

從銅板美食到生物材料，你所不知道的愛玉凍科學！

愛玉結膠過程的黏彈性變化

甜品中常見的愛玉，其實是非常有趣的生物材料，它並不需要加熱、也不需要額外的添加物，就可以在室溫底下凝結成膠，變成愛玉凍。中央研究院「研之有物」專訪院內物理研究所陳彥龍研究員，他與團隊分析愛玉在凝膠過程黏性與彈性的改變，最後建立數學模型，預測愛玉結膠現象。未來，愛玉將有望取代藻膠（alginate），用於人造植物肉的口感調整，或是作為輸送藥物的微顆粒成分。現在先讓我們一起來看有趣的愛玉研究吧！



你知道為什麼愛玉籽洗一洗就會變成愛玉凍嗎？
圖 | iStock

愛玉：從街頭到實驗室

愛玉為臺灣人的平民美食，檸檬愛玉、愛玉粉圓、愛玉芒果冰……QQ 彈彈好吃到咿嘍的愛玉，是許多人喝手搖時最愛的配料，也是炎熱夏天的消暑聖品。

我們從小吃到大的愛玉，學名叫 *Ficus Pumila var. Awkeotsang*，它跟洋菜凍、石花凍等膠體食物很不一樣，在製作過程中，愛玉並不需要經過烹煮、也不需要加入其他添加物，就能在室溫下產生膠化反應，形成愛玉凍。

可惜的是，愛玉在學術上並未有太多深入的探討。中研院物理所陳彥龍研究員，主要從事高分子流體與非線性流體的研究，他一直以來對膠體非常有興趣。這一次他鎖定了愛玉，與美國麻省理工學院（MIT）合作，希望從流變學的角度切入，探究愛玉膠化的秘密！



愛玉如何膠化變成愛玉凍？

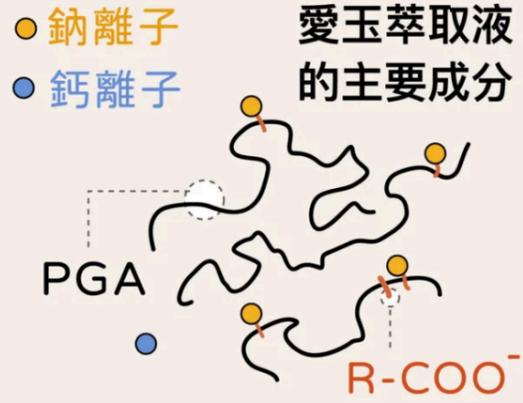
首先，我們要先簡單了解一下，愛玉為什麼可以在室溫下結膠？

大家如果有製作過愛玉的話，應該都會記得一開始的步驟：我們要把愛玉籽裝進紗布袋裡面，並在水中不斷地搓揉，靜置一段時間後，才能讓愛玉慢慢形成。這個「洗愛玉」的動作，其實就是將愛玉籽中的高分子、酵素、金屬離子等物質，析出到水溶液裡面，形成愛玉萃取液。

而在萃取液中，最主要的成分之一，就是聚半乳糖醛酸（poly galacturonic acid，簡稱 PGA）。PGA 是一種長鏈的高分子，也是讓愛玉凝結成膠的重要成分，它在水溶液中會發生三階段的化學反應：

