

食品模拟体系中淀粉基膜材增塑剂迁移的动力学模型

朱杰¹, 李晓玺², 李琳²

(1. 东莞理工学院化学与环境工程学院, 广东东莞 523808) (2. 华南理工大学轻工与食品学院, 华南理工大学淀粉与植物蛋白深加工教育部工程研究中心, 广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室, 广东广州 510640)

摘要: 本文以高取代度酯化淀粉为基材, 以三乙酸甘油酯为增塑剂制备了淀粉基膜材。以热重分析技术(TGA)分析了膜材与食品模拟体系接触后增塑剂的变化情况, 在此基础上对用增塑剂向食品体系的迁移过程进行了整体动力学分析和扩散模型分析。结果表明, 在与淀粉基膜材亲和性较低的4%乙酸体系中, 增塑剂的整个迁移过程更符合整体一级动力学, 增塑剂短期迁移过程遵循菲克第二扩散定律, 而后续的迁移遵循非菲克扩散定律; 在与淀粉基膜材具有更高亲和性的65%乙醇和正己烷体系中, 增塑剂迁移遵循非菲克扩散定律, 且长期迁移更显著。以上结果说明, 基于食品模拟体系与膜材的亲性和差异, 增塑剂通过溶胀层向食品模拟体系的迁移呈现不同的动力学特点, 且因膜材/模拟体系相互作用的影响而改变。

关键词: 淀粉基膜材; 增塑剂; 迁移; 动力学模型

文章编号: 1673-9078(2016)9-141-146

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.9.021

Kinetic Modeling of Plasticizer Migration from Starch-based Film in Food Simulants

ZHU Jie¹, LI Xiao-xi², LI Lin²

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

(2. College of Light Industry and Food Sciences, Ministry of Education Engineering Research Center of Starch & Protein Processing, Guangdong Province Key Laboratory for Green Processing of Natural Products and Product Safety, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Esterified starch, with a high degree of substitution, and triacetin were used as the matrix and the plasticizer, respectively, to prepare a starch-based film. Thermogravimetric analysis (TGA) was employed to detect the changes in plasticizer content in the starch-based films when the film was exposed to different food simulants. The migration of plasticizer from the starch-based film was analyzed using the overall kinetic and the diffusion models. The results indicated that in 4% acetic acid system with a weak affinity towards the starch-based film, the whole plasticizer migration obeyed first-order kinetics; the short-term plasticizer migration obeyed the Fick's second law; and the following migration obeyed the non-Fickian model of diffusion. In 65% aqueous ethanol and n-hexane systems with a stronger affinity towards starch-based films, the plasticizer migration did not obey the Fick's law and the effect was more obvious for the long-term migration. Collectively, the results indicated that because of the different affinities between food simulants and film matrix, the plasticizer migration through the swelling layer towards food simulants exhibited different kinetic characteristics, which changed due to the effect of the interaction between films and simulant systems.

Key words: starch-based film; plasticizer; migration; kinetic modeling

高分子食品包装材料中含有增塑剂等各种加工助

收稿日期: 2015-07-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31401586, 21376095)

作者简介: 朱杰(1986-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 多糖结构修饰与功能材料

通讯作者: 李琳(1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 多糖结构修饰与功能材料

剂, 包装材料与食品体系接触后, 低分子量化学物质从高分子材料中向食品体系的迁移已成为食品包装领域一个不可忽视的食品安全问题^[1], 增塑剂等加工助剂的迁移已成为食品包装安全领域的研究热点^[2]。与此同时, 随着保护环境和节约能源意识的加强, 大量使用传统塑料食品包装材料带来日益严重的石油资源消耗和生态环境污染, 因此, 食品包装领域对以淀粉

