

文章编号:1009-038X(2003)02-0093-05

# 羊栖菜多糖中褐藻酸钠溶液的流变性质和胶凝性质

过菲, 许时婴

(江南大学食品学院, 江苏无锡 214036)

**摘要:** 羊栖菜中分离得到的褐藻酸钠溶液的流变性质和胶凝性质研究结果表明:褐藻酸钠溶液粘度随剪切速率的增加而降低,是假塑性流体,其流动特性符合 power-law 模型,稠度指数为0.918 Pa·s<sup>n</sup>,流动指数为0.8312.此外,温度、pH值、溶液质量分数也会影响褐藻酸钠溶液的粘度.褐藻酸钠溶液中加入 Ca<sup>2+</sup>后形成褐藻酸钙凝胶,其凝胶强度随 Ca<sup>2+</sup>添加量和褐藻酸钠溶液质量分数的增加而增加;凝胶弹性随 Ca<sup>2+</sup>的添加量和褐藻酸钠溶液质量分数的增加而减少.

**关键词:** 褐藻酸钠;流变性;胶凝性

**中图分类号:** Q 502

**文献标识码:** A

## Rheological Characteristics and Gelling Properties of Sodium Alginate from *Sargassum fusiforme*

GUO Fei, XU Shi-ying

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

**Abstract:** This paper mainly studied the rheological characteristics and gelling properties of sodium alginate solution from *Sargassum fusiforme* polysaccharide. The results showed that the viscosity of sodium alginate solution decreased with increasing of shear rate, and sodium alginate solution behaved as pseudoplastic fluid. The rheological properties followed the power-law model  $\tau = 0.918\gamma^{0.8321}$ . The viscosity of sodium alginate solution also depended on concentration, temperature, and pH level. Gelling properties was influenced greatly by the concentration of alginate solution and the calcium ion concentration [Ca<sup>2+</sup>]. The gelling strength of Ca-alginate gels increased with rising of sodium alginate concentration and calcium ion concentration [Ca<sup>2+</sup>]; the elasticity of Ca-alginate gels decreased with rising of sodium alginate concentration and [Ca<sup>2+</sup>].

**Key words:** sodium alginate; rheological characteristic; gelling properties

褐藻酸钠是褐藻酸的钠盐.市售的海藻胶是从海藻中提取出的天然高分子碳水化合物,它是一种由 $\beta$ -D-甘露糖醛酸(M)与 $\alpha$ -L-古罗糖醛酸(G)两种单体以不同比例结合成的嵌段共聚物.目前商品海藻胶主要是指海藻酸钠.由于海藻酸钠具有独特的

胶凝性能以及增稠、稳定、分散、成膜等功能,因而被广泛地用于食品、医药等行业.此外,海藻胶对人体还具有整肠作用,并有助于排除人体内积蓄的放射性元素<sup>[1]</sup>.

羊栖菜(*Sargassum fusiforme*)是北太平洋西

收稿日期:2002-11-01; 修回日期:2002-12-06.

作者简介:过菲(1977-),女,江苏无锡人,食品科学与工程硕士研究生.

部特有的暖温带植物,属褐藻类马尾藻科.我国羊栖菜主要分布在山东、浙江等沿海地区,是一种重要的海藻资源.羊栖菜具有很高的药用价值和食用价值.羊栖菜多糖是从羊栖菜中提取出的一种多糖,主要成分为褐藻胶(algin)和褐藻糖胶(fucoidan)以及少量褐藻淀粉(laminaran)<sup>[2,3]</sup>.褐藻糖胶具有多种生理功能,因此被提取应用于制造功能性食品,但羊栖菜中除了褐藻糖胶外还有较多的褐藻胶,因此在提取褐藻糖胶的同时必须对羊栖菜进行综合利用,即在分离褐藻糖胶的同时将褐藻胶提出利用.本文报道了羊栖菜多糖中褐藻酸钠的流变性质和凝胶性质的研究结果.

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

羊栖菜于 2001 年 6 月购买于浙江省温州市洞头县汇源海生物开发有限公司,于 50 ℃ 强风烘干,粉碎后保存.

### 1.2 粘度的测定

采用 AR1000 型流变仪测定褐藻酸钠溶液的粘度.选用的直径为 60 mm,1 度不锈钢锥板系统.

### 1.3 褐藻酸钠溶液粘弹性的测定<sup>[4]</sup>

采用 AR1000 流变仪测定质量分数为 1% 褐藻酸钠溶液的储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  随振荡频率的变化.选用直径为 40 mm 平行板系统,平行板间距为 1 000  $\mu\text{m}$ .

