紫外辐照对蜂胶/纳米 SiO_2 复合膜性能的影响

张蓓，韩鹏祥，冯叙桥，段小明
（渤海大学食品科学研究院，辽宁省食品安全重点实验室，辽宁锦州 121013）

摘要：本文以拉伸强度（TS）、断裂伸长率（E）、透光率（T）、溶解度（S）、水蒸气透过性（WVP）和氧气透过性（OP）等为品质指标，研究了紫外辐照对蜂胶/纳米 SiO_2 复合膜品质的影响。研究显示：随着辐照时间的延长，复合膜的 TS 和 S 先升高后降低、E 和 OP 先降低后升高、T 和 WVP 先降低后逐渐趋于不变，且紫外处理 12 h 复合膜的 TS 达到了最大值，较对照组提高了 3.07 MPa，当辐照时间达到 16 h 时，S 达到最大值，较对照组提高了 5.68%，E、T、WVP 和 OP 均在 16 h 时达到最小值，分别较对照组分别降低了 2.88%、4.33%、2.13 g/(cm·s·Pa)和 0.5 $cm^3/(m^2 \cdot 24\ h \cdot 0.1\ MPa)$。通过主成分聚类分析法对试验结果进行多指标分析，结果显示，当辐照时间为 16 h 时，复合膜的综合得分最高，即此时复合膜的综合性能最好，这与单因素实验结果一致，因此，可以利用主成分聚类分析确定紫外辐照改性蜂胶/纳米 SiO_2 复合膜的最佳处理时间。

关键词：紫外辐照；蜂胶/纳米 SiO_2 复合膜；品质指标；主成聚类分分析

文章篇号：1673-9078(2014)9-192-198 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.09.032

Effect of Ultraviolet Irradiation on Performance of Propolis/Nano Silica Composite Film

ZHANG Bei, HAN Peng-xiang, FENG Xu-qiao, DUAN Xiao-ming
(Food Science Research Institute of Bohai University, Food Safety Key Lab of Liaoning Province, Jinzhou 121013, China)

Abstract: The effect of ultraviolet (UV) irradiation on the quality indexes-TS (tensile strength), E (elongation), T (transmittance), S (solubility), WVP (water vapor permeability), and OP (oxygen permeability)-of propolis/nano silica composite film was investigated. The TS and S values of the film increased to a maximum and subsequently declined, while E and OP values decreased gradually and then increased; T and WVP values decreased and bottomed out gradually upon irradiation. The TS value of the film treated with UV irradiation for 12 h improved by 3.07 MPa, and a UV treatment of 16 h resulted in an increase of 5.68 in the S value as compared to that of the untreated control. Additionally, decreases of 2.88%, 4.33%, 5.26%, 2.13 g/(cm·s·Pa) and 0.5 $cm^3/(m^2 \cdot 24\ h \cdot 0.1\ MPa)$ in the E, T, S, WVP, and OP values respectively, were observed. Multiple index analysis of the test results by principal component and cluster analysis simultaneously indicated that the composite film showed good overall performance when the irradiation time was 16 h, which was in line with the results of the single factor experiment. Therefore, the optimal processing time of propolis/nanosilica composite film could be confirmed by principal component and cluster analysis.

Key words: ultraviolet irradiation; propolis/nanosilica composite film; quality indexes; principal component and cluster analysis

蜂胶/纳米 SiO_2 复合膜是一种新型涂膜，以明胶为主要成膜基质，复合蜂胶乙醇提取物和纳米 SiO_2 来改善膜的性能。明胶是以动物的皮和骨骼为原料并经一系列加工而成的水溶性蛋白，成本低、来源广、易成膜，且所成的膜阻气性强、营养价值高、口感好，是果蔬涂膜保鲜的理想材料[1]。蜂胶中含类黄酮、芳香酸及酯类等物质，具有很强的抑菌、杀菌能力，同时，对人体有许多保健、医疗功能；另外，蜂胶含有抗氧化成分，具有极强的抗氧化能力，可有效防止果蔬中功能性成分的氧化，从而提高食品的质量；研究表明，采用乙醇对蜂胶中的有效成分进行提取，提取率可达 97.08%，即基本提取完全，因此在复合膜中添加蜂胶乙醇提取物可有效增加膜的抑菌、杀菌及抗氧化能力，显著延长果蔬的货架期[2]。纳米 SiO_2 又称超微细白炭黑，是一种无毒、无味、无污染且具有纳米特性和一定抗菌性的化学材料；纳米 SiO_2 与其他聚合物复合不仅可增强其力学性能，同时还可利用硅氧键对 CO_2 和 O_2 的吸附、溶解、扩散、释放作用，调节膜内外两种气体的交换量，从而抑制果蔬的呼吸强度和水分流失，达到对果蔬保鲜的作用[3]。我们研究发

