

豌豆淀粉的研究进展*

李兆丰 顾正彪 洪 雁

(江南大学食品学院, 无锡, 214036)

TS23 A

摘 要 对豌豆淀粉包括光滑豌豆淀粉和皱皮豌豆淀粉的组成、结构和物理化学性质进行了综述, 比较了光滑豌豆淀粉和皱皮豌豆淀粉在组成、结构和物理化学性质上的差异, 同时对豌豆淀粉的提纯和豌豆淀粉的晶体结构进行了讨论。

关键词 豌豆淀粉, 组成, 结构, 物理化学性质

豌豆(*Pisum sativum*)是世界各地广泛种植的主要食用豆之一, 其产量在豆科类农作物中排名第4, 仅低于黄豆、花生和干大豆, 产量超过1000万t, 其中加拿大产量最大(占总产量的20%左右)^[1-3]。从目前情况来看, 豌豆在欧洲和北美的最大用途是用来做复合饲料, 在亚洲和南美主要用于人类食用, 而用于加工生产蛋白质、淀粉和纤维物质的豌豆相对要少得多^[3]。

豌豆种子存在有2种不同的形态, 光滑豌豆(种子表皮基本上是光滑的, 有时或多或少存在一些凹痕)和皱皮豌豆(种子表皮上有非常多非常尖的皱褶, 皱褶延续到表皮下的子叶上)。豌豆淀粉主要是作为提取蛋白质后的副产物, 因此, 与玉米、小麦和马铃薯淀粉相比, 它被认为是一种相对比较便宜的淀粉来源。豌豆淀粉主要用于纺织、轻化、医药等工业中, 在食品中由于其功能性较差而很少使用, 主要是用来替代绿豆淀粉加工粉丝和粉皮等^[3-5]。

近来, 全世界对豌豆淀粉的研究越来越多。为了扩大豌豆淀粉的用途, 特别是在食品工业中的应用, 需要对豌豆淀粉的组成、结构和物理化学性质有全面的了解。本文概述了豌豆淀粉包括光滑豌豆淀粉和皱皮豌豆淀粉的组成、结构和物理化学性质, 并比较了光滑豌豆淀粉和皱皮豌豆淀粉在组成、结构和

物理化学性质上的差异, 同时也介绍了豌豆淀粉的提纯和豌豆淀粉的晶体结构。

1 豌豆淀粉的提纯

豌豆干物质主要由淀粉、蛋白质、纤维素和脂类所组成^[6]。根据傅翠真等人对西部地区的豌豆样品进行分析发现, 豌豆籽粒中总淀粉含量为28.70%~58.69%, 平均为49.17%, 而蛋白质和粗纤维含量分别高达25%和5%左右^[7]。由于较多的不溶性蛋白和纤维素的存在, 豌豆中淀粉的分离比较困难。在湿法分离过程中, 这些蛋白质和纤维素会阻碍淀粉的沉淀并可能与淀粉共沉淀形成褐色的沉淀物^[8,9]。

在国外工业生产中, 豌豆淀粉的分离一般采用针磨和旋风分离等机械手段。旋风分离是工业中最常用的一种分离豌豆淀粉的方法, 其基本步骤为: 首先, 为了使淀粉颗粒从蛋白基质中分离, 一般用针磨将颗粒分散并较大程度地减小颗粒尺寸, 然后根据比重的不同, 采用旋风分离去除大部分蛋白质, 得到低蛋白淀粉, 再将所得到的低蛋白淀粉进一步进行针磨和旋风分离, 去除剩余的结块蛋白质, 并通过水洗去除大部分剩余的结合蛋白^[9]。通过上述步骤的提纯, 淀粉中蛋白质含量低于0.25%。

相比旋风分离等机械方法, 湿磨工艺可

第一作者: 硕士研究生。

* 江苏省自然科学基金资助项目(No. BK2001019)

收稿时间 2003-07-04, 改回时间: 2003-09-05

以获得纯度较高的豌豆淀粉。将磨浆去渣后的浆液用质量分数 0.02% NaOH 进行碱化,然后通过适当的聚丙烯筛网进行多次过滤,从而使淀粉中的蛋白质含量逐渐减少^[10]。在 pH 9 时,通过选用孔径不同的筛网(200~60 μm)和不同的洗涤条件,光滑豌豆淀粉的提取率高达 93.8%~96.7%^[11]。湿磨工艺所提取的淀粉中蛋白质含量为 0.3%~0.4%。但国内传统一般采用酸浆法和水洗法生产豌豆淀粉^[12],一般纯度不高,蛋白质含量达到 0.8% 以上。

