

交联威兰胶的制备及性能研究

Preparation of crosslinked welan gum and its properties

陈倩雯 童群义

CHEN Qian-wen TONG Qun-yi

(江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122)

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

摘要:以环氧氯丙烷(EPC)为交联剂,对威兰胶进行交联改性。通过单因素试验制备交联威兰胶的最佳条件为:EPC添加量 12 $\mu\text{L/g}$ 、反应 pH 值 8.0、反应温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 4 h。研究表明,在 pH 为 2~12 条件下威兰胶和交联威兰胶都有很好的耐酸碱性能,但交联威兰胶相较于威兰胶有更好的黏弹性、耐盐性,对威兰胶和交联威兰胶进行高温处理发现交联提高了威兰胶的耐温性。通过扫描电镜观察发现交联加强了威兰胶溶液的网络状结构。这些性质的提升有利于推动交联威兰胶在食品工业及其他领域的应用。

关键词:威兰胶;交联改性;环氧氯丙烷;耐温性

Abstract: The cross-link modification of welan gum was studied by single factor experiment with epoxychloropropane (EPC) as cross-linking agent. The best conditions for the preparation of cross-linked welan gum were EPC added amount was 12 $\mu\text{L/g}$, the reaction at the solution of pH 8, at 40 $^{\circ}\text{C}$ for 4 hours. The results showed that welan gum and crosslinked welan gum both had good acid and alkali resistance, but crosslinked welan gum had better viscoelasticity, salt tolerance than welan gum. After high temperature treatment, crosslinked welan gum got better temperature resistance. Then scanning electron microscopy proved that the cross-linking strengthened the network structure of welan gum solution. These were conducive to the development of welan gum in the field of food industry and other fields.

Keywords: welan gum; cross-linking modification; epichlorohydrin; temperature resistance

微生物多糖是微生物代谢产生的多糖物质,具有独特的理化特性且安全无毒性,在食品工业中,其作为食品添加剂已成为热点。威兰胶(Welan Gum, WG)是由产碱杆菌 *Sphingomonas* sp. ATCC 31555 分泌的可溶性胞外多糖^[1],

商品名的编号为 S-130。它的结构骨架(图 1)与结冷胶类似,包括 L-甘露糖、L-鼠李糖、D-葡萄糖、D-葡萄糖酸,侧链为 L-甘露糖(连接几率为 1/3)或 L-鼠李糖(连接几率为 2/3),且骨架重复单元还含有大量乙酰基或甘油基团^[2],是宝贵的天然高分子材料。WG 有许多性质优于黄原胶,例如 WG 的水溶液在相同的条件下显示出更高的黏弹性^[3]。黄原胶在高温条件下容易热氧化降解,黏度损失严重,在 130 $^{\circ}\text{C}$ 左右黏度很小,它的应用受到一定限制。相对于黄原胶, WG 具有更好的耐热性(比黄原胶耐温极限值高近 30 $^{\circ}\text{C}$)^[3]、耐剪切性、耐盐性及优良的流变特性,使其在食品、石油开采^[4]、建筑^[5]等领域主要作为增稠剂、悬浮剂、乳化剂、稳定剂及粘合剂等使用^[1,6],在食品领域可应用于果汁、冷冻食品及烘焙制品等,具有广泛的应用开发价值。

对黄原胶进行化学改性,可以很好地改善其耐温性能,但 WG 的耐温性仍好于改性后黄原胶的,因此对 WG 进行化学改性,提高其耐温性,可以进一步扩大 WG 在食品及其他领域的应用。目前中国对 WG 化学改性的研究很少,限制了 WG 的应用。朱瑾等^[7]在研究土豆淀粉交联改性时发现,交联剂中的官能团与淀粉中的羟基反应,可使淀粉分子之间以化学键相连的形式形成空间交联网状结构,从而有效提高了相应土豆淀粉胶黏剂的黏度。WG 分子中含有大量的羟基,通过交联剂和羟基之间的反应,将分子之间紧密连接,可以改善 WG 的性质。因此,选择合适的化学交联剂,通过化学改性提高 WG 的流变学特性、耐温耐盐特性,为食品胶在食品中的应用提供理论参考,对推动 WG 潜在的应用领域及在国内外市场的应用具有十分重要的意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

