

文章编号:1009-038X(2005)01-0041-04

# 裸燕麦麸 $\beta$ -葡聚糖的流变学特性及凝胶形成

申瑞玲, 姚惠源

(江南大学食品学院, 江苏无锡 214036)

**摘要:**以两个不同相对分子质量的燕麦 $\beta$ -葡聚糖为实验原料,配制成不同质量分数的溶液,对其流变学特性进行研究。结果表明:质量分数0.2%~3%的燕麦 $\beta$ -葡聚糖溶液随着剪切速率增大而呈现剪切变稀,表现非牛顿流体行为,相对分子质量对流变性产生一定的影响。质量分数3%的 $\beta$ -葡聚糖溶液可以形成触变环。动态测量结果表明,燕麦 $\beta$ -葡聚糖具有粘弹性和弱的凝胶特性,一定条件下可以形成凝胶。DSC测定结果显示,质量分数5%的燕麦 $\beta$ -葡聚糖凝胶的溶解温度为75℃。

**关键词:**裸燕麦麸; $\beta$ -葡聚糖;流变性;粘弹性;凝胶

中图分类号:S 512.6

文献标识码:A

## Rheological Studies and Gel Formation of Naked Oat $\beta$ -Glucan

SHEN Rui-ling, YAO Hui-yuan

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

**Abstract:** The solutions rheological behaviors of oat bran  $\beta$ -Glucan were investigated. Oat  $\beta$ -glucan solutions at concentration from 0.2%~3% exhibited shear-thinning and non-Newtonian flow behavior with increasing of shear rate. Molecular weight had some effect on rheological properties. The solution of 3%  $\beta$ -glucan solution could produce a thixotropic loop. Oat  $\beta$ -glucan solution exhibited viscoelasticity and weak gel properties by oscillatory measurements. Oat  $\beta$ -glucan of MW  $3.40 \times 10^5$  on concentration 5% could form gel and it's melting temperature was 75℃ determined by DSC.

**Key words:** naked oat bran; $\beta$ -glucan;rheological properties; viscoelasticity;gel

裸燕麦(*Avena. nude* L.)属于燕麦科,燕麦属,主要在我国西部高寒山区种植,它除了含有丰富的脂肪、蛋白质外,在燕麦麸皮中还含有5%~13%的 $\beta$ -葡聚糖<sup>[1]</sup>,即(1-3),(1-4)- $\beta$ -D-葡聚糖。该糖是一种水溶性膳食纤维,已有研究表明, $\beta$ -葡聚糖具有降血脂和降血糖等多种生理功能<sup>[2,3]</sup>。另外, $\beta$ -葡聚糖具有吸水溶胀能力,在水中有良好的持水性,能形成粘性溶液,可以作为乳化剂、增稠剂和稳定剂而应用于食品领域中,而且 $\beta$ -葡聚糖的粘性与其生理

功能有很大关系。为了更好地了解 $\beta$ -葡聚糖在食品加工中的流动行为对产品口感、稳定性的影响以及工艺参数的设计等,更深入地了解其发挥生理功能的机制,作者研究了 $\beta$ -葡聚糖的流变学特性以及凝胶的形成过程。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料

燕麦麸:购自山西大同荣康粮油食品有限公

收稿日期:2004-03-30; 修回日期:2004-05-27.

作者简介:申瑞玲(1967-),女,山西灵石人,副教授,粮食、油脂与植物蛋白工程博士研究生。

司. 燕麦 $\beta$ 葡聚糖: 实验室自制. 提取的工艺流程: 燕麦麸(过50目筛)→灭酶→加水提取→离心得上清液→加耐热 $\alpha$ -淀粉酶和糖化酶, 去淀粉→等电点沉淀法去蛋白→加体积分数60%的乙醇溶液沉淀多糖→沉淀复溶→加20 g/dL的硫酸铵溶液沉淀 $\beta$ -葡聚糖→沉淀加水复溶→透析→浓缩→冷冻干燥→ $\beta$ -葡聚糖(OG)样品.

## 1.2 实验仪器

AR1000流变仪: 美国TA公司产品; Pyris 1差示量热扫描仪: 美国PE公司产品; 超级恒温水浴: 上海实验仪器厂产品; UV-1100紫外-可见分光光度计: 北京瑞利分析仪器公司产品.

