of PE/Ag₂O Nano-packaging Bags on the Quality of Apple Slices[J]. Food Science and Technology, 2010, 35(6): 56—59.
- [11] 王忠良, 袁亚东, 葛红岩, 等. 载银壳聚糖涂布纸对樱桃番茄保鲜包装效果的影响[J]. 保鲜包装, 2016(7): 30—34.
WANG Zhong-liang, YUAN Ya-dong, GE Hong-yan, et al. Fresh Preservation Effect of Silver-carried Chitosan Coated Paper on Cherry[J]. Fresh-Keeping Packaging, 2016(7): 30—34.
- [12] 史君彦, 高丽朴, 左进华, 等. 纳米银保鲜膜包装对黄瓜保鲜效果的影响[J]. 食品工业, 2017, 38(1): 109—112.
SHI Jun-yan, GAO Li-pu, ZUO Jin-hua, et al. Effect of Nano-Ag Film Packaging on Preservation of Cucumber[J]. Journal of Food Industry, 2017, 38(1): 109—112.
- [13] 冯晓燕, 郑坤, 陈莹, 等. 壳聚糖-银纳米微粒表面修饰木纤维的制备及抗菌性能研究[J]. 生物质化学工程, 2017, 51(1): 1—7.
FENG Xiao-yan, ZHENG Kun, CHEN Ying, et al. Preparation and Antibacterial Activity of Wood Fiber Modified with Chitosan-Ag Nanoparticles[J]. Biomass Chemical Engineering, 2017, 51(1): 1—7.
- [14] 陈建中, 葛水莲, 李丹花, 等. 纳米 TiO₂ 壳聚糖复方涂膜对草莓保鲜效果的研究[J]. 食品科技, 2016, 41(9): 65—70.
CHEN Jian-zhong, GE Shui-lian, LI Dan-hua, et al. Effects of Nano-TiO₂ Chitosan Composite Films on Preservation of Strawberry[J]. Food Science and Technology, 2016, 41(9): 65—70.
- [15] 曾丽萍, 樊爱萍, 杨桃花, 等. PLA/TiO₂ 纳米复合膜对香菇保鲜效果的研究[J]. 食品工业科技, 2017(16): 225—228.
ZENG Li-ping, FAN Ai-ping, YANG Tao-hua, et al. The Preservation Effect of Polylactic Acid Nano-TiO₂ Composite Film Packaging on Lentinus Edodes[J]. Science and Technology of Food Industry, 2017(16): 225—228.
- [16] 袁志, 王明力, 王丽娟, 等. 改性壳聚糖纳米 TiO₂ 复合保鲜膜透性的研究[J]. 中国农学通报, 2010, 26(11): 67—72.
YUAN Zhi, WANG Ming-li, WANG Li-juan, et al. Study on the Permeability of Modified Chitosan Nano TiO₂ Composite Preservation Film[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2010, 26(11): 67—72.
- [17] 龙小艺, 刘玉英, 余达欢, 等. 纳米 TiO₂ 对贮藏期南丰蜜桔抑菌性能研究[J]. 生物灾害科学, 2012, 35(1): 61—65.
LONG Xiao-yi, LIU Yu-ying, YU Da-huan, et al. Antibacterial Effect of Nano-scale TiO₂ on Parasitic Bacterium of Nanfeng Citrus in Storage Period[J]. Biological Disaster Science, 2012, 35(1): 61—65.

- [18] 刘达玉, 刘海强, 李翔, 等. 杏鲍菇冷链综合保鲜技术应用[J]. 保鲜与加工, 2017, 17(1): 122—125.
LIU Da-yu, LIU Hai-qiang, LI Xiang, et al. The Application of Mushroom Cold Chain Preservation Technology[J]. Storage and Process, 2017, 17(1): 122—125.
