

魔芋葡甘聚糖机械力化学降解研究

丁金龙^{1,2}, 孙远明¹, 杨幼慧¹, 徐振林¹

(1.华南农业大学食品学院, 广东 广州 510642) (2.广东药学院中医药研究院, 广东 广州 510006)

摘要: 研究了魔芋葡甘聚糖在超微粉碎过程中的机械力化学降解效应。结果表明, 在超微粉碎过程强烈的机械力作用下, 魔芋葡甘聚糖发生了机械力化学降解, 随粒度细化, 溶胶粘度、分子量和葡甘聚糖含量呈显著下降趋势, 并产生大量魔芋低聚糖。与粗于 80 目粉相比, 细于 600 目粉粘度下降 93.06%, 分子量下降 68.45%, 葡甘聚糖含量下降 9.02%, 魔芋低聚糖的含量为 7.56%。

关键词: 魔芋葡甘聚糖; 超微粉碎; 机械力化学降解

中图分类号: TS201.1; 文献标识码: A; 文章篇号: 1673-9078(2008)07-0621-04

Mechanochemical Degradation of Konjac Glucomannan

DING Jin-long^{1,2}, SUN Yuan-ming¹, YANG You-hui¹, XU Zhen-lin¹

(1.College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

(2.Institute of Traditional Chinese Medicine, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Mechanochemical degradation of konjac glucomannan by ultrafine comminution was studied. Results showed that the viscosity, molecular weight and glucomannan content of konjac glucomannan decreased with the increase of comminuting degree. High content of konjac oligose was found with the degradation of konjac glucomannan. Compared with those of the powder (>80 meshes), the viscosity, molecular weight and glucomannan content of the powder (< 600 meshes) were decreased by 93.06%, 68.45% and 9.02%, respectively. And 7.56% of konjac oligose was produced in the powder (< 600 meshes).

Key words: konjac glucomannan; ultrafine comminution; mechanochemical degradation

魔芋葡甘聚糖(konjac glucomannan, 简称 KGM)为天南星科魔芋属(*Amorphophallus* Blume)植物魔芋的主要功能成份,是由 D-葡萄糖与 D-甘露糖通过 β -(1 \rightarrow 4)糖苷键连接而成的一种天然高分子多糖。由于其独特的流变学性质和优良的保健功能,魔芋葡甘聚糖已成为重要的食品添加剂和保健食品原料,同时,在医药、化工、环保、石油钻探等方面也有重要用途^[1]。但目前多数魔芋葡甘聚糖制品(俗称魔芋精粉)存在颗粒大,溶胀时间长等缺点,为使用和生产带来极大不便,因而迫切需要进行魔芋葡甘聚糖的微细化研究^[2]。机械力化学是研究机械力作用下物质的物理化学变化的一门新兴的交叉学科;由于机械力作用而引起的物质物理形态、化学结构及其理化性质的变化,称为机械力化学效应^[3-5]。关于机械力化学效应的理论探索和应用研究,在无机材料方面已有大量报道,并取得了重要成果,但在生物材料方面却还鲜见研究报

收稿日期: 2008-02-29

基金项目: 国家自然科学基金(30070533、30471218)资助

作者简介: 丁金龙(1976-),男,助理研究员,博士,主要研究方向: 中药化学与功能性食品

通讯作者: 孙远明,教授

道^[6-10]。

本课题组在进行魔芋葡甘聚糖有效超微粉碎研究的同时,亦对其在粉碎过程中的机械力化学效应展开了系统研究。本文主要研究了魔芋葡甘聚糖在超微粉碎过程中的机械力化学降解效应。

1 材料与方法

1.1 材料

魔芋葡甘聚糖(瀚坤集团深圳港靖食品有限公司),3,5-二硝基水杨酸(分析纯),苯酚(化学纯),酒石酸钾钠(分析纯),硫酸(化学纯),氢氧化钠(化学纯),甲酸(化学纯),葡萄糖(分析纯)。

1.2 仪器

BFM-6 型贝利微粉机(山东济南倍力粉技术工程有限公司),8411 型电动震筛机(浙江上虞市道墟路达仪器厂),标准检验筛(浙江上虞市道墟五四仪器筛厂),NDJ-9S 数显式粘度计(上海天平仪器厂),515 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司),752 紫外光栅分光光度计(上海精密科技仪器有限公司),HJ-4 多头磁力加热搅拌器(江苏常州国华电器有限公司),HH. W21.600 数显式电热恒温水浴锅(上海悦丰仪器

仪表有限公司), PB203-N 电子精密天平 (上海梅特勒-托利多仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 魔芋葡甘聚糖的超微粉碎

选用 BFM-6 型贝利微粉机, 磨介为不锈钢棒, 进样量 1000 g, 粉碎时间 60 min。粉碎过程采用水冷却, 物料温度控制在 40 °C 以下。

1.3.2 粉碎后不同粒度 KGM 的制备

选用 8411 型电动震筛机和系列标准检验筛, 震筛机振动频率 1400 次/min, 振动筛分 30 min。收集获得各种粒度范围样品。

1.3.3 KGM 溶胶粘度的测定

参照魔芋行业标准方法, 配制 1% (质量体积比) 的样品溶胶, 30 °C 水浴, 选用 NDJ-9S 数显粘度计以 4 号转子和 12 r/min 的转速测定粘度。

