

挤压法制备玉米纳米淀粉及其表征

Preparation and characterization of corn nano-starch by screw extrusion

陈启杰 董徐芳 周丽玲 郑学铭 王建辉

CHEN Qi-jie DONG Xu-fang ZHOU Li-ling ZHENG Xue-ming 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: 纳米淀粉具有粒径小、比表面积大, 纳米小尺寸效应、纳米增强等特点, 采用六节筒体的双螺杆挤压机制备玉米纳米淀粉, 并对其表征。研究结果表明: 当挤压机 2~6 区的腔体温度分别固定为 80, 100, 110, 115, 120 °C, 甘油用量为 20%, 乙二醛用量为 2.0%, 螺杆转速为 160 r/min 时, 所制得纳米淀粉的 D_{50} 粒径最小, 为 225.8 nm; 纳米淀粉结构完整、表面光滑, 乙二醛与淀粉羟基反应生成了缩醛类化合物, 红外谱图出现新的吸收峰; 其热重分析曲线与原淀粉相似, 热稳定性无明显变化; 纳米淀粉的 X 射线衍射 (XRD) 峰型减弱, 结晶区破坏明显; 纳米淀粉糊液属假塑性流体, 具有剪切稀化性质, 随着纳米淀粉粒径的减小, 糊液透光率逐渐增大。玉米纳米淀粉的独特纳米特性有望在食品加工、保鲜和食品包装等领域广泛应用。

关键词: 纳米淀粉; 双螺杆挤压; 制备; 表征

Abstract: Nano-starch has many characteristics, such as the small particle size, large specific surface area, nanometric size effects and nano enhancement. In this study, the corn nano-starch was prepared by a double screw extrusion with six cylinders and the morphology, crystalline property and rheological properties of nano-starch were also characterized. The results showed that the D_{50} particle size of corn nano-starch was reached to 225.8 nm when the dosage of glycerol was 20%, the dosage of glyoxal was 2.0% under the condition of screw speed was 160 r/min and the second to sixth cylinder temperature is 80, 100, 110, 115, 120 °C, respectively. The structure of nano starch was integrity and its surface is smooth. The glyoxal reacted with the hydroxyl groups of starch to form the acetal compound and a new absorption peak was appeared in the FTIR spec-

tra. Its TG spectra are similar to the original corn starch, and has the similar thermal stability with the corn starch. The XRD peak of nano-starch was weakened compared with the original corn starch and its crystallization area was obviously destroyed. Nano-starch paste is a pseudoplastic fluid with shear thinning properties as the original corn starch, and with the decrease of particle size of the nano starch, the transmittance of its paste increased. The corn nano-starch has broad application prospects in food processing, preservation and packaging due to its unique nano properties.

Keywords: Nano-starch; double screw extrusion; preparation; characterization

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已引起人们的广泛关注。纳米淀粉是指采用水解、化学、机械等方法将淀粉的粒度降至纳米量级, 其粒径在 1~1 000 nm, 相较于传统改性淀粉, 纳米淀粉粒径小、比表面积大, 具有纳米小尺寸效应等优势, 在生物医药载体、食品包装材料等领域应用前景广阔^[1]。当前, 纳米淀粉的制备方法主要有: 水解法、生物酶法、机械研磨法、高压均质法和碱冷冻法、反相微乳液法、化学沉淀法、反应挤出法等^[2]。

双螺杆挤压技术是一种新型的工艺生产技术, 以挤压机为反应器, 通过对物料的输送、物料与添加剂的混合、加热加压以及剪切等操作, 将产物挤出。其操作简便, 生产效率高, 可实现连续生产, 反应过程中挤压温度、压力以及螺杆转速均可控, 螺杆可自清洁, 污染小^[3-6]。目前挤压生产技术在淀粉改性领域使用广泛, 是一种新型的淀粉改性手段, 具有其它湿法和干法淀粉改性不具备的优点, 可制备得到多种改性淀粉, 如: 交联淀粉、氧化淀粉、接枝淀粉以及纳米淀粉等。刘凤茹等^[3]利用双螺杆挤压技术, 以玉米原淀粉为原料, 硬脂酸为酯化剂, 制备了硬脂酸淀粉酯, 相对于玉米原淀粉, 黏度明显下降, 溶解度和糊化度大幅提高; Wing 等^[7]以不同淀

