

# 纳米二氧化钛抗菌食品包装复合膜的研究进展

谭 靓<sup>1</sup>, 胡长鹰<sup>1,2\*</sup>, 王志伟<sup>1</sup>

(1. 暨南大学包装工程研究所, 珠海 519070; 2. 暨南大学食品科学与工程系, 广州 510632)

**摘 要:** 纳米二氧化钛(titanium dioxide, TiO<sub>2</sub>)具有较好的抗菌作用, 且在传统包装材料中有较好的分散性, 添加了纳米 TiO<sub>2</sub> 的食品包装薄膜具有较好的抗菌效果, 能在一定程度上延长食品的保质期。目前, 有较多关于纳米 TiO<sub>2</sub> 食品包装复合膜的研究, 主要是围绕抗菌性, 机械性能和安全性等方面展开, 研究表明纳米 TiO<sub>2</sub> 复合膜的抗菌性受光照影响; 复合膜的机械性能、热力学性能和阻隔性等随纳米 TiO<sub>2</sub> 的加入有所改变; 复合膜中的纳米 TiO<sub>2</sub> 可能会迁移到包装的食品中, 造成食品安全隐患; 制备复合膜时需综合考虑以上因素。本文主要对纳米 TiO<sub>2</sub> 的抗菌机理、纳米 TiO<sub>2</sub> 抗菌食品包装薄膜的制备和应用、纳米 TiO<sub>2</sub> 的迁移研究进展进行概述, 旨在扩展纳米 TiO<sub>2</sub> 复合膜更好更安全地应用于食品包装。

**关键词:** 纳米二氧化钛; 抗菌; 食品包装; 复合膜; 迁移

## Research progress of nano-titanium dioxide in antimicrobial food packaging composite film

TAN Liang<sup>1</sup>, HU Chang-Ying<sup>1,2\*</sup>, WANG Zhi-Wei<sup>1</sup>

(1. *Packaging Engineering Institute, Jinan University, Zhuhai 519070, China;*  
2. *Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China*)

**ABSTRACT:** Nano-titanium dioxide has good antibacterial effect, and it disperses well in traditional packaging materials. The packaging film with nano-titanium dioxide added has effective antibacterial activity, so it can prolong the shelf life of products to some extent. There is an increasing number of researches about nano-titanium dioxide in packaging film, most of which are focused on antibacterial property, mechanical properties and safety. Researches show that the antibacterial property of the composite film is affected by illumination. The addition of nano-titanium dioxide will affect the mechanical properties, thermodynamic properties and barrier properties of the packaging film. Nano-titanium dioxide in packaging films may migrate to packaged foods and pose food safety risks. The above factors should be considered comprehensively when preparing nano-titanium dioxide composite packaging film. This paper summarized the antibacterial mechanism of nano-titanium dioxide, the preparation and application of nano-titanium dioxide antibacterial food packaging film, as well as the research progress of nano-titanium dioxide migration, aiming to expand nano-titanium dioxide composite film to be better and safer used in food packaging.

**KEY WORDS:** nano-titanium dioxide; antimicrobial; food packaging; composite film; migration

**基金项目:** 国家重点研发计划项目(2018YFC1603205、2018YFC1603200)、国家自然科学基金项目(31571762)

**Fund:** Supported by National Key Research and Development Program of China (2018YFC1603205, 2018YFC1603200), and the National Natural Science Foundation of China (31571762)

\*通讯作者: 胡长鹰, 博士, 教授, 主要研究方向为食品质量、食品包装安全和功能性食品。E-mail: hucy0000@sina.com

\*Corresponding author: HU Chang-Ying, Ph.D, Professor, Packaging Engineering Institute, Jinan University, Zhuhai 519070, China. E-mail: hucy0000@sina.com

## 1 引言

食品在运输、储存、销售等过程中会受微生物的影响而导致食品腐败。包装在一定程度上能降低外界环境对食品的影响,在包装中加入抗菌剂可抑制食品中微生物的生长繁殖,延长产品的货架期。纳米二氧化钛(titanium dioxide,  $\text{TiO}_2$ )是一种光催化型抗菌剂<sup>[1]</sup>,其表面能较高,具有良好的抗菌作用和屏蔽紫外线作用,在食品包装、医疗、污水处理等方面具有广泛应用<sup>[2-4]</sup>。研究表明,纳米  $\text{TiO}_2$  对细菌、真菌、霉菌均具有良好的抑菌效果,将其加入到包装材料中可使包装材料也具有较好的抗菌作用,从而更好地保护食品,抑制食品腐败<sup>[5-7]</sup>。

纳米  $\text{TiO}_2$  在食品包装中的应用可通过制备复合膜和涂层的方式实现,目前对于复合膜的研究较多,本文主要以纳米  $\text{TiO}_2$  抗菌复合膜这一包装材料为研究对象,从纳米  $\text{TiO}_2$  的抗菌机制、包装材料的制备和应用、包装材料的安全性等方面展开论述,通过总结相关文献的研究,介绍纳米  $\text{TiO}_2$  抗菌食品包装材料的研究进展,展望未来相关的研究方向和应用,为纳米  $\text{TiO}_2$  复合膜更好更安全地应用于食品包装提供参考。

## 2 纳米 $\text{TiO}_2$ 的抗菌机理

半导体纳米  $\text{TiO}_2$  是一种光催化型抗菌剂,其粒子的能带结构是由低能价带和高能导带组成的,两者由禁带分开,当能量大于带隙能的光照射到其表面时,可以激发其低能价带中的电子跃迁至高能导带,从而产生一对带负电的自由电子和带正电的电子空穴。价带上的电子空穴氧化水和氢氧根离子( $\text{OH}^-$ ),生成羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),导带上的电子与氧气反应,生成超氧自由基( $-\text{O}_2^-$ )和过氧化氢<sup>[7,8]</sup>,这些活性氧(reactive oxygen species, ROS)基因具有超强的氧化能力,是降解有机物的关键物质<sup>[9]</sup>。ROS 可以直接攻击微生物细胞,破坏细胞质膜和内部细胞器,导致细胞渗透性紊乱,从而促使细胞死亡,有效灭活微生物<sup>[10,11]</sup>。根据晶型结构的不同,纳米  $\text{TiO}_2$  可分为金红石型、板钛矿型和锐钛型,其中,锐钛型纳米  $\text{TiO}_2$  的化学性质相对稳定,比表面积大,具有最佳的光催化性能<sup>[12]</sup>。

大量研究表明,纳米  $\text{TiO}_2$  对细菌、真菌、霉菌等微生物均具有较好的抗菌作用,但其较大的带隙能(3.2 eV)使其只有在紫外光区域的光子照射下才能激发产生 ROS,进而产生光催化作用。而太阳光中紫外光含量较低,所以其在太阳光下的抗菌作用有限<sup>[13]</sup>。如何提高纳米  $\text{TiO}_2$  在太阳光下的光催化作用已成为近年来研究的一大热点,常见的方法有参杂不纯的物质、利用贵金属沉积改性、与能带较窄的半导体复合等<sup>[14]</sup>。

