

李学红, 高素利, 于国强, 等. 黄原胶对柠檬醛 Pickering 乳液膜制备及其理化性能的影响 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(16): 59–64.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021110164

LI Xuehong, GAO Suli, YU Guoqiang, et al. Effect of Xanthan Gum on the Preparation and Physicochemical Properties of Citral Pickering Emulsion Film[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(16): 59–64. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021110164

· 研究与探讨 ·

黄原胶对柠檬醛 Pickering 乳液膜制备及其理化性能的影响

李学红¹, 高素利¹, 于国强², 藏开², 王晨², 王相凡², 丁红莹^{2,*}

(1. 郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 河南郑州 450000;

2. 河南卷烟工业烟草薄片有限公司技术中心, 河南许昌 461100)

摘要: 本文以 β -环糊精为乳化剂、黄原胶为外相稳定剂, 通过高速均质法制备柠檬醛的水包油 Pickering 乳液, 将乳液加入壳聚糖膜液中流延制备柠檬醛乳液薄膜, 研究黄原胶添加对膜制备及其理化性能的影响。结果表明, 相比未添加黄原胶乳液, 乳液中添加 0.2% 和 0.4% 的黄原胶可以使膜中柠檬醛油滴粒径从 2.06 μm 分别降低至 0.71 和 0.61 μm , 油滴分布密度增大并有效防止了乳液制膜过程中油析现象的发生, 同时乳液膜的透光率从 39% 增加至 43%~44%。相比未添加黄原胶膜, 虽然添加 0.2% 和 0.4% 黄原胶的膜水蒸气透过性从 12.02 $\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{dm}^2\cdot\text{kPa})$ 分别升高至 13.58 和 14.32 $\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{dm}^2\cdot\text{kPa})$, 但膜的拉伸强度从 5.85 MPa 分别提高至 6.96 和 8.77 MPa, 膜的断裂伸长率也从 28.87% 分别提升至 29.43% 和 32.16%, 这说明乳液中黄原胶的加入可显著改善膜的机械性能, 但也使膜防潮性能有所降低。膜的柠檬醛释放实验则表明, 黄原胶的添加可强化乳液膜对柠檬醛的缓释作用。

关键词: Pickering 乳液, 黄原胶, 乳液薄膜, 柠檬醛, 缓释, 理化特性

中图分类号: TS224

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)16-0059-06

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021110164

本文网刊:



Effect of Xanthan Gum on the Preparation and Physicochemical Properties of Citral Pickering Emulsion Film

LI Xuehong¹, GAO Suli¹, YU Guoqiang², ZANG Kai², WANG Chen², WANG Xiangfan², DING Hongying^{2,*}

(1. School of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China;

2. Technology Research Center, Henan Cigarette Industrial Reconstituted

Tobacco Sheet Co., Ltd., Xuchang 461100, China)

Abstract: In this paper, the oil-in-water Pickering emulsion of citral was prepared by a high-speed homogenization method with β -cyclodextrin as emulsifier and xanthan gum as external phase stabilizer, and the emulsion obtained was mixed with chitosan solution to make citral emulsion film by the casting method, then the effects of xanthan gum on the preparation and characteristics of the emulsion film were investigated. The results showed that the addition of 0.2% and 0.4% xanthan gum in the emulsion could reduce the particle size of citral droplets in the film from 2.06 μm to 0.71 and 0.61 μm , respectively, effectively increase the distribution density of oil droplets and prevent the occurrence of oil separation in the process of emulsion film making, and at the same time, the light transmittance of the emulsion film increased from 39% to 43%~44%. Compared with the films without xanthan gum, although the water vapor permeability of the films with 0.2% and 0.4% xanthan gum was increased from 12.02 $\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{dm}^2\cdot\text{kPa})$ to 13.58 and 14.32 $\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{dm}^2\cdot\text{kPa})$, respectively, the tensile strength of the film was improved from 5.85 MPa to 6.96 and 8.77 MPa, respectively, and the elongation at break of the film was also enhanced from 28.87% to 29.43% and 32.16%, respectively, indicating that the addition of xanthan gum in

收稿日期: 2021-11-16

基金项目: 2021 年河南省科技攻关项目 (212102110089); 2021 校企合作项目。

作者简介: 李学红 (1969-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品加工, E-mail: lixhchina@163.com。

* 通信作者: 丁红莹 (1974-), 男, 本科, 工程师, 研究方向: 烟草加工, E-mail: dinghongying@126.com。

the emulsion could significantly improve the mechanical properties while also reduced the moisture resistance of the film. The citral release experiment of the film showed that the addition of xanthan gum could enhance the slow release effect of citral from the emulsion film.

