

“湖湘特色谷物制品加工”特约专栏文章之三

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2021.05.008

肖茜, 黄敏, 刘雨欣. 淀粉纳米晶提高大米淀粉可食用膜物理化学性能的研究[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(5): 64-70.

XIAO Q, HUANG M, LIU Y X. Research on the effects of starch nanocrystals on physico-chemical properties of rice starch-based films[J].

Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2021, 29(5): 64-70.

淀粉纳米晶提高大米淀粉可食用膜 物理化学性能的研究

肖茜, 黄敏, 刘雨欣

(湖南农业大学 食品科学技术学院, 湖南 长沙 410128)

摘要: 采用溶剂蒸发法制备蜡质玉米淀粉纳米晶(SNC)/大米淀粉复合可食用膜, 研究SNC添加量对大米淀粉复合膜力学性能、水蒸气阻隔性、热稳定性和微观结构的影响。结果表明, 不同SNC添加量的复合成膜膜液在稳态剪切试验中均呈现剪切变稀的行为, 为假塑性流体。随着复合膜中SNC含量的增加, 其拉伸强度呈现出先增大后减小的趋势; 而复合膜的水蒸气透过率则呈现出相反的变化趋势。通过扫描电镜形貌图可知, 在5%SNC/大米淀粉复合膜中SNC分散均匀。随着SNC添加量增加至15%, SNC在复合膜中形成了较大的团聚体。基于X-射线衍射和热重分析, 研究发现SNC的适量添加可有效提高大米淀粉复合膜的结晶度和热稳定性。

关键词: 大米淀粉; 淀粉纳米晶; 可食用膜; 物化性能

中图分类号: TS210.4 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2021)05-0064-07

网络首发时间: 2021-08-25 10:02:04

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.TS.20210824.1452.022.html>

Research on the Effects of Starch Nanocrystals on Physico-chemical Properties of Rice Starch-based Films

XIAO Qian, HUANG Min, LIU Yu-xin

(College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China)

Abstract: The rice starch-based films reinforced with waxy maize starch nanocrystal (SNC) is prepared by solvent casting method. The effects of SNC concentration on the mechanical properties, water vapor permeability, thermal stability and microstructure of rice starch blend films are investigated in this study. All tested SNC/rice starch film-forming solution show the shear-thinning behavior. The tensile strength (TS) of SNC/rice starch blend films are increased with the rising of SNC concentration from 0% to 5%. However, a significant decrease in TS of blend films is observed with an increasing SNCs concentration above 5%. It's noticeable the opposite trends are observed for the WVP values of SNC/rice starch blend films. The SEM results show that the relatively homogenous dispersion of SNC is distinguished in 5% SNC/rice starch blend

收稿日期: 2021-03-05

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2020JJ4042)

Supported by: Natural Science Foundation of Hunan Province (No. 2020JJ4042)

作者简介: 肖茜, 女, 1984年出生, 博士, 副教授, 研究方向为粮食副产品加工与利用。E-mail: ruby-beryl@126.com.

films, whereas SNC tend to form the large aggregations in blend films with addition of 15% SNC. Base on the X-ray diffraction experiment and thermogravimetric analysis, incorporating SNC into rice starch films significantly increased their crystallinity and thermal stability of SNC/rice starch blend films.

Key words: rice starch; starch nanocrystals; edible films; physico-chemical properties

目前,市面上所使用的绝大部分食品包装材料来源于塑料树脂,尽管塑料包装具有价格低廉、性能优良等特点,但是它们所带来的食品安全隐患、环境污染问题不容小觑。因此,使用天然高分子材料(如:多糖、蛋白质等)制备可食用、可降解的食品包装膜,成为了塑料包装制品的重要替代产品之一^[1]。其中,淀粉具有来源广泛、价格低廉、可再生、可降解等优点,是开发及应用最早、最广泛的成膜材料^[2]。淀粉是由 α -D-吡喃葡萄糖残基通过糖苷键连接而成的高聚物,分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$,按葡萄糖残基间糖苷键连接方式的不同可将其分为直链淀粉与支链淀粉^[3]。大米是一种重要的粮食资源,营养价值丰富,而淀粉是大米的主要组成成分,约占 80%。由于大米淀粉具有良好的增稠性,凝胶性和填充性,常被用于制备可食用包装膜原料。然而,大米淀粉膜的高亲水性、低力学强度等缺点,限制了其在食品包装领域的应用^[4]。研究表明,将一种或多种成膜材料与大米淀粉共混制膜,或加入微米/纳米材料是改善大米淀粉膜性能的重要方法^[5]。Bourtoom 等^[6]采用流延法制备大米淀粉/壳聚糖生物降解复合膜,结果表明,壳聚糖的添加极大提高了淀粉膜的力学性能,同时也降低了大米淀粉膜的透湿性。Wittaya 等^[7]将微晶纤维素加入大米淀粉膜中,研究发现微晶纤维素/大米淀粉复合膜的拉伸强度比纯大米淀粉膜提高了 8.2 倍。