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: 2017-03-25

粉为原料,利用双螺杆挤压技术制备了几种氧化淀粉,扫描电镜结果表明淀粉颗粒形态被破坏,其中珍珠玉米淀粉晶体结构完全消失,溶解度明显增大;Nabeshima等^[8]以木薯淀粉和三偏磷酸钠为原料,用单螺杆挤压机制备了交联淀粉,并通过响应面法探究了温度、三偏磷酸钠用量以及氢氧化钠浓度对交联淀粉特性的影响,制备出不同取代度和胶凝程度的交联淀粉;Angellier等^[9]通过添加纳米淀粉提高了热塑性淀粉基膜的强度和阻隔性能;González等^[10]研究发现大豆分离蛋白和纳米淀粉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。但采用双螺杆挤压技术制备纳米淀粉的还鲜有报道,本试验拟采用双螺杆挤压技术,分别以甘油和乙二醛为助剂,通过挤压交联工艺制备玉米纳米淀粉,较好解决了酸水解制备纳米淀粉耗时长、得率低的缺陷。玉米原淀粉在物理挤压及甘油的塑化作用下,通过高温和强剪切力使其发生凝胶化和熔融作用,热能和机械能使淀粉分子间共价键和氢键断裂^[11],然后加入乙二醛,通过乙二醛的交联作用重新生成粒径很小的淀粉粒子,玉米纳米淀粉的制备受甘油及乙二醛用量、螺杆螺纹元件组配、螺杆转速、挤压温度、挤出扭矩等的影响,在多次试验摸索下,固定螺杆螺纹元件及双螺杆挤压机在2~6区腔体温度分别设定为80,100,110,115,120℃,考察了甘油、乙二醛用量及螺杆转速、挤出扭矩等因素对纳米淀粉粒径的影响;并采用红外光谱仪(FTIR)、扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、热重分析(TG)、流变仪等对玉米纳米淀粉的性质进行表征,为玉米纳米淀粉在食品加工、保鲜及食品可降解包装等领域的应用提供指导。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

玉米原淀粉:食品级,秦皇岛骊华淀粉股份有限公司;
甘油、乙二醛:化学纯。

1.1.2 主要试验仪器

双螺杆挤压机:FMHE-36D型,湖南富马科食品工程技术有限公司,挤压机分成六区,1区为喂料区,不控温,2~6区为反应区,可独立控温,第1区和第5区接恒流泵,能够进行液体的定量加注,固定螺杆元件组合,喂料速度、腔体温度、螺杆转速等可人为设定和控制,扭矩和压力由控制软件实时记录和处理;

台式激光粒度分析仪:WINNER-2000型,济南微纳仪器有限公司;

红外光谱仪:AVATAR-360-FTIR型,美国尼高力公司;

扫描电镜:JSM-6490LV型,日本电子公司;

同步热分析仪:STA409PC型,德国耐驰公司;

射线衍射仪:D/MAX2200X型,日本理学株式会社公司;

流变仪:C-VOR型,美国博勒飞公司;

紫外可见分光光度计:TU-1810型,北京普析通用仪器

有限责任公司。

1.2 方 法

1.2.1 玉米纳米淀粉的制备 将玉米原淀粉、甘油等在高速搅拌机混合均匀后,选配且固定好螺杆元件组合,淀粉以50 g/min的速度由双螺杆挤压机的喂料斗定量喂入,设置好2~6区腔体温度分别为80,100,110,115,120℃,物料在温度、压力和螺杆剪切力的共同作用下混合,在第5区以恒流泵注入交联剂乙二醛,反应后,最终产品以丝条状从直径2 mm的圆孔摸头中挤出。产品经低温干燥、粉碎后,过80目筛,得到玉米纳米淀粉。

1.2.2 纳米淀粉粒径的测定 采用激光粒度分析仪测定纳米淀粉的粒径,先将去离子水注入样品池,开启水循环,清洗样品池并排出空气泡,然后进行背景测试,再加入10%的纳米淀粉分散液,进行测量,待 D_{50} 数值稳定,记录数据。

1.2.3 纳米淀粉的 FTIR 分析 使用溴化钾压片法对玉米纳米淀粉进行红外测试,将纳米淀粉粉末与溴化钾粉末混合、研磨压制成透明薄片,进行 FTIR 测试。

1.2.4 纳米淀粉的 SEM 分析 采用 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜对纳米淀粉进行 SEM 测试,将纳米淀粉均匀撒在样品台上,喷金处理后,将样品台安装于样品托上,然后固定在样品仓的马达台上,置于观察室,抽真空至真空度为 0.5 Pa,调节加速电压、束斑、工作距离等参数达检测要求后,选取合适的放大倍数进行观察。

