

淀粉链/支比对淀粉-壳聚糖交联薄膜结构及性质的影响

张书艳, 侯菲翔, 麦俊熙, 冼伟雄, 朱杰, 李琳

(东莞理工学院食品健康工程与智能化加工研究中心, 化学工程与能源技术学院, 广东东莞 523808)

摘要: 本文以4种玉米淀粉(waxy、normal、G50、G80)制备淀粉-壳聚糖交联薄膜, 利用扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱分析仪(FTIR)、X-射线衍射仪(XRD)、接触角仪(CA)及热重分析仪(TGA)探讨了不同淀粉-壳聚糖交联薄膜的结构和性质差异。结果表明, 壳聚糖自交联薄膜的断面易产生孔洞, 而淀粉-壳聚糖交联薄膜断面中无孔洞结构; 随着直链淀粉含量升高, 交联薄膜断面的粗糙形貌更加明显。在交联体系中, 壳聚糖与淀粉分子形成新的氢键, G50、G80自交联薄膜在 $2\theta=17.36^\circ$ 附近弱衍射峰消失, 4种淀粉-壳聚糖交联薄膜整体均呈无定型态; 壳聚糖自交联薄膜的水接触角 $CA=76.57^\circ\pm 1.35^\circ$, 不同链/支比淀粉与壳聚糖交联后, 淀粉-壳聚糖交联薄膜的接触角均增大, 且支链淀粉含量越高, 薄膜的亲水性越强; 同时, 淀粉-壳聚糖交联薄膜的热稳定性低于壳聚糖或淀粉自交联薄膜。以上结果可为淀粉-壳聚糖交联薄膜在食品包装中的合理应用提供参考。

关键词: 壳聚糖; 淀粉; 链/支比; 交联

文章编号: 1673-9078(2020)06-82-88

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.6.1219

Structures and Property Characterization of Starch-chitosan Crosslinking Films with Different Amylose/amylopectin Ratio

ZHANG Shu-yan, HOU Fei-xiang, MAI Jun-xi, XIAN Wei-xiong, ZHU Jie, LI Lin

(Engineering Research Center of Health Food Design & Nutrition Regulation//School of Chemical Engineering and Energy Technology, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

Abstract: Starch-chitosan crosslinking films were prepared by starch with different amylose/amylopectin ratios (waxy, normal, G50 and G80). Scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction technology (XRD), Contact angle meter (CA) and Thermal gravimetric analysis (TGA) were applied to characterize the morphology, multi-scale structures and thermal property discrepancies of starch-chitosan crosslinking films. The results showed that cavities were formed in the film prepared by the self-crosslinkage of chitosan. When chitosan was crosslinked with starch, holes disappeared and homogenous fractured surface were newly formed in the film, and with the increase of amylose content, the roughness of cross-linked film was more obvious. In the meanwhile, new hydrogen-bonds were newly formed by crosslinking of chitosan and starch, the weak diffraction peaks around at $2\theta=17.36^\circ$ of G50 and G80 self-crosslinking films disappeared, and the interactions promoted amorphous structures formation in all chitosan-starch crosslinking films. The contact angle of chitosan self-crosslinking film was $76.57^\circ\pm 1.35^\circ$, when chitosan was crosslinked with starch with different amylose/amylopectin ratio, the contact angles of all starch-chitosan crosslinking films were increased, and films with higher amylopectin content showed stronger hydrophilicity. The cross-linkage of chitosan and starch accelerated the depolymerization and decomposition of macromolecules, leading to lower thermal

引文格式:

张书艳, 侯菲翔, 麦俊熙, 等. 淀粉链/支比对淀粉-壳聚糖交联薄膜结构及性质的影响[J]. 现代食品科技, 2020, 36(6): 82-88

ZHANG Shu-yan, HOU Fei-xiang, MAI Jun-xi, et al. Structures and property characterization of starch-chitosan crosslinking films with different amylose/amylopectin ratio [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2020, 36(6): 82-88

收稿日期: 2019-12-12

基金项目: 大学生创新创业训练计划(201811819039), 东莞理工学院高层次人才(创新团队)科研启动项目(KCYGXPT2017007)

作者简介: 张书艳(1990-), 女, 助理实验师, 研究方向: 多糖结构修饰与功能材料

通讯作者: 朱杰(1986-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 多糖结构修饰与功能材料; 共同通讯作者: 李琳(1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品生物化工

stabilities compared with the films by self-crosslinking of starch and chitosan. The results could provide reasonable utilization of starch-chitosan crosslinking film in the field of food packaging.