基膜材为代表的环境友好型生物可降解包装材料的开发和开发力度逐渐增强^[3]。和传统高分子包装材料一变化^[5]，从而影响包装材料对内装食品的保护功能。

目前，淀粉基生物可降解食品包装材料领域中关于增塑剂迁移的研究报道甚少。有学者发现，淀粉基材料中的小分子抗氧化剂向食品体系的迁移过程遵循一级动力学方程^[6]，迁移速率主要与材料制备方法和材料结构、小分子性质及其与高分子链间化学相互作用、高分子链极性、食品的组成和 pH 值、环境因素^[7]等相关。增塑剂从淀粉基食品包装材料中向食品的迁移传质过程基本上是由动力学因素和热力学因素决定，前者包括了增塑剂小分子在包装和食品中的扩散，后者则是指增塑剂在包装和食品间的平衡分配^[8]。作者前期研究了疏水性淀粉基膜材增塑剂在蒸馏水中的迁移动力学和扩散模型^[9]，研究发现增塑剂的整个迁移过程更符合整体一级动力学，其短期迁移过程遵循菲克第二扩散定律，随着蒸馏水对膜材的溶胀加剧，增塑剂后续迁移转变为非菲克扩散。本论文在前期研究了淀粉基膜材增塑剂在食品模拟体系中的迁移差异和结构变的基础上^[10,11]，结合相关动力学方程和扩散方程，计算淀粉基膜材增塑剂在 4%醋酸 (V/V)、65%乙醇 (V/V) 和正己烷 3 种食品模拟液中的迁移动力学参数并判断扩散模型，探讨增塑剂由淀粉基生物降解包装材料向食品体系中迁移的变化规律，提出相关物理模型，为新型食品包装材料的准确开发和合理应用提供进一步的理论参考。

1 材料与方 法

1.1 原料与试剂

淀粉醋酸酯，实验室自制^[14]，取代度 DS=2.49；三乙酸甘油酯（增塑剂）（上海阿拉丁试剂（上海）有限公司，分析纯）；蒸馏水（屈臣氏）；乙酸（冰醋酸）（上海润捷化学试剂有限公司，分析纯）；无水乙醇（天津富宇精细化工有限公司，分析纯）；正己烷（上海润捷化学试剂有限公司，分析纯）。

1.2 主要仪器设备

凝胶渗透色谱与多角度激光光散射联用仪（GPC-MALLS），（GPC：1515 色谱泵和 717 自动进样器），美国 Waters 公司，（MALLS：DAWN HELEOSII 型），美国 Wyatt 公司；热重分析仪（TGA）（Pyris 1 型），美国 PerkinElmer 公司。

1.3 试验方法

样，新型淀粉基膜材中的增塑剂迁移同样影响食品品质^[4]，另外，增塑剂迁移导致淀粉基膜材的结构发生

1.3.1 淀粉基膜材制备

称取 2 g 淀粉醋酸酯（重均分子量为 69910 g/mol）溶解于 50 g 丙酮中，充分搅拌，加入 0.6 g 三乙酸甘油酯后继续搅拌 2 h，倒入模具内置于 45 °C 下 12 h 成膜，装入密封袋中置于 26 °C 保存备用。

1.3.2 食品模拟体系配制和淀粉基膜材的浸泡处理

根据 GB/T 5009.156-2003 《食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则》，选择 4%乙酸 (V/V)、65%乙醇 (V/V) 和正己烷分别模拟酸性食品、酒精类食品和油脂食品。剪取 2×2 cm² 淀粉基膜材置于可密封的玻璃小瓶中，用螺旋测微器测得分别浸泡在 4%乙酸、65%乙醇和正己烷中的膜材平均厚度为 83.6±7.4 μm、84.4±9.8 μm 和 87.2±7.5 μm。以膜材单面面积：模拟体系=1:5 的比例加入 20 mL 食品模拟体系，根据 GB/T 5009.156-2003 中室温条件为>20 °C 的规定控制温度为 26 °C，间隔不同时间取出。

1.3.3 食品模拟体系中淀粉基膜材整体增塑剂的迁移测定

取一定量浸泡后的淀粉基膜材样品，室温下平衡一段时间后置于 TGA 样品盘中，采用升温程序为：30~500 °C，10 °C/min，吹扫气体：氮气，流速 20 mL/min 的条件下进行热失重分析。以 250 °C 为三乙酸甘油酯热逸散终点得到不同时间点膜材中三乙酸甘油酯剩余含量，初始含量减去剩余含量即为膜材整体增塑剂的迁移量。

