

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2019.03.019

聚乙烯醇活性薄膜中紫薯花青素和纳米二氧化钛的释放动力学分析

Analysis on the release kinetics of purple potato anthocyanin and nano-TiO₂ from active poly-(vinyl alcohol) films

唐智鹏^{1,2,3,4} 谢 晶^{1,2,3,4} 陈晨伟^{1,2,3,4}

TANG Zhi-peng^{1,2,3,4} XIE Jing^{1,2,3,4} CHEN Chen-wei^{1,2,3,4}

(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. 上海冷链装备性能与节能评价专业技术服务平台, 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. Shanghai Ocean University College of Food Science and Technology, Shanghai 201306, China; 2. Shanghai Aquatic Products Processing and Storage Engineering Technology Research Center, Shanghai 201306, China; 3. Shanghai Professional Technology Service Platform on Cold Chain Equipment Performance and Energy Saving Evaluation, Shanghai 201306, China; 4. National Experimental Teaching Demonstration Center for Food Science and Engineering [Shanghai Ocean University], Shanghai 201306, China)

摘要:将紫薯花青素和纳米二氧化钛掺入聚乙烯醇中,通过溶液流延法制备聚乙烯醇活性薄膜。以紫薯花青素主要成分之一的矢车菊素衡量薄膜中紫薯花青素的释放规律,研究了聚乙烯醇活性薄膜中矢车菊素和纳米二氧化钛向含水食品模拟液、酸性食品模拟液、亲脂性食品模拟液和油性食品模拟液中的释放规律,并基于 Fickian+一级动力学模型对试验数据进行拟合表征。研究结果表明:对比 4 种食品模拟液,聚乙烯醇活性薄膜中矢车菊素和纳米二氧化钛的扩散系数和释放比,在油性食品模拟液中最高,扩散系数分别达到 5×10^{-11} , 1.29×10^{-13} cm²/s, 释放比分别达到 0.966 和 0.357, 然后依次为亲脂性食品模拟液和酸性食品模拟液,在含水食品模拟液中的扩散系数和释放比最低,扩散系数分别为 1.34×10^{-11} , 0.85×10^{-13} cm²/s, 释放比分别降至 0.25 和 0.121。聚乙烯醇活性薄膜中矢车菊素和纳米二氧化钛

向 4 种食品模拟液中的释放规律能够用 Fickian+一级动力学模型进行表征,且拟合精度 R^2 均达到 0.98 以上。通过 Fickian+一级动力学模型拟合的 4 种食品模拟液中矢车菊素和纳米二氧化钛的释放曲线整体变化趋势相似,均呈先快速上升后逐渐平缓的趋势。

关键词:聚乙烯醇; 纳米二氧化钛; 矢车菊素; 食品模拟液; 释放动力学

Abstract: The purple potato anthocyanin and nano-titanium dioxide were incorporated into polyvinyl alcohol, and polyvinyl alcohol active films were prepared by solution casting method. In this paper, the release of purple potato anthocyanins from the film was measured by cyanidin, which was one of the main components of purple potato anthocyanins. The release of cyanidin and nano-titanium dioxide into aqueous food simulating liquid, acidic food simulating liquid, lipophilic food simulating liquid and oily food simulating liquid from polyvinyl alcohol active film was studied, the experimental data were fitted and characterized based on Fickian+ first-order kinetic model. The results showed that the diffusion coefficient and release ratio of cyanidin and nano-titanium dioxide from the film to the oily food simulating liquids were the highest, the diffusion coefficient was 5×10^{-11} cm²/s and 1.29×10^{-13} cm²/s, the release ratio was 0.966 and 0.357, respectively. Then, the lipophilic food simulating liquid and the acidic food simulating liquid were followed, the aqueous food simulating liquid was the lowest, the diffusion coef-

基金项目:农业部海水鱼产业体系(编号: CARS-47); 2016 年上海市科技兴农重点攻关项目(编号: 沪农科攻字〔2016〕第 1-1 号); 上海市科委平台能力建设项目(编号: 16DZ2280300); 上海市科委公共服务平台建设项目(编号: 17DZ2293400); 上海海洋大学科技发展专项(编号: A2-0203-00-100218)

作者简介:唐智鹏,男,上海海洋大学在读硕士研究生。

通信作者:谢晶(1968—),女,上海海洋大学教授,博士。

E-mail: jxie@shou.edu.cn.

