

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2024.80685

干燥条件对魔芋葡甘聚糖基乳液膜成膜过程、膜结构与膜性能的影响

刘毅 朱晶玉 程宇航 余翔 姜发堂

(湖北工业大学生命科学与健康工程学院,湖北 武汉 430068)

摘要: [目的]探究由干燥诱导的油脂分布状态对魔芋葡甘聚糖基乳液膜结构与理化性质的影响机制。[方法]构建魔芋葡甘聚糖—果胶—罗勒精油成膜乳液(K-P-OG),探究了不同干燥温度(25, 30, 35, 40 °C)对K-P-OG膜理化性能的影响,并通过激光扫描共聚焦显微镜(CLSM)、扫描电子显微镜(SEM)、核磁共振成像分析仪(LF-NMR),追踪了乳液膜干燥成膜过程中液滴状态和水分分布,并用流变仪分析了成膜过程中乳液膜各组分间的相互作用。[结果]干燥温度为30 °C时,罗勒精油(OG)在成膜液中均匀分散,稳定性最高,膜结构最为致密有序,理化性能最优,其拉伸强度为84.8 MPa,断裂伸长率为12.9%,水接触角为97°。随着干燥时间的延长,紧密结合水和轻度结合水之间相互渗透,成膜乳液中大分子链间的纠缠程度和氢键作用增强。[结论]适宜的干燥条件有助于维持成膜乳液在成膜过程中的稳定,促进膜基质的相互作用,形成均匀致密的膜结构,显著提高乳液膜的力学和阻隔性能。

关键词: 魔芋葡甘聚糖;乳液膜;干燥温度;成膜

Effects of drying conditions on the forming process, structure, and properties of konjac glucomannan-based emulsion films

LIU Yi ZHU Jingyu CHENG Yuhang YU Xiang JIANG Fatang

(School of Life and Health Sciences, Hubei University of Technology, Wuhan, Hubei 430068, China)

Abstract: [Objective] To investigate the mechanism by which lipid distribution induced by drying conditions affects the structure and physicochemical properties of konjac glucomannan-based emulsion films. [Methods] A film-forming emulsion composed of konjac glucomannan, pectin, and basil essential oil (K-P-OG) was prepared. The effects of different drying temperatures (25 °C, 30 °C, 35 °C, and 40 °C) on the physicochemical properties of K-P-OG films were examined. The droplet morphology and water distribution during the film-forming process were tracked using confocal laser scanning microscopy (CLSM), scanning electron microscopy (SEM), and low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR). A rheometer was used to analyze the interactions among components within the emulsion during film formation. [Results] At a drying temperature of 30 °C, OG was uniformly dispersed in the film-forming solution, resulting in the highest stability, the most compact and orderly film structure, and optimal physicochemical properties. The tensile strength and elongation at break reached 84.8 MPa and 12.9%, respectively, and the water contact angle was 97°. As drying progressed, tightly bound water and loosely bound water interpenetrated, and the degree of molecular chain entanglement and hydrogen bonding in the film-forming emulsion increased. [Conclusion] Appropriate drying conditions help maintain the stability of the emulsion during film formation, promote interactions within the film matrix, facilitate the formation of a uniform and dense film structure, and significantly enhance the mechanical and barrier properties of the emulsion film.

Keywords: konjac glucomannan; emulsion film; drying temperature; film formation

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(编号:31972156)

通信作者: 姜发堂(1964—),男,湖北工业大学教授,博士。E-mail: jiangft@mail.hbut.edu.cn

收稿日期: 2024-07-17 **改回日期:** 2025-04-07

引用格式: 刘毅,朱晶玉,程宇航,等. 干燥条件对魔芋葡甘聚糖基乳液膜成膜过程、膜结构与膜性能的影响[J]. 食品与机械, 2025, 41(7): 248-256.

Citation: LIU Yi, ZHU Jingyu, CHENG Yuhang, et al. Effects of drying conditions on the forming process, structure, and properties of konjac glucomannan-based emulsion films[J]. Food & Machinery, 2025, 41(7): 248-256.

随着全球碳中和政策的出台以及消费者对环境保护和健康问题意识的不断增强,以天然多糖、脂类和蛋白质等原料为膜基质的生物可降解食品包装膜液已成为必然趋势^[1-2]。多糖膜具有气体阻隔性好、透光性高、温度耐受性强等特点,可通过减少水分散失和延缓脂质氧化酸败来延长果蔬或肉制品的保质期,在食品包装领域备受青睐^[3-4]。

魔芋葡甘露聚糖(konjac glucomannan, KGM)是一种天然水溶性多糖。KGM具有多个羟基和羰基,可以通过氢键、分子偶极子、诱导偶极子和瞬时偶极子结合,使水分子固定化,形成致密的网络结构,具有优异的成膜能力^[5]。然而,KGM膜的耐水性和抗菌抗氧化活性较弱,使其应用受到限制^[6]。目前已开发出了多种技术手段如静电纺丝、微流控纺丝技术、乳液膜系统、多层膜系统来改善KGM基膜的理化性能并提升其实用性^[7]。其中乳液膜体系因其可以通过乳化包裹各种疏水活性成分(如精油),同时提升KGM膜的耐水性和抗菌抗氧化活性,已被证明是高效且有前景的方法^[8]。目前乳液膜体系大多数研究集中于提高乳化剂的负载能力、注重乳化剂与膜基质之间的相容性等,以获得性能优越的乳液膜^[9-10]。乳液膜的性能取决于膜的微观结构,即膜基质内分散液滴的大小和尺寸分布^[11]。事实上,乳液是热不稳定体系,干燥条件通过影响乳液稳定性而改变膜微观结构的均质性。同时,干燥过程也决定了水分子的转移速率及膜组分间相互作用程度,因而对乳液膜的结构和性能有重要影响。目前关于乳液膜的干燥成膜过程油脂分布状态和膜组分间相互作用研究较少。

课题组^[9]前期制备了高稳定性的负载罗勒精油的魔芋葡甘聚糖基成膜乳液(K-P-OG)。研究拟在此基础上,采用流延干燥的方式制备K-P-OG乳液膜,探究干燥条件对KGM基乳液膜理化性质的影响,并追溯成膜过程中乳液液滴状态、水分分布和组间相互作用的变化,阐明由于干燥诱导的油脂分布状态对乳液膜理化性质影响的作用机制。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

