新材料技术

聚乙烯醇/蒙脱土/山梨酸钾活性包装膜制备及释放

于文喜[1a]，颜建伟[2]，李智铭[1a,3]，卢黎芳[1a]，陈衍政[1a]，陈君[1a]，段华伟[1b]
（1.湖南工业大学 a.包装与材料工程学院 b.包装设计艺术学院，湖南 株洲 412007；2.华东交通大学土木建筑学院，南昌 330013；3.南京艺术学院 文化产业学院，南京 210013）

摘要：目的 通过制备聚乙烯醇（PVA）/蒙脱土（MMT）/山梨酸钾活性包装膜，考察其包装性能及山梨酸钾在膜材内的释放效果。**方法** 通过流延法制备含有不同浓度 MMT 的聚乙烯醇/山梨酸钾活性包装膜，分析活性包装膜的色度、透明度、拉伸性能和含水量，同时研究山酸钾在活性膜内向脂肪性食品模拟物中的释放行为。**结果** 通过添加 MMT 改善膜材的包装性能，MMT 的添加在显著提高 PVA 膜拉伸强度的同时还降低了 PVA 膜的断裂伸长率，加深了膜材的色度，降低了膜的透明度；PVA 膜的含水率随着 MMT 浓度的提高而降低。MMT 的添加可明显改变山梨酸钾向脂肪类模拟物的释放行为，当 MMT 的质量分数为 2%时明显地降低了山梨酸钾的释放量。**结论** 通过调整膜内 MMT 的浓度可以改变活性膜的色度、拉伸强度、含水量及膜内山梨酸钾的释放行为；使用 Fickian 第二定律模拟山梨酸钾释放是可靠的，可为山梨酸钾抗菌包装材料的进一步开发利用提供参考。

关键词：活性包装；山梨酸钾；聚乙烯醇；释放
中图分类号：TB484.3; TS206.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2022)05-0001-07
DOI：10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.05.001

Preparation and Release of Polyvinyl Alcohol/Montmorillonite/Potassium Sorbate Active Packaging Film

YU Wen-xi[1a], *YAN Jian-wei*[2], *LI Zhi-ming*[1a,3], *LU Li-fang*[1a], *CHEN Yan-zheng*[1a], *CHEN Jun*[1a], *DUAN Hua-wei*[1b]

(1a.School of Packaging and Materials Engineering b.School of Packaging Design and Art, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China; 2.School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 3.School of Cultural Industry, Nanjing University of the Arts, Nanjing 210013, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare polyvinyl alcohol (PVA)/montmorillonite (MMT)/potassium sorbate active packaging film and investigate the film properties and the release effect of potassium sorbate in the film. The PVA/potassium sorbate films with different contents of MMT were prepared by casting method. The color, opacity, tensile strength and water content of active packaging films were analyzed. The release behavior of potassium sorbate to fatty food simulant in the films was also studied. The properties of the films were improved by MMT. The addition of MMT resulted in a significant increase in tensile strength, a decrease in the elongation at break as well as the deepening of the

收稿日期：2021-08-30
基金项目：国家重点研发计划（2018YFC1603206）；国家自然科学基金优青培育项目（20202ZDB01001）；湖南省教育厅科学研究基金（18C0507，18A256）
作者简介：于文喜（1982—），男，博士，湖南工业大学讲师，主要研究方向为食品包装安全和食品包装技术。
通信作者：颜建伟（1986—），男，博士，华东交通大学教授，主要研究方向为材料结构演化多尺度分析、多孔纳米增强复合材料非线性动力学和包装技术。

color and the reduction of transparency of PVA films. The water content of PVA films was decreased with the increase of MMT content. The addition of MMT could significantly change the release behavior of potassium sorbate to fatty food simulant. When MMT content was 2%, the release of potassium sorbate was reduced obviously. The color, tensile strength, water content and release behavior of potassium sorbate of the films can be changed by adjustment of MMT content.It is reliable to fit the release of potassium sorbate by Fickian second law, which provides reference for the further development of potassium sorbate antibacterial packaging materials.

KEY WORDS: active packaging; potassium sorbate; polyvinyl alcohol; release

活性包装膜材内部的抗菌活性物质可从膜材内缓释到包装接触食品的表面，并维持在一定浓度范围以抑制目标微生物生长，达到对食品的防腐效果[1-2]。材料科学、食品科学、包装工程、生物学和化学等领域专家学者已将这种活性包装应用在乳制品、家禽、牛肉、三文鱼肉、面团、新鲜面食、烘焙产品、果蔬和饮料中[3-4]。

