

Research Progress on Application of Nanomaterials in Food Contact Materials

Zhiwen Wang¹, Huihui Bao², Tianlong Liu²

¹China Agricultural University, Beijing

²National Food Safety Risk Assessment Center, Beijing

Email: yifengjingmiao@126.com

Received: Sep. 19th, 2019; accepted: Oct. 4th, 2019; published: Oct. 11th, 2019

Abstract

Nanotechnology, as a new technology, has been widely used in the field of food packaging, and is gradually replacing traditional packaging. The characteristics of nano packaging were introduced. The application research and toxicity research status of nano materials such as Ag, TiO₂, SiO₂ and ZnO in food packaging were reviewed, and their safety was analyzed and evaluated. Nanomaterials can effectively improve the quality of food packaging, prolong the delivery period of food, maintain the quality of food and inhibit the growth of microorganism. It has significant application value and broad prospects for development.

Keywords

Nanomaterial, Food Packaging, Application, Antiseptic Preservation

纳米材料在食品保鲜包装中的应用

王志文¹, 包汇慧², 刘天龙²

¹中国农业大学, 北京

²国家食品安全风险评估中心, 北京

Email: yifengjingmiao@126.com

收稿日期: 2019年9月19日; 录用日期: 2019年10月4日; 发布日期: 2019年10月11日

摘要

纳米技术作为一种新兴的技术已广泛应用于食品包装领域, 正在逐步取代传统包装。介绍了纳米包装的特点, 综述了Ag, TiO₂, SiO₂和ZnO等纳米材料在食品包装中的应用研究与抗菌保鲜机理。纳米材料能

有效地提高食品包装品质，延长食品的货期，保持食品的品质，抑制微生物的滋生，具有显著的应用价值和广阔的发展前景。

关键词

纳米材料，食品包装，应用，抗菌保鲜

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

纳米材料作为一种新型材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺寸(0.1~100 nm)或由它们作为基本单元构成的材料。而纳米技术的概念是由 Richard Feynman 于 1959 年提出的，术语“纳米技术”后来由 Norio Taniguchi 于 1974 年提出。纳米技术主要包括纳米范围(<100 nm)分子的制造、表征和操纵。纳米技术在聚合物中的应用涉及纳米颗粒或纳米级器件填充的聚合物材料的设计、制造、加工和应用。

随着人们的生活水平的提升，食品行业面临着巨大的压力，既要满足消费者对安全、健康和新鲜食品的需求，又要面对随时更新的安全法规。纳米技术被誉为 21 世纪三大尖端技术之一，而食品包装是食品工业中各个环节的重要组成部分，因此纳米包装应运而生。纳米包装材料主要是指将纳米粒子添加分散到柔性高聚物中形成聚合物基纳米复合材料，使其具有某一特性或功能。常用的聚合物有聚酰胺(PA)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚对苯二、甲酸乙二醇酯(PET)、液晶高分子聚合物(LCP)等，常用的纳米颗粒有纳米银、纳米氧化锌、纳米二氧化钛、纳米氧化硅和纳米黏土等[1] [2]。纳米材料与柔性高聚物的复合方法主要有 4 种：插层复合法、原位法、溶胶-凝胶法和共混法。插层复合法是将物质插入片层的无机物层中，然后再进行原位聚合。原位法是在聚合物种通过化学、物理等方法原位复合纳米材料，其中原位法也分为原位生成、原为聚合和双原位生成法[3]等多种分类。溶胶-凝胶法是将硅氧烷金属氧化物等前驱物溶于水或有机溶剂中，溶剂经水解生成纳米粒子并形成溶胶，再经蒸发干燥而凝胶。最后一种共混法是将各种无机纳米粒子与聚合物直接进行分散混合而得到的一类复合材料。

目前，纳米复合包装材料主要应用于纳米活性包装和纳米高阻隔包装 2 个领域，而纳米活性包装分为抗菌包装和保鲜包装。在传统包装中果蔬释放的乙烯含量过高时，会加快果蔬的腐烂速度，使果蔬的口感和品质下降，而有些纳米复合包装会对乙烯有催化作用，减少乙烯的含量，起到保鲜作用[4]。纳米材料的抗菌机理与其本身的特性有着密切关系，因为纳米材料较小的纳米尺寸和较高的比表面积，使纳米材料更容易与细菌接触，进而大量地吸附到细菌的细胞壁上，使细菌渗透压增大或与细菌上的蛋白和酶结合，破坏细胞壁结构，使细菌死亡[5]。有些纳米材料还能氧化细胞成分和产生次级产物(例如活性氧 ROS 或溶解的重金属离子)，最终导致细菌死亡[6]。纳米包装的阻隔性主要是指对于 O₂、CO₂ 等的气体阻隔性以及水蒸气阻隔性等[7]。