## 1.3 实验方法

**1.3.1  $\beta$ 葡聚糖质量分数的测定** 50 mg 样品→加入4.0 mL, pH 6.5的磷酸缓冲液, 沸水浴5 min→加入10 U的 $\beta$ 葡聚糖酶, 50℃水浴恒温60 min→冷却至室温, 加入5 mL pH 4.0的醋酸缓冲液→混匀, 离心→取上清液0.1 mL(两份), 一份加入0.1 mL  $\beta$ 葡萄糖苷酶, 另一份加入等量的醋酸缓冲液→50℃水浴10 min→每一管中加入3 mL 葡萄糖氧化酶缓冲液→50℃水浴20 min→510 nm 比色→以葡萄糖的质量分数推算 $\beta$ 葡聚糖的质量分数<sup>[4]</sup>.

**1.3.2 不同质量分数 $\beta$ 葡聚糖溶液的配制** 称取一定量已知相对分子质量(OG1 相对分子质量 $3.4 \times 10^5$ ; OG2 相对分子质量 $2.62 \times 10^6$ , 经凝胶色谱柱层析确定相对分子质量)的 $\beta$ 葡聚糖粉末样品, 在室温下将其分散到去离子水中, 加热至沸腾并不断搅拌, 直至 $\beta$ 葡聚糖粉末完全溶解形成透明、澄清的溶液, 在室温下冷却后得到不同质量分数的 $\beta$ 葡聚糖溶液.

**1.3.3 剪切速率与剪切应力关系测定** 采用AR-1000流变仪, 对质量分数为0.2%(OG2)、0.5%(OG2)、1%(OG2)、3%(OG1)的 $\beta$ 葡聚糖溶液在25℃进行测定, 选用直径为40 mm的不锈钢锥板系统.

**1.3.4 触变性测定** 采用AR-1000流变仪, 对质量分数3%(OG1)的 $\beta$ 葡聚糖溶液, 在25℃下, 采用两步Steady State Flow程序使剪切速率从 $0.05 \text{ s}^{-1}$ 增加到 $100 \text{ s}^{-1}$ , 之后立即以同样的变化速率从 $100 \text{ s}^{-1}$ 下降到 $0.05 \text{ s}^{-1}$ , 记录整个过程的剪切应力变化情况. 选用40 mm的不锈钢锥板系统.

**1.3.5  $\beta$ 葡聚糖溶液粘弹性测定** 采用AR-1000流变仪的振荡程序(Oscillation Producer)测定质量分数为1%(OG2)和2%(OG2)的 $\beta$ 葡聚糖溶液粘

弹性随振荡频率的变化. 频率扫描条件: 温度25℃, 频率范围0~50 Hz. 选用直径为40 mm的平行板系统, 平行板间距为1 mm.

**1.3.6  $\beta$ 葡聚糖凝胶差示量热扫描(DSC)** 将质量分数5%的 $\beta$ 葡聚糖溶液(OG1)存放在4℃冰箱中12 h, 用Pyris 1差示量热扫描(DSC)仪进行扫描, 扫描速度为5℃/min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\beta$ 葡聚糖的质量分数和粘度的关系

$\beta$ 葡聚糖质量分数和粘度的关系见图1.

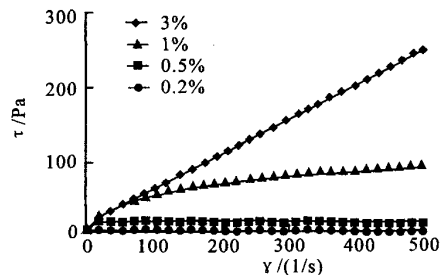


图1 燕麦 $\beta$ 葡聚糖溶液的 $\tau$ - $\dot{\gamma}$ 流变曲线

Fig.1 The  $\tau$ - $\dot{\gamma}$  rheological flow curves of oat gum  $\beta$ -glucan

图1是4个不同质量分数的 $\beta$ 葡聚糖溶液剪切应力( $\tau$ )随着剪切速率( $\dot{\gamma}$ )的变化曲线. 可以看出, 在质量分数很低时, 溶液的粘度不大, 接近牛顿流体, 随着质量分数增加, 体系粘度增大, 但随着剪切速率的增加, 体系粘度下降, 表现非牛顿流体, 呈现剪切变稀现象.  $\beta$ 葡聚糖溶液的这种流动曲线可以用power law模型 $\tau = k\dot{\gamma}^n$ 来描述, 其中 $k$ 为稠度指数,  $n$ 为流动指数,  $k$ 值可以度量液体的粘稠程度,  $n$ 则可以判断溶液属于假塑性流体还是胀流性流体.

