

短直链淀粉纳米颗粒的制备及其表征

姜岁岁, 杨洁, 常然然, 熊柳, 孙庆杰

(青岛农业大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266109)

摘要: 本文以蜡质玉米淀粉为原料, 酶解脱支不同时间制备短直链淀粉, 在 4 °C 下自组装形成淀粉纳米颗粒。采用透射电子显微镜(TEM)、动态光散射(DLS)、红外光谱仪(FTIR)、X 射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)和高效凝胶排阻色谱(HPSEC)等对其结构和形貌进行表征。透射电子显微镜(TEM)和动态光散射(DLS)结果显示, 淀粉纳米颗粒呈球形或椭球形, 粒径在 30~150 nm 之间, 并随酶解时间的增加而增大; X 射线衍射仪(XRD)结果表明, 所有的淀粉纳米颗粒都表现出典型的 B 型晶体结构, 相对结晶度在 40% 以上。与其他酶解时间制备的短直链相比, 酶解 6 h 制备的短直链分子量分布范围最窄, 形成的纳米颗粒峰值糊化温度最高(89.03 °C), 焓值最大(13.92 J/g), 本文研究了不同酶解时间对淀粉纳米颗粒性质的影响, 为酶解回生法制备淀粉纳米颗粒的研究和应用提供一定的理论基础。

关键词: 蜡质玉米淀粉; 酶解时间; 淀粉纳米颗粒; 性质

文章编号: 1673-9078(2016)9-254-259

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.9.037

Preparation and Characterization of Starch Nanoparticles Prepared using Short Glucan Chains Debranched for Different Times

JIANG Sui-sui, YANG Jie, CHANG Ran-ran, XIONG Liu, SUN Qing-jie

(School of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: Using waxy maize starch as the raw material, short glucan chain samples were prepared by enzymatic hydrolysis with different debranching times, and starch nanoparticles (SNPs) were prepared through self-assembly of the prepared chains at 4 °C. Transmission electron microscopy (TEM), dynamic light scattering (DLS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimeter analysis (DSC), and high-performance size-exclusion chromatography (HPSEC) were used to characterize the structure and morphology of SNPs. The TEM and DLS results showed that the SNPs were spherical or ellipsoidal particles, with a diameter of 30~150 nm, and that the size increased with increasing enzymatic hydrolysis time. X-ray diffraction results showed that all of the SNPs displayed the same typical B-type structure, and the relative crystallinity was above 40%. Compared with other glucan chains debranched for different times, the sample obtained from a six-hour enzymatic hydrolysis exhibited the narrowest molecular weight (M_w) distribution, and produced SNPs with the highest peak for pasting temperature (T_p) and enthalpy (ΔH). The effects of different enzymatic hydrolysis times on the properties of SNPs were studied, and these findings could provide the theoretical basis for the preparation of SNPs using enzymatic hydrolysis and starch retrogradation.

Key words: waxy maize starch; enzymatic hydrolysis time; starch nanoparticles; properties

淀粉纳米颗粒是从天然淀粉中制得的一种纳米尺寸的聚多糖, 由于小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应而表现出许多独特的物理和化学特性。从上个世纪开始, 纳米技术已经引起学术和工业的充分重视。目前为止, 包括无机物和天然高分子、半合成高分子和合成高分子等有机高分子为原料制成的纳米颗粒已

收稿日期: 2015-11-09

基金项目: 青岛市民生科技计划项目(142348nsh)

作者简介: 姜岁岁(1991-), 女, 硕士, 研究方向: 食品科学

通讯作者: 孙庆杰(1970-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 粮食、油脂及植物蛋白工程

经在生物、化工、医药和食品等诸多领域得到广泛应用。其中, 淀粉纳米颗粒由于原料来源广、可再生及价格低廉, 同时具有良好的生物安全性、生物相容性和生物降解性, 适用于包括医药领域在内的多个领域。Kim 等^[1]报道小颗粒的淀粉凝胶可以模拟脂质微粒, 产生类似脂肪的口感。Eleana 等^[2]制备了淀粉纳米晶粒并用作复合材料的淀粉增强剂, 通过对其物理性能进行研究发现能改善基质机械性能和阻隔性能。