Key words: chitosan; starch; amylose/amylopectin ratio; crosslinking

随着社会的进步以及人们对环保意识的增强,利用天然高分子合成新型的高分子材料正受到人们的广泛关注^[1]。天然高分子具有来源广泛、低毒和可降解性能,广泛应用于食品包装、生物组织工程、药物控缓释和医用敷料等方面^[2,3]。目前研究较广泛的为纤维素、壳聚糖、淀粉及蛋白质等^[4-6]。

其中,壳聚糖是迄今为止发现的唯一天然碱性多糖,含有亲水性的游离羟基、羧基和氨基^[7]。壳聚糖具有吸附性、抗菌性、成膜性强,无毒、可降解及良好的生物相容性等特点,在食品包装领域具有很好的应用前景。然而,壳聚糖基薄膜具有性能差、耐水性差及抗菌效果不明显等缺点^[8],需采用共混、交联等方法对壳聚糖进行改性。常见的改性壳聚糖基薄膜主要有壳聚糖-蛋白质复合膜、壳聚糖-无机纳米粒子复合膜、壳聚糖-淀粉复合膜等^[9-11]。其中,淀粉与壳聚糖相似,也在食品包装材料中广泛应用。有研究表明,将适量的壳聚糖与淀粉共混改性后,复合膜的力学性能提高、水蒸气透过率降低^[12]。同时,与共混改性相似,壳聚糖可与淀粉进行交联,促使薄膜呈现不同的结构和性能。壳聚糖分别与多孔淀粉、双醛淀粉交联后,两种薄膜吸水率和水溶胀性能显著提高,后者机械性能提高,同时保留了对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌性能^[13,14]。

事实上,淀粉分为支链淀粉(α -1,4糖苷键和 α -1,6糖苷键)和直链淀粉(α -1,4糖苷键),淀粉分子结构将影响终产物的结构^[15,16]。前期研究结果表明,不同链/支比淀粉制备的薄膜,其机械性能和热稳定性均呈现差异化,高直链淀粉基薄膜比普通淀粉基薄膜具有更高的阻隔性和机械强度^[17,18]。另外,已有学者发现,壳聚糖分别与普通玉米淀粉和蜡质玉米淀粉共混制膜时,前者表现出更高的抗张强度(TS)和断裂伸长率(E)^[19]。然而,目前对淀粉与壳聚糖交联研究中,对链/支比淀粉的探讨较少,故本研究以4种不同链/支比玉米淀粉(waxy、normal、G50和G80)为原料,分别与壳聚糖进行交联制备薄膜,以探究淀粉链/支比对交联薄膜多层次结构和热性能的影响,以期为进一步提高壳聚糖和淀粉在食品包装中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

材料:蜡质玉米淀粉(waxy,直链淀粉含量=0.67%±0.07%),秦皇岛骊华淀粉股份有限公司;普通玉米淀粉(normal,直链淀粉含量=23.74%±0.08%),黄龙食品工业有限公司;G50玉米淀粉(G50,直链淀粉含量=47.31%±0.05%)、G80玉米淀粉(G80,直链淀粉含量=81.28%±0.14%),澳大利亚Penford有限公司;冰醋酸、聚乙二醇(PEG),上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

均相反应器:KLJX-8型,郑州长征仪器制造有限公司;搅拌器:RWD100,上海沪析实业有限公司;扫描电子显微镜:EM-30 PLUS⁺,韩国COXEM(库塞姆)公司;X-射线衍射仪:(X'Pert PRO型XRD),荷兰Panalytical公司;傅里叶红外光谱仪:Spectrum Two,美国PE公司;热重分析仪:TGA 8000,美国PE公司;接触角测量仪:POWEEACH,上海中晨数字技术设备有限公司。

1.3 方法

1.3.1 交联薄膜的制备

调控壳聚糖:淀粉=2:0, 1:1, 0:2(m/m),分别称取4种淀粉0g、1g、2g置于100mL高压反应釜的聚四氟乙烯内胆中,加入20mL蒸馏水,将反应釜置于均相反应器中,设置反应温度(waxy、normal, 100℃;G50、G80, 150℃),转速15r/min,时间10min,使4种淀粉充分糊化,糊化完全后倒入锥形瓶中;按比例称取壳聚糖2g、1g、0g,用40mL1%的乙酸溶液溶解后倒入糊化淀粉中,并用搅拌器进行搅拌,搅拌速率250r/min,搅拌20min后,加入2%(M/M)的PEG进行交联,继续搅拌40min,使淀粉/壳聚糖充分交联,反应完全后把混合溶液倒入 $d=15$ cm的玻璃培养皿中,置于45℃烘箱中烘干24h,所制备的交联薄膜置于干燥器中储存。

1.3.2 扫描电子显微镜

取薄膜样品置于液氮下进行自然脆断,并用导电胶将断面朝上固定在样品台上,在真空下喷金2min,后置于扫描电子显微镜中放大4000倍拍摄具有代表性的薄膜断面形貌照片。

1.3.3 红外光谱分析

将样品置于傅里叶红外光谱仪的附件上,压头压

紧后使之与晶体表面紧密接触,在衰减全反射模式下测试,扫描范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,扫描次数为32次。

