

纳米 ZnO 复合食品抗菌包装膜研究进展

匡衡峰^{1,2}, 胡长鹰¹, 刘芳¹, 曾少甫¹, 史迎春^{1,2}

(1. 暨南大学, 广州 510632; 2. 广东省普通高校产品包装与物流重点实验室, 珠海 519070)

摘要: **目的** 介绍纳米氧化锌在食品抗菌包装膜中的研究现状。**方法** 总结纳米氧化锌在包装膜材中的应用, 并指出当前研究的不足和未来研究趋势。**结论** 纳米 ZnO 的粒径、形貌、分散性、活化程度、添加量等对其在不同包装基材系统中的抗菌效果有很大的影响。纳米 ZnO 在不同包装基材中的迁移研究还不完善, 需要进一步研究其迁移机理, 预测其迁移模型。单一添加纳米 ZnO 的研究较多, 纳米 ZnO 与具有其他功能物质复合使用的研究较少, 而复合使用是未来纳米 ZnO 复合抗菌包装研究领域的重点。

关键词: 纳米 ZnO; 食品抗菌包装膜; 包装系统; 迁移

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)11-0016-08

Research Progress of Nano Zinc Oxide in Food Antimicrobial Composite Packaging Film

KUANG Heng-feng^{1,2}, HU Chang-ying¹, LIU Fang¹, ZENG Shao-fu¹, SHI Ying-chun^{1,2}

(1. Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Key Laboratory of Product Packaging and Logistics of Guangdong Higher Education Institutes, Zhuhai 519070, China)

ABSTRACT: This paper introduced the research status of nano zinc oxide used in the food antimicrobial composite packaging film. This paper summed up its development status, pointed out the research insufficiency and predicted the research trend in the future. Nano zinc oxide, as one of the important inorganic nano-sized metal antimicrobial agents, has been used in food antimicrobial composite packaging. Recent researches have found that the size, morphology, disperse uniformity, activation degree and concentration of nano zinc oxide have great influence on its antibacterial effect in different packaging systems. This paper summarized the recent researches on nano zinc oxide used in food packaging film, and pointed out that the study of ZnO migration in packaging film is incomplete, and more researches on the migration mechanism and the transport model are needed to predict the migration model. Researches on the combination use of two or more various functional agents are few and the application of composite agents will be the research focus in the future.

KEY WORDS: nano zinc oxide; food antimicrobial packaging film; packaging system; migration

食品因其成分的复杂性对储藏提出了不少的挑战。食品包装的作用主要在于维持相对稳定的食品接触环境, 延缓食品的腐败变质, 保持食品的风味, 进而延长食品货架期。通过包装的阻隔性和有效的杀菌程序能够将食品中微生物总数长时间控制在较低值, 这个时间是设定食品货架期的重要参考依据^[1]。

抗菌包装技术是一种在满足传统包装工艺要求的前提下, 通过在包装材料内部或者表面添加抗菌剂, 有效阻拦腐败菌和致病菌侵染的基础上, 进一步与所包装产品表面直接或者经过空间介质间接反应, 有效地减少、抑制、延迟食品表面微生物的生长繁殖, 防止二次污染, 使被包装食物得以较长时间保存、延

收稿日期: 2015-04-29

基金项目: 国家自然科学基金(21277061); 国家质检总局科技项目(2014IK078)

作者简介: 匡衡峰(1990—), 男, 湖南娄底人, 暨南大学硕士生, 主攻食品药品包装。

通讯作者: 胡长鹰(1968—), 女, 江苏无锡人, 博士, 暨南大学教授, 主要研究方向为食品包装安全、功能食品。

长食品货架期的包装技术^[2]。抗菌包装的使用在控制食品微生物生长方面效果明显,相比于将抗菌剂直接添加到食品中,抗菌包装具有以下优势:对食品风味影响小,缓释抗菌持续时间长,一般不影响食品内部。抗菌包装材料制备中对抗菌剂的安全性、与基材的适应性、广谱高效抗菌性有严格要求。安全性是保证产品能被消费者接受的前提,与基材的适用性决定了抗菌包装的加工成型性、力学性能和释放能力,广谱高效抗菌性部分决定了抗菌的效果。三者都得到满足的抗菌包装材料才有市场化的潜力。在诸多的抗菌剂中纳米金属类抗菌剂成为近年研究的热点,纳米金属类抗菌剂主要包含纳米银、纳米二氧化钛、纳米氧化锌、纳米铜等。近年来由于纳米 ZnO 具有优良的抗菌性能和兼有紫外吸收性能,从而成为食品复合抗菌包装膜研究的热点^[2-3]。

1 纳米 ZnO 的制备工艺及其形貌

纳米材料是指三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围,或者由该尺度范围的物质为基本结构单元所构成的材料。纳米 ZnO 在制备过程中因制备方式、反应环境等不同能够引发不同空间位阻效应、极性官能团引导效应、电荷吸引和排斥作用,最终影响氧化锌的自组装。纳米氧化锌在表面极化电荷和表面断键原子作用下,可形成形貌各异的纳米结构^[2]。纳米 ZnO 制备工艺决定了材料的粒径及形貌,材料的粒径及形貌直接影响纳米粒子与膜基材的适应性以及抗菌性能。

1.1 纳米 ZnO 粒径及形态

大量的研究已经表明纳米 ZnO 的不同粒径或形态影响它的性能。在制备抗菌材料的过程中选用合适的纳米 ZnO 形状和粒径直接影响抗菌材料的力学和抗菌性能。现在已经市售的纳米 ZnO 主要有球状、片状、杆状、棒状、晶须状、纳米流体^[4-6],见图 1。

一般认为纳米材料添加到聚合物材料中能增加材料的阻隔性能,主要原因是纳米材料增加了物质渗透过程中的路径并能吸收部分气体^[6],因此不同形貌和粒径的纳米 ZnO 的加入对所得抗菌复合材料的阻隔性能有很大的影响,这在近年的研究中得到了很好的验证^[7-9],见图 2。

