

国外现代食品科技系列

食品淀粉的结构、功能及应用

[瑞典] Ann-Charlotte Eliasson 编 赵凯 等译

STARCH IN FOOD: STRUCTURE,
FUNCTION AND APPLICATIONS

 中国轻工业出版社

CHINA LIGHT INDUSTRY PRESS

国外现代食品科技系列

食品淀粉的结构、 功能及应用

Starch in Food: Structure, Function and Applications

[瑞典] Ann-Charlotte Eliasson 编 赵 凯 等译

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

食品淀粉的结构、功能及应用/(瑞典)伊莱亚森
(Ann-Charlotte Eliasson) 编; 赵凯等译. —北京:
中国轻工业出版社, 2009. 1

(国外现代食品科技系列)

书名原文: Starch in Food: Structure, Function and
Applications

ISBN 978-7-5019-6519-9

I. 食… II. ①伊…②赵… III. 食品-淀粉-研究
IV. TS236

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 100356 号

Original English language edition published by Woodhead Publishing Ltd.

Copyright © 2004 Woodhead Publishing Limited

All Rights Reserved Woodhead Publishing Limited

责任编辑: 马妍 责任终审: 滕炎福 封面设计: 锋尚设计
版式设计: 王超男 责任校对: 吴大鹏 责任监印: 胡兵 张可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 河北省高碑店市鑫昊印刷有限责任公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2009 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 20.5

字 数: 467 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-6519-9/TS · 3803 定价: 42.00 元

著作权合同登记 图字: 01-2006-1097

读者服务部邮购热线电话: 010-65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010-85119845 65128898 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

50998K1X101ZYW

序

淀粉及其制品深加工一直是食品工业的支柱产业之一，无论是原淀粉、变性淀粉还是其它的淀粉衍生物都广泛地应用于食品与发酵工业的不同领域。

本书是一本专门探讨淀粉特性及其在食品工业中应用的专著，是迄今国内外淀粉科学领域内一本较新的参考书，反映了国际上淀粉科学研究的最新动态和学科前沿。书中各章节的作者皆为国际上对淀粉科学有较深造诣的知名学者。因此，本书各专题的论述具有权威性和较高的参考价值。同时，近年来淀粉类著作（教材和专著）尚无对淀粉在食品中的应用方面的专题论述，本著作的翻译出版将填补国内相关领域的市场空白。

本书内容上具有科学性、新颖性、实用性强和覆盖面广的特点。它既从总体上探讨了淀粉的结构、功能及应用，又分专题介绍了食品工业中最常用淀粉的特性及变性，包括目前具有很大应用前景的大米淀粉、小麦淀粉及新型玉米淀粉的结构和功能性，同时又介绍了部分热带淀粉资源的加工和应用特性，这部分内容在国内的淀粉类著作中鲜有涉及。

在应用部分，集中介绍了冷冻食品、粉末食品及新产品开发过程对淀粉品质的要求与改善，并进一步探讨了淀粉-脂质相互作用对食品加工过程的影响。

本书的出版可使国内相关的企业和广大科技人员及时了解淀粉化学与加工领域的最新进展，对淀粉资源的开发及其在食品工业中的进一步应用将起到良好的促进作用。

赵凯博士是一位优秀的青年教师，治学严谨，勤奋钻研，多年来一直从事淀粉化学与加工领域的研究工作，近年来主持和参与了多项国家级、省部级及企业横向合作项目，并从事发展中国家玉米及淀粉深加工技术国际培训工作，积累了较丰富的科研及实践经验。

通观全书，对淀粉化学、加工及在食品工业中的应用都作了比较系统的介绍，内容丰富，论述严谨，文笔流畅，是一部很好的译作，值此书即将出版之际，乐为之序。

黑龙江省食品药品监督管理局常务副局长
国务院政府特殊津贴专家、食品学科教授

张守文

译者序

淀粉是食品与发酵工业的重要基础原料，广泛地应用于冷冻食品、烘焙食品、肉制品、乳制品、保健食品等相关领域，淀粉及其相关产品无论是产量还是种类都发展迅速。目前国内的图书市场中淀粉深加工类图书主要侧重于原淀粉及变性淀粉的生产技术及应用，尚无关于淀粉的化学、变性及在食品工业中应用的系统性著作。

本书由来自美国、英国、澳大利亚、丹麦、瑞典等国的研究机构及大学的国际著名专家完成，具有紧跟国际前沿、信息量大、理论与实践并重、内容丰富等特点。本书系统地阐述了淀粉化学、结构分析，淀粉酶，谷物、块茎淀粉及热带淀粉资源，淀粉生物工程学，淀粉在冷冻食品、微胶囊食品及新产品开发中的应用等方面内容。相信本书对我国淀粉及其深加工领域的相关专业人员会起到一定的启迪和借鉴作用，对相关专业的师生也具有很好的参考价值。

