

# 纳米包装膜在肉制品贮藏保鲜领域的研究进展

余娱乐<sup>1</sup>, 贺稚非<sup>1,2</sup>, 李洪军<sup>1,2\*</sup>

1(西南大学食品科学学院, 重庆, 400716)

2(重庆市特色食品工程技术研究中心, 重庆, 400716)

**摘 要** 纳米技术作为当今世界的研究热点,已在食品领域得到了应用和发展。文章主要介绍纳米技术及其在食品领域的运用,综述国内外各种肉制品纳米包装膜的特点、功能性质及其在肉制品贮藏保鲜领域的研究和应用进展,并探讨目前纳米包装的安全性问题,最后对纳米包装膜的发展进行展望,旨在为今后的研究提供参考。

**关键词** 纳米技术;纳米包装膜;肉制品贮藏保鲜

随着科技发展,纳米技术在食品领域得到广泛运用。如纳米胶囊技术在食品加工过程中可以起到防止脂质等食品成分氧化、保护挥发性成分、传递物质等作用;纳米乳质地的沙拉酱、奶油、植物油等制品中,营养物质能更好的分散和发挥功能活性;金属纳米粒、碳纳米管、纳米智能粉剂制备的纳米传感器,或由纳米黏土、金属纳米粒等复合物制备的纳米包装材料<sup>[1]</sup>,常被用于糖果<sup>[2]</sup>、果蔬制品<sup>[1,3]</sup>、软饮、啤酒<sup>[2]</sup>等食品包装中。

肉制品,因其成分复杂极易腐败变质而难以长时间贮藏。目前,肉制品贮藏保鲜常采用冷冻贮藏,也有将超高压<sup>[4]</sup>、气调方法与冷冻法联用,或加入抗氧化剂或化学物质来延长货架期<sup>[5]</sup>。一些经过杀菌可以常温保存的熟肉制品,则常使用具有阻隔或抑菌作用的活性包装<sup>[6]</sup>来达到延长保质期的目的。提高肉制品贮藏性能的包装材料,应具有特定的机械性能、热力学性能以及适应不同产品的特性;抗菌性能,空气阻隔性能、透过性也是重要的性质<sup>[7]</sup>。研究学者们发现,利用纳米技术可以有效提升包装的阻隔性、机械性能、耐热性,使用一些可降解材料还可以减少对环境的伤害<sup>[8]</sup>。此外,纳米技术可提高抗菌材料抗菌效果<sup>[9]</sup>,从而延长肉制品的货架期。本文将就目前国内外纳米包装膜在肉制品储藏保鲜领域的研究进展作以综述。

## 1 纳米与纳米材料

纳米是一种几何尺寸的度量单位,1 纳米等于百万分之一毫米,即  $10^{-9}$  m。纳米技术是指在科学和技术领域内,在纳米尺度(1~100 nm)中进行的可以理解和控制的操作,以实现独特的现象和新奇的应用<sup>[10]</sup>。纳米材料的特殊结构,决定了纳米材料具有与一般材料不同的特别性能,特别是物理化学性质、光学性质、机械性质以及催化性能方面,而在强度、吸收性、功能性以及重量和稳定性方面也不同于普通材料<sup>[11]</sup>。这些特性使得纳米技术在食品领域具备很好的发展前景,还可以促进食品行业创新发展<sup>[7]</sup>。

## 2 肉制品纳米包装膜的研究进展

### 2.1 纳米技术在食品领域的应用

纳米技术在食品科学领域的运用如图 1<sup>[12-13]</sup>所示,具体表现在:

(1)开发纳米级食品材料,如纳米粒、纳米管/线、纳米乳剂等。

(2)运用纳米技术加工食品,如制备纳米膜分离小分子物质,利用纳米材料传热传质等。

(3)开发新产品,包括研发新的纳米级食品包装、营养物质运送体系(载体),以及在食品配方中加入纳米食品材料等。

(4)设计用于食品安全监测的纳米示踪器、纳米传感器等“纳米机械”。

### 2.2 纳米包装膜在肉制品贮藏保鲜领域的运用

#### 2.2.1 纳米复合材料提高肉制品的贮藏性能

纳米复合材料一般由多聚物作为基体,通过包

第一作者:硕士研究生(李洪军教授为通讯作者,E-mail:983-362225@qq.com)。

基金项目:国家现代农业(兔)产业技术体系建设专项(CARS-44-D-1)

