交联酯化淀粉的成膜性能及其膜保鲜特性的研究

陈琼，邱礼平
（广东食品药品职业学院食品科学系，广东广州 510520）

摘要：以交联酯化和酯化交联改性玉米淀粉为原料，制备可食性保鲜膜。研究了淀粉膜的成膜性能，利用傅利叶变换红外谱仪（FT-IR），X-射线衍射（XRD）和扫描电镜（SEM）对改性淀粉和膜的结晶度和形貌进行表征分析，并对其进行荔枝和黄皮的保鲜实验。结果表明：交联酯化膜能显著提高膜的抗拉强度，而酯化交联膜能有效降低水蒸气透过率，两者均能提高膜的透光率。两种膜对荔枝和黄皮的保鲜效果差异不显著。

关键词：交联；酯化；成膜性能；保鲜

文章篇号：1673-9078(2012)7-753-757

Film-forming Ability of the Cross-linked Esterified Corn Starch and the Preservation Properties of the Film

CHEN Qiong, QIU Li-ping
(Department of Food Science, Guangdong Food and Drug Vocational College, Guangzhou 510520, China)

Abstract: The properties of corn starch-based edible films formed from cross-linked esterified, esterified cross-linked modified starch were concerned in this paper. The crystallization degree and microstructure of the starch and films were studied by Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), X-ray diffraction and scanning electron microscopy respectively. Applications in preservation of litchi and clausena lansium were tested. The results showed that tensile strength of cross-linked esterified films were increased apparently while the water vapor permeability of esterified cross-linked films were decreased. Light transmittance of the two kinds of film was improved, but the preservation effects on litchi and clausena lansium were not significant.

Key words: cross-linked; esterified; properties; preservation

改性淀粉是将天然淀粉经过适当物理、化学或酶手段处理，通过分子切断、重排、氧化或引入某些化学基团使分子结构及理化性质发生变化[1]。可食性膜是指通过包裹、浸渍、涂布或喷洒等形式覆盖于食品表面(或内部)的一层可食性物质组成的薄层，它可阻止(或减少)水分、气体(O_2、CO_2)或溶质的迁移，并对食品起到机械保护的作用[2]。普通淀粉成膜后脆性大，机械强度低（拉伸强度在 10 MPa 以内），透气和透水性能差，很难在相关工业中应用。交联改性[3]是淀粉的醇羟基与交联剂的多元官能团形成二醚键或二酯键，使两个或两个以上的淀粉分子之间“架桥”在一起，呈多维网络结构的反应。酯化淀粉通过引入亲水羧基基团，能提高淀粉的粘度，透明度和稳定性[4]。复合改性的方式优于单一改性方式，能集合单一改性方法的优点。

收稿日期：2012-03-28
基金项目：广东省农业领域引导项目(2009B020312009)
作者简介：陈琼（1974-），女，讲师，研究方向为食品新产品开发与利用
通讯作者：邱礼平(1965-)，男，博士，教授，研究方向为农产品加工

本文利用交联和酯化复合改性的方法制备淀粉膜，并将其应用于荔枝和黄皮的保鲜。以期制备的可食性膜能综合两种改性方式的优点，更好地应用于生产实践。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

玉米淀粉，美国国民淀粉有限公司；改性玉米淀粉，实验室自制；甘油（分析纯），国药集团化学试剂有限公司；荔枝，黄皮均采摘自广东东莞盛荔果园，采收后运回实验室剔除伤果。

1.2 主要仪器与设备

LRH-250-S 恒温恒湿培养箱，韶关市泰宏医疗器械有限公司；TU6 型紫外-可见分光光度计，北京普析通用仪器有限责任公司；INSTRON556 拉伸压缩材料试验机，美国 INSTRON；Vector 33 傅利叶变换红外谱仪，德国 Bruker 公司；D8 ADVANCE 全自动 X 射线衍射仪，日本理学公司；S-3700N 扫描电子显微镜，日本日立公司。