1.3.4 X射线衍射分析

剪取薄膜样品约 $1\times 1\text{ cm}^2$ 大小,平铺于玻璃样品板上的凹槽内,并置于X-射线衍射仪的载物台上,采用Cu-K α 射线源($\lambda=0.1542\text{ nm}$),测试电压40 kV,电流40 mA。测量角度 $2\theta=10^\circ\sim 40^\circ$,步长 0.02° ,扫描速度 $0.1^\circ/\text{s}$ 。

1.3.5 表面接触角分析

采用静态滴定法对不同链/支比淀粉-壳聚糖交联薄膜表面进行表面接触角测试。在室温条件下,将交联薄膜置于静滴接触角/界面张力测量仪上进行表面接触角的测量。

1.3.6 热失重分析

称取交联薄膜样品约5 mg,置于陶瓷样品盘中。设置升温程序为: $30\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,吹扫气体为氮气,流速为 $20\text{ mL}/\text{min}$ 。将所得的TG曲线进行一阶求导得到DTG曲线,并利用软件标示热失重速率曲线的Peak温度。

1.3.7 数据处理

淀粉-壳聚糖交联薄膜的水接触角测定均进行3次平行测定,所得实验数据均利用SPSS 22.0统计分析软件进行方差分析($p<0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 断面结构分析

图1为不同比例条件下,4种淀粉-壳聚糖交联薄膜的断面形貌。其中,图k为壳聚糖自交联薄膜的断面形貌,此时,薄膜断面形成不同程度的孔洞结构。当淀粉:壳聚糖=2:0时,不同链/支比淀粉自交联薄膜的断面形貌也呈现差异化。其中,waxy淀粉自交联薄膜与壳聚糖自交联薄膜相似,明显观察到不同尺寸的孔洞结构,normal淀粉自交联薄膜形成片层状结构,同时形成不同程度的无规则孔状结构;随着直链淀粉含量的增加,G50和G80自交联薄膜呈现不均一、褶皱甚至裂纹结构。当淀粉:壳聚糖=1:1时,4种交联薄膜的断面结构产生明显的变化,平整度均不同程度提高。有研究表明,在酸作用下,壳聚糖的氨基质子化为 $-\text{NH}_3^+$;糊化作用破坏淀粉分子中的有序结构,促使淀粉分子中的 $-\text{OH}$ 暴露并与壳聚糖分子中 $-\text{NH}_3^+$ 形成新的氢键,增大了淀粉/壳聚糖的相容性,促使断面平整度增加^[19]。然而对比发现,支链淀粉含量高的waxy和normal淀粉与壳聚糖交联后,交联薄膜断面的孔洞结构消失,呈现均一、连续、光滑的形貌,两组间

没有分层现象;随着直链淀粉含量的增加,交联薄膜断面平整度相对提高的同时,仍会形成部分孔洞(G50)或褶皱结构(G80),这可能是由于高直链淀粉分子链间的氢键作用强于淀粉与壳聚糖分子链上 $-\text{NH}_3^+$ 的氢键作用导致^[20]。

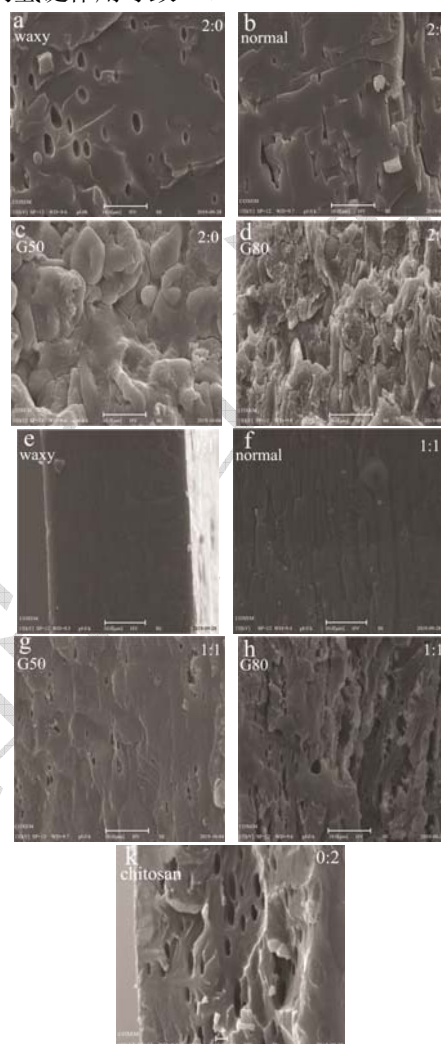
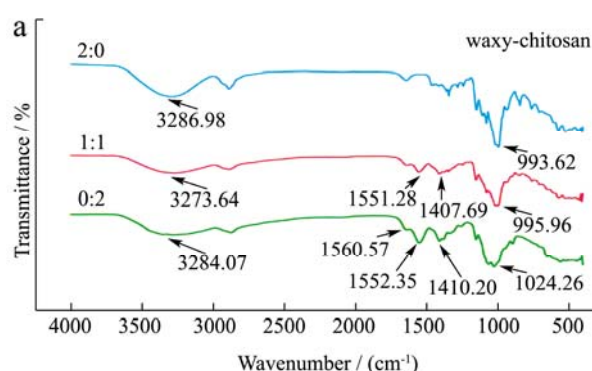