收稿日期:2016-02-24,改回日期:2016-03-28

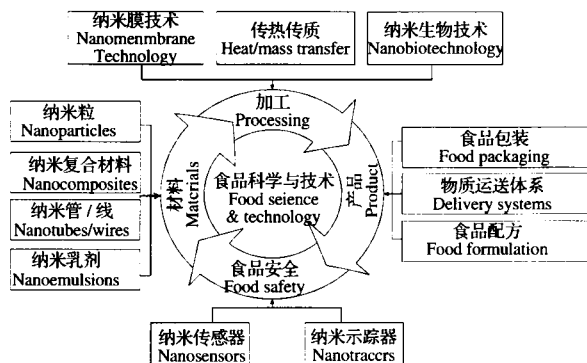
图1 纳米技术在食品科学和技术领域的运用<sup>[12-13]</sup>

Fig. 1 Applications of nanotechnology in food science and technology

埋另一种具有抑菌或其他特性的物质制得的纳米级复合物,或将基体和其他材料混合后用静电纺丝技术直接制备成纳米复合纤维膜。纳米复合材料能提高包装膜的功能性,延长肉制品货架期,提高肉品贮藏性能。纳米复合材料的制备常用的聚合物基体为壳聚糖、纤维素、卡拉胶等天然高聚物,以及聚乳酸,聚乙烯醇等<sup>[7]</sup>,而填充或混合物多为具有杀菌抑菌作用和抗氧化性的香精油<sup>[14]</sup>、酚类物质<sup>[15]</sup>等。

HU<sup>[16]</sup>将肉桂精油搭载在壳聚糖纳米粒制得肉桂精油壳聚糖纳米复合物,并涂布在新鲜猪肉表面形成抗菌保鲜膜,在冷藏期间,肉桂精油壳聚糖纳米复合物具有良好的抗菌性和抗氧化性。肉桂精油经壳聚糖包埋后具有缓释效果,用于冷鲜肉涂膜保鲜可将冷却猪肉在4℃下的贮藏期延长到7 d<sup>[17]</sup>。也有实验用聚乳酸为基材,将肉桂精油或肉桂醛的 $\beta$ -糊精包合物与聚乳酸混合后,采用静电纺丝技术制备纳米纤维抗菌膜,用该纳米纤维膜应用于冷却猪肉的保鲜,可有效延长保藏期<sup>[18-19]</sup>。RAV-ICHANDRAN<sup>[15]</sup>将酚类物质通过聚乳酸羟基乙酸纳米粒作为载体传递,制得的酚类纳米复合材料能有效抑制保藏过程中生/加工鸡肉中的沙门氏菌和单增李斯特菌。

### 2.2.2 直接添加纳米材料制备的活性包装

与分子抗菌剂相比,纳米级抗菌材料更容易加入包装材料中,抗菌效果更佳。一般加入金属或氧化物纳米粒子,或其他抑菌物质的纳米微粒。加入纳米材料后制备的活性包装,可以增加包装的抑菌能力,改变气体的透过性,以及热力学性质,从而提高肉品在贮藏过程中的品质,减少腐败变质,延长

