

全国“粮食工程”专业系列规划教材

淀粉工艺学

程建军 主编



科学出版社

全国“粮食工程”专业系列规划教材

淀粉工艺学

程建军 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

《淀粉工艺学》共七章,全面地介绍了淀粉基础知识、淀粉及淀粉产品的生产和检测技术,包括淀粉结构、淀粉理化性质、淀粉的制取、淀粉糖生产、变性淀粉制备、淀粉发酵产品以及淀粉的检测技术。不仅提供了经典的淀粉理论和技术,还完善和补充了近些年来出现的新产品、新技术和新方法。本书内容与科研、生产实践结果紧密结合。

本书可供粮食工程、食品科学与工程等专业的本科生、研究生作为教学参考书,也可作为淀粉、食品等相关行业研究工作者及工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

淀粉工艺学/程建军主编. —北京:科学出版社,2011
全国“粮食工程”专业系列规划教材
ISBN 978-7-03-032427-6

I .①淀… II .①程… III .①淀粉-生产工艺-高等学校-教材
IV .①TS234

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 196168 号

责任编辑:吴美丽 王国栋 孙 青 / 责任校对:朱光兰
责任印制:张克忠 / 封面设计:北京科地亚盟图文设计有限公司

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>

印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 12 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2011 年 12 月第一次印刷 印张:16 3/4

字数:430 000

定价:39.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

全国“粮食工程”专业系列规划教材编写委员会

- 顾 问 殷涌光 (吉林大学)
夏文水 (江南大学)
刘静波 (吉林大学)
李里特 (中国农业大学)
杨同舟 (东北农业大学)
- 主 任 江连洲 (东北农业大学)
- 副主任 王兴国 (江南大学)
李新华 (沈阳农业大学)
石彦国 (哈尔滨商业大学)

委 员 (按姓氏笔画排序)

- | | | | |
|-----|-----|-----|-----|
| 于国萍 | 于殿宇 | 马 莺 | 马 涛 |
| 肖志刚 | 张秀玲 | 张 敏 | 周凤英 |
| 周慧秋 | 郭顺堂 | 程建军 | 翟爱华 |

《淀粉工艺学》编写人员名单

主 编 程建军 (东北农业大学)

副主编 李鸿梅 (吉林农业大学)

周 雁 (浙江工商大学)

编 者 (按姓氏笔画排序)

王 鹏 (绥化学院)

史军花 (吉林农业大学)

李鸿梅 (吉林农业大学)

肖志刚 (东北农业大学)

何胜华 (哈尔滨工业大学)

陈凤莲 (哈尔滨商业大学)

周 雁 (浙江工商大学)

徐 速 (东北农业大学)

程建军 (东北农业大学)

主 审 李新华 (沈阳农业大学)

前 言

淀粉是绿色植物果实、种子、块根、块茎的主要成分，是空气中二氧化碳和水经光合作用合成的产物，是取之不尽、用之不竭的天然资源。更好地开发利用淀粉资源是当今世界研究的热点之一。

我国现已发展成为世界淀粉最大生产国，年产各种淀粉超过 1000 万 t，我国淀粉生产技术也已跻身世界强国行列，多项技术工艺达到国际先进水平。淀粉包括玉米淀粉、薯类淀粉、变性淀粉、淀粉糖等。2001 年以来，我国淀粉总产量以年均 17% 的速率递增，2005 年产量达 1106 万 t，居各国之首。淀粉工业被誉为朝阳产业，可直接带动农业、食品、造纸、医药、化工、石油等诸多行业的发展。

淀粉及其深加工工业的发展是随着其相关工业的发展而发展起来的，倍受相关行业的重视。因此，充分开发淀粉资源、合理布局和规划淀粉及其深加工工业、研究淀粉工业技术、大力发展其深加工产品、提高其附加值是淀粉及其深加工工业的主要任务。

因此，为了满足我国淀粉科学技术日益发展的需要，在全体编写人员多年教学、科研基础上编著了本书，以供从事淀粉结构、功能、淀粉制取、变性淀粉、淀粉糖以及淀粉部分发酵产品的学生、科技人员作为参考。

本书第一、第二章由程建军编写，第三章由李鸿梅编写，第四章由肖志刚和王鹏编写，第五章由陈凤莲编写，第六章由史军花和徐速编写，第七章由周雁和何胜华编写。全书统稿主要由程建军完成，在此感谢苏俊烽、任为聪、刘宇协助完成统稿工作。

在本书的编写过程中，得到了教材编写委员会及相关院校各位领导和老师的帮助，在此表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，难免有不妥及疏漏之处，敬请读者批评指正，编写组成员不胜感激。

编写组

2011 年 6 月

目 录

前言

第一章 淀粉的结构与性质	1
第一节 淀粉的构成单位和组分	1
第二节 淀粉颗粒的结构	16
思考题	21
第二章 淀粉的物理化学性质	22
第一节 淀粉颗粒的化学组成	22
第二节 淀粉的物理性质	25
第三节 淀粉的润胀和糊化	31
第四节 淀粉的回生	42
第五节 淀粉的化学性质	45
思考题	46
第三章 淀粉的制取工艺	47
第一节 玉米淀粉的生产	47
第二节 马铃薯淀粉的生产	85
第三节 甘薯淀粉的生产	97
第四节 木薯淀粉的生产	100
第五节 小麦淀粉的生产	102
第六节 稻米淀粉的生产	108
第七节 豆类淀粉的生产	110
思考题	112
第四章 淀粉制糖	113
第一节 概述	113
第二节 淀粉糖生产的原理	116
第三节 淀粉糖生产工艺	119
第四节 麦芽糖浆	121
第五节 葡萄糖	125
第六节 果葡糖浆	128
第七节 麦芽糊精	134
第八节 异麦芽低聚糖	138
第九节 麦芽糖醇	141
第十节 挤压技术在淀粉制糖中的应用	143
思考题	149
第五章 变性淀粉	150
第一节 概论	150

第二节	预糊化淀粉·····	154
第三节	氧化淀粉·····	156
第四节	酯化淀粉·····	160
第五节	醚化淀粉·····	168
第六节	交联淀粉·····	174
第七节	接枝共聚淀粉·····	177
第八节	糊精·····	181
第九节	抗性淀粉·····	185
第十节	多孔淀粉·····	190
	思考题·····	193
第六章	淀粉发酵·····	194
第一节	概述·····	194
第二节	乙醇生产·····	195
第三节	味精生产·····	203
第四节	有机酸生产·····	211
第五节	其他淀粉发酵产品·····	219
	思考题·····	226
第七章	淀粉检测技术·····	227
第一节	淀粉常规检测方法·····	227
第二节	淀粉含量的测定·····	229
第三节	淀粉糖的检测·····	233
第四节	变性淀粉的检测·····	237
第五节	淀粉检测新技术·····	252
	思考题·····	257
	主要参考文献·····	258

第一章 淀粉的结构与性质

对淀粉的分子而言，结构是功能的基础。淀粉的结构包括化学结构、空间结构、分子构象和淀粉颗粒的微结晶结构。在淀粉分子结构中，化学结构是基本的结构，化学结构决定高级结构，空间结构决定淀粉的性质。不同植物来源的淀粉分子因其结构的差异而具有各自不同的特性。只有掌握淀粉的结构知识，才能对淀粉的特征、性能作出充分的解释。在工业生产中，淀粉的结构和性质是确定制取工艺的依据。同时，有关淀粉分子结构的理论也可作为淀粉的物理和化学变性、酶降解及在发酵工业中的应用，进行深度加工，提供可靠的信息。

第一节 淀粉的构成单位和组分

一、淀粉的基本构成单位

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 α -D-吡喃葡萄糖，葡萄糖脱水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 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，或者写成 $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ 、 $[C_6H(OH)_3O_2]_n$ ， 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。

淀粉是经由 α -1,4-糖苷键连接组成的。其后，人们把淀粉分离为直链分子和支链分子（图 1-1、图 1-2），直链分子是 D-六环葡萄糖经 α -1,4-糖苷键组成，支链分子的分支位置为 α -1,6-糖苷键，其余为 α -1,4-糖苷键。酶法水解淀粉产生麦芽糖，产率可达 70%~80%，说明麦芽糖是淀粉分子的组成部分，淀粉分子中糖苷键应与麦芽糖分子中的糖苷键相同，麦芽糖是

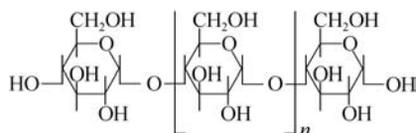


图 1-1 直链淀粉分子

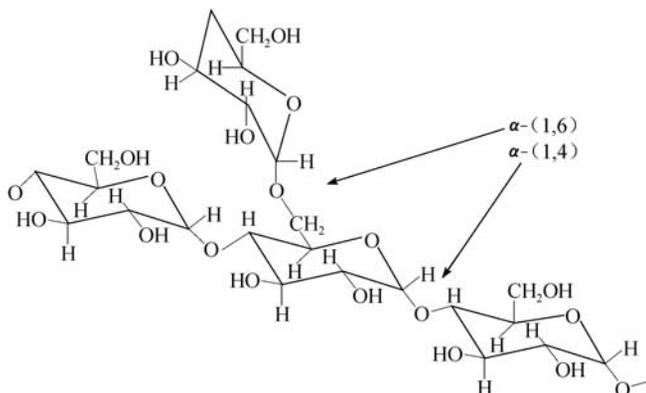


图 1-2 支链淀粉分子

2 个 D-六环葡萄糖经由 α -1,4-糖苷键组成的二糖，所以淀粉分子中也应是 α -1,4-糖苷键。而淀粉水解产物中同时还有少量的异麦芽糖存在，是经由 α -1,6-糖苷键组成，这表明除 α -1,4-糖苷键外，还有一定量的 α -1,6-糖苷键在淀粉中存在。

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。多糖至少由两种碳水化合物组成，但对淀粉组分和其他葡聚糖来讲，很难将单一类型的碳水化合物组成有意义的次序。因此，需要利用特殊参数来描述淀粉组分的特性。在支链淀粉中短链聚集成束，这些束结构通过长链相互连接。支链淀粉结构中不同类型的链、链段见图 1-3。

