

蚕豆抗营养因子研究

夏明忠

(西昌学院, 四川 西昌 615013)

【摘要】蚕豆是一种富淀粉、高蛋白、低脂肪、赖氨酸含量丰富的豆类作物,但因含有生长抑制剂、竞争性抑制物、油脂氧化物和酚酶活性的美拉德反应的影响,形成抗营养素、蚕豆黄、豆腥味和褐变等问题,影响了蚕豆利用的深度开发和人畜对营养的吸收。采取理化或生物的方法,消除和减少抗营养成分,可以大大提高对营养的吸收利用率。

【关键词】蚕豆;抗营养;养分吸收

【中图分类号】S435.23 **【文献标识码】**A **【文章编号】**1673-1891(2005)02-0001-05

0 引言

蚕豆(*Faba bean*)是世界上重要的粮食、蔬菜、饲料、加工品等兼用的作物之一。明代农学家徐光启(1562~1633)谓蚕豆“百谷之中最为先登,极救农家之急,蒸煮代饭,炒炒供茶,无所不宜”。清代《植物名实图考》称“蚕豆嫩者供烹,老者杂饭,干之为粉,焔之为果,接新充饱,和麦为饘”。随着我国农业产业结构的调整和膳食结构的改善,蚕豆将更加显示出独特的优势。

蚕豆营养丰富,蛋白质含量高。就世界范围的蚕豆栽培品种而言,籽粒蛋白质含量为20.3%~41%,比稻谷含量高1倍多,比薯类高9~14倍,是豆类作物中仅次于大豆的一种植物蛋白质资源。籽粒富含淀粉。籽粒中总碳水化合物占其重量的52%,其中淀粉占碳水化合物总量的80%,是该作物食品中的重要热量来源。和其他豆类如大豆相比,蚕豆属于低脂肪作物,籽粒中脂类含量仅占1%~1.6%(子叶和胚芽),这种特性决定了该作物比大豆及花生等耐贮藏,加之种皮坚韧,少有发热霉烂现象,更不会酸败变质。蚕豆种子的氨基酸含量约占总量的20%,人和动物不能合成的8种必需氨基酸达总量的9%~10%,虽低于大豆(13.65%),但分别是小麦(2.94%)的3.3倍,玉米(8.29%)的2.95倍和马铃薯(2.11%)的4.6倍;氨基酸中尤以赖氨酸含量较高,可以弥补其他作物中的赖氨酸之不足。另外,蚕豆还含有丰富的维生素B₂,其含量(0.27mg/100g)相当于小麦

(0.06mg/100g)的4倍,高于大豆(0.25mg/100g)和豌豆(0.12mg/100g)。

但是,由于蚕豆籽粒中存在不少抗营养物质,影响蚕豆的深度开发和人畜对营养的吸收,因此,采用适宜措施消除或者减少抗营养因子可以大大提高对蚕豆的利用。

1 蚕豆种皮褐变

蚕豆酚类物质以糖甙形式存在于植株中。叶片中黄酮醇含量最高,未成熟种子和荚果中含量较少,这些组织中糖甙配基是栝皮酮(3',4',3',5',7-五羟酮)(图1)和苯丙烯酸衍生物阿魏酸(4-羟-3-甲氧肉桂酸)(图2)。蚕豆种子之所以发生褐变,就是在氧气、温度、光照等条件影响下,种皮中酚类物质氧化成醌,使种皮逐渐成为褐色、浓褐以至黑褐色,大大降低商品价值。其过程是,蚕豆组织中的酚类物质,当种粒完整时,它们在细胞中作为呼吸传递物质,在酚-醌之间保持动态平衡,当细胞被破坏后,氧大量进入,造成醌的形成,平衡受到破坏,于是发生醌积累,在酚酶催化作用下,醌再进一步氧化聚合形成褐色色素。此过程称之为酶促褐变。同时,存在于蚕豆中的糖类与氨基酸化合物会发生反应,即氨基(-NH₂)与羰基(>C=O)经缩合、聚合生成黑色素的羰氨反应,又称为美拉德反应。这两种反应历程最终形成黑色素。

对于酶促褐变,一般以降低酚酶的活性或采取驱氨来制止,或者用抗酚酶对酚类底物进行改性。据

收稿日期:2005-05-06

作者简介:夏明忠(1956-),男,西昌学院院长、教授、国务院特殊津贴专家、四川省首批学术带头人。

柴本旺研究可采用以下方法:第一,加热处理。虽然来源不同的酚酶对热的敏感程度不同,然而在70℃~90℃加热7s可使大部分酚酶失活。第二,调节pH。多数酚酶最适宜的pH范围是6~7之间,pH在3.0以下,酚酶几乎失去活性。第三,用化学制剂抑制酶的活

