

魔芋葡甘聚糖的流变特性研究

汪超^{1,2}, 李斌¹, 徐潇¹, 谢笔钧¹

(1. 华中农业大学食品科技学院天然产物研究室, 武汉 430070;

2. 湖北工业大学生物工程学院食品科学与工程教研室, 武汉 430068)

摘要: 通过研究魔芋葡甘聚糖(KGM)溶胶粘度(η)分别与浓度、温度、溶胀时间及剪切速率的相关性, 结果表明 KGM 的流变特性呈明显的非线性变化规律。KGM 的 η 随浓度(C)增加呈指数关系递增; 用三次多项式能良好拟合温度效应曲线和溶胀速率曲线; KGM 溶胶属典型的假塑性流体, 其流变曲线符合幂定律, 进一步得出了粘性系数 K 和流动指数 n 随浓度和温度的变化趋势, 其关系曲线可分别用幂函数和二次多项式拟合。实验得到效应的非线性曲线拐点, 即浓度(0.70%)、温度(50℃)、时间(40 min), 以及 K 和 n 的非线性变化曲线, 为 KGM 在食品工业中的合理应用和其质量评价提供可靠依据。

关键词: 魔芋葡甘聚糖; 流变特性; 浓度效应; 温度效应; 溶胀速率

中图分类号: TS201.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2005)08-0157-04

汪超, 李斌, 徐潇, 等. 魔芋葡甘聚糖的流变特性研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(8): 157-160

Wang Chao, Li Bin, Xu Xiao, et al. Rheological properties of konjac glucomannan[J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(8): 157-160 (in Chinese with English abstract)

0 引言

魔芋 (*Amorphallus Konjac*) 属天南星科多年生草本块茎植物, 其主要成分是魔芋葡甘聚糖(KGM)。KGM 是由 D-葡萄糖和 D-甘露糖按 1:1.6 的比例以 β -1,4 糖苷键连接的杂多糖^[1,2], 其分子量达 1×10^6 , 水溶胶黏度大, 具有典型的假塑性^[3]。其良好的增稠、共混、定型、胶凝、成膜、润滑以及生物相容等性能已被广泛用于食品、包装、钻井、涂料、生物医药及化妆等领域^[4-9]。流变性能研究已在 KGM 单一^[3,4]、共混^[10-13]及凝胶^[14,15]体系中广泛展开, 进一步拓宽了 KGM 的应用领域, 这对 KGM 的质量评价标准也提出了更高的要求。

KGM 溶胶的流变性能与食品加工工艺密切相关, 它显著的影响 KGM 在食品加工中的用量、质量、损耗以及生产工效, 尤其当被用作食品添加剂时, 它还会对乳制品、冷饮制品、焙烤制品等加工中的稳定剂、增稠剂的使用效果产生重大影响, 如加工的便利性、贮藏的稳定性等。KGM 的质量通常采用流变学特征值如黏度 η 、黏性系数 K 和流动指数 n 等这些重要质检指标来评价^[16]。KGM 的流变性能已研究较多, 目前着重于其变化差异的研究已不能满足现代工艺对于其性能的精确控制。

本文采用黏度法, 运用非线性回归方程分析了 KGM 流变特性和质量评价指标, 为 KGM 的科学合理应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 原料和试剂

魔芋胶, 购于上海北连食品有限公司。

所有试剂均为市售, 分析纯。

1.2 实验仪器

旋转数显黏度计 (NDJ-8S 型, 上海精密科学仪器有限公司); Haake 黏度仪 (TYP: 001-1407 型, W. Germany); SEC-L S 凝胶渗透色谱和激光光散射联用仪 (DAWN-E DSP 多角光散射仪, TSK-GEL G6000PW XL 柱, 美国怀雅特技术公司)

1.3 实验方法

1.3.1 KGM 的纯化

根据李斌^[17]的纯化方法制备 KGM, 经 SEC-L S 联用仪测得 KGM 的重均分子量 $M_w = 1.016 \times 10^6$; 数均分子量 $M_n = 7.445 \times 10^5$; 多分散系数 $M_w/M_n = 1.365 \pm 0.018$ 。

1.3.2 黏度测定方法

将 1.00 g KGM 分散于 99.00 g 蒸馏水中, 在 25℃ 下以 100 r/min 转速搅拌溶胀 2.0 h, 静置 1.0 h, 即配制成 1.00% (w/w) 溶胶。根据具体实验目的考察不同浓度 ($C/\%$)、温度 ($T/^\circ\text{C}$)、溶胀时间 (t/min) 和剪切速率对表观黏度的影响。

