

改性蜡质玉米淀粉抗消化组分的理化性质 及分子结构表征

Physicochemical properties and molecular structure characterization of digestion-resistant components in enzymatic branch-chain elongated waxy corn starch

何健^{1,2} 王韧^{1,2} 张昊^{1,2} 周星² 陈正行^{1,2}

HE Jian^{1,2} WANG Ren^{1,2} ZHANG Hao^{1,2} ZHOU Xing² CHEN Zheng-xing^{1,2}

(1. 江南大学粮食发酵工艺与技术国家工程实验室, 江苏 无锡 214122;

2. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122)

(1. National Engineering Laboratory for Cereal Fermentation Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

摘要:以不同程度支链延长修饰的改性蜡质玉米淀粉为原料,采用体外消化法分离出抗消化组分,随后对抗消化组分的理化性质和分子结构进行表征。结果表明:与改性淀粉相比,抗消化组分的表面出现不规则沟壑,且峰值糊化温度 T_p 、终值糊化温度 T_c 及糊化焓 ΔH 均小幅度增加,由此可推断出淀粉酶在消化过程中优先作用于无定形区;与改性淀粉相比,抗消化组分的分子量明显减小($6.03 \times 10^6 \sim 1.13 \times 10^8$ g/mol),支链长度分布变化显著,峰型变尖锐且极长链几乎消失,此外峰值聚合度(DP)相对集中(26~31),表明合适的支链链长有利于抗性淀粉的形成。

关键词:淀粉蔗糖酶;抗消化组分;理化性质;分子结构

Abstract: The resistant starch (RS) in enzymatic branch-chain elongated waxy corn starch (WCS) was separated by using in vitro digestion method. Then, the physicochemical properties and molecular structure of RS were characterized. The results showed that the morphology of starch was significantly changed after digestion, and irregular cracks appeared on the surface of RS. Moreover, the improvement of thermal stabilities of RS was also observed. These results revealed that the amorphous regions of modified starches were preferably to be hydrolyzed during digestion. Compared to modified WCS, the molecular weight of RS was profoundly decreased ($6.03 \times 10^6 \sim 1.13 \times 10^8$ g/mol). In addition, the peak value of branch chain length distributions of RS varied from DP 26 to DP 31, and the very long chains were almost disappeared. Thus, it

was suggested that a particular region of chain is favored in formation of resistant starch.

Keywords: amylosucrase; digestion-resistant components; physicochemical properties; molecular structure

抗性淀粉(resistant starch, RS)又被称为难消化淀粉或抗酶解淀粉,是指不能在健康人体小肠中消化吸收的淀粉及其降解物^[1]。抗性淀粉被认为是膳食纤维的一种,但却具有比传统膳食纤维更为优越的生理功能和食品加工性能,因而一直是食品学家们研究的热点。根据淀粉来源和制备方法的不同,可以将抗性淀粉分为 4 种类型^[2-3]: 1 型抗性淀粉(物理包埋淀粉)、2 型抗性淀粉(抗性淀粉颗粒)、3 型抗性淀粉(回生淀粉)、4 型抗性淀粉(化学改性淀粉)。其中,3 型抗性淀粉是由淀粉糊化后重结晶形成的,是膳食中抗性淀粉的主要成分,因此,研究得最多,应用也最广。

淀粉蔗糖酶(amylosucrase, AS)是一种葡聚糖蔗糖酶,隶属于糖苷水解酶 13 家族^[4-6],当反应体系中同时存在蔗糖底物和受体(淀粉、糖原等)时,AS 通过转糖基反应对受体的非还原性末端进行支链延长修饰^[7]。目前,AS 的应用研究主要集中在 RS 和慢消化淀粉(SDS)的制备方面^[8-10]。在前期的研究^[11]中发现,由于对淀粉大分子进行支链延长修饰会导致其沉淀析出,因此在反应体系出现沉淀前后,AS 对蜡质玉米淀粉(WCS)的作用模式发生变化;此外,改性 WCS 的 RS 含量不仅与淀粉的支链长度分布有关,而且与淀粉蔗糖酶的作用模式相关,体系出现沉淀后继续反应不利于 RS 含量的提高。然而,针对酶改性淀粉中抗消化组分的分子结构及其理化性质尚缺乏相关的研究。

