

## 知识介绍

## 淀粉粒超微结构模型新发展

## ——从簇结构到止水塞

李斌

(华中农业大学食品科技学院,湖北武汉430070)

**摘要:**综述了淀粉粒结构的簇结构模型和止水塞模型,在阐明簇结构模型局限性的基础上,重点阐述了直链、支链和中间级分、磷酸根、脂类及结晶尺寸等在止水塞结构和淀粉粒的超微结构方面的作用。

**关键词:**止水塞;超微结构;簇结构;淀粉

中图分类号:O636.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)02-0063-03

### Recent developments of starch granular ultrastructural models: From cluster structure to blocklets

LI Bin

(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** The two main hypotheses, the cluster structure and the blocklets, regarding the starch granule ultrastructure were gathered and considered comprehensively in this paper. The starch molecules such as amylopectin, amylose and intermediate materials, the non-starch molecules such as bound phosphates and lipids, and the crystal dimensions *etc.*, their roles were demonstrated in the architectures of blocklet and granular ultrastructure.

**Key words:** blocklet; ultrastructure; cluster structure; starch

淀粉是绿色植物最主要的贮藏性多糖,主要以颗粒状态存在。普通光镜下大部分淀粉均显示同心环结构;而偏光显微镜下,则会因其结晶性而产生偏光十字。据X射线衍射图像的不同,天然淀粉粒可以呈现3种类型的结晶结构,即A型、B型和C型,其结晶度一般在15%~45%,且与支链淀粉的组成密切相关。如果从结晶度大小看,结晶并非淀粉粒中分子的主要形式,然而在淀粉粒的组成和物化性质中却可以产生极大的影响,例如淀粉酶对生淀粉粒酶解时遭遇的抵抗,或者是在冷水中的不溶性等。认识淀粉粒超微结构显然对于揭示其物理化学性质,更好地对其深度加工利用具有重要意义。

## 1 簇结构模型

1942年,Schoch率先利用直链和支链在正丁醇中溶解度的差异,开始了对淀粉组成的定量分离,此后淀粉的分级方法已经被众多的学者进一步优化<sup>[1-4]</sup>,从而促进了对淀粉粒结构的探索。采用正丁醇和异丙醇的混合试剂而非单独的正丁醇沉淀得

到淀粉的第3种级分,即中间级分,它在普通淀粉和高直链淀粉中的含量为4%~9%<sup>[2-4]</sup>。而采用乙醇沉淀获得的级分绝大部分为支链淀粉,其含量一般均高于淀粉粒的结晶度<sup>[5-6]</sup>。

为解释这一现象,Nikuni于1969年根据簇组织提出了淀粉结构的模型<sup>[7]</sup>,即淀粉层乃是由短链构成的簇集体构成。这种表述为后来多种模型<sup>[8]</sup>提供了较为理想的借鉴,Hizukuri提出的模型<sup>[8]</sup>根据参与在簇中侧链数目的不同对B链进行了分类,而且该模型成功地揭示了不同链长的分子间的相互关系:A型结晶包含更多且更短一些的A链和B1链,短链和长链的摩尔比为(9~13):1<sup>[5,8]</sup>;B型结晶中含有更多的连接B链(B2和B3)和更长一些的A和B1链,其短链和长链之比为(2~7):1<sup>[5]</sup>;C型结晶则介于A和B型之间<sup>[5,9]</sup>。此外,不考虑同质异晶的A或B型,采用双螺旋结构的分子模拟已经表明以 $\alpha$ -1,4糖苷键连接的葡聚糖分子结构具有最低的能量。两种同质异晶的差异与晶区中双螺旋的排列和稳定双螺旋结构的水分子的含量有关<sup>[10]</sup>。上

收稿日期:2005-10-10

基金项目:国家“863”资助项目(2002AA6Z3181)

作者简介:李斌(1972-),男,博士,副教授,主要从事天然大分子结构和改性研究,libinfood@mail.hzau.edu.cn。

述文献中支链的二维排列、长链/短链的比例、双螺旋链的三维排列等支链淀粉的局部结构已经被阐明,但支链淀粉的整体三维结构还未有清楚的表述。

自簇结构的假设被提出以来,已经被广泛地用于解释淀粉粒的构造,最具代表性的是支链淀粉的长度往往被认为与淀粉粒生长环的厚度相对应,后者包括 10~40 簇(宽约 15 nm)<sup>[11]</sup>。然而 Tang 及其同事的观察结果却不能与该假设相吻合<sup>[5]</sup>,生长环的厚度可能取决于其他因素。