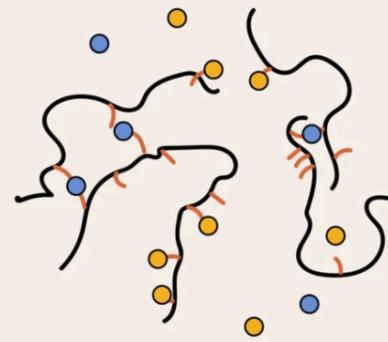


愛玉如何變成愛玉凍？



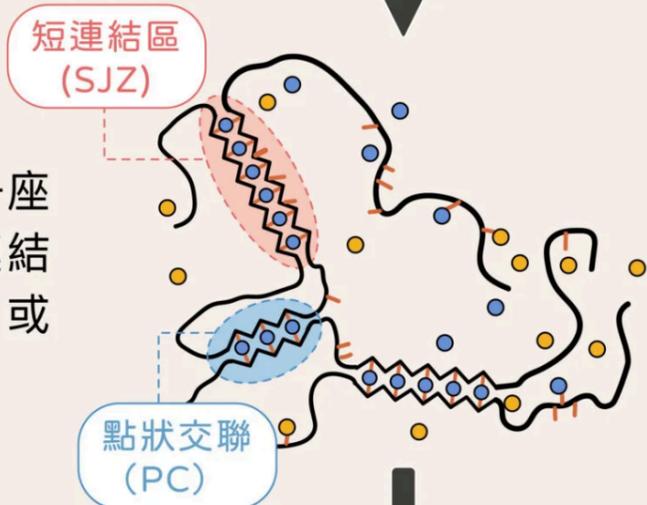
第 1 階段

PGA 分子的 R-COOCH₃，會被愛玉獨有的愛玉果膠酶活化變成 R-COOH，兩個 R-COO⁻ 和鈣離子會形成暫時性的交聯。



第 2 階段

當萃取液中的鈣離子搭起一座又一座橋樑，連續的交聯將兩段 PGA 鏈結在一起，開始形成點狀交聯 (PC) 或較短的連結區 (SJZ)。



第 3 階段

隨著越來越多鈣離子與 PGA 鍵結，交聯一個接著一個排列，形成長串的連結區 (JZ)。連結區是非常穩定的結構，它就像拉鍊一樣，把兩段 PGA 牢牢地嵌在一起，此時愛玉也慢慢出現固體特性，變成了「愛玉凍」。

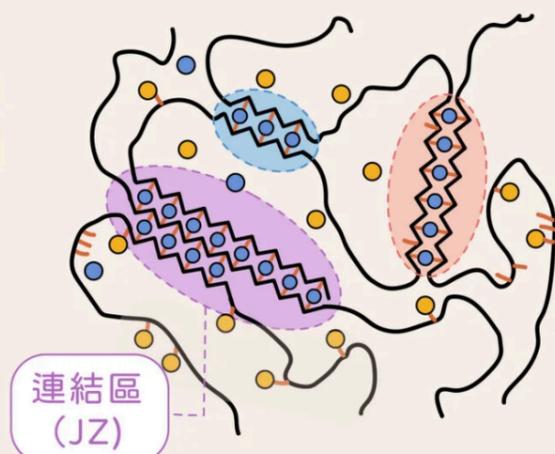


圖 | 研之有物 (資料來源 | 陳彥龍)

愛玉萃取液中，鈣離子會與長鏈的 PGA 形成交聯，而多個交聯會緊密排列，成為更穩定的連結區。隨著連結區愈來愈多，愛玉也就變成愛玉凍了！詳細如下：



第一階段 (I) · PGA 分子的 $R-COOCH_3$ (甲氧基) · 會被愛玉獨有的愛玉果膠酶 (pectin methylesterase enzyme) 活化變成 $R-COOH$ (羧基) · 兩個 $R-COO^-$ 和鈣離子會形成暫時性的交聯 (crosslink) 。

第二階段 (II) · 當萃取液中的鈣離子搭起一座又一座橋樑 · 連續的交聯將兩段 PGA 鏈結在一起 · 開始形成點狀交聯 (point-like crosslinks · PC) 或較短的連結區 (Short Junction Zones · SJZ) 。

第三階段 (III) · 隨著越來越多鈣離子與 PGA 鏈結 · 交聯一個接著一個排列 · 形成長串的連結區 (Junction Zone · JZ) 。

連結區是非常穩定的結構 · 它就像拉鍊一樣 · 把兩段 PGA 牢牢地嵌在一起 · 此時愛玉也慢慢出現固體特性 · 變成了「愛玉凍」。

從流變學分析愛玉膠化的過程

身為物理學家 · 陳彥龍還想知道：愛玉在結膠過程中 · 物理性質又是怎麼改變呢？為了釐清這個問題 · 研究團隊從流變學 (Rheology) 的角度 · 分析愛玉結膠的現象。

所謂的「流變學」 · 是探討材料物理性質的一種方法 · 通常會測量材料的黏彈性 (Viscoelasticity) · 很適合兼具固體與液體特性的軟物質 (Soft matter) 。

對固體來說 · 如果對材料施力的話 · 它的形狀會改變；當外力移除 · 它就會回復原本形狀。這就是固體的「彈性」 (Elasticity) · 它會吸收讓形狀改變的能量 · 就像我們用湯匙碰一下布丁 · 布丁會回彈一樣。

