

燕麦 - 葡聚糖的凝胶质构性能研究

汪海波^{1,2}, 徐群英¹, 汪海婴³, 刘大川¹, 谢笔钧²

(1. 武汉工业学院食品系, 湖北 武汉 430022

2. 华中农业大学食品科学技术学院, 湖北 武汉 430000 3. 华中科技大学同济医学院基础部, 湖北 武汉 430000)

摘 要: 以我国山西产燕麦为原料, 提取并分离纯化燕麦 β -葡聚糖, 以 X-T21 型质构仪为主要研究设备, 重点研究了 β -葡聚糖凝胶性能和相关影响因素。研究结果表明, β -葡聚糖的浓度和分子质量大小会直接影响其凝胶的形成。同时, 其凝胶性能受 β -葡聚糖浓度、分子质量、pH、溶剂种类和盐等因素的影响。提高 β -葡聚糖浓度、分子质量、降低体系 pH 和添加适量的盐、尿素及硼砂等均有助于其凝胶质构性能的改善; 而提高体系 pH、增加溶剂种类的极性则会降低其凝胶质构性能。

关键词: 燕麦 β -葡聚糖; 凝胶性能; 影响因素

Study on Gelling Characteristics of Oat β -Glucan

WANG Hai-bo^{1,2}, XU Qun-ying¹, WANG Hai-ying³, LIU Da-chuan¹, XIE Bi-jun²

(1. Department of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430022, China;

2. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430000, China;

3. Department of Basic, Tongji Medical College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430000, China)

Abstract: In this study, the β -glucan was extracted and purified from oat of Shanxi. The gelling characteristics and effect factors of oat β -glucan were researched with the X-T21 texture analyser. The results indicate that oat β -glucan gelling was influenced by the concentration and molecular weight of oat β -glucan and the characteristics of oat β -glucan can be effected by the concentration, molecular weight of oat β -glucan, pH and the kind of solvent and so on. The gelling characteristics can be improved by enhancing the concentration, molecular weight of oat β -glucan or decreasing the pH or appending a little salt or urea and borax. On the other hand, the gelling characteristics of oat β -glucan can be decreased by improving pH or appending DMSO.

Key words oat β -glucan; gelling characteristics; influence factors

中图分类号: TS201.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)08-0114-06

燕麦又称莠麦, 属禾本科植物, 是我国西北部的主要农作物之一。上世纪八十年代初期, 国外学者研究发现燕麦和大麦中富含的水溶性 β -(1 \rightarrow 3)(1 \rightarrow 4)-D-葡聚糖(以下简称 β -葡聚糖)对人体具有显著的降血脂、降血糖作用和提高机体免疫能力等诸多有益的生理功效, 从而使 β -葡聚糖的研究成为热点^[1-3]。人们对 β -葡聚糖研究的关注一方面来源于 β -葡聚糖自身的生理功能正是对威胁人类健康的高血脂症和高血糖症具有预防和治疗作用^[4-6]; 另一方面, 富含 β -葡聚糖的燕麦和大麦是全世界广泛种植的主要农作物, 资源丰富, 因此 β -葡聚糖的深入研究对人类的健康和大麦及燕麦的开发利用具有很大的社会意义和经济价值。研究发现, 燕麦 β -葡聚糖在较低浓度下仍具有较高的粘度, 因此其在食品增稠和食品凝胶等方面的应用前景良好。国外学者自上世纪

末起开始研究燕麦 β -葡聚糖的溶液流变学性能和凝胶性能^[7-10], 但是到目前为止, 对于燕麦 β -葡聚糖的流变和凝胶质构等性能方面的研究仍不够完善, 如其凝胶形成条件、凝胶质构的相关影响因素等尚未完全明晰。为此, 本研究以我国山西产燕麦为原料, 制备并分离纯化燕麦 β -葡聚糖, 以 Texture Analyser X-T21 型凝胶质构仪为主要研究手段, 比较系统地研究燕麦 β -葡聚糖的凝胶形成条件及葡聚糖浓度、分子量、pH、等因素对其凝胶性能的影响, 为燕麦葡聚糖在食品及医药化工等领域的实际应用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