威兰胶:河北鑫合生物有限公司;

环氧氯丙烷、氢氧化钠、无水乙醇、浓盐酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

作者简介:陈倩雯,女,江南大学在读硕士研究生。

通信作者:童群义(1963—),男,江南大学教授,博士。

E-mail: tqyj@163.com

收稿日期:2018-01-14

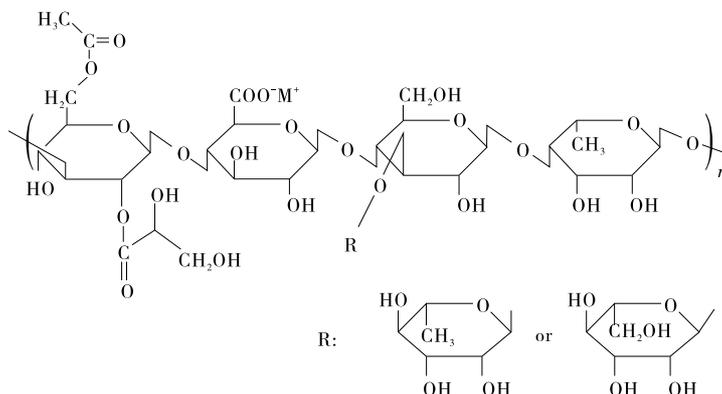


图1 威兰胶的分子结构

Figure 1 The molecular structure of welan gum

1.1.2 主要仪器设备

数字黏度计:SNB-2型,上海天美天平仪器有限公司;
分析天平:FB224型,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;
电热恒温干燥箱:202型,北京市光明医疗仪器厂;
流变仪:DHR-3型,美国沃特世公司;
扫描电子显微镜:Quanta 200型,荷兰Fei公司;
冷冻干燥机:FreeZone®型,照生有限公司。

1.2 方法

1.2.1 交联威兰胶的单因素试验 以环氧氯丙烷(EPC)为交联剂,探究最佳制备交联威兰胶(cWG)的条件。取2.5g WG溶于500 mL蒸馏水中,充分搅拌,用均质机均质使WG充分溶解后用1 mol/L的氢氧化钠调节pH,加入一定量EPC反应,继续搅拌一段时间后用1 mol/L的盐酸调节溶液pH 7.0。整个反应保持温度一致。反应完成后,用无水乙醇洗涤3次,在60 °C的烘箱中干燥24 h后即得到cWG样品,将样品研磨成粉后保存备用。配置成0.5%胶溶液,在25 °C下用SNB-2型数字黏度计测定胶体溶液表观黏度,根据量程选择3号转子,转速为0.6 r/min。

(1) 交联剂用量:在40 °C,pH 11的条件下,以EPC作为交联剂反应4 h,通过测定表观黏度探究EPC添加量对WG溶液黏度的影响。

(2) 反应温度:在pH 11,EPC添加量12 μL/g的条件下,改变反应温度反应4 h后,通过测定表观黏度探究反应温度对WG溶液黏度的影响。

(3) 反应pH:在40 °C,EPC添加量12 μL/g,反应4 h的条件下,改变反应pH值,通过测定表观黏度探究反应pH对WG溶液黏度的影响。

(4) 反应时间:在40 °C,EPC添加量12 μL/g,pH 8的条件下,改变反应时间,通过测定表观黏度探究反应时间对WG溶液黏度的影响。

1.2.2 流变性能 高分子水溶液的流变性能用DHR-3型旋转流变仪测量。测量流变曲线时采用速率控制(CR)模式,设置剪切速率 $\dot{\gamma}$ 为0.1~300.0 s⁻¹。频率扫描采用振荡(OSC)模式,首先在1 Hz下进行应力扫描,确定溶液体系的线性黏弹区,然后选择线性黏弹区内某应力值,进行频率扫