性。二氧化硫、亚硫酸盐、亚硫酸氢钠和偏亚硫酸钠等都是酚酶的强抑制剂。实验证明,1mg/kgSO₂约降低酚酶活性的20%,浓度达10mg/kg时,几乎可以完全抑制酶的活性。

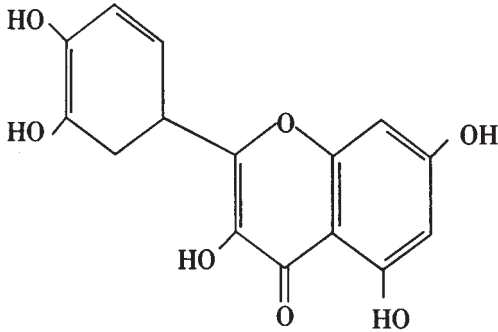


图1 栝皮桐结构

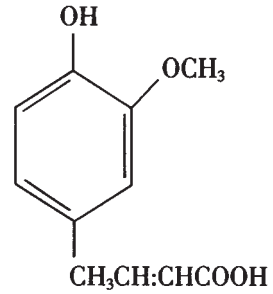


图2 阿魏酸结构

使用SO₂作为酶抑制剂时,应注意只有游离的SO₂才有抑制作用。亚硫酸盐溶液在微偏酸性(pH为6)的条件下对酚酶抑制效果最好。二氧化硫或亚硫酸盐防止褐变,其原理是,它们能抑制酚酶活性:亚硫酸盐能抑制酪氨酸转变为3,4-二羟基苯丙氨酸;亚硫酸盐将已氧化的醌还原成相应的酚,减少醌的积累和聚合,从而达到防褐变的目的。采用亚硫酸盐法,因为它不仅可以抑制酶促褐变,并有一定的防腐作用,还可避免维生素C氧化失效,同时起到脱色(漂白)作用,使用浓度一般不能超过1~3g/kg。

喂肉鸡,得到完全与上述结果相同的现象。蚕豆中有其他抗营养因子如蚕豆嘧啶核苷和伴蚕豆嘧啶核苷等亦影响蚕豆的利用价值,但影响较缩合单宁小许多(Campbell,1980)。

2 蚕豆生长抑制剂

蚕豆虽蛋白质含量较高,氨基酸组成也较全面平衡,但因其较高的单宁含量限制了它的利用,因为它影响蛋白质消化度。研究发现,单宁是家禽生长的一种主要抑制因素。Wilson(1974)发现日粮含20%蚕豆时,显著降低蛋鸡产蛋的重量;当蚕豆含量超过30%时,鸡产蛋量、饲料转化率下降,鸡只死亡率增高。Campbell(1976)研究不同蚕豆含量对肉鸡生长的影响,发现日粮中蚕豆含量由0增至75%时,鸡采食量增大,但饲料转化率明显下降。当蚕豆含量达60%和75%时,鸡肝脏体积减小,干物质、蛋白质和氨基酸蓄积下降,鸡增重率也明显降低。发现日粮蚕豆含量增加所产生的一系列副作用主要与蛋白质中所含抗营养因子有关。Marguardt(1977)从蚕豆壳中分离提纯到缩合单宁,加入到不含单宁日粮中饲料

含凝缩类单宁的饲料喂畜、禽,在养分利用上会出现十分显著的负效应,同时这种单宁对人体健康也有不良影响,因为种皮内单宁的含量与蛋白质的有效性有关。如果蛋白质与单宁结合,动物不易消化,降低了蛋白质的利用率,而且影响胰蛋白酶、α糖化酶及脂肪酶等三种消化酶,因而干扰了其他物质的有效性。蚕豆单宁分子量500~5000,属于多酚类物质,在种皮中以凝聚态存在。已知完整籽粒的单宁含量的60%~90%存在于种皮中。在无单宁蚕豆品种的杂交过程中,有人发现托叶和花的颜色的发育是由于两个基因控制的,可是种脐的颜色不受影响。Picard(1976)也发现无单宁性状是由两个互补的隐性基因所控制,而且对于植株具有基因多效作用。Bond(1976)测定了8个无单宁蚕豆品种和10个有单宁品种的种皮,发现无单宁蚕豆品种种皮等,占粒重的比例较低,可消化率高,木质素含量低且不易褐变。所以在杂交育种中,考虑选育无单宁品种,对提高蚕豆利用价值具有重要意义,这种可能性是完全存在的。从遗传角度分析,有单宁品种间的杂交,只产生有单宁品种;无单宁品种间杂交,只产生无单宁品种;每一个有单宁和无单宁品种正反交组合的F₂代分离比例,用卡平方(x²)测验结果,有单宁与无单宁植株比例符合3:1,其概率值均高于0.10,从而证实了

