

直链糊精-共轭亚油酸复合物的制备及理化性质分析

常情情, 周星, 许艳, 吴春森, 徐学明, 金征宇

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

摘要: 本文以蜡质玉米淀粉脱支得到的直链糊精为包合载体, 共轭亚油酸 (CLA) 为客体分子, 水-乙醇法制备直链糊精-CLA 复合物。复合物的形成通过扫描电镜、X-射线衍射仪和 DSC 进行验证, 并对复合物水溶液的粒径分布、储存稳定性、溶解度及复合物氧化稳定性等性质进行研究。结果表明: 直链糊精与共轭亚油酸形成的复合物呈块状结构, 表面光滑, 是典型的 V 型结构, 峰值温度为 83 °C; 复合物在水溶液中的粒径可达到纳米级, 但储存稳定性差, 复合物水溶液经超声波处理后, 复合物粒径进一步降低, 且溶液的稳定性提高; 室温下复合物的溶解度为 62.64%, 并随着温度的升高而增大, 当温度为 90 °C 时, 其溶解度可达 91.05%; 与直链糊精形成复合物后, 共轭亚油酸的氧化稳定性得到提高。这说明使用直链糊精对共轭亚油酸进行包埋, 是一种有效的提高共轭亚油酸溶解度和化学稳定性的方法。

关键词: 直链糊精; 共轭亚油酸; 复合物; 溶解度; 氧化稳定性

文章编号: 1673-9078(2014)8-151-156

Preparation and Physicochemical Properties of an Amylose-conjugated Linoleic Acid Complex

CHANG Qing-qing, ZHOU Xing, XU Yan, WU Chun-sen, XU Xue-ming, JIN Zheng-yu

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, School of Food Science & Technology, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this study, the amylose prepared from debranched, waxy, maize starch as wall material and conjugated linoleic acid (CLA) as the guest molecule were used to prepare an amylose-CLA complex, using the water-ethanol complexation method. Scanning electron microscope, X-ray diffractometer, and differential scanning calorimeter were used to verify complex formation, and particle size distribution, storage stability, solubility, and oxidative-stability of the complex were examined. The results showed that the amylose-CLA complex had a massive, typically V-shaped structure, with a smooth surface and an endothermic peak at 83 °C. The particle size of the complex in aqueous solution was in the nanoscale range, albeit, with poor storage stability. After ultrasonic treatment, the particle size of the complex was further decreased, and solution stability of the solution was improved. At ambient temperature, the solubility of amylose-CLA complex in water was 62.64%, which increased with an increase in temperature, to a maximum of 91.05% at 90 °C. Oxidative stability of CLA improved after it formed the complex with amylose. This finding indicated that the treatment using amylose to wrap CLA was an effective method to improve the solubility and chemical stability of CLA.

Key words: amylose; conjugated linoleic acid; complex; solubility; oxidative stability

共轭亚油酸 (CLA) 是共轭的十八碳二烯酸的各种几何异构体和位置异构体脂肪酸的总称^[1]。已有很多研究表明, CLA 具有抗动脉粥样硬化、抗糖尿病发生、抗氧化、促进生长发育、降低体脂等众多生理功能^[2], 在药物、食品、生物等领域有广阔的应用前景。然而,

收稿日期: 2014-03-20

基金项目: 国家自然科学基金 (31230057、31301505); 江苏省自然科学基金 (BK20130140)

作者简介: 常情情 (1989-), 女, 硕士, 研究方向: 碳水化合物

通讯作者: 金征宇 (1960-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 碳水化合物、农副产品的综合利用

共轭亚油酸水溶性差, 在含水体系中的利用率及生物利用度有限、化学稳定性差、易被空气氧化变质^[3], 而且形成的氧化产物会导致产品质量劣变和货架期缩短, 不利于产品的生产, 储藏, 运输和应用。因此, 提高 CLA 的水溶性、悬浮液稳定性和氧化稳定性具有重要的实践意义。在生产实践中, 微胶囊技术是一种常用的提高产品水溶性和氧化稳定性的方法^[4]。所谓微胶囊技术, 是将微量物质由壁材物质包裹的微包装技术。此项技术可以改变物质形态、保护敏感成分、提高物质的稳定性, 在食品工业、饲料工业、生物医药等领域中已经得到成功应用^[5]。

