

# 甘薯淀粉糊的流变特性

谭洪卓<sup>1,2</sup>, 谷文英<sup>1</sup>, 刘敦华<sup>1,3</sup>, 陆建安<sup>1</sup>

(1. 江南大学食品学院, 食品科学与安全教育部重点实验室, 江苏 无锡 214036;

2. 湖南农业大学食品科技学院 湖南 长沙 410128; 3. 宁夏大学农学院 宁夏 银川 750011)

**摘 要:** 通过考察甘薯淀粉糊在不同甘薯淀粉浓度和不同温度下的流变特性, 结果表明甘薯淀粉糊是典型的非牛顿型、剪切变稀的和触变性流体, 温度越高, 浓度越低, 甘薯淀粉糊的滞后性越小; 同时用幂律方程和 Cross 方程来描述糊的流变特性, 发现 Cross 方程比幂律方程拟合精度更高。而浓度很低的情况下(如 2%), 甘薯淀粉糊的触变特性与其他浓度不同, 表现为下行线在上行线之上, 更适合用 Herschel-Bulkley 方程来描述它的流变行为。甘薯淀粉糊的动态流变行为则表现为在将开始糊化时, 储能模量  $G'$ 、损耗模量  $G''$  和  $\tan \delta$  都急剧上升, 在到达糊化顶峰时急剧下降, 而在降温过程中  $G'$  和  $G''$  都呈上升趋势,  $\tan \delta$  则是在 100 ~ 50 °C 时下降, 50 ~ 20 °C 时上升。

**关键词:** 甘薯淀粉糊; 触变性; Cross 方程; Herschel-Bulkley 方程; 动态流变

## Rheological Properties of Sweet Potato Starch Paste

TAN Hong-zhuo<sup>1,2</sup>, GU Wen-ying<sup>1</sup>, LIU Dun-hua<sup>1,3</sup>, LU Jian-an<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Food Science and Safety, Ministry of Education, School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. School of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 3. Agricultural College, Ningxia University, Yinchuan 750011, China)

**Abstract:** The rheological behaviours of sweet potato starch paste at various concentrations (2%, 5%, 8%, 10% and 20%) and at various temperatures (20 °C, 40 °C, 60 °C and 80 °C) were assayed respectively. The results showed that sweet potato starch paste is a typical non-Newtonian, shear-thinning and thixotropic fluid, whereas the higher the temperature or the lower the concentration, the smaller the hysteresis loops. The rheological behaviours of sweet potato starch paste are explained better by Cross equation than Power Law equation. Variations of viscosity of Sweet potato starch paste temperature ramp from 20 °C to 90 °C at shear rate of 10 s<sup>-1</sup> and 100 s<sup>-1</sup> were also investigated respectively. The results showed that sweet potato starch paste is temperature-sensitive and suitable for Arrhenius equation. Sweet potato starch paste with low concentration (e.g. 2%), however, exhibits an unique behaviour that the Downlink was above the Uplink, described using Herschel-Bulkley equation. The results exhibit an unique behaviour that the Downlink is above the Uplink, using Herschel-Bulkley equation. The results by dynamic rheological measurement showed that the storage modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ) and loss factor ( $\tan \delta$ ) of sweet potato starch paste increase sharply from initial gelatinization temperature ( $T_{0G}$ ) to maximal gelatinization temperature ( $T_{Gmax}$ ) and decrease sharply over  $T_{Gmax}$ , that the storage modulus ( $G'$ ) and loss modulus ( $G''$ ) of sweet potato starch paste increase during cooling, while loss factor ( $\tan \delta$ ) decreases during 100 ~ 50 °C and increased during 50 ~ 20 °C.

**Key words:** sweet potato starch paste; thixotropic property; Cross equation; Herschel-Bulkley equation; dynamic rheology

中图分类号: TS201.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)01-0058-06

当淀粉颗粒在水中被加热到超过一临界温度(即糊化温度)后, 淀粉多糖、直链淀粉和支链淀粉被释放和被溶解。这种粘性的糊可看作是糊化膨胀的淀粉颗粒分散在大分子粘性溶液中。如果淀粉糊的浓度足够, 就在冷却时转换成凝胶, 这种凝胶是由糊化的淀粉颗粒被包