Key words: Pickering emulsion; xanthan gum; emulsion film; citral; slow-release; physicochemical properties

柠檬醛是一类从植物中提取的天然芳香成分,具有抗菌、抗氧化作用,可应用于食品保鲜。然而柠檬醛挥发性强,对光、热和氧气的稳定性差,直接应用气味过于浓郁且发挥时效短,因此,通常将其制成缓释剂型^[1]。将柠檬醛加入膜基质中制成抗菌保鲜膜,就是其重要应用方式之一^[2]。但柠檬醛与大多数亲水性膜基质不相容,无法均匀分布于膜中,导致膜的机械等应用性能不理想。为此,常采用的一个方法就是先将柠檬醛制备成 O/W 型乳液,再加入亲水膜基液中制膜,使柠檬醛以微液滴形式均匀分布于膜中^[3-4],从而克服这一应用局限。Pickering 乳液是以纳米固体颗粒为乳化稳定剂的新型乳液体系,相比传统乳液,其具有高内相、高稳定的特性,因此用来制作乳液膜也更具有优势^[5]。目前已有一些利用 Pickering 乳液制备亲水胶体膜的研究。例如, Dammak 等利用壳聚糖纳米颗粒制备橙皮苷的 Pickering 乳液,进而加入明胶中制备复合功能膜^[6], Roy 等^[7]将纳米纤维稳定的丁香芽精油 Pickering 乳液加入明胶-琼脂中制备活性包装膜等。

β -环糊精是一类环状麦芽低聚糖,其可以与精油自发包埋形成纳米包合物颗粒,在油水体系中该包合物颗粒能够作为稳定剂用于 O/W 型 Pickering 乳液的制备。相比其他食品级 Pickering 乳液稳定剂, β -环糊精具有乳化性好、稳定高等特点^[8]。本课题组利用 β -环糊精成功制备了柠檬醛的 Pickering 乳液,乳液粒径在数百纳米范围^[9]。进一步将该乳液加入壳聚糖膜基液中,通过流延法制备出了含有柠檬醛纳米液滴的乳液膜。但在实验过程中发现,柠檬醛 Pickering 乳液在与壳聚糖膜液混合过程中,由于乳液原有桥连式稳定结构被部分打破,乳液粒径会增大且容易发生油析现象。考虑到外水相粘度特征是维持 Pickering 乳液稳定的一个重要因素,本研究尝试在乳液外水相添加黄原胶来改善乳液制膜时的稳定性。黄原胶是一种阴离子非聚集性多糖,加入到乳液中其能够分散在外水相,通过提高水相黏度及增加油滴之间相互斥力来提高乳液的稳定性^[10]。本文主要通过将黄原胶添加进环糊精稳定的柠檬醛 Pickering 乳液中、进而流延干燥成膜,通过检测乳液及膜中油滴大小、膜外观参数、膜水蒸气透过率、机械性能以及对柠檬醛缓释特性来研究黄原胶对柠檬醛乳液膜制备及理化性能的影响,为后续柠檬醛乳液抗菌膜的开发提供前期实验数据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

β -环糊精(AR)、壳聚糖(BR) 国药集团;柠檬

醛(99% 纯度) 吉安国光香料厂;黄原胶(BR) 酷尔生物工程公司;其他试剂 均为国产分析纯。

XHF-D 高速分散器 宁波新芝生物科技有限公司; Zetasizer NANO-ZS90 激光粒度仪 英国 Malvern 公司; TA.XT plus 物性测定仪 英国 Stable Micro Systems; Phenix PH50-3A43L 型光学显微镜 凤凰光学股份有限公司; Agilent7890 气相色谱仪 美国安捷伦科技公司; 211-101F 电子数显千分尺 桂林广陆数字测控公司。

1.2 实验方法

1.2.1 柠檬醛 Pickering 乳液的制备 准确称取 1.5 g β -环糊精,加入 50 mL 去离子水于 60 °C 水浴中加热溶解,按油水体积比 13:7 的比例加入柠檬醛,于 12000 r/min 下均质乳化 2 min。之后向所得乳液中分别添加 0%、2.0% 和 4.0%(m/m, %)的黄原胶水溶液,使乳液中黄原胶含量分别为 0%、0.2% 和 0.4%(m/v, %),继续均质 1 min,制得以 β -环糊精为稳定剂的柠檬醛 Pickering 乳液。

1.2.2 柠檬醛乳液膜的制备 准确称取 10.0 g 壳聚糖粉加入至 1000 mL 的 2.0%(v/v, %)乙酸溶液中,40 °C 下搅拌 5 h 使其完全溶解。向上述壳聚糖溶液中添加 0.5%(w/w, %)的甘油作为增塑剂,搅拌均匀即为基础膜液。

