魔芋葡甘聚糖与低酰基结冷胶共混溶液的性质研究

高学秀，丛爽，宋爽，温成荣

（大连工业大学食品学院，国家海洋食品工程技术研究中心，辽宁大连 116034）

摘要：本文以魔芋葡甘聚糖和低酰基结冷胶为研究对象，研究了魔芋葡甘聚糖与低酰基结冷胶共混溶液的流变性、热稳定性及结晶行为。采用同步辐射 X-射线衍射分析晶态变化，流变仪分析溶胶在 45 ℃和 25 ℃下的频率依赖性和 5~80 ℃温度范围内的温度依赖性，差示扫描量热分析法测定溶胶热稳定性变化。发现魔芋葡甘聚糖/低酰基结冷胶的同步辐射 X-射线衍射图样弧形层线比低酰基结冷胶的少且模糊，没有观察到径向反射线，加入魔芋葡甘聚糖后，低酰基结冷胶的晶体结构被破坏；与低酰基结冷胶相比较，魔芋葡甘聚糖/低酰基结冷胶共混体系的储能模量 G'降低，更趋于流体，对频率稳定性降低，对温度的稳定性提高；微波处理会加剧魔芋葡甘聚糖对低酰基结冷胶的影响，降低热稳定性。结果表明，魔芋葡甘聚糖不利于低酰基结冷胶凝胶网络及晶体结构形成。

关键词：同步辐射；结晶；魔芋葡甘聚糖；低酰基结冷胶；流变

文章篇号：1673-9078(2016)12-81-85 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.12.013

Analysis of Solution Properties of Konjac Glucomannan and Low-acyl Gellan Gum Blends

GAO Xue-xiu, CONG Shuang, SONG Shuang, WEN Cheng-rong

(College of Food Science, National Engineering Research Center of Seafood, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: The rheological properties, thermal stability, and crystallization behavior of konjac glucomannan and low-acyl gellan gum blends were studied. The changes in crystal structure were analyzed by synchrotron radiation X-ray fiber diffraction. The frequency dependences at 45 ℃ and 25 ℃ as well as the temperature sweep in the range of 5~80 ℃ were measured using a rheometer, and the changes in thermal stability were measured using the modulated differential scanning calorimetric technique. The cambered layer lines from the X-ray fiber diffraction of konjac glucomannan and low-acyl gellan gum blend were decreased and much vaguer than that of the low-acyl gellan gum. The reflected rays were not observed in the radical direction after X-ray fiber diffraction of the blend, which indicates that the crystal structure of the low-acyl gellan gum was broken by konjac glucomannan. Compared with low-acyl gellan gum, the blend had lower storage modulus G', showed more fluid-like characteristics, and had lesser stability against changes in frequency. However, its stability against temperature changes was enhanced. The influence of konjac glucomannan on low-acyl gellan gum was enhanced by microwave treatment. The results suggested that konjac glucomannan did not facilitate network formation and crystal structure development in low-acyl gellan gum.

Key words: synchrotron radiation; crystal; konjac glucomannan; low-acyl gellan gum; rheology

多糖之间发生协同相互作用，改善体系性质，有些多糖甚至使非凝胶多糖形成凝胶，如魔芋葡甘聚糖与非凝胶多糖黄原胶相互作用，可以形成凝胶网络[1]。因此，多糖分子之间的相互作用一直是多糖领域的研究热点。但并不是任意两种多糖混合在一起都具有协同增效作用，同时，混合方法不同，其相互作用也不同。

收稿日期：2016-01-12

基金项目：国家自然科学基金项目（31501439）

作者简介：高学秀（1988-），女，硕士研究生，研究方向：多糖结构与功能

通讯作者：温成荣（1984-），男，博士，讲师，研究方向：天然产物开发与利用

魔芋葡甘聚糖（Konjac glucomannan，KGM）是由 D-葡萄糖和 D-甘露糖按照摩尔比 1:1.6~1:1.7 通过 α-1,4 糖苷键连接而成的中性杂多糖[2]，含有一定比例的乙酰基（大约每 19 个糖残基含有一个乙酰基），其高级结构主要为无定型态[3]。KGM 黏度较高，具有很好的配伍性，常被添加到其它凝胶中以改善凝胶性质。低酰基结冷胶（Low acyl gellan gum，LAG）是天然结冷胶经过脱乙酰基处理得到的，其主链由（1→3）-β-D-葡萄糖-（1→4）-β-D-葡萄糖醛酸-（1→4）-β-D-葡萄糖-（1→4）-α-L-鼠李糖连接的四糖重复单元组成，是一种阴性多糖[4]。Grasdalen H 等人利用 X-射线衍射研究发现低酰基结冷胶的凝胶网络为平行半交替双螺

