

摘要

低温等离子技术改性高直链玉米淀粉抑菌膜

制备、性能及应用研究

为满足当今社会对可降解生物活性包装的需求，拓宽高直链玉米淀粉和普鲁兰多糖在淀粉基材包装领域的应用，本研究采用普鲁兰多糖化学改性法制备高直链玉米淀粉复合膜。同时为解决单一化学改性带来的安全性问题及改性效果受限问题，采用低温等离子技术对高直链玉米淀粉复合膜进行复合改性，制备高直链玉米淀粉改性复合膜。以高直链玉米淀粉复合膜液为基础膜液，向其中加入具有抑菌性能的皮克林乳液，制备皮克林乳液高直链玉米淀粉复合膜，同时制备出经低温等离子技术改性，且抑菌性能进一步加强的皮克林乳液高直链玉米淀粉改性复合膜。本研究成果可为将来高直链玉米淀粉包装材料的工业化生产及其应用提供一定理论依据和探究思路。具体研究内容和结论如下：

(1) 高直链玉米淀粉复合膜的制备及结构特性研究

利用高直链玉米淀粉与甘油和普鲁兰多糖混合，制备高直链玉米淀粉复合膜。结果表明：相比高直链玉米淀粉膜，当普鲁兰多糖添加量为 25% 时，膜的断裂伸长率和拉伸强度升高了 45.40% 和 13.94%；添加量为 10% 时，水蒸气透过率降低了 24.38%；添加量为 15% 时，氧气透过率降低了 37.69%。即普鲁兰多糖在膜基质间的填充作用使分子结合更加紧密，赋予了膜更高的机械性能和阻隔性能。当高直链玉米淀粉为 5.2 g/100mL，甘油为 1.67%(v/v)，普鲁兰多糖为 3.85%(w/w) 时，具有制备高直链玉米淀粉复合膜最佳工艺条件。FTIR 和 SEM 结果显示：普鲁兰多糖与高直链玉米淀粉和甘油间形成了更多的氢键，分子结合紧密，结构平坦致密，三者间具有良好的相容性。

(2) 高直链玉米淀粉改性复合膜的制备及结构特性研究

采用低温等离子技术对高直链玉米淀粉复合膜进行改性，制备高直链玉米淀粉改性复合膜。结果表明：250 W、300 W 和 350 W 下改性 2 min，膜的拉伸强度分别升高了 88.81%、61.73% 和 21.30%，失重率为 2.46%、1.53% 和 4.53%；处理 3 min 时，膜的断裂伸长率分别升高了 30.52%、40.07% 和 17.09%，失重率为 1.17%、2.32% 和 4.57%。膜的水蒸气透过率和接触角在改性后降低，改性 1

min, 250 W 和 300 W 下膜的水蒸气透过率降低了 17.6%和 9.6%, 350 W 下水蒸气透过率升高了 7.2%, 超过 3 min, 水蒸气透过率变化幅度变小; 改性 2 min, 膜的接触角由 35.35 °依次下降至 28.32 °、26.67 °和 23.47 °, 延长时间, 接触角增大, 其中, 300 W 5 min 膜接触角为 31.20 °。即等离子改性后, 膜机械性能、阻水性能和亲水性能得到了增强。FTIR 和 SEM 结果表明: 等离子改性可提高膜基质间的相互作用力, 但同时也会引起膜表面粗糙度的增加。

(3) 皮克林乳液膜的制备及抑菌性能研究

采用由辛烯基琥珀酸淀粉包埋混合油(玉米胚芽油/肉桂精油)制备而成的皮克林乳液作为抑菌活性物质, 制备皮克林乳液膜。结果表明: 当皮克林乳液添加量为 1.5%时, 相比高直链玉米淀粉复合膜, 膜断裂伸长率、拉伸强度、水蒸气透过率和接触角分别提高了 19.72%、117%、32.80%和 24.64%。经改性后, 膜的断裂伸长率和拉伸强度分别降低了 9.26%和 41.60%, 水蒸气透过率和接触角分别增大了 0.60%和 4%。即皮克林乳液可提高高直链玉米淀粉复合膜的机械性能和亲水性能, 降低膜的阻水性能; 经 250 W 改性 1 min, 则会降低皮克林乳液高直链玉米淀粉复合膜的机械性能、阻水性能和亲水性能。