收稿日期:2019-01-14

ficient was 1.34×10^{-11} cm²/s and 0.85×10^{-13} cm²/s, the release ratio was decreased to 0.25 and 0.121, respectively. The release law of cyanidin and nano-titanium dioxide into four food simulants from polyvinyl alcohol active films can be characterized by Fickian + first-order kinetic model, and the fitting accuracy R^2 is above 0.98. The overall variation trend of the Fickian + first-order kinetic model release curve of the cyanidin and nano titanium dioxide in four food simulants was similar, and showing a rapid rise and then gradually flattening. In this paper, the Fickian + first-order kinetic model was used to study the release law of active substances from polyvinyl alcohol active films in these four food simulants with the changes of time, and provide a reference basis for the development of future release active films and the research on controlled-release technology.

Keywords: poly-vinyl alcohol; nano-titanium dioxide; cyaniding; food simulating liquid; release kinetic

随着食品商业化的发展,传统的食品包装方法并不总能提供所需的保质期,特别是易腐烂和最低限度加工的食品^[1]。目前,具有抗菌或抗氧化特性的释放型活性包装薄膜材料作为一种可以改善新鲜食品的稳定性,并延长食品保质期的包装技术已经受到国内外研究者的广泛关注^[2]。

聚乙烯醇(poly-vinyl alcohol, PVA)是一种合成的水溶性聚合物,具有优异的成膜性、乳化性和黏合性,并且还具有良好的拉伸强度和生物降解性,因此已被广泛用于包装材料、生物医学、家庭和建筑等领域^[3-5]。美国农业部^[6]还批准 PVA 用于包装肉类和家禽产品。国内外研究者^[7-9]通过以 PVA 为基材,并结合不同类型的活性物质,如壳聚糖、纳米蒙脱土和天然提取物等,制备具有高物理性能、抗菌和抗氧化性能的活性包装薄膜。然而,食品是一个多成分的复杂体系,国内外研究者们^[7-9]对于活性物质从 PVA 薄膜中向不同食品体系的释放情况并未涉及全面,且对于活性物质的释放规律并未使用严谨的数学模型进行拟合表征。

纳米二氧化钛(nanometer Titanium Dioxide, nano-TiO₂)由于具有高稳定性、无毒无害性、抑菌性和热稳定性等优点,已被广泛地应用于化妆品、建筑、医药和食品包装材料等领域^[10-11]。紫薯花青素(purple potato anthocyanins, ANT)是从紫薯的块根和茎中提取的一种类黄酮化合物,具有优秀的抗氧化活性、抗炎活性、降血压及抑制肥胖等生理功能^[12],且紫薯花青素的主要成分之一为矢车菊素,其对环境变化的感应较少,性质更加稳定,其成苷化和酰基化受可见光谱的影响不大^[13-14],故本研究以矢车菊素为参考依据,通过紫外分光光度法判定薄膜中紫薯花青素的释放情况。

本研究基于 PVA 材料,并结合纳米 TiO₂ 和紫薯花

青素,通过溶液流延法制备活性包装薄膜,以紫薯花青素主要成分之一的矢车菊素衡量薄膜中紫薯花青素的释放情况,通过释放试验研究了 PVA 薄膜中纳米 TiO₂ 和矢车菊素向水性食品模拟液、酸性食品模拟液、亲脂性食品模拟液和油性食品模拟液中随时间变化的释放情况,并通过 Fickian+一级动力学模型揭示其释放动力学规律,此项结合数学模型的活性物质释放研究还未有相关报道。本试验通过结合释放动力学模型研究上述 2 种活性物质在 4 种食品模拟液中的释放规律,旨在为今后研发释放型活性包装薄膜过程中掌握其活性物质的释放规律提供参考依据。

1 材料和方法

1.1 材料和试剂

PVA:聚乙烯醇树脂,型号 100-27(1799),醇解度为 99%,上海精析化工科技有限公司;

纳米 TiO₂:平均粒度为(30±5) nm,锐钛型纳米颗粒,上海迈特化工有限公司;

紫薯花青素(ANT):纯度为 30%,西安安全奥生物科技有限公司;

甘油、盐酸、柠檬酸、亚硫酸钠、硫酸铵、无水乙醇、乙酸、二安替比林甲烷:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