1.2 纳米 ZnO 制备方法

2001 年,詹国平等^[10]统计了国内纳米 ZnO 制备技

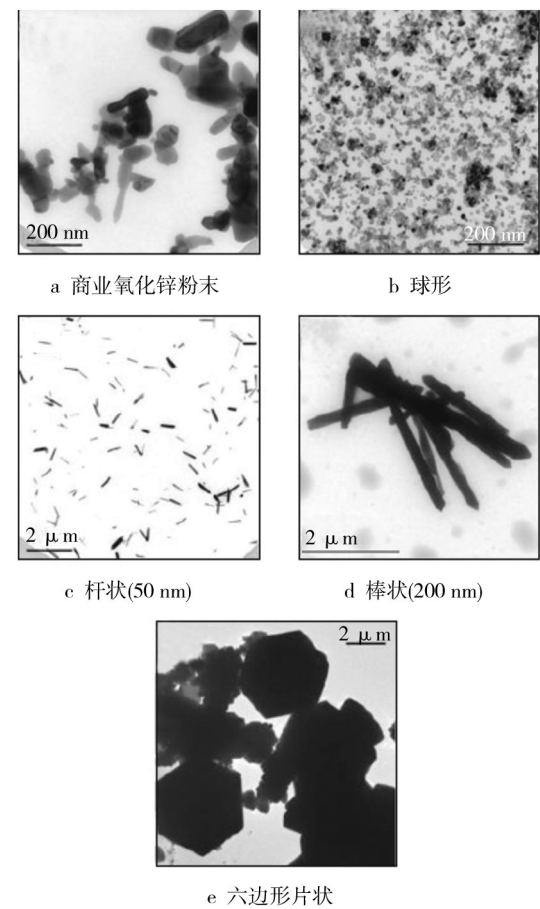


图1 电子显微镜下不同的纳米氧化锌^[6]
Fig.1 Electron micrographs of the ZnO powders

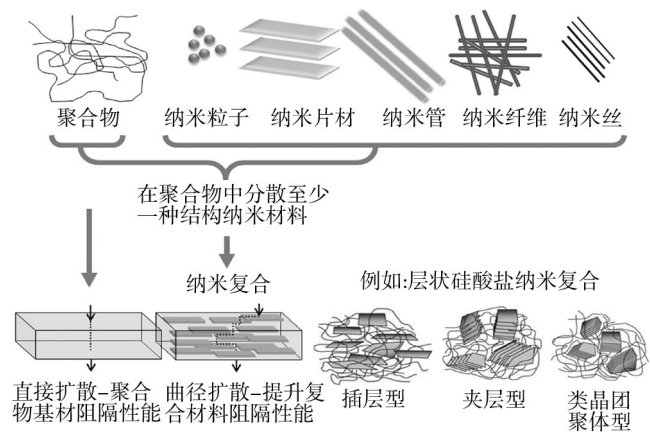


图2 不同形貌纳米材料改变聚合物阻隔性能示意^[9]
Fig.2 Schematic illustration of the overall procedure of the preparation of nanocomposites and improvement of the barrier property

术状况,主要有化学沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法、喷雾热解法、水热合成法、固相反应法、激光诱导化学反应法、物理粉碎法、化学气相氧化法、醇盐水解法、溅射法、电解法、等离子气相合成法等。2015 年,吕佩

佩等^[11]将纳米 ZnO 制备方法分成三大类:物理方法、化学方法、物理-化学综合方法,并总结了纳米 ZnO 各种制备方法的优缺点。2012 年,Paula Judith Perez Espitia 等^[12]总结了国外比较常用的几种生产纳米 ZnO 的方法,并归纳了各种方法的主要技术、原料、溶剂以及纳米形貌和粒径,见表 1。在所有的制备方法中机械化学方法(见图 3a)和新开发的物理气相方法(见图 3b)成为了最广泛使用的纳米 ZnO 制备方法。

表 1 纳米 ZnO 颗粒的合成方法^[12]
Tab.1 Synthesis methods of ZnO nanoparticles

制备技术	原料	溶剂	尺寸范围/nm	形状
共沉淀法	乙酸锌	重蒸馏水	长度 80, 粒径 30~60	棒状
微波降解法	脱水乙酸锌		37~47	球状
水热合成法	脱水乙酸锌	聚乙烯吡咯烷酮(PVP)	长度 5000, 粒径 50~200	棒状
湿化学法	六水合硝酸锌	氢氧化钠(前体)可溶性淀粉(稳定剂)	20~30	针状
溶胶-凝胶法	硝酸锌	蒸馏水、明胶(底物)	30~60	循环六方晶状

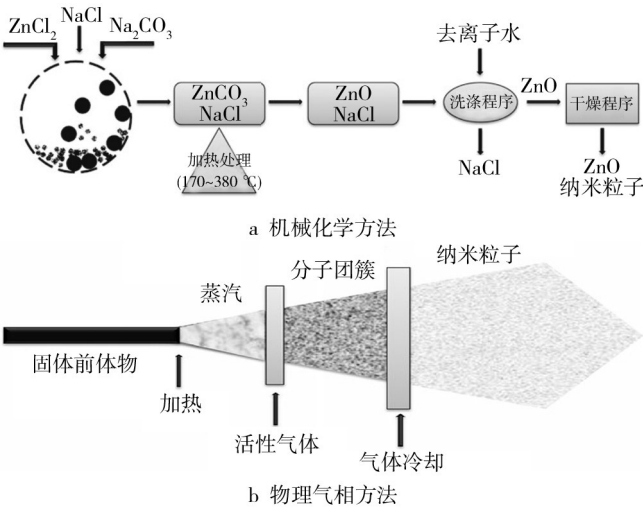


图 3 制备氧化锌流程^[12]