描,频率范围为0.01~20.00 Hz。上述试验温度为25 °C。

1.2.3 高温处理后黏度测定 取WG和cWG分别配制成0.5%的溶液,在121 °C高温下处理1 h,冷却至25 °C后用SNB-2型数字黏度计测定表观黏度。根据量程选择3号转子,转速为1.5 r/min。按式(1)计算黏度损失率。

$$c = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

c ——黏度损失率,%;

m_1 ——高温处理前胶体溶液的黏度,Pa·s;

m_2 ——高温处理后胶体溶液的黏度,Pa·s。

1.2.4 扫描电子显微镜 取WG和cWG分别配置成0.5%的溶液,放入-80 °C的冰箱中冻藏,在快速冻结水分后放入冷冻干燥机冻干。将冻干后的样品置于扫描电子显微镜下观察,并拍摄不同放大倍数的图片。

1.2.5 数据处理与分析 使用软件Excel_2007、Origin 85对试验数据进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果

2.1.1 交联剂用量对WG黏度的影响 由图2可知,WG水溶液的黏度随着EPC添加量的增大而增大,当EPC添加量大于12 μL/g时,继续增加EPC的添加量,cWG水溶液的黏度增加缓慢,考虑到生产成本,选择EPC添加量为12 μL/g

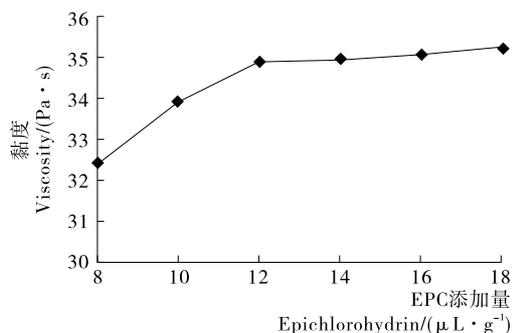


图2 环氧氯丙烷用量对威兰胶黏度的影响

Figure 2 The effect of epichlorohydrin on welan gum's viscosity

进行下一步优化。

2.1.2 反应温度对 WG 黏度的影响 由图 3 可知,当反应温度为 40 °C 时,交联反应后的胶体溶液黏度值达到最高值,温度过高会导致 WG 分子链降解程度增大从而黏度降低^[8]。

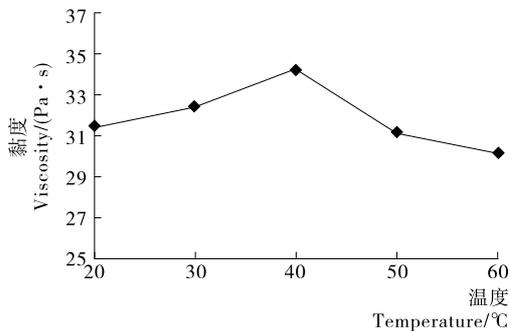


图 3 反应温度对威兰胶黏度的影响

Figure 3 The effect of reactive temperature on welan gum's viscosity

2.1.3 pH 对 WG 黏度的影响 由图 4 可知,制备 cWG 的最佳 pH 值为 8, pH 值过高, EPC 在碱性条件下开环,交联反应不断进行,反而不利于 WG 溶液体系黏度的增加。

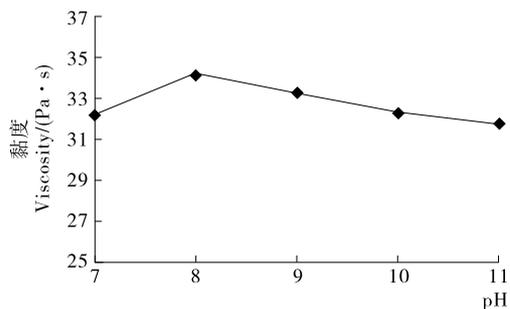


图 4 反应 pH 对威兰胶黏度的影响

Figure 4 The effect of reactive pH on welan gum's viscosity

2.1.4 反应时间对 WG 黏度的影响 由图 5 可知, WG 溶液黏度随反应时间的延长而增加,反应 4 h 后 WG 溶液黏度增加缓慢,考虑生产成本,最终选择反应时间为 4 h。

