

激光对魔芋葡甘聚糖降解的初步探究

林婉媚, 倪永升, 李源钊, 庞杰, 吴春华

福建农林大学食品科学学院, 福建 福州 350002

摘要 为降低魔芋葡甘聚糖(KGM)的分子质量,提升其在食品、医药、材料等领域的应用潜力,采用激光辅助过氧化氢的方法对质量浓度为 0.01 g/mL 的 KGM 溶液进行降解,借助粘度计、流变仪初步确定较优的降解条件,再利用差示扫描量热法(DSC)、傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪对筛选出的 KGM 降解产物进行表征,并初步探究出其降解机理。结果表明:当激光功率为 10 W,过氧化氢的体积分数为 1.5%,处理时间为 2 min 时,KGM 的降解效果较佳,黏度由 7.2 Pa·s 降至 3.17 Pa·s;在该降解条件下得到的 KGM 降解产物的储能模量与损耗模量的交汇点后移,分子间的缠结减弱,分子质量减小;DSC 热吸收峰对应的温度由 301 °C 升为 326 °C,热稳定性升高;降解前后 KGM 的红外光谱无明显变化,特征官能团保持不变。本研究可为 KGM 的有效降解提供一种新思路。

关键词 激光光学; 协同降解; 激光降解; 魔芋葡甘聚糖; 过氧化氢

中图分类号 S539

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.051407

Preliminary Study on Degradation of Konjac Glucomannan by Laser

Lin Wanmei, Ni Yongsheng, Li Yuanzhao, Pang Jie, Wu Chunhua

College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China

Abstract In order to reduce the molecular weight of konjac glucomannan (KGM), and enhance its application in the fields of food, medicine and materials, we adopt the laser combination with hydrogen peroxide to degrade the KGM solution of 0.01 g/mL. Viscosity meter and rheometer are used to determine the better degradation conditions, and then differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy are used to characterize the selected KGM degradation products, and the degradation mechanism is studied preliminarily. The results show that the viscosity of KGM decreases from 7.2 Pa·s to 3.17 Pa·s when the laser power is 10 W, the volume fraction of hydrogen peroxide is 1.5%, and the treatment time is 2 min. For the KGM obtained under the above condition, the intersection point of storage modulus and loss modulus moves backward, the intermolecular entanglement weakens and the molecular mass reduces. The temperature corresponding to thermal absorption peak of DSC increases from 301 °C to 326 °C, and the thermal stability rises. There are no significant changes in the infrared spectra of KGM before and after degradation, and the characteristic functional groups remain unchanged. This study can provide a new idea for the effective degradation of KGM.

Key words laser optics; synergistic degradation; laser degradation; konjac glucomannan; hydrogen peroxide

OCIS codes 140.3440; 140.3580; 300.6300

1 引言

魔芋葡甘聚糖(KGM)因具有独特的凝胶性^[1]、成膜性^[2]、生物相容性^[3]而被广泛应用于食品、化妆

品、制药和保健品等领域^[4-5],但天然 KGM 的分子质量大、黏度高^[6],这在很大程度上限制了它的应用。因此,如何有效降解 KGM 已成为国内外研究的热点。

收稿日期: 2017-10-14; 收到修改稿日期: 2017-11-27

基金项目: 国家自然科学基金(31772045)、福建省自然科学基金(2017J01155)

作者简介: 林婉媚(1995—),女,硕士研究生,主要从事魔芋葡甘聚糖降解及其应用方面的研究。

E-mail: wanmeilin555@163.com

导师简介: 庞杰(1965—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事天然大分子物质结构与活性方面的研究。

E-mail: pang3721941@163.com(通信联系人)

目前,降解 KGM 的方法主要有酸水解^[7]、酶水解^[8]、物理降解^[9]和辐射降解^[10]。李涛等^[7]采用盐酸和过氧化氢对 KGM 进行降解,虽然该方法可在一定程度上降解 KGM,但因盐酸存在易挥发、水解耗时长、会对环境造成一定程度的污染而无法被广泛应用;Jian 等^[8]采用甘露聚糖酶和 γ 射线对 KGM 进行降解,酶解温度为 50 °C,酶解时间为 24 h,虽然通过该法能够获得分子质量小于 1000 u 的 KGM 寡糖,但存在着酶易失活、操作费时、程序繁琐等弊端;Li 等^[9]利用 50 W 的超声波在一定程度上实现了 KGM 的降解,降解时间为 10~20 min,但是此法的收率较低,生产成本很高;Jin 等^[10]利用 γ 射线和乙醇对 KGM 进行降解,但乙醇在辐射过程中易挥发,导致其无法发挥应有的降解作用。