Fig.3 Processing for ZnO nanoparticle synthesis

不同的制备方法制备的纳米 ZnO 在粒径以及粒径分布范围上存在较大差异,现阶段对氧化锌纳米材料应用于抗菌包装中的研究经常忽视了纳米 ZnO 本身的差异。

2 纳米 ZnO 的抗菌机理

纳米 ZnO 抗菌机理的研究始于 1995 年,目前氧化锌抗菌机理主要有 3 种观点:金属离子溶出机理、接触吸附机理和光催化机理。其中,最主要的是金属离子溶出机理和光催化机理。几种抗菌机制见图 4^[12-16]。光催化机理:氧化锌与活性氧光照条件下反应产生低浓度的 H₂O₂ 导致细胞中的蛋白质、DNA、油脂的变性死亡。接触吸附机理:纳米 ZnO 的吸附导致了微生物细胞膜的溶解或电位改变,进而导致微生物细胞死

亡。金属离子溶出机理:纳米 ZnO 释放的 Zn²⁺接触或进入细胞导致细胞死亡。

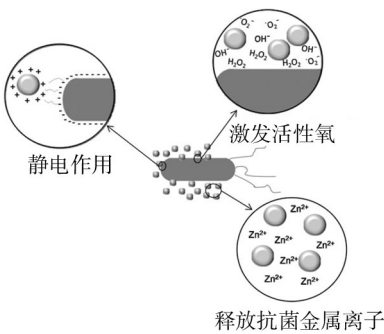


图 4 纳米 ZnO 的 3 种抗菌机理^[12]

Fig.4 Mechanisms of three antimicrobial activities of ZnO nanoparticles

3 纳米 ZnO 复合抗菌包装膜制作方法

抗菌膜材料加工成形方法现阶段比较成熟的主要有 2 种:直接添加法(混合成膜法)和涂布法^[2]。直接添加法中又包含直接混炼法和母粒化法。纳米 ZnO 材料在添加前期需要偶联剂进行活化^[17]才能分散良好,所以在直接添加法制作中常采用母粒化法,抗菌母粒的制备是母粒化法中的关键,检测抗菌膜性能后的再优化也经常从改变母粒配方方面入手,见图 5。涂膜法在生物基抗菌复合材料的制作中应用较多,涂膜法制成的抗菌膜在电子显微镜下测定时主要测定涂膜厚度的均匀性,因此常进行截面电镜扫描,这与直接添加时测定纳米粒子的分散性时采用平面电镜扫描有所不同^[8]。常用的偶联剂或分散剂有钛酸酯偶联剂、硅烷偶联剂、硼酸酯偶联剂等。现阶段的研究

主要将膜基材分为两大类:高分子聚合物基和生物基,2种基材都适合涂膜法和直接添加法。

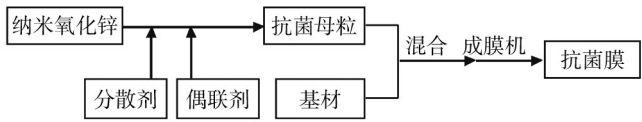


图5 聚合物作为基材的抗菌膜制作流程
Fig.5 The production process of nano-scale antimicrobial polymer film

4 纳米 ZnO 抗菌材料结构分析及性能测试方法

纳米材料的加入对抗菌基体性能的改变是建立

在优良的分散性和相容性基础上的,研究过程中各种方法和仪器的使用对真实反映材料的性能提供了很好的保证。直接添加法和涂布法制作的抗菌膜材在进行电子显微镜扫描时采用的扫描方式有所不同。直接添加法制作的薄膜为分析纳米粒子在基材中的均匀性采用平面扫描,而涂布法制备的抗菌膜在分析涂布均匀性时需要截面扫描,两者之间有一定区别。近年研究氧化锌纳米抗菌材料中常用的分析测试方法,以及测试目的见表2。

5 直接添加法制备纳米 ZnO 复合食品抗菌包装膜研究进展

2001 年,Huan-Ming Xiong 等^[31]将表面接有乙酸酯

表2 抗菌包装结构分析及性能测试常用方法
Tab.2 Structure and property analysis of antimicrobial food packaging

技术设备或方法		测试目的
微观结构或性能分析	X 射线衍射(XRD,WAXS)	结构鉴定 ^[18—19]
	傅里叶红外光谱仪(FTIR)	分析材料内部基团变化情况 ^[20]
	原子力显微镜(AFM)	表面性能测试 ^[20]
	热重分析(TGA)	材料的热稳定性和内部组分情况 ^[21]
	紫外分析仪(YLN-II)	材料紫外线透过率 ^[22—24]
	电子显微镜(SEM/TEM)	材料表面性能和纳米颗粒分散情况 ^[25]
	表面等离子体共振(SPR)	测定材料表面折射系数改变 ^[25]
力学性能	厚度(GB 6672)	
	透气性能(GB 1038—2000)	
	透湿性能(GB 1037)	
	拉伸强度(GB 1040)	
	透光性能(GB/T 2410—2008)	
抗菌性能测试	抗冲击性能(GB 9639)	
	抑菌圈实验	测试材料的抗菌能力 ^[26—28]
	真实食品菌落总数测定	
迁移量测定	电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)	测定包装材料中纳米有效成分的迁移能力 ^[29—30]
(研究较少)	电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)	

组的纳米 ZnO 添加到氧化聚乙烯中,并与同时添加纳米 ZnO 和 LiClO₄ 的膜材做比较,结果表明纳米 ZnO 的加入影响材料的结晶性,并能改变材料的导电性能。2002 年,罗筑等^[32]利用熔融共混法研究了不同纳米 ZnO(20 nm)添加量对 HDPE 膜的耐光老化性能和拉伸性能的影响,发现低浓度该纳米 ZnO 对材料的力学性能有很好的提高作用,质量分数超过 5%将对材料的力学性能产生不利影响。2005 年,梁中华等^[33]研究了光照时间和偶联剂对纳米 ZnO/PP 复合材料抗菌性能的影响,结果表明在光照条件下材料表现出更好的

