

# 小麦醇溶蛋白溶液的流变特性研究

孙少敏, 宋义虎\*, 陈 瑶, 张其斌, 郑 强  
(浙江大学高分子科学与工程学系, 浙江 杭州 310027)

**摘 要:** 研究了剪切速率、浓度、温度、pH 值以及交联剂钙离子、戊二醛与正十二硫醇对小麦醇溶蛋白乙醇/水(70/30, V/V)溶液粘度的影响。醇溶蛋白乙醇/水溶液为牛顿流体, 在中性条件下粘度最低。钙金属离子与戊二醛使溶液粘度增大, 但不改变流动活化能。在正十二硫醇使蛋白质分子间通过二硫键交联的过程中, 流动活化能先增大, 然后逐渐降低至恒定值。

**关键词:** 醇溶蛋白; 溶液; 粘度; pH; 交联剂

## Study on Rheological Properties of Wheat Gliadin Solution

SUN Shao-min, SONG Yi-hu\*, CHEN Yao, ZHANG Qi-bin, ZHENG Qiang  
(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Rheological properties of wheat gliadin in 70/30 (V/V) ethanol/water solution were studied with coaxial cylinder viscometer. Effects of shear rate, concentration, temperature, and pH as well as crosslinking effects of calcium cation, glutaral-

收稿日期: 2006-02-28

\*通讯作者

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50473039)

作者简介: 孙少敏(1983-), 女, 硕士研究生, 研究方向为小麦醇溶蛋白的流变特性。

茶多酚。相比较而言两者清除 $\cdot\text{OH}$ 的作用更强烈于清除 $\text{O}_2\cdot$ 的作用。蒲公英绿原酸 $\beta$ -环糊精包合物清除 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2\cdot$ 的作用都比未包含的绿原酸更明显。

3.2 通过抑制UV诱导红细胞溶血实验, 明确CA及 $\beta$ -CD-CA都具有抑制UV照射的RBC悬液, 激发水溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的生成的效应, 其抑制红细胞渗血的作用是可以肯定的。由于UV辐射至 $\cdot\text{OH}$ 的生成再至RBC的损伤渗血有滞后效应, 所以绿原酸环糊精包合物的稳定性则使得其抑制效果比未包含的要好。

3.3 POV值升高是脂质氧化的直接结果。AV值的升高是脂质水解进程的反映, 它们都是油脂贮藏过程中质量的变化主要技术指标之一<sup>[8]</sup>。本实验跟踪测定的结果可以看出CA及 $\beta$ -CD-CA对猪油有显著的抑制POV值和AV值升高的作用, 且是明显的量效关系。两者相比较, 绿原酸包合物抑制猪油氧化和酸败的作用更优于未包含的绿原酸。

3.4 实验结果表明 $\beta$ -CD-CA的抗氧化作用不弱于CA, 在连续处理跟踪测定的情况下, 无论是其抑制UV诱导的红细胞渗血还是其保鲜猪油的效果都更为显著。可以推测与其包含结构相关, 从奎宁酸一端包含, 不影响

其杀菌和抗氧化的功能基团酚羟基, 更重要的是大大增加了其在光和氧气中的稳定性, 对于杀菌、保鲜和在抗氧化实验中的多种应用意义显著。

## 参考文献:

- [1] 肖崇厚. 中药化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 396-397.
- [2] 顾利红. 日光和温度对绿原酸供试液稳定性的影响[J]. 中成药, 1999, 21(11): 568-569.
- [3] 武雪芬, 彭仁武, 张村, 等.  $\beta$ -环糊精在绿原酸分离中的应用研究[J]. 河南科学, 1999, 17(4): 385-387.
- [4] 董季平, 吴珍龄. 黑豆皮醇提物清除自由基效果的研究[J]. 西南农业大学学报, 2002, 24(5): 445-449.
- [5] 陈红红, 胡昱新, 张亚妮, 等. 苯酚类螯合剂清除氧自由基及抗辐射脂质过氧化作用研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1999, 17(4): 209-213.
- [6] SMIRNOFF N, CUNBES Q. Hydroxyl radical scavenging activity of compatible solutes[J]. Phytochemistry, 1989, 28(4): 1057-1060.
- [7] 李平, 王艳辉, 马润宇. 水提山茱萸多糖的理化性质及抗氧化活性研究[J]. 食品科学, 2003, 24(7): 133-137.
- [8] 侯曼玲. 食品分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [9] 吴晓慧, 吴国荣, 张卫明, 等. 丹皮酚及其磺化物体外抗氧化作用[J]. 南京师范大学学报, 2005, 28(3): 83-85.
- [10] 马兰萍, 刘在群, 周波, 等. 绿茶多酚对自由基诱导的红细胞氧化性溶血的抑制作用[J]. 科学通报, 2000, 45(12): 1271.