收稿日期：2014-03-25
基金项目：渤海大学人才引进基金项目（BHU20120301）；辽宁省科技厅重点项目（2011205001）
作者简介：张蓓（1989-），女，硕士研究生，研究方向：农产品加工与贮藏工程
通讯作者：冯叙桥（1961-），男，教授，研究方向：农产品加工与贮藏工程

现蜂胶/纳米 SiO_2 复合膜的机械性能以及气体阻隔性较好（研究论文已被《食品工业科技》接受，待发表），因而具有广阔的应用前景，但由于蜂胶/纳米 SiO_2 复合膜的主要成膜物质均具有亲水性，膜的水蒸气透过性较大，不少学者采用超声波、超高压以及微波处理等物理方法来改善膜的性能，但是通过紫外辐照来改善膜性能的研究还不多。杨帆等人[4]报道，紫外辐照作为一种能量高、成本低、非热且环境友好型技术，能够在较短的时间内改善薄膜的性能，有希望成为一种新的膜处理技术。

关于紫外辐照改善膜性能的原理，被认为是蜂胶/纳米 SiO_2 复合膜中含有大量的高分子聚合物，在紫外辐照下，高分子聚合物内部将产生大量强极性自由基，这些自由基重新结合后形成分子链的交联，导致三维网状结构的形成[5]，从而改善了复合膜的机械特性和阻隔性。从化学反应机理来看，聚合物在辐照后的化学反应分为两类，一是分子链的交联，即当辐照达到一定强度时，聚合物的分子量增加，生成三维网状结构（图 1a）；二是分子链的断裂，即当辐照强度过高时，聚合物平均分子量的降低，导致材料软化，强度下降（图 1b）[5]。因此，合适的紫外辐照强度是改善膜性能的关键因素，只有选择合适的紫外辐照强度才能使膜的性能得到期望的优化。

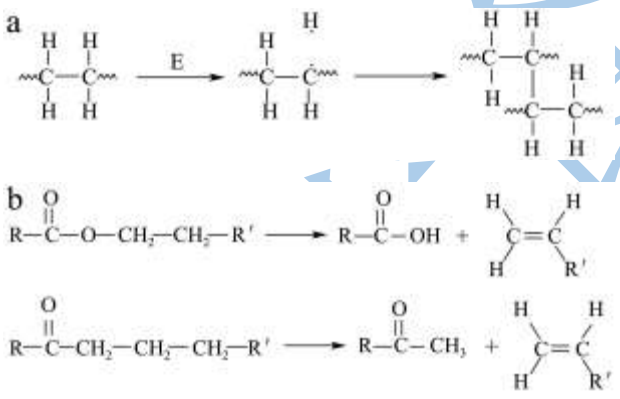


图 1 紫外辐照对高分子聚合物中分子链的影响

Fig.1 Effect of UV radiation on high polymer chains

注：a：交联；b：断裂分解。

本文以蜂胶/纳米 SiO_2 复合膜为试验材料，研究了不同紫外辐照时间对膜性能的影响，在单因素实验的基础上，采用主成分聚类分析法，对反应膜性能的各种指标进行综合分析，建立一个复合膜质量评价的科学系统，从而得到使膜综合性能较优的紫外辐照时间，以期为果蔬、肉、鱼等食品的涂膜保鲜提供基础性研究资料及参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

纳米 SiO_2，参考肖凯军[6]等人的方法制备；蜂胶溶液，参考 Pastor[7]等人的方法制备（蜂胶含量为 6 10^{-2}g/mL）；明胶，食品级，购自万和食化配料添加剂公司；甘油、乙醇、氢氧化钠、四甲氧基硅烷（TEOS）、十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）均为分析纯，购自新科试剂公司。

1.2 主要仪器设备

RJM-1.8-10 马弗炉，沈阳市长城工业电炉厂；IT-09A-5 磁力搅拌机，上海一恒科技有限公司；DZF-6050 型真空干燥箱，上海博迅实业有限公司医疗设备厂；DL-1 电子万用炉，北京市永光明医疗仪器厂；722N 型可见光分光光度计，上海精密科学仪器有限公司；HH-6 数显恒温水浴锅，国华电器有限公司；Stable Micro Systems 质构仪，英国 Stable Micro Systems 公司；0-150 游标卡尺，上海精密科学仪器有限公司；VAC-VBS 压差法气体渗透仪，济南兰光机电技术有限公司；WC/031 水蒸气透过率测试仪，济南兰光机电技术有限公司；DHG-9038A 型电热鼓风干燥箱，上海精宏实验设备有限公司；ML104/02 电子天平，梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 蜂胶/纳米 SiO_2 复合膜的制备

