

胡 燕, 邹 建, 袁晓晴. 响应面法优化脱乙酰魔芋葡甘聚糖/ $\kappa$ -卡拉胶可食性膜的制备工艺[J]. 江苏农业学报, 2020, 36( 4 ): 1041-1048.

doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2020.04.033

## 响应面法优化脱乙酰魔芋葡甘聚糖/ $\kappa$ -卡拉胶可食性膜的制备工艺

胡 燕, 邹 建, 袁晓晴

(河南牧业经济学院, 河南 郑州 450046)

**摘要:** 以脱乙酰魔芋葡甘聚糖(Da-KGM)和 $\kappa$ -卡拉胶为主要原料,甘油为主要辅料,制备复合可食性膜,并通过响应面法对其主要制备工艺参数进行了优化。通过单因素试验考察魔芋葡甘聚糖(KGM)的脱乙酰度、Da-KGM与 $\kappa$ -卡拉胶比例(质量比)、Da-KGM添加量、甘油添加量、加热温度和加热时间对复合可食性膜断裂伸长率和水蒸气透过系数的影响。在单因素试验基础上,利用Box-Behnken试验设计,对Da-KGM添加量、甘油添加量、加热温度和加热时间等主要参数进行了优化。结果表明,最适制备参数为Da-KGM添加量1.01%、甘油添加量0.43%、加热温度68.72℃、加热时间28.78 min,在该条件下制备的可食性膜的断裂伸长率为25.48%,水蒸气透过系数为4.19 g·mm/(m<sup>2</sup>·h·kPa)。该研究可以为后续的产品开发提供参考。

**关键词:** 脱乙酰魔芋葡甘聚糖(Da-KGM);  $\kappa$ -卡拉胶; 可食性膜; 响应面法

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-4440(2020)04-1041-08

## Optimization of preparation technology of deacetylated konjac glucomannan/ $\kappa$ -carrageenan edible films by response surface methodology

HU Yan, ZOU Jian, YUAN Xiao-qing

(Henan University of Animal Husbandry and Economy, Zhengzhou 450046, China)

**Abstract:** Edible films were prepared mainly with deacetylated konjac glucomannan (Da-KGM),  $\kappa$ -carrageenan and glycerol. The preparation technology was optimized by response surface methodology (RSM). Effects of the deacetylation degree of KGM, the ratio of Da-KGM to  $\kappa$ -carrageenan, Da-KGM content, glycerol content, heating temperature and heating time on elongation and water vapor permeability were investigated. On the basis of single factor experiments, the Da-KGM content, glycerol content, heating temperature and heating time were optimized by Box-Behnken design. The results showed that the optimum preparation parameters were Da-KGM content of 1.01%, glycerol content of 0.43%, heating temperature of 68.72℃ and heating time of 28.78 min. Under these conditions, the elongation was 25.48%, and the water vapor permeability was 4.19 g·mm/(m<sup>2</sup>·h·kPa). The results of this study can provide reference for subsequent product development.

**Key words:** deacetylated konjac glucomannan (Da-KGM);  $\kappa$ -carrageenan; edible film; response surface methodology

收稿日期: 2020-01-16

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(19B550002); 河南牧业经济学院科研创新团队建设项目(2018KYTD17)

作者简介: 胡 燕(1982-), 女, 湖北黄冈人, 博士, 讲师, 研究方向为农产品加工及保鲜。(E-mail) anny1982love@163.com

魔芋葡甘聚糖(KGM)是从魔芋块茎中提取得到的一种天然多糖<sup>[1]</sup>。在食品工业中, KGM是经食品药品监督管理局批准的一种食品添加剂, 安全性

极好,得到广泛的应用<sup>[2-3]</sup>。其分子结构为分子比 1.6 : 1.0 的甘露糖和葡萄糖通过  $\beta$ -1,4 糖苷键聚合而成的链状多糖,且有部分乙酰基随机连接到糖单元上<sup>[4]</sup>。众多的研究表明,通过碱脱乙酰化对 KGM 进行改性可使之凝胶化<sup>[2,5-6]</sup>。脱乙酰作用会使得 KGM 的无乙酰区交联,形成三维网络结构<sup>[7]</sup>。卡拉胶是从红藻类海草中提取出来的一类亲水性胶体,它的化学结构是由半乳糖及脱水半乳糖所组成的多糖类硫酸酯的钙、钾、钠、铵盐<sup>[8-9]</sup>。由于其优良的功能特性,如胶凝性、增稠性、乳化性、稳定性等,被广泛用于各类食品的生产<sup>[10-12]</sup>。据报道,KGM 与卡拉胶复配后协同增效作用明显,可形成强度大、黏弹性适中且表面均匀光滑的凝胶<sup>[13-14]</sup>。脱除部分乙酰基后,KGM 与卡拉胶混合体系的加工性能更加优良,如黏度变小因而利于混合,凝胶硬度根据需求可进一步增大,凝胶脱水收缩现象进一步减小等<sup>[15]</sup>。

