

# 低酯果胶的流变学性能研究

汪海波, 徐群英, 汪芳安

(武汉工业学院食品科学与工程系, 武汉 430022)

**摘要:** 以商品低酯果胶为研究对象, 以 AR-500 型动态流变仪为主要设备, 考察低酯果胶溶液的流变学基本特性, 以及温度、剪切速率、体系 pH 值、金属离子、糖等因素对其流体性能的影响。结果表明, 低酯果胶溶液是典型的剪切稀化型非牛顿流体, 果胶浓度越高, 溶液剪切稀化现象越严重。同时其溶液流体行为受温度、剪切速率、pH 值等因素的影响。体系温度和 pH 值的升高均可导致溶液黏度降低; 剪切速率的影响与果胶浓度有关, 在低浓度条件下(0.3%), 低速率时(0~200 s<sup>-1</sup>) 剪切稀化现象越严重, 高速率(400~700 s<sup>-1</sup>) 时转变为胀塑性流体; 在高浓度(1%、2%) 条件下, 随着剪切速率增高, 溶液流体逐渐趋向于理想状态的牛顿流体。金属二价离子对低酯果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。

**关键词:** 低酯果胶; 流变学性能; 温度; 剪切速率; pH 值; 金属离子; 糖

**中图分类号:** TS201.7

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-6819(2006)11-0223-05

汪海波, 徐群英, 汪芳安. 低酯果胶的流变学性能研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(11): 223-227.

Wang Haibo, Xu Qunying, Wang Fang'an. Rheological properties of low methoxyl pectin[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(11): 223-227. (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

果胶是由 D-半乳糖醛酸为糖基组成, 以  $\alpha$ -1, 4 糖苷键连接而成的线型多糖聚合物。由于具有凝胶和增稠能力而在食品及日用化工领域应用广泛<sup>[1,2]</sup>。根据其分子链中半乳糖醛酸甲酯化比例的高低, 果胶可分为低酯果胶(甲氧基含量小于 7%) 和高酯果胶(甲氧基含量大于 7%), 其中高酯果胶是目前在食品和日用化工中应用的主要果胶种类。但是, 由于受分子结构的影响, 高酯果胶在发挥其凝胶形成和溶液增稠作用时必须要有高浓度的糖或其他盐类成分等固形物相配合, 同时需要一定的体系酸度条件, 从而很大程度上限制了其应用范围<sup>[3,4]</sup>。与高酯果胶不同, 低酯果胶在应用中不受酸度和糖分等固形物含量的限制而更符合目前低糖、低热量的消费需求, 其应用前景比高酯果胶更为广阔。但由于目前有关低酯果胶的研究主要集中在凝胶性能及相关应用等方面, 而有关低酯果胶溶液流变学性能及其影响因素方面的基础研究工作尚少见报道<sup>[5-7]</sup>, 因此对低酯果胶溶液流体性能还缺乏足够的了解, 在实际应用中经常出现使用条件不当而导致果胶功能不能充分发挥的现象, 从而极大的限制了其实际应用效果。本研究以商品低酯果胶为研究对象, 参考国外学者相关研究方法<sup>[8-11]</sup>, 研究了低酯果胶溶液的基本流体性能及其相关影响因素, 为低酯果胶在实际生产中的应用提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料与仪器

低酯果胶为 Sigma 公司产品, 从柑橘皮中提取, 半

乳糖醛酸含量大于 70%, 甲氧基含量 6.1%; 硫酸、盐酸、蔗糖、葡萄糖等均为国产分析纯; 动态流变仪(AR 500 型, TA U. K 公司); 集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型, 河南予华仪器厂); 离心机(TDL-500 型, 上海安亭仪器厂)。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 果胶浓度对低酯果胶流体性能的影响

用缓冲溶液(柠檬酸-磷酸氢二钠, pH4) 配制浓度为 0.3%、0.5%、1% 和 2% 的低酯果胶水溶液, 用 AR-500 型动态流变仪测定不同浓度低酯果胶溶液的表观黏度/剪切速率曲线。测定条件为: 温度 25℃, 锥板(40 mm, 2°), 测定采用流体模式, 数据获取为连续模式, 以剪切速率为变量, 变量范围从 0.1~700 s<sup>-1</sup>, 变量扫描为线性模式, 变量点为 50 个<sup>[12,13]</sup>。