1.3.4 增塑剂迁移动力学分析及扩散模型分析

增塑剂分子从淀粉基膜材中向食品模拟体系的迁移进行整体动力学分析和扩散模型分析^[12]。根据 Crank 理论^[13]，可用相关数学公式描述小分子从高分子薄膜材料中向食品体系的迁移过程。

1.3.4.1 动力学分析方法

利用公式 (1) 描述的一级动力学模型对增塑剂迁移的分级数据进行拟合^[14]：

$$\ln(1 - M_t / M_\infty) = -k_1 t \quad (1)$$

其中， M_t 为时刻 t 的增塑剂迁移量； M_∞ 为平衡状态时的增塑剂迁移量，可由迁移实验数据直接得到， M_t/M_∞ 即为分级迁移量； k_1 为一级动力学速率常数； t 为迁移（浸泡）时间，由 $\ln(1-M_t/M_\infty)$ 对 t 的线性拟合方程的斜率得到整个迁移过程动力学速率常数 k_1 。

因此，对于动力学分析，若淀粉基膜材中增塑剂的迁移过程符合一级动力学，则由公式 (1) 可得到速

率常数。

1.3.4.2 扩散模型分析方法

根据Crank理论,包装材料中迁移物向液态体系的迁移过程可分为两部分。当 $M_t/M_\infty < 0.67$ 时,短期迁移的扩散机制可通过公式(2)对释放曲线进行拟合^[15]:

$$M_t / M_\infty = kt^n \quad (2)$$

其中, k (s^{-1}) 为常数, 取决于除高分子材料与溶液相互作用之外的高分子网络特征; t (s) 为时间; n 为扩散指数, 可表征扩散机制。

根据扩散指数 n 的大小, 迁移过程可分为三种: 1) $n \leq 0.5$ 时表明, 扩散过程遵循菲克定律, 扩散过程受扩散系数控制; 2) $0.5 < n < 1$ 为非菲克扩散或异常扩散, 此时, 扩散速率和松弛速率相当; 3) $n \geq 1$ 时则表明, 扩散速率比松弛过程快得多。

将公式(2)两边取自然对数后, 则可从 $\ln(M_t/M_\infty)$ 对 $\ln t$ 的线性拟合方程中斜率和截距得到短期迁移过程的扩散指数 n 和常数 k 。若扩散过程遵循菲克扩散定律, 则进一步将迁移量 M_t 或迁移分数 M_t/M_∞ 与迁移时间平方根进行线性回归, 若拟合程度高则可说明符合菲克第二扩散定律。

当 $M_t/M_\infty > 0.67$ 时, 则采用长期迁移公式(3)进行拟合^[6]:

$$M_t / M_\infty = 1 - (8/\pi^2) \exp(-\pi^2 Dt/l^2) \quad (3)$$

通过变换可得到:

$$\ln(1 - M_t / M_\infty) = \ln(8/\pi^2) - k_2 t \quad (4)$$

其中, D 为扩散系数; l 为膜材平均厚度; k_2 ($=\pi^2 D/l^2$) 为速率常数。由公式(5)可知, $\ln(M_t/M_\infty)$ 对时间 t 进行线性拟合后, 由斜率可得到速率常数 k_2 , 并进一步计算扩散系数 D 。

因此, 在扩散模型分析中, 短期迁移的扩散指数可由公式(2)计算得到, 并据此可判断扩散类型, 而长期迁移的速率常数则可由公式(4)计算得到。

1.3.5 数据分析

迁移数据均利用 Origin Pro 8 进行动力学分析与扩散模型分析。

2 结果与讨论

2.1 不同食品模拟体系中增塑剂迁移的动力学分析

作者前期的研究成果表明^[10], 淀粉基膜材中三乙酸甘油酯含量在 4%乙酸体系中浸泡 10 d 后剩余约

7%, 经过更长时间浸泡后 (53 d), 增塑剂剩余含量均为 6%左右; 在更低极性的 65%乙醇和正己烷中, 分别经过约 12 h 和 8 h 的浸泡后, 增塑剂平衡含量均在 2% (图未给出)。在此基础上利用公式(1)对迁移数据进行整体动力学方程拟合得到 3 种模拟体系中的增塑剂迁移的整体动力学分析结果如图 1。