运用激光对大分子物质进行降解具有降解效率高、成本低、操作简单等优点^[11]。例如,利用脉冲激光对 2,4,5-三氯苯酚进行光催化降解,能够解决光子利用率低、反应器设计复杂、光催化剂的回收和固定化技术及光催化剂的污染与活化等许多降解问题;利用脉冲激光对废水中的苯酚进行降解能够大大提高降解速率,但将激光技术用于多糖降解的研究目前尚未见报道。此外,Pan 等^[12]曾采用 γ 射线和过氧化氢协同降解 KGM,证明过氧化氢的存在会明显增强辐射降解的效果,且大量降解多糖的研究一致证明协同降解^[13-15]比单一的物理、化学和生物降解方法更加高效。因此,本研究采用激光和过氧化氢协同降解 KGM。

2 实验

2.1 激光操作参数

本研究采用的激光器为二氧化碳激光器^[16-17],该激光器的效率高,可发射 10.6 μm 的可见红色激光,是一种比较理想的激光器。在其他条件相同的前提下,设定激光功率变化范围为 7.5~15 W,降解后的 KGM 的静态黏度见表 1。由表 1 可知:随着激光功率改变,KGM 的黏度变化无规律;当功率为 10 W 时,KGM 的黏度最小。在辐照过程中,当功率大于 10 W 后,KGM 溶液中出现了黑色的小焦块,这可能是因为大功率下 KGM 的碳骨架被破坏,静态黏度升高,降解效果不明显,故本研究初步确定激光降解功率为 10 W。激光器发射双脉冲,出光时间为 90 ms,间隔时间为 90 ms,单次脉冲能量约为 1.8 kJ,相关参数见表 2。

表 1 不同功率激光处理后 KGM 的黏度

Table 1 Viscosity of KGM after treatment with different laser powers

Laser power/ W	7.5	10	12.5	15
Static viscosity of KGM / (Pa·s)	5.83	3.17	7.32	8.24

表 2 激光器技术参数

Table 2 Technical parameters of laser

Model	Rated power / W	Wavelength / μm	Power density / ($\text{W}\cdot\text{mm}^{-2}$)	Output spot diameter / mm
JNS-CO-01	50	10.6	5	2

2.2 激光降解 KGM

称取 3.00 g KGM 加入到 300 mL 蒸馏水中,以 500 r/min 的转速搅拌 7 h,得到质量浓度为 0.01 g/mL 的 KGM 溶液;将其平均分为 2 组,A 组样品平均分装在 7 个烧瓶中,再用功率为 10 W 的激光对 7 个样品分别进行 0,1,2,3,4,5,6 min 的激光处理,并标记为 0 号、1 号、2 号、3 号、4 号、5 号、6 号样品;在 B 组样品中加入体积分数为 1.67% 的过氧化氢,进行同样的激光处理,得到的样品分别记为 0+号、1+号、2+号、3+号、4+号、5+号、6+号样品,示意图如图 1 所示。

2.3 初步确定激光降解 KGM 较优条件的实验

2.3.1 黏度的测定

在常温下,使用 NDJ-55 型数字式粘度计分别测定 A 组、B 组样品的黏度。

2.3.2 流变性能的测定

先将 A 组、B 组样品在 5000 r/min 的转速下离心 10 min,然后利用 MCR301Rheoplus 型流变仪进行剪切应力指标的测定,测试温度为 25 °C,剪切速率的范围为 0.1 ~ 150 s^{-1} 。

2.4 KGM 降解产物的表征

2.4.1 模量的测定

在常温下,利用 MCR301Rheoplus 型流变仪测定 0 号、0+号、2 号、2+号样品的储能模量(G')和损耗模量(G''),频率变化范围为 0.1~100 Hz。

2.4.2 DSC 的测定

将 0 号、0+号、2 号、2+号样品进行 24 h 冷冻干燥后,利用 200 F3 型差示量热扫描仪进行差示扫描量热法(DSC)分析,温度范围为 25 ~ 600 °C,升温速率为 15 °C · min⁻¹。

