

纳米氧化锌在抗菌食品包装材料中的应用

郭梦雅¹, 鲁鹏^{1,2,3}, 吴敏¹

(1.广西大学 轻工与食品工程学院, 南宁 530004;

2.华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640;

3.齐鲁工业大学 制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室, 济南 250353)

摘要: 目的 介绍了纳米 ZnO 的制备方法、抗菌活性和抗菌机理, 及其在食品包装材料中的应用。方法 总结国内外对纳米 ZnO 在食品包装材料中的研究现状, 并简要讨论了纳米 ZnO 在安全方面的问题和未来的发展趋势。结论 纳米 ZnO 不仅可以为包装材料提供抗微生物活性, 而且能改善包装材料的性质。纳米 ZnO 已经开始应用于食品包装材料中。

关键词: 纳米 ZnO; 食品包装; 包装材料; 食品安全; 应用

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)15-0065-11

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.15.010

Application of Zinc Oxide Nanoparticles in Antibacterial Food Packaging Materials

GUO Meng-ya¹, LU Peng^{1,2,3}, WU Min¹

(1. Institute of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

3. Key Laboratory of Pulp and Paper Science & Technology of Ministry of Education/Shandong Province, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

ABSTRACT: The work aims to introduce the preparation methods, antibacterial activity and mechanism of ZnO nanoparticles, as well as its application in food packaging material. The research status of ZnO nanoparticles in food packaging materials at home and abroad was summed up, and their safety issues and future development trends were also briefly discussed. ZnO nanoparticles can not only provide antimicrobial activity for the packaging material, but also improve the properties of packaging materials. ZnO nanoparticles have already been applied in the food packaging materials.

KEY WORDS: zinc oxide nanoparticles; food packaging; packaging material; food safety; applications

食物中含有糖类、脂肪、无机盐、蛋白质、维生素和水等物质, 在适宜的温度和湿度条件下, 容易引起褐变和脂质氧化等反应, 并为微生物生长提供适宜的条件^[1], 进而导致了一系列食源性疾病的发生。食源性疾病的全球性的公共卫生问题, 因此, 迫切需要开发能够控制食源性致病菌的新技术。

随着经济的发展和社会的进步, 人们对食品安全

的要求逐渐提高。由于食源性疾病问题, 食品抗菌包装越来越引起人们的重视。抗菌包装属于活性包装, 活性包装是一种与食物接触的活性物质, 能够改变食物的组成或它周围的气氛^[2]。抗菌包装通过包装直接与产品相互作用或通过顶空作用减少、抑制或延缓可能在食品表面存在微生物的生长, 以延长食品的保质期^[3-4]。

收稿日期: 2018-01-24

基金项目: 制浆造纸工程国家重点实验室开放基金 (201737); 制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室开放基金 (KF201617); 广西高等学校科学研究项目 (KY2015YB007); 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室主任基金项目 (ZR201604)

作者简介: 郭梦雅 (1993—), 女, 广西大学硕士生, 主攻抗菌包装。

通信作者: 鲁鹏 (1984—), 女, 广西大学硕导, 主要研究方向为功能包装材料。

具有抗菌性能的新型功能食品包装材料称为抗菌食品包装材料, 抗菌材料的有效组成是抗菌剂^[5]。天然抗菌剂、有机抗菌剂和无机抗菌剂是最常用的 3 种抗菌剂^[6]。天然抗菌剂种类少, 抗菌作用有限, 耐热性较差, 杀菌率低, 且不能广谱长效使用; 有机抗菌剂不仅存在毒副作用, 还存在耐热性差、容易水解和有效期短等问题^[7-8]。天然抗菌剂和有机抗菌剂的这些弊端促使人们密切关注包括无机抗菌材料在内的新型抗菌剂的发展和应用。

与天然抗菌剂和有机抗菌剂相比, 无机抗菌剂的优点是抗菌广谱、耐热性好、抗菌持久且安全性较高、毒性低、不产生耐药性^[7]。金属或金属氧化物纳米颗粒(如银、铜、钛、镁、锌等)是目前无机抗菌剂的主要研究方向^[9-10]。ZnO 作为抗菌剂的研究始于 20 世纪 50 年代初。1995 年 Sawai 等人发现氧化镁、氧化钙和氧化锌粉末对某些细菌菌株具有抗菌活性, 氧化锌才真正被用作抗菌剂使用^[11-13]。ZnO 是由美国食品和药物管理局(FDA)列为公认为安全(GRAS)的 5 种锌化合物之一, 食品工业把 ZnO 作为锌元素的补充剂, 锌元素是一种必需微量营养素, 在人类和动物的生长、发展和健康中起着重要的作用^[14]。

由于纳米 ZnO 的制备原料具有低价且丰富, 抗菌长效且安全稳定性, 紫外线吸收功能和通用性更高等优点, 从而备受关注^[15-16]。此外, 纳米 ZnO 可以改善包装材料性能, 例如机械强度、阻隔性和稳定性^[17], 因此 ZnO 作为一种新型无机抗菌剂在食品包装材料中具有广阔的应用前景和市场价值^[18]。文中将对纳米 ZnO 的主要制备方法、抗微生物活性和抗菌机理进行简要综述, 并讨论含纳米 ZnO 的复合材料在抗菌食品包装应用方面的最新进展, 包括可生物降解和不可生物降解的食品包装材料, 以及使用纳米 ZnO 对于食品包装材料的安全性问题。

1 纳米 ZnO 的制备方法

纳米 ZnO 是一种粒径在 1~100 nm 之间的宽禁带半导体材料和新型高功能精细无机材料, 具有独特的

光学性、化学传感性、导电性和压电性能等^[19], 本身为白色, 稳定性好, 高温下不变色、不分解^[20]。六方纤锌矿和立方闪锌矿是 ZnO 主要的 2 种存在形式。最为常见的是室温下 ZnO 的热力学最稳定的纤维纤锌矿结构^[21]。纤锌矿氧化锌是六方晶体, 晶格参数 $a = 0.325 \text{ nm}$, $c = 0.521 \text{ nm}$, 且具有 $\{1010\}$ 、 $\{1120\}$ 和 $\{0001\}$ 等 3 个主要生长方向^[22]。

纳米 ZnO 在化学、光学、生物和电学等方面均表现出了优异的物理和化学性能, 具有普通 ZnO 没有的特殊性能和用途, 因而制备技术的研究也变得更加重要^[23]。由于合成路线决定了材料的性质, 因此选择制备具有特定应用的 ZnO 纳米颗粒的方法是一个非常重要的问题^[24]。根据制备原料的形态可将纳米 ZnO 的制备方法分为固相法、液相法和气相等 3 类。

固相法是将金属盐或金属氧化物按一定比例充分混合、研磨后进行煅烧, 通过发生固相反应直接制得纳米粉末。用固相法制备纳米 ZnO 的优点是操作和设备简单安全, 工艺流程短等, 所以其工业生产前景比较乐观, 其缺点是制备过程中容易引入杂质, 效率低, 并且粉体颗粒较大, 难以控制纳米 ZnO 的形状^[25]。

液相法是一种常用在实验室和工业生产中的制备超细粉体的方法。用液相法制备纳米 ZnO 的方法主要有: 沉淀法、水热法、水解法、溶胶-凝胶法、微乳液法等^[26]。采用液相法制备纳米 ZnO, 虽然化学组成易于控制, 但是不同的制备方法、原料、温度和 pH 等化学和物理条件可能会影响最终产品的性能。例如, Espitia 等人^[27]总结了沉淀法、热分解法和水热合成等方法的一些特征, 如原料和溶剂以及获得的纳米颗粒的尺寸和形状, 见表 1。

