

水溶性大豆多糖理化及黏度性质研究

杨城, 管晓*

(上海理工大学医疗器械与食品学院, 上海 200093)

摘要: 目的 以低温豆粕为原料, 采用微波-超声波协同技术提取了水溶性大豆多糖(water-soluble soybean polysaccharide, SSPS), 并对大豆多糖的部分理化性质, 包括单糖组成、相对分子质量以及粘度性质等进行深入研究。**方法** 分别采用气相色谱与高效凝胶色谱方法对 SSPS 的单糖组成、相对分子质量进行了测定, 采用旋转式粘度计分析了大豆多糖质量浓度、离子强度、温度、pH 对 SSPS 溶液粘度的影响。**结果** SSPS 的单糖组成主要为半乳糖, 其次为葡萄糖、甘露糖、氨基半乳糖、阿拉伯糖等; SSPS 的重均相对分子质量约 274.752 k; SSPS 的粘度随其质量浓度增加而显著增大, 随温度、pH 值的增加而减小, 金属离子(Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+)浓度的变化对其粘度的影响很小。**结论** 本研究将为 SSPS 的潜在应用提供理论指导。

关键词: 水溶性大豆多糖; 理化性质; 黏度性质

Study on the characterization and viscosity properties of soybean polysaccharides

YANG Cheng, GUAN Xiao*

(School of Medical Instruments and Food Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

ABSTRACT: Objective Low-temperature soymeal was chose as material, and water-soluble soybean polysaccharide (SSPS) was extracted using microwave combined with ultrasonic technology. Moreover, the physico-chemical properties of SSPS, including monosaccharide composition, relative molecular mass and viscosity were extremely studied. **Methods** The monosaccharide composition and molecular weight of SSPS was analyzed by GC and HPLC, respectively. Meanwhile, the effects of SSPS concentration, ion strength, temperature and pH on the viscosity of SSPS were studied by rotary viscosimeter. **Results** The main monosaccharide composition of SSPS was galactose, followed by glucose, mannose, galactosamine, arabinose, etc. The average molecular weight was about 274.752 k. The viscosity of SSPS increased with the increasement of its concentration, and decreased with the increasement of temperature and pH. Metal ions (Na^+ , Ca^{2+} , K^+) has little effect on the viscosity of SSPS. **Conclusion** The above results will be helpful for the potential application of SSPS.

KEY WORDS: soluble soybean polysaccharide; physic-chemical properties; viscosity

1 引言

传统大豆加工(豆腐加工和豆花加工等)和现代

大豆加工(大豆分离蛋白和速溶豆粉等)中, 会产出占原料总重 30%的豆渣, 由于其含水量高不易储存、组织状态差等原因, 豆渣一般作为饲料和废弃物处理。

*通讯作者: 管晓, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品功能与营养。E-mail: gnxo@163.com

*Corresponding author: GUAN Xiao, Associate Professor, University of Shanghai for Science and Technology, No.516, Jungong Road, Shanghai 200093, China. Email: gnxo@163.com

研究表明,豆渣中含有丰富的水溶性大豆多糖(soluble soybean polysaccharides, SSPS)^[1]。水溶性大豆多糖具有良好的溶解性、成膜性、抑菌性、乳化性以及稳定性^[2-4],同时其黏度也较为独特。目前对于可溶性大豆多糖黏度等性质研究的相关文献报道较少,而对其黏度特性深入了解可拓宽其应用范围。

水溶性大豆多糖的提取工艺包括热水浸提法、碱法提取法、有机酸提取法、复配酶提取法、膜分离法、亚临界水提取法等^[5]。从前期文献报道可知,采用不同提取方法得到的 SSPS,其粘度性质有较大差异^[6,7]。Thompson 研究了两种 SSPS^[8-10],一种 SSPS 浓度为 9.1%时粘度高达 209 mPa·s,而另一种 SSPS 浓度为 28.6%时粘度仅为 16.3 mPa·s; Furuta 等^[11]研究表明,SSPS 不仅粘度低,而且 20 °C 时 30%的 SSPS 溶液不会形成凝胶,这种热可逆性 SSPS 的凝胶和熔化温度分别是 51 °C 和 46 °C。