- [19] AKBAR A, ANAL A K. Zinc Oxide Nanoparticles Loaded Active Packaging, a Challenge Study Against Salmonella Typhimurium and Staphylococcus Aureus in Ready-to-eat Poultry Meat[J]. Food Control, 2014, 38: 88—95.
- [20] 洪英, 钟泽辉, 薛琼. 壳聚糖纳米氧化锌涂膜保鲜苹果的研究[J]. 包装工程, 2011, 32(7): 43—46.
HONG Ying, ZHONG Ze-hui, XUE Qiong. Study on Chitosan Zinc Oxide Coating for Apple Preservation[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(7): 43—46.
- [21] 陈缪, 余婷, 王允祥, 等. 壳聚糖-纳米氧化锌复合涂膜对甜樱桃采后生理和贮藏品质的影响[J]. 核农业科学, 2017, 31(9): 1767—1774.
CHEN Liu, YU Ting, WANG Yun-xiang, et al. Influence of Chitosan and Nano-zinc Oxide Compositing Coating on Postharvest Quality of Sweet Cherry Fruits During Cold Storage[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2017, 31(9): 1767—1774.
- [22] 尹月玲, 刘瑶, 章建浩, 等. 纳米 SiO₂ 复合涂膜材料包装松花蛋的保鲜效果[J]. 农业工程学报, 2012, 28(S): 281—287.
YIN Yue-ling, LIU Yao, ZHANG Jian-hao, et al. Effect of Composite Coating with Nano-silicon Dioxide on Fresh-keeping of Preserved Eggs[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(S): 281—287.
- [23] 雷艳雄, 尹月玲, 王佳媚, 等. 聚乙烯醇基涂膜材料纳米 SiO₂ 改性对其成膜包装效能特性的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(6): 232—237.
LEI Yan-xiong, YIN Yue-ling, WANG Jia-mei, et al. Effect of PVA-Based Coating Material Modified by Nano-SiO₂ on Properties of Film-forming Package[J]. Journal of Food Science, 2012, 33(6): 232—237.
- [24] 张克宏. 纳米 SiO₂/PP 复合保鲜膜的制备与性能研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(2): 104—108.
ZHANG Ke-hong. Study on Preparation and Properties of Nano SiO₂/PP Composite Fresh-keeping Film[J]. Plastic Industry, 2011, 39(2): 104—108.
- [25] 林渊智, 苏羽航, 刘向, 等. POE/纳米二氧化硅改性气调保鲜包装用 CPP 膜研制[J]. 包装工程, 2014, 35(9): 1—5.
LIN Yuan-zhi, SU Yu-hang, LIU Xiang, et al. Development of CPP Film Blended with POE and Nano-SiO₂ for Map[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(9): 1—5.
- [26] 刘桂超, 龙门, 宋野, 等. 纳米蒙脱土含量对聚乙烯醇基纳米复合膜包装性能的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(14): 216—222.
LIU Gui-chao, LONG Men, SONG Ye, et al. The Effect of Nanometer Montmorillonite Content on the Properties of Polyvinyl Alcohol Based Nano Composite Film Packaging[J]. Journal of Food Science, 2014, 35(14): 216—216.
- [27] 李国喜, 宋海南, 章于川, 等. 纳米高岭土/PE 的制备及其在食品包装膜中的应用[J]. 现代塑料加工应用, 2011, 23(4): 34—37.
LI Guo-xi, SONG Hai-nan, ZHANG Yu-chuan, et al. Preparation of Nano-kaolin/PE and Its Application to Food Packaging Film[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2011, 23(4): 34—37.
- [28] 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.
WANG Xue-lian, HUANG Zhen, ZHANG Jing, et al. Study on the Fresh-keeping Packaging of Cherries with Polyethylene Molecular Sieve Composite Membrane[J]. Food Science and Technology, 2010, 35(4): 44—47.
- [29] 许文才, 李东立, 史庆平, 等. 分子筛/LDPE 共混薄膜对香蕉的保鲜性能研究[J]. 农产品加工, 2011, 10(10): 30—32.
