

极限糊精对小麦淀粉回生的影响

徐进¹, 徐学明², 金征宇², 王强¹, 范雪荣¹

(1. 江南大学 纺织服装学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 为进一步阐述 α 淀粉酶抑制淀粉回生的机理, 作者采用广角 X 射线衍射法(WXRD)和差示扫描量热法(DSC)表征极限糊精对小麦淀粉回生的影响。WXRD 结果显示, 小麦淀粉中加入 10% 的 F_{75} 和 F_{88} 极限糊精组分, 回生样品的相对结晶度分别为 3.09% 和 2.74%, 均小于不加极限糊精的相对结晶度(3.28%)。DSC 结果也表明, 极限糊精组分 F_{75} 和 F_{88} 均可降低小麦淀粉的回生焓值。用 Avrami 方程拟合小麦淀粉结晶动力学, 小麦淀粉的重结晶生长为一次成核($n < 1$), 添加极限糊精后, 结晶速率常数 k 降低, 表明小麦淀粉的成核速度降低, 淀粉回生受到抑制。此外, 还采用分子动力学模拟的方法预测极限糊精影响淀粉片段回生过程。结果表明, 极限糊精与淀粉片段间经非共价作用阻碍淀粉链靠近形成有序化结构。

关键词: 淀粉回生; 极限糊精; 广角 X 射线衍射; 差示扫描量热; 分子动力学模拟

中图分类号: TS 236 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2014)11—1136—06

Influence of Limit Dextrin on Wheat Starch Retrogradation

XU Jin¹, XU Xueming², JIN Zhengyu², WANG Qiang¹, FAN Xuerong¹

(1. School of Textiles and Clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The effect of limit dextrin on wheat starch retrogradation was investigated to explain the anti-firming mechanism of α -amylase. The degree of crystallinity of retrogradation wheat starch were reduced with the addition of F_{75} limit dextrin and F_{88} limit dextrin, respectively. DSC results also showed that the enthalpy change of retrogradation wheat starch were reduced with the addition of limit dextrins(F_{75} or F_{88}). The growth of amylopectin recrystallization in wheat starch/limit dextrin mixtures was primary nucleation($n < 1$). Furthermore, the rate of recrystallization(k) reduced which indicated that the wheat starch retrogradation was inhibited. In addition, molecular dynamic simulation was adapted to predict the interaction of limit dextrin and starch fraction, and the results showed that the limit dextrin reduced starch retrogradation by the interplay between limit dextrin and starch fraction.

Keywords: starch retrogradation, limit dextrin, WXRD, DSC, molecular dynamic simulation

收稿日期: 2014-01-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(31401647); 江苏省自然科学基金项目(BK20140150)。

作者简介: 徐进(1983—), 男, 彝族, 云南麻栗坡人, 工学博士, 讲师, 主要从事淀粉资源的开发与利用。E-mail: jinxu@jiangnan.edu.cn

* 通信作者: 范雪荣(1963—), 男, 江苏常熟人, 工学硕士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事生物染整及淀粉资源开发方面的研究。

E-mail: wxfxr@163.com

淀粉回生是糊化后的淀粉分子链经氢键缔合形成的双螺旋结构趋于有序化形成晶体的过程,它是米饭、面包、糕点等淀粉基食品在贮藏过程中变硬、干缩、掉渣等问题的主因^[1]。因此,淀粉回生导致食品可接受程度降低和巨大的经济损失,是制约我国主食工业化的主要问题之一。

