

文章编号:1009-038X(2004)01-0030-06

亚麻籽胶的流变性质

陈海华, 许时婴, 王璋
(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要: 研究了亚麻籽胶的静态流变性质和动态流变性质. 静态流变性质的研究表明: 亚麻籽胶溶液是剪切变稀的假塑性流体, 其表观粘度随质量分数的增加逐渐增加; 温度对亚麻籽胶溶液的表观粘度的影响符合 Arrhenius 模型, 活化能为 27.48 kJ/mol; pH 值对亚麻籽胶溶液的表观粘度影响很大; 盐的加入导致亚麻籽胶溶液的粘度降低. 动态流变性质的研究表明, 亚麻籽胶溶液显示弱凝胶的特性.

关键词: 亚麻籽胶; 表观粘度; 贮能模量; 损耗模量

中图分类号: S 563.2

文献标识码: A

Rheological Properties of Flaxseed Gum

CHEN Hai-hua, XU Shi-ying, WANG Zhang

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

Abstract: Rheological properties of flaxseed gum were affected by its concentration, temperature, pH and the addition of salt (such as NaCl, CaCl₂). Apparent viscosity exhibited shear thinning behavior following the power law model. Apparent viscosity increased with the increase of concentration, and decreased with the increase of temperature. The decrease in viscosity (within 10~90°C) followed an Arrhenius temperature dependence, and the activation energy was 27.48 kJ/mol. pH and the addition of salt also affected apparent viscosity of flaxseed gum. Flaxseed gum solutions exhibited typical “weak gel” properties by small strain oscillatory measurements.

Key words: flaxseed gum; apparent viscosity; storage modulus; loss modulus

亚麻(*Linum Ustitatissimum* L.)属亚麻科、亚麻属^[1]. 亚麻籽是亚麻的成熟果实, 呈椭圆形, 长 4~7 mm, 宽 2.5 mm. 亚麻籽主要产于美国、中国、加拿大等地, 我国年产亚麻籽达 43 万 t 左右, 占世界总产量的 22.4%, 居世界第二位^[2], 主要产地为黑龙江、河北、甘肃、内蒙古、新疆等地. 亚麻籽是一种优质的油料作物, 除含有脂肪和蛋白质外, 还含有 2%~10% 的亚麻籽胶, 亚麻籽胶的含量随品种

和栽培区域不同而不同^[3].

亚麻籽胶是一种亲水胶体, 具有很强的吸水溶胀能力, 在水中能形成粘稠的溶液, 具有良好的持水性. 亚麻籽胶可作为乳化剂、增稠剂及稳定剂^[4], 广泛用于食品、化妆品和医药工业中. 作者主要研究了温度、pH 值、盐对亚麻籽胶溶液流变性质的影响, 为亚麻籽胶在食品中的应用提供一定的依据.

收稿日期: 2003-05-12; 修回日期: 2003-06-11.

作者简介: 陈海华(1973-), 女, 山东招远人, 食品科学与工程博士研究生.
万方数据

1 材料与仪器

1.1 材料

亚麻籽胶 301:新疆绿旗企业(集团)生物科技有限公司产品;瓜儿胶:上海凯惠食品添加剂公司产品;黄原胶:山东中轩生物制品公司产品。

1.2 仪器

81-2 型磁力恒温搅拌器:常州市国华仪器厂产品;乌氏粘度计:中国医药集团上海化学试剂公司提供;Haake RV12 转筒式粘度计:德国 Haake 公司产品;AR1000 流变仪:英国 TA 公司产品。

2 测定方法

2.1 亚麻籽胶、瓜儿胶和黄原胶溶液特性粘度的测定

分别配制质量分数为 0.05% 的亚麻籽胶、黄原胶、瓜儿胶溶液,用乌氏粘度计在 $25\pm0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 测定其特性^[5]。

2.2 亚麻籽胶溶液静态流变性质测定

分别配制质量分数为 0.1%,0.3%,0.5%,1%,2% 的亚麻籽胶溶液,质量分数为 1% 的瓜儿胶、黄原胶溶液,采用 Haake RV12 转筒式粘度计和 MVI 传感系统,转速从 0~256 r/min,装样后在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下静置 20 min 后进行测定,测得流动曲线,计算表观粘度。

