

## 长链脂肪酸魔芋葡甘聚糖酯的制备及乳化性能研究\*

田炳寿 董常明

骆定法

(武汉大学化学系 武汉 430072) (信阳师范学院化学系 信阳 464000)

姚松年

(武汉大学测试中心 武汉 430072)

**摘 要** 采用非均相酰化法制备了四个系列的长链脂肪酸魔芋葡甘聚糖酯(KGME). DTA图显示了葡甘聚糖酯的晶态结构变化, X-射线衍射分析表明了不同长度的酰链对葡甘聚糖酯晶态结构的影响. 初步研究了葡甘聚糖酯在芳香烃及环烷烃两种水包油(O/W)乳液体系中其取代度与乳化力的关系. 实验证明在水包油乳液体系中, 取代度在某一范围的葡甘聚糖酯显示出较好的乳化能力, 且在高盐浓度和酸性情况下, 仍给出好的乳化作用. 丁香油-水(O/W)乳液体系在室温下静置四个星期未发现破乳分离现象.

**关键词** 非均相酰化法, 魔芋葡甘聚糖酯, 乳化性能

魔芋葡甘聚糖(KGM)是魔芋精粉中的主要成份. 在日本、美国和中国, 有关魔芋在医药、食品、化工和纺织等领域的应用研究已取得了重要进展. 早在 70~80 年代, 日本的 Noboru 和 Sugiyama 等<sup>[1,2]</sup>对魔芋葡甘聚糖的结构及性能做过较详细的研究. 贾成禹等<sup>[3]</sup>对我国川产魔芋也做过研究. 但由于经乙醇沉降常温真空干燥后的魔芋葡甘聚糖极难溶于水, 也不溶于其他有机溶剂, 从而使其研究受到极大限制. 有关魔芋葡甘聚糖的改性及应用已有一些报道<sup>[4,5]</sup>. 基于葡甘聚糖的特性与生物多糖乳化剂的结构, 本文采用 Fujii, Kumagait Nada 报道的非均相酰法<sup>[6]</sup>制备了四个系列的长链脂肪酸魔芋葡甘聚糖酯, 并初步研究了它们的乳化性能.

近年来, 天然多糖在食品<sup>[7]</sup>、化妆品<sup>[8]</sup>和医药<sup>[9]</sup>等领域用作乳化剂及乳化稳定剂已有一些报道. 用生物方法合成或提纯的寡糖酯及胞外多糖酯用作工业中的乳化剂或表面活性剂也取得了一些进展<sup>[10,11]</sup>, 三元多糖表面活性剂体系<sup>[12]</sup>及多糖-蛋白质偶联复合物乳化剂体系<sup>[13]</sup>亦有报道. 本文用化学方法制备的葡甘聚糖酯从结构上看具有表面活性剂的亲水亲油及聚合物两方面的特性, 实验证明, 在合适的取代度(DS)范围, 当葡甘聚糖酯浓度在 0.1%~0.01% 时, 其有较强的乳化力. 以取代度为 0.51 的棕榈酸葡甘聚糖酯(PKGM)为乳化剂, 丁香油-水(1:9, V:V)乳液体系室温下四个星期内呈现出很好的稳定性. 与食品中常用乳化剂酪蛋白(casein)<sup>[14]</sup>相比, PKGM 在高盐浓度和酸性情况下的乳化能力变化较小, 表现出更好的抗盐和抗酸能力. 因此, 它可能成为食品等工业中的一种高效能的大分子乳化剂.

\* 1998-04-17 收稿, 1998-06-12 修稿

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

魔芋葡甘聚糖(KGM)按文献[5]方法提取纯化,得白色粉末固体,粘均分子量范围为 $5.0 \sim 6.0 \times 10^5$ ;长链脂肪酰氯分别由相应的酸与 $\text{SOCl}_2$ 反应制备;吡啶(A.R)加固体NaOH回流后蒸馏;苯(A.R)经0.5nm型分子筛干燥后蒸馏;丁香油及酪蛋白为生化试剂。

