

# 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

陈晨伟<sup>1,2,3,4</sup>, 许哲玮<sup>1</sup>, 马亚蕊<sup>1</sup>, 谢晶<sup>1,2,3,4,\*</sup>, 张勤军<sup>1</sup>, 唐智鹏<sup>1</sup>, 杨福馨<sup>1,2,3,4</sup>

(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)

**摘要:**研究聚乙烯醇薄膜中茶多酚向水中释放的不同动力学模型表征。通过释放实验研究了薄膜中茶多酚向水中的释放规律, 基于4种动力学模型对实验数据进行拟合表征, 比较分析了不同模型的拟合效果。结果表明: 茶多酚释放率随薄膜中茶多酚质量浓度的增加而降低。对比不同模型的拟合效果, Fickian模型和Fickian+一级动力学模型可以很好地模拟茶多酚的释放( $R^2 \geq 97.27$ ), 后者更优; Weibull模型的拟合效果较前两个模型差( $R^2 \geq 85.21$ ), 但是该模型可以很好地模拟从释放开始到平衡初期茶多酚的释放( $R^2 \geq 92.20$ ); 短期释放模型的拟合效果较好( $R^2 \geq 91.32$ ), 但其扩散系数与由Fickian模型和Fickian+一级动力学模型得到的扩散系数相差较大。总的来看, Fickian+一级动力学模型模拟效果最好, Fickian模型次之, Weibull模型模拟从释放开始到平衡初期过程的效果较好, 短期释放模型不适合用于模拟评估聚乙烯醇薄膜中茶多酚整个释放过程中的释放性能。

**关键词:** 聚乙烯醇; 茶多酚; 释放; 释放动力学; 动力学模型

## Comparison of Different Kinetic Models for Tea Polyphenols Released from Poly-(vinyl alcohol) Films into Water

CHEN Chenwei<sup>1,2,3,4</sup>, XU Zhewei<sup>1</sup>, MA Yaru<sup>1</sup>, XIE Jing<sup>1,2,3,4,\*</sup>, ZHANG Qinqun<sup>1</sup>, TANG Zhipeng<sup>1</sup>, YANG Fuxin<sup>1,2,3,4</sup>

(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)

**Abstract:** Different kinetic models describing tea polyphenols (TP) released from poly-(vinyl alcohol) (PVA) films into water were investigated. The release behavior of TP was studied through release experiments. The experimental data were fitted to four kinetic models and the goodness of fit of the models was analyzed. The results showed that the percentage of released TP from PVA films decreased with increasing TP content. The Fickian model and the Fickian+ first-order kinetic model could simulate TP release well ( $R^2 \geq 97.27$ ), with the latter being more effective than the former. Although the Weibull model exhibited worse goodness of fit than the above two models ( $R^2 \geq 85.21$ ), it could simulate TP release well during the period from the beginning to the initial equilibrium stage ( $R^2 \geq 92.20$ ). The short-term release model showed good fitness ( $R^2 \geq 91.32$ ). However, its diffusion coefficient was different considerably from the value obtained by the Fickian model and the Fickian+ first-order kinetic models. Among the four kinetic models, the fitness of the Fickian + first-order kinetic model was the best closely followed by the Fickian model. The Weibull model could simulate TP release behavior well during the period from the beginning to the initial equilibrium stage. The short-term release model was not suitable for simulating and evaluating TP release behavior from PVA films during the whole release process.

