第7卷 无锡轻工业学院学报 Vol.7
第4期 JOURNAL OF THE WUXI INSTITUTE OF LIGHT INDUSTRY 1988 No.4

田菁胶提取方法及其特性的研究

潘 东 周世英

（油粮系）

摘 要

本文探讨了提取田菁胶的新方法，这种方法不需经过胚乳的分离而是直接从田菁籽中经浸泡软化、组织捣碎、乙醇沉淀和真空干燥而得。试验结果表明：用0.01% $NaHSO_3$ 溶液浸泡，捣碎8分钟，加水量为40毫升/克田菁籽，乙醇为20毫升/克田菁籽，则田菁籽中田菁胶的回收率为83.3%，与干法磨胚而得的田菁胶相比，其粘度增加5倍，水不溶物含量降低75%，本文研究了该田菁胶的流变性以及在溶剂分级后不同产品的性质，研究了田菁胶与瓜尔胶，羧甲基纤维素纳（CMC）的共混效应，结果表明田菁胶与CMC以4：6混合可得到粘度提高64%的均匀共混物。

主题词：田菁；瓜尔豆；增稠剂；提取

前 言

田菁[Sesbania Cannabina (Retz.) Per]主要产于我国东南沿海地区，是一种经济植物，早年人们用它的杆制麻，用种植田菁的办法来改善盐碱地。在国外，由于原料缺乏而研究较少，82年日本太阳化学株式会社曾用中国的田菁胶作为冰淇淋稳定剂[1]。在国内也已有较多的研究，如研制出的干法及湿法等提取工艺以及一些应用[2]，目前主要应用于矿冶、石油、纺织等方面，但在食品工业中的应用报道甚少。

田菁胶在食品中主要可作为增稠剂、稳定剂。现阶段我国食品工业中应用较多的瓜尔胶、果胶、阿拉伯胶等增稠剂都需要进口，且价格昂贵，为了节省外汇，许多科技工作者正以不同途径寻找代用品，其中田菁胶与瓜尔胶结构相同、性质相似(表1)，又以它们的经济实用著称，因此，田菁胶是最有前途的代用品之一。

表1 田菁胶与瓜尔胶的性质比较[1]

植物胶	内胚乳总糖(%)	水不溶物含量(%)	半乳糖：甘露糖	粘度*(Pa·S)
田菁胶	85.9	24.3	1：2.0	1218
瓜尔胶	84.3	19.0	1：2.0	3519

* 粘度用乌氏毛细管粘度计测定，浓度为1%(w/w)，温度25℃

本文1988年4月3日收到。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

田菁胶与瓜尔胶的多糖结构都是以β(1→4)糖苷键相连的D-甘露糖为主链，以α(1→6)糖苷键相连的D-半乳糖为支链，两者在水中都能形成较高粘度的胶体，这是由于它们分子链上的亲水基团—OH水化而成的，但田菁胶的粘度比瓜尔胶低得多，水不溶物含量也较高，说明田菁胶的性能比瓜尔胶差。

多糖水溶液的粘度与许多因素有关，就其本身的结构来讲，胶的颗粒分散性、分子状态以及分子量等因素是比较重要的，外界因素中，提取方法对田菁胶的品质有直接关系。在提取过程中，某些因素如热、摩擦、杂质分离不干净等可引起分子降解和影响胶液粘度，而通过采取某些措施如增粘、提纯等又可提高原来的胶液粘度。本课题的意图就是找一种新的提取方法，以提高田菁胶的粘度和纯度及稳定性，从而达到代替瓜尔胶和合成添加剂CMC的目的。

1　材料与方法

1.1　原材料

田菁籽由江苏省盐城农科所提供

1.2　方　法

1.2.1　提取田菁胶的流程图如图1所示(该法制备的田菁胶称为溶剂沉淀法田菁胶)。

1.2.2　纸层析(Paper Chromatography，简称PC分析)　田菁胶用H_2SO_4水解后中和，以正丁醇：醋酸：水＝4：1：1.5溶液作为展层剂，0.8摩尔磷酸、5%医用磺胺的丙酮溶液为显色剂，进行PC分析[4]，总糖分析采用酚－硫酸法[5]。