2 豌豆淀粉的组成

相比谷物淀粉和薯类淀粉,豆类淀粉中直链淀粉含量较高(24%~65%)^[13]。而光滑豌豆淀粉和皱皮豌豆淀粉的主要区别就在于直链淀粉与支链淀粉的比例。光滑豌豆淀粉中直链淀粉含量为 33.1%~49.6%^[14],而皱皮豌豆淀粉的直链淀粉含量为 60.5%~88%^[15]。Matters 等人^[16]还发现光滑豌豆淀粉颗粒越小,直链淀粉含量越高,而且小颗粒中直链淀粉具有较高的平均分子质量。

即使经过多次精制,所分离的豌豆淀粉中一般含有少量次要组分,如蛋白质、脂肪、磷、纤维素以及一些微量元素。光滑豌豆淀粉中蛋白质含量和灰分含量分别为 0.04%~0.36% (凯式定氮法测定)^[17]和 0.01%~0.07%^[3];而皱皮豌豆淀粉的相应值为 0.34%~0.46% (凯式定氮法测定)和 0.01%~0.08%^[3]。用索氏抽提法测定的豌豆淀粉的脂肪含量在 0.10%~1.20% 之间^[17,18]。

3 豌豆淀粉的颗粒结构

Colonna 等人^[19]观察到,光滑豌豆淀粉

的颗粒尺寸在 2~40 μm 之间,而且大部分颗粒呈卵形,也有少部分呈球形和不规则形。用 SEM 还可以看到,光滑豌豆淀粉颗粒显得很光滑,没有出现较大的裂缝和明显的复合型颗粒,但 Bertoft 等人^[20]研究发现,光滑豌豆淀粉颗粒也存在裂缝和复合,同时还观察到光滑豌豆淀粉颗粒在尺寸分布上有 2 种不同的类型,粒径(d)在 15~30 μm 之间的大颗粒和粒径(d)在 2~8 μm 之间的小颗粒。皱皮豌豆淀粉是单颗粒和复合颗粒的混合体,而后者是由 3~10 个单粒结合而成;皱皮豌豆淀粉颗粒在尺寸分布上也有 2 种不同的类型,其中大颗粒占绝大多数,且粒径在 17~30 μm 之间。皱皮豌豆淀粉颗粒的表面也比较光滑,没有明显的裂缝和小孔。光滑豌豆淀粉颗粒在尺寸上通常比皱皮豌豆淀粉大^[19,21]。

同其他类型淀粉一样,豌豆淀粉颗粒是由支链淀粉分子以疏密相间的结晶区与无定形非结晶区组合而成,中间掺杂以螺旋结构存在的直链淀粉分子。

3.1 直链淀粉结构

豌豆直链淀粉的结构和物理化学特性如表 1 所示^[3]。光滑豌豆直链淀粉的特征粘度(η)、平均聚合度(DP_n)、数均分子量(M_n)和分枝度通常比皱皮豌豆直链淀粉高。据文献报道,来自其他豆类淀粉的直链淀粉的碘结合能力(IBC)、 β -淀粉酶水解率、 DP_n 和 η 值分别为 0.16~0.22 mg/mg 淀粉,79%~86.9%,1 000~1 900 以及 136~280 mL/g^[13],因此,要对豌豆直链淀粉与其他豆类直链淀粉的特征作出有意义的比较是很难的。

3.2 支链淀粉结构

支链淀粉是豌豆淀粉的主要成分,它是一种高度分支的大分子,主链上分出支链,各

表 1 豌豆直链淀粉的结构和物理化学特性

淀粉来源	IBC/mg·mg ⁻¹ (淀粉)	特性粘度 /mL·g ⁻¹	平均聚合度	数均分子量	重均分子量	β -淀粉酶水解率/%	分枝度 ¹⁾
光滑豌豆	0.188~0.192	180~264	1300~1400	170000	— ²⁾	81.6~86.9	3.2
皱皮豌豆	0.179~0.192	136~172	1000~1100	125000	1288000	79~85	2~3

