

活性包装薄膜中活性物质缓释技术研究进展

Research progress on the controlled release technology of active compounds from active packaging film

陈晨伟^{1,2,3,4} 王佳熙¹ 杨福馨^{1,2,3,4} 谢晶^{1,2,3,4} 唐智鹏¹

CHEN Chen-wei^{1,2,3,4} WANG Jia-xi¹ YANG Fu-xin^{1,2,3,4} XIE Jing^{1,2,3,4} TANG Zhi-peng¹

(1. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306; 2. 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306; 3. 农业部水产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室〔上海〕, 上海 201306; 4. 食品科学与工程国家级实验教学示范中心〔上海海洋大学〕, 上海 201306)

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Shanghai Engineering Research Center of Aquatic-Product Processing & Preservation, Shanghai 201306, China; 3. Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Aquatic Products on Storage and Preservation [Shanghai], Ministry of Agriculture, Shanghai 201306, China; 4. National Experimental Teaching Demonstration Center for Food Science and Engineering [Shanghai Ocean University], Shanghai 201306, China)

摘要:综述了活性包装薄膜中活性物质缓释技术的国内外研究进展,着重从活性物质释放速率的调控技术、影响因素以及释放动力学模型三方面进行了归纳,并对其未来发展趋势进行了展望。

关键词:活性包装薄膜;缓释技术;活性物质;释放速率

Abstract: The controlled release technology of active compounds released from the active packaging films was reviewed. It was summarized mainly from three aspects, including the control technologies of the release rate for active compounds, its influence factors and release kinetic models. It was aimed to provide a reference for future research on the active packaging film.

Keywords: active packaging film; controlled release technology; active compound; release rate

近年来,活性包装技术作为一种新型且具有良好发展前景的食品包装技术,日益受到了国内外研究人员的广泛关注。与传统食品包装相比,活性包装可以延长食

品货架寿命、改进感官品质和提高食品安全性^[1]。

缓释型活性包装薄膜是活性包装的一种类型,是以薄膜材料为基材,将抗菌剂、抗氧化剂等活性物质加入到薄膜基材中,通过薄膜成型技术制得具有抗菌、抗氧化等功能的活性薄膜。通过调控活性物质的释放速率使其缓慢、持续释放,延长活性物质的有效作用时间,从而延长食品货架期^[2]。有研究团队^[3]通过基于微量泵注射添加抗氧化剂的模拟试验发现抗氧化剂的释放速率与抗氧化效果有关,表明合理的释放速率有利于抑制脂质氧化。因此,掌握活性包装薄膜中活性物质的缓释技术,是开发缓释型活性包装薄膜的关键。本文综述了活性包装薄膜中活性物质缓释技术的研究进展,着重从活性物质释放速率的调控技术、影响因素以及释放动力学模型三方面进行归纳总结,旨在为活性包装薄膜研究提供参考。

1 活性物质释放速率的调控技术

1.1 共混

共混技术是利用流体力学中的混沌对流原理制备出不同形态聚合物和薄膜的技术^[4]。研究表明,利用不同材料间的共混可以改变薄膜材料的结构形态,从而达到调节活性物质释放性能的效果。Lacoste 等^[4]制得含 α -生育酚的聚乙烯/聚丙烯抗氧化薄膜,结果表明薄膜中聚丙烯的含量变化影响 α -生育酚的释放速率,释放速率随聚丙烯含量的增加而降低。Heirlings 等^[5]比较了聚乙烯和乙烯-醋酸乙烯共聚物两种薄膜基材对 α -生育酚释放速率的影响,发现聚乙烯中 α -生育酚的释放速率较乙烯-

基金项目:国家重点研发计划资助项目(编号:2016YFD0400106, 2018YFD0400701);上海市科委工程中心能力提升基金资助项目(编号:16DZ2280300);上海市食品高原学科上海海洋大学青年人才培养项目(编号:A1-2801-18-10051003);上海海洋大学青年教师科研启动经费项目(编号:A1-2801-19-100310009);上海市大学生创新基金资助项目(编号:A1-2049-18-0003)

