β-环糊精对玉米淀粉成膜性能的影响

李学红[1,2]，陆 勇[1]，张 贺[1]，JANE Jaylin[1,3]

（1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院，河南 郑州，450001；2. 食品生产与安全河南省协同创新中心，河南 郑州，450001；3. 美国爱荷华州立大学 食品与人类营养系，Ames，Iowa，USA）

摘要： 环糊精对食品风味成分具有包埋缓释的性能，向淀粉膜中添加环糊精可赋予膜相应的功能特性。作者通过流延法制备含环糊精玉米淀粉膜，利用理化及质构仪等方法研究β-环糊精的加入对淀粉成膜性能的影响。结果表明，β-环糊精和淀粉膜有很好的的相容性，随着β-环糊精含量的增加，玉米淀粉膜透明度略有降低，水溶性明显增加，水蒸气透过系数显著下降；质构拉伸测试结果表明：β-环糊精添加使淀粉膜断裂延伸率降低，而抗拉强度先降低后增强。总体而言，质量分数20%的β-环糊精添加量对淀粉膜的外观影响不大，但明显提高膜了的阻水性，增强了膜的力学性能。

关键词： β-环糊精；淀粉膜；性能

中图分类号：TS 261　**文章编号：**1673-1689(2020)01-0008-06　**DOI：**10.3969/j.issn. 1673-1689.2020.01.002

Effect of β-Cyclodextrin on Formation of Corn Starchy-Base Films

LI Xuehong[1,2]，*LU Yong*[1]，*ZHANG He*[1]，*JANE Jaylin*[1,3]

（1. School of Food and Bioengineering，Zhengzhou University of Light Industry，Zhengzhou 450001，China；2. Collaborative Innovation Center of Food Production and Safety of Henan Province，Zhengzhou 450001，China；3. Department of Food and Human Nutrition，Iowa State University，Ames，Iowa，USA）

Abstract： Cyclodextrin has controlled release behavor of food flavors and can bring these functions to starch-based films once it was added into these film. In this paper the corn starchy-base films containing β-cyclodextrin were prepared by tape casting method. The effects of β-cyclodextrin on the formation of starchy film were studied through the means of physicochemical and texture tests. The results indicated good compatibility between starch matrix and β-cyclodextrin. The clarity of film was only slightly lowered，the water solubility increased and water vapor barrier property of film improved greatly after adding β-cyclodextrin. The texture test showed that addition of β-cyclodextrin first decreased lightly and then increased the tensile strength of starch-based films，and resulted to decrease of elongation at break. On the whole，up to 20% β-cyclodextrin has little effects on the appearance of film，but provides the improved water vapor barrier properties and better mechanical

收稿日期： 2018-02-11

基金项目： 国家自然科学基金项目(31171757)；河南省农业类科技攻关项目(182102110095)；教育部留学回国人员科研启动基金资助项目。

作者简介： 李学红(1969—)，女，博士，教授，主要从事淀粉、环糊精研究。E-mail：lixhchina@163.com

properties of starch-based film.
Keywords: β-cyclodextrin, starch-based film, properties

淀粉资源丰富、成本低廉。以淀粉为基质、添加甘油等增塑剂制成的淀粉膜具有成膜性好、可食用和完全降解等优点，是最具潜力的环保型包装材料之一。β-环糊精是环糊精糖基转移酶作用于淀粉制得的聚合度为 7 的环状麦芽糊精[1]，在食品工业中主要应用于易挥发或易氧化功能成分的包埋、稳定及缓释等[2]。将 β-环糊精添加进膜材料中，则可赋予膜相应的功能特性，用于活性食品包装材料[3]。例如，将 β-环糊精-芥末提取物的包合物加入到 PVC 和 PE 薄膜中，可制备奶酪的防霉活性包装[4]；将 β-环糊精添加到塑料包装膜中，可吸附掩盖食品或包装中产生的异味[5]。因此，β-环糊精在食品活性包装中具有很大的应用潜力。β-环糊精是安全的食品添加剂，如果将 β-环糊精加入到玉米淀粉膜中，则有望制备具有包埋、缓释功能活性的可食用淀粉膜材料。β-环糊精虽然和淀粉因同源性而相容性好，但其在水中溶解度不高、易于结晶析出[2]，且和淀粉相比其分子聚合度相对较低，因此对淀粉膜的成膜特性会产生一定影响。

