

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2012.01.011

# 食品新鲜度指示卡基材玉米淀粉膜的成膜工艺研究

智玲玲, 张钦发, 冯 卉, 刘显威

(华南农业大学 食品学院, 广东 广州 510642)

**摘 要:** 以玉米淀粉为原料, 添加适量的增强剂和增塑剂, 制作了可作为食品新鲜度指示卡基材的玉米淀粉膜。研究了搅拌速度、超声功率、流延方法等工艺条件, 对玉米淀粉膜的外观、力学性能和 CO<sub>2</sub> 透气性的影响。结果表明: 搅拌速度和超声功率变化对淀粉膜的断裂伸长率影响不大, 但搅拌速度和超声功率不足或过高都会降低膜的抗拉伸强度和 CO<sub>2</sub> 透气性; 单层流延膜的 CO<sub>2</sub> 透气性能虽比多层流延膜 (双层和三层) 的稍差, 但其外观性能和力学性能均优于多层流延膜的。在搅拌速度为 200 r/min, 超声功率为 (40 Hz) 100 W, 且采用单层流延成膜条件下, 制得的玉米淀粉膜外观性能较好、CO<sub>2</sub> 透气性较大、力学性能较佳, 比较符合以 CO<sub>2</sub> 为特征气体的食品新鲜度指示卡基材的要求。

**关键词:** 玉米淀粉膜; 成膜工艺; 新鲜度指示卡

中图分类号: TB381

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2012)01-0048-05

## Studies on Processing Conditions of Corn Starch Film Carrier of Food Freshness Indicators

Zhi Lingling, Zhang Qinfa, Feng Hui, Liu Xianwei

(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** Corn starch film, with corn starch as raw material and reinforcing agents and plasticizer added in, was prepared for the carrier of food freshness indicators. The influence of film processing conditions (mixing speed, ultrasonic power and tape-casting technique) on the appearance, mechanical properties and CO<sub>2</sub> permeability of the film were studied. Results showed that the mixing speed and ultrasonic power had little influence on the breaking elongation, but over or less mixing speed and ultrasonic power can both bring down the CO<sub>2</sub> permeability and tensile strength. The single flow delay film had better appearance and mechanical properties than the multi flow delay, although the multi flow delay had better CO<sub>2</sub> permeability. When the film was made with the mixing speed of 200 r/min, ultrasonic power of 100 W (40 Hz) and single flow delay, it had a good appearance, CO<sub>2</sub> permeability and mechanical properties, which can meet the requirement of freshness indicators (CO<sub>2</sub> as the characteristic gas).

**Key words:** corn starch film; film forming technology; freshness indicators (FI)

收稿日期: 2011-12-21

基金项目: 华南农业大学校长基金资助项目 (5100K05102)

作者简介: 智玲玲 (1986-), 女, 江苏扬州人, 华南农业大学硕士生, 主要研究方向为食品货架寿命,

E-mail: 13751722209@163.com

通信作者: 张钦发 (1963-), 男, 江西万年人, 华南农业大学教授, 博士, 主要从事食品包装新工艺和新材料方面的研究,

E-mail: zqfzgn@163.com

## 0 引言

食品新鲜度指示卡 (freshness indicators, FI) 可直接指示被包装产品的质量状况<sup>[1]</sup>, 将在食品包装中广泛应用。食品新鲜度指示卡的检测原理, 是利用食品在贮藏过程中产生的某些特征气体与特定试剂产生特征颜色反应、温度激活生物学反应以及酶作用等引起指示卡变化, 从而做出判定<sup>[2-3]</sup>。而指示卡的基材是这些变色试剂或酶的载体, 基材的性能将直接影响指示卡的灵敏度和稳定性。目前已研究开发的指示卡基材很多, 如用醋酸铅指示剂测定硫化氢法的海绵条基材<sup>[4]</sup>, 用肌红蛋白测试硫化氢的琼脂糖基材<sup>[5]</sup>, 用杯芳烃染料测挥发性胺方法的滤纸基材<sup>[6]</sup>等。指示卡的基材不仅要求具有良好的力学性能, 同时, 对所测的特征气体具有良好的通透性。因此, 指示卡指示的成分不同, 其要求的基材性能也不同。

