

脱乙酰改性对魔芋葡甘聚糖/黑米膳食纤维复合膜特性的影响

陈瑞瑞^{1,2}, 苗佳鑫^{1,2}, 关玉婷^{1,2}, 谢婵媛^{1,2}, 柴燃^{1,2},
田振扬^{1,2}, 胡玉龙³, 常世敏^{1,2*}

(1. 河北工程大学生命科学与食品工程学院, 邯郸 056038; 2. 邯郸市天然产物与功能食品开发重点实验室, 邯郸 056038; 3. 卓恒建设集团有限公司, 邯郸 056000)

摘要: **目的** 探究脱乙酰对魔芋葡甘聚糖(konjac glucomannan, KGM)/黑米膳食纤维复合膜特性的影响。**方法** 对KGM进行脱乙酰改性, 将脱乙酰前后的KGM与黑米膳食纤维、甘油、蛭石共混, 采用流延法制备两种复合膜, 以复合膜拉伸强度、断裂伸长率、水蒸气透过率、溶水率为考察因素, 确定最优配方, 并通过傅里叶变换红外光谱和扫描电镜进行表征。**结果** 魔芋葡甘聚糖/黑米膳食纤维复合膜制备最佳配方为每100 mL蒸馏水中添加魔芋葡甘聚糖0.37 g、黑米膳食纤维0.074 g、甘油0.60 g、蛭石0.074 g, 复合膜的拉伸强度可达11.20 MPa。脱乙酰魔芋葡甘聚糖/黑米膳食纤维复合膜最佳配方为每100 mL蒸馏水中添加脱乙酰度0.2%魔芋葡甘聚糖0.37 g、黑米膳食纤维0.074 g、甘油0.50 g、蛭石0.074 g, 在此条件下, 拉伸强度为12.67 MPa。脱乙酰改性使复合膜抗拉强度提高13%、断裂伸长率降低17%、溶水率降低12%、水蒸气透过系数降低41%, 红外光谱与扫描电镜结果表明脱乙酰魔芋葡甘聚糖黑米膳食纤维复合膜具有更高的稳定性。**结论** 脱乙酰改性处理改善了复合膜微观结构, 提高了复合膜的物理性能。本研究为新型复合膜的开发提供理论参考, 并为魔芋葡甘聚糖与黑米膳食纤维的开发利用提供参考。

关键词: 魔芋葡甘聚糖; 黑米膳食纤维; 脱乙酰改性

Effect of deacetyl modification on the characteristics of konjac glucomannan/black rice dietary fiber composite films

CHEN Rui-Rui^{1,2}, MIAO Jia-Xin^{1,2}, GUAN Yu-Ting^{1,2}, XIE Chan-Yuan^{1,2}, CHAI Ran^{1,2},
TIAN Zhen-Yang^{1,2}, HU Yu-Long³, CHANG Shi-Min^{1,2*}

(1. College of Life Sciences and Food Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China;
2. Handan Key Laboratory of Natural Products and Functional Foods, Handan 056038, China;
3. Zhuo Heng Construction Group Co., Ltd., Handan 056000, China)

ABSTRACT: Objective To explore the effects of deacetylation on the characteristics of konjac glucomannan (KGM)/black rice dietary fiber composite films. **Methods** KGM was modified by deacetylation, KGM before and after deacetylation was mixed with black rice dietary fiber, glycerin and vermiculite. Two kinds of composite films

基金项目: 邯郸市科学技术研究与发展计划项目(21422012318)

Fund: Supported by the Science and Technology Research and Development Program of Handan (21422012318)

*通信作者: 常世敏, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品功能性成分。E-mail: changshimin@hebeu.edu.cn

*Corresponding author: CHANG Shi-Min, Ph.D, Associate Professor, College of Life Sciences and Food Engineering, Hebei University of Engineering, No.19, Taijilu, Congtai District, Handan 056038, China. E-mail: changshimin@hebeu.edu.cn

were prepared by the spreading method. The tensile strength, elongation at break, water vapor transmittance and water solubility of composite films were taken as indexes to determine the optimal formula, and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. **Results** The optimum preparation formula of konjac glucomannan/black rice dietary fiber composite film was 0.37 g konjac glucomannan, 0.074 g black rice dietary fiber, 0.60 g glycerol and 0.074 g vermiculite were added to 100 mL distilled water. The tensile strength of the composite film was 11.20 MPa. The optimal formulation of the composite membrane for deacetylated konjac glucomannan/black rice dietary fiber was deacetylation 0.2%, konjac glucomannan 0.37 g, 0.074 g black rice dietary fiber, 0.60 g glycerol and 0.074 g vermiculite were added to 100 mL distilled water. Under these conditions, the tensile strength was 12.67 MPa. Deacetylation could increase the tensile strength of composite films increased by 12%, the elongation at break decreased by 17%, the water solubility decreased by 12%, and the water vapor transmission coefficient decreased by 41%. The results of infrared spectroscopy and scanning electron microscopy showed that the konjac glucomannan/black rice dietary fiber composite films were more stable. **Conclusion** The deacetylated treatment have improved the physical properties and microstructure of the composite films, which can provide a theoretical reference for the new composite films, and provide a reference for the development and utilization of konjac glucomannan and black rice dietary fiber.

KEY WORDS: konjac glucomannan; black rice dietary fiber; deacetylated modification

0 引言

魔芋是天南星科魔芋属的总称^[1], 广泛分布在亚洲和东南亚地区^[2]。魔芋作为重要的原辅料, 在食品行业中被广泛应用。魔芋葡甘聚糖(konjac glucomannan, KGM)是魔芋的主要成分, 应用于如魔芋豆腐、魔芋蛋糕和魔芋粉丝等凝胶类食品^[3], 在香肠等中作为脂肪替代物^[4-6], 可有效改善肉类的质感, 降低肉制品的脂肪含量^[7]。KGM具有良好的成膜性和生物降解性^[8], 在食品包装膜领域具有巨大的应用潜力, 但 KGM 具有很强的吸水性, 导致 KGM 薄膜易被溶解, 限制了其应用^[9], 可通过改性扩大其应用范围。目前, 常见的 KGM 的改性方式主要有共混改性、物理改性和化学改性^[10]。如 WU 等^[11]制备了 KGM/乙基纤维素共混膜, 乙基纤维素的加入显著提升了复合膜的耐水性和阻隔性。LI 等^[12]通过超声对 KGM 进行物理改性, 显著减小了其粒径, 增强了其流变性能。ZHOU 等^[13]等通过碱诱导对 KGM 进行脱乙酰改性, 改变了其结构, 增强了其积聚与疏水作用。但将几种方式结合的研究鲜少见报道, 多种改性方式结合可以提高复合膜性能, 并能扩大其应用范围^[14]。

我国黑米资源丰富, 黑米中膳食纤维含量达到 4.55%^[15], 黑米膳食纤维(black rice dietary fiber, BRDF)可与 KGM 共混, 成为良好的成膜基质^[16], 添加蛭石可提高膜的填充密度, 增强膜的稳定性^[17]。因此, 本研究通过对 KGM 进行脱乙酰改性, 得到脱乙酰魔芋葡甘聚糖(deacetylated konjac glucomannan, Da-KGM), 将 BRDF、甘油、蛭石分别与脱乙酰前后的 KGM 进行共混, 制备复合膜, 对比脱乙酰魔芋葡甘聚糖/黑米膳食纤维(Da-KGM/BRDF)

复合膜与魔芋葡甘聚糖/黑米膳食纤维(KGM/BRDF)复合膜的特性, 探究脱乙酰对复合膜特性的影响, 为 KGM 复合膜的开发提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

