

# 马铃薯淀粉膜制备工艺优化及活性包装中百里香酚释放动力学

崔英俊，张荣飞，王相友<sup>\*</sup>，程 萌，李梦鸽

(山东理工大学农业工程与食品科学学院，淄博 255000)

**摘要：**为提高食品包装中抑菌剂百里香酚(thymol, THY)的生物利用率以延长食品的货架期，该研究采用介孔二氧化硅(mobil composition of matter No. 41, MCM-41)作为 THY 的控释载体(THY-MCM-41)，以马铃薯淀粉为原料制备马铃薯淀粉活性包装膜。利用  $L_9(3^4)$  正交试验探究马铃薯淀粉、甘油、氯化钙和 THY-MCM-41 质量浓度对包装膜机械、物理以及水蒸气阻隔性能的交互影响，优化马铃薯淀粉活性包装膜最佳制备工艺参数，并在不同储存环境下对最优组合活性包装膜中百里香酚的释放动力学进行研究，构建百里香酚释放预测模型。结果表明，当马铃薯淀粉质量浓度为 0.04 g/mL，甘油质量浓度为 0.015 g/mL，氯化钙质量浓度为 0.005 g/mL，THY-MCM-41 质量浓度为 0.005 g/mL 时，制备的包装膜 A 综合性能最优，其抗拉强度、溶胀度、水蒸气透过率、透气性和不透明度分别为 7.16 MPa、89.23%、 $1.42 \times 10^{-10}$  g/(m·s·Pa)、 $1.02 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/(s·Pa) 和 1.16 mm<sup>-1</sup>。电子扫描电镜和傅里叶红外光谱分析均证实了 THY-MCM-41 均匀地分散在马铃薯淀粉膜中，与马铃薯淀粉之间具有良好的相容性。马铃薯淀粉活性包装膜可控制百里香酚的释放速率，将百里香酚的有效作用时间延长到 10 d。其中，百里香酚的释放规律符合一级释放模型( $R^2 > 0.980$ )，其释放行为遵循菲克扩散定律。该研究为智能活性包装膜中活性物质的精准控释提供了理论基础。

**关键词：**膜制备；优化；纳米粒子；控释；释放动力学

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202407102

中图分类号: TP391.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2024)-20-0298-11

崔英俊，张荣飞，王相友，等. 马铃薯淀粉膜制备工艺优化及活性包装中百里香酚释放动力学[J]. 农业工程学报, 2024, 40(20): 298-308. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202407102 <http://www.tcsae.org>

CUI Yingjun, ZHANG Rongfei, WANG Xiangyou, et al. Optimization of the potato starch film preparation process and release kinetics of thymol in active packaging[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2024, 40(20): 298-308. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202407102 <http://www.tcsae.org>

## 0 引言

随着人们环保意识和食品安全意识的提高，食品活性包装材料受到越来越广泛的关注。食品活性包装通过主动向食品包装内环境释放活性物质抑制微生物的繁殖，保持食品的风味和品质，从而有效延长食品的货架期<sup>[1]</sup>。淀粉资源丰富、价格低廉、可再生，因其具有良好的生物相容性，已被广泛用于生物包装材料<sup>[2]</sup>。但是，淀粉膜存在易老化、力学性能和亲水性能差等问题，特别是抑菌性能不佳。

从天然植物中提取的精油被认为是安全的食品添加剂，已被纳入可降解生物包装材料中以赋予其抑菌、抗氧化的功能<sup>[3]</sup>。百里香酚(thymol, THY)是一种单萜酚类化合物<sup>[4]</sup>，因其抑菌性能显著被用作抑菌剂应用于具有功能特性的活性包装材料中。NORDIN 等<sup>[5]</sup>发现加入百里香酚的甘薯基淀粉膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆

菌均表现出较强的抑菌活性。WU 等<sup>[6]</sup>将百里香酚加入到卡拉胶基薄膜中，成功地将草莓在 4 ℃ 下的保质期延长至 16 d。然而，百里香酚挥发性较强，其活性容易受到包装环境的影响，如温度、湿度、pH 值等。因此，需采用适当的技术将百里香酚加入到聚合物基体中，以提高其稳定性，防止其损失和降解，使其能够实现可控释放<sup>[7]</sup>。

MCM-41(mobil composition of matter No. 41)是一种介孔二氧化硅材料，将其添加到膜材料中能够提高膜的力学性能、热稳定性和阻隔性能<sup>[8]</sup>。此外，MCM-41具有可调节的纳米孔、较大的比表面积和孔容，可以封装大量的抑菌剂，并控制抑菌剂从纳米孔道中缓慢释放，从而解决了抑菌剂释放速度快、有效作用时间短等棘手问题<sup>[4, 9-10]</sup>。SUN 等<sup>[11]</sup>利用 MCM-41 负载  $\alpha$ -生育酚制备低密度聚乙烯膜，将  $\alpha$ -生育酚的有效作用时间延长了约 36%。事实上，食品包装环境条件对抑菌剂的释放速率影响很大，这方面的研究目前很少报道。因此，可通过分析不同包装环境下抑菌剂的释放特性研究抑菌剂的释放行为，并控制抑菌剂的释放速率。

基于此，本研究以马铃薯淀粉为成膜基材，采用介孔二氧化硅作为抑菌剂百里香酚的输送载体制备马铃薯淀粉活性包装膜。通过单因素试验筛选包装膜中马铃薯淀粉、甘油、氯化钙和 THY-MCM-41 质量浓度的适宜

收稿日期: 2024-07-11 修订日期: 2024-09-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31972144)和山东省自然科学基金项目(ZR2020QC244)联合资助

作者简介: 崔英俊, 博士生, 研究方向为智能包装与保鲜应用。

Email: cyj522819@163.com

<sup>\*</sup>通信作者: 王相友, 博士生导师, 研究方向为农产品加工及贮藏。

Email: wxy@sdu.edu.cn

添加范围，采用正交试验优化马铃薯淀粉活性包装膜的最佳制备工艺参数。对包装膜中百里香酚在不同温度-相对湿度组合环境下的释放动力学进行研究，旨在为活性包装膜中活性物质的精准释放提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

马铃薯淀粉（直链淀粉含量为（12.38±1.24）%，食品级）、甘油、氯化钙、NaCl、MgCl<sub>2</sub>、百里香酚、三氯甲烷、乙腈、异丙醇、甲醇、无水乙醇，上海麦克林生化科技有限公司；介孔二氧化硅（MCM-41），江苏先丰纳米材料科技有限公司。

测厚仪，CHY-C2A，济南兰光机电技术有限公司；磁力搅拌水浴锅，HH-6A，常州国宇仪器制造公司；超声波清洗仪，SB-120DT，宁波新芝生物科技有限公司；压差法气体渗透仪，CLASSIC 216，济南兰光机电技术有限公司；鼓风干燥箱，DHG-9245A，上海一恒科学仪器有限公司；电子拉力机，MED-01，济南兰光机电技术有限公司；紫外-可见分光光度仪，UV-1900，日本岛津公司；场发射扫描电镜，FEI Sirion 200，香港 FEI 有限公司；傅里叶变换红外光谱仪，Nicolet 5700，美国 Thermo Nicolet 公司；综合热分析仪，SDT650，美国 TA 公司；高效液相色谱仪，Agilent 1100，美国安捷伦科技有限公司。

1.2 THY-MCM-41 的制备

MCM-41、百里香酚和三氯甲烷按照 1：5：10 的比例混合，经超声波处理 30 min 后，将溶剂于室温下蒸发后得到 THY-MCM-41<sup>[12]</sup>。

1.3 马铃薯淀粉活性包装膜的制备

将定量的马铃薯淀粉溶解到 100 mL 去离子水中，在 80 ℃ 磁力搅拌水浴锅中充分糊化 30 min 后加入 THY-MCM-41 搅拌 20 min。随后加入增塑剂甘油和交联剂氯化钙继续搅拌 20 min，将成膜液浇注在面积为 13 cm×13 cm 的模具中于 40 ℃ 烘干<sup>[10]</sup>。冷却揭膜，保存备用。

1.4 单因素试验

基于前期的预试验，分别对马铃薯淀粉质量浓度（0.03、0.04、0.05、0.06、0.07 g/mL）、甘油质量浓度（0.005、0.010、0.015、0.020、0.025 g/mL）、氯化钙质量浓度（0.002、0.004、0.006、0.008、0.010 g/mL）和 THY-MCM-41 质量浓度（0.002、0.004、0.006、0.008、0.010 g/mL）进行单因素变量试验，考察马铃薯淀粉、甘油、氯化钙和 THY-MCM-41 质量浓度对包装膜机械、物理和水蒸气阻隔性能的影响。

