

第15届全国包装工程学术会议专栏

马铃薯淀粉基可食膜液流变特性研究

董晓萌¹, 王利强^{1,2}, 张新昌^{1,2}, 游柳青¹, 卢立新^{1,2}, 郑琪欢¹

(1.江南大学, 无锡 214122; 2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 无锡 214122)

摘要: **目的** 探讨马铃薯淀粉基可食膜液流变特性。**方法** 利用 Discovery HR-2 型流变仪, 研究马铃薯淀粉浓度、淀粉糊化时间和膜液静置时间对马铃薯淀粉基成膜液体系的静态及动态流变性的影响。**结果** 成膜液均属于非牛顿假塑性流体, 流变特性均符合 Ostwald-de-Waele 模型, 且流动指数与稠度系数的变化均受到马铃薯淀粉浓度、糊化时间及膜液静置时间的影响。所有成膜液在动态流变实验中的低频范围内表现出类凝胶行为, 即弹性模量 G' 大于损耗模量 G'' 。**结论** 膜液的流变性对于薄膜的加工过程有十分重要的理论与现实意义。

关键词: 马铃薯淀粉; 淀粉糊化时间; 静置时间; 流变性; 可食膜

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)23-0001-05

Rheological Properties of Film-forming Solutions Made from Potato Starch

DONG Xiao-meng¹, WANG Li-qiang^{1,2}, ZHANG Xin-chang^{1,2}, YOU Liu-qing¹,
LU Li-xin^{1,2}, ZHENG Qi-huan¹

(1. Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: **Objective** To explore the rheological characteristics of the film-forming solutions made from potato starch. **Methods** Discovery HR-2 rheometer was used to determine the effects of different amounts of potato starch, time of potato starch gelatinization, and storage time on the static and dynamical rheological properties of the film-forming solutions. **Results** The results showed that the film-forming solution was a pseudoplastic non-Newtonian fluid, and the rheological characteristics could be fitted by Ostwald-de-Waele model. Meanwhile, the changes of the flow behavior index and consistency coefficient were affected by the amounts of potato starch, time of potato starch gelatinization, and storage time. During the dynamic oscillatory experiments all the film-forming solutions showed a gel-like behavior in the low-frequency range, with the storage modulus G' larger than the loss modulus G'' . **Conclusion** The rheological characteristics of film-forming solutions have very important theoretical and practical significance for the processing of films.

KEY WORDS: potato starch; time of starch gelatinization; storage time; rheological property; edible film

随着人们对食品品质安全要求的提高,以天然生物材料制成的可食膜在食品包装方面的应用正成为相关研究领域中的热点^[1]。当前,这种天然生物材料多采用多糖、蛋白质和脂质为基本成膜物质,其中淀

粉因其具有成本低、成膜性好、成膜透明度高等特点,更是被广泛应用^[2]。淀粉基可食膜是以淀粉为主要成膜物质,并与其他多糖、蛋白质结合在一起,通过不同分子之间的相互作用而形成多孔网络结构的薄膜^[3]。

收稿日期: 2014-10-13

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP21115); 中国包装总公司科技计划项目([2008]114号); 江南大学校级创新团队发展计划(PIRTJiangnan); 江南大学青年基金(2007LQN18)

作者简介: 董晓萌(1989—),女,河北人,江南大学硕士生,主攻食品包装技术。

通讯作者: 王利强(1977—),男,博士,江南大学副教授,主要研究方向为食品包装技术。

在众多淀粉种类中,马铃薯淀粉膜在膜强度、柔韧性、透明度等方面都优于其他淀粉所制成的膜^[4]。普鲁兰多糖水溶液制成的薄膜强度高、透明性好,并对水和油表现出一定的阻隔性,水溶液黏度较低^[5]。明胶可食性膜具有阻氧性、防止油脂迁移和抗微生物繁殖等作用^[6]。文中采用以上3种物质作为基本成膜物质,制备可食膜液。在之前的研究中发现这种可食性薄膜的力学性能良好,但对其膜液流变特性的研究还未见报道。膜液的流变性对于薄膜的加工过程有十分重要的理论与现实意义,文中就影响该膜液流变性的几点因素进行了研究。

1 实验

1.1 材料与仪器

实验材料:马铃薯淀粉(生化试剂)、明胶(化学纯)、甘油(分析纯)、无水 CaCl_2 , 国药集团化学试剂有限公司;普鲁兰多糖,河南所以化工有限公司。

实验仪器:YJ501 超级恒温水浴锅,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;JB200-S 数字显示转速电动搅拌机,上海标本模型厂;Discovery HR-2 型流变仪,美国TA仪器公司。