## 3 纳米 $\text{TiO}_2$ 抗菌食品包装复合膜

### 3.1 复合膜的制备

#### 3.1.1 基材的选择

聚合物既能作为纳米物质的载体,也能与纳米物质共同作用表现出较好的抗菌性、阻隔性等,是制备纳米复合包装材料常用的基材<sup>[15]</sup>。传统的食品包装制备材料有聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)等,不少学者以这种石油基高分子材料作为基材,研究纳米  $\text{TiO}_2$  的加入对这些材料各方面性能的影响。随着生物基包装材料的发展,纳米  $\text{TiO}_2$  与生物高分子材料复合的研究也越来越多,如以聚乳酸(poly lactide, PLA)<sup>[16,17]</sup>、壳聚糖<sup>[18]</sup>、淀粉<sup>[19-22]</sup>等物质作为基材制备复合膜。

#### 3.1.2 复合膜的制备方法

目前,通用包装薄膜的生产工艺已较为成熟,常见的有挤出吹塑法、拉伸法、压延法等。在基材中添加纳米物质,需综合考虑制备方法对纳米物质在基材中的分散性,与基材的相容性,以及对薄膜的机械性能、热力学性能等方面的影响。由于目前各国还没有完善的标准或法规,纳米金属/金属氧化物复合薄膜用于直接接触食品的包装材料还没有规模化的市场产品。研究所用的复合膜大部分是实验室自制的,对于 PE、PP 类的石油基材料,大多采取挤出吹塑法成型;对于壳聚糖、果胶和多糖类物质,大多是采用铺膜法成型。

为了获得性能较好的食品包装薄膜,纳米  $\text{TiO}_2$  通常需经过改性作用以减少其在基材中的团聚现象,如:使用钛酸脂偶联剂<sup>[23,24]</sup>改性、使用载银纳米  $\text{TiO}_2$  粒子<sup>[25]</sup>、将锐钛型和金红石型的纳米粒子以一定比例混合<sup>[16,21,26,27]</sup>。某些生物基材料,尤其是淀粉类物质,将其制备成薄膜较为困难,需在制备过程中加入甘油<sup>[22,28-30]</sup>、山梨糖醇<sup>[20,22]</sup>等物质作为增塑剂帮助成型。

纳米  $\text{TiO}_2$  与其他材料的协同作用也受到了越来越多的关注。有学者在一种基材中同时加入纳米  $\text{TiO}_2$  和另外的物质,如精油<sup>[20,31]</sup>、纳米银<sup>[17]</sup>、蒙脱土纳米片材<sup>[21]</sup>等,研究 2 种物质在不同比例下对复合膜性能的共同作用结果。

### 3.2 复合膜的性能和应用

食品包装薄膜中添加的纳米  $\text{TiO}_2$  对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、沙门氏菌、李斯特菌、芽孢杆菌等微生物均具有较好的抗菌效果,关于纳米  $\text{TiO}_2$  复合膜抗菌性的部分研究概况见表 1。纳米  $\text{TiO}_2$  产生的 ROS 首先攻击微生物的细胞表面<sup>[32]</sup>,所以细胞壁的结构、组成、厚度等因素对纳米  $\text{TiO}_2$  的抗菌效果有影响<sup>[24,33]</sup>。纳米  $\text{TiO}_2$  对革兰氏阳性菌( $G^+$ )和革兰氏阴性菌( $G^-$ )通常呈现出不同的抑菌效果,这主要和细菌的细胞壁中肽聚糖的含量和致密程度、外膜的

组成成分等因素有关<sup>[24,29,34]</sup>。革兰氏阳性菌细胞壁较厚, 结构简单, 肽聚糖含量大; 而革兰氏阴性菌的细胞壁较薄, 结构较为复杂, 肽聚糖含量较少, 其细胞壁外还有一层由磷脂质、脂蛋白和脂多糖组成的特殊外膜, 能阻碍大部分物质的渗透。Xing 等<sup>[24]</sup>制备的纳米 TiO<sub>2</sub>/PE 复合膜对金黄色葡萄球菌(G<sup>+</sup>)比大肠杆菌(G<sup>-</sup>)具有更好的抑菌效果, 经紫外光照射后的复合膜对两者的抑菌率分别为 95.2%和 89.3%, 这主要是由于两者的细胞壁结构不同。Lin 等<sup>[29]</sup>以淀粉和聚乙烯醇为基材, 加入纳米 TiO<sub>2</sub> 制备了复合膜, 发现复合膜对大肠杆菌(G<sup>-</sup>)的抑菌效果优于李斯特菌(G<sup>+</sup>)。这是由于革兰氏阴性菌细胞壁上的肽聚糖结构较为疏松, 纳米 TiO<sub>2</sub> 产生的自由基更容易进入细胞内, 破坏细胞内部结构, 从而达到更好的抑菌效果。纳米 TiO<sub>2</sub> 的抑菌作用与上述各因素之间的具体关系尚不明晰, 难以说明其对哪种微生物的抑菌作用最好, 或者还可能存在其他协同机制, 这需要进一步的研究和探讨。

复合膜的抗菌作用随纳米 TiO<sub>2</sub> 含量的增加而增强, 同时紫外照射能显著提高复合膜的抗菌效果。部分研究控制纳米 TiO<sub>2</sub> 的质量分数为 0.01%~5%, 采用溶液铺膜法制备复合膜, 结果表明复合膜在无紫外光照射的条件下也可抑制大肠杆菌、李斯特菌和沙门氏菌的增长<sup>[17,25,29,35]</sup>。而 Bodaghi 等<sup>[27]</sup>采用挤出吹膜法制备的纳米 TiO<sub>2</sub>/LDPE 复合膜在未经紫外照射时, 对假单胞菌没有明显的抑菌作用。这可能是由于挤出吹膜法可较好地使纳米 TiO<sub>2</sub> 粒子分散于薄膜的内部, 所以复合膜表面存在的纳米 TiO<sub>2</sub> 粒子较少, 不能充分与细菌直接接触, 这在一定程度上抑制了纳米 TiO<sub>2</sub> 的抑菌作用<sup>[36]</sup>。而由溶液铺膜法制备的复合膜, 可能有较多的纳米 TiO<sub>2</sub> 附着在其表面, 与细菌直接接触, 从而使薄膜表现出较好的抑菌性。如何提高纳米 TiO<sub>2</sub> 复合膜在可见光下的抑菌性是研究者目前关注的重点之一, (1)如上文提到的提高纳米 TiO<sub>2</sub> 材料本身的光催化性能, (2)在制备复合膜的过程中, 通过一定的方法提高复合膜的抗菌性, 如选择合适的制膜方法; 通过添加助剂、改善生产工艺使纳米粒子均匀分散; 加入其他物质发挥协同作用等。