XU Wen-cai, LI Dong-li, SHI Qing-ping, et al. Preservation Performance of Banana with Molecular Sieve/LDPE Blend Film[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2011, 10(10): 30—32.
- [30] MIHALY-COZMUTA A, ANCA P, GRIGORE C, et al. Preparation and Characterization of Active Cellulose-based Papers Modified with TiO₂, Ag and Zeolite Nanocomposites for Bread Packaging Application[J]. Cellulose, 2017, 24(9): 3911—3928.
- [31] 徐庭巧, 罗白生, 徐晓铃, 等. 纳米碳酸钙改性壳聚糖涂膜对鲜切茄子生理生化指标的影响[J]. 食品科学, 2009, 30(4): 235—238.
XU Ting-qiao, LUO Bai-sheng, XU Xiao-ling, et al. Effects of Chitosan Modified by Nano Calcium Carbonate on Physiological and Biochemical Indexes of Eggplant[J]. Journal of Food Science, 2009, 30(4): 235—238.
- [32] 李臻, 王佳媚, 龙门, 等. 纳米 α -Fe₂O₃ 改性聚乙烯醇基蜂蜡复合涂膜材料工艺优化[J]. 农业工程学报, 2014, 30(3): 243—250.
LI Can, WANG Jia-mei, LONG Men, et al. Technology Optimization of Nano-sized α -Fe₂O₃ and Beeswax Modified Polyvinyl Alcohol Based Composite Packaging Material[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(3): 243—250.
- [33] PEEBLE E D, BRAKE J, GILDERSLEEVE R P. Effects of Eggshell Cuticle Removal and Incubation Humidity on Embryonic Development and Hatchability of Broilers[J]. Poultry Science, 1987, 66(5): 834—840.
- [34] 张思维, 赵文誉, 李伟长, 等. 功能氧化石墨烯纳米带/热塑性聚氨酯复合材料薄膜的制备及阻隔性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(1): 151—157.
ZHANG Si-wei, ZHAO Wen-yu, LI Wei-chang, et al. Preparation and Barrier Properties of Functionalized

- Graphene Oxide Nanoribbons/Thermoplastic Polyurethane Composite Film[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2016, 32(1): 151—157.
- [35] 宋欢, 王天娇, 李波, 等. 纸质食品包装材料中化学物质分析检测技术研究进展[J]. *食品科学*, 2009, 30(17): 339—344.
- SONG Huan, WANG Tian-jiao, LI Bo, et al. Research Progress of Detection Technology of Chemicals in Food Packaging Paper Materials[J]. *Journal of Food Science*, 2009, 30(17): 339—344.
- [36] 商明慧, 陈强, 陈春英. 包装材料及食品中纳米材料的检测与表征技术[J]. *生态毒理学报*, 2013, 8(6): 824—838.
- SHANG Ming-hui, CHEN Qiang, CHEN Chun-ying. Characterization and Analysis of Nanomaterials in Packaging and Food[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2013, 8(6): 824—838.
- [37] 卢仁杰, 刘燕娜. 聚酯类食品包装材料中二氧化钛在食品模拟物中的迁移规律[J]. *化学分析计量*, 2014, 23(1): 35—38.
- LU Ren-jie, LIU Yan-na. Migration Rule of Titanium Dioxide in Polyester Plastic Food Packing Materials to Food Simulants[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2014, 23(1): 35—38.
- [38] CUSHEN M, KERRY J, MORRIS M, et al. Evaluation and Simulation of Silver and Copper Nanoparticle Migration from Polyethylene Nanocomposites to Food and an Associated Exposure Assessment[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(6): 1403—1411.
- [39] 彭晓辉, 刘代成, 陈淑祥, 等. 食品接触用涂料中纳米二氧化钛向食品模拟液中的迁移研究[J]. *山东师范大学学报(自然科学版)*, 2012(4): 124—127.
