

# 黑小麦面粉戊聚糖的制备与理化性质分析

崔璨<sup>1</sup>, 仪鑫<sup>1</sup>, 孙元琳<sup>1,2</sup>

(1. 山西大学 生命科学学院, 山西 太原 030006;

2. 运城学院 生命科学系, 山西 运城 044000)

**摘要:**以黑小麦面粉为原料,分别采用水和  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液作为介质,提取黑小麦面粉中的水溶性戊聚糖(WEAX)和碱溶性戊聚糖(WUAX),运用离子色谱、高效液相色谱和红外光谱等对黑小麦面粉戊聚糖的理化性质进行分析.结果表明:WEAX的单糖组成主要为阿拉伯糖(Ara)和木糖(Xyl),并含有少量半乳糖(Gal),摩尔比 Ara : Xyl : Gal = 5.74 : 11.64 : 1,其取代度  $A/X$  为 0.49,相对分子质量  $M_w$  为  $7.73 \times 10^5$ ;WUAX的单糖组成主要为 Ara 和 Xyl,摩尔比 Ara : Xyl = 1 : 1.74,其  $A/X$  为 0.57, $M_w$  为  $6.56 \times 10^4$ ,表明 WEAX 的分支程度低于 WUAX,但其  $M_w$  高于 WUAX;红外光谱表明两种戊聚糖均存在糖类的特征吸收峰.

**关键词:**黑小麦;戊聚糖;红外光谱

中图分类号:TS211;O629.12 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2015.01.003

## Preparation and physicochemical property analysis of pentosans from black-grained wheat flour

CUI Can<sup>1</sup>, YI Xin<sup>1</sup>, SUN Yuan-lin<sup>2</sup>

(1. College of Life Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. Department of Life Science, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China)

**Abstract:** Water extractable and alkali extractable pentosans from black-grained wheat were obtained by water and  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  aqueous solution, and the physicochemical properties were analyzed by ion exchange chromatography, high performance liquid chromatography and infrared spectroscopy. The results showed that the main sugar components of WEAX were arabinose (Ara) and xylose (Xyl), with a small amount of galactose (Gal). The molar ratio of Ara : Xyl : Gal was 5.74 : 11.64 : 1. The substitution degree ( $A/X$ ) of WEAX was 0.49 and the relative molecular weight ( $M_w$ ) was  $7.73 \times 10^5$ . WUAX was mainly composed of Ara and Xyl. The molar ratio of Ara : Xyl was 1 : 1.74. The  $A/X$  was 0.57 and the  $M_w$  was  $6.56 \times 10^4$ . These indicated WEAX had a lower substitution degree, but a higher  $M_w$  than WUAX. IR spectra showed that there were characteristic absorption peaks of sugar in the two kinds of pentosan.

**Key words:** black-grained wheat; pentosan; IR spectra

收稿日期:2014-11-10

基金项目:国家自然科学基金项目(31101244);山西省自然科学基金项目(2012011031-1);山西省高校优秀青年学术带头人支持计划

作者简介:崔璨(1989—),男,江苏省徐州市人,山西大学在读研究生,主要研究方向为农产品资源综合利用.

通信作者:孙元琳(1971—),女,山西省运城市人,运城学院教授,博士,主要研究方向为农产品资源综合利用.

## 0 引言

戊聚糖,也称阿拉伯木聚糖,主要由戊糖-阿拉伯糖和木糖组成<sup>[1]</sup>。戊聚糖广泛存在于各种谷物中,如小麦、燕麦、黑麦和大麦等,不同谷物的戊聚糖含量有所不同。戊聚糖主要集中于谷类的糊粉层、果皮及种皮部分,胚乳中含量偏少<sup>[2]</sup>。

戊聚糖对于面团的成型及面包的焙烤有明显的改善作用。它可以吸收相当于自身质量4倍的水,有助于提高面团的吸水率,其发生氧化凝胶后吸水率会进一步提高<sup>[3]</sup>。戊聚糖的高黏度可以提高面团的持气性,从而增大面团的体积<sup>[4]</sup>。研究表明,戊聚糖在戊聚糖酶的作用下发生一定程度的降解,可以提高面团的机械调控性能,增大面粉烘焙和蒸煮产品的体积,延缓产品的老化<sup>[5-6]</sup>。戊聚糖作为一种功能性多糖,还具有重要的生理功能和营养功效,如降脂减肥、润肠通便、抗氧化及预防结肠癌等,因而引起了国内外谷物科研人员的广泛关注。

