淀粉基食品添加剂

刘亚伟　编著

化学工业出版社
·北京·

需要全本请访问 www.ertongbook.com

图书在版编目（CIP）数据

淀粉基食品添加剂/刘亚伟编著. —北京：化学工业出版社，2007.10
ISBN 978-7-122-01189-3

Ⅰ.淀… Ⅱ.刘… Ⅲ.淀粉-食品添加剂-研究 Ⅳ.TS202.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2007）第 145617 号

责任编辑：侯玉周　　文字编辑：颜克俭
责任校对：宋　玮　　装帧设计：蔡　擎

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号　邮政编码 100011）
印　　装：北京彩桥印刷有限责任公司
720mm×1000mm　1/16　印张 13¾　字数 261 千字　　2008 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）　售后服务：010-64518899
网　　址：http://www.cip.com.cn
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定　　价：**35.00** 元

版权所有　违者必究

前　言

据统计我国食品企业中有近一半的使用淀粉基食品添加剂，特别是以谷物为原料生产的面制食品、米制食品，肉制品，果汁饮料及食品，冷甜食食品，冷冻食品，微波食品，快餐食品等生产企业，更是大量使用淀粉基食品添加剂。以淀粉为原料生产的食品添加剂，具有独特的特点，具有显著的功能特征。淀粉基食品添加剂生产，是农产品精深加工、大幅度提高农产品附加值的一个行业，将淀粉深加工转化增值，必将促进我国社会主义新农村建设。

现代技术不断在食品生产中得到应用，食品生产现代化水平不断提高。淀粉作为食品工业的主要原料，也必须适应于食品工业的迅速发展，满足现代食品工业的要求。高温杀菌、机械搅拌、泵的运输、偏酸性食品环境使得原淀粉分子易解聚成小分子，黏度下降，失去其增稠能力。要保证淀粉分子在高温、高剪切力和低 pH 条件下保持较高的黏度稳定性，保持其增稠能力，必须使用具有耐热性、抗剪切、抗酸的改性淀粉。

有些食品需要淀粉具有光泽性、成膜性、涂抹性、乳化性等特殊功能，也只有变性淀粉才能最大限度地满足要求。

淀粉作为一种填充原料和工艺助剂广泛应用于食品工业，这种天然高分子材料的应用是基于它的增稠、胶凝、黏合和成膜性及价廉、易得、质量容易控制等特点，但尚不能满足各种生产上的特殊需要。经过特定处理、改良原有性能、增加新功能，便可得到多种淀粉基食品配料，从而使其更广泛地应用于各种工业生产中。

随着食品市场竞争的愈演愈烈，食品生产商正想方设法去改进其产品或开发新产品。提高生产技术、采用新型配料均是不错的方案。利用物理、化学或酵素技术改变其性质而开发的淀粉基食品添加剂，成为有助于提高食品工业水平的重点之一。这些淀粉产品的作用主要是改进和控制各种食品的流变性和感官性，从而提高产品质量。

本书重点介绍了淀粉的结构特性、物理和化学特性，转化型淀粉基食品添加剂的生产工艺与设备、功能特性，衍生取代型淀粉基食品添加剂的生产工艺与设备、功能特性，物性改良型淀粉基食品添加剂、酶工程转化型淀粉基食品添加剂生产工艺与设备、功能特性，淀粉基食品添加剂应用技术、方法和实例，淀粉基食品添加剂安全控制技术和测定方法等。列举了大量的淀粉基食品添加剂生产和应用的实例，对目前国际上重点开发的最新产品进行了全面介绍。本书可作为淀粉精深加工企业及以淀粉为原料的其他工业中的管理人员、技术人员、营销人员或生产工人的培训用书，企业领导者制定新产品开发决策的参考资料；也可作为

各种食品加工企业的研究人员、技术人员、销售人员、检验人员，食品、化工科研人员，农业、食品、生物和化工方向大专院校的教师和学生，农产品深加工企业技术人员的参考书。

该书是作者在多年的教学科研基础上，参考国外的先进技术，针对我国在该领域的现状，按照科学性、先进性、实用性的原则，对淀粉基食品添加剂的主要生产技术和设备、产品特性、应用实例、安全控制等内容进行介绍，力求做到图文并茂、中心突出。