**Keywords:** poly-(vinyl alcohol); tea polyphenols; release; release kinetic; kinetic model

收稿日期: 2017-11-28

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项(2016YFD0400106);

上海市科委工程中心能力提升项目(16DZ2280300); 上海海洋大学科技发展专项(A2-0203-00-100218);

上海市大学生创新基金资助项目(A1-2049-17-0003)

第一作者简介: 陈晨伟(1983—)(ORCID: 0000-0002-3716-1946), 男, 讲师, 博士研究生, 研究方向为食品包装与保鲜技术。

E-mail: cwchen@shou.edu.cn

\*通信作者简介: 谢晶(1968—)(ORCID: 0000-0002-3194-9273), 女, 教授, 博士, 研究方向为食品冷冻冷藏与保鲜技术。

E-mail: jxie@shou.edu.cn

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20171128-336

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2019) 03-0024-06

引文格式:

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, 40(3): 24-29. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20171128-336. <http://www.spkx.net.cn>

CHEN Chenwei, XU Zhewei, MA Yarui, et al. Comparison of different kinetic models for tea polyphenols released from poly-(vinyl alcohol) films into water[J]. Food Science, 2019, 40(3): 24-29. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20171128-336. <http://www.spkx.net.cn>

随着食品包装技术的不断发展, 活性包装薄膜材料作为一种非常具有发展前景的包装技术, 已经受到国内外研究人员的广泛关注。释放型食品活性包装薄膜是活性包装薄膜材料的一种, 是指将抗菌剂、抗氧化剂等活性物质加入塑料薄膜材料中, 在食品贮藏过程中能从薄膜内向食品中释放出活性物质, 延长食品货架寿命、改进感官品质、提高食品安全性, 从而维持食品品质<sup>[1]</sup>。

聚乙烯醇 (poly-(vinyl alcohol), PVA) 是一种多羟基的合成高分子聚合物, 具有优异的生物相容性、成膜性、透明性、气体阻隔性、可降解性等优点<sup>[2-4]</sup>, 被广泛应用于包装材料、医药等领域, 已被美国农业部批准用于肉类、家禽类食品的包装<sup>[5]</sup>。因此, 国内外学者开展了大量以PVA为基材的活性包装薄膜研究, 制备得到含不同类型活性物质的具有抗菌、抗氧化性能的包装薄膜<sup>[6-14]</sup>, 延长了奶酪、牛肉、鲷鱼等食品的货架期<sup>[15-18]</sup>。对于释放型活性包装薄膜, 其抗菌/抗氧化功能性的实现是基于活性物质从薄膜基质向食品中的扩散作用。因此, 在抗菌/抗氧化包装薄膜的开发过程中, 掌握薄膜中活性物质的释放规律极其重要。食品是一个多成分的复杂体系, 为方便研究, 常用食品模拟物代替真实食品来进行薄膜中活性物质的释放规律研究, 如欧盟法规中规定以10% (体积分数, 下同) 乙醇溶液、3%醋酸溶液、20%乙醇溶液及50%乙醇溶液、植物油和聚2,6-二苯基苯乙烷 (60~80 目、200 nm) 食品模拟物分别代表水性、酸性、含酒精类、高脂肪类和干性食品<sup>[19]</sup>。大量学者通过释放实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<sup>[20-23]</sup>。常用的动力学模型有Fickian模型<sup>[20-22]</sup>、Fickian+一级动力学模型<sup>[23]</sup>、Weibull模型<sup>[24]</sup>和短期释放模型<sup>[21]</sup>, 其中Fickian模型应用最为广泛。

目前大部分动力学模型研究都是基于某一种模型对薄膜在食品模拟物中活性物质的释放规律进行表征, 评价模型的拟合效果, 而鲜有采用不同动力学模型对其释放规律进行表征及比较分析的相关报道。本研究通过释放实验探究了PVA薄膜中茶多酚 (tea polyphenols, TP) 向水中的释放规律, 比较分析了4种不同动力学模型对茶多酚释放规律的表征, 为研究活性包装薄膜在水性食品模拟体系中活性物质的释放规律提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

100-27 1799型PVA树脂 (分子质量70 000~85 000 Da, 聚合度1 700, 醇解度99%) 中国石化上海石油化工股份有限公司; 茶多酚 (纯度≥98%) 郑州景德化工产品有限公司; 丙三醇、无水碳酸钠、硼酸、冰乙酸、无水乙醇、福林-酚试剂 国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 仪器与设备