1.3 试验方法

1.3.1 改性淀粉膜的制备

交联酯化复合改性淀粉（CES）是通过先交联后酯化方式制得，酯化交联复合改性淀粉（ECS）是通过先酯化后交联方式制得。

制膜方法为：配制质量分数 2%的淀粉溶液，加入 25%甘油（淀粉干基），90 ℃下恒温搅拌 30 min，过滤，真空度 0.09~0.1 MPa 下脱气后倒入自制有机玻璃模具中，恒温恒湿培养箱 40 ℃，50%湿度下干燥 24 h，取出揭膜，于 25 ℃，50%湿度条件下保存备用。

1.3.2 淀粉性能的测定

1.3.2.1 机械性能

将样品膜裁剪成尺寸为 2.5 cm×8.0 cm，拉伸仪初始夹距设为 50 mm，拉伸速度为 1 mm/s。每种膜测定 5 个样品，每个样品重复测定 3 次，计算抗拉强度（TS tensile strength）和断裂延伸率（E elongation at break），取平均值[5]。

1.3.2.2 透光率

将膜剪成长方形条，贴于比色皿一侧，于 500 nm 处测其透过率，每张膜测 5 个样品，取平均值。

1.3.2.3 水蒸气透过率

水蒸气透过率（WVP water vapor permeability）根据 GB1037-88 测定。

1.3.3 样品表征分析

1.3.3.1 红外光谱分析

将粉末样品与干燥的溴化钾混合压片，进行红外扫描，扫描范围在 4000~500 cm^{-1}。

1.3.3.2 X-射线衍射分析

测试条件：铜靶，LynxExe 阵列探测器，管压 40 kV，管流 40 mA，扫描步长 0.02°，扫描速度 17.7 s/步。扫描方式：连续，重复次数 1，扫描范围 5°~60°。

1.3.3.3 扫描电镜分析

粉末样品在乙醇中分散，取少量悬浮液于载玻片上，待乙醇挥发后，喷金；膜样品剪成条状在液氮中冷冻，折断，断面喷金。在电镜下观察颗粒或断面形貌。

1.3.4 保鲜指标测定

1.3.4.1 褐变指数

采用目测观察法。以果皮褐变作为分级标准：1 级果：无褐变或褐变面积与果皮面积之比小于 1/4；2 级果：褐变面积占果皮面积 1/4~1/2；3 级果：褐变面积占果皮面积 1/2~3/4；4 级果：褐变面积占果皮面积大于 3/4；5 级果：出现腐烂。并计算出褐变指数[6]。

褐变指数=（1×1 级果数+2×2 级果数+n×n+5×5 级果数）/总果数×100%。

1.3.4.2 失重率

采用称量法计算，失重率(%)=(原始重-每天称重)/原始重×100%

1.3.4.3 有机酸含量

采用酸碱滴定法[7]。

1.3.4.4 维生素 C 含量

采用紫外分光光度计法[8]。

2 结果与分析

2.1 改性淀粉膜的成膜性能

交联酯化和酯化交联复合改性淀粉膜的机械性能、透光率和水蒸气透过率性能如表 1 所示。

表 1 改性淀粉膜的成膜性能

Table 1 Properties of modified corn starch films

样品	抗拉强度(TS)/MPa	断裂延伸率(E)/%	透光率/%	水蒸气透过率(WVP)/(g·mm/KPa·d·m^2)
原淀粉膜 NF	9.23±1.25	12.17±3.11	58.98±1.89	12.96±0.65
交联酯化膜 CEF	23.66±3.79	2.46±0.19	77.59±2.49	62.57±2.11
酯化交联膜 ECF	15.77±1.42	13.71±2.13	74.39±3.11	7.67±0.86

由表 1 可知，CEF 的抗拉强度高于 ECF，而断裂延伸率小于 ECF。这主要是由于先酯化作用过程中，引入了大体积的亲水性基团，空间效应阻碍了后续的交联反应，故交联反应的程度不如交联酯化。酯化交联后形成的分子间氢键作用不如交联反应强，故成膜后的 TS 低于交联淀粉膜而 E 较高[9]。

CEF 和 ECF 的透光率均高于 NF，这是由于酯化作用后引进了亲水基团，增强了淀粉分子的吸水膨胀能力，使淀粉分子更易糊化，亲水基团的存在还能阻碍淀粉分子间的缔合作用，亲水性越强，膜的透光率越高。CEF 的 WVP 显著高于其他，是由于在后续的酯化过程中引入了强亲水性的基团，使得水分容易渗透，故 WVP 值较大。

