

4 种改性淀粉与明胶共混膜的制备与性质比较

马楠, 葛颖, 黄思莹, 林豪俊, 张琳*

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 该研究对 4 种改性淀粉(羟丙基二淀粉磷酸酯、羟丙基淀粉、氧化淀粉、氧化羟丙基淀粉)的溶解度、膨胀势、糊化特性、老化值进行了分析和比较。溶解度高、膨胀势小、糊化特性好、老化值低的淀粉,较适宜作为制备共混膜的原料。在此基础上加入甘油或聚乙二醇 400 (Polyethylene Glycol, PEG400)作为增容剂,并对配方中水和甘油加入量进行了初步摸索,运用紫外、扫描电镜和拉伸试验机测定共混膜的透光性、透气性、微观形貌和机械性能。结果表明:羟丙基淀粉溶解度最高,为 86.42%;膨胀势最低,为 0.086%,稳定性更好;黏度较低,老化值较大,流动性高,易于成膜。为 4 种改性淀粉中最适宜和明胶共混的原料。利用紫外分光光度计进行全波长扫描测量透光率;利用不同时间水保留质量反应透气性;用扫描电镜放大 500~6 000 倍对微观形貌观察,用拉伸材料试验机对机械性能进行测试。通过比较,发现以羟丙基淀粉为原料的共混膜,具有较好的透明度(优于纯明胶样品的透光度),良好的透气性和机械性能。微观形貌也是呈现出相容性较好的形态(SEM 显示),相较于 PEG400,甘油作为增容剂时共混膜的微观形貌横截面均匀光滑,内容物相容性好。明胶:甘油:水质量比为 1:9:3:13 制得共混膜透光性、透气性、机械性能最佳,具有较好的实际应用价值。

关键词: 羟丙基淀粉;氧化羟丙基淀粉;PEG400;甘油;水;淀粉-明胶共混膜

文章编号: 1673-9078(2023)08-221-227

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.8.1170

Preparation and Property Comparison of Four Modified Starches and Gelatin Blended Films

MA Nan, GE Ying, HUANG Siying, LIN Haojun, ZHANG Lin*

(College of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Gelatin-blend films with four modified starches (hydroxypropyl distarch phosphate, hydroxypropyl starch, oxystarch, and oxidized hydroxypropyl starch) were analyzed in terms of solubility, swelling potential, pasting characteristics, and aging value. Starch with high solubility, low swelling potential, good gelatinization characteristics, and low aging value is more suitable for preparing blend films. For this, glycerol or polyethylene glycol 400 (PEG400) was added as a bulking agent to prepare starch-gelatin blend films, and the proportions of water and glycerol in the formula were tested. Ultraviolet (UV) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and tensile testing were used to determine the light transmittance, water vapor transmission, microscopic morphology, and mechanical properties of the blend films. The results showed that hydroxypropyl starch had the highest solubility (86.42%). Its swelling potential of 0.086% was the lowest, compared to those of the other three starches, while the stability was higher. Its low viscosity provided good fluidity and enabled easier film formation. It had a larger aging value as well. All these properties indicate that among the four modified starches, hydroxypropyl starch is the most suitable for blending with gelatin. Specifically, we report that the blend film with hydroxypropyl starch has higher transmittance than pure gelatin, good water vapor permeability, and mechanical properties. The micromorphology, as shown by SEM, shows good compatibility. Compared to PEG400, glycerol provides a more uniform and smoother cross-section for the blend film. The gelatin: glycerol: water mass ratio of 1:9:3:13 produced a blend film with the highest light

引文格式:

马楠,葛颖,黄思莹,等.4 种改性淀粉与明胶共混膜的制备与性质比较[J].现代食品科技,2023,39(8):221-227

MA Nan, GE Ying, HUANG Siying, et al. Preparation and property comparison of four modified starches and gelatin blended films [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(8): 221-227

收稿日期: 2022-09-16

基金项目: 华南理工大学“百步梯攀登计划”(j2tw202202094); 华南理工大学探索性实验项目(C9226460); 华南理工大学本科教改项目(C9223128)

作者简介: 马楠(2002-),女,本科生,研究方向: 食品质量与安全, E-mail: 1718897798@qq.com

通讯作者: 张琳(1985-),女,硕士,实验师,研究方向: 食品分析与营养保健, E-mail: felzhang@scut.edu.cn

transmittance, highest water vapor permeability, and best mechanical properties. Hence, this blend film has good potential for practical applications.