UTP-313电子天平 上海花潮电器有限公司; 安全智能型反压高温蒸煮锅 北京发恩科贸有限公司; LHS-150HC-II恒温恒湿箱、DZF-6030A真空干燥箱 上海一恒科学仪器有限公司; AZY-SERIES加热台 深圳市安卓源科技电子有限公司; DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器 邦西仪器科技 (上海) 有限公司; UV-2100型紫外-可见分光光度计 尤尼柯 (上海) 仪器有限公司; 超声波清洗器 上海科导超声仪器有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 包装膜制备

参照前期研究的方法<sup>[25]</sup>, 采用溶液流延法制备得到3种含不同质量分数 (分别占PVA树脂质量的0.5%、2.0%、4.0%) 茶多酚的PVA活性薄膜, 分别标记为PVA-0.5TP、PVA-2.0TP和PVA-4.0TP, 将其装入高阻隔袋中抽真空密封后放入干燥器内备用。

采用螺旋测微仪测量薄膜厚度; 通过天平称取薄膜质量, 计算得到薄膜的密度。PVA-0.5TP、PVA-2.0TP和PVA-4.0TP薄膜测得的厚度分别为 $(0.058 \pm 0.001)$ 、 $(0.059 \pm 0.002)$  mm和 $(0.058 \pm 0.001)$  mm, 测得的密度分别为 $(1.308 \pm 0.010)$ 、 $(1.301 \pm 0.011)$  g/cm<sup>3</sup>和 $(1.305 \pm 0.007)$  g/cm<sup>3</sup>。

#### 1.3.2 释放实验

##### 1.3.2.1 薄膜中茶多酚质量浓度的测定

将厚度相近且均匀的薄膜样品裁切成40 mm×40 mm, 取6片薄膜样品加入含50 mL 75% (体积分数, 下同) 乙醇溶液的棕色玻璃瓶中, 在45 ℃、40 Hz下超声处理120 min。采用福林-酚法, 将1 mL待测液加入5 mL质量分数10%福林-酚溶液中, 摇匀并在

3~8 min后加入4 mL质量分数7.5%碳酸钠溶液, 摇匀并在室温下静置60 min, 在765 nm波长处测定吸光度, 做3个平行试样, 取平均值, 计算得到茶多酚质量浓度。将薄膜取出, 沥干后加入新的50 mL 75%乙醇溶液中, 重复上述步骤, 测定待测液中的茶多酚质量浓度; 重复以上操作直至待测液中的茶多酚质量浓度足够小(不超过 $5 \times 10^{-5}$  g/100 mL), 最后将各次测得的质量浓度经计算相加得到薄膜中茶多酚的总量<sup>[26]</sup>。

### 1.3.2.2 薄膜中茶多酚向水中释放量测定

以水为食品模拟液, 将厚度相近且均匀的薄膜样品裁切成40 mm×40 mm, 取12片薄膜样品加入100 mL水中, 密封避光放置于25℃环境中, 间隔一定时间(0~0.5 h时, 每间隔10 min取样; 0.5~3.0 h时, 每间隔30 min取样; 3.0~8.0 h, 每间隔60 min取样; 之后每间隔24 h取样)从中移取1 mL模拟液, 采用1.3.2.1节福林-酚法测定其吸光度, 做3个平行试样, 取平均值, 经计算得到该时刻水中茶多酚的释放量。

### 1.3.3 释放动力学模型的建立

#### 1.3.3.1 Fickian模型

Fickian第二定律常被用来模拟食品接触材料中活性物质的释放行为。在释放实验中, 根据包装材料体积与食品/模拟液体积之间的关系, Fickian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。由于本释放实验中包装材料的体积与食品体积相比是不可忽略的, 所以选择有限包装-有限食品模型, 方程分别如式(1)、(2)所示。

