

马铃薯与豌豆氧化淀粉的制备及其在兰州百合保鲜中的应用研究

蒋瑞丽¹, 姜红², 曾凡逵², 刘文鼎³, 王引权^{1,4*}, 晋玲^{1,4*}

(1. 甘肃中医药大学药学院, 甘肃兰州 730000) (2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃兰州 730000) (3. 甘肃银河食品集团有限责任公司, 甘肃张掖 734500) (4. 西北中藏药省部共建协同创新中心, 甘肃兰州 730000)

摘要: 为了提高兰州百合在贮藏过程中的保鲜效果, 延长货架期。该研究以马铃薯和豌豆淀粉为原料, 通过单因素与响应面试验优化氧化淀粉的制备工艺, 并对其理化特性和在兰州百合保鲜中的应用进行分析。结果表明, 优化工艺下马铃薯和豌豆氧化淀粉的羧基含量分别为 0.65% 和 0.45%。氧化后淀粉颗粒的侵蚀和破裂及 C=O 振动吸收峰的出现, 表明其氧化成功; 氧化后结晶度、膨胀度和凝沉性均降低, 而透明度和溶解度显著提高。其中马铃薯氧化淀粉表现出结构更为疏松, 膨胀所需热量低、储存稳定性较强、杂质较少及溶解性较好的优良特性。此外, 保鲜试验显示, 两种氧化淀粉涂膜均能显著延缓兰州百合采收后贮藏过程中的品质劣变, 但马铃薯氧化淀粉涂膜的保鲜效果优于豌豆氧化淀粉涂膜。该研究为基于过氧化氢制备氧化淀粉及其在果蔬涂膜保鲜中的应用提供了理论基础, 并为果蔬保鲜产业的发展提供了新思路。

关键词: 氧化淀粉; 过氧化氢; 特性; 兰州百合; 保鲜

文章编号: 1673-9078(2026)02-181-191

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.2.1745

Oxidized Potato and Pea Starches: Preparation and Application in the Preservation of Lanzhou Lily

JIANG Ruili¹, JIANG Hong², ZENG Fankui², LIU Wending³, WANG Yinquan^{1,4*}, JIN Ling^{1,4*}

(1.College of Pharmacy, Gansu University of Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China)

(2.Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

(3.Gansu Yinhe Food Group Co. Ltd., Zhangye 734500, China) (4.Northwest Collaborative Innovation Center for Traditional Chinese Medicine Co-constructed by Gansu Province & MOE of PRC, Lanzhou 730000, China)

Abstract: This study aimed to improve the preservation effect and extend the shelf life of Lanzhou lily during storage. Potato and pea starches were used as raw materials to optimize oxidized starch preparation via single-factor and response surface experiments. The physicochemical properties of the oxidized starches and their application in the preservation of Lanzhou lily were analyzed. Under optimal preparation conditions, the carboxyl contents of the oxidized potato and pea starches were 0.65% and

引文格式:

蒋瑞丽,姜红,曾凡逵,等.马铃薯与豌豆氧化淀粉的制备及其在兰州百合保鲜中的应用研究[J].现代食品科技,2026,42(2): 181-191.

JIANG Ruili, JIANG Hong, ZENG Fankui, et al. Oxidized potato and pea starches: preparation and application in the preservation of Lanzhou lily [J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(2): 181-191.

收稿日期: 2024-11-22; 修回日期: 2024-12-24; 接受日期: 2025-01-08

基金项目: 国家现代农业产业技术体系资助 (CARS-21); 中药保障与创新能力提升项目 (甘中医药综函 (2024) 14 号); 甘肃省科技重大专项 (23ZDFA013-1); 甘肃省教育厅“双一流”科研重点项目 (GSSYLXM05); 西北中藏药省部共建协同创新中心项目 (Xbzzy-2022-01)

作者简介: 蒋瑞丽 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 中药资源评价、保护与可持续利用研究, E-mail: jruli5732@163.com

通讯作者: 王引权 (1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 药用植物栽培生理、植物营养和中药材质量综合评价, E-mail: kjkfpp@163.com;

共同通讯作者: 晋玲 (1974-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 中 (藏) 药资源评价、保护及可持续利用研究, E-mail: zxyjll@163.com

0.45%, respectively. The erosion and rupture of oxidized starch grains, along with the appearance of absorption peaks corresponding to carbon-oxygen double bond vibrations, indicated successful oxidation. Crystallinity, swelling capacity, and retrogradation decreased following oxidation, whereas transparency and solubility significantly increased. Oxidized potato starch exhibited a more porous structure, lower heat requirement for swelling, higher storage stability, fewer impurities, and better solubility than oxidized pea starch. The results of the preservation experiment demonstrated that both types of oxidized starch film significantly mitigated quality deterioration during the postharvest storage of Lanzhou lily; notably, however, the oxidized potato starch film provided a better preservation effect than the oxidized pea starch film. The results of this study provide a theoretical basis for the preparation of oxidized starch using hydrogen peroxide and its application in freshness preservation films for fruits and vegetables, and will aid in advancing the field of fruit and vegetable preservation.

Key words: oxidized starch; hydrogen peroxide; characterization; Lanzhou lily; freshness preservation

兰州百合 [*Lilium davidii* var. *willmottiae* (E. H. Wilson) Raffill] 作为当地的重要特色经济作物, 因其独特的口感和营养价值受到消费者的喜爱^[1,2]。然而, 常温下兰州百合在采后贮藏过程中易发生失水、微生物感染、腐烂及褐变等品质劣变, 影响其商品和食用价值。目前采后的贮藏方式主要有低温贮藏、硫化氢处理、真空包装、紫外线辐射处理等, 但这些方法会造成能源浪费、环境污染或食品安全问题^[3]。因此亟需开发一项可降解和资源节约且具有保鲜功能的包装材料是至关重要的。

淀粉基生物可降解薄膜通常用于食品保鲜、包装和运输^[4], 而马铃薯和豌豆淀粉作为两种常见的淀粉来源, 在氧化改性研究方面具有重要意义。对淀粉进行氧化处理, 其物理化学性质发生变化, 如透明度提高、溶解度增加及抗老化性增强等^[5]。市场上生产氧化淀粉的氧化剂种类繁多, 次氯酸钠、高锰酸钾和过硫酸盐会造成环境污染和反应不稳定, 双氧水易分解, 无残留, 是一种环保的强氧化剂, 因而成为淀粉氧化剂的首选^[6]。有研究表明硫酸铜对双氧水的催化效果强于硫酸亚铁^[7]。胡爱军等^[8]研究了以双氧水为氧化剂, 硫酸亚铁为催化剂, 在超声下制备豌豆氧化淀粉。戴得蓉等^[9]通过过氧化氢和硫酸铜氧化出高羧基含量和高透明度慈姑淀粉。李平等^[10]以次氯酸钠为氧化剂氧化出成膜性和阻隔性能较好的马铃薯淀粉。通过查阅文献发现 $H_2O_2/CuSO_4$ 氧化马铃薯和豌豆淀粉的研究甚少。

近年来, 开发可食用且生物降解型保鲜剂在果蔬贮藏保鲜领域中已逐渐成为研究热点, 但关于氧化淀粉在百合贮藏保鲜的研究中却相对匮乏。Wu 等^[11]发现通过氢气熏蒸可以提高抗氧化能力以延长百合的货架期。Li 等^[12]表明气调包装通过延缓细胞膜中不饱和脂肪酸/饱和脂肪酸含量比值, 进而抑制兰州百合鳞茎褐变。Guan 等^[13]研究茶树精油通过调控活性氧代谢和抑制脂质过氧化来延缓轻加工对百合的腐烂。有研