#### 1.2.2 温度对低酯果胶溶液流体性能的影响

高分子溶液流体行为与温度的关系可用 Arrhenius 方程表示:  $\eta_a = Ae^{E_a/RT}$ , 该式反映了溶液黏度随温度不同而发生变化的变化模式。式中:  $\eta_a$ —特定温度条件下溶液表观黏度,  $A$ —常数,  $E_a$ —活化能, 其反映了高分子流动的难易程度, 与高分子的分子大小和空间结构有密切关联。

本实验用 AR-500 型动态流变仪测定了低酯果胶溶液的表观黏度受温度的影响曲线, 并利用计算机软件自动拟合 Arrhenius 方程。测定条件: 锥板(40 mm, 2°), 测定采用流体模式, 数据获取为温度递增模式, 温度扫描范围从 10~80℃, 扫描完成时间为 10 min, 取变量点 50 个, 控制变量为剪切速率 s<sup>-1</sup>(分别取 50, 500)。

#### 1.2.3 体系 pH 值、金属离子和小分子糖类对低酯果胶溶液流体性能的影响

配置浓度为 1% 的低酯果胶溶液, 分别调节体系 pH 值为 2、4、6、8, 调节金属离子(铜离子和钙离子)浓度为 0.09~0.45 mg/mL, 调节糖(蔗糖和葡萄糖)浓度为 10%、30% 和 50%, 测定果胶溶液的表观黏度/剪切

收稿日期: 2006-01-10 修订日期: 2006-06-28

作者简介: 汪海波(1971-), 男, 回族, 副教授, 博士, 主要从事天然活性成分的开发与利用研究。武汉市常青花园 武汉工业学院食品系, 430022. Email: wanghaibo@whpu.edu.cn

速率曲线,考察这些因素对低酯果胶的流动性能的影响。测定条件同 1.2.1。

#### 1.2.4 放置时间对低酯果胶流动行为的影响

用缓冲溶液配置浓度为 1% 的低酯果胶溶液,分别在配置后 1 h 和 24 h 后测定其流变曲线,考察放置时间对流体性能的影响。测定条件同 1.2.1。

#### 1.2.5 数据处理

采用 TA data analysis 计算机分析软件进行数据处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 果胶浓度及剪切速率对果胶溶液流体性能的影响

分别配置由低到高 4 个浓度的低酯果胶溶液,在剪切速率  $0.1 \sim 700 \text{ s}^{-1}$  范围内,利用动态流变仪测定其流变曲线,结果如图 1 所示。同时,利用 TA data analysis 软件对各浓度流动曲线进行幂律方程的自动拟合,得到不同浓度低酯果胶溶液的流体幂律方程及相关参数(见表 1)。可以发现,在该剪切速率范围内,低酯果胶溶液表现黏度随浓度的加大而增高,不同浓度的低酯果胶溶液均表现为溶液黏度随剪切速率增加而减小的典型非牛顿流体的假塑性流动行为。同时,随着浓度的增高,系数  $K$  直线上升。在牛顿幂律方程中,参数  $K$  为浓度系数,数值与液体的浓度有关,在相同剪切速率下, $K$  值越大,表观黏度越大。因此,该实验结果表明,随着果胶浓度的增加,浓度对果胶流动行为的影响也相应加大。而流动指数  $n$  与浓度的关系则更直观的反映了低酯果胶浓度对溶液流体与牛顿流体偏离程度的影响。随着溶液浓度的增大,流动指数  $n$  逐渐降低,可见,在较低浓度下,低酯果胶溶液的流动行为更接近于理想状态的牛顿流体( $n = 1$ ),而溶液浓度越高,则假塑性流体行为越明显( $n < 1$ )<sup>[14, 15]</sup>。本次实验测定所采用的仪器是 TA U.K 公司的 AR 500 型全自动动态流变分析仪,由仪器自带的分析软件进行自动的数据处理和曲线拟合。在选定的椎板和测定模式条件下有其最佳的测定黏度范围,被

