

# 直链淀粉链长对蜡质玉米淀粉膜性质的影响

## Effects of amylose chain length on film properties of waxy maize starch

孟令儒<sup>1,2</sup> 叶小嘉<sup>1,2</sup> 吴春森<sup>1,2</sup> 王 韧<sup>1,2</sup>

MENG Ling-ru<sup>1,2</sup> YE Xiao-jia<sup>1,2</sup> WU Chun-sen<sup>1,2</sup> WANG Ren<sup>1,2</sup>

徐学明<sup>1,3</sup> 金征宇<sup>2,3</sup> 周 星<sup>1,3</sup>

XU Xue-ming<sup>1,3</sup> JIN Zheng-yu<sup>2,3</sup> ZHOU Xing<sup>1,3</sup>

(1. 江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122;  
3. 江南大学食品安全与营养协同创新中心, 江苏 无锡 214122)

(1. The State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China;  
2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China;  
3. Synergetic Innovation Center of Food Safety and Nutrition, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

**摘要:** 研究制备 3 种不同链长直链淀粉, 并将其分别以 8%, 15%, 25% 的比例与蜡质玉米淀粉混合, 采用流延法在 23 °C, 相对湿度为 85% 的条件下干燥成膜。研究发现短链的脱支蜡质玉米淀粉 (DWMS) 与蜡质玉米淀粉混合成膜不发生相分离, 而中等链长的玉米直链淀粉 (MAM) 和长链马铃薯直链淀粉 (PAM) 与蜡质玉米淀粉混合成膜时发生相分离。添加直链淀粉均可促进蜡质玉米淀粉结晶; 蜡质玉米淀粉膜呈现无定形, DWMS 添加比例由 0% 增加到 15% 时, 淀粉膜结晶度增大, 但添加比例进一步增加至 25% 时, 结晶度下降; MAM 与 PAM 的添加比例由 0% 增加到 25% 时淀粉膜的结晶度增加。淀粉膜结晶度与拉伸强度显著正相关 ( $r=0.771$ ), 与穿刺强度显著正相关 ( $r=0.780$ ), 与透油率显著负相关 ( $r=-0.730$ )。DWMS 的加入不影响蜡质玉米淀粉膜透光性和溶解性。随着直链淀粉链长以及添加比例的增加, 淀粉膜透光率和溶解度降低。

**关键词:** 蜡质玉米淀粉; 淀粉膜; 直链淀粉; 链长; 膜性质

**Abstract:** Three types of amylose with different chain length were prepared. And each of them was added to waxy maize starch in the proportion of 8%, 15%, 25%, respectively. The mixed gelatinized starch solution was cast on to a plastic plate and dried at 23 °C in relative humidity (RH) of 85% for 3 days. The short amylose, i.e. debranched waxy maize starch (DWMS), mixed well with waxy maize

starch without phase separation. But phase separation was found in the medium chain, i.e. maize amylose (MAM), and long chain amylose, i.e. potato amylose (PAM), added films. Adding amylose promote crystallization of waxy maize starch. Waxy maize starch film was amorphous. When DWMS proportion increased from 0% to 15%, the crystallinity of the waxy maize starch based film is increased, but further increase of DWMS proportion resulted in decrease of crystallinity; and the film crystallinity increased along with increase the proportion of MAM and PAM from 0% to 25%. The crystallinity of starch film was positively correlated with TS ( $r=0.771$ ) and PS ( $r=0.780$ ), and negatively correlated with  $P_{oil}$  ( $r=-0.730$ ). Waxy maize starch films and DWMS containing films exhibited good light permeability and solubility, whereas the light permeability and solubility were decreased with increase of the amylose chain length and the proportion of medium and long chain amylose.

**Keywords:** waxy maize starch based films; amylose chain length; film properties

因淀粉膜制作成本低、机械性质优、阻隔性好等特点<sup>[1-2]</sup>, 科学家们对淀粉膜的研究一直没有停歇。一般认为直链淀粉易成膜, 所成膜结晶度大, 拉伸强度高; 支链淀粉不易成膜, 所成膜为无定型结构, 断裂伸长率大, 溶解性好, 但拉伸强度低且成膜时间较长<sup>[3-4]</sup>。

制备淀粉膜时, 首先考虑的是选择直链淀粉含量较高的淀粉, 如高直链玉米淀粉<sup>[5]</sup>, 这样的淀粉一般价格昂贵; 或者是采取一些提高原料中直链淀粉含量的办法, 如使用异淀粉酶<sup>[6]</sup>或普鲁兰酶<sup>[7]</sup>作用于淀粉, 通过改变成膜原料中线性淀粉比例和结构来提高淀粉膜综合性质。Asa 等<sup>[8]</sup>发现直链淀粉和支链淀粉混合成膜时, 直链淀粉可促进支链淀粉的结

**基金项目:** 国家自然科学基金 (编号: 31301505); 江苏省自然科学基金 (编号: BK20130140, BE2013311)

**作者简介:** 孟令儒, 女, 江南大学在读硕士研究生。

**通讯作者:** 周星 (1982-), 女, 江南大学副教授, 博士。

E-mail: zhouxing@jiangnan.edu.cn

**收稿日期:** 2016-04-25

晶,改善膜性质,但关于直链淀粉链长与淀粉膜性能的关系尚不明确。

本试验拟将不同链长直链淀粉和不同比例的蜡质玉米淀粉混合,以流延法制备淀粉膜,研究直链淀粉链长、比例对以蜡质玉米淀粉为主体的淀粉膜性质的影响。旨在为淀粉膜原料的选择、制备工艺的改进及淀粉膜的应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

蜡质玉米淀粉、普通玉米淀粉:分析纯,购于杭州普罗星淀粉有限公司;

