高压均质对大米淀粉分子结构及体外 消化性能的影响

刘誉繁,郑波,曾茜茜,陈玲

(华南理工大学食品科学与工程学院,广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室,华南理工大学淀粉与植物蛋白深加工教育部工程研究中心,广东广州 510640)

摘要:为了明晰不同高压均质条件对大米淀粉分子结构与消化性能的影响,本研究通过凝胶渗透色谱-多角度激光光散射技术、 核磁共振技术和碘比色法考察了均质处理前后大米淀粉分子结构的变化,以及利用体外模拟法比较了高压均质前后大米淀粉的消化性 能。研究表明,随着均质压力和均质次数的增加,大米淀粉平均分子量和均方旋转半径均减小,分子量主要分布从 5×10⁶~1×10⁷ g/mol 和>1×10⁷ g/mol 的大分子区域移向 1×10⁶~5×10⁶ g/mol 和<5×10⁵ g/mol 的较小分子区域,表明淀粉分子链发生断裂和降解。a-1,6 糖苷 键的比例下降说明淀粉分子的支叉结构也受到破坏,直链淀粉含量增加。另外,由于均质过程中直链淀粉与适宜分子量大小的淀粉分 子之间易发生重聚集而形成有序的结构域,有利于大米淀粉抗消化性能提高。本研究结果将为利用高压均质技术调控淀粉及淀粉类食 品的消化性能和营养功能提供了依据和基础数据。

关键词: 高压均质; 大米淀粉; 链结构; 消化性能 文章篇号: 1673-9078(2019)09-227-231

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.9.029

Effect of High-pressure Homogenization on Molecular Structure and in

Vitro Digestibility of Rice Starch

LIU Yu-fan, ZHENG Bo, ZENG Xi-xi, CHEN Ling

(School of Food Science and Engineering, Guangdong Province Key Laboratory for Green Processing of Natural Products and Product Safety, Ministry of Education Engineering Research Center of Starch & Protein Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: To clarify the effects of different high-pressure homogenization (HPH) conditions on the molecular structure and digestibility of rice starch, the changes in the molecular structure of the rice starch before and after HPH were evaluated by gel permeation chromatography-multi-angle laser light scattering, nuclear magnetic resonance spectroscopy and iodine colorimetry in this study. Comparison was made on the digestibility of native and HPH-treated rice starch following *in vitro* simulation. The results showed that with the increase of homogenization pressure and cycles, both the average molecular weight and mean square rotation radius decreased, with the main molecular weight distribution shifting from the high-molecular weight region $(5 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7 \text{ g/mol})$ towards the low-molecular weight region $(1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6 \text{ g/mol})$ and $<5 \times 10^5 \text{ g/mol}$). These results indicated the breakdown and degradation of starch molecular chains. The decrease in the proportion of the *a*-1,6 linkages suggested the damage of the branched structure of starch, causing the increase of amylose content. In addition, an ordered domain was formed due to the re-aggregation between amylose and the starch molecules with appropriate molecular weights during HPH, which facilitated the increase of resistance to digestion for the rice starch. The results of this study will provide a foundation and fundamental data for regulating the digestibility and nutritional functions of starch and starchy foods through HPH.

Key words: high pressure homogenization; rice starch; molecular structure; digestibility

收稿日期: 2019-01-02

基金项目:"十三五"国家重点研发计划项目(2016YFD04012021);广州市科技计划重点项目(201804020036);广东省"扬帆计划"引进创新创业团队专项资助 (2014YT028029)

作者简介:刘誉繁(1994-),女,硕士研究生,研究方向:淀粉新型修饰技术及营养功能

通讯作者:陈玲(1961-),女,教授,研究方向:淀粉新型修饰技术及营养功能

大米淀粉是主食米制品的主要成分,在人体中具 有很好的消化性能,为人类提供必要的能量需求。但 快速消化容易引起体内高血糖应答,而长期的高血糖 反应会对代谢系统的胰岛素、血糖等水平产生不利影 响,最终会可能引发代谢系统问题^[1,2]。因此,调控大 米淀粉的消化性能将对营养健康食品的制造具有重要 的意义。