近年来的研究表明淀粉纳米颗粒的制备方法有五种: 酸水解法、机械法、沉淀法、和细乳液法^[3]。酸解法^[4]是通过 HCl 和 H₂SO₄ 等无机酸对淀粉进行酸解

制备淀粉纳米晶。虽然酸解法得到的颗粒粒径小,但是反应时间长,形状多为片状。纳米沉淀法是将淀粉溶解于溶剂中,然后逐滴加入非溶剂,利用溶剂与非溶剂不同的表面张力制备淀粉纳米颗粒。纳米沉淀法的缺点是溶剂交换速度过快,颗粒的形态、结构、大小都比较难以控制,粒径范围较大。细乳液法是将淀粉水溶液加入含有乳化剂、表面活性剂的有机溶剂中,然后经均质处理形成细乳液,最后加入交联剂形成纳米颗粒。细乳液法制备的纳米颗粒粒径可控,但是需使用大量的有机溶剂和表面活性剂。综上所述,这些方法制备纳米淀粉具有产率过低、制备时间长、能耗大等缺点。

酶解回生法是一种新型制备淀粉纳米颗粒的方法,具有无污染、耗时短、产量高等特点^[3]。同时酶的作用效果比较温和,反应条件易于控制,对设备无腐蚀作用,对于环境友好,适于大规模生产淀粉纳米颗粒。Sun et al. (2014)^[5]研究了不同浓度的淀粉乳通过酶解法制备淀粉纳米颗粒,但不同酶解脱支时间对淀粉纳米颗粒的影响并未被报道。本文按照 Sun et al. (2014)^[5]的方法以蜡质玉米淀粉为原料经普鲁兰酶酶解脱支不同时间(4、6、8和10 h),并于4 °C下回生12 h制备淀粉纳米颗粒。对淀粉纳米颗粒的颗粒形貌、结晶性质和热特性等进行了分析研究,探究不同酶解时间对淀粉纳米颗粒性质的影响,为淀粉纳米颗粒的制备和淀粉基材料应用提供了理论基础。

1 材料与方法

1.1 原料

蜡质玉米淀粉(直链淀粉含量0.54%),国民淀粉有限公司(上海);普鲁兰酶,诺维信(中国)生物技术有限公司;其他试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

透射电子显微镜(TEM), HT 7700, 日本;激光粒度分析仪(DLS), Nano ZS, 英国;差式扫描热量仪(DSC), Mettler Toledo, 瑞士;X射线衍射测定仪(XRD), D8-ADVANCE, 德国;傅里叶变换红外光谱(FTIR), FTIR-8400, 日本。

1.3 试验方法

1.3.1 淀粉纳米颗粒的制备

淀粉纳米颗粒按照 Sun et al. (2014)^[5]的方法制备。称取10 g蜡质玉米淀粉于100 mL pH=5.0的磷酸缓冲液中,配置成浓度为10%的蜡质玉米淀粉乳

(m/V),沸水浴加热30 min,不断搅拌以确保淀粉充分糊化。取下冷却至58 °C,按照30 ASPU/g淀粉的量加入普鲁兰酶溶液,然后将糊化后的淀粉溶液置于58 °C的恒温水浴锅中酶解不同时间(4、6、8和10 h),取出后100 °C加热30 min终止反应。再以3000 r/min离心15 min分离除去沉淀,将上清液倒出后冷却至室温,然后置于4 °C冰箱中保存12 h重结晶。在低温下自组装制备样品洗涤数次直至中性,再冷冻干燥得到淀粉纳米颗粒。

1.3.2 透射电镜观察

将0.5 mg的样品溶于10 mL超纯水中,超声5 min使其分散均匀后,滴于带有碳支持膜的铜网上,多余的溶液用滤纸吸走,用液氮速冻后再将铜网冷冻干燥,将干燥后的样品放入透射电子显微镜系统中,抽真空5 min,在200 kV加速电压下观察,拍照。

1.3.3 动态光散射测定

淀粉纳米颗粒粒径在环境温度为25 °C条件下通过激光纳米粒度仪(Nano ZS, 马尔文仪器有限公司)测定,样品的浓度为0.01% (m/V),超声分散(20 Hz, 5 min)分散剂为超纯水,分散剂和样品的折光度为分别1.33和1.53,测定时采用一次性干净元件,每个样品重复扫描三次,数据通过机带软件 Zetasizer Software 输出和处理。