以淀粉为主要原料制成的淀粉膜, 不仅有良好的吸附性, 且具有原料易得、操作方便等优点, 是以指示  $\text{CO}_2$  为特征气体的食品新鲜度指示卡的良好基材之一。因此, 本研究以玉米淀粉为主要原料, 添加增强剂、增塑剂以及指示卡所需的其他物质, 制备可作为食品新鲜度指示卡基材的玉米淀粉膜, 并研究搅拌速度、均质条件、流延方法等工艺参数对玉米膜外观、力学性能和  $\text{CO}_2$  透气性的影响, 以便选取制备食品新鲜度指示卡基材玉米淀粉膜的最佳工艺参数。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 材料与设备

本研究中选取的主要实验材料如下: 玉米原淀粉, 食品级, 符合 GB12309—90《工业玉米淀粉国家标准》, 吉林中粮生化能源销售有限公司生产; 黄原胶, 食品级, 广东中盛生物科技有限公司生产; 卡拉胶, 食品级, 广东中盛生物科技有限公司生产; 甘油, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂生产。

选用的实验设备有: 数显恒速搅拌机, S312-90型, 上海梅颖浦有限公司生产; 电热鼓风干燥箱, 上海锦屏仪器仪表有限公司通州分公司生产; XLDT-0.5 kN 电子拉力试验机, 济南兰光机电技术有限公司生产; 顶空分析仪, 美国 MOCON 公司生产; 超声处理仪, 广州市新栋力超声电子设备有限公司生产。

### 1.2 工艺流程与试验方法

#### 1.2.1 工艺流程

本研究中, 以玉米淀粉为主要原料制作食品新

鲜度指示卡基材的工艺流程如图 1 所示。

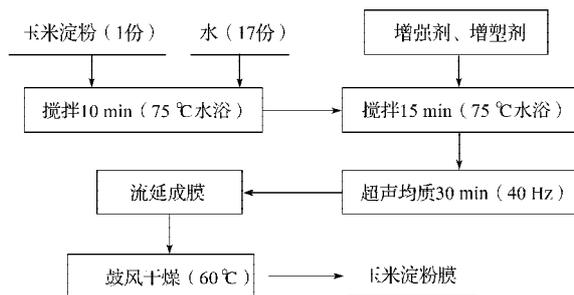


图 1 玉米淀粉膜制作工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram of the corn starch film

#### 1.2.2 测试方法

1) 外观检测。在自然光线下, 观察样品的透明度、表面状态、缺陷 (含晶点、裂纹等) 程度、色泽、揭膜完整度等。

2) 抗拉强度与断裂伸长率的测定。参照 ASTM D882—02《膜材与片材拉伸强度/拉伸模量/断裂伸长率检测》标准进行测量。

3)  $\text{CO}_2$  透气性测试。测试淀粉膜对  $\text{CO}_2$  透气性的装置如图 2 所示。测试时, 先在瓶内装 200 mL 水, 并充入适量  $\text{CO}_2$  气体, 采用顶空分析仪测试瓶内顶空某定点位置的  $\text{CO}_2$  气体含量。当瓶内顶空  $\text{CO}_2$  气体浓度达到设定值时, 将裁剪好的淀粉薄膜封住瓶口。然后将测试装置贮存于 30 °C 恒温箱中, 每隔 24 h 测试 1 次测点位置的  $\text{CO}_2$  气体含量, 并记录测得的数据, 且每次测试时做 3 个平行实验。