通过对以上曲线和power law模型的拟合, 作者得到不同质量分数 $\beta$ 葡聚糖溶液的 $k$ 值和 $n$ 值, 结果见表1.

表1  $\beta$ 葡聚糖溶液的稠度指数和流动指数

Tab.1  $k$  and  $n$  values of  $\beta$ -glucan

$\beta$ 葡聚糖 相对分子质量	质量 分数/%	稠度指数 $k/(\text{Pa} \cdot \text{s}^n)$	流动 指数 $n$
$3.40 \times 10^5$	3.0	0.82	0.92
$2.62 \times 10^6$	0.2	0.02	0.83
$2.62 \times 10^6$	0.5	4.08	0.26
$2.62 \times 10^6$	1.0	7.72	0.41

从表1可见, 由相对分子质量较大的 $\beta$ 葡聚糖所配制的不同质量分数的溶液, 稠度指数随质量分数增大而增大, 流动指数随质量分数增大而减小,  $n$

$<1$ ,表示该流体属于剪切变稀的假塑性流体,且质量分数越高,黏性越大.在低质量分数时(0.2%)体系接近牛顿流体.多糖溶液的粘度在于多糖在溶液中所占的体积,高相对分子质量的溶液在分子之间开始缠结时有一个低的临界质量分数( $c^*$ ),当质量分数高于 $c^*$ 时,粘度随着质量分数增加而增大<sup>[5]</sup>.而由低相对分子质量配制的质量分数为3%的溶液,同样表现剪切变稀的假塑性流体,但 $k$ 值很小,对于低相对分子质量的样品,质量分数和粘度之间不存在依赖关系,低相对分子质量的 $\beta$ -葡聚糖可以表现为不同寻常的流变行为<sup>[5]</sup>.具体燕麦 $\beta$ -葡聚糖的流变性和不同相对分子质量之间的关系及作用机制有待于进一步探讨.

2.2 触变性的测定

触变性的研究是指被测物经历一个 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ 的剪切速率的变化趋势,观察此过程中剪切应力随剪切速率的变化情况.图2是将质量分数3%(OG1)的样品加热到 $80^\circ\text{C}$ 溶解以后,在 $37^\circ\text{C}$ 进行检测的结果.在图中 $\tau-\dot{\gamma}$ 流变曲线中,溶液的上升和下降并不重合,特别是在曲线下方,形成了明显的触变环,这表明体系属于触变体系.触变环的面积反映触变性的程度.若触变环的面积大,则表示此体系经外力作用后,其黏度变化大,外力撤出后,此体系恢复到未受力作用的体系状态所需的时间长,也就是说触变性反应物料经长时间剪切后在静止时是一个重新稠化的过程.在食品制作过程中,希望触变环面积越小越好,这样保型性就好,易于食品的加工制作.从图中可以看出, $\beta$ -葡聚糖触变环面积较小,且很快恢复,这说明 $\beta$ -葡聚糖在食品工业中有应用价值.

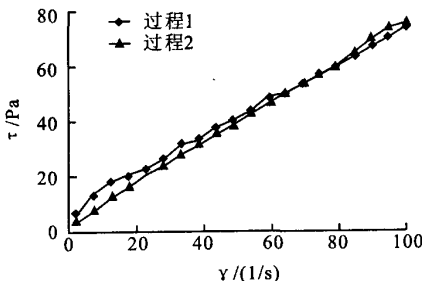


图2 质量分数3%的燕麦 $\beta$ -葡聚糖溶液上升和下降的 $\tau-\dot{\gamma}$ 曲线

Fig.2 The ascending and descending  $\tau-\dot{\gamma}$  curve of oat  $\beta$ -glucan at concentration 3%

2.3 燕麦 $\beta$ -葡聚糖溶液粘弹性测定

$\beta$ -葡聚糖溶液对施加应力的表现为黏性和弹性两方面,可以用 $G'$ 、 $G''$ 来表示. $G'$ (储能模量)代表弹性成分, $G''$ (损耗模量)代表粘性成分,它是测定物体

粘弹性的方法之一. $\tan \delta = G''/G'$ ( $\delta$ 为损耗角)表征体系的粘弹特性. $\tan \delta$ 越大则粘性成分占优势,体系表现为流体的特征; $\tan \delta$ 越小则弹性成分所占的比例越高,体系表现为固体的特征,一般以 $\tan \delta = 1$ 为界限.图3,4表示质量分数为1%(OG2)和2%(OG2)的 $\beta$ -葡聚糖在温度为 $25^\circ\text{C}$ 下的 $G'$ 和 $G''$ .

