

纳米材料在可食膜中的应用研究进展

梁薇薇^{1,2}, 夏秀芳^{2*}, 欧阳乐¹, 卞春¹

(1. 哈尔滨学院食品工程学院, 黑龙江哈尔滨 150086) (2. 东北农业大学食品学院, 黑龙江哈尔滨 150030)

摘要: 可食膜虽可替代部分塑料包装材料降低环境污染, 但其机械、阻隔等包装性能仍无法完全满足食品包装需求。纳米材料因特殊的物理、化学、光学性质以及催化性能, 可提高包装材料聚合物强度、耐用性、柔韧性、阻隔性等。其中部分纳米材料还兼具环境友好性、生物降解性、可再生性、生物相容性、安全性等优点。近年来, 利用纳米材料的优异特性对可食膜的包装性能进行完善已成为研究热点。基于此, 该文总结了目前主要应用于可食膜性能改进的纳米材料的种类、特性及研究现状, 包括有机纳米材料(纳米纤维素、纳米甲壳素、纳米壳聚糖、纳米淀粉、蛋白质纳米颗粒、脂质纳米复合材料)和无机纳米材料(银纳米颗粒、纳米氧化锌、纳米二氧化钛、纳米二氧化硅、纳米粘土), 探究了纳米材料对可食膜性能调控的途径, 以期对纳米材料在可食膜包装性能调控中的应用提供科学依据和参考。

关键词: 可食膜; 纳米材料; 食品包装性能

文章编号: 1673-9078(2025)09-438-452

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.9.0695

Research Progress on the Application of Nanomaterials in Edible Films

LIANG Weiwei^{1,2}, XIA Xiufang^{2*}, OU Yangle¹, BIAN Chun¹

(1. College of Food Engineering, Harbin University, Harbin 150086, China)

(2. College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: Edible films are a potential substitute for certain plastic packaging materials as a means of mitigating environmental pollution. However, these films cannot fully meet the mechanical and barrier performance requirements for food packaging. Nanomaterials, due to their unique physical, chemical, optical, and catalytic properties, can enhance the strength, durability, flexibility, and barrier properties of packaging polymers. Some of these nanomaterials also possess advantages such as being environmentally friendly, biodegradable, renewable, biocompatible, and safe. Recently, research focus has shifted to leveraging the exceptional attributes of nanomaterials to enhance the packaging performance of edible films. This article presents a detailed review of the types, characteristics, and latest research findings related to major nanomaterials currently used for improving the properties of edible films. These nanomaterials include organic (nanocellulose, nanochitin, nanochitosan, starch nanoparticles, protein nanoparticles, and lipid nanocomposites) and inorganic nanomaterials (silver nanoparticles, nano zinc oxide, nano titanium dioxide, nano silicon dioxide, and nano clay). Moreover, this article

引文格式:

梁薇薇, 夏秀芳, 欧阳乐, 等. 纳米材料在可食膜中的应用研究进展[J]. 现代食品科技, 2025, 41(9): 438-452.

LIANG Weiwei, XIA Xiufang, OU Yangle, et al. Research progress on the application of nanomaterials in edible films [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(9): 438-452.

收稿日期: 2024-05-21; 修回日期: 2024-07-30; 接受日期: 2024-08-08

基金项目: 哈尔滨市社科联项目(ZC2023ZJ020005); 哈尔滨学院青年博士科研启动基金项目(HUDF2022102)

作者简介: 梁薇薇(1990-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 食品功能性成分开发及利用, E-mail: L182158798@163.com

通讯作者: 夏秀芳(1973-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 畜产品加工, E-mail: Xxfang524@163.com

explores the pathways by which nanomaterials regulate the properties of edible films. The aim of this review is to provide a scientific basis and reference for the application of nanomaterials in regulating the packaging performance of edible films.

Key words: edible films; nanomaterials; food-packaging performance

在包装、运输及消费等食品供应链中，包装材料以经济高效的方式保障食品质量安全、维持品质稳定、方便贮运销售，同时多样化的包装形式吸引了消费者，提高食品商业价值。其作为食品与环境之间的唯一屏障，需发挥有效的阻隔作用，如避免食品氧化、污染和腐败变质。目前，基于传统塑料包装废弃物对环境的危害，以及消费者对包装材料更天然、安全、高效的需求，可食包装已引起广大科研工作者的关注^[1]。

可食包装是以天然生物聚合物和增塑剂、交联剂等添加剂制备而成的环境友好型包装材料^[2]。其作为薄膜或涂层覆盖在食品表面，通过减少水分和可溶性成分迁移、气体交换、氧化反应、呼吸速率及微生物污染来延长食品保质期，具有安全可食、制作工艺简单、可降解等优点，能有效缓解包装废弃物危害环境的问题^[3]。但以天然生物聚合物为基材的可食膜，其物理、机械和阻隔性能差，限制实际应用的可行性。

随着纳米技术的发展，纳米材料展现出特殊的物理、化学、光学性质以及催化性能。纳米材料通常指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围（1~1 000 nm）的微粒。大量研究表明，纳米材料通过提高包装材料聚合物强度、耐用性、柔韧性、阻隔性等强化食品包装性能^[3]，赋予食品包装更多功能特性^[4]（表 1）。因此，将纳米材料复合于可食膜中是弥补其性能缺陷的有效手段。基于此，本文

重点总结了目前主要应用于改善可食膜性能的纳米材料种类、特性及研究现状，探究了纳米材料对可食膜性能调控的途径，以期为纳米材料在可食膜性能完善中的应用提供科学依据和参考，推动食品包装技术革新，利于环保和资源节约。

1 改善可食膜性能的纳米材料

纳米材料的制备途径较多，总体可分为“自上而下”和“自下而上”两种途径。其中，“自上而下”的方法是通过将宏观材料进行物理降维和细化的方式制备纳米材料，主要采用水解法、氧化法、机械破碎法、等离子体溅射法、超声研磨等高能物理方法。“自下而上”的方法是基于原子、离子或分子基本单元的连接和积累来构建低维纳米材料，主要采用水热 / 溶剂热法、共沉淀法、溶胶凝胶法、化学气相沉积法、电沉积法、自组装法、微生物合成法等^[5]。通常根据空间维数的不同将纳米材料分为零维（颗粒、片、棒等）、一维（线、条带、管等）、二维（薄膜、片）和三维（块），均具有颗粒小、易分散、摩擦阻力小、比表面积大、易改性等特点^[6]。目前，用于可食膜改性研究的纳米材料还兼具环境友好性、生物降解性、可再生性、生物相容性、安全性等优点，主要分为有机纳米材料和无机纳米材料，如图 1 所示。下文对可食膜改性中常见纳米材料的性能及研究进展进行总结。

表 1 基于包装目的分类的纳米材料食品包装
Table 1 Classification of nanocomposite food packaging based on packaging purpose

分类	目的	常用纳米材料
改进包装	提高可食膜物理性能（温度、水分稳定性、机械强度、气体阻隔性、耐久性和柔韧性等）	可食金属纳米颗粒（Nanoparticles, NPs），金属氧化物 NPs，纳米粘土，碳纳米管及天然高分子聚合物 NPs 等
活性包装	主动向食品及包装内环境释放抗氧化剂、抗菌剂等，延长货架期、改善食品安全、提升感官品质	可食金属 NPs，金属氧化物 NPs，天然高分子聚合物、功能性成分 NPs 等
智能包装	监测、感知、指示包装内部食品及环境状态（如氧气含量、温度变化、新鲜度、病原体指标等）	根据指示目标选用关键纳米材料制备的条形码、传感器等

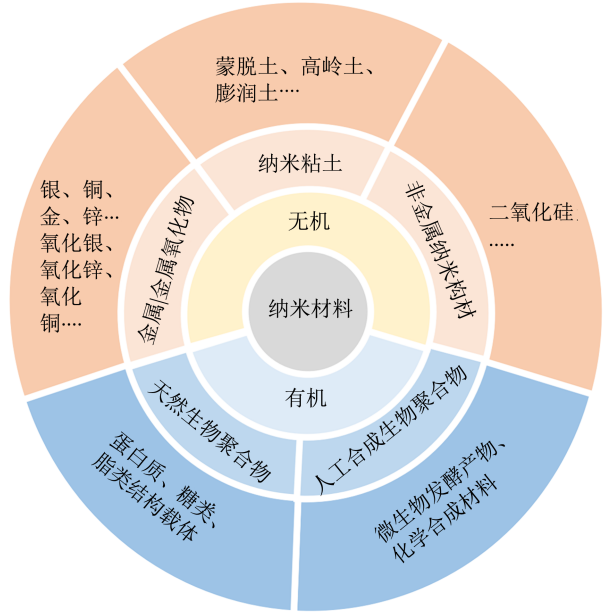


图 1 可食膜制备中常用纳米材料类型

Fig.1 Common types of nanomaterials used in the preparation of edible films

1.1 天然高分子聚合物纳米颗粒

1.1.1 纳米纤维素 (Nano Cellulose, NC)

纤维素来源广泛，是地球上含量最丰富的生物聚合物，由 D-葡萄糖基通过 β -1,4-糖苷键链接而成，葡萄糖基在相互链接后仍保存了大量羟基，羟基通过分子间和分子内氢键作用影响其结晶程度。通过一定处理可优先降解分子排列松散的无定型区，保留的大量纳米级结晶区即为 NC。其呈现出独特的形态结构（短棒状、网状、球形等）、高结晶度以及表面羟基间的氢键作用，使 NC 具备较高的机械强度和水中可调的自组装能力，在食品包装中的适用性更强^[7,8]，具体分类及特点如表 2 所示。其中，BNC 具有交织的网络结构和更高的纯度、结晶度、