KGM:食品级,湖北武汉力诚生物科技有限公司;
柑橘果胶:食品级,西格玛奥德里奇贸易有限公司;
丁香罗勒油:食品级,江西亿森源植物香料有限公司;
尼罗红:纯度 $\geq 95\%$,上海麦克林生化科技有限公司;
正己烷:分析纯,成都市科隆化学品有限公司。

1.2 仪器与设备

高剪切分散乳化机:FA25型,上海弗鲁克科技发展有限公司;

数显式鼓风干燥箱:DHG-9035AD型,扬州市源峰检测设备有限公司;

质构仪:TA.XT Puls型,英国Stable Micro Systems公司;
紫外可见分光光度计:752G型,上海仪电分析仪器有

限公司;

色差仪:CM-2500d型,柯尼卡美能达精密光学有限公司;

扫描电子显微镜:JSM 6390LV型,日本电子仪器有限公司;

激光共聚焦显微镜:TCS SP5型,德国徕卡仪器有限公司;

流变仪:MCR92型,奥地利安东帕有限公司;

稳定性分析仪:TURBISCAN TOWER型,法国Formulation公司;

接触角测量仪:DSA25型,德国克鲁斯公司;

水蒸气透过率测试仪:W401L型,广州标际包装设备有限公司;

核磁共振成像分析仪:MacroMR12型,苏州纽迈分析仪器股份有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 KGM基乳液膜成膜液和膜的制备 根据前期研究^[9]制备负载1.5%罗勒精油(OG)的KGM基成膜乳液(K-P-OG),静置去除气泡,将成膜乳液(70 g)浇铸在模具板(直径15 cm,高1 cm)上,分别放置在25,30,35,40℃鼓风干燥箱中干燥,得到可整块脱膜、无破损粘连的薄膜(精油在40℃以上易挥发)。在25℃和(57.6 \pm 1.0)%RH条件下放置3 d后,进行性能分析。

1.3.2 物理稳定性测试 使用配备880 nm激光和两个检测器的稳定性分析仪进行多重光散射,评估其物理稳定性。在(25 \pm 1)℃下,将K-P-OG倒入圆柱形玻璃管中(样品体积为25 mL,样品高度为40 mm),每隔30 min对样品从底部到顶部进行扫描。结果显示为随样品高度变化的背面散射光强度(Δ BS)和随时间变化的稳定性指数(TSI)。

1.3.3 色差和透光性测试 K-P-OG乳液膜的色度指数(L 、 a 和 b)用自动色度计测定。按式(1)计算总色差。

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2}, \quad (1)$$

式中:

ΔE ——总色差;

L, L^* ——薄膜、标准白板亮度;

a, a^* ——薄膜、标准白板红绿色度;

b, b^* ——薄膜、标准白板黄蓝色度。

将K-P-OG乳液膜裁剪成合适的尺寸并贴附于石英比色皿的透光面上,以空石英皿作为对照,使用紫外可见分光光度计在300~800 nm下测试其透光率。

1.3.4 水接触角测量 采用接触角分析仪测量K-P-OG乳液膜的水接触角。将去离子水(3.0 μ L)滴在薄膜的表面(2.0 cm \times 2.0 cm)上,稳定30 s后,测量接触角。

1.3.5 水蒸气透过率测量 通过水蒸气透过率测试仪,以渗透压差驱动水蒸气通过薄膜,测试膜的水蒸气透过率(WVP)。依据GB/T 1037—2021,将薄膜剪裁成圆形($\varphi=72$ mm,表面积33 cm²),置于装载有25 mL反渗透水

的透湿杯上。测试条件:测试室温度 25 ℃;相对湿度 75%;测试模式为连续模式。

1.3.6 质构测试 根据 ASTM-D4595-17 标准方法,使用质构仪对 K-P-OG 乳液膜的拉伸强度(TS)和断裂伸长率(EAB)进行测试。将薄膜裁成 10 mm×50 mm 的长方形,然后夹在夹持器之间,设置夹具的初始间隔为 30 mm,十字头的移动速率为 0.5 mm/s。按式(2)和式(3)计算拉伸强度和断裂伸长率。

$$T_s = \frac{F_m}{d \times w}, \quad (2)$$

$$E_{AB} = \frac{L - L_0}{L_0}, \quad (3)$$

式中:

T_s ——拉伸强度,MPa;

E_{AB} ——断裂伸长率,%;

F_m ——最大负荷,N;

d ——膜厚,mm;

w ——膜的宽度,mm。

L_0 ——夹具之间薄膜带的初始长度,30 mm;

L ——薄膜带破裂时的最终长度,mm。

1.3.7 精油保留率测量 根据文献[12]修改如下:将每片 K-P-OG 乳液膜(0.8 g)剪碎后放入离心管中,加入 20 mL 去离子水,再加入 15 mL 正己烷,在室温下搅拌过夜。8 000 r/min 离心 10 min,取上清液,用紫外可见分光光度计在 296 nm 处测定吸光度。根据正己烷中 OG 溶液的标准曲线测定 OG 浓度。每个试验重复 3 次。

1.3.8 干燥曲线绘制 分别将魔芋葡甘聚糖(KGM)、魔芋葡甘聚糖—果胶(K-P)、魔芋葡甘聚糖—果胶—罗勒精油(K-P-OG)成膜液各 70 g 浇铸在模具板(直径 15 cm,高 1 cm)上,在(30±0.5) ℃和(25.8±0.2)% RH 条件下干燥 14 h,每隔 1 h 记录一次质量,每个样品重复 3 次。根据样品质量随时间变化的关系绘制干燥曲线。

1.3.9 激光扫描共聚焦显微镜观察 K-P-OG 成膜乳液用尼罗红荧光染料后,取 10 μL 样品滴在载玻片上,用盖玻片覆盖。在 25 ℃下,使用激光扫描共聚焦显微镜(CLSM)观察样品。

1.3.10 扫描电子显微镜观察 将不同干燥时间下的 K-P-OG 成膜乳液取出后使用液氮进行速冻,然后冷冻干燥得到干态样品。将其切割成合适的尺寸后,固定在扫描电镜载物台上,放入粒子溅射仪,在 13.3 Pa 真空度下喷金,厚度为 20 nm。使用 SEM 观察薄膜样品的表面和截面形貌。

1.3.11 流变测试 使用流变仪测量 K-P-OG 成膜乳液的流变特性。振荡频率扫描试验在 0.01~100.00 Hz 的线性范围内进行,应变振幅为 1%,记录储能模量 G' 和损耗模量 G'' 的频率相关曲线。