埋在高聚物再结晶整合的网络结构中<sup>[1-2]</sup>。淀粉通过与水共热形成粘糊和通过冷却形成凝胶的能力是很重要的并具实际意义的特性<sup>[3]</sup>, 并使淀粉适合应用于很多领域, 如纺织、造纸、医药、食品、建材、轻工、饲料、农业、环保、生物工程等行业。在很多应用中, 淀

收稿日期: 2005-11-29

作者简介: 谭洪卓(1976-), 女, 讲师, 博士研究生, 研究方向为甘薯淀粉科学。

粉产品的性能主要取决于它的功能特性,特别是它的流变学特性。淀粉糊的流变特性是很复杂的,而且受很多因素的影响,如品种、浓度、温度、加热速率、剪切速率等<sup>[3]</sup>。一般情况下,淀粉糊粘性随着温度、剪切速率、剪切时间和剪切历史的改变而呈动态变化,表现出非牛顿流体的流变行为<sup>[1,4-7]</sup>。这种糊化淀粉的假塑性流变特性对于其在很多领域的应用来说都是很重要的。由剪切速率与表观粘度的关系可以评价流变行为特性,因此本文以甘薯淀粉为例,针对甘薯淀粉糊在剪切过程中的粘度变化情况,考察了剪切温度、浓度、剪切速率和剪切时间等因素对其流变特性的影响,并用相应的流变本构方程来拟合其流变行为;同时对其动态流变行为也进行了测量;探讨了流变学机理,为甘薯淀粉糊的应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料和仪器

甘薯淀粉 实验室自制。

电热恒温水浴锅 上海精宏实验设备有限公司;流变仪(AR1000) 英国TA有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 甘薯淀粉糊的静态流变行为

将8%甘薯淀粉浓度的糊放入AR1000流变仪测定平台,选择直径为40mm的平板模具和稳态测试程序,启动流变仪,设置间隙(1mm),刮去平板外多余甘薯淀粉糊,加上盖板,并加入硅油防止水分蒸发。然后分别在20、40、60和80℃下,剪切速率( $\dot{\gamma}$ )从0~500s<sup>-1</sup>递增,再从500~0s<sup>-1</sup>递减,测定糊随剪切速率上升和下降时的表观粘度( $\eta$ )。再分别调制含甘薯淀粉量2%、5%、8%、10%和20%的糊,测定程序同前,恒定温度40℃,剪切速率( $\dot{\gamma}$ )从0~500s<sup>-1</sup>递增,再从500~0s<sup>-1</sup>递减,分别测定糊随剪切速率上升和下降时的表观粘度( $\eta$ )。

#### 1.2.2 甘薯淀粉糊的动态流变行为

将浓度为30%的甘薯淀粉悬浮液放入动态流变仪测定平台,选择直径为40mm的平板模具和振荡测试程序,设置应变2%,角频率5rad/s。实验步骤如下:从20℃到100℃程序升温使甘薯淀粉悬浮体系糊化,然后程序降温到20℃,考察甘薯淀粉糊在升降温过程中储能模量( $G'$ ),损耗模量( $G''$ )以及损失因子( $\tan \delta$ )的变化,升降温速率分别为5℃/min。

## 2 结果与分析

### 2.1 甘薯淀粉糊的静态流变学行为

图1和图2分别为不同浓度、恒定不同温度下甘薯

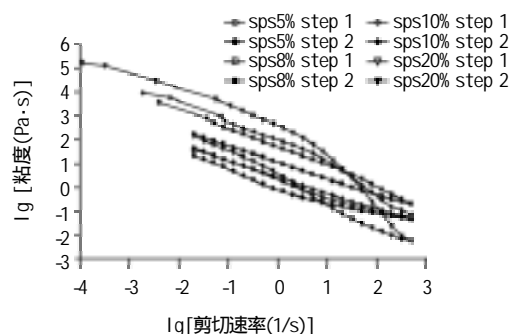


图1 不同浓度下甘薯淀粉糊的粘度变化对数图  
Fig.1 Variation of viscosity with shear rate of sweet potato starch paste at different concentrations

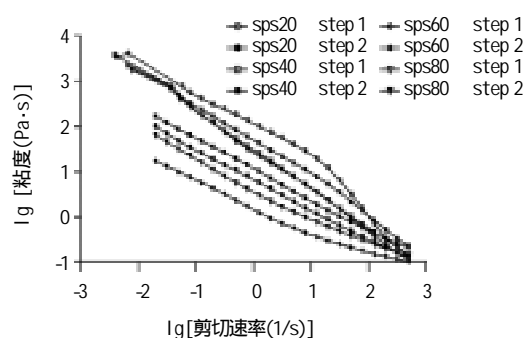


图2 不同温度下甘薯淀粉糊的粘度变化对数图  
Fig.2 Variation of viscosity with shear rate of sweet potato starch paste at different temperatures

