

魔芋葡甘露聚糖的性质与魔芋精粉品质研究

许时婴 杨莉

(食品科学与工程系)

摘要 使用乌氏粘度计测定了从魔芋中分离而得的魔芋葡甘露聚糖的分子物性: 分子量、分子旋转半径与分子膨胀系数。使用Haake RV.12 转筒式粘度计测定了魔芋溶胶的流变性质, 研究表明可以使用魔芋葡甘露聚糖的分子物性和魔芋溶胶的流变参数(稠度指数与流动指数)来评定魔芋精粉的品质。本文从红外光谱分析推测了魔芋葡甘露聚糖加碱胶凝的主要机理是脱乙酰化作用后通过氢键连接形成网状结构。

主题词 魔芋精粉; 魔芋葡甘露聚糖; 分子物性; 流变参数; 胶凝机理

0 前言

魔芋是天南星科魔芋属多年生草本植物, 从魔芋块茎加工成的精粉中含有80%以上的魔芋葡甘露聚糖(Konjac Glucomannan, 以下简称KGM), 它是由D-葡萄糖和D-甘露糖按一定比例通过 β -1,4糖苷键组成的天然多糖^[1], 该多糖具有一定的减肥、抗糖尿病、抑制大肠癌变等医用价值^[1,2], 可制成具低热、低脂的保健食品。KGM水溶液具有极高的粘度, 在食品工业中广泛用作增稠剂、乳化剂、稳定剂、保鲜剂与品质改良剂, 所以KGM是一种新型的多功能的食品添加剂。本文着重研究了魔芋葡甘露聚糖的分子物性(分子量、分子旋转半径与分子膨胀系数)对魔芋精粉品质的影响; 通过研究魔芋溶胶的流变性质, 使用稠度指数与流动指数来评定精粉的品质; 还研究了魔芋精粉的凝胶性质并初步探讨了胶凝的机理。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

四川花魔芋精粉, 由四川天府魔芋开发公司加工。根据不同的贮藏期又可分为:

K-1: 古粉(贮藏2年)

K-2: 旧粉(贮藏1年)

K-3: 新粉(当年加工)

1.2 实验方法

1.2.1 魔芋精粉的组成分析用[3]的方法

1.2.2 KGM的分离提纯 采用真空冷冻干燥法^[4]

1.2.3 KGM的分子量测定

本文1989年9月14日收到

(1)水溶性甲基化KGM的制备 用真空冷冻干燥法分离提纯的KGM的水溶液是不太稳定的, KGM容易降解, 产生絮凝。为了研究KGM的分子物性, 必须制备稳定的水溶性的KGM。Noriko Kishida 等人^[5]提出将KGM部分甲基化, 得到的水溶性的KGM的衍生物最为稳定。配制一定浓度的KGM溶液, 分别添加不同量的硫酸二甲酯进行甲基化反应, 可得到具不同取代度的甲基化KGM(简称为M-KGM)。把具不同取代度的甲基化KGM配置成浓度为0.13g/100ml的水溶液, 并在30℃下使用乌氏粘度计测定其比浓粘度, 从图1的曲线上找出KGM的最佳甲基化度为0.35(即比浓粘度达到最大值), 使大分子具有最强的溶剂化作用, 即其水溶性与稳定性最好, 溶液的粘度在2—3天之内不会改变。

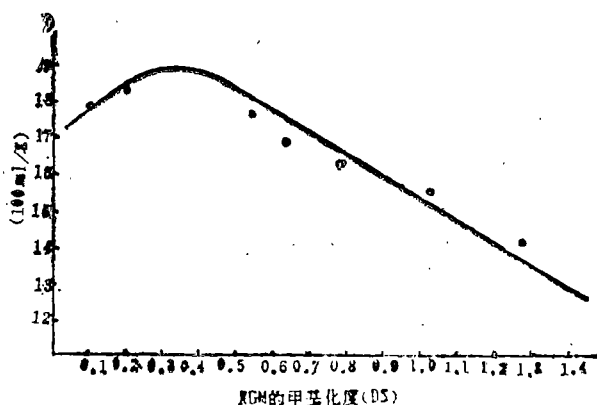


图1 M-KGM的甲基化度和比浓粘度关系曲线

(2)分子量、分子平均旋转半径与子分膨胀系数的测定 甲基化度为0.35的M-KGM溶于水, 并配成0.13、0.12、0.11、0.10、0.09、0.08与0.07g/100ml等不同的浓度, 用乌氏粘度计测定增比粘度 η_{sp} 与比浓粘度 η_{sp}/C , 作 $\eta_{sp}/C - \eta_{sp}$ 图, 根据Schulz方程:

$$\eta_{sp}/C = KG[\eta]\eta_{sp} + [\eta]$$

当 $\eta_{sp} \rightarrow 0$ 时, 求出特性粘度 $[\eta]$ ^[6]。再把 $[\eta]$ 代入如下公式

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

K与 α 为常数($K = 6.37 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.74$)^[7]计算出分子量 M_w 。再把 M_w 代入如下公式

$$\langle S^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = K_s M_w^b$$

已知 $K_s = 4.20 \times 10^{-1}$, $b = 1.08$ ^[7], 计算出分子平均旋转半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 。将 M_w 代入如下公式

$$[\eta] = KM_w^{\frac{1}{2}} \alpha_s^3$$

已知 $K = 0.85$ ^[8], 计算出子分膨胀系数 α_s 。

1.2.4 魔芋溶胶流变性质的测定 将魔芋精粉配成浓度为0.7%的水溶液。使用HaakeRV12转筒式粘度计进行测定, 采用MVI传感系统, 转速从0增加至200r/min, 装样后在30℃静置15min后进行测定, 并由IBM-PC计算机采集流动数据得流动曲线图。

1.2.5 KGM的红外光谱分析 配制一定浓度的精粉水溶液, 调节pH后, 溶胀24h, 在10000

r/min下离心0.5h,离心后的上清液经过透析,铺展成薄层,在75℃的真空烘箱内烘干,用岛津IR-440红外光谱仪测定其在700~4000cm⁻¹的吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 魔芋精粉的组成

魔芋精粉除了含有75%以上的KGM以外,还含有少量的其它物质,如蛋白质、脂肪、单糖、粗纤维、灰分与水分等(见表1)。从表1中看到,魔芋精粉在贮藏过程中的组成发生了一定的变化,KGM、蛋白质与氨基酸含量均有所下降(见表2),但是单糖含量上升,粉的颜色变深。

表1 魔芋精粉的组成

样 品	水分(%)	蛋白质(%)	脂肪(%)	葡甘露聚糖(%)	单糖(%)	灰分(%)	粗纤维(%)
K-1	15.31	2.8	0.22	73	4.53	4.4	1.6
K-2	15.20	3.3	0.27	75	3.33	4.4	1.6
K-3	15.00	5.7	0.39	76	2.38	4.5	2.0

表2 魔芋精粉的氨基酸组成(mg/g)

AA 样品	ASP	THR	SER	GRU	PRO	GIY	ALA	VAL	MET	ILE	UEL	TYR	PHE	HIS	LYS	ARG	总 AA
K-1	4.96	0.86	1.33	4.34	1.27	1.07	1.14	1.62	0.84	0.83	1.22	0.43	1.89	0.33	0.76	1.37	24.26
K-2	6.33	0.95	1.76	5.14	1.57	1.18	1.53	1.78	0.87	0.89	1.30	0.57	1.91	0.39	0.85	1.53	28.55
K-3	8.40	1.22	2.42	5.90	2.43	1.30	2.19	2.19	0.89	1.16	1.73	0.73	2.19	0.60	1.09	2.17	36.61

2.2 KGM的分子物性

KGM的分子量与分子形态是魔芋精粉品质评定的指标^[8],它往往随品种、产地以及贮藏时间的不同而有所差别。表3中指出了不同贮藏期的KGM分子量、分子的平均旋转半径及其在水中的膨胀系数是不同的。研究表明,魔芋精粉贮藏时间越长,KGM的分子量与分子的平均旋转半径越小,而且分子在水中的膨胀系数也越小,这充分说明了在贮藏过程中由于内源酶——甘露聚糖酶的作用,使KGM分子发生降解而变小,导致分子量下降。在表3中也看到KGM分子越大,越易吸水膨胀,则精粉品质越好。

