

响应面法优化戊二醛交联木薯淀粉的制备及结构表征

刘璟銜¹, 张玲¹, 杨海英¹, 张钟¹, 陈佳文², 谢亚水², 彭地纬³, 徐井水^{1,2*}

(1. 广东石油化工学院, 生物与食品工程学院, 茂名 525000; 2. 汕头市广油美联新材料研究院, 广东美联新材料股份有限公司, 汕头 515061; 3. 湖南普菲克生物技术有限公司, 长沙 411001)

摘要: **目的** 以木薯淀粉为原料, 戊二醛为交联剂, 采用响应面法优化制备交联淀粉。**方法** 以沉淀积为评价指标, 在单因素试验的基础上, 采用响应面分析法, 确定合成木薯交联淀粉的最优工艺。在此基础上, 采用现代分析技术对其结构进行了表征。**结果** 木薯交联淀粉制备的最佳条件为, 固定反应时间为 30 min、交联剂用量为 5.6%、温度为 93 °C 和 pH 值为 4, 获得样品的沉降积约 0.82 mL。此时扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)结果表明交联反应使原淀粉的颗粒形态发生变化, 多呈不规则形态; 傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)证实木薯淀粉分子之间成功交联; X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)结果表明交联木薯淀粉结晶结构破坏, 使结晶区非晶化。**结论** 本研究制备的交联淀粉性能较好, 且有效提升其附加值。

关键词: 木薯淀粉; 戊二醛; 交联淀粉; 响应面设计

Optimization of preparation and structure characterization of glutaraldehyde cross-linked tapioca starch by response surface method

LIU Jing-Xian¹, ZHANG Ling¹, YANG Hai-Ying¹, ZHANG Zhong¹, CHEN Jia-Wen²,
XIE Ya-Shui², PENG Di-Wei³, XU Jing-Shui^{1,2*}

(1. College of Biological and Food Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China; 2. Guangyou-Malion New Materials Research Institute, Malion New Materials Co., Ltd., Shantou 515061, China; 3. Hunan Perfly Biotechnology Co., Ltd., Changsha 411001, China)

ABSTRACT: Objective With cassava starch as raw material and glutaraldehyde as cross-linking agent, to optimize the preparation of crosslinked starch by response surface method. **Methods** The optimum process for synthesizing cross-linked cassava starch was obtained based on single factor test and response surface methodology. The structure of the samples was characterized by the analytical techniques. **Results** The optimum conditions for the preparation of cross-linked cassava starch were as follows: the fixed reaction time of 30 min, the dosage of cross-linking agent of 5.6%, temperature of 93 °C and pH of 4. Under these conditions, the sedimentation volume of obtained samples was approximately 0.82 mL. Scanning electron microscope (SEM) analysis showed that the cross-linking reaction resulted

基金项目: 广东石油化工学院科研基金项目(2018rc37)、广东普通高校食品科学创新团队项目(2016KCXTD020)

Fund: Supported by the Research Fund of Guangdong University of Petrochemical Technology (2018rc37), and Guangdong University Food Science Innovation Team Project (2016KCXTD020)

*通讯作者: 徐井水, 副教授, 主要研究方向为生物高分子复合材料。E-mail: 327438036@qq.com

*Corresponding author: XU Jing-Shui, Associate Professor, College of Biological and Food Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming Guangdong 525000, China. E-mail: 327438036@qq.com

in the change of the granule morphology of the starch, and showed a certain cross-linking network structure. Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) proved that the cassava starch molecules were successfully cross-linked. X-ray diffraction (XRD) analysis showed that the crystal structure of cross-linked cassava starch was destroyed so that its crystallization zone was amorphous. **Conclusion** The cross-linked starch prepared in this study has good properties and effectively improves its added value.

KEY WORDS: cassava starch; glutaraldehyde; cross-linked starch; response surface design

1 引言

塑料制品大幅度使用于日常生活,在给人们生活带来便捷的同时,也因为焚烧、填埋等手段处理已对大气、水土产生污染,严重影响到人们的身体健康。随着人们环保意识的提高,可降解的绿色化工材料制备各类精细产品已受到科研人员和制造商的广泛关注^[1,2]。目前淀粉基可降解塑料中,淀粉作为一种天然可降解的多糖类高分子碳水化合物,具有资源丰富、天然可降解、价格低等优点,它通过与其他高分子材料共混改性制备出淀粉基复合塑料^[3,4]。淀粉基塑料中常见淀粉有玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉等,其中木薯淀粉作为一种优质淀粉,分子结构中的羟基化学性能活泼,适用于制备出各种用途的淀粉衍生物^[5,6]。然而,原木薯淀粉存在质地、组织状态易改变,易老化、加工性能不佳等缺点,这些严重阻碍其应用效果^[7,8]。为此,对木薯淀粉改性来解决自身的不足和限制提高其性能越来越受到推广。