1.5 马铃薯淀粉活性包装膜的制备工艺优化

根据上述单因素试验结果筛选出马铃薯淀粉、甘油、氯化钙和 THY-MCM-41 质量浓度的适宜浓度范围，采用 L<sub>9</sub>（3<sup>4</sup>）正交试验（表 1、表 2）优化马铃薯淀粉活性包装膜的最佳制备工艺参数。

表 1 因素水平表				
Table 1 Factor level table (g·mL <sup>-1</sup> )				
水平 Level	试验因素 Experimental factors			
	马铃薯淀粉 质量浓度 Potato starch mass concentration A	甘油质量 浓度 Glycerin mass concentration B	氯化钙 质量浓度 Calcium chloride mass concentration C	THY-MCM-41 质量浓度 THY-MCM-41 mass concentration D
1	0.040	0.005	0.004	0.004
2	0.050	0.010	0.005	0.005
3	0.060	0.015	0.006	0.006

表 2 正交试验表				
Table 2 Table of orthogonal tests (g·mL <sup>-1</sup> )				
编号 NO.	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

1.6 马铃薯淀粉活性包装膜测定指标及方法

1.6.1 厚度和机械性能

利用测厚仪测量包装膜的厚度后，将包装膜裁成 1.5 cm×6.0 cm，在 MED-01 电子拉力机上以 50 mm/min 的速率测定包装膜的抗拉强度（TS，MPa）和断裂伸长率（EB，%）<sup>[13]</sup>。

1.6.2 溶胀度和水蒸气透过率

记录包装膜样品（2 cm×4 cm）的初始质量为  $m_1$ ，然后在室温下将包装膜浸泡在 40 mL 去离子水中 30 min 后，取出包装膜并擦干表面残留的水分，再次称质量为  $m_2$ 。溶胀度  $M_A$ （%）计算式如下<sup>[14]</sup>：

$$M_A = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100 \tag{1}$$

将 3 g 无水氯化钙加入称量瓶并用包装膜密封（相对湿度 RH<sub>1</sub>=0%），将处理过的称量瓶放入底部盛有饱和氯化钠溶液（相对湿度 RH<sub>2</sub>=75%）的干燥器中，每隔 24 h 记录称量瓶的质量，直至称量瓶的质量保持不变。水蒸气透过率  $W_{VP}$ （g/(m·s·Pa)）计算式如下<sup>[15]</sup>：

$$W_{VP} = (\Delta m \times d) / [P \times S \times t \times (RH_2 - RH_1)] \tag{2}$$

式中  $\Delta m$  为称量瓶的增重，g； $d$  为包装膜的厚度，m； $S$  为膜的渗透面积，m<sup>2</sup>； $t$  为最后一次称质量的时间，s； $P$  为分蒸气压，1 753.55 Pa。

1.6.3 透氧性

包装膜的透氧性采用压差法气体渗透仪在 25 ℃ 环境下测定，测试面积为 38.48 cm<sup>2</sup><sup>[16]</sup>。

1.6.4 不透明度

包装膜切成 1 cm×4 cm 的尺寸，在 600 nm 波长处测量吸光度<sup>[17]</sup>。

1.6.5 扫描电镜（SEM）分析

膜样品进行喷金后，使用加速电压为 10 kV 的扫描电子显微镜观察包装膜的表面形貌<sup>[18]</sup>。

1.6.6 傅里叶变换红外光谱（FTIR）分析

采用傅里叶变换红外光谱仪在 4 000~400 cm<sup>-1</sup> 波长

范围内分析包装膜的红外光谱,扫描速率为  $4\text{ cm}^{-1}/\text{s}$  [19]。

### 1.6.7 热稳定性分析

利用热重分析仪在  $\text{N}_2$  环境下对包装膜在  $25\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  温度范围内的热稳定性进行分析,升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  [20]。

### 1.7 马铃薯淀粉活性包装膜中百里香酚释放动力学

参考 LEE 等 [21] 的方法对马铃薯淀粉活性包装膜中百里香酚在 9 种不同温度-相对湿度组合环境下的释放动力学进行研究。在真空干燥器的底部分别加入 100 mL 饱和  $\text{MgCl}_2$  溶液 (30%RH)、饱和  $\text{NaCl}$  溶液 (75%RH) 和去离子水 (100%RH)。在试验开始前,将处理好的干燥器分别存放在  $4\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $25\text{ }^\circ\text{C}$  和  $37\text{ }^\circ\text{C}$  的环境中 24 h 以保持试验温度和相对湿度的稳定性。然后,将膜样品分别置于不同温度-相对湿度组合环境下的干燥器中,定期从干燥器中取出  $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$  的包装膜样品,用提取液提取,经  $0.22\text{ }\mu\text{m}$  尼龙滤膜过滤后,使用配备 Luna Omega C18 色谱柱 ( $4.6\text{ mm}\times 250.0\text{ mm}$ , Phenomenex, CA) 的高效液相色谱仪在  $277\text{ nm}$  波长处测定包装膜中剩余百里香酚的含量,流速为  $1\text{ mL}/\text{min}$ ,柱温为  $40\text{ }^\circ\text{C}$ 。流动相为超纯水 (A) 和乙腈 (B),梯度洗脱模式为:  $0\text{ min}: 75\%\text{A}: 25\%\text{B}; 40\text{ min}: 50\%\text{A}: 50\%\text{B}$ 。采用外标法对包装膜中的百里香酚进行定性和定量分析,根据包装膜中百里香酚的剩余量计算其实际释放量。

利用零级、一级、Higuchi 和 Korsmeyer-Peppas 释放模型研究马铃薯淀粉活性包装膜中百里香酚在不同环境中的释放机制 [21-22], 计算式如下:

零级释放模型:

$$M_t/M_\infty = k_1 t \quad (3)$$

一级释放模型:

$$\ln(1-M_t/M_\infty) = -k_2 t \quad (4)$$

Higuchi 释放模型:

$$M_t/M_\infty = k_3 t^{1/2} \quad (5)$$

Korsmeyer-Peppas 释放模型:

$$M_t/M_\infty = k_4 t^n \quad (6)$$

式中  $M_t$  为时间  $t$  时,膜中百里香酚的释放量,  $\text{mg}$ ;  $M_\infty$  为膜中百里香酚的最大释放量,  $\text{mg}$ ;  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  和  $k_4$  分别为零级、一级、Higuchi 和 Korsmeyer-Peppas 释放模型的速率常数;  $t$  为释放时间,  $\text{s}$ ;  $n$  为释放指数。

利用阿伦尼斯模型分析不同相对湿度条件下百里香酚释放速率的温度依赖性,计算式如下:

$$\ln k_2 = (-E_a/R)/T + \ln A \quad (7)$$

式中  $k_2$  为一级释放模型速率常数;  $E_a$  为活化能,  $\text{kJ}/\text{mol}$ ;  $R$  为气体常数,  $8.314\text{ kJ}/\text{mol}$ ;  $T$  为绝对温度,  $\text{K}$ ;  $A$  为指前因子。

### 1.8 数据统计分析

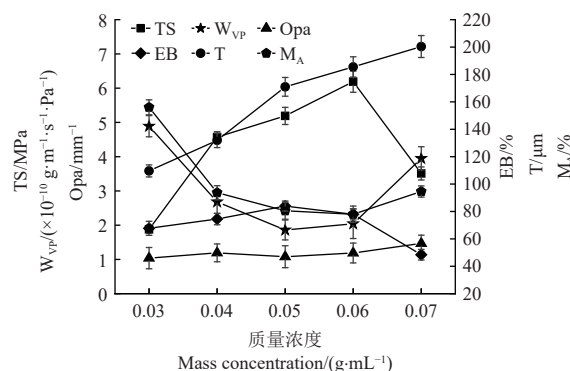
利用正交试验助手 II、Origin 2021 和 SPSS 22.0 软件处理和分析数据,显著性差异用  $P<0.05$  表示。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素试验结果