淀粉纳米晶(SNC)是一类来源于淀粉,且有绿色、可食用、高比表面积、高结晶度等特点的生物基纳米材料,常被用作可食用膜的“纳米填料”。将其与淀粉、普鲁兰多糖、羧甲基壳聚糖等多糖共混,可显著提高复合可食用膜的阻隔和力学性能^[8]。Angellier 等^[9]将 SNC 与热塑性淀粉共混制膜,并研究其对复合膜性能的影响。结果表明,SNC 的添加可显著提高热塑性淀粉复合薄膜的阻隔和机械性能。Kristo 等^[10]比较 SNC 添加前后,山梨糖醇塑化普鲁兰多糖膜的宏观性能,

研究发现 SNC/普鲁兰多糖复合膜呈现出较好的机械与阻隔性能。Duan 等^[11]以溶剂蒸发法制备了 SNC/羧甲基壳聚糖复合膜,并探究了 SNC 的添加量对复合膜性能的影响。发现当 SNC 的添加量为 30%时,复合膜的拉伸性能和水蒸汽阻隔性能均得到显著增强。但是 SNC 对大米淀粉可食用膜性能的影响尚未见报道。因此,本论文拟研究 SNC 的添加量对大米淀粉膜物理化学性能(如:力学性能、阻隔性能、热稳定性和微观结构等)的影响,以期为大米淀粉基可食用膜的开发和研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

蜡质大米淀粉(直链淀粉含量 2%,水分含量 14.4%,蛋白质含量 0.28%,脂肪含量 0.03%):自制;蜡质玉米淀粉:东莞东美食品有限公司;二水合草酸、氯化胆碱、甘油、氯化钙,均为分析纯:国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

AB104-N 型电子天平:上海第二天平仪器厂;KQ-250DE 型数显恒温水浴锅:北京市永光明医疗仪器厂;S10-3 型磁力搅拌器:上海思乐仪器有限公司;T25 ULTRA-TURRAX 型分散机:广州艾卡仪器设备有限公司;TGL-16MB 型高速离心机:长沙湘智离心机仪器有限公司;GZ-150-HSII 型恒温恒湿箱:韶关市广智科技设备有限公司;Kinexus pro+型旋转流变仪、ZETASIZER NANO ZS 型纳米粒度仪:英国马尔文仪器有限公司;FTIR-8400S 型傅立叶红外光谱仪:日本岛津公司;SU8020 型场发射扫描电子显微镜:日本日立公司;BRUCKER D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪:德国布鲁克公司;NETZSCH STA 449 F5/F3 Jupiter 型热重分析仪:德国耐驰公司;C610M 型智能电子拉力试验机:济南兰光机电技术有限公司;0~25 mm 千分尺:广陆 52 数字测控股份有限

公司。

1.3 实验方法

1.3.1 蜡质玉米淀粉纳米晶的制备

按照氯化胆碱和二水合草酸的摩尔比为 1 : 1 的比例,称取 10.5 g 的氯化胆碱和 9.5 g 的二水合草酸,置于 60 °C 水浴锅中,搅拌至溶解为无色透明液体。向上述溶液中加入 3 g 蜡质玉米淀粉,置于水浴锅中,反应温度为 60 °C,反应时间为 3 h,离心洗涤,得到蜡质玉米淀粉纳米晶。使用纳米粒度仪测定得到 SNC 的平均粒径为 521 nm, zeta 电位为 -33.8 mV。

1.3.2 淀粉纳米晶/大米淀粉复合膜的制备

称取蜡质大米淀粉 0.9 g,加入 30 mL 去离子水,置于 85 °C 的水浴锅中加热并搅拌 30 min,直至完全糊化。再加入 20% 甘油,搅拌均匀。冷却至 45 °C 左右加入 0%、5%、10%、15% 的 SNC,搅拌均匀后倒入膜具中。放置于 50 °C,湿度为 23% 的恒温恒湿箱中干燥成膜。