气相法的原料是气体(若原料不是气体需将其转化为气体), 当含锌固体原料被注入等离子体中时, 等离子体电弧提供了引起粒子成核的反应所需的能量, 这通常将固体粒子完全分解成原子, 当通过与冷气混合或通过喷嘴膨胀而冷却时, 原子随后可以反应或冷凝以形成颗粒^[28]。用于制备纳米 ZnO 的气相法有: 化学气相反应法、等离子体法、喷雾热分解法和

表 1 ZnO 纳米颗粒的合成方法
Tab.1 Synthesis methods of ZnO nanoparticles

方法	原料	溶剂	尺寸/nm	形状
共沉淀技术	醋酸锌	双蒸水	80 (长), 30~60 (直径)	纳米棒
微波分解	脱水乙酸锌	1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺	37~47	球形
水热过程	脱水乙酸锌	聚乙烯吡咯烷酮(PVP)	5000 (长度), 50~200 (直径)	纳米棒
湿化学法	六水合硝酸锌	氢氧化钠(前驱体)、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

激光加热法等。气相法制备的 ZnO 纯度高, 团聚轻, 粒度分布窄, 分散性好, 操作要求高, 能耗大, 成本高, 工业化难度大^[26]。

此外, 随着人们对环境保护意识的提高, 环境友好型的制备方法逐渐得到重视。生物合成法是一种安全无毒、制备简单、备受欢迎的环保方法。纳米颗粒的生物合成法是使用植物、细菌、真菌和藻类等进行合成纳米颗粒的一种新兴的方法。这种方法是一种环境友好、成本低、安全、绿色的方法^[29], 该方法能大规模生产无附加杂质的纳米 ZnO^[30]。

在最新的研究中, Elham Zare 等^[31]以孜然芹为新型天然原料, 以硝酸锌 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 为 Zn^{2+} 源, 过程中不使用化学物质或稳定剂, 研究了纳米 ZnO 的绿色合成。发现浓度、时间、温度、pH 值等参数对锌纳米粒子的合成有直接的影响。除了孜然芹外, 国内外的学者还研究了使用印度苦楝树、芦荟、黄连、棉花和银胶菊等植物提取物合成纳米 ZnO 的方法^[32]。K. Ali 等人^[33]以芦荟叶子萃取物为原料, 合成出尺寸为 8~20 nm 的球形、椭圆形和六角形等多种不同形状的纳米 ZnO。Krupa 等^[34]以棉花纤维素纤维为原料, 合成出尺寸为 13 nm 的纤维状、球形和纳米棒的纳米 ZnO。

2 纳米 ZnO 的抗菌机理

虽然前人已经对纳米 ZnO 的抗菌机理做了大量的研究, 但是它确切的作用机制仍然备受争议, 因此, 为了使 ZnO 抗菌材料得到更广泛的应用, 研究 ZnO 抗菌机理是非常必要的。目前 ZnO 抗菌机理被归纳为 3 类: 表面产生活性氧物质、锌离子溶出以及直接作用于细胞^[35-37]。

表面产生活性氧化物抗菌机制认为, 氧化锌在光照条件下表面能产生活性氧化物 (reactive oxide species, ROS), 许多文献报道用不同的检测方法检测到纳米氧化锌表面的活性氧物质, 得出纳米氧化锌的抗菌作用机制之一是表面产生活性氧物质。光催化是氧化锌表面产生活性氧比较公认的机制之一。许多文献报道在其他条件相同的情况下, 改变光照条件, 抗菌效果依次是: 紫外光照 > 自然光照 > 无光照^[38]。例如, 吕中等^[6]研究了在紫外光照和无紫外光照条件下纳米 ZnO 对金黄色葡萄球菌的抑制作用, 结果表明紫外光能够明显增强纳米 ZnO 对金黄色葡萄球菌的抗菌活性。

锌离子溶出机制认为, 纳米氧化锌在含水介质中能够释放出 Zn^{2+} , Zn^{2+} 能导致细菌壁和膜的破坏, 并且可能改变膜的通透性, Zn^{2+} 进入细胞破坏细胞代谢使细菌丧失其生物学活性达到抗菌的作用^[39]。有研究者认为, Zn^{2+} 应该不是 ZnO 抗菌的主要机制。有研究

发现, 用 1 倍和 10 倍浓度的锌离子盐进行抗菌测试, 10 倍浓度的锌离子盐并没有比 1 倍浓度的锌离子盐表现出更理想的抗菌效果^[12]。事实上, ZnO 的抗菌作用十分复杂, 可能是多种不同机理协同作用的结果。有文献报道, 纳米 ZnO 具有抗菌活性, 既有表面产生的活性氧化物作用, 又有 Zn^{2+} 溶出作用^[40]。

直接作用于细胞抗菌机制的主要理论是纳米 ZnO 与细胞壁或膜之间的静电相互作用导致细菌细胞完整性遭到破坏。Prachi 等^[41]在研究纳米 ZnO 对大肠杆菌的抗菌活性时, 发现纳米 ZnO 能够进入大肠杆菌内部, 从而实现其抗菌功能。另有文献报道, 纳米 ZnO 可以直接进入细菌内部, 释放 Zn^{2+} , 生成 ROS, 进而破坏 DNA 复制。纳米 ZnO 在细菌膜中的积累和溶解会导致膜功能障碍。这是活性氧和金属离子溶出共同作用的结果, 具体作用机制见图 1^[42]。

纳米粒子内化到细胞中并易位, 纳米粒子穿过细胞壁中的孔、凹坑或突起见图 1a。细胞壁破裂和细胞质内容物挤出的塌陷细胞示意图 1b。细菌细胞表现出包膜组成 (细胞内壁的轻度内陷和增厚) 和细胞质挤出的重要变化见图 1c。可能的机制包括金属离子吸收到细胞内、破坏 DNA 复制、释放金属离子和生成 ROS, 以及纳米粒子在细菌膜中的积累和溶解, 见图 1d。

3 纳米 ZnO 的抗菌活性

纳米 ZnO 对很多细菌都表现出显著的抗菌活性^[43], 可以在细菌表面与细菌相互作用, 或者进入细胞内与细菌核相互作用, 有时两者同时作用, 随后表现出明显的抗菌活性^[44]。研究人员已经用纳米颗粒或纳米颗粒悬浮液 (也被称为纳米流体) 测试了纳米 ZnO 的体外抗菌活性。体外抗菌测试结果表明, 纳米氧化锌对枯草芽孢杆菌、金黄色葡萄球菌^[45-47]、大肠杆菌、铜绿假单胞菌、空肠弯曲杆菌^[48-49]和植物乳杆菌^[50-51]均表现出抗菌活性。

纳米氧化锌作为最有希望的抗菌材料之一, 对革兰阴性和阳性细菌都有抗菌效果 (见表 2)^[22], 但对这 2 种类型细菌的抗菌效果存在差异。例如, Kanmani 等^[52]发现纳米 ZnO 能够抑制李斯特菌和大肠杆菌的生长, 且纳米 ZnO 对李斯特菌 (革兰氏阳性) 的抗菌活性比对大肠杆菌 (革兰氏阴性) 抗菌活性好。Nafchi 等^[53]的研究也得到了类似的结果, 笔者推测这种差异与革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的细菌细胞壁结构不同有关。也有学者的研究与 Kanmani 和 Nafchi 等的研究结果相反, 例如, Pascual 等^[54]将 ZnO 加入到 3-羟基丁酸酯和 3-羟基戊酸酯的共聚物 (PHBV) 中, 然后进行抗菌测试, 发现了纳米 ZnO 对大肠杆菌 (革兰氏阴性) 的抗菌效果比金黄色葡萄