异淀粉酶:1 000 U/mL,爱尔兰 Megazyme 公司;

普通马铃薯淀粉、甘油、冰醋酸等:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

高效液相色谱仪:LC-20AT型,日本岛津制作所;

光学显微镜:XS-2100型,丹东市百特仪器有限公司;

扫描电子显微镜:S-4800型,日本日立株式会社;

X-射线衍射仪:D8型,德国布鲁克 AXS 有限公司;

物性测试仪:TA.XT 2i型,英国 Stable Micro System 公司。

### 1.2 试验方法

1.2.1 脱支蜡质玉米淀粉(DWMS)的制备 取1.00 g蜡质玉米淀粉,加入90 mL蒸馏水,于沸水浴中搅拌30 min预糊化,再于121 °C高压蒸煮30 min,冷却后加入10 mL醋酸钠缓冲液(0.1 mol/L, pH=3.5)及异淀粉酶(7.50 U/g淀粉),在40 °C摇床中以200 r/min转速反应12 h;完成后于沸水浴中煮沸5~10 min灭酶<sup>[9]</sup>,离心后调节上清液pH至中性,冷冻干燥得DWMS。

1.2.2 玉米直链淀粉(MAM)和马铃薯直链淀粉(PAM)的提取 称取1.00 g普通玉米淀粉/马铃薯淀粉,加入100 mL 90%二甲亚砜,于沸水浴中搅拌1 h,再于室温下磁力搅拌24 h;用无水乙醇沉淀淀粉,离心留沉淀;沸水溶解沉淀,配成浓度为1%的淀粉液,于121 °C下高压蒸煮30 min,再于沸水浴搅拌2 h;加入20 g/100 g正丁醇搅拌1 h,静置24~36 h。冷冻离心(8 000 × g, 4 °C, 30 min)留沉淀,得到直链淀粉粗品。以上步骤纯化2次,冻干得到较纯MAM/PAM。

1.2.3 高效体积排阻色谱分析不同链长直链淀粉聚合度 称取50.00 mg不同链长直链淀粉,加入5 mL 90%二甲亚砜,沸水浴震荡溶解,于室温下磁力搅拌12 h。取出1 mL上述溶液,用6 mL无水乙醇沉淀,离心留沉淀。将沉淀用10 mL沸水溶解,在沸水浴中加热30 min<sup>[10]</sup>。使用Shodex OHPak SB-804/SB-802.5凝胶柱,柱温50 °C,超纯水为流动相,流速为1 mL/min,示差折光检测器检测,热样品用0.45 μm滤膜过滤后进样,进样量为20 μL。葡萄糖,麦芽糖及Shodex P-82为标样<sup>[9][11][10-11]</sup>,相同条件下进样。

1.2.4 淀粉膜的制备 不同链长直链淀粉以8%,15%,25%比例与蜡质玉米淀粉称量、混合,配成3%淀粉悬浮液,于沸水浴中预糊化后再于121 °C高压蒸煮30 min。加入

1.2 g/100 g的甘油为增塑剂,超声脱气后铺膜,使淀粉液重量为0.3 g/cm<sup>2</sup>,放入23 °C、相对湿度为85%的恒温恒湿箱中干燥3 d,相对湿度为50%下平衡2 d,取出后揭膜。

### 1.2.5 淀粉膜性能的表征

(1) 厚度:在淀粉膜上随机取10个点,使用数显千分尺(精确到0.000 1 mm)进行测量,取平均值。试验中淀粉膜厚度均在0.090 0~0.110 0 mm。

(2) 直链淀粉与支链淀粉相容性:剪取合适大小淀粉膜于载玻片上,用1:1质量比的复合碘:水染液对待测膜进行染色30 min,观察、拍照。

(3) 扫描电子显微镜对淀粉膜的表征:将裁剪好的淀粉膜贴于观测台上,用喷涂仪对样品进行镀金处理,在5 kV的加速电压下放大600倍观察淀粉膜表面形态并拍照。

(4) 结晶性:将淀粉膜用液氮研磨成粉,Cu-Kα放射线,连续式扫描,扫描范围为5°~30°,扫描速率为2°/min,采样步宽为0.02°,管压30 kV,管流20 mA。

(5) 机械性质:将膜裁成3 cm×6 cm大小,使用TA.XT 2i物性仪,A/TG夹具进行测量。测量过程使用Button模式,初始夹具间距离为40 mm,拉伸速率2.00 mm/s,返回速率10.00 mm/s。每组样品做5次平行。

拉伸强度指膜在拉伸力作用下,破裂前所能承受的最大拉力与膜断裂面的横截面积的比值,按式(1)计算:

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

式中:

TS——拉伸强度,MPa;

F——轴向拉伸力,N;

L——膜的宽度,mm;

X——膜的厚度,mm。

断裂伸长率E指膜在拉伸情况下发生断裂时膜的绝对增长长度与初始长度的比值<sup>[12][11]</sup>,按式(2)计算:

$$E = \frac{\Delta L}{L_0}, \quad (2)$$

式中:

E——断裂伸长率,%;

ΔL——膜的增长长度,mm;

