

纳米淀粉的研究及其在食品工业中的应用

Study on the nano-starch and its application in food industry

陈启杰 郑学铭 周丽玲 董徐芳 王建辉

CHEN Qi-jie ZHENG Xue-ming ZHOU Li-ling DONG Xu-fang WANG Jian-hui

(长沙理工大学化学与生物工程学院, 湖南 长沙 410076)

(School of Chemistry and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410076, China)

摘要: 纳米淀粉具有来源丰富、安全无毒、可再生、可生物降解、生物相容性好等优良性质, 同时具有纳米粒子的小尺寸效应、量子尺寸效应、表面与界面效应和宏观量子隧道效应等纳米特性, 在食品工业中应用广泛。文章主要介绍了纳米淀粉的制备方法、性质及改性方法, 阐述了纳米淀粉在食品领域的应用, 并对其发展方向进行展望。

关键词: 纳米淀粉; 制备; 性质; 食品; 应用

Abstract: Nano-starch has many excellent properties such as rich source, non-toxic, renewable, biodegradable and good biocompatibility, but also has the nano characteristics showing effects of the small and quantum size, surface and interface, and macroscopic quantum tunneling, which was widely used in food industry. The main aim of this review was to introduce preparation and modification methods, and physicochemical properties of nano-starch. Meantime, the application of nano-starch in food industry was also reviewed and prospected.

Keywords: nano-starch; preparation; property; food; application

淀粉是自然界中除纤维素外的第二大可再生原料, 因其来源广泛、可完全降解、可再生及价格低廉等优点引起广泛关注。纳米淀粉是由天然原淀粉通过物理、化学等方法制备出的结晶度较高、粒径较小的淀粉纳米晶粒, 纳米淀粉粒径 1~1 000 nm, 比表面积大, 具有安全无毒、可生物降解、生物相容性好等优良性质, 同时具有纳米粒子的特殊特性。本文综述了纳米淀粉的制备方法、性质、改性方法及其在食品工业的应用, 并对纳粹淀粉研究方向进行展望。

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 31500495); 湖南省自然科学基金(编号: 14JJ3085)

作者简介: 陈启杰, 男, 长沙理工大学副教授, 博士。

通信作者: 王建辉(1980—), 男, 长沙理工大学教授, 博士。

E-mail: wangjh0909@163.com

收稿日期: 2017-03-21

1 淀粉的结构

淀粉是由 α -D-吡喃葡萄糖残基通过糖苷键连接而成的高聚物, 分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$, 按葡萄糖残基间糖苷键连接方式的不同可将其分为直链淀粉与支链淀粉。不同来源的淀粉, 两种组分比例不同, 形状各异, 但淀粉存在共性: ① 淀粉都具有年轮一样的环层洋葱状结构; ② 直链淀粉与支链淀粉的排列方式使淀粉都具有半结晶特性。淀粉颗粒结构见图 1。

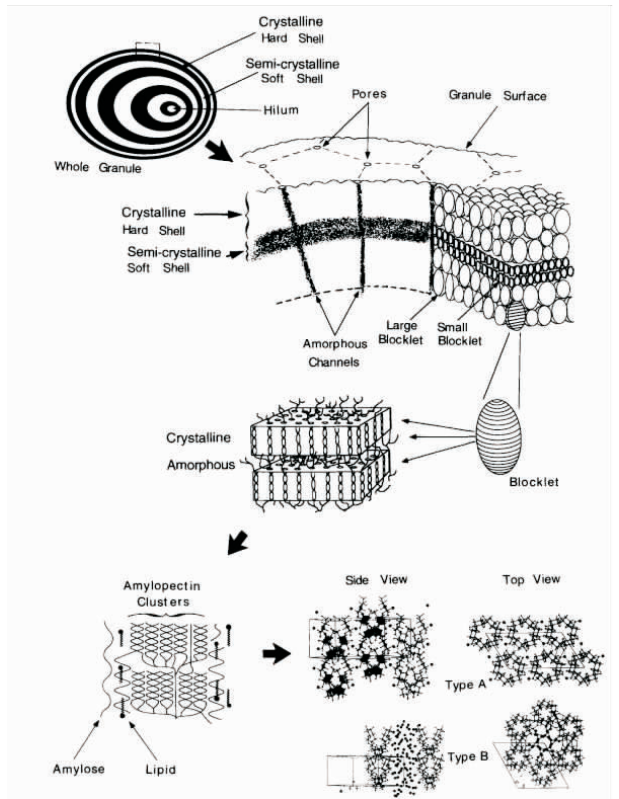


图 1 淀粉颗粒结构^[1]

Figure 1 Overview of starch granule structure^[1]

