

淀粉纳米粒的制备方法及应用研究概述*

Review on Preparation and Application of Starch Nanoparticles

李秉正,潘丽霞,黎演明

LI Bing-zheng, PAN Li-xia, LI Yan-ming

(广西科学院非粮生物质酶解国家重点实验室,国家非粮生物质能源工程技术研究中心,广西生物质炼制重点实验室,广西南宁 530007)

(State Key Laboratory of Non-Food Biomass and Enzyme Technology, National Engineering Research Center for Non-Food Biorefinery, Guangxi Academy of Science, Guangxi Key Laboratory of Biorefinery, Nanning, Guangxi, 530007, China)

摘要:淀粉纳米粒的制备方法有酸水解法、机械法、沉淀法、细乳液法和微乳液法,其中沉淀法具有简单易行、低耗能、对设备要求较低等突出优点。淀粉纳米粒已经可以应用作为填充剂、药物载体和乳化剂,随着研究的深入,淀粉纳米粒将会在其他领域发挥更为重要的作用。

关键词:淀粉 纳米粒 制备 应用

中图分类号:TQ42 文献标识码:A 文章编号:1002-7378(2013)02-0103-05

Abstract: In this paper, different preparation methods of starch nanoparticles, including acid hydrolysis method, mechanical method, precipitation method, miniemulsion method and microemulsion method were summarized. Within these methods, precipitation method showed its obvious advantages such as simpleness, low energy consumption, low equipment requirement, and etc. The application of starch nanoparticles as filler, drug carrier and emulsifier were also introduced. With the development of relevant research, starch nanoparticles will play a more important role in other areas.

Key words: starch, nanoparticle, preparation, application

纳米粒由于小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应等特性而表现出许多特殊的物理和化学性质,从上个世纪开始已经引起社会各界的充分关注和重视。到目前为止,包括无机物^[1]和天然高分子^[2]、半合成高分子和合成高分子^[3]等有机高分子为原料制成的纳米粒已经在生物、化工、医药和食品等诸多领域得到广泛应用。其中,淀粉纳米粒由于原料来源广、可再生、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,因此适用于包括医药领域在内的多个领域。

我国是农业大国,马铃薯、玉米和木薯等富含淀粉的农作物资源比较丰富,各类淀粉的产量也逐年提高。然而,现阶段我国的淀粉加工企业仍普遍存在技术含量不高,产品结构单一,而且附加值相对较低等不足。研制和开发包括淀粉纳米粒在内的高附加值淀粉基产品,可以成为提升我国淀粉加工产业的一大重要途径。本文总结近年来淀粉纳米粒的制备方法和应用研究,为推进淀粉纳米粒的产业化发展提供参考。

1 淀粉纳米粒的制备方法

总结近年来的研究,淀粉纳米粒的制备方法有5种:酸水解法、机械法、沉淀法、微乳液法和细乳

收稿日期:2012-11-20

修回日期:2013-02-20

作者简介:李秉正(1982-),男,副研究员,主要从事生物质转化与利用研究。

*广西科学研究与技术开发计划(桂科攻11107008-7,桂科攻1140001-14);广西自然科学基金项目(2013GXNSFBA019256);广西科学院基本科研业务费项目(10YJ25SW02)资助。

液法。

1.1 酸水解法

淀粉颗粒为无定形区域和结晶区域组成的半晶体结构。酸水解法制备淀粉纳米粒的原理是利用无机酸破坏淀粉颗粒中易于水解的无定形区域,留下难以水解的结晶区域。因此,采用酸水解法制得的淀粉纳米粒常被称为淀粉纳米晶(nanocrystal)。盐酸曾经被广泛应用于制备淀粉纳米粒,但是由于存在水解时间过长(40d)、纳米粒产率过低(0.5%)等缺点,近年来逐渐被硫酸取代。Angellier等^[4]采用响应面分析法,考察了温度、水解时间、酸浓度、淀粉浓度和转速等反应条件对硫酸水解蜡质玉米淀粉制备淀粉纳米粒的影响,并对上述反应条件进行优化的结果表明,在温度为40℃、硫酸浓度为3.16mol/L、淀粉浓度14.69%、转速为100rpm条件下水解5d,淀粉纳米粒的产率为15.7%。段彬等^[5]采用相近的反应条件,考察水解时间对淀粉纳米粒结晶度影响的试验结果表明,随着酸水解时间延长,淀粉纳米粒的结晶度逐渐提高,酸水解10d后结晶度达到78.7%。透射电镜照片显示所得淀粉纳米粒的形状大多数为多边形,粒径为40~100nm。为了进一步缩短淀粉纳米粒的制备时间,LeCorre等^[6]对酸处理法进行改进,即在对蜡质玉米淀粉颗粒进行酸处理前先用淀粉酶进行预处理,这一改进可有效地将淀粉纳米粒制备时间从6d缩短至45h。

