

Properties of *In Situ* Cross-Linked Potato Starch Films under Enzymatic Degradability

Ran Gao, Jing Li, Xiaohuan Ji, Jun Li, Xiaoze Jiang, Bin Sun, Meifang Zhu

State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai

Email: sunbin@dhu.edu.cn

Received: Mar. 3rd, 2018; accepted: Mar. 20th, 2018; published: Mar. 28th, 2018

Abstract

As a non-toxic, good biocompatibility, biodegradable natural polymer, starch was widely used in biomedical fields. However, starch-based materials are easy to be degraded by enzyme system, which limits its application. In the present work, the structure and performance of cross-linked potato starch film were investigated. In the paper, human body environment was simulated by the pH of 7.4 phosphate buffer solution containing alpha amylase and the degradability of the different crosslinking degree of starch film was studied. The content of polysaccharides in degradation liquid was determined by 3,5-dinitrosalicylic acid colorimetry, which could quantitatively reflect the degradation rate of cross-linked starch film. Besides, the dynamic changes in the morphology and mechanical strength were characterized. Results showed that the equilibrium swelling ratio (ESR) of starch film decreased with the increasing of STMP content. The degradation rate of starch film decreased as the degree of crosslinking increased when the crosslinking agent content was below 15 wt%. The degradation rate of pure starch film reached 55.0% within 7 days, while the degradation rate of crosslinked starch film was only 1.6%. The SEM and TG results indicated: starch film began to degrade from the surface of the more loose part. No poisonous substance was imported during the crosslinking process. It shows a promising prospect as materials of guided tissue regeneration.

Keywords

Potato Starch Film, Sodium Trimetaphosphate, Mechanical Properties, Enzymolysis Properties

原位交联马铃薯淀粉膜的酶解性能

高冉, 李敬, 纪晓寰, 李军, 江晓泽, 孙宾, 朱美芳

东华大学材料学院纤维材料改性国家重点实验室, 上海

Email: sunbin@dhu.edu.cn

收稿日期: 2018年3月3日; 录用日期: 2018年3月20日; 发布日期: 2018年3月28日

摘要

淀粉基材料因其无毒、生物相容性好、可生物降解而在生物医用领域具有广泛应用价值,但其体内服役时易酶解,从而影响其性能并制约其应用。本文研究了三偏磷酸钠(STMP)原位交联淀粉膜在酶解环境下的结构与性能。以pH为7.4的含有 α -淀粉酶的磷酸盐缓冲溶液模拟人体环境,研究了不同交联程度的淀粉膜的酶解性能。采用3,5-二硝基水杨酸法测定降解液中的多糖含量,以定量反映交联膜材料的降解率,测定酶水解曲线,并表征了交联淀粉膜在溶胀和酶解过程中形态的变化及膜湿强的变化。结果表明,交联剂STMP的含量介于0~15 wt%时,随着其含量的增加,交联膜的平衡溶胀率不断下降,即交联程度不断提高。随着交联程度的增大,交联膜的湿强逐渐提高,耐酶解能力不断增强,7 d内纯淀粉膜降解率达到55.0%,而15%交联剂淀粉膜的降解率仅为1.6%。由SEM、TG分析可知,淀粉膜的降解是由表及里的,从较为疏松的部分开始。交联后的淀粉膜是一种应用于诱导组织再生薄膜的潜在材料。

关键词

马铃薯淀粉, 三偏磷酸钠, 力学性能, 酶解性能

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

淀粉是一种来源丰富、价格低廉、无毒的天然可再生资源,淀粉膜可广泛应用于可降解塑料、包装材料、生物医药等领域。作为生物医用材料使用时,其机械强度差、易酶解,故其改性一直受到研究者的高度重视[1]。文献中常见的有物理改性、化学改性、生物改性和复合改性等[2] [3] [4]。淀粉基材料运用于生物医药领域时,评价其在体内的降解情况具有重要意义。但是文献中极少有依据人体血液中 α -淀粉酶的含量(正常人血清中的淀粉酶活性范围是在21~101 U/L [5])来评价淀粉基材料在体外酶解的情况。

本文依据三偏磷酸钠与淀粉的交联机理[6] [7] [8],在淀粉糊液中引入三偏磷酸钠(STMP)和NaOH,使淀粉膜在烘干成型过程中原位交联。以pH值为7.4的磷酸盐缓冲溶液作为模拟体液,调整其酶活性浓度为100 U/L,在37℃时对不同交联程度的三偏磷酸钠(STMP)原位交联淀粉膜做酶解处理,采用3,5-二硝基水杨酸法测定酶解液中还原糖含量以评价其酶解率;研究了原位交联淀粉膜在酶解环境下的结构与性能,从而比较分析系列交联膜的酶解性能。

2. 实验

2.1. 原料

马铃薯淀粉(食品级,甘肃丰收农业科技有限公司);三偏磷酸钠(CP, Aladdin Chemistry Co. Ltd.); 3,5-二硝基水杨酸(CP, 国药集团化学试剂有限公司);四水合酒石酸钾钠(AR, 国药集团化学试剂有限公司); α -淀粉酶(2000 U/mL, 苏州宏达制酶有限公司)。

2.2. 交联马铃薯淀粉膜的制备

分别取 14 g 马铃薯淀粉, 2.8 g 甘油, 0.27 g 氢氧化钠, 150 mL 去离子水加入到 500 mL 三口烧瓶中。在 75℃ 下搅拌预糊化 30 min, 加热至 95℃ 后继续搅拌 1 h, 搅拌速度保持 150 rpm, 自然冷却至 25℃, 之后分别加入不同质量分数(0 wt%, 1 wt%, 3 wt%, 6 wt%, 9 wt%, 15 wt%)的交联剂, 搅拌均匀 10 min。然后将糊液在真空下脱泡处理, 刮膜, 制备淀粉膜(Potato Starch Film, 简称为 PSF)及不同交联剂含量的交联淀粉膜(Cross-linked Potato Starch Film, 简称为 CPSF)。置于 50℃、70%RH 的恒温恒湿箱中干燥 24h, 取出揭膜, 制得编号分别为 PSF、CPSF1、CPSF3、CPSF6、CPSF9、CPSF15 的交联膜。

