



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104254766 B

(45)授权公告日 2016.10.19

(21)申请号 201380022033.X

G01N 33/15(2006.01)

(22)申请日 2013.04.25

G01N 21/59(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104254766 A

(43)申请公布日 2014.12.31

(30)优先权数据

61/639309 2012.04.27 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.10.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/038205 2013.04.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/163421 EN 2013.10.31

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72)发明人 P.杰纳科夫 P.M.尼伊登祖

C.M.斯坦西克 M.P.米朗

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51)Int.Cl.

G01N 17/00(2006.01)

G01N 33/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 1422301 A, 2003.06.04,

US 2006/0032293 A1, 2006.02.16,

贾兆阳等.屏蔽紫外线LDPE透明包装薄膜的光学设计及其在油脂食品包装上的应用.《包装工程》.2007,第28卷(第02期),第7-9,13页.

H. Larsen et al..Quality of Sour Cream Packaged in Cups with Different Light Barrier Properties Measured by Fluorescence Spectroscopy and Sensory Analysis.《Journal of Food Science》.2009,第74卷(第8期),第S345-S350页,尤其是第S346页左栏第3段、右栏第2、4段,第S347页左栏第1段、右栏第4段,第S348页左栏第1段、图4,第S349页表1.

L. Manzocco et al..Accelerated Shelf Life Testing (ASLT) of Oils by Light and Temperature Exploitation.《Journal of The American Oil Chemists' Society》.2011,第89卷(第4期),第577-583页,尤其是第578页 Materials部分.

审查员 张明波

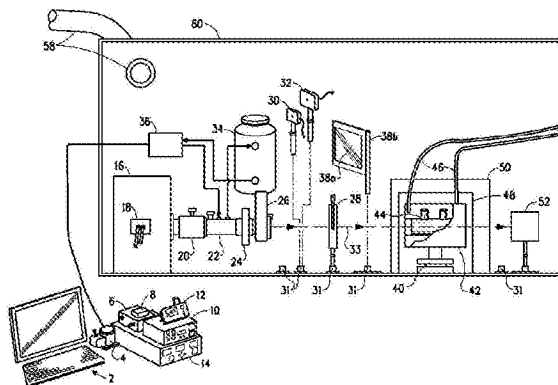
权利要求书4页 说明书25页 附图6页

(54)发明名称

基于感光材料来制备新包装设计的方法

(57)摘要

本发明提供用于在加速时间段内量化包装概念的光防护性能的方法。所述方法可用于生成模型,所述模型基于一些其它已知的定性或定量特性来预测未测试材料的光防护性能值。所述方法使用光源,所述光源提供在传递到包含感光实体如感光营养物质的样品室(44)之前投射到感光材料(28)上的光束。



1. 制备包装设计的方法,所述方法包括:

(a) 提供已知的均匀液体样品,所述均匀液体样品包含适当浓度的一种或多种已知的感光实体;

(b) 提供具有可控光学特性的室以在介于 -20°C 和 100°C 之间的可控温度下容纳所述样品;

(c) 提供光源,所述光源产生可控光谱特征介于290和1000nm之间且可控强度介于 0.01 和 $5\text{W}/\text{cm}^2$ 之间的光束;

(d) 将样品置于所述具有可控光学特性的室中,从而提供样品室;

(e) 将第一测试材料置于所述光源和所述样品室之间,从而提供屏蔽的样品室,其中所述光束投射到所述第一测试材料上并且任何透过的光投射到样品室上,并且其中所述第一测试材料包含已知的定性或定量特性;

(f) 使所屏蔽的样品室暴露于一个或多个光束强度下一段或多段持续时间;

(g) 在一段或多段持续时间下测量容纳在屏蔽的样品室内的一种或多种感光实体的变化以产生数据点;

(h) 使用所述数据点来确定所述第一测试材料的光防护性能值;

(i) 在相同条件下用一种或多种附加测试材料重复步骤(a)-(h)以产生一个或多个附加的光防护性能值;

(j) 利用两个或更多个光防护性能值来产生一类材料的模型,所述模型将所述已知的定性或定量特性与光防护性能相关联;

(k) 使用步骤(j)的模型以识别包装材料的光防护性能值;以及

(l) 使用步骤(k)中的包装材料来设计包装。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中利用多于两个光防护性能值来产生一类材料的模型,所述模型将所述已知的定性或定量特性与光防护性能相关联。

3. 用于预测材料的光防护性能的方法,所述方法包括:

(a) 提供已知的均匀液体样品,所述均匀液体样品包含适当浓度的一种或多种已知的感光实体;

(b) 提供具有可控光学特性的室以在介于 -20°C 和 100°C 之间的可控温度下容纳所述样品;

(c) 提供光源,所述光源产生可控光谱特征介于290和1000nm之间并且可控强度介于 0.01 和 $5\text{W}/\text{cm}^2$ 之间的光束;

(d) 将样品置于所述具有可控光学特性的室中,从而提供样品室;

(e) 将第一测试材料置于所述光源和所述样品室之间,从而提供屏蔽的样品室,其中光束投射到第一测试材料上并且任何透过的光投射到样品室上,并且其中所述第一测试材料包含已知的定性或定量特性;

(f) 使所屏蔽的样品室暴露于一种或多种光束强度下一段或多段持续时间;

(g) 在一段或多段持续时间下测量容纳在屏蔽样品室内的一种或多种感光实体的变化以产生数据点;

(h) 使用所述数据点来确定第一测试材料的光防护性能值;

(i) 在相同条件下用一种或多种附加测试材料重复步骤(a)-(h)以产生一个或多个附

加光防护性能值；

(j) 利用两个或更多个光防护性能值来产生一类材料的模型,所述模型将所述已知的定性或定量特性与光防护性能相关联;以及

(k) 使用步骤(j)的模型,就同一类材料而言,基于已知的光防护性能值来预测材料的未知的定性或定量特性,或基于材料的已知的定性或定量特性来预测未知的光防护性能值。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中利用多于两个光防护性能值来产生一类材料的模型,所述模型将所述已知的定性或定量特性与光防护性能相关联。

5. 根据权利要求3所述的方法,所述方法还包括以下步骤:

(1) 任选地使用来自步骤(i)的一个或多个光防护性能值或步骤(j)的一个或多个模型来创建数据库,所述数据库包括光防护性能值以及描述材料的定性或定量特性的一个或多个值。

6. 根据权利要求5所述的方法,所述方法还包括以下步骤:

(m) 任选地使用步骤(1)的数据库来确定、描述和/或预测材料的特性。

7. 根据权利要求3所述的方法,其中所述定性或定量特性包括下列中的一种或多种:白度指数ASTM E313;亮度指数ASTM D985;E313 -10、D2244、E 1347、E1349、E1477、E2214、E284、E308、E805、E991、E1331、E275、D2616、D2745、D3134、D3964、D4877、D6290的CIE L*a*b*三色激励数据ASTM规定;杜邦外观分析数据;纸材和纸板的漫反射亮度d/0 ASTM D2470;塑料的雾度标准测试ASTM D1003;定向亮度 TAPPI T452;漫反射亮度 T525;色彩亮度;印刷&计算的TAPPI不透明度,散射&吸收系数,片材亮度 T519;定向/ TAPPI不透明度、散射系数、吸收系数 T425;T/dyne Micro TB-1C:漫反射亮度、不透明度、颜色、色差、ASTM指数、&三色激励值;T/dyne Micro S-5 BOC:Dir/TAPPI亮度、不透明度、颜色、色差、ASTM指数、&三色激励值;根据规定的定向或漫反射值的颜色、Hunter或CIE L*A*B*、作为设计参数的一种或多种遮光剂组合物和/或一种或多种遮光剂载量。

8. 根据权利要求3所述的方法,其中所述定性或定量特性包括下列中的一种或多种:定向亮度;根据漫反射 Micro TB1C或定向/ TAPPI MicroS-5的色彩亮度。

9. 根据权利要求3所述的方法,其中使用所述模型以有助于提供适用于包装内容物的目标光防护的包装的设计。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述包装内容物包括食品、饮料、药物、和/或药品。

11. 根据权利要求3所述的方法,其中所述模型用于评估包装设计的可持续性量度。

12. 根据权利要求3所述的方法,其中所述方法还包括将步骤(g)中的一种或多种感光实体的变化与一个或多个感官评价标准值相关联并利用所述预测的光防护性能来进一步预测未测试材料的一个或多个感官评价标准值。

13. 根据权利要求3所述的方法,其中将所述样品维持在可控大气条件下。

14. 根据权利要求3所述的方法,其中所述步骤(g)的测量包括当所述样品被容纳在所述样品室内时评价一种或多种感光实体的变化。

15. 根据权利要求3所述的方法,其中所述步骤(g)的测量包括将样品从所述样品室中移除并外部评价一种或多种感光实体的变化。

16. 根据权利要求3所述的方法, 其中所述一种或多种感光实体由食品、饮料、药物、或药品构成。

17. 根据权利要求3所述的方法, 其中所述样品包含一种或多种感光实体, 所述感光实体选自下列类别中的一个或多个:

- i. 天然和合成的食品添加剂、天然和合成的染料、和天然和合成的颜料;
- ii. 叶绿素;
- iii. 肌红蛋白、氧合肌红蛋白、和血红素蛋白;
- iv. 水溶性和脂溶性必需营养物质、矿物质、和维生素;
- v. 包含脂肪酸的食品组分;
- vi. 油;
- vii. 蛋白质;
- viii. 药物化合物;
- ix. 个人护理和化妆品配方化合物;
- x. 家用化学品及它们的组分; 以及
- xi. 农用化学品及它们的组分。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述样品包含一种或多种感光实体, 所述感光实体选自所述类别中的两个或更多个。

19. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述样品包含一种或多种感光实体, 所述感光实体选自所述类别中的三个或更多个。

20. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述样品包含一种或多种感光实体, 所述感光实体选自所述类别中的四个或更多个。

21. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述样品包含一种或多种感光实体, 所述感光实体选自所述类别中的五个或更多个。

22. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述样品包含一种或多种感光实体, 所述感光实体选自所述类别中的六个或更多个。

23. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述样品包含一种或多种感光实体, 所述感光实体选自所述类别中的七个或更多个。

24. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述样品包含一种或多种感光实体, 所述感光实体选自所述类别中的八个或更多个。

25. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述样品包含一种或多种感光实体, 所述感光实体选自所述类别中的九个或更多个。

26. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述样品包含一种或多种感光实体, 所述感光实体选自所述类别中的十个或更多个。

27. 根据权利要求3所述的方法, 其中所述测量包括选自下列的测试方法: HPLC、GC、IR 光谱法、NMR光谱法、UV-VIS光谱法、GC-MS、LC-MS、荧光光谱法、离子色谱法、薄层色谱法、湿法分析化学、和电化学分析。

28. 用于预测用于液体乳制品的包装材料的光防护性能的方法, 所述方法包括:

(a) 提供样品, 所述样品包含约30ppm的核黄素水溶液和衍生自具有不同二氧化钛载量的一系列HDPE包装的测试材料;

- (b) 利用权利要求3所述的方法来产生每个测试材料的核黄素降解速率常数数据;
- (c) 使由步骤(a)中描述的测试材料构造的测试包装中的液体乳制品暴露于零售储存条件并作为暴露时间的函数对于每个测试包装来测量所述样品的核黄素含量;
- (d) 对于每个测试包装,将来自步骤(c)的数据简化成核黄素降解速率常数;
- (e) 将来自步骤(b)的速率常数值与来自步骤(d)的速率常数值相关联以形成函数相关性来产生模型;
- (f) 使用步骤(a)和(b)来测试包含HDPE和TiO₂的包装测试材料,并将所获得的数据应用于步骤(e)的模型以预测包含测试材料并包含给定液体乳制品的包装在零售储存条件下的光防护性能。

29. 根据权利要求28所述的方法,其中使获得包装在零售储存条件下的预测的光防护性能数据所需的时间加快至少100倍。

30. 用于预测材料的光防护性能的方法,所述方法包括:

- (a) 提供已知的均匀液体样品,所述均匀液体样品包含适当浓度的一种或多种已知的感光实体;
- (b) 提供具有可控光学特性的室以在介于-20℃和100℃之间的可控温度下容纳所述样品;
- (c) 提供光源,所述光源产生可控光谱特征介于290和1000nm之间并且可控强度介于0.01和5W/cm²之间的光束;
- (d) 将样品置于所述具有可控光学特性的室中,从而提供样品室;
- (e) 将第一测试材料置于所述光源和所述样品室之间,从而提供屏蔽的样品室,其中所述光束投射到第一测试材料上并且任何透过的光投射到样品室内,并且其中所述第一测试材料包含已知的定性或定量特性;
- (f) 使所屏蔽的样品室暴露于一个或多个光束强度下一段或多段持续时间;
- (g) 在一段或多段持续时间下测量容纳在所屏蔽的样品室内的一种或多种感光实体的变化以产生数据点;
- (h) 使用所述数据点来确定所述第一测试材料的光防护性能值;
- (i) 在相同条件下用一种或多种附加测试材料重复步骤(a)-(h)以产生一个或多个附加光防护性能值;
- (j) 利用两个或更多个光防护性能值来产生一类材料的模型,所述模型将所述已知的定性或定量特性与光防护性能相关联;以及
- (k) 使用步骤(j)的模型以确定包装材料的光防护性能值。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中利用多于两个光防护性能值来产生一类材料的模型,所述模型将所述已知的定性或定量特性与光防护性能相关联。

