

羧甲基化改性酵母葡聚糖的流变性质

王 淼 贾霖

(无锡轻工大学食品学院, 无锡 214036)

摘要 对羧甲基化酵母细胞壁的 β -(1-3)葡聚糖在溶液中的流变性质进行了研究。研究表明,经羧甲基化增溶改性后,得到的取代度在 0.2 以上的羧甲基葡聚糖(CMG)是可溶的,是阴离子高聚物,CMG 稀溶液具有聚电解质效应。外加的电解质、温度和 pH 对浓溶液的流变性质具有较大影响。

关键词 葡聚糖;流变学;聚电解质;羧甲基化

中图分类号 TS201.7

0 前 言

酵母细胞壁的 β -葡聚糖被公认为具有消炎、抗肿瘤、抗病毒、抗放和增强机体免疫功能等生物活性^[1]。此外,它具有高持水性和增稠作用,在食品加工中,可作为低热能的功能性食品添加剂^[2]。通常制备得到的酵母 β -葡聚糖大部分是水不溶性的颗粒,在应用时受到很大限制,为了深入地研究和开发利用酵母葡聚糖,需将其转化成可溶性的衍生物。笔者对改性后以具有生物活性的羧甲基化酵母葡聚糖(CMC)进行了流变性质的研究,旨在为可溶性的酵母葡聚糖的应用提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 材料与仪器

MA: 以从酵母自溶残渣提取的不溶性葡聚糖为原料,制备的羧甲基葡聚糖,取代度为 0.276。

MW: 以从酵母直接提取的不溶性葡聚糖为原料,制备的羧甲基葡聚糖,取代度为 0.21。

MA 和 MW 统称为 CMG。

黄原胶: 食品级,金湖黄原胶厂;

羧甲基纤维素(CMC): 化学试剂,上海化学试剂站分装厂;

羧甲基淀粉(CMS): 由本校原淀粉糖教研组提供,取代度为 0.22;

流变仪: Haake RV 12 转筒式粘度仪 HAAKE MESSTECHNICK GMBH

收稿日期: 1997-04-14

第一作者: 王 淼,女,1962 年 11 月生,工学博士,讲师

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

乌氏毛细管粘度计 (0.78 mm).

1.2 实验方法

1.2.1 改性葡聚糖溶解度的测定 将样品定量溶解在水中,然后 4℃ 下,15 000 r/min,离心 30 min. 取一定量上清液于干燥恒重的铝盒中,105℃干燥至恒重.

溶解度 (%) = $\frac{\text{定量上清液干燥后固形物重 (g)}}{\text{初始溶液浓度 (g/L)} \times \text{所取上清液体积 (L)}} \times 100$

1.2.2 改性葡聚糖稀溶液的流变性质的测定^[3] 分别用纯水、0.058 g/L 的 NaCl 和 0.1 g/L NaCl 配制 0.02 g/L 的 MA 和 0.01 g/L 的 MW 溶液,用乌氏粘度计分别测定溶剂和不同稀释倍数溶液的流动时间,分别计算出它们的相对粘度 ($Z = Z/Z_0$) 和比浓粘度 ($Z - 1/C$),并对浓度作图.

1.2.3 改性葡聚糖浓溶液的流变性质的测定^[4] 用 Haake 粘度仪分别测定不同 pH 温度和盐浓度条件下,0.1 g/L MA 溶液在不同剪切速率 D 下的响应值 S ,然后根据下列公式计算出剪切应力 f 和表观粘度 Z_{app} .

$$D = M \times n \quad (\text{Pa})$$
$$f = A \times S \quad (\text{s}^{-1})$$
$$Z_{app} = G \times S / n \quad (\text{mPa} \cdot \text{s})$$

其中 M 、 A 和 G 均为转子参数, $M = 2.34$, $A = 3.22$, $G = 1.374$, n 为转速

2 结果与讨论

2.1 羧甲基葡聚糖溶液的流变性质

CMG 是一种阴离子型聚电解质,从图 1 可以看出,在纯水中,MC 浓度较高时,随着 CMG 浓度的下降,其比浓粘度下降. 但当浓度下降到一定值时,继续降低浓度,比浓粘度反而升高. CMG 稀溶液的这种粘度特性与一般聚电解质类似. 对于聚电解质的稀溶液来讲,随溶液浓度的降低,聚离子与反离子之间的距离增大,反离子对聚离子的屏蔽作用减弱,聚离子的净电荷增加,聚离子间的静电斥力增强,分子更易解聚和伸展,从而使比浓粘度升高. CMG 具有典型的聚电解质效应

