

磁感应热反应器多糖改性案例分析

李丹丹¹, 李海飞¹, 杨哪^{2*}

(1.南京农业大学, 江苏 南京 210095; 2.江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214422)

摘要: 降解通常作为多糖改性的预处理手段。然而, 多糖水解存在效率低、耗酸量大等问题。磁感应诱导可产生交流电流, 驱动带电粒子快速、定向迁移, 从而强化反应体系内部的快速传热、传质。因此, 以不同带电性的多糖(瓜尔胶(不带电)、壳聚糖(带正电)、果胶(带负电))为研究对象, 监测了磁感应技术强化多糖酸解的效果。结果可为今后磁感应热反应器在多糖降解中的应用提供技术支持。

关键词: 磁感应; 多糖; 酸解; 低浓度酸; 反应器

Case study of magnetic induction thermal reactor on polysaccharide modification

Li Dandan¹, Li Haifei¹, Yang Na²

(1. School of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Jiangsu Province Nanjing 210095, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Jiangsu Province Wuxi 214422, China)

Abstract: Hydrolysis is typically used as a pre-treatment method for polysaccharide modification. However, the hydrolysis of polysaccharides has problems such as low efficiency and large acid consumption. Magnetic induction could induce the production of alternating electric current, thus driving the rapid and orientational migration of charged species, and finally resulting in the enhancement of mass and heat transfer. Polysaccharides with different charges such as guar gum (uncharged), chitosan (positively charged), pectin (negatively charged) were used as the research objects and the effect of magnetic induction on the hydrolysis of these polysaccharides monitored. The results could provide a guide for the applications of magnetic induction reactor in polysaccharide hydrolysis.

Keywords: Magnetic induction; Polysaccharides; Acid hydrolysis; Low-concentrated acid; Reactor

1 磁诱导热反应器

磁诱导热反应器（MIH-R6）是以变压器为基本结构，通过磁电诱导产生电场的方式对次级线圈中的液体样品进行处理，从而强化料液中的传热传质^[1]。设备图如图 1 所示，包括：储料罐、泵送系统、电场处理系统、散热系统以及冷凝系统。应用范畴包括：化学反应、有机合成、药物设计热杀菌、热灭酶、热提取等。



图 1 磁诱导热反应器的设备图

磁感应热反应器（MIH-R6）相关技术参数如表 1 所示，激励电压、磁感应强度、频率、温度、处理量可按照实际需要调整。

表 1 磁感应热反应器的技术参数

指标	仪器性能
激励电压 U	0-600 V 可调
磁感应强度 B	0-0.8 T 可调
频率 f	30-80 kHz 可调
温度 T	室温-99°C 可调
处理方式	连续式
处理量 V	0-200 mL/min

2 磁感应辅助多糖酸解

3.2 g 瓜尔胶、壳聚糖或果胶加入到 400 mL 0.15 mol/L 盐酸溶液中，室温（约 25°C）搅拌过夜后，在蠕动泵的作用下以 300 mL/min 的速度泵入磁感应热反应器的玻璃弹簧中。在激励电压 75 V 和频率 400 Hz 条件下处理 0~24 h 或 0~60 h 后，加入 NaOH 溶液调整反应液 pH 为 7.0-8.0 终止反应。对于瓜尔胶和果胶，加入三倍体积乙醇沉淀，抽滤，并用 70% (v/v)

乙醇洗涤至滤出液中无氯离子（用 AgNO_3 溶液检测不到白色沉淀），冻干，过 100 目筛，置于干燥器中备用。对于壳聚糖，加碱中和后（壳聚糖只能溶于弱酸溶液），抽滤，用 70%（v/v）乙醇洗涤至滤出液中无氯离子（用 AgNO_3 溶液检测不到白色沉淀），冻干，过 100 目筛，置于干燥器中备用。