在应用微胶囊技术提高物质的水溶性和稳定性时,最主要的问题之一就是关于壁材的选择。可以作为壁材的物质应具有水溶性好、化学稳定性高、具有特殊的空腔结构等特点。直链淀粉是由D-吡喃型葡萄糖单元通过 α -1,4糖苷键连接而成的链状大分子,聚合度在400个葡萄糖残基以上,具有内部疏水外部亲水的双亲性。早已有研究证明,直链淀粉能与碘、醇类、脂类等疏水性化合物形成V-型晶体复合物。目前,直链淀粉已经作为包埋壁材,在食品工业中得到应用。直链糊精与直链淀粉的基本结构单元一致,但聚合度小于100个葡萄糖残基,可通过异淀粉酶水解支链淀粉、以蔗糖为底物酶法合成等方式得到。与直链淀粉相比,直链糊精具有相同的螺旋结构,但它的分子量小、溶解性好,因此,直链糊精可以作为一种新型的包埋壁材,应用到食品工业中。

本文以蜡质玉米淀粉为原料,经异淀粉酶完全脱支后冷冻干燥得到直链糊精,以直链糊精为壁材,CLA为客体分子,水-乙醇法制备复合物。直链糊精-CLA复合物用扫描电镜、X-射线衍射法和差示扫描量热法(DSC)检测,并对其物理化学特性进行研究。通过直链糊精对CLA的这种包埋作用,可以扩大CLA的应用范围,并为淀粉质资源的开发和利用开辟新的发展空间。

1 材料与amp;方法

1.1 主要的材料与仪器

蜡质玉米淀粉,杭州普罗星淀粉有限公司;游离型共轭亚油酸,青岛鹏洋生物工程有限公司,气相色谱测定纯度为80.50%;异淀粉酶(1000 U/mL)、猪胰腺 α -淀粉酶(150 U/mg)、糖化酶(3260 U/mL),爱尔兰Megazyme公司;无水乙醇、氯化钠、氢氧化钠、盐酸、醋酸钠、过氧化氢(30%)、三氯甲烷、甲醇、氯化亚铁、硫氰酸钾、还原铁粉等均为分析纯。

冷冻干燥机,美国Labconco公司;真空干燥机,上海一恒科学仪器有限公司;高效液相色谱仪,日本岛津公司;Dionex ICS-5000高效阴离子交换色谱系统(HPAEC-PAD),美国戴安公司;Pris1差示扫描量热仪(DSC),美国PerkinElmer公司;advance衍射仪,德国布鲁克AXS公司;JEOL5400型扫描电子显微镜,日本JEOL公司;纳米粒度及ZETA电位仪,英国马尔文公司;722光栅分光光度计,上海精密科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 直链糊精的制备

准确称取1.00 g蜡质玉米淀粉,加入90 mL蒸馏水于沸水浴搅拌预糊化,再于121 °C高压蒸煮20 min完全糊化,冷却至室温后加入10 mL醋酸钠缓冲液(0.1 M, pH 3.5)及异淀粉酶(7.50 U/g淀粉),在40 °C恒温震荡水浴中反应12 h;完成水解反应的溶液于沸水浴中煮沸10 min灭酶,5000 r/min离心5 min,上清液旋转蒸发浓缩后冷冻干燥成粉末,即得直链糊精。

1.2.2 直链糊精共轭亚油酸复合物的制备

准确称取500 mg直链糊精,先加入5 mL、1 M的NaOH溶液溶解,再用40 mL蒸馏水稀释,最后加入5 mL、1 M的HCL溶液中和^[6]。所得溶液用N₂排气后在沸水浴中加热糊化,使溶液澄清透明,置于30 °C的结晶温度下;将50 mg共轭亚油酸(CLA)溶于预热的1 mL无水乙醇中,同样置于结晶温度下;然后将CLA乙醇溶液在N₂保护下缓慢加入糊精溶液中,搅拌保温2 h后取出冷却至室温;加入适量的NaCl溶液(5%)使沉淀析出,5000 r/min离心20 min,分离出沉淀物,用无水乙醇/蒸馏水混合液(V:V=50:50)将沉淀物洗涤两次除去未复合的CLA,最后将沉淀物放入真空干燥器中,在室温下抽真空干燥即得直链淀粉-CLA复合物样品^[7],复合物的产率由以下公式计算得出:

$$X/\% = \left[\frac{m_0}{m_1 + m_2} \right] \times 100$$

注: X-产率,%; m₀-复合物质量, mg; m₁-直链糊精质量, mg; m₂-共轭亚油酸质量, mg。

1.2.3 HPSEC分析直链糊精链的聚合度

将直链糊精样品溶于水后加热溶解,配制成1% (m/V)的溶液,使用Shodex OHPak SB-804和SB-802.5柱^[8],柱温50 °C,超纯水为流动相,流速为0.70 mL/min,示差检测器,溶液过0.45 μ m滤膜后进样,进样量为20 μ L;一系列不同分子量(1000 u、5000 u、12000 u、150000 u、670000 u)的葡聚糖标样按相同的条件进样分析,得到标准曲线从而得到样品的DP值分布范围。

1.3 复合物结构表征

1.3.1 扫描电子显微镜(SEM)

观测样品之前,首先将样品悬浮于丙酮中,用吸管吸取该悬浮液滴于载玻片上,待丙酮挥发后,用喷涂仪对样品进行镀金处理,在20 kV的操作电压下,使用扫描电子显微镜(SEM)观测样品的微观形态。

1.3.2 X-射线衍射法(X-RD)

用Cu-K α 放射线,测试条件:管压3 kV,管流20 mA,扫描速度4°/min,扫描区域5°~35°,采样步宽0.02°,扫

描方式为连续, 重复次数为1次。

1.3.3 示差扫描量热法 (DSC)

称取约2 mg干燥样品放入已称好的样品盘中, 按照干样和蒸馏水的质量比为1:3的比例加入蒸馏水后压盖密封, 4 °C平衡1 h后进行测定; 测试条件为: 升温速率5 °C/min, 扫描范围20~110 °C。

1.4 复合率的测定

准确称取15 mg复合物样品, 加入1 mL酶液(猪胰腺 α -淀粉酶, 200 U/mL; 糖化酶, 160 U/mL; CaCl_2 , 0.01 mol/L pH 5.2), 37 °C下振荡酶解24 h。酶解结束后用正己烷完全萃取酶解产物中的CLA, 将正己烷萃取液稀释到适当的浓度, 在CLA的最大吸收波长233 nm处测定吸光度, 然后根据CLA的吸光度与其浓度的线性关系来计算复合物样品中CLA的含量。

$$X/\% = \frac{m}{m_0} \times 100$$

注: X-复合率, %; m-测算得的CLA质量, mg; m_0 -复合物质量, mg。

1.5 物理化学特性

1.5.1 溶解度测定

将0.50 g复合物样品分散于50 mL蒸馏水中, 分别在20 °C、50 °C、70 °C、90 °C的水浴中旋转震荡30 min, 然后1200 r/min离心10 min, 将25 mL的上清液倒入预先称重的称量瓶中, 110 °C干燥4 h后称重, 复合物的溶解度^[9]用以下公式计算得出:

$$S/\% = \frac{m \times 2}{m_0} \times 100$$

注: S-不同温度的溶解度, %; m-上清液的固体质量, g; m_0 -样品的质量, g。

1.5.2 粒径分析

使用纳米粒度仪测定溶液的粒径分布和储存稳定性, 并研究超声波处理对粒径大小的影响。清洗后的复合物沉淀未经干燥重新溶解于蒸馏水中(100 mg/100 mL), 超声波分别处理2 min、3 min、5 min、7 min、10 min; 功率为750~800 w, 超声5 s, 间歇1 s。分别取未超声和超声不同时间的溶液用于粒径测定。20 °C水的折光率和粘度分别是1.333和1.00 cP。

1.5.3 氧化稳定性

分别称取适量的直链淀粉-CLA复合物样品、物理混合样品和CLA样品于敞口容器中, 将称好的样品储藏于 63 ± 1 °C的烘箱中, 依次间隔0 h、12 h、1 d、2 d、3 d、5 d、10 d精密称取适量的样品, 加入10.0 mL三氯