纳米食品包装从形式上分为纳米包装材料和纳米材料涂膜液，纳米包装材料是将纳米材料分散于其它食品包装材料中，以提升食品包装材料的性能，纳米材料涂膜液是将纳米材料与其他材料混合后，直接涂膜到食品上。还有另一种分类方式，根据与纳米材料结合的物质不同主要分为聚合物/纳米材料、天然高分子/纳米材料两类，本文将根据这种分类方式来大体概括下纳米材料在食品保鲜中的应用。

2. 食品保鲜包装中的纳米材料

2.1. 纳米 Ag

2.1.1. 纳米 Ag 的抗菌保鲜机理

纳米银在食品包装方面主要起纳米活性包装的作用。在食品抗菌包装中, 纳米银具有广谱的抗革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌, 真菌, 原生动, 某些病毒的抗微生物活性, 并且能够保存货架寿命[8]。纳米银的抗菌机理主要有以下四个方面: 1) 通过静电吸引, 纳米银附着到细胞表面, 破坏细胞壁, 与细胞膜相互作用; 2) 诱导自由基的, 渗透性发生变化, 细胞内容物泄漏; 3) 与 DNA 相互作用, 破坏 DNA 结构; 4) 抑制蛋白质合成和功能[9]。在食品保鲜包装中, 纳米银可以加速乙烯的氧化, 因此在包装材料中加入纳米银会使得乙烯氧化速度大大加快, 延长果蔬的保鲜时间[10]。

2.1.2. 纳米 Ag 在食品储藏保鲜方面的应用

纳米银具有特殊的比表面积及尺寸, 具有传统材料不具备的物理性质, 且不易产生耐药性和易降解[9]。将纳米银加入到食品包装材料中可以改善包装材料的性能, 还可以利用纳米银抗菌和氧化乙烯的功能, 使材料具有更好的保鲜效果。纳米银食品包装材料在食品应用方面的主要作用是保鲜和延长货架期, 但也有有控制水分和氧气, 保留风味和抗菌杀虫的作用[1], 主要用于新鲜果蔬、水产品、半成品和成品食品。纳米银在食品方面研究主要是通过聚合物基纳米银复合材料、天然高分子/纳米银复合材料和纳米银溶胶或纳米银与其他金属氧化物 3 种形式来达到保鲜和延长货架期的目的(表 1)。

Table 1. Application of different forms of silver nanomaterials in food

表 1. 不同形式的纳米银材料在食品中的应用

	包装形式	应用实例
聚合物基纳米银复合材料	纳米银酯化淀粉膜	牛肉[11]
	纳米银/聚乙烯保鲜膜	白菜[12]、黄瓜[13]、青椒[14]
	纳米银/聚乙烯包装袋	酱牛肉[15]、酱鸭[16]、大米[17]、双孢蘑菇[18]、虾仁[19]、杨梅[20]
天然高分子/纳米银复合材料	壳聚糖/纳米银复合涂膜	鸡蛋[21]、樱桃[22]
	纳米银氧化锆复合保鲜剂	南丰蜜桔[23]
纳米银溶胶或纳米银与其他金属氧化物	纳米银溶胶	葡萄[24]、草莓[25]、圣女果[26]、鲍鱼[27]、海参[28]、奶油草莓[29]
	纳米银氧化锆复合保鲜剂	南丰蜜桔[23]
	纳米 TiO ₂ /Ag ⁺ /壳聚糖复合膜	桑葚[30] [31]
	纳米 Ag/高岭土/纳米 TiO ₂ 的 PE 膜	枣[32]

2.2. 纳米二氧化钛(TiO₂)

2.2.1. 纳米二氧化钛(TiO₂)的抗菌保鲜机理

二氧化钛(TiO₂)属于 n 型半导体, 具有紫外屏蔽功能和光催化特性, 但本身并不是抗菌材料, 只有在紫外光照射的情况下才具有强大的抗菌能力[33]。二氧化钛(TiO₂)的抗菌机理是在紫外光照射下能产生氧化能力很强的 ROS, 这些 ROS 能破坏细胞的蛋白质和脂质, 进而使细胞的结构和功能造成伤害, 包括破坏细胞质膜、超卷曲质粒 DNA 以及内部细胞器, 并引起细胞渗透性的显著紊乱, 多不饱和磷脂的损伤和