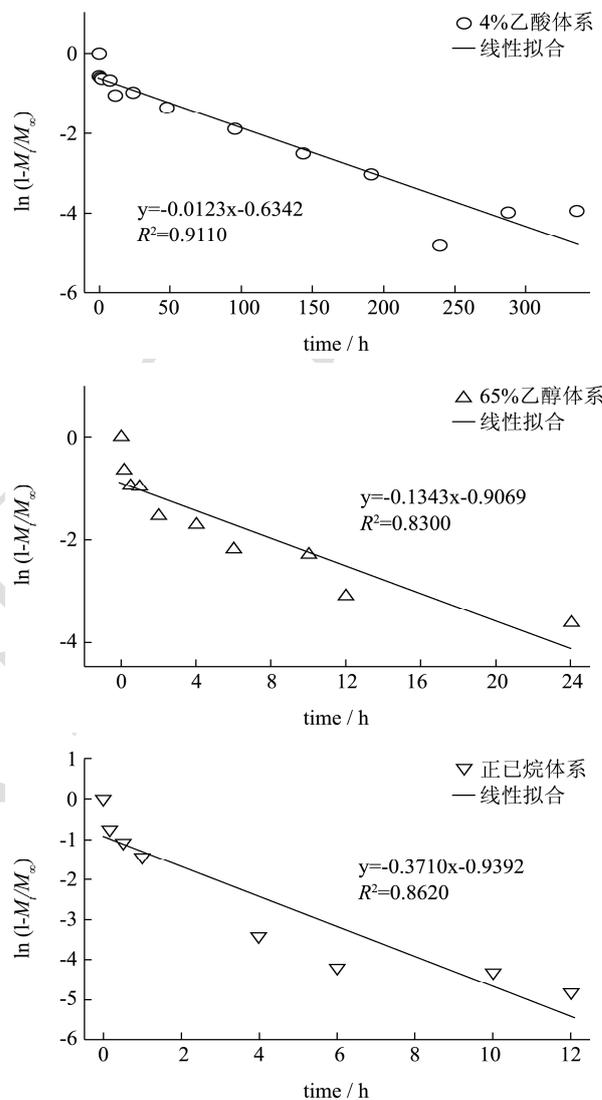


图 1 淀粉基膜材增塑剂迁移的整体动力学拟合

Fig.1 Kinetic model-fitting for plasticizer migration from starch-based films

由图 1 可知, 相比于 65%乙醇体系和正己烷体系, 4%乙酸体系中增塑剂迁移数据的拟合程度相对更好 ($R^2 > 0.9$), 与蒸馏水体系中的拟合结果类似 ($R^2 = 0.9324$)^[9]。对比不同的食品模拟体系, 在极性最大的 4%乙酸体系中, 线性拟合更大的 R^2 值说明淀粉基膜材三乙酸甘油酯整体迁移过程更符合整体一级动力学模型。这是因为 4%乙酸与淀粉基膜材之间产生相对较弱的亲和作用, 则模拟体系对材料本身的结构影响较小, 而与材料间存在更大亲和作用力的 65%

乙醇体系和正己烷体系对材料结构影响更大,从而影响增塑剂的迁移过程。另外,比较线性回归方程斜率可知,速率常数 k_1 随着食品模拟体系极性降低而增大,说明基于更强的亲和作用,增塑剂向极性越低的模拟体系中迁移过程越显著。

2.2 不同食品模拟体系中增塑剂短期迁移的扩散模型分析

图2所示为利用公式(2)的自然对数形式对 $M_t/M_\infty < 0.67$ 范围的增塑剂迁移数据进行短期迁移的线性拟合图谱,由此得到的线性回归方程和扩散指数 n 如表1所示。

