

淀粉纳米颗粒在不同增塑剂中的糊化与流变特性研究

常然然, 葛胜菊, 杨洁, 熊柳, 孙庆杰

(青岛农业大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266109)

摘要: 本文以蜡质玉米淀粉为原料, 经普鲁兰酶酶解脱支, 短直链淀粉重结晶制取淀粉纳米颗粒(SNPs)。采用差示扫描量热仪(DSC)和动态流变仪, 探究了不同浓度SNPs在甘油、山梨糖醇、葡萄糖水溶液中的热特性、回生特性以及流变特性的变化规律。DSC测试表明, 添加山梨糖醇、葡萄糖和甘油溶液(其与水比例为1:1)后, SNPs的起始糊化温度分别增加了10.85℃、10.96℃和15.02℃, SNPs的终止糊化温度分别增加了9.29℃、9.17℃、12.40℃。回生结果表明, 增塑剂会抑制SNPs的回生。随着浓度增加, SNPs在增塑剂体系中储能模量明显增加, 且损耗模量大于储能模量, 凝胶性增强。20% SNPs在山梨糖醇溶液和甘油溶液中的储能模量是10 Pa·s左右, 而在葡萄糖溶液中大于1000 Pa·s, 在葡萄糖溶液中损耗模量在100~500 Pa·s, 说明SNPs葡萄糖水溶液具有更强的凝胶性。本文为SNPs在不同增塑剂中制备可降解膜提供理论依据。

关键词: 淀粉纳米颗粒; 增塑剂; 糊化特性; 流变特性

文章编号: 1673-9078(2016)10-102-108

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.10.017

Gelatinization and Rheological Properties of Starch Nanoparticles in Different Plasticizers

CHANG Ran-ran, GE Sheng-ju, YANG Jie, XIONG Liu, SUN Qing-jie

(College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: Waxy maize starch was used as the raw material in this work, and starch nanoparticles (SNPs) were prepared through recrystallization of short-chain amylose and debranching using pullulanase. The patterns of the changes in the thermal, retrogradation, and rheological properties of the different concentrations of SNPs in aqueous glycerin, sorbitol, and glucose solutions were studied using a differential scanning calorimeter (DSC) and a dynamic rheometer. The results of the DSC showed that with the addition of sorbitol, glucose, and glycerol solutions (plasticizer/water ratio: 1:1 *m/m*), the gelatinization onset temperatures of SNPs were increased by 10.85 °C, 10.96 °C, and 15.02 °C, respectively, and the gelatinization conclusion temperatures of SNPs were increased by 9.29 °C, 9.17 °C, and 12.40 °C, respectively. The retrogradation test indicated that the plasticizers could inhibit the retrogradation of SNPs. When the content of SNPs increased, the storage modulus of SNPs in the plasticizer system increased markedly, the loss modulus was greater than the storage modulus, and the gelation properties were enhanced. For 20% SNPs, the storage modulus was around 10 Pa·s in sorbitol solution and glycerin solution, and more than 1000 Pa·s in glucose solution; the loss modulus was in the range of 100~500 Pa·s in glucose solution, indicating that the SNPs-glucose solution exhibited stronger gelation properties. This study provides a theoretical basis for the production of biodegradable starch films with SNPs in different plasticizers.

Key words: starch nanoparticles, plasticizer, gelatinization properties, rheological properties

淀粉作为一种天然可食且来源丰富的碳水化合物, 在食品及其它行业中应用不断扩大, 但是由于

收稿日期: 2015-11-16

基金项目: 青岛市民生科技计划项目(14-2-3-48nsh)

作者简介: 常然然(1991-), 女, 硕士, 研究方向: 粮食、油脂与蛋白质工程

通讯作者: 孙庆杰(1970-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 粮食、油脂与蛋白质工程

淀粉具有颗粒大、比表面积小和糊化温度低等缺点, 通常会采用物理或化学方式进行处理。而淀粉纳米颗粒(SNPs)是从天然淀粉中制备的一种纳米尺寸的聚多糖晶体, 具有尺寸小、比表面积大、糊化温度高等优点, 而且还具有原料价廉易得、可再生和可生物降解等优点。制备淀粉纳米颗粒方法包括酸水解法、机械法、沉淀法和乳液法等, 但是目前大多数局限于用物理或化学的方法提取淀粉纳米颗粒^[1]。本文利用普鲁

兰酶水解蜡质玉米淀粉支链,在低温环境中重结晶一定时间后,冷冻干燥得到淀粉纳米颗粒。酶的作用效果比较温和,反应条件易于控制,对设备无腐蚀作用,安全环保,得率高,适于大规模生产淀粉纳米颗粒。

