

扁桃胶酸解液流变学特性研究

唐 丽¹,王 森¹,钟秋平²

(1.中南林业科技大学,湖南 长沙 410004; 2.中国林科院 亚热带林业实验中心,江西 分宜 336600)

摘要:利用扩展流变仪对扁桃胶酸解液的流变学特性进行系统研究。pH 值对扁桃胶溶液的流变特性影响很大。在酸性环境下扁桃胶随剪切速率的变大,剪切应力也随之变大,且增加的幅度也在变大,因此其散点图 Y 轴随 X 轴增大而呈上翘的趋势。但随着酸性的减弱,其上翘的趋势逐渐减弱,逐渐趋近于线性增长。说明随酸性的减弱,扁桃胶的水解也愈见减弱。本研究可以作为扁桃胶深度开发利用的重要依据。

关键词:扁桃胶;酸解;流变学特性

中图分类号:TQ91;TS231 文献标志码:A 文章编号:1000- 2286(2010)06- 1279- 05

Studies on Rheological Properties of Almond Gum Acid Hydrolysis Solution

TANG Li¹, WANG Sen¹, ZHONG Qiu-ping²

(1. Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. The Experimental Centre of Subtropical Forestry, CAF, Fenyi 336600, China)

Abstract Rheological properties of almond gum acid hydrolysis solution was investigated by using rheometer in the present study. The influence of the pH value of almond gum solution on the rheological properties was significant. The shear stress of almond gum increased with the shear rate increase in acid environment, and the changing range of the shear stress also increased, therefore Y-axis in scatter diagram showed an upturned trend with X-axis increase. However, with the decrease of acidity, the change of Y-axis showed a gradual weakening trend, approaching linear growth. The results suggested that with the decrease of acidity the hydrolysis of almond gum gradually weakened. This study would provide an important basis for exploration and exploitation of almond gum.

Key words almond gum; acid hydrolysis; rheological properties

扁桃胶是扁桃 (*Amygdalus communis* Linn.) 树体在逆境条件下分泌出来的胶质透明物质,属于“食用胶”中“原桃胶”的一种。原桃胶有药用和保健功能^[1-2]。近年来,用于治疗泌尿系统结石、辅助治疗白血病、糖尿病效果相当明显,对疼痛、血淋、痢疾等均有疗效^[3-4]。还可作为食品添加剂,具有改变食品物性的功能性;可以利用其胶粘的功能性,运用到书画粘裱和纸品胶粘等^[5]。目前,作为我国特有的天然食用树胶资源的桃胶,出现有胶不收,弃之不用现象;对其研究不够深入,许多活性功能尚未开发出来等。杨湘庆^[6-7]、吉武科^[8]、张泽英^[9]、杨永利^[10-12]、王元兰^[13]、莫开菊^[14]、贾薇等^[15]学者对黄原

收稿日期: 2010- 07- 22 修回日期: 2010- 10- 26

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目 (2006BAD18B02)、湖南省教育厅科研项目 (08C929)和中南林业科技大学青年教师基金资助项目 (07006B)

作者简介: 唐丽 (1966-),女,副教授,博士,主要从事园艺植物利用研究, E-mail: lily0286rose@163.com

胶、亚麻籽胶、沙蒿子胶、葫芦巴胶、魔芋胶、刺槐豆胶、苦豆子胶等食用胶做了大量研究,可见流变学特性是天然食用胶研究的热点,但是对天然食用树桃胶的研究还比较少。国内外涉及扁桃胶的文献多为扁桃流胶病的发生规律^[16],防治病虫害、提高树体抵抗力以及减少桃胶分泌,对其性质、应用方面的研究甚少^[17-18]。对扁桃胶的研究包括扁桃胶的质构特性、晶体特性,协同特性流变学特性的研究^[1-5]。目前,国内外有关扁桃胶酸解液流变学特性尚未见报道。本文以扁桃胶为试材,研究扁桃胶多糖酸解液的流变学特性,为进一步扁桃胶多糖研究和生产制备工艺提供重要的理论依据。