1.3.4 X-射线衍射图谱的测定

淀粉纳米颗粒在相对水分湿度为20%室温条件下平衡12 h,X射线衍射测定条为:Cu K α 辐射,管压40 kV,管流30 mA,扫描速度4 °/min,扫描范围2 θ :4~40°,步长0.028,接受狭缝0.2 mm,按照 Jivan et al. (2013)^[6]提供的方法计算结晶度。

相对结晶度(%)=峰下的面积/曲线的总面积 $\times 100$

1.3.5 红外吸收光谱图谱的测定

采用KBr压片法。取适量烘干的淀粉纳米颗粒(1~2 mg)加入100~200 mg KBr,置于玛瑙研钵中,在红外灯照射下充分研磨至粉末状。用压片机将样品压成片,制成的片要透明且均匀,将压好的片放入样品夹,用红外光谱仪进行测试。

扫描波数范围为400~400 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,采用DTGS检测器,空气为空白,扫描64次后取平均值。

1.3.6 差示扫描热量仪测定

淀粉纳米颗粒与蒸馏水以质量比1:2的比例混合均匀,取样量为(9 \pm 1) mg,在铝坩埚中平衡30 min,以空皿为参比,然后以5 °C/min的速率升温,温度范围为25~120 °C,分别测定T₀(起始温度)、T_p(峰值温度)、T_c(终止温度)及焓值(ΔH)的变化情况。

1.3.7 高效凝胶色谱测定

利用高效液相色谱仪分析酶解脱支制备的短糖苷链的分子量分布。色谱柱为 PL-aquagel-OH 30 (7.8 mm×300 mm, 水)凝胶柱, 酶解不同时间制备的短直链溶液 100 °C 水浴 15 min 灭酶, 离心后取上清液, 用超纯水稀释成浓度为 0.4% 的溶液, 冷却至 35 °C, 用孔径 0.45 μm 聚四氟乙烯膜过滤后进样(进样体积为 50 μL)。超纯水作流动相, 泵流速设为 1 mL/min, 柱温设为 35 °C, 检测器为示差折光检测器。

5 个标样的分子量为 342、1320、6200、10600 和 21700, 聚合度 DP=M_w/162。

1.3.8 数据统计分析

所有样品至少平行测试三次, 取平均值。使用 SPSSv 17.0 软件分析实验数据, 并表示为平均值±标准差。在 95% 的显著水平($p < 0.05$) 范围内分析显著性。

2 结果与讨论

2.1 淀粉纳米颗粒透射电镜观察

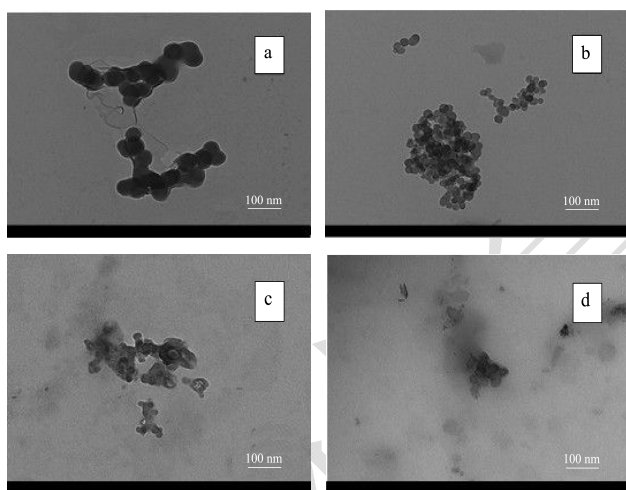


图 1 不同酶解时间制备的淀粉纳米颗粒形貌图

Fig.1 TEM images of starch nanoparticles prepared with different debranching times

注: a、b、c 和 d 酶解所需要的时间分别为 4 h、6 h、8 h 和 10 h。

从图 1 结果可以看出, 酶解不同时间制备的淀粉纳米颗粒形态和大小有所差异。四种样品均为球形或椭圆形, 直径大小在 50~150 nm 之间不等。酶解 4 h 形成的淀粉纳米颗粒样品尺寸在 150 nm 左右, 尺寸相对较大。酶解 6 h 形成的淀粉纳米颗粒尺寸在 50 nm 左右, 颗粒较规则。酶解 8 h 和 10 h 的样品有部分未形成颗粒, 有部分片层结构。这可能是由于随着酶解时间的延长, 形成短直链聚合度不同, 聚合度大的短直链重结晶更易形成粒径较大的淀粉纳米颗粒, 且颗