2 纳米淀粉的制备

纳米淀粉可分为淀粉纳米晶(starch nanocrystal, SNC)和淀粉纳米颗粒(starch nanoparticle, SNP)。SNC和SNP在粒径大小、来源等方面类似,但在制备方法、表面形态及结晶度等方面存在较大区别。SNC指的是淀粉颗粒无定形区水解后得到的结晶部分,结晶度高,图2为蜡质玉米淀粉水解6周后得到的SNC的透射电镜形态^[2],SNC是大豆蛋白、热塑淀粉、甲壳素、壳聚糖等纳米复合材料的增强填料。SNP具有淀粉颗粒内部无定形区与结晶区交替排列结构,不同工艺制备的SNP性质不同、结晶度和形态结构各异^[3],SNP在生物医药、食品、化工、造纸、化妆品等领域应用广阔。

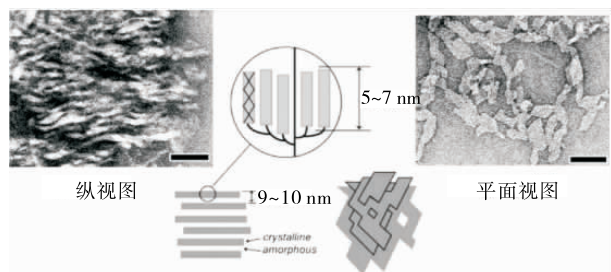


图2 淀粉纳米晶的透射电镜图^[2]

Figure 2 TEM of SNC^[2]

2.1 水解法

水解法主要用于制备淀粉纳米晶,包括酸水解和生物酶水解。淀粉颗粒的酸水解过程一般分为两步:无定型区快速水解和结晶区的缓慢水解^[4];也有分为三步即快速、缓慢和极缓慢水解,因结晶区中糖苷键的水解要求从椅式变成半椅式构象,结晶区结构限制构象的转变而使水解过程很缓慢^[5]。生物酶水解过程相似,首先作用于淀粉颗粒内部较易水解的无定型区,然后作用结晶区,且酶具有专一性。

Dufresne等^[5]和 Angellier等^[6]分别研究用盐酸和硫酸水解制得SNC,盐酸水解制备直径为几十纳米的SNC,得率仅为0.5%,用硫酸制备的SNC,得率提高到15%,且较稳定;Kim等^[7]用 α -淀粉酶水解淀粉颗粒3 h后得到平均粒径约为500 nm的纳米淀粉颗粒,淀粉酶选择性地水解淀粉中的无定型区,使淀粉颗粒破碎分离后得到SNC;LeCorre等^[8]采用酶促水解和酸水解联合制备SNC,用葡糖淀粉酶预处理2 h后淀粉结晶区部分被破坏,产生的孔道使得后续的酸水解更易于进行,在相同的酸水解程度下,酶预处理过的淀粉,制备的SNC粒径145 nm左右,得率约15%,耗时从5 d减少至45 h左右。水解法制备纳米淀粉存在耗时较长,得率和产量低等缺点。

2.2 物理法

2.2.1 研磨高压均质法 主要依靠研磨介质对淀粉颗粒挤压碰撞,然后通过高压均质腔在增压机构的作用下,同时受到高频震荡、高速剪切、对流撞击等机械力和热效应作用,使淀粉颗粒的结构、物理化学性质发生变化而达到均质效果,制备粒径分布均匀的淀粉纳米颗粒^[9]。Liu等^[10]采用高压

均质使淀粉内部氢键断裂,5%浓度淀粉悬浮液在207 MPa高压均质超过10次后,淀粉粒径从3~6 μm 减小到100 nm以下,提高循环次数可进一步减小粒径并使分布变窄。

2.2.2 超声波法 超声波经过放大后可产生高能量震动,直接与流体接触传输能量,在水中产生空穴现象并伴随有强烈的剪切作用,将淀粉颗粒聚合链切断。Bel等^[11]将1.5%的蜡质玉米淀粉溶液超声波处理75 min,SEM表明淀粉颗粒从表面开始逐渐被破坏,粒径可降至30~100 nm,超声波法易调控且无需额外化学药品即可快速地制得纳米淀粉,但超声波严重破坏淀粉的晶体结构使得纳米淀粉结晶度较低。用酸水解和酶促水解预先去除淀粉的大部分非结晶区后,再经超声波处理可以缩短制备时间并提高产量,Kim等^[12]在4 $^{\circ}\text{C}$ 酸水解6 d后,再进行超声波处理,制备出高结晶度的纳米淀粉,且得率高。

2.2.3 螺杆挤压法 螺杆挤压法依靠挤出机内的温度、压力、剪切力、扭矩使淀粉物料在其中充分进行塑化、均匀混合及交联等,热能和机械挤压使淀粉颗粒的氢键断裂,淀粉结构发生明显变化,制备纳米级的淀粉粒子^[13]。Gizen等^[14]用螺杆挤压法制备出粒径小于400 nm的纳米淀粉,其高温和螺杆扭矩使得淀粉粒软化和部分熔融,添加合适的交联剂后可将纳米淀粉的粒径减小至160 nm,反应挤出制备的纳米淀粉结晶度较低,其溶液黏度也比糊化淀粉低很多;Song等^[15]采用双螺杆挤压法制备纳米淀粉,探讨了螺杆挤出温度、螺杆转速、扭矩和交联剂用量等对纳米淀粉粒径的影响;陈启杰等^[16]采用双螺杆挤压塑化和交联技术,将原淀粉、增塑剂、聚乙烯醇、增溶剂等在高速搅拌机混合均匀,通过双螺杆挤压机挤压,在后段筒体处以液体喷枪注入交联剂,制得平均粒径50~250 nm的纳米淀粉,纳米颗粒表面光滑平整,黏度低、流动性好、成膜性好,黏结力强。