本论文在前人研究基础上,以低温豆粕为原料,采用微波-超声波协同技术提取 SSPS。该法利用微波的高能作用,同时利用超声波的机械振动与空化作用促进细胞的破裂^[12],从而加速 SSPS 提取效能,并最大程度降低传统提取方法带来的能耗与污染问题,是一种环境友好型的 SSPS 提取方法。本文主要探讨了微波-超声波协同技术提取的 SSPS 的组成和相对分子质量以及流变学特性,为其实际应用提供理论数据。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

低温豆粕(临沂山松生物制品有限公司);浓盐酸、氢氧化钠、氯化钾、氯化钙(分析纯,上海国药试剂集团)。

2.2 仪器与设备

Waters2696 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司);GC-2014 气相色谱仪(日本 Shimadzu 公司);微波-超声波提取器 H13835E(武汉嘉鹏电子有限公司);JCHRIST 冷冻干燥机(杭州临安欧迈克动力设备有限公司);CR22G 型高速冷冻离心机(贺默仪器科技有限公司);NDJ-79 型旋转粘度计(上海昌吉地质仪器有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 SSPS 的制备

低温豆粕→碱提酸沉去蛋白→调 pH 值为 4→微

波-超声波提取器中提取→过滤离心取清液→浓缩、冷冻干燥→水溶性大豆多糖。

2.3.2 SSPS 相对分子质量测定

采用高效液相凝胶色谱进行测定。Agilent 7890A 色谱仪,色谱柱 TSK3000SW(7.5 mm×600 mm),流动相 pH6.86、磷酸缓冲液+0.1 mol/L NaSO₄+0.5 %NaN₃,流速 0.6 mL/min,检测波长 280 nm。采用已知相对分子质量的葡聚糖标准样品作为参照。

2.3.3 SSPS 单糖组成测定

称取 SSPS 样品 5 mg 于 10 mL 的具塞试管中,加入 1 mL 的 4 mol/L 三氯乙酸,密封并于 110 °C 烘箱中水解 2 h;冷却后开盖用氮吹仪吹干。水解单糖利用气相色谱仪进行分析。

2.3.4 SSPS 黏度特性测试

(1) 浓度对粘度的影响

在剪切速率为 60 r/min,温度为 20 °C 条件下,分别考察水溶性大豆多糖溶液浓度为 20、40、60、80、100 mg/mL 时其粘度的变化。所有测定进行三次取平均值。

(2) 温度对粘度的影响

配制 5 份 10 g/L 的水溶性大豆多糖溶液,搅拌均匀后,分别在 30、40、50、60、70 °C 条件下保温 2 h 后,在剪切速率为 60 r/min 条件下测定其粘度,重复三次读数,记录相关数据。

(3) 盐离子对粘度的影响

在剪切速率为 30 r/min,温度为 20 °C 条件下,考察不同浓度的 NaCl, KCl, CaCl₂(50、100、150 mg/mL) 对 10 g/L 的 SSPS 溶液黏度的影响,测定各溶液的粘度三次,记录平均值用于后续分析。

(4) pH 对粘度的影响

在剪切速率为 30 r/min,温度为 20 °C 条件下,考察 pH 为 2、4、6、8、10 对 10 g/L 的 SSPS 溶液黏度的影响测定各溶液的粘度三次,记录平均值用于后续分析。

3 结果与分析

3.1 SSPS 相对分子质量测定

采用高效液相凝胶色谱测定 SSPS 的相对分子质量^[13],结果如图 1 与表 1 所示。

由高效凝胶色谱结果可知,微波-超声波协同浸提得到的 SSPS 重均相对分子质量为 274.752 k,相比 Furuta 等^[11]与汪洪涛等^[6]在酸性条件下提取的 SSPS