山梨酸钾（Potassium sorbate）作为 GB 2760—2014 中允许使用的食品添加剂，能有效抑制霉菌、酵母菌的生长，有效地延长食品的保存时间，保持原有食品的风味。山梨酸及其钾盐已在国内外众多食品行业（如果蔬，肉制品，水产制品，酱油和腌菜制品，糕点，饮料，蜜饯，糖果制品等）中广泛应用[4]。需要注意的是，过量摄入一般认为安全的（GRAS）防腐剂——山梨酸钾也会对人体健康产生危害[5-6]。针对山梨酸钾抗菌材料抗菌性能的评价已有较多报道[7-9]。研究发现，通过改变材料基材组分[10]，建立材料内表面的释控层[11]，添加纳米成分[12]和交联剂[13-14]等均能调控山梨酸及其钾盐的释放和扩散能力。聚乙烯醇（PVA）是一种具有优良的气密性、保香性、柔韧性、化学稳定性、粘附性、生物相容性、成膜性和生物降解性的多羟基聚合物[15-16]，是可替代石油基包装的新型绿色材料之一，已被广泛应用于食品包装、农业、生物医药学等领域。

载有山梨酸钾的聚乙烯醇基抗菌膜材可抑制微生物的繁殖。有研究表明，PVA/鱼鳞胶原蛋白/山梨酸钾复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有着一定程度的抗菌性[17]。文中拟制备 PVA 基山梨酸钾活性包装膜材，通过添加 MMT 以改善膜材的性能，研究山梨酸钾的缓释行为，为山梨酸钾抗菌包装材料的开发利用提供参考。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料：甘油（分析纯），购自天津大茂化学试剂厂；无水乙醇（分析纯），购自天津大茂化学试剂厂；山梨酸钾（99.9%），购自上海阿拉丁试剂有限公司；聚乙烯醇，分析纯，购自天津大茂化学试剂厂；蒙脱土 K10，购自上海阿拉丁试剂有限公司；怡宝纯净水，购自华润怡宝饮料（中国）有限公司。

主要仪器：UV-5200 紫外/可见分光光度计，上海元析仪器有限公司；9HH-420 数显恒温水浴锅，上海力辰邦西实验科技有限公司；GDJS-100 恒温恒湿箱，广州市成诚试验设备厂；DRK203A 薄膜测厚仪，山东德瑞克仪器有限公司；Labuy-10LHT 高强度超声处理器，杭州莱博仪器设备有限公司；x-Rite SP64 色度计，爱色丽（上海）色彩科技有限公司；FA1604 分析天平，上海浦春计量仪器有限公司；TSE105D 微机控制膜材电子万能实验机，深圳万测试验仪器有限公司；08-2G 恒温磁力搅拌器，上海梅颖浦有限公司；DHG-9420B 电热恒温鼓风干燥箱，上海培因实验仪器有限公司；自制玻璃板，45 cm×24 cm。

1.2 活性膜制备

配制质量分数为 3%（相对于蒸馏水）的 PVA 水溶液，使用磁力搅拌器在 90 ℃下搅拌 2 h，直至 PVA 完全溶解。加入质量分数为 8%（相对于 PVA）的甘油混合，在室温下搅拌 15 min；分别加入质量分数为 0、1%、2%、4%、8%（相对于 PVA）的 MMT 混合，在 70 ℃下搅拌 1 h；加入质量分数为 5%（相对于 PVA）的山梨酸钾，搅拌 15 min 至溶解，得到成膜液。将成膜液在室温下静置以除去气泡，随后倒入水平的自制玻璃板内，在 50 ℃下持续干燥 12 h。取出玻璃板在室温下放置一段时间后揭膜（见图 1）。根据 MMT 的浓度，将活性膜依次编号为 PVA、$PVAM_1$、$PVAM_2$、$PVAM_4$ 和 $PVAM_8$。

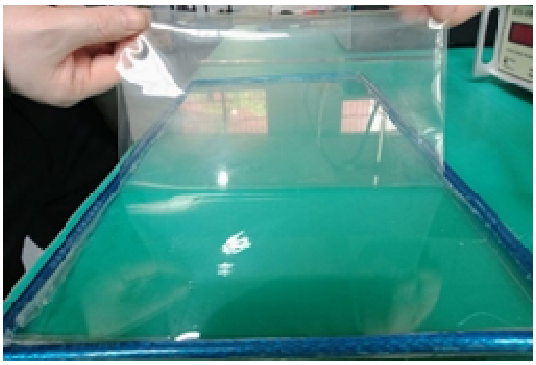

图 1 聚乙烯醇/山梨酸钾活性膜
Fig.1 Appearance of polyvinyl alcohol/potassium sorbate active films

1.3　活性膜性能测试

1）测试条件。将活性膜在测试前置于 25 ℃、相对湿度 50%环境下 48 h 以上。

2）厚度。采用薄膜测厚仪测量活性膜厚度，随机取 7 个点。

3）力学性能测试。采用裁刀制备待测活性膜（150 mm×15 mm）样品，按照 GB/T 1040.3—2006 测试拉伸强度（TS，MPa）和断裂伸长率（EAB，%）。原始距离（L_0）为 50 mm，拉伸速度为 50 mm/min，至少测 6 个平行样。