作者简介:陈晨伟,男,上海海洋大学讲师,博士。

通信作者:谢晶(1968—),女,上海海洋大学教授,博士生导师,博士。E-mail:jxie@shou.edu.cn

收稿日期:2018-09-05

醋酸乙烯共聚物低。Wattananawinrat 等^[6]通过调整乙烯-醋酸乙酯共聚物在含植物精油的聚乙烯薄膜中的比例来控制精油的挥发释放性。López 等^[7]研究表明通过调整聚丙烯薄膜中扩链剂(PPG-PEG-PPG)的含量可调控维生素 E 的释放。Han 等^[8]研究表明通过调整高密度聚乙烯和乙烯-醋酸乙酯共聚物 2 种成膜基材的比例来控制槲皮素的释放速率。

通过向薄膜基材中加入纳米蒙脱土(MMT)材料进行共混改性来调控活性物质的释放也是一种有效方法。Tunc 等^[9]通过溶液流延共混工艺制得含香芹酚的甲基纤维素/纳米蒙脱土薄膜,结果表明增加薄膜中 MMT 含量可降低薄膜中香芹酚的释放速率。Shemesh 等^[10]通过共混将香芹酚和 MMT 加入到 PE 薄膜中制得具有抗菌功能的薄膜材料,通过抗菌试验表明 MMT 的加入延长了薄膜的抗菌时间,其主要原因是减缓了薄膜中香芹酚的释放速率。Beltrán 等^[11]制得含羟基酪醇的聚(ϵ -己内酯)/MMT 抗氧化薄膜,发现 MMT 的加入降低了羟基酪醇的释放速率。韩甜甜等^[12]研究表明膨润土、高岭土、硅藻土填料及其添加量对 PE 薄膜中槲皮素的释放性能均有影响,主要原因为加入的蒙脱土、膨润土等材料增加了活性物质在薄膜基材中扩散的曲折度,增加了活性物质在薄膜基材中的滞留时间,从而起到了缓/控释的作用。

1.2 微胶囊技术

微胶囊技术是利用天然或合成高分子化合物,将固、液和气态物质包埋在微小、半透性或封闭的胶囊内的一种固体微粒产品制备技术,其粒径一般为 1~1 000 μm ,若粒径 $<100\text{ nm}$,则称为纳米胶囊^[13]。有研究^[14]将肉桂精油微胶囊化后添加到聚乙烯醇薄膜中,可以增加肉桂精油在薄膜中的稳定性,同时具有缓释效果,延长了其抑菌时间。Liu 等^[15]将具有不同包封率的含茶多酚壳聚糖纳米粒加入到明胶膜中,通过释放试验表明薄膜中茶多酚向脂类食品模拟液中的释放速率与包封率有关。

环糊精分子为略呈锥形的中空圆筒立体环状结构,具有外亲水而内疏水的特性。在活性物质缓释方面,应用微胶囊技术,环糊精可对活性物质进行包埋,形成稳定的包络物,能够调控活性物质的释放速率。国外有学者^[16]利用 β -环糊精对 α -生育酚进行包埋,制得含 α -生育酚的聚乙烯抗氧化薄膜,比较了经包埋处理和未包埋处理的 α -生育酚从薄膜中的释放性能,结果表明前者 α -生育酚的释放速率明显低于后者,实现了 α -生育酚的缓慢释放。此外,利用环糊精对活性物质包埋后的缓释特性,有研究^[17-18]将经环糊精包埋后的抗菌剂加入到包装材料中,制得具有长效抗菌功能的活性包装材料。

1.3 多孔吸附载体

多孔材料具有较大的比表面积和较好的选择吸附性,在许多领域得到了应用与发展。作为控释载体,由于

其内部的多孔网状结构,被广泛应用于缓释型药剂的开发。研究人员^[19-20]通过对介孔材料分子的孔径调节、表面修饰处理等手段,可实现对目标分子的选择性吸附和释放,使其成为有效的药物控释载体。在包装应用方面,Heirlings 等^[5]曾尝试将介孔材料的控释机制引入到活性包装薄膜中,制得含 α -生育酚的纯二氧化硅介孔材料(SBA-15)的低密度聚乙烯薄膜,发现 α -生育酚的释放速率得到了一定程度的降低,但缓释效果不佳。在该研究基础上,Gargiulo 等^[21]先将 SBA-15 介孔材料进行胺功能化,再把 α -生育酚吸附于其中,后加入到低密度聚乙烯薄膜中,结果表明与直接加入的方式相比, α -生育酚的释放速率明显降低,大大提高了其缓释效果,主要原因是介孔材料中胺官能团引起的扩散阻力增加降低了其释放速率。