目前研究较多的是不同增塑剂对热塑性淀粉结构和功能的影响。孟令^[2]等人研究了通过高速混合的方法制得三种不同增塑剂(如甘油、甲酰胺、尿素)增塑的热塑性淀粉样品,对其不同样品的各项性能进行测试,结果说明增塑剂在一定程度上破坏和改变淀粉颗粒的形态,同时增塑剂会影响其糊化特性和回生特性。增塑剂如山梨糖醇、葡萄糖等对于淀粉性质的影响也越来越吸引更多研究者的研究。于靖^[3]等研究了糖醇对高粱淀粉糊化特性和凝胶结构的影响。而目前国内外对增塑剂影响淀粉纳米颗粒的研究还较少,尤其未见对蜡质玉米淀粉纳米颗粒性质影响的研究。

本文以蜡质玉米淀粉为原料,采用透射电子显微镜(TEM)、激光粒度分析仪(DLS)、差示扫描量热仪(DSC)和流变仪等研究了淀粉纳米颗粒在山梨糖醇、葡萄糖、甘油中的热特性、回生特性和流变特性的影响。淀粉纳米颗粒作为一种纳米填充剂,被广泛用于淀粉或蛋白等纳米复合膜的制备,具有显著增强膜的机械强度和阻水性的作用^[4,5]。淀粉和蛋白膜的制备通常需要添加甘油和山梨糖醇等增塑剂,因此,本研究可以为纳米复合膜的开发提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料

蜡质玉米淀粉:山东德州大成食品有限公司;山梨糖醇(Sorbitol, S)、葡萄糖(Glucose, G)、甘油(Glycerin, G):山东福田糖醇有限公司;普鲁兰酶:北京诺维信投资有限公司;其他试剂均为分析纯。

1.2 试验仪器

透射电子显微镜(TEM), HT 7700, 日本;激光粒度分析仪(DLS), Nano ZS, 英国;差示扫描热量仪(DSC), Mettler Toledo, 瑞士;动态流变仪, MCR102, 奥地利。

1.3 试验方法

1.3.1 淀粉纳米颗粒的制备

淀粉纳米颗粒的制备参考 Sun 等^[6]的方法,称取 10 g 蜡质玉米淀粉置于盛有 100 mL, pH 4.8 的磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲液的烧杯中,沸水浴糊化 40 min,并不断搅拌,放入 58 °C 恒温水浴锅中,加入 5 mL (30

ASPU/g 淀粉)普鲁兰酶溶液,酶解 8 h,在 5031 r/min 下离心 2 min,取上清液,再在 100 °C 灭酶 30 min,离心,冷却到室温后,放置 4 °C 冰箱回生 12 h,离心水洗后得到的沉淀经冷冻干燥,即得到淀粉纳米颗粒。同时计算淀粉纳米颗粒的产率,用精密电子天平分别称量空平皿和冷冻干燥后平皿与淀粉纳米颗粒的重量,根据下面公式计算产率。

$$Y=(W_2-W_1)/W\times 100\%$$

式中 W_1 为空平皿的质量/g; W_2 为冷冻干燥后淀粉纳米颗粒与平皿的重量/g; W 为蜡质玉米淀粉的重量/g; Y 为淀粉纳米颗粒的产率/%。

1.3.2 不同浓度淀粉纳米颗粒悬浊液的制备

一定质量的淀粉纳米颗粒分散到水中,质量分配如下:

5% (m/m) 淀粉纳米颗粒悬浊液: 0.5 g 淀粉纳米颗粒分散在 10 g 去离子水中; 15% (m/m) 淀粉纳米颗粒悬浊液: 1.5 g 淀粉纳米颗粒分散在 10 g 去离子水中; 20% (m/m) 淀粉纳米颗粒悬浊液: 2.0 g 淀粉纳米颗粒分散在 10 g 去离子水中; 然后,超声分散(30 s, 20 kHz)。对样品为不加淀粉纳米颗粒的增塑剂与水(1:1)的混合液。

1.3.3 透射电子显微镜(TEM)观察

取适量淀粉纳米颗粒样品置于去离子水中,超声处理 5 min,将透射电镜专用碳膜置于上述溶液中吸附淀粉纳米颗粒,迅速用液氮冷冻,然后冷冻干燥 24 h,将冻干的样品用透射电镜观察,拍照。

1.3.4 扫描电子显微镜(SEM)观察

采用扫描电子显微镜观察,将样品均匀涂于导电胶上后喷金,电流设置为 10 μ A,加速电压为 3 kV,观测并拍摄具有代表性淀粉纳米颗粒的形貌。

1.3.5 动态光散射测定

淀粉纳米颗粒粒径在环境温度为 25 °C 条件下通过激光粒度分析仪(Nano ZS, 马尔文仪器有限公司)测定,样品的浓度为 0.01% (m/V),超声分散(20 kHz, 5 min),分散剂为超纯水,分散剂和样品的折光度为分别 1.33 和 1.53,测定时采用一次性干净元件,每个样品重复扫描三次,数据通过机带软件 Zetasizer Software 输出和处理。