基于感光材料来制备新包装设计的方法

[0001] 本案要求优先权支持并涉及申请日为2012年4月27日的专利申请号61639309。申请号61639309以引用方式并入本文。

技术领域

[0002] 本发明涉及包装技术,更具体地涉及用于测试材料的光防护特性的方法和装置。

背景技术

[0003] 人们充分理解,包含在包装中的某些化合物和营养物质可受到暴露于光中的不利影响。作为暴露于光中的直接或间接结果,许多不同的化学和物理变化可产生分子物质,这可共同地被定义成光化学过程。如Atkins中所述,光化学过程可包括一次吸收、物理过程(例如,荧光、碰撞诱导发射、受激发射、系间跨越、磷光、内部转换、单线态电子能量传递、能量汇聚、三重态电子能量传递、三重态-三重态吸收)、离子化(例如,潘宁电离、电离解离、碰撞电离、结合性电离)或化学过程(例如,解离或降解、加成或插入、提取或破碎、异构化、离解激发)(Atkins,P.W.;Table26.1Photochemical Processes.Physical Chemistry,第5版;Freeman:New York,1994;908。)。作为一个例子,光照可导致感光剂物质(例如,奶制品中的核黄素)的激发,其然后可与其它存在的物质(例如,氧气、脂质)进行后续反应以引发改变,包括有价值的产品(例如,食品中的营养物质)的降解和可调节产品质量的物质的演变(例如,食品中的异味)。

[0004] 食品的保护,包括其感官质量和营养基质,对于社会而言具有十分重要的意义以保护我们的食品供应并使食物浪费最小化,由此确保食品供应和分配的可持续性。在此可持续性考虑主要包括但不限于成本、使用不可再生和可再生资源、环境影响和用水。食物的可持续性影响延伸至包括其生产、包装、分配、使用和通过这些过程累积的废料。此外,随着全球人口不断增长,可持续性还涉及食品安全和由食物递送的营养价值。

[0005] 因此,本领域意识到需要提供具有足够的光防护特性的包装以允许保护一种或多种包装内容物。在某些研究中,已将实际的包装系统和光化学反应器用作提供指示包装概念的光防护性能的装置。然而,一般来讲,这些研究允许仅评价单个包装概念,并且既不展示足够稳健的方法以允许实验之间的相对比较,也不展示基于所述结果来产生性能设计模型的能力。

[0006] 例如,Kline等人对模型胶态饮料的光效应研究的工作(Kline,M.A.;Duncan,S.E.;Bianchi,L.M.;Eigel,W.N.,III;O'Keefe,S.F.;Light Wavelength Effects on a Lutein-Fortified Model Colloidal Beverage.J.Agric.Food Chem.2011,59,7203-7210)承认由于光强度的变化用他们的方法进行实验条件之间的比较具有挑战性;然而,他们未能展示合适的解决方案。相似地,Webster等人(Webster,J.B.;Duncan,S.E.;Marcy,J.E.;O'Keefe,S.F.;Effect of narrow wavelength bands of light on the production of volatile and aroma-active compounds in ultra high temperature treated milk.Int.Dairy Journal.2011,21,305-311)研究了光照对乳的效应,承认由于

光能输出的差异而没有能力进行所有实验之间的直接比较从而限制了他们的能力(还可参见Webster, J.B.; Duncan, S.E.; Marcy, J.E.; O'Keefe, S.F.; Controlling Light Oxidation Flavor in Milk by Blocking Riboflavin Excitation Wavelengths by Interference. J. Food Sci. 2009, 74, S390-S398)。作为另一个例子, 在Palanuk的研究中(Palanuk, S.L.; Warthesen, J.J.; Smith, D.E.; Effect of agitation, sampling location and protective films on light-induced riboflavin loss in skim milk. J. Food Sci. 1988, 53, 436-438), 示出取样位置影响光照对脱脂乳中核黄素的效应的研究结果。

[0007] 另外, 该领域中的研究在很多情况下需要延长的测试期, 诸如数天或数周。例如, Cladman(Cladman, W.; Scheffer, S.; Goodrich, N.; Griffiths, M.W.; Shelf-life of Milk Packaged in Plastic Containers With and Without Treatment to Reduce Light Transmission. Int. Dairy Journal. 1998, 8, 629-636)进行了对材料的光防护特性的研究, 该研究需要二十天的时间以暴露样品。作为另一个例子, 虽然Saffert等人报道了两种研究(Saffert, A.; Pieper, G.; Jetten, J.; Effect of Package Light Transmittance on the Vitamin Content of Pasteurized Whole Milk. Packag. Technol. Sci. 2006, 19, 211-218; Saffert, A.; Pieper, G.; Jetten, J.; Effect of Package Light Transmittance on Vitamin Content of Milk. Part 2: UHT Whole Milk. Packag. Technol. Sci. 2008, 21, 47-55), 所述两种研究探索了与保持乳中的营养物质有关的包装性能, 但是他们在需要暴露数天的条件下进行所述研究。

[0008] 本领域公认需要对包装内包含的食品的储存寿命性能进行测定(Sensory Shelf Life Estimation of Food Products, G. Hough, CRC Press: Florida, 2010)。期望以加快方式进行这些测定。用于加快储存寿命测定的一种当前方法涉及使用较高的储存温度以加快导致储存寿命变短的食品内的反应, 然而这些方法(其要求与典型储存条件不同的储存温度)在一些情况下是有缺陷的, 因为它们不允许食品体系处于与零售储存相关的储存温度下。此外, 此类较高的储存温度可造成食品的变化(例如, 食品体系中的相变, 该食品中分子构象的改变), 所述变化限制了此类方法在加快时间段内提供准确预测的实用性。

[0009] 鉴于上述原因, 需要一种稳健科学的方法以如下方式来快速量化包装概念的光防护性能, 所述方式允许不同包装概念之间的相对比较, 并与此类包装概念在其目标实际应用中所用的条件有关。需要这些方法以允许产生用于包装概念的性能设计模型并允许光防护包装的有效设计。对于给定的包装成本、重量、材料使用或其它设计要求而言, 所述有效设计实现性能属性之间所要求的平衡。

发明内容

[0010] 在一个方面, 本发明涉及用于制备包装设计的方法, 所述方法包括: (a) 提供已知的均匀液体样品, 所述均匀液体样品包含适当浓度的一种或多种已知的感光实体; (b) 提供具有可控光学特性的室以在介于约-20℃和约100℃之间的可控温度下容纳所述样品; (c) 提供光源, 所述光源产生可控光谱特征介于约290和约1000nm之间并且可控强度介于约0.01和约5W/cm²之间的光束; (d) 将样品置于室中, 从而提供样品室; (e) 将第一测试材料置于光源和样品室之间, 从而提供屏蔽的样品室, 其中光束投射到第一测试材料上并且任何透过的光投射到样品室上, 并且其中所述第一测试材料包含已知的定量或定性特性; (f) 使

所屏蔽的样品室暴露于一种或多种光束强度下一段或多段持续时间；(g)在一段或多段持续时间下测量容纳在屏蔽的样品室内的一种或多种感光实体的变化以产生数据点；(h)使用所述数据点来确定所述第一测试材料的光防护性能值；(i)在相同条件下用一种或多种附加测试材料重复步骤(a)-(h)以产生一个或多个附加光防护性能值；(j)利用两个或更多个光防护性能值，更优选多于两个，来产生一类材料的模型，所述模型将所述已知的定性或定量特性与光防护性能相关联；(k)使用步骤(j)的模型来确定包装材料的光防护性能值；以及(l)使用步骤(k)中的包装材料来设计包装。

[0011] 在另一方面，本发明涉及预测材料的光防护性能的方法，所述方法包括：(a)提供包含一种或多种感光实体的样品；(b)提供具有可控光学特性的室以在介于约-20℃和约100℃之间的预定温度下容纳所述样品；(c)提供光源，所述光源产生如在限定的监测位点处所测量的、光谱特征介于约290和约1000nm之间且强度介于约0.01和约5W/cm²之间的光束；(d)将感光实体置于室中，从而提供样品室；(e)将第一测试材料置于光源和样品室之间，从而提供屏蔽的样品室，其中光束投射到第一测试材料上并且任何透过的光投射到样品室上，并且其中所述第一测试材料包含已知的定量或定性特性；(f)使所屏蔽的样品室暴露于一种或多种光束强度下一段或多段持续时间；(g)在一段或多段持续时间下测量容纳在屏蔽的样品室内的一种或多种感光实体的变化以产生数据点，所述测量通过当样品被容纳在所述室内时研究所述样品或通过除去样品用于由外部法测量来进行；(h)使用所述数据点来确定第一测试材料的光防护性能值；(i)用一种或多种附加测试材料重复步骤(a)-(h)以产生一个或多个附加光防护性能值；(j)利用两个或更多个光防护性能值来产生一类材料的模型，所述一类材料用于具有已知的定性或定量特性，所述模型基于未测试材料的已知的定量或定性特性来预测同一类中的未测试材料的光防护性能；(k)使用步骤(j)的模型，就同一类材料而言，基于已知的光防护性能值预测材料的未知的定性或定量特性，或基于材料的已知定性或定量特性来预测未知的光防护性能值；(l)任选使用来自步骤(h)的一个或多个值或步骤(j)的一个或多个模型以创建数据库，所述数据库包括光防护性能值或描述材料的定性或定量特性的一个或多个值；(m)任选地使用步骤(l)的库以识别、描述和/或预测材料的特性。

[0012] 在另一个方面，本发明涉及用于预测材料的光防护性能的方法，所述方法包括：(a)提供已知的均匀液体样品，所述均匀液体样品包含适当浓度的一种或多种已知的感光实体；(b)提供具有可控光学特性的室以在介于约-20℃和约100℃之间的可控温度下容纳所述样品；(c)提供光源，所述光源产生可控光谱特征介于约290和约1000nm之间并且可控强度介于约0.01和约5W/cm²之间的光束；(d)将样品置于室中，从而提供样品室；(e)将第一测试材料置于光源和样品室之间，从而提供屏蔽的样品室，其中光束投射到第一测试材料上并且任何透过的光投射到样品室上，并且其中所述第一测试材料包含已知的定量或定性特性；(f)使所屏蔽的样品室暴露于一种或多种光束强度下一段或多段持续时间；(g)在一段或多段持续时间下测量容纳在屏蔽的样品室内的一种或多种感光实体的变化以产生数据点；(h)使用所述数据点来确定第一测试材料的光防护性能值；(i)在相同条件下用一种或多种附加测试材料重复步骤(a)-(h)以产生一个或多个附加光防护性能值；(j)利用两个或更多个光防护性能值，更优选多于两个，来产生一类材料的模型，所述模型将所述已知的定性或定量特性与光防护性能相关联；以及(k)使用步骤(j)的模型以确定包装材料的光防

护性能值。

[0013] 在某些实施例中,所述定量或定性特性包括下列中的一种或多种:白度指数ASTM E313;亮度指数ASTM D985;E313-10、D2244、E 1347、E1349、E1477、E2214、E284、E308、E805、E991、E1331、E275、D2616、D2745、D3134、D3964、D4877、D6290的CIE(1976)L*a*b*三色激励数据ASTM规定;DuPont外观分析数据;纸材和纸板的漫反射亮度(d/0)ASTM D2470;塑料的雾度标准测试ASTM D1003;定向(TAPPI)(T452);定向亮度;漫反射亮度(T525);色彩亮度(漫反射(Micro TB1C)或定向/TAPPI(MicroS-5));印刷&计算的TAPPI不透明度,散射&吸收系数,片材亮度(T519);定向/TAPPI不透明度、散射系数、吸收系数(T425);T/dyne Micro TB-1C:漫反射亮度、不透明度、颜色、色差、ASTM指数、&三色激励值;T/dyne Micro S-5B0C:Dir/TAPPI亮度、不透明度、颜色、色差、ASTM指数&三色激励值;颜色、Hunter或CIE L*A*B*(规定的定向或漫反射值)、包装材料组成(例如,包装材料的聚合物基质)、包装设计参数(例如,片材料的膜厚度)、作为设计参数的遮光剂组合物和/或遮光剂载量。

[0014] 在某些实施例中,可使用所述方法来确定优选的包装设计,所述包装设计提供期望的特性(例如,低成本材料、减重材料)的有效递送。

[0015] 在另外的实施例中,使用预测模型以有利于设计可提供专门对包装内容物提供光防护作用的包装。在其它实施例中,预测模型用于估计包装设计的可持续性量度。例如,所述方法可用于允许量化,从而优化包装设计的参数(例如,包装材料减少或替代材料选项的选择)对可持续性的影响。在某些特定例子中,包装内容物包括食品、饮料、药物、药品、和/或其它包含营养物质的产品。

[0016] 在某些实施例中,所述方法还包括将步骤(g)中的一种或多种感光实体的变化与一个或多个感官评价标准值相关联,并利用所述预测的光防护性能来进一步预测未测试材料的一个或多个感官评价标准值。感官评价包括以下标准中一个或多个的人类评价:味道、质感、气味或外观。

