

# 淀粉球晶的制备及其理化性质

谢芳<sup>1</sup>, 杨银洲<sup>1</sup>, 张斌<sup>1,2</sup>, 王志刚<sup>3</sup>, 黄强<sup>1,2</sup>

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

(2. 中新国际联合研究院, 广东广州 511363) (3. 广州市浪奇实业股份有限公司, 广东广州 510660)

**摘要:** 本文以蜡质玉米淀粉为试验原料, 采用酶法脱支淀粉后重结晶制备淀粉球晶, 通过对所制淀粉球晶的链长分布与分支度、回收率、球晶形貌特征、结晶度分析及热力学性质测定, 考察异淀粉酶添加量和结晶时间对球晶理化性质的影响。结果表明: 淀粉糊化后冷却至 50 °C 加入 25 U/g 异淀粉酶反应 24 h 可使支链淀粉完全脱支, 所得淀粉球晶平均链长为 26.70; 已脱支的淀粉于 25 °C 条件下重结晶, 回收率和结晶度随着结晶时间的延长而提高, 结晶 24 h 回收率和结晶度分别为 76.58% 和 51.1%; 淀粉球晶的起糊温度( $T_0$ )、峰值温度( $T_p$ )、终止温度( $T_c$ )和焓值( $\Delta H$ )高于原淀粉, 且随着结晶时间的延长而呈现增大趋势; SEM 图像显示, 随着结晶时间的延长, 淀粉球晶的颗粒度逐渐清晰, 但淀粉球晶颗粒出现聚集现象。

**关键词:** 淀粉球晶; 蜡质玉米淀粉; 异淀粉酶; 短直链淀粉; 重结晶

文章编号: 1673-9078(2018)12-153-158

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.12.023

## Preparation and Physicochemical Properties of Starch Spherulites

XIE Fang<sup>1</sup>, YANG Yin-zhou<sup>1</sup>, ZHANG Bin<sup>1,2</sup>, WANG Zhi-gang<sup>3</sup>, HUANG Qiang<sup>1,2</sup>

(1. School of Food Science and Engineering South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Sino-Singapore International Joint Research Institute, Guangzhou 511363, China)

(3. Guangzhou Lonkey Industrial CO., Ltd, Guangzhou, 510660, China)

**Abstract:** In this study, waxy maize starch was used as the experimental raw material, and starch spherulites were prepared via isoamylase-catalyzed debranching and recrystallization. The effects of enzyme quantity and recrystallization time on the properties of starch spherulites were investigated through measuring the chain length distribution, branching degree, yield, morphology, crystallinity and thermodynamic properties. Results showed that the gelatinized waxy maize starch could be completely debranched by isoamylase (25 U/g) through adding the enzyme after being cooled to 50 °C followed by an incubation at 50 °C for 24 h. The average chain length of the obtained starch spherulites was 26.70. The debranched starch was recrystallized at 25 °C to form starch spherulites. The yield and crystallinity of starch spherulites increased with the crystallization time, which were 76.58% and 51.1%, respectively, after crystallization for 24 h. The onset gelatinization temperature ( $T_0$ ), peak temperature ( $T_p$ ), conclusion temperature ( $T_c$ ) and enthalpy change ( $\Delta H$ ) of starch spherulites were higher than those for the original waxy maize starch, and these values increased with the crystallization time. The SEM images showed that the granules of starch spherulites and agglomeration of starch granules became obvious with the increase of crystallization time.

**Key words:** starch spherulites; waxy corn starch; isoamylase; short amylose; recrystallization

球晶为一种具有一定径向对称性的半结晶体, 具有双折射现象, 其在偏振光下呈“马耳他十字”状<sup>[1]</sup>。淀粉球晶由淀粉降解后通过重结晶而制备的<sup>[1-3]</sup>, 目前制备淀粉球晶的常用方法为酸解法与酶解法。酸解法主要分为两步: 一是快速的酸解淀粉无定型区, 由于无定形区的结构疏松, 在氢离子的作用下, 脱水葡萄糖的构象发生改变, 由椅式转变成船式, 进而破坏淀

收稿日期: 2018-04-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0400502); 广州市科技计划项目资助(201704020080)

