

食品纳米材料的研究进展

张 辉¹, 翁佩芳², 单丽君³, 徐瑶琦¹, 冯凤琴^{1,*}, 郑晓冬^{1,*}

(1. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江杭州 310029;

2. 宁波大学生命科学与生物工程学院, 浙江宁波 315211;

3. 北京德兰和创科技有限公司, 北京 100039)

摘 要:近年来,食品纳米材料的研究已成为食品研究领域的一个热点,主要集中在纳米分散体、纳米薄膜、纳米纤维等材料的研究,具有很好的工业应用前景。但鉴于其安全性,世界各国对食品纳米技术应用也做出了相应的规定。

关键词:纳米技术,食品纳米材料,法规

Research advance of food nano-materials

ZHANG Hui¹, WENG Pei-fang², SHAN Li-jun³, XU Yao-qi¹, FENG Feng-qin^{1,*}, ZHENG Xiao-dong^{1,*}

(1. College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 301129, China;

2. College of Life Science and Biotechnology, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

3. Beijing Deland Corporation, Beijing 100039, China)

Abstract: Recent years, the research on food nano-materials focusing on nanodispersions, nanolaminates, nanofibers had become a hotspot in food science field, these materials had shown great potential application in food industry. However, due to the safety issues, different countries made corresponding regulations on utilization of nanotechnology in foods.

Key words: nanotechnology; food nano-material; regulations

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2010)07-0418-04

纳米技术是指在纳米尺度(1~100nm)上研究利用原子、分子结构的特性及其相互作用原理,并按人类的需要,在纳米尺度上直接操纵物质表面的分子、原子乃至电子来制造特定产品或创造纳米级加工工艺的一门新兴学科技术。美国国家纳米技术计划将纳米技术定义为“在约为1~100nm的尺寸中进行的可理解可控制的操作,以实现独特的现象和新奇的应用”^[1]。纳米技术加深了人们对于物质构成和性能的认识,使人们在物质的微观空间内研究电子、原子和分子运动的规律和特性,运用纳米技术我们可以在原子、分子的水平上设计并制造出具有全新性质和各种功能的材料^[2]。由于纳米材料表现出的新特性和新功效,纳米技术的迅速发展引发了一场新的工业革命。因此,微电子学、航空宇宙和医药品等某些工业领域早已开始纳米级产品的制造。相比而言,纳米技术在食品工业的应用非常有限。然而,纳米技术的发展正开始影响食品及相关产业,这包括了从食品安全到新型食品成分的分子合成等重要方面^[3]。纳米范围内的结构体系有着与其宏观结构体系完全不同的物理、化学和生物特性,这一事实正在

改变着人们对食品体系的生物、物理现象的理解。因为食品是由许多生物学和生物化学的相同机制和原理控制的复杂生物学体系,所以纳米技术方面的研究发现势必会影响整个食品工业。

1 纳米技术在食品科学中的应用

很多有关纳米技术的研究都是集中于生物科学与工程领域,而纳米技术在食品工业的应用则有别于这些传统的应用研究。纳米技术在食品科学主要应用于以下四个主要领域:新型功能原料的开发、微米加工及纳米加工工艺、产品开发、用于食品安全和生物安全的方法和仪器。图1总结了纳米技术在食品工业中的几个应用方向。

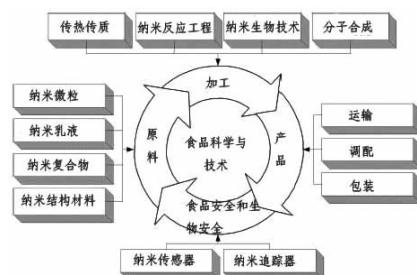


图1 纳米技术在食品科学中的应用

近几年,在纳米水平上研究食品材料的性质对其生物利用度和营养价值的影响已经受到研究人员的关注^[4-5]。除此之外,有关食品原料的形态学与物

收稿日期:2009-04-22 * 通讯联系人

作者简介:张辉(1981-),男,博士,研究方向:食品纳米材料。

基金项目:宁波市自然科学基金项目(2009A610171)。

理化学性质的关系也逐渐增多^[6],例如溶液中的生物多聚物、凝胶体、薄膜等^[7-8]。功能性纳米结构可以装载单个生物分子,这一点对以天然的糖或蛋白质作为目标-识别组分的生物传感器的开发很有用处^[9]。

