

玉米淀粉在 DMSO/水体系中溶解性与精细结构变化

Solubility and structural changes of corn starch in DMSO / water system

王 瑞^{1,2} 田耀旗^{1,2} 谢正军^{1,2}

WANG Rui^{1,2} TIAN Yao-qi^{1,2} XIE Zheng-jun^{1,2}

(1. 江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122)

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China;

2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

摘要:二甲亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)是淀粉精细结构分析中溶解淀粉的关键试剂。以普通玉米淀粉为原料,研究其在 DMSO/水体系中的溶解性与精细结构变化。结果表明,当溶解时间达到 12 h 后,普通玉米淀粉在 90% DMSO 溶液中溶解性达到最大值 97.15%;随着溶解时间的延长,溶解性无显著变化。扫描电镜(SEM)结果表明,90%的 DMSO 对淀粉颗粒结构破坏最大,证明 90% DMSO 是淀粉的最佳溶剂。然而进一步通过高效液相体积排阻色谱联用系统(HPSEC)、阴离子色谱(HPAEC)等技术研究发现,淀粉溶于 90% DMSO 后,随着溶解时间的延长,其分子量和回旋半径逐渐下降,在溶解过程中淀粉分子发生了降解,主要降解部分为支链淀粉的 B₂、B₃ 链,而 B₁ 链相对稳定。

关键词:二甲亚砜;分子量;侧链分布

Abstract: Dimethyl sulfoxide (DMSO) is the key reagent to dissolve starch in the starch structural analysis. In this paper, solubility and structural changes of corn starch in DMSO/water system were studied. Corn starch achieved maximum solubility of 97.15% in 90% DMSO solution when the dissolution time reaches 12 h. With the excessive dissolution, no significant change in solubility was detected. Scanning electron microscopy (SEM) analysis showed that starch granules structure were the largest damaged in 90% DMSO, which confirmed that 90% DMSO was the best solvent for starch. High performance size exclusion chromatography (HPSEC) and high performance anion-exchange chromatography (HPAEC) found that the molecular weight and radius of gyration of starch dissolved in 90% DMSO gradually decreased with the extension of the dissolution time, which indicated that starch molecules were degraded. Further-

more, the B₂ and B₃ chains of amylopectin were more easily to degrade, and the B₁ chains were relatively stable.

Keywords: dimethyl sulfoxide; molecular weight; chain-length distribution

淀粉是绿色植物中重要的储能物质,其精细结构的表征是淀粉资源开发利用的必要基础^[1]。在淀粉分子结构分析过程中需破坏淀粉的颗粒结构,分散其分子链从而使淀粉充分溶解。常用的淀粉溶剂包括 DMSO 和碱液。然而淀粉在低浓度碱液中溶解不佳,高浓度又易发生降解,导致淀粉的结构分析不准确^[2]。有机溶剂 DMSO 能够充分分散、溶解淀粉分子,是目前淀粉溶解、精细结构分析中使用最普遍的有效溶剂。研究^[3]发现,当 DMSO 溶解淀粉时,淀粉易发生快速溶胀,形成表面凝胶层,阻止 DMSO 穿透淀粉颗粒,影响溶解效果,因此需要加入水以阻止淀粉颗粒的快速溶胀。例如, Sang-Ho Yoo^[4] 选用 90% DMSO 溶解淀粉研究不同植物来源淀粉的分子特征; Ju Hun Lee 等^[5] 用 50%, 70%, 90% DMSO 溶液溶解淀粉研究支链淀粉的分子构象。然而,在何 DMSO/水体系条件下淀粉溶解性最佳,在最佳体系中淀粉精细结构如何变化均需要深入研究。

本试验以普通玉米淀粉为原料,研究其不同 DMSO/水体系中溶解性及颗粒形貌变化,并研究 DMSO/水体系是否会对淀粉分子结构产生影响,为获得溶解淀粉的最佳溶剂提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

普通玉米淀粉:天津顶峰淀粉有限公司;