- PENG Xiao-hui, LIU Dai-cheng, CHEN Shu-xiang, et al. Study on the Migration of Nano Titanium Dioxide into Food Simulants for Food Contact Coatings[J]. *Journal of Shandong Normal University (Natural Science Edition)*, 2012(4): 124—127.
- [40] OBERDORSTER G, OBERDORSTER E, OBERDORSTER J. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2005, 113(7): 823—839.
- [41] 张阳, 朱琳, 王璐璐. Nano-QSAR: 纳米毒理学领域的新方法[J]. *生态毒理学报*, 2013, 8(4): 487—493.
- ZHANG Yang, ZHU Lin, WANG Lu-lu. Nano-QSAR: An Emerging Approach in Nanotoxicology[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2013, 8(4): 487—493.
- [42] NEL A, MADLER L, VELEGOL D, et al. Understanding Bio-physicochemical Interactions at the Nano-bio Interface[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(7): 543.
- [43] SAMET J, DOMINICI F, CURRIERO F, et al. Fine Particulate Air Pollution and Mortality in 20 US Cities[J]. *New England Journal of Medicine*, 2001, 344(16): 1253—1257.
- [44] LIU J, HOPFINGER A. Identification of Possible Sources of Nanotoxicity from Carbon Nanotubes Inserted into Membrane Bilayers Using Membrane Interaction Quantitative Structure-activity Relationship Analysis[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2008, 21(2): 459—466.
- [45] YANG Y, LIN T, WENG X, et al. Data Flow Modeling Data Mining and QSAR in High-throughput Discovery of Functional Nano-materials[J]. *Computers and Chemical Engineering*, 2011, 35(4): 671—678.
- [46] AFAQ F, ABIDI P, MATIN R, et al. Cytotoxicity Pm-oxidant Effects and Antioxidant Depletion in Rat Lung Alveolar Macrophages Exposed to Ultrafine Titanium Dioxide[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 1998, 18(5): 307—312.
- [47] WARHEIT D, WEBB T, SAYES C, et al. Pulmonary Instillation Studies with Nanoscale TiO₂ Rods and Dots in Rats: Toxicity is not Dependent upon Particle Size and Surface Area[J]. *Toxicological Sciences*, 2006, 91(1): 227—236.
- [48] NURKIEWICZ T, PORTER D, BARGER M, et al. Systemic Microvascular Dysfunction and Inflammation after Pulmonary Particulate Matter Exposure[J]. *Environ Health Prospect*, 2006, 114(3): 412—419.
- [49] 王燕, 康现江, 穆淑梅. 纳米二氧化钛的毒理学研究进展[J]. *中国药理学与毒理学杂志*, 2008, 22(1): 77—80.
- WANG Yan, KANG Xian-jiang, MU Shu-mei. Nanometer Titanium Dioxide and Its Toxicology Progress[J]. *Chinese Journal of Pharmacology and Toxicology*, 2008, 22(1): 77—80.
- [50] 杨霞, 江米足. 纳米氧化锌的毒性作用及机制研究进展[J]. *浙江大学学报(医学版)*, 2014(2): 218—226.
- YANG Xia, JIANG Mi-zu. Research Progress on Biological Toxicity of Zinc Oxide Nanoparticle and its Mechanism[J]. *Zhejiang University (Medical Sciences Edition)*, 2014(2): 218—226.
- [51] 王莉娟, 丁文军. 纳米毒理研究进展[J]. *中国药理学与毒理学*, 2007, 21(1): 77—80.
- WANG Li-juan, DING Wen-jun. Nanometer Toxicology Progress[J]. *Chinese Journal of Pharmacology and Toxicology*, 2007, 21(1): 77—80.
- [52] WASOWICZ W. Evaluation of Biological Effects of Nanomaterials. Part I. Cyto and Genotoxicity of Nano-silver Composites Applied in Textile Technologies[J]. *International Journal of Occupational Medicine Environmental Health*, 2011, 24(4): 348—358.