

# 直链淀粉/支链淀粉比例对酯化淀粉薄膜增塑剂迁移的影响

李晓玺<sup>1</sup>, 钟怡平<sup>1</sup>, 黄晨<sup>1</sup>, 朱杰<sup>1</sup>, 李琳<sup>1</sup>, 梁毅<sup>2</sup>, 陈玲<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

(2. 广东中轻枫泰生化科技有限公司, 广东茂名 525427)

**摘要:** 通过选择不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉, 制备了不同结构特征的淀粉基薄膜, 并对这些结构对抑制增塑剂邻苯二甲酸二乙酯 (DEP) 在微波条件下迁移的影响进行了研究。结果表明, 直链淀粉/支链淀粉比例为零的 waxy 酯化淀粉薄膜材料中分子间相互作用力强, 有序微区尺寸较大, 抑制 DEP 迁移的程度最大。直链淀粉/支链淀粉比例为 50% 的 G50 酯化淀粉薄膜材料中, 分子间相互作用力虽弱, 但较大的有序微区及内部致密的结构起到了较好地限制增塑剂迁移的作用。直链淀粉/支链淀粉比例为 80% 的 G80 酯化淀粉薄膜材料中虽微晶存在, 但分子间相互作用力较弱、有序微区尺寸小、增塑剂迁移量最大。因此, 可以通过改变直链淀粉与支链淀粉的比例来降低酯化淀粉薄膜中增塑剂的迁移, 为更好地合理设计及安全使用淀粉基薄膜材料提供了基础数据及理论依据。

**关键词:** 酯化淀粉薄膜; 微波; 直链淀粉/支链淀粉比例; 增塑剂迁移; 结构调控

文章编号: 1673-9078(2017)5-97-102

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.5.106

## Effect of Amylose/Amylopectin Ratios on Plasticizer Migration in Esterified Starch-based Films

LI Xiao-xi<sup>1</sup>, ZHONG Yi-ping<sup>1</sup>, HUANG Chen<sup>1</sup>, ZHU Jie<sup>1</sup>, LI Lin<sup>1</sup>, LIANG Yi<sup>2</sup>, CHEN Ling<sup>1</sup>

(1. College of Food Sciences and engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Guangdong Zhongqingfengtai Biochemical Technology Co., Ltd, Maoming 525427, China)

**Abstract:** Hydrophobic esterified starch-based films with different structures were prepared by using esterified starches with different ratios of amylose and amylopectin, and the inhibitory effect of these structures on migration of the plasticizer diethyl phthalate (DEP) during microwave treatment was investigated. The results indicated that the waxy esterified starch-based film (waxy ES) with an amylose and amylopectin ratio of zero exhibited a strong molecular interaction, a large ordered aggregation region, and the strongest inhibitory effect on DEP migration. For the esterified starch-based film (G50 ES) with an amylose and amylopectin ratio of 50%, despite weak molecular interaction, the large ordered aggregation region and the compact internal structure impeded the movement of DEP molecules effectively. For the esterified starch-based film (G80 ES) with an amylose and amylopectin ratio of 80%, despite the presence of microcrystals, the molecular interaction was weak, the size of ordered aggregation region was small, and the highest amount of DEP migrated. Therefore, plasticizer migration can be reduced by controlling the amylose/amylopectin ratio in esterified starch-based film. These results provide the basic data and theoretical basis for a more reasonable design and safe application of starch-based film as packaging materials.

**Key words:** esterified starch-based film; microwave; amylose/amylopectin ratio; plasticizer migration; structure control

为了提高食品包装材料的应用性能, 稳定剂、抗氧化剂、润滑剂和增塑剂等加工助剂的添加不可避免

收稿日期: 2016-03-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31271824、21376095); 教育部新世纪优秀人才计划项目 (NCET-12-0193)

作者简介: 李晓玺 (1977-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 多糖结构修饰与功能材料

通讯作者: 陈玲 (1961-), 女, 博士, 教授, 主要从事淀粉功能材料研究

[1]。然而, 在包装材料与食品体系接触的过程中, 某些加工助剂会迁移至食品内<sup>[2]</sup>, 引发食品安全问题<sup>[1]</sup>。尤其在微波加热处理食品的过程中, 微波能加速极性小分子的运动, 加强材料和食品中某些组分的相互作用, 进一步促进了小分子物质的迁移<sup>[3]</sup>。目前, 对抑制助剂迁移的探究多集中于传统高分子塑料, 然而其所造成的环境污染问题日益凸显, 且全球石油资源短缺, 因此, 非石油基的生物可降解材料已成为近年来