1.3.6 差示扫描量热仪(DSC)测定

采用差示扫描量热仪研究样品糊化过程的热特性变化。取样 4 mg,分别添加 8 mg 甘油、山梨糖醇和葡萄糖与水的配比(1:4、1:2、1:1)混合溶液,密封,室温平衡 12 h。设置测试范围为 25 °C~125 °C,加热速度为 10 °C/min,记录样品的起始温度(T_0)、峰值温度(T_p)、终止温度(T_c)、峰值宽度($\Delta T=T_c-T_0$)、

糊化焓值 (ΔH)。将测定完毕的样品置于 4 °C 冰箱, 7 d 后再采用差示扫描量热仪测定淀粉纳米颗粒的回生特性, 方法同上。

1.3.7 静态流变测定

淀粉纳米颗粒静态流变的测定采用流变仪, 25 °C 剪切速率在 0.1~100/s 来测定表观黏度。采用的转子为 CP-50 (平板直径 5 mm, 0.1 mm 间隙)。流变仪初始化, 校正温度, 安装转子后校正高度为 0.1 mm, 抬起转子, 加入 2 mL 样品, 放下转子 (间隙 0.1 mm) 擦去多余样品, 在转子周围涂上硅油。

1.3.8 动态流变测定

动态流变的测定是在一定振动压力 (线性黏弹区内, 淀粉纳米颗粒 0.2 Pa) 条件下, 在 25 °C, 角频率从 0.1~100 rad/s。采用转子及放样方法同剪切黏度测定。采用 ORIGIN 7.5 (Origin Lab Inc., USA) 软件作图, 流变所有实验都测定三次, 数据通过 Rheology Advantage Data Analysis software V 5.4.7 (TA Instruments Ltd., New Castle, DE) 分析得出。

1.3.9 数据处理

所有样品至少平行测试三次, 取平均值。使用 SPSSv 17.0 软件分析实验数据, 并表示为平均值±标准差。在 95% 的显著水平 ($p < 0.05$) 范围内分析显著性。

2 结果与讨论

2.1 淀粉纳米颗粒形貌

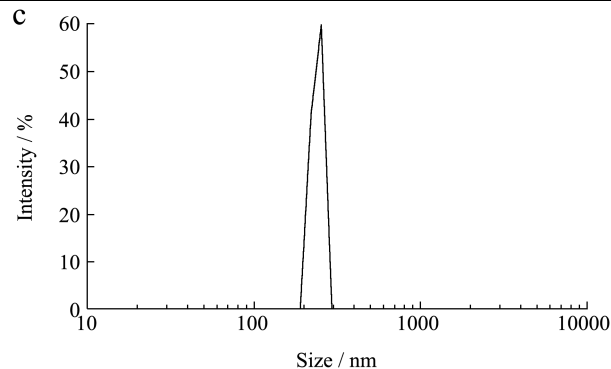
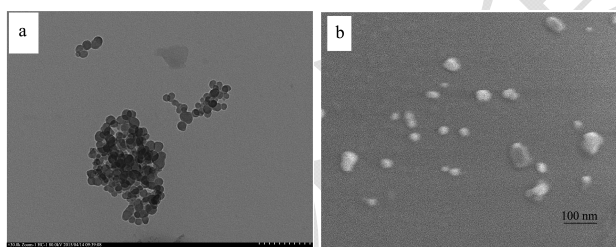


图 1 淀粉纳米颗粒的透射电子显微镜图 (TEM) (a)、扫描电子显微镜图 (b) 和激光粒度分析图 (DLS) (c)

Fig.1 Transmission electron microscope (TEM) image (a), scanning electron microscope image (b), and dynamic light scattering (DLS) image (c) of starch nanoparticles

淀粉纳米颗粒的颗粒形貌和粒径大小分析结果如图 1 所示。TEM 图表明淀粉纳米颗粒为球形, 结构紧密, 产生聚集, 颗粒大小在 50~100 nm, 同时 SEM 图也表明纳米颗粒多呈球形, 有明显边界, 粒径主要分布在 50~120 nm 之间。DLS 图表明纳米颗粒平均粒径在 241 nm, 结果表明制备的颗粒为纳米级颗粒。然而, DLS 测定的淀粉纳米颗粒的粒径比透射电子显微镜测得大, 这可能是由于 DLS 反映了水溶液中纳米颗粒的水力学直径, 而 TEM 观察的是干纳米颗粒的直径^[7]。Yang 等^[8]也报道了透射电子显微镜测得合成的淀粉-脱氧胆酸纳米粒子的粒径大小比激光粒度分析 (DLS) 测定的结果小。采用 1.3.1 中的公式计算得到, 生物酶法制备淀粉纳米颗粒, 其产率达到 85% 以上, 并且制备过程绿色无污染。