基于上述研究状况,本研究拟选择 WCS 为受体,利用 AS 的转糖基活力在反应体系出现沉淀前后制备出不同接枝

基金项目:国家自然科学基金(编号:31201381,31301505);江苏省自然科学基金资助项目(编号:BK20130140)

作者简介:何健,男,江南大学在读硕士研究生。

通讯作者:王韧(1980—),男,江南大学副教授。

E-mail: nedved_wr@jiangnan.edu.cn

收稿日期:2016-01-05

程度的改性 WCS, 通过体外消化法分离出其中的抗消化组分, 并对其理化性质和分子结构进行表征, 以期为酶改性支链淀粉中抗消化组分的形成提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

蜡质玉米淀粉: 国民淀粉化学(上海)有限公司;
蔗糖、果糖、麦芽五糖和麦芽七糖: 美国 Sigma-Aldrich 公司;
 α -淀粉酶(150 U/mg)、葡萄糖淀粉酶(3 300 U/mL)、
异淀粉酶(1 000 U/mL): 爱尔兰 Megazyme 公司;
三(羟甲基)氨基甲烷、盐酸、3,5-二硝基水杨酸: 分析
纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 主要仪器

高效液相色谱仪: Agilent 1260 系列, 配备示差检测器,
美国安捷伦科技有限公司;

色谱柱: Shodex OHpak SB(804、802.5) HQ 型, 日本昭和
电工科学仪器有限公司;

色谱柱: Styragel HMW 6E 型和 HMW 2 型, 沃特世公司;
差示扫描量热仪: X-DSC7000 型, 日本精工电子纳米科
技有限公司;

水浴恒温振荡器: SHZ-B 型, 上海博讯实业有限公司医
疗设备厂;

扫描电子显微镜: Quanta 200 型, 荷兰 FTI 公司;

搅拌器: RW20 digital 型, 德国 IKA 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 酶法支链延长改性 WCS 的制备 改性 WCS 样品
(MS1、MS2、MS3 和 MS4) 的制备参照文献[11], MS1、MS2、
MS3 和 MS4 的转糖基率分别为 52%、88%、130%、168%。

1.2.2 抗消化组分的分离 RS 的分离遵照 McClearly 法设
计, 准确称取 100 mg(干基)改性 WCS 样品, 加入 4 mL 混合
酶液(10 mg/mL α -淀粉酶, 3 U/mL 淀粉葡萄糖苷酶), 37 °C
恒温振荡水浴锅(200 r/min)中消化 16 h; 反应结束后, 加入
4 mL 无水乙醇, 漩涡振荡器混匀后, 3 000 r/min 离心
15 min, 弃去上清, 沉淀部分用 8 mL 50%乙醇洗涤 3 次, 冷
冻干燥后得到抗消化组分样品。

1.2.3 淀粉颗粒形态表征 采用扫描电子显微镜表征[11]。

1.2.4 淀粉热力学特性分析 准确称取 3 mg 样品置于坩
埚内, 按淀粉干基质量比为 30% 加入去离子水, 密封后置于
4 °C 冰箱中平衡 12 h。采用差示扫描量热仪(DSC)进行分析。
参数设定为: 扫描温度范围 30~130 °C, 升温速率 5 °C/min,
以空坩埚为参照, 测定样品起始糊化温度(T_o)、峰值糊化温
度(T_p)、终止糊化温度(T_c)及糊化热焓值(ΔH) [12]。