### 1.2 长链脂肪酸魔芋葡甘聚糖酯的制备

按前文<sup>[5]</sup>所改进的非均相酰化法制得四个系列的KGME,纯化处理过程是将反应产物倒入 $\text{pH}=4$ 的盐酸溶液,10h后用蒸馏水洗至中性,然后用蒸馏水抽提24h,再用丙酮抽取36h,真空干燥分别得到四个系列化合物,即棕榈酸葡甘聚糖酯(PKGM,白色粉末)、月桂酸葡甘聚糖酯(DKGM,白色弹性体)、辛酸葡甘聚糖酯(OKGM,黄色粉末)和油酸葡甘聚糖酯(OLKGM,白色粉末)。

### 1.3 取代度的测定

长链脂肪酸魔芋葡甘聚糖酯的取代度(DS)由皂化法测定。

### 1.4 水包油乳液体系及乳化力测定

把含有葡甘聚糖酯的苯溶液(2mg/mL)及环己烷溶液(2mg/mL)各1mL分别注入含4mL蒸馏水的刻度管中,用25W超声波发生器超声乳化5min,以未加葡甘聚糖酯的苯-水乳液体系为参比,立即在波长620nm处测定,所得的光密度值代表乳化力<sup>[15]</sup>。所得乳液用显微染色法和电导法分别鉴定,证明为水包油型。

### 1.5 乳化稳定性实验

超声乳化后的苯-水乳液体系于恒温( $21 \pm 1^\circ\text{C}$ )、无扰动状态下在620nm处测定乳液浊度随时间的变化(以0.1%的刚果红溶液为参比),此处乳液浊度不代表乳化力。

## 2 结构表征

### 2.1 红外光谱分析

采用KBr压片法,用NICOLET 170SX FT-IR型红外光谱仪测定。

### 2.2 差热分析(DTA)

在 $\text{N}_2$ 气氛中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度,用Shimadzu DT-30B型差热分析仪测定。

### 2.3 X-射线衍射分析

用Rigaku D/max-ra X-射线衍射分析仪( $\text{CuK}\alpha$ , 40KV)测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 KGME的结构表征

3.1.1 红外光谱分析 与纯化的KGM对照,KGME均在 $1750\text{cm}^{-1}$ 和 $720\text{cm}^{-1}$ 附近给出 $\text{C}=\text{O}$  ( $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ )和 $-\text{CH}_2-$  ( $n \geq 4$ )两个新特征峰,说明长链脂肪酸的确与KGM生成了酯。

3.1.2 差热分析 从差热分析得出,一定取代度的PKGM和OKGM均保留了KGM在

330℃ 附近所给出的有序状态,并在 400℃ 和 380℃ 附近各给出一个新的有序状态;当取代度很高时,PKGM 仅给出在 400℃ 附近的新结晶态;而且随着饱和酰链长度的增加,新的有序态略移向高温区.所以,它们的热稳定性顺序是 PKGM>OKGM>KGM.

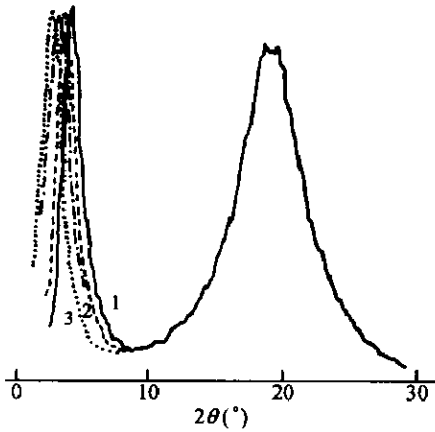


Fig.1 X-ray diffraction spectra for OKGM,DKGM and OLKGM

——OKGM;····· DKGM; - · PKGM;·····OLKGM 的亲和性和长链基的憎水性,合适的取代度范围使二者取得了较好的亲水亲油平衡.然而当取代度在较度的范围内,(1)对于 PKGM 和 OLKGM,较长的棕榈酰链和油酰链均可能产生有序排列而定向聚集在油滴表面,因此它们的乳化力给出了极大值;(2)对于 OKGM,辛酰链短而不易定向聚集在油滴表面上,所以其乳化力没有给出反常情况;(3)对于 DKGM,月桂酰链的长度介于上述二者之间,因此其乳化力与取代度的变化趋势兼有上述二者的共同特征.这种解释是基于高聚物与液滴界面形成强相互作用模型<sup>[16]</sup>.

