

开发与应用

纳米复合材料在食品包装中的应用及研究现状

何依谣¹ 张 萍^{2*} 高 德²

(1.浙江大学生物系统工程与食品科学学院,杭州 310058;

2.浙江大学宁波理工学院包装工程研究所,宁波 315100)

摘 要 随着纳米技术快速发展,纳米包装材料已广泛应用于食品包装领域。综述了高阻隔型、抗菌型和保鲜型纳米复合材料在食品包装方面的研究现状,并对其生物安全性进行了分析评价。

关键词 纳米复合材料,食品包装,活性包装,安全评价

Application and progress of nanocomposite material in food packaging

He Yiyao¹ Zhang Ping² Gao De²

(1.School of Biosystems Engineering and Food Science,Zhejiang University, Hangzhou 310058;

2.Ningbo Institute of Technology,Zhejiang University,Ningbo 315100)

Abstract With the rapid development of nanotechnology, nano-packaging materials have been extensively applied in the field of food packaging. The research progress of nanocomposite materials with high barrier property, antimicrobial property and preservation performance, and their application situation in food packaging were introduced. The biological security of nanocomposite packaging materials were also analyzed and evaluated.

Key words nanocomposite material, food packaging, active packaging, safety assessment

食品包装是食品工业的重要组成部分,具有保障食品质量安全、维持食品品质稳定、提高食品商业价值以及方便贮运销售的作用^[1]。纵观整个食品包装行业,包装材料始终是研究的核心问题。近年来,随着消费者对食品安全的重视及食品新鲜度要求的逐步提升,食品包装也向着多重功能化方向发展。除基本的保护作用外,包装材料还必须具备适当的阻隔性、足够的机械强度、良好的耐热性及化学稳定性等。

纳米技术被誉为 21 世纪三大尖端技术之一,将其融入包装材料无疑是包装行业的热门事件。纳米包装材料是指运用纳米技术,将分散相尺寸 $\leq 100\text{nm}$ 的纳米颗粒与其他包装材料通过纳米合成、添加、改性等手段加工成具备纳米结构、纳米尺度和特殊功能的新型包装材料。由于其力学性能、可塑性和功能性较普通包装均表现出明显优越性,因此,纳米复合材料已促使传统包装行业产生巨大变革,

在整个纳米技术的应用中也处于领先地位^[1-3]。

在食品包装领域,国内外研究较多的是将纳米粒子(NPs)分散于高聚物中形成复合材料——聚合物基纳米复合材料(PNMC)。常用的聚合物包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)等,而纳米填料大致可分为两类:一类是层状硅酸盐纳米填料,包括蒙脱土、高岭土、滑石粉等;另一类是无机刚性粒子,主要有 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 等^[4]。目前,已有多种纳米复合材料在食品工业中实现了规模化生产和应用,如 PET/纳米蒙脱土类、PE/纳米 Ag/纳米 TiO_2 类等。笔者综述了常见纳米复合材料在食品包装领域的应用及发展现状,并对纳米包装材料中纳米粒子的迁移及安全性作了简要评估。

1 纳米复合材料在食品包装中的应用

1.1 纳米高阻隔包装

作者简介:何依谣(1993-),女,硕士研究生,主要从事 PLA/NCC 复合材料研究。

联系人:张萍(1979-),女,副教授,主要从事生物基聚合物、功能性包装材料的制备及改性研究。

由于纳米粒子通常具有很高的比表面积,因此仅需很小的添加量(约 5%,w/w)即可与聚合物形成较强的界面相互作用,从而显著提高原材料的机械性能、阻隔性及热稳定性等^[5]。关于将纳米粒子作为增强剂加入高聚物的报道屡见不鲜,但近期研究主要针对来源广、低成本、易加工的纳米黏土,且以蒙脱土(MMT)为主^[6]。MMT 是一种层状硅酸盐黏土,片层间吸附有大量水合的金属阳离子(Na^+ 、 K^+ 等),可与长链烷基铵盐或季铵盐阳离子发生离子交换,从而得到疏水性有机改性 MMT^[7-8]。改性后的 MMT 片层结构被剥离且平行于复合薄膜方向,能有效延长流体的穿越路径,降低其渗透率,因而具有高阻隔性。Zehetmeyer 等^[9]通过熔融插层法获得的 PP/MMT 纳米复合材料表现出优异的抗冲击性及氧气阻隔能力。Liu 等^[10]借助离子交换及吸附作用使 MMT 层间距增加了 2.0nm,与聚乳酸(PLA)熔融共混制得的纳米复合材料在储能模量、热稳定性及阻燃性方面均有显著提高。Jaymand 等^[11]先用一种新型阳离子表面活性剂对 MMT 进行改性处理后,利用原位插层聚合制备 PS/MMT 纳米复合材料,与纯 PS 相比具有更高的热稳定性。