作者拟向玉米淀粉中添加 β-环糊精并进行制膜，研究 β-环糊精添加量对淀粉膜的外观、水溶性、水蒸气透过系数和力学性质的影响，为以后制备含 β-环糊精玉米淀粉膜材料提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

1.1.1 材料与试剂 玉米淀粉：食品级，山东金城股份有限公司产品；β-环糊精：医药级，山东滨州智源生物科技公司产品；甘油，硝酸镁，氯化钠：分析纯，国药集团化学试剂有限公司产品。

1.1.2 主要仪器设备 双光束紫外可见分光光度计，UV-2800：上海奥普勒仪器有限公司产品；质构仪，CT3 型：美国 BROOKFIELD 公司产品；电子分析天平，BSA224S：北京赛多利斯科学仪器有限公司产品；电热鼓风干燥箱，BPG-9040A：上海一恒科学仪器有限公司产品；集热式恒温加热磁力搅拌器，DF-101SZ：巩义市科瑞仪器有限公司产品；恒温水浴箱，DZKW-4：北京中兴伟业仪器有限公司产品；生物显微镜，PhenixPH50：凤凰光学集团有限公司产品；数显外径千分尺，0~25 mm：江苏南京苏测计量仪器公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 添加 β-环糊精玉米淀粉膜的制备 准确称取 3 g 左右玉米淀粉于三角瓶中，加水配制成质量分数 3%的淀粉悬浮液，向悬浮液中加入淀粉质量 25%的甘油，再分别加入淀粉质量 5%、10%、15%和 20%的 β-环糊精，振摇均匀。以不加 β-环糊精组为对照。用铝箔密封瓶口，不断振摇下于 90 ℃水浴中加热糊化 10 min，趁热将淀粉糊倒入水平放置的尺寸为 25 cm×20 cm 的有机玻璃板上（四周有挡板），通过流延使淀粉液均匀平铺，室温干燥 36 小时。小心揭膜，装入相对湿度约 55%（硝酸镁饱和溶液环境）的玻璃干燥器中平衡，备用。

1.2.2 淀粉膜厚度测定 在被测膜上平均选取 5 个点，用千分尺测其厚度，取平均值。

1.2.3 光学显微镜图像观察 将裁剪好的淀粉膜放在载玻片上，盖上盖玻片，用光学显微镜来观察淀粉膜的微观形貌和内部结构。

1.2.4 淀粉膜透光率的测定 先将淀粉膜剪成 4 cm×1 cm 的长条，置于相对湿度 75%的环境下平衡 4 h 使其表面相对湿润，再将其贴在玻璃比色皿的内侧，利用分光光度计在 500 nm 下测定透光度[6]。

1.2.5 淀粉膜水蒸气透过系数（WVP）的测定 称取 4 g 预先干燥好的无水 $CaCl_2$ 放至 25 mm×40 mm 称量瓶中，将淀粉膜裁剪成圆片状覆盖在称量瓶瓶口上，用 Parafilm 封口膜将膜周边固定，保证瓶口膜表面平整无褶皱。然后将称量瓶放入相对湿度为 75%的玻璃干燥器中（饱和氯化钠溶液环境），每隔 24 h 精确称量一次称量瓶的质量，如此连续 7 天，通过公式（1）计算淀粉膜的水蒸气透过系数（WVP）[7]。