本书编写过程中，参考了国内外许多作者的文章和著作，在此表示感谢。同时感谢河南工业大学有关领导、老师及同事们所给予的支持、帮助和提出的宝贵意见。

由于经验及知识所限，书中定有不妥之处，敬请广大读者批评与指正。

刘亚伟

2007 年 6 月

于河南工业大学莲花街校区

目　　录

第一章　淀粉特性 …… 1
第一节　淀粉颗粒形态结构 …… 1
第二节　淀粉的基本构成单位——葡萄糖 …… 2
第三节　直链淀粉的性质 …… 4
一、直链淀粉的结构 …… 4
二、直链淀粉在溶液中的构象 …… 6
三、直链淀粉与一定的配合体形成复合物 …… 7
四、溶液中局部淀粉链间形成有序排列 …… 7
第四节　支链淀粉的性质 …… 8
一、结构模型 …… 9
二、支链淀粉在溶液中的构象 …… 10
三、直链淀粉和支链淀粉结构、性质比较 …… 10
第五节　淀粉的分级分离 …… 10
一、淀粉组分的分离 …… 11
二、淀粉中直链淀粉和支链淀粉的含量 …… 13
三、直链淀粉与支链淀粉分子量的测定 …… 13
第六节　淀粉颗粒中微量成分 …… 17
一、水分 …… 17
二、脂类 …… 18
三、蛋白质 …… 19
四、矿物质 …… 19
五、微量成分对淀粉特性的影响 …… 19
第七节　淀粉颗粒结构 …… 20
一、淀粉的密度 …… 20
二、电镜显微结构 …… 21
三、淀粉颗粒的轮纹与偏光十字 …… 21
四、淀粉颗粒的结晶结构 …… 23
五、颗粒中直链淀粉及支链淀粉的位置 …… 27
六、颗粒的构造 …… 27
第八节　淀粉物理特性 …… 31
一、黏性和流变特性 …… 31
二、糊化及溶胀 …… 33
三、淀粉老化 …… 52
四、淀粉的玻璃-橡胶态转变 …… 60
五、淀粉韧化 …… 64

需要全本请访问 www.ertongbook.com

六、淀粉膜 …… 65
第九节　不同淀粉的特性 …… 67
一、大米淀粉特性 …… 67
二、小麦淀粉的食用品质特性 …… 68

第二章　转化型淀粉基食品添加剂 …… 73
第一节　酸变性淀粉 …… 73
一、基本原理 …… 73
二、生产工艺 …… 73
三、特性 …… 74
第二节　次氯酸钠氧化淀粉 …… 75
一、基本原理 …… 75
二、生产工艺 …… 77
三、特性 …… 77
第三节　糊精 …… 78
一、基本原理 …… 78
二、生产工艺 …… 79
三、性质 …… 80

第三章　衍生取代型淀粉基食品添加剂 …… 83
第一节　淀粉修饰的基本原理和方法 …… 83
一、化学修饰淀粉的基本原理 …… 83
二、基本概念 …… 85
三、衍生取代修饰淀粉生产工艺 …… 86
第二节　交联淀粉 …… 89
一、基本原理 …… 90
二、生产工艺 …… 90
三、基本特性 …… 92
第三节　酯化淀粉 …… 93
一、淀粉醋酸酯 …… 93
二、淀粉磷酸单酯 …… 96
三、柠檬酸酯淀粉 …… 111
四、淀粉烯基琥珀酸酯 …… 115
第四节　醚化淀粉 …… 119
一、高取代度低黏度羧甲基淀粉 …… 119
二、羟丙基淀粉 …… 129

第四章　物性改良型淀粉基食品添加剂 …… 133
第一节　预糊化淀粉 …… 133

一、基本原理 …… 133
二、生产工艺 …… 133
三、特性 …… 134
第二节 颗粒冷水溶胀淀粉 …… 134
一、基本原理 …… 134
二、生产工艺 …… 135
三、特性 …… 136
第三节 抗性淀粉 …… 137
一、基本原理 …… 138
二、生产工艺 …… 139
三、特性 …… 139
第四节 淀粉基脂肪代用品 …… 141
一、基本原理 …… 142
二、生产工艺 …… 142
三、特性 …… 142

第五章 酶工程转化型淀粉基食品添加剂 …… 144
第一节 淀粉糖品的种类、性质及用途 …… 144
一、淀粉糖品的种类 …… 144
二、淀粉糖品的性质 …… 145
第二节 淀粉酶 …… 148
一、α-淀粉酶 …… 149
二、β-淀粉酶 …… 150
三、葡萄糖淀粉酶 …… 151
四、脱支酶 …… 152
五、葡萄糖异构酶 …… 153
第三节 淀粉的酶液化糖化 …… 153
一、液化 …… 153
二、糖化 …… 155
第四节 淀粉糖生产技术 …… 156
一、液体葡萄糖工艺 …… 156
二、葡萄糖 …… 157
三、高麦芽糖浆 …… 157
四、麦芽糊精 …… 158