细胞壁的结构破坏, 最终促使细胞死亡[34] [35]。与常规杀菌剂不同的是, 二氧化钛(TiO₂)光催化不仅能够杀灭细菌, 还能降解细菌死后释放的内毒素, 避免二次污染[36]。二氧化钛(TiO₂)通过屏蔽紫外线照射阻止肉类食品的自动氧化, 从而有效防止因维生素和芳香化合物的破坏而造成食品营养价值流失及腐烂, 具有一定的保鲜功效。

2.2.2. 纳米二氧化钛(TiO₂)在食物储存保鲜方面的应用

纳米二氧化钛(TiO₂)虽然在光催化条件下有着良好的抑菌效果, 但其本身并不稳定, 随着时间的延长其杀菌功能会逐渐减弱。人们将纳米二氧化钛(TiO₂)与别的抗菌材料复合, 以增强其稳定性和抗菌性, 目前, 主要包含 3 类: 聚合物/纳米 TiO₂ 复合材料、天然高分子/纳米 TiO₂ 复合材料及纳米 TiO₂ 和 Ag 共同作用的复合材料(表 2)。

Table 2. Application of different forms of nano-titanium dioxide in food

表 2. 不同形式的纳米二氧化钛材料在食品中的应用

	包装形式	应用实例
聚合物基纳米 TiO ₂ 复合材料	聚乳酸(PLA)/TiO ₂ 纳米复合膜	香菇[37]、草莓[38]
	聚乙烯醇/TiO ₂ 纳米复合膜	大黄鱼[39]
	聚偏二氯乙烯和聚乙烯醇/TiO ₂ 纳米复合膜	松花蛋[40]
	大豆蛋白/聚乙烯醇/TiO ₂ 纳米复合膜	哈密瓜[41]
	Fe ³⁺ /TiO ₂ 改性聚乙烯醇基紫胶复合膜	鸡蛋[42]
天然高分子/纳米 TiO ₂ 复合材料	壳聚糖/纳米 TiO ₂ 复合材料和壳聚糖/纳米 TiO ₂ 涂膜液	草莓[43] [44]、芒果[45]、梨[46] [47]、鲤鱼[48]、对虾[49]、樱桃番茄[50]
	防雾剂(司班-20 和吐温-20)和纳米二氧化钛组成的防雾膜	草莓[51]
	大麦醇溶蛋白与纳米 TiO ₂ 粒子的混合涂膜液	草莓[52]
	淀粉/纳米 TiO ₂ 涂膜	山药[53]
纳米 TiO ₂ /Ag 复合材料	卡拉胶/魔芋胶 TiO ₂ 纳米复合膜	双孢菇[54]
	纳米 TiO ₂ /Ag+/壳聚糖复合膜	桑葚[30] [31]
	纳米 Ag/高岭土/纳米 TiO ₂ 的 PE 膜	枣[32]

2.3. 纳米二氧化硅(SiO₂)

纳米二氧化硅的抗菌作用并不强, 但其具有提高聚合物基体的机械和阻隔性能的潜力。纳米二氧化硅呈多孔的结构, 且具有化学惰性和高表面活性, 可与许多高分子复合物复合制成纳米复合材料, 提高材料的阻隔性能, 通过其丰富的硅氧键阻止 O₂ 和其他气体的进入以及水分的流失, 防止食物腐败和细菌的增生, 从而达到抑制果蔬呼吸强度、抑菌保鲜的效果[55] [56] [57]。

纳米二氧化硅(SiO₂)在食物储存保鲜方面的应用

纳米二氧化硅在食品包装中发挥着纳米抗阻隔包装的作用, 其主要作用是和高聚合物混合来提升材料的性能, 根据混合材料的不同分为 2 类: 聚合物基纳米二氧化硅复合材料和天然高分子/纳米二氧化硅复合材料(表 3)。

2.4. 纳米氧化锌(ZnO)

2.4.1. 纳米氧化锌(ZnO)的抗菌保鲜机理

纳米氧化锌具有良好的抗菌作用, 在食品包装方面起纳米活性包装的作用。当粒子的粒径降到纳米

级(1~100 nm)时, 纳米粒子具有较高的表面活性和较大的比表面积, 增加了与细菌接触和反应的面积, 因而纳米氧化锌对细菌的毒性显示出一定的粒径依赖性[69]。虽然已经有许多人研究了纳米氧化锌的抗菌机理, 但其确切的抗菌机理仍备受争议。目前纳米氧化锌抗菌机理被归纳为 4 类: 表面产生活性氧物质、锌离子溶出、直接作用于细胞和光催化[70] [71]。