[0017] 在附加的实施例中,可使用步骤(I)和(m)的数据库以有助于预测可提供期望的定性或定量特性的包装设计。

[0018] 在另一个实施例中,将样品维持在可控大气环境条件之一或二者下并维持在搅拌下,样品室的外表面维持无冷凝物,和/或使光束准直。

[0019] 在一些实施例中,一种或多种感光实体为食品、饮料、药物、药品或其它含营养物质产品的成分。在其它实施例中,样品包含选自下列的一种或多种感光实体:天然和合成食品添加剂、染料和颜料;叶绿素;肌红蛋白、氧合肌红蛋白和其它血红素蛋白;水溶性和脂溶性必需营养物质、矿物质和维生素;包含脂肪酸的食品组分;油;蛋白质;药物化合物;个人护理和化妆品配方化合物和组分;家用化学品及它们的组分;以及农用化学品及它们的组分。在另外的实施例中,样品包含选自给定类别中的2、3、4、5、6、7、8、9、10或更多个的一种或多种感光实体。

[0020] 在另外的实施例中,测量包括选自下列的测试方法:HPLC(高效液相色谱法)、GC(气相色谱法)、IR(红外)光谱法、NMR(核磁共振)光谱法、UV-VIS(紫外光、可见光)光谱法、比色法、MS(质谱)耦合其它技术(例如,GC-MS和LC-MS)、荧光光谱法、离子色谱法、薄层色谱法(TLC)、湿法分析化学和/或电化学分析(例如,极谱法、伏安法)。在特定实施例中,测量方法基于涉及从样品室内取出测试等分试样的HPLC。在另一个实施例中,测量方法基于样品

分析在所述样品被容纳在样品室内时进行的UV-VIS光谱法。

[0021] 在另一方面,本发明涉及用于对材料的光防护性能进行量化的装置,所述装置包括:(a)样品供应和控制装置,其包括:(I)具有可控光学特性的室,所述室能够容纳包含一种或多种感光实体的样品;(II)用于监测所述室内样品的温度的样品温度传感器;(III)用于将所述室维持在指定温度设定点下的温度控制,所述指定温度设定点选自介于约-20℃和约100℃之间的范围,关于设定点的偏差小于1℃;(IV)用于将低湿度空气递送至所述室的一个或多个暴露表面的干空气供应部;以及(V)用于维持所述室内样品均匀性的搅拌器;(b)光产生和控制装置,其包括:(I)光源,其中所述光源产生如在限定的监测位点所测量的、光谱特征介于约290和约1000nm之间并且累积强度介于约0.01和约5W/cm²之间的光束;(II)光束准直透镜;(III)红外滤光器;(IV)快门;以及(V)虹彩光圈;以及(c)测试材料夹持器,其定位成介于所述光产生和控制装置与所述样品供应和控制装置之间,使得当测试材料置于所述测试材料夹持器中时,光束投射在所述测试材料上并且任何透过的光投射在所述室上。

[0022] 在某些实施例中,搅拌器包括在所述室内的磁力搅拌棒和定位在所述室下方的磁力搅拌马达。在其它实施例中,所述样品供应和控制装置还包括所述室内的大气环境控制和监测装置,其中所述大气环境控制和监测装置包括供气设备和计量装置以及大气环境传感器。在另一个实施例中,所述光产生和控制装置还包括光谱过滤器。

附图说明

[0023] 图1示出可在本发明中使用的装置的实施例。

[0024] 图2A-2C示出图1的例证性实施例的特定元件的更详细视图。

[0025] 图3示出可在本发明中使用的样品室的实施例。

[0026] 图4示出可在本发明中使用的干空气供应装置的实施例。

[0027] 图5示出对于一个示例性测试材料实验而言核黄素浓度的自然对数相对于光照暴露时间的曲线图。

[0028] 图6示出对于一个示例性测试材料实验而言平均伪一阶速率常数相对于平均TAPPI不透明度的曲线图。

具体实施方式

[0029] 应当了解,本发明不受特定实施例的限制,所述实施例当然能够改变。也应当了解,本文所用的术语仅是为了描述特定实施例而不旨在进行限制。另外,出于引用的目的,本文引用的所有出版物均以相同的范围以引用方式并入,就像各自具体地且单独地表明以引用方式并入本文。

[0030] 当在本说明书和所附权利要求中使用,单数和单数形式的术语例如“一个”、“一种”和“所述”包括复数指代,除非所述内容清楚地另外表明。因此,例如,对“感光实体”的引用也包含多个感光实体。术语“感光实体”的使用也包含作为实际物质的所述感光实体的许多分子。

[0031] 此外,如本文所用,将“包含/包括”解释为明确说明存在提及的所述特征、整数、步骤或组分,但是不排除一种或多种特征、整数、步骤、组分或其组的存在或添加。因此,例如,

包含感光实体的样品可包含附加的感光实体或其它组分,诸如其它非感光营养物质。另外,术语“包含”旨在包括由术语“基本上由…组成”和“由…组成”涵盖的例子。相似地,术语“基本上由…组成”旨在包括由术语“由…组成”涵盖的例子。

[0032] 本发明涉及装置和方法,所述装置和方法通过对一种或多种感光实体的光引发变化或降解进行量化,可用于测定和/或量化材料的光防护特性,并可用于进行此类特性之间的有意义的比较。在另一个实施例中,所述方法涉及将光防护性能与材料的其它已知的定量或定性特性(诸如材料的TAPPI不透明性或二氧化钛含量)相关联,以产生预测或相关性模型。在另一个实施例中,所述方法还涉及使用预测或相关性模型以基于相关特性值将预测的光防护性能值分配给未经测试的材料。

[0033] 本发明的装置允许光防护特性的加快测试。在某些实施例中,在模拟常规食品储存条件下数周的光照暴露量时,测试可在几小时内进行。因此,该方法可被认为是高通量筛选法,因为测试速率可被加速超过100倍。在某些实施例中,所述方法和装置可用于确定用于光防护的包装材料中所包含的光防护剂如 TiO_2 的最佳量。

[0034] 在某些其它实施例中,该方法可用于预测对某些包装内容物的感官评价的结果,从而避免对所述包装概念实际进行感官评价研究所需的时间和资源。通常由人类受检评价员进行的感官评价研究,由于小组成员对准确和精确检测产品感官质量的差异的能力的局限性而需要大量小组成员和产品评估。因此,这种类型的包装概念的评价通常是耗时和昂贵的。通过使用本发明的方法来预测此类感官评价的结果,本发明允许在加速时间段内以减少的成本来获得预测的感官评价结果。

[0035] 所述方法和装置还提供用于对非实物型保护性包装解决方案进行比较的方式。例如,可将聚合物包装膜与纸板进行比较。

[0036] 图1和2A-2C示出可用于本发明所公开方法中的本发明装置的一个可能的实施例。整个装置的各个组件均容纳在壳体60中;相对于实验期间被分析的光谱,其通常是遮光的。为维持壳体60内的合适的大气条件(温度、湿度等),壳体60具有排气扇和空气动力管58,其允许壳体60中的空气以期望的间隔和/或速率循环。

[0037] 在壳体60中,光源诸如包含在灯罩16中的灯(未示出)通过适当的电连接(未示出)连接至光源电源14,所述光源电源继而通过适当的电连接(未示出)连接至灯控制器10。

[0038] 光源可以为任何合适的光源以产生期望的光强、稳定性和光谱特征。根据实验的需要,采用的光源可包括白炽光源、荧光光源、电弧放电灯、LED(发光二极管)、和/或激光光源。例如,这些光源包括但不限于碳弧灯、汞蒸汽灯、氙弧灯、钨丝灯或卤素灯。在一个具体实施例中,光源为氙弧灯。

[0039] 在某些实施例中,光源能够提供如在限定的监测位点所测量的介于约 $0.001\text{W}/\text{cm}^2$ 和约 $5\text{W}/\text{cm}^2$ 之间的强度。在其它实施例中,光源能够提供如在限定的监测位点处所测量的至少约 $0.001\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $0.005\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $0.007\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $0.01\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $0.05\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $2.5\text{W}/\text{cm}^2$ 或 $5\text{W}/\text{cm}^2$ 的强度。在另外的实施例中,光源能够提供如在限定的监测位点处所测量的的不超过约 $0.001\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $0.005\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $0.007\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $0.01\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $0.05\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $2.5\text{W}/\text{cm}^2$ 或 $5\text{W}/\text{cm}^2$ 的强度。在另外的实施例中,光源能够提供如在限定的监测位点处所测量的的介于约 $0.005\text{W}/\text{cm}^2$ 和约 $4\text{W}/\text{cm}^2$ 之间、介于约 $0.007\text{W}/\text{cm}^2$ 和约 $3\text{W}/\text{cm}^2$ 之间、介于约 $0.01\text{W}/\text{cm}^2$ 和约 $2.5\text{W}/\text{cm}^2$ 之间、介于约 $0.05\text{W}/\text{cm}^2$ 和约 $2\text{W}/\text{cm}^2$ 之间、或介于约 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 和约 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 之间的

强度。

[0040] 在其它实施例中,光源能够产生具有约200nm至约2000nm的光谱特征的光。在其它实施例中,光源能够提供波长至少约200nm、220nm、240nm、260nm、280nm、290nm、300nm、350nm、400nm、450nm、500nm、550nm、600nm、650nm、700nm、750nm、800nm、900nm、1000nm、1250nm、1500nm、1750nm或2000nm的光。在另外的实施例中,光源能够提供波长不超过约200nm、220nm、240nm、260nm、280nm、290nm、300nm、350nm、400nm、450nm、500nm、550nm、600nm、650nm、700nm、750nm、800nm、900nm、1000nm、1250nm、1500nm、1750nm或2000nm的光。在另外的实施例中,光源能够提供约220nm至约1750nm、约240至约1500nm、约260至约1250nm、约290至约1000nm、约200至约400nm、约350至约750nm、或高于约750nm的光谱特征。

[0041] 在某些实施例中,光源的强度和/或光谱特征通过透镜、基于水的红外滤光器(以减少光束的热信号)、和光谱过滤器中的一种或多种来控制/或改性。在一个特定实施例中,来自灯罩内灯的光16穿过准直透镜组件20,然后穿过红外滤光器22,其为附接到水贮存器34和水泵36的水基红外滤光器,所述水泵的流量由泵流量控制器4控制,水泵36通过适当的电连接附接到所述泵流量控制器。然后,准直和红外过滤后的光穿过滤光器夹持器24,所述夹持器可任选地包含一个或多个滤光器以使光束或其部分衰减。虽然图1和2a中以特定顺序示出了透镜、红外滤光器和一个或多个光谱过滤器,但这不应视为表示所有这些组件都是必需的,也不表示所指示的顺序是必需的。这些组件可以任何期望的顺序和/或以任何期望的组合使用,包括在本发明的装置和方法中不使用它们。

[0042] 在某些实施例中,在壳体60中,光源(如包含在灯罩16中的灯(未示出)通过适当的电连接(未示出)连接至光源电源14,所述光源电源继而通过适当的电连接(未示出)连接至灯控制器10。将灯反馈监视器18电连接到灯控制器10。灯反馈监视器18与灯控制器10连通,所述灯控制器继而与光源电源14连通以调节提供给光源的电量和/或以调节从光源发射的光的强度。

[0043] 在一个实施例中,为确保光束具有合适的强度,光功率密度传感器30可沿光路33定位在光束内,例如使用多个夹持器31中的一个可拆卸地定位。在一个优选的实施例中,光照功率传感器30可使用夹持器72和适当设计的支撑装置可拆卸地定位在光束内。光功率密度传感器30通过合适的连接(未示出)附接到光能量计12。光功率密度传感器30可被插入适当的夹持器中,使得可获取不连续的强度读数,所述读数可例如在启动实验之前获取和在实验终止之后再次获取和/或在实验期间多次获取。这可允许在实验前后测试光束的强度,使得使用者可确保功率密度被正确设置并且在整个实验中不会显著增加或减少。

[0044] 在其它实施例中,为确保光束具有合适的光谱特征,光度计传感器32可使用沿光路33定位的多个夹持器31中的一个或使用夹持器72和适当设计的支撑装置可拆卸地定位在光束内。光度计传感器32通过适当的连接(未示出)附接到光度计8。光度计传感器32可被插入适当的夹持器中,使得可获取不连续的光谱测定读数,所述读数可例如在启动实验之前获取和在实验终止之后再次获取。这可允许在实验前后测试光束的光谱特征,使得使用者可确保光谱特征在实验的时间段内是所期望的并且稳定的。

[0045] 在另一个实施例中,光束的一部分可背离光路33朝向合适的监测位置(未示出),以便允许在实验期间监测光束密度和/或光谱特征。

[0046] 可例如由快门机构26来控制装置或方法操作期间的光照暴露启动和停止,所述快

门机构的操作由快门控制器6来控制,其经由适当的连接(未示出)附接。另外,投射到测试材料和/或样品上的光束的横截面可通过位于多个夹持器31中的一个内的虹彩光圈28来调节,所述虹彩光圈可根据需要打开和闭合以产生具有期望直径的光束。同样,虽然图1中示出了这些组件,但是不应被视为表示其中的一个或全部是必需的。例如,装置可通过简单控制穿过灯控制器10的光束和/或光源电源14的启动而在不具有快门的情况下进行操作。相似地,光束的尺寸可例如通过准直透镜20可供选择地控制。