究表明, 氧化淀粉涂膜能显著延长草莓^[14]、杏^[15]、樱桃^[16]等果实的货架期。

该研究以马铃薯淀粉和豌豆淀粉为原料, 过氧化氢为氧化剂, 硫酸铜为催化剂, 甘油为增塑剂, 通过流延法制备淀粉膜, 分析了马铃薯和豌豆淀粉氧化前后理化性质的差异及在兰州百合保鲜上的应用, 为氧化淀粉在食品、医药、纺织、造纸等领域的应用提供理论基础和技术支持。

1 材料和方法

1.1 材料与试剂

马铃薯淀粉, 甘肃民乐县丰源薯业有限责任公司; 豌豆淀粉, 甘肃银河食品集团有限责任公司; 兰州百合, 市售; 过氧化氢 (30%)、盐酸 (37%)、硫酸铜、氢氧化钠、石油醚、亚硫酸氢钠, 硝酸银、酚酞指示剂, 均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

JSM-5601LV 扫描电子显微镜, 日本电子公司; D8Discover25 高分辨 X 射线衍射仪, 德国布鲁克仪器公司; V70 傅里叶变换红外光谱仪, 德国布鲁克仪器公司; 765 紫外可见分光光度计, 上海仪电分析仪器有限公司; 5810R 高速冷冻离心机, Eppendorf。

1.3 方法

1.3.1 淀粉前处理

脱蛋白: 用 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液浸泡马铃薯和豌豆淀粉, 在磁力搅拌器上搅拌 1 h, 浸泡过夜, 刮去沉淀物上层黑色粘稠物质, 重复操作直至无有色物质。用去离子水清洗 3~4 次, 直至上清液为无色。用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液将淀粉浆的 pH 调至中性, 离心, 刮掉上层残渣, 重复操作, 直至无残渣, 并置于 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥^[17]。

脱脂肪: 将淀粉和石油醚溶剂按照 1:1 充分混匀,

搅拌浸出脱脂，自然风干至无溶剂气味。

1.3.2 氧化马铃薯和豌豆淀粉的制备

称取 40 g 马铃薯和豌豆淀粉，加入去离子水配制成质量分数为 36% 的淀粉乳悬浮液，用 5 g·L⁻¹ NaOH 水溶液或盐酸调节 pH 值，加入 0.02% 硫酸铜（以干基淀粉的质量分数计）和 16 mL 过氧化氢，反应在 45 ℃ 的恒温磁力搅拌器中进行，反应结束后，加入质量分数为 10% 亚硫酸氢钠。用 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节 pH 值至 6.5 左右，抽滤，并放置于 45 ℃ 烘箱内干燥，研磨，过 100 目筛得氧化淀粉。

1.3.3 单因素试验设计

分别考察反应时间（1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 h）、反应温度（30、35、40、45、50 ℃）、反应体系 pH 值（6.0、7.0、8.0、9.0、10.0）、过氧化氢（1.0、8.0、16.0、24.0、32.0 mL）用量及硫酸铜占干基淀粉质量分数（0.00%、0.01%、0.02%、0.03%、0.04%）对氧化马铃薯和豌豆淀粉的羧基含量的影响。

1.3.4 氧化马铃薯和豌豆淀粉制备工艺优化

在单因素试验基础上，以反应时间、温度和 pH 值为自变量，羧基含量为评价指标，进行氧化马铃薯和豌豆淀粉制备工艺条件优化试验，采用 Box-BehnkenDesign 原理设计了 L₁₇（3³）组试验，试验因素和水平设计见表 1。

表 1 Box-BehnkenDesign响应面优化试验因素水平表
Table 1 Factors and levels in Box-Behnken design response surface test

水平	A: 反应时间/h	B: 反应温度/℃	C: 反应 pH 值
+1	3.0	40	7.0
0	4.0	45	8.0
-1	5.0	50	9.0

1.3.5 羧基含量的测定

称取 5.000 0 g 氧化淀粉，加入 25 mL 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸溶液，室温搅拌 30 min 后，抽滤，用去离子水多次洗涤至无氯离子为止。将洗涤后的样品转移至烧杯中，加入 300 mL 去离子水，沸水浴磁力搅拌至淀粉完全糊化后，再糊化 15 min，趁热滴加酚酞，并用 0.1 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠溶液滴定。记录数据，计算公式如下：

$$w = (\frac{V_1}{m_1} - \frac{V_2}{m_2}) \times C \times 0.045 \times 100\%$$
 (1)

式中：
w——羧基含量，%；
V₁——氧化淀粉消耗氢氧化钠的体积，mL；

V₂——原淀粉消耗氢氧化钠的体积，mL；
m₁——氧化淀粉的质量，g；
m₂——原淀粉的质量，g；
C——氢氧化钠的浓度，mol·L⁻¹。

1.3.6 颗粒形貌分析

取微量样品，均匀分散到事先粘有导电胶的铜台上，喷金后用扫描电镜观察并拍摄所需放大倍数下的颗粒形貌。

1.3.7 淀粉结晶结构分析

将样品放置在干燥器中平衡水分 24 h。利用高分辨 X 射线衍射仪进行分析。

1.3.8 红外光谱分析

测定前将样品置于 45 ℃ 烘箱中平衡 24 h，样品与溴化钾以质量比 1:100 充分混合、研磨、压片。

1.3.9 透明度测定

根据 Zhang 等^[18] 的实验方法测定马铃薯和豌豆淀粉氧化前后的糊透明度。

1.3.10 溶解度和膨胀度测定

参照 Wang 等^[19] 的实验方法略作调整，将样品配制成 2% 的淀粉乳。在不同温度（55、65、75、85、95 ℃）的水浴中加热搅拌 30 min，冷却至室温，在 3 000 r·min⁻¹ 下离心 30 min，取上清液在蒸气浴上蒸干，于 105 ℃ 烘至恒重，称重，按下式计算：

$$S = \frac{A}{W} \times 100\%$$
 (2)

$$\alpha = \frac{P}{W \times (100 - S)} \times 100\%$$
 (3)

式中：
S——溶解度，%；
A——上清液溶出物的质量，g；
W——样品的质量，g；
α——膨胀度，%；
P——离心后沉淀物的质量，g。

1.3.11 凝沉性测定

将样品配制成质量分数为 1% 的淀粉乳，置沸水浴中糊化 30 min 后转移至 50 mL 比色管中，摇匀静置，定时记录上清液体积变化。

$$V = \frac{V_t}{V_0} \times 100\%$$
 (4)

式中：
V——上层澄清液百分比，%；
V_t——上层清液体积，mL；
V₀——初始淀粉糊体积，mL。

1.3.12 马铃薯和豌豆氧化淀粉涂膜处理对兰州百合保鲜效果的研究

涂膜液准备：准确称取一定量的氧化淀粉和去离子水混合配制成 $0.03 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的氧化淀粉溶液，置于 90°C 水浴中充分糊化，加入甘油，搅拌 30 min ，脱气，备用。

样品处理：挑选大小均一、无机械损伤及褐变的鲜鳞茎，将兰州百合鳞茎剥片，去除外 3 层和内层，分成 3 组，每组 12 个。按以下分组进行相应处理：第 1 组：不处理，记为 CK；第 2 组：马铃薯氧化淀粉溶液涂膜处理，记为 T1；第 3 组：豌豆氧化淀粉溶液涂膜处理，记为 T2。在上述涂膜液中浸泡 5 min 。每处理设 3 个重复，浸泡后自然晾干，最后装入保鲜袋中，在室温下贮藏 30 d 。