3 酸解多糖分子量的测定

磁感应辅助酸解过程中多糖分子量的变化通过 HPSEC-MALLS-RI 进行测定^[2]。对于瓜尔胶和果胶，以加有 0.02% NaN_3 的 0.1 mol/L NaNO_3 溶液为流动相，流动相在使用前需过 0.45 μm 滤膜和超声脱气 30 min。样品制备如下：2 mg/mL 瓜尔胶或果胶溶于流动相（含有 0.02% NaN_3 的 0.1 mol/L NaNO_3 溶液）后，于室温下搅拌过夜。样品经针头式过滤器过滤后，加载到 HPSEC-MALLS-RI 进行测定：进样量 20 μL ，流速 0.6 mL/min，柱温 50°C，色谱柱采用 Shodex OHPak SB-804 HQ 和 Shodex OHPak SB-802.5 HQ 串联。每天样品测定前，采用 Shodex P-82 普鲁兰糖标准品（P50 重均分子量为 4.71×10^4 g/mol；P800 重均分子量为 64.2×10^4 g/mol）校正，以保证数据之间的可比较性。数据分析采用 ASTRA 软件（5.3.4 版本）。壳聚糖分子量测定的操作条件略有不同。色谱柱为串联的 Shodex OHPak SB-804 HQ 和 Shodex OHPak SB-802.5 HQ；流动相 0.2 mol/L CH_3COOH +0.1 mol/L CH_3COONa ；柱温 50°C；样品制备：2 mg/mL 溶于流动相后，于室温下搅拌过夜，过 0.45 μm 滤膜。

4 测试结果及案例分析

4.1 磁感应热反应器辅助壳聚糖酸解

磁感应辅助酸解过程中，壳聚糖分子量的变化通过 HPSEC-MALLS-RI 进行测定。图 3 表明随着磁感应辅助酸解的进行，壳聚糖被逐渐降解成小分子片段，多角度激光散射和示差信号峰都逐渐转移至大保留体积。壳聚糖的酸解通常包括两步：首先质子 H_3O^+ 与葡萄糖糖苷键结合形成一个中间体，然后，壳聚糖分子的长链断裂成两部分^[3]。壳聚糖的酸解遵从一级反应动力学，在酸解的前期，多糖分子量迅速下降，之后随着酸解的进行而缓慢下降。

磁感应处理过程中壳聚糖 1 酸解液温度的变化见图 4a（不控温）。在所有激励电压作用下，壳聚糖溶液的温度都在前 4 h 快速增加，之后保持稳定。且施加的激励电压越高，壳聚糖反应液温度越高。24 h 后，15 V 处理得到的壳聚糖溶液温度为 31.4°C，而 75 V 处理后温度上升至 45.1°C。磁感应产生的热效应促进壳聚糖的酸解。分子量分析结果表明不控温条件下，随着磁感应辅助酸解时间延长，壳聚糖分子量逐渐降低（图 5）。但值得注意的是，不同脱乙酰度壳聚糖带电量不同，产生的热效应略有差异。

图 5 也对比了热效应相同 (50°C, 图 4b) 时传统加热辅助酸解和磁感应辅助酸解对壳聚糖分子量影响的差异。两种处理条件下, 壳聚糖分子量均随着酸解时间的增加先快速下降后缓慢降低。但是磁感应作用下, 壳聚糖分子量降低速率反而更慢。这归因于磁感应作用下, 氢离子和带正电的壳聚糖运动方向一致, 彼此间碰撞几率下降。该结果也表明磁感应可产生非热效应来抑制壳聚糖的酸解。

总的来说, 磁感应处理促进壳聚糖的酸解。这归因于虽然非热效应对多糖酸解有不利影响, 但热效应在磁感应辅助酸解过程中起主导作用。不控温酸解 60 h 后, 不加磁感应处理的壳聚糖分子量从 2.309×10^5 g/mol 降低到 2.082×10^5 g/mol, 而 75 V 磁感应处理的壳聚糖分子量降低至 1.182×10^5 g/mol。