测定条件:温度 20 ℃;振荡频率扫描范围 0.01 ~ 45 rad/s.

采用 AR1000 流变仪测定质量分数为 1% 褐藻酸钠溶液中添加  $\text{Ca}^{2+}$  [ $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{NaAlg}) \cdot \text{dp} = 1:2$ ] 后形成凝胶过程中储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  的变化.选用直径为 40 mm 平行板系统,平行板间距为 1 000  $\mu\text{m}$ .

测定条件:温度 20 ℃;振荡频率 5 rad/s.

### 1.4 褐藻酸钙凝胶的制备<sup>[5]</sup>

采用内部胶凝的方法制备褐藻酸钙凝胶.将褐藻酸钠加入装有一定量水的烧杯中,经搅拌至完全溶解.在褐藻酸钠溶液中加入等量的研磨成细粉的  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和葡萄糖酸内酯,充分搅拌均匀,常温下放置 24 h.由于在体系中加入葡萄糖酸内酯,在水溶液中缓慢水解产生葡萄糖酸,因而使体系的 pH 值逐步下降.随着体系 pH 值的下降,不溶性的  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  转变成可溶性的钙盐,不断释放出的  $\text{Ca}^{2+}$  与褐藻酸钠快速反应形成凝胶.如果  $\text{Ca}^{2+}$  释放太快,则  $\text{Ca}^{2+}$  与褐藻酸钠反应速度过快将

导致形成的凝胶不均匀.葡萄糖酸内酯的加入是为了控制 pH 值逐步下降,逐步释放  $\text{Ca}^{2+}$ ,从而保证形成均匀的褐藻酸钙凝胶.

### 1.5 凝胶性质的测定

采用 TA.XTZ1 物性测试仪测定褐藻酸钙凝胶的凝胶强度和弹性.

探头(5 N)以恒定的速率(1 m/s)施加于样品上,测定凝胶破裂时的最大应力以及破裂时距离.以凝胶破裂时最大应力定义为凝胶强度(Pa);以凝胶破裂时距离(mm)定义为凝胶弹性.

褐藻酸钙凝胶在室温下放置 24 h 后测定其脱水收缩情况.凝胶的脱水收缩率用下式计算:

脱水收缩率 = (析水的体积/mL) / (初始形成凝胶的体积/mL)  $\times$  100%

## 2 结果与讨论

### 2.1 剪切速率对褐藻酸钠溶液粘度的影响

由图 1 可以看出,质量分数 1.5% 褐藻酸钠溶液的粘度随着剪切速率的增加而降低,表现为剪切变稀,呈现假塑性流体的性质.由图 2 可知,褐藻酸钠溶液的流动特性符合 power-law 模型  $\tau = k\dot{\gamma}^n$ .模型中  $\tau$  为剪切应力; $\dot{\gamma}$  为剪切速率; $k$  为稠度系数,代表剪切速率为 1 时液体粘度的大小,单位为  $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$ ;模型中  $n$  为流动指数. $n$  的大小与流体的流动类型有关.对于牛顿流体, $n = 1$ ;当  $n < 1$ ,该流体为假塑性流体,表现为剪切变稀,此时, $n$  的数值越小说明假塑性程度越大,即剪切稀化越明显;当  $n > 1$ ,该流体为胀流性流体,表现为剪切增稠,此时, $n$  的数值越大说明胀流程度越大,即剪切增稠越明显.对于质量分数 1.5% 的褐藻酸钠溶液,稠度指数  $k = 0.918$ ,流动指数  $n = 0.8312$ .因此质量分数 1.5% 褐藻酸钠溶液虽为假塑性流体,但是非常接近于牛顿流体.