在赋予薄膜抗菌性的同时, 纳米 TiO<sub>2</sub> 的加入对薄膜的物理性能也有一定的影响。纳米 TiO<sub>2</sub> 的加入可降低薄膜的透湿性, 这可能是由于加入的纳米 TiO<sub>2</sub> 在一定程度上阻塞了水分子透过薄膜的路径, 从而使薄膜的透湿性降低<sup>[17,18,23,29,35]</sup>; 而 Xing 等<sup>[24]</sup>将改性后的纳米 TiO<sub>2</sub> 加入到 PE 薄膜中, 薄膜的透湿性从 18.1 g/m<sup>2</sup>·24 h 增加到 24.6 g/m<sup>2</sup>·24 h, 认为可能是因为纳米 TiO<sub>2</sub> 对水分子的传质过程具有一定的促进作用。加入纳米 TiO<sub>2</sub> 后, 薄膜的机械性能也有所改变, 纳米 TiO<sub>2</sub>、聚合物基材和其他助剂间的相容性和相互作用对薄膜的机械性能有重要影响<sup>[28]</sup>。纳米 TiO<sub>2</sub> 可充当聚合物间的连接剂, 但同时也可能使薄膜中产生更多孔

穴, 这会影响薄膜的抗张强度、断裂伸长率和弹性模量等性能<sup>[17]</sup>。总的来说, 纳米 TiO<sub>2</sub> 的含量、粒径、是否团聚、与其他物质的相互作用等诸多因素都会影响复合膜的性质。

已有学者将纳米 TiO<sub>2</sub> 复合膜应用于真实食品包装的研究, Luo 等<sup>[23]</sup>将纳米 TiO<sub>2</sub>/低密度聚乙烯(low density polyethylene, LDPE)复合膜制袋包装虾, 在 4 °C 条件下贮藏 8 d, 该复合膜可抑制虾中腐败菌的增长, 有效延长货架期。Bodaghi 等<sup>[27]</sup>用纳米 TiO<sub>2</sub>/LDPE 复合膜制袋包装梨, 在 5 °C 下贮藏 17 d, 与相同贮藏条件下 LDPE 薄膜包装的梨相比, 主要的腐败菌(嗜常温菌和红酵母菌)的数量明显下降。Alizadeh-Sani 等<sup>[31]</sup>以乳清分离蛋白为基材, 加入纳米 TiO<sub>2</sub> 制备复合膜, 以该复合膜包装的羊肉在 4 °C 条件下的保质期从 6 d 增加到 15 d, 复合膜对羊肉中的微生物生长、脂质氧化和脂解有显著的抑制作用。上述研究表明, 纳米 TiO<sub>2</sub> 复合膜对一些食品有更好的包装效果, 在食品包装领域具有较大的应用前景。

## 4 纳米 TiO<sub>2</sub> 向食品的迁移及安全性

纳米复合膜与食品直接接触时, 膜中的纳米成分可能迁移到食品中, 造成安全隐患, 目前国内外还不允许含有纳米成分的复合材料应用于与食品直接接触的产品。迁移研究是关于物质涉及食品安全评估的重要一步, 对推动相关法规与标准, 推进纳米复合包装的应用与发展至关重要。

### 4.1 纳米物质的迁移研究

迁移研究常用的方法有迁移实验和数学模型, 数学模型可预测在不同时间和温度下, 从不同聚合物基材的迁移, 节省时间, 减少费用, 但目前还没有开发出适用于纳米成分迁移的数学模型。迁移实验可在特定条件下检测迁移物质在食品或食品模拟物中的浓度, 是目前评估食品接触材料中某物质暴露量的重要方法<sup>[37]</sup>。近几年来, 也有学者尝试将分子动力学<sup>[38-41]</sup>、人工神经网络模型<sup>[38,39]</sup>等方法应用于迁移研究, 但这些方法目前只涉及到小分子物质的迁移, 对纳米成分的适用性还有待验证。关于纳米成分的迁移实验研究, 争议主要在于这 3 个方面: 纳米成分的迁移机制; 纳米成分的检测和分析方法; 传统食品模拟物的适用性。

(1)纳米成分的迁移机制: 通常认为, 物质从高浓度到低浓度区域的扩散是迁移的主要机制<sup>[42]</sup>, 扩散系数随迁移物质的尺寸增加呈指数性下降, 所以只有小粒径(1 nm 的数量级)的纳米粒子才可能发生迁移<sup>[43]</sup>。用于制备复合膜的纳米粒子的粒径通常在几十纳米, 所以对于纳米成分的迁移, 扩散可能不是主要的方式。Noonan 等<sup>[44]</sup>提出了除扩散过程外, 纳米成分释放的其他 3 个路径: 从材料表面解吸附、纳米颗粒溶解为离子、基材的降解促进纳米物质释放。

纳米成分的解吸附通常发生在与介质直接接触的材料表面,该过程受接触介质的性质(pH、离子强度)、温度、振动和物理磨损等因素影响。研究指出,纳米颗粒在溶液中可能转变为以离子形式存在<sup>[45,46]</sup>,但目前还不清楚的是纳米成分是以颗粒形式迁移到介质中再溶解为离子,还是渗入基材的液体使纳米颗粒溶解为离子再迁移到介质中。此外,诸如物理磨损、加热和紫外照射等外界因素会导致聚合物基材的降解,从而促使其中的纳米成分释放到材料表面。

(2)纳米物质的检测和分析方法:迁移到溶液介质中的纳米成分浓度很低,且粒径通常很小,这对检测和表征带来了很大的困难<sup>[47]</sup>。对于纳米物质的迁移研究,分析方法需具备高选择性和高灵敏度,能精确地定量其在食品或食品模拟物中的浓度,并且要给出粒径、形状、团聚程度、化学组成等准确信息,目前还没有单独的分析技术能满足上述所有要求,常用的分析方法见表 2<sup>[37]</sup>。需要注意的是,表中给出的检出限为参考值,具体数值主要取决于纳米物

表 1 纳米 TiO<sub>2</sub> 抗菌复合膜概况  
Table 1 Overview of nano-titanium dioxide antibacterial composite film