抗菌性能,偶联剂的加入会提高复合材料的抗菌性能,复合材料对大肠杆菌的抗菌效果要优于金黄色葡萄球菌。2006 年,Hongxia Zhao 等^[34]研究了纳米 ZnO 的加入对 PP 光降解性能的影响,结果表明纳米 ZnO 的加入能提高材料对光的耐受性。王国成等^[35]用钛酸酯偶联剂和硅烷偶联剂对氧化锌进行改性,并添加到 PE 中制成复合抗菌膜,发现钛酸酯偶联剂对抗菌性无影响,硅烷偶联剂在一定程度上降低了抗菌性能,但 2 种处理方式对材料冲击强度的提升明显。2007 年,孙军

平等^[36]采用熔融共混法在线型低密度聚乙烯(LLDPE)/低密度聚乙烯(LDPE)复合体系中添加纳米ZnO,制成纳米ZnO/LLDPE/LDPE复合薄膜,性能测试结果表明,纳米ZnO在薄膜中呈现出良好的分散水平,平均粒径在100 nm以下,纳米ZnO在LLDPE/LDPE复合体系的结晶过程中可起到明显的诱导成核作用,该薄膜的综合性能得到明显提高。

2008年刘思俊等^[37]利用不同的偶联剂(钛酸酯偶联剂、硅烷偶联剂、硼酸酯偶联剂)处理氧化锌纳米颗粒(30 nm),并加入到LLDPE中,结果表明钛酸酯偶联剂改性抗菌剂的分散性最好,对照实验表明膜的力学性能提高明显,膜透光率下降显著。来水利等^[38]以胶原蛋白、壳聚糖、纳米ZnO为原料,按不同比例共混后制备出三元复合膜,抗菌实验表明该复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出明显抑制效果。2009年,XueYong Ma等^[39]将不同浓度晶须状纳米ZnO添加到水性聚氨酯(WPU)中,研究表明质量分数为4%的纳米ZnO制成的复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出最佳抑制效果,并在一定程度上提高了材料的阻隔性能。Jiugao Yu等^[20]在淀粉基膜中添加纳米ZnO(30~40 nm)和甲基纤维素复合制成的纳米填料,当质量分数从0增加到5%时,复合膜的拉伸屈服强度从3.94 MPa上升到9.81 MPa,断裂伸长率下降约17%,透湿性能下降约60%。

2010年,Aryou Emamifar等^[40~41]制备了添加纳米Ag和纳米ZnO颗粒的复合LDPE膜,并以食品橘子汁作为实验对象,在4℃冷藏下的实验表明这种复合抗菌膜能在28 d内保持果汁中的微生物总数低于限量,这表明该复合材料具有很好的实际应用效果,这也是迄今国内外少有的涉及2种金属抗菌剂组合使用,并应用到食品中的研究案例。2012年,K. Elena等^[6]研究了不同形状纳米ZnO(纳米微球、纳米棒、纳米片)的添加对聚己酸内酯(PCL)膜材料的阻隔性和力学性能的影响。江敏等^[42]直接将纳米ZnO和壳聚糖配成涂膜液用于砂糖橘的贮藏,同样也得到了良好的效果。Abdorreza Mohammadi Nafchi分别在2012年和2013年^[43~44]将不同质量分数(1%,2%,3%和5%)棒状纳米ZnO添加到西米淀粉膜和鱼明胶膜中,西米淀粉膜研究(2012年)表明材料的阻隔性能上升明显,对金黄色葡萄球菌表现出极强的抑制作用,复合材料能完全阻隔紫外线,并能吸收80%的近红外光;对鱼胶膜的研究(2013年)发现膜的力学性能和耐热性能都上升超过20%。

2014年,卢焱林^[45]研究了将纳米ZnO与聚丙烯混

融制成的复合抗菌膜的各项性能,发现加入纳米ZnO以后屈服应力和拉伸强度有了一定的提高,断裂伸长也有比较明显的提高,断裂应力稍微降低。结晶分析和相容性分析表明了纳米ZnO与PP的相互作用较强,相容性较好,结晶速率较快,晶体粒径减小。Ana M. Díez-Pascual等^[29]研究了将粉末纳米ZnO(粒径<100 nm,比表面积15~25 m²/g)添加到聚羟基丁酸戊酯(PHBV)膜中,并分析制成复合膜的形态、热稳定性、力学性能、抗菌能力、阻隔性能以及纳米粒子的迁移。结果表明该纳米ZnO能在没有偶联剂活化情况下在膜中分散均匀,电镜扫描发现纳米ZnO作用类似于成核剂,能提高膜材的结晶温度。TGA实验表明,膜材的热稳定性得到了很好的改善;相比于空白实验,PHBV/ZnO复合膜材的氧气和水蒸气的阻隔性能得到很大提升;在质量分数为4%时膜材的抗拉强度和弹性模量达到最大值;复合膜对大多数微生物均表现出抑制作用,对大肠杆菌的抑制作用比金黄色葡萄球菌更明显;极性(体积分数10%酒精)和非极性(异辛烷)食品模拟物迁移实验发现ZnO总迁移量在一定范围内随着添加浓度的增加而下降,并低于当前规定的最大限量(60 mg/kg或10 mg/dm²)^[46]。Yasir Ali Arfat等^[21]将紫苏叶精油和纳米ZnO添加到鱼皮蛋白膜中,发现该复合膜同样对微生物表现出强的抑制作用。Paulraj Kanmani等^[7]研究了纳米ZnO粒子与琼脂膜、卡拉胶膜和羧甲基纤维素膜的适应性能,以李斯特菌和大肠杆菌来验证复合膜的抗菌效果,结果表明3种膜均表现出极强的抑菌作用,并预测了这3种膜在活性包装中的应用。