[0047] 参见图1、2b和2c,在穿过虹彩光圈28后,光束将投射到测试材料38a上,所述测试材料由材料夹持器38b保持在适当的位置,所述材料夹持器继而位于多个夹持器31中的一个内,或更优选地位于夹持器72内。测试材料38a可为具有某种已知的定性或定量特性(诸如TAPPI不透明度或二氧化钛含量)的材料,或可以为完全未知的材料。另外,测试材料38a可为适合用作包装材料或光防护材料的任何材料。此类材料包括塑料(聚合物材料,例如低密度聚乙烯)、玻璃、金属(例如,罐、箔、或金属化层)、纤维素材料(例如,纸材、纸板)、或它们的组合,其以诸如层压结构、膜(例如,保鲜膜)、片材(例如,纸张)、袋、套管、小袋或刚性结构(例如瓶)的形式。这些材料还可包含添加剂(例如,颜料、印刷油墨、抗氧化剂)以向材料提供附加的外观属性或功能。在某些实施例中,材料包含二氧化钛。测试的材料可包括实际的包装、包装材料的一部分、或包装系统的一部分的原型,包括膜、箔、来自刚性部件的块、纸材、以及这些材料的层压或复合结构。

[0048] 由测试材料38a透过的光将继而投射到样品室44上,所述样品室在实验运行期间将通过样品室夹持器42保持在适当的位置,所述样品室夹持器任选地可以为绝缘的,使得其更有效地和更高效地保持温度。样品室夹持器42直接接触换热块48,所述换热块附接到热电控制器51控制下的热电设备50。热电设备50可以为加热器或冷却器,或既能够加热又能够冷却的设备。在操作期间,热电控制器51控制热电设备50的温度设定点。通过换热块48,由电热设备50产生的温度梯度(冷或热)被传递到样品室夹持器42。这允许样品室44内的温度在整个实验运行过程中维持在固定的温度。任选地,可使用导热化合物以有利于样品室44和样品室夹持器42之间的热传递。在某些实施例中,可将温度设定为介于约-20℃和约100℃之间的温度。在其它实施例中,可将温度设定为至少约-20℃、-10℃、-5℃、-2℃、0℃、1℃、2℃、3℃、4℃、5℃、6℃、7℃、8℃、10℃、25℃、50℃或100℃的温度。在另外的实施例中,可将温度设定为不超过-20℃、-10℃、-5℃、-2℃、0℃、1℃、2℃、3℃、4℃、5℃、6℃、7℃、8℃、10℃、25℃、50℃或100℃的温度。在另外的实施例中,可将温度设定为介于-10℃和约50℃之间、介于约-5℃和约25℃之间、介于约-2℃和约10℃之间、介于约0℃和约8℃之间、介于约1℃和约7℃之间、介于约2℃和约6℃之间、介于约3℃和约5℃之间。在某些其它实施例中,将温度设定为约4℃。在一个实施例中,关于温度设定点的偏差小于1℃。

[0049] 样品室44可包含任何合适的材料和形状使得其具有期望的光学特性。优选地,样品室44任选地在实验期间检查的光谱范围内为透明的。在某些实施例中,样品室44由石英制成。在某些实施例中,诸如图1和3中所示的那些,样品室44在一个末端上可以为基本上平的,从而允许光以基本上垂直于所述样品室44的平坦末端的角度投射到样品室上,这可能是期望的光学情况。在某些实施例中,诸如图1和3中所示的那些,样品室44还可配备有一个或多个进出口43以允许将测试样品、添加剂、或气体加入所述室中或从所述室中移除,和/或允许样品室热电偶56或其它电极或传感器在实验运行期间插入样品室44中。样品室热电

偶56继而通过适当的连接附接到温度计62。这可允许在整个实验运行过程中监测和/或控制样品的温度。在某些实施例中,可将热电偶56和/或温度计62与热电控制器51连通设置,使得温度可在整个实验运行过程中被自动调节以将样品维持在期望的温度。

[0050] 另外,进出口43可允许任选的气体传输管和/或大气传感器在实验运行期间插入样品室中,以在整个实验运行过程中监测和/或控制样品室44内的大气条件。另外,如图1和2b中所示,在绝缘样品室保持器42正下方的是磁力搅拌马达40,其通过合适的连接附接到磁力搅拌器速度控制器54。如图3中所示,这允许磁力搅拌棒45在实验运行期间位于样品室44中,使得磁力搅拌器马达可在整个实验运行过程中以期望的速度实行样品的搅拌,从而确保基本的样品均匀性。

[0051] 如图1中所示,在某些实施例中,可通过传输管46将干空气(意指具有相对低湿度的空气)供入样品室44的前面和/或背面以抑制或减少在样品室上形成冷凝。如本文所用,术语“空气”是指大气或任何其它合适的气体,诸如气态氮。参见图4,通过进料管65将空气从供应部64供入压力调节器66中。然后,空气在移动通过干燥室70之前,连续通过进料管65到流量阀68。干燥室70可为用于降低空气中湿度的任何合适类型的装置。例如,在某些实施例中,干燥室70可为填充有干燥剂如“Drierite”干燥剂的聚碳酸酯管。然后,所述减小湿度的空气离开干燥室并通过传输管46移动至样品室44的表面,所述减小湿度的空气在所述表面释放。

[0052] 任何完全穿过样品室44的光将最终投射到光束截捕器52上,所述光束截捕器被构造造成捕获基本上全部的剩余光而不允许任何显著部分的光朝向样品室反射回来。

[0053] 在某些实施例中,整个装置的组件中的一个或多个可由计算机2控制或监测。这可包括下列中的一个或多个:光源电源14、灯控制器10、泵流量控制器4、水泵36、灯输出反馈检测器18、光能量计12、快门机构26、快门控制器6、虹彩光圈28、光度计8、热电偶56、温度计62、热电控制器51、磁力搅拌器速度控制器54、气体供应和剂量装置以及大气环境传感器(未示出)、空气供应部64、或压力调节器66。

[0054] 在本文所公开的操作期间,将测试材料38a置于材料夹持器38b内,并且将一种或多种感光实体置于样品室内。可使用本发明检测的测试材料的例子包括塑料(聚合物材料,例如低密度聚乙烯)、玻璃、金属(例如,罐、箔、或金属化层)、纤维素材料(例如,纸材、纸板)、或它们的组合,其以诸如膜(例如,保鲜膜)、片材(例如,纸张)、层压结构、袋、套管、小袋或刚性结构(例如瓶)的形式。这些材料还可包含添加剂(例如,颜料、印刷油墨、抗氧化剂)以向材料提供附加的外观属性或功能。包装概念可包含这些相同材料并可包括实际的包装、包装材料的一部分、或包装系统的一部分的原型,包括膜、箔、来自刚性部件的块、纸材、以及这些材料的层压或复合结构。

[0055] 在某些实施例中,感光实体为感光营养物质。在特定实施例中,感光实体选自:

[0056] i. 天然和合成食品添加剂、染料、和颜料(例如,姜黄素、食用樱桃红);

[0057] ii. 叶绿素(所有变体);

[0058] iii. 肌红蛋白、氧合肌红蛋白和其它血红素蛋白;

[0059] iv. 水溶性和脂溶性必需营养物质、矿物质和维生素(例如,核黄素、维生素A、维生素D);

[0060] v. 包含脂肪酸具体地讲多不饱和脂肪酸的食品组分;

- [0061] vi.油(例如,大豆油);
- [0062] vii蛋白质(例如,衍生自氨基酸色氨酸、组氨酸、酪氨酸、甲硫氨酸、半胱氨酸等的蛋白质);
- [0063] viii.药物化合物;
- [0064] ix.个人护理和化妆品配方化合物及它们的组分;
- [0065] x.家用化学品及它们的组分;以及
- [0066] xi.农用化学品及它们的组分。
- [0067] 可以纯态或以溶液或制剂的组分的形式研究感兴趣的物质。在某些实施例中,多个感光实体可各自以不同的浓度存在。光引发的改变或降解的不同模式可发生在基于存在的感光实体的化学性质来参与所述改变的体系中。就完整的食品体系而言,可存在脂肪、氧气和感光营养物质的组合以允许多个感光实体和在光照暴露时待观察的相关物质之间的相互作用。考虑定向和集中研究以及分析的容易性,可采用模型体系,其中仅包括单个或一些组分使得效果被局限于较少数量的组件中。在模型体系中,通过不同的机制与光相互作用的实体的组合将允许通过单个实验对光防护性能进行多方位评估,而没有研究完整食品体系的复杂性。通过涉及单态氧的途径与光相互作用的实体代表一类感光实体。此类列表由Min等人公开(Min,D.B.和Boff,J.M.;Chemistry and Reaction of Singlet Oxygen in Foods.CRFSFS.2002,1,58-72)。本身是感光剂的其它实体(例如,核黄素)可允许获得关于光防护性能的不同认知。在另一个实施例中,实体的组合可用于影响实体中发生变化的速率,例如包含感光剂可使效果加快,而包含抗氧化剂可使效果延迟。因此,在某些实施例中,单个感光实体可存在于样品室内,然而在其它实施例中,至少2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15或更多个感光实体可同时存在和/或被研究。在特定实施例中,存在和/或被研究的感光实体包含来自以下类别中每一个的2、3、4、5、6、7、8、9、10或全部11个的一种或多种感光实体:
- [0068] i.天然和合成食品添加剂、染料、和颜料(例如,姜黄素、食用樱桃红);
- [0069] ii叶绿素(所有变体);
- [0070] iii.肌红蛋白、氧合肌红蛋白和其它血红素蛋白;
- [0071] iv.水溶性和脂溶性必需营养物质、矿物质和维生素(例如,核黄素、维生素A、维生素D);
- [0072] v.包含脂肪酸具体地讲多不饱和脂肪酸的食品组分;
- [0073] vi.油(例如,大豆油);
- [0074] vii蛋白质(例如,衍生自氨基酸色氨酸、组氨酸、酪氨酸、甲硫氨酸、半胱氨酸等的蛋白质);
- [0075] viii.药物化合物;
- [0076] ix.个人护理和化妆品配方化合物及它们的组分;
- [0077] x.家用化学品及它们的组分;以及
- [0078] xi.农用化学品及它们的组分。
- [0079] 在特定实施例中,研究的感光实体包含来自下列的一种或多种感光实体:类i和iii、类i和iv、类i和v、类i和vi、类i和vii、类i和viii、类i和ix、类i和x、类i和xi、类ii和iii、类ii和iv、类ii和v、类ii和vi、类ii和vii、类ii和viii、类ii和ix、类ii和x、类ii和xi、

类iii和iv、类iii和v、类iii和vi、类iii和vii、类iii和viii、类iii和ix、类iii和x、类iii和xi、类iv和v、类iv和vi、类iv和vii、类iv和viii、类iv和ix、类iv和x、类iv和xi、类v和vi、类v和vii、类v和viii、类v和ix、类v和x、类v和xi、类vi和vii、类vi和viii、类vi和ix、类vi和x、类vi和xi、类vii和viii、类vii和ix、类vii和x、类vii和xi、类viii和ix、类viii和x、类viii和xi、类ix和x、类ix和xi、类x和xi、或它们的任何组合。

[0080] 每个感光实体可以例如0.0000001重量%至100重量%的浓度存在。在某些实施例中,感光实体以至少约0.0000001重量%、0.000001重量%、0.00001重量%、0.0001重量%、0.001重量%、0.01重量%、0.01重量%、0.1重量%、1.0重量%、2.0重量%、3.0重量%、4.0重量%、5.0重量%、10.0重量%、20.0重量%、30.0重量%、40.0重量%、50.0重量%、60.0重量%、70.0重量%、80.0重量%、90.0重量%、95.0重量%、99.0重量%、或100.0重量%的浓度存在。在某些实施例中,感光实体以小于约100.0重量%、99.0重量%、95.0重量%、90.0重量%、80.0重量%、70.0重量%、60.0重量%、50.0重量%、40.0重量%、30.0重量%、20.0重量%、10.0重量%、5.0重量%、4.0重量%、3.0重量%、2.0重量%、1.0重量%、0.1重量%、0.01重量%、0.001重量%、0.0001重量%、0.00001重量%、0.000001重量%、或0.0000001重量%的浓度存在。浓度依赖于正在被评价的物质及其在实际施用和使用期间的典型浓度。

[0081] 使样品室和其中容纳的样品达到适用于测试的温度,例如介于约-20℃和约100℃之间的温度。然后将已任选被准直、过滤、聚焦和/或设定尺寸的由光源产生的光以期望的强度(例如,如在限定的监测位点处所测量的0.01-5W/cm²)和波长(例如,290-1000nm)投射到测试材料上。穿过测试材料的光继而投射到样品室44和其中包含的样品上。

[0082] 因为样品室44内的一种或多种实体是感光的,所以投射于其上的光将造成一定程度改变,所述改变可通过在样品被容纳在样品室44中时测量样品,或通过取出测试等分试样用于外部法测量来量化。适用于测定光引发的变化或降解量的分析方法包括HPLC(高效液相色谱法)、GC(气相色谱法)、IR(红外)光谱、NMR(核磁共振)光谱、UV-VIS(紫外光、可见光)光谱、比色法、MS(质谱)耦合其它技术(例如,GC-MS和LC-MS)、荧光光谱、离子色谱法、薄层色谱法(TLC)、湿法分析化学、和/或电化学分析(例如,极谱法、伏安法)。在特定实施例中,测量方法基于涉及从样品室44中取出测试等分试样的HPLC。在另一个实施例中,测量方法基于样品分析在所述样品被容纳在样品室44中时进行的UV-VIS光谱法。将实验继续进行期望的时间长度,其中在期望的时间间隔处进行测量。运行时间根据感光实体的性质、环境条件(例如,温度和气体改性)、以及其相关联的变化速率的分析研究。在某些实施例中,实验运行时间小于12小时、小于11小时、小于10小时、小于9小时、小于8小时、小于7小时、小于6小时、小于5小时、小于4小时、小于3小时、小于2小时、小于1小时、小于45分钟或小于30分钟。

