

魔芋葡甘聚糖不可逆凝胶研究进展及相关问题

王丽霞^{1,2}, 庞杰^{1*}

(1. 福建农林大学食品科学学院, 福州 350002;
2. 漳州师范学院生物科学与技术系, 漳州 363000)

摘要: 凝胶属亚稳体系, 提高凝胶热稳定性是食品科学基础研究中的瓶颈问题。本文综述了魔芋葡甘聚糖(KGM)不可逆凝胶研究进展及其研究中存在的问题, 并对研究方向进行展望, 为 KGM 非碱不可逆凝胶的研究提供理论基础和科学依据。

关键词: 魔芋葡甘聚糖; 凝胶; 凝胶机制; 热不可逆凝胶

Research progress in irreversible gel of konjac glucomannan and its related problems

WANG Li-Xia^{1,2}, PANG Jie^{1*}

(1. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;
2. Department of Biology Science and Technology, Zhangzhou Normal University, Zhangzhou 363000, China)

ABSTRACT: The thermal reversible reaction of gel common in food matrix is a metastable system. How to improve gels' thermal stability is one of the critical problems in food science. In this paper, thermo-irreversible gels in the research of konjac glucomannan (KGM) were reviewed, and its problems and the future use of KGM gels were also discussed. Broaching the present research problems and expectation of future research directions provide theoretical foundation and scientific basis for the deep use of non-alkali thermo-irreversible gel of KGM.

KEY WORDS: konjac glucomannan(KGM); gels; gel mechanism; thermo-irreversible gels

凝胶是食品的常态之一, 赋予食品特殊口感。多糖因其凝胶性能, 已成为重要的食品生产原料之一^[1]。但凝胶属亚稳体系, 多糖凝胶因热稳定性差已成为其进一步应用推广的障碍。

因此提高其热稳定性成为当今凝胶食品领域亟待解决的关键科技问题。而多糖热不可逆凝胶因具有良好的热稳定性, 应用前景广阔。然而目前对其凝胶形成机制仍缺少全面、科学的认知。因而研究多糖不可逆凝胶调控、结构变化及凝胶机制已成为食品基础研究趋势之一^[2]。

魔芋在我国已有 3000 多年的食用和医用历史, 其主要成分—魔芋葡甘聚糖(konjac glucomannan, KGM)具有优良的胶凝特性, 已被广泛应用于食品、医药等领域^[3]。其凝胶用于果冻、布丁、可吸冻、凝胶型软糖、蒟蒻软糖、果蔬软糖、魔芋丝、魔芋丁、仿生牛肉、仿生鱿鱼、仿生海产品等食品的基料。目前 KGM 不可逆凝胶的制备是通过两种方法: 1)加碱; 2)添加硼砂, 形成热稳定凝胶。然而这两种凝胶都存在一些问题, 使其在食品工业中的应用受到限制。本文对魔芋葡甘聚糖两种不可逆凝胶研究进展及其存

基金项目: 国家自然科学基金项目(30901004、31071518、31271837)、福建省自然科学基金项目(2011J01285)、教育部高等学校博士学科点专项科研基金联合资助课题(20113515110010)、福建省教育厅 A 类基金项目(JA111167)

*通讯作者: 庞杰, 教授, 博士生导师, 从事天然大分子物质结构与活性的研究。E-mail:pang3721941@163.com.

在的问题进行综述,并展望其研究方向,提出非碱不可逆凝胶是KGM凝胶研究的一个新方向。

1 多糖凝胶研究现状及存在问题

近年来国内外不少研究者对多糖凝胶过程及凝胶机理进行探索。相继出现了经典理论^[4],动力学理论^[5],逾渗理论^[6]等,但这些机制未从分子水平深入阐明凝胶形成过程及凝胶机制。造成该研究进展缓慢的原因主要有三方面:(1)对多糖微观构象的研究有待深入:由于多糖结构复杂,没有稳定的重复单元,亲水性强且分子间存在独特的相互作用,增加了对其研究的难度^[7]。(2)缺乏完善的凝胶形成模型:虽然Flory等对多糖凝胶点进行理论分析^[8],Stock-mayer等建立了Flory-Stockmayer模型^[9],但这些理论都有一定的局限性,不可能充分、完善地解释及准确地推测实际凝胶的形成过程。(3)研究手段相对落后:现有的研究方法主要局限于光谱学分析法,不能全面、准确描述胶凝过程中微结构的动态变化。