1.3.12.1 外观变化

每隔 6 d 对兰州百合鳞茎进行外观观察并拍照。

1.3.12.2 失重率的测定

每隔 3 d 对每组样品进行称重，按以下公式计算：

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

式中：

m ——失重率，%；

m_1 ——贮藏前鳞茎片的质量，g

m_2 ——贮藏后鳞茎片的质量，g。

1.3.13 数据统计与分析

实验数据采用 Excel、Origin 2021、IBM SPSS Statistics 26、Design-Expert 13、GraphPadPrism 8 及 Adobe Photoshop 2023 进行处理。

2 结果与分析

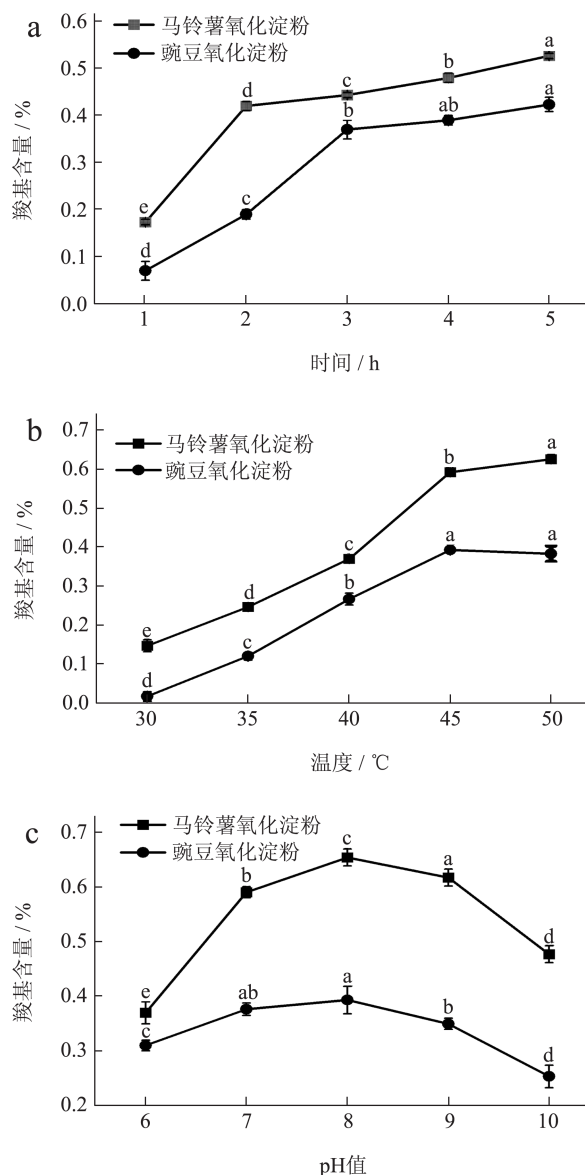
2.1 制备马铃薯和豌豆氧化淀粉的单因素试验分析

由图 1 可知，同一条件下，马铃薯淀粉的氧化程度较豌豆淀粉好，故马铃薯淀粉更易氧化。在 3 h 内，部分淀粉参加反应，羧基含量相对较低；超过 3 h 时，部分过氧化氢分解而失去氧化特性，使得淀粉分子降解，反应体系中羧基含量趋于平缓，即氧化程度趋于平缓。温度升高，加速了淀粉分子与过氧化氢之间的热振动与平移运动，提高有效碰撞几率，继续升高温度，过氧化氢逐渐分解，故羧基含量增加。温度过高，过氧化氢被快速分解，导致有效氧化剂的数量减少，同时还可能破坏分子结构，从而影响羧基的生成。

酸性条件会抑制过氧化氢的活性，淀粉分子产生阻力，影响氧化能力。中性条件下，淀粉分子间的氢

键减弱，铜离子使淀粉颗粒遭到破坏，羟基被活化，氧化速率得到提高；碱性条件下，会加速过氧化氢的分解，氧化作用最强，pH 值继续升高时，生成氢氧化铜沉淀，催化效果减弱，氧化反应降低，羧基含量也随之降低。氧化剂用量 $=1 \text{ mL}$ 时，羟基被部分氧化，氧化程度偏低； $1 \text{ mL} < \text{氧化剂用量} \leq 16 \text{ mL}$ 时，氧化反应速率加快，故羧基含量升高；随着氧化剂用量的逐步增加，过氧化氢的用量达到饱和，氧化反应速率减慢，而过量的过氧化氢会产生一些副反应，还原已被氧化的淀粉，羧基含量略有降低。

未加催化剂时，过氧化氢与淀粉分子之间的反应速率相对缓慢；随着催化剂加入，反应速率加快，即过氧化氢对淀粉的氧化反应效果显著提高；当催化剂用量达到一定用量时，反应速率减慢。可能是由于铜离子与淀粉分子之间存在一定的络合作用，核心离子被禁锢，即催化效果减弱^[20]。



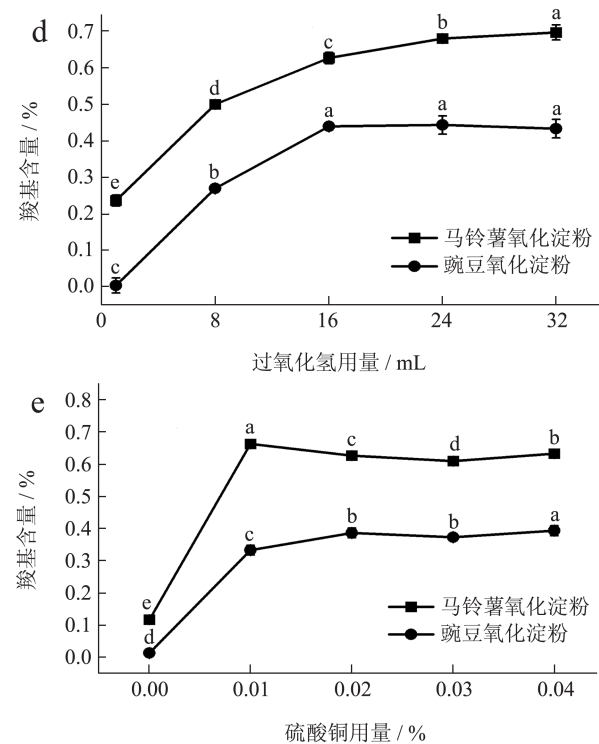


图 1 各因素对氧化马铃薯和豌豆淀粉中羧基含量的影响
Fig.1 The influence of various factors on the carboxyl content in oxidized potato and pea starch

注：相同指标小写字母不同表示差异显著（ $P < 0.05$ ）。

2.2 响应面优化试验结果

2.2.1 响应面试验设计及回归模型的建立与分析

在单因素试验的基础上，采用 Box-Behnken 设计试验方案，选择反应时间、反应温度和反应体系 pH 值为响应面的试验因素，以羧基含量为响应值，马铃薯和豌豆氧化淀粉响应面试验设计与结果见表 2。

采用 Design-Expert 13 软件对表 2 的响应面结果进行多元回归拟合、方差分析及显著性检验，得到马铃薯氧化淀粉羧基含量（Y1）的二次回归拟合方程为 $Y1=0.632\ 0+0.066\ 2A+0.081\ 3B+0.022\ 5C-0.045\ 0AB+0.012\ 5AC+0.027\ 5BC-0.101\ 0A^2-0.116\ 0B^2-0.088\ 5C^2$ ；

豌豆氧化淀粉羧基含量（Y2）的二次回归拟合方程为 $Y2=0.434\ 0+0.051\ 2A+0.076\ 3B-0.022\ 5C+0.005\ 0AB+0.027\ 5AC+0.007\ 5BC-0.089\ 5A^2-0.099\ 5B^2-0.067\ 0C^2$ 。