第六章 淀粉基食品添加剂应用技术 …… 159
第一节 概论 …… 159
一、食品工业需要变性淀粉 …… 159
二、淀粉修饰方法及作用 …… 160

第二节　食品对淀粉基配料的要求 …… 161
一、感官要求 …… 161
二、pH 值要求 …… 162
三、食品配方要求 …… 162
四、加工的要求 …… 162
五、销售环节和最终使用 …… 163
第三节　淀粉在食品中的功能、作用和应用 …… 163
一、在面制品中的应用 …… 163
二、在焙烤食品中的应用 …… 164
三、在甜食中的应用 …… 165
四、在休闲食品中的应用 …… 166
五、在冷冻食品中的应用 …… 166
六、在微波食品中的应用 …… 167
七、在饮料中的应用 …… 168
八、在调味品、馅中的应用 …… 169
九、在肉制品中的应用 …… 170
十、在糖果中的应用 …… 170
十一、在面托食品中的应用 …… 171
十二、在罐装食品中的应用 …… 172
十三、在奶制品中的应用 …… 172
第四节　淀粉基食品添加剂应用实例 …… 173
一、高取代度低黏度羧甲基淀粉对面条烹煮特性的影响 …… 173
二、烯基丁二酸淀粉酯在食品中的应用 …… 174
三、抗性淀粉在食品工业中的应用 …… 176
四、食品配方 …… 178
第五节　淀粉基食品添加剂应用中的问题及解决办法 …… 180
一、糖果制品 …… 180
二、奶制品 …… 181
三、焙烤产品 …… 181
四、膨化食品 …… 183
五、面糊和面包屑 …… 183
六、汤料、调味汁和肉汁 …… 183
七、调味品 …… 184
八、肉制品 …… 184

第七章　淀粉基食品添加剂安全控制技术 …… 185
第一节　食品用变性淀粉的营养与毒理 …… 185
一、变性淀粉的营养与毒理 …… 185
二、食品用变性淀粉的法规 …… 187

第二节　食品用变性淀粉标准 …… 190
一、乙酰化己二酸双淀粉 …… 190
二、酸处理淀粉 …… 191
三、乙酰化二淀粉磷酸酯 …… 191
四、羟丙基二淀粉磷酸酯 …… 192
五、羟丙基淀粉 …… 192
六、氧化淀粉 …… 193
七、磷酸化二淀粉磷酸酯 …… 193
八、羧甲基淀粉钠 …… 194
九、淀粉磷酸酯钠 …… 194
十、β-环状糊精 …… 195
第三节　淀粉基食品添加剂质量控制分析 …… 196
一、白度的测定 …… 196
二、氧化淀粉中羧基含量的测定 …… 197
三、氧化淀粉中羰基含量的测定 …… 197
四、双醛淀粉中双醛含量的测定 …… 198
五、交联度的测定 …… 198
六、pH 值的测定 …… 198
七、黏度的测定 …… 199
八、淀粉糊化度、老化度的测定 …… 201
九、蛋白质含量测定 …… 202
十、氧化淀粉游离氯的定性检测 …… 203
十一、淀粉醋酸酯取代度的测定 …… 204
十二、淀粉磷酸酯取代度的测定 …… 204
十三、羧甲基淀粉取代度的测定 …… 205

参考文献 …… 207

第一章　淀粉特性

第一节　淀粉颗粒形态结构

淀粉颗粒的大小相差很大，叶淀粉小于1μm，而马铃薯与美人蕉中所含椭圆形淀粉颗粒较大，常超过100μm。从形状看，小麦淀粉的小颗粒具有典型的球形；小麦淀粉的大颗粒和黑麦淀粉颗粒则为圆盘形；稻米和玉米淀粉具有多面体的颗粒；马铃薯淀粉颗粒则常为不规则的牡蛎壳状；花叶万年青的淀粉颗粒为长圆柱球状，常带隆起结节；一品红乳浆中的淀粉颗粒是针状的；高直链玉米淀粉则具有高度延长的不规则线状颗粒。此外，从许多种类如燕麦，获得的淀粉颗粒是复合的，即在一个淀粉质体内包含有同时发育生成的许多个淀粉颗粒。半复合颗粒是由两个或多个原系独立的颗粒融合在一起。一些种类如豌豆的淀粉颗粒，开始生长时是单个的颗粒，在发育中产生几个大裂缝，但仍然维持其整体性，这种颗粒称为假复合颗粒。形状和大小上的这些差异使人们有可能识别一般食物内的和商业上的淀粉。虽然每个淀粉粒的结构受到遗传因子的严格控制，从同一植株不同部分分离出来的颗粒却可能完全不同，因此必然还有能够控制与调节淀粉形成的其他生物学的和环境的因素。另外，淀粉颗粒还含有少量的非碳水化合物组分，特别是脂类、蛋白质类、磷酸根和灰分，这对淀粉在各种应用上的性能都有影响。不同来源的淀粉特性见表1-1所列。

