不同淀粉的壳聚糖/淀粉复合薄膜结构性能比较

杨婧雯，李湘琪，李珊珊，李佳莹，司徒文贝
（华南农业大学食品学院，广东广州 510640）

摘要：为改善功能因子的生物利用率，本文采用流延法，分别将壳聚糖（分子量 150000 g/mol）与玉米淀粉、马铃薯淀粉和木薯淀粉制备复合薄膜及其包衣片剂，并通过红外光谱、扫描电镜、拉伸仪、模拟消化实验等手段对壳聚糖/淀粉复合薄膜结构性能进行分析。借助壳聚糖上的-NH_3^+与淀粉的-OH 间的氢键作用，可形成壳聚糖/淀粉复合结构，受淀粉结构差异的影响，复合薄膜中壳聚糖/淀粉复合结构的有序性存在差异，进而影响复合薄膜的机械力学性能、耐酸性及其薄膜包衣片剂的控释性能。其中，复合薄膜 CTS/Potato、CTS/Tapioca 中壳聚糖/淀粉复合结构的有序性优于复合薄膜 CTS/Corn，其耐酸性能良好，在模拟胃液中运转 2 h，薄膜的损失率分别在 18.71%~26.15%、16.14%~19.64%之间。同时，这两种复合薄膜包衣片剂的控释性能亦表现良好，约有 60%的模型功能因子可顺利递送至小肠、结肠部位，具有作为药物、活性功能因子小肠、结肠定向释放载体材料的可能。

关键词：壳聚糖；淀粉；复合薄膜；结构性能
文章篇号：1673-9078(2020)06-68-74 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.6.1244

Structure and Property of Chitosan/Starch Composite Film with Different Kinds of Starch

YANG Jing-wen, LI Xiang-qi, LI Shan-shan, LI Jia-ying, SITU Wen-bei
(College of Food Sciences, South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China)

Abstract: To improve the bioavailability of drug or bioactive component, in this work, composite films with 150,000 g/mol chitosan and three different kinds of starch were prepared by casting method. The characteristics were analyzed by FTIR, SEM, tensile test and *in vitro* releasing test. By the hydrogen bond between -NH_3^+ of chitosan and -OH of starch, there was formed chitosan/starch composite structure in the film. Due to difference in starch structure, the order of chitosan/starch composite structure was changed, which further affected the mechanical properties, acid resistance and controlled-releasing properties of the film. Results showed that the order of CTS/Potato and CTS/Tapioca composite film structure was better than that of CTS/Corn. The CTS/Potato and CTS/Tapioca composite film also showed a good acid resistance in simulated stomach fluid (film loss at the range of 18.71%~26.15% and 16.14%~19.64%, respectively) and a well-controlled-releasing property of theirs film-coated tablet (about 60% of the model bioactive component releasing in small intestine or colon), which could be potential to bioactive component for small intestine or colon site delivery.

Key words: chitosan; starch; composite film; structure

引文格式：

杨婧雯,李湘琪,李珊珊,等.不同淀粉的壳聚糖/淀粉复合薄膜结构性能比较[J].现代食品科技,2020,36(6):68-74

YANG Jing-wen, LI Xiang-qi, LI Shan-shan, et al. Structure and property of chitosan/starch composite film with different kinds of starch [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(6): 68-74

载体材料作为药物、活性物质生物利用度提高的重要一环，其结构、性能对相关物质的缓控释起重要作用。壳聚糖、淀粉等天然多糖，来源广泛，具有无毒、生物相容性好、成膜性好等特点，常用作功能因子、药物的载体材料，通过天然多糖材料抵御胃肠道中的胃酸、各种消化酶的侵蚀，稳定地将功能因子等递送至靶部位，提高其生物利用率。其中，壳聚糖有良好的 pH 响应性，在 pH 3.5 的溶液中在 0.5 h 内变成絮状，在 pH>5 的介质中，壳聚糖溶解缓慢，在低酸性的环境下遇水溶胀形成凝胶。而淀粉由直链淀粉和支链淀粉组成，当淀粉老化回生，分子链段重新排布，

收稿日期：2019-12-17
基金项目：国家自然科学基金项目（31601422）；广州市科技计划项目（201806010184）；华南农业大学大学生创新创业训练计划（201810564116）
作者简介：杨婧雯（1996-），女，硕士研究生，研究方向：天然多糖改性及活性物质控释传输
通讯作者：司徒文贝（1987-），女，博士，副教授，研究方向：天然多糖改性及活性物质控释传输

