

PET 包装材料中紫外吸收剂迁移研究进展

Progress on migration of UV absorbers in PET packaging materials

邹平 李娟 李忠海

ZOU Ping LI Juan LI Zhong-hai

(中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南 长沙 410004)

(College of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and
Technology, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要: PET 包装材料广泛应用于食品包装中, 为了提高对应的抗光氧化能力, 会添加一定量的紫外吸收剂于其中, 而紫外吸收剂在长期贮存过程中存在迁移溶出隐患。对 PET 包装材料中紫外吸收剂的种类、迁移机制及国内外迁移研究进展进行综述, 并进行展望。

关键词: 塑料包装材料; 紫外吸收剂; 迁移

Abstract: PET packaging materials was widely used in food packaging, a certain amount of the UV absorber were added in it for improving its Anti-light oxidation. As the same time, the long-term storage may lead to the migration of UV absorber. Therefore, the types and the migration principle of UV absorbers in PET packaging materials, the domestic and foreign related transfer were summarized.

Keywords: plastic packing material; UV absorber; migration

食品包装能够保护食品免受微生物、化学和物理等因素的破坏, 保持食品品质稳定, 是食品的重要组成部分。而塑料包装由于其本身所具有良好的耐水性、耐油脂、阻气性和化学性质稳定等优点, 在食品包装领域占有重要地位^[1]。同时, 塑料由于它的可利用性和种类繁多的特点, 近些年在食品包装领域里一直被广泛使用^[2]。

PET 作为塑料中的优良材料, 以其优良的使用性能, 快速地成为最具潜力的包装材料^[3]。PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)是对苯二酸或二甲基对苯二酸与乙二醇相互作用的共聚物^[4], 与其他食品塑料材料包装如聚乙烯或聚丙烯相比, 具有较高的稳定性, 不易与芳香类物质发生反应, 是一种非常适合于食品的包装材料^[5], 因此经常被制成 PET 托盘, 用于烹饪或者加热食品。此外, PET 还可以制成 PET 瓶或

PET 桶, 用于各种食品, 如碳酸饮料、水、果汁和食用油等的包装^[6]。PET 包装具有高强度、透明的特点, 同时对氧气和水分具有高阻隔性, 且消费后的 PET 包装材料可以进行再生产, 因而是时下矿泉水和软饮料的首选包装材料, 同时它较高的惰性会减少 PET 与其中的内容物如食品相互作用^[7]。但随着 PET 材料的发展, 一些添加剂如紫外吸收剂会被添加到 PET 中, 以提高其各方面性能。PET 包装材料中添加的苯并三唑类紫外线稳定剂, 可以保护 PET 包装内的食物不受光影响。尤其是作为易受光照影响的油脂包装材料, 常添加光稳定剂来提高其本身的长期抗风化能力^[4]。Bacha 等^[8]的研究通过向 PET 瓶中添加 Tinuvin 326, 来保护食用油不被光氧化分解。但随着添加剂的加入, 该类物质在 PET 中的浓度也会升高, 会增加对应的迁移量, 增大其在食品中的扩散率^[9], 从而在一定程度上对人类身体产生危害。

1 紫外吸收剂

PET 包装材料在使用过程中, 会受到热、水分、氧、光、微生物等作用, 丧失对应的物理机械性能, 失去使用价值, 而光的损害尤为严重。因此紫外吸收剂被添加到其中, 它通过吸收紫外辐射, 起到一个过滤器的作用, 来防止或减缓 PET 包装材料的光氧化分解作用^[10]。

1.1 紫外吸收剂简介

紫外线吸收剂是一类可以吸收 290~400 nm 波长内的紫外线能量, 然后转变为激发态, 以光或热的形式把额外能量释放出来的物质。作为商品紫外线吸收剂, 则需要具备一定的条件: ① 化合物要在 290~400 nm 的范围内有强吸收。② 化合物不被紫外线或可见光分解; ③ 对各化学药品及水分稳定, 挥发性小, 热稳定性好, 且与高分子材料相容性好, 不易被提取。紫外线吸收剂吸收紫外光能量主要是由它的共轭 P 电子子结构和控制氢移动结构两部分决定的, 也有只由前一部分决定的现象, 这些可以通过化合物紫外光谱的测定来进行判断^[11]。

基金项目: 国家科技支撑计划课题(编号: 2012BAD29B05)