在上述条件下, 变换 KGM 溶胶浓度 (根据质量比配制) 考察浓度效应; 将上述配制好的 1.00% KGM 溶胶置于设定温度下, 待达到预定温度后保持 15 min, 立即测定其 η 来分析温度效应; 同样 1.00 g 样品分散于 99.00 g 蒸馏水中, 在 25℃ 下以 100 r/min 转速搅拌溶

收稿日期: 2004-12-27 修订日期: 2005-05-27

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) (批准号: 2002AA 2Z4181)

作者简介: 汪超 (1978-), 男, 博士生, 研究方向为食品化学及天然产物化学。湖北武汉 华中农业大学食品科技学院, 430070。

Email: wangchao5412@163.com

通讯作者: 谢笔钧, 教授, 博士生导师, 研究方向为食品化学及天然产物化学。湖北武汉 华中农业大学食品科技学院, 430070

胀, 每间隔一段时间测定其 η 来反映溶胀速率。以上溶胶的 η 用 NDJ-8S 型旋转数显黏度计来测定。

用上述方法配制 1.00% 以及其它不同浓度的 KGM 溶胶, 在 Haake 黏度仪上设定测定温度和转速, 分析测量值来研究剪切速率对于表观黏度的影响, 即 KGM 溶胶的剪切流变特性。

每项实验作两次连续重复, 误差在 2% 以内求其平均值。

3 结果与讨论

3.1 浓度效应

在高聚物不同的浓度区间, 其分子之间存在明显不同的相互作用, 这种作用直观地反映在高聚物的 η 上。图 1 显示了溶胶浓度对 KGM 溶胶 η 的关系曲线。

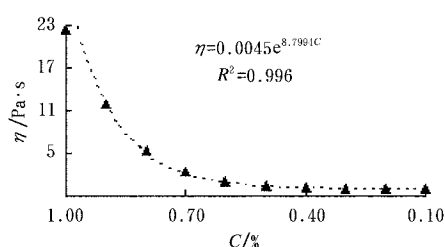


图 1 KGM 溶胶浓度对黏度的影响
Fig 1 Effect of the concentration of KGM gum on the viscosity

对图 1 的实验数据进行非线性数学回归处理, 可知 KGM 溶胶 η 随浓度的增大呈现出指数递增关系 $\eta = 0.0045e^{8.7994/C}$ ($R^2 = 0.996$), η 从 $8 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ($C = 0.10\%$) 到 $22.46 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ($C = 1.00\%$) 基本上涉及其全部应用领域。进一步分析得出 0.70% 左右的浓度为效应拐点, 即低于此浓度时, $d\eta/dc$ 较小, η 变化缓慢, 而高于 0.70% 时, η 随浓度的变化率 $d\eta/dc$ 逐渐增大, η 骤然递增。这为 KGM 溶胶高质量分数低黏度和低质量分数高黏度的合理配制提供了参照依据。

3.2 温度效应

温度的升高导致分子的运动加剧, 逐渐挣脱 KGM 分子之间的氢键束缚^[18], 分子间相互作用的改变致使 KGM 溶胶的 η 发生改变。图 2 显示了温度对 1.00% KGM 溶胶 η 的影响。可见从 $25.59 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (0°C) 到 $1.23 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (100°C), η 随着温度的升高而逐渐降低, 20.8 倍的降幅体现了显著的温度效应, 用三次方程 $\eta = 5E - 0.05T^3 - 0.008T^2 + 0.049T + 25.597$ ($R^2 = 0.998$) 能很好地拟合其曲线。进一步分析得出 50 左右为曲线拐点, 此时 η 随温度的变化率 $d\eta/dT$ 最大, 向两极温度 $d\eta/dT$ 逐渐减小。据此可做到对温度的科学调节准确掌控黏度变化。

3.3 溶胀速率

高聚物的溶解包括溶剂小分子向溶质大分子的渗入和溶质大分子分散于溶剂中, 形成均匀分散体系两个

过程, 这两个过程可通过 KGM 的溶胀速率清晰反映出来, 其速率大小反映了 KGM 与水分子相互作用大小。图 3 显示了溶胀时间对 1.00% KGM 溶胶 η 的影响。 η 的变化趋势曲线可用三次方程拟合: $\eta = 7E - 0.06t^3 - 0.003t^2 + 0.524t - 2.264$ ($R^2 = 0.988$), 得出 40 min 左右是曲线拐点, 此时 η 随溶胀时间的变化率 $d\eta/dt$ 40 min 最大, 向两极溶胀时间 $d\eta/dt$ 逐渐减小。这为精确控制时间, 以获得适宜的黏度提供了理论指导。

