

臺灣硬質玉米澱粉理化性質分析與比較

撰文/陳裕儒·謝一民·謝光照·賴喜美

緒言

玉米 (*Zea mays* L.) 起源於中南美洲，經由人類的繁殖與不斷地改良，對於不同土壤與氣候環境適應性良好，現今世界各國皆有廣泛的種植。在全世界的糧食作物生產中，玉米有最高的籽實收穫指數，其每公頃平均產量突破了 5.4 公噸，高於稻米每公頃平均產量 4.5 公噸及小麥每公頃平均產量 3.2 公噸。根據國際農糧組織 (FAO) 的統計，2013 年全球的糧食作物生產量，排名第 1 位的為玉米，總產量有 10 億 2 千多萬公噸，其次為稻米，產量達 7 億 4 千多萬公噸，第三位則為小麥有 7 億 1 千多萬公噸。2013-2014 年全球玉米生產國家仍以美國居首位，生產量有 3 億 5 千 3 百萬公噸，佔總生產量 36%，第二名為中國大陸，生產量有 2 億 1 千 8 百萬公噸，佔總生產量 22%，第三名則為巴西，生產量有 7 千 2 百萬公噸，佔總生產量 7%。前三大出口國為美國、巴西、烏克蘭，出口量分別為 4 千 5 百萬公噸、2 千 1 百萬公噸與 1 千 9 百萬公噸。

目前世界澱粉總產量有 80% 以上為玉米澱粉。以玉米作為澱粉的生產原料具有兩大優勢：可以長年儲藏且生產不受季節限制；玉米籽粒各部分都有較高的經濟利用價值，比薯類更有利於多元化應用。普通玉米之直鏈澱粉含量約 15-30%，高直鏈澱粉玉米則含有至少 50% 以上的直鏈澱粉。普通玉米澱粉可應用於炊粉、布丁蛋糕等食品加工產品，在醫藥、化工、皮革或造紙等工業也有其多元用途，

而高直鏈玉米澱粉相對於一般普通玉米澱粉，具有較獨特的理化特性，且有不同的食用與加工用途。高直鏈玉米澱粉與青香蕉、豌豆、扁豆等屬於不容易被水解酵素如 *amylase*、*pullulanase* 水解的第二類型抗性澱粉 (*resistant starch 2, RS2*) (Vidrine *et al.*, 2014)，乃食用高直鏈玉米澱粉可改善第二型糖尿病病患胰島素的敏感性 (Maki *et al.*, 2012)。在腸道分解發酵所產生的短鏈脂肪酸，如醋酸鹽、丙酸與丁酸等，可降低腸道酸鹼值，有益於腸道益生菌生長，且降低結腸癌發生的風險。短鏈脂肪酸也可提升腸道脂肪代謝效率，而有助於人體血脂的調節 (Topping and Clifton, 2001)。再者，因直鏈澱粉的高抗剪切力與高糊化溫度，可利用高直鏈玉米澱粉製成高透明度、柔韌度及抗拉強度的生物可分解塑膠薄膜 (He *et al.*, 2013)。

臺灣硬質玉米之種植與生產

民國 73 年，為紓解稻米生產過剩問題，政府施行「稻米生產及稻田轉作計畫」，目標為減少稻米種植面積，增加雜糧作物生產。飼料玉米保證收購價格為每公斤 15 元，每公頃按保證價格收購最多為 5 公噸，超過部分按進口價格辦理收購。飼料玉米於民國 78 年達最高推廣種植面積 64,689 公頃，且於民國 82 年達最大收購量 25.6 萬公噸。後來因為國內生產成本較高，進口飼料玉米價格低廉（每公斤約 3-5 元），而且在民國 86 年後為因應加入世界貿易組織 (WTO)，飼料玉米種植面積逐年減少，從