另一方面 · 如果我們對液體施力 · 材料就會開始流動 · 在相同的施力下 · 不同流體會有不同的流速 · 例如攪動玉米濃湯和奶茶的黏稠度就不一樣 · 這代表不同流體有不一樣的「黏性」 (Viscosity) 。

有些物質同時具備「彈性」與「黏性」兩種特性 · 而愛玉就是其中一種。愛玉從萃取液變成愛玉凍的過程中 · 雖然「彈性」變得越來越明顯 · 但仍然保有流體的「黏性」。這樣的愛玉 · 不是單純的固體 · 也不是單純的流體 · 所以需要透過流變學 · 探討愛玉的物理性質。





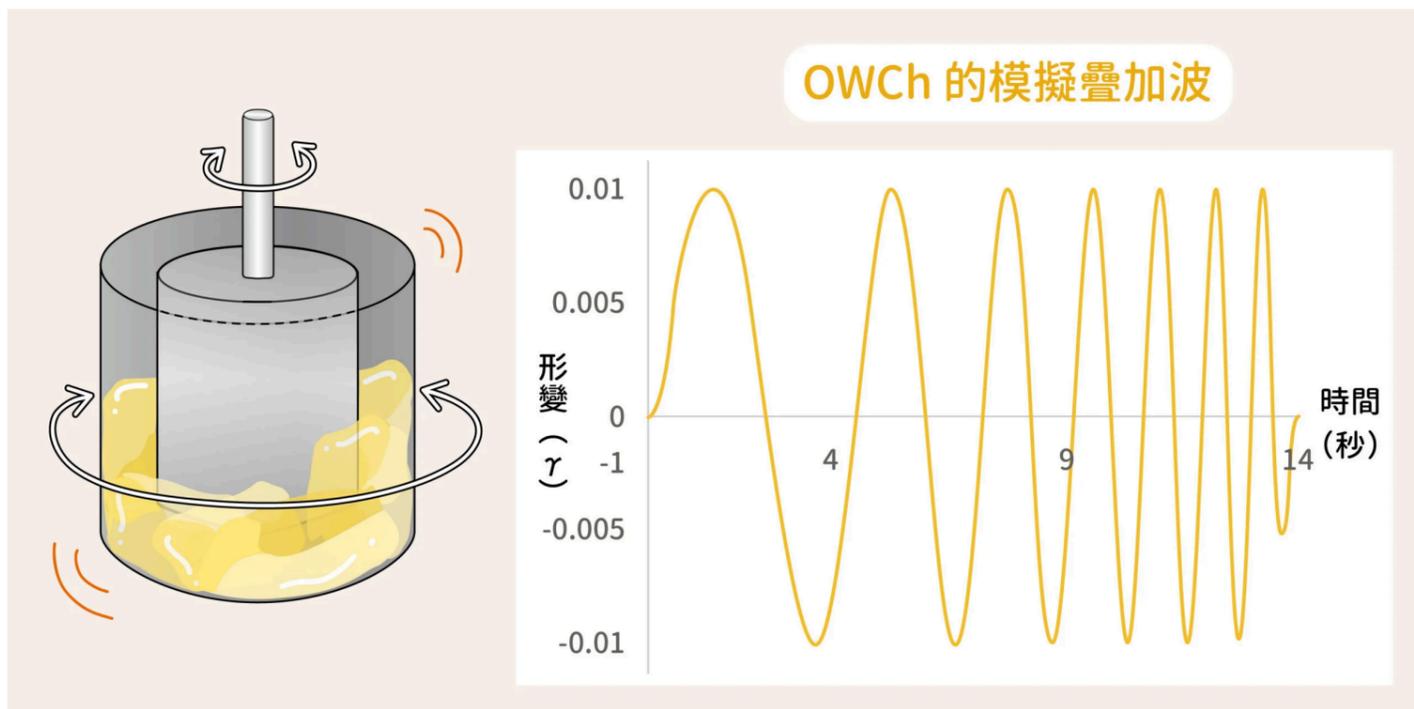
材料有彈性，也有黏性，愛玉同時具備兩個特性。愛玉從萃取液變成愛玉凍的過程中，雖然固體的「彈性」變得越來越明顯，但仍然保有流體的「黏性」。