基材	纳米 TiO <sub>2</sub> 粒径/nm 添加量/质量分数	其他物质	薄膜制备	抑菌实验		菌种	抗菌效果
				光照处理			
西米淀粉 <sup>[20]</sup>	小于 20	肉桂精油、 甘油、 山梨糖醇	溶液铺膜	琼脂扩散法		金黄色葡萄球菌、鼠伤 寒沙门氏菌、大肠杆菌	葡萄球菌 > 大肠杆菌 > 沙门氏菌
	1%、3%、5%			37 °C 培养 24 h	薄膜在紫外灯下照射 1 h 后 进行抑菌实验		
壳聚糖 <sup>[18]</sup>	21	甘油	溶液铺膜	复合膜与细菌 37 °C 培养 24 h; 与真菌 30 °C 培养 48 h		金黄色葡萄球菌、 大肠杆菌、鼠伤寒沙门 氏菌、绿脓假单胞菌、 米曲霉菌、娄地青霉	均有抗菌作用,对 G <sup>+</sup> 的效果最好;紫外照射提 高抗菌作用
	0.25%、0.5%、1%、 2%			无紫外和有紫外照射下培 养,比较抑菌效果			
生物基 小麦淀粉 +PVA <sup>†</sup> <sup>[29]</sup>	/	甘油、 吐温-80	溶液铺膜	抑菌圈直径法		大肠杆菌和 李斯特菌	大肠杆菌 > 李斯特菌
	0.01%、0.02%、 0.03%			37 °C 培养 24 h	/		
SSPS <sup>#</sup> <sup>[35]</sup>	< 20	甘油、 山梨糖醇	溶液铺膜	琼脂扩散法		大肠杆菌和 金黄色葡萄球菌	葡萄球菌 > 大肠杆菌
	1%、3%、5%			37 °C 培养 24 h	/		
PLA <sup>[17]</sup>	< 100	纳米银	溶液铺膜	复合膜与细菌 37 °C 培养 12 h		大肠杆菌和 李斯特菌	纳米银的加入能提高抑 菌效果
	1%、5%			/			
LDPE <sup>[26]</sup>	25	/	熔融挤出	ISO 24774: 2009 实验法		大肠杆菌	黑暗条件下几乎无抑菌 作用,紫外照射能显著 提高抑菌作用
	5~30%			黑暗条件、无紫外照射与 30 min 紫外光照射			
LDPE <sup>[27]</sup>	20~80	PE-MA <sup>△</sup> 、 甘油	挤出吹塑	薄膜与细菌/真菌 25 °C 培养 3 h		假单胞菌和 胶红酵母菌	薄膜在无紫外照射下几 乎无抗菌作用,在紫外 照射下,抗菌作用较强
	3%			无紫外照射与有紫外光照射			
石油基 PE <sup>[24]</sup>	10~20	聚乙烯蜡、硬 脂酸烯丙酯、 液体石蜡	熔融挤出	薄膜与细菌室温下培养 120 min		大肠杆菌和 金黄色葡萄球菌	对纳米二氧化钛的改性处 理不影响薄膜的抗菌性; 葡萄球菌 > 大肠杆菌; 紫外照射时间延长,抗 菌性增加
	2%			黑暗条件、紫外照射 30 min、 紫外照射 60 min			
PBAT <sup>★</sup> <sup>[25]</sup>	约 15	载银纳米 二氧化钛	溶液铺膜	抑菌圈直径法 7 °C 培养 18 h		大肠杆菌、 金黄色葡萄球菌	载银纳米二氧化钛 > 纳 米二氧化钛
	1%、2%、3%、5%			/			

注: <sup>†</sup>聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA), <sup>#</sup>可溶性大豆多糖(soluble soybean polysaccharide, SSPS), <sup>△</sup>接枝马来酸酐聚乙烯, <sup>★</sup>聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(poly(butyleneadipate-co-terephthalate), PBAT)。

质的化学组成和所用的检测仪器。电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)灵敏度高,是目前常用的检测方法,但其无法区分纳米物质是以离子形式还是以颗粒形式存在,单颗粒电感耦合等离子体质谱(single particle inductively coupled plasma mass spectrometry, sp-ICP-MS)可在一定程度上解决此问题,其能直接给出离子态和颗粒态纳米物质的质量浓度比。扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)和投射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)通常用于观察纳米颗粒的尺寸和形状,但若纳米物质浓度过低或介质成分较为复杂,方法可能不再适用。对于粒径小于 2 nm 的纳米颗粒,成像较为困难<sup>[48]</sup>。非对称流分离系统(asymmetrical flow field flow fractionation, AF<sup>4</sup>)可以区分开 1~1000 nm 的纳米颗粒,但其难以用于定量获取尺寸信息,通常要用其他方法进行验证<sup>[37]</sup>。

(3)传统食品模拟物的适用性:欧盟塑料食品接触材料法规(EU)10/2011 规定 10%(V:V)乙醇溶液、3%(w:V)乙酸溶液、20%(V:V)乙醇溶液、50%(V:V)乙醇溶液、植物油和聚 2,6-二苯基-1,4-苯醚作为食品模拟物,分别替代不同性质的食品。由于食品模拟物和真实食品的化学组成不同,在食品中可能发生的团聚和溶解等现象可能不会发生在食品模拟物中,这可能会造成迁移实验结果与实际情况存在较大出入。卢珊等<sup>[49]</sup>研究了纳米铜/LDPE 复合膜中铜的迁移,用 50%乙醇作为纯奶的食品模拟物、3%和 4%乙酸作为酸奶的食品模拟物,铜向食品模拟物和真实食品中的迁移量存在较大差值,说明现行标准中对纯奶和酸奶模拟物的设定不适用于纳米铜的研究。Ntim 等<sup>[45]</sup>比较了在 3%乙酸中加入氯化钠对纳米银溶解的影响,结果显示,加入氯化钠后,检测到的纳米银离子减少,这可能是部分银离子与氯离子反应生成了难溶的氯化银。Burcza 等<sup>[50]</sup>的研究表明,纳米银可以将蛋白质分子吸附在其表面,该过程受蛋白质分子的性质和介质的 pH 等因素影响。纳米成分

与食品成分的相互作用十分复杂,上述因素对迁移结果的影响在食品模拟物中难以体现。

## 4.2 包装材料中 TiO<sub>2</sub> 的迁移与安全性

目前,关于纳米物质迁移研究较多的是纳米银<sup>[51,52]</sup>、纳米铜<sup>[53-55]</sup>、纳米氧化锌<sup>[56,57]</sup>等,关于纳米 TiO<sub>2</sub> 的迁移研究较少。Lin 等<sup>[58]</sup>分别用粒径为 100 nm 和 30 nm 的纳米 TiO<sub>2</sub> 制备纳米 TiO<sub>2</sub>/PE 复合膜,研究纳米 TiO<sub>2</sub> 向 3%乙酸和 50%乙醇的迁移。结果表明,迁移开始后的 4 h 内,100 nm 的 TiO<sub>2</sub> 迁移量比 30 nm 的大,在迁移达到平衡时,两者的迁移量无明显差别。往复合膜中加入其他助剂后,纳米 TiO<sub>2</sub> 的迁移量增加。作者认为纳米 TiO<sub>2</sub> 在固相(聚合物基材)和液相(食品模拟物)中的相容性差异是影响迁移的主要因素,纳米 TiO<sub>2</sub> 在两相中的相容性随纳米粒径的增大而减小,且在固相中减小的速度更快,所以 100 nm 的 TiO<sub>2</sub> 在前 4 h 内向食品模拟液的迁移量比 30 nm 的更大。但由于初始含量相同,所以两者在迁移达到平衡时的迁移量相差不大。助剂的加入对纳米 TiO<sub>2</sub> 的迁移产生影响可能是因为助剂的加入改变了复合膜的结构,或是纳米 TiO<sub>2</sub> 吸附在助剂上随助剂迁出,具体原因还需进一步研究。