1.2.3　表观粘度及其与浓度、温度、pH、剪切速率的关系　分别称需要量的田菁胶CMC，将其溶胀于蒸馏水中，静置过夜，搅拌1小时，用NDJ—79型旋转粘度计在不同浓度、不同温度、不同pH、不同剪切速率下测定其表观粘度。

1.2.4　特性粘度　乌氏粘度计经校正后[6]测定特性粘度[7]

1.2.5　溶剂分级　田菁胶加水制成0.3%溶液，离心去杂质，加入95%乙醇，分离得到再次纯化的田菁胶，用丙酮洗涤三次，真空干燥。所得田菁胶加蒸馏水制备成0.3%稀溶液，室温下逐批用95%乙醇沉淀，分离。每批沉淀用无乙醇75毫升。

1.2.6　田菁胶与瓜尔胶、CMC的共混　分别称1克田菁胶、瓜尔胶、CMC溶胀于100毫升蒸馏水中，静置过夜，搅拌1小时，然后，田菁胶分别与瓜尔胶、CMC按100：0；90：10；80：20；70：30；60：40；50：50；40：60；30：70；20：80；10：90；0：100的比例混合均匀，在25℃用旋转粘度计第Ⅱ单元2号转筒($\dot{\gamma}=344S^{-1}$)测定表观粘度。

2　结果与讨论

2.1　工艺条件的选择

田菁籽用$NaHSO_3$溶液浸泡，主要作用是漂白，经$FeCl_3$溶液试验，浸泡液中存在大量鞣质，这是引起褐变的主要原因，因此以$NaHSO_3$抑制这种褐变作用，经白度测定，用0.01%$NaHSO_3$溶液浸泡后制备的田菁胶比经清水浸泡后制备的产品白度提高32%。

影响田菁胶得率的主要因素是捣碎时间、加水量。通过正交试验得出：捣碎时间为8分钟，加水量为40毫升/克田菁籽时得率最高，为26.2%。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