民國 93 年起飼料玉米種植面積不超過一萬公頃（農委會統計年報）。

近年來，國際糧食生產受到全球氣候變遷影響而導致產量下降，糧食價格受到主要糧食生產國家政治經濟因素而起伏波動。臺灣每年從國外進口雜糧作物數量達 8 百多萬公噸，其中飼料玉米佔 400~500 萬公噸，民國 101 年臺灣飼料玉米到港價格最高曾達到每公斤 11.2 元，同年臺灣農地休耕面積高達 22 萬公頃，因此為有效利用臺灣農地與保障我國糧食安全，行政院農業委員會在民國 102 年開始實施「調整耕作制度活化農地計畫」，積極推廣硬質玉米、青割玉米、大豆、小麥、原料甘蔗、釀酒高粱等進口替代作物種植。為了增加國產玉米用途之多元化，以提升農民收益，在計畫中將臺灣農民種植的馬齒種或硬粒種玉米，在玉米種子成熟後，質地硬實，除了做為飼料用之外，可供為玉米（澱）粉、玉米糖漿等用途者，改稱為硬質玉米，並鼓勵食品加工業者多使用臺灣所生產的非基因改造玉米作為食品加工原料（游，2013），在民國 105 年硬質玉米推廣種植面積已達 1 萬 5 千餘公頃。

玉米胚乳澱粉生合成與澱粉粒特性

澱粉為碳水化合物主要的儲存型式，主要存在高等植物的組織器官，如根、塊根、莖、塊莖、葉片、花粉、果實、果皮、子葉、種子胚和胚乳等。植株葉片中的葉綠體以及胚乳中的澱粉體皆為合成澱粉的地點，在葉綠體中合成的澱粉屬於暫時性澱粉 (transitory starch)，白天光合作用合成，夜晚時即被水解並運送至其他器官儲存利用。由光合作用的供源 (source) 組織運送蔗糖至積存 (sink) 組織，如種子、果實、塊根之澱粉體所生合成之澱粉則屬於儲存性澱粉 (reserve starch)。葉片中合成或澱粉降解所產生的蔗糖為合成澱粉的碳源，蔗糖經由韌皮部運輸至儲藏器官後，蔗糖與 UDP 經由蔗糖合成酶 (sucrose synthase) 轉換成果糖和 UDP-glucose。UDP-glucose 再經 UDP-glucose pyrophosphorylase 轉換成 G-1-P。澱粉生合成的第一個步驟即是將

G-1-P 轉換成 ADP-glucose 作為澱粉生合成基質使用。在澱粉生合成的過程中，三個關鍵酵素：澱粉合成酶 (starch synthase, SS)、澱粉分支酶 (starch branching enzyme, SBE) 及澱粉去分支酶 (starch debranching enzyme, DBE) 參與了直鏈澱粉和支鏈澱粉的合成 (Smith, 2001)。澱粉合成酶主要功能為是將 ADP-glucose 以 α -1,4 glucosidic bond 鍵結至直鏈葡萄糖鏈 (glucan chain) 的非還原端。根據玉米基因選殖的研究指出，至少有 6 種澱粉合成酶的同功異構酶 (isozyme)，分別為可溶性澱粉合成酶 (soluble starch synthase, SSSI、SSSIIa、SSSIIb、SSSIII) 及顆粒結合澱粉合成酶 (granule-bound starch synthase, GBSSI、GBSSII) (Cao *et al.*, 2000)。兩者皆是以 ADP-glucose 作為反應基質，以 α -1,4 glucosidic bond 鍵結方式延伸葡萄糖鏈之長度，但是顆粒結合澱粉合成酶只與直鏈澱粉生合成有關，而支鏈澱粉的生合成除了由可溶性澱粉合成酶負責 α -1,4 鍵結的葡萄糖鏈的延長之外，還有澱粉分支酶 (starch branching enzyme, SBE) 及澱粉去分支酶 (starch debranching enzyme, DBE) 兩個酵素參與支鏈的合成與修飾。澱粉分支酶在玉米中有三種同功異構酶 (SBEI、SBEIIa、SBEIIb)，主要功能為催化葡萄糖鏈中 α -1,4 glucosidic bond 的斷裂，並將其葡萄糖短鏈的還原端 α -1,6 鍵結的方式連接至另一葡萄糖鏈上而形成分支，因此它是支鏈澱粉生合成中非常關鍵的酵素，對澱粉的品質有很大的影響。而澱粉去分支酶則是針對澱粉分支酶所產生的分支進行修飾，最後合成具有一定結構特性的澱粉結晶體 (Smith *et al.*, 1997)。玉米 *ae* 基因突變體即是 SBEIIa 功能缺失，讓籽粒能具有 50% 以上的直鏈澱粉含量 (Stinard *et al.*, 1993)。

成熟玉米籽粒有將近 70% 乾物質由澱粉所組成，其中玉米胚乳含將近 90% 為澱粉。依澱粉的 D-glucose 鍵結方式，可分成直鏈澱粉 (amylose) 與支鏈澱粉 (amylopectin) 兩種類型的澱粉，兩者皆是由不溶於冷水且半結晶顆粒結構所組成 (Jane,