近年来,可食性膜由于具有制作工艺简单、成本低、可食、使用方便、易降解以及对环境不产生污染等优良特点成为研究热点。利用 KGM 或者 KGM 与卡拉胶混合研制可食性膜的研究已有一些<sup>[16-17]</sup>,但是以脱乙酰魔芋葡甘聚糖(Da-KGM)与卡拉胶混合制备可食性膜的研究目前尚未见报道。本研究以 Da-KGM 与  $\kappa$ -卡拉胶为主要材料制备可食性膜,并对其制备过程中的主要参数进行了优化,以期研发一种性能优良的 Da-KGM/ $\kappa$ -卡拉胶可食性膜。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

魔芋葡甘聚糖(食用级),由湖北强森魔芋科技有限公司生产, $\kappa$ -卡拉胶、甘油、无水碳酸钠、氯化钠、盐酸和氯化钾均为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司生产。

### 1.2 仪器与设备

BS210S 分析天平购自德国 Sartorius 公司,BL310 电子天平购自德国 Sartorius 公司,HH4 数显恒温水浴锅购自国华电器有限公司,SHZ-82A 机械搅拌机购自国华电器有限公司,DJH-136L-L 鼓风干燥箱购自上海简户仪器设备有限公司,AGS-J 电子万能试验机购自岛津企业管理(中国)有限公司。

### 1.3 方法

**1.3.1 脱乙酰魔芋葡甘聚糖的制备** 不同的脱乙酰度的 KGM 用 Chen 等<sup>[18]</sup>的方法制备,稍加改动。准确称量 30.00 g KGM 粉末于具塞锥形瓶中,加入 200 ml 50%(体积比)的酒精溶液,然后放置于恒温振荡器中于 150 r/min 的转速 40 °C 充分溶胀 30 min。再分别加入一定量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,使得  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与 KGM 的质量比分别为 0、0.75%、1.50%、2.25%、3.00%,40 °C 反应 24 h。反应完成后,分别用 50%、75% 和 95% 的酒精溶液清洗 3 遍以除去过量的碱,再用无水酒精脱水处理,过量的酒精在通风橱中蒸发,最后置于真空干燥机于 40 °C 真空干燥 6 h。通过改变  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的用量,一系列不同脱乙酰度的 Da-KGM 粉末制备成功,分别标记为 Da0、Da1、Da2、Da3 和 Da4。

**1.3.2 脱乙酰度的测定** 脱乙酰度(DD)定义为脱去的乙酰基含量与 KGM 分子中乙酰基总含量的比值。根据 Zhang 等报道的滴定法进行测定<sup>[19]</sup>。测定方法如下:准确称量 0.5 g KGM 粉末于具塞锥形瓶中,加入 10 ml 75%(体积比)的酒精溶液,然后放置于恒温振荡器中于 150 r/min 的转速 40 °C 充分溶胀 30 min。当样品溶液冷却到室温后,加入 0.5 ml 0.5 mol/L NaOH 溶液,置于恒温振荡器中于 150 r/min 的转速 40 °C 皂化 24 h。过量的碱用 0.1 mol/L 的盐酸溶液滴定。以不加 KGM 粉末的作为空白对照,每个样品平行测定 3 次,结果取平均值。乙酰基的含量( $W_0$ )用公式(1)计算:

$$W_0 = \frac{(V_2 - V_1) \times N_{\text{HCl}} \times M_{\text{acetyl}}}{m_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中  $V_2$  代表滴定空白样品所消耗的 HCl 体积, $V_1$  代表滴定 KGM 样品所消耗的 HCl 体积, $N_{\text{HCl}}$  代表 HCl 的当量浓度, $M_{\text{acetyl}} = 43 \text{ g/mol}$ , $m_s$  代表样品质量。

脱乙酰度用公式(2)进行计算:

$$DD = (W_0 - W) / W_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中  $W_0$  代表天然 KGM 中乙酰基总含量, $W$  代表在试验条件下脱除部分乙酰基后剩下的乙酰基的含量。根据该方法进行测定,本试验中制备的 Da-KGM 的脱乙酰度分别为 Da0(天然 KGM,脱乙酰度为 0),Da1(脱乙酰度为 13.43%),Da2(脱乙酰度为 26.13%),Da3(脱乙酰度为 45.01%),Da4(脱乙酰度为 63.23%)。