3.1.3 X-射线衍射分析 从图 1 可以看出,高取代度的 OKGM、DKGM、PKGM 和 OLKGM 在低角区均给出晶态衍射峰,其晶面间距依次为 2.10、2.45、2.85 和 3.39nm,即晶面间距随酰链长度的增加而增大.这说明酰化的酰基参与了结晶,并改变了晶胞的大小.

3.2 KGME 的乳化性能

3.2.1 水包油乳液体系中 KGME 的乳化力与其取代度的关系 从图 2 可以看出,当取代度在较低的范围, (1)对于 PKGM 和 OLKGM,随着取代度的增加,在苯-水乳液体系中其乳化力逐渐减小;

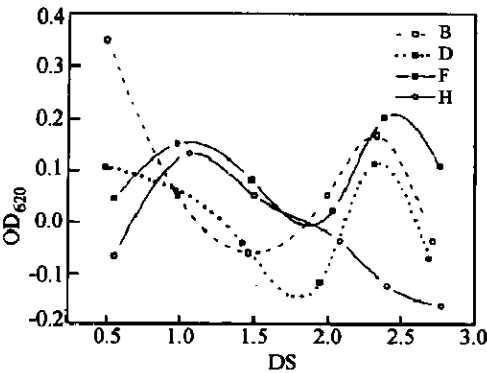


Fig.2 The relation of emulsifying ability and degree of subsstiturn (DS) of KGME in benzene in water emulsion  
B) PKGM; D) OLKGM; F) DKGM; H) OKGM

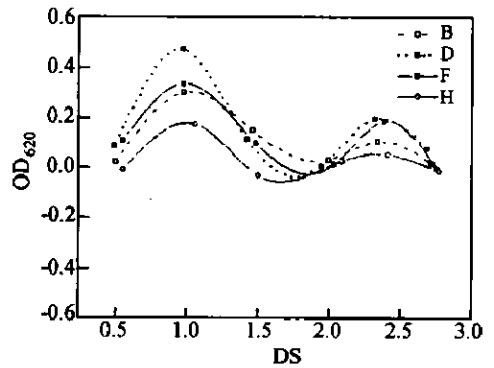


Fig.3 The relation of emulsifying ability and degree of substiturn (DS) of KGME in cyclohexane in water emulsion  
B) PKGM; D) OLKGM; F) DKGM; H) OKGM

从图 3 可以看出,在环己烷-水乳液体系中,KGME 的乳化力与取代度的关系与其在

苯-水乳液体系的关系并不完全一致.但对于 OKGM,其是否能在环己烷液滴表面产生定向聚集还不能肯定.这可能是由于化学修饰的多糖酯和胞外生物脂多糖一样亦具有基质的专一性.总之,在两种乳液体系中,在合适的取代度范围内,PKGM 显示出较好的乳化作用,是一种好的 O/W 型乳化剂.

**3.2.2 水包油型乳液的稳定性** 为了研究 KGME 的乳化稳定性能,由上述可知 PKGM 和 OKGM 的较适宜的取代度分别是 2.72 和 1.07.从图 4 和图 5 可以看出,在苯-水乳液体系中,对于 PKGM 和 OKGM,其乳液稳定性趋势基本上不随浓度而改变.且对于 PKGM,其乳液浊度随浓度增大而增大,乳液浊度的半衰期略大于 1.5h;而对于 OKGM,其乳液浊度在起始 0.5h 内受浓度影响很小,乳液浊度的半衰期略大于 1.0h.由此说明,在苯-水乳液体系中,PKGM 的乳化稳定性能优于 OKGM.