综合以上单因素探究结果,最佳制备 cWG 的条件为: EPC 添加量 12 $\mu\text{L/g}$ 、pH 值 8、反应温度 40 °C、反应 4 h。

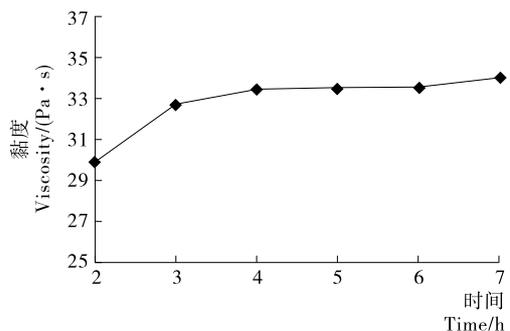


图 5 反应时间对威兰胶黏度的影响

Figure 5 The effect of reactive time on welan gum's viscosity

2.2 流变性

2.2.1 静态流变性质 图 6 为 0.5% 的 WG 和 cWG 溶液黏度随剪切速率变化的关系图。cWG 在低剪切速率下的黏度要高于 WG,说明交联有利于提高溶液黏度。其中剪切速率为 0.1~1.0 s^{-1} 时黏度降低幅度最大,剪切速率 > 10.0 s^{-1} 后黏度变化不大。黏度随剪切速率的增大而迅速减少,溶液具有明显的剪切变稀现象,是典型的假塑性流体特征。可能是多糖分子链在逐渐变大的剪切力的破坏下,原本相互缠绕的复杂结构被破坏,从而黏度迅速下降。图 7 为 WG 和 cWG 溶液剪切应力随剪切速率变化的关系图。剪切应力随着剪切速率的增大而增大,在同一剪切速率下, cWG 溶液所需的剪切应力要大于 WG 溶液,因为黏度越大,所需要的破坏缠结结构的剪切力就越大。

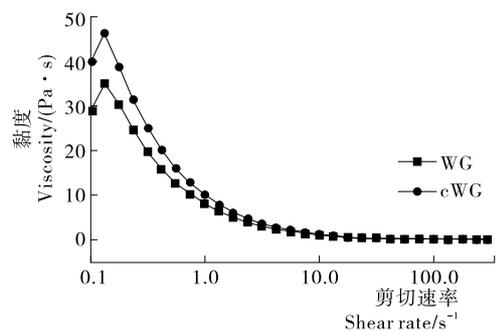


图 6 WG 和 cWG 溶液的表现黏度随剪切速率的变化

Figure 6 Variation of apparent viscosity with shear rate for WG and cWG

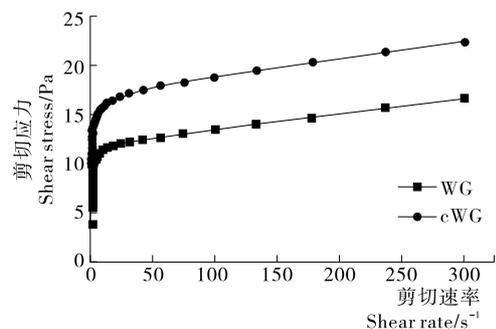


图 7 WG 和 cWG 溶液剪切应力随剪切速率的变化

Figure 7 Variation of shear stress with shear rate for WG and cWG

2.2.2 动态流变特性 由图 8 可知,应变值在 0.1%~10.0% 时,所有样品均呈现出线性黏弹特性,因此选择 5% 的应变百分值作为动态频率扫描的参数。

图 9、10 为 WG 和 cWG 在恒定的应力或应变下,样品随频率变化测得的黏弹性行为。图 9 为储能(弹性)模量 G' 随频率变化的关系图,图 10 为损耗(黏性)模量 G'' 随频率变化的关系图。2 个样品的动态模量 G' 和 G'' 都随频率的增加而增加,且 $\tan \delta < 1$,呈现出典型的弱凝胶动态流变图谱^[9]。 $G' > G''$,表明溶液以弹性为主。且 cWG 溶液的 G' 和 G'' 均大于 WG 溶液,即交联可以增加 WG 的弹性。同时 $G' \gg G''$,表明溶液中可能存在类凝胶结构^[10]。

