

不同分子量的 β -葡聚糖复合凝胶的制备及其凝胶特性的研究

樊蕊^{1,2,3}, 周丹⁴, 马培华³, 曹学丽¹, 袁芳^{3,*}

(1. 北京工商大学 北京食品营养与人类健康高精尖创新中心, 北京 100048; 2. 北京大学 公共卫生学院, 北京 100191; 3. 中国农业大学 食品科学与营养工程学院, 北京 100083; 4. 北京化工大学 生命科学与技术学院, 北京 102200)

摘要: β -葡聚糖的凝胶性是其重要的加工特性之一, 而凝胶的网络结构对食品的质构起到决定性作用, 不同分子量对 β -葡聚糖的凝胶及其特性具有显著的影响。该文以不同相对分子质量的燕麦 β -葡聚糖为原料, 采用流变学、质构、扫描电镜等分析方法, 研究不同浓度的等比例 β -葡聚糖对复合凝胶的表观和功能性质的影响。结果表明, 80℃处理混合 β -葡聚糖, 葡聚糖 LOG 与葡聚糖 OG 的质量比为 1:1, 形成凝胶的最低浓度为 7%, 随着混合 β -葡聚糖浓度的增加, 形成复合凝胶的储能模量 G' 值、硬度、弹性、咀嚼性等随之增加, 其持水性和持油性也相应增加, 并且其凝胶的网络结构越致密均匀。

关键词: 热处理; 燕麦 β -葡聚糖; 复合凝胶; 凝胶性质; 相对分子质量

Study on Oat β -Glucan Mixed Gels with Different Molecular Weights and Its Properties

FAN Rui^{1,2,3}, ZHOU Dan⁴, MA Pei-hua³, CAO Xue-li¹, YUAN Fang^{3,*}

(1. Beijing Advanced Innovation Center for Food Nutrition and Human Health, Beijing Technology & Business University, Beijing 100048, China; 2. School of Public Health, Peking University, Beijing 100191, China; 3. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 4. School of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 102200, China)

Abstract: The gelation of oat β -glucan is the most important processing characteristics and the networks of gel play an important role in the texture of food. The effects of β -glucan molecular weights on the gelation and properties was significant. In this research, oat β -glucan with the different molecular weights was used as materials to study the effects of different concentration on the functional properties of β -glucan mixed gels induced by heating through rheological measure, texture profile analyzer and scanning electron microscope. The results showed that the lowest concentration required to form β -glucan mixed gels was 7% at 1:1 mass ratio of low and high molecular weight β -glucan, the storage modulus G' , hardness, springiness and chewiness of β -glucan mixed gels increased with higher β -glucan concentration and the water-holding and oil-holding properties were also correspondingly increased. The gel network structure of the mixed β -glucan formed with the high concentration of β -glucan was more compact and smooth.

Key words: heating; oat β -glucan; mixed gels; gel properties; molecular weight

引文格式:

樊蕊,周丹,马培华,等.不同分子量的 β -葡聚糖复合凝胶的制备及其凝胶特性的研究[J].食品研究与开发,2019,40(16):6-10

FAN Rui, ZHOU Dan, MA Peihua, et al. Study on Oat β -Glucan Mixed Gels with Different Molecular Weights and Its Properties[J]. Food Research and Development, 2019, 40(16): 6-10