粒的形状变得不规则。据 Sun et al. (2014)^[7]报道, 黄米淀粉酶解 8 h 制备的淀粉纳米颗粒, 粒径也主要在 30~100 nm 之间。

2.2 淀粉纳米颗粒的粒径分布

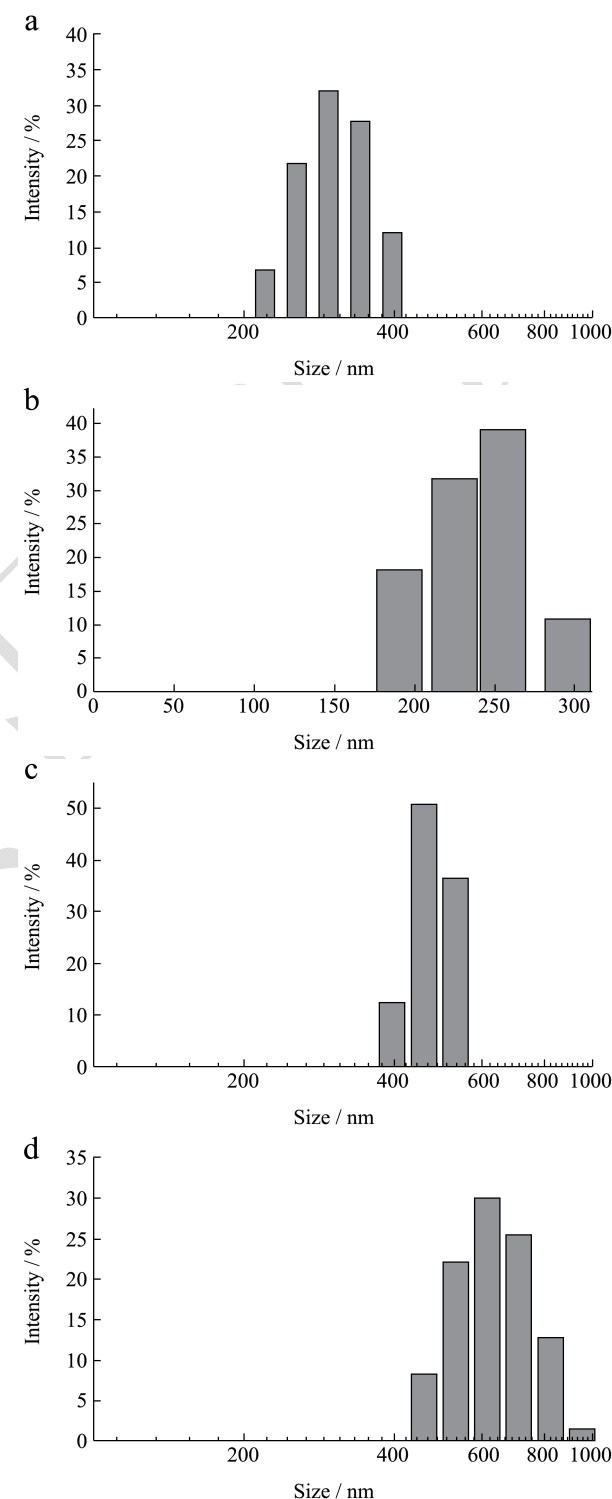


图 2 不同酶解时间制备淀粉纳米颗粒的粒径分布图

Fig.2 Size distribution of starch nanoparticles prepared with different debranching times