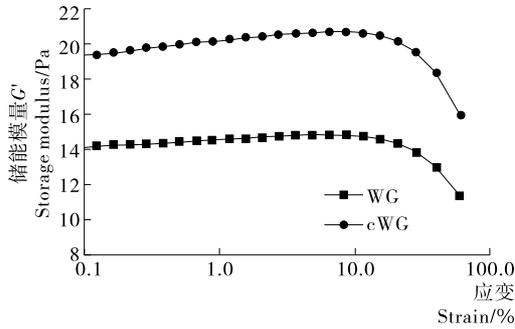


图8 WG和cWG溶液的应变扫描

Figure 8 Strain sweep curves of WG and cWG

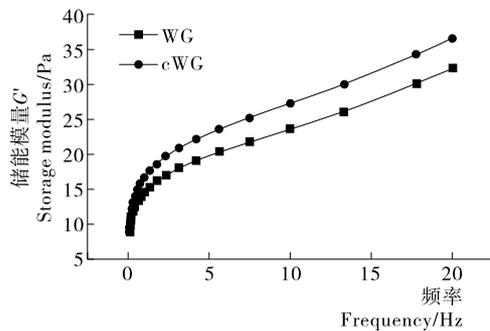


图9 WG和cWG溶液G'随频率变化

Figure 9 Variation of G' with frequency for WG and cWG

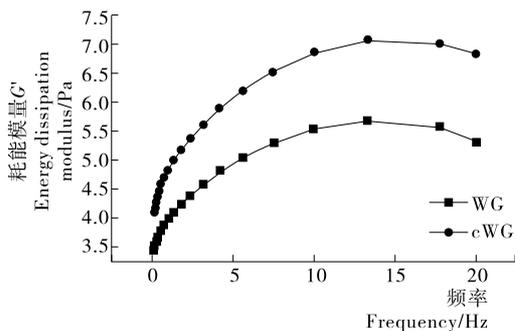


图10 WG和cWG溶液G''随频率变化

Figure 10 Variation of G'' with frequency for WG and cWG

2.2.3 浓度对交联威兰胶水溶液流变性的影响 图11是浓度为0.2%,0.4%,0.6%,0.8%,1.0%的cWG溶液黏度随剪切速率变化的关系图,溶液黏度随cWG浓度的增加而增加,呈现正相关性,随浓度升高,多糖分子间距离缩小,分子链自身或者相互之间的缠绕越复杂^[3,11],零剪切黏度就越高。

2.2.4 pH对交联威兰胶水溶液流变性的影响 以浓度为0.5%的WG和cWG溶液体系为研究对象,考察了在不同剪切速率下(0.1,1.0,10.0 s⁻¹)不同pH对溶液黏度的影响,结果见图12。由图12可知,WG和cWG的溶液体系受pH影响较小,在低剪切速率0.1 s⁻¹下,只有cWG在偏碱的条件下,黏度有略微的下降,但下降不明显。说明两者在pH 2~12条件下有很好的耐酸碱性能,与文献^[12~13]报道吻合。

2.2.5 盐离子浓度对交联威兰胶水溶液流变性的影响 以浓度为0.5%的WG和cWG溶液体系为研究对象,考察了在不同剪切速率下(0.1,1.0,10.0 s⁻¹)不同NaCl浓度对溶液黏度的影响,结果见图13。由图13可知,当剪切速率为0.1 s⁻¹时,WG溶液黏度在NaCl浓度为1.0%和cWG溶液黏度在NaCl浓度为5.0%~10.0%时,有略微上升,可能是胶体本身是阴离子多糖,加入电解质有利于增强大分子之间的缔合度,在中和负电荷以后多余电荷会使分子再一次缠结^[14]从而提升黏度。WG溶液在NaCl浓度>5.0%时,cWG溶液在NaCl浓度大于10.0%时黏度开始迅速下降,说明高浓度NaCl会降低体系的黏度,总的来说,交联有利于提高威兰胶的耐盐性。当剪切速率为1.0 s⁻¹时,cWG溶液黏度略大于