2.3. 交联马铃薯淀粉膜的平衡溶胀率测试

将膜材料裁剪成 20 mm × 20 mm 的样品, 溶胀测试前, 先将膜置于鼓风烘箱中 50℃ 干燥至恒重 W_0 。然后将干燥后的膜浸渍于盛有蒸馏水的培养皿中, 24 h 后用镊子小心取出膜, 快速用滤纸擦干膜表面的水分, 称重 W_1 。平衡溶胀率 ESR (Equilibrium Swelling Ratio)定义为膜充分溶胀 24 h 后的质量变化量。交联淀粉膜的平衡溶胀率(ESR)按式(1)计算。

$$ESR = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: W_0 代表膜干燥后的质量, g; W_1 代表膜充分溶胀 24 h 后的质量, g。

2.4. 交联马铃薯淀粉膜的酶解试验

将交联淀粉膜裁成 2 cm × 2 cm 大小, 称重 W_0 , 置于无酶的磷酸盐缓冲溶液中浸泡以去除杂质, 再置于含有一定酶浓度的磷酸盐缓冲溶液中, 在 37℃ 下的往复式水浴恒温振荡器中进行酶解处理, 每隔一段时间取 1 mL 降解液的上清液, 待测。交联淀粉膜的降解率按式(2)计算。

$$\text{Degradation rate} = \frac{c \times V}{W_0} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: c 代表降解液中还原糖的浓度, mg/mL; V 代表降解液的体积, mL; W_0 代表交联膜的初始质量, mg。

2.5. 交联马铃薯淀粉膜湿强测定

交联淀粉膜的湿态强度较低, 万能材料试验机的夹具会把膜材料夹碎, 本实验中模拟万能试验机的原理自制了一台粗略测定抗拉强度的简易装置, 如图 1 所示:

测试步骤: 将交联淀粉膜裁成 1.5 cm × 3 cm 大小, 置于 PBS 中充分溶胀后, 用上下夹具固定湿膜, 打开调节阀, 使水缓慢沿水槽壁滴入水槽。膜断裂时, 关闭开关, 称得下方挂钩和水槽总重 W_2 (g)。每个样品重复 5 次, 取平均值。拉伸强度(Tensile Strength, TS)按下式(3)计算[9]。

$$TS = \frac{(W_1 + W_2) \times 10^{-3} \times 9.8}{h \times d} \times 10^3 \text{ (kPa)} \quad (3)$$

式(3)中: W_1 代表膜的质量, g; W_2 代表挂钩和水槽的总质量, g; h 代表膜的宽度平均值, mm; d 代表厚度平均值, mm。

2.6. 降解液中多糖含量的测定

为了定量分析淀粉基材料的降解情况, 常通过测定降解液中的糖含量来反应材料的降解情况。在多糖的定量分析中, 常见的测定方法有苯酚-硫酸法、蒽酮-硫酸法和 3,5-二硝基水杨酸法(简称 DNS 法)等[10]。

但前两种方法测定步骤繁琐,且苯酚极易氧化,硫酸具有严重的腐蚀性,给实验操作带来极大不便。3,5-二硝基水杨酸法具有操作简便、快速、灵敏度高、杂质干扰小等优点,近年来逐渐被应用于植物药、中成药、海洋生物药等药物中多糖含量的测定[11] [12]。

1) 标准曲线的绘制

分别取葡萄糖标准溶液 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL 于 15 mL 试管中,编号分别为 1、2、3、4、5、6,用蒸馏水补足定容至 1.0 mL,分别加入 DNS 试剂 2 mL,沸水浴加热 5 min,迅速用流水冷却,再用蒸馏水补足至 15 mL。以 1 号试管为空白对照,540 nm 波长下测定各管显色液的吸光度。绘制吸光度-葡萄糖浓度曲线,如图 2 所示。

用最小二乘法进行线性回归,得到吸光度与葡萄糖浓度的关系式为: $y = 0.9007x - 0.0396$, $R^2 = 0.9913$,

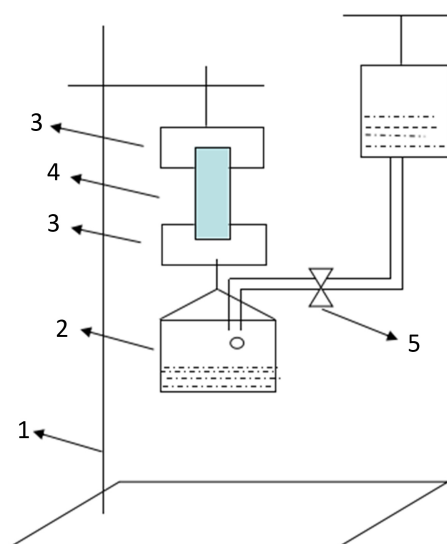


Figure 1. Test device of wet strength of films
图 1. 湿强度测试装置(1, 铁架台; 2, 水槽; 3, 夹具; 4, 样品; 5, 调节阀)

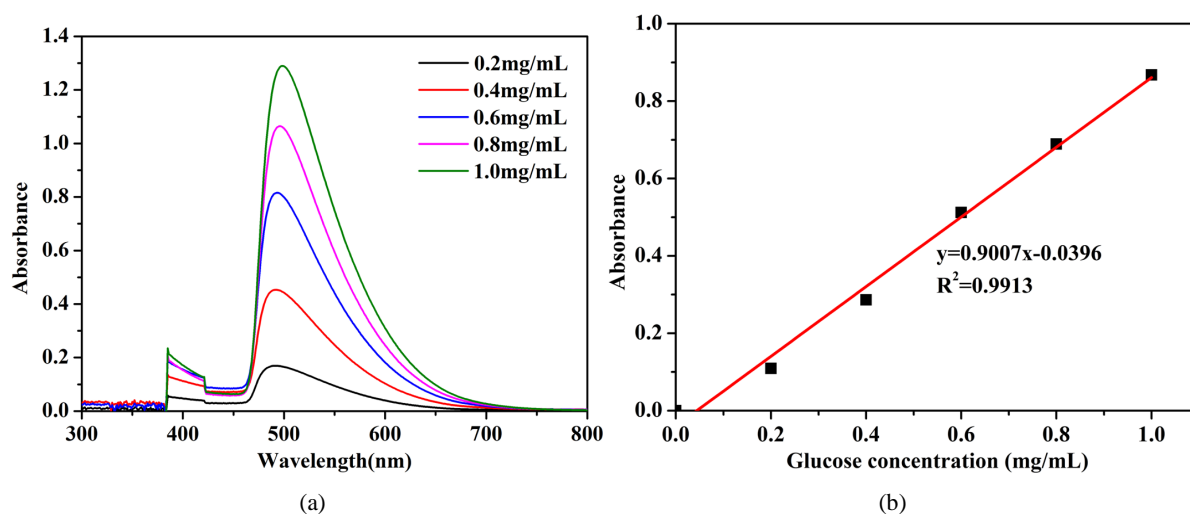


Figure 2. The standard curves of absorption and glucose concentration: (a) UV-vis absorption spectra of glucose colorimetric solutions with different concentrations; (b) standard curves

