

魔芋精粉与黄原胶协同相互作用 及其凝胶化的研究^{*}

何东保 詹东风 张文举

(武汉大学化学与环境科学学院 武汉 430072)

摘 要 魔芋精粉与黄原胶均为非凝胶多糖,但二者共混可以得到凝胶.当魔芋精粉与黄原胶的共混比例为30/70、多糖总浓度为1%,可达到协同相互作用的最大值.同时也讨论了制备温度(T_p)和体系盐离子浓度对凝胶化的影响,并从其FTIR谱图上分析了这两种多糖分子间相互作用的机理.

关键词 魔芋精粉,黄原胶,相互作用,凝胶化

多糖是一类重要的生物大分子,在自然界中具有举足轻重的地位.凝胶化性质是多糖大分子生物功能的重要方面,如许多生命过程就是在凝胶态中完成的^[1].天然多糖尽管种类繁多,但真正具有工业和商业价值的多糖品种并不多.合成高分子化合物共混为工业提供了大量新型的高分子产品,而天然多糖共混可以从理论上预测不同结构的多糖之间将会发生什么样的相互作用,同时还可以改变单纯多糖的性能如粘度或胶凝性,象合成高分子共混一样提供更多的新型多糖产品.

魔芋精粉的主要组分为葡甘聚糖,约占精粉重量的60%以上.魔芋葡甘聚糖是一种复合多糖类,它是由D-葡萄糖和D-甘露糖按2:3或1:1.6的摩尔比由 β -1,4键多个结合起来^[2].而黄原胶是由黄杆菌产生的一种阴离子多糖^[3],分子主链由D-吡喃型葡萄糖经 β -1,4键连接而成,具有类似纤维的骨架结构,每两个葡萄糖中的一个C₃上连接有一个三糖侧链,侧链为两个甘露糖和一个葡萄糖醛酸组成.

魔芋精粉与黄原胶均为非凝胶多糖,但是它们在一定的条件下共混可以得到凝胶和1+1>2的增效作用,这就是多糖之间相互作用的结果.利用这种相互作用可以拓宽多糖产品的应用范围,也有利于认识许多生命现象.本文旨在对我国资源丰富的魔芋精粉与黄原胶共混进行研究,为拓宽功能多糖产品的应用,奠定一定理论基础.

1 实验部分

1.1 原料

魔芋精粉由湖北竹溪生产,过80目筛;黄原胶从武汉食品原料公司购买.

^{*} 1998-05-20 收稿,1998-10-30 修稿;国家自然科学基金资助课题(基金号29574173)

1.2 共混溶胶和凝胶的制备

在一定浓度和共混比例下,将魔芋精粉和黄原胶分别慢慢加入搅拌的蒸馏水中,使其分散均匀后,放入水浴中恒温到指定温度后进行共混,保温一定时间后得到共混溶胶,室温放置可得共混凝胶。

1.3 性能测试

1.3.1 凝胶强度的测定^[4] 将横截面积为 1cm^2 的有机玻璃棒垂直固定在一个支架上,并与放在托盘天平左盘烧杯里凝胶表面接触,在天平右盘里慢慢添加砝码直至凝胶表面破裂,此时砝码的重量,即为凝胶强度。一般测 3~5 次,取其平均值。

1.3.2 粘度的测定 使用 NDJ-1 型旋转式粘度计。

1.3.3 熔化温度的测定 凝胶的熔化温度(T_g)采用落球法进行测定。首先在试管中制备一定体积的凝胶,然后在凝胶表面放入一钢球并插入温度计密封试管,温度计的水银泡尽可能与钢球接近减少温度的误差。以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率对试管凝胶进行水浴加热,钢球下落时的温度即为凝胶的熔化温度,同种凝胶一般测 2~3 次,取其平均值。