而不可逆凝胶的不溶不融的物理性质,更是加大了常规仪器对其构象分析研究的难度。因此完整、科学的凝胶机制鲜见报道。相对而言,利用计算机模拟则可以观察到很多常规仪器难以或无法观察到的结构及现象。目前计算机模拟在多糖凝胶的研究中基本处于起步阶段,陈俊等^[10]利用分子模拟技术对葡聚糖物理凝胶及化学凝胶进行分子动力学研究,在葡聚糖物理凝胶中,钾离子与葡聚糖分子羟基氧原子发生交联作用;水分子与葡聚糖分子存在明显的氢键作用,随着葡聚糖含量的提高,凝胶的自由体积减少,水分子的扩散系数降低;凝胶内存在三种性质不同的水分子;而在葡聚糖化学凝胶中,水分子与聚合物网络存在明显的氢键作用,随着水分子数目的减少,水分子的扩散系数逐渐下降,说明水分子在凝胶内倾向于首先形成结合水。

2 魔芋葡甘聚糖不可逆凝胶研究现状及存在问题

热不可逆凝胶性是指凝胶在高温环境下形成具有弹性的半固体或固体状,具有良好的赋形性及保水性,不能再恢复到流体状态的一类性质。魔芋葡甘聚糖不可逆凝胶主要分为两类:1)加碱不可逆凝胶;2)加硼砂不可逆凝胶。国内外已利用这种性质制作各种素食,其典型代表是仿生食品如素虾仁、素腰花等。

2.1 加碱不可逆凝胶的形成机制及存在问题

传统KGM不可逆凝胶制品是在强碱(pH 11~12)、加热条件下制得的,曲超等^[11]利用响应面法研究了一种热不可逆凝胶制作工艺中卡拉胶与魔芋精粉的添加比例、氢氧化钙溶液质量浓度和预煮温度3个因素对凝胶质构的影响,分别以凝胶的弹性、嫩度和硬度为响应值建立数学模型,该模型能够准确地模拟体系中各因素之间的交互作用关系,可用于进行工艺条件的优化研究,得出热不可逆凝胶的基本工艺条件为:卡拉胶和魔芋精粉的比例0.3 1(g/g),氢氧化钙溶液质量浓度0.0006 g/mL,预煮温度90℃。Chen等采用非均相脱乙酰的方法研究了不同脱乙酰度KGM的凝胶行为,重点探讨了脱乙酰度对疏水相互作用的影响,推测KGM凝胶中同时存在氢键和疏水相互作用,随着脱乙酰度的增加,疏水相互作用起更加重要的作用。使用一系列感胶离子获得的部分脱乙酰度-KGM(脱乙酰度大约50%)的疏水特征表明疏水相互作用的强度取决于KGM的脱乙酰度^[12]。

凝胶机制是:在强碱(pH 11~12)、加热条件下,KGM分子链脱去乙酰基,从而部分结构产生结晶作用,并以这种结晶为节点形成网络状结构体,即凝胶^[13-14]。90%以上的KGM凝胶制品存在析水率高、赋味难、赋色难、碱味重^[15]等问题,每年造成数十亿元的经济损失。常因碱味重,需反复用清水或酸水漂洗,最终影响产品的品质^[16-17]。此外,其碱凝胶产品通常需用碱水进行保藏,造成了运输保鲜的不便与人力、物力的不必要消耗。

2.2 硼砂不可逆凝胶的研究进展及存在问题

KGM与硼酸根通过配位作用形成热不可逆凝胶,其机制可能是硼砂与KGM的C₆位羟基及C₂、C₃位羟基发生配位反应,形成网络结构并最终形成凝胶^[18];也有研究表明有机硼中的自由硼酸根离子与KGM分子链上甘露糖单元的顺式邻羟基发生交联反应形成网络结构^[19],KGM与硼酸根复合物的形成过程与*Science*上报道的喹啉酰胺低聚物的形成过程^[20]极为相似。

对KGM—硼凝胶作深入研究发现,KGM与硼酸根离子形成螺旋复合物后,其氢键作用力明显强于单一KGM^[21],分子链的热稳定性显著增强,加热并不能破坏其螺旋构象,其根本原因与KGM分子线团通过氢键缠绕形成凝胶紧密相关(见图1)。推测其凝

