纳米复合食品接触材料研究进展

原晓喻[1a]，冯静园[1a]，葛贝宁[1]，张馨雨[1a]，张莹莹[1a]，姜芳凯[1a]，颜建伟[2*]
（1.河南农业大学 a.食品科学技术学院 b.国际教育学院，郑州 450002；
2.华东交通大学 土木建筑学院，南昌 330013）

摘要：目的 为全面推进食品包装的功能化、智能化、绿色生态一体化发展，对纳米复合食品接触材料的发展现状进行深入的探究。**方法** 首先，概述纳米复合食品接触材料的多样性发展，并剖释纳米技术对食品接触材料的机械强度、气体阻隔、抗菌保鲜、活性智能监控和生物降解等性能的影响；紧接着，深入分析实际工况下（环境温度、接触时长、食物酸碱度等）食品接触材料中纳米物质的迁移行为规律；最后，纳米材料的毒理性作为食品接触材料安全评估的重点关注因素，还探讨纳米物质对人体细胞和组织器官等的潜在毒性。**结论** 现代纳米技术改善了柔性高分子聚合物的性能，实现纳米复合食品接触材料的多功能化，在肉类、面包、果蔬等食品包装中具有重要的应用前景，也为食品包装工业的发展提供重要的参考价值。

关键词： 纳米复合食品接触材料；活性抗菌；智能监控；生物降解；迁移研究
中图分类号： TS206.4 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3563(2023)17-0066-11
DOI： 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.17.009

Research Progress on Nano-composite Food Contact Materials

YUAN Xiao-yu[1a], *FENG Jing-yuan*[1a], *GE Bei-ning*[1], *ZHANG Xin-yu*[1a],
ZHANG Ying-ying[1a], *JIANG Fang-kai*[1a], *YAN Jian-wei*[2*]
(1. a. College of Food Science and Technology b. International Education College, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; 2. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

ABSTRACT: The work aims to conduct a more in-depth exploration on the current research of nano-composite food contact materials (NFCM), in order to promote the integrated development of food packaging in functional, intelligent and green ecological terms. The diversified development of NFCM was firstly summarized and the impact of nanotechnology on the mechanical strength, gas barrier, antibacterial preservation, intelligent activity monitoring and biodegradation properties of NFCM was outlined. Then, the migration behavior of nanomaterials from NFCM under actual working conditions (ambient temperature, contact time and food pH) was analyzed deeply. Finally, the potential toxicity of nanomaterials on human cells and tissue organs was explored, which was the key factor in the safety assessment of NFCM. Modern nanotechnology improves the performance of flexible polymer and realizes the multifunction of NFCM. This has broad application prospects in food packaging for meat, bread, fruits and vegetables, and also provides reference value for the development of food packaging industry.

KEY WORDS: nano-composite food contact materials; active antibacterial; intelligent monitoring; biodegradation properties; migration study

---

收稿日期： 2023-05-12
基金项目： 河南省重点研发与推广专项（科技攻关）（232102320295）；国家自然科学基金面上项目（12072112）；中国博士后科学基金（2021M700306）

常用的纳米材料可以分为无机纳米材料、有机纳米材料和复合纳米材料 3 种。随着纳米材料及其相关技术的发展，其应用已经涉及医药、食品、理疗、电子、油田、土木等诸多领域。传统食品接触材料多为石油基塑料，存在污染大、功能单一等不足。随着纳米技术的发展，通过纳米添加、改性、嫁接等方法对聚合物基底材料进行优化，制备出的纳米复合食品接触材料（Nano-Composite Food Contact Materials, NFCM）超越了传统的功能食品接触材料，在机械强度[1]、物理化学（高阻隔性、高光泽度和透明度、智能指示）[2-3]、绿色生态性（降解、抗菌抗污）[4]等方面具有优异的性能。

NFCM 问世十余年间发展迅猛，在肉类、果蔬、面包、饮料等食品工业中得到了广泛的应用。随之而来的安全问题也引起大家的关注。如食品接触材料中的纳米物质向食品迁移的影响因素有哪些？若超出生命体的安全承受范围，会给生命体带来什么样的危害？这些问题都属于 NFCM 安全性研究的范畴。本文总结了不同类型的 NFCM 的功能特点和应用现状，重点阐述 NFCM 的迁移研究和毒理学研究，为它们的风险评估和标准制订提供理论参考。

1　纳米食品接触材料的发展

无机纳米材料既有纳米尺度效应，又有材料本征属性。近年来，纳米金属[5-8]、纳米金属氧化物[9-11]、纳米黏土[12-13]等已被广泛应用于食品包装领域。有机纳米材料发展稍晚，包括脂质、多糖及有机高分子聚合物等新型纳米材料，具有多样性、易剪裁性等优势[14]，常见的无机和有机纳米材料如图 1 所示。复合纳米材料为组合无机和有机纳米材料。其中，一相为基体，是连续相；另一相为活性材料，是分散相。相比单一纳米材料，复合纳米材料能满足多种功能性需求[15-16]。本文按照纳米复合食品接触材料的功能性，将 NFCM 分为增强型、活性智能型和生物降解型。以最重要的和最常研究的几类纳米物质为例，进一步详细阐述。

1.1　增强型纳米复合食品接触材料

新型 NFCM 迅速崛起，对纳米材料和基底聚合物都提出了更高的要求，而力学性能和阻隔性能作为食品接触材料最基本的功能属性，广大学者们进行了大量研究，以便将其更好地应用于食品加工、储存和运输过程。

1.1.1　纳米二氧化硅

纳米二氧化硅（SiO_2 Nanoparticles, SiO_2 NPs）是结晶过程中良好的成核剂，有助于提高食品接触材料的机械强度和阻隔性能，所制备的二氧化硅纳米复合薄膜在食品包装领域具有潜在应用价值。Hou 等[1]发现，当 SiO_2 NPs 质量分数增至 10%时，琼脂/海藻酸钠（AG/SA）薄膜的拉伸强度从 45 MPa 增加至 74 MPa，而薄膜的断裂伸长率从 33%增加至 52%。推测拉伸强

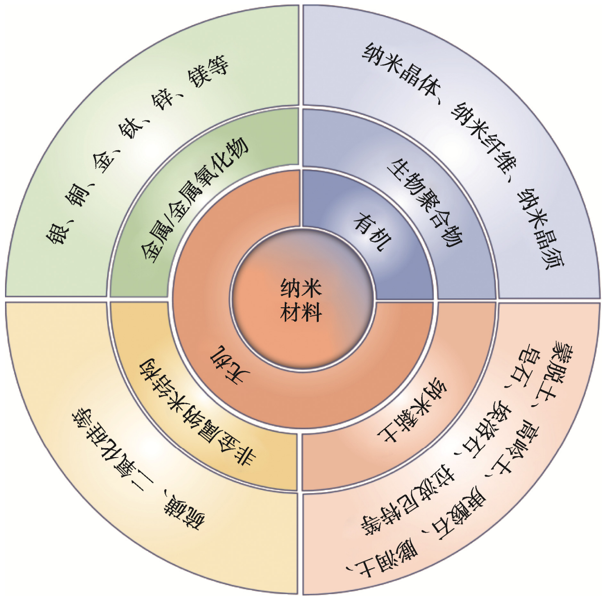


图 1　无机和有机纳米材料类型
Fig.1 Common types of inorganic and organic nanomaterials

度的增加是由于 SiO_2 与薄膜基质分子之间存在强烈的氢键相互作用，而断裂伸长率的增加是由于 SiO_2 均匀分布在薄膜分子链中，起到增塑作用。Dong 等[17]将没食子酸 GA 共价接枝到 SiO_2 NPs 颗粒上，获得了改性的纳米颗粒 SiO_2-GA NPs，将它们掺入壳聚糖（CS）后生成新型复合纳米食品接触材料 CS/SiO_2-GA NPs。SiO_2-GA NPs 与 CS 之间形成了较强的分子间作用力，使得复合膜的力学性能、水蒸气阻隔性能和紫外光阻隔能力均有显著提高。Marangoni 等[18]在海藻酸钠（SA）基底薄膜中加入绿蜂胶提取物（PE）和 SiO_2 NPs，制备了活性复合薄膜 SA/PE/SiO_2。PE 和 SiO_2 NPs 的添加可将海藻酸钠薄膜的拉伸强度从 12.9 MPa 提高到 19.6 MPa。此外，SiO_2 NPs 的加入可使 3 328 cm^{-1} 处的透光率增加，薄膜的结晶度降低，推测海藻酸钠的羧基和 SiO_2 NPs 的羟基之间发生了相互作用。