配制质量分数为 1% 的亚麻籽胶溶液,用 Haake RV12 转筒式粘度计分别在 10,25,40,50,60,70,80,90 $^{\circ}\text{C}$ 测定静态流变性质。

配制质量分数为 1% 的亚麻籽胶溶液,分别用 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 值为 2~12,用 Haake RV12 转筒式粘度计在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 测定静态流变性质。

分别用 NaCl 和 CaCl_2 溶液配制质量分数为 1% 的亚麻籽胶溶液,NaCl 和 CaCl_2 的质量浓度分别为 0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,2.0 g/dL,用 Haake RV12 转筒式粘度计在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 测定静态流变性质。

2.3 亚麻籽胶溶液动态流变性质的测定

分别配制质量分数 2% 的亚麻籽胶、黄原胶、瓜儿胶溶液,采用 AR1000 流变仪测定动态流变性质。

2.3.1 线性粘弹区的测定 采用 AR 1000 型流变仪,选择直径为 40 mm、不锈钢平行板测量系统,平行板间距为 1 mm,测定复合模量 G^* 随振荡应力的变化。复合模量^[6]恒定的振荡应力区为线性粘

弹区。
2.3.2 动态流变性质的测定 在线性粘弹区范围内,固定一振荡应力,由 AR1000 流变仪分别测定亚麻籽胶、黄原胶、瓜儿胶溶液的储能模量 G' 、损耗模量 G'' 及动力学粘度 η' 随振荡频率的变化。

3 结果与讨论

3.1 亚麻籽胶溶液的特性粘度

特性粘度反映了高聚物相对分子质量的大小。由表 1 可知,瓜儿胶溶液的特性粘度最大,亚麻籽胶溶液的特性粘度小于瓜儿胶溶液,略大于黄原胶溶液。由此可以看出,3 种亲水胶体的相对分子质量为瓜儿胶 > 亚麻籽胶 > 黄原胶。

表 1 亚麻籽胶、瓜儿胶和黄原胶溶液的特性粘度
Tab. 1 Intrinsic viscosity of flaxseed gum, guar gum and xanthan gum

类别	特性粘度/(mL/g)
亚麻籽胶	486.6
瓜儿胶	1 091.7
黄原胶	423.7

3.2 质量分数对亚麻籽胶溶液粘度的影响

从图 1 可以看出,在相同的剪切速率下,亚麻籽胶溶液的粘度随着质量分数的增加而迅速增加。当亚麻籽胶溶液的质量分数低于 0.1% 时,其粘度基本上不随剪切速率的变化而变化,呈现出牛顿流体的流动特性。当亚麻籽胶溶液的质量分数高于 0.3% 时,亚麻籽胶溶液的粘度随着剪切速率的增加逐渐降低,表现出剪切变稀的假塑性。从图 2 可以看出,在相同的质量分数(1%)下,亚麻籽胶溶液的粘度高于黄原胶,但低于瓜儿胶,这与 3 种亲水胶体的分子大小有关,分子越大,分子流体动力学半径越大,则流动阻力越大,因而粘度越高。

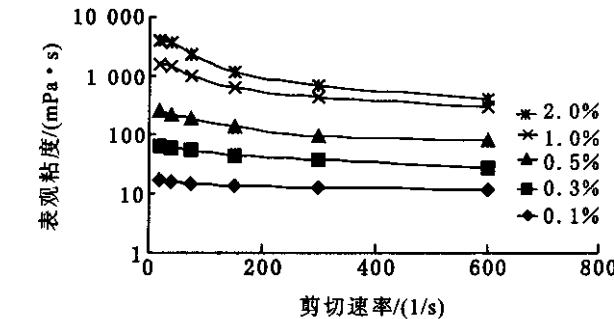


图 1 质量分数对亚麻籽胶溶液粘度的影响
Fig. 1 Effect of different concentration on apparent viscosity of flaxseed gum