酸处理法制备淀粉纳米粒的工序最为简单,但是不足之处主要在于制备时间普遍较长,而且由于仅保留淀粉颗粒的结晶区域,使得淀粉纳米粒的产率过低。此外,较高的酸浓度也提高了对反应设备的要求。

1.2 机械法

机械法制备淀粉纳米粒的原理为利用剪切、摩擦、挤压和冲击等机械作用力将淀粉颗粒破碎至所需的粒径。利用这一原理,通过高能粉碎设备进行一定时间的处理,可以将淀粉颗粒的粒径减小至纳米级。机械法处理前进行一定的预处理有利于破坏淀粉颗粒的结构,降低破碎难度。涂宗财等^[7]先用超高压均质机在40~160MPa条件下对大米淀粉浆液进行均质处理,经喷雾干燥后再用超微粉碎机以2100rpm的速率对干燥后的样品粉碎1h,这样可以有效制得粒径小于1000nm的淀粉纳米粒,而且淀粉纳米粒的粒径随着均质压力的提高而逐渐减小,当均质压力为160MPa时所制得淀粉纳米粒的平均粒径为350.7nm。此外,采用超微粉碎处理可

进一步降低淀粉纳米粒的粒径,平均粒径最低可降至74.8nm。Song等^[8]将含有乙二醛的玉米淀粉、水和甘油共混物用双螺杆挤出机进行处理,然后将挤出物切成长度为0.3cm的小块并浸入水中,最后用高剪切分散机在16000rpm的剪切速率下处理30min以制取淀粉纳米粒;当挤出温度达到75~100℃时,淀粉纳米粒的粒径可以降低至100~200nm,从X射线衍射图谱可以看出,所制得淀粉纳米粒的结晶度与原淀粉相比出现了大幅度减小。部分研究人员还尝试在液体中对淀粉颗粒进行直接粉碎,在减少制备工序的前提下同样可以成功制得淀粉纳米粒。Liu等^[9]直接利用微射流均质机对浓度为5%的高直链玉米淀粉浆液进行处理,当均质次数超过10次后,可制备粒径为100nm以下的凝胶状淀粉纳米粒悬浮液,淀粉纳米粒悬浮液具有较佳的稳定性,在1个月内不会出现分层现象。Szymońska等^[10]分别将马铃薯和木薯淀粉颗粒悬浮在乙醇中,然后利用振动磨对悬浮液进行处理得到粒径为50~100nm的淀粉纳米粒。

机械法制备淀粉纳米粒原理简单,化学试剂用量小甚至无需使用。因此,机械法制备得到的淀粉纳米粒安全性比较高。但是,机械法由于需要采用高性能粉碎设备进行较长时间处理,因此能耗比较高,在工业化生产上受到了很大的限制。