1 材料方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料 扁桃胶,采自河南洛阳姜山园艺场意大利 1 号扁桃树体。采集时间为 2006 年 9 月。盐酸、氢氧化钠、蒸馏水。

1.1.2 仪器 DKZ-2 型电热恒温振荡水槽(上海精宏实验设备有限公司);ARES(2-2000 g × cm 高级扩展流变试验系统,美国 TA 公司);AR1140/C 分析天平(美国 OHAUS CORP 公司);pH 仪、锥形瓶、烧杯、玻璃棒、胶头滴管、滤纸、量筒、药匙。

1.2 方法

1.2.1 扁桃胶的制备 将干燥的扁桃胶,粉碎后过筛。称取一定量胶粉,加入定量蒸馏水中,常温下浸泡 3~5 min,再用磁力搅拌器高速搅拌 15~20 min,使扁桃胶完全水化分散均匀,然后制备成质量分数为 2% 的扁桃凝胶 6 份,每份 50 mL。

将配置好的扁桃凝胶用 pH 值为 1, 3, 5, 7 的缓冲溶液处理,充分搅拌至凝胶分散均匀,用塑料薄膜封口,放置于振荡锅中,放入 95 °C 水浴槽中轻柔振荡加热 24 h 停止振荡,继续加热 30 min 取出,冷却至室温,置于 20 °C 的培育箱内 24 h 备用。

1.2.2 试验过程 分别取备用样品 16 mL 至流变所研究中心,通过 ARES-G2(2~2000(g × cm)高级扩展流变试验系统,美国 TA 公司)测定其流变特性,3 次重复。在 25 °C 恒温下进行其剪切应力随剪切速率不断变化而产生的流变学特性的变化测量,根据制图,分析扁桃胶性质。测定时除特殊说明外,温度为 25 °C,夹具为:同心圆筒和水浴,槽模块: TestSetup U ts25, Gap 1.0 mm 稳态速率扫描 1~800 L/s

2 结果分析

2.1 pH = 1 时扁桃胶剪切应力随剪切速率变化

通过对 pH = 1 的溶液中扁桃胶样品的 3 次重复试验流变特性的测量数据中可以看到:当剪切速率为 100 s⁻¹ 时,其剪切应力为 0.06041 dyn/cm²,当其剪切速率为 199.526 s⁻¹ 时,其剪切应力为 0.91487 dyn/cm²,当其剪切速率为 316.228 s⁻¹ 时,其剪切应力为 2.12912 dyn/cm²,当剪切速率为 501.187 s⁻¹ 时,其剪切应力为 3.91481 dyn/cm²。随着剪切速率从 0~600 的递增过程中,剪切应力从 0~5 递增。将 3 次重复试验的实验数据进行分析并曲线拟合,并经逐步回归,扁桃胶样品流变特性的剪切应力与剪切速率的数学模型为式(1),从图 1 相伴概率值可以看出,在 pH = 1 时,剪切速率(X)对剪切应力(Y)的影响达到极显著水平。

$$Y = 6.6 \times 10^{-6} X^2 + 0.0051X - 0.4463 \quad R^2 = 0.9475 \quad (1)$$

从图 1 中可看到,随着剪切速率的增加,剪切应力的增加幅度是递增的。

2.2 pH = 3 时扁桃胶剪切应力随剪切速率变化

通过对 pH = 3 的溶液中扁桃胶样品的 3 次重复试验流变特性的测量数据可以看到:当剪切速率为 100 s⁻¹ 时,其剪切应力为 0.68714 dyn/cm²,当其剪切速率为 199.526 s⁻¹ 时,其剪切应力为 1.71459 dyn/cm²,当其剪切速率为 316.228 s⁻¹ 时,其剪切应力为 3.39219 dyn/cm²,当剪切速率为 501.187 s⁻¹ 时,其剪切应力为 6.04797 dyn/cm²。随着剪切速率从 0~600 的递增过程中,剪切应力为 0~8 之间递增。通过对 pH = 3 的溶液中扁桃胶样品的第 2 次流变特性的测量数据可以看到:随着剪切速率从 0~600 的递增过程中,剪切应力为 0~8 递增。