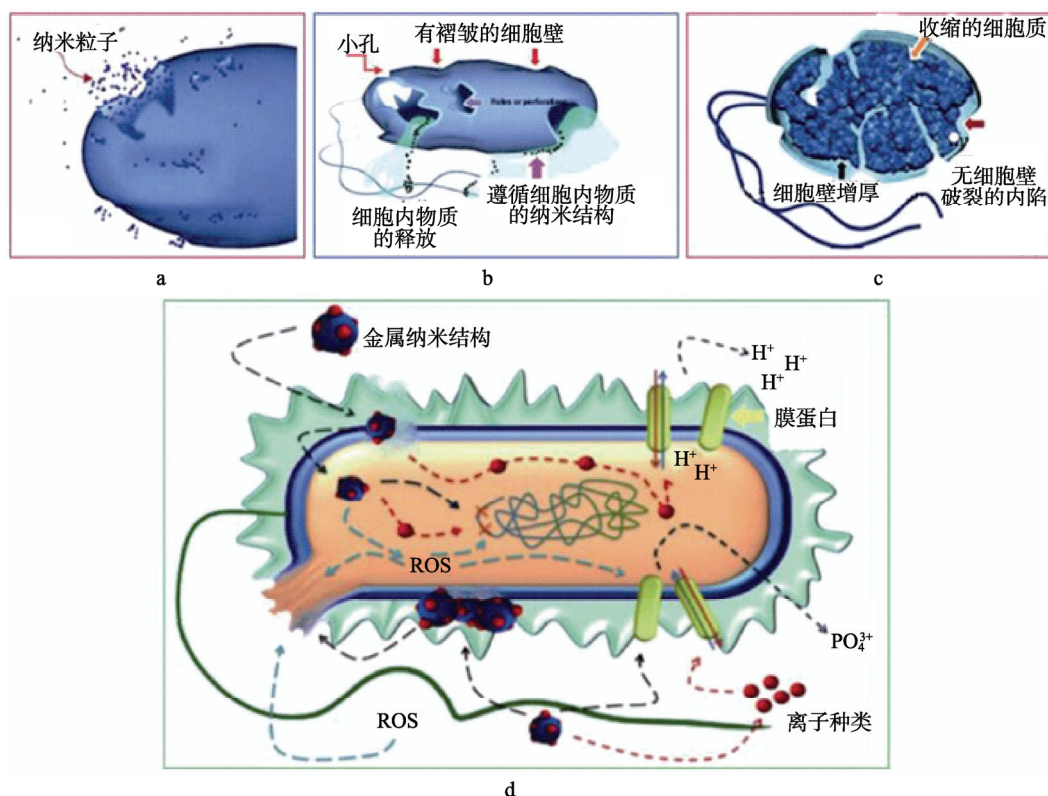


图 1 ZnO 纳米粒子可能的抗菌机制
Fig.1 Possible bactericidal mechanism of ZnO nanoparticles

表 2 纳米氧化锌的抗菌活性
Tab.2 Antibacterial activity of ZnO nanoparticles

细菌类型	细菌	纳米 ZnO 的尺寸/nm	纳米 ZnO 的有效浓度
革兰氏阳性	金黄色葡萄球菌	13	1 mmol/L
	金黄色葡萄球菌	8	1 mmol/L
	金黄色葡萄球菌	50~70	5 mmol/L
	金黄色葡萄球菌	20~30	15 $\mu\text{g}/\text{mL}$
	表皮葡萄球菌	8	2 mmol/L
	化脓性链球菌	8	2 mmol/L
	乳酸球菌	8	2 mmol/L
	枯草芽孢杆菌	8	2 mmol/L
	无乳链球菌	150	16 mmol/L
革兰氏阴性	大肠杆菌	13	3.4 mmol/L
	大肠杆菌	11~13	3~10 mmol/L
	大肠杆菌	93	1.25 mmol/L
	大肠杆菌	20~30	15 $\mu\text{g}/\text{mL}$
	大肠杆菌	50~70	125 mg/L
	费氏弧菌	50~70	160 mg/L
	肺炎克雷伯菌	20~30	5 $\mu\text{g}/\text{mL}$

球菌（革兰氏阳性）的抗菌效果更好。这说明细胞壁结构不是决定纳米 ZnO 的抗菌效果的因素^[55]，因此，存在这种差异的原因有待进一步研究。ZnO 纳米颗粒的抗微生物活性取决于颗粒大小和浓度：通常情况下，ZnO 纳米颗粒的尺寸越小抗菌活性越好；纳米颗

粒的浓度越高，表面积越大，其抗菌活性越强^[56]。

除了抗细菌活性外，纳米 ZnO 对真菌类病菌的抗微生物活性也有测试研究。根据 He 等^[57]的研究，在浓度高于 3 mmol/L 时，纳米 ZnO 对灰葡萄孢菌和扩展青霉菌具有显著的抗真菌活性，且纳米 ZnO 对扩展青霉菌的抗菌活性更好。这种抗菌效果的差异可能是因为扩展青霉菌在培养基的表面上生长得更密集，因此，扩展青霉菌与纳米 ZnO 的接触更多。这种差异的另一个原因可能是每种真菌对纳米氧化锌的先天耐受性不同。多项研究表明，纳米 ZnO 可以作为灰霉菌、扩展青霉菌等病原菌的一种有效杀菌剂（见表 3）^[22]。

表 3 ZnO 纳米粒子的抗真菌活性
Tab.3 Antifungal activity of ZnO nanoparticles

真菌	纳米 ZnO 的尺寸/nm	纳米 ZnO 的有效浓度	其他
镰刀菌	32	0.1 mol/L	—
灰霉菌	70	3 mmol/L	—
灰霉菌	200	5 mmol/L	用光催化纳米粒子
扩展青霉菌	70	3 mmol/L	—
酵母菌、白色念珠菌、黑曲霉、匍枝根霉	$2 \times 10^3 \sim 6 \times 10^3$	$>100 \text{ mg}/\text{mL}$	抗真菌活性非常弱

不同的制备方法可以得到不同形貌的纳米 ZnO, 纳米 ZnO 的抗菌活性与其形貌在一定程度是有关联的, 对其形貌进行控制可以满足实际应用需求。纤锌矿 ZnO 的纳米结构可以呈现不同的生长形态, 包括纳米棒、纳米梳、纳米球、纳米花和纳米薄片等, 这些 ZnO 纳米结构可以使用不同的方法合成, 如热蒸发技术、化学还原和植物提取物的合成等^[58]。吴长乐^[18]发现柱状、花状和片状等 3 种形貌的纳米 ZnO 粉体对大肠杆菌的敏感性不同, 由于柱状 ZnO 粉体颗粒尺寸小, 光催化性能好, 能更有效地杀灭大肠杆菌。吕中等^[6]采用微波超声波组合法合成了花状、纺锤状和棱柱状结构等 3 种形貌的纳米氧化锌样品, 在紫外光照射后样品均具有明显的抗菌活性, 其中棱柱状样品的抑菌活性最大, 纺锤状最小。纳米 ZnO 形貌与抗菌活性的关系仍需更加深入的研究探索。

3 纳米 ZnO 在抗菌食品包装材料中的应用

纳米技术的出现促进了新型材料在食品包装材料中的应用, 不仅解决了食品安全与包装材料性能的矛盾, 还解决了经济效益和环境友好的矛盾^[59]。基于纳米 ZnO 作为抗菌剂的优势, 现在已将纳米 ZnO 应用于食品包装材料中。将纳米 ZnO 应用在食品包装材料中, 不仅可以提高包装材料本身的性能, 还可以为包装材料增加新的功能。附加功能之一就是为食品包装材料提供抗菌活性, 以延长食品的保质期。纳米 ZnO 主要采用混合法和涂布法应用于食品包装材料中。