异淀粉酶:1 000 U/mL,爱尔兰 Megazyme 公司;

二甲亚砜、无水乙醇、苯酚、浓硫酸等:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

扫描电子显微镜:Quanta-200 型,荷兰 FEI 公司;

基金项目:江苏省产学研前瞻性联创项目(编号:BY2016022-06);江苏省优秀青年基金项目(编号:BK20160052)

作者简介:王瑞,女,江南大学在读硕士研究生。

通信作者:谢正军(1964—),男,江南大学副教授,博士。

E-mail: xiejz@jiangnan.edu.cn

收稿日期:2016—08—12

高效液相排阻色谱柱:Shodex OHpak SB-804 HQ 与 Shodex OHpak SB-806 串联,日本昭和电工科学仪器有限公司;

输送泵:Binary HPLC Pump Waters 1525 型,美国 Waters 公司;

多角度激光检测仪:DAWN HELEOS II 型,美国 Wyatt 公司;

示差折光检测器:2414 型,美国 Waters 公司;

高效阴离子交换色谱(配有脉冲电流检测器):ICS-5000 型,美国 Dionex 公司;

阴离子交换柱:250 mm × 4 mm,美国 Spectra-Physics 公司;

高速离心机:RG-TDL-50A 型,无锡瑞江分析仪器有限公司;

双光束紫外可见分光光度计:TU-1901 型,北京普析通用仪器有限责任公司。

1.2 试验方法

1.2.1 DMSO 溶解普通玉米淀粉样品的制备 准确称取普通玉米淀粉 0.5 g 于 3 组 100 mL 锥形瓶中,分别加入 20 mL 90% DMSO 溶液。一组不加热,直接放入 50 ℃ 恒温震荡水浴锅中,一组加热煮沸 30 min 后放入,第三组加热煮沸 60 min 中放入,分别震荡 0,4,8,12,24,36 h 后取出,加入 5 倍体积无水乙醇静置 30 min,离心(5 000 r/min,10 min),洗涤 3 次后烘干,研磨过筛备用。

1.2.2 普通玉米淀粉在不同浓度 DMSO 溶液中溶解性测定 称取普通玉米淀粉样品(200.0±0.1) mg 若干于 25 mL 具塞试管中,分别加入 100%,90%,80%,70% DMSO 溶液 10 mL,然后将试管放入水浴锅中分别在 50 ℃ 下恒温震荡 0,4,8,12,24,36 h。然后将样品离心(5 000 r/min,10 min)。准确吸取 1.0 mL 离心后的上清液用苯酚—硫酸法^[2]测定其总糖含量,将测定得到的葡萄糖含量换算成淀粉含量。根据葡萄糖标准曲线方程 $y = 3.3107x + 0.00002$,淀粉溶解性指数(Solubility Index, SI)按式(1)计算:

$$SI = \frac{(A_{490} - 0.0002) \times 10 \times k \times 0.9}{3.3107 \times m} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:
SI——淀粉溶解性指数,%;
 A_{490} ——样品在 490 nm 处的吸光值;
 k ——溶液的稀释倍数;
 m ——玉米淀粉的质量,mg;
0.9——葡萄糖与淀粉的质量换算系数;
10——溶剂为 10 mL。

1.2.3 普通玉米淀粉颗粒形貌分析 将 100%,90%,80%,70% DMSO 溶液 50 ℃ 恒温震荡 4 h 后的样品醇沉、洗涤、烘干、研磨、过筛,分别固定在样品台上,镀金(10 nm)处理后在加速电压下用扫描电镜观察,并拍下扫描图片。