图1 不同链/支比淀粉-壳聚糖交联薄膜的断面形貌

Fig.1 The fractured surface morphology of starch-chitosan crosslinking films with different amylose/amylopectin ratio

2.2 分子结构分析



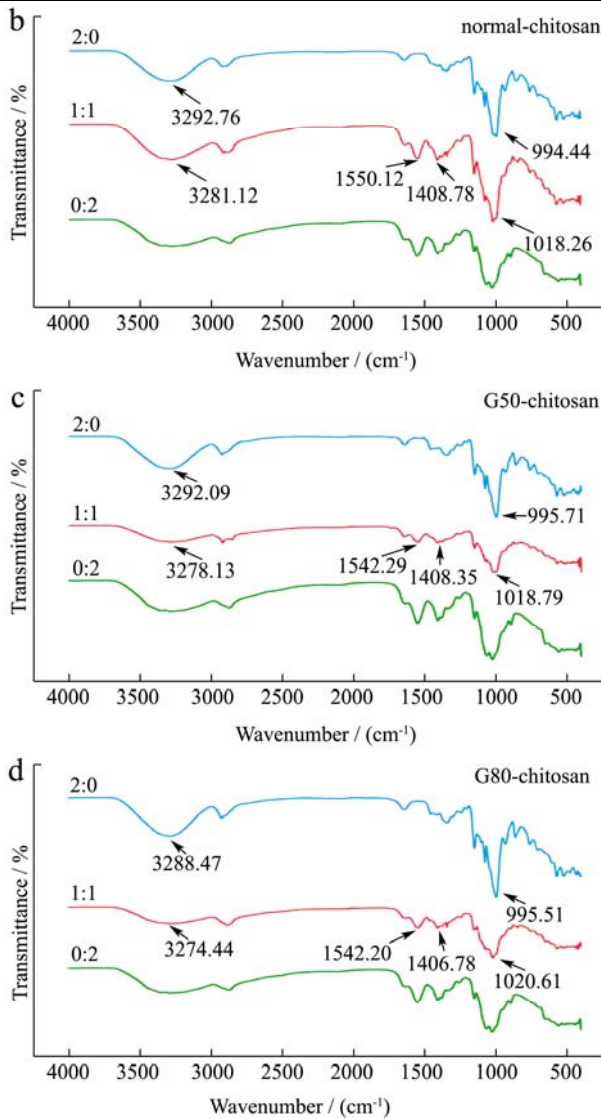


图 2 4 种淀粉-壳聚糖交联薄膜的红外光谱图

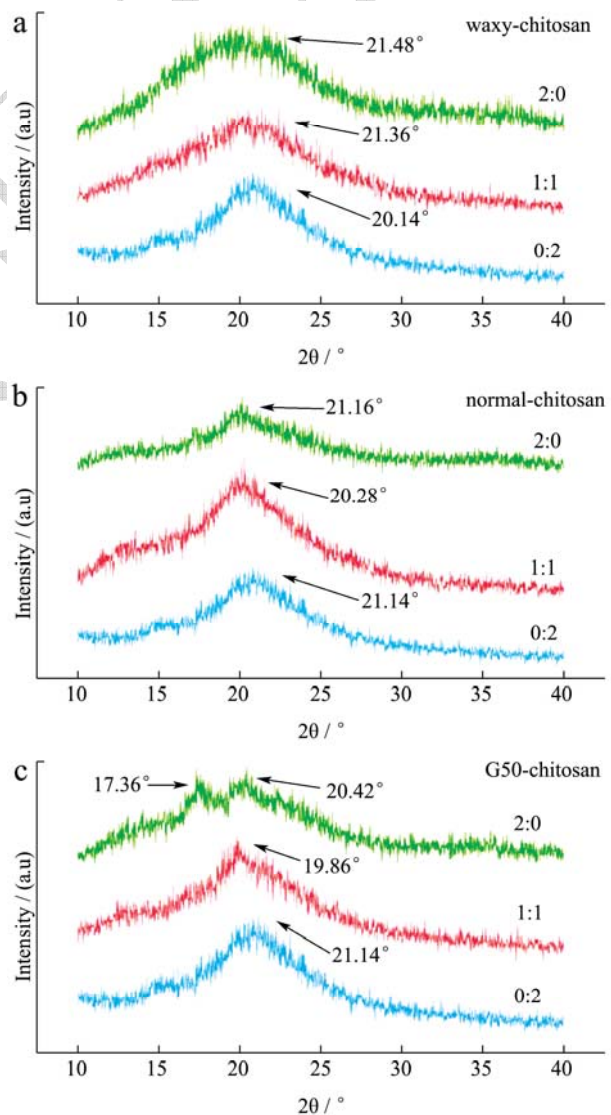
Fig.2 FTIR spectrum of starch-chitosan crosslinking films with different amylose/amylopectin ratio