在 CMG 的稀溶液中加入电解质后,反离子向外扩散受到限制,导致聚离子的净电荷减少. 若外加电解质的浓度足够大,聚电解质效应受到充分抑制,其粘度行为与中性高分子类似,聚电解质呈现非离子型聚合物稀溶液的流变性质,比浓粘度与浓度的关系曲线呈线性,符合 Huggins 关系^[5], $Z_p/C = (Z) + KC$ 由此关系我们可以得到 CMG 在不同体系中的特性粘度 (Z) 参数

对于两种不同的羧甲基葡聚糖 MA 和 MW,它们在 0.058 g/L NaCl 和 0.1 g/L 的 NaCl 溶液中的特性粘度见表 1. 从表中的数据

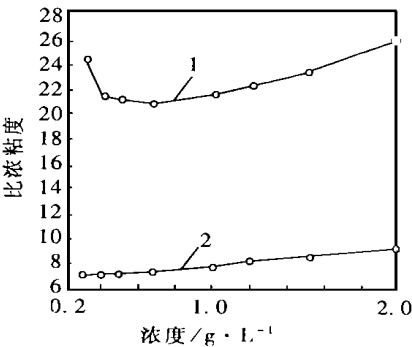


图 1 不同体系中 MG 稀溶液比浓粘度对浓度的关系曲线
1—纯水介质 2—0.058 g/L NaCl 介质

表 1 两种不同 CMG 在不同介质中的特性粘度

种类	特性粘度 / L ^o · g ⁻¹	
	0.058 g/L NaCl	0.1 g/L NaCl
MA	0.448	0.449
MW	0.694	0.696

我们可以看出,无论是 MA 还是 MW,它们在两种介质中的特性粘度几乎相同,这说明 0.1 g/L 的 NaCl 已充分抑制了 MA 和 MW 溶液的电解质效应,使其呈中性高分子的特性,继续添加电解质 (NaCl) 不会改变其特性粘度,同时也说明 MA 和 MW 对电解质较敏感。

0.1 g/L 的 CMG 溶液,在 25℃ 时用 Haake 粘度计测定不同剪切速率 (D) 下的剪切应力 (f) 和表观粘度 (Z_{app})。得到其流动曲线 (见图 2)。从图中可以看出,CMG 溶液的表观粘度随剪切速率的增大而降低,剪切速率与剪切应力的关系曲线即流动规律符合幂定律 $f = KD^n$, $n < 1$,该体系属非牛顿型的假塑性流体。我们将 CMG 的粘度特性与其它几种亲水胶体进行了比较,见图 3,在该条件下 MW 的表观粘度与黄原胶接近,MA 的表观粘度与 CMC 接近。CMG 在作为功能性食品添加剂的同时,具有增稠和稳定体系的作用。