皮克林乳液赋予了膜抑菌性, 且对枯草芽孢杆菌抑制效果强于大肠杆菌。当其添加量为 1.5%时, 皮克林乳液高直链玉米淀粉复合膜的枯草芽孢杆菌抑菌直径为 8.2 mm, 改性后, 抑菌直径增大了 9.76%。FTIR 和 SEM 结果表明: 皮克林乳液提高了膜基质间的氢键作用力, 经改性后, 由于解聚作用破坏了该作用力, 这使皮克林乳液高直链玉米淀粉复合膜相比高直链玉米淀粉复合膜和皮克林乳液高直链玉米淀粉改性复合膜具有更平坦光滑和紧密的微观形貌。

(4) 皮克林乳液膜的应用研究

采用皮克林乳液高直链玉米淀粉复合膜和皮克林乳液高直链玉米淀粉改性复合膜对红肠进行为期 7 d 的贮藏保鲜试验。结果表明: 两种膜的水分含量高于对照组, pH、挥发性盐基氮和菌落总数均低于对照组, 两种膜可延长红肠 1 d~2 d 的保质期, 且改性复合膜延缓红肠腐败变质的速度高于复合膜和对照组。

关键词:

高直链玉米淀粉, 普鲁兰多糖, 低温等离子体, 皮克林乳液, 抑菌性能

第 1 章 绪论.....	1
1.1 高直链玉米淀粉简介.....	1
1.1.1 高直链玉米淀粉特性.....	1
1.1.2 高直链玉米淀粉改性方法的研究现状.....	2
1.2 普鲁兰多糖简介.....	4
1.2.1 普鲁兰多糖概况.....	4
1.2.2 普鲁兰多糖研究现状.....	5
1.3 抑菌活性包装简介.....	5
1.3.1 抑菌活性包装概况.....	5
1.3.2 抑菌活性包装研究现状.....	6
1.4 低温等离子技术简介.....	7
1.4.1 低温等离子技术概况.....	7
1.4.2 低温等离子技术在淀粉膜中的研究现状.....	8
1.5 研究目的与意义.....	9
1.6 研究的主要内容.....	10
1.7 技术路线图.....	11
第 2 章 高直链玉米淀粉复合膜制备及结构特性研究.....	13
2.1 引言.....	13
2.2 材料与设备.....	13
2.3 试验方法.....	14

2.3.1 高直链玉米淀粉复合膜的制备	14
2.3.2 高直链玉米淀粉复合膜单因素试验设计	15
2.3.3 高直链玉米淀粉复合膜二次回归正交优化试验设计	15
2.3.4 高直链玉米淀粉复合膜各个指标综合评分计算方法	16
2.3.5 高直链玉米淀粉复合膜性能测定	17
2.3.6 FTIR 分析	18
2.3.7 SEM 分析.....	18
2.3.8 统计分析.....	18
2.4 结果与分析	19
2.4.1 单因素试验.....	19
2.4.2 膜性能综合评价.....	25
2.4.3 二次回归正交试验结果与分析	26
2.4.4 FTIR 分析	28
2.4.4 SEM 分析.....	29
2.5 本章小结	30
第 3 章 高直链玉米淀粉改性复合膜的制备及结构特性研究	33
3.1 引言	33
3.2 试验材料与设备.....	33
3.3 试验方法	34
3.3.1 高直链玉米淀粉改性复合膜的制备	34
3.3.2 高直链玉米淀粉改性复合膜性能测定	34