总的来说,食品工业中纳米技术有很多潜在的应用;然而,有些可能很难应用到工业上,因为他们要么花费太大、要么在生产规模实施起来不切实际。当然,很有可能,食品工业中有限的纳米技术应用也会随着纳米制造技术的发展而改变。

通过纳米技术的应用,农业生产者和食品加工者都会处于更有竞争力的地位,从长远来看,消费者也将从纳米技术的发展中获利。这些提供了提高食品安全性和营养价值的新途径,将会提高国际农业和食品体系的创新和竞争力。最近的一项研究报告预计,纳米食品市场将会从2004年的2.6亿美元激增到2010年的20.4亿美元^[10]。目前,有200多家公司从事食品纳米技术领域的研究,探索着180多种潜在应用^[11]。

2 食品纳米材料

2.1 纳米分散体系与纳米胶囊

功能成分(如药物、维生素、抗菌剂、抗氧化剂、增味剂、着色剂和防腐剂)是很多工业产品(包括医药品、保健产品、化妆品、农用化学品和食品)的必要成分。这些功能成分以各种不同的分子和物理形式存在,如极性(极性、非极性、两性)、分子量(低、高)和物理状态(固态、液态、气态)。功能成分很少以纯物质形式被直接利用,但它们经常被装载到一些运载体系中。

一个运载体系必须具有以下几种特性。首先,它是将功能成分带到所需作用位置的重要工具;第二,它必须在加工、储藏、利用过程中保护功能成分并不使其发生化学或生物降解(比如氧化),这样可以保持功能成分的活化状态;第三,它必须能够控制功能成分的释放,受释放率或者环境因素(如pH、离子强度或温度)等影响;第四,运载体系必须与体系中的其他成分相互兼容,与最终产品的物理化学和品质属性(即外观、质地、口感和货架期)也相互兼容。

运载体系的这些特性是影响很多工业产品中功能成分功效的重要因素之一。很多运载体系被开发用于功能成分的胶囊化产品,包括简单的溶液、交联胶体、乳状液、生物高聚物等。每种运载体系有其特殊的包埋、保护、运载功能,以及成本高低、使用难易、生物降解力和生物适应性等优缺点。

2.1.1 交联胶体 很多年来,交联胶体(如表面活性剂胶团、囊泡、双分子层、反相胶团和液晶)被用于包埋、运载极性、非极性和两性的功能成分^[12-15]。例如,非极性功能成分可以增溶进表面活性剂胶团的疏水中心或者作为胶束膜结构的部分成分,因此,它可以根据特定应用要求在水溶液中进行运载。交联胶体是热力学稳定的体系,它通常通过疏水效应形成,即包含交联胶团和水的表面活性剂的非极性基团之间

的接触面减小。形成的交联胶体类型及其结构本质是取决于所用表面活性剂和助表面活性剂的浓度及分子特性,以及周围环境条件(如温度、离子强度和pH)。值得注意的是,交联胶体中包埋的功能成分的位置(如在疏水中心或作为交联胶体膜的一部分)对于自聚合体系的功能特别重要。很多交联胶体的尺寸都是在5~100nm的范围内,因此这些都被认为是纳米粒子。

交联胶体的主要优点是它们能自发形成,是热力学稳定的透明溶液。另一方面,它主要的缺点是需要大量表面活性剂(很多情况下是助表面活性剂),这就可能会导致口味、成本和法律上的问题。而且,交联胶体的形成是由浓度诱导的,这样的话,稀释交联胶体溶液可能导致它们的自发分离。因此,要在大范围的环境条件下保证其功能性,选择合适的表面活性剂和助表面活性剂是很关键的。

2.1.2 纳米乳液 使用高压均质器或者微流化器可以形成液滴直径小于500nm的乳状液,这种乳状液被称为“纳米乳液”。有关纳米乳液的研究已经有很多年了,所以可以查到很多关于纳米乳液的制备、特性和利用的文献^[16]。功能食品成分可以被装载入液滴、界面区域或者连续相中。将功能成分包埋入液滴后,通常可以通过改变界面性质从而减缓化学降解过程^[17]。实际上,有着复杂特性的各种纳米乳液,如纳米结构多重乳液和纳米结构多层乳液(图2),都能实现单一运载体系运载多种功能成分的目标。在这种结构的体系中,特定的环境因素都会引起其中功能成分的释放。