旋结构[5]。结冷胶与其他多糖发生协同增效作用可以改变其分子螺旋结构，改变其晶态特征，进而改变其理化性质。

目前，大多研究表明，魔芋葡甘聚糖与结冷胶之间存在协同交互作用。Miyoshi[6]等发现魔芋葡甘聚糖与结冷胶存在较弱的交互作用，而 Na^+和 Ca^{2+}会促进这种交互作用。Mei[7]等发现魔芋胶/低酰基结冷胶体系更趋于假塑性流体，Na^+、K^+、Ca^{2+}和 Zn^{2+}等可明显增强混合体系凝胶强度。对魔芋葡甘聚糖与结冷胶相互作用的研究主要集中在金属离子环境下的作用，而对单纯两种多糖之间的相互作用研究鲜见报道，有待进一步研究。

基于此，课题组在前期魔芋葡甘聚糖对高酰基结冷胶晶态的影响的研究发现上[8]，继续对 KGM 与 LAG 的相互作用进行研究，以 KGM/LAG 共混体系流变性为基础，研究其热力学特性，进一步通过同步辐射 X-射线衍射方法，测定取向力作用下的混合物纤维晶态特征，探讨 KGM 对 LAG 晶态结构的影响，为新型多糖复合材料的研究开发提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料

魔芋葡甘聚糖(95%)：云南昭通市三艾有机魔芋发展有限责任公司；低酰基结冷胶(99%)：CP kelco Co.；异丙醇：Sigma-Aldrich Co.（AR）。

1.2 仪器设备

同步辐射 X-射线衍射仪（14-BMC 光束），美国芝加哥阿贡国家实验室；微波炉（SGN30701W），Sunbeam Co.,（美国）;磁力搅拌器（6795-220），Corning Inc.，（美国）；离心机（AD1889），International Centrifuge Co.,（美国）；流变仪（ARES-G2），TA instruments Co.，（美国）；差式扫描量热分析仪（Q2000），TA instruments Co.,（美国）。

1.3 试验方法

1.3.1 KGM/LAG 复合物的制备方法

分别将 200 mg 的 KGM 和 100 mg 的 LAG 分散于 200 mL 的去离子水中，在 90 ℃下搅拌 60 min。将溶胀好的 KGM 溶液缓缓的加入到 LAG 溶液中（不断搅拌）。一组在 90 ℃下加热，不断搅拌至溶液约为 50 mL；一组微波处理，微波强度 10 级，微波 5 min 后，取出搅拌 2 min，不断重复微波搅拌操作至溶液约为 50 mL，将预冷好的 200 mL 异丙醇溶液倒入所得的混合溶液中，除去金属离子，得到絮状沉淀，置于 55 ℃真空干燥箱中干燥，得到 KGM:LAG 为 2:1 的 KGM/LAG（简写为 KL）复合物[8]。按相同方法分别得到 KGM:LAG 为 2:1 和 1:1:1:2 的 KL 复合物，并按顺序标记为：加热处理组 KL1-1、KL2-1 和 KL3-1，微波处理组 KL1-2、KL2-2 和 KL3-2。

1.3.2 溶胶制备

将一定量的 KL 分散于去离子水中，放置 12 h 以保证 KL 充分分散，再在 90 ℃下搅拌 1 h，制备成质量浓度为 0.01 g/mL 的 KL 溶胶，冷却静置备用。

1.3.3 纤维制备

参考课题组已有的取向力拉伸法进行制备[8]。将制备好的纤维置于相对湿度为 75%（饱和 NaCl 溶液）的干燥器中，备用。

1.3.4 流变测定

采用直径为 40 mm，锥角为 0.05 rad 的锥板进行测定。先进行应变扫描得到最佳的线性粘弹区，条件为：温度 5 ℃，频率 1 Hz，应变 0.1%~20%，选择应变为 1%进行频率扫描和温度扫描实验。频率扫描：45 ℃和 25 ℃，频率 0.1~100 Hz，应变 1%；温度扫描：5~80 ℃，频率 1 Hz，应变 1%。