淀粉主要是由直链和支链淀粉分子组成的高聚 物,消化过程主要是通过程α-淀粉酶和葡萄糖苷酶与 淀粉分子链上的糖苷键特异性结合并进行水解。可见, 淀粉的结构对其消化性能具有决定性作用。根据淀粉 的消化速率和程度可将淀粉分为快消化淀粉(RDS)、 慢消化淀粉(SDS)以及抗消化淀粉(RS)^[3]。其中 SDS 可增加饱腹感,减少食物的摄入量,控制肥胖^[4], RS 是一种膳食纤维,并可作为益生菌发酵的底物,促 进肠道健康^[5]。所以,通过提高 SDS 和 RS 含量来改 善淀粉的消化性能,可增加淀粉及淀粉制品的营养功 能。

近年来,许多改性技术如化学改性、物理改性或 者生物改性均有用于改变淀粉结构,降低淀粉的消化 速率。其中物理改性技术由于具有安全环保的优点而 备受青睐。高压均质作为一种物理改性技术,可以通 过均质空腔中的剪切和撞击等机械力的作用对淀粉分 子链进行剪切^[6],诱导重组新的结构,从而改变淀粉 的消化性能。目前均质技术在淀粉领域的研究大多集 中在淀粉颗粒结构及其物理化学性质方面,有部分关 于消化性能的研究,如贺永朝等人研究了高压均质对 淮山淀粉结构和消化性能的影响,发现随着均质压力 的增加,RDS 和 SDS 含量逐渐增加,抗酶解能力降 低^[7]。淀粉的链结构与消化性能密切相关,尤其是在 糊化状态下^[8],而目前关于在高压均质作用下淀粉链 结构变化与消化性能之间关系的研究较少。

因此,本研究通过在不同高压均质条件下对淀粉 糊进行处理,并对所获得的淀粉样品进行直链淀粉含 量、分子量、*a*-1,6 糖苷键比例、消化性能等进行测定, 探讨高压均质-淀粉分子结构-消化性能之间的相互关 系,为利用高压均质技术调控大米淀粉的消化性能提 供理论支撑和基础数据。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

大米淀粉,购自江西金农生物科技有限公司;猪 胰酶(P-7545)、淀粉葡萄糖苷酶(A3306),购自美 国 Sigma-Aldrich 公司;葡萄糖氧化试剂盒(GOPOD), 购自爱尔兰 Megazyme 公司; 直链和支链淀粉标品, 购自黑龙江农业科学院; 二甲基亚砜 (色谱纯), 购自 美国 Honeywell 公司; 其他试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器设备

高压均质机(Plus2000),意大利 Niro Soavi 公司; 数显恒温水浴锅(HH-1),常州澳华仪器有限公司; 数显恒温水浴振荡器(SHA-C),金坛峥嵘仪器有限 公司;离心机(TDZ5-WS),湘仪离心机有限公司; 紫外可见分光光度计(UV-3802),美国 UNICO 公司; 多角度激光光散射仪(DAWN HELEOS),美国 Wyatt 公司;凝胶渗透色谱仪(717 plus),美国 Waters 公司; 核磁共振仪(AVANCE Digital),德国 Bruker 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 高压均质处理大米淀粉

配制浓度为 8%的淀粉乳于 95 ℃条件下加热 30 min, 然后在 60 ℃条件下保温 30 min。分别在压力条 件为 50、100、150 MPa 下进行高压均质 1 次、3 次和 5 次。然后将得到的淀粉糊产品进行冷冻干燥,并粉 碎过 100 目筛待用,即获得高压均质大米淀粉样品。 根据处理条件的不同,均质处理后的大米淀粉样品命 名为"压力×次数",即 50 MPa×1、50 MPa×3 等。 1.3.2 淀粉分子量及分布的测定

称取 5 mg 的淀粉样品于具塞试管中,并向其中 加入 5 mL 的二甲基亚砜试剂(含有 50 mmol/L LiBr), 将混合物置于 60 ℃的振荡水浴锅中 12 h 至样品充分 溶解,制得的样品浓度为 1 mg/mL,过 5.0 µm 滤膜待 用。测试条件:流动相为二甲基亚砜(含有 50 mmol/L LiBr),流速 0.3 mL/min,柱温 60 ℃,进样量为 100 µL, 测试波长 658 nm,二甲基亚砜的 d_n/d_c 为 0.074 mL/g^[9]。 1.3.3 淀粉的糖苷键比例测定