甲烷/甲醇混合液混匀, 在适当的条件下进行超声波处理, 然后过滤样品(CLA样品不用经过超声波处理和过滤操作), 测定过氧化值吸光度。样品吸光度减去零管吸光度后代入回归方程算得样品中的铁的质量, 然后根据下式计算样品的过氧化值^[10]。

$$X = \frac{c - c_0}{m \times 55.84 \times 2}$$

注: X-样品中过氧化值的含量, meq/kg; c-由标准曲线查得样品中的铁的质量, μg ; c_0 -由标准曲线查得零管铁的质量, μg ; m-样品中CLA的质量, g; 55.84-Fe的原子量; 2-换算因子。

1.6 数据分析

所有数据均为三次实验的平均值, 误差项为标准偏差; 用Origin 8.5软件对数据进行拟合及图形化处理。

2 结果与分析

2.1 短链直链糊精平均聚合度的测定

直链糊精样品制成溶液同溶剂一起流过色谱柱时, 由于大分子向凝胶孔洞的渗透几率和深度小于小分子, 所以大分子比小分子先淋出色谱柱, 以检测器响应为纵坐标, 淋出色谱柱的时间为横坐标, 绘制出HPSEC谱图, 根据标样的分子量, 计算得到直链糊精分子量分布, 色谱图如下:

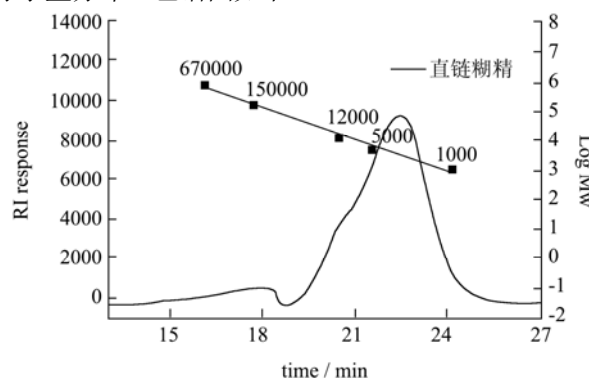


图1 直链糊精的HPSEC图

Fig.1 HPSEC analysis of linear dextrin

蜡质玉米淀粉经过高压蒸煮糊化, 酶解, 离心, 干燥, 重新溶解等处理, 除去了加热冷却到室温下易沉淀的糊精链。蜡质玉米淀粉的支链淀粉分子量很大(大于12000), 而从图1中可以看出, 蜡质玉米淀粉脱支后, 形成的脱支产物分子量仅在1000~12000 u范围内, 即链长的聚合度范围在6~70个葡萄糖残基之间, 表明蜡质玉米淀粉脱支基本完全且得到不同链长的直

链糊精。

2.2 直链糊精-CLA 复合物的检测

2.2.1 扫描电镜分析

扫描电镜 (SEM) 是观察物质形貌及其结构的直观有效的方法。借助SEM可直接观察直链糊精、复合物的颗粒形态及晶粒晶貌。图2是直链糊精和直链糊精-CLA复合物的SEM照片。图中显示,直链糊精呈球形结构,表面光滑,但晶体颗粒之间有较多的黏连;复合物呈块状结构,表面光滑,但具有轻微程度的裂纹。复合物形态与Shiran Zabar^[11]所观察到的CLA-直链糊精复合物的形态类似,但此颗粒形态与钱志伟^[12]等报道的淀粉-油酸复合物的颗粒形态不同,可能的原因有:

(1) 短链直链淀粉的晶型结构不同; (2) 复合物的制备方法不同; (3) 干燥方法不同等。

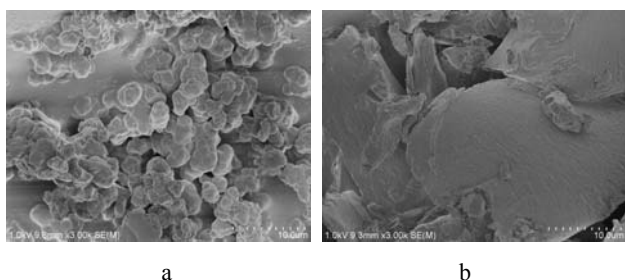


图2 直链糊精和直链糊精-CLA 复合物的SEM图像

Fig.2 SEM micrographs of (a) linear dextrin (b) linear dextrin-CLA complex

注: a: 直链糊精; b: V-型复合物。

2.2.2 X-射线衍射分析

对直链糊精、CLA、直链糊精和CLA的物理混合物和直链糊精-CLA复合物分别进行XRD测试,得到的X-射线衍射图谱如图3所示。

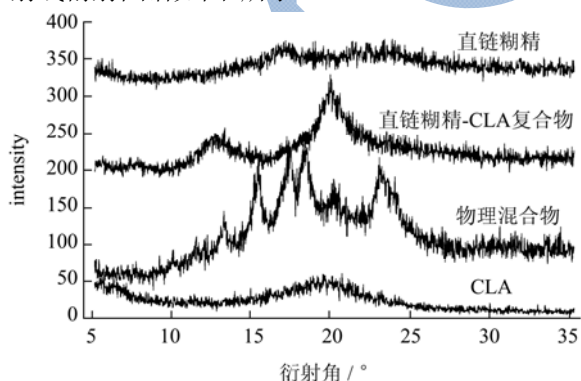


图3 直链糊精、CLA、直链糊精-CLA复合物、直链糊精-CLA物理混合物的X射线衍射图

Fig.3 X ray diffraction diagram of linear dextrin, CLA, complex and physical mixture

从图中可以看出直链糊精的衍射峰分别为 $2\theta = 5.37^\circ$ 、 16.83° 、 23.26° ,证明了直链糊精的晶型为B

型;一般CLA在室温下为液体,而在 19° 附近出现较宽的衍射峰表明样品不纯,存在其他的在室温下结晶的脂肪酸;直链糊精-CLA物理混合物在 13.08° 、 15.24° 、 17.26° 、 18.16° 、 20.04° 、 23.33° 等多处出现衍射峰,分别为直链糊精与CLA样品衍射峰简单的物理叠加,并非分子水平上的复合;而直链糊精-CLA复合物的衍射峰分别为 $2\theta = 7.69^\circ$ 、 12.51° 、 19.86° ,为典型的V型包合物结晶结构。通过对比可以明显看出,直链糊精-CLA复合物中CLA与直链糊精发生了络合,形成了新的V型结晶结构。

2.2.3 差示扫描量热法分析

对直链糊精和直链糊精-CLA复合物分别进行DSC扫描,得到如下图谱。

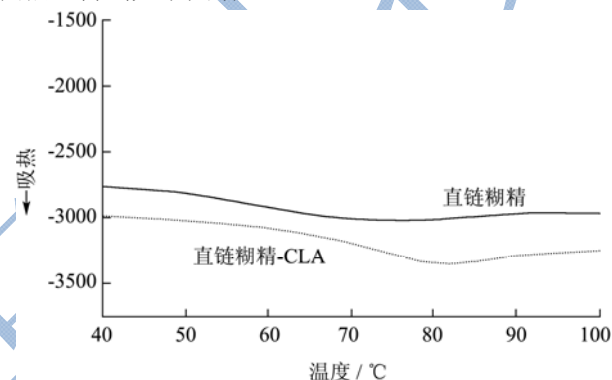


图4 直链糊精和复合物的DSC曲线

Fig.4 DSC analysis of linear dextrin and linear dextrin-CLA complex

从图中可以看出,直链糊精的吸热峰的峰顶温度是 75°C ,加入CLA之后复合物的曲线吸热峰变宽且吸热峰的峰顶温度发生了变化,为 83°C ,且吸热峰的峰面积较大。吸热峰和峰面积的变化,说明有新物质产生,即直链糊精与CLA发生了络合,生成了直链糊精-CLA复合物。因为B-型结构的直链糊精结晶没有V-型结构的复合物结晶稳定性高,CLA配体与直链糊精络合后复合物的熔融温度比直链糊精的高。相对于直链淀粉-CLA复合物^[7,11],该复合物吸热峰温度低可能的原因有: (1) 直链糊精的链较短,熔融温度低; (2) 复合物制备时,使用的结晶温度不同; (3) 复合物属于VI型,是一种亚稳态多晶型物。

2.3 复合物的产率和复合率的测定

CLA正己烷溶液的线性回归方程为: $y=0.062x+0.026$, $R^2=0.999$,在 $3\sim 18\text{ mg/L}$ 范围内,吸光度与浓度呈现良好的线性关系。直链糊精和CLA在 30°C 下复合的平均产率是 $23.83\pm 0.23\%$,平均复合率是 $1.67\pm 0.084\%$ 。复合物产率及复合率都较低的可能原因是: (1) 复合物的产率与直链淀粉的链长、溶解度、