交联淀粉是变性淀粉的一种,即利用交联剂的多元官能团与淀粉分子链上的醇羟基发生化学反应生成醚键或酯键,使得淀粉分子之间“架桥”在一起,演变成一种多维空间网络结构的反应,称为交联反应^[9,10]。交联剂的种类很多,常用的交联剂有三氯氧磷、三偏磷酸钠、环氧氯丙烷等;采用醚化或酯化反应交联改性后的淀粉分子量明显增加,耐水耐酸耐热及抗剪切性增强^[11-13],从而满足不同应用领域的需求。但对于优化戊二醛交联改性木薯淀粉的研究较少,本研究采用戊二醛对木薯淀粉进行交联改性,采用 Box-Behnken 实验设计和响应面分析优化,制备出性能较好的戊二醛交联木薯淀粉,提升其附加值,以期为工业化生产提供基础理论指导。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

木薯淀粉(河北依之恋食品有限公司);戊二醛(浓度为 50%,天津市大茂化学试剂厂);氢氧化钠(NaOH)(浓度为 99.5%,浙江大好家实业有限公司);盐酸(浓度为 36.0%~38.0%,西陇科学股份有限公司)。

2.2 仪器与设备

JEOL JSM-6380LV 扫描电子显微镜(日本电子株式会社);傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet6700)(美国热电公司);D8Advance 型 X-射线衍射仪(德国布鲁克公司);JJ-1 集热式恒温加热磁力搅拌器(新宝仪器厂);PS-30AD 超声波清洗机(深圳市洁康洗净电器有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 戊二醛交联木薯淀粉的制备

精确称取设定用量木薯淀粉(干基),缓慢加入到盛有一定质量的甘油蒸馏水(质量比为 2:5)溶液的圆底四口烧瓶中,配成适当浓度的淀粉乳,置于恒温水浴锅中,恒速搅拌至均匀。将设定用量的戊二醛(浓度 50%)逐滴加入到反应体系中,然后滴加优选配制好的浓度的盐酸溶液调节体系的 pH 至设定范围,在设定的温度下反应一段时间后;停止反应后 NaOH 溶液调节反应液 pH 值中性,静置,将上清液倒出,沉淀用真空泵抽滤,用水、无水乙醇分别洗涤多次,真空冷冻干燥、研磨、过 200 目筛,即获得交联淀粉。

2.3.2 单因素实验

(1) 反应时间对交联度的影响 固定温度为 90 °C、交联剂用量为质量浓度 7.5%、pH 为 5.0,反应时间分别设定为 15、20、25、30、35 min,考察不同交联时间对交联度(即沉降积)影响。

(2) 交联剂用量对交联度的影响 固定温度为 90 °C、时间为 30 min、pH 为 5.0,交联剂用量分别设定为 2.5%、5%、7.5%、10%、12.5%(质量百分率),考察不同交联用量对交联度(即沉降积)影响。

(3) 交联温度对交联度的影响 固定时间为 30 min、交联剂用量为 7.5%(质量百分率)、pH 为 5.0,反应温度分别设定为 60、70、80、90、100 °C,考察不同交联温度对交联度(即沉降积)影响。

(4) pH 对交联度的影响 固定时间为 30 min、交联剂用量为 7.5%(质量百分率)、温度为 90 °C, pH 分别设定为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0,考察不同交联 pH 与对交联度(即沉降积)影响。

2.3.3 响应面试验

在单因素实验基础上,采用 Design-Expert V8.06 软件,根据 Box-Behnken 实验设计原理,选择对交联木薯淀粉影

响显著的交联剂用量(A)、温度(B)、pH 值(C)为自变量, 以沉降积代替交联度为响应值, 筛选交联木薯淀粉制备的最佳工艺参数, 实验因素与水平设计见表 1。

表 1 响应面分析因素与水平

| 因素 | 水平 | | |
|-----------------|----|----|----|
| | -1 | 0 | 1 |
| A 交联剂用量/(质量百分率) | 4 | 5 | 6 |
| B 温度/°C | 85 | 90 | 95 |
| C pH 值 | 3 | 4 | 5 |