1.2.4 分子结构测定

(1) 分子量测定:称取适量 1.2.1 制备样品,溶解于 0.1 mol/L 的 NaNO₃ 溶液(含 0.02% 的 NaN₃)中,配成适宜

浓度的溶液。样品经充分溶解后过 0.45 μm 微孔滤膜,采用 HPSEC-MALLS-RI 系统分析。

色谱条件:流动相为 0.1 mol/L NaNO₃ 溶液(含 0.02% NaN₃),流速为 0.6 mL/min,柱温为 50 ℃,色谱柱 Shodex OHpak SB-806 HQ 与 Shodex OHpak SB-804 HQ 串联。氦气和氩气为多角度光散射仪的光源气体,波长设定为 632.8 nm。使用 Astra 数据分析软件处理所得数据。

(2) 链长分布测定:分别称取 5 mg 1.2.1 制备样品和原玉米淀粉,分散于 5 mL 柠檬酸钠缓冲液(0.1 mol/L, pH 3.5)中,沸水浴加热糊化 30 min,冷却至室温,加入 50 μL 稀释后的异淀粉酶(1 000 U/mL),37 ℃ 恒温震荡反应 12 h 后置于沸水浴中煮沸 15 min,灭酶,离心(5 000 r/min,10 min),取上清液过 0.45 μm 微滤膜,采用 HPAEC-PAD 检测样品侧链分布。

检测条件:GP40 型梯度泵与 ED40 型脉冲安培检测器,CarboPacPA200 色谱柱;进样量 25 μL;流动相 A:150 mmol/L NaOH,流动相 B:含 500 mmol/L NaAc 的 NaOH(150 mmol/L)溶液;流速为 1 mL/min。

2 结果与分析

2.1 普通玉米淀粉在不同浓度 DMSO 溶液中处理不同时间的溶解性

由图 1 可见,随着溶解时间的增加,淀粉的溶解性逐渐增加,不同 DMSO/水体系中淀粉的最大溶解性分别为 91.5%(100% DMSO),97.15(90% DMSO),68.97%(80% DMSO),2.35%(70% DMSO),根据文献[6]报道,为了提高淀粉在 DMSO 中的溶解性,使用 DMSO 溶解淀粉时需加入少量的水抑制淀粉颗粒凝胶层的形成,因为凝胶层会阻止 DMSO 穿透整个淀粉颗粒,但是过量的水亦会阻止淀粉溶解。普通玉米淀粉在 90% DMSO/水体系中溶解性最大,当溶解时间达到 12 h 后,随着溶解时间进一步延长,溶解性缓慢增加,因此为了有效溶解淀粉,应选择 90% DMSO/水体系溶解来达到最大溶解性。

2.2 普通玉米淀粉在不同浓度 DMSO 溶液中颗粒形貌变化
对用不同浓度 DMSO 溶液溶解的淀粉颗粒形貌(见图 2)进行分析,可以发现当分散在 70% DMSO 溶液中时,有些淀

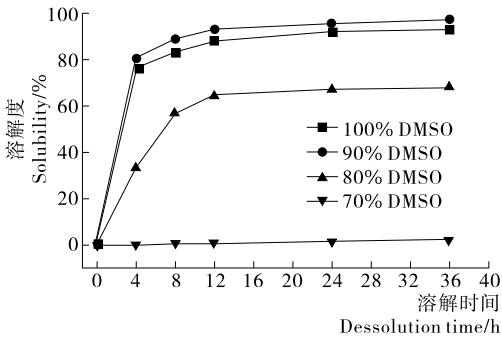


图 1 普通玉米淀粉在不同浓度 DMSO 溶液中溶解性随时间变化
Figure 1 Common corn starch solubility change with time in various concentrations in DMSO solution