2.2 不同增塑剂对淀粉纳米颗粒糊化特性的影响

表 1 山梨糖醇、葡萄糖、甘油对淀粉纳米颗粒热特性的影响

Table 1 Effects of sorbitol, glucose, and glycerol on the thermal properties of starch nanoparticles

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_c-T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$
SNP	74.21±0.40 ^d	83.94±0.61 ^f	96.91±0.54 ^c	22.70±0.04 ^{ab}	7.31±0.04 ^a
SNP-S(1:1)	85.06±0.21 ^b	97.13±0.66 ^b	106.20±0.21 ^a	21.14±0.11 ^b	3.06±0.12 ^c
SNP-S(1:2)	83.06±0.58 ^b	93.13±0.06 ^c	99.22±0.18 ^b	16.16±0.08 ^c	4.42±0.13 ^c
SNP-S(1:4)	73.35±0.44 ^d	84.71±0.35 ^f	97.40±0.07 ^c	24.05±0.08 ^a	6.70±0.08 ^a
SNP-g(1:1)	85.17±0.36 ^b	96.95±0.56 ^b	106.08±0.21 ^a	20.91±0.11 ^b	3.31±0.22 ^d
SNP-g(1:2)	77.59±0.71 ^c	92.02±0.49 ^c	100.11±0.17 ^b	22.52±0.47 ^{ab}	4.41±0.17 ^c
SNP-g(1:4)	77.55±0.58 ^c	86.83±0.58 ^c	98.92±0.23 ^{bc}	22.37±0.66 ^{ab}	5.74±0.34 ^b
SNP-G(1:1)	89.23±0.25 ^a	104.98±0.42 ^a	108.31±0.19 ^a	6.16±0.42 ^d	2.37±0.22 ^f
SNP-G(1:2)	85.46±0.44 ^b	90.41±0.48 ^d	101.92±0.25 ^b	16.46±0.54 ^c	3.58±0.12 ^d
SNP-G(1:4)	77.40±0.66 ^c	88.14±0.62 ^c	98.18±0.18 ^{bc}	20.78±0.41 ^b	4.07±0.33 ^c

注: 1) 表中值采用平均值±标准差 (3 个重复试验) 表示; 2) 每一列平均值后字母不同表示差异显著 ($p < 0.05$); 3) SNP-S-(1:1): 淀粉纳米颗粒山梨糖醇水混合物 (山梨糖醇与水的比例是 1:1), SNP-g-(1:1): 淀粉纳米颗粒葡萄糖水混合物 (葡萄糖与水的比例是 1:1), SNP-G-(1:1): 淀粉纳米颗粒甘油水混合物 (甘油与水的比例是 1:1)。

表 1 为不同添加量山梨糖醇、葡萄糖、甘油对淀粉纳米颗粒热特性的影响。如表 1 所示, 原淀粉纳米颗粒的起始糊化温度是 74.21 °C, 终止糊化温度是 96.91 °C, 糊化温度范围是 22.7 °C。添加增塑剂后, 糊化温度随着增塑剂添加量增加而升高, 糊化温度范围变窄。山梨糖醇、葡萄糖和甘油, 温度没有显著变化。添加 1:1 的山梨糖醇、葡萄糖和甘油使淀粉纳米颗粒的起始糊化温度分别增加了 10.85 °C、10.96 °C、15.02 °C, 使淀粉纳米颗粒的终止糊化温度分别增加了 9.29 °C、9.17 °C、12.40 °C, 其中原淀粉纳米颗粒与添加 1:4 山梨糖醇、葡萄糖和甘油的淀粉纳米颗粒没有显著性差异。Gunaratne 等^[9]报道, 小麦和马铃薯淀粉的糊化温度分别随着蔗糖、葡萄糖、丙三醇添加量增加而升高, 这与本文的结果相似。这可能是由于增塑剂有许多亲水羟基基团容易与水结合使淀粉颗粒的膨胀受到抑制, 从而导致淀粉的糊化温度升高。同时, 由于增塑剂具有较多羟基基团而容易融入淀粉的连续相中, 使淀粉链、增塑剂和水之间的结合更紧密, 降低了水分活度, 这导致了淀粉颗粒无法完全糊化,