圖 | 研之有物

如何量測愛玉的黏彈性？

為了研究愛玉的黏彈性，研究團隊將愛玉萃取液裝進流變儀 (rheometer) 的杯狀容器內，再把圓筒狀量具 (下圖) 放入愛玉之中。這個量具由馬達驅動，會像陀螺一樣在愛玉裡面來回轉動，向愛玉施力。從愛玉反饋給儀器的力矩，我們就可以了解結膠過程中，愛玉的黏彈性變化。





左為杯狀容器與量具；右為 OWCh 的模擬疊加波，此形變訊號 γ 將輸入儀器中進行量測。
圖 | 研之有物 (資料來源 | 陳彥龍)

一般來說，流變儀會使用固定的頻率（例如正弦波）旋轉量具，來蒐集物質對特定頻率的反應。不過，由於愛玉結膠的變化很快，這樣的量測方式跟不上愛玉質變的速度。陳彥龍說道：「測量的過程中，愛玉材料性質就已經變了。」

為了解決這個問題，美國麻省理工學院 Gareth McKinley 教授與學生 Michela Geri 發明了 Optimally-Windowed Chirps (OWCh) 量測方式。OWCh 可以疊加不同頻率、不同振幅的形變波，再使用這個疊加波，對愛玉進行測試，最後從實驗結果，回推愛玉對不同頻率形變的力學反應。