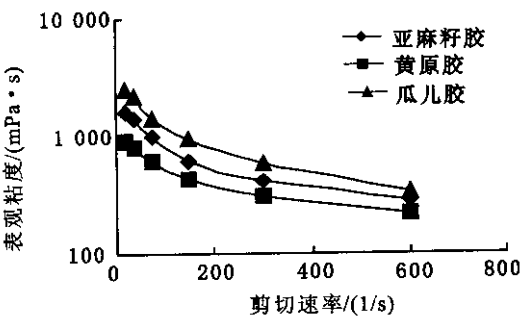


图 2 质量分数 1% 的亚麻籽胶、瓜儿胶、黄原胶溶液的粘度随剪切速率的变化

Fig. 2 Steady shear rheological flow curves of flaxseed gum, guar gum, xanthan gum at concentration 1%

亚麻籽胶溶液的流动曲线符合幂定律^[6] $\eta = K\gamma^{n-1}$, 其中 K 是稠度系数, n 是流动指数. 稠度系数 K 和流动指数 n 是与液体性质有关的经验常数. K 是液体粘稠度的量度, K 越大, 液体越粘稠. n 值是假塑性程度的量度, n 值小于 1, 为剪切变稀的假塑性流体, n 值偏离 1 越大, 则意味着剪切越易变稀, 即假塑性程度越大. 由表 2 可知, 亚麻籽胶溶液随着质量分数的增加, 稠度系数逐渐增加, 流动指数逐渐降低, 说明亚麻籽胶溶液质量分数越高, 则其粘稠性越大, 但假塑性也越大. 质量分数为 0.1% 的亚麻籽胶溶液的稠度系数最小, 流动指数最大, 接近于牛顿流体. 1% 的亚麻籽胶溶液的稠度系数小于 1% 的瓜儿胶溶液, 但大于 1% 的黄原胶溶液, 而流动指数大于 1% 的瓜儿胶溶液, 但小于 1% 的黄原胶溶液. 这 3 种亲水胶体相比, 瓜儿胶溶液的粘稠度最大, 假塑性程度也最大, 相同质量分数的亚麻籽胶溶液的粘稠度和假塑性介于瓜儿胶溶液和黄原胶溶液之间.

表 2 亚麻籽胶、瓜儿胶、黄原胶溶液稠度系数和流动指数
Tab. 2 Comparison of K and n values of flaxseed gum, guar gum, xanthan gum

类 别	质量分数/%	稠度系数 $K/(\text{Pa} \cdot \text{s}^n)$	流动指数 n
亚麻籽胶	0.1	0.02	0.90
	0.3	0.15	0.75
	0.5	0.77	0.65
	1.0	8.52	0.48
	2.0	40.34	0.29
瓜儿胶	1.0	15.52	
黄原胶	1.0	3.59	0.57

3.3 温度对亚麻籽胶溶液粘度的影响

在较宽的温度范围内(0~100 ℃), 黄原胶溶液的粘度基本不变^[7,8], 而温度对亚麻籽胶溶液的粘度影响很大. 从图 3 可以看出, 当质量分数为 1% 时, 随着温度的升高, 亚麻籽胶溶液的粘度逐渐降低, 当温度超过 90 ℃, 亚麻籽胶溶液表现出牛顿流体的流动特性. 这是由于温度升高, 亚麻籽胶分子的布朗运动加剧, 分子流动阻力降低, 因而粘度下降.

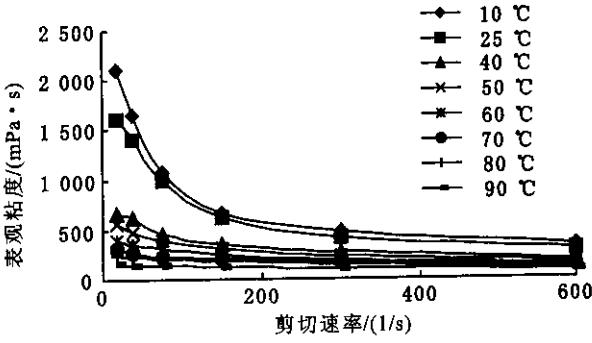


图 3 温度对质量分数为 1% 的亚麻籽胶溶液粘度的影响
Fig. 3 Effect of different temperature on the apparent viscosity of flaxseed gum at concentration 1%