1.1.1 材料

收稿日期: 2007-06-25

作者简介: 汪海波(1971-), 男, 副教授, 博士, 主要从事天然活性成分的开发与利用研究。

山西产燕麦(品种为晋燕8号) 山西省农科院高寒作物研究所。燕麦全籽经布勒磨粉机和布勒打麸机处理分离得到燕麦麸皮, 麸皮进一步粉碎后过筛备用。

1.1.2 试剂

荧光增白剂Calcofluor Sigma公司; 考马斯亮兰G-250 进口分装 层析用聚酰胺(30~50目) 青岛海洋化学试剂厂; 氯化钠等均为国产分析纯。

1.1.3 仪器

动态流变仪AR 500; Texture Analyser X-T21型凝胶质构仪; 荧光光度计930; 激光光散射仪DLS-700; 真空冷冻干燥机Lg105-2型; 离心机TDL-50; 旋转蒸发器ZFQ85-A。

1.2 方法

1.2.1 质构仪测定条件及参数定义^[11]

参考Texture Analyser X-T21型质构仪使用说明书, 选择凝胶类型样品的测定条件: 探头模具为A1BE; 探头半径为35mm; 测定模式为measure force in compression; 测定选项为return to the start; 实验速度为1.5mm/s; 初始速度为5.0mm/s; 穿透距离30cm; 上提5mm/s; 温度为20℃。

质构仪测定的典型曲线如图1所示。测定参数定义如下: 凝胶稳定度(脆性)a1. 曲线中出现第一个明显的断裂值; 凝胶弹性A1. 凝胶破裂点下的峰面积Area 1:2; 硬度a2. 第一次压缩循环中出现峰值所代表的力; 凝胶强度A2. 压缩总正峰面积Area 1:3; 粘性A3. 第一次压缩的负峰面积Area 3:4, 代表探头从食品中离开时难易程度; 粘滞力a3. 第一次压缩负峰的峰值。

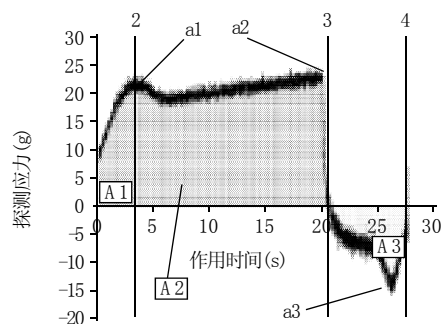


图1 典型的质构仪测定曲线
Fig.1 Typical TPA curve

1.2.2 燕麦β-葡聚糖的制备^[12-13]

燕麦麸皮→无水乙醇加热回流60min灭酶→离心→50℃鼓风干燥→加水搅拌浸提两次(50℃)→离心并合并上清液→减压浓缩→调pH4.5离心脱蛋白→淋洗过活性炭柱

脱色→加无水乙醇沉淀→热水溶解沉淀后加淀粉酶酶解除淀粉→加无水乙醇再次沉淀→热水溶解沉淀→聚酰胺柱层析→收集多糖组分→加无水乙醇沉淀→冻干→β-葡聚糖样品, 命名为Oglu-1。

称取一定量燕麦葡聚糖Oglu-1, 加0.2mol/L HCl, 充分搅拌溶解后, 在70℃下保温水解30min后迅速中和、冷却, 用无水乙醇沉淀, 透析脱盐, 无水乙醇再次沉淀, 冷冻干燥得到部分降解的葡聚糖组分, 命名为Oglu-3。

分别采用Calcofluor荧光法^[14-15]、凝胶渗透色谱和激光光散射联用仪(GPC-LLS)测定Oglu-1、Oglu-3的β-葡聚糖含量和相对分子质量。

1.2.3 燕麦β-葡聚糖凝胶质构特性研究

1.2.3.1 燕麦β-葡聚糖分子量及浓度对葡聚糖凝胶形成的影响

分别配制不同浓度和不同分子量的燕麦β-葡聚糖溶液, 用AR-500动态流变仪测定其动态粘度(剪切应力)曲线。测定条件: 温度25℃, 椎板40mm, 2°, 测定采用流动模式, 数据获取为连续模式, 以剪切速率为变量, 变量范围从0.1~1000s⁻¹, 变量扫描为线性模式, 采集50个变量点。