L<sub>0</sub>——膜的初始长度,mm。

(6) 通透性:① 水蒸气透过率:干燥器底部放入饱和BaCl<sub>2</sub>溶液,室温下干燥器内的相对湿度为90%。称量瓶内装研磨并干燥至恒重的无水氯化钙。将待测淀粉膜密封于称量瓶口处,称重后置于此干燥器中,每隔一定时间称量称量瓶的质量,作质量与时间关系曲线,斜率即为水蒸气通透速率。按式(3)计算水蒸气透过率<sup>[12][10]</sup>;② 透油率:取一张待测膜密封于盛有2 mL大豆油的称量瓶口处,倒扣在已知重量的吸油纸上,放置2 d,称量吸油纸质量变化<sup>[13]</sup>。按式(4)计算透油率;③ 透光率:将淀粉膜剪成大小合适的长方形贴于比色皿外表面,读取600 nm光束下透光率。不贴淀粉膜的同同比色皿在600 nm下透光率为100%<sup>[14-16]</sup>。

$$WVP = \frac{C \times X}{\Delta P \times A}, \quad (3)$$

$$P_{oil} = \frac{\Delta m \times X}{A \times t}, \quad (4)$$

式中:

WVP——水蒸气透过率,  $g \cdot mm / (m^2 \cdot d \cdot kPa)$ ;

C——水蒸气通透速率,  $g/d$ ;

X——淀粉膜膜厚,  $mm$ ;

A——称量瓶有效面积,  $m^2$ ;

$\Delta P$ ——膜两侧水蒸气压差,  $kPa$ 。本试验  $\Delta P$  为 2.851 6  $kPa$ 。

$P_{oil}$ ——透油率,  $g \cdot mm / (m^2 \cdot d)$ ;

$\Delta m$ ——吸油纸增重,  $g$ ;

t——放置时间,  $d$ 。

(7) 溶解性:取适量淀粉膜(约 0.20 g)用 20 mL 沸水溶解, 5 min 后使用布氏漏斗过滤, 滤纸和不溶物在 60 °C 烘箱中干燥过夜, 每组样品做 3 次平行。淀粉膜溶解度按式(5)计算:

$$S = \frac{m_0 - (m_2 - m_1)}{m_0} \times 100\%, \quad (5)$$

式中:

S——淀粉膜溶解度, %;

$m_0$ ——待溶解的淀粉膜重量,  $g$ ;

$m_1$ ——60 °C 烘箱中烘干至恒重的滤纸重量,  $g$ ;

$m_2$ ——60 °C 烘箱中滤纸和不溶物重量,  $g$ 。

### 1.3 数据分析

使用 SPSS 17.0 对数据进行处理, 所有数据误差项均为标准偏差; 用 MDI Jade 6 对 X-射线衍射图形进行处理及淀粉膜结晶度的计算; 用 Origin 8.5 软件对数据进行拟合及图形化处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同链长直链淀粉聚合度分布的测定

不同链长直链淀粉溶液同溶剂一起流过色谱柱时, 由于大分子向凝胶孔隙的渗透几率和深度小于小分子, 所以大分子比小分子先淋出色谱柱<sup>[11]19</sup>。

以示差折光检测器的响应值为纵坐标, 淋出色谱柱的时间为横坐标, 绘制色谱图。以标准样品出峰时间为横坐标, 相对分子质量的对数值为纵坐标作标准曲线, 拟合得到标准方程为  $y = -0.170 8x + 8.407 6 (R^2 = 0.999 8)$ 。

由图 1 可知, DWMS 液相图无杂峰, 聚合度分布在 6~86 内, 表明蜡质玉米淀粉脱支完全, 根据 GFC 分析得到 DWMS 重均聚合度为 36。本研究使用 DWMS 代表短链直链淀粉与蜡质玉米淀粉混合, 研究添加短链直链淀粉对蜡质玉米淀粉膜性能的影响。

MAM 中出峰时间在 15.1~17.5 min 的淀粉为少量未去除完全的玉米支链淀粉, 其峰面积小于 5%, 表明 MAM 纯度大于 95%。根据 GFC 分析得到 MAM 重均聚合度为 567, 使用 MAM 代表中等链长直链淀粉。GFC 分析得到 PAM 重均聚合度为 1 598, 使用 PAM 代表长链直链淀粉。

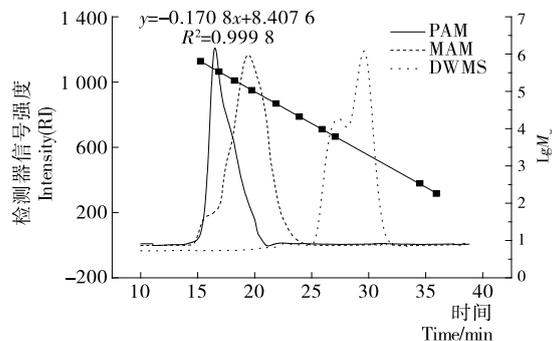


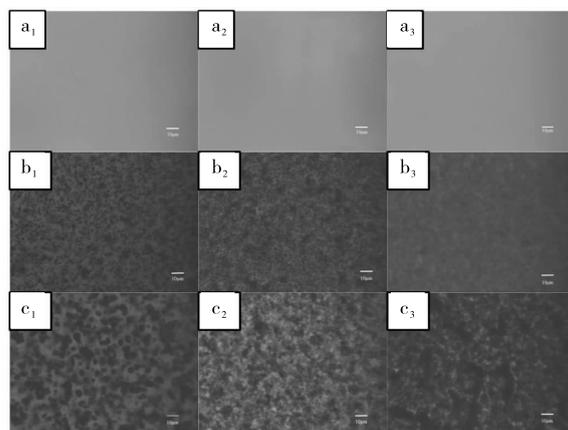
图 1 不同链长直链淀粉相对分子质量分布的高效体积排阻色谱图

Figure 1 HPSEC analysis of amylose with different chain length

### 2.2 不同链长直链淀粉对蜡质玉米淀粉膜微观性质的影响

2.2.1 不同链长直链淀粉与蜡质玉米淀粉的相容性 当直链淀粉和支链淀粉混合成膜时, 相分离可以表征直链淀粉与支链淀粉间混合程度。由于直链淀粉可与碘形成复合物, 根据直链淀粉链的长短呈现蓝色至红棕色, 用光学显微镜观察碘染色后的淀粉膜时, 如淀粉膜中直链淀粉和支链淀粉间存在相分离, 直链淀粉富集区将呈现深色斑块。