魔芋葡甘聚糖(KGM 含量 $\geq 92\%$, 河北尚格魔芋生物科技有限公司); 黑米膳食纤维(实验室制备); 蛭石(过 800 目筛, 石家庄振灵科技有限公司); 无水乙醇、甘油、吐温-80、浓盐酸、无水碳酸钠、无水氯化钙(分析纯, 天津欧博凯化工有限公司)。

1.2 仪器与设备

TESCAN MIRA LMS 扫描电子显微镜[泰思肯贸易(上海)有限公司]; CMT6103—MTS 万能力学试验机(美特斯工业有限公司); Nicolet iS20 傅里叶红外光谱仪[赛默飞世尔科技(中国)有限公司]; SP200-2T 多通道磁力搅拌器(杭州米欧仪器有限公司); BPG-9100BH 高温鼓风干燥箱(上海一恒科技有限公司); PX22ZH 万分之一电子天平(奥豪斯仪器有限公司); PB-10 台式酸度计(德国赛多利斯公司); 800Y 高速多功能粉碎机(永康市铂欧五金制品有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 KGM/BRDF 复合膜的制备

(1) 单因素试验设计

参照张宁等^[18]的方法, 分别称取 0.31、0.34、0.37、0.40、0.43 g KGM 与 0.00、0.037、0.074、0.111、0.148 g BRDF 溶于蒸馏水中, 55°C, 300 r/min 磁力搅拌使其溶解; 称取 0.00、0.037、0.074、0.111、0.148 g 蛭石, 加入 5 mL 无水

乙醇, 搅拌均匀, 将上述两种溶液混合, 添加 0.30、0.40、0.50、0.60、0.70 g 甘油和 0.50 g 吐温-80, 加蒸馏水定容至 100 mL。55°C 搅拌 3 h 后 180 W 超声脱气 15 min, 采用流延法倒入底面光滑、平整的塑料皿(20 cm×15 cm)中, 40°C 干燥 20 h, 得到复合膜。

(2) 正交试验设计

魔芋葡甘聚糖通过改性可以增强分子间氢键, 降低分子内的空间位阻, 增强分子链的拉伸等, 使复合膜表面光滑, 结构稳定。但试验中复合膜会随着各因素得变化出现 KGM 积聚等现象, 导致结构稀疏, 复合膜硬化, 拉伸强度降低。因此以拉伸强度为考察指标, 根据单因素试验, 选取 KGM 添加量(A)、BRDF 添加量(B)、甘油添加量(C)、蛭石添加量(D)设计 $L_9(3^4)$ 正交试验, 优化复合膜制备工艺, 见表 1。

表 1 正交试验因素表
Table 1 Orthogonal test factor table

水平	因素			
	A/g	B/g	C/g	D/g
1	0.34	0.037	0.40	0.037
2	0.37	0.074	0.50	0.074
3	0.40	0.111	0.60	0.111

1.3.2 Da-KGM/BRDF 复合膜的制备

(1) Da-KGM 制备

参考胡燕等^[19]制备方法, 准确称取 5.00 g KGM, 加入 100 mL 40%乙醇溶解, 置于 40°C 恒温水浴锅中, 150 r/min 搅拌溶胀 30 min, 分别添加质量比 0、0.005%、0.010%、0.015%、0.020% Na_2CO_3 , 40°C 反应 12 h 进行脱乙酰, 用 50%乙醇洗涤至 pH=7, 再用 75%乙醇、95%乙醇和无水乙醇分别洗脱 3 次, 将残留乙醇挥发后, 40°C 热风干燥 12 h, 得到脱乙酰度分别为 0、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%的 KGM 粉末。

(2) 单因素试验设计

准确称取 0.37 g 脱乙酰度为 0、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%的 Da-KGM 与 0.00、0.037、0.074、0.111、0.148 g BRDF 溶于蒸馏水中, 55°C 磁力搅拌使其溶解。称取 0.00、0.037、0.074、0.111、0.148 g 蛭石, 加入 5 mL 无水乙醇, 搅拌均匀, 将上述两种溶液混合, 添加 0.30、0.40、0.50、0.60、0.70 g 甘油, 0.50 g 吐温-80, 加蒸馏水定容至 100 mL。55°C 搅拌 3 h 后 180 W 超声脱气 15 min, 采用流延法倒入底面光滑、平整的塑料皿(20 cm×15 cm)中, 40°C 干燥箱中, 干燥 20 h 后得到复合膜。

(3) 响应面优化试验设计

在单因素试验的基础上, 以拉伸强度为评价指标, 选择脱乙酰度(A)、BRDF 添加量(B)、甘油添加量(C)、蛭石添加量(D) 4 个因素, 采用 Box-Behnken 设计进行响应面优化试验, 因素及编码见表 2。

表 2 响应面试验设计因素水平及编码

因素	编码	水平		
		-1	0	1
A/%	A	0.1	0.2	0.3
B/g	B	0.074	0.111	0.148
C/g	C	0.5	0.6	0.7
D/g	D	0.037	0.074	0.111

1.3.3 复合膜机械性能的测定

选取复合膜的中心及四周 5 个点, 用电子厚度计测量并计算平均值作为膜的厚度(mm)。将膜样品裁剪为 150 mm×25 mm 的矩形, 参考 GB/T 1040.3—2006《塑料 拉伸性能的测定 第 3 部分: 薄塑和薄片的试验条件》的测试方法, 采用万能力学试验机测定复合膜的拉伸强度(tensile strength, TS, MPa)和断裂伸长率(elongation at break, EAB, %), 设定夹具间初始距离 100 mm, 拉伸速率 25 mm/min, 每组试样平行测定 5 次, 分别按照公式(1)(2)计算 TS 和 EAB:

$$TS = \frac{F}{L \times X} \quad (1)$$

$$EAB = \frac{E - E_0}{E_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: F 代表拉伸强力(N); X 代表膜厚度(mm); L 代表膜宽度(mm); E 代表膜断裂时伸长的长度(mm); E_0 代表膜的原始长度(mm)。

1.3.4 复合膜水蒸气透过系数

根据郑玉玺等^[20]的方法, 向称量瓶中加入 3 g 无水氯化钙, 105°C 烘干至恒重。用复合膜密封称量瓶, 记录初始重量。置于底部放有饱和 NaCl 溶液的干燥器中, 于 12、24、36 和 48 h 进行称重。复合膜的水蒸气透过系数(water vapor permeability, WVP)按照公式(3)计算:

$$WVP = \frac{\Delta m \times d}{A \times \Delta t \times \Delta p} \quad (3)$$

式中: WVP 单位为 $\text{g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$, d 为膜厚度(mm), Δm 为称量瓶的重量变化(g), Δt 为时间间隔(h), A 为膜面积(m^2), Δp 为膜两侧的水蒸气气压差(2630 Pa, 25°C)。

1.3.5 复合膜溶水性

根据孟媛媛等^[21]的方法, 将复合膜裁成 2 cm×2 cm 的正方形, 105°C 干燥 3 h, 称重后将膜浸入 50 mL 蒸馏水中, 24 h 后取出, 于 105°C 干燥 4 h, 称重。按照公式(4)计算:

$$\text{溶水率}/\% = (M - m)/M \times 100\% \quad (4)$$

式中: M 为膜的初始质量, g; m 为干燥后质量, g。

1.3.6 扫描电子显微镜分析

将复合膜裁成 3 mm×3 mm 的正方形, 60°C 烘箱中干燥, 液氮脆断, 喷金处理; 加速电压为 5 kV, 5000 倍下使用扫描电镜观察复合膜的微观形貌。