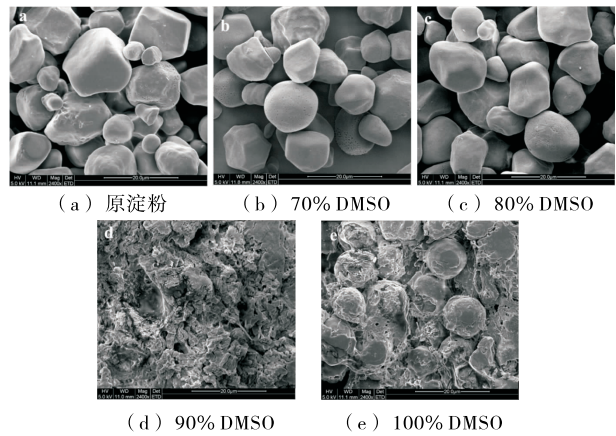


图 2 普通玉米淀粉扫描电镜

Figure 2 Scanning electron microscopy of corn starch granules

粉颗粒表面孔洞变多,淀粉亦出现浅的凹陷。当 DMSO 浓度为 80% 时,颗粒表面有明显的裂痕和凹陷。当 DMSO 浓度达到 90% 时,整个淀粉颗粒结构被侵蚀,无完整颗粒存在。在 100% DMSO 中,可以看到淀粉颗粒表面也逐渐被破坏,淀粉由一个个小圆球聚集成为较大的一整块,逐渐形成淀粉糊,同时可以观察到部分颗粒表面形成了凝胶层,证明使用 DMSO 溶解淀粉时需加入水,与文献[6]报道一致。淀粉颗粒形貌的变化进一步说明普通玉米淀粉在不同 DMSO/水体系中的溶解性不同,在 90% DMSO 中溶解性最大。上述结果与 2.1 中溶解性测定结果相一致:淀粉在 90% DMSO 中溶解性最大,其颗粒完全被破坏。

2.3 普通玉米淀粉经 90% DMSO 不同条件溶解后的分子量分布

图 3 和表 1 显示了普通玉米淀粉经不同条件溶解后的重均分子质量 (Weight-average molecular weight, M_w) 和分子旋转半径 (Z-average radius of gyration, R_z) 分布。结果显示,当样品不加热,置于恒温震荡水浴锅中溶解 4 h 时,所测得分子量为 $1.045\text{E}+08\text{ g/mol}$,这是由于不完全的溶解导致淀粉颗粒残留物或未溶解的支链簇发生聚集,从而使测得的分子量偏大,随着溶解时间的延长,淀粉分子之间逐渐分离,淀粉充分溶解,导致 M_w 和 R_z 下降,达到 24 h 后,淀粉分子的 M_w 和 R_z 显著下降,分别为 $4.672\text{E}+07\text{ g/mol}$ 和 179.3 nm ,推测此时淀粉分子发生降解。当样品加热 30 min,溶解 4 h 后,所测得分子量为 $8.008\text{E}+07\text{ g/mol}$,低于未经加热处理的,说明加热促进了淀粉溶解,当溶解时间达到 24 h 时亦观察到 M_w 和 R_z 显著下降,测得数值同不加热溶解的相近。进一步延长加热时间至 60 min,将样品溶解 4~36 h,发现溶解 8 h 后,样品的 M_w 和 R_z 分别为 $5.213\text{E}+07\text{ g/mol}$ 和 178.5 nm ,说明此时淀粉分子已经开始有所降解。表 1 中 PI (Polydispersity, PI) 是淀粉的多分散指数,PI 越接近 1 表明样品组分越单一,越大说明分子量分布越宽^[7],当样品煮沸 60 min,溶解 36 h 后,分子量达到最低,此时 PI 值为 1.855 显著大于其他样品所测得 PI 值,推测此时淀粉分子已经发生了严重降解。综上,使用 90% DMSO

