

红外辐照对魔芋葡甘聚糖膜吸水性能及结构的影响

徐梅^{1,2}, 朱于鹏^{1,2}, 汪超^{1,2,*}, 龚元元^{1,2}, 李冬生^{1,2}, 曹约泽^{1,2}

(1. 湖北工业大学食品与制药工程学院, 湖北 武汉 430068;

2. 湖北省食品发酵工程技术研究中心, 湖北 武汉 430068)

摘要: 以魔芋葡甘聚糖(KGM)为对象, 通过红外辐照温度、时间、强度和KGM分子质量的单因素试验, 考察红外辐照对KGM膜吸水性能的影响, 进一步采用扫描电子显微镜、红外光谱和X射线衍射表征KGM的结构。结果表明: 红外辐照对KGM膜吸水性能影响显著, 辐照温度与膜吸水率存在负相关性, 红外辐照致使KGM分子发生氧化降解反应。

关键词: 魔芋葡甘聚糖; 红外辐照; 膜; 吸水性能; 结构表征

Effect of Infrared Radiation on Water Absorption of Konjac Glucomannan Films and Structure Characterization

XU Mei^{1,2}, ZHU Yu-peng^{1,2}, WANG Chao^{1,2,*}, GONG Yuan-yuan^{1,2}, LI Dong-sheng^{1,2}, CAO Yue-ze^{1,2}

(1. College of Food and Pharmaceutical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

2. Research Center of Food Fermentation Engineering and Technology of Hubei Province, Wuhan 430068, China)

Abstract: In this work, we used one-factor-at-a-time design to explore the effects of infrared radiation temperature, time and strength and the molecular weight of konjac glucomannan (KGM) on water absorption of KGM films. Meanwhile, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and X-ray diffraction was used to characterize the structure of KGM films. The results showed that infrared radiation had a substantial influence on water absorption of KGM films. Moreover, radiation temperature was negatively correlated with water adsorption of KGM films, and infrared radiation induced oxidative degradation of KGM molecules.

Key words: konjac glucomannan; infrared radiation; film; water absorption; structure characterization

中图分类号: Q539

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)11-0028-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201311007

魔芋属天南星科多年生草本块茎植物, 其初加工物魔芋精粉的主成分魔芋葡甘聚糖^[1](konjac glucomannan, KGM)是由D-吡喃甘露糖和D-吡喃葡萄糖按物质的量比1:1.6以 β -1,4糖苷键连接而成的高分子杂多糖^[2-3], 每隔约19个糖残基连接有一个乙酰基团^[4-6], 其优良的束水、胶凝、增稠、黏结、可降解与成膜性^[7-8]等性能被广泛应用于食品、包装、涂料、生物医药及化妆等领域^[9]。KGM膜作为一种可食性包装材料的研究已有报道^[10-15], 其吸水性能是评价膜品质及应用领域的重要指标。因红外干燥已成为魔芋粉的加工方式, 本实验通过红外辐照处理KGM, 探讨了其对KGM膜吸水性能的影响, 表征其结构变化, 为新型生物膜材提供了科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

魔芋粉(特级粉), 购于上海北连食品有限公司; 其余试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

WS70-1远红外干燥器 上海索谱仪器有限公司; GZX-9140MBE数显鼓风干燥箱 上海博迅实业有限公司医疗设备厂; Quanta 200电子显微镜(SEM) 荷兰FEI公司; NEXVS傅里叶红外变换光谱仪 美国Nicolet公司; D8X射线衍射仪 德国Bruker公司; OpticlabeX示差折光检测器、DAWN/HELEOS静态激光光散射仪 美国怀雅特技术公司。

收稿日期: 2012-03-03

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD27B00); 湖北省校企共建中心项目(鄂科技通2011[102])

作者简介: 徐梅(1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。E-mail: xumei0122@126.com

*通信作者: 汪超(1978—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为天然产物化学。E-mail: wangchao5412@163.com