1.3 沉淀法

沉淀法制备淀粉纳米粒的原理是将淀粉或淀粉衍生物的溶液和沉淀剂混合,降低淀粉分子在溶液中的溶解度使之析出形成纳米粒。Ma等^[11]将玉米淀粉在90℃水中保温1h直至淀粉完全糊化,然后在室温下将乙醇逐滴滴入淀粉溶液中并搅拌50min,所形成的悬浮液经过离心后,用乙醇对沉淀物进行脱水处理,最后在50℃温度下干燥以除去乙醇得到粒径为50~300nm的淀粉纳米粒,在X射线衍射图谱显示这些淀粉纳米粒的晶体类型为V_H型。Li等^[12]将荧光素标记的淀粉醋酸酯(FI-SA)溶于丙酮得到淀粉溶液,在淀粉溶液中逐滴加入去离子水以使淀粉纳米粒沉淀出来,并在室温下对所形成的纳米粒悬浮液维持搅拌,直至悬浮液中的丙酮完全挥发,随着丙酮挥发,溶液中FI-SA浓度从0.35mg/ml提高至3.75mg/ml,所得淀粉纳米粒的粒径从273nm增大至653nm。沉淀法制备淀粉纳米粒时,除了可以将沉淀剂滴入淀粉溶液外,也可以将淀粉溶液滴加到沉淀剂中。Chin等^[13]将西米淀粉溶于NaOH/尿素混合溶液以形成淀粉溶液,

在磁力搅拌状态下将淀粉溶液逐滴滴加到无水乙醇中,然后离心收集沉淀出来的淀粉纳米粒,并用无水乙醇洗涤3次以去除纳米粒表面的NaOH和尿素,当淀粉溶液与无水乙醇体积比为1:20时,制备得到圆球形的淀粉纳米粒,粒径为300~400nm。向淀粉溶液中加入表面活性剂可以控制淀粉纳米粒的粒径大小。

相比较而言,沉淀法制备淀粉纳米粒的工序较少,而且对设备要求也不高,需要使用的化学试剂也较少,具有良好的应用前景。

1.4 细乳液法

细乳液法制备淀粉纳米粒是在乳液法制备淀粉微球的基础上发展而来的。采用乳液法制备淀粉微球时,首先在机械搅拌作用下将淀粉或淀粉衍生物溶液分散到与之不相溶的另一相(通常为有机溶剂)中形成乳液,随后在交联剂的作用下将分散相——淀粉液滴固化成球^[14,15]。然而,由于传统的机械搅拌只能获得微米级的乳液,因此以之为“模板”所制备淀粉粒的尺寸被限定在微米级。为获得更小尺寸的淀粉粒,必须采取措施减小淀粉液滴的尺寸。近年来,包括高剪切乳化、高压均质和微射流乳化在内的现代乳化技术得到了很大的发展,可以通过输入较高的能量,方便地将微米级的乳液进一步细化成为亚微米级(100~500 nm)的细乳液,为淀粉纳米粒的制备奠定了良好基础。

在现有乳化技术中,高剪切乳化技术具有设备简单、操作方便等优点,最先被应用到淀粉纳米粒制备的研究中。Dziechciarek等^[16]在剪切速率为24000 rpm,乳化时间为10 min的条件下制备出粒径最小为128 nm的淀粉纳米粒。Jain等^[17]选择相近的乳化条件(剪切速率为22000 rpm,乳化时间为10 min),分别采用环氧氯丙烷和三氯氧磷为交联剂均可成功获得粒径小于400 nm的淀粉纳米粒,其中,以环氧氯丙烷为交联剂时制得淀粉纳米粒的粒径为194.2 nm。Shi等^[18]将高压均质技术引入淀粉纳米粒的制备中,随着均质压力和均质次数提高,淀粉纳米粒的粒径逐渐减小,当均质压力为60MPa,均质次数为5次时,淀粉纳米粒的粒径可低至123.3 nm。除了均质压力和均质次数等均质条件外,细乳液的组成对细乳液的制备效果同样具有重要的影响,进而影响淀粉纳米粒的制备效果。李秉正等^[19]在研究中发现,复合乳化剂的配比及淀粉溶液中NaCl的含量对粗乳液的制备效果具有明显的影响,而分散良好的粗乳液是高压均质后获得高

质量细乳液的必要前提,当复合乳化剂与环己烷的质量体积比 ≥ 0.04 g/mL时,高压均质后得到的细乳液分散良好。除了细乳液的组成和乳化条件外,干燥条件对淀粉纳米粒的制备同样具有重要的影响。Shi等^[20]在对淀粉纳米粒进行真空冷冻干燥时发现,在添加乳糖作为冷冻保护剂情况下制得的淀粉纳米粒具有较小的粒径。