4）色度测试。设定色度计的标准白板 $L^*a^*b^*$的色度值分别为 90.86、2.14、−12.59，测量活性膜的 L、a、b 值，每组测 6 个平行样。

$$\Delta E=\sqrt{\left(L^*-L\right)^2+\left(a^*-a\right)^2+\left(b^*-b\right)^2} \tag{1}$$

5）透光率测试。依据文献[18]的方法测量活性膜（50 mm×10 mm）的吸光值（600 nm），计算活性膜的透明度，测 6 个平行样。活性膜的不透光度与透光率成反比，不透明度越大，透光率越低。不透明度的计算见式（2）。

$$\text{Opacity}=A_{600}/d \tag{2}$$

式中：A_{600} 为活性膜在 600 nm 处的吸光度；d 为活性膜的厚度（mm）。

6）水分含量测试。将活性膜裁成 20 mm × 40 mm 的样品，称其质量（m_1），而后将活性膜置于 105 ℃的干燥箱中 12 h，取出活性膜进行二次称量（m_2）。水分含量（w，用质量分数表示）的计算见式（3）。

$$w=\frac{m_1-m_2}{m_1}\times 100\% \tag{3}$$

将上述数据采用统计分析软件 SPSS 18.0 版进行统计处理，所有计量资料均用均数±标准差表示。通过 LSD 法检验实验数据的显著性，$P<0.05$，认为差异显著。

1.4　山梨酸钾释放实验

1.4.1　标准溶液配制

以萃取液（体积分数为 70%的乙醇溶液）的标准曲线为例，具体的配制方法：称量 50 mg 山梨酸钾颗粒溶于萃取液中，定容至 100 mL 并置于容量瓶中，配制成 500 mg/L 的母液；用 25 mL 的容量瓶将母液分别稀释 8 个浓度梯度，使用紫外/可见分光光度计分别测量各个浓度梯度的吸光度，重复 3 次。山梨酸钾的检测波长为 254 nm，绘制山梨酸钾标准曲线方程。

1.4.2　山梨酸钾的提取方法

将 20 mm×40 mm 的活性膜剪碎，称其质量，然后放入 10 mL 的透明塑料试管中，在试管中加入 8 mL 左右乙醇溶液（70%）作为萃取液，在 60 ℃下超声萃取 30 min，使用移液枪收集萃取液于 25 mL 容量瓶中。重复上述步骤，所得萃取液同样移入该容量瓶中，使用乙醇溶液（70%）定容至 25 mL。使用紫外/可见分光光度计检测溶液的吸光度。

1.4.3　释放实验

具体实验分组见表 1，步骤：配制 95%（体积分数）乙醇溶液模拟脂肪类食品。将活性膜裁剪成 40 mm×40mm 样品，取 2 片试样放入盛有 100 mL 模拟液的锥形瓶里，依照表 2 所列实验，间隔一段时间取样。使用紫外/可见分光光度计对山梨酸钾的释放量进行检测，检测波长为 254 nm，每组进行 3 个平行实验。

释放率用食品模拟物中测得的山梨酸钾质量（$m_{F,t}$）与活性膜内山梨酸钾初始质量（$m_{P,0}$）的比值表示，见式（4）。

$$\text{释放率}=\frac{m_{F,t}}{m_{P,0}}\times 100\% \tag{4}$$

表 1　聚乙烯醇/山梨酸钾活性膜内山梨酸钾释放试验
Tab.1 Release experiments of potassium sorbate from polyvinyl alcohol/potassium sorbate active films

实验环境温度/℃	活性膜编号
4/25/40/60	PVA-4/PVA-25/PVA-40/PVA-60
25	PVA/$PVAM_1$/$PVAM_2$/$PVAM_4$/$PVAM_8$

1.4.4　释放模型

菲克第二定律是常用的释放模型之一，其表达见式（5）。

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial l^2} \tag{5}$$

式中：D 为包装材料中活性物质的扩散系数（cm^2/s）；C 为活性物质的质量浓度（mg/cm^3）；l 为释放方向上的距离（cm）；t 为活性物质释放时间（s）。

有限包装-有限食品体系表示抗菌剂从有限体积的包装材料释放入有限体积食品/模拟液至释放平衡时，食品/模拟液中抗菌剂浓度由零增至平衡值。考虑分配时，边界条件与初始条件分别为：

$$K_{F,P}\left(\frac{V_F}{A}\right)\frac{\partial C}{\partial t}=-D\frac{\partial C}{\partial l} \qquad x=l,\ t>0$$

$$C=C_{P,0} \qquad -l<x<l,\ t=0$$

式中：$K_{F,P}$ 为活性物质在食品/模拟体系与包装材料间的分配系数，$K_{F,P}=C_{F,\infty}/C_{P,\infty}$，$C_{P,\infty}$为释放物平衡时活性物质在活性膜材中的质量浓度（$mg/cm^3$），$C_{F,\infty}$为平衡时释放到食品/模拟液中活性物质的质量浓度（$mg/cm^3$）；$A$ 为活性膜材与食品/模拟液接触的表面积（cm^2）；V_F 为食品模拟物的体积（cm^3）。