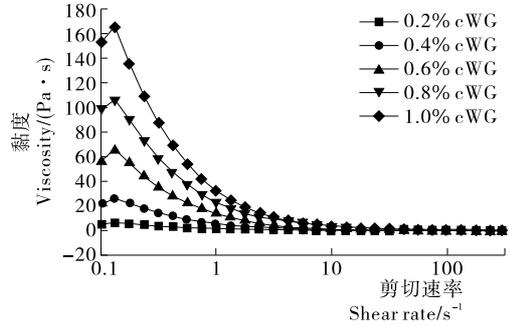


图11 不同浓度cWG黏度随剪切速率变化

Figure 11 The viscosity of crosslinked welan gum varied with the shear rate at different concentrations

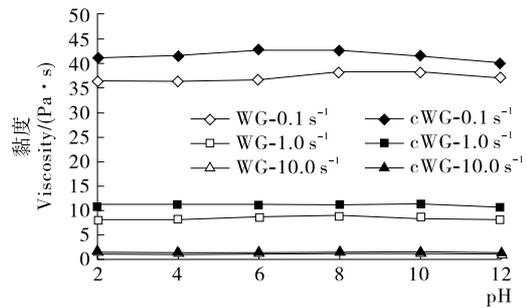


图12 不同剪切速率下WG和cWG溶液黏度随pH的变化

Figure 12 Changes of viscosity of WG and cWG solution with pH at different shear rates

不同剪切速率下(0.1,1.0,10.0 s⁻¹)不同NaCl浓度对溶液黏度的影响,结果见图13。由图13可知,当剪切速率为0.1 s⁻¹时,WG溶液黏度在NaCl浓度为1.0%和cWG溶液黏度在NaCl浓度为5.0%~10.0%时,有略微上升,可能是胶体本身是阴离子多糖,加入电解质有利于增强大分子之间的缔合度,在中和负电荷以后多余电荷会使分子再一次缠结^[14]从而提升黏度。WG溶液在NaCl浓度>5.0%时,cWG溶液在NaCl浓度大于10.0%时黏度开始迅速下降,说明高浓度NaCl会降低体系的黏度,总的来说,交联有利于提高威兰胶的耐盐性。当剪切速率为1.0 s⁻¹时,cWG溶液黏度略大于

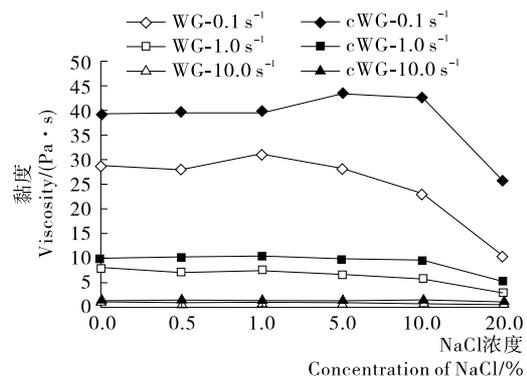


图13 不同剪切速率下WG和cWG的溶液黏度随NaCl浓度的变化

Figure 13 Changes of viscosity of WG and cWG solution with different concentration of NaCl at different shear rates

WG 溶液。当剪切速率为 10.0 s^{-1} 时, WG 和 cWG 的溶液黏度很低, 差别不大。

2.3 温度对交联威兰胶水溶液表现黏度的影响

以浓度为 0.5% 的 WG 和 cWG 溶液体系为研究对象进行耐温性测试。在 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下, 测得 WG 的表现黏度为 $19.37 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 经过 $121 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 1 h 后 WG 溶液的黏度为 $11.48 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 黏度损失率为 40.74%; 交联威兰胶的黏度从 $23.27 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 下降到 $14.77 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 黏度损失率为 36.52%。WG 在高温条件下, 易氧化分解, cWG 经高温处理后, 其黏度维持能力高于 WG, 说明交联可以提高 WG 的耐热性, 耐热性的提高可以促进其在食品工业中(例如烘焙、果汁加工^[15]等)的应用。

2.4 扫描电子显微镜

如图 13 所示, WG 和 cWG 溶液均形成网络结构, 但 cWG 溶液形成的网络结构更紧密, 孔洞更少, 可能是 CWG 溶液抗剪切和耐温耐盐性能增强的原因之一。