将一定量的明胶、纳米 SiO_2 以及 1%的甘油（*V/V*）加入蜂胶溶液中，50 ℃下加热溶解后，真空脱气，冷却，将成膜液均匀倒入 18×18×0.5 cm^3 亚克力（聚甲基丙烯酸甲酯，PMMA）成膜板（四边均用 18×0.5×0.5 cm^3 亚克力条围起）中，于 40 ℃、50%湿度的恒温恒湿培养箱中干燥成膜，取出揭膜，于 25 ℃、50%湿度条件下保存备用[8]。

1.3.2 机械特性的测定

参照ASTM D882-02的方法进行测定[9]，并根据复合膜的实际情况稍作更改。将膜裁剪成长60 mm，宽22 mm的长条，用质构仪测定样品的拉伸强度（tensile strength，TS）和断裂伸长率（elongation，E），拉引速度和初始夹距分别设定为10 mm/s和30 mm。TS和E的计算公式如下：

$$TS = F/S$$

$$E = (L_1 - L_0) \times 100\%$$

注：TS为膜的抗拉强度，MPa；F为膜断裂时的最大拉力，N；S为膜横截面积，mm^2；E为断裂伸长率，%；L_1为膜断裂时长度，mm；L_0为膜样品长度，mm。

1.3.3 透光率的测定

将膜剪成 10 mm×44 mm 的长条，紧贴于可见分光光度计玻璃皿一侧，以空白玻璃皿为对照，在 600 nm 波长处测定其透光率（transmittance，T）[10]。

1.3.4 溶解度的测定

参照 Gontard 等[11]的方法进行测定，并根据复合膜的实际情况稍作更改。膜的直径为 2 cm，在 50 ℃下干燥 10 h 后称重，将膜浸渍在 50 mL 水中，于 25 ℃在水浴锅中振荡 24 h，将未溶解的膜在 105 ℃干燥至恒重，称重。复合膜溶解度（solubility，S）的计算公式如下：

$$S=\frac{m_1-m_2}{m_1}\times 100\%$$

注：m_1 为溶解前膜的重量，g；m_2 为溶解后膜的重量，g。

1.3.5 水蒸气透过率的测定

根据 GB/T 1037-1988[12]《塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法》，采用 WC/031 水蒸气透过率测试仪测定复合膜的水蒸气透过率（water vapor permeability，WVP）：用取样器将膜裁剪成直径为 80 mm 的圆形，测试试样应厚度均匀并且没有皱折、褶痕、针孔以及污渍，试样在试验前在温度(23±2) ℃、相对湿度(50±5)% RH 的环境下放置 24 h。设置试验参数为预热时间 4 h、温度 38 ℃、湿度 90%、试验判断比例 10%、称重间隔 120 min，测试面积 33 cm^2。

1.3.6 氧气透过性的测定

根据GB/T 1038-2000[13]《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法》，采用VAC-VBS压差法气体渗透仪测定复合膜的氧气透气性（oxygen permeability，OP）：测试模式选择比例模式，比例为10%，测试面积为 28.27 cm^2、样品数量为3个。

1.3.7 数据处理

采用 Origin 7.5 绘图，利用 SPSS 19.0 进行试验数据的 LSD 和 Duncan 检验多重比较和主成分分析，多重比较显著性水平设置为 $p<0.05$。通过主成分聚类分析建立综合评价模型，评判复合膜的综合得分并进行综合排名。

2 结果与分析

2.1 紫外辐照对蜂胶/纳米 SiO_2 复合膜机械性能的影响

膜的机械特性对于维持物质在加工、运输和贮藏过程中包装的完整性至关重要，TS 和 E 是描述膜机械特性时最常用的参数[14]。TS 代表了膜的抗断能力，TS 越大，膜断裂时所需要的力越大；E 代表了膜的硬度，E 越小，膜的硬度越大；二者均受膜液组成成分的空间分布和物理状态的影响[15]。因此测定膜的 TS 和 E 具有十分重要的意义。

复合膜在辐照过程中 TS 和 E 的变化如图 2 所示。TS 先升后降（$p<0.05$），在 12 h 达到最大，是对照组（辐照时间为 0 h）的 1.29 倍。E 先降后升（$p<0.05$），在 16 h 达到最小值，较对照组降低了 2.88 MPa。这可能是由于明胶中的氨基酸在辐照过程中产生了大量具有较高极性的自由基，这些自由基重新结合后分子量增加，生成结构更为致密的三维网状结构[5]，同时分散在聚合物基质中的纳米 SiO_2 使分子链成刚性结构[16]，因此 TS 增大，而膜的柔韧性降低，E 减小。但过度的交联会使得分子链变短，分子之间的作用力变下，致使 TS 降低，E 增加[16]。另外，足够剂量的紫外辐照能使明胶及蜂胶乙醇提取物分子链中大量的 C-H、C-O 和 C-C 等发生共价键断裂，从而破坏了高分子材料的成分及微观结构，造成膜性能的退化[5]。国外学者也有相似的研究，Micard 等人[17]研究了紫外辐照对小麦面筋蛋白的影响，结果显示，2500 J/m^2 的紫外辐照 24 h 可以将膜的 TS 提高到 2 MPa，约是对照组的 1.18 倍；将 E 降低到 424 MPa，较对照组降低了 18.16%。