$$WVP=\frac{\Delta W\times L}{T\times S\times \Delta P} \quad (1)$$

式中：WVP 为水蒸气透过系数，g·mm/(m²·d·kPa)；ΔW 为时间 T 内水蒸气透过膜的质量，g；L 为膜厚，

mm;T 为一放置时间,d;S 为膜片的有效面积,m^2;ΔP 为膜两侧的水蒸汽压差,kPa。

在本实验中，选用的为 0.04 mm 厚的淀粉膜；膜片有效面积为 1.256×10^{-3} m^2；膜两侧水蒸汽压差为 2.375 kPa。

1.2.6 淀粉膜的水溶性测定 重量法。将膜样品剪成边长为 5 cm 正方形，放于 200 mL 的烧杯中,干燥箱加热干燥至恒重，称量膜质量 M_0 以及样品与烧杯的总质量 M_1。之后在烧杯中加入 100 ml 蒸馏水,室温下将膜浸泡 24 h,倒去烧杯中的水,再将样品和烧杯干燥至恒重，称量样品与烧杯的总质量 M_2。膜的水溶性 S 用公式(2)进行计算：

$$S=\frac{(M_1-M_2)}{M_0}\times100\% \quad (2)$$

1.2.7 淀粉膜的力学性质测定 首先将淀粉薄膜置于 RH55%环境下平衡 48 h，再选取相同厚度(0.05~0.06 mm)的薄膜裁剪成 1 cm×3 cm 的长条状。将长条夹在质构仪夹具上,保证两边对称使受力均匀。设定拉伸速率 0.5 mm/s,目标长度 20.0 mm,触发点负载 0.5 g，测定淀粉薄膜的拉伸强度 Ts 和断裂延伸率 E。每个样品平行测试 3 次,取平均值[7]。

淀粉薄膜的拉伸强度 Ts 和断裂延伸率 E 分别利用公式(3)和公式(4)计算。

$$Ts=\frac{F}{S} \quad (3)$$

$$E=\frac{(L-L_0)}{L_0}\times100\% \quad (4)$$

式中:T_S 为所测膜的拉伸强度,MPa；F 为膜所受最大拉力,N；S 为膜的有效截面积,m^2；E 为所测膜的断裂延伸率,%；L_0 为初测膜时的长度,mm;L 为膜断裂时膜的长度,mm。

2 结果与讨论

2.1 含环糊精玉米淀粉膜的外观及厚度

将制备好的膜放入相对湿度为 55%的环境中平衡过夜,然后取出观察并进行厚度测量。从外观上看,实验所得玉米淀粉膜为半透明至接近透明的平整薄膜,表面基本光滑。添加 β-环糊精的淀粉薄膜与未添加的原淀粉膜相比,并无明显差异。

千分尺测定膜厚度在 0.04~0.06 mm 之间。环糊精的加入会使淀粉膜的平均厚度略有增加,质量分数 20%的 β-环糊精添加量使膜平均厚度增加 0.005 mm 左右。

2.2 含环糊精玉米淀粉膜的透光度

选取相同厚度淀粉膜,利用分光光度计对膜的透光度进行测定。由图 1 可以看出,虽然添加 β-环糊精对膜外观影响不大,但 β-环糊精的加入还是会导致淀粉膜透光度的降低,且随着 β-环糊精量的增大淀粉膜的透光度随之降低。当 β-环糊精添加量增加至质量分数 20%时,淀粉膜的透光率下降幅度为 9.3%。

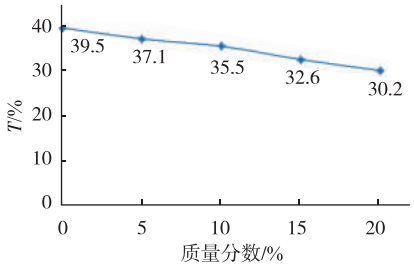


图 1 β-环糊精对玉米淀粉膜透光率的影响

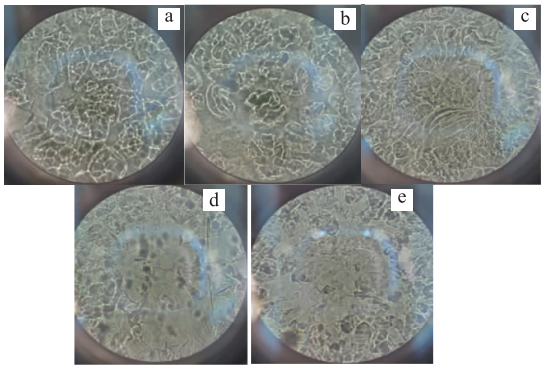
Fig. 1 Effect of β-cyclodextrin on clarity of corn starchy-based film