1.4 多层复合

多层复合控释技术起源于制药领域的层层包覆(Layer by Layer)技术,Han 等^[22]提出了多层复合控释包装技术的概念,多层复合控释包装系统由内控释层、中间活性层和外阻隔层组成,中间活性层中的活性物质可通过调节内层的透过性来调控其释放速率,并且通过模拟实验验证了该多层复合薄膜结构的控释作用。Cerisuelo 等^[23]制备了含香芹酚的 PP/EVOH/PP 多层复合薄膜(EVOH 含有香芹酚),研究表明增加 EVOH 释放层的厚度以及降低内层 PP 的厚度可影响控制香芹酚的释放速率。Guiga 等^[24]制得含乳酸链球菌素的乙基纤维素/羟丙基甲基纤维素/乙基纤维素(EC/HPMC/EC)多层复合薄膜,其中羟丙基甲基纤维素层乳酸链球菌素,结果表明 3 层复合结构较单层、双层结构延缓了乳酸链球菌素的释放。另有研究报道了其多层共挤片材对活性物质的缓释效果^[25],同时也证明了多层结构能够有效地控制抗菌剂、抗氧化剂等活性物质的释放^[26-27]。除活性物质在中间层外,也有研究将其加入到内层,Citali 等^[28]制备了含类胡萝卜素的 LDPE 单层和双层薄膜(HDPE/LDPE),通过迁移试验发现两层复合薄膜降低了类胡萝卜素从薄膜中释放出来的速率。

2 活性物质释放速率的影响因素

2.1 成膜基材

活性物质分子在不同聚合物中的运动行为不同,聚合物中自由体积和聚合物链段运动特性决定了活性物质的释放性能,而聚合物链段的运动特性又受聚合物的链段结构、交联度、结晶度、不饱和度、取代基等特性的影响^[29]。因此,主要成膜基材和加入的辅助添加剂能够影响活性物质的释放速率。杨芳婧等^[30]研究表明聚丙烯的不同结构影响薄膜中肉桂醛向脂肪类食品模拟物的释放。Mastromatteo 等^[26]发现玉米醇溶蛋白基薄膜中麦糠含量的变化会影响薄膜中瑞香草分的释放速率。

Gemili 等^[31]制得分别含有抗坏血酸和 L-酪氨酸的醋酸纤维素抗氧化薄膜,发现不同的醋酸纤维素含量可以调节抗坏血酸和 L-酪氨酸的释放速率。Chen 等^[32]比较了 EVOH 薄膜和 PE 薄膜中维生素 E 向脂肪类食品模拟物(90%乙醇)中的释放规律,发现 EVOH 薄膜中维生素 E 向食品模拟物中释放的扩散系数远高于 PE 薄膜,为适应不同包装需求选择合适的薄膜基材提供了依据。

2.2 制备工艺条件

活性包装薄膜制备过程中的工艺条件,如成型技术、温度、湿度等因素均会影响活性物质的释放^[33]。例如,薄膜挤出成型加工过程中的高温、高剪切力会破坏活性物质的功能特性,而薄膜溶液流延法中活性物质的功能性也受溶剂类型、蒸发温度等条件的影响。Mayachiew 等^[34]研究表明壳聚糖薄膜制备过程中的干燥方法与温度条件会改变醋栗提取物与壳聚糖之间的交联程度,从而影响薄膜中醋栗提取物的释放。王卉等^[35]研究了茶多酚在钙交联果胶/壳聚糖复合膜中的释放规律,结果表明通过调整钙用量来改变薄膜交联程度可以调节茶多酚的释放速率。采用相同活性物质和成膜材料,不同的制备工艺条件对薄膜的相关性能均会产生影响,同时影响活性物质的释放^[36]。