1.3.4 葡甘聚糖、还原糖的测定

参照魔芋行业标准方法, 采用 3,5-二硝基水杨酸法。准确称取样品 0.1900~0.2000 g, 进行一系列处理; 最后测定葡甘聚糖水解液和提取液的吸光度值, 并用标准曲线的回归方程计算各自对应的葡萄糖量。

1.3.5 KGM 分子量的测定

配制 0.3% 的样品纯水溶液, 磁力搅拌 6 h, 过滤 (孔径 0.45 μm), 取滤液。色谱仪使用 Ultrahydrogel 柱, PEG+PEO 标样, 流动相为 0.1 mol/L Na₂SO₄ 水溶液。

主要是由于部分 KGM 分子链被打断, 同时粉碎处理也改变了 KGM 分子的空间结构, 使其在水中的伸展度降低, 从而导致 KGM 溶胶体系中, KGM 胶束对溶胶体系流动产生的粘性阻力减小。

2.2 KGM 分子量的变化

粉碎后粗于 80 目、120~140 目、300~600 目以及细于 600 目 KGM 的分子量分布如图 2 所示, 重均分子量分别为 1347 kDa、700kDa、573 kDa 和 425 kDa。随粒度的不断细化, 分子量呈不断下降趋势。与粗于 80 目 KGM 相比, 120~140 目、300~600 目和细于 600 目的 KGM 分子量分别下降了 48.03%、57.46% 和 68.45%。该结果表明, 在一定范围内, 随着粉碎程度的不断提高和 KGM 的不断细化, KGM 分子链不断发生断裂而降解。

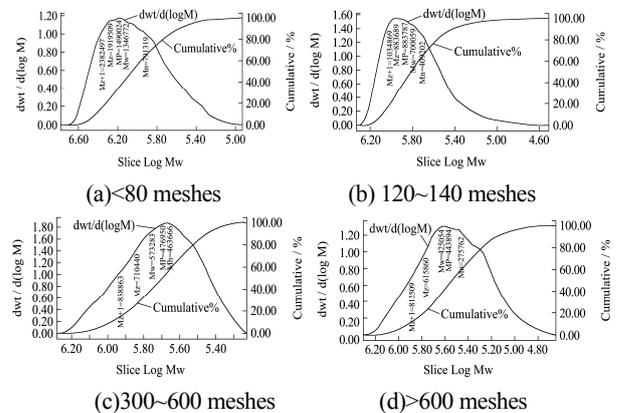


图 2 粉碎后不同粒度 KGM 的分子量分布

Fig.2 Molecular weight distribution curve of comminuted KGM with different granularity

2 结果与分析

2.1 KGM 溶胶粘度的变化

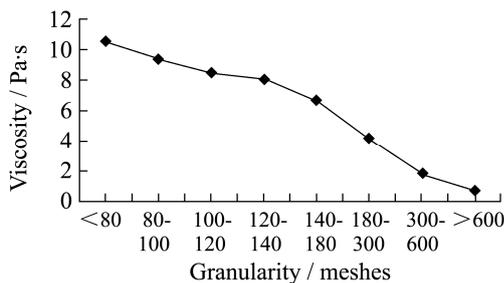


图 1 粉碎后不同粒度 KGM 溶胶粘度变化

Fig.1 Viscosity of comminuted KGM with different granularity

超微粉碎处理后不同粒度 KGM 溶胶粘度的变化情况如图 1 所示。随着粒度的减小, KGM 溶胶的粘度呈显著下降趋势。特别是在粒度细于 300 目后, 溶胶粘度下降极为严重。与粗于 80 目的样品相比, 300~600 目样品溶胶粘度下降了 82.89%, 细于 600 目样品溶胶粘度下降了 93.06%。溶胶粘度的下降, 可能

2.3 KGM 的葡甘聚糖、还原糖含量变化

超微粉碎后的不同粒度 KGM 中葡甘聚糖、还原糖及其它物质含量变化情况如表 1 所示。粗于 300 目的 KGM 中葡甘聚糖、还原糖和杂质含量总体上并无明显差异; 此后, 随着 KGM 的不断细化, 粉中葡甘聚糖含量逐渐减少, 还原糖含量则逐渐增加。其中细于 600 目 KGM 与其它粒度粉都存在着显著的差异, 与粗于 80 目 KGM 相比, 葡甘聚糖含量下降了 9.02%, 还原糖含量增加了 302.52%。