1.3.7 傅里叶变换红外光谱扫描分析

按 1:100 的比例将 KBr 与复合膜混匀, 并在玛瑙研钵中研碎, 压片, 在 4000~400 cm^{-1} 波长范围内扫描, 扫描次

数为 32, 分辨率为 $4 \text{ cm}^{-1[22]}$ 。

1.4 数据处理

所得数据均为 3 次重复的均值, 所有结果以平均值 \pm 标准偏差表示, 采用 SPSS 19.0 软件对数据进行统计分析, 采用 Duncan 法对数据进行显著性分析, 采用 Origin 2019 软件进行绘图, 响应面试验采用 Design-Expert V10.0.8 设计及分析。

2 结果与分析

2.1 KGM/BRDF 复合膜单因素试验分析

2.1.1 KGM 添加量对 KGM/BRDF 复合膜性能的影响

如表 3 所示, 因为 KGM 具有良好的成膜性、亲水性、溶胀性^[23], 随着 KGM 添加量的增加, 复合膜的拉伸强度、断裂伸长率和溶水率逐渐增大, 但当 KGM 添加量 $\geq 0.40 \text{ g/100 mL}$ 时, 因为 KGM 膨胀且黏度增加导致 KGM 分子链交联加剧, 进而形成难以运动的分子体系, 复合膜表面出现大量结块, 表面不平整、不光滑, 添加量越大结块越严重, 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率开始降低, WVP 随着复合膜的结构改变出现小幅增大。当添加量为 0.37 g/100 mL 时, 复合膜断裂伸长率达到最大值 36.83% , 此时拉伸强度为 10.31 MPa , 复合膜的溶水率与 WVP 综合表现最好, 分别为 49.45% 和 $0.65 \text{ g}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$ 。综上所述, 当 KGM 添加量为 0.37 g/100 mL 时, 复合膜性能最佳。

表 3 KGM 添加量对 KGM/BRDF 复合膜性能的影响
Table 3 Effects of KGM addition on properties of KGM/BRDF composite films

KGM 添加量 /(g/100 mL)	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	WVP/[g·mm /(m ² ·h·kPa)]	溶水率 /%
0.31	3.38 \pm 0.12	16.09 \pm 0.46	1.00 \pm 0.03	47.47 \pm 0.67
0.34	6.25 \pm 0.21	19.10 \pm 0.44	0.84 \pm 0.03	48.76 \pm 0.51
0.37	10.31 \pm 0.16	36.83 \pm 0.55	0.65 \pm 0.04	49.45 \pm 0.18
0.40	11.43 \pm 0.25	26.69 \pm 0.39	0.58 \pm 0.03	52.49 \pm 0.45
0.43	10.47 \pm 0.15	25.87 \pm 0.45	0.63 \pm 0.02	53.17 \pm 0.25

2.1.2 BRDF 添加量对 KGM/BRDF 复合膜性能的影响

如表 4 所示, 随着 BRDF 添加量的增加, 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率逐渐增大, WVP 和溶水率逐渐降低, 当 BRDF 添加量为 0.074 g/100 mL 时, 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值为 7.74 MPa 和 34.33% , WVP 最小, 为 $0.58 \text{ g}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$; 这是因为膳食纤维可作为黏连剂提高复合膜的柔韧性和拉伸强度^[24], 少量的 BRDF 能增强氢键相互作用, 使分子间的联结紧密, 减少水分子的渗透, 从而导致复合膜的 WVP 下降。但 BRDF 添加量继续增大时, 多余的 BRDF 团聚会削弱复合膜结构的均匀性, 使得分子之间的整体联结松散, 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率开始下降, 水分子更容易渗透进入膜内, WVP 逐渐升高, 此结果与赵佳佳等^[25]研究发现, 随着羟丙基甲基纤维素添加增大, 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率呈现先上升后下降, 溶水率逐渐下降的研究结果一

致。综上所述, 当 BRDF 最佳添加量为 0.074 g/100 mL 时, 复合膜性能最佳。

表 4 BRDF 添加量对 KGM/BRDF 复合膜性能的影响
Table 4 Effects of BRDF addition on properties of KGM/BRDF composite films

BRDF 添加量 /(g/100 mL)	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	WVP/[g·mm /(m ² ·h·kPa)]	溶水率 /%
0.000	4.97 \pm 0.14	9.00 \pm 2.00	0.74 \pm 0.01	52.42 \pm 0.23
0.037	5.85 \pm 0.11	13.33 \pm 2.08	0.64 \pm 0.01	49.43 \pm 0.27
0.074	7.74 \pm 0.09	34.33 \pm 1.53	0.58 \pm 0.02	46.59 \pm 0.37
0.111	6.28 \pm 0.11	17.67 \pm 2.52	0.66 \pm 0.01	42.95 \pm 0.42
0.148	4.79 \pm 0.04	13.00 \pm 1.73	0.67 \pm 0.01	41.83 \pm 0.09

2.1.3 甘油添加量对 KGM/BRDF 复合膜性能的影响

如表 5 所示, 复合膜拉伸强度和断裂伸长率随着甘油添加量的增大而增大, 这是因为甘油具有增塑作用, 其含有的羟基使得其与含有大量羟基的 KGM/BRDF 共混体系相容性较好, 同时可增强氢键作用, 增加体系的交联程度, 提高复合膜的拉伸强度、断裂伸长率和柔韧性^[26]。但是过量的甘油与大分子 KGM、BRDF 相容性有限, 会导致塑化剂析出现象^[27], 所以当甘油添加量大于 0.60 g/100 mL 时, 复合膜拉伸强度和断裂伸长率逐渐下降, WVP、溶水率呈现上升趋势。综上, 甘油添加量为 0.60 g/100 mL 时, 复合膜性能最佳, 此时拉伸强度达到为 10.56 MPa , 断裂伸长率达到为 30.73% , 蒸气透过系数为 $0.50 \text{ g}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$, 溶水率 40.97% 。

表 5 甘油添加量对 KGM/BRDF 复合膜性能的影响
Table 5 Effects of glycerinum addition on properties of KGM/BRDF composite films

甘油添加量 /(g/100 mL)	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	WVP/[g·mm /(m ² ·h·kPa)]	溶水率 /%
0.30	4.38 \pm 0.10	18.37 \pm 0.50	0.58 \pm 0.01	44.42 \pm 0.28
0.40	7.15 \pm 0.23	22.30 \pm 0.40	0.54 \pm 0.01	42.01 \pm 0.22
0.50	8.09 \pm 0.18	25.17 \pm 0.57	0.52 \pm 0.01	41.27 \pm 0.27
0.60	10.56 \pm 0.13	30.73 \pm 0.42	0.50 \pm 0.01	40.97 \pm 0.30
0.70	6.52 \pm 0.13	19.80 \pm 0.66	0.62 \pm 0.01	42.14 \pm 0.35

2.1.4 蛭石添加量对 KGM/BRDF 复合膜性能的影响

如表 6 所示, 随着蛭石添加量增加, 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率先升高后降低, 当蛭石添加量为 0.074 g/100 mL 时, 拉伸强度和断裂伸长率达到最大值 6.30 MPa 和 36.33% , 这是因为受外力作用时少量的蛭石粒子在复合膜结构中分散良好, 进一步形成了氢键的作用, 蛭石的加入降低了复合膜的溶水率, 但增加了复合膜的 WVP, 若继续增大添加量, 可能会因为蛭石的团聚, 影响 BRDF 和 KGM 之间交联, 破坏复合膜的结构, 与刘辉等^[28]利用蛭石-聚乙烯醇共混制备复合膜时复合膜物理性能随蛭石添加量变化的研究结果一致。当蛭石添加量为 0.074 g/100 mL 时, 复合膜的溶水率为 37.40% , WVP 为 $0.56 \text{ g}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$, 复合膜性能最佳。