图 2. 吸光度-葡萄糖浓度标准曲线: (a) 紫外可见吸收光谱; (b) 标准曲线

吸光度与葡萄糖的浓度在测量范围内呈良好的线性关系。

2) 样品中多糖含量测定

采用 Lamda35 型紫外-可见分光光度仪测量标准曲线样品及降解液样品的紫外可见吸收光谱。

2.7. X 射线衍射分析

将未交联及交联淀粉膜烘干并研成粉末，测试淀粉膜的结晶性能，测试条件：铜靶，管压 40 kV，管流 200 mA，扫描范围 $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 。

2.8. 傅里叶红外光谱分析

将淀粉膜置于去离子水中充分溶胀以去除反应后的杂质，然后放入真空烘箱中烘干，研成粉末，采用 KBr 压片法测试，扫描范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ，扫描次数 32 次，频率 4 cm^{-1} 。

2.9. 扫描电子显微镜分析

将膜样品裁剪成长条状于液氮中脆断后，在断面喷金，另取一些表面喷金，在电镜下观察膜的表面和断面形貌。

3. 结果与讨论

3.1. 交联马铃薯淀粉膜的 FTIR 分析及其平衡溶胀率

采用 FTIR 对比分析淀粉膜交联前后的化学结构变化，并通过平衡溶胀率定性地描述其交联程度，分别见图 3 和表 1。

由图 3 可见， 934 cm^{-1} 、 860 cm^{-1} 、 763 cm^{-1} 处为淀粉的特征峰，即为 α -D-吡喃葡萄糖的骨架振动峰， 3400 cm^{-1} 附近的吸收峰为-OH 的伸缩振动峰， 1640 cm^{-1} 处的吸收峰为淀粉分子内结合水的-OH 的弯曲振动峰， 2931 cm^{-1} 处的吸收峰为饱和碳氢键 C-H 的伸缩振动峰， 1154 cm^{-1} 处的吸收峰为 C-O-C 基团上的 C-O 伸缩振动峰， 1081 cm^{-1} 、 1024 cm^{-1} 处的吸收峰为 C-O-H 基团上的 C-O 伸缩振动峰[13] [14] [15] [16]。 1239 cm^{-1} 处的峰可归属于 P=O 的伸缩振动峰， 1206 cm^{-1} 处的峰可归属于 P-O-C 的伸缩振动峰[17]，并且与 PSF 相比：CPSF 在这两处的吸收峰均有所增强，这可能是由于交联反应引入的磷酸酯基团使得 P=O

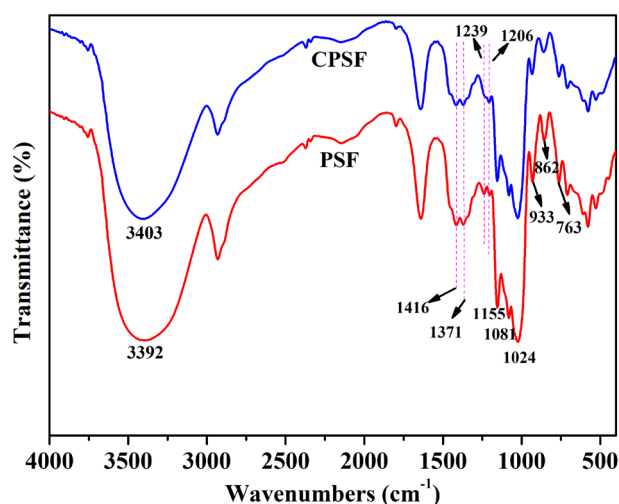


Figure 3. FTIR spectra of starch films

图 3. 淀粉膜的 FTIR 谱图

和 P-O-C 的伸缩振动峰增强；CPSF 的-OH 的伸缩振动峰变窄，且向高波数移动，这说明-OH 的振动种类减少，-OH 被交联键取代，即发生了交联反应[18]。以上这些红外谱图上细微的变化均为 STMP 与淀粉分子的交联反应生成的磷酸酯基团提供了有利的证据。依据三偏磷酸钠与淀粉的交联机理，在淀粉糊液中引入三偏磷酸钠(STMP)和 NaOH，使淀粉膜在烘干成型过程中原位交联。如图 4 所示，STMP 分子中的 P-O-H 与不同淀粉分子链上的伯羟基发生反应而形成交联，使两个或两个以上的淀粉分子之间通过化学键链接在一起，呈现多维空间交联网络结构[19] [20]。

溶胀率一方面可反映膜材料各组分对膜吸水溶胀性能的贡献；另一方面溶胀率也可以表征膜材料中亲水基团的情况，亲水基团越多或者基团亲水性越好，则膜材料溶胀性就越好。本章制备的交联淀粉膜交联程度越高，膜材料中亲水基团减少，且交联形成的三维网络结构更加致密，导致膜的溶胀率下降。因此，膜的溶胀率在一定程度上可以反映出膜的交联程度。不同交联程度样品的平衡溶胀率如表 1 所示。由表 1 可见，随着交联剂 STMP 含量的增加，对应膜的平衡溶胀率逐渐降低，表明淀粉膜体系中亲水性基团逐渐减少，交联程度也逐渐增加，空间网络结构愈加致密。