表3 不同贮藏期KGM的分子物性

样 品	分 子 量	分子旋转半径(Å)	分子膨胀系数
K-1	3.50×10^5	643	1.17
K-2	5.77×10^5	837	1.22
K-3	7.14×10^5	939	1.24

2.3 魔芋精粉溶液的流变性质

图2为0.7%的魔芋精粉溶胶在30℃时的流动曲线,从流动曲线表明了魔芋溶胶是一种典型的假塑性流体,其流动规律符合幂定律

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n$$

σ 为剪切应力, $\dot{\gamma}$ 为剪切率, K 为稠度指数, n 为流动指数。从表4中看到,流动指数小于1,具有剪切变稀的性质。

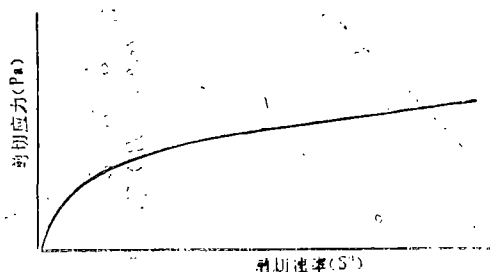


图2 魔芋精粉溶胶的流动曲线

表4 不同贮藏期的魔芋精粉溶胶的流变参数

样 品	稠度指数 $K(\text{mPa}\cdot\text{s}^n)$	流动指数 n
K-1	505	0.79
K-2	1581	0.67
K-3	6761	0.51

魔芋精粉随着贮藏时间的增加,其稠度指数下降,流动指数上升,流变性质的变化反映了KGM分子结构的改变,这是由于在贮藏过程中酶的作用使分子降解,分子链变短,分子变小,分子运动的阻力下降,因而粘度有所下降,这意味着精粉的品质劣化,所以可用KGM的分子物性(分子量、分子平均旋转半径与分子膨胀系数)与魔芋精粉的流变性质(稠度指数与流动指数)来评定魔芋精粉的质量,KGM分子越大,分子量也越高,则吸水膨胀能力越强,粘度也越高,魔芋精粉的品质就越好,一般可用分子量或粘度的大小来评定魔芋精粉的等级(特级、一级、二级与三级)。

2.4 魔芋精粉的凝胶性质

2.4.1 凝胶形成的条件 一定浓度的魔芋精粉溶胶在碱的作用与加热的条件下形成了具有一定弹性的凝胶,形成凝胶的工艺条件如下:

魔芋精粉 + 水 → 搅拌, 溶胀 → 加碱调节pH → 静置反应 → 中和 → 脱气 → 加热 → 凝胶

1 h 常温 12h 70~90℃
 30℃ 常温 1~2h

从图3中看出,形成凝胶的强度与魔芋溶胶的浓度有关,随着浓度上升,凝胶强度呈线性增加,一般来说,浓度为1~4%的魔芋溶胶所形成的凝胶透明度高,质地均匀,弹性大。

碱是形成魔芋凝胶必不可少的物质,从图4看到,凝胶强度随pH值的增大而增大,当pH接近10时,凝胶强度突然增大,产生了最大程度的胶凝作用,所以形成凝胶的最适pH在10~12范围内,但当pH>12时,形成凝胶的碱味太重。