2.4.3 红外光谱的测定

将 0 号、0+号、2 号、2+号样品进行 24 h 冷冻

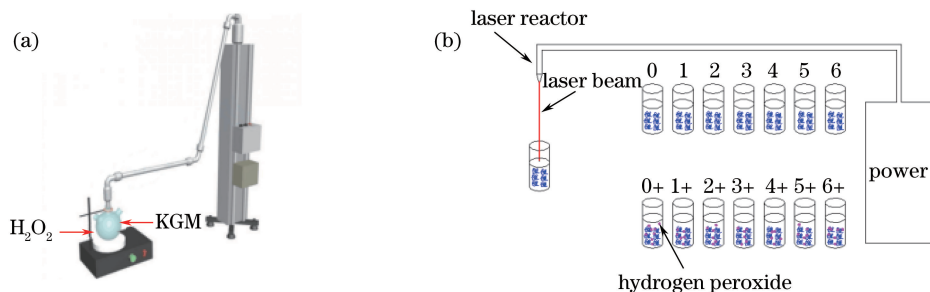


图1 激光处理示意图。(a)设备操作简图;(b)样品处理图

Fig. 1 Schematics of laser processing. (a) Diagram of equipment operating; (b) diagram of sample processing

干燥后,利用 Cary 670-FTIR+610-FTIR 光谱仪进行红外光谱的测定,测定波数范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,平行测量 3 次。

3 实验结果

3.1 激光降解 KGM 较优条件的初步确定

3.1.1 黏度分析

激光处理时间对 A 组样品黏度的影响如图 2 所示。

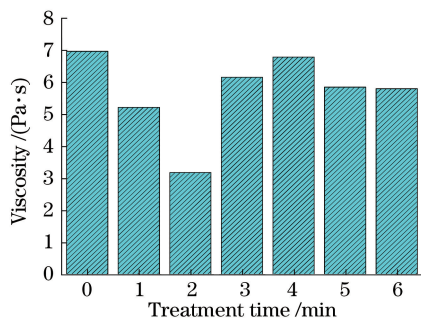


图2 激光处理时间对 A 组样品黏度的影响

Fig. 2 Effect of laser treatment time on viscosity of group A samples

由图 2 可见:在无过氧化氢存在的条件下,不同的激光处理时间均可使 KGM 的黏度降低;处理时间为 1,3,4,5,6 min 时,黏度降幅分别为 25.1%、11.6%、40.5%、2.6%、16.1%,降幅均不超过 50%;激光处理时间为 2 min 时,样品的黏度最低,为 $3.17 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,降幅为 54.5%,降幅最大,降解效果最好。故初步确定较佳的激光降解时间为 2 min。

激光处理时间对 B 组样品黏度的影响如图 3 所示,可以看出:在有过氧化氢存在的条件下,不同的激光处理时间也均可使 KGM 的黏度降低,并且总体降幅更大;处理时间为 1,3,4,5,6 min 时,样品黏度的降幅分别为 48.3%、18.6%、40.5%、13.2%、40.3%,降幅亦均不超过处理时间为 2 min 的样品;激光处理 2 min 的样品的最终黏度为 $2.34 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,与

最初的黏度相比,降幅高达 80%。故确定最佳的激光降解时间为 2 min。此外,与 2 号样品相比,2+号样品黏度的降幅更大,降解效果更佳,表明过氧化氢的加入会进一步增强激光的降解效果。

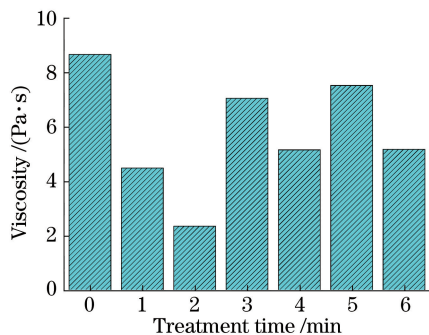


图3 激光处理时间对 B 组样品黏度的影响

Fig. 3 Effect of laser treatment time on viscosity of group B samples

3.1.2 流变性能分析

对激光功率为 10 W,激光处理时间分别为 0, 1,2,3,4,5,6 min 的两组样品分别进行静态剪切分析,剪切速率的变化范围为 $0.1 \sim 150 \text{ s}^{-1}$,结果如图 4 所示。

