

粮食储藏与加工工程系列

谷物化学

CEREAL CHEMISTRY

卞科 郑学玲 主编



科学出版社

粮食储藏与加工工程系列

谷物化学

主 编 卞 科 郑学玲

编 委 卞 科 郑学玲

韩小贤 刘 翀

范会平 关二旗

李 森 李 力



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书从谷物化学发展的历史、主要谷物种类、谷物的化学组成和主要研究方法到谷物品质做了比较系统的介绍；特别是结合谷物化学的研究进展，对作为人类食物主要原料的稻谷和小麦的品质做了较为深入的分析和介绍。与此同时，本书还对谷物加工与储藏的关系做了概述。

本书内容由浅入深，能够适应多层次读者的需要，既可作为高等院校粮食工程和食品工程专业的基础课教材，也可作为粮食工业部门、科研院所及粮食制品加工企业的专业技术人员、科研人员和相关院校师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

谷物化学/卞科, 郑学玲主编. —北京: 科学出版社, 2017.2

粮食储藏与加工工程系列

ISBN 978-7-03-051743-2

I. ①谷… II. ①卞… ②郑… III. ①谷物化学—高等学校—教材
IV. ①TS210.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 018921 号

责任编辑: 席 慧 文 茜 / 责任校对: 彭珍珍

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 迷底书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2017 年 2 月第 一 版 开本: 787 × 1092 1/16

2017 年 2 月第一次印刷 印张: 25 1/2

字数: 650 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

谷物及其制品是人们膳食的主要来源。近年来,由于人们膳食需求的提高,谷物及其制品加工技术有很大的发展,谷物及其制品品质也有很大提高。谷物化学作为支撑谷物及其制品加工业的基础,近年来也逐步得到重视和发展。但是,一直以来,我国非常缺乏关于谷物化学方面系统性理论知识的书籍。《谷物化学》正是基于当前谷物加工业的发展及教学与科研的迫切需要而编写的。在编写过程中,我们根据多年来科研与实践经验的积累,结合近年来国内外谷物化学领域大量的科技成果与文献资料,注重基础理论知识,深入浅出,力求反映谷物化学领域的新知识、新理论、新成果,做到内容新颖、重点突出、特色鲜明。

本书以谷物化学组分为主线,较为系统地介绍了谷物化学组分组成、结构及功能特性,并以我国两大谷物——小麦和稻谷为例,以小麦和稻谷的品质为线索,论述谷物化学组分与品质之间的关系。全书共分为十章。第一章为绪论,主要介绍谷物的重要性、谷物化学的发展简史和谷物化学的研究方法;第二章从谷物的历史、分类、籽粒的物理特性及相关化学组成等方面,介绍小麦、稻谷和玉米等主要谷物,同时对其他谷物也进行了简要介绍;第三章介绍谷物中水的特性及其与谷物加工和储藏的关系;第四章介绍谷物中的碳水化合物,重点介绍谷物淀粉的类型、含量、特性和结构与功能的关系,典型谷物淀粉的特性及制备,以及淀粉分析方法等;第五章介绍谷物中的蛋白质,重点介绍小麦、大米、玉米、大麦、燕麦和高粱蛋白质的分类、结构与功能特性,蛋白质与谷物加工和储藏的关系,以及蛋白质与其他谷物主要组分之间的相互作用;第六章介绍谷物中的脂质,介绍脂质的分类与组成、脂质的加工,以及脂质与谷物加工和储藏的关系;第七章系统介绍谷物中的酶及其在谷物加工中的应用;第八章介绍谷物中的维生素、矿物质、色素、风味物质、生理活性物质;第九章介绍小麦品质,以及小麦化学组分与品质的关系;第十章介绍稻谷品质,以及稻谷化学组分与品质的关系。

本书由河南工业大学卞科、郑学玲任主编,具体编写分工为:卞科(第一章,第九章第一、二、三节)、郑学玲(第四章,第九章第四、五、六节)、刘翀(第三章、第五章)、韩小贤(第八章)、范会平(第十章)、关二旗(第二章)、马森(第六章)、李力(第七章)。全书由卞科教授统稿定稿。

本书编写过程中,参阅了诸多国内外专家和学者的优秀论著及公开发表的文献资料,借鉴并引用了部分有价值的资料及研究成果,对此表示诚挚的谢意。

限于编者的学识水平,书中难免有疏漏和不足之处,切望各位读者不吝赐教,以便进一步修改。

编 者

2016年11月

目 录

前言	
第一章 绪论	1
第一节 谷物的重要性	1
第二节 谷物化学发展简史	5
第三节 谷物化学研究方法	12
主要参考文献	17
第二章 主要谷物	18
第一节 概述	18
第二节 小麦	20
第三节 稻谷	28
第四节 玉米	36
第五节 大麦	40
第六节 其他谷物	43
主要参考文献	54
第三章 谷物中的水	55
第一节 水的结构、性质及相态	55
第二节 水与非水物质相互作用	60
第三节 水分活度与谷物及其制品的稳定性	62
第四节 玻璃化转变温度与谷物及其制品的稳定性	70
第五节 分子流动性与谷物及其制品的稳定性	73
第六节 水分与谷物储藏加工的关系	74
主要参考文献	80
第四章 谷物中的碳水化合物	81
第一节 碳水化合物分类及应用	81
第二节 谷物中的单糖和低聚糖	82
第三节 谷物淀粉	83
第四节 典型谷物淀粉特性与制备	108
第五节 谷物非淀粉多糖	115
第六节 谷物碳水化合物分析方法	124
主要参考文献	132
第五章 谷物中的蛋白质	134
第一节 小麦蛋白质	134

