

文章编号:1671-1513(2011)02-0033-04

魔芋葡甘聚糖辐照改性产物结构分析与应用研究

耿胜荣, 李新, 廖涛, 熊光权, 叶丽秀, 夏和舟

(湖北省农科院农产品加工与核农技术研究所, 湖北武汉 430064)

摘要: 利用扫描电镜技术研究了魔芋粉、魔芋辐照接枝物、接枝物的再生物以及接枝物与尿素复合物的结构特征,探讨了接枝与再生及尿素复合对材料结构的影响. 结果表明,魔芋改性后由片状变为多孔结构,吸水倍数大增;再生后,由多孔结构变为树丛状结构,孔隙变大,吸水更强;与尿素复合后,基本保持网孔结构,但孔边缘变厚,部分出现断裂. 接枝产物对尿素溶液吸收不受尿素浓度的影响,溶胀凝胶中尿素含量与浓度呈线性关系, $Y = 269.4X - 0.01$, $R^2 = 0.9998$, 其中 Y 为尿素含量, X 为尿素浓度.

关键词: 魔芋; 辐照; 结构分析; 尿素

中图分类号: TS209

文献标志码: A

魔芋为天南星科魔芋属的一种多年生草本植物,地下有膨大的球茎. 魔芋球茎包括 80% 水分和 20% 的干物质,其中被称为“人体肠道的清道夫”的魔芋葡甘聚糖占干物质的 50% 以上^[1-2]. 魔芋葡甘聚糖(konjacglucomannan, 简称 KGM)是由葡萄糖和甘露糖以糖苷键相连形成的高分子聚合物, KGM 每个葡萄糖或甘露糖残基都有多个活性基团,可发生化学反应,达到改性的目的. 国内关于魔芋改性制备吸水材料的报道很多^[3-6],但系统地比较接枝改性前后材料结构变化,以推测结构与吸水性能的关系未见报道.

本研究以辐照法制备魔芋丙烯酸接枝物,采用材料表征常用工具—扫描电镜(SEM)观察接枝及再生对结构的影响,并将该接枝物与尿素复合. 魔芋吸水材料可添加到鱼、肉、面制品中,减少因水分蒸发造成的质构变化,保持货架期食品较好的品质,或者作为内包装中的干燥剂,防止食品原材料受潮霉变.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

⁶⁰Co- γ 辐照源,湖北省辐照实验中心,活度 $1.11 \times$

10^{16} Bq; Quanta 200 型扫描电镜,荷兰 FEI 公司; Christ Delta 1-24 型冷冻干燥机,德国.

魔芋粗粉, KGM 质量分数 40% ~ 60%, 武汉市强森魔芋有限公司; 丙烯酸、尿素、NaOH、二甲基亚砷,均为分析纯,国药集团化学有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 魔芋接枝产物及其再生物的制备

参照文献[1]方法. 称取 3 g 魔芋粉、充分溶胀在 131 mL 蒸馏水(60 °C)中,后加入 21 mL 丙烯酸和 12.9 mL 9.5 mol/L NaOH 混合液,搅拌至胶体中有大量气泡出现时停止,将胶体充氮封口,⁶⁰Co- γ 射线动态辐照 4 kGy. 照后胶体切分为 2 cm 厚的片状,一部分迅速放入液氮罐冷冻 15 min,立即转移至冻干机. 冻干条件:干燥升华时仓压 100 ± 10 Pa,干燥解析时仓压为 40 ± 10 Pa,解析时的搁板温度为 45 °C,干燥时间 25 h. 另一部分采用 50 °C 鼓风干燥,备用.

取约 1.0 g 冷冻干燥的接枝产物,充分溶胀在蒸馏水中,过夜. 将溶胀形成的胶体迅速液氮冷冻,冷冻干燥,得再生物. 冷冻干燥条件同上.

1.2.2 接枝物对尿素溶液的吸收倍数及释放性能的测定

配制质量分数为 0%, 10%, 20%, 30% 的尿素

收稿日期: 2011-01-10

基金项目: 农业部核农学重点开放实验室开放基金资助项目(KYJD09017); 湖北省农业科技创新中心项目.

作者简介: 耿胜荣,女,助理研究员,硕士,主要从事农产品辐照加工方面的研究.