1.2 方法

1.2.1 复合膜液的制备

用 100 mL 去离子水溶解马铃薯淀粉,水浴糊化(温度为 80 ℃),加入普鲁兰多糖和明胶,水浴搅拌 20 min,添加增塑剂和交联剂,水浴搅拌 15 min,制成成膜物质的质量分数为 2.5% 的溶液。其他成膜条件为:甘油的质量分数为 25%, CaCl_2 的质量分数为 2%。在搅拌过程中为防止水分蒸发,用薄膜封住烧杯口。

1.2.2 不同条件下复合膜液流变特性的测定

成膜物质配比对复合膜液流变性的影响按照 1.2.1 中的方法,固定普鲁兰多糖与明胶质量比为 1:1,分别制备马铃薯淀粉占成膜物质质量分数为 50%, 60%, 70%, 80%, 90% 的复合膜液。膜液冷却至室温,测定其流变性。

测定不同淀粉糊化时间对复合膜液流变性的影响,固定马铃薯淀粉在总成膜物质中的质量分数为 70%,普鲁兰多糖与明胶的质量比为 1:1,改变淀粉糊

化时间,分别为 10, 20, 30, 40 min,制备膜液,并测定其流变性。

测定不同静置时间对复合膜液流变性的影响,固定马铃薯淀粉在总成膜物质中的质量分数为 70%,普鲁兰多糖与明胶的质量比为 1:1,淀粉糊化时间为 20 min,制备膜液。将制备好的膜液在室温下分别静置 6, 12, 24, 48, 72 h,再测定其流变性。

1.2.3 模型拟合

文中马铃薯淀粉是主要成膜物质,而大多数淀粉分散体系为非牛顿流体,为考察成膜液剪切应力与剪切速率的关系,采用 Ostwald-de-Waele 幂律方程进行模型拟合:

$$\tau = k \gamma^n \quad (1)$$

式中: τ 为剪切应力, Pa; k 为稠度系数; γ 为剪切速率, s^{-1} ; n 为流动指数(无因次)。

式(1)为经过众多实验总结出的经验公式,许多高分子溶液的剪切应力与剪切速率的关系都满足此式。式中 k 值与溶液增稠能力有关, k 值越大,其增稠能力越强。对于牛顿流体, $n=1$; 对于非牛顿流体, $n<1$, n 偏离 1 的程度越大,表明溶液的非牛顿性越强,其值的大小与温度、剪切速率、分子量等因素相关^[7]。

2 结果与分析

2.1 马铃薯淀粉浓度对成膜液流变特性的影响

2.1.1 马铃薯淀粉浓度对成膜液静态流变性的影响

由图 1 可看出,剪切应力随剪切速率的增加不断增大,曲线均经过原点且凸向剪切应力轴,可以初步判断膜液体系属于非牛顿流体^[8]。在相同剪切速率下,马铃薯淀粉含量越高,剪切应力越大。根据曲线形状,采用幂律公式进行流变曲线拟合。

通过一元非线性回归,可以得出所有样品的 k , n 值及相关系数见表 1。由表 1 可知,采用幂律公式来描述曲线时,其相关系数均在 0.99 以上,表明其公式可以对成膜液流变特性曲线进行很好的拟合。所得参数中流动指数 n 均小于 1,说明所有的成膜液体系均属于非牛顿流体;当 n 值越小时,体系的非牛顿性特征增强,随着马铃薯淀粉含量的增加, n 值越小,表明其体系的非牛顿性特征愈明显^[9]。稠度系数 k 随着成膜液中马铃薯淀粉含量的增加有小幅增大,表明体系的增

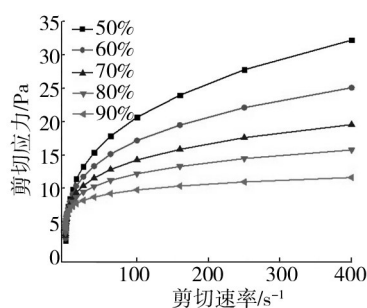


图1 不同质量分数的马铃薯淀粉成膜液剪切应力与剪切速率的关系

Fig.1 The relationship between shear stress and shear rate of film-forming solution with different amounts of potato starch