在4%乙酸体系中的增塑剂扩散系数 n 值0.4415,说明初始阶段淀粉基膜材增塑剂向此种食品模拟体系的迁移遵循菲克扩散定律。进一步将迁移数据与迁移时间的平方根进行回归拟合(如图3),得到其线性回归方程,拟合程度 $R^2 > 0.99$ (见表1),表明增塑剂向4%乙酸体系的迁移符合菲克第二扩散过程,这与相近极性的蒸馏水体系结果一致^[9]。在极性更小的65%乙醇和正己烷体系中,拟合得到的扩散系数 n 值分别为0.5853和0.5107,说明初始阶段淀粉基膜材增塑剂向这两种食品模拟体系的迁移扩散遵循非菲克扩散定律。

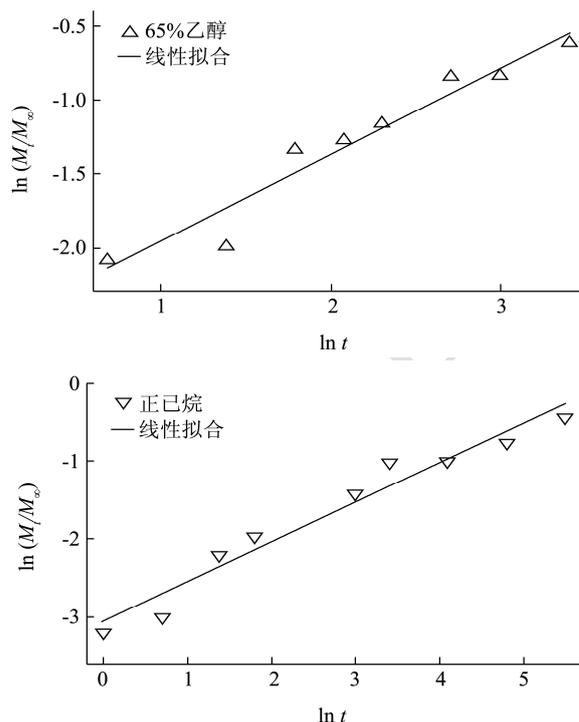
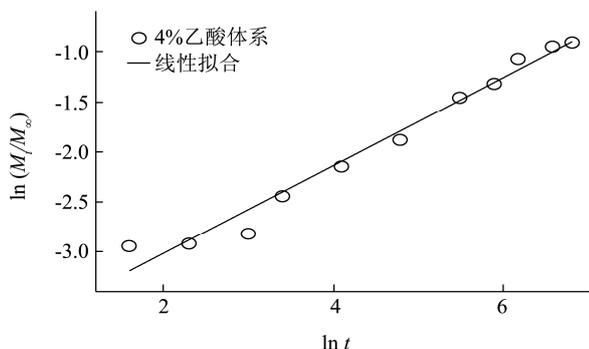


图2 淀粉基膜材中增塑剂短期迁移的扩散模型拟合
Fig.2 Diffusion model-fitting for short-term plasticizer migration from starch-based films

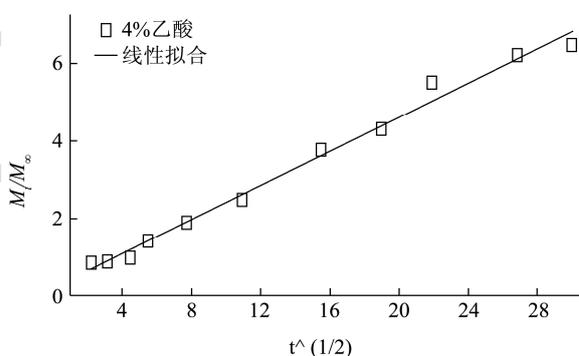


图3 4%乙酸中淀粉基膜材增塑剂短期迁移数据的 M_t/M_∞ 对 $t^{1/2}$ 的线性拟合

Fig.3 Linear-fitting for m_t/m_∞ of data of the short-term plasticizer migration from starch-based films to 4% aqueous acetic acid solution versus $t^{1/2}$