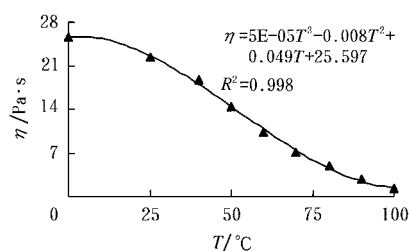


图 2 KGM 溶胶温度对黏度的影响
Fig 2 Effect of the temperature of KGM gum on the viscosity

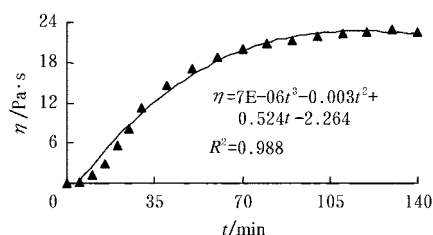


图 3 溶胀时间对 KGM 溶胶黏度的影响
Fig 3 Effect of the hydration time of KGM gum on the viscosity

3.4 KGM 溶胶的剪切流变曲线

3.4.1 不同浓度的剪切流变曲线

如图 4、5 所示, 在 25 下, KGM 溶胶表现出明显的剪切变稀现象, 即 η 随剪切速率的增加而显著减小, 这反映了 KGM 溶胶具有典型的假塑性流体特征。溶胶浓度愈高, 假塑性特征愈显著。但当 KGM 溶胶的浓度低于 0.55% 时, 其 η 受剪切速率的影响较小, 表现出近似牛顿流体的流动特性。

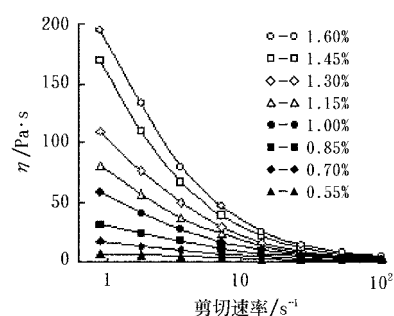


图 4 剪切速率对不同浓度 KGM 溶胶 η 的影响
Fig 4 Effect of shear rate on viscosity of KGM gum of different concentrations

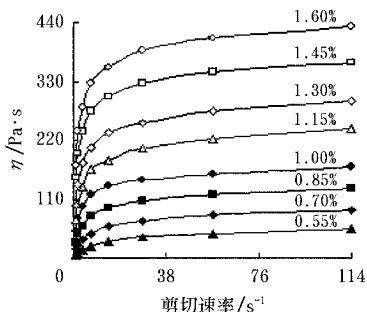


图 5 不同浓度 KGM 溶胶的流变曲线
Fig 5 Rheological curves of KGM gum of different concentrations

KGM 溶胶的流变曲线符合幂定律 $\tau = K D^n$ [19] 方程, τ 是剪切应力 (Pa), D 是剪切速率 (s^{-1})。黏性系数 K ($Pa \cdot s^n$) 是液体黏稠度的量度, K 越大, 液体越黏稠。流动指数 n 是假塑性程度的量度, n 越小, 剪切越易变稀, 假塑性程度越大。

由图 6 可见, 幂函数方程能较好地反映 25 下不同浓度 KGM 溶胶 K 值和 n 值的变化趋势, 随 KGM 溶胶浓度增加, K 值和 n 值分别随之减小和增加, 进一步反映出 KGM 溶胶假塑性特征的程度, 但当 KGM 溶胶浓度为 0.10% 时, K 值极小, n 值趋近于 1, 十分接近于牛顿流体。另外对作为评价 KGM 质量指标的 K 值和 n 值而言, K 值愈大, n 值愈小, 质量愈优 [20], 此回归曲线可作为评价参考依据, 用于分析广泛浓度范围内不同来源的 KGM 质量, 即通过比较样品测定值落在曲线以上或以下, 以及偏离曲线的距离来判断样品质量优劣。

