

新材料技术

抗菌塑料包装的应用及安全评估研究进展

宋洪泽, 林勤保

(暨南大学 包装工程学院广东省普通高校产品包装与物流实验室, 广东 珠海 519070)

摘要: **目的** 介绍抗菌剂在塑料包装中的应用及国内外的研究进展, 阐述抗菌剂在改善包装材料抗菌性能方面的作用机理及优缺点, 并重点关注抗菌剂在塑料包装材料领域中的安全性评估。**方法** 总结国内外抗菌剂在塑料包装材料领域的研究现状, 简单介绍抗菌剂分类和抗菌塑料的制备方法, 并重点整理分析抗菌剂在塑料包装材料领域的应用和进展, 讨论塑料中抗菌剂在安全方面的问题。**结果** 虽然塑料包装中的抗菌剂能够提高包装材料的抗菌性能, 但同时也可能在与食品接触的过程中迁移到食品中; 对抗菌塑料中抗菌成分的迁移机理进行了深入研究, 有助于人们认识食品接触材料的安全性和更好地发展食品接触材料。**结论** 抗菌塑料包装在应用中既要为包装材料提供抗菌性, 还需要保证其安全性。

关键词: 抗菌剂; 抗菌塑料包装; 迁移; 食品安全; 应用

中图分类号: TB484.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)17-0063-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.17.010

Application and Safety Assessment Research Progress of Antimicrobial Plastic Packaging

SONG Hong-ze, LIN Qin-bao

(Key Laboratory of Product Packaging and Logistics, School of Packaging Engineering, Jinan University, Zhuhai 519070, China)

ABSTRACT: The work aims to introduce the application of antibacterial agents in the plastic packaging and the research progress at home and abroad, expound the mechanism of action, advantages and disadvantages of antibacterial agents in improving the antibacterial properties of packaging materials, and focus on the safety evaluation of antibacterial agents in the field of plastic packaging materials. The research status of antibacterial agents in plastic packaging materials at home and abroad was summed up, the classification of antibacterial agents and the preparation method of antibacterial plastics were briefly introduced, and the application and progress of antibacterial agents in the field of plastic packaging materials were emphatically sorted and analyzed. The safety aspects of antibacterial agents in plastics were discussed. Antibacterial agents in plastic packaging could improve the antibacterial properties of packaging materials. However, in the process of contact with food, these agents might migrate into food. An in-depth research on the migration mechanism of antibacterial components in antibacterial plastics was conducted, which helped people understand the safety of food contact materials and better develop food contact materials. Antibacterial plastic packaging should not only provide antibacterial properties for packaging materials, but also ensure its safety.

KEY WORDS: antibacterial agent; antibacterial plastic packaging; migration; food safety; applications

收稿日期: 2019-04-26

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1603204); 广东省动植物与食品进出口技术措施研究重点实验室开放课题(IQTC201804)

作者简介: 宋洪泽(1995—), 男, 暨南大学硕士生, 主攻食品与药品包装。

通信作者: 林勤保(1968—), 男, 暨南大学研究员, 主要研究方向为食品与药品包装。

随着人们生活水平的提高、社会的进步,人们关于食品及包装安全的意识逐渐增强,因而对包装材料也有了更高的要求^[1]。由于塑料包装具有质轻、力学性能良好和加工性能优异等优点,在包装市场领域得到了广泛应用^[2]。由于塑料包装在生活中易受到光照、氧气和微生物等影响,导致出现老化、脆断和发霉等现象,因此一般在塑料中加入各种紫外光(UV)吸收剂、抗氧化剂、稳定剂和增塑剂等添加剂,虽然可以提升包装的性能,但这些添加剂也为微生物的生长繁殖提供了营养成分^[3]。微生物能在较适宜的条件下迅速繁殖,使其成为细菌污染源和疾病传播源,进而危害人类健康^[4]。近年来,环境污染日益加重,各种微生物大肆繁殖,引起食品腐败变质,从而缩短了食品的保质期,使人们开始对所接触产品和材料的安全卫生更加重视,因此,对于抗菌包装材料的研究显得尤为重要。一方面,抗菌包装材料可以保障内容物免受微生物侵蚀;另一方面也可以减少包装表面微生物的传播^[5]。此外,在提升包装多功能性的同时,在塑料中加入的添加剂可能受不同光源照射以及温湿度变化的影响发生迁移、溶出等问题^[6-10]。当包装与食品发生直接接触,这些添加剂中的有害物质会向食品中迁移,进而对生态环境和人类健康带来潜在的危害^[11]。同样地,抗菌剂在塑料中也会发生迁移行为,因此很有必要对抗菌剂在塑料包装中的应用进行安全评估。

由于人们对包装多功能性的追求以及食品安全意识的提高,因此在保证具有良好抗菌性的前提下,对抗菌包装的安全监管尤为重要。文中拟简单介绍一下抗菌剂的主要分类、抗菌机理和优缺点,以及抗菌塑料的制备方法,并对抗菌剂在塑料包装中的应用进行简要综述,讨论抗菌塑料包装在应用中的最新进展,以及抗菌剂对于塑料包装材料的安全性问题。

1 抗菌剂的分类及机理

抗菌剂是一种新型添加剂,在抗菌材料中起抗菌作用,其可以抑制微生物的生长繁殖或者直接灭杀微生物达到无菌效果^[12]。目前在抗菌材料中使用抗菌剂的种类很多,主要分为无机抗菌剂、有机抗菌剂和天然抗菌剂3类。