Key words: hydroxypropyl starch; oxidized hydroxypropyl starch; polyethylene glycol 400; glycerol; water; starch-gelatin blend film

随着人们环保意识的提高及“限塑令”等环保政策的颁布,绿色包装材料研究逐渐受到国内外研究人员的重视。以淀粉等天然高分子物质作为主要原料制备的包装薄膜具有来源广泛、成本低廉、可食用、可降解等诸多优点,在食品、医药领域等具有极大应用价值。但纯淀粉膜存在脆性大、机械强度低、亲水性强等缺陷,一定程度上限制了其应用^[1,2]。且选用的淀粉种类、增容剂种类、加水量等因素均会对薄膜性质产生影响,有待进一步研究。改性淀粉相较于普通淀粉,性能更加稳定,成膜效果更好,常用的淀粉化学改性方法有氧化、酯化、醚化、交联等。经研究,通过氧化反应增加分子中含氧官能团数量而制得的氧化淀粉、通过醚化反应将羟基转换为环氧丙烷而制得的羟丙基淀粉、以及采用氧化、酯化、醚化等复合化学改性方法制得的氧化羟丙基淀粉、磷酸酯淀粉等改性淀粉稳定性、力学性能均较好,应用最为广泛^[3]。明胶也是常见的制膜原料,可降解、易成膜,但纯明胶膜也存在质地脆、力学性能较差、易溶于水等不足^[4-6],而且明胶价格较高,不利于大规模运用。研究发现,将明胶与淀粉混合能够将两种原料的优点有效地结合起来,进而改善薄膜的机械性能、透光性、成膜性等性能,并降低生产成本。Wang等^[7]研究表明,加入淀粉能增加纯明胶薄膜的厚度与透明度,淀粉经糊化后能够显著提高明胶淀粉共混膜的机械强度。Tongdeesontorn等^[8]研究表明,提高明胶浓度能够增大木薯淀粉复合薄膜的拉伸强度并使其断裂伸长率降低。Wang等^[9]研究表明,较高浓度的直链淀粉可以提高淀粉-明胶复合薄膜在高湿度条件下的机械强度,也提高了明胶薄膜的热稳定性。Santos等^[10]研究表明,添加物(蔗糖、反相糖和磷酸钠)的使用降低了木薯淀粉薄膜的抗拉强度,提高了薄膜的伸长率,且未观察到对膜透水性的影响。

本研究对比分析了4种不同化学改性方法制得的改性淀粉的溶解度、膨胀势、糊化特性、老化值,以4种改性淀粉和明胶为主要原料,加入甘油或PEG400作为增容剂制备明胶淀粉共混膜,对4种共混膜进行了透光性、透水气性、扫描电镜及机械性能的测定,研究了淀粉种类、加水量、增容剂种类和用量对共混膜性质的影响,从而筛选出较适宜的共混膜配方,对可降解包装薄膜的研究具有一定的参考意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料

羟丙基二淀粉磷酸酯(Hydroxypropyl Distarch Phosphate)、氧化淀粉(Oxystarch)、羟丙基淀粉(Hydroxypropyl Starch)、氧化羟丙基淀粉(Oxidized Hydroxypropyl Starch),食品级,杭州普罗星淀粉有限公司;明胶180LB8,食品级,罗赛洛(广东)明胶有限公司;甘油,食品级,湖南尔康制药股份有限公司;聚乙二醇400(简称PEG400),食品级,广州成发化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

JA12002型电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;TLE204型分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;HWS-12型电热恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司;AM90L-H型数显电动搅拌机,上海昂尼仪器仪表有限公司;HC-3618R高速冷冻离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司;NDJ-5S数字粘度计,上海精密科学仪器有限公司;DKN412C送风定温恒温箱,重庆雅马拓科技有限公司;FYL-YS-100L恒温箱,北京福意电器有限公司;UV-5200PC型紫外可见分光光度计,上海元析仪器有限公司;DW-HL678型-86℃超低温冷冻储存箱,长虹菱菱股份有限公司;Modulyod真空冷冻干燥机,赛默飞世尔科技有限公司;Merlin扫描电镜,德国Zeiss公司;Instron 5565拉伸压缩材料试验机,美国英斯特朗公司。

1.3 实验方法

1.3.1 淀粉溶解度和膨胀势测定

参考Kumoro等^[11]的方法,测定4种改性淀粉的溶解度及膨胀势。每种淀粉取0.5g分别与30mL蒸馏水混合,90℃水浴30min,期间连续搅拌。待浆液冷却至室温后,1000r/min离心30min,将上清液倒入称量瓶中,称量沉淀质量 m_1 。将称量瓶在105℃干燥16h,干燥至恒重后称重 m_2 。每组样品做3个平行样,根据公式计算溶解度S和膨胀势SP:

$$S = \frac{m_2}{m} \times 100\% \quad (1)$$

$$SP = \frac{m_1 \times 100}{m \times (100 - S)} \tag{2}$$

式中:

- S——淀粉溶解度;
- SP——淀粉膨胀势, g/g·DW;
- m——干淀粉质量, g;
- m₁——沉淀质量, g;
- m₂——干燥后上清液质量, g。

1.3.2 淀粉糊化特性测定

参考陈瑶等^[12]的方法, 测定 4 种改性淀粉的糊化特性。配制 6% (m/V) 淀粉悬浮液, 置于 80 ℃ 恒温水浴锅中加热 1 h, 期间采用机械搅拌器不断搅拌, 之后置于水浴锅中保温 1 h。采用快速黏度分析仪测定所得糊化后淀粉液的黏度, 分析淀粉糊化特性。

1.3.3 淀粉老化值测定

参考裴斐等^[13]的方法, 测定 4 种改性淀粉的老化值。配制 6% (m/m) 的淀粉悬浮液, 称量其质量为 m₁, 95 ℃ 水浴加热 20 min。待淀粉充分糊化后, 室温

冷却至 30 ℃, 放置在恒温箱中 4 ℃ 保存 24 h, 30 ℃ 平衡 2 h, 3 000 r/min 离心 20 min, 称量上清液质量 m₂。每组样品 3 个平行, 根据公式计算老化值:

$$W = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \tag{3}$$

式中:

- W——老化值;
- m₁——淀粉悬浮液质量, g;
- m₂——上清液质量, g。

1.3.4 淀粉-明胶共混膜制备

称量淀粉 8 g、明胶 72 g, 分别加入甘油或 PEG 24 mL 作为增容剂, 加蒸馏水 104 mL (淀粉:明胶:甘油/PEG:水质量总比为 1:9:3:13), 并设置纯明胶对照组, 共 10 组样品。置于 90 ℃ 恒温水浴锅中加热搅拌 1 h, 后静置 4 h 至泡沫较少或消失, 将溶液倒于塑料培养皿上, 保持水平以控制薄膜厚度^[14]。后重复上述操作, 分别设置加水量为 88 mL (质量总比为 1:9:3:11)、120 mL (质量总比为 1:9:3:15)。

表 1 淀粉-明胶共混膜成分配比

Table 1 Starch-gelatin blended film composition ratio

组别	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
淀粉种类	-	-	羟丙基二淀粉磷酸酯	羟丙基二淀粉磷酸酯	氧化淀粉	氧化淀粉	羟丙基淀粉	羟丙基淀粉	氧化羟丙基淀粉	氧化羟丙基淀粉
增容剂种类	甘油	PEG	甘油	PEG	甘油	PEG	甘油	PEG	甘油	PEG
	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88
加水量/mL	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104
	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120

1.3.5 共混膜透光性测定

采用紫外分光光度计测试各共混膜样品的透光率。将待测样品切割成与石英比色皿相似大小的长条, 贴于比色皿内壁, 以纯明胶样品做参比, 进行全波长进行扫描, 并选取波长在 340~448 nm 范围分析其透光性, 每组样品重复测定 3 次, 取平均值。

1.3.6 共混膜透水气性测定

将共混膜浸入蒸馏水中, 室温静置 48 h, 滤纸吸除表面水分。用滤纸包裹, 置于离心管中离心 15 min (10 000 r/min) 后放入 110 ℃ 烘箱中烘干 4 h。再将样品薄膜密封于装有蒸馏水的称量瓶瓶口^[15], 称重得 m₀ (g), 室温条件下静置 24 h, 称重得 m₂₄ (g), 计算称量瓶的内切面积 S (m²), 根据公式计算透水汽率 RW:

$$RW = \frac{m_0 - m_{24}}{S} \tag{4}$$

式中:

- RW——膜透水汽率, %;
- m₀——烘干后总质量, g;

m₂₄——处理 24 h 后总质量, g;

S——称量瓶内切面积, m²。

1.3.7 共混膜扫描电镜测定

将共混膜放入超低温冰箱-80 ℃ 冷冻 24 h, 再放入真空干燥机中真空干燥 48 h 除去水分。样品喷金处理后, 以扫描电子显微镜在 0.1 t 真空度下扫描观察横截面微观形貌。扫描电镜工作条件为高压 25 kV, 束流 5×10⁻⁹ mA, 工作距离 15 mm, 放大倍数为 500 和 6 000 倍。