1.3.12 核磁共振成像测试 取约 2 g K-P-OG 成膜样品于磁场中心位置的射频线圈中心,利用 FID 信号调节共振

中心频率,进行 CPMG 脉冲序列扫描试验。测试条件:质子共振频谱 20 MHz,回波持续时间 0.7 ms,回波个数 18 000,累加次数 4,脉冲宽度 17.04 μs。扫描结束后,利用 T₂Fit 软件反演拟合出 T₂ 值分布及弛豫积分面积。

1.4 数据处理

所有试验重复测量 3 次,结果以 3 次平行测定的平均值±标准差表示。使用 SPSS 25.0 和 Origin 2018 进行数据分析和处理,采用 ANOVA 进行图基(Tukey's)差异分析,显著性水平设置为 $P < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 物理稳定性分析

由图 1 可知,K-P-OG 经过稳定性分析仪连续扫描 12 h 后,所有样品的背面散射光强度(BS 值)均呈下降趋势,干燥温度越高,BS 值下降越多。在图 2 中湍流扫描稳定性指数(TSI)也表现出了一致的结果。TSI 指数是检测乳液动态稳定性的有效指标,TSI 指数越小,乳液越稳定^[13]。通过测试不同温度下(25,30,35,40 ℃)K-P-OG 的 TSI 值,模拟 K-P-OG 膜液在相应温度干燥过程中的稳定性。随着干燥温度的升高,成膜乳液的 TSI 值从 0.8 上升至 2.3,稳定性逐步下降。表明温度的提升不利于 K-P-OG 稳定。这可能是由于温度升高,降低了成膜乳液的黏度,也加快了乳液液滴的碰撞,液滴聚集失稳^[14-15]。在 25,30 ℃下干燥时,K-P-OG 的 TSI 值始终低于 1,表明其在干燥过程中保持了良好的稳定性。

2.2 扫描电子显微镜分析

不同干燥温度制备的 K-P-OG 薄膜表面和截面微观形态如图 3 所示。30 ℃下干燥的 K-P-OG 乳液膜表面光滑,横截面均匀致密。说明膜基质之间相容性好,形成了有序结构,且 OG 乳液液滴均匀稳定分散在膜基质之间,没有破坏膜基质分子链的连续性。随着温度的升高,35,40 ℃的 K-P-OG 薄膜表面局部逐渐出现凸起,横截面相对粗糙。干燥过程中,不同的温度蒸发速率、液滴聚集失稳等程度不同,使复合膜的微观结构有差异。在相对高的温度(35,40 ℃)下,水分蒸发快,乳液液滴更容易失稳破裂,从而在膜的截面内形成孔状结构。干燥温度较低时(25 ℃),水分蒸发慢,液滴在长时间的互相碰撞中,出现聚集的可能性增加,使乳液膜基质内出现微孔结构,但总体也是致密有序的。Hu 等^[16]在探究干燥速率对大豆分离蛋白—豆油乳化膜理化性质的影响研究中,也出现了类似的现象。因此,30 ℃是 K-P-OG 成膜乳液最佳的干燥温度,此温度下形成的膜结构最为均匀致密。

2.3 色差和透光性分析

光学性质是食品包装材料最重要的参数之一,因为其直接影响产品的外观^[17]。由表 1 可知,各样品的 L^* 、 a^* 和 b^* 的值变化并不明显,表明干燥温度对 K-P-OG 乳液膜的颜色变化并不显著。图 4 显示了 K-P-OG 薄膜在可见光范围内的透光率曲线。一般来说,由于分散相和连续相

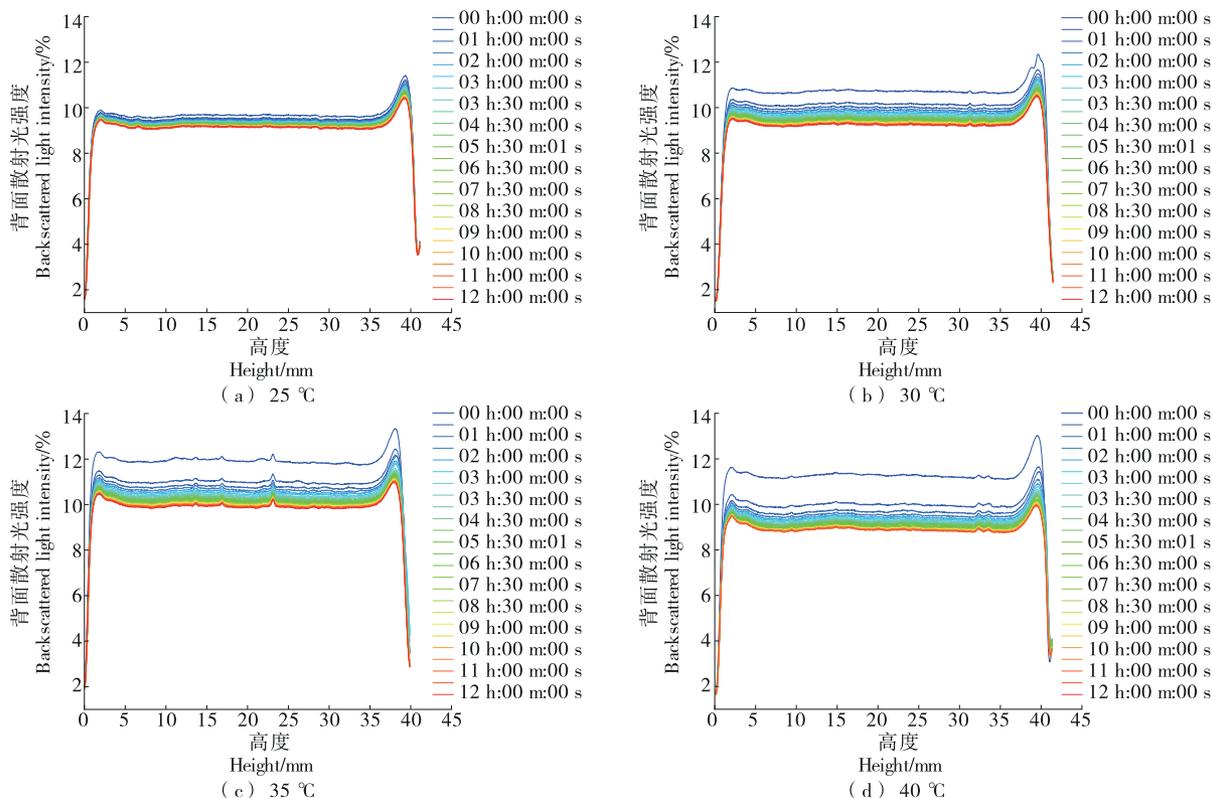


图1 K-P-OG成膜乳液在不同温度下的背散射光谱图

Figure 1 Backscattering spectra of K-P-OG film-forming emulsion at different temperatures