陳彥龍表示「OWCh 測量物質對頻率反應的時間非常短，在愛玉演化的過程中，每一個時間點我都可以得到它對頻率的反應，擴充了之前實驗上做不到的量測。」

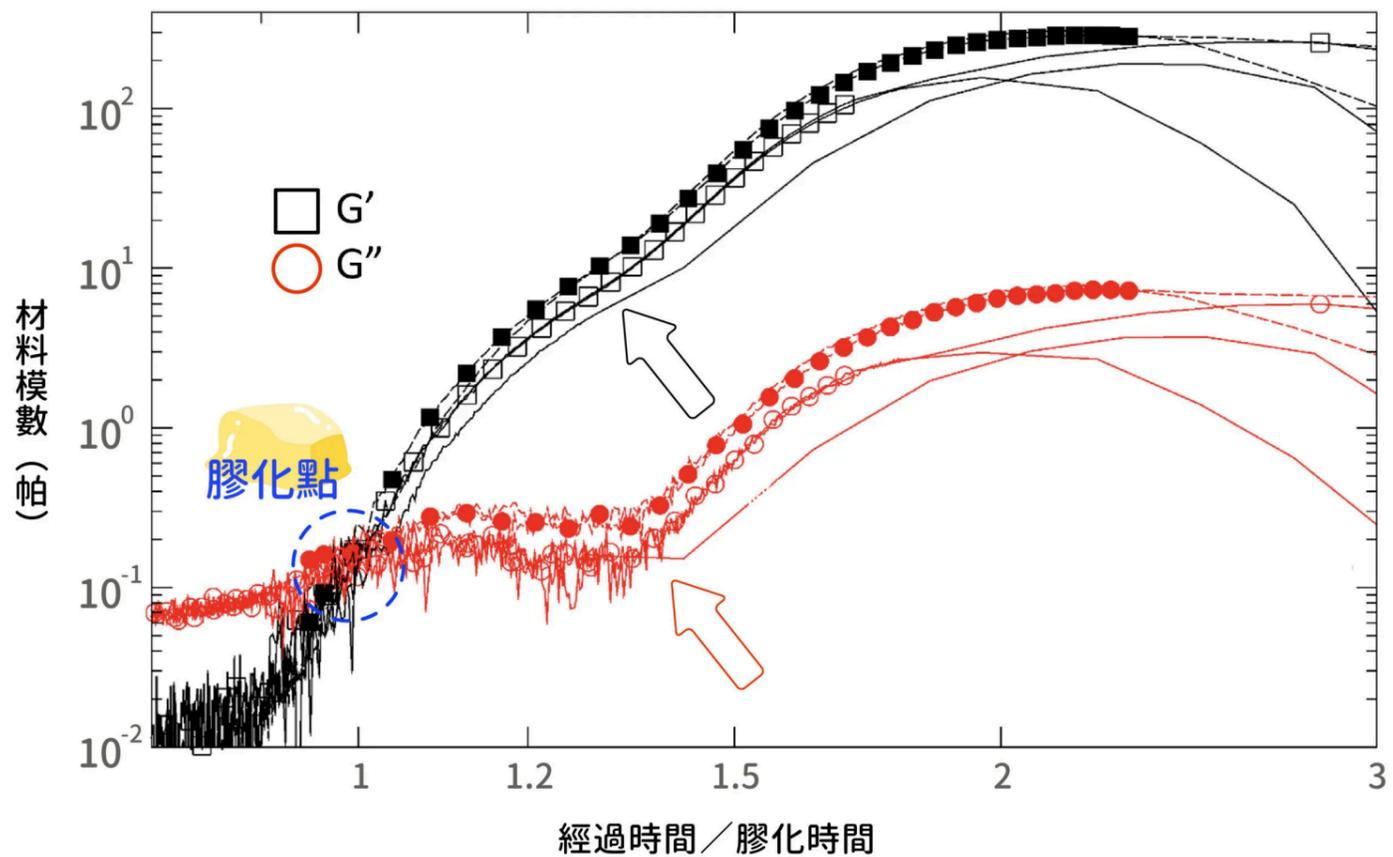
愛玉膠化過程的神秘轉折！

從流變儀的實驗結果，我們得知愛玉在結膠時的黏彈性變化，下圖黑線 G' 代表愛玉的固體性質（彈性模數部分，storage modulus）、紅線 G'' 代表愛玉的液體性質（黏性模數部分，loss modulus）。

可以看到，一開始液狀的愛玉幾乎沒有彈性，但過了一段時間後，彈性模數開始快速增加，甚至超過了黏性模數。兩條線交會的點為膠化點（gelation point），此刻為膠化時間（gelation time, t_{gel} ），代表愛玉的固體與液體特性相同。

在膠化點之後，愛玉的固體性質越來越明顯。最終，愛玉變成了愛玉凍，黏彈性的變化也漸漸趨於穩定。





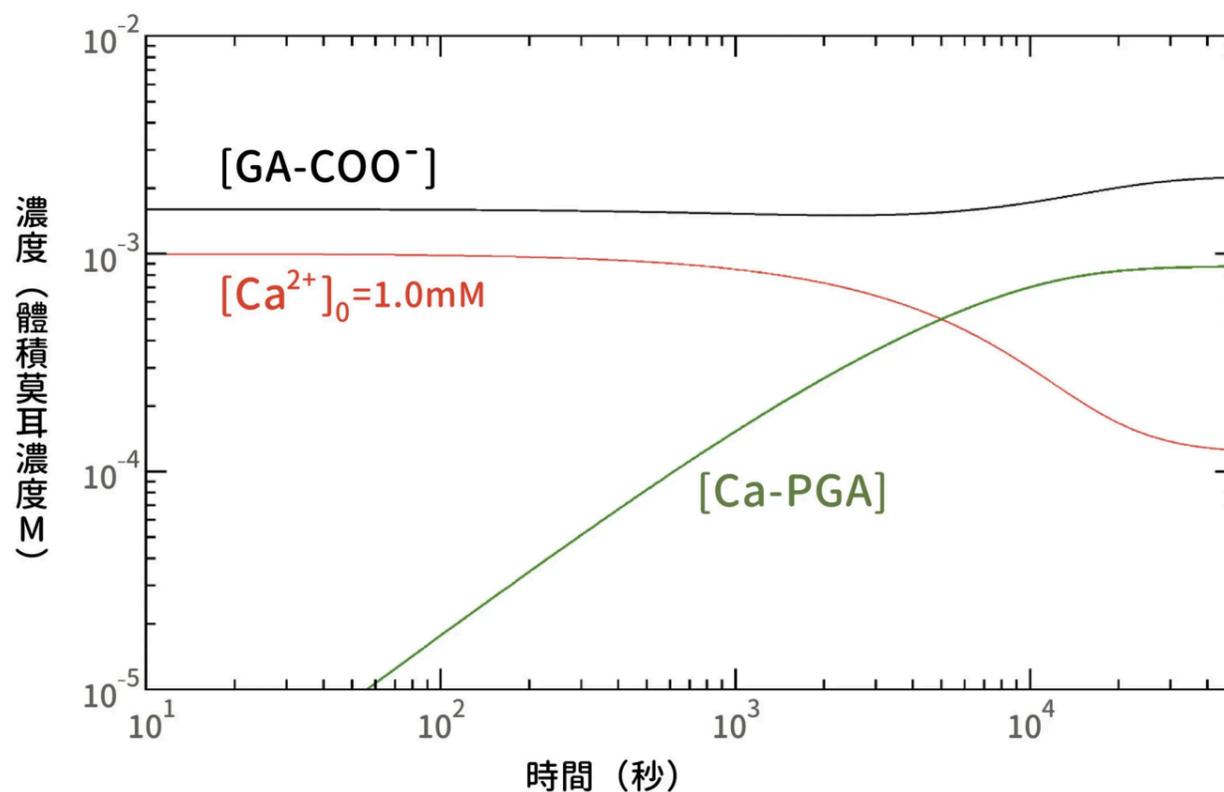
上圖為愛玉在結膠時的黏彈性變化，黑線 G' 和紅線 G'' 交會的點為膠化點，此刻為膠化時間 (t_{gel})，代表愛玉的固體與液體特性相同。