2.3 化学法

2.3.1 乳化—交联法 将低浓度的淀粉和交联剂的水溶液在乳化剂作用下,通过交联反应,使淀粉分子相互交联,得到细小的纳米微球。Zhou等^[17]用离子液体1-辛基-3-甲基咪唑醋酸酯/油型微乳化体系代替水/油乳化,可获得平均粒径96.9 nm的纳米淀粉;Shi等^[18]研究高压均质乳化—交联法制备纳米淀粉,探讨了表面活性剂用量、水/油比例、淀粉浓度、搅拌速度、均质压力和循环次数等对纳米淀粉大小的影响。

2.3.2 化学沉淀法 淀粉溶液中连续加入聚合物沉淀剂稀释液,通过降低淀粉在溶液中的溶解度,得到纳米级粒径沉淀,且纳米级颗粒分布较集中。Tan等^[19]在丙酮的醋酸蜡质玉米淀粉分散液中慢慢加入蒸馏水,丙酮从水悬浮液中挥发,淀粉颗粒形成纳米球型,淀粉纳米粒的大小随着浓度变化而变化,当淀粉浓度从1 mg/L上升到20 mg/L时,纳米淀粉平均粒径从249 nm增加到720 nm;Ma等^[20]在玉米淀粉糊液中逐滴加入乙醇,使得淀粉凝胶沉淀生成纳米淀粉,凝胶破坏了原淀粉的A型晶体结构,纳米淀粉粒径50~100 nm。化学沉淀法工序简单,纳米产物粒径较易控制,但对淀粉液的浓度要求高。

3 纳米淀粉的性质

3.1 晶体结构

纳米淀粉在制备过程中晶体结构发生变化,纳米淀粉的晶体结构可分为^[21]:A 型,晶体结构紧密,水分子位于每个双螺旋结构间;B 型,晶体结构相对疏松,水分子位于 6 个双螺旋结构围成的空腔中央;C 型,可看做 A 和 B 型结构的混合物;V 型,晶体是直链淀粉与碘、脂肪酸、乳化剂、丁醇等乳化交联形成的纳米淀粉结构。A 型其 XRD 衍射图分别在 15°,17°,18°,23°处有强吸收峰;B 型其 XRD 衍射图在 5.6°,17°,22°,24°处有较强的衍射峰;C 型显示了 A 型和 B 型的综合;V 型的峰主要出现在 12.5°,19.5°。纳米淀粉的结晶度在 15%~45%,支链淀粉含量是决定纳米淀粉结晶度的重要影响参数,不同植物源的支链含量相似的淀粉制备的纳米淀粉结晶度相似^[22]。不同制备方法对纳米淀粉的结晶度和晶体结构影响不同,酸水解可基本保留淀粉的结晶度;物理法会显著破坏淀粉的结晶结构,结晶度下降,且难以通过调控过程参数减少晶体结构的破坏;化学法破坏了淀粉的晶型结构,但通过参数调控可产生新的晶型结构。

3.2 黏度和流变性

纳米淀粉水溶液的流变性和黏度是纳米淀粉的一个重要性质,对其应用性能影响大。LeCorre 等^[22]制备不同浓度的蜡质玉米纳米淀粉悬浮液,发现纳米淀粉溶液存在剪切稀化的现象,其黏度随着剪切速率的增加而显著降低;Ma

等^[20]研究了纳米淀粉和原淀粉流变性和黏度的差异,原淀粉在水中加热,淀粉颗粒在凝胶温度范围内膨胀导致黏度升高,纳米淀粉易溶于水,其水溶液黏度远比原淀粉低,原淀粉和纳米淀粉在剪切力的作用下,其剪切稀化曲线与原淀粉不同;Song 等^[15]研究了不同粒径的纳米淀粉在不同的剪切速率下的流变性,纳米淀粉悬浮液黏度随着颗粒的减小逐渐增加,当粒径降低到 600 nm 或更低时,纳米淀粉溶液随着剪切力的增加,剪切稀化不明显。