#### 2.1.1 马铃薯淀粉质量浓度对包装膜性能的影响

如图 1 所示,包装膜的不透明度与马铃薯淀粉质量浓度没有相关性。随着马铃薯淀粉质量浓度的增加,包装膜的厚度逐渐增大,这与膜中干物质的量增加有关 [23]。当马铃薯淀粉的质量浓度为  $0.05\text{ g}/\text{mL}$  时,包装膜的断裂伸长率达到最大值  $83.95\%$ ,水蒸气阻隔性最好,为  $1.86\times 10^{-10}\text{ g}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ ;当马铃薯淀粉的质量浓度为  $0.06\text{ g}/\text{mL}$  时,膜的抗拉强度最大,为  $6.19\text{ MPa}$ ,溶胀度达到最小值  $77.98\%$ 。在成膜过程中,马铃薯淀粉质量浓度的增加会增强马铃薯淀粉分子间相互作用力,THY-MCM-41 通过氢键作用与马铃薯淀粉形成致密的空间网络结构 [24],从而提升马铃薯淀粉包装膜的机械性能。此外,马铃薯淀粉膜内致密的空间网络结构还能有效延长水分子穿过膜的路径,进而提高膜的耐水性。然而,过量的马铃薯淀粉由于膜液过于黏稠,膜结构不均匀 [16],导致 THY-MCM-41 在膜内的分散性变差,从而影响了包装膜的机械性能、阻水性能以及透明度。综合考虑,马铃薯淀粉质量浓度的适宜添加范围为  $0.04\sim 0.06\text{ g}/\text{mL}$ 。



注: TS 为包装膜的抗拉强度;  $W_{vp}$  为包装膜的水蒸气透过率; Opa 为包装膜的不透明度; EB 为包装膜的断裂伸长率; T 为包装膜的厚度;  $M_A$  为包装膜的溶胀度。下同。

Note: TS is the tensile strength of the packaging film;  $W_{vp}$  is the water vapor permeability of the packaging film; Opa is the opacity of the packaging film; EB is the elongation at break of the packaging film; T is the thickness of the packaging film;  $M_A$  is the moisture absorption of the packaging film. The same below.

图 1 马铃薯淀粉质量浓度对包装膜性能的影响

Fig.1 Effects of potato starch mass concentration on properties of packaging films

#### 2.1.2 甘油质量浓度对包装膜性能的影响

甘油作为一种增塑剂,在马铃薯淀粉膜中过多或过少的添加都不利于膜性能的改善。如图 2 所示,随着甘油添加量的增加,包装膜的抗拉强度和透明度均会逐渐降低,而断裂伸长率、厚度、水蒸气透过率和溶胀度与抗拉强度和透明度的变化趋势则相反。甘油的加入会在分子间形成氢键,减弱分子间的接触,使聚合物分子更自由地移动,从而导致包装膜的韧性降低、弹性增加 [25],表现为包装膜抗拉强度降低、断裂伸长率增大。



此外,甘油分子中三个羟基的存在会导致包装膜的吸水率变高,从而影响了包装膜的水蒸气透过率、溶胀度和透明度。因此,综合分析,甘油质量浓度的最佳适宜添加范围为 0.005~0.015 g/mL。

### 2.1.3 氯化钙质量浓度对包装膜性能的影响

如图 3 所示,当氯化钙的质量浓度从 0.002 g/mL 增加到 0.006 g/mL 时,包装膜的抗拉强度从 4.37 MPa 增加到 7.28 MPa,断裂伸长率从 46.66% 增大到 68.19%。当氯化钙的质量浓度为 0.006 g/mL 时,包装膜的水蒸气阻隔性最好,为  $1.61 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ,溶胀度达到最小值 94.86%。在成膜过程中,较低浓度的钙离子有助于淀粉链的均匀分散,与淀粉链中的羟基形成氢键,增强淀粉分子间的相互作用,提高膜的致密性,从而降低了包装膜的厚度和不透明度,提高了包装膜的力学性能。此外,膜基质致密性的增加会减少膜内部的自由空间,降低膜的孔隙率,使水分子的扩散、溶解和渗透受到更大的限制<sup>[26]</sup>,导致包装膜的水蒸气透过率和溶胀度降低。但过量的氯化钙会阻碍淀粉链的相互作用,破坏膜致密的空间网络结构<sup>[26-27]</sup>,从而影响了包装膜的机械性能和阻水性能。因此,综合考虑,氯化钙质量浓度的适宜添加范围为 0.004~0.006 g/L。

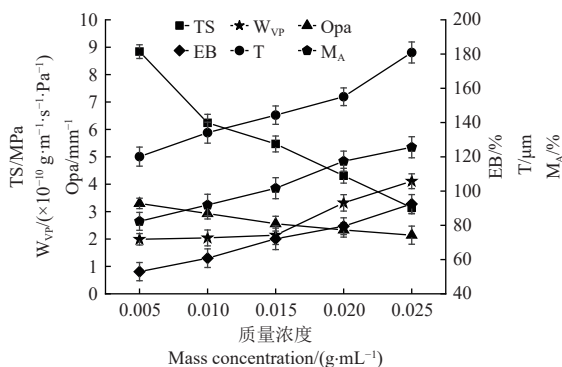


图 2 甘油质量浓度对包装膜性能的影响

Fig.2 Effects of glycerol mass concentration on properties of packaging films

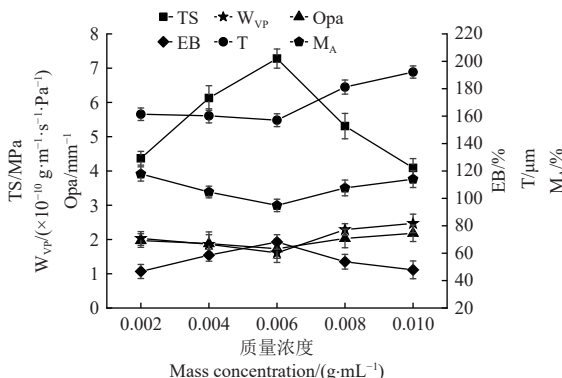


图 3 氯化钙质量浓度对包装膜性能的影响

Fig.3 Effects of calcium chloride mass concentration on properties of packaging films

### 2.1.4 THY-MCM-41 质量浓度对包装膜性能的影响

图 4 为 THY-MCM-41 质量浓度对包装膜机械性能、

物理性能以及水蒸气阻隔性能的影响。如图 4 所示,当 THY-MCM-41 添加量增加时,包装膜的厚度、不透明度逐渐增加,抗拉强度和断裂伸长率先增加后减小,而水蒸气透过率和溶胀度则呈现出先减小后增加的趋势。介孔二氧化硅作为一种填充物,通过与马铃薯淀粉中游离的羟基形成较强的氢键填补马铃薯淀粉的网状空隙,从而提高包装膜的刚度和柔韧性<sup>[28]</sup>。此外,低浓度的 THY-MCM-41 在膜中均匀分布,通过化学键与膜基质紧密结合,提高膜基质的致密性,有效延长了水分子穿透膜的路径,因而提高了包装膜的耐水性和阻隔性<sup>[29]</sup>,表现为包装膜溶胀度和水蒸气透过率的降低。当 THY-MCM-41 的质量浓度大于 0.006 g/mL 时,包装膜的溶胀度和水蒸气透过率增加,这是因为介孔二氧化硅颗粒具有很高的表面能量和强吸附力,过量的介孔二氧化硅颗粒间会发生团聚现象,破坏膜致密的空间网络结构,导致包装膜对水的抵抗能力降低<sup>[30]</sup>。由于膜中干物质量的增加和介孔二氧化硅颗粒的团聚使得包装膜的厚度和不透明度随着 THY-MCM-41 添加量的增加而逐渐增加。因此,综合考虑,THY-MCM-41 质量浓度的适宜添加范围为 0.004~0.006 g/mL。

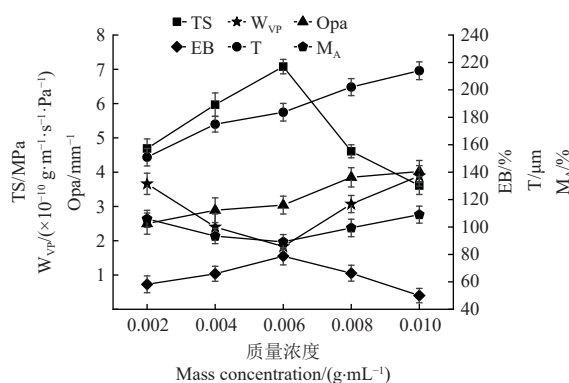


图 4 THY-MCM-41 质量浓度对包装膜性能的影响

Fig.4 Effects of THY-MCM-41 mass concentration on properties of packaging films

## 2.2 正交试验优化

单因素试验发现,马铃薯淀粉、甘油、氯化钙和 THY-MCM-41 质量浓度对包装膜的性能影响较大。通过单因素试验已筛选得到各因素的适宜质量浓度范围,为了得到膜的最佳制备工艺参数,设计  $L_9(3^4)$  正交试验进一步验证,结果如表 3 所示。采用综合加权评分法将包装膜的厚度、不透明度、溶胀度、水蒸气透过率、抗拉强度和断裂伸长率 6 个指标的试验结果转化为单一指标,根据单一指标试验结果进行最优化分析。考虑到包装膜在实际应用中各个指标的重要性,设定厚度、不透明度、溶胀度、水蒸气透过率、抗拉强度和断裂伸长率的权重  $w_1$ 、 $w_2$ 、 $w_3$ 、 $w_4$ 、 $w_5$ 、 $w_6$  分别为 0.1、0.1、0.2、0.2、0.3、0.1。如表 4 所示,影响包装膜性能的因素主次是  $B>A>D>C$ ,即甘油质量浓度>马铃薯淀粉质量浓度>THY-MCM-41 质量浓度>氯化钙质量浓度。对比因素 A 各水平的 K 值可以发现,  $K_1>K_2>K_3$ , 且  $k_1>k_2>k_3$  ( $K_i$  为同一水