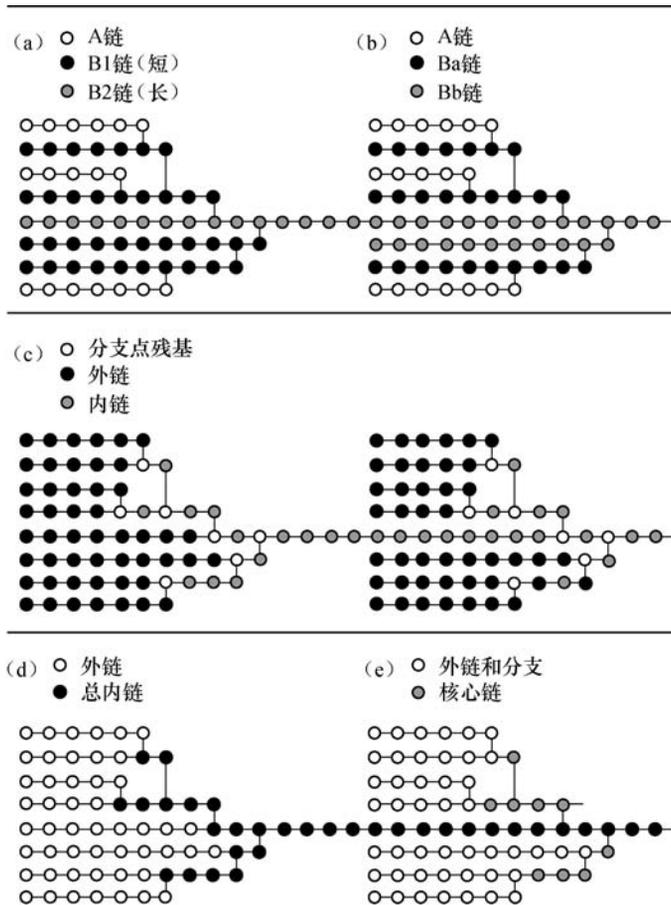


图 1-3 支链淀粉分支结构中不同的链和链段定义 (张燕萍, 2007)

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

根据 Peat 等提出的经典命名法，A 链被定义为不可替代链，而 B 链则可被其他链替代。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。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。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。这样，所有的 A 链都是外链，而部分 B 链也属于外链。其他的 B 链称作总内链，包括所有分支点上的葡萄糖残基。另一种定义是核心链，其不包含最外分支点上的残基。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。为了应用方便，一般认为分子还原末端的片段也属于内链。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。

二、直链淀粉和支链淀粉

在高等植物中，淀粉存在于质体内，并以淀粉粒的形态存在。1940年 K. H. Meyer 将淀粉团粒完全分散于热的水溶液中，发现淀粉颗粒可分为两部分，其中形成结晶沉淀析出的部分称为直链淀粉（amylose），留存在母液中的部分称为支链淀粉（amylopectin）。那些两者尚没有被分开的淀粉通常以“全淀粉”相称。

直链淀粉实质是 α -D-吡喃葡萄糖基单位通过 1,4-糖苷键连接的线型聚合物，而支链淀粉是 α -D-吡喃葡萄糖基单位通过 1,4-糖苷键及 1,6-糖苷键连接的高支化聚合物。淀粉颗粒一般都由直链淀粉和支链淀粉组成，此外，还存在一个数量很少的中间级分，它由低度支化的支链淀粉和带有少量 α -D-(1,6)-糖苷键的短支链的直链淀粉组成。玉米淀粉中的中间级组分占 4%~9%。

淀粉颗粒如何由数目众多的直链淀粉和支链淀粉分子组成复杂的结构，还没能够充分予以了解。但可以肯定的是，在淀粉颗粒中直链淀粉分子和支链淀粉分子不是机械地混合在一起的。支链淀粉量多分子又大，是构成淀粉颗粒的骨架，支链淀粉分子的侧链与直链淀粉分子间可通过氢键结合，在某些区域形成排列具有一定规律的“束网”结构，有些区域分子排列杂乱，成“无定形”结构，每个直链淀粉分子和支链淀粉分子都可能穿过几个不同区域的“束网”结构和“无定形”结构。

（一）直链淀粉

1. 平均聚合度 (\overline{DP}) 和分子质量

在天然淀粉中有 20%~30% 的淀粉为直链淀粉分子。直链淀粉一般由一条形状为线状的长链分子构成，其链由数百个以上 D-葡萄糖单位通过 α -1,4-糖苷键相连接。长链的两端，一端是还原末端基，另一端为非还原末端基。即便是同一种天然淀粉颗粒，其中所含的直链分子大小也不可能一致，而是由一系列聚合度不等的分子混合在一起构成，故直链淀粉分子的聚合度通常都以平均聚合度表示，并把聚合度的变化范围称为表观聚合度分布。表 1-1 列出一些直链淀粉分子的平均聚合度。

表 1-1 一些直链淀粉的平均聚合度

淀 粉	$\overline{DP}_n^{\text{①}}$	$\overline{DP}_w^{\text{②}}$	$\overline{DP}_w / \overline{DP}_n$	\overline{DP} 分布范围
大米 sasanishiki	1 100	3 100	2.8	280~9 700
hokkaido	1 100	3 200	2.9	210~9 900
IR ₃₂	1 000	2 800	2.8	290~8 800
IR ₃₆	900	2 800	3.1	210~9 800
IR ₄₂	1 000	3 300	3.3	260~13 000
玉米	930	2 400	2.6	400~14 700
高直链淀粉玉米	710	1 900	2.7	220~4 000
小麦	1 300	—	—	360~15 600
粟	1 700	4 000	2.4	440~14 900
西米 (LV)	2 500	4 400	1.8	640~11 300
(HV)	5 100	12 000	2.6	960~36 300
葛	1 500	3 200	2.1	480~12 300
木薯	2 600	6 700	2.6	580~22 400

续表

淀粉	$\overline{DP}_n^{①}$	$\overline{DP}_w^{②}$	$\overline{DP}_w / \overline{DP}_n$	\overline{DP} 分布范围
甘薯	4 100	5 400	1.3	840~19 100
山药	1 200	5 200	4.3	400~24 000
百合	3 300	5 000	2.2	360~18 900
马铃薯	4 900	6 400	1.3	840~21 800

① 数均平均聚合度；② 重均平均聚合度

2. 直链淀粉分子的分支构造

β -淀粉酶能够从直链淀粉的非还原末端开始水解相隔的 α -1,4-糖苷键，生成 β -麦芽糖，由于直链淀粉中各葡萄糖单位均是由 α -1,4-糖苷键连接起来的。所以，水解产物理应 100% 为麦芽糖。早期实验结果确实如此。后来用精制的 β -淀粉酶水解直链淀粉却得到不同结果，实际水解率只有 73%~95%，这表明在直链淀粉中还可能含有微量的 α -1,4-糖苷键以外的其他键存在。进一步研究发现，早期用的 β -淀粉酶为粗酶，其中含有一种与 α -淀粉酶相似的 α -酶，它能使 β -淀粉酶越过淀粉分子中的非 α -1,4-糖苷键，继续水解。

为了探明这些非 α -1,4-糖苷键的性质，在用 β -淀粉酶水解直链淀粉时，同时加入异淀粉酶和支链淀粉酶，则 β -淀粉酶的水解度明显上升。异淀粉酶和支链淀粉酶主要水解淀粉分子中构成分支的 α -1,6-糖苷键，因此，可以推测某些直链淀粉分子具有分支结构。将直链淀粉甲基化并用 Smith 法分解，得到微量 1-O-甲基-D-葡萄糖，进一步说明直链淀粉中存在 α -1,6-糖苷键。用 β -淀粉酶水解线状直链淀粉分子时，能够完全水解；水解带分支的直链淀粉分子时，因为 α -1,6-糖苷键的分支存在，只能有部分水解，水解后所剩下的未被水解部分称为 β -淀粉酶极限糊精 (β -LD)。可根据 β -LD 的构造推测带分支直链淀粉分子的构造。

直链淀粉中轻度分支分子的结构可通过酶解法给出。轻度分支分子的链数为 4~20。直链淀粉每个分子的平均链数=轻度分支分子的平均链数×分支分子所占百分比+直链线状分子的链数×直链线状分子所占百分比，总的直链淀粉的平均链数为 2~13。相当于每 1000 个葡萄糖单位含有 2~4 条链。通常带分支的直链淀粉分子大小是直链线状分子的 1.5~3.0 倍 (表 1-2)。

表 1-2 部分直链淀粉的结构特性

直链淀粉	β -水解 极限值/%	分支分子 所占比例/%	\overline{DP}_n			B/L	分支链数	
			全部分子	分支分子 (B)	线状分子 (L)		全部分子	分支分子
小麦	81	39	1230	1950	760	2.6	4.5	12.5
大米	80	36	1010	1410	810	1.7	2.4	6.5
直链淀粉玉米	75	44	710	1040	450	2.3	2.0	4.5
普通玉米	82	48	960	1320	630	2.1	2.1	4.4
葛	75	53	1460	1950	910	2.1	3.7	6.8
百合	89	39	2300	2780	2000	1.4	3.9	10.0
木薯	75	42	2660	3280	2210	1.5	6.8	16.1
西米 (HV)	74	62	5090	6820	2260	3.0	10.4	18.3
(LV)	80	41	2490	3050	2100	1.5	6.8	16.4

图 1-4 是稻米直链淀粉分子构造模型示意图。线状不带分支的直链分子占 64%，带分支的

直链淀粉分子占 36%；不带分支的直链分子 \overline{DP} 为 800，带分支的直链分子 \overline{DP} 为 1400，因为有分支侧链存在，聚合度明显增加。每个带分支分子平均含 7 个短的支侧链，平均链长 200， β -LD 占 39%。大麦直链淀粉中，轻度分支直链分子占 27%，平均有 3.3 个分支，侧链长度为 1~60，平均链长为 17.4，主链 \overline{DP} 为 1070，分支分子的平均链长 360。

不能把轻度分支直链淀粉分子视为混入直链淀粉中的支链淀粉分子，两者还是有明显区别的。例如，支链淀粉的分子质量要比轻度分支直链淀粉分子大得多，前者的平均链数可达数百个，后者则只有几个或十几个。轻度分支直链淀粉因分支少，侧链短， β -淀粉酶的分解极限只有 40% 左右，比支链淀粉的 55%~60% 要低。淀粉颗粒随处理温度升高，逐渐有分子溶出，最先溶出的是线状直链分子，之后是轻度分支直链淀粉分子，支链淀粉则在最后被溶出。不过，由于带分支的直链淀粉所具有的短侧链与支链淀粉分子链长为 20 左右的短侧链相似，也有人推测带分支的直链淀粉分子可能是支链淀粉成长过程中的中间分子。

3. 直链淀粉分子的螺旋结构

直链淀粉分子的立体结构信息主要是依靠 X 衍射技术获得的。与蛋白质和核酸相比，淀粉空间结构测定有很大难度，由于制备合适样品存在困难，一直得不到理想的 X 射线衍射图。尽管早在 20 世纪 30 年代就有淀粉 X 射线衍射的研究报道，但对其结晶性排列至今尚未得到一个肯定的结果，只是提出若干种模型。