将 3 次重复实验数据进行分析并曲线拟合,并经逐步回归,扁桃胶样品流变特性的剪切应力与剪切

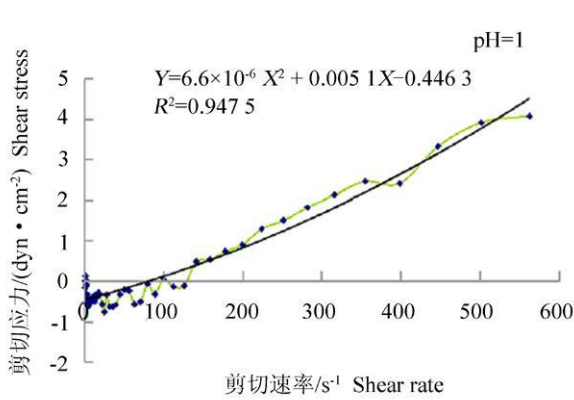


图 1 pH 为 1 时扁桃胶剪切应力随剪切速率变化

Fig 1 pH = 1 almond plastic shear stress with shear rate graph

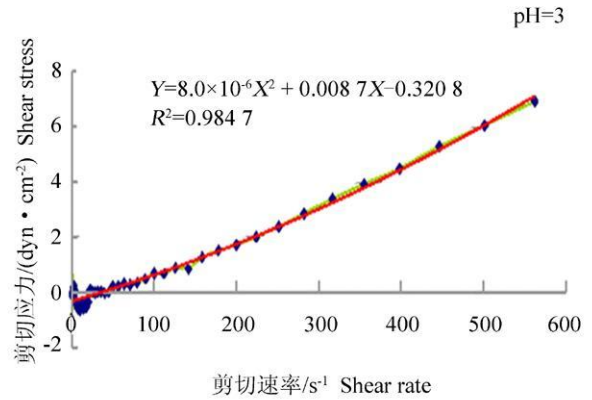


图 2 pH 为 3 时扁桃胶剪切应力随剪切速率变化

Fig 2 pH = 3 almond plastic shear stress with shear rate graph

速率的数学模型为式 (2), 以及各种回归系数如图 2。从图 2 相伴概率值可以看出, 在 pH = 3 时, 剪切速率 (X) 对剪切应力 (Y) 的影响达到极显著水平。

$$Y = 8.0 \times 10^{-6} X^2 + 0.008 7X - 0.320 8 \quad R^2 = 0.984 7 \quad (2)$$

在 pH 值较低的酸性条件下, 剪切速率增加, 但剪切应力增加不明显, 表明剪切稠化逐渐降低。

2.3 pH = 5 时扁桃胶剪切应力随剪切速率变化

通过对 pH = 5 的溶液中扁桃胶样品的 3 次重复试验流变特性的测量数据可以看到: 当剪切速率为 10 s^{-1} 时其剪切应力为 $1.212 58 \text{ dyn/cm}^2$, 剪切速率为 100 s^{-1} 时, 其剪切应力为 $11.211 6 \text{ dyn/cm}^2$, 当其剪切速率为 199.526 s^{-1} 时, 其剪切应力为 $21.280 5 \text{ dyn/cm}^2$, 当其剪切速率为 316.228 s^{-1} 时, 其剪切应力为 $32.390 3 \text{ dyn/cm}^2$, 当剪切速率为 501.187 s^{-1} 时, 其剪切应力为 $48.679 6 \text{ dyn/cm}^2$ 。随着剪切速率从 0~ 600 的递增过程中, 剪切应力为 0~ 60 递增。通过对 pH = 5 的溶液中扁桃胶样品的第 2 次流变特性的测量数据可以看到: 随着剪切速率 0~ 600 的递增过程中, 剪切应力为 0~ 60 递增。

将 3 次重复试验实验数据进行分析并曲线拟合, 并经逐步回归, 扁桃胶样品流变特性的剪切应力与剪切速率的数学模型为式 (3), 以及各种回归系数如图 3。从图 3 相伴概率值可以看出, 在 pH = 5 时, 剪切速率 (X) 对剪切应力 (Y) 的影响达到极显著水平。

$$Y = -3.3 \times 10^{-6} X^2 + 0.112 8X - 0.214 5 \quad R^2 = 0.999 8 \quad (3)$$