图 2 为衰减全反射 (ATR) 模式下, waxy、normal、G50 及 G80 淀粉分别与壳聚糖交联后薄膜的红外光谱图。有文献表明, 淀粉分子在 3400 cm^{-1} 及 1025 cm^{-1} 处出现-OH 伸缩振动和葡萄糖环中 C-O-C 键的对称伸缩振动^[21], 壳聚糖分子在 3408 cm^{-1} 、 1081 cm^{-1} 处出现 O-H 和 C-O 键的伸缩振动^[22]。经 PEG 交联 (淀粉:壳聚糖=2:0) 后, 4 种淀粉自交联薄膜仍在 3290 cm^{-1} 、 995 cm^{-1} 附近出现对应伸缩振动峰, 但波数下降, 表明分子间氢键作用增强。而当淀粉:壳聚糖=0:2 时, 壳聚糖对应峰的波数也下降 (3284.70 cm^{-1} 和 1024 cm^{-1}), 表明壳聚糖在 PEG 作用下, 也发生自交联作用。而当淀粉:壳聚糖=1:1 时, 对比其他两种比例可知, 4 种淀粉-壳聚糖交联薄膜中-OH 的伸缩振动峰均发生了红移 (如 3290 cm^{-1} 至 3278 cm^{-1}), 且峰强下降; 此外,

壳聚糖中 N-H 弯曲振动峰也发生红移 (1552.35 cm^{-1} 至 1542.20 cm^{-1}), 以上结果均表明壳聚糖的-NH₃⁺和淀粉的-OH 之间交联形成氢键^[19]。

另外, 有研究表明, 壳聚糖中位于 1560.57 cm^{-1} 和 1410 cm^{-1} 两处的强带与 O-H 面内弯曲有关^[22], 壳聚糖自交联 (淀粉:壳聚糖=0:2) 时, 仍出现这两处强带 (1552.19 cm^{-1} 和 1407.33 cm^{-1} , 未在图中标明), 但波数下降, 表明壳聚糖自交联可促使 O-H 面内弯曲结构更加稳定。对比而言, 当淀粉:壳聚糖=1:1 时, 也可明显观察到 4 种交联薄膜在 1542 cm^{-1} 和 1408 cm^{-1} 附近出现相似的峰, 但峰强和峰宽均下降。表明相比较壳聚糖自交联而言, 淀粉与壳聚糖交联促使壳聚糖 O-H 面内弯曲更稳定。而不同链/支比淀粉与壳聚糖交联后的红外图谱无明显差异。

2.3 结晶结构分析



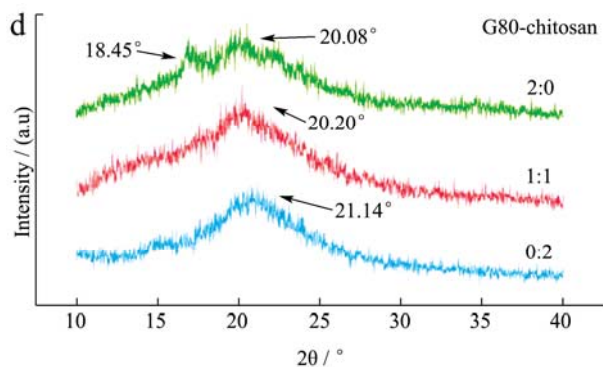


图3 不同链/支比淀粉-壳聚糖交联薄膜的X-射线衍射图谱
Fig.3 X-ray diffraction patterns of starch-chitosan crosslinking films with different amylose/amylopectin ratio

图3为淀粉和壳聚糖在不同比例条件下交联薄膜的X-射线衍射图谱。由图可知,当淀粉:壳聚糖=2:0时,4种淀粉自交联薄膜均在 $2\theta=20.00^\circ$ 附近呈宽泛衍射峰;有文献表明,淀粉经糊化处理,淀粉颗粒中有序和无序(晶态与非晶态)态的淀粉分子间氢键断开,淀粉的结晶结构消失^[23,24]。也表明在成膜过程中,淀粉自交联并不促使新的结晶结构形成,薄膜整体呈无定型态。另外,有文献表明,壳聚糖在 $2\theta=10.80^\circ$ 和 $2\theta=19.90^\circ$ 附近有明显衍射峰^[25],当淀粉:壳聚糖=0:2和1:1时,交联薄膜分别在 $2\theta=21.14^\circ$ 和 $2\theta=20.30^\circ$ 附近呈现宽泛衍射峰,壳聚糖的特征衍射峰消失,表明PEG的添加促使壳聚糖自身或与淀粉发生交联作用,交联薄膜均呈无定型态。对比发现,当添加量比例相同时,淀粉链/支比对交联薄膜的结晶结构无明显影响。另外,G50和G80-壳聚糖自交联薄膜在 $2\theta=17.36^\circ$ 弱衍射峰消失(淀粉:壳聚糖=2:0),表明相比较支链淀粉,壳聚糖与直链淀粉交联作用破坏了直链淀粉的结晶结构。