2.3.4 交联度测定

用移液管移取 25 mL 蒸馏水于 100 mL 烧杯中, 准确称取 0.500 g 的干燥戊二醛交联木薯淀粉样品不断搅拌混匀制成浓度 2% 的样品溶液。将溶液移至 85 °C 水浴锅中, 保持分散状态 2 min, 移出, 降温到室温。分别转移 10 mL 混匀样液至 2 支 10 mL 离心刻度管中, 按规范对称装入离心沉降机中, 启动离心沉降机, 待其慢慢加速至 4000 r/min, 停止运转, 取出离心管, 把上层清液转移至另一空的同体积离心刻度管内, 读取清液体积 V , 按公式(1)算出沉降积 P , 沉降积越大交联度越小, 反之则越大。

$$P = 10 - V \quad (1)$$

式中: P 为沉降积值, mL; V 为上层清液体积, mL; 10 为转移的淀粉乳液体积, mL。

2.3.5 测试

(1) 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)测试

采用日本 J EOL JSM-6380LV 型 SEM 直接观察样品的表面形貌。将获取的样品颗粒干燥后用双面导电胶黏贴在一个小铜板上, 样品表面喷金 15 s, 然后采用扫描电子显微镜观察颗粒表面形貌, 测试电压为 20 kV。

(2) 傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)表征

经美国电热公司傅里叶变换红外光谱仪 Nicolet6700 型红外光谱仪进行红外光谱定性分析。设置扫描分辨率为 4 cm^{-1} , 在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内采集红外光谱, 每个样品扫描 32 次。

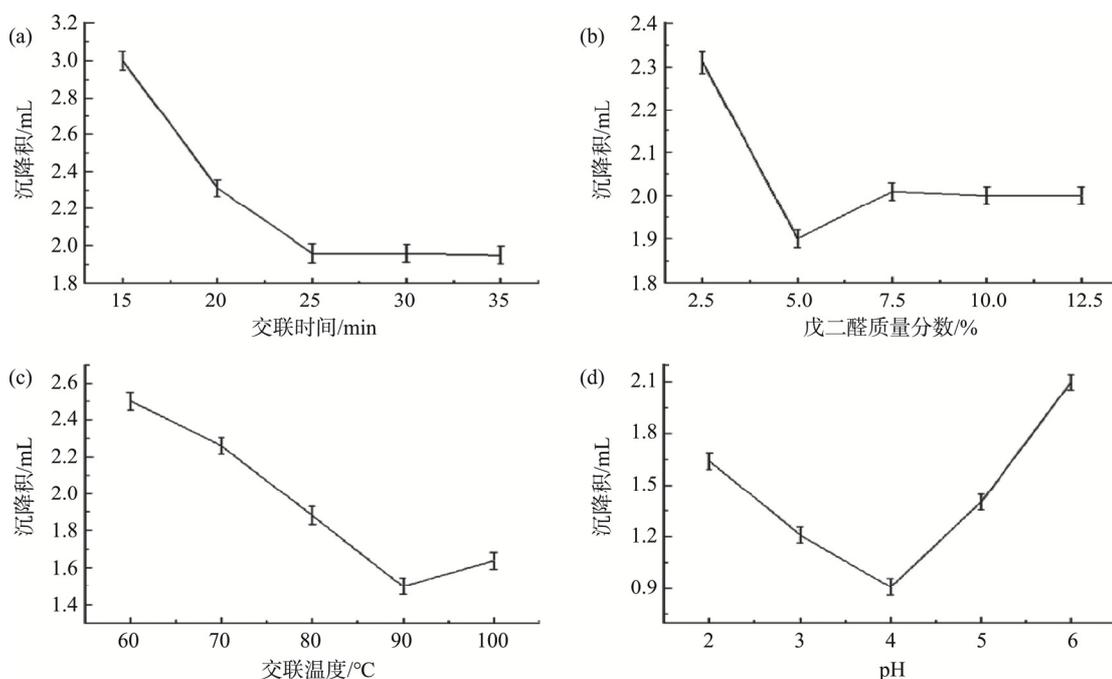
(3) X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析

利用 D8Advance 型 XRD X-射线衍射仪(40 kV, 30 mA)在室温下直接对试样进行 X-射线衍射分析, 利用 $\text{CuK}\alpha(\lambda=0.154 \text{ nm})$ 源辐射。在 $2\theta=2 \sim 60^\circ$ 范围内, 一维衍射的扫描速率是 $2^\circ/\text{min}$ 。利用 Bragg 定律($\lambda=2d\sin\theta$)计算层间距(d)。

3 结果与分析

3.1 单因素实验

交联时间、交联温度、交联剂用量和交联 pH 值对木薯淀粉交联度(即沉降积)的影响, 结果见图 1。

图 1 单因素试验结果($n=5$)Fig.1 Results of single factor experiments ($n=5$)