根据对酸性环境下扁桃胶水解样品参数的检验分析, 在 pH 为 1~ 7 的变化过程中, 随着酸性的变弱, 其剪切应力随剪切速率的增加而增加的幅度变小, 可见随着 pH 值的增大, 酸性的减小, 剪切稠化的现象也越来越不明显。

2.4 pH = 7 时扁桃胶剪切应力随剪切速率变化

通过对 pH = 7 的溶液中扁桃胶样品的 3 次重复试验流变特性的测量数据可以看到: 当剪切速率为 10 s^{-1} 时其剪切应力为 $1.836 3 \text{ dyn/cm}^2$, 剪切速率为 100 s^{-1} 时, 其剪切应力为 $13.415 4 \text{ dyn/cm}^2$, 当其剪切速率为 199.526 s^{-1} 时, 其剪切应力为 $24.090 2 \text{ dyn/cm}^2$, 当其剪切速率为 316.228 s^{-1} 时, 剪切应力为 $35.570 2 \text{ dyn/cm}^2$, 当剪切速率为 501.187 s^{-1} 时, 其剪切应力为 52.028 dyn/cm^2 。随着剪切速率从 0~ 600 的递增过程中, 剪切应力为 0~ 60 之间递增。

将 3 次重复试验测定的实验数据进行分析并曲线拟合, 并经逐步回归, 扁桃胶样品流变特性的剪切应力与剪切速率的数学模型为式 (4), 以及各种回归系数如图 4。从图 4 相伴概率值可以看出, 在 pH = 7 时, 剪切速率 (X) 对剪切应力 (Y) 的影响达到极显著水平。

$$Y = -4.7 \times 10^{-6} X^2 + 0.126 5X - 0.737 1 \quad R^2 = 0.999 6 \quad (4)$$

在 pH = 7 时随着剪切速率从 0~ 600 s^{-1} 的递增过程中, 剪切应力从 0~ 60 dyn/cm^2 递增, 而其变化图基本呈线性。

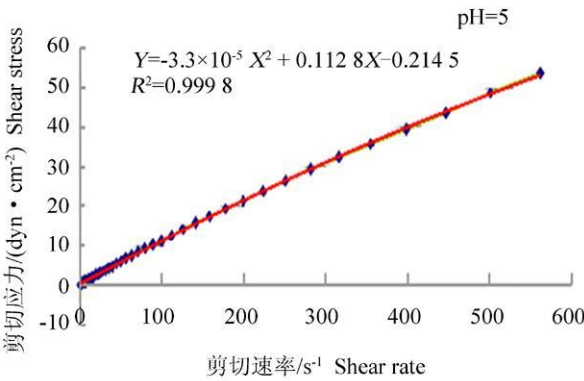


图 3 pH 为 5 时扁桃胶剪切应力随剪切速率变化
Fig 3 pH = 5 almond plastic shear stress with shear rate graph

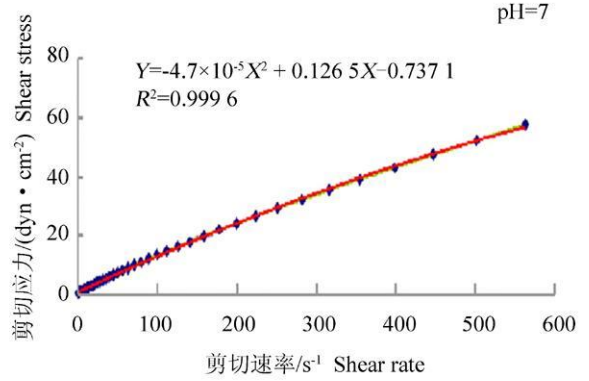


图 4 pH 为 7 时扁桃胶剪切应力随剪切速率变化
Fig 4 pH = 7 almond plastic shear stress with shear rate graph

