

κ-卡拉胶与魔芋胶复配凝胶结构探讨

魏玉¹, 王元兰^{2,*}

(1.河南中医学院药学院, 河南 郑州 450008; 2.中南林业科技大学理学院, 湖南 长沙 410004)

摘要: 采用示差扫描量热仪(DSC)、红外光谱(FT-IR)及扫描电镜(SEM)对 κ-卡拉胶与魔芋胶复配前后的结构进行初步探讨。结果表明: κ-卡拉胶与魔芋胶复配凝胶的—OH 振动峰向低波数方向偏移; 复配体系的 DSC 曲线吸热峰较单体胶所成峰峰形宽; SEM 图像可清晰看到复配凝胶结构较单独 κ-卡拉胶的致密。推测复配体系中形成了以 κ-卡拉胶网络结构为主, 魔芋胶分散其中的结构。

关键词: κ-卡拉胶; 魔芋胶; 复配凝胶; 结构

Preliminary Study on Structure of κ-Carrageenan-Konjac Gum Blend Gels

WEI Yu¹, WANG Yuan-lan^{2,*}

(1. College of Pharmacy, Henan University of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China;

2. College of Science, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: Structural analysis of κ-carrageenan, konjac gum, and their mixture at a mass ratio of 5.5:4.5 was carried out using DSC, FT-IR and SEM. The FT-IR results showed that hydroxyl group peak of κ-carrageenan and konjac gum shifted to lower wave number direction compared with their mixture. The DSC endothermic peak of κ-carrageenan-konjac gum mixture was wider than κ-carrageenan alone. SEM image showed that the morphology of the mixture gel was more compact than κ-carrageenan. Therefore, it was speculated that κ-carrageenan acted as the backbone of the mixed gel network system while konjac gum played a scattering role.

Key words: κ-carrageenan; konjac gum; gel blend; structure

中图分类号: TS201.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)09-0047-03

κ-卡拉胶是由 1,3- α -D-吡喃半乳糖和 1,4- β -D-吡喃半乳糖作为基本骨架交替连接而成的线性多糖^[1-2]。具有胶凝、增稠、乳化、成膜、稳定分散等优良特性,形成的凝胶具有所需浓度低、透明度高优点,但脆性大、弹性小,易脱液收缩^[3],这些问题可以通过与其他食品胶的协同增效作用来解决,因此研究 κ-卡拉胶与其他胶体协同作用对 κ-卡拉胶在食品中的应用十分重要。食品胶的复配还可以改变某些亲水胶由于产地及环境的影响(如产量低,来源不稳定,价格偏高等)在实际生产应用中的限制。因而,复配食品胶已逐渐成为亲水胶体研究的热点,也是今后食品胶生产和发展的一个重要趋势。

魔芋胶的主要化学组成为葡甘聚糖,它是 D-葡萄糖和 D-甘露糖按 2:3 或 1:1.6 的分子比由 β -1,4 键聚合而成^[4-7]。因为甘露糖单元的第 6 位 C 上有乙酰基,故其水溶液不能形成凝胶。κ-卡拉胶与魔芋胶均为亲水性胶体,两者按一定的比例复配后,能够达到一种协同效应,产

生各单体胶本身并不具有的特性。前期实验中通过研究 κ-卡拉胶与魔芋胶复配凝胶的质构特性^[8]和流变学特性^[9],发现 κ-卡拉胶与魔芋胶按 5.5:4.5 复配后,复配凝胶的质构特性及流变学特性较单体胶有很大的改善。

傅里叶变换红外光谱(fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)仪是探讨分子结构的有力手段,振动谱带的强度、宽度和峰的位置都对分子水平的高聚物构象及分子环境的改变很灵敏。当两种高聚物相容时,两种高分子间便存在明显的相互作用,这一相互作用便在 FT-IR 谱图上明显表现出来。这样就可以利用差谱等手段来确定复配分子间相互作用的强弱,即体系的相容程度^[10]。若两种高聚物复配后,羟基伸缩振动峰增强并向低波数方向位移,那么分子间的氢键必定增强,即分子间相互作用一定增大^[11]。

由于大多数物质随着温度的变化,热容发生变化,结构也会变化,在这些变化发生时将会伴随着能量的变化,因此可用热分析技术对其进行研究。示差扫描量

收稿日期: 2011-05-15

基金项目: 中南林业科技大学高层次人才引进项目(104-0135)