本书由赵凯（哈尔滨商业大学副教授、博士）、缪铭（江南大学在读博士）、杨春瑜（哈尔滨商业大学副教授、博士）、方蕾（哈尔滨学院讲师、硕士）、杨春华（哈尔滨商业大学讲师、在读博士）、谷广焯（哈尔滨商业大学在读硕士）共同翻译完成（以上按承担的工作量排序）。其中赵凯译目录、第1章、第3章、第4章，缪铭译第8章、第13章、第14章、第15章，缪铭和赵凯译第5章、第12章，杨春瑜译第2章、第9章，方蕾译第10章、第11章，杨春华译第7章，谷广焯和赵凯译第6章。全书由赵凯汇总统稿。江南大学在读硕士王庆新也参加了第9章、第12章部分内容的初译，在此一并表示感谢。

原书共四篇，第一篇主要介绍植物淀粉的分析及变性技术，第二篇主要阐述了淀粉的来源及特性，第三篇主要阐述了淀粉作为一种食品原料如何应用于食品工业，第四篇主要探讨淀粉的营养特性。本次翻译从体系的完整性及篇幅控制方面考虑，略去了原书第一篇第一章（淀粉的生物合成）及第四篇的内容，这样处理既保留了原书的主体，同时也使译本内容更为紧凑。读者若要了解相关内容可参考原著相关章节。

本书的出版，得到了国家自然科学基金项目“抗性淀粉抑制大鼠高血脂形成及影响食品流变学机理研究（30271117）”及黑龙江省十一五重大攻关项目“玉米综合加工关键技术研究（GA06B401）”的支持，在此表示感谢！

本书翻译过程中得到了中国轻工业出版社同志们的大力支持和帮助，同时也得到了笔者目前从事研究工作的国家大豆工程技术研究中心博士后科研工作站的大力协助，特此一并致谢！

由于本书原版编者众多、风格迥异，给翻译带来了很大困难，加上时间仓促，译稿中错误和不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

译者

供稿者联系资料

Chapter 1

Dr E. Bertoft

Department of Biochemistry and Pharmacy

Åbo Akademi University PO Box 66 FIN
20521 Turku Finland

Tel: 358 2 215 4272 Fax: 358 2 215 4745

E-mail: eric.berthoft@abo.fi

Chapter 2

Dr A. Blennow The Royal Agriculture and
Veterinary University Denmark

E-mail: Andreas. Blennow@plbio.kvl.dk

Chapter 3

Dr D. P. Butler, Dr M. J. E. C. van der Maarel
and Dr P. A. M. Steeneken
TNO Nutrition and Food Research Institute
Groningen The Netherlands

E-mail: dbutler38@hotmail.com maarel@
voeding.tno.nl

Chapter 4

Professor A. Donald Department of Physics
Cavendish Laboratory

University of Cambridge Madingley Road Cam-
bridge CB3 0HE

Tel: +44 1223 337382 Fax: +44 1223 337000

E-mail: amd3@phy.cam.ac.uk

Chapter 5

Professor M. Peris – Tortajada Department of
Chemistry
Polytechnic University of Valencia 46071
Valencia Spain

E-mail: mperist@qim.upv.es

Chapter 6

Professor H. Cornell Department of Applied
Chemistry
RMIT University City Campus GPO Box 2476V
Melbourne Victoria 3001 Australia

Tel: 0061 3 -9925 2117 Fax: 0061 3 -9039 1321

E-mail: hugh.cornell@rmit.edu.au

Chapter 7

Dr W. Bergthaller Federal Research Center for
Nutrition and Food
Location Detmoed and Muenster Institute for
Cereal, Potato and Starch Technology PO Box
1354 Detmold 32756 Germany

Tel: +49 5231 741320 Fax: +49 5231 741300

E-mail: w.bergthaller@bagkf.de; wolfgang.
bergthaller@t-online.de

Chapter 8

Dr C. Bergman University of Nevada Las Vegas
Nevada 89154 USA

Dr J. Bao Zhejiang University Huajiachi Hangzhou
310029 China

E-mail: bergman5@univ.nevada.edu
jsbao@zju.edu.cn

Fax: +44 (0) 161 435 3221

E-mail: pauline.taggart@nstarch.com

Chapter 12

Dr T. Luallen Cargill Inc Specialty Food and
Pharma Solutions

BU PO Box 1467 Cedar Rapids IA 52406 USA

Tel: 319 399 6187 Fax: 319 399 6123

E-mail: tom_luallen@cargill.com

Chapter 9

Professor P. J. White and Ms A. Tziotis Department of
Food Science and Human Nutrition and
Centern for Utilization Research
2312 Food Science Building Iowa State University
Ames Iowa USA

Tel: 515 294 9688 Fax: 515 294 8181

E-mail: pjwhite@iastate.edu

Chapter 13

Professor H. D. Goff Department of Food Science
University of Guelph

Guelph Ontario N1G 2W1 Canada

Tel: 519 824 4120 Fax: 519 824 6631

E-mail: dgoff@uoguelph.ca

Chapter 10

Dr S. N. Moorthy Central Tuber Crops Research
Institute

Sreekariyam Thiruvananthapuram 695 017
Kerala India

Tel: 0471 598551 Fax: 0091 471 590063

E-mail: sn_moorthy@rediffmail.com

Chapter 14

Professor A - C. Eliasson and M. Wahlgren
Food Technology Division

Lund University Box 124 22100 Lund Sweden

Tel: +46 222 9674 Fax: +46 222 9517

E-mail: ann-charlotte.eliaasson@livsteki.lth.se

Chapter 11

Dr P. Taggart National Starch and Chemical
Ltd Prestbury Court Green Court Business Park
333 Styal Road Manchester UK