聚合度，含水率达 98% 以上，机械稳定性并且水凝胶性极佳，无需进一步纯化处理，可直接在食品加工过程中应用，是制备可食膜的理想基材^[9]。

Chen 等^[10]将 CNCs 与花青素、肌原纤维蛋白复合制备可食膜，发现 CNCs 可以降低复合膜含水量 (Water Content, WC)，增强水分阻隔性能，可防止可食膜接触水分含量高食物体系时崩解。Kesari 等^[11]在热塑性淀粉 (Thermoplastic Starch, TSc) 基质中添加质量分数 5% 的 CNFs 后，复合膜拉伸强度 (Tensile Strength, TS) 提高了 1.6 倍，弹性模量 (Elastic Modulus, EM) 增加了 120%，且随 CNFs 含量增加，水接触角 (Water Contact Angle, WCA) 增大，复合薄膜的亲水性降低，其原因为 CNFs 网络结构能防止 TSc 基质膨胀，降低水分渗透率。Papadaki 等^[12]将 BNC 复合于乳清蛋白浓缩物 (Whey Protein Concentrate, WPC) 可食膜中，观察到 BNC 可均匀分布 WPC 膜基质中，并显著提高了复合膜的机械性能 ($P<0.05$)，其中，TS 和杨氏模量 (Young's Modulus, YM) 分别提高了 32% 和 80%。当 BNC 添加为 0.5% 时，复合膜水蒸气阻隔性最佳，水蒸气渗透率 (Water Vapor Permeability, WVP) 降低了 33.9%。Li 等^[13]将 BNC (0、1%、2%、3%) 作为纳米填料复合于明胶 (Gelatin, GE) 基可食膜中，发现 BCN 在 GE 基可食膜中分散良好，复合膜表面粗糙度、结晶度、热稳定性 (Thermal Stability, ThS)、力学性能、阻隔性能均随 BCN 含量增加而增加，与未复合 BCN 的 GE 基可食膜对比，复合膜对鲜切苹果具有更佳的保鲜效果。其中含有 2% BCN 的复合膜力学性能及保鲜效果最佳。因此，NC 做为纳米增强剂，可提升可食膜力学性能，调节包装内湿度，增强耐水性和屏障功能^[14,15]。

表 2 纳米纤维素的分类及其特点

Table 2 Classification and its characteristics of NC

种类	来源	尺寸	制备方法
纤维素纳米晶 (Cellulose Nanocrystals, CNCs)	棉花、秸秆、稻壳等	直径 2~20 nm，长度 100~500 nm，微观下呈现棒状	无机强酸水解、酶水解
纤维素纳米纤丝 (Cellulose Nanofibrils, CNFs)	木材、甜菜和棉花等	直径 5~60 nm，长度几微米，微观下呈纤维丝状	机械强剪切力
细菌纳米纤维素 (Bacterial nanocellulose, BNC)	木醋杆菌、巴氏醋杆菌等	直径 20~100 nm，长度不定	细菌合成
静电纺丝纤维素纳米纤丝 (Electrospinning Cellulose Nanofibers, ESC)	纤维素原料	直径在几十纳米到几微米之间	有机溶剂溶解原料后使用静电纺丝技术合成

1.1.2 纳米甲壳素 (Nano Chitin, NCh)

甲壳素 (Chitin, Ch) 由单体 N-乙酰基-D-氨基-葡萄糖通过 β -(1,4) 糖苷键连接而成, 是天然含量仅次于纤维素的半结晶生物聚合物, 广泛存在于虾、蟹、乌龟等生物体的壳中^[16]。去除其分子中排列无定形或低有序性区域, 可制得具有高模量和强度的 NCh, 包括高长径比甲壳素纳米纤维 (Chitin Nanofibers, ChNFs)、低长径比甲壳素纳米晶 (Chitin Nanocrystals, ChNCs) 以及甲壳素纳米颗粒 (Chitin Nanoparticles, ChNPs)。其中, ChNCs 具有尺寸更小、力学性能更佳、密度更低、吸收率更高等特性, 在聚合物基质中展现更强的纳米增强效应^[17], 已用于高性能可降解包装膜制备等^[18]。Fernández-Marín 等^[19]利用 α -ChNCs 改善牛至精油聚乙烯醇膜性能, 显著提高了复合膜的 ThS 和机械性能, 延缓了紫外辐射对复合膜机械性能的损伤。徐龙等^[20]利用南极磷虾壳制备 ChNCs, 并将其复合于 Cs/鱼胶基中制备复合膜, 扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 显示 ChNCs 能够均匀分散在复合膜基质中。ChNCs 的添加提升了纳米复合膜的阻光性、机械性能、热稳定性, 且保持了较好的柔韧性。当 ChNCs 添加量为 7% 时, 纳米复合膜的 TS 达到 18.37 MPa, 相比于 Cs/鱼胶膜提高了 160%, 表明其能显著提高复合膜机械强度。小鼠皮下降解实验表明, ChNCs 复合膜在小鼠体内呈现比较合理的降解速度。

1.1.3 纳米壳聚糖 (Nano Chitosan, NCs)

壳聚糖 (Chitosan, Cs) 为 Ch 通过脱乙酰作用得到的阳离子聚合物, 是天然多糖中唯一的碱性多糖, 已用于替代食品传统包装材料。Cs 为基材制备的可食膜机械性能差、抗菌等性能有限^[21]。而 Cs 分子链上含有大量氨基和羟基, 氨基在酸性条件下被质子化带正电荷, 使 Cs 转变为水溶性的阳离子多糖, 与溶液中其他带负电荷的阴离子或聚阴离子通过静电相互作用、氢键作用和偶极相互作用发生溶胶-凝胶转变过程, 利于 NCs 的制备。基于 Cs 分子的空间构象和 NPs 间的作用力, NCs 表面存在一些修饰性羟基、甲氧基、乙氧基等基团, 在一定程度上可提高 NCs 生物相容性和稳定性^[22]。在果蔬和肉类等食品保鲜包装中已广泛应用, 以减少气体的渗透、气味损失, 提高对食品的保护。

Ngo 等^[23]利用 NCs 改善果胶 (Pectin, P) 基可食膜性能, 研究不同含量 NCs 对复合膜性能的影响,

结果表明, 当 P 与 NCs 比例为 1:1 时, 复合膜机械性能、阻隔性能、抑菌活性最佳, 可用作延长食品保质期的可食活性膜。El-Gioushy 等^[24]利用 NCs 制备复合可食膜用于椰枣果实冷藏期间的包装, 发现复合 NCs 的可食膜增加了椰枣果实总可溶性固形物和总糖含量, 减少了重量损失, 减弱了总酸度和总可溶性单宁含量, 可有效提高果实贮藏品质。Jannatyha 等^[25]使用流延法将不同质量分数 (0.1%、0.5%、1%) 的 NCs 复合于羧甲基纤维素 (Carboxymethyl Cellulose, CMC) 基可食膜中, 显著降低了复合膜 WVP, 提高了复合膜抗菌性能 (Antibacterial Activity, AT), 且 TS 和断裂伸长率 (Elongation at Break, E) 随 NCs 浓度增加而增加。但需注意的是 NCs 添加量的应用, 质量分数过高 (1%) 会导致复合膜中纳米填料聚集。因此, 在使用纳米材料作为可食膜填料时, 需考虑其用量对可食膜性能的影响。

1.1.4 纳米淀粉 (Nano Starch, NSc)

淀粉 (Starch, Sc) 是由多个葡萄糖单元组成的高分子物质, 以小颗粒形式存在于大多数植物中, 在自然环境中能以较快的速度完全降解为水和二氧化碳气体。当 Sc 受到特定量剪切压力、热能和增塑剂作用时, 其颗粒不可逆的失去半结晶结构并转化为连续基质, 是制备可食膜应用较早的基材, 但成膜性能相比传统塑料薄膜差^[26]。基于 Sc 特殊的半结晶结构, 利用物理、化学或生物改性制备的 NSc, 包括淀粉纳米晶 (Starch Nanocrystal, SNC) 和淀粉纳米颗粒 (Starch Nanoparticle, SNPs)。其中, SNC 是水解 Sc 中非晶区后得到的结晶部分, 具有结晶度高、结构致密、刚度大等特性。同时, SNC 制备过程中直链 Sc 含量降低, 改变其糊化特性, 引起峰值、谷值、最终粘度、分解粘度和回缩粘度降低, 形成独特的功能特性, 是纳米复合材料的理想增强填料^[27]。

Yang 等^[28]制备了大米淀粉纳米晶 (Rice Starch Nanocrystals, RSNC) 和不同取代度的乙酰化大米淀粉纳米晶 (Acetylated Rice Starch Nanocrystals, ARSNC), 采用熔融浇铸法, 将不同质量分数 (5%、10%、15%、25%) 的 RSNC 和 ARSNC 复合于大米淀粉 (Rice Starch, RSc) 基可食膜中。结果分析表明, ARSNC 表现出比 RSc 和 RSNC 更好的表面疏水性、刚性、相容性、ThS 和分散性。添加 RSNC 和 ARSNC 均能提高 RSc 膜的机械性能和阻隔性能。其中, ARSNC (乙酰化取代度 0.83) 添加量为

