

乙酰化麦醇溶蛋白溶液及与麦谷蛋白共混液流变性能的研究

李玉莹, 马晓军*

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 为考察乙酰化对麦醇溶蛋白溶液及麦醇溶蛋白—麦谷蛋白共混液流变学性能的影响, 利用旋转流变仪测定乙酰化麦醇溶蛋白溶液及乙酰化麦醇溶蛋白—麦谷蛋白共混液的流变学性能, 并分析不同乙酰化程度对其结构黏度指数及非牛顿指数的影响。结果表明: 乙酰化麦醇溶蛋白溶液属于剪切增稠型流体, 随着乙酰化程度的增大, 黏度增大, 非牛顿指数增大; 乙酰化麦醇溶蛋白—麦谷蛋白共混液属于剪切变稀型流体, 随着乙酰化程度的增大, 黏度减小, 非牛顿指数增大, 结构黏度指数减小。

关键词: 乙酰化; 麦醇溶蛋白; 麦谷蛋白; 非牛顿指数; 结构黏度指数

中图分类号: TS 210.9 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn. 1673-1689.2019.01.010

Rheological Properties of Solution of Acetylated Gliadin and Blend Spinning Solution of Acetylated Gliadin /Glutenin

LI Yuying, MA Xiaojun*

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The effect of acetylation on rheological properties of different acylation degree of gliadin solution and gliadin/glutenin blend solution were measured using rotational rheometer. The acylation degree of gliadin effect on the solution's the structural viscosity index, apparent viscosity and non-Newtonian index were studied. The results show that the acylation gliadin solution belongs to shear thickening fluid, as the acylation degree of gliadin is increasing, the apparent viscosity and non-Newtonian index all increases; while the acylation gliadin/glutenin blend solution belongs to shear thinning fluid, as the acylation degree of gliadin is increasing, non-Newtonian index all increases, but the viscosity and the structural viscosity index decreases.

Keyword: acylation, gliadin, glutenin, non-Newtonian index, structural viscosity index

小麦深加工过程中的副产物谷朊粉产量巨大, 但因利用不充分、不合理而价格低迷, 因此谷朊粉

的加工利用正逐渐成为研究的热点。

谷朊粉的主要成分为麦谷蛋白和麦醇溶蛋白,

收稿日期: 2016-09-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(31671891)。

* 通信作者: 马晓军(1965—), 男, 硕士, 副教授, 主要从事从事谷物化学研究。E-mail: maxiaojun@jiangnan.edu.cn

引用本文: 李玉莹, 马晓军. 乙酰化麦醇溶蛋白溶液及与麦谷蛋白共混液流变性能的研究[J]. 食品与生物技术学报, 2019, 38(01): 63-67.

其中具有较高相对分子质量较强弹性的麦谷蛋白约占质量分数 30%~40%，具有较低相对分子质量较好延伸性的麦醇溶蛋白约占 40%~50%^[1]，麦醇溶蛋白的相对分子质量在 $30 \times 10^3 \sim 80 \times 10^3$ 之间^[2-3]，因此谷朊粉在医疗、纺织等领域的应用具有广阔的开发前景。常见的麦醇溶蛋白化学改性方法包括磷酸化、酰化和糖基化等，乙酰化可以提高蛋白材料的疏水性和机械性能^[4]，研究相对较少，乙酰化改性是利用乙酰基将小麦蛋白质分子链上具有较高反应活性的赖氨酸 ϵ -氨基进行替换^[5]，较高相对分子质量的麦谷蛋白不适宜进行乙酰化改性处理。因此作者首先选择利用乙酰化对麦醇溶蛋白进行化学改性。

小麦蛋白溶液的流变学性能对其应用具有重要影响，但研究较少。宋义虎^[6]对小麦蛋白溶液的流变性能的研究结果表明：麦醇溶蛋白溶液在偏离等电点 (pH 7.5) 的条件下黏度增大。柳翠青^[7]对小麦蛋白—聚乙烯醇共混液的流变性能的研究结果表明：小麦蛋白—聚乙烯醇共混液属剪切变稀型流体，增大小麦蛋白的添加量、提高共混液的浓度均会降低其非牛顿指数，而适当升高温度可提高其非牛顿指数。但乙酰化对麦醇溶蛋白溶液流变性能影响的研究更是鲜有报道，作者选择研究乙酰化麦醇溶蛋白—麦谷蛋白共混液的流变性能，对指导对谷朊粉的应用具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料