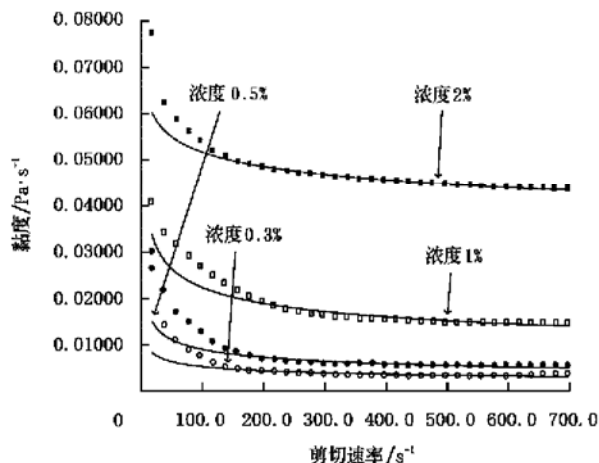


图 1 不同浓度低酯果胶溶液流体曲线

Fig. 1 Flow curve of low methoxyl pectin with different concentrations

测溶液的黏度过大或过小均会产生较大误差,这也是本次实验测定时样品浓度选择的主要依据;同时,计算机在进行自动曲线方程拟合时,剪切速率范围越大,在低剪切速率范围内( $0.1 \sim 200 \text{ s}^{-1}$ )所产生的误差也越大,因此,该拟合曲线可反映溶液流体的性能变化规律,但拟合的曲线方程的适用范围应为  $200 \sim 700 \text{ s}^{-1}$ 。

表 1 计算机拟合不同浓度低酯果胶的牛顿幂律方程及相关参数

果胶浓度/%	牛顿幂率方程	$n$	$k$
0.3	$\eta_k = 0.01820 \times r^{0.8891-1}$	0.8891	0.01820
0.5	$\eta_k = 0.03630 \times r^{0.8298-1}$	0.8298	0.03630
1.0	$\eta_k = 0.06761 \times r^{0.7841-1}$	0.7841	0.06761
2.0	$\eta_k = 0.07812 \times r^{0.7104-1}$	0.7104	0.07812

利用计算机软件分别在不同剪切速率范围内进一步对 0.3%、1% 和 2% 三个浓度低酯果胶溶液流体曲线进行幂律方程的自动拟合,结果见表 2。结果表明,剪切速率对果胶溶液流体性能的影响与果胶浓度有关。在较低浓度下(0.3%),果胶溶液流体性能随剪切速率的变化而发生显著的改变,即在低剪切速率范围时( $0 \sim 200 \text{ s}^{-1}$ )表现为很典型的剪切稀化流体( $n = 0.2453$ ),随着剪切速率的增大,流动指数  $n$  逐渐增大,当剪切速率范围达到  $400 \sim 700 \text{ s}^{-1}$  时,果胶溶液由假塑性流体转变为胀塑性流体。而在较高浓度下,随着剪切速率逐渐增高,溶液流体性能稳定的由剪切稀化的非牛顿流体向理想状态的牛顿流体转变。同时,随着剪切速率的逐渐增高,3 个浓度果胶溶液的浓度系数  $K$  均逐渐减小,说明剪切速率越高,果胶浓度对其溶液流体性能影响越小。