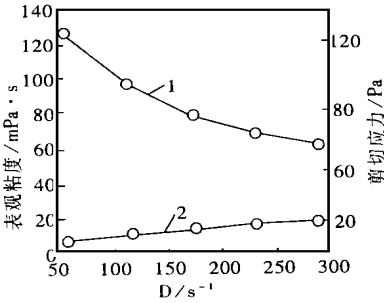


图 2 CMG 的流动曲线
1—表观粘度 2—剪切应力

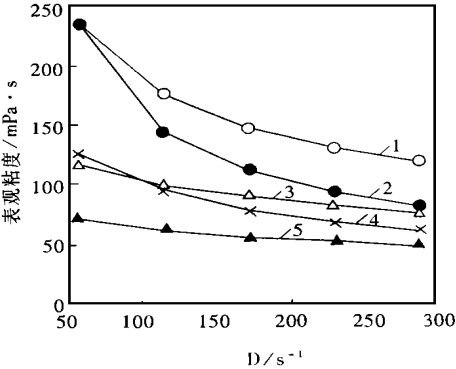


图 3 几种多糖和 0.1 g/L CMG 水溶液的粘度曲线
1—MW 2—XAN 3—MA 4—CMC 5—CMS

2.2 影响改性葡聚糖溶液流变性质的因素

2.2.1 电解质对 CMG 溶液粘度的影响 聚电解质溶液的性质受溶液中反离子的影响很大,这种反离子与聚离子相互作用而影响聚电解质溶液性质的效应,称为聚电解质效应 (Polyelectrolyte Effect)。溶液中小分子电解质的性质和浓度不同,对聚电解质溶液性质的影响也不同。但对 CMG 来讲,NaCl 和 CaCl₂ 两种不同的电解质对其溶液的相对粘度的影响几乎相同,结果见图 4。

在 0.1 g/L 的 CMG 溶液中添加不同浓度的 NaCl,从表 2 的结果可以看出,MG 对电解质非常敏感,加入少量电解质后,体系的粘度大大下降,随着盐浓度的升高,CMG 发生聚沉。这与一般聚电解质的性质是一致的。电解质的加入大大削弱了分子间和分子内的静电斥力,同时破坏了胶粒的水化层,CMG 的水化作用大大降低,体系从聚集稳定的 CMG 溶胶变成聚集不稳定的 CMG 溶胶体系。因此,当 CMG 作为功能性食品添加剂使用时应考虑到这一点。外加电解质对 CMG 浓溶液和稀溶液的影响是不同的。对稀溶液来讲,即使 0.058 g/L NaCl 的 CMG 溶液,虽粘

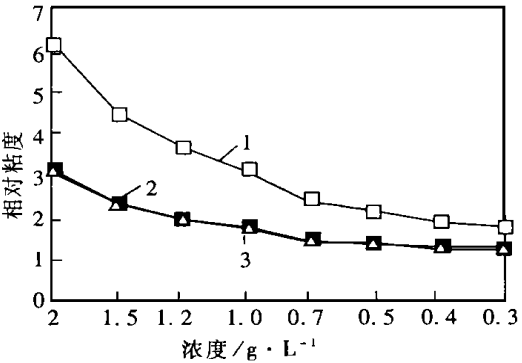


图 4 两种不同的电解质对 CMG 溶液相对粘度的影响
1—纯水介质 2—NaCl 3—CaCl₂

度较低,但体系稳定且不发生聚沉,这对于 CMG用于临床上以注射方式作辅助治疗时,以生理盐水作溶剂是较为有利的。这不同于其他改性方法得到的可溶性酵母 β -(1-3)-葡聚糖,在水溶液或生理盐水中粘度较高,给使用带来不便

表 2 电解质对 CMG溶液的影响 (25℃)

NaCl 浓度 /g·L ⁻¹	0.25	0.5	1	2
现象	溶液变稀	有少许沉淀物	有沉淀物	有较多沉淀物

2.2.2 pH对 CMG溶液表观粘度的影响 配制 0.1 g/L CMG水溶液,分别用 NaOH或 HCl调节 pH,在 25℃下,测定不同 pH条件的 CMG溶液在剪切速率 $D = 172.8\text{ s}^{-1}$ 时的表观粘度,结果如图 5。从图中可以看出,0.1 g/L CMG溶液的表观粘度对 pH也是不稳定的。