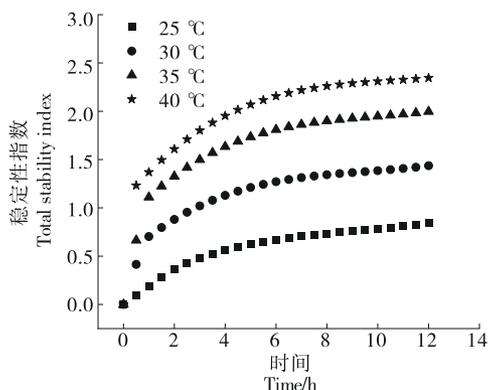


图2 K-P-OG成膜乳液在不同温度下的TSI值随时间的变化关系图

Figure 2 TSI values of K-P-OG film-forming emulsion at different temperatures versus time

的折射率存在差异,膜基质内的分散液滴会增加膜的不透明度。薄膜的透光率与K-P-OG成膜乳液中液滴大小和数量有关,且也与所掺入的脂质光学性质有关。30 °C下干燥的薄膜透光率始终高于其他温度下干燥的薄膜。这是因为30 °C时,膜液的稳定性最佳,液滴尺寸最小且分布最为均匀。而较高的温度(35, 40 °C)下,乳液的稳定性较差,容易失稳破裂;而低温(25 °C)下,干燥时间过长,液滴易在薄膜中聚集,分布在薄膜的聚合物网络中的大液

滴加剧了光散射,从而减少了透过膜的总光。综上,在K-P-OG干燥过程中,30 °C时形成的薄膜透光性最好。

2.4 阻水性能、力学性能以及保留率的分析

由图5(a)可知,在25~35 °C时,随着干燥温度的升高,水接触角值差异性不大,但当干燥温度达到40 °C时,水接触角值显著下降。这可能是温度升高导致K-P-OG成膜乳液稳定性下降,在干燥成膜过程中部分液滴破乳,精油挥发,K-P-OG膜中疏水性物质减少,导致薄膜水接触角下降。图5(d)中完全干燥后K-P-OG膜中精油保留率的差异也证实了此结果。

理想情况下,较低的WVP值有利于食品包装材料阻碍食品与外部环境的水分传输^[18]。由图5(b)可知,所有的K-P-OG乳液膜均表现出较低的WVP值,这是因为OG的加入增加了疏水基团,提高了膜的耐水性。同时,液滴的分布为水分扩散创造了密集曲折的路径通道,降低了薄膜的水蒸气渗透性。在30 °C下干燥的薄膜,其WVP值最低。随着干燥温度(35, 40 °C)的提高,乳液稳定性下降,液滴粒径增大,部分液滴聚集后破乳,精油挥发,膜内疏水性物质减少,从而使WVP值上升。而在25 °C下,由于液滴长时间聚集,截面中出现更多的裂纹和更大的孔隙,为水蒸气提供了更多的渗透空间,从而使得薄膜的水蒸气渗透性增加,扫描电镜的结果(图3)也可证实这一观点。在聚乙烯醇—鱼明胶—龙葵花青素复合膜中也出现

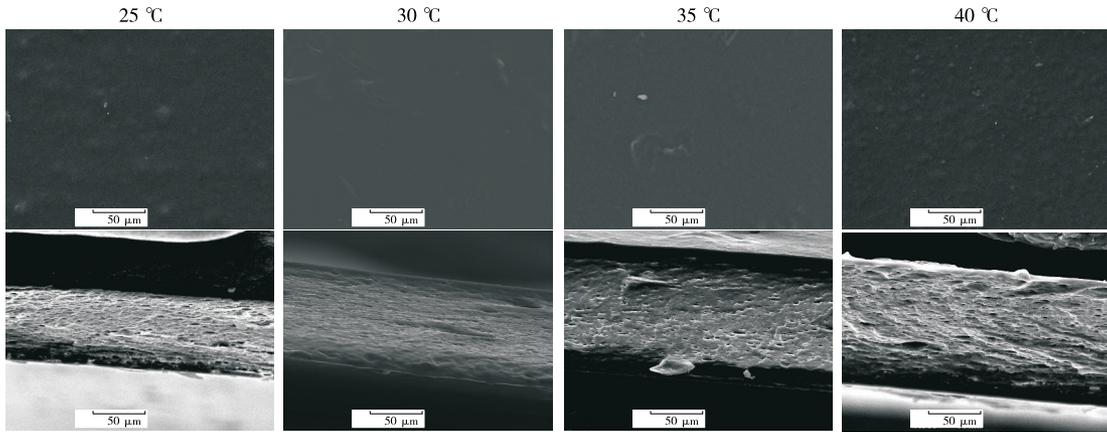


图 3 在不同温度下干燥的 K-P-OG 乳液膜的表面和截面图

Figure 3 Surface and cross-section of K-P-OG emulsion films dried at different temperatures

表 1 在不同温度下干燥的 K-P-OG 乳液膜的色差分析†
Table 1 Colorimetric analysis of K-P-OG emulsion films dried at different temperatures

干燥温度 / °C	L^*	a^*	b^*	ΔE
25	87.26 ± 0.24^c	0.66 ± 0.02^a	6.62 ± 0.25^b	1.78 ± 0.17^c
30	87.75 ± 0.23^a	0.56 ± 0.02^c	6.62 ± 0.31^b	1.96 ± 0.12^b
35	87.71 ± 0.16^a	0.62 ± 0.04^a	6.63 ± 0.23^b	1.97 ± 0.15^b
40	87.56 ± 0.36^b	0.61 ± 0.03^b	6.92 ± 0.48^a	2.38 ± 0.92^a