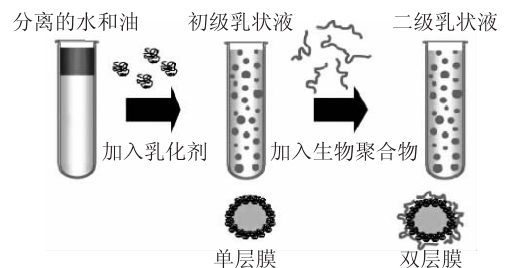


图2 微粒周围纳米层形成的示意图

2.1.3 生物高聚物纳米粒子 食品级生物高聚物,如蛋白质、多糖,都可用于产生纳米级的粒子^[18-20]。利用聚集(净吸引)或分离(净排斥)的交互作用,一个单一的生物高聚物可以分散成更小的纳米粒子,这些纳米粒子可以装载功能成分,并在特定的环境响应下将其释放。

最常见的可降解生物高聚物纳米粒子之一是聚乳酸(PLA)。聚乳酸可大量工业生产,经常用于包埋和运载药物、疫苗和蛋白质,但它也有局限性:它会快速地在血液中消失,并聚集在肝脏和肾脏里。由于其作为纳米粒子的目的是将活性成分传递给体内其他地方,因此聚乳酸需要一种交联物质,如聚乙二醇、聚氧乙烯,才能实现该目的^[21]。

2.2 纳米薄膜

除了纳米分散体和纳米胶囊,另一种纳米技术在食品工业中也已经得以应用,那就是纳米薄膜。纳米薄膜是由两层或多层纳米尺寸的材料通过物理

或化学方法结合而成的非常薄的食用级薄膜(图3)。

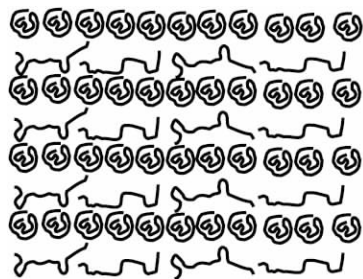


图3 球蛋白与多糖形成的纳米薄膜^[26]

由于纳米薄膜的优势在于可以制备食用级的薄膜,所以它是可以应用于食品工业生产的。可食用薄膜已广泛用于各种食物如水果、蔬菜、肉类、巧克力、糖果、烘烤食品和炸薯条中^[22-25]。这些薄膜保护食品免受水分、脂肪和气体的破坏,或者改善食品质地特征以及用作色素、风味、抗氧化剂和抗菌剂的载体。

当前,可食用纳米薄膜是由多糖、蛋白质和脂肪合成的。虽然以多糖和蛋白质为主要成分的薄膜是隔绝氧气和二氧化碳的良好屏障,但在隔绝水分方面还略显不足。另一方面,以脂肪为主要成分的薄膜虽然能隔绝水分,但在隔绝气体和抗机械力方面却效果不好^[27]。由于多糖、蛋白质和脂肪制成的薄膜都无法满足需求,研究人员尝试通过加入多羟基化合物等添加剂进行改善。目前,在食品表面粘附纳米薄膜的方法包括将食品浸入一系列溶液中、将溶质吸附到食品表面或者直接向食品表面喷洒^[28]。

虽然有很多种粘附方法,但纳米薄膜一般是根据含有相反电荷的物质静电吸引的原理来粘附的。粘附的程度取决于食品和粘附物质表面的性质。粘附物质不同,如聚合电解质(蛋白质和多糖)、带电脂质和胶体颗粒等,纳米薄膜的层数就不同。因此,不同的纳米薄膜可以包括各种功能物质,如抗菌剂、防褐变剂、抗氧化剂、酶、风味和色素。

2.3 纳米纤维和纳米管

在纳米技术影响食品工业的初级阶段时有两种重要的应用:纳米纤维和纳米管。

利用静电力的制造技术生产的纳米纤维直径很小,大概在10~1000nm之间,为细菌培养提供了一个理想的平台。另外,纳米纤维也可用作食品加工和温和环境下食品包装原料的结构基质。随着食品级原料生产纳米纤维的研究不断深入,它们的作用将日渐显著。

和纳米纤维一样,纳米管的作用已在非食品领域有卓越表现。碳纳米管广泛应用于低阻导体和催化反应容器。但是,在适当环境条件下,牛乳球蛋白会自聚合形成类似结构的纳米管^[29-30]。

3 相关法规

美国目前还没有专门的有关食品纳米技术应用的法规,而欧盟(EU)虽然有针对专门法规的建议,但法律法规上却未做改动。美国食品药品监督管理局(FDA)称他们监管的是“产品,而非技术”,并预计很多纳米技术的产品都将进入FDA监管范围内,并