1):分枝度是指平均每一淀粉分子中的分支点个数(下表同);2):还未分析清楚。

葡萄糖单位之间以 α -1,4 糖苷键连接构成它的主链,支链通过 α -1,6 糖苷键与主链相连,分支点的 α -1,6 糖苷键占总糖苷键的 5%~6%。豌豆支链淀粉的结构和物理化学特性

表 2 豌豆支链淀粉的结构和物理化学特性

淀粉来源	IBC/ $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ (淀粉)	特性粘度 $/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	平均聚合度	数均分子量	重均分子量	β 淀粉酶水 解率/%	分枝度
光滑豌豆	0.0128	126	10600	22~24.2	8.06×10^7	56.7	—
皱皮豌豆	0.0526	—	6195	34	1.94×10^7	—	8.2

Colonna 等人^[15]发现,皱皮豌豆淀粉中除了存在直链淀粉和支链淀粉外,还存在一种低分子质量的中间组分。该中间组分带有分支,而且同支链淀粉一样包含有 DP 值为 15 的短直链和 DP 值为 45 的长直链,且短链和长链之比为 3.6。中间组分的单元链轮廓和皱皮豌豆支链淀粉相似,碘结合能力和 β 淀粉酶水解率分别为 0.087~0.095 mg/mg 淀粉和 69%~79%。

4 豌豆淀粉的晶体结构

大部分豆类淀粉显示 C 型衍射图谱,它是介于 A 型(如玉米)和 B 型(如马铃薯)之间的一种中间型。研究发现,光滑豌豆淀粉显示 C 型衍射图谱,而皱皮豌豆淀粉显示 B 型衍射图谱,且其 x -射线峰又宽又弱^[22]。由于淀粉颗粒不同区域直链淀粉和支链淀粉的比例不同,故处于不同区域的水中质子的横向弛豫时间也不同,因此,可以通过核磁共振(NMR)技术测定豌豆淀粉的水质子的横向弛豫时间来确定其淀粉颗粒中的晶型分布。用 NMR 技术研究光滑豌豆淀粉发现 C 晶型并不是结晶支链淀粉的第 3 种类型,而是同时存在 A 晶型和 B 晶型支链淀粉的复合结构,且 B 晶型排列在颗粒中央,而 A 晶型位于颗粒外围^[23]。

在光滑豌豆淀粉结晶区中,A 晶型和 B 晶型所占的比例可以通过 x -射线衍射图谱获得,每一晶型所对应的特征峰的面积与结晶区所对应的面积的比值即为每一晶型所占的比例。而光滑豌豆淀粉总结晶度则可以通

见表 3^[3,11,18]。光滑豌豆支链淀粉和皱皮豌豆支链淀粉相比,通常表现出更高的数均聚合度(DP_w)和更高的重均分子量(M_w)。

用过计算机分析 x -射线衍射图谱上结晶区所对应的面积占总面积的比例。资料显示,光滑豌豆淀粉总的结晶度在 18.9%~36.5%之间,而皱皮豌豆淀粉的结晶度未曾报道,然而,由于其 B 型图谱上峰的强度很小,说明其结晶度相当低。光滑豌豆淀粉的结晶度和晶型组成如表 3 所示^[24]。

表 3 光滑豌豆淀粉的结晶度和晶型组成

淀粉类型	总结晶度/%	B/%	A/%	B/A
光滑豌豆淀粉	18.9~36.5	12.0~49.0	51.0~88.0	0.15~0.95

5 豌豆淀粉的物理化学性质

5.1 膨润力和溶解度

膨润力是指每克干淀粉在一定温度下吸水的质量数,溶解度是指在一定温度下,淀粉样品分子的溶解质量百分数。膨润力和溶解度反映淀粉与水之间相互作用的大小。淀粉颗粒在热水中会发生膨胀,同时晶体结构破裂,直链淀粉和支链淀粉分子中羟基与水分子形成氢键,有部分淀粉溶解于水中^[22]。一般来说,随加热温度上升,淀粉样品的膨润力上升,同时淀粉的溶解度也增加^[18];直链淀粉与脂质形成的复合物会阻碍淀粉的膨胀和溶解^[25]。