直链淀粉为螺旋型，每一螺旋周期包含 6 个 α -D-吡喃葡萄糖基（图 1-5），这种螺旋极可能形成的是左手螺旋。一个 α -D-吡喃葡萄糖单元 C-2 位上的羟基和相连的另一个糖单元的 C₃

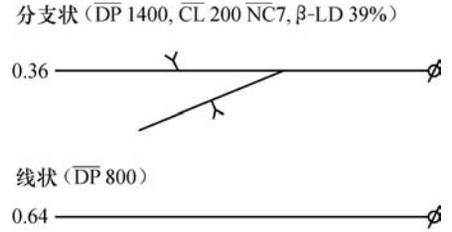


图 1-4 稻米直链淀粉的分支分子和线状分子

\overline{DP} : 平均聚合度; \overline{CL} : 平均链长;
 \overline{NC} : 平均链数; β -LD: β -环糊精

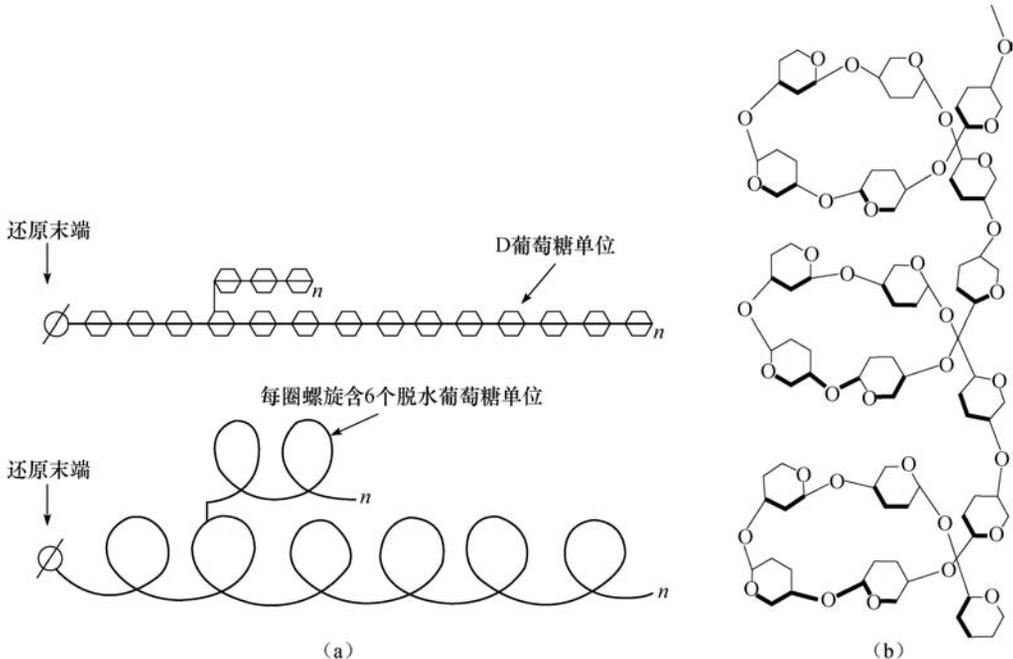


图 1-5 直链淀粉分子的螺旋结构示意图

上羟基之间形成氢键，使左手螺旋更加稳定。Kainurna 和 French (1972) 指出直链淀粉是双螺旋结构，螺旋结构每一螺旋所包含的单糖单元数 $n=6$ ，每个单体单元沿螺旋轴上升的距离 $h=3.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，双螺旋很稳定，构成双螺旋的分子是同一方向或相反方向都有可能。因为这两条链紧密地配合在一起，相对单体单元的疏水区紧密接触，各羟基则位于链间产生氢键。Sarko (1980) 根据最佳纤维衍射记录提出天然淀粉以右旋各股平行的双螺旋结构存在，螺旋每上升 $(10.4 \sim 10.5) \times 10^{-10} \text{ m}$ ，有 3 个 D-吡喃葡萄糖单元，在螺旋轴上有一个对称轴，因此，沿单股螺旋的重复距离相当于 6 个 D-吡喃葡萄糖单元 ($21 \times 10^{-10} \text{ m}$)。双螺旋虽然是平行

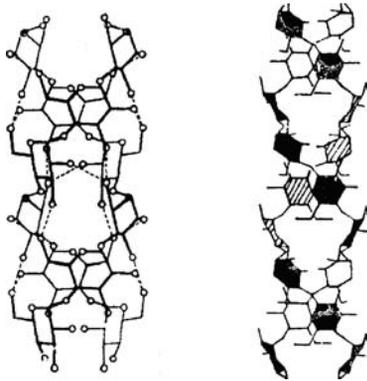


图 1-6 直链淀粉左手和右手双螺旋

合股的，却是反向堆积的，一股单螺旋是向上的，另一股是向下的。

现在被人们所接受的模型是从 X 射线衍射研究得到的模型 (图 1-6)。两者均为反平行堆积右手双螺旋结构，每股螺旋每圈为 6 个葡萄糖残基，即螺旋分子具有六重螺旋轴对称性，重复周期为 $2.08 \mu\text{m}$ ，但是两个模型中的双螺旋在晶胞中堆积方式有相当大的差别，淀粉的分子结构以及它们的堆积方式的研究仍在继续进行着，对一些问题还有争议。

有关直链淀粉螺旋结构的证明都来自制备的晶体样品，在溶液状态下，直链淀粉的结构又会发生怎样的变化呢？

直链淀粉在稀溶液中的空间构象有三种 (图 1-7)：①无规则线团 (random coil)，呈弯曲性非常大的完全随机的线团状态；②间断式螺旋 (interrupted helix)，螺旋链段和链段之间曲线连接；③螺旋形 (deformed helix) 状态存在，具有刚性棒状结构。

在中性溶液中，直链淀粉呈现出无规线团状态，其中带有松散缠绕的螺旋形短段。但当溶液中含有与淀粉分子形成络合物的配合剂时，直链淀粉多以螺旋形存在。



图 1-7 直链淀粉在稀溶液中的空间构象

(二) 支链淀粉

1. 支链淀粉的分子结构模型

最早由 Haworth (1937) 等提出层叠式结构，Staudinger 等 (1937) 提出梳子模型，随后 Meyer (1940) 提出树枝状模型，其后 Whelan (1970) 对 Meyer 的模型进行了修正 (图 1-8)。

在近期提出的众多模型中，有代表性的是 French (1972)、Robin (1974) 以及 Manners 和 Matheson (1981) 等提出的“束簇”支链淀粉模型，以及由 Hizukuri (1986) 修正后的“束簇”模型，用 β -淀粉酶和脱支酶对支链淀粉进行酶解，对酶解产物分析结果表明 Manners 和 Matheson 的支链淀粉结构模式比较符合支链淀粉实际的结构 (图 1-9)。

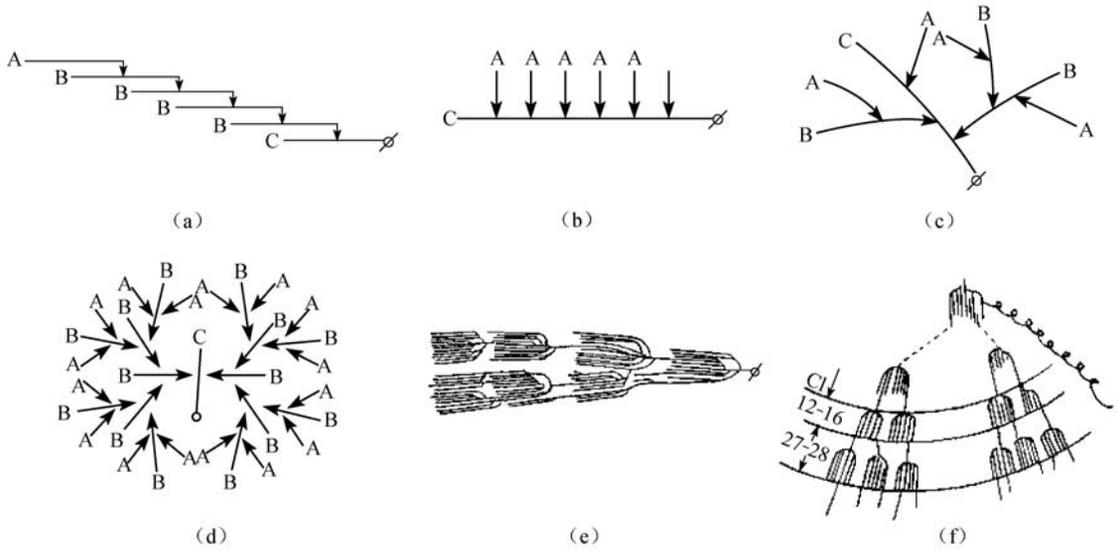


图 1-8 直链淀粉分子结构模型

(a) Haworth (1937); (b) Staudinger 和 Husemann (1937); (c) Meyer 和 Bernfeld (1941);
 (d) Whelan (1970); (e) French (1972); (f) Hizukuri (1986)