第二节 小麦蛋白质与其他物质的相互作用	162
第三节 小麦蛋白质与储藏加工的关系	165
第四节 大米蛋白质	174
第五节 玉米蛋白质	182
第六节 大麦蛋白质	195
第七节 燕麦蛋白质	201
第八节 高粱蛋白质	207
主要参考文献	214
第六章 谷物中的脂质	219
第一节 脂质概述	219
第二节 小麦中的脂质	226
第三节 稻米中的脂质	233
第四节 其他主要谷物中的脂质	236
主要参考文献	238
第七章 谷物中的酶类	240
第一节 概述	240
第二节 淀粉酶	246
第三节 蛋白酶	256
第四节 脂类转化酶	259
第五节 细胞壁降解酶	264
第六节 过氧化物酶	269
第七节 多酚氧化酶	271
第八节 其他酶类	272
主要参考文献	277
第八章 谷物微量成分	279
第一节 概述	279
第二节 维生素	280
第三节 矿物质	284
第四节 色素	289
第五节 风味物质	292
第六节 活性成分	295
主要参考文献	301
第九章 小麦品质	303
第一节 小麦品质概述	303
第二节 小麦面粉的化学组成	304
第三节 面团流变学	309
第四节 小麦制粉品质	325
第五节 小麦面粉分类及品质特性	336
第六节 小麦的食用品质	345

主要参考文献	363
第十章 稻谷品质	365
第一节 概述	365
第二节 稻谷化学组成与品质的关系	366
第三节 稻谷加工品质	370
第四节 大米食用品质	377
第五节 稻谷储藏品质	384
第六节 稻谷品质评价	395
主要参考文献	399

第一章 绪 论

第一节 谷物的重要性

谷物 (cereal), 是为获得可食部分而栽培 (耕作) 的真草本植物种子, 在植物学上叫做颖果 (caryopsis), 由皮层 (果皮和种皮)、胚乳 (外胚乳和内胚乳) 和胚组成。一般而言, 谷物包括小麦 (wheat)、稻谷 (rice)、玉米 (maize/corn)、大麦 (barley)、高粱 (sorghum)、燕麦 (oat)、黑麦 (rye)、谷子 (millet) 和小黑麦 (triticale)。藜麦 (quinoa)、荞麦 (buckwheat)、野稻谷 (wild rice)、苋菜子 (amaranth) 等属于假谷类。

美国国际谷物化学家学会认为, 禾谷类粮食 (cereal grain) 包括: 小麦 [斯佩尔特小麦 (spelt)、二粒小麦 (emmer)、麦米 (farro)、单粒小麦 (einkorn)、卡姆小麦 (kamut)、杜伦小麦 (durum)]、稻谷、谷子、玉米、福尼奥米 (fonio)、燕麦、小黑麦、大麦、高粱、黑麦、画眉草 (teff)、金丝雀种子 (canary seed)、薏苡 (job's tear) 等。

联合国粮食及农业组织 (FAO) 关于谷物的概念指的是, 收获的作物仅作为干籽粒, 而收获后作为饲料、青贮饲料或草料的作物称作秣, 另外, 工业用粮食作物也不包括在内 (如帚用高粱、甜高粱等)。FAO 的定义涵盖 17 个主要谷物, 每个都有编码、植物学名称 (或名称) 和简短描述。

谷物是世界上最重要的农作物, 其年产量超过 25×10^8 t, 而豆类 and 花生的年产量大约为 25×10^7 t。尽管在世界范围内, 种植的谷物种类有多种, 但是小麦、稻谷和玉米的产量占到谷物总产量的 89%, 属于大宗谷物。大麦、高粱、谷子、燕麦、黑麦占的比例则比较少, 属于小宗谷物。