Tel: +44 (0) 161 435 3200

Chapter 15

Dr P Forssell VTT Biotechnology Tietotie 2 PO
Box 1500
02044 VTT Finland

E-mail: Pirkko.Forsell@vtt.fi

目 录

1 淀粉结构分析	(1)
1.1 引言: 淀粉组分的结构	(1)
1.2 淀粉级分分离	(2)
1.3 直链淀粉分析	(3)
1.4 支链淀粉分析	(5)
1.5 中间级分分析	(14)
1.6 化学变性淀粉分析	(15)
1.7 未来趋势	(16)
1.8 进一步的信息与建议	(17)
1.9 参考文献	(18)
2 淀粉生物工程学	(33)
2.1 引言: 淀粉的重要性	(33)
2.2 基因变性技术和淀粉结构表征	(34)
2.3 改进淀粉的产量和结构	(36)
2.4 变性淀粉的物理和化学性质	(42)
2.5 食品加工中变性淀粉的功能和应用	(44)
2.6 确保淀粉的成功变性	(45)
2.7 未来趋势	(47)
2.8 参考文献	(48)
3 淀粉酶	(57)
3.1 引言: 酶的重要性	(57)
3.2 酶变性淀粉	(58)
3.3 食品加工用淀粉酶的开发	(66)
3.4 未来趋势	(70)
3.5 参考文献	(70)
4 淀粉结构与功能	(78)
4.1 引言: 不同尺度堆积概述	(78)
4.2 支链淀粉链结构对堆积程度的影响	(81)
4.3 改善淀粉颗粒内部堆积状态	(84)
4.4 糊化过程	(87)
4.5 淀粉颗粒结构在食品加工中的应用	(90)

4.6	结论与展望	(92)
4.7	进一步的信息与建议	(92)
4.8	参考文献	(93)
5	食品中淀粉的测定	(99)
5.1	引言	(99)
5.2	样品前处理	(99)
5.3	食品中淀粉的分析方法	(101)
5.4	食品中淀粉测定的最新技术进展	(108)
5.5	未来趋势	(109)
5.6	更进一步的信息与建议	(111)
5.7	参考文献	(112)
6	小麦淀粉的功能性	(115)
6.1	引言: 食品工业用小麦淀粉的加工	(115)
6.2	小麦淀粉的颗粒结构和分子结构	(116)
6.3	小麦淀粉的颗粒、成膜和糊的功能性	(120)
6.4	淀粉糊和淀粉凝胶的流变学性质	(122)
6.5	小麦淀粉的功能改善及化学变性	(125)
6.6	小麦淀粉糖浆	(130)
6.7	淀粉基产品分析	(132)
6.8	未来趋势	(133)
6.9	进一步的信息与建议	(133)
6.10	参考文献	(135)
7	马铃薯淀粉的开发	(138)
7.1	引言	(138)
7.2	马铃薯淀粉的成分及流变学特性	(138)
7.3	马铃薯淀粉的生产技术	(141)
7.4	改进食品工业用马铃薯淀粉的功能特性	(141)
7.5	未来趋势	(145)
7.6	参考文献	(147)
8	大米淀粉的功能性	(150)
8.1	引言	(150)
8.2	米粉及大米淀粉	(151)
8.3	大米淀粉的组成成分	(152)
8.4	大米淀粉的结构和功能特性	(153)
8.5	大米淀粉的糊化和结构特性	(160)

8.6	大米淀粉的老化及其它性质	(166)
8.7	提高食品加工用大米淀粉的功能特性	(168)
8.8	未来趋势	(171)
8.9	更进一步的信息与建议	(172)
8.10	参考文献	(172)
9	新型玉米淀粉	(179)
9.1	引言：玉米淀粉在食品加工中的应用	(179)
9.2	食品加工用玉米淀粉功能的改进：天然玉米的胚乳突变株	(181)
9.3	化学变性玉米淀粉在食品工业中的应用	(185)
9.4	遗传变性玉米淀粉在食品工业中的应用	(189)
9.5	未来趋势	(191)
9.6	进一步的信息与建议	(192)
9.7	参考文献	(192)
10	热带淀粉资源	(198)
10.1	引言：热带淀粉资源	(198)
10.2	木薯淀粉的特征和性质	(202)
10.3	甘薯淀粉的特征和性质	(207)
10.4	山药和天南星科植物淀粉的特征和性质	(208)
10.5	其它块根淀粉的特征和性质	(212)
10.6	食品工业用变性热带淀粉	(219)
10.7	未来趋势	(221)
10.8	参考文献	(221)
11	淀粉作为食品成分的加工和应用	(227)
11.1	引言	(227)
11.2	淀粉的加工	(227)
11.3	淀粉的结构	(229)
11.4	淀粉的变性	(231)
11.5	技术参数	(234)
11.6	淀粉的应用	(237)
11.7	目前欧洲食品法中规定使用的淀粉	(245)
11.8	致谢	(246)
11.9	参考文献	(246)
12	淀粉在食品新产品开发中的应用	(247)
12.1	引言	(247)
12.2	淀粉的成分	(248)