2.4 接触角分析

图4a~d为不同链/支比淀粉与壳聚糖交联薄膜在空气中的水接触角(淀粉:壳聚糖=1:1),图4e为壳聚糖自交联薄膜的接触角。如图4e所示,壳聚糖进行自

交联时,薄膜水接触角 $CA=76.57^\circ\pm 1.35^\circ$;而不同链/支比淀粉与壳聚糖进行交联时,4种交联薄膜的水接触角分别为 $CA=69.81^\circ$ (waxy)、 68.11° (normal)、 73.48° (G50)和 76.76° (G80)。对比可知,一方面,淀粉与壳聚糖交联薄膜的水接触角总体减小,即与壳聚糖自交联薄膜相比,淀粉-壳聚糖交联薄膜的亲水性更强;另一方面,随着直链淀粉含量的增加,淀粉-壳聚糖交联薄膜的水接触角逐渐增大,即直链淀粉含量越高,淀粉-壳聚糖交联薄膜的亲水性更低。壳聚糖与淀粉分子交联时,壳聚糖分子中的 $-NH_3^+$ 与淀粉分子中的部分-OH形成氢键;同时,壳聚糖与淀粉交联引入了更多的-OH,促使交联薄膜的亲水性增大。然而,与直链淀粉相比,支链淀粉分子侧链中的-OH由于空间位阻作用较难与 $-NH_3^+$ 作用,自由羟基较直链淀粉多,导致亲水性较高。

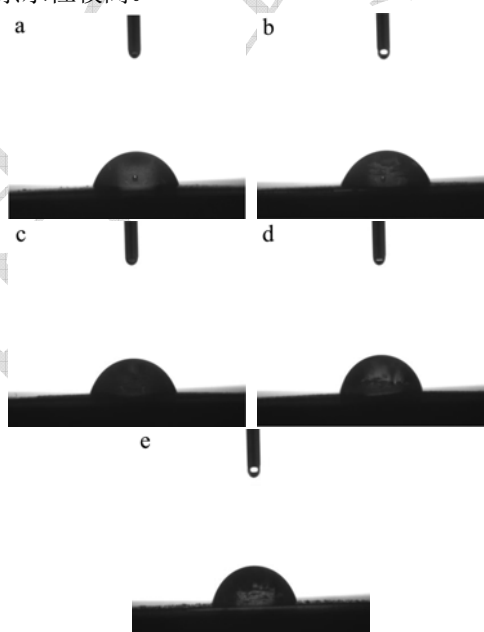


图4 不同链/支比淀粉-壳聚糖交联薄膜的水接触角
Fig.4 Contact angles (CA) of starch-chitosan crosslinking films with different amylose/amylopectin ratio, (a) waxy-chitosan; (b) normal-chitosan; (c) G50-chitosan; (d) G80-chitosan; (e) chitosan-chitosan

表1 不同链/支比淀粉-壳聚糖交联薄膜的水接触角

Table 1 Contact angle (CA) of starch-chitosan crosslinking films with different amylose/amylopectin ratio

Ratio	waxy-chitosan/ $^\circ$	normal-chitosan/ $^\circ$	G50-chitosan/ $^\circ$	G80-chitosan/ $^\circ$
2:0	-	-	-	-
1:1	69.81 ± 1.70^a	68.11 ± 0.84^a	73.48 ± 2.63^b	76.76 ± 2.17^b
0:2	76.57 ± 1.35^b	76.57 ± 1.35^b	76.57 ± 1.35^b	76.57 ± 1.35^b