分析天平:BSA224S 型,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;

电热恒温水浴锅:HWS28 型,上海一恒科学仪器有限公司;

真空干燥箱:DZF-600A 型,上海一恒科学仪器有限公司;

紫外可见分光光度计:UV-2100 型,尤尼柯(上海)仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 包装薄膜的制备

(1) PVA 胶液、PVA-纳米 TiO₂ 共混胶液和 ANT 溶液的制备:参考 Chen 等^[15]的方法,并稍作修改。于烧杯中放入 22 g PVA 树脂颗粒和 200 mL 蒸馏水,并置于 95 ℃ 恒温水浴锅中加热,持续搅拌溶液直至 PVA 树脂颗粒完全溶胀,加入 1 mL 甘油作为增塑剂并持续搅拌 30 min,最终得到 PVA 胶液。于 PVA 胶液中加入纳米 TiO₂(相对于 PVA 干质量的 1%),持续搅拌溶液 2 h 直至纳米 TiO₂均匀分散于溶液中,最终制备得到 PVA-纳米 TiO₂ 共混胶液。于 100 mL 锥形瓶中加入紫薯花青素(相对于 PVA 干质量的 3%)和 50 mL 盐酸(pH=3),于室温下磁力搅拌 2 h,最终制备得到 ANT 溶液,使用铝箔纸包裹锥形瓶并置于阴凉处保存。

(2) 纯 PVA 薄膜和 ANT-PVA-TiO₂ 活性薄膜的制备:将恒温加热器上的玻璃板温度调至 60 ℃,并将制备的 PVA 胶液倒在玻璃板上。使用间隙高度相同的拉杆均匀涂覆胶液,于室温下烘干 50 min(经预试验得出该时间)后揭膜,所制备得到的纯 PVA 薄膜放入高阻隔铝箔袋中备用。将制备的 PVA-纳米 TiO₂ 共混胶液和 ANT 溶液倒入烧杯中混合,于 40 ℃ 下使用磁力搅拌器搅拌 20 min,然后将制备的 ANT-PVA-TiO₂ 共混胶液放置于真空干燥箱中 1 d 以除去共混溶液中的残余气泡。将恒温加热器上的玻璃板温度调至 60 ℃,并将制备的 ANT-PVA-TiO₂ 共混胶液倒在玻璃板上。使用间隙高度相同的拉杆均匀涂覆胶液,于室温下烘干 40 min(经预试验得出该时间)后揭膜,将所制备的 PVA 活性包装薄膜放置于高阻隔铝箔袋中备用,标记为 ANT-PVA-TiO₂。

1.3.2 释放试验

(1) 薄膜中矢车菊素含量的测定:将厚度均匀的薄膜裁剪成 3 cm×3 cm 大小,取一片置于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 0.1 mol/L 柠檬酸水溶液,在 40 ℃ 条件下超声处理 30 min,取 5 mL 待测液于 10 mL 容量瓶,并用 0.1 mol/L 柠檬酸水溶液定容至刻度线。对照空白组同样取 5 mL 待测液于 10 mL 容量瓶,定容前加入 1 mL 10% 亚硫酸钠溶液。使用锡箔纸包裹,并置于阴凉处静置 10 min。使用 UV2100 型紫外—可见分光光度计在最大吸收波长 518 nm 下测定待测样品的吸光度,基于毛建霖等^[16]的研究,参考所得矢车菊素标准曲线,线性方程 $y=0.055\ 97x$ ($R^2=0.999\ 75$; y 为吸光度; x 为矢车菊浓度, $\mu\text{g/mL}$),最后将测得含量经计算得到薄膜中矢车菊素的总含量。

(2) 薄膜中矢车菊素在食品模拟液中释放量测定:分别以 10% 乙醇作为含水食品模拟液、3% 乙酸作为酸性食品模拟液($\text{pH}\leq 4.5$)、50% 乙醇作为亲脂性食品模拟液和橄榄油作为油性食品模拟液^[17]。取 6 片厚度均匀的 3 cm×3 cm 薄膜浸泡入 100 mL 食品模拟液中,密封,使用铝箔纸包裹后放于 4 ℃ 环境条件下静置一段时间后(同时准备 19 组,0~0.5 h,每隔 10 min 取一组;0.5~3.0 h,每隔 30 min 取一组;3~8 h,每隔 1 h 取一组;往后每隔 24 h 取一组,连续取 5 d),将薄膜取出并沥干,按上述测定薄膜中矢车菊素含量的方法,测定浸泡后薄膜中所剩矢车菊素的总含量,经计算得出每个时刻矢车菊素在模拟液中的释放量。每种食品模拟液做 3 个平行,取平均值。