表1 淀粉基膜材中增塑剂短期迁移的扩散模型参数

Table 1 Parameters of diffusion model for short-term plasticizer migration from starch-based films

| 食品模拟体系 | 线性回归方程1 | R^2 | n | 线性回归方程2 | R^2 |
|--------|--------------------|--------|--------|--------------------|--------|
| 4%乙酸 | $y=0.4415x-3.9113$ | 0.9757 | 0.4415 | $y=0.2213x+0.1976$ | 0.9902 |
| 65%乙醇 | $y=0.5853x-2.5386$ | 0.9415 | 0.5853 | - | - |
| 正己烷 | $y=0.5107x-3.0649$ | 0.9585 | 0.5107 | - | - |

高分子材料中小分子迁出理论上符合溶胀控制模型^[16],溶剂分子进入高分子材料中,溶解小分子后引起后续的释放扩散过程,因此,小分子的扩散随着渗入溶剂的增多而增加,最终达到平衡状态。但在实际过

程中,溶剂的进入必定引起材料的溶胀,不同溶剂对高分子的溶胀差异对小分子的扩散过程是否符合菲克扩散定律产生很大影响^[14]。另有学者指出,高分子材料中增塑剂向液态体系中的迁移可归结为两种机制

[17]: 如果溶剂分子尺寸足够小, 则可直接渗透进入材料中发挥萃取剂的作用对增塑剂进行溶解, 然后向材料表面扩散; 若溶剂分子尺寸过大不能进入膜材中, 则增塑剂可通过自身分子运动扩散至材料表面后再溶解在溶剂体系中。

在本论文的研究中, 虽然4%乙酸体系的溶剂分子尺寸很小, 但由于和淀粉基膜材的亲水性较小, 则两者刚开始接触时体系溶剂分子进入膜材产生溶胀作用程度小, 因此, 淀粉基膜材接触模拟体系后, 表层增塑剂分子先被溶剂溶解发生迁移扩散, 增塑剂迁出后在留下一定尺寸的空隙, 此时模拟体系进一步进入材料对膜材产生更大的溶胀作用, 并影响后续的扩散过程。另外, 如图4所示, 在4%乙酸体系的浸泡过程中, 增塑剂的迁移曲线中段出现“S”形的曲线, 作者前期关于蒸馏水体系研究中也出现类似结果[9]。有学者曾指出这是偏离菲克扩散的特征[18], 据此结果推测, 初始阶段4%乙酸体系对淀粉基膜材的溶胀作用不明显, 增塑剂迁移遵循菲克第二扩散定律, 随着增塑剂分子的迁出, 溶剂分子进入膜材速度增大, 此时对膜材的溶胀作用更明显, 并开始影响扩散过程, 逐渐转变为非菲克扩散。

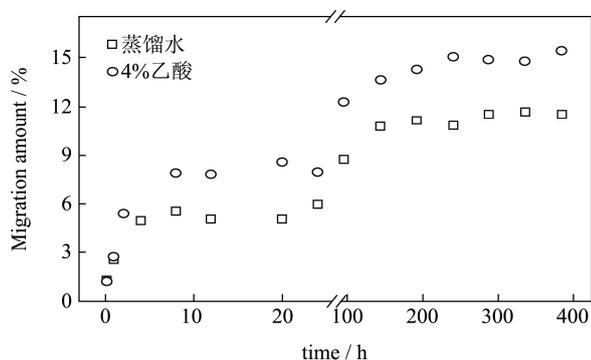


图4 蒸馏水和4%乙酸中淀粉基膜材增塑剂迁移的部分“S”形曲线

Fig.4 Sigmoidal-shaped curves depicting plasticizer migration from starch-based films to distilled water and 4% aqueous acetic acid solution

由以上扩散系数的差异可知, 食品模拟体系差异直接影响淀粉基膜材中增塑剂的迁移过程。与淀粉基膜材亲水性较低的模拟体系分子(4%乙酸)初始阶段不易溶胀膜材, 在增塑剂迁出和溶剂迁入的过程中溶胀淀粉基膜材, 逐渐改变其迁移扩散过程。在65%乙醇和正己烷体系中, 这些溶剂与淀粉基膜材的相互作用更强烈, 在开始接触时即发生更显著的增塑剂迁出和溶剂浸润过程, 且两者之间相互促进, 这是导致呈现非菲克扩散特征的主要原因。

