

车前子胶的流变特性研究

周 超, 杨美艳, 谢明勇*, 万 茵, 田颖刚, 陈 奕, 黄 璞

(南昌大学 食品科学与技术国家重点实验室, 江西 南昌 330047)

摘 要: 本实验通过浓度、剪切力、温度、pH、盐度、水化时间、冻融等变化对车前子胶溶液表观黏度的影响, 对车前子胶溶液的流变性进行了研究。结果表明: 车前子胶溶液为“非牛顿流体”, 具有“假塑性”。其表观黏度随质量分数的增加逐渐增加; 体系温度升高可导致溶液黏度降低, 溶液在 pH5~11 时较稳定; 车前子胶对 NaCl 具有良好的兼容性, Ca^{2+} 对车前子胶溶液有显著的增稠效应, 其增稠效果与离子浓度呈正相关。此外, 车前子胶溶液有良好的抗降解性能, 冻融变化使车前子胶溶液黏度有所升高。

关键词: 车前子胶; 流变性; 表观黏度

Rheological Properties of Plantasan

ZHOU Chao, YANG Mei-yan, XIE Ming-yong*, WAN Yin, TIAN Ying-gang, CHEN Yi, HUANG Pu
(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: In this paper, the effects of concentration, shearing, temperature, pH, salt-concentration freezing-thawing on the viscosity of plantasan was studied. Results showed that plantasan was non-Newton fluid, and the solution had pseudoplasticity. Apparent viscosity increased with the increase of concentration; the increasing of temperature can reduce the viscosity of plantasan; the viscosity is not affected by the pH 5~11; it has better compatibility with NaCl, Ca^{2+} obviously improve its viscosity, and the ability is correlated to the concentration of Ca^{2+} ions. Plantasan had better stabilization of resisting degradation, its viscosity increased with the freezing-thawing.

Key words plantasan; rheological property; apparent viscosity

中图分类号: Q949.799 Q539.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)10-0130-04

车前子(*Semen Plantaginis*)为车前(*Plantaginaceae*)植物欧车前(*P. psyllium* L.)、印车前(*P. indica* L.)、卵叶车前(*Plantago ovata* Forsk)或车前(*P. asiatica* L.)等的干燥成熟种子^[1]。车前子是我国传统中医用药之一, 车前子性甘, 微寒, 归肝、肾、肺、小经, 具有清热利尿、渗湿通淋、明目祛痰的功能^[2]。

车前子种皮外表细胞壁极薄, 为黏液层, 含有 10%~30% 黏液质, 是一种亲水性胶体, 具有很强的吸

水溶胀能力, 在水中形成黏稠的溶液。国外将其广泛用于食品、医药工业中, 如利用车前子胶的药理学作用和其胶凝性, 将其作为药物载体^[3]。日本车前子胶的需要量为平约 400 吨/年, 用于流体食品改善口感和医药品的缓溶剂等方面^[4]。国内对车前子资源的开发利用还仅限于其中医药之用。本实验研究了温度、pH 值、盐、水化时间、冻融处理对车前子胶溶液流变性的影响, 为车前子的进一步开发应用提供依据。

收稿日期 2007-07-15

* 通讯作者

基金项目: 国家自然科学基金项目(30660226); 教育部长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0540)

作者简介: 周超(1983-), 女, 硕士研究生, 研究方向为功能食品与营养保健。

- and multivariate prediction of instrumental texture parameters in bread [J]. Journal of Cereal Science, 2001, 33: 59-69.
- [6] ROUDAUT G, DUSSCHOTEN DV, AS V H, et al. Mobility of lipids in low moisture bread as studied by NMR[J]. Journal of Cereal Science, 1998, 28: 147-155.
- [7] RUAN R R, WANG X, CHEN P L. NMR study of water in dough[J]. Paper-American Society of Agricultural Engineers, 1997(3): 60-62.