(3) 薄膜中纳米 TiO₂ 向食品模拟液释放量的测定:基于上述测定薄膜中矢车菊素向食品模拟液中释放量的试验,依次从 19 组浸泡有薄膜的食品模拟液中以相同间隔时间(0~0.5 h,每隔 10 min 取样;0.5~3.0 h,每隔 30 min 取样;3~8 h,每隔 1 h 取样;往后每隔 24 h 取样,

连续取 5 d)抽取 5 mL 待测液。参考 GB 5009.246—2016 《食品安全国家标准 食品中二氧化钛的测定》的二安替比林甲烷比色法,制备钛标准工作液,于紫外分光光度计 420 nm 波长处测量其吸光度以得出钛标准曲线。结合钛标准曲线,根据二安替比林甲烷比色法测定 5 mL 待测液中的二氧化钛含量。最后通过计算得出每个时刻纳米 TiO₂ 在模拟液中的释放量。每种食品模拟液做 3 个平行,取平均值。

1.3.3 释放动力学模型 参考国内外学者^[18-19]关于菲克定律—释放动力学模型的研究,并基于陈晨伟等^[17]和 Wang 等^[20]所建立的释放动力学模型,采用 Fickian 结合一级动力学模型模拟材料中活性物质接触食品后的释放行为。相对于仅用于描述由浓度梯度而引起布朗运动的 Fickian 模型,Fickian+一级动力学模型能够在此基础上描述薄膜由于局部系统的距离松弛而引发的结构松弛现象^[21]。由于本试验采用食品模拟液浸泡活性包装薄膜,薄膜存在结构松弛溶胀现象,故采用 Fickian+一级动力学模型描述,方程:

$$M(t) = M_F(t) + M_R(t), \quad (1)$$

$$\frac{M(t)}{M_{p,0}} = \frac{M_{F,\infty}}{M_{p,0}} \{X_F [1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp(-\frac{4Dq_n^2 t}{L^2})] + (1-X_F)[1 - \exp(-\frac{t}{\tau})]\}, \quad (2)$$

式中:

$M(t)$ ——在 t 时刻,活性物质从薄膜中释放到食品模拟液中的量, μg ;

$M_F(t)$ ——在 t 时刻,活性物质因浓度梯度的影响而从薄膜中释放到食品模拟液中的量, μg ;

$M_R(t)$ ——在 t 时刻,活性物质因薄膜结构松弛溶胀的影响而从薄膜中释放到食品模拟液中的量, μg ;

$M_{p,0}$ ——薄膜中活性物质的总量, μg ;

$M_{F,\infty}$ ——薄膜在食品模拟液中达到释放平衡后,食品模拟液中活性物质的量, μg ;

X_F ——活性物质的释放机制偏离 Fickian 定律的衡量参数;

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

α ——薄膜在食品模拟液中达到释放平衡后,食品模拟液中活性物质的量与薄膜中活性物质的剩余量的比值;

D ——薄膜中活性物质的扩散系数, cm^2/s ;

L ——薄膜厚度, mm ;

τ ——薄膜弹性形变消失的时间, s 。

当 $X_F=1$ 时,方程(2)为 Fickian 动力学模型,表明当 X_F 接近 1 时,活性物质的扩散偏向于随机扩散;当 $X_F=$

0 时,方程(2)为反常扩散,表明当 X_F 接近 0 时,活性物质的扩散偏向于由于薄膜结构松弛引起的扩散。

1.4 数据处理

试验数据显著性分析采用 SPSS 软件,释放动力学模型的拟合和作图采用 Origin 8.5 软件。

2 结果与分析

2.1 薄膜中矢车菊素和纳米 TiO_2 向不同食品模拟液中的释放规律

释放型活性包装薄膜的作用机理是将掺入的活性物质释放到食品或周围的顶部空间中,其活性物质的释放程度是衡量释放型活性包装薄膜抗菌和抗氧化性能效率的关键参数。图 1 为薄膜中矢车菊素和纳米 TiO_2 在 4 种食品模拟液中的随时间变化的释放规律曲线。由图 1 可知,薄膜中矢车菊素和纳米 TiO_2 向 4 种食品模拟液中的释放速率呈先快后逐渐平缓的趋势。薄膜中矢车菊素和纳米 TiO_2 在 95% 乙醇(油性食品模拟液)中达到释放平衡状态时(约 8 h)的释放比最高,分别为 0.966 和 0.357。当乙醇浓度下降到 50%(亲酯性食品模拟液)时,薄膜中矢车菊素和纳米 TiO_2 的平衡释放比分别下降到 0.833 和