最终受到复合产品办公室(OCP)的监管。FDA强调,他们的监管是以产品(product-by-product)为基础的,而现在监管的很多产品都会产生纳米级的粒子。因此,FDA认为“粒径大小并不是关键问题”,并强调,无论用何种技术创造的新材料都要经受标准的安全测试。2008年9月,FDA在马里兰州立大学召开的“全美纳米技术研讨会”上提出,将新增设一个“纳米技术管理办公室”,专门负责监督和管理所有的纳米医药产品、纳米化妆品和纳米膳食添加剂上市与报批等相关工作。

与FDA的观点不同的是,英国食品科学与技术研究所(IFST),一家独立的专业食品科学与技术机构,在最近的一份报告中声称粒径大小是有关系的,并建议将纳米粒子作为新的、具有潜在危害的材料处理,除非测试证明它们是安全的。尽管如此,欧盟委员会(EC)仍打算用现有的法律来监管纳米技术产品,但是他们承认,针对这种技术可能需要修改法律。因此,欧盟委员会计划采用逐案审查法(case-by-case)进行风险评估。受英国政府委托,英国皇家协会(RS)和皇家工程院(RAE)在对纳米技术的潜在影响进行评估后建议,食品成分列表中必须说明其中的纳米粒子的用途。英国政府也认为应该让消费者在知情的情况下做出消费决定,而且也应当修改现用的商标规定。IFST也建议,当纳米粒子作为食品添加剂使用时,标签可采用传统的E-编码体系并在下方标注“n”(IFST,2006)。2008年12月,欧盟食品安全局(EFSA)公布《纳米技术FAQ》,对纳米级化学物在食物链中存在的潜在风险表示关注,并认为已制定的、当前应用的非纳米化学物质国际风险评估方法同样适用于工程纳米材料。

参考文献

- [1] National Nanotechnology Initiative [EB/OL]. [2009-04-21]. <http://www.nano.gov/html/facts/whatIsNano.html>.
- [2] 李华佳,辛志宏,胡秋辉.食品纳米技术与纳米食品研究进展[J].食品科学,2006,27(9):271-274.
- [3] Chen H, Weiss J, Shahidi F. Nanotechnology in nutraceuticals and functional foods [J]. Food Technology, 2006, 60: 30-36.
- [4] Aguilera JM. Why food microstructure? [J]. Journal of Food Engineering, 2005, 67: 3-11.
- [5] Blundell JE, Thurlby PL. Experimental manipulations of eating: advances in animal models for studying anorectic agents [J]. Pharmacology & Therapeutics, 1987, 34: 349-401.
- [6] Losche M. Protein monolayers at interfaces [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1997, 2: 546-556.
- [7] Chinnan MS, Park HJ. Effect of plasticizer level and temperature on water vapor transmission of cellulose-based edible films [J]. Journal of Food Process Engineering 1995, 18: 417-429.
- [8] Janaswamy S, Chandrasekaran R. Cation-induced polymorphism in iota-carrageenan [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60: 499-505.
- [9] Charych D, Cheng Q, Reichert A, et al. A 'litmus test' for