黄皓等<sup>[59]</sup>的研究表明微波处理可以促进纳米 TiO<sub>2</sub>/LDPE 复合膜中纳米 TiO<sub>2</sub> 的迁移,250 W 和 600 W 的微波处理分别使迁移量提高了约 5%和 8%。这是因为微波处理促进了食品模拟物和复合膜之间的相互作用,从而加速复合膜的降解,促进纳米 TiO<sub>2</sub> 的迁移,且在一定范围内,微波功率越大,促进作用越强。根据 Tang 等<sup>[60]</sup>和 Lian 等<sup>[61]</sup>的研究,高压处理抑制复合膜中纳米 TiO<sub>2</sub> 的迁移。可能原因是高压处理提高了聚合物复合膜的结晶度,纳米 TiO<sub>2</sub> 在复合膜中的运动受阻,从而迁移量降低。但 Fan 等<sup>[62]</sup>用超高压处理聚乳酸基纳米银复合膜后,复合膜中纳米银粒子的迁移量增加,作者认为主要原因是长期高温浸泡在含油脂的食品模拟物对复合膜的结构破坏作用远超过高压处理对分子链紧密排列的作用。通

表 2 食品接触材料中纳米物质的分析方法比较

Table 2 Comparison of analytical techniques used for nanomaterials in food contact materials

分析技术	检出限(质量浓度)	检出限(尺寸)	分析结果
ICP-MS*	pg <sup>-1</sup> ~ng <sup>-1</sup>	-	总元素浓度
sp-ICP-MS*	pg <sup>-1</sup> ~ng <sup>-1</sup>	≥ 10 nm	纳米成分的质量和数量浓度 离子态和颗粒态的质量浓度比 纳米颗粒的尺寸分布(几何尺寸,通常假设为球形)
TEM/SEM	μg <sup>-1</sup> ~mg <sup>-1</sup>	1~10 nm	纳米颗粒的尺寸分布(二维投影的几何尺寸) 纳米颗粒的形状
AF <sup>4</sup> -ICP-MS*	μg <sup>-1</sup> ~mg <sup>-1</sup>	1 nm	纳米成分的质量浓度 纳米颗粒的尺寸分布(水合粒径)

注: \*仅适用于含金属的纳米物质。

过总结目前相关的迁移研究, 纳米 TiO<sub>2</sub> 的迁移与温度、初始含量、粒径大小、食品模拟物种类、特殊条件处理(高压和微波)、其他助剂的加入等因素有关, 且这些因素通常是共同作用的, 目前对纳米 TiO<sub>2</sub> 的迁移与各因素之间的具体关系尚不明晰。

Alizadeh 等<sup>[31]</sup>和 Salarbashi 等<sup>[63]</sup>分别研究了复合膜中的纳米 TiO<sub>2</sub> 向羊肉和面包的迁移情况, 结果显示迁移量都很小。但目前关于纳米 TiO<sub>2</sub> 的迁移研究大部分是用 ICP-MS 或电感耦合等离子体发射光谱仪(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)来检测食品或食品模拟物中钛元素的含量, 能提供的关于食品或食品模拟物中纳米 TiO<sub>2</sub> 的信息很少。尤其是以真实食品做迁移实验时, 由于其成分复杂, 难以确定其中纳米 TiO<sub>2</sub> 的存在形态。研究表明, 纳米 TiO<sub>2</sub> 对健康存在潜在影响<sup>[64]</sup>, 纳米 TiO<sub>2</sub> 的毒性与其结构<sup>[65]</sup>和粒径<sup>[66]</sup>有关。纳米物质可能会在不同的体系内发生复杂的化学或生物效应<sup>[67]</sup>, 与同元素的大尺寸材料相比, 纳米物质较大

的比表面积使其具有更强的诱导细胞毒性<sup>[68]</sup>。Lin 等<sup>[58]</sup>用激光粒度分析仪(laser particle size analyzer, LPSA)检测到迁移后的纳米 TiO<sub>2</sub> 尺寸增大, 即纳米 TiO<sub>2</sub> 可能在食品模拟物中发生了团聚。因此, 即使迁移出来的纳米 TiO<sub>2</sub> 的量很少, 但由于其粒径和结构可能发生变化, 由此产生的安全隐患也是一个不容忽视的问题。纳米 TiO<sub>2</sub> 复合膜的安全性是其得以应用的前提和基础, 除了迁移过程, 研究者还应关注纳米 TiO<sub>2</sub> 在食品或食品模拟物中的结构变化, 及其在人体内的性质特征, 尽量减少其对人体健康产生的不良影响。近年来纳米 TiO<sub>2</sub> 的迁移研究概况见表 3

## 5 结 论

目前, 对纳米 TiO<sub>2</sub> 食品包装复合膜的研究热点主要在于薄膜的抗菌性、机械性能和安全性等方面。加入纳米 TiO<sub>2</sub> 可使薄膜具备一定的抗菌性, 但如何提高纳米 TiO<sub>2</sub> 及其食品包装复合膜在可见光下的抗菌性仍是目前研究的一

表 3 纳米 TiO<sub>2</sub> 的迁移研究概况  
Table 3 Study on the migration of nano-titanium dioxide