2004)。直鏈澱粉是由葡萄糖以 α -1,4 鍵結的長鏈高分子聚合物，但有少許 α -1,6 分支，平均聚合度 (degree of polymerization, DP) 為 800-4920，平均鏈長 (chain length, CL) 為 250-670。支鏈澱粉對澱粉粒組織結構有很大的影響，其結構包含 A、B 及 C 鏈，A 鏈 (DP \leq 10) 上沒有連接任何分支；B 鏈上則是帶有一個或多個 A 及 B 鏈；C 鏈則是在支鏈澱粉結構中唯一具有非還原端 (non-reducing end)，並連接許多 B 鏈分支。玉米澱粉屬於單粒澱粉，一個澱粉體中只有一個 15 μ m 大小左右的澱粉粒，澱粉粒由結晶區 (crystal) 及非結晶區 (amorphous) 生長環所組成。支鏈澱粉的分支形成於非結晶區 (amorphous lamellae)，並延長做為新的集群骨架，而分支在結晶區 (crystalline lamellae) 形成及延長。澱粉粒依 X-ray 繞射型態可區分成三種型態，分別為 A 型態 (禾穀類穀粒，如稻米、小麥、玉米)、B 型態 (塊根及塊莖中澱粉，如馬鈴薯及甘薯，或是高直鏈澱粉穀粒，如高直鏈澱粉玉米) 及 C 型態 (豆科作物或熱帶作物澱粉，如樹薯)，其中 C 型為 A 型及 B 型之混合型態。由於不同型態澱粉粒中支鏈澱粉的鏈長與其雙股螺旋堆疊緊密程度有所不同，A 型態的澱粉粒相較於 B 與 C 型態的澱粉容易被酵素水解 (Jane *et al.*, 2006; Jane *et al.*, 2007)。

臺灣硬質玉米品種之澱粉理化性質

(一) 玉米澱粉之組成成分

臺灣主要種植生產之四個硬質玉米品種，如台農 1 號 (TNG1)、台南 24 號 (TNA24)、明豐 3 號 (MF3)、明豐 103 號 (MF103) 籽粒所分離澱粉之粗脂肪含量為 0.3-1.95%，其中以行政院農業委員會農業試驗所育成之硬質玉米品種 TNG1 及行政院農業委員會臺南區農業改良場 TNA24 之粗脂肪含量 (0.78-1.95%, db) 遠高於國外引進推廣之商業品種 MF3 及 MF103 之粗脂肪含量 (0.3-0.57%, db)。不同玉米品種之直鏈澱粉含量各有差異，其含量介於 16.36% (MF3)-22.83%(TNG1)，MF103 之直鏈澱粉含量為

16.94%，與 MF3 之含量非常相近，而 TNA24 之直鏈澱粉含量為 19.78%。

(二) 玉米澱粉顆粒之外觀形態

四個硬質玉米品種之澱粉顆粒外觀形態非常相近，均為多邊形，多數澱粉顆粒大小介於 10-15 μ m，少數較大顆粒之大小約為 25 μ m。在少數澱粉顆粒上，可以觀察到明顯孔洞，導致表面不平整，具凹陷狀。

(三) 玉米澱粉之熱性質

四個硬質玉米品種之籽粒澱粉樣品熱性質分析，其起始糊化溫度 (T_0)、尖峰溫度 (T_p) 及完成溫度 (T_c) 之順序分別為 MF3(72.22 $^{\circ}$ C、75.97 $^{\circ}$ C 及 79.94 $^{\circ}$ C) > MF103(71.07 $^{\circ}$ C、74.48 $^{\circ}$ C 及 78.46 $^{\circ}$ C) \geq TNA24(70.22 $^{\circ}$ C、74.20 $^{\circ}$ C 及 78.63 $^{\circ}$ C) > TNG1(63.48 $^{\circ}$ C、67.61 $^{\circ}$ C 及 72.98 $^{\circ}$ C)。熱焓值 (ΔH) 之高低順序則為 MF3(12.60J/g) \geq TNA24 (12.00J/g) > MF103(10.75J/g) \geq TNG1(10.09J/g)。MF3 及 MF103 之高 T_p 及 ΔH 特性，推測與其支鏈澱粉的微結構 (fine structure) 有關。支鏈澱粉鏈長分布之分析結果顯示，MF3 及 MF103 之短支鏈 (DP6-12 及 DP13-24) 相對含量較 TNG1 及 TNA24 為低，其中又以 MF103 及 MF3 之 DP6-24/DP > 25 之比例 (1.93 及 1.94) 顯著低於 TNG1(2.52) 及 TNA24(2.61)。