3.2. 交联马铃薯淀粉膜在酶解过程中的形态与力学性能的变化

体内服役过程中膜的保形能力及其湿态环境下力学性能如何是决定其服役行为的关键。为此，本文对比分析了不同交联程度的交联淀粉膜在相同条件下酶解一定时间后的形态和力学性能变化，如图 5 所示。由图 5 可知，在酶解 12 h 后，未交联的淀粉膜 PSF 和交联程度较低的交联膜 CPSF1 和 CPSF3 已完全降解或仅剩少量的淀粉膜碎片，降解液呈澄清透明状，说明酶解过程中固体膜中的淀粉链被降解成低分子量物质而水溶；而 CPSF6 在酶解 12 h 后仍能保持完整的膜的外形，CPSF9 在酶解 4 d 后，仍具有一定的力学强度，当交联程度最大的 CPSF15，其在酶解 7 d 后膜的外形仍能保持，目视未观察到明显的形貌变化，并且在一定的拉伸作用下不破碎，仍保持较好的力学强度。以上现象说明随着交联程度的增大，交联膜的耐酶解能力明显提高，可在高 α -淀粉酶浓度下较长时间保持力学性能而具有一定的应用价值。

进一步采用自制的湿强测试装置比较不同交联程度淀粉膜的湿态强度及其在酶解过程的变化，其

Table 1. Equilibrium swelling ratio of CPSF with different contents of STMP
表 1. 交联淀粉膜的平衡溶胀率

Sample	Equilibrium swelling ratio (%)
PSF	1814
CPSF1	355
CPSF3	277
CPSF6	267
CPSF9	223
CPSF15	181

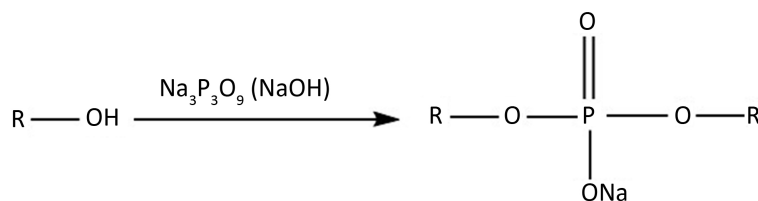


Figure 4. Proposed mechanism of the cross-linking reaction of starch with STMP

图 4. 淀粉与 STMP 的交联反应机理

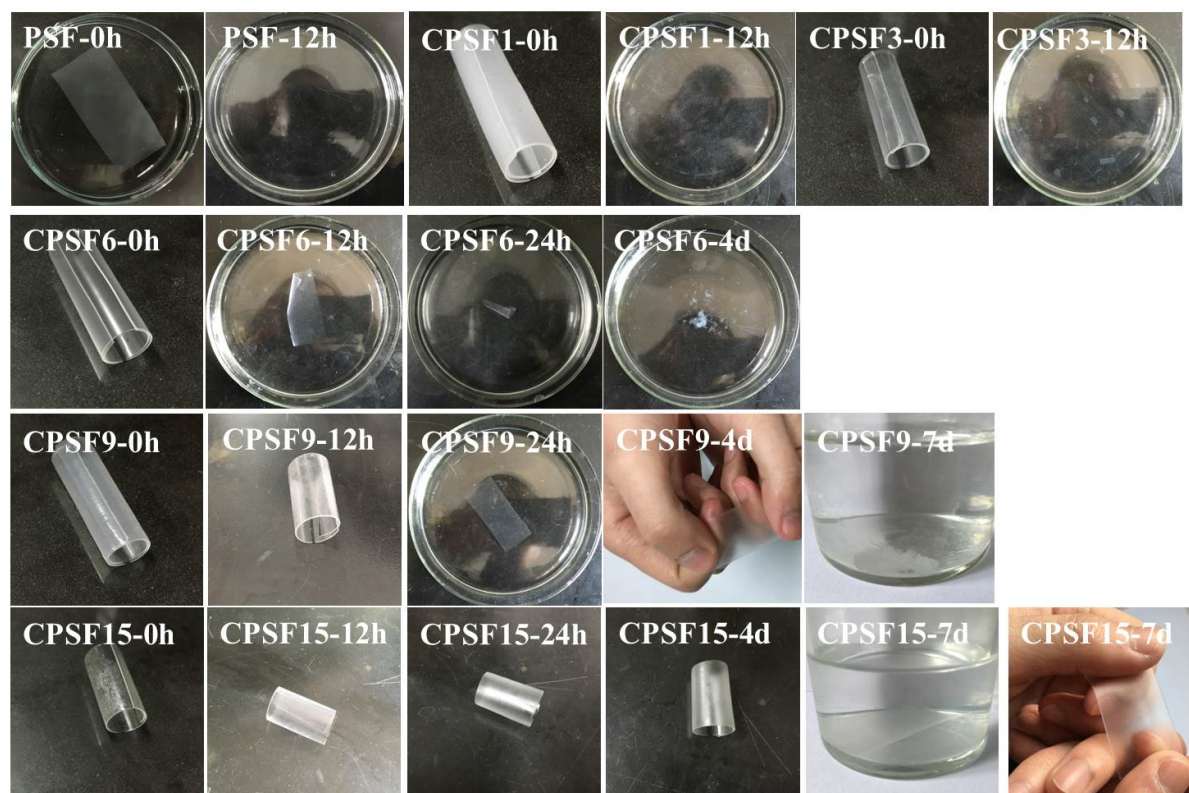


Figure 5. Photos of films with different degradation time
图 5. 不同交联剂含量的交联淀粉膜的形态随酶解时间的变化

结果见图 6。由图 6 可见：1) STMP 交联能够较大地提高淀粉膜的湿强，并且改善效果随交联程度的增大而加强，CPSF15 的湿强可达近 60 kPa，差不多是低交联淀粉膜 CPSF1 的 3 倍，而未交联淀粉膜 PSF 溶胀后不能保形；2) 则其交联膜的湿强随酶解时间的延长而降低，这是由于 α -淀粉酶作用于淀粉时，从内部随机破坏淀粉分子中的 α -1,4-糖苷键，使其力学性能降低[21]。在误差允许范围内，交联剂含量越大，湿强越大，降解周期也越长，因为交联淀粉膜中酶作用位点减少，酶解速率降低。