由图 2 可知, 添加不同比例的 DWMS 所制备的淀粉膜 ( $a_1 \sim a_3$ ) 未出现相分离。短链的 DWMS 可以进入支链淀粉内部, 与支链淀粉具有很好的相容性, 故添加量低于 25% 时不产生相分离。添加不同比例 MAM ( $b_1 \sim b_3$ ) 和 PAM ( $c_1 \sim c_3$ ) 的淀粉膜出现相分离, 中、长链直链淀粉添加比例低于 25% 时, 其形成连续网络结构的速率小于直链淀粉和支链淀粉间发生相分离的速率, 则出现相分离<sup>[8]</sup>。Leloup 等<sup>[17]</sup> 研究指出当直链淀粉添加量低于 25% 时易发生相分离, 随着直链淀粉含量的增加, 直链淀粉的快速凝胶化过程能够阻止直链淀粉与支链淀粉混合后二者间发生相分离。结合本试验结果可知, 形成均一相不仅与直链淀粉含量有关, 也与直链淀粉链长有关。

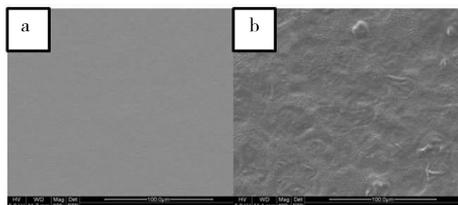


$a_1 \sim a_3$ . DWMS 添加比例为 8%, 15%, 25%  $b_1 \sim b_3$ . MAM 添加比例为 8%, 15%, 25%  $c_1 \sim c_3$ . PAM 添加比例为 8%, 15%, 25%

图 2 淀粉膜光学显微镜图片

Figure 2 Lightmicrographs of starch films

2.2.2 对表面形态的影响 蜡质玉米淀粉膜表面光滑,由于普通玉米淀粉中含有脂类物质,使膜表面凹凸不平(见图3)。Asa等<sup>[18-20]</sup>研究也表明原料中的脂类等物质会对淀粉膜表面形态产生影响。

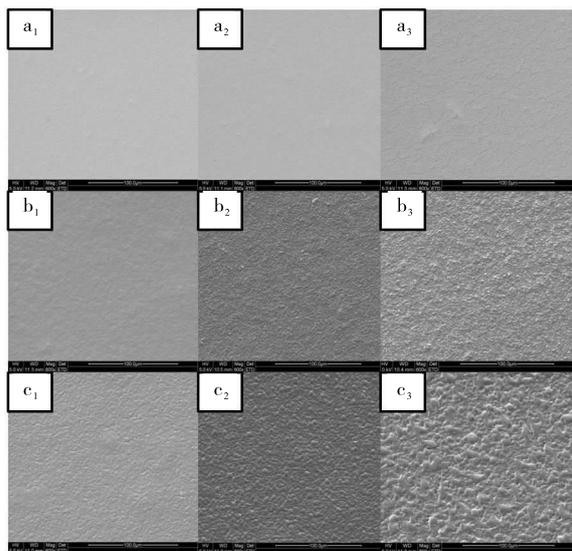


a. 蜡质玉米淀粉(WMS)膜 b. 普通玉米淀粉(NMS)膜

图3 淀粉膜扫描电镜图片

Figure 3 SEM of starch films

由图4可知,添加DWMS淀粉膜表面光滑( $a_1 \sim a_3$ ),添加15%以上的MAM( $b_2, b_3$ )和PAM( $c_2, c_3$ )膜表面有明显凸起。与相应条件下相分离结果中直链淀粉聚集区域形状类似。中、长链直链淀粉由于直链淀粉分子聚集使淀粉膜表面不平整。故淀粉膜表面形态与直链淀粉链长、比例、直链淀粉与支链淀粉相容性均有关。



$a_1 \sim a_3$ . DWMS添加比例分别为8%,15%,25%  $b_1 \sim b_3$ . MAM添加比例分别为8%,15%,25%  $c_1 \sim c_3$ . PAM添加比例分别为8%,15%,25%

图4 淀粉膜扫描电镜图片

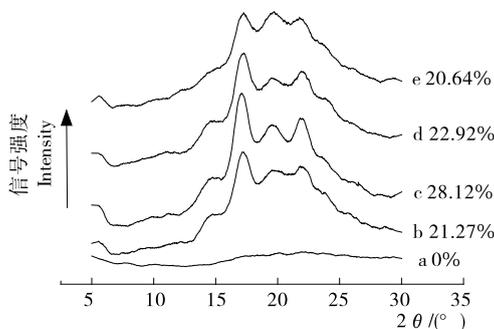
Figure 4 SEM of starch films

2.3 不同链长直链淀粉对蜡质玉米淀粉膜结晶性的影响

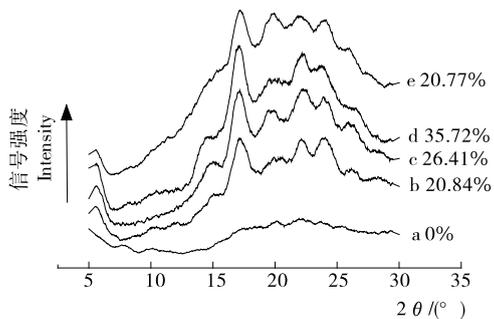
由图5可知,蜡质玉米淀粉膜呈无定型,添加DWMS的淀粉膜均为B型晶型,其特征峰位于 $17^\circ(2\theta)$ ,DWMS添加量为15%的淀粉膜结晶度最高。普通玉米淀粉膜晶型为B+V型,其特征峰为 $17^\circ(2\theta)$ 处B型结晶和 $20^\circ(2\theta)$ 处的V型结晶。蜡质玉米淀粉中支链淀粉含量超过99%,由于支链淀粉的高度分支结构,蜡质玉米淀粉膜结晶需要数周时间<sup>[21]</sup>,所以在淀粉膜完成干燥前没有结晶形成。当DWMS添加比例为8%,15%时,DWMS可促进蜡质玉米淀粉结晶,