可形成能抵御上消化道侵蚀、可被结肠微生物降解的抗消化淀粉[1]。

缓控释是药物制剂、功能食品等领域中重要的技术手段。借助缓控释技术，可维持功能因子自身活性，有序控制其释放，并提高其生物利用度。要实现良好的缓控释效果，需要一定的微囊化方法（如：薄膜包衣、层层自组装、乳化等）以及结构性能合适的载体材料配合。天然多糖材料一般需要通过改性调控自身结构，以满足功能因子缓控释要求，常采用的改性方法有湿热处理、酶解、酸解、酯化等。此外，采用多种材料共混的方式，也可提升复合材料的整体性能，实现控释的目的。Yadav 等人将壳聚糖、结冷胶共混制备包载槲皮素的薄膜，通过壳聚糖与结冷胶之间的化学结合以及复合薄膜结晶度改变，薄膜可抗紫外线，透水性也有所下降，同时薄膜也具有良好的抗菌性、抗氧化性[2]。Ren 等人通过调整壳聚糖与淀粉比例制得不同的复合薄膜，复合薄膜借助壳聚糖上的-NH_3^+与淀粉的-OH 之间的氢键作用，提升了复合薄膜的抗拉强度与断裂伸长率[3]。Frick 等人通过不同酸种类、酸浓度调控壳聚糖/淀粉薄膜的微观结构，进而改变薄膜的透湿性、抗菌性及生物降解性[4]。从以上文献可以看出，不同材料进行共混复合，其内部的微观结构变化，对复合薄膜性能有显著影响。

因此，本文选择3种不同的淀粉，与分子量150000 g/mol 的壳聚糖进行复合，通过流延法制备复合薄膜，通过红外光谱、X-射线衍射等技术对其结构进行分析，并对复合薄膜的拉伸性能、耐酸性能进行考察，最后利用体外模拟胃肠道体系对复合薄膜包衣片剂的释放情况进行研究，为壳聚糖/淀粉复合薄膜的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 原料

壳聚糖：上海楷洋生物技术有限公司，分子量150,000 g/mol，脱乙酰度>90%；玉米淀粉、马铃薯淀粉：河北古松农副产品有限公司；木薯淀粉：新乡良润全谷物食品有限公司；乙酸：天津市大茂化学试剂厂，分析纯；盐酸：广州化学试剂厂，分析纯；磷酸氢二钾、磷酸二氢钾：天津市大茂化学试剂厂，分析纯；5-氨基水杨酸（5-ASA）：山东西亚化学工业有限公司，药用级；微晶纤维素：山东西亚化学工业有限公司，药用级；药用淀粉：曲阜市天利药用辅料有限公司，药用级。

1.2 主要仪器设备

磁力搅拌器：金坛市城东新瑞仪器厂，HJ-6；恒温水浴振荡器：常州澳华仪器有限公司，SHA-BA；紫外分光光度仪：上海美谱达仪器有限公司；拉伸仪：济南兰光机电技术有限公司，Labthink，MED-01；厚度测定仪：长春市月明小型试验机有限责任公司，ZUS-4 型；衰减全反射红外光谱，Thermo Scientific；X 射线衍射仪，日本 Rigaku Denki Co. Ltd，型号 D/Max-200。

1.3 实验方法

1.3.1 壳聚糖/淀粉复合薄膜制备

称取一定量壳聚糖粉末，溶于 1%（*m/V*）乙酸溶液中，磁力搅拌制备浓度为 2%的壳聚糖溶液。另称取一定量淀粉（干基），配制成 4%（*m/m*）淀粉溶液，水浴加热搅拌直至充分糊化。待淀粉溶液冷却至室温后，以 1:1（*m/m*），配制壳聚糖/淀粉溶液。采用流延法，将制备的壳聚糖/淀粉溶液倒入 13 cm×13 cm 的聚酯平皿中，在 45 ℃下干燥过夜，待薄膜完全干燥后进行揭膜，干燥保存薄膜。

壳聚糖/玉米淀粉复合薄膜、壳聚糖/马铃薯淀粉复合薄膜、壳聚糖/木薯淀粉复合薄膜分别记为：CTS/Corn、CTS/Potato、CTS/Tapioca。

1.3.2 复合薄膜耐酸性能测定

称取 0.2500 g 壳聚糖/淀粉薄膜（干基），置于 50 mL 模拟胃液中浸泡，分别在浸泡 0.5、1、2 h 后取出薄膜，烘干，称重并计算薄膜含水率，此时薄膜干基重量记为 W_m；根据参考文献，配制模拟胃液，薄膜的损失率计算如下：

$$\text{损失率}/\% = (1-W_m/0.2500)\times 100\%$$

1.3.3 复合薄膜拉伸性能测定

参考文献中提及的方法[5]，根据 ASTM 标准方法 D882，将 1.3.1 中制备的薄膜置于 23 ℃、相对湿度 50%环境中平衡 7 d 后，取宽 30 mm、长 80 mm 的平整复合薄膜，以 10 mm/min 的速度进行拉伸，记录薄膜的抗拉强度（MPa）、断裂伸长率（%）以及弹性模量（MPa）。