燕麦是世界公认的营养价值很高的粮种之一,其营养价值居谷类粮食之首,被誉为谷类食品中最好的全价食品之一。燕麦在谷类粮食中的蛋白质含量最高。且含有丰富的矿质元素和良好的维生素。燕麦的碳水化合物含量在谷类粮食中很低,但膳食纤维含量很高。燕麦具有较高的医疗保健价值,主要得益于其中大量的水溶性膳食纤维,尤其是 β -葡聚糖,赋予燕麦不仅具有降胆固醇、降血脂化及预防心血管疾病等功效,而且对糖尿病、肥胖也有显著的控制作用^[1-2]。因此,燕麦葡聚糖的深入研究对人类健康和燕麦的开发利用具有巨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具有较高的粘度,且具有独特的凝胶特性, β -葡聚糖可以起到增稠、稳定、优化质构的作用,还可以用在低脂食品中,在食品工业中具有独特的用途^[3]。较低相对分子质量($<100\,000\text{ Da}$)的 β -葡聚糖凝胶的速度快于较高相对分子质量^[3-5],但高相对分子质量的 β -葡聚糖形成的凝胶硬度更大,更能抵抗机械压力^[3,5-6]。对于 β -葡聚糖的健康效益以及溶液和凝胶特性,其作为传递体系以及代脂食品具有光明的前景。但高相对分子质量的高粘度产生的粘稠的不适口感的问题亟待解决。本文旨在采用不同相对分子质量的燕麦 β -葡聚糖制备复合凝胶,通过探索其 β -葡聚糖的浓度优化其凝胶特性(流变特性、质构特性以及持水持油特性),以其制备优良凝胶特性的新兴食品原料。

1 材料与方法

1.1 材料

燕麦 β -葡聚糖(OG: $2.0\times 10^5\text{ Da}$, LOG: $1.0\times 10^5\text{ Da}$): 广州中康食品有限公司。

1.2 仪器与设备

AR1140 分析天平:美国奥豪斯公司;Alpha 1-2 D Plus 冷冻干燥:德国 Marin Christ;AR-1500ex 流变仪:美国 TA 公司;TA-XT Plus 质构仪:英国 Stable Micro Systems;JSM-6701F 扫描电镜:日本 JEOL 公司。

1.3 方法

1.3.1 β -葡聚糖复合凝胶的制备

分别称取一定量的燕麦 β -葡聚糖(LOG)和燕麦

β -葡聚糖(OG),按 1:1(质量比)比例混合,在一定温度下加热使之溶解,待充分溶解后制成 β -葡聚糖溶液,放置于 4℃的冰箱过夜,观察 β -葡聚糖凝胶的形成和外观特性,研究温度、总质量分数对 β -葡聚糖凝胶形成的影响。将每份溶液倒入 50 mL 小烧杯中,当小烧杯倾斜 60°时样品无流动性即认为形成凝胶。

1.3.2 β -葡聚糖复合凝胶的表观特征

样品经冷却后,通过肉眼观察各个样品的组织状态,结果绘制于表 1。

1.3.3 持水性测定

根据 Zhang 等^[7]测定持水性的方法,并稍作修改。称取 3 g 凝胶样品于 10 mL 离心管中,离心(10 000 r/min, 20 min),用滤纸小心地吸除离心出来的水分,20 min 后再次离心称重,直至两次离心排水后离心管和样品的总重量之差小于 0.05 g,根据公式计算持水性,试验 3 次取平均值。

$$\text{持水性}/\% = \frac{W_1 - W_0}{W_2 - W_0} \times 100$$

式中: W_1 为离心排水后离心管和样品的总质量,g; W_0 为离心管的质量,g; W_2 为离心管和样品的总质量,g。

1.3.4 持油性测定

吸油性的测定采用左锋^[8]方法有所改进。准确称取 1 g 凝胶置于 10 mL 离心管中,再加入 5 mL 大豆色拉油,漩涡振动 5 min,使全部分散均匀后于室温下静置 30 min,离心(3 000 r/min, 20 min),倒掉上清色拉油,再称重。直至两次离心排水后离心管和样品的总重量之差小于 0.05 g,根据公式计算持油性,试验 3 次取平均值。

$$\text{持油性}/\% = \frac{W_1 - W_0}{W_2 - W_0} \times 100$$

式中: W_1 为离心排水后离心管和样品的总质量,g; W_0 为离心管的质量,g; W_2 为离心管和样品的总质量,g。

1.3.5 流变特性测定

凝胶的特殊结构使其同时具有固体和液体的性质,即在力学上表现为固体的性质而在热动力学上则表现出浓溶液的性质。本试验利用 AR-1500ex 流变仪

对β-葡聚糖复合凝胶进行流变测试,选择平板系统(型号:PP-40,直径40 mm,设置间隙为5 mm),恒温25℃由循环水系统精确控制。将凝胶进行频率扫描测试,设置频率范围0.1 rad/s~100 rad/s,温度为25℃,平衡时间为2 min,为保证所有样品在线性黏弹范围内,应变选择1%。