根据图 4 可知:所有样品皆符合非牛顿流体特性,存在明显的剪切稀化现象。在低剪切速率时,样品的黏度较大,分子间交联紧密,原因可能是被剪切力破坏的分子所占比例较低,故黏度未明显下降,呈现平稳状态。随着剪切速率增大,分子间的交联被大范围破坏,黏度大幅下降,且加入过氧化氢的 B 组样品的总体黏度降幅更大。A、B 两组样品中皆是激光处理时间为 2 min 时的黏度最低,且 2+号样品的黏度低于 2 号样品的黏度,再次表明过氧化氢可促进激光降解 KGM,这与黏度的测定结果一致。通过以上黏度分析和流变性能分析可初步确定激光降解 KGM 的较佳时间为 2 min,故选取 0 号、0+号、2 号、2+号样品进行模量分析、DSC 分析和红外光谱分析。

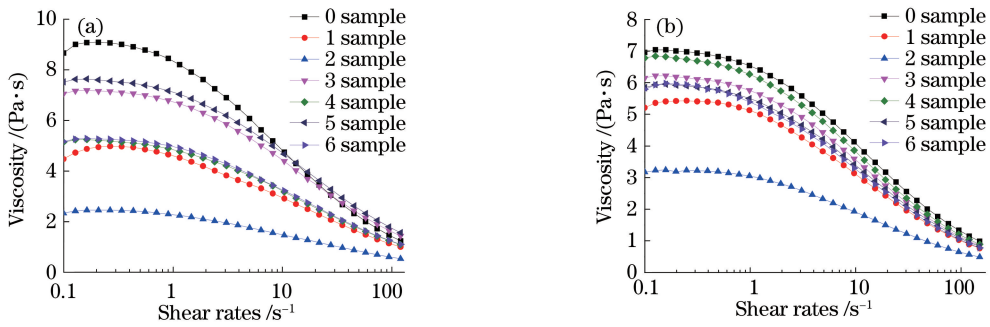


图4 激光处理后KGM样品的稳定剪切黏度。(a) A组样品;(b) B组样品

Fig. 4 Stable shear viscosity of KGM samples after laser treatment. (a) Group A samples; (b) group B samples

3.2 KGM的模量

基于以上对KGM黏度和流变性能的分析,选取0号、0+号、2号、2+号样品进行模量分析,结果如图5所示。

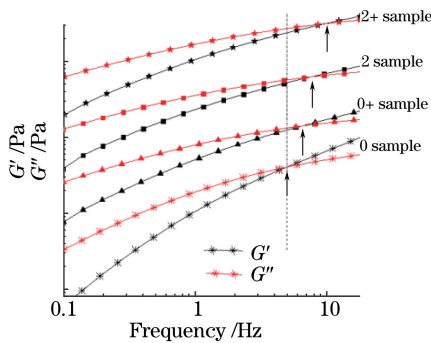


图5 最佳降解条件下KGM的模量

Fig. 5 Modulus of KGM under optimum degradation conditions

由图5可见;随着频率增加,所有样品的 G' 和 G'' 均逐渐增加,属于典型的多糖溶液的流动模型。其中, G' 反映黏弹性的大小, G'' 反映黏性的大小。在低频率处, G'' 大于 G' ,分子链处于自由伸展的状态,体系以黏性为主,表明样品的黏度较大,损耗模量主要是通过黏性流动而损耗;随着剪切力继续增大, G' 增加的速率均比 G'' 高,最终 G' 和 G'' 交汇,表明此时体系形成了较稳定的凝胶结构。以0号样品为标准,0+号、2号、2+号样品动态模量的交汇点依次后移,表明凝胶形成的难度逐渐变大,说明KGM的分子质量逐渐减小,KGM的降解效果越来越好,2+号样品的降解效果最佳。此外,0+号样品的降解效果比0号样品的降解效果略好,说明过氧化氢可以在一定程度上促进KGM降解,该现象与黏度测定和流变性能分析的结论一致。

3.3 DSC分析

选取0号、0+号、2号、2+号样品进行DSC分

析,结果如图6所示。

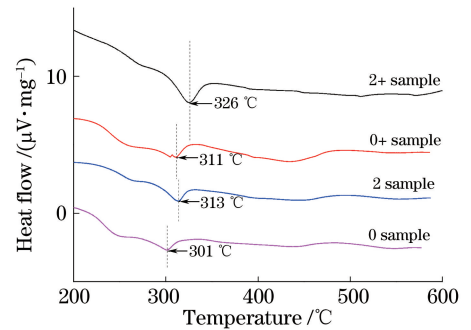


图6 最佳降解条件下KGM的DSC分析结果
Fig. 6 DSC analysis of KGM under optimum degradation conditions