2.3 活性物质种类

活性物质的释放行为也受其自身性质的影响。Granda-Restrepo 等^[36]通过共挤工艺制得内层含 α -生育酚、BHA 和 BHT 的 HDPE/EVOH/LDPE 复合薄膜,结果表明 α -生育酚从薄膜中的释放速率要低于 BHA 和 BHT,其主要原因是 α -生育酚分子尺寸较大而蒸气压较低,从而降低了其释放速率。Gemili 等^[31]研究表明醋酸纤维素薄膜中 L-酪氨酸向水中的释放速率要低于 L-抗坏血酸,这与 2 种活性物质的极性、疏水性和化学结构等因素密切相关。Koontz 等^[37]将包埋了 α -生育酚和槲皮素的环糊精分别加入到 LDPE 薄膜中,通过释放试验研究发现 α -生育酚可以持续缓慢地释放,而环糊精包埋对槲皮素则无缓释作用。

2.4 释放介质

活性物质释放程度与动力学依赖于食品类型及系统环境。由于食品是一个复杂的组成体系,活性薄膜与食品间的相互作用研究目前大部分仍以食品模拟物代替,常用食品模拟物有水、10%乙醇溶液、3%醋酸溶液、20%乙醇溶液、50%乙醇溶液、95%乙醇溶液、植物油和聚 2,6-二苯基苯乙烷(60~80 目,200 nm),分别代表水性、酸性、含酒精类、高脂肪类和干性固体食品。Zhang 等^[38]研究了 LDPE 薄膜中类黄酮向不同食品模拟物(水、4%乙酸和 30%乙醇)释放的规律,发现相同温度下类黄酮向不同食品模拟物中释放的扩散系数和分配系数均不相同,表明在不同食品模拟物中类黄酮的释放速率具有差异

性。另有相关研究^[39-41]也表明相同活性包装薄膜的活性物质在不同食品模拟物体系中的释放速率不同。

2.5 环境温湿度

活性物质从聚合物包装材料释放到食品中,可以分为扩散、溶解和分散 3 个阶段,分别为在聚合物包装材料中扩散、在聚合物包装材料—食品界面上溶解和在食品内分散^[42]。温度是影响化学物质扩散速率的主要因素之一,温度越高,原子热激活能越大,从而使活性物质的释放速率越快,相关研究^[43-44]得出的结论均与之一致。除温度因素外,释放速率也受环境相对湿度影响。Vega-Lugo 等^[45]发现高湿度环境可促发异硫氰酸烯丙酯的释放,这主要归因于水的增塑作用加强了聚合物基质分子链的运动。Balaguer 等^[46]报道了麦醇溶蛋白薄膜中肉桂醛的释放受环境湿度影响,扩散系数随环境湿度的增加而增大。钱亮亮等^[18]研究发现含肉桂醛的环糊精包合物中肉桂醛的释放速率随环境湿度的增加而增加。

3 释放动力学研究

为设计有效的活性包装,确定抗氧化剂、抗菌剂等活性物质从包装材料到食品中的释放规律至关重要。研究^[47]表明发生在聚合物包装材料和食品间的活性物质的传质行为是可以预测的,近年来国内外学者主要通过迁移试验,借助先进的仪器设备进行测定分析,研究活性物质从包装材料到食品或食品模拟物中的释放规律,同时利用数学模型来对释放规律进行预测,构建释放动力学模型,评估其精确的浓度模式,预测其活性物质浓度高于抑制食品腐败的临界浓度的安全时间。很多学者^[15,48-50]通过释放试验研究了薄膜在不同食品模拟物体系中活性物质的释放性能,并通过动力学模型揭示其释放规律。常用的动力学模型有 Fick 模型^[51]、Fick+一级动力学模型^[48]、Weibull 模型^[50]、短期释放模型^[15,51]等,其中 Fick 模型应用最为广泛。

3.1 Fick 模型

Fick 第二定律常被用于描述活性包装薄膜中活性物质的释放规律。在释放试验中,常见的包装体系有限包装—无限食品体系和有限包装—有限食品体系两类。与之相对应,Fick 模型可以分为有限包装—无限食品模型和有限包装—有限食品模型。

(1) 有限包装—无限食品模型:该模型表示在释放过程中包装材料中活性物质的浓度恒定。当包装材料与食品之间不存在浓度差时,活性物质停止释放,该释放过程不考虑其分配行为,方程如下:

$$\frac{M(t)}{M_{F,\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2\pi^2 t}{L^2}\right], \quad (1)$$