注: a、b、c 不同字母表示数据之间呈显著性差异。

2.5 热稳定性分析

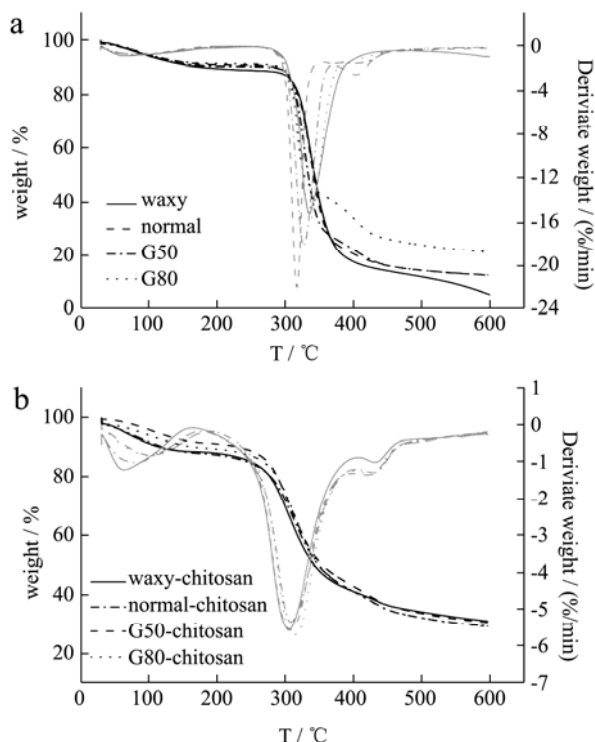


图5 不同链/支比淀粉-壳聚糖交联薄膜的热失重曲线 (TGA) 及失重速率曲线 (DTG)

Fig.5 TGA and DTG curves for starch-chitosan crosslinking films with different amylose/amylopectin ratio

图 5 为不同链/支比淀粉与壳聚糖交联薄膜的热失重曲线及对应的热失重速率 (dw/dt) 曲线。由图可知, 不同比例下, 交联薄膜均呈现三个阶段热损失: 水分蒸发 (<150 °C)、淀粉/壳聚糖分子的裂解 (240 °C~340 °C)、壳聚糖分子分解和淀粉挥发性产物的挥发 (340 °C~500 °C) [26]。当淀粉:壳聚糖=0:2 时, 壳聚糖自交联薄膜中水分蒸发速率在 61.20 °C 达到峰值, 对比而言, 当淀粉:壳聚糖=2:0 时, 4 种淀粉自交联薄膜的水分蒸发速率峰值温度为 63.20 °C、81.70 °C、

表 2 不同链/支比淀粉-壳聚糖交联薄膜中大分子的裂解温度

Table 2 Decomposition and depolymerization temperatures of starch-chitosan crosslinking films with different amylose/amylopectin ratio

Ratio	waxy-chitosan	normal-chitosan	G50-chitosan	G80-chitosan
2:0	336.10	337.30	317.50	327.70
1:1	305.40	306.10	308.60	315.30
0:2	311.70	311.70	311.70	311.70

3 结论

壳聚糖与淀粉交联的实质是壳聚糖分子中-NH₃⁺与淀粉分子中-OH 形成新氢键的过程, 新氢键的形成促使壳聚糖自交联薄膜中的孔洞结构消失, 淀粉-壳聚

糖交联薄膜中的水分蒸发峰值温度分别为 65.20 °C (waxy-chitosan)、84.40 °C (normal-chitosan)、98.60 °C (G50-chitosan) 和 102.30 °C (G80-chitosan)。由上述数据可知, 与淀粉自交联和壳聚糖自交联薄膜相比, 淀粉-壳聚糖交联薄膜中水分蒸发速率的峰值温度最高; 当淀粉自交联或淀粉-壳聚糖交联时, 水分蒸发速率峰值温度均随着直链淀粉含量的增加呈现上升趋势。这是由于交联作用形成新的氢键抑制了水分的蒸发, 且与支链淀粉相比, 直链淀粉分子由于强的运动性, 更易发生自或与壳聚糖分子交联作用, 从而导致水分子穿透阻力增大 [2]。

第二个热失重阶段为壳聚糖分子链的解聚 (depolymerization) 和淀粉分子的裂解 (decomposition) 过程, 主要为糖环的脱水及淀粉中葡萄糖单元的解聚和分解。由于淀粉与壳聚糖分子链解聚温度相似, 淀粉-壳聚糖交联薄膜呈现为淀粉/壳聚糖分子的混合失重速率峰, 其中, 450 °C 出现的失重峰为部分交联大分子裂解峰的延迟现象。由图可知, 当壳聚糖自交联时, 壳聚糖分子裂解速率峰值温度为 311.70 °C; 淀粉自交联时, 4 种自交联薄膜对应峰值温度为 336.10 °C、337.30 °C、317.50 °C、327.70 °C; 淀粉与壳聚糖交联时, 4 种交联薄膜对应峰值温度为 305.40 °C、306.10 °C、308.60 °C、315.30 °C。对比发现, 淀粉-壳聚糖交联薄膜的热裂解温度均低于淀粉/壳聚糖自交联, 而随着直链淀粉含量的升高, 淀粉-壳聚糖交联薄膜中分子链的解聚温度上升。这是由于与淀粉自交联相比, 淀粉与壳聚糖交联后的薄膜形成无定型结构, 导致解聚温度下降 [26,27]; 另外, 壳聚糖与直链淀粉更易交联形成新的氢键作用, 导致分子解聚温度升高。同时也证明了氢键作用强弱顺序为: 壳聚糖-淀粉 < 壳聚糖-壳聚糖 < 淀粉-淀粉。