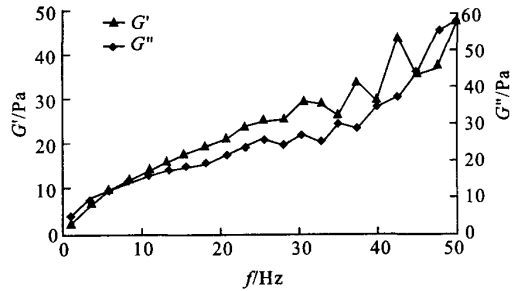


图3 质量分数1%的 $\beta$ -葡聚糖的粘弹性

Fig.3 Dynamic viscoelastic profile of oat  $\beta$ -glucan at concentration 1%

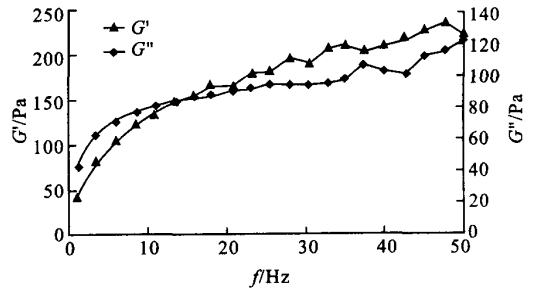


图4 质量分数2%的 $\beta$ -葡聚糖的粘弹性

Fig.4 Dynamic viscoelastic profile of oat  $\beta$ -glucan at concentration 2%

从图3~4可以看出,对于两个不同质量分数的 $\beta$ -葡聚糖溶液,在低频率区, $G' < G''$ .在此区域,分子间有较充足的时间形成缠绕并被打断,反映出非缠绕性稀溶液的性质,体系以粘性为主.随着振荡频率的加大,使分子之间振动超过了它排序的过程,大分子之间互相缠绕形成凝胶状连接区域.在高频率区域, $G' > G''$ ,体系以弹性为主,说明经过分子缠绕形成了分子的网络交联.正是由于多糖分子之间连接形成的网络结构会影响到水分子的流动性,因此可以形成具有粘弹性的胶体,这说明一定条件下, $\beta$ -葡聚糖溶液属于粘弹性体系,并且和质量分数有一定关系.

此外,作者还考察了两个不同质量分数的燕麦 $\beta$ -葡聚糖扫描频率和 $\tan \delta$ 的关系,结果见图5.

图5是在 $0 \sim 50$  Hz频率范围内质量分数1%(OG2)和2%(OG2) $\beta$ -葡聚糖溶液的 $\tan \delta$ ,从图可以看出,质量分数1%的 $\beta$ -葡聚糖溶液 $\tan \delta > 1$ ,说明较低质量分数时溶液属于黏性体系,表现为流体

特征;而质量分数2%的 $\beta$ -葡聚糖溶液  $\tan \delta < 1$ ,说明较高质量分数的溶液弹性占优势,表现为固体特征.  $\tan \delta$  值越大,体系组分中高聚物的数量越少或聚合度越小;反之,则聚合物较高的分子占的比例越高.

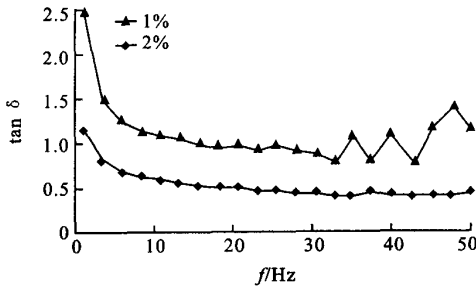


图5 燕麦 $\beta$ -葡聚糖的扫描频率和 $\tan \delta$ 的关系图

Fig. 5 The relationship between frequency and  $\tan \delta$  of oat  $\beta$ -glucan