式中:

$M(t)$ —— t 时刻释放到食品体系中的活性物质释放量, mg;

$M_{F,\infty}$ —— 平衡时释放到食品体系中的活性物质释放量, mg;

D —— 活性物质的扩散系数;

L —— 包装材料的 1/2 厚度, mm。

(2) 有限包装—有限食品模型: 该模型表示在释放过程中包装材料中活性物质的浓度下降, 达到释放平衡时, 食品或食品模拟液中活性物质的浓度由零增加至平衡值, 该释放过程考虑其分配行为, 方程如下:

$$\frac{M(t)}{M_{F,\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2q_n^2} \exp\left[-\frac{Dq_n^2t}{L^2}\right], \quad (2)$$

$$\frac{M_{F,\infty}}{M_{P,0}} = \frac{\alpha}{\alpha+1}, \quad (3)$$

式中:

q_n —— 方程 $\tan q_n + \alpha q_n = 0$ 的非零正根;

$M_{P,0}$ —— 包装材料中活性物质的原始总量, mg;

α —— 释放平衡时食品体系中活性物质含量与包装材料中活性物质含量的比值。

3.2 Fick+一级动力学模型

有研究^[48]指出, 低分子化合物在聚合物基质中的扩散通常由两种现象所支配: 一种是与布朗运动有关的随机现象, 另一种是由局部系统的距离驱动的松弛现象, 以上两种现象同时发生。与布朗运动有关的传质通常用 Fick 模型描述, 由距离驱动的薄膜结构松弛可用一级动力学方程描述, 方程如下:

$$M(t) = M_F(t) + M_R(t), \quad (4)$$

$$\frac{M(t)}{M_{P,0}} = \frac{M_{F,\infty}}{M_{P,0}} \{X_F [1 -$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2q_n^2} \exp\left(-\frac{Dq_n^2t}{L^2}\right)] + (1 - X_F) [1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)]\}, \quad (5)$$

式中:

$M_F(t)$ —— 随机现象引起的 t 时刻释放到食品体系中的活性物质释放量, mg;

$M_R(t)$ —— 结构松弛现象引起的 t 时刻释放到食品体系中的活性物质释放量, mg;

X_F —— 活性物质的释放行为偏离 Fick 模型的衡量参数, 当 $X_F = 1$ 时, 式(5)为 Fick 模型, 当 $X_F = 0$ 时为反常扩散;

τ —— 与聚合物弛豫相关的弛豫时间。

3.3 Weibull 模型

Weibull 模型在描述复杂的动力学方面具有较好的效果。有研究^[50]表明, 该模型很好地表征了 Nisin 从聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯薄膜中释放到水中的动力学。Weibull 模型是以包装材料中活性物质的含量变化为参

数, 方程如下:

$$\ln \frac{M_{P,t}}{M_{P,0}} = -(bt)^k. \quad (6)$$

将式(6)转化为以食品体系中活性物质的含量变化为参数, 方程如下:

$$\frac{M(t)}{M_{P,0}} = 1 - \exp[-(bt)^k], \quad (7)$$

式中:

b —— 尺度参数;

k —— 形状参数。

3.4 短时释放模型

当 $M(t)/M_{F,\infty} < 0.67$ 时, 包装材料中活性物质的释放可以由 Fick 模型的简化方程来描述, 即短时释放模型。相关研究^[51]证实该短期释放模型具有一定的可靠性, 方程如下:

$$\frac{M(t)}{M_{F,\infty}} = \frac{2}{L} \left(\frac{D}{\pi}t\right)^{0.5}, \quad (8)$$

$$\frac{M(t)}{M_{P,0}} = \frac{M_{F,\infty}}{M_{P,0}} \frac{2}{L} \left(\frac{D}{\pi}t\right)^{0.5}. \quad (9)$$

3.5 有限元分析模型

Cerisuelo 等^[23]制备了含香芹酚的 PP/EVOH/PP 多层复合薄膜 (EVOH 含有香芹酚), 基于有限元的方法建立了香芹酚的迁移模型, 通过试验验证了模型具有较好的适用性。对以纳米材料为活性物质的活性包装薄膜, Cerisuelo 等^[52]针对现有理论迁移模型对纳米材料迁移的理论模拟值不能很好描述实际试验结果的问题, 建立了有限元分析模型, 并结合透射电镜扫描得到纳米活性物质在包装薄膜中的形态分布图, 分析表明该模型可以较精确地描述其迁移扩散行为。目前通过构建有限元分析模型揭示薄膜中活性物质的释放规律仍较少, 其对不用材料中不同活性物质释放的适用性仍有待进一步验证。