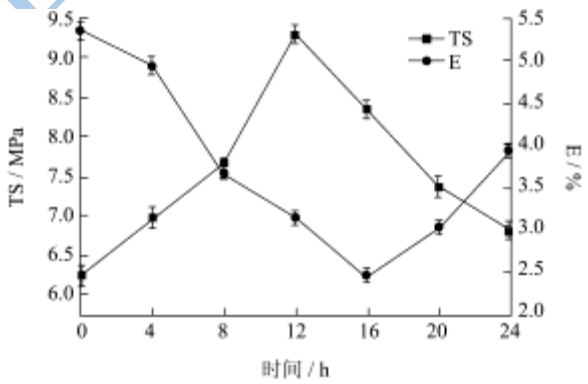


图 2 紫外辐照对复合膜机械特性的影响

Fig.2 Effect of UV exposure time on mechanical behavior of composite films

由前人研究可知，一定剂量的紫外辐照可以显著提高复合膜的 TS，降低 E，但并未见过量的紫外辐照可以降低膜的 TS 和增加 E 的报道，这可能是由于不同的研究者所研究的蛋白膜的氨基酸组成和分子结构不同造成的，另外，辐照剂量的不同也是一个很重要的因素。

2.2 紫外辐照对复合膜透光率的影响

膜的 T 对包装内物质的光、热环境影响很大，包装食品的时候，膜的 T 直接影响到了食品的外观和可

接受性，因此测定膜的 T 是十分必要的。由图 3 可知，膜的 T 随紫外辐照时间的延长而逐渐减小（$p<0.05$），在 16 h 时达到最小值（84.03%），其后变化不明显。这可能是因为在交联过程中明胶分子链产生的“架桥”作用，使得分子间链的结合与排列趋向于不定性，分子间相互缠绕，交错联结，导致膜表面粗糙度升高，漫反射与吸收率增加，因此 T 减小[18]。另外，在紫外辐照过程中，紫外光源长生大量热能使得环境温度上升，可能使部分明胶和蜂胶乙醇提取物中分子发生碳化，薄膜颜色由无色逐渐变为黄色，所以 T 逐渐减小[4, 18]。Rhim 等人[19]也做了相似的研究，发现经 51.8 J/m^2 紫外辐照的谷蛋白膜、卵清蛋白膜、酪蛋白酸钠蛋白膜的黄度均有所增加，但玉米蛋白膜的黄度下降，这可能是由于紫外辐照破坏了黄色素的结构。