向壳聚糖基础膜液中加入 3.0%(v/v, %)的上述柠檬醛 Pickering 乳液,慢速搅拌均匀,制成柠檬醛乳液膜液。将该膜液倾倒在铺有胶片的玻璃平板上,流延成膜后于 45 °C 干燥过夜,揭膜,置于 55% RH(硝酸镁饱和溶液环境)的玻璃干燥器中备用。添加黄原胶含量为 0%、0.2% 和 0.4% 乳液的膜分别记为 0 膜、0.2 膜和 0.4 膜。

实验中曾制备黄原胶含量为 0.6% 的柠檬醛乳液,但由于其粘度较大,不易与壳聚糖成膜液混合均一,故本实验只采用 0%、0.2% 和 0.4% 三种梯度。

1.2.3 柠檬醛乳液及其膜的外观形貌及膜显微结构观察 吸取少许乳液置于载玻片上,观察并拍摄;剪取长条状乳液膜,以白纸为背景进行拍摄。

将乳液膜置于水中湿润,再平铺于载玻片上,光学显微镜下放大 100 倍观察乳液膜微观结构并对选取的界面进行拍摄。

1.2.4 柠檬醛乳液及其所制膜液中油滴平均粒径测定 取稀释 5 倍的柠檬醛乳液、流延前的膜液各 10 mL 加入比色皿中,利用激光粒度仪对柠檬醛油滴粒径进行扫描测定。扫描条件:温度 25 °C,测定类型 Size,散射角 90°,测量循环 1 次,粒度计算模型

General Purpose. 平行进行测定 3 次, 取平均值。

1.2.5 乳液膜厚度的测定 将乳液膜在 RH 55%(硝酸镁饱和溶液)的环境中充分平衡后, 在膜上平均选取 5 个点, 分别用电子数显千分尺测其厚度, 计算所得平均值即为膜平均厚度。

1.2.6 乳液膜透光率及色泽的测定 透光率: 将乳液膜剪成 4 cm×1 cm 的长条, 先置于 RH 75%(NaCl 饱和溶液环境)下平衡 4 h, 再将其紧贴于比色皿内侧, 在 600 nm 波长处测定透光度^[11], 以蒸馏水作为对照。

色泽: 将膜样品置于色差仪标准板上进行相关参数测定, 记录亮度(L^*)、色度参数 a^* (红-绿)和 b^* (黄-蓝)。

1.2.7 乳液膜水蒸气透过系数(WVP)的测定 准确称取 5.0 g 左右的无水 CaCl_2 , 加入 25 mm 规格称量瓶中, 再将裁剪合适的乳液膜覆盖于瓶口上, 封口膜将周边固定(保证膜表面平整), 置于 RH 75% 的玻璃干燥器中 5 d, 对瓶的增重进行准确称量, 按下式计算乳液膜的水蒸气透过率($\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{dm}^2\cdot\text{kPa})$)^[12]:

$$\text{WVP} = \frac{\Delta W \times L_T}{T \times S \times \Delta P} \quad \text{式 (1)}$$

式中: ΔW 为称量瓶的增重, g; L_T 为乳液膜的厚度, mm; S 为膜片面积, m^2 ; T 为处理天数, d; ΔP 为膜两侧的水蒸气压差, kPa。

在本实验中, 所用膜的厚度为 0.1 mm, 膜片有效面积为 $4.906 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $\Delta P = 2.375 \text{ kPa}$ 。

1.2.8 乳液膜机械性能的测定 将乳液膜置于 RH 55% 环境下平衡 48 h, 选取相同厚度的薄膜(0.1 mm 左右)裁剪成 1 cm×3 cm 的长条, 置于物性测定仪夹具上。设定拉伸速率 0.5 mm/s, 目标长度 20.0 mm, 触发点负载 0.5 g, 测定乳液膜所受最大拉力 F 和乳液膜的最大位移 L , 每个样品平行测试 3 次, 取平均值。根据式(2)和式(3)计算乳液膜的拉伸强度 T_s 和断裂伸长率 E ^[12]:

$$T_s = \frac{F}{S} \quad \text{式 (2)}$$

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

式中: T_s 为所测膜的拉伸强度, MPa; F 为膜所受最大拉力, N; S 为膜的有效截面积, m^2 ; E 为膜的断裂延伸率, %; L_0 为膜的初始长度, mm; L 为膜断裂时的长度, mm。