利用淀粉酶来抑制淀粉回生,一直是研究淀粉抗回生应用的热点。但从文献报道 α -淀粉酶抑制面包老化的机理来看,该机理目前还存在一些争议。Miyazak等^[2]报道在制作面包过程中加入小相对分子质量的糊精可抑制淀粉的老化,但小相对分子质量糊精的添加与面包变硬没有潜在的关系。Hug-Iten等^[3]对实验结果的分析则认为: α -淀粉酶抑制面包老化的效果是由于淀粉的部分水解导致结构变化所引起。然而,León等^[4]研究认为, α -淀粉酶延缓面包老化并不是水解改变其结构,而是水解产物(糊精)起到延缓面包老化的作用,因为León等在加入糖化酶(glucamylase)除去糊精后,面包老化延缓的效果就随之消失。Akers和Hoseney的研究结果^[5]也证实, α -淀粉酶抑制面包变硬效果与 α -淀粉酶水解淀粉所产生的麦芽糊精相对分子质量大小和比例都密切相关。此外,Witezak等^[6]研究结果表明,高DE值(尤其是DE 18.0和DE 21.8)的麦芽糊精能够有效降低淀粉老化速率。因此, α -淀粉酶抑制淀粉回生研究结果的不一致说明目前对 α -淀粉酶抑制面包老化的机理尚未研究透彻。

虽然文献报道 α -淀粉酶水解淀粉生成的糊精延缓淀粉的回生,但并未详细研究是直链还是支链的糊精片段延缓淀粉回生。前期研究结果发现,直链糊精片段可以影响淀粉回生程度^[7],但分支结构的糊精片段是否影响淀粉回生尚待考察。作者通过添加极限糊精到小麦淀粉中,考察分支结构的糊精片段对小麦淀粉回生的影响,并结合分子动力学模拟的方法为 α -淀粉酶抑制淀粉回生机理提供了理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 材料 小麦淀粉:购于天津顶峰淀粉开发有限公司。

1.1.2 试剂 α -淀粉酶(来源于地衣芽孢杆菌)、 β -淀粉酶(来源于大麦):购于美国Sigma-Aldrich公

司;乙酸、乙酸钠、无水乙醇等试剂:均为市售国产试剂。

1.2 仪器与设备

SII X-DSC7000 型差示扫描量热仪:日本 SII NanoTechnology 公司产品;D8 ADVANCE 广角 X 射线衍射仪:德国 Bruker 公司产品;Optima L-80XP 型超速离心机:美国贝克曼公司产品;Hyperchem8.0 软件:美国 Hypercube 公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 制备极限糊精及其 SE-HPLC 分析相对分子质量分布 取 100 g 小麦淀粉,加蒸馏水配置成 5% 的淀粉乳。完全糊化后,用 0.02 mol/L、pH 5.0 的醋酸缓冲液将淀粉糊调节至 α -淀粉酶最适作用 pH 值(pH 6.0),加入 α -淀粉酶,然后置于 60 °C 的恒温水槽中酶解 24 h 后,再将 α -极限糊精溶液的 pH 值调节至 β -淀粉酶最适作用范围(pH 5.5),然后加入 β -淀粉酶,置于 55 °C 的恒温水槽中酶解 48 h,最终将反应液煮沸 30 min 灭酶活。极限糊精溶液再加入无水乙醇使乙醇浓度分别达到为 75%(F₇₅)和 88%(F₈₈),进行分级沉淀,采用超速离心的方法分步收集沉淀,并将沉降物冷冻干燥,粉碎,过 200 目筛。上述制备的极限糊精取 0.1 g 溶解于 5 mL 溶液蒸馏水中,将其稀释到 100 mL 后再在 45 °C 保温 2 h。所制备的溶液经 0.22 μ m 的滤膜过滤,取滤液 10 μ L 在 SE-HPLC 上使用 Shodex OHpark SB-804 HQ(8.0 mm $\times$ 300 mm,i.d. 6 μ m)柱分析。

1.3.2 WXR D 测定淀粉回生 将 1 g 极限糊精(F₇₅)溶解于 20 mL 蒸馏水中,再将 9 g 小麦淀粉加到极限糊精溶液中。用磁力搅拌器搅拌均匀后移入玻璃管中,将其密封后沸水浴糊化 1 h,样品放置冷却至室温,放入 4 °C 冰箱保存 120 h。极限糊精(F₈₈)的回生样品也按照上述方法制备。采用 D8 ADVANCE 广角 X 射线衍射仪对上述所制备的回生样品进行 WXR D 测定^[8]。