2015年,S. Sanuja等^[19]将纳米ZnO与印楝精油在壳聚糖膜中搭配使用,结果表明质量分数0.5%的纳米ZnO和印楝油的加入增加了膜材内部的交联,宏观表现是材料拉伸强度的提高、膜透明度的上升和阻隔性能的提升,滤纸平板扩散计数法表明材料对大肠杆菌表现出强的抑制效果。Rangika T. De Silva等^[47]将纳米ZnO与埃洛石纳米管制成复合抗菌剂加入到聚乳酸(PLA)膜中,当纳米复合抗菌剂质量分数为5%时,材料的拉伸强度上升30%,弹性模量上升65%;抗菌性能测试表明,复合ZnO-Hal/PLA膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制率达99%。

6 涂布法制备纳米ZnO复合食品抗菌包装膜研究进展

2009年,Xihong Li等^[48]将氧化锌纳米粉末(200~

400 nm)涂抹在PVC膜材表面,抗菌实验表明复合膜对桔青霉和黄曲霉具有良好的抑制效果,研究中还发现紫外线照射对复合膜发挥抗菌作用有激发作用。J.H.Li等^[24]将纳米ZnO(27 nm)涂膜于聚氨酯膜材表面,发现当氧化锌的质量分数为2%时材料的抗张强度和弹性模量发生了很大改变,且PU材料的表面耐磨性能得到了很好的改善,通过琼脂稀释计数法对材料抗菌性能测试发现,抗菌材料具有很宽的抑菌谱,特别是对大肠杆菌具有最佳抑制效果。

2010年,S.K.Bajpai等^[49]在壳聚糖基材表面涂上一层纳米ZnO,测试发现复合材料在温度变化较大时仍保持相对稳定的透湿性能,抗菌实验表明复合材料对大肠杆菌具有明显抑制作用。2011年,Xihong Li等^[50]将纳米ZnO(200~400 nm)涂膜于PVC膜表面,并将这种复合膜材应用于生切富士苹果的冷藏保鲜中,12 d后的对照实验表明复合材料组脂质过氧化物(MDA)下降了约28%,褐变指数从31.9%下降到23.9%,其他各项表征苹果品质的指标都保持较好。制得的纳米复合膜应用于食品中进一步体现了技术的发展。2012年,Jagannath Panigrahi等^[51]利用射频激光法将纳米二氧化锌均散于铝箔表面,研究复合材料的各项力学性能以及抗菌性能(大肠杆菌和绿脓杆菌);Rasika Tankhiwale等^[25]研究了将纳米ZnO涂膜于已经用淀粉涂膜制成的PE/淀粉复合膜表面,抑菌圈实验表明材料对大肠埃希氏菌具有极强的抑制作用。

2013年,Jalal Rouhi等^[45]将棒状纳米ZnO作为填料添加到鱼胶膜中,发现质量分数为5%时纳米ZnO使材料的弹性模量和拉伸强度分别上升42%和25%;随着纳米含量的增加,膜的表面粗糙度增加,膜的导电性能明显增加,最终预测这种膜有潜力应用在抗菌包装和紫外阻隔系统中。Paula Judith Perez Espitia等^[46]将片球菌素和纳米ZnO添加到甲基纤维素膜(MC)中,通过双因素实验来寻找最佳的搭配比例,这种多种相同或不同功能组合使用的研究方法将是未来该研究领域的突破口,因为只有这样才能弥补单一ZnO功能的不足,才能适应不同类型的食品需求。

2014年,P. Carval Hoa等^[8]研究了涂膜厚度(50 nm和100 nm,200~600 nm)和涂膜形态对PET纳米复合膜性能的影响,结果表明涂膜厚度大于200 nm时材料表现出的抗菌能力更强。Begona Panea等^[54]将Ag-ZnO复合纳米粒子(质量分数为5%和10%)添加到LDPE膜中,研究了该复合膜包装肉制品在储藏21 d内各项指标的变化,并以迁移实验来验证膜材抗菌

性能的有效性。2015年,Yunhong Jiang等^[55]以涂膜方式制作了纳米ZnO/PVC复合膜,研究表明涂膜不影响纳米粒子的粒径大小;纳米材料添加量为0.2或0.075 g/L都能抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长,但复合材料对真菌的抑制效果不明显;纳米粒径小于100 nm的抑菌效果更强;抗菌效果在水介质系统中能持续30 d。

7 结语

从国内外的研究中不难发现近年的研究更趋于实用,纳米ZnO与其他抗菌或抗氧化物质搭配使用的研究开始兴起。实用性反映技术的成熟,对纳米ZnO食品包装材料研究的热点主要包含形貌、粒径、基材、成形方法、菌种、制备技术以及迁移,过去的研究在以上研究领域的积累为实用性研究打下了良好的基础。2010年以来国外的研究已经突破只添加纳米ZnO,研究者们关注将纳米ZnO和其他抗菌剂、抗氧化剂组合使用,以弥补纳米ZnO某些功能不足,使抗菌包装材料更好地适应复杂食品的要求。

尽管研究众多,但到目前为止针对纳米ZnO的研究还存在以下不足:现阶段纳米ZnO的迁移规律尚不清楚,而且研究关注的主要是纳米ZnO迁移总量,对迁移物质的颗粒形态研究不足;纳米ZnO迁移研究对研究纳米ZnO抗菌机理和确保其安全具有重要意义;多种添加剂搭配研究比较分散,还达不到一种材料适应多种不同性质食品的要求。纳米ZnO复合抗菌材料在食品包装中的实际应用,以及纳米ZnO与其他功效物质的复合搭配使用将是未来研究的重点。

参考文献:

- [1] 余亚英,袁唯. 食品货架期概述及其预测[J]. 中国食品添加剂,2007,77(5):77—79.
YU Ya-ying, YUAN Wei. Summarize and Forecast Food Shelf-life[J]. China Food Additive, 2007, 77(5): 77—79.
- [2] 张春月,焦通,刘云,等. 纳米氧化锌在抗菌食品包装中的应用研究进展[J]. 食品科学,2014,35(11):274—279.
ZHANG Chun-yue, JIAO Tong, LIU Yun, et al. Recent Advances in the Application of Nano Zinc Oxide in Antimicrobial Food Packaging[J]. Food Science, 2014, 35(11): 274—279.
- [3] SANGUANSRI P, AUGUSTIN M A. Nanoscale Materials Development: A Food Industry Perspective[J]. Trends in Food Science & Technology, 2006, 17(10): 547—556.
- [4] ZHANG L, DING Y, POVEY M, et al. ZnO Nanofluids: A

- Potential Antibacterial Agent[J]. *Progress in Natural Science*, 2008, 18(8):939—944.
- [5] SONG X, LI R, LI H, et al. Characterization and Quantification of Zinc Oxide and Titanium Dioxide Nanoparticles in Foods[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2014, 7(2):456—462.
 - [6] ELEN K, MURARIU M, PEETERS R, et al. Towards High-performance Biopackaging: Barrier and Mechanical Properties of Dual-action Polycaprolactone/Zinc Oxide Nanocomposites[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, 23(10):1422—1428.
 - [7] KANMANI P, RHIM J. Properties and Characterization of Bionanocomposite Films Prepared with Various Biopolymers and ZnO Nanoparticles[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 106:190—199.
 - [8] CARVALHO P, SAMPAIO P, AZEVEDO S, et al. Influence of Thickness and Coatings Morphology in the Antimicrobial Performance of Zinc Oxide Coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 307:548—557.
 - [9] MIHINDUKULASURIYA S D F, LIM L T. Nanotechnology Development in Food Packaging: A Review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2014, 40(2):149—167.
 - [10] 詹国平, 黄可龙, 刘素琴. 纳米级氧化锌的制备技术与研究进展[J]. *化工新型材料*, 2001(7):15—18.
ZHANG Guo-ping, HUANG Ke-long, LIU Su-qin. Recent Development in Preparing Techniques and Research of Nanometer Zinc Oxide[J]. *New Chemical Material*, 2001(7):15—18.
 - [11] 吕佩佩, 王进美, 邵东锋, 等. 纳米氧化锌的制备[J]. *中国陶瓷*, 2015, 26(1):4—8.
LYU Pei-pe, WANG Jin-mei, SHAO Dong-feng, et al. Preparation of ZnO Nanoparticles[J]. *China Ceramics*, 2015, 26(1):4—8.
 - [12] ESPITIA P J P, SOARES N D F F, COIMBRA J S D R, et al. Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2012, 5(5):1447—1464.
 - [13] EMAMIFAR A. Applications of Antimicrobial Polymer Nanocomposites in Food Packaging[M]. Croatia: Intech Open Access Publisher, 2011.
 - [14] JIN T, SUN D, SU J Y, et al. Antimicrobial Efficacy of Zinc Oxide Quantum Dots Against[J]. *Journal of Food Science*, 2009, 74(1):46—52.
 - [15] 况慧娟, 杨林, 许恒毅, 等. 纳米氧化锌抗菌性能及机制的研究进展[J]. *中国药理学与毒理学杂志*, 2015(1):153—157.
KUANG Hui-juan, YANG Lin, XU Heng-yi, et al. The Research Progress of Nanometer Zinc Oxide Antibacterial Properties and Mechanism[J]. *Chin J Pharmacol Toxicol*, 2015(1):153—157.
 - [16] TAYEL A A, EL-TRAS W F, MOUSSA S, et al. Antibacterial Action of Zinc Oxide Nanoparticles Against Foodborne Pathogens[J]. *Journal of Food Safety*, 2011, 31(2):211—218.
 - [17] 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(2):102—105.
GAO Yan-ling, JIANG Guo-wei, ZHANG Shao-hui. Preparation of a Nano-structural ZnO/LDPE Antimicrobial Food Packaging Material[J]. *Food Science*, 2010(2):102—105.
 - [18] TAN K S, GAN W C, VELAYUTHAM T S, et al. Pyroelectricity Enhancement of PVDF Nanocomposite Thin Films Doped with ZnO Nanoparticles[J]. *Smart Materials and Structures*, 2014, 23(12):125006.
 - [19] SANUJA S, AGALYA A, UMAPATHY M J. Synthesis and Characterization of Zinc Oxide-neem Oil-chitosan Bionanocomposite for Food Packaging Application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 74:76—84.
 - [20] YU Jiu-gao, YANG J, LIU B, et al. Preparation and Characterization of Glycerol Plasticized-pea Starch/ZnO-carboxymethylcellulose Sodium Nanocomposites[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(11):2832—2841.
 - [21] ARFAT Y A, BENJAKUL S, PRODPRAN T, et al. Properties and Antimicrobial Activity of Fish Protein Isolate/Fish Skin Gelatin Film Containing Basil Leaf Essential Oil and Zinc Oxide Nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 41:265—273.
 - [22] LAHTINEN K, KRIINEN T, JOHANSSON P, et al. UV Protective Zinc Oxide Coating for Biaxially Oriented Polypropylene Packaging Film by Atomic Layer Deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 570:33—37.
 - [23] AL-TAA Y W, ABDUL N M, YUSOP R M, et al. Effect of Nano ZnO on the Optical Properties of Poly(Vinyl Chloride) Films[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2014, 14:1—6.
 - [24] LI J H, HONG R Y, LI M Y, et al. Effects of ZnO Nanoparticles on the Mechanical and Antibacterial Properties of Polyurethane Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64(4):504—509.
 - [25] TANKHIWALE R, BAJPAI S K. Preparation, Characterization and Antibacterial Applications of ZnO-nanoparticles Coated Polyethylene Films for Food Packaging[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, 90:16—20.
 - [26] ISO 22196:2007, Plastics—measurement of Antibacterial Activity on Plastics Surfaces[S].
 - [27] GBT 21510—2008, 纳米无机材料抗菌性能检测方法[S].
GBT 21510—2008, Antimicrobial Property Detection Methods for Nano-inorganic Materials[S].
 - [28] QBT 2591—2003, 抗菌塑料抗菌性能试验方法和抗菌效果[S].