1.1.2　纳米黏土

纳米黏土能够改善基底材料的力学性能和气体的阻隔性能，而且它还具有较大的比表面积、良好的阳离子交换率和溶胀性。市场上第 1 个应用于食品包装的纳米复合材料便由纳米黏土制备而成[19]。纳米蒙脱土（MMT）的硅酸盐片状结构可通过层间静电作用堆积在一起，具有生产成本低、吸附性强、热稳定性好的优点。Peres 等[20]将质量分数为 1%的 MMT 材料添加到热塑性淀粉（TPS）包装中，明显提高了聚合物基质的力学性能和水蒸气阻隔性能。与对照组薄膜相比，TPS/1% MMT 薄膜的拉伸强度（由 2.5 MPa 提高到 3.8 MPa）和断裂伸长率（由 38%提高到 60%）都得到了显著提升。水蒸气阻隔性增强的原因可能是由于 MMT 均匀分散在聚合物基质中，增加了水蒸气透过时路径的曲折性。Peighambardoust 等[21]将银离

子、铜离子改性的纳米蒙脱土掺入到羧甲基纤维素（CMC）基底膜中制备了 CMC/MMT-Ag、CMC/MMT-Cu 薄膜。扫描电子显微镜分析发现，改性 Ag/Cu-MMT 可均匀分散在 CMC 基质中。与 CMC 薄膜相比，CMC-MMT-Cu/Ag 薄膜的拉伸强度和断裂伸长率更好，水蒸气透过率显著降低。

1.1.3 纤维素纳米晶体/纤维

纤维素纳米晶体（NCC）和纤维素纳米纤维（CNF）从天然产物（棉花、甘蔗渣）或工业残留物（锯末、回收纸板）中提取和制备，添加到包装薄膜中可增强力学性能，调节包装内湿度，增强耐水性和屏障功能[22]。Chen 等[23]将纤维素纳米晶体（NCC）、花青素（ANT）与肌原纤维蛋白（MP）结合，制备可食用薄膜 MP/ANT/NCC。NCC 可以降低薄膜的水分含量，增强水分阻隔性能，防止与水分含量高的食物体系接触时薄膜发生崩解。Kesari 等[24]在热塑性淀粉（TPS）基质中添加了质量分数为 5%的 CNF 之后，复合膜的抗拉伸强度提高了 1.6 倍，弹性模量增加了 120%。随着 CNF 的加入，接触角增大，复合薄膜的亲水性降低；推测 CNF 纤维网络结构能防止淀粉基质膨胀，降低水分渗透率。Wu 等[25]以柑橘果胶（PC）为前体，加入纤维素纳米纤维（CNF）作为增强剂，制备混合气凝胶 PC/CNF。评价气凝胶最主要的强度指标便是其所能承受的应力，它代表了保护包装食品免受运输或装卸过程中产生的机械应力。随着 CNF 的加入，气凝胶承受的应力和凝胶性能显著增强，这可能是由于 CNF 具有良好的缠绕特性，改善了气凝胶的结构完整性和力学性能。果胶和纤维素分子链上的大量羟基，使气凝胶具有亲水性，吸湿率可达自身质量的 100%；当周围环境相对湿度较低时，受毛细管力和水蒸气压差的驱动，又可通过凝胶内部的多孔通道向外释放水分。气凝胶 PC/CNF 可将使用菌包装内的湿度调节至 97%，显著延长了双孢蘑菇的贮藏时间。

综上，纳米物质的掺入可加强食品接触材料的力学性能和气体阻隔性能，为生产高性能食品包装提供基础的理论数据和技术支撑。

1.2 活性智能型纳米复合食品接触材料

1.2.1 活性纳米复合食品接触材料

欧盟食品接触材料与物品法规（EC 1935/2004）中定义活性食品接触材料为能延长保质期、保持或改善食品品质的材料和制品，材料本身具有某种功能（抗菌、抗氧化）或预先混入特定成分以吸收或释放食品周围物质的能力。

1.2.1.1 金属及其氧化物纳米颗粒

金属及其氧化物纳米颗粒是一种广谱抗菌剂，因颗粒小、比表面积大而具有抗菌性能，可抑制或杀死大量的微生物[26]。其抗菌原理可概述为活性氧自由基机理[27-30]、细胞膜破坏机理[31-32]、细胞内蛋白质和 DNA 破坏机理[33-35]。常通过化学气相沉积法（CVD）[36-37]、分子束外延法（MBE）[38]、旋转涂覆/喷涂法[39]以及电沉积法[40]等多种技术掺入或沉积到食品接触材料中，可防止金属纳米颗粒聚集，并有效调控其释放。Bekissanova 等[41]以绿色环保的过氧化氢为还原剂合成银纳米颗粒（Ag NPs），并制备银/高岭石纳米复合材料（Kaolinite/Ag NPs）。Ag NPs 均匀分布在高岭石中，Kaolinite/Ag NPs 对革兰氏阳性金黄色葡萄球菌、革兰氏阴性肺炎克雷伯菌、大肠杆菌菌株，甚至对病原体的分离株都具有潜在抗菌活性。Vi 等[42]制备了银-氧化石墨烯纳米颗粒（Ag-GO NPs），对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为 73%和 98.5%。石墨烯层通过官能团附着在膜上，折叠整个细菌；Ag NPs 穿透细胞膜导致细胞死亡。此外，GO-Ag NPs 还具有显著的氧化还原活性，能够高效催化过氧化氢分解生成活性氧（ROS）而发挥杀菌作用。GO-Ag NPs 的理化性质与 ROS 的产生对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有优良的协同抗菌作用。

纳米钛铁氧化物（Fe_2TiO_5 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抗菌活性成分的载体，应用于食品接触材料，可以有效预防食物氧化和腐败。Rizzotto 等[43]通过溶胶-凝胶法合成平均粒径为 44 nm 的 Fe_2TiO_5 NPs，通过溶剂铸造法掺入藻酸盐中制备活性纳米复合食品接触材料 alginate/Fe_2TiO_5 NPs，它可以限制氧气转移和自由基反应，延长食品的保质期。在完整草莓和鲜切草莓的贮藏过程中，薄膜起到了屏障作用，降低了组织降解速率，表现出良好的抗氧化活性。通过 ICP-OES 测试，没有发现纳米复合食品接触材料中 Fe_2TiO_5 NPs、铁和钛离子的迁移现象，这表明 Fe_2TiO_5 NPs 与复合膜具有良好的生物相容性。当 Fe_2TiO_5 NPs 质量浓度达到 5 mg/mL 时，对人类 Caco-2 上皮细胞未产生任何损伤，表明 Fe_2TiO_5 NPs 纳米颗粒没有细胞毒性。