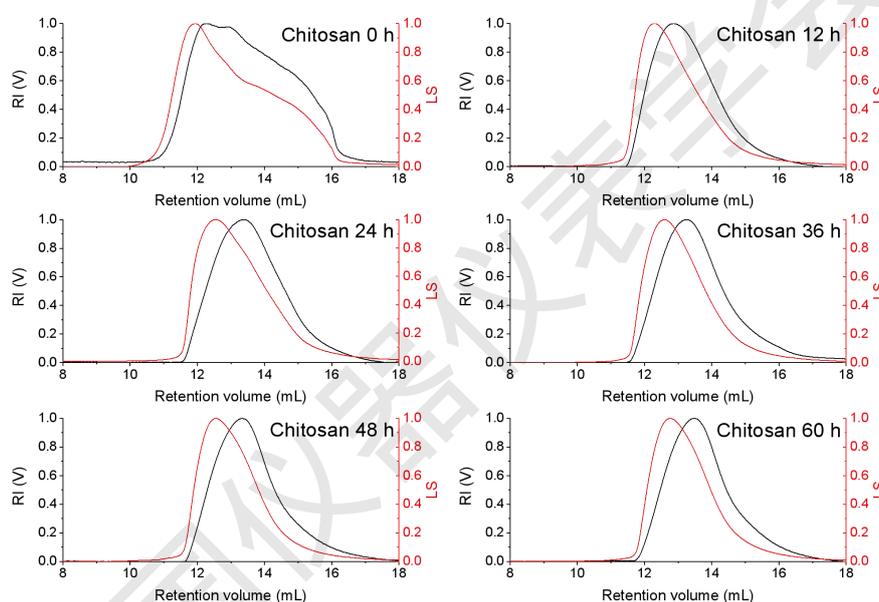


图 3 75 V 磁感应辅助酸解过程中壳聚糖的液相图: 红色—RI; 黑色—LS

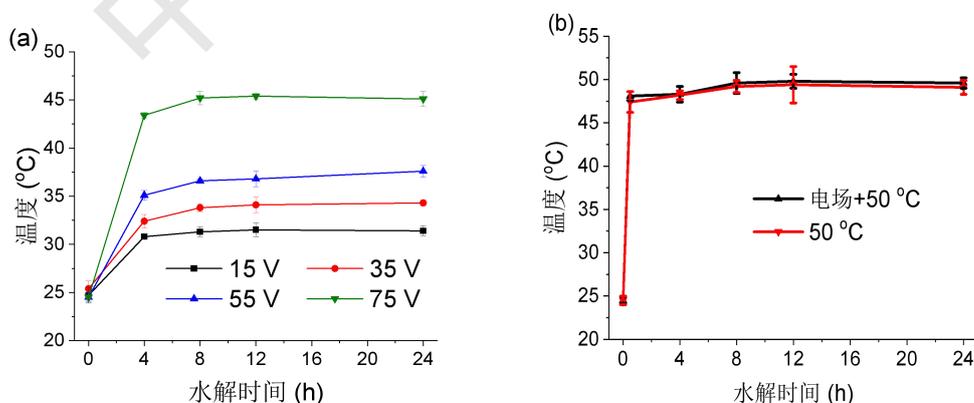


图 4 磁感应辅助壳聚糖酸解过程中温度的变化: a: 不控温; b: 控温

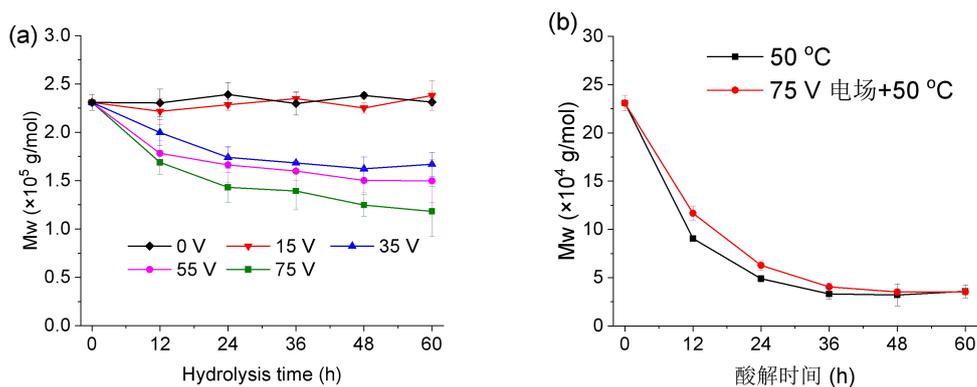


图 5 磁感应辅助酸解过程中壳聚糖分子量变化曲线：a：不控温；b：控温

4.2 磁感应热反应器辅助瓜尔胶酸解

磁感应辅助酸解过程中，瓜尔胶分子量的变化通过 HPSEC-MALLS-RI 进行测定。图 6 表明随着磁感应辅助酸解的进行，瓜尔胶被逐渐降解成小分子片段，多角度激光散射和示差信号峰都逐渐转移至大保留体积。

磁感应可促进瓜尔胶的酸解。热效应在磁感应辅助瓜尔胶酸解中起重要作用。磁感应辅助酸解过程中（不控温），瓜尔胶酸解液温度先迅速增加后维持稳定（图 7a）。相应地，瓜尔胶分子量在前 4 h 迅速降低，后缓慢降低。温度的增加可促进传质，增加氢离子攻击瓜尔胶的速率，加速其酸解。与不加磁感应相比，75 V 磁感应辅助酸解 24 h 后，瓜尔胶酸解液的温度上升为 43°C（图 7a），其分子量降低了 15.52×10^5 g/mol（图 8a，不控温）。图 8b 也对比了 50°C 加磁感应和不加磁感应处理时，瓜尔胶分子量的变化趋势。结果表明加磁感应时，瓜尔胶分子量降低得更快速。这归因于磁感应也可增加带电粒子运动速率，瓜尔胶不受磁感应的影响，而氢离子的运动速率加快，从而氢离子攻击瓜尔胶分子链的速率加快，产生非热效应来促进瓜尔胶的酸解。因此磁感应可通过热效应和非热效应的共同作用促进瓜尔胶的酸解。