方差分析结果见表 3 和表 4，模型显著（ $P=0.000\ 1 < 0.05$ ），失拟项不显著（ $P=0.100\ 8 > 0.05$ ， $P=0.134\ 1 > 0.05$ ），马铃薯氧化淀粉模型 R^2 为 0.989 0， R^2_{Adj} 为 0.974 8，豌豆氧化淀粉模型 R^2 为 0.989 9， R^2_{Adj} 为 0.976 8，说明试验结果与该模型拟合度良好，证明可以用该模型对马铃薯和豌豆氧化淀粉的最佳制备条件进行分析和预测，影响马铃薯和豌豆氧化淀粉羧基含量的因素顺序均为 $B > A > C$ 。

表 2 响应面试验设计与结果								
Table 2 Response surface test design and results								
试验号	马铃薯氧化淀粉				豌豆氧化淀粉			
	A 时间/h	B 温度/℃	C pH 值	羧基含量/%	A 时间/h	B 温度/℃	C pH 值	羧基含量/%
1	3	45	9	0.4	5	45	9	0.34
2	5	45	9	0.53	3	45	7	0.27
3	3	40	8	0.2	4	50	9	0.33
4	3	45	7	0.38	4	45	8	0.45
5	4	45	8	0.64	4	40	7	0.22
6	4	50	7	0.45	5	50	8	0.37
7	5	40	8	0.45	4	45	8	0.42
8	3	50	8	0.47	4	45	8	0.44
9	4	40	9	0.35	4	40	9	0.17
10	4	45	8	0.63	4	45	8	0.43
11	5	45	7	0.46	3	45	9	0.16
12	4	50	9	0.55	5	45	7	0.34
13	4	45	8	0.65	3	40	8	0.13
14	5	50	8	0.54	5	40	8	0.2
15	4	45	8	0.62	4	50	7	0.35
16	4	45	8	0.62	4	45	8	0.43
17	4	40	7	0.36	3	50	8	0.28

表 3 马铃薯氧化淀粉回归模型的方差分析						
Table 3 Variance analysis of regression model for potato oxidized starch						
编号	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	0.251 6	9	0.028 0	69.78	<0.000 1	significant
A 时间	0.035 1	1	0.035 1	87.62	<0.000 1	
B 温度	0.052 8	1	0.052 8	131.80	<0.000 1	
C pH	0.004 0	1	0.004 0	10.11	0.015 5	
AB	0.008 1	1	0.008 1	20.21	0.002 8	
AC	0.000 6	1	0.000 6	1.56	0.251 9	
BC	0.003 0	1	0.003 0	7.55	0.028 6	
A ²	0.043 0	1	0.043 0	107.19	<0.000 1	
B ²	0.056 7	1	0.056 7	141.39	<0.000 1	
C ²	0.033 0	1	0.033 0	82.30	<0.000 1	
残差	0.002 8	7	0.000 4			
失拟项	0.002 1	3	0.000 7	4.17	0.100 8	not significant
纯误差	0.000 7	4	0.000 2			
总差	0.254 4	16				

表 4 豌豆氧化淀粉回归模型的方差分析

Table 4 Variance analysis of regression model for pea oxidized starch

编号	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	0.179 9	9	0.020 0	75.86	<0.000 1	significant
A 时间	0.021 0	1	0.021 0	79.72	<0.000 1	
B 温度	0.046 5	1	0.046 5	176.47	<0.000 1	
C pH	0.004 0	1	0.004 0	15.37	0.005 7	
AB	0.000 1	1	0.000 1	0.379 4	0.557 4	
AC	0.003 0	1	0.003 0	11.48	0.011 6	
BC	0.000 2	1	0.000 2	0.853 7	0.386 3	
A ²	0.033 7	1	0.033 7	127.96	<0.000 1	
B ²	0.041 7	1	0.041 7	158.16	<0.000 1	
C ²	0.018 9	1	0.018 9	71.71	<0.000 1	
残差	0.001 8	7	0.000 3			
失拟项	0.001 3	3	0.000 4	3.40	0.134 1	not significant
纯误差	0.000 5	4	0.000 1			
总差	0.181 8	16				

2.2.2 响应面交互作用

在表 2~4 的基础上得出各因素交互作用对马铃薯和豌豆氧化淀粉中羧基含量影响的响应曲面图，图 2 可以直观地看出各因素交互作用对马铃薯和豌豆氧化淀粉中羧基含量的影响。若曲面越陡，等高线图的形状越接近椭圆，表明其交互作用对氧化淀粉中羧基的含量影响越大。通过各组图的相互比较，马铃薯氧化淀粉反应时间与反应温度之间响应面图较其他两组更陡，即 AB 组的交互作用较 AC 和 BC 组显著，反应温度与 pH 值之间等高线形状较反应时间与 pH 值之间更接近于椭圆，即 BC 组的交互作用较 AC 组显著。同理，豌豆氧化淀粉反应时间与反应温度之间等高线形状较其他两组更接近于圆，即 AB 组的交互作用较 AC 和 BC 组不显著。通过上述的分析，方差分析结果与响应面的分析结果一致。

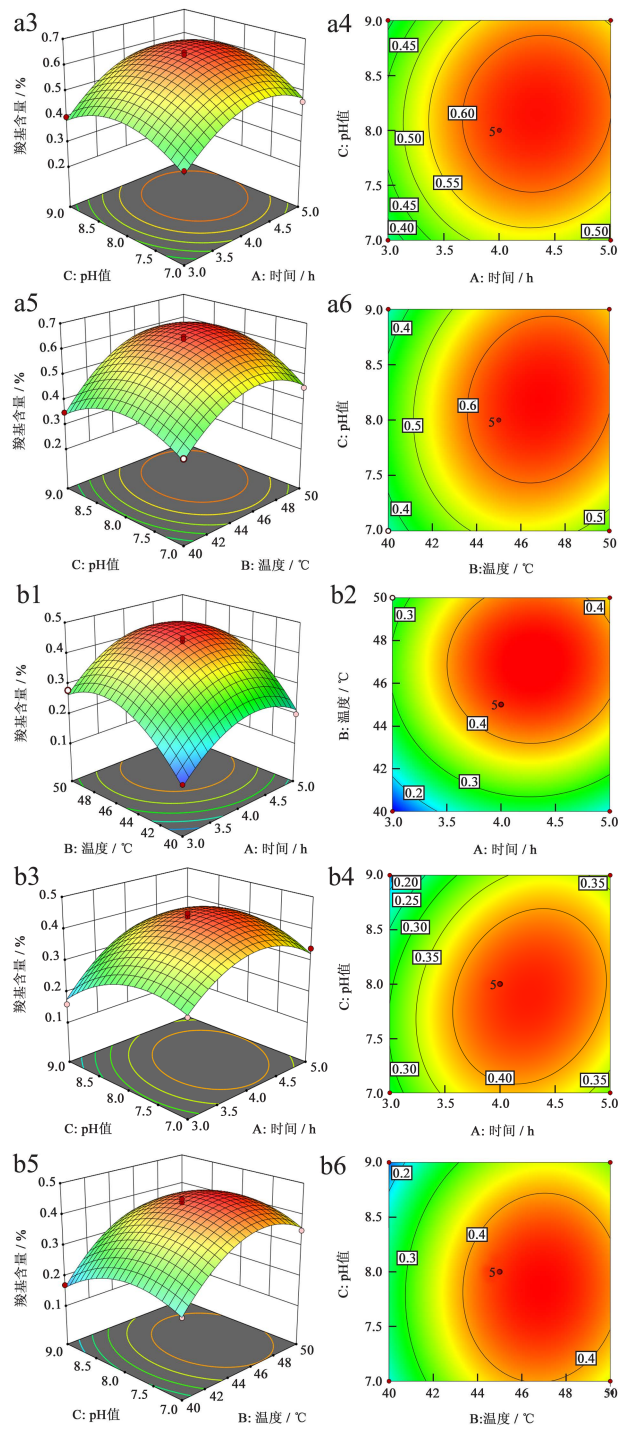
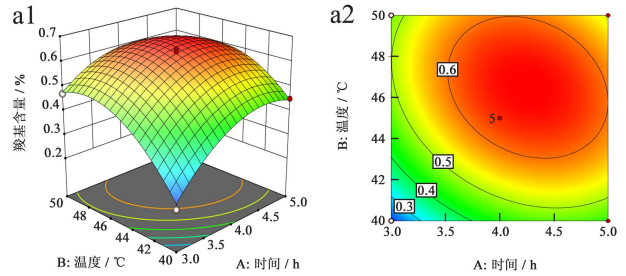