1.2.5 纳米淀粉的 XRD 分析 使用 D/MAX2200X 型射线衍射仪进行 XRD 测试,将样品平铺于玻片,均匀压片,玻片固定于检测室,关闭检测室门,打开仪器,设定参数:衍射角范围 $10^{\circ}\sim 40^{\circ}$,扫描速度 $5^{\circ}/\text{min}$ 。采用连续扫描方式进行测试。

1.2.6 纳米淀粉的 TG 分析 将样品通过 100 目过筛,称取一定量筛后淀粉置于坩埚,设定升温范围 $0\sim 800^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试,记录 TG 图谱^[12]。

1.2.7 纳米淀粉的流变性测定 使用 C-VOR 型流变仪对纳米淀粉进行流变性测定,分别配制浓度为 27% 的纳米淀粉和原淀粉溶液,用取样器取适量制好的样品放置仪器平台进行检测,对 50°C 时两种淀粉溶液的流变性能进行对比分析。

1.2.8 纳米淀粉透明度的测定 采用 TU-1810 型紫外可见分光光度计测定不同粒径的纳米淀粉透光率,纳米淀粉糊液浓度 1%,以蒸馏水作参比,用 1 cm 比色皿在 650 nm 波长条件下,测定纳米淀粉糊的透光率,以蒸馏水透光率为 100%。

2 结果与分析

2.1 玉米纳米淀粉的制备

2.1.1 甘油用量对玉米纳米淀粉粒径的影响 甘油是一种常用的淀粉改性剂,可防止淀粉老化,在高温和强剪切条件下,有利于淀粉分子内及分子间氢键的断裂^[13]。由图 1 可知,随着甘油用量的增加,纳米淀粉 D_{50} 粒径呈先减后增的趋势,当甘油用量为 20% 时, D_{50} 粒径最小,为 225.8 nm,比甘油用量为 10% 时制备的纳米淀粉粒径降低了 63.8%,而后

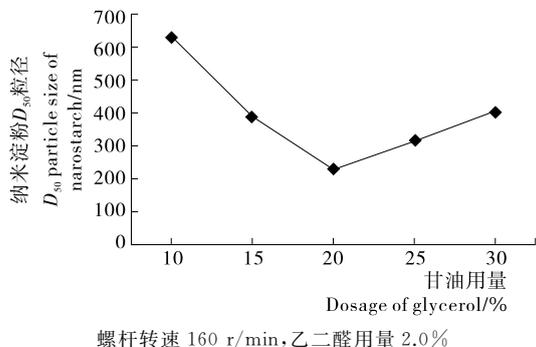


图 1 甘油用量对玉米纳米淀粉粒径的影响

Figure 1 Effect of glycerol dosage on the particle size of corn nano-starch

随着甘油用量的增加,纳米淀粉 D_{50} 粒径逐渐增大。这可能是甘油具有良好的导热性,随着甘油用量的增加,导热速率更快,淀粉软化和融化程度更高,在一定剪切力下,制备的纳米淀粉粒径更小;当甘油用量超过 20%,在甘油的润滑作用下,淀粉反应体系流动性增加,在相同的挤压条件下,淀粉受到的剪切扭矩降低,纳米淀粉粒径随之增大。

2.1.2 乙二醛用量对玉米纳米淀粉粒径的影响 采用双螺杆挤压交联法制备纳米淀粉,交联剂的用量对纳米粒子的形成非常关键。由图 2 可知,随着乙二醛用量的增加,纳米淀粉 D_{50} 粒径逐渐降低,不添加交联剂乙二醛时,纳米淀粉 D_{50} 粒径为 1 356.8 nm,当添加 2.0% 的乙二醛后,纳米淀粉 D_{50} 粒径降为 225.8 nm,降低了 83.4%,而后随着乙二醛的增加,玉米纳米淀粉 D_{50} 粒径变化不大。与 Song 等^[14]研究的结果相近,当无交联剂的加入,挤压熔融的淀粉存在回生现象,重新聚集成粒径较大的淀粉粒子,随着交联剂的加入,熔融淀粉在交联剂的作用下,交联成粒径很小的粒子,但当交联剂用量足够满足挤压熔融淀粉交联时,增加交联剂用量对纳米淀粉的粒径影响不大。