3.3 形态结构

淀粉是植物经过光合作用形成的,不同植物来源的淀粉形态和大小都不同,纳米淀粉的形态结构取决于原淀粉的植物来源及其制备工艺。LeCorre 等^[22]研究发现 5 种原淀粉(蜡质玉米、高直链玉米、玉米、马铃薯、小麦)制备的纳米淀粉与原淀粉的晶体类型有关,含有 A 型晶体的淀粉(玉米,蜡质玉米,小麦)制成的纳米淀粉呈方块状,而含 B 型晶体的淀粉(高直链玉米,马铃薯)制成的纳米淀粉呈圆盘状(图 3);Kim 等^[23]研究发现酸水解制备纳米淀粉,B 和 C 型晶体结构的淀粉对酸水解的抗性要比 A 型强,制备的纳米淀粉粒径比 A 型大,且直链含量越多,制备的纳米淀粉粒径越大,纳米淀粉的形态结构对其增强纳米化合物的机械性能影响大;Wei 等^[24]研究发现 pH 值影响纳米淀粉的形态结构,当纳米淀粉分散液 pH 从 2.07 升到 11.96 时,碱性提高了颗粒间的排斥力,使纳米淀粉的形态由平行六边形块状变成单分散球状。

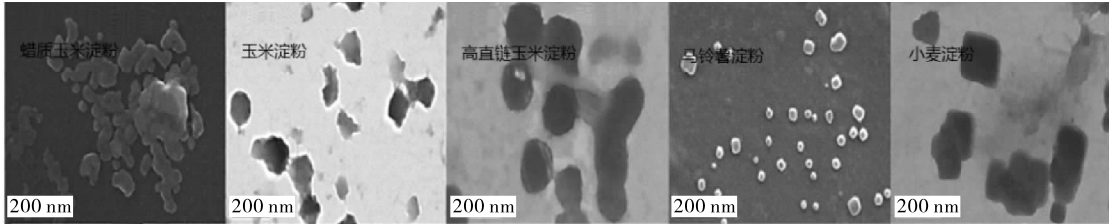


图 3 不同来源原淀粉制备的纳米淀粉形态结构扫描电镜图^[22]
Figure 3 SEM micrograph of starch nanocrystal from different source^[22]

3.4 热稳定性

纳米淀粉的热性质主要包括纳米淀粉的分解温度和相变焓,一般通过热重分析(TG)和差示扫描量热法(DSC)进行表征。热性质由植物源淀粉及其制备方法、过程参数等决定,改变过程参数或原淀粉种类,可控制纳米淀粉热转化特性。与原淀粉相比,纳米淀粉的热分解转化温度的峰值范围较宽,A 型纳米淀粉在很宽的温度范围内观察到热融吸热现象,B 型、C 型的纳米淀粉没有发现明显的吸热峰^[25]。水解法制备的纳米淀粉通过改变水解的温度和时间,可制备具有不同热解特性的纳米淀粉,经过 6 d 硫酸水解并超声处理,4,40 °C 制备的纳米淀粉热解温度峰值分别为 73.3,97.7 °C,高温水解反应去除了淀粉的部分非结晶区及高能量的物理处理使得淀粉链的结构排列发生改变,而导致热解温度上升^[12]。纳米淀粉的热性质是其应用过程中需考虑的因素之一,如用纳米淀粉和聚合基合成化合物时就必须考虑到其中的热反应过程。

4 纳米淀粉的改性

4.1 接枝改性

纳米淀粉粒径小、比表面积大,表面含有大量的活性羟基,为化学改性提供了基础。SNC 表面可参与反应的羟基数量约为总羟基数的 14%,约为 0.002 5 mol/g SNC^[26],纳米淀粉的接枝改性可分为:① 小分子接枝的化学反应改性;② 将聚合物接枝到羟基上,但受到空间位阻效应影响且产物黏度高;③ 将单体嫁接到羟基上,反应迅速,无空间位阻效应且产物黏度低,但接枝聚合物不完全可控。Angellier 等^[27]在有机溶剂中将烯基琥珀酸酐和异氰酸苯酯接枝到蜡质玉米纳米淀粉,使纳米淀粉表面修饰了更多的疏水基团,化学改性改变了纳米颗粒的形态,但对颗粒的结晶度没有影响;Xu 等^[28]研究制备不同取代度的乙酰化接枝纳米淀粉,提高其在有机溶剂中的溶解度;Song 等^[29]通过自由基共聚反应制备改性纳米淀粉,将苯乙烯接枝共聚在纳米淀粉主链上引入疏水基团,得到具有疏水性的苯乙烯改性纳米淀粉

粒,与天然橡胶有良好的相容性,可提高橡胶的强度和热性能;王才等^[30]通过异氰酸酯与端羟基聚己内酯反应制备端异氰酸酯基预聚体,再接枝到淀粉纳米晶表面,制备了端基分子量可控的聚己内酯接枝淀粉纳米晶,该接枝改性纳米淀粉疏水性和熔融温度提高,可用于改善可降解聚酯类高分子材料的力学性能和生物降解性能;Namazi 等^[31]用开环聚合和微波法在纳米淀粉羟基上接枝聚己内酯,提高纳米淀粉的疏水性能,改性后的纳米淀粉晶型结构仍保留原形态,但热分解温度范围变宽。