注: a、b、c 和 d 酶解所需要的时间分别为 4 h、6 h、8 h

和 10 h。

不同酶解时间制备的淀粉纳米颗粒的粒径分布如图 2 所示。由图 2 可知，酶解 4 h 的淀粉纳米颗粒的粒径分布主要集中在 220~396 nm，酶解 6 h 的淀粉纳米颗粒的粒径分布在 255~292 nm，酶解 8 h 的淀粉纳米颗粒的粒径分布在 396~531 nm，酶解 10 h 的淀粉纳米颗粒的粒径分布在 459~955 nm 范围内。不同酶解时间制备的纳米颗粒的粒径大小和分布范围不同，粒径随着酶解时间的延长而增大，这可能是直链淀粉缠结的结果。实验结果显示 DLS 测得的淀粉纳米颗粒的粒径要比透射电镜的大，这可能是由于 DLS 反映了水溶液中纳米颗粒的水力学直径，而 TEM 观察的是干纳米颗粒的直径^[8]。Yang et al. (2014)^[9]也报道了透射电镜图测得粒径大小比动态光散射测定的结果小。

2.3 X-射线衍射

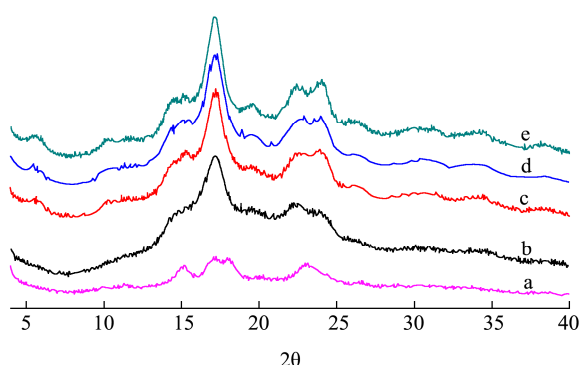


图 3 不同淀粉纳米颗粒的 X-射线衍射图

Fig.3 X-ray diffractogram of native waxy maize starch

注：a 为原蜡质玉米淀粉；b、c、d 和 e 为酶解时间分别为 4 h、6 h、8 h 和 10 h 制备的淀粉。

图 3 是淀粉纳米颗粒的 X 射线衍射图谱。酶解不

同时间自组装制备的淀粉纳米颗粒在 $2\theta=5.6^\circ$ 、 17.1° 、 22.5° 和 24.3° 有明显的衍射峰，属于 B 型结晶结构。且 $2\theta=5.6^\circ$ 的峰强度逐渐增强，B 型结晶逐渐增强。Shi et al. (2013)^[10]也曾报道，糯米原淀粉脱支制成短直链淀粉，在 25°C 下重结晶后变为 B 型结晶

从图 3 中可以看出酶解时间对重结晶制备的淀粉纳米颗粒样品的相对结晶度影响不大。但是不同酶解时间制备的短直链在 4°C 下自组装制备的淀粉纳米颗粒样品相对结晶度比原淀粉(31%)要高。酶解 4 h、6 h、8 h 和 10 h 所制备的淀粉纳米颗粒的结晶度分别为 41.04%、42.27%、43.02%和 46.75%，脱支后的短直链的 α -1, 4 的聚合物更易于快速重结晶，而较长的直链淀粉链会聚集成网状结构并阻碍结晶的有序排列。

2.4 红外吸收光谱

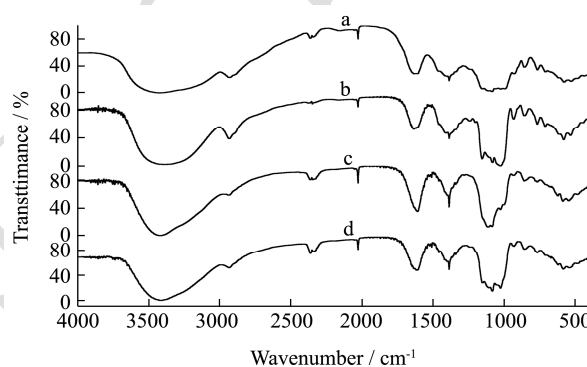


图 4 不同酶解时间制备淀粉纳米颗粒的红外吸收光谱图

Fig.4 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of starch nanoparticles prepared with different debranching times

注：a、b、c 和 d 酶解所需要的时间分别为 4 h、6 h、8 h 和 10 h。

表 1 酶解时间不同对淀粉纳米颗粒热特性的影响

Table 1 Effect of different debranching times on thermal properties of starch nanoparticles