图 2 各因素交互作用对马铃薯氧化淀粉 (a) 和豌豆氧化淀粉 (b) 羧基含量影响的响应面分析

Fig.2 Response surface analysis of the effect of factor interactions on the carboxyl content of potato oxidized starch (a) and pea oxidized starch (b)

分析了优化二次回归的模型数据，得到制备马铃薯氧化淀粉的最佳条件为：反应时间为 4.3 h、反应温度为 47 ℃、pH 值为 8.3、H₂O₂ 用量为 16 mL、CuSO₄ 浓度为 0.01%，此条件下羧基含量为 0.65%；制备豌豆氧化淀粉的最佳条件为：反应时间为 4.2 h、反应温

度为 47 ℃、pH 值为 7.7、 H_2O_2 用量为 16 mL、 CuSO_4 浓度为 0.02%，此条件下羧基含量为 0.45%。按照最佳提取工艺条件，对羧基含量进行测定，进行了 3 次平行验证试验，马铃薯氧化淀粉羧基含量的平均值为 0.66%，豌豆氧化淀粉中羧基含量的平均值为 0.45%，与预测值接近，说明该模型可以用于马铃薯和豌豆氧化淀粉制备工艺优化。

2.3 颗粒形貌分析

为更好地了解马铃薯和豌豆淀粉氧化前后的颗粒形貌，采用不同倍数下的扫描电镜进行观察，如图 3 所示，经氧化反应后淀粉颗粒形貌发生不同程度的变化，进而导致了淀粉性能的差别。马铃薯原淀粉粒径大的多呈椭球状，粒径较小的多呈球形，颗粒表面光滑、无裂纹；马铃薯氧化淀粉颗粒表面变得粗糙，出现凹陷、表皮剥落，韩冰等^[21]和 Wang 等^[22]也报道了类似的结果。豌豆原淀粉颗粒呈椭球状或不规则球形，表面部分褶皱，大小不均匀；豌豆氧化淀粉颗粒受到侵蚀，部分颗粒出现破裂，Zhang 等^[23]和孟欣^[24]也观察到类似现象。

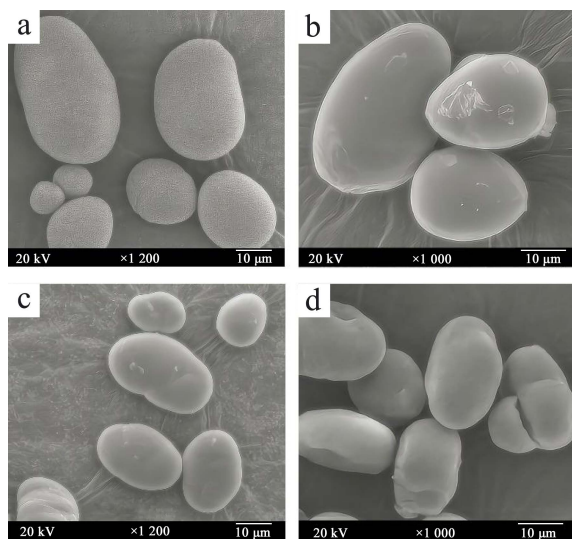


图 3 马铃薯和豌豆淀粉氧化前后不同倍数下的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of potato and pea starch are oxidized at different magnifications before and after oxidation

注：a 为马铃薯原淀粉， $\times 1\ 200$ ；b 为马铃薯氧化淀粉， $\times 1\ 000$ ；c 为豌豆原淀粉， $\times 1\ 200$ ；d 为豌豆氧化淀粉， $\times 1\ 000$ 。

2.4 结晶结构分析

根据淀粉的 X-射线衍射图谱中衍射峰的分布特点，可将淀粉的晶体类型分为 A、B、C 和 V 四种^[6]。根据特征衍射峰的高和宽可以反应淀粉结晶度的高低，峰越高且窄，表明结晶区域越完整，结晶含量越高。通过改变衍射峰的角度和强度，可以得出晶型的变化

和结晶度的大小。

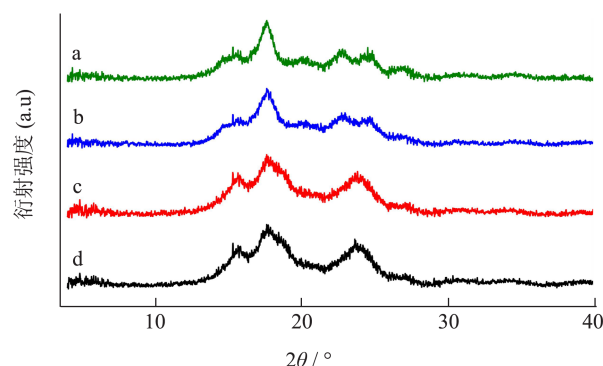


图 4 马铃薯和豌豆淀粉氧化前后的 X 射线衍射图

Fig.4 X-ray diffraction patterns of potato and pea starch before and after oxidation

注：(a) 马铃薯原淀粉，(b) 马铃薯氧化淀粉，(c) 豌豆原淀粉，(d) 豌豆氧化淀粉。图 5 同。

由图 4 可见，马铃薯和豌豆淀粉氧化前后的衍射图谱极其相似，表明经氧化反应后，晶型未发生明显变化。马铃薯原淀粉在 17.6° 处有极强的衍射峰，在 15.3° 、 20° 、 22.8° 、 24.5° 处有较强的衍射峰，在 4.9° 、 5.6° 和 26.5° 处有较弱的衍射峰，表明此淀粉的晶体结构为 B 型淀粉，结晶度从 28% 降低至 18%，与 Sterlin^[25]和 Liu 等^[26]所得结果相符。豌豆淀粉在 17.6° 处有极强的衍射峰，在 15.3° 、 15.7° 和 23.7° 处有较强的衍射峰，在 4.9° 、 5.6° 和 26.1° 附近处有一些较弱的衍射峰，表明此淀粉的晶体结构为 C 型淀粉，结晶度从 35% 降低至 31%^[27]。氧化后的淀粉结晶度降低，表明淀粉氧化反应主要发生在非晶区域，部分发生在结晶区域^[28]。马铃薯氧化淀粉的结晶度低于豌豆氧化淀粉，表明马铃薯氧化淀粉的有序度降低，进而引起淀粉的物理化学性质发生变化，如溶解度增加，这些变化对淀粉的应用和加工特性具有重要的意义。