Table 3. Application of different forms of nano-SiO₂ materials in food
表 3. 不同形式的纳米二氧化硅材料在食品中的应用

	包装形式	应用实例
聚合物基纳米二氧化硅复合材料	聚偏二氯乙烯/纳米 SiO ₂ 复合膜	鸡蛋[58]、鸭蛋[59]
	聚偏二氯乙烯/Ag/纳米 SiO ₂ 复合膜	鸡蛋[60]
	聚偏二氯乙烯/ TiO ₂ /纳米 SiO ₂ 复合膜	松花蛋
	聚乙烯醇基纳米 SiO ₂ 复合材料	鸭蛋[61]、松花蛋、贡柑[56]
天然高分子/纳米二氧化硅复合材料	卡拉胶/魔芋胶/纳米 SiO ₂ 复合膜	双孢蘑菇[62]
	对壳聚糖/淀粉/纳米 SiO ₂ 复合膜	圣女果[55]、鸡蛋[63]
	对壳聚糖/纳米 SiO ₂ 复合膜	枇杷[64]
	魔芋葡甘露聚糖-纳米 SiO ₂ 涂膜	毛酸浆[65]
	海藻酸钠/纳米 SiO ₂ 涂膜	苹果[66]、鱼肉[67]
	蜂胶/纳米 SiO ₂ 复合涂膜	圣女果[68]

2.4.2. 纳米氧化锌(ZnO)在食品包装方面的应用

基于纳米氧化锌的抗菌性能, 将其应用到食品包装中不仅可以提升食品包装本身的特性, 还可以为食品包装提供抗菌活性, 有利于食品的保鲜、防腐和运输。应用到食品包装中根据混合的材料不同分为两类: 聚合物基纳米氧化锌复合材料和天然高分子/纳米氧化锌复合材料(表 4)。

Table 4. Application of different forms of nano-Zinc oxide materials in food
表 4. 不同形式的纳米氧化锌材料在食品中的应用

	包装形式	应用实例
聚合物基纳米氧化锌复合材料	高压聚乙烯/纳米氧化锌复合膜	橙汁[72]
	聚乙烯醇/稀土镧/纳米氧化锌复合膜	松茸和草莓[73]
	聚乙烯/纳米氧化锌和聚乙烯醇/纳米氧化锌复合膜	樱桃和松茸[74]
	高密度聚乙烯/纳米氧化锌复合膜	奶酪[75]
天然高分子/纳米氧化锌复合材料。	磺甲比林/纳米氧化锌功能纸	芒果[76]
	壳聚糖淀粉/纳米氧化锌/聚乙烯醇/CaSO ₄ 复合膜	葡萄[77]
	鱼皮明胶/壳聚糖/纳米氧化锌复合膜	鲷鱼肉[78]
	柠檬酸/纳米氧化锌涂膜	芒果[79]
	壳聚糖/纳米氧化锌涂膜	沙糖桔[80]、苹果[81]、杏[82]、胡萝卜[83]、圣女果[84]
	琼脂/纳米氧化锌复合膜	葡萄[85]

2.5. 其他纳米材料

除了上述主要的纳米材料应用于食品包装外, 还有许多有潜力的纳米材料, 如纳米粘土、多壁碳纳

米管、纳米纤维素、纳米分子筛、纳米 MgO、纳米碳酸钙、纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和纳米石墨烯等。纳米粘土来源广、成本低，与聚乙烯[86]等高聚物混合可以提升材料的补强、阻隔、耐热等诸多性能。其他材料与纳米粘土一样，其主要用途也是增强聚合物的性能[2] [87]，其中纳米纤维素、纳米分子筛和纳米碳酸钙有在食品保鲜上的研究，剩下材料的研究集中于其改性成为复合材料后的性能，应用于具体食品的并不多(表 5)。

Table 5. Application of other nanomaterials in food
表 5. 其他的纳米材料在食品中的应用

纳米材料	包装材料	应用实例
纳米纤维素	聚乳酸/纳米纤维素复合膜	西兰花[88]
	葵花籽壳/纳米纤维素复合膜	草莓[89]
	聚乳酸复合膜/银/纳米纤维素复合膜	桑葚[90]
	壳聚糖/纳米纤维素复合膜	黄瓜[91]
纳米分子筛	低密度聚乙烯/硅铝分子筛复合膜	草莓[92]、香蕉[93]
	聚乙烯/H β 分子筛	樱桃[94]
	聚乙烯/分子筛和醋酸乙烯共聚物/分子筛	菠菜[95]
纳米碳酸钙	聚乙烯醇/纳米二氧化硅/纳米碳酸钙	皮蛋[96]
	壳聚糖/纳米碳酸钙	茄子[97]、山药[98]