1.2.3.2 燕麦β-葡聚糖浓度对凝胶质构性质的影响

制备不同浓度的Oglu-1凝胶放在测试杯中, 用Texture Analyser X-T21型质构测定仪测定凝胶质构性能, 考察葡聚糖浓度对胶体质构性质的影响。

1.2.3.3 体系pH对胶体质构性能的影响

分别配制中性、pH4、pH10浓度为3%的Oglu-1溶胶, 考察pH对燕麦β-葡聚糖凝胶质构性能的影响。

1.2.3.4 尿素、硼砂、盐及溶剂种类等对葡聚糖凝胶质构性能的影响

分别在Oglu-1溶胶中添加不同浓度的尿素、硼砂及氯化钠, 考察葡聚糖质构性能的改变情况。同时, 采用DMSO为溶剂代替水配置燕麦葡聚糖溶胶, 考察DMSO对其溶胶质构性能的影响。

2 结果与分析

2.1 燕麦β-葡聚糖制备与检测

经制备得到两个燕麦β-葡聚糖级分Oglu-1和Oglu-3, 均为白色纤维状固体, 经Calcofluor荧光法专一性测定其β-葡聚糖含量均大于95%, 碘反应为阴性表明不含淀粉类成分, 紫外280nm处无吸收峰表明不含蛋白类成分。采用凝胶渗透色谱和激光光散射联用仪(GPC-LLS)测定两个多糖级分的相对分子质量及相关参数, 结果见表1。

表1 燕麦葡聚糖相对分子质量及相关参数
Table 1 Results of molecular weights and $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ of Oglu fractions

样品	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w / M_n	$\langle S^2 \rangle^{1/2} (\text{nm})$
Oglu-1	34.03	44.91	1.320	60.5
Oglu-3	7.293	7.304	1.002	49.6

2.2 葡聚糖相对分子质量和溶液浓度对凝胶形成的影响

一部分高分子聚合物当浓度足够大时会失去流动性能而形成凝胶或冻胶。凝胶是高分子链之间以化学键形成的交联结构的溶胀体,加热不能溶解也不能熔融,它既是高分子的浓溶液,又是高弹性的固体。高分子从溶液态向凝胶态转变的最大特征是高分子溶质从溶液状态下的具有较高自由度的单分子或无规多分子的聚集体结构向大范围高分子相互连接的空间网络结构转变,其最大特征是高分子的自由度明显下降。凝胶状态或接近凝胶状态下时,高聚物受外力剪切作用时表现为较高的弹性,但当剪切作用增大到一定程度时,凝胶结构被破坏,表现为剪切应力的突然下降。非凝胶结构则没有此突变过程。因此,可以利用高聚物溶液剪切应力对剪切速率的扫描曲线来观察凝胶或半凝胶状态的形成。图2是相对分子质量为 4.49×10^5 的燕麦 β -葡聚糖 Oglu-1 在溶液浓度为 1%、5% 时及相对分子质量为 7.30×10^4 的 Oglu-3 溶液浓度为 5% 时的剪切应力-剪切速率扫描曲线。从图2中可以看到,随着剪切速率的增加,三个葡聚糖溶液样品的剪切应力均迅速增加,但5%的 Oglu-1 组分在剪切速率达到 400 s^{-1} 时出现剪切应力骤减的突变现象,而1%的 Oglu-1 和5%的 Oglu-3 则未见此现象,说明5%的 Oglu-1 溶液中有凝胶结构形成,并且此结构在 400 s^{-1} 剪切速率条件下会被破坏。高聚物凝胶的形成取决于相对分子质量大小、分子结构和分子浓度的高低。高聚物相对分子质量大,浓度高则分子间结合交联的几率就越大,同时,分子链的规整性越好和活性基团的数量越多也有利于分子间形成化学键的键