1.3.6 质构特性测定

测试前,将样品切成高度为1 cm的圆柱形,并置于室温25℃下平衡2 h,然后利用TA-XT Plus质构仪进行测量,主要参数如下:运行模式 texture profile analysis (TPA);探头 P/0.25;测试速度保持恒定60 mm/min;压缩变形为样品的30%;起始力为0.4 N。本试验选取的质构指标包括硬度、内聚性、弹性、咀嚼性。每个样品处理重复6次。

1.3.7 扫描电镜

将制备的凝胶样品冷冻干燥,喷金,通过扫描电镜进行观察,加速电压为5 kV,每个样品观察5~10个区域。

1.4 数据统计

每组试验至少重复3次,结果通过Origin 8.6处理后用平均值 $M \pm$ 标准差SD表示。运用SPSS 18.0进行单因素方差分析(ANOVA),若方差分析效果显著,则使用Duncan进行多重比较($P < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 β-葡聚糖复合凝胶表观特征

不同制备温度和β-葡聚糖总浓度对混合β-葡聚糖成胶的影响如表1所示。

表1 温度和β-葡聚糖总浓度对混合β-葡聚糖成胶的影响

Table 1 The effects of temperature and concentration on the β-glucan mixed gel formation

条件/℃	β-葡聚糖总浓度/%										
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
70	-	-	-	-	-	-	+	+	++	++	++
80	-	-	+	+	+	+	++	++	++	+++	+++

注:-为样品未形成凝胶;+为样品形成凝胶,但是较粗糙,不够紧实;++为凝胶较平整光滑;+++为凝胶更光滑紧实。

由表1可知,温度60℃处理的β-葡聚糖溶液均无法形成凝胶,而温度高于70℃时,β-葡聚糖溶液总浓度高于11%均可以形成凝胶。β-葡聚糖在溶液中以无规则线团存在,属于黏弹性体系,并且和质量分数有一定关系,这就使得在一定条件下能形成凝胶^[9]。随着温度升高至80℃,β-葡聚糖成胶浓度降低,总浓度为7%便可形成稳定的凝胶,此结论与前人报道结果