目前已有较多新证据表明:在大分子与淀粉粒结构中间存在一个称之为“止水塞”的结构层次<sup>[12-13]</sup>。下面综述了有关淀粉粒结构和性能的主要模型和数据,并对止水塞和淀粉粒的结构进行了讨论。

## 2 止水塞结构

据原子力显微镜观察,止水塞具显著的非对称性结构,轴比为 2:1 或 3:1,在豌豆淀粉粒中最大长度在 130~250 nm<sup>[13]</sup>,马铃薯淀粉粒中 20~50 nm<sup>[13]</sup>,玉米淀粉粒中 10~30 nm<sup>[12]</sup>。从上述文献中可以得到以下结论:①止水塞结构在形状上相似,但其尺寸与植物来源有关;②同种植物淀粉中止水塞的尺寸尽管不尽相同但基本类似;③止水塞在淀粉粒中以连续状态存在;④止水塞尺寸未必与淀粉粒尺寸及生长环或无定形环的厚度有关;⑤在无定形环中止水塞可能形成了“缺陷”,并且组装的较为松

散;⑥有止水塞复合体存在;⑦生长环和无定形环并不总是连续的。然而由于从淀粉粒中分离出止水塞的方法至今还没有建立,有关其内部结构的研究和报道尚属空白。

根据淀粉粒中止水塞的尺寸、分布以及支链分子的结构特征和比例,止水塞可被认为主要由支链形成的结晶薄层和无定形薄层构成。支链淀粉随植物来源的不同差异甚大,其平均聚合度为 4 000~40 000 个糖残基,平均每分子含链数为 180~1 800<sup>[14]</sup>。此外,最近经对还原性末端荧光标记的基础上采用凝胶渗透色谱法测定了玉米、稻米、甜马铃薯、马铃薯支链淀粉的摩尔分散度、聚合度<sup>[15]</sup>,结果发现支链淀粉有 3 种类型,即大型、中型和小型分子,平均聚合度分别为 13 400~26 500、4 400~8 400、700~2 100 个糖残基,平均每分子含链数分别为 630~1 260、200~400、40~95,3 种类型以物质的量计分别占 43%~63%、16%~28%、19%~38%,而以质量计中型和小型分子仅占 8%~15% 和 1%~4%,尤其是小型分子几乎可以忽略。同种淀粉中大型分子的尺寸几乎均等,并且 3 种类型分子簇结构基本类似而在每分子参与的簇数量上具有差异<sup>[15]</sup>,这可能是不同类型止水塞形成的分子基础,也是原子力显微镜下同种植物来源淀粉粒中止水塞尺寸近似的原因。那么探究到底多少分子构成了止水塞就成为最基本的问题。

根据包含双螺旋晶格的几何尺寸,A型结晶的

(上接第 63 页)

近几年,我国汽车、电子通讯、建筑业及冶金工业的迅猛发展,促使苯酚下游产品需求增加,苯酚需求急剧增长,预计今后几年国内苯酚消费量将以年均 9% 的增长率递增,需求增长最快的是双酚 A。我国苯酚消费状况见表 8<sup>[4]</sup>。

表 8 我国苯酚消费状况

消费领域	2002 年		2003 年		2004 年		2005 年 <sup>①</sup>	
	消费量/比例 万 t	消费量/比例 %	消费量/比例 万 t	消费量/比例 %	消费量/比例 万 t	消费量/比例 %	消费量/比例 万 t	消费量/比例 %
酚醛树脂	14.6	30.0	15.8	30.9	18.0	29.0	17.5	27.7
双酚 A	12.0	24.6	15.1	29.5	19.8	31.9	25.8	41.0
水杨酸	5.4	11.1	6.0	11.7	6.2	10.0	6.5	10.3
壬基酚	4.0	8.2	4.3	8.4	5.0	8.1	4.5	7.2
其他	12.7	26.1	10.0	19.5	13.0	21.0	8.7	13.8
合计	48.7	100.0	51.2	100.0	62.0	100	63.0	100.0