1.1 无机抗菌剂

无机抗菌剂是含有如Ag, Zn, Cu等金属离子或金属氧化物的抗菌剂,主要分为溶出型和光催化型2类^[13]。其中溶出型抗菌剂是在无机载体上通过离子交换添加Ag, Zn, Cu等金属离子,这些载体一般具有吸附性能好、多孔无毒、化学稳定性好和缓释性能持

久等优点。溶出型无机抗菌剂的抗菌机理是带有正电荷的金属阳离子与带有负电荷的微生物细胞膜接触,金属阳离子刺破微生物细胞的细胞壁进入其内部,与细胞内的羟基、氨基及巯基等发生特异性结合,使蛋白质变性失活,导致微生物死亡起到抗菌和杀菌的作用^[14-15]。光催化型抗菌剂是通过UV光照射,催化剂引发,进而促进光催化反应(如ZnO, TiO₂等)。在一定条件下,光催化型抗菌剂经光照会发生氧化还原反应,进而达到抑菌的目的^[16]。其抗菌机理是抗菌剂与OH—通过光催化作用结合形成强氧化性的羟基来阻止微生物生长。

无机抗菌剂的优点是耐热性好、抗菌谱广且耐久性较好、毒性低,较为安全;缺点是制备工艺复杂,且金属在应用中有一定的局限性,如含银抗菌剂价格较贵且易氧化变色,含铜抗菌剂颜色较深不易在要求外观性的包装上使用等^[17]。

1.2 有机抗菌剂

有机抗菌剂是指合成的抗菌有机物,主要分为低分子和高分子抗菌剂2类^[18]。其中低分子有机抗菌剂主要包括醇类、吡啶类、双胍类、酚类和季胺盐类等几类;高分子有机抗菌剂主要是通过均聚、共聚或接枝等方式引入抗菌官能团的方法获得^[19]。由于不同微生物间存在差异,因此有机抗菌剂的抗菌机理随微生物种类的不同也存在差异^[20]。低分子有机抗菌剂的抗菌机理是通过结合微生物细胞膜上的阴离子或与巯基反应,进而刺破微生物细胞膜,使其内部蛋白质变性,从而杀死微生物,最终起到杀菌、防腐的作用^[21]。高分子有机抗菌剂的抗菌机理是抗菌剂吸附到微生物表面,长烷基链穿透细胞壁,损坏细胞表层结构,迫使细胞内容物外泄,致使微生物失去呼吸功能而死亡^[22]。

有机抗菌剂虽价格较低,对微生物生长具有一定的特异性抑制作用,杀菌速度快,但其不耐热、易挥发分解,且有一定的毒性^[23]。

1.3 天然抗菌剂

天然抗菌剂大部分是从动、植物体内提取,或由微生物代谢产生,如植物精油、壳聚糖、甲壳素和乳酸链球菌肽(Nisin)^[24]等。不同天然物质的抗菌机理不同,如在壳聚糖分子内的氨基阳离子会吸附在微生物表面,形成高分子膜,进而阻止微生物吸收营养物质,使电荷分布不均匀以至破坏微生物细胞壁,达到抗菌作用^[25];天然的酚类物质能促使微生物细胞壁蛋白变性,改变微生物细胞壁初始的结构和特性,最终导致细菌死亡^[26];植物精油会破坏细菌的胞壁和胞膜,使胞内容物逸出或胞内外离子浓度发生改变,从而达到抗菌效果^[27]等。

天然抗菌剂具有安全性高、无毒、无害、无污染、资源丰富等优点; 缺点是在高温条件下易分解、变性, 且生产技术不成熟, 因此其应用受到了较大限制, 目前尚无法实现规模化生产^[28]。

2 抗菌塑料的制备及应用

2.1 抗菌塑料的制备

抗菌塑料一般是指添加一定量的抗菌剂到塑料里, 进而具有抑菌作用的塑料。其可在一定时间内杀死附着在塑料上的细菌, 从而延长塑料及内容物的保质期^[29-30]。一般应提前对抗菌剂和抗菌材料表面进行处理, 提高抗菌剂与塑料的相容性, 然后制备抗菌塑料。

抗菌塑料的制备途径有许多种, 其中最常见的方式是将抗菌剂与塑料共混, 包括直接添加法和抗菌母粒法等。直接添加法是将抗菌剂直接与塑料混合, 虽然该工艺简单, 抗菌剂占比可准确控制, 但抗菌剂在塑料中的分散性不易控制, 容易发生团聚, 从而抗菌剂利用不充分, 导致抗菌塑料的抗菌性较差^[31]。

抗菌母粒法是混合抗菌剂和基体树脂, 经过螺杆挤出机加热熔融并造粒, 从而制备抗菌母粒。在工业中批量化生产塑料时, 会多次混合抗菌母粒与树脂, 随后加热熔融挤出并造粒。其中母粒中的抗菌剂浓度一般是成品塑料中抗菌剂浓度的 25~50 倍^[32]。与直接添加法相比, 抗菌母粒法提高了抗菌剂在塑料中的分散性和相容性, 优化了抗菌塑料的生产工艺, 因此, 该方法是目前抗菌塑料的主要制备方法^[33]。

此外, 还有一些针对不耐热的抗菌剂或者有特定抗菌表面需求的抗菌塑料制备方法。在塑料表面涂布或喷洒抗菌剂; 将抗菌剂和塑料混合制备成抗菌片材, 在层压设备上热压叠合成抗菌制品; 将抗菌剂喷洒在模具表面, 注塑时抗菌剂黏附在塑料表面形成抗菌塑料^[34]。

2.2 纳米抗菌塑料的应用

纳米抗菌剂具备纳米材料特有的小尺寸效应和表面效应, 可以提高其与微生物的接触面积, 具备较好的抗菌性能^[35]。纳米抗菌塑料是一种新型的功能性塑料, 即在塑料中添加少量纳米抗菌剂便可使塑料产生持久的抗菌和杀菌作用^[36-38]。