4.1 混合法

混合法是指将纳米 ZnO 与作为基质的聚合物分子混合并制成基材。不同的聚合物分子混合成材方式不同, 对于合成高分子类膜基质材料, 一般将纳米 ZnO 与熔融状态或溶液状态下的基材以一定比例混合。对于天然生物大分子材料, 一般将锌盐溶液与基材溶液以一定比例混合, 溶剂蒸发后将其浸入碱溶液中, 并在一定条件下转化得到含有纳米 ZnO 的复合材料^[60]。

4.1.1 基于合成高分子的纳米 ZnO 抗菌材料

目前, 纳米 ZnO 常被添加到可生物降解的高分子材料, 如聚乳酸 (PLA)、聚己内酯 (PCL)、3-羟基丁酸酯和 3-羟基戊酸酯的共聚物 (PHBV) 等。例如, Marra 等^[61]通过向 PLA 膜添加纳米 ZnO (通过喷射热解法获得) 不仅改善了 PLA 膜的阻隔性和机械性能, 还获得了抗菌活性。实验得出, 含有质量分数为 5% 的纳米 ZnO 的 PLA 薄膜具有良好的拉伸性能 (高模量和屈服应力), 较低的 O₂ 和 CO₂ 渗透率, 但水蒸气渗透性略有增加, 而且对大肠杆菌具有优异

的抗菌活性。Zhang 等人^[62]将纳米 ZnO 分散于乙酸乙酯溶剂中, 并将 PLA 颗粒加入到纳米 ZnO 分散液中制备涂覆液, 对漂白牛皮纸进行表面涂覆, 并对涂覆纸进行抗菌性能测试, 结果表明含有纳米 ZnO 的 PLA 涂层能有效消灭活大肠杆菌和金黄色葡萄球菌, 具有代表性样品的 SEM 见图 2。图 2 中被成对地放置 (例如 a 和 a'), 因为它们在相同斑点被探测, 但是由不同探测器产生: 次级电子 (a, b 和 c) 和背散射电子 (a', b' 和 c')。

除了可生物降解的聚合物之外, 纳米 ZnO 还被添加到不易降解的合成高分子材料中, 如低密度聚乙烯 (LDPE)、聚乙烯 (PE)、聚氨酯 (PU)、聚氯乙烯 (PVC) 和聚乙烯醇 (PVA) 等。例如, 添加纳米 ZnO (25~30 nm) 的 PVA 膜对金黄色葡萄球菌表现出显著的抗菌活性^[63]。Emamifar 等^[41]用含纳米 ZnO 的 LDPE 膜包装橙汁, 使新鲜橙汁的保质期延长了 28 d, 而且没有损害其感官特性。Ana Reček 等^[64]用活性组分 (纳米 ZnO 或纳米 ZnO/酪蛋白复合物) 对 PCL 进行改性, 然后用改性后的 PCL 涂覆 PE 膜, 性能检测结果表明, 添加纳米 ZnO 能够提高 PE/PCL 双层膜的阻隔性能 (水分损失降低 50%)、热稳定性、力学性能 (拉伸强度增加 60%, 伸长率增加 70% 左右), 并且增加纳米 ZnO 含量有助于提高材料的抗菌活性, 颗粒的分布主要取决于复合物中组分的相互作用。图 3a—f 示出了用纳米 ZnO 和/或酪蛋白 (casein) 制备的 PE/PCL 纳米复合材料的结构分析。图 3a 表示样品 PE/PCL-ZnO (1%) 的形貌, ZnO 颗粒在 PCL 中没有细小的分散, 显示出粗糙不平的形态。

4.1.2 基于天然生物大分子的纳米 ZnO 抗菌材料

生物聚合物的亲水性和力学性能较差, 限制了它们在食品包装中的应用。目前, 可以通过向生物聚合物中添加纳米材料克服这些缺点^[65]。与纯生物聚合物相比, 生物聚合物基质中加入纳米颗粒显著增强了纳米复合材料的物理化学性能、热学性能和光学性能^[66]。生物基纳米复合薄膜在食品包装中是环境友好的, 因此在某些方面可以代替石油基包装材料的使用。纳米 ZnO 在生物聚合物基质中应用也得到了广泛的研究。纳米 ZnO 已经被添加到粗面粉、橄榄牙鲆骨明胶、鱼皮明胶等生物聚合物基质中, 并对其性能的影响做了大量研究。

例如, Jafarzadeh 等^[67-68]将氧化锌纳米棒 (ZnO-nr) 与粗面粉通过溶剂浇铸的方法制备了用于食品包装纳米生物复合材料。ZnO-nr 的添加提高了粗面粉薄膜的热性能、阻隔性能 (WVP 减少 49%~56%) 和防紫外线性能 (紫外透射率几乎降低到 0%), 且生产的膜具有良好可食性。ZnO-nr 增强粗面粉薄膜的 SEM 见图 4d, 制备的 ZnO-nr 显然是纳米结构, 透