1.3.8 共混膜机械性能测定

将共混膜裁剪为大小适宜的哑铃型, 长 12 mm, 宽 2 mm。采用 Instron 5565 拉伸压缩材料试验机对共混膜进行拉伸测试实验, 测定时拉伸速率为 10 mm/min, 每组样品平行测定 5 次, 取平均值作为最终实验结果进行分析。绘制拉伸应力-拉伸应变曲线图, 研究不同膜在弹性阶段其拉伸应变 (mm/mm) 与拉伸应力 (MPa) 之间的关系, 分析共混膜机械性能。

1.3.9 数据处理

本研究中淀粉溶解度、膨胀势及老化值测定实验设置 3 次平行试验,采用 Excel 2016 统计数据,测定结果均采用平均值±标准差表示。采用 SPSS 进行单因素方差统计分析,并采用 Origin 9.1 作图。

2 结果与分析

2.1 淀粉溶解度和膨胀势分析

淀粉的溶解度和膨胀势反映了淀粉和水之间相互作用的大小,可用于衡量淀粉耐水性,是影响淀粉明胶共混膜品质的重要指标。实验所用 4 种淀粉在 90 ℃ 下的溶解度和溶胀度如表 2 所示,从表中可知 4 种淀粉的溶解度和膨胀势相差较大。羟丙基二淀粉磷酸酯的溶解度最小,溶解性最差;其余三种淀粉溶解度均高于 70%,水溶性较好,羟丙基淀粉与氧化羟丙基淀粉的溶解度最大,膨胀势最小,均低于 0.1。淀粉溶解度的大小受直链部分的影响,直链淀粉可通过羟基与水形成氢键,促进其溶解。膨胀势的大小表明了淀粉颗粒的结晶度,淀粉的溶胀行为主要由支链淀粉产生,直链淀粉主要起稀释和抑制的作用^[16]。淀粉糊化过程中,支链淀粉吸水膨胀,直链淀粉含量较高时,淀粉颗粒吸水膨胀受到抑制。综上,本实验结果进一步验证了支链淀粉含量低的羟丙基淀粉及氧化羟丙基淀粉膨胀势较低,溶解度较大。为了维持明胶淀粉膜稳定

性,避免共混膜膨胀,通常采用膨胀势较小的淀粉;为了使淀粉与其他共混膜成分的互溶,应选用水溶性高的淀粉,可形成部分互溶的多液系。故本实验中采用羟丙基淀粉作为共混膜的原料。

2.2 淀粉糊化特性分析

在制备明胶淀粉共混膜前,需要对淀粉进行预糊化处理,糊化可使淀粉内部结构发生变化,糊化效果的好坏直接影响成膜的性质。因此本实验对比研究了这 4 种淀粉的糊化特性。在一定时间和温度下,淀粉糊化特性可由表观黏度进行分析^[17]。经糊化处理后,羟丙基二淀粉磷酸酯的黏度最高,粘度计开启 12 r/min 即可测出数据,其他三种淀粉需开启 60 r/min 才可测出数据。氧化淀粉、羟丙基淀粉和氧化羟丙基淀粉的黏度依次下降,其中氧化羟丙基淀粉的黏度最低。从样品外观来看,羟丙基二淀粉磷酸酯流动性最差。

根据表 2 所示,羟丙基淀粉和氧化羟丙基淀粉的溶解度相近且较高,而且两者的膨胀势相比于另外 2 种淀粉较低。膨胀势较低的淀粉有利于提高明胶淀粉膜的稳定性。同时二者的老化值均在 90%以上,易于老化,即糊化后在相同温度下能够较快恢复为有序结晶状,且糊化特性较好。因此对 4 种淀粉进行综合比较,认为羟丙基淀粉或者氧化羟丙基淀粉为制备明胶淀粉膜较为理想的原料。

表 2 淀粉性质比较

Table 2 Comparison of starch properties

淀粉类型	溶解度 S/%	膨胀势 SP/(g/g DW)	糊化特性	黏度/(Pa·s)	老化值/%
羟丙基二淀粉磷酸酯	3.17±0.04 ^c	13.26±0.13 ^a	颜色白色,黏度高,流动性差	-	59.59±0.73 ^c
氧化淀粉	70.55±4.62 ^b	5.69±0.40 ^b	颜色偏白,黏度较高,流动性较差	2.23±0.068 ^a	86.11±1.38 ^b
羟丙基淀粉	86.42±0.67 ^a	0.086±0.06 ^c	颜色偏透明,黏度较低,流动性一般	1.97±0.099 ^b	92.78±0.56 ^a
氧化羟丙基淀粉	86.44±1.42 ^a	0.28±0.10 ^c	颜色较透明,黏度最低,流动性较好	0.17±0.054 ^c	91.59±0.32 ^a