#### 2.4 燕麦 $\beta$ -葡聚糖凝胶的形成

多糖的凝胶现象是一个共有的现象,它会影响到部分食品的质地,如果冻、肉冻、布丁等.低温和剪切力可以促使凝胶的形成<sup>[6]</sup>.有研究表明, $\beta$ -葡聚糖在溶液中有两种存在状态,一种是分子分散表现为粘弹性流体状态,另一种是形成一种无规则的网状结构<sup>[6]</sup>.谷物 $\beta$ -葡聚糖在溶液中以无规则线团(random coils)存在,这就使得在一定条件下能形成凝胶,而且,低相对分子质量 $\beta$ -葡聚糖更容易形成凝胶<sup>[7]</sup>.作者将相对分子质量为 $3.40 \times 10^5$ 的 $\beta$ -葡聚糖配成质量分数为5%的溶液,在80℃将其溶解,之后在4℃的冰箱中放置12h,之后就形成凝胶,用差示扫描量热法(DSC)观察了它的溶解情况,

结果见图6.

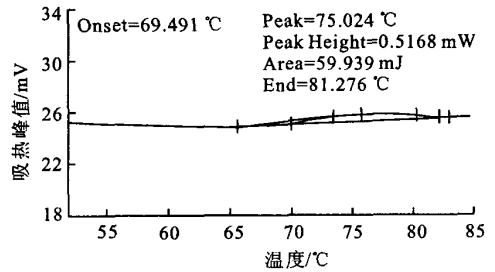


图6 质量分数5%燕麦 $\beta$ -葡聚糖的DSC图

Fig. 6 DSC graph of 5% oat  $\beta$ -glucan melting

从图6可以看出,质量分数5%的 $\beta$ -葡聚糖形成的凝胶在温度为69.491~81.275℃之间有吸热峰,峰值为75.024℃.在70~80℃的范围内可以溶解,并且在冷却时能够再形成新的凝胶,这说明这种胶是热可逆凝胶.

### 3 结论

燕麦 $\beta$ -葡聚糖溶液是剪切变稀假塑性流体,其粘度随质量分数增加而逐渐增加,但不同相对分子质量的流动曲线有所差异.质量分数3%的燕麦 $\beta$ -葡聚糖溶液具有触变性.振荡实验表明 $\beta$ -葡聚糖溶液具有粘弹性,在低频率区域,体系以粘性为主;高频率区域体系以弹性为主,且随着质量分数增大而增大.质量分数的5% $\beta$ -葡聚糖溶液在4℃放置12h,可以形成凝胶,DSC测定结果显示5%燕麦 $\beta$ -葡聚糖凝胶的溶解温度为75℃.

### 参考文献:

- [1] Skendi A, Biliaderis C G, Lazaridou A, *et al.* Structure and rheological properties of water soluble  $\beta$ -Glucan from oat cultivars of *Avena sativa* and *Avena bysantina*[J]. *Journal of Cereal Science*, 2003,38:15-31.
- [2] Anderson J W, Jones A E, Riddell-Manson S. The different dietary fibers have significantly different effects on serum and liver lipids of cholesterol fed rats[J]. *Journal of Nutrition*, 1994,124:78-83.
- [3] Wood P J. Evaluation of oat bran as a soluble fiber source characterization of oat  $\beta$ -Glucan and its effects on glycaemic response[J]. *Carbohydrate Polymer*, 1994,25:331-336.
- [4] Barry V McCleary. Determination of  $\beta$ -Glucan in barley and oats by streamlined enzymatic method: summary of collaborative study[J]. *Journal of AOAC International*, 1997,80(3):580-583.
- [5] Steve W Cui. Polysaccharide Gums From Agricultural Products[M]. Canada: Technomic Publishing Company Inc,2001.
- [6] Nicolai Böhm, Werner-Michael Kulicke. Rheological studies of barley (1-3)(1-4)- $\beta$ -Glucan in concentrated solution: mechanistic and kinetic investigation of the gel formation[J]. *Carbohydrate research*, 1999,315:302-311.
- [7] Doublier J L, Wood P J. Rheological properties of aqueous solutions of (1-3)(1-4)- $\beta$ -D-Glucan from oats(*Avena sativa* L.) [J]. *Cereal Chemistry*, 1995,72(4):335-340.

(责任编辑:朱明)