表1 不同质量分数的马铃薯淀粉的成膜液幂律方程拟合参数

Tab.1 Power-law equation parameters for film-forming solution with different amounts of potato starch

马铃薯淀粉的 质量分数/%	稠度 系数	流动 指数 n	相关系 数 R^2
50	4.756	0.321	0.998
60	4.912	0.273	0.998
70	5.050	0.227	0.997
80	5.272	0.184	0.996
90	5.550	0.125	0.997

稠能力略有增强。

2.1.2 马铃薯淀粉浓度对成膜液动态流变性的影响

对成膜液进行动态流变性测定,是为了表征其粘弹性行为^[10]。在温度为25℃、振荡频率为0.1~100 Hz的条件下,对各成膜液进行频率扫描,得到的弹性模量(G')与损耗模量(G'')和频率之间的曲线关系见图3。在低频率范围内,所有成膜液的弹性模量和损耗模量均有上升,但上升幅度略有不同, G'' 增大的幅度大于 G' 的,且 G' 始终大于 G'' ,这是典型的类凝胶行为^[11]。当频率增大到一定程度时,弹性模量略有下降,损耗模量随扫描频率的升高继续增大。对于同一体系,在低频范围内, G' 大于 G'' ,表明在该范围内体系表现出的弹性行为大于粘性行为;在高频范围内, G' 下降与 G'' 曲线相交,并继续下降,此时体系主要表现出粘性行为^[12]。发生以上现象的原因可能是:在低频范围内,成膜液中大分子链段通过纠缠点形成稳定的网络结构,使分子发生自由移动的可能性降低,表现出类似凝胶的行为,整个体系的弹性行为占优;在高频范围内,分子链段间的缠结点可能发生解缠行为,分子间出

现相对滑动,造成整个体系出现粘性流动行为,而外界施加给体系的能量则以粘性流动行为耗散掉,此时整个成膜液体系表现出粘性特征大于弹性特征^[13]。

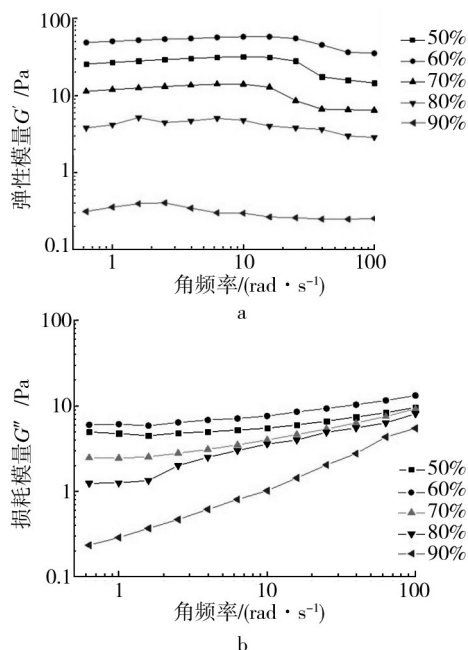


图2 不同质量分数的马铃薯淀粉成膜液的动态模量

Fig.2 Dynamical modulus of film-forming solution with different amounts of potato starch

2.2 不同淀粉糊化时间对复合膜液流变性的影响

2.2.1 不同淀粉糊化时间对成膜液静态流变性的影响

由图3可知,在相同剪切速率下,成膜液的剪切应力随糊化时间的增加而降低,当糊化时间继续延长时,其剪切应力趋于稳定,并基本保持不变,曲线几乎重合。同理,将各体系的剪切应力与剪切速率代入式(1)拟合,结果见表2。通过一元非线性回归,得出各成膜液体系的拟合参数,其相关系数均在0.9以上,说明拟合情况良好。从表2中可明显看出,虽然淀粉糊化时间不同,但各体系的稠度系数和流动指数没有发生较大变化,稠度系数有小幅下降后趋于平稳,而流动指数先上升后趋于平稳。在具体生产实践中可参考表2中的数据确定适宜的糊化温度,以节约能源。

2.2.2 不同淀粉糊化时间对成膜液动态流变性的影响

在温度为25℃的条件下,对成膜液进行振动频率扫描,结果见图4。由图4可知,在低频范围内, G' 和 G'' 均随频率上升而不断增加,但 G' 始终大于 G'' 。在高频范围内,糊化时间超过30 min的成膜液,其 G' 值迅速增大,而糊化时间为10 min和20 min的成膜