材料研究领域的热点<sup>[4]</sup>。淀粉作为一种来源广泛、价格低廉的可生物降解天然高分子,在食品包装领域受到了众多研究者的关注。增塑剂常添加入淀粉基材料中以改善材料的热塑性并提高力学性能<sup>[5]</sup>,但同时,它也面临迁移至食品并影响食品安全的问题。

对于淀粉原料而言,直链淀粉及支链淀粉的比例对于膜的结构有很大的影响。有研究发现直链淀粉膜比支链淀粉膜的表面粗糙,这是由于直链淀粉是线性的,支链淀粉是枝状的,枝状分子相对于线性分子更难移动,不易相互靠近而排列,更难形成结晶,支链淀粉则完全处于无定形状态,因此,直链淀粉高的膜内部的结晶结构导致膜表面粗糙<sup>[6,7]</sup>。此外,直链淀粉膜具有较大的强度和较小的断裂伸长率,并且更耐水解、酸解和酶解<sup>[8]</sup>。García 等人发现普通玉米淀粉膜的氧气,二氧化碳和水蒸气透过率均高于高直链玉米淀粉膜<sup>[9]</sup>。

在成膜过程中,淀粉分子重新排列形成具有半结晶形态的空间网络结构,这些结构受到淀粉分子结构、增塑剂种类、成膜条件等的影响而产生差异<sup>[10]</sup>。通过调控淀粉分子的结构,形成分子链排列紧密的三维网络结构可降低增塑剂的扩散系数,进而抑制迁移。本研究以 DEP 为增塑剂,制备了不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉基薄膜材料,探究不同结构在微波处理条件下对增塑剂迁移的影响,以期主动防御淀粉薄膜材料中增塑剂的迁移,为合理设计开发淀粉基食品包装材料奠定基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

直链淀粉含量为 0% 的蜡质玉米淀粉(waxy)、直链淀粉含量为 50% 的淀粉(G50)及直链淀粉含量为 80% 的淀粉(G80),实验室制备;DEP,天津市福晨化学试剂厂;矿泉水,农夫山泉有限公司;液态氮,广州市捷通气体科技有限公司;无水乙醇,天津市大茂化学试剂厂。

### 1.2 仪器与设备

Tensor37 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;小角/广角 X 射线仪,奥地利 Anton Paar 公司;EVO 18 型扫描电子显微镜,德国 ZEISS 公司;ETHOS SEL 型微波萃取仪,意大利 Milostore 公司;UV-3802 型紫外可见分光光度计,尤尼柯(上海)仪器公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 酯化淀粉薄膜的制备

以 DEP 为增塑剂,采用流延法<sup>[11]</sup>制备 DEP 含量为 23.08 wt% (m/m) 的酯化淀粉薄膜。

#### 1.3.2 酯化淀粉薄膜的断面形貌观察

采用扫描电子显微镜对薄膜断面形貌进行观察。薄膜在液氮中冷冻后脆断,固定于样品台上,喷金后进行观察,工作电压为 20 kV。

#### 1.3.3 酯化淀粉薄膜的红外光谱测试

采用傅里叶变化红外光谱仪-衰减全反射模式(ATR)对酯化淀粉薄膜进行测试。用压头将酯化淀粉膜紧压于 ATR 附件的晶体表面,扫描 32 次,分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描范围为  $600\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。对获得的红外光谱图中  $1800\sim 600\text{ cm}^{-1}$  部分的数据通过 PeakFit 软件进行自动去卷积分峰处理<sup>[11,12]</sup>,自动去卷积的滤波常数为 75.0,经多次拟合后得到最大拟合参数下的酯化淀粉薄膜以及 DEP 的红外光谱特征峰位置。

#### 1.3.4 酯化淀粉薄膜的小角/广角 X 射线散射分析

散射图谱通过 SAXSess 散射系统检测,工作电压 40 kV,工作电流 50 mA,光源 Cu-K $\alpha$ ,波长  $\lambda=0.1542\text{ nm}$ ,样品到检测器距离 261.2 mm,经归一化和消模糊处理后得到关于散射函数  $I(q)\sim$  散射矢量  $q$  ( $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ ,  $2\theta$  为散射角)的散射图谱。