淀粉糊随剪切速率的上升和下降的 $\eta$ - $\dot{\gamma}$ 关系曲线图。剪切速率从0~500s<sup>-1</sup>递增所经历的流变曲线叫上行线(uplink),然后从500~0s<sup>-1</sup>递减所经历的流变曲线叫下行线(downlink),这样经历一个循环叫“滞后回路(hysteresis loop),其围合的面积叫滞后面积。甘薯淀粉糊在不同的测试条件下的流变滞后面积(见表1)。用滞后面积可以确定甘薯淀粉糊的网络结构被打破所需的能量,其因次为单位体积的能量。从图1、2和表1能看出,甘薯淀粉糊流变的一个整体趋势是:随着剪切速率的递增,糊的表观粘度下降;随着剪切速率的递减,糊的表观粘度上升。但因糊在各种条件下内部结构破坏和恢复的速率不同,从而表现出表观粘度只能有不同程度的回升,在短时间内不能完全恢复到原有粘度。所以在流变曲线图上,都呈现出不同滞后面积大小的具有屈服应力的开口型滞后回路。

从图1和表1可以看出,随着浓度的增加,屈服应力增大,滞后环面积增大。而浓度较高(20%)时,在0~500s<sup>-1</sup>递增范围粘度呈急剧下降趋势,而且下降7~8个数量级。零剪切速率时的粘度达到92990Pa·s(见表1),这使得在实际应用中初始搅拌糊时所需剪切力太高,很难搅动,耗能高。Gonzalez-Reyes等人(2003)<sup>[8]</sup>认为高浓度甘薯淀粉糊的流变形为是由被颗粒占据的体

积分决定。例如,溶解的直链淀粉形成的粘性基质包裹着部分膨胀的甘薯淀粉颗粒,直链淀粉与支链淀粉的结合,都使体系形成更坚硬的结构而更能抵抗形变。在浓度低于8%以后,随着剪切速率的递增,粘度下降趋势降到3个数量级之内,应用范围更广。

从图2和表1可以看出,随着温度的升高,在0~500s<sup>-1</sup>剪切速率内,屈服粘度(正比于屈服应力)下降,滞后曲线面积逐渐减小。这是因为温度越低(<60℃),甘薯淀粉糊越易形成凝胶,一旦形成凝胶,就很难搅动;一旦搅动,内部结构的破坏就很难恢复,导致屈服应力大,粘度会急剧下降5个数量级,滞后面积大。温度高于60℃,甘薯淀粉在糊化温度范围内,一直保持糊的状态,经过剪切后,内部结构的破坏比凝胶态的甘薯淀粉容易恢复,所以滞后面积小。

## 2.2 不同条件下甘薯淀粉糊的流变模型拟合情况

为了便于工程运算,需要用合适的流变本构方程来拟合甘薯淀粉糊在不同条件下的流变行为,本文用标准误差( $S_{\tau}$ )来表示所有模型的拟合精度,其值越小,表示拟合精度越高。

### 2.2.1 Cross 方程

图1和图2的流动曲线图上,可以发现在所测的剪切速率范围内(10<sup>-4</sup>~10<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>),粘度不是一个常数,而是一条随剪切速率增加而递减的曲线,而且曲线的形状与幂律模型区的曲线走势基本相似(拟合结果表略),可判定甘薯淀粉糊属于假塑性流体,其表观粘度随剪切速率增大而下降。但是幂律模型也有不足的地方,它只适合流变特性与时间无关的非牛顿流体,对于有复合触变性的流体并不非常适用。有些曲线用幂律方程拟合的精度并不高,尤其在边缘条件下的流变曲线中。剪切速率既不可以无限大,又不可以无限小(如趋于0),很明显,当剪切速率0.1s<sup>-1</sup>以下或100s<sup>-1</sup>以上时,甘薯淀粉糊流变曲线的变化并不是十分规则,而且有些曲线变化很陡,所以由幂律模型得出的甘薯淀粉糊流变本构方程只适于某段剪切速率范围,而不能用来预计低剪切速率和高剪切速率下的粘度,而零剪切速率粘度及无限

