

文章编号:1009-038X(2005)01-0034-04

魔芋葡甘聚糖的酯化及其产物特性

肖丽霞¹, 王丽霞², 陆蒸³, 庞杰³

(1. 中国农业大学食品科学学院, 北京 100094; 2. 福建农林大学生命科学学院, 福建福州 350002; 3. 福建农林大学食品科技学院, 福建福州 350002)

摘要: 为提高魔芋葡甘聚糖性能, 扩大其应用范围, 用六偏磷酸钠与魔芋葡甘聚糖进行酯化反应。采用红外光谱测得其产物的结构表征, 并研究了其性能。结果表明: 酯化改性的最佳条件为: m (六偏磷酸钠): m (葡甘聚糖) = 1: 8, 温度 55 °C, pH 值 2, 时间 1.5 h。在此条件下, 产物的粘度、溶胶稳定性、冻融稳定性、透明度均有改善, 产物适用于冷冻食品等行业。

关键词: 六偏磷酸钠; 魔芋葡甘聚糖; 酯化; 结构表征

中图分类号: S 632

文献标识码: A

Studies on Esterifiable Modification of Konjac Glucomannan and Its Properties

XIAO Li-xia¹, WANG Li-xia², LU Zheng³, PANG Jie³

(1. College of Food Sciences, Chinese Agriculture University, Beijing 100094, China; 2. School of Life Sciences, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 3. College of Food Science and Technology, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Sodium Hexametaphosphate (SHAM) was used to react with Konjac glucomannan (KGM) to improve its properties and extend its applications. The characterization of the product was identified by FTIR spectroscopy. Some of the product's properties were systematically studied. The optimum conditions were as follows: SHAM:KGM was 1: 8 ($m:m$) under the conditions of 55 °C, pH 2.0 and reaction for 1.5 h. The modified KGM was superior over natural glucomannan in viscosity, sol stability, freeze-thaw stability, transparency and fungistasis. The modified KGM was potentially useful for refrigerant foodstuff and other refrigerant industries.

Key words: SHAM; KGM; esterification; resultant's structure

魔芋葡甘聚糖(KGM)是由摩尔比为 1: 1.6 的葡萄糖和甘露糖残基主要通过 β -1,4 糖苷键连接而成的高分子多糖^[1], 具有水溶、增稠、胶凝等特性。为改善其性质, 扩大应用范围, 近年来采用酯化、醚化、交联、接枝共聚等方法对其进行化学改性^[2~9],

但对于改性产物的粘度及其性能变化的研究报道还较少。作者选用六偏磷酸钠对魔芋葡甘聚糖进行酯化改性, 用正交试验法确定其反应的最佳条件, 并从化学结构、粘度、溶胶稳定性、冻融稳定性、透明度、抑菌性能等方面系统阐述了改性前后性能的

收稿日期: 2004-04-06; 修回日期: 2004-06-05.

基金项目: 福建省自然科学基金项目(F00016)和福建省教育厅基金项目(K20033)资助课题.

作者简介: 肖丽霞(1966-), 女, 江苏扬州人, 副教授, 工学博士。
万方数据

变化。

1 材料与方 法

1.1 材 料

魔芋精粉:粒度 60~80 目;成分组成(质量分数):葡甘聚糖 77.0%,水分 5.66%,灰分 5.01%,蛋白质 2.16%,淀粉 0.91%,纤维素 0.24%,成都协力公司提供。

魔芋葡甘聚糖纯化粉(KGM):粒度 80 目,葡甘聚糖质量分数为 94%,采用乙醇纯化法,其纯化和制备方法如下:

称取 10 g 魔芋精粉,用含质量分数 0.1%叠氮钠(抑制葡甘聚糖酶的水解作用)的体积分数为 50%的乙醇溶液 50 mL 洗涤 3 次,除去水溶性杂质;待自然晾干后,用 50 mL 混合溶剂(V(无水乙醚):V(无水乙醇)=2:1)在 40 ℃搅拌 8 h 脱酯,随后将脱酯样品用蒸馏水配成 0.6 g/dL 的水溶胶,用超速冷冻离心机以 16 000 r/min 速度离心 20 min,去除纤维素及其他不溶性杂质;取上清液,加入适量淀粉酶于常温下酶解以去除其中所含的淀粉,待酶解完全后,取酶解液以洗脱蛋白质;重复 5 次,再次离心取上层水相,加入相同体积的体积分数为 95%的乙醇沉淀样品,随后分别用无水乙醇和无水乙醚处理,以进一步除去乙醇溶剂,经真空冷冻干燥得到白色絮状魔芋葡甘聚糖。