1.3.4 复合薄膜的链结构测定

复合薄膜的链结构采用衰减全反射红外光谱（ATR-FTIR）测定，以空气为背景，薄膜置于 ATR 附件上，扫描 600 cm^{-1} 到 4000 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}，扫描 16 次，所得谱图进行基线校正处理。

1.3.5 复合薄膜的结晶结构

将复合薄膜水分平衡后，利用 X 射线衍射仪，采用波长为 0.1542 nm 的单色 Cu-K 射线，对样品进行测定。在管压为 40 kV，管流为 40 mA，起始角为 4°，终止角为 40°，步长为 0.033°的测试条件下，以 10°/min 连续扫描。

1.3.6 复合薄膜包衣片剂的释放性能

综合文献中提及的方法[6,7]，采用湿法造粒制备含有模型药物 5-ASA 的的片芯（直径 10 mm），通过水悬浮溶液包衣对片芯进行包裹，然后借助体外模拟释放系统，测定壳聚糖/淀粉溶液薄膜包衣片剂的释放情况。

1.3.7 数据统计

采用 SPSS 21.0 软件分析实验数据，数据差异性采用单因素方差分析处理，$p<0.05$ 表示具有显著差异，实验重复 3 次。

2 结果与讨论

2.1 复合薄膜的表面形貌变化

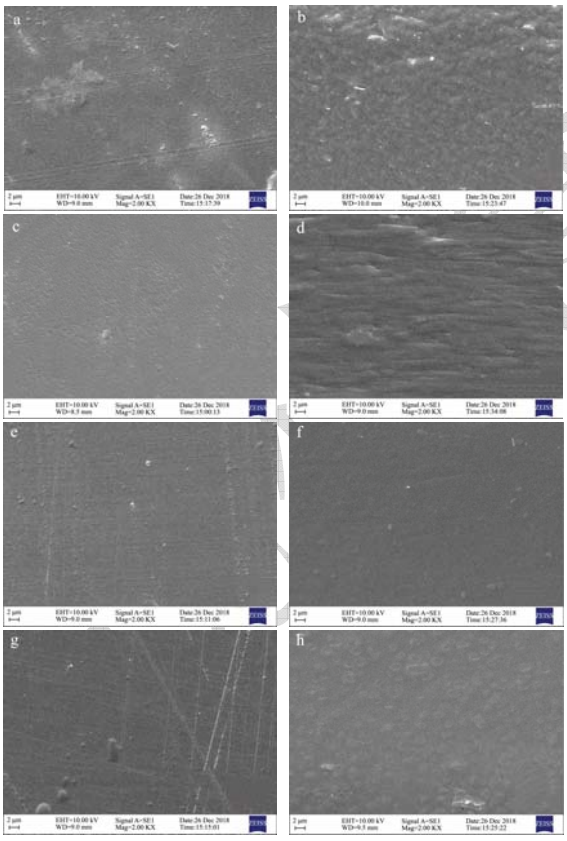


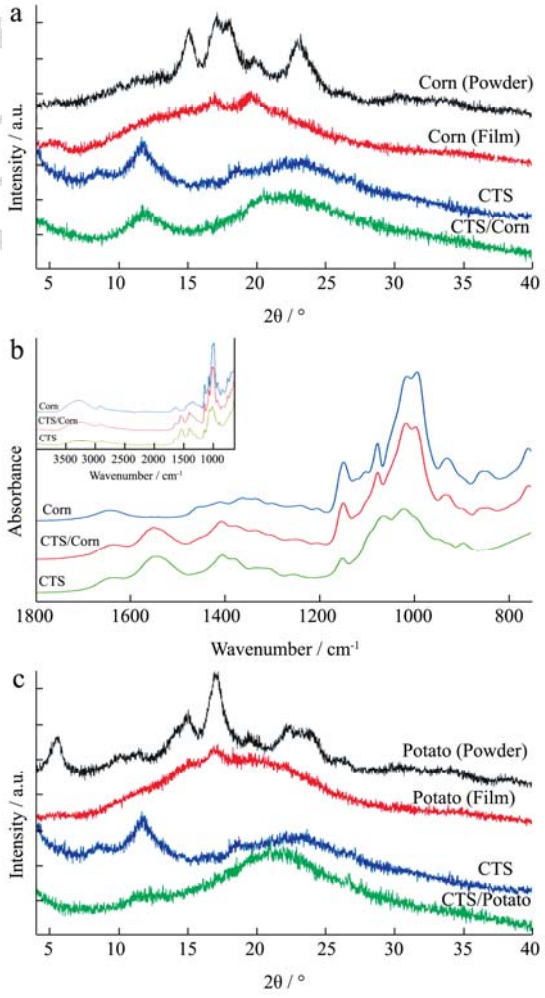
图 1 复合薄膜的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of different chitosan-starch blending films