作者简介: 邹平, 女, 中南林业科技大学在读硕士研究生。

通讯作者: 李娟(1982—), 女, 中南林业科技大学讲师, 硕士研究生。

E-mail: 49350586@qq.com

收稿日期: 2016-03-07

1.2 紫外吸收剂种类

紫外吸收剂依照化学结构可以分为五类：水杨酸酯类、二苯甲酮类、苯并三唑类、三嗪类、氰代丙烯酸类^[12]。氰代丙烯酸类紫外吸收剂主要用于材料涂料，吸收强度不高；三嗪类紫外吸收剂紫外线吸收率高、用量少、色泽浅，是一种新型的紫外吸收剂，在 280～380 nm 波长范围内有强吸收；水杨酸酯类紫外吸收剂品种不多，熔点低，易升华，在强光照射下，容易使材料制品发生变黄现象，因而应用不广泛^[13]；苯并三唑类紫外线吸收剂是产量最大，种类最多的一类紫外吸收剂，它们在 300～385 nm 有较强吸收，在中国研究应用很活跃，它们的缺点是活性不高^[14]；二苯甲酮类紫外吸收剂不溶于水，易溶于有机试剂，与油溶性材料及高分子材料物理兼容性较好，同时具有耐紫外光性，是在工业领域应用非常广泛的一类紫外吸收剂。它们的缺点是分子量少，在相容性不好的材料中容易挥发，达不到材料性能预期效果^[15]。

1.3 紫外吸收剂的危害

紫外吸收剂属于光稳定剂的一种，是一类能够干扰光引发反应物理与化学过程的化合物，通常使用时浓度范围在 0.05%～2.00%，该范围内树脂的光稳定性功能保持稳定^[16]，超过最高上限就会产生异常。紫外吸收剂主要是用来提高塑料，尤其是烯烃的抗风化能力^[17]。聚合受阻胺（HALS）常用于聚烯烃作为光稳定剂^[18]。Sotonyi 等^[19]的研究认为，光吸收剂 Tinuvin 770 能使老鼠产生心脏中毒。Kawamura 等^[20]则通过研究，发现紫外线吸收剂如（2-羟基-4-甲氧基苯基）苯基甲酮、苯甲酮和 15 种含羟基衍生物，都具有强于双酚 A 的雌激素活性。

2 迁移

迁移主要是指食品包装材料和食品接触时，材料中的化学物质通过扩散或其他方式进入到食品中，化身为食品内部的“特殊食品添加剂”。虽然迁移物质的量很少，但如果长期食用，还是会对人体健康产生严重的伤害，而在常用食品包装材料中，塑料是潜在迁移倾向非常明显的材料^[21]。

2.1 迁移原理

（1）食品包装中的物质迁移到食品中具有高度复杂性。扩散现象是引起迁移现象发生的主要原因，即宏观运动的结构分子从高浓度运动到低浓度。同时，吸附能力也可能是引起这种类型迁移的另一种途径^[22]。

扩散是指分子从高浓度运动至低浓度，使浓度达到平衡的传质过程。扩散率一般用数学方程表示为（菲克第二定理）：

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D\partial^2 C_p}{\partial x^2},$$

(1)

式中：

- C_p ——聚合物材料中迁移物浓度，mg/g；
- D ——扩散系数，cm²/s；
- t ——扩散时间，s；
- x ——与包装材料横截面垂直的坐标^[23]，cm。

（2）吸附主要是指由于食品和材料接触，食品表面或者

材料表面最初的分子浓度会升高的过程。

在特定温度下，吸附在物质表面的分子数量主要由 Freundlich 方程计算：

$$\frac{x}{m} = \frac{K_p}{n},$$

(2)

式中：

- x ——吸附气体物质的量，g；
- m ——指定压力条件下吸附剂质量，g；
- K_p, n ——经验常数^[24]。

2.2 迁移类型

（1）根据迁移物迁移量分类：主要包括总迁移和特定迁移，总迁移主要是指在特定条件下，每单位面积包装材料中迁移出的物质总量；而特定迁移主要是针对于具体的，已知的物质的迁移^[25]。