近年来, 世界大宗谷物 (小麦、玉米和米) 产量 (表 1-1)、消费量均呈现增长态势。根据联合国粮食及农业组织 (FAO) 数据, 2011 年度全球谷物作物产量为 2353.7×10^6 t, 2014 年度增加到 2532.1×10^6 t。其中, 小麦产量由 2011 年度的 699×10^6 t, 增加到 2014 年度的 729×10^6 t。粗粮 (主要是玉米) 产量, 由 2011 年度的 1165.3×10^6 t, 增加到 2014 年度的 1311.6×10^6 t。大米产量, 由 2011 年度的 486×10^6 t, 增加到 2014 年度的 495.6×10^6 t。2011 年度全球谷物消费量为 2325.6×10^6 t, 2014 年度为 2464.6×10^6 t。其中, 小麦消费量, 由 2011 年度的 699.2×10^6 t, 增加到 2014 年度的 703.8×10^6 t。粗粮消费量, 由 2011 年度的 1156.6×10^6 t, 增加到 2014 年度的 1261.2×10^6 t。大米消费量, 由 2011 年度的 469.8×10^6 t, 增加到 2014 年度的 499.6×10^6 t。

表 1-1 全球谷物产量 ($\times 10^6$ t)

年份 谷物	2014	2013	2012	2011	2010	1961
玉米	1037	1016	872	888	851	205
稻谷	741	745	720	725	703	285
小麦	729	713	671	699	650	222
大麦	144	144	133	133	124	72
高粱	69	61	57	58	60	41
谷子	28	30	30	27	33	26
燕麦	22.7	23	21	22	20	50
黑麦	15	16	15	13	12	12
小黑麦	17	14.5	14	13	14	35

资料来源: FAO, 2014

粮食是人类赖以生存的基础,是人类最基本的生活资料。谷物是人类的主要能量、蛋白质、B 族维生素(其中,维生素 B₁、维生素 B₂和烟酸含量较高,小米、玉米中含有胡萝卜素。谷类胚中含有较多的维生素 E,这些维生素大部分集中在胚、糊粉层和谷皮里)与矿物质来源,谷物提供人类约 2/3 的能量和蛋白质。

与大豆相比较,谷物的蛋白质含量比较低,为 8%~15%(干基)。然而,谷物为人类和动物提供的蛋白质总量,相当于大豆所提供蛋白质的 3 倍以上。除了作为营养素的重要性以外,蛋白质还对谷物食品加工利用有重要影响,这一点在小麦加工成各种面制品中尤为重要,这也是谷物蛋白质研究一直备受关注的重要原因。

不同谷物所含的蛋白质类型不同。小麦的主要贮藏蛋白是醇溶蛋白和麦谷蛋白,大约占到 80%,大米白主要是米谷蛋白(80%),玉米主要是醇溶谷蛋白(50%~55%),大麦主要是大麦醇溶蛋白和谷蛋白(共计 70%~90%),而燕麦主要是清蛋白和球蛋白(共计 60%~90%)。赖氨酸是大多数谷物的限制性氨基酸。

谷物籽粒以淀粉的形式贮藏能量,不同谷物中淀粉的含量是不同的,一般可以占到总量的 60%~75%,因此,人们消耗的食品大都是淀粉,它是人体所需要热能的主要来源,同时淀粉也是食品工业的重要原料。

就化学组成而言,谷物含 12%~14%的水、65%~75%的碳水化合物、2%~6%的脂质、7%~15%的蛋白质。总体来讲,谷物蛋白质含量低、淀粉含量高。燕麦和玉米的脂质含量较高,燕麦的脂质含量至少为 10%,其中有 1/3 是极性脂(磷脂、半乳糖脂),玉米脂质含量在 0.4%~17%(主要是三酰甘油)。

谷物的化学组成在籽粒中的分布是不均匀的,皮层的纤维素、戊聚糖和灰分含量较高(如小麦的糊粉层中矿物质的含量是胚乳的 25 倍,见表 1-2),脂质主要分布在糊粉层和胚部,胚乳中主要是淀粉,蛋白质含量比胚和麸皮低,并且脂质和灰分含量低。

表 1-2 小麦籽粒中主要组分的分布

不同部位	占全籽粒比例/%	组分/%		
		蛋白质	脂质	矿物质
全籽粒	100	12	2.0	2.0
胚乳	80	10	1.2	0.6
糊粉层	8	18	8.5	15.0
种皮	8.5	6	1.0	3.5

资料来源: FAO, 1999

谷物食品是日常膳食的最主要部分。近年来,科学家对谷物食品的保健作用进行了大量的报道,特别是全谷物。大量的流行病学与群组研究表明,增加全谷物的消费与心脑血管疾病、II型糖尿病及一些癌症等许多非传染性疾病的危险性降低有关;全谷物中的其他组分如维生素、矿物质与植物化学素等具有重要的保健作用。研究表明,多组分的协同作用比一系列单个营养素作用的累加可以产生更大的保健作用(表 1-3)。

表 1-3 谷物的主要成分

谷物组分	推荐的日摄入量 (RDA)	谷物 (100g)			
		玉米	大米	糙米	小麦
水/g	3 000	10	12	10	13
能量/kJ		1 528	1 528	1 549	1 369
蛋白质/g	50	9.4	7.1	7.9	12.6
脂质/g		4.74	0.66	2.92	1.54
碳水化合物/g	130	74	80	77	71
纤维/g	30	7.3	1.3	3.5	12.2
钙/mg	1 000	7	28	23	29
铁/mg	8	2.71	0.8	1.47	3.19
镁/mg	400	127	25	143	126
磷/mg	700	210	115	333	288
钾/mg	4 700	287	115	223	363
钠/mg	1 500	35	5	7	2
锌/mg	11	2.21	1.09	2.02	2.65
铜/mg	0.9	0.31	0.22		0.43
锰/mg	2.3	0.49	1.09	3.74	3.99