3 结论与讨论

(1) 根据酸性环境下扁桃胶水解样品参数的检验分析, 在 pH = 1 时随着剪切速率从 0~ 600 s⁻¹ 的递增过程中, 剪切应力从在 0~ 5 dyn/cm² 递增。而且随着剪切速率的增加, 其剪切应力增加的幅度也在增加。在 pH = 3 时随着剪切速率从 0~ 600 s⁻¹ 的递增过程中, 剪切应力从在 0~ 8 dyn/cm² 递增。在 pH = 5 时随着剪切速率从 0~ 600 s⁻¹ 的递增过程中, 剪切应力从在 0~ 60 dyn/cm² 递增。在 pH 从 1~ 7 的变化过程中, 随着酸性的变弱, 其剪切应力随剪切速率的增加而增加的幅度变小, 可见随着 pH 值的增大, 酸性的减小, 剪切稠化的现象也越来越不明显。原因是在强酸环境的影响下, 扁桃胶分子会受到很强烈的影响, 其分子间连接的碳键会被强酸破坏使扁桃胶水解将多糖的微纤维化变成很小的分子。酸处理得到的扁桃胶水解物因 pH 的降低, 非晶体结构会向晶体结构转变^[19]。

(2) 在酸性环境下扁桃胶随剪切速率的变大, 剪切应力也随之变大, 且增加的幅度也在变大, 因此其散点图 Y 轴随 X 轴增大而呈上翘的趋势。但随着酸性的减弱, 其上翘的趋势逐渐减弱, 逐渐趋近于线性增长。说明随酸性的减弱, 扁桃胶的水解也愈见减弱^[20]。

(3) pH 值对扁桃胶溶液的流变特性影响很大。在中性条件下, 扁桃胶溶液的稠化达到最大值。扁桃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^[21]。在较低 pH 值下, 扁桃胶分子中的羧基被质子化, 分子间的静电斥力减小, 导致溶液中扁桃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, 剪切稠化降低。

(4) 扁桃胶在强酸的环境中都可以很好的水解, 但是扁桃胶水解物在强酸环境中会造成损害, 由于强酸对扁桃胶水解物的影响太剧烈, 如果将其应用于胶黏剂等方面开发中不能得到太多的有效物。由此可见将不同酸环境对扁桃胶水解影响的特性利用于胶黏剂等方面开发中意义深远。

总之, 不同 pH 值溶液对扁桃胶的流变特性有较大影响。如果想要提高流体的流动性可以对流体施加适宜的酸环境或碱环境。

参考文献:

[1] 王森, 谢碧霞, 钟秋平, 等. 不同酸碱条件对扁桃凝胶质构特性的影响研究 [J]. 林产化学与工业, 2008, 28(2): 119- 124
 [2] 王森, 张建国, 卢小秀. 扁桃的栽培利用及其开发 [J]. 经济林研究, 2002, 20(1): 36- 38
 [3] 王森, 谢碧霞, 钟秋平, 等. 不同盐分环境对扁桃凝胶质构特性的影响 [J]. 中南林业科技大学学报, 2007, 27(6): 26- 33
 [4] 邓白罗, 王森, 谢碧霞, 等. 不同质量分数的扁桃凝胶质构特性的变化规律 [J]. 林产化学与工业, 2007, 27(5): 68- 103
 [5] 王森, 谢碧霞, 钟秋平, 等. 不同 pH 对扁桃胶水解物晶体特性的影响 [J]. 林业科学, 2010, 46(3): 74- 79
 [6] 杨湘庆, 沈悦玉. 黄原胶的流变特性及其在食品中的应用 [J]. 杭州食品科技, 1994, 21(1): 6- 9
 [7] 杨湘庆, 沈悦玉. 魔芋胶的理化性质、功能性、流变性及其在食品中的应用 [J]. 冷饮与速冻食品工业, 2002, 8(4): 29- 33