Panea^[39]等将质量分数为 5% 和 10% 的氧化锌和银复合纳米粒子与低密度聚乙烯 (LDPE) 混合在一起并制备成膜, 用此膜包装肉制品, 观察并研究了其 21 d 内的包装内气体浓度、脂质氧化指数及微生物生长等指标变化, 发现该膜杀死接种微生物的抗菌率为 99.99%, 具有优异的抗菌性, 且迁移量也在法

规限定内。陆漓^[40]等合成了一种纳米载银沸石抗菌剂, 将其添加到聚丙烯 (PP) 中熔融共混, 制得纳米抗菌复合材料, 通过抑菌圈测试, 发现载银量质量分数为 1.3% 的纳米沸石/PP 复合材料对大肠杆菌的杀菌率接近 100%, 对金黄色葡萄球菌的杀菌率为 91.5%。表明材料具有良好的抗菌性能。卢焱林^[41]研究了纳米氧化锌与聚丙烯混合的抗菌塑料, 测试了其在大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能, 研究发现, 纳米氧化锌抗菌效果显著。高艳玲^[42]等以低密度聚乙烯 (LDPE) 为基材, 与纳米氧化锌 (ZnO) 熔融共混并吹塑成薄膜, 研究表明, 该材料对食品中的金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和枯草芽孢杆菌等有显著的抗菌作用; 尤其对枯草芽孢杆菌的抗菌性最强, 其抗菌率在一定条件下高达 99.99%, 该薄膜可应用于食品行业, 其安全无毒, 并可延长食品货架期。尹兴等^[43]在聚乳酸 (PLA) 基材中添加纳米二氧化钛, 采用溶液流延法制备了纳米二氧化钛/PLA 可生物降解的抗菌薄膜。研究发现, 当纳米二氧化钛的质量分数为 4% 时, 该膜对金黄色葡萄球菌的抑菌率为 90.27%, 具有优良的抑菌性能。

2.3 无机抗菌塑料的应用

无机抗菌塑料是应用较为广泛的抗菌塑料。Llorens^[44]等将银系抗菌剂和低密度聚乙烯 (LDPE) 共混并加工制得薄膜, 细菌抗菌率虽可达 98%, 但薄膜的力学性能和透氧率等稍有降低。黄灵阁^[45]等将含有银离子的无机抗菌剂添加至聚丙烯 (PP) 中制备抗菌塑料, 研究发现, 当抗菌母料的质量分数为 4% 时, 抗菌 PP 塑料能杀死大肠杆菌的抗菌率能达到 99%; 此外, 冲击性能也得到明显改善, 其他力学性能基本不受影响。肖华^[46]等采用液相法合成银锌复合沸石抗菌剂, 通过钛酸脂偶联剂对抗菌剂进行改性, 以提高与苯乙烯的稳定性; 并用悬浮法制备分散均匀的抗菌母粒并制备抗菌塑料, 结果发现, 其力学性能没有下降, 同时又具备良好的抗菌性能。

2.4 有机抗菌塑料的应用

因为大部分有机抗菌剂存在不耐热的特点, 而制备抗菌塑料时需要高温加工, 进而导致有机抗菌剂易降解, 因此有机抗菌剂在塑料方面的应用较少。Popa^[22]等通过聚合反应把季磷盐抗菌剂接枝到氯甲基聚苯乙烯载体上, 该抗菌材料可重复使用, 且对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和铜绿假单胞菌有很好的抗菌效果。葛一兰^[47]等合成了以聚氯乙烯 (PVC) 为基材、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DMC) 为支链的接枝共聚物 (PVC-g-DMC), 经过化学反应形成季铵盐类抗菌塑料; 当接枝物质量分数为 20%、接枝率为 17.9% 时制备的抗菌塑料对

大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别为99.95%，98.85%。段婷婷^[48]等以三丁基膦和对氯甲基苯乙烯为原料，经化学反应生成了对乙基苄基三丁基氯化磷，再与低密度聚乙烯（LDPE）混合造粒；当合成的季磷盐质量分数为2.13%时，抗菌LDPE对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的杀菌率分别能达到96.0%和99.0%。

2.5 天然抗菌塑料的应用

天然抗菌剂由于其安全无毒性，逐渐被广泛应用于食品包装领域。Lim^[49]等通过将香芹酚制备成可食性的抗菌包装膜，并用其包裹火腿，研究了膜的保鲜作用，发现该膜能抑制火腿在储存期间的微生物生长和脂质氧化，从而延长火腿的保质期。张燕^[50]等在聚乙烯醇（PVA）中加入不同质量分数的柠檬酸并流延成膜，研究了改性PVA薄膜对鲜切苹果的保鲜效果，研究发现，柠檬酸可以在一定贮藏期内延长鲜切苹果的保质期，降低鲜切苹果的失重率及VC损失。Gutierrez^[51]等将具有抗菌作用的肉桂精油涂覆在微孔聚丙烯薄膜上，结果发现内容物食品的货架期延长了3—10 d。Duan^[52]等研究并制备了溶菌酶-壳聚糖基的可食性抗菌膜，用其包裹奶酪，研究了其保鲜作用，研究发现，在较低pH值情况下能够有效抑制细菌的生长繁殖。Torlak^[53]等研究了涂有壳聚糖溶液（质量分数为2%）的聚丙烯（PP）薄膜和富含精油的壳聚糖溶液对李斯特菌、金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌作用。结果表明壳聚糖可用于涂覆PP膜，使其具备抗菌性，且精油也具有抗微生物能力，同样可用于涂覆PP膜。