#### 1.3.5 微波迁移实验

在微波萃取仪中进行。将不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉膜分别放入微波萃取仪的专用样品罐中,加入定量矿泉水,以  $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率从  $25\text{ }^\circ\text{C}$  加热至  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。微波最大功率为 1 kw。微波后小心收集膜材,擦干表面水分,放置于  $26\text{ }^\circ\text{C}$  环境中平衡 24 h 后待测。

#### 1.3.6 酯化淀粉薄膜中增塑剂迁移量的测定

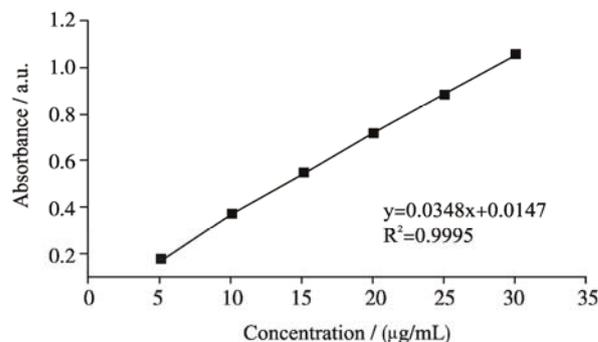


图1 紫外吸收强度与 DEP 浓度的线性回归图示

Fig.1 Linear regression between UV absorption intensity and DEP concentration

酯化淀粉薄膜经微波作用后,采用紫外分光光度计对迁移至矿泉水中的 DEP 的含量进行检测。首先,

精确称取 DEP 标准品 0.1000 g 于小烧杯中, 用 50% 乙醇水溶液转移入 50 mL 容量瓶, 定容后分别稀释成 5、10、15、20、25、30  $\mu\text{g/mL}$  的系列溶液作为 DEP 标准溶液。在 226 nm 处分别测定上述 DEP 标准溶液的吸光值, 得到 DEP 标准溶液的吸光值与浓度之间的标准曲线和线性回归方程 (图 1)。酯化淀粉薄膜在矿泉水中经微波处理后, 将酯化淀粉薄膜取出, 于微波处理后的矿泉水中加入 9 mL 无水乙醇, 定容至 50 mL, 在 226 nm 处分别测定其吸光值, 根据线性回归方程算出矿泉水中增塑剂的迁移量, 每个样品平行三次。

### 1.3.7 数据统计分析

实验结果为三次平行实验的平均值, 用平均值和标准偏差表示。通过 SPSS 22.0 统计软件进行数据处理, 采用单因素方差分析, 方差齐时组间比较采用 Duncan 法, 方差不齐时组间比较采用 Dunnett's T3 法。  $p < 0.05$  表明有显著性差异。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉

#### 薄膜的微观形貌

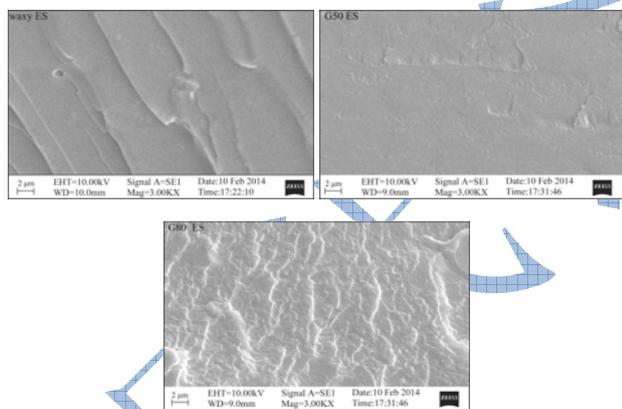


图 2 不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜材料的断面形貌

Fig.2 Cross-section micrographs of esterified starch-based films with different amylose/amylopectin ratios

图 2 是不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜材料的断面形貌。其断面形貌的变化是对由不同尺度微观结构组成的宏观结构的反映。从图中可以观察到, G50 酯化淀粉薄膜材料的断面形貌最平滑, 并且很致密, 只有少量轻微的凸起或凹陷。G80 酯化淀粉薄膜材料的断面最不平整, 有明显的无规则排列的长褶皱, 且有少量的颗粒凸起。对于全支链的 waxy 酯化淀粉薄膜材料的断面, 底层较为平滑且紧密, 但