1.5 微乳液法

微乳液法制备淀粉纳米粒的原理与细乳液法相似,不同的是,纳米粒形成的“场所”并非亚微米级的淀粉液滴,而是粒径为10~100 nm的胶束。显然,选择微乳液法制备纳米粒时,首要条件是获得热力学稳定的微乳液。表面活性剂和助表面活性剂对能否形成微乳液具有关键作用。周德等^[21]研究微乳液法制备糊精纳米微球时发现,表面活性剂的亲水亲油平衡值(HLB)为6.4时,水相相对过剩,不能形成透明体系;而HLB为9.8时,微乳液体系完全透明,说明水核体积小,分散性好。何葆芳等^[22]发现不加正戊醇时,由低含量的淀粉水溶液与阴离子表面活性剂SDS组成的体系不能形成微乳液,他们认为正戊醇在形成低含量淀粉微乳液体系中起着使界面张力大幅度下降、提高界面柔性的助表面活性剂的作用,有利于形成微乳液。

在现有的文献中,微乳液法常用于制备壳聚糖纳米粒^[23,24]。近年来,国内学者在微乳液法制备淀粉纳米粒这一研究方向上做出了许多有价值的工作。王晋等^[25]在油水相体积比为25:1的条件下制备出平均粒径为440.1 nm的淀粉纳米粒,并用SEM照片证实得到的纳米粒为球形,粒子无聚集现象,用正交试验说明油水相比与淀粉溶液浓度是影响粒度分布的主要因素。张洪斌等^[26]在正己烷、Span-60和淀粉溶液组成的微乳液中制备淀粉纳米粒,用透射电镜(TEM)测试所制得的纳米粒呈圆球形,粒度分析结果显示,当淀粉溶液浓度为1%时所制得淀粉纳米粒的平均粒径为92.2nm,其中粒径不超过100 nm的纳米粒占69%。淀粉浓度低更有利于制得粒径小、分布窄的淀粉纳米粒。

虽然微乳液是自发形成的热力学稳定体系,对反应装置的要求不高,但是从现阶段研究情况来看,制备淀粉纳米粒通常需要满足较高的油水相体积比和较低的淀粉浓度两个条件,这就势必造成生产效率低下这一缺陷。为了降低油水相体积比,提高淀粉浓度,需要对微乳液体系的组成,尤其是油相、表面活性剂和助表面活性剂的种类和配比开展更深入

的研究。

2 淀粉纳米粒的应用研究

纳米粒具有既不同与单个原子、分子,也不同与宏观物质的性质。独特的结构状态以及由此产生的小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应等,使纳米粒能够赋予所构成的纳米材料特殊的光、电、磁、力和生物活性等特殊性质。纳米粒不仅在国防、电子、生物医药等高科技领域具有不可替代的作用,同时也给食品、纺织等传统行业带来生机和活力。淀粉纳米粒的原料价廉易得,同时兼具良好的生物安全性、生物相容性和生物降解性,尤其适用于对安全性和降解性要求较高的领域。目前,关于淀粉纳米粒应用的研究主要集中在淀粉纳米粒小尺寸效应的利用上。

2.1 填充剂

由于具有纳米尺寸效应,淀粉纳米粒可以很好地分散到所填充的材料中并与之紧密结合,使所制备的复合材料在包括力学性能和阻隔性能等与应用相关的性能得到大幅提升。Angellier等^[27,28]研究淀粉纳米粒作为填充剂对天然橡胶(NR)力学性能和阻隔能力的影响。结果表明,添加质量分数为10%、20%和30%的淀粉纳米粒后,复合材料的松弛模量比未添加时分别提高了10倍、75倍和200倍,当添加的淀粉纳米粒质量分数高达20%时,仍不会显著降低断裂伸长率;此外,随着淀粉纳米粒添加量的提高,复合材料的水蒸气及氧气渗透性逐渐降低。张文英等^[29]对淀粉纳米粒/天然橡胶复合材料进行研究,动态力学性能分析结果表明,添加5%(w/w)淀粉纳米粒的复合材料,其硬度、弹性模量、拉伸强度和抗湿滑性均有显著提高,具有作为绿色轮胎材料的良好潜质。Shi等^[30]采用动态力学分析仪对添加淀粉纳米粒前后的淀粉膜力学性能进行表征,发现淀粉膜添加淀粉纳米粒后其储能模量、损耗模量、蠕变应变、蠕变柔量和蠕变速率等指标均得到显著提高。