1.2.1.2 复合纳米材料

复合纳米材料也常应用在活性包装体系中，食品接触材料中的复合纳米填料可直接与食品环境相互作用，清除食品环境体系中的氧气，对氧敏感食物的贮藏具有重要意义[44]。Mittal 等[45]以聚羟基丁酸酯/聚乙二醇（PHB/PEG）为基底材料，加入丁香精油（CEO）和纳米二氧化硅（SiO_2 NPs）复合纳米填料，分别起抗菌和增强材料韧性的作用。通过流延法制备纳米复合食品接触材料 PHB/PEG/CEO/SiO_2，能够抑制黑面包表面微生物的生长，使黑面包的保质期延长至 10 d，有效解决了水果蛋糕、面包等在储存过程中易腐败变质的问题。Xiong 等[46]以牛至精油（OEO）和白藜芦醇（RES）制备复合纳米乳液 Nano-OEO-RES，在 4 ℃下保存 15 d，依然具有良好的乳液稳定性。将纳米乳液掺入果胶（PEC）基质中，制备 Nano-OEO-RES-PEC 涂层样品，对高氧气调包装

（HOMAP）中新鲜里脊猪肉进行涂层保鲜。研究表明，Nano-OEO-RES-PEC 涂层可减少 pH 值和颜色变化、延缓脂质和蛋白质氧化、保持肉质嫩度并抑制微生物生长，从而显著延长猪肉的保质期。因此，负载活性纳米乳液的生物聚合物作为可食用涂层具有较大的鲜肉保鲜能力。Saravanakumar 等[47]以海藻酸钠（SA）为基底材料，以纤维素纳米晶（CNW）和氧化铜纳米粒子（CuO NPs）作为复合纳米填料，采用多糖吸附法制备抗菌聚合物薄膜 CNW-SA-CuO NPs。研究发现复合纳米薄膜对 DPPH 和 ABTS 具有很好的清除能力，显示出极佳的抗氧化活性；对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、沙门氏菌、白色念珠菌和木霉都表现出优异的抗菌能力。这种薄膜对预防鲜切水果和蔬菜的微生物污染具有重要的应用价值。相比普通食品包装，活性纳米复合食品接触材料更能保证食品的新鲜度和安全性，在延长食品的货架寿命和控制食品的品质和安全方面发挥着日益重要的作用。

1.2.2　智能型纳米复合食品接触材料

智能型食品接触材料具有探测和传感功能，可监测食品体系的含氧量或食品的新鲜度、成熟度、时间和温度等变化，以满足消费者对高品质食物的需求[48]。

1.2.2.1　氧指示剂

氧指示剂是研究最多的智能指示剂。氧气与食物腐败、油脂氧化和微生物生长的生化过程密切相关。包装内泄漏的氧气不仅会与食品反应导致氧化酸败，还会促进霉菌和需氧微生物的生长繁殖。Li 等[49]通过静电纺丝法合成了氧化钨/聚丙烯腈纳米纤维膜（WO_3/PAN NFM），WO_3 纳米颗粒是研究较多的无机光致变色材料之一，均匀分布在纤维表面，使 NFM 呈深蓝色。在氧气存在下，NFM 迅速氧化成浅黄色。NFM 的孔隙率也使其能够更快、更容易地吸收 O_2。即便痕量级别的含氧量，也能使 NFM 产生细微的颜色变化。因此，WO_3/PAN NFM 可以作为高效、高灵敏的比色型氧气指示剂。此外，智能手机可识别 NFM 光学照片的 RGB 值，大大缩短了检测时间，降低了检测成本，为食品品质监控提供了新策略。

1.2.2.2　pH 指示剂

pH 指示剂一般为从植物中提取的色素，如花青素、紫草素、姜黄素、茜素等[50]。由先前的研究可知，pH>7.0（鱼/虾）和 pH>6.8（猪肉）时表明食物开始变质[51-53]，它们储存期间 pH 值的增加是由于腐败化合物（包括氨、二甲基铵、糖复合物和三甲胺）的形成，导致蛋白质和脂质的分解[54-56]。以 pH 指示型智能包装薄膜为例，它通常由基质材料和 pH 指示剂两部分组成。Lu 等[57]以壳聚糖/鱿鱼皮明胶（CG）为基质，在薄膜中加入黑花生种皮花生素（BPSCA）和纳米氧化锌 ZnO NPs，以增强薄膜的 pH 感色性能和抗菌抗氧化性能，获得智能型 pH 感应指示膜 CGZh（如图 2 所示）。4 ℃下检测虾的新鲜度，CGZh 薄膜的颜色变化与虾的总挥发性盐基氮、pH 值和总活菌数的变化高度相关，在食品新鲜度监测中具有重要的应用价值。Wagh 等[58]将甘蓝花青素（BOA）和甘蓝废弃物衍生碳点（BO-CD）和纤维素纳米纤维（CNF）进行集成，制备智能纳米复合膜 CNF/BO-CDs/BOA。在 25 ℃、pH 为 2～12 条件下，CNF/BO-CDs/BOA 复合膜具有 pH 感色性能，呈现从红色到无色/黄色的颜色变化，可以肉眼实时监测猪肉、鱼肉和虾的新鲜度。CNF/BO-CDs/BOA 智能食品接触材料有望应用于多功能包装行业，指示食品品质变化。

1.2.2.3　气体指示剂和生物传感指示剂

气体指示剂和生物传感指示剂也陆续被开发，常应用于肉制品的智能包装领域。Kwon 等[59]利用 Ag NPs 的气敏特性合成纤维素纳米晶-银纳米粒子（CNC-Ag NPs），即新鲜度比色指示剂，再通过流延法制备了 CNC-Ag NP 复合指示剂薄膜。薄膜与鸡胸肉中的腐败气体接触时颜色会发生变化，根据变化程度来评估食品腐败等级。这种薄膜最初呈淡黄色或深酒红色，逐渐变成无色，最后变成金属灰色。这种转变归因于硫化氢（H_2S）与 Ag NPs 之间的反应，它改变了 Ag NPs 表面等离子体共振，致使膜颜色发生变化。针对那些变质后释放硫化氢的食品（家禽产品或西兰花），智能型食品接触材料中的 CNC-Ag NP 可以精准监控食品的品质，在配送或储存过程中具有重要意义。You 等[60]以 *k*-卡拉胶聚合物（CAR）为基底膜，以红葡萄皮提取物（GSE）为显色剂，以 Ag NPs 为抗菌剂，基于三者之间良好的分子相互作用和兼容性，制备传感器指示薄膜 CAR/Ag NPs/GSE。薄膜在紫外线照射下颜色稳定不变，但对总挥发性盐基氮（TVB-N）微小的浓度差异也具有显著的颜色变化，可对鱼肉制品的新鲜度进行高效监测，进而推广到其他肉类制品的应用上。纳米技术在智能型食品接触材料中的应用，实现了对食品的智能监测和实时控制，为追求更安全、更健康的食品提供了新思路。

1.3　生物降解型纳米复合食品接触材料

传统的塑料包装材料多为石油基聚合物，如聚苯乙烯（PS）和聚乙烯（PE），是环境污染的主要因素。新型可生物降解的聚合物基塑料，如聚乳酸（PLA）、聚乙烯醇（PVA）、聚羟基丁酸酯共戊酸盐（PHBV）等具有良好的生物降解性、可再生性，将这些基底材料和功能性纳米物质相结合，替代石油基塑料，可更好地应用于食品包装领域中[61]。

Arun 等[62]利用农业废弃物椰子壳合成纤维素纳米纤维（CNF），然后与亚麻油和柠檬油结合，掺入聚乙烯醇（PVA）聚合物基质中，制备了 PVA-CNF-油基复合薄膜。由于 PVA 和 CNF 可作为微生物生长