1.3.3 成膜溶液静态流变性能的测定

按照方法 1.3.2 制备纯大米淀粉膜液以及 SNC 添加量为 5%、10%、15% 的混合膜液。将样品置于 Kinexus pro+ 型旋转流变仪的测试平台测定其表观粘度,选用 40 mm 的平板,设置板间间隙为 100 μm,温度为 25 °C,剪切速率从 0.01 s⁻¹ 增加到 100 s⁻¹。其静态流变学行为可以通过 Power-law 模型公式 (1) 进行拟合。

$$\sigma = K\gamma^n \quad (1)$$

式中: σ —剪切压力, Pa; K —稠度系数, Pa·sⁿ; γ —剪切速率, s⁻¹; n —幂律指数(流动行为指数)。

1.3.4 薄膜膜厚的测定

于待测膜样品上取五个点,用千分尺测量,记录数据,取平均值,读数精确到 0.001 mm。

1.3.5 薄膜水蒸气透过率(WVP)的测定

在进行测试之前,在室温下,将待测膜样品置于装有氯化钠饱和溶液(相对湿度为 67%)的干燥器中平衡 48 h。根据 ASTM E96-95^[12]测定方法,采用拟杯子法,将提前粉碎至粒度小于 2 mm 的无水氯化钙置于 200 °C 的烘箱中,干燥 2 h,待冷却后,将其置于 30 mm×70 mm 的称量瓶中,至杯口 5 mm 处。选择均匀平整的膜样品,测定膜厚后,将膜覆盖在装有无水氯化钙的瓶口,用

石蜡封口并称重。将称重后的称量瓶放置于温度为 25 °C 相对湿度为 100 % 的恒温恒湿箱中,每隔一段时间取出称量瓶称重。按 Aydindi^[13]和 Kaya^[14]的方法公式 (2) 计算。

$$WVP = \frac{\Delta m \times ft}{A \times \Delta t \times \Delta p} \quad (2)$$

式中: WVP—水蒸气透过系数, g·m·(m²·s·Pa)⁻¹; Δm —稳定质量的增重, g; ft —膜的厚度, m; A —膜的面积, m²; Δt —称重时间间隔, s; Δp —膜样品两侧的蒸汽压差, Pa。

1.3.6 薄膜机械性能的测定

根据 ASTM D882-02^[15]测定方法,选用均匀平整的膜样品,将其裁成 1.5 cm×12 cm 的长条,置于 C610M 型电子拉力试验机上测定样品的拉伸强度(TS)和断裂伸长率(EAB),具体计算方法为公式(3)、(4),测速为 10 mm/min。

$$TS = \frac{F}{A} \quad (3)$$

式中: TS—抗拉强度, MPa; F —最大拉力, N; A —膜样品的横截面积, mm²。

$$EAB = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (4)$$

式中: E —断裂伸长率, %; L_0 —膜样品拉伸前的长度, mm; L —膜样品拉伸后的长度, mm。

1.3.7 薄膜形貌测定

选取均匀平整无明显杂质的膜样品,用液氮对样品进行冷冻脆断处理,喷金后于 3 kV 的加速电压下采用 SU8020 型扫描电子显微镜观察膜样品的形貌。

1.3.8 薄膜 X-射线衍射的测定

用 X 射线衍射仪在 40 kV×30 mA 的功率下对膜样品进行 X 射线分析,设置扫描角度为 4°~35°,扫描速率为 4°/min。

1.3.9 薄膜傅立叶红外光谱的测定

选用均匀平整无杂质的膜样品,在 40 °C 烘箱中干燥 2 h。将干燥后的膜样品置于傅立叶红外光谱仪中,采用 ATR 单点法测定,在 400~4 000 cm⁻¹ 波长范围内对膜样品进行红外光谱扫描,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm⁻¹。

1.3.10 薄膜热性能测定

称取 3 mg 的膜样品于密封坩埚中,采用 NETZSCH STA 449 F5/F3 Jupiter 型热重分析仪在

氮气环境中测定膜样品的热稳定性。设置升温范围为 30~500 °C, 升温速率为 10 °C/min。

1.4 数据分析

使用 SPSS 和 Excel 进行数据分析与绘图。

2 结果与分析

2.1 淀粉纳米晶对米淀粉膜液流变学性能的影响

SNC 添加量分别为 0%、5%、10% 和 15% 的 SNC/大米淀粉膜液的表现粘度随剪切速率变化曲线见图 1。如图所示, 所有样品的表现粘度随着剪切速率增大而降低, 表现出典型的剪切变稀行为。