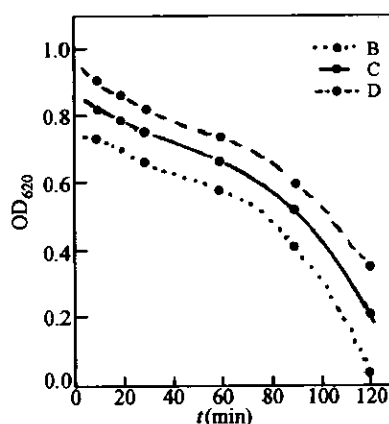


Fig. 4 Stability of PKGM-induced emulsion as a function of the concentration of PKGM  
B) 0.01%; C) 0.02%; D) 0.03%

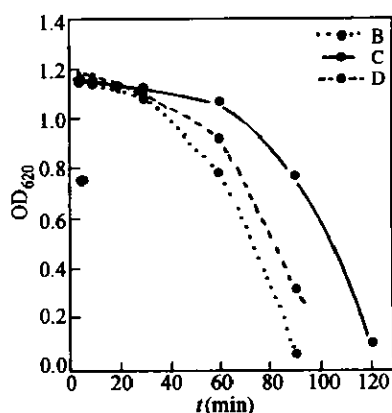


Fig. 5 Stability of OKGM-induced emulsion as a function of the concentration of OKGM  
B) 0.01%; C) 0.02%; D) 0.03%

### 3.3 丁香油-水(O/W)乳液体系的性能

**3.3.1 丁香油-水乳液体系的稳定性** 我们选用乳化性能好的取代度为 0.51 的 PKGM 用作丁香油-水(1:9, V:V)体系的乳化剂.含 PKGM 0.02% 的丁香油-水乳液体系室温下静置四个星期,呈现出很好的稳定性,并没有发现破乳分离现象.

**3.3.2 盐浓度对 PKGM 和酪蛋白的乳化性能影响的比较** 从图 6 可以看出,在水相含 10% NaCl 的情况下,对于 PKGM,其乳液浊度则减少了 14.3%,说明 PKGM 比酪蛋白表现出好的抗盐性能.

**3.3.3 酸度(pH)对 PKGM 和酪蛋白的乳化性能影响的比较** 从图 7 可以看出,在水相含 1.0% 的柠檬酸, pH=2.3 的条件下,对于 PKGM,其乳液浊度减少了 9.3%;而对于酪蛋白,其乳液浊度则减少了 26.5%.从上可以明显得出,和酪蛋白相比,PKGM 表现出很好的抗酸性能.

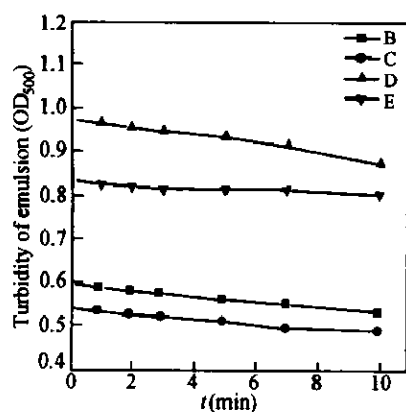


Fig. 6 Effect of salt on the emulsifying property of PKGM and casein in oil in water emulsion (O/W = 1 : 9) B) 0.20% PKGM, 0% NaCl; C) 0.02% PKGM, with 10% NaCl contained in the water phase; D) 0.1% casein, 0% NaCl; E) 0.1% casein, with 10% NaCl contained in the water phase

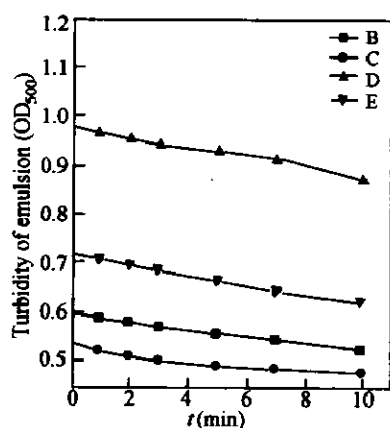


Fig. 7 Effect of acid on the emulsifying property of PKGM and casein in oil and water emulsion (O/W = 1 : 9) B) 0.02% PKGM, 0% citric acid; C) 0.02% PKGM, with 1% citric acid contained in the water phase pH 2.3; D) 0.1% casein, 0% citric acid; E) 0.1% casein, with 1% citric acid in the water phase pH 2.3