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

$$\frac{M_{F,\infty}}{M_{p,0}} = \frac{\alpha}{\alpha+1} \quad (2)$$

式中:  $q_n$ 为方程 $\tan q_n + \alpha q_n = 0$ 的非零正根;  $M(t)$ 为茶多酚在 $t$ 时刻从薄膜中释放到食品模拟液中的释放量;  $M_{F,\infty}$ 为平衡时茶多酚从薄膜中释放到食品模拟液中的释放量;  $M_{p,0}$ 为薄膜中茶多酚的总量;  $D$ 为薄膜中茶多酚的扩散系数;  $L$ 为薄膜的一半厚度;  $\alpha$ 为释放平衡时食品模拟液中茶多酚质量浓度与薄膜中茶多酚质量浓度的比值;  $M(t)/M_{p,0}$ 为释放率。

#### 1.3.3.2 Fickian+一级动力学模型

有研究发现, 低分子质量化合物在聚合物中的扩散通常由两种同时发生的现象所支配: 一种是随机现象(与布朗运动有关), 渗透流完全由浓度梯度驱动; 另一种是由局部系统的距离驱动的松弛现象<sup>[23]</sup>。与布朗运动有关的传质通常用Fickian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, 分别如式(3)、(4)所示。

$$M(t) = M_F(t) + M_R(t) \quad (3)$$

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

式中:  $M_F(t)$ 为由浓度梯度驱动的随机现象引起的茶多酚在 $t$ 时刻从薄膜中释放到食品模拟液中的释放量;  $M_R(t)$ 为由距离驱动的薄膜结构松弛现象引起的茶多酚在 $t$ 时刻从薄膜中释放到食品模拟液中的释放量;  $X_F$ 为茶多酚的释放机制偏离理想Fickian定律的衡量参数,  $X_F=1$ 时方程(4)为Fickian模型,  $X_F=0$ 时为反常扩散;  $\tau$ 为与聚合物弛豫相关的弛豫时间。

#### 1.3.3.3 Weibull模型

Weibull分布在描述复杂的动力学方面表现了优异的模型性能, 已有研究使用该模型表征了聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯薄膜中乳酸链球菌肽向水中的释放动力学<sup>[24]</sup>, 方程如式(5)所示。

$$\ln \frac{M_{p,t}}{M_{p,0}} = - (bt)^k \quad (5)$$

式中:  $b$ 为尺度参数;  $k$ 为形状因子。

以上方程以包装材料中的活性物质含量变化为参数, 将其转化为以食品模拟液中的活性物质含量变化为参数, 方程如式(6)所示。

$$\frac{M(t)}{M_{p,0}} = 1 - \exp\left(- (bt)^k\right) \quad (6)$$

#### 1.3.3.4 短期释放模型

在活性物质的释放过程中, 当 $M(t)/M_{F,\infty} < 0.67$ 时, 活性物质的释放可由Fickian模型的简化方程来表征<sup>[26]</sup>, 并被文献[18]证实该短期释放模型具有一定的可靠性, 方程分别如式(7)、(8)所示。

$$\frac{M(t)}{M_{F,\infty}} = \frac{2}{L} \left( \frac{D}{\pi} t \right)^{0.5} \quad (7)$$

$$\frac{M(t)}{M_{p,0}} = \frac{M_{F,\infty}}{M_{p,0}} \frac{2}{L} \left( \frac{D}{\pi} t \right)^{0.5} \quad (8)$$

## 1.4 数据处理

实验数据处理、作图采用Matlab 2014a、Origin 8.0软件, 模型参数由Origin 8.0软件对不同释放动力学模型和实验数据进行非线性拟合计算得到。

## 2 结果与分析

### 2.1 薄膜中茶多酚向水中的释放规律分析

由图1可知, 薄膜中的茶多酚向水中释放时初期释放速率较快, 然后释放趋于平缓, 约8 h后达到平衡状态。PVA薄膜中的茶多酚质量浓度越高, 水中的茶多酚平衡质量浓度也越高, 但其释放率越低。这可能是由于茶多酚含有疏水性的苯环基团, 随着薄膜中茶多酚质量浓度