胶机制可能是: KGM-硼酸根复合物螺旋链在分子内氢键作用下, 通过并排聚集而形成凝胶^[22]。KGM-硼砂凝胶是较为理想的一种不可逆凝胶, 不存在传统碱凝胶所具有的问题, 然而其凝胶机制尚不明确。且硼离子有毒, 不可食用, 因此寻找硼砂替代物或利用其他技术制备KGM非碱不可逆凝胶, 并揭示其凝胶机制是研究KGM非碱不可逆凝胶的关键。

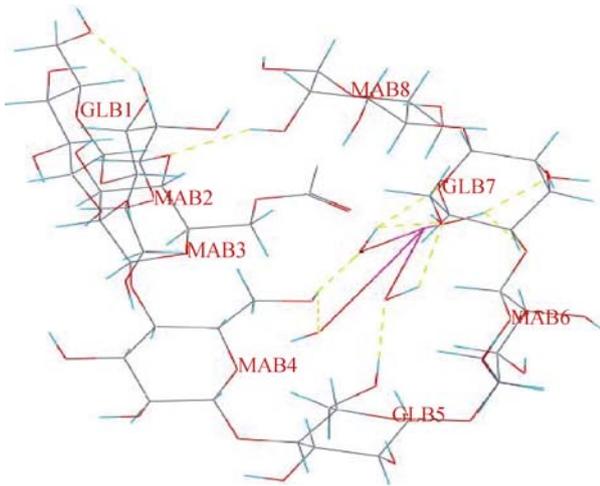


图 1 343K 时复合物构象及氢键位点^[21]

Fig.1 Microscopic conformation and H-bond site of the compound in 343 K^[21]

3 葡甘聚糖非碱不可逆凝胶的研究

相对而言, 非碱 KGM 不可逆凝胶易赋味、赋色, 克服了传统碱凝胶的缺陷, 是 KGM 凝胶研究的新方向。因此深入研究 KGM 非碱不可逆凝胶形成过程和机制, 掌握此类 KGM 凝胶制备的关键技术是从根本上解决传统碱凝胶系列问题的重要途径。目前在无碱食品体系中, KGM 热不可逆凝胶的研究鲜见报道。

关于盐或离子对 KGM 凝胶化的影响已有相关报道, 研究表明硫酸盐能够诱导 KGM 形成热不可逆凝胶, 当加入 Na_2SO_4 时, KGM 分子链的流动性减弱。KGM 在 Na_2SO_4 溶液中显示出了一种典型的半稀释高分子溶液的特性行为, 在低频率的条件下, 分子链在震荡下长时间松开; 在相对高的频率下, KGM 分子不能在短时间的震荡下解链, 从而形成网络状结构。因此, 溶液由低频下 ($G' < G''$) 的液态特性变成高频下 ($G' > G''$) 的固态特性, 轻微添加 Na_2SO_4 的浓度均增加了两种模式下 G' 与 G'' 的频率, 指示着 KGM 链短暂的网络状结构的增加^[23]。

高浓度的硫酸钠和高温有利于这种胶的形成。如图 2、图 3 所示, KGM 模数随着浓度与温度的提高而提高^[23]。这是由于硫酸根离子是强的盐析盐离子, 它促进水分子之间形成复杂的紧密的键, 导致 KGM 链处于一个相对贫乏的溶剂环境。此外, 随着硫酸根离子浓度的升高, 越来越多的硫酸根离子与 KGM 竞争水分子, 使得 KGM 获得越来越少的水分子, 这样便导致了 KGM 分子的聚合, 形成凝胶。整个过程中 KGM 分子链并未受到改变或者修饰。

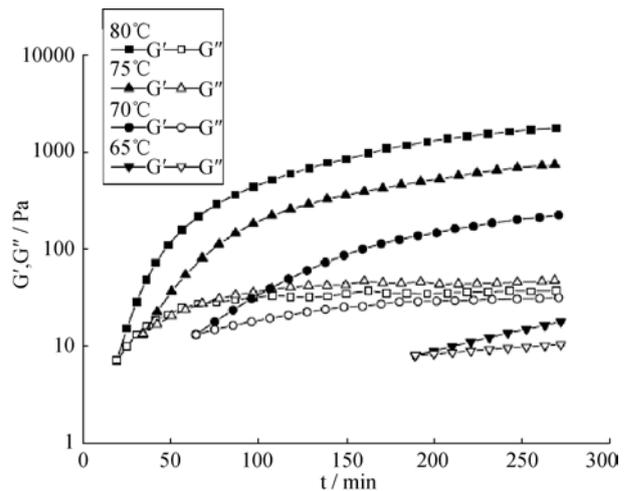


图 2 0.8 wt%KGM 在 1 mol/L Na_2SO_4 溶液中不同加热温度下 G' 与 G'' 的频率情况^[23]