将初始条件和边界条件带入菲克第二定律表达式（5）中求得：

$$\frac{m_{\mathrm{F},t}}{m_{\mathrm{F},\infty}}=1-\sum_{n=0}^{\infty}\frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2q_n^2}\exp\left(-Dq_n^2t/l^2\right) \tag{6}$$

式中：$m_{\mathrm{F},\infty}$为平衡时释放到食品/模拟液中的活性物质释放量（mg）；q_n 为方程 $\tan q_n=-\alpha q_n$ 的非零正根。

$$\alpha=m_{\mathrm{F},\infty}/m_{\mathrm{P},\infty}=K_{\mathrm{F,P}}\cdot V_{\mathrm{F}}/V_{\mathrm{P}} \tag{7}$$

$$\frac{m_{\mathrm{F},t}}{m_{\mathrm{P},0}}=\frac{\alpha}{1+\alpha}\left[1-\sum_{n=0}^{\infty}\frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2q_n^2}\exp\left(-Dq_n^2t/l^2\right)\right] \tag{8}$$

使用 Matlab 软件，对式（8）（选取前 10 项和）对应的实验数据进行非线性最小二乘法拟合，计算得出 D，并绘制拟合曲线。

2 结果与分析

2.1 活性膜的厚度和拉伸性能

各组活性膜样品的厚度见表 2。MMT 的添加增加了活性膜的厚度，随着 MMT 浓度的增加，活性膜样品的厚度随之增加，当加入质量分数为 8%的 MMT 时，厚度增加了 40%左右。

各组别活性膜样品的拉伸性能见表 2。MMT 的—SiO 基团与基材的—OH 基团结合在一起提高了活性膜的 TS，低浓度 MMT（1%、2%）活性膜的 TS 变化不大，高浓度 MMT（4%、8%）显著提高了活性膜的 TS。同时，由于蒙脱石片层与 PVA 基体的结合会限制 PVA 的塑性变形而呈脆性，当 MMT 的质量分数增至 8%时，活性膜的 EAB 出现大幅度降低。含有纳米物质的复合材料的 TS 随着纳米添加剂含量的增加，呈现出先升高后降低的趋势，同时其分散程度对膜材的拉伸强度也有影响，在不同基材中也有不同的分散性，导致 TS 呈现不同的规律性。如在前期研究中发现，添加质量分数为 8%的 MMT 可以明显提高甲氧基果胶/羧甲基纤维素钠（质量比为 8∶2 和 7∶3）混合膜的 TS，但对其他比例膜材没有明显影响[19]。在可降解羽毛角蛋白/聚乙烯醇/三羟甲基氨基甲烷基复合材料的研究中发现，质量分数为 3%和 5%的 MMT 均能明显提高材料的拉伸强度，质量分数为 3%的 MMT 效果更佳[20]。另有研究显示，在醋酸纤维素基膜内，质量分数为 2%和 5%的 MMT 对醋酸纤维素膜 TS 的影响与甘油含量的变化有关，当甘油质量分数为 5%时，质量分数为 2%和 5%的 MMT 对醋酸纤维素膜的 TS 无明显影响；当甘油的质量分数为 15%时，添加质量分数为 2%和 5% MMT 的醋酸纤维素基膜的 TS 分别增加了 150%和 160%；当甘油的质量分数为 20%时，添加质量分数 2%和 5% MMT 的醋酸纤维素基膜的 TS 仅分别增加了 23%和 30%[21]。Giannakas 等[22]研究发现添加质量分数为 3%和 5% MMT 的壳聚糖薄膜的 TS 分别增加了约 70%和 20%，而添加质量分数为 10% MMT 不再影响壳聚糖薄膜的 TS；归因于高浓度 MMT 会导致黏土矿物分子的团聚，从而使黏土矿物与聚合物之间的相互作用减少[21]。

2.2 水分含量

活性膜的含水量见表 2，疏水性 MMT 的添加及其与活性膜的相互作用代替了活性膜与水分子相互作用是导致活性膜内水分含量明显降低的主要原因。当加入质量分数为 4%的 MMT 时，膜中的含水量降至 9.42%；加入质量分数为 8%的 MMT 时，膜中水分的含量降至 8.72%，均明显低于 PVA 组。