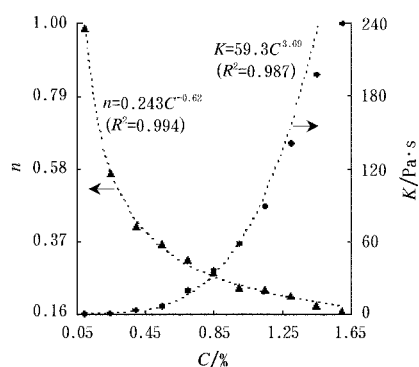


图 6 K 和 n 分别对应的浓度效应回归曲线
Fig 6 Regression curves of concentration effect for K and n respectively

3.4.2 不同温度的剪切流变曲线

由图 7, 8 可见, 在不同的温度下, 1.00% KGM 溶胶同样表现出明显的剪切变稀现象, 即典型的假塑性流体特征。溶胶温度愈低, 假塑性特征愈显著。然而当 KGM 溶胶温度高于 85 时, 其 η 受剪切速率的影响较小, 接近于牛顿流体。

在不同的温度下, KGM 溶胶的流变曲线同样符合幂定律 $\tau = K D^n$ 方程。二次多项式对于 1.00% KGM 溶胶 K 值和 n 值温度效应的良好拟合程度清楚地反映在

图 9 上。随 KGM 溶胶温度增加, K 值和 n 值分别随之减小和增加, 由此也反映出 KGM 溶胶假塑性特征的程度, 而对于 KGM 溶胶, 温度为 85 时, K 值最小, n 值最大, 显示出近似牛顿流体的流变特性。与上述 K 值和 n 值的浓度效应一样, 此回归曲线同样可作为质检依据, 在较大温度区间内比较、评价样品的质量优劣。

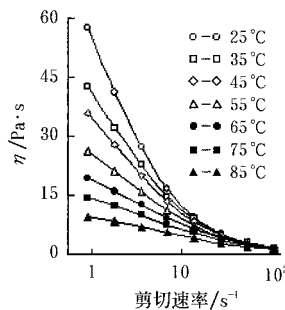


图 7 剪切速率对 1.00% KGM 溶胶不同温度下 η 的影响

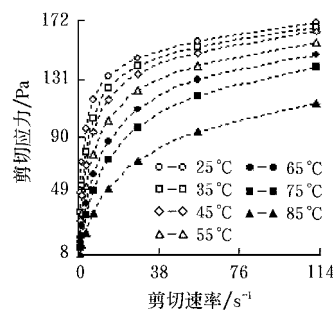


图 8 1.00% KGM 溶胶不同温度的流变曲线

Fig 8 Rheological curves of 1.00% KGM gum at different temperatures

Fig 7 Effect of shear rate on viscosity of 1.00% KGM gum at different temperatures

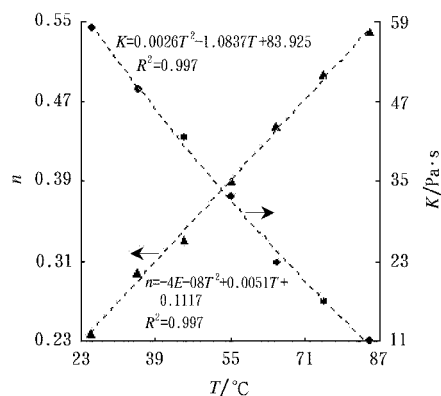


图 9 K 和 n 分别对温度效应的回归曲线
Fig 9 Regression curves of temperature effect for K and n respectively

4 结 论

1) KGM 的流变特性, 即 KGM 的 η 与浓度、温度、溶胀时间及剪切速率的相关性, 呈明显的非线性变化规律。依次反映出浓度效应、温度效应和溶胀速率, 以及黏性系数 K 和流动指数 n 随浓度和温度变化的关系。

2) KGM 流变特性非线性变化关系的效应拐点, 即浓度 0.7%、温度 50、时间 40 min, 对于满足现代工艺而精确控制 KGM 的 η 以及由此所带来的物理、化学和生物学性能变化, 促进 KGM 的科学合理应用具有现实指导意义。

[参 考 文 献]

- [1] Nishinari K. Konjac glucomannan [J]. Developments in Food Science, 2000, 41: 309- 330