称取 6 mg 作用的淀粉样品于 0.6 mL 的 DMSO-d₆ 溶液中,于 70 ℃水浴溶解 6~8 h 后,冷却至室温, 将样品溶液转移至核磁管中。测试条件为:共振频率 为 600 MHz,脉冲角为 30°,延迟时间为 10 s^[10]。

1.3.4 直链淀粉含量测定

依据 GB/T 15683-2008,利用碘比色法测定直链 淀粉的含量。称取淀粉样品净重 0.1000 g,加入 1 mL 的无水乙醇和 9 mL 1 mol/L 的氢氧化钠溶液,使淀粉 样品分散开,然后放入沸水浴 10 min,取出冷却至室 温,并定容至 100 mL。从中取出 5 mL 样品溶液加入 到预先已加入 50 mL 蒸馏水的 100 mL 容量瓶中,再 加入 1 mL 1 mol/L 乙酸和 1 mL 碘试剂,定容并静止 10 min。在 620 nm 处测定样品溶液吸光度,直链淀粉

含量根据直链/支链标准曲线计算得到。

1.3.5 淀粉消化性能的测定

取适量猪胰酶固体粉末,并与80mL去离子水混 合,用磁力搅拌器混匀 20 min。然后在 4000 r/min 的 转速下离心 20 min。取上清液,弃去沉淀物。另取 3.15 mL的淀粉葡萄糖苷酶,并与3.6mL的去离子水混匀, 从中取 6 mL 的混合液与上述的上清液混合,最后加 入4mL去离子水,冷藏待用。取1g干基淀粉样品于 150 mL 的锥形瓶中,加入 20 mL 的醋酸钠缓冲溶液, 涡旋混匀。加入7颗玻璃珠,模拟胃肠道蠕动环境, 并置于 37 ℃恒温水浴振荡器中保温一定时间。然后 向锥形瓶中加入5 mL 的酶解液,在160 stoke/min 的 振幅下进行水解。分别在 20 min 和 120 min 取出 0.5 mL 混合液于装有 70%乙醇的离心管中灭酶, 混合液 在 4000 r/min 下离心 5 min。然后取 0.1 mL 的上清液 于 3 mL 的 GOPOD 试剂中,并置于 45 ℃水浴锅中保 温 20 min,最后将显色的溶液于 510 nm 处测试吸光 值。

1.4 数据分析处理

采用 SPSS20.0 统计软件进行数据处理,实验数据 均以平均值±SD 表示。通过组间 ANOVA 方差分析, p<0.05 表示差异有统计学意义。

2 结果与讨论

高压均质处理对大米淀粉平均分子质量 2.1

及分子量分布的影响

不同均质条件作用下大米淀粉的平均分子量、分 子量分布以及均方根旋转半径的变化情况如表 1 所 示。从表中可以看出,与原淀粉相比,经均质处理后 的大米淀粉平均分子质量和均方旋转半径都明显降 低,且整体分子量分布也发生很大变化。原大米淀粉 的分子量分布在>1×10⁶ g/mol, 主要分布在>5×10⁶ g/mol 范围;均质处理使大米淀粉的大分子量组成比 例快速下降,小分子量组成比例增大,且随均质压力 和均质次数增加,分子量分布向小分子区域转化的趋 势更明显,当作用压力达到 150 MPa 时,大米淀粉分 子量基本<5×10⁶ g/mol, 主要分布在 1×10⁶~5×10⁶ g/mol 和<5×10⁵ g/mol 范围。表明高压均质的剪切作用 使大米淀粉整体分子尺寸变小,在处理过程中淀粉分 子链发生断裂,不断形成较小分子量的组分,这与 Fu^[11]等人的结论一致,并推测是由于均质过程的剪切 作用破坏了链段上的糖苷键,使得分子链断裂。