1.4 FTIR 谱图分析^[5]

Nicolet 170sx 傅立叶变换红外光谱仪,分别称取干燥的纯魔芋精粉、纯黄原胶和共混凝胶破碎粉末与定量的 KBr 混合压片打出谱图进行分析。

2 结果与讨论

2.1 影响多糖共混凝胶化的因素

2.1.1 共混比例对凝胶强度的影响 多糖总浓度为 1%,魔芋精粉(质量为 m_1)与黄原胶(质量为 m_2)分别按不同的共混比例(m_1/m_2)在 80°C 水浴中进行共混,并恒温 40min,取出室温放置 24h 以上,分别测得其凝胶强度与共混比例的关系见图 1。从图 1 可以看出,随着共混比例 m_1/m_2 由大慢慢变小,而凝胶强度由小逐渐增大,当魔芋精粉与黄原胶的 m_1/m_2 为 30/70 时,凝胶强度达到最大值;若继续改变两者的共混比例,则凝胶强度又呈下降趋势。从而说明了两种多糖共混要有一个合适的比例,才能达到不同分子间相互作用力最大,凝胶化能力最强,表现为凝胶强度最大。

2.1.2 温度对凝胶化的影响

2.1.2.1 制备温度对凝胶强度的影响 多糖总浓度为 1%,共混比例 m_1/m_2 为 30/70,分别在不同温度(T_p)进行共混并恒温 40min,制备共混凝胶。测得其凝胶强度与温度的关系见图 2。从图 2 可以看出,随着温度的升高凝胶强度增大。当温度从 20°C 升至 40°C 时,凝胶强度增大的幅度很小,温度大于 40°C 以后凝胶强度剧增, 80°C 左右时,凝胶强度达到最大值。若继续升高温度,凝胶强度反而下降,这主要是由于黄原胶从有序态(螺旋结构)变到无序态(无规线团)的转变温度(T_m)为 42°C 左右。只有当

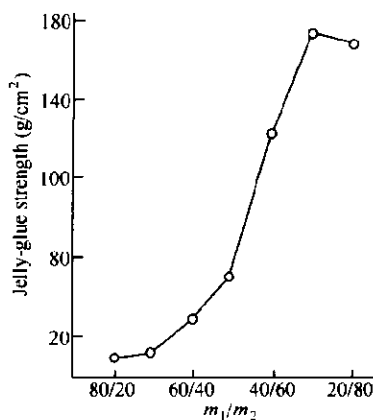


Fig. 1 Effect of polysaccharide mixed ratio on jelly-glue strength

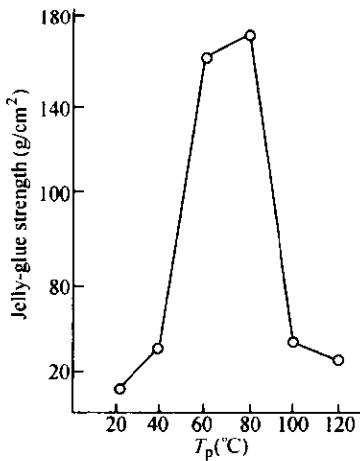


Fig. 2 Effect of preparation temperature on jelly-gluc strength

$T_p > T_m$ 时,黄原胶中的无序分子即活化分子才逐渐增多,这种无序分子就可与魔芋多糖活化分子充分绞合在一起.若温度继续升高这种无序分子就不断增多,这两种多糖分子间相互作用凝胶强度明显增大,在 80℃ 左右时达到协同相互作用的最大值.若继续升温,多糖发生部分降解,凝胶强度发生下降.上述实验结果表明黄原胶分子构象对共混凝胶化有着极为重要的作用^[6].在 40℃ 以下也能生成凝胶,但凝胶强度比较弱,这主要是由魔芋精粉中的葡甘聚糖与黄原胶分子间存在比较弱的相互作用而导致部分黄原胶分子螺旋结构解体的结果.

2.1.2.2 温度对溶胶粘度的影响 多糖总浓度为 1%,共混比例为 30/70,在不同温度下制得共混溶胶,测得其粘度列于表 1.