表**1-1**　淀粉颗粒特性

淀粉来源	作物类型	特　性	形　　态	直径/μm
小麦	谷物	双型	小扁豆形(A型),球形(B型)	15～35,2～10
黑小麦	谷物	单型	球形	1～30
大麦	谷物	双型	小扁豆形(A型),球形(B型)	15～25,2～5
黑麦	谷物	双型	小扁豆形(A型),球形(B型)	10～40,5～10
燕麦	谷物	单型	多面体(单粒)(复合粒)	3～10,80
玉米(糯性或普通型)	谷物	单型	球形/多面体	2～30
高直链玉米	谷物	单型	不规则	2～30
大米	谷物	单型	多面体(单粒)(复合粒)	3～8,150
高粱	谷物	单型	球形	5～20

续表

淀粉来源	作物类型	特　性	形　　态	直径/μm
粟米	谷物	单型	多面体	4～12
豌豆	谷物	单型	肾脏形	5～10
西米	谷物	单型	卵圆形	20～40
土豆	块茎	单型	卵圆形	5～100
木薯	根类	单型	球形/卵圆形	5～35

淀粉分子是在淀粉体的基质中合成的，而且完全长成的分子沉积在淀粉颗粒的生长表面上，然而，看来更可能主要是已在颗粒结构中链的伸长，使颗粒长大，伸长与结晶化同时进行。这种观念是和淀粉链的方向总是与颗粒表面相垂直这一事实相协调的。就一个直径为15μm的圆球体颗粒而言，其质量约为2.65×10^{-9}g，大体上应含有2.5×10^{9}个直链淀粉分子［DP1000（DP为聚合度），淀粉总量的25%］和7.4×10^{7}个支链淀粉分子（DP100000，淀粉总量的75%）。如淀粉分子链都与颗粒的表面相垂直，则颗粒表面上就应有1.4×10^{9}个分子的终端，其中3.5×10^{8}个应为直链淀粉分子，其余则为支链淀粉的A链和B链。

第二节　淀粉的基本构成单位——葡萄糖

淀粉是高分子碳水化合物，是由单一类型的糖单元组成的多糖。淀粉的基本构成单位为D-葡萄糖，葡萄糖脱去水分子后经由糖苷键连接在一起所形成的共价聚合物就是淀粉分子。淀粉属于多聚葡萄糖，游离葡萄糖的分子式以$C_6H_{12}O_6$表示，脱水后葡萄糖单位则为$C_6H_{10}O_5$。因此，淀粉分子可写成$(C_6H_{10}O_5)_n$，n为不定数。组成淀粉分子的结构单体（脱水葡萄糖单位）的数量称为聚合度，以DP表示。

葡萄糖的开链结构有5个羟基，C_4和C_5上的羟基可与醛基形成环状半缩醛结构，分别形成五环和六环两种结构存在，1,5氧环为吡喃糖环、1,4氧环为呋喃糖环，淀粉中的脱水葡萄糖单位是以吡喃环存在的，环状结构的形成使醛基碳原子C_1成为手性碳原子，C_1就有两种不同的构型，在D型糖中，C_1的—OH在右边为α型，在左边为β型，环状结构的D-葡萄糖就有α-D-葡萄糖和β-D-葡萄糖两种异构体存在（图1-1）。通过一系列化学反应确定淀粉的基本构成单位是α-D-六环葡萄糖单位。

淀粉分子中α-D-六环葡萄糖单位中的吡喃环可以依椅式和船式构象存在。在理论上，吡喃糖可能具有8种无张力环的构象，包括2种椅式和6种船式。通常椅式比船式稳定得多。六碳糖的吡喃环中，环碳上的10个取代的原子团按空