3. 结语与展望

纳米复合材料在食品保鲜包装方面的应用有良好的效果，纳米银、纳米氧化锌、纳米二氧化硅和纳米二氧化钛在新鲜果蔬、水产品、成品和半成品食品保鲜方面有大量的研究，并表现出良好的抗菌保鲜性能。纳米 Ag 的价格比较高，而纳米 TiO₂ 需要在光催化条件下才有抗菌保鲜效果，所以通过性能、价格和实用性方面的考虑，可以得出这样的结论，在果蔬储藏保鲜领域，推荐使用纳米 ZnO 保鲜材料和纳米 SiO₂ 保鲜材料。近年来关于纳米材料的迁移实验研究始终没有统一的实验结果，虽然在有限的毒性实验数据中可以看出低剂量的纳米材料没有明显的毒性表现，但是超过 1 年的慢性毒性实验的数据非常少，所以我们不能确定纳米材料就是安全的，在纳米材料的迁移毒性方面还需要继续研究，尽快制定出国际标准。除了这四种经典的纳米复合材料外，更多的新型纳米复合材料也被证明有抗菌保鲜效果，所以开发具有良好的生物安全性、良好的抗菌保鲜性和经济实用性的纳米复合材料是未来研究的热点。

参考文献

- [1] 杨龙平, 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.
- [2] 何依谣, 张萍, 高德. 纳米复合材料在食品包装中的应用及研究现状[J]. 化工新型材料, 2018, 46(1): 196-199.
- [3] 周建华, 查向华. 纳米银/聚合物复合材料的原位法制备技术综述[J]. 材料导报, 2017, 31(19): 43-50.
- [4] 陈荔红. 纳米食品包装材料的研究与应用现状[J]. 福建轻纺, 2008(10): 51-54.
- [5] 冯诗艺, 等. 聚乙烯醇与纳米抗菌材料的复合研究进展[J]. 塑料工业, 2019, 47(3): 14-18+130.
- [6] 王琦, 卢珊, 胡长鹰. 纳米铜食品抗菌包装材料的研究进展[J]. 包装工程, 2019, 40(5): 64-71.
- [7] 孙新, 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.
- [8] Reig, C.S., Lopez, A.D., Ramos, M.H. and Ballester, V.A.C. (2014) Nanomaterials: A Map for Their Selection in Food Packaging Applications. *Packaging Technology and Science*, **27**, 839-866. <https://doi.org/10.1002/pts.2076>
- [9] 于子越, 等. 纳米银的抑菌机理及其在食品储藏方面的研究进展[J]. 食品工业科技, 2019: 1-11.