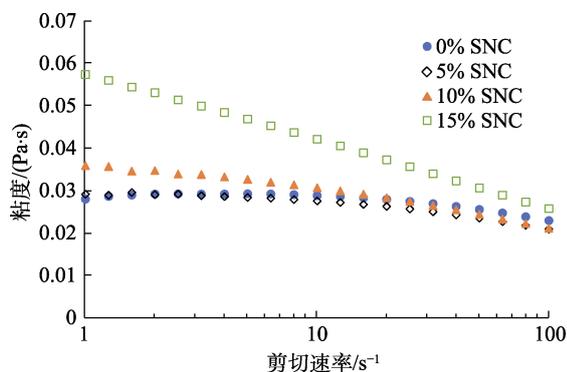


图 1 淀粉纳米晶添加量对米淀粉成膜溶液表现粘度的影响

Fig.1 Effect of SNC concentration on the viscosity of SNC/riced starch film-forming solutions

通过 Power-law 模型对成膜溶液的静态流变数据进行拟合, 计算得到的相关参数 K , n 列于表 1 中, 所有样品溶液的稳态剪切扫描曲线与 Power-law 模型拟合程度都很高, 均在 0.99 以上。从表 1 可知, 所有样品溶液均表现为假塑性流体, 且当 SNC 添加量增加高于 10% 时, 复合膜液的表现粘度随着 SNC 的含量的增加而显著增加, 均大于纯大米淀粉膜液。这是因为当 SNC 添加量

表 1 成膜溶液的 Power-law 参数

Table 1 Power-law parameters of film-forming solutions

样品	Power-law 参数		
	$K/(\text{Pa}\cdot\text{s}^n)$	n	R^2
0%SNC	0.032 9±0.000 9 ^a	0.923 0±0.014 4 ^b	0.995 9±0.000 4 ^a
5%SNC	0.029 0±0.000 8 ^a	0.955 6±0.013 6 ^c	0.998 9±0.000 4 ^b
10%SNC	0.035 1±0.001 2 ^a	0.917 4±0.008 2 ^b	0.999 1±0.000 3 ^b
15%SNC	0.057 4±0.002 2 ^b	0.847 2±0.009 9 ^a	0.999 6±0.000 9 ^b

注: 结果以平均值±标准偏差表示, 同列不同字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

Note: The results are expressed as mean±standard deviation, and different letters in the same column indicate significant differences ($P<0.05$).

为 5% 时, SNC 在淀粉基体中表现出良好的分散性; 然而, 当 SNC 含量高于 5% 时, SNC 发生较大程度的聚集, 聚集体比淀粉分子有着更大的平均尺寸, 在复合膜液中形成了流动阻碍效应, 导致表观粘度增加^[16]。El Miri 等^[17]在研究纤维素纳米晶对羧甲基纤维素成膜溶液的流变性质的影响时也出现类似的结果。

2.2 淀粉纳米晶对米淀粉膜性能的影响

2.2.1 机械性能

随着 SNC 的添加, 复合膜的拉伸强度呈现出先增大后减小的趋势, 见图 2a。当 SNC 添加量为 5% 时, 复合膜的拉伸强度高达 30.16 MPa。Mukurumbira 等^[18]研究了不同添加量 (2.5%, 5%, 10%) 的马铃薯淀粉纳米晶 (PSNC) 对 PSNC/马铃薯淀粉复合膜性能的影响, 也发现复合膜的拉伸强度随着 PSNC 的添加量增加而呈现出先增大后减小的趋势, 且当 PSNC 添加量为 10% 时, 复合膜的拉伸强度开始下降。这可能是由于淀粉纳米晶与淀粉之间形成了较好的填料-基体界面相互作用, 提高外加应力有效传递和载荷, 进而提高复合膜的拉伸强度^[19]。当 SNC 添加量继续增加至 10% 时, 复合膜的拉伸强度显著降低至 12.51 MPa, 且明显低于纯大米淀粉膜 (26.71 MPa)。这可能是由于高的 SNC 添加量导致复合膜中 SNC 发生了较大程度的聚集, 削弱了填料与界面之间的相互作用, 导致复合膜的拉伸强度下降^[20]。断裂延伸率是反映薄膜的柔韧性和延展性的重要指标。从图 2b 中可知, 纯大米淀粉膜的延展性最好。然而, 随着 SNC 添加量的从 5% 增加至 15%, 复合膜的断裂延伸率也随之显著降低, 这是由于刚性 SNC 的加入降低了复合膜的柔韧性和延展性^[10-20]。