Fig. 2 Time dependence of G' and G'' for 0.8 wt% KGM in 1 mol/L Na_2SO_4 solutions at different heating temperatures^[23]

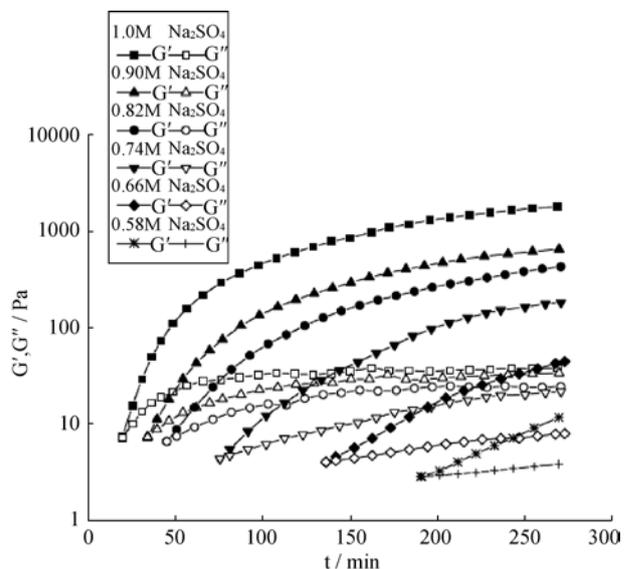


图 3 80 °C 0.8 wt%KGM 在不同 Na_2SO_4 浓度下 G' 与 G'' 的频率情况^[23]

Fig. 3 Time dependence of G' and G'' for 0.8 wt% KGM aqueous solutions in the presence of various Na_2SO_4 concentrations at 80 °C^[23]

本课题组在前期研究中发现: 33%输出功率、1min的微波处理使KGM的特性粘度提高, 即分子链之间的相互作用力增强, 凝胶网络体系得到改善, 凝胶强度提高, 胶液收缩率降低; 而强度过高的处理, 使KGM的特性粘度下降, 分子链二级螺旋构象破坏, 分子链之间的相互作用力下降, 凝胶性能下降(图4)^[24]。对KGM凝胶进行高压处理时, χ -射线衍射图显示, KGM形成了较多的晶体, 可以推测高压可能促进了KGM凝胶中形成晶态^[25](图5), 并最终形成类似蜂巢状空间网络结构; 金属离子对KGM在溶液中的影响, 发现金属离子对KGM在溶液中的构象有一定的稳定性。其中, 钾离子对KGM的分子均方根位移影响最显著。各金属离子溶液中KGM回转半径均稳定在5.5~6.0 Å之间, 与水溶液中的回转半径相接近。进一步表明金属离子能够稳定KGM在溶液中的构象^[24]。何东保等的研究也发现在卡拉胶与魔芋葡甘聚糖总胶浓度一定的情况下, 随着体系中钾离子的提高, 其凝胶强度增大, 但钾离子过量, 形成的凝胶质地硬而脆, 吸水率增大。通常情况下, 钾离子以0.03%~0.1%为宜^[26]。因此推测, 微波、超高静压、金属离子等共同作用有可能促进KGM形成非碱不可逆凝胶。

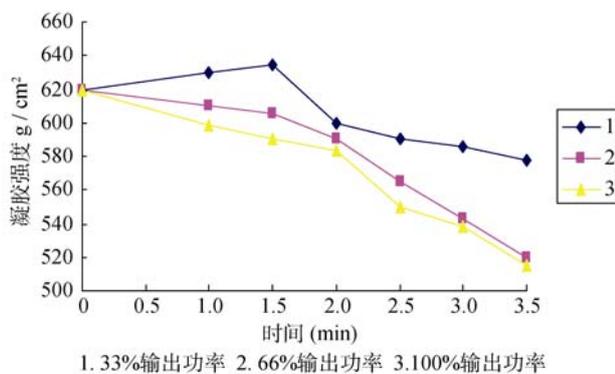


图4 微波辐照对KGM凝胶强度的影响^[24]