3.3. 淀粉膜的降解率测定

为了定量分析淀粉膜的降解程度，采用 DNS 法显色并测定酶解不同时间的酶解液中还原糖的含量，图 7 为不同交联程度交联淀粉膜的酶解液显色照片。由图 7 可见，未交联 PSF 随着酶解时间的延长，酶解液中的还原糖(葡萄糖、麦芽糖等)含量不断增加[22]，显色后溶液的颜色呈棕色并随着葡萄糖含量的增大而加深。而随着膜交联程度的加大，酶解液呈棕红色变深的时间延长，尤其当交联剂含量增加到 15 wt% 时，CPSF15 酶解 7 d 后，酶解液显色后仍然未见明显的棕红色，说明 CPSF15 在淀粉酶的作用下 7 d 后，仍未发生明显的降解，这是因为该膜的平衡溶胀率相对最小，交联程度高，形成了致密的交联网络结构，即使在酶解液体体系的溶胀环境中，淀粉分子链间也保持足够紧密的距离，从而使得淀粉酶分子难以与淀粉分子链中的 1,4-糖苷键接触而阻碍酶解反应的发生。

采用紫外-可见光吸收光谱定量分析酶解液中小分子还原糖的含量并进一步得到降解程度与酶解时间的关系曲线(图 8)。由图 8 可见，在交联程度较低时，由酶解生成的小分子还原糖浓度所反映出的膜的降解进程，明显分为两个阶段：酶解初期的快速降解阶段和后期的近匀速降解阶段，这表明在淀粉膜中存在可及性不同的区域：1) 酶分子高可及区，该区域在酶解液体体系中可溶胀而使得淀粉分子链间的距离

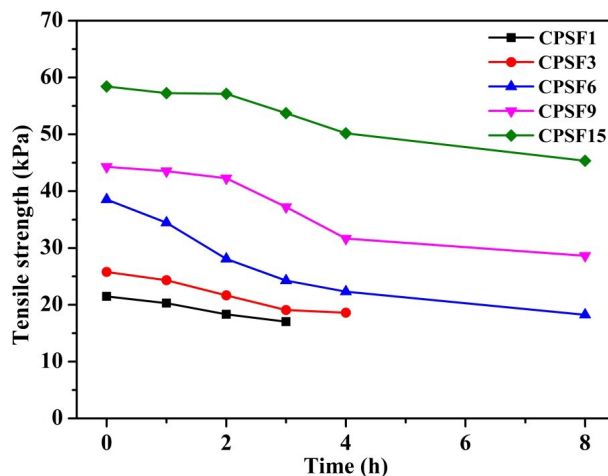


Figure 6. Wet strength of films with different degradation time
图 6. 交联膜的湿强随降解时间的变化

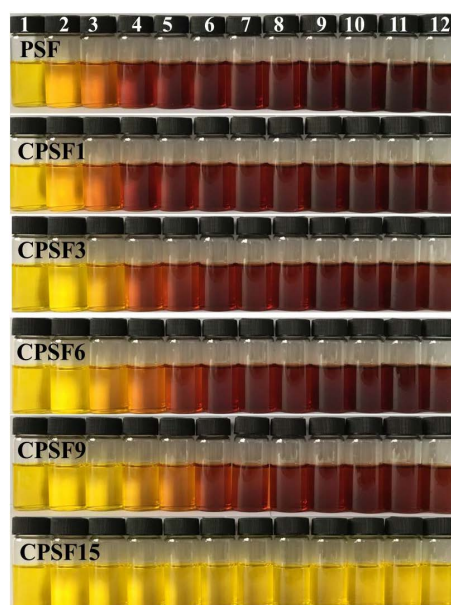


Figure 7. Photos of colorimetric solutions of degraded films, degradation time: (1) 1 h; (2) 2 h; (3) 4 h; (4) 8 h; (5) 12 h; (6) 24 h; (7) 2 d; (8) 3 d; (9) 4 d; (10) 5 d; (11) 6 d; (12) 7 d

图 7. 不同交联剂含量的交联淀粉膜的降解液显色照片, 降解时间: (1) 1 h; (2) 2 h; (3) 4 h; (4) 8 h; (5) 12 h; (6) 24 h; (7) 2 d; (8) 3 d; (9) 4 d; (10) 5 d; (11) 6 d; (12) 7 d

变大, 从而使得淀粉酶分子可扩散进入发生酶解反应, 酶解初期的酶解反应主要发生在该区域; 2) 酶分子低可及区, 该区域分子链排列紧密(因结晶和/或交联), 溶胀程度小, 淀粉酶分子较难扩散进入该区域, 酶解反应发生在该区域表面, 由表及里逐步反应, 后期的近匀速酶解阶段的酶解反应发生在该区域。而当膜的交联程度达到一定值时, 如 CPSF15, 因所有分子链均被充分、高度交联, 溶胀程度低(由表 1 可见), 酶解反应仅发生在膜的表面, 故所能测得的小分子还原糖浓度很低。

淀粉膜中高可及区和低可及区的存在可以由其 XRD 证实(见图 9), 未交联淀粉膜 PSF 在 2θ 20° 附近

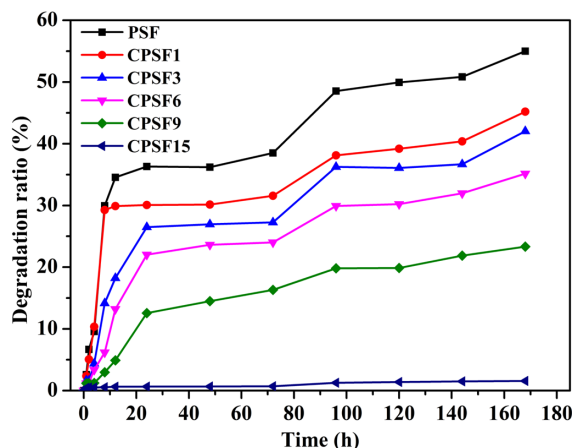


Figure 8. The relationship curves of degradation ratio and time while the films was treated by α -amylase solution