作者简介: 谢芳(1992-), 女, 硕士, 淀粉资源科学与工程

通讯作者: 黄强(1976-), 男, 博士, 教授, 淀粉资源科学与工程

粉糖苷键; 二是缓慢酸解淀粉结晶区, 该区域结构坚实, 氢离子不易渗透, 因而结晶区的酸解过程需依靠溶剂作用, 作用于外部糖苷键的同时, 由表及内逐层水解<sup>[4,5]</sup>。目前主要利用 HCl 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水解淀粉来制备短直链淀粉球晶<sup>[6]</sup>。酸解法用时较长, 回收率较低。刘延奇等<sup>[7]</sup>利用盐酸水解玉米淀粉 35 d, 所制 A-型淀粉球晶回收率仅为 28.2%。酶解法是用脱支酶水解淀粉, 异淀粉酶和普鲁兰酶是最常用的两种脱支酶<sup>[8]</sup>, 作用位点为  $\alpha$ -1,6 键, 异淀粉酶能专一水解支链淀粉中的  $\alpha$ -1,6 键, 酶解产生  $\alpha$ -构型的短直链淀粉<sup>[9]</sup>。酶解法制备淀粉球晶的理化性质由淀粉的分子大小和浓度、加酶量、冷却速率和结晶时间等多种因素决定。

Cai 等<sup>[10]</sup>以蜡质玉米淀粉和蜡质马铃薯淀粉为原料,利用异淀粉酶在不同的溶液浓度,结晶时间和链长分布条件下制备出 A 型和 B 型的淀粉球晶,证实可以通过控制酶解及重结晶条件设计生产不同结晶类型和消化特性的淀粉球晶。

淀粉球晶具有一些独特的功能和特点,可作为稳定剂、增稠剂和保型剂等广泛用于食品、医药和化妆品等领域<sup>[11,12]</sup>。在维持食品品质的同时可防止食品中油脂的氧化<sup>[12]</sup>;与原淀粉相比,淀粉球晶中含有较多的慢消化或抗消化淀粉, Kiatpongarp 等<sup>[13]</sup>证实由蜡质米淀粉和普通米淀粉制备的淀粉球晶都具有抗酶解的能力,且蜡质米淀粉所得球晶的抗酶解效果更佳,这种抗消化的特性有利于餐后血糖的控制与肠道健康。

本文探究了蜡质玉米淀粉制备淀粉球晶的工艺条件,采用酶法制备淀粉球晶,考察不同加酶量和结晶时间对淀粉球晶的颗粒形貌、结晶度及热力学性质的影响,为淀粉球晶的制备与应用提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料与试剂

试验材料:蜡质玉米淀粉,食品级,购于德州大成食品有限公司。

试验试剂:异淀粉酶(1000 U/mL):爱尔兰 Megazyme 公司;醋酸钠、冰醋酸:(分析纯),国药集团化学试剂有限公司,

### 1.2 仪器与设备

pH 计(SevenEasy),梅特勒-托利多有限公司;集热式恒温磁力搅拌器(DF-101S),巩义市予华仪器有限责任公司;耐压瓶(100 mL),上海精密科学仪器有限公司;核磁共振仪(HD 600),德国 Bruker 公司;体积排阻色谱(Agilent1200),岛津分析检测仪器有限公司;高速离心机(5180R),艾本德生物技术有限公司;冷冻干燥机(SCIENTZ-18N),宁波新芝冻干设备股份有限公司;激光粒度仪(MS2000),英国 Malvern 仪器有限公司;扫描电子显微镜(EVO 18),德国 Carl Zeiss 公司;X 射线衍射仪(D8 ADVANCE),德国 Bruker 公司;差式扫描量热仪(DSC8000),美国 PE 公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 淀粉球晶的制备

将淀粉与 0.01 mol/L 的醋酸钠缓冲溶液

(pH=4.0±0.1)混合配制成质量分数为 15%的淀粉乳<sup>[10,14]</sup>,均分为 5 份,分别放置于耐压瓶中,密封沸水浴加热 1 h,后于 120 °C 中油浴 30 min 使其充分糊化,冷却至 50 °C,分别加入 5 U/g、10 U/g、15 U/g、20 U/g 和 25 U/g 异淀粉酶进行酶解,反应 24 h 后,于 140 °C 下加热 20 min 灭酶,后冷却至 25 °C,保持缓慢搅拌(转速 20 r/min)分别在结晶 0.5 h、2 h、4 h、8 h、16 h 和 24 h 时取样,5000 r/min 离心、水洗,重复三次,冷冻干燥,得淀粉球晶。