圖 | 研之有物 (資料來源 | 陳彥龍)

不過，如果看仔細一點，會發現一個有趣的現象：膠化點之後，愛玉的黏性與彈性會先經歷小幅度趨緩，甚至下降，再轉折成穩定上升的趨勢，出現了拐點 (inflection point) (上圖箭頭處)。

這就奇怪了！在陳彥龍一開始的理論預測中，鈣離子與 PGA 交聯的濃度 ($[Ca-PGA]$)，會隨著時間增加而穩定上升。照理說，愛玉應該也要穩定的固化才對。然而，不論是彈性還是黏性，都同時出現拐點，代表愛玉在膠化時，還有一些狀況沒被考慮到。





在原本的理論預測中，鈣離子與 PGA 交聯的濃度 $[Ca-PGA]$ 會隨著時間穩定上升。但實際上，愛玉卻沒有穩定的固化。

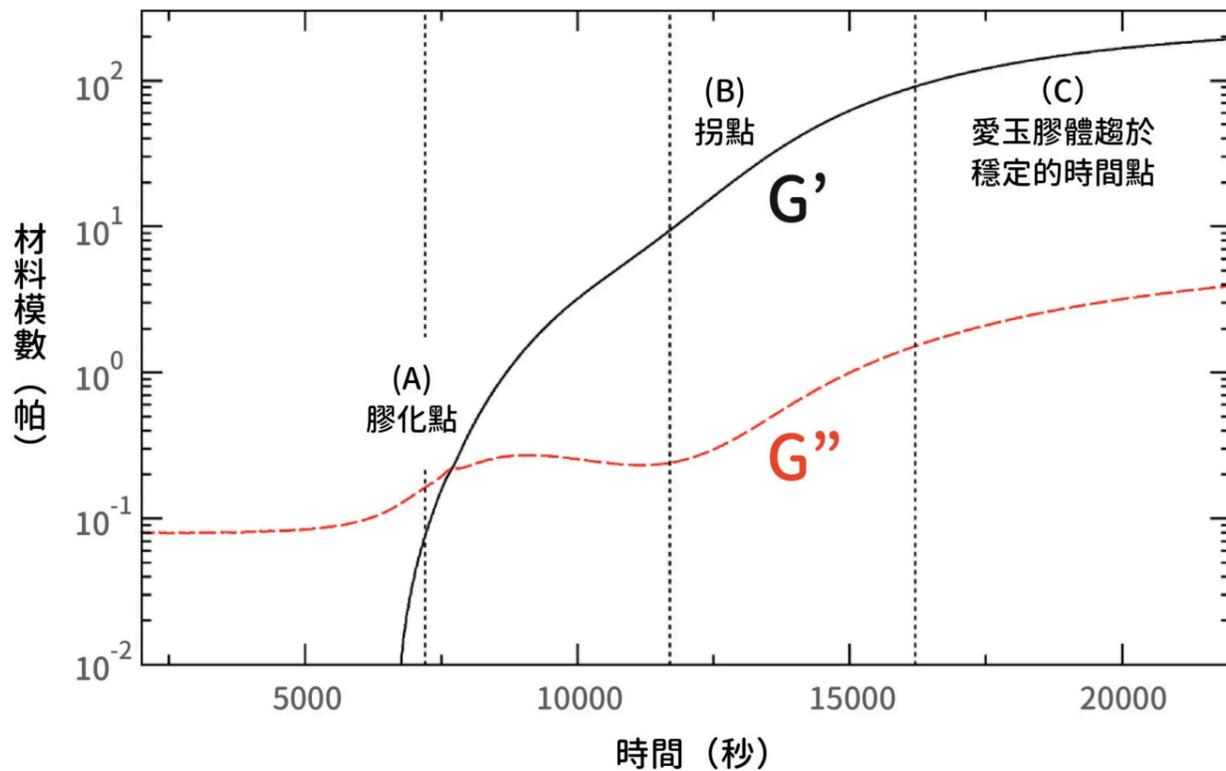
圖 | 研之有物 (資料來源 | 陳彥龍)