平之和,  $k_i=K_i/n$ ,  $n=3$ ), 水平  $A_1$  的评分较高, 因此马铃薯淀粉的最佳质量浓度为 0.04 g/mL; 对比因素  $B$  各水平的  $K$  值可以发现,  $K_3>K_2>K_1$ , 且  $k_3>k_2>k_1$ , 水平  $B_3$  的评分较高, 因此甘油的最佳质量浓度为 0.015 g/mL; 对比因素  $C$  各水平的  $K$  值可以发现,  $K_2>K_3>K_1$ , 且  $k_2>k_3>k_1$ , 水平  $C_2$  的评分较高, 因此氯化钙的最佳质量浓度

为 0.005 g/mL; 对比因素  $D$  各水平的  $K$  值可以发现,  $K_2>K_1>K_3$ , 且  $k_2>k_1>k_3$ , 水平  $D_2$  的评分较高, 因此 THY-MCM-41 的最佳质量浓度为 0.005 g/mL。综上所述, 马铃薯淀粉包装膜的最佳制备工艺参数为马铃薯淀粉质量浓度为 0.04 g/mL, 甘油质量浓度为 0.015 g/mL, 氯化钙质量浓度为 0.005 g/mL 以及 THY-MCM-41 质量浓度为 0.005 g/mL。

表 3 正交试验设计及数据结果  
Table 3 Orthogonal experimental design and data results

编号 NO.	因素 Factors				T/ $\mu\text{m}$	Opa/ $\text{mm}^{-1}$	$M_A/\%$	$W_{VP}/(\times 10^{-10} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$	TS/MPa	EB/%	Y
	A	B	C	D							
1	1	1	1	1	0	91.04	100	14.94	59.04	0	49.80
2	1	2	2	2	22.75	39.42	56.83	36.44	96.61	73.97	61.25
3	1	3	3	3	66.50	100	0	66.74	56.18	100	56.85
4	2	1	2	3	43.08	93.60	66.58	0	64.55	40.90	50.44
5	2	2	3	1	67.43	0	60.33	28.27	100	15.18	55.98
6	2	3	1	2	14.73	66.57	36.07	46.66	86.26	41.76	57.73
7	3	1	3	2	55.96	74.38	72.99	11.39	61.97	7.59	49.26
8	3	2	1	3	70.29	36.99	41.25	42.42	54.80	15.88	45.49
9	3	3	2	1	100	65.34	64.02	100	0	48.14	54.15

注: Y 为加权评分值。下同。  
Note: Y is the weighted score. The same below.

表 4 极差分析表  
Table 4 Range Analysis Table

编号 NO.	因素 Factors			
	A	B	C	D
$K_1$	167.91	149.50	153.02	159.94
$K_2$	164.15	162.72	165.84	168.24
$K_3$	148.90	168.73	162.09	152.78
$k_1$	55.97	49.83	51.01	53.31
$k_2$	54.72	54.24	55.28	56.08
$k_3$	49.63	56.24	54.03	50.93
R	6.34	8.42	4.97	5.15

注:  $K$  为各因素各水平试验数据求和,  $k$  为对应  $K$  值的平均值,  $R$  为极差。  
Note:  $K$  is the sum of the experimental data of each factor at each level, and  $k$  is the average value of the corresponding  $K$  value,  $R$  is range.

2.3 试验结果验证分析

2.3.1 马铃薯淀粉包装膜性能分析

为了验证最佳工艺包装膜的机械性能、物理性能和阻水性能, 通过试验进一步对比分析。表 5 综合对比分析了正交实验得到的最佳制备工艺包装膜 A ( $A_1B_3C_2D_2$ )、多指标正交试验分析评分较高的包装

膜 B ( $A_1B_3C_3D_1$ )、只添加百里香酚的马铃薯淀粉包装膜 C 和未经处理的纯马铃薯淀粉膜包装膜 D 的厚度、不透明度、抗拉强度、断裂伸长率、溶胀度、水蒸气透过率和透氧性。如表 5 所示, 包装膜 A 的抗拉强度和断裂伸长率相比于包装膜 C 和包装膜 D 显著提高 ( $P<0.05$ ), 溶胀度、水蒸气透过率和透氧性显著降低 ( $P<0.05$ )。包装膜不透明度升高是因为添加了 THY-MCM-41。对比于包装膜 B, 包装膜 A 的抗拉强度和断裂伸长率均增大, 不透明度、溶胀度、水蒸气透过率和透氧性均减小, 综合性能较优。THY-MCM-41 均匀地分散在马铃薯淀粉膜中, 与马铃薯淀粉紧密结合, 在马铃薯淀粉膜中形成致密的空间网络结构, 有效延长了水分子、氧气分子在膜中的渗透路径, 使包装膜的综合性能增强<sup>[31]</sup>, 有利于包装膜在食品保鲜贮藏方面的应用。综上所述, 验证了正交试验得到的最佳制膜工艺, 即包装膜 A 综合性能最好, 并通过 SEM、FTIR、热重和百里香酚释放动力学研究进一步验证包装膜 A 性能的优越性及机理。

表 5 包装膜性能的试验验证  
Table 5 Experimental verification of packaging film properties

包装膜 Packaging Films	T/ $\mu\text{m}$	Opa/ $\text{mm}^{-1}$	TS/MPa	EB/%	$M_A/\%$	$W_{VP}/(\times 10^{-10} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$	OP/ $(\times 10^{-15} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$
PFA	137.12 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>	1.16 $\pm$ 0.05 <sup>b</sup>	7.16 $\pm$ 0.11 <sup>a</sup>	88.14 $\pm$ 0.85 <sup>b</sup>	89.23 $\pm$ 0.49 <sup>c</sup>	1.42 $\pm$ 0.09 <sup>b</sup>	1.02 $\pm$ 0.22 <sup>c</sup>
PFB	148.43 $\pm$ 0.03 <sup>a</sup>	1.67 $\pm$ 0.34 <sup>a</sup>	6.31 $\pm$ 0.27 <sup>b</sup>	78.80 $\pm$ 1.69 <sup>c</sup>	97.10 $\pm$ 1.50 <sup>b</sup>	1.64 $\pm$ 0.03 <sup>b</sup>	1.28 $\pm$ 0.13 <sup>c</sup>
PFC	131.45 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup>	1.04 $\pm$ 0.28 <sup>b,c</sup>	1.53 $\pm$ 0.02 <sup>c</sup>	95.53 $\pm$ 0.10 <sup>a</sup>	110.05 $\pm$ 0.74 <sup>a</sup>	4.62 $\pm$ 0.31 <sup>a</sup>	3.78 $\pm$ 0.57 <sup>a</sup>
PFD	120.02 $\pm$ 0.01 <sup>d</sup>	0.94 $\pm$ 0.10 <sup>c</sup>	1.73 $\pm$ 0.44 <sup>c</sup>	91.71 $\pm$ 1.33 <sup>a,b</sup>	107.25 $\pm$ 1.38 <sup>a</sup>	4.33 $\pm$ 0.28 <sup>a</sup>	3.25 $\pm$ 0.12 <sup>b</sup>

注: PFA 为包装膜 A: 马铃薯淀粉 0.04 g·mL<sup>-1</sup>、甘油 0.015 g·mL<sup>-1</sup>、氯化钙 0.005 g·mL<sup>-1</sup>、THY-MCM-41 0.005 g·mL<sup>-1</sup>; PFB 为包装膜 B: 马铃薯淀粉 0.04 g·mL<sup>-1</sup>、甘油 0.015 g·mL<sup>-1</sup>、氯化钙 0.006 g·mL<sup>-1</sup>、THY-MCM-41 0.004 g·mL<sup>-1</sup>; PFC 为包装膜 C: 马铃薯淀粉 0.04 g·mL<sup>-1</sup>、甘油 0.015 g·mL<sup>-1</sup>、氯化钙 0.005 g·mL<sup>-1</sup>、百里香酚 0.002 4 g·mL<sup>-1</sup>; PFD 为包装膜 D: 马铃薯淀粉 0.04 g·mL<sup>-1</sup>、甘油 0.015 g·mL<sup>-1</sup>、氯化钙 0.005 g·mL<sup>-1</sup>; OP 为包装膜的透氧性。下同。