表 6 蛭石添加量对 KGM/BRDF 复合膜性能的影响
Table 6 Effects of vermiculite glycerin addition on properties of KGM/BRDF composite films

蛭石添加量 /(g/100 mL)	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	WVP/[g·mm /(m ² ·h·kPa)]	溶水率 /%
0.000	4.90±0.11	19.33±2.08	0.47±0.02	44.18±0.13
0.037	5.98±0.13	32.33±1.53	0.54±0.01	42.10±0.28
0.074	6.30±0.04	36.33±2.52	0.56±0.02	37.40±0.42
0.111	5.54±0.06	17.67±2.08	0.59±0.01	34.44±0.44
0.148	4.30±0.07	13.00±1.73	0.65±0.02	33.48±0.78

2.2 正交试验结果分析

在单因素试验基础上, 对正交试验设计结果进行直观分析, 结果见表 7, 试验结果表明, 各因素对复合膜抗拉强度的影响顺序为 B (BRDF 添加量) $>A$ (KGM 添加量) $>C$ (甘油添加量) $>D$ (蛭石添加量), 根据 K 值, 最优组合为 $A_2B_2C_3D_2$, 由试验结果可知, 第 5 组水平组合条件下 ($A_2B_2C_3D_1$) 所得到的复合膜拉伸强度可达 11.14 MPa, 经过验证试验, 即 KGM 添加量 0.37 g、BRDF 添加量 0.074 g、甘油添加量 0.60 g、蛭石添加量 0.074 g 时, 复合膜的拉伸强度可达 (11.20±0.20) MPa、断裂伸长率为 (36.00±1.30)%、溶水率 (42.00±1.40)%、WVP 为 0.59±0.07 g·mm/(m²·h·kPa)。故最终确定 $A_2B_2C_3D_2$ 为最优添加水平。

表 7 $L_9(3^4)$ 正交试验结果
Table 7 Orthogonal test results $L_9(3^4)$

编号	A/g	B/g	C/g	D/g	拉伸强度/MPa
1	0.34	0.037	0.4	0.037	5.02
2	0.34	0.074	0.5	0.074	7.66
3	0.34	0.111	0.6	0.111	3.65
4	0.37	0.037	0.5	0.111	6.23
5	0.37	0.074	0.6	0.037	11.14
6	0.37	0.111	0.4	0.074	7.43
7	0.40	0.037	0.6	0.074	8.54
8	0.40	0.074	0.4	0.111	9.77
9	0.40	0.111	0.5	0.037	4.65
K_1	5.443	6.597	7.407	6.937	
K_2	8.267	9.523	6.180	7.877	
K_3	7.653	5.243	7.777	6.550	
R	2.824	4.280	1.597	1.327	

2.3 Da-KGM/BRDF 复合膜单因素分析

2.3.1 KGM 脱乙酰度对 Da-KGM/BRDF 复合膜物理性能的影响

如表 8 所示, Da-KGM/BRDF 复合膜的拉伸强度随着 KGM 脱乙酰度的增加, 呈现先上升后下降的趋势, 当脱乙酰度为 0.2% 时, Da-KGM/BRDF 复合膜的拉伸强度达到最大值 11.59 MPa, 此时断裂伸长率为 27.54%, WVP 达到最小值, 为 0.36 g·mm/(m²·h·kPa)。因为乙酰基影响分子之间的交联度, 随着脱乙酰度的增加, 分子间氢键增强, 复合膜交联度增加, 进而提升了复合膜的拉伸强度和断裂伸长率^[29],

KGM 亲水基团也随着脱乙酰度的增加而减少, 故 Da-KGM/BRDF 复合膜的溶水率随着脱乙酰度增加呈现下降趋势。但当脱乙酰度超过 0.2% 后, 随着乙酰基的脱除, 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率均呈下降趋势, 因为随着脱乙酰度增大, 复合膜出现结块, 硬度增大现象, 这与 QIAO 等^[30]随着脱乙酰度增大, 断裂伸长率等开始降低的结果一致。综上, KGM 脱乙酰度在 0.2% 时, 复合膜性能最佳。

表 8 KGM 脱乙酰度对 Da-KGM/BRDF 复合膜性能的影响
Table 8 Effects of KGM deacetylation degrees on properties of Da-KGM/BRDF composite films

脱乙酰度 /%	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	WVP/[g·mm /(m ² ·h·kPa)]	溶水率 /%
0.0	9.54±0.18	36.44±0.92	0.54±0.02	48.62±0.61
0.1	10.67±0.17	30.39±0.64	0.52±0.02	45.49±0.63
0.2	11.59±0.28	27.54±0.56	0.36±0.02	43.25±0.40
0.3	9.32±0.19	22.88±1.00	0.47±0.01	41.72±0.46
0.4	4.55±0.20	15.68±0.55	0.60±0.01	40.22±0.71

2.3.2 BRDF 添加量对 Da-KGM/BRDF 复合膜物理性能的影响

如表 9 所示, 随着 BRDF 添加量的增加, Da-KGM/BRDF 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率呈现先上升后下降的趋势, 当 BRDF 的添加量为 0.074 g/100 mL 时, 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值, 分别为 11.20 MPa 和 28.20%。Da-KGM/BRDF 复合膜的 WVP 和溶水率随着 BRDF 添加量增加呈现下降趋势, 因为乙酰基的去除, 增加了 KGM 的疏水性, 使得凝胶性增强, BRDF 添加量低于 0.148 g/100 mL 时, WVP 未出现先降低后升高的趋势, 当 BRDF 添加量的继续增大, 复合膜结构松散, WVP 开始增大。综上所述, BRDF 的最优添加量为 0.074 g/100 mL。

表 9 BRDF 添加量对 Da-KGM/BRDF 复合膜性能的影响
Table 9 Effects of BRDF addition on properties of Da-KGM/BRDF composite films

BRDF 添加量 /(g/100 mL)	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	WVP/[g·mm /(m ² ·h·kPa)]	溶水率 /%
0.000	10.03±0.05	19.27±0.31	0.54±0.01	44.55±0.18
0.037	10.44±0.04	23.97±0.21	0.48±0.01	43.26±0.12
0.074	11.20±0.04	28.20±0.26	0.41±0.01	42.75±0.10
0.111	10.71±0.03	23.30±0.44	0.37±0.01	41.90±0.14
0.148	10.42±0.06	21.17±0.35	0.37±0.01	38.78±0.13

2.3.3 甘油添加量对 Da-KGM/BRDF 复合膜物理性能的影响

如表 10 所示, 随着甘油添加量的增加, Da-KGM/BRDF 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率先升高后降低, 当甘油添加量为 0.5 g/100 mL 时, 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值, 分别为 12.39 MPa 和 36.20%, 复合膜的 WVP 和溶水率达到最小值, 分别为 0.35 g·mm/(m²·h·kPa) 和 40.17%。随着甘油添加量的继续增大, 溶水率和 WVP 开始上升。综上所述, 甘油的最优添加量为 0.5 g/100 mL。

表 10 甘油添加量对 Da-KGM/BRDF 复合膜性能的影响
Table 10 Effects of glycerin addition on the properties of Da-KGM/BRDF composite films