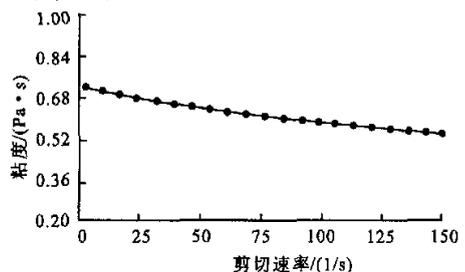


图 1 剪切速率对质量分数为 1.5% 褐藻酸钠溶液粘度的影响

Fig. 1 Relationship of shear rate vs. viscosity for 1.5% sodium alginate solution

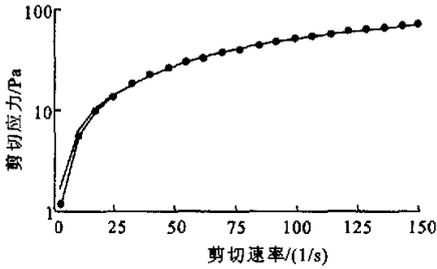


图 2 质量分数为 1.5% 褐藻酸钠溶液中剪切应力与剪切速率的关系

Fig.2 Relationship of shear stress vs. shear rate for 1.5% sodium alginate solution

2.2 褐藻酸钠溶液质量分数对粘度的影响

褐藻酸钠溶液的质量分数也是影响褐藻酸钠溶液粘度的重要因素.由图 3 可以看出,褐藻酸钠溶液的粘度随着质量分数的增加而迅速增加.这是因为随着质量分数的不断增加,褐藻酸钠溶液中单位体积内分子数增加,由于分子间的缠结使溶液的流动阻力进一步增加,因此在相同的剪切速率下,溶液的粘度增大.

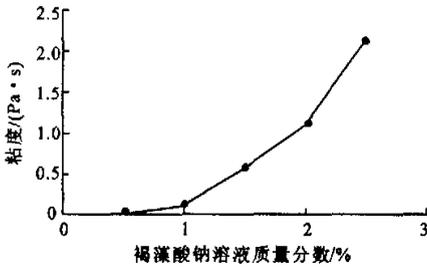


图 3 褐藻酸钠溶液质量分数对粘度的影响 (t = 20 °C, 剪切速率为 20 1/s)

Fig.3 Viscosity vs. concentration for sodium alginate (t = 20 °C, shear rate 20 1/s)

2.3 温度对褐藻酸钠溶液粘度的影响

从图 4 可以看出,随着温度的升高,质量分数为 1% 的褐藻酸钠溶液粘度不断降低.温度的升高使褐藻酸钠溶液中分子运动加剧,分子间相互作用力减弱,因此溶液的流动阻力下降,导致了粘度的下降.褐藻酸钠溶液在低温时并不凝冻,其粘度随着温度的下降而升高,当羊栖菜中的褐藻酸钠溶液处于冷冻状态时,褐藻酸钠分子持和了大量的水分子,使水分子的运动受到了极大的限制,水分子不能移动到晶核或结晶长大的活性位置,因而抑制了冰晶长大.这一性质对于抑制冰淇淋之类的冷冻食品在贮藏过程中冰晶的形成是很重要的,从而提供了冷冻的稳定性.

2.4 pH 对褐藻酸钠溶液粘度的影响

从图 5 可以看出,在 pH 为 5.5~9.5 的范围

内, pH 值对质量分数 1.5% 褐藻酸钠溶液的粘度影响不大,褐藻酸钠溶液的粘度基本保持不变;在 pH 为 3.5~5.5 的范围内, pH 值对褐藻酸钠溶液的影响较为明显,褐藻酸钠溶液的粘度随 pH 值的降低而升高;在 pH 为 9.5~10.5 的范围内,褐藻酸钠溶液的粘度随 pH 值的增加略有下降.此外,当 pH 小于 3.5 时,褐藻酸钠溶液易生成沉淀;当 pH 大于 11 时,褐藻酸钠溶液开始形成凝胶.

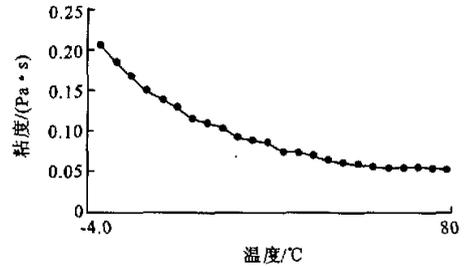


图 4 温度对质量分数 1% 褐藻酸钠溶液粘度的影响 (剪切速率为 20 1/s)

Fig.4 Viscosity vs. temperature for 1% sodium alginate solution

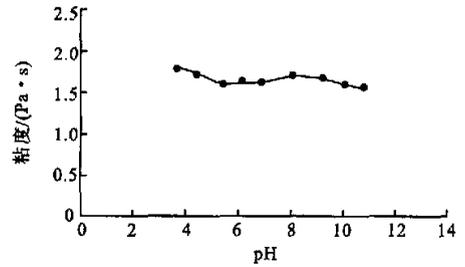


图 5 pH 对质量分数为 1.5% 褐藻酸钠溶液粘度的影响 (t = 20 °C, 剪切速率为 20 1/s)