1.3.3 DSC 测定淀粉回生 分别称量 3 mg 极限糊精与小麦淀粉的物理混合物(质量比为 5:95 或 10:90)于铝盒中,用微量进样器添加 6 μ L 蒸馏水后密封,平衡 24 h。平衡的样品以 10 °C/min 的速率从 20 °C 升温至 90 °C,样品冷却至室温,放入 4 °C 冰箱分别保存 24、72、120、360、720 h 后,以 10 °C/min 的速率从 20 °C 升温至 90 °C,记录样品回生焓变(ΔH)。测定时以空坩埚为参比,氮气流速为 20 mL/min。

1.3.4 分子动力学模拟 采用 Hyperchem 8.0 软件模拟极限糊精与淀粉片段之间的相互作用。根据极限糊精和淀粉片段的分子尺寸设定模拟的边界条件为 $40 \text{ Å} \times 30 \text{ Å} \times 50 \text{ Å}$ 。其中淀粉分子片段由 15 个葡萄糖残基以左螺旋的方式连接组成。由于模拟软件的边界参数最大可设置为 5 nm, 因此淀粉片段的分支点($\alpha, 1-6$ 键连接)并未设定在本模拟实验中。所有建立的模型在分子动力学模拟前均使用 Amber 力场进行构象优化计算。分子动力学模拟 DSC 测试变温过程: 能量优化的模型首先在 1 ps 内加热 90 °C 后(糊化), 并在 90 °C 平衡 2 ps, 再从 90 °C 降温到 4 °C(回生)。

2 结果与讨论

2.1 极限糊精的相对分子质量表征

小麦淀粉通过 α -淀粉酶和 β -淀粉酶复合水解得到极限糊精溶液, 采用乙醇分步沉淀的方法得到两个组分(F_{75} 和 F_{88}), 组分 F_{75} 和 F_{88} 的 SE-HPLC 见图 1。从图 1 可知, 采用乙醇分步沉淀法已将极限糊精分为不同平均相对分子质量大小的极限糊精。极限糊精的保留时间(t_R)随乙醇浓度的增大而增大, 说明 F_{75} 组分的相对分子质量较 F_{88} 大。通过标准相对分子质量校正可知 F_{75} 和 F_{88} 的平均相对分子质量分别为 2 861.2($\overline{DP}$ 18)和 1 455.4($\overline{DP}$ 9)。

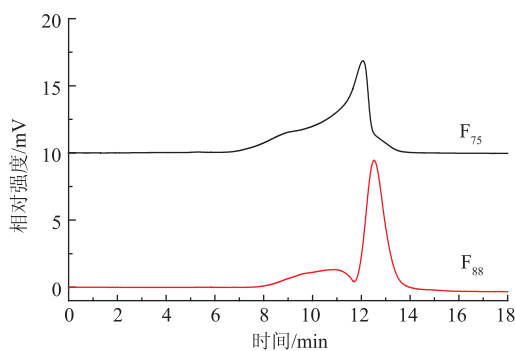


图 1 SE-HPLC 测定极限糊精的高效液相色谱图

Fig. 1 SE-HPLC chromatographic molecular weight profile of limit dextrin

2.2 X 射线衍射分析

X 射线衍射图谱见图 2。可以看出: 所有的样品在 2θ 角 = 17° 时均呈现出回生淀粉的特征峰(B 型衍射峰), 其反映的是六角形晶胞 β -直链淀粉 100 个晶面之间的距离^[9], 亦说明小麦淀粉在糊化后失去其天然存在的 A 型结晶。此外, 在图 2 中观察到所

有的小麦淀粉样品 2θ 为 19.7° 都有一个衍射峰, 这个衍射峰归属于直链淀粉与脂质形成复合物的 V 型结晶特征峰^[10], 该峰的出现说明本实验中淀粉样品中残存脂质。小麦淀粉中加入 10% 的极限糊精, 回生样品的相对结晶度均小于不加极限糊精的小麦淀粉回生的相对结晶度。这个现象可以用 Gidley 和 Bulpin^[11] 研究成果解释: DP < 9 的淀粉链片段在浓度为 35% 和 50% 的溶液中, 4 °C 的条件下可至少稳定 2 个月。换言之: 小相对分子质量的糊精片段不会发生回生, 从而导致极限糊精抑制小麦淀粉回生。