1.3.3 复合可食性膜的制备方法 复合可食性膜的制备方法参考张莉琼等<sup>[16]</sup>的方法,稍作改动。将一定脱乙酰度的魔芋葡甘聚糖与 $\kappa$ -卡拉胶按照一定的比例混合,边搅拌边溶于适量蒸馏水中,加入一定量的甘油作为增塑剂,再加入固体 KCl 使其浓度为 0.1 mol/L,机械搅拌 6 h 使其充分溶解并混匀。然后将混合液体放入真空干燥箱中于-0.8 MPa 下脱气 30 min。脱气后在一定温度的水浴锅中加热溶胀一段时间,趁热将膜液流延于平整光滑的塑料托盘中,再于 50 ℃ 鼓风干燥箱中干燥 12 h 成膜。工艺流程如图 1 所示。

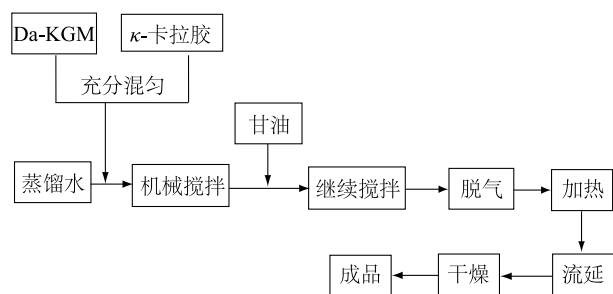


图 1 Da-KGM/ $\kappa$ -卡拉胶可食性膜制备工艺流程

Fig.1 Process flow of deacetylated konjac glucomannan (Da-KGM)/ $\kappa$ -carrageenan edible films

1.3.4 单因素试验 按照图 1 的生产工艺制备脱乙酰魔芋葡甘聚糖(Da-KGM)/ $\kappa$ -卡拉胶可食性膜,各因素固定值分别为:Da-KGM 的脱乙酰度为 26.13%,Da-KGM 与 $\kappa$ -卡拉胶的比例为 1:1(质量比),Da-KGM 的添加量为 1%,甘油添加量为 0.4%,加热温度为 70 ℃,加热时间为 30 min,保持其他 5 个因素不变,每次改变 1 个因素,设计 Da-KGM 的脱乙酰度分别为 0、13.43%、26.13%、45.01%、63.23%;Da-KGM 与 $\kappa$ -卡拉胶的比例分别为 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3;Da-KGM 的添加量分别为 0.50%、0.75%、1.00%、1.25%、1.50%;甘油添加量分别为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%;加热温度分别为 40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃、90 ℃;加热时间分别为 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min。多糖类薄膜材料常见缺点为弹性和隔水性不足,因此主要选取断裂伸长率( $E$ )和水蒸气透过系数(WVP)这 2 个指标进行测定。

1.3.5 响应面优化试验 在单因素试验的基础上,采用 BBD 设计方案,以 Da-KGM 的添加量、甘油添

加量、加热温度和加热时间为自变量,可食性膜的断裂伸长率和水蒸气透过系数为响应值,设计 4 因素 3 水平响应面分析试验,确定最佳制备工艺。每一变量的低水平、中水平、高水平分别以-1、0、1 编码,试验因素与水平见表 1。

表 1 响应面试验因素与水平

Table 1 Coded levels and corresponding actual levels of independent variables used for response surface analysis

因素	水平		
	-1	0	1
$x_1$ : Da-KGM 添加量(%)	0.75	1.00	1.25
$x_2$ : 甘油添加量(%)	0.2	0.4	0.6
$x_3$ : 加热温度(℃)	60	70	80
$x_4$ : 加热时间(min)	20	30	40

1.3.6 膜的断裂伸长率测定 根据黄艳等<sup>[17]</sup>的方法,参照 GB/T 1040.3-2006,选取厚度相对均匀的膜,将其裁剪成 15 mm×100 mm 的长条形,用电子万能试验机进行测量。设定上下夹具间距为 60 mm,测量速率为 50 mm/min。

断裂伸长率(%)按公式(3)进行计算:

$$E = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, $L_0$ 为试验样品原始标线距离; $L$ 为试验样品断裂时标线间距离。

1.3.7 膜的水蒸气透过系数测定 参照 GB/T 1037-1988,采用拟杯子法测定膜的水蒸气透过系数。参考黄艳等<sup>[17]</sup>的方法,准确称取 2.0 g 无水氯化钙,置于称量瓶中,然后用膜将瓶口密封,制成透湿杯,并称质量。在干燥器底部放置饱和的 NaNO<sub>2</sub>溶液,再将准确称过质量的透湿杯放于干燥器上部,每隔一段时间称质量 1 次,最后计算出水蒸气透过率。水蒸气透过率计算公式如下:

$$WVP = \frac{\Delta W \times d}{A \times \Delta t (P_2 - P_1)} \quad (4)$$

式中, $\Delta W$ 为透湿杯增加的质量, $d$ 为膜厚度, $A$ 为试验样品的透过面积, $\Delta t$ 为时间变化, $P_2 - P_1$ 为水蒸气透过膜两侧的蒸汽压差。