Fig.5 Effect of pH on the viscosity of 1.5% sodium alginate solution (shear rate 20 s<sup>-1</sup>, t = 20 °C)

褐藻酸钠是一种阴离子多糖,由于分子带负电,分子间斥力使分子高度伸展而易于溶解在水中,因而具有较高的粘度.随着褐藻酸钠溶液 pH 值的降低,分子电离受到抑制,分子间斥力下降,分子间作用力加大.由于分子间轻微缔合使溶液流动阻力上升,因而褐藻酸钠溶液粘度上升,当 pH 值小于 3.5 时,分子缔合度继续增加使褐藻酸以沉淀析出.随着褐藻酸钠溶液 pH 值的继续增加,褐藻酸钠分子的构象发生变化,分子进一步伸展,褐藻酸钠溶液的粘度增加.

2.5 褐藻酸钠溶液的粘弹性

由图 6 可知,从羊栖菜中提取出的褐藻酸钠溶液显示一定的粘弹性,在 0.01~45 rad/s 的频率范围内,其储能模量 G' 始终小于耗损模量 G'', 溶液

以粘性为主;对于市售食品级的海藻酸钠溶液的储能模量  $G'$  仅在很低的频率时小于其损耗模量  $G''$ , 但是随着振荡频率的增加而迅速增加, 当频率超过  $2 \text{ rad/s}$  时,  $G'$  略超过  $G''$ , 显示了典型的粘弹性. 市售食品级的海藻酸钠溶液的粘弹性均大于羊栖菜中褐藻酸钠溶液的粘弹性. 羊栖菜中提取出的褐藻酸钠溶液和市售食品级的海藻酸钠溶液的粘弹性差别可以由它们的相对分子质量的差别来说明. 由于羊栖菜中褐藻酸钠的相对分子质量较小, 分子间缠结形成网状结构结点较少, 因此, 显示较小的弹性.

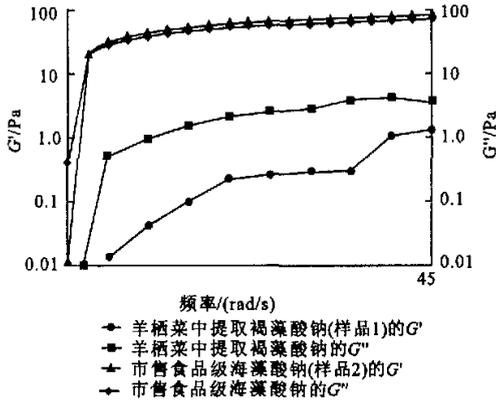


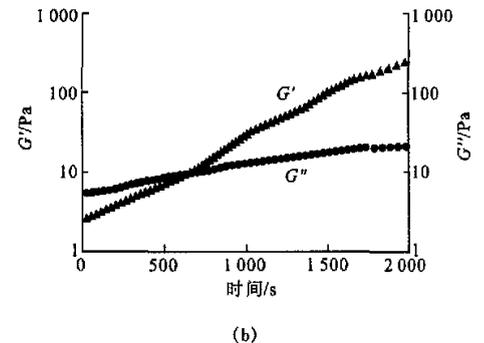
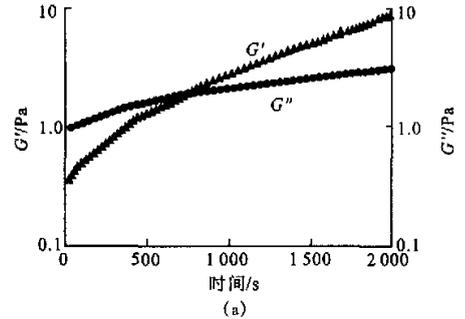
图6 质量分数为1%褐藻酸钠溶液的  $G'$ ,  $G''$  随频率扫描的变化