淀粉酶解时间/h	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$
4	48.54 ± 0.86^c	79.18 ± 0.54^c	81.41 ± 0.82^c	8.63 ± 0.82^c
6	76.23 ± 3.07^a	89.03 ± 0.30^a	96.59 ± 4.23^a	13.92 ± 4.23^a
8	64.24 ± 2.72^b	84.77 ± 0.43^b	93.22 ± 3.86^b	12.38 ± 3.86^{ab}
10	51.25 ± 1.12^c	80.74 ± 0.07^c	92.39 ± 0.06^{bc}	10.20 ± 0.06^b

注：同列字母相同表示差异不显著，字母不同表示差异显著，($p < 0.05$)。

图 4 结果可知，蜡质玉米淀粉纳米颗粒在 $3000\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ 有明显的吸收峰，此峰为 O-H 的伸缩振动峰^[5]，O-H 为强极性基团，缔合现象非常显著，除游离 O-H 峰外，还可以产生分子内及分子间氢键的吸收峰。与酶解 4 h 制备的淀粉纳米颗粒比较，酶解 6、8 和 10 h 制备的纳米颗粒的 O-H 的伸缩振动峰的强度增加，形成的峰变窄且向低波数方向移动，这是由于

分子间相互作用力增强。酶解 6 h 制备的纳米颗粒的波数移动最大，从 3416 cm^{-1} 移动到 3382 cm^{-1} ，由此可以推断酶解 6 h 制备的淀粉纳米颗粒分子间的相互作用最强。 2940 cm^{-1} 附近的吸收峰是淀粉纳米颗粒 C-H 的不对称伸缩振动^[11]， $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为多糖骨架的 C-O 伸缩振动^[12]。从图中看出， 1156 cm^{-1} 向低波数移动，而 1020 cm^{-1} 向高波数移动，

说明氢键增加, α -1,6 糖苷键的断裂。淀粉颗粒经过普鲁兰酶的脱支作用, α -1,6 糖苷键被酶解, 在回生过程中短直链形成双螺旋结构, 出现新的氢键。

不同酶解时间制备的蜡质玉米淀粉纳米颗粒的 DSC 分析的热特性特征值如表 1 所示。从表中可以看出, 酶解 6 h 制备的淀粉纳米颗粒 T_p 为 89.03 $^{\circ}\text{C}$, 比其他淀粉纳米颗粒 T_p 值高。与酶解 6 h 制备的样品相比, 其他酶解时间制备的淀粉纳米颗粒样品的 ΔH 也有所降低。酶解 6 h 制备的淀粉纳米颗粒的 ΔH 为 13.29 J/g, 酶解 4 h、8 h 和 10 h 的样品的 ΔH 分别为 8.63 J/g, 12.38 J/g 和 10.20 J/g。高 T_p 值和 ΔH 值可以反映出酶解 6 h 制备的淀粉纳米颗粒双螺旋含量较多、结晶较为完善, 这可能是由于酶解 6 h 的短直链聚合度分布较均匀, 相同聚合度之间易形成双螺旋。酶解 6 h 制备的淀粉纳米颗粒的糊化温度范围 ($T_c \sim T_o$) 为 20.36 $^{\circ}\text{C}$, 酶解 4 h 和 8 h 的样品 ($T_c \sim T_o$) 分别为 21.14 $^{\circ}\text{C}$ 和 28.98 $^{\circ}\text{C}$, 酶解 10 h 制备的纳米颗粒样品的糊化温度范围最宽为 32.87 $^{\circ}\text{C}$ 。脱支后形成的短糖苷链的重结晶影响淀粉纳米颗粒的糊化, 宽的糊化温度范围可以表明, 淀粉结晶不够均匀和完善。Shi 等报道, 糊化温度范围 ($T_c \sim T_o$) 间的差异可能是由于淀粉糊化脱支的短直链淀粉重新形成小结晶, 随着结晶时间延长导致结晶度的变化^[10]。