的增加,薄膜内所含有的苯环基团增加,从而提高了薄膜的疏水性<sup>[25]</sup>。活性物质从溶胀型薄膜中的释放主要依赖以下3个方面:1)食品模拟液基质向薄膜中扩散;2)薄膜基材溶胀;3)活性物质通过溶胀薄膜向食品模拟液基质中扩散<sup>[27-29]</sup>。PVA薄膜具有很强的亲水性,当其与发生接触时,水分子向薄膜扩散进入薄膜结构中,薄膜吸水后不断溶胀,结构变得松弛,使茶多酚从薄膜中逐渐释放出来,而水中的茶多酚质量浓度逐渐增加,直至达到平衡状态。这也是溶胀型薄膜中活性物质的释放原理,与海藻酸钠膜<sup>[20]</sup>、蛋白膜<sup>[28]</sup>等亲水性薄膜中的活性物质释放原理类似。

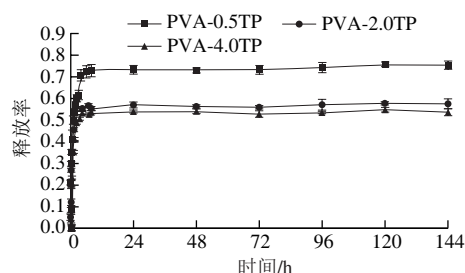


图1 PVA薄膜中茶多酚在水中的释放规律曲线

Fig. 1 Release curves of tea polyphenols from PVA films into water

## 2.2 释放动力学模型比较分析

表1 PVA薄膜中茶多酚在水中释放的不同动力学模型参数及其拟合效果评价

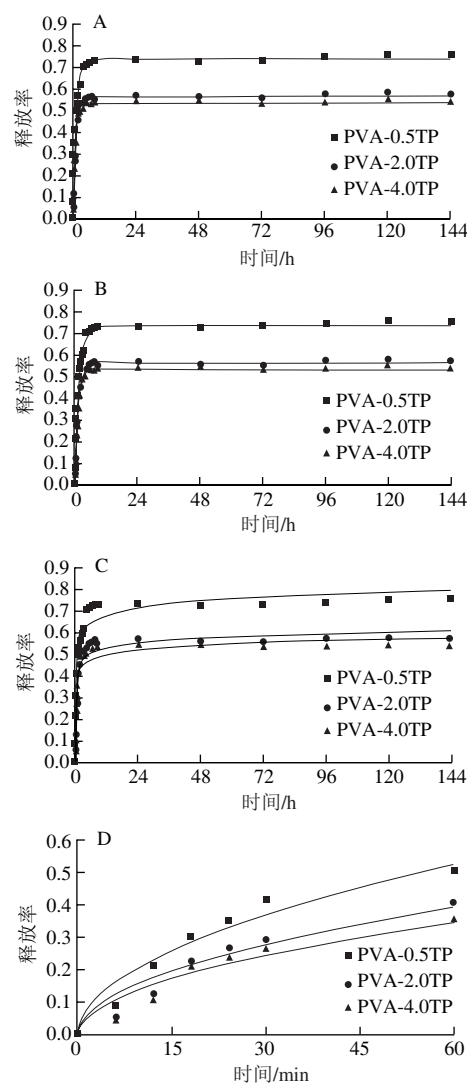
Table 1 Correlational coefficients of different kinetic models for the release of tea polyphenols from PVA films into water