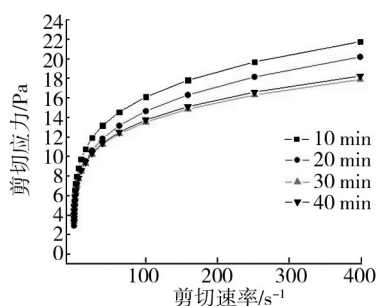


图3 不同淀粉糊化时间的成膜液剪切应力与剪切速率的关系
Fig.3 The relationship between shear stress and shear rate of film-forming solution with different gelatinization time of potato starch

表2 不同淀粉糊化时间的成膜液幂律方程拟合参数

Tab.2 Power-law equation parameters for film-forming solution with different gelatinization time of potato starch

糊化时间/min	稠度系数	流动指数 n	相关系数 R^2
10	5.905	0.218	0.997
20	5.039	0.232	0.985
30	5.342	0.202	0.994
40	5.352	0.205	0.996

液,其 G' 值减小,且与各自的 G'' 曲线相交,并继续下降,但所有成膜液的 G'' 值随频率上升而增大。出现这种现象的原因可能是:淀粉糊化时间较长的成膜

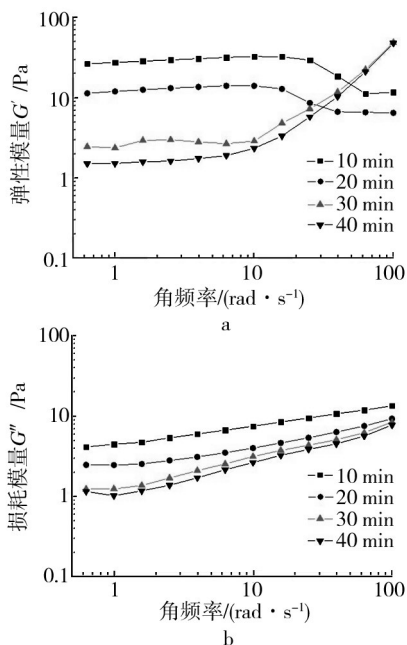


图4 不同淀粉糊化时间的成膜液的动态模量
Fig.4 Dynamical modulus of film-forming solution with different gelatinization time of potato starch

液内部分子结构稳定,分子间的作用力基本稳定不变,形成了稳定的类凝胶结构;淀粉糊化时间不足造成淀粉分子未充分分散,分子间的联系不稳定,当频率增大到一定程度时,其内部结构被打乱,造成系统弹性模量下降,使整个系统的弹性特征减弱^[14]。

2.3 不同静置时间对膜液流变性的影响

2.3.1 不同静置时间对成膜液静态流变性的影响

从图5中可以看出,同一剪切速率下,成膜液静置时间越长,其剪切应力越小;在同一静置时间的条件下,剪切应力随剪切速率的增加而增大。此成膜液体系可用式(1)拟合,结果见表3。

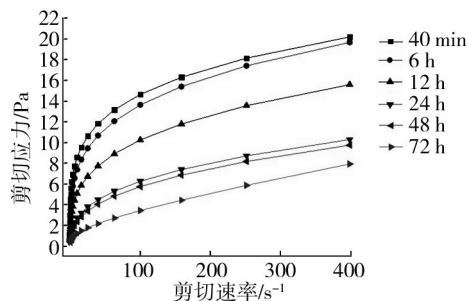


图5 不同静置时间的成膜液剪切应力与剪切速率的关系
Fig.5 The relationship between shear stress and shear rate of film-forming solution with different storage time

表3 不同静置时间的成膜液幂律方程拟合参数

Tab.3 Power-law equation parameters for film-forming solution with different storage time

静置时间/h	稠度系数	流动指数 n	相关系数 R^2
0.67	5.039	0.232	0.985
6	4.028	0.265	0.998
12	2.544	0.303	0.988
24	1.202	0.359	0.975
48	0.998	0.381	0.997
72	0.611	0.402	0.988

通过一元非线性回归,得出了所有样品的 k, n 值及相关系数,其相关系数均在 0.975~0.998 之间。所得参数中稠度系数 k 值减小,而流动指数 n 值增大,但均小于 1,说明所有成膜液体系均属于非牛顿流体,且体系的非牛顿性流体行为减弱,并逐渐向牛顿流体方向发展。这可能是因为膜液中分子间所形成的结构不稳定,随着溶液放置时间的增加,其分子间作用力下降,一些分子间的结构发生解缠,从而导致成膜溶液