表 2 不同剪切速率条件下拟合各浓度果胶溶液流动曲线方程及参数

果胶浓度/%	剪切速率范围/ $\text{s}^{-1}$	牛顿幂率方程	$n$	$K$
0.3	0 ~ 200	$\eta_k = 0.2316 \times r^{0.2453-1}$	0.2453	0.2316
	200 ~ 400	$\eta_k = 0.0188 \times r^{0.7078-1}$	0.7078	0.0188
	400 ~ 700	$\eta_k = 2.367 \times 10^{-3} \times r^{1.056-1}$	1.056	$2.367 \times 10^{-3}$
1	0 ~ 200	$\eta_k = 0.1023 \times r^{0.6535-1}$	0.6535	0.1023
	200 ~ 400	$\eta_k = 0.0837 \times r^{0.7153-1}$	0.7153	0.0837
	400 ~ 700	$\eta_k = 0.0259 \times r^{0.9113-1}$	0.9113	0.0259
2	0 ~ 200	$\eta_k = 0.1144 \times r^{0.8362-1}$	0.8362	0.1144
	200 ~ 400	$\eta_k = 0.0766 \times r^{0.9129-1}$	0.9129	0.0766
	400 ~ 700	$\eta_k = 0.0726 \times r^{0.9222-1}$	0.9222	0.0726

### 2.2 温度对低酯果胶溶液流体性能的影响

实验结果表明(图 2.3),低酯果胶溶液黏度均随温度的增加而迅速下降,这可能与温度升高所导致的果胶分子链柔顺程度增强而使流动能力提高有关。经 Arrhenius 方程拟合后分析其分子活化能  $E_a$  的变化,可以发现,当剪切速率为  $500 \text{ s}^{-1}$  时,2% 浓度果胶的活化能为浓度 0.5% 的 1.64 倍,可见果胶溶液浓度越高,活化能越大,显示在高浓度时果胶分子间具有较强的相互

作用而形成结构复杂的聚合物, 导致流动能力变差。在相同浓度条件下, 剪切速率越高, 活化能越低, 反映了高

速剪切的作用力对分子间的相互作用有明显破坏作用, 从而导致其聚集体的解离。

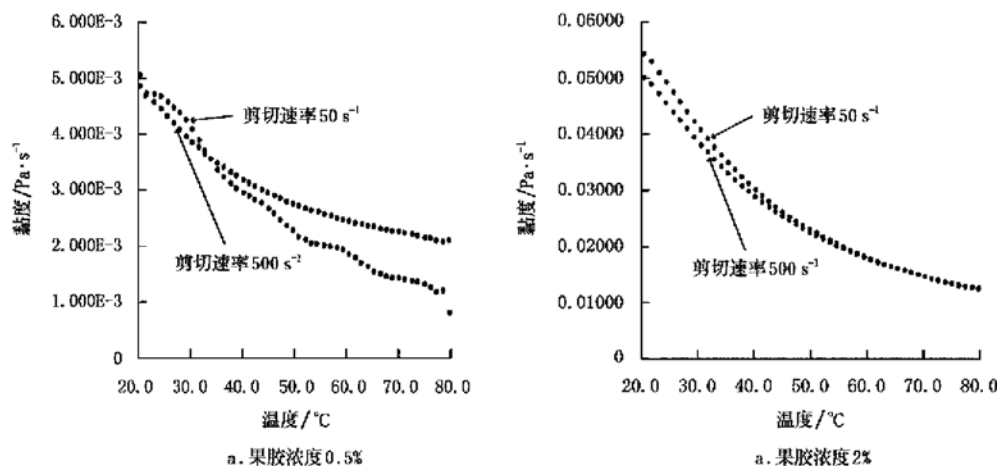


图 2 温度对低酯果胶流体性能的影响

Fig. 2 Effects of temperature on the flow curve of low methoxyl pectin

表 3 不同浓度和不同剪切速率下果胶溶液的 Arrhenius 方程及活化能  $E_a$

Table 3 Arrhenius equation and activation energy  $E_a$  of low methoxyl pectin with different concentrations and shear rates

果胶浓度/%	剪切速率/ $s^{-1}$			
	50		500	
	Arrhenius 方程	$E_a$	Arrhenius 方程	$E_a$
0.5	$\eta_a = 6.8 \times 10^{-7} e^{2628/RT}$	2628.4k	$\eta_a = 2.3 \times 10^{-5} e^{1561/RT}$	1561.2k
2	$\eta_a = 4.5 \times 10^{-6} e^{2761/RT}$	2761.9k	$\eta_a = 8.1 \times 10^{-6} e^{2567/RT}$	2567.9k