1.2.5 分子量分布测定

(1) 样品预处理: 精确称取 20 mg(干基)样品于 25 mL
具塞玻璃瓶中, 加 1 mL 超纯水润湿后, 再加入 9 mL DMSO
和磁力搅拌子, 盖塞密封后置于沸水浴中加热(同时磁力搅
拌)1 h, 随后在室温条件下搅拌过夜。将上述溶液稀释 1 倍
后, 过 0.22 μ m 有机系滤膜, 采用高效液相凝胶渗透色谱—
多角度激光光散射—示差折光检测器联用(HPSEC—
MALLS—RI)分析样品的分子量分布。

(2) 色谱分析: 选用 Waters Styragel HMW 6E 和 HMW
2 有机相凝胶色谱柱串联分析, 流动相采用含 50 mmol/L
NaNO₃ 的 90% DMSO/10% H₂O 溶液, 柱温箱温度设置为
40 °C, 流速 0.60 mL/min, 流动相折光指数取 1.478 5, 折光
指数增量(dn/dc)取 0.074, 分子量计算参照文献[13]。

1.2.6 支链链长分布测定 采用高效体积排阻色谱
(HPSEC)法[12]。

2 结果与讨论

2.1 淀粉颗粒形态

改性 WCS(MS1~MS4)经消化—分离—纯化—冻干处
理后, 得到抗消化组分 R1、R2、R3 和 R4。由图 1 可知, 与消
化前的 MS1~MS4 相比, R1~R4 的淀粉颗粒结构发生了显
著的变化, 颗粒表面出现不规则沟壑, 说明淀粉结构被淀粉
酶降解破坏; 其中 R1 酶解程度较高, 淀粉的颗粒完整性基本
消失, 呈破碎的细颗粒状; R2~R4 仍可以观察到大块的颗
粒, 其表面酶解产生的不规则状沟壑深入到淀粉颗粒内部。
由上述试验现象可推测, 淀粉酶水解作用并不是均匀的作
用于淀粉颗粒表面, 而是有选择性的攻击颗粒某些区域。一
般来说, 淀粉颗粒的无定型区结构较为松散, 分子排列的有
序性较差, 因此, 在消化的过程中, 淀粉酶可能优先作用于
无定型区, 而不是分子排列有序、结构致密的结晶区。

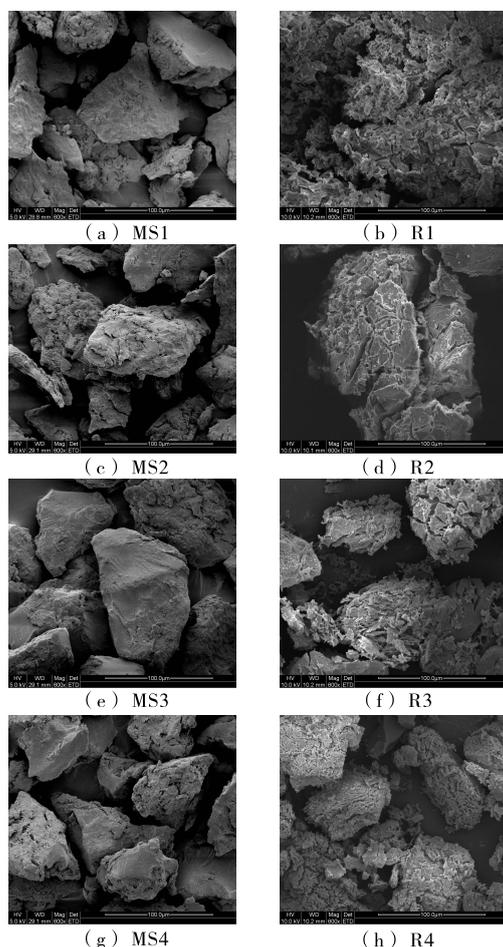


图 1 淀粉样品扫描电镜图

Figure 1 Scanning electron micrographs of
starch samples ($\times 600$)