Table 1 Viscosity of melting gels at different temperatures

Temperature(°C)	30	40	50	60	70	80	90
Viscosity(Pa·S)	3.98	3.24	1.62	1.00	0.78	0.22	0.19

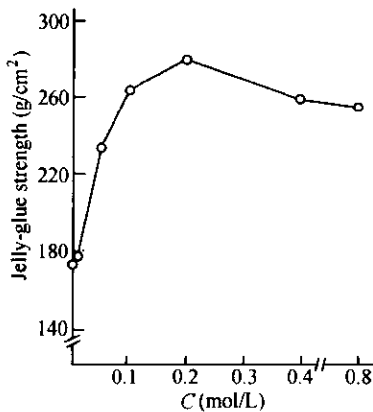


Fig. 3 Effect of salt ionic concentration on jelly-gluc strength

从表 1 可以看出,随着温度升高,共混溶胶的粘度下降,流度学特性变好,有利于不同分子共混和相互作用,导致凝胶化能力提高.

魔芋精粉与黄原胶共混所生成的凝胶是一种热可逆凝胶.即加热凝胶可变成溶胶,溶胶室温放置又能恢复凝胶.

2.1.3 盐离子浓度对凝胶化的影响

2.1.3.1 盐离子浓度对凝胶强度的影响 多糖总浓度为 1%,共混比例为 30/70,在 80℃ 下分别加入不同浓度的盐(NaCl)离子(如 0.01、0.05、0.1、0.2、0.4、0.8mol·L⁻¹)测得其凝胶强度与盐离子浓度的关系见图 3.从图 3 可以看出,随着盐离子浓度增大,多糖之间凝胶化能力不断提高,其凝胶强度明显增大,分子间相互作用进一步增强,当盐离子浓度达到

0.2mol·L⁻¹时,其凝胶强度最大,分子间相互作用达到最大值.若盐离子浓度再继续增大,凝胶强度反而有所降低.其作用机理有待进一步研究.

2.1.3.2 盐离子浓度对凝胶熔化温度的影响 多糖总浓度为 1%,共混比例为 30/70,分别加入不同浓度的盐离子,然后测定在 80℃ 下制成凝胶的熔化温度见表 2.

从表 2 可以看出,随着共混凝胶中盐离子浓度不断增大,凝胶的熔化温度也不断提高.这也说明了在共混多糖中加入一定量的盐,有利于提高凝胶的热稳定性.

2.1.3.3 盐离子浓度对溶胶粘度的影响 多糖总浓度为 1%, 共混比例为 30/70, 在 80℃ 下分别加入不同浓度的盐离子制得共混溶胶, 测得其粘度列于表 3.

Table 2 Melting temperature on different salt ionic concentrations

Salt ionic concentration $C(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.01	0.05	0.1	0.2	0.4	0.8
Melting temperature $T_g(^{\circ}\text{C})$	45.5	47.0	49.0	50.0	51.0	52.0	55.0

Table 3 Viscosity of melting gels on different salt ionic concentrations

Salt ionic concentration $C(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.01	0.05	0.1	0.2	0.4	0.8
Viscosity($\text{Pa}\cdot\text{S}$)	0.97	1.05	1.24	1.29	1.44	1.49	1.62

从表 3 看出, 随着共混体系盐离子浓度的增大, 共混溶胶的粘度也增大.