2.2.2 水蒸气透过率

水蒸气透过率是衡量薄膜阻隔水蒸气性能的重要指标, 其值越小表示薄膜对水蒸气阻隔性越好。由图 2c 可知, SNC/大米淀粉复合膜的水蒸气透过率随着 SNC 的添加量增加, 呈现出先下降后上升的趋势。这可能是由于少量的 SNC 添加提高了复合膜的致密性, 进而在复合膜体系中形成了曲折的水分子传输路径, 增加了水分子的有效

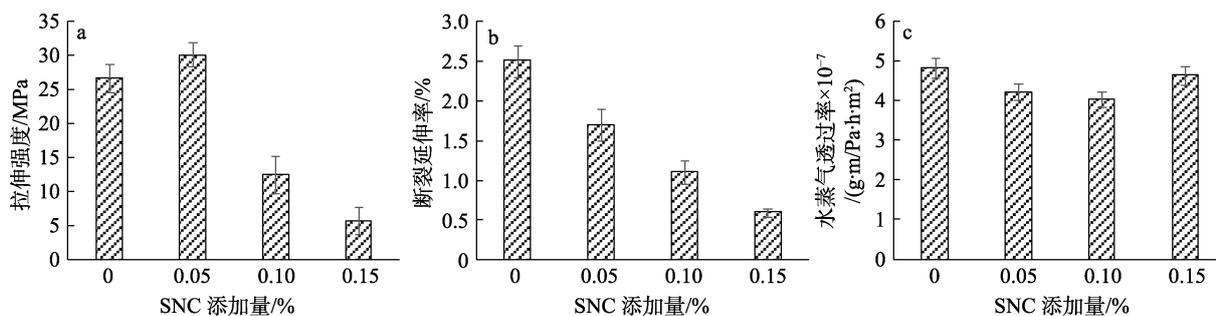


图 2 淀粉纳米晶添加量对米淀粉可食用膜拉伸强度 (a)、断裂延伸率 (b) 和水蒸气透过率 (c) 的影响
Fig.2 Effect of SNC concentration on the (a) tensile strength, (b) elongation at break and (c) water vapor permeability of SNC/rice starch blend film

扩散路径长度^[21]。Mukurumbira 等^[18]将不同添加量的 PSNC 加入马铃薯淀粉中制备 PSNC/马铃薯淀粉复合膜, 研究发现, 当 PSNC 的添加量为 10% 时, 可显著改善复合膜的阻水性。然而, 当 SNC 添加量高达 15% 时, 复合膜的 WVP 升高。Dai 等^[20]研究了芋头淀粉纳米晶的添加量对玉米淀粉膜的阻水性影响, 当 SNC 添加量为 15% 时, 也发现同样的现象。这是因为高 SNC 添加量导致较大的 SNC 聚集体在复合膜中形成, 使其在复合膜中的分散性变差, 从而导致水蒸气透过率升高^[18]。

2.2.3 扫描电镜图

SNC 添加量分别为 0%、5%、10% 和 15% 的 SNC/大米淀粉复合膜的横截面扫描电镜图见图 3。由图可知, 纯大米淀粉膜光滑致密, 说明大米淀粉用甘油塑化后可以形成均一、连续的膜。在 SNC 的添加量为 5% 的复合膜中, SNC 在大米淀粉基质中分散得较均匀, 没有出现明显的界面分

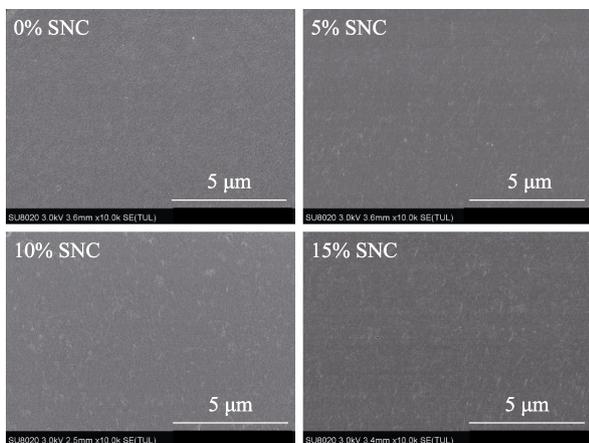


图 3 淀粉纳米晶添加量对米淀粉可食用膜横截面形貌图的影响

Fig.3 Effect of SNC concentration on the cross-section SEM of SNC/rice starch blend films