Note: PFA is the package film A: potato starch 0.04 g·mL<sup>-1</sup>, glycerin 0.015 g·mL<sup>-1</sup>, calcium chloride 0.005 g·mL<sup>-1</sup>, THY-MCM-41 0.005 g·mL<sup>-1</sup>; PFB is the packaging film B: potato starch 0.04 g·mL<sup>-1</sup>, glycerin 0.015 g·mL<sup>-1</sup>, calcium chloride 0.006 g·mL<sup>-1</sup>, THY-MCM-41 0.004 g·mL<sup>-1</sup>; PFC is the packaging film C: potato starch 0.04 g·mL<sup>-1</sup>, glycerin 0.015 g·mL<sup>-1</sup>, calcium chloride 0.005 g·mL<sup>-1</sup>, thymol 0.002 4 g·mL<sup>-1</sup>; PFD is the packaging film D: potato starch 0.04 g·mL<sup>-1</sup>, glycerin 0.015 g·mL<sup>-1</sup>, calcium chloride 0.005 g·mL<sup>-1</sup>; OP is the oxygen permeability of the packaging film. The same below.

2.3.2 包装膜 SEM 分析

如图 5 所示, 相比于纯马铃薯淀粉膜 D 平滑的表面, THY-MCM-41 的添加导致了包装膜 A 和包装膜 B 的表现变的粗糙。其中, 包装膜 B 的表面凸起较明显, 这是

二氧化硅颗粒团聚造成的, 主要归因于二氧化硅和马铃薯淀粉之间的相容性较差, 以及分子间结合能力较弱, 导致膜表面不均匀<sup>[32]</sup>。此外, 包装膜 A 的表面相比包装膜 B 较光滑, 这是因为 THY-MCM-41 在膜基质中的均

匀分散, 与马铃薯淀粉之间具有良好的相容性, 从而使膜表面变得光滑。

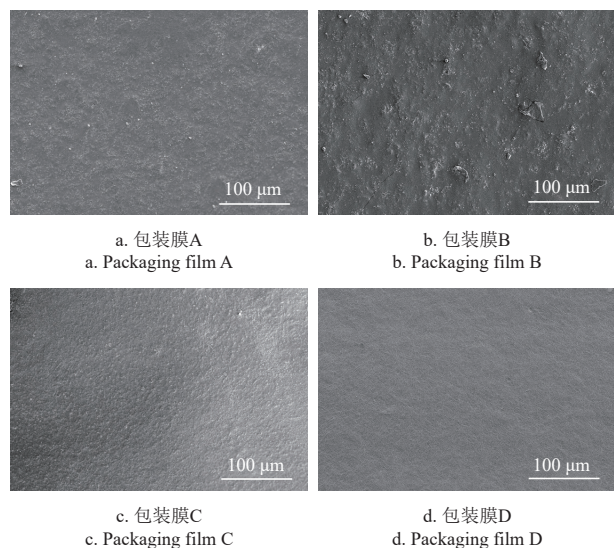


图 5 不同类型包装膜的 SEM 图

Fig.5 SEM (scanning electron microscope) photo of different types packaging film

### 2.3.3 包装膜 FTIR 分析

如图 6 所示, 4 种包装膜的红外光谱相似, 表明没有形成新的化学键, 只是膜中某些官能团的波长发生不同程度的迁移。由于 O-H 伸缩振动峰, 在波长  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  左右观察到一个强而宽的吸收峰, 包装膜的 C-H 伸缩振动峰发生在  $2\,900\text{ cm}^{-1}$  左右波长处,  $1\,000\text{ cm}^{-1}$  左右波长对应包装膜的 C-O-C 伸缩振动吸收峰、H-O-H 伸缩振动吸收峰、Si-C 吸收峰、Si-O 吸收峰以及 Si-H 吸收峰叠加的多重吸收峰<sup>[10]</sup>。通过图 6 我们可以发现, 包装膜 A 和包装膜 B 的 O-H、C-H 吸收峰相比纯马铃薯淀粉包装膜 D 向低波数迁移, 其中, 包装膜 A 在  $1\,029\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰向低波数迁移较大, 这是因为 THY-MCM-41 与马铃薯淀粉分子之间形成了较强的氢键, 降低了伸缩振动的频率, 从而使红外光谱向低波数迁移<sup>[33]</sup>。此外, Si-C、Si-O、Si-H 等键的形成使伸缩振动频率降低, 有利于 THY-MCM-41 在马铃薯淀粉膜基质中的分散, 提高其与马铃薯淀粉的相容性<sup>[34]</sup>。

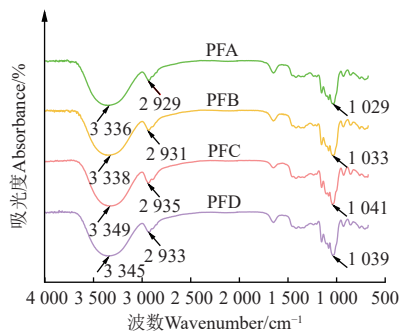


图 6 不同类型包装膜的红外光谱图

Fig.6 Fourier transform infrared spectra of different types of packaging films

### 2.3.4 包装膜的热稳定性分析

如图 7 所示, 根据热重和热失重速率曲线, 可以发

现包装膜的质量损失分为两个关键阶段: 第一阶段 ( $50\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 主要是膜中挥发性成分自由水和百里香酚的挥发。第二阶段 ( $200\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 主要是马铃薯淀粉膜基质的热分解。其中, 包装膜 A 的降解速率最低, 且最大降解速率对应的温度较高, 表明包装膜 A 的热稳定性较好。这可能与均匀分散的 THY-MCM-41 与马铃薯淀粉之间形成较强的氢键, 增强了聚合物链之间的相互作用有关<sup>[35]</sup>, 与前文包装膜的机械性能结果一致。

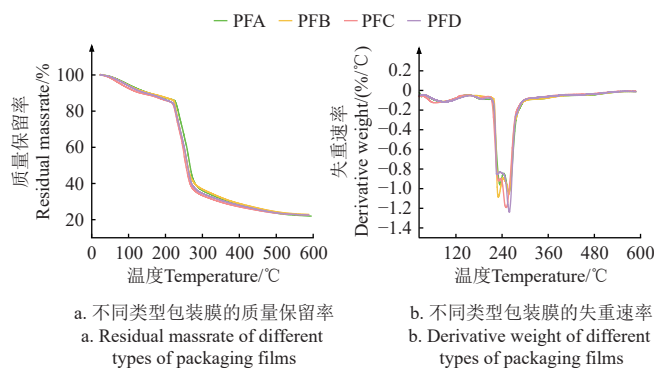


图 7 不同类型包装膜的热稳定性

Fig.7 Thermal stability of different types of packaging films

### 2.4 百里香酚释放动力学

抑菌剂在包装材料中的可控释放对于延长活性包装膜的抑菌有效期至关重要。为了探究包装膜中百里香酚在模拟实际包装环境中的释放动力学, 对包装膜 A 中百里香酚在 9 种温度-相对湿度组合环境下的释放动力学进行研究。如图 8 所示, 不同温度-相对湿度组合环境下百里香酚的释放均呈现初始爆发性释放到随后持续性释放的趋势, 释放时间可达 10 d。百里香酚的释放速率随温度和相对湿度的升高逐渐增加, 这是因为高温降低了百里香酚与 MCM-41 之间疏水相互作用的强度<sup>[36]</sup>。因此, 百里香酚嵌入聚合物链的程度随温度的升高而降低, 从而促进百里香酚从膜基质内部向表面迁移。此外, 相对湿度对百里香酚释放的影响归因于水的塑化作用<sup>[37]</sup>, 高湿度使聚合物壁材吸水膨胀, 增加了包装膜的气体渗透性, 从而加快了百里香酚分子的扩散速度。