的碳源，使得该薄膜具有优异的生物降解性能，第 45 天的降解率为（87.34±0.91）%。因此，该生物纳米复合薄膜可以替代不可生物降解食品接触材料，减少了塑料污染，还增加了工业废物的利用价值。Mathew 等[63]采用一步法制备了聚乙烯醇/大米淀粉/原位银纳米粒子混合薄膜（PVA/BRS/sAg NPs）。通过 90 d 土埋实验发现，混合薄膜变得又硬又脆，自身质量减少了 77.3%，证明了此薄膜是一种可生物降解的、生态友好型包装材料。Luo 等[64]将金属纳米颗粒（MgO NPs）和茶多酚（TP）掺入可生物降解的马铃薯淀粉（Potato Starch，PS）基底材料中，制备了生物降解复合膜 PS/TP/MgO NPs。将薄膜埋入土壤中 5 cm 深，并在温度为 25 ℃和相对湿度为 50%的模拟环境条件下，对薄膜进行生物降解性能评估，20 d 后只剩下少量碎片（如图 2 所示）。可生物降解的纳米复合薄膜是一种有前途的新型食品包装材料。随着科学技术的不断发展和人们环保意识的增强，这种生物降解型食品接触材料有望替代石油基塑料，从而被广泛应用于食品包装领域。

2 纳米复合食品接触材料的安全性

2.1 食品接触材料中纳米物质的迁移

NFCM 因其优异的性能备受食品包装领域的青睐，但是纳米物质本身的潜在危害可能会带来负面影响。因此，非常有必要通过迁移研究对这些食品接触材料进行安全风险评估。迁移速率和迁移水平受以下多种因素影响。如基底材料类型、纳米填料的类型（尺寸、形状、初始浓度）、食物体系的理化性质、迁移条件（湿度、温度、光照）等[65]。

纳米填料的类型（尺寸、形状、初始浓度）影响其迁移水平。根据欧盟 FCM 食品接触材料法规（EU）2020/1245，铜、锌从塑料包装到食品系统的迁移限量为 5 mg/kg。Jiang 等[66]将质量分数为 1%的 Cu NPs 掺入聚丙烯基质（PP-H）中制备食品接触材料 PP-H/Cu NPs。以 3%的醋酸食品模拟液和 70 ℃迁移温度作为最严苛的迁移条件。结果表明，Cu NPs 的最高迁移水平可达 4.5 mg/kg,并开始损伤肝细胞 L-02，这为研究 Cu NPs 在食品接触材料中的应用提供了重要信息。Gvozdenko 等[67]将氧化铜纳米颗粒（CuO NPs）用明胶稳定后制备食品接触用材料 CMC/CuO NPs。包装奶酪后置于（35±1）℃的恒温箱中储存 7 d，测得 CuO NPs 的最大迁移量为 0.12 mg/kg，不会造成迁移风险。但是已有研究表明，ZnO NPs 的迁移水平多在 0.52～14.17 mg/kg。因此，明胶稳定的 CuO NPs 在食品包装中具有较高的应用潜力，而含 ZnO NPs 的食品接触材料却存在一定的安全隐患，需进一步优化制备方法[68]。

食物体系的理化性质影响纳米材料的迁移速率。Deng 等[69]通过熔体挤出和熔体复合的方法制备复合膜 LDPE/Ag NPs。分别以醋酸（3%）、乙醇（50%）和蒸馏水为食品模拟液进行迁移研究（图 3）。结果发现，Ag NPs 在酸性食品模拟物中的迁移速度远高于其在乙醇（50%）和蒸馏水中的迁移速度，推测低 pH 值有助于溶解 Ag NPs，但是目前尚未发现食品接触材料中 Ag NPs 所造成安全问题的报道。

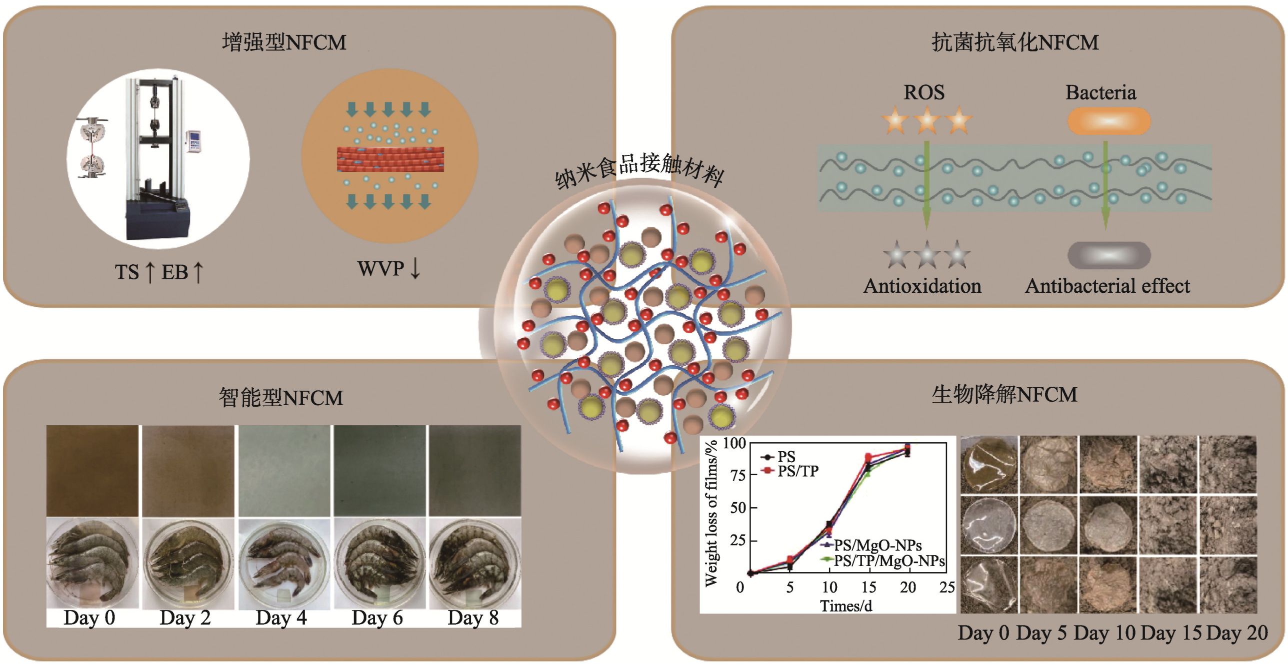
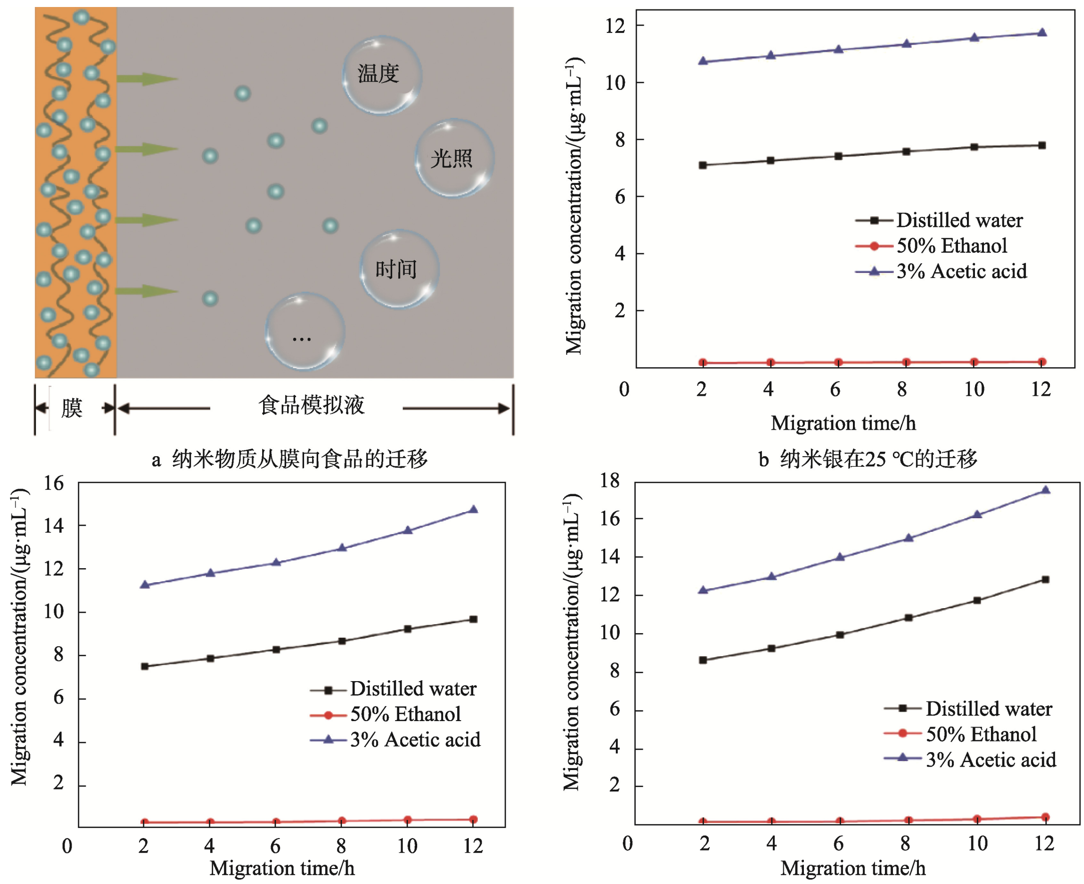