需要全本请访问 www.ertongbook.com

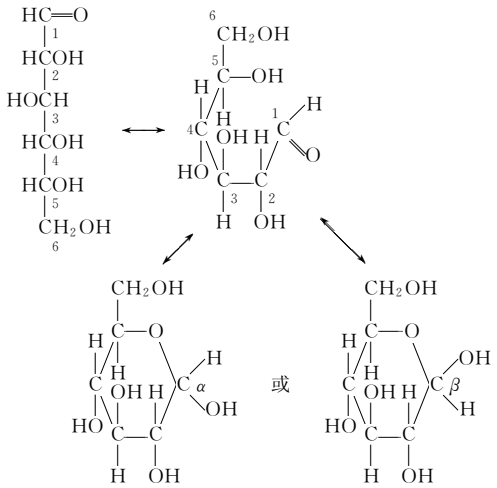

图 1-1　α-D-葡萄糖和 β-D-葡萄糖

间位置可分为两类，一类几乎垂直于环平面，称为直立键（a 键），一般用虚线表示；另一类几乎平行于环平面，称为平伏键（e 键），用实线表示（图 1-2）。在平伏键位置处的取代为能量低的状态，因为与其他取代基团之间较少有立体障碍，这对于大的取代基团来说更为重要。在 α-D-葡萄糖的椅式构象中，比—H 大的—OH 基团和—CN_2OH 基团都是在平伏键位置，这也是淀粉分子中葡萄糖基单位选取椅式构象的原因。吡喃糖的 2 种椅式分别用 C1（或$^4C_1$）和 1C（或$^1C_4$）表示，α-D-葡萄糖最普遍的是$^4C_1$ 椅式构象，这种构象能量最低，是一种非常稳定的构象。

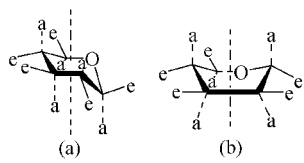

图 1-2　吡喃糖的椅式（a）和船式（b）折叠构象

a 表示直立键；e 表示平伏键

葡萄糖分子中 C^1 碳原子羟基被取代所形成的键称为糖苷键，淀粉是以 D-葡萄糖为单元通过糖苷键相连接成的生物大分子。由于葡萄糖分子中各个碳原子上都有一个羟基，淀粉分子中葡萄糖单位之间正是通过碳原子上羟基连接的。从理论上讲，相邻结构单体间的连接方式可能有多种，通过淀粉的酸水解动力学研究和甲基化法确定，淀粉是 D-葡萄糖经由 α-1,4 糖苷键连接组成的。直链分子是 D-六环葡萄糖经 α-1,4 糖苷键组成，支叉分子的支叉位置为 α-1,6 糖苷键，其余为 α-1,4 糖苷键。

麦芽糖经甲基化和水解后生成 2,3,4,6-四甲氧基-D-葡萄糖和 2,3,6-三甲氧基-D-葡萄糖，表明在还原性单元的环上 C-4 和 C-5 与环封闭并且和苷的形成有关联。进一步的研究表明，在麦芽糖中，一个 D-吡喃葡糖基单元是与另一个葡萄糖的 C-4 上的氧原子相键合。

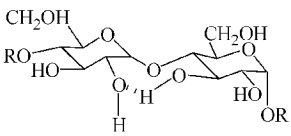

图 1-3　麦芽寡糖结构图

麦芽糖的 D-吡喃葡糖环的构象，目前大多数研究者赞同麦芽糖中的两个环均是属于稳定的$^4C_1$ 椅式构象。麦芽糖中的 D-葡糖残基都属于最稳定的$^4C_1$ 椅式构象，两环之间的关系是所有相当的取代基都处于分子的同一边。在非还原性环 C-2 位和还原性环 C-3 位的羟基之间所形成的氢键使这种构象更稳定（图 1-3）。

通过对淀粉分裂片断进行鉴定，证明均为麦芽寡糖，这就进一步确证淀粉分子是聚 α-D-吡喃葡萄糖基的聚合物。

第三节　直链淀粉的性质

一、直链淀粉的结构

直链淀粉主要由 α-1,4 键连接的葡萄糖苷组成，通常称为线性淀粉部分，然而，现在普遍接受这种多聚物有少量 α-1,6 分支点，每个分子有 9～20 个分支点，侧链长度为 4～100 个糖苷，分支的程度主要与直链淀粉的来源有关，并随直链淀粉的分子量增加而加大。实验室测得相对分子质量为 2.0×10^5～1.2×10^6，分散指数 $M_w/M_n=1.3$～5.8。

直链淀粉主要为线状的 α-葡聚糖（图 1-4），含有大约 99%的 α-(1→4) 和 1%的 α-(1→6) 糖苷键，相对分子质量约为 1×10^5～1×10^6，每个分子的数均聚合度（DP_n）为 690（玉米淀粉中）～4920（土豆中），并有 9～20 个分支点。每条链含有 200～700 个葡萄糖残基，相对分子质量为 32400～113400 道尔顿❶。根据计算，每个普通的淀粉颗粒约有 1.8×10^9 个直链淀粉分子。但直链淀粉的大小、结构及其多分散性随植物来源不同而不同。