3 抗菌塑料包装中抗菌剂的安全评估

包装材料中一般会加入一些添加剂，如增塑剂、抗菌剂和抗氧化剂等，虽可增加材料的抗菌、抗氧化等性能，但当材料与食品接触时，这些添加剂会经吸收、溶解、扩散向食品迁移，导致食品受污染从而进一步危害人类健康。欧美等国家基于特定物质迁移限量的问题制定了相关法律法规^[54]。包装材料中物质的迁移是从材料内部向材料表面扩散移动，最后从材料表面经吸附作用接触并进入食品。包装（固相）与食品（液相）2相间存在的化学势差是迁移驱动力，而迁移过程是两相中化学势趋向平衡的过程^[55]。

抗菌包装可以提高包装材料的抗菌性，这是由于抗菌剂在塑料内部迁移到塑料表面，抑制了细菌生长。若包装中的抗菌剂添加量过多或在一定时间和温度的影响下会迁移到食品中，从而给消费者带来安全

隐患，因此，对于抗菌包装中抗菌剂的研究格外重要。由于塑料中无机抗菌剂的迁移行为与纳米抗菌剂的迁移行为大同小异，主要是金属离子扩散，因此下面介绍纳米抗菌剂、有机抗菌剂和天然抗菌剂3种抗菌剂在塑料中的迁移研究。

3.1 纳米抗菌剂在塑料中的迁移

纳米抗菌剂虽具有很多优点，在塑料中的应用较多，但由于其特殊的物理化学性能，且尺寸小，导致其容易进入人体内，从而带来安全性问题^[56—58]。Echegoyen^[59]等研究了3种商业纳米银塑料食品容器在不同模拟溶液和时间下的迁移情况，并分析了银纳米粒子尺寸和形态的变化。研究发现，所测试的样品均观察到了银离子的迁移，银离子总迁移量介于1.66与31.46 ng/cm²之间（低于法规允许的限值）。史迎春^[60]等研究了纳米氧化锌与低密度聚乙烯（LDPE）复合膜中锌（Zn）向食品模拟物（质量分数为3%的乙酸及超纯水）和真实食品（白醋及瓶装水）中的迁移行为。研究发现，Zn向3%乙酸中的迁移率远大于超纯水中的迁移率，同样Zn向白醋中的迁移量也高于瓶装水中的迁移量；随着纳米氧化锌的初始含量增大，迁移率减小。Lin^[61]等建立了测定纳米二氧化钛（TiO₂）-聚乙烯（PE）膜中Ti在不同温度和迁移时间条件下迁移量的方法，基于电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）分析方法，用食品模拟物（质量分数为3%的乙酸和50%的乙醇）浸泡薄膜，测试Ti的迁移量。结果发现，提高膜中添加剂的含量能促进膜内纳米粒子迁移，纳米粒子可能通过从表面溶解或切割膜的边缘迁移进入食品模拟物。Liu^[62]等以食品模拟物（质量分数为3%的乙酸和10%的乙醇）和真实食品（米醋、瓶装水和中国白酒）为迁移模拟液，分别测试了3种纳米铜/低密度聚乙烯（LDPE）复合薄膜在模拟液中铜的迁移量，研究了暴露时间、温度，纳米铜浓度以及接触介质对纳米铜/LDPE复合薄膜中铜迁移的影响。研究表明，铜均能在一定条件下迁移至食品模拟物和真实食品中，且铜迁移到乙醇（10%）中的迁移量远低于乙酸（3%）中的迁移量；随着纳米铜浓度、暴露时间和温度的增加，铜的迁移量增加。

3.2 有机抗菌剂在塑料中的迁移

由于有机抗菌剂在制备塑料时具有不耐热、易挥发等局限性，导致有机抗菌剂在塑料中的应用较少，因而其在塑料中的迁移研究也较少。张勇^[63]等用环糊精包含苯甲酸后具备抗菌性，添加至聚乳酸（PLA）膜中，研究苯甲酸在PLA包装膜中的迁移规律。研究发现，包含环糊精后的苯甲酸显著提高了苯甲酸在膜中的迁移速度，且包合物中苯甲酸的迁移规律受食品模拟物和迁移机制的双重影响；抗菌剂的迁移过程

可利用 Fick 扩散公式来进行描述。李学红^[64]等将尼泊金乙酯环糊精包合物与聚乳酸(PLA)经有机溶剂流延法制备了抗菌包装材料,探究尼泊金乙酯在包装膜中的迁移规律。结果表明,尼泊金乙酯在 PLA 膜中的迁移速度容易受食品模拟液影响,在浓度低的醇类食品模拟液中,尼泊金乙酯在 PLA 膜中基本不发生迁移,只在浓度高的醇溶液中发生迁移。

3.3 天然抗菌剂在塑料中的迁移

塑料中的天然抗菌剂也会在一定条件下、不同的食品模拟物中发生迁移。Bie^[65]等发现聚乳酸(PLA)/淀粉/壳聚糖混合膜中添加较高含量淀粉可以增加膜的亲水性,进而促进壳聚糖物质的扩散;从这些薄膜的表面或接近水的表面附近扩散是快速的;相比之下,从薄膜内部扩散是缓慢的。Gutierrez^[66]等研究了 2 种活性薄膜的抗菌性以及主要天然抗菌剂的动力学特性,发现聚丙烯(PP)膜中香芹酚、百里酚和肉桂醛的释放速度快于复合聚乙烯-乙烯乙炔醇(EVOH)薄膜的释放,这是因为极性 EVOH 强烈保留了极性精油类化合物。钱浩杰^[67]等研究了麝香草酚与聚乳酸复合材料中抗菌成分麝香草酚在不同食品模拟物中的迁移规律。结果表明,在 4 种食品模拟物(正己烷、质量分数为 10%的乙醇、质量分数为 4%的乙酸、蒸馏水)条件下,麝香草酚在正己烷中的迁移量最大,在聚乳酸中的迁移机制符合 Fick 扩散数学模型,且扩散系数随温度增加而变大。