2.3 不同食品模拟体系中增塑剂长期迁移的扩散分析

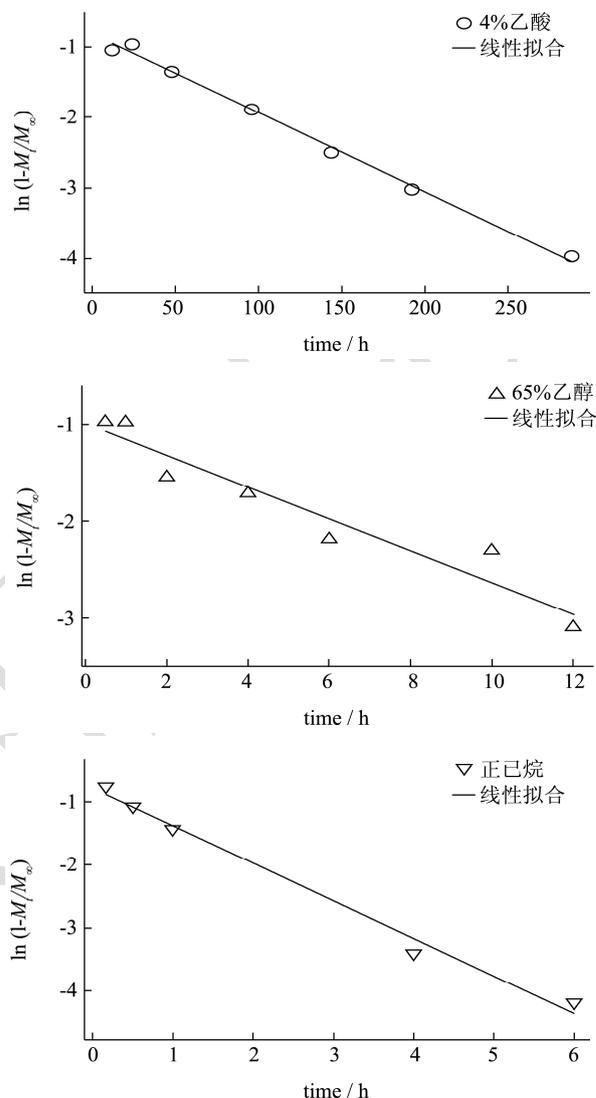


图5 淀粉基膜材中增塑剂长期迁移的扩散模型拟合

Fig.5 Diffusion model-fitting for long-term plasticizer migration from starch-based films

图5所示为利用公式(4)尝试性对 $M_t/M_\infty > 0.67$ 范围内的增塑剂迁移数据进行长期迁移的线性拟合图谱, 由此得到的增塑剂长期迁移的平均速率常数 k_2 和扩散系数 D 如表2所示。根据线性回归方程 R^2 值可知, 公式(4)描述的扩散模型可地用于描述3种食品模拟体系中增塑剂的长期迁移。

在极性更小的65%乙醇和正己烷体系中, 增塑剂长期迁移的平均速率常数 k_2 和扩散系数 D 显著大于极性更高的4%乙酸体系, 且在正己烷体系中具有最大的迁移参数值, 说明淀粉基膜材与食品模拟体系接触后, 不同极性的模拟体系的溶胀作用导致膜材形成不

同的溶胀层, 增塑剂通过溶胀层向食品模拟体系的进一步迁移与膜材/模拟体系的相互作用相关, 亲和性越

大, 溶剂分子更容易向膜材内扩散, 增塑剂后续的长期迁移越显著。

表 2 淀粉基膜材中增塑剂长期迁移的扩散模型参数

Table 2 Parameters of diffusion model for long-term plasticizer migration from starch-based films

| 食品模拟体系 | 线性回归拟合方程 | R^2 | k_2/h^{-1} | $D/(\mu m^2/h)$ |
|--------|---------------------|--------|--------------|-----------------|
| 4%乙酸 | $y=-0.0111x-0.8323$ | 0.9939 | 0.0111 | 8.5605 |
| 65%乙醇 | $y=-0.1642x-0.9947$ | 0.9237 | 0.1642 | 118.6312 |
| 正己烷 | $y=-0.5969x-0.7806$ | 0.9893 | 0.5969 | 355.2220 |