dehyde and n-dodecanethiol on solutions viscosities were investigated. The gliadin solutions behaved as newton liquid with the lowest viscosity at neutral pH. Viscosity of the solution increased with the addition of calcium cation and glutaraldehyde while the flow activation energy did not vary significantly. On the other hand, n-dodecanethiol introduced intermolecular crosslinking of gliadin, which was accompanied by a change in flow activation energy.

**Key words:** gliadin; solution; viscosity; pH; crosslinking

中图分类号: TQ314

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)03-0034-04

小麦蛋白营养丰富, 富含人体必需氨基酸, 且对小麦面粉食品的加工品质有重要影响<sup>[1-3]</sup>。小麦籽粒蛋白主要包括醇溶蛋白和谷蛋白, 约占蛋白总量的 85%。其中醇溶蛋白多由非极性氨基酸组成多肽链, 富含谷氨酸(主要以谷氨酰胺的形式存在), 占总蛋白含量的 40%~69%。醇溶蛋白通过分子间二硫键、氢键和疏水作用而呈球状, 可能与生面团的延伸性和粘性相关<sup>[4]</sup>。近年来, 生物大分子凝胶、可食用膜以及可降解材料的研究成为材料领域的热点之一<sup>[5-6]</sup>。可食用蛋白膜通常以溶液浇铸或流延法制备, 其综合性能与成膜溶液的组成密切相关。本文研究小麦醇溶蛋白溶液的流变特性以及溶液浓度、温度、pH 值与交联剂的影响, 为小麦醇溶蛋白膜与可降解蛋白质材料的制备提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

谷朮粉 上海旺味食品有限公司; 正十二硫醇为化学纯试剂; 其它试剂均为分析纯。

### 1.2 设备

TGL-16GA 型离心机、DF-10/s 集热式恒温加热磁力搅拌器、Brookfield DV-II+ pro Viscometer 同轴圆筒粘度计与 ULA 超低粘度适配器。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 溶液制备

将适量谷朮粉加入 70/30 (V/V) 乙醇/水溶液中, 室温下磁力搅拌 4h, 在 4000r/min 转速下离心 15min, 取上清液, 分别加入计量的  $\text{CaCl}_2$ 、1% 戊二醛水溶液或正十二硫醇, 采用 10% 盐酸溶液或 2mol/L NaOH 溶液调 pH 值。

#### 1.3.2 溶液粘度测量

采用同轴圆筒粘度计, 连接低温恒温水浴, 测定醇溶蛋白溶液的粘度。

## 2 结果与分析

### 2.1 剪切速率的影响

图 1 给出中性 (pH=6) 醇溶蛋白溶液 (70mg/ml) 粘度  $\eta$  与剪切速率  $\dot{\gamma}$  的关系。可以看出, 在温度  $T=10^\circ\text{C}$  时,  $\eta$  随增大而稍有降低, 在  $\dot{\gamma} > 120\text{s}^{-1}$  时  $\eta$  达到恒定值,

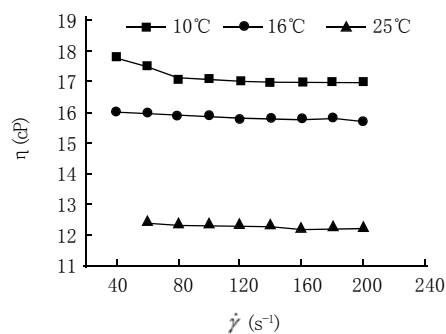


图 1 醇溶蛋白溶液(70mg/ml)粘度 - 剪切速率关系

Fig.1 Viscosity as a function of shear rate for 70mg/ml gliadin solution at pH=6

表现为微弱假塑性流体特点。在  $16^\circ\text{C}$  与  $25^\circ\text{C}$  时,  $\eta$  基本不受的影响, 表现为牛顿流体特性。这与醇溶蛋白在溶液中的分子结构有关, 醇溶蛋白分子通过分子内二硫键、氢键和疏水作用而呈球状。随温度升高, 蛋白质分子间相互作用减弱, 溶液由微弱假塑性流体转变为牛顿流体。