黑小麦是指含有天然黑色素、籽粒呈黑色或接近于黑色的小麦,它在拥有小麦其他特征的同时还具有独特的保健功能。目前对于黑小麦营养价值的研究多集中于其色素、蛋白质、矿物质等<sup>[7-10]</sup>,对于黑小麦面粉戊聚糖的报道则较少。本文拟以黑小麦面粉为原料,分别以水和Ba(OH)<sub>2</sub>为提取介质,制备水溶性戊聚糖(WEAX)和碱溶性戊聚糖(WUAX),并对其理化性质进行分析,为黑小麦特色谷物资源的综合利用与开发提供理论依据。

## 1 材料与仪器

### 1.1 材料与仪器

材料:黑小麦面粉,山西省农科院棉花研究所提供;苯酚、三氟乙酸、牛血清蛋白、标准单糖, Sigma公司产;α-淀粉酶、糖化酶、蛋白酶,日本和光纯药Wako公司产;相对分子质量*M<sub>w</sub>*为6.10×10<sup>3</sup>, 1.65×10<sup>4</sup>, 2.629×10<sup>4</sup>, 4.00×10<sup>4</sup>, 8.40×10<sup>4</sup>, 1.58×10<sup>5</sup>的葡聚糖标准品, Sigma公司产;Ba(OH)<sub>2</sub>, 冰醋酸, 三氟乙酸, NaOH, NaAc, NaNO<sub>3</sub>, 均为分析纯, 天津化学试剂厂产。

仪器: Waters 2690型高效液相色谱仪, 美国Waters公司产; ICS-5000型离子色谱仪, 美国戴安公司产; Tensor 27型傅里叶变换红外光谱仪, 德国Bruker公司产; Free zone 2.5型冷冻干燥机, 美国Labconco公司产; JB5-D型电力搅拌机, 上海标本

模型厂产; XLJ-II型离心机, 上海医分仪器制造有限公司产; RE-52A型旋转蒸发仪, 上海亚荣生化仪器厂产。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 WEAX的提取工艺** 使用参考文献[11]的方法并加以调整。称取1 kg黑小麦面粉用高压蒸汽灭菌锅处理1 h, 加入5 L水, 常温搅拌40 min, 离心(3 000 r/min, 20 min), 提取2次。上清液加入α-淀粉酶、糖化酶, 于60℃, pH=5.0的条件下酶解, 用碘水检测直至不显色后, 加入蛋白酶, 于50℃, pH=7.0的条件下酶解。酶解结束后, 100℃灭酶10 min, 冷却至室温, 离心。将上清液浓缩, 加2倍乙醇沉淀, 静置, 离心。离心所得沉淀加水复溶, 浓缩, 透析(截留*M<sub>w</sub>*=1.2×10<sup>4</sup>) 3 d后, 冷冻干燥, 得到WEAX。

**1.2.2 WUAX的提取工艺** 使用参考文献[11-12]的方法并加以调整。取上述WEAX提取过程中的沉淀, 用蒸馏水洗面筋, 将面浆水先后过40目、60目、200目、400目筛。取400目筛上物, 加1 L水, 并加入α-淀粉酶, 于60℃, pH=5.0的条件下酶解。酶解结束后, 100℃灭酶10 min, 离心(3 000 r/min, 20 min), 沉淀用水洗3次后, 先后加入10倍、6倍饱和Ba(OH)<sub>2</sub>溶液浸提, 离心后, 合并上清液, 用乙酸调节pH值至5.0, 加入2倍乙醇沉淀, 静置, 离心。离心所得沉淀加水复溶, 浓缩, 透析3 d后, 冻干, 得到WUAX。