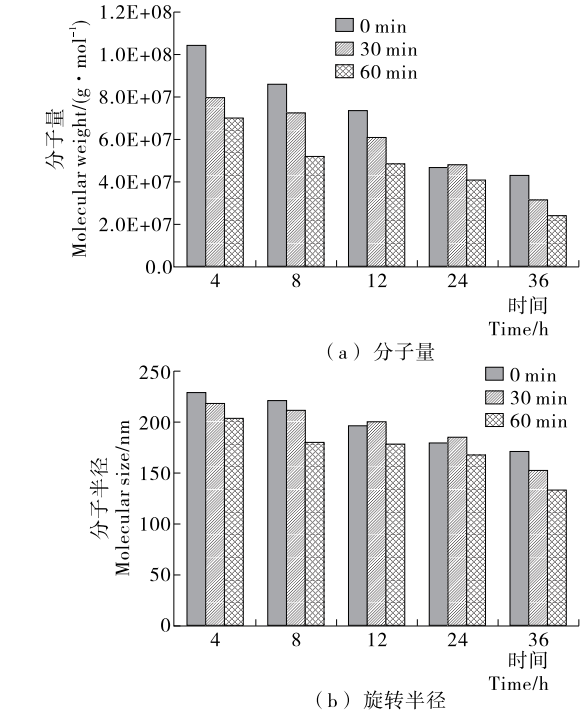


图 3 普通玉米淀粉经不同条件溶解后的分子量和旋转半径分布

Figure 3 Molar mass distribution and Molecular size of corn starches treated under different dissolution conditions

表 1 普通玉米淀粉经不同条件溶解后的分子特征

Table 1 Molecular characteristics of normal corn starch treated under different dissolution conditions

煮沸时间/min	溶解时间/h	PI	$M_w/$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R_z/nm
0	4	1.425(7%)	$1.045\text{E}+08(5\%)$	$228.8(2\%)$
	8	1.448(6%)	$8.594\text{E}+07(5\%)$	$221.4(2\%)$
	12	1.464(7%)	$7.345\text{E}+07(5\%)$	$197.0(2\%)$
	24	1.508(6%)	$4.672\text{E}+07(4\%)$	$179.3(2\%)$
	36	1.417(7%)	$4.336\text{E}+07(4\%)$	$171.3(2\%)$
30	4	1.415(8%)	$8.008\text{E}+07(5\%)$	$218.2(2\%)$
	8	1.493(7%)	$7.261\text{E}+07(5\%)$	$210.7(2\%)$
	12	1.535(8%)	$6.105\text{E}+07(5\%)$	$207.7(2\%)$
	24	1.551(7%)	$4.860\text{E}+07(5\%)$	$184.2(2\%)$
	36	1.657(6%)	$3.179\text{E}+07(4\%)$	$152.8(2\%)$
60	4	1.475(8%)	$7.034\text{E}+07(5\%)$	$204.7(2\%)$
	8	1.410(6%)	$5.213\text{E}+07(4\%)$	$178.5(2\%)$
	12	1.555(6%)	$4.883\text{E}+07(4\%)$	$180.5(2\%)$
	24	1.539(6%)	$4.122\text{E}+07(5\%)$	$168.0(2\%)$
	36	1.855(3%)	$2.440\text{E}+07(2\%)$	$133.6(2\%)$

† 括号中的百分数为试验误差,由软件统计得出。

溶解淀粉时,随着溶解时间的延长,淀粉分子的 M_w 和 R_z 逐渐下降,表明淀粉在溶解过程中由颗粒溶解为单独的分子甚至发生了降解。

2.4 普通玉米淀粉经 90% DMSO 不同条件溶解后的侧链分布

选取 2.2.1 中用 90% DMSO 加热煮沸 30 min,溶解 4~36 h 的样品,采用 HPAEC-PAD 对其链长分布进行分析(表 2)。根据链长的聚合度(DP)淀粉分支分为 4 种类型,链上不再有分支的为 A 链,B 链有多个分支点,根据其 DP 值的大小可细分为 B₁、B₂和 B₃链,其中 A、B₁、B₂和 B₃的链长分

布分别为 6~12,13~24,25~36,>37^[8-9]。

经 90% DMSO 加热 30 min,震荡不同时间后样品支链链长分布见图 4。结合图 4 和表 2 表明,与原淀粉比较,所有样品的链长分布均发生了变化,尤其是 A 链和 B₂、B₃链变化较显著,A 链显著增多,峰面积约为原淀粉的 1.7~2.4 倍,而 B₂、B₃减少,说明 DMSO 对 B₂、B₃降解较严重,当溶解时间达 36 h 后,B₁链亦出现明显下降,说明 DMSO 亦对 B₁链降解,