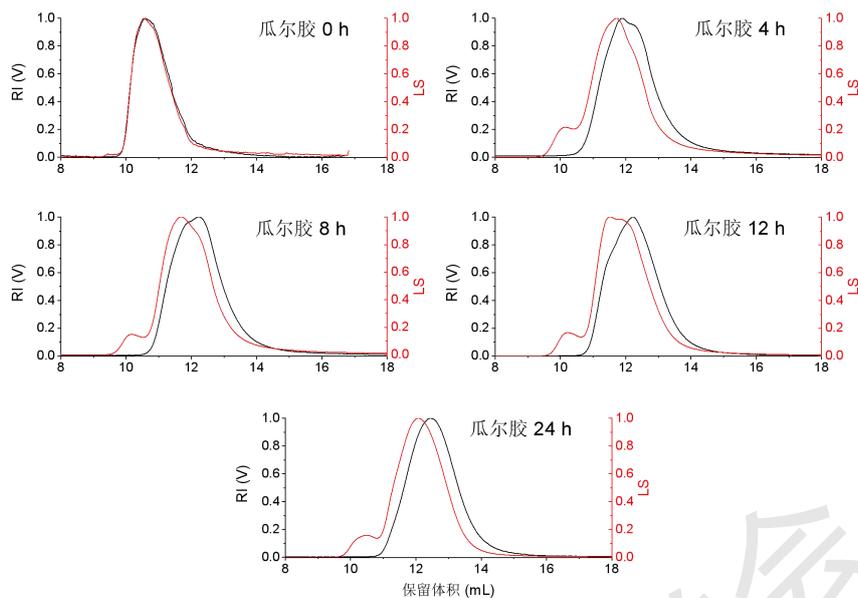


图 6 75 V 磁感应辅助酸解过程中瓜尔胶的液相图：红色—RI；黑色—LS

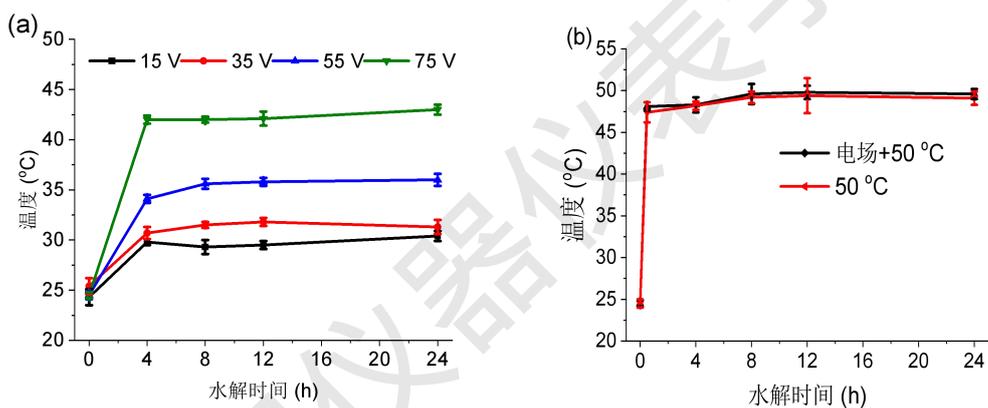


图 7 磁感应辅助瓜尔胶酸解过程中温度的变化：a：不控温；b 控温

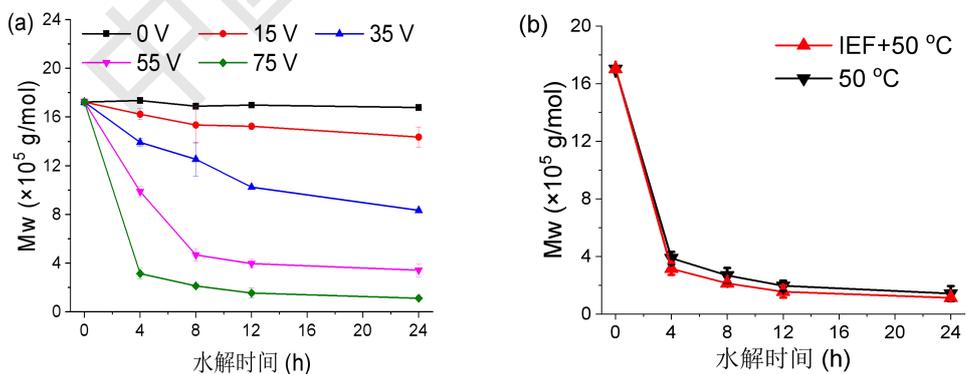


图 8 磁感应辅助酸解过程中瓜尔胶分子量变化曲线：a：不控温；b：控温

4.3 磁感应热反应器辅助果胶酸解

磁感应辅助酸解过程中，果胶分子量的变化通过 HPSEC-MALLS-RI 进行测定。图 9 表明随着磁感应辅助酸解的进行，果胶被逐渐降解成小分子片段，多角度激光散射和示差信号峰都逐渐转移至大保留体积。

根据法拉第感应定律，当在初级线圈上施加激励电压时，在磁铁芯中产生交变磁通，从而在次级线圈也就是样品线圈中诱导产生电压。由于样品线圈本身内阻的存在，感应电压诱导电流通过次级线圈，产生焦耳热^[4]。随着激励电压的增加，系统输入功率增加，理论上诱导产生的感应电压值越大，从而热效应也越强（图 10a）。温度的增加可促进分子间的碰撞，从而有利于生物聚合物的酸解。热效应是磁感应辅助果胶酸解的重要原因。在不控温时，75 V 磁感应处理 60 h 后，果胶酸解液温度增加至 42.3°C（图 10a），分子量降低了 43.95%（图 11a）。