Fig.6 Storage and loss modulus of 1% sodium alginate solution versus frequency

由图7可以看出, 在质量分数1%褐藻酸钠溶液中添加  $\text{Ca}^{2+}$  的初始阶段, 体系中储能模量  $G'$  小于损耗模量  $G''$ , 体系中粘性大于弹性, 体系以粘性为主. 随着  $\text{Ca}^{2+}$  加入后, 体系中葡萄糖酸内酯不断水解产生酸, 导致体系 pH 值下降, 从而  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  分子也不断释放出  $\text{Ca}^{2+}$  与褐藻酸钠分子反应, 产生交联形成网状结构, 逐步形成了凝胶. 所以储能模量  $G'$  随时间的延长而迅速增加, 当褐藻酸钠溶液在  $750 \text{ s}$  和海藻酸钠溶液在  $650 \text{ s}$  时,  $G'$  与  $G''$  产生交汇点, 并且  $G'$  开始超过  $G''$ , 体系开始呈现以弹性为主. 可以看出, 市售食品级的海藻酸钠溶液的胶凝速度比羊栖菜中的褐藻酸钠溶液的胶凝速度快, 而且市售食品级海藻酸钠溶液的弹性也大于羊栖菜中褐藻酸钠溶液的弹性. 这预示市售食品级的海藻酸钠溶液形成凝胶的强度一定会大于羊栖菜中的褐藻酸钠溶液形成凝胶的强度.

从图8可知, 损耗角正切随着样品溶液中添加  $\text{Ca}^{2+}$  后时间的延长而逐渐减小. 损耗角用于表征样品的粘弹性, 该值越小, 意味着体系中弹性所占的比例越大, 就越趋向于表现出类似固体的性质. 一

般来说, 如果损耗角正切大于1, 则表明样品是以粘性为主的体系, 如果损耗角正切小于1, 则表明样品是以弹性为主的体系. 褐藻酸钠溶液在时间为  $750 \text{ s}$  和海藻酸钠溶液为  $650 \text{ s}$  时,  $\tan \delta$  小于1, 这也表明了体系由粘性为主的溶液变成了以弹性为主的凝胶体系, 而且同样也证实了海藻酸钠溶液的胶凝时间快于褐藻酸钠溶液. 此外, 海藻酸钠溶液的损耗角正切在胶凝过程中始终小于褐藻酸钠溶液的损耗角正切, 这也说明海藻酸钠溶液中的弹性比例高于褐藻酸钠溶液.



(a) 羊栖菜中的褐藻酸钠溶液; (b) 市售食品级的海藻酸钠溶液

图7 质量分数为1%褐藻酸钠胶凝过程粘弹性的变化

Fig.7 Storage and loss modulus versus time after inducing gelation by adding  $\text{Ca}^{2+}$

## 2.6 褐藻酸钙胶凝性质

### 2.6.1 褐藻酸钠溶液质量分数对褐藻酸钙胶凝性的影响

褐藻酸钠胶凝过程中添加  $\text{Ca}^{2+}$  用量遵循  $n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{1}{2} n(\text{NaAlg}) \cdot dp^{[8]}$  的关系.  $n(\text{Ca}^{2+})$  为  $\text{Ca}^{2+}$  的物质的量, 单位为  $\text{mol}$ ,  $n(\text{NaAlg})$  为褐藻酸钠溶液的物质的量, 单位为  $\text{mol}$ .  $dp$  为褐藻酸钠的分子聚合度, 褐藻酸钠单糖的相对分子质量为 198,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的相对分子质量为 172.09. 葡萄糖酸内酯的用量 (g) 与  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的用量 (g) 相等.

由表1可知, 4种不同质量分数的褐藻酸钠溶液添加  $\text{Ca}^{2+}$  形成的凝胶贮存 24 h 后均没有出现脱水收缩的现象; 褐藻酸钙凝胶的强度随着褐藻酸钠

溶液质量分数的增加而增加,但其弹性随着凝胶质量分数的增加而下降.这是因为褐藻酸钠溶液质量分数越高,分子间相互缠结形成网状结构比较致密,因而凝胶强度增大;同时由于网孔的结点增多,所以形成凝胶的刚性变大,弹性减小.

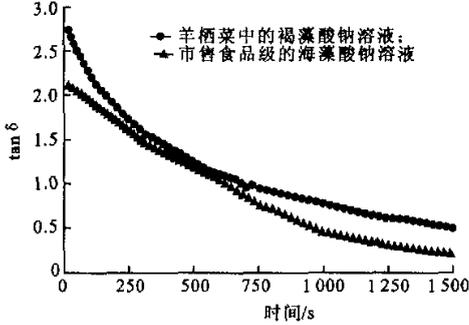


图 8 质量分数为 1% 褐藻酸钠溶液胶凝过程  $\tan \delta$  随时间的变化

Fig.8 The loss tangent ( $\tan \delta$ ) versus time after inducing gelation by adding  $\text{Ca}^{2+}$