2.2 药物载体

纳米粒用作药物载体是当前医药领域的研究热点之一。纳米粒拥有巨大的比表面积,可以提高难溶药物的生物利用度;由于具有微小的尺寸,纳米粒能够轻易穿透细胞和组织的间隙,将药物输送到目标部位;纳米粒能够避免被巨噬细胞过快清除,可以大幅延长在循环系统中的停留时间。淀粉纳米粒具有良好的生物安全性、生物相容性和生物降解性,作

为药物载体越来越受到青睐。

肖苏尧^[31]通过对淀粉纳米粒进行修饰/负载药物,成功制备了多聚赖氨酸淀粉纳米粒(PLL-StNP)、叶酸修饰的淀粉纳米粒(FA-PEG-StNP)、结合活性硒和盐酸多柔比星的淀粉纳米粒(Se/DOX-StNP)和负载5-氟尿嘧啶的双醛淀粉纳米粒(5-Fu-DASNP)等4种不同功能的淀粉纳米粒,并用试验证明,阳离子型的PLL-StNP成功实现了在乳腺癌细胞中基因的转导和表达,FA-PEG-StNP可以实现对肝癌细胞的靶向富集,有利于提高药物的治疗效果,并降低药物的毒副作用,Se/DOX-StNP则实现对肿瘤细胞的协同治疗效果,5-Fu-DASNP具有明显的活体肿瘤抑制效果。Jain等^[17]将淀粉纳米粒用作胰岛素载体并进行动物体内试验,负载胰岛素的淀粉纳米粒经鼻腔给药后,血糖浓度最多降低70%,而且降糖作用可持续达6h,并用试验结果表明,淀粉纳米粒作为胰岛素鼻腔粘膜给药载体方面具备良好潜力。Santander-Ortega等^[32]考察淀粉纳米粒作为经皮给药系统的潜力,证明淀粉纳米粒包埋氟芬那酸(FFA)后有效地提高了药物穿透皮肤屏障的能力,具有良好的应用前景。

2.3 乳化剂

颗粒状乳化剂可在乳液两相的界面形成牢固的物理阻隔,不仅有利于制备稳定的乳液,而且能减少或取代某些有害表面活性剂,因此近年来逐渐引起人们的关注。微米级颗粒乳化剂受重力影响比较大,容易发生沉降,而纳米级颗粒乳化剂受重力影响很小,而且更容易形成排列紧密的保护层,因此越来越受到青睐。Tan等^[33]采用沉淀法将乙酸酐和邻苯二甲酸酐改性的淀粉制成平均粒径约为270nm的淀粉纳米粒,并将其作为颗粒乳化剂制备了稳定的W/O型和O/W型乳液。激光共聚焦显微镜和扫描电镜分析结果表明,淀粉纳米粒均匀吸附在液滴表面形成较为致密的保护层,有效地防止液滴间发生聚并,使乳液的稳定性大大提高。

3 结束语

淀粉纳米粒在化工、医药和食品等领域具有广阔的应用前景。国内外学者已经研究开发了多种淀粉纳米微球的制备方法,但是如何更加绿色、高效和低成本地制备淀粉纳米粒仍然是今后研究的重点。在现有制备方法中,沉淀法具有简单易行、低耗能、对设备要求较低等突出优点,值得广大科研工作者关注。然而,仍需进行更深入的研究以提高沉淀法

制备淀粉纳米粒的生产效率。除制备方法外,对淀粉纳米粒进行有针对性的修饰和改性以满足不同需求也同样值得关注。虽然目前淀粉纳米粒的应用领域仍不够广阔,但是可以期待的是,随着制备技术的发展以及应用领域的不断拓展,淀粉纳米粒必将发挥更为重要的作用。

参考文献:

- [1] Anandan S, Lee G, Yang C, et al. Sonochemical synthesis of Bi_2CuO_4 nanoparticles for catalytic degradation of nonylphenol ethoxylate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 183: 46-52.
- [2] Liu Y, Sun Y, Li Y, et al. Preparation and characterization of α -galactosidase-loaded chitosan nanoparticles for use in foods [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(3): 1162-1168.
- [3] Kunii R, Onishi H, Machida Y. Preparation and antitumor characteristics of PLA/(PEG-PPG-PEG) nanoparticles loaded with camptothecin [J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2007, 67(1): 9-17.
- [4] Angellier H, Choïnard 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): 1545-1551.
- [5] 段彬, 杨成. 淀粉纳米晶粒的制备及其性质研究 [J]. *材料导报*, 2008, 22: 41-42, 51.
- [6] LeCorre D, Vahanian E, Dufresne A, et al. Enzymatic pretreatment for preparing starch nanocrystals [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13: 132-137.
- [7] 涂宗财, 任维, 刘成梅, 等. 纳米级大米淀粉的制备及性质 [J]. *农业工程学报*, 2008, 24(1): 250-253.
- [8] Song D, Thio Y S, Deng Y. Starch nanoparticle formation via reactive extrusion and related mechanism study [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 85(1): 208-214.
- [9] Liu D, Wu Q, Chen H, et al. Transitional properties of starch colloid with particle size reduction from micro to nanometer [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 339(1): 117-124.
- [10] Szymońska J, Targosz-Korecka M, Krok F. Characterization of starch nanoparticles [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, 146: 012027.
- [11] Ma X, Jian R, Chang P R, et al. Fabrication and characterization of citric acid-modified starch nanoparticles/plasticized-starch composites [J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(11): 3314-3320.
- [12] Li Y, Ta Y, Ning Z, et al. Design and fabrication of fluorescein-labeled starch-based nanospheres [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(1): 291-295.
- [13] Chin S F, Pang S C, Tay S H. Size controlled synthesis of starch nanoparticles by a simple nanoprecipitation method [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(4): 1817-1819.
- [14] Li B, Wang L, Li D, et al. Physical properties and loading capacity of starch-based microparticles crosslinked with trisodium trimetaphosphate [J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 92(3): 255-260.
- [15] Fang Y, Wang L, Li D, et al. Preparation of crosslinked starch microspheres and their drug loading and releasing properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 74(3): 379-384.
- [16] Dziechciarek Y, van Soest J J G, Philipse A P. Preparation and properties of starch-based colloidal microgels [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 246(1): 48-59.
- [17] Jain A K, Khar R K, Ahmed F J, et al. Effective insulin delivery using starch nanoparticles as a potential trans-nasal mucoadhesive carrier [J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2008, 69(2): 426-435.
- [18] Shi A, Li D, Wang L, 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): 1604-1610.
- [19] 李秉正, 毛志怀. W/O 细乳液的制备及淀粉纳米微球的合成 [J]. *中国农业大学学报*, 2012, 17(2): 144-149.
- [20] Shi A, Wang L, Li D, 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.
- [21] 周德, 孙庆元. 反相微乳液法制备糊精纳米微球 [J]. *化工进展*, 2008, 27(6): 908-912.
- [22] 何葆芳, 姚日生, 邓胜松, 等. 正戊醇对形成淀粉微乳液的影响 [J]. *合肥工业大学学报: 自然科学版*, 2003, 26(1): 100-103.
- [23] Liu G, Shao L, Ge F, et al. Preparation of ultrafine chitosan particles by reverse microemulsion [J]. *China Particology*, 2007, 5(6): 384-390.
- [24] Wu Y, Wang Y, Luo G, et al. Effect of solvents and precipitant on the properties of chitosan nanoparticles in a water-in-oil microemulsion and its lipase immobilization performance [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(3): 841-844.