2.5 分子量分析

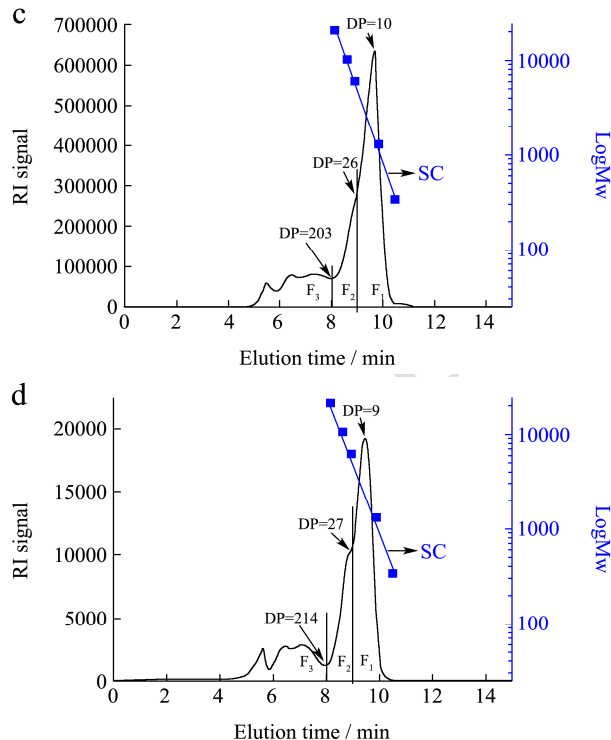
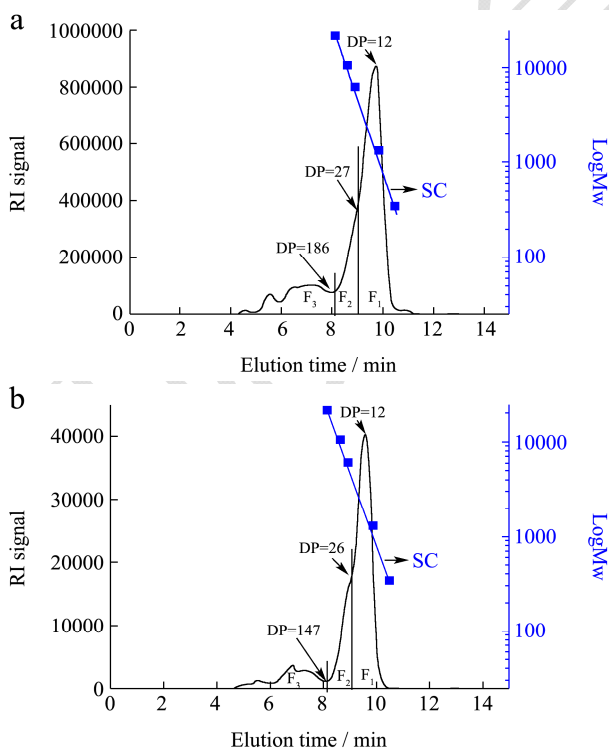


图5 酶解制备短直链淀粉的分子量分布图

Fig.5 Molecular weight distribution of glucan chains prepared with different debranching times

注: a、b、c 和 d 酶解所需要的时间分别为 4 h、6 h、8 h 和 10 h; SC 为标准曲线。

表 2 不同酶解时间制备的短直链淀粉分子量分布特性

Table 2 Molecular weight distribution of glucan chains debranched for different times

样品	F ₁ /%	F ₂ /%	F ₃ /%
4 h	63.13	20.16	16.71
6 h	66.11	20.10	13.79
8 h	54.91	24.61	20.48
10 h	46.38	30.72	22.89

通过高效液相色谱结果计算分析, 酶解脱支不同时间形成短直链淀粉的分布不同(表 2)。从分子量的分布范围可以看出, 不同酶解脱支时间的酶解液都含有聚合度较小的短直链淀粉, 且 F₁ 和 F₂ 是酶解液的主要成分(图 5)和聚合度(DP)值为 2~100 之间。从各组分百分比可以看出, 酶解 4 h 的样品 F₁ 占 63.13%, 酶解 6 h 的样品 F₁ 占 66.11%, 酶解 8 h 的样品 F₁ 占 54.91%, 酶解 10 h 的样品 F₁ 占 46.38%; 酶解 4 h 的样品 F₂ 占 20.16%, 酶解 6 h 的样品 F₂ 占 20.10%, 酶解 8 h 的样品 F₂ 占 24.61%, 酶解 10 h 的样品 F₂ 占 30.70%。酶解 8 h 和 10 h 的短直链淀粉聚合度分布较广, 不易形成规则的纳米颗粒(如图 2 所示), 可以推断聚合度分布较窄的短直链淀粉易自组装形成规则的纳米颗粒。这可能是由于相同聚合度的短