Fig.4 Effect of microwave irradiation on gel strength of KGM^[24]

4 展望及建议

综上所述, KGM 碱不可逆凝胶及加硼凝胶均存在一定的局限性, KGM 非碱不可逆凝胶是未来的研究方向。KGM 凝胶过程受到多种因素(温度、离子、微波、超高静压等)的影响。今后, 需进一步研究离子的种类(Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 等)、浓度、物理场(如

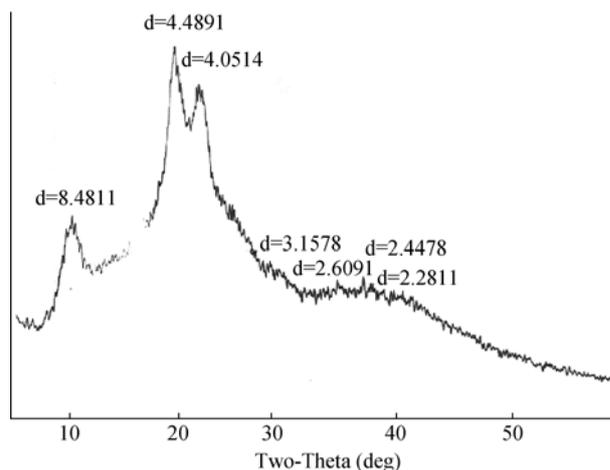


图5 2% KGM 凝胶 500MPa 处理 20min 的 X 射线图^[25]
Fig.5 The XRD spectra of 2%KGM gel treated by 500 Mpa for 20 min^[25]

超声波、微波、脉冲电场(PEF)、超高静压(HHP)等)的共同作用下KGM的凝胶行为及相互作用机制。许多研究发现, 蛋清蛋白质与硫酸葡聚糖、葡萄糖、寡聚半乳糖醛酸、半乳甘露聚糖等糖类发生美拉德反应后, 其凝胶性质(主要是凝胶强度、持水力、凝胶的透明度、微观结构等)得到了很大的改善。因此, 利用美拉德反应的原理研究KGM在还原糖(葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖等)作用下的凝胶行为也是研究非碱不可逆凝胶一种新的思路 and 方向。

此外, Monte carlo 模拟是一种广泛使用的模拟方法, 能够同时考察体系的微观链行为和介观聚集态结构, 利用构象分布函数还可以统计宏观的流变行为, 在模拟中可以实现对不同尺度性质的研究。通过选择恰当的算法, 还能对体系的动力学过程进行观测。可以采用 Monte carlo 模拟不可逆凝胶网络的生成和体积相变的有关研究。因此, 采用计算机模拟结合光谱学、流变学的方法, 研究KGM非碱不可逆凝胶的形成过程、结构与凝胶性能的关系, 是揭示KGM非碱不可逆凝胶化过程及热稳定机制的重要手段。重点探讨作用力(氢键、配位键、疏水作用等)或官能团(乙酰基等)在维持凝胶热稳定中的作用。以上研究方向的提出有望揭示KGM非碱不可逆的凝胶形成机制, 开辟KGM热稳定凝胶制备新途径, 并为多糖凝胶研究提供科学依据。

参考文献

- [1] Román-Leshkov Y, Barrett CJ, Liu ZY, *et al.* Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohy-