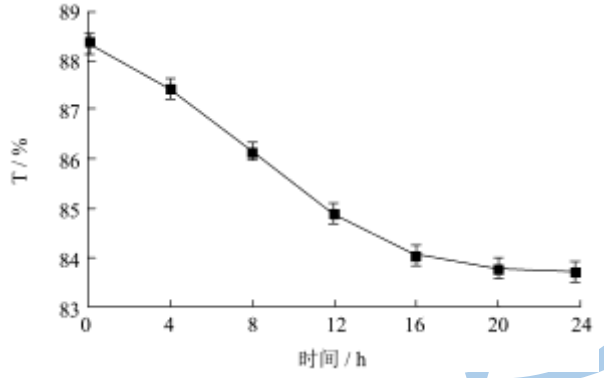


图 3 紫外辐照对复合膜 T 的影响

Fig.3 Effect of UV exposure time on composite film T

2.3 紫外辐照对复合膜溶解度的影响

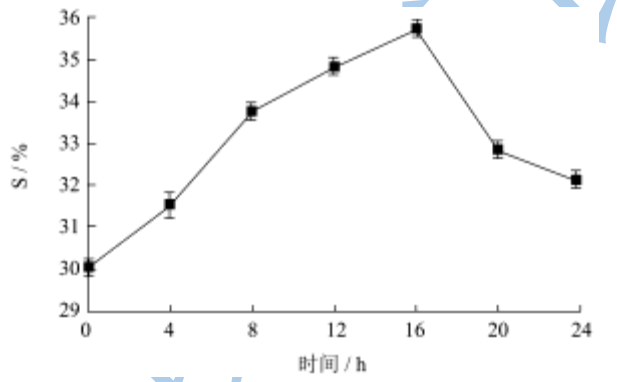


图 4 紫外辐照对复合膜溶解性的影响

Fig.4 Effect of UV exposure time on solubility of composite films

食品薄膜包装的目的主要有两个：第一，便于食品贮藏运输，这种包装薄膜需具有防潮作用；第二，提高薄膜使用和处理的方便性，例如牛奶、茶叶、小袋调料以及其它一次性包装，此时通常需要水溶性较高的薄膜。因此测定复合膜的 S 具有现实的意义。由图 4 可知，S 先增加后降低（$p<0.05$），这可能是由于在辐照过程中，明胶中的蛋白质分子之间发生了交联，使得内部极性基团外露，聚合物亲水性增加，所以 S 逐渐增加。随着辐照时间的延长，缔合、凝聚的蛋白质逐渐伸展，蛋白质分子表面的疏水基团含量增加使得 S 逐渐减小[20]。Bessho 等人[21]的研究也证实了 8 kGy 的 γ 辐照会导致明胶水凝胶产生交联，使水不容性的增加。关于紫外辐照增加了复合膜 S 的报道还未发现，今后可就紫外辐照增加蜂胶/纳米 SiO_2 复合膜 S 的机理做进一步的研究。

2.4 紫外辐照对复合膜水蒸气透过性的影响

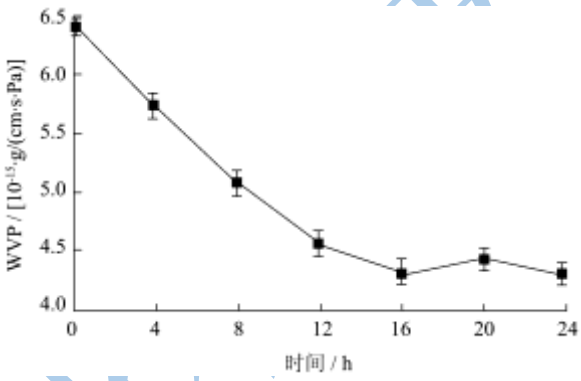


图 5 紫外辐照对复合膜 WVP 的影响

Fig.5 Effect of UV exposure time on composite film WVP

水蒸气可以穿透包装材料从而降低食品品质，尤其是果蔬，当失重率超过 5%时商品价值被大幅度降低，而复合膜可以阻止果蔬的水分迁移，因此研究复合膜的 WVP 是十分必要的[22]。从图 5 可知，随着辐照时间的延长，WVP 先逐渐减小后基本不变（$p<0.05$），这是因为辐照使明胶中蛋白质分子发生了交联，使膜结构更加致密[19]，而且，紫外辐照激发了分子链的运动，有利于纳米 SiO_2 在聚合物中更紧密的结合[16]，有效的阻碍水分子的通过，因此可以有效减小复合膜的 WVP。Rhim 等人[19]也研究了紫外辐照对膜 WVP 的影响，结果表明，51.8 J/m^2 的紫外辐照处理 24 h 可以使卵清蛋白膜的 WVP 下降约 23%，而小麦面筋蛋白膜、玉米醇溶蛋白面膜和酪蛋白酸钠膜的 WVP 只有小幅度的下降，大豆蛋白膜的 WVP 几乎不受紫外辐照的影响。

2.5 紫外辐照对复合膜氧气透过性的影响

新鲜的果蔬采后仍然在进行着呼吸代谢活动，因此降低环境中的 O_2 浓度，提高 CO_2 浓度是抑制果蔬新陈代谢的有效手段；另外，对于呼吸强度较高的果蔬，需要提高膜的透气性，以避免环境中 CO_2 浓度过高造成果蔬的无氧呼吸[23]，因此测定膜的 OP 是研发果蔬保鲜膜及自发气调包装的必要前提。复合膜在紫外辐照过程中的 OP 变化如图 6 所示。OP 先降后升

（$p<0.05$），这是因为在紫外辐照下，明胶和蜂胶乙醇提取物中的有机高分子和非活性单体变为了自由基或阳离子，继而引发膜中物质的重新组合，形成新的结构，导致膜变得致密化[4]。同时，纳米 SiO_2 在紫外辐照的时候可能发生了剥离，增加了 O_2 在穿透膜时的迷宫路径[16]。当辐照量过高的时候，大部分的能量被膜的表层所吸收，从而引发膜表面老化，易产生微裂纹，所以 OP 增加[5]。国内许多学者也研究了紫外辐照对膜透气性的影响。李升锋和曾庆孝[24]研究了紫外辐照对大豆分离蛋白膜的影响，结果显示，紫外辐照可以提高分子的结晶度和膜的致密度，从而提高膜的阻气性。另外，薛琼等人[16]用紫外辐照处理 EVOH/蒙脱土纳米复合膜，可以有效的降低复合膜的 OP。

