

主要谷物淀粉特性的研究

何照范 国兴明

(贵州农学院生化营养研究室, 贵阳)

谷物淀粉是一类重要碳水化合物。它和蛋白质、核酸一样,是当前生化研究中一项重要课题。自有人提出单糖—碳水化合物的基本单位很可能像核苷酸,氨基酸一样,在生命的分子语言中起着密码词汇作用以后,这一领域的研究更受到重视,也更为广泛^[1-3]。然而,由于分子中带有若干性质基本相似的羟基,其合成十分困难,使研究工作迄今仍无重大突破。谷物淀粉提供代谢所需要的能量,并作为生物体合成本身物质(蛋白质、核酸、脂类等)的基本原料。而糖蛋白及糖脂更具有重要功能。谷物淀粉在结构上由不分枝的直链淀粉及分枝的支链淀粉组成,后者根据分枝程度又可分为蜡质和非蜡质型两类。据报道^[4-5],一种谷物中直链,支链淀粉的含量及分子量大小,主要决定由此种谷物制成食物的食味和蒸煮品质。近年来对直链淀粉的研究,发现脂肪酸嵌入到直链结构的空心螺旋体后形成热稳定层,从而改变了直链淀粉的某些特性,这种特性与谷物品质关系更为密切。

为深入研究谷物淀粉化学及品质育种工作提供一定依据,作者在1975—1982年期间,直接由不同谷物种子中分离纯化两种淀粉组份并对有关特性进行了研究。现将结果介绍如下。

材料和方法

样品 水稻(包括秈、粳、糯)、玉米、小麦、高粱、谷子及马铃薯等21个栽培品种和915个贵州地方水稻品种。水稻和谷子(先脱壳)玉米,小麦、高粱粉碎过60目筛。马铃薯洗净、煮熟,剥去外表皮。

主要试剂及设备 酸性氯化钙溶液溶解

足够的 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 使溶液在 20°C 温度下密度为 1.30; 用醋酸酸化至 pH 2.2—2.5, 过滤。0.005N 及 0.002N 碘酸钾溶液。其余试剂均为分析纯。Sp-500 型分光光度计。安培滴定仪。

谷物淀粉中两种组份按文献[6]分离纯化。谷子及脂肪含量高的样品应预先用丁醇加热处理。取适量样品,加 0.5N NaOH, 在水浴中加热搅拌分散,以 2N HCl 中和,加丁醇-异戊醇分离,再经两次纯化。稻米淀粉中直链淀粉含量,采用百分比混合标准曲线法^[7]测定。两种淀粉分子量(以碘结合量表示)参照文献[8]在自行设计改装的安培滴定仪上测定。在旋转铂电极及甘汞电极下用一定浓度的 KIO_3 滴定含 KI 的酸性淀粉溶液,以外推法确定终点。两种淀粉比旋度测定按文献[9]进行,取适量淀粉纯品,加酸性氯化钙溶液,在水浴中加热溶解后于旋光仪上测定旋光角。

结果及讨论

一、谷物淀粉—碘复合物的形成及光学特性

淀粉与碘形成螺旋状结构的淀粉—碘复合物,并不是碘与淀粉之间以化学键结合,而是碘分子嵌入淀粉螺旋结构的空隙中,它们之间借助范德华力联系在一起,从而具有特效的颜色反应,其色泽如何,主要依赖于淀粉的结构和组份。无分枝的直链淀粉与碘生成纯蓝色,支链淀粉与碘作用时,依其分枝程度生成棕红色至紫蓝色,两种淀粉—碘复合物呈现完全不同的光学特性(表1、图1)。