除 MMT 外,其它纳米填料也被证实具有增强聚合物性能的作用,如多壁碳纳米管、纳米纤维素、纳米 SiO_2 纳米、纳米 ZnO 等^[5,12]。这类纳米粒子表面含有大量羟基,极性高,易团聚,故在复合前常采用硅烷偶联剂表面处理或表面接枝等方法来提高其在聚合物基质中的分散度^[13]。Fortunati 等^[14]发现表面改性的纤维素纳米微晶能使 PLA 纳米复合材料的抗拉强度增大 83%。Ortenzi 等^[15]用氨基硅烷及环氧硅烷改性 SiO_2 纳米粒子,与 L-乳酸发生原位聚合反应制得 PLA/ SiO_2 纳米复合薄膜,改性后的纳米 SiO_2 能明显提高复合材料的结晶度,同时使薄膜的透氧率大幅降低。Nafchi 等^[16]研究发现,添加低质量浓度 ZnO 纳米棒(约 2%)可显著增强淀粉、明胶基纳米复合薄膜的紫外屏蔽性、力学性能及热封性,同时又可降低材料的透氧率及吸水性。

1.2 纳米活性包装

活性包装(Active Packaging)是指通过混入特定活性成分吸收食品包装中的氧气、异味、多余水分或主动向包装食品及包装内环境释放二氧化碳、抗菌剂等,从而改变食品保存条件而延长货架期或改善食品安全与感官品质的包装技术^[17-18]。近年来,研究最多的纳米活性包装材料是抗菌型及保鲜型纳

米包装。

1.2.1 抗菌包装

目前,在食品领域应用较广的抗菌包装是在聚烯烃材料中加入或在表层涂覆金属、金属氧化物等无机纳米抗菌剂,利用金属离子作用或光催化作用使食品表面的菌体变性失活,从而达到抑菌或杀菌效果,防止食品腐败变质^[4]。

众所周知,金属银具有广谱杀菌性、良好的热稳定性及低挥发性,因此银系抗菌剂始终是研究最多的无机抗菌剂。银纳米粒子(AgNPs)尺寸介于原子簇和宏观微粒之间,较高的比表面积使其能更好粘附于菌体表面,从而表现更强力的抑菌活性^[19]。Moura 等^[20]将 AgNPs 与羟丙甲纤维素(HPMC)共混制成的纳米复合薄膜对食品致病微生物的生长有明显抑制作用,且 AgNPs 粒径越小作用越强。Kanmani 等^[21]研究证明,明胶/ AgNPs 活性纳米复合薄膜对大肠杆菌等 5 种常见食源性病原菌均有强烈的抑菌作用,尤其针对革兰氏阴性菌效果更佳。

TiO_2 、 ZnO 、 MgO 等金属氧化物纳米粒子具有良好的紫外屏蔽性及光催化功能,相比于传统 Ag 粒子,其抗菌能力更强,复合材料制备成本更低,且安全无毒,因此也是食品抗菌包装的研究热点。Xing 等^[22]制备了 PE/TiO_2 纳米复合薄膜以探究其抗菌活性,结果显示,PE 复合薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制性明显增强,经紫外照射 1h 后,其抗菌能力分别提高了 89.3% 和 95.2%。Li 等^[23]对表面涂覆 ZnO 纳米涂层的 PVC 薄膜进行抑菌能力测试,也得出“紫外照射可提高纳米复合材料抗菌性”的结论。Sanuja 等^[24]研究了壳聚糖/ MgO /丁香油纳米活性材料,发现该复合薄膜不仅力学性能良好,抗菌性能也非常优异。