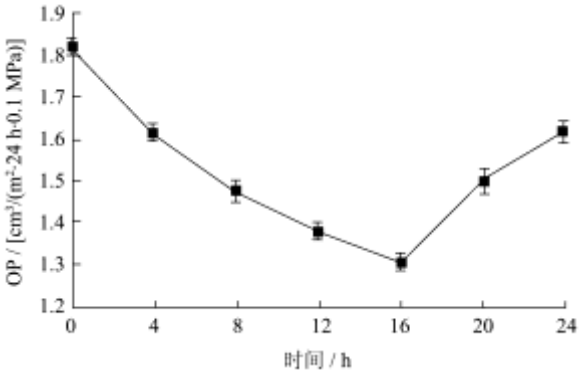


图 6 紫外辐照对复合膜 OP 的影响

Fig.6 Effect of UV exposure time on composite film OP

2.6 紫外辐照蜂胶/纳米 SiO_2 复合膜过程中各指标的主成分聚类分析

通过相关性分析可知（表 1），TS 与 E 和 OP 高度负相关，与 T 和 WVP 显著负相关，与 S 高度正相关；E 与 S 高度负相关，与 T、WVP 以及 OP 均高度正相关；T 与 S 显著负相关，与 OP 显著正相关，与 WVP 高度正相关；S 与 WVP 及 OP 高度负相关；WVP 与 OP 高度正相关。由此可知，各指标之间均具有不同程度的相关性，这些指标所反映的信息在一定程度上有所重叠，因而无法对复合膜的品质进行准确的分析。

主成分分析法能够将原来众多具有一定相关性的指标重新组合成一组新的互不相关的综合性指标，并通过综合分析的方法得到一组最优解[21]。在大多数情况下，第一主成分的方差贡献率不够高，需要综合考虑多个主成分 F_1，F_2……，F_r对样本进行排序，通常以各个主成分 F_i 的方差贡献率 α_i 为权数，构造主成分的综合得分，即 $F=\alpha_1F_1+\alpha_2F_2+\cdots\cdots+\alpha_rF_r$，通过此公式将样本的综合得分计算出来并进行排序；这种综合得分看似合理，但是通过计算 F 的方差可以发现，有可能得到完全相反的结论，即综合得分的方差较第一主成分的方差还小，这说明综合得分所含的信息量比第一主成分的还少，这使得传统的主成分的应用受到了限制[25]。聚类分析法是将变量按照亲疏程度进行分类的一种方法，其可以将多个指标的数据进行很好的分类，但不能得到优劣程度的比较[26]。因此，将主成分分析与聚类分析相结合，可以使综合得分排名更为合理。

表 1 变量之间的相关矩阵

Table 1 Correlation matrix of six variables

	TS	E	T	S	WVP	OP
TS	1.00	-0.76**	-0.46*	0.90**	-0.60*	-0.89**
E		1.00	0.85**	-0.91**	0.89**	0.92**
T			1.00	-0.63*	0.98**	0.65*
S				1.00	-0.74**	-0.99**
WVP					1.00	0.77**
OP						1.00

注：**代表变量之间成高度线性相关，即$|r|>0.7$；*代表变量之间呈显著线性相关，即 $0.4<|r|<0.7$。

表 2 主成分载荷系数、特征值及方差贡献率表

Table 2 Eigen analysis of the correlation matrix loadings of the significant PCs

变量	F_1	F_2
TS	-0.84	0.47
E	0.98	0.08
T	0.83	0.55
S	-0.95	0.28
WVP	0.91	0.40
OP	0.96	-0.24
特征值	4.99	0.82
方差贡献率/%	83.18	13.74
累积方差贡献率/%	96.92	

在实际工作中，主成分个数的选择往往是以能够反映原来变量 85%以上的信息量为依据，即当累积贡献率大于等于 85%时的主成分的个数。使用 SPSS 软件进行主成分分析得到主成分载荷系数、特征值和累计方差贡献率，见表 2。由此可知，第一主成分（F_1）的特征值为 4.99，贡献率为 83.18%；第二主成分（F_2）的特征值为 0.82，贡献率为 13.74%。二者的累积贡献率达到了 96.92%。因此，复合膜原来的 6 个品质指标的全部信息可由 2 个主成分来代替。载荷系数代表着每一个质量指标对主成分的贡献率，F_1 表现为因子变量在 TS 和 S 上较高的负载荷，在 E、T、WVP 和 OP 上较高的正载荷；F_2 表现为因子变量在 TS、T 和 WVP

上较高的正载荷。

2.7 紫外辐照蜂胶/纳米 SiO_2 复合膜过程中各指标综合评价模型的构建

由主城分载荷系数还不能得出主成分的表达式，还需要将载荷系数除以其相应的特征根，经开根后得到主成分系数特征向量，再将特征向量乘以标准化的数据，表达式如下：

$$F_1 = -0.38TS + 0.44E + 0.37T - 0.42S + 0.41WVP + 0.43OP$$

$$F_2 = 0.52TS + 0.08E + 0.60T + 0.31S + 0.44WVP - 0.27OP$$

综合表达式为：$F = 0.83F_1 + 0.17F_2$

由以上公式可以计算出样本在前两个主成分上的得分，通过贡献率加权求出综合得分并对不同辐照时间处理的复合膜综合性能进行排名，见表 3。

表 3 不同辐照时间在主成分上的得分及排名

Table 3 Scores and rankings of different time on principal component

处理时间	F_1	F_2	综合得分	排名
0 h	-3.78	-0.25	-3.18	7
4 h	-1.97	-0.47	-1.72	6
8 h	0.22	-0.54	0.09	5
12 h	2.03	-0.97	1.52	2
16 h	2.63	-0.29	2.13	1
20 h	0.92	0.96	0.93	3
24 h	-0.05	1.56	0.22	4