12.3	原淀粉和变性淀粉在食品中的应用	(249)
12.4	选择淀粉的方法	(251)
12.5	影响食品中淀粉性质的因素	(255)
12.6	利用淀粉的功能性质提高食品质量	(258)
12.7	参考文献	(269)
13	变性淀粉和冷冻食品稳定性的关系	(270)
13.1	引言	(270)
13.2	冷冻食品的结构和稳定性	(270)
13.3	变性淀粉对改善冷冻食品品质的作用	(275)
13.4	未来趋势	(278)
13.5	进一步的信息与建议	(278)
13.6	参考文献	(278)
14	淀粉和脂质的相互作用	(282)
14.1	引言	(282)
14.2	淀粉-脂质复合物的结构和性质	(282)
14.3	淀粉的脂质和乳化剂分析	(287)
14.4	脂质对淀粉性质的影响	(289)
14.5	直链淀粉-脂质复合物的酶降解	(291)
14.6	未来趋势	(291)
14.7	参考文献	(292)
15	淀粉及其制品在微胶囊化中的应用	(299)
15.1	引言: 微胶囊化在食品加工中的应用	(299)
15.2	淀粉在微胶囊化中的应用	(300)
15.3	以淀粉制品为微胶囊壁材的食品成分	(304)
15.4	未来趋势	(305)
15.5	参考文献	(305)

1 淀粉结构分析

E. Bertoft, Åbo Akademi University, Finland

1.1 引言：淀粉组分的结构

大部分天然存在的淀粉颗粒，不论其来自何种植物或组织，都包含两种主要的多糖，即直链淀粉和支链淀粉。这两种聚合物都是由 α -D-葡萄糖通过1,4糖苷键连接而成的短链或长链。支链淀粉是多数淀粉的主要成分，由许多短链构成，这些短链在还原端通过 α -1,6糖苷键连接在一起，这使得支链淀粉成为高度分支的高分子多糖^[1]。直链淀粉仅由一条单链或几条长链构成，其分子为线性或轻度分支的^[2]。大多数淀粉含20%~30%的直链淀粉^[3~5]。然而，某些突变株的直链淀粉含量很低，甚至完全不含直链淀粉。因为其种子的胚乳如蜡质物，通常称作蜡质型^[4~8]。其它类型的淀粉都含有较多的直链淀粉^[5,7~10]。高直链淀粉的颗粒形态或多或少有些不规则^[11]，一般含有称为中间级分的另外一种多糖，其结构介于直链淀粉和支链淀粉两种主要成分之间^[12]。

虽然淀粉的化学组成比较简单，但对其进行结构分析并不容易。对于任何聚合物来讲，组成它的化学单体的序列是非常重要的，蛋白质很容易通过组成它的20种氨基酸顺序判定其特性，而核酸一般通过组成它的核苷酸序列进行分析。很多多糖至少由两种碳水化合物组成，但对淀粉组分和其它葡聚糖来讲，则很难将单一类型的碳水化合物组织成有意义的次序。因此，需要利用特殊参数来描述淀粉组分的特性。对于结构较复杂的支链淀粉进行分析时，这些参数更为有用。在支链淀粉中短链聚集成束^[13~16]，这些束结构通过长链相互连接^[17]。支链淀粉结构中不同类型的链、链段见图1.1。

根据Peat等提出的经典命名法^[18]，A链被定义为不可替代链，而B链则可被其它链替代。大分子支链淀粉还含有一个C链，其具有唯一的还原末端。实验表明，C链无法同B链区分开。B链还可进一步分为Ba链和Bb链，前者可被一条或多条A链取代，而后者可被一条或多条B链取代。Hizukuri提出^[17]，根据B链在束结构模型中的位置也可分为B1链、B2链、B3链等。其中，B1链是短链，是束结构的组成部分，而B2链、B3链等则是长链，跨越2个或多个束结构，并将其连接起来。后一种对B链的划分方式不用于直链淀粉，因为在其中没有发现束结构。

也可根据链的长短来描述链的特性，但对链长无确切的定义（见图1.1）。而且，对链长的定义，直链淀粉与支链淀粉差别很大。不同的链进一步被分成特征性的片段，外链指从最外面的分支点延伸到非还原端的部分^[1]。这样，所有的A链都是外链，而部分B链也属于外链。其它的B链称作总内链，包括所有分支点上的葡萄糖残基^[20]。另一种定义是核心链，其不包含最外分支点上的残基^[21]。最后，内链被定义为分支点之间的B链片段，其不包含分支点上的葡萄糖残基^[1]。为了应用方便，一般认为分子还原末端的片段也属于内链。