### 2.2 浓度的影响

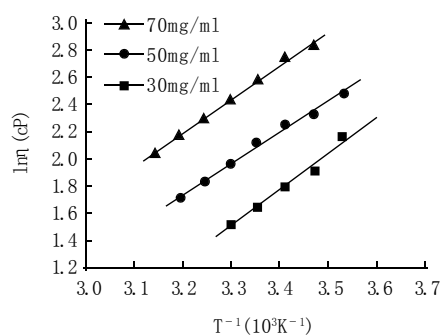


图 2 醇溶蛋白溶液粘度 - 温度关系

Fig.2 Temperature dependence of viscosity for gliadin solutions at pH=6 and  $\dot{\gamma}=160\text{s}^{-1}$

图 2 给出不同浓度醇溶蛋白溶液在 pH=6、 $\dot{\gamma}=160\text{s}^{-1}$  时的  $\eta-T$  关系。随醇溶蛋白溶液浓度增大, 单位体积内蛋白质分子的碰撞与缠结几率增加, 氢键相互作用增强, 粘度增大。另一方面, 蛋白质分子热运动随温度升高而加剧, 流动阻力减小, 粘度逐渐下降。牛顿流体的  $\eta-T$  关系可以用 Arrhenius 定律来描述<sup>[7]</sup>, 流动所克服的能量为流动活化能。流动活化能越高, 分子间

相互作用越强。在所研究温度区间内, 醇溶蛋白溶液  $\eta$ - $T$  关系符合 Arrhenius 定律, 其流动活化能与溶液浓度关系不大。当溶液浓度为 30~70mg/ml 时, 活化能大致为 18.8~22.0kJ/mol。该值与 2%~12% 玉米醇溶蛋白-乙醇/水 (70/30, V/V) 溶液的流动活化能 (17.8~22.4kJ/mol) 相近<sup>[8]</sup>。

### 2.3 pH 的影响

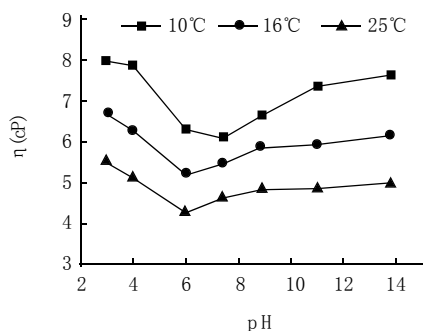


图3 醇溶蛋白溶液(50mg/ml)粘度-pH关系

Fig.3 Influence of pH on viscosity of 50mg/ml gliadin solution at  $\dot{\gamma}=160\text{s}^{-1}$  and at three different temperatures

小麦醇溶蛋白分子具有羧基与胺基, 呈现典型的两性特征, 其溶液粘度受 pH 值的影响较为显著。图 3 给出醇溶蛋白溶液 (50mg/ml) 在  $\dot{\gamma}=160\text{s}^{-1}$  时的  $\eta$ -pH 关系。醇溶蛋白在中性溶液中粘度最低; 在酸性介质中, 粘度随着 pH 减小而增大; 在碱性介质中, 粘度随碱性增强而增大。蛋白质分子的等电点一般为  $\text{pH} \approx 5.5$ 。当 pH 偏离等电点时, 蛋白质分子中净电荷密度增大, 且带同种净电荷的蛋白质分子数目增大, 分子间的静电斥力增强、相互聚集作用减弱, 分子链变得比较舒展, 蛋白质分子流体力学半径增大, 流动阻力增强, 导致溶液粘度增大。

### 2.4 交联剂的影响

醇溶蛋白分子的羧基与胺基能分别与多价金属离子或多元醛化合物反应, 形成离子键或共价键, 从而使

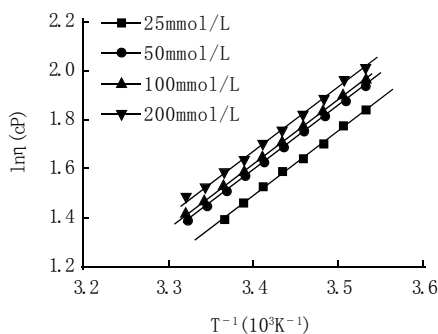


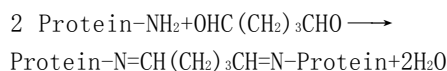
图4  $\text{Ca}^{2+}$  浓度对蛋白溶液(50mg/ml)粘度的影响

Fig.4 Influence of  $\text{Ca}^{2+}$  cation content on temperature dependence of viscosity for 50mg/ml gliadin solution at  $\text{pH}=6$  and  $\dot{\gamma}=160\text{s}^{-1}$