2.1.3 螺杆转速对玉米纳米淀粉粒径及挤出扭矩的影响

在挤压温度一定的条件下,淀粉分子键的断裂取决于机械能的作用。挤出扭矩通过双螺杆挤压实验室工作站进行实时记录,取纳米淀粉挤出状态 8 min 的实时扭矩,取其平均值作为该条件下的挤出扭矩。由图 3 可知,随着螺杆转速

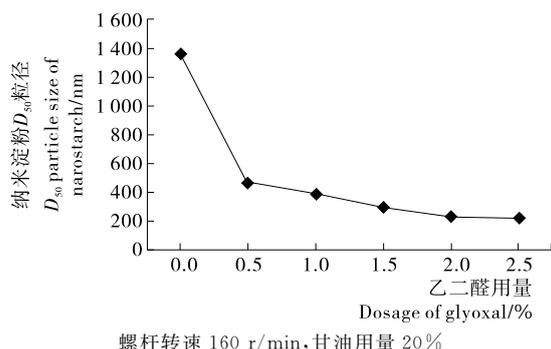


图 2 乙二醛用量对玉米纳米淀粉粒径的影响

Figure 2 Effect of glyoxal dosage on the particle size of corn nano-starch

的提高,纳米淀粉 D_{50} 粒径呈先减后增的趋势,当螺杆转速为 160 r/min,纳米淀粉 D_{50} 粒径最小,进一步提高转速,淀粉粒径有所增加。纳米淀粉粒径的变化和挤压扭矩相关性良好,随着螺杆转速的提高,挤压扭矩逐渐增大,但当螺杆转速达 180 r/min 时,扭矩略有下降。一般挤压扭矩越大,制备的纳米淀粉粒径越小。双螺杆挤压机随着螺杆速度的提高,剪切速率逐渐增加,剪切力也随之增加,机械能也增加,作用于淀粉粒子的功也增加,生成粒径更小的淀粉粒子,但随着其转速的进一步提高,淀粉分子间的作用力被削弱,增加了淀粉分子的运动性^[13],扭矩反而略有下降,而使纳米淀粉颗粒有所增大。在本试验条件下,当螺杆转速为 160 r/min 时所制得的纳米淀粉 D_{50} 粒径最小。

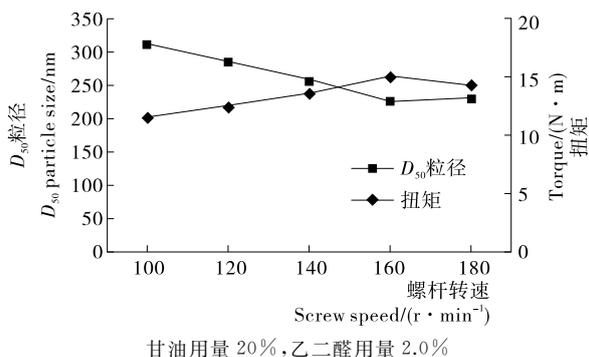


图 3 螺杆转速对玉米纳米淀粉粒径及挤出扭矩的影响

Figure 3 Effect of screw speed on the particle size and the extruded torque

2.2 玉米纳米淀粉的表征

2.2.1 玉米纳米淀粉的 FTIR 分析 由图 4 可知,玉米纳米淀粉与玉米原淀粉的红外光谱曲线十分接近,相比于玉米原淀粉,玉米纳米淀粉在 $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰(归属为 C—H 键的弯曲振动)明显减弱,在 $1\ 020\ \text{cm}^{-1}$ 处有明显的吸收峰(归属为 C—O 键的伸缩震动)^[15],表明双螺杆挤压技术制备纳米淀粉,通过挤压高剪切作用减少了淀粉分子氢键之间的结合力,甘油的加入并没有和淀粉形成新的分子结构和分子基团,交联剂乙二醛与淀粉羟基反应生成了大量缩醛类化合物,而出现新的吸收峰。