4 结语

活性包装技术为食品贮藏保鲜提供了新的发展方向, 活性包装薄膜的应用可以进一步提高食品的保藏性能, 是目前国际食品包装的研究热点。但仍有一些问题值得进一步探讨: ① 研究较多的是围绕某一种缓释技术进行活性包装薄膜开发研究, 但多种缓释技术并用的活性包装薄膜研究相对较少; ② 含有一种活性物质的缓释型活性包装薄膜研究较多, 但含有两种或两种以上活性物质的薄膜研究相对较少; ③ 目前的研究更多的是证实某一技术或方法用于活性包装薄膜中具有缓释效果, 其对食品品质影响的研究相对较少; ④ 活性包装薄膜中活性物质的释放规律与食品货架期之间的关系。

因此, 活性包装薄膜对控制食品贮藏过程中的品质变化、延长食品货架期具有重要的应用价值。今后的研究方向: ① 研究活性薄膜中活性物质在食品模拟体系和

真实食品体系中的释放规律,采用多种缓释技术,开发高效、安全、稳定的控释型活性包装膜;② 针对某一种或某一类食品,研究活性包装薄膜中活性物质的释放规律与食品货架期之间的关系,研制具有“目标释放速率”的活性包装薄膜,有效延长食品货架期。

参考文献

- [1] BARBOSA-PEREIRA L, ANGULO I, MARIA J, et al. Development of new active packaging films containing bioactive nanocomposites[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2014, 26: 310-318.
- [2] 陈晨伟, 段恒, 杨福馨, 等. 释放型食品抗氧化活性包装膜研究进展[J]. *包装工程*, 2014, 35(13): 36-43.
- [3] ZHU Xun-tao, SCHAICH K M, CHEN Xi, et al. Target release rate of antioxidants to extend induction period of lipid oxidation[J]. *Food Research International*, 2012, 47(1): 1-5.
- [4] LACOSTE A, SCHAICH K M, ZUMBRUNNEN D, et al. Advancing controlled release packaging through smart blending[J]. *Packaging Technology and Science*, 2005, 18(2): 77-87.
- [5] HEIRLINGS L, SIRO I, DEVLIEGHERE F, et al. Influence of polymer matrix and adsorption onto silica materials on the migration of α -tocopherol into 95% ethanol from active packaging [J]. *Food Additives and Contaminants*, 2004, 21(11): 1 125-1 136.
- [6] WATTANANAWINRAT K, THREEPOPATKUL P, KULSETTHANCHALEE C. Morphological and thermal properties of LDPE / EVA blended films and development of antimicrobial activity in food packaging film[J]. *Energy Procedia*, 2014, 56: 1-9.
- [7] CASTRO M, DOPICO S, PERNAS A A, et al. Effect of PPG-PEG-PPG on the Tocopherol-controlled release from films intended for food-packaging applications[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60: 8 163-8 170.
- [8] HAN Tian-tian, LU Li-xin, GE Chang-feng. Development and properties of high density polyethylene (HDPE) and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) blend antioxidant active packaging films containing quercetin[J]. *Packaging Technology and Science*, 2015, 28: 415-423.
- [9] TUNÇ S, DUMAN O. Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/carvacrol/montmorillonite nanocomposite films and investigation of carvacrol release[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2011, 44(2): 465-472.
- [10] SHEMESH R, GOLDMAN D, KREPKER M, et al. LDPE/Clay/Carvacrol nanocomposites with prolonged antimicrobial activity[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, DOI: 10.1002/app.41261.