有报道称淀粉膜的透光率主要受淀粉结晶度及晶体粒度的影响[8]。β-环糊精的水溶性小,其加入会导致膜内部出现 β-环糊精的再结晶颗粒,产生更多的光反射,从而影响膜的透光率。在实际应用中,膜的透光率具有双重效应,较高的透光率可以增加样品的美观,但适当的半透性则可更好地对食品进行保护[9]。

2.3 含环糊精玉米淀粉膜的微观结构

图 2 是玉米淀粉薄膜在光学显微镜下放大 1 000 倍所得微观结构图。从图中可以看出,淀粉膜内部结构是由淀粉分子链堆集而成[10],未添加 β-环糊精的淀粉膜结构相对疏松,内部链块之间空隙较大,质地不均一、不紧密。而添加 β-环糊精后,随着 β-环糊精量的增加，淀粉膜内部链间隙明显变小,堆积结构开始变得紧密,质地也变得相对均一。特别是当 β-环糊精加量达到淀粉质量的 15%时,膜内部分子聚集形成相对致密的“平面结构”,面积接近总面积的一半,其余部分也相对紧密均一。但进一步当 β-环糊精质量分数达到 20 %时,膜内部“平面结构”似乎开始减少,质地不均匀度增加、间隙率加大。

淀粉膜微观结构的这种变化可能与 β-环糊精与淀粉分子的相互作用以及对淀粉膜结构的物理填充有关。β-环糊精相对分子质量较小且与淀粉分子相容性好,在淀粉膜中其能随机、灵活地填充到



a. 玉米原淀粉膜；b. 加入质量分数 5%的 β-环糊精；c. 加入质量分数 10%的 β-环糊精；d. 加入质量分数 15%的 β-环糊精；e.加入质量分数 20%的 β-环糊精

图 2 含 β-环糊精玉米淀粉薄膜的微观结构

Fig. 2 Microstructure of corn starchy-based film containning β-cyclodextrin

支链淀粉分子团块的间隙，并部分与淀粉链形成氢键，从而增加膜内部结构的致密性和均一性。但如果 β-环糊精加量过多，反而影响淀粉分子凝胶的连续性，从而导致膜微结构碎片化增加。

2.4 含环糊精玉米淀粉膜的水蒸气透过特性(WVP)

水蒸气透过性是淀粉膜重要的性能指标，因为食品包装体系的阻水、保水性直接影响到食品品质和保质期[11]。图 3 为不同 β-环糊精质量分数淀粉膜的水蒸汽透过系数。从图可知，β-环糊精的加入可以降低淀粉膜的水蒸气透过系数、增加膜的阻水性。但当 β-环糊精添加量超过质量分数 15%后，淀粉膜的阻水性又有下降趋势，膜水蒸气透过系数又会升高。

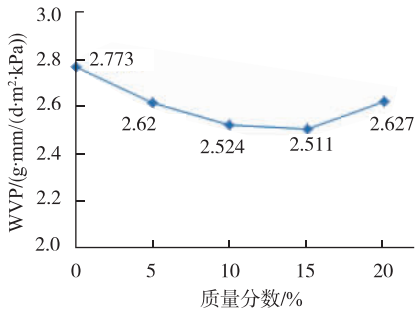


图 3 β-环糊精对玉米淀粉膜水蒸汽透过系数的影响

Fig3 Effect of β-cyclodextrin on water vapor transmission of corn starchy-based film