### 2.3 pH 值对低酯果胶溶液流体性能的影响

实验结果表明, pH 值的改变对低酯果胶溶液流变性能具有较大影响。这种影响一方面反映在溶液的表黏度的改变上(图 3), 即随着 pH 值的增高, 果胶溶液黏度逐渐降低, 这显然与果胶的分子结构相关。在低 pH 值条件下, 果胶分子中的半乳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, 当 pH 值下降时, 则其影响正好相反; pH 值另一方面的影响反映在果胶溶液流动性质的变化上。从不同 pH 值条件下果胶溶液流变曲线拟合的幂律方程分析(图 4 和表 4), 随着 pH 值的增大, 流动指数  $n$  的

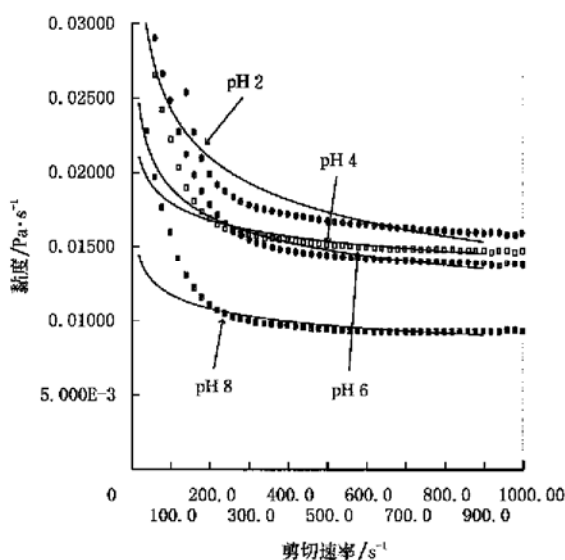


图 3 pH 值对低酯果胶溶液流动性能的影响

Fig. 3 Effects of pH value on the flow curve of low methoxyl pectin

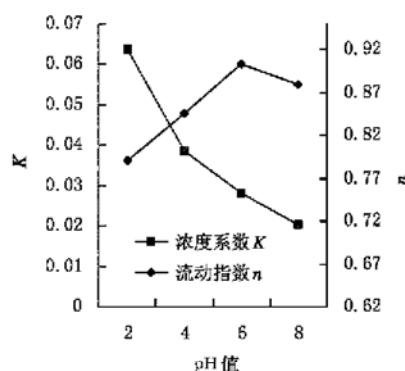


图 4 pH 值对  $K$  值和  $n$  值的影响

Fig. 4 Effects of pH value on  $K$  value and  $n$  value

表 4 计算机拟合不同 pH 值条件果胶的牛顿幂律方程及相关参数

Table 4 Power law equations and their parameters of low methoxyl pectin with different pH values fitted by computer

pH 值	牛顿幂率方程	$n$	$K$
2	$\eta_s = 0.0636 \times r^{0.7907-1}$	0.7907	0.0636
4	$\eta_s = 0.03855 \times r^{0.8457-1}$	0.8457	0.03855
6	$\eta_s = 0.02798 \times r^{0.9035-1}$	0.9035	0.02798
8	$\eta_s = 0.02040 \times r^{0.8800-1}$	0.8800	0.02040

数值呈逐渐增大的趋势,说明溶液流动行为逐渐向理想流体接近,这进一步表明 pH 值的改变有可能引起果胶分子间相互作用的改变。

## 2.4 金属离子对低酯果胶流体性能的影响

果胶作为一种可形成凝胶的天然高分子,其分子间的相互作用受到金属离子的影响。特别是低酯果胶,由于其分子结构中含有较多的未被甲基化的羧酸基团,分子间的电荷排斥作用明显。多价离子的存在可起到中和电荷及分子间的桥梁作用,从而改变果胶分子的聚集状态。多价离子的这种作用受离子浓度的影响。在最佳浓度范围内,分子间的有序排列最终可导致凝胶形成。在本次实验中分别向 1% 浓度的果胶溶液中添加钙离子和铜离子,考察其对低酯果胶流变性能的影响,实验结果见图 5、图 6。从图中可以看到,与对照果胶溶液相比,钙离子和铜离子的加入均使果胶溶液黏度增高,并且以铜离子的增稠效果尤为显著。除离子浓度在 0.3 mg/mL 时果胶溶液黏度出现异常降低外,在 0.09~0.45 mg/mL 的离子浓度范围内,果胶溶液黏度均随离