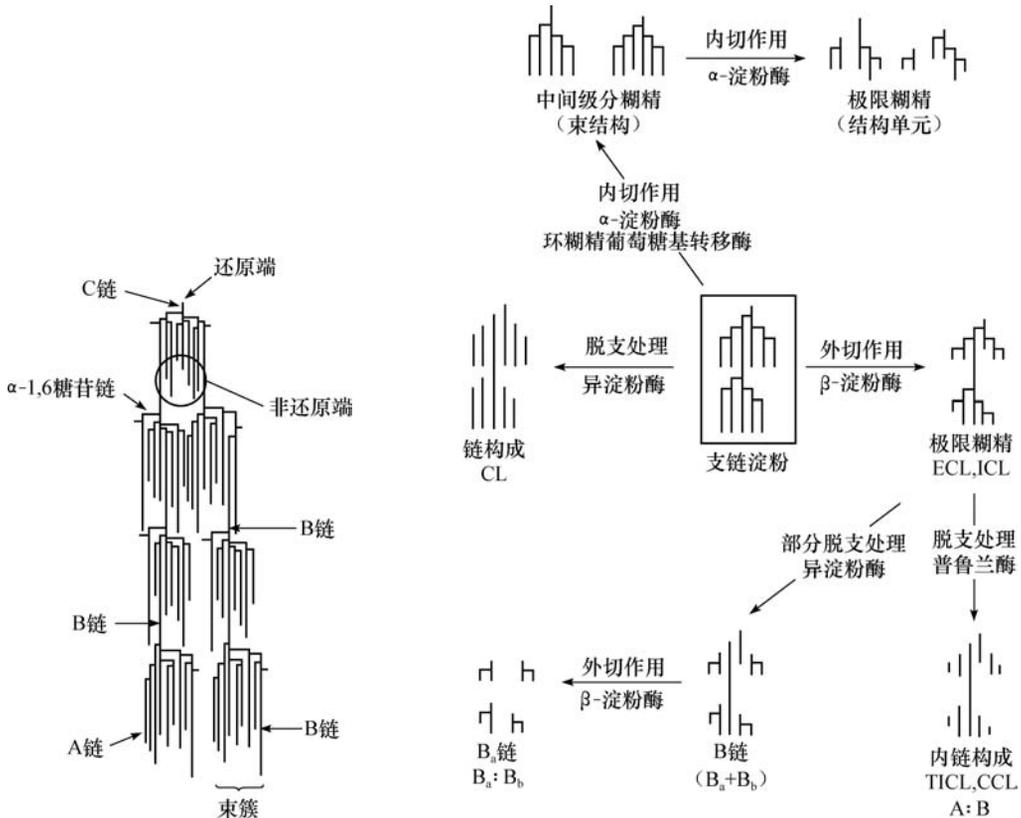


图 1-9 支链淀粉分子束簇模型

图 1-10 支链淀粉和其他分支淀粉组分采用酶分析原理

支链淀粉的分子质量较直链淀粉大得多，采用凝胶渗透色谱 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 或分子排阻色谱 (Size Exclusion Chromatography, 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 $(2 \sim 700) \times 10^6$, 依植物来源、分析方法以及采用溶剂的不同, 而有所差别。支链淀粉质均相对分子质量 ($M_{r,m}$) 要低得多。

采用改进的 Park-Johnson 法测定还原能力时, 不同支链淀粉样品的 DP 值为 $(4.8 \sim 15.0) \times 10^3$, 仅比直链淀粉略高, 与质均相对分子质量 $M_{r,m}$ 值 $(0.8 \sim 2.5) \times 10^6$ 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被分为 3 类, DP_n 值为 $(0.7 \sim 26.5) \times 10^3$ 。这样 $M_{r,m} / M_n$ 的数量级为 $10^1 \sim 10^2$ 。图 1-10 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 2.5 mol/L 或较低的二甲基亚砜 (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。

从支链淀粉结构模型可以看出, 淀粉分子由复杂多枝的分支构成, 为了对结构分析的方便, 把构成淀粉分子的链分成 A、B、C 三种, 并对一些专门用语做出相应的规定。

A 链: 还原性末端经由 α -1,6 糖苷键与 B 链或 C 链相连接的链。

B 链: 连有一个或多个 A 链, 还原性末端经由 α -1,6 糖苷键与 C 链相连接的链。

C 链: 含有还原性末端的主链, 支链淀粉中仅含一条 C 链, 因此, C 链一端为非还原性末端, 另一端为还原性末端。对许多研究而言, 通常 C 链被当做一个 B 链。

外链 (exterior 或 outer chain): A、B、C 链的非还原末端到最靠近外侧支叉位置的一段链。

内链 (interior chain): 支叉位置和外链以外部分组成, 即相邻两个以 α -1,6 糖苷键为分支点的一段链的链长。

主链和侧链: 带有还原性末端的 C 链为主链, 与主链以 α -1,6 糖苷键相连接的其他链为侧链。

分支化度 (multiple branching degree): 淀粉分子上每个 B 链所连接的链段 (A 链) 平均数目, 其值大小由 A 链和 B 链数量比值决定。

2. 聚合度和分子质量

1) 平均聚合度 (\overline{DP})

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 \overline{DP}_n 为 4000~40 000, 大部分为 5000~13 000, 相对分子质量中 M_n (数均分子量) 多为 $8 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$, M_w (重均分子量) 在 $6.5 \times 10^6 \sim 6.5 \times 10^7$, 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 \overline{DP}_n 为 18 500, M_n 为 2.9×10^6 , 西米的 \overline{DP}_n 为 40 000, M_n 为 6.5×10^6 , 它们都是分子比较大的支链淀粉。小麦淀粉中的支链淀粉却比较小, \overline{DP}_n 只有 4800。稻米的不同类型 (籼稻和粳稻)、西米的不同黏度 (高黏度和低黏度) 在支链淀粉相对分子质量上都有明显差异 (表 1-3)。支链淀粉的相对分子质量和相对分子质量分布的测定对了解淀粉的功能特性有着重要的意义。

表 1-3 支链淀粉的聚合度和链长度

淀 粉	\overline{DP}_n	\overline{CL}	\overline{NC}	\overline{ECL}	\overline{ICL}
糯米	18 500	18	1 000	12	5
大米 koshihikari	8 200	20	410	14	5
sasanishiki	12 800	19	670	13	5
hokkaido	11 000	19	580	13	5
IR ₃₂	4 700	21	220	14	6

续表

淀粉	\overline{DP}_n	\overline{CL}	\overline{NC}	\overline{ECL}	\overline{ICL}
IR ₃₆	5 400	21	260	15	5
IR ₄₂	5 800	22	260	15	6
玉米	8 200	22	370	15	6
小麦	4 800	19	250	13	5
菱	12 600	22	570	15	6
粟	11 000	22	500	14	7
西米 (LV)	11 800	22	540	15	6
(HV)	40 000	22	1 800	15	6
山药	6 100	24	220	16	7
马铃薯	9 800	24	410	15	8

2) 平均链长 (\overline{CL}) 和平均链数 (\overline{NC})

平均链长度是指每个非还原末端基的链所具有的葡萄糖残基数, \overline{CL} = 产物中总量 (葡萄糖当量) / 产物中的总还原力 (葡萄糖当量), 但 \overline{CL} 不能表示出各个链的实际长度和平均值的差别。每个分子的平均链数 \overline{NC} 可由 $\overline{DP}_n / \overline{CL}_n$ 计算。以 \overline{ECL} 表示外链长, \overline{ICL} 表示内链长, 平均链长和平均外链长、平均内链长间有如下关系: $\overline{CL} = \overline{ECL} + \overline{ICL} + 1$ 。支链淀粉的平均链长 \overline{CL}_n 多为 18~26, 光散射法得到的重量平均链长 \overline{CL}_w 是 \overline{CL}_n 的 1.3~1.6 倍。多数支链淀粉分子的平均链数 \overline{NC} 为 400~700, 印度型高直链淀粉稻米的支链淀粉 \overline{NC} 是 220~260, 而糯米的链数却高达 1000。从链数上看支链淀粉和带分支的直链淀粉之间还是有明显区别的。

3) 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, 但这不是最全面的分析方法。平均链长可从下式获得:

$$\overline{CL} = G_{\text{tot}} / \overline{NC}$$

式中: G_{tot} ——葡萄糖残基的总数 (总碳水化合物含量);

\overline{NC} ——样品的链数。

\overline{NC} 与非还原端数量相等, 其值可通过改进的快速 Smith 法降解法获得。非还原性末端释放的甘油可通过酶法测定。如下所述, 样品首先用酶脱支, 然后采用 Nelson 试剂测定每个链的还原末端。采用改进的 Park-Johnson 试剂可使测定的精确度提高约 10 倍。

\overline{CL} 也可通过 ^1H 和 ^{13}C 的核磁共振波谱测定。由于支链淀粉是大分子, \overline{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。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脱支处理, 该方法与酶法的测定结果相符。对单元链分布分析可获得比链长更多的信息, 前者也经常被称为链分布分析。

单元链分布可通过 GPC 或 HPSEC (高效分子排阻色谱) 来分析, 该办法适用于支链淀粉。无论任何来源的支链淀粉, 基本都含有主要的短链组分和少量的长链组分。然而, 大多数支链淀粉共有多模式分布, 这可通过 HPSEC 获得证实。表 1-4 给出了一些支链淀粉典型的 \overline{CL} 值。

表 1-4 一些支链淀粉的链长和摩尔比

来源	CL	ECL	ICL	S : L ^①	A : B ^②
蜡质玉米 1	18	12	6	NA ^③	1.3
蜡质玉米 2	23	15	8	8.1	1.1
蜡质玉米 3	22	14	6	11.5	1.0
玉米 1	22	14	7	NA	1.2
玉米 2	26	17	8	9.0	1.2
蜡质大米 1	20	12	6	NA	1.2
蜡质大米 2	18	12	5	NA	1.3
蜡质大米 3	17	11	5	10.5	0.8
大米	19	13	5	NA	1.2
豌豆 1	26	16	9	11.5	NA
豌豆 2	NA	NA	NA	7.3	1.4
马铃薯 1	28	17	9	4.4	NA
马铃薯 2	21	14	6	6.6	1.5
无直链淀粉马铃薯	24	15	8	NA	1.2

① 短链与长链的物质的量比；② 有 β , ϕ 或 ϕ , β -极限糊精脱支后的 A、B 链物质的量比；③ 未分析

样品在脱支前，将其还原端用荧光染料 2-氨基吡啶做标记，然后用 SEC 分析。C 链的分布可通过荧光检测表明，其 DP 为 10~130，在 DP 为 40 左右有一特征峰。对于一些支链淀粉的超长链，其本质仍不十分清楚。

带有脉冲电流检测器的高效阴离子交换色谱 (HPAEC-PAD)，已经大大提高单链间的分辨率，最高可区分 DP 为 50~70 的链段。

图 1-11 给出了两个单元链的示意图。蜡质玉米是典型的 A 型结晶结构，其短链与长链的摩尔比较高 (表 1-2)。无直链淀粉马铃薯中的支链淀粉表现为典型的 B 型结晶结构，短链与