1.3.8 数据处理 单因素试验测定 3 次,取平均值,使用 origin8.5 进行数据处理和统计分析,响应面采用 Design Expert 8 进行多元回归分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 Da-KGM 脱乙酰度对可食性膜断裂伸长率和水蒸气透过系数的影响

由图2得知,Da-KGM 的脱乙酰度对可食性膜断裂伸长率的影响和其对水蒸气透过系数的影响都很显著( $P<0.05$ )。随着 Da-KGM 的脱乙酰度的增大,可食性膜的断裂伸率先增大后减小。当脱乙酰度为 26.13% 时,可食性膜的断裂伸长率达最大值。而可食性膜的水蒸气透过系数则随着脱乙酰度的增大而逐渐减小,但当脱乙酰度增大到 26.13% 后,水蒸气透过系数减小的趋势较缓慢。Huang 等的研究结果也表明,脱除部分乙酰基后的 KGM 制备膜材料时,可以得到更好的诸如拉伸强度、断裂伸长率和水蒸气透过系数等加工性能<sup>[20]</sup>。随着脱乙酰度的增大,Da-KGM 与  $\kappa$ -卡拉胶之间形成的凝胶结构更加致密,硬度增大<sup>[15]</sup>。综合断裂伸长率和水蒸气透过系数 2 个指标来看,26.13% 脱乙酰度的 KGM 较适合制备可食性膜材料。

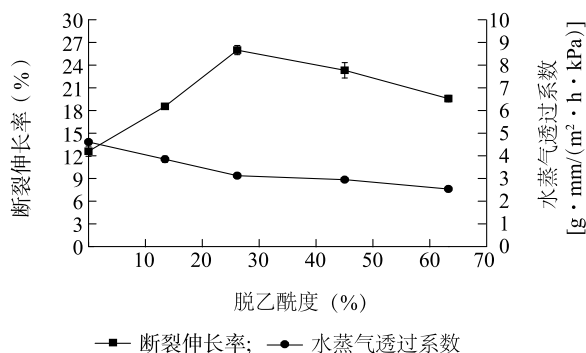


图2 Da-KGM 脱乙酰度对可食性膜断裂伸长率和水蒸气透过系数的影响

Fig.2 Effects of deacetylation degree of Da-KGM on elongation and water vapor permeability

### 2.2 Da-KGM 与卡拉胶比例对可食性膜断裂伸长率和水蒸气透过系数的影响

由图3得知,随着 Da-KGM 与  $\kappa$ -卡拉胶混合比例发生变化,可食性膜断裂伸长率和水蒸气透过系数都相应发生较大变化。二者比例为1:1 时,断裂伸长率数值最大。膜的水蒸气透过系数随着二者比例的增大逐渐减小,当二者比例达1:1 后,曲线趋于平缓,减小速率较慢。综合考虑膜断裂伸长率和水蒸气透过系数 2 个指标,当 Da-KGM 与  $\kappa$ -卡拉胶混合比例为1:1 时,制备出来的可食性膜加工性能

较好。

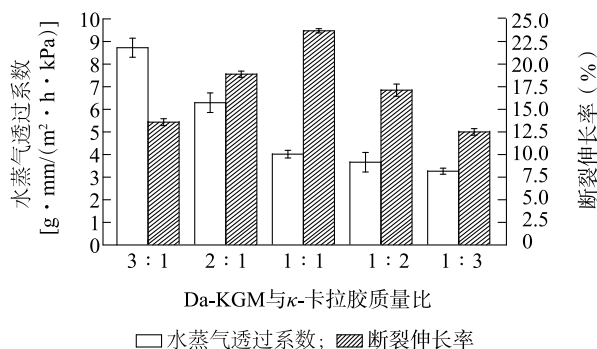


图3 Da-KGM 与卡拉胶比例对可食性膜断裂伸长率和水蒸气透过系数的影响

Fig.3 Effects of ratio of Da-KGM to  $\kappa$ -carrageenan on elongation and water vapor permeability

### 2.3 Da-KGM 添加量对可食性膜断裂伸长率和水蒸气透过系数的影响

由图4可知,随着 Da-KGM 添加量的增大,可食性膜断裂伸长率和水蒸气透过系数都逐渐增大。这是因为虽然凝胶剂含量的增加,有助于凝胶的形成及凝胶强度的增大,但是 KGM 强的水合性质又使得过多的 Da-KGM 不利于可食性膜的阻水隔水性能。并且大量的 Da-KGM 也提高了可食性膜的制造成本。从图4可以看出,当 Da-KGM 的添加量超过 1.00% 时,水蒸气透过系数增大较迅速。所以综合考虑,Da-KGM 的添加量为 1% 左右较适宜。