流体的流动活化能的大小反映了高聚物流动所需克服的能量, 一般分子链愈刚性, 或分子间相互作用力愈大, 则流动所需的活化能愈高, 这类高聚物的粘度对温度有较大的敏感性^[9]. 由图 4 可见, 亚麻籽胶溶液(质量分数为 1%)粘度和温度的关系符合 Arrhenius 模型 $\lg \eta = \lg A + E_a/2.303RT$, 可用 $\lg \eta = -4.6969 + 1435.1/T$ 来表示, 由斜率可求出其活化能为 27.48 kJ/mol. Launay^[10] 报道质量分数为 1% 的瓜儿胶的活化能为 11.7 kJ/mol, 这反映了亚麻籽胶需要比瓜儿胶更高的能量才能引起其溶液的粘性流动.

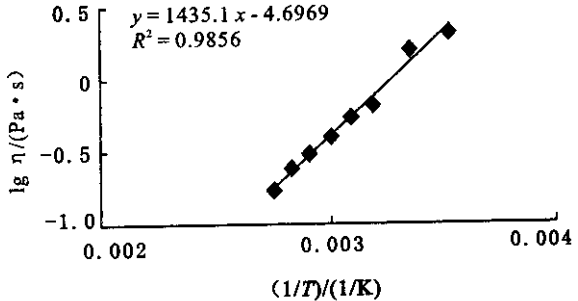


图 4 质量分数 1% 的亚麻籽胶溶液的表观粘度与温度关系
Fig. 4 Effect of temperature on the apparent viscosity of flaxseed gum at concentration 1%

3.4 pH 值对亚麻籽胶溶液粘度的影响

pH 值对黄原胶溶液的粘度影响很小, 在 pH 2

~11 的范围内黄原胶的粘度很稳定^[7,8],而 pH 值对亚麻籽胶溶液的表观粘度影响很大(见图 5)。在酸性条件下,随着 pH 值的降低,表观粘度逐渐降低;在碱性条件下,随着 pH 值的增大,表观粘度也逐渐下降;在中性条件下,亚麻籽胶溶液的表观粘度达到最大值。

亚麻籽胶是一种阴离子多糖,由于带同种电荷的分子间产生静电斥力,引起分子链充分伸展,因而在溶液中占有很大的体积,流动阻力增大,使得溶液的粘度大大提高。在较低的 pH 值下,亚麻籽胶分子中的羧基被质子化,分子间的静电斥力减小,导致溶液中亚麻籽胶分子的构象发生改变,它在溶液中占有的体积减小,因而流动阻力下降,粘度降低;而在较高的 pH 值下,碱的加入可能导致亚麻籽胶发生解聚,而使溶液粘度降低^[9,11]。

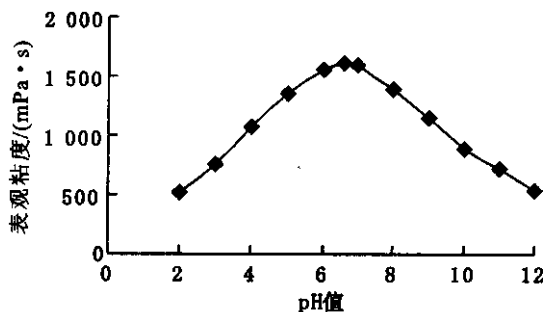


图 5 pH 值对质量分数为 1% 亚麻籽胶溶液粘度的影响

Fig. 5 Effect of pH on the apparent viscosity of flaxseed gum at concentration 1%

3.5 盐对亚麻籽胶溶液粘度的影响

从图 6 可以看出,添加不同质量浓度的 NaCl 和 CaCl_2 溶液后,亚麻籽胶溶液的粘度降低,NaCl 质量浓度超过 0.5 g/dL, CaCl_2 的质量浓度超过 0.3 g/dL 后,粘度下降的幅度很小,基本保持不变。NaCl 和 CaCl_2 降低亚麻籽胶溶液粘度的能力不同,从图中可以看出,添加相同质量浓度的 NaCl 和 CaCl_2 溶液, CaCl_2 降低亚麻籽胶溶液粘度的能力比 NaCl 大。这是因为 Na^+ 和 Ca^{2+} 的存在将压缩带电粒子的扩散双电层,即压缩了双电层的厚度,使 Zeta 电位下降,带电粒子间静电斥力下降,引起分子链蜷曲,使分子尺寸缩小,导致粘度下降^[9,12],电解质质量浓度越大,压缩双电层的能力越强,从而使得粘度进一步下降。当电解质的添加量达到某一极限,再继续增加电解质的质量浓度,亚麻籽胶溶液的粘度不再下降,这可能是由于 Na^+ 和 Ca^{2+} 的反离子已经达到饱和,继续添加电解质,对粘度的影响也很小。二价电解质降低粘度的能力大于一价电