作者简介: 魏玉(1982—),女,助理实验师,硕士,研究方向为天然有机化合物。E-mail: weiyu0418@163.com

* 通信作者: 王元兰(1969—),女,教授,博士,研究方向为食品胶流变学。E-mail: csfuy@163.com

热仪(differential scanning calorimetry, DSC)在分子方面的应用已十分广泛,可用于研究聚合物的相转变和聚合、交联、氧化、分解等反应以及测定反应温度或反应温区、反应热、反应动力学参数等^[12]。DSC 图谱可直接反映出温度变化过程中样品的物理和化学变化过程,如结晶、氧化、分解等。通过 DSC 图谱的分析,可知样品组成成分之间是否发生弱或强的相互作用情况^[13]。

因此,本实验采用 DSC、FT-IR 及扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)对 κ -卡拉胶与魔芋胶复配前后的结构进行研究,以进一步探讨两种胶的相互作用,为 κ -卡拉胶及其与魔芋胶形成的复配胶在食品中应用提供理论支持,为扩大这两种食品多糖的应用奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

κ -卡拉胶(食品级) 福建石狮闽南琼胶有限公司;
魔芋胶粉(食品级) 湖南省食品质量技术监督局; KCl、CaCl₂、NaCl 均为分析纯。

1.2 仪器与设备

TAQ100-DSC 热分析仪 美国 TA Instruments 公司;
JSM-6360LV 扫描电镜 日本电子株式会社; Perkin-Elmer Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪 美国 Perkin 公司。

1.3 方法

1.3.1 凝胶的制备

按前期实验结果^[8]最优配比($m_{\kappa\text{-卡拉胶}}:m_{\text{魔芋胶}}=5.5:4.5$)设计,称取一定量的 κ -卡拉胶和魔芋胶,室温条件下用蒸馏水配制成质量浓度为 1.0g/100mL 的复配胶,搅拌均匀后,再放入 80℃ 水浴中溶解 30min,取出,室温静置 6h 后形成复配凝胶,此复配凝胶原始 pH 值为 5.4,对此复配凝胶进行冷冻干燥后进行红外光谱、示差扫描量热和扫描电镜测定。

1.3.2 红外光谱测定

称取 0.02g 配制好的已经冷冻干燥的样品(质量浓度分别为 1g/100mL 的 κ -卡拉胶、魔芋胶、复配胶及分别加入等量 0.2g/100mL KCl、CaCl₂ 的复配胶)破碎粉末与 0.1g 溴化钾混合研磨,压片,采用傅里叶变换红外光谱测定。

1.3.3 示差扫描量热测定

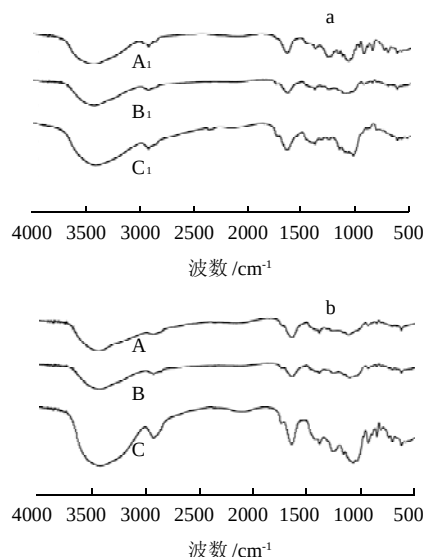
对质量浓度均为 1g/100mL 的 κ -卡拉胶、魔芋胶及复配胶进行热性质分析。取 5.0mg 样品放入铝盘,密封。温度扫描范围是 20~200℃,升温速率是 3℃/min。采用空的密封铝盘作为参照。每个实验重复 3 次。

1.3.4 扫描电镜观测

将干燥的单独 κ -卡拉胶及复配胶表面喷金处理,用扫描电子显微镜在加速电压为 15kV 条件下放大 2000 倍和 3500 倍,观测其表面形态。

2 结果与分析

2.1 FT-IR 测定结果分析



A1. κ -卡拉胶; B1. 复配胶; C1. 魔芋胶。

A. 复配胶; B. 复配胶+CaCl₂; C. 复配胶+KCl。

图1 κ -卡拉胶、魔芋胶及复配(a)中加入不同盐的凝胶(b)红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of κ -carrageenan, konjac gum(a) and mixture gel(b)