- [10] Sharma, C., Dhiman, R., Rokana, N. and Panwar, H. (2017) Nanotechnology: An Untapped Resource for Food Packaging. *Frontiers in Microbiology*, **8**, 1735. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01735>
- [11] 杨斌, 等. 纳米银酯化淀粉膜对牛肉保鲜的影响[J]. 食品科学, 2019: 1-11.
- [12] 汪敏, 等. 纳米银抗菌膜对白菜的保鲜效果[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(22): 204-206.
- [13] 史君彦, 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.
- [14] 余文华, 等. 果蔬纳米保鲜膜的研制及其在青椒保鲜中的应用研究[J]. 四川食品与发酵, 2008, 44(5): 28-31.
- [15] 李红梅, 吴娟, 胡秋辉. 食品包装纳米材料对酱牛肉保鲜品质的影响[J]. 食品科学, 2008, 29(5): 461-464.
- [16] 宋益娟, 等. 纳米包装材料对酱鸭贮藏品质的影响[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(32): 15913-15914+15957.
- [17] 王凡, 等. 纳米包装延缓淮稻 5 号大米高温高湿环境下的品质劣变[J]. 食品科学, 2017, 38(5): 267-273.
- [18] 杨文建, 等. 纳米包装材料延长双孢蘑菇贮藏品质的作用[J]. 中国农业科学, 2012, 45(24): 5065-5072.
- [19] 罗晨, 等. 纳米银抗菌包装对虾仁冷藏过程中品质的影响[J]. 包装工程, 2018, 39(7): 60-64.
- [20] 张瑶, 等. 添加纳米粒子的塑料包装材料在杨梅保鲜中的作用[J]. 农机化研究, 2007(3): 111-114.
- [21] 王晶, 徐丹, 于嘉伦. 壳聚糖/纳米银复合涂膜对鸡蛋的保鲜效果[J]. 食品与机械, 2018, 34(1): 110-116.
- [22] 王忠良, 等. 载银壳聚糖涂布纸对樱桃番茄保鲜包装效果的影响[J]. 中国造纸, 2016, 35(7): 30-34.
- [23] 乐攀. 纳米银复合保鲜剂对南丰蜜桔的保鲜研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌大学, 2014: 58.
- [24] 曹雪玲, 等. 微波法制备纳米银胶及其在葡萄保鲜中的应用[J]. 北京联合大学学报, 2016, 30(4): 58-62.
- [25] 曹雪玲, 刘发现, 金丽. 纳米银胶的制备及对草莓的保鲜性能研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(5): 327-329+364.
- [26] 刘丽萍. 纳米银涂膜对圣女果保鲜效果的研究[J]. 现代食品科技, 2012, 28(10): 1316-1318.
- [27] 李新林, 等. 纳米银涂膜对微波冻干鲍鱼微生物的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2010, 29(1): 44-49.
- [28] 李新林. 纳米银涂膜液制备及其在海参低温干制品中的应用[D]: [硕士学位论文]. 无锡: 江南大学, 2008: 69.
- [29] 孟驾, 卢小菊, 李佳文. 纳米银溶胶-PE 膜对奶油草莓保鲜效果的研究[J]. 中国食品添加剂, 2018(7): 51-56.
- [30] 刘瑞麟. 纳米 TiO₂/Ag⁺/壳聚糖膜制备及保鲜性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2015: 55.
- [31] 刘瑞麟, 等. Ag⁺/纳米 TiO₂/壳聚糖复合膜制备及其对桑葚的保鲜效果[J]. 食品工业科技, 2015, 36(9): 331-334.
- [32] LI, H., et al. (2009) Effect of Nano-Packing on Preservation Quality of Chinese Jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. var. *inermis* (Bunge) Rehd). *Food Chemistry*, **114**, 547-552. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.085>
- [33] 扈莹莹, 等. 纳米二氧化钛光催化技术抑菌机制及其在食品包装中的应用[J]. 食品科学, 2019: 1-10.
- [34] Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K. and Saint, C. (2010) Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Research*, **44**, 2997-3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- [35] Uyguner Demirel, C.S., Birben, N.C. and Bekbolet, M. (2018) A Comprehensive Review on the Use of Second Generation TiO₂ Photocatalysts: Microorganism Inactivation. *Chemosphere*, **211**, 420-448. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.121>
- [36] 姜丽娜, 刘金华, 孟德营. 二氧化钛光催化技术的应用[J]. 山东陶瓷, 2009, 5(32): 34-36.
- [37] 曾丽萍, 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, 38(16): 225-228+246.
- [38] 王雪芳, 等. TiO₂/聚乳酸复合纳米纤维膜对草莓保鲜效果的研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(20): 366-368+387.
- [39] 唐智鹏, 等. 抗菌抗氧化聚乙烯醇薄膜对大黄鱼保鲜效果及品质动态监控的研究[J]. 食品工业科技, 2018(10): 1-9.
- [40] 马磊, 等. 纳米 SiO₂ 及 TiO₂ 改性复合涂膜提高松花蛋的保鲜效果[J]. 农业工程学报, 2015, 31(18): 269-280.
- [41] 申亚倩. 纳米 TiO₂ 改性大豆蛋白/聚乙烯醇生物降解复合薄膜研究[D]: [硕士学位论文]. 保定: 河北农业大学, 2015: 54.
- [42] 龙门, 马磊, 宋野, 顾凤兰, 黄明明, 章建浩. 纳米 Fe³⁺/TiO₂ 改性聚乙烯醇基紫胶复合膜对鸡蛋的保鲜效果[J]. 农业工程学报, 2014, 20(30): 313-32.
- [43] 杨远谊. 壳聚糖/纳米二氧化钛抗菌保鲜膜的研制及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 西南大学, 2008: 53.
- [44] 陈建中, 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.
- [45] 杨华, 等. 壳聚糖/纳米 TiO₂ 复合涂膜对芒果保鲜效果的影响[J]. 食品工业科技, 2019, 40(11): 297-301.