2.2 热力学特性

淀粉的糊化实质是淀粉颗粒中微晶束熔融的过程,当淀粉颗粒分散于过量的水中并得到持续加热时,淀粉分子间和分子内氢键断裂,分子从有序状态转变为无序状态。在此过程中伴随着热量的变化,在 DSC 图谱中表现为一定程度的吸热峰,而相应的 T_o 、 T_P 、 T_C 和 ΔH 表示糊化过程中的起始糊化温度、峰值糊化温度、终止糊化温度和糊化焓。利用 DSC 对 MS1~MS4 及 R1~R4 进行扫描,各样品的 T_o 、 T_P 、 T_C 及 ΔH 归纳于表 1 中。由表 1 可知,抗消化组分 R1~R4 的 T_P 、 T_C 及 ΔH 略大于消化前的改性淀粉 MS1~MS4。缪铭^[14]的研究表明,淀粉酶解产生的小颗粒淀粉导致了 T_o 的增加, T_P 、 T_C 的增加是因为淀粉酶水解淀粉颗粒优先作用于结构较为松散的无定形区造成的,这与本研究结果相一致,同时也证实了上述淀粉颗粒形态研究中的推测。一般认为, ΔH 主要反映出淀粉颗粒中双螺旋结构解聚所需要的能量,抗消化组分 R1~R4 的 ΔH 的增加应该是因为 RS 中包含有更多的双螺旋结构。综上所述,对消化酶具有抗性的主要成分是改性淀粉在回生过程中形成具有双螺旋结构的结晶体。

表 1 淀粉样品的热力学特性参数

Table 1 Thermal parameters of starch samples ($n=3$)

样品	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_P/^\circ\text{C}$	$T_C/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
MS1	74.6±4.7	84.5±0.1	104.8±1.7	9.8±0.0
R1	63.8±1.4	91.0±1.8	106.2±1.0	10.9±1.2
MS2	81.8±1.7	96.7±0.8	114.3±0.1	8.9±0.4
R2	81.3±2.7	99.4±1.8	115.2±1.6	9.9±2.3
MS3	85.7±1.4	102.2±1.0	114.4±1.5	6.3±0.2
R3	86.6±4.0	108.4±1.2	117.9±2.1	7.9±2.4
MS4	91.0±0.4	103.9±0.6	115.1±0.7	5.2±0.4
R4	91.5±1.3	110.3±2.0	122.4±2.1	7.2±1.4

2.3 分子量分布

淀粉的分子结构与其分子量分布有着密切的联系,通过 HPSEC—MALLS—RI 联用测定 RS 的分子量分布,以考察 RS 是否具有特定的分子结构。由表 2 可知,与改性 WCS 样品相比,经酶消化后抗性组分的 M_w 及 R_z 均下降,且不同 RS 样品的 M_w 分布范围也略有差异,其中 R4 的分子量呈单峰分布, M_w 为 9.94×10^6 g/mol, R1~R3 的分子量呈双峰分布, M_w 分布在 $6.03\times 10^6\sim 1.13\times 10^8$ g/mol,这与文献[15]和[16]报道的相异。杨光等^[15]以普通玉米淀粉为原料,采用压热/冷却法制备抗性淀粉,发现其抗性组分的重均分子量 $M_w=18\ 614$ g/mol。李光磊等^[16]的研究表明,抗性组分的分子量分布不受淀粉来源影响,玉米、小麦和马铃薯抗性淀粉的重均分子量 M_w 分别为 9 088,7 291,9 528 g/mol。分析其中原因,可能是文献[15]和[16]以原淀粉作为原料,通过压热/冷却法制备抗性淀粉,并未对淀粉的分子结构做任何修饰改性,而本试验利用淀粉蔗糖酶的转糖基作用,对淀粉各支链进行延长修饰,促进改性淀粉回生形成抗性淀粉,因此,改性淀粉中的抗消化组分的分子量要远大于原淀粉形成的抗消化组分。

表 2 淀粉的分子量分布

Table 2 Molecular weight distribution of starch samples ($n=3$)