利用零级、一级、Higuchi 和 Korsmeyer-Peppas 释放模型分析了百里香酚在不同温度-相对湿度组合环境下的释放动力学, 释放模型拟合参数如表 6 所示。零级释放模型主要用于恒定速率的药物释放系统, 其释放速率与浓度高低无关<sup>[38]</sup>。本研究中随着释放时间的延长, 活性包装膜中百里香酚的浓度逐渐降低, 其释放速率逐渐减慢且受温度和相对湿度的影响。因此, 零级释放模型不适合用来阐述百里香酚的释放行为。一级释放模型主要用于研究多孔框架内的药物释放动力学, 表现为一种典型的扩散模式, 其释放速率与浓度成正比, 释放过程表现为被动运输且受浓度梯度控制<sup>[39]</sup>。如表 6 所示, 基于最佳相关系数值, 一级释放模型被认为是描述百里香酚在不同温度-相对湿度组合环境下的释放动力学的最佳模型 ( $R^2>0.980$ )。随着释放时间的推移, 由于包装膜内



残留百里香酚的浓度降低, 百里香酚释放速率也随之降低, 其释放主要受浓度梯度的驱动。

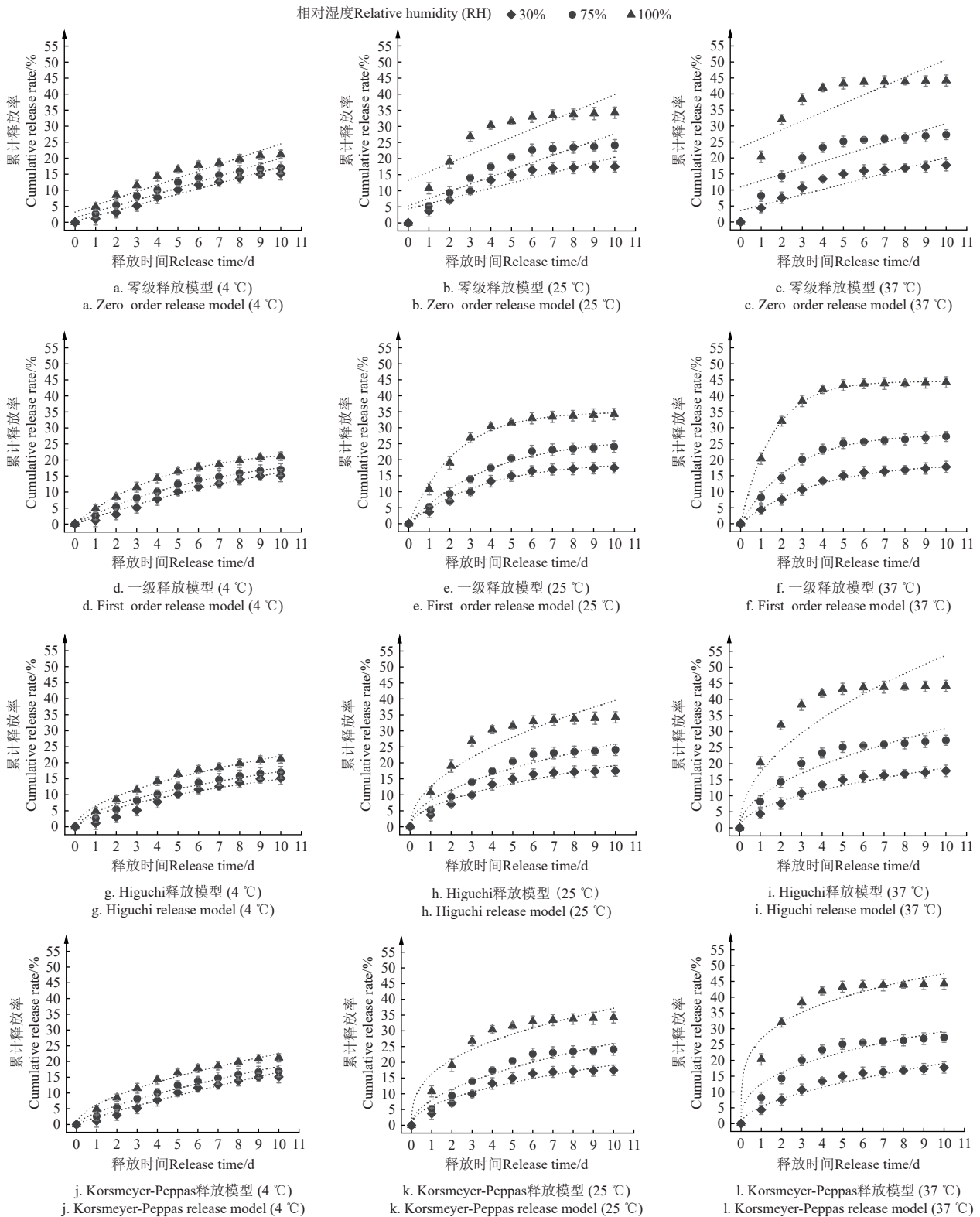


图8 活性包装膜中百里香酚在不同温度-相对湿度组合环境下的释放动力学模型拟合曲线

Fig.8 Release kinetics model fitting curve of thymol in active packaging film under different combined temperature-relative humidity environments

因此, 一级释放模型适用于长期生物活性药物递送和缓释系统。Korsmeyer-Peppas 释放模型中的释放指数“ $n$ ”对于判断活性成分在释放过程中的行为至关重要。拟合结果表明, 百里香酚的释放曲线与 Korsmeyer-Peppas

释放模型拟合度较好 ( $R^2 > 0.910$ ), 且各组的释放指数“ $n$ ”均低于 0.5, 证明百里香酚在不同温度-相对湿度组合环境下的释放行为遵循菲克扩散定律。此外, 各释放模型的  $k$  值随着温度和相对湿度的升高而增大, 在温度为

37 ℃、相对湿度为 100% 的条件下，*k* 值最大，为 21.532，表明温度和相对湿度的升高加速了百里香酚的释放。

表 6 不同温度-相对湿度组合环境下百里香酚释放动力学模型参数  
Table 6 Kinetic model parameters of thymol release under different combined temperature-relative humidity environments

释放模型 Release model	参数 Parameters	4 ℃			25 ℃			37 ℃		
		30% RH	75% RH	100% RH	30% RH	75% RH	100% RH	30% RH	75% RH	100% RH
零级释放模型 Zero-order release model	<i>k</i> <sub>1</sub>	0.058	0.069	0.072	0.063	0.058	0.105	0.043	0.072	0.103
	<i>R</i> <sup>2</sup>	*	*	*	*	*	*	*	*	*
一级释放模型 First-order release model	<i>k</i> <sub>2</sub>	0.070	0.092	0.114	0.112	0.181	0.241	0.198	0.322	0.586
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0.981	0.984	0.987	0.980	0.990	0.989	0.981	0.989	0.986
Higuchi 释放模型 Higuchi release model	<i>k</i> <sub>3</sub>	1.011	1.198	1.271	1.099	1.159	1.932	0.942	1.445	2.040
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0.871	0.873	0.732	0.796	*	*	0.839	0.918	0.935
Korsmeyer–Peppas 释放模型 Korsmeyer–Peppas release model	<i>k</i> <sub>4</sub>	2.756	3.025	7.464	4.611	10.150	14.273	7.538	12.242	21.532
	<i>n</i>	0.329	0.338	0.205	0.258	0.164	0.176	0.167	0.162	0.141
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0.927	0.921	0.939	0.914	0.917	0.930	0.955	0.932	0.951

注：“\*”表示拟合度较差 (*R*<sup>2</sup> < 0.700)。  
Note: “\*” indicates poor correlation (*R*<sup>2</sup> < 0.700).