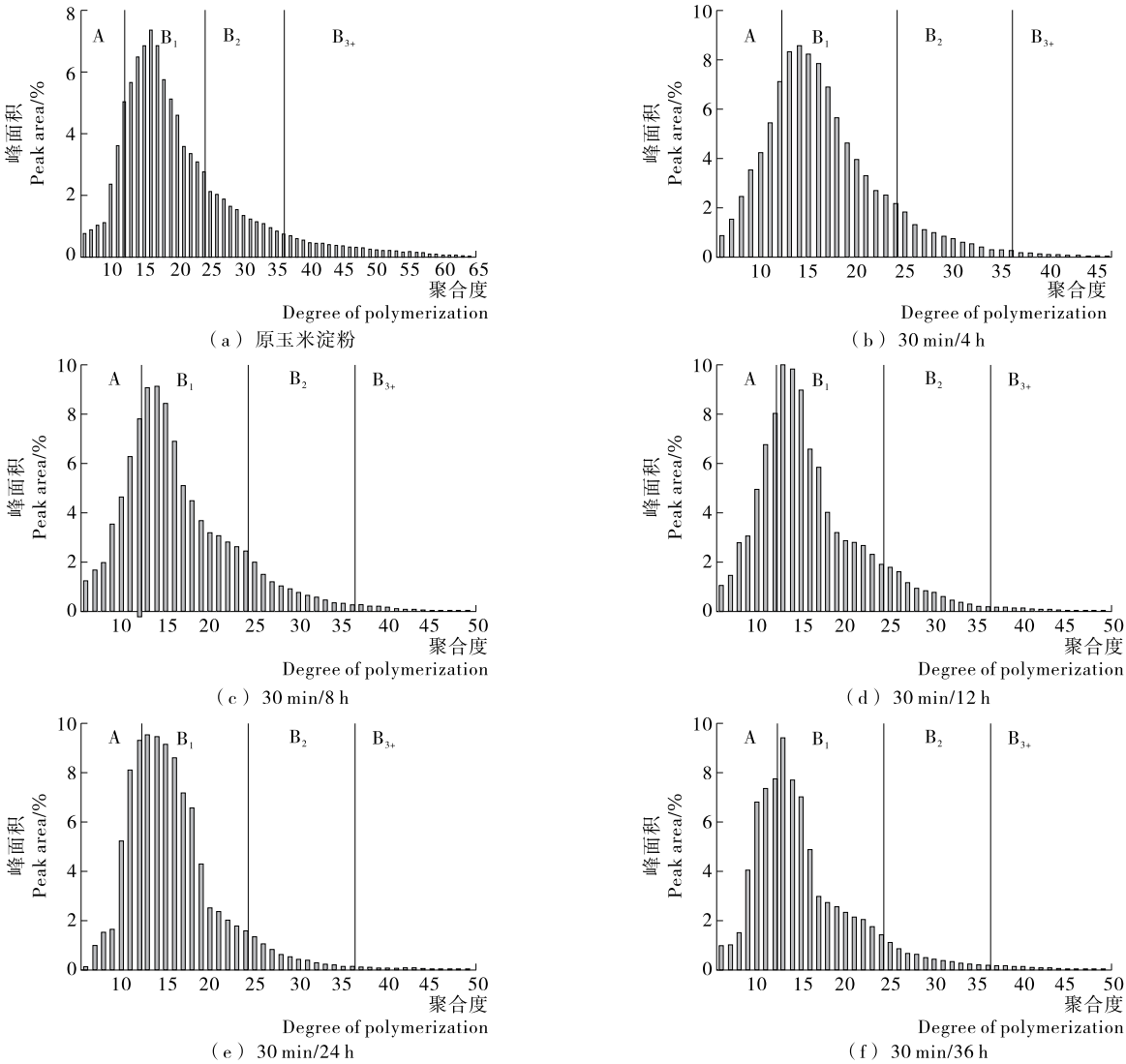


图 4 普通玉米淀粉经不同条件溶解后的链长分布

Figure 4 Chain-length distribution of normal corn starch treated under different dissolution conditions