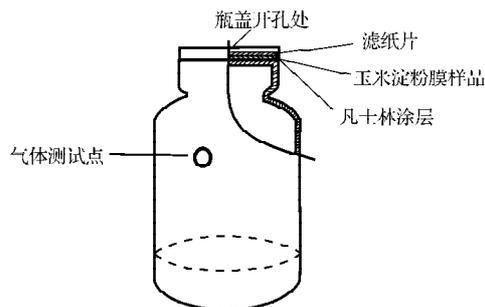


图 2  $\text{CO}_2$  透气性测试示意图

Fig. 2 Schemes of  $\text{CO}_2$  permeability test

## 2 实验结果与分析

### 2.1 搅拌速度对玉米淀粉膜性质的影响

按图 1 所示工艺流程, 且在 100 W 超声条件下, 采用单层流延成膜法, 但采用不同的搅拌速度制备食品新鲜度指示卡基材玉米淀粉膜, 并测定所制得膜的  $\text{CO}_2$  透气性和力学性能的变化情况, 所得结果如图 3 和图 4 所示。

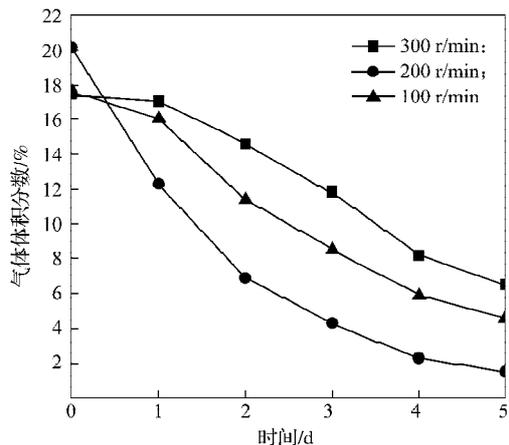


图3 CO<sub>2</sub>气体体积分数的变化关系

Fig. 3 CO<sub>2</sub> gas content changes in the testing bottle

由图3可看出, CO<sub>2</sub>气体的体积分数的随贮存时间的延长呈下降趋势, 且不同搅拌速度下制得的玉米淀粉膜变化速度不同。CO<sub>2</sub>气体体积分数的变化速度越快, 表明单位时间内透过膜的CO<sub>2</sub>气体量越多, 膜的透气性越好, 越有利于特征气体渗入膜中并发生反应。所以, 由图3中的曲线可知, 搅拌速度为200 r/min条件下制得的膜的透气性较好, 100 r/min和300 r/min条件下的均次之。

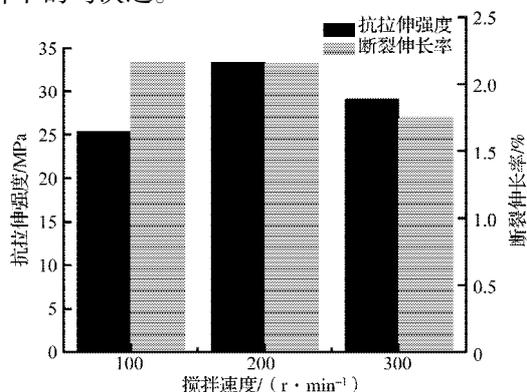


图4 淀粉膜力学性能随搅拌速度的变化关系

Fig. 4 Plot of mechanical property of the corn starch film versus mixing speed

由图4可知, 不同搅拌速度下制得的玉米淀粉膜的抗拉伸强度随搅拌速度的增加先增大后减小, 而其断裂伸长率随搅拌速度的增大而减小, 且200 r/min与100 r/min的搅拌速度下, 断裂伸长率变化不明显。综合考虑膜的抗拉伸强度和断裂伸长率, 可知搅拌速度为200 r/min条件下制得的玉米淀粉膜的力学性能较佳, 100 r/min和300 r/min的均次之。

造成以上结果的主要原因是搅拌速度会影响玉米淀粉膜网状结构的形成及成膜的均匀程度。当搅拌速度较低时, 部分玉米淀粉颗粒不能充分糊化。这些颗粒的存在, 不仅阻碍了CO<sub>2</sub>气体的透过性, 同时又不能使膜形成良好的网状结构, 故成膜透气性和