(下转第 113 页)

- [68] Qi S H, Zhang S, Wen Y M, et al. New briaranes from the South China Sea gorgonian *Junceella fragilis*. [J]. *Helv Chim Acta*, 2005, 88(8): 2349-2354.
- [69] Sung P J, Tsai W T, Chiang M Y, et al. Robustolides A-C, three new briarane-type diterpenoids from the female gorgonian coral *Ellisella robusta* (Ellisellidae) [J]. *Tetrahedron*, 2007, 63(32): 7582-7588.
- [70] Sung P J, Chiang M Y, Tsai W T, et al. Chlorinated briarane-type diterpenoids from the gorgonian coral *Ellisella robusta* (Ellisellidae) [J]. *Tetrahedron*, 2007, 63(52): 12860-12865.
- [71] Su Y M, Fan T Y, Sung P J. 11, 20-Epoxybriaranes from the gorgonian coral *Ellisella robusta* (Ellisellidae) [J]. *Nat Prod Res*, 2007, 21(12): 1085-1090.
- [72] Sung P J, Tsai W T, Lin M R, et al. Robustolides H and I, chlorinated briaranes from the gorgonian coral *Ellisella robusta* (Ellisellidae) [J]. *Chem Lett*, 2008, 37(1): 88-89.
- [73] Chang Y C, Hwang T L, Huang S K, et al. 12-Epi-fragilide G, a new briarane-type diterpenoid from the gorgonian coral *Ellisella robusta* [J]. *Heterocycles*, 2010, 81(4): 991-996.
- [74] J Y, Zhang S, Qia S H, et al. Briarane-type diterpenoids from the China gorgonian coral *Subergorgia reticulata* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2007, 35(11): 770-773.
- [75] 赵杰. 中国南海两种柳珊瑚中的次级代谢产物及其活性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [76] Li C, La M P, Li Ling, et al. Bioactive 11, 20-Epoxy-3, 5(16)-diene briarane diterpenoids from the South China Sea gorgonian *Dichotella gemmacea* [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(7): 1658-1662.
- [77] Sun J F, Huang H, Chai X Y, et al. Dichotellides A-E, five new iodine-containing briarane type diterpenoids from *Dichotella gemmacea* [J]. *Tetrahedron*, 2011, 67(6): 1245-1250.
- [78] 严小红, 李震宇, 郭跃伟. 南海中华小尖柳珊瑚的化学成分的研究[J]. *有机化学*, 2008, 28(7): 1264-1267.
- [79] 李婷婷. 扁小尖柳珊瑚 *Muricella sibogae* 化学成分及其生物活性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [80] 黄晖, 李秀保, 何建国, 等. 湛江徐闻西海岸柳珊瑚的物种多样性和分布研究 *热带海洋学报*, 2007, 26(1): 60-67.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 107 页)

- [25] 王晋, 胡新, 侯新朴, 等. 可生物降解药物载体——淀粉纳米粒的研究[J]. *中国药学杂志*, 2001, 36(4): 255-258.
- [26] 张洪斌, 姚日生, 何葆芳, 等. W/O 型微乳液法制备淀粉基纳米粒 [J]. *应用化学*, 2004, 21(10): 1034-1037.
- [27] Angellier H, Molina-Boisseau S, Dufresne A. Mechanical properties of waxy maize starch nanocrystal reinforced natural rubber [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(22): 9161-9170.
- [28] Angellier H, Molina-Boisseau S, Lebrun L, et al. Processing and structural properties of waxy maize starch nanocrystals reinforced natural rubber [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(9): 3783-3792.
- [29] 张文英, 王才, 许冬梅, 等. 淀粉纳米晶/天然橡胶复合材料的制备和性能[J]. *合成橡胶工业*, 2009, 32(4): 330.
- [30] Shi A, Wang L, Li D, et al. Characterization of starch films containing starch nanoparticles. Part 2: viscoelasticity and creep properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, doi: 10. 1016/j. carbpol. 2012. 10. 064.
- [31] 肖苏尧. 淀粉纳米颗粒的制备及其作为抗癌药物/基因载体的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2007.
- [32] Santander-Ortega M J, Stauner T, Loretz B, et al. Nanoparticles made from novel starch derivatives for transdermal drug delivery [J]. *Journal of Controlled Release*, 2010, 141(1): 85-92.
- [33] Tan Y, Xu K, Liu C, et al. Fabrication of starch-based nanospheres to stabilize pickering emulsion [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(4): 1358-1363.

(责任编辑: 邓大玉)