[0083] 选择取样间隔以获得最少两个数据点。在特定实施例中,选择取样间隔以获得至少4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、25、30、35、40、45或50个数据点。在某些实施例中,数据点基于预期的样品反应动力学来分布。因此,所选择的时间间隔将取决于感光实体的变化速率。在某些实施例中,样品通过注射器泵或其它合适的装置自动提取并直接递送至用于分析的小瓶或分析设备中。

[0084] 一旦对于实验运行进行两次或更多次测量,就可将跟踪一种或多种感光分子或一

种或多种衍生物产物所得的数据点用于向测试材料分配光防护性能值。此类光防护值可包括例如被检查感光实体的光引发变化或降解的伪一阶速率常数,其可通过合适的数学转化而转变成光防护因子(LPF)。例如,LPR可被定义为感光实体的半衰期,例如对于伪一阶反应动力学而言,其可通过 $\ln(2)$ 除以所得的伪一阶速率常数来计算。此外,通过调节实验运行的变量,诸如光谱、光强、光焦距、光照暴露持续时间、样品温度、样品均匀性和样品大气条件,可获得具有足够准确度和精度的结果,以允许进行优质的批次对批次之间的比较。

[0085] 在某些其它实施例中,可评价具有一个或多个已知的定量或定性特性的多个测试材料并将光防护性能值分配给每个此类测试材料。已知的定量或定性特性可以例如为遮光剂(例如, TiO_2)的已知浓度或已知的反射率或不透明度值(例如,TAPPI不透明度值)。在某些例子中,用于预测模型中的一种或多种已知的定量或定性特性包括下列中的一种或多种:白度指数ASTM E313;亮度指数ASTM D985;E313-10、D2244、E 1347、E1349、E1477、E2214、E284、E308、E805、E991、E1331、E275、D2616、D2745、D3134、D3964、D4877、D6290的CIE $L^*a^*b^*$ 三色激励数据ASTM规定;DuPont外观分析数据;纸材和纸板的漫反射亮度(d/0)ASTM D2470;塑料的雾度标准测试ASTM D1003;定向(TAPPI)(T452);定向亮度;漫反射亮度(T525);色彩亮度(漫反射(Micro TB1C)或定向/TAPPI(MicroS-5));印刷&计算的TAPPI不透明度,散射&吸收系数,片材亮度(T519);定向/TAPPI不透明度、散射系数、吸收系数(T425);T/dyne Micro TB-1C:漫反射亮度、不透明度、颜色、色差、ASTM指数、&三色激励值;T/dyne Micro S-5BOC:Dir/TAPPI亮度、不透明度、颜色、色差、ASTM指数&三色激励值;颜色、Hunter或CIE $L^*A^*B^*$ (规定的定向或漫反射值)、加载的一种或多种遮光剂组合物和/或一种或多种遮光剂。其中观察一类材料的相关行为并构建模型,所述模型可用于所述类中的材料,以基于已知的光防护性能值预测所述材料的未知的定性或定量特性,或基于所述材料的已知定性或定量特性,来预测其未知的光防护性能值。例如,可使用本文所公开的装置或方法来评价具有已知的TAPPI不透明度值和/或已知 TiO_2 浓度的一些测试材料,并将光防护性能值分配给每一种材料。这些材料的光防护性能值和TAPPI不透明度或 TiO_2 浓度值可继而用于产生度量模型或预测模型,其基于材料的TAPPI不透明度和/或 TiO_2 浓度预测材料的光防护性能值。然后,可将该度量模型或预测模型用于预测具有已知的TAPPI不透明度或 TiO_2 含量的同一类未测试材料的光防护性能值。

[0086] 实例

[0087] 实例1:

[0088] ANOVA Gage重复性和再现性(R&R)测量系统分析方法采用方差(ANOVA)随机效应分析模型以了解测量系统能力。在Gage R&R研究中,将由测量系统观察的测量值的波动量与观察到的总波动进行比较。施用Gage R&R研究方法以评估与本文所公开的方法一起使用的图1的装置的重复性和再现性。使用Minitab软件设计并分析该研究。

[0089] Gage R&R研究涉及两个不同操作者对五个膜样品或部件中的每一个的平行测定评价。这二十个独立的实验由操作者以随机顺序进行。

[0090] 在该Gage R&R研究中,以下方法条件是固定的:

[0091] • 感光实体:核黄素,其以 $30.5 \pm 1.5 \text{ mg/L}$ 的目标浓度溶于pH 6.4的含水磷酸盐缓冲溶液中

[0092] • 柱温: $4 \pm 1^\circ\text{C}$

[0093] • 大气环境:空气

[0094] • 光功率密度: $0.375 \pm 0.005 \text{ W/cm}^2$,如在夹持器31监测位点处所测量的,所述检测位点沿光路33定位并距离快门266英寸且距离虹彩光圈284英寸

[0095] • 取样时间:在光照暴露的0分钟、10分钟、40分钟、80分钟、120分钟、160分钟和200分钟之后取样

[0096] • 感光实体分析方法:对于取出的样品等分试样进行其核黄素浓度的HPLC分析

[0097] 用于研究的测试材料由二氧化钛着色的低密度聚乙烯(LDPE)膜组成,所述膜由大约48 μm 厚的流延膜挤出制得。从较大的膜样品中切割出约6cm $\times$ 13cm的膜样本用于研究。在仅光照暴露一次的条件下,评价每个样本。评价之后,将每个样本搁置用于附加的测量,所述附加的测量包括TAPPI不透明度和膜厚度的平行测量,其中记录平均值。

[0098] 每次运行的输出为核黄素分解的伪一阶速率常数。当所述溶液暴露于紫外或可见光时,核黄素在周围大气环境(即,过量 O_2)下在稀释的水溶液中的分解已示出符合伪一阶速率动力学(例如,Ahmad,I.;Fasihullah,Q.;Noor,A;Ansari,I.A.;Ali,Q.Nawab Manzar, International Journal of Pharmaceutics(2004),280(1-2),199-208)。更具体地,在期间入射到所述溶液上的光的能量分布保持恒定的条件下,所述分解可由以下总速率表达式描述:

[0099] 公式1 $\text{Ln}[\text{核黄素}]_t = (-k' \times t) + \text{Ln}[\text{核黄素}]_0$

[0100] 其中:

[0101] $[\text{核黄素}]_t$ = 在时间 = t时的核黄素浓度

[0102] $[\text{核黄素}]_0$ = 光照暴露之前的初始核黄素浓度

[0103] t = 光照暴露时间

[0104] k' = 伪一阶速率常数

[0105] 当观察此类反应动力学时, $\text{Ln}[\text{核黄素}]_t$ 相对于暴露时间的曲线图形成直线,其斜率为所述伪一阶速率常数。就该工作而言,使用Minitab软件来构建速率常数曲线图,并且使用Minitab“Fitted Line Plot”分析工具来提取所需斜率值。相关系数(R^2)值指示出衍生自线性回归分析的线性拟合质量均为98.5%或更大,示出了线性模型的数据的优异一致性。图5中示出这些数据的样品并且如此产生的曲线图中每一个的一组完整的简化数据列于表1中。

[0106] 表1.Gage R&R数据

[0107]

运行 顺序	测试 材料	操作者	速率常数 (min^{-1})	平均 TAPPI 不 透明度 (%)	平均膜厚度 (in)
1	O1	1	0.0180	28.04	0.00188
2	O4	1	0.0029	66.47	0.00185
3	O5	1	0.0018	78.82	0.00189
4	O2	1	0.0087	39.87	0.00186
5	O3	1	0.0047	52.88	0.00183
6	O1	2	0.0195	28.17	0.00184
7	O5	2	0.0016	78.71	0.00204
8	O4	2	0.0029	66.28	0.00190
9	O3	2	0.0045	52.17	0.00188
10	O2	2	0.0084	39.88	0.00190
11	O1	1	0.0199	28.22	0.00188
12	O5	1	0.0020	79.11	0.00196
13	O4	1	0.0035	65.55	0.00184
14	O2	1	0.0098	39.20	0.00183
15	O3	1	0.0047	53.10	0.00193
16	O1	2	0.0196	28.42	0.00189
17	O3	2	0.0050	52.77	0.00190
18	O5	2	0.0019	79.20	0.00193
19	O4	2	0.0031	66.02	0.00193
20	O2	2	0.0084	40.08	0.00191

[0108] 对表1中所示的数据进行Gage R&R ANOVA分析。分析输出示出在表2中。该分析揭示了0.58%的总贡献和7.6%的总研究波动可归因于测量系统,其中剩下的是由于固有的(以及由于设计)部件对部件的差异。由于数据解释的95%置信水平,在该研究中既未观察到操作者对操作者的差异,也未观察到操作者-部件相互作用(在包括操作者-部件相互作用的情况下,操作者ANOVA“p”值=0.661;操作者*部件ANOVA“p”值=0.445)。因此,该研究展示测量系统能够产生可再现和可重复的数据。

[0109] 表2:Gage R&R研究的ANOVA分析的Minitab分析输出

来源	贡献% VarComp	(VarComp 的)
总 Gage R&R	0.0000003	0.58
再现性	0.0000003	0.58
再现性	0.0000000	0.00
操作者	0.0000000	0.00
部件对部件	0.0000496	99.42
全变差	0.0000499	100.00

[0110]

来源	研究差异 StdDev (SD)	研究差异% (6 * SD)	(%SV)
总 Gage R&R	0.0005382	0.0032292	7.62
再现性	0.0005382	0.0032292	7.62
再现性	0.0000000	0.0000000	0.00
操作者	0.0000000	0.0000000	0.00
部件对部件	0.0070455	0.0422727	99.71
全变差	0.0070660	0.0423959	100.00

不同类别数=18

[0111] 因此,Gage R&R结果提出,测量系统将产生优质的核黄素降解速率常数数据。该结论可合理地扩展至基于其它核黄素的暴露研究,所述研究涉及偏离该Gage R&R研究中利用的暴露条件的适当偏差。此类偏差的实例包括对下列的改性:入射在光衰减测试材料上的光功率密度和/或光谱分布、核黄素溶液温度、初始核黄素溶液浓度和测试材料组成。附加的扩展包含其它(例如,非核黄素)感光实体,其可以表现出或不表现出伪一阶光引发变化或降解速率动力学并且可以溶于水或不溶于水。

[0112] 实例2:

[0113] 连同膜样本的附加特性一起分析实例1的速率常数数据。连同拟合的数据模型,在图6中绘制表1中的速率常数数据。将该数据模型拟合成数据点以产生作为TAPPI不透明度的函数的光防护模型。

[0114] 该曲线图和模型展示,用于该研究的加载二氧化钛的LDPE膜的光防护性能(即,使核黄素免受光引发降解的能力)实际上可与所述膜的TAPPI不透明度关联,一种由幂律模型很好地描述的关系。这展示了就这种类型的材料而言,所述TAPPI不透明度可用于预测光防护性能。该方法可用于其它材料。

[0115] 这些类型的数据可继而用于本发明的方法以确信地预测具有已知的TAPPI不透明度的、包含不同相对量的相同或相当二氧化钛和LDPE材料的测试材料的光防护性能。

[0116] 实例3.

[0117] 利用与实例1中相同的方法条件,但是被评价的样品为衍生自相同二氧化钛着色的高密度聚乙烯(HDPE)瓶(1.8重量%二氧化钛,1380 μ m壁厚,97.9%TAPPI不透明度)的两片(每个一式两份进行评价),并且HPLC分析在光照暴露0分钟、10分钟、25分钟、50分钟、75分钟、100分钟和125分钟之后进行。得自线性回归分析的 R^2 值均为98.5%或更大,并且发现核黄素分解的平均伪一阶速率常数为0.000691 min^{-1} 。

[0118] 实例4.

[0119] 利用与实例3相同的方法条件,但是被评价的样品由四个膜样本组成(每个评价一次),所述膜样本衍生自同一片二氧化钛着色的低密度聚乙烯膜(1.0重量%二氧化钛,47 μm 厚,39%TAPPI不透明度),并且样本中的两个在 $14\pm 1^\circ\text{C}$ 下评价。得自线性回归分析的 R^2 值均为99.3%或更大,并且发现 4°C 和 14°C 平均伪一阶速率常数分别为 0.0112min^{-1} 和 0.0154min^{-1} ,指示出温度对核黄素降解动力学的敏感性符合由Arrhenius公式给出的理论预测。

[0120] 实例5.

[0121] 利用与实例3中相同的方法条件,但是被评价的样品由四个膜样品组成(每个评价一次),所述膜样本衍生自同一片二氧化钛着色的低密度聚乙烯膜(1.0重量%二氧化钛,47 μm 厚,40%TAPPI不透明度),并且样本中的两个使用经紫外光过滤器衰减的光束(基本上全部波限在385nm和以下)来评价,所述光束具有 $0.287\text{W}/\text{cm}^2$ 的光功率密度。得自线性回归分析的 R^2 值均为99.3%或更大,并且发现在光束中具有和不具有紫外光衰减过滤器的情况下,平均伪一阶速率常数分别为 0.0062min^{-1} 和 0.0112min^{-1} ,指示出核黄素降解动力学对紫外光存在的敏感性。

[0122] 实例6.