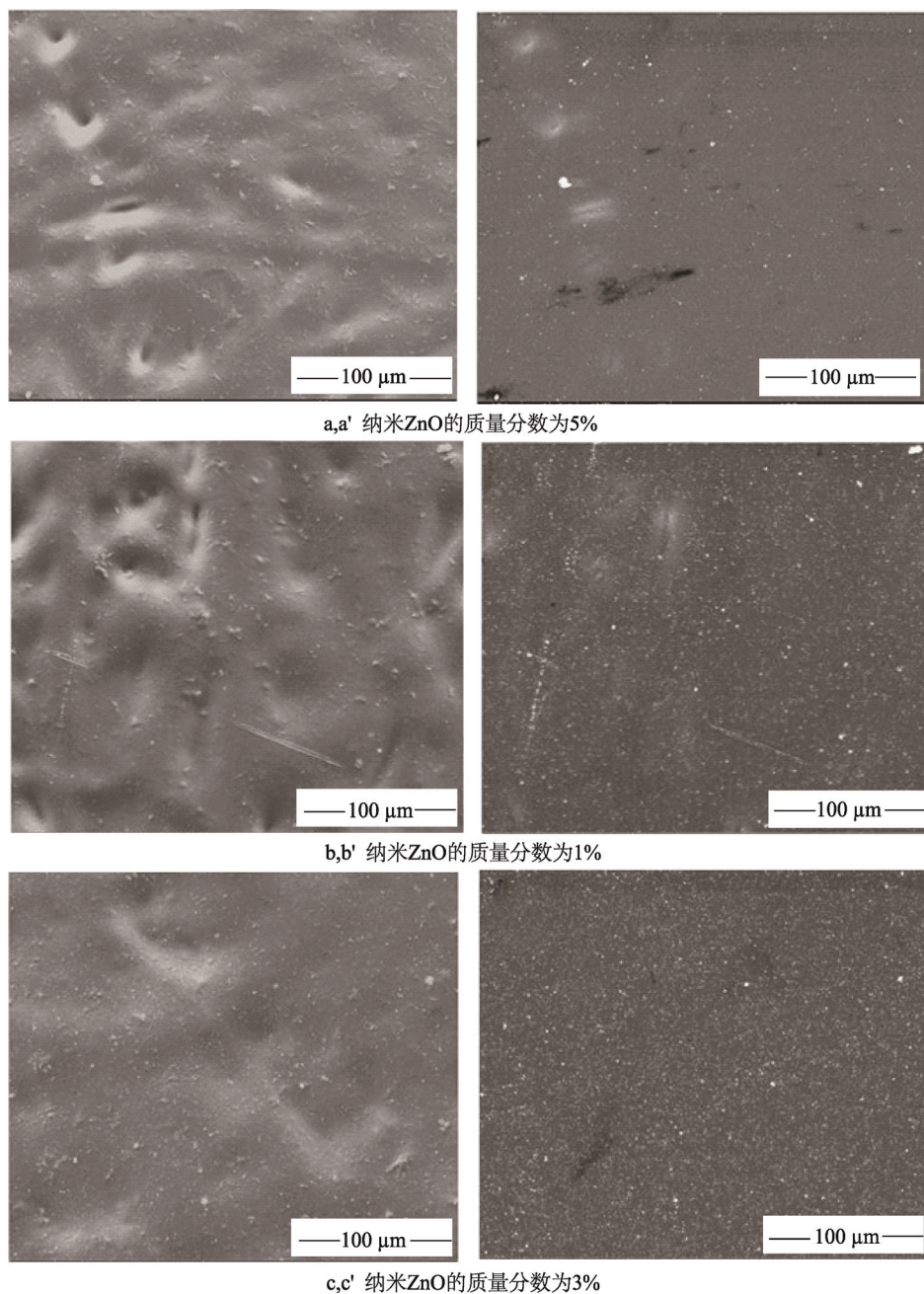


图2 涂覆样品的SEM图

Fig.2 SEM images of the coated samples

射电镜还显示, 纳米棒是六边形横截面的圆柱形, SEM 图像显示 ZnO-nr 颗粒均匀分布在整個薄膜表面, 使得纳米复合薄膜的表面粗糙。粗面粉/ZnO-nr 共混物膜的 EDX 谱见图 4a, 可知确定了 C, Zn, O 和 Na 等元素。这个结果与 XRD 分析很吻合。Songee 等^[69]将纳米 ZnO 添加到橄榄牙鲆骨明胶 (OBG) 薄膜基材中, 制备出纳米复合薄膜。OBG 薄膜的拉伸强度增加了 6.62 MPa, 蒸气渗透率和水溶解度分别降低了 $0.93 \times 10^{-9} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 和 13.79%。用 OBG-ZnO 膜包装新鲜的菠菜, 并保存 1 周, 性能检测结果表明, OBG-ZnO 薄膜对菠菜具有一定的抗菌活性, 而且对维生素 C 含量和色泽没有影响。Zhang 等^[70]研究了以

鱼皮明胶 (FSG) 和纳米 ZnO 为基础的微乳液纳米薄膜的抗菌活性。抗菌实验表明, FSG-ZnO 薄膜对嗜冷菌、嗜温菌、乳酸菌等食品腐败菌以及大肠杆菌和单核细胞增长李斯特菌等食物致病菌具有较强的抗菌活性。用添加姜精油 (GEO) 的 FSG-ZnO 薄膜包装鲜肉, 可以减少引起鲜肉腐败的总挥发性盐基氮 (TVB-N) 的释放量, 延长鲜肉的保质期。由此可见, 加入 GEO 的 FSG-ZnO 薄膜可用于肉类的储存包装。

4.2 涂布法

涂布法是指纳米 ZnO 均匀分散于溶剂中然后在一定条件下将此分散液涂布于包装材料表面, 待溶剂

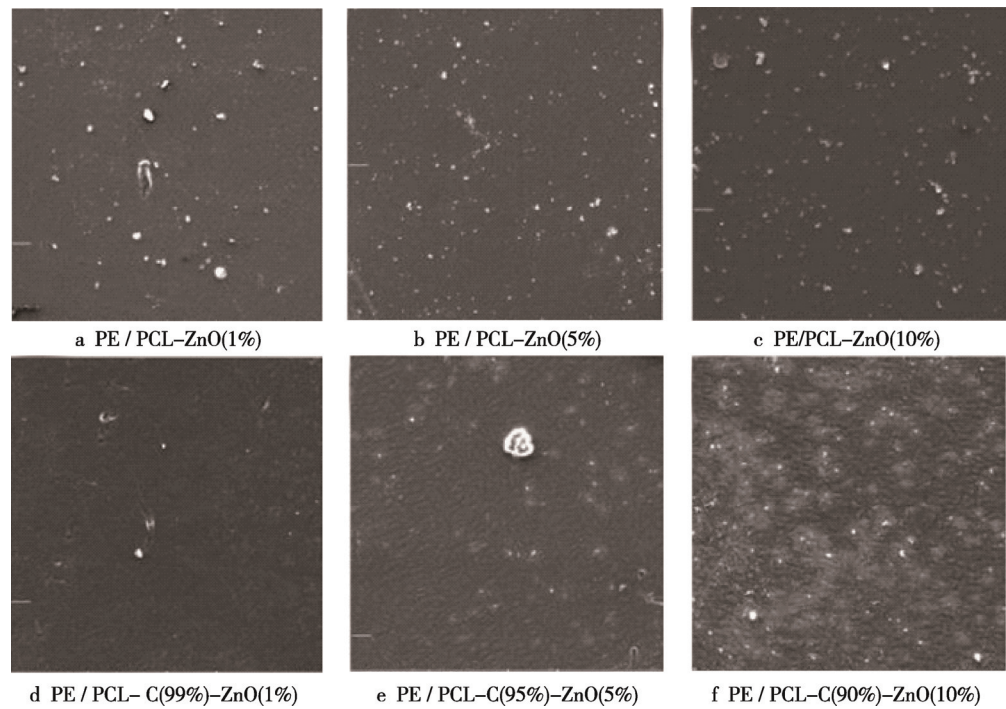


图 3 双层 PE / PCL 薄膜的 SEM 图
Fig.3 SEM micrographs of bilayer PE/PCL film

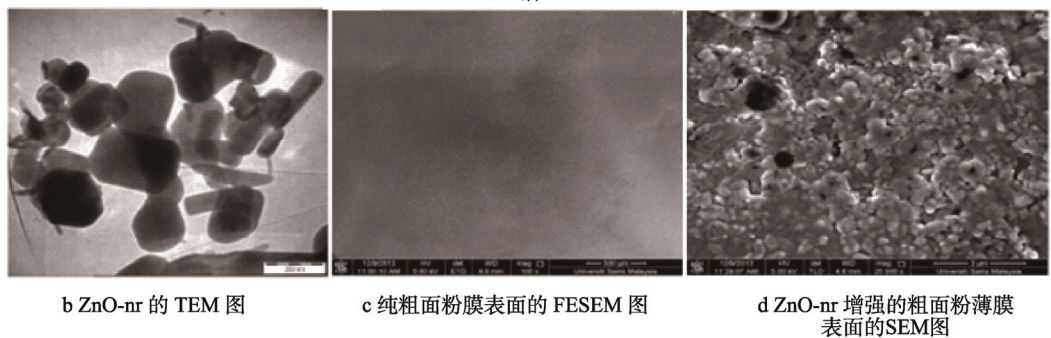
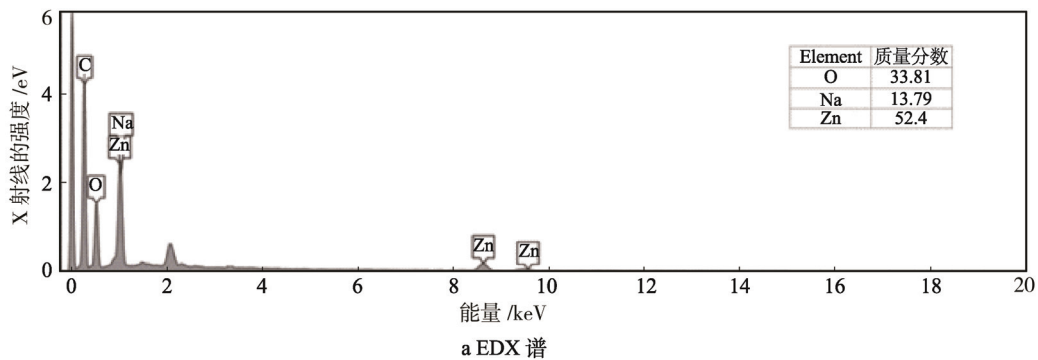