- [46] 周丽雅, 等. 纳米 TiO₂/壳聚糖涂布抗菌纸对南国梨果的保鲜效果[J]. 福建农业科技, 2015(10): 27-30.
- [47] 陶希芹, 王明力, 譙顺彬. 壳聚糖/纳米 TiO₂ 复合涂膜保鲜金秋梨过程中酶活性变化[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(1): 225-226.
- [48] 陶希芹. 壳聚糖/纳米 TiO₂ 复合膜最佳配比的研究及其在鲤鱼保鲜中的应用[J]. 山东化工, 2015, 44(6): 20-22+24.
- [49] 刘金昉, 等. 纳米 TiO₂/壳聚糖复合保鲜剂在南美白对虾保鲜中的应用[J]. 食品科技, 2014, 39(2): 245-249.
- [50] 蒋姝泓, 苏海佳. 壳聚糖/纳米 TiO₂ 复合涂膜对樱桃番茄的保鲜效果[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(4): 895-897+902.
- [51] 隋思瑶, 等. 纳米二氧化钛抗菌防雾膜的制备表征及对草莓的保鲜效果(英文) [J]. 农业工程学报, 2019, 35(5): 302-310.
- [52] 管骁, 等. 大麦醇溶蛋白/纳米 TiO₂ 可食性膜的抑菌效果及对草莓的保鲜作用[J]. 生物加工过程, 2016, 14(6): 61-65+70.
- [53] 刘永, 等. 淀粉/纳米 TiO₂ 涂膜对鲜切山药保鲜效果的研究[J]. 食品工业, 2016, 37(9): 112-114.
- [54] 张荣飞. 纳米复合膜的制备及其对双孢蘑菇保鲜效果的研究[D]: [硕士学位论文]. 淄博: 山东理工大学, 2015: 71.
- [55] 薛琼, 等. 改性纳米 SiO₂ 微球的制备及其在果蔬保鲜中的应用[J]. 包装学报, 2018, 10(2): 16-22.
- [56] 宋慕波, 等. 纳米二氧化硅改性 LDPE 膜对贡柑贮藏品质的影响[J]. 食品与机械, 2017, 33(1): 114-118.
- [57] 张荣飞, 王相友, 程萌. 超声波制备马铃薯淀粉纳米 SiO₂ 复合膜性能优化及结构表征[J]. 食品科学, 2019: 1-15.
- [58] 梁艳文, 等. 纳米 SiO₂ 改性 PVDC 涂膜材料的制备及其对鸡蛋保鲜效果的研究[J]. 保鲜与加工, 2019, 19(2): 22-28.
- [59] 王芳. PVDC 基复合材料纳米 SiO₂ 改性及对咸鸭蛋涂膜保鲜效果研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京农业大学, 2016: 76.
- [60] 梁艳文, 等. 纳米 Ag@SiO₂ 改性聚偏二氯乙烯涂膜材料及提高清洁鸡蛋贮藏保鲜效果[J]. 食品科学, 2018, 39(23): 235-242.
- [61] 孙静, 等. 次氯酸钠杀菌结合聚乙烯醇基纳米 SiO₂ 复合材料涂膜对鸭蛋保鲜效果的影响[J]. 食品工业科技, 2017, 38(18): 295-299.
- [62] 张荣飞, 王相友. 卡拉胶/魔芋胶复合膜保鲜纳米 SiO₂ 修饰工艺优化[J]. 中国食品学报, 2019: 1-9.
- [63] 景必刚, 王圣群, 吴建虎. 纳米材料用于鸡蛋涂膜的保鲜效果研究[J]. 农产品加工(学刊), 2014(10): 23-25+30.
- [64] Song, H., et al. (2016) Effects of Chitosan/Nano-Silica on Postharvest Quality and Antioxidant Capacity of Loquat Fruit during Cold Storage. *Postharvest Biology and Technology*, **119**, 41-48. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2016.04.015>
- [65] 韩雪. 魔芋葡甘露聚糖——纳米 SiO₂ 涂膜对毛酸浆常温保鲜效果的影响[D]: [硕士学位论文]. 锦州: 锦州医科大学, 2017: 59.
- [66] 刘永, 等. 海藻酸钠/纳米 SiO₂ 涂膜对鲜切苹果保鲜效果的影响[J]. 中国食品添加剂, 2016(7): 145-149.
- [67] 刘永, 等. 海藻酸钠/纳米 SiO₂ 涂膜对鱼肉的保鲜效果[J]. 食品工业, 2015, 36(10): 79-81.
- [68] 张蓓. 蜂胶/纳米 SiO₂ 复合涂膜材料的制备及对圣女果涂膜保鲜效果的研究[D]: [硕士学位论文]. 锦州: 渤海大学, 2015: 69.
- [69] Ma, H., Williams, P.L. and Diamond, S.A. (2013) Ecotoxicity of Manufactured ZnO Nanoparticles—A Review. *Environmental Pollution*, **172**, 76-85. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.08.011>
- [70] 曾鲜丽. 纳米氧化锌抗菌机制的研究[D]: [硕士学位论文]. 株洲: 湖南工业大学, 2017: 68.
- [71] 况慧娟, 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, 29(1): 153-157.
- [72] Joshi, P., et al. (2012) ZnO Nanoparticles as an Antibacterial Agent against *E. coli*. *Science of Advanced Materials*, **4**, 173-178. <https://doi.org/10.1166/sam.2012.1269>
- [73] 郭韵恬, 王汉青. 稀土镧掺杂纳米 ZnO 复合保鲜包装薄膜的制备及其性能研究[J]. 包装学报, 2017, 9(6): 1-8+96.
- [74] 郭韵恬. PE 基纳米包装材料的研制及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连工业大学, 2015: 66.
- [75] 李亚娜, 贺庆辉. 纳米 ZnO/HDPE 膜对奶酪的抗菌保鲜性[J]. 食品科学, 2011, 32(4): 237-240.
- [76] 曹甜甜. 纳米氧化锌/磺甲比林功能纸的制备及在芒果保鲜上的应用[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西大学, 2018: 76.