- [8] RUAN R R, WANG X A, CHEN P L, et al. Study of water in dough using nuclear magnetic resonance[J]. Trends in food and technology, 1999, 10(10): 213-320.
- [9] 晏会英, 熊居煌. 面包制作工艺中的两个关键步骤[J]. 食品工业科技, 2004, 25(12): 133-135.
- [10] 刘成梅, 万婕, 李资玲, 等. 瞬时高压处理后膳食纤维对面包品质的影响[J]. 食品工业科技, 2006, 27(8): 54-56.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

大粒车前子 产于江西吉安; 95% 乙醇(食用级); 其他试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器

HH-4 型数显恒温水浴锅 国华电器有限公司; RE-85Z 型旋转蒸发器 上海荣生有限公司; TDL-5 型离心沉淀机 上海飞鸽系列离心机厂; ALPHA 1-2 冷冻干燥机 德国Martin Christ; Brookfield DV-III ULTRA 程序流变仪(转子CPE-40)。

1.2 方法

1.2.1 车前子胶的制备

称取已干燥的车前子, 加 8 倍 80% 乙醇浸泡 1 d, 过滤, 挥干乙醇, 滤渣置于 50℃ 烘箱中干燥, 加 10 倍蒸馏水, 沸水浴回流提取 3 h, 离心分离(4800 r/min, 10 min), 过滤, 滤渣重复提取一次, 合并滤液, 真空浓缩, 加 95% 乙醇使醇浓度达到 80%, 搅拌均匀, 冷藏过夜。次日离心分离, 回收上清液, 沉淀依次用无水乙醇、丙酮、乙醚洗涤两次, 冷冻干燥, 得车前子胶。

1.2.2 车前子胶流变特性的测定

1.2.2.1 质量分数对车前子胶溶液黏度的影响

分别配制质量分数为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0% 的车前子胶溶液, 采用 Brookfield 流变仪在 30℃ 测定不同剪切速率下的黏度。

1.2.2.2 时间对车前子胶溶液剪切应力的影响

配制质量分数为 1.0% 的车前子胶溶液将剪切速率均匀地从 30/s, 提高到 210/s, 然后在相同时间内从 210/s 降至 30/s, 采用 Brookfield 流变仪在 30℃ 测定剪切速率上升和下降过程中剪切应力。

1.2.2.3 温度对车前子胶溶液黏度的影响

配制质量分数为 1.0% 的车前子胶溶液, 分别在 10、20、30、40、50、60、70、80、90℃ 恒温 30 min 后, 采用 Brookfield 流变仪测定在剪切速率 95/s 下的黏度。

1.2.2.4 pH 值对车前子胶溶液黏度的影响

配制质量分数为 1.0% 的车前子胶溶液, 用柠檬酸和 NaOH 溶液调节车前子胶溶液 pH 值为 2~11, 采用 Brookfield 流变仪在 30℃ 测定在剪切速率 95/s 下的黏度。

1.2.2.5 盐对车前子胶溶液粘度的影响

分别用 NaCl 和 CaCl₂ 溶液配制质量分数为 1.0% 的车前子胶溶液, NaCl、CaCl₂ 的质量浓度分别为 0、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 g/L, 采用 Brookfield 流

变仪在 30℃ 测定在剪切速率 95/s 下的黏度。

1.2.2.6 水化时间对车前子胶溶液黏度的影响

配制质量分数为 1% 的车前子胶溶液, 30℃ 时放置 6、12、24、36、48、60、72、84 h, 在 30℃ 测定在剪切速率 95/s 下的黏度。

1.2.2.7 冻融对车前子胶溶液粘度的影响

配制质量分数为 1.0% 的车前子胶溶液两份, 分别置于 -20℃ 冰箱和室温下 24 h, 30℃ 下解冻 30 min, 在 30℃ 时测定在剪切速率 95/s 下的黏度的变化。

2 结果与分析

2.1 质量分数对车前子胶溶液黏度的影响

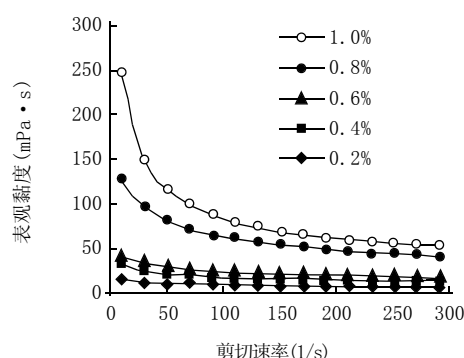


图1 质量分数对车前子胶溶液黏度的影响

Fig.1 Effects of different concentration on apparent viscosity of plantain solution