模型	薄膜类型	参数					$R^2$
		$D/l$ ( $10^{10}$ cm <sup>2</sup> /s)	$X_F$	$\tau$ ( $10^5$ s)	$B$	$k$	
Fickian模型	PVA-0.5TP	5.18	—	—	—	—	97.69
	PVA-2.0TP	5.37	—	—	—	—	98.38
	PVA-4.0TP	4.39	—	—	—	—	97.27
Fickian+一级动力学模型	PVA-0.5TP	4.56	0.92	7.77	—	—	99.30
	PVA-2.0TP	5.30	0.99	2.97	—	—	99.30
	PVA-4.0TP	4.09	0.94	3.00	—	—	99.01
Weibull模型	PVA-0.5TP	—	—	—	$6.21 \times 10^{-5}$	0.14	90.45
	PVA-2.0TP	—	—	—	$9.74 \times 10^{-7}$	0.08	88.02
	PVA-4.0TP	—	—	—	$3.83 \times 10^{-7}$	0.09	85.21
Weibull模型(开始到平衡初期)	PVA-0.5TP	—	—	—	$8.36 \times 10^{-5}$	0.28	96.46
	PVA-2.0TP	—	—	—	$1.30 \times 10^{-5}$	0.20	93.78
	PVA-4.0TP	—	—	—	$9.19 \times 10^{-6}$	0.21	92.20
短期释放模型	PVA-0.5TP	0.95	—	—	—	—	94.92
	PVA-2.0TP	0.94	—	—	—	—	92.92
	PVA-4.0TP	0.77	—	—	—	—	91.32

注:—,无对应的参数值。

根据释放实验所得的数据,分别应用不同的释放动力学模型对PVA薄膜中茶多酚在水中的释放规律进行拟合,对应的模型参数和评价指标如表1所示。对比4种模型的拟合效果可得,Fickian模型和Fickian+一级动力学模型拟合效果较好,拟合度( $R^2$ ) $\geq 97.27$ ,表明这两个

动力学模型可以很好地模拟PVA薄膜中茶多酚向水中的释放规律,后者更优( $R^2 \geq 99.01$ )。Weibull模型的拟合度稍低( $R^2 \geq 85.21$ ),表明该模型模拟茶多酚的释放较Fickian模型和Fickian+一级动力学模型差。短期释放模型的 $R^2 \geq 91.32$ ,表明在 $M(t)/M_{F,\infty} < 0.67$ 时该模型可以较好地模拟茶多酚的释放。



A~D.分别为Fickian模型、Fickian+一级动力学模型、Weibull模型、短期释放模型。

图2 PVA薄膜中茶多酚向水中释放的不同动力学模型拟合曲线

Fig. 2 Fitting curves of different kinetic models for the release of tea polyphenols from PVA films into water

对比Fickian模型和Fickian+一级动力学模型,后者的拟合度略高(图2),表明其可以更好地模拟PVA薄膜中茶多酚向水中的释放,也进一步表明了茶多酚的释放是随机扩散现象和薄膜结构松弛现象共同作用的结果。当PVA薄膜与水发生作用时,薄膜发生溶胀,聚合物大分子被迫以新的构象重新排列,该过程是导致茶多酚释放机制偏离理想的Fickian扩散行为的主要原因<sup>[23,30]</sup>。采用

两个模型拟合得到的扩散系数 ( $D$ )，其大小均在同一数量级，且数值相差不大，其偏离参数  $X_F \geq 0.92$ ，表明Fickian+一级动力学模型中的一级动力学模型对Fickian模型的影响相对较小，进一步表明随机扩散现象在PVA薄膜茶多酚的释放中占主导作用。对比3种PVA薄膜，含质量分数0.5%茶多酚的PVA薄膜的  $X_F$  值相对最小，表明该薄膜的结构松弛现象在茶多酚释放中的贡献度在3种薄膜中最大。此外， $D$  值与薄膜中茶多酚质量分数无明显规律，表明PVA薄膜中茶多酚的质量分数对其释放速率的影响不大。

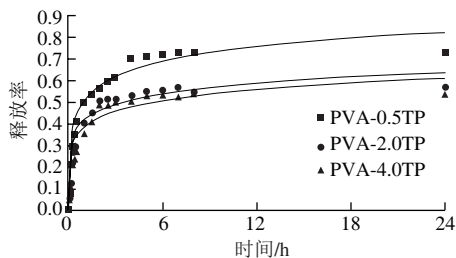


图3 PVA薄膜中茶多酚向水中释放至平衡状态之前的Weibull模型拟合曲线

Fig. 3 Fitting curves of Weibull models for the release of tea polyphenols from PVA films into water before reaching equilibrium