4 结语

随着人们对塑料包装材料需求的日益提升,抗菌剂在食品包装领域中逐渐被广泛应用。食品包装中的抗菌成分虽能够提高包装材料的抗菌性能,但其内部的抗菌剂也有可能发生迁移,给人类的健康带来潜在威胁。对抗菌塑料中抗菌成分的迁移机理进行深入研究,有助于人们充分认识食品接触材料的安全性,进而使食品接触材料得到更好发展。综上所述,研究抗菌塑料的抗菌性以及对抗菌塑料中的抗菌剂进行安全性评估,对其在食品包装中的应用具有重要意义。此外,虽然抗菌剂生产工艺已逐渐变得成熟,但关于抗菌剂在塑料包装中的应用,还需要政府相关部门加强法律法规的建立,加大生产监管力度。

参考文献:

- [1] 王洪江,孙诚,曲颖. 食品包装复合材料现状及发展趋势[J]. 包装与食品机械, 2009, 27(1): 58—62.
WANG Hong-jiang, SUN Cheng, QU Ying. Current Status and Development Trend of Food Packaging Composites[J]. Packaging & Food Machinery, 2009, 27(1): 58—62.
- [2] 张金玲,曲春波,夏毓博,等. 塑料食品包装材料的安全性探讨[J]. 广东化工, 2018, 45(3): 127—128.
ZHANG Jin-ling, QU Chun-bo, XIA Yu-bo, et al. Discussion on the Safety of Plastic Food Packaging Materials[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(3): 127—128.
- [3] 陶亚春,顾学斌,陶伟,等. 新型塑料防霉剂的筛选[J]. 浙江化工, 2010, 41(10): 7—8.
TAO Ya-chun, GU Xue-bin, TAO Wei, et al. Screening of New Plastic Antifungal Agents[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2010, 41(10): 7—8.
- [4] 刘方,唐旭东,张家鹤. 抗菌塑料研究进展[J]. 塑料制造, 2009(4): 84—87.
LIU Fang, TANG Xu-dong, ZHANG Jia-he. Research Progress in Antibacterial Plastics[J]. Plastics Manufacturing, 2009(4): 84—87.
- [5] 贺琛,王臻,梅婷,等. 食品活性包装研究的进展与趋势[J]. 包装与食品机械, 2011, 29(3): 40—44.
HE Chen, WANG Zhen, MEI Ting, et al. Progress and Trends in Food Active Packaging Research[J]. Packaging & Food Machinery, 2011, 29(3): 40—44.
- [6] 郭春海,薄海波,贾海涛,等. 食品接触材料 PVC 中 32 种增塑剂在 4 种食品模拟物中的迁移规律研究[J]. 包装工程, 2011, 32(7): 9—13.
GUO Chun-hai, BO Hai-bo, JIA Hai-tao, et al. Study on the Migration of 32 Plasticizers in Food Contact Materials in Four Food Simulants[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(7): 9—13.
- [7] 邱静,郑平,韩芳,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)同时测定塑料包装材料中有毒有害元素[J]. 包装工程, 2011, 32(3): 9—11.
QIU Jing, ZHENG Ping, HAN Fang, et al. Simultaneous Determination of Toxic and Harmful Elements in Plastic Packaging Materials by Microwave Digestion-inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(3): 9—11.
- [8] 肖乃玉,陆杏春,郭清兵,等. 塑料食品包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移研究进展[J]. 包装工程, 2010, 31(11): 123—127.
XIAO Nai-yu, LU Xing-chun, GUO Qing-bing, et al. Research Progress on Migration of Phthalate Plasticizers in Plastic Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(11): 123—127.
- [9] 薄艳娜,李蓉,张朋杰,等. 高效液相色谱-串联质谱法测定焙烤食品及其塑料包装中 31 种邻苯二甲酸酯[J]. 色谱, 2016, 34(9): 868—879.
BO Yan-na, LI Rong, ZHANG Peng-jie, et al. Determination of 31 Phthalates in Baked Goods and Their Plastic Packaging by High Performance Liquid