一致^[10]。从表1可看出,70℃形成的凝胶结构较松散;而80℃形成的凝胶表面平整光滑,结构紧实。

2.2 β-葡聚糖复合凝胶流变特性

在观察β-葡聚糖凝胶组织状态的基础上,对经超高压处理后的β-葡聚糖样品进行频率扫描, G' 、 G'' 随角速率 ω 的变化趋势见图1。

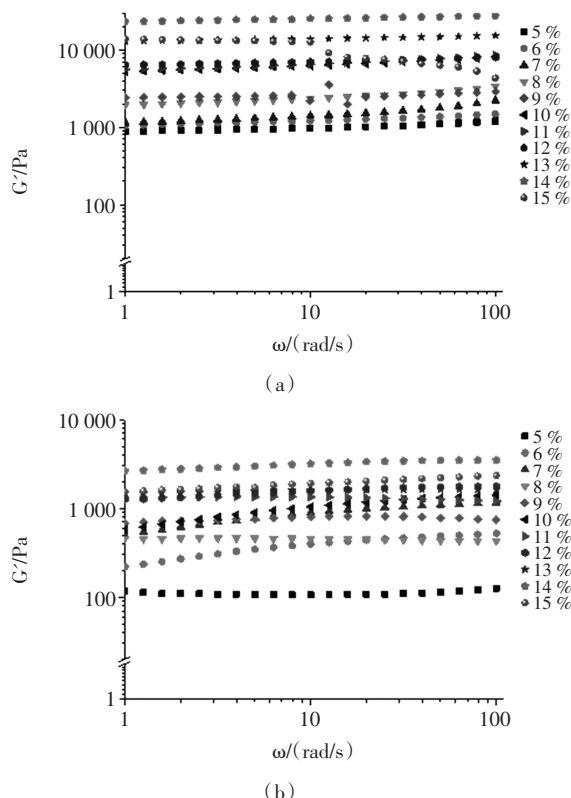


图1 β-葡聚糖复合凝胶的频率扫描曲线

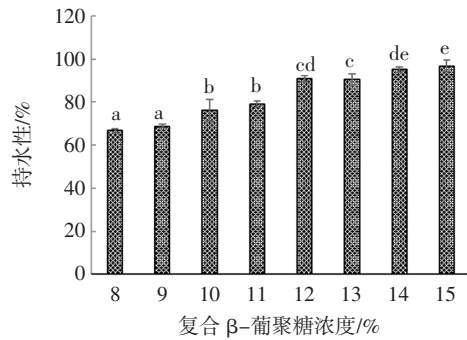
Fig.1 The frequency scan curve of β-glucan mixed gel

Morris等^[11]从流变学角度定义了凝胶,认为典型的凝胶体系在 10^{-2} rad/s~ 10^2 rad/s范围内,储能模量 G' 远大于损耗模量 G'' ,且 G' 和 G'' 基本不依赖频率变化,即 G' 和 G'' 在该频率范围内相互平行。Winter和Chambon^[12]也发现对于典型的凝胶体系, G' 和 G'' 相互平行且 $G' > G''$ 。由频率扫描曲线图1可知:复合β-葡聚糖在较低浓度(7%~10%)依然可以形成凝胶,但其 G' 、 G'' 随着 ω 增加,呈现增加的趋势,因此,未形成典型凝胶。但是复合β-葡聚糖在较高浓度(10%~14%)形成典型的凝胶,即 G' 大于 G'' 且两者均不依赖于频率变化。

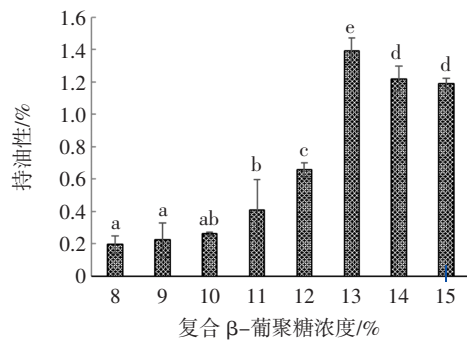
2.3 β-葡聚糖复合凝胶持水、持油性

不同β-葡聚糖浓度对β-复合凝胶持水性和持油性的影响如图2所示。

持水性是指食品加工过程中对原料中水分保持能力的高低,持水性的高低与凝胶风味、口感、质构及组织状态直接相关^[13]。由图2可知,β-葡聚糖总浓度对



(a)



(b)

相同字母之间差异不显著 ($P > 0.05$), 不同字母之间差异显著 ($P < 0.05$)。

图 2 β -葡聚糖复合凝胶持水性和持油性

Fig.2 The water and oil holding capacity of β -glucan mixed gel

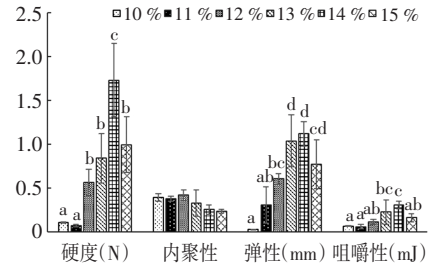
复合凝胶持水性的影响差异显著 ($P < 0.05$), 随着 β -葡聚糖浓度的增加, 持水性不断提高。凝胶持水性的大小与其内部结构有关。随着总浓度的增加, OG 分子的缠绕限制了 β -葡聚糖的流动性, 并且分子重排利于凝胶的形成, OG 阻碍了分子间作用力, 在网络结构的形成中发挥了绳索作用, 形成了更为致密的网络结构, 凝胶内部孔径减小, 有利于持水性的增加^[3-14]。

持油性是指吸附油的能力, 它在食品配方及加工中起着非常重要的作用。例如在碎肉食品中, 它可以减少蒸煮时的重量损失, 并且有助于维持外形的稳定。持油能力与凝胶表面性质有关和水合状态以及黏度有关, 随着浓度增加, 其黏度随之增加, 导致其持油性增加^[15]。不同浓度 β -复合葡聚糖凝胶持油性结果展示于图 2(b), 可以看出, 总 β -葡聚糖浓度对复合凝胶持水性的影响差异显著 ($P < 0.05$), 随着 β -葡聚糖浓度的增加, 持油性不断提高, 当浓度为 13 % 时, 持油性最大, 为 1.39 %, 进一步增加 β -葡聚糖浓度, 持油性降低。