提高淀粉膜的结晶度;而随着DWMS比例进一步增加至25%时,其自身结晶作用增强,促进蜡质玉米淀粉结晶作用减弱,使得淀粉膜的结晶度下降<sup>[22]</sup>。普通玉米淀粉中直链淀粉能够与脂质形成单螺旋的V型结晶,其特征峰在 $20^\circ(2\theta)$ , $17^\circ(2\theta)$ 处B型结晶的特征峰较小,说明淀粉链之间的相互作用相对较弱。添加MAM或PAM的淀粉膜呈B型结晶,结晶度随着MAM或PAM添加量的增加而增大,添加量为25%时达到最大,且相同添加比例下两者结晶度相差不大。

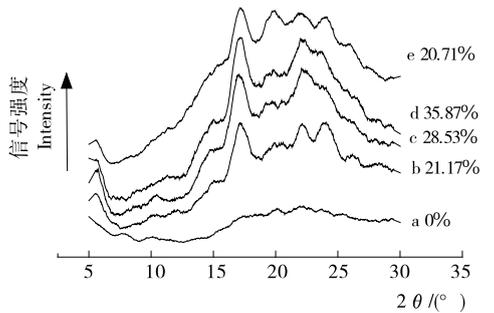
综合分析可知,不同链长直链淀粉与蜡质玉米淀粉混合成膜时均可促进蜡质玉米淀粉结晶,但其促进作用与直链淀粉链长有关。当不同链长直链淀粉添加比例为8%和15%时,淀粉膜结晶度相差不大;但当添加比例达到25%时,短链直链淀粉促进蜡质玉米淀粉结晶作用减弱,所成膜结晶度(22.92%)小于添加中等链长直链淀粉(35.72%)和长链直链淀粉结晶度(35.87%)。



(a) 添加DWMS的淀粉膜



(b) 添加MAM的淀粉膜



(c) 添加PAM的淀粉膜

a. 蜡质玉米淀粉膜 b. 直链淀粉添加比例为8% c. 直链淀粉添加比例为15% d. 直链淀粉添加比例为25% e. 普通玉米淀粉膜

图5 不同淀粉膜的X-射线衍射图

Figure 5 X-ray diffraction diagrams of starch films

## 2.4 不同链长直链淀粉对蜡质玉米淀粉膜机械性质的影响

2.4.1 对拉伸强度的影响 由图 6 可知,随着 DWMS 添加比例的增加,淀粉膜拉伸强度先增加后降低。DWMS 添加比例为 15% 时,淀粉膜拉伸强度最大,为 8.95 MPa。随着 MAM 或 PAM 添加比例的增加,淀粉膜拉伸强度增大,最大拉伸强度分别为 9.04, 9.02 MPa。与添加 15% 短链直链淀粉的淀粉膜拉伸强度间无显著性差异( $P > 0.05$ )。

添加不同链长直链淀粉时,随着添加比例的增加淀粉膜拉伸强度变化趋势不同。短链 DWMS 添加比例为 8%, 15% 时,促进蜡质玉米淀粉结晶的作用随着添加比例的增加而增大,添加比例增至 25% 时,由于自结晶作用使其促进蜡质玉米淀粉结晶作用减弱,故添加量为 15% 时,促进蜡质玉米淀粉结晶的作用最强,结晶度最大,拉伸强度最高;而中、长链直链淀粉添加比例不高于 25% 时,随着添加比例的增加对蜡质玉米淀粉结晶的促进作用增强,故随着添加比例的增加,结晶度增大,拉伸强度增大。对添加不同链长直链淀粉结晶度与对应拉伸强度进行相关性分析,得到相关系数  $r = 0.771$ ,为显著正相关。

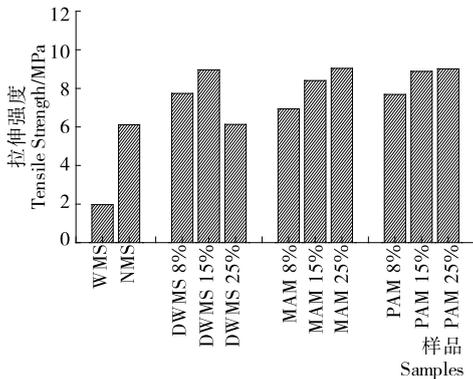


图 6 不同链长直链淀粉对蜡质玉米淀粉膜拉伸强度的影响  
Figure 6 The effect of amylose with different chain length to tensile strength of waxy maize starch films

2.4.2 对断裂伸长率的影响 由图 7 可知,添加不同比例 DWMS 对断裂伸长率影响不大。随着 MAM 添加比例的增加断裂伸长率先增加后降低,添加量为 15% 时最大。随着 PAM 添加比例的增加,断裂伸长率增大。

Lourdin 等<sup>[23]</sup>研究表明,成膜原料中直链淀粉含量增加,淀粉膜断裂伸长率增加;而 Alves 等<sup>[24]</sup>对木薯淀粉膜的研究表明随着直链淀粉含量的增加,淀粉膜结晶度增加,断裂伸长率降低。结合本试验结果分析,直链淀粉比例对淀粉膜断裂伸长率的影响与所添加直链淀粉链长有关。