货架期。

银纳米粒子,对一些革兰氏阳性菌如金黄色葡萄球菌和革兰氏阴性菌如大肠杆菌的生长有抑制作用,具有抗菌活性,而金、铂纳米粒子没有此功效<sup>[20]</sup>。所以将具有抗菌活性的银纳米粒子加入到食品包装中,可以达到更好的贮藏效果。有实验<sup>[21]</sup>将银纳米粒子加入到纤维素膜中制成抗菌混合薄膜包装用于牛肉的贮藏保鲜,这种活性包装可以降低贮藏期中的总需氧菌和假单胞菌水平,但对乳酸菌无影响。ZIMOCH-KORZYCKA<sup>[22]</sup>等把纳米银加入到壳聚糖、溶菌酶混合物中制备可食用的抗菌溶胶,用于肉品保藏的表面抗菌活性膜,可以避免肉品因氧化而发生变质以及抑制腐败菌的生长。除了纳米银,具有优良抗菌性能和兼有紫外吸收性能的纳米 ZnO,也常作为纳米材料添加到食品包装中<sup>[23]</sup>。负载纳米 ZnO 颗粒的海藻酸钙活性膜,作为禽肉食品包装,可以抑制速食禽肉制品中金黄色葡萄球菌和沙门氏菌的生长<sup>[24]</sup>。ZnO 纳米粒可以与银纳米粒子一起加入低密度聚乙烯包装中制备纳米活性包装,肉品中的致病菌如大肠杆菌、李斯特菌、铜绿假单胞菌能被抑制,具有抗菌作用,还能延缓脂质过氧化<sup>[25]</sup>。还有实验在羧甲基纤维素膜中加入芥子苷纳米微粒,制得的包装膜用于新鲜牛肉保鲜包装时,可以有效抑制大肠杆菌 O157:H7,而不含芥子苷纳米微粒的羧甲基纤维素膜则没有抑制大肠杆菌的作用<sup>[26]</sup>。碳纳米管由于具有很强的抗菌活性,也可以作为抗菌材料<sup>[27]</sup>,用加入了碳纳米管和异硫氰酸烯丙酯的抗菌纤维素膜包装熟鸡肉,能减少微生物污染、控制氧化、减少色泽变化<sup>[28]</sup>。纳米 TiO<sub>2</sub> 可以阻隔紫外线,抑制微生物如大肠杆菌在食品表面的生长<sup>[29]</sup>,在包装材料中加入 0.1% ~ 0.5% 纳米 TiO<sub>2</sub>,可保护肉类食品中的营养物质不受紫外线破坏,既保持营养价值又可以延长货架期<sup>[30]</sup>。在包装材料中加入粘土,可增强包装的机械强度,或形成对气体、挥发性成分、水分的阻碍屏障<sup>[31]</sup>。在尼龙 6 中加入纳米蒙脱土,加入的纳米粘土可以改善包装材料的阻隔氧气、紫外线的的能力,制备的纳米活性包装用于牛里脊保鲜时可以延长货架期<sup>[32]</sup>。

### 2.2.3 多层纳米保鲜包装膜

不同于一般的单层包装膜,多层纳米保鲜包装是将纳米材料在肉品表面经逐层固定(layer by layer, LBL)组装得到的包装膜,其中所用的材料属于纳米级别。LBL 技术将不同材料的纳米层组合到一起形

成多层结构,因为各层的材料不同所以各层的作用也不尽相同,不仅可以阻隔空气和水分,抗菌层还起到抗菌作用,还可以精确控制包装膜厚度<sup>[13]</sup>。HUANG<sup>[33]</sup>等人用醋酸纳米纤维膜( cellulose acetate, CA)为衬底,将溶菌酶( lysozyme, LY)、壳聚糖( chitosan, CS)、有机累托石( organic rectorite, OREC)混合物和海藻酸钠通过逐层固定组装成抗菌活性膜。多层结构的纳米纤维膜可以提高对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制作用。该膜用于猪肉保鲜可将猪肉的货架期延长 3d。此外,蛋白质、多糖、脂质等可通过纳米技术制成生物高分子纳米颗粒,用 LBL 技术制备出天然的可食型包装膜<sup>[13]</sup>。

#### 2.2.4 肉制品智能包装和纳米传感器

智能包装,由包装和纳米器件组成,其中纳米器件常作为纳米传感器,可用来监测食品在贮藏过程中的变化,微生物、有害物质的动态变化等,如检测食品在贮藏过程中的颜色变化、食源性病原菌如大肠杆菌,根据温度变化检测食品腐败,监测冷冻食品的温度变化等等。智能包装可以用来监测在贮藏过程中食物或贮藏环境的变化<sup>[1, 34-35]</sup>,从而使储藏过程中肉品的品质控制更智能化,有利于更好的贮藏保鲜。MILLS<sup>[36]</sup>用半导体纳米晶作为氧气传感器,在聚乙烯包装的生培根中对氧气进行监测,根据包装中氧气的变化确定包装的密封性,以确保肉品在贮藏过程中的安全性。