如前面所提到的，β-环糊精可以填充到淀粉分子团簇的空隙中，增加了膜的溶质浓度及致密性，加之 β-环糊精结晶亲水性并不是很强，很大程度上阻碍了膜中水蒸汽迁移的路径，从而降低水蒸汽在淀粉膜中的迁移速度。所以 β-环糊精的加入会增加玉米淀粉膜的阻水性。但过多 β-环糊精的加入，会出现较多 β-环糊精结晶颗粒，破坏膜淀粉内部结构的均一性和连续质地，反而不利于膜的阻水能力。

2.5 含环糊精玉米淀粉膜的水溶性

抗水性是淀粉膜重要的性能指标之一。当淀粉膜需要与食品中水分接触的时候，通常要求膜具有较好的抗水性。但也有例外，比如在食用前需加热的食品中，高水溶性可食用淀粉膜具有独特应用优势，且膜的高水溶性也标志着更好的可降解特性[12]。

图 4 为不同环糊精质量分数淀粉膜的水溶特性。从图中结果可看出，由于淀粉含有大量亲水性羟基，淀粉膜对水的亲和性很强，原玉米淀粉膜在水中浸泡 24 h 后失重为 12.6%。添加 β-环糊精会使淀粉膜的水溶性进一步提高，且随着 β-环糊精质量分数的增加而逐渐增加。当 β-环糊精质量分数为 20 %时其水溶性失重达到 26.5%。

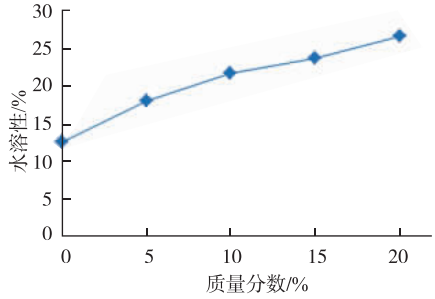


图 4 β-环糊精对玉米淀粉膜水溶性的影响

Fig. 4 Effect of β-cyclodextrin on water solubility of corn starchy-based film

β-环糊精作为 DP7 的环状麦芽糊精，30 ℃时其在水中溶解度为 22.8 mg/g[13]。当 β-环糊精加入淀粉膜中，其与淀粉大分子主要通过氢键等次级键相互结合或部分以物理填充的形式存在，在水分子介入后膜内部氢键被破坏，β-环糊精很容易溶出；β-环糊精的溶出也增加了水进入淀粉膜内部的通道，因此导致淀粉膜水溶性增加。

2.6 含环糊精玉米淀粉膜的力学特性

拉伸强度是指样品在外力作用下产生最大均匀塑性变形的应力，而断裂延伸率是样品受外力拉伸伸长变形的能力，两者分别表征样品材料的力学强度和柔韧性[14]。对淀粉膜而言，其力学性能除了跟膜化学组成有关外，还跟其水分含量有很大关系。在高相对湿度环境下平衡的淀粉膜相对柔韧，其拉伸强度低而断裂延伸率高，在低相对湿度环境下平

衡的膜则相反,这与淀粉分子的亲水特性有关。作者所用淀粉膜在RH55%条件下保存,膜较干燥,因此表现为较高的拉伸强度和较低的断裂延伸率。

图5为不同β-环糊精质量分数的淀粉膜的拉伸强度和断裂延伸率。从图中可知,β-环糊精的加入降低了膜的断裂延伸率,但对膜拉伸强度的影响是先降低后提高。随着β-环糊精质量分数的增加,膜的断裂延伸率从30.6%降低至22.5%;当β-环糊精质量分数低于10%时,膜的拉伸强度较原淀粉膜略微降低(从10.02 MPa降至9.38 MPa),当β-环糊精质量分数从10%增加到20%时,膜的拉伸强度则从9.38 MPa提高到11.42 MPa。说明超过10%的β-环糊精加入有利于增强淀粉膜的拉伸强度。