形成复合物的能力和晶体在介质中的沉淀能力有关。样品中聚合度 (DP < 20) 较低的直链糊精含量高, 而这些短链的直链糊精难以和脂肪酸形成包合物。(2) CLA中共轭双键的存在使得该客体分子是弯曲的, 空间和静电排斥导致CLA分子难以进入直链糊精的螺旋内部。(3) 酶解后释放的CLA易被氧化, 由紫外检测法测得的含量较低, 得到的复合率也低。

2.4 物理化学特性

2.4.1 溶解度

由于复合物在水中溶解度的大小决定了复合物的利用效率和应用范围, 而且如果将其添加到食品中, 在食品的生产、加工、制备、处理等过程中, 都会有不可避免的温度变化, 因此本文探究了该复合物在不同温度下的溶解度。

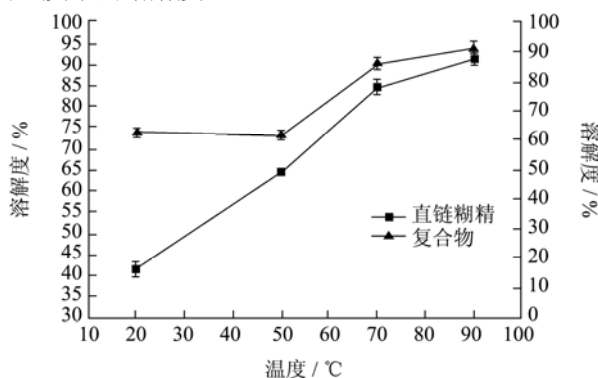


图5 直链糊精和复合物的溶解度

Fig.5 Solubilities (% , db) of liner dextrin and liner dextrin-CLA complex

室温下, 分子量大 (聚合度400以上) 的直链淀粉及其复合物很难溶于水^[10], 而直链糊精及其与CLA形成的复合物都有较好的水溶性, 分别为41.46%和62.64% (图5), 主要是因为蜡质玉米淀粉经异淀粉酶脱支后得到的直链糊精分子量小、聚合度在6~70之间, 远低于直链淀粉的聚合度; 而直链糊精-CLA复合物的溶解度高于直链糊精, 是由于脂肪酸分子的引入, 基团相互作用发生变化, 晶型发生变化; 50 °C后, 两者在水中的溶解度都随着温度的升高而增大, 可达到90%以上, 可能是因为物质的溶解过程为吸热, 温度越高, 溶解度越大, 或物质与水形成氢键的能力随温度的提高而增大; 由此表明, 将直链糊精作为包埋载体, 能较好的解决直链淀粉复合物溶解性低的难题, 提高客体分子的利用效率, 并扩大其应用范围。