DSC曲线可用来表征KGM在激光降解后的热稳定性。由图6可知;KGM热性能的变化均发生在300 $^{\circ}\text{C}$ 左右,经过激光辐射处理的KGM的热稳定性均比无激光处理的更优;2号样品和2+号样品的热吸收峰对应的温度分别比0号试样高12 $^{\circ}\text{C}$ 和25 $^{\circ}\text{C}$;0+号样品降解后的热吸收峰对应的温度比0号样品的高10 $^{\circ}\text{C}$ 。结合2号样品的分析说明,若单独采用激光或过氧化氢对KGM进行降解处理,则KGM的热稳定性无明显提高;但是,使用激光和过氧化氢协同降解KGM后,其热稳定性可得到大幅度提高。通过该结果可以肯定激光协同过氧化氢的降解方法能够显著提高KGM的热稳定性。

3.4 红外光谱分析

选取0号、0+号、2号、2+号样品进行红外光谱分析,结果如图7所示。

由图7可知:样品在3430 cm^{-1} 和2925 cm^{-1} 处皆有吸收峰,这些吸收峰是由KGM甲基中的—OH和C—H延伸而引起的;在1728 cm^{-1} 处出现的特征吸收峰是由KGM中存在的C=O引起的;在879 cm^{-1} 处出现的吸收峰是由 β -糖苷键引起的,其

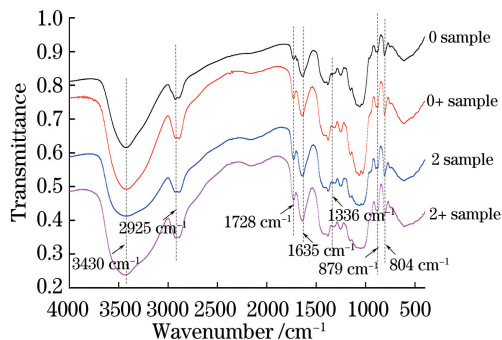
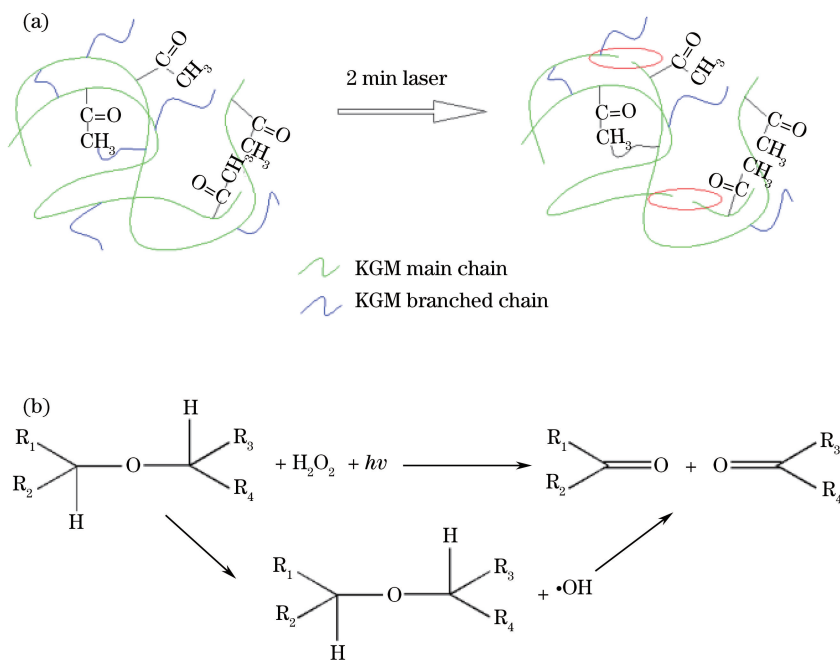
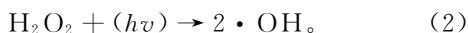
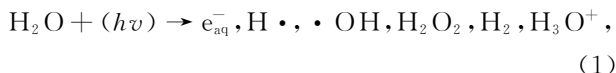


图7 最佳降解条件下KGM的红外光谱分析

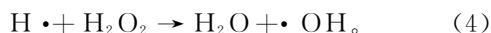
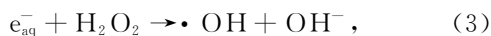
Fig. 7 FT-IR analysis of KGM under optimum degradation conditions