续表

谷物组分	推荐的日摄入量 (RDA)	谷物 (100g)			
		玉米	大米	糙米	小麦
硒/ μg	55	15.5	15.1		70.7
维生素 C/mg	90	0	0	0	0
维生素 B ₁ /mg	1.2	0.39	0.07	0.40	0.30
维生素 B ₂ /mg	1.3	0.20	0.05	0.09	0.12
泛酸/mg	16	3.63	1.6	5.09	5.46
烟酸/mg	5	0.42	1.01	1.49	0.95
维生素 B ₆ /mg	1.3	0.62	0.16	0.51	0.3
总叶酸/ μg	400	19	8	20	38
维生素 A/IU	5 000	214	0	0	9
维生素 E/mg	15	0.49	0.11	0.59	1.01
维生素 K ₁ / μg	120	0.3	0.1	1.9	1.9
β 胡萝卜素/ μg	10 500	97	0		5
叶黄素/ μg		1 355	0		220
饱和脂肪酸/g		0.67	0.18	0.58	0.26
单不饱和脂肪酸/g		1.25	0.21	1.05	0.2
多不饱和脂肪酸/g		2.16	0.18	1.04	0.63

谷物的生产是季节性的，而其消费则是常年的。因此，要满足常年消费，谷物必须经受一定时间的储存。谷物是活的有机体，在储藏过程中会因储藏条件的变化而发生一系列生理生化变化——代谢过程。良好的储藏条件，可以有效地抑制谷物代谢过程的进行，从而延缓谷物品质的劣变。

谷物收获以后，或者存放在农场（农户），或者储存在粮食仓库。尽管人类储藏谷物的历史非常悠久，但是即使在当今谷物储藏技术很发达的国家，谷物储藏过程中，不可避免地、或多或少地会发生劣变。当储藏条件较差的时候，谷物会生虫、发霉，甚至在水分条件合适的情况下，还可能发芽，从而产生严重损失。良好的储藏条件是减少谷物损失的必要条件，适宜的谷物的水分含量（储藏环境的相对湿度）、温度和储藏时间，对保证谷物的安全储藏是十分重要的。谷物储藏之前通常要进行干燥处理，过高的干燥温度可能会使蛋白质变性，从而影响后续产品的加工品质，但是，高温可以杀死谷物所携带的害虫。因此，干燥手段要科学、合理运用。储藏过程中也会发生一些营养物质的变化，如果谷物的水分含量较高，谷物本身和其所携带的微生物就会降解淀粉，从而导致谷物品质劣变。谷物中的不饱和脂肪酸在

储藏过程中可能被氧化,使得谷物产生异味或酸败。正常条件下(没有害虫发生),小麦、玉米、高粱储藏过程中蛋白质和维生素的含量很少发生变化。稻谷储藏3~4个月以后可能会改善出米率,同时蒸煮过程中米粒的膨胀会更大一些。

谷物的消费,是通过不同的手段将其加工成具有可食性、嗜好性、营养性、储藏性、运输性、简便性和商品性的不同食品或动物食品——饲料,还有少部分谷物加工成其他工业产品。这些通常是通过物理、化学和生物学等技术得以实现的。

众所周知,谷物从收获到餐桌(或加工成为食品)要经历一系列环节,而每个环节都涉及谷物的化学特性(图1-1)。例如,小麦加工成面粉以后,为了提高面筋的含量,以前是通过添加溴酸钾来实现的,但是现在被禁止了,是因为溴酸钾可能具有致癌作用。现在许多商家通过添加维生素C来提高面筋含量。相反的,为了降低糕点粉的面筋含量,通常对面粉进行氯化处理,经过氯化处理的面粉吸水率会增加。面粉在和面过程、醒面过程、发酵过程都会发生一系列物理/化学变化,有些是有利的变化,有的则是不利的变化。

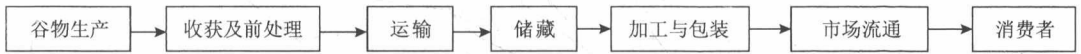


图1-1 谷物从生产到消费的各个环节

第二节 谷物化学发展简史

从化学角度理解和改善面团的烘焙性能大概只有270年的历史,虽然这个历史与面包的烘烤、面条和馒头的制作相比很短。但从拉瓦锡(Antoine-Laurent de Lavoisier, 1743~1794)时代到原子结构理论,谷物化学与其他化学领域几乎是平行发展的。

一、谷物化学的萌芽时期(1700~1900年)