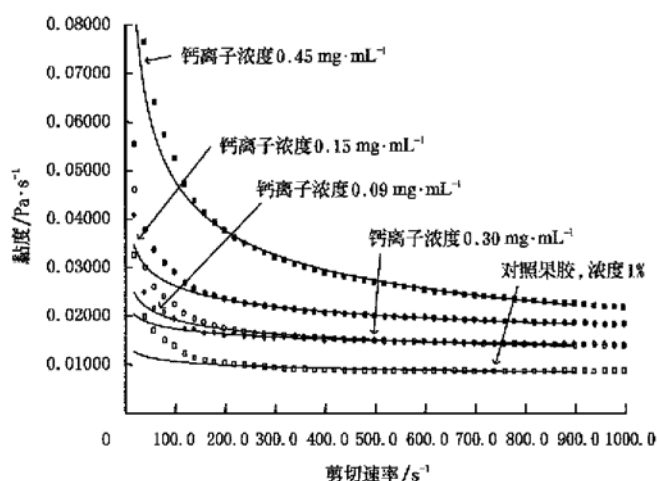


图 5 钙离子对低酯果胶溶液流变学性能的影响

Fig. 5 Effects of  $\text{Ca}^{2+}$  on the flow curve of low methoxyl pectin

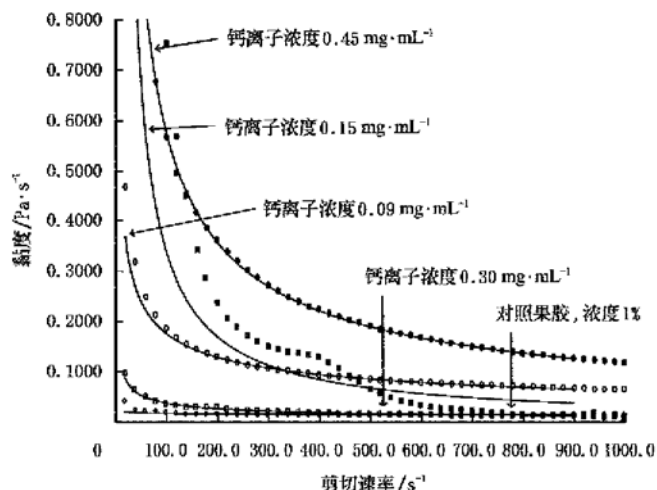


图 6 铜离子对低酯果胶溶液流变学性能的影响

Fig. 6 Effects of  $\text{Cu}^{2+}$  on the flow curve of low methoxyl pectin

子浓度的增高而增加。实验中发现,在 1% 浓度低酯果胶溶液中,只有当钙离子或铜离子浓度为 0.3 mg/mL 时方可形成均一的溶胶体系,此时果胶体系黏度出现异常降低可能与此现象有关。

## 2.5 糖浓度及种类对低酯果胶流体性能的影响

蔗糖和葡萄糖均为亲水性的小分子,可与果胶分子产生竞争性的水合作用,起到促进果胶分子聚集的作用。同时,蔗糖和葡萄糖也是在生产中常常与果胶配合使用的主要原料,因此考察糖的种类和浓度对低酯果胶溶液流变学性能的影响有实际指导作用。不同浓度和种类的糖对果胶流变曲线的影响如图 7 所示。在加入蔗糖和葡萄糖后,果胶溶液的基本流体特性没有明显改变,但溶液黏度均不同程度增高,并且与糖的浓度呈正比,说明小分子糖类成分与低酯果胶有协同增稠的效果,同时,在相同浓度条件下,蔗糖的增稠效果优于葡萄糖。