相对分子质量为 30.085 k 和 114 k、涂宗财等^[7]用亚临界水提取的 SSPS 相对分子质量为 10~20 k 的都大。原因可能是微波-超声波条件下提取时间短, 多糖分子能较大程度上避免水解。

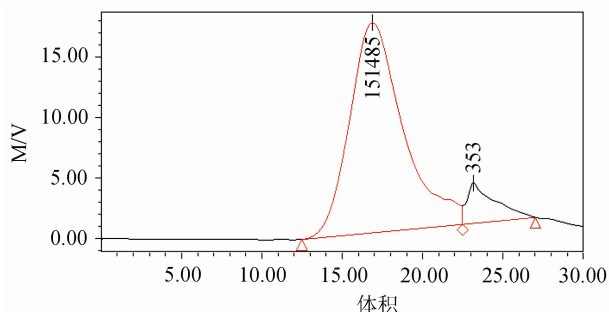


图 1 SSPS 高效凝胶色谱图
Fig. 1 HPLC results of SSPS

3.2 SSPS 单糖组成测定

图 2、图 3 所示分别为单糖标准品和 SSPS 水解单糖的气相色谱图谱。

由表 2 可知, 微波-超声波协同提取的 SSPS 以半乳糖为主要组分, 葡萄糖、甘露糖、氨基半乳糖、阿拉伯糖的含量次之, 氨基葡萄糖及鼠李糖也少量存在。

3.3 水溶性大豆多糖溶液(SSPS)黏度性质

3.3.1 不同质量浓度对粘度的影响

不同质量浓度对 SSPS 黏度的影响结果如图 4 所示。SSPS 溶液粘度随质量浓度增加而增大, 在浓度小于 6% 时, 随着浓度的增加, 其粘度增加缓慢; 当浓度大于 6% 时, 其粘度随着浓度的增加快速上升, 浓度 10% 时其粘度达到 745 mPa·s, 相比涂宗财等^[7]测定的 45 mPa·s 与 Thompson 等^[14]测定的 167 mPa·s 都要大, 可能是由于不同的提取方法提取的大豆多糖相对分子质量存在差异的缘故。

3.3.2 温度对粘度的影响

温度对 SSPS 黏度的影响结果如图 5 所示。随温度的增加 SSPS 黏度呈下降趋势。20 °C 时其粘度为 100 mPa·s, 温度升至 80 °C 时, 其粘度下降至 21 mPa·s。粘度受温度的影响可通过分子活化能角度进