图 4 ZnO-nr 和 ZnO-nr 增强粗面粉薄膜的表征
Fig.4 Characterization image of ZnO-nr and ZnO-nr reinforced semolina film surface

蒸发后进行处理，纳米 ZnO 即可固定在包装材料的表面^[60]。

涂覆有纳米 ZnO（20 nm）的纸已显示出对大肠杆菌的抗菌活性^[71]。用纳米 ZnO（300 nm）涂覆的玻璃对大肠杆菌的抑菌率高达 89%^[25]。另有文献报道，沉积在玻璃表面上的 ZnO 纳米棒（直径 30 nm，长度 500 nm）对白色念珠菌显示出抗真菌活性^[72]。

此外研究者观察到，制备的纳米复合材料在储存 2 个月是稳定的，同时保持其抗真菌活性。Tankhiwale 等^[73]以淀粉涂覆的聚乙烯（PE）膜为基材，利用原位生长方式，在 PE 膜表面构建纳米 ZnO 涂层，抗菌实验表明，有纳米 ZnO 涂层的 PE 膜对大肠杆菌有明显抑制作用。另有研究发现，聚氯乙烯膜（PVC）表面涂覆纳米 ZnO 后对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均

有明显抑制作用^[74]。

5 纳米 ZnO 的安全性评价

食品安全是纳米结构材料应用于食品包装的关键问题。纳米颗粒具有较大的表面积与体积比,纳米颗粒与常规颗粒相比可能具有不同的物理化学和生物学特性,纳米技术在食品包装中的应用存在潜在的迁移风险,这种迁移可能会损害包装产品的安全或质量。由此可见,对纳米 ZnO 的毒性研究是很有必要的。

口服是人体摄入纳米 ZnO 的主要途径,因此,研究食品包装材料中添加纳米 ZnO 对人体的影响,首先应该确定纳米 ZnO 在食品包装材料中是否存在向食品表面的迁移。对此,Emamifar 等^[50]研究纳米 ZnO (质量分数分别是 0.25% 和 1%) 在 LDPE 膜中的迁移情况,以 LDPE 膜为包装材料,对橙汁进行包装贮藏,在 112 天后检测出橙汁中锌离子含量为 $(0.68 \pm 0.002) \mu\text{g/L}$,但由于 ZnO 被归类为食品应用的 GRAS,其含量保持在可接受的范围内。Sharma 等^[75]以小鼠为试验对象研究 ZnO 纳米颗粒的亚急性口服毒性,试验小鼠连续口服暴露 14 d 的纳米 ZnO (300 mg/kg),检测出小鼠肝脏中积累大量的纳米颗粒,进而导致了肝细胞的 DNA 损伤和凋亡,但是对于人类的相关纳米 ZnO 的剂量尚未得出。Yang 等^[76]研究了纳米 ZnO 和块状 ZnO (棒状结构) 的吸收特性,发现纳米 ZnO 和块状 ZnO 在 4 h 后被小肠吸收并分布在小鼠的各器官中。

研究表明,食品包装材料中纳米材料向食品释放的量很小,而且到目前为止,关于纳米 ZnO 是否会以纳米形态释放出来仍然没有达成一致意见。尽管这些结果看似比较乐观,但是需要进一步的毒理学研究来了解纳米颗粒在体内的作用,并更好地了解其吸收、生物转化和消除途径。

6 结语

ZnO 是日常生活中应用十分广泛的化合物,也是抗菌食品包装中一种有前途的抗菌剂。虽然纳米 ZnO 的确切抗菌机制尚未确定,但目前其抗菌机理主要有 3 种观点:表面产生活性氧物质、锌离子溶出以及直接作用于细胞。研究表明纳米 ZnO 对细菌和真菌的抗菌效果存在差异,对于这种差异形成的原因有待进一步研究。此外,纳米 ZnO 可以改善包装材料性能,例如机械强度、阻隔性能和稳定性。

虽然纳米 ZnO 给包装材料带来很多优良性能,但是纳米 ZnO 对人体毒性的说法一直备受争议。由此,必须评估 ZnO 纳米颗粒的毒理学影响,一些问题仍待解决,例如纳米 ZnO 对细菌和真菌的实际作用机制,其在包装与食物迁移,其毒理学作用,以及

其吸收、生物转化和消除途径等,以确定对食品安全的影响。

参考文献:

- [1] KHALLOUFI S, GIASSEON J, RATTI C. Water Activity of Freeze Dried Mushrooms and Berries[J]. Canadian Biosystems Engineering, 2000, 42(1): 51—56.
- [2] RESTUCCIA D, SPIZZIRRI UG, PARISI OI, et al. New EU Regulation Aspects and Global Market of Active and Intelligent Packaging for Food Industry Applications[J]. Food Control, 2010, 21: 1425—1435.
- [3] APPENDINI P, HOTCHKISS JH. Review of Antimicrobial Food Packaging[J]. Innovative Food Sci Emerg Technol, 2002, 3: 113—126.
- [4] SOARES NFF, SILVA CAS, SANTIAGO-SILVA P, et al. Engineering Aspects of Milk and Dairy Products[M]. Boca Raton: CRC Press, 2009: 175—201.
- [5] 赵俊燕, 罗世永, 许文才. 抗菌包装研究进展[J]. 包装工程, 2012, 33(5): 132—137.
ZHAO Jun-yan, LUO Shi-yong, XU Wen-cai. Research Progress of Antibacterial Packaging[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(5): 132—137.
- [6] 吕中, 荣凯峰, 杨浩, 等. 不同形貌纳米氧化锌的合成及其抗菌活性[J]. 武汉大学学报(理学版), 2013, 59(1): 47—50.
LYU Zhong, RONG Kai-feng, YANG Hao, et al. Synthesis and Antibacterial Activity of Nanometer Zinc Oxide with Different Morphologies[J]. Journal of Wuhan University(Science Edition), 2013, 59(1): 47—50.
- [7] 李婷, 钟泽辉, 邵杰, 等. 食品抗菌包装材料的研究进展[J]. 包装学报, 2011, 3(2): 34—36.
LI Ting, ZHONG Ze-hui, SHAO-jie, et al. Research Progress of Antimicrobial Food Packaging Materials[J]. Packaging Journal, 2011, 3(2): 34—36.
- [8] 孙森, 郝喜海, 邓靖, 等. 抗菌包装薄膜的研究进展[J]. 包装学报, 2011, 3(3): 6—10.
SUN Miao, HAO Xi-hai, DENG Jing, et al. Research Progress of Antibacterial Packaging Film[J]. Packaging Journal, 2011, 3(3): 6—10.
- [9] BRADLEY EL, CASTLE L, CHAUDHRY Q. Applications of Nanomaterials in Food Packaging with a Consideration of Opportunities for Developing Countries[J]. Trends Food Sci Technol, 2011, 22: 604—610.
- [10] CHAUDHRY Q, SCOTTER M, BLACKBURN J, et al. Applications and Implications of Nanotechnologies for the Food Sector[J]. Food Addit Contam(Part A), 2008, 25: 241—258.
- [11] SAWAI J. Quantitative Evaluation of Antibacterial Activities of Metallic Oxide Powders (ZnO, MgO and CaO) by Conductimetric Assay[J]. Microbiol Methods, 2003, 54: 177—182.
- [12] SAWAI J, KOJIMA H, ISHIZU N, et al. Bactericidal Action of Magnesium Oxide Powder[J]. J Inorg Biochem, 1997, 67: 443.