#### 2.3 纳米包装膜的安全性

通常纳米包装中的纳米成分并不会影响食品的安全性,但是由于包装材料中的纳米粒子存在向食品中迁移的现象,所以有可能会被人体摄入或直接通过皮肤进入人体<sup>[37]</sup>。纳米粒子对生物体的毒性表现为 2 种不同类型的效应,一种是通过在体内产生大量的活性氧物质( reactive oxygen species, ROS)表现出来,另一种为某些金属或金属氧化物纳米粒与蛋白质结合而导致蛋白质功能异常,不同纳米粒子如表 1 所示会造成不同的影响与危害<sup>[29, 38-39]</sup>。但也有研究报道,从包装中迁移到食品的纳米粒子,如纳米粘土中的氧化硅、包装中的纳米银和纳米 ZnO 的迁移量并不大,在安全允许范围内,所以不会对人体造成损害<sup>[25, 40]</sup>。目前,对于纳米材料的安全在国内外还尚无一个准确定论,所以,还需进行更深入的研究,但这也并不代表纳米材料不能在食品领域中使用。

表 1 不同纳米粒子对生物体的影响<sup>[29]</sup>

Table 1 Influences of different nanoparticles ( NPs)	
纳米粒子种类	对生物体的影响
Ag	损伤脑、肝脏、GIT 细胞,对线粒体有明显影响,诱导氧化应激
TiO <sub>2</sub>	导致小鼠 DNA 和染色体损伤,出现炎症,破坏消化腺管细胞膜
ZnO	导致小鼠肺、肝脏、肾脏损伤
SiO <sub>2</sub>	导致小鼠纳米丙氨酸氨基转移酶活性变高

### 3 展望

纳米技术的发展为肉制品贮藏保鲜提供了新思路,纳米包装膜的运用进一步提高了肉制品的保藏性能,但目前纳米包装膜的制备和研究仍然存在着一些问题:用于制备纳米包装膜的纳米材料或其他原料的安全性,例如具有抗菌活性的植物精油、金属纳米粒子等物质本身的安全性以及由于纳米粒子迁移而引发的安全问题;如何准确控制纳米活性物质的释放以及纳米包装膜的稳定性,保持包装活性;如何简化纳米包装膜的制备工艺和降低制作成本等。

因此,今后纳米包装膜的研究趋势将向着安全、高效、经济三个方向发展。首先,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包装膜的制备甚至是制备可食型包装膜;开发更多可用于食品包装的纳米材料,避免对肉制品及其他食品感官品质产生影响,同时提高包装稳定性并延长纳米活性物质的作用期;还应研究更加经济、简便的纳米包装膜制备方法,提高纳米包装膜的实用性,使其得以应用于更多领域。

### 4 结语

本文综述了近年来国内外纳米包装膜在肉制品贮藏保鲜领域的应用。可以看出,随着市场需求的不断扩大,肉类工业必须对肉制品的加工、贮藏、运输方式进行不断地改进,而纳米材料作为当今极具发展潜力的材料,近年来已在诸多领域引起关注,将纳米材料运用于肉制品乃至食品保鲜包装将成为食品贮藏领域的研究热点。

#### 参 考 文 献

[1] PRADHAN N, SINGH S, OJHA N, et al. Facets of nano-technology as seen in food processing, packaging, and preservation industry. [J]. Biomed Research International,