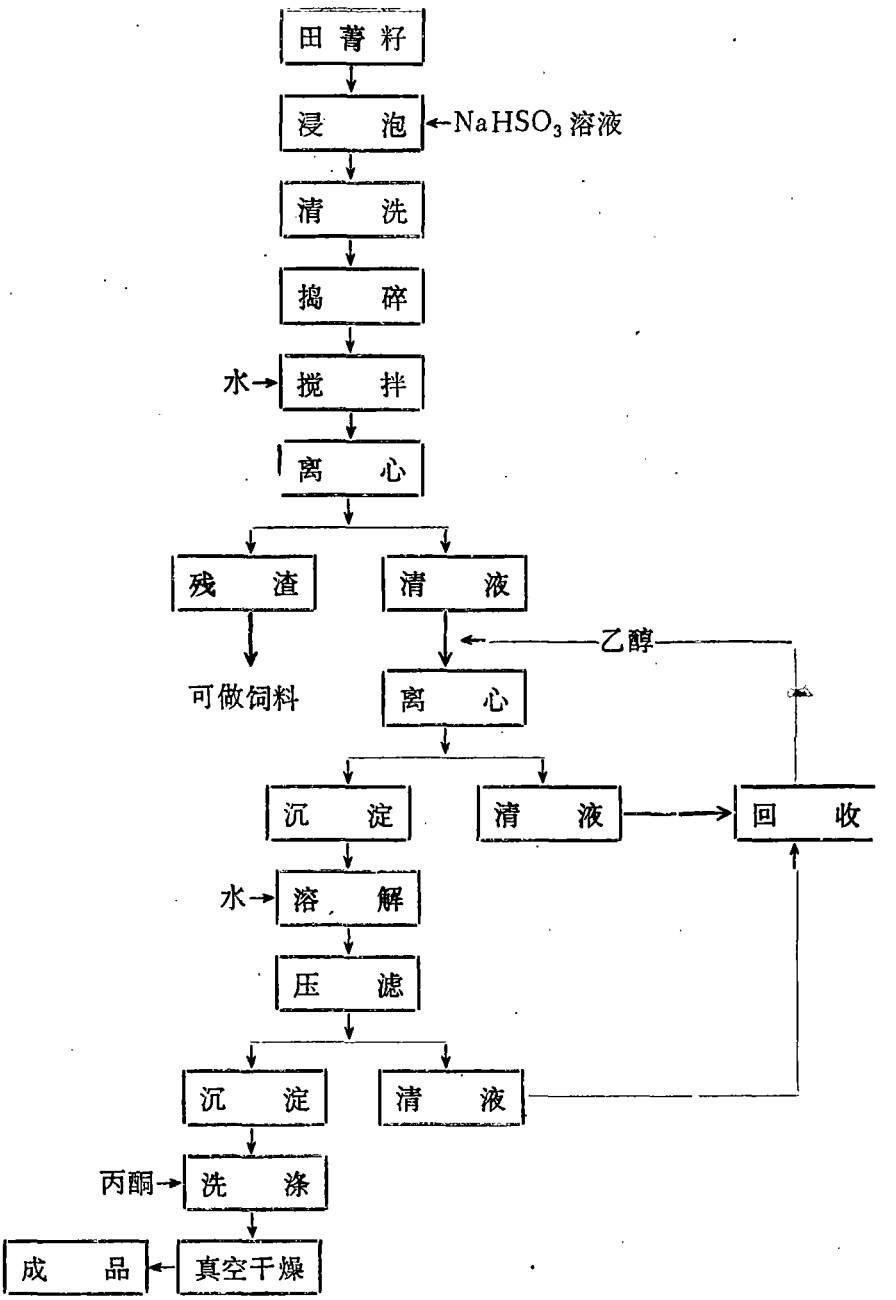


图 1 提取田菁胶流程图

乙醇加入量是以使多糖沉淀完全为准，经过试验，确定乙醇与水之比为 1：2(v/v) 时多糖基本沉淀完全，用酚－硫酸法[5]测定废液中的残留多糖(表 2)，表明由于沉淀不彻底而引起的多糖损失量为1.22%.

表 2 废液中的残留多糖

废液	每克田菁籽所损失的多糖量(g)
第一次沉淀	0.011
第二次沉淀	0.0012

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.2 分析总糖及水不溶物含量

经PC分析，组成田菁胶多糖的单糖有半乳糖及甘露糖两种，比例为1：2.17*，说明这种新方法制备的田菁胶就单糖的组成来说是纯的，并没有因捣碎、溶解等步骤的影响而引起其他杂糖的渗入。

水不溶物含量的测定结果及总糖[5]结果如表3所示。

表 3　田菁胶的水不溶物及总糖含量

田菁胶来源	水不溶物(%)	总糖 (%)
胚乳磨粉 **	24.3	85.9
溶剂沉淀	6.01	91.6

* 由于PC分析存在一定误差，所以与文献值有出入；

** 引用文献值。

由于用捣碎－乙醇沉淀的方法，使胚乳细胞破碎后多糖溶解出来，经过沉淀得到了提纯因此水不溶物含量降低75%，同时总糖含量增大，根据得率，田菁籽内田菁胶的回收率为83.3%。

2.3 田菁胶的粘度及其影响因素

2.3.1 表观粘度　干法磨胚田菁胶、溶剂沉淀法田菁胶、瓜尔胶以及CMC的表观粘度如表4所示。

表 4　几种胶的表观粘度

胶	田菁胶(溶剂法)	田菁胶(干法)	瓜尔胶	CMC
表观粘度 (Pa·S)	2500	400	2500	2000

目前，食品工业中使用CMC还是比较多，但今后的方向是尽量使用天然的添加剂，因此把田菁胶与瓜尔胶、CMC放在一起讨论，以便考虑田菁胶能否代替瓜尔胶及CMC，同时将中性的田菁胶、瓜尔胶与高分子电解质CMC进行比较。从表4中看出，经溶剂沉淀而制备的田菁胶粘度已接近瓜尔胶，且高于CMC，比干法磨胚产品增加5倍之多，这表明，胚乳磨粉，只能粉碎细胞，并未改变原来的分子状态，而溶剂沉淀法产品不仅细胞被破碎了，而且经过浸泡溶胀，加水搅拌，多糖分子结构从卷曲状变得进一步伸展，使亲水基团—OH充分暴露在外，因而水化更完全使胶液粘度大大增加。