注：×2000 倍，左图为平面，右图为断面；a 到 d 依次为壳聚糖薄膜、复合薄膜 CTS/Corn、复合薄膜 CTS/Potato、复合薄膜 CTS/Tapioca。

不同淀粉/壳聚糖复合膜的平面和断面扫描电镜（SEM），如图 1。从图 1a、b 可以看出，壳聚糖薄膜表面不平整，有团絮状的物质，断面中也有大量团絮状物质出现。经过与淀粉复合后，薄膜表面变得平整，团絮状物质消失，仅有少量颗粒存在（图 c-h）。但与不同淀粉制备复合薄膜，薄膜断面呈现不同的形貌。首先，在复合薄膜 CTS/Potato 的断面中（图 1f），团状物质最少，在放大 2000 倍下，仅有少量颗粒。其次，复合薄膜 CTS/Tapioca 的断面中均匀分布着椭圆形颗粒。而复合薄膜 CTS/Corn 的断面中团聚物呈带状分布，出现此现象与复合薄膜制备过程中壳聚糖与淀粉分子链段相互作用有关[8]。

2.2 复合薄膜的结晶结构分析



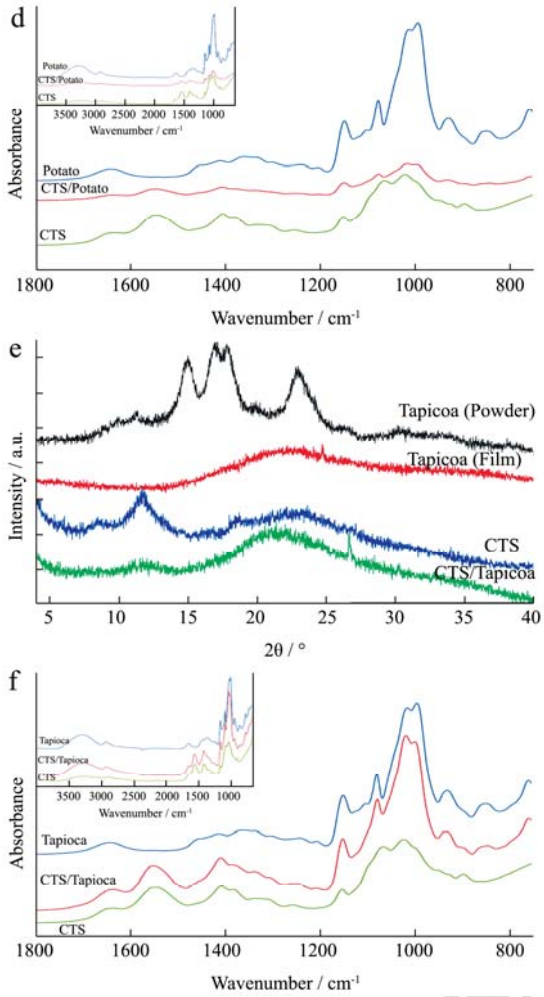


图 2 复合薄膜的 X-射线衍射图和红外光谱图

Fig.2 X-ray diffraction pattern and FTIR spectra of different chitosan-starch blending film

图 2a、c、e 是复合薄膜的 X-射线衍射图。其中，纯壳聚糖薄膜在 11.67° 有明显的衍射峰，在 8.52° 处也有一较小的衍射峰，同时在 20~25° 有一弥散峰。而玉米淀粉和木薯淀粉在 15°、17°、18° 和 23° 处附近有衍射峰，属于 A 型淀粉，马铃薯淀粉在 5.6°、17°、22°、24° 附近有衍射峰出现，属于 B 型淀粉[6]。但经糊化制成薄膜后，淀粉原有结晶结构吸水溶胀、分子链段游离并重新排布，原有结晶结构被破坏，以上特征峰消失，因此在 XRD 衍射图中，三种纯淀粉薄膜均呈现宽泛的弥散峰。

当壳聚糖与淀粉共同制备复合薄膜，受壳聚糖分子链段的影响，壳聚糖与淀粉分子链间通过氢键形成微结构，随着分子链的移动、淀粉分子链回生相互缠绕[3]，复合薄膜在 20~25° 有一宽峰，由此可见，复合薄膜中存在壳聚糖链段与淀粉分子链缠绕形成的复合结构。