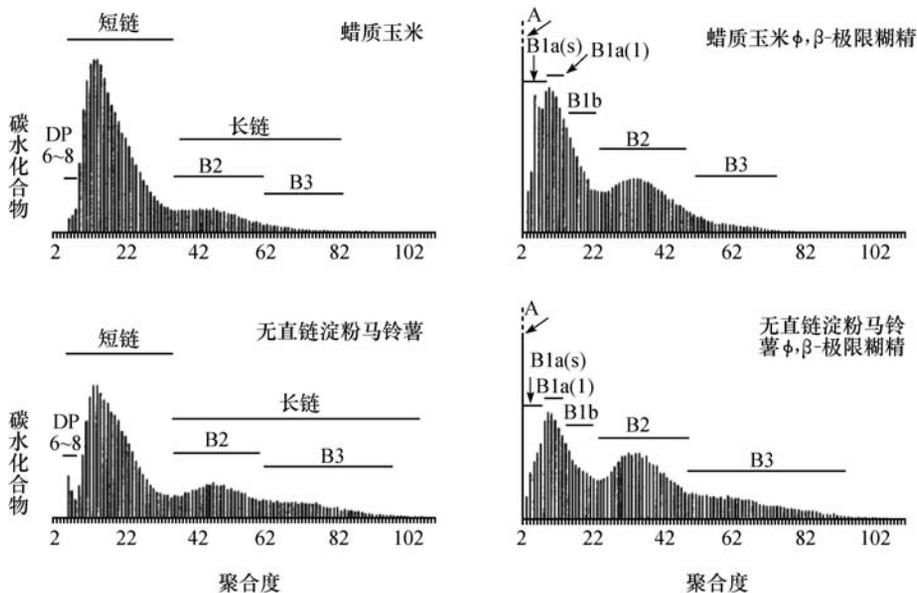


图 1-11 两种支链淀粉样品及其极限糊精单元链分布的 HPAEC-PDA 色谱图

DP>60 部分的条线图仅给出近似值，支链淀粉及其极限糊精不同链组分分别采用 Hizllk 和 Bertoft 命名法

长链的物质的量比较低。值得注意的是，两个单元链中的最短链的 DP 为 6，这是目前为止，所有支链淀粉都具有的特性（虽然可能存在极少的更短链）。DP 为 6~8 的最短链的分布模式是许多天然存在的 A 型或 B 型结晶结构所特有的。某些突变植株，如高直链玉米淀粉中的支链淀粉，具有 B 型结晶结构，这与普通玉米支链淀粉模式相似。具有 C 型结晶结构的淀粉，是 A 型和 B 型结晶结构的混合，其结构介于两者之间。

单元链分布可通过毛细管电泳或 DNA 自动测序仪进行分析，使用该方法时，脱支样品链的还原端用带负电荷的荧光 8-氨基-1,3,6-萘三磺酸标记，用荧光检测器检测，此方法的分辨率不低于 HPAEC 法，其结果直接表征单元链的摩尔分布，而不代表分子质量分布。

4) 外链长度和内链分布

虽然单元链长分布提供了关于链组成的总体情况，但若详细了解支链淀粉的细致结构，则需知道分子内链的分布、组成位置、链的数量等信息。如果采用外切淀粉酶水解外链，留下来的极限糊精则包含原有的分支结构和内链残基，这可用于研究内链结构。

β -淀粉酶从淀粉分子的非还原端水解两个葡萄糖单位，产生麦芽糖。该酶不能越过分支点进行水解，这样留下具有抗酶解作用的 β -极限糊精，其上携带有具有一定特征链长的外链残基（图 1-12）。在透析膜内进行水解作用，可直接将麦芽糖从体系中去除；或将 β -极限糊精在甲醇或乙醇中沉淀。 β -极限值定义为在反应中形成的麦芽糖的相对数量。典型的支链淀粉的 β -极限值为 50%~65%。可按下式利用 β -极限值计算平均的外链长度（ECL）：

$$ECL = CL \times \beta\text{-极限值} / 100 + 2$$

式中，假定样品中有相同数量的 A 链和 B 链，以及相同数量的带有奇数和偶数残基的链，因此，在 β -极限糊精中，平均的外链残基长度是 2 个葡萄糖残基。

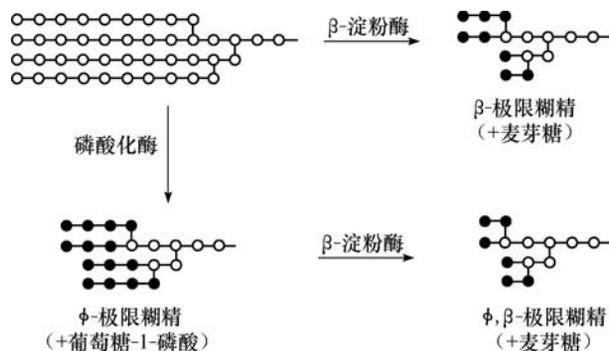


图 1-12 甜马铃薯 β -淀粉酶和兔肌磷酸化酶 α 对分支底物的作用模式
残留的 β -极限糊精外链残基模式， ϕ -极限糊精或 ϕ, β -极限糊精以实心圆表示

磷酸化酶 α 是从兔子肌肉中分离到的一种酶，其可从非还原端水解下葡萄糖-1-磷酸盐，一般水解后，距分支点平均 3.5 个葡萄糖残基。在此过程中，糖苷键的水解是通过磷酸解作用，而不是通过水解作用，在该反应体系中采用磷酸盐缓冲溶液。然而，该反应是可逆的，若想获得纯的 ϕ -极限糊精，反应完成后，磷酸盐与葡萄糖-1-磷酸盐的比率应在 10 以上。若该反应是在透析袋内进行的，则葡萄糖-1-磷酸盐的浓度应始终保持在较低的水平。因为，残留的外链残基相对较长，所以 ϕ -极限值相对于 β -极限值要低一些，ECL 值可通过下式获得：

$$ECL = CL \times \phi - \text{极限值} / 100 + 3.5$$

如果用 β -淀粉酶作用于 ϕ -极限糊精，则其外链残基将再次被水解，所形成麦芽糖的摩尔量将与单元链数量相等。结果形成的极限糊精外链残基的平均长度为 1.5，这样的结构与最小可能的 β -极限糊精相同（图 1-12）。因内链数与分支数相同，都比链数（NC）少 1 个，所以，内链长度（ICL）可由下式计算：

$$ICL = [(CL - ECL) \times NC] / (NC - 1) - 1$$

当 NC 很大或未知时，可采用下式估算：

$$ICL = CL - ECL - 1$$

一些支链淀粉的 ECL 和 ICL 值见表 1-3。

普鲁兰酶作用于短链残基上的麦芽糖基较异淀粉酶更为有效，可用于对 β 或 ϕ ， β -极限糊精进行完全脱支。可通过色谱对链的分布进行分析，由 ϕ ， β -极限糊精获得的麦芽糖数量与 A 链相等，反之，所有的长链则代表 B 链（图 1-11）。对 β -极限糊精进行水解后，一半 A 链形成麦芽糖，另一半形成麦芽三糖。然而，一小部分最短的 B 链也形成麦芽三糖，这可能会对 A 链的判断带来一定影响。表 1-4 中列举了一些支链淀粉中 A : B 的值，当用极限糊精时，A 链的估计值与其原链长无关。这表明，若假定最短链代表 A 链，则由极限糊精获得的 A : B 值较脱支处理的原淀粉中支链淀粉的 A : B 值低。 ϕ ， β -极限糊精的 B 链分布代表其总内链长度加上单独外链残基（图 1-12）。

5) 束单元分析

支链淀粉的单元链堆积形成束，多个分支密集地聚集在一起。然而，对于束单元并无确切的定义，尽管已经发表了一些关于束结构的细致研究报告。Thum 和 Burchard 提出了一个束结构模型，在其中平均包含 4.22 个链，然而，Hizukuri 认为，每一个束包含 22~25 个链。Gallant 等推测，一个束由 18~34 个链以双螺旋形式构成。

内切酶用于水解束单元间的内链，从而将其除去（图 1-10）。由于不同酶的作用模式以及与分支间链段的亲和能力都不同，所得数据并不一致，甚至互相矛盾，这就需要对束作更为确切的定义。Finch 和 Sebesta 采用来自 Stutzeri P 的麦芽三糖形成酶处理支链淀粉形成的 β -极限糊精，所获得的具有抗消化作用的极限糊精被认为代表单元束。来自马铃薯支链淀粉的极限糊精是 23 000（相应的 DP 值大约为 140），而小麦支链淀粉所形成的束大小只有上述值的 1/3。在上面两个样品中，束的大小都很均匀。Bender 等研究了环糊精葡萄糖基转移酶（CGT）的作用模式。CGT 除了作用于外链，产生环糊精外，其还作用于较长的内链。从蜡质玉米和马铃薯支链淀粉中制备的中间级分的非环状糊精，在甲醇中沉淀后，形成三种大小的组分，一般认为它们为束结构。所有样品中这些束形成的 β -极限糊精的 DP 为 40~140，一般认为，在蜡质玉米中束的结构更为紧密。

有研究者采用 α -淀粉酶分离束结构（图 1-10），该酶与 CGT 作用模式相似，9 个次级位点不均匀地分布在催化活性位点附近，优先作用于支链淀粉的外链，形成线性的麦芽糊精，同时，该酶也作用于束之间的长内链。在反应开始时，所有的次级位点结合有 D-葡萄糖残基，这时反应速率很快，但当无法满足上述条件时，反应速率开始迅速下降。在此阶段，束单元在反应混合物中为主要成分，其可在乙醇中进行分级。表 1-5 表明了一系列支链淀粉的极限糊精形成束结构的估测聚合度。

表 1-5 各种支链淀粉中的束大小

样 品	束大小 ^①				
	XXL	XL	L	M	S
蜡质大米	200	150	90	47	34
蜡质大麦		130	85	65	
蜡质玉米		117	88	68	27
双隐性甜玉米			47	32	17
马铃薯			70	50	33
无直链淀粉马铃薯			48	40	31
光滑豌豆				55	32

① 样品中的极大、大、中等和小的束

通过分析发现蜡质玉米支链淀粉束结构的 ϕ -极限糊精被脱支处理后,小束中链的数量为 5~8 个,而大束中则包含 9~11 个链。在 α -淀粉酶进行水解过程中, A 链与 B 链的比例保持在 1:1,这表明,酶的水解模式为均匀水解产生每种链。在对蜡质大米支链淀粉研究时,也得到了类似的结论,在此过程, A 链 : B_a 链, B_a 链 : B_b 链的比例保持恒定。然而,由于水解作用,导致长 B 链数目减少,中等长度 B 链,如 B_{1b} 链优先形成。这也与长链参与束结构相互连接作用的结论相符。对于蜡质大米 β -极限糊精,可能的最短 B 链麦芽三糖的数量也增加了。这些 B 链中,可能一部分来源于 A 链,这是 α -淀粉酶作用于外链部分的结果,但大家更普遍认为,这主要是 α -淀粉酶作用于内链后新形成的 B 链,这说明了样品中束间的优先连接模式。对于马铃薯支链淀粉, A 链与 B 链的比例,以及 A 链与 B_a 链的比例在小分子的糊精中稍有增加,而 B_a 链与 B_b 链的比例有所降低。