1.3 方法

1.3.1 KGM分子质量的测定

参照刘廷国等^[16]的方法制备KGM, 参照彭述辉等^[17]的方法制备不同分子质量KGM。将制备好的KGM溶于0.1mol/L NaNO₃溶液配制 1.0×10^{-3} g/mL溶胶, 经0.45μm微孔滤膜过滤, 备用。采用激光光散射仪分析: Shodex-G805凝胶柱, 示差检测器, 波长658nm, 温度25℃, 流动相0.1mol/L NaNO₃溶液, 流速1.0mL/min, 进样量20μL。采用软件Astra分析数据。

1.3.2 KGM膜的制备

恒温25℃水浴, 将KGM粉末分散于去离子水中溶胀1.0h, 配制 1.0×10^{-2} g/mL KGM溶胶定量涂覆于固定面积(15cm×10cm)光洁平板中流延成膜, 65℃干燥12h, 即得KGM膜。

1.3.3 吸水率的测定

参照国标GB/T 4456—2008《包装用聚乙烯吹塑薄膜》, 每组样品取5块膜(2cm×2cm), 吸水率(W)按式(1)计算。吸水率下降百分比(Dr)按式(2)计算。

$$W/\% = (m_2 - m_1) / m_2 \times 100 \quad (1)$$

式中: W 为吸水率/%; m_1 为干膜质量/g; m_2 为吸水后膜质量/g。

$$Dr/\% = (W_{\text{空白}} - W_{\text{处理}}) / W_{\text{空白}} \times 100 \quad (2)$$

式中: $W_{\text{处理}}$ 为经红外处理的KGM膜吸水率; $W_{\text{空白}}$ 为未经红外处理的KGM膜吸水率。

1.3.4 红外辐照单因素试验

利用远红外干燥器对KGM粉末照射处理, 考察KGM溶胶成膜后的吸水性能变化, 即经红外辐照处理后其溶胶成膜表示为I-KGM。未经辐照处理的KGM膜吸水率为20.72%。

1.3.4.1 KGM分子质量对吸水率的影响

固定电压220V、辐照温度73℃和照射时间24h, 分别处理分子质量 3.52×10^5 、 6.91×10^5 、 8.56×10^5 、 1.06×10^6 、 1.34×10^6 D的KGM粉末, 观测不同KGM分子质量与膜吸水率的变化。膜I-KGM是用分子质量为 1.34×10^6 D的KGM粉末进行辐照处理。

1.3.4.2 辐照电压对吸水率的影响

将KGM(分子质量 1.34×10^6 D)粉末平铺于红外光下持续照射24h, 改变KGM样品位置来恒定设定的红外辐照温度(49、73℃)。分别选取140、160、180、200、220V电压处理KGM, 观测膜吸水率的变化。

1.3.4.3 辐照温度对吸水率的影响

取KGM(分子质量 1.34×10^6 D)粉末持续照射24h, 固定电压220V, 分别选取温度49、55、61、67、73℃处理KGM, 观测膜吸水率的变化。

1.3.4.4 辐照时间对吸水率的影响

固定电压220V和辐照温度(49、73℃), 取KGM(分

子质量 1.34×10^6 D)粉末分别照射12、24、36、48、60、72h, 观测膜吸水率的变化。

1.3.5 扫描电子显微镜分析

将KGM膜固定于铜台, 喷金后放入电子显微镜室内观察其截面微观形态, 加速电压20kV。

1.3.6 红外分析^[18-19]