平滑的表面上存在方向一致的凸起长条形褶皱和一些小孔。

### 2.2 不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉

#### 薄膜的链结构

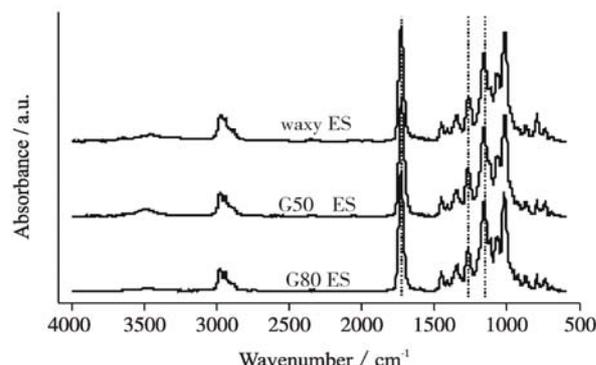


图 3 不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜材料的 FT-IR-ATR 光谱图

Fig.3 FT-IR-ATR spectra of esterified starch-based films with different amylose/amylopectin ratios

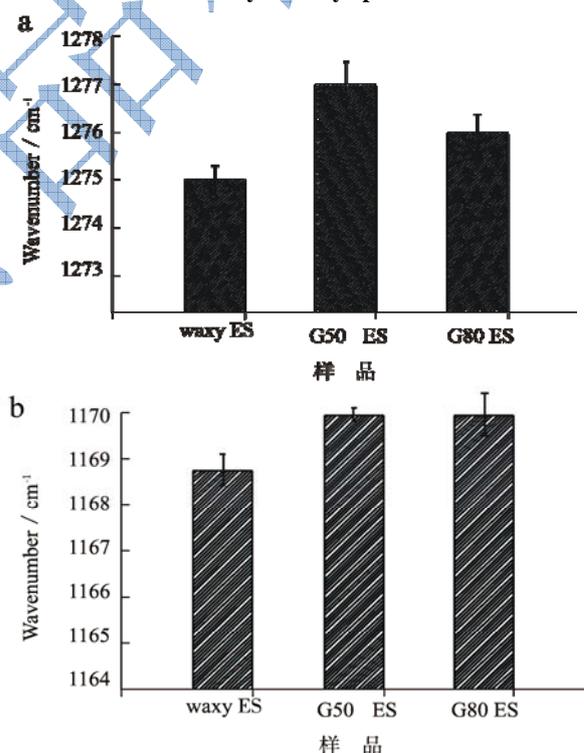


图 4 不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜材料中酯化淀粉分子 (a) 和 DEP 分子 (b) 中 C-O 伸缩振动吸收峰位变化

图 3 为不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜材料的红外光谱图。从图中可见, 在  $1740 \text{ cm}^{-1}$  处是酯基的特征吸收峰, 在约  $1170 \text{ cm}^{-1}$  处归属于淀粉

分子酯基中的 C-O 伸缩振动, 在约 1278 cm<sup>-1</sup> 处的红外吸收峰归属于 DEP 酯基中的 C-O 反对称振动。为了进一步研究不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉分子与 DEP 分子的相互作用, 图 4 给出了特征基团 C-O 伸缩振动吸收峰位置变化。根据光谱振动频率  $\nu$  的计算公式:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

式中,  $k$  为化学键力常数;  $\mu$  为原子的折合质量:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

将频率改用波数来表示, 则式(1)可改写为:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2)$$

式(2)表明,  $\mu$  不变, 若一化学键的波数变大, 则代表化学键力常数  $k$  变大, 即键能增大, 反之键能减小, 而键能受化合物结构或所处环境的影响而改变。由此可以发现, G50 酯化淀粉分子的 C-O 伸缩振动吸收峰略大于其他的酯化淀粉分子, 其与 DEP 分子之间的相互作用力较弱, 而 waxy 酯化淀粉分子的 C-O 伸缩振动吸收峰位置最小, 其与 DEP 分子间的相互作用力最强。