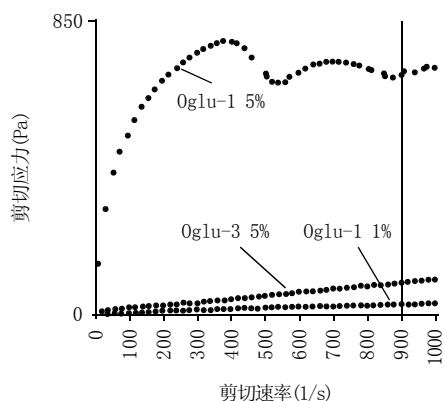


图2 燕麦 β -葡聚糖溶液剪切应力-剪切速率扫描曲线

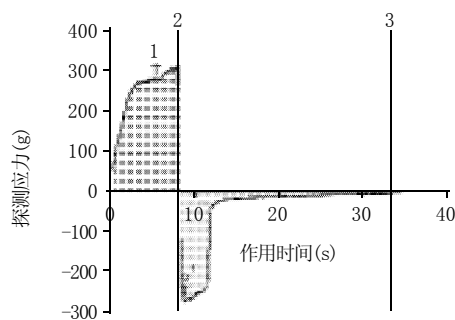
Fig.2 Scanning curve of Oglu by shear stress to shear rate

合。因此,只有在高浓度和高相对分子质量的葡聚糖溶液中才出现凝胶结构。

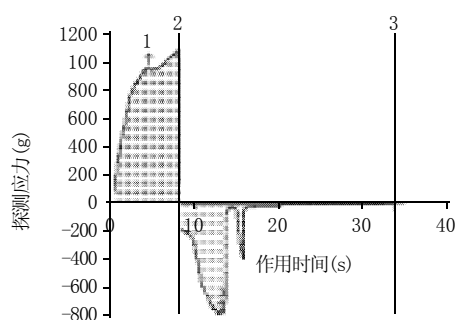
2.3 葡聚糖浓度及相对分子质量对凝胶质构性能的影响

采用物性分析测定仪测定燕麦 β -葡聚糖 Oglu-1 浓度分别为 8%、5%、3% 和 Oglu-3 浓度为 3% 时的凝胶质构性能。实验结果见图3和表2。结果表明,随着葡聚糖浓度的增大,凝胶性能发生明显变化,其凝胶强度、硬度、脆性等凝胶质构均与浓度正相关。在表现出凝胶所具有的弹性和硬度等特性的同时,高浓度葡聚糖胶体还表现出溶液的粘性,且也与浓度呈正相关。此现象说明葡聚糖胶体还不是完全意义上的凝胶,而是包含凝胶和流体的混合结构。相对分子质量改变对葡聚糖质构性能的影响表明,相对分子质量越大,形成凝胶的弹性和硬度也越好但同时黏性也增强。

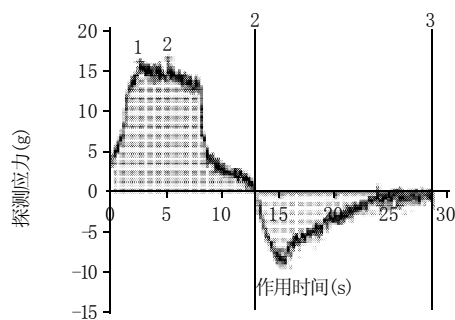
2.4 pH 对葡聚糖质构性能的影响



a. Oglu-1 (8%)



b. Oglu-1 (5%)



c. Oglu-3 (3%)