- molecular recognition using artificial membranes[J]. *Chemistry & Biology*, 1996, 3: 113-120.
- [10] Helmut Kaiser Consultancy. Study: nanotechnology in food and food processing industry worldwide 2003-2006-2010-2015 [R]. Tuebingen, Germany: Helmut Kaiser Consultancy, 2004: 80.
- [11] Institute of Food Science and Technology (IFST) Trust Fund. Nanotechnology information statement [EB/OL]. [2006-10-10]. <http://www.ifst.org/uploadedfiles/cms/store/attachments/nanotechnology.pdf>.
- [12] Friberg S, Larsson K, Sjoblom J. Food emulsions [M]. New York: Marcel Dekker, 2004: 353-412.
- [13] Garti N, Spernath A, Aserin A, et al. Nano-sized self-assemblies of nonionic surfactants as solubilization reservoirs and microreactors for food systems [J]. *Soft Matter*, 2005, 1: 206-218.
- [14] Golding M, Sein A. Surface rheology of aqueous casein-mono-glyceride dispersions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2004, 18: 451-461.
- [15] Flanagan J, Singh H. Microemulsions: a potential delivery system for bioactives in food [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2006, 46: 221-237.
- [16] McClements DJ. Food emulsions: principles, practice and techniques [M]. Boca Raton, Fla: CRC Press, 2004.
- [17] McClements DJ, Decker EA. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions; impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems [J]. *Journal of Food Science*, 2000, 65: 1270-1282.
- [18] Chang YC, Chen DGH. Adsorption kinetics and thermodynamics of acid dyes on a carboxymethylated chitosan-conjugated magnetic nano-adsorbent [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2005, 5: 254-261.
- [19] Gupta AK, Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications [J]. *Biomaterials*, 2005, 26: 3995-4021.
- [20] Ritzoulis C, Scoutaris N, Papademetriou K, et al. Milk protein-based emulsion gels for bone tissue engineering [J]. *Food Hydrocolloids*, 2005, 19: 575-581.
- [21] Riley T, Govender T, Stolnik S, et al. Colloidal stability and drug incorporation aspects of micellar-like PLA-PEG nanoparticles [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1999, 16: 147-159.
- [22] Morillon V, Debeaufort F, Blond G, et al. Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: a review [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2002, 42: 67-89.
- [23] Cagri A, Ustunol Z, Ryser ET. Antimicrobial edible films and coatings [J]. *Journal of Food Protection*, 2004, 67: 833-848.
- [24] Cha DS, Chinnan MS. Biopolymer-based antimicrobial packaging: review [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2004, 44: 223-237.
- [25] Rhim JW. Increase in water vapor barrier property of biopolymer-based edible films and coatings by compositing with lipid materials [J]. *Food Science and Biotechnology*, 2004, 13: 528-535.
- [26] Weiss J, Takhistov P, McClements DJ. Functional Materials in Food Nanotechnology [J]. *Journal of Food Science*, 2006, 71: R107-R116.
- [27] Park HJ. Development of advanced edible coatings for fruits [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 1999, 10: 254-260.
- [28] McClements DJ, Decker EA, Weiss J. Novel procedure for creating nano-laminated edible films and coatings [P]. US Patent: UMA 05-27, 2005.
- [29] Graveland-Bikker JF, de Kruif C. Self-assembly of hydrolysed alpha-lactalbumin into nanotubes [J]. *FEBS Journal*, 2005, 272(Suppl 1): 550.
- [30] Graveland-Bikker JF, de Kruif CG. Unique milk protein-based nanotubes: food and nanotechnology meet [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2006, 17: 196-203.
- [22] 梁瑞云, 陈秀妍. 甘草有效成分分离及抗氧化研究 [J]. *广州食品工业科技*, 1999, 15(1): 27-31.
- [23] 孟洁, 杭瑚. 黄芩提取物对猪油抗氧化作用研究 [J]. *粮食与油脂*, 2001(7): 39-40.
- [24] 汪凤仪, 吴慧平. 当归不同炮制品与抗坏血酸及甘露醇合用清除氧自由基作用 [J]. *南京中医药大学学报: 自然科学版*, 2000(6): 353-354.
- [25] 胡迎芬, 杭瑚. 秦皮抗氧化物的提取及对食用油抗氧化作用的研究 [J]. *中国食品添加剂*, 2002, 90(1): 22-25.
- [26] 曹艳萍. 苦荞叶提取物抗氧化性及其协同效应的研究 [J]. *西北农林科技大学学报*, 2005, 33(8): 144-149.
- [27] 韩志萍, 曹艳萍. 桑椹提取物抗氧化性及其协同效应的研究 [J]. *中国油脂*, 2005, 30(8): 46-49.
- [28] Catalina S, Romano, Karina A, et al. Synergistic antioxidant and antibacterial activity of rosemary plus butylated derivatives [J]. *Food Chem*, 2009, 115: 456-461.
- [29] Wei Q Y, Zhou B, Cai Y J, et al. Synergistic effect of green tea polyphenols with trolox on free radical-induced oxidative DNA damage [J]. *Food Chem*, 2006, 96: 90-95.
- [30] Sonia T, Simona S, Fiorella D N, et al. Antioxidant effect of ferulic acid in isolated membranes and intact cells: synergistic interactions with α -Tocopherol, β -Carotene and Ascorbic Acid [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52: 2411-2420.
- [31] Medina I, Tombo I, Satue'-Gracia M T, et al. Effects of natural phenolic compounds on the antioxidant activity of lactoferrin in liposomes and oil-in-water emulsions [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50: 2392-2399.
- [32] 白宁宁, 徐彩菊, 丁钢强, 等. 水溶性辅酶 Q10 与维生素 E 协同抗氧化作用研究 [J]. *现代预防医学*, 2007, 34(20): 3840-3841.

(上接第 417 页)