阿伦尼斯模型被用于分析温度和相对湿度对百里香酚释放速率的相互影响。如图 9 所示，在 30%、75% 和 100% 湿度条件下，通过研究阿伦尼斯曲线的斜率，得出了百里香酚释放的活化能 (*E*<sub>a</sub>)，分别为 16.51、26.91 和 37.70 kJ/mol。当温度逐渐升高时，百里香酚在高相对湿度条件下释放速率显著增加；相反，在低相对湿度条件下，百里香酚的释放速率对温度并不敏感。因此，相对湿度是控制百里香酚释放速率的关键因素<sup>[40]</sup>。此外，通过对阿伦尼斯模型进行线性回归分析，建立一个预测模型，以期实现百里香酚在不同温度（4~37 ℃）、不同相对湿度（30%~100%）下、不同释放时间内释放率的预测，模型计算式如下：

$$\ln k_2 = (-0.03RH - 0.83)/T + (0.11RH + 3.48) \tag{8}$$

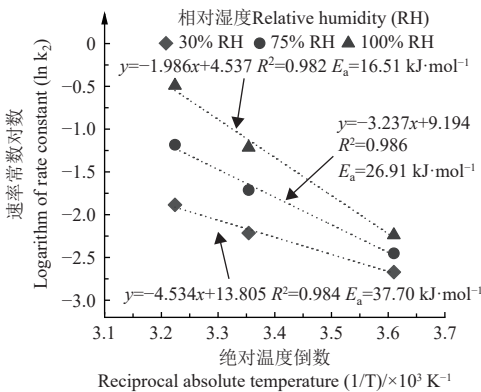


图 9 不同相对湿度下百里香酚释放的阿伦尼斯曲线  
Fig.9 Arrhenius curves of thymol release at different relative humidities

3 结 论

以马铃薯淀粉为膜基，以介孔二氧化硅 MCM-41（mobil composition of matter No. 41）作为抑菌剂百里香酚的输送载体制备马铃薯淀粉活性包装膜。研究了包装膜的机械、物理以及水蒸气阻隔性能，并对活性包装膜中的百里香酚在不同温度-相对湿度组合环境下的释放动力学进行研究，结论如下：

1) 通过正交试验优化马铃薯淀粉活性包装膜的制备

工艺参数，结果表明，当马铃薯淀粉质量浓度为 0.04 g/mL、甘油质量浓度为 0.015 g/mL、氯化钙质量浓度为 0.005 g/mL、THY-MCM-41 质量浓度为 0.005 g/mL 时，马铃薯淀粉活性包装膜的综合性能表现最佳。其抗拉强度、溶胀度、水蒸气透过率、透氧性和不透明度分别为 7.16 MPa、89.23%、 $1.42 \times 10^{-10}$  g/(m·s·Pa)、 $1.02 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/(s·Pa) 和 1.16 mm<sup>-1</sup>。

2) 电子扫描电镜表明 THY-MCM-41 均匀地分散在马铃薯淀粉膜中，与马铃薯淀粉具有良好的组分相容性，使包装膜呈现出更致密、均匀的微观结构。热重分析表明 THY-MCM-41 的添加提高了马铃薯淀粉活性包装膜的热稳定性。

3) 研究了马铃薯淀粉活性包装膜中百里香酚在不同温度-相对湿度组合环境下的释放动力学，研究表明，百里香酚在不同温度-相对湿度组合环境下的释放均表现出初始爆发性释放到随后持续性释放的趋势，释放时间可延长至 10 d。百里香酚释放规律符合一级释放模型 (*R*<sup>2</sup> > 0.980)，释放指数 “*n*” 均小于 0.5，证明其释放行为遵循菲克扩散定律。

综上所述，马铃薯淀粉活性包装膜提高了百里香酚的稳定性，延长了百里香酚的有效作用时间。本研究为活性物质的精确释放提供了新的途径，为活性包装膜的研发奠定了理论基础。

[参 考 文 献]

[1] 王程昱, 毛龙, 朱和平. 天然植物多酚在食品活性包装中的研究进展[J]. 塑料工业, 2024, 52(6): 17-25, 35.  
WANG Chengyu, MAO Long, ZHU Heping. Research progress of natural plant polyphenols in active food packaging[J]. China Plastics Industry, 2024, 52(6): 17-25,35. (in Chinese with English abstract)

[2] WANG W, ZHANG H, JIA R, et al. Preparation of chitosan-SiO<sub>2</sub> nanoparticles by ultrasonic treatment and its effect on the properties of starch film[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 79: 534-543.

[3] SYAHIDA S N, AINUN Z M A, ISMAIL-FITRY M R, et al. Development and characterisation of gelatine/palmwax/



- lemongrass essential oil (GPL)-coated paper for active food packaging[J]. *Packaging Technology and Science*, 2020, 33(10): 417-431.
- [4] MARCHESE A, ORHAN I E, DAGLIA M, et al. Antibacterial and antifungal activities of thymol: A brief review of the literature[J]. *Food Chemistry*, 2016, 210: 402-414.
- [5] NORDIN N, ROMZI N A S, MANAF Y N, et al. Characterization of active sweet potato-based films containing thymol at different varieties: VitAto and anggun[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2021, 30: 100750.
- [6] WU X, ZHOU J, LIU Z, et al. Constructing a biodegradable carrageenan based food packaging film according to the synergistic strategies between peppermint essential oil and thymol[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 127537.
- [7] CHEN Y, QIU Y, CHEN W, et al. Electrospun THY-loaded porous cellulose acetate fibers with potential biomedical applications[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2020, 109: 110536.
- [8] HOU J M, YAN X X. Preparation of chitosan-SiO<sub>2</sub> nanoparticles by ultrasonic treatment and its effect on the properties of starch film[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 189: 271-278.
- [9] TRZECIAK K, KÁZMIERSKI S, WIELGUS E, et al. DiSupLo-new extremely easy and efficient method for loading of active pharmaceutical ingredients into the pores of MCM-41 mesoporous silica particles[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 308: 110506.
- [10] CUI Y J, CHENG M, HAN M J, et al. Characterization and release kinetics study of potato starch nanocomposite films containing mesoporous nano-silica incorporated with *Thyme* essential oil[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 184: 566-573.
- [11] SUN L, LU L, QIU X, et al. Development of low-density polyethylene antioxidant active films containing  $\alpha$ -tocopherol loaded with MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) mesoporous silica[J]. *Food Control*, 2017, 71: 193-199.
- [12] 郭艳丽, 郭帅玉, 崔英俊, 等. 低温等离子体制备 CEO-SBA-15/马铃薯淀粉膜性能优化及结构表征[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(21): 268-278.
- GUO Yanli, GUO Shuaiyu, CUI Yingjun, et al. Optimization of Low-temperature plasma-modified preparation and structural characterization of potato starch films[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(21): 268-278. (in Chinese with English abstract)
- [13] 李萍, 张慧君, 郭浩, 等. 糖基化改性玉米醇溶蛋白膜的性能及硬胶囊体外释放分析[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(14): 302-309.
- LI Ping, ZHANG Huijun, GUO Hao, et al. Performance of zein film modified by glycosylation and in vitro release analysis of hard capsule[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2021, 37(14): 302-309. (in Chinese with English abstract)
- [14] CUI Y J, ZHANG R, WANG L, et al. Quantitative study on release kinetics of thymol in food packaging films[J]. *Journal of Food Engineering*, 2023, 340: 111307.
- [15] SHABANI H, ASKARI G, KHODAIYAN F, et al. Sweet cherry tree (*Prunus avium*) exudate gum-based film modification in a photoreactor: Effects of hydrogen peroxide oxidation, UV irradiation, and TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 266: 130932.
- [16] 程萌, 王相友, 崔英俊, 等. 新鲜度指示型包装膜的构建及智能监测性能[J]. *精细化工*, 2023, 40(7): 1532-1543.
- CHENG Meng, WANG Xiangyou, CUI Yingjun, et al. Construction and intelligent monitoring performance of freshness indicator packaging films[J]. *Fine Chemicals*, 2023, 40(7): 1532-1543. (in Chinese with English abstract)
- [17] AZEYÊDO L C D, ROVANI S, SANTOS J J, et al. Biodegradable films derived from corn and potato starch and study effect of silicate extracted from sugarcane waste ash[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2: 2160-2169.
- [18] 陈赛艳, 赵正禾, 胥小清, 等. 紫甘蓝花青素智能指示膜的制备及其在牛乳新鲜度监测中应用[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(24): 228-236.
- CHEN Saiyan, ZHAO Zhenhe, XU Xiaoqing, et al. Preparation of intelligent indicator film based on purple cabbage anthocyanidin for monitoring milk freshness[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(24): 228-236. (in Chinese with English abstract)
- [19] KRISTOFFERSEN K A, AFSETH N K, BÖCKER U, et al. Average molecular weight, degree of hydrolysis and dry-film FTIR fingerprint of milk protein hydrolysates: Intercorrelation and application in process monitoring[J]. *Food Chemistry*, 2020, 310: 125800.
- [20] ZHANG R F, CHENG M, WANG X Y, et al. Bioactive mesoporous nano-silica/potato starch films against molds commonly found in post-harvest white mushrooms[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 95: 517-525.
- [21] LEE J, CHOI I, HAN J. Mathematical modeling of cinnamon (*Cinnamomum verum*) bark oil release from agar/PVA biocomposite film for antimicrobial food packaging: The effects of temperature and relative humidity[J]. *Food Chemistry*, 2021, 363: 130306.
- [22] 安玥琦, 张学振, 尤娟, 等. 滋味物质在不同交联度鱼糜凝胶中的释放动力学分析[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(11): 335-343.
- AN Yueqi, ZHANG Xuezheng, YOU Juan, et al. Analysis of the release kinetics of taste substances in surimi gels with different cross-linking degrees[J]. *Transactions of the Chinese Society*