2.2 改性淀粉及成膜表征分析

2.2.1 红外光谱分析

玉米原淀粉（NS），交联酯化改性淀粉（CES）和酯化交联改性淀粉（ECS）的红外光谱图如图 1 所示。玉米原淀粉膜（NF），交联酯化淀粉膜（CEF）和酯化交联淀粉膜（ECF）的红外光谱图如图 2 所示。

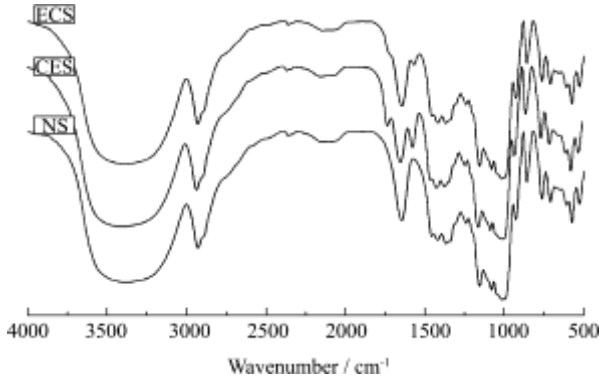


图 1 不同淀粉的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of three starches

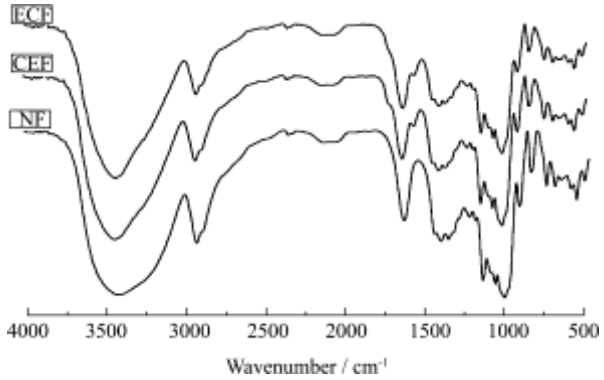


图 2 不同淀粉膜的红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of three films

由图 1 可知，CES 在波长 1730 cm^{-1} 附近出现吸收峰，这是酯键中 C=O 伸缩振动的特征峰。在原淀粉谱图中没有，说明淀粉发生了酯化反应。但在 ECS 谱图中未出现明显的 1730 cm^{-1} 附近的吸收峰，这可能是由于酯化反应后进行了交联反应，因此形成的酯基受到影响。在图 2 中，淀粉膜的红外谱图中未出现未出现明显的酯键特征峰，也可能是此原因。

2.2.2 X-射线衍射分析

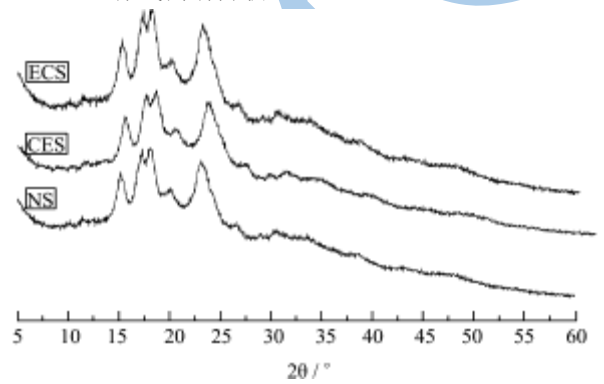


图 3 不同淀粉的 X-射线衍射图

Fig.3 XRD patterns of three starches

玉米原淀粉（NS），交联酯化改性淀粉（CES）和酯化交联改性淀粉（ECS）的 X-射线衍射谱图如图 3 所示。玉米原淀粉膜（NF），交联酯化淀粉膜（CEF）和酯化交联淀粉膜（ECF）的 X-射线衍射谱图如图 4 所示。