4.2 交联改性

纳米淀粉表面能处于不稳定的状态,容易产生团聚。为抑制纳米淀粉的自团聚,交联改性是常用的方法之一,可改善和提高纳米淀粉的分散稳定性并赋予其一定的疏水性。Ren 等^[32]为了提高酸水解制备的腊质玉米纳米淀粉的重分散性,将腊质玉米纳米淀粉的悬浮液在 40 ℃ 下用超声波稀释分散 30 min,加入六聚偏磷酸盐交联剂对其进行交联改性,得到的交联纳米淀粉晶体结构未被破坏,显著提高了腊质玉米纳米淀粉的分散稳定性,且交联改性提高了纳米淀粉的热稳定性。

4.3 醚化改性

醚化改性是纳米淀粉分子中的羟基与反应活性物质发生醚化反应生成取代基醚,包括羧甲基纳米淀粉、阳离子纳米淀粉等,纳米淀粉的醚化改性提高了纳米淀粉的黏度稳定性,并赋予纳米淀粉一些独特的性能。陈启杰等^[33]采用双螺杆挤压技术,以环氧丙基三甲基氯化铵为阳离子醚化剂,加入增塑剂、碱化剂等 in 高速搅拌机混合均匀,通过双螺杆挤压机挤压,在后段加入交联剂乙二醛,制备出阳离子取代度为 0.01~0.28,平均粒径 100~400 nm 的纳米阳离子淀粉,黏结强度高、成膜性好;以原淀粉为原料,加入增塑剂、一氯乙酸、碱化剂,通过双螺杆挤压机挤压,进行塑化、醚化和交联,制得取代度 0.05~0.60,平均粒径 80~350 nm 的纳米羧甲基淀粉,可应用在造纸、食品和医药等领域^[34];以阳离子醚化剂、碱化剂、阴离子化试剂改性原淀粉,通过双螺杆挤压、塑化、阳离子化、羧甲基化和交联反应,得到阳离子取代度为 0.01~0.15,阴离子取代度 0.01~0.10,平均粒径 100~400 nm 的纳米两性淀粉^[35]。

5 纳米淀粉在食品工业的应用

5.1 食品包装

纳米淀粉表面羟基丰富,分子间和分子内的氢键作用强、结晶度高、成膜性好,且膜的机械强度和阻隔性能好。纳米淀粉独特的纳米特性,具有显著的增强效果,纳米淀粉复合薄膜性能优良^[36],其机械强度、断裂伸长率、吸湿性、阻氧性等都有显著改善,使得纳米淀粉在可食食品包装中应用前景广阔。González 等^[37]研究发现大豆分离蛋白和淀粉纳米晶混合制备纳米淀粉基膜的透明度、均匀性、机械强度和阻水性能均有很大改善,随着纳米淀粉晶含量的增加,膜的阻水性能更好,纳米淀粉晶优化的淀粉基膜能有效地应用于新鲜食材的包装;Angellier 等^[38]采用水解法制备蜡质玉米纳

米淀粉晶,并通过添加纳米淀粉晶提高了热塑性淀粉基膜的强度和阻隔性能,有利于淀粉基膜用于食品包装。

5.2 功能性食品

食物的营养与人们的健康密切相关,在食物中加入膳食纤维,可以改善食物的营养与功能,控制糖尿病、肥胖症等的发病率,纳米抗性淀粉是一种新兴的膳食纤维,具有粒径小、不溶于水、赋形性能强、颜色浅和口感舒适等性质,同时能够改善人体肠道功能、调节血糖血脂、预防结肠癌等生理功能。将纳米淀粉作为食品膳食纤维的功能成分,可适量添加在食品中,制成各具特色的功能和风味食品^[39]。展望未来食品领域的发展趋势,纳米淀粉作为一种环保、健康、绿色、可食用的产品,可应用到保健食品、肉制品、食品保鲜等领域,推动食品行业的技术发展和进步。

5.3 食品添加剂

纳米淀粉比表面积大,表面羟基丰富,具有典型流变学等性质,可作为食品添加剂应用于食品行业,用于改善食品性质和功能。Rayner 等^[40]发现奎藜籽纳米淀粉稳定的皮克林乳液在食品领域有较大的应用潜力,可作为乳化剂和稳定剂,用于肉制品、蛋糕、布丁、人造黄油等食品领域。

5.4 食品医药载体

纳米淀粉无毒、可生物降解,生物相容性好,是一种新型的生物医药载体,具有药物缓释和定向释放性能。Xiao 等^[41]研制出一种新型的药物载体双醛淀粉纳米颗粒(DAS-NP),加载和释放 5-氟尿嘧啶(5-FU)的抗肿瘤药物,双醛淀粉纳米颗粒平均粒径 90 nm,5-氟尿嘧啶与纳米淀粉的醛基结合,5-FU-DASNP 更易被乳腺癌细胞吸收,具有显著的抑瘤效果,肿瘤抑制率为 61%,而游离 5-FU 仅 42%;吴聪^[42]研究了纳米大米淀粉对阿霉素的吸附性能和体外释放效果,对阿霉素原料药和载有阿霉素的纳米淀粉做了体外释放比较研究,结果表明纳米大米淀粉作为药物载体对药物有明显的缓释作用。