（2）根据食品性质分类：迁移可以分为 3 种不同类型：非迁移系统、挥发式迁移系统和浸出式迁移系统。在非迁移式系统里，迁移的量非常少，比如说高分子量聚合物材料，只有少量的无机物发生迁移；在挥发式迁移系统中，食品包装和食品不需进行接触，也可以发生迁移，但物质的迁移还是会受两者接触程度影响。这种类型的迁移主要针对与包装材料直接接触可能性较低的干燥固体食品。在一定条件下，挥发性物质的迁移主要通过以下 3 个阶段：扩散、迁移物的蒸发和产品表面的吸附和解吸^[26]；浸出式迁移系统主要是指食品与包装材料相互接触过程产生的迁移。这种迁移现象主要包括以下 3 个阶段：迁移物的扩散、溶解和分配、扩散到食品中。这种迁移系统主要适用于与塑料包装材料有直接接触的液态食品或一定含水量的固态食品^[27]。

（3）根据扩散系数分类：扩散是控制迁移速度的主要因素，如果食品原料可以透过包装，会增强包装材料的扩散速率，从而影响到对迁移的评估。据此，可以将迁移分为三大类：第一类，扩散系数接近于零，因此迁移量非常少；第二类，扩散系数是一个恒定的数值，迁移与时间以及包装中食品的组成没有关系；第三类，食品接触可以直接影响迁移，即没有接触，就不存在明显迁移^[28]。

2.3 迁移影响因素

不同的因素对迁移量以及速率有着不同的影响：

（1）食品性质。食品与包装材料的相互作用，食品溶解迁移物质的能力会影响迁移速率与迁移量，食物中脂肪含量高会提高迁移水平^[29]。

（2）接触类型。迁移程度与食品和包装材料特定接触（间接或直接）类型相关，同时，当食品与包装材料直接接触时，迁移程度明显提高^[30]。

（3）接触时间。Arvanitoyannis 等^[24]的研究表明，迁移物质浓度与时间是呈正比的；同时 Poças 等^[31]的研究发现，平衡时间与温度的倒数呈线性相关。

（4）接触温度。温度对迁移的速率和程度有直接影响。随着温度的升高，迁移速率更快，同时达到平衡所需时间越短^[32]。

（5）包装材料性质。包装材料性质能很大程度决定迁

移水平。研究^[33]表明,材料厚度能够显著影响迁移速率,薄的包装对应着较高的迁移速率。

(6) 迁移物特性。迁移物特性主要是对迁移途径有着重要影响。Jickells 等^[34]研究表明不稳定挥发性物质有着较高的迁移量和迁移速率。高分子迁移物与低分子物质相比,有着较低的迁移水平。Triantafyllou 等^[29]研究证明物质的微观结构也会影响迁移水平。因此,复杂的分子构型迁移对应较低的迁移水平。

(7) 包装材料中迁移物含量。包装材料中迁移物初始浓度越高,一定时间后,迁移到食品中的量越多^[35]。

3 PET 包装材料中紫外吸收剂迁移研究进展

3.1 国外迁移试验研究进展

欧美各国很早就开始关注 PET 食品包装材料的迁移问题,随着分析技术的不断提高以及高新科技设备的发展,PET 包装材料迁移研究范围不断拓宽,研究结果的准确性和精密度也不断得到提高。最初,Quinto-Fernandez 等^[36]研究了紫外吸收剂 Chimmasorb 81 在橄榄油中 100 ℃条件下 2 h 内的迁移情况,发现基本保持稳定,没有发生明显迁移。随着研究方法的进步,Begley 等^[37]利用 HPLC 方法来对 PET 中紫外吸收剂进行分析,研究了紫外吸收剂——Tinuvin 234 向 95%乙醇、异辛烷和 Migyol 3 种不同模拟物中的迁移情况,发现在 60 ℃和 70 ℃条件下,迁移到异辛烷和 Migyol 中的量相当,表明异辛烷与脂肪类食品性质相近,故适用于作为脂肪食品模拟物。关于脂肪类模拟物的探究,Monteiro 等^[38]选取了橄榄油、正庚烷、大豆油和异辛烷作为 4 种脂肪类食品模拟物,于 40 ℃下迁移 10 d,考察 PET 瓶中紫外吸收剂——Tinuvin P 向 4 种不同脂肪食品模拟物中的迁移情况,得到对应迁移量分别为 2.6,1.7,3.1,0.23 μg/dm²,说明异辛烷与实际脂肪类食物还存在一定差距,不能进行完全替代。随着不断研究,许多学者开始考虑将累积得到的迁移数据进行统计分析,并建立对应的数据模型,对迁移试验提供预测监控作用。Chung 等^[39]在有限包装有限食品和有限包装无限食品的两种模型假设基础上,对 Fick 第二定律分别作出了相应的解析。并进一步简化条件,得到了适用于食品包装材料的简化模型。同时,在迁移数学模型的研究应用上。Han 等^[40]在多层迁移模型迁移的基础上,通过 VB 程序编写,得到了一套可预测食品包装多层复合材料性能的计算软件程序。而 Franz 等^[9]根据实际食物迁移动态,建立对应数据模型,并加以应用。主要从 PET 瓶中迁移到果汁和软饮料中的二苯甲酮等物质迁移量进行了动态测定,并根据不同迁移物建立对应的数据模型,并与实际模拟进行了比较。迁移数据模型建立后,对食物迁移污染监控起到关键作用,同时能更有效地对食品进行安全评价。Padula 等^[10]则对添加到食用油包装 PET 瓶中紫外线吸收剂的安全性做出了评价。