剖析 21 种谷物淀粉组份与碘形成复合物

表 1 谷物淀粉组份相对分子量及其与碘生成复合物的吸收光谱特性*

品 名	淀粉组份 (直链或支链)	光 吸 收 特 性			支链淀粉 类 型	相对分子量 (碘结合量%)
		最大吸收波长 (nm)	最大吸收值	颜 色		
马铃薯	直支	650 540	0.630 0.264	蓝 酒红	蜡 质	19.26 0.51
玉 米	直支	650 540	0.550 0.170	蓝 酒红	蜡 质	17.56 0.63
小 麦	直支	650 540	0.633 0.129	蓝 酒红	蜡 质	19.26 0.56
高 粱	直支	650 590	0.593 0.195	蓝 紫	非蜡质	18.30 1.24
谷子: 沁州黄	直支	650 590	0.399 0.273	蓝 紫	非蜡质	10.79 1.73
长农 10 号	直支	660 590	0.468 0.268	蓝 紫	非蜡质	16.93 1.83
太白小白谷	直支	650 590	0.605 0.259	蓝 紫	非蜡质	18.41 1.71
水稻, 庚湘 1 号(粳)	直支	660 600	0.636 0.278	蓝 紫蓝	非蜡质	13.20 1.83
越峰(粳)	直支	650 530	0.554 0.126	蓝 酒红	蜡 质	18.40 0.51
珍珠矮 11 号(粳)	直支	660 600	0.462 0.324	蓝 紫	非蜡质	13.80 2.06
南京 11 号(粳)	直支	650 600	0.521 0.260	蓝 紫	非蜡质	15.57 2.29
桂朝二号(粳)	直支	650 600	0.312 0.290	蓝 紫蓝	非蜡质	8.15 2.77
密阳 23 号(粳)	直支	660 530	0.480 0.098	蓝 酒红	蜡 质	14.61 0.51
巴洛洛粳(粳)	直支	650 540	0.605 0.167	蓝 酒红	蜡 质	18.20 0.76
江苏粳稻(粳)	直支	650 530	0.640 0.105	蓝 酒红	蜡 质	18.29 0.84
旭 糯 粳(粳)	直支	650 540	0.502 0.168	蓝 酒红	蜡 质	15.66 0.51
光 辉(粳)	直支	660 540	0.554 0.131	蓝 酒红	蜡 质	19.05 0.79
中单 2 号(粳)	直支	650 540	0.429 0.109	蓝 酒红	蜡 质	13.76 0.64
中单 3 号(粳)	直支	650 540	0.583 0.129	蓝 酒红	蜡 质	19.58 0.76
麻谷粳糯(粳糯)	支	540	0.137	酒红	蜡 质	0.45
贵州糯(粳糯)	支	530	0.118	酒红	蜡 质	0.31

* 50ml 待测液中含直链淀粉 1mg, 支链淀粉 2.5mg, 相对分子量系用碘结合量表示。

的光学吸收图谱,可以看出有三个典型波峰(图1),即谷物直链淀粉组份的 650—660nm,支链淀粉中蜡质型的 530—540 nm,非蜡质型的 590—600 nm。但最大吸收值在不同作物,或同一作物不同品种之间差异很大(表1)。如稻米直链淀粉组份吸收值最大的庚湘一号(0.636),江苏粳稻(0.640)为最小的桂朝二号(0.310)二倍之多。谷子中太白小白谷(0.605)高出沁州黄(0.399)一倍半。支链淀粉组份中,非蜡质型和蜡质型的最大吸收值亦有差异。总的看来,非蜡质型高于蜡质型。表1中非蜡质型品种珍珠矮11号(0.324),桂朝二号(0.290),庚湘一号(0.280)为蜡质型品种的二倍以上,其中吸收值最大的珍珠矮11号(0.324)为密阳23号(0.098)的三倍之多。

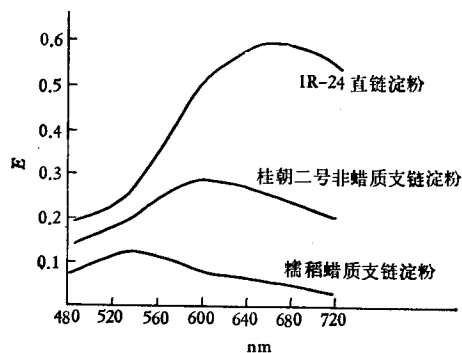


图1 稻米淀粉-碘复合物吸收光谱

二、谷物淀粉两种组份相对分子量

谷物淀粉中直链淀粉并不是线性分子,而是由分子内的氢键使链卷曲,通常 6—7 个葡萄糖成一圈,即形成所谓空心螺旋结构。当淀粉溶液中有碘分子时,碘分子就会嵌入空心螺旋体内。根据 L. M. 柯尔蜀夫等人(1957)论述,淀粉对碘的这种亲合力,即结合量与淀粉链的长度成正比,而与其分枝程度成反比。因而结构不同的直链淀粉及支链淀粉吸收碘量显然不同。从碘的结合量可以判断出相对分子量大小。直链淀粉碘结合量愈大,则分子量愈大,而支链淀粉碘结合量愈大,分子量愈小。不同作物,或同一作物不同品种,两种淀粉相对分子量有明显差异(表1)。由表1结果看出,供试的

21个样品直链淀粉碘结合量变动范围为 8.15—19.58% (平均 16.27%),支链淀粉碘结合量为 0.31—2.77% (平均 1.14%),其中蜡质型为 0.31—0.84%(平均 0.60%),非蜡质型为 1.24—2.77% (平均 1.93%)。从总体看,直链淀粉碘结合量比支链淀粉高得多。二者在不同的作物、不同品种中差异很大。直链淀粉碘结合量最高的中单3号(19.58%)较最低的桂朝2号(8.15%)高一倍以上。支链淀粉碘结合量非蜡质型高于蜡质型三倍以上,其中最高的桂朝2号(2.77%)是贵州糯(0.31%)的9倍之多。