谷朊粉：食品级，中纺汇泽生物科技有限公司；乙酸酐、乙醇、氢氧化钠、尿素、亚硫酸钠：均为分析级，国药集团化学试剂有限公司。

AR 旋转流变仪：美国 TA 公司产品；RH Basic 1 磁力搅拌器：德国 IKA 公司产品；FE20 pH 计：德国 IKA 公司产品；RJ-LDL-50G 型低速离心机：瑞江分析仪器有限公司产品；RV 10 digital 型旋转蒸发仪：德国 IKA 公司产品；海尔 BCD-539WT 型冰箱；ACPHA1-4 型冷冻干燥机：CHRIST 公司产品；DKZ-450B 型电热恒温振荡水槽：上海森信实验仪器有限公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 麦醇溶蛋白和麦谷蛋白的提取 麦醇溶蛋白和麦谷蛋白的提取参考文献[8]的方法上略作改动。麦醇溶蛋白的提取：将谷朊粉和体积分数 65%

乙醇溶液以 1 g:30 mL 的料液质量体积比混合，50℃下振荡提取 3 h，离心分离，取上清液进行旋转蒸发，冷冻干燥后得到麦醇溶蛋白。麦谷蛋白的提取：将提取麦醇溶蛋白后的沉淀和水以 1 g:15 mL 的料液质量体积比混合，调节 pH 为 11.5，60℃下振荡提取 3 h，离心分离，向上清液中添加无水乙醇，配制成体积分数 65%乙醇溶液，并调节 pH 为 7，4℃下过夜后离心，沉淀用蒸馏水洗涤 3 次，冷冻干燥后得到麦谷蛋白。

1.2.2 麦醇溶蛋白的乙酰化改性 乙酰化麦醇溶蛋白的制备参考文献[9]略作改动。配制质量分数 5%的麦醇溶蛋白溶液，40℃下分别加入麦醇溶蛋白质量 0.25%、0.5%、0.75%、1.0%、1.25%和 1.5%的乙酸酐，维持 pH 在 8.0~8.5，不断搅拌反应 0.5 h，反应结束后离心 3 次，冷冻干燥得到不同乙酰化程度的麦醇溶蛋白。

1.2.3 麦醇溶蛋白乙酰化程度的测定 茚三酮法^[10-11]。取 1 mL 体积分数 1%乙酰化麦醇溶蛋白溶液加入试管中，然后加入 1 mL 体积分数 0.2%茚三酮溶液，混合均匀后沸水浴加热 10 min，迅速冷却至 25℃，加入 3 mL 体积分数 65%乙醇溶液，以体积分数 65%乙醇溶液/茚三酮溶液作为空白对照，测定其在 580 nm 处的吸光度，乙酰化程度计算公式如下：

$$\text{乙酰化程度}(\%) = \frac{(A_{\text{原麦醇溶蛋白}} - A_{\text{乙酰化麦醇溶蛋白}})}{A_{\text{原麦醇溶蛋白}}} \times 100\%$$

1.2.4 乙酰化麦醇溶蛋白溶液和乙酰化麦醇溶蛋白/麦谷蛋白溶液的配制 按照参考文献[12]的方法分别配制不同乙酰化程度的麦醇溶蛋白溶液及其与麦谷蛋白共混溶液，麦谷蛋白与麦醇溶蛋白以质量比 1:1 比例混合，并将蛋白质质量分数调至 15%，静置待用。

1.2.5 乙酰化麦醇溶蛋白/麦谷蛋白溶液流变性能的测定 采用旋转流变仪测定不同乙酰化程度的麦醇溶蛋白溶液及其与麦谷蛋白共混溶液的剪切应力和表观黏度随剪切速率的变化。

2 结果与讨论

2.1 乙酸酐用量对麦醇溶蛋白乙酰化程度的影响

麦醇溶蛋白的乙酰化程度随着乙酸酐用量的增加而增大，但增幅在不断地减小。这可能是因为反应初始阶段，随着乙酸酐用量的增大，分子间碰撞几率增大，反应速率增大；但随着乙酸酐用

量继续增大,麦醇溶蛋白上的反应位点逐渐趋于饱和和^[13],影响反应效率的继续提高,从而使得麦醇溶蛋白乙酰化程度与乙酸酐用量不成正比。

2.2 乙酰化麦醇溶蛋白溶液流变性能的研究

由图 1 可知,麦醇溶蛋白溶液具有较小的结构黏度指数,乙酰化麦醇溶蛋白溶液无结构黏度指数。乙酰化改性前的麦醇溶蛋白溶液是剪切变稀型流体,结构黏度指数较小,而乙酰化麦醇溶蛋白引入乙酰基^[5]后,蛋白溶液转变为剪切增稠型流体。