注:①表中 2005 年数据为当年预计值。

与国外相比,我国苯酚行业现存的主要问题是工艺技术落后、单套生产装置能力小,产品单一。针对这种情况,今后国内新建苯酚装置应采用先进技术,规模化经营,要考虑与上下游装置的配套问题,以回避市场风险,如配套建设双酚 A 装置进而生产国内十分紧俏的下游产品聚碳酸酯和环氧树脂等,形成苯酚与其下游产品生产一体化,互惠、互助、互利,共同参与国际竞争。

## 参考文献

- [1] 洛成文. 2004 年下半年起亚洲苯酚供需转暖[J]. 石油化工要闻, 2003(52): 9-10.
- [2] 于春梅. 苯酚产业兴起投资热潮提高竞争力是关键[J]. 中国化工信息, 2005(13): A7.
- [3] 刘媛. 苯酚/丙酮市场供需现状与展望[J]. 当代石油化工, 2004, 12(4): 24-27.
- [4] 钱伯章. 苯酚的产能需求和技术进展[J]. 化工设计, 2003, 13(3): 36-39. ■

晶格截面积约  $2.1 \text{ nm}^2$ , B 型约  $3.0 \text{ nm}^2$ 。这样,根据晶格的截面积和经小角 X 射线衍射分析获得的晶格和无定形片层的高度 ( $9.0 \text{ nm}$ )<sup>[11]</sup>,其平均体积可以计算得到 A 型约  $19.0 \text{ nm}^3$ , B 型  $27.0 \text{ nm}^3$ 。以轴比为 2:1<sup>[13]</sup>,若椭球的短程半径为  $10 \sim 30 \text{ nm}$ ,则其体积保守的计算也为  $1\ 000 \sim 30\ 000 \text{ nm}^3$ ,那么止水塞就应该分别包含 210~6 300 条 A 型链和 140~4 400 条 B 型链。以具有中间尺寸的马铃薯淀粉止水塞(短轴半径  $30 \text{ nm}$ )为例,凭计算应至少包含 6 条支链分子。而大部分马铃薯淀粉支链包含 16 100 个糖残基,每分子包含的链数约 730<sup>[9,15]</sup>。因此其止水塞结构一般也应包含几个支链分子。而如果按照簇结构来看,按照文献报道的支链淀粉的簇的宽度<sup>[9]</sup>,则还不足以形成止水塞结构。

考虑到能量最低的原则,除直链或支链连接点以外,即使不产生结晶,包括无定形片层内的所有分子链均应按照双螺旋或单螺旋形式存在。这点已经为固态核磁共振所证实,淀粉粒中有序的螺旋水平远大于有序的结晶程度,并且螺旋形成全部在淀粉的生物合成中发挥作用。为了更好的结晶,止水塞中的支链淀粉应进行同向排列。既然上述短链的长度(即晶层厚度)、长链/短链比、平均聚合度、每分子含有链数以及结晶尺寸等均为客观的可重复的数据,因此可以基于这些数据提出正常止水塞结构的构架。

支链淀粉中类似于直链的最长链(LC, 200~4 000 个葡萄糖残基)在与 B2~B4 链的连接上有差异,而支链则在 A 链和 B1 链上有差异<sup>[5]</sup>。通常支链淀粉约含有 13% 的最长链。最长链可以根据其长度跨越不等的几个止水塞从而构成一个更为坚韧的结构,并且小麦淀粉半结晶生长环的平均厚度随着直链淀粉含量的增加而增加,而一般而言直链在淀粉粒的外围较中心更加丰富一些<sup>[16]</sup>,直链可能会破坏了支链结晶的有序结构<sup>[9]</sup>,那么线性的直链在一定程度上应像支链最长链那样连接多个止水塞。而中间级分以及支化的直链淀粉等在淀粉粒中的存在位置还没有清楚的定位,因此绝大部分的模型并不包括低分支链。基于这些很少的短支链部分难于参与到双螺旋的形成中,可以推测止水塞结构的缺陷或许是由于这些“缺陷”分子所造成<sup>[5]</sup>。此外双螺旋的长度并不均等,也可导致缺陷结构的形成。尽管如此,绝大部分非支链或低支链分子则可存位于止水塞中间起作用于止水塞间的连接,因而可能增加淀粉粒的强度和柔韧性,故低直链含量的淀粉粒