1745年,Beccari在意大利波伦尼亚科学院的会议上发表了关于小麦粉的实验结果。小麦粉可以分成两部分,一部分与在植物材料中提取的物质相类似,另外一部分是在动物中可提取,在植物中不可提取的物质。他指出,在1728年曾经把这件事情向科学院通报过,但是从来没有发表。这种特殊的物质就是我们现在所说的面筋(gluten)。他把这个特殊物质的特性与动物来源的物质进行比较,并且将其行为与已知的植物来源物质作对照。在研究中他把这两种物质进行破坏性蒸馏,已知的植物来源物质经过蒸馏以后是酸性,而面筋经过蒸馏以后的产物与动物来源的物质一样,是碱性。当时也试图从豆子、大麦和其他种子中分离类似面筋的物质,但都告失败,小麦是唯一可以成功提取的。

1759年,Kessel-Meyer是第二个描述分离面筋的人,同时研究了不同溶剂对面筋的作用。

1773年,Rouelle声称在其他植物中也有类似小麦中的胶状物的物质。同年,Parmentier对小麦面筋进行了较为深入的研究,他发现小麦面筋不溶于无机酸,但是溶解于醋(乙酸),当用碳酸钠中和乙酸溶液时,会发生沉淀,而且沉淀物的外观没有变化。当蛋白溶液中的乙酸被蒸掉以后,留下的是黄色的、不吸湿的角质状物。当面筋用葡萄酒(乙醇)萃取时,会有部分溶解。这部分黄色溶液加热蒸发后留下的透明物燃烧时,会产生一种动物体燃烧时特有的味道。然而Rouelle当时认为透明物是树脂。水煮面筋时,就会使其失去黏弹性。当面筋在低温干燥空气中,就会失去水分成为具有吸湿性的固体物。他由此得出结论:面筋在

种子中是干燥状的，当其遇水时就会被水化。

1776年，Parmentier报道，当小麦发芽以后，再也分离不出面筋。

1805年，Einhof发现并报道了黑麦和大麦中存在类似面筋中的部分蛋白质的蛋白质。然而，他当时推测，小麦面筋中的蛋白质都是醇溶性的，认为这是除了清蛋白以外的其他植物蛋白的特有性质。他同时也研究了马铃薯、大麦、豌豆和扁豆的化学组成，豆类种子蛋白质不溶于水和乙醇。他认为，尽管这些蛋白质是与在谷物中发现的面筋蛋白截然不同的另外一类蛋白质，但是它们之间是相关联的。他的发现表明，植物中有两种不同类型的蛋白质，这对对这些物质的广泛认识奠定了基础。

1809年，Gren对当时的植物蛋白文献进行了述评，指出面筋含有碳、氢、氮、磷、钙。他进一步阐述植物清蛋白含碳、氢、氮、磷、硫和氧，很可能还含有磷酸钙。这是当时关于植物蛋白最全面的总结。在后面的10年里，关于种子蛋白质中的类似物质几乎没有新的进展。

1819年，Taddei把面筋分离成为两部分，一部分溶于醇，叫做醇溶蛋白（prolamin），另一部分不溶于醇，叫做谷蛋白（glutelin）。

1821年，Gorham在玉米中分离出能溶解在乙醇中的蛋白质，并命名为玉米醇溶蛋白（zein）。一年以后，Bizio描述了他对玉米蛋白质的研究结果，并声称玉米醇溶蛋白是Taddei在小麦面筋中发现的醇溶蛋白和谷蛋白的混合物，这个混合物中还有脂肪。他当时认为这个混合物与小麦中的面筋相类似。

1836年，Boussingault发表了他对植物蛋白的初步分析，这是一个里程碑式的研究，后续的很多研究都是在其基础上开展的。

1841年，Liebig宣称，当时所了解的不同类型的植物蛋白与动物蛋白相同，以此把植物蛋白归为四大类，即植物清蛋白（vegetable albumin）、植物胶原蛋白（plant gelatin）、豆球蛋白（legumin）/酪蛋白（casein）和植物纤维蛋白（plant fibrin）。

然而，Dumas和Cahours于1842年在其精心设计的研究中分析了大量的动物蛋白和植物蛋白的基本组成，取得了可喜进展，并为以后植物蛋白的研究做出了贡献。他们建立了测定氮的方法，这个方法可以分辨许多不同蛋白质的基本组成，这种差别在植物蛋白中尤其明显，并否定了Liebig于1846年所提出的动物蛋白和植物蛋白之间的对应关系。

1859年，Denis的研究表明，许多动物蛋白和植物蛋白都可以溶解在盐溶液中，这给化学家们呈现了一个完全不同的分离和纯化蛋白质的新方法。尽管Denis的发现是现代蛋白质研究（特别是种子蛋白质）的重要基础，但是他的研究在以后几年里并没有受到应有的重视。