基材	初始尺寸和含量	迁移条件	食品/食品模拟物	主要分析技术	最大迁移量/迁移率	主要结论
PE <sup>[58]</sup>	30 nm, 100 nm (SEM); (248.88±4.74–254.84±2.95) mg/kg	25、70、100 °C/ 1、2、3、4、5、6、 7、8 h	3% (w/V) 乙酸 50% (V/V) 乙醇	ICP-MS FE-SEM LPSA	3% (w/V) 乙酸: (12.1±0.2) μg/kg 50% (V/V) 乙醇: (2.1±0.1) μg/kg	在食品模拟物中检测到纳米颗粒, 且尺寸大于初始值; 向 3% (w/V) 乙酸中的迁移量大于 50% (V/V) 乙醇; 添加助剂促进迁移; 纳米粒径增大, 初始迁移量增加
LDPE <sup>[59]</sup>	100 nm(TEM); 5013.80 mg/kg	40 °C/2 h, 1、4、7 d; 70 °C/2 h	蒸馏水 3%(w/V)乙酸 10%(V/V) 乙醇 95%(V/V)乙醇	ICP-MS TEM	0.61 mg/kg	温度升高, 迁移量增大; 微波处理(0~600 W)促进迁移; 紫外处理对迁移影响较小
PLA <sup>[69]</sup>	< 100 nm; 1、5%(w:w);	25 °C/0,10, 20、30、40 d	3% (w/V) 乙酸 50% (V/V) 乙醇	ICP-AES* SEM	3% (w/V) 乙酸: 3.5 μg/kg; 50% (V/V) 乙醇: 0.99 μg/kg	向 3% (w/V) 乙酸中的迁移量大于 50% (V/V) 乙醇; 迁移速率先快后慢
PLA <sup>[60]</sup>	< 100 nm; 1、5、10、 15、20%(w:w)	40 °C/0, 5, 10, 15, 25, 30, 45 d	50% (V/V) 乙醇	ICP-AES SEM	0.45 mg/kg 左右	迁移速率先快后慢; 高压处理抑制迁移
PVA <sup>[70]</sup>	15~30 nm; 0.05%~0.3%(w/V)	(23±2) °C/3 h, 11 h	蒸馏水 3%乙酸(V/V) 10%乙醇(V/V) 橄榄油	FE-SEM# ICP-MS	蒸馏水: 未检出 3%乙酸(V/V)和 10%乙醇(V/V): 薄膜溶解 橄榄油: (5.40±0.12)×10 <sup>-3</sup> %	向橄榄油中的迁移速率先慢后快; 静高压处理在一定程度上减少了迁移量
SSPS <sup>[63]</sup>	1、3、7%(w:w)	55 °C/30 d(面包) 70 °C(水)	面包、水	ICP-OES SEM EDS <sup>Δ</sup>	面包: 4.35 mg/kg 水: 21.05±0.054 mg/kg	薄膜中纳米含量越高, 迁移量越大
乳清分离蛋白 <sup>[31]</sup>	1%(w:w)	4 °C/0、7、15 d	羊肉	ICP-OES	<0.064 μg/kg	薄膜中的纳米二氧化钛迁移量非常低, 用于包装羊肉无安全问题

注: \*电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪(inductively coupled plasma mass spectrometry-atomic emission spectrometry, ICP-AES), #场发射电子扫描显微镜(field emission scanning electron microscope, FE-SEM), <sup>Δ</sup>电感能谱仪(energy dispersive spectrometry, EDS)。

大难点。同时, 纳米 TiO<sub>2</sub> 对薄膜透湿性和机械性能的影响也是研究者关注的方向之一。目前关于纳米 TiO<sub>2</sub> 食品包装材料的研究主要在于复合膜, 今后的研究可向纳米 TiO<sub>2</sub> 复合餐盒、纳米 TiO<sub>2</sub> 复合瓶等方面进一步展开。迁移研究是安全性讨论的重要部分, 关于纳米成分的迁移研究目前还存在一些不足之处: 纳米成分的迁移机制仍存在较大争议; 分析技术和检测方法无法满足纳米成分的迁移研究需要; 向真实食品的迁移研究太少。模拟纳米 TiO<sub>2</sub> 食品包装复合膜在实际使用情况下的迁移是今后研究应关注的方面之一, 包括薄膜中纳米 TiO<sub>2</sub> 的实际含量和尺寸分布、薄膜中是否添加助剂、包装的食品、使用环境(冷藏或加热)等因素对纳米 TiO<sub>2</sub> 迁移的影响。对于上述讨论的问题, 需要材料、包装、食品、检测等各方面的研究者共同努力, 在此基础上, 才能早日实现纳米 TiO<sub>2</sub> 复合包装材料广泛而安全的应用。

### 参考文献

- [1] Joost U, Juganson K, Visnapuu M, *et al.* Photocatalytic antibacterial activity of nano-TiO<sub>2</sub>(anatase)-based thin films: Effects on Escherichia colicells and fatty acids [J]. *J Photochem Photobiol B: Biol*, 2015, 142: 178–185.
- [2] Kwon S, Fan M, Cooper AT, *et al.* Photocatalytic applications of micro- and Nano-TiO<sub>2</sub> in environmental engineering [J]. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2008, 38(3): 197–226.
- [3] Mehrizad A, Zare K, Aghaie H, *et al.* Removal of 4-chloro-2-nitrophenol occurring in drug and pesticide waste by adsorption onto nano-titanium dioxide [J]. *Int J Environ Sci Technol*, 2012, 9(2): 355–360.
- [4] 苏启枝, 林勤保, 钟怀宁, 等. 纳米塑料复合食品包装中的纳米成分及其迁移研究进展[J]. *食品科学*, 2018, 39(15): 283–289.  
Su QZ, Lin QB, Zhong HN, *et al.* A review of plastic nanocomposite materials in food packaging and their migration [J]. *Food Sci*, 2018, 39(15): 283–289.
- [5] Qiao G, Xiao Z, Ding W, *et al.* Effect of chitosan/nano-titanium dioxide/thymol and tween films on ready-to-eat cantaloupe fruit quality [J]. *Coatings*, 2019, 9(12): 828.
- [6] Cheng YW, Chan RC, Wong PK. Disinfection of *Legionella pneumophila* by photocatalytic oxidation [J]. *Water Res*, 2007, 41(4): 842–852.
- [7] 扈莹莹, 李其轩, 刘昊天, 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研究进展[J]. *食品科学*, 2020, 41(3): 232–238.  
Hu YY, Li QY, Liu HT, *et al.* Antibacterial mechanism of nano titanium dioxide photocatalysis technology and its application in food package [J]. *Food Sci*, 2020, 41(3): 232–238.
- [8] Hoffmann MR, Choi W, Bahnemann DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chem Rev*, 1995, 95(1): 69–96.
- [9] Rachel F, McCormack DE, Dionysiou DD, *et al.* A review of solar and visible light active TiO<sub>2</sub> photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern [J]. *Mater Sci Semiconduct Process*, 2016, 42(1): 2–14.
- [10] Ceyda SUD, Birben NC, Bekbolet M. A comprehensive review on the use of second generation TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Microorganism inactivation [J]. *Chemosphere*, 2018, 211(10): 420–448.
- [11] Zheng H, Maness PC, Blake DM, *et al.* Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2000, 130(2-3): 163–170.
- [12] Kumar SG, Devi LG. Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics [J]. *Phys Chem A*, 2011, 115(46): 13211–13241.
- [13] Kumar SG, Rao KSRK. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> and ZnO) [J]. *Appl Surface Sci*, 2017, 391: 124–148.
- [14] Fagan R, McCormack DE, Dionysiou DD, *et al.* A review of solar and visible light active TiO<sub>2</sub> photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern [J]. *Mater Sci Semiconduct Process*, 2016, 42(S1): 2–14.
- [15] 王琦, 卢姗, 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.  
Wang Q, Lu S, Hu CY. Recent advances in the researches on nano-copper in food antimicrobial composite packaging material [J]. *Packag Eng*, 2019, 40(5): 64–71.
- [16] Athanasoulia IG, Mikropoulou M, Karapati S, *et al.* Study of thermomechanical and antibacterial properties of TiO<sub>2</sub>/Poly(lactic acid) nanocomposites [J]. *Mater Today: Proceed*, 2018, 5(14): 27553–27562.
- [17] Li W, Zhang C, Chi H, *et al.* Development of antimicrobial packaging film made from poly(lactic acid) incorporating titanium dioxide and silver nanoparticles [J]. *Molecules*, 2017, 22(7): 1170.
- [18] Siripatrawan U, Kaewklin P. Fabrication and characterization of chitosan-titanium dioxide nanocomposite film as ethylene scavenging and antimicrobial active food packaging [J]. *Food Hydrocoll*, 2018, 84: 125–134.
- [19] Ostafinska A, Mikesova J, Krejčíková S, *et al.* Thermoplastic starch composites with TiO<sub>2</sub> particles: Preparation, morphology, rheology and mechanical properties [J]. *Int J Biol Macromol*, 2017, 101: 273–282.