表 1 SSPS 相对分子质量结果
Table 1 Relative molecular mass results of SSPS

SSPS	数均分子量	重均分子量	峰位分子量	多分散性(Mw/Mn)	百分比
相对分子质量	17198	274752	151485	15.98	90.92

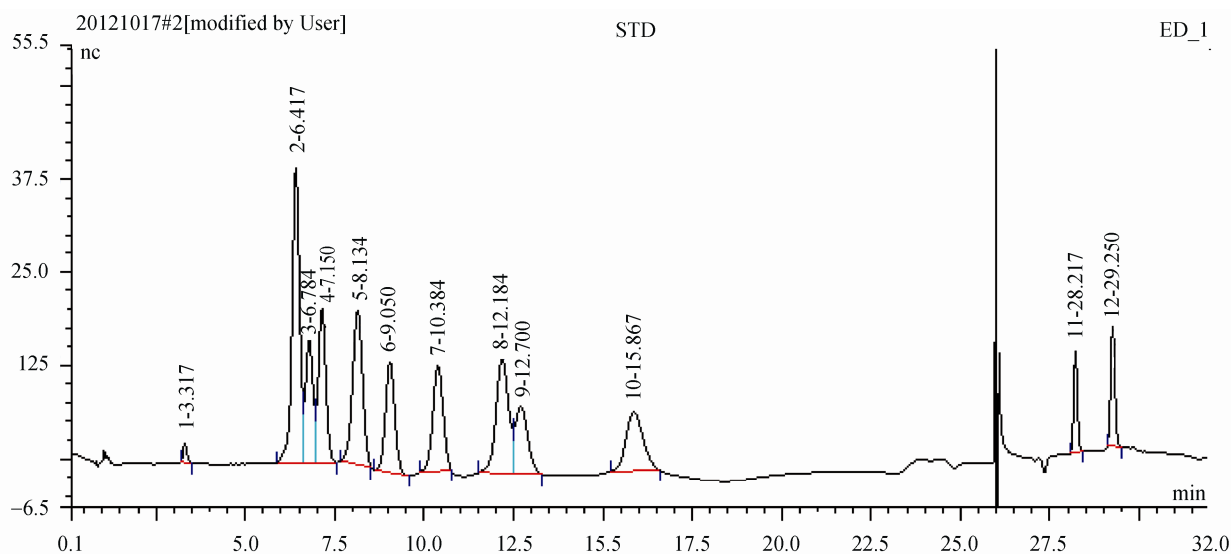


图 2 单糖标准品气相色谱图
Fig. 2 GC results of standard monosaccharide

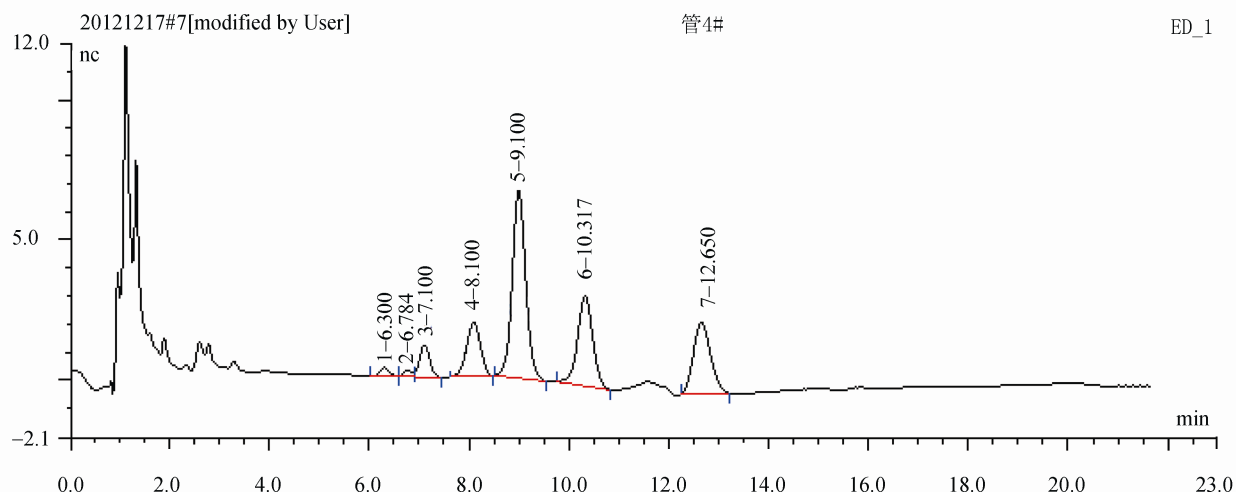


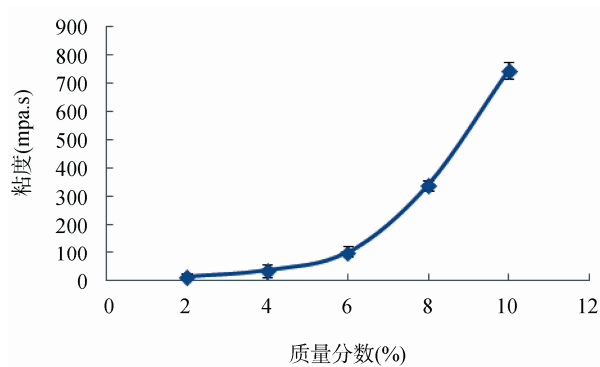
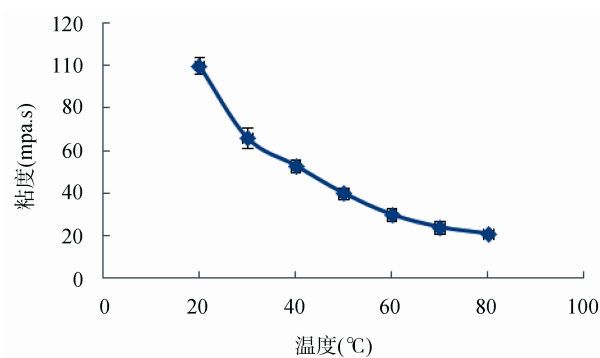
图 3 微波-超声波浸提 SSPS 水解单糖气相色谱图