1860年，Ritthausen对植物蛋白进行了认真研究，他的研究工作持续了多年，当时可以将蛋白质分离到相当高的纯度，他的工作在学界广泛流行，并得到了高度认可。

然而，1876年，Weyl用中性盐溶液提取种子蛋白质。研究表明，许多种子中含有中性盐可以提取的蛋白质，这些蛋白质的特性与动物蛋白相类似，按照这些蛋白质在饱和氯化钠溶液中是否溶解分成两类，即肌球蛋白（myosin）和卵黄磷蛋白（vittelin）。他关于种子蛋白的简介很快得到了部分生理学家和熟悉动物蛋白的学者的认可。他认为，Ritthausen用弱碱制备的蛋白质改变了蛋白质的原有构成。一时间Ritthausen在学界的名声受到了重创。尽管Ritthausen当时也做了大量的工作，试图说明他所制备的蛋白质的大部分或全部都可以溶解在盐溶液中，并没有改变蛋白质原有的溶解特性，用中性盐溶液提取的蛋白质与他以前提取的蛋白质是相同的。然而，大多数生理学家并不认可他的说法。自从Ritthausen停止他的研

究工作以后的近 20 年时间里,发表关于植物蛋白的论文基本上都是关于植物蛋白问题的争论,没有关于植物蛋白的深入研究。

1848 年,Salisbury 阐述了玉米植株不同部分的关系、各部分的比例,以及玉米各生长期不同部位的无机成分和有机成分、花药的有机成分分析、玉米籽粒发芽前后的有机成分分析。这可能是关于玉米籽粒化学成分组成最早的、较为系统的研究。

二、经典谷物化学时期(1900~1950 年)

最受关注的是 T. B. Osborne (1859~1929) 的研究工作。1886~1928 年,40 多年的时间里,他研究了 32 种植物种子蛋白,其中包括小麦种子蛋白。Osborne 被认为是植物蛋白的奠基人,他建立了基于在不同溶剂中的溶解特性的植物蛋白分类系统,如清蛋白溶解在水中、球蛋白溶解在稀盐溶液中,等等。目前为止,他的蛋白质分类系统仍然被广泛采用。Osborne 的工作极大地推动了谷物蛋白领域的研究。

虽然,蛋白质(protein)这一名词的使用大概在 1838 年,意思是首要的物质(primary substance),但名词“面筋”“醇溶蛋白”“清蛋白”的出现更早一些。因此,谷物化学的历史更悠久。

Osborne 关于植物蛋白的研究为谷物化学的发展奠定了坚实的基础,是里程碑式的工作。他被认为是谷物蛋白质之父。在他的研究中将植物蛋白分为简单蛋白、结合蛋白和衍生蛋白三大类。

(1) 简单蛋白(simple protein): 有清蛋白(albumin)、球蛋白(globulin)、谷蛋白、醇溶蛋白(prolamin 或 alcohol-soluble protein)、硬蛋白(albuminoid)、组蛋白(histone)、精蛋白(protamine)。

(2) 结合蛋白(conjugated protein): 有磷蛋白(phospho protein)、血红蛋白(hemoglobin)、卵磷蛋白(lecithoprotein)。

(3) 衍生蛋白(derivative protein): ①一级蛋白质衍生物包括易变蛋白(protean)、变性蛋白(metaprotein)、凝固蛋白(coagulated protein)。②二级蛋白质衍生物包括胨(proteose)、蛋白胨(peptone)、肽(peptide)。

Osborne 于 1907 年最早提出了关于谷类作物蛋白质分类的研究报告,将各蛋白质组分按其不同溶剂中溶解度的不同分为 4 类: 可被稀盐提取的是清蛋白和球蛋白; 可被乙醇(70%) 提取的是醇溶蛋白; 不能被稀盐和乙醇提取而能溶于稀乙酸的是部分谷蛋白, 这就是著名的“Osborne 蛋白质分类系统”。虽然这个蛋白质分类系统存在着一些缺陷, 但是到今天为止, 这个分类系统仍然被广泛采用。笔者有幸查到美国托里植物学会(Torrey Botanical Society) 邀请哥伦比亚大学的 Ernest D. Clark 博士对 Osborne 关于植物蛋白研究工作的评论, 全文如下:

Dr. Osborne has done a great service to chemists and to those interested in the chemistry of plants by the publication of this monograph up on the proteins of vegetable origin. This subject has been his life-work and surely there is no one, here or abroad, better qualified to write upon it. The proof of this is the fact that the book is largely an outline of his own work and conclusions. Dr. Osborne treats first of the general characteristics of these proteins, the manner of preparation, their general physical and chemical properties, their decomposition products, and their classification.

The last chapter is exceedingly interesting being a treatment of the physiological relations of the proteins of plants. In this place he introduces a discussion of the toxalbumins such as ricin, the exceedingly poisonous constituent of the castor-bean, and he also treats of the precipitin and agglutinin reactions of the proteins. At the end, the author has compiled a bibliography of more than six hundred titles, all dealing with the literature of the subject. This bibliography is sure to be indispensable to all future investigators in this field.