图 2 纳米复合食品接触材料类型[57, 64]

Fig.2 Types of nano-composite food contact materials[57, 64]



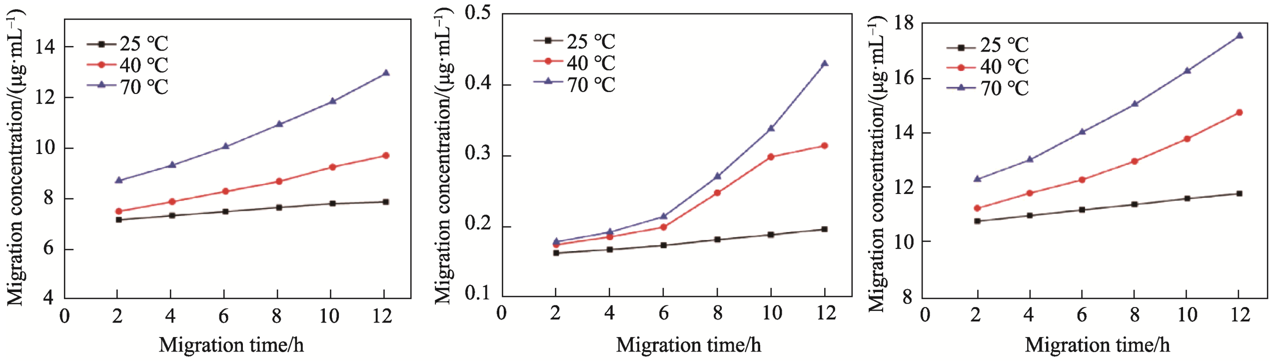
a 纳米物质从膜向食品的迁移　b 纳米银在25 ℃的迁移

c 纳米银在40 ℃的迁移　d 纳米银在70 ℃的迁移

图 3　复合纳米材料 LDPE/Ag NPs 中纳米物质向不同食品模拟物中的迁移水平[69]

Fig.3 Migration of nanomaterials from LDPE/Ag NPs to different types of food simulants[69]

迁移条件（温度、光照等）也影响迁移水平。升温、紫外线等常规使用条件都能促进纳米物质的迁移水平。Deng 等[69]在不同温度下观察 Ag NPs 从复合膜 LDPE/Ag NPs 向食品模拟物中的迁移情况。发现随着温度升高，迁移水平显著增高（图 4）。Lajarrige 等[70]在生物聚酯（PBSA/PHBV）中加入有机改性的蒙脱土黏石 C-30B（质量分数为 5%），制备了纳米复合材料 PBSA/PHBV/C-30B，通过紫外线、湿度和温度等条件对材料进行加速老化。根据（EU）2020/1245 推荐的测试条件，评估它们与食品接触的实用性。结果发现，紫外线处理和纳米黏土的添加降低了纳米复合食品接触材料的安全隐患。推测由于紫外线照射增加了结晶度，改变了包装材料的传输特性，降低了总迁移率和特定迁移率；此外，纳米黏土还可以发挥屏障作用。2 种因素相互作用，增加了纳米物质对包装材料的亲和性，降低其迁移水平。



a 纳米银在蒸馏水中的迁移　b 纳米银在乙醇（50%）中的迁移　c 纳米银在乙酸（3%）中的迁移

图 4　复合纳米材料 LDPE/Ag NPs 中纳米物质在不同温度下向食品模拟物中的迁移水平[69]

Fig.4 Migration of nanomaterials from LDPE/Ag NPs to food simulants at different temperature[69]

基底材料类型也会影响纳米物质的迁移水平。目前，纳米物质的迁移研究主要集中于塑料基食品接触材料。欧盟 FCM 食品接触材料法规（EU）2020/1245 规定的纳米物质的迁移限制及迁移测试条件也都是针对塑料基食品接触材料的。但是，当基底材料为生物可降解聚合物时更需要关注聚合物材料对食品安全造成潜在威胁。因为随着时间的推移，这些聚合物的结构是不稳定的。目前，生物基食品接触材料中纳米物质的迁移特性和安全性研究还很少，因此还需要更详细的研究。探索欧盟提供建议的适用性，为制定生物基食品接触材料的法规制度做理论支撑。

此外，纳米物质的迁移形式也影响迁移的安全性。Enescu 等[71]对壳聚糖薄膜中二氧化钛（TiO_2）进行了迁移研究。结果发现大部分 TiO_2 仍保留在薄膜中，只有极少量以四价钛离子（Ti^{4+}）的形式迁移，迁移量可以忽略不计，且对人结肠癌 Caco-2 细胞没有任何毒性作用。Alizadeh-Sani 等[72]将 TiO_2 NPs 掺入纤维素纳米纤维/乳清分离蛋白（CNF/WPI）中，制备生物基纳米复合食品接触材料 CNF/WPI/TiO_2 NPs。羔羊肉在冷藏条件（4 ℃）下包装并存放 15 d 后，仅检测到极低含量的 Ti^{4+}迁移（$<0.064\times10^{-9}$），远低于欧洲食品安全局（EFSA）定义的迁移限量 10 mg/kg。此外，还有研究表明，NFCM 中大约 12%的银（Ag^+ 和 Ag NPs）以 Ag NPs 的形式释放，在不同的食品模拟物中，它们的迁移方式和反应不同，这可能会影响银的释放速率和安全水平[19]。

2.2 纳米复合食品接触材料的毒性研究

通过毒性研究发现纳米材料有可能对人体细胞造成损害，如改变线粒体功能、产生活性氧、增加膜通透性等。进而引发各种炎症、心血管等慢性疾病[73-74]。有机纳米颗粒对细胞毒性和肠通透性有调节作用，而无机纳米颗粒则显示了较大的毒性。主要有以下两方面的原因：金属纳米颗粒的高表面积有利于离子的释放，影响细胞的生物学功能；无机纳米颗粒的生物降解速率低于有机材料的，易在细胞中累积[75]。