取计量KGM膜, 按KGM-KBr质量比1:100混合碾磨制片, 分析波数范围400~4000cm⁻¹, 仪器分辨率0.5cm⁻¹。

1.4 X射线衍射分析

膜衍射分析条件: 管流30mA, 管压35kV, 2θ 从5°~55°, 扫描速率5°/min, 温度20℃, 相对湿度70%。

2 结果与分析

2.1 KGM分子质量及其分布

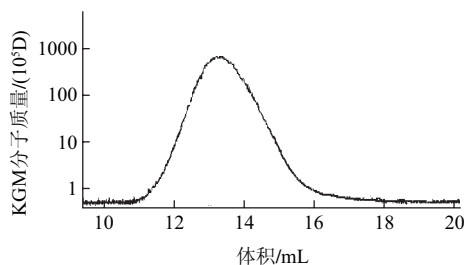


图1 KGM的GPC-LS谱图

Fig.1 GPC-LS spectrum of KGM

分子质量是高分子物质成膜性能的重要指标之一^[20]。图1显示KGM分子质量分布近似正态分布, 重均分子质量 $M_w = 1.34 \times 10^6$ D, 多分散系数 $M_w/M_n = 1.03$ 。可见KGM分子质量大小分布相对集中, 为相对均一多糖。

2.2 红外辐照单因素试验结果

2.2.1 KGM分子质量对膜吸水率的影响

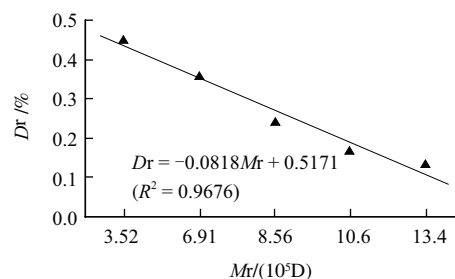


图2 KGM分子质量对吸水率的影响

Fig.2 Influence of KGM molecular weight on percent decrease in water-absorbing rate as a result of infrared radiation

红外辐照对不同分子质量KGM影响较大, KGM成膜后膜吸水性能变化明显, 如图2所示。膜 Dr 变化显示分子质量越大, Dr 越小, 且分子质量与 Dr 呈明显线性负

相关。结果表明分子质量越大,膜吸水率下降百分比越小,吸水性能逐渐降低。

2.2.2 辐照电压对膜吸水率的影响

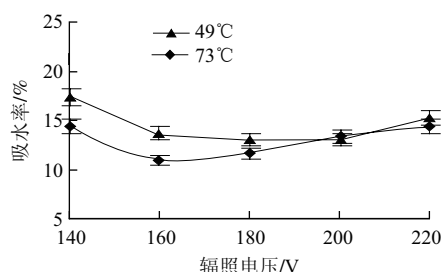


图3 辐照电压对吸水率的影响

Fig.3 Influence of exposure voltage on water-absorbing rate

由图3可知,随辐照电压增大,膜吸水率先减少后增大。当 $U < 160V$ 时,随辐照电压升高,吸水率快速降低;当 $U > 160V$ 时,随辐照电压升高,吸水率缓慢上升,此时膜部分溶于水,已丧失膜的完整形态。结果表明,强度对KGM膜的吸水率影响较明显,且辐照73°C的影响显著强于49°C。