通过对复合薄膜的结晶度进行计算（表 1），复合薄膜 CTS/Corn 的结晶度最高，达 34.50%，明显高于复合薄膜 CTS/Potato 27.33%和复合薄膜 CTS/Tapioca 27.30%，结晶度降低与薄膜中壳聚糖-NH_3^+与淀粉-OH 结合形成有序复合结构有关[9]。此外，复合薄膜 CTS/Corn 在 11.71° 附近有一衍射峰，与纯壳聚糖薄膜在 11.67° 的衍射峰位置接近，而其他两种复合薄膜在此处并无相关衍射峰出现，此结果与参考文献[10]相似，推测这与复合薄膜 CTS/Corn 中有大量游离的壳聚糖链段形成的半结晶结构有关。

表 1 不同复合薄膜的结构参数※

Table 1 Structural parameter of different chitosan-starch blending films

样 4 品	结晶度/%	1047 cm^{-1}/1022 cm^{-1} 峰面积比
CTS/Corn	34.51±0.66^{b}	0.44±0.07^{a}
CTS/Potato	27.42±0.31^{a}	0.58±0.02^{b}
CTS/Tapicoa	27.31±0.20^{a}	0.52±0.03^{ab}

注：表中数据采用 Duncan 法对同一列数据进行两两相互比较，不同字母间表示在 p<0.05 水平下有显著差异。

2.3 复合薄膜的链结构分析

图 2b、d、f 是壳聚糖/淀粉复合薄膜的 ATR 红外光谱图，比较 800~1800 cm^{-1} 波段的图谱，壳聚糖薄膜在 1550 cm^{-1} 附近有 N-H 的变形振动峰，在 1630 cm^{-1} 附近有 C=O 振动峰[10]，1150 cm^{-1} 和 1010 cm^{-1} 附近分别有 C-O-C 对称振动峰和 C-O 的骨架振动峰[11]。而淀粉薄膜在 1650 cm^{-1} 附近出现无定型区域的吸收峰[12,13]，930 cm^{-1} 附近有淀粉的非对称环模式(α-1，4 糖苷键 C-O-C)的骨架振动[14]，三种淀粉在红外光谱上没有明显区别。复合薄膜在 1550 cm^{-1}、1400 cm^{-1} 附近有 N-H 键变形振动及酰基吸收峰，这是受复合薄膜中壳聚糖的影响。对比三种复合薄膜，薄膜 CTS/Potato 在 1157 cm^{-1}、1080cm^{-1} 以及 1018 cm^{-1} 几处的吸收峰明显弱于另外两种薄膜，这与复合薄膜制备过程中，壳聚糖分子链段和淀粉分子链相互缠绕形成复合结构有关，与本文的前期相关研究结论一致[8]。

此外，利用傅里叶红外光谱对淀粉链构象及有序螺旋的敏感性，采用反卷积技术进行计算，测定样品中淀粉有序部分与无定形部分的比例。在淀粉样品 1300~800cm^{-1} 区域，有淀粉的 C-C、C-O 和 C-H 的伸缩振动及 C-OH 的弯曲振动形成明显的吸收峰。其中，

以 1047 cm^{-1} 和 1022 cm^{-1} 的峰面积定量反映样品中淀粉分子链的有序结构与无定形结构的比例[1,15]，结果见表 1。在 3 种复合薄膜中，复合薄膜 CTS/Potato 和 CTS/Tapicoa 中淀粉分子链的有序程度较高，有序程度最差的是 CTS/Corn。在复合薄膜制备过程中，壳聚糖分子链可缠绕进入溶胀、游离的淀粉分子链中，壳聚糖上的-NH_3^+与淀粉的-OH 通过氢键作用形成复合结构。根据文献，普通玉米淀粉的分子量约为 2.744~7.69×10^7g/mol，木薯淀粉的分子量约为 5.99×10^7g/mol，马铃薯淀粉的分子量在 3.48~9.80×10^7 g/mol 之间[16-18]。马铃薯淀粉分子量较大，具有一定的链长，因此在制备复合薄膜过程中，马铃薯淀粉分子链上的-OH 可与壳聚糖上的-NH_3^+充分作用，促使壳聚糖/淀粉复合薄膜中淀粉分子链形成有序结构。复合薄膜 CTS/Corn 受其淀粉分子链长的影响，复合薄膜中存在一定数量的未参与形成有序结构的壳聚糖链段，此部分的壳聚糖链段相互连接，形成半结晶结构，同时也降低了薄膜中淀粉分子链的有序性。