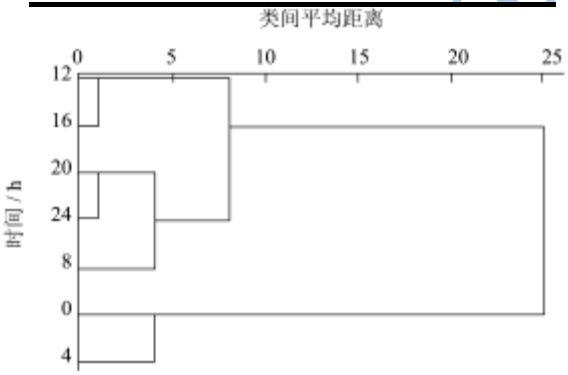


图 7 不同处理时间聚类分析树状图

Fig.7 Cluster graph of differernt time

通过图 7 可以看出，取类间距离的 d=5 时，可以较为合理的将样本分为 3 类，即处理时间 12 h 和 16 h 为第一类，20 h、24 h 和 8 h 为第二类，0 h 和 4 h 为第三类。由表 3 中不同辐照时间下复合膜的综合得分可知，第一类的综合得分都很高，分别为 2.13 和 1.51，而第三类的综合得分均很低，分别为-1.72 和-3.17。这与单因素实验基本相符，即当辐照时间为 12 h~16 h 时，复合膜的 TS、WVP 和 OP 等参数均明显优于辐照时间为 0 h~4 h 时的复合膜。再按各类中第一主成分得分排序，得到的顺序是 16 h、12 h、20 h、8 h、24 h、4 h、0 h。这个排名和综合得分排名相比，只有 8 h 和 24 h 的排名不一致，正好相反。就综合排名来看，24 h 在 8 h 之前，但我们看原始数据的 6 个指标，辐照时间为 8 h 时，复合膜的 TS、T 以及 OP 均明显优于 24 h，且缩短辐照时间可以大大的缩短生产时间、降低成本，因此，综合得分排名并不合理，而主成分聚类纠正了这种错误，所以本实验更适宜应用主成分聚类分析。

3 结论

3.1 通过对蜂胶/纳米 SiO_2 复合膜品质指标的测定发现，虽然紫外辐照降低了复合膜的 E 和 T，但显著地提高了 TS 和 S，降低了 WVP 以及 OP，因此改善了膜的力学性能以及阻隔特性，紫外辐照的最佳处理时间为 16 h。

3.2 应用主成分聚类分析法研究了辐照时间对复合膜品质特性的影响，共确定了 2 个主成分（F_1 和 F_2），累计贡献率达到了 96.92%。主成分聚类分析结果显示，最佳紫外辐照时间为 16 h，与单因素实验结果一致。

参考文献

[1] Bodini R B, Sobral P J A, Favaro-Trindade C S, et al. Properties of gelatin-based films with added ethanol-propolis extract [J]. LWT-Food Science and Technology, 2013, 51(1): 104-110

[2] 刘伟.蜂胶中脂溶性活性成分的研究[D].南昌:南昌大学,2007
LIU Wei. The study of fat-soluble active ingredient in propolis [D]. Nanchang: Nanchang University, 2007

[3] 尹月玲.PVA 基复合材料纳米 SiO_2 改性及对松花蛋涂膜保鲜包装效能影响的研究[D].南京:南京农业大学,2011
YIN Yue-ling. Modification for PVA-based composite packaging material by nano-SiO_2 and its influence on fresh preservation effect of preserved eggs [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2011

[4] 杨帆,沈军,周斌,等.紫外辐照对溶胶-凝胶光学薄膜性能的影响[J].原子能科学技术,2005,39(6):507-512
YANG Fan, SHEN Jun, ZHOU Bin, et al. Effect of UV-irradiation on sol-gel optical films [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2005, 39(6): 507-512

[5] 徐坚,杨斌,杨猛,等.空间紫外辐照对高分子材料破坏机理研究综述[J].航天器环境工程,2011,28(1):25-30

XU Jian, YANG Bin, YANG Meng, et al. Mechanism of ploymer property degradation in space UV radiation environment [J]. Spacecraft Environment Engineering, 2011, 28(1): 25-30