离现象, 这表明 SNC 与大米淀粉具有良好的相容性。随着 SNC 添加量增加至 10%, SNC 发生了较大程度的聚集, 且这种现象在 15% SNC/大米淀粉复合膜中更为明显。同样, Li 等^[22]通过对不同添加量的 SNC 对豌豆淀粉膜性能的影响发现, SNC 的添加量为 1%~5% 时, SNC 在豌豆淀粉基质中分散良好, 没有明显的聚集现象; 当添加量超过 5%, SNC 发生聚集, 可明显发现 SNC 与膜基质出现相分离现象。

2.2.4 红外光谱图

SNC 添加量分别为 0%、5%、10% 和 15% 的 SNC/大米淀粉复合膜的傅立叶红外光谱见图 4。

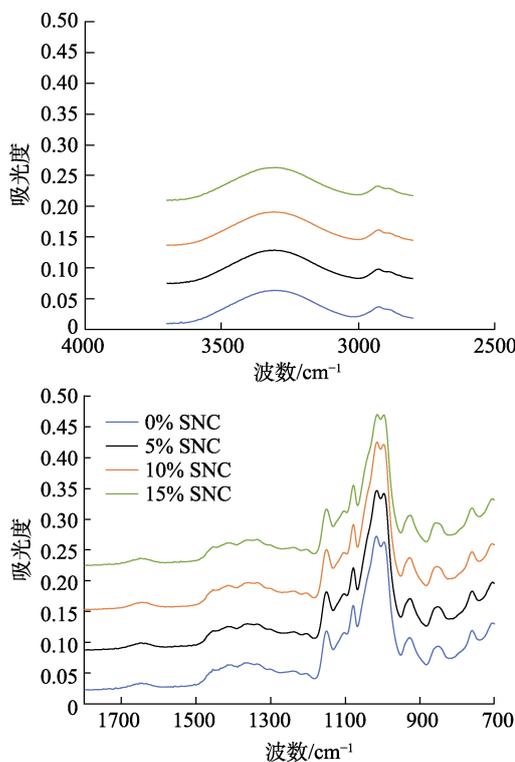


图 4 淀粉纳米晶添加量对米淀粉可食用膜红外图谱的影响
Fig.4 Effect of SNC concentration on the FTIR patterns of SNC/rice starch blend films

由图可知,复合膜表现出与纯大米淀粉膜相似的红外光谱图,说明 SNC/大米淀粉复合膜具有良好的相容性。3 100~3 600 cm^{-1} 处的宽峰是由于—OH 的伸缩振动引起的; 2 924 cm^{-1} 的吸收峰为—CH 的伸缩振动峰; 1 645 cm^{-1} 和 1 454 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 H—O—H 和—CH₂ 的弯曲振动峰; 1 150 cm^{-1} 处的吸收峰是由于 C—O 和 C—C 拉伸振动引起的; 此外,在 990~1 100 cm^{-1} 波长范围内,在 1 078、1 014 和 997 cm^{-1} 的吸收峰分别为无水葡萄糖环中 C—O—H、C—O—H 的变形振动峰和 C—O—C 的弯曲振动峰^[23]。

2.2.5 X-射线衍射分析

大米淀粉和 SNC 都为典型的 A 型结晶结构,在 2θ 约为 15.3°和 18.1°和 22.8°处有特征衍射峰^[24-25],见图 5。如图所示,纯大米淀粉膜的 X 射线衍射图呈现出典型的“馒头峰”。这是由于糊化过程中淀粉颗粒的结晶结构被破坏,A 型淀粉的特征衍射峰消失所导致。随着 SNC 的添加量增加,复合膜中特征衍射峰的强度也随之增强,这说明 SNC 的添加可提高 SNC/大米淀粉复合膜的结晶度。同样,Mukurumbira 等^[18]研究 PSNC-马铃薯淀粉复合膜时,也发现随着 PSNC 含量的增加,复合膜的结晶度随之增加。