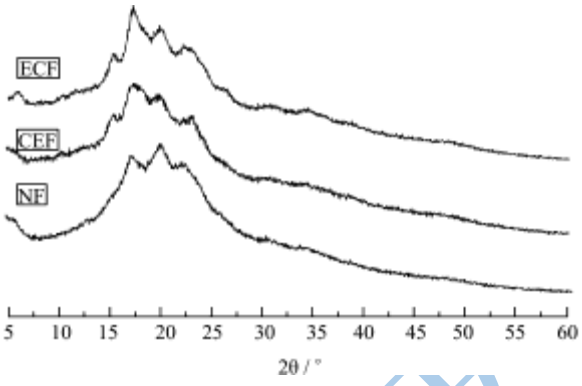


图 4 不同淀粉膜的 X-射线衍射图

Fig.4 XRD patterns of three films

X-射线衍射图反映的是高聚物的结晶结构的差别，其中峰位置，峰高和半峰宽均与颗粒内部的结晶区中晶粒大小形状有关。淀粉颗粒结构中，一部分为结晶区，其结构较为紧密；另一部分为无定形区，结构较为松散。结晶区所占的比例越大，则衍射峰强度越强。

由图 3 可知，玉米淀粉属于 A 型结晶，酯化作用并没有对衍射峰的位置产生影响，即未对淀粉的结晶类型产生影响。但是衍射峰的强度相对于原淀粉增强，即结晶区所占的比例相对提高。这是由于酯化反应先发生在结构较松散的无定形区，酯化程度不高，对结晶区域的羟基未产生破坏作用。ECS 衍射峰的强度大于 CES，说明 ECS 的取代度高于 CES。

由图 4 可知，相对于 NF，CEF 和 ECF 的衍射强度均下降，即结晶区性下降，且 ECF 的结晶性小于 CEF。这是由于淀粉糊化后干燥成膜的过程中，体积较大的酯基基团具有空间阻碍作用，同时产生的同种电荷相互排斥，两者均不利于淀粉分子链的重新排列及氢键的生成，从而抑制了结晶的形成[10]。且酯化程度越大，抑制作用越明显。这与表 1 中不同膜的抗拉强度变化规律一致。

2.2.3 扫描电镜分析

玉米原淀粉（NS），交联酯化改性淀粉（CES）和酯化交联改性淀粉（ECS）的扫描电镜图如图 5 所示。玉米原淀粉膜（NF），交联酯化淀粉膜（CEF）和酯化交联淀粉膜（ECF）的表面及断裂面的扫描电镜图如图 6 所示。

由图 5 可知，玉米淀粉颗粒呈多角形，交联和酯化改性方式对其表观形貌的影响并不明显，这主要是由于反应主要发生在颗粒的无定形区，反应试剂在水分子的的协助下渗透进颗粒内部发生反应，故表观影响不明显。