(四) 玉米澱粉之糊液黏度性質

四個硬質玉米品種籽粒澱粉之成糊溫度 (pasting temperature, PT) 與尖峰溫度 (peak viscosity temperature, PVT) 之順序為 MF3 > MF103 \geq TNA24 > TNG1，其 PT 與 PVT 分別為 77.1 與 85.1 $^{\circ}$ C(MF3)、75.5 與 82.6 $^{\circ}$ C(MF103)、75.4 與 82.6 $^{\circ}$ C(TNA24) 及 70.8 與 77.8 $^{\circ}$ C(TNG1)，此趨勢與熱性質分析之結果一致。尖峰黏度 (peak viscosity, PV) 之高低順序則與 PT 及 PVT 之高低順序相反，而最終黏度 (final viscosity, FV)、崩解黏度 (breakdown, BkD) 與回升黏度 (setback, SB) 之高低

順序則為 TNG1 > TNA24 > MF103 > MF3。

(五) 玉米澱粉之膨潤性質

由於 TNG1 之 T_p 及 PVT 較其他三者為低，因此，在 70°C 時，TNG1 之膨潤力與溶出率均顯著較高。在 80°C 時，4 個硬質玉米品種籽粒之玉米澱粉的膨潤力均明顯上升，但仍以 TNG1 顯著高於其他三種，在 95°C 時亦有類似的趨勢，其膨潤力順序為 TNG1(20.61) > MF103(19.24) ≥ TNA24(18.99) > MF103(16.8)。

結語

目前國內主要種植的硬質玉米品種為台農 1 號 (TNG1)、台南 24 號 (TNA24)、明豐 3 號 (MF3) 及明豐 103 號 (MF103)，因品種不同其澱粉理化性質也有所不同。然而，這些硬質玉米皆主要是以高產、抗病蟲害、抗倒伏等農藝性狀為品種推廣訴求，並非以食品加工用原料應用為主要用途，因此需瞭解臺灣目前主要種植硬質玉米品種之澱粉理化特性，為推廣以國產硬質玉米，作為何種食品加工原料之重要依據，並且如能進一步瞭解食品加工廠所需玉米澱粉之指標特性，也有助於未來臺灣選育加工用硬質玉米品種。然而，在臺灣地狹人稠的情況下，玉米屬於雌雄同株異花的異交作物，雄穗所產生的大量花粉可以輕易地藉由風媒或蟲媒的方式，傳播至鄰近植株的雌穗花絲上。玉米植株距離花粉源 1 公尺的平均雜交率約為 23.5%，距離 100 公尺以上才能低於 0.1%(Goggi *et al.*, 2006)。因此，未來也需針對不同玉米品種瞭解其花粉直感效應對玉米胚乳的澱粉理化特性是否有影響，來確保食品加工原料之品質一致性。

澱粉是人類攝取飲食中主要提供能量的來源，每公克澱粉可以提供 4 大卡的熱量。在食物中有一部分不易被小腸酵素水解的澱粉稱之為抗性澱粉，每公克抗性澱粉熱量為 2.8 大卡 (Englyst and Cummings, 1985; Englyst and Macfarlane, 1986)。又抗性澱粉可分成四大類，第一類 (RS1) 為沒有精

緻加工之全穀粉，因物理結構的關係，存在無法水解的澱粉。第二類 (RS2) 為本身澱粉粒即具有抗水解之自然形式存在的澱粉。第三類 (RS3) 為經烹煮過後老化的澱粉。第四類 (RS4) 為經化學修飾後不易消化的澱粉 (Brown, 2004)。高直鏈玉米澱粉屬為第二類的天然抗性澱粉，如直鏈澱粉含量越高，抗性澱粉含量也越高，抗性澱粉對人類身體健康有諸多益處，因此具有較高的經濟價值，例如美國 Honeyville Farms 公司所生產販售 50 磅裝的玉米澱粉，普通澱粉為 53.99 美金，高直鏈玉米抗性澱粉則為 140.99 美金。