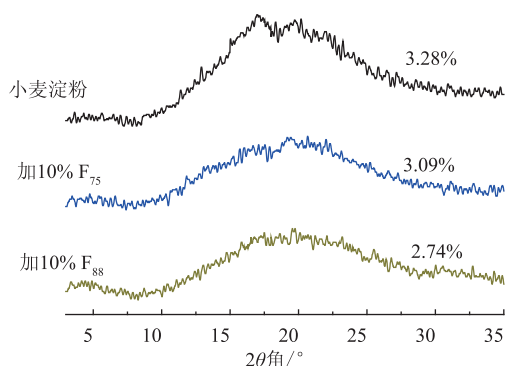


图 2 小麦淀粉回生的广角 X 射线衍射图谱

Fig. 2 WAXRD pattern of the retrograded wheat starch

2.3 DSC 分析

融化回生的直链淀粉或直链淀粉与脂复合物需要较高的温度 ($\geq 90^\circ\text{C}$)^[12], 而在本实验中测定淀粉回生焓值时所关注的温度则是低于 90 °C 的范围。此外, 小麦淀粉样品在 4 °C 保存时间长达 720 h, 所以测定的融化重结晶焓值变化 (ΔH) 对应的是支链淀粉的回生焓值。糊化的小麦淀粉在 4 °C 存贮 24~720 h 后, 再次使用 DSC 程序升温扫描样品测试其 ΔH , 见表 1。随着小麦淀粉的回生, 回生热流峰出现在 $55.97^\circ\text{C} (\pm 1.28^\circ\text{C})$, 这与前期研究的结果相符^[13], 在此温度附近的 ΔH 是由回生的支链淀粉解链所形成。随着存贮时间的延长, 回生焓值逐渐增大。与未添加极限糊精的小麦淀粉对照样相比, 添加极限糊精的小麦淀粉样回生 ΔH 显著降低。在相同的条件下, 添加 F_{88} 的小麦淀粉回生 ΔH 小于添加 F_{75} 的小麦淀粉回生 ΔH 。这很可能是由于 F_{88} 的平均相对分子质量较 F_{75} 小的缘故, 因为分子质量越小的组分在低温下其流动性更强。总之, 上述结果说明添加极限糊精可降低小麦淀粉回生程度。Würsch 等^[14] 研究结果表明, DP 6~9 的糊精片段能抑制淀粉回生。因此, 表 1 中小麦淀粉回生 ΔH 的变化说明了极限

糊精很可能与小麦淀粉发生相互作用,起到抑制小麦淀粉回生的作用。

表 1 小麦淀粉重结晶焓变和 Avrami 重结晶动力学参数
Table 1 Kinetic parameters of wheat starch retrogradation

组 别	ΔH (J/g) ^a					Avrami 参数		
	24 h	72 h	120 h	360 h	720 h	n	k	r^2
未添加小麦淀粉	5.29±0.13	6.47±0.11	6.86±0.23	7.83±0.12	8.17±0.13	0.27	0.36	0.983 4
添加 5% F ₇₅	4.88±0.22	5.81±0.13	6.33±0.17	7.32±0.14	7.56±0.1	0.32	0.33	0.993 1
添加 10% F ₇₅	4.14±0.09	4.82±0.26	5.43±0.22	6.39±0.13	6.58±0.19	0.28	0.31	0.982 4
添加 5% F ₈₈	4.13±0.17	4.77±0.31	5.16±0.22	6.14±0.16	6.56±0.12	0.25	0.31	0.993 1
添加 10% F ₈₈	3.41±0.19	3.87±0.26	4.41±0.18	5.15±0.18	5.58±0.2	0.25	0.28	0.988 7

Avrami 方程指数(n)反映的是成核过程的晶体形态,而速率常数(k)反映的是结晶过程的速度,因此 Avrami 方程(公式 1)常用于淀粉回生动力学研究^[15]。

$$\ln[\ln(\Delta H_{\infty}/(\Delta H_{\infty}-\Delta H_t))]=\ln k+n\ln t \quad (1)$$