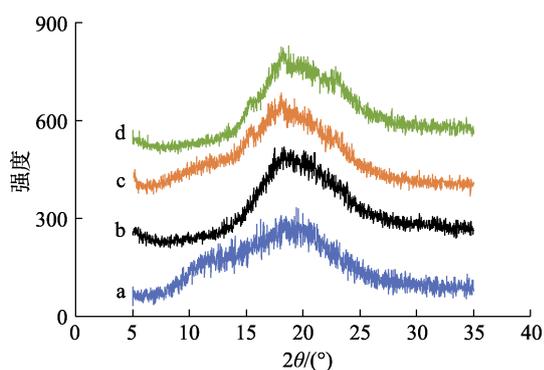


图 5 淀粉纳米晶添加量对大米淀粉膜 X-射线衍射图的影响:
(a): 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%

Fig.5 Effect of SNC concentration on XRD patterns of SNC/ rice starch blend films (a): 0%, (b) 5%, (c) 10% and (d) 15%

2.2.6 热重分析

纯大米淀粉膜、5%SNC/大米淀粉和 10% SNC/大米淀粉复合膜的热分解主要分为两个阶段,见图 6。第一个阶段是在低于 100 °C 时,这部分的重量损失主要来源于水分的蒸发;第二个

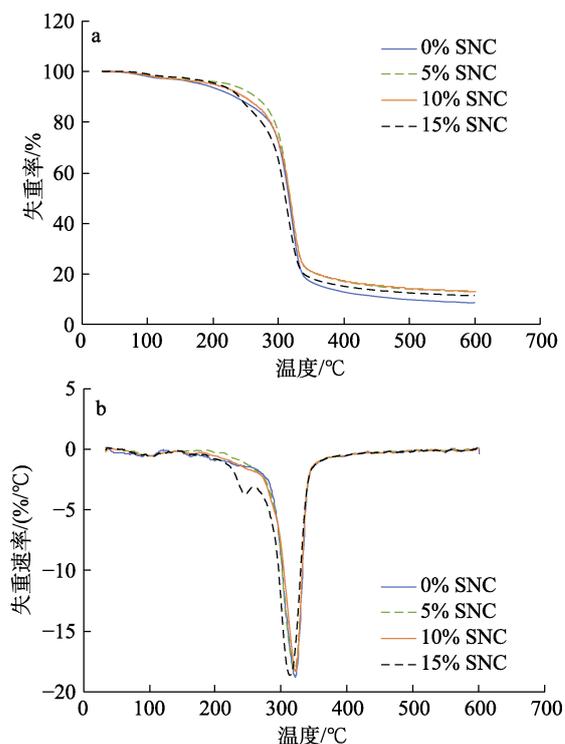


图 6 淀粉纳米晶添加量对大米淀粉膜热力学性能的影响

Fig.6 Effect of SNC concentration on TGA curves of SNC/ rice starch blend films

阶段出现在 250~300 °C 温度范围内,该阶段重量损失是由于淀粉的解聚^[26]。然而,当 SNC 添加量增加至 15% 时,复合膜的热分解曲线呈现出三个阶段:第一阶段(低于 100 °C)主要是由于水分的蒸发造成,而第二和第三阶段的重量损失则分别是由于 SNC 羧酸基团的分解和淀粉主链的降解造成的^[27]。此外,随着 SNC 的添加量从 0% 增加至 10%,SNC/大米淀粉复合膜的初始降解温度和最终熔化温度也随之升高,这表明在大米淀粉膜中适量的添加 SNC 可提高复合膜的热稳定性。

3 结论

本研究主要阐述了 SNC 添加量对大米淀粉可食用膜物理化学性能的影响。结果表明:SNC 的添加量为 5% 时,可显著提高 SNC/大米淀粉复合膜的拉伸强度,这可能是由于在该浓度下 SNC 在复合膜中较为均匀的分散,进而提高了复合膜的完整性和致密性所致。随着复合膜中 SNC 添加量的增加,SNC/大米淀粉复合膜水蒸气透过率值呈现出先降低再升高的趋势。同时,也发现适量的 SNC 添加可以提高 SNC/大米淀粉复合膜的结晶度和热稳定性。由此可知,淀粉纳米晶添加可有

效提高大米淀粉膜的包装性能, 这为进一步开发淀粉基可食用膜产品提供一定的思路。

参考文献:

[1] 张贇彬, 江娟. 可食膜的研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2011, (1): 191-198.
ZHANG Y B, JIANG J. Research progress of edible films[J]. China Food Additives, 2011, (1): 191-198.