溶液各 1 000 mL,精确称取 1.00 g 接枝物加入各溶液中,吸胀 1 h 后,称量形成的胶体重,记为 W_1 . 将各胶体在真空 40 °C 干燥至恒重,记录干重 W_2 . W_1 与 1 的比值即吸水倍数, W_2 与 1 的差值即吸收尿素的质量. 重复 3 次记平均值.

在常温下,按上述方法制备接枝物不同浓度尿素溶液饱和凝胶,记录凝胶释放液体的过程,并绘制缓释曲线.

1.2.3 接枝物与尿素复合物的制备

取冻干后的接枝物约 0.02 g,在 20% 尿素蒸馏水溶液中充分溶胀 4 h 后,取胶体快速冷冻,然后进行冷冻干燥,干燥后的样品备用.

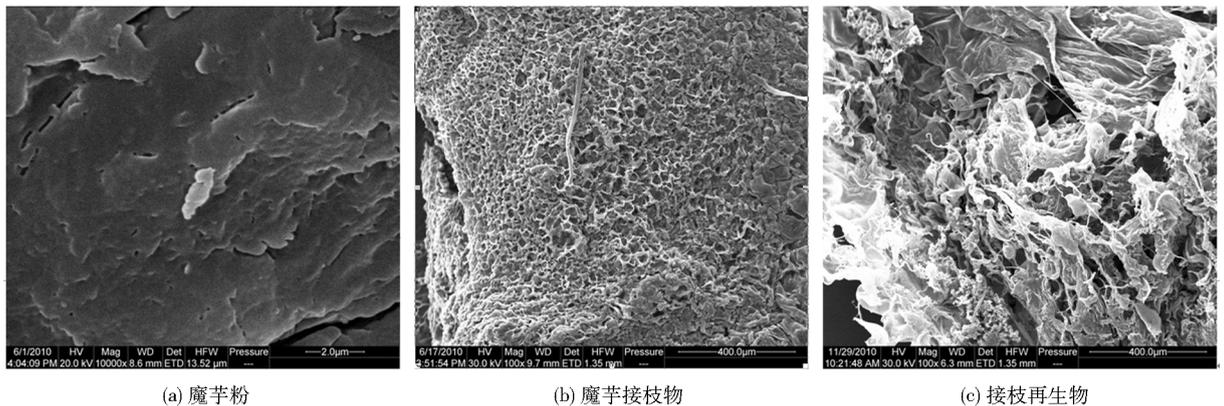
1.2.4 结构分析

将魔芋粉和冷冻干燥的接枝物、再生物、尿素复合物送至武汉大学测试中心做 SEM 分析. 检测条件:分辨率,高真空模式(30 kV):3.5 nm;加速电压 0.2~30 kV,连续可调;放大倍数 7~300 000 倍,连续可调;最大束流 2 μ A;样品室真空 6×10^{-4} ~2 600 Pa.

2 结果与分析

2.1 魔芋接枝和再生过程中对材料结构的影响

魔芋粉未接枝前是多层片状结构,较为疏松的层状结构决定其有一定的吸水能力(图 1(a)). 魔芋粉的分子链上接枝小分子丙烯酸后,魔芋大分子构型发生变化,导致产物表面结构呈现图 1(b)所示的孔状结构,外形似“方便面饼”,孔状结构决定其吸水能力聚增. 丙烯酸接枝到魔芋粉大分子链的同时,游离的丙烯酸与丙烯酸分子间发生均聚,形成均聚物,另外,接枝成功的丙烯酸分子间也发生反应,致使已形成的网络结构更为紧密,导致吸水膨胀空间有限,吸水下降. 在蒸馏水再生过程中,均聚物、反应不完全的魔芋粉等被洗脱的同时,接枝分子构型发生变化,更利于吸水,再生物则呈现疏松的树丛状结构(图 1(c)). 3 种样品的结构反映了其吸水特性. 再生吸水变大也可以从 AFM 图片观察到^[7].