### 2.3 不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜的结晶结构

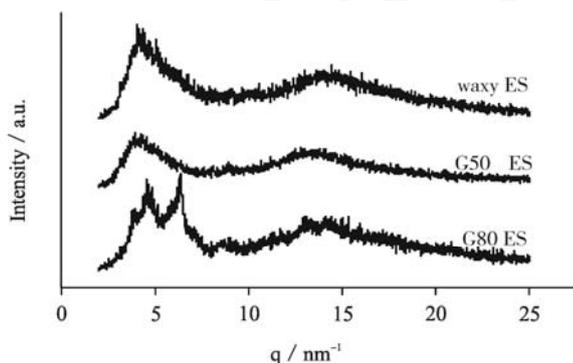


图 5 不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜材料的 WAXS 图谱

Fig.5 WAXS spectra of esterified starch-based films with different amylose/amylopectin ratios

图 5 为不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜材料的广角 X 射线散射图谱。由图中可以看出, 不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜材料中

整体表现出宽泛的弥散峰, 属于无定形结构, 其中, 在 3~7 nm<sup>-1</sup> 和 12~18 nm<sup>-1</sup> 附近出现散射峰, 是典型的 B 型结晶结构。淀粉分子链段的支叉程度及长短对材料的结晶结构会产生影响<sup>[13]</sup>。对于 G80 酯化淀粉薄膜材料, 在 3~7 nm<sup>-1</sup> 出现了两个明显的衍射峰, 这表明, 不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜材料整体呈现无定形结构, 但成膜过程中直链淀粉相比于支叉程度高的支链淀粉移动能力更强, 更容易相互之间靠近并有序排列, 形成了规整度较高的结晶。并且, 3~7 nm<sup>-1</sup> 的散射峰位置随着直链淀粉含量的升高, 逐渐向大角度移动, 从 3.23 nm<sup>-1</sup> (waxy), 3.82 nm<sup>-1</sup> (G50) 移动到 4.28 nm<sup>-1</sup>, 7.23 nm<sup>-1</sup> (G80), 由布拉格公式可知, 晶面间距呈现越来越小的趋势。

### 2.4 不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜的有序微区结构

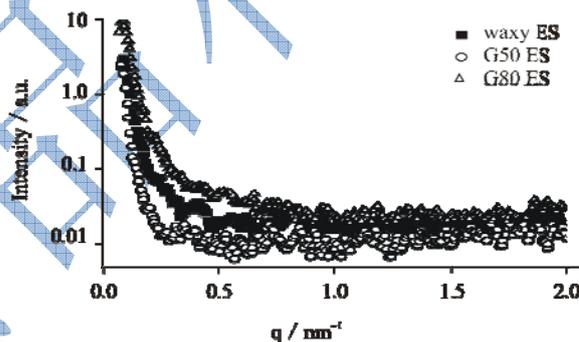


图 6 不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜的 SAXS 图谱

Fig.6 SAXS plots of starch ester films with different amylose/amylopectin ratios

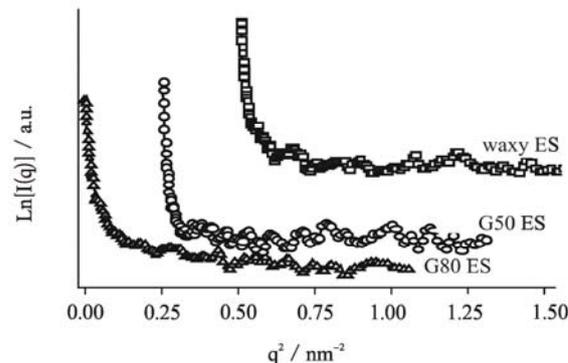


图 7 不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜的 Guinier 图谱

Fig.7 Guinier plots of starch ester films with different amylose/amylopectin ratios

图 6 是不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜材料的小角 X 射线散射图谱。由图中可看出,  $q$  值在 0.1 nm<sup>-1</sup>~0.6 nm<sup>-1</sup> 的范围内散射信号强度最强的