2.3.2 粘度与浓度的关系　溶剂沉淀法田菁胶、瓜尔胶以及CMC的粘度－浓度曲线如图2。田菁胶在浓度小于1.0g/100ml时粘度与瓜尔胶相同，当浓度继续增加，瓜尔胶粘度增加幅度大于田菁胶，两者在浓度为2.0g/100ml时都形成流动性很小的凝胶状物质。

2.3.3 粘度与温度的关系　图3表示溶剂沉淀法田菁胶、瓜尔胶及CMC的粘度－温度曲线。田菁胶对热的稳定性与瓜尔胶相似，温度低于45℃，瓜尔胶比较稳定，田菁胶粘度下降稍快。温度高于45℃时，情况相反，但两者都比CMC稳定。一般来说，胶体的粘度与温度关系可用下式表示[8]：$\eta = Ae^{\Delta E_\eta/RT}$ 其中A是常数，ΔE_η是流动活化能，随温度范围有相应的变化，它反映分子流动所需要的能量。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

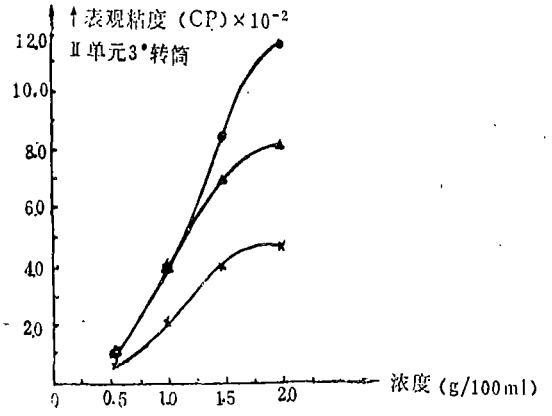


图 2 粘度—浓度曲线
○——瓜尔胶；
△——田菁胶；
×——CMC。

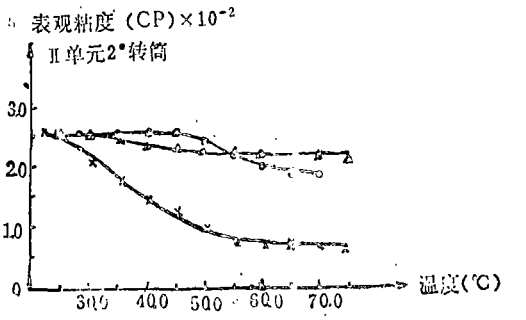


图 3 粘度—温度曲线
○——瓜尔胶；
△——田菁胶；
×——CMC。

2.3.4 粘度与pH的关系 图4表示溶剂沉淀法田菁胶、瓜尔胶以及CMC的粘度～pH曲线，田菁胶与瓜尔胶在酸性条件下粘度都降低，碱性条件下有上升的趋势。瓜尔胶在 pH>10 时生成凝胶。CMC的粘度随pH变化很大，这是由于它特有的分子内基团—$C(O)O^-$的性质引起的，CMC作为高分子电解质，在这个性质上与田菁胶和瓜尔胶有明显的差别。