图 8. 不同交联程度淀粉膜的降解程度与酶解时间的关系曲线

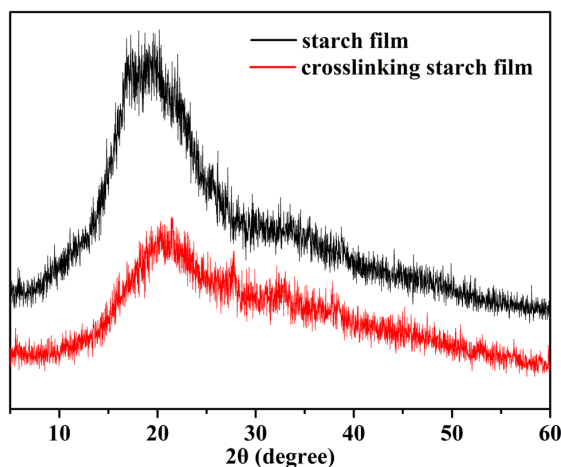


Figure 9. XRD spectra of films

图 9. 淀粉膜的 XRD 谱图

出现了明显的淀粉分子的结晶峰[23],这说明反应初期酶解反应发生在膜的非晶区,而后期发生在结晶区,而交联淀粉膜 CPSF9 的 XRD 图谱表明该固态膜中淀粉分子链基本处于无定形状态(分子链有序化程度低),其原因是干法成型时同时发生的交联反应抑制了淀粉分子链的运动和有序化堆砌而形成高度有序化的结晶区,随着交联程度的增大,因交联而导致的分子链上亲水基团的减少以及分子链间更为致密,使得无定形区的可及性不断降低,直至 CPSF15 的交联程度时,无定形区也处于不可及状态。由上述讨论可知,淀粉膜的交联程度对酶解反应影响很大,交联反应使淀粉分子中酶作用的位点减少,阻碍了淀粉膜的酶解反应[24]。

3.4. 酶解对交联淀粉膜化学结构和形貌的影响

采用 FTIR (图 10)和 SEM (图 11)表征分析了交联淀粉膜酶解前后的化学结构和微观形貌变化。

由图 10 可见,交联膜酶解前后的谱图 FTIR 基本相似,在波数和峰强方面没有明显变化,这是因为 α -淀粉酶对淀粉分子的作用是无差别切断 α -1,4 糖苷键,产生不同聚合度的低聚糖,故红外谱图差别不大。

图 11 为 PSF 及 CPSF15 酶解前后的表面及断面的扫描电镜照片。由图 9(a)(b)(e)(f)可见,未酶解 PSF

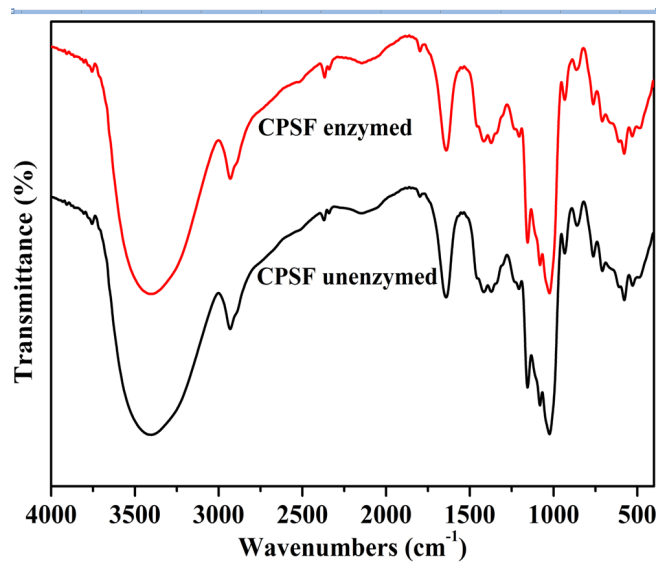
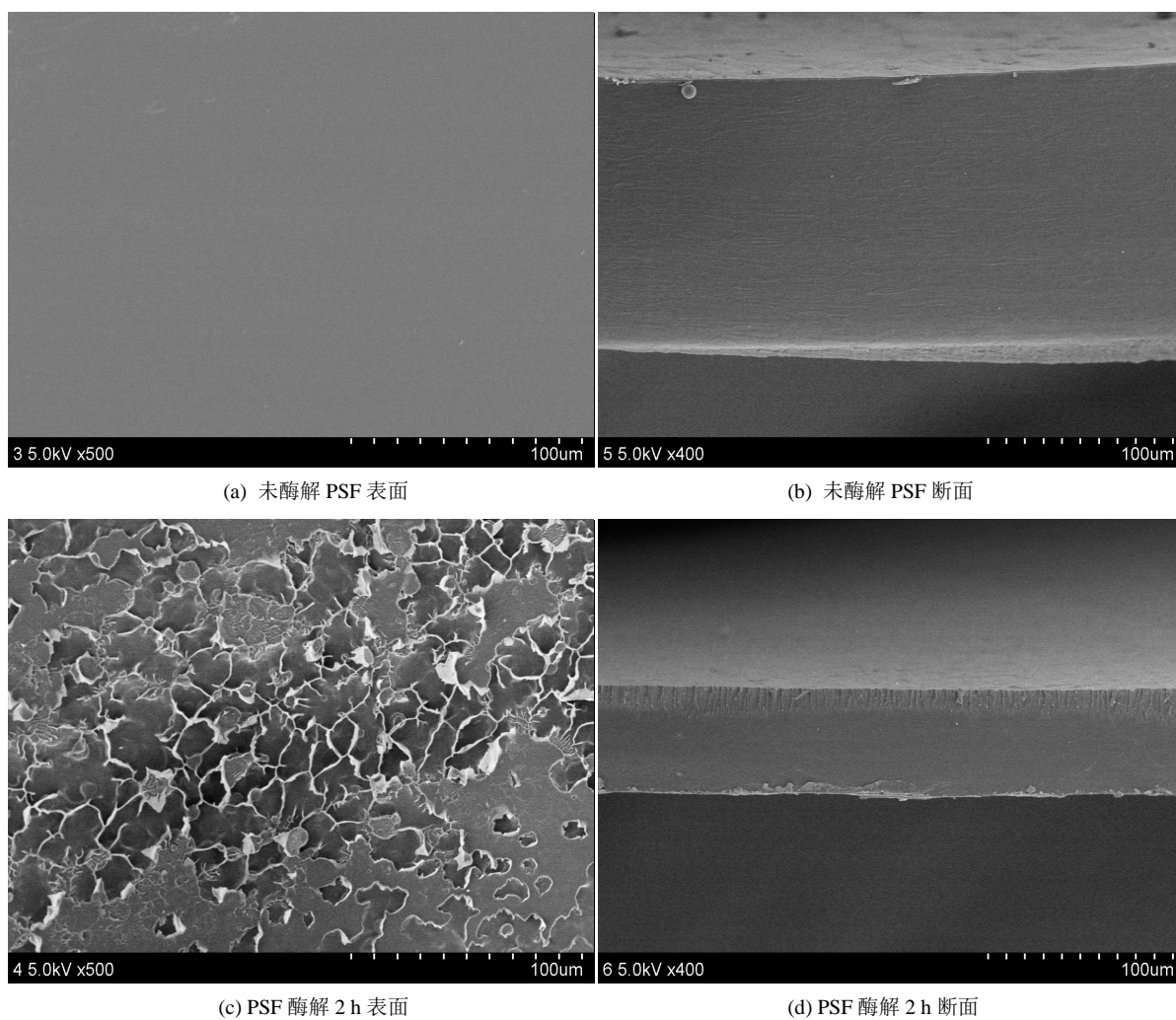