1.2.9 乳液膜对柠檬醛的缓释性能测定 在 60 mL 进样瓶内放入装有 NaCl 饱和溶液的 2 mL 小玻璃管, 30 °C 下平衡 24 h 使瓶内形成 RH 75% 的环境。将乳液膜裁成大小为 2 cm×4 cm 的长方形, 置入进样瓶内(膜的边角折弯以防贴壁), 瓶盖密封并于 30 °C 恒温箱存放。每间隔 24 h, 用密封进样针抽取 1 mL 顶空气体, 手动打入气相色谱, 进行柠檬醛浓度分析。期间分别在存放的第 145 和 290 h 时打开瓶

盖使瓶内顶空柠檬醛气体完全逸散, 再重新加盖密封, 定时取样测定。将乳液膜所含等量的柠檬醛加入进样瓶, 作为对照。

GC 条件: 色谱柱: 19091N-133 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 升温程序: 80 °C 保持 1 min, 以 5 °C/min 的速率升温至 120 °C, 保持时间 6 min; 载气(He)流速 20 mL/min, 分流比 10:1^[13]。

1.3 数据处理

所有实验均进行 3 次平行, 数据以平均值±标准差表示; 采用 Excel 进行作图, SPSS17.0 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 柠檬醛 Pickering 乳液及乳液膜的外观形貌观察

以 β -环糊精为稳定剂制备的柠檬醛 Pickering 乳液及添加有乳液的乳液膜外观见图 1。柠檬醛 Pickering 乳液呈浅黄色乳膏状, 质地均一。将乳液加入壳聚糖制膜液中搅拌均匀(添加量为 3%), 流延制膜, 所制空白壳聚糖膜为无色透明状, 而含柠檬醛 Pickering 乳液膜则呈浅黄色半透明状, 表面平整(图 1 中 a~d)。乳液膜的黄色应是由柠檬醛乳液的颜色所致, 但相比未添加黄原胶的膜样品, 黄原胶的添加使膜颜色变浅、透明度增加。

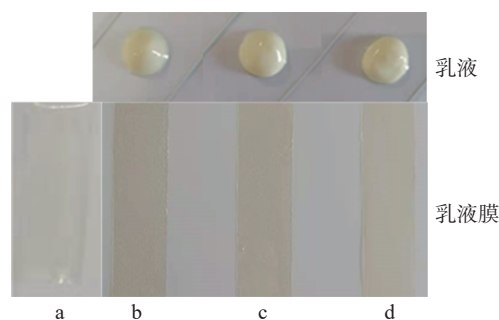


图 1 柠檬醛 Pickering 乳液及乳液膜的外观形貌

Fig.1 Appearance of citral Pickering emulsion and emulsion film with various xanthan gum

注: a 为壳聚糖空白膜; b、c 和 d 分别为黄原胶添加量为 0%、0.2% 和 0.4% 的乳液及其所制膜。

2.2 Pickering 乳液膜的显微结构及其油滴粒径

将柠檬醛 Pickering 乳液加入壳聚糖膜液, 经搅拌并流延成膜, 利用光学显微镜对润湿膜的微观结构进行观察(图 2), 发现柠檬醛油滴能够在乳液膜中相对均匀地分布, 且 0.2 膜和 0.4 膜中柠檬醛油滴分布密度也大于未添加的 0 膜。通过对乳液及膜液中油滴粒径进行测定, 发现未添加黄原胶乳液粒径为 1.17 μm , 制膜后粒径增大到 2.06 μm ; 添加 0.2% 和 0.4% 黄原胶的乳液粒径分别降至 0.57 和 0.54 μm , 相应 0.2 膜和 0.4 膜中柠檬醛油滴粒径分别为 0.71 和 0.61 μm (图 3)。这说明乳液制膜后其粒径相比之前显著增大($P < 0.05$), 且乳液中是否添加黄原胶对柠檬醛粒径的影响显著。此外, 在制膜时发现未添加黄原胶的流延膜液会有少量柠檬醛析出, 而添加 0.2%