质,这是由于价数越高的电解质压缩双电层的能力越大,双电层的厚度越薄,则分子所带的电荷就越少,分子间的静电斥力也越小,粘度下降的程度就越大,因此 CaCl_2 降低亚麻籽胶溶液粘度的能力比 NaCl 大。

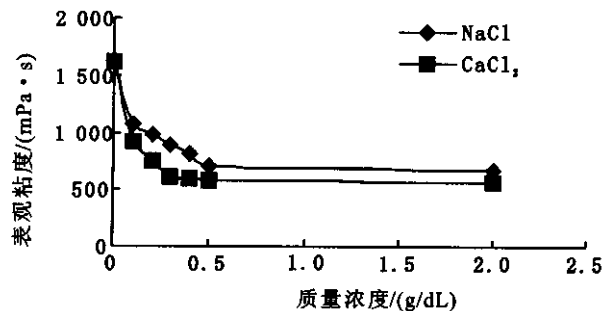


图 6 不同质量浓度的盐对质量分数为 1% 的亚麻籽胶溶液粘度的影响

Fig. 6 Effect of salt on the apparent viscosity of flaxseed gum at concentration 1%

3.6 亚麻籽胶溶液的动态流变性质

3.6.1 线性粘弹区的确定 在测定溶胶的粘弹性时,为了不破坏它的结构,需要在线性粘弹区内进行测定^[13]。线性粘弹区是指复合模量 G^* ($G^* = G' + iG''$) 不随振荡应力或应变发生变化的区域。

从图 7~9 可以看出,亚麻籽胶、瓜儿胶、黄原胶溶液在振荡应力为 0.8~2.3 Pa 的范围内显示线性粘弹区,复合模量 G^* 呈线性关系。本试验选择 1.1 Pa 的振荡应力来测定亚麻籽胶、瓜儿胶、黄原胶溶液的动态流变性质。

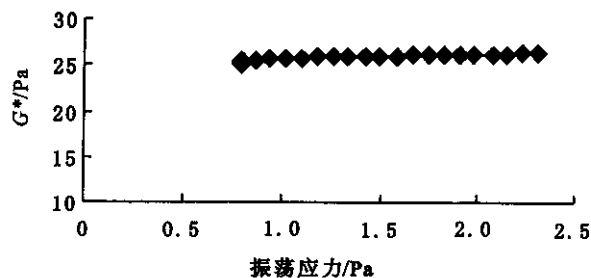


图 7 亚麻籽胶溶液的复合模量 G^* 与应力的关系

Fig. 7 Relation of modulus G^* with stress of flaxseed gum

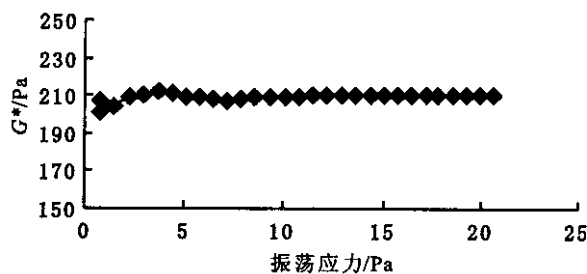


图 8 瓜儿胶溶液的复合模量 G^* 与应力的关系

Fig. 8 Relation of modulus G^* with stress of guar gum

3.6.2 亚麻籽胶溶液的动态流变性质 图 10 显示了质量分数 2% 的亚麻籽胶溶液的贮能模量 G' 、损耗模量 G'' 和动力学粘度 η' 随振荡频率的变化. 从