(a) 魔芋粉

(b) 魔芋接枝物

(c) 接枝再生物

图 1 魔芋粉、魔芋接枝物和接枝再生物 SEM 图

Fig. 1 Scanning electron microscope photographs of konjac\grafter and regenerater

2.2 接枝物对尿素的吸收性能

不同质量分数尿素溶液中接枝物的吸收倍数没有显著性差异(表 1). 这主要是因为尿素是一个中性分子,它不影响聚合物主链上—COO 之间的静电排斥力. 另外,尿素分子上有亲水基团—NH₂,尿素溶解到水中后,不会改变聚合物—溶液之间的相互作用,因此,尿素浓度不会影响接枝物在其溶液的溶胀行为. 但接枝物吸胀后其中尿素含量也随尿素浓度升高而增大,差异显著. 这可能由于接枝物吸胀是体积膨大过程,同样体积的尿素溶液,浓度大则尿素含量多.

表 1 尿素浓度与复合量等的关系

Tab. 1 Relation between urea content and other indexes

浓度/%	吸收倍数	尿素含量/%	色差值
0	269.3 ± 2.1a	0 ± 0.0d	50.5 ± 0.05a
10	267.1 ± 3.6a	26.6 ± 0.1c	49.2 ± 0.02b
20	269.8 ± 4.8a	54.6 ± 0.7b	49.1 ± 0.01c
30	270.7 ± 3.8a	80.0 ± 0.5a	47.0 ± 0.03d

注:表中 a, b, c, d 为差异显著性标记, $p \geq 0.05$.

接枝物对尿素的复合可以通过调节尿素浓度来改变. 本研究发现,尿素复合量与浓度呈线性关系, $Y = 269.4X - 0.01$, $R^2 = 0.9998$,其中 Y 为复合

量, X 为尿素浓度. 对负载尿素后的缓释肥的白度进行了比较, 发现白度随浓度的升高而降低, 尿素浓度高, 则复合量较大, 形成的水凝胶白度显著低于对照组.

2.3 接枝物对尿素溶液的缓释性能

不同浓度饱和凝胶水肥释放速度在 24 h 内达到 20% 以上, 此后缓慢下降(图 2). 浓度越大, 释放速度越快, 原因与吸胀相似, 不同在于趋势相反. 尿素溶液密度大, 释放相同体积的液体, 对照组减轻重量少, 而处理组减轻重量多. 至第 15 d, 对照组保持率为 35.4%, 尿素浓度为 10%, 20% 和 30%, 接枝物凝胶保持率分别为 31.4%, 27.1% 和 23.8%. 保持率随浓度升高而下降.

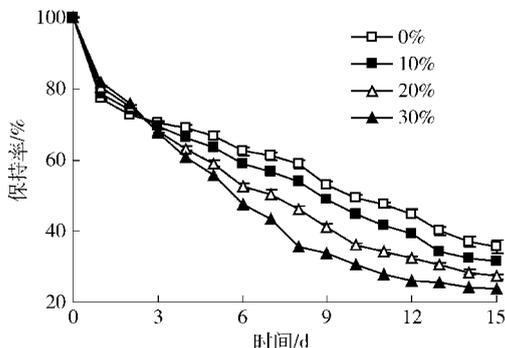


图 2 尿素浓度对接枝物凝胶保持率的影响

Fig. 2 Effect of urea content on weight keeping ability of fertilizer

2.4 尿素复合接枝物的结构

接枝物在尿素溶液中溶胀并真空干燥后, 样品表面呈现孔结构, 但孔间连接部分断裂(图 3), 推测是接枝物在溶胀过程中, 将部分未接枝的丙烯酸均

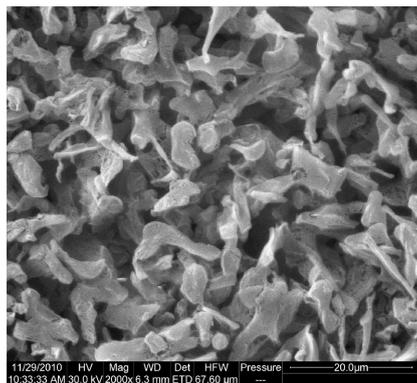


图 3 尿素复合物 SEM 图

Fig. 3 Scanning electron microscope photographs of grafter-loading-urea

聚物和碱等释放出去, 孔边缘变得细而薄, 又由于吸收了尿素溶液, 在干燥后, 水分释放, 但尿素保留, 孔边缘出现断裂, 因此, 虽然有类似再生的过程, 却出现与图 1(c) 不同的形貌特征.