經過一番研究，陳彥龍推測，拐點的出現，可能是因為某些交聯「分離了」。我們前面有提到，成串的交聯會形成連結區 (JZ)，而 JZ 非常穩定，是愛玉膠體重要的結構支撐。但是，單獨的交聯、或是較短的連結區 (SJZ)，鍵結其實是很弱的。在形成 JZ 之前，這一些不穩定的交聯可能會先分離，導致交聯網路形成的速度變慢，才會在實驗中看到黏性與彈性出現拐點的現象。

顯微鏡下的愛玉長什麼樣子？

另一方面，為了觀察凝膠過程的微觀結構，研究團隊使用冷凍電子顯微鏡 (Cryo-EM)，觀察愛玉結膠時的變化。陳彥龍主要選定了三個時間點來觀測，分別是膠化點 (A)、拐點 (B)，以及愛玉凍趨於穩定的時間點 (C)。

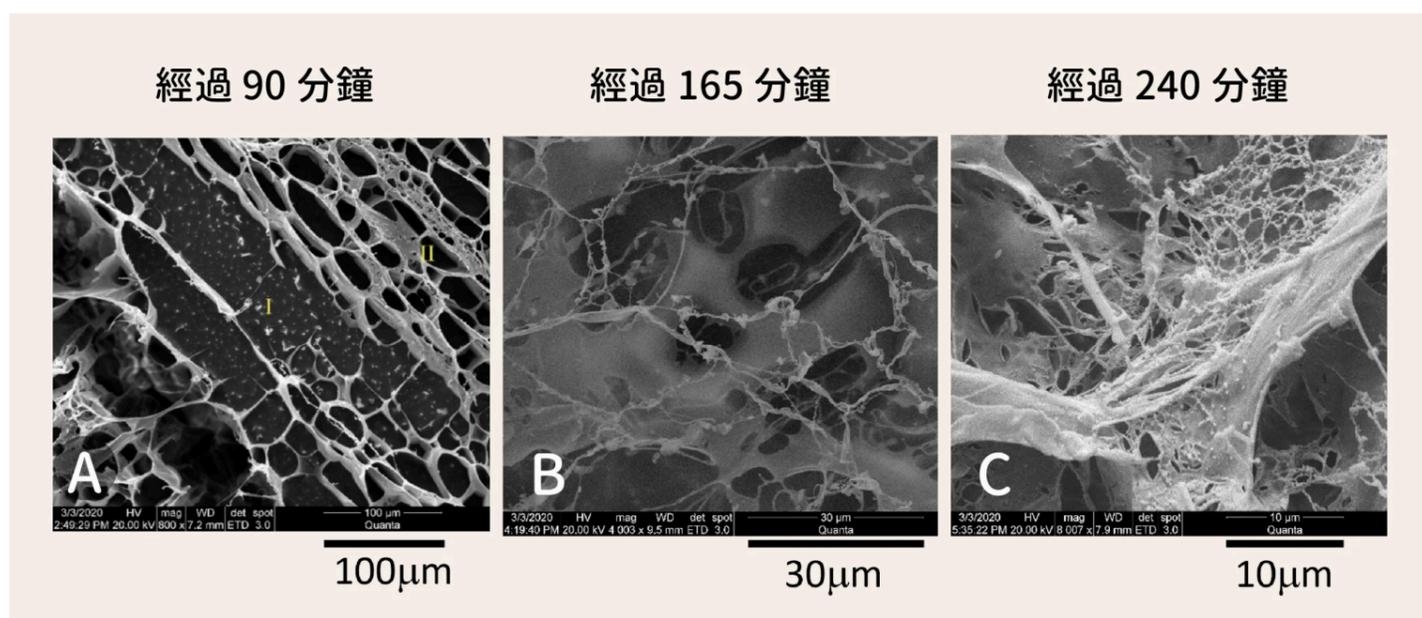




縱向的虛線即為選定的時間點，分別為膠化點（A）、拐點（B），以及愛玉膠體趨於穩定的時間點（C）。
圖 | 研之有物（資料來源 | 陳彥龍）

從下圖可以看到，在接近膠化點前，圖片中間有一些白色細纖維（A），看起來是愛玉凍剛開始形成的狀態。至於周圍的其它孔洞，則可能是因為樣本急速冷凍，導致水結成冰晶所造成的空隙。