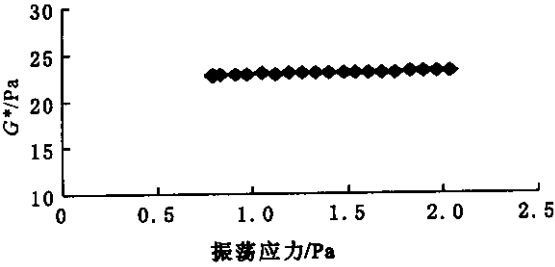


图 9 黄原胶溶液的复合模量 G^* 与应力的关系

Fig. 9 Relation of modulus G^* with stress of xanthan gum

图中可以看出,亚麻籽胶溶液的动力学粘度 η' 随振荡频率的增大而减小,表现为剪切变稀的特性,与静态流变性质测定的结果相符. 在所采用的振荡频率下,亚麻籽胶溶液的贮能模量 G' 始终大于损耗模量 G'' , 因此质量分数 2% 的亚麻籽胶溶液表现出弱凝胶的特性.

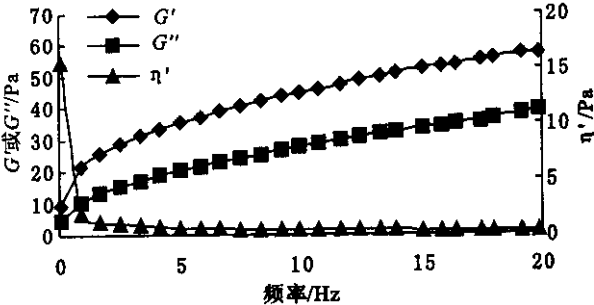


图 10 亚麻籽胶溶液的 G' 和 G'' 随频率扫描的变化

Fig. 10 Dynamic rheological spectra of flaxseed gum

图 11,12 显示了瓜儿胶、黄原胶溶液的贮能模量 G' 、损耗模量 G'' 和动力学粘度 η' 随振荡频率的变化. 在所采用的振荡频率下,瓜儿胶溶液的贮能模量 G' 远大于损耗模量 G'' , 并且瓜儿胶溶液的损耗模量 G'' 基本不依赖于振荡频率的变化,黄原胶溶液的贮能模量 G' 略大于损耗模量 G'' . 与相同质量分数的

瓜儿胶和黄原胶溶液相比,亚麻籽胶溶液的贮能模量 G' 和损耗模量 G'' 均小于瓜儿胶溶液,而略大于黄原胶溶液.