1.3.5 差示扫描量热分析

采用差示扫描量热分析法(DSC)测定 KL 溶胶的热性能[9,10]。取 15.0±0.1 mg 质量浓度为 0.01 g/mL 的溶胶样品放入铝密封埚中密封，升温范围为-20~60℃，升温及降温速率为 10 ℃/min，矫正温度差为±0.68 ℃/min，所有测试均在 N_2 气氛下进行，氮气流速 50 mL/min。

1.3.6 同步辐射 X-射线衍射

采用同步辐射 X-射线衍射方法研究纤维的晶体结构，测定条件：光束：14-BMC，X-射线波长：0.979Å，曝光时间：5 s，采用方石粉(特征波长为 3.035Å)进行内部矫正，确定纤维到测试中心的距离；采用 The Collaborative Computing Project(CCP13) 软件中的 XCONV 模块将数据转换为 BSL 模式，采用 FibreFix[28] 模块对数据和图像进行分析，得到衍射中心点、纤维与探测器的距离、纤维倾斜角和拉伸度等。

1.3.7 数据分析

流变及 DSC 数据采用 origin 8.5 软件进行数据处理与分析，X-射线衍射图谱采用 CCP13 软件 XCONV 模块及 FibreFix[28] 模块对数据和图像进行分析。

2 结果与分析

2.1 频率扫描分析

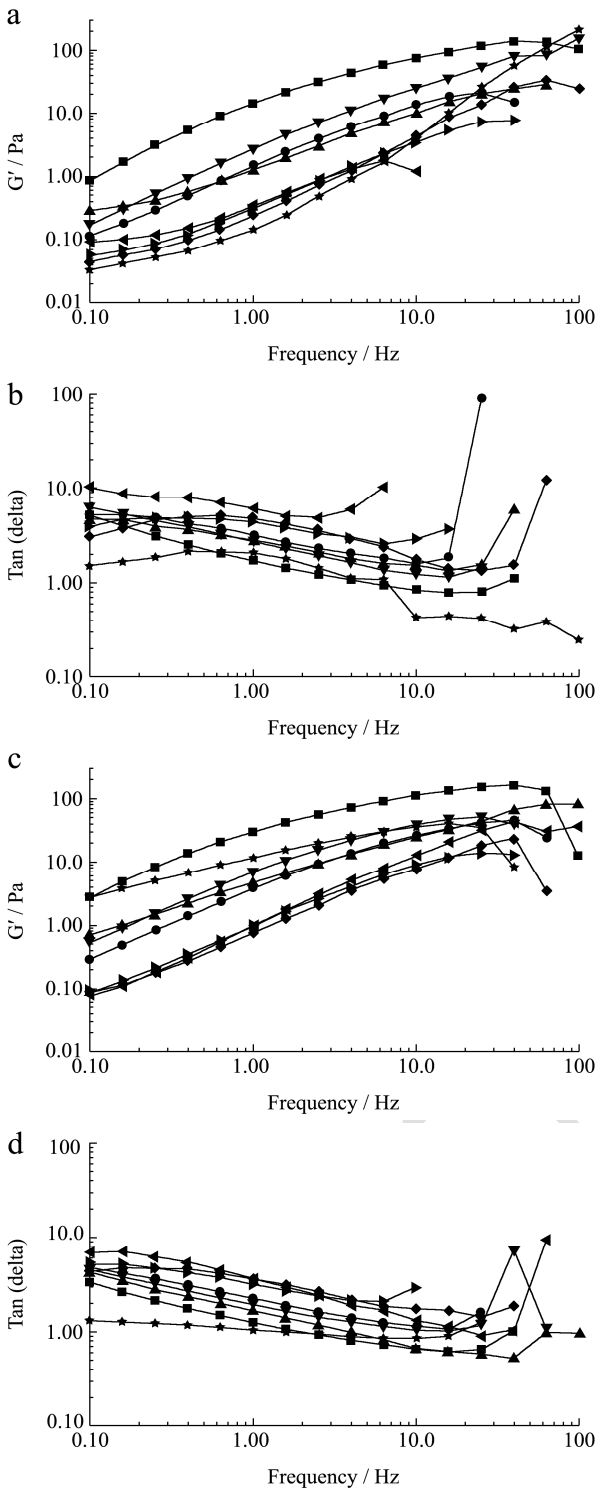


图1 KGM与LAG复合物对频率的依赖性

Fig.1 Frequency dependence of KGM/LAG blends

注：a为45 ℃下G'；b为45 ℃下的tan(δ)；c为25 ℃下G'；d为25℃下tan(δ)；KGM；KL1-1；KL1-2；KL2-1；KL2-2；KL3-1；KL3-2；LAG。