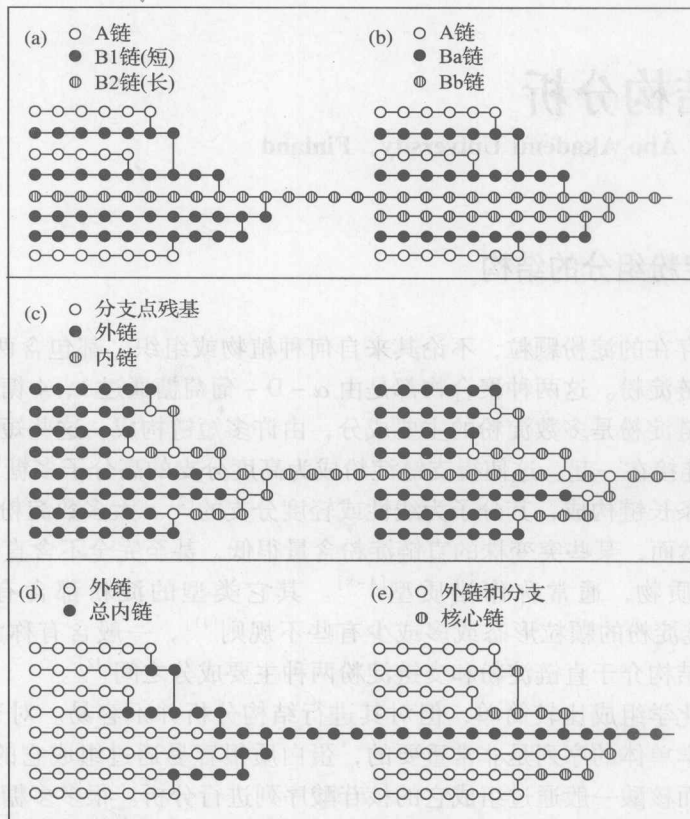


图 1.1 支链淀粉分支结构中不同的链和链段定义

注：圆圈代表葡萄糖残基，横线代表 1, 4 糖苷键，竖线代表 1, 6 糖苷键。

采用淀粉酶对淀粉成分进行限制性水解，可很方便地获得上述链段。用于淀粉结构分析的酶主要有三类^[22]。最广泛应用的是脱支酶，因其可专一性地水解 $\alpha-1, 6$ 糖苷键，故可将链段从大分子上水解下来。第二类是外切酶，从淀粉非还原端附近水解 $\alpha-1, 4$ 糖苷键，因其水解不能越过分支点，所以，水解后，大部分外链被去掉，留下含有分支点的极限糊精。葡糖淀粉酶属于外切酶中的特例，在一定条件下，其也可水解分支点，因此，最终将淀粉完全水解成葡萄糖。第三类是内切酶，主要作用于内链，同时其也可水解外链。

本章将重点阐述采用酶法对淀粉成分中的支链淀粉进行结构分析的主要原理。

1.2 淀粉级分分离

进行淀粉结构分析时，通常将淀粉样品按其组成，分成直链淀粉和支链淀粉，在有些情况下还包含中间级分。在对淀粉进行分级前，应将淀粉脱脂处理，一般采用索氏抽提法，用 85% 甲醇作溶剂，然后将淀粉样品完全溶解。一般将淀粉溶解于二甲基亚砜 (DMSO)，或 6~10mol/L 尿素溶液，或 90% DMSO 和 10% 6~10mol/L 尿素混合溶液中，并在室温或沸水浴下搅拌。有时候也采用 0.5mol/L KOH 或 NaOH 作为溶剂溶解淀粉。在

很多应用中,淀粉颗粒先分散在 1~2mol/L 氢氧化物溶液中,然后进行稀释。在高 pH 条件下,应该避免或严格控制加热,以防淀粉在碱性条件下降解。然而,在溶液中,支链淀粉分子还有聚集倾向。为获得完全分散的样品,淀粉应在乙醇溶液中沉淀,然后再溶解。

淀粉分级的经典方法是 Schoch 及其改进方法,该方法使直链淀粉与正丁醇形成不溶性复合物,从而在溶液中沉淀出来,而支链淀粉仍留在上清液中。Lansky 等^[36]采用多种戊烷基醇混合物(Pentanol)沉淀直链淀粉,也可采用水溶性的正丁醇和 3-甲基-正丁醇混合沉淀直链淀粉^[37-38]。在一些玉米淀粉中,在直链淀粉与丁醇形成的复合物上得到一些中间和松散层的高分子支链淀粉^[39]。多次沉淀可提高直链淀粉纯度^[38,40]。Banks 和 Greenwood^[41]提出了适用于小麦淀粉级分分离的方法,该法将直链淀粉与麝香草酚形成的复合物沉淀出来。

Matheson 和 Welsh^[42]提出了另一种淀粉级分分离的方法,不沉淀直链淀粉,而是将支链淀粉与外源凝集素伴刀豆球蛋白 A 形成复合物,然后将其沉淀出来,再采用蛋白酶将外源凝集素(一种蛋白质)水解去除^[43]。虽然采用该方法可获得较纯的支链淀粉,但是,如果原淀粉样品中若含有分支状的中间级分,则也会随支链淀粉沉淀析出^[42,44]。伴刀豆球蛋白 A 与支链淀粉的结合力与外源凝集素浓度和多糖结构有关。