- [11] BELTRAN A, JOSÉ A, VALENTE M, et al. Characterization of poly (ϵ -caprolactone)-based nanocomposites containing hydroxytyrosol for active food packaging[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62: 2 244-2 252.
- [12] 韩甜甜, 卢立新. 不同无机填料对高密度聚乙烯/乙烯-醋酸乙烯共聚物共混膜性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 32(12): 39-43.
- [13] 张传香, 李小龙, 张凤琴, 等. 微胶囊技术在包装印刷领域中的应用进展[J]. *包装工程*, 2013, 34(21): 130-138.
- [14] WEN Peng, ZHU Ding-he, WU Hong, et al. Encapsulation of cinnamon essential oil in electrospun nanofibrous film for active food packaging[J]. *Food Control*, 2016, 59: 366-376.
- [15] LIU Fei, AVENA-BUSTILLOS R J, CHIOU B, et al. Controlled-release of tea polyphenol from gelatin films incorporated with different ratios of free/nanoencapsulated tea polyphenols into fatty food simulants[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 62: 212-221.
- [16] SIRO I, FENYVESI E, SZENTE L, et al. Release of alpha-tocopherol from antioxidative low-density polyethylene film into fatty food simulant: Influence of complexation in beta-cyclodextrin[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2006, 23(8): 845-853.
- [17] LÓPEZ-DE-DICASTILLO C, CATALÁ R, GAVARA R, et al. Food applications of active packaging EVOH films containing cyclodextrins for the preferential scavenging of undesirable compounds[J]. *Journal of Food Engineering*, 2011, 104(3): 380-386.
- [18] 钱亮亮, 金征宇, 邓力, 等. β -环糊精在纤维素上的固载及其对肉桂醛的包埋与释放[J]. *食品与发酵工业*, 2008, 34(2): 16-20.
- [19] 徐武军, 高强, 徐耀, 等. 基于 HPMCP 包覆介孔 SBA-15 的 pH 敏感药物缓释系统[J]. *化学学报*, 2008, 66(14): 1 658-1 662.
- [20] 李华, 高天宇, 卢婧, 等. 槲皮素在介孔分子筛孔道中的组装与缓释研究[J]. *天然产物研究与开发*, 2011, 23(5): 909-912.
- [21] GARGIULO N, ATTIANESE I, GIULIANA G, et al. α -Tocopherol release from active polymer films loaded with functionalized SBA-15 mesoporous silica[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 167: 10-15.
- [22] 杨玲玲, 卢立新. 控释技术在抗菌包装中的研究进展[J]. *包装工程*, 2012, 33(13): 30-33.
- [23] CERISUELO J, BERMÚDEZ J, AUCEJO S, et al. Describing and modeling the release of an antimicrobial agent from an active PP / EVOH / PP package for salmon[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 116(2): 352-361.
- [24] GUIGA W, SWESI Y, GALLAND S, et al. Innovative multi-layer antimicrobial films made with Nisaplin® or nisin and cellulosic ethers: Physico-chemical characterization, bioactivity and nisin desorption kinetics[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2010, 11(2): 352-360.
- [25] MÜLLERS K C, WAHL M A, PINTO J F. Multilayer