和 0.4% 黄原胶的乳液膜无油析现象。这说明黄原胶的添加有利于乳液的稳定,可有效防止制膜过程中破乳现象的发生。

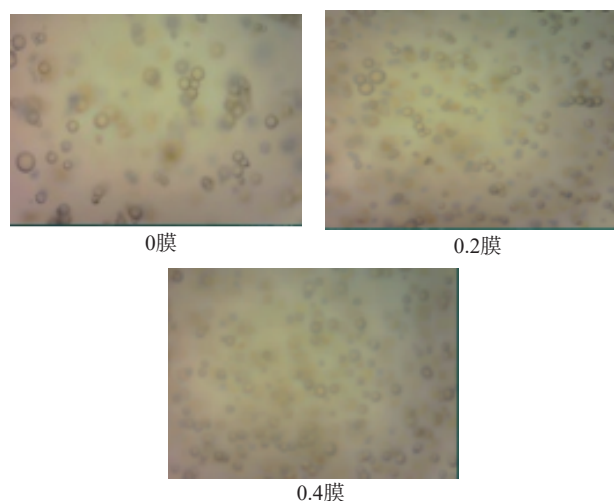


图2 黄原胶添加对乳液膜的微观结构的影响

Fig.2 Effect of xanthan gum addition on the microstructure of the emulsion film

注: 乳液添加量为 3%, 标尺最小刻度为 10 μm 。

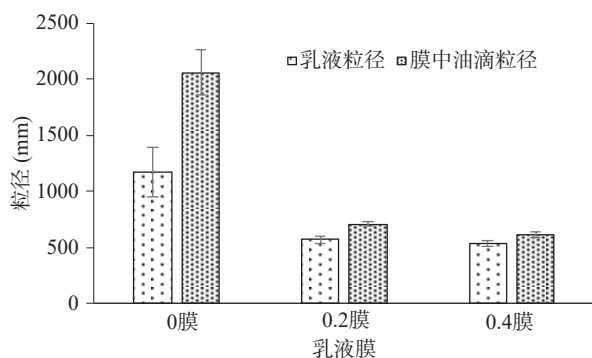


图3 黄原胶添加对乳液膜粒径的影响

Fig.3 Effect of xanthan gum addition on the particle size of the emulsion film

注: 乳液添加量为 3%。

现有研究已表明, Pickering 乳液属于结构性乳液,其稳定性与外水相粘度、稳定剂在连续相的桥联分布有很大关系^[14]。将 Pickering 乳液混合进入壳聚糖膜液,膜液对乳液的稀释过程会破坏乳液原有的稳定微结构,而在成膜液干燥过程中,由于水分蒸发也会导致乳液油滴间距减少、碰撞概率增加,从而增加乳液的不稳定性^[15]。这从柠檬醛 Pickering 乳液与膜液混合前后粒径的变化也可看出。而黄原胶属于非吸附多糖,其添加进乳液后主要分布于连续相,与纳米颗粒稳定剂协同作用使连续相保持一种相对稳定的半絮凝状态^[16],同时其所带负电荷有助于增加柠檬醛油滴间的斥力,可以有效阻止制膜过程中柠檬醛粒径增大甚至破乳的倾向。对于添加有黄原胶的乳液膜,由于其柠檬醛油滴粒径小、无油析出,相应膜的颜色较浅,透明度得以提高。

2.3 乳液膜的厚度、透明度及色泽

对添加 3% 柠檬醛 Pickering 乳液的膜进行厚度

测量,结果如图4所示,三种膜的平均厚度均在 0.10~0.13 mm 之间。由于黄原胶添加比例不超过乳液的 0.4%,在膜中含量更低,因此其对膜的厚度影响并不显著。但黄原胶添加可使乳液膜的透光率从 39% 增加至 43%~44%,透明度显著改善($P<0.05$),但两种添加量(0.2% 和 0.4%)的差异性不显著($P>0.05$)。此外,如表1所示,当乳液中添加黄原胶后,所制乳液膜的 L^* 和 a^* 值增加,特别是 0 膜与 0.4 膜之间差异显著($P<0.05$),而 b^* 值显著减小($P<0.05$),这说明黄原胶的加入可提升乳液膜的亮度,并使得膜的黄色减弱^[17]。

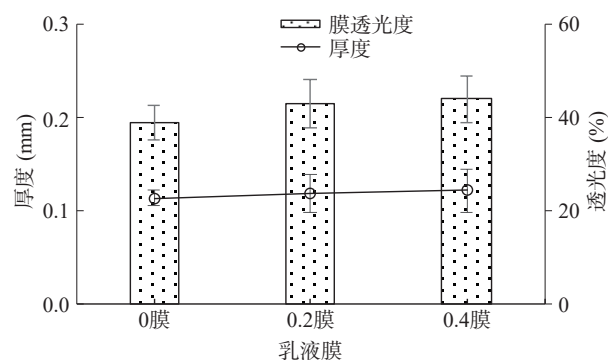


图4 黄原胶添加对膜厚度及膜透光率的影响

Fig.4 Effect of xanthan gum addition on film thickness and film transmittance

表1 黄原胶添加对柠檬醛 Pickering 乳液膜色泽的影响

Table 1 Effect of xanthan gum addition on the color of the emulsion film

乳液膜	L^*	a^*	b^*
0膜	100.1±0.04 ^b	9.66±0.05 ^c	0.45±0.05 ^a
0.2膜	100.2±0.09 ^b	9.84±0.11 ^b	0.26±0.06 ^b
0.4膜	100.4±0.08 ^a	9.97±0.06 ^{ab}	0.16±0.04 ^c