直链之间更易结合形成双螺旋, 从而形成均匀的淀粉纳米颗粒。同时, 酶解 8 h 和 10 h 的短直链淀粉的高聚合度短直链所占的比例较大, 过长的短直链淀粉可能会聚集成网状结构并阻碍结晶的有序排列, 抑制淀粉的回生。Shi 等^[13]报道脱支 12 h 制备的抗性淀粉含量最高, 高于或低于 12 h 均呈下降的趋势。酶解 6 h 的酶解液易形成淀粉纳米颗粒, 颗粒较为规则, T_p 和 ΔH 最高, 因此推断酶解 6 h 是制备热稳定性好的淀粉纳米颗粒的最佳酶解时间。

3 结论

本文以蜡质玉米淀粉为原料, 利用普鲁兰酶酶解不同时间制备短葡聚糖苷链, 在 4 °C 下短直链自组装形成淀粉纳米颗粒。不同酶解时间制备的淀粉纳米颗粒为球形或椭球形, 直径大小在 50~150 nm 之间, 酶解 6 h 制备的淀粉纳米颗粒尺寸最小(50 nm 左右), 且颗粒较规则。所有的淀粉纳米颗粒晶型均为 B 型。酶解 6 h 制备的短直链淀粉聚合度分布最窄, 形成的纳米颗粒的 T_p 和 ΔH 最高, 糊化温度范围 (T_c ~ T_o) 最窄 (20.36 °C), 说明酶解 6 h 制备的短直链淀粉最易形成纳米颗粒, 样品结晶分布较均匀和完善。本研究为酶解回生法制备淀粉纳米颗粒提供一定理论基础。

参考文献

- [1] Kim Jong-Yea¹, Lim Seung-Taik. Preparation of nano-sized starch particles by complex formation with n-butanol [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76: 110-116
- [2] Eleana Kristo, Costas G, Biliaderis. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(1): 146-158
- [3] Déborah L C, Hélène A C. Preparation and application of starch nanoparticles for nanocomposites: A review [J]. Reactive and Functional Polymers, 2014, 85: 97-120
- [4] Putaux Jean-Luc, Sonia Molina-Boisseau, Momaour Thomas, et al. Platelet nanocrystals resulting from the disruption of waxy maize starch granules by acid hydrolysis [J]. Biomacromolecules, 2003, 4(5): 1198-1202
- [5] SUN Qing-jie, LI Guang-hua, DAI Lei, et al. Green preparation and characterisation of waxy maize starch nanoparticles through enzymolysis and recrystallization [J]. Food Chemistry, 2014, 162: 223-228
- [6] Jivan Mehdi-Jalali, Madadlou Ashkan, Yarmand Mohamadsaeed. An attempt to cast light into starch nanocrystals preparation and cross-linking [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 141(3): 1661-1666
- [7] SUN Qing-jie, GONG Min, LI Ying, et al. Effect of retrogradation time on preparation and characterization of proso millet starch nanoparticles [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 111: 133-138
- [8] HAN Si-yuan, SUN Yun, SU Shi-shuai, et al. Amphiphilic poly (l-aspartic acid) copolymer nanoparticles for cyclosporine a delivery [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2013, 13: 1444-1447
- [9] Yang J L, Gao C M, Lü S Y, et al. Physicochemical characterization of amphiphilic nanoparticles based on the novel starch-deoxycholic acid conjugates and self-aggregates [J]. Carbohydrate Polymer, 2014, 102: 838-845
- [10] SHI Miao-miao, CHEN Yun, YU Shu-juan, et al. Preparation and properties of RS III from waxy maize starch with pullulanase [J]. Food Hydrocolloids, 2013, 33(1): 19-25
- [11] SHI Ai-Min, WANG Li-Jun, LI Dong, et al. The effect of annealing and cryoprotectants on the properties of vacuum-freeze dried starch nanoparticles [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(4): 1334-1341
- [12] Fang J M, Fowler P, Tomkinson J, et al. Preparation and characterisation of methylated hemicelluloses from wheat straw[J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 47(3): 285-293
- [13] SHI Miao-miao, GAO Qun-yu. Physicochemical properties, structure and in vitro digestion of resistant starch from waxy rice starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(3): 1151-1157