10% 时, 纳米复合膜的 TS 提高了 156.7%, 添加量为 20% 时, WVP 降低了 68.1%。ARSNC (乙酰化取代度 0.56) 添加 5% 和 10% 的 RSc/ARSNC 纳米复合膜表现出致密、光滑、平整的表面结构。因此, RSNC 和 ARSNC 的复合有利于改善 RSc 基可食膜的性能。Dai 等^[29]研究发现交联 SNC (Cross-linked SNC, cSNC) 对 Sc 基可食膜的机械和阻隔性能具有良好的增强作用, 当 cSNC 含量达到 10% 时, 纳米复合膜具有最佳性能, E 和 TS 分别提高了 37% 和 100%, WVP 为 Sc 膜的 50%, 并通过细胞毒性试验验证了纳米复合可食膜的生物相容性。Azevedo 等^[30]研究不同浓度玉米淀粉纳米晶 (Corn Starch Nanocrystals, CSNC) 对豌豆分离蛋白可食膜的改性作用, 发现 CSNC 的加入提高了复合膜的 ThS 和机械性能, 使 WVP 下降至 22.3%, 其原因为 CSNC 浓度增加加强了复合膜中基材交错排列结构, 使其具有更佳的阻隔性能。

1.1.5 蛋白质纳米颗粒 (Protein Nanoparticles, Pt NPs)

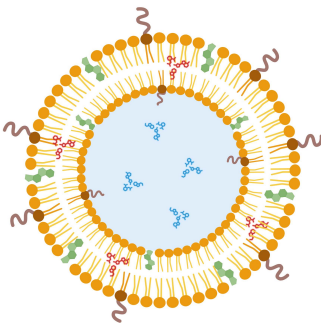
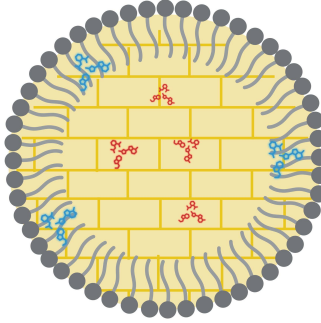
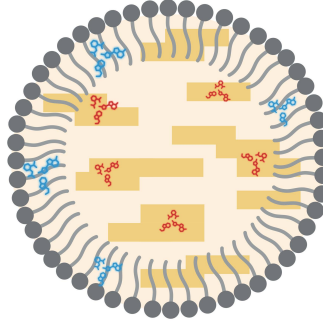
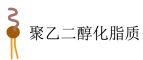
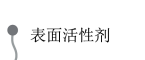
蛋白质 (Protein, Pt) 是以氨基酸为基本单位构成的生物聚合物, 通过氢键、离子键和共价键连接形成独特的三维网络结构。酸、碱、溶剂或热处理会破坏其分子内部的相互作用, 使 Pt 亚基解离, 内部疏水基团、硫基暴露, 分子间的相互作用增强, 同时分子内的二硫键断裂后形成新的二硫键, 可形成具有一定强度和阻隔性的蛋白膜。基于反溶剂法、pH 驱动法、喷雾干燥法等新兴技术制备的 Pt NPs, 其尺寸、形态和重量更易于加工和控制。已作为生物活性物质和营养物质输送的载体应用于可食膜制备中, 从而提高生物活性物质和营养物质的利用率^[31]。目前在食品可食包装中应用广泛的 Pt NPs 主要有玉米醇溶蛋白纳米颗粒 (Zein NPs, ZNPs)、酪蛋白纳米颗粒 (Casein NPs, CNPs) 等。

玉米醇溶蛋白 (Zein, Z) 作为玉米胚乳中的主要储藏蛋白, 含有大量的疏水性氨基酸和含硫氨基酸, 是一种高度疏水的 Pt, 是疏水活性物质的理想载体。但成膜后脆性大及稳定性差等缺点限制其在食品包装领域的进一步应用^[32]。利用其良好的自组装特性, 可制备规则球状、大小均一的 NPs, 但其性质不稳定。因此, 多将其与 Pt、多糖、多酚、表面活性剂等物质通过氢键、疏水相互作用、静电相互作用等进行结合, 构建出更加稳定的 ZNPs, 用于改善可食膜的性能, 尤其是利用疏水特性增强可

食膜水蒸气阻隔性能^[33]。Wu 等^[34]应用反溶剂法制备 ZNPs, 并复合于 CS/魔芋葡甘露聚糖 (Konjac Glucomannan, KGM) 可食膜中, 观察到 ZNPs 均匀嵌入复合膜基质中, 复合膜具有更紧密均匀的微观结构, 各组分间存在分子间氢键相互作用, 结晶度具有显著变化, ZNPs 加入显著提高了复合膜的机械性能 ($P < 0.05$)。Farajpour 等^[35]通过流延法制备 ZNPs/马铃薯淀粉 (Potato Starch, PSc) 复合可食膜, 研究不同浓度 ZNPs 对复合膜结构和物理力学特性的影响, 发现复合膜阻隔性能、TS、WCA 随 ZNPs 含量的增加而增加, 对 PSc 膜性能具有显著的提升 ($P < 0.05$)。

酪蛋白 (Casein, C) 是牛乳中主要的乳蛋白 (占牛乳蛋白 80%), 内部结构中缺乏二硫键、脯氨酸含量高, 导致 α -螺旋和 β -折叠中断, 使其含有较少的二级和三级结构。因而具有相对开放的内部结构和较强的 ThS, 自组装性能强, 极易结合凝胶和水, 与大分子形成复合物^[36,37]。重新自组装获得的 CNPs 可以保护活性物质免受冷藏、高温、氧化和 UV 辐射等外界环境的影响, 其制成的可食膜具有良好的水分、脂类和气体阻隔性能, 并可负载添加剂 (如着色剂、风味物质、营养素、抗氧化剂等), 即使在打开包装之后仍可延长加工食品保质期^[38]。Mo 等^[39]将 Z/C 负载纳他霉素 (Natamycin, N) 的 NPs 复合于 GE 可食膜中, 观察到 N-Z/C-NP 均匀分散于 GE 基液中, 显著增强复合膜机械性能 (TS 由 30.5 MPa 升至 51.4 MPa、E 由 0.225% 升至 0.685%), 可作为疏水填料提高阻水性能至 $0.335 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pas})$, 并且对黑曲霉、灰霉和青霉菌表现出较强的抗真菌活性。Bu 等^[40]通过 pH 驱动法制备了小麦醇溶蛋白 (Gliadin, Gn)/C-NPs, 并将其复合于 KGM/羧甲基壳聚糖 (Carboxymethyl Chitosan, CCs) 可食膜中, 通过傅里叶变换红外光谱 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) 和荧光光谱验证, Gn 和 C 显示出良好的相容性, 并通过氢键和疏水相互作用共同组装形成紧凑的 Gn/C-NPs 簇。SEM 图像显示 Gn/C-NPs 均匀分布于复合膜基质中, 并显著提高了复合膜机械性能 (TS: 75.6 MPa、E: 36.7%)、阻水性能 [WCA: 91.3° 、WVP: $0.994 \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$]、水溶性 (Water Solubility, WS)、ThS 和 A-UV。此外, Gn/C-NPs 纳米复合膜显著延长了葡萄的保质期 ($P < 0.05$)。

表 3 脂质纳米载体的区别
Table 3 Differences in lipid nanocarriers

	NL	SLN	NLC
形态及组成			
			
外层结构	脂质双分子层	表面活性剂	表面活性剂
内层结构	水相	固体脂质	固体脂质和液体脂质
负载成分	疏水性和 / 或亲水性小分子	疏水性和 / 或亲水性小分子	疏水性和 / 或亲水性小分子
尺寸	50~1 000 nm	40~1 000 nm	50~1 000 nm

1.2 脂质纳米复合材料

1.2.1 纳米乳液（Nano Emulsion, NE）

NE 是一种尺寸小于 100 nm，并由两种不相溶液体形成的多相分散体系。以液滴形式存在的液体称为分散相（内相），另一种液体则称为连续相（外相）。NE 具有较低的油 / 水界面张力，因此具有良好的润湿、铺展、沉积和渗透性。液滴尺寸小、比表面积大使其在可食膜中具有良好的流变学特性、光学特性及在不同加工条件下的稳定性。同时具有很强的包埋和负载能力，可用于活性物质（营养品、香料等）的负载。Hasheminya 等^[41]利用鼠尾草叶子精油 NE 显著改善了破布子 P 复合可食膜的物理性能（WC、WS）、阻隔性能（WVP、WCA、A-UV、TC）和 AC，复合膜对单核细胞增多性李斯特菌（*Listeria monocytogenes*, LM）具有显著的抑制作用（ $P<0.05$ ）。Behjati 等^[42]将维生素 D-NE 复合于木瓜籽胶可食膜中，使复合膜厚度（Film Thickness, FT）、E、疏水性显著提高，透射率（Transmittance, TC）、TS、WVP、WS、WC 显著降低（ $P<0.05$ ）。

1.2.2 纳米脂质体（Nano Liposome, NL）

脂质体（Liposome, L）是指由磷脂、胆固醇等作为膜材料包合而形成的类似生物膜结构的闭合型囊泡物质。NL 是粒径介于 0.05~1 μm 的单室

脂质体，具有较好粘附性和靶向性，其结构示意图如表 3 所示。利用 NL 结构特性改善可食膜性能的同时，还能将各种功能性成分（如营养素、酶、食品抗菌剂和食品添加剂）复合于可食膜系统中^[43]。Najafi 等^[44]将藏红花提取物 NL 复合于普鲁兰多糖（Pullulan, PUL）基可食膜中，显著降低了复合膜的氧气渗透率（Oxygen Permeability, OP），提高了 PUL 复合膜的阻隔性能及 AC（ $P<0.05$ ）。通过 FT-IR 和热表征分析发现，藏红花提取物成功包封于 NL 中，并在膜基质中分布均匀，具有高 ThS 及良好的缓释性。Esmacili 等^[45]使用胆固醇、大豆卵磷脂制备大蒜精油 NL 并复合于 Cs 膜和乳清蛋白膜中，用于香肠真空包装冷藏，基于香肠微生物和脂质稳定性分析，证实了纳米复合可食膜可延缓香肠脂质氧化和主要腐败菌群的生长。