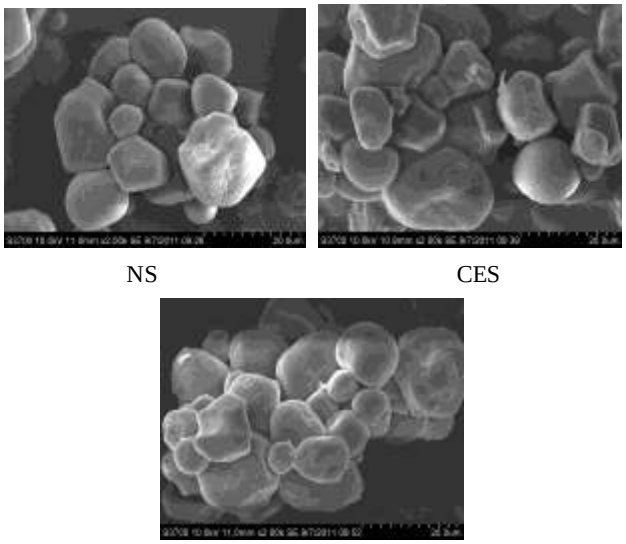


图 5 不同淀粉的扫描电镜图

Fig.5 SEM micrographs of three starches

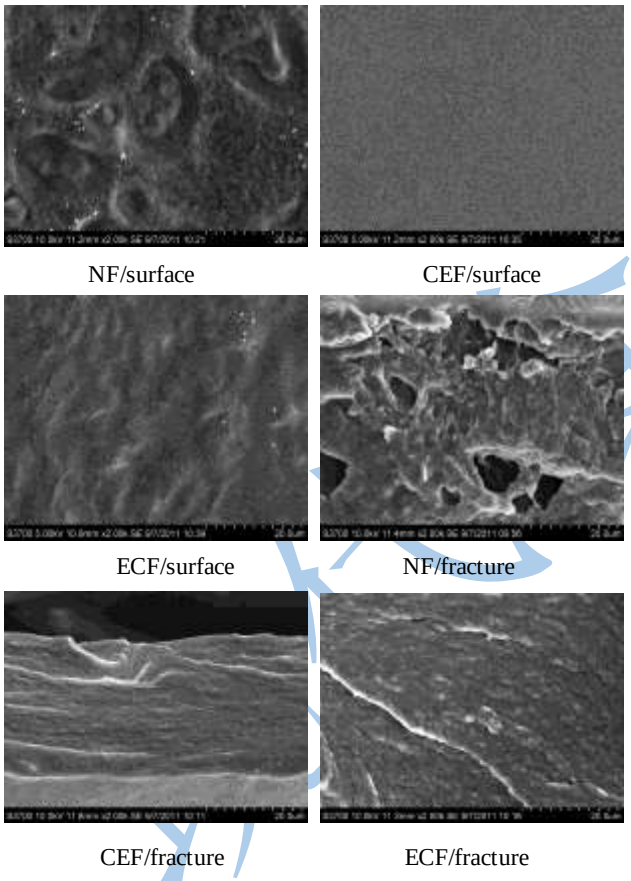


图 6 不同淀粉膜的扫描电镜图（表面，断裂面）

Fig.6 SEM micrographs of three films(surface and fracture)

由图 6 可见，相对于 NF，CEF 的表面与断裂面均比较光滑平整，而 ECF 的表面和断裂面出现层状分离的现象。这主要是由于在酯化取代后淀粉分子带上同种电荷，相互排斥，进而产生断裂分层的现象；同时由于先进行交联反应，CEF 中氢键的连接相对紧密，从而膜表面的致密性更好，表现得列为平滑均一。

2.3 保鲜结果分析

分别选取交联酯化淀粉膜和酯化交联淀粉膜对荔枝和黄皮进行保鲜实验，将不包膜的对照组分为常温（30±1 ℃，湿度 80%）和低温（4±1 ℃）对照，实验结果如下。

2.3.1 失重率

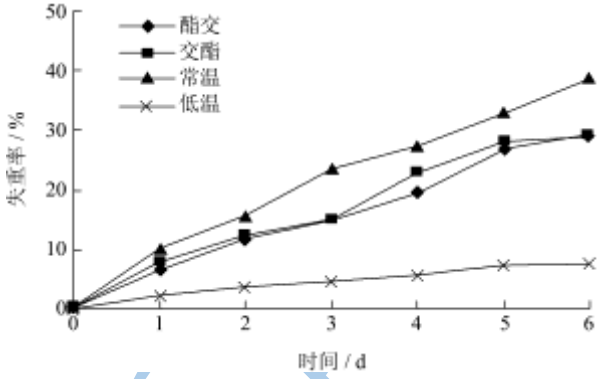


图 7 荔枝失重率

Fig.7 Weight-loss rate of litchi

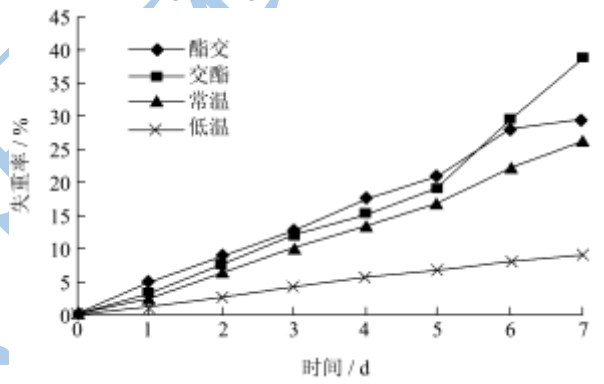


图 8 黄皮失重率

Fig.8 Weight-loss rate of clausena lansium

由图 7 可见，随着贮藏时间的延长，不同处理下荔枝的失重率均逐渐增大。到第 6 d 时，常温处理的失重率达到 38.56%，CEF 处理和 ECF 处理的分别为 28.94%和 29.33%。CEF 和 ECF 处理对荔枝的失重率影响差别不明显。