甘油添加量 (g/100 mL)	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	WVP/[g·mm (m ² ·h·kPa)]	溶水率 /%
0.3	10.61±0.58	17.42±0.50	0.45±0.01	43.80±0.15
0.4	11.26±0.07	25.03±0.61	0.37±0.00	42.61±0.15
0.5	12.39±0.04	36.20±0.78	0.35±0.01	40.17±0.13
0.6	11.71±0.08	30.42±0.68	0.38±0.01	41.62±0.10
0.7	10.85±0.08	28.92±0.57	0.40±0.01	42.50±0.12

2.3.4 蛭石添加量对 Da-KGM/BRDF 复合膜物理性能的影响

如表 11 所示,当蛭石的添加量为 0.074 g/100 mL 时, Da-KGM/BRDF 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值,分别为 12.55 MPa 和 28.70%,WVP 达到最低值,为 0.38 g·mm/(m²·h·kPa),蛭石的加入虽然增加了复合膜水蒸气的透过性,但因脱乙酰度的增大对疏水作用的贡献率比分子间氢键结合的贡献率大^[31],所以复合膜的 WVP 出现先降低后增大的趋势,溶水率逐渐降低,综上所述,蛭石的最优添加量为 0.074 g/100 mL。

表 11 蛭石添加量对 Da-KGM/BRDF 复合膜性能的影响
Table 11 Effects of vermiculite addition on properties of Da-KGM/BRDF composite films

蛭石添加量 (g/100 mL)	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	WVP/[g·mm (m ² ·h·kPa)]	溶水率 /%
0.000	11.71±0.03	21.33±0.58	0.47±0.03	44.01±0.29
0.037	11.90±0.06	24.93±0.81	0.42±0.04	43.61±0.15
0.074	12.55±0.06	28.70±0.40	0.38±0.05	42.44±0.28
0.111	12.10±0.05	16.43±0.35	0.40±0.05	39.48±0.15
0.148	11.68±0.04	13.39±0.28	0.43±0.05	37.63±0.19

2.4 响应面试验结果与分析

在单因素试验基础上,响应面试验设计及结果见表 12,利用 Design-Expert10.0.8 响应面软件设计 Box-Behnken 试验,以复合膜拉伸强度(Y)为响应值,对结果进行拟合分析,得到回归方程:

$$Y=12.53-0.046A-0.31B+0.15C-0.093D+0.098AB+0.09AC-0.1AD+0.5BC+0.085BD+0.21CD-0.89A^2-0.62B^2-0.65C^2-0.56D^2$$

如表 13 分析可知,模型 $P<0.01$,具有极显著性,失拟项 $P>0.05$,不显著,说明回归模型拟合高,误差小。该模型的回归方程的决定系数 $R^2>95\%$,调整系数 $R^2_{Adj}=0.9608$,二者数值相近,说明模型有较高的准确性,因此可用该模型对复合膜的拉伸强度进行预测。根据 F 值可知,各因素对复合膜拉伸强度影响大小为 B (黑米膳食纤维添加量) $>C$ (甘油添加量) $>D$ (蛭石添加量) $>A$ (脱乙酰度)。由 P 值可知,一次项 B 、 C ,二次项 A^2 、 B^2 、 C^2 、 D^2 ,交互项 BC 、 CD 对复合膜拉伸强度影响极显著,一次项 D 对复合膜拉伸强度影响显著,试验过程中,脱乙酰度的增加增强了魔芋葡甘聚糖的凝胶性,但蛭石与其共混出现分散

不均匀、团聚、结块现象,导致复合膜脆性强,机械性能降低,不适合后续负载精油开展抑菌、保鲜功能的开发,因此选取了合适的脱乙酰度范围制备复合膜,所以在优化试验中脱乙酰度的影响综合相较于于 BRDF、甘油、蛭石并不显著。

表 12 响应面试验设计及结果

Table 12 Response surface experimental design and results

试验数	A/%	B/(g/100 mL)	C/(g/100 mL)	D/(g/100 mL)	Y/MPa
1	0.1	0.037	0.5	0.074	11.52
2	0.3	0.037	0.5	0.074	11.21
3	0.1	0.111	0.5	0.074	10.82
4	0.3	0.111	0.5	0.074	10.90
5	0.2	0.074	0.4	0.037	11.67
6	0.2	0.074	0.6	0.037	11.51
7	0.2	0.074	0.4	0.111	10.88
8	0.2	0.074	0.6	0.111	11.58
9	0.1	0.074	0.5	0.037	11.02
10	0.3	0.074	0.5	0.037	11.21
11	0.1	0.074	0.5	0.111	11.09
12	0.3	0.074	0.5	0.111	10.88
13	0.2	0.037	0.4	0.074	11.95
14	0.2	0.111	0.4	0.074	10.26
15	0.2	0.037	0.6	0.074	11.20
16	0.2	0.111	0.6	0.074	11.50
17	0.1	0.074	0.4	0.074	10.93
18	0.3	0.074	0.4	0.074	10.60
19	0.1	0.074	0.6	0.074	11.12
20	0.3	0.074	0.6	0.074	11.15
21	0.2	0.037	0.5	0.037	11.77
22	0.2	0.111	0.5	0.037	10.92
23	0.2	0.037	0.5	0.111	11.53
24	0.2	0.111	0.5	0.111	11.02
25	0.2	0.074	0.5	0.074	12.41
26	0.2	0.074	0.5	0.074	12.60
27	0.2	0.074	0.5	0.074	12.67
28	0.2	0.074	0.5	0.074	12.45
29	0.2	0.074	0.5	0.074	12.54

表 13 响应面回归模型方差分析表

Table 13 Response surface regression model variance analysis table

来源	平方和	自由度	均方	F	P	显著性
模型	11.01	14	0.79	50.02	<0.0001	**
A	0.025	1	0.025	1.60	0.2260	
B	1.18	1	1.18	74.96	<0.0001	**
C	0.26	1	0.26	16.61	0.0011	**
D	0.10	1	0.10	6.65	0.0219	*
AB	0.038	1	0.038	2.42	0.1421	
AC	0.032	1	0.032	2.06	0.1730	
AD	0.040	1	0.040	2.55	0.1330	
BC	0.99	1	0.99	62.99	<0.0001	**
BD	0.029	1	0.029	1.84	0.1966	
CD	0.18	1	0.18	11.76	0.0041	**

表 13(续)

来源	平方和	自由度	均方	F	P	显著性
A^2	5.11	1	5.11	325.02	<0.0001	**
B^2	2.48	1	2.48	157.97	<0.0001	**
C^2	2.74	1	2.74	174.33	<0.0001	**
D^2	2.02	1	2.02	128.81	<0.0001	**
残差	0.22	14	0.016			
失拟项	0.17	10	0.017	1.54	0.3593	
纯误差	0.045	4	0.011			
总和	11.23	28				

$$R^2=0.9804, R^2_{Adj} = 0.9608$$

注: **为差异极显著, $P < 0.01$; *为差异显著, $P < 0.05$ 。

根据回归方程得出各因素之间交互作用对复合膜拉伸强度影响的响应面和等高线图。由图 1 可知, BC、CD 三者间的交互作用对复合膜拉伸强度影响极显著, 该结论与方差分析结果一致。根据回归方程预测分析, 得出制备复合膜的最佳条件: KGM 脱乙酰度为 0.196%、Da-KGM 添加

量为 0.37 g/100 mL、BRDF 添加量为 0.064 g/100 mL、甘油添加量为 0.499 g/100 mL、蛭石添加量为 0.07 g/100 mL。结合实际情况进行修正, 选择 Da-KGM 脱乙酰度为 0.2%、BRDF 添加量 0.074 g/100 mL、甘油添加量 0.5 g/100 mL、蛭石添加量 0.074 g/100 mL。在此条件下, 拉伸强度为 12.67 MPa, 理论值为 12.58 MPa, 相对误差仅为 0.7%, 说明该模型拟合度高, 具有良好的指导意义, 在此条件下, Da-KGM/BRDF 复合膜的断裂伸长率为(30.00±1.70)%、溶水率(37.00±1.20)%、WVP 为(0.35±0.03) g·mm/(m²·h·kPa)。