- drates[J]. *Nature*, 2007, 447(7147): 982–985.
- [2] Chen J, Li J, Li B. Identification of molecular driving forces involved in the gelation of konjac glucomannan: Effect of degree of deacetylation on hydrophobic association[J]. *Carbohydr Polym*, 2011, 86(2): 865–871.
- [3] Melinda C, Timothy CB, Trevor JH, *et al*. Hocking. Traditional uses and potential health benefits of *Amorphophallus konjac* K. Koch ex N.E.Br. [J]. *J Ethnopharmacol*, 2010, 128(2): 268–278.
- [4] Mozaffari F, Eslami H, Moghadasi J. Molecular dynamics simulation of diffusion and permeation of gases in polystyrene[J]. *Polymer*, 2010, 51(1): 300–307.
- [5] Chen J, Yi JZ, Zhang LM. Water in dextran hydrogels[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117(3): 1631–1637.
- [6] Rydzyk MM, Nowaczyk G, Głowinkowski S, *et al*. Dynamic mechanical study of molecular dynamics in ethylene-norbornene copolymers[J]. *Polymer*, 2010, 51(4): 908–912.
- [7] Kakehi K, Kinoshita M, Yasueda S. Hyaluronic acid: separation and biological implications[J]. *J Chromatogr B*. 2003, 797(1-2): 347–355.
- [8] Makuuchi K. Critical review of radiation processing of hydrogel and polysaccharide[J]. *Radiat Phys Chem*, 2010, 79(3): 267–271.
- [9] 郭金明. 离子交联 KGM 凝胶的制备及流变性能研究[D]. 武汉理工大学, 2008.
- [10] 陈俊. 葡聚糖凝胶中水的实验与模拟研究[D]. 中山大学, 2010.
- [11] 曲超, 张根生, 乔晓玲, 等. 响应面法优化热不可逆凝胶工艺[J]. *食品科学*, 2010, 31: 26–31.
- [12] Chen J, Li J, Li B. Identification of molecular driving forces involved in the gelation of konjac glucomannan: Effect of degree of deacetylation on hydrophobic association[J]. *Carbohydr Polym*, 2011, (86): 865–871.
- [13] 刘锋, 罗学刚, 林晓艳, 等. 定量研究魔芋葡甘聚糖乙酰基对其吸水性及流变特性影响[C]. 2009 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集(下册), 2009.
- [14] Du XZ, Li J, Chen J. Effect of degree of deacetylation on physicochemical and gelation properties of konjac glucomannan[J]. *Food Res Int*, 2012, 46(1): 270–278.
- [15] 杨新泉, 吕淑梅, 彭喜春, 等. 从基金申请和资助情况分析我国食品营养学基础研究发展状况[J]. *中国食品学报*, 2012, 12(1): 1–8.
- [16] Chen J, Li J, Li B. Identification of molecular driving forces involved in the gelation of konjac glucomannan: Effect of degree of deacetylation on hydrophobic association[J]. *Carbohydr Polym*, 2011, 86(2): 865–871.
- [17] Gao SJ, Guo JM, Nishinari K. Thermoreversible konjac glucomannan gel crosslinked by borax[J]. *Carbohydr Polym*, 2011, 72(2): 315–325.
- [18] 李斌, 庞杰, 廖永诚. 魔芋葡甘聚糖—硼复合物结构表征研究[J]. *农业工程学报*, 2004, 20: 225–228.
- [19] 郭金明. 离子交联魔芋葡甘聚糖凝胶的制备及流变性能研究[D]. 武汉理工大学, 2008.
- [20] Gan Q, Ferrand Y, Bao CY, *et al*. Helix-Rod Host-Guest Complexes with Shuttling Rates Much Faster than Disassembly[J]. *Science*, 2011, 331(6201), 1172–1175.
- [21] Pang J, Chen YY, Sun YM, *et al*. Studies on Hydrogen Bonding Network Structures of Konjac Glucomannan[J]. *Chinese J Struct Chem*, 2008, 27(4): 431–436.
- [22] Pang J, Jian WJ, Wang LY, *et al*. X-ray photoelectron spectroscopy analysis on surface modification of Konjac glucomannan membrane by nitrogen plasma treatment[J]. *Carbohydr Polym*, 2012, 88(1): 369–372.
- [23] Yin WC, Zhang HB, Huang L, *et al*. Effects of the lyotropic series salts on the gelation of konjac glucomannan in aqueous solutions[J]. *Carbohydr Polym*, 2008, 74: 68–78.
- [24] 简文杰. KGM 螺旋微观构象及性质研究[D]. 福建农林大学, 2010.
- [25] Yao MN, Fan LL, Pang J, *et al*. Effects of High-voltage Pulse Electric Field Treatment on the Structure Stability of Konjac Glucomannan[J]. *Chinese J Struct Chem*, 2011, 30(12): 1827–1831.
- [26] 何东保, 彭学东. 卡拉胶与魔芋葡甘聚糖协同相互作用及其凝胶化的研究[J]. *高分子材料与工程*, 2001, 17(2): 28–30.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



王丽霞, 女, 讲师, 在读博士, 研究方向多糖的结构与功能。

E-mail: wang3775404@163.com



庞杰, 教授, 博士生导师, 从事天然大分子物质结构与活性的研究。

E-mail: pang3721941@163.com