每一个杂交品种中的无单宁性状是由单个隐性基因决定的假设。单宁组分之一儿茶酚,其结构如图3。

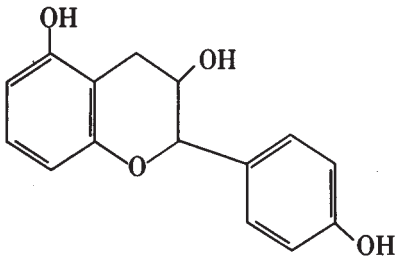


图3 儿茶酚结构

从特性分析,无单宁品种的幼苗基部无红色素,托叶上无深红棕色斑,花瓣是全白的,凡基部有红色素的幼苗所结的种子都是有单宁的。同样所有有单宁植株的托叶上有深红棕色斑。据此,凡茎上无红色素的幼苗可以选择作为无单宁植株,尤其是在光照强度大、气温低或营养状况差的情况下,选择效果更佳,因为这些环境因素能增加植株的花青苷(花青素),导致无单宁和有单宁植株的明显区别。在出现第三或第四基节时,托叶上无红棕色斑的或全白花的植株也可选择作为无单宁的植株,这两种选择标准是非常有用的。因为托叶无斑、花无色是无单宁性状基因多效作用的结果。

此外,在蚕豆种子贮藏过程中,可以认为种子和种皮不随着放置时间的延长颜色加深或氧化条件下种皮不变色的均可作为无单宁种子的选择。

赵京音对蚕豆种皮和单宁的动态变化也进行了研究。他于1986~1987年在上海农学院实验农场选用6个种皮单宁含量各不相同的蚕豆品种(R82.1,三白豆,C59.2,成胡10号,大白豆和日本豆),通过在其种子发育过程中,测定种皮干物质的变化和单宁含量的变化,得到以下结果:第一,蚕豆完整籽粒单宁含量的60%~90%存在于种皮。第二,根据种皮发育过程中干重和单宁总量的变化,蚕豆单宁可以分为合成期和分解期。合成期从受精至青熟期,持续40~50d。该过程较短的品种,种皮薄,干重也较轻。降解期,从黄熟至收获期,持续1~3周。第三,不同的品种,在合成期和降解期种皮单宁的变化有很大的差异。根据6个品种测定结果,将它们分为三种类型:①单宁缓慢合成快速分解型,如R82.1;②单宁快速合成快速分解型,如三白豆,大白豆,C59.2,成胡10号;③单宁快速合成缓慢分解型,如日本豆。第四,种皮发育过程中,种皮干物质的增减与单宁总量的增减

呈极显著的正相关,6个品种的相关系数为:R82.1, $r=0.7322$;三白豆 $r=0.8446$;C59.2 $r=0.9163$;成胡10号 $r=0.9385$;大白豆 $r=0.9563$;日本豆 $r=0.9655$ 。因此,低单宁品种的种皮薄,这为选育低单宁品种提供了理论依据。

3 蚕豆竞争性抑制物——蚕豆黄

蚕豆食用受到一定限制还因为一些敏感人患上一种称为“蚕豆病”的疾病。该病是一种以溶性贫血为特征的疾病,极少数先天性缺乏葡萄糖-6-磷酸脱氢酶(G_6PD)的人摄食蚕豆后,出现体衰、疲乏、苍白、黄疸等症状,重者死亡。其原因是蚕豆含有蚕豆嘧啶葡萄糖苷和康蚕豆辛糖苷(图4)。这两种糖苷在其幼嫩种子中达1.94%和0.83%,而在成熟种子中分别只有0.66%和0.31%。它们配基分别是香豌豆嘧啶和异氨基巴比妥,这两种配基在 G_6PD 缺乏的红血球中都会使还原态谷胱甘肽迅速氧化。而任何能使还原态谷胱甘肽减少的因素,特别是在 G_6PD 缺乏时,都可能使红血球发生溶血作用。