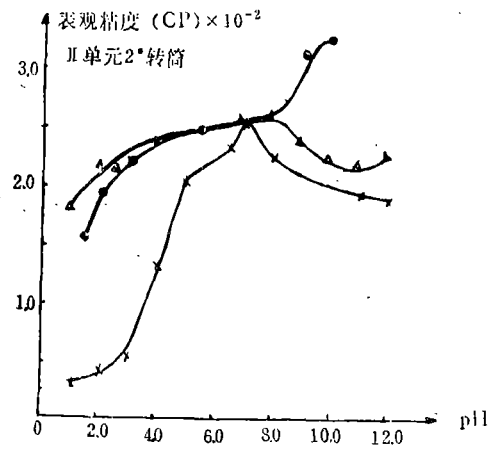


图 4 粘度—pH曲线
○——瓜尔胶；
△——田菁胶；
×——CMC。

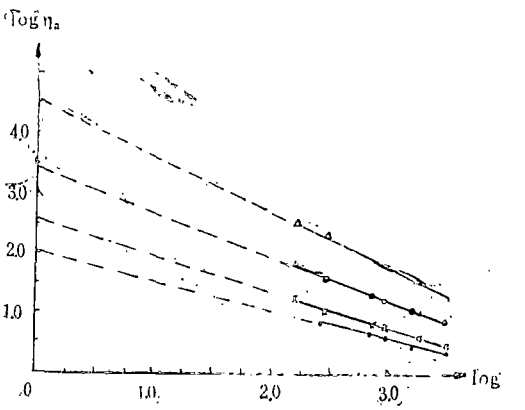


图 5 不同剪切速率下表现粘度变化
△——浓度为1g/100ml；
○——浓度为0.5g/100ml；
×——浓度为0.2g/100ml；
•——浓度为0.1g/100ml。

2.3.5 表现粘度与剪切速率的关系 不同浓度下用不同剪切速率($\dot{\gamma}$)的转筒测定的溶剂沉淀法田菁胶表观粘度η_a的对数值如图5。

田菁胶为非牛顿流体[9]，根据流变方程$\eta_a = K\dot{\gamma}^{n-1}$，取对数：$\log\eta_a = \log K + (n-1)\log\dot{\gamma}$ 根据图5的直线，求出常数K与流动指数n，数据如表5。四个浓度的田菁胶溶液n都大于1，全部属假塑性流体，随着剪切速率的增加，粘度降低。可以看出，浓度越低，n越接近于1，可以设想当浓度足够小时，n趋向于1，因此在稀溶液中可近似地把溶液看作是牛顿流体，下面提到的特性粘度就是在稀溶液中用乌氏粘度计来测定溶液的粘度，即按牛顿流体

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

来处理的。

表 5　不同浓度下田菁胶溶液的流变方程

浓度 (g/100ml)	n	k	流变方程
0.1	1.57	2.24×10^3	$\eta_a=2.24\times10^3\dot{\gamma}^{0.57}$
0.2	1.67	4.79×10^3	$\eta_a=4.79\times10^3\dot{\gamma}^{0.61}$
0.5	1.73	3.02×10^4	$\eta_a=3.02\times10^4\dot{\gamma}^{0.73}$
1.0	1.86	3.98×10^5	$\eta_a=3.98\times10^5\ \dot{\gamma}^{0.86}$

3　田菁胶的溶剂分级及分析

用乙醇逐步沉淀得到 5 个分级的产品，它们所占的百分比及特性粘度[η] 如表 6，第一批的产品为 I 级，以此类推。

表6　溶剂分级沉淀的百分比及特性粘度

分　级	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
所占比例(%)	5.28	16.20	14.09	29.85	34.57
[η](dl/g)	11.0	20.0	20.5	24.0	26.0

从表中得出，前面的级分[η]较小，而后面的级分[η]较大，从色泽来看后面的沉淀较白，并且后两个沉淀占64.42%，Ⅲ、Ⅱ级占30.29%，最差的只占5.28%这表明通过分级可分离出较好较多的产品，即分级可优化纯化田菁胶。分子特性粘度与分子量M有以下关系：$[\eta]=KM^{\alpha}$[10] 其中K及α是常数，从α数值可推测多糖的分子状态，如当 $\alpha=2$时分子链完全是棒状；$\alpha=0.5$时分子链呈球状无规线团，当 $\alpha=0.5\sim1$ 时，分子链是比较舒展的，不同的加工方法得到的田菁胶分子状态不同，因此α会有很大的差别。