- Chromatography-tandem Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(9): 868—879.
- [10] 孙秋菊, 辛士刚. 塑料食品包装材料与食品安全[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2014, 32(2): 151—155.
SUN Qiu-ju, XIN Shi-gang. Plastic Food Packaging Materials and Food Safety[J]. Journal of Shenyang Normal University (Natural Science), 2014, 32(2): 151—155.
- [11] 秦蓓. 塑料食品包装材料安全性研究现状[J]. 包装工程, 2011, 32(19): 33—37.
QIN Bei. Research Status of Safety of Plastic Food Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(19): 33—37.
- [12] 张红. 抗菌剂及其在食品包装纸中的应用[J]. 黑龙江造纸, 2009, 37(2): 26—27.
ZHANG Hong. Antibacterial Agent and Its Application in Food Packaging Paper[J]. Heilongjiang Paper, 2009, 37(2): 26—27.
- [13] 孙洪, 夏英, 陈莉, 等. 国内外抗菌剂的研究现状及发展趋势[J]. 塑料工业, 2006(9): 1—4.
SUN Hong, XIA Ying, CHEN Li, et al. Research Status and Development Trend of Antibacterial Agents at Home and Abroad[J]. Plastics Industry, 2006(9): 1—4.
- [14] 张昌辉, 谢瑜, 徐旋. 抗菌剂的研究进展[J]. 化工进展, 2007(9): 1237—1242.
ZHANG Chang-hui, XIE Yu, XU Xuan. Research Progress of Antibacterial Agents[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007(9): 1237—1242.
- [15] 张环, 刘敏江. 国内外塑料用抗菌剂发展状况[J]. 化工新型材料, 2001(10): 4—7.
ZHANG Huan, LIU Min-jiang. Development Status of Antibacterial Agents for Plastics at Home and Abroad[J]. New Chemical Materials, 2001(10): 4—7.
- [16] 隆泉, 赵革建, 郑保忠, 等. 新型纳米无机抗菌剂 TiO₂ 和 ZnO 的广谱抗菌性研究[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2007(2): 173—176.
LONG Quan, ZHAO Ge-jian, ZHENG Bao-zhong, et al. Study on Broad-spectrum Antibacterial Activity of Novel Nano-inorganic Antibacterial Agents TiO₂ and ZnO[J]. Journal of Yunnan University (Natural Science Edition), 2007(2): 173—176.
- [17] 安美清. 抗菌材料在食品包装中的应用[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2009, 26(3): 295—297.
AN Mei-qing. Application of Antibacterial Materials in Food Packaging[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2009, 26(3): 295—297.
- [18] 施申伟, 李婷, 东为富. 食品抗菌包装研究进展[J]. 塑料包装, 2018, 28(4): 1—8.
SHI Shen-wei, LI Ting, DONG Wei-fu. Research Progress in Food Antibacterial Packaging[J]. Plastic Packaging, 2018, 28(4): 1—8.
- [19] 张葵花, 林松柏, 谭绍早. 有机抗菌剂研究现状及发展趋势[J]. 涂料工业, 2005(5): 45—49.
ZHANG Kui-hua, LIN Song-bai, TAN Shao-zao. Research Status and Development Trend of Organic Antibacterial Agents[J]. Coatings Industry, 2005(5): 45—49.
- [20] 马超, 吴瑛. 抗菌剂抗菌机理简述[J]. 中国酿造, 2016, 35(1): 5—9.
MA Chao, WU Ying. Brief Description of Antibacterial Mechanism of Antibacterial Agents[J]. China Brewing, 2016, 35(1): 5—9.
- [21] SUNG S, SIN L T, TEE T, et al. Antimicrobial Agents for Food Packaging Applications[J]. Trends in Food Science & Technology, 2013, 33(2): 110—123.
- [22] POPA A, DAVIDESCU C M, TRIF R, et al. Study of Quaternary 'Onium' Salts Grafted on Polymers: Antibacterial Activity of Quaternary Phosphonium Salts Grafted on 'Gel-type' Styrene-divinylbenzene Copolymers[J]. Reactive & Functional Polymers, 2003, 55(2): 151—158.
- [23] 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 in Antibacterial Packaging Materials for Foods[J]. Journal of Packaging, 2011, 3(2): 34—36.
- [24] 蔡晨晨, 王瑞琴, 陈德昭, 等. 天然抗菌物质在食品包装中的应用研究进展[J]. 食品工业科技, 2019, 40(2): 331—335.
CAI Chen-chen, WANG Rui-qin, CHEN De-zhao, et al. Progress in The Application of Natural Antibacterial Substances in Food Packaging[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(2): 331—335.
- [25] 赵冉冉, 高晶晶, 黄利强, 等. 抗菌剂及其在包装材料中的应用[J]. 上海包装, 2017(4): 66—68.
ZHAO Ran-ran, GAO Jing-jing, HUANG Li-qiang, et al. Antibacterial Agent and Its Application in Packaging Materials[J]. Shanghai Packaging, 2017(4): 66—68.
- [26] 李杨, 杨国平, 钱金楸. 天然生物抗菌剂研究概况[J]. 中国民族民间医药, 2011, 20(21): 34—36.
LI Yang, YANG Guo-ping, QIAN Jin-fu. Overview of Research on Natural Biological Antibacterial Agents[J]. Chinese National Folk Medicine, 2011, 20(21): 34—36.
- [27] 周晓薇, 王静, 顾镍, 等. 植物精油对果蔬防腐保鲜作用研究进展[J]. 食品科学, 2010, 31(21): 427—430.
ZHOU Xiao-wei, WANG Jing, GU Nie, et al. Research Progress of Plant Essential Oils on Preservation and