据Walter等人的研究表明:葡糖苷是在种子发育初期形成的。如上述,蚕豆嘧啶葡萄糖苷和康蚕豆辛这两种物质在幼嫩种子中含量最高,所以这是吃青嫩蚕豆易得病的原因。另外,不同地区、不同蚕豆品种其蚕豆嘧啶葡萄糖苷和康蚕豆辛的含量显著不同,Walter对36个蚕豆品种葡糖苷量变异的研究表明,除了地区性的影响外,品种和地区的相互影响的均方是小的,但由于自由度大,在许多情况下还是显著的。由于康蚕豆辛的变异性比蚕豆嘧啶葡萄糖苷要大,所以,在育种工作中二种葡糖苷的单独筛选是一种最有效的途径,把本地品种同低蚕豆嘧啶葡萄糖苷的品种或低康蚕豆辛品种杂交,可能获得减少葡糖苷含量的效果。其三从遗传和环境相互作用对于蚕豆葡糖苷含量的分析说明:没有一个特殊品种与蚕豆病的诱发相联系;不同来源的品种,它们的毒性是不同的;没有发现一个不含葡糖苷的品种;种植在相同地区的不同品种,葡糖苷总量在0.66%~1.05%之间,高低葡糖苷的含量大约有二倍之差;鲜嫩蚕豆的葡糖苷是成熟蚕豆的2~3倍。

蚕豆黄是一种自限性疾病,平时无症状,只有食用了蚕豆及其制品或服用了伯氨喹啉、非那西汀、阿司匹林、磺胺类药和吡喃坦丁之类药物时才会突然发病。对于症状较轻者,除立即停止食用蚕豆外,可

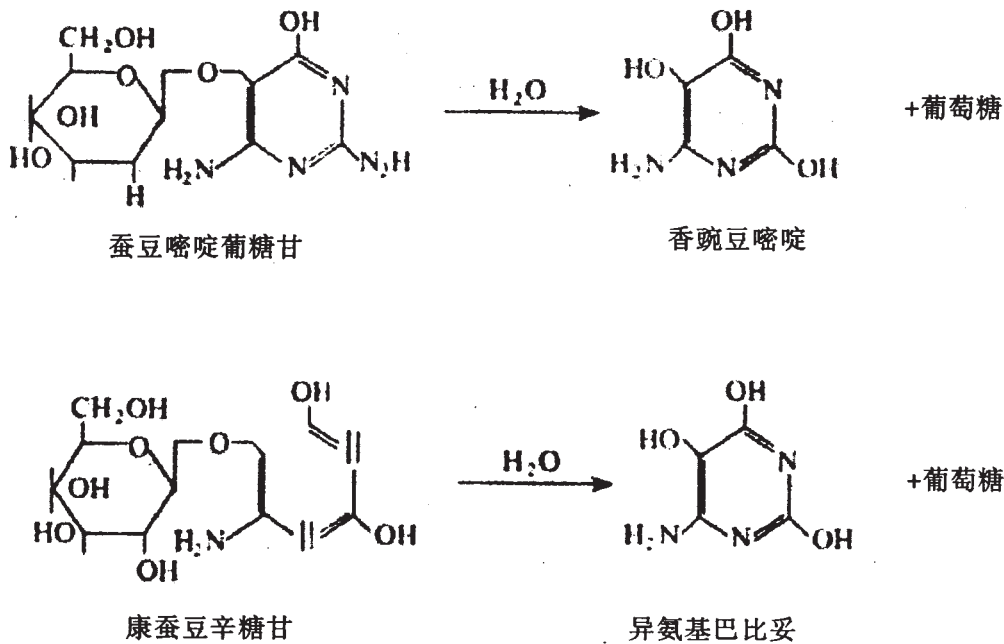


图4 引起蚕豆病的物质结构

在医生指导下服中药。对于重症者(无尿、昏迷、抽搐等),应急送医院抢救。

4 蚕豆“腥味”物质

蚕豆中含有多种酶,和大豆等一样有特殊的豆腥味。这种豆腥味,并非蚕豆本身所有的,而是脂肪氧化酶在蚕豆磨碎时,水与脂肪分散接触,急速氧化形成的,即主要是不饱和脂肪酸,如油酸、亚油酸、亚麻酸等的氧化。尤其是亚麻酸是腥味最主要的前体化合物。据测定,蚕豆脂肪成分中88.6%为不饱和脂肪酸,其中油酸45.8%,亚油酸30.0%,亚麻酸12.8%。不饱和脂肪酸在脂肪氧化酶的催化下,氧化形成氢过氧化物的中间体,它们极不稳定,裂解后形成腥味物质(正乙醇、己醛和酮类等)。油脂氧化物只要在豆奶中含量极微(几千万分之一),就足以使产品出现难以饮用的豆腥味。而且这些氧化物又与蚕豆中的蛋白质有亲和性,即使提取或洗净等方法也难以去除。但是,脂肪氧化酶热钝化性比较强,只要在100℃以上蒸汽处理或其加热方式(如微波加热)处理,瞬间即可使其钝化,脱腥效果比单纯浸泡去腥效果好。