注: 同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

在乳液添加量不变的情况下,乳液膜的色泽及透光率跟膜厚度、膜基质成分浓度、乳液粒径及其分布均匀度有关。当膜中乳液保持相对较小的油滴粒径、分布均匀时,膜的透明度就高^[18]。如 2.2 结果,由于黄原胶的添加使膜中柠檬醛油滴粒径减小、无油析出现,相应 0.2 膜和 0.4 膜的外观也较 0 膜有所改善。

2.4 黄原胶添加对乳液膜水蒸气透过率(WVP)的影响

水蒸气透过率(WVP)是评价乳液膜阻隔性能的关键指标,能在一定程度上代表乳液膜的防潮性能^[19]。通常为防止食品水分的快速蒸发或食品吸湿,要求抗菌包装膜有较低的 WVP。

由图5可以看出,乳液中添加 0.2% 和 0.4% 黄原胶可使乳液膜 WVP 从 12.02 $\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{dm}^2\text{kPa})$ 分别提升至 13.58 和 14.32 $\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{dm}^2\text{kPa})$,说明添加黄原胶可导致乳液膜 WVP 的增加,且增加程度与黄原胶添加量成正相关($P<0.05$)。乳液膜的水蒸气透

过率除了与膜厚度、结构紧密度、膜两侧环境相对湿度及温度等有关外,膜基质亲水性是重要的影响因素^[20]。黄原胶是一种亲水性粘性多糖,具有很好的吸湿性,在高相对湿度环境下容易吸附空气中的水分子^[21],从而导致乳液膜水蒸气透过率有所增加。

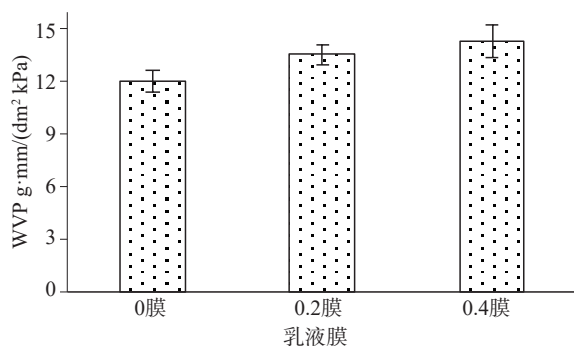


图 5 黄原胶添加对乳液膜水蒸气透过率的影响

Fig.5 Effect of xanthan gum addition on the WVP of the emulsion film

2.5 黄原胶添加对乳液膜机械性能的影响

机械阻力和延展性是膜材料的两个关键参数,其决定膜是否能够承受外部应力而保持结构的完整性,其中拉伸强度和断裂延伸率分别表征乳液膜的力学强度和柔韧性^[22]。如图 6 所示,相比未添加黄原胶膜,乳液中添加 0.2% 和 0.4% 黄原胶可使膜的拉伸强度从 5.85 MPa 分别增加至 6.96 和 8.77 MPa,膜断裂伸长率也从 28.87% 分别提高到 29.43% 和 32.16%,这说明黄原胶的加入可明显改善乳液膜的抗拉强度和柔韧性。

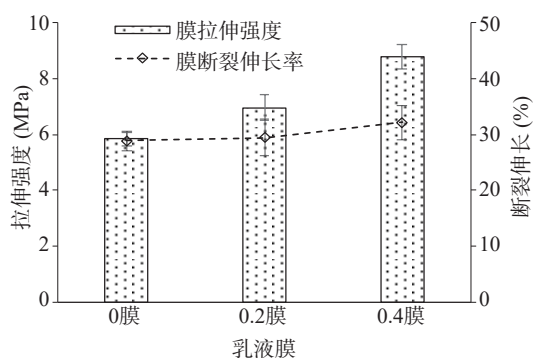


图 6 黄原胶添加对膜拉伸强度及断裂伸长率的影响

Fig.6 Effect of xanthan gum addition on TS and EB of the emulsion film

影响壳聚糖乳液膜机械性能的因素很多,膜的水分含量、膜基质中多糖浓度及其分子量、乳液添加量、乳液粒径大小及其在膜液中的分布等都是重要的影响因素。本研究中,在其他因素相同的情况下,影响乳液膜机械性能的主要为乳液粒径及黄原胶添加量。根据已有报道,乳液粒径较大甚至发生油析时,会破坏膜的组织结构,导致膜机械性能下降^[23]。但如果乳液粒径较小、且添加量不多则对膜结构破坏较小,而且薄膜中适量油滴的存在可促进膜拉伸过程中多糖链的移动,增加膜的可塑性;而 Pickering 乳