图8 激光降解机理图。(a)分子链断裂;(b) β -1,4糖苷键断裂Fig. 8 Diagrams of laser degradation mechanism. (a) Molecular chain cleavage; (b) β -1,4 glycosidic bond cleavage

激光发射出的光子会促使 H_2O 分解产生 $\cdot\text{OH}$, 并且过氧化氢的加入会进一步增加其含量, 从而增强激光的降解效果, 具体反应如下^[18-19]:



在激光辐射过程中, e_{aq}^- 和 $\text{H}\cdot$ 会与 H_2O_2 发生如下反应:



通过如上的化学反应, 在激光和过氧化氢同时存在的情况下, KGM 溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 浓度上升, 而 $\cdot\text{OH}$ 是一种超氧化剂, 极易夺取 KGM 分子链中

吸收峰由上至下逐渐变缓, 直到 2+ 号样品吸收峰消失, 这是由于激光和过氧化氢会引起 KGM 溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的含量上升, 直接促进糖环解开, 导致 KGM 降解。上述 4 个样品的红外光谱随着波数的变化趋势基本一致, 说明待测样品经过各种处理后的化学结构无明显改变。

4 分析与讨论

激光照射后, KGM 分子由原来的长链变成短链, 在宏观上表现为 KGM 溶液的黏度降低, 在微观上表现为 β -1,4 糖苷键的断裂, 降解机理如图 8 所示。图中 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 表示 KGM 链上的糖残基。

与碳相连接的 H 原子, 因此, 最终会直接导致 KGM 分子链中的 β -1,4 糖苷键断裂, 进而降低其分子量。激光降解前后的分子结构如图 9 所示。

5 结论

在激光功率为 10 W, 且有过氧化氢存在的条件下, 激光和过氧化氢的共同作用可以促进 β -1,4 糖苷键的断裂, 实现 KGM 的高效降解, 降解后的 KGM 黏度明显下降, 能够解决目前市场上因 KGM 黏度较大而产生的应用局限。与化学降解、酶降解等传统降解方法相比, 该降解方法具有环保高效、耗时短且成本低的特点, 可为 KGM 的高效降解提供一种新方法。