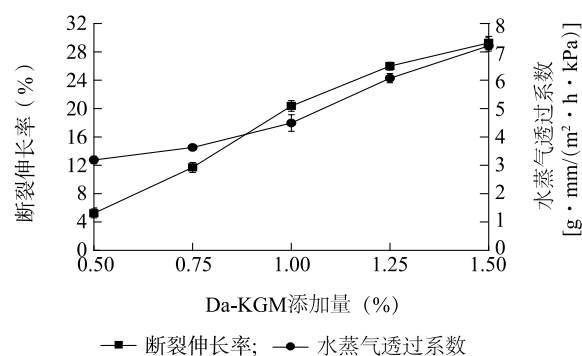


图4 Da-KGM 添加量对可食性膜断裂伸长率和水蒸气透过系数的影响

Fig.4 Effects of Da-KGM content on elongation and water vapor permeability

### 2.4 甘油添加量对可食性膜断裂伸长率和水蒸气透过系数的影响

甘油是膜材料制备中常用的增塑剂<sup>[21]</sup>。从图



5 可以看出,在试验范围内,可食性膜的断裂伸长率随着甘油添加量的增加而增大。但是可食性膜的水蒸气透过系数也随着甘油添加量的增加而增大,而且当甘油添加量超过 0.4% 后,水蒸气透过系数增大速度加快。这是因为甘油作为增塑剂,可以破坏分子内部氢键,增大膜的通透性<sup>[22]</sup>。综合考虑 2 个指标,甘油添加量为 0.4% 左右较为适宜。

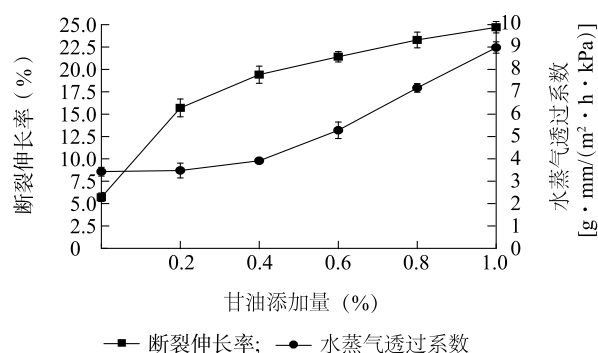


图 5 甘油添加量对可食性膜断裂伸长率和水蒸气透过系数的影响

Fig.5 Effects of glycerol content on elongation and water vapor permeability

## 2.5 加热温度对可食性膜断裂伸长率和水蒸气透过系数的影响

由图 6 可以看出,随着加热温度的提高,可食性膜的断裂伸长率先逐渐增大,约 60 °C 时达最大值,其后基本维持不变,但当加热温度大于 70 °C 后,可食性膜的断裂伸长率开始逐渐减小。而水蒸气透过系数在试验所测范围内随着加热温度的提高而逐渐减小。综合考虑 2 个指标,70 °C 左右的加热温度较为适宜。

## 2.6 加热时间对可食性膜断裂伸长率和水蒸气透过系数的影响

由图 7 可以看出,随着加热时间的延长,可食性膜断裂伸长率先逐渐增大,加热时间达到 30 min 后,开始逐渐减小。而水蒸气透过系数的变化趋势则相反,开始时随着加热时间的延长而逐渐减小,约 40 min 后开始逐渐增大。综合考虑 2 个指标,加热时间选择 30 min 或者 40 min 较为适宜。

## 2.7 响应面试验结果及分析

采用 Design Expert8.0.6 软件,对表 1 数据进行回归拟合,分别以断裂伸长率( $Y_1$ ),水蒸气透过系数( $Y_2$ )为响应值,共 29 个处理,响应面试验结果见