3.2 中国迁移试验研究进展

中国关于包装材料的迁移相关研究起步较晚,对于具体

迁移试验方面的研究涉及也较少。王志伟等^[41]对国内外食品包装材料本身成分向食品迁移的试验方法和数学模型进行了综述。刘志刚等^[42]则对包装材料化学物迁移试验中食品模拟物及其选用条件进行了分析。王全林等^[43]参考 ASTM 标准法,以玉米油作为试验模拟物,在高温条件下,对 4 种市售微波食品包装材料中的非挥发性紫外吸收物质迁移到玉米油中的量进行了检测,结果表明,其中 3 种微波食品包装材料中的非挥发性紫外吸收物质的迁移量,超过了 FDA 的限量标准。艾连峰等^[44]对 HDPE 中 UV-9、UV-326、UV329 和 UV-327 分别在 4 种不同食品模拟物中的迁移规律进行了研究,结果表明:4 种紫外吸收剂都只向脂肪类食品模拟物中迁出,因而脂肪类食品包装材料存在一定的迁移风险;迁出总量随着时间的延长而增大,迁移初期速率较快,一定时间后达到动态平衡;高温会加快迁移速率,缩短到达平衡的时间,增加迁出总量;材料越薄,越有利于紫外吸收剂的迁出;材料中紫外吸收剂初始浓度越大,迁移平衡时迁移总量越多,但对应着较低的迁移速率。

目前,中国仅在 GB 9685—2008 中对紫外光稳定剂的最大使用量、特定迁移量作了限制,并没有对应检测标准,这都不利于对紫外吸收剂类物质的监管。因而,加快这类物质的检测方法标准化的研制具有重要意义。

4 结论与展望

当前,国外已为食品和食品包装系统中污染物迁移建立了对应的分配迁移公式和模型,给迁移分析研究提供了丰富的试验数据,而关于食品模拟物的稳定性、适用性及新食品模拟物体系还需要继续加强研究。除了可以选择一些高阻隔性材料作为食品包装,还可研发出改性高分子材料,来改变食品包装材料对应的迁移和吸附性能。Lee 等^[45]研究认为,可以通过利用蛋白作为涂层,置于塑料材料内部,开发出一种新型的食品包装,同时,研究也证明一定量的增塑剂涂料,具有良好的机械和视觉特性,故其在食品包装领域里的应用将有着巨大潜力。Sorrentino 等^[46]提出可以研发出不同类型的新型包装材料,比如充分利用纳米技术优势,采用可生物降解和可食用的纳米复合薄膜,来提高材料机械、氧化稳定性和阻隔性能,满足食品包装发展趋势。相信,通过不断地努力和探索,中国食品包装行业将朝着更安全、卫生、环保的方向发展。

参考文献

[1] 赵艳云, 连紫璇, 岳进. 食品包装的最新研究进展[J]. 中国食品学报, 2013, 13(4): 1-10.

[2] Khaneghah A M, Limbo S, Shoeibi S, et al. HPLC study of migration of terephthalic acid and isophthalic acid from PET bottles into edible oils[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2014, 94(11): 2 205-2 209.

[3] 薛山, 赵国华. 食品包装材料中有害物质迁移的研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33(2): 404-409.

[4] 陈志锋, 潘健伟, 储晓刚, 等. 塑料食品包装材料中有害化学残留物及分析方法[J]. 食品与机械, 2006, 22(2): 3-7.