## 2.5 不同链长直链淀粉对蜡质玉米淀粉膜通透性的影响

2.5.1 对水蒸气透过率的影响 由图 8 可知,随着 DWMS 添加比例的增加,淀粉膜水蒸气透过率先降后升,当添加比例为 15% 时达到最小,为  $3.60 \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{d} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kPa})$ 。MAM 或 PAM 添加比例不同时,水蒸气透光率间无显著性差异。添加 PAM 水蒸气透过率明显高于添加短、中链直链淀粉的膜水蒸气透过率。

添加 DWMS 的水蒸气透过率变化与结晶度有关,结晶

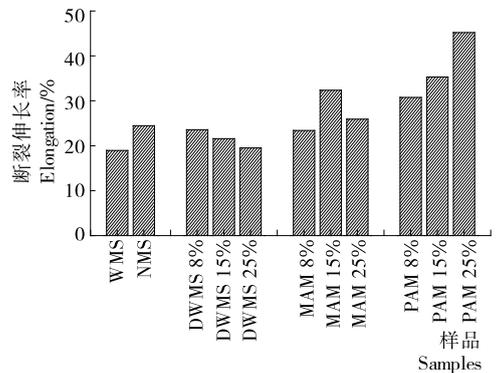


图 7 不同链长直链淀粉对蜡质玉米淀粉膜断裂伸长率的影响

Figure 7 The effect of amylose with different chain length to elongation of waxy maize starch films

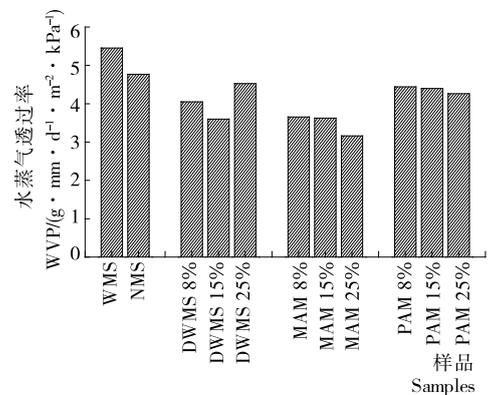


图 8 不同链长直链淀粉对蜡质玉米淀粉膜水蒸气透过率的影响

Figure 8 The effect of amylose with different chain length to WVP of waxy maize starch films

度增大,结构更紧密,水蒸气透过率降低<sup>[25]</sup>,相关性分析表明其结晶度与水蒸气透过率间高度负相关( $r = -0.908$ )。添加长链直链淀粉水蒸气透过率不止受结晶度的影响,根据液相图可知,PAM 分子量较大,形成连续网络结构过程中会增加空间位阻,使网络结构相对疏松;水分子体积较小,可以由相对疏松的膜结构中透过<sup>[26]</sup>。故直链淀粉含量与水蒸气透过率间关系受直链淀粉链长的影响。

2.5.2 对透油率的影响 由图 9 可知,由于普通玉米淀粉中含有脂类物质,故其透油率最高。随着 DWMS 添加比例的增加,透油率先降低后增加,添加比例为 15% 时最低,为  $0.0229 \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$ ,认为基本无油脂透过<sup>[27]</sup>。随着 MAM 或 PAM 添加比例的增加,淀粉膜透油率降低,添加量为 25% 时透油率最低,相互之间及添加 15% DWMS 间无显著性差异( $P > 0.05$ )。脂类分子体积较大,由淀粉膜非结晶区通过,添加不同链长直链淀粉均可提高淀粉膜结晶度,从而降低透油率<sup>[19, 28]</sup>。添加不同链长直链淀粉结晶度与透油率间显著负相关( $r = -0.730$ )。

2.5.3 对透光率的影响 由图 10 可知,蜡质玉米淀粉膜透光率最高,普通玉米淀粉中含有 25% 的直链淀粉和 2.59% 的脂类物质,使淀粉膜透光率下降<sup>[19]</sup>。添加 DWMS 对淀粉膜

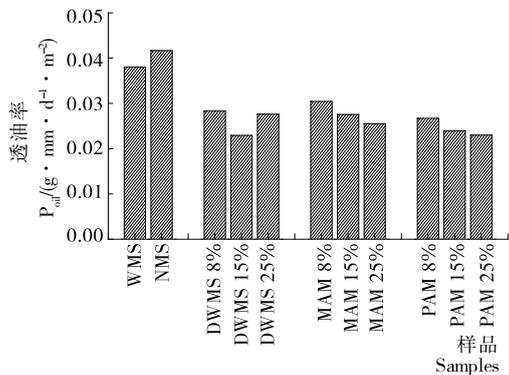


图9 不同链长直链淀粉对蜡质玉米淀粉膜透油率的影响

Figure 9 The effect of amylose with different chain length to P<sub>oil</sub> of waxy maize starch films

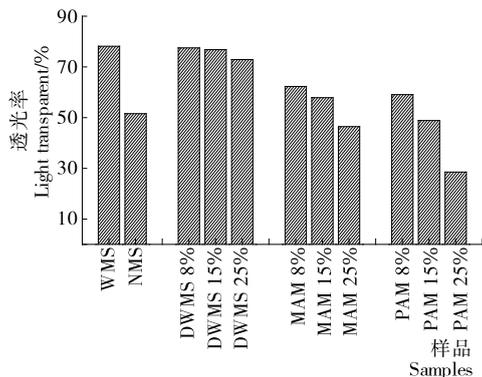


图10 不同链长直链淀粉对蜡质玉米淀粉膜透光率的影响

Figure 10 The effect of amylose with different chain length to light transparent properties of waxy maize starch films