2.4 复合薄膜的机械性能

表 2 为复合薄膜 CTS/Corn、CTS/Potato、CTS/Tapicoa 相关机械性能参数，三种复合薄膜中，薄膜 CTS/Potato 的抗拉强度 20.07 MPa、断裂伸长率 12.33%明显高于另外两种复合薄膜。

参考文献曾提及，薄膜的结晶度增加，会降低薄膜的抗拉强度、提高其断裂伸长率[19]。如前所述，由于壳聚糖-NH_3^+与淀粉-OH 结合形成有序复合结构，复合薄膜 CTS/Potato、CTS/Tapicoa 的结晶度小于 CTS/Corn，因此复合薄膜 CTS/Corn 的机械性能要低于另外两种复合薄膜。同时，在拉伸过程中，复合结构可提升薄膜的抗拉强度[3]。

表 2 不同复合薄膜的机械性能※

Table 2 Tensile properties of different chitosan-starch blending films

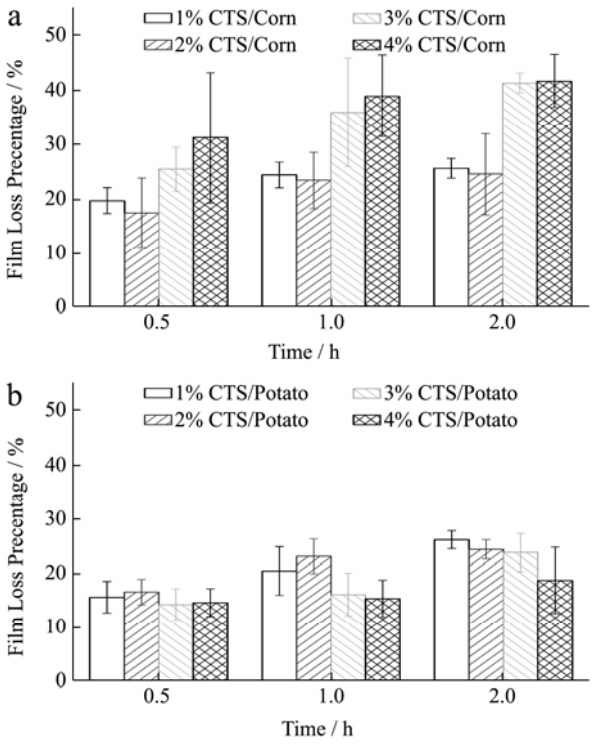
样品	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/MPa
CTS/Corn	5.67±1.20^a	2.30±0.57^a	5583.00±416.20^a
CTS/Potato	20.07±1.15^b	12.33±7.75^b	11797.00±4738.20^a
CTS/Tapicoa	6.10±1.18^a	4.13±0.32^a	4137.00±1891.00^a

注：表中数据采用 Duncan 法对同一列数据进行两两相互比较，不同字母间表示在 p<0.05 水平下有显著差异。

2.5 复合薄膜的耐酸、控释性能

天然多糖材料常用作活性物质或者药物的载体材料，调控载体材料的性能，实现药物等的控制释放。一般，活性物质、药物等进入人体胃肠道后，在胃（pH 1.2）中运转 2 h，随后转运至小肠（pH 6.8）被各种消化酶作用约 6 h，最后转运至结肠（pH 7.0）。载体材料需要根据活性物质吸收利用特点，将其运输至靶部位，控制物质释放。

大多数活性物质的吸收利用部位在小肠或结肠处，要实现此类物质的控制释放，提高其生物利用性能，需要载体材料对低 pH 的胃酸有一定的抵御性能，以确保活性物质不被降解。图 3a~c 是三种复合薄膜在模拟胃液环境中其重量损失的变化。随着薄膜在模拟胃液中的运转时间增加，薄膜的损失重量逐渐增大，其中薄膜 CTS/Corn 的损失情况最明显，运转 2 h 后，部分样品的损失率达 40%。薄膜 CTS/Potato 在模拟胃液中运转 0.5 h 后，薄膜的损失率在 14.28%~ 16.61%范围内；运转 2 h 后，薄膜的损失率约为 18.71%~26.15%。薄膜 CTS/Tapicoa 的重量损失变化情况与薄膜 CTS/Potato 的类似，在模拟胃液运转结束时，薄膜的损失率约为 16.14%~19.64%。