[2] 张倩, 孔青, 续飞, 等. 淀粉基可食膜在食品工业中的应用研究进展[J]. 现代食品, 2019(6): 93-95.
ZHANG Q, KONG Q, XU F, et al. Research progress on application of starch-based edible film in food industry[J]. Food Science and Technology, 2019(6): 93-95.

[3] 韩文芳, 林亲录, 赵思明, 等. 直链淀粉和支链淀粉分子结构研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(13): 267-275.
HAN W F, LIN Q L, ZHAO S M, et al. Recent advances in molecular structures of amylose and amylopectin[J]. Food Science, 2020, 41(13): 267-275.

[4] XU Y X, KIM K M, HANNA M A, et al. Chitosan-starch composite film: preparation and characterization[J]. Industrial Crops Products, 2005, 21(2): 185-192.

[5] SHIH A M, WANG L J, LI D, et al. Characterization of starch films containing starch nanoparticles: Part 1: Physical and mechanical properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 96(2): 593-601.

[6] BOURTOOM T, CHINNAN M S. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film[J]. LWT - Food Science and Technology, 2008, 41(9): 1633-1641.

[7] WITTAYA T. Microcomposites of rice starch film reinforced with microcrystalline cellulose from palm pressed fiber[J]. International Food Research Journal, 2009, 16(4): 493-500.

[8] ALAIN DUFRESNE. Crystalline starch based nanoparticles[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2014, 19(5): 397-408.

[9] ANGELLIER, HÉLÈNE, MOLINA-BOISSEAU S, et al. Thermoplastic starch-waxy maize starch nanocrystals nanocomposites[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(2): 531.

[10] KRISTO E, BILIADERIS C G. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(1): 146-158.

[11] DUAN B, SUN P, WANG X, et al. Preparation and properties of starch nanocrystals/carboxymethyl chitosan nanocomposite films[J]. Starch-Stärke, 2011, 63(9): 528-535.

[12] ASTM E96. Standard test method for water vapor transmission of materials. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1993.

[13] AYDINLI M, TUTAS M. Water sorption and water vapor permeability properties of polysaccharide (locust bean gum) based edible films[J]. LWT - Food Science and Technology, 2000, 33(1): 63-67.

[14] KAYA S, KAYA A. Microwave drying effects on properties of whey protein isolate edible films[J]. Journal of Food Engineering, 2000, 43(2): 91-96.

[15] ASTM D882-02. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2002.

[16] WU D, WANG J, ZHANG M, et al. Rheology of carbon nanotubes-filled poly (vinylidene fluoride) composites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(19): 6705-6713.

[17] EL MIRI N, ABDELOUAHDII K, BARAKAT A, et al. Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals: Rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 129: 156-167.

[18] MUKURUMBIRA A R, MELLEM J J, AMONSOU E O. Effects of amadumbe starch nanocrystals on the physicochemical properties of starch biocomposite films[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 165: 142-148.

[19] WETEL B, HAUPERT F, ZHANG M Q. Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(14): 2055-2067.

[20] DAI L, QIU C, XIONG L, et al. Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles[J]. Food Chemistry, 2015, 174: 82-88.

[21] RAY S S, OKAMOTO M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28(11): 1539-1641.

[22] LI X, QIU C, JI N, et al. Mechanical, barrier and morphological properties of starch nanocrystals-reinforced pea starch films[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 121: 155-162.

[23] 段彬, 杨成. 淀粉纳米晶粒/天然高分子复合薄膜的制备及其性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
DUAN B, YANG C. Preparation and properties of starch nanocrystals/natural polymer composite films[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.

[24] PIYADA K, WARANYOU S, THAWIEN W. Mechanical, thermal and structural properties of rice starch films reinforced with rice starch nanocrystals[J]. International Food Research Journal, 2013, 20(1): 439.

[25] TESTER R F, KARKALAS J, QI X. Starch-composition, fine structure and architecture[J]. Journal of Cereal Science, 2004, 39(2): 151-165.

[26] MATHEW A P, DUFRESNE A. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers[J]. Biomacromolecules, 2002, 3(3): 609-617.

[27] WEI B, LI H, TIAN Y, et al. Thermal degradation behavior of hypochlorite-oxidized starch nanocrystals under different oxidized levels[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 124: 124-130. 完

备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。