6 展望

纳米淀粉具有可再生、来源广、环境友好、生物可降解性等特点。充分利用水解法、物理法、化学法等制备纳米淀粉的各自优势,采用两者或三者相结合的方法制备高得率、高效率、稳定可控、节能环保的纳米淀粉是未来制备纳米淀粉的方向。纳米淀粉粒径小、比表面积大、表面羟基丰富、结晶度高、杨氏模量高,使其具有优良的机械性能、活泼的化学反应活性以及剪切稀变的流变学特性,可与多糖、蛋白质等结合制备高强度可食膜和复合材料,也可作为增稠剂和稳定剂添加到饮料、果冻、酸奶等食品中,在食品工业上具有很大潜在的应用价值。纳米淀粉容易自团聚,提高纳米淀粉在溶液和基质中的分散稳定性是研究的重点,通过对其结构单元上的羟基进行修饰和改性,以增加其稳定性和功能性,拓宽纳米淀粉在食品领域的应用范围。

参考文献

[1] GALLANT D J, BOUCHET B, BALDWIN P M. Microscopy of

- starch: evidence of a new level of granule organization[J]. Carbohydrate Polymers, 1997, 32(97): 177-191.
- [2] PUTAUX J L, MOLINABOISSEAU S, THOMAS MOMAUR A, et al. Platelet nanocrystals resulting from the disruption of waxy maize starch granules by acid hydrolysis[J]. Biomacromolecules, 2003, 4(5): 1 198-1 202.
- [3] 周雨佳, 肖茜, 邓放明. 纳米淀粉的制备及其在可食性薄膜中的应用研究进展[J]. 食品与机械, 2016, 32(9): 229-232.
- [4] LI Wen-de, CORKE H, BETA T. Kinetics of hydrolysis and changes in amylose content during preparation of microcrystalline starch from high-amylose maize starches[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69(2): 398-405.
- [5] DUFRESNE A, JEANYVES C A, HELBERT W. New nanocomposite materials: microcrystalline starch reinforced thermoplastic[J]. Macromolecules, 1996, 29(23): 7 624-7 626.
- [6] ANGELLIER H, PUTAUX J L, MOLINA-BOISSEAU S, et al. Starch nanocrystal fillers in an acrylic polymer matrix[J]. Macromolecular Symposia, 2005, 221(1): 95-104.
- [7] KIM J Y, PARK D J, LIM S T. Fragmentation of waxy rice starch granules by enzymatic hydrolysis[J]. Cereal Chemistry, 2008, 85(2): 182-187.
- [8] LECORRE D, VAHANIAN E, DUFRESNE A, et al. Enzymatic pretreatment for preparing starch nanocrystals[J]. Biomacromolecules, 2012, 13(1): 132-137.
- [9] 何健, 王韧, 张昊, 等. 不同修饰程度对蜡质玉米淀粉理化性质和消化特性的影响[J]. 食品与机械, 2016, 32(1): 1-5.
- [10] LIU Da-gang, WU Qing-lin, CHEN Hui-huang, et al. Transitional properties of starch colloid with particle size reduction from micro- to nanometer[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2009, 339(1): 117-124.
- [11] BEL H S, MAGNIN A, PÉTRIÉ C, et al. Starch nanoparticles formation via high power ultrasonication [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(2): 1 625-1 632.
- [12] KIM H Y, PARK D J, KIM J Y, et al. Preparation of crystalline starch nanoparticles using cold acid hydrolysis and ultrasonication [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98(1): 295-301.
- [13] 陈启杰, 董徐芳, 周丽玲, 等. 挤压法制备玉米纳米淀粉及其表征[J]. 食品与机械, 2017, 33(5): 40-44.
- [14] GIEZEN F E, JONGBOOM R O J, FEIL H, et al. Biopolymer nanoparticles; US, US6677386[P]. 2004-01-13.
- [15] SONG D L, THIO Y S, DENG Y. Starch nanoparticle formation via reactive extrusion and related mechanism study[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85(1): 208-214.
- [16] 陈启杰, 晏永祥, 王萍. 一种造纸涂布用纳米淀粉的制备方法: 中国, CN103496151A[P]. 2015-06-17.
- [17] ZHOU Gang, LUO Zhi-gang, FU Xiong. Preparation and characterization of starch nanoparticles in ionic liquid-in-oil microemulsions system[J]. Industrial Crops & Products, 2014, 52(1): 105-110.
- [18] SHI Ai-ming, LI Dong, WANG Li-jun, et al. Preparation of starch-based nanoparticles through high-pressure homogenization and miniemulsion cross-linking: Influence of various process parameters on particle size and stability[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(4): 1 604-1 610.
- [19] TAN Ying, XU Kun, LI Ling-lu, et al. Fabrication of size-controlled starch-based nanospheres by nanoprecipitation[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2009, 1(4): 956-959.
- [20] MA Xiao-fei, JIAN Rui-juan, CHANG Peter R, et al. Fabrication and characterization of citric acid-modified starch nanoparticles/plasticized-starch composites [J]. Biomacromolecules, 2008, 9(11): 3 314-3 320.
- [21] 孟令儒, 叶小嘉, 吴春森, 等. 直链淀粉链长对蜡质玉米淀粉膜性质的影响[J]. 食品与机械, 2016, 32(6): 19-24, 48.
- [22] LECORRE D, BRAS J, DUFRESNE A. Influence of botanic origin and amylose content on the morphology of starch nanocrystals[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2011, 13(12): 7 193-7 208.
- [23] KIM Hee Young, JU Hun Lee, KIM Jong Yea, et al. Characterization of nanoparticles prepared by acid hydrolysis of various starches[J]. Starch - Stärke, 2012, 64(5): 367-373.
- [24] WEI Ben-xi, HU Xiu-ting, LI Hong-yan, et al. Effect of pH on dispersity of maize starch nanocrystals in aqueous medium[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 36(5): 369-373.
- [25] LAMANNA M, MORALES N J, GARCÍA N L, et al. Development and characterization of starch nanoparticles by gamma radiation; potential application as starch matrix filler [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97(1): 90-97.
- [26] LIN Ning, HUANG Jin, CHANG Peter R, et al. Preparation, modification, and application of starch nanocrystals in nanomaterials: a review[J]. Journal of Nanomaterials, 2011, 20: 1 687-1 707.
- [27] ANGELLIER H, MOLINA-BOISSEAU S, BELGACEM M N, et al. Surface chemical modification of waxy maize starch nanocrystals [J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2005, 21(6): 2 425-2 433.
- [28] XU Yue, DING Wan-qiang, LIU Ji, et al. Preparation and characterization of organic-soluble acetylated starch nanocrystals[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80(4): 1 078-1 084.
- [29] SONG Shi-wei, WANG Cai, PAN Ze-lin, et al. Preparation and characterization of amphiphilic starch nanocrystals [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(1): 418-422.
- [30] 王才, 潘则林, 吴美琰, 等. 聚己内酯接枝淀粉纳米晶的制备[J]. 化学通报, 2014, 77(2): 166-169.
- [31] NAMAZI H, DADKHAH A. Surface modification of starch nanocrystals through ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and investigation of their microstructures[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(4): 2 405-2 412.
- [32] REN Li-li, JIANG Man, WANG Li-yan, et al. A method for improving dispersion of starch nanocrystals in water through crosslinking modification with sodium hexametaphosphate[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 1 874-1 876.
- [33] 陈启杰, 张雄飞. 一种纳米阳离子淀粉的制备方法: 中国, CN103435855A[P]. 2015-07-15.
- [34] 陈启杰, 晏永祥, 张雄飞. 一种纳米羧甲基淀粉的制备方法: 中国, CN103467609A[P]. 2015-08-12.