### 1.2.3 戊聚糖得率计算

$$\text{得率} = \frac{\text{戊聚糖提取物质量}}{\text{原料质量}} \times 100\%$$

**1.2.4 戊聚糖含量测定** 用间苯三酚-冰醋酸法<sup>[13]</sup>。

**1.2.5 多糖含量测定** 用苯酚-硫酸法<sup>[14]</sup>。

**1.2.6 蛋白质含量测定** 用Lowry法<sup>[15]</sup>。

**1.2.7 单糖组成测定** 称取多糖样品3~5 mg, 用2 mol/L的三氟乙酸在100℃左右水解4 h。水解液经N<sub>2</sub>吹干后, 用离子色谱(电化学检测器)分析单糖组成。与标准单糖的相对保留时间比较, 判断单糖种类, 根据峰面积的比值确定各单糖间的比例关系。色谱柱柱温25℃, 流动相分别采用NaOH做淋洗液, 流速0.5 mL/min, 用水、250 mmol/L NaOH和1 mol/L NaAc进行梯度洗脱。取代度A/X为阿拉伯糖(Ara)与木糖(Xyl)的摩尔比。

**1.2.8 *M<sub>w</sub>*的测定** HPLC色谱柱为Waters Ultra-

hydrogel™ Linear 柱,柱温 45 °C,流动相 0.1 mol/L NaNO<sub>3</sub>,流速 1.0 mL/min,示差折光检测器.将不同 *M<sub>w</sub>* 的葡聚糖标准品相继进样,以保留时间对 *LgM<sub>w</sub>* 绘制标准曲线.样品进样量为 20 μL,根据相应的保留时间,由所得回归方程计算多糖的 *M<sub>w</sub>*.

**1.2.9 红外光谱检测** 分别取微量 WEAX 和 WUAX 样品,KBr 粉末压片后,红外扫描 32 次,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 戊聚糖的得率与化学组成分析

根据其溶解性,戊聚糖可分为 WEAX 和 WUAX. WUAX 无法直接用水进行提取,须借用碱液提取,其原理在于 OH<sup>-</sup> 能够破坏细胞壁大分子聚合物之间的共价键与非共价键的相互作用,使不溶性大分子聚合物转变为可溶性聚合物<sup>[16]</sup>.

分别以水和 Ba(OH)<sub>2</sub> 为介质对黑小麦面粉戊聚糖进行提取,得到 WEAX 与 WUAX,其得率和化学组成见表 1.

表 1 戊聚糖组分的得率与化学组成 %

组分	得率	多糖	戊聚糖	蛋白质
WEAX	0.47	91.46	81.30	6.85
WUAX	0.03	82.95	79.02	11.57

由表 1 可以看出,WEAX 的得率为 0.47%,多糖含量为 91.46%. WUAX 的得率为 0.03%,多糖含量 82.95%. WEAX 和 WUAX 中均含有一定量的蛋白质,分别为 6.85% 和 11.57%,这意味着利用蛋白酶酶解的方法无法完全清除戊聚糖提取过程中的蛋白质.其中 WUAX 中的蛋白质含量高于 WEAX,这是由于碱溶液在提取过程中虽然破坏了细胞壁聚合物间的氢键等次级键之间的结合力,但由于蛋白质与戊聚糖以共价键结合,所以在 WUAX 的提取过程中蛋白质被一并提取出来<sup>[17]</sup>. WEAX 组分的戊聚糖含量(81.30%)略高于 WUAX 组分的戊聚糖含量(79.02%).

### 2.2 单糖组成分析

由峰面积计算得到戊聚糖组分的单糖组成摩尔比,结果见表 2.

表 2 戊聚糖组分的单糖组成摩尔比

组分	Ara	Xyl	半乳糖(Gal)	A/X
WEAX	5.74	11.64	1	0.49
WUAX	1	1.74	-	0.57

由表 2 可知,WEAX 主要由 Ara 和 Xyl 组成,并含有少量的半乳糖(Gal),这是由于黑小麦细胞壁中的戊聚糖与阿拉伯半乳聚糖等半纤维素之间紧密缔合,并发生物理性缠结,在提取过程中一并溶出<sup>[17]</sup>.

WUAX 主要由 Ara 和 Xyl 组成,不含有 Gal,这是由于提取过程中 Ba<sup>2+</sup> 可以特异性地与 Ara 和 Xyl 等戊糖相结合,使戊聚糖单独溶出,从而获得较纯净的戊聚糖<sup>[18]</sup>.