剪切速率对车前子胶溶液黏度的影响见图 1, 由图 1 可以看出, 车前子胶溶液的黏度随着质量分数的增加而增加。当车前子胶溶液的浓度低于 0.8% 时, 其黏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; 当车前子胶溶液的浓度高于 0.8% 时, 其黏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。剪切稀化可能的原因是在静止或低流速时, 车前子胶溶液中的胶体粒子相互缠结, 黏度较大, 当流速增大时, 使比较零乱的链状粒子滚动旋转而收缩成团, 减少了相互勾结, 也就出现了剪切稀化现象^[5]。质量分数的增加使分子间的氢键力增大, 流体流动阻力增加, 因而在相同的剪切速率下, 溶液的黏度增大。

2.2 时间对车前子胶溶液剪切应力的影响

触变环测定是测定物料的触变性, 一般来说升环表示假塑性, 降环表示膨胀性。从图 2 可见, 车前子胶溶液具有负触变性。其原因是随着剪切应力的增加, 车前子胶分子形成的结合构造受到破坏, 因此黏性减少。这些分子间的结合构造在停止应力作用时, 恢复需要一段时间, 逐渐形成, 因此, 形成了与流动时间有关的履历曲线(滞后环)^[5]。

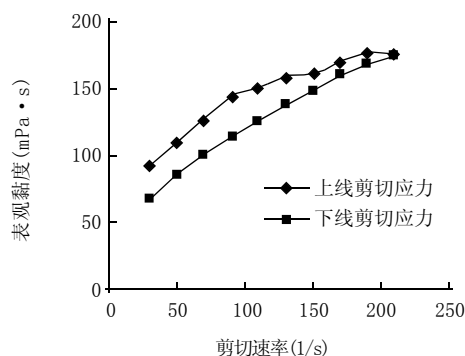


图2 质量分数为1.0%车前子胶溶液的剪切应力与剪切速率曲线的关系

Fig.2 Relationship of shear stress and shear rate for 1.0% plantasan solution

2.3 温度对车前子胶溶液黏度的影响

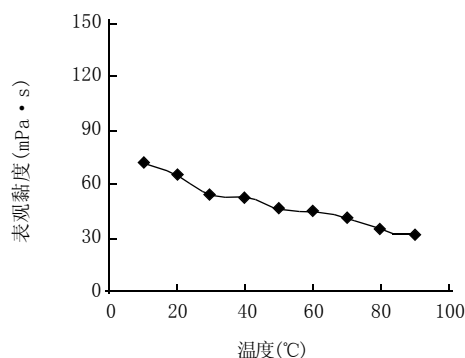


图3 温度对质量分数1.0%车前子胶溶液黏度的影响

Fig.3 Viscosity vs. temperature for 1.0% plantasan solution

从图3可知,在宽广的温度范围内(10~90℃),温度对车前子胶溶液的黏度影响不大,随着温度的升高,车前子胶溶液的黏度逐渐降低。这是由于温度升高,车前子胶分子的运动加剧,分子间相互作用力降低,分子之间的缠绕容易发生松脱,分子流动阻力降低,因而黏度下降。由于高分子化合物的表观黏度反映了微观分子链运动和扩散的难易程度,即大分子链段的移动和跳跃能力,而这种能力主要取决于链段本身的结构,即克服空间位垒的跳跃能力。流体的黏流活化能反映了高聚物流动所需克服的能量,一般来说,分子间相互作用力愈大,或分子链刚性愈强,则流动所需的活化能愈高^[6-7]。由图4可见,车前子胶溶液(质量分数为1%)黏度和温度的关系符合Arrhenius模型 $\lg \eta = \lg A + E_a / 2.303RT$,可用 $\lg \eta = -2.7045 + 443.58/T$ 来表示,由斜率可求出其活化能为8.49kJ/mol,比报道质量分数为1.0%的瓜儿胶的活化能为11.7kJ/mol、1.0%的亚麻籽胶为27.48kJ/mol要低^[7]。活化能值越大,温度对体系表观黏度的影响越大,也就是高分子物质对温度的变化越敏感。可以由此看出车前子对温度的敏感程度低于瓜儿