大剪切速率粘度又是所有假塑性流体的物理特征,这些极限粘度的表征对于甘薯淀粉糊的搅拌机制调控具有相当大的指导作用。所以要得到较宽剪切速率范围内的普适方程,我们选择比较复杂的、多参数的Cross流变本构模型,如下所示<sup>[9]</sup>:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{1}{1 + (k\dot{\gamma})^m} \quad (1)$$

式中, $\eta_0$ 和 $\eta_{\infty}$ 分别为极低和极高剪切速率时粘度的渐进值; $k$ 为具有时间量纲的常数; $m$ 为无量纲常数,反映流体非牛顿性的强弱。

对于很多物料,在剪切速率为2~3数量级的范围内,幂律方程与实际结果相符合,它广泛用于描述非牛顿流体的流动性质,进行理论分析以及实际的工程应用。而能适应更广剪切速率范围的Cross四参数流变模型则具有普适性,在一定条件下可还原为幂律模型和宾汉模型,况且Cross模型还能得到零剪切速率和极大剪切速率下流体粘度,有利于了解流体的微观结构的变化。用Cross方程对图1和图2的糊流变曲线进行拟合,得出如表1所示的糊在不同加工条件下的流变本构方程及其参数。本研究中的模型拟合用标准误差表示拟合精度,其值越小,表示拟合精度越高。

从表1看出,Cross方程对甘薯淀粉糊流变曲线的拟合精度明显高于幂律方程。用Cross模型拟合甘薯淀粉糊流动曲线得到的零剪切速率粘度能预示糊屈服应力的强与弱,也就能说明甘薯淀粉糊搅拌启动过程中克服启动阻力所需功的大小,这将为甘薯淀粉糊搅拌系统的设计提供有力的参考。极大剪切速率时的粘度表征甘薯淀粉糊稀化过程可能达到的最低限度,极大剪切速率时的粘度越小,则糊的稀化程度越显著,实际生产中要注意高剪切速率对甘薯淀粉糊粘度的影响。

虽然各种条件下甘薯淀粉糊都呈现触变性行为,但流动曲线仍有明显差异,可归结为以下几个方面:(1)零剪切粘度( $\eta_0$ )高低不同,对于甘薯淀粉糊而言,它主要反映了整个物系所处的状态。浓度越低,温度越高,

表1 甘薯淀粉糊的滞后面积和Cross方程参数及其拟合情况

Table 1 Hysteresis loop areas and parameters of sweet potato starch paste at various conditions estimated by a Cross equation

条件	甘薯淀粉糊	$\eta_0$ (Pa·s)	$\eta_{\infty}$ (Pa·s)	$K$ (s)	$m$	$S_{\tau}$	滞后面积(s <sup>-1</sup> ·Pa·s)
不同浓度	2% 上行线/下行线	93.77/1.08E5	0.011/6.34E-3	4.1E8/9.3E9	0.46/0.41	6.99/16.61	0.673
	5% 上行线/下行线	1570/153	0.063/0.070	80.65/2.1E6	0.80/0.72	5.96/13.04	10.17
	8% 上行线/下行线	40420/1293	3.87E-4/0.085	4503/734.2	0.86/0.81	13.20/2.66	462
	10% 上行线/下行线	10270/2.25E5	1.29E-7/0.033	119.8/8.5E6	1.01/0.71	36.41/4.75	647.76
	20% 上行线/下行线	92990/189.9	4.3E-5/4.5E-3	74.85/31.11	1.34/1.19	54.34/8.03	7836.13
不同温度	20 上行线/下行线	40811/2.33E5	1.9E-6/0.050	63.83/4.2E6	0.89/0.69	37.14/3.97	999.62
	40 上行线/下行线	40420/1293	3.87E-4/0.085	4503/734.2	0.80/0.72	13.20/2.66	462
	60 上行线/下行线	21100/155.1	5.63E-7/0.11	1542/1144	0.89/0.67	13.41/4.11	301.23
	80 上行线/下行线	13380/1.05E5	0.016/0.16	994.5/1.59E6	0.89/0.72	7.48/7.77	270.78

。越小。(2) 滞后面积大小不同, 主要反映物系内部结构受到剪切破坏后的恢复程度不一致。浓度越高, 温度越低, 滞后面积越大, 越难恢复到剪切前的状态。(3) 幂律流动区的曲线斜率不同, 即流动特征指数  $n$  或  $m$  不同, 它反映了甘薯淀粉糊粘-切依赖性的大小和流动状态。浓度越高, 非牛顿流体性越明显。