2.3 颜色分析

MMT 浓度对活性膜色度的影响见表 3。由表 3 可知，MMT 的添加使得膜材的 b 值和ΔE 值均升高，L 值降低[19, 23]，表现为活性膜色度加深，透明度降低。表 3 同时列出了 MMT 浓度对膜材透明度的影响。质量分数为 1%、2%、4%的 MMT 对活性膜的透明度没有影响，但添加质量分数为 8%的 MMT 可明显降低活性膜的透明度。膜材内聚集的纳米粒子可以阻断光的透过，并且大于可见光波长的 MMT 粒子会阻断光透过膜材内部，降低膜材的透明度[18]。Tunç 等[24]研究也发现，MMT 的添加可降低膜材的透明度。

表 2 聚乙烯醇/山梨酸钾活性膜的厚度、拉伸强度、断裂伸长率、含水率测试结果

Tab.2 Thickness, tensile strength, elongation at break and water content of polyvinyl alcohol/potassium sorbate active films

组别	厚度/μm	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	含水率/%
PVA	51±5	32.05±1.26	195.64±14.45	14.92±2.41
$PVAM_1$	50±3	30.63±2.81	203.72±15.29	$11.06±0.37^{a}$
$PVAM_2$	$62±3^{a}$	31.06±2.69	199.74±34.90	$11.07±0.65^{a}$
$PVAM_4$	$66±5^{ab}$	$35.19±3.52^{a}$	196.98±13.89	$9.42±0.99^{a}$
$PVAM_8$	$77±6^{abc}$	$34.92±0.88^{a}$	$152.14±29.98^{a}$	$8.72±0.53^{abc}$

注：上标 a 表示 vs. PVA 组差异显著（P<0.05）；上标 b 表示 vs. $PVAM_1$ 组差异显著（P<0.05），上标 c 表示 vs. $PVAM_2$ 组差异显著（P<0.05）

表 3　聚乙烯醇/山梨酸钾活性膜的色度和不透明度

Tab.3 Color and opacity of polyvinyl alcohol/potassium sorbate active films

组别	*L*	*a*	*b*	Δ*E*	Opacity
PVA	87.93±0.20	1.96±0.07	−11.62±0.72	3.14±0.53	0.92±0.02
$PVAM_1$	87.73±0.14	2.02±0.01	$-11.75±0.11^{a}$	3.24±0.17	0.89±0.34
$PVAM_2$	$87.29±0.12^{ab}$	1.97±0.05	$-10.68±0.53^{ab}$	$4.09±0.28^{a}$	0.98±0.09
$PVAM_4$	$86.29±0.35^{abc}$	2.01±0.03	$-10.24±0.48^{ab}$	$5.16±0.55^{ab}$	1.02±0.15
$PVAM_8$	$86.70±0.18^{abc}$	2.01±0.04	$-9.68±0.54^{abc}$	$5.10±0.42^{ab}$	$2.20±0.27^{abcd}$

注：上标 a 表示 vs. PVA 组差异显著（$P<0.05$）；上标 b 表示 vs. $PVAM_1$ 组差异显著（$P<0.05$），上标 c 表示 vs. $PVAM_2$ 组差异显著（$P<0.05$）；上标 d 表示 vs. $PVAM_4$ 组差异显著（$P<0.05$）

2.4 山梨酸钾的检测

2.4.1　山梨酸钾标准曲线绘制

建立山梨酸钾在萃取液和体积分数为 95%乙醇模拟物中的标准曲线方程分别为 $y=0.17x-0.015$ 和 $y=0.14x-0.0035$，相关系数分别为 0.9971 和 0.9950，说明该线性回归方程有着很好的线性关系，可以用来检测活性膜内山梨酸钾的初始含量和模拟物内山梨酸钾的释放量。

2.4.2　活性膜内山梨酸钾初始量

用建立好的方法检测活性膜 PVA、$PVAM_1$、$PVAM_2$、$PVAM_4$ 和 $PVAM_8$ 内山梨酸钾的含量分别为 47.80、51.70、58.16、44.68、42.14 mg/g。

2.5　山梨酸钾释放

不同温度下，聚乙烯醇/山梨酸钾活性膜内山梨酸钾向乙醇（95%）中的释放规律见图 2。由图 2 可知，升高温度可减弱膜材料分子内或分子间作用，使山梨酸钾在 PVA 膜内的移动性增强，同时增加山梨酸钾在模拟液中的溶解度，均有利于山梨酸钾更多更快地释放。如在释放 24 h 时，山梨酸钾的释放率依次约为 2%（4 ℃）、41%（25 ℃）、90%（40 ℃）和 99%（60 ℃）。释放平衡时，山梨酸钾的释放率分别约为 5%、95%、98%和 99%。使用菲克扩散方程进一步分析山梨酸钾的释放行为。由图 3、表 4 可知，使用菲克模型模拟山梨酸钾释放的拟合度较高。温度的升高也会促进包装材料内活性物质的迁移扩散[25]。环境温度从 4 ℃升至 60 ℃时，扩散系数分别为 0.08×10^{-11}、2.09×10^{-11}、19.3×10^{-11} 和 30.3×10^{-11} cm^2/s。