戊聚糖的基本结构是以 Xyl 通过糖苷键连接聚合而成的木聚糖作为主链,Ara 为侧链.戊聚糖的 A/X 值反映戊聚糖聚合物的分支程度,A/X 值越大,其分支程度越高.由表 2 可知,WEAX 的 A/X 值低于 WUAX,即 WEAX 的分支程度低于 WUAX.

### 2.3 *M<sub>w</sub>* 的测定

采用 HPLC 凝胶柱色谱对戊聚糖组分的 *M<sub>w</sub>* 分布进行测定,结果见图 1 和图 2.由图 1 和图 2 可以看出,除去未透析完全的少量小分子组分,WEAX 和 WUAX 的 *M<sub>w</sub>* 分布比较均一,根据软件得到的回归方程,计算二者的 *M<sub>w</sub>* 分别为  $7.73 \times 10^5$ ,  $6.56 \times 10^4$ ,WEAX 的 *M<sub>w</sub>* 高于 WUAX.

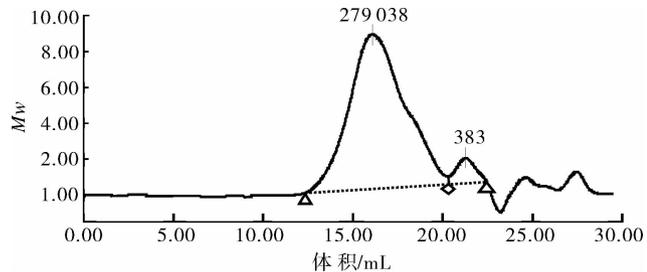


图 1 WEAX 的 *M<sub>w</sub>* 分布

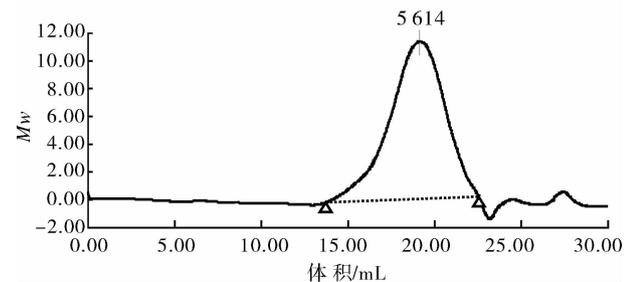


图 2 WUAX 的 *M<sub>w</sub>* 分布

### 2.4 红外光谱分析

图 3 为黑小麦戊聚糖 WEAX 和 WUAX 的红外光谱图.由图 3 可以看出,WEAX 与 WUAX 在中红外波数范围内,具有糖分子的特征吸收.其中,2 400 ~ 3 600 cm<sup>-1</sup> 出现的宽大吸收峰是糖分子中

O—H 的伸缩振动峰. WEAX 中的  $2\ 925\ \text{cm}^{-1}$ ,  $2\ 875\ \text{cm}^{-1}$  和 WUAX 中的  $2\ 927\ \text{cm}^{-1}$ ,  $2\ 873\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于 C—H 的伸缩振动峰.  $1\ 000\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$  间的吸收峰归属于 C—O 伸缩振动峰.  $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 274\ \text{cm}^{-1}$  处的弱吸收峰表明两种戊聚糖组分均存在酯键,推测是由于其中所含有的阿魏酸分子与戊聚糖通过酯键键合所引起的.