液中起稳定作用的纳米固体颗粒在膜中的广泛分布则能够增加膜的刚性^[24]。本研究中,黄原胶添加使乳液以相对较小的粒径分布于壳聚糖膜中,不会对膜的紧密结构产生破坏,同时环糊精包合物颗粒的存在增加了乳液膜的拉伸性强度,而油滴在一定程度上则使乳液膜柔性有所提升。

2.6 乳液膜中柠檬醛的缓慢释放

为测定膜中柠檬醛的缓释效果,将乳液膜进行间歇式密封放置,定期测定释放至顶空的柠檬醛浓度,以纯柠檬醛作对照,所得结果如图 7 所示。

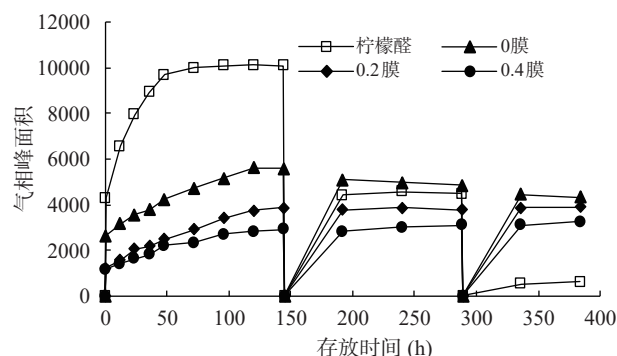


图 7 黄原胶添加对膜柠檬醛缓释特性的影响

Fig.7 Effect of xanthan gum addition on slow-release of citral from the emulsion film

柠檬醛具有很好的挥发性,在密封瓶中 48 h 左右达到顶空平衡浓度。而三种乳液膜则表现为柠檬醛的缓慢释放,大概在 120 h 后趋于平衡,柠檬醛释放速度及平衡浓度随黄原胶添加量的增多而降低。经过一次开盖逸散后,三种膜能够重新缓释柠檬醛,0.2 膜和 0.4 膜所达平衡浓度基本与第一次接近,0 膜的二次平衡浓度略有下降,而对照柠檬醛挥发浓度则大幅降低,平衡浓度只有初次平衡浓度的 40% 左右。经过二次开盖逸散,对照柠檬醛大部分已经挥发损失,顶空浓度很低,而三种膜依然保持对柠檬醛的缓释性能,其中含黄原胶膜的柠檬醛顶空浓度与其第一、二次平衡浓度接近,不含黄原胶膜的柠檬醛顶空浓度进一步降低。

从前面结果已知,黄原胶的添加可以增加柠檬醛乳液在制膜过程中的稳定性,使柠檬醛以纳米油滴形式在膜中均匀分布。在一定相对湿度条件下乳液膜发生有限润胀,内部油滴会持续产生柠檬醛的缓慢释放效应。这种缓释效果取决于乳液膜中柠檬醛油滴的大小及包裹的完整性。如果柠檬醛乳液粒径过大或发生部分破乳,会导致柠檬醛的析出及挥发损失,柠檬醛在膜中也不能均匀分布,除了影响膜的组织结构及机械性能,膜的柠檬醛缓释性能也会受到严重影响^[25]。

乳液膜的这种植物精油缓释特性对于食品包装来说非常意义,其可以保持包装内部持续的精油有效浓度氛围,而不至于味道过于浓烈,但却能对食品起到长效杀菌及抗氧化作用^[5]。

3 结论

将环糊精稳定的柠檬醛 Pickering 乳液加入壳聚糖成膜液中可以制备含柠檬醛纳米油滴的乳液膜。向乳液外水相中添加黄原胶能够显著增加制膜过程中乳液的稳定性,改善乳液膜的透明度和色泽,同时有利于增强膜的拉伸强度和柔韧性、强化柠檬醛的缓释作用。但黄原胶的加入也会导致乳液膜防潮能力下降。