1.2.2 保鲜包装

新鲜果蔬采摘后,由代谢作用产生的乙烯达一定浓度时,会加速果蔬腐烂,不利于长期保存。纳米保鲜包装材料中的特定纳米粒子可促进乙烯氧化分解,同时控制果蔬呼吸强度,从而延长其货架期。Zhou 等^[25]研究了 $\text{PE}/\text{Ag}_2\text{O}$ 纳米包装袋对红富士苹果品质的影响,结果表明,纳米包装袋中的苹果切块失重率低,表面褐变缓慢,感官品质良好,保鲜效果优于普通 PE 保鲜袋,且安全稳定性高。Yang 等^[26]制备 $\text{PE}/\text{Ag}/\text{高岭土}/\text{TiO}_2$ 纳米食品包装材料以评估其对草莓的保鲜效果,实验发现,在 4℃ 低温贮藏 12d 后,纳米材料可显著降低草莓的腐败速率,使草莓的营养成分和感官品质得以较大程度的保

留。Luo 等^[27]将鲜切山药置于纳米 CaCO_3 -低密度聚乙烯(LDPE)复合薄膜包装袋中,并于 10°C 条件下储存,发现纳米复合薄膜集抑菌、气调和延缓褐变特性于一体,使鲜切山药的保鲜期延长 2d。

除果蔬保鲜外,纳米粒子独特的抗菌性、光催化性和高阻隔性也赋予复合材料贮存其他食品的能力。Anca 等^[28]将负载纳米 TiO_2 的 PE 复合膜对 3 种乳制品进行保鲜性能测试,研究表明,纳米包装中乳制品的可滴定酸和脂肪含量明显下降,而感官特性较新鲜产品无显著变化。该科研团队^[29]还分别探究了含有 Ag/TiO_2 - SiO_2 、 $\text{Ag}/\text{N-TiO}_2$ 及 Au/TiO_2 的纳米纸质包装对白面包在储藏期间微生物和化学性质的影响,发现纳米 Ag 改良包装纸的保水性显著优于普通纸质包装,能有效控制白面包的酸度及酵母菌/霉菌生长,使货架期延长 2d。

2 纳米复合食品包装材料的安全性评价

2.1 迁移研究

虽然纳米复合材料弥补了传统包装材料的性能缺陷,但作为与食品直接接触的物质,其安全性绝不容忽视。对消费者而言,纳米复合材料主要的安全隐患来源于纳米颗粒向食物的迁移问题。Cushen 等^[30]用 ICP-MS 对 PE 纳米复合材料上负载的纳米 Ag 和纳米 Cu 在无骨鸡胸肉中的迁移性进行了测试,结果显示两种纳米粒子均有迁出,且纳米 Cu 的迁移量更高。Farhoodi 等^[31]研究了 PET 复合包装瓶中纳米黏土 Cloisite 20A 的迁移行为,以 3% (w/v)乙酸作为食品模拟物,发现 Al 和 Si 的迁移量与浸泡温度和时间呈正比,在 25°C 和 45°C 条件下储存 90d,乙酸中两种元素质量浓度分别增加了 180%和 58%。Huang 等^[32]选取 AgNPs/LDPE 食品保鲜袋为样品,利用 AAS 技术探究发现,Ag 纳米粒子能迁移到各类食品模拟液中,尤以油性食品模拟液的迁移量最大;迁移出的 Ag 会继续保持纳米形态。

截至目前,有关纳米材料中纳米粒子的迁移行为所带来的安全风险研究较为匮乏,主要原因在于纳米颗粒在包装材料中的尺寸分布和体态形貌难以表征,且迁移量的测定方法也比较单一,因此,对更多纳米粒子在真实食品中迁移现象的研究有待深入开展。