4　田菁胶与瓜尔胶、CMC的共混作用

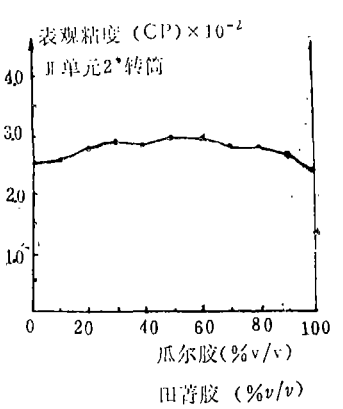


图6 田菁胶与瓜尔胶共混后的粘度—组分图

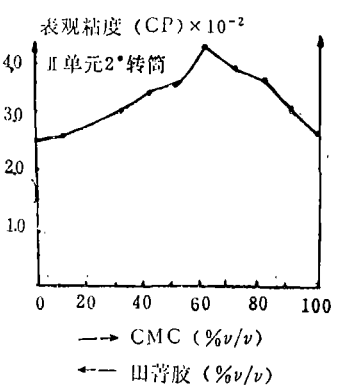


图7 田菁胶与CMC共混后的粘度—组分图

图 6、图 7 表示田菁胶与瓜尔胶、CMC 共混后的表观粘度与组成关系，田菁胶与瓜尔

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

胶在1：1共混时粘度稍有增加，但不明显，而田菁胶与CMC以4：6共混时出现粘度最高峰，并且比原来增加64%。从理论上讲，两种不同的化合物(或其溶液)共混时由于性质上的差别，造成了宏观上均相微观上的分相现象，导致了粘度增加(或降低)，两者性质相差越远，比例越近，则分相越明显。田菁胶与瓜尔胶都是半乳甘露杂聚多糖，性质相近，混合后粘度变化不明显，而田菁胶与CMC结构不同，尤其是CMC带有离子基团，性质相差较远，所以混合后粘度增加很多，而最高峰处两种物质比例很近，这种现象称为“协同效应”[11]，目前开发利用新品种，代替某种紧缺的原料，往往首先是部分代替，这就涉及到共混的问题，可以选择一些原料，进行配方试验，来改善粘度及其他性能，共混物必须符合溶剂相同以及性质稳定的条件。

参考文献

[1] 藤木优.日本公开特许公报.太阳化学株式会社，昭57—79850

[2] 王宗训，黄启华.田菁胶及其应用.科学出版社，1978;67

[3] 李欣，范明娟等.24种豆科植物种子的半乳甘露糖胶的分析.植物学报，1980;**22**(3):302～304

[4] 中国科学院植物研究所植物化学研究室，923厂科学研究所工艺研究室。田菁胶的研究，I田菁胶的化学结构.植物学报，1978;20(4):323～328

[5] Dubois M, et al, Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances.*Anal Chem*, 1956; **28**(3): 350～356

[6] 北京大学化学系高分子化学教研室.高分子物理实验.北京大学出版社，1983

[7] 中国科学技术大学高分子物理教研室.高聚物的结构与性能.科学出版社，1981

[8] 冲增哲，金谷昭子.食品高分子化学.医药出版株式会社，昭和46

[9] 刘志连等.田菁胶在卷烟纸生产中的应用.江西科学院院刊，1984；**2**(1)：21

[10] 赵华山等.高分子物理学.纺织工业出版社，1982

[11] Kaletunc-genccr, G Peleg M. Rheological characteristics of selected food gum Mixtures in Solution.*Journal of Texture Studies*,1986;**17**:61～70

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

A New Method for Extracting Sesbania Cannabina Gum

Pan Dong *Zhou Shiying* *Xiang Ruiun*

Abstract

On the basis of previous technology, a new method for extracting gum from the endosperm of sesbania cannabina (S.C.) seed was tested, in which gum was extracted directly from S.C. seed rather than after separation of the endosperm from the seed. The process consisted of four steps: steeping for softening the seed, pounding with water in order to smash the endosperm cell, adding alcohol into the clear liquid to precipitate polysaccharide, and drying under vacuum. Three factors were tested, namely, time for pounding, volume of water used to extract the polysaccharide and concentration of $NaHSO_3$ solution used in seed steeping. The results showed that 83.3% of polygalactomannan present in S.C. seed could be recovered under conditions of 0.01% $NaHSO_3$ solution, 8 min. pounding time and 40 ml water per gram of seed, which was added into the clear liquid. Compared with the gum extracted from pounded eendosperm, the viscosity increased by 5 times and the impurity content decreased by 75%.

Subjectwords: Sesbania cannabina; Guar; Thickener; Extraction

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net