山梨酸钾的 *D* 与温度的关系可通过 Arrhenius 方程表达，通过对 Arrhenius 方程进行对数变换得到式（9），表示山梨酸钾的 *D* 与温度的关系。

$$\ln D=-\frac{E_a}{R}\cdot\frac{1}{T_{abs}}+\ln D_0 \tag{9}$$

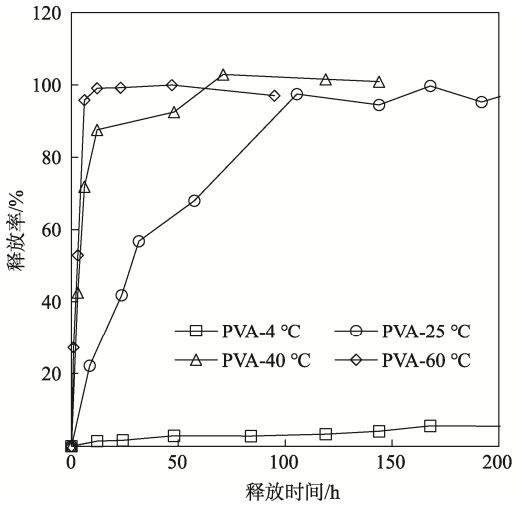

图 2　聚乙烯醇/山梨酸钾活性膜内山梨酸钾向乙醇（95%）中的释放

Fig.2 Release of potassium sorbate from polyvinyl alcohol/potassium sorbate active films into 95% ethanol

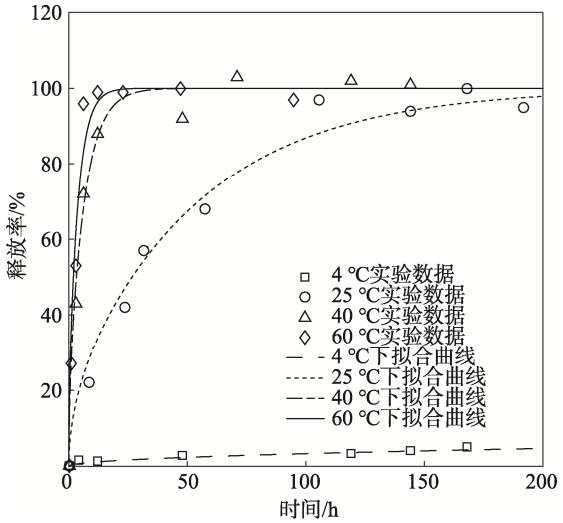

图 3　在 4、25、40 和 60 ℃环境下，聚乙烯醇/山梨酸钾活性膜内山梨酸钾向乙醇（95%）中释放的菲克模型拟合图

Fig.3 Fickian model fitting diagram for release of potassium sorbate from polyvinyl alcohol/potassium sorbate active films into 95% ethanol at 4, 25, 40 and 60 ℃

表 4 菲克第二定律拟合山梨酸钾的扩散系数
Tab.4 Diffusion coefficient of potassium sorbate by the fitting with Fickian second law

组别	环境条件/℃	D/(10^{-11}cm^2·s^{-1})	R^2/%
PVA-4 ℃	4	0.08	0.9294
PVA-25 ℃	25	2.09	0.9899
PVA-40 ℃	40	19.3	0.9976
PVA-60 ℃	60	30.3	0.9917

式中：E_a 为扩散活化能（J/mol）；R 为理想气体常数（8.314 J/(mol·K)）；T_{abs} 为热力学温度（K）；D_0 为指前因子（cm^2/s）。

在式（9）中，$-E_a/R$ 表示线性方程的斜率，即 D 对温度的敏感性，升高温度时活性物质的 D 值增加的程度[18]。由图 4 可知，在 4~60 ℃时，ln D 与 $1/T_{abs}$ 呈较好的线性关系，相关系数为 0.9373。计算得到 E_a 值为 84.89 kJ/mol。

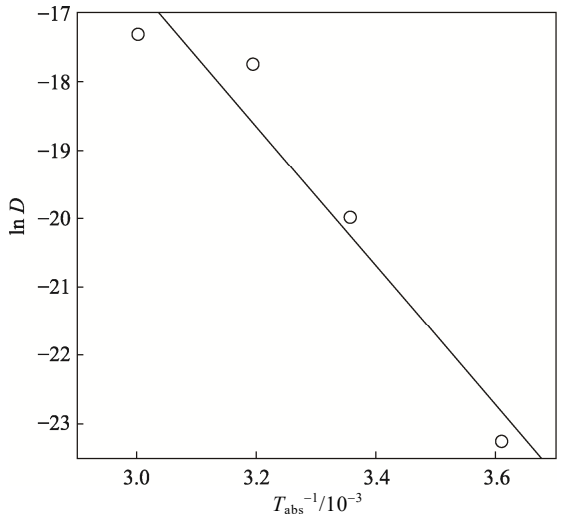

图 4 山梨酸钾 ln D 与 $1/T_{abs}$ 的线性拟合图
Fig.4 Linear fitting diagram of ln D and $1/T_{abs}$ of potassium sorbate