凝胶渗透色谱(GPC)也可用于实验室淀粉分级,支链淀粉从柱的空体积洗脱出来,易于收集,而直链淀粉则部分进入凝胶颗粒中。在一些情况下,中间级分流出时间介于支链淀粉和直链淀粉之间^[24,44]。一般采用 Sepharose CL 2B 凝胶颗粒,采用碱液洗脱。

1.3 直链淀粉分析

虽然在大多数淀粉颗粒中,直链淀粉含量较少,但其对淀粉特性有较大影响。传统上,将直链淀粉定义为线性长链分子,由 $\alpha-1,4$ 糖苷键连接起来。然而,大多数淀粉也含有一些轻度分支的直链淀粉分子。对直链淀粉的定义无特定的链长数值,甚至有时将淀粉水解后获得的线性短链糊精称为直链淀粉。由于短链糊精可通过支链淀粉水解产生,故有时会引起歧义。

1.3.1 直链淀粉含量

直链淀粉可能是螺旋结构提出后的第一种生物聚合物^[51]。众所周知的碘和淀粉形成的深蓝色复合物,后来证明是与直链淀粉形成的螺旋构象,很多学者对其进行了深入研究^[53-55]。复合物的颜色和强度与链长(CL)有关^[56]。CL > 80 时,光的最大吸收波长(λ_{\max}) > 610nm。若链长缩短,则 λ_{\max} 减小,复合物颜色逐渐变红。支链淀粉上的短链,其 λ_{\max} 范围为 530~575nm^[57-60]。蓝值^[61]定义为在 680nm 下,1mg 淀粉溶解在 100mL 碘液中(含 2mg 碘和 20mg 碘化钾)的吸光度值。蓝值的“真”值应乘以 4,因为以前的比色计使用 4cm 的比色皿,而现代比色计使用 1cm 的比色皿。直链淀粉的蓝值(BV)为 1.01~1.63^[38-40,57,58,60,62],而支链淀粉的蓝值为 0.08~0.38^[39,57,58,60,62]。蓝值易于测定,但其主要用于直链淀粉的定性测定。

最常用的直链淀粉定量测定方法是测定淀粉吸收碘的能力(IA)^[63]。已有自动安培电位滴定法用于测定 IA^[59]。多数情况下,每 100g 直链淀粉可吸收约 20g 碘,而支链淀粉则

仅可吸收 0.5 ~ 1.1g。脱脂处理后淀粉样品中直链淀粉的含量可由 IA 计算得出,以直链淀粉的 IA 值为 20,则:

$$\text{表观直链淀粉百分比} = \text{IA}_{\text{淀粉}} / 20 \times 100 \quad (1.1)$$

一些淀粉,比如高直链淀粉,其中的支链淀粉平均链长较长,对这些淀粉测定时,其 IA 值较高,这导致测定直链淀粉含量时结果偏高。一些籼米中也含有较多的长链支链淀粉,这也对直链淀粉含量测定产生干扰。所以,应考虑到纯化的支链淀粉的 IA 值,对得到的表观直链淀粉含量应进行校正:

$$\text{直链淀粉百分比} = (\text{IA}_{\text{淀粉}} - \text{IA}_{\text{样品淀粉中的支链淀粉}}) / (\text{IA}_{\text{直链淀粉}} - \text{IA}_{\text{支链淀粉}}) \times 100 \quad (1.2)$$

很多淀粉中,尤其是谷物淀粉,其中的直链淀粉有相当一部分与类脂形成复合物,主要是与磷脂形成复合物。这些类脂-直链淀粉复合物(LAM)无碘吸收值^[3,5,68,69]。Morrison 和 Laigenelet 阐述了用比色法测定 LAM 和直链淀粉含量的方法^[27]。该方法将淀粉颗粒溶解于 90% DMSO 和 10% 6mol/L 尿素热溶液中,加入碘液,然后测定其在 635nm 处的吸光度值,可获得表观直链淀粉含量(游离直链淀粉, FAM),然后将部分溶解淀粉样品采用乙醇脱脂,测定其中总直链淀粉含量,然后,用下式计算直链淀粉含量:

$$\text{直链淀粉百分比} = (28.414 \times \text{吸光度值}) - 6.218 \quad (1.3)$$

LAM 的含量可从总直链淀粉与 FAM 的差值得^[27]。

Knutson 和 Grove^[70]提出了玉米淀粉,包括高直链玉米淀粉中直链淀粉估测的方法,基本过程为,淀粉颗粒在不加热的情况下于 3mol/L CaCl₂ 溶液中糊化,然后在 60 ~ 70℃ 于碘-二甲基亚砷混合物中进行超声波降解,经稀释后,在 600nm 处读其吸光度值,然后通过标准曲线确定其直链淀粉含量。Mohammadkhani 等^[71]提出一种微量法,只需要 2 ~ 3 粒谷物种子,就可测定其中的直链淀粉含量。Campbell 等^[72]指出,近红外光谱法可部分替代碘显色法,从而在育种中能够快速测定表观直链淀粉含量。