Beak 等^[10]也发现类似的结果。糊化温度范围变窄, 这可能是由于淀粉纳米颗粒与增塑剂之间产生相互作用或与两者结构的紧密有关。

同时如表 1 所示, 原淀粉纳米颗粒的糊化焓值是 7.31 J/g, 添加不同比例 (1:4、1:2、1:1) 的山梨糖醇使淀粉纳米颗粒的焓值分别降低至 6.70 J/g、4.42 J/g、3.06 J/g, 其中添加 1:4 山梨糖醇的淀粉纳米颗粒焓值与原淀粉纳米颗粒的焓值没有显著性差异。葡萄糖和甘油也是类似的结果, 糊化焓值随着增塑剂添加量增加而降低。焓值降低可能是由于添加增塑剂降低淀粉纳米颗粒中的水分含量, 使其难以糊化, 因此导致混合物的焓值降低。Zhang 等^[11]报道了木薯淀粉的焓值随着蔗糖浓度的增加而降低, 可能是由于糖的水合作用使木薯淀粉没有完全糊化导致焓值降低。

2.3 不同增塑剂对淀粉纳米颗粒回生特性的影响

表 2 山梨糖醇、葡萄糖、甘油对淀粉纳米颗粒回生特性的影响

Table 2 Effects of sorbitol, glucose, and glycerol on the retrogradation properties of starch nanoparticles

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_c-T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$
SNP	78.10±0.10 ^{de}	90.46±0.11 ^e	99.36±0.24 ^{cd}	21.26±0.04 ^d	4.50±0.04 ^a
SNP-S-(1:1)	92.43±0.21 ^a	100.60±0.26 ^a	112.18±0.11 ^a	19.75±0.11 ^e	1.28±0.12 ^f
SNP-S-(1:2)	84.70±0.18 ^{bc}	98.16±0.07 ^{ab}	107.62±0.18 ^{ab}	22.92±0.08 ^c	2.91±0.13 ^b
SNP-S-(1:4)	79.40±0.14 ^d	91.94±0.15 ^{cd}	100.97±0.07 ^c	21.57±0.18 ^d	4.32±0.08 ^a
SNP-g-(1:1)	87.84±0.36 ^b	101.61±0.26 ^a	111.37±0.21 ^a	21.57±0.11 ^d	1.57±0.12 ^e
SNP-g-(1:2)	86.10±0.11 ^b	100.57±0.19 ^a	107.88±0.17 ^{ab}	21.78±0.27 ^d	1.94±0.17 ^c
SNP-g-(1:4)	77.90±0.38 ^d	90.16±0.28 ^e	100.42±0.23 ^c	22.52±0.26 ^c	2.56±0.34 ^b
SNP-G-(1:1)	82.84±0.12 ^c	96.16±0.22 ^b	107.01±0.19 ^{ab}	24.16±0.32 ^b	1.60±0.22 ^d
SNP-G-(1:2)	82.39±0.24 ^c	93.19±0.18 ^c	102.91±0.25 ^c	20.52±0.24 ^e	1.66±0.42 ^d
SNP-G-(1:4)	85.83±0.16 ^{bc}	92.60±0.12 ^{cd}	101.88±0.18 ^c	26.05±0.11 ^a	2.44±0.33 ^b

注: 1) 表中值采用平均值±标准差 (3 个重复试验) 表示; 2) 每一列平均值后字母不同表示差异显著 ($p < 0.05$); 3) 所有数值是 4 °C 放置 7 d 后测定。

表 2 为不同增塑剂对淀粉纳米颗粒 7 d 回生特性的影响。如表 2 所示, 回生后的原淀粉纳米颗粒的起始糊化温度为 78.10 °C, 终止糊化温度为 99.36 °C, 糊化温度范围略有变宽, 焓值为 4.50 J/g。添加不同比例 (1:4、1:2、1:1) 的山梨糖醇使回生淀粉纳米颗粒的起始糊化温度分别增加到 79.40 °C、84.70 °C、92.43 °C, 使回生淀粉纳米颗粒的终止糊化温度分别增加到 100.97 °C、107.62 °C、112.18 °C。与糊化的淀粉

纳米颗粒相比, 回生纳米颗粒的焓值降低, 表明增塑剂抑制了淀粉纳米颗粒回生。同样, 张晓宇^[12]研究了小分子糖对木薯淀粉性质的影响, 发现葡萄糖和蔗糖能够抑制淀粉分子的重结晶。