从表 1 可以发现,随小麦淀粉中加入不同种类和比例的极限糊精,小麦淀粉的结晶速率常数 k 值随之改变。在本研究中,小麦淀粉样品的 Avrami 指数(n)说明所有的淀粉样品回生的成核模式都为瞬时一维生长。

2.4 分子动力学模拟分析

WXRD 和 DSC 数据表明, F₈₈ 极限糊精组分抑制小麦淀粉回生的效果较 F₇₅ 极限糊精组分显著,且 SE-HPLC 显示 F₈₈ 极限糊精组分的平均相对分子质量为 1 455.4(DP 9)。因此,选择 DP 为 9 的极限糊精与淀粉片段(DP 15)作为分子模拟的对象(图 3a 为 DP 9 的极限糊精在真空中的几何优化构象)。经过升温(2 ps)和降温过程(3 ps)的分子动力学模拟,得到极限糊精与淀粉片段相互作用的最低能量构象(图 3b)。此外,回生的淀粉片段在同样的升温 and 降温模拟后得到(图 3c)。图 4a 是极限糊精与淀粉片段的加水混合体系首先经构象优化,在 1 ps 中模拟加热到 90 °C 及维持在 90 °C 条件下动力学模拟 1 ps,该动力学模拟过程相当于淀粉的糊化过程。而极限糊精与淀粉片段的回生过程则是将糊化的淀粉片段体系进行降温模拟(从 90 °C 降温到 4 °C),让体系达到一个低能量的动态平衡(见图 4b)。由图 4b 可知降温模拟 1 ps 后整个极限糊精与淀粉片段加水混合体系达到动态平衡状态(见图 3b)。

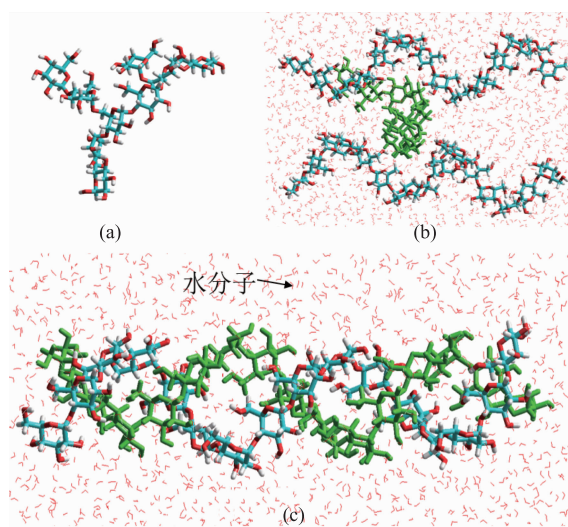
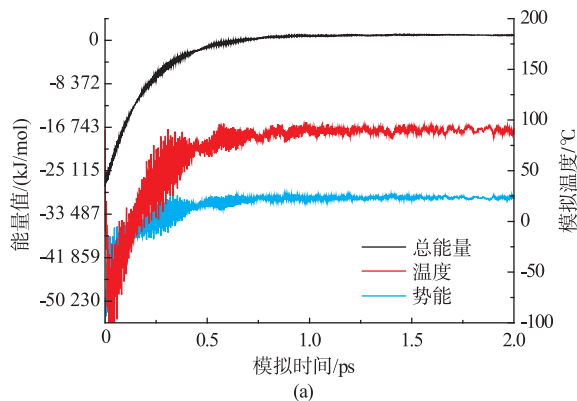


图 3 DP 9 极限糊精的几何优化构象(a)、极限糊精与淀粉片段相互作用的分子动力学模拟构象图(b)及回生的淀粉片段模型(c)

Fig. 3 Geometry optimization conformations of the limit dextrin (a); One of the possible conformations corresponding to interaction of starch fractions with the limit dextrin (b); c, Conformation corresponding to the retrograded starch fraction (c)