2.2.2 玉米纳米淀粉的 SEM 分析 由图 5 可知,玉米原淀粉颗粒形状不规则,粒径很大,平均粒径为 $10\sim 15\ \mu\text{m}$;加甘

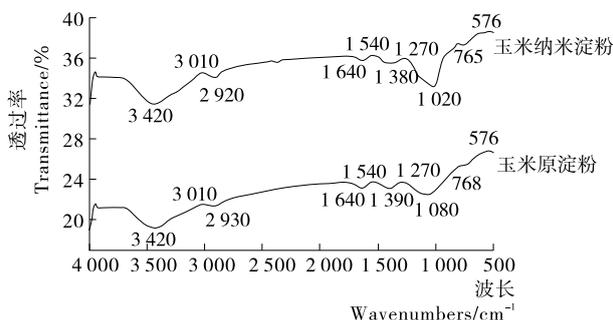


图 4 原淀粉和纳米淀粉的 FTIR

Figure 4 FTIR of native starch and nano-starch

油处理后,挤压玉米改性淀粉呈熔融状,表面粗糙,结构不完整,未看到完整的淀粉颗粒;若再添加 2.0% 交联剂挤压玉米改性淀粉平均粒径约为 200 nm,且结构完整,表面光滑,大小均匀,但略呈团聚态。原淀粉经过双螺杆的高温挤压,在热、剪切力的共同作用下,淀粉颗粒完全熔融,氢键断开,使原淀粉颗粒之间的独立性消失;经后续的乙二醛交联反应,重新组合成大小均一的纳米粒子颗粒,由此可见,交联剂的添加对纳米淀粉颗粒的制备非常重要,交联反应对纳米淀粉的生产很关键。

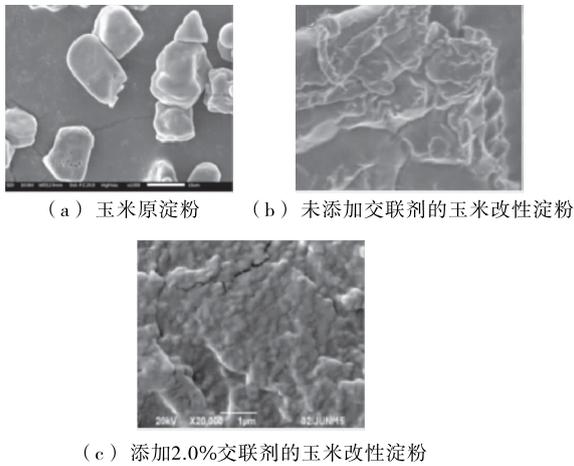


图 5 原淀粉和纳米淀粉的 SEM

Figure 5 SEM of native starch and nano starch

2.2.3 玉米纳米淀粉的 XRD 分析 淀粉是一种多晶高聚物,分子结构中存在着结晶区与无定形区,淀粉的 XRD 曲线中的尖峰衍射和弥散衍射分别对应淀粉颗粒的结晶区和无定形区^[16]。由图 6 可知,玉米原淀粉的 XRD 在 15, 17, 18, 23° 处有明显的衍射峰^[17],具有明显的 A 型结晶结构,经双螺杆挤压交联制备的纳米淀粉的 XRD 峰型明显减弱,在 15, 17, 23° 处的衍射峰基本消失,18° 处仍保留一弱衍射峰,表明玉米原淀粉在双螺杆挤压改性过程中,淀粉颗粒的结晶区和非结晶区受到高温熔融和强烈的剪切作用而被破坏,淀粉分子链断裂,淀粉颗粒的结晶度显著下降。

2.2.4 玉米纳米淀粉的 TG 分析 玉米原淀粉和玉米纳米淀粉的热分解过程见图 7。由图 7 可知,玉米原淀粉和玉米纳米淀粉的 TG 曲线无明显差异,热分解过程主要分为 3 个阶段:第 1 阶段是挥发性物质的蒸发,主要是淀粉中水分的