由图 1(a)可知,随着交联时间的增加,沉降积先显著减低后趋于平缓。当交联反应时间为 25 min 时,沉降积值约为 1.95 mL,增加时间至 30 min,沉降积值轻微降低。图 1(b)显示,随着交联剂戊二醛的质量百分比不断增加,沉降积先是呈现显著降低,后又略微回升,趋于平缓。当戊二醛质量百分比为 2.5%时,沉降积值约为 1.88 mL,交联剂用量继续增加后,沉降积值变化不大且趋于平稳。图 1(c)显示,随着交联温度上升,沉降积呈现明显降低而后又略微回升。当交联反应温度为 90 °C 时,沉降积值约为 1.51 mL,继续增加温度,沉降积略有增大。图 1(d)显示,随着交联反应体系中 pH 值的增加,沉降积呈现先下降后增加的趋势。当 pH 值为 4 时,沉降积值约为 0.91 mL,交联反应良好,处于较优水平。所以,影响戊二醛交联木薯淀粉的单因素结果显示,反应时间为 30 min、交联剂用量为 5%(质量百分率)左右,温度控制在 90 °C 左右,pH 值为 4 左右最佳。

3.2 响应面优化

3.2.1 响应面试验结果及方差分析

基于单因素试验结果,选择对交联度影响显著的戊二醛用量(A)、温度(B)、pH(C)为自变量,以沉降积值为响应值,设计三因素三水平响应面分析试验,试验方案及结果见表 2,采用 Design-Expert V8.06 软件对试验数据进行二次响应面回归分析,得到的戊二醛交联木薯淀粉交联度与各因变量的模拟方程为:

$$Y=0.86-0.17A-0.15B+0.10C-0.025AB-0.025AC-0.075BC+0.28A^2+0.23B^2+0.33C^2。$$

方差分析结果见表 3,该模型的 $P < 0.01$,说明该二次方程模型为极显著。决定系数为 $R^2=0.9756$,说明该回归模型的拟合情况较好,回归方程代表性较好,其响应值的变化有 97.56%来自于所选的变量;模型调整系数(R_{Adj}^2)为 0.9442,表明该回归模型的拟合情况良好,实际值与预测值较为接近;模型精密度为 25.306,大于 4,说明该模型是可行的,其可靠性可通过方差分析及相关系数来考察。从回归方程各项的方差分析结果还可看出方程的失拟项 P 值为 0.1376,不显著,表明该方程对试验拟合程度好、误差小,可用该回归方程代替试验真实点对试验结果进行分析和预测,因此将该模型适于戊二醛交联木薯淀粉工艺参数优化。

由表 3 中 F 值的大小可判断各因素对交联木薯淀粉交联度影响的强弱, F 值越大,对交联度的影响作用越强。各个因素对戊二醛交联木薯淀粉交联度的影响程度大小的次序为戊二醛用量(A) > 温度(B) > pH 值(C)。其中 A、B、C、 A^2 、 B^2 、 C^2 对交联度的影响极显著($P < 0.01$)。

3.2.2 响应面分析

戊二醛交联木薯淀粉响应面(图 2)可直观地反映出交联剂用量、时间、pH 值对戊二醛交联木薯淀粉交联度的影

响显著。在交联 pH 值与温度不变的情况下,随着戊二醛用量增加,交联淀粉沉降积先下降至平缓而后上升;在 pH 值和交联剂用量不变的情况下,随着温度的增加,交联淀粉沉降积先下降至平缓而后上升;在温度和交联剂用量不变的情况下,随着 pH 的增加,交联淀粉沉降积先下降至平缓而后上升。根据等高线图可知,等高线呈椭圆形,说明 2 者交互作用显著。

通过回归模型预测的戊二醛交联木薯淀粉制备的最佳工艺条件为:交联剂用量为 5.62%、温度为 93.04 °C、pH 为 3.88,沉降积预测值为 0.8043 mL。为了便于操作最优条件修正为,交联剂用量为 5.6%、温度 93 °C、pH 值 4,进行重复性验证试验,经 10 组验证试验,沉降积约为(0.82 ± 0.027) mL,与预测值 0.80 相差不大,标准差为 5.31%,模型真实可靠。

表 2 响应面试验设计及结果
Table 2 Experimental design and results for response surface methodology

| 试验号 | A 戊二醛量/% | B 温度/°C | C pH 值 | Y 沉降积/mL |
|-----|----------|---------|--------|----------|
| 1 | 1 | 1 | 0 | 1 |
| 2 | 0 | -1 | 1 | 1.8 |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 0.9 |
| 4 | 0 | 1 | 1 | 1.3 |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 0.9 |
| 6 | -1 | 0 | 1 | 1.7 |
| 7 | 0 | 0 | 0 | 0.8 |
| 8 | -1 | 0 | -1 | 1.5 |
| 9 | 0 | 1 | -1 | 1.2 |
| 10 | 1 | 0 | -1 | 1.3 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 0.8 |
| 12 | -1 | -1 | 0 | 1.7 |
| 13 | 1 | 0 | 1 | 1.4 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 0.9 |
| 15 | -1 | 1 | 0 | 1.5 |
| 16 | 0 | -1 | -1 | 1.4 |
| 17 | 1 | -1 | 0 | 1.3 |