#### 1.3.2 链长分布的测定

链长分布通过荧光毛细管辅助糖电泳法(FACE)检测获得,其测定方法参照 Wu 等<sup>[15]</sup>。

#### 1.3.3 淀粉球晶分支程度的测定

称取 5 mg 淀粉样品于核磁管中,加入 0.5 mL 氘代二甲基亚砜,在 80 °C 水浴锅中充分溶解。核磁检测条件:检测温度为 70 °C,核磁频率为 600.17 MHz,探针为 PABBO(脉冲 880 μs 90°,扫描次数 128 次,重复时间 15.98 s)。分支度的计算方法如式 1-1 所示。

$$\text{分支度 } DB = \frac{I_{\alpha-1,6}}{I_{\alpha-1,4} + I_{\alpha-1,6}} \times 100\% \quad (\text{式 1-1})$$

其中: $I_{\alpha-1,4}$ 和 $I_{\alpha-1,6}$ 分别代表淀粉分子中 $\alpha$ -1,4 键(大约 $5.11 \times 10^6$ )和 $\alpha$ -1,6 键(大约 $4.75 \times 10^6$ )在核磁共振图谱中所代表峰的积分面积。

#### 1.3.4 回收率

将不同结晶时间下获得淀粉球晶称重,所得淀粉球晶的干基质量 $M_2$ 与所用蜡质玉米原淀粉干基质量 $M_1$ 之比<sup>[16]</sup>,如式 1-2 所示。

$$\text{回收率} = \frac{M_2}{M_1} \times 100\% \quad (\text{式 1-2})$$

#### 1.3.5 淀粉球晶的扫描电镜观察(SEM)

淀粉球晶样品于 105 °C 下干燥 3 h,用导电双面胶将处理好的样品固定在样品台上,置于离子溅射仪中喷金,在扫描电镜下观察淀粉球晶样品,选择具有代表性的样品,分别放大 1000 倍和 5000 倍进行拍摄<sup>[17]</sup>。

#### 1.3.6 淀粉球晶的结晶结构测定(XRD)

测定之前将淀粉样品置于湿度为 100%的干燥器中,平衡 24 h;测定条件:Cu-K $\alpha$  射线,40 kV 电压,40 mA 电流,起始角和终止角分别为 4°和 35°,扫描步长 0.04°,速度 38.4 s/步。样品的相对结晶度由 Mdl Jade 6.5 软件测出。

#### 1.3.7 淀粉球晶的热力学性质分析(DSC)

测定方法参考 Cai 等<sup>[16]</sup>。将浓度为 30%淀粉样品密封于 DSC 盘中,平衡过夜,以空盘作为参照,从 30 °C 加热至 150 °C,加热速率为 10 °C/min,通过 Pyris 软件分析淀粉球晶的起糊温度( $T_0$ )、峰值温度( $T_p$ )、

终止温度 ( $T_c$ ) 和焓值 ( $\Delta H$ ), 并记录结果。

### 1.3.8 数据处理和统计分析

各组实验数据重复 3 次测定, 采用 Origin 9.0 进行数据处理和绘图, 采用 SPSS 19.0 软件进行方差分析对实验数据进行检验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蜡质玉米淀粉和淀粉球晶链长分布及其分支度

为了探究蜡质玉米淀粉及其淀粉球晶的侧链链长分布, 通过荧光毛细管辅助糖电泳法 (FACE) 对其分析表征。表 1 是蜡质玉米淀粉及其所制淀粉球晶的链

表 1 蜡质玉米淀粉 (WM) 和淀粉球晶 (SCAS) 的链长分布

Table 1 The distribution of waxy maize starch (WM) and the short chain amylose spherulites (SCAS)

样品	Peak DP		Average CL	Distribution/%			
	I	II		DP 6~13	DP 14~24	DP 25~36	DP ≥37
WM	13	41	21.40	29.87	44.77	12.9	12.45
SCAS	15	43	26.70	15.8	43.61	18.68	21.91