六偏磷酸钠(NaPO_3)₆:北京化学试剂公司产品;无水乙醇:AR,重庆东方化学试剂厂产品;盐酸:AR,重庆化学试剂厂产品;钼酸铵:CP,广州新港化工厂产品。

1.2 改 性 方 法

1.2.1 改性条件的筛选 为确定六偏磷酸钠(SHMP)对葡甘聚糖酯化反应的最佳条件,特作 $L_9(3^4)$ 正交试验。影响因素为 $m(\text{SHMP}):m(\text{KGM})$ 、pH 值、时间、温度,以产物粘度为试验指标。最终确定反应的最佳条件为 $m(\text{SHMP}):m(\text{KGM})=1:8$,pH 值 2,时间 1.5 h,反应温度 55 ℃。

1.2.2 改性产物的制备

1) 根据确定的改性条件将 KGM 分别进行 5 种处理:(1) SHMP→调 pH 值→KGM→加热→洗涤;(2) H_2O →调 pH 值→KGM→加热→洗涤;(3) SHMP→调 pH 值→KGM→洗涤;(4) KGM→洗涤;(5) KGM。

2) 称取 5 g 魔芋葡甘聚糖,然后按质量比例(1:8)称取 SHMP 置于烧杯中,加入 5 mL 蒸馏水搅拌溶解,用 6 mol/L 的盐酸调至 pH 值为 2,然后

边搅拌边加入魔芋葡甘聚糖,再置于鼓风干燥箱中加热至 55 ℃,反应 1.5 h,将所制备产物用体积分数 30%的乙醇洗涤数次,直至洗涤液中不含游离磷(经钼酸铵比色法检测),再在 60 ℃烘箱中干燥 24 h 制得产物。

1.3 测试方法

1.3.1 粘度测定 按 1.2.2 的处理方法将产物配成 1 g/dL 的溶液,然后放置在 35 ℃条件,定时在 25 ℃条件下用 NDJ-1 型旋转粘度计测定其粘度^[2]。

1.3.2 透光度 将魔芋葡甘聚糖及其产物配成 1 g/dL 溶胶,搅拌均匀后静置 5 h,用 7230G 型分光光度计(上海分析仪器厂生产)在 750 nm 波长下测定其透光率^[3,10]。

1.3.3 溶胶稳定性 将魔芋葡甘聚糖及其改性产物配成 1 g/dL 的溶胶,定时测定粘度变化及分层、发臭情况,作为测定稳定性的依据。

1.3.4 冻融稳定性 将魔芋葡甘聚糖及其改性产物配成 1 g/dL 的溶胶,反复进行冷冻、解冻,直到溶胶开始有清水析出为止,记录冻融次数即为溶胶的冻融稳定性。

1.3.5 改性产物微生物学检验 配制培养基,按 GB 4789.28 标准检验改性产物的细菌、霉菌、酵母菌总数。

1.3.6 磷质量分数测定 用 752 型紫外分光光度计(上海分析仪器厂生产)在 700 nm 下测定光密度,根据工作曲线计算样品中磷质量分数。

1.3.7 抑菌圈直径测定 平板抑菌圈直径测定采用钢管法。在直径 9 cm 的培养皿中,加入 12 mL 马铃薯培养基(PDA)制成平板,在平板中央接 5 日龄直径 0.5 cm 的 PDA 菌片,将 2 个容量为 0.3 mL,直径为 0.4 cm 的钢管置于平板上,与培养皿中心呈对称放置。钢管中分别加入质量浓度为 1 g/dL 的未改性魔芋葡甘聚糖及改性魔芋葡甘聚糖溶液 0.3 mL,28 ℃培养,每处理平板重复 4 次。在菌丝长至对照钢管时测量抑菌圈直径,抑菌圈直径为处理钢管中心至最近处菌丝距离的两倍^[11]。

1.3.8 IR 图谱测试 以薄膜法制样,用 PE-983 型红外分光光度计分别测得魔芋葡甘聚糖及改性产物的 IR 图谱^[8]。

2 结果与讨论

2.1 六偏磷酸钠对魔芋葡甘聚糖改性产物的性能比较

2.1.1 粘度变化 从表 1 和表 2 可知,经 SHMP 改性葡甘聚糖产物的粘度与未经改性的葡甘聚糖

相比明显提高,且随着放置时间的延长,其粘度差异愈明显.这一方面说明酯化产物本身的溶胶稳定性好,另一方面说明洗涤与否对溶胶的粘度稳定性影响也较大,经过洗涤的比未经洗涤的溶胶粘度增加37.4%.在35℃条件下,未经洗涤的溶胶仅保持21h就开始变稀,48h变臭,而经洗涤的溶胶72h才开始变稀,96h发臭,这说明影响精粉溶胶粘度稳定性的主要因素是微生物.洗涤对维持精粉溶液稳定性有利,其原因是洗涤在去除杂质、纯化精粉的同时,还大大降低了魔芋葡甘聚糖中微生物的总量.