3.3 形貌分析

选择原木薯淀粉和交联木薯淀粉,采用电子扫描对它们形貌进行观察,结构如图 3 所示。

由图 3 可观察到,原木薯淀粉多呈卵圆形或半球形,颗粒大小不一,部分有凹陷,表面光滑,呈现典型的半球形;而木薯淀粉颗粒经过交联反应,淀粉原有颗粒结构遭到破坏,破坏了原有的完整性,多呈不规则形态。

表 3 二次响应面回归模型方差分析
Table 3 Analysis of variance of quadratic response surface regression model

| 方差来源 | 总和 | 自由度 | 均方 | F 值 | P 值 | 显著性 |
|----------------|----------|-----|----------|-------|----------|-----|
| 模型 | 1.68 | 9 | 0.19 | 31.1 | <0.0001 | ** |
| A | 0.24 | 1 | 0.24 | 40.83 | 0.0004 | ** |
| B | 0.18 | 1 | 0.18 | 30 | 0.0009 | ** |
| C | 0.08 | 1 | 0.08 | 13.33 | 0.0082 | ** |
| AB | 2.50E-03 | 1 | 2.50E-03 | 0.42 | 0.5392 | |
| AC | 2.50E-03 | 1 | 2.50E-03 | 0.42 | 0.5392 | |
| BC | 0.02 | 1 | 0.022 | 3.75 | 0.094 | |
| A ² | 0.34 | 1 | 0.34 | 56 | 0.0001 | ** |
| B ² | 0.23 | 1 | 0.23 | 37.93 | 0.0005 | ** |
| C ² | 0.47 | 1 | 0.47 | 77.58 | < 0.0001 | ** |
| 残差 | 0.04 | 7 | 6.00E-03 | | | |
| 失拟项 | 0.03 | 3 | 1.00E-02 | 3.33 | 0.1376 | 不显著 |
| 纯误差 | 0.01 | 4 | 3.00E-03 | | | |
| 总和 | 1.72 | 16 | | | | |