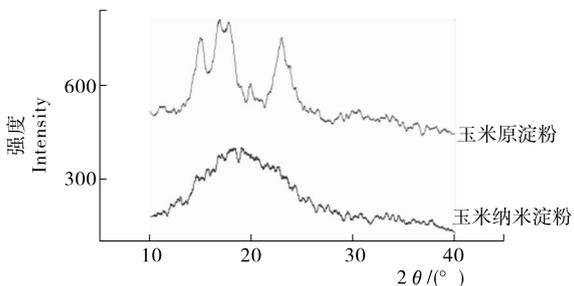


图 6 原淀粉和纳米淀粉的 XRD 曲线

Figure 6 X-ray curves of native starch and nano starch

蒸发, $T \leq 150 \text{ } ^\circ\text{C}$, 玉米原淀粉质量损失 12% 左右, 玉米纳米淀粉质量损失 11% 左右, $200 \text{ } ^\circ\text{C} \leq T \leq 290 \text{ } ^\circ\text{C}$, 质量损失约 2%, 主要源于残留甘油的挥发; 第 2 阶段, $290 \text{ } ^\circ\text{C} \leq T \leq 370 \text{ } ^\circ\text{C}$, 质量损失主要是淀粉的降解; 第 3 阶段, $T \geq 450 \text{ } ^\circ\text{C}$, 质量损失主要是高温碳化导致^[18]。纳米淀粉的热稳定和玉米原淀粉并无显著区别, 因为双螺杆挤压交联制备纳米淀粉, 并没有在淀粉内部引入新的热稳定基团, 对淀粉的热稳定性无影响。

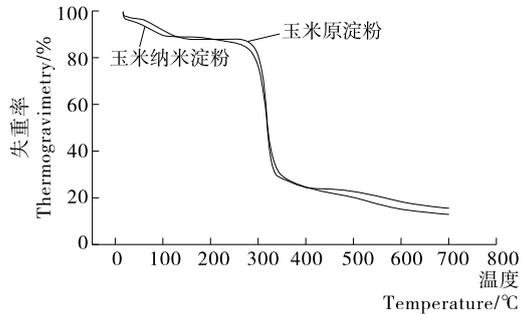


图 7 原淀粉和纳米淀粉的 TG 曲线

Figure 7 TG curves of native starch and nano starch

2.2.5 玉米纳米淀粉的流变性 玉米原淀粉和玉米纳米淀粉在不同剪切条件下的流变性见图 8。原淀粉和纳米淀粉的流变曲线相似, 黏度均随着剪切速率的升高而逐渐降低, 表明纳米淀粉的流变性同样符合假塑性流体的特征, 具有剪切稀化的特征。纳米淀粉的黏度显著低于玉米原淀粉, 因为与原淀粉相比, 纳米淀粉受到双螺杆挤压后, 结晶区被破坏, 更容易被水分子结合和包围, 分子间作用力减小, 流变性增强。由图 8 可知, 随着剪切速率的逐渐增加, 玉米纳米淀粉和原淀粉的流变曲线间的距离逐渐缩小, 表明纳米淀粉在高剪切速率作用下, 黏度更稳定, 这与双螺杆挤压交联制备的纳米淀粉颗粒分布均匀稳定有关。

2.2.6 玉米纳米淀粉不同粒径对糊液透明度的影响 淀粉糊液的透明度是淀粉应用于食品领域的一个重要指标, 淀粉透光率可以反映淀粉透明度, 淀粉糊液的透光率越高, 透明度越好^[19]。透明度的大小反映了淀粉颗粒在水中的溶胀及分散程度, 分散程度越大越均匀, 光线透过量就越大, 透明度就越大。由表 1 可知, 随着纳米淀粉粒径的减小, 糊液透光

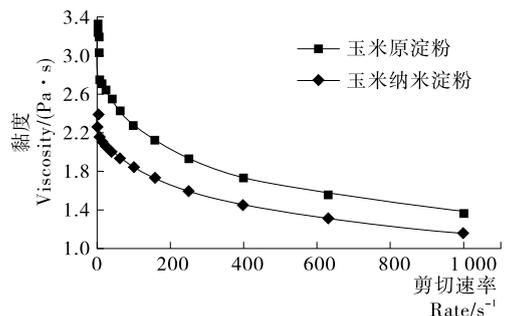


图 8 原淀粉和纳米淀粉的流变性

Figure 8 Rheological properties of native starch and nano starch

率逐渐增大,透明度逐渐增高,粒径为 225.8 nm 的纳米淀粉透光率比 623.4 nm 粒径的提高了 12.4%,主要是淀粉颗粒粒径越小,分子链越短,分子表面上活跃的羟基更多,羟基与水分子形成氢键更多,淀粉分子在水中的分散程度越好,透光率越高,糊液的透明度越好。

表 1 玉米纳米淀粉不同粒径对糊液透光率的影响

Table 1 Effect of the particle size of corn nanostarch on the light transmittance of pasty-liquid