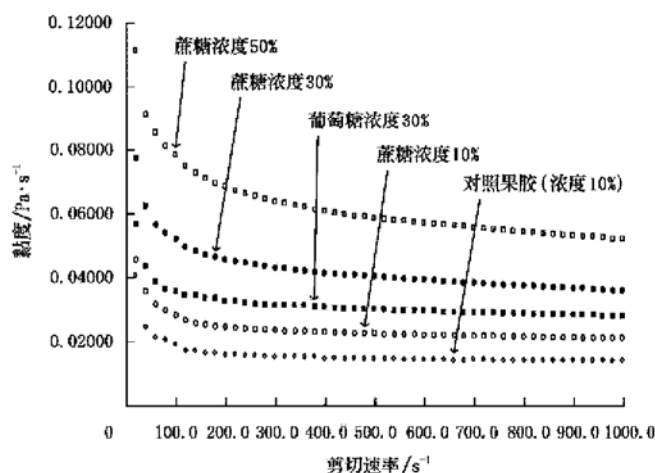


图 7 糖的种类和浓度对低酯果胶流变曲线的影响

Fig. 7 Effects of type and concentration of sugar on the flow curve of low methoxyl pectin

## 2.6 放置时间对低酯果胶流动行为的影响

实验结果表明,配置 1 h 后和配置 24 h 后果胶溶液的流体特征没有显著变化,但溶液黏度有下降趋势,

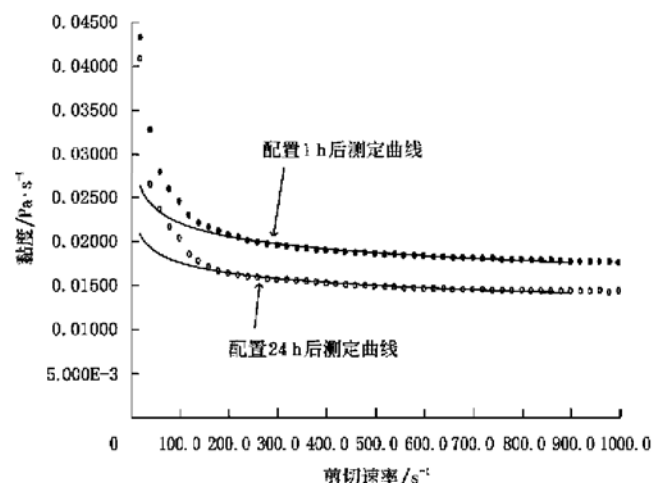


图 8 放置时间对低酯果胶流体性能的影响

Fig. 8 Effects of hold time on the flow curve of low methoxyl pectin

该现象表明果胶分子间所形成的聚集体是一种不稳定结构, 随着时间的延长, 其分子水合作用增加, 分子间作用下降, 可导致溶液表观黏度的下降。

### 3 结 论

1) 低酯果胶溶液是典型的非牛顿流体, 即溶液表观黏度随剪切速率的增加而降低(剪切稀化)。同时, 该剪切稀化现象受低酯果胶浓度的影响。一方面果胶浓度的增高可提高溶液体系的黏度, 另一方面果胶浓度越高, 溶液剪切稀化现象越严重(表现为  $n$  值随果胶浓度的增高而降低)。

2) 剪切速率对低酯果胶溶液流动性能的影响与果胶浓度有关。在低浓度条件下(0.3%), 流体性能受剪切速率变化的影响显著, 低速率时( $0 \sim 200 \text{ s}^{-1}$ )剪切稀化现象越严重, 高速率( $400 \sim 700 \text{ s}^{-1}$ )时转变为胀塑性流体; 在高浓度(1%、2%)条件下, 随着剪切速率增高, 溶液流体逐渐趋向于理想状态的牛顿流体。

3) 低酯果胶溶液流体行为受温度、pH 值和低分子量糖类的影响。体系温度和 pH 值的升高均可导致溶液黏度降低, 这种现象与果胶分子活化能和分子结构中的带电离子基团有关。蔗糖和葡萄糖的存在均可有效提高低酯果胶溶液黏度, 并且蔗糖的增稠效果要优于葡萄糖。