[0123] 利用与实例3相同的方法条件,但是被评价的样品由四个膜样本组成(每个评价一次),所述膜样本衍生自同一片二氧化钛着色的低密度聚乙烯膜(1.0重量%二氧化钛,47 μm 厚,40%TAPPI不透明度),并且样本中的两个在 $0.201\text{W}/\text{cm}^2$ 的减小的光功率密度下评价。得自线性回归分析的 R^2 值均为99.3%或更大,并且发现光功率密度为 $0.375\text{W}/\text{cm}^2$ 和 $0.201\text{W}/\text{cm}^2$ 的平均伪一阶速率常数分别为 0.0112min^{-1} 和 0.0045min^{-1} ,指示出核黄素降解动力学对光功率密度的敏感性。

[0124] 实例7.

[0125] 利用与实例3相同的方法条件,但是被评价的样品由四个膜样本组成(每个评价一次),所述膜样本衍生自同一片二氧化钛着色的低密度聚乙烯膜(2.0重量%二氧化钛,50 μm 厚,53%TAPPI不透明度),并且所述样本中的两个在二氧化碳的大气环境下评价(在CO2吹扫15分钟之后,测试溶液中的氧气 $<0.2\text{ppm}$;用Ocean Optics(Dunedin,Florida,NeoFox oxygen sensor)测量测试溶液中的氧含量)。由线性回归分析获得的 R^2 值全部为98.4%或更大。发现,空气大气环境和二氧化碳大气环境的平均伪一阶速率常数分别为 0.0057min^{-1} 和 0.0172min^{-1} ,指示出核黄素的光引发降解动力学对样品室中存在的大气环境的敏感性。

[0126] 实例8.

[0127] 利用与实例3相同的方法条件,但是被评价的样品由两个膜样本组成(每个评价一次),所述膜样本衍生自同一片二氧化钛着色的低密度聚乙烯膜(2.0重量%二氧化钛,47 μm 厚,53%TAPPI不透明度),初始核黄素浓度为 $15\text{mg}/\text{L}$,在膜样本位点处的光强度为 $0.600\text{W}/\text{cm}^2$,并且使用在光照暴露实验期间插入所述溶液中的纤维浸入式探针(型号#FDP-200-0.22-1.5-S;B&W Tek, Inc.(Newark, Delaware)),由原位UV-VIS光谱分析替代样品室溶液的HPLC分析(每分钟捕捉447nm下的核黄素吸收数据并持续60分钟)。用吸收值代替公式1中的浓度值,如实例1中所指出的那样计算速率常数数据。由线性回归分析获得的 R^2 值全部为99.7%或更大。发现平均伪一阶速率常数为 0.0050min^{-1} ,指示出可获得光照暴露的感光实

体所产生的降解速率数据,而不需要从样品室内取出材料。

[0128] 实例9.

[0129] 使用所述模型来预测在用于构建实例2(图6)的光防护性能模型的同一类材料内的具有已知TAPPI不透明度的未测试材料的光防护性能。未测试材料的TAPPI不透明度测得为35.95%。模型预测 k' 值为 0.0112min^{-1} 。使用实例1的方法,在光照暴露0分钟、10分钟、25分钟、50分钟、75分钟、100分钟和125分钟后进行HPL分析测量的未测试材料的 k' 值为 0.0111min^{-1} 。这些结果展示,所述光防护模型可用于基于TAPPI不透明度的光防护性能的预测。

[0130] 实例10.

[0131] 将三个注塑的填充有颜料二氧化钛的高密度聚乙烯(HDPE)瓶中的每一个(瓶尺寸:7.16"高×3.29"宽×2.1"深;总瓶内部体积:528mL)各自切开以使每瓶产生一个平坦的矩形块(块尺寸:~10.9cm长×~6.4cm宽×~1232微米厚),所述瓶的差别在于TAPPI不透明值(通过调节其二氧化钛加载来实现)。将具有与前三个瓶相同的尺寸和组成但是未着色的第四个瓶相似地切开,并用铝箔的薄片(~15微米)完全覆盖在所得块的一侧上。使用实例1中所述的方法条件,不同的是在光照暴露0、10、25、50、75、100和125分钟时,取出用于HPLC分析的样品,并且利用的光功率密度为 $0.425 \pm 0.005\text{W}/\text{cm}^2$,对编号为X、Y、Z和F的四个块(后者的编号表示箔包裹的未着色的块)的光防护特性一式两份进行评价。对于所述块中的每一个而言,所获得的核黄素降解的平均伪一阶速率常数(k')值示出在表3中。

[0132] 表3. 平均伪一阶速率常数(k')值

[0133]

块编号	TAPPI不透明度(%)	k' (天 ⁻¹)
-----	--------------	-------------------------

[0134]

X	81.4	3.19
Y	92.4	1.70
Z	99.2	0.60
F	99.7	0.28

[0135] 实例11.

[0136] 将具有与实例10中切出的四个被研究块相同尺寸和组成的多个完整的瓶用漂白剂(100ppm氯)的水溶液消毒,用去离子/蒸馏水彻底冲洗并沥干。在努力避免光照暴露的标准饮料加工之后,立即将乳制品(具体地2%乳和用 ω -3脂肪酸强化的2%乳)分开包装到所述瓶中。然后用消毒的盖来密封经填充的瓶。然后对填充的未着色HDPE瓶中的每一个施用完整的铝箔包裹物。经填充瓶的编号借鉴实例10中所用的编号。该活动产生八个独立的样品瓶组,每一个代表不同的瓶编号/乳制品组合(四个不同的瓶编号×2种不同乳制品)。然后,将所述组同时并随机置于一个小型光照冷冻乳品箱(Friedrich Floating Air饮料箱,型号#60-10-1056, San Antonio, TX)中长达5周,模拟零售储存暴露研究。在所述研究期间发现,所述箱内部的光照强度(在三个不同的内部位置处取样)和温度分别为 1122 ± 439 勒克斯和 $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}$ 。根据取样位置,箱内部的光照强度的范围从355勒克斯的下限到1942勒克斯的上限。在预定时间处,从八个样品瓶组的每一个中随机选择并从乳品箱中取出两个瓶。然后,在荧光分光光度计(Shimadzu Scientific Instrument Inc., Columbia, MD)中以

一式三份对所述瓶的内容物进行核黄素浓度的分析,然而所述分析按照对分析化学家协会(AOAC)方法960.65的改性进行(还可参见Webster,JB;Duncan,SE;Marcy,JE;O'Keefe,SF.2009.Controlling Light Oxidation Flavor in Milk by Blocking Riboflavin Excitation Wavelengths by Interference.J.Food Sci.74:390-398;Bradley,RL.2000.Dairy Products.In:William Horwitz W(编辑)Official Methods of Analysis of AOAC Intl.Vol.II.第17版,Gaithersburg,Md.:AOAC Int.1-83)。所得的核黄素浓度相对于光照暴露时间的数据记录在表4中。

[0137] 表4.在乳品箱储存中的乳制品的核黄素浓度

[0138] 储存 天数	乳制品	瓶编号	核黄素浓度 (ug/mL)
-----------------	-----	-----	------------------

[0139]

0	2%乳	F	23.92
0	2%乳	F	24.51
1	2%乳	F	23.72
1	2%乳	F	23.62
3	2%乳	F	24.00
3	2%乳	F	25.20
8	2%乳	F	24.60
8	2%乳	F	23.60
15	2%乳	F	21.24
15	2%乳	F	22.17
22	2%乳	F	22.83
22	2%乳	F	22.61
29	2%乳	F	23.30
29	2%乳	F	22.91
36	2%乳	F	22.50
36	2%乳	F	21.80
0	2%乳	X	23.92
0	2%乳	X	24.51
1	2%乳	X	23.46
1	2%乳	X	23.57
3	2%乳	X	21.30
3	2%乳	X	21.00
8	2%乳	X	16.80
8	2%乳	X	18.30
15	2%乳	X	15.23
15	2%乳	X	13.85
22	2%乳	X	12.96
22	2%乳	X	13.16
29	2%乳	X	14.28
29	2%乳	X	14.37
36	2%乳	X	5.85
36	2%乳	X	7.58
0	2%乳	Y	23.92
0	2%乳	Y	24.51
1	2%乳	Y	23.44
1	2%乳	Y	23.40
3	2%乳	Y	23.80
3	2%乳	Y	22.50
8	2%乳	Y	20.40
8	2%乳	Y	19.10
15	2%乳	Y	16.75
15	2%乳	Y	20.75

[0140]

22	2%乳	Y	20.13
22	2%乳	Y	16.07
29	2%乳	Y	16.59
29	2%乳	Y	16.37
36	2%乳	Y	18.02
36	2%乳	Y	18.16
0	2%乳	Z	23.92
0	2%乳	Z	24.51
1	2%乳	Z	23.67
1	2%乳	Z	22.80
3	2%乳	Z	23.20
3	2%乳	Z	24.20
8	2%乳	Z	19.00
8	2%乳	Z	21.30
15	2%乳	Z	20.53
15	2%乳	Z	21.37
22	2%乳	Z	22.55
22	2%乳	Z	22.15
29	2%乳	Z	21.69
29	2%乳	Z	21.27
36	2%乳	Z	13.72
36	2%乳	Z	18.70
0	具有 ω -3 的 2%乳	F	23.75
0	具有 ω -3 的 2%乳	F	23.67
1	具有 ω -3 的 2%乳	F	23.09
1	具有 ω -3 的 2%乳	F	23.27
3	具有 ω -3 的 2%乳	F	22.85
3	具有 ω -3 的 2%乳	F	22.71
8	具有 ω -3 的 2%乳	F	20.78
8	具有 ω -3 的 2%乳	F	19.90
15	具有 ω -3 的 2%乳	F	21.18
15	具有 ω -3 的 2%乳	F	21.48
22	具有 ω -3 的 2%乳	F	21.04
22	具有 ω -3 的 2%乳	F	20.90
29	具有 ω -3 的 2%乳	F	18.28
29	具有 ω -3 的 2%乳	F	17.94
36	具有 ω -3 的 2%乳	F	17.61
36	具有 ω -3 的 2%乳	F	14.88
0	具有 ω -3 的 2%乳	X	23.75
0	具有 ω -3 的 2%乳	X	23.67
1	具有 ω -3 的 2%乳	X	20.97
1	具有 ω -3 的 2%乳	X	20.98

[0141]

3	具有 ω -3 的 2%乳	X	14.53
3	具有 ω -3 的 2%乳	X	14.03
8	具有 ω -3 的 2%乳	X	11.43
8	具有 ω -3 的 2%乳	X	10.99
15	具有 ω -3 的 2%乳	X	6.27
15	具有 ω -3 的 2%乳	X	6.43
22	具有 ω -3 的 2%乳	X	6.61
22	具有 ω -3 的 2%乳	X	5.80
29	具有 ω -3 的 2%乳	X	5.23
29	具有 ω -3 的 2%乳	X	5.34
36	具有 ω -3 的 2%乳	X	5.58
36	具有 ω -3 的 2%乳	X	4.97
0	具有 ω -3 的 2%乳	Y	23.75
0	具有 ω -3 的 2%乳	Y	23.67
1	具有 ω -3 的 2%乳	Y	21.05
1	具有 ω -3 的 2%乳	Y	21.09
3	具有 ω -3 的 2%乳	Y	18.77
3	具有 ω -3 的 2%乳	Y	19.04
8	具有 ω -3 的 2%乳	Y	16.33
8	具有 ω -3 的 2%乳	Y	18.88
15	具有 ω -3 的 2%乳	Y	10.49
15	具有 ω -3 的 2%乳	Y	14.51
22	具有 ω -3 的 2%乳	Y	9.53
22	具有 ω -3 的 2%乳	Y	9.65
29	具有 ω -3 的 2%乳	Y	11.75
29	具有 ω -3 的 2%乳	Y	11.87
36	具有 ω -3 的 2%乳	Y	8.16
36	具有 ω -3 的 2%乳	Y	9.80
0	具有 ω -3 的 2%乳	Z	23.75
0	具有 ω -3 的 2%乳	Z	23.67
1	具有 ω -3 的 2%乳	Z	21.49
1	具有 ω -3 的 2%乳	Z	21.19
3	具有 ω -3 的 2%乳	Z	20.88
3	具有 ω -3 的 2%乳	Z	21.39
8	具有 ω -3 的 2%乳	Z	18.79
8	具有 ω -3 的 2%乳	Z	19.05
15	具有 ω -3 的 2%乳	Z	16.69
15	具有 ω -3 的 2%乳	Z	15.86
22	具有 ω -3 的 2%乳	Z	15.84
22	具有 ω -3 的 2%乳	Z	14.93
29	具有 ω -3 的 2%乳	Z	16.07
29	具有 ω -3 的 2%乳	Z	13.87

[0142]	36	具有 ω -3 的 2%乳	Z	13.70
	36	具有 ω -3 的 2%乳	Z	13.85

[0143] 对于每个瓶编号/乳制品组合,利用实例1中提供的总速率表达式,由表4中的数据计算核黄素降解的伪一阶速率常数(k')。得自线性回归分析的 R^2 值的范围是从46%到91%,所述值显著低于由实例10的方法获得的那些值,这最有可能是由于制备用于分析的乳样品所需的乳制品和步骤的复杂性。所得的 k' 和 R^2 值在表5中提供。

[0144] 表5.在零售储存条件下的乳制品的核黄素 k' 。

[0145]

乳制品	瓶编号	k , (天 ⁻¹)	R^2 (%)
2%乳	X	0.0286	84.4
2%乳	Y	0.0095	67.4
2%乳	Z	0.0074	46.4
2%乳	F	0.0024	44.7
具有 ω -3的2%乳	X	0.0419	84.3
具有 ω -3的2%乳	Y	0.0255	84.0
具有 ω -3的2%乳	Z	0.0140	90.6
具有 ω -3的2%乳	F	0.0090	81.2