Fig. 3 GC results of hydrolysed monosaccharides from SSPS

表 2 微波-超声波浸提 SSPS 气相色谱结果分析

Table 2 GC results of SSPS extracted by microwave-ultrasound method

单糖类型	氨基葡萄糖	鼠李糖	阿拉伯糖	氨基半乳糖	半乳糖	葡萄糖	甘露糖
保留时间(min)	6.300	6.784	7.100	8.100	9.000	10.317	12.650
所占百分比(%)	1.26	0.90	5.14	11.68	39.97	21.66	19.40

图 4 SSPS 浓度对粘度的影响($n=3$)Fig. 4 Effect of SSPS concentrations on SSPS viscosity($n=3$)图 5 温度对 SSPS 溶液粘度的影响($n=3$)Fig. 5 Effect of temperature on SSPS viscosity($n=3$)

行解释: 常温下 SSPS 分子间往往存在较强的相互作用力, 当温度升高时, 分子的活化能增强, 体积膨胀, 分子间的相互作用力减小, 溶液的流动性增大, 表现为随着温度的升高, SSPS 粘度下降^[15]。

3.3.3 盐离子浓度对粘度的影响

不同盐离子浓度及种类对 SSPS 溶液粘度的影响如图 6 所示。盐离子浓度与种类对 SSPS 粘度的影响

不是很明显, 可能是由于 SSPS 中所含半乳糖醛酸的量与果胶不同^[16], 几乎不与金属阳离子发生络合作用形成凝胶, 具有良好的耐盐稳定性^[17]。SSPS 溶液粘度随 KCl 和 CaCl₂ 浓度的增加而略微下降, 而对于 NaCl, 随浓度增加刚开始表现为粘度下降, 浓度达到 0.1 g/mL 时, 粘度反而略微增大。这一结果与杨卫东等^[18]研究结果一致: 麦麸水溶性膳食纤维随氯化

钙浓度的增加, 粘度稍微升高; 随氯化钠浓度的增加, 粘度变化甚微^[19]。综上所述, 将 SSPS 添加到含盐较高的食品中, 基本不会引起体系粘度较大的变化, 这在食品加工业有着广泛的应用前景。

3.3.4 pH 值对 SSPS 粘度的影响

pH 值对 SSPS 溶液粘度的影响如图 7 所示。由图 7 可知, 当 pH 低于 6 时, 随着 pH 值的升高, SSPS 溶液的黏度快速增大, 进一步升高 pH, 溶液的黏度趋于稳定, 这可能存在两方面的原因: (1) 由于 SSPS 是一种酸性多糖, pH 为 2 时分子带正电荷, pH 升高到 6 时分子带负电荷, 其带电状态的变化会造成分子空间构象的改变, 导致分子在溶液中变得更为舒展, 因而黏度增大^[20], pH 的进一步增加对 SSPS 分子的带电状态与所采取的构象影响已不大, 因而黏度趋于稳定; (2) 酸碱环境的变化会改变 SSPS 分子间的相互作用, 包括静电作用、范德华力等, 分子或聚集或分离, 从而导致其粘度的变化。