3.3.3 FTIR 分析	35
3.3.4 SEM 分析.....	35
3.3.5 统计分析.....	35
3.4 结果与分析	35
3.4.1 低温等离子技术对膜机械性能的影响	35
3.4.2 低温等离子技术对膜阻水性能的影响	36
3.4.3 低温等离子技术对膜蚀刻程度的影响	37
3.4.4 低温等离子技术对膜亲水性的影响	39
3.4.5 FTIR 分析	40
3.4.6 SEM 分析.....	42
3.5 本章小结	43
第 4 章 皮克林乳液膜的制备及抑菌性能研究	45
4.1 引言	45
4.2 试验材料与设备	45
4.3 试验方法	46
4.3.1 皮克林乳液的制备.....	46
4.3.2 皮克林乳液高直链玉米淀粉复合膜的制备	46
4.3.3 皮克林乳液高直链玉米淀粉改性复合膜的制备	47
4.3.4 皮克林乳液膜性能测定	47
4.3.5 FTIR 分析	47
4.3.6 SEM 分析.....	47

4.3.7 统计分析.....	47
4.4 结果与分析.....	48
4.4.1 皮克林乳液膜机械性能.....	48
4.4.2 皮克林乳液膜阻水性能.....	49
4.4.3 皮克林乳液膜抑菌性能.....	50
4.4.4 皮克林乳液膜亲水性分析.....	52
4.4.5 FTIR 分析.....	52
4.4.6 SEM 分析.....	54
4.5 本章小结.....	55
第 5 章 皮克林乳液膜的应用研究.....	57
5.1 引言.....	57
5.2 试验材料与设备.....	57
5.3 试验方法.....	58
5.3.1 皮克林乳液高直链玉米淀粉复合膜的制备.....	58
5.3.2 皮克林乳液高直链玉米淀粉改性复合膜的制备.....	58
5.3.3 样品处理.....	59
5.3.4 水分含量测定.....	59
5.3.5 pH 测定.....	60
5.3.6 挥发性盐基氮测定.....	60
5.3.7 菌落总数测定.....	60
5.3.8 数据分析.....	60

5.4 结果与分析	61
5.4.1 水分含量.....	61
5.4.2 pH.....	62
5.4.3 挥发性盐基氮.....	63
5.4.4 细菌总数.....	64
5.5 本章小结	65
第 6 章 结论.....	67
6.1 结论	67
6.2 创新点	69
6.3 展望	69
参考文献.....	71
作者简介及科研成果	83
致 谢.....	85

第1章 绪论

1.1 高直链玉米淀粉简介

1.1.1 高直链玉米淀粉特性

高直链玉米淀粉（High-amylose corn starch, HCS）是指玉米胚乳中直链淀粉含量高于 50%的淀粉。有相关研究^[1]报道指出，淀粉中直链淀粉质量分数在 40%~70%间是适宜制备生物降解包装材料的最佳选择。高直链玉米淀粉显然已充分具备制备可降解包装材料的基本要求。除此之外，高直链玉米淀粉具有近似纤维的结构和性能，分子间作用力强，分子链更容易进行紧密的自我缔合以形成高强度淀粉凝胶^[2, 3]，从而赋予该基材包装更稳定的机械性能。高直链玉米淀粉中直链淀粉结晶性的增加，也赋予了淀粉膜良好的成膜性能和阻氧性能^[4, 5]。高直链玉米淀粉具有的特殊分子结构和理化性质，使高直链玉米淀粉包装材料其透明度、阻隔性能和机械性能都优于普通玉米淀粉及其他天然淀粉，在食品包装材料中具有很高的研究、发展和应用价值。