$R^2=0.9756$; $R_{Adj}^2=0.9442$; 显著精密度=15.838

备注: **表示极显著差异($P<0.01$); *表示显著差异($P<0.05$)。

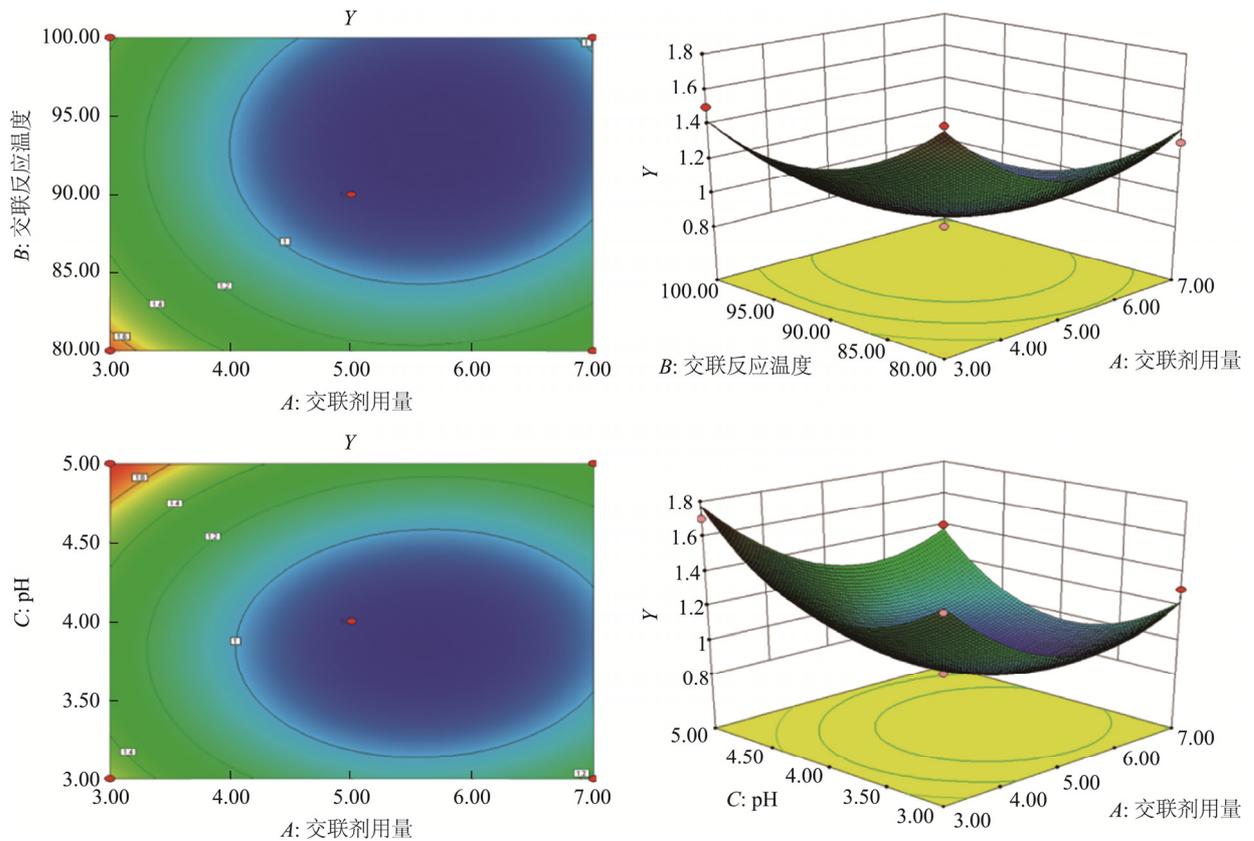
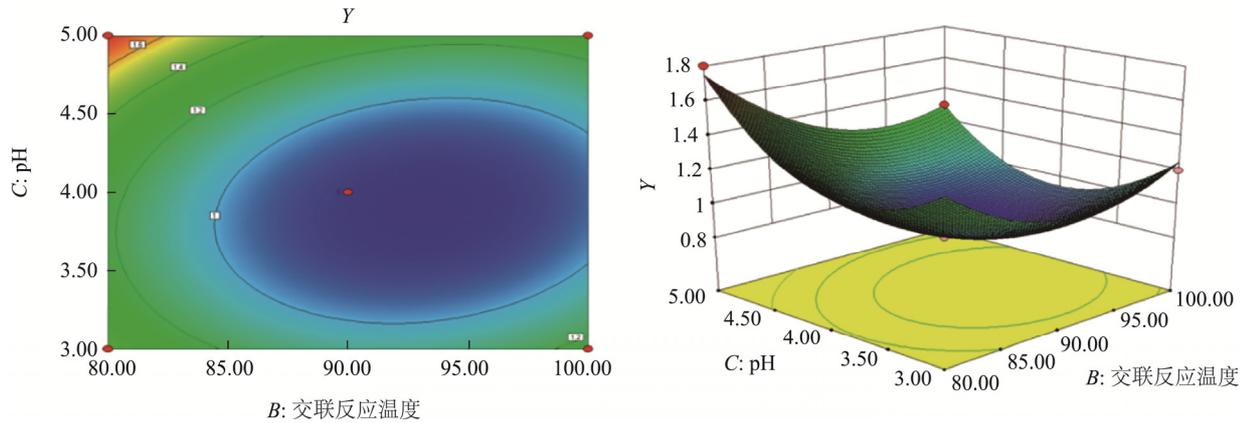
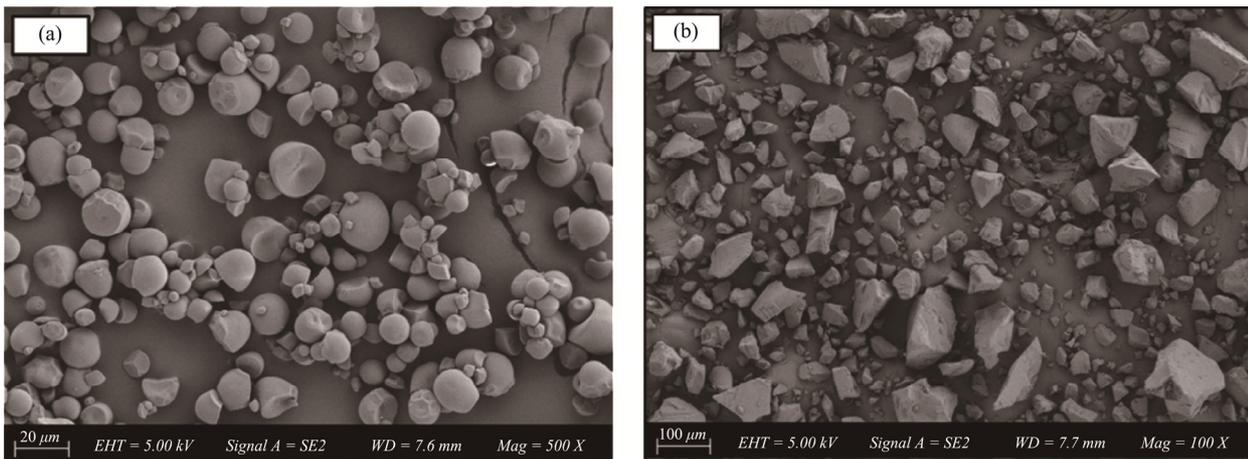