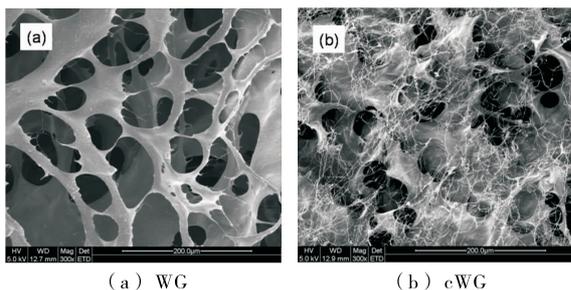


图 14 WG 和 cWG 溶液冻干后的扫描电镜图

Figure 14 Scanning electron micrographs of WG and CWG(300×)

3 结论

WG 作为一种新型的微生物多糖胶, 有巨大的潜在应用价值。本试验以环氧氯丙烷作为交联剂, 通过对 WG 的交联改性, 使 WG 拥有了更优越的黏弹性, 有利于 cWG 在食品或者其他工业中用于物料的泵送以及稳定分散体系。交联提高了 WG 的耐盐性和耐温性, 同时交联维持了 WG 耐酸碱的能力, 这些性质都能很好地被应用于食品行业中。以化学改性提高 WG 的耐热性, 不仅方法简单, 而且生产成本较低, 有良好的应用前景。本试验只研究了部分 WG 改性后的性质, 还有更多性质需要进行探究, 从而为食品及其他行业威兰胶的应用提供理论依据。

参考文献

- [1] KAUR V, BERA M B, PANESAR P S, et al. Welan gum: microbial production, characterization, and applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 65(5): 454-461.
- [2] XU Long, DONG Ming-zhe, GONG Hou-jian, et al. Effects of inorganic cations on the rheology of aqueous welan, xanthan, gellan solutions and their mixtures[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 121(1): 47-54.
- [3] XU Long, XU Gui-ying, LIU Teng, et al. The comparison of rheological properties of aqueous welan gum and xanthan gum solutions[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1): 516-522.
- [4] GAO Chang-hong. Potential of Welan gum to enhance oil recovery[J]. Journal of Petroleum Exploration & Production Technology, 2014, 5(2): 1-4.
- [5] ÜZER E, PLANK J. Impact of welan gum stabilizer on the dispersing performance of polycarboxylate superplasticizers[J]. Cement & Concrete Research, 2016, 82: 100-106.
- [6] 张献伟, 周梁, 蒋爱民, 等. 食品胶特性及其在食品中应用[J]. 食品与机械, 2011, 27(1): 166-169.
- [7] 朱瑾, 张晨, 黄宇, 等. 环氧氯丙烷交联土豆淀粉胶粘剂的制备和性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2015(6): 21-23.
- [8] LAUNER H F, TOMIMATSU Y. Alkali sensitivity of polysaccharides: periodate starches, periodate dextran and a polygalacturonide[J]. Journal of Organic Chemistry, 2002, 26(2): 541-544.
- [9] PTASZEK A, BERSKI W, PTASZEK P, et al. Viscoelastic properties of waxy maize starch and selected non-starch hydrocolloids gels[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76(4): 567-577.
- [10] 胡建国, 赵玲, 戴干策. 黄原胶水溶液的流变性能[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2011, 37(1): 16-19.
- [11] KASTNER U, HOFFMANN H, DONGES R, et al. Structure and solution properties of sodium carboxymethyl cellulose[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 1997, s 123-124: 307-328.
- [12] WANG Yun-xiang, LU Zhao-xin. Optimization of processing parameters for the mycelial growth and extracellular polysaccharide production by Boletus spp. ACCC 50328[J]. Process Biochemistry, 2005, 40(3/4): 1 043-1 051.
- [13] 蒋芸. 新型微生物多糖威伦胶的发酵工艺研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008: 44-45.
- [14] 李莎. 威兰胶发酵工艺优化及结构性能的研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2005: 42-43.
- [15] 房子舒, 易俊洁, 张雅洁, 等. 超高压和高温瞬时杀菌对蓝莓汁品质影响的比较[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(12): 7-10.