- [13] SAWAI J, SHOJI S, IGARASHI H, et al. Hydrogen Peroxide as an Antibacterial Factor in Zinc Oxide Powder Slurry[J]. *J Ferment Bioeng*, 1998, 86: 521—522.
- [14] SHI L, ZHOU J, GUNASEKARAN S. Low Temperature Fabrication of ZnO-whey Protein Isolate Nanocomposite[J]. *Mater Lett*, 2008, 62: 4383—4385.
- [15] DASTJERD I R, Montazer M. A Review on the Application of Inorganic Nano-structured Materials in the Modification of Textiles: Focus on Antimicrobial Properties[J]. *Colloids Surf B: Biointerfaces*, 2010, 79: 5—18.
- [16] STANIC V, DIMITRIJEVIC S, ANTIC-STANKOVIC J, et al. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Copper and Zinc-doped Hydroxyapatite Nanopowders[J]. *Appl Surf Sci*, 2010, 256: 6083—6089.
- [17] ESPITIA P J P, OTONI C G, SOARES NDFF. Antimicrobial Food Packaging[M]. London: Elsevier Science, 2016: 425—431.
- [18] 吴长乐. 纳米氧化锌的形貌控制及性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
WU Chang-le. Study of Morphologically Controllable Synthesis and Their Properties of ZnO Nanocrystals[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2008.
- [19] FAN Z, LU J G. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2005, 5(10): 1561—1573.
- [20] 孟华. 纳米氧化锌的抗菌性及其抗菌机理讨论[J]. *科技资讯*, 2014, 12(22): 87.
MENG Hua. Antibacterial Activity and Antibacterial Mechanism of Nanometer Zinc Oxide[J]. *Technology Information*, 2014, 12(22): 87.
- [21] FIERRO J L G. Metal oxides: Chemistry and Applications[M]. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- [22] KROL A, Pomastowski P, Rafińska K, et al. Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antiseptic Activity and Toxicity Mechanism[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 245: 100.
- [23] 魏绍东. 纳米氧化锌的现状与发展[J]. *化工设计通讯*, 2006(11): 45—52.
WEI Shao-dong. The Current Status and Development of Nanometer Zinc Oxide[J]. *Chemical Design Communications*, 2006(11): 45—52.
- [24] APPLEROT G, LIPOVSKY A, DROR R, et al. Enhanced Antibacterial Activity of Nanocrystalline ZnO Due to Increased ROS-mediated Cell Injury[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 842—852.
- [25] 欧阳成, 李红超, 常卿卿, 等. 纳米氧化锌的制备现状及发展趋势[J]. *湿法冶金*, 2011, 30(3): 190—193.
OUYANG Cheng, LI Hong-chao, CHANG Qing-qing, et al. Preparation Status and Development Trend of Nanometer Zinc Oxide[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 30(3): 190—193.
- [26] 唐志阳. 纳米氧化锌制备方法研究现状[J]. *陶瓷*, 2016(6): 22—25.
TANG Zhi-yang. Research Status of Preparation Methods of Nanometer Zinc Oxide[J]. *Ceramics*, 2016(6): 22—25.
- [27] ESPITIA PJP, SOARES NF, COIMBRA JSR, et al. Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging applications[J]. *Food Bioprocess Technol*, 2012, 5: 1447—1464.
- [28] SWIHHART M. T. Vapor-phase Synthesis of Nanoparticles[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2003, 8(1): 127—133.
- [29] ABDUL H, SIVARAJ R, VENCKATESH R. Green Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles from *Ocimum Basilicum* L Var *Purpurascens* Benth Lamiaceae Leaf Extract[J]. *Mater Lett*, 2014, 131: 16—18.
- [30] YUVAKKUMAR R, SURESH J, NATHANAEL A J, et al. Green Synthetic Strategy to Prepare ZnO Nanocrystals Using Rambutan (*Nephelium lappaceum* L) Peel Extract and Its Antibacterial Applications[J]. *Materials Science Engineering: C*, 2014, 41: 17—27.
- [31] ELHAM Z, SHAHRAM P, MEHRDAD K, et al. Simple Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Nature's Source, and Its in Vitro Bio-activity[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1146: 96—103.
- [32] HAPPY S, VENKAT S, RAJESHKUMAR. A Review on Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles—An Eco-friendly Approach[J]. *Resource-Efficient Technologies*, 2017(9): 1—8.
- [33] ALI K, DWIVEDI S, AZAM A, et al. Aloe Vera Extract Functionalized Zinc Oxide Nanoparticles as Nanoantibiotics Against Multi-drug Resistant Clinical Bacterial Isolates[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 472: 145—156.
- [34] KRUPA A N, VIMALA R. Evaluation of Tetraethoxysilane (TEOS) Sol-gel Coatings, Modified with Green Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles for Combating Microfouling[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2016, 61: 728—735.
- [35] 胡占江, 赵忠, 王雪梅. 纳米氧化锌抗菌性能及机制[J]. *中国组织工程研究*, 2012, 16(3): 527—530.
HU Zhan-jiang, ZHAO Zhong, WANG Xue-mei. Antibacterial Properties and Mechanism of Nano Zinc Oxide[J]. *Chinese Journal of Tissue Engineering*, 2012, 16(3): 527—530.
- [36] 匡衡峰, 胡长鹰, 刘芳, 等. 纳米 ZnO 复合食品抗菌包装膜研究进展[J]. *包装工程*, 2015, 36(11): 16—23.
KUANG Heng-feng, HU Chang-ying, LIU Fang, et al. Research Progress on Antibacterial Packaging Film of Zinc Oxide Nanoparticles Compound Food[J]. *Packaging Engineering*, 2015, 36(11): 16—23.
- [37] 曾鲜丽. 纳米氧化锌抗真菌机制的研究[D]. 长沙: 湖南工业大学, 2017.
LUO Xian-li. Antibacterial Mechanism of Nano Zinc