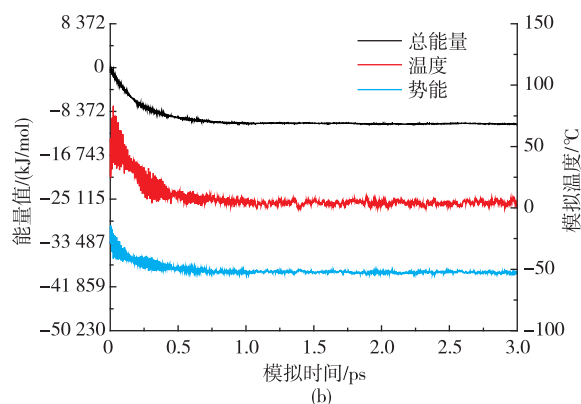


图 4 预先优化的构象模拟加热到 90 °C 并在 90 °C 平衡 1 ps 的总能量、势能和模拟温度的曲线 (a) 及从 90 °C 到 4 °C 降温模拟 3 ps 的总能量、势能和模拟温度的曲线 (b)

Fig. 4 Curves of total energy, potential energy, and simulation temperature during the heating simulation performed to 90 °C in 1 ps and the simulation at 90 °C in 1 ps, based on the pre-optimized conformation (a) and Curves of total energy, potential energy, and simulation temperature during the cooling simulation performed from 90 °C to 4 °C in 3 ps (b)

表 2 淀粉片段的结构性质变化及非键合相互作用参数

Table 2 Changes of structure properties and non-bonded interaction energy of starch fractions

组别	QSAR 性质		非键合相互作用/(kJ/mol)		
	ΔMV^a ($\text{\AA}^3$)	ΔSA^b ($\text{\AA}^2$)	ΔE_{vdw}^c	ΔE_{HB}^c	ΔE_{EF}^c
淀粉片段+极限糊精	1047.6	76.9	-1 119.7	-1 281.7	-216.4
淀粉片段	51274.3	643.3	-616.21	-1 000.8	-98.8

注: ΔMV (分子体积的变化) 表示从 90 °C 降温到 4 °C 后淀粉片段分子的体积变化 (a); ΔSA (分子表面积变化) 表示从 90 °C 降温到 4 °C 后淀粉片段分子的表面积变化 (b); ΔE_{vdw} (范德华相互作用), ΔE_{HB} (氢键) 和 ΔE_{EF} (势能) 表示从 90 °C 降温到 4 °C 的能量变化 (c)

3 结 语

本研究通过 WXR D 和 DSC 技术手段证实极限糊精显著影响小麦淀粉回生的速率和程度。而 Avrami 方程指数说明小麦淀粉回生成核维数为二维成核。分子动力学模拟结果除印证 WXR D 和 DSC

由表 2 可知, 经分子动力学模拟后, 对照淀粉片段与添加极限糊精的淀粉片段相比, 对照淀粉片段回生后体积 (ΔMV) 和表面积 (ΔSA) 有很大的减小, 说明糊化的淀粉片段从无序态转变为有序的双螺旋结构 (见图 3c)。这个实验结果可以用 Tian 等^[16] 研究结果解释, 在低温下聚合物会转变成为有序构象。Hyperchem 8.0 软件的单点能工具模块计算得到的主要非键合相互作用 (氢键能、范德华能和势能) 结果见表 2 (表 2 中“-”号表示作用力的方向)。其中, 氢键能 (ΔE_{HB}) 的变化最大, 据此可判断氢键的相互作用是导致淀粉片段体积和表面积变化的主要作用力, 这与 Sasaki 和 Matsuki 的报道相一致^[17]。从表 2 中也可看出, 范德华作用 (ΔE_{vdw}) 是导致淀粉片段体积和表面积变化的另外一个重要因素, 这是因为范德华作用力是聚合物重结晶的重要驱动力之一^[18]。然而势能 (ΔE_{EF}) 同氢键作用或范德华作用相比, 势能变化在淀粉片段结构有序化过程中作用有限。因此, 由分子动力学模拟结果可以得出结论: DP 9 的极限糊精可以抑制淀粉片段的结构有序化, 这与本研究 WXR D 和 DSC 的测试结果一致。

实验结果之外, 还说明极限糊精抑制小麦淀粉回生主要通过极限糊精与淀粉片段之间的氢键和范德华作用阻碍淀粉片段的有序化进程。作者旨在了解极限糊精影响淀粉回生, 在此基础上为 α 淀粉酶抑制淀粉回生的机理提供一定的参考依据。