力学性能均下降。增大搅拌速度有利于淀粉的糊化, 使玉米淀粉膜的结构更加致密。致密的结构造成膜内分子间空隙小, 透气性下降, 膜的抗拉伸强度增加。但搅拌速度过高, 会破坏淀粉分子内的氢键, 导致分子间的相互作用力下降<sup>[7]</sup>, 反而造成膜的抗拉伸强度下降。而膜的断裂伸长率主要受膜内分子间作用力的影响, 氢键的作用减弱了淀粉分子间的相互作用力, 故膜的断裂伸长率随搅拌速度的增大而减小。故后续实验中, 膜制备的搅拌速度选用200 r/min。

## 2.2 超声条件对玉米淀粉膜性质的影响

按图1所示工艺流程制膜, 并采用200 r/min的搅拌速度, 且为单层流延成膜时, 测试不同的超声功率条件下制备的玉米淀粉膜的CO<sub>2</sub>透气性和力学性能, 所得结果如图5和图6所示。

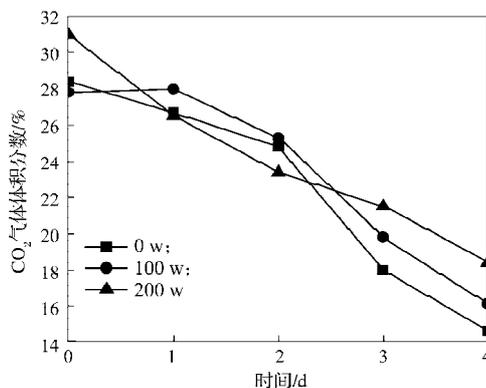


图5 CO<sub>2</sub>气体体积分数的变化关系

Fig. 5 CO<sub>2</sub> gas content changes in the testing bottle

由图5可看出, CO<sub>2</sub>气体的体积分数的随贮存时间的延长均呈下降趋势, 且随着超声功率的提高, 玉米淀粉膜的透气性变化幅度相差不大。

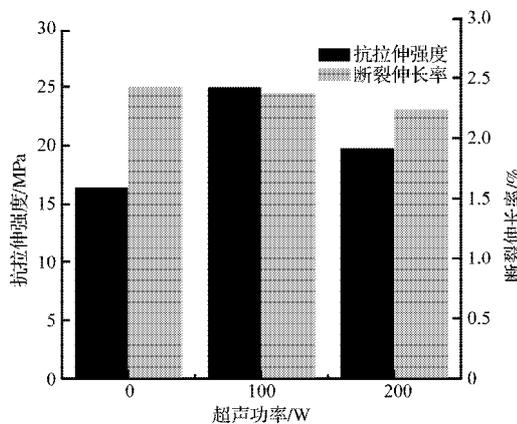


图6 薄膜力学性能与超声功率的关系

Fig. 6 Plot of mechanical property of the corn starch film versus ultrasonic power

由图6可知, 随着超声功率的提高, 玉米淀粉膜的断裂伸长率变化不大, 而其抗拉伸强度呈先上升

后下降的趋势。

造成图6所示结果的原因,主要是由于搅拌带入大量的气泡到淀粉糊液中,气泡可降低淀粉膜的连续性,从而使膜的抗拉伸强度下降;超声波可使糊液中的微气核空化泡在声波的作用下振动,当声压达到一定值时,微气核空化泡发生生长和崩溃,从而发生空化作用,达到糊液消泡的目的。消泡效果一般随超声波强度的增加而增大、增强,但达到一定值后,空化趋于饱和,此时再增加超声波强度则会产生大量无用气泡,从而增加了散射衰减,反而降低了空化强度和消泡效果,所以随着超声功率的提高,膜的抗拉伸强度呈先上升后下降的趋势。故后续实验中,膜制备的超声功率选用100 W。

### 2.3 流延方法对玉米淀粉膜性能的影响

按图1所示工艺流程,选取搅拌速度为200 r/min,超声功率为100 W,量取3份各60 mL的糊液分别以1, 2, 3次,分次流延的方式制膜,观察不同流延方法条件下制备的玉米淀粉膜的表现性能(所得结果见表1),并测定其透气性和力学性能,所得结果见图7和图8。