[6] 肖凯军,雷鸣,李凤庭.介孔 SiO_2 膜的制备和性能研究[J].现代食品科技,2009,25(2):168-171
XIAO Kai-jun, LEI Ming, LI Feng-ting. Preparation of mesoporous membranes and its separating performance [J]. Modern Food Science and Technology, 2009, 25(2): 168-171

[7] Pastor C, Sánchez-González L, Cháfer M, et al. Physical and antifungal properties of hydroxypropylmethylcellulose based films containing propolis as affected by moisture content [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(4): 1174-1183

[8] 陈琼,邱礼平.交联酯化淀粉的成膜性能及其膜保鲜特性的研究[J].现代食品科技,2012,28(7):753-757
CHEN Qiong, QIU Li-ping. Film-forming ability of the cross-linked esterified corn starch and the preservation properties of the film [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(7): 753-757

[9] ASTM D 882-2001. Standard test methods for tensile properties for thin plastic sheeting [S]. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Matericals, 2001

[10] 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

[11] Gontard N, Duchez C, Cuq J L, et al. Edible composite films of wheat and lipids: water vapor permeability and other physical properties [J]. International Journal of Food Science and Technology, 1994, 29(1): 39-50

[12] GB/T 1037-1988 塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法[S].北京:中国标准出版社,1988
GB/T 1037-1988 Test method for water vapor transmission of plastic film and sheet [S]. Beijing: China Standard Press, 1988

[13] GB/T 1038-2000 塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法[S].北京:中国标准出版社,2000
GB/T 1038-2000 Plastics film and sheet determination of gas transmission [S]. Beijing: China Standard Press, 2000

[14] Rabinovitch E B. Effect of extrusion melt temperature on properties of flexible PVC. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2003, 9(2): 61-64

[15] Pastor C, Sánchez-González L, Cháfer M, et al. Physical and antifungal properties of hydroxypropylmethylcellulose based films containing propolis as affected by moisture content [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(4): 1174-1183

[16] 薛琼,刘跃军,向贤伟.紫外辐照对 EVOH/蒙脱土纳米复合材料性能影响的研究[J].塑料工业,2009,37(5):71-77
XUE Qiong, LIU Yue-jun, XIANG Xian-wei. Study on effect of UV-irradiation on properties of EVOH/MMT nanocomposite [J]. China Plastics Industry, 2009, 37(5): 71-77

[17] Micard V, Belamri R, Morel M H, et al. Properties of chemically and physically treated wheat gluten films [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(7): 2948-2953

[18] 李文君.臭氧和紫外环境下 PET 薄膜损伤行为及对非晶硅电池的影响[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011
LI Wen-jun. Damage behavior of PET film in ozone/UV environments and its effect on the property of α-Si Cell [D]. Harbin, Harbin Institute of Technology, 2011

[19] Rhim J W, Gennadios A, Fu D, et al. Properties of ultraviolet irradiated protein films [J]. Food Science and Technology, 1999, 32(3): 129-133

[20] 毕会敏,马中苏,闫革华,等.膜液的高压处理对大豆分离蛋白膜性能的影响[J].食品科学,2004,25(3):49-51
BI Hui-min, MA Zhong-su, YAN Ge-hua, et al. Study on effects of high pressure solution treatment on SPI edible films [J]. Food Science, 2004, 25(3): 49-51

[21] Bessho M, Kojima T, Okuda S, et al. Radiation-induced cross-linking of gelatin by using c-rays: Insoluble gelatin hydrogel formation [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2007, 80(7): 979-985

[22] Aloui H, Khwaldia K, Slama M B, et al. Effect of glycerol and coating weight on functional properties of biopolymer-coated paper [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(2): 1063-1072

[23] 毕大鹏,李家政,潘明旺.聚乙烯/硅橡胶共混膜的制备及其透气性能[J].材料科学与工程学报,2011,29(6):935-939
BI Da-peng, LI Jia-zheng, PAN Ming-wang. Preparation and gas permeability of polyethylene/polydimethylsiloxane blend film [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2011, 29(6): 935-939

[24] 李升锋,曾庆孝.改善大豆分离蛋白膜性能的研究进展[J].郑州轻工业学院学报(自然科学版),2001,16(3):56-60
LI Sheng-feng, ZENG Qing-xiao. Research progress on improving soybean protein isolate film properties [J]. Journal of Zhengzhou Institute of Light Industry, 2001, 16(3): 56-60

[25] 张虎.主成分聚类分析法的案例教学方法[J].统计与决策,2007,20:163-164

ZHANG Hu. Case teaching method of principal component cluster analysis method [J]. Statistics and Decision, 2007, 20: 163-164

[26] Gueguen J, Viroben G, Noireaux P, et al. Influence of plasticizers and treatments on the properties of films from pea proteins [J]. Industrial Crops and Product, 1998, 7(2): 149-157

现代食品科技