样品	Peak I		Peak II	
	$M_w/(\times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$	R_z	$M_w/(\times 10^8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$	R_z
MS1	—	—	1.51±0.60	145.50±3.90
MS2	—	—	1.93±0.77	152.30±1.80
MS3	—	—	2.45±1.22	158.10±1.80
MS4	—	—	2.72±0.84	164.10±2.45
R1	6.22±2.5	121.1±1.2	1.13±0.03	142.20±1.80
R2	13.62±5.4	123.5±1.7	1.04±0.03	138.70±2.40
R3	6.03±2.4	116.7±1.1	1.10±0.03	131.20±1.30
R4	9.94±2.5	121.2±3.3	—	—

2.4 支链链长分布

将 MS1~MS4 以及消化分离所得 R1~R4 进行脱支处理,然后经 HPSEC 分析,得到支链链长分布图谱(图 2)。由图 2 可知,消化前后淀粉的链长分布有显著差异;抗性组分 R1~R3 均呈单峰分布,其峰值聚合度(DP)分别为 26, 31, 31,而抗性组分 R4 呈双峰分布,其峰值 DP 分别为 31, 108;与改性淀粉相比,R1、R2 的峰型变尖锐,左侧峰线向右平移,主峰峰值 DP 几乎没有变化;R3、R4 的峰型同样变尖锐,但主峰整体向右平移,峰值 DP 由 36 降低至 31,R4 虽呈双峰分布,但在 DP=108 处的峰十分微弱。

Eerlingen 等^[17]采用不同链长的直链淀粉制备 RS,并对其抗消化组分的分子链长进行了表征,结果显示不同抗性组分的 DP 值介于 19 与 26 之间,因此他们认为直链淀粉形成 RS 需在特定的链长(DP=24)区域内。目前,制备 3 型 RS 的主要途径包括:压热/冷却循环法、酶法等,酶法又可分为 α -淀粉酶水解法、异淀粉酶或普鲁兰酶脱支法等。尽管上述方法存在着差异,其本质均为促进淀粉回生以形成稳定的双螺旋结构。一般认为,形成 1 圈双螺旋需要 6 个葡萄糖残基,即 DP 在 19~26 时可形成 3~4 圈稳定的双螺旋。有报道^[18-19]指出,淀粉回生形成双螺旋结晶体,其分子链长 DP 需大于 10 个单位以上,而 DP 小于 10 个单位长度的短链则会阻碍淀粉回生形成结晶。此外,若淀粉链长过长则易形成淀粉凝胶^[20],不利于链与链之间缔和形成双螺旋。通常 WCS 原淀粉在链段组成上含有较多的短链,因此在回生过程中无法形成 RS。本研究以 WCS 为受体,利用淀粉蔗糖酶的转糖基活力,将蔗糖的葡糖基转接到 WCS 的非还原性末端,延长了 WCS 支链的长度,结合上述试验结果可推测:改性 WCS 各支链在回生过程中表现出类直链淀粉(amylose-like)的特性;不同 RS 组分的 DP 相对集中(DP 26~31, 4~5 圈双螺旋)可能是支链形成双螺旋需要相对合适的链长。此外,通过比较 MS3 和 R3、MS4 和 R4 的链长分布还可以得知,当反应体系出现沉淀后,AS 在颗粒表面接枝延长形成的极长链在消化过程中极易被淀粉酶水解。