由图 8 可知，随着贮藏时间的延长，不同处理下黄皮的失重率均逐渐增大。低温下的失重率增长最慢，说明低温作用能有效抵制果实在新陈代谢过程中水分的蒸腾作用。用复合膜包裹的黄皮与常温对照组相比，并未表现出保鲜优势。

2.3.2 褐变指数

由图 9 可见，随着贮藏时间的延长，荔枝的褐变指数均快速增大。除低温对照外，第 3 d 后均已接近全部褐变。包膜贮藏效果优于常温对照组。

由图 10 可见，随着贮藏时间的延长，黄皮的褐变指数均不断增。除低温对照外，前 3 d 的褐变指数均快速增大，果实表面发生严重的褐变现象。反应至第

6 d，包膜与常温对照组的果实接近全部褐变。包膜贮藏效果优于常温组。

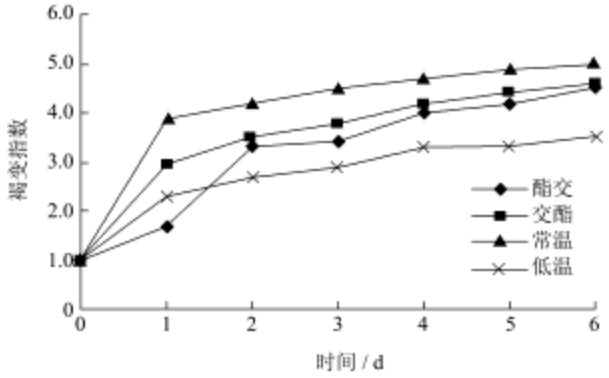


图 9 荔枝褐变指数

Fig.9 Change of browning index of litchi

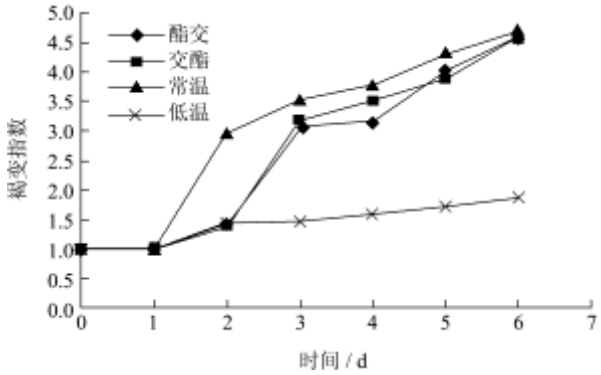


图 10 黄皮褐变指数

Fig.10 Change of browning index of clausena lansium

2.3.4 有机酸和维生素 C 含量

表 2 荔枝的有机酸和维生素 C 含量变化

Table 2 The contents of organic acids and Vc of litchi

天数	有机酸含量/%				Vc 含量/(10^{-2} mg/g)			
/d	交酯膜	酯交膜	常温	低温	交酯膜	酯交膜	常温	低温
0	0.12	0.12	0.12	0.12	76.91	76.91	76.91	76.91
1	0.13	0.12	0.13	0.12	71.27	72.52	65.00	74.00
2	0.15	0.15	0.19	0.12	66.19	67.95	60.16	72.53
3	0.21	0.20	0.28	0.13	57.07	59.31	48.93	70.56
4	0.28	0.20	0.33	0.14	54.26	56.48	45.00	67.63
5	0.30	0.22	0.34	0.16	46.00	49.93	35.00	55.01
6	0.37	0.31	0.40	0.19	35.00	40.00	28.01	50.10

由表 2 知，荔枝的有机酸含量随时间的延长而逐渐增大。由于呼吸作用，陈新代谢过程中产酸，使得荔枝果实有机酸含量增加。低温贮藏过程中有机酸含量的增幅最小，常温对照组的有机酸含量明显高于包膜试验组。其中，ECF 对有机酸增加的抑制效果略优于 CEF，可能是因为 ECF 的水蒸气透过率显著低于 CEF，更能有效抑制呼吸作用和蒸腾作用，减少有机酸的生成。随着贮藏时间的延长，荔枝的维生素 C 含量逐渐减少。由于维生素 C 极易受光和热的作用而在空气中发生氧化，损失较快。ECF 的保鲜效果优于 CEF，主要是因为 ECF 对外界气体的阻隔性较好，一定程度上阻止了荔枝果实中的维生素 C 与空气中的氧接触，从而抑制了其氧化作用。