2.4.2 超声波对粒径大小和悬浮液稳定性的影响

若扩大客体分子在溶液中的应用范围, 则需要将复合物制成乳液。由于乳液粒径的大小决定它的均匀

分散性和储藏稳定性, 进而决定复合物中生物活性物质的生物利用度, 因此乳液中复合物粒径的分析十分重要。

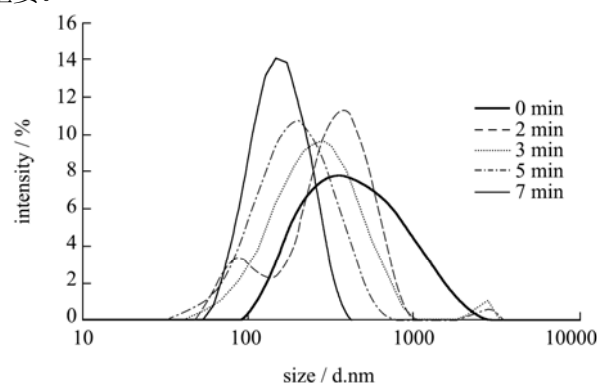


图6 超声波时间对粒径大小分布的影响

Fig.6 Effect of ultrasonication time on particle size distribution of complex

鉴于平均粒径大小和粒径大小分布对于V-型复合物作为传递系统功能特性的重要性^[13], 有必要通过纳米粒度仪研究这些参数。从图6可以看出, 未经超声波处理的溶液平均粒径为708 nm, 粒径大小分布较宽; 而经超声波处理后, 平均粒径和分布都变小, 且随着超声时间的延长粒径逐渐减小, 超声7 min时, 平均粒径约为324 nm; 当继续超声处理时, 纳米级粒径继续变小, 但微米级粒径又出现, 表明过度的超声会引起粒子的重新聚集, 这与Kim等^[6]报道的结果相一致。另外, 未经超声波处理的溶液储存1天后出现沉淀, 而经过超声波处理的溶液仅在储存3天后有少量的沉淀产生, 这是因为超声波处理阻碍了复合物粒子的聚集, 使复合物的粒径变小, 增加了粒子的比表面积, 因此可以有效的改善悬浮液的稳定性。

2.4.3 氧化稳定性

根据CLA浓度与过氧化值吸光度的线性回归方程 $y=0.025x-0.000$ ($R^2=0.998$) 来计算样品中CLA的含量, 进而确定超声波提取复合物中CLA的最佳条件。

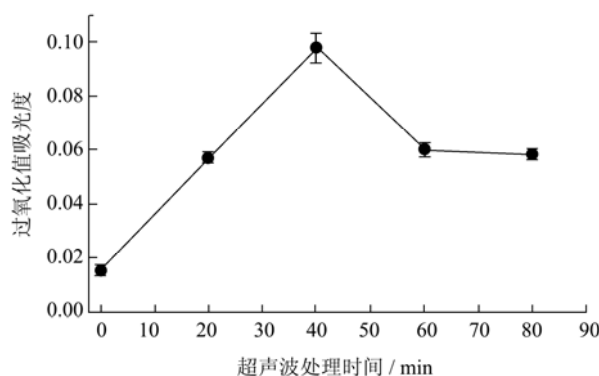


图7 样品的过氧化值吸光度随超声波提取时间的变化

Fig.7 Relation of peroxide value absorbency and ultrasonic extracting time

样品分别用超声波处理0、20、40、60、80 min, 随后过滤并测定滤液的过氧化值吸光度, 如下图7, 根据CLA浓度与过氧化值吸光度的线性关系, 得出最佳的超声波提取时间为40 min, 样品过氧化值随储藏时间的变化如图8所示。

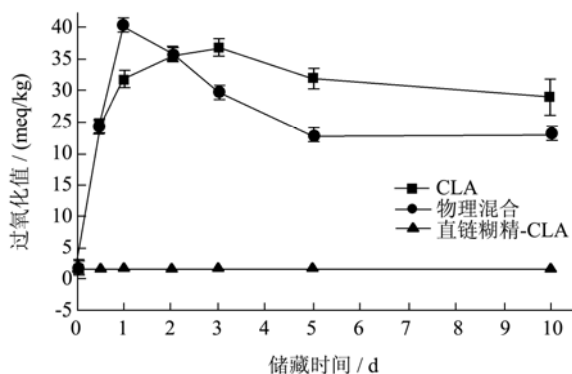


图8 样品过氧化值随储藏时间的变化

Fig.8 Relation of peroxide value and storage time

早在1978年Morrison等^[14]就报道脂质的氧化稳定性可以通过淀粉的包埋作用来提高。因此, 分析直链糊精-共轭亚油酸复合物的目的就在于测试两者形成复合物之后是否能有效提高多不饱和脂肪酸的氧化稳定性。从图8可以看出, 在63 °C储藏12 h后, CLA样品和物理混合物的过氧化值急剧上升, 而在储藏3天后开始缓慢下降, 且随着储藏时间的延长, 两者的颜色变成淡黄并逐渐加深。储藏2 d后, CLA黏度明显增加, 到最后几乎丧失了流动性, 该现象说明CLA在本实验条件下很快被氧化分解, 生成黏度很大的新物质, 减少了与氧气接触反应的机会, 从而出现过氧化值先升后降, 最后几乎保持平稳的现象。直链糊精-CLA复合物样品的过氧化值几乎不变, 颜色也无明显变化; 表明直链糊精-CLA复合物完全保护了CLA免受氧化, 可能的原因是复合物的形成阻碍了氧分子接近多不饱和脂肪酸^[14]。上述结果与杨英等^[12]利用直链淀粉作为包埋材料的实验结果相似。所以, 除直链淀粉之外, 直链糊精的复合物同样可以提高多不饱和脂肪酸的氧化稳定性。