2.4 淀粉纳米颗粒在不同增塑剂中的静态流变测试

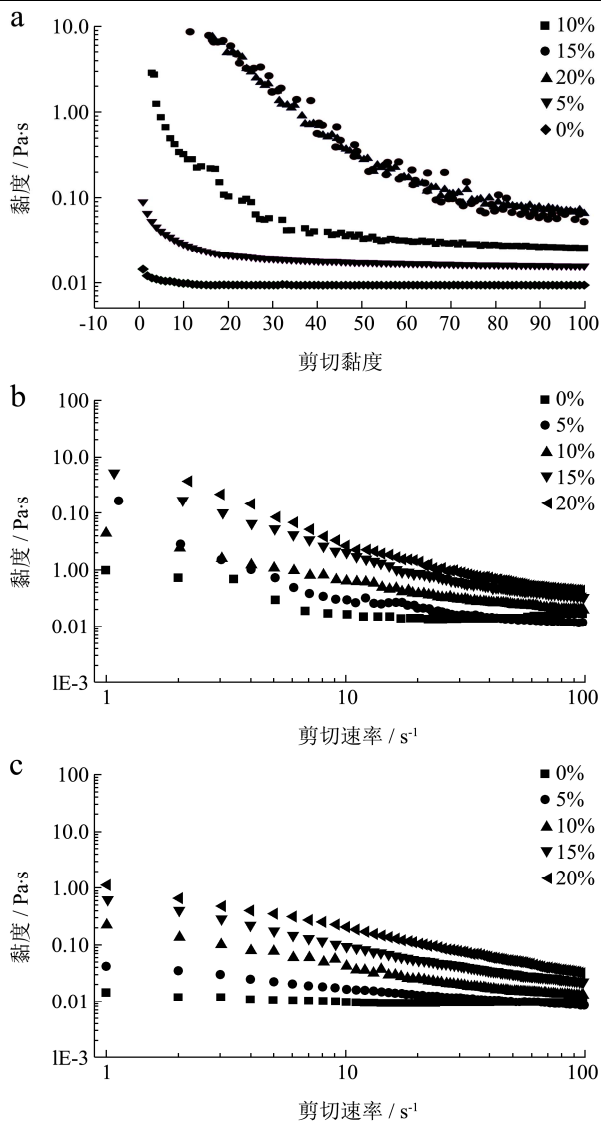


图2 不同浓度淀粉纳米颗粒(0、5、10、15、20% m/V)在山梨糖醇(a)、葡萄糖(b)、甘油(c)溶液中黏度与剪切速率的关系

Fig.2 Relationship between the viscosity of the starch nanoparticles at different concentrations (0, 5, 10, 15, and 20% m/V) and shear rate in sorbitol (a), glucose (b), and glycerol (c) solutions

图2 是不同浓度淀粉纳米颗粒在山梨糖醇、葡萄糖、甘油溶液中黏度随剪切速率的变化。如图2所示,随着淀粉纳米颗粒浓度的增加淀粉纳米颗粒的黏度增加,且黏度曲线越来越平滑,说明当淀粉纳米颗粒浓度高时体系比较稳定。随着剪切速率的增加淀粉纳米颗粒黏度降低,这是因为剪切破坏了淀粉纳米颗粒间的氢键等相互作用,增加了淀粉纳米颗粒与水之间的亲和力,使团聚的淀粉纳米颗粒分散开最后可达到一个稳定的均一相。因此淀粉纳米颗粒悬浊液是非牛顿流体。Jiang 等^[13]研究了淀粉纳米晶悬浊液的黏度随着淀粉纳米晶浓度的增加而增加,且黏度曲线越来越平

滑,说明当淀粉纳米晶浓度高时体系比较稳定。同时研究了随着剪切速率的增加淀粉纳米晶黏度降低,说明了淀粉纳米晶悬浊液是非牛顿流体。从图2中还可以看出20%淀粉纳米颗粒甘油溶液的黏度要比20%淀粉纳米颗粒山梨糖醇和葡萄糖溶液都要低,说明增塑剂本身具有一定的黏度,三者中甘油的黏度要低于葡萄糖和山梨糖醇。当剪切速率一定时,体系黏度随着淀粉纳米颗粒浓度的显著增加。

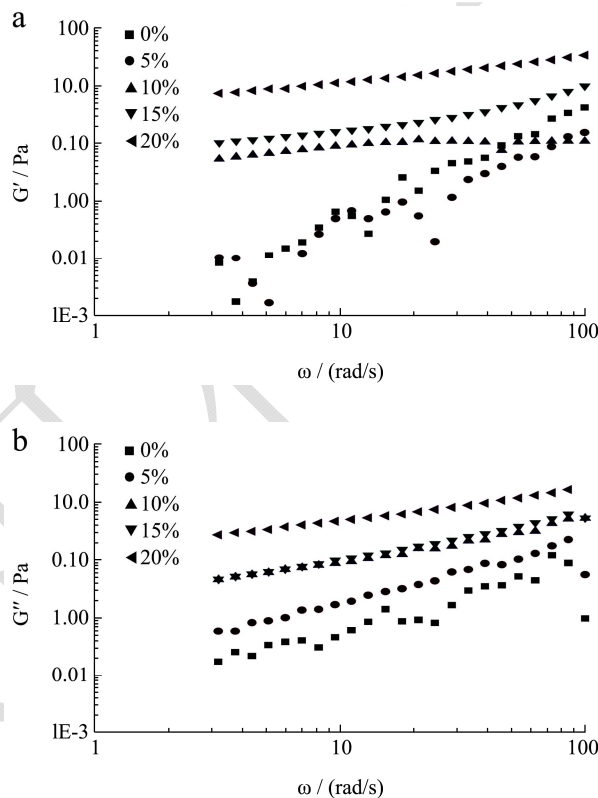
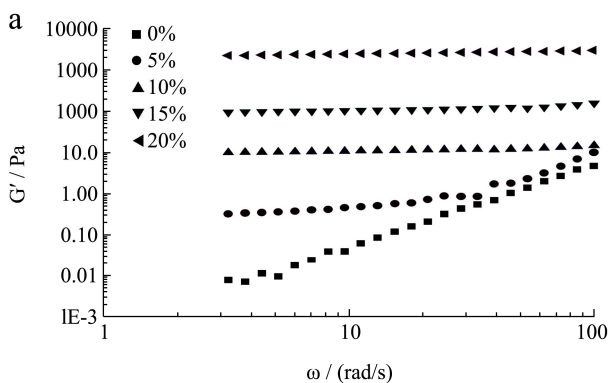