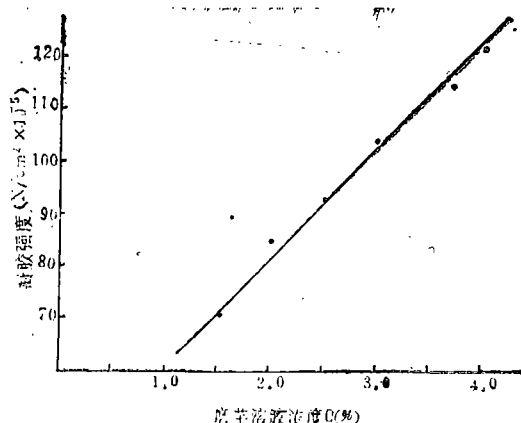


图3 凝胶强度与浓度的关系

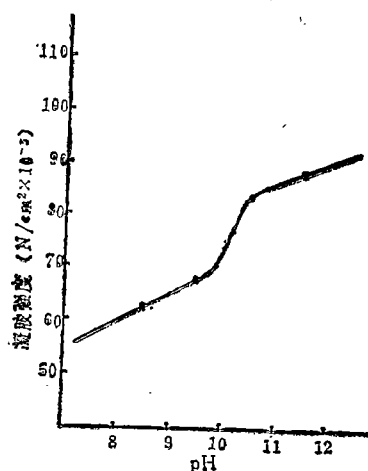


图4 凝胶强度与pH关系

除了碱以外,温度同样是形成凝胶所不可缺少的条件。浓度为2%的魔芋溶胶在pH为10.5与100℃加热2h形成的凝胶的强度随着温度而变化,当温度下降时,凝胶强度降低(图5)它显示了热固性的特点,这与一般的植物多糖胶(例琼胶)和动物胶(明胶)具有冷却凝固的特性相反,这是KGM的一个非常独特的性质。

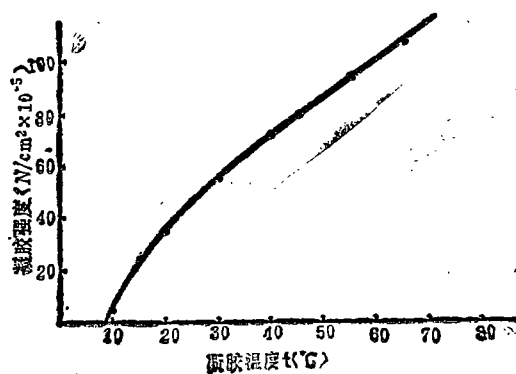
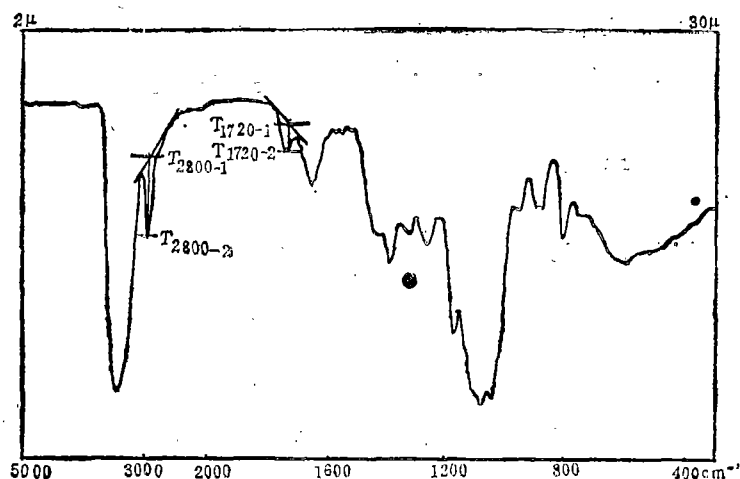


图5 凝胶强度与温度的关系

2.4.2 凝胶形成机理的探讨 已与碱作用的魔芋溶胶进行中和处理后,在加热的条件下仍能形成凝胶,形成的凝胶进行透析除碱后仍可保持凝胶结构,说明碱不是凝胶的构成成分。关于加碱胶凝的机理解释还不很完善,有的研究工作者认为是碱中和了KGM中的酸性成分,也有的认为是脱乙酰化作用^[9,10]。本文对未经碱作用的对照组同与经碱作用的样品进行了红外光谱研究,从红外光谱图中(图6)可以看到主要差别在于羰基的吸收峰(1720cm⁻¹),经