豆类淀粉的膨润力和溶解度变化范围较大。在 90℃ 时,膨润力和溶解度分别在 11%~26% 和 8%~25% 之间,并且在 60~90℃ 范围内,膨润力和溶解度均有快速的增加^[13]。豌豆淀粉的膨润力和溶解度与其他豆类淀粉相似,在 50~95℃ 范围内,光滑豌



豆淀粉的膨润力在 4%~27% 之间,相比之下,皱皮豌豆淀粉的膨润力较低,这可能是由于皱皮豌豆淀粉中直链淀粉含量较高,直链淀粉之间结合比较紧密并且含有较多的直链淀粉与脂质形成的复合物所造成的。高群玉等人^[18]研究发现,光滑豌豆淀粉的膨胀为典型的二次膨胀阶段,在 75℃ 以前,膨胀较小,而在 75~95℃ 时膨胀较快,即存在一个初始膨胀阶段和迅速膨胀阶段,一般称该种淀粉为限制型膨胀淀粉;而马铃薯淀粉为典型的高膨胀型淀粉,其在 70℃ 时已有较快的膨胀,而在高温 95℃ 时膨胀已达 96%,属一段膨胀过程。

5.2 糊化

与薯类淀粉和玉米淀粉相比,光滑豌豆淀粉的成糊温度较高,且粘度一直呈上升趋势,未出现峰值粘度和降落值,这可能与光滑豌豆淀粉颗粒内部结合比较紧密有关;皱皮豌豆淀粉的糊化曲线与高直链玉米淀粉相似,其粘度也一直呈上升趋势。与光滑豌豆淀粉相比,皱皮豌豆淀粉的成糊温度较高而粘度值较低,且粘度上升非常缓慢,这可能与皱皮豌豆淀粉中直链淀粉含量较高,分子结合更加紧密有关。

光滑豌豆和皱皮豌豆淀粉的糊化参数见表 4^[17,24]。在豌豆淀粉糊化过程中,微晶体的破裂从粒心开始,然后延伸到 B 晶型所在的颗粒中心部位,引起颗粒中心部位发生膨胀,然而,在这一时期,位于颗粒外部的部分 A 晶型微晶体并不发生破裂,只有在更高温度下才发生破裂^[25]。因此,有更高 B 晶型含量的光滑豌豆淀粉显示出更高的 ΔH ,而有更高 A 晶型含量的光滑豌豆淀粉显示出更高的糊化温度,这可能主要归因于 A 晶型和 B 晶型紧密度的差异(A>B)。

5.3 回生(或称老化)

光滑豌豆淀粉的回生程度(由在 6℃ 下存放 4 d 支链淀粉结晶度的变化来确定)与谷物和块茎淀粉的比较见表 5^[26]。豌豆淀粉的回生程度(由回生的焓变确定)介于马铃

薯淀粉和谷物淀粉(马铃薯>谷物)之间。Orford 和 Ring 等人^[27]用 x-射线衍射和剪切率对不同来源的淀粉进行研究,发现凝胶的生长速率和硬度呈如下关系:光滑豌豆>玉米>小麦>马铃薯,说明与谷物淀粉和薯类淀粉相比,光滑豌豆淀粉更容易回生,这主要归因于光滑豌豆淀粉中含有较多的直链淀粉。

表 4 光滑豌豆淀粉和皱皮豌豆淀粉的糊化参数

类 型	焓(ΔH) /J·g ⁻¹	转变温度/℃		
		起始温度	中间温度	终止温度
光滑豌豆 ^[2,17]	14.1~22.6	55~61.4	60~67.5	75~80
皱皮豌豆 ^[19]	2.9	117	133	138

表 5 在 6℃ 下存放 2 d(ΔH_2)和 4 d(ΔH_4)

类 型	后淀粉回生的焓变 /J/g(支链淀粉)	
	ΔH_2	ΔH_4
豌 豆	12.5	12.5
小 麦	8.1	9.8
大 麦	10.3	10.6
蜡质玉米	12.3	13.0
普通马铃薯	13.6	14.4

豌豆淀粉具有不同于谷物淀粉和薯类淀粉的组成、结构和物理化学性质,如具有较高的直链淀粉含量和较强的回生能力。在了解了光滑豌豆淀粉和皱皮豌豆淀粉结构与性质的关系后,需要进一步研究一些变性手段(如氧化、酯化、交联、酶解等)对豌豆淀粉的物理化学性质和功能性质的影响,从而改善豌豆淀粉的功能特性。只有对豌豆原淀粉结构与性质的关系以及豌豆淀粉的开发作进一步的研究,豌豆淀粉的工业应用特别是在食品工业中的应用才会有显著的增长,豌豆淀粉工业才会有较大的发展。