### 2.2.2 稀浓度甘薯淀粉糊的流变行为(Herschel-Bul kley 模型)

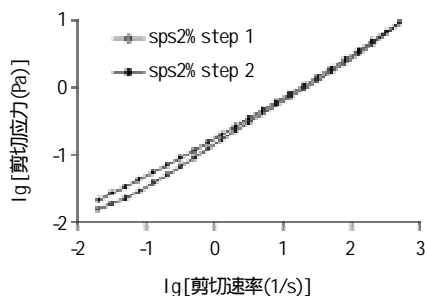


图3 浓度为2%的甘薯淀粉糊剪切应力随剪切速率的变化对数图  
Fig.3 Variation of shear stress with shear rate of sweet potato starch paste with the 2% of concentration

在实验中发现, 当甘薯淀粉糊浓度很低, 如2%时, 其流变行为表现为剪切速率递减的剪切应力(正比于粘度)高于剪切速率递增的剪切应力, 即下行线在上行线之上(见图3)。这是因为当甘薯淀粉糊受到剪切速率增大而变得更稀时, 其甘薯淀粉分子的方向和排列已经改变, 其网络结构被破坏而且其粘度降低。当剪切速率从高逐渐降低时, 内部结构得以重建而粘度逐渐往初值恢复。甘薯淀粉糊浓度很小时, 类似于溶液, 它恢复很快, 则下行线在上行线之上。但若甘薯淀粉糊浓度高, 内部结构紧密, 恢复就较慢, 则下行线在上行线之下。

对于浓度很小(2%)的甘薯淀粉糊, 也可用简单的Herschel-Bul kley模型来拟合(见公式2), 计算比Cross方程简单。

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

式中,  $\tau_0$  为屈服应力(Pa);  $K$  为稠度系数( $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$ );  $n$  为流态特征指数, 无因次。也就是说甘薯淀粉糊一旦超过屈服应力后发生的流动与幂律流体更相似。表2为2%甘薯淀粉糊流变曲线的Herschel-Bul kley模型参数及其拟合情况。从  $\tau_0$  值看出, 即使是很稀浓度的甘薯淀

表2 甘薯淀粉糊的Herschel-Bul kley模型参数及其拟合情况

Table 2 Parameters ( $\tau_0, K, n$ ) of rheological curve of sweet potato starch paste(2%) by a Herschel-Bul kley equation in the form of  $\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$

2%(W/W)甘薯淀粉糊	$\tau_0$ (Pa)	$K$ ( $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$ )	$n$	$S_{\tau}$
上行线	0.018	0.15	0.65	2.58
下行线	7.07E-3	0.14	0.64	4.45

粉糊, 也有屈服应力;  $K$  和  $n$  值与幂律方程的  $K$  和  $n$  值相近; 从数值来看, 拟合精度高于幂律方程和Cross方程, 因此Herschel-Bul kley方程也能完善地表达稀浓度甘薯淀粉糊的流变行为。

### 2.3 甘薯淀粉糊的动态流变行为

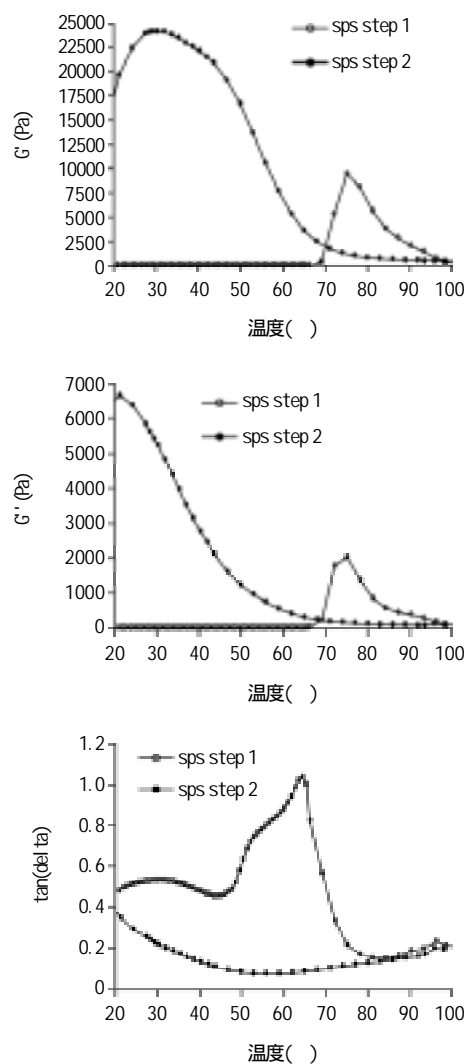


图4 甘薯淀粉糊储能模量( $G'$ )、损耗模量( $G''$ )和损失因子( $\tan \delta$ )随温度变化的动态流变行为

Fig.4 Variation of storage modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ) and loss factor ( $\tan \delta$ ) of sweet potato starch paste during heating and cooling