1.2.3 固体脂质纳米粒（Solid Lipid Nanoparticles, SLN）

SLN 通常为球形，尺寸在 50~1 000 nm 范围内，是将营养（生物活性）成分包裹或夹嵌于脂质结构中制成的固体胶粒给药体系，通常由脂质、表面活性剂和包埋物按适当比例组成（表 3）。SLN 一般选择生理相容性好、易降解和低毒性的材料进行制备，主要使用的脂质是酰基甘油、脂肪酸、蜡等，常用的稳定剂有磷脂、胆固醇、鞘磷脂等。SLN 与

NE 的主要区别在于脂质的性质, NE 使用液态脂质, 而 SLN 使用室温或体温下的固态脂质, 使其兼具聚合物纳米材料的优点^[46]。其应用于可食膜中具有强化涂层材料的抗菌作用、抗氧化作用、减少食品老化、降低食品自然成熟率等作用。Zambrano-Zaragoza 等^[47]通过高能均化方法制备蜂蜡 SLN, 并将不同质量浓度 (0、10、20、30 g/L) 的蜂蜡 SLN 复合于黄原胶可食膜中, 通过对比重量损失、衰减指数、硬度损失和色差值 ΔE 发现, 含有 10 g/L 蜂蜡 SLN 的纳米可食膜对草莓保鲜效果最佳, 可延长草莓保质期至 21 d。Laein 等^[48]通过水浴超声技术制备薄荷精油 (Peppermint Essential Oil, PEO) SLN 并复合于 GE 可食膜中, 发现纳米涂膜对抑制鳙鱼鱼片中的微生物生长具有显著效果 ($P < 0.05$), 可在食品工业中应用以延长鱼片保质期。

1.2.4 纳米结构脂质载体 (Nanostructured Lipid Carrier, NLC)

NLC 因能克服传统载体系统存在的稳定性差、易泄漏、有机溶剂残留等部分局限性^[49], 而被广泛应用于可食膜制备中, 是一种更加完善的创新型载体系统 (表 3)。NLC 由液态脂质和固态脂质混合制备而成, 可包埋活性物质, 同时提高活性物质的溶解度, 改善其缓释能力, 延长活性物质在载体中的贮存期限^[50]。通过静电作用或凝胶网状结构对其进行修饰, 能进一步提高其稳定性以及应用性能, 已在可食膜制备中初步应用。Radi 等^[51]研究证实, 将百里香精油 NLC 复合于褐藻胶基可食膜中用于柑橘果实包装, 可提高复合膜 DPPH 自由基清除活性, 减少柑橘重量损失, 延长产品保质期, 且不会对柑橘果实的感官特性产生不良影响。Khorrami 等^[52]研究发现, NLC 在不改变海藻酸钠 (Sodium Alginate, SA) 基可食膜透明外观的前提下, 显著提升 UV 吸收性能 ($P < 0.05$), 且随 NLC 浓度的增加, 复合膜的 TS、EM 降低, ThS、WVP、WCA 增加, 显著改善 SA 基可食膜机械及阻隔性能。NLC 在可食膜中的应用, 有助于将疏水性生物活性物质 (如营养补剂、抗菌剂、抗氧化剂等) 用于食品包装, 为追求更安全、更健康的食品包装提供了新思路。

1.3 金属及金属氧化物纳米颗粒

1.3.1 银纳米颗粒 (Ag Nanoparticle, Ag NPs)

Ag NPs 性能稳定, 可通过对细菌 DNA、Pt 及酶的靶向作用产生抑菌效果, 对革兰氏阳性菌、革

兰氏阴性菌具有较强的抑菌活性, 同时 AC 性能优异, 已用于改善可食膜机械性能和阻隔性能, 延长食品保质期^[53]。Mohamed 等^[54]研究表明, 不同浓度 Ag NPs 均可提升 Cs 可食膜的力学性能, 且对金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*, *S. aureus*) 具有显著的抑菌活性。Liu 等^[55]利用流延法制备了一款复合 Ag NPs 的抗菌可溶性大豆多糖 (Soluble Soybean Polysaccharide, SSP) 基纳米复合薄膜, 研究发现 Ag NPs 在甘油 (Glycerol, G) 增塑 SSP 可食膜中均匀分布, 提高了复合膜的 ThS 和 A-UV, 并对大肠杆菌 (*Escherichia coli*, *E. coli*) 和 *S. aureus* 具有显著的抑菌活性 ($P < 0.05$)。Ag NPs/SSP 纳米可食膜基于良好的 ThS, 可制成热封包装袋用于延长青提的保质期。Khater 等^[56]利用 Ag NPs 改善羟丙基甲基纤维素 (Hydroxypropyl Methylcellulose, HPMC) 可食膜的机械性能和阻隔性能, 虽然 Ag NPs 的添加导致复合膜 E 增加 (由 2% 升至 35%), 但显著提升了 TS (由 39.24 MPa 升至 143.87 MPa)、YM (由 19.62 MPa 降至 4.11 MPa) 和水蒸气阻隔性 [WVP 由 0.5076×10^{-3} 降至 0.4596×10^{-3} g/(m·s·Pa)], 并对蜡样芽孢杆菌 (*Bacillus cereus*, Frankland, *B. cereus*)、*E. coli*、鼠伤寒沙门氏菌 (*Salmonella typhimurium*, *S. typhimurium*) 表现出显著的抗菌活性 ($P < 0.05$)。Ag NPs 可用于延长食品储存过程中的保质期, 但仍需进一步研究以确定其迁移和释放的潜在毒性。

1.3.2 纳米氧化锌 (Nano ZnO, NZnO)

锌 (Zn) 是一种必需微量营养素, 用于配制强化食品和膳食补充剂。NZnO 通过释放抗菌 Zn^{2+} 离子引起细菌细胞器损伤导致细胞死亡, 对 *E. coli*、*S. aureus*、LM 等多种细菌均具有显著的抑制作用, 表现出优异的光催化性能、抗紫外线性等^[57], 是一种无机类氧化物光催化型抗菌剂, 已成为研发抗菌食品包装的热点材料。将其掺入生物聚合物基材中, 可提高复合膜的成膜性能^[58,59]。Li 等^[60]将 NZnO 复合于 CMC/ 山药黏液可食膜中, 增加了复合膜 FT, 显著提升了复合膜的 ThS 和 WVP, 并对 *E. coli* 和 *S. aureus* 具有显著的抑制作用 ($P < 0.05$)。Zheng 等^[61]采用流延法制备了一款 NZnO/Cs/ 青蒿精油 / 薏米 Sc 活性可食膜。研究表明, NZnO 在复合膜溶液中均匀分散, 具有良好的相容性, 其加入有效提高了复合可食膜的机械、疏水、阻隔性能和抑菌活性。当 NZnO 含量

为5%、青蒿精油含量为8%时,纳米复合可食膜的性能最佳,能有效抑制猪肉样品微生物增殖和脂质氧化($P<0.05$),延长猪肉的保质期。胡婧瑶等^[62]将NZnO加入大豆分离蛋白(Soy Protein Isolate, SPI)中制备SPI/NZnO复合膜,结果分析表明,NZnO在SPI膜液中的分散性良好,与SPI具有较好的相容性,成膜后发挥优良的协同作用。SPI/NZnO复合膜较SPI膜的机械性能、阻隔性能和抗菌性能更为突出($P<0.05$),其中,3%质量比的SPI/NZnO复合膜的TS从6.64 MPa升至18.33 MPa, WVP从 20.63×10^{-2} 降至 2.94×10^{-2} g·mm/(m²·h·kPa), OP从 3.32×10^{-5} 降至 1.54×10^{-5} g·m/(m²·d·kPa)。此外,复合膜对*E. coli*和短小芽孢杆菌表现出优异的抗菌性能,抑菌性随着NZnO的添加呈上升趋势,体现出在活性包装应用中的极大潜力。

1.3.3 纳米二氧化钛(Nano TiO₂, NTiO₂)

NTiO₂是一种白色半导体金属化合物,具有强光敏性、高紫外线阻隔性等优异性能^[63]。通常存在形式有锐钛型、金红石型、板钛矿型,其中,锐钛型是活性最高且稳定的存在形态。NTiO₂在食品包装应用时,可承受食品加工和运输的应力,降低光在UV-A、UV-B和可见光区域的TC,保护食品免受光诱导氧化和分解^[64],还可介导光催化产生活性氧物质(如羟基自由基和超氧化物离子)破坏微生物细胞,使之表现出优异的抗菌能力^[65]。Hu等^[66]将NTiO₂复合于SPI基可食膜中,结果分析验证了NTiO₂可在SPI膜中均匀分布,二者间具有强烈的分子间相互作用。添加3%(m/m SPI) NTiO₂的复合可食膜的A-UV显著增强($P<0.05$),TS提高了167.30%,且WCA是SPI膜的2倍,WVP是SPI膜的1/3。NTiO₂/SPI复合膜对*E. coli*和*B. cereus*的抑菌作用具有浓度和时间依赖性。NTiO₂提升了SPI基可食膜的紫外线屏蔽性能和抑菌性能,证明了其在包装行业的应用潜力。De Menezes等^[67]研制了一款复合NTiO₂的Cs/木薯Sc可食膜,用于温度15℃、相对湿度90%环境下木瓜果实的采后保鲜。研究发现在Cs/木薯Sc(1:1)成膜基液中添加1%的NTiO₂进一步提高了复合膜的性能(WC为16.04%,TC为31.76%,A-UV提升97%以上),减缓了木瓜在贮藏期间的重量损失和成熟速度,延长保质期至24 d。但需注意的是NTiO₂过量添加(1%以上)会导致可食膜内团聚体的形成和透明度的明显降低。Neda等^[68]基于Sc优异的生物降解性,