对于Weibull模型，如果以刚接近平衡状态之前的实验数据为拟合对象，Weibull模型的  $R^2 \geq 0.922$ ，其拟合曲线如图3所示，表明该模型可以较好地模拟从释放开始到平衡初期之间薄膜中茶多酚的释放。但是Weibull模型中只有形状参数和尺度参数，没有类似Fickian模型和Fickian+一级动力学模型中的  $D$  值来定量表征其释放速率。对于短期释放模型，尽管该模型可以较好地模拟薄膜中茶多酚的短期释放，但是该模型得到的  $D$  值与Fickian模型和Fickian+一级动力学模型不是同一个数量级，且变化趋势不同，表明短期释放模型不适合用于模拟评估该薄膜中茶多酚在整个释放过程中的释放性能。而于文喜等研究发现，采用该模型评估多糖基抑菌膜内山梨酸钾在食品模拟液中的释放规律具有一定的可靠性<sup>[21]</sup>。因此，针对不同类型薄膜中的活性物质在食品模拟液中的释放不能直接使用短期释放模型来模拟评估。

### 3 结论

PVA薄膜中的茶多酚向水中释放时初期释放速率较快，后期渐渐趋于平缓，其释放率随薄膜中茶多酚质量浓度的增加而降低。对比4种模型的拟合效果，Fickian+一级动力学模型模拟效果最好，Fickian模型次之，两者均能很好地模拟茶多酚的释放，Weibull模型的拟合效果

较前两个模型差，但是该模型可以较好地模拟从释放开始到平衡初期之间释放过程；短期释放模型对短期释放的拟合效果较好，但其扩散系数与Fickian模型和Fickian+一级动力学模型得到的扩散系数相差较大，不适用于模拟评估PVA薄膜中茶多酚整个释放过程的释放规律。

### 参考文献:

- [1] 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): 36-42; 80.
- [2] LUI G C, SONG Y, WANG J M, et al. Effects of nanoclay type on the physical and antimicrobial properties of PVOH-based nanocomposite films[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 57(2): 562-568. DOI:10.1016/j.lwt.2014.01.009.
- [3] CHEN C W, CHEN Y J, XIE J, et al. Effects of montmorillonite on the properties of cross-linked poly(vinyl alcohol)/boric acid films[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 112: 66-74. DOI:10.1016/j.porgcoat.2017.06.003.
- [4] LORYUENYONG V, SAEWONG C, ARANCHAIYA C, et al. The improvement in mechanical and barrier properties of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide packaging films[J]. Packaging Technology and Science, 2015, 28(11): 939-947. DOI:10.1002/pts.2149.
- [5] DEMERLIS C C, SCHONEKER D R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA)[J]. Food and Chemical Toxicology, 2003, 41(3): 319-326. DOI:10.1016/S0278-6915(02)00258-2.
- [6] CONTE A, BUONOCORE G G, BEVILACQUA A, et al. Immobilization of lysozyme on polyvinylalcohol films for active packaging applications[J]. Journal of Food Protection, 2006, 69(4): 866-870.
- [7] BONILLA J, FORTUNATI E, ATARÉS L, et al. Physical, structural and antimicrobial properties of poly vinyl alcohol-chitosan biodegradable films[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 35: 463-470. DOI:10.1016/j.foodhyd.2013.07.002.
- [8] MUSETTI A, PADERNI K, FABBRI P, et al. Poly(vinyl alcohol)-based film potentially suitable for antimicrobial packaging applications[J]. Journal of Food Science, 2014, 79(4): 577-582. DOI:10.1111/1750-3841.12375.
- [9] STROESCU M, STOICA-GUZUN A, JIPA I M. Vanillin release from poly(vinyl alcohol)-bacterial cellulose mono and multilayer films[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 114(2): 153-157. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2012.08.023.
- [10] MARCOS B, AYMERICH T, MONFORT J M, et al. Physical performance of biodegradable films intended for antimicrobial food packaging[J]. Journal of Food Science, 2010, 75(8): 502-507. DOI:10.1111/j.1750-3841.2010.01785.x.
- [11] LANTANO C, ALFIERI I, CAVAZZA A, et al. Natamycin based sol-gel antimicrobial coatings on polylactic acid films for food packaging[J]. Food Chemistry, 2014, 165(3): 342-347. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.05.066.
- [12] CHEN C W, XU Z W, MA Y R, et al. Properties, vapour-phase antimicrobial and antioxidant activities of active poly(vinyl alcohol) packaging films incorporated with clove oil[J]. Food Control, 2018, 88: 105-112. DOI:10.1016/j.foodcont.2017.12.039.
- [13] BUONOCORE G G, DEL NOBILE M A, PANIZZA A, et al. A general approach to describe the antimicrobial agent release from highly swellable films intended for food packaging applications[J]. Journal of Controlled Release, 2003, 90(1): 97-107. DOI:10.1016/S0168-3659(03)00154-8.