是 G80 酯化淀粉薄膜材料, 其次是 waxy 酯化淀粉薄膜材料, 最弱的是 G50 酯化淀粉薄膜材料。成膜过程中, 溶剂逐渐挥发, 酯化淀粉分子在增塑剂的作用下相互连接, 形成网络结构, 由于 G80 酯化淀粉薄膜材料中直链淀粉含量最高, 易形成更为明显的微晶结构, 结晶结构相对于无定形结构的电子云密度高, 因此, 其有序微区与无定形区的电子云密度差异最大, 小角散射信号最强。有序微区的均方根旋转半径 ( $R_g$ ) 可采用 Guinier 公式:  $\ln[I(q)] = \ln[I(0)] - R_g^2 q^2/3$  ( $I(0)$  为  $q=0$  时的散射强度) 对图 6 进行变换<sup>[14]</sup> (如图 7), 通过图 7 中起始线性部分的斜率可得到不同链支比酯化淀粉薄膜材料中有序微区的均方根旋转半径  $R_g$  值, 如表 1 所示。

表 1 不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜材料有序微区结构的均方根旋转半径  $R_g$

Table 1 Radius of gyration ( $R_g$ ) of the ordered aggregation region in the esterified starch-based films with different amylose/amylopectin ratios from SAXS

	waxy ES	G50 ES	G80 ES
$R_g/\text{nm}$	$30.18 \pm 0.32^b$	$39.08 \pm 0.24^a$	$24.78 \pm 0.19^c$

注: 数据表示为平均值±标准偏差, 同一行中不同的字母表示有显著性差异( $p < 0.05$ )。

从图 7 和表 1 可知, G50 酯化淀粉薄膜材料中有序微区的  $R_g$  值最大, 为  $39.08 \pm 0.24$  nm, 其次为 waxy 酯化淀粉薄膜材料,  $R_g$  值为  $30.18 \pm 0.32$  nm, 最小为 G80 酯化淀粉薄膜材料,  $R_g$  值为  $24.78 \pm 0.19$  nm。结合红外分析的结果可知, G50 酯化淀粉薄膜材料中分子间作用力较弱, 形成的有序微区结构松散, 因此, 其尺寸最大。G80 酯化淀粉分子在成膜过程中, 由于 G80 中直链淀粉含量高, 在增塑剂作用下相互之间更易靠近形成结晶, 由此产生的有序微区更为致密, 所以  $R_g$  值最小。waxy 酯化淀粉分子由于支链程度高, 容易局部聚集形成范围较大的有序微区, 但由于其与增塑剂间的范德华力较强而收缩了有序微区的尺寸。

### 2.5 不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜结构对 DEP 迁移量的影响

将不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜材料浸入矿泉水中, 经微波处理后, 增塑剂迁移到矿泉水中的含量如图 8 所示。随着直链淀粉含量的增大, 迁移到矿泉水中的 DEP 含量分别为 174.05 mg, 197.22 mg 及 236.66 mg。此方法测得的 waxy 酯化淀粉薄膜材料的 DEP 迁移量为 G80 酯化淀粉薄膜材料的 73.54%, 迁移量减少了 26.45%, G50 酯化淀粉薄膜材

料的 DEP 迁移量为 G80 酯化淀粉薄膜材料的 83.33%, 迁移量减少了 16.67%。因此, 降低酯化淀粉的直链淀粉含量可以达到抑制其薄膜材料中增塑剂迁移的效果。

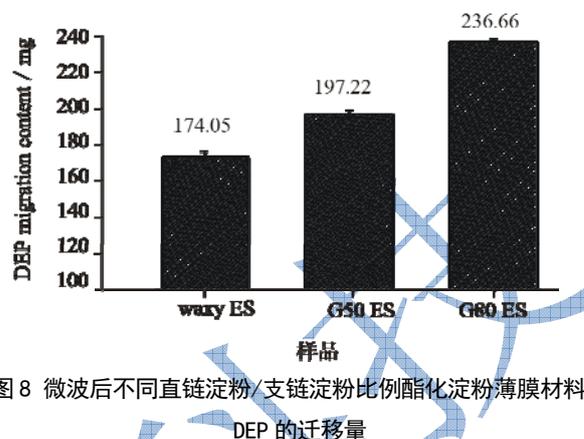


图 8 微波后不同直链淀粉/支链淀粉比例酯化淀粉薄膜材料中 DEP 的迁移量

Fig.8 Calculated amounts of migrating DEP in esterified starch-based films with different amylose/amylopectin ratios after microwave heating