- laminar co-extrudate as a novel controlled release dosage form[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2013, 49: 491-498.
- [26] MASTROMATTEO M, BARBUZZI G, CONTE A, et al. Controlled release of thymol from zein based film[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2009, 10(2): 222-227.
- [27] PAVALOIU R, STOICA-GUZUN A, STROESCU M, et al. Composite films of poly (vinyl alcohol)-chitosan-bacterial cellulose for drug controlled release[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 68: 117-124.
- [28] COLÍN-CHÁVEZ C, SOTO-VALDEZ H, PERALTA E. Diffusion of carotenoids from mono and bilayer polyethylene active packaging into soybean oil[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2014, 1: 170-178.
- [29] 王正林. 微波条件下塑料包装材料化学物迁移研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007: 7.
- [30] 杨芳婧, 王志伟. 不同结构聚丙烯活性包装膜中肉桂醛向脂肪类食品模拟物的释放[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(7): 263-267.
- [31] GEMILI S, YEMENICIOGLU A, ALTINKAYA S A. Development of antioxidant food packaging materials with controlled release properties[J]. *Journal of Food Engineering*, 2010, 96(3): 325-332.
- [32] CHEN Xi, LEE Dong-sun, ZHU Xun-tao, et al. Release kinetics of Tocopherol and quercetin from binary antioxidant controlled-release packaging films[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60: 3 492-3 497.
- [33] 应丽莎, 赵东方, 付海姣, 等. 控释技术在食品活性包装中应用与研究[J]. *食品科学*, 2012, 33(9): 335-340.
- [34] MAYACHIEW P, DEVAHASTIN S. Effects of drying methods and conditions on release characteristics of edible chitosan films enriched with Indian gooseberry extract[J]. *Food Chemistry*, 2010, 118(3): 594-601.
- [35] 王卉, 邵东旭, 赵由之, 等. 茶多酚在钙交联果胶/壳聚糖复合膜中的缓释性研究[J]. *现代食品科技*, 2013, 29(4): 719-722.
- [36] GRANDA-RESTREPO D, PERALTA E, TRONCOSO-ROJAS R, et al. Release of antioxidants from co-extruded active packaging developed for whole milk powder[J]. *International Dairy Journal*, 2009, 19(8): 481-488.
- [37] KOONTZ J L, MARCY J E, KEEFE S F O, et al. Polymer processing and characterization of LLDPE films loaded with α -Tocopherol, quercetin, and their cyclodextrin inclusion complexes [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(4): 2 299-2 309.
- [38] ZHANG Shuang-ling, ZHAO Hai-yan. Study on flavonoid migration from active low-density polyethylene film into aqueous food simulants[J]. *Food Chemistry*, 2014, 157: 45-50.
- [39] HOON D, YOUNG G, SHIN I, et al. Antioxidants and their migration into food simulants on irradiated LLDPE film[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2007, 40: 151-156.
- [40] JAMSHIDIAN M, TEHRANY E A, DESOBRY S. Release of synthetic phenolic antioxidants from extruded poly lactic acid (PLA) film[J]. *Food Control*, 2012, 28: 445-455.
- [41] SÁNCHEZ-GONZÁLEZ L, CHÁFER M, GONZÁLEZ-MARTÍNEZ C, et al. Study of the release of limonene present in chitosan films enriched with bergamot oil in food simulants [J]. *Journal of Food Engineering*, 2011, 105: 138-143.
- [42] 王平利. 塑料包装材料中迁移物扩散系数的分子动力学研究[D]. 无锡: 江南大学, 2010: 5.
- [43] KUORWEL K K, CRAN M J, SONNEVELD K, et al. Migration of antimicrobial agents from starch-based films into a food simulant[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2013, 50(2): 432-438.
- [44] YU Wen-xi, HU Chang-ying, WANG Zhi-wei. Release of potassium sorbate from pectin-carboxymethyl cellulose films into food simulant[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2017, 41(2): 1-8.
- [45] VEGA-LUGO A, LIM L. Controlled release of allyl isothiocyanate using soy protein and poly(lactic acid) electrospun fibers[J]. *Food Research International*, 2009, 42(8): 933-940.
- [46] BALAGUER M P, BORNE M, CHALIER P, et al. Retention and release of cinnamaldehyde from wheat protein matrices[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14: 1 493-1 502.
- [47] 刘志刚, 王志伟. 塑料包装材料化学物向食品迁移的模型研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(5): 19-23.
- [48] MASTROMATTEO M, LECCE L, VIETRO N De, et al. Plasma deposition processes from acrylic/methane on natural fibres to control the kinetic release of lysozyme from PVOH monolayer film[J]. *Journal of Food Engineering*, 2011, 104(3): 373-379.
- [49] 陈晨伟, 段恒, 贺璇璇, 等. 茶多酚改性对聚乙烯醇膜吸湿特性及抗氧化活性的影响[J]. *食品科学*, 2016, 37(1): 40-44.
- [50] BASTARRACHEA L, DHAWAN S, SABLANI S S, et al. Release kinetics of nisin from biodegradable poly (butylene adipate-co-terephthalate) films into water [J]. *Journal of Food Engineering*, 2010, 100(1): 93-101.
- [51] 于文喜, 胡长鹰, 王志伟. 多糖基膜内抑菌剂向食品模拟体系中释放的规律[J]. *现代食品科技*, 2016, 32(5): 71-78.
- [52] CERISUELO J P, GAVARA R, HERNÁNDEZ-MUÑOZ P. Diffusion modeling in polymer-clay nanocomposites for food packaging applications through finite element analysis of TEM images[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 482: 92-102.