2.5 红外光谱分析

从图 5 得知，马铃薯和豌豆淀粉氧化前后的红外光谱图基本保持一致，说明马铃薯和豌豆淀粉的基本分子结构在氧化后没有发生明显变化。四条红外光谱曲线在 $3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 之间均出现了大宽峰，属于 -OH 伸缩振动吸收峰，氧化淀粉曲线在此区间的吸收峰的峰高减弱，峰高减弱表明 -OH 缔合程度减小，淀粉中的部分羟基被氧化，羟基总数量减少，氢键断裂，淀粉结构被破坏，孔隙变大，淀粉进而出现部分降解； $2\ 927\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的较强吸收峰为 C-H 的非对称吸收峰；与原淀粉相比，氧化后的淀粉在 $1\ 722\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现振动吸收峰，表明羟基成功氧化生成羧基^[29]。

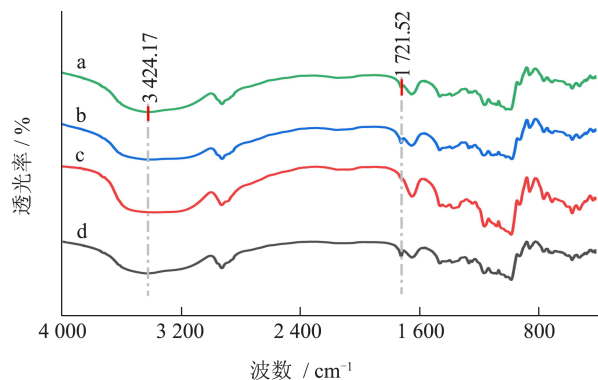


图5 马铃薯和豌豆淀粉氧化前后的红外光谱图

Fig.5 FT-IR spectra of potato and pea starch before and after oxidation

2.6 透明度测定

一般来说,颗粒尺寸较大、支链淀粉含量及氧化度较高的淀粉具有较高的透明度,这归因于羧基的空间效应有助于提高透明度^[30]。由图6可知,氧化后的淀粉透明度高于氧化前,这与淀粉溶解度有关,淀粉被氧化后,引入新的亲水性基团,增加了淀粉分子与水分子之间的结合,提高了淀粉颗粒的水和分散能力,故透明度提高;与豌豆氧化淀粉(25.37%)相比,马铃薯氧化淀粉(92.53%)具有更高的透光率,可能是豌豆淀粉中直链淀粉的含量相对较高,分子间的缔合作用可引起光的反射,使其透明度变差。

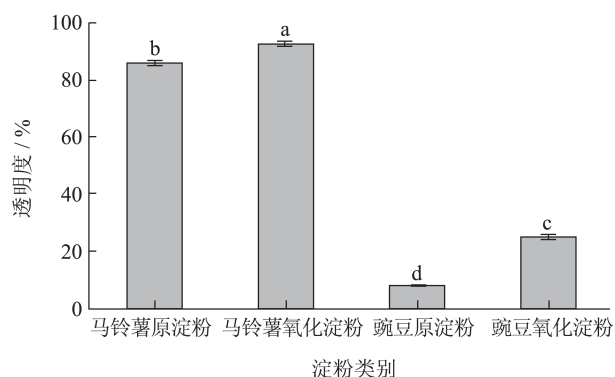


图6 马铃薯和豌豆淀粉氧化前后的透明度

Fig.6 Transparency of potato and pea starch before and after oxidation

注:不同字母表示该指标在不同处理间存在显著差异($P<0.05$)。

2.7 溶解度和膨胀度测定

直链淀粉分子呈线性排列,不易形成网状结构和糊状,使得溶解度较支链淀粉差。由图7a可见,随着温度的升高,氧化前后淀粉的溶解度增大,原因是高温会加快分子的热运动,增加了分子间的碰撞频

率,从而促进溶解。马铃薯淀粉粒径大,内有较多磷酸基团,使其在热水中迅速吸水膨胀并溶解,且支链淀粉含量与溶解度呈正相关,故马铃薯淀粉的溶解度较豌豆淀粉强。95℃条件下,除马铃薯原淀粉外,其余淀粉的溶解度均达到最大,马铃薯氧化淀粉的溶解度(89.83%)较其原淀粉(55.46%)大,豌豆氧化淀粉的溶解度(78.56%)较其原淀粉(16.26%)大。与原淀粉相比,氧化后的淀粉颗粒表面受到侵蚀,分子间的作用力减弱,空间结构变得疏松及引入羧基,亲水性基团增多,进而提高了氧化淀粉在水中的溶解度,故马铃薯氧化淀粉的溶解度较豌豆氧化淀粉好。

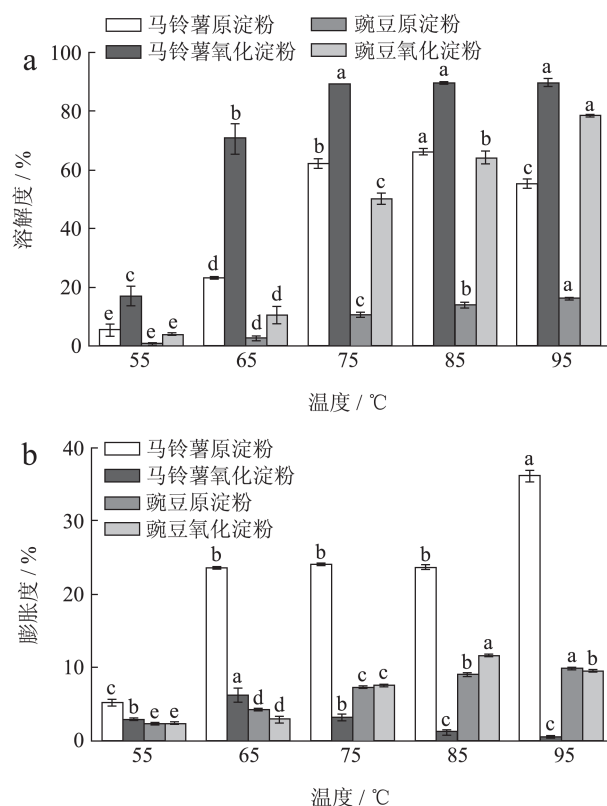


图7 马铃薯和豌豆淀粉氧化前后的溶解度和膨胀度

Fig.7 Solubility and swelling degree of potato and pea starch before and after oxidation

注:不同字母表示同一淀粉在不同温度下存在显著性差异, $P<0.05$ 。

氧化前后淀粉的膨胀度存在差异,随着温度的升高,原淀粉的膨胀度持续增加,氧化淀粉先增加后降低,可能是由于氧化淀粉的糊化温度低,在初始糊化温度之前,淀粉颗粒的膨胀速度明显加快,而温度过高则会削弱淀粉分子颗粒间的结合力,导致淀粉颗粒瞬间糊化,膨胀过程中发生破裂,促进了较少受限性膨胀^[31]。由图7b可得,氧化前马铃薯淀粉的膨胀度较豌豆淀粉大;氧化后,在55℃和65℃条件下,马铃薯淀粉的膨胀度较豌豆淀粉大;在75℃及以上时,其

膨胀度较豌豆淀粉小。在 95 ℃ 条件下，马铃薯氧化淀粉的膨胀度（0.52%）较其原淀粉（36.06%）低，豌豆氧化淀粉的膨胀度（9.54%）较其原淀粉（9.87%）低，马铃薯氧化淀粉的膨胀度较豌豆氧化淀粉小，可能是直链淀粉的存在可以延缓淀粉颗粒的膨胀^[32]。

2.8 凝沉性测定

淀粉凝沉性大小反映在淀粉与水分子的结合能力，其强弱与直链淀粉与支链淀粉的结构比例、聚合度及直链淀粉分子长短有关。直链淀粉含量越高，聚合度越小，越易凝沉，抗老化性越差。凝沉值越小，表明淀粉的稳定性越好，抗老化性能越强。马铃薯淀粉中直链淀粉含量低于豌豆淀粉，豌豆淀粉聚合度小于马铃薯淀粉，故豌豆淀粉比马铃薯淀粉更易凝沉。