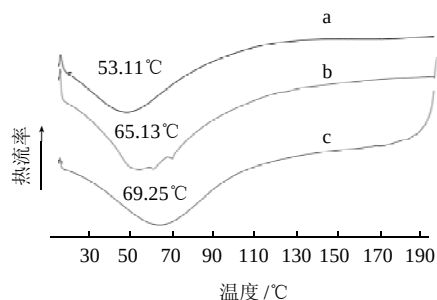
由图 1a 可知, κ -卡拉胶、复配胶和魔芋胶的羟基伸缩振动峰分别为 3488.51、3440.09cm⁻¹ 和 3420.88cm⁻¹。复配胶的羟基伸缩振动峰处于 κ -卡拉胶和魔芋胶的羟基振动峰之间,说明 κ -卡拉胶和魔芋胶分子发生相互作用,表现为复配凝胶强度较单独胶增大,这与其凝胶强度的测试结果非常吻合^[8]。这是由于复配后 κ -卡拉胶残基上有半酯式硫酸盐基团成为了一种阴离子型分子电解质,且分子中的 O-SO₃⁻ 与魔芋胶形成分子间的氢键所致。因此,氢键的存在对复配体系起到了非常重要的增效作用。此外,从图谱中可以看出, κ -卡拉胶与复配胶的峰型相似,只是在指纹区有明显的差异,由此可推测,复配胶中形成了以 κ -卡拉胶网络结构为主,魔芋胶对改善体系的弹性、黏稠性质有较大贡献,这与前期研究的 κ -卡拉胶与魔芋胶复配凝胶的质构特性^[8]和流变特性^[8]实验结果相吻合^[9]。

图 1b 为复配胶中分别加入 0.2g/100mL 的 CaCl₂ 和 KCl 后的 FT-IR 图谱,图中羟基振动峰的位置依次为 3440.09、3428.00、3407.16cm⁻¹,羟基伸缩振动峰按顺序增强并向低波数方向发生一定的位移。复配体系的凝胶化能力不断提高,凝胶强度不断增大,这与其凝胶强度的测试结果非常吻合^[8]。

因此,可以得出 κ -卡拉胶与魔芋胶复配后,分子之间形成了氢键,分子间的作用力增加,表现为 κ -卡拉胶与魔芋胶之间有协同增效作用。在复配胶中加入

CaCl₂ 和 KCl 后, CaCl₂ 和 KCl 均参与了复配胶的凝胶过程, K⁺ 主要与 κ -卡拉胶之间形成了超分子束, 彼此缠结形成致密的超分子网络结构, 而 Ca²⁺ 则主要与 κ -卡拉胶上的半酯式硫酸盐基产生架桥作用^[14], 并降低 κ -卡拉胶大分子间的斥力, 有助于 κ -卡拉胶彼此间扭结、缠绕, 形成网络结构的凝胶。由此可知 K⁺ 和 Ca²⁺ 均可以提高复配胶的凝胶强度, 其中以 K⁺ 的效果最好。

2.2 DSC 测定结果分析



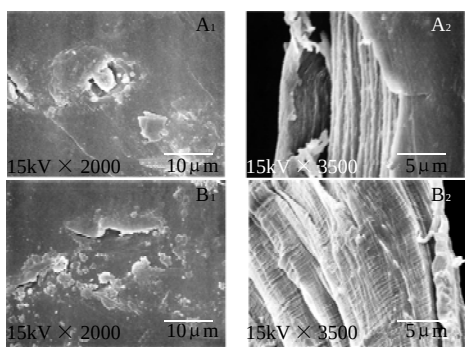
a. κ -卡拉胶; b. 魔芋胶; c. 复配胶。

图2 不同混合物的DSC升温曲线

Fig.2 Heating DSC curves of different mixtures

由图2可知, 随着温度的升高 κ -卡拉胶、魔芋胶及复配胶的吸热峰对应着凝胶熔化温度分别为 53.11、65.13°C 和 69.25°C, 这与流变实验结果相似。复配胶体系的升温曲线在发生相转变时形成了宽峰, 这有别于单独 κ -卡拉胶的热学性质。由此推测 κ -卡拉胶与魔芋胶发生了一定程度的交互作用。

2.3 SEM 测定结果分析



A. κ -卡拉胶; B. 复配胶; 下脚标 1、2 分别表示放大 2000、3500 倍。

图3 κ -卡拉胶(A)及复配胶(B)扫描电镜照片

Fig.3 SEM images of κ -carrageenan (A) and mixture gel (B)

由图3可见, κ -卡拉胶与魔芋胶复配以后凝胶体系结构发生明显变化。单独 κ -卡拉胶形成的凝胶图 3A₁、A₂ 中, 网络结构松散; 而复配凝胶体系图 3B₁、B₂ 中, 胶束紧密缠绕链结, 凝胶网络结构致密。关于两胶的协同凝胶机理, 根据 Williams^[15]、Kohyama^[16] 等的研究, 协同凝胶体系由部分 κ -卡拉胶螺旋自身聚合以及魔芋胶分子与部分聚合的 κ -卡拉胶螺旋表面链接所形成的两种网络构成。