- 2015, 2015(3-4):1-17.
- [2] BUMBUDSANPHAROKE N, KO S. Nano-Food packaging: An overview of market, migration research, and safety regulations[J]. Journal of Food Science, 2015, 80(5): R910-R923.
  - [3] 黄志成,唐冰,钟杰平,等.壳聚糖食品保鲜膜抗菌性及其应用的研究进展[J].食品与发酵工业,2013,39(2):140-145.
  - [4] SU Guang-ming, YU Yong, RAMASWAMY H S, et al. Kinetics of *Escherichia coli* inactivation in frozen aqueous suspensions by high pressure and its application to frozen chicken meat[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 142(6):23-30.
  - [5] 张铎,王际辉,肖珊.新型肉类冷冻保藏技术的应用进展[J].食品与发酵工业,2014,40(5):188-192.
  - [6] LABUZA T P. An introduction to active packaging for foods[J]. Food Technology, 1996, 50(4):68-71.
  - [7] RHIM J W, PARK H M, HA C S. Bio-nanocomposites for food packaging applications[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(38):1 629-1 652.
  - [8] KEUN TAIK L. Quality and safety aspects of meat products as affected by various physical manipulations of packaging materials[J]. Meat Science, 2010, 86(1):138-150.
  - [9] 张春月,焦通,刘云,等.纳米氧化锌在抗菌食品包装中的应用研究进展[J].食品科学,2014,35(11):274-279.
  - [10] GRUÈRE G P. Implications of nanotechnology growth in food and agriculture in OECD countries[J]. Food Policy, 2012, 37(2):191-198.
  - [11] COCKBURN A, BRADFORD R, BUCK N, et al. Approaches to the safety assessment of engineered nanomaterials (ENM) in food[J]. Food & Chemical Toxicology, 2012, 50(6):2 224-2 242.
  - [12] MORARU C I, PANCHAPAKESAN C P. Nanotechnology: a new frontier in food science[J]. Food Technology, 2003, 57(12):24-29.
  - [13] WEISS J, TAKHISTOV P, MCCLEMENTS D J. Functional materials in food nanotechnology[J]. Journal of Food Science, 2006, 71(9):R107-R116.
  - [14] DINESH D. JAYASENA, CHEORUN Jo. Potential application of essential oils as natural antioxidants in meat and meat products: a review[J]. Food Reviews International, 2014, 30(1):71-90.
  - [15] RAVICHANDRAN M, HETTIARACHCHY N S, GANESH V, et al. Enhancement of antimicrobial activities of naturally occurring phenolic compounds by nanoscale delivery against *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella typhimurium* in broth and chicken meat system[J]. Journal of Food Safety, 2011, 31(4):462-471.
  - [16] HU Jing, WANG Xu-ge, XIAO Zuo-bing, et al. Effect of chitosan nanoparticles loaded with cinnamon essential oil on the quality of chilled pork[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 63(1):519-526.
  - [17] 全国芬.肉桂精油壳聚糖纳米粒的制备及在冷却肉保藏中的应用研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2014:24-32.
  - [18] 李林建.肉桂醛/聚乳酸纳米纤维抗菌膜的制备[D].长春:吉林农业大学,2014:43-50.
  - [19] 温棚.静电纺聚合物/肉桂精油纳米纤维膜的制备及性能研究[D].广州:华南理工大学,2014:62-67.
  - [20] CHO K H, PARK J E, OSAKA T, et al. The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(5):956-960.
  - [21] FERNÁNDEZ A, PICOUE T, LLORET E. Reduction of the spoilage-related microflora in absorbent pads by silver nanotechnology during modified atmosphere packaging of beef meat[J]. Journal of Food Protection, 2010, 73(12):2 263-2 269.
  - [22] ZIMOCH-KORZYCKA A, JARMOLUK A. The use of chitosan, lysozyme, and the nano-silver as antimicrobial ingredients of edible protective hydrosols applied into the surface of meat[J]. Journal of Food Science and Technology-Mysore-, 2015, 52(9):5 996-6 002.
  - [23] 匡衡峰,胡长鹰,刘芳,等.纳米 ZnO 复合食品抗菌包装膜研究进展[J].包装工程,2015,36(11):16-23.
  - [24] AKBAR A, ANAL A K. Zinc oxide nanoparticles loaded active packaging, a challenge study against *Salmonella typhimurium* and *Staphylococcus aureus* in ready-to-eat poultry meat[J]. Food Control, 2014, 38(4):88-95.
  - [25] PANE A B, RIPOLL G, GONZÁLEZ J, et al. Effect of nanocomposite packaging containing different proportions of ZnO and Ag on chicken breast meat quality[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 123(2):104-112.
  - [26] HERZALLAH S, HOLLEY R. Use of a nanoparticulate carboxymethyl cellulose film containing sinigrin as an antimicrobial precursor to kill *Escherichia coli* O157:H7 on fresh beef[J]. Letters in Applied Microbiology, 2015, 61(2):139-145.
  - [27] SEOKTAE K, MATHIEU P, PFEFFERLE L D, et al. Single-walled carbon nanotubes exhibit strong antimicrobial activity[J]. Langmuir, 2007, 23(17):8 670-8 673.