2.2.3 辐照温度对膜吸水率的影响

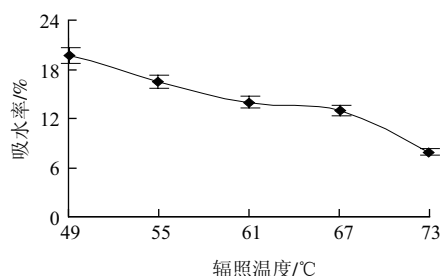


图4 温度对吸水率的影响

Fig.4 Influence of temperature on water-absorbing rate

由图4可知,随辐照温度升高,膜吸水率呈逐渐降低趋势,说明辐照温度对KGM膜吸水率影响较明显,这可能是过高的辐照温度可使KGM降解断链,导致膜吸水率下降。

2.2.4 辐照时间对膜吸水率的影响

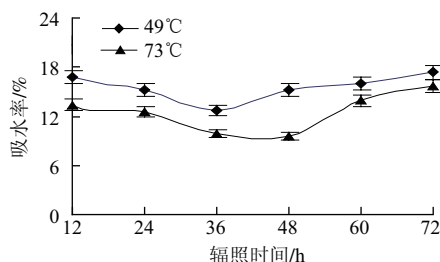


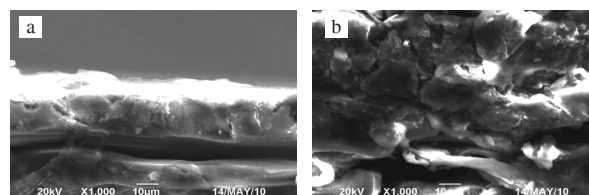
图5 辐照时间对吸水率的影响

Fig.5 Influence of radiation time on water-absorbing rate

由图5可知,随辐照时间延长,膜吸水率先36h逐渐减少,48h后又缓慢增大,此时膜部分溶于水,已丧失

膜的完整形态。结果同样表明辐照时间对KGM膜的吸水率影响较明显,且相对于辐照49°C,辐照73°C时,时间对KGM吸水率的影响缓慢增加。

2.3 SEM观测结果



a.KGM; b.I-KGM。

图6 KGM的扫描电子显微镜图(x1000)

Fig.6 SEM images of KGM(x1000)

图6微观形貌显示KGM膜截面结构紧密,是排列有序的层状结构,这种自组装成膜结构说明了膜的低吸水性能,能保持相对完整形态。I-KGM膜截面松散,孔洞和断裂较多,层状结构破坏较明显,这可能是红外光照使KGM分子解聚、断链所致。

2.4 FTIR检测结果

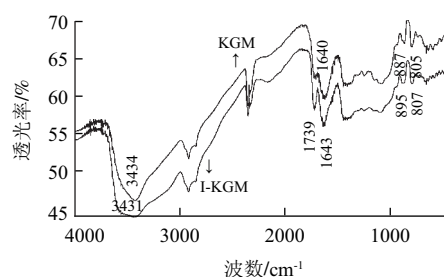


图7 KGM的红外光谱图

Fig.7 Infrared spectrum of KGM

由图7可知,在3448~3415 cm^{-1} 为多糖羟基伸缩振动吸收峰,I-KGM相对KGM吸收峰变宽,表明分子间氢键数量显著增多;I-KGM 1739 cm^{-1} 处的乙酰基特征吸收峰较KGM强度增大,说明乙酰基在分子中被大量暴露。I-KGM 1643 cm^{-1} 处的羰基吸收峰强于KGM,羰基含量增多表明红外辐照对KGM分子起有效氧化作用,实验结果证实了上述推论。KGM与I-KGM在895 cm^{-1} 和807 cm^{-1} 处的 β -D-糖苷键构型和吡喃环吸收振动峰的一致反映显示KGM主链结构未改变。

2.5 X射线检测结果

图8显示KGM和I-KGM均为弥散峰型,但较高衍射峰强度说明长程无序的主体结构中存在大量的微晶体。另外,KGM的结晶度明显高于I-KGM,微晶率计算结果显示 $\text{KGM} > \text{I-KGM}_{49^\circ\text{C}} > \text{I-KGM}_{61^\circ\text{C}} > \text{I-KGM}_{67^\circ\text{C}} > \text{I-KGM}_{73^\circ\text{C}}$ 。且随温度升高,衍射强度逐渐下降,结晶度也随之减小。表明红外辐照能破坏相对有序KGM分子结构,分子降解作用产生,分子排列的无序性增强,进一步佐证了上述结论。

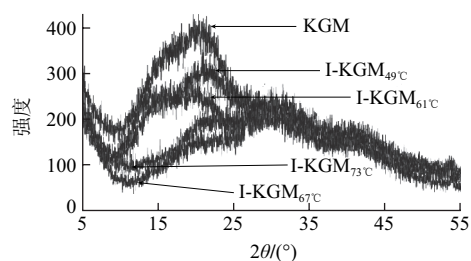


图8 KGM的X射线衍射图

Fig.8 X-ray diffraction of KGM

3 结 论

3.1 红外辐照对不同分子质量的KGM溶胶成膜的影响显著, KGM分子质量与膜吸水率下降百分比呈明显线性负相关性。

3.2 红外辐照温度与KGM膜吸水率存在负相关性; 较高光强度和较长辐照时间显著影响膜吸水性能, 导致膜部分溶于水, 丧失完整形态。

3.3 结构表征显示红外辐照致使KGM分子发生了氧化降解反应。

参考文献:

- [1] FANG Weixuan, WU Pengwu. Variations of konjac glucomannan (KGM) from *Amorphophallus konjac* and its refined powder in China[J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18(1): 167-170.
- [2] HARRINGTON J C, MORRIS E R. An unusual manifestation of phase separation in mixtures of disordered gelatin with konjac glucomannan[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(2): 460-467.
- [3] XIONG G Q, CHENG W, YE L X, et al. Effects of konjac glucomannan on physicochemical properties of myofibrillar protein and surimi gels from grass carp (*Ctenopharyngodon idella*)[J]. Food

Chemistry, 2009, 116(2): 413-418.

- [4] 郭振楚, 韩永生, 封惠侠. 三种多糖的光谱鉴定, 化学改性及活性[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(1): 25-27.
- [5] GAO S J, NISHINARI K. Effect of degree of acetylation on gelation of konjac glucomannan[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(1): 175-185.
- [6] KATO K, MATSUDA K. Studies on the chemical structure of konjac glucomannan[J]. Agric Biol Chem, 1969, 33(10): 1446-1453.
- [7] ZHANG F Y, ZHOU Y M, CAO Y, et al. Preparation and characterization of KGM/CdS nanocomposite film with low infrared emissivity[J]. Materials Letters, 2007, 61(26): 4811-4814.
- [8] 林晓艳, 陈彦, 罗学刚. 魔芋葡甘聚糖去乙酰基改性制膜特性研究[J]. 食品科学, 2002, 23(2): 21-24.
- [9] 庞杰. 资源植物魔芋的功能活性成分[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 127-145.
- [10] XU X, LI B, KENNEDY J F. Characterization of konjac glucomannan-gellan gum blend films and their suitability for release of nisin incorporated therein[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70(2): 192-197.
- [11] 庞杰, 谢建华, 张甫生. 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.
- [12] 陈彦, 林晓艳, 罗学刚. 改性天然高分子-魔芋葡甘聚糖膜的纳米形貌及力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3): 216-219.
- [13] 孙远明, 杨君, 张国权, 等. 可食性魔芋葡甘聚糖耐水耐高温复合膜的配方优化[J]. 农业工程学报, 2002, 18(6): 155-157.
- [14] 唐汝培, 杜予民, 樊李红. 魔芋葡甘聚糖/羧甲基淀粉共混膜及其阻水性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 181-184.
- [15] 谢建华, 庞杰, 林惠清, 等. 魔芋葡甘聚糖-卡拉胶共混膜制备及其性能研究初探[J]. 现代食品科技, 2007, 23(4): 26-28.
- [16] 刘廷国, 王洋, 李斌, 等. 纯化方法对魔芋葡甘聚糖结构及性能影响[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(3): 71-75.
- [17] 彭述辉, 温成荣, 姚闽娜, 等. 不同分子量魔芋葡甘聚糖凝胶性质研究[J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2011, 32(11): 151-157.
- [18] JIN Yang, ZHANG Hongbin, YIN Yimei, et al. Comparison of curdlan and its carboxymethylated derivative by means of Rheology, DSC, and AFM[J]. Carbohydrate Research, 2006, 341: 90-99.
- [19] 汪超, 李斌, 谢笔钧, 等. 魔芋葡甘聚糖羧甲基化方法改进研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(5): 140-144.
- [20] 陈士勇, 吕文平, 陈文平, 等. 乙醇溶液中魔芋葡甘聚糖膜的结构与性能研究[J]. 食品科学, 2010, 31(3): 106-109.