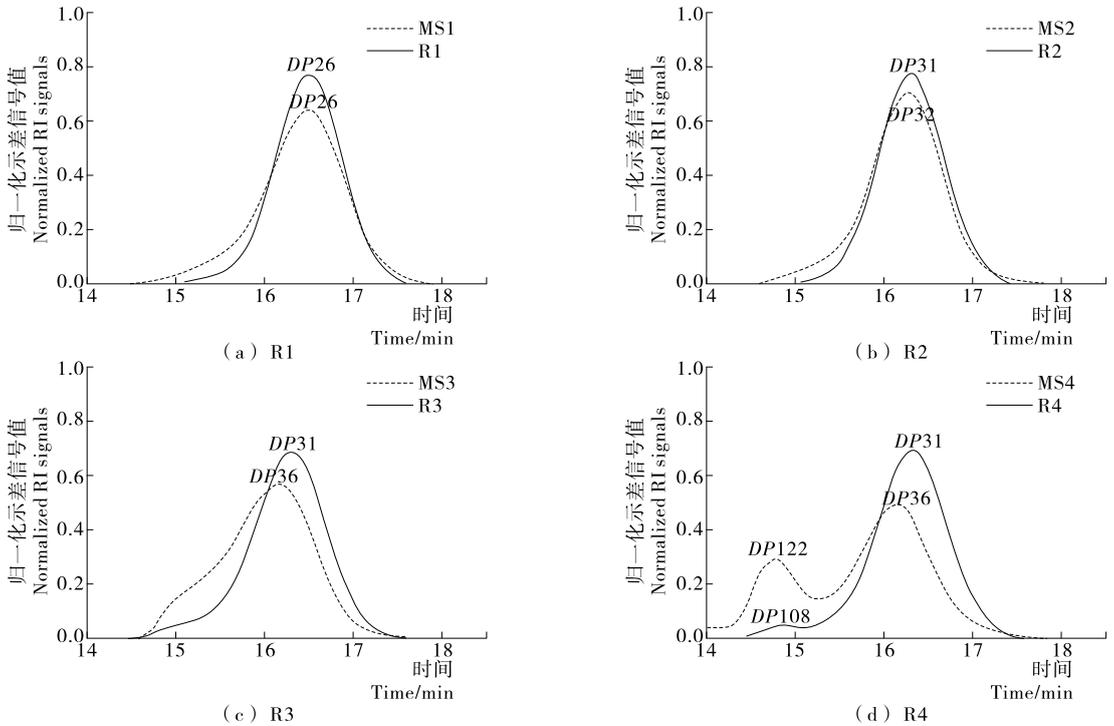


图2 淀粉分子支链长度分布图

Figure 2 HPSEC profiles of debranched starch samples

3 结论

研究结果发现:淀粉酶在消化过程中优先作用于改性淀粉的无定形区;对消化酶具有抗性的主要成分是改性淀粉在回生过程中产生的结晶体;改性 WCS 各支链在回生过程中表现出类直链淀粉的特性,且相对合适的链长有利于 RS 的形成。本试验为酶法高效制备抗性淀粉提供了一定的理论依据。但关于在高浓度反应条件下酶法改性修饰淀粉的理化性质及其消化特性还需进一步的研究。

参考文献

[1] 刘亚伟, 张杰. 抗性淀粉制备工艺研究[J]. 食品与机械, 2003 (1): 19-20.

[2] Brown I L, Menaught K J, Moloney E. Hi-maize: new directions in starch technology and nutrition[J]. Food Australia, 1995, 47 (6): 272-275.

[3] Englyst H N, Kingman S M, Cummings J H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions[J]. Eur-jclinnutr, 1992, 46(Suppl 2): S33-S50.

[4] Becker M, Nicholas P, Lehmann I, et al. Polymerization of glucans by enzymatically active membranes[J]. Biotechnology Progress, 2002, 18(5): 964-968.

[5] Cécile A, Skov L K, Osman M, et al. Molecular basis of the amylose-like polymer formation catalyzed by Neisseria polysaccharea amylosucrase[J]. Journal of Biological Chemistry, 2004, 279(1): 726-734.

[6] Hehre E J. Synthesis of a polysaccharide of the starch-glycogen class from sucrose by a cell free, bacterial enzyme system[J]. Journal of Biological Chemistry, 1949, 177(1): 267-279.

[7] Rolland-Sabate A, Colonna P, Potocki-Veronese G, et al. Elongation and insolubilisation of alpha-glucans by the action of Neisseria polysaccharea amylosucrase[J]. Journal of Cereal Science, 2004, 40(1): 17-30.