研究NTiO₂对SSP/冷水鱼GE可食膜性能的改善,发现随NTiO₂的添加,复合膜WC由14.12%降至12.28%,WS由93.18%降至71.46%,对*S. aureus*抑菌圈面积由32.44 mm²增至62.27 mm²,对*E. coli*的抑菌圈面积由22.15 mm²增至45.17 mm²,表明NTiO₂对SSP/冷水鱼GE可食膜的功能特性具有明显的改善效果,在食品工业中具有良好的应用潜力。

1.4 纳米二氧化硅(Nano SiO₂, NSiO₂)

NSiO₂是一种白色粉末状非金属材料,微观结构近似于球形,具有网状或者絮状结构,以三维链状分子结构状态存在。颗粒表面存在着许多不饱和键及不同键合状态的羟基,在结晶过程中可作为良好的成核剂,有助于提高可食膜的机械强度和阻隔性能,尤其是膜强度、硬度及透气性^[64]。Vahedi等^[69]通过涂布法制备含NSiO₂的Sc基可食膜,研究不同浓度NSiO₂(m/m总固形物)对西米Sc膜性能的改善。结果表明,随着NSiO₂含量的增加,复合膜的WS、WC逐渐降低。NSiO₂添加量为5%时,显著降低其OP和WVP($P<0.05$),表明添加NSiO₂可以提高西米Sc膜的阻隔性能以用于食品包装。Jiang等^[70]为了延长草莓保质期,将不同质量分数的NSiO₂复合于GE/山茶油可食膜中。结果表明,不同含量NSiO₂均能改善复合膜的机械性能,因与GE具有优异的互溶性而形成氢键,显著提高了ThS和阻隔性能($P<0.05$),可以减缓草莓的失重和脂质氧化,有利于过氧化物酶和过氧化氢酶活性的保持,减少了丙二醛的积累,可作为延长草莓保质期的潜在包装材料。

1.5 纳米粘土(Nano Clay, NCy)

NCy是每层由四面体或八面体片组成的层状矿物硅酸盐,由微量有机物和金属氧化物(含有不同量铁、镁、碱土金属、碱金属和其他阳离子)组成,通过层的堆叠、静电相互作用和范德华力结合形成的粘土微晶系统。根据矿物学组成进行分类,目前存在大约30种不同的NCy,如蒙脱石、膨润土、高岭石、海泡石等^[71],已广泛用于制备高阻隔性和高ThS的可生物降解复合膜^[72,73]。NCy可在聚合物基材中构成一条曲折路径,阻碍气体和水分子的渗透,提高阻隔性能(图2),尤其是以剥离状态分散于聚合物基质中,有助于提高纳米复合膜的机械强度^[74]。此外,将NCy基材与不同的活性成分结合,可制备具有抑菌活性、降低氧化应激和指示食品变质的薄膜。

Chakraborty 等^[75] 在 酪 蛋 白 酸 钠 (Sodium Caseinate, SMC) 基可食膜中复合埃洛石纳米粘土 (Halloysite Nanoclay, HNCy) 和 香 叶 醇 精 油 (Geraniol Essential Oil, GEO), 观察到复合膜各成分混合均匀, 内部具有半结晶微观结构。复合膜 YM 由 69.85 MPa 增至 110.12 MPa、WC 由 13.47% 降至 7.85%、WS 由 20.55% 降至 9.47%、WVP 由 84.50 降至 37.33 g/(h·m²), WCA 由 53.27 ° 升至 82.70°, 表明复合膜机械强度、水蒸气阻隔性、表面疏水性得到提升。同时, HNCy/GEO/SMC 膜对 *B. cereus* 和 *E. coli* 具有显著的抑菌效果 ($P<0.05$), 可以保持辣椒硬度, 降低其重量损失和颜色变化, 以延长保质期。Perera 等^[76]通过熔融浇铸法制备 NCy/ 丁香精油 (Clove Essential Oil, CEO) /SA/GE 基复合可食膜用于奶酪 (切达干酪) 包装。研究发现 NCy 的应变诱导排列增加了复合膜的 TS, 使其具有更好的机械性能, 而 E 的升高使复合膜具有更好的柔韧性。同时, NCy 和 CEO 的添加增加了复合膜的黄度, 降低了其亮度及透明度, 显示出优异的 A-UV, 这可以保护奶酪免受紫外线辐射引起

的降解和光引起的氧化变质。NCy/CEO/SA/GE 复合膜还表现出良好的阻隔性能 (WVP、WS 降低, WCA 增加)、抑菌性 (*E. coli*、LM、青霉菌) 及生物降解性 (45 d 完全降解), 同时有利于减少奶酪水分损失, 在 4 °C 下可以延长奶酪保质期至 15 d。通过迁移试验表明, NCy 和 CEO 在食品模拟物中迁移率较低, 可以确保食品安全性 (60 mg/kg)。

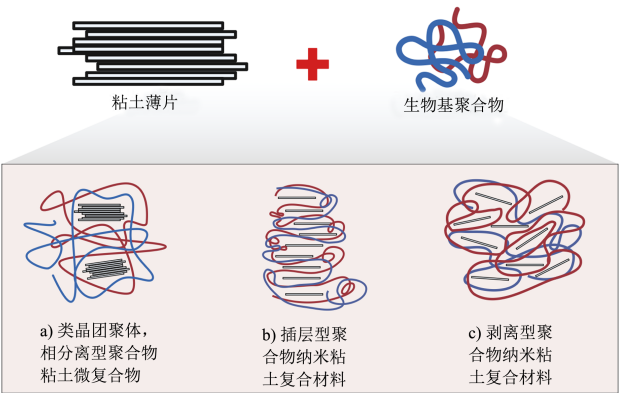


图 2 层状粘土与生物聚合物结合后的三种类型复合材料
Fig.2 Three types of composites when layered clays are incorporated with the biopolymers

表 4 纳米材料对可食膜机械性能的影响

Table 4 The effect of nanofillers on the mechanical properties of edible film

序号	纳米材料	纳米材料添加量	可食膜基材组成	TS/MPa	E/%	EM/MPa	参考文献
1	BNC	0.5%、0.1%、0.15% (m/m)	WPC/G	+	-	+	[12]
2	a-ChNCs	0.5% (m/V)	牛至精油 / 聚乙烯醇	-	+	-	[19]
3	NCs	0.1%、0.5%、1% (m/V)	CMC/G	+	-		[25]
4	cSNC	6%、8%、10%、12% (m/m)	Sc/G	+	-	+	[78]
5	ZNPs	1% (m/V)	KGM/ Cs/G	+	-	+	[34]
6	NLC	0.05%、0.1%、0.2%、0.35% (m/V)	SA/G	-	+	-	[79]
7	维生素 D ₃ NE	20% (m/m)	木瓜籽胶 /G	-	+		[42]
8	藏红花提取物 NL	0.8% (m/m)	PUL/ 卵磷脂	-	-	-	[44]
9	Ag NPs	0.5%、1.0%、1.5%、2.0% (m/V)	Cs	先-后+	-	先-后+	[54]
10	NZnO	0.5%、2.0% (m/V)	CMC/G/ 山药黏液	-	+		[60]
11	NTiO ₂	1%、2%、3%、4% (m/m)	SPI/G	+	-		[66]
12	NSiO ₂	1%、3%、5%、7%、9% (m/m)	GE/ 酪蛋白酸钠 / 山茶花油 / 单甘油酯	+	+		[70]
13	NCy	5% (m/m)	米粉 /GL/G	+	+		[72]

注: TS (Tensile Strength): 拉伸强度; E (Elongation at Break): 断裂伸长率; EM (Elastic Modulus): 弹性模量。+ 为升高, - 为降低。下同。

2 纳米材料对可食膜性能的影响

2.1 机械性能

纳米材料的化学性质、尺寸和形状是改善复合可食膜整体机械性能的主要因素。纳米填料的化学组成影响其与基材聚合物之间的相互作用，这有助于可食膜界面的应力传递，而纳米填料间的相互作用会导致高体积分数下纳米材料的团聚。因此，在纳米复合可食膜制备过程中，必须使纳米成分在基质中均匀分散，通过破碎纳米材料团聚体及保障其与其他基材聚合物间具有良好的相容性，以改善复合材料的应力传递。表 4 为纳米填料对不同基质复

合可食膜机械性能的影响，适量纳米填料的加入改善了可食膜的机械强度，如不同添加量 α -ChNCs、NLC、维生素 D₃ NE、NZnO 均能提升纳米复合可食膜 E，使其具有更佳的柔韧性、缓冲性，但纳米填料添加量过高或不足时，仍会破坏可食膜机械性能。当填料体积分数恒定时，如果填料半径减小，则可用于界面相互作用的表面积增加，尺寸更小的纳米材料作为填充材料具有更高的表面积体积比，更有利于纳米材料和聚合物之间的应力传递。同时，纳米材料的形状对表面积体积比有显著影响，表面积体积比高，则表面效应占主导地位，对可食膜的机械性能调控作用更强^[77]。因此，纳米材料尺寸及形态对可食膜性能影响的仍需进一步深入探究。