2.2 FTIR 分析

FTIR 是探讨分子结构的有力手段, 振动谱带的强度、宽度和峰的位置都对分子水平的高聚物构象及分子环境的改变很灵敏. 当两种高聚物相容时, 两种高分子间便存在明显的相互作用. 这一相互作用便在 FTIR 谱上明显表现出来, 使得共混物的 FTIR 谱有别于纯组分高聚物的 FTIR 谱, 这样我们就可以利用差谱等手段来确定共混物分子间相互作用的强弱, 即体系的相容程度. 若两种高聚物共混后羟基伸缩振动峰增强并向低波数方向发生位移, 那么分子间的氢键必定增强, 即分子间相互作用一定增大. 如图 4 所示. 从图 4 可以看出“干燥的纯魔芋精粉和纯黄原胶的羟基伸缩振动峰分别为 3285cm^{-1} 和 3295cm^{-1} , 魔芋精粉与黄原胶的共混比例为 70/30、50/50、30/70 时, 羟基伸缩振动峰分别红移到 3278cm^{-1} 、 3269cm^{-1} 和 3178cm^{-1} . 这两种多糖不管以何种比例共混, 羟基伸缩振动峰都增强并向低波数方向发生位移, 氢键明显增强. 若峰的强度和向低波数方向位移距离越大, 氢键增强也越大. 分子间相互作用也越大. 在以上三种共混多糖中共混比例为 70/30 时, 分

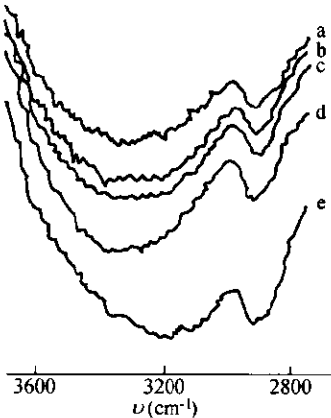


Fig. 4 FTIR spectra of refined konjac flour, xanthan and mixed gelation (refined konjac flour/xanthan)
a) 100/0; b) 0/100, c) 70/30; d) 50/50; e) 30/70

子间相互作用最小, 而 30/70 时, 分子间相互作用最强, 表现为凝胶化能力提高, 形成的凝胶强度也最大. 这与我们对共混凝胶测试的结果非常吻合. 这可能是因为黄原胶是具有羧

基的一种阴离子盐有关. 分子中的 $\begin{matrix} & \text{O} \\ & \nearrow \\ -\text{C} & \\ & \searrow \\ & \text{O} \end{matrix} \ominus$ 和 $\begin{matrix} & \text{O} \\ & \nearrow \\ -\text{C} & \\ & \searrow \\ & \text{O} \end{matrix} \ominus$ 能与魔芋精粉形成分子间氢键所致. 氢键的存在对共混体系起到了非常重要的增容作用.

REFERENCES

1. Ress D A. *Adv Carbohydr Chem Biochem*, 1969, 24: 268~272
2. Chong Zengzhe(冲增哲). *Amorphophallus Science(魔芋科学)*. Chengdu(成都): Sichuan University press(四川大学出版社), 1990. 139~144
3. Jasson P E, Kenne L, Lindberg B. *Carbohydr Res*, 1975, 45: 275~278
4. Yang Xiangqing(杨湘庆). *Handbook on Food Glue and Industry Glue(食品胶和工业胶手册)*. Fuzhou(福州): Fujian People's press(福建人民出版社), 1987. 25~27
5. Wei Deqing(魏德清), Xia Yi(夏怡), Kuang Wenfeng(旷文峰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (4): 404~409
6. Brownsey G J, Carins P. *Carbohydr Res*, 1998, 176: 329~334

STUDY ON SYNERGISTIC INTERACTION AND GELATION OF REFINED KONJAC FLOUR AND XANTHAN

HE Dongbao, ZHAN Dongfeng, ZHANG Wenju

(*Department of Environment Science, Wuhan University, Wuhan 430072*)

Abstract Refined konjac flour and Xanthan were not gelation polysaccharides. They can get geled when mixed. There was a synergistic interaction maximum when the mixed ratio of refined konjac flour and xanthan was 30/70, the total polysaccharide concentration was 1%. Studies have been made on the gelation effect of the preparation temperature (T_p) and bulk salt ionic concentration. It has been observed that, there was a jelly-glue strength maximum when T_p was 80°C and salt ionic concentration was $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The melting temperature of the gels (T_p) and the viscosity of melting gels will increase with increasing the salt concentration. Interaction between molecules of two polysaccharides was investigated by FTIR spectrometry.

Key words Refined konjac flour, Xanthan, Interaction, Gelation