[8] Shin H J, Choi S J, Park C S, et al. Preparation of starches with low glycaemic response using amylosucrase and their physicochemical properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(2): 489-497.

[9] Kim B-S, Kim H-S, Hong J-S, et al. Effects of amylosucrase treatment on molecular structure and digestion resistance of pregelatinised rice and barley starches[J]. Food Chemistry, 2013, 138(2/3): 966-975.

[10] Ryu J-H, Lee B-H, Seo D-H, et al. Production and characterization of digestion-resistant starch by the reaction of Neisseria polysaccharea amylosucrase[J]. Starch-Starke, 2010, 62(5): 221-228.

[11] 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.

[12] Zhou Xing, Wang Ren, Yoo S H, et al. Water effect on the interaction between amylose and amylopectin during retrogradation[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(4): 1 671-1 674.

[13] Yoo S H, Jane J L. Molecular weights and gyration radii of amylopectins determined by high-performance size-exclusion chromatography equipped with multi-angle laser-light scattering and refractive index detectors [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 49(1): 307-314.

[14] 缪铭. 慢消化淀粉的特性及形成机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009: 50-51.

(下转第 10 页)

TBA等,但脂肪酸的组成和含量变化以及脂肪酸特征氧化产物含量变化,也可以作为评价脂肪酸氧化程度的新指标。由该研究可知,己醛、(E)-2-庚烯醛、(E)-2-壬烯醛、(E)-3-壬烯-2-酮、2-戊基呋喃等可作为亚油酸初始自动氧化程度的评价指标,而(E,E)-2,4-壬二烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、(E)-1-辛烯-3-醇等可作为亚油酸自动氧化后期氧化程度的评价指标。该研究为亚油酸氧化分解程度评价新指标的发现提供了依据,为亚油酸特征挥发性物质产生的具体途径及其机理研究提供了理论依据。

参考文献

- [1] Das U N. Polyunsaturated fatty acids and their metabolites in the pathobiology of schizophrenia[J]. *Progress in Neuro-Psychopharmacology and Biological Psychiatry*, 2013, 42(1): 122-134.
- [2] Moon H S. Biological effects of conjugated linoleic acid on obesity-related cancers [J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2014, 224c: 189-195.
- [3] 成亮,刘成国,刘婷婷,等.共轭亚油酸的生理功能及提高其在乳制品中含量的途径[J]. *食品与机械*, 2010, 26(2): 170-173.
- [4] 王筱菁,李万根,苏杭,等.棕榈酸及亚油酸对人成骨肉瘤细胞MG63作用的研究[J]. *中国骨质疏松杂志*, 2007, 13(8): 542-546.
- [5] Frankel E N. *Lipid Oxidation* [M]. Second Edition. London: Woodhead Publishing, 2012: 25-50.
- [6] Chen W S, Liu D C, Chen M T. The effect of roasting temperature on the formation of volatile compounds in Chinese-style pork jerky[J]. *Asian Australasian Journal of Animal Sciences*, 2002, 15(3): 427-431.
- [7] 贝雷. *油脂化学与工艺学*[M]. 徐生庚,裘爱泳,译. 5版. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 69-71.
- [8] Püssa T, Raudsepp P, Toomik P, et al. A study of oxidation products of free polyunsaturated fatty acids in mechanically deboned meat [J]. *Journal of Food Composition & Analysis*, 2009, 22(4): 30-314.
- [9] Benedetti S, Drusch S, Mannino S. Monitoring of autoxidation in LCPUFA-enriched lipid microparticles by electronic nose and SPME-GCMS[J]. *Talanta*, 2009, 78(4/5): 1 266-1 271.
- [10] Iii R E W, Marvin R K, Hensley K, et al. Qualitative analysis of omega-3 fatty acid oxidation by desorption electrospray ionization-mass spectrometry (DESI-MS) [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2014, 372: 29-38.
- [11] 高蓓,章晴,杨悠悠,等.固相微萃取—气质联用技术测定5种食用植物油挥发性成分[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015(7): 2 846-2 856.
- [12] Lee J M, Chang P S, Lee J H. Effects of photosensitisation and autoxidation on the changes of volatile compounds and headspace oxygen in elaidic trans fatty acid and oleic cis fatty acid[J]. *Food Chemistry*, 2010, 119(1): 88-94.
- [13] 刘冬敏. 草鱼脂质降解规律及其影响因素研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2013: 22-25.
- [14] 李高阳,丁霄霖. 亚麻籽油中脂肪酸成分的GC-MS分析[J]. *食品与机械*, 2005, 21(5): 30-32.
- [15] 黄业传,李凤,黄甜,等.利用电子鼻和气质联用研究腊肉挥发