2.2 健康危害

纳米颗粒向包装食品的迁移引发了人类对纳米复合材料潜在毒性的质疑与担忧。纳米粒子粒径

小、比表面积大,具有极强的吸附性和扩散性,一旦进入生物体环境,必然会与溶解在体液中的多种生物大分子接触并发生相互作用,进而影响机体器官的正常功能^[5]。纳米粒子对生物体的毒性一般表现为两类效应:一类是纳米粒子通过刺激体内生成大量的活性氧(ROS)表现其毒性,通常不依赖于纳米颗粒的组成;另一类则是与纳米粒子成分直接相关,某些金属或金属氧化物纳米粒子与生物体内的脂质、蛋白质结合会导致其功能受损,而某些纳米颗粒却会直接或间接地表现出基因毒性^[33]。纳米材料的生物安全性可采用体外细胞毒性实验和体内经口毒性实验手段进行评价^[34]。Li 等^[35]通过实验发现,纳米粒子易穿透生物体组织,其分散度越高,在细胞中诱导产生的 ROS 越多,由此产生的氧化应激反应就越强烈,最终会引发体内部分器官出现炎症。Wang 等^[36]对纳米 TiO_2 颗粒进行了毒理性评价,将成年大鼠分别予以大剂量(5g/kg)灌胃 25nm 和 80nm 粒径的 TiO_2 粒子,两周后,实验大鼠的肝脏、肾脏、肺部和心肌均表现出不同程度的损伤。

现在,世界各国学者对于纳米粒子是否安全尚无定论,其对机体产生毒性的具体作用机制也处于初步探究阶段,所以,今后对于纳米复合材料的生物安全性评价需要投入大量的研究工作。

3 展望

纳米技术与传统包装材料的结合开创了高技术、优性能、多功能的食品包装新时代,不断涌现的新型纳米复合包装使食品品质得以大幅提升,对食品工业的发展也起到了极大的推动作用。但是,我们在享受纳米技术带来诸多便利的同时,更应清楚地意识到,纳米材料的安全性至今仍未证实。因此,在纳米复合包装材料实现普遍应用之前,纳米粒子在真实食物中的迁移规律及其生物毒性评价应是未来研究的重点。

参考文献

- [1] 赵娜,程茜,徐晓云,等.食品轻质包装材料的发展现状与前景[J].食品工业科技,2014,35(1):363-366.
- [2] Mihindukulasuriya S D F, Lim L T. Nanotechnology development in food packaging: a review[J]. Trends Food Sci Tech, 2014, 40(2): 149-167.
- [3] 郭筱兵,丁利,李节,等.纳米包装材料及其安全性评价研究进展[J].食品与机械,2013,29(5):249-251.
- [4] 孙新,黄俊彦,吴双岭,等.纳米复合包装材料的研究与应用进展[J].塑料科技,2012,40(12):100-103.
- [5] Farhoodi M. Nanocomposite materials for food packaging ap-