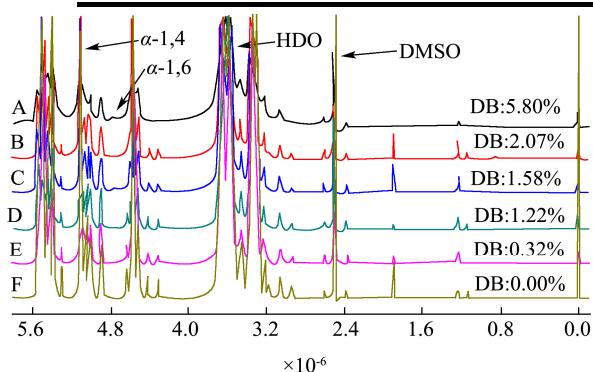


图 1 淀粉球晶的核磁共振氢谱图

Fig.1  $^1\text{H}$  NMR spectra of starch spherulites

注: A、B、C、D、E 和 F 依次为添加酶量 0、5、10、15、20 和 25 U/g。

根据核磁共振氢谱中  $\alpha$ -1,6 键 ( $4.7 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ ) 和  $\alpha$ -1,4 键 ( $5.1 \times 10^{-6} \sim 5.4 \times 10^{-6}$ ) 化学位移处的峰面积大小来计算<sup>[19]</sup>, 当位于  $4.7 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-6}$  的  $\alpha$ -1,6 键峰面积积分为 0 时, 表明蜡质淀粉已完全脱支。图 1 为蜡质玉米淀粉和淀粉球晶的核磁共振氢谱图。蜡质玉米淀粉的分支度为 5.8%, 随着加酶量的增加 (5~25 U/g),  $\alpha$ -1,6 键的峰面积减小, 直至峰面积为 0; 淀粉的分支度从加酶量 5 U/g 的 2.07% 降为 25 U/g 的 0%, 表明在加酶量为 25 U/g 时, 蜡质玉米淀粉基本上被完全脱支。许晶晶等<sup>[20]</sup>证实 1% 的支链淀粉溶液中加入 5  $\mu\text{L}$  异淀粉酶 (173 U/g) 作用 2 h 后可完全水解, 通过核磁共振氢谱图显示, 异淀粉酶可在一定条件下将

长分布表, 由表 1 可知, 蜡质玉米淀粉侧链长 6~13 和 14~24 的比例较淀粉球晶的高, 而在链长 25~36 及大于 37 的比例较淀粉球晶的低; 蜡质玉米淀粉的平均链长小于淀粉球晶链长, 原因是长链的直链淀粉容易结晶沉淀析出, 而分子量较小、链长较短的直链淀粉 (小于 10) 不能形成双螺旋结构参与到晶体的形成, 在制备过程中被洗涤弃去<sup>[18]</sup>, 淀粉球晶的链长分布峰值后移, 这表明形成淀粉球晶的直链淀粉链长基本在 10 以上。Cai 等<sup>[16]</sup>研究表明, 脱支蜡质小麦淀粉、蜡质玉米淀粉和蜡质马铃薯淀粉的平均链长分别为 21.8, 24.1 和 32.1, 而重结晶得到的短直链直链淀粉的平均粒径分比为 28.1, 29.2 和 35.5, 且相较于未处理的淀粉, 重结晶后的样品也出现链长分布峰后移的现象, 与本文的结果一致。

玉米支链淀粉的  $\alpha$ -1,6 糖苷键水解, 对  $\alpha$ -1,4 糖苷键无水解作用, 完全水解支链淀粉可生成具有  $\alpha$  或  $\beta$  型还原末端的直链淀粉链或麦芽寡糖, 且产物的聚合度 (DP) 主要在 15~35 之间。

### 2.2 结晶时间对淀粉球晶性质的影响

#### 2.2.1 回收率

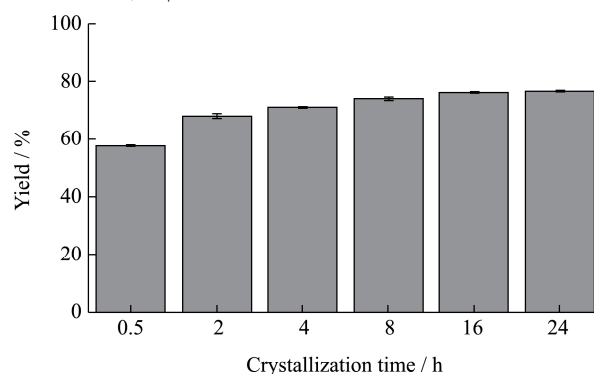


图 2 回收率与结晶时间的关系

Fig.2 Relationship between the yield of starch spherulites and crystallization time