淀粉中直链淀粉含量也可通过 GPC^[24,31,73] 及高效排阻色谱法(HPSEC)^[67,74,75] 进行测定。然而,支链淀粉的溶解问题将对测定结果产生一定影响^[30]。在不同的直链淀粉含量测定方法中,采用以 TSK HW75S 为填料的色谱柱,用 GPC 法进行测定,结果最准确,虽然直链淀粉和支链淀粉通常无法获得基线分离^[44]。用 GPC 法时,通过测定流出液的 BV^[76] 来确定直链淀粉含量^[24,50,73,77],通过注碘 HPSEC 法在线检测其含量^[78-80]。另一种方式是在采用 GPC 及 HPSEC 法之前,采用酶对淀粉样品进行脱支处理^[67,83]。测定时,支链淀粉的长链比短链先被洗脱出来^[84]。即使在此条件下,两种组分也难以获得基线分离。

1.3.2 直链淀粉结构分析

直链淀粉分子大小通常用聚合度(DP),而不用分子质量来表示。DP 可以通过光散射测定特性黏数测定^[85] 或采用 Park-Johnson 试剂^[87],以 Hizukuri 等^[37,88] 改良的还原末端分析法测定。不同植物来源直链淀粉的数均聚合度(DP_n)为(0.51 ~ 6.34) × 10³^[37,38,40,57,58,85,89-91],而重均聚合度(DP_w)要高一些(见表 1.1)^[38,60,85]。以 Toyosoda TSK-GEL PW 柱,用 HPSEC 法可测定一系列样品中直链淀粉分子大小,采用折光检测器(RI)和小角激光光散射仪(LALLS)偶联检测^[85,92]。马铃薯和木薯直链淀粉重均聚合度分布较宽分别为 DP_w(0.84 ~ 21.8) × 10³ 和 DP_w(0.58 ~ 22.4) × 10³,而葛根直链淀粉则相对分布较窄 [DP_w(0.48 ~ 12.3) × 10³]。

表 1.1 直链淀粉特性

来源	全组分		脱支形成的 β -极限糊精				
	DP _w	DP _n	DP _w	CL _n	NC ^a	NC ^a	X ^b
大米(粳米) ^[38,97]	2820~2950	1100~1110	3080~3500	890~1030	105~115	8.5~9.0	0.31~0.43
大米(籼米) ^[38,97]	2290~2720	920~1040	2480~3460	790~890	90~105	5.7~9.7	0.32~0.49
玉米 ^[90]	2270~2500	930~990	2700~3000	790~850	140~160	5.3~5.4	0.44~0.48
小麦 ^[58]	2360~5450	830~1570	1670~5880	700~1430	50~71	12.9~20.7	0.26~0.44
大麦 ^[60]	5580	1570	5930	1440	120	12.0	0.35
荸荠 ^[111]	4210	800	4150	1200	108	11.1	0.11

注: a. 每个脱支直链淀粉分子的平均链值;

b. 脱支直链淀粉分子的摩尔分数。

相当一部分直链淀粉,依淀粉来源不同,一般占总量的10%~50%,含有轻度分支的大分子^[37,93,94]。这些分支的分子较线性分子大,一般每分子有5~20个链(表1.1)。用硼氢化钠处理玉米分支直链淀粉C链的还原端,用氚(³H)做标记,发现其链长分布为200~700^[96]。Takeda和Hizukuri与他们的合作者^[2,94,97]一起研究了分支直链淀粉的特性,用其来制备 β -极限糊精(β -LDs)。所有线性直链淀粉以及分支直链淀粉的外链都被水解(具体使用的淀粉酶,见1.4节)。分支直链淀粉的摩尔分数(X)可由下式计算^[58,94]:

$$X_{\text{分支直链淀粉}} = \text{NC}_{\text{总直链淀粉}} / (\text{NC}_{\beta\text{-LD}} - 1) \quad (1.4)$$

其中NC代表每分子的平均链数。Takeda等^[98]对玉米直链淀粉级分在正丁醇溶液中进行进一步分离,发现有少量的高分子质量的分支成分仍在上清液中。这表明直链淀粉中含有一部分分支短链,它们可能形成较小的不完全束结构。

1.4 支链淀粉分析

支链淀粉的分子质量较直链淀粉大得多,采用GPC或SEC研究其链长分布时,没有合适的媒介,另外支链淀粉容易形成分子聚集体或存在链段断裂的风险,所以难以获得支链淀粉这种大分子的精确平均链长组成。一般支链淀粉的质均相对分子质量($M_{r,m}$)为(2~700)×10⁶,依植物来源、分析方法以及采用溶剂的不同,而有所差别^[6,32,99,101~106]。支链淀粉数均相对分子质量($M_{r,n}$)要低得多^[107,108]。