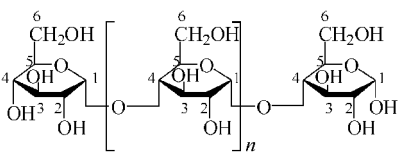

图 1-4　直链淀粉结构示意图

直链淀粉平均聚合度大约在 700～5000 之间。DP 值随淀粉来源而异，薯类淀粉普遍比谷类淀粉要高，谷类直链淀粉的 DP_n（数均聚合度）约为 1000，DP_w（重均聚合度）约为 3000。一种称为 Hylon 7 品种的淀粉玉米 DP_n 仅有 710，马铃薯淀粉则高达 4900。稻米不同品种的平均聚合度虽有差别，但相差值不大，均在 1000 左右变化。就聚合度分布均匀程度而言，甘薯、马铃薯等直链淀粉分子量比较大的分子，具有 DP 分布窄的特征，谷类淀粉聚合度分布宽，

❶ 1 道尔顿$=1.67\times10^{-24}$g。

DP_w/DP_n 多在 2.5～3.0 之间，黏度不同的西米淀粉中，高黏度淀粉的直链淀粉分子量要比低黏度淀粉高出许多。

不同文献对同一种淀粉中的直链淀粉聚合度测得值有较大偏差，这是由于测定方法和分离方法不同而引起的。尤其对比较大的直链淀粉分子而言，常因分离过程中的降解作用，使得测得值比实际值要小。

自然界的淀粉存在 3 种特定的结晶形态，即 A 型（谷物）、B 型（块茎）和 C 型（光滑豌豆和各种豆类），从溶液中沉淀或与各种有机物形成配合物的淀粉是属于 V 型结构。直链淀粉也存在 A、B、C 和 V 型结构。检测表明，B-直链淀粉构象属于螺旋型，每个螺旋周期中包含的 α-D-吡喃葡糖基数为一正整数。已测知 B-直链淀粉的密度与每个单胞包含 6 个 α-D-吡喃葡糖基，再加上 3～4 个水合的水分子的螺旋结构是相一致的。在以麦芽糖为重复结构单元的基础上计算其势能，所得结果表明，糖苷键的键角接近于 117°，从几何形状考虑，此螺旋结构的每一周期所含结构单元数不可能大于 6。从能量方面考虑，六元螺旋结构得到强有力的支持，其特点是在一个 α-D-吡喃葡糖基单元 C-2 位上的羟基和相连的另一个糖单元的 C-3 上羟基之间形成氢键。左螺旋型结构氢键的形成稍有助于右螺旋。因此，可以认为固态 B-直链淀粉最可能具有每周期有 6 个葡糖单元形成的左螺旋型结构（图 1-5）。V-直链淀粉易于转变为 B-直链淀粉，也意味着其中不伴随有链手性逆转的彻底的分子重排。因此，固态的直链淀粉可认为是每一周期含有 6 个 α-D-吡喃葡糖基单元的左螺旋构型聚合物。

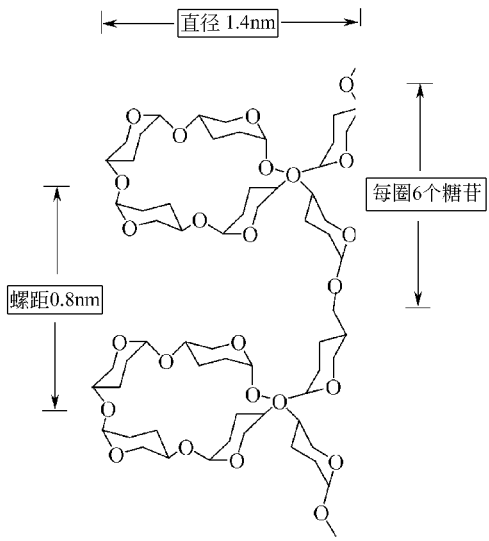

图 1-5　直链淀粉螺旋结构

β-淀粉酶作用于直链淀粉，从分子的非还原端除去麦芽糖单元。理论上会得到这样的结果：若聚合度 DP_n 是偶数，从 DP 为 n 的直链淀粉链可获得 $n/2$ 分子的麦芽糖，若 n 为奇数，则获得 $(n-1)/2$ 分子麦芽糖，并加上一分子 D-葡萄糖。采用 β-淀粉酶的粗制品基本上可使直链淀粉定量地转变为麦芽糖；但结晶的 β-淀粉酶仅能使 70％直链淀粉转变为麦芽糖。β-淀粉酶的不完全作用，即产生了所谓 β-淀粉水解极限糊精，最初认为是由于凝沉作用、支链淀粉的污染或直链淀粉中存在反常残基或反常键所造成。