图 2 为结晶时间对回收率的影响, 由图 2 可以看出, 随着结晶时间的延长, 回收率由结晶时间为 0.5 h 的 56.85% 提高至 24 h 的 76.58%, 且回收率在结晶 16 h 后趋于稳定。这是因为淀粉球晶的形成需要一个过程, 直链淀粉先形成双螺旋结构, 再成核, 后堆积长大, 在结晶时间较短时 (0.5~4 h), 一部分直链淀粉



还未参与到淀粉球晶的形成,在洗涤的过程中被弃去;而随着结晶时间的继续增加(8 h后),绝大部分直链淀粉已经结晶沉淀,只有一小部分聚合度小于10的短链,不能形成双螺旋结构,也无法参与到直链淀粉球晶的形成,在结晶过程中损失。与酸解法相比,本研究的回收率远高于酸法制备淀粉纳米晶回收率(15.7%, W/W)<sup>[21]</sup>。此外, Cai等<sup>[10]</sup>报道酶解法脱支的蜡质淀粉在25℃结晶下淀粉球晶的回收率为72%。

### 2.2.2 淀粉球晶的形貌

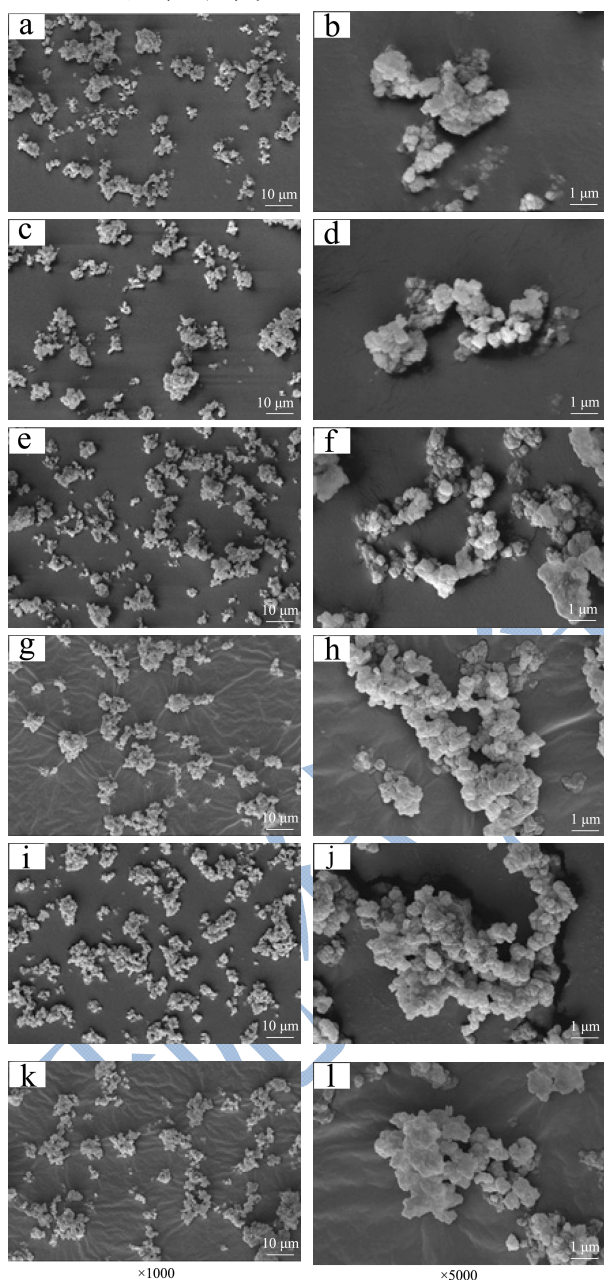


图3 不同结晶时间下的淀粉球晶扫描电镜图

Fig.3 SEM of starch spherulites at different crystallization time

注: ab、cd、ef、gh、ij和kl分别结晶0.5、2、4、8、16和24 h。

不同结晶时间淀粉球晶的扫描电镜图如3所示。

从图3可以看出,结晶时间为0.5 h所形成的淀粉球晶轮廓边界不清晰,容易堆积成体积较大的颗粒,当结晶时间大于8 h,淀粉球晶的轮廓清晰,单个颗粒的粒径在800 nm左右,但容易聚集在一起形成较大的颗粒。造成此现象的可能原因为:一是淀粉球晶粒较小,颗粒表面的范德华力和静电引力较大,易团聚;二是直链淀粉在堆积的过程中,有交叉现象。Kiatponglaop等<sup>[13]</sup>通过酶解蜡质米淀粉和米淀粉,然后重结晶制得的淀粉球晶平均粒径大小分别为 $7.9\pm 2.1\ \mu\text{m}$  and  $14.6\pm 3.7\ \mu\text{m}$ , SEM显示,球晶会聚集形成球粒。Rajesh等<sup>[22]</sup>采用直链淀粉-棕榈酸复合物制备淀粉球晶,由光学显微镜、热台显微镜、SEM和透射电镜等手段观察,发现所制的球晶有球状、“雪球状”和环面/圆盘状,球晶之间也出现粘连的现象。Cai等<sup>[10]</sup>制备的淀粉球晶出现聚集,且球粒表面未显示出淀粉球晶清晰的轮廓。