† 同列字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$)。

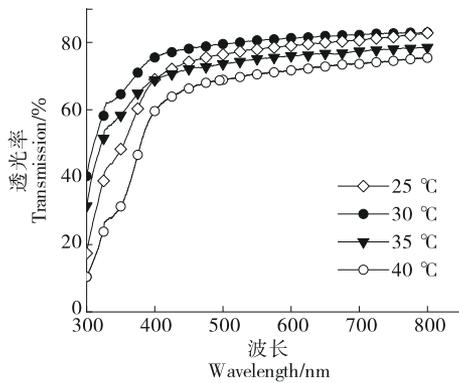


图 4 在不同温度下干燥的 K-P-OG 乳液膜的透光率

Figure 4 Light transmission of K-P-OG emulsion films dried at different temperatures

了类似的结果^[19]。

由图 5(c)可知, K-P-OG 乳液膜的 TS 和 EAB 均随着干燥温度的增加呈先上升后下降趋势。这是因为乳液膜的力学性能主要受分子相互作用和结构均匀性的影响^[20]。在 25、40 °C 下干燥时, 分布在膜基质中的大液滴破坏了膜基质中大分子聚合物的连续性, 阻碍了膜基质组分之间的相互作用, 形成了较为松散的膜结构, 导致 TS

和 EAB 值的下降。在姜油明胶—海藻酸钠可食性膜中也出现了类似的结果^[18]。

精油在薄膜中的保留率主要取决于成膜乳液的稳定性, 也与成膜过程中的干燥条件有关^[21]。不同干燥温度下成膜的 K-P-OG 乳液膜精油保留率如图 5(d)。总体来说, K-P-OG 乳液膜精油保留率均较高 (>67%)。随着温度的升高, K-P-OG 乳液膜精油保留率呈先增加后减少的变化趋势, 在 30 °C 时精油保留率达到最大值 (78%)。这可能是因为 30 °C 是 K-P-OG 成膜乳液最佳的干燥温度, 成膜液始终保持稳定, 形成的膜结构最为均匀致密, 能有效包覆保护精油。随着干燥温度 (35、40 °C) 的升高, 乳液稳定性下降, 导致精油挥发, 降低了精油的保有率。而 25 °C 下干燥时, 长时间的成膜过程造成了一定的精油损失。

2.5 干燥成膜过程追踪

根据前面不同干燥温度对 K-P-OG 乳液膜理化性能影响的试验, 结果表明, K-P-OG 成膜乳液在 30 °C 下的物理稳定性最优, 薄膜结构最为均匀致密, 具有最优的机械性能和阻隔性能。因此, 为进一步解析干燥成膜过程中膜液的形态演变规律, 选取 30 °C 作为干燥温度, 追溯 KGM 基乳液膜干燥成膜过程中其液滴状态、水分分布以及组分间相互作用。

2.5.1 激光扫描共聚焦显微镜和扫描电子显微镜分析

由图 6 可知, 在制备的新鲜 K-P-OG 成膜乳液 (0 h) 中观察到微米尺寸的液滴, 其形状规则且在膜基质中均匀分布。随着干燥时间的延长, 由于水分蒸发, 成膜组分的浓度增加, 显微镜视野中捕捉到的液滴数量增多, 但液滴的尺寸并无明显变化, 表明 K-P-OG 成膜乳液在 30 °C 下干燥过程中, 没有出现液滴聚集或破乳等现象, 同时也证实成膜乳液优异的稳定性以及果胶能有效包封和保护 OG。

此外, 在干燥初期 (0~2 h), 成膜乳液水分含量高, 膜基质中的聚合物分子链在水中充分膨胀缠结形成了相对松散的网络结构; 随着干燥时间的延长 (4~8 h), 水分快速蒸发, 乳液粒子紧密堆积, 聚合物乳液粒子表面吸附的保

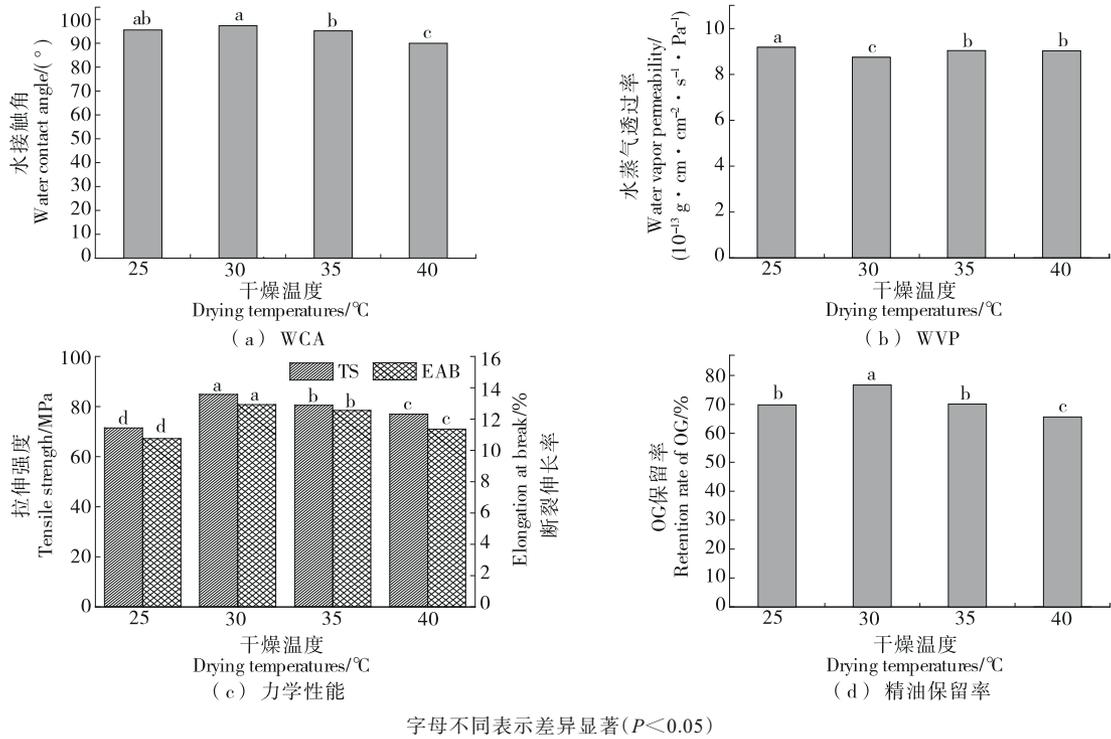


图5 在不同温度下干燥的K-P-OG乳液膜的WCA、WVP、力学性能及精油保留率

Figure 5 WCA, WVP, mechanical properties, and retention rate of OG of K-P-OG emulsion films dried at different temperatures