为了确定直链淀粉中是否存在支链，可用 β-淀粉酶和一种专使 α-D-(1→6)

苷键有效断裂的酶，即支链淀粉酶的混合物来进行水解。其结果是基本上能使这种多糖定量地转化为麦芽糖。这就指出了除正常的 α-D-(1→4) 葡糖苷键外，还存在一些 α-D-(1→6) 支链（图 1-6）。β-淀粉酶抗性级分的物理性质和与带有少量支链的长链分子相同，长链分子中的各支化点之间可能包含成百个 α-D-吡喃葡糖基单元。

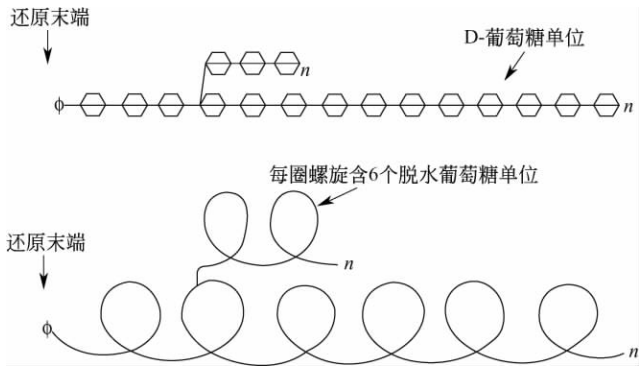

图 1-6　直链淀粉分子螺旋结构示意图

二、直链淀粉在溶液中的构象

直链淀粉在溶液中的形态一直是研究的课题，并始终是争论的问题，早期有关直链淀粉流体动力学特性的研究表明，直链淀粉的形态与溶液有关。

无规线团（在水和中性氯化钾水溶液中），呈弯曲性非常大的完全随机的线团状态；展开的线团（在甲酰胺、二甲亚砜和碱液中），螺旋链段和链段之间曲线连接；螺旋形（中性溶液＋配合剂，碱性溶液＋配合剂，在 0.3mol/L 氯化钾水溶液中 pH＝12），具有刚性棒状结构（图 1-7）。

在无规线团中，也不可排除在一些链段有局部螺旋结构。所以直链淀粉在溶液中的一般构象是高度无序线团，其中包含有短的螺旋结构，这些螺旋结构是无规则和不稳定的。局部构象有序的程度和方向在溶液中呈动力学特性改变，产生

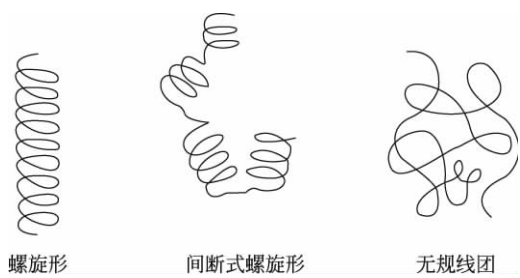

图 1-7　直链淀粉在稀溶液中的构象

决定直链淀粉大分子特性的构象状态。

三、直链淀粉与一定的配合体形成复合物

直链淀粉与碘形成复合物，呈现深蓝色（$\lambda_{max}=640nm$）。在 I/KI 溶液中，有多聚碘离子 I_3^- 或 I_5^-。支链淀粉不结合碘。除碘以外，许多极性和非极性复合物，在直链淀粉水溶液中，导致线团→螺旋的转变，这样可满足疏水螺旋空洞的相容要求（直径 0.5nm），使多糖链形成规则构象（V-helix），配合体分子在螺旋内。保持螺旋平衡稳定的作用力是链内相互靠近的葡萄糖苷氢键 O-2…O-3，或 O-2…O-6 氢键，以及大量的分子间及分子内范德瓦耳斯力。

淀粉遇碘产生蓝色反应，这种反应不是化学反应，而是呈螺旋状态的直链淀粉分子能够吸附碘形成络合物。每 6 个葡萄糖残基形成一个螺圈，恰好可容纳 1 个分子碘，碘分子位于螺旋中央。吸附碘的颜色反应与直链淀粉分子大小有关，聚合度 DP 为 12 以下的短链淀粉遇碘不呈现颜色变化；聚合度 12～15 呈棕色；20～30 呈红色；35～40 呈紫色；45 以上呈蓝色。光谱在 650nm 具有最高值。纯直链淀粉每克能吸附 200mg 碘，即质量的 20%，而支链淀粉吸收碘量不到 1%，根据这种性质用电位滴定法可测定样品中直链淀粉的含量。