2.4 β -葡聚糖复合凝胶质构特性的分析

复合凝胶质构参数见图 3。

β -葡聚糖浓度对复合凝胶的硬度、弹性和咀嚼性影响较大 ($P < 0.05$), 随着浓度的增大, 复合凝胶的硬度、弹性和咀嚼性也随之增大。硬度反映了凝胶被压



相同字母之间差异不显著 ($P > 0.05$), 不同字母之间差异显著 ($P < 0.05$)。

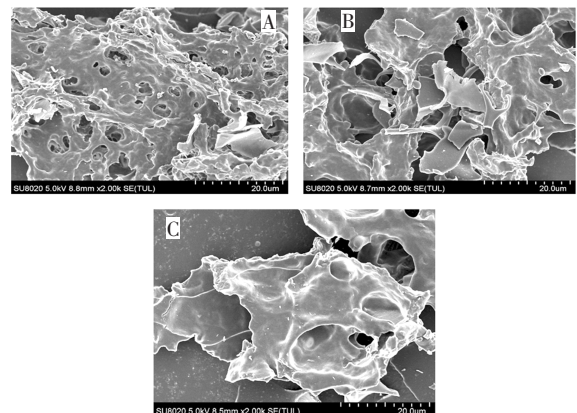
图 3 β -葡聚糖复合凝胶质构特性

Fig.3 The properties of β -glucan mixed gel

缩时的强度大小, β -葡聚糖浓度明显提高了复合凝胶的强度 ($P < 0.05$), 这表明浓度的升高促进了 LOG 与 OG 之间的相互作用, 从而提高了其凝胶强度, 当浓度大于 14 % 时, 硬度降低源于脆性的增加, 这也表现在此浓度下弹性的降低。弹性反映了被测凝胶样品初始压缩时被破坏结构的多少, 弹性高表明第一次质构压缩时许多大块结构被破坏, 而弹性低更多地说明小块结构被破坏^[16], 试验结果表明复合凝胶的弹性, 随着浓度的增加而明显增加 ($P < 0.05$)。此现象与汪海波研究结果一致^[17]。咀嚼性是硬度、弹性等参数的补充, 其在数值上等于硬度、弹性、内聚性三者的乘积^[18], 试验结果表明随总浓度的增大, 复合凝胶的咀嚼性增大。内聚性是衡量破坏凝胶内部结构的困难程度, 内聚性越大, 破坏凝胶结构越困难, 凝胶的网络结构越紧密^[19], 本试验发现不同浓度复合凝胶的内聚性差异不显著 ($P > 0.05$)。

2.5 β -葡聚糖复合凝胶表面结构分析

不同浓度的 β -葡聚糖复合凝胶扫描电镜图如图 4 所示。



A、B、C 分别为复合 β -葡聚糖浓度的 10 %、13 %、15 % 的扫描电镜图。

图 4 β -葡聚糖复合凝胶扫描电镜图

Fig.4 Scanning electron microscope micrographs of β -glucan mixed gel

由图4可知,10%复合 β -葡聚糖凝胶结构不均匀,表面存在明显的空洞和空隙,13%复合 β -葡聚糖凝胶结构稍显致密,15%复合 β -葡聚糖结构均匀,表面空洞明显减少。这也反映在随着复合 β -葡聚糖浓度的增加,其持水性增加。这可能是由于低分子量的葡聚糖可以穿插形成网络结构的凝胶^[20]。

3 结论

本文利用热诱导技术制备了不同分子量的 β -葡聚糖复合凝胶,并揭示了 β -葡聚糖浓度在10%~14%范围内,浓度的增加提高其凝胶强度、硬度、弹性和功能性质的现象。此结论为优化 β -葡聚糖凝胶,扩大其在食品中的应用提供了理论依据。

参考文献:

- [1] Tosh S M, Brummer Y, Wolever T M S, et al. Glycemic response to oat bran muffins treated to vary molecular weight of β -glucan[J]. Cereal Chemistry Journal, 2008, 85(2): 211-217
- [2] Wolever T H S, Tosh S M, Gibbs A L, et al. Physicochemical properties of oat β -glucan influence its ability to reduce serum LDL cholesterol in humans: a randomized clinical trial[J]. The American Journal of Clinical Nutrition, 2010, 92(4): 723-732
- [3] Lazaridou A, Biliaderis C G, Izydorczyk M S. Molecular size effects on rheological properties of oat β -glucans in solution and gels[J]. Food Hydrocolloids, 2003, 17(5): 693-712
- [4] Tosh S. Structural characteristics and rheological properties of partially hydrolyzed oat β -glucan: the effects of molecular weight and hydrolysis method[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 55(4): 425-436
- [5] Vaikousi H, Biliaderis C G, Izydorczyk M S. Solution flow behavior and gelling properties of water-soluble barley (1 $\rightarrow$ 3, 1 $\rightarrow$ 4)- β -glucans varying in molecular size [J]. Journal of Cereal Science, 2004, 39(1): 119-137
- [6] Böhm N, Kulicke W M. Rheological studies of barley (1 $\rightarrow$ 3)(1 $\rightarrow$ 4)- β -glucan in concentrated solution: mechanistic and kinetic investigation of the gel formation[J]. Carbohydrate Research, 1999, 315(3/4): 302-311
- [7] Zhang Z Y, Yang Y L, Tang X Z, et al. Chemical forces and water holding capacity study of heat-induced myofibrillar protein gel as affected by high pressure[J]. Food Chemistry, 2015, 188: 111-118
- [8] 左锋, 李雪, 杨舒, 等. 肉桂酸基油脂凝胶的制备及其流变特性和结晶特性分析[J]. 食品科学, 2018, 39(14): 16-21
- [9] Doublier J L, Wood P J. Rheological Properties of Aqueous-Solutions of (1 $\rightarrow$ 3)(1 $\rightarrow$ 4)-Beta-D-Glucan from Oats (*Avena sativa* L.). Cereal Chemistry, 1995, 72(4): 335-340
- [10] 申瑞玲, 姚惠源. 裸燕麦麸 β 葡聚糖的流变学特性及凝胶形成[J]. 无锡轻工大学学报(食品与生物技术), 2005, 24(1): 41-44
- [11] Winter H H, Chambon F. Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point[J]. Journal of Rheology, 1986, 30(2): 367-382
- [12] Morris E R, Nishinari K, Rinaudo M. Gelation of gellan-A review[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 28(2): 373-411
- [13] Urbonaite V, van der Kaaij S, de Jongh H H J, et al. Relation between gel stiffness and water holding for coarse and fine-stranded protein gels[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 56: 334-343
- [14] Kontogiorgos V, Vaikousi H, Lazaridou A, et al. A fractal analysis approach to viscoelasticity of physically cross-linked barley β -glucan gel networks[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2006, 49(2): 145-152
- [15] 宫艳艳, 徐学明. 不同提取方法对酵母葡聚糖性质的影响[J]. 食品工业科技, 2008, 29(9): 162-165
- [16] Lau M H, Tang J, Paulson A T. Texture profile and turbidity of gelatin/gelatin mixed gels[J]. Food Research International, 2000, 33(8): 665-671
- [17] 汪海波, 徐群英, 汪海婴, 等. 燕麦 β -葡聚糖的凝胶质构性能研究[J]. 食品科学, 2007, 28(8): 114-119
- [18] 陈梓铠. 超高压对多糖凝胶的性能影响及应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014
- [19] Zhu J H, Yang X Q, Ahmad I, et al. Rheological properties of κ -carrageenan and soybean glycinin mixed gels[J]. Food Research International, 2008, 41(3): 219-228
- [20] Brummer Y, Defelice C, Wu Y, et al. Textural and Rheological Properties of Oat Beta-Glucan Gels with Varying Molecular Weight Composition[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2014, 62(14): 3160-3167

收稿日期:2018-10-29