相对于正常淀粉粒来说更易损坏<sup>[13]</sup>。

马铃薯支链淀粉包含约千分之一质量分数的结合磷<sup>[16]</sup>,共价结合的磷以磷酸酯的形式结合在支链淀粉的外部链上<sup>[16]</sup>。这样可以推测磷是存在于止水塞的表面上从而增加止水塞的亲水性,淀粉粒中的脂类和直链淀粉形成复合物,并且谷物淀粉中的含量高于根茎类和豆类植物<sup>[16]</sup>,对稳定双螺旋和止水塞结构可能有一定的帮助。而其他组分,如蛋白质也因其存在位置尚无阐述,因此在绝大部分模型中均没有列出。

### 参考文献

- [1] Wilson E J, Schoch T J, Hudson C S. The action of macerans amylase on the fractions from starch[J]. *J Am Chem Soc*, 1943, 65: 1380 - 1383.
- [2] Whistler R L, Doane W M. Characterization of intermediary fractions of high-amylose corn starches[J]. *Cereal Chem*, 1961, 38: 251 - 255.
- [3] Adkins G K, Greenwood C T. Studies on starches of high amylose-content. X. An improved method for the fractionation of maize and amylo-maize starches by complex formation from aqueous dispersion after pre-treatment with methyl sulphoxide[J]. *Carbohydr Res*, 1969, 11: 217 - 224.
- [4] Klicinec J D, Thompson D B. Fractionation of high-amylose maize starches by differential alcohol precipitation and chromatography of the fractions[J]. *Cereal Chem*, 1998, 75: 887 - 896.
- [5] Tang H, Watanabe K, Mitsunaga T. Characterization of storage starches from quinoa, barley and adzuki seeds[J]. *Carbohydr Polym*, 2002, 49: 13 - 22.
- [6] Tang H, Watanabe K, Mitsunaga T. Structure and functionality of large, medium and small granule starches in normal and waxy barley endosperms[J]. *Carbohydr Polym*, 2002, 49: 217 - 224.
- [7] Nikuni Z. Proposed model of a starch granule or a starch molecule[J]. *Chori Kagaku Japan*, 1969, 7(1): 2 - 6.
- [8] Hizukuri S. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance[J]. *Carbohydr Res*, 1986, 147: 342 - 347.
- [9] Hanashiro I, Tagawa M, Shibahara S, *et al.* Examination of molar-based distribution of A, B and C chains of amylopectin by fluorescent labeling with 2-aminopyridine[J]. *Carbohydr Res*, 2002, 337: 1211 - 1215.
- [10] Imbert A, Chanzy H, Pérez S, *et al.* New three-dimensional structure for A-type starch[J]. *Macromolecules*, 1987, 20: 2634 - 2636.
- [11] Jenkins P J, Donald A M. The influence of amylose on starch granule structure[J]. *Int J Biol Macromol*, 1995, 17: 315 - 321.
- [12] Baker A A, Miles M J, Helbert W. Internal structure of the starch granule revealed by AFM[J]. *Carbohydr Res*, 2001, 330: 249 - 256.
- [13] Ridout M J, Parker M L, Hedley C L, *et al.* Atomic force microscopy of pea starch granules: granule architecture of wild-type parent, r and rb single mutants, and the rrb double mutant[J]. *Carbohydr Res*, 2003, 338: 2135 - 2147.
- [14] Tang H, Mitsunaga T, Kawamura Y. Relationship between functionality and structure in barley starches[J]. *Carbohydr Polym*, 2004, 57: 145 - 152.
- [15] Takeda Y, Shibahara S, Hanashiro I. Examination of the structure of amylopectin molecules by fluorescent labeling[J]. *Carbohydr Res*, 2003, 338: 471 - 475.
- [16] Hizukuri S. Starch: Analytical aspects[M]//Eliasson A C. Carbohydrates in Food, New York: Marcel Dekker, 1996: 347 - 429. ■