0.229,这主要是因为随着乙醇浓度的升高,可使 PVA 活性薄膜产生最高程度的塑化,增加了 PVA 分子链的移动性,降低了 PVA 分子链的结晶性和削弱了分子之间的范德华力,从而增加了 PVA 活性薄膜中的矢车菊素和纳米 TiO_2 向食品模拟液中的释放量。这也与乙烯/乙醇共聚物薄膜中活性物质向高浓度乙醇溶液中的释放原理相类似^[9]。薄膜中矢车菊素和纳米 TiO_2 在 3% 乙酸(酸性食品模拟液)中达到释放平衡状态时的释放比分别为 0.517 和 0.159,相对于在 10% 乙醇(含水食品模拟液)中的释放比 0.25 和 0.121,有较明显的增强,这主要是由于薄膜在这两种食品模拟液中溶胀程度不同引起的,当薄膜与含水量多的食品模拟液接触时,水分子不断地向薄膜中扩散,导致薄膜的结构变得松弛,使活性物质更多地从薄膜中逐渐释放出来。这也与吕飞等^[22]和 Buonocore 等^[23]制备的海藻酸钠薄膜和 PVA 活性薄膜中的活性物质释放原理相类似,活性薄膜因浸泡入液体后表现出不同程度的溶胀效果,因此增大了活性物质从薄膜内部释放出来的机会和途径,并且在面对不同属性的食品模拟液时,其释放比也会相应的进行变化。

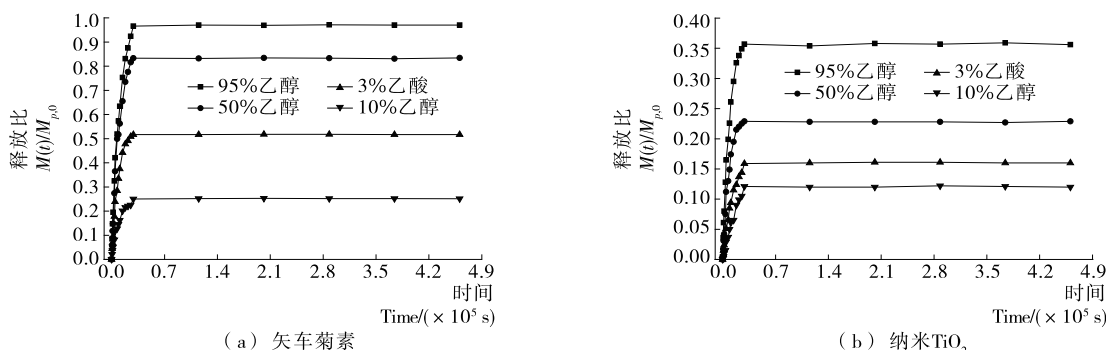


图 1 PVA 活性薄膜中矢车菊素和纳米 TiO_2 在 4 种食品模拟液中的释放规律曲线

Figure 1 Release curve of cyanidin and nano- TiO_2 from active PVA films in four food simulants

2.2 薄膜中矢车菊素和纳米 TiO_2 向不同食品模拟液中的释放动力学模型表征

为了表征薄膜中矢车菊素和纳米 TiO_2 的释放规律,使用了考虑到薄膜溶胀因素的 Fickian+一级动力学模型。根据 PVA 活性薄膜在 4 种食品模拟液中的释放试验数据,使用 Fickian+一级动力学模型分别对薄膜中矢车菊素和纳米 TiO_2 在 4 种食品模拟液中的释放规律进行拟合,表 1 为经 Fickian+一级动力学模型拟合后的模型参数和拟合精度,图 2 为薄膜中矢车菊素和纳米 TiO_2 在 4 种食品模拟液中,经 Fickian+一级动力学模型拟合后的曲线。