[5] Franz R. Programme on the recyclability of food-packaging materials with respect to food safety considerations: polyethylene terephthalate (PET), paper and board, and plastics covered by functional barriers[J]. Food Additives & Contaminants, 2002, 19(S1): 93-110.

[6] Haldimann M, Alt A, Blanc A, et al. Migration of antimony from PET trays into food simulant and food; determination of Arrhenius parameters and comparison of predicted and measured migration data[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2013, 30(3): 587-598.

[7] Welle F, Franz R. Diffusion coefficients and activation energies of diffusion of low molecular weight migrants in Poly (ethylene terephthalate) bottles[J]. Polymer Testing, 2012, 31(1): 93-101.

[8] Bacha C, Dauchya X, Chagnonc M C, et al. Chemical migration in drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy[J]. Water Research, 2012, 46(3): 571-583.

[9] Franz R, Welle F. Migration measurement and modelling from poly (ethylene terephthalate) (PET) into soft drinks and fruit juices in comparison with food simulants[J]. Food Additives and Contaminants, 2008, 25(8): 1 033-1 046.

[10] Coltro L, Padula M, Saron E S, et al. Evaluation of a UV absorber added to PET bottles for edible oil packaging[J]. Packaging Technology and Science, 2003, 16(1): 15-20.

[11] 杨明. 紫外吸收剂技术动态[J]. 塑料助剂, 2000(5): 8-12.

[12] 邵栋梁. 塑料食品包装材料的卫生安全性分析[J]. 包装与食品机械, 2010, 28(1): 51-54.

[13] 朱仁庆. 含氟紫外吸收剂的合成及性质研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012: 8-12.

[14] 李宇, 李宗石. 苯并三唑类紫外线吸收剂的现状及发展趋势[J]. 精细与专用化学品, 2007(5): 5-7.

[15] 宁培森, 王克昌, 丁著明. 二甲苯酮类紫外线吸收剂的发展趋势[J]. 塑料助剂, 2008(2): 8-9.

[16] Singh P, Saengerlaub S, Abas W A, et al. Role of plastics additives for food packaging[J]. Pigment & Resin Technology, 2012, 41(6): 368-379.

[17] Perlstein P, Orme P. Determination of polymeric hindered-amine light stabilisers in plastics by pyrolysis-gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1985, 325: 87-93.

[18] Lau O W, Wong S K. Contamination in food from packaging material[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 882(1): 255-270.

[19] Sötönyi P, Merkely B, Hubay M, et al. Comparative study on cardiotoxic effect of Tinuvin 770: a light stabilizer of medical plastics in rat model[J]. Toxicological Sciences, 2004, 77(2): 368-374.

[20] Kawamura Y, Ogawa Y, Nishimura T, et al. Estrogenic activities of UV stabilizers used in food contact plastics and benzophenone derivatives tested by the yeast two-hybrid assay[J]. Journal of Health Science, 2003, 49(3): 205-212.

[21] 张双灵, 赵奎浩, 郭康权, 等. 食品包装化学物迁移研究的现状及对策分析[J]. 食品工业科技, 2007, 28(9): 169-171.

[22] Simoneau C. Food contact materials[J]. Comprehensive Analytical Chemistry, 2008, 51(21): 733-773.

[23] Silva A S, Freire J M C, García R S, et al. Time-temperature study of the kinetics of migration of DPBD from plastics into chocolate, chocolate spread and margarine[J]. Food Research International, 2007, 40(6): 679-686.

[24] Arvanitoyannis I S, Bosnea L. Migration of substances from food packaging materials to foods[J]. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 2004, 44(2): 63-76.

[25] Robertson G. Food packaging: principles and practice [J]. Packaging & Converting Technology, 2006(February):1-550.

[26] Arvanitoyannis I S, Kotsanopoulos K V. Migration phenomenon in food packaging. Food-package interactions, mechanisms, types of migrants, testing and relative legislation: a review[J]. Food and Bioprocess Technology, 2014, 7(1): 21-36.

[27] Sablani/Scientist S S. Food packaging science and technology [M]. [S. L.]: Taylor & Francis, 2008: 140-142.

[28] Aurela B, Aurela B. Migration of substances from paper and board food packaging materials [J]. Helsingin Yliopisto, 2001, 64(3): 391-397.

[29] Triantafyllou V I, Akrida-Demertzi K, Demertzis P G. A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices[J]. Food Chemistry, 2007, 101(4): 1 759-1 768.

[30] Anderson W A C, Castle L. Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food [J]. Food Additives & Contaminants, 2003, 20(6): 607-618.