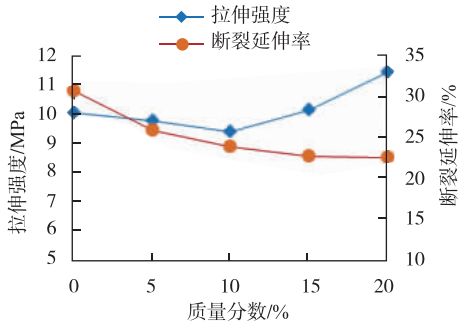


图5 β-环糊精对玉米淀粉膜拉伸强度和断裂延伸率的影响

Fig. 5 Effect of β-cyclodextrin on both tensile strength and elongation at break of corn starchy-based film

有研究表明,淀粉膜的拉伸强度取决于淀粉凝胶的强度,直链淀粉有助于淀粉老化结晶,从而增强膜的拉伸强度[7]。β-环糊精的添加,其小分子结构无疑会破坏淀粉膜支链淀粉网络结构的连续性,减弱淀粉分子间的氢键作用力,还有其与直链淀粉的相互作用,都会阻碍淀粉老化的进程,这在一定程度上会降低淀粉膜的拉伸强度。近些年已有一些关于β-环糊精抗淀粉老化的报道[15]。但当β-环糊精含量较多时,其溶质堆积作用相当于硬化剂,会限制淀粉膜中淀粉分子的运动,从而起到增加膜拉伸强度的作用。

淀粉膜的断裂延伸率取决于淀粉分子链的柔性,拉伸变形的过程本质上就是一个消耗高分子链柔性(构象变化能力)的过程[16]。β-环糊精的加入会阻碍淀粉分子链的位移与重排,增加脆性行为,因此导致膜断裂延伸率的持续降低。

从上面结果看,质量分数20%的β-环糊精加入可使玉米淀粉膜的拉伸强度增强,虽然断裂延伸率降低,但降低幅度不是很大。对于可食用淀粉膜而言,β-环糊精对膜的力学性质影响总体有益。

3 结 语

将β-环糊精添加进玉米淀粉制备可食用淀粉薄膜,所得系列膜呈半透明状,表面平整、光滑;光学显微镜观察显示β-环糊精与淀粉膜有很好的相容性,可显著增加膜的均一性和致密性;β-环糊精的添加使膜的透光率略有下降,但显著提高淀粉膜的阻水性,增加淀粉膜的水溶性;β-环糊精会导致淀粉膜的断裂延伸率降低,但抗拉强度在添加量大于质量分数10%时显著增强,最高20%的β-环糊精添加量对淀粉膜的外观影响不大,但明显提高膜了的阻水性,增强了膜的力学性能。

研究结果说明,向玉米淀粉中添加最高质量分数20%的β-环糊精制备功能性淀粉膜具有可行性。后续则需要进行含环糊精淀粉膜对食品风味成分的吸附包埋和缓释等特性方面的研究,为以后开发含环糊精的功能淀粉膜提供进一步的实验数据。

参考文献:

[1] JIN Zhengyu,BAI Yuxiang,WANG Jinpeng. Screen and modification of cyclodextrin glycosyltransferase [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2012,31(2):113-123.(in Chinese)

[2] LI Yi,MEI Hu and ZHAO Jingchun,etal. Preparation and process optimization of curcumin-cyclodextrin inclusion complexes[J], **Journal of Food Science and Biotechnology**,2017,36(11):1197-1202.(in Chinese)

[3] Agustín González,Cecilia I. Alvarez Igarzabal. Nanocrystal-reinforced soy protein films and their application as active packaging [J]. **Food Hydrocolloids**,2015,43:777-784.

[4] E′va Fenyvesi,Kla′ra Balogh,Istva′n Siro′,et al. Permeability and release properties of cyclodextrin- containing poly (vinyl chloride)and polyethylene films[J]. **J Incl Phenom Macrocycl Chem**,2007,57:371-374.