- [14] BUONOCORE G G, CONTE A, CORBO M R, et al. Mono- and multilayer active films containing lysozyme as antimicrobial agent[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2005, 6(4): 459-464. DOI:10.1016/j.ifset.2005.05.006.
- [15] YOUSSEF A M, EL-SAYED S M, SALAMA H H, et al. Evaluation of bionanocomposites as packaging material on properties of soft white cheese during storage period[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 132: 274-285. DOI:10.1016/j.carbpol.2015.06.075.
- [16] HAN C Y, WANG J Q, LI Y, et al. Antimicrobial-coated polypropylene films with polyvinyl alcohol in packaging of fresh beef[J]. *Meat Science*, 2014, 96(2): 901-907. DOI:10.1016/j.meatsci.2013.09.003.
- [17] 蒋硕, 杨福馨, 张燕, 等. 聚乙烯醇抗菌包装薄膜对鳊鱼冷藏保鲜效果的影响[J]. *食品科学*, 2015, 36(6): 226-231. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201506043.
- [18] CHEN C W, XIE J, YANG F X, 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 and Preservation*, 2018, 42: e13374. DOI:10.1111/jfpp.13374.
- [19] European Commission. Plastic materials and articles intended to come into contact with food: Commission Regulation (EU) 2016/1416[S]. Brussel: Official Journal of the European Union, 2016: 34-35.
- [20] 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.
- [21] 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. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.5.012.
- [22] 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. DOI:10.1016/j.lwt.2009.10.005.
- [23] MASTROMATTEO M, LECCE L, DE VIETRO 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. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2010.12.032.
- [24] LUIS B, SUMEET D, SHYAM 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. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2010.03.032.
- [25] 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201601008.
- [26] 于文喜. 果胶/纤维素基抗菌膜制备及抗菌剂释放研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017: 16.
- [27] LIU F, AVENA-BUSTILLOS R J, CHIOU B S, et al. Controlled-release of tea polyphenol from gelatin films incorporated with different ratios of free/nanoencapsulated tea polyphenols into fatty food stimulants[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 62: 212-221. DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.08.004.
- [28] DEL NOBILE M A, CONTE A, INCORONATO A L, et al. Antimicrobial efficacy and release kinetics of thymol from zein films[J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 89(1): 57-63. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2008.04.004.
- [29] BUONOCORE G G, DEL NOBILE M A, PANIZZA A, et al. Modeling the lysozyme release kinetics from antimicrobial films intended for food packaging applications[J]. *Journal of Food Science*, 2003, 68(4): 1365-1370. DOI:10.1111/j.1365-2621.2003.tb09651.x.
- [30] IULIANA M J, ANICUTA S, MARTA S. Controlled release of sorbic acid from bacterial cellulose based mono and multilayer antimicrobial films[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2012, 47(2): 400-406. DOI:10.1016/j.lwt.2012.01.039.