蛋白质分子在溶液中产生缔合。小麦醇溶蛋白存在分子内二硫键, 巯基化合物如半胱氨酸可以使分子内二硫键转化为分子间二硫键<sup>[5,9]</sup>, 从而将不同的蛋白质分子交联起来。

图 4 显示在  $\text{pH}=6$ 、 $\dot{\gamma}=160\text{s}^{-1}$  时,  $\text{Ca}^{2+}$  对醇溶蛋白溶液粘度的影响。 $\text{Ca}^{2+}$  与蛋白质羧基形成离子键, 使蛋白质分子通过桥联作用而形成网状结构, 因而溶液粘度增大。另一方面,  $\text{Ca}^{2+}$  的加入基本不影响溶液的粘流活化能。

戊二醛的醛基比较活泼, 在溶液中可以与蛋白质分子产生伯胺基反应<sup>[10]</sup>:



从而使不同蛋白质分子之间产生化学交联。图 5 显示在  $\text{pH}=6$ 、 $\dot{\gamma}=160\text{s}^{-1}$  时, 戊二醛浓度对醇溶蛋白溶液粘度的影响。可以看出, 400mmol/L 戊二醛使醇溶蛋白溶液的粘度显著提高。当戊二醛含量大于 400mmol/L 时, 再增大戊二醛含量不使溶液粘度发生变化。戊二醛的加入基本不影响溶液的粘流活化能。

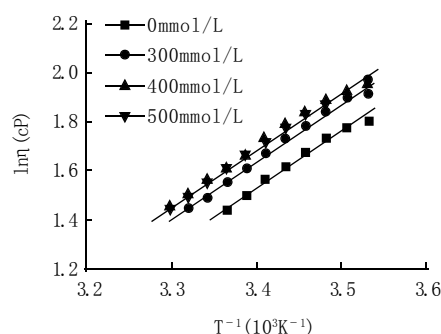


图5 戊二醛对蛋白溶液(50mg/ml)粘度的影响

Fig.5 Influence of glutaraldehyde on viscosity of 50mg/ml gliadin solution at  $\text{pH}=6$  and  $\dot{\gamma}=160\text{s}^{-1}$

巯基化合物可以使醇溶蛋白分子内二硫键断裂, 然后将不同蛋白质分子通过分子间二硫键交联, 其反应机理如下<sup>[5]</sup>:

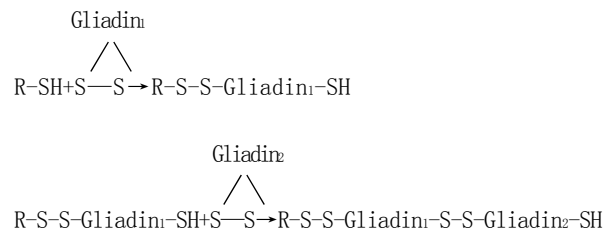


图 6 显示在  $\text{pH}=6$ 、 $\dot{\gamma}=160\text{s}^{-1}$  时, 50mmol/L 正十二硫醇对 50mg/ml 醇溶蛋白溶液粘度的影响。随着正十二硫醇加入时间的延长, 醇溶蛋白质分子之间的交联程度增大, 溶液粘度增加。当交联时间超过 30h 后, 粘度基本保持不变, 说明交联反应基本完成。加入正十二

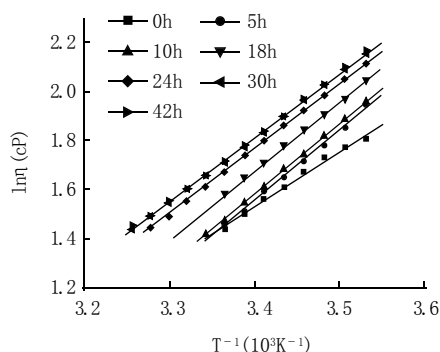


图6 正十二硫醇对蛋白溶液(50mg/ml)粘度的影响

Fig.6 Influence of 50mmol/L n-dodecanethiol on viscosity of 50mg/ml gliadin solution at pH=6 and  $\dot{\gamma}=160\text{s}^{-1}$

硫醇后,醇溶蛋白溶液的流动活化能迅速增大,在5~10h时达到最大值24.0kJ/mol,然后逐渐降低,30h后达到恒定值21.7kJ/mol。可见,廉价的硫醇类化合物是制备交联型小麦醇溶蛋白可降解材料的有效试剂。