3 结论

本文通过使用水-乙醇法将直链糊精与CLA复合, 得到直链糊精-CLA复合物。复合物经扫描电镜观察呈块状结构, 表面光滑, 但具有轻微程度的裂纹, 与直链糊精的外貌形态不同; X-射线衍射测试表明直链糊精和CLA形成了典型的V型结构复合物; DSC分析表明两者发生了络合, 形成了新的物质; 复合物在水溶液中的粒径可达到纳米级, 溶解度大但储存稳定性差, 超声处理可以提高复合物的储存稳定性; 直

链糊精-CLA复合物对CLA可以起到很好的氧化保护作用。这表明用直链糊精对CLA进行包埋, 是一种有效的提高CLA溶解度和化学稳定性的方法。

参考文献

- [1] Kramer JG, Parodi P, Jensen R, et al. Rumenic acid: A proposed common name for the major conjugated linoleic acid isomer found in natural products [J]. *Lipids*, 1998, 33(8): 835-835
- [2] Bhattacharya A, Banu J, Rahman M, et al. Biological effects of conjugated linoleic acids in health and disease [J]. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 2006, 17(12): 789-810
- [3] Zhang A, Chen ZY. Oxidative stability of conjugated linoleic acids relative to other polyunsaturated fatty acids [J]. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1997, 74(12): 1611-1613
- [4] Xu J, Zhao W, Ning Y, et al. Improved stability and controlled release of omega3/omega6 polyunsaturated fatty acids by spring dextrin encapsulation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2): 1633-1640
- [5] 王芳, 田建文. 微胶囊技术在食品抗氧化剂中的应用研究进展[J]. *食品与机械*, 2010, 26(4): 149-152
WANG Fang, TIAN Jian-wen. Progress of microencapsulation application in food anti-oxidants [J]. *Food and Machinery*, 2010, 26(4): 149-152
- [6] Kim E-A, Kim J-Y, Chung H-J, et al. Preparation of aqueous dispersions of coenzyme Q10 nanoparticles with amylose/maize starch and its dextrin [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2012, 47(2): 493-499
- [7] 杨英, 顾正彪, 张根义. 直链淀粉-共轭亚油酸分子间复合特性的研究[J]. *中国粮油学报*, 2009, 24(4): 50-54
YANG Ying, GU Zheng-biao, ZHANG Gen-yi. Amylose-conjugated linoleic complexation [J]. *Chinese Cereals and Oils Association*, 2009, 24(4): 50-54
- [8] Zhou X, Wang R, Zhang Y, et al. Effects of amylose chain length and heat treatment on amylose-glycerol monocaprate complex formation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 95(1): 227-232
- [9] Van Hung P, Phat NH, Phi NTL. Physicochemical properties and antioxidant capacity of debranched starch-ferulic acid complexes [J]. *Starch - Stärke*, 2013, 65(5-6): 382-389
- [10] 杨英, 张根义. 直链淀粉、β-环糊精-共轭亚油酸复合物对共轭亚油酸的氧化保护研究[J]. *食品研究与开发*, 2008, 29(5): 1-4
YANG Ying, ZHANG Gen-yi. Effect of oxidation protection by amylose-lipid and β-cyclodextrin-lipid complexes for conjugated linoleic acid [J]. *Food Research and Development*, 2008, 29(5): 1-4

- [11] Zabar S, Lesmes U, Katz I, et al. Studying different dimensions of amylose-long chain fatty acid complexes: Molecular, nano and micro level characteristics [J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(7): 1918-1925
- [12] 钱志伟,杨留枝,秦令祥,等.V-型直链淀粉-油酸复合物的制备与结构表征[J].*食品科技*,2011,36(7):229-232
QIAN Zhi-wei, YANG Liu-zhi, QIN Ling-xiang, et al. The preparation and characterization of v-type amylose-oleic acid complex [J]. *Food science and technology*, 2011, 36(7): 229-232
- [13] Lesmes U, Cohen SH, Shener Y, et al. Effects of long chain fatty acid unsaturation on the structure and controlled release properties of amylose complexes [J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(3): 667-675
- [14] Morrison WR. The stability of wheat starch lipids in untreated and chlorine-treated cake flours [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1978, 29(4): 365-371

现代食品科技