3 结论

基于食品模拟体系的极性差异, 淀粉基膜材增塑剂迁移呈现不同的动力学和扩散规律。在与淀粉基膜材亲和性较低的体系中, 增塑剂的整个迁移过程更符合整体一级动力学, 增塑剂短期迁移过程遵循菲克第二扩散定律, 随着增塑剂迁出产生更多空隙, 这两种体系对膜材的溶胀加剧, 溶胀层开始影响迁移, 增塑剂后续迁移转变为非菲克扩散; 在与淀粉基膜材亲和性更高的体系中, 初始即产生明显的溶胀, 膜材松弛与增塑剂迁移速度相当, 增塑剂迁移遵循非菲克扩散定律, 后续的长期迁移更显著。

参考文献

- [1] Muncke J. Hazards of food contact material: Food packaging contaminants [J]. Encyclopedia of Food Safety, 2014, 2: 430-437
- [2] Fasano E, Bono-Blay F, Cirillo T, et al. Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl) adipate from food packaging [J]. Food Control, 2012, 27: 132-138
- [3] Xie F, Pollet E, Halley P J, et al. Starch-based nano-biocomposites: a review [J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38: 1590-1628
- [4] Sorrentino A, Gorrasi G, Vittoria V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications [J]. Trends in Food Science & Technology, 2007, 18: 84-95
- [5] Zhu J, Li X, Huang C, et al. Structural changes and triacetin migration of starch acetate film contacting with distilled water as food simulant [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 104(2): 1-7
- [6] 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: 432-438
- [7] Suppakul P, Sonneveld K, Miltz J, et al. Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications [J]. Journal of Food Science, 2003, 68: 408-420
- [8] 皮林格,巴纳.食品用塑料包装材料-阻隔功能、传质、品质保证和立法[M].北京:化学工业出版社,2004
Piringer O G, Baner A L. Plastic packaging materials for food [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
- [9] Zhu J, Li X, Huang C, et al. Structural changes and triacetin migration of starch acetate film contacting with distilled water as food simulant [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 104(2): 1-7
- [10] 朱杰,李晓玺,李琳.食品模拟体系中淀粉基膜材增塑剂的迁移[J].现代食品科技,2016,32(3):158-163
ZHU Jie, LI Xiao-xi, LI Lin. Plasticizer migration of starch-based film in food simulants [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(3): 158-163
- [11] 朱杰,李晓玺,黄晨,等.食品模拟体系中疏水性淀粉基膜材的结构变化[J].华南理工大学学报(自然科学版),2014,42(3): 111-116
ZHU Jie, LI Xiao-xi, HUANG Chen, et al. Structural changes of hydrophobic starch-based film in food simulants [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2014, 42(3): 111-116
- [12] Cran M J, Rupika L A S, Sonneveld K, et al. Release of naturally derived antimicrobial agents from LDPE films [J]. Journal of Food Science, 2010, 75(2): E126-E133
- [13] Crank J. The mathematics of diffusion [M]. Oxford: Oxford University, 1975
- [14] Ouattara B, Simard R E, Piette G, et al. Diffusion of acetic and propionic acids from chitosan-based antimicrobial packaging films [J]. Journal of Food Science, 2000, 65(5): 768-773
- [15] Langer R, Peppas N. Chemical and physical structure of polymers as carriers for controlled release of bioactive agents: a review [J]. Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, 1983, C23(1): 61-126
- [16] Armand J Y, Magbard F, Bouzon J, et al. Modelling of drug

- release in gastric liquid from spheric galenic forms with eudragit matrix [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1987, 40: 33-41
- [17] Stark T D, Choi H, Diebel P W. Influence of plasticizer molecular weight on plasticizer retention in PVC geomembranes [J]. *Geosynthetics International*, 2005, 12(1): 1-12
- [18] Poças M F, Oliveira J C, Brandsch R, et al. Analysis of mathematical models to describe the migration of additives from packaging plastics to foods [J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2012, 35: 657-676

现代食品科技