表 5 纳米材料对可食膜屏障性能的影响

Table 5 The effect of nanofillers on the barrier properties of edible film

序号	纳米材料	纳米材料添加量	可食膜基材组成	WCA	WVP	OP	A-UV	TC	参考文献
1	BNC	1%、2%、3%、4% (m/m)	KGM/G		-	先-后+		-	[80]
2	NCs	25%、50%、75%、100% (m/V)	P/G	+	-	-	+		[23]
3	NCs	0.1%、0.5%、1% (m/V)	CMC/G	+	-				[25]
4	ZNPs	1% (m/V)	KGM/ Cs/G	+	-				[34]
6	Gn/C NPs	5、15、25% (V/V)	CCs/KGM/G	+	-		+	-	[44]
7	维生素 D ₃ NE	20% (m/m)	木瓜籽胶 /G	+	-			-	[42]
8	鼠尾草叶子精油 NE	1%、1.5%、2% (V/V)	破布子 P/G	+	-	+		-	[41]
9	NTiO ₂	1%、2%、3%、4% (m/m)	SPI/G	+	-	+		-	[66]
10	NSiO ₂	1%、3%、5% (m/m)	西米 Sc/G/ 山梨醇		-	-	+	-	[69]

注：WCA（Water Contact Angle）：水接触角；WVP（Water Vapor Permeability）：水蒸气渗透率；OP（Oxygen Permeability）：氧气渗透率；A-UV（Against UV light）：抗紫外线能力；TC（Transmittance）：透射率。

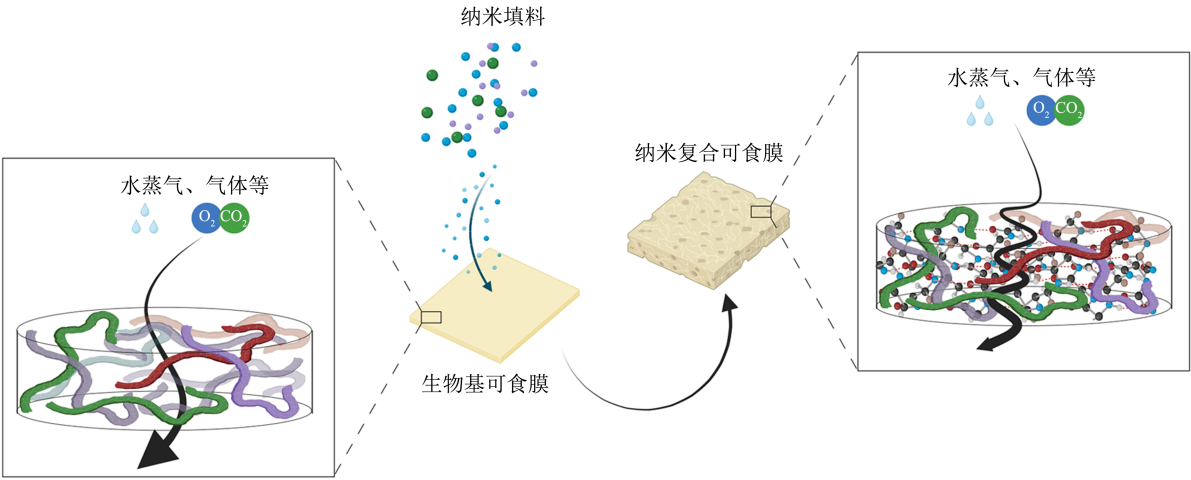


图 3 纳米材料调控可食膜屏障性能的途径

Fig.3 The ways to regulate the barrier properties of edible membranes using nanofillers

2.2 屏障性能

水蒸气和氧气是影响食品保质期和质量的主要因素，多数普通塑料包装对环境中水蒸气及氧气的阻隔效果不佳，而纳米材料的添加可提高聚合物包装的屏障作用（表 5）。研究表明，聚合物的渗透性随填充材料的加入而降低，扩散到聚合物中的气体或液体不能穿透填充材料，则必须绕过。因此，表面积体积比更高的 NPs 可以通过增加气体和蒸汽的扩散路径，进而提升纳米复合可食膜屏障性能^[75]（图 3）。但仍有大量数据研究显示，影响可食膜其他性能的干扰因素（曲折度、吸附、界面、空隙和裂纹等）会影响纳米复合基材的屏障性能，使其性能提升并未达到理论预测值^[75]。

2.3 抗菌性能

可食包装的抗菌性是将活性成分掺入包装材料和 / 或使用具有固有抑菌活性的活性聚合物，通过与食品表面直接接触发挥抑菌作用。纳米抗菌材料具有高表面积体积比和表面活性，通过多种机制直接与微生物细胞相互作用产生抑菌效果，如中断跨膜电子转移、产生引起损伤的二次产物（活性氧 ROS 或重金属离子）、破坏 / 穿透细胞膜、氧化细胞成分等^[81]，主要机制如图 4 所示。大量研究已证实，在可食膜制备过程中将抗菌纳米材料复合于基

材生物聚合物中可抑制食品中微生物的生长繁殖，有助于延长食品保质期和保障食品安全^[82]。例如，Ag NPs 复合于 Cs 可食膜中可显著提高其对 *S.aureus* 的抑制效果，这一特性已广泛应用于强化 Cs 可食膜的抑菌活性^[54]。此外，纳米金属氧化物（NSiO₂、NTiO₂、NZnO 等）、天然 NPs 和植物功能性成分复合纳米材料等均可提高可食膜抑菌活性（表 6）。

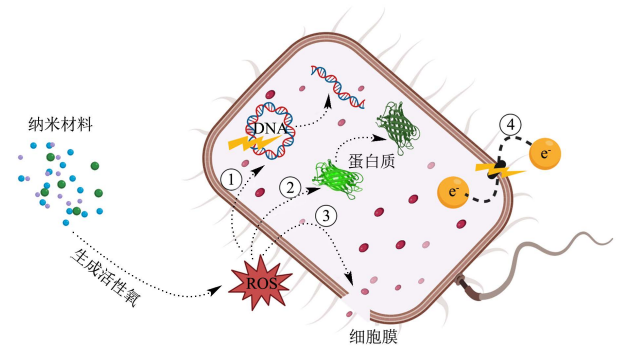


图 4 复合可食膜中纳米材料的抗菌机制示意图
Fig.4 Schematic diagram of antibacterial mechanism of nanomaterials in composite edible films

注：①纳米材料引起 DNA 和核糖体等损伤；②纳米材料导致细菌蛋白质氧化；③纳米材料通过静电作用吸附在细菌膜上，破坏细菌膜结构完整性和黏附性；④导致细菌膜电子传导中断。

表 6 纳米填料对可食膜抗菌性能的影响
Table 6 The effect of nanofillers on the antibacterial performance of edible films

序号	纳米材料	可食膜基材组成	抑制菌种	参考文献
1	Ag NPs、NTiO ₂	HPMC/G	<i>B. cereus</i> (ATCC7464)、 <i>E. coli</i> (ATCC87939)、 <i>S. typhimurium</i> (ATCC14028)、 <i>S. aureus</i> (ATCC 6538)	[56]
2	NTiO ₂	SPI/G	<i>B. cereus</i> 、 <i>E. coli</i>	[66]
3	葡萄籽油 NE	GE/SA/G	<i>S. aureus</i> (ATCC 29213)、 <i>P. aeruginosa</i> (ATCC 27853)、 <i>E. coli</i> (ATCC 35218)、 <i>E. coli</i> (RSSK 09007)、肺炎杆菌 (ATCC 700603)	[83]
4	Ag NPs、NTiO ₂	Cs/G	<i>B. cereus</i> 、 <i>E. coli</i> 、 <i>S. aureus</i>	[84]
5	NZnO	Cs/ 薏米 Sc/G	<i>E. coli</i> 、 <i>S. aureus</i>	[61]
6	NCs	CMC/G	<i>S. aureus</i> (PTCC-25923)、 <i>S. enteritis</i> (PTCC-1231)、 <i>E. coli</i> (PTCC-1399)、 <i>B. cereus</i> (PTCC-1274)、铜绿假单胞菌 (PTCC-1430)	[25]

2.4 其他性能

复合纳米材料的可食膜还具有其他功能特性。如高界面粘附性的 NPs 可去除纳米可食膜的散射作用,形成透明性较好的膜或涂层^[85]。纳米材料对可食膜的 ThS、力学性能也有显著影响,如纳米羟基磷灰石可显著提升 GE 膜的 ThS, 著降低 GE 和 Sc 基可食膜的 E。此外,纳米材料自身或与功能性成分复合后具有抗氧化特性,可赋予可食膜抗氧化功能。有研究表明,纳米钛铁氧化物 NPs 能够清除自由基活性,其介孔结构也可以作为抗菌肽或精油等抑菌活性成分的载体,将其制成活性纳米复合食品接触材料可用于完整草莓和鲜切草莓保鲜贮藏,发挥屏障作用,降低组织降解速率,表现出良好的抗氧化活性^[86]。郭雅娟等^[87]以葡萄籽提取物(Grape Seed Extract, GSE)、Cs、 γ -聚谷氨酸制备 GSE-NPs,将不同质量的 GSE-NPs 复合于 PUL 涂膜液中,制备 GSE-NPs/PUL 涂膜,评估其对三文鱼鱼片的保鲜性能。与未处理鱼片相比,GSE-NPs 含量为 1.08% 的 PUL 涂膜可降低鱼肉中的菌落总数,延缓脂肪氧化及 Pt 分解,Pt 溶解度提高了 38.8%,超氧化物歧化酶活性升高了 4.02 U/mg、谷胱甘肽过氧化物酶活性提高了 0.20 U/g,三文鱼鱼片货架期延长 5~7 d。因此,在制备可食膜过程中,选择具有不同功能特性的纳米填料可进一步完善可食膜的包装性能。