2.5 复合膜扫描电镜分析

如图 2 所示, 添加 BRDF 后, 与 KGM 膜相比, 复合膜表面得孔洞减少, 表面更加致密, 因为 KGM 与 BRDF 具有相容性, 分子之间形成了交联网络结构^[32]。脱乙酰改变了 KGM 的空间结构, 抑制了 KGM 分子膨胀, KGM 膜边缘更加光滑, 减少了断面的裂缝^[33]。Da-KGM/BRDF 复合膜网状结构更加均匀、致密, 因为当脱乙酰度为 0.2% 时, KGM 分子与 BRDF 分子间形成的氢键相互作用更强, 充分填充其微孔结构^[34]。

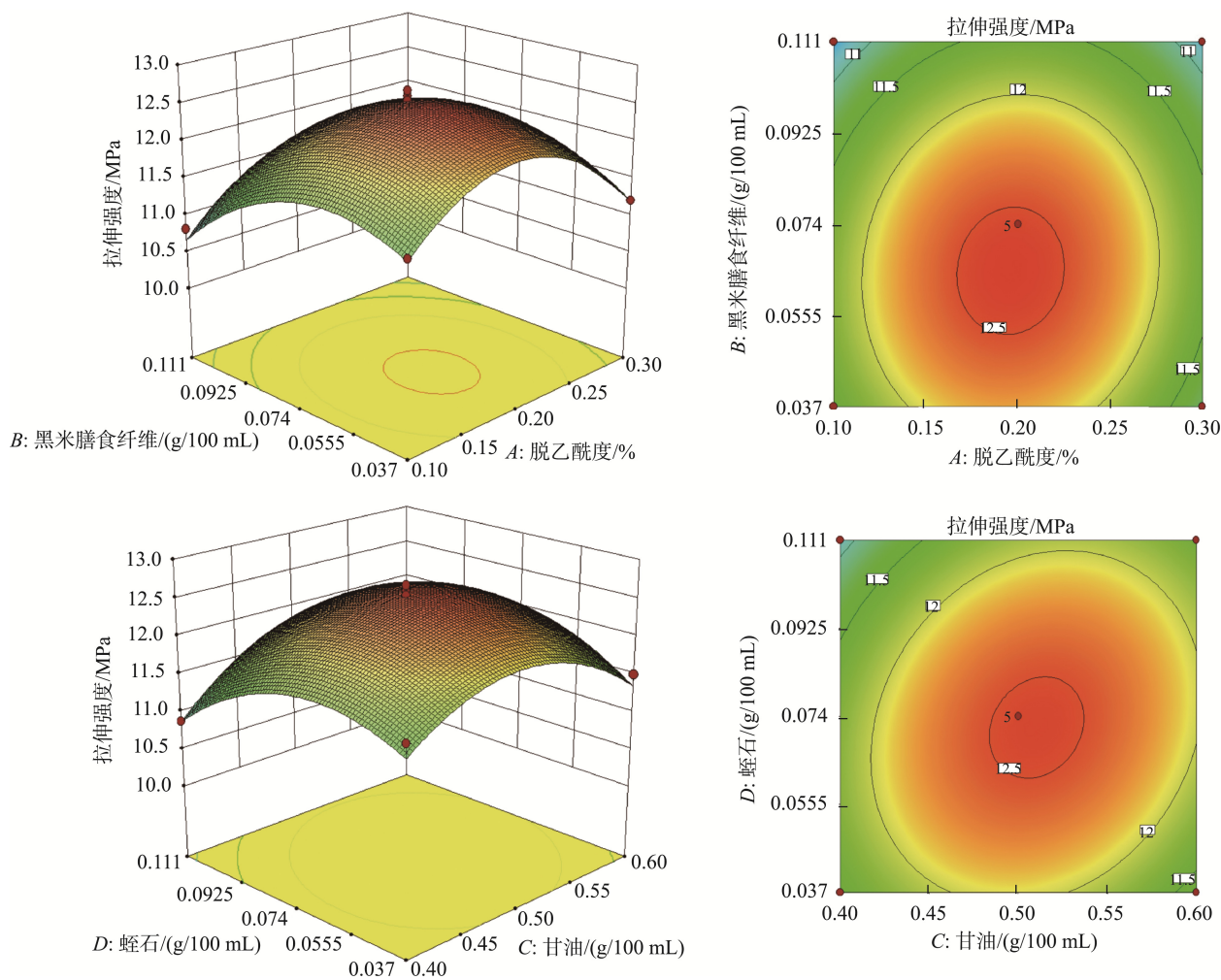


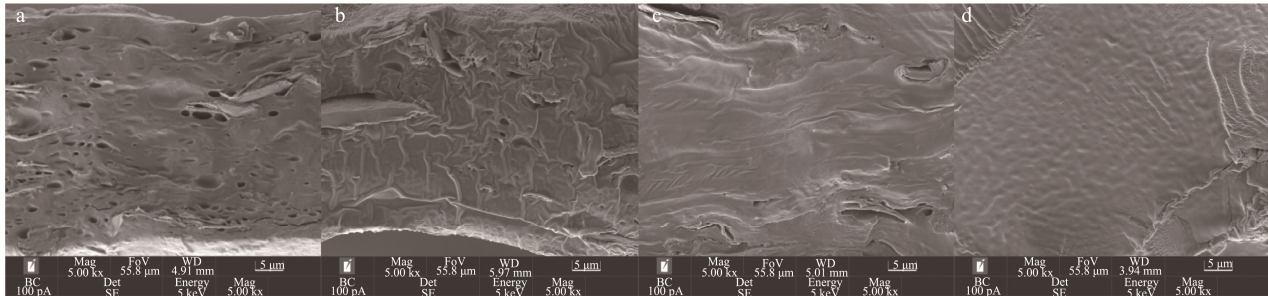
图 1 各因素交互作用的响应面与等高线图

Fig.1 Response surface and contour maps of interaction of various factors

2.6 复合膜傅里叶红外光谱分析

如图 3 所示, 1614 cm^{-1} 处为乙酰基产生分子内氢键的吸收峰^[35], KGM 膜 1614 cm^{-1} 处的吸收峰在 Da-KGM 膜中明显减弱, 表明 C=O 的伸缩振动和氢键作用减少, 脱乙酰改性成功^[36]。Da-KGM/BRDF 复合膜在 1690 和 1613 cm^{-1} 处吸收

作用增加, 表明添加 BRDF 后, 增强了 C=O 的氢键相互作用。同时 810 cm^{-1} 处也能表明添加 BRDF 后 C-O-H 氢键相互作用增加^[37]。比 KGM/BRDF 复合膜的红外图谱, 1640 cm^{-1} 处吸收峰移动到 1614 cm^{-1} 处, 强度超过 1733 cm^{-1} 处乙酰基产生的吸收峰, 可能是因为脱乙酰基增强了 KGM、BRDF 和蛭石分子之间的氢键缔合作用^[38]。