参 考 文 献

- 1 朱建华. 商业科技开发, 1996, 4: 32~33
- 2 Ratnayake W S, Hoover R, shahidi F et al. Food Chemistry, 2001, 74: 189~202
- 3 Wajira S R, Ratajothi H, Tom W. Starch/Stärke, 2002, 54: 217~234
- 4 周秀琴. 天津粮油科技, 1995, 4: 20~21

- 5 马涛, 柳树群. 食品科技, 1999, 3: 49~49, 47
- 6 郭兴凤, 莫重文. 郑州粮食学院学报, 1995, 16 (3): 70~73
- 7 傅翠真, 胡漠彪. 西南农业学报, 1997, 10(2): 62~66
- 8 School T J, Maywald M C P. Cereal Chemistry, 1968, 45: 564~566
- 9 Reichert R D, Youngs C G. Cereal Chemistry, 1978, 55: 469~480.
- 10 Hoover R, Sosulski F W. Starch/Stärke, 1985, 37: 181~191
- 11 Colonna P, Bulcon A, Mercier C. Journal of Food Science, 1998, 46: 88~93
- 12 张恒. 中外技术情报, 1994, 11: 45~46
- 13 Hoover R, Sosulski F W. Can J Physiol Pharm 1991, 69: 79~92
- 14 Barron C, Buleon A, Colonna P et al. Carbohydrate Polymer, 2000, 43: 171~181
- 15 Colonna P, Mercier C. Carbohydrate Research, 1984, 126: 233~247
- 16 Matters G F, Boyer C D. Biochem Genet, 1982, 20: 833~843
- 17 Davidova N J, Lenont'ev S P, Genin Ya V et al. Carbohydrate Polymers, 1995, 27(2): 109~115
- 18 高群玉, 周俊侠, 张力田. 粮食与饲料工业, 1998, 6: 41~45
- 19 Colonna P, Buleon A, Lemaguer M et al. Carbohydrate Polymer, 1982, 2: 43~59
- 20 Bertoft E, manelius R, Qin Z. Starch/Stärke, 1993a, 45: 215~220
- 21 Bertoft E, Manelius R, Qin Z. Starch/Stärke, 1993b, 45: 258~263
- 22 张燕萍主编. 变性淀粉制造与应用. 北京: 化学化工出版社, 2001. 48~50
- 23 Tang H R, Godward J, Hills B. Carbohydrate Polymers, 2000, 43: 375~387
- 24 Bogracheva T Y, Cairns P, Noel T R et al. Carbohydrate Polymers, 1999, 39: 303~314
- 25 Bogracheva T Y, Morris V J, Ring G G et al. Biopolymers, 1998, 45: 323~332
- 26 Fredriksson H, Silverio J, Andersson R et al. Carbohydrate Polymers, 1998, 35: 119~134
- 29 Orford P O, Ring S G, Carroll V et al. Journal of Science Food Agriculture, 1987, 39: 169~177

Research Advance in Pea Starch

Li Zhaofeng Gu Zhengbiao Hong Yan

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi, 214036)

ABSTRACT The composition, structure and physicochemical properties of wrinkled and smooth-pea starch were summarized and compared in the paper. The extraction of pea starch and crystalline structure of pea starches were discussed.

Key words pea starch, composition, structure, physicochemical properties



谷氨酰胺——被评为国家重点新产品

由山东省保龄宝公司生产的谷氨酰胺经山东省科技厅初审推荐, 通过国家科技部、税务总局、商务局、质检总局、环保总局 5 部委联合评审, 被评为国家重点新产品。

谷氨酰胺是人体内最重要的氨基酸, 对维护机体氨基酸平衡及其代谢起重要作用, 是组织间氮的运载及蛋白质、核酸的重要前体, 是快速生长和分化细胞的重要能源物质, 有降低高分解代谢、促进蛋白合成、提高机体免疫功能、加快创面愈合等多种功效, 对防止肠衰竭、改善脑机体有重要作用。目前, 保龄宝公司年产谷氨酰胺 600t, 产品广泛应用于医疗、营养等领域, 具有广阔的市场空间。