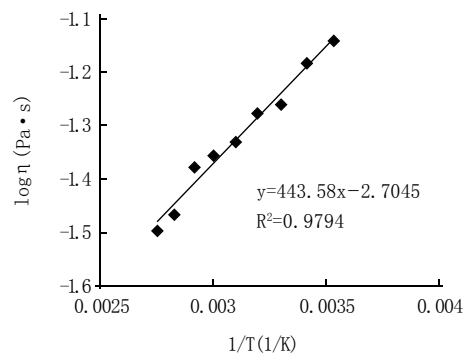


图4 1.0%车前子胶溶液的表观黏度与温度的关系曲线

Fig.4 Relation curve between apparent viscosity and temperature of 1.0% plantasan solution

胶和亚麻籽胶。

2.4 pH值对车前子胶溶液黏度的影响

pH值对车前子胶溶液的黏度影响很大(见图5)。车前子胶溶液黏度随着pH值的增高逐渐降低,在酸性条件下,随着pH值的降低,黏度逐渐升高,pH值为3时溶液呈凝胶状,黏度达到最大;当pH>5时,随着pH值升高,其表观黏度降低,但降低的幅度很小,可认为车前子胶在pH值5~11时较稳定。这些现象显然与车前子胶的分子结构相关。车前子胶为一种阴离子多糖,原本的pH值在6左右,在低pH值条件下,分子中的糖醛酸基团电离受到抑制,分子间的氢键结合增强,分子团体积增大,从而导致溶液黏度升高。高pH值条件下,碱的加入并没有导致车前子胶分子发生明显的解聚,因而溶液黏度变化不大。

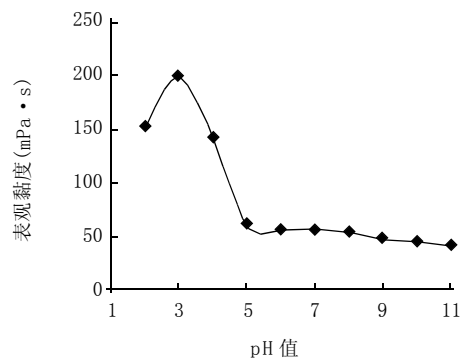


图5 pH值对质量分数1.0%车前子胶溶液黏度的影响

Fig.5 Effects of pH on viscosity of 1.0% plantasan solution

2.5 盐对车前子胶溶液黏度的影响

从图6可以看出,添加NaCl和CaCl₂对车前胶溶液黏度的影响并不相同。添加NaCl溶液对车前子胶溶液的黏度影响甚微,表明车前子胶对NaCl具有良好的兼容性。CaCl₂对车前子胶溶液有显著的增稠效应,其增稠效果与离子浓度呈正相关。但当CaCl₂浓度大于1mg/ml,车前子胶不能形成均一溶胶体系。这可能是当有Ca²⁺价

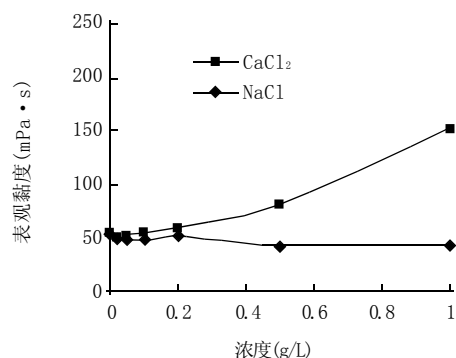


图6 不同盐浓度对1.0%车前子胶溶液黏度的影响
Fig.6 Effects of salt on viscosity of 1.0% plantasan solution