图 1 是 KL 的频率依赖曲线，从图 1a 和图 1c 可以看出，在 0.1~10 Hz 的频率范围内，几乎所有的 KL 的 lgG'-lgf 曲线的斜率大于 LAG，而与 KGM 的相近，其对频率的依赖性与 KGM 基本相似；但 lgtan(δ)-lgf 曲线的变化则不规律，频率越高，变化越无序，体系越不稳定；45 ℃时，KL 的 G'值介于 KGM 和 LAG 的 G'值之间（图 1a），而 25 ℃时，KL 的 G'值却低于 KGM 和 LAG 的 G'值（图 1c）。LAG 的 G'和 tan(δ)在 25 ℃时，k 比较稳定，对频率表现出拟合幂函数依赖性；而且 25 ℃和 45 ℃时，tan(δ)>1，体系表现为液态形态。KGM 的加入降低了 LAG 的频率稳定性，使其 G'降低和 tan(δ)升高，KL 为液态，体系中的网络结构比较松散，KGM 在一定范围内提高了 LAG 对温度的稳定性。这可能是因为 LAG 为线性分子，受温度影响较大，而 KGM 可以作为体系稳定剂提高了其溶液的稳定性。

2.2 温度扫描分析

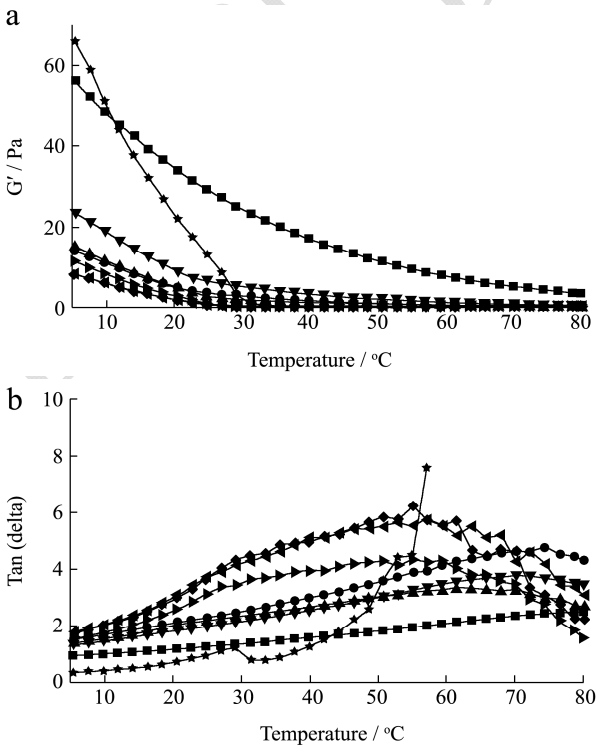


图2 KGM与LAG聚集体对温度的依赖性

Fig.2 Temperature dependence of KGM/LAG aggregations

注：a 为 G'；b 为 tan(δ)；KGM；KL1-1；KL1-2；KL2-1；KL2-2；KL3-1；KL3-2；LAG。

图 2 是 KL 的温度扫描实验结果。图 2a 中，开始阶段，KL 的 G'值低于 KGM 和 LAG 的 G'值，随着温度的升高，各实验小组的 G'值降低，其中 KGM 的曲线光滑，而 LAG 和 KL 曲线都存在拐点，分别在 30 ℃和 25 ℃附近，过了拐点之后降低趋势平缓，部分 KL 的 G'值高于 LAG 的 G'值。而图 2b 中显示，LAG 的 tan(δ)曲线在 30℃附近有个跳跃峰，温度高于 50℃后体系破坏严重，说明 LAG 溶胶对温度的稳定性低。

KL 的 tan(δ)>1，体系倾向于溶液状态，tan(δ)曲线随着温度的升高而上升，体系被破坏，KGM 含量越高，tan(δ)变化越缓慢，可见，KGM 降低了 LAG 的凝胶性能，但提高了体系稳定性，这主要是因为 KGM 的黏度高，使 LAG 均匀分散，体系稳定性提高[11]。这与 Mei 等研究结果相似，其研究发现，KGM 与 LAG 复配体系呈溶胶状，当加入 Na^+、K^+、Ca^{2+}和 Zn^{2+}等金属离子后，体系由溶胶向凝胶转变，这可能与 LAG 本身需要盐离子的作用才可以形成凝胶有关[7]。Miyoshi 等研究也表明，KGM:LAG 大于 5:5 时体现流体特征，小于 5:5 时体现溶胶性质[12]，KGM 的加入会破坏 LAG 的溶胶性质。