图4是甘薯淀粉糊化和冷却时储能模量( $G'$ ), 损耗模量( $G''$ )以及损失因子(二者的比值 $\tan \delta$ )的变化曲线, 其中储能模量( $G'$ )用来表征甘薯淀粉糊的弹性特征, 损耗模量( $G''$ )用来表征甘薯淀粉糊的粘性特征。当甘薯淀粉悬浊液加热到糊化温度时,  $G'$ 、 $G''$ 和 $\tan \delta$ 值突然增加, 这是因为甘薯淀粉颗粒大量吸水膨胀, 膨润的甘薯淀粉颗粒彼此紧邻接触而形成一种网络结构; 温度继续增加, 直链淀粉分子从膨润颗粒中渗出并溶

解, 渗出的直链淀粉分子相互缠绕, 形成连续的基质相, 使悬浮液转变为溶液, 膨润的甘薯淀粉颗粒则镶嵌在直链淀粉分子形成的连续相中。达到最大的  $G'_{\max}$  和  $G''_{\max}$  后, 温度继续升高,  $G'$ 、 $G''$  和  $\tan \delta$  值显著降低, 因为部分甘薯淀粉颗粒崩溃, 分子间氢键断裂, 甘薯淀粉凝胶基质被破坏。在降温冷却过程中, 直链淀粉分子相互之间通过氢键发生交联, 形成结合区, 甘薯淀粉凝胶网络加强,  $G'$  和  $G''$  值逐步升高, 甘薯淀粉糊既表现出凝胶弹性, 又有糊的粘性。 $\tan \delta$  在冷却胶凝过程中 100~50 间快速降低, 说明在此温度区间凝胶网络快速形成, 使得甘薯淀粉糊体系弹性增加而流动性降低。而 50~20 间  $\tan \delta$  则有升高, 由于甘薯甘薯淀粉中支链淀粉含量高, 结晶速率不高, 表现出在此温度区间粘性大于弹性, 这是甘薯甘薯淀粉的特殊性质决定的。

### 3 结 论

淀粉糊是由以下三个部分组成的混合物<sup>[1]</sup>: (1) 可溶解的大分子(直链淀粉); (2) 分散很好的微粒(支链淀粉); 它是在体系充分振摇时直链淀粉从破裂的膨胀淀粉颗粒中渗漏出来后获得; (3) 固体粒子(膨胀的淀粉颗粒碎片)。由此我们可以假设这三部分通过两种缠结方式来维系甘薯淀粉糊体系: 一是呈无规则线团的直链淀粉分子链不仅彼此之间相互缠结, 而且还与支链淀粉的分支相互缠结, 形成具有很多缠结点的粘性的连续相, 包裹膨胀的甘薯淀粉颗粒, 这种在颗粒外部直链淀粉形成的三维网络结构是由淀粉浓度、膨胀淀粉颗粒的结构、支链淀粉与直链淀粉的比例、溶解的直链淀粉的比例和糊的制备方法等因素决定的<sup>[10]</sup>。它对淀粉糊流动产生很大的粘性阻力, 这种缠结在淀粉糊微观体系中占主要地位; 二是支链淀粉分子自身缠绕成球状视为“微粒”, 和膨胀淀粉颗粒, 这两种“微粒”自身之间和两两之间的接触通过“几何缠结”的方式形成类似网格的结构。由于这种缠结不象高分子材料那样具有化学交联点, 不是牢固的立体网状结构, 故称为“拟网状结构”<sup>[11]</sup>, 它在淀粉糊宏观体系中占主要地位。当对甘薯淀粉糊体系施加剪切应力时, 一方面直链淀粉分子链的无规线团构象排列被迫发生改变, 卷曲缠结的分子结构被拉直趋向, 缠结点减少, 从而表观粘度降低; 另一方面网格结构遭到破坏, 并形变至与剪切应力的方向一致, 促使甘薯淀粉糊的流动。