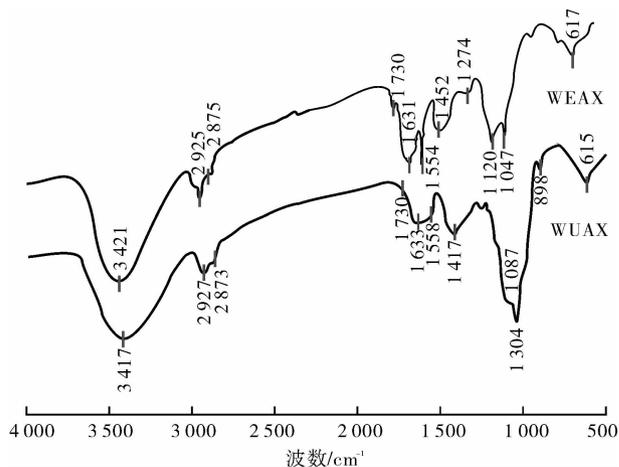


图3 戊聚糖组分的红外光谱图

### 3 结论

本文分别采用水和  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液作为介质,提取黑小麦面粉中的 WEAX 和 WUAX,得率分别为 0.47% 和 0.03%. 运用离子色谱、高效液相色谱和红外光谱等对黑小麦面粉戊聚糖的理化性质进行分析. 结果表明:WEAX 的单糖组成主要为 Ara 和 Xyl,并含有少量的 Gal,摩尔比 Ara : Xyl : Gal = 5.74 : 11.64 : 1. 其 A/X 为 0.49,  $M_w$  为  $7.73 \times 10^5$ . WUAX 的单糖组成主要为 Ara 和 Xyl,摩尔比 Ara : Xyl = 1 : 1.74, WUAX 的 A/X 值为 0.57,  $M_w$  为  $6.56 \times 10^4$ ,表明 WEAX 的分支程度低于 WUAX,而其  $M_w$  高于 WUAX. 两种戊聚糖的红外光谱均表现出糖类的特征吸收峰,并具有酯键的特征吸收,推测是由于其中所含有的阿魏酸分子与戊聚糖通过酯键键合所引起的.

### 参考文献:

[1] 李利民,侯业茂,朱永义,等. 谷物戊聚糖国内外研究

进展[J]. 粮油加工与食品机械,2002 (5):36.

- [2] 张峰,赵国华,阚健全. 谷物戊聚糖研究现状[J]. 粮食与油脂,2004,17(2):51.
- [3] 郑学玲,李利民,姚惠源. 戊聚糖的特性及戊聚糖与小麦品质之间的关系[J]. 面粉通讯,2004 (2):34.
- [4] 董彬,郑学玲,王凤成. 国内外小麦戊聚糖研究进展[J]. 河南农业科学,2005(5):8.
- [5] 周素梅,王璋,许时婴. 面包制作过程中戊聚糖酶的作用机理[J]. 无锡轻工大学学报,2001,20(3):275.
- [6] 周素梅,王璋,许时婴. 小麦面粉阿拉伯木聚糖酶解性质的研究(I)——水溶性阿拉伯木聚糖的酶解[J]. 中国粮油学报,2000,15(3):13.
- [7] 杨希娟,党斌,张国权. 不同品种黑小麦色素稳定性[J]. 食品研究与开发,2012,33(1):108.
- [8] 时玉晴,苏东民,陈志成. 彩色小麦品质特性及其开发应用[J]. 粮食与油脂,2014,27(11):1.
- [9] 宋昱,谢三刚,谢飒英,等. 河东黑小麦选育与营养价值探讨[J]. 现代农业科技,2013(18):59.
- [10] 王金亭. 天然黑小麦色素研究进展[J]. 粮食与油脂,2013,26(3):45.
- [11] 周素梅. 阿拉伯木聚糖在焙烤制品中的功能性质的研究[D]. 无锡:无锡轻工大学,2000.
- [12] 马福敏,徐美玲,郭小瑞,等. 全麦粉水不溶性戊聚糖碱法提取工艺的研究[J]. 食品工业科技,2013,34(3):269.
- [13] 李利民,朱永义,姚惠源. 谷物中戊聚糖含量测定方法的比较研究[J]. 中国粮油学报,2004,19(6):76.
- [14] 张惟杰. 糖复合物生化研究技术[M]. 2版. 杭州:浙江大学出版社,2010.
- [15] 王肇慈. 粮油食品品质分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,1994.
- [16] 郑学玲,李利民,姚惠源,等. 小麦粉戊聚糖的制备及组成成分分析研究[J]. 粮食与饲料工业,2002(2):43.
- [17] Izydorczyk M S, Dexter J E. Barley  $\beta$ -glucans and arabinoxylans: Molecular structure, physicochemical properties, and uses in food products—a review[J]. Food Research International,2008,41(9):850.
- [18] 孙元琳,李文多,张生万,等. 黑小麦麦麸戊聚糖的提取、纯化与组成分析[J]. 中国食品学报,2010,10(5):54.