护层被破坏,聚合物分子链密度增加,分子链相互交叉、缠结,最终形成强缠结网络,而均匀分散在膜基质中的乳液液滴,也随着水分的蒸发而逐渐向上迁移,在成膜液的表面和内部形成了“蜂窝”状的孔径结构且干燥时间越长其孔径越小;在干燥末期(10~12 h),聚合物分子链的间隙越来越小形成毛细管,毛细管作用迫使乳液粒子变形,最后乳液粒子中呈线团状的聚合物相互靠近、高分子链相互扩散,线团结构相互融合,最终形成连续的膜,且由于膜基质中乳液液滴的存在,最终形成截面带有微孔的固体膜^[22]。

2.5.2 干燥曲线分析 由图7可知,KGM和KGM基乳液膜的干燥分为3个明确的阶段。在第1阶段,干燥时间为0~7 h时,成膜液质量分数以恒定速率线性增加。在第2阶段,干燥时间为7~11 h时,质量分数呈指数增长,然后在最后阶段趋于平稳。第3阶段所有薄膜完全干燥固化,其质量分数保持恒定(约88%),在普鲁兰—海藻酸钠复合膜液干燥过程中也出现了类似的趋势^[23]。

2.5.3 流变分析 为获取干燥过程中分子链缠结和氢键网络形成的信息,选取了4个重要的时间节点对成膜溶液的动态黏弹性能进行评价,分别是0 h(成膜乳液干燥起点),4 h(第1阶段),7 h(干燥速率变化转折点),10 h(第2阶段,且薄膜在12 h已完全固化不利于流变测试,此点约为干燥终点)。由图8可知,在30 °C下干燥的成膜乳液都具有高频下黏稠的液体行为($G'' > G'$)、低频下较强的类固体行为($G' > G''$)^[24]。而随着干燥的进行,由于水分的蒸发,成膜乳液浓度增加,所有样品的 G' 和 G'' 值均增加,

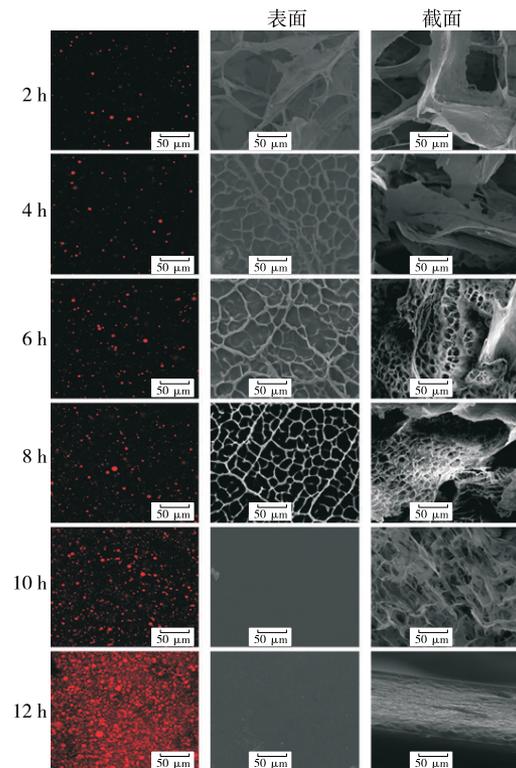


图6 K-P-OG成膜乳液在30 °C下干燥过程中的CLSM和SEM图

Figure 6 CLSM and SEM images of K-P-OG film-forming emulsion during drying at 30 °C

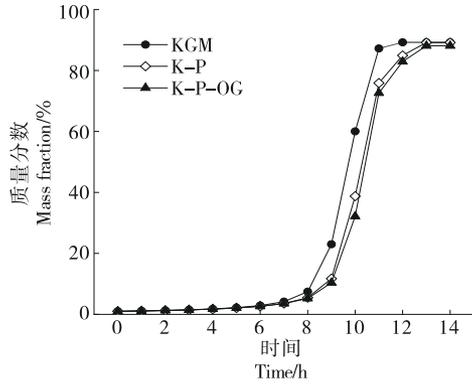


图7 KGM、K-P和K-P-OG在30 °C下的干燥曲线

Figure 7 Drying curves of KGM, K-P, and K-P-OG film-forming solutions at 30 °C

这是因为成膜乳液浓度的增加使得大分子链缠结程度增加,使膜液模量增加^[25]。此外,随着干燥时间的延长,所有样品 G' 和 G'' 的交叉点向低频移动,表明成膜乳液中大分子链间的缠结程度和氢键作用增强^[26],在之前的报道中,普鲁兰—海藻酸钠复合膜液在干燥过程中也出现了相同的现象^[23]。这与 K-P-OG 成膜乳液的 SEM 结果

(图6)一致,即缠结程度和氢键作用随着干燥的进行不断增强。此外,与纯 KGM 膜液相比,K-P 和 K-P-OG 成膜乳液的 G' 和 G'' 值均明显降低,且交点向高频方向移动,这是由于共混溶液中 KGM 含量较低,减少了分子链的缠结。
2.5.4 T_2 弛豫谱分析 由图9可知, T_2 曲线显示 1~3 个独立的峰,其代表具有不同自由度的水分。水分子在聚合物中的自由度受高分子链网络结构密度的影响^[27]。 T_2 的大小代表了水分流动性的强弱,可以表示体系中水分的自由度, T_2 值越小,代表水分与生物聚合物结合得越紧密; T_2 越大,代表水分的自由度大^[28]。由图9可知,随着干燥的进行,根据峰面积的比例结果,在干燥前中期所有样品的 A_{23} 远大于 A_{21} 和 A_{22} ,表明聚合物分子链在溶液中形成网络结构,已在网格中捕获了大量的水。此外,纯 KGM 膜液和 KGM 基乳液膜成膜液在干燥过程中,游离水的峰位逐渐向弛豫时间较低的位置移动,直至消失,表明自由水完全蒸发。同时,纯 KGM 膜液和 KGM 基乳液膜成膜液的 A_{22} 和 A_{21} 在干燥过程中不断变化(见表2),可能是由于紧密结合水和轻度结合水的相互渗透所致。另外,所有薄膜的 A_{21} 在干燥期间波动,表明生物聚合物基质和水分子之间的分子间相互作用是不规则变化的。在可得然胶/纳