- QBT 2591—2003, Antimicrobial Plastics—test for Antimicrobial Activity and Efficacy[S].
- [29] D EZ-PASCUAL A M, D EZ-VICENTE A L. ZnO-Reinforced Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Bionanocomposites with Antimicrobial Function for Food Packaging[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6 (12): 9822—9834.
- [30] SONG H, LI B, LIN Q B, et al. Migration of Silver from Nanosilver-polyethylene Composite Packaging into Food Simulants[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2011, 36: 1—5.
- [31] XIONG Huan-ming, ZHAO X, CHEN J. New Polymer Inorganic Nanocomposites: PEO ZnO and PEO ZnO LiClO[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105 (42): 10169—10174.
- [32] 罗筑, 薛涛, 何苇苇, 等. 高密度聚乙烯/纳米氧化锌共混材料性能研究[J]. 现代机械, 2002(3): 84—85.
- LUO Zhu, XUE Tao, HE Wei-wei, et al. The Research of High Density Polyethylene/Nano Zinc Oxide Material[J]. Modern Machinery, 2002(3): 84—85.
- [33] 梁中华, 王津, 傅政, 等. 纳米氧化锌/PP 复合材料抗菌性能的研究[J]. 塑料科技, 2005(1): 28—30.
- LIANG Zhong-hua, WANG Jing, FU Zheng, et al. The Research of Nanometer Zinc Oxide/PP Composite Antibacterial Performance[J]. Plastics Science and Technology, 2005 (1): 28—30.
- [34] ZHAO Hong-xia, LI R K Y. A Study on the Photo-degradation of Zinc Oxide (ZnO) Filled Polypropylene Nanocomposites[J]. Polymer, 2006, 47(9): 3207—3217.
- [35] 王国成, 王姗姗, 张盈盈. 偶联剂对纳米氧化锌/PE 复合抗菌材料抗菌性能及其冲击性能的影响[J]. 中国塑料, 2006, 20(9): 76—78.
- WANG Guo-cheng, WANG Shan-shan, ZHANG Ying-ying. Effect of Coupling AGENTS on the Antibacterial Property and Impact Strength of Nano-ZnO/PE Composite[J]. China Plastics, 2006, 20(9): 76—78.
- [36] 孙军平, 薛涛, 曾舒, 等. 改性纳米 ZnO/LLDPE/LDPE 复合薄膜的性能研究[J]. 塑料工业, 2007(9): 25—28.
- SUN Jun-ping, XUE Tao, ZENG Shu, et al. Study of Property of Modified Nano-meter ZnO/LLDPE/LDPE Composite Membrane[J]. China Plastics Industry, 2007(9): 25—28.
- [37] 刘思俊, 薛涛, 聂登攀, 等. 纳米 ZnO 复合抗菌剂表面改性及其在 LLDPE 中的应用[J]. 塑料工业, 2008(12): 21—24.
- LIU Si-jun, XUE Tao, NIE Deng-pan, et al. Surface Modification of Nano-ZnO Composite Antibacterial Agent and Application in LLDPE[J]. China Plastics Industry, 2008(12): 21—24.
- [38] 来水利, 颜珩烨, 杜经武, 等. 胶原蛋白-壳聚糖-纳米氧化锌复合膜的特性研究[J]. 中国皮革, 2008(9): 24—27.
- LAI Shui-li, YAN Heng-ye, DU Jing-wu, et al. Study on Collagen-chitosan-nanometer ZnO Composite Membrane[J]. China Leather, 2008(9): 24—27.
- [39] MA Xue-yong, ZHANG W. Effects of Flower-like ZnO Nanowhiskers on the Mechanical, Thermal and Antibacterial Properties of Waterborne Polyurethane[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(7): 1103—1109.
- [40] EMAMIFAR A, KADIVAR M, SHAHEDI M, et al. Evaluation of Nanocomposite Packaging Containing Ag and ZnO on Shelf Life of Fresh Orange Juice[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2010, 11(4): 742—748.
- [41] DUNCAN T V. Applications of Nanotechnology in Food Packaging and Food Safety: Barrier Materials, Antimicrobials and Sensors[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 363 (1): 1—24.
- [42] 江敏, 叶夏兰, 丘秋洪. 壳聚糖-纳米氧化锌复合涂膜保鲜砂糖橘的研究[J]. 食品工业科技, 2012(1): 348—351.
- JIANG Min, YE Xia-lan, QIU Qiu-hong. Study on the Preservation Effect of Chitosan and Nano-ZnO Compound Coating on Shatang Mandarin[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012(1): 348—351.
- [43] NAFCHI A M, ALIAS A K, MAHMUD S, et al. Antimicrobial, Rheological, and Physicochemical Properties of Sago Starch Films Filled with Nanorod-rich Zinc Oxide[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 113(4): 511—519.
- [44] NAFCHI A M, NASSIRI R, SHEIBANI S, et al. Preparation and Characterization of Bionanocomposite Films Filled with Nanorod-rich Zinc Oxide[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 96 (1): 233—239.
- [45] 卢焱林. 纳米氧化锌抗菌塑料性能研究[J]. 化工管理, 2015 (6): 76—77.
- LU Yan-lin. The Study of Nanometer Zinc Oxide Antibacterial Plastic[J]. Chemical Enterprise Management, 2015 (6): 76—77.
- [46] Commission E. Commission Directive 2002/72/EC of 6 August 2002 Relating to Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs[J]. Office Journal European Communities, 2002, 220: 18—58.
- [47] DESILVA R T, PASBAKHSH P, LEE S M, et al. ZnO Deposited/Encapsulated Halloysite-poly (Lactic Acid) (PLA) Nanocomposites for High Performance Packaging Films with Improved Mechanical and Antimicrobial Properties[J]. Applied Clay Science, 2015, 111: 10—20.
- [48] LI Xi-hong, XING Y, JIANG Y, et al. Antimicrobial Activities of ZnO Powder-coated PVC Film to Inactivate Food Pathogens[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2009, 44(11): 2161—2168.
- [49] BAJPAI S K, CHAND N, CHAURASIA V. Investigation of Water Vapor Permeability and Antimicrobial Property of Zinc