- Preservation of Fruits and Vegetables[J]. Food Science, 2010, 31(21): 427—430.
- [28] 尹彦娜, 刘全校, 许文才, 等. 抗菌剂在抗菌纸中的应用研究[J]. 北京印刷学院学报, 2013, 21(2): 14—18.
YIN Yan-na, LIU Quan-xiao, XU Wen-cai, et al. Application of Antibacterial Agents in Antibacterial Paper[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2013, 21(2): 14—18.
- [29] 王志东, 康桂芝. 抗菌塑料的开发应用[J]. 聚氯乙烯, 2001(3): 43—47.
WANG Zhi-dong, KANG Gui-zhi. Development and Application of Antibacterial Plastics[J]. Polyvinyl Chloride, 2001(3): 43—47.
- [30] 李毕忠. 抗菌塑料的最新发展[J]. 塑料, 2000(3): 25—26.
LI Bi-zhong. The Latest Development of Antibacterial Plastics[J]. Plastics, 2000(3): 25—26.
- [31] 聂颖. 塑料抗菌剂的开发现状及发展前景[J]. 化工文摘, 2006(2): 50—53.
NIE Ying. Development Status and Development Prospect of Plastic Antibacterial Agents[J]. Chemical Abstracts, 2006(2): 50—53.
- [32] 张立娟. 抗菌塑料的研究进展简述[J]. 广州化学, 2016, 41(1): 76—79.
ZHANG Li-juan. Brief Introduction to Research Progress of Antibacterial Plastics[J]. Guangzhou Chemistry, 2016, 41(1): 76—79.
- [33] 代大庆, 张慧茹, 陈建军, 等. 塑料薄膜专用抗菌母粒制备及其应用[J]. 塑料包装, 2009, 19(1): 44—48.
DAI Da-qing, ZHANG Hui-ru, CHEN Jian-jun, et al. Preparation and Application of Antibacterial Masterbatch for Plastic Films[J]. Plastics Packaging, 2009, 19(1): 44—48.
- [34] 孙振玲, 刘俊龙. 抗菌塑料的制备及应用研究进展[J]. 塑料科技, 2007(10): 102—107.
SUN Zhen-ling, LIU Jun-long. Research Progress in Preparation and Application of Antibacterial Plastics[J]. Plastics Science, 2007(10): 102—107.
- [35] 徐胜平, 王升启, 刘琪琦. 纳米抗菌剂抗菌性能研究进展[J]. 生物技术通讯, 2016, 27(6): 870—873.
XU Sheng-ping, WANG Sheng-qi, LIU Qi-qi. Research Progress in Antibacterial Properties of Nano Antibacterial Agents[J]. Biotechnology Communication, 2016, 27(6): 870—873.
- [36] 李辉, 杨玺, 田然, 等. 纳米抗菌材料在包装领域中的应用及展望[J]. 云南化工, 2016(6): 33—37.
LI Hui, YANG Xi, TIAN Ran, et al. Application and Prospect of Nano Antibacterial Materials in Packaging Field[J]. Yunnan Chemical Industry, 2016(6): 33—37.
- [37] 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 of Antibacterial Packaging Film for Nano-ZnO Composite Foods[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(11): 16—23.
- [38] 郭梦雅, 鲁鹏, 吴敏. 纳米氧化锌在抗菌食品包装材料中的应用[J]. 包装工程, 2018, 39(15): 65—75.
GUO Meng-ya, LU Peng, WU Min. Application of Nano Zinc Oxide in Antibacterial Food Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(15): 65—75.
- [39] PANEA B, RIPOLL G, GONZALEZ 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.
- [40] 陆漓, 梁俊, 黄忠辉, 等. 纳米载银沸石抗菌剂的制备及其在抗菌塑料的应用[J]. 塑料助剂, 2017(1): 27—30.
LU LI, LIANG Jun, HUANG Zhong-hui, et al. Preparation of Nano-loaded Silver Zeolite Antibacterial Agent and Its Application in Antibacterial Plastics[J]. Plastics Additives, 2017(1): 27—30.
- [41] 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. Study on Properties of Nano Zinc Oxide Antibacterial Plastics[J]. Chemical Industry Management, 2015(6): 76—77.
- [42] 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.
GAO Yan-ling, JIANG Guo-wei, ZHANG Shao-hui. Development of Nano-ZnO/LDPE Antibacterial Food Packaging Materials[J]. Food Science, 2010, 31(2): 102—105.
- [43] 尹兴, 孙诚, 付春英, 等. 纳米二氧化钛/聚乳酸抗菌薄膜的制备和性能[J]. 包装工程, 2017, 38(15): 36—40.
YIN Xing, SUN Cheng, FU Chun-ying, et al. Preparation and Properties of Nano-TiO₂/Polylactic Acid Antibacterial Films[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(15): 36—40.
- [44] LLORENS A, LLORET E, PICOUE T P A, et al. Metallic-based Micro and Nanocomposites in Food Contact Materials and Active Food Packaging[J]. Trends in Food Science & Technology, 2012, 24(1): 19—29.
- [45] 黄灵阁, 曹宏深, 陈金周, 等. 聚丙烯基抗菌塑料的制备与性能研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008(5): 38—40.
HUANG Ling-ge, CAO Hong-shen, CHEN Jin-zhou, et