在不同的剪切速率下, 分子的伸展程度、流体内部结构和网格的形变程度都不一样, 就表现出不同的表观粘度。由于大分子链运动具有松弛特性, 被改变的构象还会局部或全部的恢复。当甘薯淀粉糊体系所受的剪切应力或剪切速度很小时, 甘薯淀粉分子的构象变化也很慢, 分子链运动有足够的时间进行松弛, 内部网

格结构也能承受很小的应力而不变形, 致使其构象分布从宏观上看几乎不发生变化, 故体系流动慢, 粘度也不变(趋于  $\infty$ ), 表现出牛顿型流动特点。当甘薯淀粉糊体系所受的剪切应力或剪切速率逐渐增大时, 一方面直链淀粉分子链的构象和网格结构都发生明显变化, 这种变化主要源于大分子链沿流动方向取向和网格结构沿流动方向形变, 另一方面由于过程进行速度快, 体系也没有足够的时间充分松弛, 结果长链大分子和网格结构都偏离平衡构象, 取向的大分子间和破坏变形的网格使甘薯淀粉糊相对流动阻力减少, 表现出体系宏观粘度的下降, 发生“剪切变稀”的假塑性现象。剪切速率越大, 淀粉分子和网格沿剪切流动方向的定向排列越整齐, 流动阻力就越小, 粘度降得越低。在极大剪切速率下表观粘度趋于一常数。

甘薯淀粉糊溶液流动时, 不仅表现出粘性行为, 还表现出弹性液体的性质, 这在动态流变测试中得到证实。这种弹性本质上是熵弹性, 与处于高弹态的本体弹性本质类同。按照高分子构象改变说<sup>[11]</sup>, 柔性淀粉大分子链在外界应力作用下沿流动方向取向, 使糊体系得构象熵减少; 外力撤销后, 糊体系得构象熵还会部分地恢复, 从而表现出熵弹性。另一方面变形后的网格结点之间也处于紧张状态, 结点之间有拉力存在, 一旦剪切应力降低或消失, 这种拉力作用又会使网格往原始排列方向来恢复。但是当剪切速率由大降到小时, 甘薯淀粉分子和网格结构形变后的恢复速率在短时间内不能完全跟上拆散速率, 粘性变化曲线不能回复到原来曲线, 形成滞后回路, 出现触变性。甘薯淀粉浓度越大, 温度越低, 体系内部结构越难以恢复到原来的排列状态或恢复较慢, 呈现面积较大滞后环或开口形滞后回路。

上述研究结果表明, 甘薯淀粉糊是典型的非牛顿型、剪切变稀的和复合触变性流体。随着剪切速率的递增, 糊的表观粘度下降; 随着剪切速率的递减, 糊的表观粘度上升。糊在各种条件下内部结构破坏和恢复的速率不同, 在流变曲线图上会呈现出不同滞后面积大小的具有屈服应力的开口型滞后回路。在固定剪切速率下对甘薯淀粉糊从 20 到 90 连续升温扫描证明甘薯淀粉糊对温度是敏感的。动态流变测试可以观察到甘薯淀粉糊的弹性行为, 在升温 and 降温过程中储能模量  $G'$ 、损耗模量  $G''$  和  $\tan \delta$  都会发生显著变化, 不可逆的粘性流动和可逆的弹性形变综合在一起, 是甘薯淀粉糊的弹性与本体弹性和液体粘性的重要差别, 构成了甘薯淀粉糊的独特的流变性质。

### 参考文献:

- [1] DOUBLIER J L, PATON D, LLAMAS G. A rheological investigation of oat starch pastes[J]. Cereal Chemistry, 1987, 64(1): 21-26.
- [2] CARNALI J O, ZHOU Y. An examination of the composite model for

# 壳聚糖铁( )配合物吸附动力学研究

许 晖<sup>1</sup>, 孙兰萍<sup>1,2</sup>, 张胜义<sup>2</sup>, 赵大庆<sup>1</sup>

(1. 蚌埠学院食品与生物工程系, 安徽 蚌埠 233030; 2. 安徽大学化学化工学院, 安徽 合肥 230039)