表1 不同方法处理KGM产物的粘度

Tab.1 Viscosity of the products obtained by different treatment with KGM mPa·s

处理 方法	放置时间/h					
	7	21	48	72	96	120
A	37.0a	41.3	41.2	39.8	36.5	37.8
B	36.7a	36.5	34.1	31.7 [△]	27.0 ^{△△}	—
C	38.0a	38.0	37.6	37.3	34	31.0 [△]
D	36.5a	25.5	34.3	30.5 [△]	28.0 ^{△△}	—
E	30.7b	26.0 [△]	23.5 ^{△△}	—	—	—

注:“a,b”为新复极差法表示的多重比较;“△”表示变稀;“△△”变臭;“—”表示腐败.

表2 不同方法处理KGM产物的微生物总数

Tab.2 Microbiological examination of the products obtained by different treatment with KGM (score/gram)

处理 方法	细菌 总数	单位面积内霉菌 或酵母菌总数/个
A	2.3×10^3	<10
B	2.0×10^3	<10
C	2.0×10^3	<10
D	2.0×10^3	<10
E	2.3×10^3	<10

2.1.2 透光率变化 不同处理方法所得KGM产物的透光率分别为:A 52.6%,B 45.6%,C 41.2%,D 47.5%,E 34.5%.表明酯化产物可能对水的亲和力增加,使水分子易于渗透到颗粒内部,因而透光率比同处理的增加13.37%,比未洗涤的增加34.4%.

2.1.3 冻融稳定性试验 实验表明,改性后产物溶胶冻融稳定次数明显多于未改性的溶液,这可能是由于天然的魔芋葡甘聚糖在低温冷冻时,易发生凝沉现象,冻融稳定性差,而经磷酸基团酯化后,可能增加了保水、亲水性能,使之在冷冻条件下不易

发生凝沉,提高了冻融稳定性.

2.1.4 磷质量分数 天然KGM磷的质量分数为0.017%,改性KGM的磷质量分数为0.108%,改性的葡甘聚糖比未改性葡甘聚糖磷质量分数明显增加.

2.1.5 抑菌效果 天然KGM和改性KGM抑菌效果的多重比较.

2.2 结构表征

图1,2是魔芋葡甘聚糖及其酯化产物的红外光谱图,两者的红外光谱图之间显示了明显的差异.图2在 1269 cm^{-1} 等处出现了新的吸收峰,在 $1000\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ 指纹区P—O—C振动光谱峰形发生了改变.粘度测定结果表明,产物粘度也发生了变化,这些都说明魔芋葡甘聚糖与磷酸基团酯化后,结构和构象发生了改变,即魔芋葡甘聚糖经改性后,大分子链上连接有磷酸基团.

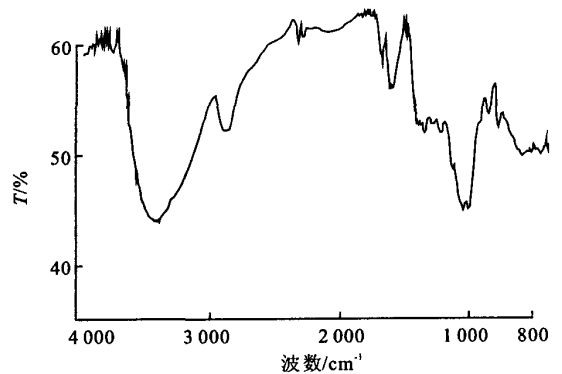


图1 天然KGM的红外光谱图

Fig.1 The FTIR spectroscopy of KGM

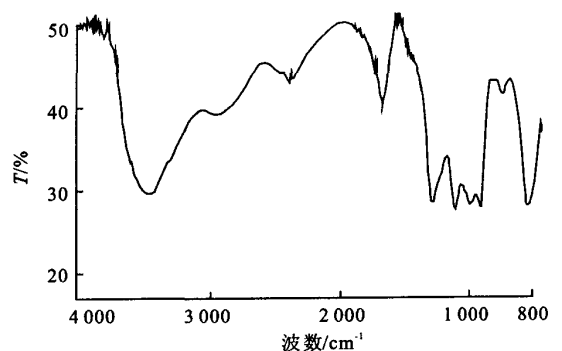


图2 改性KGM的红外光谱图

Fig.2 The FTIR spectroscopy of the Modified KGM

3 结论

1) 魔芋葡甘聚糖(KGM)经纯化后改性,改性产物各性能均有不同程度的改善,同时避免了对精粉中杂质如淀粉、纤维素等的改性.