- al. Preparation and Properties of Polypropylene Based Antibacterial Plastics[J]. *Chemical Propellants & Polymers*, 2008(5): 38—40.
- [46] 肖华, 陈春宝, 谢飏, 等. 银锌复合抗菌剂及纳米抗菌塑料的制备[J]. *塑料制造*, 2006(9): 25—29.
XIAO Hua, CHEN Chun-bao, XIE Biao, et al. Preparation of Silver-zinc Composite Antibacterial Agent and Nano-antibacterial Plastics[J]. *Plastics Production*, 2006(9): 25—29.
- [47] 葛一兰, 李青山, 崔占全, 等. PVC-g-DMC 抗菌聚合物的制备及其在 PVC 中的应用[J]. *中国塑料*, 2010, 24(3): 72—78.
GE Yi-lan, LI Qing-shan, CUI Zhan-quan, et al. Preparation of PVC-g-DMC Antibacterial Polymer and Its Application in PVC[J]. *China Plastics*, 2010, 24(3): 72—78.
- [48] 段婷婷, 刘文涛, 宋伟强, 等. 对乙烯基苜基三丁基氯化磷及其杀菌活性研究[J]. *现代塑料加工应用*, 2012, 24(3): 27—30.
DUAN Ting-ting, LIU Wen-tao, SONG Wei-qiang, et al. Study on the Bactericidal Activity of Vinylbenzyltributylphosphonium Chloride and Its Bactericidal Activity[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2012, 24(3): 27—30.
- [49] LIM G, HONG Y H, SONG K B. Application of Gelidium Corneum Edible Films Containing Carvacrol for Ham Packages[J]. *Journal of Food Science*, 2010, 75(1): 285.
- [50] 张燕, 杨福馨, 蒋硕, 等. 聚乙烯醇柠檬酸改性薄膜对鲜切苹果保鲜性能的影响[J]. *包装工程*, 2014, 35(9): 32—35.
ZHANG Yan, YANG Fu-xin, JIANG Shuo, et al. Effect of Polyvinyl Alcohol Citric Acid Modified Film on Fresh-keeping Performance of Fresh-cut Apples[J]. *Packaging Engineering*, 2014, 35(9): 32—35.
- [51] GUTIERREZ L, SANCHEZ C, BATLLE R, et al. New Antimicrobial Active Package for Bakery Products[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2009, 20(2): 92—99.
- [52] DUAN J, PARK S, DAESCHEL M A, et al. Antimicrobial Chitosan-lysozyme (CL) Films and Coatings for Enhancing Microbial Safety of Mozzarella Cheese[J]. *Journal of Food Science*, 2007, 72(9): 355—361.
- [53] TORLAK E, NIZAMLIOGLU M. Antimicrobial Effectiveness of Chitosan-essential Oil Coated Plastic Films Against Food borne Pathogens[J]. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 2011, 27(3): 235—248.
- [54] 王蓉珍, 李波, 林勤保, 等. 塑料食品包装中化学物迁移模型研究进展[J]. *包装工程*, 2009, 30(12): 106—110.
WANG Rong-zhen, LI Bo, LIN Qin-bao, et al. Research Progress on Chemical Migration Model in Plastic Food Packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2009, 30(12): 106—110.
- [55] 夏伊宁. 纳米包装材料中纳米颗粒的迁移理论与实验测量研究进展[J]. *包装学报*, 2017, 9(2): 13—24.
XIA Yi-ning. Progress in the Theory and Experimental Measurement of Nanoparticle Migration in Nano-packaging Materials[J]. *Journal of Packaging*, 2017, 9(2): 13—24.
- [56] NOONAN G O, WHELTON A J, CARLANDER D, et al. Measurement Methods to Evaluate Engineered Nanomaterial Release from Food Contact Materials[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety*, 2014, 13(4): 679—692.
- [57] 张明月, 黎彧, 吴梁鹏. 纳米材料在食品包装中的研究进展[J]. *包装工程*, 2018, 39(9): 78—85.
ZHANG Ming-yue, LI Yu, WU Liang-peng. Research Progress of Nanomaterials in Food Packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2018, 39(9): 78—85.
- [58] 田海娇, 林勤保, 宋欢, 等. 纳米复合食品包装材料中纳米成分检测与迁移的研究进展[J]. *包装工程*, 2012, 33(19): 99—103.
TIAN Hai-jiao, LIN Qin-bao, SONG Huan, et al. Research Progress on Detection and Migration of Nanocomponents in Nanocomposite Food Packaging Materials[J]. *Packaging Engineering*, 2012, 33(19): 99—103.
- [59] ECHEGOYEN Y, NERIN C. Nanoparticle Release From Nano-silver Antimicrobial Food Containers[J]. *Food & Chemical Toxicology*, 2013, 62: 16—22.
- [60] 史迎春, 胡长鹰. 纳米氧化锌/低密度聚乙烯膜中锌向食品的迁移研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(12): 3065—3071.
SHI Ying-chun, HU Chang-ying. Study on Migration of Zinc to Food in Nano Zinc Oxide/Low Density Polyethylene Film[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2018, 9(12): 3065—3071.
- [61] LIN Q, LI H, ZHONG H, et al. Migration of Ti From Nano-TiO₂-polyethylene Composite Packaging into Food Simulants[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2014, 31(7): 1284—1290.
- [62] LIU F, HU C Y, ZHAO Q, et al. Migration of Copper From Nanocopper/LDPE Composite Films[J]. *Food Additives & Contaminants*, 2016, 33(11): 1741—1749.
- [63] 张勇, 陆勇. 苯甲酸环糊精包合物在聚乳酸材料中的迁移行为研究[J]. *中国食品添加剂*, 2011(3): 96—100.
ZHANG Yong, LU Yong. Study on Migration Behavior of Benzoic Acid Cyclodextrin Inclusion Complex in Polylactic Acid Materials[J]. *China Food Additive*, 2011(3): 96—100.

- [64] 李学红, 陆勇, 安广杰. 尼泊金乙酯环糊精包合物在聚乳酸材料中的迁移行为研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(10): 394—396.
LI Xue-hong, LU Yong, AN Guang-jie. Study on Migration Behavior of Ethylparadextrin Inclusion Complex in Polylactic Acid Materials[J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(10): 394—396.
- [65] BIE P, LIU P, YU L, et al. The Properties of Antimicrobial Films Derived From Poly (Lactic Acid)/Starch/Chitosan Blended Matrix[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98(1): 959—966.
- [66] GUTIERREZ L, BATLLE R, SANCHEZ C, et al. New Approach to Study the Mechanism of Antimicrobial Protection of an Active Packaging[J]. Foodborne Pathogens and Disease, 2010, 9(7): 1063—1069.
- [67] 钱浩杰, 穆宏磊, 郜海燕, 等. 聚乳酸抗菌包装中麝香草酚在食品模拟物中迁移规律[J]. 食品科学, 2018, 39(3): 274—281.
QIAN Hao-jie, MU Hong-lei, Gao Hai-yan, et al. Migration of Thymol in Food Simulant in Polylactic Acid Antibacterial Packaging[J]. Food Science, 2018, 39(3): 274—281.