3 结 论

3.1 κ -卡拉胶与魔芋胶复配后红外图谱中其羟基振动峰向低波数方向移动, 在复配胶中加入 KCl、CaCl₂ 后红外图谱中羟基振动峰也向低波数方向移动, 说明分子间形成了氢键, κ -卡拉胶与魔芋胶之间存在交互协同作用, 而 K⁺、Ca²⁺ 的加入增加了分子间的氢键, 使混合体系的分子间作用力增强。另外, κ -卡拉胶与复配胶的峰型相似, 只在指纹区有明显的差异, 由此可推测, 复配胶中形成了以 κ -卡拉胶网络结构为主, 魔芋胶的存在不妨碍卡拉胶有序结构的形成, 反而增强了体系网络结构的稳定性和胶凝弹性。

3.2 复配胶的 DSC 升温曲线较单独 κ -卡拉胶及魔芋胶宽, 且吸热峰所对应的凝胶熔化温度较单体胶升高, 推测复配后 κ -卡拉胶与魔芋胶发生了一定的交互作用。

3.3 从 SEM 中可看出复配胶的胶束紧密, 凝胶网络较单体 κ -卡拉胶结构致密。根据结构结果分析可以得知, κ -卡拉胶与魔芋胶复配后产生了协同增效作用, 形成了以 κ -卡拉胶网络结构为主, 魔芋胶分散其中的结构。推测其原因可能是魔芋胶高度的持水性与分散性, 均匀填充至卡拉胶所成的有序网络结构中, 以弱作用力与构成网络的卡拉胶分子链结合, 维系了网络胶体结构。

参考文献:

- [1] ALISTAIR M S, GLYN O P, PETER A W, et al. Food polysaccharides and their applications[M]. Boca Raton: CRC Press, 2006: 239-276.
- [2] 李想, 陈志云, 尹屹梅, 等. 十二烷基磺酸钠对 κ -卡拉胶溶胶-凝胶转变的影响[J]. 化学学报, 2008, 66(24): 2735-2741.
- [3] 蔡丽波, 左渠, 唐朔. κ -卡拉胶热可逆凝胶的非遍历行为研究[J]. 物理化学学报, 2005, 21(10): 1108-1112.
- [4] 孙玉敬. 葡甘聚糖微结构的分子动力学模拟[D]. 福州: 福建农林大学, 2006: 2-12.
- [5] 李斌, 汪超. 国外魔芋葡甘聚糖结构及其溶液行为研究进展[J]. 包装与食品机械, 2003, 21(5): 23-26.
- [6] 师莹. γ 射线辐照对魔芋葡甘聚糖结构、理化性能的影响研究[D]. 重庆: 西南大学, 2008: 1-9.
- [7] 陈志行, 周莉, 陈小辉. 黄原胶与魔芋胶混胶黏度的影响因素研究[J]. 食品与机械, 2003(1): 14-16.
- [8] 魏玉, 王元兰, 胡云楚. κ -卡拉胶与魔芋胶共混凝胶的质构特性研究[J]. 食品科学, 2010, 31(5): 96-100.
- [9] 王元兰, 魏玉. κ -卡拉胶与魔芋胶复配胶体系的流变特性[J]. 食品科学, 2011, 32(5): 92-95.
- [10] 何东保, 彭学东, 詹东风. 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]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(2): 28-30.
- [11] 吴刚. 材料结构表征及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 209-445.
- [12] 刘振海, 崑山立子, 陈学思, 等. 聚合物量热测定[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 15-21.
- [13] 龚加顺, 彭春秀, 幸治梅, 等. 魔芋葡甘聚糖及其与大豆分离蛋白凝胶化作用的 DSC 研究[J]. 食品工业科技, 2005, 26(3): 49-52.
- [14] 沈光林, 刘芳, 赵谋明, 等. 电解质对卡拉胶流变特性影响的研究[J]. 中南林学院学报, 2000, 20(4): 30-34.
- [15] WILLIAMS P A, CLEGG S M, LANGDON M J, et al. Investigation of the gelation mechanism in κ -carrageenan/konjacmannan mixtures using differential scanning calorimetry and electron spin resonance spectroscopy [J]. Macromolecules, 1993, 26(20): 5441-5446.
- [16] KOHYAMA K, IIDA H, NISHINARI K. A mixed system composed of different molecular weights konjac glucomannan and kappa-carrageenan: large deformation and dynamic viscoelastic study[J]. Food Hydrocoll, 1993, 7(3): 213-226.