- [20] Arezoo E, Mohammadreza E, Maryam M, *et al.* The synergistic effects of cinnamon essential oil and nano TiO<sub>2</sub> on antimicrobial and functional properties of sago starch films [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 157: 743–751.
- [21] Oleyaei SA, Almasi H, Ghanbarzadeh B, *et al.* Synergistic reinforcing effect of TiO<sub>2</sub> and montmorillonite on potato starch nanocomposite films: Thermal, mechanical and barrier properties [J]. *Carbohydr Polymers*, 2016, 152: 253–262.
- [22] Goudarzi V, Shahabi GI, Babaei GA. Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO<sub>2</sub> bio-nanocomposite: Characterization [J]. *Int J Biol Macromol*, 2017, 95: 306–313.
- [23] Luo Z, Qin Y, Ye Q. Effect of nano-TiO<sub>2</sub>-LDPE packaging on microbiological and physicochemical quality of Pacific white shrimp during chilled storage [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2015, 50(7): 1567–1573.
- [24] Xing Y, Li X, Zhang L, *et al.* Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film [J]. *Prog Organic Coat*, 2012, 73(2-3): 219–224.
- [25] Luo S, Zhang P, Gao D. Preparation and properties of antimicrobial poly(butylene adipate-co-terephthalate)/TiO<sub>2</sub> nanocomposites films [J]. *J Macromol Sci, Part B*, 2020, 59(4): 248–261.
- [26] Ratova M, Mills A. Antibacterial titania-based photocatalytic extruded plastic films [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2015, 299: 159–165.
- [27] Bodaghi H, Mostofi Y, Oromiehie A, *et al.* Evaluation of the photocatalytic antimicrobial effects of a TiO<sub>2</sub> nanocomposite food packaging film by *in vitro* and *in vivo* tests [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2013, 50(2): 702–706.
- [28] Hejri Z, Seifkordi AA, Ahmadpour A, *et al.* Biodegradable starch/poly (vinyl alcohol) film reinforced with titanium dioxide nanoparticles [J]. *Int J Miner, Metall, Mater*, 2013, 20(10): 1001–1011.
- [29] Lin D, Huang Y, Liu Y, *et al.* Physico-mechanical and structural characteristics of starch/polyvinyl alcohol/nano-titania photocatalytic antimicrobial composite films [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2018, 96: 704–712.
- [30] Dash KK, Ali NA, Das D, *et al.* Thorough evaluation of sweet potato starch and lemon-waste pectin based-edible films with nano-titania inclusions for food packaging applications [J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 139: 449–458.
- [31] Alizadeh-Sani M, Mohammadian E, McClements DJ. Eco-friendly active packaging consisting of nanostructured biopolymer matrix reinforced with TiO<sub>2</sub> and essential oil: Application for preservation of refrigerated meat [J]. *Food Chem*, 2020, 322: 126782.
- [32] Maness PC, Smolinski S, Blake DM, *et al.* Bactericidal activity of photocatalytic TiO<sub>2</sub> reaction: Toward an understanding of its killing mechanism [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1999, 65(9): 4094–4098.
- [33] Matsunago T, Tomoda R, Nakajima T, *et al.* Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders [J]. *FEMS Microbiol Lett*, 1985, 29(1-2): 211–214.
- [34] Blake DM, Maness PC, Huang Z, *et al.* Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells [J]. *Separat Purificat Methods*, 1999, 28(1): 1–50.
- [35] Shaili T, Abdorreza MN, Fariborz N. Functional, thermal, and antimicrobial properties of soluble soybean polysaccharide biocomposites reinforced by nano TiO<sub>2</sub> [J]. *Carbohydr Polym*, 2015, 134: 726–731.
- [36] Foster HA, Ditta IB, Varghese S, *et al.* Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: Spectrum and mechanism of antimicrobial activity [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2011, 80: 1847–1868.
- [37] Jokar M, Pedersen GA, Loeschner K. Six open questions about the migration of engineered nano-objects from polymer-based food-contact materials: A review [J]. *Food Addit Contam: Part A*, 2017, 34(3): 434–450.
- [38] Thu AM, Song M, Wu SZ, *et al.* Artificial neural network prediction and mechanism analysis for migration of environmental contaminant cyclic organosiloxane oligomer from silicone rubber [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 11093–11100.
- [39] Wang XJ, Song M, Liu ST, *et al.* Analysis of phthalate plasticizer migration from PVDC packaging materials to food simulants using molecular dynamics simulations and artificial neural network [J]. *Food Chem*, 2020, 317: 126465.
- [40] Zhang YF, Li JW, Yan YG. Molecular dynamics study of the migration of Bisphenol A from polycarbonate into food simulants [J]. *Chem Phys Lett*, 2020, 741: 137125.
- [41] Wang ZW, Li B, Lin QB, *et al.* Two-phase molecular dynamics model to simulate the migration of additives from polypropylene material to food [J]. *Int J Heat Mass Transfer*, 2018, 122: 694–706.
- [42] Arvanitoyannis IS, Bosnea L. Migration of substances from food packaging materials to foods [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2004, 44(2): 63–76.
- [43] Simon P, Chaudhry Q, Bakos D. Migration of engineered nanoparticles from polymer packaging to food—A physicochemical view [J]. *J Food Nutr Res*, 2008, 47(3): 105–113.
- [44] Noonan GO, Whelton AJ, Carlander D, *et al.* Measurement methods to evaluate engineered nanomaterial release from food contact materials [J]. *Comprehens Rev Food Sci Food Saf*, 2014, 13(4): 679–692.
- [45] Ntim SA, Thomas TA, Noonan GO. Influence of aqueous food simulants on potential nanoparticle detection in migration studies involving nanoenabled food-contact substances [J]. *Food Addit Contam: Part A*,