透光率无显著影响( $P > 0.05$ )。添加 MAM 或 PAM 显著降低淀粉膜透光率,且添加量越高透光率越低。对添加 25% 不同链长直链淀粉透光率进行相关性分析得到直链淀粉聚合度与透光率高度负相关( $r = -0.957$ )。

2.6 溶解性

由表 1 可知,蜡质玉米淀粉膜具有很好的溶解性。由于

表 1 不同链长直链淀粉对蜡质玉米淀粉膜溶解性的影响

Table 1 The effect of amylose with different chain length to solubility of waxy maize starch films

添加物	添加比例/%	溶解度/%
WMS	100	98.26 ± 1.45
NMS	100	50.12 ± 0.98
DWMS	8	98.11 ± 1.21
	15	98.18 ± 0.94
	25	97.26 ± 0.93
MAM	8	63.64 ± 1.61
	15	57.65 ± 0.72
	25	51.78 ± 0.77
PAM	8	52.54 ± 1.39
	15	46.95 ± 0.32
	25	39.76 ± 0.97

普通玉米淀粉中含有 25% 的直链淀粉和 2.59% 的脂类物质,使淀粉膜溶解度降低<sup>[29]</sup>。DWMS 的加入没有影响蜡质玉米淀粉膜溶解度。添加 MAM 或 PAM 使淀粉膜溶解度降低,将添加 25% 不同链长直链淀粉溶解度进行相关性分析,得到直链淀粉聚合度与溶解度高度负相关( $r = -0.874$ )。

3 结论

添加直链淀粉能够促进蜡质玉米淀粉结晶,淀粉膜结晶度与拉伸强度显著正相关( $r = 0.771$ ),与穿刺强度显著正相关( $r = 0.780$ ),与透油率显著负相关( $r = -0.730$ )。直链淀粉与支链淀粉混合成膜时,随着直链淀粉链长及添加比例的增加,直链淀粉与支链淀粉的相容性下降,淀粉膜的溶解性与透光率降低。在本试验的研究条件下,添加 15% DWMS 的淀粉膜的综合性能最好:溶解度高且具有较好的机械性能及一定的阻隔性,可以作为可食用包装膜用于包封方便面调料及速溶咖啡。

参考文献

[1] 贾超, 王利强, 卢立新. 淀粉基可食膜研究进展[J]. 食品科学, 2013, 34(5): 289-292.

[2] 刘晓杰, 刘洁, 刘亚伟, 等. 淀粉基可食膜传质特性的研究进展[J]. 食品工业, 2015(1): 248-251.

[3] WESTINGA R, ANNE M H, PAUL G. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films [J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 36(2): 217-224.

[4] CANO A, JIMENEZ A, CHAFER M, et al. Effect of amylose: amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 111: 543-55.

[5] GARCIA M A, MARTINO M N, ZARITZKYY N E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings [J]. Journal of Food Science, 2000, 65(6): 941-947.

[6] 高群玉, 杨宜功. 用异淀粉酶改进淀粉膜的研究[J]. 食品科学, 1993(9): 8-12.

[7] 陈雪, 邹银柱, 曾荣妹. 用普鲁兰酶改进淀粉膜质量的研究[J]. 食品工业科技, 2002, 23(10): 20-22.

[8] WESTLINGA R, PAUL G. Crystallinity and morphology in films of starch, amylose and amylopectin blends [J]. Biomacromolecules, 2002, 3(1): 84-91.

[9] 常情情, 周星, 许燕, 等. 直链糊精-共轭亚油酸复合物的制备及理化性质分析[J]. 现代食品科技, 2014, 30(8): 151-156.

[10] ZHOU X, WANG R, YOO SH, et al. Water effect on the interaction between amylose and amylopectin during retrogradation [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(4): 1671-1674.

[11] 常情情. 直链糊精与共轭亚油酸复合物的制备、表征及性质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.

[12] 任举. 乳清浓缩蛋白可食用膜的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007.

[13] 阙建全, 陈宗道, 陈永红, 等. 可食包装膜与合成包装膜综合性质的对比研究[J]. 食品发酵工业, 1999, 25(6): 10-13.

(下转第 48 页)