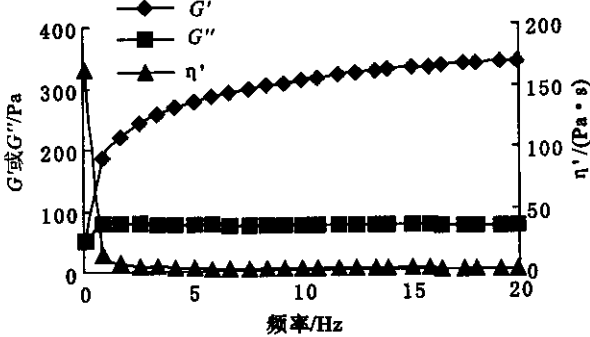


图 11 瓜儿胶溶液的 G' 和 G'' 随扫描频率的变化

Fig. 11 Dynamic rheological spectra of guar gum

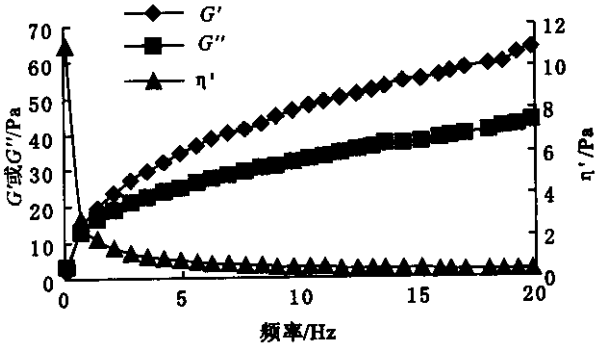


图 12 黄原胶溶液的 G' 和 G'' 随扫描频率的变化

Fig. 12 Dynamic rheological spectra of xanthan gum

4 结 论

亚麻籽胶溶液是剪切变稀的假塑性流体,亚麻籽胶溶液的表观粘度随着质量分数的增加逐渐增加. 亚麻籽胶溶液的表观粘度随着温度的升高逐渐降低,粘度与温度的关系符合 Arrhenius 模型,其活化能为 27.48 kJ/mol. pH 值对亚麻籽胶溶液的粘度影响较大,在酸性条件下,随着 pH 值的降低表观粘度降低,在碱性条件下,随着 pH 值的增加表观粘度降低,在中性条件下表观粘度最大. 盐的加入导致亚麻籽胶溶液的粘度降低, CaCl_2 降低亚麻籽胶溶液粘度的能力比 NaCl 大. 动态流变性质的测定结果表明亚麻籽胶溶液表现出弱凝胶的特性.

参考文献:

[1] Oomah B D. Flaxseed proteins——a review[J]. Food Chem, 1993, 48: 109—114.
[2] 叶垦,张铁军,张存芳. 用浸提法提取亚麻籽胶的中试研究[J]. 中国油脂,2001,(4):8—9.
[3] Oomah B D, Mazza G. Variation in the composition of water—soluble polysaccharides in flaxseed[J]. J Agric Food Chem, 1995, 43: 1484—1488.
[4] BeMiller J N. Industrial Gums: polysaccharides and their deribatives[M]. NewYork: Academic,1993.

[5] 张惟杰. 糖类复合物生化研究技术[M]. 杭州:浙江大学出版社,1994.

[6] 陈宗洪,戴闰光. 胶体化学[M]. 北京:高等教育出版社,1984. 219—222.

[7] Owen R F. 食品化学(第三版)[M]. 王璋,许时婴,江波,等译. 北京:中国轻工业出版社,2003. 175—176.

[8] Phillips G O , Williams P A. Handbook of hydrocolloids[M]. Cambridge : Woodhead Publishing Limited, 2000. 103—115.

[9] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社,2000.

[10] Launay B, Doublier L, Cuvelier G. Flow peoperties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides[A]. Mitchell J R, Ldeward D A. Functional Properties of Food Macromolecules[M]. New York:Elsevier Applied Science Publishers, 1986.

[11] Fedeniuk R W, Biliaderis C G. Composition and physicochemical properties of linseed mucilage[J]. **J Agric Food Chem**, 1994, 42: 240—247.

[12] 谢良. 黄原胶的分离纯化及其在食品中的应用[D]. 无锡:无锡轻工业学院,1988.

[13] 罗昌荣. 高质量番茄粉的研制及其贮藏稳定性的研究[D]. 无锡:江南大学,2001.

(责任编辑:朱 明)

(上接第 29 页)

[7] 饶志明,董海涛,庄杰云,等. 水稻抗稻瘟病近等基因系的 cDNA 微阵列分析[J]. 遗传学报,2002,29(10):887— 893.

[8] 饶志明,董海涛,庄杰云,等. 水稻稻瘟病菌胁迫应答 cDNA 片段的表达及定位[J]. 中国水稻科学,2003,17(2):105—108.

[9] Sambrook J, Fritsch EF, Maniatis T. Molecular Cloning: Alaboratory Manual2nd[M]. New York: Cold Spring Harbor Laboratory Press,1989.

[10] Lander E, Green P, Abrahamson J,*et al.* Mapmaker: an interactive computer package for constructing primary genetic maps of experimental and natural population[J]. **Genomics**,1987,1:174—181.

[11] Wang DL, Zhu J, Li ZK, *et al.* Mapping QTLs with epistatic effects and QTL(environment interactions by mixed linear model approaches[J]. **Theor Appl Genet**,1999, 99:1256—1264.

[12] McCouch SR, Cho YG, Yano M, *et al.* Report on QTL nomenclature[J]. **Rice Genet Newsl**,1997,14:11—13.

[13] Wang GL, Mackill DJ, Bonman JM, *et al.* RFLP mapping of genes conferring complete and partial resistance to blast in a durably resistant rice cultivar[J]. **Genetics**,1994,136: 1421— 1434.

(责任编辑:李春丽)