由表 1 可知,使用 Fickian+一级动力学模型拟合薄膜中矢车菊素和纳米 TiO_2 的释放动力学,拟合精度 R^2 均在 0.98 以上,表明试验数据和理论 Fickian+一级动力学模型的拟合度极高,该模型可以很好地模拟 PVA 活性薄

膜中矢车菊素和纳米 TiO_2 向 4 种食品模拟液中的释放规律。采用 Fickian+一级动力学模型拟合得到的 PVA 活性薄膜中矢车菊素和纳米 TiO_2 在 4 种食品模拟液中的扩散系数均处于同一量级,且数值上呈现 95% 乙醇(油性食品模拟液)中的 D 值最大,然后依次为 50% 乙醇(亲酯性食品模拟液)、3% 乙酸(酸性食品模拟液)和 10% 乙醇(含水食品模拟液)。这主要是由于 PVA 活性薄膜与不同食品模拟液接触时,薄膜发生了不同程度的塑化和溶胀现象,其活性物质的扩散系数与薄膜的塑化和溶胀程度成正相关。使用 Fickian+一级动力学模型拟合得到的偏离参数 X_F 均处于 0.87~0.95 和 0.86~0.92,表明薄膜中矢车菊素和纳米 TiO_2 向 4 种食品模拟液中的释放以随机扩散为主导,而因薄膜结构变化导致的释放为辅。在陈晨伟等^[17]的研究中,也发现采用 Fickian+一级动力学模型拟合 PVA/茶多酚活性薄膜在水中的释放规律也呈现相

表 1 PVA 活性薄膜中矢车菊素和纳米 TiO₂ 向 4 种食品模拟液中释放的 Fickian+一级动力学模型参数和拟合精度
Table 1 Fickian+ first-order dynamics model parameters and fitting accuracy of cyanidin and nano-TiO₂ released from active PVA films in four food simulants

模拟液	矢车菊素				纳米 TiO ₂			
	$D/(\times 10^{11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	X_F	$\tau/(\times 10^4 \text{ s})$	$R^2/\%$	$D/(\times 10^{13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	X_F	$\tau/(\times 10^5 \text{ s})$	$R^2/\%$
95%乙醇	5.00	0.94	1.04	99.56	1.29	0.92	2.99	98.77
50%乙醇	3.29	0.90	9.20	99.00	1.03	0.90	1.14	98.92
3%乙酸	2.42	0.88	3.58	99.00	0.93	0.86	0.45	99.17
10%乙醇	1.34	0.89	1.08	98.65	0.85	0.87	0.49	98.59

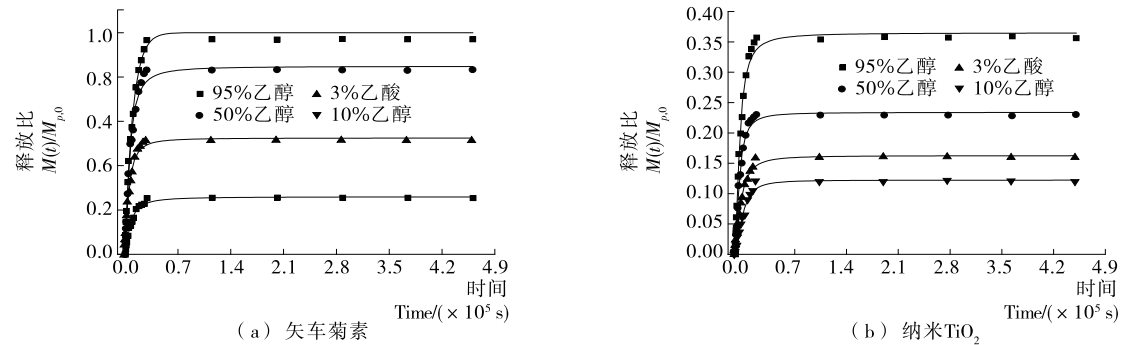


图 2 PVA 活性薄膜中矢车菊素和纳米 TiO₂ 向 4 种食品模拟液释放的 Fickian+一级动力学模型拟合曲线
Figure 2 Fitting curves of Fickian+ first-order dynamics model of cyaniding and nano-TiO₂ released from active PVA films in four food simulants