### 2.2.3 淀粉球晶的结晶结构

短链直链淀粉通过三个步骤形成球晶:(1)淀粉链结合成双螺旋并形成簇;(2)结晶单元重排成纳米颗粒;(3)颗粒生长成为聚集体<sup>[16,23]</sup>。

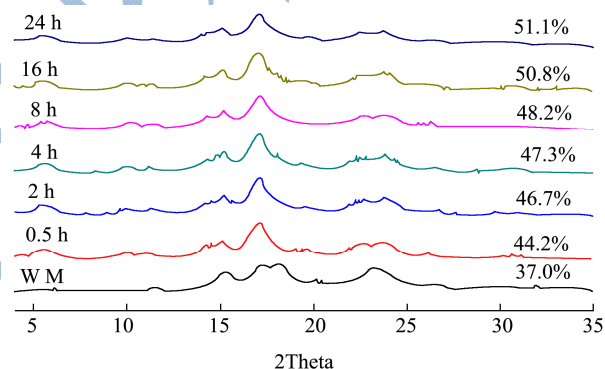


图4 蜡质玉米淀粉和淀粉球晶X射线衍射图

Fig.4 The X-ray diffraction patterns of waxy maize starch and starch spherulites

图4为淀粉球晶的X射线衍射图,从图4可以看出,蜡质玉米淀粉为A型结晶淀粉,而淀粉球晶为B型结晶,淀粉球晶的晶体类型和结晶温度有很大的关系,有文献报道当结晶温度为4℃或25℃时,短直链淀粉晶体为B型,50℃时为A型晶体<sup>[16]</sup>,本研究结果与文献报道一致,随着结晶时间的增加,其结晶度由原淀粉的37.0%增加至结晶24 h的51.1%,与Wang等<sup>[23]</sup>的研究结论相一致。这表明随着结晶时间的增加,其结晶度有增加趋势,在结晶16 h后趋于平缓。白霞<sup>[24]</sup>研究发现淀粉球晶在室温下初始结晶度随着时间的延长而增大,而在结晶1 d后结晶度不再变化。结晶度的增加,间接反映出组成淀粉球晶的直链淀粉排列有序性的提高,形成的球晶结构紧密。

### 2.2.4 淀粉球晶的热力学性质

不同结晶时间下淀粉球晶热力学性质如表 2 所示。由表 2 可以看出, 淀粉球晶的起糊温度 ( $T_0$ )、峰值温度 ( $T_p$ )、终止温度 ( $T_c$ ) 和焓值 ( $\Delta H$ ) 显著高于原淀粉, 与 Cai 等<sup>[16]</sup>的研究结果一致; 淀粉球晶的起糊温度随结晶时间的增加而升高, 结晶 24 h 后淀粉球晶的起糊温度、峰值温度、终止温度和焓值分别达

到 75.09 °C、90.96 °C、107.03 °C 和 17.44 °C。表明形成的淀粉球晶相对于蜡质玉米淀粉结构较为紧密, 在较高温度下才能破坏晶体结构; 吸热焓值和淀粉结晶度有一定的对应关系<sup>[25]</sup>, 焓值越高, 结晶度也相应增加, 这和 XRD 测得结果相吻合, 也和 Liu 等<sup>[26]</sup>报道的结果一致。