纳米黏土可作为填充剂分散在活性膜内来影响活性物质的释放。由图 5 可知，在乙醇（95%）中，MMT 的添加降低了活性膜内山梨酸钾的释放量，质量分数为 1%、2%的 MMT 明显降低了膜内山梨酸钾的释放率，质量分数为 2%的 MMT 在延长山梨酸钾释放达到平衡的同时降低了山梨酸钾的释放率，将更多的山梨酸钾保留在活性膜内。活性膜内的 MMT 延长了山梨酸钾在膜内的扩散路径，使得山梨酸钾分子必须绕过不可渗透的 MMT 黏土层释放到活性膜表面，从而延长了山梨酸钾的释放时间[18]。Yu 等[19]报道了低浓度 MMT 在低甲氧基果胶/羧甲基纤维素钠混合膜内有着较好的分散行为；同时，低浓度 MMT 降低了山梨酸钾在共混膜内的扩散系数，随着 MMT 浓度的提高，山梨酸钾释放率有所回升，主要由高浓度的 MMT 在膜材内发生了聚集结块所致[13]。

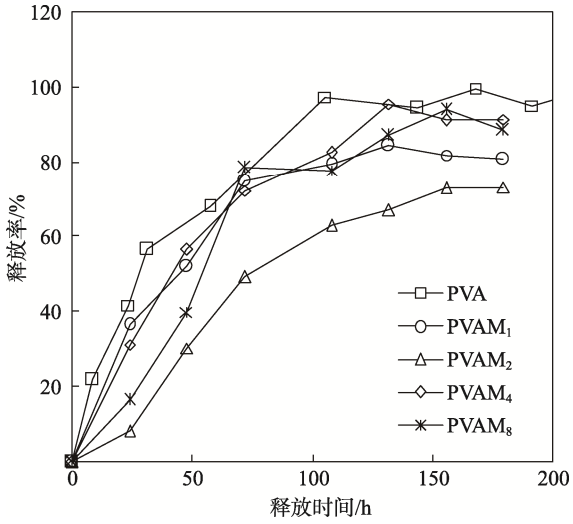

图 5 在 25 ℃下不同 MMT 浓度的活性膜内山梨酸钾在乙醇（95%）中的释放规律
Fig.5 Release law of potassium sorbate from active films with different concentrations of MMT into 95% ethanol at 25 ℃

3 结语

通过调整膜内 MMT 的浓度可以改变活性膜的色度、拉伸强度以及含水量。在一定浓度范围内，MMT 浓度的提高降低了活性膜的拉伸强度和含水量，降低了活性膜的透明度。使用 Fickian 第二定律模拟山梨酸钾在 4~60 ℃下释放是可靠的，计算所得扩散系数可作为评估山梨酸钾释放能力的有效参数。同时计算得到山梨酸钾的活化能为 84.89 kJ/mol。通过调整膜内 MMT 可以改变山梨酸钾的释放行为。MMT 的添加可以降低山梨酸钾的释放，质量分数为 2%的 MMT 使得山梨酸钾释放率最低，随着 MMT 浓度的增加，山梨酸钾的释放率有所回升。MMT 的添加可明显改变山梨酸钾向脂肪类模拟物中的释放行为，为山梨酸钾抗菌包装材料的进一步开发利用提供参考。

参考文献：

[1] 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.
TANG Zhi-peng, CHEN Chen-wei, XIE Jing. Research Progress of Antibacterial Active Packaging Film and Its Controlled Release Technology[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(5): 99-104.

[2] RIVERA-HERNÁNDEZ L, CHAVARRÍA-HERNÁNDEZ N, LÓPEZ CUELLAR M, et al. Pectin-Gellan Films Intended for Active Food Packaging: Release Kinetics of Nisin and Physico-Mechanical Characteri-

zation[J]. Journal of Food Science and Technology, 2021, 58(8): 2973-2981.

[3] WU Yu-mei, WANG Zhi-wei, HU Chang-ying, et al. Influence of Factors on Release of Antimicrobials from Antimicrobial Packaging Materials[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2018, 58(7): 1108-1121.

[4] 于文喜, 段华伟, 曾少甫, 等. 山梨酸钾抗菌包装材料研究进展[J]. 包装学报, 2019, 11(6): 7-16.
YU Wen-xi, DUAN Hua-wei, ZENG Shao-fu, et al. Advances in Antimicrobial Packaging Materials of Potassium Sorbate[J]. Packaging Journal, 2019, 11(6): 7-16.