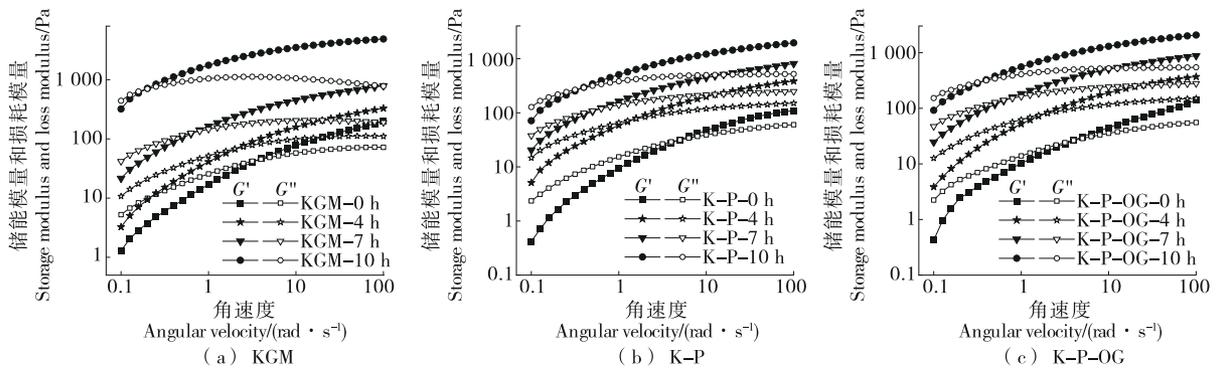


图8 KGM、K-P和K-P-OG成膜液在30 °C下不同干燥时间的储能模量(G')和损耗模量(G'')

Figure 8 Storage modulus (G') and loss modulus (G'') of KGM, K-P, and K-P-OG film-forming emulsion with different drying durations at 30 °C

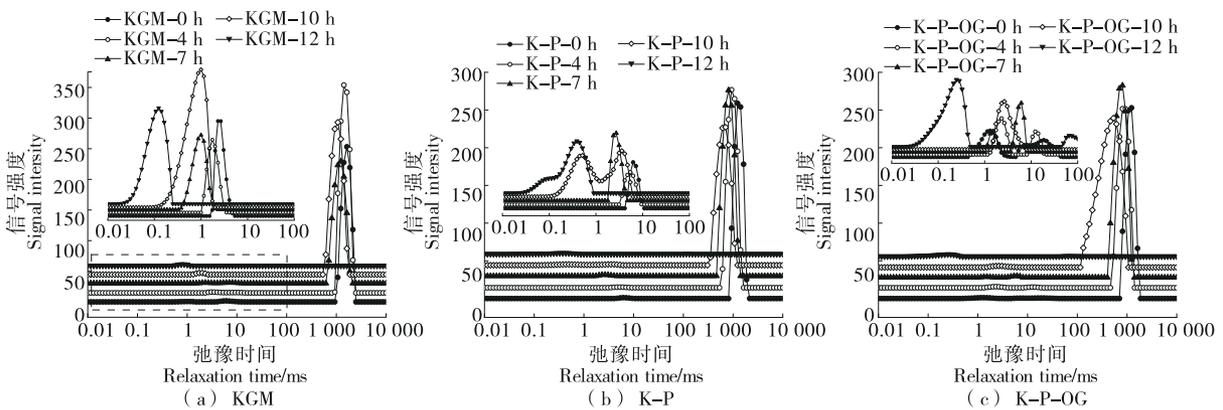


图9 KGM、K-P和K-P-OG在30 °C下不同干燥时间的 T_2 弛豫谱

Figure 9 T_2 relaxation spectra of KGM, K-P, and K-P-OG film-forming emulsion with different drying durations at 30 °C

表2 KGM、K-P和K-P-OG在30℃下不同干燥时间的 T_2 弛豫时间和比例[†]Table 2 T_2 relaxation time and proportion of KGM, K-P, and K-P-OG film-forming emulsion with different drying durations at 30 °C

样品	弛豫时间/ms			峰面积比例//%		
	紧密结合水	轻度结合水	游离水	A_{21}	A_{22}	A_{23}
KGM-0 h	1.00	6.14	1 629.75	0.24	0.72	99.03
KGM-4 h	3.05	9.33	1 417.48	0.40	0.15	99.45
KGM-7 h	1.75	37.65	1 232.85	0.89	0.17	98.94
KGM-10 h	2.31	8.11	1 072.27	0.30	0.49	99.22
KGM-12 h	0.87	24.77	—	97.42	2.58	—
K-P-0 h	2.66	1 232.85	—	0.65	99.35	—
K-P-4 h	5.33	932.60	—	0.32	99.68	—
K-P-7 h	0.76	6.14	811.13	0.11	0.36	99.54
K-P-10 h	3.51	57.22	705.48	1.90	0.82	98.27
K-P-12 h	0.38	114.98	—	97.38	2.62	—
K-P-OG-0 h	1.52	28.48	1 417.47	0.26	0.64	99.10
K-P-OG-4 h	1.32	6.14	1 232.85	0.31	0.34	99.34
K-P-OG-7 h	1.32	18.74	811.13	0.57	0.54	98.89
K-P-OG-10 h	2.31	86.96	533.67	0.78	2.64	96.58
K-P-OG-12 h	0.25	65.79	—	83.54	16.46	—

[†] A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 分别为紧密结合水、轻度结合水和游离水的峰面积。

米纤维素共混膜干燥过程中也发现了类似的结果^[29]。

3 结论

随着干燥温度的升高,魔芋葡甘聚糖—果胶—罗勒精油成膜乳液的稳定性指数从1.4上升至2.3,稳定性逐步下降;当干燥温度为30℃时,魔芋葡甘聚糖—果胶—罗勒精油乳液膜结构最为均匀致密,具有最优的机械性能和阻隔性能,拉伸强度为84.8 MPa,断裂伸长率为12.9%,水接触角为97°;在干燥过程中游离水的峰值位置逐渐向弛豫时间较低的位置移动,直至消失,说明自由水完成蒸发;同时紧密结合水和轻度结合水峰面积的比例不断变化,表明紧密结合水和轻度结合水之间相互渗透。随着干燥时间的延长,所有成膜乳液的储能模量和损耗模量增加,且交点向低频方向偏移,表明随着水分的蒸发,成膜乳液中大分子链间的缠结程度和氢键作用增强。后续有必要研究干燥速率和干燥方式对乳液膜结构与理化性质的影响,进一步完善魔芋葡甘聚糖基成膜乳液干燥过程中的相分离行为演变规律,实现对天然乳液膜理化性质的有效调控。

参考文献

[1] ZHANG M Y, BIESOLD G M, CHOI W, et al. Recent advances in polymers and polymer composites for food packaging[J]. *Materials Today*, 2022, 53: 134-161.
[2] TRAJKOVSKA PETKOSKA A, DANILOSKI D, D'CUNHA N

M, et al. Edible packaging: sustainable solutions and novel trends in food packaging[J]. *Food Research International*, 2021, 140: 109981.