注: a 为 KGM 膜, b 为 KGM/BRDF 复合膜, c 为 Da-KGM 膜, d 为 Da-KGM/BRDF 复合膜。

图 2 复合膜扫描电镜图

Fig.2 SEM of composite films

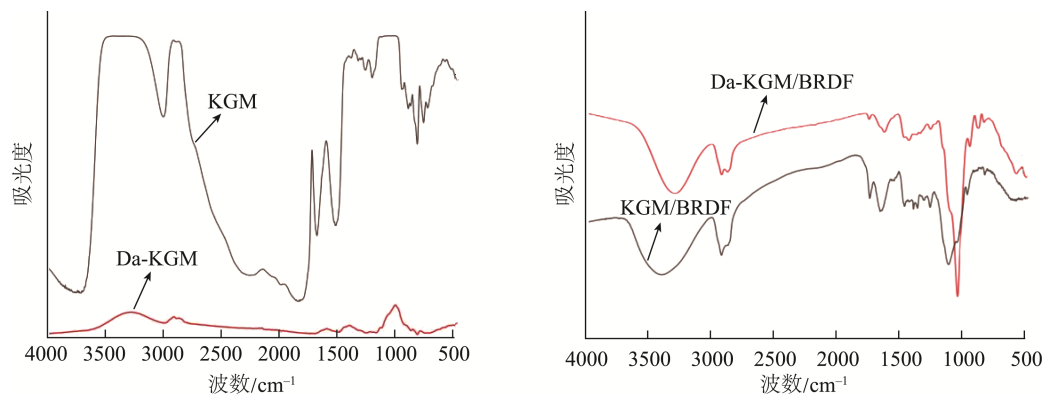


图 3 Da-KGM/BRDF 复合膜红外光谱图

Fig.3 Infrared spectrum of Da-KGM/BRDF composite film

3 结论

本研究对 KGM 进行脱乙酰改性, 得到 Da-KGM。分别将 KGM、Da-KGM 与 BRDF、甘油和蛭石共混, 制备了 KGM/BRDF 与 Da-KGM/BRDF 复合膜, 对上述两种复合膜进行对比。结果表明: 脱乙酰改性使复合膜抗拉强度提高 13%、断裂伸长率降低 17%、溶水率降低 12%、水蒸气透过系数降低 41%, 添加 BRDF 和蛭石增强了复合膜分子间的连接, 改善了复合膜的结构, 提升了复合膜的机械性能, 降低了 WVP 和溶水率。脱乙酰使复合膜中 BRDF 与 DA-KGM 分子间氢键的相互作用提升, 有效提高了复合膜的物理特性, Da-KGM/BRDF 复合膜孔隙率低, 且网状结构平滑、致密, 综合优于 KGM/BRDF 复合膜。

本研究为 KGM 和 BRDF 的应用及 KGM 复合膜的开发提供了新思路。

参考文献

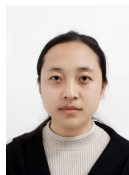
- [1] ZHU F. Modifications of konjac glucomannan for diverse applications [J]. Food Chem, 2018, 256: 419–426.
- [2] BEHERA SS, RAY RC. Konjac glucomannan, a promising polysaccharide of *Amorphophallus konjac* K. Koch in health care [J]. Int J Biol Macromol, 2016, 92: 942–956.
- [3] 黄明发, 张盛林. 魔芋葡甘聚糖的增稠特性及其在食品中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2008, (6): 127–131.
- [4] HUANG MF, ZHANG SL. The thickening characteristics of konjac glucomannan and its application in food industry [J]. China Food Addit, 2008, (6): 127–131.
- [4] LIN KW, HUANG HY. Konjac/gellan gum mixed gels improve the quality

- of reduced-fat frankfurters [J]. *Meat Sci*, 2003, 65(2): 749–755.
- [5] 陈洁, 张科, 杜金平, 等. 魔芋葡甘聚糖及其衍生物对禽肉重组火腿物性的影响[J]. *食品科学*, 2010, 31(13): 36–39.
CHEN J, ZHANG K, DU JP, *et al.* Separate effects of konjac glucomannan and konjac superabsorbent polymer on physical properties of recombinant poultry hams [J]. *Food Sci*, 2010, 31(13): 36–39.
- [6] 倪学文, 严文莉, 汪芳丽, 等. 魔芋胶对鸡肉和猪肉混合肉糜凝胶特性的影响[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(8): 305–308.
NI XW, YAN WL, WANG FL, *et al.* Effect of konjac glucomannan on gel properties of mixed meat by chicken and pork [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2015, 36(8): 305–308.
- [7] 谭燕, 刘曦, 袁芳. 魔芋葡甘聚糖的结构、性质及其在食品中的应用[J]. *中国调味品*, 2019, 44(2): 168–174, 178.
TAN Y, LIU X, YUAN F. Structure, propertise of konjac glucomannan and its application in food industry [J]. *China Cond*, 2019, 44(2): 168–174, 178.
- [8] YUAN Y, HONG X, MU RJ, *et al.* Structure and properties of konjac-glucomannan/galactoglucomannan nanofiber membrane [J]. *Macromol Res*, 2017, 25(10): 963–970.
- [9] 何洋, 黄雨洋, 朱秀清. 魔芋葡甘露聚糖基物理共混改性复合膜研究进展[J/OL]. *食品科学*: 1-17. [2022-11-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20220725.1903.002.html>
HE Y, HUANG YY, ZHU XQ. Research progress of konjac glucomannan-based physically co-blended modified composite films [J]. *Food Sci*: 1-17. [2022-11-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20220725.1903.002.html>
- [10] 张单皓, 张晓寒, 薛兆轩, 等. 魔芋葡甘聚糖改性研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(24): 8389–8398.
ZHANG SH, ZHANG XH, XUE ZX, *et al.* Advances on modification technology of konjac glucomannan [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(24): 8389–8398.
- [11] WU K, ZHU Q, QIAN H, *et al.* Controllable hydrophilicity-hydrophobicity and related properties of konjac glucomannan and ethyl cellulose composite films [J]. *Food Hydrocolloid*, 2018, 79: 301–309.
- [12] LI J, LI B, GENG P, *et al.* Ultrasonic degradation kinetics and rheological profiles of a food polysaccharide (konjac glucomannan) in water [J]. *Food Hydrocolloid*, 2017, 70: 14–19.
- [13] ZHOU Y, JIANG R, PERKINS WS, *et al.* Morphology evolution and gelation mechanism of alkali induced konjac glucomannan hydrogel [J]. *Food Chem*, 2018, 269: 80–88.
- [14] 廖晴雨, 张洪斌. 魔芋葡甘聚糖的功能化改性及应用[J]. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 2022, 50(5): 64–80.
LIAO QY, ZHANG HB. Functional modification and application of konjac glucomannan [J]. *J Shaanxi Norm Univ (Nat Sci Ed)*, 2022, 50(5): 64–80.
- [15] 芦润青, 吴云霞, 耿敬章, 等. 色稻营养、功能成分及生物活性研究进展[J/OL]. *食品工业科技*: 1-14. [2022-11-10]. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040192
LU RQ, WU YX, GENG JZ, *et al.* Advances in studies on nutritional, functional components and biological activities of colored rice [J/OL]. *Sci Technol Food Ind*: 1-14. [2022-11-10]. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040192
- [16] 颜吉强, 高红豆, 徐晓薇, 等. 魔芋葡甘聚糖基活性纳米复合膜的构建及性能研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(24): 8135–8143.
YAN JQ, GAO HD, XU XW, *et al.* Construction and properties of konjac glucomannan-based active nanocomposite membranes [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(24): 8135–8143.
- [17] CHO SB, CHANG JH. Vermiculite-polyethylene hybrid packaging films for keep-freshness of bananas with enhanced oxygen and water-vapor permeability [J]. *J Korean Ceram Soc*, 2021, 58(2): 212–218.
- [18] 张宁, 隋思瑶, 王亚静, 等. 魔芋葡甘聚糖-甲基纤维素可食膜的制备及其性能研究[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(16): 302–307.
ZHANG N, SUI SY, WANG YJ, *et al.* Study on preparation and performance of konjac glucomannan/methylcellulose edible films [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2014, 35(16): 302–307.
- [19] 胡燕, 邹建, 袁晓晴. 响应面法优化脱乙酰魔芋葡甘聚糖/*k*-卡拉胶可食性膜的制备工艺[J]. *江苏农业学报*, 2020, 36(4): 1041–1048.
HU Y, ZOU J, YUAN XQ. Optimization of preparation technology of deacetylated konjac glucomannan/*k*-carrageenan edible films by response surface methodology [J]. *Jiangsu J Agric Sci*, 2020, 36(4): 1041–1048.
- [20] 郑玉玺, 董蕾, 韩明, 等. 壳聚糖-荔枝木质精油可食膜的性能及在冷鲜鸡肉保鲜中的应用[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(6): 214–219.
ZHENG YX, DONG L, HAN M, *et al.* Preparation of edible film based on chitosan-litchi wood essential oil and its application on chilled chicken storage [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021, 42(6): 214–219.
- [21] 孟媛媛, 闫敏, 汪伦记, 等. 冬凌草提取物与壳聚糖复合膜物理特性分析和对鸡蛋的保鲜效果研究[J]. *食品科技*, 2020, 45(2): 36–41, 49.
MENG YY, JIU M, WANG LJ, *et al.* Physical properties of rabdosia rubescens extract/chitosan composite film and its fresh-keeping effects on chicken eggs [J]. *Food Sci Technol*, 2020, 45(2): 36–41, 49.
- [22] 胡婉婷, 罗曼, 陆洁仪, 等. 琼脂/魔芋葡甘聚糖/乙基纤维素复合膜的制备与性能分析[J]. *食品工业科技*, 2022, (11): 260–266.
HU WT, LUO M, LU JY, *et al.* Preparation and properties of agar/konjac glucomannan/ethyl cellulose composite film [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2022, (11): 260–266.
- [23] NI YS, LIU YL, ZHANG WT, *et al.* Advanced konjac glucomannan-based films in food packaging: Classification, preparation, formation mechanism and function [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2021, 152: 112338.
- [24] ZHOU N, WANG L, YOU PQ, *et al.* Preparation of pH-sensitive food packaging film based on konjac glucomannan and hydroxypropyl methyl cellulose incorporated with mulberry extract [J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 172: 515–523.
- [25] 赵佳佳, 王家俊, 俞秋燕, 等. HPMC/KGM 水溶性包装薄膜的制备及性能研究[J]. *包装工程*, 2018, 39(13): 32–37.
ZHAO JJ, WANG JJ, YU QY, *et al.* Preparation of HPMC/KGM water-soluble packaging film and its properties [J]. *Packag Eng*, 2018, 39(13): 32–37.
- [26] 韦巧艳, 柳富杰, 李大成, 等. KGM/纳米 ZnO 复合膜透湿性工艺优化[J].