[31] Poças M, Oliveira J C, Pereira J R, et al. Modelling migration from paper into a food stimulant[J]. Food Control, 2011, 22(2): 303-312.

[32] Triantafyllou V I, Akrida-Demertzi K, Demertzis P G. Determination of partition behavior of organic surrogates between paperboard packaging materials and air[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1 077(1): 74-79.

[33] Nerin C, Contin E, Asensio E. Kinetic migration studies using Porapak as solid-food simulant to assess the safety of paper and board as food-packaging materials[J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2007, 387(6): 2 283-2 288.

[34] Jickells S M, Poulin J, Mountfort K A, et al. Migration of contaminants by gas phase transfer from carton board and corrugated board box secondary packaging into foods[J]. Food Additives and Contaminants, 2005, 22(8): 768-782.

[35] Boccacci M M, Chiacchierini E, Gesumundo C. Potential migration of diisopropyl naphthalenes from recycled paperboard packaging into dry foods[J]. Food Additives & Contaminants, 1999, 16(5): 207-213.

[36] Quinto-Fernandez E J, Perez-Lzmela C, Simal-Gandara J. Analytical methods for food-contact materials additives in olive oil stimulant at sub-mg kg⁻¹ level[J]. Food Additives and Contaminants, 2003, 20(7): 678-683.

[37] Begley T H, Biles J E, Cunningham C, et al. Migration of a UV stabilizer from polyethylene terephthalate (PET) into food simulants[J]. Food Additives and Contaminants, 2004, 21(10): 1 007-1 014.

[38] Monteiro M, Nerin C, Reyes F G R. Migration of Tinuvin P, a UV stabilizer, from PET bottles into fatty-food simulants[J]. Packaging Technology and Science, 1999, 12(5): 241-248.

[50] Ben Arie R, Saks Y, Sonogo L, et al. Cell wall metabolism in gibberellintreated persimmon fruits[J]. Plant Growth Regulation, 1996, 19(1): 25-33.

[51] Percy A E, Melton L D, Jameson P E. Expansion during early apple fruit development induced by auxin and N-(2-chloro-4-pyridyl)-N-phenylurea: Effect on cell wall hemicellulose[J]. Plant Growth Regulation, 1998, 26(1): 1-6.

[52] Eshel D, Miyar I, Ailinnng T, et al. PH regulates endoglucanase expression and virulence of *Alternaria alternata* in persimmon fruits [J]. Plant-Microbe Interact, 2002, 15(8): 774-779.

[53] Huang Yan, Deverall B J, Tang Wei-hong, et al. Foliar application of acibenzolar-S-methyl and protection of postharvest rock melons and Hami melons from disease[J]. European Journal of Plant Pathology, 2000, 106(7): 651-656.

[54] 赵亚婷, 朱璇, 马玄, 等. 采前水杨酸处理对杏果实抗病性及苯丙烷代谢的诱导[J]. 食品科学, 2015, 36(2): 216-220.

[55] Zhang Chang-feng, Chen Kun-song, Wang Guo-li. Combination of the biocontrol yeast *Cryptococcus laurentii* with UV-C treatment for control of postharvest diseases of tomato fruit [J]. Biocontrol, 2013, 58(10): 269-281.

[56] Zhao Yan, Tu Kang, Tu Si Cong, et al. A combination of heat treatment and *Pichia guilliermondii* prevents cherry tomato spoilage by fungi[J]. International Journal of Food Microbiology, 2010, 137(1): 106-110.

[57] Qin Guo-zheng, Tian Shi-ping, Xu Yong, et al. Enhancement of biocontrol efficacy of antagonistic yeasts by salicylic acid in sweet cherry fruit[J]. Physiological and Molecular Plant Pathology, 2003, 62(3): 147-154.

[58] Wan Ya-kun, Tian Shi-ping. Integrated control of postharvest diseases of pear fruits using antagonistic yeasts in combination with ammonium molybdate[J]. Journal of The Science of Food and Agriculture, 2005, 85(15): 2 605-2 610.

[59] 葛永红, 毕阳. 苯丙塞重氮结合枯草芽孢杆菌 B1 处理对甜瓜采后主要病害的抑制效果[J]. 食品科学, 2008, 29(6): 428-432.

[60] Smith W L, Anderson R E. Decay control of peaches and nectarines during and after controlled atmosphere and air storage [J]. Horticulture Science, 1975, 100(5): 84-86.