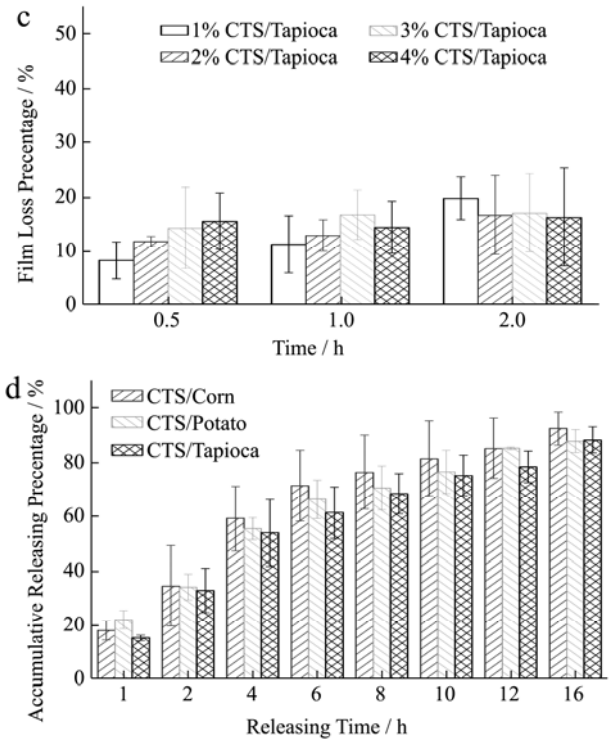


图 3 复合薄膜的耐酸性(a-c)及其薄膜包衣片剂的释放性能(d)

Fig.3 Acid-resistance of chitosan-starch blending films (a-c) and *in vitro* releasing of the film coating tablet (d)

考虑到复合溶液的流动性及复合薄膜的耐酸性，以 2%淀粉溶液与壳聚糖共混并进行薄膜包衣制备包载有活性物质的片剂，不同复合薄膜包衣片剂在模拟胃肠道中的释放情况如图 3d 所示。由图可知，淀粉/壳聚糖复合膜包衣片剂中 5-ASA 的释放率，随着在模拟人体消化道环境中运转时间的延长而逐渐增加。在模拟胃液运转的 2 h 时间内，5-ASA 的释放率在 32.71%~34.35%之间，其原因在于复合薄膜中壳聚糖链段溶于模拟胃液，同时壳聚糖/淀粉复合结构发生溶胀，使得片剂中部分 5-ASA 释放。当运转至模拟肠液时，由于溶出介质 pH 值升高，壳聚糖不溶于释放介质，此时片剂包衣薄膜的降解主要来自于肠液中胰酶及微生物对复合薄膜中淀粉分子链段的作用。在模拟小肠液运转 6 h，累积有 41.74%、36.33%和 35.48%的 5-ASA 分别从 CTS/Corn、CTS/Potato 和 CTS/Tapioca 复合薄膜包衣片剂中释放。随后，薄膜包衣片剂被转运至模拟结肠环境。当模拟释放结束时（16 h），5-ASA 累积释放率超过了 85%。与前期关于不同壳聚糖/淀粉复合薄膜包衣片剂的释放情况相比（27.38%~38.96%释放于模拟胃液、21.83%~41.74%释放于模拟小肠液）[8]，不同淀粉/壳聚糖复合薄膜包衣片剂的释放情况与之大致一致。

在整个模拟消化过程中，CTS/Corn 复合薄膜包衣片剂的 5-ASA 释放率明显高于其他两种薄膜包衣片剂，当运转时间达 16 h 时，从 CTS/Corn 复合薄膜包衣片剂中释放的 5-ASA 达 92.13%。结合复合薄膜的微观结构变化，在模拟胃液环境中，CTS/Corn 复合薄膜中存在的未参与形成有序结构的部分壳聚糖，易溶于周围环境，同时壳聚糖/淀粉复合结构发生局部溶胀，使得复合薄膜耐酸性、完整性下降，进而影响 CTS/Corn 复合薄膜包衣片剂的控释性能。复合薄膜 CTS/Potato 和 CTS/Tapioca 中淀粉有序结构多于 CTS/Corn，在抵御胃酸过程中有效限制了水分的侵入[20]，薄膜在模拟胃液中重量损失小于 CTS/Corn，复合薄膜包衣片剂的控释性能较优，60%以上的药物可递送至小肠、结肠部位。

3 结论

本文采用流延法制备不同的壳聚糖/淀粉复合薄膜，通过红外光谱、X-射线衍射分析，不同复合薄膜的结晶度、分子链段有序性等存在差异，这与制备过程中淀粉分子链上的-OH 与壳聚糖上的-NH_3^+充分作用生成复合结构有关，这一差异进而影响复合薄膜的机械力学性能、耐酸性及其薄膜包衣片剂的控释性能。其中，复合薄膜 CTS/Potato、CTS/Tapioca 的耐酸性能及复合薄膜包衣片剂的控释性能较佳，可作为药物、活性功能因子小肠、结肠定向释放的载体材料。