- 食品工业, 2020, 41(5): 99–103.
- WEI QY, LIU FJ, LI DC, *et al.* Optimization of moisture permeability of KGM/nano-ZnO composite film [J]. *Food Ind*, 2020, 41(5): 99–103.
- [27] 张莉琼, 赵素芬, 陈珊, 等. 甘油/山梨醇改性对聚乙烯醇-魔芋葡甘聚糖包装膜性能的影响[J]. *化工新型材料*, 2017, (5): 218–219, 222.
- ZHANG LQ, ZHAO SF, CHEN S, *et al.* Influence of glycerol/sorbitolopoly (vinyl alcohol)-konjac glucomannan packaging film [J]. *New Chem Mater*, 2017, (5): 218–219, 222.
- [28] 刘辉, 陈蕴智, 李东立, 等. 蛭石改性聚乙烯醇包装薄膜的制备及性能研究[J]. *数字印刷*, 2022, (5): 92–98.
- LIU H, CHEN YZ, LI LD, *et al.* Preparation and properties of vermiculite modified polyvinyl alcohol packaging film [J]. *Digit Print*, 2022, (5): 92–98.
- [29] JIN W, SONG R, XU W, *et al.* Analysis of deacetylated konjac glucomannan and xanthan gum phase separation by film forming [J]. *Food Hydrocolloid*, 2015, 48: 320–326.
- [30] QIAO D, LU J, SHI W, *et al.* Deacetylation enhances the properties of konjac glucomannan/agar composites [J]. *Carbohydr Polym*, 2022, 276: 118776.
- [31] XIN C, CHEN J, LIANG H, *et al.* Confirmation and measurement of hydrophobic interaction in sol-gel system of konjac glucomannan with different degree of deacetylation [J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 174: 337–342.
- [32] SUN JS, JIANG HX, WU HB, *et al.* Multifunctional bionanocomposite films based on konjac glucomannan/chitosan with nano-ZnO and mulberry anthocyanin extract for active food packaging [J]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 107: 105942.
- [33] HU Y, TIAN J, ZOU J, *et al.* Partial removal of acetyl groups in konjac glucomannan significantly improved the rheological properties and texture of konjac glucomannan and κ -carrageenan blends [J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 123: 1165–1171.
- [34] 鄢煦, 陶宇轩, 叶子健, 等. 魔芋葡甘聚糖/乙基纤维素/玉米醇溶蛋白复合膜的制备与性能表征[J/OL]. *食品工业科技*: 1-16. [2022-11-15]. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022030037
- YAN X, TAO YX, YE ZJ, *et al.* Preparation and characterization of konjac glucomannan/ethyl-cellulose/zein composite film [J]. *Sci Technol Food Ind*: 1-16. [2022-11-15]. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022030037
- [35] 张勇, 许俊, 鲍雨, 等. 非极性有机溶剂对分子内氢键弱化程度的单分子力谱定量研究[J]. *高等学校化学学报*, 2022, 43(4): 151–157.
- ZHANG Y, XU J, BAO Y, *et al.* Quantifying the degree of weakening effect of nonpolar organic solvent on the strength of intramolecular hydrogen bonding by single-molecule force spectroscopy [J]. *Chem J Chin Univ*, 2022, 43(4): 151–157.
- [36] 高珊珊. 脱乙酰魔芋葡甘聚糖对小麦淀粉糊化和老化特性的影响[D]. 郑州: 郑州轻工业大学, 2022.
- GAO SS. Effects of deacetyl konjac glucomannan on gelatinization and retrogradation properties of wheat starch [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University of Light Industry, 2022.
- [37] QIAO CC, ZENG FK, WU NN, *et al.* Functional, physicochemical and structural properties of soluble dietary fiber from rice bran with extrusion cooking treatment [J]. *Food Hydrocolloid*, 2021, 121: 107057.
- [38] 田文柯, 覃小丽, 谢勇, 等. 氧化魔芋葡甘聚糖-壳聚糖复合薄膜的制备及性能研究[J/OL]. *食品与发酵工业*: 1-10. [2022-11-15]. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.033094
- TIAN WK, QIN XL, XIE Y, *et al.* Preparation and properties of oxidized konjac glucomannan-chitosan composite films [J/OL]. *Food Ferment Ind*, 1-10. [2022-11-15]. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.033094

(责任编辑: 郑丽 张晓寒)

作者简介



陈瑞瑞, 硕士研究生, 主要研究方向为食品功能性成分。

E-mail: 1097899131@qq.com



常世敏, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品功能性成分。

E-mail: changshimin@hebeu.edu.cn