表 2 普通玉米淀粉经不同条件溶解后的链长分布分析

Table 2 Chain-length distribution analysis of normal corn starch treated under different dissolution conditions

样品名	链长分布/%			
	A(DP 6~12)	B ₁ (DP 13~24)	B ₂ (DP 25~36)	B ₃ (DP>37)
原玉米淀粉	14.67±0.20	61.26±0.14	16.38±0.35	7.69±0.30
30 min/4 h	25.04±0.31	64.91±0.22	8.98±0.20	1.07±0.02
30 min/8 h	27.25±0.04	61.03±0.06	10.05±0.80	1.67±0.18
30 min/12 h	28.02±0.12	61.21±0.52	9.42±0.05	1.33±0.03
30 min/24 h	27.14±0.37	65.41±0.34	6.58±0.44	0.87±0.08
30 min/36 h	35.33±0.50	56.38±0.15	6.97±0.70	1.32±0.12

(下转第 36 页)

培养基的营养成分对其产量也有很大的影响,因此后续试验可以考虑研究碳源、氮源和无机盐的种类及其添加量对牛类芽孢杆菌 BD3526 产抗菌物质能力大小的影响,从而更全面地探讨影响牛类芽孢杆菌 BD3526 产抗菌物质能力的因素。

参考文献

[1] ANGIOLILLO L, CONTE A, NOBILE M A D. Food Additives; Natural Preservatives [M]// Encyclopedia of Food Safety.[S.l.]: Elsevier, 2014; 474-476.

[2] CLEVELAND J, MONTVILLE T J, NES I F, et al. Bacteriocins: safe, natural antimicrobials for food preservation [J]. International Journal of Food Microbiology, 2001, 71(1): 1-20.

[3] DEEGAN L H, COTTER P D, HILL C, et al. Bacteriocins: Biological tools for bio-preservation and shelf-life extension [J]. International Dairy Journal, 2006, 16(9): 1 058-1 071.

[4] 贡汉生, 孟祥晨. 乳酸菌细菌素分类与作用机制[J]. 食品与发酵工业, 2008, 34(1): 105-109.

[5] GAO C, HAN J, LIU Z, et al. *Paenibacillus bovis* sp. nov., isolated from raw yak (*Bos grunniens*) milk [J]. International journal of systematic and evolutionary microbiology, 2016, 66(3): 1 413-1 418.

[6] 刘玉娟, 韩瑯, 吴江, 等. 类芽孢杆菌 BD3526 抑菌活性物质的初步分离及性质测定[J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(7): 1 176-1 180.

[7] 苏芳, 李莉, 罗斌, 等. 戊糖乳杆菌 WH12-2-1 产细菌素条件的优化[J]. 中国乳品工业, 2010, 38(3): 10-15.

[8] OH S, RHEEM S, SIM J, et al. Optimizing conditions for the growth of *Lactobacillus casei* YIT 9018 in tryptone-yeast extract-glucose medium by using response surface methodology [J]. Applied & Environmental Microbiology, 1995, 61(11): 3 809-3 814.

[9] 胡敏, 郝林, 贾丽艳. 枯草芽孢杆菌产细菌素发酵条件的优化 [J]. 食品科学, 2014, 35(9): 198-202.

[10] 刘国荣, 张郡莹, 王成涛, 等. 响应面法优化双歧杆菌 B04 代谢产细菌素的发酵条件[J]. 食品科学, 2013, 34(3): 147-152.

[11] 陈琳, 孟祥晨. 响应面法优化植物乳杆菌代谢产细菌素的发酵条件[J]. 食品科学, 2011, 32(3): 176-180.

[12] 佟世生, 解洛香, 徐乐, 等. 植物乳杆菌代谢产细菌素的培养基优化[J]. 现代食品科技, 2012, 28(2): 152-155.