5 消除或者减少抗营养因子的方法

综上所述,蚕豆为高蛋白质、低脂肪作物,但因含有生长抑制素、竞争性抑制物、油脂氧化物和酚酶

活性的美拉德反应的影响产生抗营养素、蚕豆黄、豆腥味和褐变等问题,影响蚕豆深度开发和人畜对营养的吸收,因此采取措施消除和减少抗营养成分,增加含磷氨基酸,可提高对其营养的吸收利用率。在贮藏、加工等过程中,研究营养成分的变化,对于提高蚕豆营养成分的利用率是必要的。增加蛋氨酸等营养物质,进一步提高蚕豆营养水平是十分重要的。

减少和消除抗营养因子,可通过理化或生物的方法,从而提高其营养价值。首先是蚕豆去壳, Marguardt(1977)的研究表明,蚕豆中主要的抗营养因子——单宁主要存在于蚕豆壳中。其二水浸法,蚕豆中的部分抗营养因子可溶于水,用水浸泡蚕豆,能够一定程度地除去抗营养因子。其三高温处理法,水浸法对提高蚕豆的营养价值的作用不及高温处理法。蚕豆中某些抗营养因子尤其是缩合单宁是对热不稳定的因子,高温下可被破坏而失去活性。Edwards(1973)报道,在108℃条件下加热含单宁蚕豆30min,蚕豆代谢能(ME)值由9832.4kJ/kg提高到10208.96kJ/kg;对于去壳蚕豆ME值由12593.8kJ/kg提高到12690.07kJ/kg。其四添加蛋氨酸或特殊营养物质,蚕豆中的缩合单宁主要与饲料中的蛋白质形成不溶性复合物而影响蛋白质的吸收,其他抗营养因子为低分子酚类化合物或含有-OH的化合物,亦可以和蛋白质等营养成分结合,影响吸收、降低营养价值。在食品中添加氨基酸或可以与抗营养因子结

合的特殊营养物质,能够克服蚕豆中抗营养因子的毒性作用。如在日粮中添加蛋氨酸,提高鸡的增重率和饲料转化率。其五添加酶类,在蚕豆中添加酶类,一方面可以一定程度使蚕豆中抗营养因子失活;另一方面,在酶作用下蚕豆大分子营养物质降解为小

分子营养物质,减少了因与抗营养因子结合、沉淀而不能吸收的营养物质的量,同时小分子营养物质更易为吸收。应该指出,添加酶量要适当,过量的酶会扰乱消化道的正常消化机能而产生不利作用。

参考文献:

- [1] 夏明忠编著. 蚕豆栽培生理[M]. 成都:四川科学技术出版社,1992,228~236.
- [2] 上海农学院蚕豆科研组. 蚕豆种质资源研究——营养成分的分析[M]. 上海农学院科技资料,1982(3),1~4.
- [3] 夏明忠编著. 蚕豆生理生态学[M]. 成都:四川大学出版社,2003,137~145.
- [4] 高健泽. 豆类的化学和生物化学[M]. 北京:科学出版社,1987,206~208.
- [5] 叶茵,郎莉娟,夏明忠编著. 中国蚕豆学[M]. 北京:农业出版社,2003,153~163,500~504.

On Research of Anti-nutrition Determinant of Broad Bean

XIA Ming-zhong

(Xichang College, Xichang 615013, Sichuan)

Abstract: Broad bean is a kind of fabaceous crop, which has rich starch, high protein, low fat and plentiful lysine. But because of growing inhibitor, competitive checking thing, fat, oxide and affection of phenol enzyme active Milady Reaction, it forms some problems of anti-nutrition factor, broad bean yellow, bean stench and brown spot, and affects the deep development of broad bean and absorption of nutrition for human and animal. Taking physico-chemical or biological methods, eliminating and decreasing nutritive composition, it can be improved to absorb and use nutrition.

Key words: Broad bean; Anti-nutrition; Absorption of nutrient