采用改进的Park-Johnson法^[37,88]测定还原能力时,不同支链淀粉样品的DP_n值在(4.8~15.0)×10³之间。仅比直链淀粉略高^[39,58,90,109~111],与数均分子质量 $M_{r,n}$ 值(0.8~2.5)×10⁶相符。对支链淀粉还原端采用荧光示踪,然后采用GPC测定,不同植物来源的支链淀粉可被分为3类,DP_n值在(0.7~26.5)×10³之间。这样 $M_{r,m}/M_{r,n}$ 的数量级在10¹~10²。因此,我们应该知道,制备的支链淀粉包含较宽的分子分布,不同分子的细微结构也不尽相同。图1.2列举了采用不同酶进行支链淀粉结构分析的途径。不同的酶类在浓度为2.5mol/L或更低的DMSO溶液中具有活力,如在酶作用前将支链淀粉溶解于DMSO溶液中,应注意上述情况。本节阐述的几种方法同样适用于直链淀粉或中间级分。

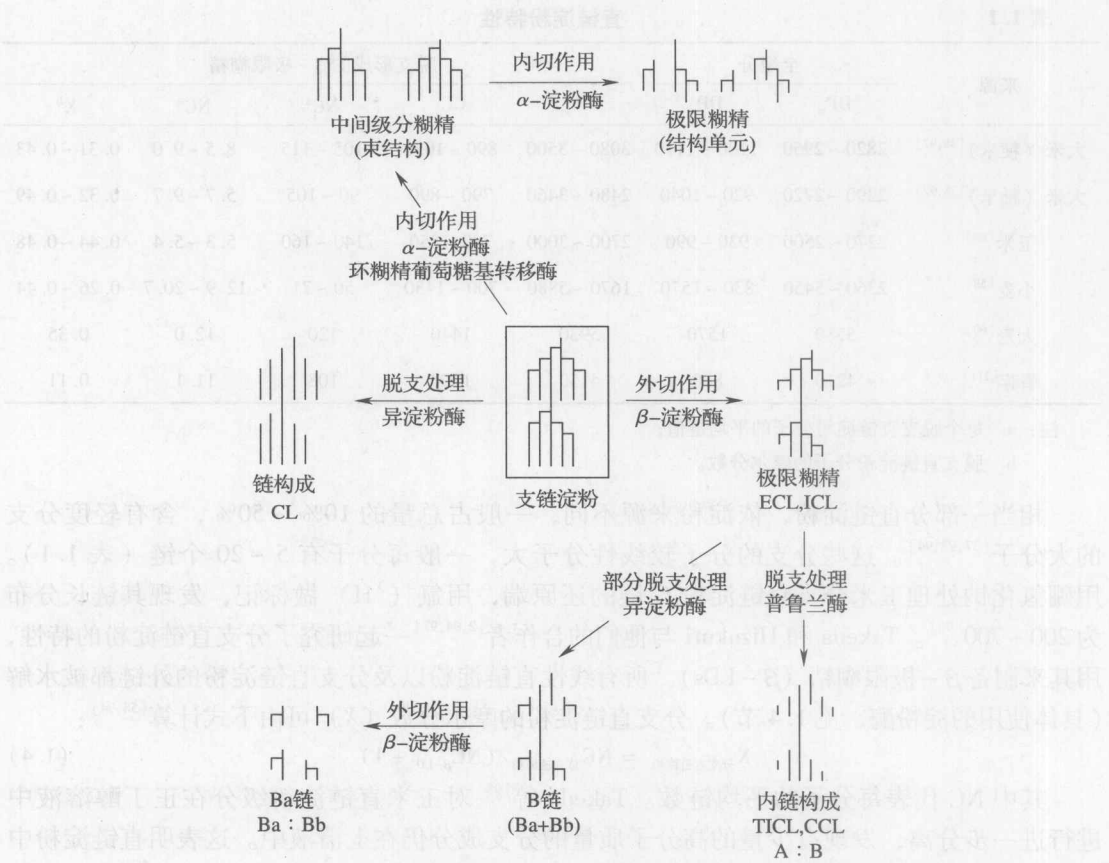


图 1.2 支链淀粉和其它分支淀粉组分采用酶分析原理

1.4.1 单元链长和分布

最常用的支链淀粉结构分析方法是测定单元链的链长及其分布，虽然这不是最全面的分析方法。平均链长可从下式获得：

$$CL = G_{\text{tot}}/NC \quad (1.5)$$

式中 G_{tot} ——葡萄糖残基的总数（总碳水化合物含量）

NC——样品的链数

NC 与非还原端数量相等，其值可通过改进的^[37,40]快速 Smith 降解法获得^[114]。非还原性末端释放的甘油可通过酶法测定。如下面所阐述的，样品首先用酶脱支，然后采用 Nelson 试剂^[115]测定每个链的还原末端。采用改进的 Park - Johnson 试剂^[37,88,116]可使测定的精确度提高约十倍。还有一种非常精确的方式是采用 2, 2' - bincinchoninate 试剂^[117,118]进行测定，该试剂也用于微量测定^[119]。

CL 也可通过¹H 和¹³C 的核磁共振波谱测定^[120]。由于支链淀粉是大分子，CL 近似等于 α -1, 4 与 α -1, 6 糖苷键之比。在非还原末端的 H-1 质子发生化学位移，与另一个 H-1 质子分离，这增加了测定的精确性^[62]。运用核磁共振波谱测定，不必在支链淀粉结构分析前对淀粉进行脱支处理，该方法与酶法的测定结果相符^[62,120]。对单元链分布分析