- Oxide[D]. Changsha: Hunan University, 2017.
- [38] 宋志慧, 商勇, 张学萍. 纳米氧化锌对细菌的抑制作用[J]. 青岛科技大学学报, 2004, 25(3): 232—234.
SONG Zhi-hui, SHANG Yong, ZHANG Xue-ping. Inhibition of Bacteria by Nanometer Zinc Oxide[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology, 2004, 25(3): 232—234.
- [39] 项荣, 丁栋博, 范亮亮, 等. 氧化锌的抗菌机制及其安全性研究进展[J]. 中国组织工程研究, 2014, 18(3): 470—475.
XIANG Rong, DING Dong-bo, FAN Liang-liang, et al. Antibacterial Mechanism and Safety of Zinc Oxide[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering, 2014, 18(3): 470—475.
- [40] 曲敏丽, 姜万超. 纳米氧化锌抗菌机理探讨[J]. 印染助剂, 2004, 21(6): 45—46.
XU Min-li, JIANG Wan-chao. Antibacterial Mechanism of Nanometer Zinc Oxide[J]. Dyeing Auxiliaries, 2004, 21(6): 45—46.
- [41] PRACHI J, SOUMYANANDA C, PINAK C, et al. ZnONanoparticles as an Antibacterial Agent Against Ecoli[J]. Science of Advanced Materials, 2012, 4: 173—178.
- [42] SIRELKHATIM A, MAHMUD S, SEENI A, et al. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism[J]. Nano-Micro Letters 2015, 7(3): 219—242.
- [43] ASHE B. A Detail Investigation to Observe the Effect of Zinc Oxide and Silver Nanoparticles in Biological System[D]. National Institute of Technology, 2011.
- [44] SEIL J T, WEBSTER T J. Antimicrobial Applications of Nanotechnology: Methods and Literature[J]. International Journal of Nanomedicine, 2012, 7: 2767—2781.
- [45] ADAMS LK, LYON DY, ALVAREZ PJJ. Comparative Ecotoxicity of Nanoscale TiO_2 , SiO_2 , and ZnO Water Suspensions[J]. Water Res, 2006, 40(19): 3527—3532.
- [46] GORDON T, PERLSTEIN B, HOUBARA O, et al. Synthesis and Characterization of Zinc/iron Oxide Composite Nanoparticles and Their Antibacterial Properties[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp, 2011, 374: 1—8.
- [47] REDDY KM, FERIS K, BELL J, et al. Selective Toxicity of Zinc Oxide Nanoparticles to Prokaryotic and Eukaryotic Systems[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(21): 213902.
- [48] BRAYNER R, FERRARI-ILIOU R, BRIVOIS N, et al. Toxicological Impact Studies Based on Escherichia Coli Bacteria in Ultrafine ZnO Nanoparticles Colloidal Medium[J]. Nano Lett, 2006, 6(4): 866—870.
- [49] PREMANATHAN M, KARTHIKEYAN K, JEYASUBRAMANIAN K, et al. Selective Toxicity of ZnO Nanoparticles Toward Gram-positive Bacteria and Cancer Cells by Apoptosis Through Lipid Peroxidation[J]. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2011, 7(2): 184—192.
- [50] EMAMIFAR A, KADIVAR M, SHAHEDI M, et al. Effect of Nanocomposite Packaging Containing Ag and ZnO on Inactivation of *Lactobacillus Plantarum* in Orange Juice[J]. Food Control, 2011, 22(3/4): 408—413.
- [51] JIN T, GURTLE JB. Inactivation of Salmonella In Liquid Egg Albumen by Antimicrobial Bottle Coatings Infused with Allyl Isothiocyanate, Nisin and Zinc Oxide Nanoparticles[J]. Journal of Applied Microbiology, 2011, 110(3): 704—712.
- [52] KANMANI P, RHIM J W. Properties and Characterization of Bionanocomposite Films Prepared with Various Biopolymers and ZnO Nanoparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 106(1): 190.
- [53] 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.
- [54] DIEZPASCUAL A M, DIEZVICENTE A L. ZnO -reinforced Poly Bionano Composites with Antimicrobial Function for Food Packaging[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(12): 9822—9834.
- [55] JIMENEZ A, VARGAS M, CHIRALT A. Novel Approaches of Nanotechnology in Food[M]. London: Elsevier Science, 2016: 347—386.
- [56] YAMAMOTO O. Influence of Particle Size on the Antibacterial Activity of Zinc Oxide[J]. International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3(7): 643—646.
- [57] HE L, LIU Y, MUSTAPHA A, et al. Antifungal Activity of Zinc Oxide Nanoparticles Against *Botrytis Cinerea* and *Penicillium Expansum*[J]. Microbiology-Research, 2011, 166(3): 207—215.
- [58] HUANG B T, ZENG Q C, YU J, et al. High-dose Homoharringtonine Versus Standard-dose Daunorubicin is Effective and Safe as Induction and Post-induction Chemotherapy for Elderly Patients with Acute Myeloid Leukemia: a Multicenter Experience from China[J]. Medical Oncology, 2012, 29(1): 251—259.
- [59] SILVESTRE C, DURACCIO D, CIMMINO S. Food Packaging Based on Polymer Nanomaterials[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(12): 1766—1782.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] ZHANG H, HORTAL M, JORDA-BENEYTO M, et al.

- ZnO-PLA Nanocomposite Coated Paper for Antimicrobial Packaging Application[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017, 78: 250—257.
- [63] VICENTINI DS, SMANIA JA, LARANJEIRA MCM. Chitosan/poly (Vinyl Alcohol) Films Containing ZnO Nanoparticles and Plasticizers[J]. *Material Science-Engineering: C*, 2010, 30(4): 503—508.
- [64] ANA R, LJERKA K K, ZVONIMIR K, et al. Active Bilayer PE/PCL Films for Food Packaging Modified with Zinc Oxide and Casein[J]. *CroatiaChemica Acta*, 2015, 88(4): 461—473.
- [65] PETERSSON L, OKSMAN K. Biopolymer based Nanocomposites: Comparing Layered Silicates and Microcrystalline Cellulose as Nanoreinforcement[J]. *Composites Science Technology*, 2006, 66(13): 2187—2196.
- [66] KOVACEVIC E, STEFANOVIC I, BERNDT J, et al. The Nanoparticle Formation in Hydrocarbon Plasmas[J]. *Publications De LobservatoireAstronomique De Beograd*, 2008, 84: 151—152.
- [67] JAFARZADEH S, ALIAS A K, ARIFFIN F, et al. Characterization of Semolina Protein Film with Incorporated Zinc Oxide Nano Rod Intended for Food Packaging[J]. *Polish Journal of Food & Nutrition Sciences*, 2017, 67(3): 183—190.
- [68] JAFARZADEH S, ARIFFIN F, MAHMUD S, et al. Characterization of Semolina Biopolymer Films Enriched with Zinc Oxide Nano Rods[J]. *Italian Journal of Food Science*, 2017, 29(2): 195—208.
- [69] SONGEE B, HYERI K, KYUNG B S. Characterization of an Olive Flounder Bone Gelatin-zinc Oxide Nanocomposite Film and Evaluation of Its Potential Application in Spinach Packaging[J]. *Journal of Food Science*, 2017, 82: 2643—2649.
- [70] ZHANG L, LIU A, WANG W, et al. Characterisation of Microemulsion Nanofilms Based on Tilapia Fish Skin Gelatine and ZnO Nanoparticles Incorporated with Ginger Essential Oil: Meat Packaging Application[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2017, 52(7): 1670—1679.
- [71] GHULE K, GHULE AV, CHEN B-J, et al. Preparation and Characterization of ZnO Nanoparticles Coated Paper and Its Antibacterial Activity Study[J]. *Green Chem*, 2006, 8: 1034—1041.
- [72] ESKANDARI M, HAGHIGHI N, AHADDI V, et al. Growth and Investigation of Antifungal Properties of ZnO Nanorod Arrayson the Glass[J]. *Physica B Physics of Condensed Matter*, 2011, 406(1): 112—114.
- [73] TANKHIWALE R, BAJPAI S K. Preparation, Characterization and Antibacterial Applications of ZnO- nanoparticles Coated Polyethylene Films for Food Packaging[J]. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, 2012, 90(1): 16—20.
- [74] LI JH, HONG RY, LI MY, et al. Effects of ZnO Nanoparticles on The Mechanical and Antibacterial Properties of Polyurethane Coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2009, 64: 504—509.
- [75] SHARMA V, SINGH P, PANDEY A K, et al. Induction of Oxidative Stress, DNA Damage and Apoptosis in Mouse Liver after Sub-acute Oral Exposure to Zinc Oxide Nanoparticles[J]. *Mutation Research/genetic Toxicology & Environmental Mutagenesis*, 2012, 745 (1/2): 84—91.
- [76] YANG P, HONG W, ZHOU P, et al. Nano and Bulk ZnO Trigger Diverse Zn-transport-related Gene Transcription in Distinct Regions of the Small Intestine in Mice after Oral Exposure[J]. *Biochemical & Biophysical Research Communications*, 2017, 493(3): 1364—1369.