Figure 10. FTIR spectra of CPSF unenzymed and enzymed

图 10. 交联膜酶解前后的傅里叶变换红外光谱图



(a) 未酶解 PSF 表面

(b) 未酶解 PSF 断面

(c) PSF 酶解 2 h 表面

(d) PSF 酶解 2 h 断面

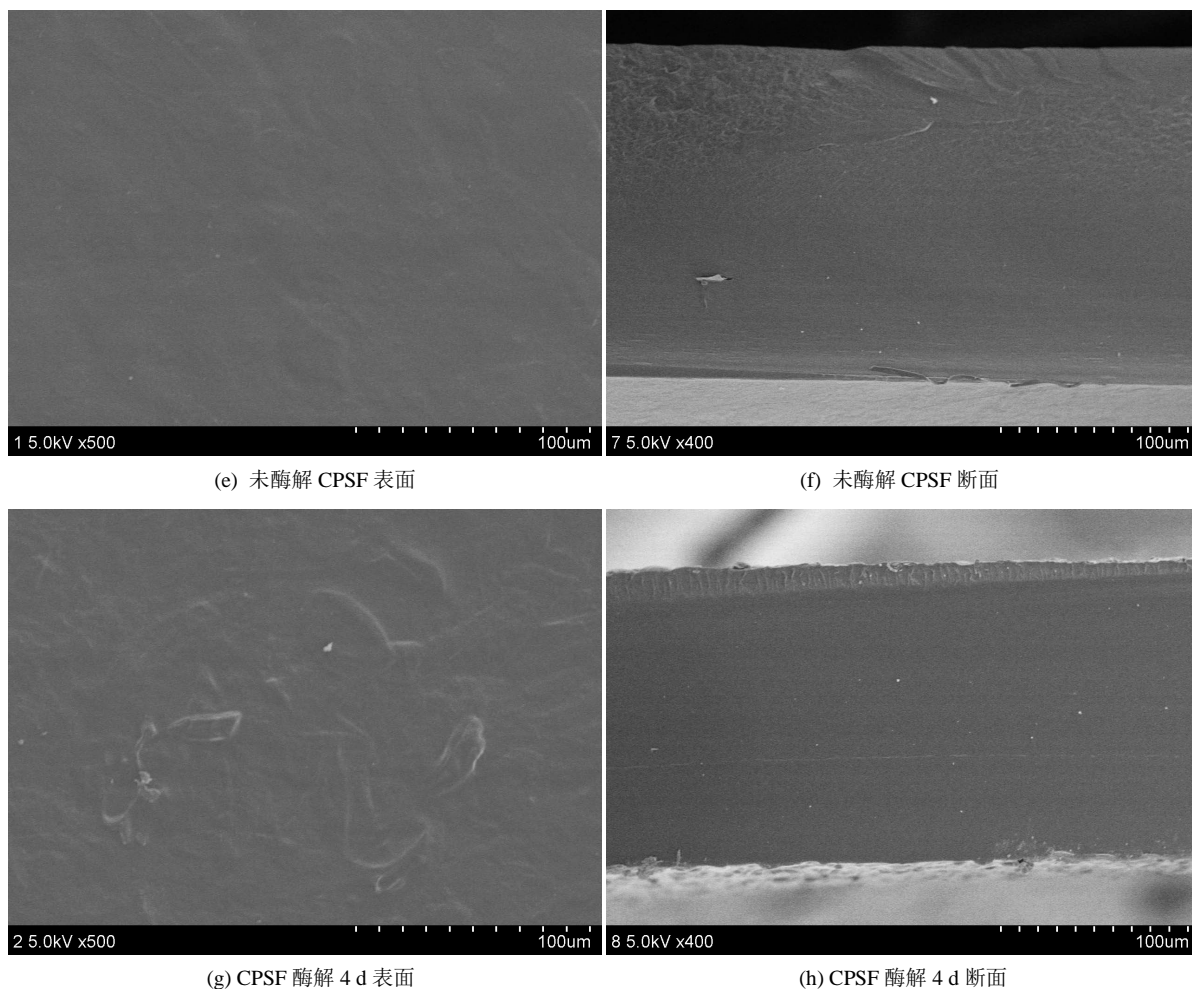


Figure 11. SEM photos of PSF/CPSF unenzymed and enzymed

图 11. 酶解前后的 PSF 及 CPSF 的扫描电镜照片

和 CPSF15 的表面及断面呈现光滑致密结构, 无明显的缺陷。PSF 经酶解 2 h 后, 表面出现许多的孔状或带状的结构, 断面基本为连续致密的状态, 仅在靠近 PSF 表面处才出现一些带状结构, 这是由于相比 CPSF15, PSF 酶作用位点多, 与 α -淀粉酶可快速发生反应, 酶解掉的淀粉膜溶于降解液中, 导致 PSF 表面出现明显的多孔网络形貌。PSF 酶解前的厚度大约为 150 μm , 酶解 2 h 后厚度大约为 55 μm , 说明 PSF 经酶解 2 h 后发生了很大程度的降解。CPSF15 经酶解 4 d 后, 表面有少数凹凸不平的结构, 并无明显的缺陷, 断面基本为连续致密的状态, CPSF15 酶解前厚度大约为 175 μm , 酶解 4 d 后的 CPSF15 厚度大约为 160 μm , 说明 CPSF15 经酶解 4 d 后发生了一定程度的降解, 且降解率明显比 PSF 低很多。从 SEM 分析可以看出, PSF 和 CPSF15 的酶解主要是从膜的表面开始。