through blocking AKT and ERK1/2 MAPK signaling pathways [J]. *Molecular & Cellular Endocrinology*, 2016, 422: 172-181.

[48] 姜伟伟, 遇旭东, 任国峰. 黑米皮提取物对 PC-3 细胞增殖的抑制作用[J]. *卫生研究*, 2013, 42(3): 474-477.

[49] HOU De-xing, KAI K, LI Jian-jian, et al. Anthocyanidins inhibit activator protein 1 activity and cell transformation: structure-activity relationship and molecular mechanisms[J]. *Carcinogenesis*, 2004, 25(1): 29-36.

[50] AFAQ F, SALEEM M, KRUEGER C G, et al. Anthocyanin and hydrolyzable tannin-rich pomegranate fruit extract modulates MAPK and NF- κ B pathways and inhibits skin tumorigenesis in CD-1 mice[J]. *International Journal of Cancer*, 2005, 113(3): 423-433.

[51] SUI Xin-bing, KONG Na, YE Li, et al. p38 and JNK MAPK pathways control the balance of apoptosis and autophagy in response to chemotherapeutic agents[J]. *Cancer Letters*, 2014, 344(2): 174-179.

[52] BOGOYEVITCH M A. Uses for JNK: the many and varied substrates of the c-Jun[J]. *Microbiology & Molecular Biology Reviews*, 2013, 70(4): 1 061-1 095.

[53] LAMY S, LAFLEUR R, BÉDARD V, et al. Anthocyanidins inhibit migration of glioblastoma cells: structure-activity relationship and involvement of the plasminolytic system [J]. *Journal of Cellular Biochemistry*, 2007, 100(1): 100-111.

[54] HO Mao-lin, CHEN Pei-ni, CHU Shu-chen, et al. Peonidin 3-glucoside inhibits lung cancer metastasis by downregulation of proteinases activities and MAPK pathway[J]. *Nutrition and Cancer*, 2010, 62(4): 505-516.

[55] CHEN Pei-ni, CHU Shu-chen, CHIOU Hui-lin, et al. Mulberry anthocyanins, cyanidin 3-rutinoside and cyanidin 3-glucoside, exhibited an inhibitory effect on the migration and invasion of a human lung cancer cell line[J]. *Cancer Letters*, 2006, 235(2): 248-259.