Table 1 Molecular weight and distribution of native starch and HPH starch							
			各分子量分布范围所占百分比/%				
样品	$M_{\rm w}/(10^6{ m g/mol})$	<i>R_g</i> /nm	<5×10 ⁵ /(g/mol)	5×10 ⁵ ~1×10 ⁶ /(g/mol)	1×10 ⁶ ~5×10 ⁶ /(g/mol)	5×10 ⁶ ~1×10 ⁷ /(g/mol)	>1×10 ⁷ /(g/mol)
原淀粉	8.224(0.5%)	61.0(0.6%)	0	0	18.80	50.84	30.36
50 MPa×1	4.900(0.2%)	47.6(0.5%)	5.89	9.92	66.53	17.66	0
50 MPa×3	4.194(0.2%)	36.1(0.5%)	10.92	11.07	64.13	13.88	0
50 MPa×5	2.608(0.3%)	29.2(0.6%)	23.89	31.77	38.95	5.39	0
100 MPa×1	3.108(0.2%)	40.9(0.4%)	5.30	10.05	75.64	9.01	0
100 MPa×3	1.579(0.1%)	28.3(0.6%)	19.24	12.50	67.04	1.22	0
100 MPa×5	1.552(0.1%)	25.1(0.6%)	21.14	13.41	64.89	0.56	0

15.44

18.46

14.02

53.00

46.86

43.52

31.56

34.68

42.46

表1 不同均质条件作用下大米淀粉的平均分子质量和分子量分布

22 高压均质处理对大米淀粉 α-1,6 糖苷键比

0.931(0.2%)

0.882(0.2%)

0.898(0.1%)

26.3(0.8%)

22.9(1.0%)

22.4(0.9%)

150 MPa×1

150 MPa×3

150 MPa×5

例的影响

采用¹H-NMR 对不同均质条件处理的大米淀粉的 α -1,6 糖苷键比例进行测定,由图 1¹H 谱图可见, α -1,6 糖苷键的化学位移大概在 4.96×10⁻⁶ 左右, α-1,4 糖苷

键的化学位移约在 5.11×10^{-6[10]}。依据谱图的计算结果 如表2所示,从结果中可以看出,均质处理后的大米 淀粉分子的 α-1,6 糖苷键比例明显下降,且随均质压 力和次数的增加这种变化趋势越显著。说明均质的剪 切力作用不仅能使 α-1,4 糖苷键发生断裂,也导致 α-1,6 糖苷键发生断裂^[12],如若增大均质压力或均质次 数,有更多的支链淀粉分子链发生断裂,可见与均质

0

0

0

0

0

0

处理作用使大米淀粉分子量降低的结果相符合。

表 2 不同均质条件作用下大米淀粉 a-1,6 糖苷键的比例(%)

Table 2 The ratio of α -1,6 linkage of native starch and HPH

starch						
次数	压力/MPa					
	0	50	100	150		
0	7.58±0.11 ^a	-	-	-		
1	-	$5.58{\pm}0.13^{fg}$	4.18±0.15 ^e	3.82±0.22 ^c		
3	-	$5.87{\pm}0.20^{fg}$	3.91±0.19 ^c	2.78±0.13 ^b		
5	-	$5.69{\pm}0.19^{fg}$	3.16±0.19 ^d	$2.62{\pm}0.15^{b}$		

注:同一行和同一列中不同的字母标示的数值有显著差异 (p<0.05)。下表同。





Fig.1 The ¹H-NMR spectra of native starch and HPH starch

2.3 高压均质处理对大米淀粉中直链淀粉含

量的影响

表 3 不同均质条件作用下大米淀粉的直链淀粉含量(%) Table 3 The amylose content of native starch and HPH starch

次	压力/MPa				
数	0	50	100	150	
0	25.63±0.17 ^a	-	-	-	
1		26.57±0.31 ^d	26.73±0.13 ^d	27.64 ± 0.17^{b}	
3	Z - \	26.68±0.25 ^d	26.95±0.17 ^{de}	28.13±0.45 ^c	
5		26.79±0.29 ^{de}	$27.19{\pm}0.00^{e}$	28.19±0.25 ^c	