表观黏度下降^[15]。

2.3.2 不同静置时间对成膜液动态流变性的影响

在温度为25℃的条件下,对成膜液进行振动频率扫描,结果见图6。在整个扫频范围内,各成膜液的 G' 值均随频率的增加先增大后减小,而 G'' 值一直增大;各体系在低频范围内有 G' 大于 G'' ,而当频率增大到一定程度时,随着 G' 的减小, G' 变得小于 G'' 。由此可见,初始时,各体系表现出类凝胶的弹性,由于成膜液内部分子间的联系不稳定,使其在后期频率增大时,分子间结构被打乱,增加了体系的流动性,粘性特征愈发明显。各成膜液虽静置了不同的时间,但各体系的 G' 和 G'' 值相差不大,且变化趋势也一致,可见,静置时间并没有对溶液的动态流变性造成很大的影响。

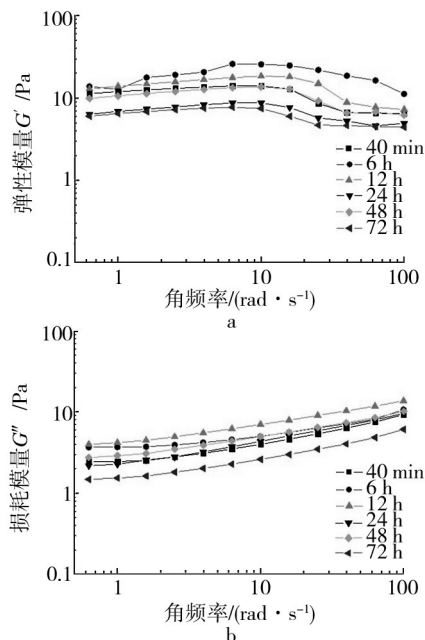


图6 不同静置时间的成膜液的动态模量

Fig.6 Dynamical modulus of film-forming solution with different storage time

3 结语

马铃薯淀粉基可食膜液属于假塑性非牛顿流体。随着淀粉浓度的增加,非牛顿性增强,在低频下表现出类凝胶行为($G' > G''$)。随着淀粉糊化时间的延长,非牛顿性略有变化但影响不大,糊化时间超过30 min时,体系在整个频率范围内均变现出类凝胶的性质。随着静置时间的增大,非牛顿性减弱,但静

置时间对成膜液动态粘弹性的影响不是很大。

参考文献:

- [1] 许文才,李东立,魏华. 国内外食品包装安全研究进展[J]. 包装工程,2009,30(8):86—90.
XU Wen-cai, LI Dong-li, WEI Hua. Progress of Food Packaging Safety Research at Home and Abroad[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(8): 86—90.
- [2] KANARSKII A V, KANARSKAYA Z A. Study of Structural and Rheological Properties of Starch Isolated from Genetically Modified Potato[J]. Applied Biochemistry and Microbiology, 2011, 47(9): 827—832.
- [3] 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(7):82—85.
JIA Chao, WANG Li-qiang, LU Li-xin, et al. Effect of Ferulic Acid on Properties of Potato Starch Based Composite Films[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013(7): 82—85.
- [4] 徐忠,缪铭. 功能性变性淀粉[M]. 北京:中国轻工业出版社,2010.
XU Zhong, MIAO Ming. Functional Modified Starch[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2010.
- [5] XIAO Q, TONG Q, LIM L. Pullulan-sodium Alginate Based Edible Films: Rheological Properties of Im Forming Solutions [J]. Carbohydrate Polymers, 2012(87): 1689—1695.
- [6] 贾祥祥,郭兴凤. 可食性蛋白膜研究进展[J]. 粮食与油脂, 2011(1):5—8.
JIA Xiang-xiang, GUO Xing-feng. Research Progress on Edible Protein Films[J]. Cereals Oils, 2011(1): 5—8.
- [7] 吴其晔,巫静安. 高分子流变学[M]. 北京:高等教育出版社,2002.
WU Qi-ye, WU Jing-an. Polymer Rheology[M]. Beijing: China Higher Education Press, 2002.
- [8] 钱文文,李帅,王春辉,等. 不同品种莲藕淀粉的颗粒形态及流变特性研究[J]. 食品工业科技,2010(4):195—199.
QIAN Wen-wen, LI Shuai, WANG Chun-hui, et al. Study on the Morphological and Rheological Properties of Starch Separated from Four Sorts of Lotus Roots[J]. Science and Technology of Food Industry, 2010(4): 195—199.
- [9] 卢静静,罗志刚. 谷氨酸对木薯淀粉糊流变性质的影响[J]. 食品科学,2012,33(15):11—14.
LU Jing-jing, LUO Zhi-gang. Effect of Glutamic Acid on Rheological Properties of Tapioca Starch Paste[J]. Food Science, 2012, 33(15): 11—14.
- [10] GHANBARZADEH A. Effect of Plasticizing Sugars on Rheo