- [8]吉武科,李振平.黄原胶的应用与发展前景 [J].中国食品添加剂,1994(4):27-30
- [9]张泽英,张静,周全.黄原胶水溶液结构流变性质的研究 [J].北京联合大学学报,1995,9(3):42-47
- [10]杨永利,李春,郭小平,等.苦豆子胶流变性研究 [J].食品科学,2003,24(12):49-52
- [11]Matsumura Y, Egami M, Satake C, et al. Inhibitory effect of peptide-bound polysaccharides on lipid oxidation in emulsion [J]. Food Chemistry, 2003, 83: 107-119
- [12]WANG Wenling, HUANG Xuesong. The properties and utilization of original peach gum and its product [J]. Food Research and Development, 2005, 26(4): 175-178
- [13]王元兰,李忠海.黄原胶溶液流变特性及应用研究进展 [J].经济林研究,2007,25(1):66-69
- [14]莫开菊,程超,彭浩,葛仙米多糖溶解特性和流变特性的研究 [J].中国酿造,2009,27(3):39-42
- [15]贾薇,郑志勇,刘汝冰,等.一种新型微生物多糖流变学初探 [J].食品科学,2009,30(1):135-138
- [16]尹楠,沈群桃.胶与阿拉伯胶性质的比较 [J].食品工业科技,2006,8(8):146-165
- [17]王彩云.扁桃的栽培利用及其发展前景 [J].河北林果研究,2008,23(1):95-16
- [18]黄雪松.桃胶的性质、加工及其开发利用 [J].特产研究,2004(1):47-51
- [19]刘蕾,徐升华,刘婕,等.带电胶体粒子结晶过程的实验研究 [J].物理学报,2006,55(11):6168-6174
- [20]王璋,许时婴,江波,等.食品化学 [M].3版.北京:中国轻工业出版社,2003:153-154
- [21]邓兰青,欧阳健明.多糖模板调控纳米无机晶体生长 [J].人工晶体学报,2006(3):617-622

(上接第 1247 页)

参考文献:

- [1]黄文诚.蜜蜂的抗螨机理 [J].蜜蜂杂志,1995(9):24-25
- [2]曾志将,谢宪兵,薛运波,等.中蜂与意蜂营养杂交对工蜂形态指标的影响 [J].江西农业大学学报,2005,27(3):454-457
- [3]张全华,孙白云.华西养蜂大全 [M].成都:四川科学技术出版社,1991:44-53
- [4]黄文诚.蜜蜂的卫生行为和抗病育种 [J].蜜蜂杂志,2001(1):21-23
- [5]谢宪兵,曾志将,邹阳,等.中蜂与意蜂营养杂交对意蜂抗螨力的影响研究 [J].江西农业大学学报,2005,27(4):607-610
- [6]谢宪兵,彭文君,曾志将.应用蜜蜂营养杂交技术培育抗螨蜂种 [J].中国农业科学,2008,41(5):1530-1535
- [7]李志勇,王志.关于蜜蜂形态鉴定技术的探讨 [J].中国养蜂,2004,55(4):13
- [8]R Masteman, R Ross, K M Escobedo et al. Olfactory and behavioral response thresholds to odors of diseased brood differ between hygienic and non-hygienic honey bees (*Apis mellifera* L.) [J]. J Comp Physiol, 2001, 187: 441-452
- [9]刘益波,曾志将.中意蜂混合饲养对意蜂蜂螨寄生率的影响 [J].江西农业大学学报,2009,31(5):830-832
- [10]谭垦,余玉生,张学文.东方蜜蜂抗螨的试验研究 [J].中国养蜂,2002,53(6):10-12
- [11]牛庆生,闫德斌.清巢力、咬杀力与蜂群抗螨的相关性 [J].养蜂科技,2003(3):19-20
- [12]刘艳荷,陈盛禄.蜜蜂对雅氏瓦螨 (*Varroa jacobsoni*) 抗性的研究 (综述) [J].中国养蜂,2001,52(2):22-24
- [13]Rothenbuhler W. Behavior genetics of nest cleaning behavior in honeybees. I. Response of four inbred lines to disease killed brood [J]. Anim Behav, 1964, 12: 578-583
- [14]Lapidge K L, O Hroyd B P, Spivak M. Seven suggestive quantitative trait loci influence hygienic behavior of honey bees [J]. Naturwissenschaften, 2002, 89: 565-568