图 2 交联木薯淀粉响应面和等高线图

Fig.2 Response surface and contour map of cross-linked cassava starch



续图 2 交联木薯淀粉响应面和等高线图
Fig.2 Response surface and contour map of cross-linked cassava starch



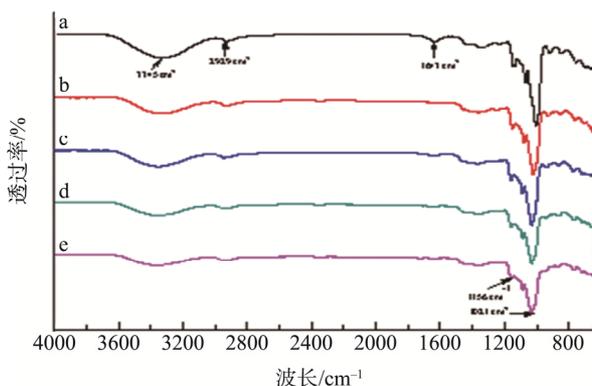
注: (a) 原木薯淀粉; (b) 交联淀粉。

图 3 扫描电子显微镜图片

Fig.3 Image of SEM

3.4 FTIR 分析

图 4 为原木薯淀粉和戊二醛交联木薯淀粉傅里叶变换红外光谱图。



注: a: 原木薯淀粉, b-e: 不同交联度的交联淀粉。

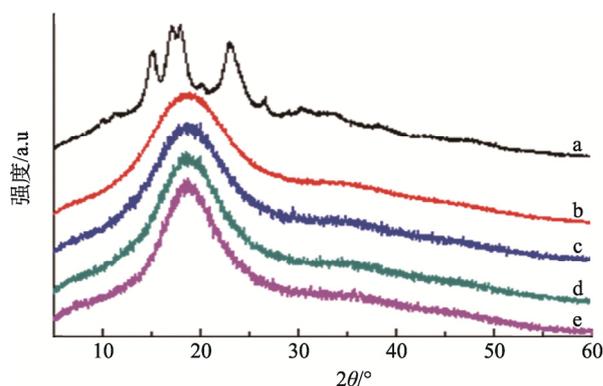
图 4 样品 FTIR 图

Fig.4 Images of FTIR

原木薯淀粉与戊二醛的交联反应属于醚化交联, 通过交联剂戊二醛的醛基与淀粉单元分子的羟基形成醚键。由图 4 红外光谱图可知, 在淀粉凝胶化过程中经戊二醛交联改性后, 不同交联度淀粉在峰值为 1156 cm^{-1} 处出现对 -C-O-C- (醚基) 伸缩振动特征吸收峰。峰值为 3345 cm^{-1} 处对应 -OH 伸缩振动, 相比原淀粉, 交联淀粉的峰强度明显减少, 这是因为淀粉分子中羟基含量减少, 部分羟基与戊二醛发生醚化交联; 峰值为 2930 cm^{-1} 处对应 -CH₂ 和 -CH 伸缩振动峰, 交联淀粉与原淀粉相比, 峰强度轻微增加, 这是因为交联淀粉分子中甲基以及亚甲基数量有增加。峰值为 1021 cm^{-1} 处对应仲醇的特征吸收峰, 该峰对淀粉内无定形态的含量十分敏感, 且可做判断淀粉分子中有序形态和无定形态之间的相互转换, 交联反应破坏了淀粉分子的有序性^[14]。峰值为 1643 cm^{-1} 是由分子内氢键形成的, 相对原淀粉, 峰强度减弱, 因为交联后化学键增多和分子内氢键减少所致^[15]。

3.5 XRD 分析

图 5 为原淀粉和交联淀粉的 X-射线衍射图。



注: a: 原木薯淀粉, b~e: 不同交联度的交联淀粉。

图 5 X-射线衍射曲线

Fig.5 X-ray diffraction curves

原淀粉在 2θ 为 15° 、 17° 、 23° 左右处有较强的衍射尖峰; 交联反应后, 交联淀粉衍射光谱图呈弥散状, 衍射尖峰消失, 戊二醛交联反应获得交联淀粉的结晶结构彻底破坏。这说明戊二醛对木薯淀粉的改性, 交联反应不仅发生在无定形区, 同时发生在结晶区表面。