马铃薯淀粉氧化前后上清液体积分数在 48 h 内没有显著性差异，说明马铃薯淀粉不易沉降，即凝沉性为 0，这可能与淀粉种类、氧化方法和氧化程度以改变淀粉颗粒粒径有关^[33]。豌豆淀粉氧化前后凝沉性的结果见图 8，豌豆原淀粉在 2 h 的凝沉性为 79.33%，后期无显著性变化，说明豌豆原淀粉的凝沉特性影响主要发生在 2 h 前，而豌豆氧化淀粉在 48 h 的凝沉性为 6.4%，说明其在较短时间内的凝沉特性较弱。上清液体积分数可以反映出淀粉凝沉的难易程度和速度快慢。随着时间的延长，豌豆淀粉的上清液体积分数较马铃薯淀粉大，故豌豆淀粉的凝沉性强于马铃薯淀粉，与理论一致。

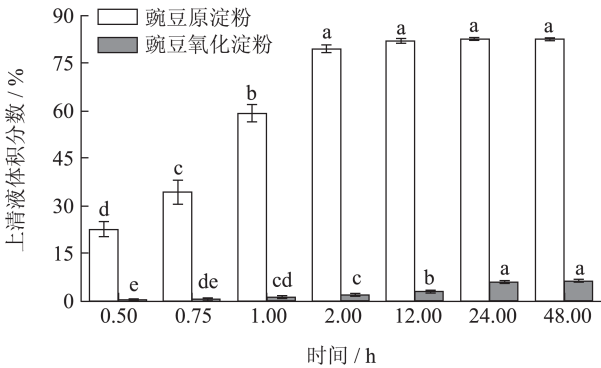


图 8 豌豆淀粉氧化前后的凝沉性

Fig.8 Coagulation properties of pea starch before and after oxidation

注：不同字母表示同一淀粉在不同温度下存在显著性差异， $P<0.05$ 。

2.9 外观变化

百合贮藏不当易出现紫红色变和褐变，进而直接影响百合的品质、商品价值及货架期。对兰州百合分别于 0、6、12、18、24、30 d 进行观察，如图 9 所示，马铃薯氧化淀粉涂膜液的保鲜效果最好。随着贮藏时

间的延长，对照组的腐烂程度明显高于马铃薯和豌豆氧化淀粉涂膜组。贮藏第 6 天，对照组出现紫红色变，马铃薯氧化淀粉涂膜组有个别百合出现褐变，第 12 天时对照组的百合紫红色变加重，连续贮藏至 18 天，对照组的百合逐渐腐烂，失水；豌豆氧化淀粉组的百合出现褐变，但褐变程度大于马铃薯氧化淀粉组，第 24 天时，对照组的百合出现大幅度的腐烂，失去商品价值。与对照组相比，马铃薯和豌豆氧化淀粉涂膜组均能够抑制百合褐变和腐烂的发生，但马铃薯氧化淀粉涂膜组的保鲜效果优于豌豆氧化淀粉组。Franco 等^[34]将淀粉改性前后分别于明胶和增塑剂混合制膜，发现改性后的淀粉涂膜液可以延长草莓的保质期。

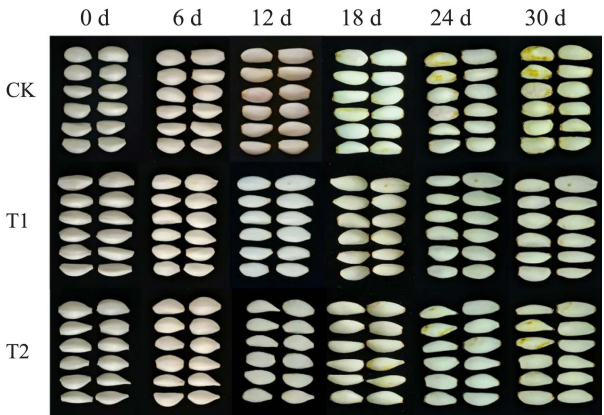


图 9 马铃薯和豌豆氧化淀粉涂膜对贮藏期间兰州百合外观变化的影响

Fig.9 The effect of potato and pea oxidized starch coating on the appearance changes of Lanzhou lily during storage

注：CK 为对照组；T1 为马铃薯氧化淀粉；T2 为豌豆氧化淀粉。

2.10 不同涂膜处理与失重率的关系

贮藏期间兰州百合失重的主要原因是呼吸、代谢作用引起的。由图 10 可知，随着贮藏时间的延长，兰州百合的失水率均呈上升的趋势，但涂膜组的失重率均低于对照组，原因是涂膜后的兰州百合表面形成了一层透明度高的薄膜，有效减低了其蒸腾和呼吸速率，抑制氧化反应，从而减少了兰州百合在贮藏期间的水分散失和减缓紫红色变和褐变的发生。Ren 等^[35]初步证实了聚乳酸 / 微晶纤维素复合膜对兰州百合具有良好的保鲜效果。贮藏第 30 天时，各组的失重率达到最大，对照组的失重率为 32.69%，马铃薯和豌豆氧化淀粉涂膜组的失重率分别为 24.75% 和 25.15%，其中马铃薯氧化淀粉涂膜组的失重率最低，表明马铃薯氧化淀粉涂膜可以更好地保持兰州百合的新鲜度，从而延长其货架期。

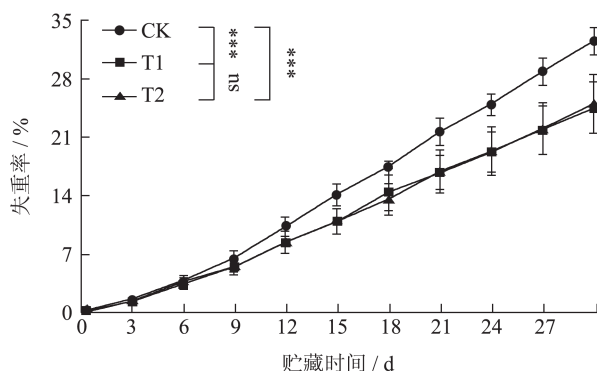


图 10 马铃薯和豌豆氧化淀粉涂膜对贮藏期间兰州百合失重率的影响

Fig.10 The effect of potato and pea oxidized starch coating on the weight loss rate of Lanzhou lily during storage

注: CK 为对照组; T1 为马铃薯氧化淀粉; T2 为豌豆氧化淀粉。***表示高度显著 ($P < 0.001$), ns 表示无显著性差异 ($P > 0.05$)。

3 结论

本文以马铃薯和豌豆淀粉为原料,单因素实验表明,同一条件下,马铃薯淀粉的氧化度高于豌豆淀粉,表明马铃薯淀粉更易被氧化。优化工艺下马铃薯和豌豆氧化淀粉的羧基含量分别为 0.65% 和 0.45%。氧化后淀粉颗粒的侵蚀与破裂及在 1722 cm^{-1} 出现 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰,表明其氧化成功。马铃薯和豌豆氧化淀粉结晶度分别降低至 18% 和 31%,说明马铃薯氧化淀粉有序度更低,结构更疏松;透明度分别提高至 92.53% 和 25.37%,说明马铃薯氧化淀粉溶液里杂质少,对食品的影响程度小,制成的膜便于及时观察食品的状态;氧化后马铃薯淀粉较豌豆淀粉更易溶解,膨胀所需的热量低。马铃薯氧化淀粉的凝沉性较豌豆氧化淀粉弱,说明马铃薯氧化淀粉溶液的储存稳定性能好。此外,保鲜应用实验结果显示,两种氧化淀粉涂膜均可以延缓兰州百合采后室温贮藏过程中的品质劣变,但马铃薯氧化淀粉溶液涂膜处理的保鲜效果优于豌豆氧化淀粉涂膜,表明马铃薯氧化淀粉可作为一种新型保鲜技术应用于果蔬采后室温贮藏保鲜,旨在为果蔬采后保鲜提供新思路。

参考文献

[1] JIN L, YUAN Q, BI J, et al. The effects of potassium fertilizer on the active constituents and metabolites of bulbs from *Lilium davidii* var. *unicolor* [J]. Horticulturae, 2023, 9(11): 1216.