类似的结果,且 Fickian+一级动力学模型中的扩散系数 D 能够很好地定量表征活性物质的释放速率。

3 结论

PVA 活性薄膜中矢车菊素和纳米 TiO₂ 向 4 种食品模拟液释放的速率均呈先快后逐渐平缓的趋势。对比 4 种食品模拟液,薄膜中矢车菊素和纳米 TiO₂ 的扩散系数和释放比,在 95%乙醇(油性食品模拟液)中最高,然后依次为 50%乙醇(亲酯性食品模拟液)、3%乙酸(酸性食品模拟液)和 10%乙醇(含水食品模拟液)。通过 Fickian+一级动力学模型拟合 PVA 活性中矢车菊素和纳米 TiO₂ 的释放规律,其拟合精度均高于 0.98,说明该动力学模型能够很好地对 PVA 活性薄膜中矢车菊素和纳米 TiO₂ 向 4 种食品模拟液的释放进行表征。

本试验研究的是在 4℃贮藏条件下,PVA 活性薄膜中活性物质随时间变化在不同食品模拟液中的释放规律,但可能也会有其他的条件能影响到活性物质的释放规律,如温度、压力和制备方式等因素,对于如何能够更好地研究释放型活性薄膜的释放规律,还需进一步研究。

参考文献

[1] QUINTAVALLA S, VICINI L. Antimicrobial food packaging in meat industry [J]. Meat Science, 2002, 62 (3):

373-380.
[2] 唐智鹏, 陈晨伟, 谢晶. 抗菌活性包装膜及其控释技术的研究进展[J]. 包装工程, 2018, 39(5): 99-104.
[3] AND S K, KADLA J F. The formation of strong intermolecular interactions in immiscible blends of poly(vinyl alcohol) (PVA) and lignin[J]. Biomacromolecules, 2003, 4 (3): 561-567.
[4] LIU Peng-ju, CHEN Wen-hua, LIU Yuan, et al. Thermal melt processing to prepare halogen-free flame retardant poly (vinyl alcohol)[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014, 109: 261-269.
[5] LO'AY A A, DAWOOD H D. Active chitosan/PVA with ascorbic acid and berry quality of 'Superior seedless' grapes[J]. Scientia Horticulturae, 2017, 224: 286-292.
[6] DEMERLIS C C, SCHONEKER D R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA) [J]. Food & Chemical Toxicology, 2003, 41(3): 319-326.
[7] 范方方, 刘琨. 膨润土/壳聚糖/PVA 保鲜膜对芒果保鲜效果的影响[J]. 食品科技, 2017(3): 54-59.
[8] LIU Gui-chao, LONG Men, SONG Ye, et al. Effect of Nano-montmorillonite contents on packaging properties of polyvinyl alcohol-based nanocomposite films [J]. Food Science, 2014, 35(14): 216-222.
[9] MURIEL-GALET V, CRAN M J, BIGGER S W, et al. Antioxidant and antimicrobial properties of ethylene vinyl