由不同直链淀粉/支链淀粉比例的酯化淀粉薄膜材料结构特征可知, waxy 酯化淀粉薄膜材料中分子间的相互作用力强, 材料整体虽然呈现无定形结构, 但其中的有序微区尺寸较大、较紧密, 一方面能限制内部增塑剂的迁出, 另一方面可以起到阻碍无定形区中增塑剂的移动, 因此, 该材料抑制 DEP 迁移的程度最大。G50 酯化淀粉分子与 DEP 分子间相互作用力虽然弱, 且结晶程度低, 但较大的有序微区结构能很好地限制有序微区内及无定形区中增塑剂的移动, 同时, 通过观察断面形貌可知材料结构致密光滑, 从而能起到一定的抑制增塑剂迁移的作用。G80 酯化淀粉薄膜材料中虽然结晶程度高, 这些结晶能限制增塑剂的迁移, 但分子间相互作用力较弱, 有序微区尺寸小, 这都给增塑剂向外部移动提供了很大的空间, 最终该材料的增塑剂迁移量最大。

### 3 结论

改变酯化淀粉的直链淀粉与支链淀粉的比例可以构建具有不同结构的淀粉基薄膜。通过微波迁移实验表明, 酯化淀粉膜的结构对增塑剂 DEP 在矿泉水中的迁移产生显著影响。支链的酯化淀粉分子和 DEP 分子间的相互作用力强, 有序微区尺寸较大, 能同时阻碍有序微区内和无定形区中增塑剂的迁移, 因此, waxy 酯化淀粉薄膜材料抑制 DEP 迁移的程度最大。G50 酯化淀粉薄膜材料与 DEP 分子间相互作用力虽弱, 但较大的有序微区起到了较好地限制增塑剂移动的作用。G80 酯化淀粉薄膜材料与 DEP 分子间相互作用力

较弱、有序微区尺寸小, 即使有结晶结构的存在, 其增塑剂的迁移量依然最大。因此, 可以通过改变直链淀粉与支链淀粉的比例来降低酯化淀粉薄膜中增塑剂的迁移。

### 参考文献

- [1] Preeti S, Saengerlaub S, Wani A A, et al. Role of plastics additives for food packaging [J]. *Pigment & Resin Technology*, 2012, 41(6): 368-379
- [2] Poças M F, Hogg T. Exposure assessment of chemicals from packaging materials in foods: a review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2007, 18(4): 219-230
- [3] Guillard V, Mauricio-Iglesias M, Gontard N. Effect of novel food processing methods on packaging: structure, composition, and migration properties [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2010, 50(10): 969-988
- [4] Siracusa V, Rocculi P, Romani S, et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2008, 19(12): 634-643
- [5] Jiménez A, Fabra M, Talens P, et al. Edible and biodegradable starch films: a review [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2012, 5(6): 2058-2076
- [6] Rindlav-Westling A, Gatenholm P. Surface composition and morphology of starch, amylose, and amylopectin films [J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4(1): 166-172
- [7] Rindlav-Westling A, Stading M, Hermansson A M, et al. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1998, 36(2-3): 217-224
- [8] 吴颖. 新型淀粉膜的制备及其结构和性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2008  
WU Ying. Preparation of novel starch films and study on their structure and performance [D]. Tianjin: Tianjin University, 2008
- [9] García M A, Martino M N, Zaritzky N E. Edible starch films and coatings characterization: scanning electron microscopy, water vapor, and gas permeabilities [J]. *Scanning*, 1999, 21(5): 348-353
- [10] Jiménez A, Fabra M, Talens P, et al. Edible and biodegradable starch films: a review [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2012, 5(6): 2058-2076
- [11] Zhu Jie, Li Xiao-xi, Huang Chen, et al. Plasticization effect of triacetin on structure and properties of starch ester film [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94(2): 874-881
- [12] Kizil R, Irudayaraj J, Seetharaman K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FT-IR spectroscopy [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(14): 3912-3918
- [13] 吉玉碧, 徐国敏, 秦舒浩, 等. 软质 PVC 交联对增塑剂迁移行为的影响[J]. *高校化学工程学报*, 2012, 26(5): 793-799  
JI Yu-bi, XU Guo-min, QIN Shu-hao, et al. Migration of plasticizers in flexible crosslinked PVC [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2012, 26(5): 793-799
- [14] Glatter O, Kratky O. *Small angle X-ray scattering* [M]. London: Academic Press, 1982