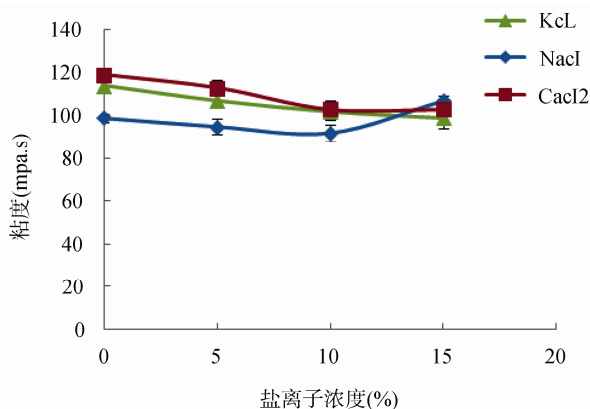


图 6 盐离子对 SSPS 粘度的影响($n=3$)

Fig. 6 Effect of salts concentrations on SSPS viscosity($n=3$)

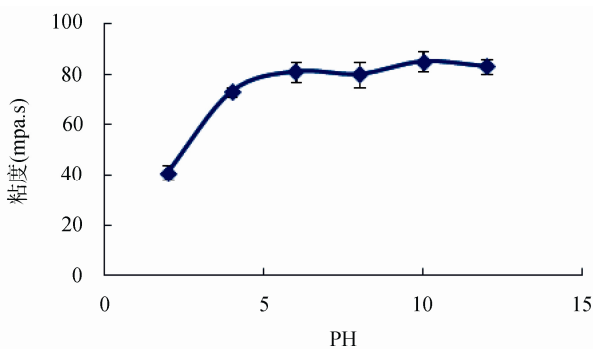


图 7 pH 值对 SSPS 粘度的影响($n=3$)

Fig. 7 Effect of pH on SSPS viscosity($n=3$)

4 结 论

本文以低温豆粕为原料, 采用微波-超声波协同萃取技术提取的 SSPS, 其主要单糖组成为半乳糖, 并含有葡萄糖、甘露糖、氨基半乳糖、阿拉伯糖等组分, 相对分子质量约为 274.752 k。粘度性质研究结果表明: SSPS 溶液粘度随温度的升高下降明显, 在 20~80 °C 范围内不发生凝胶; 同时, 在酸性条件下, SSPS 溶液粘度随 pH 增加而显著提高, 碱性条件下, 粘度变化不大; 盐离子对 SSPS 的粘度基本无影响。以上研究结论将为 SSPS 的应用提供理论指导。

参考文献

- [1] 尹艳, 高文宏, 于淑娟, 等. 微波提取水溶性大豆多糖工艺研究[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(2): 21-22.
Yin Y, Gao WH, Yu SJ, *et al.* Microwave extraction technology of soluble soybean polysaccharides [J]. Food Res Devel, 2008, 29(2): 21-22.
- [2] 谭永辉, 王文生, 秦玉昌, 等. 豆渣中水溶性大豆多糖的提取与应用[J]. 大豆科学, 2008, 27(1): 150-153.
Tang YH, Wang WS, Qing YC, *et al.* The extraction and application of water-soluble soybean polysaccharide from soybean residues [J]. Soybean Sci, 2008, 27(1): 150-153.
- [3] 范远景, 张倩, 朱禹. 豆渣中水溶性大豆多糖提取及组分鉴定[J]. 食品科学, 2007, 28(9): 295-298.
Fang YJ, Zhang Q, Zhu Y. The extraction and composition identification of soluble soybean polysaccharide from soybean residues [J]. Food Sci, 2007, 28(9): 295-298.
- [4] Mateos AI, Mateos PC, Rupérez P. High hydrostatic pressure improves the functionality of dietary fibre in okara by-product from soybean [J]. Innovat Food Sci Emerging Technol, 2010, 11(3): 445-450.
- [5] 郝继伟. 超声波提取豆渣中水溶性大豆多糖工艺研究[J]. 大豆科学, 2011, 30(3): 507-510.
Hao JF. Ultrasonic extraction technique of soluble soybean polysaccharide soybean dregs [J]. Soybean Sci, 2011, 30(3): 507-510.
- [6] 汪洪涛, 周艳红, 余芳. 大豆皮水溶性多糖组成及其流变学性质研究[J]. 中国食品添加剂, 2013, 5: 134-139.
Wang HT, Zhou LH, Yu F. The rheology properties and composition of soybean water-soluble polysaccharide [J]. Chin Food Addit, 2013, 5: 134-139.
- [7] 涂宗财, 刘益东, 王辉, 等. 亚临界水提取的水溶性大豆多糖的流变特性[J]. 食品科学, 2011, 32(17): 37-40.
Tu ZC, Liu YD, Wang H, *et al.* Rheological properties of soluble soybean polysaccharide extracted with subcritical water [J]. Food Sci, 2011, 32(17): 37-40.