[5] MOHAMMADZADEH-AGHDASH H, SOHRABI Y, MOHAMMADI A, et al. Safety Assessment of Sodium Acetate, Sodium Diacetate and Potassium Sorbate Food Additives[J]. Food Chemistry, 2018, 257: 211-215.

[6] DEHGHAN P, MOHAMMADI A, MOHAMMADZADEH-AGHDASH H, et al. Pharmacokinetic and Toxicological Aspects of Potassium Sorbate Food Additive and Its Constituents[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 80: 123-130.

[7] CAO Yu, LI Jia-yu, LIU Jun, et al. Synthesis and Antimicrobial Applications of the Inclusion Complexes of B-Cyclodextrin Copolymers with Potassium Sorbate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(48): 46885.

[8] SHEN Xiao-li, WU Jia-min, CHEN Yong-hong, et al. Antimicrobial and Physical Properties of Sweet Potato Starch Films Incorporated with Potassium Sorbate or Chitosan[J]. Food Hydrocolloids, 2010, 24(4): 285-290.

[9] KOWALCZYK D, KORDOWSKA-WIATER M, KARAŚ M, et al. Release Kinetics and Antimicrobial Properties of the Potassium Sorbate-Loaded Edible Films Made from Pullulan, Gelatin and Their Blends[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 101: 105539.

[10] 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): e12860.

[11] 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.

[12] BARZEGAR H, AZIZI M H, BARZEGAR M, et al. Effect of Potassium Sorbate on Antimicrobial and Physical Properties of Starch-Clay Nanocomposite Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 110: 26-31.

[13] YU Wen-xi, HU Chang-ying, WANG Zhi-wei. Controlled Release of Potassium Sorbate from Pectin/Carboxymethyl Cellulose Active Films[C]//The 21st IAPRI World Conference on Packaging, Lancaster, PA: DEStech Publications, Inc, 2018: 10-20.

[14] ZACTITI E M, KIECKBUSCH T G. Release of Potassium Sorbate from Active Films of Sodium Alginate Crosslinked with Calcium Chloride[J]. Packaging Technology and Science, 2009, 22(6): 349-358.

[15] HOU Qiu-peng, WANG Xi-wen, RAGAUSKAS A J. Preparation and Characterization of Nanocellulose–Polyvinyl Alcohol Multilayer Film by Layer-by-Layer Method[J]. Cellulose, 2019, 26(8): 4787-4798.

[16] 郭金强, 王富玉, 张玉霞. 高阻隔高分子材料研究进展[J]. 中国塑料, 2021, 35(5): 146-155.
GUO Jin-qiang, WANG Fu-yu, ZHANG Yu-xia. Research Progress in Polymeric Materials with High Barrier Performance[J]. China Plastics, 2021, 35(5): 146-155.

[17] LIANG Xue, FENG Shi-yi, AHMED S, et al. Effect of Potassium Sorbate and Ultrasonic Treatment on the Properties of Fish Scale Collagen/Polyvinyl Alcohol Composite Film[J]. Molecules (Basel, Switzerland), 2019, 24(13): 2363.

[18] 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: 1.
YU Wen-xi. Preparation of Pectin/Cellulose Based Antimicrobial Films and Investigation of Antimicrobial Release[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017: 1.

[19] YU Wen-xi, WANG Zhi-wei, HU Chang-ying, et al. Properties of Low Methoxyl Pectin-Carboxymethyl Cellulose Based on Montmorillonite Nanocomposite Films[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2014, 49(12): 2592-2601.

[20] WU Shu-fang, CHEN Xun-jun, YI Ming-hao, et al. Improving Thermal, Mechanical, and Barrier Properties of Feather Keratin/Polyvinyl Alcohol/Tris(Hydroxymethyl)Aminomethane Nanocomposite Films by Incorporating Sodium Montmorillonite and TiO_2[J]. Nanomaterials (Basel, Switzerland), 2019, 9(2): 298.

[21] SOMMER A, STAROSZCZYK H, SINKIEWICZ I, et al. Preparation and Characterization of Films Based on Disintegrated Bacterial Cellulose and Montmorillonite[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 29(5): 1526-1541.

[22] GIANNAKAS A, GRIGORIADI K, LEONTIOU A, et al. Preparation, Characterization, Mechanical and Barrier Properties Investigation of Chitosan-Clay Nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 108: 103-111.

[23] SLAVUTSKY A M, BERTUZZI M A, ARMADA M, et al. Preparation and Characterization of Montmorillonite/Brea Gum Nanocomposites Films[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 35: 270-278.

[24] TUNÇ S, DUMAN O. Preparation and Characterization of Biodegradable Methyl Cellulose/Montmorillonite Nanocomposite Films[J]. Applied Clay Science, 2010, 48(3): 414-424.

[25] HAN J H, FLOROS J D. Simulating Diffusion Model and Determining Diffusivity of Potassium Sorbate through Plastics to Develop Antimicrobial Packaging Films[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 1998, 22(2): 107-122.