3 结 论

1) 魔芋在接枝和再生两个阶段, 吸水倍数均有明显增大, 这是由于接枝使魔芋粉的分子形貌由片状变为网孔结构, 再生使接枝物脱除均聚物的同时, 分子构型变得更为规则, 形貌转变为树丛结构.

2) 魔芋接枝物对尿素溶液的吸收不受浓度的影响, 尿素含量与浓度呈线性关系, $Y = 269.4X - 0.01$, $R^2 = 0.9998$, 其中 Y 为尿素含量, X 为尿素浓度. 魔芋接枝物吸收尿素溶液释放速度比吸收水快, 而且浓度越大, 速度越快.

3) 尿素复合后, 接枝物保持疏松的网络结构. 证明该材料作为缓释肥料能起到保水保肥的作用. 魔芋吸水材料可作为食品添加剂, 保持食品适宜的水分含量, 或作为食品、医药材料的干燥剂, 减少外源水分入侵造成材料霉变.

参考文献:

- [1] 朱伯华, 杨玲, 谢国生, 等. 湖北省魔芋种植区划的系统分析[J]. 湖北农业科学, 2005(3): 11-13.
- [2] 谢建华, 庞杰, 朱国辉, 等. 魔芋葡甘聚糖功能研究进展[J]. 农业工程学报, 2004, 20(增刊): 301-304.
- [3] 李慧灵, 雷万学, 高霞, 等. 魔芋葡甘聚糖季铵盐接枝共聚物的合成及生物学活性[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2010, 31(1): 44-48.
- [4] 吴海燕, 陈颖. 羧甲基魔芋葡甘露聚糖对 L929 细胞体外毒性的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(7): 416-419.
- [5] 安青, 周秋菊, 罗立新. 强酸型魔芋葡甘聚糖基离子交换树脂的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(1): 139-142.
- [6] 邵恽, 邱舒, 张文莉, 等. 交联羧甲基魔芋葡甘露聚糖空心微球制备及应用[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(3): 389-392.
- [7] 耿胜荣, 李新, 廖涛, 等. 用 AFM 分析魔芋辐照接枝聚合物的构效关系[J]. 原子能科学技术, 2010, 44(8): 1019-1024.

Structural Analysis of Konjac-Graft-Acrylic Acid Modified by $^{60}\text{Co-}\gamma$ Irradiation and Its Application

GENG Sheng-rong, LI Xin, LIAO Tao, XIONG Guang-quan, YE Li-xiu, XIA He-zhou
(*Institute for Farm Products Processing and Nuclear-Agricultural Technology, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430064, China*)

Abstract: The structure of konjac, konjac-graft-acrylic acid (AA), and regenerant of graft were studied with scanning electron microscope (SEM). The effect of grafting, regenerating and urea loading on konjac structure were discussed. The results showed that the konjac's piece structure were transformed into grafter's dense network structure by grafting, the grafter's dense network structure was transformed into regenerant's tussocky structure by regeneration, and the grafter's structure was transformed into thick network by urea loading and the urea was filled in the hole. The urea absorptivity of grafter was not influenced by the concentration of urea solution. The urea content of the swollen gel showed a linear relationship with the concentration of urea solution ($R^2 = 0.9998$).

Key words: konjac; irradiation; structure analysis; urea

(责任编辑:叶红波)

(上接第 32 页)

Preparation of Soy Peptides by Hydrolyzing Soybean Powder with Combined Enzymes

DOU Shen, REN Wen-ya, YANG Chun-xia, YU Guang-xin, XU Jin, LIAO Yong-hong
(*School of Food/Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Food Additives and Ingredients, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China*)

Abstract: The effects of substrate concentration, pH, temperature, enzyme dosage, accelerant of enzymatic hydrolysis and time on the hydrolysis of soybean powder by the combined enzymes of Alcalase and papain were studied in this paper. The optimal conditions of enzymatic hydrolysis were obtained by using one-factor and orthogonal design, which were as follows: substrate concentration of 4.5%, combined enzyme dosage (the ratio of Alcalase to papain 2:1) of 2640 U/g, 5 mmol/L of Mn^{2+} , pH 8.5, 60°C, and reaction time of 180 min. Under the optimal conditions, the degree of hydrolysis (DH) could reach 17.8%.

Key words: soybean powder; hydrolysis; DH

(责任编辑:叶红波)