- [2] Kaname K, Kohsaku O, Kenichi H. Constitution of konjac glucomannan: chemical analysis and ^{13}C NMR spectroscopy[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 53: 183-189.
- [3] Dave V, Sheth M, McCarthy S P. Liquid crystalline, rheological and thermal properties of konjac glucomannan[J]. Polymer, 1998, 39(5): 1139-1148.
- [4] Nishinari K, Williams P A, Phillips Review of the physico-chemical characteristics and properties of konjac glucomannan[J]. Food Hydrocolloids, 1992, 6: 199-222.
- [5] Yoo M H, Lee H G, Lim S T. Physical properties of the films prepared with glucomannan from Amorphophallus konjac[J]. Korean J Food Sci Tech, 1997, 29: 255-269.
- [6] Richard T. Konjac flour: properties and applications[J]. Food Technology, 1991, 45(3): 82-92.
- [7] 庞杰, 谢建华, 张甫生, 等. 可食性葡甘聚糖复合抑菌膜及其应用研究[J]. 农业工程学报, 2004, 20(3): 157-162.
- [8] 杨君, 孙远明, 雷红涛, 等. 可食性魔芋葡甘基聚糖耐水耐高温复合膜的制备及性能研究[J]. 农业工程学报, 2002, 18(3): 106-112.
- [9] 庞杰, 肖丽霞, 林琼, 等. 可食性鲜花色、香和形永久保持的机理及应用研究[J]. 农业工程学报, 2003, 19(6): 223-226.
- [10] Takahiro F, Yohei K, Toshio O. Effects of non-ionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation behavior of wheat starch[J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19: 1-13.
- [11] Nishinari K, Miyoshi E, Takaya T. Rheological and DSC studies on the interaction between gellan gum and konjac glucomannan[J]. Carbohydrate Polymers, 1996, 30: 193-207.
- [12] Katsuyoshi N, Rheo T. Interaction in polysaccharide solutions and gels[J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2003, 8: 396-400.
- [13] 龚加顺, 刘佩瑛, 刘勤晋, 等. 魔芋多糖及其在茶汤中的流变学特性研究[J]. 食品科学, 2003, 24(4): 23-26.
- [14] Mackaji K. A method for measurement and kinetic analysis of the gelation process of konjac mannan (kinetic study on the gelation of konjac) [J]. Nippon Nogeikagaku Kaishi, 1978, 52: 251-257.
- [15] Shanjun G, Katsuyoshi N. Effect of deacetylation rate on gelation kinetics of konjac glucomannan[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2004, 38: 241-249.
- [16] 陈素文, 贾成禹, 莫卫平, 等. 评价魔芋精粉质量的流变学特征值检测法[J]. 天然产物研究与开发, 1990, 2(1): 28-31.
- [17] 李斌, 谢笔钧. 魔芋葡甘聚糖分子链形态研究[J]. 中国农业科学, 2004, 37(2): 280-284.
- [18] 贺学林, 鲁周民, 方丙辰, 等. KGM 溶胶黏度特性研究[J]. 陕西林业科技, 2003, 2: 4-6.
- [19] 许时婴, 钱和. KGM 葡甘露聚糖的化学结构与流变性质[J]. 无锡轻工业学院学报, 1991, 10(1): 1-12.
- [20] Noriko K. Relationship between the quality of konjac flour and the molecular matter nature of konjac mannan[J]. Journal of Agricultural Biological Chemistry, 1979, 43(11): 2391-2392.

Rheological properties of konjac glucomannan

Wang Chao^{1,2}, Li Bin¹, Xu Xiao¹, Xie Bijun¹

(1 Natural Product Chemistry Research Laboratory, College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2 Bioengineering College, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: Remarkable non-linear change tendencies of rheological properties of konjac glucomannan (KGM) were detected through analysis of the correlation between the viscosity (η) of KGM gum and KGM concentrations, temperatures, hydrated time and shear rates. The η increased exponentially with the increase of concentration ($\eta = 0.0005e^{8.7994C}$). Cubic polynomial regression equation could fit to temperature effect and hydrated rate data well. KGM gum belongs to pseudoplastic fluid, and its shear rheological curves conformed to the Power Law, and the change tendencies of viscosity factor (K) and flow index (n) correlated with concentration and temperature were also obtained, the curves can be fitted by power and quadratic polynomial equation, respectively. The effect inflection point of non-linear correlations, namely concentration (0.70%), temperature (50 °C) and hydrated time (40 min), and non-linear correlation curves of K and n were acquired, which can provide reliable foundation for rational applications of KGM in food industry and its grade estimation.

Key words: konjac glucomannan; rheological property; concentration effect; temperature effect; hydrated rate