纳米颗粒体积小，易穿透黏液层，诱导黏液生化成分改变，削弱黏液的保护作用。肠细胞和杯状细胞在 TiO_2、SiO_2、ZnO、Fe_2O_3 NPs 中暴露 4 h 后，细胞黏液的生化成分发生变化，中性黏蛋白显著降低。在回肠和直肠中，Ag NPs 促进黏液分泌。在接触 100 nm 聚苯乙烯微塑料（PS-MPs）后，斑马鱼肠道黏液分泌增加[76]，中性和酸性黏蛋白的组成也发生了变化[77]。

纳米颗粒会影响凝血系统，诱导心血管疾病产生。TiO_2 NPs 诱导白细胞、血细胞含量发生显著变化。使红细胞数量减少，肝酶水平升高，进而引起肝部疾病[78]。SiO_2 NPs 吸附在红细胞上，刺透红细胞并最终溶血[79]。银胶体能够诱导血小板聚集和纤维蛋白聚合[80]。

纳米颗粒还会对组织器官产生影响。大鼠口服银离子（Ag^+）和银纳米颗粒（Ag NPs）后，其肝脏和脾脏增大，骨髓有异常嗜酸性浸润，血液中淋巴细胞增多。在脾脏中 Ag NPs 比 Ag^+更具毒性。暴露于 Ag NPs 的大鼠也比其他大鼠的骨横截面表现出更多的中空、脆性和骨质疏松等症状；骨组织出现异常钙堆积，比如沿内衬增厚；骨组织内白细胞发生溶解和细胞空泡化[81]。

尽管纳米物质在食品科学方面具有较高的应用价值，但是其生物学效应还不是十分清楚，有必要继续深入理解纳米物质与食物体系、食品接触材料体系、生命体系的分子间相互作用机制，为食品接触材料中纳米物质的安全评价、风险管控和标准制定提供基础的科学支撑[62]。

3 结语

基于纳米复合食品接触材料在食品工业中的理论研究及潜在应用，本文依次从功能增强、活性智能、可生物降解三方面详细概述了食品接触材料的发展现状。纳米材料可能会引发特殊的生物学效应，对人类健康造成威胁，但是其风险研究还比较少。随后，综述了当前“纳米物质/食品接触材料/接触食物”体系的迁移研究及暴露评估研究，同时遍检主要的数据库，并筛选近几年的相关文献，分析了纳米物质在从食品接触材料向接触食物中的迁移研究，并介绍了纳米物质对人体器官和组织的影响。但是，当前的研究还存在一些不足之处。例如，NFCM 的长期稳定性和生物降解性等问题需要更加深入的研究；智能型纳米传感器实现对食物体系的精确监测；NFCM 如何从研究型向应用型和产业化发展。本文为 NFCM 在食品包装领域的应用和安全性评价提供了参考。

参考文献：

[1] HOU Xiu-bin, XUE Zhi-xin, XIA Yan-zhi, et al. Effect of SiO_2 Nanoparticle on the Physical and Chemical Properties of Eco-Friendly Agar/Sodium Alginate Nanocomposite Film[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 125: 1289-1298.

[2] 刘仁, 鲁鹏, 吴敏, 等. 纳米纤维素在气体阻隔包装材料中的应用进展[J]. 包装工程, 2019, 40(7): 51-59.
LIU Ren, LU Peng, WU Min, et al. Application Progress of Nano-Cellulose in Gas Barrier Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(7): 51-59.

[3] 李玲, 刘秋, 于基成. 纳米食品保鲜膜研究进展[J]. 包装工程, 2023, 44(7): 10-21.
LI Ling, LIU Qiu, YU Ji-cheng. Research Progress of Nanomaterial Food Fresh-Keeping Film[J]. Packaging

Engineering, 2023, 44(7): 10-21.

[4] 许耀之, 李硕, 林肯, 等. PLA/PBSA 纳米活性包装薄膜的性能研究[J]. 包装工程, 2018, 39(15): 76-81.
XU Yao-zhi, LI Shuo, LIN Ken, et al. Properties of PLA/PBSA Active Packaging Nanofilm[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(15): 76-81.

[5] ZHANG Wan-li, JIANG Wei-bo. Antioxidant and Antibacterial Chitosan Film with Tea Polyphenols-Mediated Green Synthesis Silver Nanoparticle via a Novel One-Pot Method[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 155: 1252-1261.

[6] DE MATTEIS V, CASCIONE M, COSTA D, et al. Aloe Vera Silver Nanoparticles Addition in Chitosan Films: Improvement of Physicochemical Properties for Eco-Friendly Food Packaging Material[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 24: 1015-1033.

[7] YANG Dan-min, LIU Qun, GAO Ya-hui, et al. Characterization of Silver Nanoparticles Loaded Chitosan/Polyvinyl Alcohol Antibacterial Films for Food Packaging[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 136(11): 108305.

[8] ZHAO Xi-xi, TIAN Ruo-fei, ZHOU Jing-yi, et al. Multifunctional Chitosan/Grape Seed Extract/Silver Nanoparticle Composite for Food Packaging Application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 207: 152-160.

[9] KHALILI M, RAZMJOU A, SHAFIEI R, et al. High Durability of Food Due to the Flow Cytometry Proved Antibacterial and Antifouling Properties of TiO_2 Decorated Nanocomposite Films[J]. Food and Chemical Toxicology, 2022, 168: 113291.

[10] ATHIR N, SHAH S, SHEHZAD F, et al. Rutile TiO_2 Integrated Zwitterion Polyurethane Composite Films as Efficient Photostable Food Packaging Material[J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 157: 104733.

[11] PERERA K Y, SHARMA S, DUFFY B, et al. An Active Biodegradable Layer-by-Layer Film based on Chitosan-Alginate-TiO_2 for the Enhanced Shelf Life of Tomatoes[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 34: 100971.

[12] DIAS M V, DE AZEVEDO V M, FERREIRA L F, et al. Chitosan-Nanocomposites as a Food Active Packaging: Effect of Addition of Tocopherol and Modified Montmorillonite[J]. Journal of Food Process Engineering, 2021, 44(11): 13843.

[13] MAO L, WANG C, YAO J, et al. Design and Fabrication of Anthocyanin Functionalized Layered Clay/Poly(Vinyl Alcohol) Coatings on Poly(Lactic Acid) Film for Active Food Packaging[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2023, 35: 101007.

[14] 林悦, 刘倩, 林振宇, 等. 有机纳米材料的应用及分析方法研究进展[J]. 分析测试学报, 2018, 37(10): 1139-1146.
LIN Yue, LIU Qian, LIN Zhen-yu, et al. Progresses in Application and Analytical Methods of Organic Nanomaterials[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(10): 1139-1146.

[15] OMANOVIĆ-MIKLIČANIN E, BADNJEVIĆ A, KAZLAGIĆ A, et al. Nanocomposites: a Brief Review[J]. Health and Technology, 2020, 10(1): 51-59.

[16] DEEN S. Nano-Composites and Their Applications: A Review[J]. Characterization and Application of Nanomaterials, 2019, 2(1): 1-9.

[17] DONG W, SU J, CHEN Y, 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.

[18] MARANGONI J L, JAMRÓZ E, GONÇALVES S de Á, et al. Preparation and Characterization of Sodium Alginate Films with Propolis Extract and Nano-SiO_2[J]. Food Hydrocolloids for Health, 2022, 2: 100094.

[19] ADEYEYE S, ASHAOLU T J. Applications of Nano-Materials in Food Packaging: A Review[J]. Journal of Food Process Engineering, 2021, 44(7): 13708.