- [28] DIAS M V, SOARES N D F F, BORGES S V, et al. Use of allyl isothiocyanate and carbon nanotubes in an antimicrobial film to package shredded, cooked chicken meat [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3):3 160 – 3 166.
- [29] ALINA M, YVES-JACQUES S. Engineered nanomaterials in food: implications for food safety and consumer health. [J]. *International Journal of Environmental Research & Public Health*, 2014, 11(6):5 720 – 5 750.
- [30] 黄瑜. 纳米 TiO<sub>2</sub> 保鲜包装材料的研究进展[J]. *包装与食品机械*, 2012, 30(4):58 – 61.
- [31] BOUWMEESTER H, BRANDHOFF P, MARVIN H J P, et al. State of the safety assessment and current use of nanomaterials in food and food production[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2014, 40(2):200 – 210.
- [32] PICOUEP P A, FERNANDEZ A, REALINI C E, et al. Influence of PA6 nanocomposite films on the stability of vacuum-aged beef loins during storage in modified atmospheres[J]. *Meat Science*, 2013, 96(1):574 – 580.
- [33] HUANG Wei-juan, XU-HUI Jin-lan, XUE Yue, et al. Layer-by-layer immobilization of lysozyme-chitosan-organic rectorite composites on electrospun nanofibrous mats for pork preservation [J]. *Food Research International*, 2012, 48(2):784 – 791.
- [34] YAM K L, TAKHISTOV P T, MILTZ J. Intelligent packaging: concepts and applications [J]. *Journal of Food Science*, 2004, 70(1):R1 – R10.
- [35] SILVESTRE C, DURACCIO D, CIMMINO S. Food packaging based on polymer nanomaterials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(12):1 766 – 1 782.
- [36] MILLS A. Oxygen indicators and intelligent inks for packaging food [J]. *Chemical Society Reviews*, 2005, 34(12):1 003 – 1 011.
- [37] CARLSON C, HUSSAIN S M, SCHRAND A M, et al. Unique cellular interaction of silver nanoparticles: size-dependent generation of reactive oxygen species [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(43):13 608 – 13 619.
- [38] 杨龙平, 章建浩, 黄明明, 等. 纳米材料在食品包装中的应用及安全性评价[J]. *包装工程*, 2015, 36(1):19 – 23.
- [39] 韩伟, 于艳军, 李宁涛, 等. 纳米复合材料在食品包装中的应用及其安全评价[J]. *科学通报*, 2011, 56(3):198 – 209.
- [40] AVELLA M, VIEGER J J D, ERRICO M E, et al. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications[J]. *Food Chemistry*, 2006, 93(3):467 – 474.

## Research and applications of nano-packaging films in meat preservation

YU Yu-le<sup>1</sup>, HE Zhi-fei<sup>1,2</sup>, LI Hong-jun<sup>1,2\*</sup>

1 (College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400716, China)

2 (Chongqing Engineering Research Center of Regional Food, Chongqing 400716, China)

**ABSTRACT** As a research focus, nanotechnology has been applied in the field of food. In this article, nanotechnology and its application in the field of food were briefly introduced. The characteristics and functional properties of different kinds of nano-packaging film and its application in meat products for preservation were mainly reviewed. Besides, the safety problem was also discussed and the development of nano-packaging film for meat products was prospected to provide a reference for future research.

**Key words** nanotechnology; nano-packaging film; meat preservation