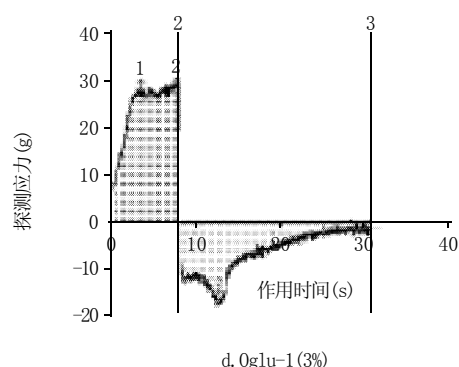


图3 葡聚糖浓度对凝胶质构性能的影响

Fig.3 Effects of concentration on texture behaviour of Oglu

表2 葡聚糖浓度对凝胶质构性能的影响

Table 2 Effects of concentration on texture behaviour of Oglu

样品	脆性(a1)	硬度(a2)	密度(A1)	黏度(A2)	黏带力(a3)
Oglu-1 (3%)	27.8	28.3	193.9	147.2	17.5
Oglu-1 (5%)	286.7	315.7	2012.4	1130.7	270.8
Oglu-1 (8%)	973.7	1102.1	6690.7	3370.3	798
Oglu-3 (3%)	14.99	15.36	116.58	58.3	8.73

前期的研究表明, pH 的改变对葡聚糖溶液的流动性能有一定影响, 这种影响可能来自于溶液状态下多糖分子间相互作用的改变。对高浓度葡聚糖质构性能的研究表明, pH 对葡聚糖质构同样具有一定影响。与中性条件相比(图 3d 和表 2), 在 pH4 的酸性条件下葡聚糖胶体的质构性能得到明显改善, 胶体硬度提高 21%、胶体强度提高 45%。而 pH 为 10 的碱性条件则作用正好相反(图 4a、图 4b 和表 3)。这种现象可能与酸性条件下对多糖分子无规聚集有抑制作用, 分子链更舒展, 在浓度较高时更容易形成大范围的空间网络结构有关。

2.5 尿素、硼砂、溶剂种类等对葡聚糖溶胶质构性能的影响

高分子的凝胶行为及其凝胶质构性能从根本上受其分子结构、分子间相互作用及高分子与水分子的相互作用的影响。尿素、硼砂、盐及 DMSO 溶剂等均为强极性物质, 具有比较强的氢键断开能力和水合能力, 可显著影响高分子的溶液行为和聚集行为。在笔者所进行的前期研究中发现, 尿素、硼砂、盐及 DMSO 溶剂等可对低浓度条件下燕麦葡聚糖的溶液流体性能产生不同程度的影响, 在该基础之上, 本研究进一步考察了这些成分对燕麦葡聚糖溶胶的质构性能的影响。

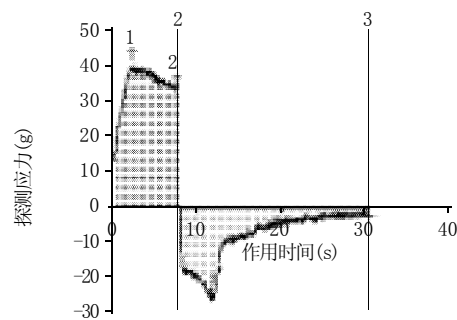
2.5.1 尿素及盐的影响

分别在 3% 浓度的燕麦 β -葡聚糖中添加不同浓度的尿素和氯化钠, 考察其对葡聚糖胶体质构性能的影响。实验结果表明(图 4c~f 和表 3), 在低浓度的盐和尿素条件下(盐 1% 和尿素 3mol/L), 葡聚糖胶体性能均得到不同

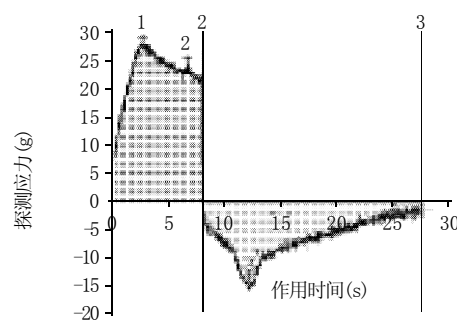
程度的改善; 而在高浓度盐和尿素条件下情况正好相反。结合尿素对葡聚糖溶液流体性能的影响分析, 即尿素在低浓度下对葡聚糖溶液粘度有降低作用, 而高浓度下有升高作用, 说明尿素和盐在低浓度下具有氢键断开能力从而导致分子链的展开, 当燕麦葡聚糖浓度较高时易形成网格凝胶, 而当尿素和盐浓度较高时, 由于其所具有的强竞争性水合能力, 可能导致葡聚糖分子间的无规聚集, 网格形成较少, 胶体性能下降。