参考文献

- [1] THIELMANN J, THEOBALD M, WUTZ A, et al. *Litsea cubeba* fruit essential oil and its major constituent citral as volatile agents in an antimicrobial packaging material[J]. *Food Microbiology*, 2021, 96: 103725.
- [2] LU W C, HUANG D W, WANG C C R, et al. Preparation, characterization, and antimicrobial activity of nanoemulsions incorporating citral essential oil[J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2018, 26(1): 82–89.
- [3] DHUMAL C V, AHMED J, BANARA N, et al. Improvement of antimicrobial activity of sago starch/guar gum bi-phasic edible films by incorporating carvacrol and citral[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, 21: 100380.
- [4] HERRERA L M, BUSTOS R O, MATIACEVICH S B, et al. Alginate edible films containing microencapsulated lemongrass oil or citral: Effect of encapsulating agent and storage time on physical and antimicrobial properties[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2017, 54(9): 2878–2889.
- [5] NIRO C M, MEDEIROS J A, FREITAS J A M, et al. Advantages and challenges of Pickering emulsions applied to bio-based films: A mini-review[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2021, 101(9): 3535–3540.
- [6] DAMMAK I, LOURENCO R V, SOBRAL P J. Active gelatin films incorporated with Pickering emulsions encapsulating hesperidin: Preparation and physicochemical characterization[J]. *Journal of Food Engineering*, 2019, 240: 9–20.
- [7] ROY S, RHIM J W. Gelatin/agar-based functional film integrated with Pickering emulsion of clove essential oil stabilized with nanocellulose for active packaging applications[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 627: 127220.
- [8] MOTOKI I, KANAME H, HIROYUKI T, et al. Emulsifying ability of β -cyclodextrins for common oils[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2010(31): 1648–1651.
- [9] 王相凡, 李学红, 于国强, 等. β -环糊精稳定柠檬醛 Pickering 乳液的制备及其稳定性研究[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(24): 124–129. [WANG X F, LI X H, YU G Q, et al. Preparation of citral emulsion stabilized by β -cyclodextrin and its stability[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(24): 124–129.]
- [10] KRSTONOSI V, DOKI L, NIKOLI I, et al. Influence of xanthan gum on oil-in-water emulsion characteristics stabilized by OSA starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 45: 9–17.
- [11] ALMASI H, AZIZI S, AMJADI S. Development and characterization of pectin films activated by nanoemulsion and Pickering emulsion stabilized marjoram (*Origanum majorana* L.) essential oil[J]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 99: 105338.
- [12] YUAN Y, ZHANG X, PAN Z R, et al. Improving the properties of chitosan films by incorporating shellac nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 110: 106164.
- [13] CHEN G, LIU B. Cellulose sulfate based film with slow-release antimicrobial properties prepared by incorporation of mustard essential oil and beta-cyclodextrin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 55: 100–107.
- [14] 杨传玺, 王小宁, 杨诚. Pickering 乳液稳定性研究进展[J]. *科技导报*, 2018, 36(5): 70–76. [YANG C X, WANG X N, YANG C. Research progress on emulsion stability[J]. *Science and Technology Review*, 2018, 36(5): 70–76.]
- [15] KHELISSE S O, CHIHIB N E. Effect of drying and interfacial membrane composition on the antimicrobial activity of emulsified citral[J]. *Food Chemistry*, 2019, 298: 125079.
- [16] LI Z F, ZHENG S Q, ZHAO C, et al. Stability, microstructural and rheological properties of Pickering emulsion stabilized by xanthan gum/lysozyme nanoparticles coupled with xanthan gum[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 165, part B: 2387–2394.
- [17] TAN W Q, DONG F, ZHANG J J, et al. Physical and antioxidant properties of edible chitosan ascorbate films[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(9): 2530–2539.
- [18] NISARA T, WANG Z C. Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 106: 670–680.
- [19] GARCIA M A, RODRIGUEZ M, CASTRO C, et al. Water vapor permeability of chitosan/zeolite composite films as affected by biopolymer and zeolite microparticle concentrations[J]. *Journal of Packaging Technology and Research*, 2020, 4(2): 157–169.
- [20] SALGADO D, VINICIO S M, ULLOA P A, et al. Steady and unsteady-state determination of the water vapor permeance (WVP) of polyethylene film to estimate the moisture gain of packed dry mango[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2017, 10(10): 1792–1797.
- [21] ZARANDONAI P A I, DUEAS M T. Assessment of active chitosan films incorporated with gallic acid[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 101: 105486.
- [22] NUR HAZIRAH M A S P, ISA M I N M, SARBON N M. Effect of xanthan gum on the physical and mechanical properties of gelatin-carboxymethyl cellulose film blends[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2016, 9: 55–63.
- [23] 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.
- [24] AMJADI S, ALMASI H, POURFATHI B, et al. Gelatin films activated by cinnamon essential oil and reinforced with 1D, 2D and 3D nanomaterials: Physical and release controlling properties[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 29: 3068–3078.
- [25] LIMA M, CARNEIRO L C, BIANCHINI D, et al. Structural, thermal, physical, mechanical, and barrier properties of chitosan films with the addition of xanthan gum[J]. *Journal of Food Science*, 2017, 82(3): 698–705.