3 结论与展望

纳米技术的发展为可食膜性能改善提供了新思路,利用纳米材料可增强可食膜机械性能、阻隔性能、耐热性能等包装性能。部分纳米复合可食膜不仅具有包装基本功能,还具有活性或智能特性,例如抑菌活性、氧清除性能、酶固化性能等。但目前纳米复合可食膜的制备和研究仍面临一些亟待解决的问题:(1)如何保障复合于可食膜中的纳米材料或其他原料的安全性,如具有抑菌活性的植物精油使用剂量、金属纳米粒子等物质本身的安全性以及由纳米粒子迁移引发的安全问题。(2)如何控制纳米可食膜的稳定性,如活性物质 NPs 在可食膜中的释放,以及包装活性的保持;(3)如何简化纳米复合可食膜的制备工艺和降低制作成本。(4)如何进一步提升纳米复合可食膜包装性能以适用于更多领域,如冷链运输、特种食用包装等。因此,纳米复

合可食膜的研究趋势应向着安全、高效、经济三个方向发展。需进一步明确纳米材料的生物安全性,研究纳米粒子的迁移问题,使用更安全的纳米材料用于可食膜的制备,开发更多可用于可食膜制备的纳米材料,提高包装稳定性并延长纳米活性物质的作用期,同时还应研究更加经济、简便的纳米可食膜制备方法,提高纳米可食膜的实用性,便于其在更多领域实现产业化应用。

参考文献

- [1] RAMAKANTH D, SINGH S, MAJI P K, et al. Advanced packaging for distribution and storage of COVID-19 vaccines: a review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(5): 3597-3608.
- [2] TRAJKOVSKA PETKOSKA A, DANILOSKI D, D'CUNHA N M, et al. Edible packaging: Sustainable solutions and novel trends in food packaging [J]. *Food Research International*, 2021, 140: 109981.
- [3] BIZYMIS A P, TZIA C. Edible films and coatings: properties for the selection of the components, evolution through composites and nanomaterials, and safety issues [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(31): 8777-8792.
- [4] ROUT S S, PRADHAN K C. A review on antimicrobial nano-based edible packaging: Sustainable applications and emerging trends in food industry [J]. *Food Control*, 2024, 163: 110470.
- [5] VERMA C, HUSSAIN C M, QURAISHIM A. Functionalized Nanomaterials for Corrosion Mitigation: Synthesis, Characterization, and Applications [M]. American, American Chemical Society, 2022.
- [6] DONG W X, SU J Q, CHEN Y L, et al. Characterization and antioxidant properties of chitosan film incorporated with modified silica nanoparticles as an active food packaging [J]. *Food Chemistry*, 2022, 373: 131414.
- [7] LI T, CHEN C J, BROZENA A H, et al. Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material [J]. *Nature*, 2021, 590(7844): 47-56.
- [8] 吴奇,户听娜,卢舒瑜,等.纤维素纳米纤维复合膜的制备及其作为食品包装材料的优异性能研究进展[J].*食品工业科技*,2024,45(17):436-444.
- [9] LIU W, LIU K, DU H S, et al. Cellulose nanopaper: fabrication, functionalization, and applications [J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 104.
- [10] CHEN J, CHAI J, CHEN X, et al. Development of edible films by incorporating nanocrystalline cellulose and anthocyanins into modified myofibrillar proteins [J]. *Food Chemistry*, 2023, 417: 135820.
- [11] KESARI A K, MANDAVA S, MUNAGALA C K, et al. DES-

- Ultrasonication processing for cellulose nanofiber and its compounding in biodegradable starch based packaging films through extrusion [J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 188: 115566.
- [12] PAPADAKI A, MANIKAS A C, PAPAZOGLU E, et al. Whey protein films reinforced with bacterial cellulose nanowhiskers: Improving edible film properties via a circular economy approach [J]. *Food Chemistry*, 2022, 385: 132604.
- [13] LI N, ZHANG R G, YANG X B, et al. Bacterial cellulose nanofibers used as nanofillers improved the fresh-keeping performance of gelatin-based edible coating for fresh-cut apples [J]. *Journal of Food Science*, 2023, 88(10): 4131-4145.
- [14] KHALID M Y, RASHID A A, ARIF Z U, et al. Recent advances in nanocellulose-based different biomaterials: types, properties, and emerging applications [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14: 2601-2623.
- [15] ZHANG Y R, ZHANG C Z, WANG Y X. Recent progress in cellulose-based electrospun nanofibers as multifunctional materials [J]. *Nanoscale Advances*, 2021, 3: 6040-6047.
- [16] 高若航,李青,万芝力,等.细菌纤维素-甲壳素-玉米醇溶蛋白颗粒复合膜的制备与表征[J].*现代食品科技*,2022, 38(11):210-218.
- [17] LI D J, ZHONG W Q, LI L, et al. Effect of chitin nanowhiskers on structural and physical properties of konjac glucomannan hydrogels nanocomposites [J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 141: 108731.
- [18] JI Y, SHEN D E, LU Y, et al. Aqueous-Based recycling of cellulose nanocrystal/Chitin nanowhisiker barrier coatings [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(29): 10874-10883.
- [19] FERNÁNDEZ-MARÍN R, LABIDI J, ANDRÉS M Á, et al. Using α -chitin nanocrystals to improve the final properties of poly (*Vinyl alcohol*) films with *Origanum vulgare* essential oil [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 179: 109227.
- [20] 徐龙,刘云,吴志强,等.南极磷虾甲壳素纳米晶须的制备与应用[J].*功能材料*,2023,54(6):6021-6027.
- [21] 李莹,杨欣悦,王雪羽,等.壳聚糖基复合膜的成膜机理和特性研究进展[J].*食品工业科技*,2022,43(7):430-438.
- [22] 刘建新.壳聚糖材料的制备及其应用研究进展 [J].*纤维素科学与技术*,2023,31(3):60-66.
- [23] NGO T M P, NGUYEN T H, DANG T M Q, et al. Characteristics and antimicrobial properties of active edible films based on pectin and nanochitosan [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21(6): 2224.
- [24] EL-GIOUSHY S F, EL-MASRY A M, FIKRY M, et al. Utilization of active edible films (chitosan, chitosan nanoparticle, and CaCl_2) for enhancing the quality properties and the shelf life of date palm fruits (*Barhi cultivar*) during cold storage [J]. *Coatings*, 2022, 12(2): 255.
- [25] JANNATYHA N, SHOJAEI-ALIABADI S, MOSLEHISHAD M, et al. Comparing mechanical, barrier and antimicrobial properties of nanocellulose/CMC and nanochitosan/CMC composite films [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 2323-2328.
- [26] MAJEED T, DAR A H, PANDEY V K, et al. Role of additives in starch-based edible films and coating: A review with current knowledge [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 181: 107597.
- [27] LI C W, GUO Y F, CHEN M, et al. Recent preparation, modification and application progress of starch nanocrystals: A review [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 250: 126122.
- [28] YANG F, WEI Y J, XIAO H X, et al. Acetylated rice starch nanocrystals improved the physical, mechanical, and structural properties of native rice starch based films [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 127271.
- [29] DAI L M, YU H J, ZHANG J, et al. Preparation and characterization of cross-linked starch nanocrystals and self-reinforced starch-based nanocomposite films [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 181: 868-876.
- [30] AZEVEDO V M, DE OLIVEIRA A C S, BORGES S V, et al. Pea protein isolate nanocomposite films for packaging applications: effect of starch nanocrystals on the structural, morphological, thermal, mechanical and barrier properties [J]. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 2020, 32(7): 495-504.
- [31] ZUBAIR M, ULLAH A. Recent advances in protein derived bionanocomposites for food packaging applications [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, 60(3): 406-434.
- [32] LAN X, ZHANG X Y, WANG L, et al. A review of food preservation based on zein: The perspective from application types of coating and film [J]. *Food Chemistry*, 2023, 424: 136403.
- [33] YUAN Y K, MA M J, XU Y, et al. Surface coating of zein nanoparticles to improve the application of bioactive compounds: A review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2022, 120: 1-15.
- [34] WU H W, TONG C L, WU C H, et al. Production and characterization of composite films with zein nanoparticles based on the complexity of continuous film matrix [J]. *LWT*, 2022, 161: 113396.
- [35] FARAJPOUR R, EMAM DJOMEH Z, MOEINI S, et al. Structural and physico-mechanical properties of potato starch-olive oil edible films reinforced with zein nanoparticles [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 149: 941-950.
- [36] WUSIGALE, LIANG L, LUO Y C. Casein and pectin: Structures, interactions, and applications [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 97: 391-403.
- [37] KHAN M R, VOLPE S, VALENTINO M, et al. Active casein coatings and films for perishable foods: Structural properties and shelf-life extension [J]. *Coatings* 2021, 11: 899.