表 3 黄皮的有机酸和维生素 C 含量变化

Table 3 The contents of organic acids and Vc of clausena lansium

天数	有机酸含量/%				Vc 含量//(10^{-2} mg/g)			
/d	交酯膜	酯交膜	常温	低温	交酯膜	酯交膜	常温	低温
0	1.99	1.99	1.99	1.99	76.52	76.52	76.52	76.52
1	1.82	1.87	1.80	1.88	74.11	75.52	74.69	75.07
2	1.69	1.65	1.52	1.85	72.96	72.05	73.19	74.06
3	1.53	1.51	1.44	1.77	69.90	69.30	68.62	73.25
4	1.54	1.49	1.43	1.76	66.01	64.01	61.42	70.11
5	1.45	1.47	1.37	1.74	60.01	61.55	58.73	64.22
6	1.42	1.39	1.20	1.73	54.32	53.19	50.11	61.27

由表 3 可见，随着贮藏时间的延长，黄皮的有机酸含量逐渐减少。有机酸的含量在一定程度上决定了黄皮果实的风味和口感，由于呼吸作用，陈新代谢过程中消耗果实本身含有的有机酸，使得黄皮果实有机酸含量降低。低温贮藏过程中有机酸含量的降幅最小，说明低温贮藏能有效抵制果实的新陈代谢作用。常温对照组的有机酸含量的降低比包膜试验组快。黄皮的维生素 C 含量随着时间的延长而逐渐减少，维生素 C 极易受光和热的作用而在空气中发生氧化。除低温贮藏保鲜效果较好外，其他实验组的维生素 C 保持效果均不佳。

3 结论

3.1 交联酯化和酯化交联改性方式能有效改善淀粉膜的机械性能和阻湿性能上的不足。其中交联酯化膜能显著提高膜的抗拉强度，而酯化交联膜能有效降低水蒸气透过率。两者均能提高膜的透光率。

3.2 红外光谱、X-射线衍射和扫描电镜对淀粉和膜进行的表征分析。表明引入的酯基基团影响淀粉和膜的结晶性能，淀粉的酯化程度越高，衍射峰强度越大；淀粉膜的酯化程度越高，衍射峰强度越低。

3.3 交联酯化膜和酯化交联膜对荔枝和黄皮的保鲜有一定效果，均优于常温对照，但不如低温贮藏效果好，且 CEF 和 ECF 间的保鲜效果差异不大。

参考文献

[1] 张力田.变性淀粉[M].广州:华南理工大学出版社,1992

[2] 马丹,岳喜庆,赵晓燕,等.可食性膜在肉制品保鲜加工中的应用研究[J].食品研究与开发,2009,30(1):126-129

[3] Morita N, Pham Van Hung. Effects of granule sizes on physicochemical properties of cross-linked and acetylated wheat starches [J]. Starch/Starke, 2005, 57(9): 413-420

[4] Bao Jin Song, Xing Jie, PhilliPs D L, et al. Physical properties of octenyl succinic anhydride modified rice, wheat, and potato starches [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry. American Chemical Society, 2003, 51(8): 2283-2287

[5] ASTM, 2002. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Designation: D 882-02, Volume 08. 01. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA

[6] 吴锦铸,张昭其.果蔬保鲜与加工[M].北京:化学工业出版社,2001

[7] 李家庆.果蔬保鲜手册[M].北京:中国轻工业出版社,2003

[8] 王秀奇,秦淑媛,高天慧,等.基础生物化学实验[M].北京:高等教育出版社,1986:195-199

[9] Kweon D K, Choi J K, Kim E K. Adsorption of divalent metal ions by succinylated and oxidized corn starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 46: 171-177

[10] Jyothi A N, Rajasekharan K N, Moorthy S N. Synthesis and characterization of low DS succinate derivatives of Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) Starch [J]. Starch/Starke, 2005, 57: 319-324

现代食品科技