另外,稀释的 α -淀粉酶用于分离束,100 倍以上的浓缩液用于从蜡质大米支链淀粉的束中生产 α -环糊精(图 1-10)。这些 α -环糊精仅含有非常短的内链,其具有抗消化作用,一般认为它们是形成束的结构物。不同的束一般含有 3~8 个分支的结构物,这些结构物由 2~7 个链组成,其中主要为 B_{1a}(s) 链。用 GPC 分析结构物的大小分布,发现对应两个暂定的域,有两种不同的分子大小。DomA 类型的糊精,其结构物的 DP 为 5~40,峰值 DP 为 35~40。DomB 的分布更为均匀,其结构物主要为中等或较小的分子,DP 为 5~30。在玉米突变株中也发现了与蜡质大米类似的结构物,它也是 A 型结晶类型。玉米突变株的淀粉主要为 B 型结晶结构,其结构物一般较小,而且分布也存在差异。而且这种淀粉形成的束较小,每束的结构物数量平均为 1.2~1.3。这也在很大程度上表明,束的结构模式是与淀粉颗粒的结晶类型有联系的。结构物和其他小分子的糊精水解物,其组成可用 HPAEC 和 NMR 进行分析。

3. 结合磷酸

有些淀粉,尤其是根、茎类淀粉存在一些磷酸酯,这主要通过对支链淀粉葡萄糖单元 C-6 和 C-3 取代而形成的,而直链淀粉一般不形成磷酸酯。在马铃薯中发现一种二激酶,推测可能与磷酸化作用有关。马铃薯淀粉的磷含量并不高,每 200~500 个淀粉分子形成一个磷酸酯,不同品种的马铃薯淀粉间存在较大差异,这对淀粉的功能特性非常重要。比较特别的是,无直链淀粉马铃薯淀粉中也含有相同或略少的磷,而高直链淀粉马铃薯淀粉中磷含量较高。这可能是由于,磷酸化酶与分支基质的长链亲和力较强。谷类淀粉也含有磷,但只有一小部分与支链淀粉形成共价键,大部分的磷则与直链淀粉形成溶血磷脂复合物。

在 D-葡萄糖残基上酯化了的磷含量及其位置, 可通过 P-NMR 进行分析。在 0.7mol/L 热的 HCl 溶液中 4h, 限制性水解糖苷键后, 采用葡萄糖-6-磷酸脱氢酶进行葡萄糖-6-磷酸残基数量的酶法分析, 该酶能够催化 NADP^+ 分解。然后采用 HPAEC 分离葡萄糖-6-磷酸和葡萄糖-3-磷酸。然而, 葡萄糖-3-磷酸不稳定, 易分解, 对于其定量较为困难。一般来讲, 70% 的磷与 C-6 位结合, 而 30% 的磷与 C-3 位结合。

磷酸酯在支链淀粉上的位置可通过来自代氏根霉 (*Rhizopus delemar*) 或黑曲霉 (*Aspergillus niger*) 的葡萄糖淀粉酶进行分析。该酶是外切酶, 通过水解 α -D-1,4-糖苷键产生葡萄糖。若 B 链的整个外链和 A 链的全部 α -D-1,4-糖苷键都被水解, 则该酶通过水解 α -D-1,6-糖苷键继续水解掉剩余的单个葡萄糖残基, 这样, 整个支链淀粉分子被全部水解。然而, 如果水解 α -D-1,6-糖苷键的条件不具备, 则形成 γ -极限糊精。如果磷酸基团在 A 链或 B 链取代, 就出现这种情况。在此情况下, 磷酸基团形成障碍物, 使酶无法完成水解 (图 1-13)。只有支链淀粉分子中少部分具有对酶的抗性。据报道, γ -极限糊精值为 81% ~ 97%。

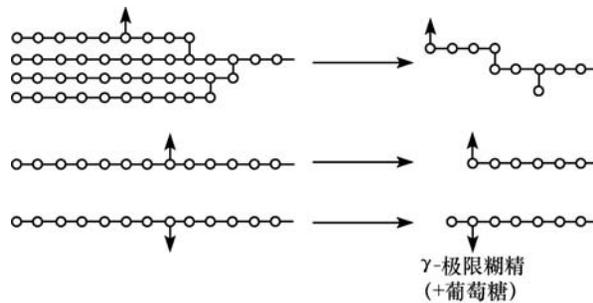


图 1-13 葡萄糖淀粉酶对磷酸化的分支和线性基质的作用模式

磷酸化的支链淀粉被酶脱支后, 带有磷酸基的链可通过 DEAE-SephadexA-50 阴离子交换色谱分离。Takeda 和 Hizukuri 的研究表明, 进一步用 β -淀粉酶处理, 磷酸基主要与马铃薯支链淀粉的长 B 链相连, 磷酸化程度随链长的增长而增加。另外, 距离非还原端 9 个葡萄糖残基或在分支点附近, 无磷酸基形成。Blennow 等采用酸部分水解淀粉颗粒, 结果水解后淀粉结晶区仍在, 这表明大部分的磷酸基存在于无定型区。但另外有研究报告表明, 在磷含量高的马铃薯中, 只有 35.5% 的磷酸基存在于无定型区。一般认为, C-6 位的磷酸化影响支链淀粉形成结晶过程, 因此, C-6 位的磷酸化主要存在于无定型区。而 C-3 位的磷酸化对结晶区和无定型区影响程度相同。另外, Blennow 等分析了一系列磷酸化的淀粉, 结论是, 磷酸化的程度与非磷酸化链在支链淀粉组分中的分布具有高度正相关。

Jane 和 Shen 将淀粉颗粒逐渐溶解于 4mol/L CaCl_2 溶液中, 他们发现, 马铃薯淀粉粒的脐点较周边部分更容易发生磷酸化, 这说明支链淀粉长 B 链更容易向淀粉颗粒内部伸展。这也表明, 含直链淀粉较少的小淀粉颗粒比大颗粒磷酸化程度高。另外, Smith 等发现, 马铃薯茎的内部更容易发生磷酸化作用。这表明, 磷酸酯无论是在分子或颗粒水平, 以及在块茎水平, 其分布都是不均匀的。

4. 中间级分分析

一些淀粉, 尤其是高直链淀粉型的, 含有一些中间级分 (IM)。IM 在一些普通玉米、燕麦、小麦、黑麦、大麦、马铃薯、高直链淀粉大麦、高直链淀粉马铃薯以及另外一些突变株玉米品种和皱皮豌豆中也有记述。该级分的本质并不十分清楚, 可能为某类淀粉所特有。淀粉组

分的分离方法也影响 IM 的组成，特别是 IM 与直链淀粉或支链淀粉一起被分离出来时影响更大。在此情况下，研究人员可能仍不知 IM 的存在，这将影响其他组分的分析。在一些情况下，采用碘吸收法测定直链淀粉的含量时，由于 IM 具有较高的碘吸收值，以及长链支链淀粉的存在，或者两者的共同影响，使测定结果偏高。

Banks 和 Greenwood 提出一种适用于谷物淀粉的方法，在该方法中，从支链淀粉组分中分离出直链淀粉-麝香酚复合物。此复合物在丁醇溶液中沉淀，分离出直链淀粉和一种可溶性组分，该组分包含异常直链淀粉或支链淀粉，通常具有较长的链长。Adkins 和 Greenwood 研究玉米淀粉，用正丁醇沉淀直链淀粉，从上清液中（支链淀粉组分）分离出一种葡聚糖和碘的复合物。该复合物的含量随着玉米淀粉中直链淀粉增加而提高，其具有特征性的短链。Wang 等也发现 IM 与支链淀粉一起存在于上清液中。采用 GPC 对 IM 进行分级，发现其为分支组分，比支链淀粉小。IM 具有与支链淀粉相似的链的类型，但不同链的比例与突变株的种类有关。Klucinec 和 Thompson 从含有支链淀粉的 6% 正丁醇和 6% 异戊醇的混合溶液中，沉淀直链淀粉和中间级分，结果，直链淀粉在正丁醇中沉淀，而 IM 仍留在上清液中。他们发现，在普通玉米中 IM 的类型与支链淀粉极其相似，但在含有高直链淀粉的淀粉中，其组成发生改变，含有大量的长链。与此同时，支链淀粉组分含有的长链数量增多。Klucinec 和 Thompson 推测，与支链淀粉类似，IM 为分支结构，其结构特性导致其物理性质发生改变，这可从其在正丁醇-异戊醇混合物中沉淀看出。在二倍体（钝性：蜡质）和三倍体（直链淀粉扩增：钝性：蜡质）突变株玉米淀粉中，IM 组分具有较高含量（分别为 40% 和 80%）。IM 链的分布有一些改变，与支链淀粉相比，抗 α -淀粉酶水解的能力明显增强。在甲醇溶液中， α -糊精的性质也有差别。Bertoft 等认为，IM 具有较规律性的分支结构，能抵抗 α -淀粉酶的水解，引起分子性质发生改变。

Colonna 和 Mercier 从皱皮豌豆淀粉中分离到了一种分子质量很低的成分。该 IM 具有分支，与支链淀粉链的类型相似，但其碘吸收值较高，短链与长链的比率较低。对 IM 分析表明，其长链比率随分子质量降低而增加。实际上，小 IM 的分子质量与支链淀粉束结构类似，一般认为是由小的类似束的结构组成的，其间通过长链连接，这样就增加了长链的比率。皱皮豌豆中的 IM 被描述为极短的线性直链淀粉链与常规分支链或长链支链淀粉的混合物。

（三）直链淀粉和支链淀粉结构、性质比较

直链淀粉和支链淀粉在分子形状、聚合度、立体结构、还原能力上都有很大差别，这种结构上的差异决定了它们在性质上的不同。集中表现在溶水性、碘着色性、形成络合结构能力、晶体结构、凝沉性、糊黏度和乙酰衍生物成膜性等方面，两者的比较见表 1-6。

表 1-6 直链淀粉和支链淀粉的比较

项 目	直链淀粉	支链淀粉
分子形状	直链分子	支链分子
聚合度	100~6 000	1 000~3 000 000
末端基	分子的一端为非还原末端基，另一端为还原末端基	分子具有一个还原末端基和许多非还原末端基
碘着色反应	深蓝色	紫红色
吸收碘量	19%~20%	<1%

续表

项 目	直链淀粉	支链淀粉
凝沉性质	凝沉性强，溶液不稳定	凝沉性很弱，溶液稳定
络合结构	能与极性有机物和碘生成络合结构	不能
X 光衍射分析	高度结晶结构	无定形结构
乙酰衍生物	能制成强度很高的纤维和薄膜	制成的薄膜很脆弱