- alcohol copolymer films based on the release of oregano essential oil and green tea extract components[J]. Journal of Food Engineering, 2015, 149: 9-16.
- [10] YU Xiao-qing, LIN Dong-mei, LI Peng, et al. Recent advances in the synthesis and energy applications of TiO₂-graphene nanohybrids[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 172: 252-269.
- [11] ZHOU Jian-jing, WANG Si-yuan, GUNASEKARAN S. Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO₂ nanoparticles [J]. Journal of Food Science, 2010, 74(7): N50-N56.
- [12] ZHANG Yi, NIU Fu-xiang, SUN Jian, et al. Purple sweet potato (Ipomoea batatas, L.) color alleviates high-fat-diet-induced obesity in SD rat by mediating leptin's effect and attenuating oxidative stress[J]. Food Science & Biotechnology, 2015, 24(4): 1 523-1 532.
- [13] TIAN Qing-guo, KONCZAK I, SCHWARTZ S J. Probing anthocyanin profiles in purple sweet potato cell line (Ipomoea batatas L. Cv. Ayamurasaki) by high-performance liquid chromatography and electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2005, 53(16): 6 503-6 509.
- [14] TRUONG V D, DEIGHTON N, THOMPSON R T, et al. Characterization of anthocyanins and anthocyanidins in purple-fleshed sweetpotatoes by HPLC-DAD/ESI-MS/MS[J]. J Agric Food Chem, 2010, 58(1): 404-410.
- [15] CHEN Chen-wei, XIE Jing, YANG Fu-xin, et al. Development of moisture - absorbing and antioxidant active packaging film based on poly(vinyl alcohol) incorporated with green tea extract and its effect on the quality of dried eel[J]. Journal of Food Processing & Preservation, 2017, 42(1): e13374.
- [16] 毛建霏, 付成平, 郭灵安, 等. 可见分光光度法测定紫甘薯总花青素含量[J]. 食品与发酵科技, 2010, 46(2): 101-104.
- [17] 陈晨伟, 许哲玮, 马亚蕊, 等. 聚乙烯醇薄膜中茶多酚向水中释放的不同动力学模型比较分析[J]. 食品科学, 2019(3): 24-29.
- [18] MODITSI M, LAZARIDOU A, MOSCHAKIS T, et al. Modifying the physical properties of dairy protein films for controlled release of antifungal agents[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 39(2): 195-203.
- [19] YOSHIDA C M P, BASTOS C E N, FRANCO T T. Modeling of potassium sorbate diffusion through chitosan films[J]. LWT-Food Science and Technology, 2010, 43(4): 584-589.
- [20] WANG Hua-lin, ZHANG Ru, ZHANG Heng, et al. Kinetics and functional effectiveness of nisin loaded antimicrobial packaging film based on chitosan/poly(vinyl alcohol)[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 127: 64-71.
- [21] MASTROMATTEO M, LECCE L, DE V N, 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.
- [22] 吕飞, 叶兴乾, 丁玉庭. 桂皮醛在肉桂油/海藻酸钠抗菌薄膜中的释放动力学[J]. 中国食品学报, 2011, 11(7): 36-40.
- [23] BUONOCORE G G, CONTE A, CORBO M R, et al. Mono-and multilayer active films containing lysozyme as antimicrobial agent[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2005, 6(4): 459-464.

(上接第 81 页)

- [6] 刘木华, 吴彦红. 莲子物理机械特性试验研究 I [J]. 江西农业大学学报, 1999(3): 425-428.
- [7] 赵小广, 宗力, 谢丽娟. 干壳莲子物理参数试验研究[J]. 食品与机械, 2006, 22(2): 53-55.
- [8] 叶香美, 白莲、红莲物理参数测试与分析[J]. 安徽农学通报, 2006, 12(5): 69-70.
- [9] 马秋成, 卢安舸, 陈锴, 等. 莲子机械自动去芯自适应心技术与样机试验[J]. 农业工程学报, 2014, 30(21): 17-24.
- [10] 王文书. 三坐标测量机对同轴度误差测量方法的探索[J]. 制造技术与机床, 2010(11): 94-97.
- [11] 潘汉军, 刘娅. 关于同轴度误差定义的分析与探讨[J]. 现代制造工程, 2004(4): 69-70.
- [12] 陈立杰, 张镭, 张玉. 同轴度误差的数模研究[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2007, 28(4): 549-552.
- [13] 叶宗茂. 用三坐标测量机正确测量同轴度误差[J]. 工具技术, 2007, 41(3): 77-80.
- [14] 王亚平, 郑永红. 基于最小二乘原理建立坐标系方法的研究与实现[J]. 计算机测量与控制, 2003, 11(10): 796-798.
- [15] 胡川, 陈义, 朱卫东, 等. 整体最小二乘和最小二乘拟合空间直线的比较[J]. 大地测量与地球动力学, 2015, 35(4): 689-692.
- [16] 韩庆瑶, 肖强, 乐英. 空间离散点最小二乘法分段直线拟合的研究[J]. 工业仪表与自动化装置, 2012(4): 107-109.
- [17] 田社平, 张守愚, 李定学, 等. 平面圆圆心及半径的最小二乘拟合[J]. 中国测试, 1995(5): 23-25.
- [18] 姚宜斌, 黄书华, 孔建, 等. 空间直线拟合的整体最小二乘算法[J]. 武汉大学学报: 信息科学版, 2014, 39(5): 571-574.
- [19] 张镭, 张玉. 同轴度误差的解析评定法与仿真研究[J]. 计量学报, 1997(1): 32-37.
- [20] 孔建, 姚宜斌, 吴寒. 整体最小二乘的迭代解法[J]. 武汉大学学报: 信息科学版, 2010, 35(6): 711-714.