- 纯化性能的研究[J]. 离子交换与吸附, 2009, 25(2): 114-120.
- [6] 国家中医药管理局. 中华本草: 第八卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 333, 405.
- [7] 肖俊松, 谢笔钧, 曹雁平, 等. 莲房原花色素的纯化分级和结构鉴定[J]. 食品科学, 2012, 33(19): 172-177.
- [8] 汤芬, 傅亚平, 邓放明. 超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取荷叶总黄酮的工艺优化[J]. 食品与机械, 2013, 29(4): 149-152.
- [9] 刘星星, 杜雨芊, 方菲菲, 等. 莲子贮藏过程中可溶性糖的变化规律[J]. 食品与机械, 2015, 31(3): 154-157.
- [10] 徐双双, 孙瑜, 井凤, 等. 硅胶柱色谱结合高速逆流色谱法分离纯化荷花中黄酮类化合物[J]. 色谱, 2011, 29(12): 1 244-1 248.
- [11] 许牡丹, 陈合. 药食兼用食品加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 1-3.
- [12] 陈红梅. 大孔吸附树脂对莲房黄酮的吸附分离特性研究[J]. 长春师范学院学报: 自然科学版, 2013, 32(2): 69-73.
- [13] 骆阳葆. 从槐米中提取槲皮素的研究[J]. 医药论坛杂志, 2007, 28(2): 77-78.
- [14] 雍国新. 荷叶中槲皮素提取工艺研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(14): 5 705-5 706.
- [15] 王莉娟, 龚涛, 王丽, 等. 槲皮素对香烟烟雾提取物诱导的人支气管上皮细胞死亡的抑制效应[J]. 中国药理学通报, 2009, 25(7): 960-963.
- [16] 宝贵荣, 萨仁高娃, 孟和. 不同蒙药中槲皮素和总酚含量与抗氧化相关性研究[J]. 河南医学高等专科学校学报, 2015, 27(2): 119-121.
- [17] 柯昌松, 王轰, 牟伟丽. 番石榴叶提取物一槲皮素的抑菌效果[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(2): 7-9.
- [18] 王立, 姚惠源, 陶冠军, 等. 乌饭树树叶中槲皮素的提取分离与鉴定[J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24(4): 89-91.
- [19] 林启涛. 中草药成分化学[M]. 北京: 科学出版社, 1977: 163-164.
- [20] 肖崇厚. 中药化学[M]. 上海: 科学技术出版社, 1997: 112-113.
- [21] 高锦明. 植物化学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 156-191.
- [22] 贾洪锋, 唐宁, 孙俊秀, 等. 苦荞茶和荞麦面条中芦丁及槲皮素含量分析[J]. 食品与机械, 2013, 29(1): 57-60.
- [23] 赵希, 张黎明, 高文远. 芦丁和槲皮素的几种快速鉴定方法[J]. 分析试验室, 2008, 27(增刊): 243-246.
- [24] 任仙娥, 杨锋, 李雯, 等. 酪蛋白酶解产物·OH 清除和 ACE 抑制活性的稳定性[J]. 食品与机械, 2011, 27(1): 29-31.
- [25] SIMON W A, STURM E, HARTMANN Ha J, et al. Hydroxyl radical scavenging reactivity of proton Pump inhibitors[J]. Biochemical Pharmacology, 2006(71): 1 337-1 341.
- [26] 彭彬. 西番莲果皮色素提取分离及其结构的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2012: 58-61.
- [27] 王进英, 钟海雁, 朱晓阳, 等. 多齿红茶籽多酚组分的抗氧化活性研究[J]. 食品与机械, 2013, 29(1): 105-107.
- [28] 周凯, 胡卓炎, 周沫霖, 等. 龙眼核提取物的体外抗氧化及抑菌活性研究[J]. 食品与机械, 2015, 31(4): 167-171.
- [29] 姚晓敏, 孙向军, 黄时. 芦荟及其抑菌作用的研究[J]. 食品科技, 2001(4): 23-25.
- [30] 黎友伦, 陈保文, 沈小兵, 等. 比较称重法和比浊法对分枝杆菌活菌计数和药敏的差异[J]. 重庆医科大学学报, 2006, 31(1): 88-90.
- [31] 周群, 孙素琴, 杜德国. 芦丁热稳定性的红外光谱法实时原位跟踪[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(2): 195-198.

(上接第 24 页)

- [14] 贾超, 王利强, 卢立新, 等. 阿魏酸对马铃薯淀粉基复合膜性能的影响[J]. 食品工业科技, 2013, 34(7): 82-85.
- [15] 高玉玲, 代养勇, 张慧, 等. 有机改性蒙脱土对改性淀粉复合膜性能的影响[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(6): 37-41.
- [16] 王利强, 贾超, 卢立新, 等. 正交试验优化马铃薯淀粉基复合膜制备工艺及包装性能测定[J]. 食品科学, 2013, 34(14): 80-85.
- [17] LELOUP V M, COLONNA P, BULEON A. Influence of amylose-amylopectin ratio on gel properties [J]. Journal of Cereal Science, 1991, 13(1): 1-13.
- [18] WESTLINGA R. Surface Composition and Morphology of Starch, Amylose, and Amylopectin Films [J]. Biomacromolecules, 2003, 4(1): 166-172.
- [19] ALFONSO PG, LUIS A B, BLANCA GA, et al. Effect of structural characteristics of modified waxy corn starches on rheological properties, film-forming solutions, and on water vapor permeability, solubility, and opacity of films [J]. Starch, 2012, 64(1): 27-36.
- [20] MARIAA G, MIRIAM N M, NOEMI E Z, et al. Microstructural Characterization of plasticized starch-based films [J]. Starch, 2000, 52(4): 118-124.
- [21] RING S G, COLONNA P, IANSON K J, et al. The gelation and crystallisation of amylopectin [J]. Carbohydrate Research, 1987, 162(2): 277-293.
- [22] 周中凯, 陈晓珊, 郑排云. 脱支处理蜡质玉米淀粉分子重排形成纳米结晶微球的研究[J]. 粮食与油脂, 2014, 27(11): 12-15.
- [23] DENISL G, PAUL C. Influence of amylose content on starch films and foams [J]. Carbohydrate Polymers, 1995, 27(4): 261-270.
- [24] VANESSA D A, ADELAIDE B, MARIA V E G. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78(3): 941-946.
- [25] JONHED A, ANDERAAON C, JARNSTROM L. Effects of film forming and hydrophobic properties of starches on surface sized packaging paper [J]. Packaging Technology and Science, 2008, 21(3): 123-135.
- [26] RIKU A T, MARKO P, RITVA S, et al. Effect of amylose content on physical and mechanical properties of potato starch based edible films [J]. Biomacromolecules, 2008, 9(2): 658-663.
- [27] 王静平. 添加海藻酸钠的可食性淀粉膜的研究[D]. 天津: 天津大学理学院, 2007: 31, 44.
- [28] MALI S, GROSSMANN M V, GARICIA M A, et al. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 75(4): 453-460.
- [29] ZAMUDIO F P, BAUTISTA B S, SALGADO D R, et al. Effect of oxidation level on the dual modification of banana starch: The mechanical and barrier properties of its films [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(2): 822-829.