- 性风味物质的形成规律[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(6): 73-80.
- [16] 罗玉龙,靳志敏,刘夏炜,等.肉制品中香味物质形成原因研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2015, 41(2): 254-257.
- [17] Panseri S, Soncin S, Chiesa L M, et al. A headspace solid-phase microextraction gas-chromatographic mass-spectrometric method (HS-SPME-GC/MS) to quantify hexanal in butter during storage as marker of lipid oxidation [J]. *Food Chemistry*, 2011, 127(2): 886-889.
- [18] García-Llatas G, Lagarda M J, Romero F, et al. A headspace solid-phase microextraction method of use in monitoring hexanal and pentane during storage: Application to liquid infant foods and powdered infant formulas [J]. *Food Chemistry*, 2007, 101(3): 1 078-1 086.
- [19] Romeu-Nadal M, Castellote A I, López-Sabater M C. Headspace gas chromatographic method for determining volatile compounds in infant formulas[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1 046(1/2): 235-239.
- [20] Brunton N P, Cronin D A, Monahan F J, et al. A comparison of solid-phase microextraction (SPME) fibres for measurement of hexanal and pentanal in cooked turkey[J]. *Food Chemistry*, 2000, 68(3): 339-345.
- [21] 徐星. 植物油氧化过程中脂肪酸和挥发性成分变化的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2012: 52-58.
- [22] 文志勇,孙宝国,梁梦兰,等.脂质氧化产生香味物质[J]. *中国油脂*, 2004, 29(9): 41-44.
- [23] 张娜,袁信华,过世东,等.中华绒螯蟹挥发性物质的研究[J]. *食品与发酵工业*, 2008, 34(3): 141-144.
- [24] 求海强. 食用植物油挥发性风味成分的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009: 10-12.
- [25] Karahadian C, Lindsay R C. Evaluation of compounds contributing characterizing fishy flavors in fish oils[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1989, 66(7): 953-960.
- [26] 滕迪克,许洪高,袁芳,等.脂质降解产物在肉类香气形成中的作用[J]. *中国调味品*, 2008(6): 71-76.

(上接第4页)

- [15] 杨光,丁霄霖.抗性淀粉分子量分布的研究[J]. *中国粮油学报*, 2000, 15(5): 37-40.
- [16] 李光磊,刘秀芳,曾洁.抗性淀粉分子结构特征研究[J]. *食品工业科技*, 2008, 29(8): 156-159.
- [17] Eerlingen, Deceuninck R C, Delcour M, et al. Enzyme-resistant starch: 2. Influence of amylose chain-length on resistant starch formation[J]. *Cereal Chemistry*, 1993, 70(3): 345-350.
- [18] Fredriksson H, Silverio J, Andersson R, et al. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1998, 35(97): 119-134.
- [19] Shi Y C, Seib P A. The structure of four waxy starches related to gelatinization and retrogradation[J]. *Carbohydrate Research*, 1992(92): 131-145.
- [20] Miao Ming, Jiang Bo, Zhang Tao. Effect of pullulanase debranching and recrystallization on structure and digestibility of waxy maize starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 76(2): 214-221.