- 119—123.
- [8] 卫碧文, 缪俊文, 于文佳. 气相色谱-质谱法分析食品包装材料中双酚A[J]. 分析试验室, 2009, 28(1): 107—109.
- WEI Bi-wen, MIAO Jun-wen, YU Wen-jia. Determination of Bisphenol A in Food Packing by Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(1): 107—109.
- [9] DUBOIS M, FLUCHARD D, SIOR E, et al. Identification and Quantification of Five Macrolide Antibiotics in Several Tissues, Eggs and Milk by Liquid Chromatography-electrospray Tandem Mass Spectrometry[J]. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 2001, 753(2): 189—202.
- [10] 丁红春, 李建林, 徐逸云, 等. 婴幼儿奶瓶中迁移双酚A的高效液相色谱-电喷雾串联质谱检测方法研究[J]. 化学分析计量, 2010, 19(5): 42—45.
- DING Chun-hong, LI Jian-lin, XU Yi-yun, et al. Study on the Migration of Bisphenol A from Baby Bottles by Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2010, 19(5): 42—45.
- [11] 黄艳红, 丁健桦, 邱昌福, 等. 液相微萃取-高效液相色谱法测定乳制品中的三聚氰胺[J]. 食品科学, 2010, 31(2): 161—164.
- HUANG Yan-hong, DING Jian-hua, QIU Chang-fu, et al. Liquid-phase Microextraction Coupled to High Performance Liquid Chromatographic Determination of Melamine in Dairy Products[J]. Food Science, 2010, 31(2): 161—164.
- [12] 刘科强, 卢文文, 丁健桦, 等. 中空纤维两相液相微萃取技术用于芝麻中共轭亚油酸的测定[J]. 分析测试学报, 2013, 32(7): 877—881.
- LIU Ke-qiang, LU Wen-wen, DING Jian-hua, et al. Determination of Conjugated Linoleic Acid in Sesame Using Hollow Fiber Two-phase Liquid Phase Microextraction[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 32(7): 877—881.
- [13] 丁健桦, 何海霞, 林海禄, 等. 离子液体-液相微萃取-高效液相色谱法测定纺织品中芳香胺[J]. 分析化学, 2008, 36(12): 1662—1666.
- DING Jian-hua, HE Hai-xia, LIN Hai-lu, et al. Determination of Cancerogenic Aromatic Amines from Textiles Using Ionic Liquid-based Liquid Phase Microextraction Coupled with High Performance Liquid Chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(12): 1662—1666.
- [14] 杨翠, 汪浩, 阎雪, 等. 液相微萃取技术及其发展[J]. 延边大学学报: 自然科学版, 2013, 38(3): 208—215.
- YANG Cui, WANG Hao, YAN Xue, et al. Technique and Evaluation of Liquid-phase Microextraction[J]. Journal of Yanbian University (Natural Science), 2013, 38(3): 208—215.
- [15] 丁健桦, 何海霞, 杨新磊, 等. 复杂基质中柠檬酸的液相微萃取[J]. 色谱, 2008, 26(1): 88—92.
- DING Jian-hua, HE Hai-xia, YANG Xin-lei, et al. Extraction of Citric Acid in Multi-matrix by Liquid Phase Microextraction[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2008, 26(1): 88—92.
- [16] DING J H, GU H W, YANG S P, et al. Selective Detection of Diethylene Glycol in Toothpaste Products Using Neutral Desorption Reactive Extractive Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(20): 8632—8638.
- [17] 周建科, 张前莉, 韩康, 等. 中老年奶粉中双酚A和己烯雌酚的反相高效液相色谱测定[J]. 食品工业科技, 2007, 28(2): 233—234.
- ZHOU Jian-ke, ZHANG Qian-li, HAN Kang, et al. Determination of Bisphenol A and Diethylstilbestrol in Two Kinds of Powdered Milk Using RP-HPLC[J]. Science and Technology of Food Industry, 2007, 28(2): 233—234.

(上接第23页)

- Oxide Nanoparticles-loaded Chitosan-based Edible Film[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(2): 674—683.
- [50] LI Xi-hong, LI W, JIANG Y, et al. Effect of Nano-ZnO-coated Active Packaging on Quality of Fresh-cut 'Fuji' Apple[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2011, 46(9): 1947—1955.
- [51] PANIGRAHI J, NAYAK B B, BEHERA D, et al. Synthesis of Nano ZnO Thin Film on Al Foil by Glow Discharge Plasma and Its Effect on Ecoli and Paeruginosa[J]. Applied Physics A, 2012, 108(3): 577—585.
- [52] ROUHI J, MAHMUD S, NADERI N, et al. Physical Properties of Fish Gelatin-based Bio-nanocomposite Films Incorporated with ZnO Nanorods[J]. Nanoscale Res Lett, 2013, 8(1): 364—376.
- [53] ESPITIA P J P, SOARES N D F F, TE FILO R F, et al. Physical-mechanical and Antimicrobial Properties of Nanocomposite Films with Pediocin and ZnO Nanoparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(1): 199—208.
- [54] PANE A B, RIPOLL G, GONZ LEZ J, et al. Effect of Nanocomposite Packaging Containing Different Proportions of ZnO and Ag on Chicken Breast Meat Quality[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 123: 104—112.
- [55] JIANG Yun-hong, ONEILL A J, DING Y. Zinc Oxide Nanoparticle-coated Films: Fabrication, Characterization, and Antibacterial Properties[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2015, 17(4): 365—372.