- [8] Lai LS, Yang DH. Rheological properties of the hot-water extracted polysaccharides in Ling-Zhi (*Ganoderma lucidum*) [J]. *Food Hyd*, 2007, 21(5-6): 739-746.
- [9] Morita M. Polysaccharides of soybean seeds: Polysaccharide constituents of hot-water-extract, fraction of soybean seed and an arabinogalactan as its major component [J]. *Agric Biol Chem*, 1965, 29: 564-573.
- [10] Aspinall GO, Cottrell IW, Egan SV, *et al.* Polysaccharides of soybean [J]. *J Chem Soc (C)*, 1967, 10(39): 1071-1080.
- [11] Furuta H, Maeda H. Rheological properties of water soluble soybean polysaccharides extracted under acidic condition [J]. *Food Hyd*, 1999, 36(1): 267-274.
- [12] Yan Y, Yu C, Chen J, *et al.* Ultrasonic-assisted extraction optimized by response surface methodology, chemical composition and antioxidant activity of polysaccharides from *Tremella mesenterica* [J]. *Carbohydr Polym*, 2011, 83(1): 217-224.
- [13] 贾亚敏, 朱艳霞, 郭玉海. 玉米须多糖理化特性及免疫调节活性研究[J]. *中国农业大学学报*, 2010 (4): 20-24.
Jia YM, Zhu YX, Guo YH, *et al.* Physical and chemical properties of corn silk polysaccharide and its immunity activity [J]. *J China Agric Univ*, 2010, 15(4): 20-24.
- [14] Thompson DB, Huang C, Sieglaff C. Rheological behavior of soluble polysaccharide fractions from soybeans [J]. *Food Hyd*, 1987, 1(4): 333-337.
- [15] 腾利荣, 洪水声, 孟庆繁, 等. 普鲁兰多糖的粘度性质研究[J]. *食品科学*, 2003, 24(10): 33-34
Teng LR, Hong SS, Wu QF, *et al.* Studies on the viscosity properties of pullulan [J]. *Food Sci*, 2003, 24(10): 33-34
- [16] 金日光. 高聚物流变学及其在加工中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986.
Jing RG. The rheology and its applications in the processing of polymer [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1986.
- [17] 石少波, 胡仰栋. 水溶性高分子溶液粘度的研究[J]. *高分子学报*, 2005, 7(3): 9-10.
Shi SB, Hu YD. The research of viscosity of soluble polymer [J]. *Acta Polym Sinica*, 2005, 7(3): 9-10.
- [18] 杨卫东, 吴晖, 余以刚, 等. 麦麸水溶性膳食纤维流变学特性的研究[J]. *现代食品科技*, 2009, 25(1): 27-30.
Yang WD, Wu H, Yu YG, *et al.* The rheological properties of soluble dietary fiber from wheat bran study [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2009, 25(1): 27-30.
- [19] Kabyemela BM, Adschiri T, Malaluan RM, *et al.* Kinetics of glucose epimerization and decomposition in subcritical and supercritical water [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36(5): 1552-1558.
- [20] 杨湘庆. 食品胶和工业胶手册[M]. 福州: 福建人民出版社, 1987.
Yang XQ. Food gum and gum industrial Handbook [M]. Fuzhou: Fujian Education Press, 1987

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



杨 城, 在读硕士, 主要研究方向为食品资源综合利用。

E-mail: 18818262053@163.com



管 晓, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品功能与营养。

E-mail: gnxo@163.com