[5] Birck,C.,Degoutin,S.,Maton,M.,et al. Antimicrobial citric acid/poly(vinyl alcohol)crosslinked films:Effect of cyclodextrin and

sodium benzoate on the antimicrobial activity[J]. **LWT–Food Science and Technology**，2016，68：27-35.
[6] XU YaJie，LIU B，WANG SiM，etal. Effect of sodium citrate on corn starch gelitinization and starchy film formation [J]. **Food Industry Technology**，2017，(10)：313-317.
[7] ZHAO Haiyan，LI Wenxiang and ZHANG Shuangling，etal. Effect of rutin-zein nanoparticles on properties of corn starch films [J]. **Food a science and Technology**，2017，42(7)：223-228.
[8] FU L，ZHU J，ZHANG S，et al. Hierarchical structure and thermal behavior of hydrophobic starch-based films with different amylose contents[J]. **Carbohydr Polym**，2018，181: 528-535.
[9] AMJAD A，FENGWEI X，LONG Y，et al.，Preparation and characterization of starch-based composite films reinfoced by polysaccharide-based crystals[J]. **Composites Part B**，2018，133: 122-128.
[10] LIU CZ，JIANG SS，ZHANG SL. Characterization of edible corn starch nanocomposite films：The effect of self-assembled starch nanoparticles[J]. **Starch/Stärke**，2016，68: 239-248.
[11] JANIA B A，FABIANO V P，JANICE I D. Cassava starch based films plasticized with sucrose and inverted sugar and reinforced with cellulose nanocrystals[J]. **J. Food Science.**，2012，77，14-19.
[12] AGNES R. MUKURUBIRA，JOHN M. MELLEM，ERIC O. Amonsou. Effects of amadumbe starch nanocrystals on the physicochemical properties of starch biocomposite films[J]. **Carbohydrate Polymers**，2017，165：142-148.
[13] 童林芸. 环糊精化学[M]. 北京：科学出版社，2001.
[14] THEWIKA W，Piyarat Sirivongpaisal and hawien Wittaya. Characteristics and properties of hydroxypropylated rice starch based biodegradable films[J]. **Food Hydrocolloids**，2015，50：54-64.
[15] TIAN YQ，LI Yin，FRANK A. Manthey. Influence of β -cyclodextrin on the short-term retrogradation o f rice starch [J]. **Food Chemistry**，2009，116：54-58.
[16] JAIBER H R. Llanos，Carmen C. Tadini. Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on cassava starch or chitosan，reinforced with montmorillonite or bamboo nanofibers[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**，2018，107：371-382.

会　议　消　息

会议名称：中国化学会第三届环境纳米技术及生物效应学术研讨会
会议时间：2020 年 4 月 8–10 日
会议地点：广东省广州市
主 办 方：中国化学会环境化学专业委员会
共同主办：广州大学
承 办 方：广州大学大湾区环境研究院
会议主题：环境纳米技术与纳米环境过程、纳米生物效应及安全性评价、纳米修饰、表征技术与方法、大气超细颗粒物环境过程与效应、环境纳米技术工程应用探讨。
大会主席：江桂斌
预计规模：500
联 系 人：周宏钰
电子邮箱：Hyzhou001@gzhu.edu.cn
电　　话：13249797857
会议内容：本次学术研讨会议旨在交流、研讨环境纳米技术及生物效应的新进展、新方向、新机遇，促进国内外相关专家的交流合作。会议将邀请国内外著名专家，分析讨论纳米材料环境安全性及生物效应及相关技术领域的发展趋势和前沿动向，报告当今环境纳米技术及生物效应研究领域中的最新成果与发展趋势，凝练学科重点发展方向，以促进环境纳米技术及生物效应研究的快速发展。学术交流包括以下内容：(1)环境纳米技术与纳米环境过程；(2)纳米生物效应及安全性评价；(3)纳米修饰、表征技术与方法；(4)大气超细颗粒物环境过程与效应；(5)环境纳米技术工程应用探讨。