注:数据右肩不同的小写字母表示具有显著差异(P<0.05)。

2.3 淀粉老化值分析

淀粉老化是糊化后的淀粉分子从无序状态向有序状态转变的过程,也是反映淀粉特性的重要指标之一。淀粉分子中的直链部分,会因羟基间所形成的氢键而重新平行排列并聚集在一起,使浆液老化而阻止光的穿透,从而使明胶淀粉共混膜透光率下降。经糊化后的淀粉在室温下放置一段时间后,透明度会逐渐降低或凝结形成沉淀,即淀粉凝胶。其硬度、凝胶强度、黏弹性等性质会影响明胶与淀粉的混合情况,进而影响到明胶淀粉混合膜的相关性能。淀粉老化的程度随着糊化淀粉短链分子数的降低而降低,水分含量较低时也更易老化。由表 2 可见,氧化羟丙基淀粉和羟丙

基淀粉老化值较大,均达到 90%以上,表明这 2 种淀粉更易老化,短链直链淀粉含量高,糊化后在相同温度下能够较快恢复为有序结晶状,更有利于形成明胶淀粉共混膜。

2.4 共混膜加水量研究

本试验设计了三种加水量方案,分别为淀粉:明胶:甘油/PEG:水质量比为 1:9:3:11, 1:9:3:13 和 1:9:3:15。其中淀粉与水质量比为 1:11 的样品胶液非常粘稠、无法制成厚度均匀的薄膜,且部分样品中存在未完全溶解的淀粉团块,样品质量较差;质量比为 1:15 的样品(图 1a)胶液过于稀薄,除采用甘油作为增容剂的羟丙基淀粉(6 号样)与氧化羟丙基淀粉样品(8 号样)

及纯明胶样品（1 号样）外，各样品均出现了一定程度的分层，相容情况较差，制得薄膜厚度太薄；质量比为 1:13（图 1b）的样品胶液流动性好，成膜性最佳，各样品中均未出现未溶解的淀粉团块，因此采用质量比为 1:13 的样品进行后续的共混膜性质测定。

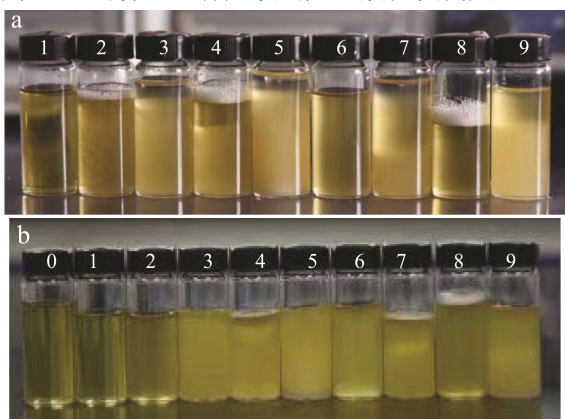


图 1 淀粉明胶共混物结果图

Fig.1 Results of starch gelatin blends

注：图中 1~9 号、0~9 号所代表样品配方同表 1 所示。

2.5 共混膜透光性分析

共混膜的透光率反映了淀粉与明胶的相容程度，当共混膜中有未溶解淀粉存在时，会产生光散射，使得透光率较低。因此共混膜透光率的大小也间接反映了何种改性淀粉更适合作为共混膜的制备原料。

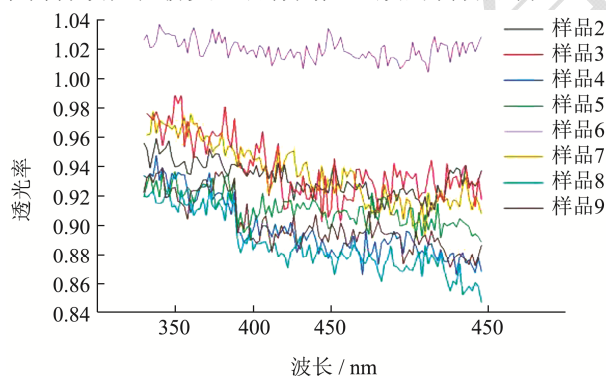


图 2 共混膜透光性分析

Fig.2 Analysis of light transmittance of blended films

注：图中 0~9 号所代表样品配方同表 1 所示。

图 2 显示了各样品在 340~448 nm 的透光率，从曲线的整体变化趋势来看，在可见光波长范围内，不同种类淀粉共混膜透光率均表现出相同的变化趋势—随着波长减小，透光率变大，且在 350 nm 波长处出现最大透光率。但不同淀粉样品的透光率大小则表现出较明显的差别。其中 6 号样品的透光率最高，2 号、3 号、7 号样品相对较高，4 号、5 号、8 号、9 号样品的透光率差别不大。表明 6 号样品的相容性最好，其次为 2 号、3 号、7 号样品。且 6 号样品透光率超过