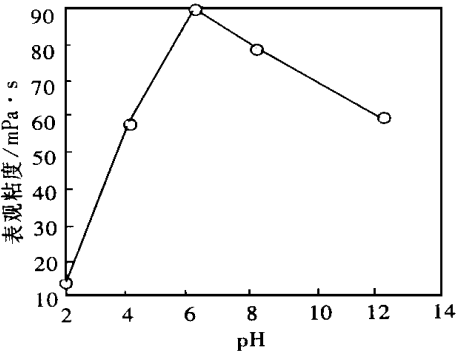


图 5 不同 pH条件的 MG溶液的表观粘度

在 $\text{pH} = 6.0 \sim 8.0$ 时,粘度较大,此时 CMG分子中羧甲基基团的解离度较大,带负电荷的羧基使分子内静电排斥增大,分子在溶液中充分展开,表观粘度较大。当 $\text{pH} < 6$ 时,体系表观粘度大大降低,这时 CMG的羧甲基的解离度随 pH的降低而减小。在低 pH条件下,CMG是以 CMG酸的形式存在,离子化基团减少,分子间静电排斥减弱,多糖分子的水化作用也降低,因此,表观粘度下降。当 $\text{pH} > 8$ 粘度也会下降,这可能是因为分子中未取代的羟基与碱分子结合,进一步促进了 CMG的分散,故使体系的粘度下降,这与 CMC的特征类似^[7]。

2.2.3 温度对 CMG溶液的表观粘度的影响 溶液的粘度与分子间的摩擦阻力有关,当温度升高后,分子和离子的运动速度加快,减少了相互之间的摩擦,使粘度下降^[6]。在不同的温度下,分别测定 0.1 g/L 的 CMG水溶液在 $D = 172.8\text{ s}^{-1}$ 时的表观粘度。从图 6的结果可以看出,随着温度的升高,表观粘度下降。当 0.1 g/L 的 CMG 溶液在 80℃和 100℃加热 20 min后,冷却到 25℃时,粘度不能回升,表观粘度分别降低 60%和 78.6%。这可能是由于 CMG分子的受热强度较大,约束分子运动的分子内或分子间的氢键受到破坏,分子间的相互作用和摩擦减小,因此,溶液的表观粘度下降。由该原因造成的粘度下降通常是不可逆的。

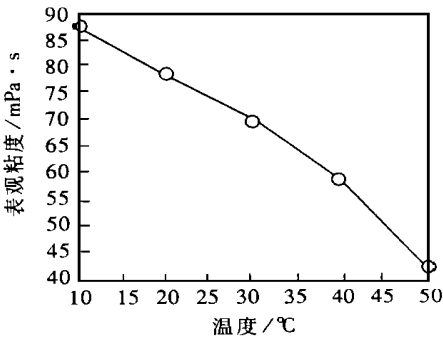


图 6 不同温度的 CMG水溶液的表观粘度

4 结 论

- 1) 改性的葡聚糖属阴离子聚电解质,其流变性质符合一般聚电解质的特性。
- 2) CMG的浓溶液属假塑性流体,25℃时在纯水中的表观粘度与 CMC和黄原胶的接

近。但其流变性质受电解质、温度和 pH 的影响很大。升高温度或加入电解质使其粘度下降，一价阳离子盐和二价阳离子盐对 CMG 溶液的粘度的影响几乎相同。在中性 pH 时，CMG 溶液的粘度最大。

参 考 文 献

- 1 Nicholas R Di Luzio. Update on the immunomodulating activities of glucan. Springer Seminars in Immunopathology, 1985, 8 387~ 400
- 2 Gerald Reed. Yeast Technology. New York: Van Nostrand Reinhold 400~ 412
- 3 陈克复. 食品流变学及其测量. 北京：轻工业出版社，1989
- 4 谢良. 黄原胶的分离纯化及其在食品中的应用. [学位论文]. 无锡：无锡轻工大学，1990
- 5 冯新德. 高分子化学和物理专论. 广州：中山大学出版社，1984
- 6 陈宗其. 胶体化学. 北京：高等教育出版社，1989
- 7 楼益明. 羧甲基纤维素生产及应用. 上海：上海科学技术出版社，1990

Study on the Rheology Properties of a Modified Yeast Glucan

Wang Miao Ding Xiaolin

(School of Food Science& Technology,Wuxi University of Light Industry,Wuxi, 214036)

Abstract The rheology properties of carboxymethylated yeast cell wall β -(1-3)-glucan in the solution has been studied. Results showed that carboxymethylated yeast β -(1-3)-glucan (CMG) with DS> 0.2 is soluble. It is found that CMG is one anion-polymer and its yeast cell wall β -(1-3)-glucanilute solution possesses polyeletrolyte effect. The rheology properties of CMG is greatly affected by eletrolytes, temperature, and pH.

Key words glucan; rheology; polyeletrolyte; carboxymethylation

(责任编辑: 陈 娇)