不同均质条件处理对大米淀粉中直链淀粉含量的 影响结果如表 3 所示。从表中可知,与原大米淀粉相 比,经均质处理后的大米淀粉的直链淀粉含量均有不 同程度的提高,并随着均质压力的不断增大,直链淀 粉含量也逐渐增加,其中经最大压力条件 150 MPa 处 理后,直链含量达到最高。这可能是由于均质压力增 加,淀粉受到的剪切力也随之增大,强烈的剪切和撞 击作用使得更多支链淀粉分子链发生断裂,从而增加 了直链淀粉含量^[13],这与高压均质对大米淀粉 α-1,6 糖苷键比例的影响结果一致。 此外,当在低压力(50 MPa)处理时,随着均质 次数的增加,直链淀粉含量变化不明显;而当均质压 力增加至100 MPa,特别是150 MPa 时,直链淀粉含 量随着均质次数的增加而增大,表明 α-1,6 糖苷键的 断裂需要更高的剪切作用力。

2.4 高压均质处理对大米淀粉的消化性能的

影响

不同均质条件处理的大米淀粉的 RDS、SDS 以及 RS 含量如表 4 所示。

表中数据显示,均质后的大米淀粉的 SDS 含量均 下降,而 RS 含量均增加。随着均质压力和次数的不 同变化程度不尽相同。上面的研究结果显示,高压均 质处理会导致大米淀粉的链结构发生变化,分子链发 生断裂,分子量分布向小分子区域迁移。由此,一方 面由于对支链淀粉支叉结构的破坏作用,使得支链淀 粉的空间位阻减小,酶解速率加快,从而使 RDS 含量 升高^[14];但另一方面,均质剪切作用使大米淀粉分子 形成了较短分子链的结构,特别是增加了体系中短直 链淀粉的含量,使得分子链运动加快,容易发生重排, 部分取向形成局部有序化区域,阻碍了酶向淀粉分子 内部迁移速度或屏蔽了一些与酶的作用位点,故使 RS 含量增加^[15]。而这两者是处于动态变化中,所以均质 处理对大米淀粉消化性能的影响取决于体系中淀粉链 结构的破坏程度和重排速度。

表 4 不同均质条件作用下大米淀粉的 RDS、SDS 和 RS 含量 Table 4 The RDS, SDS and RS content of native starch and

HPH starch

iii ii Suiten					
样品	RDS/%	SDS/%	RS/%		
原淀粉	95.44±0.76 ^{cde}	4.05 ± 0.98^{a}	$0.51{\pm}0.23^{a}$		
50 MPa×1	96.18±0.40 ^c	1.68 ± 0.87^{bcd}	$2.13{\pm}0.74^{ef}$		
50 MPa×3	95.82±0.99 ^{ce}	$0.92{\pm}0.38^{bc}$	$3.26{\pm}0.77^{bcd}$		
50 MPa×5	95.82±0.41 ^{ce}	1.91±0.57 ^{cd}	2.27±0.16 ^{ef}		
100 MPa×1	97.29±0.54 ^b	$0.81{\pm}0.20^{b}$	1.90±0.45 ^e		
100 MPa×3	95.46±0.61 ^{cde}	$0.89{\pm}0.34^{bc}$	3.65±0.63 ^{cdg}		
100 MPa×5	94.87±0.30 ^{de}	$2.45{\pm}0.48^{d}$	$2.68{\pm}0.52^{bef}$		
150 MPa×1	92.80±0.32 ^a	$2.67{\pm}0.52^{d}$	4.53±0.51 ^g		
150 MPa×3	94.74±0.50 ^{de}	$2.29{\pm}0.42^{d}$	2.98±0.11 ^{bcf}		
150 MPa×5	$94.44{\pm}0.66^{d}$	1.62 ± 0.36^{bcd}	$3.94{\pm}0.30^{dg}$		

3 结论

本研究采用高压均质加工方式,系统研究了均质 压力和均质次数对大米淀粉分子链结构和消化性能的 影响。研究结果表明,随着均质压力和均质次数的增

Modern Food Science and Technology

加,淀粉分子量、均方旋转半径均减小,分子量主要 分布从5×10⁶~1×10⁷ g/mol和>1×10⁷ g/mol的大分子区 域转变为1×10⁶~5×10⁶ g/mol和<5×10⁵ g/mol的较小分 子区域。此外,淀粉分子链中的α-1,4和α-1,6糖苷键 发生降解,α-1,6糖苷键的比例下降表明淀粉的支叉结 构受到破坏,直链淀粉含量增加。同时,经高压均质 处理后的大米淀粉 SDS含量均降低,RS含量均增加。 可见,直链淀粉含量增加及适宜分子量分布的淀粉分 子均易于发生重聚集而形成更为有序的结构域,因而 使大米淀粉的抗消化性能得以提高。本研究结果显示, 高压均质处理能有效调控淀粉的消化性能。