100%，透光性优于纯明胶样品，表明羟丙基淀粉是较好的共混膜制备原料。

2.6 共混膜透气性分析

根据图 3 所示，以甘油作为增容剂的共混膜透水率总体较以 PEG 为增容剂的共混膜透水率高，且相差较大。例如采用同种淀粉羟丙基二淀粉磷酸酯作为原料，加入不同增容剂制得样品，透水率相差 52.82%。同时经对比发现，纯明胶薄膜的透水率较低，且加入淀粉后所得共混膜的透水率除了 3 号样外，均表现出了不同程度的上升，这也佐证了明胶与淀粉混合制备可食用性薄膜的可行性。具备良好透水率的薄膜可以让水更好地与内容物相接触^[18]，例如应用于方便面的调味料包装上，但过高的透水率不利于食品的长期储存。因此根据透水率实验数据认为以甘油作为增容剂和以羟丙基二淀粉磷酸酯、氧化淀粉和羟丙基淀粉可用于可食用包装原料。

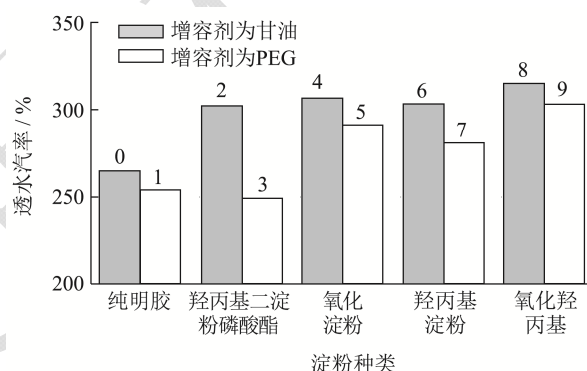


图 3 四种淀粉透水率的比较

Fig.3 Comparison of water vapor permeability of four starches

注：图中 0~9 号所代表样品配方同表 1 所示。

2.7 共混膜扫描电镜分析

扫描电镜可观察共混膜的表观性状，反映出淀粉与明胶的相容情况。若观察到共混膜较为均匀、致密，则表明内容物相容情况较好^[19,20]。由图 4 可见，采用甘油作为增容剂的共混膜较为均匀、光滑、致密，未观察到明显的未溶解淀粉颗粒，而 PEG 组试样均可以观察到较多未溶解的淀粉颗粒，薄膜横截面较为粗糙、不均一。表明采用甘油作为增容剂能够提高四种改性淀粉与明胶的相容性。其中 2 号样品与 6 号样品膜表面相对较为粗糙，存在部分突起与褶皱，4 号氧化淀粉样品与 8 号氧化羟丙基淀粉样品性状最为良好，与 0 号纯明胶试样的性状最为接近，未表现出明显的相界面分离现象。表明采用甘油作为增容剂时，氧化淀粉与氧化羟丙基淀粉与明胶的相容情况较好，是较为理想的实验原料。