- plications; characterization and safety evaluation[J]. Food Eng Rev, 2016, 8(1): 35-51.
- [6] Ranjan S, Dasgupta N, Chakraborty A R, et al. Nanoscience and nanotechnologies in food industries: opportunities and research trends[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2014, 16(6): 2025-2030.
- [7] 李荣, 李兴建, 孙道兴. 纳米蒙脱土有机改性及其在水性聚氨酯中的应用[J]. 现代涂料与涂装, 2011, 14(9): 4-15.
- [8] 樊国栋, 刘荣利. 聚乳酸/无机纳米粒子复合材料研究进展[J]. 科技导报, 2013, 31(26): 68-73.
- [9] Zehetmeyer G, Soares R M D, Brandelli A, et al. Evaluation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites as food packaging material[J]. Polym Bull, 2012, 68(8): 2199-2217.
- [10] Liu J J, Zhou K Q, Wen P Y, et al. The influence of multiple modified MMT on the thermal and fire behavior of poly (lactic acid) nanocomposites[J]. Polym Advan Technol, 2015, 26(6): 626-634.
- [11] Jaymand M. Surface modification of montmorillonite with novel modifier and preparation of polystyrene/montmorillonite nanocomposite by in situ radical polymerization[J]. J Polym Res, 2011, 18(5): 957-963.
- [12] Silvestre C, Duraccio D, Cimmino S. Food packaging based on polymer nanomaterials[J]. Prog Polym Sci, 2011, 36(12): 1766-1782.
- [13] Kango S, Kalia S, Celli A, et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites—A review[J]. Prog Polym Sci, 2013, 38(8): 1232-1261.
- [14] Fortunati E, Armentano I, Zhou Q, et al. Multifunctional bio-nanocomposite films of poly (lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles [J]. Carbohydr Polym, 2012, 87(2): 1596-1605.
- [15] Ortenzi M A, Basilissi L, Farina H, et al. Evaluation of crystallinity and gas barrier properties of films obtained from PLA nanocomposites synthesized via “in situ” polymerization of L-lactide with silane-modified nanosilica and montmorillonite [J]. Eur Polym J, 2015, 66: 478-491.
- [16] Nafchi A M, Nassiri R, Sheibani S, et al. Preparation and characterization of bionanocomposite films filled with nanorod-rich zinc oxide[J]. Carbohydr Polym, 2013, 96(1): 233-239.
- [17] 李毕忠, 李泽国, 阳文, 等. 食品活性包装用抗菌材料技术进展[J]. 中国塑料, 2012, 26(3): 10-16.
- [18] 姜尚洁, 黄俊彦. 现代食品包装新技术——活性包装[J]. 包装工程, 2015, 36(21): 150-154.
- [19] Shafrina A H, Malco C C R, Tandra G, et al. Application of silver nanodots for potential use in antimicrobial packaging applications[J]. Innov Food Sci Emerg, 2015, 27: 136-143.
- [20] Moura M R D, Mattoso L H C, Zucolotto V. Development of cellulose-based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging[J]. J Food Eng, 2012, 109(3): 520-524.
- [21] Kanmani P, Rhim J W. Physicochemical properties of gelatin/silver nanoparticle antimicrobial composite films [J]. Food Chem, 2014, 148(2): 162-169.
- [22] Xing Y G, Li X H, Zhang L, et al. Effect of TiO₂ nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film[J]. Prog Org Coat, 2012, 73(2): 219-224.
- [23] Li X H, Xing Y G, Li W L, et al. Antibacterial and physical properties of poly(vinyl chloride)-based film coated with ZnO nanoparticles[J]. Food Sci Technol Int, 2010, 16(3): 225-228.
- [24] Sanuja S, Agalya A, Umopathy M J. Studies on magnesium oxide reinforced chitosan bionano-composite incorporated with clove oil for active food packaging application[J]. Int J Polym Mater, 2014, 63(14): 733-740.
- [25] Zhou L, Lv S N, He G P, et al. Effect of PE/Ag₂O nano-packaging on the quality of apple slices[J]. J Food Quality, 2011, 34(3): 171-176.
- [26] Yang F M, Li H M, Li F, et al. Effect of nano-packing on preservation quality of fresh strawberry (*Fragaria ananassa* Duch. cv Fengxiang) during storage at 4°C [J]. J Food Sci, 2010, 75(3): 236-240.
- [27] Luo Z S, Wang Y S, Jiang L, et al. Effect of nano-CaCO₃-LDPE packaging on quality and browning of fresh-cut yam [J]. LWT-Food Sci Technol, 2015, 60(2): 1155-1161.
- [28] Anca P, Camelia N, Anca M C, et al. Chemical and sensory changes of different dairy products during storage in packages containing nanocrystallised TiO₂ [J]. Int J Food Sci Tech, 2012, 47(7): 1448-1456.
- [29] Anca P, Leonard M C, Anca M C, et al. Changes in the microbiological and chemical characteristics of white bread during storage in paper packages modified with Ag/TiO₂-SiO₂, Ag/N-TiO₂ or Au/TiO₂ [J]. Food Chem, 2016, 197: 790-798.
- [30] 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]. J Agr Food Chem, 2014, 62(6): 1403-1411.
- [31] Farhoodi M, Mousavi S M, Sotudeh-Gharebagh R, et al. Migration of aluminum and silicon from PET/clay nanocomposite bottles into acidic food simulant[J]. Packag Technol Sci, 2014, 27(2): 161-168.
- [32] Huang Y M, Chen S X, Bing X, et al. Nanosilver migrated into food-simulating solutions from commercially available food fresh containers[J]. Packag Technol Sci, 2011, 24(5): 291-297.
- [33] 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, 56.
- [34] 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.
- [35] Li N, Sioutas C, Cho A, et al. Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage[J]. Environ Health Persp, 2003, 111(4): 455-460.
- [36] Wang J X, Zhou G Q, Chen C Y, et al. Acute toxicity and bio-distribution of different sized titanium dioxide particles in mice after oral administration[J]. Toxicol Lett, 2008, 168(2): 176-185.