表 1 褐藻酸钠溶液质量分数对凝胶性质的影响

Tab.1 Effect of sodium alginate solution content on gel properties

褐藻酸钠溶液浓度 / 质量分数 / %	凝胶强度 / Pa	凝胶弹性 / mm	脱水收缩率 / %
1	106.90	8.39	-
2	400.90	7.65	-
3	730.95	6.92	-
4	956.30	6.42	-

2.6.2  $\text{Ca}^{2+}$  添加量对褐藻酸钙凝胶强度的影响

在质量分数 2% 的褐藻酸钠溶液中添加不同  $\text{Ca}^{2+}$  用量形成凝胶,葡萄糖内酯的添加量 (g) 与  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的添加量 (g) 相等.由表 2 可知,1,2 号均有较好的持水能力,而 3,4 号则出现明显的脱水收缩现象.褐藻酸钙凝胶的强度随着钙离子添加

量的增加而增加,但其弹性随着钙离子添加量的增加而下降.

表 2  $\text{Ca}^{2+}$  添加量对凝胶性质的影响

Tab.2 Effect of  $[\text{Ca}^{2+}]$  on gel properties

序号	$n(\text{Ca}^{2+})$ : $n(\text{NaAlg}) \cdot dp$	凝胶强度 / Pa	凝胶弹性 / mm	脱水收缩率 / %
1	1:4	25.80	8.07	-
2	1:2	400.90	7.659	-
3	1:1	752.20	7.456	4
4	1.5:1	898.55	6.952	14

褐藻酸钙凝胶的形成是由于二价  $\text{Ca}^{2+}$  添加到褐藻酸钠溶液中在两个相邻分子的阴离子团之间形成桥,使分子间形成配位结合(蛋盒模型)<sup>[7]</sup>,生成伸展的交联网状结构,从而形成了凝胶.随着钙离子添加量的增加,褐藻酸钠分子间形成的交联也增多,网状结构比较致密,形成结点增加,持水性下降,因而凝胶强度增大,刚性增强,弹性减小,容易产生脱水收缩现象.

3 结 论

综上所述,从羊栖菜中提取得到的褐藻酸钠溶液粘度随剪切速率的增加而降低,表现为假塑性流体,其流动特性符合 power-law 模型  $\tau = 0.918 \gamma^{0.8321}$ .褐藻酸钠溶液的粘度随其质量分数的升高而升高,随其温度的升高而降低.此外,pH 值也对褐藻酸钠溶液的粘度有较大的影响.

本实验采用内部胶凝的方法,在褐藻酸钠溶液中添加 D-葡萄糖-1,5-内酯(GDL)和磷酸氢钙,通过逐步释放  $\text{H}^+$  及  $\text{Ca}^{2+}$  方式来制备质地均匀的褐藻酸钙凝胶.褐藻酸钙凝胶的强度随  $\text{Ca}^{2+}$  添加量和褐藻酸钠溶液质量分数的增加而增加;褐藻酸钙凝胶的弹性随  $\text{Ca}^{2+}$  添加量和褐藻酸钠溶液质量分数的增加而减少.

参考文献:

[1] 甘纯玘,甘景儒.一种用途广泛的食品添加剂——褐藻酸[J].生物化学与生物物理进展,1986,(3):40-53.  
 [2] 酒井武,加藤 郁之进.昆布由来フコイダンの特性と食品への利用[J].食品と科学,1998,(6):89-93.  
 [3] 西泽一俊.ガソ海藻[J].食品と开关,1992,25(3):32-38.  
 [4] Bjørn T Stokke, Kurt I Draget, Olav Smidsrød, et al. Small-angle X-ray scattering and rheological characterization of alginate gels. 1. Ca alginate gels[J]. Macromolecules, 2000,(33):1853-1863.  
 [5] Micro Mancini, Mauro Moresi, Roberto Rancini. Mechanical properties of alginate gels: empirical characterization[J]. Journal of food engineering, 1999,(39):369-378.  
 [6] Ross-Murphy S B. Physical Techniques for the Study of Food Biopolymers[M]. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1994.  
 [7] Edwin R Morris. Molecular interaction in polysaccharide gelation[J]. British Polymer Journal, 1986, 18(1):10-15.  
 [8] Moe S T, Draget K I, Skjåk-Break G, et al. Food Polysaccharides and Their Applications[M]. Marcel Dekker, New York, 1995.245-286.

(责任编辑:杨勇)