离子存在时, 由于价键的键桥作用, 分子间发生交联, 形成不可逆的凝胶交联体, 从而使黏度增加。

2.6 水化时间对车前子胶溶液黏度的影响

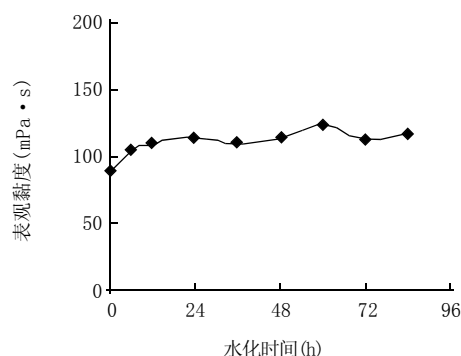


图7 水化时间对1.0%车前子胶溶液黏度的影响
Fig.7 Effects of hydration time on viscosity of 1.0% plantasan solution

从图7可以看出, 随着放置时间(室温25℃)的增加车前子胶溶液的黏度变化幅度较小, 说明车前子胶溶液有良好的抗降解性能。

2.7 冻融对车前子胶溶液黏度的影响

从图8可以看出, -20℃冷冻使车前子胶溶液的黏度有所上升, 其原因可能是, 冷冻使得溶液中的大分子多糖物质相互缠绕, 解冻时那些缠绕在一起的分子并不能完全松散开, 从而使得冻融后的车前子多糖溶液黏度增加。

3 结论

车前子胶溶液是剪切变稀的假塑性流体, 其表观黏度随质量分数的增加逐渐增加; 车前子胶溶液具有负触

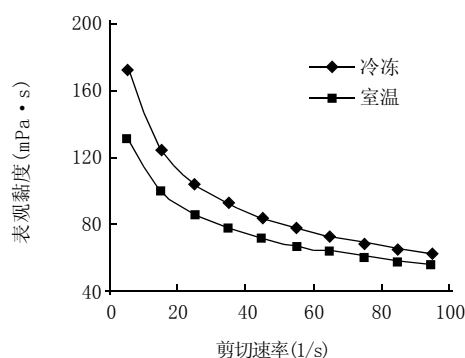


图8 冻融对1.0%(W/W)车前子胶溶液黏度的影响
Fig.8 Effects of freezing-thawing on viscosity of 1.0% plantasan solution

变性; 温度对车前子胶溶液的表观黏度的影响符合Arrhenius模型, 活化能为8.49kJ/mol, 温度升高可导致溶液黏度降低, 溶液在pH5~11时较稳定。车前子胶对NaCl具有良好的兼容性, 低浓度CaCl₂对车前子胶溶液有显著的增稠效应, 其增稠效果与离子浓度呈正相关。此外, 车前子胶溶液有良好的抗降解性能, 冻融变化使车前子胶溶液黏度有所升高。总之, 影响车前子胶流变性的因素有很多, 但归根结底都是由车前子胶本身的分子结构以及溶液中分子的构象所决定的。正是因为车前子胶高黏度、耐盐、耐碱、抗降解性能良好等优良性质, 还具有整肠通便、降低血脂、调节血糖^[8]等生物活性, 使其在食品、医药工业具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] World Health Organization. WHO monographs on selected medicinal plants[M]. Geneva, 1999: 202.
- [2] 郑虎占. 中国现代研究与应用: 第二卷[M]. 北京: 学苑出版社, 1997: 1005.
- [3] SINGH B. Psyllium as therapeutic and drug delivery agent[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2007, 334(1/2): 1-14.
- [4] 吕绍杰. 日本胶凝及增稠稳定剂市场状况[N]. 中国食品报, 2004-02-10.
- [5] 李里特. 食品物性学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1998: 28-31.
- [6] 蒋建新, 朱莉伟, 安鑫南, 等. 植物多糖胶流变性质的研究[J]. 中国野生植物资源, 2003, 22(5): 29-33.
- [7] 陈海华, 许时婴, 王璋. 亚麻籽胶的流变性质[J]. 无锡轻工大学学报, 2004, 23(1): 30-35.
- [8] 付志红, 谢明勇, 聂少平. 微波技术用于车前子多糖的提取[J]. 食品科学, 2005, 26(3): 151-153.