2.5.2 硼砂的影响

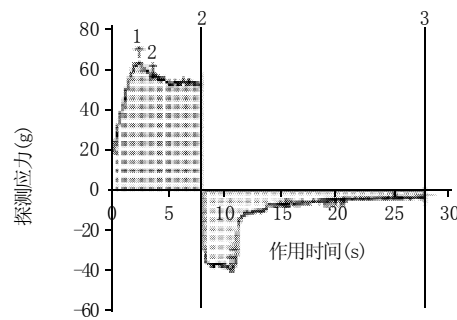
硼砂对燕麦 β -葡聚糖的质构性能影响实验表明(图 4g~h 和表 3), 硼砂存在条件下, 葡聚糖胶体的硬度和强度均显著提高(硼砂浓度为 0.1% 时, 胶体硬度提高 70%, 胶体强度提高 79%), 说明硼砂能增强燕麦葡聚糖凝胶性能, 且随着硼砂浓度的增高, 作用越显著。这可能是由于燕麦葡聚糖与硼砂形成配位化合物而促进



a. 浓度3% pH4



b. 浓度3% pH10

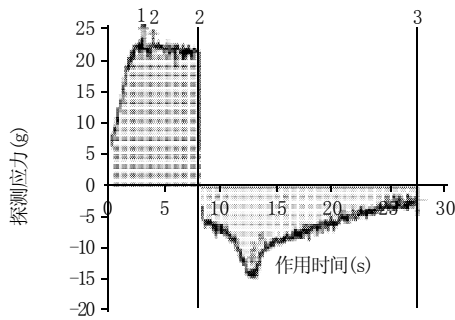


c. 浓度3% 盐1%

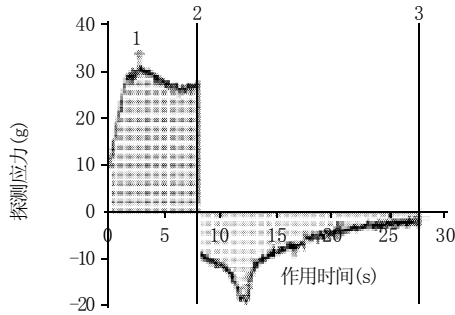
空间网络结构形成的缘故。

2.5.3 DMSO 的影响

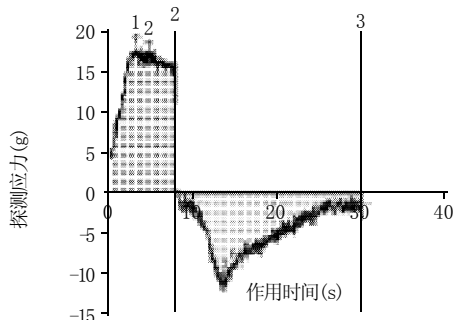
以DMSO为溶剂替代水配置燕麦β-葡聚糖溶胶并测定其质构性质的改变。实验发现(图4I和表3),与水溶