[61] 程俊嘉, 袁峰, 李学文, 等. 壳聚糖、热处理结合咪鲜胺对哈密瓜采后生化代谢的影响 [J]. 食品科技, 2015, 40(9): 349-353.

[62] 王静, 李学文, 廖新福, 等. 热处理和壳聚糖涂膜对采后接菌哈密瓜生理生化特性的影响[J]. 西北植物学报, 2012, 32(2): 318-323.

(上接第 211 页)

[5] 关于印发《上海市工业旅游“十二五”发展规划》的通知[EB/OL]. (2012-09-07) [2016-04-01]. <http://www.sheitc.gov.cn/sewgh/657136.htm>.

[6] 李森焱. 中国工业旅游发展模式研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2009.

[7] 林文超. 食品工业旅游开发的现实困境与改进路径[J]. 食品与机械, 2015, 31(5): 277-279.

[8] 十年食品安全大事件回顾[EB/OL]. (2016-03-15) [2016-04-03]. <http://gd.qq.com/zt2015/shipinanquan/index.htm>.

[9] 旅游市场升级 如何优化旅游市场环境? [EB/OL]. (2014-11-27) [2016-04-03]. http://www.ce.cn/culture/gd/201411/27/t20141127_3995681.shtml.

[10] 工业旅游在法国[EB/OL]. (2011-10-25) [2016-02-21]. http://www.itripsh.com/index_itripsh.html.

[11] 侯冰. 关于漯河市发展食品工业旅游的初步探究[J]. 广西轻工业, 2008(6): 113-122.

[12] 长沙电子信息晋升千亿级 长沙千亿产业增至 4 个[EB/OL]. (2015-02-11) [2016-04-03]. <http://yq.rednet.cn/c/2015/02/11/3601343.htm>.

[13] 湖南旅游 2015 年度报告出炉 增速超过全国平均水平[EB/OL]. (2016-01-22) [2016-04-04]. http://www.hnt.gov.cn/sccx/201601/t20160122_2910693.html.

[14] 关于对 2014 年度长沙市工业旅游示范单位(第二批)给予奖励的公示[EB/OL]. (2015-11-12) [2016-04-04]. http://www.csgy.gov.cn/zxgz/yxfx/201511/t20151112_833280.html.

[15] 2015 年湖南实现旅游总收入 3 712 余亿元[EB/OL]. (2016-01-22) [2016-04-04]. <http://www.hengshan.gov.cn/main/zwgk/ssdt/6413c660-05b3-4bd3-9d56-944ceb61df77.shtml>.

[16] 中国食品产业三大年会在宁乡经开区举行[EB/OL]. (2016-02-25) [2016-04-06]. http://www.hn.xinhuanet.com/2016-02/25/c_1118160401.htm.

[17] 张弛. 宁乡县发展食品工业旅游产业的对策研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2012: 22-23.

(上接第 234 页)

[39] Chung D, Papadakis S E, Yam K L. Simple models for assessing migration from food-packaging films[J]. Food Additives & Contaminants, 2002, 19(6): 611-617.

[40] Han J K, Selke S E, Downes T W, et al. Application of a computer model to evaluate the ability of plastics to act as functional barriers [J]. Packaging Technology and Science, 2003, 16(3): 107-118.

[41] 王志伟, 孙彬青, 刘志刚. 包装材料化学物迁移研究[J]. 包装工程, 2004, 25(5): 1-4, 10.

[42] 刘志刚, 王志伟, 胡长鹰. 塑料包装材料化学物迁移试验中食品模拟物的选用[J]. 食品科学, 2006, 27(6): 271-274.

[43] 王全林, 应璐, 戴双燕, 等. 微波食品包装材料中非挥发性紫外吸收物质的迁移量检测分析[J]. 食品科学, 2009, 30(24): 246-250.

[44] 艾连峰, 郭春海, 葛世辉, 等. 食品包装材料 HDPE 中 4 种紫外吸收剂的迁移规律研究[J]. 包装工程, 2011, 23(13): 4-7, 31.

[45] Lee J W, Son S M, Hong S I. Characterization of protein-coated polypropylene films as a novel composite structure for active food packaging application[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 86(4): 484-493.

[46] Sorrentino A, Gorrasi G, Vittoria V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications[J]. Trends in Food Science & Technology, 2007, 18(2): 84-95.