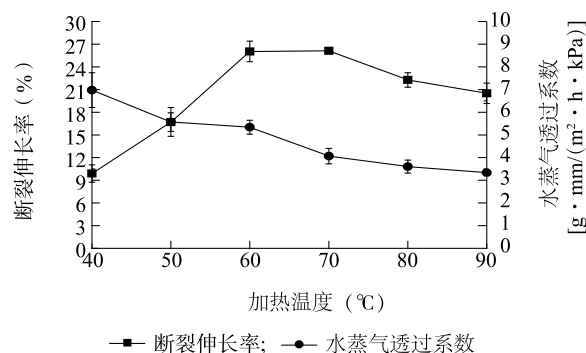


图 6 加热温度对可食性膜断裂伸长率和水蒸气透过系数的影响

Fig.6 Effects of heating temperature on elongation and water vapor permeability

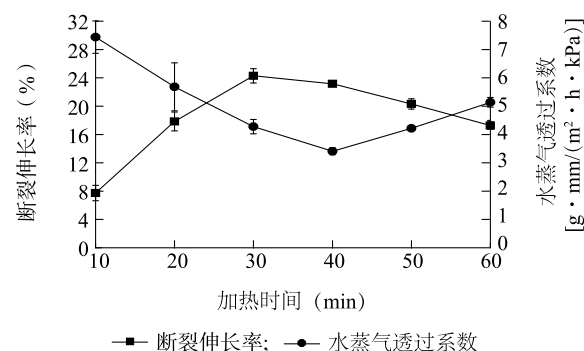


图 7 加热时间对可食性膜断裂伸长率和水蒸气透过系数的影响

Fig.7 Effects of heating time on elongation and water vapor permeability

表 2。

2.7.1 回归模型建立及显著性检验 用 Design Expert8.0.6 软件对表 2 中的数据进行多元回归分析,经回归拟合得断裂伸长率( $Y_1$ )和水蒸气透过系数( $Y_2$ )的回归方程如下: $Y_1 = 25.20 + 1.67x_1 + 2.99x_2 - 2.20x_3 - 1.26x_4 + 3.38x_1x_2 - 0.62x_1x_3 + 1.04x_1x_4 + 0.28x_2x_3 - 0.86x_2x_4 - 0.58x_3x_4 - 3.70x_1^2 - 7.00x_2^2 - 5.96x_3^2 - 6.15x_4^2$

$Y_2 = 4.19 + 1.16x_1 - 0.04x_2 + 0.50x_3 + 0.71x_4 - 0.17x_1x_2 - 0.04x_1x_3 - 0.28x_1x_4 + 0.41x_2x_3 + 0.31x_2x_4 - 0.18x_3x_4 + 0.41x_1^2 + 0.44x_2^2 + 1.43x_3^2 + 0.56x_4^2$

由表 3 可知,2 个模型回归均非常显著( $P < 0.0001$ )。失拟项在 0.05 水平上不显著( $P > 0.05$ )。 $R_{Adj}^2$  分别为 0.8281、0.8466,说明该模型与试验实际拟合较好,可以用该回归模型进行理论响应值的预测。

表 2 响应面试验设计及结果

Table 2 Design and results of response surface experiments

试验号	Da-KGM 添加量( $x_1$ )	甘油添加量( $x_2$ )	加热温度( $x_3$ )	加热时间( $x_4$ )	断裂伸长率( $Y_1$ ) (%)	水蒸气透过系数( $Y_2$ ) [g · mm/(m <sup>2</sup> · h · kPa)]
1	0	0	0	0	25.82	4.05
2	0	0	0	0	27.37	4.31
3	-1	0	-1	0	16.03	3.65
4	0	1	0	-1	15.38	3.94
5	0	0	0	0	24.97	3.79
6	-1	0	1	0	13.58	5.55
7	0	1	-1	0	18.07	5.85
8	-1	0	0	-1	15.32	3.49
9	0	-1	1	0	7.14	6.13
10	1	-1	0	0	9.38	6.43
11	0	0	-1	-1	17.14	4.62
12	0	-1	0	-1	12.52	4.58
13	1	1	0	0	24.64	5.99
14	1	0	-1	0	18.12	6.05
15	0	1	1	0	15.98	6.82
16	1	0	1	0	13.17	7.81
17	-1	0	0	1	13.14	5.38
18	-1	-1	0	0	10.47	3.58
19	0	1	0	1	9.24	5.88
20	0	0	1	1	7.22	7.25
21	-1	1	0	0	12.22	3.82
22	0	0	-1	1	15.26	6.61
23	0	-1	-1	0	10.33	6.79
24	1	0	0	-1	16.74	6.18
25	0	0	0	0	24.73	4.24
26	0	0	0	0	23.12	4.55
27	0	-1	0	1	9.83	5.29
28	0	0	1	-1	11.42	5.96
29	1	0	0	1	18.72	6.73

供试因素水平-1、0、1 见表 1。

表 3 回归模型方差分析

Table 3 Variance analysis of regression model

指标	变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
断裂伸长率	模型	859.95	14	61.43	10.63	<0.000 1
	残差	80.87	14	5.78		
	失拟项	71.17	10	7.12	2.94	0.155 3
	误差项	9.69	4	2.42		
	总和	940.82	28			
		$R^2 = 0.914\ 0, R^2_{Adj} = 0.828\ 1$				
水蒸气透过系数	模型	40.90	14	2.92	12.04	<0.000 1
	残差	3.40	14	0.24		
	失拟项	3.07	10	0.31	3.77	0.106 4
	误差项	0.33	4	0.082		
	总和	44.30	28			
		$R^2 = 0.923\ 3, R^2_{Adj} = 0.846\ 6$				