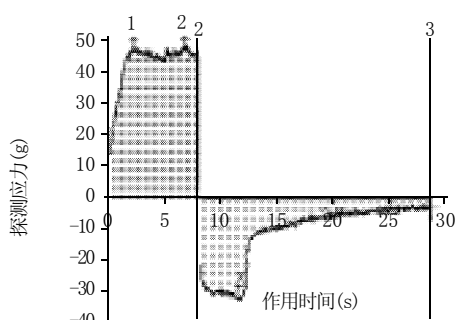
d. 浓度 3% 盐 3%



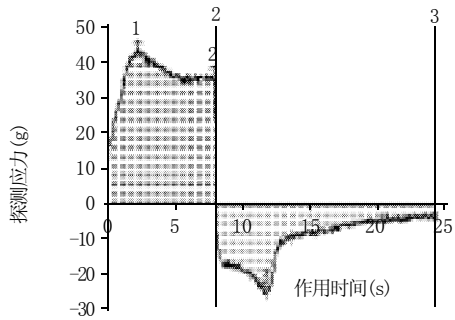
e. 浓度 3% 尿素 3mol/L



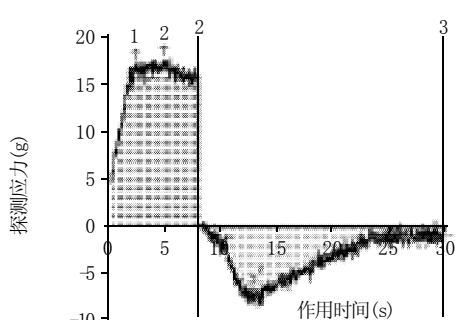
f. 浓度 3% 尿素 6mol/L



g. 浓度 3% 硼砂 0.1%



h. 浓度 3% 硼砂 0.05%



I. 浓度 3% DMSO 3%

图4 尿素、pH、盐、硼砂及DMSO对葡聚糖凝胶质构的影响

Fig.4 Effects of urea, pH, salt, borax and DMSO on texture behavior of Oglu

表3 尿素、盐、pH、硼砂及DMSO对葡聚糖凝胶质构性能的影响

Table 3 Effects of urea, pH, salt, borax and DMSO on texture behavior of Oglu

样品	脆性(a1)	硬度(a2)	密度(A1)	黏度(A2)	黏滞力(a3)
对照	27.8	28.3	193.9	147.2	17.5
pH4	41.55	34.25	281.2	180.6	26.9
pH10	27.54	23.84	183.6	129.6	14.7
NaCl(1%)	65.39	56.68	429.5	206.4	39.5
Nacl(3%)	23.7	22.9	162.0	131.5	13.3
尿素(3mol/L)	32.0	27.4	217.7	133.4	18.4
尿素(6mol/L)	18.4	17.5	120.0	103.8	11.6
硼砂(0.05%)	43.1	35.8	289.1	169.8	26
硼砂(0.1%)	47.5	48.1	348.2	228.1	32.3
DMSO	17.7	18.0	124.5	73.5	8.0

剂相比,DMSO 葡聚糖溶胶的胶体硬度下降 36%,胶体强度下降 35%,这说明在极性更强的DMSO 中多糖分子间难以形成有规则的空间排布从而导致胶体强度的整体下降。

3 结 论

凝胶是高分子在高浓度条件下分子规则排布所形成的一种特殊存在状态,因其性质独特而应用广泛。燕麦β-葡聚糖溶液剪切应力—剪切速率扫描曲线显示葡聚糖浓度和相对分子质量大小对凝胶形成有较大影响,只

有在燕麦 β -葡聚糖相对分子质量大于 4.49×10^5 、浓度高于5%的条件下时方可形成凝胶结构。质构性质研究表明,增加燕麦 β -葡聚糖浓度、提高燕麦 β -葡聚糖相对分子质量可显著改善其凝胶性能,同时,硼砂、低浓度的盐和尿素对凝胶质构也有增强作用,而碱性条件和DMSO溶剂则不利于葡聚糖分子空间网格结构的形成。

参考文献:

- [1] BOURDON I, YOKOYAMA W, DAVIS P, et al. Postprandial lipid, glucose, insulin, and cholecystokinin responses in men fed barley pasta enriched with beta-glucan[J]. Am J Clin Nutr, 1999, 69(1): 55-63.
- [2] TAPPY L, GUGOLZ E, WURSCHE P. Effects of breakfast cereals containing various amounts of beta-glucan fibers on plasma glucose and insulin responses in NIDDM subjects[J]. Diabetes Care, 1996, 19(8): 831-834.
- [3] WOOD P J, BRAATEN J T, SCOTT F W, et al. Effect of dose and modification of viscous properties of oat gum on plasma glucose and insulin following an oral glucose load[J]. Br J Nutr, 1994, 72(5): 731-743.
- [4] 汪海波, 刘大川, 谢笔钧, 等. 燕麦 β -葡聚糖对正常小鼠及四氧嘧啶致糖尿病小鼠血糖、血脂的调节作用研究[J]. 食品科学, 2004(7): 172-175.
- [5] 汪海波, 刘大川, 谢笔钧, 等. 燕麦 β -葡聚糖对糖尿病大鼠的血糖及糖代谢功能的影响研究[J]. 食品科学, 2005(8): 387-391.
- [6] 汪海波, 刘大川, 谢笔钧, 等. 燕麦 β -葡聚糖对糖尿病大鼠胰岛功能的影响研究[J]. 营养学报, 2005, 28(1): 54-57.
- [7] BOHM N, KULICKE W M. Rheological studies of barley (1 leads to 3) (1 leads to 4)-beta-glucan in concentrated solution: mechanistic and kinetic investigation of the gel formation[J]. Carbohydr Res, 1999, 315(3/4): 302-311.
- [8] IZYDORCZYK M S, BILIADERIS C G, MACRI L J, et al. Fractionation of oat (1 leads to 3), (1 leads to 4)-beta-D-glucans and characterisation of the fractions[J]. J Cereal Sci, 1998, 27(3): 321-325.
- [9] ZHANG D, DOEHLERT D C, MOORE W R. Factors affecting viscosity of slurries of oat groat flours[J]. Cereal Chem, 1997, 74(6): 722-726.
- [10] DOUBLIER J L, WOOD P J. Rheological properties of aqueous solutions of (1 leads to 3) (1 leads to 4)-beta-D-glucan from oats (*Avena sativa* L.) [J]. Cereal Chem, 1995, 72(4): 335-340.
- [11] 汪海波. 低酯果胶的凝胶质构性能研究[J]. 食品科学, 2006, 27(12): 123-129.
- [12] 汪海波, 刘大川, 谢笔钧, 等. 燕麦中 β -葡聚糖的提取、纯化工艺研究[J]. 食品科学, 2004, 25(5): 143-147.
- [13] BHATTY R S. Laboratory and pilot plant extraction and purification of glucans from hull-less barley and oat brans[J]. J Cereal Sci, 1995, 22: 165-170.
- [14] 汪海波, 刘大川, 谢笔钧, 等. 改进荧光法测定 β -葡聚糖含量研究[J]. 中国粮油学报, 2004, 19(1): 70-74.
- [15] HANSEN J R, THANSEN K. The EBC methods for determination of high molecular weight glucan in barley, malt, wort and beer[J]. J Inst Brew, 1989, 95: 79-82.



信息

国际食用菌研究新进展: 灵芝可助治艾滋

被称为“世纪杀手”的艾滋病有了新的辅助治疗方法。从在广东微生物研究所召开的“国际食用菌研究进展学术报告会”上了解到,从中国、加拿大等国科学家对灵芝的抗艾实验结果显示,灵芝对于艾滋病治疗有辅助作用,可成为昂贵的抗逆转录病毒药物的另一个选择,或可用作配合抗逆转录病毒药物的一个辅助治疗,使更多的艾滋病病人负担得起。

长期以来,艾滋病尚无治疗的有效药物和疗法,艾滋病的防治已成为摆在各国政府面前的一大课题。灵芝在中国已有2000多年的应用历史,已被广泛应用于治疗各种疾病,包括肿瘤、病毒感染、炎症、高血压、免疫异常导致的各种疾病等。随着灵芝研究的深入,灵芝的价值已逐渐得到国际的承认。近几年来,国际上越来越多的研究和发现表明,灵芝对于治疗艾滋病具有特殊功效。加拿大多伦多大学实验医学病理系杨柏华教授作的“灵芝抗肿瘤的研究新进展”的学术报告展示了详细、前沿的灵芝研究成果。国际知名的蕈菌专家张树庭教授报告说,他与坦桑尼亚的教授、科学家组成的团队在非洲开展了试验性的关于灵芝制剂对艾滋病人的治疗作用的临床试验研究,初步结果显示:灵芝胶囊和抗逆转录病毒药物一起治疗,艾滋病患者的体重增长、CD4细胞数量、血红细胞水平等指标均明显上升,比只予抗逆转录病毒组的病人的效果提高一倍。