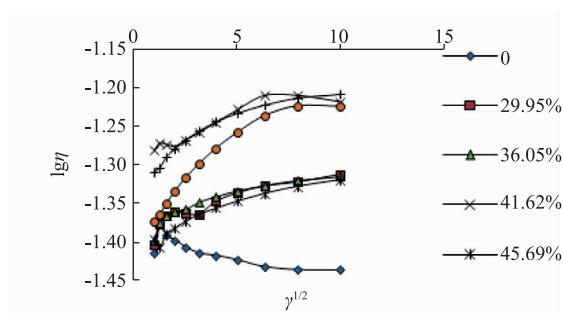


图 1 乙酰化对麦醇溶蛋白溶液结构黏度指数的影响

Fig. 1 Effect of acetylation on structural viscosity index of gliadin solution

由图 2 可知,作用于乙酰化麦醇溶蛋白溶液的剪切应力随着剪切速率的增大而增大,随着乙酰化程度的增大而增大。表 1 为不同乙酰化程度的麦醇溶蛋白溶液的非牛顿指数。麦醇溶蛋白溶液的非牛顿指数为 0.976 2,是假塑性流体;乙酰化麦醇溶蛋白溶液的非牛顿指数均大于 1,且随着乙酰化程度的增大而增大,是胀塑性流体。麦醇溶蛋白的乙酰化改性在蛋白分子链上引入了乙酰基^[5],链长增加,单位体积内分子数目增多,蛋白分子链间缠结几率增大,形成聚合线团能力增强,所需的剪切应力增大,从而使乙酰化麦醇溶蛋白溶液剪切增稠,非牛顿指数增大;随着剪切速率的增大,乙酰化麦醇溶蛋白形成的聚合线团数量增大,分子间距减小,分子间相互作用力增大^[14],也会使乙酰化麦醇溶蛋白溶液剪切增稠,非牛顿指数增大^[15]。引入了乙酰基^[5]的麦醇溶蛋白相对分子质量增大,分子链柔顺性减小,分子间作用力增大^[16],分子链相互缠结几率增大,因此麦醇溶蛋白溶液的黏度随着乙酰化程度的增大而增大。

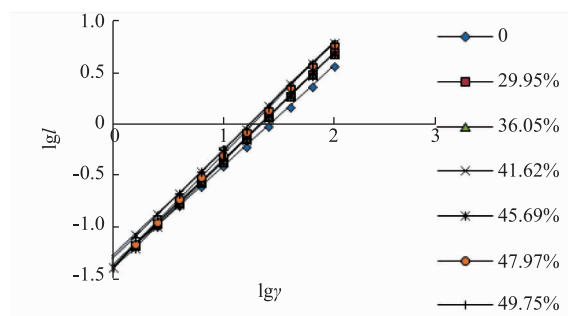


图 2 乙酰化对麦醇溶蛋白溶液非牛顿指数的影响

Fig. 2 Effect of acetylation on non-Newtonian index of gliadin solution

表 1 乙酰化对麦醇溶蛋白溶液非牛顿指数的影响

Table 1 Effect of acetylation on non-Newtonian index of gliadin solution

乙酰化程度/%	非牛顿指数
0	0.976 2±0.034 2 ^c
29.95	1.038 9±0.035 3 ^{abc}
36.05	1.037 4±0.021 5 ^b
41.62	1.039 8±0.018 7 ^b
45.69	1.042 3±0.032 3 ^{abc}
47.97	1.083 4±0.020 6 ^a
49.75	1.054 1±0.037 9 ^{ab}

注:不同字母表示在 $P<0.05$ 水平上存在显著差异。

2.3 乙酰化麦醇溶蛋白—麦谷蛋白共混液流变性能的研究

由图 3 可知,乙酰化麦醇溶蛋白—麦谷蛋白共混液的黏度比同浓度的乙酰化麦醇溶蛋白溶液的大;共混液的结构黏度指数随着麦醇溶蛋白乙酰化程度的增大而减小。共混液中的麦谷蛋白与乙酰化麦醇溶蛋白相互缠结,此外,含有高分子量亚基的麦谷蛋白的加入使得溶液中蛋白的相对分子质量分布变宽^[17],所以共混液的黏度高于同浓度的乙酰化麦醇溶蛋白溶液。在达到一定剪切速率后,随着麦醇溶蛋白乙酰化程度的增大,麦醇溶蛋白和麦谷蛋白的缠结几率减小^[18],从而使其结构黏度指数减小。