2.7.2 影响可食性膜性质的主要因素 由表 4 可知,影响可食性膜断裂伸长率的主要因素是 Da-KGM 添加量、甘油添加量和加热温度;影响复合膜水蒸气透过系数的主要因素是 Da-KGM 添加量、加热温度和加热时间。

2.7.3 工艺参数优化及验证结果 采用 Box-Behnken 中的联合求解,对断裂伸长率和水蒸气透过系数 2 个指标值进行自动权重分配,得到联合满意度。以联合满意度为响应值,得到优化后的最佳工艺参数为:Da-KGM 添加量为 1.01%,甘油添加量为 0.43%,加热温度为 68.72  $^{\circ}\text{C}$ ,加热时间为 28.78 min。此条件下可食性膜断裂伸长率为 25.80%,水蒸气透过系数为 4.08  $\text{g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 。

对响应面优化所得参数进行验证试验,重复 5 次,结果见表 5,测得可食性膜断裂伸长率和水蒸气透过系数分别为 25.48%、4.19  $\text{g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ ,与预测值 25.80%、4.08  $\text{g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$  较为接近,说明响应面优化所得数学模型对实际情况有较好的预测效果。

表 5 对响应面优化所得参数验证的试验结果

Table 5 Results of confirmatory experiments

指标	1	2	3	4	5	平均值
断裂伸长率(%)	25.63	24.92	26.21	24.86	25.77	25.48 $\pm$ 0.58
水蒸气透过系数 [ $\text{g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ ]	4.31	4.24	4.04	4.25	4.12	4.19 $\pm$ 0.11

### 3 讨论

可食性包装膜是以天然可食性生物大分子材料为原料,通过添加一定的辅助剂而形成的具有一定网络结构的可食用薄膜<sup>[22]</sup>。大分子多糖经常被用来作为制备可食性膜的原料。KGM 和卡拉胶均是食品工业中常用的亲水性多糖材料,不仅安全性好,而且具有多种生理保健功能。如长期进食 KGM 可以减肥、润肠通便、抗肿瘤<sup>[23]</sup>,而卡拉胶也具有抗病毒、抗肿瘤和免疫调节活性<sup>[24]</sup>。因此,KGM 和卡拉胶都是制备可食性膜良好的备选材料。

由于 KGM 的水溶液黏度太大,不利于与其他原辅料进行混合,使用不方便。而且 KGM 的强亲水性也不利于膜材料的阻水隔水性能。而当 KGM 脱除部分乙酰基后,其水溶液黏度会大幅下降,亲水性也大幅降低<sup>[25]</sup>。因此,本研究以 Da-KGM 与  $\kappa$ -卡

表 4 各性能指标的回归方程及显著性检验结果

Table 4 Regression equation and significant test results of performance indicators

回归系数	断裂伸长率( $Y_1$ )	水蒸气透过系数( $Y_2$ )
$b_0$	25.20	4.19
$x_1$	1.67 *	1.16 **
$x_2$	2.99 **	-0.042
$x_3$	-2.20 **	0.50 **
$x_4$	-1.26	0.71 **
$x_1x_2$	3.38 *	-0.17
$x_1x_3$	-0.62	-0.035
$x_1x_4$	1.04	-0.28
$x_2x_3$	0.28	0.41
$x_2x_4$	-0.86	0.31
$x_3x_4$	-0.58	-0.18
$x_1^2$	-3.70 **	0.41
$x_2^2$	-7.00 **	0.44 *
$x_3^2$	-5.96 **	1.43 **
$x_4^2$	-6.15 **	0.56 *

\*\*表示极显著相关( $P<0.01$ );\*表示显著相关( $P<0.05$ ); $x_1$ 代表 Da-KGM 添加量, $x_2$ 代表甘油添加量, $x_3$ 代表加热温度, $x_4$ 代表加热时间, $b_0$ 代表回归方程常数项。

拉胶为主要原料,甘油为主要辅料,制备复合可食性膜。并通过响应面法对其主要制备工艺参数进行了优化。本研究得到的主要工艺条件为:KGM 的脱乙酰度为 26.13%,Da-KGM 的添加量为 1.01%,Da-KGM 与  $\kappa$ -卡拉胶的比例为 1:1(质量比),甘油添加量为 0.43%,加热温度为 68.72  $^{\circ}\text{C}$ ,加热时间为 28.78 min。在此条件下制备的复合可食性膜具有较适宜的断裂伸长率和水蒸气透过系数。这得益于 Da-KGM 与  $\kappa$ -卡拉胶分子间的协同作用<sup>[15]</sup>。该研究结果在生产上具有较高的实用价值,可以为扩大 KGM 和卡拉胶的应用范围及后续产品的开发提供参考。