[56] DOMITROVIC R. The molecular basis for the pharmacological activity of anthocyanins[J]. *Current Medicinal Chemistry*, 2011, 18(29): 4 454-4 469.

[57] 曾琬玲. 洛神花青素在人类血癌细胞株(MOLT-4)和利用小鼠血癌细胞株(WEHI-3)诱发血癌模式的细胞生长与凋亡之探讨[D]. 中山: 中山医学大学, 2012: 5-8.

[58] YEH C T, YEN G C. Induction of apoptosis by the anthocyani-

dins through regulation of Bcl-2 gene and activation of c-Jun N-Terminal kinase cascade in hepatoma cells[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2005, 53(5): 1 740-1 749.

[59] 许慧. 莲房原花青素诱导 ROS 积蓄介导 HepG2 细胞自噬和凋亡的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016: 63-67.

[60] 常徽, 蒋宝泉. 葡萄籽提取物原花青素生物药理活性研究进展[J]. *环境卫生学杂志*, 2005, 32(2): 72-76.

[61] FENG Ren-tian, NI Hong-min, WANG Shioh Y, et al. Cyanidin-3-rutinoside, a natural polyphenol antioxidant, selectively kills leukemic cells by induction of oxidative stress[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2007, 282(18): 13 468-13 476.

[62] CHEOL N D, SOOL H Y, BEEN N J, et al. Cytoprotective mechanism of cyanidin and delphinidin against oxidative stress-induced tenofibroblast death[J]. *Biomolecules & Therapeutics*, 2016, 24(4): 426-432.

[63] CELLURALE C, SABIO G, KENNEDY N J, et al. Requirement of c-Jun NH2-terminal kinase for Ras-initiated tumor formation[J]. *Molecular & Cellular Biology*, 2011, 31(7): 1 565-1 576.

[64] 张宇虹, 唐建武, 王绍清, 等. shRNA 抑制小鼠肝癌细胞株 JNK 的表达及细胞迁移和侵袭[J]. *吉林大学学报: 医学版*, 2009, 35(3): 410-414.

[65] 周燕红, 何小飞, 高卉, 等. JNK 信号通路在大肠癌侵袭和转移中的作用及机制[J]. *世界华人消化杂志*, 2009, 17(21): 2 142-2 146.

[66] CHANG Hui, YU Bin, YU Xiao-ping, et al. Anticancer activities of an anthocyanin-rich extract from black rice against breast cancer cells in vitro and in vivo[J]. *Nutrition & Cancer*, 2010, 62(8): 1 128-1 136.

[67] CHEN Xiang-yan, ZHOU Jie, LUO Li-ping, et al. Black rice anthocyanins suppress metastasis of breast cancer cells by targeting RAS/RAF/MAPK pathway[J]. *Biomed Research International*, 2015, 2 015(5): 1-11.

[68] XU Mei, BOWER K A, WANG Si-ying, et al. Cyanidin-3-Glucoside inhibits ethanol-induced invasion of breast cancer cells overexpressing ErbB2[J]. *Molecular Cancer*, 2010, 9(1): 1-14.

[69] IM N K, JANG W J, JEONG C H, et al. Delphinidin suppresses PMA-induced MMP-9 expression by blocking the NF- κ B activation through MAPK signaling pathways in MCF-7 human breast carcinoma cells[J]. *Journal of Medicinal Food*, 2014, 17(8): 855-861.

(上接第 214 页)

[35] 陈启杰, 张雄飞. 一种纳米两性淀粉的制备方法: 中国, CN103435708A[P]. 2015-11-18.

[36] 陈启杰, 周丽玲, 董徐芳, 等. 淀粉基膜的制备及应用研究进展[J]. *食品与机械*, 2017, 33(3): 211-215.

[37] GONZÁLEZ A, IGARZABAL C I A. Nanocrystal-reinforced soy protein films and their application as active packaging[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 43: 777-784.

[38] HÉLÈNE Angellier, SONIA Molinaboisseau, PATRICE Dole A, et al. Thermoplastic starch-waxy maize starch nanocrystals nanocomposites[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(2): 531-539.

[39] 谢涛, 李晓文, 蒋朝晖, 等. 有机酸—湿热复合处理土豆抗性淀粉糊的理化特性[J]. *食品与机械*, 2017, 33(5): 45-49.

[40] RAYNER M, TIMGREN A, SJÖÖ M, et al. Quinoa starch granules: a candidate for stabilising food-grade Pickering emulsions[J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2012, 92(9): 1 841-1 847.

[41] XIAO Su-yao, XUAN Ming, TONG Chun-yi. Dialdehyde starch nanoparticles as antitumor drug delivery system: An in vitro, in vivo, and immunohistological evaluation[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(24): 3 226-3 232.

[42] 吴聪. 纳米大米淀粉的制备及作为药物载体的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2011: 25-26.