图 4 为乙酰化对麦醇溶蛋白—麦谷蛋白共混液非牛顿指数的影响。由图 4 可知,乙酰化麦醇溶蛋白—麦谷蛋白共混液的剪切应力随着剪切速率的增大而增大,随着麦醇溶蛋白乙酰化程度的增大而减小。表 2 为不同乙酰化程度的麦醇溶蛋白—麦谷蛋白共混液的非牛顿指数。由表 2 可以看出,麦醇溶蛋白—麦谷蛋白共混液的非牛顿指数随着乙

酰化程度的增大而增大,但均小于1,共混液是典型的剪切变稀型流体。麦醇溶蛋白—麦谷蛋白共混液中两种蛋白链混合后,形成较多柔性链,而在剪切过程中,柔性链主要通过链段运动进行取向,随着剪切速率的提高,链段中的应力来不及弛豫及发生取向,导致各流层间传递动能的能力减小,牵拽力减小,流动阻力减小,因而共混液的黏度随着剪切速率的增大而减小^[19-22]。也可能是因为随着剪切速率的增加,蛋白分子链沿着剪切方向排列更整齐,也可使共混液黏度减小^[23]。共混液中乙酰化麦醇溶蛋白分子链与麦谷蛋白分子链相互缠结,随着乙酰化程度的增大,麦醇溶蛋白分子伸展,溶解度增大^[24],两种蛋白缠结几率减小,因此乙酰化麦醇溶蛋白—麦谷蛋白共混液的黏度随着乙酰化程度的增大而减小^[18]。

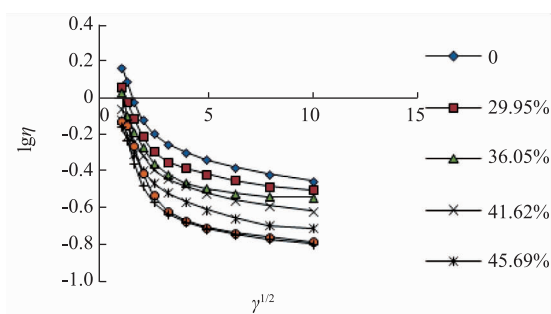


图3 乙酰化对麦醇溶蛋白—麦谷蛋白共混液结构黏度指数的影响

Fig. 3 Effect of acetylation on structural viscosity index of gliadin/glutenin blend solution

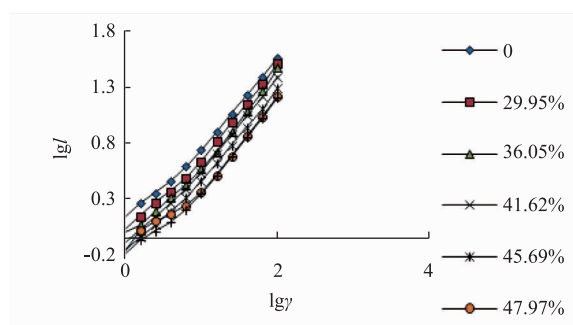


图4 乙酰化对麦醇溶蛋白—麦谷蛋白共混溶液非牛顿指数的影响

Fig. 4 Effect of acetylation on non-Newtonian index of gliadin/glutenin blend solution

表2 乙酰化对麦醇溶蛋白—麦谷蛋白共混溶液非牛顿指数的影响

Table 2 Effect of acetylation on non-Newtonian index of gliadin/glutenin blend solution

乙酰化程度/%	非牛顿指数
0	0.747 7±0.017 2 ^c
29.95	0.828 1±0.028 1 ^{ab}
36.05	0.847 1±0.017 2 ^a
41.62	0.813 7±0.015 5 ^b
45.69	0.789 5±0.022 1 ^b
47.97	0.836 8±0.034 3 ^{ab}
49.75	0.838 2±0.025 8 ^{ab}

注:不同字母表示在 $P<0.05$ 水平上存在显著差异。

3 结 语

通过对麦醇溶蛋白进行乙酰化处理,并研究其流变学特性,结果表明:虽然乙酰化显著改变了麦醇溶蛋白的流变学特性,使其由剪切变稀型变为剪切增稠型流体,且麦醇溶蛋白溶液的黏度随着乙酰化程度的增大而增大;但乙酰化麦醇溶蛋白—麦谷蛋白共混溶液的黏度随着乙酰化程度的增大而减小,且呈现典型的剪切变稀型流体性质。乙酰化降低了麦醇溶蛋白—麦谷蛋白共混溶液的结构黏度指数,改善了成膜、纤维化等性质,进而改善了其应用效果。