4) 低酯果胶溶液体系中金属二价离子(铜离子、钙离子)的加入可起到显著的增稠效应, 其增稠效果与离子浓度呈正相关, 但当离子浓度处于凝胶形成浓度范围时, 其增稠效应可降至最低。

#### [参 考 文 献]

- [1] 黄来发. 食品增稠剂[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [2] 扬庆轩, 刘定军. 大豆种皮果胶的制备及果胶性质研究[J]. 食品研究与开发, 2005, (5): 40–43.
- [3] 罗 岚. 低酯果胶生产技术研究[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2005, (6): 102–104.
- [4] Thakur B R, Singh R K, Handa A. Chemistry and uses of pectins: a review[J]. Crit. Reviews in Food and Nutrition, 1997, 37: 47–73.
- [5] Iglesias M T, Lozano J. E. Extraction and characterization of sunflower pectin[J]. Journal of Food Engineering, 2004, 62: 215–223.
- [6] Grosso C R F, Rao M A. Dynamic rheology of structure development in low-methoxyl pectin +  $\text{Ca}^{2+}$  + sugar gels[J]. Food Hydrocolloids, 1998, 12: 357–363.
- [7] Li G, Chang K C. Viscosity and gelling characteristics of sunflower pectin as affected by chemical and physical factors[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1997, 45, 4785–4789.
- [8] Askari J, Henriksson K, Nieminen A, et al. Effect of hydrothermal and enzymic treatments on the viscous behavior of dry- and wet-milled oat brans[J]. Cereal-chem, 1995, 72, 625–631.
- [9] Doublier J L, Wood P J. Rheological properties of aqueous solutions of (1 leads to 3) (1 leads to 4)-beta-D-glucan from oats (*Avena sativa* L.) [J]. Cereal-chem, 1995, 72, 335–340.
- [10] Dawkins N L, Nnanna I A. Studies on oat gum[(1 leads to 3, 1 leads to 4)-beta-D-glucan]: composition, molecular weight estimation and rheological properties[J]. Food-hydrocoll, 1995, 9, 1–7.
- [11] Wikstrom K, Lindahl L, Andersson R. Rheological studies of water-soluble (1-3), (1-4)-beta-D-glucans from milling fraction of oat[J]. J Food Sci, 1994, 59, 1077–1080.
- [12] Zhang D, Doehlert D C, Moore W R. Factors affecting viscosity of slurries of oat groat flours[J]. Cereal Chem, 2004, 81(6): 722–726.
- [13] 史绮云. 流体食品黏度的测定与分析[J]. 食品科学, 1996, 17(6): 7–9.
- [14] 何曼君. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1988.
- [15] 扬海洋, 王世强. 黏度法研究高分子溶液行为的实验改进[J]. 化学通报, 2002, (9): 631–635.

## Rheological properties of low methoxyl pectin

Wang Haibo, Xu Qunying, Wang Fang'an

(Department of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430022, China)

**Abstract:** The fundamental rheological properties of low methoxyl pectin(LMP) and the effects of factors, such as temperature, shear rate, pH value, metal ions, sugar on rheological properties were researched with AR-500-type rheometers. Results indicate that LMP solution has typical shear-thinning property, and the rheological properties are influenced by temperature, shear rate, pH value, et al. The increasing of temperature and pH value can reduce the viscosity of LMP. The effect of shear rate is relation to the concentration of LMP. At the low concentration(0.3%), shear-thinning property of LMP will be more notability in the low shear rate( $0 \sim 200 \text{ s}^{-1}$ ) and the rheological behavior will be change to shear-thick property in high shear rate( $400 \sim 700 \text{ s}^{-1}$ ). At the high concentration(1%, 2%), the LMP will change to Newton liquid gradually with the increasing of shear rate. Metal ions obviously improve the viscosity of LMP solution, and the ability is correlated to the concentration of metal ions.

**Key words:** low methoxyl pectin; rheological property; temperature; shear rate; pH value; metal ion; sugar