参考文献:

- [1] 唐敏敏, 洪雁, 顾正彪, 等. 黄原胶对大米淀粉长期回生的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2013, 32(7): 692-697.
TANG Minmin, HONG Yan, GU Zhengbiao, et al. Effect of xanthan on long-term retrogradation of rice starch [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2013, 32(7): 692-697. (in Chinese)

- [2] Miyazaki M, Maeda T, Morita N. Effect of various dextrin substitutions for wheat flour on dough properties and bread qualities[J]. **Food Research International**, 2004, 37(1): 59–65.
- [3] Hug –Iten S, Escher F, Conde –Petit B. Structural properties of starch in bread and bread model systems; influence of an antistaling α -amylase[J]. **Cereal Chemistry**, 2001, 78(4): 421–428.
- [4] León A E, Durán E, Benedito de Barber C. Utilization of enzyme mixtures to retard bread crumb firming [J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2002, 50(6): 1416–1419.
- [5] Akers A A, R C Hoseney. Water-soluble dDextrins from α -amylase-treated bread and their relationship to bread firming[J]. **Cereal Chemistry**, 1994, 71(3): 223–226.
- [6] Witczak M, Korus J, Ziobro R, et al. The effects of maltodextrins on gluten-free dough and quality of bread [J]. **Journal of Food Engineering**, 2010, 96(2): 258–265.
- [7] Xu J, Zhao W, Ning Y, et al. Comparative study of spring dextrin impact on amylose retrogradation [J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2012, 60(19): 4970–4976.
- [8] 曹旭, 王金鹏, 陈光耀, 等. 4- α -糖基转移酶对大米淀粉消化特性的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2011, 30(2): 194–199.
CAO Xu, WANG Jinpeng, CHEN Guangyao, et al. Effect of 4- α -glucanotransferase modification on the digestibility of rice starch[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2011, 30(2): 194–199. (in Chinese)
- [9] Nishiyama Y, Putaux J I, Montesanti N, et al. B $\rightarrow$ A allomorphic transition in native starch and amylose spherocrystals monitored by in situ synchrotron X-ray diffraction[J]. **Biomacromolecules**, 2010, 11(1): 76–87.
- [10] Lalush I, Bar H, Zakaria I, et al. Utilization of amylose-lipid complexes as molecular nanocapsules for conjugated linoleic acid[J]. **Biomacromolecules**, 2005, 6(1): 121–130.
- [11] Gidley M J, Bulpin P V. Crystallisation of malto-oligosaccharides as models of the crystalline forms of starch; minimum chain-length requirement for the formation of double helices[J]. **Carbohydrate Research**, 1987, 161(2): 291–300.
- [12] Mestres C, Ribeyre F, Pons B, et al. Sensory texture of cooked rice is rather linked to chemical than to physical characteristics of raw grain[J]. **Journal of Cereal Science**, 2011, 53(1): 81–89.
- [13] Ottenhof M A, Hill S E, Farhat I A. Comparative study of the retrogradation of intermediate water content waxy maize, wheat, and potato starches[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2005, 53(3): 631–638.
- [14] Würsch P, Gumy D. Inhibition of amylopectin retrogradation by partial β -amylolysis[J]. **Carbohydrate Research**, 1994, 256(1): 129–137.
- [15] Beck M, Jekle M, Becker T. Starch re-crystallization kinetics as a function of various cations [J]. **Starch-Starke**, 2011, 63: 792–800.
- [16] Tian Y, Li Y, Jin Z, et al. A novel molecular simulation method for evaluating the endothermic transition of amylose recrystallite [J]. **European Food Research and Technology**, 2009, 229(6): 853–858.
- [17] Sasaki T, Matsuki J. Effect of wheat starch structure on swelling power[J]. **Cereal Chemistry**, 1998, 75(4): 525–529.
- [18] Chung H J, Q Liu. Impact of molecular structure of amylopectin and amylose on amylose chain association during cooling[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2009, 77(4): 807–815.