结合 2.1 频率扫描实验结果可知，KGM 不能提高 LAG 的凝胶性能，二者复配体系在 25~30 ℃存在体系突变现象。

2.3 DSC 分析

图 3 为微波和加热处理的条件下，KGM:LAG 为 1:1 时，质量浓度为 0.01 g/mL 的 KL 复合物的 DSC 分析结果。

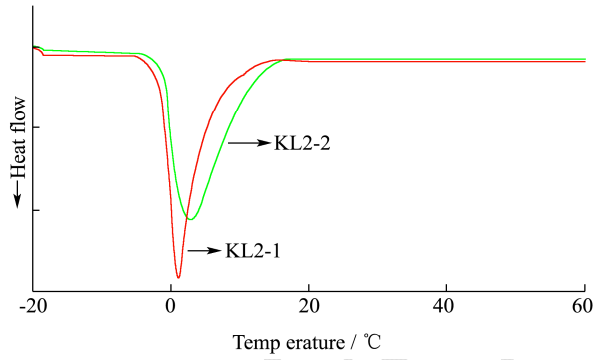


图3 KGM与LAG聚集体DSC分析

Fig.3 Analysis of DSC on KGM/LAG aggregations

表1 KGM与LAG聚集体热分析

Table 1 Thermal analysis of KGM/LAG aggregations

样品	熔融开始温度 T_m/℃	熔融峰温度 T_p/℃	熔融焓 /(J/g)
KL2-1	-1.39	0.99	455.3
KL2-2	-0.75	2.99	389.4

图 3 显示，KL 的吸热峰在 0 ℃附近，KL2-1 与 KL2-2 相比，前者的吸热峰尖而窄，T_m 和 T_p 较低，但ΔH 较高，而 KL2-2 吸热峰平而宽，T_m 和 T_p 较高，ΔH 较低。这说明经过微波处理的 KL2-2 与水的相互作用更紧密，但吸收水的能力却下降，因此导致 T_m 和 T_p 相对较高，这可能是因为微波引起部分多糖的降解，使羟基更容易与水分子发生作用，T_m 和 T_p 升高，但是由于空间网络结构被部分破坏，因此包埋的水分子数量减少，ΔH 降低。

2.4 KL 晶态的同步辐射 X-射线衍射分析

图 4 是质量浓度为 0.01 g/mL 的 KGM、LAG 和 KL2-1 的 X-射线衍射实验结果，分别对 KGM、LAG 和 KL2-1 进行取向拉伸制备纤维，它们的拉伸率分别为 130%、120%和 150%。

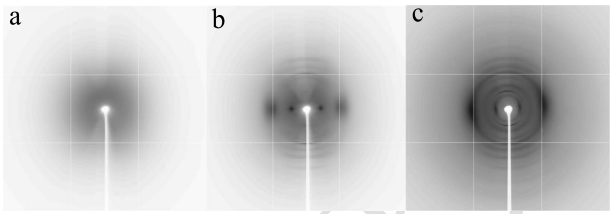


图4 同步辐射X-射线衍射图

Fig.4 Synchrotron radiation X-ray fiber diffraction pattern

注：a为KGM；b为LAG；c为KL2-1。

由图 4 可知，KGM 的同步辐射 X-射线衍射图几乎观察不到衍射层线，说明质量浓度为 0.01 g/mL 的 KGM 纤维经过拉伸后分子链为无规则排列，体系中分子处于杂乱的堆积，分子间相互作用为较弱的氢键，没有形成晶体结构，呈无定型态，这与 Ogawa 等[13]的研究结果相符，其研究表明，KGM 分子链中甘露糖比例不同，表现出不同的结构特征，随着分子链中甘露糖比例升高，KGM 的结构由无定型向类晶体结构(甘露糖Ⅰ型或甘露糖Ⅱ型晶体)转变。但这与 Dave 等[14]的研究结果不同，其通过偏振光显微镜和圆二色谱研究发现 KGM 在质量浓度高于 0.07 g/mL 时形成液晶，而质量浓度高于 0.10 g/mL 时出现各向异性。Ogawa 等的研究结果可以很好的解释不同研究存在的差别。