- [3] YUAN L M, WU Y Y, QIN J, et al. Recent advances in the preparation, characterization and applications of locust bean gum-based films[J]. *Journal of Renewable Materials*, 2020, 8 (12): 1 565-1 579.
[4] DEGHANI S, HOSSEINI S V, REGENSTEIN J M. Edible films and coatings in seafood preservation: a review[J]. *Food Chemistry*, 2018, 240: 505-513.
[5] ZHANG C, CHEN J D, YANG F Q. Konjac glucomannan, a promising polysaccharide for ocdds[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 104: 175-181.
[6] NI Y S, LIU Y L, ZHANG W T, et al. Advanced konjac glucomannan-based films in food packaging: classification, preparation, formation mechanism and function[J]. *LWT*, 2021, 152: 112338.
[7] ZHU F. Modifications of konjac glucomannan for diverse applications[J]. *Food Chemistry*, 2018, 256: 419-426.
[8] ZHANG S K, HE Z Y, XU F Z, et al. Enhancing the performance of konjac glucomannan films through incorporating zein-pectin nanoparticle-stabilized oregano essential oil pickering emulsions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 124: 107222.
[9] LIU Y, CHENG Y H, YU X, et al. Konjac glucomannan films incorporated pectin-stabilized mandarin oil emulsions: structure, properties, and application in fruit preservation[J]. *International*

- Journal of Biological Macromolecules, 2024, 267: 131292.
- [10] BU N T, HUANG L Y, CAO G Y, et al. Konjac glucomannan/pullulan films incorporated with cellulose nanofibrils-stabilized tea tree essential oil pickering emulsions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 650: 129553.
- [11] SHI W J, TANG C H, YIN S W, et al. Development and characterization of novel chitosan emulsion films via pickering emulsions incorporation approach[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52: 253-264.
- [12] XU T, GAO C C, FENG X, et al. Cinnamon and clove essential oils to improve physical, thermal and antimicrobial properties of chitosan-gum arabic polyelectrolyte complexed films[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 217: 116-125.
- [13] 庞淑婕, 李娜娜, 任思, 等. 豌豆分离蛋白—羧甲基纤维素钠静电复合物在乳液中的应用研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(21): 75-80.
- PANG S J, LI N N, REN S, et al. Application of pea protein-carboxymethylcellulose complex in emulsions[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(21): 75-80.
- [14] ABDOLMALEKI K, ALIZADEH L, NAYEBZADEH K. Temperature dependence of stability, steady and dynamic rheological properties of oil-in-water emulsions stabilized by gum tragacanth[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2019, 13(3): 1 627-1 635.
- [15] HUANG K, LIU R N, ZHANG Y, et al. Characteristics of two cedarwood essential oil emulsions and their antioxidant and antibacterial activities[J]. Food Chemistry, 2021, 346: 128970.
- [16] HU Y Y, XU W J, REN Z Y, et al. Effect of drying rate on the physicochemical properties of soy protein isolate-soy oil emulsion films[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2023, 36: 101038.
- [17] MALI S, GROSSMANN M V E, GARCIA M A, et al. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56(2): 129-135.
- [18] AL-HARRASI A, BHATIA S, AL-AZRI M S, et al. Effect of drying temperature on physical, chemical, and antioxidant properties of ginger oil loaded gelatin-sodium alginate edible films[J]. Membranes, 2022, 12(9): 862.
- [19] 欧阳澜澜, 邓娜, 尹世鲜, 等. 聚乙烯醇—鱼明胶—龙葵花青素复合膜的制备、结构表征及性能分析[J]. 食品与机械, 2024, 40(4): 90-99.
- OUYANG L L, DENG N, YIN S X, et al. Preparation, structural characterization, and performance analysis of polyvinyl alcohol/fish gelatin/solanum nigrum anthocyanin composite film[J]. Food & Machinery, 2024, 40(4): 90-99.
- [20] GUL O, SARICAOGLU F T, BESIR A, et al. Effect of ultrasound treatment on the properties of nano-emulsion films obtained from hazelnut meal protein and clove essential oil [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 41: 466-474.
- [21] PERDONES Á, CHIRALT A, VARGAS M. Properties of film-forming dispersions and films based on chitosan containing basil or thyme essential oil[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 57: 271-279.
- [22] XU J T, HE M X, WEI C P, et al. Konjac glucomannan films with pickering emulsion stabilized by tempo-oxidized chitin nanocrystal for active food packaging[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 139: 108539.
- [23] XIAO Q, TONG Q Y, ZHOU Y J, et al. Rheological properties of pullulan-sodium alginate based solutions during film formation[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 130: 49-56.
- [24] SUN J S, JIANG H X, LI M W, et al. Preparation and characterization of multifunctional konjac glucomannan/carboxymethyl chitosan biocomposite films incorporated with epigallocatechin gallate[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 105: 105756.
- [25] WANG S S, ZHAN Y F, WU X F, et al. Dissolution and rheological behavior of deacetylated konjac glucomannan in urea aqueous solution[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101: 499-504.
- [26] LUO X G, HE P, LIN X Y. The mechanism of sodium hydroxide solution promoting the gelation of Konjac glucomannan (kgm) [J]. Food Hydrocolloids, 2013, 30(1): 92-99.
- [27] LIU Y Y, ZHANG Y F, ZHEN M Y, et al. Effect of catechin and tannins on the structural and functional properties of sodium alginate/gelatin/poly (vinylalcohol) blend films[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 135: 108141.
- [28] RAO W L, WANG Z Y, SHEN Q W, et al. LF-NMR to explore water migration and water-protein interaction of lamb meat being air-dried at 35 °C [J]. Drying Technology, 2018, 36(3): 366-373.
- [29] ZHOU L B, WANG K Q, BIAN L Y, et al. Improving properties of curdlan/nanocellulose blended film via optimizing drying temperature[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 137: 108421.