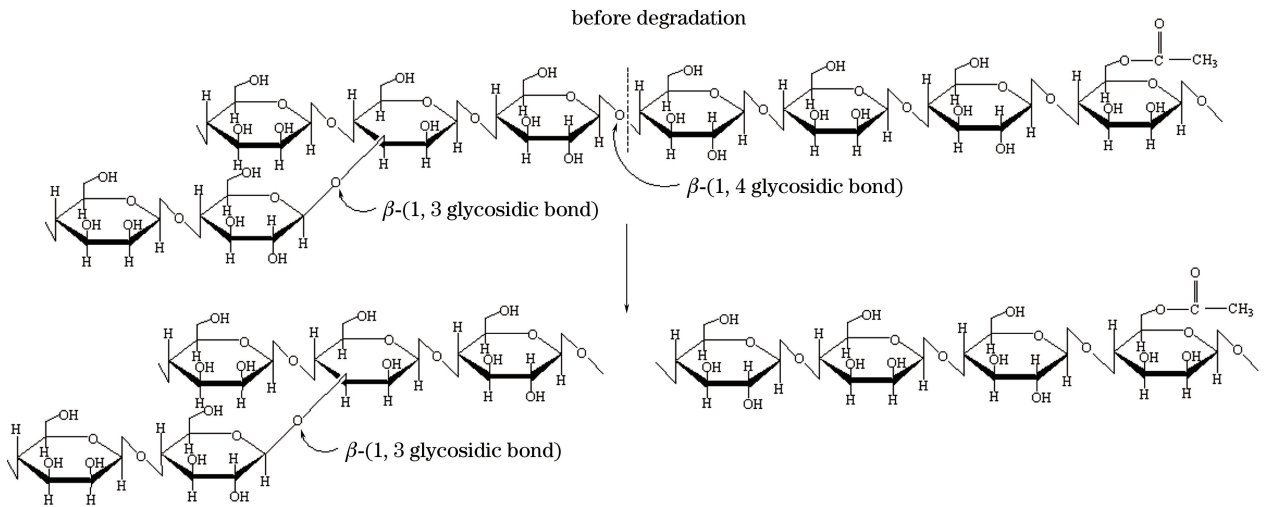


图9 激光降解前后的分子结构

Fig. 9 Molecular structures before and after laser degradation

参 考 文 献

- [1] Mao C F, Klinthong W, Zeng Y C, *et al.* On the interaction between konjac glucomannan and xanthan in mixed gels: an analysis based on the cascade model [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(1): 98-103.
- [2] Wu C H, Peng S H, Wen C R, *et al.* Structural characterization and properties of konjac glucomannan/curdlan blend films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(2): 497-503.
- [3] Prawitwong P, Takigami S, Phillips G O. Effects of γ -irradiation on molar mass and properties of konjac mannan [J]. *Food Hydrocolloids*, 2007, 21 (8): 1362-1367.
- [4] Alonso-Sande M, Teijeiro-Osorio D, Remuán-López C, *et al.* Glucomannan, a promising polysaccharide for biopharmaceutical purposes [J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2009, 72 (2): 453-462.
- [5] Behera S S, Ray R C. Konjac glucomannan, a promising polysaccharide of *Amorphophallus konjac*, K. Koch in health care [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 92: 942-956.
- [6] Chua M, Baldwin T C, Hocking T J, *et al.* Traditional uses and potential health benefits of *Amorphophallus konjac* K. Koch ex N. E. Br [J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2010, 128(2): 268-278.
- [7] Li T, Ma M H, Wu Y L. Preliminary studies on degradation of konjac glucomannan with acid and H_2O_2 [J]. *Food & Fermentation Technology*, 2009, 45(1): 35-39.
- [8] Jian W, Sun Y, Huang H, *et al.* Study on preparation and separation of konjac oligosaccharides [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2): 1218-1224.
- [9] Li J, Li B, Geng P, *et al.* Ultrasonic degradation kinetics and rheological profiles of a food polysaccharide (konjac glucomannan) in water [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 70: 14-19.
- [10] Jin W P, Xu W, Li Z S, *et al.* Degraded konjac glucomannan by γ -ray irradiation assisted with ethanol: preparation and characterization [J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 36: 85-92.
- [11] Wang S L, Fang F Z. High power laser and its development [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(9): 090005.
- 王狮凌, 房丰洲. 大功率激光器及其发展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(9): 090005.
- [12] Pan T, Peng S, Xu Z, *et al.* Synergetic degradation of konjac glucomannan by γ -ray irradiation and hydrogen peroxide [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 93(2): 761-767.
- [13] Kang B, Dai Y D, Zhang H Q, *et al.* Synergetic degradation of chitosan with gamma radiation and hydrogen peroxide [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2007, 92(3): 359-362.
- [14] Morais S, Heyman A, Barak Y, *et al.* Enhanced cellulose degradation by nano-complexed enzymes:

- synergism between a scaffold-linked exoglucanase and a free endoglucanase [J]. *Journal of Biotechnology*, 2010, 147(3/4): 205-211.
- [15] Duy N N, Dang V P, Anh N T, *et al.* Synergistic degradation to prepare oligochitosan by γ -irradiation of chitosan solution in the presence of hydrogen peroxide [J]. *Radiation Physics & Chemistry*, 2011, 80(7): 848-853.
- [16] Li H, Feng J D, Tan R Q, *et al.* Coupling efficiency of CO₂ laser resonator with rectangular waveguide [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44 (7): 0701003.
李辉, 冯继东, 谭荣清, 等. 矩形波导 CO₂ 激光器谐振腔耦合效率研究 [J]. *中国激光*, 2017, 44(7): 0701003.
- [17] Wang Z, Peng H, Wang W, *et al.* Discharge uniformity and impedance matching of multi-group electrodes for 3 kW radio frequency slab CO₂ lasers [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(3): 0314002.
王振, 彭浩, 王炜, 等. 3 kW 射频板条 CO₂ 激光器多电极放电均匀性与阻抗匹配性 [J]. *光学学报*, 2017, 37(3): 0314002.
- [18] Yue W, Yao P J, Wei Y N, *et al.* Synergetic effect of ozone and ultrasonic radiation on degradation of chitosan [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2008, 93(10): 1814-1821.
- [19] Hien N Q, Dang V P, Duy N N, *et al.* Degradation of chitosan in solution by gamma irradiation in the presence of hydrogen peroxide [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(1): 935-938.