The botanist should be interested in this subject because any light that can be thrown on the composition and physiology of the proteins of plants, especially those from seeds, would help to clear up the important phenomena of germination and so forth. Furthermore, the isolation of sharply-defined and characteristic proteins from different plants and especially the fact that plants closely related botanically yield proteins that may be grouped together chemically, all go to show that morphological differences go hand in hand with deep-seated chemical differences, as up-position that ought to be studied much more closely than in the past. The newer immunity reactions of the blood-serum of animals ought to serve as a very delicate test for the relationship of plant constituents just as it has proved so useful in the study of normal and abnormal substances in the case of man and the animals.

To the chemist, Dr. Osborne's book should bring the results of an exact chemical study of the proteins, substances whose importance in both plants and animals can hardly be overestimated. The complexity and cell associations of those substances prevent their isolation in a pure state. Fortunately, however, the vegetable proteins can be prepared in a much greater state of purity than almost any of the proteins of animal origin. The result is that studies made upon proteins from plants are very likely to be productive of great advances in our knowledge of the structure and properties of proteins in general. The constancy of the composition and properties of certain of the plant proteins are so great as to lead one to think that definite chemical individuals are being studied. This is a reassuring thought to a chemist working upon proteins who, too often, is afloat in unknown waters with the usual beacon-lights of chemical identity gone, I mean such data as melting points, crystalline form, and so on. Finally, it seems that the publication of work such as that of Dr. Osborne on the border-land of botany and chemistry may bring together the two sister sciences which, too long, have trod paths that are some what parallel but still too widely separated.

Ernest D. Clark

Columbia University

[Reviewed Work: *The Vegetable Proteins* by Thomas B. Osborne. Review by: Ernest D. Clark. *Torrey*. Vol. 10, No. 11(1910), pp. 250-252]

这一时期，科学家认为，醇溶蛋白和谷蛋白分别为面筋中 70%乙醇可提取的蛋白和不能提取的蛋白。这两部分蛋白在化学组成方面最大的区别在于二者脯氨酸和谷氨酸含量的巨大差别以及酰胺化度的差别。然而，当时有一个不正确的认识，就是这些组分是纯的、均一的蛋白质。

关于 Osborne 谷物组分的研究主要集中在醇溶蛋白，这部分蛋白在小麦中叫做 gliadin，在玉米中叫做 zein，在稻谷中叫做 rizine，在黑麦中叫做 secalin，在大麦中叫做 hordein，在燕麦中叫做 avenin。不同谷物蛋白质差异比较大，清蛋白含量从在玉米中的 4%到黑麦中的

44%，球蛋白从在玉米中的 3%到燕麦中的 55%，醇溶蛋白从在稻谷中的 2%到玉米中的 55%，谷蛋白从在燕麦中的 23%到稻谷中的 78%（表 1-4）。

表 1-4 主要谷物中的 Osborne 蛋白比例

谷物	清蛋白/%	球蛋白/%	醇溶蛋白/%	谷蛋白/%
小麦	9~15	6~7	33~45	40~46
黑麦	10~44	10~19	21~42	25~40
大麦	12	8~12	25~52	52~55
燕麦	10~20	12~55	12~14	23~54
稻谷	5~11	10	2~7	77~78
高粱	4	9	48	37
玉米	4~8	3~4	47~55	38~45

资料来源：Eliasson and Larsson, 1993; Alais and Linden, 1991

1896 年，法国科学家 Fleurent 在他的报告中指出，面粉中的高含量醇溶蛋白在面团醒发过程中的持气性良好，但是在烘烤面包时持气性并不好，而面粉中的高含量谷蛋白在面团醒发和烘烤过程中持气性都比较差，仅当面粉中的谷蛋白与醇溶蛋白比例合适时才能烘烤出最好的面包。

1898 年，Hopkins 总结了之前玉米籽粒化学研究的发展历史，并对一些概念进行了澄清。较为系统地研究了食用玉米和饲用玉米的化学组成。

面粉的漂白研究开始于 20 世纪 90 年代。1898~1907 年，美国的 Snyder、Ladd、Willard 和 Avery，法国的 Ballan 和 Fleurent，德国的 Brahm 等采用臭氧、氧气、二氧化硫、过氧化氮、二氧化碳、溴、氯对面粉的漂白进行了研究报道。Always 在 1907 年组织 24 家面粉加工企业提供样品，研究了漂白作用对面粉品质的影响。

1908 年，犹他农学院（现犹他州立大学）总结了小麦的加工品质，主要包括千粒重、出粉率、小麦水分及其加工产品的水分、小麦及其加工产品的蛋白质含量、面粉的主要组成（包括蛋白质、湿面筋和干面筋、醇溶蛋白、谷蛋白、酸度等）。Harry Snyder 于 1904 年首次报道了新陈小麦制作面包的差别。