**摘 要:** 采用非均相吸附法制备了壳聚糖铁( )配合物, 用紫外光谱(UV)、红外光谱(IR)对配合物的结构进行了表征; 研究了壳聚糖对  $\text{Fe}^{3+}$  的吸附动力学特性。实验结果表明, 壳聚糖与  $\text{Fe}^{3+}$  之间发生了配位作用, 壳聚糖分子中参与配位反应的主要是  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$  及少量的  $-\text{NHCOCH}_3$ ; 壳聚糖对  $\text{Fe}^{3+}$  的吸附行为可用 Langmuir 单分子层吸附机理解释, 且求得吸附表观活化能为  $3.6476\text{kJ/mol}$ 。

**关键词:** 壳聚糖; 铁( )离子; 配合物; 吸附动力学

## Study on Adsorption Kinetics of the Chelate Compound of Chitosan with Ferric Ions

XU Hui<sup>1</sup>, SUN Lan-ping<sup>1,2</sup>, ZHANG Sheng-yi<sup>2</sup>, ZHAO Da-qing<sup>1</sup>

(1. Department of Food and Bioengineering, Bengbu College, Bengbu 233030, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039, China)

**Abstract:** In this paper the structure of the chitosan-ferric (CTS- $\text{Fe}^{3+}$ ) complex prepared by non-homogeneous adsorption was confirmed by IR and UV spectra, and the isothermal adsorption kinetics of CTS for ferric ions has also been investigated. The experiments indicated that the chelate reaction occurs between  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NHCOCH}_3$  of CTS and ferric ions, the adsorption is satisfied with the Langmuir-single-molecule-layer adsorption mechanism, and the apparent adsorption activation energy is  $3.6476\text{kJ/mol}$ .

**Key words:** chitosan; ferric ion; chelate; adsorption kinetics

中图分类号: O647.31

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)01-0063-05

壳聚糖分子中含有羟基( $-\text{OH}$ )和游离的氨基( $-\text{NH}_2$ ), 其分子结构中每个基本单元都连有一个伯氨基, 氮原子上的孤对电子可投入到金属离子等的空轨道中, 形成配位键结合, 因此它可以配合  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等配合物的形成体, 有效地捕集或吸附溶液中的金属离子<sup>[1-4]</sup>。又因为壳聚糖具有良好的生物相容性、生物可降解性、抗癌和抗菌等作用, 已被开发成了功能保健

食品。壳聚糖还是很有前景的高分子药物载体, 壳聚糖与药物进行共价偶联得到的偶联物具有缓释作用, 能改善药物药代动力学性质, 降低毒副作用, 增强药效, 因此引起了众多学者的研究兴趣<sup>[5-8]</sup>。

铁是人体必需的微量元素之一, 它具有重要的生理功能和营养作用。当体内缺铁或铁的利用发生障碍时, 会使血红蛋白合成减少, 新生的红细胞中血红蛋白量不

收稿日期: 2005-11-09

作者简介: 许晖(1969-), 男, 副教授, 硕士, 主要从事食品科学及食品生物技术的教学和研究。

- starch gels[J]. Journal of Rheology, 1996, 40: 221-234.
- [3] NGUYEN Q D, JENSEN C T B, KRISTENSEN P G. Experimental and modeling studies of the flow properties of maize and waxy maize starch pastes[J]. Chem Eng J, 1998, 70: 165-171.
- [4] DOUBLIER J L. A rheological comparison of wheat, maize, faba bean and smooth pea starches[J]. Journal of Cereal Science, 1987(5): 247-262.
- [5] HARROD M. Time-dependent flow behaviour of starch pastes with food process applications[J]. Journal of Food Process Engineering, 1989(1): 297-309.
- [6] DJAKOVIC L J, SOVILJI V, MILOSEVIC S. Rheological behaviour of thixotropic starch[J]. Starch/Stärke, 1990, 42: 380-385.
- [7] DINTZIS F R, BAGLEY E B. Shear-thickening and flow induced structure in a system of DMSO containing waxy maize starch[J]. Journal of Rheology, 1995, 39: 1399-1409.
- [8] GONZALEZ R E, MENDEZ M G, SOLORZA F J, et al. Rheological and thermal characterization of Okenia hypogaea (Schlecht. & Cham.) starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52: 297-310.
- [9] 杨仁党. 草浆黑液多聚物的流变特性及其降粘机理的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2003.
- [10] LI C, TSAI M, TSENG K. Effect of amylose content on the rheological properties of rice starch[J]. Cereal Chemistry, 1996, 73(4): 415-420.
- [11] 吴其畔, 巫静安. 高分子材料流变学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 61.