表1 流延方法对膜表现性能的影响

Table 1 Effect of different tape-casting technique on the appearance of the corn starch film

流延次数	每次倒入糊浆体积/mL	间隔时间/h	成膜特性
1	60	4.5	表面光滑、平整、均一
2	30	2.5/2.5	表面光滑、有少量气泡
3	20	1.5/1.0/1.0	较多气泡

从表1中可知,单层流延法所成膜的表现性能比双层流延法和三层流延法好,流延次数越多,膜的表现性能越差。

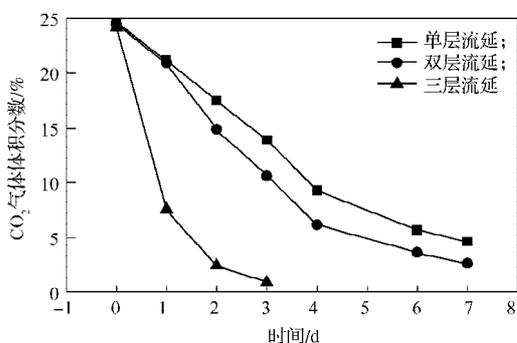


图7 CO<sub>2</sub>气体体积分数随时间的变化关系

Fig.7 CO<sub>2</sub> gas content changes in the testing bottle

从图7可知,CO<sub>2</sub>气体的体积分数随贮存时间的延长呈下降趋势,且3种流延法制得的玉米淀粉膜对CO<sub>2</sub>气体的体积分数变化幅度影响不同。可得出玉米

淀粉膜的透气性变化顺序为三层流延 > 双层流延 > 单层流延。这可能是由于成膜过程中流延次数越多,制得玉米淀粉膜的表现性能越差,膜表面的气泡越多,膜内分子间的结构越松散,膜的透气性越好,越有利于CO<sub>2</sub>渗入淀粉膜中发生反应。

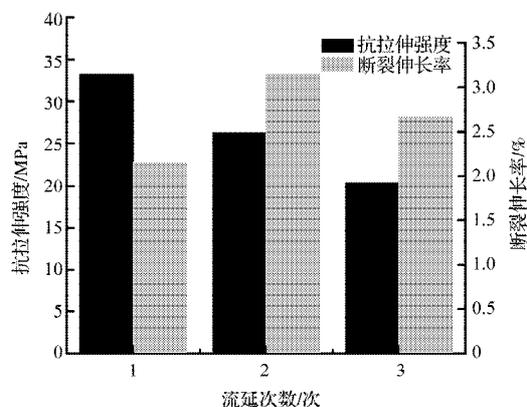


图8 薄膜力学性能与流延次数的关系

Fig. 8 Plot of mechanical property of the corn starch film versus flow delay times

由图8可知,随着流延次数的增加,玉米淀粉膜的抗拉伸强度不断减小,而其断裂伸率先增大后减小。这主要是因为:相同体积的淀粉糊液,流延次数越多,单层膜厚度越薄,其延展性越好,膜的断裂伸长率越高。但流延次数增多,会使膜产生较多的气泡,每层流延膜之间的分子作用力减弱,同时,产生的气泡大大降低了膜内分子结构的连续性。所以流延次数越多,虽然玉米淀粉膜的透气性较好,但膜的表现性能和抗拉伸强度逐渐变差,断裂伸长率也出现下降趋势。综合各影响因素的影响效果,虽然单层流延涂膜法制得的膜的CO<sub>2</sub>透气性比双层流延和三层流延的稍差,但膜的表现性能和力学性能均大大提高,故最终确定最佳成膜工艺中选取单层流延涂膜法。

## 3 结论

1) 变化搅拌速度和超声功率,均不会对玉米淀粉膜的断裂伸长率产生较大影响,但对淀粉膜的透气性和抗张强度有较大影响。搅拌速度和超声功率不足或过高,都会降低玉米淀粉膜的CO<sub>2</sub>透气性和抗张强度,不利于CO<sub>2</sub>特征气体渗入膜中,并发生反应,因而会降低新鲜度指示卡的灵敏度。