[0146] 将当前实例的表5中包含的 k' 数据与实例10的表3中包含的那些数据进行比较。所述比较揭示出两种乳制品的两组数据之间的线性关系(2%乳制品, $R^2=92\%$;具有 ω -3的2%乳制品, $R^2=100\%$)。

[0147] 因此可见,实例10中所述的加速光照暴露测试(所述测试使用简单的核黄素水溶液并且每个样品仅需几个小时来完成)可有利地用来代替当前实例中涉及更多光照暴露的测试方法,来用于预测在实际储存条件下(光照、冷藏箱)保存在实际包装环境(HDPT瓶)中的包含核黄素的复杂食品体系(乳)的长期(30+天)光照暴露性能。

[0148] 实例12:

[0149] 在实例11中所述的长期暴露研究期间的预定时间下,对于八个样品瓶组中的每一个,从储藏箱中同时并随机取出六个瓶,并将其内容物混合以形成均匀混合物。大约3小时后,将所得的八种混合物(其储存在冰填充的冷却器中直至以一流体盎司份使用,所述冰填充的冷却器被保存在4℃小型冰箱中)呈现给一组人类受试者(个体评价者)以使用标准三角试验方法评价其感官特性(例如,ASTM E1885-04,Standard Test Method for Sensory Analysis-Triangle Test)。并且,在相同光照暴露时间点下评价衍生自两个附加样品瓶组的混合物。这后两个组如实例11中所述制备并储存(一个组与2%乳制品有关而另一个与用 ω -3脂肪酸强化的2%乳制品有关),但是使用未包裹在铝箔中的未着色的HDPE瓶(40.7%平均TAPPI不透明度,瓶编号“C”)。表6提供了瓶编号的配对比较,所述配对比较对每种乳制品连同进行感官评价时的储存时间以及所得的感官评价数据(总应答和正确应答)进行了研究。表6中还提供了相关联的“正确应答比例”值,其在该研究中表示为R,通过将校正的评价者应答数除以总的评价者应答数来计算。

[0150] 表6.汇总的感官评价数据

[0151]

乳制品	瓶编号配对 比较	储存时间 (天数)	评价者应答		
			总的 (#)	正确 (#)	正确应答 比例值, R
具有 ω -3 的 2%乳	F:C	1	25	15	0.60
具有 ω -3 的 2%乳	F:X	1	25	12	0.48
具有 ω -3 的 2%乳	F:Y	1	24	13	0.54
具有 ω -3 的 2%乳	F:Z	1	24	17	0.71
具有 ω -3 的 2%乳	F:C	3	28	18	0.64
具有 ω -3 的 2%乳	F:X	3	27	10	0.37
具有 ω -3 的 2%乳	F:Y	3	27	12	0.44
具有 ω -3 的 2%乳	F:Z	3	26	8	0.31
具有 ω -3 的 2%乳	F:C	7	34	24	0.71
具有 ω -3 的 2%乳	F:X	7	35	21	0.60
具有 ω -3 的 2%乳	F:Y	7	36	19	0.53
具有 ω -3 的 2%乳	F:Z	7	36	11	0.31
具有 ω -3 的 2%乳	F:C	14	39	34	0.87
具有 ω -3 的 2%乳	F:X	14	38	21	0.55
具有 ω -3 的 2%乳	F:Y	14	36	22	0.61
具有 ω -3 的 2%乳	F:Z	14	38	21	0.55
具有 ω -3 的 2%乳	F:C	21	35	29	0.83
具有 ω -3 的 2%乳	F:X	21	35	30	0.86
具有 ω -3 的 2%乳	F:Y	21	34	30	0.88
具有 ω -3 的 2%乳	F:Z	21	34	15	0.44
具有 ω -3 的 2%乳	F:C	28	35	28	0.80
具有 ω -3 的 2%乳	F:X	28	35	30	0.86

[0152]

具有 ω -3 的 2%乳	F:Y	28	35	30	0.86
具有 ω -3 的 2%乳	F:Z	28	34	20	0.59
2%乳	F:C	1	28	11	0.39
2%乳	F:X	1	28	13	0.46
2%乳	F:Y	1	26	12	0.46
2%乳	F:Z	1	25	7	0.28
2%乳	F:C	3	28	19	0.68
2%乳	F:X	3	27	13	0.48
2%乳	F:Y	3	31	18	0.58
2%乳	F:Z	3	29	12	0.41
2%乳	F:C	8	35	28	0.80
2%乳	F:X	8	34	15	0.44
2%乳	F:Y	8	34	18	0.53
2%乳	F:Z	8	35	19	0.54
2%乳	F:C	15	39	30	0.77
2%乳	F:X	15	38	31	0.82
2%乳	F:Y	15	38	20	0.53
2%乳	F:Z	15	38	16	0.42
2%乳	F:C	22	36	30	0.83
2%乳	F:X	22	36	26	0.72
2%乳	F:Y	22	36	22	0.61
2%乳	F:Z	22	35	14	0.40
2%乳	F:C	29	37	29	0.78
2%乳	F:X	29	38	33	0.87
2%乳	F:Y	29	38	30	0.79
2%乳	F:Z	29	38	17	0.45

[0153] 感官数据的模型可提供用来估计参数如食品体系的感官储存寿命的可用方式(例如Hough和Garitta(G.Hough、L.Garitta, Journal of Sensory Studies, 27(2012)137-147)。

[0154] 表6的检测揭示了表示为 $R(t)$ 的经计算的R值的时间依赖性。对于所有乳制品/瓶编号配对比较组合构建 $R(t)$ 数据模型(非线性回归),其使用逻辑斯谛增长方程 $R(t) = A + (B-A) / \{1 + \exp[(t-C)/D]\}$ 进行评价,其中 t 表示暴露时间, A 、 B 、 C 和 D 为常数,其可在该三角测试研究的环境中如下表征:

[0155] A:该常数表示能够进行正确识别长期暴露时间下的给定乳制品的不同样品瓶编号的评价者的分数。应该指出的是,不是所有评价者都能提供此类辨识,并且因此该常数的值通常低于其理论最大值1.00。该常数的值一般受到评价者人数和被评价其感官特性的产品的影响。

[0156] B:该常数表示能够正确地辨识在早期暴露时间下的给定乳制品的不同样品瓶编号的评价者的分数。应该指出的是,在早期的暴露研究如本研究中,被评价的样品瓶组之间的差别通常不明显,除了具有最高度辨识力的评价者之外。因此,该常数(使用三角测试方

法)通常离与猜测几率相关的值0.33相差不多。该常数的值一般也受到评价者人数和被评价其感官特性的产品的影响。

[0157] C:该常数表示暴露时间,该常数的值一般受到包装类型(在本研究的情况下为奶瓶)以及产品类型和包装储存时间和条件的影响。在所述暴露时间下,R(t)函数从由常数B限定的暴露时间识别区(早期暴露时间)向由常数A限定的暴露时间识别区(长期暴露时间)的转换或换句话讲转变。就该研究而言,将所述时间(即C)表示为感官储存寿命(SSL),并将其用作可由此量化在该研究中评价的样品瓶的光防护性能的量度。需注意,增加SSL值意味着增加特定瓶类型的光防护能力,或换句话讲意味着在大部分参与该研究的评价者能够正确辨识给定的实验瓶和铝箔包裹的对照瓶之间的感观差异之前,需要更长的样品瓶储存时间。

[0158] D:该常数提供了通过R(t)函数拐点的转变的急剧程度的量度。该常数值一般也受到包装类型(在该研究的情况下为奶瓶)以及包装储存时间和条件的影响。

[0159] 表7列出了衍生自对表6中给出的时间依赖性“正确应答比例”)数据的逻辑斯谛增长函数建模的SSL数据。

[0160] 表7.感官储存寿命(SSL)数据

[0161]

乳制品	配对比较的瓶编号	SSL (天)
2%乳	F:C	3
	F:X	13
	F:Y	25
	F:Z	30+*
具有 ω -3 的 2%乳	F:C	1
	F:X	7
	F:Y	9
	F:Z	28

[0162] 注意:*检测来自该乳制品/配对比较组合的数据示出了向长期暴露时间识别区的转变在大于30天的暴露研究的光照暴露时间点下发生。

[0163] 将实例10的表3中包含的得自X、Y和Z块的k'值转换成其对应的半衰期($t_{1/2} = \ln 2 / k'$)。将其与现有实例的表7中包含的对应SSL值进行比较(块 $\leftrightarrow$ 配对比较: X $\leftrightarrow$ F: X, Y $\leftrightarrow$ F: Y和Z $\leftrightarrow$ F: Z)。所述比较揭示出两种乳制品的两组数据之间的线性关系(2%乳制品, $R^2 = 100\%$; 具有 ω -3 的2%乳制品, $R^2 = 96\%$)。

[0164] 因此可见,实例10中所述的加速光照暴露测试(所述测试使用简单的核黄素水溶液并且每个样品仅需几个小时来完成)可有利地用来代替当前实例中涉及更多光照暴露的测试方法,以用于预测在实际储存条件下(光照、冷藏箱)保存在实际包装环境(HDPT瓶)中的包含核黄素的复杂食品体系(乳)的长期(30+天)感官性能。