参考文献

- [1] Johnson R J, Segal M S, Sautin Y, et al. Potential role of sugar (fructose) in the epidemic of hypertension, obesity and the metabolic syndrome, diabetes, kidney disease, and cardiovascular disease [J]. The American Journal of Clinical Nutrition, 2007, 86(4): 899-906
- [2] Kovatcheva-Datchary P, Arora T. Nutrition, the gut microbiome and the metabolic syndrome [J]. Best Practice & Research Clinical Gastroenterology, 2013, 27(1): 59-72
- [3] Haralampu S G Resistant starch-a review of the physical properties and biological impact of RS3 [J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 41(3): 285-292
- [4] Lehmann U, Robin F. Slowly digestible starch-its structure and health implications: A review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2007, 18(7): 346-355
- [5] Keenan M J, Zhou J, Hegsted M, et al. Role of resistant starch in improving gut health, adiposity, and insulin resistance [J]. Advances in Nutrition, 2015, 6(2): 198-205
- [6] Wei B, Cai C, Jin Z, et al. High-pressure homogenization induced degradation of amylopectin in a gelatinized state [J]. Starch-Stärke, 2016, 68(7-8): 734-741
- [7] 贺永朝,吴枭锜,宋洪波,等.高压均质改性淮山药淀粉及其 消化性的研究[J].现代食品科技,2016,32(5):227-233

(上接第 270 页)

[23] 吕广英,丁玉琴,孔进喜,等.加工方式对鱼骨汤营养和风味的影响[J].华中农业大学学报, 2013,32(2):123-127
LYU Guang-ying, DING Yu-qin, Kong Jin-xi, et al. Effect of processing method on nutrition and flavor of fishbone soup
[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2013, 32(2): 123-127

HE Yong-zhao, WU Xiao-qi, SONG Yong-bo, et al. Effect of high-pressure homogenization on the properties and digestibility of dioscorea opposita starch [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(5): 227-233

- [8] Xu J, Kuang Q, Wang K, et al. Insights into molecular structure and digestion rate of oat starch [J]. Food chemistry, 2017, 220: 25-30
- [9] Wang H, Liu Y, Chen L, et al. Insights into the multi-scale structure and digestibility of heat-moisture treated rice starch[J]. Food Chemistry, 2018, 242: 323-329
- [10] Nilsson G S, Gorton L, Bergquist K-E, et al. Determination of the degree of branching in normal and amylopectin type potato starch with ¹H-NMR spectroscopy improved resolution and two-dimensional spectroscopy [J]. Starch-Stärke, 1996, 48(10): 352-357
- [11] Fu Z, Luo S-J, Bemiller J N, et al. Influence of high-speed jet on solubility, rheological properties, morphology and crystalline structure of rice starch [J]. Starch-Stärke, 2015, 67(7-8): 595-603
- [12] Szwengiel A, Lewandowicz G, Górecki A R, et al. The effect of high hydrostatic pressure treatment on the molecular structure of starches with different amylose content [J]. Food Chemistry, 2018, 240: 51-58
- [13] Wei B, Cai C, Jin Z, et al. High-pressure homogenization induced degradation of amylopectin in a gelatinized state [J].
 Starch-Stärke, 2016, 68(7-8): 734-741
- [14] Zeng F, Li T, Gao Q, et al. Physicochemical properties and *in vitro* digestibility of high hydrostatic pressure treated waxy rice starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 120: 1030-1038
- [15] Lopez-Rubio A, Flanagan B M, Shrestha A K, et al. Molecular rearrangement of starch during *in vitro* digestion: toward a better understanding of enzyme resistant starch formation in processed starches [J]. Biomacromolecules, 2008, 9(7): 1951-1958
- [24] Ricciutelli M, Caprioli G, Cortese M, et al. Simultaneous determination of taurine, glucuronolactone and glucuronic acid in energy drinks by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (triple quadrupole) [J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1364(17): 303-307