为了证明磁感应也可通过非热效应影响果胶酸解，图 11b 比较了相同温度（50°C）下，加磁感应和不加磁感应处理后果胶酸解产物分子量的变化。结果表明，随着水解时间的增加，果胶分子量逐渐降低。例如，磁感应辅助果胶酸解过程中，果胶分子量从 4.857×10^5 g/mol（0 h）降低到 0.745×10^5 g/L（12 h）。磁感应处理对果胶酸解具有促进作用。在 60 h 的水解过程中，磁感应处理 24 h 以后，与对照组相比果胶分子量均显著降低。这是由于感应电压促进氢离子和带负电的果胶分子朝相反方向做快速定向移动，从而加速传质和果胶的水解。

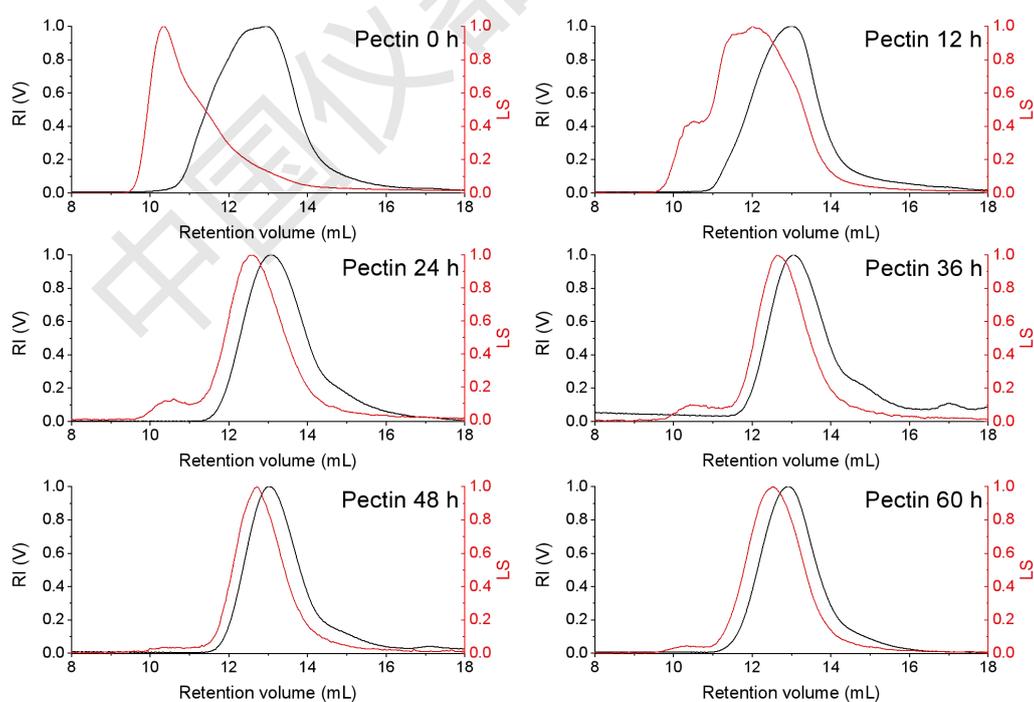


图 9 75 V 磁感应辅助酸解过程中果胶的液相图：红色—RI；黑色—LS

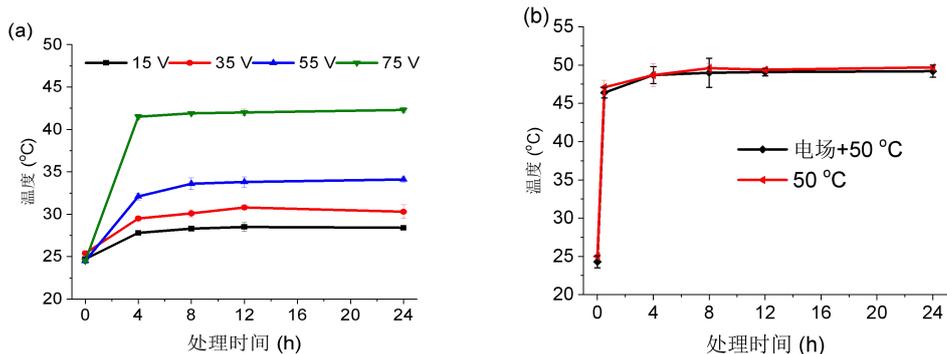


图 10 磁感应辅助果胶酸解过程中温度的变化：a：不控温；b：控温

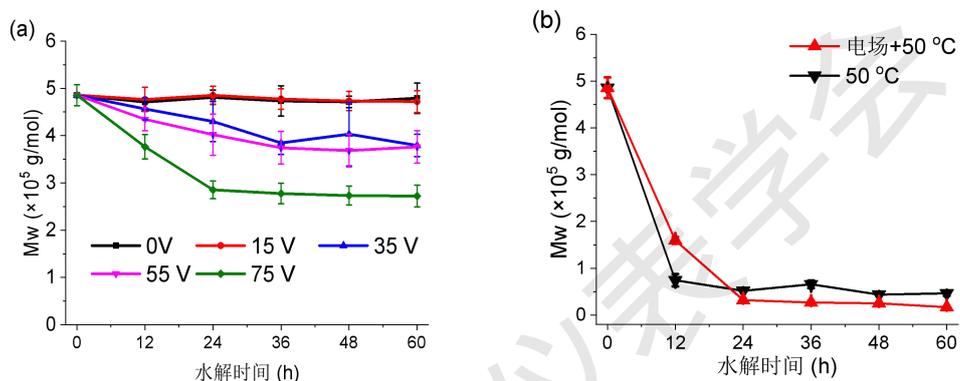


图 11 磁感应辅助酸解过程中瓜尔胶分子量变化曲线：a：不控温；b：控温

5 结论

以三种不同带电性的多糖为研究对象，分析了磁感应处理对多糖酸解效率的强化作用，具体结论如下：

- (1) 磁感应热反应器可通过热效应和非热效应的共同作用影响多糖酸解效率。
- (2) 热效应在磁感应辅助酸解过程中起主导作用。磁感应诱导电流通过样品线圈，产生焦耳热效应，酸解液温度从约 20°C 快速增加到约 45°C，多糖酸解速率增加。
- (3) 非热效应与多糖带电性显著相关。与水浴加热相比，75 V 磁感应辅助酸解 24 h 后，带负电多糖果胶分子量显著降低，不带电多糖瓜尔胶分子量降低了 25.89%，而带正电多糖壳聚糖分子量却增加了 6%。

参考文献:

- [1] Sastry S K, Barach J T, Ohmic and inductive heating, Journal of Food Science, 2000,65: 42-46.

- [2] Li D D, Yang N, Tao Y, Xu E B, Jin Z Y, Han Y B, Xu X M, Induced electric field intensification of acid hydrolysis of polysaccharides: Roles of thermal and non-thermal effects, *Food Hydrocolloids*, 2020, 101: 105484-105494.
- [3] Wu T, Zivanovic S, Hayes D G, Weiss J, Efficient Reduction of Chitosan Molecular Weight by High-Intensity Ultrasound: Underlying Mechanism and Effect of Process Parameters, *Journal of agricultural and food chemistry*, 2008, 56(13): 5112-5119.
- [4] Knirsch M C, Santos C A d, Vicente A A M d O S, Penna T C V, Ohmic heating – a review, 2010, 21(9): 436-441.

中国仪器仪表学会