谷类淀粉含有少量脂肪酸，玉米淀粉约含 0.5%～0.7%脂肪酸、小麦淀粉约含 0.5%脂肪酸，它们可以和螺旋状直链淀粉分子结合生成复合物（图 1-8），这与直链淀粉和碘所生成的复合物相似。直链淀粉-脂类化合物复合物会引起一系列不利影响，而薯类淀粉只含少量的脂类化合物（0.1%），对淀粉的品质基本没有影响。

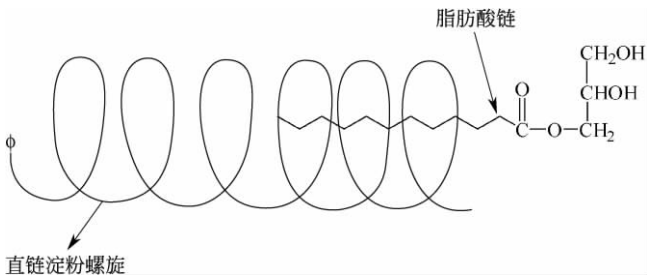

图 1-8　直链淀粉分子与脂肪酸结合生成复合物

ϕ 表示还原端

四、溶液中局部淀粉链间形成有序排列

直链淀粉没有支链淀粉稳定。影响溶解性、分子缔合或直链淀粉结晶的两个主要因素是多聚物浓度和链长。当浓度低于 C^*（临界浓度或线团重叠浓度），直链淀粉易于在稀溶液中老化（沉淀），或在浓溶液中形成凝胶。聚合度 DP 为

80 左右最不稳定，更大或更小都更稳定。溶解性也有同样的趋势。接近于单分散的直链淀粉，沉淀发生在 DP＜110，浓度 5%；而凝胶发生于 DP＞250，浓度大于 1.0%。短链直链淀粉沉淀主要是充分地形成双螺旋和结晶，而直链淀粉凝胶结构通常被认为是一种刚性螺旋交联的连续网络，其间由更活泼的非晶体单链段相互连接。

第四节　支链淀粉的性质

支链淀粉的相对分子质量比直链淀粉的高得多，一般为 10^7～10^9。支链淀粉的分支程度极高，含有大约 95% 的 α-1,4 键和大约 5% 的 α-1,6 键（图 1-9）。尽管支链淀粉的单元链长度和分支形式与直链淀粉有一些区别，但与直链淀粉相同的是其大小及多分散性都随植物来源不同而不同。支链淀粉的单元链较少（按平均数计为 20～25 个单位），但根据单元链的长度和分子内空间取向，可以将单元链进一步分类。A 链和 B_1 链是最外向的，在天然颗粒中形成双螺旋。它们的长度大约为 12（如蜡质大米）～22 个（如高直链玉米）葡萄糖单位。A 型淀粉（如大多数谷物）一般比 B 型（如土豆）的链短。支链淀粉的 A 链是以 α-1,6 键结合于 B 链，B 链再结合于其他的 B 链或者淀粉分子的“骨架”或单一的 C 链。根据链的长度，B 链可以分为 B_1～B_4（1～4 个簇）四种。对于不同的淀粉，A 链、B_1 链、B_2 链、B_3 链、B_4 链的长度分别为 12～16、20～24、42～48、69～75、101～119 个单元。淀粉中 A 链和 B 链的比例随其种类的不同而变化，根据文献报道，蜡质玉米中 A 链和 B 链的比例范围为（1∶1）～（2.6∶1）（并不一定是同栽培种），通常引用的小麦中 A 链和 B 链的比例是 1.26∶1。

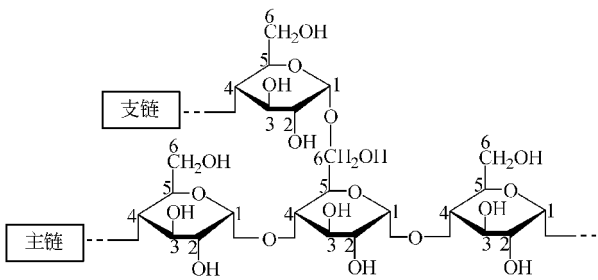

图 1-9　支链淀粉结构示意图

支链淀粉分子是巨大分子，各种已测得植物淀粉的支链淀粉 DP_n 为 4000～40000，大部分在 5000～13000，分子量 M_n 多在 8×10^5～2×10^6 范围内，M_w 在 6.5×10^6～6.5×10^7 之间，M_w 是 M_n 的 10～30 倍，比值随淀粉大小分子所占比例不同而异。糯米的 DP_n 为 18500，M_n 为 2.9×10^6，西米的 DP_n 为

需要全本请访问 www.ertongbook.com