接著，拐點左右的時間點，我們看到愛玉開始形成網路結構（B）。隨著時間增加，結構變得越來越緻密，等到膠體進入穩定階段時，就形成了穩固的纖維網路（C），而愛玉也變成緻密的愛玉凍了！



樣品是在選定時間點之前冷凍製備，顯微鏡下的觀測結果，可以看到愛玉高分子網絡隨著膠凝化越來越緻密。
圖 | 研之有物（資料來源 | 陳彥龍）

破解愛玉的膠化密碼

陳彥龍團隊不僅從實驗了解愛玉物理特性，還發展理論預測愛玉膠化程度。簡單來說，只需要知道愛玉籽一開始的重量，以及環境的基本條件，就可以推算愛玉在不同時間點的彈性、黏性會如何變化。



首先團隊從化學反應動力學出發，算出愛玉萃取液中鈣離子和 PGA 交聯的濃度 [Ca-PGA]，也就是鈣離子搭了幾座橋。有了 [Ca-PGA]，就可以知道某個時間的愛玉彈性。原則上交聯越多，愛玉越有彈性。

不過，因為實驗發現愛玉黏彈性有轉折點，團隊進一步考慮短連結區 (SJZ) 和連結區 (JZ) 的數量密度，修正理論模型，貼近真實的膠化情況。

最後，研究團隊終於研擬出一個能夠預測愛玉膠化行為的數學模型。陳彥龍總結道：「這次主要的研究成果，就是探討愛玉結膠過程中黏彈性的改變，還有透過反應動力學的理论基礎，來預測愛玉膠化的過程。」

有了理論模型可以做什麼？平民美食大變身！

有了理論模型後，未來製作愛玉時，我們就不用依賴那雙洗愛玉籽的神之手，而是能更精準的掌握和控制愛玉的結膠品質。讓愛玉不僅可以單吃，還能成為食品業和生醫材料的幫手！

在食品科學方面，近年廠商開始嘗試用人造植物肉取代動物肉食材，輔助環境永續與減少碳排放。這些植物肉，通常都會利用膠狀食材來調整口感，如果我們能夠精準地調整愛玉的硬度，或許也能讓愛玉成為植物肉的一部分。

在生醫材料的應用上，愛玉也可以參一腳。近幾年，很多研究討論藻膠在藥物輸送上的應用，將藥品包在含有藻膠的微膠囊內，控制藥物在體內釋放的時間。

藻膠的成分，與愛玉有很多類似的部分，陳彥龍期待地說：「如果用愛玉來做的話，是不是能夠達成類似的性質呢？」

另外，由於愛玉本身的果膠分子屬於弱電解質，有機會取代其他高分子液體的應用。目前，陳彥龍團隊正在跟其他實驗室合作，探討愛玉做為鋰電池的電解液，是否具有未來發展性。

下次當你吃著喜歡的愛玉時，大可不必思考背後複雜的流變學；不過要記得，愛玉不只是手搖杯的配料、也不只是臺灣美食，更是極具發展潛力的生物材料！

愛玉不只是愛玉，更是極具發展潛力的生物材料！



2022-01-28

採訪撰文 | 黃品維
美術設計 | 林洵安

延伸閱讀

- 還記得兒時街邊的愛玉冰嗎？清涼消暑愛玉背後的複雜膠化物理學
- 愛玉凍凝膠機構之研究
- Rheo-chemistry of gelation in aiyu (fig) jelly
- Calcium-induced gelation of low methoxy pectin solutions



化學 愛玉 材料力學 流變學 物理所 軟物質



本著作由研之有物製作，以創用CC 姓名標示-非商業性-禁止改作 4.0 國際授權條款釋出。

PREVIOUS

< 解析棘蛋白結構——新冠病毒變異株如何增強傳染力，
巧妙躲避免疫系統？

NEXT

機器學習 x 鈣鈦礦材料：讓 AI 幫你最佳化太陽能電池
材料的製程參數！ >



中央研究院
ACADEMIA SINICA



研之有物

© COPYRIGHT 2017-2024 中央研究院研之有物 research.sinica.edu.tw