1911 年，堪萨斯州立农学院（现堪萨斯州立大学）较为全面地总结了小麦制粉试验和小麦粉面包制作试验，对发芽小麦和健康小麦的制粉特性与烘焙特性进行了比较，研究了蛋白质中醇溶蛋白含量与面粉烘焙品质间的关系，以及水分和热对小麦制粉及烘焙品质的影响。

1915 年，Blish 在他的博士论文中研究了小麦粉中的蛋白质与其烘焙性能的关系，其中综述了影响烘焙性能的因素。主要包括：醇溶蛋白与谷蛋白比例，粗面筋、面筋的物理状态和糖的含量，酶，pH，可溶性蛋白。

众多的研究表明，小麦醇溶蛋白与谷蛋白的比例是决定面筋特性的主要因素。这些观点是基于面筋复合物的强度主要取决于谷蛋白，而其延伸性取决于醇溶蛋白。大约在 20 世纪 60 年代，对在弱酸（乙酸或乳酸）中可以分散的蛋白组分进行了测定，结果表明，能在乳酸中分散的蛋白组分的量与面筋和面团的流变学特性呈负相关；在弱酸中不能分散的蛋白质含量增加对面团流变学特性有改善作用。

1916 年，Ladd 报道了小麦及小麦加工产品的各种物理和化学常数，其中的数据是 1907~

1914年的8年时间里660多个实验的结果。例如，杂质含量、润麦前后水分含量、容重、面粉的水分含量、小麦的蛋白质含量、面粉（不同等级）的蛋白质含量、出粉率、粉色、次粉、麸皮、面粉吸水率、面包体积、面包颜色、面包质构等。

1916年，Fraps分析了稻谷加工中间产品，对其组成、食用和饲用价值等进行了讨论。

1920年，Keenan等首次对面粉的显微特性进行了报道，从文献综述、研究目的、显微方法、方法的误差来源等方面进行了分析。这可能是最早的面粉的显微分析。

1921年，芝加哥大学的Helen Ashhurst Chaote的博士论文研究了小麦发芽过程中的化学变化。

1922年，Rumsey系统研究了淀粉酶活性与面团特性之间的关系。

1902年，美国成立制粉联盟（Millers National Federation）。

1895年，美国成立制粉工协会（Association of Operative Millers）。

1919年，成立美国烘焙学院（American Institute of Baking）。

1924年，成立美国烘焙工程师协会（American Society of Bakery Engineer）。

1915年，美国谷物化学家协会成立，同年《美国谷物化学家协会杂志》（*The Journal of American Association of Cereal Chemists*）创刊，直到1923年；1924年，美国制粉与烘焙技术学会加入美国谷物化学家协会，新组织第一期杂志——《谷物化学》（*Cereal Chemistry*）发行。

美国谷物化学家协会1926年设立奥斯本奖（Osborne Medal），是对于在谷物化学领域做出杰出贡献的谷物化学家的认可。Osborne在1928年首个获得此项奖励。

1920年，《大麦、燕麦、黑麦和小麦蛋白质的营养价值》（Osborne and Mendel, 1920）、《现代谷物化学》（Kent-Jones, 1924）和《面包制作工艺——包括化学以及小麦、面粉和其他用于面包和甜点制作的分析测试方法》（Jago and William, 1911）相继出版。

在这个阶段，谷物化学家一直在探讨小麦面粉烘焙品质的基础。主要采用两种办法：①测定小麦粉不同组分的含量。例如，测定不同面粉中面筋、谷蛋白、醇溶蛋白等的含量，寻找烘焙品质与各组分之间的关系。②面粉组分的分离与重组。通过改变某个给定面粉中被分离组分的量或者互换不同烘焙性能面粉的分离组分来评价其功能特性的变化。

通过以上结果确定每个组分的作用，并说明哪个组分起主要作用。这方面最早研究之一就是一个特定小麦类型面粉的面包体积与其蛋白质含量之间的关系（Aiken and Geddes, 1934）。低蛋白含量面粉中添加不同量的干面筋，其面包体积和面团筋力与添加面筋的水平显著相关（Aiken and Geddes, 1938, 1939）。研究表明，不同小麦品种制备的面筋在标准面筋-淀粉测定系统中，面包体积与面筋来源相关，即不同小麦品种面筋特性也不同（Hiris and Sibbitt, 1942）。其他分离重组系统研究表明，面筋蛋白是不同小麦品种固有的确定烘焙品质的组分（Finney, 1943）。

早期的研究主要集中在醇溶蛋白与谷蛋白的比例上。众多的研究表明，醇溶蛋白与谷蛋白的比例对面筋特性有重要影响，其比例在1:1时比较合适。后来，用弱酸（乳酸或乙酸）中可分散的蛋白质的比例来衡量，即弱酸中可分散蛋白质的量与面团和面筋的流变学特性呈负相关。弱酸中不可分散蛋白质比例升高对面团有改善作用，实践中的面筋膨胀试验（swelling test of gluten）和沉降值试验（sedimentation test of Zeleny）就是基于以上研究成果的。