LAG 和 KL2-1 都可以观察到衍射层线，说明纤维分子螺旋结构发生了取向，但是 LAG 衍射层线模糊，说明 LAG 纤维的晶体较少，这可能与 LAG 侧链脱乙酰基有关；KL2-1 的衍射层线以同心圆为主，弧形层线少且模糊，没有径向反射线，分子呈无定型态，没有形成晶体结构。表明 KGM 与 LAG 没有协同增效作用，反而使 LAG 晶体结构受到破坏。

3 结论

通过动态流变性测定、DSC 测定和同步辐射 X 衍射的方法，研究了在加热和微波处理条件下，KGM 对 LAG 的流变性、热力学性质及晶态特征的影响。结果表明，KL 与单一 LAG 相比，频率依赖性增大，稳定性略有下降；而在温度依赖性上，KL 体系在测定温度下为流体，KGM 没有使 LAG 形成空间网络结构，但使体系稳定性升高；微波处理较加热处理使 KL

的水分结合更紧密；KL 纤维发生取向，但衍射层线较 LAG 模糊，KGM 阻碍了 LAG 分子的相互作用，破坏了 LAG 的晶体结构。这是由于 KGM 与 LAG 共混后并没有形成结合区，而是发生了相分离，破坏了 LAG 原有体系的稳定性，且 LAG 的空间网状结构发生了变化，从而导致其水凝胶的流变性质、热力学性质及晶态结构发生了变化。

参考文献

[1] Shen D, Wan C, Gao S J. Molecular weight effects on gelation and rheological properties of konjac glucomannan -xanthan mixtures [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010, 48(3): 313-321

[2] Pang J, Sun Y J, Sun Y M. Studies on single chain structure of konjac glucomannan [J]. Chin. J. Struct. Chem., 2006, 25: 1441-1448

[3] Wei X Q, Pang J, Zhang C F, et al. Structure and properties of moisture-resistant konjac glucomannan films coated with shellac/stearic acid coating [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 118: 119-125

[4] Deasy P B, Quigley K J. Rheological evaluation of deacatylated gallan gum (Gelrite) for pharmaceutical use [J]. International Journal of Pharmaceutic, 1991, 73: 117-123

[5] Chandrasekanan R, Puigjaner L C, Joyce K L, et al. Cation interaction in gallant: an X-ray study of the potassium salt [J]. Carbohydr. Res., 1988, 181: 23-40

[6] Miyoshi E, Takaya T, Williams P A, et al. Effects of sodium chloride and calcium chloride on the interaction between gellan gum and konjac glucomannan [J]. J. Agr. Food Chem., 1996, 44(9): 2486-2495

[7] Mei T, Xu X Y, Li B, et al. Synergistic interaction of konjac glucomannan and gellan gum investigated by rheology and texture analysis [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2012, 125(2): 1363-1370

[8] 温成荣,尹娜,庞杰,等.魔芋葡甘聚糖对高酰基结冷胶晶态的影响[J].现代食品科技,2015,31(2):100-105
WEN Cheng-rong, YIN Na, PANG Jie, et al. The effects of konjac glucomannan on the crystal structure of high acyl gellan gum [J]. Modern Food Science & Technology, 2015, 31(2): 100-105

[9] 董炎明,熊晓鹏,郑薇,等.高分子研究方法[M]. 北京:中国石化出版社,2011
DONG Yan-ming, XIONG Xiao-peng, ZHENG Wei, et al. Polymer research methods [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2011

[10] Nishnari K, Miyoshi E, Takaya T, et al. Rheological and DSC studies on the interaction between gellan gum and konjac glucomannan [J]. Carbohyd Polymers, 1996, 30(2-3): 193-207

[11] Xu X, Li B, Kennedy J F, et al. Characterization of konjac glucomannan-gellan gum blend films and their suitability for release of nisin incorporated therein [J]. Carbohyd Polym., 2007, 70(2): 192-197

[12] Miyoshi E, Takaya T, Williams P A, et al. Rheological and DSC studies of mixtures of gellan gum and konjac glucomannan [J]. Macromol. Symp., 1997, 120: 271-280

[13] Ogawa K, Yui T, Mizuno T. X-ray diffraction study of glucomannans and their acetates [J]. Agriculture Biology Chemistry, 1991, 55(8): 2105-2111

[14] Dave V, Sheth M, Mccarthy S P, et al. Liquid crystalline, rheological and thermal properties of konjac glucomannan [J]. Polymer, 1998, 39(5): 1139-1148