(下转第22页)

- Shelf Life of Insulating Package[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(5): 27—30.
- [7] 张寅平, 郑迎松, 葛新石. 多组相变材料多个热物性的同时测定性[J]. 科学通报, 1997, 42(14): 1559—1559.
- ZHANG Yin-ping, ZHENG Ying-song, GE Xin-shi. A Method of Multi-group Phase Change Material Simultaneous Determination Thermal Properties[J]. Science Bulletin, 1997, 42(14): 1559—1559.
- [8] HONG H, KIM S K, KIM Y S. Accuracy Improvement of T-history Method for Measuring Heat of Fusion of Various Materials[J]. International Journal of Refrigeration, 2004, 27(4): 360—366.
- [9] HONG H, PARK C H, CHOI J H, et al. Improvement of the T-history Method to Measure Heat of Fusion for Phase Change Materials[J]. International Journal of Air-conditioning and Refrigeration, 2003, 11(1): 32—39.
- [10] STANKOVI S B, PANAYIOTIS A K. The Effects of Thermistor Linearization Techniques on the T-history Characterization of Phase Change Materials[J]. Applied Thermal Engineering, 2012, 44: 78—84.
- [11] PECK J H, KIM J J, KANG C D, et al. A Study of Accurate Latent Heat Measurement for a PCM with a Low Melting Temperature Using T-history Method[J]. International Journal of Refrigeration, 2006, 29(7): 1225—1232.
- [12] 张芸, 钱静. 可降解凝胶蓄冷剂的制备及性能分析[J]. 包装工程, 2012, 33(23): 40—44.
- ZHANG Yun, QIAN Jing. Preparation and Performance Analysis of Biodegradable Gelatinous Refrigerant[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(23): 40—44.
- [13] 王芳. 基于 Matlab 的曲线拟合方法研究[J]. 数字化用户, 2014(4): 160—163.
- WANG Fang. Curve Fitting Method Based on Matlab[J]. Digital User, 2014(4): 160—163.
- [14] ZHANG Y P, YI J. A Simple Method, T-history Method of Determining the Heat of Fusion, Specific Heat and Thermal Conductivity of Phase-change Materials[J]. Measurement Science and Technology, 1999, 10(3): 201.
- [15] 薛山. MATLAB基础教程[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
- XUE Shan. Basics Tutorial of MATLAB[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011.
- [16] 丁丽娟, 程杞元. 数值计算方法(第2版)[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2005.
- DING Li-juan, CHENG Qi-yuan. Numerical Calculation Method (2nd Edition)[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2005.

(上接第5页)

- logical and Thermal Properties of Zein Resins and Mechanical Properties of Zein Ims[J]. Food Research International, 2006(39): 882—890.
- [11] GHASEMLOU M, KHODAIYAN F. Rheological and Structural Characterization of Film-forming Solutions and Biodegradable Edible Film Made from Zein as Affected by Various Plasticizer Types[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2011(49): 814—821.
- [12] 陈景华, 邓开发, 郝发义. 热转印油墨的制备及其流变学特性研究[J]. 包装工程, 2010, 31(7): 91—93.
- CHEN Jing-hua, DENG Kai-fa, HAO Fa-yi. Preparation of Thermic Transfer Ink and Research on Its Rheology Properties[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(7): 91—93.
- [13] XIAO Q, TONG Q. Pullulan-sodium Alginate Based Edible Films: Rheological Properties of Film Forming Solutions[J]. Carbohydrate Polymers, 2012(87): 1689—1695.
- [14] 柴春祥. 4种马铃薯淀粉糊流变特性的研究[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(5): 76—79.
- CHAI Chun-xiang. Rheological Properties of Four Starch Pastes of Potato[J]. Food and Fermentation Industries, 2007, 33(5): 76—79.
- [15] 张文会. 马铃薯分离蛋白溶液流变学特性及热稳定性研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2011.
- ZHANG Wen-hui. The Research of Rheological Characteristic and Thermal Stability of Potato Protein Isolates Solution[D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2011.