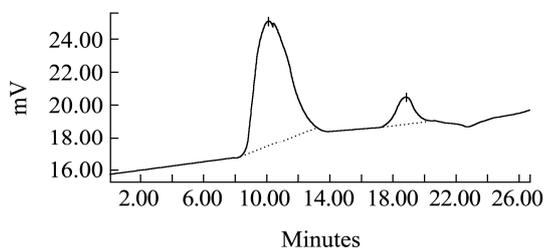
还原糖主要是一些单糖和部分具有还原性的寡糖, 因而, 从严格意义来讲, 本处葡甘聚糖含量分析时, 其含量结果中还应该包括一定量的非还原性魔芋低聚糖, 葡甘聚糖的真正含量应低于测定值。从实验结果可见, 随着超微粉碎程度的不断加深, 葡甘聚糖分子会不断发生断裂而产生一些低聚糖和单糖。

表1 粉碎后不同粒度 KGM 的组成变化

Table 1 Components of comminuted KGM with different granularity

meshes	KGM/%	Reducing sugar/%	Other material/%
<80	86.72±1.430 ^a	0.437±0.0145 ^a	12.84
80~100	86.95±1.353 ^a	0.440±0.0145 ^a	12.61
100~120	87.13±1.790 ^a	0.450±0.0145 ^a	12.42
120~140	86.77±1.824 ^a	0.422±0.0145 ^a	12.80
140~180	86.92±0.635 ^a	0.417±0.0248 ^a	12.70
180~300	85.90±1.152 ^a	0.468±0.0146 ^a	13.63
300~600	83.94±1.117 ^b	0.803±0.0146 ^b	15.25
>600	78.90±0.883 ^c	1.759±0.0145 ^c	19.34

2.4 KGM 凝胶渗透色谱洗脱曲线分析



Peak Results

Name	RT	%Area	Mn	Mp	Mw	Poly dispersity
Peak1	10.063	43.64	451034	530525	637492	1.191687
Peak2	10.396	46.72	271551	427452	321346	1.183370
Peak3	18.829	9.63	637	781	1037	1.626912

图3 细于 600 目 KGM 凝胶渗透色谱洗脱曲线

Fig.3 Gel-permeation chromatography of KGM(<600 meshes)

图3 为细于 600 目的 KGM 样品的凝胶渗透色谱洗脱曲线。由图可发现,除了 10 min 左右的两个 KGM 洗脱峰外,在 18 min 时出现了另一个重均分子量为 1037 的洗脱峰,按葡甘聚糖单体 (C₆H₁₀O₅) 分子量 162 粗略计,该峰为 6~7 个糖单体组成的低聚糖。另外,该峰在整个洗脱峰中所占面积比例为 9.63%,由此推断样品中,魔芋低聚糖与葡甘聚糖的比例大约为 1:9.4。该结果与前面魔芋粉中还原糖含量变化结果相呼应,表明 KGM 在超细粉碎、特别是深度粉碎后,的确产生了相当数量的魔芋低聚糖。根据前面测定的细于 600 目粉葡甘聚糖含量 78.90%的结果进一步估算,细于 600 目粉中葡甘聚糖的真正含量略高于 71.31%,魔芋低聚糖的含量略高于 7.59%。

3 讨论

高分子聚合物的断裂在微观上大体上可分为分子间滑脱、范德华力或氢键破坏和化学键破坏三种类型^[1]。前两种类型的破坏并不会造成分子的降解,只有化学键的破坏才可能造成分子的降解。曾有学者指出:聚合物在聚合塑炼、熔融挤出,以及高分子溶液受强烈搅拌或超声波作用时,都可能使大分子链断裂而降解^[2]。本文超微粉碎后不同粒度葡甘聚糖溶胶粘度、分子量、葡甘聚糖和还原糖含量变化以及魔芋低聚糖的分析结果表明,在一定范围内,随着粉碎程度的不断提高和葡甘聚糖的不断细化,葡甘聚糖分子链不断发生断裂。该结果表明,超微粉碎处理也会导致高分子聚合物的降解。

魔芋葡甘聚糖的机械力化学降解现象对于实际生产具有重要的启发意义。若要保证葡甘聚糖高分子量、高粘度、高胶凝性等应用性能,则在超微粉碎时必须加以控制,不宜对其过度粉碎,造成性能严重下降。在部分实际生产中需要利用葡甘聚糖的其它功能却又不希望其粘度太高而影响生产和应用时,可通过超微粉碎对其进行适当机械降解,从而满足特殊的生产和应用的需要。另外,超微粉碎过程中会产生魔芋低聚糖,如果加强这方面的研究开发,通过提高设备的机械力化学降解效率,从而提高魔芋低聚糖的产率,将是魔芋低聚糖产生方法上的创新。同时,也将为其它生物高分子材料如各种多糖、蛋白质、多肽等制备生物小分子材料如功能性低聚糖、低聚肽等提供创新性的方法——机械力化学降解。目前,课题组正在从事这方面的研究。

参考文献

[1] 孙远明,黄晓钰,吴青,等.魔芋葡甘聚糖的结构、食品学性质及保健功能[J].食品与发酵工业,1999,25(5):47-51
 [2] 丁金龙,孙远明,杨幼慧,等.振动研磨式微粉碎对魔芋粉理化性能的影响[J].中国粮油学报,2004,19(2):53-56, 61
 [3] Urakaev F K, Boldyrev V V. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices, 1. Theory[J]. Powder Technology,2000,107(1):94-107

(下转第 634 页)