2) 改性产物与对照组均经过洗涤工序,洗涤对溶胶的粘度稳定性影响较大,经过洗涤的比未经洗涤的溶胶粘度增加。洗涤对维持精粉溶液稳定性也有利,其原因是洗涤在去除杂质、纯化精粉的同时,还大大降低了魔芋葡甘聚糖中微生物的总量。

3) 六偏磷酸钠(SHMP)改性后的产物在 35 ℃ 条件下放置 120 h,粘度基本没有变化,无分层、发臭和腐败现象,溶胶稳定性好;而用其他改性剂改

性得到的产物溶液放置 72 h 后即开始变稀、变臭。

4) 六偏磷酸钠与魔芋葡甘聚糖的酯化产物中带有磷酸基团,溶液冻融稳定性良好,细菌、霉菌、酵母总数较小,产物具有一定的耐酸、耐高温能力。经磷酸基团酯化后,增加了保水、亲水性能,产物在冷冻条件下不易发生凝沉,冻融稳定性提高,适用于冷冻食品等行业。

参考文献:

- [1] Mosakira Maeds. Detailed exzamination of the branched structure of konjac glucomannan[J]. *Agric Biol Chem*, 1980, 44 (2):245.
- [2] 王文晟. 没食子酸(TNC)对魔芋葡甘聚糖干法改性的研究[J]. *食品科学*, 1994, (7):3.
- [3] 胡耀星. 魔芋葡甘聚糖马来酸酐酯化反应的研究[J]. *食品科学*, 1992, (4):5.
- [4] 胡敏. 魔芋葡甘聚糖磷酸盐酯化反应研究(II)[J]. *武汉大学学报(自然版)*, 1994, (3):101.
- [5] 尉芹. 几种改性魔芋葡甘聚糖的生产工艺及其性能的研究[J]. *西北林学院学报*, 1996, (1):86-92.
- [6] 胡敏. 魔芋葡甘聚糖磷酸酯化反应研究[J]. *天然产物研究与开发*, 1990, 2(2):8.
- [7] 张昌军. 新型絮凝剂魔芋葡甘聚糖酯化的研制[J]. *化学世界*, 1994, (2):83.
- [8] 胡平藩. 印花糊料[M]. 北京:纺织工业出版社, 1988.
- [9] 孙远明, 庞杰. 魔芋葡甘聚糖改性及其应用[J]. *中国食品学报*, 1998, 2(2):58.
- [10] 孙远明, 刘佩瑛, 张盛林. 魔芋葡甘聚糖的分光光度法测定[J]. *植物生理学通讯*, 1991, 27(3):219.
- [11] 廖春燕, 马国瑞, 陈美慈, 等. 不同分子量壳聚糖对几种植物病原真菌的拮抗作用[J]. *浙江农业学报*, 2001, 13(3):172.

(责任编辑:朱明)

(上接第 5 页)

- [7] Ahrens K, Menzel K, Zeng A P, *et al.* Kinetic, dynamic, and pathway studies of glycerol metabolism by *Klebsiella Pneumoniae* in anaerobic continuous culture: III. Enzymes and fluxes of glycerol dissimilation and 1,3-propanediol formation [J]. *Biotech Bioeng*, 1998, 59(5):544-552.
- [8] 汪家政. 蛋白质技术手册[M]. 北京:科学出版社, 2000. 42-47.
- [9] Tang C T, Ruch F E, Lin E C C. Purification and properties of a nicotinamide adenine dinucleotide-linked dehydrogenase that serves an *Escherichia coli* mutant for glycerol catabolism[J]. *J Bacteriol*, 1979, 140:182-187.
- [10] Yamada H, Nagao A, Nishise H, *et al.* Glycerol dehydrogenase from *Cellulomonas sp.* NT3060: purification and characterization[J]. *Agric Biol Chem*, 1982, 46(9):2333-2339.
- [11] Lin E C C, Magasanik B. The activation of glycerol dehydrogenase from *Aerobacter aerogenes* by monovalent cations[J]. *J Biol Chem*, 1960, 235(6):1820-1823.
- [12] Tang C T, Ruch F E, Lin E C C. Purification and properties of a nicotinamide adenine dinucleotide-linked dehydrogenase that serves an *Escherichia coli* mutant for glycerol catabolism[J]. *J Bacteriol*, 1979, 140:182-187.

(责任编辑:李春丽)