三、谷物淀粉的旋光活性

谷物淀粉结构中不对称碳原子的存在引起了分子的不对称,因而谷物淀粉具有旋光活性。

表2 不同谷物品种淀粉组份比旋度*

样 品	比 旋 度 (α)	比 旋 度 (α)
	(直 链)	(支 链)
马铃薯	+205.3	+185.3
玉 米	+198.9	+185.3
高 粱	+198.9	+187.4
小 麦	+207.9	+181.6
谷子: 沁州黄	+202.6	+192.6
长农10号	+196.3	+184.2
太白小白谷	+201.6	+195.8
水稻: 庚湘一号	+205.3	+176.3
越峰	+205.3	+185.5
珍珠矮11号	+207.4	+176.8
南京11号	+202.4	+186.8
桂朝二号	+207.4	+176.3
密阳23号	+201.1	+186.8
巴洛洛粳	+205.2	+190.0
江苏粳	+194.7	+186.8
旭糯粳	+202.1	+190.7
光 辉	+202.4	+181.6
中单2号	+207.9	+189.4
中单3号	+205.3	+181.6
麻谷粘糯	—	+191.2
贵州糯	—	+190.5
平 均 值	+203.1 (n = 19, 变异 系数 1.89%)	+185.8 (n = 21, 变异 系数 2.89%)

* 比旋度测定系在比重=1.3, pH = 2.2—2.5 的液 CaCl₂—醋酸溶液中进行。测定温度 22.5℃。

表 3 水稻贵州地方品种直链淀粉相对含量 (%)

籼 稻			粳 稻			糯 稻		
直链淀粉	品 种 数	占总数(%)	直链淀粉	品 种 数	占总数(%)	直链淀粉	品 种 数	占总数(%)
0	2	0.3	7 以下	14	7.4	0	64	81.0
12—16	109	16.9	7.1—14.0	159	83.7	3—9	5	6.3
16.1—23	535	82.8	14.1—19.0	17	8.9	12 以下	10	12.7

本试验从 21 种谷物(包括马铃薯)中分离出两种淀粉组份,分别测定了它们的比旋度(表 2)。

由表 2 结果看出,两种淀粉组份均为右旋,但由于它们空间排列位置及立体结构不同,因而旋转角大小也有差异。这种差异表现在直链淀粉与支链淀粉组份上,而这在谷物不同种类、不同品种之间并不明显。从供测的 21 个谷物品种淀粉组份中直链淀粉平均比旋为 $+203.1$ ($n=19$, 变异系数为 2.89%),支链淀粉平均比旋为 $+185.8$ ($n=21$, 变异系数 1.89%)。用两种组份平均比旋作 t 值检验得 $t=11.619$, 当自由度为 38 时, $t_{0.01}=2.704$, $t > t_{0.01}$, 故 $p < 0.01$, 可见直链淀粉组份平均比旋显著高于支链淀粉。

四、不同类型水稻淀粉中两种淀粉含量

稻米与其它谷物淀粉一样,其直链淀粉与支链淀粉组成,随品种不同、类型不同含量有明显的差异。我们所分析的若干种稻谷的结果,见表 3。

表 3 结果表明,不同类型水稻品种直链淀粉含量差异很大;籼稻直链淀粉含量一般较高,为 16—23%(占 82.8%),少数 16% 以下。糯稻几乎不含直链淀粉(占 81.0%)。粳稻介于二者之间,一般为 7—14% (占 83.7%)。分析结果不仅从两种淀粉相对含量上鉴定了贵州地方水

稻品种类型,同时还表明地方籼稻类型直链淀粉含量基本上为中等,因而有良好的食味品质特性。

这些优良的地方品种,是人们长期选择的结果,因产量低,往往得不到推广,但作为改良或品质育种的亲本杂交材料加以利用,定会培育出适合人们食味需要的高产优质新品种。

单友谅老师给予指导,熊绿芸、王绍美、牛爱珍同志参加了部分工作,院水稻育种组同志热情帮助,以及中国农科院、江苏农科院、山西农科院谷子研究所、贵州农科院、毕节农科所、黔南农科所、平坝县农业局提供样品,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Houston, D. F.: *Rice Chemistry and Technology*, 29—36, 1972.
- [2] J. Uliano, B. O.: *Chemical Aspects of Rice grain Quality*, 69—84, 1979.
- [3] Nathan Sharon: 《科学》(中译本), 3, 29, 1981.
- [4] 张文绪等: 《中国农业科学》, 1981 年, 第 5 期, 32 页。
- [5] 何照范: 《粮食贮藏》, 1981 年, 第 5 期, 12 页。
- [6] 何照范: 《化学试剂》, 5, 283, 1982.
- [7] 单友谅、何照范等: 《贵州农业科学》, 1981 年, 第 2 期, 71 页。
- [8] Willams, P. C. et al.: *Cereal Chem.*, 47, 411, 1970.
- [9] 粮食部谷物油脂化学研究所译: *AACC 方法*, 466—467, 1980.

[本文于 1982 年 9 月 17 日收到]