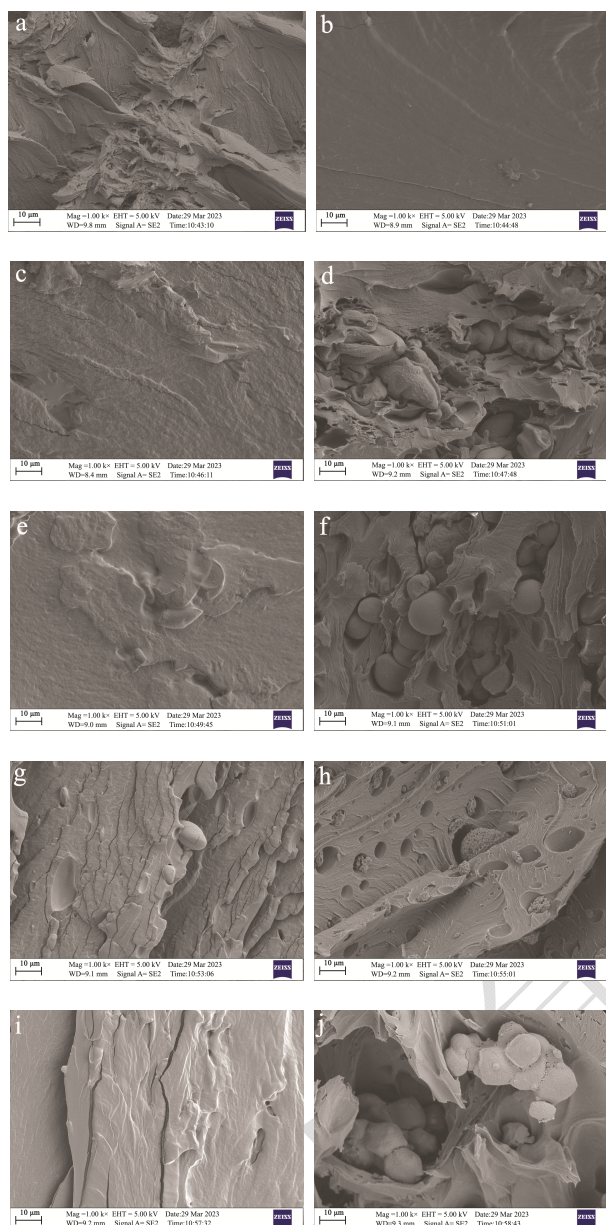


图4 共混膜扫描电镜结果图

Fig.4 Scanning electron microscope results of co-mingled film

注：图中0~9（图a~j）号所代表样品配方同表1所示。

2.8 共混膜机械性能分析

由图5可知，拉伸应力—应变曲线均经过原点，且近似成正比关系，即表示此时为弹性阶段，应力与应变比值可以反映出共混膜发生弹性变形的难易程度。曲线倾斜程度越大，则表示在相同应力条件下，材料更不易发生弹性形变、刚度更大，在相同外力条件下更易发生破损。实验所得共混膜拉伸应变—应力曲线斜率大小关系为：9>1>5、7>3>2>0、4>8>6。以甘油作为增容剂的实验组（0、2、4、6、8组），其拉伸应变—应力曲线图斜率均小于以PEG作为增容剂的实验组（1、3、5、7、9组），表明以甘油作为增

容剂所得共混膜刚度均小于PEG组。其中以氧化羟丙基淀粉为原料的共混膜对应曲线斜率最大，即表明以氧化羟丙基淀粉及甘油为主要原料所制备出的共混膜弹性较好、刚度最小，表现出较好的机械性能，在相同外力条件下更不易破损，具有较高的实际应用价值。

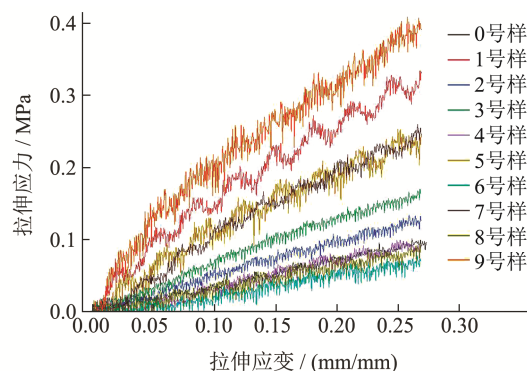


图5 共混膜机械性能比较

Fig.5 Comparison of mechanical properties of co-blended films

注：图中0~9号所代表样品配方同表1所示。

3 结论

3.1 淀粉种类选择

由实验结果可得，羟丙基淀粉与氧化羟丙基淀粉的溶解度较大，高达86%，膨胀势较小，均低于0.1，且老化值较大，均高于91%；经糊化处理，羟丙基二淀粉磷酸酯、氧化淀粉、羟丙基淀粉、氧化羟丙基淀粉黏度依次降低，说明羟丙基淀粉和氧化羟丙基淀粉的糊化特性较好；在其他条件一致的情况下，采用羟丙基淀粉为原料的共混膜透光率最高，在各个波长下的透光率都超过了100%，结果优于纯明胶样品；以甘油为增容剂时，羟丙基淀粉和氧化羟丙基淀粉制得的共混膜透水气率较大且扫描电镜下可观察到与明胶相容性较好。综合实验结果，羟丙基淀粉是制备明胶淀粉共混膜的较为理想的实验原料，制得共混膜稳定性好，黏度低，膜光滑、透明，透水性能佳，淀粉与明胶相容性较好，性状与纯明胶体系最为相似，具有一定的力学性能和阻隔性能，应用前景广阔。