- of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 38(11): 335-343. (in Chinese with English abstract)
- [23] SHA H, YUAN C, CUI B, et al. Pre-gelatinized cassava starch orally disintegrating films: Influence of  $\beta$ -cyclodextrin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 123: 107196.
- [24] 张荣飞, 王相友, 程萌. 超声波制备纳米  $\text{SiO}_2$ -马铃薯淀粉复合膜性能优化及结构表征[J]. 食品科学, 2019, 40(18): 302-311.
- ZHANG Rongfei, WANG Xiangyou, CHENG Meng. Optimization of ultrasonic-assisted preparation and structural characterization of potato starch nanocomposite films[J]. *Journal of Food Science*, 2019, 40(18): 302-311. (in Chinese with English abstract)
- [25] GAO W, WU W, LIU P, et al. Preparation and evaluation of hydrophobic biodegradable films made from corn/octenylsuccinated starch incorporated with different concentrations of soybean oil[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 142: 376-383.
- [26] 王家麟. 高直链玉米淀粉糊化特性及成膜性能研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2024.
- WANG Jialin. Study on Gelatinization and Film Forming Characteristics of High Amylose Corn Starch[D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2024. (in Chinese with English abstract)
- [27] 李梦琴, 张剑, 李超. 氯化钙改性谷朊粉可食性复合膜的研究[J]. 中国粮油学报, 2006, 21(5): 32-35.
- LI Mengqin, ZHANG Jian, LI Chao. Modification of edible wheat gluten film with  $\text{CaCl}_2$ [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2006, 21(5): 32-35. (in Chinese with English abstract)
- [28] CUI Y J, ZHANG R F, CHENG M, et al. Sustained release and antioxidant activity of active potato starch packaging films encapsulating thymol with MCM-41[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2023, 173: 114342.
- [29] 雷艳雄, 尹月玲, 靳国锋, 等. 纳米  $\text{SiO}_2$  对 PVA 基复合涂膜包装材料成膜透湿性能的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(10): 359-364.
- LEI Yanxiong, YIN Yueling, JIN Guofeng, et al. Effect of nano- $\text{SiO}_2$  on water vapor transmission rate of formed film of PVA-based composite coating-packaging material[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2011, 27(10): 359-364. (in Chinese with English abstract)
- [30] 张金凤, 陈龙, 王广慧, 等. 纳米  $\text{SiO}_2$ -壳聚糖/脱脂豆粕复合膜的制备及保鲜性能测定[J]. 中国食品添加剂, 2023, 34(9): 201-209.
- ZHANG Jinfeng, CHEN Long, WANG Guanghui, et al. Preparation of nano- $\text{SiO}_2$ -chitosan/defatted soybean meal film and its preservation properties[J]. *China Food Additives*, 2023, 34(9): 201-209. (in Chinese with English abstract)
- [31] SUI S Y, MA J J, LU H Q, et al. Characterizations and preservative effect of anti-fogging films prepared with nano- $\text{TiO}_2$ [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019, 35(5).
- [32] MA Y J, ZHAO H Q, MA Q Y, et al. Development of chitosan/potato peel polyphenols nanoparticles driven extended-release antioxidant films based on potato starch[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, 31: 100793.
- [33] YANG M L, SHI J S, XIA Y Z. Effect of  $\text{SiO}_2$ , PVA and glycerol concentrations on chemical and mechanical properties of alginate-based films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 107: 2686-2694.
- [34] HASSANNIAKOLAEI M, KHODAIYAN F, POURAHMAD R, et al. Development of ecofriendly bionanocomposite: Whey protein isolate/pullulan films with nano- $\text{SiO}_2$ [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 86: 139-144.
- [35] 张荣飞, 王相友. 电喷雾纳米涂膜工艺优化及其对双孢蘑菇保鲜效果[J]. 农业工程学报, 2017, 33(23): 291-299.
- ZHANG Rongfei, WANG Xiangyou. Process optimization of Nano- $\text{SiO}_2$ /potato starch coatings and its improving effect for storage of *agaricus bisporus* by electrospraying[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2017, 33(23): 291-299. (in Chinese with English abstract)
- [36] SHEN C, MA Y, WU D, et al. Preparation of covalent organic framework-based nanofibrous films with temperature-responsive release of thymol for active food packaging[J]. *Food Chemistry*, 2023, 410: 135460.
- [37] MIN T, SUN X, YUAN Z, et al. Novel antimicrobial packaging film based on porous poly (lactic acid) nanofiber and polymeric coating for humidity-controlled release of thyme essential oil[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 135: 110034.
- [38] SAMADI-MAYBODI A, SEDIGHI-PASHAKI E. Comprehensive study of loading and release of sodium valproate drug molecule from functionalized SBA-15 with aminopropyl groups through Co-condensation modification method[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 257: 123622.
- [39] LI C, LIU Z, LIU S, et al. Antibacterial properties and drug release study of cellulose acetate nanofibers containing ear-like Ag-NPs and Dimethyloxallyl Glycine/beta-cyclodextrin[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 590: 153132.
- [40] ARIYANTO H D, CHIBA M, OGUMA K, et al. Release behavior of 1-methylcyclopropene coated paper-based shellac solution in response to stepwise humidity changes to develop novel functional packaging for fruit[J]. *Packaging Technology and Science*, 2019, 32(10): 523-533.

## Optimization of the potato starch film preparation process and release kinetics of thymol in active packaging

CUI Yingjun , ZHANG Rongfei , WANG Xiangyou<sup>\*</sup> , CHENG Meng , LI Mengge

(School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

**Abstract:** Essential oils extracted from natural plants can serve as safe food additives, compared with conventional chemical or synthetic additives. Essential oils have also been incorporated into food packaging materials to impart their bacteriostatic and antioxidant properties. Among them, thymol (THY), a monoterpene phenolic compound extracted from the thyme plant, has been used as a bacteriostatic agent in active packaging materials with functional properties, due to its significant bacteriostatic properties. However, the activity of highly volatile THY is easily affected by the packaging environment. Therefore, appropriate techniques are needed to incorporate the THY into polymer matrices, in order to improve its stability and utilization for controlled release. This study aims to prepare the potato starch films of active packaging, taking the mesoporous nano-silica (mobil composition of matter No. 41, MCM-41) as the controlled-release carrier of THY (THY-MCM-41), potato starch as the film-forming substrate, glycerol as the plasticizer, and calcium chloride as the cross-linking agent. Single-factor experiments were carried out to determine the suitable additive ranges of potato starch, glycerol, calcium chloride, and THY-MCM-41 mass concentration in the packaging film. The L9 (3<sup>4</sup>) orthogonal test was also implemented to investigate the interactive effects of potato starch, glycerol, calcium chloride, and THY-MCM-41 on the thickness, opacity, moisture absorption ( $M_A$ ), water vapor permeability ( $W_{VP}$ ), tensile strength (TS), and elongation at break (EB) of the packaging film. The optimal conditions were obtained to prepare the potato starch films of active packaging. A systematic investigation was made to clarify the THY release kinetics in the optimal combination of packaging film at different temperatures and relative humidity (RH) environments. A prediction model of THY release was constructed to optimize the THY. The results showed that the optimal properties of the prepared packaging film A were achieved in the TS, MA, WVP, oxygen permeability (OP) and opacity were 7.16 MPa, 89.23%,  $1.42 \times 10^{-10}$  g/(m·s·Pa),  $1.02 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s·Pa, and 1.16 mm<sup>-1</sup>, respectively, when the mass concentrations of potato starch, glycerol, calcium chloride and THY-MCM-41 were 0.04, 0.015, 0.005, and 0.005 g/mL, respectively. Scanning electron microscope (SEM) and Fourier-transformed infrared (FTIR) spectroscopy confirmed that the denser and more uniform microstructure of packaging film was observed, where THY-MCM-41 was uniformly dispersed in the potato starch film, indicating better compatibility with potato starch. Thermogravimetric (TG) analysis showed that the encapsulation of MCM-41 improved the stability of THY in the potato starch film. In addition, the release kinetics of THY in the potato starch film of active packaging demonstrated that the initial explosive release was shifted to a subsequent sustained release under different temperature-RH environments. The active packaging film was prepared to effectively control the release rate of THY for the effective time of THY up to 10 d. The release pattern of THY was in accordance with the First-order release model ( $R^2 > 0.980$ ), and the release index “ $n$ ” was less than 0.5, indicating that the release behavior of THY followed Fickian diffusion law. This finding can also provide the theoretical foundation for the precise release of active substances in the development of active packaging films.

**Keywords:** film preparation; optimization; nanoparticles; controlled release; release kinetics