### 参考文献:

- [1] CHUA M, CHAN K, HOCKING T J, et al. Methodologies for the extraction and analysis of konjac glucomannan from corms of *Amor-*

- phophallus konjac K.Koch[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(3): 2202-2210.
- [2] HERRANZ B, TOVAR C A, SOLO-DE-ZALDIVAR B, et al. Effect of alkalis on konjac glucomannan gels for use as potential gelling agents in restructured seafood products[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 27(1): 145-153.
- [3] IGLESIAS-OTERO M A, BORDERIAS J. Use of konjac glucomannan as additive to reinforce the gels from low-quality squid surimi[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 101(3): 281-288.
- [4] LI B, XIE B J, KENNEDY J F. Studies on the molecular chain morphology of konjac glucomannan[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(3): 1421.
- [5] CHENG L H, ABD K A, NORZIAH M H, et al. Modification of the microstructural and physical properties of konjac glucomannan-based films by alkali and sodium carboxymethylcellulose[J]. Food Research International, 2002, 35(9): 829-836.
- [6] PAN Z, MENG J, WANG Y. Effects of alkalis on deacetylation of konjac glucomannan in mechano-chemical treatment[J]. Particuology, 2011, 9: 265-269.
- [7] PAN Z D, HE K, WANG Y M. Deacetylation of konjac glucomannan by mechanochemical treatment[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(3): 1566-1573.
- [8] COVIELLO T, MATRICARDI P, MARIANECCI C, et al. Polysaccharide hydrogels for modified release formulations[J]. Journal of Controlled Release, 2007, 119: 5-24.
- [9] JIAO G, YU G, ZHANG J, et al. Chemical structures and bioactivities of sulfated polysaccharides from marine algae[J]. Marine Drugs, 2011, 9: 196-223.
- [10] CAMPO V L, KAWANO D F, SILVA D B, et al. Carrageenans: biological properties, chemical modifications and structural analysis-a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77: 167-180.
- [11] CHEN H M, YAN X J, WANG F, et al. Assessment of the oxidative cellular toxicity of a  $\kappa$ -carrageenan oxidative degradation product towards Caco-2 cells[J]. Food Research International, 2010, 43: 2390-2401.
- [12] REDDY K, MOHAN G K, SATLA S, et al. Natural polysaccharides: versatile excipients for controlled drug delivery systems[J]. Asian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2011, 6(6): 275-286.
- [13] WEI Y, WANG Y. The rheological properties of  $\kappa$ -Carrageenan-Konjac gum mixed gel[J]. Advanced Materials Research, 2013, 4: 1652-1655.
- [14] BRENNER T, WANG Z, ACHAYUTHAKAN P, et al. Rheology and synergy of  $\kappa$ -carrageenan/locust bean gum/konjac glucomannan gels[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98: 754-760.
- [15] 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  $\kappa$ -carrageenan blends[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 123: 1165-1171.
- [16] 张莉琼, 李新芳, 刘晓艳, 等. 魔芋葡甘聚糖-卡拉胶可食性包装复合膜性能影响研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(16): 114-116.
- [17] 黄艳, 张媛, 徐小青, 等. 魔芋葡甘聚糖可食膜配方优化[J]. 食品工业科技, 2016, 37(4): 330-336.
- [18] CHEN J, LI J, LI B. Identification of molecular driving forces involved in the gelation of konjac glucomannan: Effect of degree of deacetylation on hydrophobic association[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(2): 865-871.
- [19] ZHANG T, XUE Y, LI Z, et al. Effects of deacetylation of konjac glucomannan on Alaska Pollock surimi gels subjected to high-temperature (120 °C) treatment[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 43: 125-131.
- [20] HUANG Y C, CHU H W, HUANG C C, et al. Alkali-treated konjac glucomannan film as a novel wound dressing[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117: 778-787.
- [21] 吴贺君, 胡彪, 董知韵, 等. 可食性西瓜皮基膜制备与性能分析[J]. 食品与生物技术学报, 2018, 34(10): 1091-1098.
- [22] 尹璐, 彭勇, 于华宇, 等. 中心组合实验优化葛根淀粉-壳聚糖复合膜性能[J]. 食品科学, 2013, 34(8): 6-11.
- [23] ARMITAGE E G, RUPEREZ F J, BARBAS C. Metabolomics of diet-related diseases using mass spectrometry[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2013, 52: 61-73.
- [24] WIJESEKARA I, PANGESTUTI R, KIM S K. Biological activities and potential health benefits of sulfated polysaccharides derived from marine algae[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84: 14-21.
- [25] DU X, LI J, CHEN J, et al. Effect of degree of deacetylation on physicochemical and gelation properties of konjac glucomannan[J]. Food Research International, 2012, 46(1): 270-278.

(责任编辑:陈海霞)