- 2016, 33(5): 905–912.
- [46] Ntim SA, Norris S, Scott K, *et al.* Consumer use effect on nanoparticle release from commercially available ceramic cookware [J]. *Food Control*, 2018, 87: 31–39.
- [47] Duncan TV, Pliiai K. Release of engineered nanomaterials from polymer nanocomposites: Diffusion, dissolution and desorption. *Int J Appl Mater*, 2015, 7(1): 2–19.
- [48] Weiner RG, Sharma A, Xu HQ, *et al.* Assessment of mass transfer from poly(ethylene) nanocomposites containing noble-metal nanoparticles: A systematic study of embedded particle stability [J]. *Appl Nano Mater*, 2018, 1: 5188–5196.
- [49] 卢珊, 胡长鹰, 张勤军, 等. 纳米铜/LDPE 复合膜中铜向奶制品的迁移研究[J/OL]. *食品科学*: 1-9[2020-07-04]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20190709.1135.002.html>.
- Lu S, Hu CY, Zhang QJ, *et al.* Migration of copper in nano-copper/low density polyethylene composite films to milk products [J/OL]. *Food Sci*: 1-9[2020-07-04]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20190709.1135.002.html>.
- [50] Burca A, Graf V, Walz E, *et al.* Impact of surface coating and food-mimicking media on nanosilver-protein interaction [J]. *J Nanopart Res*, 2015, 17(11): 428.
- [51] 田海娇, 林勤保, 郭捷, 等. 纳米银-聚乙烯复合包装中助剂对银向食品模拟物迁移的影响[J]. *食品科学*, 2015, (5): 8–12.
- Tian HJ, Lin QB, Guo J, *et al.* Impact of additives on migration of silver from nanosilver-plastic food packaging to food simulants [J]. *Food Sci*, 2015, (5): 8–12.
- [52] Mackevica A, Olsson ME, Hansen SF. Silver nanoparticle release from commercially available plastic food containers into food simulants [Z]. 2016.
- [53] Jiang ZW, Yu WW, Li Y, *et al.* Migration of copper from nanocopper/polypropylene composite films and its functional property [J]. *Food Packag Shelf Life*, 2019, 22: 100416.
- [54] 石玉杰, 胡长鹰, 姜紫薇, 等. 不同结构纳米铜/PP 复合膜中铜向食品模拟物的迁移[J]. *食品与发酵工业*, 2018, 44(1): 92–97.
- Shi YJ, Hu CY, Jiang ZW, *et al.* Migration of copper from different structures of nanocopper/polypropylene composite film to the food simulants [J]. *Food Ferment Ind*, 2018, 44(1): 92–97.
- [55] 刘芳, 胡长鹰, 石玉杰, 等. 纳米铜/低密度聚乙烯复合膜中铜向食品模拟物迁移量的测定[J]. *食品与发酵工业*, 2017, (1): 199–203.
- Liu F, Hu CY, Shi YJ, *et al.* Determination of the migration of copper from nanocopper/low density polyethylene composite film in food simulants [J]. *Food Ferment Ind*, 2017, (1): 199–203.
- [56] Chen HB, Hu CY. Influence of PP types on migration of zinc from nano-ZnO/PP composite films [J]. *Packag Technol Sci*, 2018, 31(11): 747–753.
- [57] 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.
- fusion, dissolution and desorption. *Int J Appl Mater*, 2015, 7(1): 2–19.
- [58] Lin QB, Li H, Zhong HN, *et al.* Migration of Ti from nano-TiO<sub>2</sub>-polyethylene composite packaging into food simulants [J]. *Food Addit Contam: Part A*, 2014, 31(7): 1284–1290.
- [59] 黄皓, 李莉, 秦雨, 等. 纳米二氧化钛改性 LDPE 薄膜中纳米钛粒子在食品模拟物中的迁移研究[J]. *现代食品科技*, 2018, 34(1): 62–67.
- Huang H, Li L, Qin Y, *et al.* Migration of Ti in nano-TiO<sub>2</sub> modified LDPE films into food simulants [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2018, 34(1): 62–67.
- [60] Tang ZY, Fan FL, Fan CL, *et al.* The performance changes and migration behavior of PLA/nano-TiO<sub>2</sub> composite film by high-pressure treatment in ethanol solution [J]. *Polymers*, 2020, 12(2): 471.
- [61] Lian ZX, Zhang YF, Zhao YY. Nano-TiO<sub>2</sub> particles and high hydrostatic pressure treatment for improving functionality of polyvinyl alcohol and chitosan composite films and nano-TiO<sub>2</sub> migration from film matrix in food simulants [J]. *Innovat Food Sci Emerg Technol*, 2016, 33: 145–153.
- [62] Fan CL, Cui R, Lu WW, *et al.* Effect of high pressure treatment on properties and nano-Ag migration of PLA-based food packaging film [J]. *Polymer Test*, 2019, 76: 73–81.
- [63] Salarbashi D, Tafaghodi M, Bazzaz BSF. Soluble soybean polysaccharide/TiO<sub>2</sub> bionanocomposite film for food application [J]. *Carbohydr Poly*, 2018, 186: 384–393.
- [64] Ghosh M, Bandyopadhyay M, Mukherjee A. Genotoxicity of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles at two trophic levels: Plant and human lymphocytes [J]. *Chemosphere*, 2010, 81: 1253–1262.
- [65] Iswarya V, Bhuvaneshwari M, Alex SA, *et al.* Combined toxicity of two crystalline phases (anatase and rutile) of Titania nanoparticles towards freshwater microalgae: *Chlorella* sp [J]. *Aquat Toxicol*, 2015, 161: 154–169.
- [66] 陈章健, 王云, 贾光. 纳米二氧化钛食品安全性研究进展[J]. *卫生研究*, 2016, 44(6): 1036–1041.
- Chen ZJ, Wang Y, Jia G. Research progress of nano-titanium dioxide in food safety [J]. *J Hyg Res*, 2016, 44(6): 1036–1041.
- [67] Paul B, Frederick CK, Timothy DL, *et al.* Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, part V: Role of dissolution in biological fate and effects of nanoscale particles [J]. *Toxicol Sci*, 2006, 90(1): 23–32.

- [68] Xia T, Kovoichich M, Brant J, *et al.* Comparison of the abilities of ambient and manufactured nanoparticles to induce cellular toxicity according to an oxidative stress paradigm [J]. *Nano Lett*, 2006, 6(8): 1749–1807.
- [69] Li WH, Zhang C, Chi H, *et al.* Development of antimicrobial packaging film made from poly(lactic acid) incorporating titanium dioxide and silver nanoparticles [J]. *Molecules*, 2017, 22(7): 1170.
- [70] Lian ZX, Zhang YF, Zhao YY. Nano-TiO<sub>2</sub> particles and high hydrostatic pressure treatment for improving functionality of polyvinyl alcohol and chitosan composite films and nano-TiO<sub>2</sub> migration from film matrix in food simulants [J]. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 2016, 33: 145–153.

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



谭 靓, 硕士研究生, 主要研究方向为食品包装安全。

E-mail: tanjnu@163.com



胡长鹰, 博士, 教授, 主要研究方向为食品质量、食品包装安全和功能性食品。

E-mail: hucy0000@sina.com