CPSF 的耐酶解性能较 PSF 明显提高。原因可能为: 交联反应后, 淀粉分子内羟基数量减少, 减弱了膜材料的水合能力, 导致淀粉分子与 α -淀粉酶分子的碰撞机会减小; 另外, 交联反应使得材料结构更加致密, 这阻碍了 α -淀粉酶分子渗入淀粉分子间。因此, 交联后的淀粉膜具有较强的耐酶解性能, 且可以通过改变交联程度来调控 CPSF 的酶解周期。

4. 结论

- 1) 交联剂含量为 0~15 wt% 时, 随着交联剂含量的增加, 交联膜的平衡溶胀率减小, 即交联程度增

大。随着交联程度的增大,交联膜的耐酶解能力不断增强,7 d内PSF降解率达到55.0%,而CPSF15的降解率仅为1.6%。

2) 交联淀粉膜酶解过程中,随交联剂含量越大,湿强越大,降解周期也越长。

3) 由淀粉膜酶解前后的SEM分析可知,PBS中淀粉膜在 α -淀粉酶作用下的酶解过程是由表及里的,对膜材料致密部分的降解缓慢。

参考文献

- [1] 刘娅梅,周贵凤,李超,等. 淀粉材料的改性与应用[J]. 材料导报, 2015, 29(9): 73-78.
- [2] 任丽丽. 热塑性淀粉的表面酯化修饰[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2009.
- [3] 季佳佳. 三偏磷酸钠交联玉米淀粉的理化性质研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津科技大学, 2010.
- [4] Chen, Q., Yu, H.J., Wang, L., *et al.* (2015) Recent Progress in Chemical Modification of Starch and Its Applications. *RSC Advances*, **5**, 67459-67474. <https://doi.org/10.1039/C5RA10849G>
- [5] 葛强,张红,贾立静,等. 危重病患者血清淀粉酶升高的意义[J]. 中国急救医学, 2007, 27(4): 305-307.
- [6] Li, Y., De, V.R., Slaghek, T., *et al.* (2009) Preparation and Characterization of Oxidized Starch Polymer Microgels for Encapsulation and Controlled Release of Functional Ingredients. *Biomacromolecules*, **10**, 1931-1938. <https://doi.org/10.1021/bm900337n>
- [7] 张可喜,李开绵,曹阳,等. 医用木薯淀粉复合膜制备工艺研究[J]. 中国药业, 2010, 19(14): 52-54.
- [8] De Miranda, C.S., Ferreira, M.S., Magalhaes, M.T., *et al.* (2015) Effect of the Glycerol and Lignin Extracted from Piassava Fiber in Cassava and Corn Starch Films. *Materials Research*, **18**, 260-264. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.370414>
- [9] 束德林. 工程材料力学性能[M]. 北京: 机械工业出版社, 2015.
- [10] Woohyeun, J., Harada, K., Yamada, T., *et al.* (2010) Establishment of New Method for Analysis of Starch Contents and Varietal Differences in Soybean Seeds. *Breeding Science*, **60**, 160-163. <https://doi.org/10.1270/jsbbs.60.160>
- [11] 赵凯,许鹏举,谷广焯. 3,5-二硝基水杨酸比色法测定还原糖含量的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 534-536.
- [12] 蔡蔡丽朋,惠秋沙. DNS法测定玉米须保健饮料中总多糖含量[J]. 药学研究, 2011, 30(2): 88-90.
- [13] 梁凯,杜予民,李艳,等. 三偏磷酸钠交联壳聚糖膜的制备及其性能研究[J]. 分析科学学报, 2008, 24(2): 136-140.
- [14] Gunter, G.C., Craciun, R., Tam, M.S., *et al.* (1996) FTIR and P-31-NMR Spectroscopic Analyses of Surface Species in Phosphate-Catalyzed Lactic Acid Conversion. *Journal of Catalysis*, **164**, 207-219. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0376>
- [15] 连喜军,郭俊杰,刘立增. 淀粉红外峰归属探讨[J]. 粮食加工, 2015, 40(1): 43-45.
- [16] 谢微. 含氧化合物红外光谱信息特征的研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 四川大学, 2006.
- [17] Shalviri, A., Liu, Q., Abdekhodaie, M.J., *et al.* (2010) Novel Modified Starch-Xanthan Gum Hydrogels for Controlled Drug Delivery: Synthesis and Characterization. *Carbohydrate Polymers*, **79**, 898-907. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.016>
- [18] 孙平,张骅骞,安娜,等. 交联淀粉的检测[J]. 食品科学, 2007, 28(12): 88-91.
- [19] Dulong, V., Forbice, R., Condamine, E., *et al.* (2011) Pullulan-STMP Hydrogels: A Way to Correlate Crosslinking Mechanism, Structure and Physicochemical Properties. *Polymer Bulletin*, **67**, 455-466. <https://doi.org/10.1007/s00289-010-0435-2>
- [20] Lack, S., Dulong, V., Picton, L., *et al.* (2007) High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Studies of Polysaccharides Crosslinked by Sodium Trimetaphosphate: A Proposal for the Reaction Mechanism. *Carbohydrate Research*, **342**, 943-953. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2007.01.011>
- [21] 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]: [硕士学位论文]. 无锡: 江南大学, 2013.
- [22] Mj, V.D.M., Van, D.V.B., Uitdehaag, J.C., *et al.* (2002) Properties and Applications of Starch-Converting Enzymes of the Alpha-Amylase Family. *Journal of Biotechnology*, **94**, 137-155. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(01\)00407-2](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(01)00407-2)
- [23] 王文涛. 淀粉基纳米复合膜的制备、成膜机理及应用研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2016.
- [24] 徐正康,王立亚,黄立新. 淀粉酶酶解交联淀粉特性研究[J]. 粮食与油脂, 2014(2): 20-24.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2164-5566，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：bp@hanspub.org