- [38] SADIQ U, GILL H, CHANDRAPALA J. Casein micelles as an emerging delivery system for bioactive [J]. Food Components Foods, 2021, 10(8): 1965.
- [39] MO X P, PENG X L, LIANG X R, et al. Development of antifungal gelatin-based nanocomposite films functionalized with natamycin-loaded zein/casein nanoparticles [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 113: 106506.
- [40] BU N T, ZHOU N, CAO G Y, et al. Konjac glucomannan/carboxymethyl chitosan film embedding gliadin/casein nanoparticles for grape preservation [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 249: 126131.
- [41] HASHEMINYA S M, DEHGHANNYA J. Development and characterization of novel edible films based on Cordia dichotoma gum incorporated with *Salvia mirzayanii* essential oil nanoemulsion [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 257: 117606.
- [42] BEHJATI J, YAZDANPANA S. Nanoemulsion and emulsion vitamin D₃ fortified edible film based on quince seed gum [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 262: 117948.
- [43] LOPEZ-POLO J, MONASTERIO A, CANTERO-LÓPEZ P, et al. Combining edible coatings technology and nanoencapsulation for food application: A brief review with an emphasis on nanoliposomes [J]. Food Research International, 2021, 145: 110402.
- [44] NAJAFI Z, KAHN C J F, BILDIK F, et al. Pullulan films loading saffron extract encapsulated in nanoliposomes; preparation and characterization [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 188: 62-71.
- [45] ESMAEILI H, CHERAGHI N, KHANJARI A, et al. Incorporation of nanoencapsulated garlic essential oil into edible films: A novel approach for extending shelf life of vacuum-packed sausages [J]. Meat Science, 2020, 166: 108135.
- [46] PALIWAL R, PALIWAL S R, KENWAT R, et al. Solid lipid nanoparticles: A review on recent perspectives and patents [J]. Expert Opinion on Therapeutic Patents, Taylor & Francis, 2020, 30(3): 179-194.
- [47] ZAMBRANO-ZARAGOZA M L, QUINTANAR-GUERRERO D, DEL REAL A, et al. Effect of nano-edible coating based on beeswax solid lipid nanoparticles on strawberry's preservation [J]. Coatings, 2020, 10(3): 253.
- [48] LAEIN S S, KHANZADI S, HASHEMI M, et al. Peppermint essential oil-loaded solid lipid nanoparticle in gelatin coating: Characterization and antibacterial activity against foodborne pathogen inoculated on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillet during refrigerated storage [J]. Journal of Food Science, 2022, 87(7): 2920-2931.
- [49] 史凡, 杨红. 纳米结构脂质载体制备及在功能食品中的应用研究进展[J]. 食品工业科技, 2023, 44 (15): 1-6.
- [50] SISLIOGLU K, GUMUS C E, KOO C K W, et al. *In vitro* digestion of edible nanostructured lipid carriers: Impact of a Candelilla wax gelator on performance [J]. Food Research International, 2021, 140: 110060.
- [51] RADİ M, SHADIKHAH S, SAYADI M, et al. Effect of Thymus vulgaris essential oil-loaded nanostructured lipid carriers in alginate-based edible coating on the postharvest quality of Tangerine Fruit [J]. Food and Bioprocess Technology, 2023, 16(1): 185-198.
- [52] KARIMI KHORRAMI N, RADİ M, AMIRI S, et al. Fabrication and characterization of alginate-based films functionalized with nanostructured lipid carriers [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 182: 373-384.
- [53] RASHEED S, AMIN A, SARWAR A, et al. Evaluation of antimicrobial effect of Silver nanoparticle based whey emulsions and edible films for the extension of shelf life of fruits and vegetables [J]. Current Microbiology, 2023, 80: 158.
- [54] MOHAMED N, MADIAN N G. Evaluation of the mechanical, physical and antimicrobial properties of chitosan thin films doped with greenly synthesized silver nanoparticles [J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 101372.
- [55] LIU J, MA Z X, LIU Y C, et al. Soluble soybean polysaccharide films containing in-situ generated silver nanoparticles for antibacterial food packaging applications [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 31: 100800.
- [56] KHATER E S, BAHNASAWY A, GABAL B A, et al. Effect of adding nano-materials on the properties of hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) edible films [J]. Scientific Reports, 2023, 13: 5063.
- [57] KIM I, VISWANATHAN K, KASI G, et al. ZnO nanostructures in active antibacterial food packaging: Preparation pethods, antimicrobial mechanisms, safety issues, future prospects, and challenges [J]. Food Reviews International, 2022, 38(4): 537-565.
- [58] GUERRA I C, DE SOUSA T L, FARIAS P M D, et al. Films and coatings from pequi mesocarp incorporated with nano-ZnO: Properties and capacity to increase mango shelf life [J]. Industrial Crops and Products, 2023, 195: 116414.
- [59] LI Y, ZHOU Y, WANG Z L, et al. Preparation and characterization of chitosan-nano-ZnO composite films for preservation of Cherry tomatoes [J]. Foods, 2021, 10(12): 3135.
- [60] LI X J, REN Z Y, WANG R J, et al. Characterization and antibacterial activity of edible films based on carboxymethyl cellulose, Dioscorea opposita mucilage, glycerol and ZnO nanoparticles [J]. Food Chemistry, 2021, 349: 129208.
- [61] ZHENG K W, ZHANG J B, YANG F, et al. Properties and biological activity of chitosan-coix seed starch films incorporated with nano zinc oxide and Artemisia annua essential oil for pork preservation [J]. LWT, 2022, 164: 113665.
- [62] 胡婧瑶, 李丹, 王明月, 等. 无机纳米粒子增强大豆蛋白膜功能特性的比较[J]. 现代食品科技, 2023, 39(10): 244-252.

- [63] BARANOWSKA-WÓJCIK E, SZWAJGIER D, OLESZCZUK P, et al. Effects of titanium dioxide nanoparticles exposure on human health-a review [J]. Biological Trace Element Research, 2020, 193(1): 118-129.
- [64] SANI M A, MALEKI M, EGHBALJOO-GHAREHGHEHLAGHI H, et al. Titanium dioxide nanoparticles as multifunctional surface-active materials for smart/active nanocomposite packaging films [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2022, 300: 102593.
- [65] CHANG X, HOU Y B, LIU Q, et al. Physicochemical and antimicrobial properties of chitosan composite films incorporated with glycerol monolaurate and nano-TiO₂ [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 119: 106846.
- [66] HU J Y, LI D, HUAI Q T, et al. Development and evaluation of soybean protein isolate-based antibacterial nanocomposite films containing nano-TiO₂ [J]. Industrial Crops and Products, 2023, 197: 116620.
- [67] DE MENEZES F L G, DE LIMA LEITE R H, DOS SANTOS F K G, et al. TiO₂ incorporated into a blend of biopolymeric matrices improves film properties and affects the postharvest conservation of papaya fruits under UV light [J]. Food Chemistry, 2024, 433: 137387.
- [68] NEDA F, NARMIN N, TAHEREH S, et al. Antimicrobial and hydrophilic behavior of soluble soy polysaccharide starch/cold water fish gelatin films incorporated with nano-titanium dioxide [J]. Journal of Chemical Health Risks, 2024, 4: 291.
- [69] VAHEDI S, NAFCHI A, DARA A. Microstructural and physicochemical properties of biodegradable edible films developed from Sago starch: Effect of plasticizer and nano-SiO₂ [J]. Advances in Applied Sciences, 2022, 7: 52-58.
- [70] JIANG Y X, ZHAO G Y, YANG X L, et al. Preparation and characterization of nano-SiO₂-modified emulsified film and its application for strawberry preservation [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2023, 40: 101181.
- [71] NATH D, SANTHOSH R, KUNAL P, et al. Nanoclay-based active food packaging systems: A review [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 31: 100803.
- [72] PATTARASIROJ K, KAEWPRACHU P, RAWDKUEN S. Properties of rice flour-gelatine-nanoclay film with catechinylozyme and its use for pork belly wrapping [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 107: 105951.
- [73] ASDAGH A, PIRSA S. Bacterial and oxidative control of local butter with smart/active film based on pectin/nanoclay/Carum copticum essential oils/ β -carotene [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 165: 156-168.
- [74] RISYON N P, OTHMAN S H, BASHA R K, et al. Characterization of polylactic acid/halloysite nanotubes bionanocomposite films for food packaging [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 23: 100450.
- [75] CHAKRABORTY P, HATI S, MISHRA B K. Preparation and characterization of nanobiocomposite films from sodium caseinate, halloysite nanoclay, and geraniol and application on capsicum (*Capsicum annuum*) fruits as a case study [J]. Food Bioscience, 2024, 61: 104665.
- [76] PERERA K Y, JAISWAL A K, JAISWAL S. Extending cheese shelf-life using eco-friendly sodium alginate-gelatin films reinforced with nanoclay [J]. Food Bioscience, 2023, 56: 103304.
- [77] JEEVAHAN J, CHANDRASEKARAN M. Nanoedible films for food packaging: a review [J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(19): 12290-12318.
- [78] DAI L M, YU H J, ZHANG J, et al. Preparation and characterization of cross-linked starch nanocrystals and self-reinforced starch-based nanocomposite films [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 181: 868-876.
- [79] NEDA K K, RADİ M, AMIRI S, et al. Fabrication and characterization of alginate-based films functionalized with nanostructured lipid carriers [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 182: 373-384.
- [80] LIU Z, LIN D H, LOPEZ-SANCHEZ P, et al. Characterizations of bacterial cellulose nanofibers reinforced edible films based on konjac glucomannan [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 145: 634-645.
- [81] KARKI S, GOHAIN M B, YADAV D, et al. Nanocomposite and bio-nanocomposite polymeric materials/membranes development in energy and medical sector: A review [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 193: 2121-2139.
- [82] BECERRIL R, NERÍN C, SILVA F. Encapsulation systems for antimicrobial food packaging components: An update [J]. Molecules, 2020, 25(5): 1134.
- [83] MUTLU N. Effects of grape seed oil nanoemulsion on physicochemical and antibacterial properties of gelatin-sodium alginate film blends [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 237: 124207.
- [84] DONG Z H, LI R, GONG Y. Antibacterial and freshness-preserving mechanisms of chitosan-nano-TiO₂-nano-Ag composite materials [J]. Coatings, 2021, 11(8): 914.
- [85] ZHANG W L, ZHANG Y Q, CAO J K, et al. Improving the performance of edible food packaging films by using nanocellulose as an additive [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 166: 288-296.
- [86] RIZZOTTO F, VASILJEVIC Z Z, STANOJEVIC G, et al. Antioxidant and cell-Friendly Fe₂TiO₃ nanoparticles for food packaging application [J]. Food Chemistry, 2022, 390: 133198.
- [87] 郭雅娟, 范军刚, 李建珍. 葡萄籽提取物纳米粒子/普鲁兰多糖涂膜对三文鱼鱼片品质的影响 [J]. 食品与机械, 2023, 39(8): 116-121, 191.