碱作用后,羰基吸收峰明显减少,当 $\text{pH} > 10$ 时,羰基峰消失(图6(2)),在 1720cm^{-1} 附近有明显的吸收峰,这表示KGM的糖残基上有乙酰基,这与日本报道在KGM上有少量乙酰基是一致的^[9]。但在与碱作用后,在 1720cm^{-1} 处的吸收峰明显减少,这表示了在碱作用下,KGM发生了脱乙酰反应,而脱去乙酰基的KGM借助于分子间羟基的氢键作用相互交联形成了网状结构,即具有一定弹性的凝胶。脱乙酰的程度与 pH 值有关, pH 值越大,脱乙酰程度越高(见表5),则形成的凝胶强度也越大,研究结果表明,碱在凝胶形成过程中仅起诱导与催化作用。



(1) 对照组

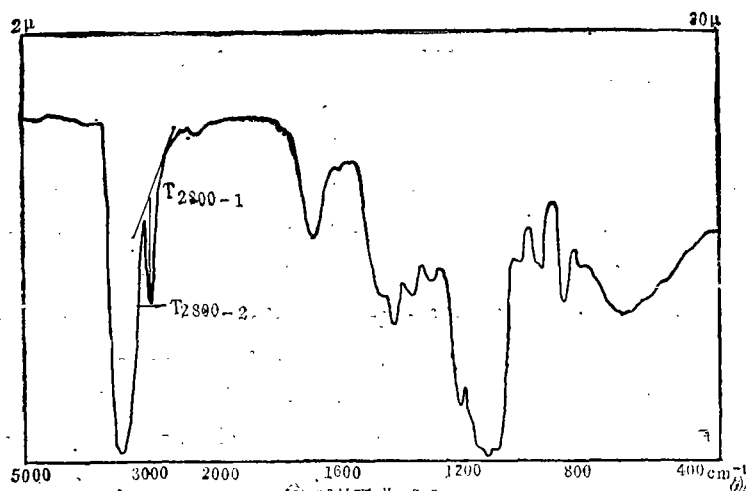
(2) 碱处理 $\text{pH}=10.5$

图6 魔芋凝胶的红外光谱图

表5 脱乙酰与 pH 的关系

样 品	吸 光 度2800	吸 光 度1720	吸光度1720/吸光度2800
对 照 组	0.130	0.038	0.29
碱处理($\text{pH}8.5$)	0.523	0.102	0.19
碱处理($\text{pH}10.5$)	0.231	0	0

参 考 文 献

- 1 冲增哲著;重庆食品研究所译.魔芋科学, 1987
- 2 华西医科大学.魔芋食品对高脂者脂质代谢影响的研究报告.全国首届魔芋学术交流会论文汇编, 1988
- 3 日本食品工业学会.食品分析方法(上册).四川科技出版社, 1985
- 4 Noboru Sugigama et al. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1972, 45:561—563
- 5 Noriko Kisida and Satoshi Okimasu. Agric Biol Chem, 1978, 42(3): 669—670
- 6 沃尔默 F 著.高分子化学基础(中册).化学工业出版社, 1986
- 7 Noriko Kishida. Agric Biol Chem, 1978, 42(9):1645—1650
- 8 Noriko Kishida. Agric Biol Chem, 1979, 43(11):2391—2392
- 9 Kenji Maekaji. Agric Biol Chem, 1974, 38(2):315—321
- 10 Kenji Maekaji. 农化, 1978, 52(11):513—517

Studies on Properties of Konjac Glucomannan and the Quality of Konjac Flour

Xu Shiyang Yang Li

(Dept. of Food Sci. and Eng.)

Abstract The molecular matter nature of konjac glucomannan(KGM) isolated from konjac flour, the molecular weight(M_w), the mean square of radius of gyration ($\langle S^2 \rangle^{1/2}$) and molecular expansion coefficient(α_s), was measured by using Ubbelodhe type viscosimeter in this paper. The rheological properties of konjac sols were also measured by using Haake RV12 viscosimeter. The results were that the molecular matter nature of KGM and rheological parameter of konjac sols (consistency index K and flow index n) were used to estimate the quality of konjac flour. The mechanism of gel formation of konjac sol was presumed that the alkali eliminated a moiety containing C=O group from KGM, and then a network structure was formed through a linkage of hydrogen bonding of KGM molecules.

Subjectwords Konjac flour; Konjac glucomannan; Molecular matter; rheological parameter; Gelling mechanism