[13] 鲁晶晶, 王远亮, 谢梦琴. 植物乳杆菌 LJ-3 产细菌素的响应面优化[J]. 食品与机械, 2014, 30(5): 242-246.

[14] GRATTEPANCHE F, AUDET P, LACROIX C. Milk fermentation by functional mixed culture producing nisin Z and exopolysaccharides in a fresh cheese model [J]. International Dairy Journal, 2007, 17(2): 123-132.

[15] 刘冬梅, 李理, 杨晓泉, 等. 用牛津杯法测定益生菌的抑菌活力 [J]. 食品研究与开发, 2006, 27(3): 110-111.

[16] PALACIOS J, VIGNOLO G, FAR AS M E, et al. Purification and amino acid sequence of lactocin 705, a bacteriocin produced by *Lactobacillus casei* CRL 705 [J]. Microbiological Research, 1999, 154(2): 199-204.

[17] 崔燕丽, 韩瑯, 吴正钧. *Paenibacillus bovis* BD3526 产胞外多糖的培养条件优化[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(5): 108-13.

(上接第 30 页)

综上所述,采用 90% DMSO 溶解淀粉时,DMSO 对 B₁、B₂ 和 B₃ 链均有一定程度的降解,而降解 B₁ 所需的时间比降解 B₂、B₃ 的时间长,因此在溶解过程中 B₁ 链是支链淀粉中相对稳定的链。上述结果表明,当淀粉在 90% DMSO/水体系中溶解性最大时,淀粉分子发生了降解。

3 结论

DMSO 浓度对玉米淀粉溶解有很大影响,当 DMSO 浓度为 90% 时,玉米淀粉溶解性最大,扫描电镜结果亦表明 90% DMSO 溶液对玉米淀粉颗粒结构的破坏最严重。此外,研究表明 90% DMSO 溶液对淀粉分子具有降解作用:随着溶解时间的延长,淀粉分子的分子量和回旋半径逐渐下降;DMSO 对 B₂、B₃ 降解较严重,而 B₁ 链相对稳定。综上,虽然 90% DMSO 为溶解淀粉的最佳溶剂,但是对淀粉分子结构亦有破坏作用。因此需找适合溶解淀粉的溶剂仍是食品领域一项艰巨的任务。

参考文献

[1] 赵冰, 庞宇辰, 梁焕秋, 等. 淀粉结构研究技术进展[C]// “食品工业新技术与新进展”学术研讨会暨 2014 年广东省食品学会年会论文集. 广州: 广东省食品学会, 2014: 4.

[2] HAN J-A, LIM S-T. Structural changes of corn starches by heating and stirring in DMSO measured by SEC-MALLS-RI sys-

tem[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 55(3): 265-272.

[3] JACKSON D S. Solubility behavior of granular corn starches in methyl sulfoxide (DMSO) as measured by high performance size exclusion chromatography[J]. Starch, 1991, 43(11): 422-427.

[4] YOO S H, JANE J. 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(3): 307-314.

[5] LEE J H, YOU S G, KWEON D K, et al. Dissolution behaviors of waxy maize amylopectin in aqueous-DMSO solutions containing NaCl and CaCl₂ [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 35: 115-121.

[6] ZHONG Fang, YOKOYAMA W, WANG Qian, et al. Rice starch, amylopectin, and amylose: molecular weight and solubility in dimethyl sulfoxide-based solvents [J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2006, 54(6): 2 320-2 326.

[7] 胡秀婷. 淀粉醇酸降解制备糊精及糊精的分级与应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014: 3.

[8] 杨小雨, 刘正辉, 李刚华, 等. 高效液相体积排阻色谱法测定稻米支链淀粉链长的相对分子质量分布[J]. 中国农业科学, 2013(16): 3 488-3 495.

[9] LIU Guo-dong, HONG Yan, GU Zheng-biao, et al. Pullulanase hydrolysis behaviors and hydrogel properties of debranched starches from different sources[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 45: 351-360.