参考文献:

- [1] 杜长安,陈复生. 植物蛋白工艺学[M]. 北京:中国商业出版社,1995.
- [2] ZHANG Xiaoke,LI Yaochan. Characterics and genetic transformation of wheat seed storage proteins [J]. **Journal of Triticeae Crops**,2002,22(2):78-82.(in Chinese)
- [3] LINDSAY M P,SKERRITT J H. Immunocytochemical localization of gluten proteins uncovers structural organization of glutenin macropolymer[J]. **Cereal Chemistry**,2000,77(3):360-369.
- [4] GUO Dongquan,CHEN Fusheng,LIU Dongliang,et al. Study on properties on biodegradable material of acetylated soybean protein isolate[J]. **Food Science and Technology**,2008,26(4):360-369.(in Chinese)
- [5] 焦剑,雷渭媛. 高聚物结构性能与测试[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [6] SONG Yihu,ZHENG Qiang. Rheological behavior of wheat protein and structure-property relation of protein bioplastics [J]. **Acta Polymerica Sinica**,2007(10):931-936.(in Chinese)
- [7] LIU Cuiqing,MA Xiaojun. Rheological properties of blend spinning solution of wheat protein /PVA [J]. **China Science and Technology Papers Online**,2015,9(8):978-983.(in Chinese)
- [8] 张利兵. 小麦面筋蛋白中醇溶蛋白和谷蛋白的分离及结构研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2012.
- [9] GRUENER I,ISMOND M A H. Effects of acetylation and succinylation on the functional properties of the canola 12S globulin. **FoodChem**,1997,60(4):513-520.
- [10] 宁正祥. 食品成分分析手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.
- [11] FRANZEN K L,KINSELLA J E. Functional properties of succinylated and acetylated soy protein [J]. **J Agric Food Chem**,1976,24(4):788-795.
- [12] REDDY N,YANG Y. Novel protein fibers from wheat gluten[J]. **Biomacromolecules**,2007(8):638-643.
- [13] JIA Junqiang,LE Wenjun,HAN Meng,et al. Optimization of the acetylation modification of silkworm pupae protein [J]. **Food Science and Technology**,2011,36(3):70-75.(in Chinese)
- [14] 柳云骐,罗根祥,孙海翔. 材料化学[M]. 北京:中国石油大学出版社,2011.
- [15] 高濂,孙静,刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [16] GUO Dongquan,CHEN Fusheng,LIU Dongliang,et al. Study on properties on biodegradable material of acetylated soybean protein isolate[J]. **Food Science and Technology**,2008(4):25-28.(in Chinese)
- [17] GUO Xingfeng,TAN Fengyan,YAN Qiuli. Rheologic properties of blended solution of SPI modified by urea and viscose[J]. **China Oils and Fats**,2008,33(3):26-31.(in Chinese)
- [18] 高波. 胶原蛋白/聚乙烯醇复合纤维的制备及结构性能研究[D]. 成都:四川大学,2006.
- [19] ZHANG Xianhua,ZUO Baoqi. Rheology performance of SF/PLA blending solution [J]. **Polymer Materials Science & Engineering**,2010,1(26):47-49.(in Chinese)
- [20] YANG Lijun,GUO Jing,ZHANG Sen,et al. Rheological properties of sodium Alginate/Antarctic krill protein composite materials and fiber preparation[J]. **Polymer Materials Science & Engineering**,2015,10(31):146-153.(in Chinese)
- [21] WU Yinqin,TANG Minmin,HONG Yan,et al. Effect of amylose content on the pasting and rheological properties on corn starch/guar gum mixtures[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2014,33(1):48-55.(in Chinese)
- [22] LI Yumei,LU Rongrong,LI Shiyang. Rheological properties of whey protein [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2006,2(25):79-82.(in Chinese)
- [23] MAN Yanyan,ZHANG Lijun,XU Huaide,et al. Rheological properties of walnut oil microemulsion [J]. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**,2015,6(15):69-75.(in Chinese)
- [24] GRUNENER I,ISMOND M A H. Effects of acetylation and succinylation on the functional properties of the conola 12S globulin [J]. **J Food Chem**,1997,60(4):513-520.