糖交联薄膜的断面平整度增大, 由于直链淀粉分子间氢键作用强于壳聚糖-淀粉氢键作用, 促使对应交联薄膜的断面粗糙度增加。壳聚糖分子链与支链淀粉交联并未改变支链淀粉的无定型结构, 但与直链淀粉的交联作用破坏了直链淀粉的结晶结构, 促使不同链/支比

交联薄膜均呈无定型态,形成的无定型结构,导致淀粉-壳聚糖交联薄膜中大分子裂解阻力减弱,淀粉-壳聚糖交联薄膜的热稳定性较淀粉/壳聚糖自交联薄膜低。本研究结果为淀粉/壳聚糖薄膜在食品包装中的合理应用提供了理论依据。

参考文献

- [1] Li F H, Chen Y M, Li L, et al. Starch-chitosan blend films prepared by glutaraldehyde cross-linking [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 415-417: 1626-1629
- [2] Wu H J, Lei Y L, Lu J Y, et al. Effect of citric acid induced crosslinking on the structure and properties of potato starch/chitosan composite films [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 10(46): 97-101
- [3] Talón E, Trifkovic K T, Nedovic V A, et al. Antioxidant edible films based on chitosan and starch containing polyphenols from thyme extracts [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 1153-1161
- [4] Şanlı O, Karaca L İ, Işiklan N. Preparation, characterization, and salicylic acid release behavior of chitosan/poly (vinyl alcohol) blend microspheres [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 111(6): 2731-2740
- [5] Shahriarpanah S, Noumphammadi J, Amoabediny G. Fabrication and characterization of carboxylated starch-chitosan bioactive scaffold for bone regeneration [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 9(45): 1069-1078
- [6] Zhao Y J, Marleny D A S. Hydrolysis of cassava starch, chitosan and their mixtures in pressurized hot water media [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018, 11(13): 293-301
- [7] Suh J-K Francis, Matthew W T. H. Application of chitosan based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: A review [J]. *Biomaterials*, 2000, 21(24): 2589-2598
- [8] Li H H, Gao X C, Wang Y, et al. Comparison of chitosan/starch composite film properties before and after cross-linking [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 52: 275-279
- [9] Zhang C, Guo X F, Ma Y, et al. Effect of ferulic acid and its oxide on qualities of soy protein-isolate/chitosan composite films [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 716-717: 24-27
- [10] Xu Y H, Qiu C, Zhang X, et al. Crosslinking chitosan into H_3PO_4/HNO_3 - $NaNO_2$ oxidized cellulose fabrics as antibacterial-finished material [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 112: 186-194
- [11] Zhao Y J, Marleny D, Saldaña A. Hydrolysis of cassava starch, chitosan and their mixtures in pressurized hot water media [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2019, 5(147): 293-301
- [12] 张权,张婉玉,尹进,等.可食性淀粉/壳聚糖复合膜的制备与性能研究[J].*包装工程*,2015,36(13):40-46
ZHANG Quan, ZHANG Wan-yu, YIN Jin, et al. Preparation and properties of edible starch/chitosan composite films [J]. *Packaging Engineering*, 2015, 36(13): 40-46
- [13] Chen Y, Qian J Q, Zhao C Y, et al. Preparation and evaluation of porous starch/chitosan composite cross-linking hemostatic [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 39(118): 17-26
- [14] Tang R P, Du Y M, Fan L H. Dialdehyde starch-crosslinked chitosan films and their antimicrobial effects [J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2003, 41(9): 993-997
- [15] Zhu J, Zhang S Y, Zhang B J, et al. Structural features and thermal property of propionylated starches with different amylose/amylopectin ratio [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 1(33): 123-130
- [16] Zhang S Y, Zhu J, Liu Y J, et al. Hierarchical structure and thermal property of starch-based nanocomposites with different amylose/amylopectin ratio [J]. *Polymers*, 2019, 342(11): 1-11
- [17] Fu L L, ZHU J, ZHANG S Y, et al. Hierarchical structure and thermal behavior of hydrophobic starch-based films with different amylose contents [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 12(181): 528-535
- [18] 资名扬,胡碧君,温其标,邱礼平.高直链玉米淀粉/壳聚糖可食性复合膜的制备与性能的研究[J].*食品工业科技*,2011, 32(4):97-99,102
ZI Ming-yang, HU Bi-jun, WEN Qi-biao, et al. Preparation and physical properties of high-amylose corn starch/chitosan edible film [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2011, 32(4): 97-99, 102
- [19] Xu Y X, Kim K M, Hanna M A, et al. Chitosan-starch composite film: preparation and characterization [J]. *Industrial Crops and Products*, 2005, 21(2): 185-192
- [20] Mujtaba M, Morsi R E, Kerch G, et al. Current advancements in chitosan-based film production for food technology: A review [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 121: 889-904