参考文献

[1] 赵月.淀粉基水悬浮包衣传输系统的构建及其释放行为的研究[D].广州:华南理工大学,2014
ZHAO Yue. Preparation of starch-based aqueous suspension coating delivery system and its releasing behaviors [D]. Guangzhou: South China University of Techonology, 2014

[2] Yadav S, Mehrotra GK, Bhartiya P et al. Preparation, physicochemical and biological evaluation of quercetin based chitosan-gelatin film for food packaging [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 227: 9

[3] Ren L, Yan X, Zhou J et al. Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 105: 1636-1643

[4] Pavoni JMF, Luchese CL, Tessaro IC. Impact of acid type for chitosan dissolution on the characteristics and biodegradability of cornstarch/chitosan based films [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 138: 693-703

[5] Liu Q-R, Wang W, Qi J et al. Oregano essential oil loaded

soybean polysaccharide films: Effect of Pickering type immobilization on physical and antimicrobial properties [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 165-172

[6] Wang X, Li X, Chen L et al. Preparation and characterisation of octenyl succinate starch as a delivery carrier for bioactive food components [J]. Food Chemistry, 2011, 126: 1218-1225

[7] Chen J, Li X, Chen L et al. Starch film-coated microparticles for oral colon-specific drug delivery [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 191: 242-254

[8] 司徒文贝,李珊珊,李佳莹,等.具有不同微结构的壳聚糖/淀粉复合材料的性能及其应用[J].现代食品科技,2019,35,(9): 140-146
SITU Wen-bei, LI Shan-shan, LI Jia-ying, et al. The property of chitosan with different microstructure/starch compositeand its application [J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(9): 140-146

[9] Perez J J, Francois N J, Maroniche G A et al. A novel, green, low-cost chitosan-starch hydrogel as potential delivery system for plant growth-promoting bacteria [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 202: 409-417

[10] Yong H, Wang X, Zhang X et al. Effects of anthocyanin-rich purple and black eggplant extracts on the physical, antioxidant and pH-sensitive properties of chitosan film [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 94: 93-104

[11] 司徒文贝,梁妍,陈晓玲,等.交联壳聚糖薄膜及其水凝胶骨架片的制备与控释性能探讨[J].现代食品科技,2017,33: 155-160,57
SITU Wen-bei, LIANG Yan, CHEN Xiao-ling, et al. Preparation and controlled-releasing property of crosslinked chitosan film and hydrogel matrix tablet [J], Modern Food Science and Technology, 2017, 33: 155-60, 57

[12] Mazancova P, Nemethova V, Trel'ova D et al. Dissociation of chitosan/tripolyphosphate complexes into separate components upon pH elevation [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 192: 104-110

[13] Buschmann M D, Merzouki A, Lavertu M et al. Chitosans for delivery of nucleic acids [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2013, 65: 1234-70

[14] 任静,刘刚,欧全宏,等.淀粉的红外光谱及其二维相关红外光谱的分析鉴定.中国农学通报,2015,31:58-64
REN Jing, LIU Gang, OU Quan-hong, et al. Starch discrimination with fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and two-dimensional correlation infrared spectroscopy (2D-IR) [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2015, 31: 58-64

[15] 张攀峰.不同品种马铃薯淀粉结构与性质的研究[D].广州:华南理工大学,2012
ZHANG Pan-feng. Study on structure ans properties of different varieties potato starches [D]. Guangzhou: South China University of Techonology, 2012

[16] 于轩.不同来源淀粉的分子结构对其酶解性能影响的研究[D].无锡:江南大学,2013
YU Xuan. The effect of molecular structure on enzymatic properties of starches from various souces [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013

[17] 陈玲,赵月,张攀峰等.不同品种马铃薯淀粉的结构[J].华南理工大学学报(自然科学版),2013,41:6
CHEN Ling, ZHAO Yue, ZHANG Pan-feng, et al, Structure of potato starches with different varieties [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2013, 41: 6

[18] 张攀峰,陈玲,李晓玺,等.不同直链/支链比的玉米淀粉分子质量及其构象[J].食品科学,2010,31:4
ZHANG Pan-feng, CHEN Ling, LI Xiao-xi, et al, Molecular mass and conformation of corn starches with ddifferent amylose/amylopectin ratios [J]. Food Science, 2010, 31: 4

[19] Sun K, Li F, Li J et al. Optimisation of compatibility for improving elongation at break of chitosan/starch films [J]. Rsc Advances, 2019, 9: 24451-24459

[20] Wu W, Hsiao P, Huang Y. Effects of amylose content on starch-chitosan composite film and its application as a wound dressing [J]. Journal of Polymer Research, 2019, 26: 137