4 结 论

本研究选择木薯淀粉为原料, 戊二醛为交联剂、酸性条件下采用醚化反应制备交联木薯淀粉。在单因素实验基础上, 通过 Box-Behnken 响应面实验优化制备工艺, 得到最佳工艺参数: 交联剂用量为 5.6%、温度为 93°C 、pH 值为 4, 样品的沉降积约为 0.82 mL。SEM 形貌分析表明, 交联反应后淀粉颗粒表面粗糙; FTIR 分析显示, 交联淀粉在峰值为 1156 cm^{-1} 处出现对应的 -C-O-C- (醚基) 伸缩振动特征吸收峰, 这证实木薯淀粉发生了醚化反应; XRD 曲线表明, 交联反应使木薯淀粉结晶区非晶化。

参考文献

- [1] 孙振华. 淀粉基可降解材料的合成与性能研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2012.
Sun ZH. Preparation and properties of starch-based degradable materials [D]. Wuhan: Hubei University, 2012.
- [2] 何小维, 黄强. 淀粉基生物降解材料[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.
He XW, Huang Q. Starch based biodegradable material [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007.
- [3] 汪秀丽, 张玉荣, 王玉忠. 淀粉基高分子材料的研究进展[J]. 高分子学报, 2011, (1): 24-37.
Wang XL, Zhang YR, Wang YZ. Recent progress in starch-based polymeric materials [J]. Acta Polyme Sinica, 2011, (1): 24-37.
- [4] 韩琼洁. 应用于淀粉基塑料的木薯淀粉交联变性研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.

Han QJ. Study on cross-linking denaturation of cassava starch used in starch-based plastics [D]. Shanghai: Donghua University, 2015.

- [5] Wang WY, Jin X, Zhu YH, *et al.* Effect of vapor-phase glutaraldehyde crosslinking on electrospun starch fibers [J]. Carbohydr Polym, 2016, (140): 356-361.
- [6] Yeh JT, Hou YJ, Cheng L, *et al.* Water proof and strength retention properties of thermoplastic starch based biocomposites modified with glutaraldehyde [J]. Carbohydr Polym, 2015, (127): 135-144.
- [7] 孙慧敏, 马晓军. 木薯淀粉及木薯变性淀粉性质比较研究[J]. 食品工业科技, 2008, (6): 82-87.
Sun HM, Ma XJ. Comparative study on properties of cassava starch and cassava modified starch [J]. Sci Technol Food Ind, 2008, (6): 82-87.
- [8] Huang ZQ, Lu JP, Li XH, *et al.* Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch [J]. Carbohydr polym, 2007, 68(1): 128-135.
- [9] Majzoobi M, Radi M, Farahnaky A, *et al.* Physicochemical properties of phosphoryl chloride cross-linked wheat starch [J]. Iran Polym J, 2009, (18): 491-499.
- [10] Majzoobi M, Sabery B, Farahnaky A, *et al.* Physicochemical properties of cross-linked- annealed wheat starch [J]. Iran Polym J, 2012, 21(8): 513-522.
- [11] Majzoobi M, Beparva P, Farahnaky A, *et al.* Effects of malic acid and citric acid on the functional properties of native and cross-linked wheat starches [J]. Starch-Stärke, 2014, 66(5): 491-495.
- [12] Gonenc I, Us F. Effect of glutaraldehyde crosslinking on degree of substitution, thermal, structural, and physicochemical properties of corn starch [J]. Starch-Stärke, 2019, 71(3,4): 1800046-1800052.
- [13] Peng J, Peng X, Runt J, *et al.* Thermoplastic starch and glutaraldehyde modified thermoplastic starch foams prepared using supercritical carbon dioxide fluid as a blowing agent [J]. Polym Adv Technol, 2018, 29(10): 2643-2654.
- [14] 韩琼洁, 张斌, 倪群玉. 交联木薯淀粉的制备及性能[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2016, 42(1): 57-62.
Han QJ, Zhang B, Ni QY. Preparation and properties of cross-linked cassava starch [J]. J Donghua Univ (Nat Sci Ed), 2016, 42(1): 57-62.
- [15] 孙平, 张骅, 安娜, 等. 交联淀粉的检测[J]. 食品科学, 2007, 28(12): 88-91.
Sun P, Zhang HQ, An N, *et al.* Detection of cross-linked starch [J]. Food Sci, 2007, 28(12): 88-91.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



刘璟銜, 主要研究方向为食品抗菌保鲜膜。

E-mail: 694294193@qq.com



徐井水, 博士, 副教授, 主要研究方向为生物高分子复合材料。

E-mail: 327438036@qq.com