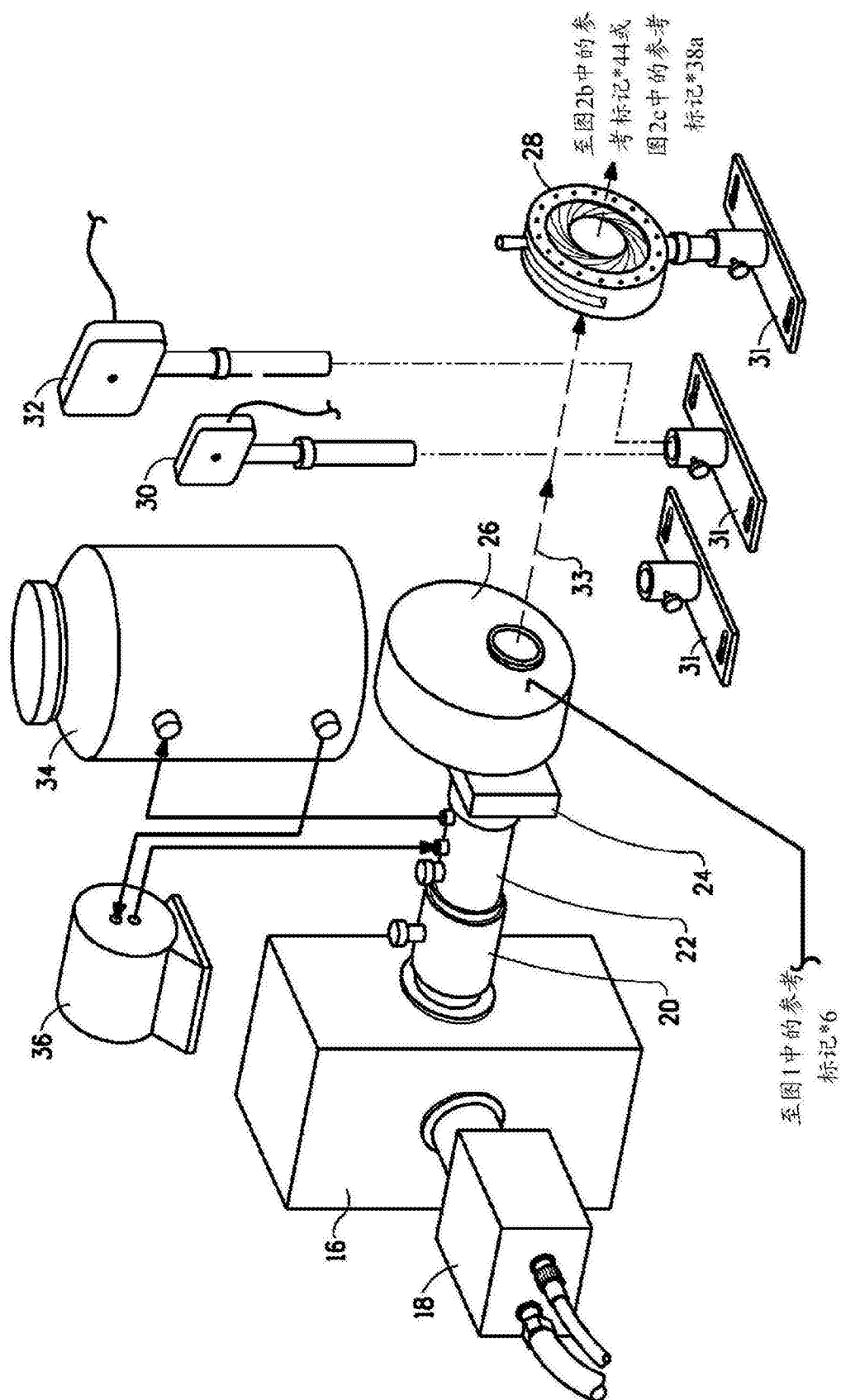


图2a

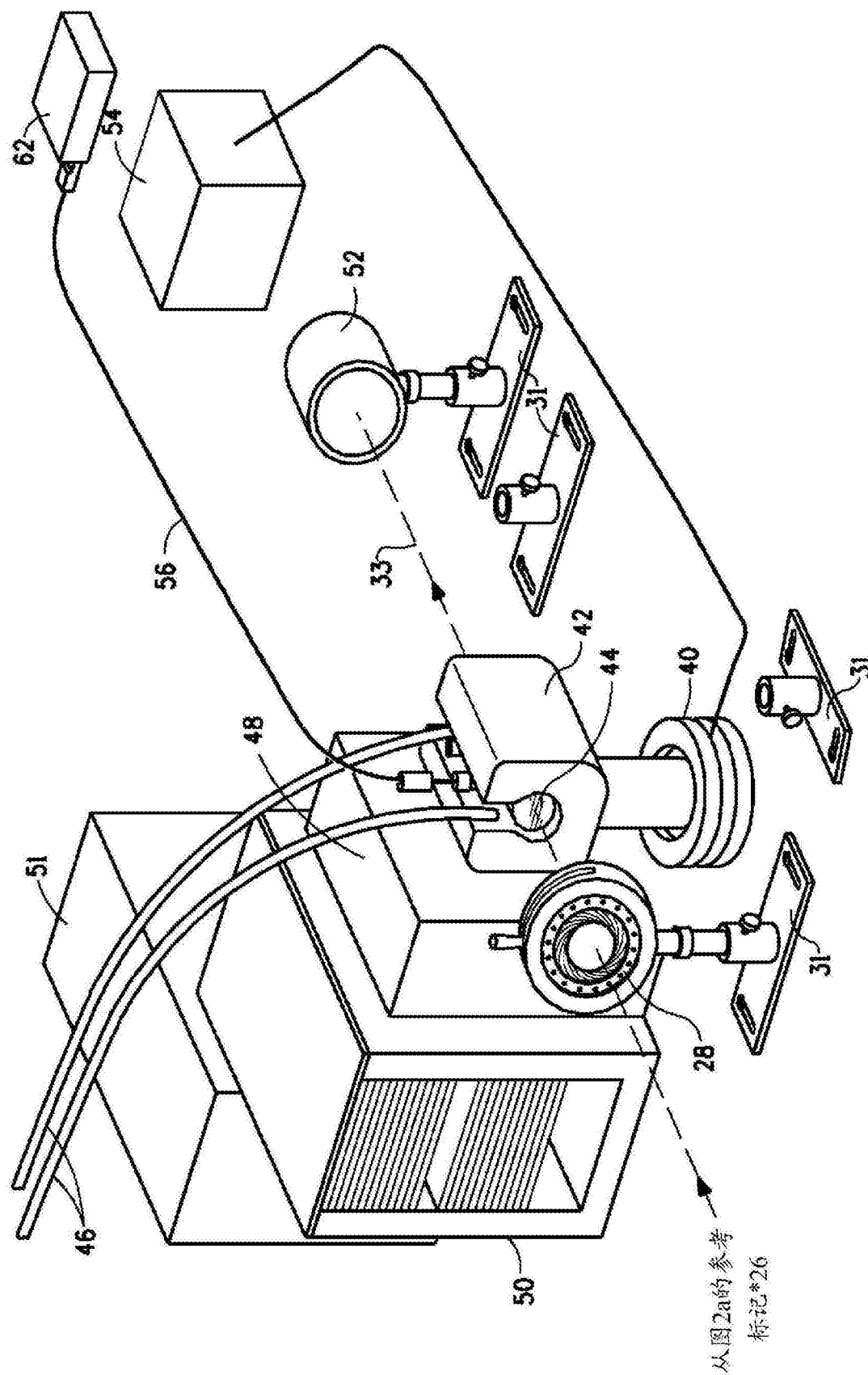


图2b

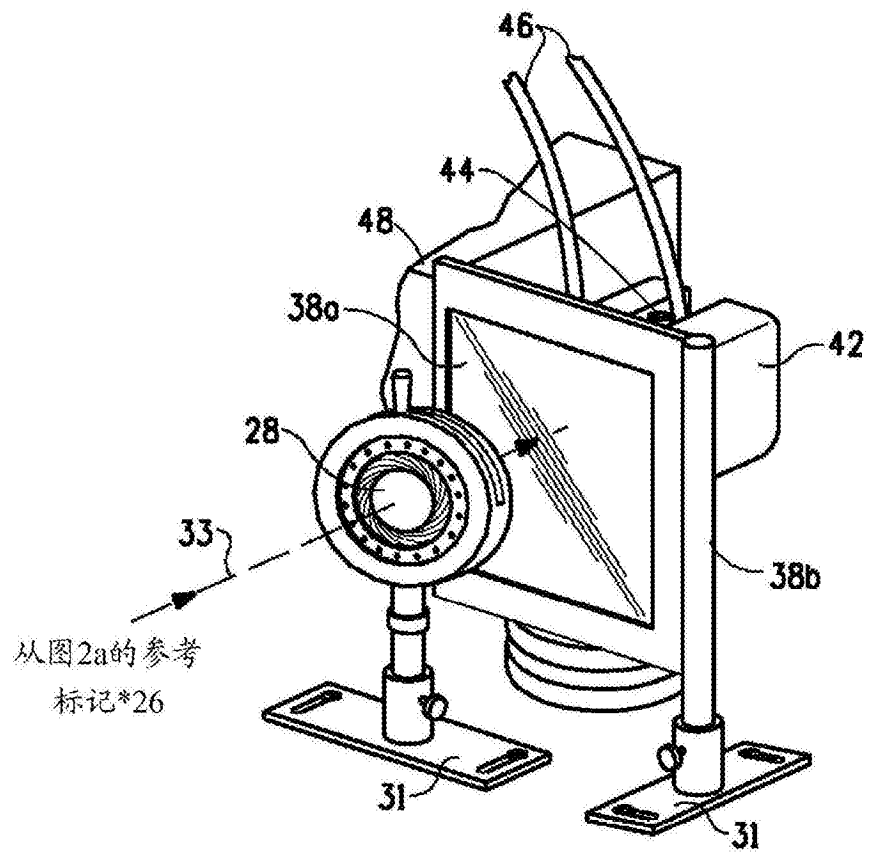


图2c

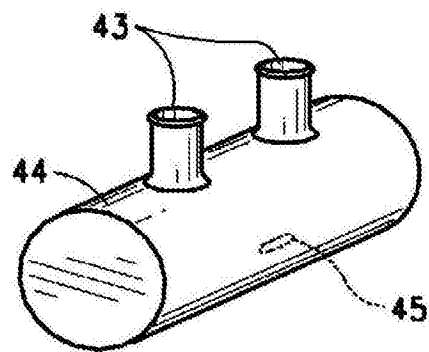


图3

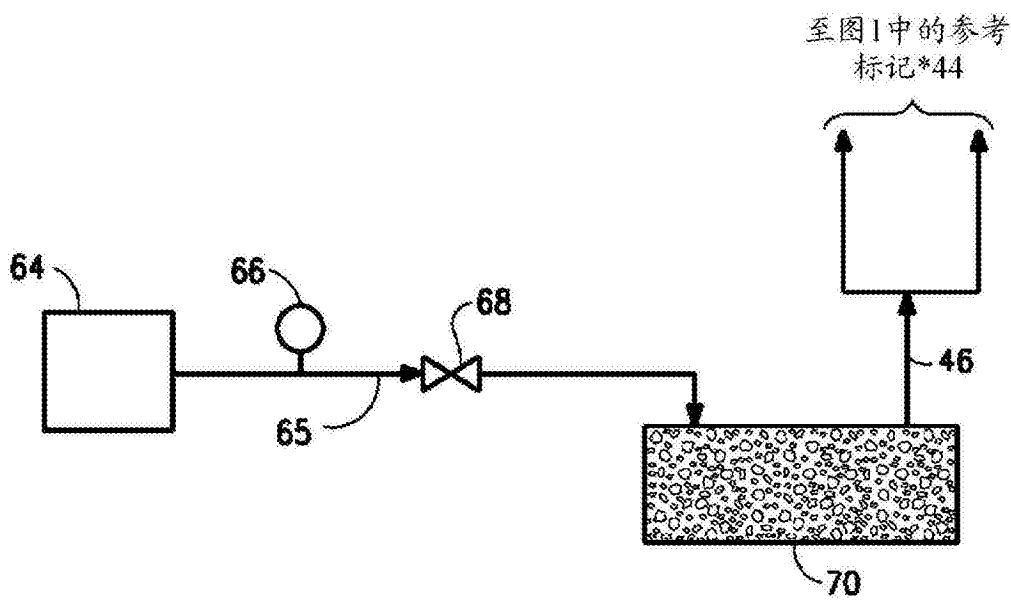


图4

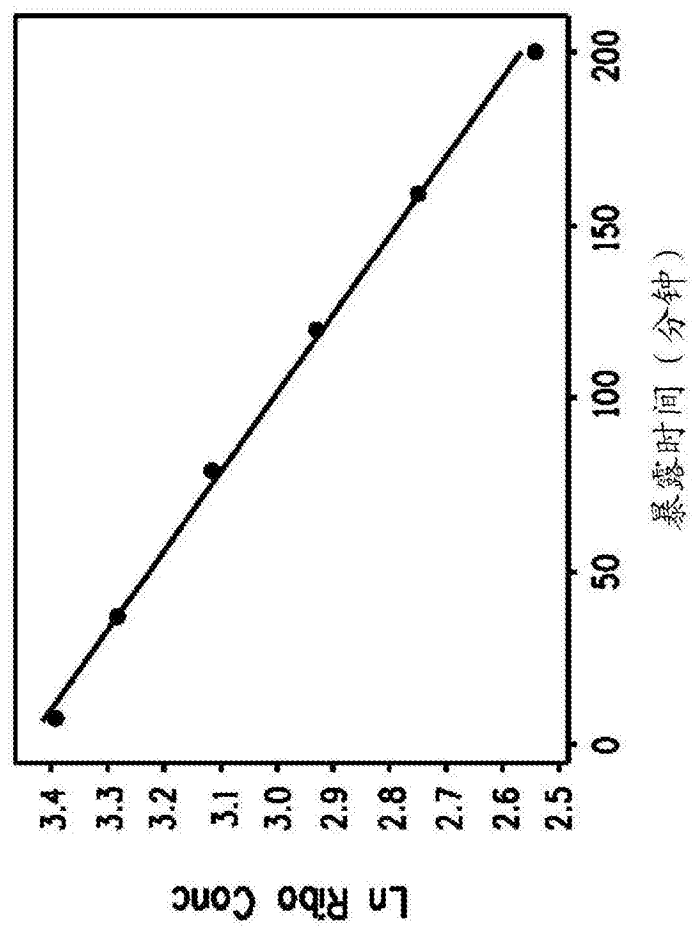


图5

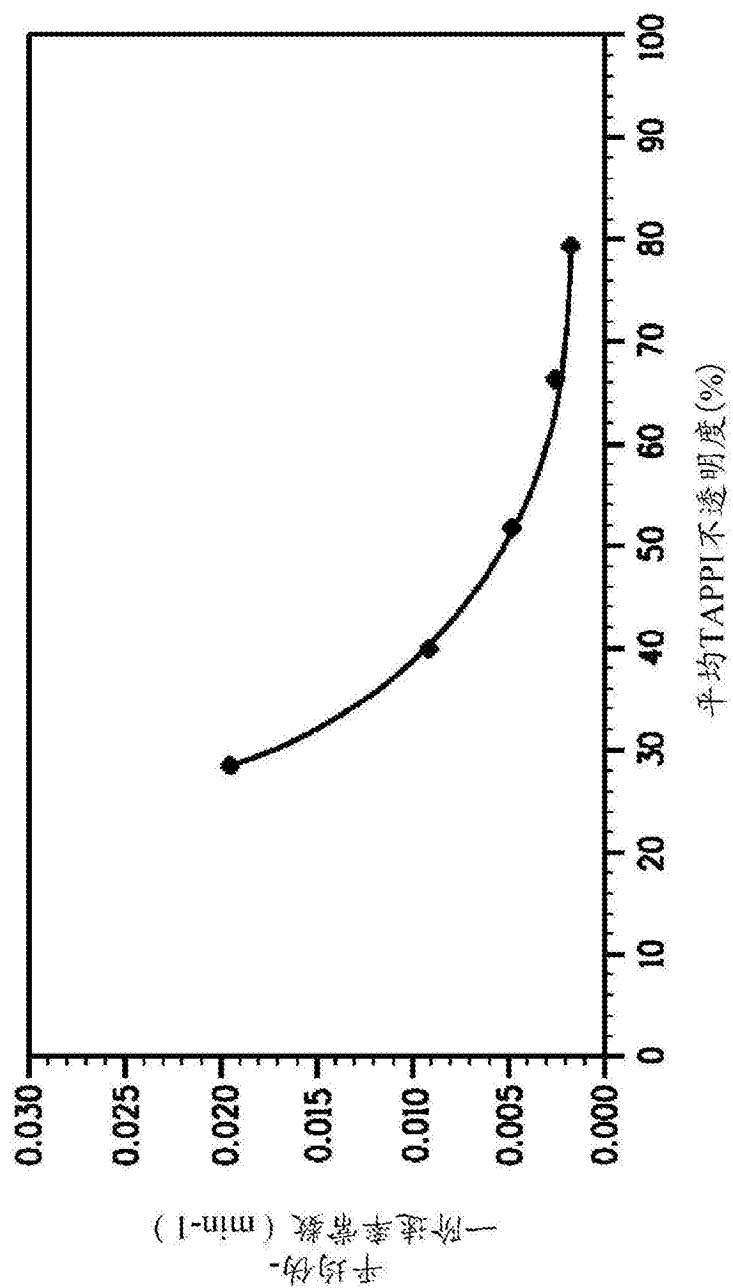


图6