臺灣可耕農地面積有限且種植成本高，臺灣農產品難與國外產品競爭，而在行政院農委會「調整耕作制度活化農地計畫」施行後，目前臺灣硬質玉米種植與收穫生產流程已經可以全面機械化操作，在大面積省工栽培模式下，可減輕臺灣農村人口老化、年輕勞動力不足與栽種成本高之問題，如臺灣能在硬質玉米大面積機械化栽培基礎上，接續發展附加價值較高之高直鏈澱粉玉米，生產國產新鮮非基改高直鏈澱粉玉米原料，作為後續的多元化加工利用與開發有益人體健康訴求之產品，可串連國內一、二、三級的高產值之產業鏈，除了可活化農地與增進農民收益之外，還有助國內產業升級與人民身體健康。

AgBIO

陳裕儒 行政院農業委員會 農業試驗所作物組 助理研究員
謝一民 國立臺灣大學 農業化學系 碩士班研究生
謝光照 行政院農業委員會 農業試驗所作物組 研究員
賴喜美 國立臺灣大學 農業化學系 教授



參考文獻

1. 行政院農業委員會農糧署農業統計資料查詢。From <http://agrstat.coa.gov.tw/sdweb/public/inquiry/InquireAdvance.aspx>
2. 游添榮、王淑瑛(2013)飼料玉米正名為硬質玉米。畜產報導月刊，第151期。
3. Brown, I.L. (2004) *Applications and uses of resistant starch*. J AOAC Int. 87, 727–732.
4. Cao, H., James, M. G., Myers, A. M. (2000) *Purification and characterization of soluble starch synthases from maize endosperm*. Arch Biochem Biophys 373: 135-146.
5. Englyst, H. N., Cummings, J. H. (1985) *Digestion of the polysaccharides of some cereal food in the human small intestine*. Am J Nutr. 42: 778-787.
6. Englyst, H. N., Macfarlane, G. T. (1986) *Breakdown of resistant and readily digestible starch by human gut bacteria*. J Sci Food Agric. 37: 699-706.
7. Goggi, A. S., Caragea, P., Higino, L. S., Mark, W., Raymond, A., Clark C. (2006) *Statistical analysis of cross-fertilization between adjacent maize grain production fields*. Field Crops Res. 99: 147-157.
8. He, Y., Wang, X., Wu, D., Gong, Q., Qiu, H., Liu, Y., Gao, J. (2013) *Biodegradable amylose films reinforced by graphene oxide and polyvinyl alcohol*. Materi Chem and Phys. 142: 1-11.
9. Maki K.C., Pelkman C.L., Finocchiaro E.T., Kelley K.M., Lawless A.L., Schild A.L., Rains T.M. (2012) *Resistant starch from high-amylose maize increases insulin sensitivity in overweight and obese men*. J. Nutr. 142:717-723.
10. Jane, J. (2004) *Starch: structure and properties*. *Chemical and Functional Properties of Food Saccharides*. New York: CRC Press, pp.81-101
11. Jane, J. (2006) *Current understanding on starch granule structures*. J Appl Glycosci. 53: 205-213.
12. Jane, J. (2007). *Structure of starch granules*. J Soci Appl Glycosci. 54: 31-36.
13. Smith, A. M., Denyer, K., Martin, C. (1997) *The synthesis of the starch granule*. Ann Rev Plan Phys Plan Mol Bio 48: 67-87.
14. Smith, A. M. (2001) *The biosynthesis of starch granules*. Biomacromolecules 2: 335-341.
15. Stinard, P. S., Robertson, D. S., Schnable, P. S. (1993) *Genetic isolation, cloning, and analysis of a mutator-induced, dominant antimorph of the maize amylose extender1 locus*. Plant Cell 5: 1555-1566.
16. Topping, D. L. and Clifton, P. M. (2001) *Short chain fatty acids and human colonic function: roles of resistant starch and non-starch polysaccharides*. Physi Rev. 81: 1031-1064.
17. Vidrine K, Ye J, Martin RJ, McCutcheon KL, Raggio AM, Pelkman C, Durham HA, Zhou J, Senevirathne RN, Williams C, Greenway F, Finley J, Gao Z, Goldsmith F, Keenan MJ. (2014) *Resistant starch from high amylose maize (HAM-RS2) and dietary butyrate reduce abdominal fat by a different apparent mechanism*. Obesity 22:344-348.