图3 不同浓度淀粉纳米颗粒(0、5、10、15、20% m/V)在山梨糖醇溶液中储能模量 G' (a) 和损耗模量 G'' (b) 与角频率的关系

Fig.3 Relationship of storage modulus (G') (a) and loss modulus (G'') (b) of starch nanoparticles at different concentrations (0, 5, 10, 15, and 20% m/V) in sorbitol solution with angular frequency



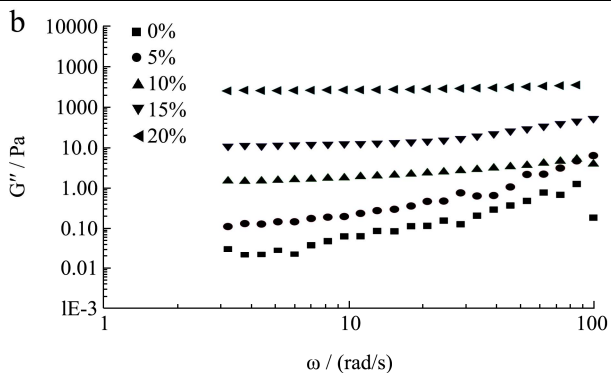


图4 不同浓度淀粉纳米颗粒(0、5、10、15、20% *m/V*)在葡萄糖溶液中储能模量 G' (a) 和损耗模量 G'' (b) 与角频率的关系
Fig.4 Relationship of storage modulus (G') (a) and loss modulus (G'') (b) of starch nanoparticles at different concentrations (0, 5, 10, 15, and 20% *m/V*) in glucose solution with angular frequency

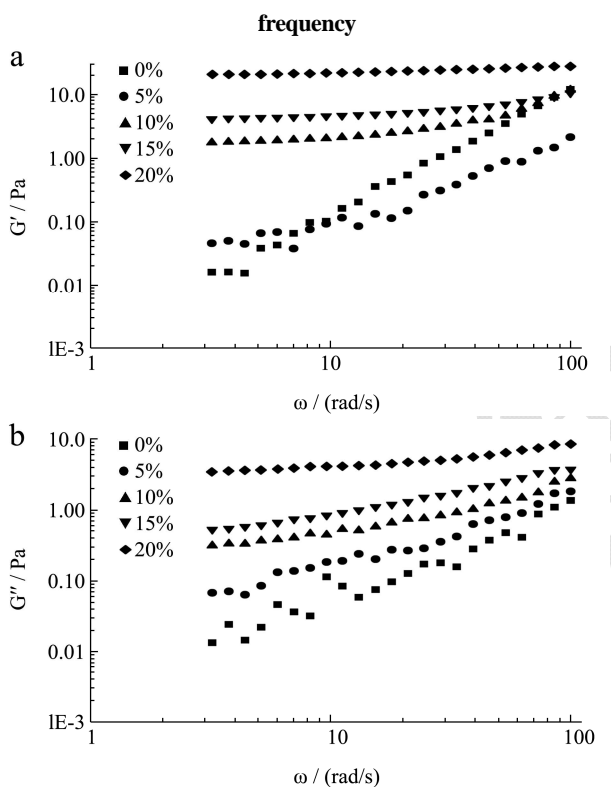


图5 不同浓度淀粉纳米颗粒(0、5、10、15、20% *m/V*)在甘油溶液中储能模量 G' (a) 和损耗模量 G'' (b) 与角频率的关系
Fig.5 Relationship of storage modulus (G') (a) and loss modulus (G'') (b) of starch nanoparticles at different concentrations (0, 5, 10, 15, and 20% *m/V*) in glycerol solution with angular frequency