表 2 蜡质玉米淀粉和淀粉球晶的热力学性质

Table 2 Thermodynamic properties of waxy maize starch and starch spherulites

结晶时间/h	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$
WM	68.87±0.19 <sup>d</sup>	77.65±0.51 <sup>c</sup>	87.80±0.32 <sup>c</sup>	12.36±0.63 <sup>c</sup>
0.5	71.99±0.45 <sup>c</sup>	91.90±0.54 <sup>ab</sup>	108.85±0.26 <sup>a</sup>	13.38±0.53 <sup>c</sup>
2	72.65±0.76 <sup>bc</sup>	92.00±0.43 <sup>ab</sup>	109.14±0.38 <sup>a</sup>	14.86±0.67 <sup>b</sup>
4	73.31±0.55 <sup>b</sup>	92.05±0.68 <sup>ab</sup>	109.94±1.14 <sup>a</sup>	15.01±0.39 <sup>b</sup>
8	74.63±0.23 <sup>a</sup>	91.84±0.49 <sup>ab</sup>	108.53±0.77 <sup>a</sup>	15.07±0.18 <sup>b</sup>
16	74.98±0.89 <sup>a</sup>	92.63±0.79 <sup>a</sup>	109.03±0.64 <sup>a</sup>	16.85±0.46 <sup>a</sup>
24	75.09±0.74 <sup>a</sup>	90.96±0.83 <sup>b</sup>	107.03±0.45 <sup>b</sup>	17.44±0.53 <sup>a</sup>

注: 表中数值为平均值±标准差, 同一列中相同字母表示差异性不显著 ( $p>0.05$ ), 不同字母表示差异性显著 ( $p<0.05$ )。

### 3 结论

本研究以蜡质玉米淀粉为原料制备淀粉球晶, 糊化后加入 25 U/g 异淀粉酶淀粉可完全脱支; 在 25 °C 下结晶, 随着结晶时间的延长, 回收率与结晶度可随着结晶时间的延长而增加, 于 24 h 达到最高, 分别为 76.58% 与 51.1%; 热力学性质中起糊温度 ( $T_0$ )、峰值温度 ( $T_p$ )、终止温度 ( $T_c$ ) 和焓值 ( $\Delta H$ ) 则随之的增加而增加; SEM 图像表明虽然随着结晶时间的增加淀粉球晶的颗粒形态逐渐清晰, 而淀粉颗粒之间存在聚集现象。在最佳用酶量为 25 U/g 与结晶时间为 24 h 条件下可高效制备淀粉球晶, 为淀粉球晶的工业化生产和应用提供了理论基础。为了利用球晶的颗粒性质, 后续要解决酶法制备淀粉球晶团聚现象, 从而拓展淀粉球晶应用的领域。

### 参考文献

- [1] Singh J, Lelane C, Stewart R B, et al. Formation of starch spherulites, role of amylose content and thermal events [J]. Food Chemistry. 2010, 121: 980-989
- [2] Steeneken P A M, Woortman A J J. Superheated starch, a novel approach towards spreadable particle gels [J]. Food Hydrocolloids. 2009, 23: 394-405
- [3] Ziegler G R, Nordmark T S, Woodling S E. Spherulitic crystallization of starch: influence of botanical origin and extent of thermal treatment [J]. Food Hydrocolloids. 2003, 17(4): 487-494
- [4] Wang L, Wang Y J. Structures and physicochemical properties of acid-thinned corn, potato and rice starches [J]. starch/Staerke. 2001, 53(11): 570-576
- [5] Park E Y, Kim M, Cho M L, et al. Production of starch nanoparticles using normal maize starch via heat-moisture treatment under mildly acidic conditions and homogenization [J]. Carbohydrate Polymers. 2016, 151(20): 274-282
- [6] Buléon A, Véronèse G, Putaux J. Self-Association and Crystallization of Amylose [J]. Australian Journal of Chemistry. 2007, 60(10): 706-718
- [7] 刘延奇, 于九皋, 孙秀萍. A-型淀粉球晶的制备及表征 [J]. 中国粮油学报. 2004, 1: 31-34
- [8] LIU Yan-qi, YU Jiu-gao, SUN Xiu-ping. Preparation and characterization of A-type starch spherulites [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association. 2004, 1: 31-34
- [9] Manners D J. Recent developments in our understanding of amylopectin structure [J]. Carbohydrate Polymers. 1989, 11(2): 87-112
- [10] Shi Y C, Capitani T, Trzasko P, et al. Molecular structure of a low-amylopectin starch and other high-amylose maize starches [J]. Journal of Cereal Science. 1998, 27(3): 289-299
- [11] Cai L, Shi Y C. Preparation, structure, and digestibility of crystalline A- type and B-type aggregates from debranched waxy starches [J]. Carbohydrate Polymers. 2014, 105: 341-350
- [12] Xiao J, Li C, Huang Q. Kafirin nanoparticle-stabilized Pickering emulsions as oral delivery vehicles, physicochemical stability and *in vitro* digestion profile [J]. Journal of Agricultural and Food chemistry. 2015, 63:

- 10263-10270
- [12] Wang C, Fu X, Tang C, et al. Octenylsuccinate starch spherulites as a stabilizer for Pickering emulsions [J]. Food Chemistry. 2017, 227: 298-304
- [13] Kiatponglaop W, Rugmai S, Rolland-Sabaté A, et al. Spherulitic self-assembly of debranched starch from aqueous solution and its effect on enzyme digestibility [J]. Food Hydrocolloids. 2016, 55: 235-243
- [14] Cai L, Shi Y C. Self-Assembly of short linear chains to A- and B-Type starch spherulites and their enzymatic digestibility [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2013, 61(45): 10787-10797
- [15] Wu A C, Li E P, Gilbert R G. Exploring extraction/dissolution procedures for analysis of starch chain-length distributions [J]. Carbohydrate Polymers. 2014, 114(19): 36-42
- [16] Cai L, Shi Y C. Structure and digestibility of crystalline short-chain amylose from debranched waxy wheat, waxy maize, and waxy potato starches [J]. Carbohydrate Polymers. 2010, 79(4): 1117-1123
- [17] 刘莎,扶雄,黄强.酸解-球磨法制备小颗粒淀粉及形成机理研究[J].中国粮油学报.2011,26(3):30-33  
LIU Sha, FU Xiong, HUANG Qiang. Study on the preparation and formation mechanism of small-sized starch by acid-lysis-ball milling [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association. 2011, 26(3): 36-42
- [18] Gidley M J, Bulpin P V. Crystallisation of malto-oligosaccharides as models of the crystalline forms of starch: minimum chain-length requirement for the formation of double helices [J]. Carbohydrate Research. 1987, 161(2): 291-300
- [19] Tizzotti M J, Sweedman M C, Tang D, et al. New <sup>1</sup>H NMR procedure for the characterization of native and modified food-grade starches [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2011, 59(13): 6913-6919
- [20] 许晶晶,李由然,张梁,等. Thermobifida fusca 异淀粉酶的作用机制分析[J].食品与生物技术学报.2014,33(7):690-695  
XU Jin-jin, LI You-ran, ZHANG Liang, et al. Mechanism analysis of thermobifida fusca isoamylase [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2014, 33(7): 690-695
- [21] Angellier H, Choisnard L, Molina-Boisseau S, et al. Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology [J]. Biomacromolecules. 2004, 5(4): 1454-1551
- [22] Rajesh G B, Gregory R Z. Preparation of spherulites from amylase-palmitic acid complexes [J]. Carbohydrate Polymers. 2010, 80(1): 53-64
- [23] Wang C, Fu X, Tang C, et al. Octenylsuccinate starch spherulites as a stabilizer for pickering emulsions [J]. Food Chemistry. 2017, 227: 298-304
- [24] 白霞.淀粉微球的制备及结晶性质研究[D].长春:吉林大学,2012  
BAI Xia. Studies on preparation and crystallization of starch microspheres [D]. Changchun: Jilin University, 2012
- [25] Li P, He X, Dhital S, et al. Structural and physicochemical properties of granular starches after treatment with debranching enzyme [J]. Carbohydrate Polymers. 2017, 169(1): 351-356
- [26] Liu C, Qin Y, Li X, et al. Preparation and characterization of starch nanoparticles via self-assembly at moderate temperature [J]. International Journal of Biological Macromolecules. 2016, 84: 354-360