(四) 淀粉的直、支链分子含量

天然淀粉粒中一般同时含有直链淀粉和支链淀粉，而且两者的比例相当稳定，如表 1-7 所示，多数谷类淀粉含直链淀粉 20%~30%，比根类淀粉要高，后者仅含 17%~20% 的直链淀粉。糯玉米、糯高粱和糯米等不含直链淀粉，全部是支链淀粉，虽然有的品种也含有少量的直链淀粉，但都在 1% 以下。天然淀粉没有含直链淀粉很高的品种，只有一种皱皮豌豆的淀粉含有 66% 的直链淀粉，人工培育的高直链玉米品种的淀粉中直链淀粉可高达 80%。文献中报道的淀粉中直、支链淀粉含量常不一致，这是因为不同品种、不同成熟度和同一品种的不同样品间都存在差别（表 1-7）。一般水稻中的粳米要比籼米含直链淀粉高，而未成熟的玉米含有较多较小的淀粉颗粒，仅含 5%~7% 的直链淀粉。

表 1-7 常见淀粉直链、支链淀粉含量 (%)

淀粉种类	直链淀粉含量	支链淀粉含量
玉米	26	74
蜡质玉米	<1	>99
马铃薯	20	80
木薯	17	83
高直链玉米	50~80	20~50
小麦	25	75
大米	19	81
大麦	22	78
高粱	27	73
甘薯	18	82
糯米	0	100
豌豆（光滑）	35	65
豌豆（皱皮）	66	34

第二节 淀粉颗粒的结构

一、淀粉颗粒的形状与大小

(一) 颗粒形状

淀粉颗粒的形状取决于来源。淀粉颗粒的形状可大致分为圆形、卵形和多角形。一般含水量高、蛋白质少的植物淀粉颗粒比较大，形状也比较整齐，多呈圆形和椭圆形，如马

铃薯淀粉；相反则颗粒小呈多角形，如稻米淀粉。几种常见的淀粉颗粒形状为：玉米淀粉颗粒有圆形和多角形两种；稻米淀粉颗粒呈不规则多角形，颗粒小，并常有多个粒子聚集；马铃薯淀粉颗粒为卵圆形；木薯淀粉颗粒为球形或截头的圆形；小麦淀粉颗粒是扁平圆形或椭圆形。

淀粉颗粒的形状又因生长部位和生长期遭受压力的大小而不同。例如，玉米淀粉有圆形和多角形两种，圆形的生长在玉米粒上部，多角形的长在胚芽两旁。即使同一种植物的淀粉颗粒也绝不是固定不变的，会随着植物的生长而发生变化。例如，马铃薯淀粉随薯块成熟长大，淀粉含量提高，淀粉粒径变大，卵圆形颗粒的密度也随之增高。

(二) 淀粉粒大小

淀粉粒的大小以长轴的长度表示。不同种类的淀粉大小存在很大差别，同一种淀粉颗粒的大小也是不均匀的，彼此存在差别。通常用大小极限范围和平均值来表示淀粉颗粒的大小。薯类淀粉要比谷类淀粉大，其中以马铃薯淀粉颗粒最大，15~100 μm ，平均33 μm ；甘薯淀粉颗粒15~55 μm ，平均30 μm ；木薯淀粉颗粒5~35 μm ，平均20 μm 。在谷类淀粉中，玉米淀粉颗粒大小很不一致，最小5 μm ，最大30 μm ，平均约15 μm ；稻米淀粉颗粒最小，为3~8 μm ，平均只有5 μm ；而小麦淀粉呈双峰的颗粒尺寸分布，一组为2~10 μm ，另一组为20~30 μm ，处于中间状态者很少，大颗粒虽只占总数的20%，质量却占90%（表1-8）。

表 1-8 淀粉的颗粒性质

主要性质	玉米淀粉	马铃薯淀粉	小麦淀粉	木薯淀粉	蜡质玉米淀粉
淀粉的类型	谷物种子	块茎	谷物种子	根	谷物种子
颗粒形状	圆形、多角形	椭圆形、球形	圆形、扁豆形	圆形、截头圆形	圆形、多角形
直径范围/ μm	3~26	5~100	2~35	4~35	3~26
直径平均值/ μm	15	33	15	20	15
比表面积/ (m^2/kg)	300	110	500	200	300
密度/ (g/cm^3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
每克淀粉颗粒数目/ $(\times 10^6)$	1300	100	2600	500	1300

二、淀粉颗粒的轮纹结构

在显微镜下细心观察，可以看到有些淀粉颗粒呈若干细纹，称轮纹（striations）结构。轮纹样式与树木年轮相似，马铃薯淀粉的轮纹最明显，呈螺壳形；木薯淀粉轮纹也较清楚；玉米、麦和高粱等淀粉的轮纹则不易见到。各轮纹层围绕的一点叫做“粒心”，又叫做“脐”（hilum）。禾谷类淀粉的粒心常在中央，称为“中心轮纹”，马铃薯淀粉粒的粒心常偏于一侧，称“偏心轮纹”。粒心的大小和显著程度随植物而有所不同。不同淀粉粒根据粒心及轮纹情况可分为“单粒”、“复粒”及“半复粒”。单粒只有一个粒心，马铃薯淀粉颗粒主要是单粒。在一个淀粉质体内包含有同时发育生成的多个淀粉颗粒称为复粒，稻米的淀粉粒以复粒为主。由两个或更多个原系独立的团粒融合在一起，各有各的粒心和环层，但最外围的几个环轮则是共同的，是半复粒。有些淀粉粒，开始生长时是单个粒子，在发育中产生几个大裂缝，但仍然维持其整体性；这种团粒称为假复粒，豌豆淀粉就属于这种类型。在同一个细胞中，所有的淀粉粒，可以全为单粒，也可以同时存在几种不同的类型（图1-14）。例如，燕麦淀粉粒大部分为

复粒，也夹有单粒存在；小麦淀粉粒，大多数为单粒，也夹有复粒存在；马铃薯淀粉粒以单粒为主，偶有复粒和半复粒形成。

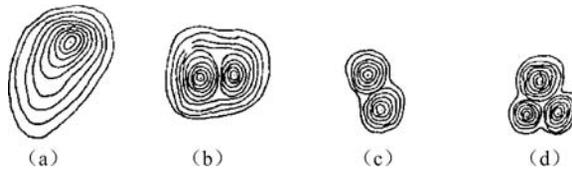


图 1-14 单、复轮纹示意图

(a) 单粒；(b) 半复粒；(c) 复粒；(d) 假复粒

用扫描电镜观察经酸、酶处理的淀粉粒或受损伤的淀粉粒也会常常看到有这种层状结构存在。轮纹式的层状结构产生的原因可能是由于淀粉粒内部折射率之差或是密度之差形成的。淀粉粒在形成过程中，由于昼夜光照的差别，造成葡萄糖供应数量不同，致使淀粉合成速率快慢不一致，形成淀粉的密度出现层状结构。不过有人将马铃薯在一定环境条件下连续照射进行栽培，淀粉粒仍能形成层状结构，因此，对上述说法提出质疑。层状结构形成的真正原因，目前还不能做出适当的说明。

三、淀粉颗粒的偏光十字

在偏光显微镜下观察，淀粉颗粒呈现黑色的十字，将淀粉颗粒分成 4 个白色的区域称为偏光十字 (polarization cross)。这种偏光十字的产生源于球晶结构，球晶呈现有双折射特性 (birefringence)，光穿过晶体时会产生偏振光。淀粉颗粒也是一种球晶，具有一定方向性，采取有秩序的排列就会出现偏光十字。现已知道，构成淀粉粒的葡萄糖链是以脐点为中心，以链的长轴垂直于粒表面呈放射状排列的，这种结构是淀粉粒双折射性基础。

不同品种淀粉颗粒的偏光十字的位置和形状以及明显的程度有一定差别。例如，马铃薯淀粉的偏光十字最明显，玉米、高粱和木薯淀粉次之，小麦淀粉则不明显。十字交叉点玉米淀粉颗粒是在接近颗粒中心，马铃薯淀粉颗粒则接近于颗粒一端。根据这些差别，通常能用偏光显微镜鉴别淀粉的种类。

当淀粉粒充分膨胀、压碎或受热干燥时，晶体结构即行消失，分子排列变成无定形，就观察不到偏光十字存在了。

四、淀粉颗粒的微结晶结构

(一) 淀粉粒的结晶形态

在讨论直链淀粉分子结构时，已介绍过制备成结晶后的直链淀粉呈现一定的 X 光衍射图谱。淀粉颗粒不是一种淀粉分子，而是由许多直链和支链淀粉分子构成的聚合物，这种聚合物不是无规律的，它在某些部分形成微小结晶构造，有了这样的结构基础，就可以用粉末 X 射线衍射研究淀粉粒的结晶结构。已知的天然淀粉主要产生 A、B 和 C 三种不同的 X 光衍射图谱，不同植物淀粉分属于 A 型或 B 型，也有些处于从 A 型到 B 型的连续变化中间的图形 C 型，因此，C 型衍射图谱表现为 A、B 型混合物。

衍射图谱是以衍射角为横轴，以衍射 X 射线强度为纵轴的曲线。衍射图谱上有一系列的衍射线，根据它们的 2θ 值由大者起依次用 1、2、3… 加以区别，为了区分是能看到一条衍射线还是双重线和三重线，分别在数字后面附上 a、b、c。衍射图谱中的小锯齿波是由统计波动引起的，没有什么分析意义。衍射线的位置和强度是淀粉结晶物质所固有的，它能反映出所测淀粉样品的晶状类型和晶体化程度。衍射图峰的位置也可由 2θ 求出面间距 d 。峰的宽度与微结晶大小有关，峰越宽，衍射强度越高，晶粒越大。图 1-15 给出 A、B、C 型的淀粉的衍射图谱，每种图谱对应的衍射峰位置由表 1-9 列出。这样对任何一种淀粉通过它的 X 射线衍射图，就可了解它所具有的晶型和经变性处理后晶型的变化和被破坏程度。

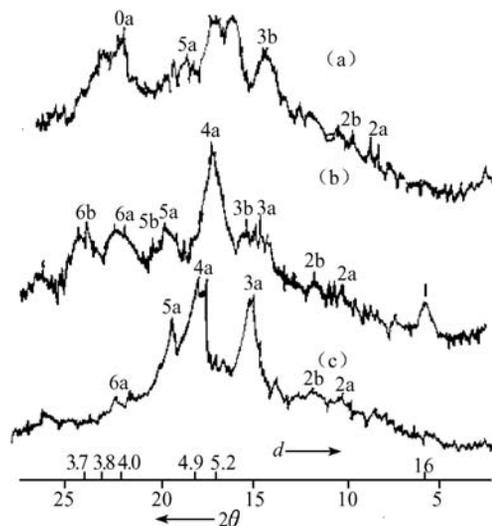


图 1-15 不同种类淀粉颗粒的 X 射线衍射图
(a) 玉米淀粉 A 型；(b) 马铃薯淀粉 B 型；
(c) 木薯淀粉 C 型

表 1-9 淀粉 X 射线粉末衍射图特征峰

A 型			B 型			C 型		
间距	强度	2θ	间距	强度	2θ	间距	强度	2θ
5.78	S	15.3	15.8	m	5.59	15.4	W	5.73
5.17	S	17.1	5.16	S	17.2	5.78	S	15.3
4.86	S	18.2	4.00	m	22.2	5.12	S	17.3
3.75	S	23.5	3.70	m ⁻	24.0	4.85	m	18.3
						3.78	m ⁺	23.5