[20] PERES L G S, MALAFATTI J O D, BERNARDI B, et al. Biodegradable Starch Sachets Reinforced with Montmorillonite for Packing ZnO Nanoparticles: Solubility and Zn^{2+} Ions Release[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2023, 31(6): 2388-2398.

[21] PEIGHAMBARDOUST S J, ZAHED-KARKAJ S, PEIGHAMBARDOUST S H, et al. Characterization of Carboxymethyl Cellulose-Based Active Films Incorporating Non-Modified and Ag or Cu-Modified Cloisite 30B and Montmorillonite Nanoclays[J]. Iranian Polymer Journal, 2020, 29(12): 1087-1097.

[22] LÓPEZ DE DICASTILLO C, VELÁSQUEZ E, ROJAS A, et al. The Use of Nanoadditives within Recycled Polymers for Food Packaging: Properties, Recyclability, and Safety[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2020, 19(4): 1760-1776.

[23] 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.

[24] 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.

[25] WU Wei-na, WU Ying-ying, LIN Yang, et al. Facile Fabrication of Multifunctional Citrus Pectin Aerogel Fortified with Cellulose Nanofiber as Controlled Packaging of Edible Fungi[J]. Food Chemistry, 2022, 374: 131763.

[26] TEHRI N, VASHISHTH A, GAHLAUT A, et al. Biosynthesis, Antimicrobial Spectra and Applications of Silver Nanoparticles: Current Progress and Future Prospects[J]. Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 2020, 52(1): 1-19.

[27] NING P, LIU C C, MA X, et al. ROS-Related Antibacterial Mechanism and Ca-Enhanced Osteogenetic Property of Ca-Doped Magnetite Nanoparticles[J]. Ceramics International, 2022, 48(15): 21972-21981.

[28] SAXENA V, PANDEY L M. Bimetallic Assembly of Fe(III) Doped ZnO as an Effective Nanoantibiotic and Its ROS Independent Antibacterial Mechanism[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology: Organ of the Society for Minerals and Trace Elements (GMS), 2020, 57: 126416.

[29] WU Yang-min, WU Wen-ting, ZHAO Wen-jie, et al. Revealing the Antibacterial Mechanism of Copper Surfaces with Controllable Microstructures[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 395: 125911.

[30] MUÑOZ-VILLAGRÁN C, CONTRERAS F, CORNEJO F, et al. Understanding Gold Toxicity in Aerobically-Grown Escherichia Coli[J]. Biological Research, 2020, 53(1): 26.

[31] ARMIJO L M, WAWRZYNIEC S J, KOPCIUCH M, et al. Antibacterial Activity of Iron Oxide, Iron Nitride, and Tobramycin Conjugated Nanoparticles Against Pseudomonas Aeruginosa Biofilms[J]. Journal of Nanobiotechnology, 2020, 18(1): 35.

[32] ZAKIA M, KOO J, KIM D, et al. Development of Silver Nanoparticle-Based Hydrogel Composites for Antimicrobial Activity[J]. Green Chemistry Letters and Reviews, 2020, 13(1): 34-40.

[33] YE Qian, CHEN Wei, HUANG He, et al. Iron and Zinc Ions, Potent Weapons Against Multidrug-Resistant Bacteria[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2020, 104(12): 5213-5227.

[34] LIU Wei, WORMS I, SLAVEYKOVA V I. Interaction of Silver Nanoparticles with Antioxidant Enzymes[J]. Environmental Science: Nano, 2020, 7(5): 1507-1517.

[35] GODOY-GALLARDO M, ECKHARD U, DELGADO L M, et al. Antibacterial Approaches in Tissue Engineering Using Metal Ions and Nanoparticles: From Mechanisms to Applications[J]. Bioactive Materials, 2021, 6(12): 4470-4490.

[36] AYHAN M. A Single-Step Fabrication of Ag Nanoparticles and CVD Graphene Hybrid Nanostructure as SERS Substrate[J]. Microelectronic Engineering, 2020, 233(19): 111421.

[37] ZHU M, XU H, TAN Z, et al. Synthesis of Uniform Two-Dimensional Non-Layered α-MnSe by Molecular Sieves Modified Chemical Vapor Deposition[J]. Results in Physics, 2023, 47: 106321.

[38] PEREIRA V M, WU C N, LIU C E, et al. Molecular Beam Epitaxy Preparation and in Situ Characterization of FeTe Thin Films[J]. Physical Review Materials, 2020, 4(2): 023405.

[39] PARHI A, TANG J, SABLANI S S. Functionality of Ultra-High Barrier Metal Oxide-Coated Polymer Films for In-Package, Thermally Sterilized Food Products[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 25: 100514.

[40] HUANG Ya, YANG Cheng, LANG Jia-liang, et al. Metal Nanoparticle Harvesting by Continuous Rotating Electrodeposition and Separation[J]. Matter, 2020, 3(4): 1294-1307.

[41] BEKISSANOVA Z, RAILEAN V, BRZOZOWSKA W, et al. Synthesis, Characterization of Silver/Kaolinite Nanocomposite and Studying its Antibacterial Activity[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2022, 220: 112908.

[42] TRUONG V I T T, KUMAR S R, PANG J H S, et al. Synergistic Antibacterial Activity of Silver-Loaded Graphene Oxide towards Staphylococcus Aureus and Escherichia Coli[J]. Nanomaterials, 2020, 10(2): 366.

[43] RIZZOTTO F, VASILJEVIC Z Z, STANOJEVIC G, et al. Antioxidant and Cell-Friendly Fe_2TiO_5 Nanoparticles for Food Packaging Application[J]. Food Chemistry, 2022, 390: 133198.

[44] AMETA S K, RAI A K, HIRAN D, et al. Use of Nanomaterials in Food Science[M]. Singapore: Springer, 2020: 457-488.

[45] MITTAL M, AHUJA S, YADAV A, et al. Development of Poly(Hydroxybutyrate) Film Incorporated with Nano Silica and Clove Essential Oil Intended for Active Packaging of Brown Bread[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 233: 123512.

[46] XIONG Yun, LI Shu-min, WARNER R, et al. Effect of Oregano Essential Oil and Resveratrol Nanoemulsion Loaded Pectin Edible Coating on the Preservation of

Pork Loin in Modified Atmosphere Packaging[J]. Food Control, 2020, 114: 107226.

[47] SARAVANAKUMAR K, SATHIYASEELAN A, MARIADOSS A V A, et al. Physical and Bioactivities of Biopolymeric Films Incorporated with Cellulose, Sodium Alginate and Copper Oxide Nanoparticles for Food Packaging Application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 153: 207-214.

[48] PIRSA S, SANI I K, MIRTALEBI S S. Nano-Biocomposite based Color Sensors: Investigation of Structure, Function, and Applications in Intelligent Food Packaging[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 31: 100789.

[49] LI H, WEI J, JIN M, et al. Colorimetric Analysis through Electrospun WO_3/PAN Membrane for Indication of Oxygen in Food Packaging Using a Smartphone[J]. Composites Communications, 2022, 35: 101321.

[50] WANG Y, LIU K, ZHANG M, et al. Sustainable Polysaccharide-Based Materials for Intelligent Packaging[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 313: 120851.

[51] CHENG J H, DAI Q, SUN D W, et al. Applications of Non-Destructive Spectroscopic Techniques for Fish Quality and Safety Evaluation and Inspection[J]. Trends in Food Science & Technology, 2013, 34(1): 18-31.

[52] ALIZADEH SANI M, TAVASSOLI M, SALIM S A, et al. Development of Green Halochromic Smart and Active Packaging Materials: TiO_2 Nanoparticle- and Anthocyanin-Loaded Gelatin/κ-Carrageenan Films[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107324.