由于高直链玉米淀粉颗粒在冷水中处于悬浮状态，长时间静置可出现沉淀，因而需要通过加热糊化手段使其充分吸水膨胀，与水分子结合后再形成淀粉膜。高直链玉米淀粉在糊化过程中依次经历可逆吸水阶段、不可逆吸水阶段和淀粉解体阶段^[6]。有相关研究^[7]表明，直链淀粉分子根据分子量大小可分为两种：一种是，在 70~80 °C温度范围内易溶出的、分子量较小且不耐糊化的淀粉；另一种是，在 100 °C温度下难溶出的、分子量较高且耐糊化的淀粉。其中，高分子量的直链淀粉分子可以与支链淀粉分子发生相互作用，这种相互作用为支链淀粉在热水中的分散形成一种屏障结构，这种屏障效应在一定程度上抑制了淀粉糊化过程的进行。糊化温度与直链淀粉含量成正比，直链淀粉含量越高，起始糊化温度则越高，糊化难度越大。陈旭^[8]研究发现，高直链玉米淀粉开始糊化、明显糊化和糊化完全所需温度分别为 115.3 °C、125.7 °C和 130.7 °C。高直链玉米淀粉除了具备难糊化的特点外，还具有容易老化的特点，这显然在包装领域是一种劣势，因为高直链玉米淀粉分子链间缔合呈现出的凝胶化状态会在短时间内老化，导致淀粉膜硬度和脆性增大，性能不稳定^[9]。为弥补其不足，通常

利用向高直链玉米淀粉中加入甘油等小分子物质，利用小分子物质的填充作用来改善其糊化温度和质构特性。

1.1.2 高直链玉米淀粉改性方法的研究现状

1.1.2.1 高直链玉米淀粉化学改性方法

淀粉主要是通过化学改性方法、酶改性方法和物理改性方法来优化、改善或赋予特定的性能或用途。化学改性方法一般通过增塑剂和增强剂等填充物的添加，来引起淀粉化学结构改变或引入新基团以达到改性的目的。通常包括衍生化和分解，如醚化、酯化、交联、接枝和氧化等^[10, 11]。增塑剂一般是小分子多羟基物质，如甘油、柠檬酸、山梨酸、聚己二醇和尿素等。增塑剂分子与淀粉分子形成的强氢键，可替代淀粉分子间或分子内较弱氢键，以此降低膜脆性，赋予淀粉链更好的移动性和延展性^[12-14]。崔晓松等^[15]发现当高直链玉米淀粉与羟丙基甲基纤维素比例为 8:2 时，淀粉膜断裂伸长率（Elongation at break, EB）、拉伸强度（Tensile strength, TS）和接触角（Contact Angle, WCA）最高，水蒸气透过率（Water vapor transmittance, WVP）最低。王睿^[16]发现，高直链玉米淀粉经过羟基化后糊化温度降低，结构更加致密，透气率更低。王浩等^[17]在高直链玉米淀粉分子链末端引入炔基，制备了末端阳离子淀粉，并采用羟基硅油涂层，使其淀粉膜接触角提高了 48.2%。Bao 等^[18]采用丙烯酰胺作为淀粉交联剂进行接枝后发现，直链淀粉含量越高，接枝效率越低。Chen 等^[19]采用聚乙烯醇对高直链玉米淀粉进行填充，制备了低 WVP 的静电纺丝纳米纤维薄膜。

如海藻酸钠、蒙拓土和纳米级材料等大分子聚合物改性剂适合用作淀粉膜的增强剂，同时兼有增塑剂的作用。增强剂可填充到淀粉颗粒之间起到增强基质间氢键的作用，此时需要更强的力才能使膜发生断裂^[20]。刘超^[21]发现，0.06 g-0.08 g 的纳米 TiO₂ 对改善高直链玉米淀粉膜机械性能效果最好，且微观结构更平整紧密。宋潘林^[22]研究了天然蒙脱土和有机改性蒙脱土对高直链玉米淀粉膜性能影响，结果显示：天然蒙脱土对膜基质相容性好，制备的淀粉膜性能显著提高。Ali 等^[23]将石榴皮作为增强剂，首次加入到羟丙基高直链玉米淀粉膜中，结果表明：该填料与基质具有良好的相容性，并且可增大膜的机械性能。采用化学改性方法对高直链玉米淀粉进行处理，并将其用于食品包装工业中需要考

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/187025035135006166>