通过对各种淀粉分析发现，A 型主要是谷类淀粉（直链分子含量高于 40% 者除外），B 型主要是块茎和基因修饰玉米淀粉，C 型主要是块根和豆类淀粉（表 1-10）。

表 1-10 各种淀粉结晶形态的分类

A 型	B 型	C 型
稻米	马铃薯	葛
糯米	淀粉玉米	山药
玉米	皱皮豌豆	甘薯
糯玉米	粟	木薯
小麦		绿豆
大麦		豌豆

(二) 淀粉的结晶化度

当淀粉结晶被破坏后，原有结晶结构对应的尖峰衍射特征消失，变成为非结晶结构对应着弥散衍射结构。木薯淀粉属 C 型结构，当加入不同三氯氧磷时，X 射线衍射曲线就由 C 型逐步演变为一种弥散衍射特性，呈现典型的无定型结构的衍射结构，即逐渐由多晶颗粒结构转变

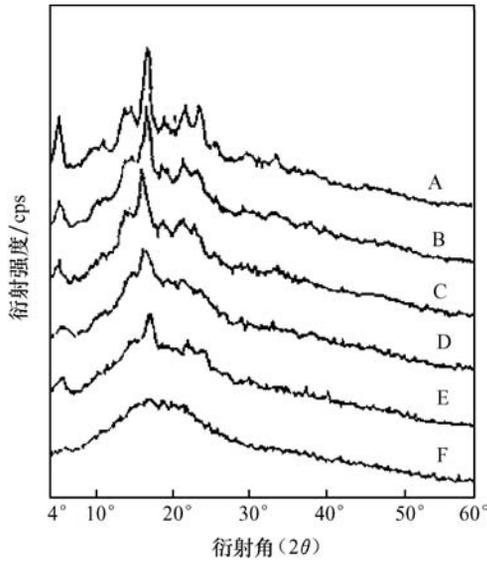


图 1-16 三氯氧磷加入量对淀粉 X 射线衍射的影响
A. 原淀粉; B. 1%; C. 5%; D. 10%; E. 20%; F. 30%

为非晶颗粒态 (图 1-16)。

衍射图谱的背景高度 (或面积) 主要来自非结晶领域, 衍射的高度 (或面积) 则决定结晶领域。因此, 比较两者的高度就可以对结晶度进行度量。淀粉颗粒构造可以分为以格子状态紧密排列着的结晶态部分和不规则地聚集成凝胶状的非晶态部分, 结晶态部分占整个颗粒的百分比, 称为结晶化度。表 1-11 列出了所测定的结晶化度。淀粉粒的结晶化度最高者约为 40%, 多数为 15% ~ 35%, 不含直链淀粉的糯玉米淀粉与含 20% 直链淀粉的普通玉米淀粉结晶化度基本相同, 而高直链淀粉品种玉米淀粉结晶化度反而较低, 这说明形成淀粉结晶部分不是依靠线状的直链淀粉分子, 而主要是支链淀粉分子, 淀粉粒的结晶部分主要来自支链淀粉分子的非还原性末端附近。直链淀粉在颗粒

中之所以难结晶, 是因为线状过长的原故, 聚合度为 10~20 的短直链就能很好地结晶。因此, 可以认为, 支链淀粉容易结晶是因为每个末端基的聚合度小得适度, 能够符合形成结晶所需的条件。

表 1-11 淀粉的结晶化度

淀粉种类	结晶化度/%	淀粉种类	结晶化度/%
小麦	36	高直链淀粉玉米	24
稻米	38	马铃薯	28
玉米	39	木薯	38
糯玉米	39	甘薯	37

(三) 支链淀粉的分子构造与淀粉粒结晶构型的关系

淀粉颗粒具有多种结晶形态的原因进行过长时间多方面的探讨。大豆豆芽的淀粉在高温 (30°C) 时是 A 型, 低温 (13.5°C) 时是 B 型, 中间温度 (22.5°C) 则是 A 和 B 型约成等量混合的 C 型。类似的情况在甘薯中也被发现, 因此, 温度成为淀粉晶型多变的原因。但后来发现马铃薯和稻米等淀粉晶型并不受温度影响。微量的脂质对 A 型的结晶型诱导非常有效, 谷类淀粉是 A 型, 它比 B 型的淀粉含有的脂质量要高, 但含有脂质较多的淀粉玉米却是 B 型, 这迫使人们去寻找新的解释淀粉结晶多型性的原因。淀粉玉米要比普通玉米品种的平均链长要长, 单位链长是否与淀粉选择 A 型和 B 型有关? 实验结果表明: 支链淀粉 $CL_n < 20$ 为 A 型, CL_n 在 20~22 范围内为 C 型, $CL_n > 22$ 为 B 型。 CL_n 在 20~22 范围内, 淀粉晶体构型还同时受温度和脂质的影响, 这就不难理解为什么有的植物淀粉会发生 A 型和 B 型间的相互转变。 Hizukuri 指出, 淀粉结晶型的差异取决于支链淀粉的链长, 晶体的多晶型的形成是由分子结构控制的, A 型淀粉平均支链淀粉分子链长 CL_w 为 26, C 型为 28, B 型为 36, A、B 型相差很大。此外还发现, 对于淀粉体系来说, 直链分子与支链分子数量比值、支链分子的结构和在

晶体中的排布也都决定了淀粉颗粒的结晶类型。

(四) 淀粉颗粒的结晶区和无定形区

淀粉颗粒由许多微晶束构成，这些微晶束如图 1-17 一样排列成放射状，看似为一个同心环状结构。微胶束的方向垂直于颗粒表面，表明构成胶束的淀粉分子轴也是以这样方向排列的。结晶性的微胶束之间由非结晶的无定形区分隔，结晶区经过一个弱结晶区的过渡转变为非结晶区，这是个逐渐转变过程。在块茎和块根淀粉中，仅支链淀粉分子组成结晶区域，它们以葡萄糖链前端为骨架相互平行靠拢，并靠氢键彼此结合成簇状结构，而直链淀粉仅存于无定形区。无定形区除直链淀粉外，还有那些因分子间排列杂乱，不能形成整齐聚合结构的支链淀粉分子。在谷类淀粉中，支链淀粉是结晶性结构的主要成分，但它不是结晶区的唯一成分，部分直链淀粉分子和脂质形成络合体；这些络合体形成弱结晶物质被包含在颗粒的网状结晶中。淀粉分子参加到微晶束构造中，并不是整个分子全部参加到同一个微晶束里，而是一个直链淀粉分子的不同链段或支链淀粉分子的各个分支分别参加到多个微晶束的组成之中，分子上也有某些部分并未参与微晶束的组成，这部分就是无定形状态，即非结晶部分。

图 1-18 是把结晶区域作为胶束断面的微纤维状组织结构图，中间为结晶部分，外围是非结晶部分。

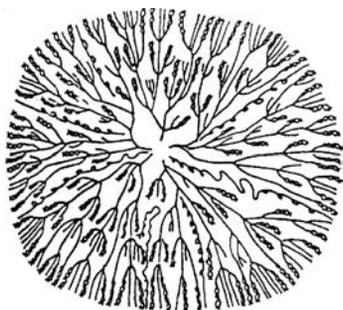


图 1-17 淀粉颗粒的结构模型

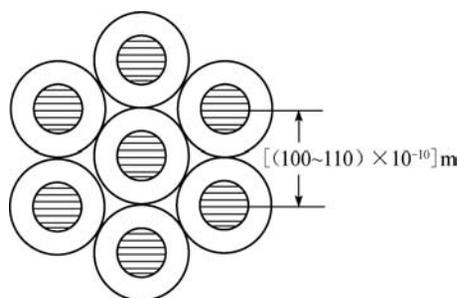


图 1-18 淀粉颗粒微晶束结构

思考题

1. 简述淀粉的结构和理化性质。
2. 阐述直链淀粉和支链淀粉的结构特点。
3. 支链淀粉的分子构造与淀粉粒结晶构型的关系。
4. 支链淀粉束结构的特点。

第二章 淀粉的物理化学性质

淀粉及其深加工工业带动了食品、发酵、饲料、造纸、纺织、医药等相关行业的发展，同时又为农业、化学工业、制糖工业、酶制剂工业提供了原料。淀粉的物理、化学性质的研究，为淀粉的应用提供了理论基础。只有合理地运用淀粉的理化特性，才能在实际生产中取得良好的应用效果。

第一节 淀粉颗粒的化学组成

淀粉颗粒中除淀粉分子外，通常含有 10%~20% (W/W) 的水分和少量蛋白质、脂肪类物质、磷和微量无机物 (表 2-1)。

表 2-1 淀粉的主要组成

组成	玉米淀粉	马铃薯淀粉	小麦淀粉	木薯淀粉	蜡质玉米淀粉
淀粉/%	85.73	80.29	85.44	86.69	86.44
水分 (25℃, RH65%)	13	19	13	13	13
类脂物 (干基)/%	0.8	0.1	0.9	0.1	0.2
蛋白质 (干基)/%	0.35	0.1	0.4	0.1	0.25
灰分 (干基)/%	0.1	0.35	0.2	0.1	0.10
磷 (干基)/%	0.02	0.08	0.06	0.01	0.01
淀粉结合磷 (干基)/%	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00

资料来源：高嘉安，2001

一、水分

天然淀粉含有相当高的水分，一般规定商业淀粉的水分含量如表 2-2 所示。虽然淀粉含有如此高的水分，但都不显示潮湿而呈干燥的粉末状，这是由于淀粉分子中存在的羟基与水分子相互作用形成氢键的缘故。

表 2-2 淀粉中的水分含量

淀粉品种	水分/%	
	国内	国际
玉米淀粉	14	15
马铃薯淀粉	18	21
木薯淀粉	15	18

淀粉的含水量取决于储存的条件 (温度和相对湿度)。淀粉颗粒水分是与周围空气中的水