[53] HUANG Shi-rong, LIU Bin, GE Du, et al. Effect of Combined Treatment with Supercritical CO_2 and Rosemary on Microbiological and Physicochemical Properties of Ground Pork Stored at 4 ℃[J]. Meat Science, 2017, 125: 114-120.

[54] WAGH R V, CHATLI M K, RUUSUNEN M, et al. Effect of Various Phyto-Extracts on Physico-Chemical, Colour, and Oxidative Stability of Pork Frankfurters[J]. Asian-Australasian Journal of Animal Sciences, 2015, 28(8): 1178-1186.

[55] KUMAR V, CHATLI M K, WAGH R V, et al. Effect of the Combination of Natural Antioxidants and Packaging Methods on Quality of Pork Patties during Storage[J]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 52(10): 6230-6241.

[56] JAGTAP N S, WAGH R V, CHATLI M K, et al. Chevon Meat Storage Stability Infused with Response Surface Methodology Optimized Origanum vulgare Leaf Extracts[J]. Agricultural Research, 2020, 9(4): 663-674.

[57] LU Min, ZHOU Qi, YU Hui, et al. Colorimetric Indicator Based on Chitosan/Gelatin with Nano-ZnO and Black Peanut Seed Coat Anthocyanins for Application in Intelligent Packaging[J]. Food Research International, 2022, 160: 111664.

[58] WAGH RAJESH V, AJAHAR K, RUCHIR P, et al. Cellulose Nanofiber-Based Multifunctional Films Integrated with Carbon Dots and Anthocyanins from Brassica Oleracea for Active and Intelligent Food Packaging Applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 233: 123567.

[59] KWON S, KO S. Colorimetric Freshness Indicator Based on Cellulose Nanocrystal-Silver Nanoparticle Composite for Intelligent Food Packaging[J]. Polymers, 2022, 14(17): 3695.

[60] YOU S, ZHANG X, WANG Y, et al. Development of Highly Stable Color Indicator Films Based on κ-Carrageenan, Silver Nanoparticle and Red Grape Skin Anthocyanin for Marine Fish Freshness Assessment[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 216: 655-669.

[61] ONYEAKA H, PASSARETTI P, MIRI T, et al. The Safety of Nanomaterials in Food Production and Packaging[J]. Current Research in Food Science, 2022, 5: 763-774.

[62] ARUN R, SHRUTHY R, PREETHA R, et al. Biodegradable Nano Composite Reinforced with Cellulose Nano Fiber from Coconut Industry Waste for Replacing Synthetic Plastic Food Packaging[J]. Chemosphere, 2022, 291: 132786.

[63] MATHEW S, JAYAKUMAR A, KUMAR V P, et al. One-Step Synthesis of Eco-Friendly Boiled Rice Starch Blended Polyvinyl Alcohol Bionanocomposite Films Decorated with in Situ Generated Silver Nanoparticles for Food Packaging Purpose[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 139: 475-485.

[64] LUO D, XIE Q, GU S, et al. Potato Starch Films by Incorporating Tea Polyphenol and MgO Nanoparticles with Enhanced Physical, Functional and Preserved Properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 221: 108-120.

[65] ZHANG W, RHIM J W. Titanium Dioxide (TiO_2) for the Manufacture of Multifunctional Active Food Packaging Films[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 31: 100806.

[66] JIANG Z W, YU W W, LI Y, et al. Migration of Copper from Nanocopper/Polypropylene Composite Films and

Its Functional Property[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2019, 22: 100416.

[67] GVOZDENKO A A, SIDDIQUI S A, BLINOV A V, et al. Synthesis of CuO Nanoparticles Stabilized with Gelatin for Potential Use in Food Packaging Applications[J]. Scientific Reports, 2022, 12(1): 12843.

[68] 黄皓, 李莉, 秦雨, 等. 纳米氧化锌改性LDPE食品包装薄膜中锌粒子的迁移规律[J]. 农业工程学报, 2018, 34(2): 278-283.

HUANG Hao, LI Li, QIN Yu, et al. Migration Rules of Zn from Nano-ZnO Modified LDPE Food Packaging Films[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34(2): 278-283.

[69] DENG Jing, DING Quan-ming, LI Wen, et al. Preparation of Nano-Silver-Containing Polyethylene Composite Film and Ag Ion Migration into Food-Simulants[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, 20(3): 1613-1621.

[70] LAJARRIGE A, GONTARD N, GAUCEL S, et al. Evaluation of the Food Contact Suitability of Aged Bio-Nanocomposite Materials Dedicated to Food Packaging Applications[J]. Applied Sciences, 2020, 10(3): 877.

[71] ENESCU D, DEHELEAN A, GONÇALVES C, et al. Evaluation of the Specific Migration According to EU Standards of Titanium from Chitosan/Metal Complexes Films Containing TiO_2 Particles into Different Food Simulants A Comparative Study of the Nano-Sized vs Micro-Sized Particles[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 26: 100579.

[72] ALIZADEH-SANI M, MOHAMMADIAN E, MCCLEMENTS D J. Eco-Friendly Active Packaging Consisting of Nanostructured Biopolymer Matrix Reinforced with TiO_2 and Essential Oil: Application for Preservation of Refrigerated Meat[J]. Food Chemistry, 2020, 322: 126782.

[73] WANG Z, HE Y, LIU S, et al. Toxic Effects of Zinc Oxide Nanoparticles as a Food Additive in Goat Mammary Epithelial Cells[J]. Food Research International, 2023, 167: 112682.

[74] YAN L, MAO J, SHI W, et al. Subchronic Toxicity Study of Ferric Oxide Nanoparticles through Intragastric Administration: A 94-d, Repeated Dose Study in Sprague Dawley Rats[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2023, 140: 105381.

[75] STALDER T, ZAITER T, EL-BASSET W, et al. Interaction and Toxicity of Ingested Nanoparticles on the Intestinal Barrier[J]. Toxicology, 2022, 481: 153353.

[76] GU Wei-qing, LIU Su, CHEN Ling, et al. Single-Cell RNA Sequencing Reveals Size-Dependent Effects of Polystyrene Microplastics on Immune and Secretory Cell Populations from Zebrafish Intestines[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(6): 3417-3427.

[77] MERCIER-BONIN M, DESPAX B, RAYNAUD P, et al. Exposition Orale et Devenir Dans L'intestin des Nanoparticules Alimentaires: Exemple de L'argent et Du Dioxyde de Titane[J]. Cahiers De Nutrition et De DiétéTique, 2016, 51(4): 195-203.

[78] CHEN Zhang-jian, WANG Yun, ZHUO Lin, et al. Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on the Cardiovascular System after Oral Administration[J]. Toxicology Letters, 2015, 239(2): 123-130.

[79] ZHAO Yan-nan, SUN Xiao-xing, ZHANG Guan-nan, et al. Interaction of Mesoporous Silica Nanoparticles with Human Red Blood Cell Membranes: Size and Surface Effects[J]. ACS Nano, 2011, 5(2): 1366-1375.

[80] GUILDFORD A L, POLETTI T, OSBOURNE L H, et al. Nanoparticles of a Different Source Induce Different Patterns of Activation in Key Biochemical and Cellular Components of the Host Response[J]. Journal of the Royal Society, Interface, 2009, 6(41): 1213-1221.

[81] RYAN J, JACOB P, LEE A, et al. Biodistribution and Toxicity of Antimicrobial Ionic Silver (Ag+) and Silver Nanoparticle (AgNP+) Species after Oral Exposure, in Sprague-Dawley Rats[J]. Food and Chemical Toxicology, 2022, 166: 113228.

责任编辑：曾钰婵