### 3 结论

醇溶蛋白溶液为牛顿流体,粘度与温度间的关系符合Arrhenius定律,流动活化能为18.8~22.0kJ/mol。 $\text{Ca}^{2+}$ 与戊二醛使醇溶蛋白溶液粘度增大,但不影响流动活化能。加入正十二硫醇后,醇溶蛋白溶液粘度增大,流动活化能在5~10h时达到最大,在30h后降至恒定值。

### 参考文献:

- [1] FIDO R J, BEKES F, GRAS P W, et al. Effects of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - and  $\omega$ -gliadins on the dough mixing properties of wheat flour[J]. J Cereal Sci, 1997, 26: 271-277.
- [2] KOVACS M I P, FU B X, WOODS S M, et al. Thermal stability of wheat gluten protein: its effect on the dough properties and noodle texture[J]. J Cereal Sci, 2004, 39: 9-19.
- [3] 刘志华, 胡尚连, 韩占江. 小麦蛋白质组分与加工品质关系[J]. 粮食与油脂, 2003(10): 7-9.
- [4] PAYNE P I, CORFIELD K G. Subunit composition of wheat glutenin proteins isolated by gel filtration in a dissociating medium[J]. Plant, 1979, 14: 83-88.
- [5] HERNANDEZ M P, KANAVOURAS A, VILLALOBOS R, et al. Characterization of biodegradable films obtained from cysteine-mediated polymerized gliadins[J]. J Agric Food Chem, 2004, 52: 7897-7904.
- [6] IKEDA S, FOEGEDING E A. Dynamic viscoelastic properties of the thermally induced whey protein isolate gels with added lecithin[J]. Food Hydrocolloids, 1999, 13: 245-254.
- [7] KHALIL K E, RAMAKRISHNA P, NANJUNDASWAMY A M, et al. Rheological behaviors of clarified banana juice: effect of temperature and concentration[J]. J Food Eng, 1989, 10: 231-240.
- [8] FU D, WELLER C L. Rheology of zein solutions in aqueous ethanol[J]. J Agric Food Chem, 1999, 47: 2103-2108.
- [9] NISHINARI K, ZHANG H, IKEDA S. Hydrocolloid gels of polysaccharides and proteins[J]. Current Opinion Colloid Interface Sci, 2000(5): 195-201.
- [10] 黄曼, 卞科. 交联剂对大豆分离蛋白疏水性的影响[J]. 郑州工程学院学报, 2002, 23(2): 5-9.

### 信息

## 挪威研究人员称多喝含糖饮料有损脑健康

挪威奥斯陆大学的一些研究人员日前在对5000多名挪威国内15到16岁的青少年进行研究后发现,那些喝含糖软包装饮料最多的青少年出现压力过大和多动等脑健康受损症状的几率也最高。

研究人员称,这项研究显示含糖饮料与青少年患多动症之间有着明确和直接的联系,而且与青少年出现其他脑健康受损和行为障碍症状之间也有着复杂的联系。

研究人员询问了这些青少年每天喝含糖饮料的瓶数,然后向他们提出了一些标准的问题,这些问题旨在评估他们的脑健康状况。结果发现,那些经常不吃早饭甚至不吃中饭的青少年喝含糖饮料的数量最多。研究人员之一拉尔斯·列恩表示:“在奥斯陆的青少年当中,喝软包装饮料与脑健康受到负面影响之间有明显的联系。即使是考虑到社会因素和与食品相关的健康因素,上述两者之间的关系仍然很密切。”

接受调查的大多数青少年表示,他们每周都会喝1到6瓶含糖饮料。研究人员称,那些喝含糖软料最多的青少年,即一周喝含糖饮料至少超过6瓶的青少年较之其他人出现脑健康受损症状的几率都高。例如,青少年喝碳酸饮料的数量越多,他们出现多动症的几率也越高。

研究人员称,那些每天都要喝上4瓶以上的含糖饮料的青少年是最危险的,但调查显示10%的男孩子和2%的女孩子就属于这一类。研究人员称,也有可能软包装饮料中的其他成分,例如咖啡因,是导致青少年脑健康受损的原因。但他们称,很显然很多青少年喝的含糖饮料太多了,专家建议青少年每天摄入的全部热量当中10%来自糖类,但这次调查中至少有四分之一的男孩子每天摄入的这10%的糖类都完全来自含糖饮料。

研究人员称:“要想降低这个年龄段的青少年喝含糖饮料的数量,一个简单而且有效的方法就是把那些自动饮料售货机从学校和其他青少年聚集的公共场所搬走。”