综上所述,适宜取代度的 PKGM 具有较强的乳化能力和较好的乳化稳定性能,同时表现出良好的抗盐和抗酸性能,其乳化用量少约为 0.02% 左右,可望成为食品等工业中的一种高效能的大分子乳化剂。

## REFERENCES

- 1 Noboru S, Hideo S, Tetsuo A, Takemoto M, Kamata T. *Agric Biol Chem*, 1972, 36(8):1381~1387
- 2 Masaakira M, Hideo S, Noboru S. *Agric Biol Chem*, 1980, 44(2):245~252
- 3 Jia Chengyu (贾成禹), Chen Suwen (陈素文), Mo Weiping (莫卫平), Meng Yiwen (蒙义文), Yang Lei (杨磊). *Chinese Biochemical Journal*, 1988, 4(5):407~413
- 4 Hu Yaoxing (胡耀星), Xie Bijun (谢笔均), Hu Weiwang (胡慰望). *Food Science*, 1992, 4:5~10
- 5 Bingshou Tian, Changming Dong, Lei Chen. *J Appl Polym Sci*, 1998, 67:1035~1038
- 6 Fujii S, Kumagai H, Noda M. *Carbohydr Res*, 1980, 83:389~393
- 7 Kawaguchi J, Nakamura S, Nagahara H. *JP Pat.* 01, 157, 365. 1989-06-20
- 8 Iwase K, Asahi D. *JP Pat.* 59 29, 607. 1984-02-16
- 9 Ransberger K. *Ger Offen DE* 3, 724, 890. 1989-02-09
- 10 Li Zuyi (李祖义). *YOU JI HUA XUE*, 1986, 3:177~183
- 11 Gutnick DL, Minas W. *Biochem Soc Trans*, 1987, 15:22S~35S
- 12 Cutler E T. *US Pat.* 5, 496, 541. 1996-03-05
- 13 Kato A, Murata K, Kobayashi K. *J Agric Food Chem*, 1988, 36:421~425
- 14 Mohanty B, Mulvihill DM, Fox PF. *Food Chem*, 1988, 28:17~30
- 15 Rosenberg E, Zuckerberg A, Rubinovitz C, Gutnick D. *Appl Environ Microbiol*, 1979, 37:402~408
- 16 Zosim Z, Gutnick D, Rosenberg E. *Biotech Bioeng*, 1982, 24:281~292

## PREPARATION OF KNOJAC GLUCOMANNAN ESTERS OF LONG FATTY ACID AND STUDIES ON THE EMULSIFYING PROPERTIES

TIAN Bingshou, DONG Changming

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072*)

LUO Dingfa

(*Department of Chemistry, Xinyang Teachers' College, Xinyang 464000*)

YAO Songnian

(*Center of Analysis and Measurement, Wuhan University, Wuhan 430072*)

**Abstract** Four series of konjac glucomannan esters (KGME) of long fatty acid are prepared by heterogeneous method. Differential thermal analysis (DTA) thermographs show the transitions of crystalline structure of KGME. With the increase of degree of substitution (DS) for palmitoylated konjac glucomannan (PKGM), the samples show new crystalline states at higher temperature and the former crystalline state of konjac glucomannan (KGM) disappears. X-ray diffraction spectra indicate the effect of the length of acyl chain on the crystalline structure of KGME. At high DS of octanolyated KGM(OKGM), dodecanolyated KGM(DKGM), PKGM and octadecenoylated KGM(OLKGM) the intercrystalline distances are 2.10, 2.45, 2.58 and 3.39nm, respectively, and the effect of DS of KGME on its emulsifying ability has been investigated in aromatic hydrocarbon in water and cycloalkane in water (O/W) emulsions. It is demonstrated that in the proper range of DS, KGME has good emulsifying ability in O/W emulsion, even in high salt concentration and in acidic pH. Clove oil-water (O/W) emulsion has good stability within four weeks at room temperature, and the breakage of emulsion was not brought about.

**Key words** Heterogeneous method, Konjac glucomannan ester, Emulsifying property