2) 不同的流延方法,会对膜的表现性能、透气性和力学性能产生不同的影响。虽然单层流延膜的CO<sub>2</sub>透气性比双层流延膜和三层流延膜的差,但膜的表现性能和力学性能均大大提高,因而膜的综合性能

能优于多次流延成膜法所得样品。

3) 以  $\text{CO}_2$  为特征气体的食品新鲜度指示卡基材玉米淀粉膜制备的最佳工艺条件是: 选取的搅拌速度为 200 r/min, 超声功率为 (40 Hz) 100 W, 并采用单层流延成膜法。在这一最佳工艺条件下, 所制得的玉米淀粉膜的表现性能较好、 $\text{CO}_2$  透气性较大、力学性能较佳, 能满足食品新鲜度指示卡基材的实际需要。

#### 参考文献:

- [1] 吴丹, 陈健初, 王衍彬. 食品智能包装体系[J]. 食品工业, 2004(5): 38-40.  
Wu Dan, Chen Jianchu, Wang Yanbin. The Packaging System of Food Intelligent[J]. The Food Industry, 2004(5): 38-40.
- [2] 刘怀伟, 孔保华, 武晗. 鲜度指示剂在食品包装中的应用[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2006(7): 103-104.  
Liu Huaiwei, Kong Baohua, Wu Han. Application of Freshness Indicator in Food Packaging[J]. Heilongjiang Animal Science and Veterinary Medicine, 2006(7): 103-104.
- [3] 蔡华伟, 任发政, 张恒涛, 等. 淀粉酶型时间-温度指示卡的研制[J]. 食品科学, 2006, 27(11): 60-63.  
Cai Huawei, Ren Fazheng, Zhang Hengtao, et al. Research of Amylase-Time-Temperature Indicator[J]. Food Science, 2006, 27(11): 60-63.
- [4] 郭剑伟. 对硫化氢的应急检测方法的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2005.  
Guo Jianwei. Research on Emergent Detection of Hydrogen Sulfide[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2005.
- [5] Smolander M, Hurme E, Latva-kala K, et al. Myoglobin-Based Indicators for the Evaluation of Freshness of Unmarinated Broiler Cuts[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2002, 3(3): 277-285.
- [6] 宋贤良, 叶盛英, 黄苇, 等. 纳米  $\text{TiO}_2$ /玉米淀粉复合涂膜对圣女果保鲜效果的研究[J]. 食品科学, 2010, 31(12): 255-259.  
Song Xianliang, Ye Shengying, Huang Wei, et al. Fresh-Keeping Effect of Nano-Titania/Corn Starch Compound Coating on Cherry Tomato[J]. Food Science, 2010, 31(12): 255-259.
- [7] 黄祖强, 胡华宇, 童张法, 等. 玉米淀粉的机械活化效果分析[J]. 化学工程, 2006, 34(10): 51-54.  
Huang Zuqiang, Hu Huayu, Tong Zhangfa, et al. Analysis of Mechanical Activation Effect of Maize Starch[J]. Chemical Engineering, 2006, 34(10): 51-54.
- [8] 姜燕, 张昕, 石晶, 等. 超声波处理玉米磷酸酯淀粉膜液对膜性能的影响[J]. 农业机械学报, 2007, 38(12): 105-108.  
Jiang Yan, Zhang Xin, Shi Jing, et al. Ultrasonic Treatment of Edible Films Forming Solution Based on Corn Anionic Starch[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2007, 38(12): 105-108.
- [9] Villamiel M, Jong P D. Influence of High-Intensity Ultrasound and Heat Treatment in Continuous Floe on Fat, Proteins and Native Enzymes of Milk[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(2): 472-478.
- [10] Mason T J. Chemistry with Ultrasound[M]. New York: The Society of Chemical Industry by Elsevier Science Publishers, 1990: 4-6.

(责任编辑: 廖友媛)