- [77] 周三九. 壳聚糖淀粉抗菌复合膜的性能优化及保鲜效果评价[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2015: 71.
- [78] 吕萌. 鱼皮明胶-壳聚糖-纳米氧化锌抗菌复合膜的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2013: 62.
- [79] 江敏, 等. 柠檬酸-纳米氧化锌对芒果采后保鲜效果的影响[J]. 北方园艺, 2012, 36(11): 172-176.
- [80] 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, 33(1): 348-351.
- [81] 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.
- [82] 赵丽红, 刘丽萍, 马勇. 壳聚糖纳米氧化锌涂膜保鲜杏的效果[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(2): 126-127.
- [83] Sanuja, S., Agalya, A. and Umopathy, M.J. (2015) Synthesis and Characterization of Zinc Oxide-Neem Oil-Chitosan Bionanocomposite for Food Packaging Application. *International Journal of Biological Macromolecules*, **74**, 76-84. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.11.036>
- [84] 李亚娜. 壳聚糖/纳米 ZnO 涂膜对圣女果的保鲜作用[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(2): 233-236.
- [85] Kumar, S., Boro, J.C., Ray, D., Mukherjee, A. and Dutta, J. (2019) Bionanocomposite Films of Agar Incorporated with ZnO Nanoparticles as an Active Packaging Material for Shelf Life Extension of Green Grape. *Heliyon*, **5**, e01867. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01867>
- [86] 李国喜, 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.
- [87] Silvestre, C., Duraccio, D. and Cimmino, S. (2011) Food Packaging Based on Polymer Nanomaterials. *Progress in Polymer Science*, **36**, 1766-1782. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.02.003>
- [88] 何依谣. 聚乳酸/纳米纤维素可降解食品包装薄膜的研究及其在西兰花保鲜中的应用[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [89] 陈珊珊. 葵花籽壳纳米纤维素的制备及其在大豆分离蛋白基可食膜中的应用[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2016: 130.
- [90] 孟令馨. 纳米纤维素/银/聚乳酸复合膜制备及对桑葚保鲜的应用[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016: 71.
- [91] 董峰. 基于果蔬包装的纳米纤维素/壳聚糖复合膜的制备、性能及应用[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2015: 138.
- [92] 姜艳茹, 等. 分子筛改性 LDPE 活性包装膜在草莓保鲜中的应用研究[J]. 中国印刷与包装研究, 2013, 5(1): 61-66.
- [93] 许文才, 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(学刊), 2011(10): 30-32+40.
- [94] 王雪莲, 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.
- [95] 郭玉花, 等. PE/EVA/分子筛复合膜对菠菜的保鲜作用研究[J]. 中国塑料, 2009, 23(7): 73-76.
- [96] 钱鹤仙. 纳米 SiO₂-CaCO₃ 改性 PVA 包装材料及低碱皮蛋腌制涂膜保鲜效果研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京农业大学, 2013: 63.
- [97] 徐庭巧, 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): 264-267.
- [98] 徐晓玲. 纳米 CaCO₃/壳聚糖复合物特性及保鲜功能的研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2008: 61.