2.5 淀粉纳米颗粒在不同增塑剂中的动态流变测试

不同浓度淀粉纳米颗粒在山梨糖醇、葡萄糖和甘油溶液中储能模量和损耗模量随角频率的变化如图

3~5 所示。由图中可知,未添加淀粉纳米颗粒与添加5%的淀粉纳米颗粒的储能模量和损耗模量相差不大,可能是因为添加淀粉纳米颗粒的浓度较小,溶液比较稀,体系不稳定。20%淀粉纳米颗粒在山梨糖醇溶液和甘油溶液中的储能模量是 10 Pa·s 左右,而在葡萄糖溶液中大于 1000 Pa·s。在葡萄糖溶液中损耗模量在 100~500 Pa·s,其中储能模量大于损耗模量,说明淀粉纳米颗粒葡萄糖水溶液具有明显的凝胶性。随着淀粉纳米颗粒添加量增加,储能模量明显增加,储能模量大于损耗模量,这表明淀粉纳米颗粒增塑剂分散体系弹性凝胶性随淀粉纳米颗粒浓度增加增强。Ata 等^[14]研究发现,甘油、双甘油和山梨糖醇等高分子增塑剂对淀粉凝胶性也具有一定的增强作用。

3 结论

本文研究了淀粉纳米颗粒在山梨糖醇、葡萄糖和甘油溶液中的糊化特性、回生特性和流变特性。糊化特性结果表明,在增塑剂溶液中淀粉纳米颗粒的起始糊化温度和峰值糊化温度明显增加,焓值降低。三种增塑剂都具有抑制淀粉纳米颗粒回生的作用。静态和动态流变特性测试表明,随淀粉纳米颗粒浓度的增加,其黏度显著增加,且储能模量大于损耗模量,纳米淀粉的凝胶性能增加。本文的研究结果为淀粉纳米颗粒在纳米复合膜中的应用提供理论依据。

参考文献

- [1] Deborah L C, Helene A C. Preparation and application of starch nanoparticles for nanocomposites: A review [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2014, 85: 97-120
- [2] 孟令,曹龙奎.高速混合条件下不同增塑剂对热塑性淀粉结构及性能的影响[J].*食品工业科技*,2011,1:112-115
MENG Ling, CAO Long-kui. Effect of different plasticizers on the structure and properties of thermo plastic starch under the condition of high speed mixing [J]. *Food Industry Science and Technology*, 2011, 1: 112-115
- [3] 于靖,熊柳,孙庆杰,等.三种糖醇对高粱淀粉糊化特性和凝胶结构的影响[J].*现代食品科技*,2014,30:102-107
YU Jing, XIONG Liu, SUN Qing-jie, et al. Effect of three kinds of sugar alcohols on the gelatinization characteristics and gel structure of sorghum starch [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30: 102-107
- [4] Xie F W, Eric P, Peter J H, et al. Starch-based nanobiocomposites [J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(10): 1590-1628
- [5] Dai L, Qiu C, Xiong L, et al. Characterisation of corn

- starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles [J]. *Food Chemistry*, 2015, 173: 82-88
- [6] Sun Q J, Li G H, Dai L, et al. Green preparation and characterisation of waxy maize starch nanoparticles through enzymolysis and recrystallisation [J]. *Food Chemistry*, 2014, 162: 223-228
- [7] Han S Y, Sun Y, Su S S, et al. Amphiphilic poly (L-aspartic acid) copolymer nanoparticles for cyclosporine a delivery [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, 13(2): 1444-1447
- [8] Yang J L, Gao C M, Lu S, et al. Physicochemical characterization of amphiphilic nanoparticles based on the novel starch-deoxycholic acid conjugates and self-aggregates [J]. *Carbohydrate Polymer*, 2014, 102: 838-845
- [9] Gunaratn A, Ranaweera S, Cork H. Thermal, pasting, and gelling properties of wheat and potato starches in the presence of sucrose, glucose, glycerol and hydroxypropyl β -cyclodextrin [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 70(1): 112-122
- [10] Beak M H, Yoo B, Lim S T. Effects of sugars and sugar alcohols on thermal transition and cold stability of corn starch gel [J]. *Food Hydrocolloids*, 2004, 18(1): 133-142
- [11] Zhang X Y, Tong Q Y, Zhu W X, et al. Pasting, rheological properties and gelatinization kinetics of tapioca starch with sucrose or glucose [J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 114(2): 255-261
- [12] 张晓宇. 小分子糖对木薯淀粉性质的影响研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012
- ZHANG Xiao-yu. Effect of low molecular weight sugars on properties of tapioca starch [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012
- [13] Jiang S S, Liu C Z, Han Z J, et al. Evaluation of rheological behavior of starch nanocrystals by acid hydrolysis and starch nanoparticles by self-assembly: A comparative study [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 52: 914-922
- [14] Taghizadeh A, Favis B D. Effect of high molecular weight plasticizers on the gelatinization of starch under static and shear conditions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2): 1799-1808