[2] SHI H T, TIAN X H, LI J N, et al. Key anti-freeze genes and pathways of Lanzhou lily (*Lilium davidii*, var. *unicolor*) during the seedling stage [J]. Plos One, 2024, 19(3): e0299259.

[3] REN H W, LI S Q, GAO M, et al. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose/poly(lactic acid) biocomposite films and its application in Lanzhou lily (*Lilium davidii* var. *unicolor*) Bulbs Preservation [J]. Sustainability, 2023, 15(18): 13770.

[4] YANG G H, XIA Y Y, LIN Z Y, et al. Physicochemical impact of cellulose nanocrystal on oxidation of starch and starch based composite films [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 184: 42-49.

[5] SHEN H S, YAN M T, LIU Y L, et al. Multiscale structure-property relationships of oxidized wheat starch prepared assisted with electron beam irradiation [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 235: 123908.

[6] ZHOU Y, LI X Y, LV Y B, et al. Effect of oxidation level on the inclusion capacity and solution stability of oxidized amylose in aqueous solution [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 138: 41-48.

[7] PIETRZYK S, DZIADOŃ M, KRÓLIKOWSKA K, et al. Ultrasound effect on the hydrogen peroxide oxidation of corn starch, molecular structure, and functional properties of obtained starch derivatives [J]. Starch-Stärke, 2024, 76(7-8): 2300252.

[8] 胡爱军,曲莹,郑捷,等.豌豆氧化淀粉超声法制备的影响因素及其性质[J].中国食品学报,2018,18(4):156-161.

[9] 戴得蓉,雷敏,谢建明,等.过氧化氢/硫酸铜氧化慈姑淀粉的制备及性质研究[J].食品与发酵工业,2020,46(13):209-216.

[10] 李平,葛雪松,姜义军,等.马铃薯氧化淀粉的制备及其成膜性研究[J].粮食与油脂,2016,29(8):42-46.

[11] WU X T, ZHANG H S, LIU X J, et al. Molecular hydrogen prolongs Lanzhou lily (*Lilium davidii* var. *unicolor*) postharvest shelf-life via improving antioxidant capacity [J]. Scientia Horticulturae, 2024, 336: 113431.

[12] LI X, ZHANG C Y, WANG X Q, et al. Integration of metabolome and transcriptome profiling reveals the effect of modified atmosphere packaging (MAP) on the browning of fresh-cut Lanzhou lily (*Lilium davidii* var. *unicolor*) bulbs during storage [J]. Foods, 2023, 12(6): 1335.

[13] GUAN Y G, LU S N, SUN Y, et al. Effect of tea tree essential oil on the quality, antioxidant activity, and microbiological safety of lightly processed lily (*Lilium brownii* var. *viridulum*) during storage [J]. Foods, 2024, 13(13): 2106.

[14] 陈卓,宋俏微,张水洞,等.氧化淀粉的抑菌效果及草莓涂膜保鲜应用[J].食品科学,2022,43(21):324-331.

[15] 任映玥,郁小森,于广伟,等.氧化玉米淀粉涂膜对两种低温贮藏条件下‘李广杏’果实保鲜效果的比较[J].甘肃农业大学学报,2020,55(4):163-167.

[16] 于广伟,王毅,郁小森,等.氧化玉米淀粉涂膜对低温贮藏期间甜樱桃生理及品质的影响[J].食品科学,2015,36(22):192-196.

[17] 常云彩.常见食用淀粉特性及掺假检测方法研究[J].郑州:河南工业大学,2015.

[18] ZHANG W F, HE R D, YU Z Y, et al. Preparation conditions optimization and functional characteristics investigation of cationic-acetylated glutinous rice starch [J]. Lwt, 2024, 201: 116239.

[19] WANG N, SHI N N, FEI H L, et al. Physicochemical, structural, and digestive properties of pea starch obtained via ultrasonic-

- assisted alkali extraction [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2022, 89: 106136.
- [20] 贾一凡,邱增莲,汪涛,等.氧化板栗淀粉的制备及性质研究[J].食品工业科技,2017,38(4):242-246.
- [21] 韩冰,杜明,王聪,等.三种马铃薯氧化淀粉的部分性质及其对哈尔滨红肠品质的影响[J].中国调味品,2012,37(5):52-55.
- [22] WANG J, GUO K, FAN X X, et al. Physicochemical properties of C-type starch from root tuber of *apios fortunei* in comparison with maize, potato, and pea starches [J]. Molecules, 2018, 23(9): 2132.
- [23] ZHANG X J, TANG N, JIA X, et al. Multi-scale comparison of physicochemical properties, refined structures, and gel characteristics of a novel native wild pea starch with commercial pea and mung bean starch [J]. Foods, 2023, 12(13): 2513.
- [24] 孟欣.豌豆淀粉的超声改性研究及产品开发[J].天津:天津科技大学,2015.
- [25] STERLIN C. Crystallinity of potato starch [J]. Starch-Stärke, 2019, 12(6): 182-185.
- [26] LIU Q Z, YANG R D, ZHANG Z L, et al. Improving the cross-linking degree of oxidized potato starch via addition of nanocrystalline cellulose [J]. Starch-Stärke, 2017, 69(11-12): 1700042.
- [27] ZHOU D T, MA Z, XU J B, et al. Resistant starch isolated from enzymatic, physical, and acid treated pea starch: Preparation, structural characteristics, and *in vitro* bile acid capacity [J]. Lwt, 2019, 116: 108541.
- [28] CASTANHA N, MATTA JUNIOR M D D, AUGUSTO P E D. Potato starch modification using the ozone technology [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 66: 343-356.
- [29] LETOFFE A, HOSSEINPOURPIA R, SILVEIRA V, et al. Effect of Fenton reaction parameters on the structure and properties of oxidized wheat starch [J]. Carbohydrate Research, 2024, 542: 109190.
- [30] SHI R J, TANG N, ZHANG X J, et al. Characterization of physicochemical properties of hypochlorite oxidized starches and their suitability for making starch noodles [J]. Starch-Stärke, 2022, 75(3-4): 2200212.
- [31] ZHANG Q, ZHANG S, DENG L L, et al. Effect of vacuum treatment on the characteristics of oxidized starches prepared using a green method [J]. Starch-Stärke, 2017, 70(3-4): 1700216.
- [32] VAMADEVAN V, BERTOFT E. Observations on the impact of amylopectin and amylose structure on the swelling of starch granules [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 103: 105663.
- [33] 张丽芬,苏桦萍,胡宗颖,等.变性与非变性淀粉的理化性质研究[J].河南科学,2024,42(8):1131-1137.
- [34] FRANCO M J, MARTIN A A, BONFIM L F, et al. Effect of plasticizer and modified starch on biodegradable films for strawberry protection [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2017, 41(4): e13063.
- [35] REN H W, XU Z H, GAO M, et al. Preparation of microcrystalline cellulose from agricultural residues and their application as polylactic acid/microcrystalline cellulose composite films for the preservation of Lanzhou lily [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 227: 827-838.