D_{50} 粒径/nm	623.4	458.6	314.6	285.2	225.8
透光率/%	82.3	85.4	87.6	89.1	92.5

3 结论

(1) 采用六节筒体的双螺杆挤压机通过挤压交联技术成功制备玉米纳米淀粉,当挤压机 2~6 区腔体温度分别设定为 80,100,110,115,120 °C 条件下,甘油用量为 20%,乙二醛用量为 2.0%,螺杆转速 160 r/min 时,制备出纳米淀粉的 D_{50} 粒径最小,为 225.8 nm。

(2) 玉米纳米淀粉的红外谱图表明乙二醛与淀粉羟基反应生成了缩醛类化合物,而出现新的吸收峰;SEM 表明玉米纳米淀粉结构完整、表面光滑、粒径达纳米级,但呈团聚态,乙二醛的添加对纳米淀粉颗粒的形成十分关键;纳米淀粉的 XRD 峰型明显减弱,结晶区明显破坏,结晶度下降;纳米淀粉的 TG 曲线与原淀粉相似,其热稳定性无明显变化,纳米淀粉糊液属于假塑性流体,具有剪切稀化性质,随着纳米淀粉粒径的减小,糊液透光率逐渐增大。玉米纳米淀粉的独特纳米特性,易被人体吸收消化,具有良好的分散性和溶解性,成膜性好,同时纳米淀粉对高分子材料的增强作用显著,为制备性能优良的纳米淀粉复合薄膜提供了新的研究方向,在食品加工、保鲜、食品包装及生物医药等领域的应用前景广阔。

参考文献

[1] 杜艳芬,王兴飞. 纳米淀粉的制备及应用进展[J]. 造纸科学与技术, 2015, 34(1): 57-60, 77.

[2] 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.

[3] 刘凤茹,张燕萍. 挤压法制备的硬脂酸玉米淀粉酯的性质研究[J]. 粮食与饲料工业, 2009(8): 15-17.

[4] 赵学伟,魏益民,张波. 挤压对小米淀粉理化特性的影响[J]. 食品工业科技, 2012, 33(6): 185-188.

[5] 张灵羽. 挤压法制备十二烯基琥珀酸淀粉酯[D]. 无锡: 江南大学, 2013: 15-16.

[6] 廖娜,谭鹤群. 不同微细化程度玉米粉的淀粉糊化度研究[J]. 饲料工业, 2007, 28(21): 27-30.

[7] WING R E, WILLETT J L. Water soluble oxidized starches by peroxide reactive extrusion[J]. Industrial Crops & Products, 1997, 7(1): 45-52.

[8] NABESHIMA E H, GROSSMANN M V E. Functional properties of pregelatinized and cross-linked cassava starch obtained by extrusion with sodium trimetaphosphate[J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 45(4): 347-353.

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

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

[11] XIE Feng-wei, YU Long, LIU Hong-shen, et al. Starch modification using reactive extrusion[J]. Starch-Stärke, 2006, 58(3): 131-139.

[12] 崔丽伟. 热分析法测定玉米和大米淀粉含量的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2013: 23-24.

[13] 魏巍,魏益民,张波. 螺杆挤出热塑性淀粉黏度特性研究[J]. 粮油加工, 2007(9): 111-114.

[14] SONG De-long, THIO Yonathan S, DENG Yu-lin. Starch nanoparticle formation via reactive extrusion and related mechanism study[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85(1): 208-214.

[15] KIM H Y, PARK S S, LIM S T. Preparation, characterization and utilization of starch nanoparticles[J]. Colloids & Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 126: 607-620.

[16] 赵奕玲,廖丹葵,张友全,等. 超声波对木薯淀粉性质及结构的影响[J]. 过程工程学报, 2007, 7(6): 1 139-1 143.

[17] SHI Ai-min, LI Dong, WANG Li-jun et al. Preparation of starch based nanoparticles through high-pressure homogenization and mimulsion cross-linking: Influence of various process parameters on parameters on particle size and stability[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(4): 1 604-1 610.

[18] 张本山,王斌. 淀粉多晶体系中的链链结晶与链水结晶结构研究[J]. 中国粮油学报, 2008, 23(1): 48-50.

[19] 刘泽民,王雅丽,黄新辉,等. 不同添加剂对交联-羧甲基淀粉透光率的影响[J]. 河南科技大学学报: 农学版, 2004, 24(3): 64-67.