3.2 增容剂选择

加入增容剂可使明胶淀粉混合物更易成膜，相容性好且机械性能优异。当所用淀粉种类、加水量等均一致，使用甘油作为增容剂时，肉眼可见明胶和淀粉两相无分层，共混膜总体透光率较高，透水汽率大，且电镜下观察发现甘油组的样品图相比PEG组较为连续平整，两相间的界面模糊，无明显的大颗粒状。甘油组在宏观和微观上均无明显的相分离现象，表明

了甘油作为增容剂时淀粉与明胶的混合程度高,成膜效果好。除此之外,在机械性能分析实验中,甘油实验组拉伸应变—应力曲线图斜率均小于 PEG 实验组,表明甘油组刚度小,具有较好弹性,不易破损。结果表明,明胶、淀粉和甘油分子之间存在着较强的分子间作用力,三者相容性较好,甘油为制备明胶淀粉膜较为理想的增容剂。

参考文献

- [1] 王文涛,韩丽娜,翟晓松,等.微晶纤维素的醚化改性及其在淀粉膜中的应用[J].食品科学,2021,42(4):65-71.
- [2] 马冰洁,于鸿雁,唐洪波,等.改性马铃薯淀粉膜研究[J].粮油加工,2008,10:101-104.
- [3] 李慧.淀粉基膜材料的制备与性能研究[D].青岛:中国海洋大学,2015.
- [4] 王秀超,秦莹莹,郭红革.生物基可降解包装薄膜的研究进展[J].材料导报,2022,36(S1):528-535.
- [5] 孙琮,王文涛,秦洋,等.明胶浸润预处理对挤出吹塑淀粉/明胶可食性复合膜性能的影响[J].食品与发酵工业,2019,45(7):82-87.
- [6] Laksanawati T, Khirzin M, Amaniyah M, et al. Physical and mechanical properties of biodegradable film from taro starch (*Xanthosoma sagittifolium*) and duck bone gelatin [J]. Mechanics of Advanced Composite Structures, 2022, 9(2): 213-220.
- [7] Wang W, Wang K, Xiao J, et al. Performance of high amylose starch-composited gelatin films influenced by gelatinization and concentration [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 94: 258-265.
- [8] Wirongrong Tongdeesontorn, Lisa J Mauer, Sasitorn Wongruong, et al. Mechanical and physical properties of cassava starch-gelatin composite films [J]. International Journal of Polymeric Materials & Polymeric Biomaterials, 2012, 61(10): 778-792.
- [9] Wang K, Wang W, Ye R, et al. Mechanical and barrier properties of maize starch-gelatin composite films: Effects of amylose content [J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2017, 216: 209-216.
- [10] Veiga-Santos P, Oliveira L M, C I G L Sarantopoulos, et al. Effect of sucrose, inverted sugar and phosphate on cassava starch bio-based films [J]. Mechanical, Barrier and Thermal Properties: Part 1, 2011.
- [11] Kumoro A C, Retnowati D S, Ratnawati R, et al. Estimation of aqueous solubility of starch from various botanical sources using Flory Huggins theory approach [J]. Chemical Engineering Communications, 2019, 1: 1-12.
- [12] 陈瑶,金格细,雷加香,等.苦荞淀粉糊化性质的研究[J].食品工程,2021,1:42-46.
- [13] 裴斐,倪晓蕾,孙昕炀,等.低聚果糖对大米淀粉回生特性的影响[J].食品科学,2022,43(2):27-33.
- [14] Kumoro A C, Retnowati D S, Ratnawati R, et al. Effect of temperature and reaction time on the swelling power and solubility of gadung (*Dioscorea hispida* Dennst) tuber starch during heat moisture treatment process [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1295: 012062.
- [15] 赵米雪.高静压协同酶法制备抗性淀粉及复合膜的研究[D].内蒙古:内蒙古工业大学,2018.
- [16] Zhang N, Liu H, Yu L, et al. Developing gelatin-starch blends for use as capsule materials [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1): 455-461.
- [17] Xia L, Chen C, Jy A, et al. Mechanistic studies of starch retrogradation and its effects on starch gel properties [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 120: 106914.
- [18] Zhong Y, Li Y F. Effects of surfactants on the properties of kudzu (*Puerarialobata*) starch films [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2012, 46(5): 813-818.
- [19] 刘鹏飞,孙圣麟,王文涛,等.增塑剂甘油对甘薯淀粉膜性能的影响研究[J].中国粮油学报,2015,30(10):15-20.
- [20] 孙圣麟,刘鹏飞,王文涛,等.复合增塑剂聚乙二醇 200 与甘油对淀粉/PHA 复合膜性能的影响[J].现代食品科技,2017, 33(3):171-178.