

常用微胶囊壁材的分子结构及流变学特性研究

谢岩黎, 朱晓路, 王芬

(河南工业大学粮油食品学院, 河南郑州 450001)

摘要: 本文研究了五种壁材分子结构及其流变学特性。以喷雾干燥制备微胶囊的五种常用壁材变性淀粉、阿拉伯胶、明胶、大豆分离蛋白和羧甲基纤维素为研究对象, 采用凝胶渗透色谱法(GPC)测定壁材的分子量分布; 傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)分析不同壁材的特征基团和蛋白类壁材的二级结构; 旋转流变仪研究壁材的表观黏度、动态模量和蠕变柔量。研究表明: 五种壁材溶液均呈现剪切稀化现象, 随着温度的上升壁材溶液的表观黏度逐渐下降; 壁材的弹性模量 G' 和黏性模量 G'' 均随着振荡频率的增大而增大; 相同时间下, 壁材的蠕变柔量 $J(t)$ 大小为: 变性淀粉>阿拉伯胶>明胶>羧甲基纤维素>大豆分离蛋白; 壁材分子量越大, 表观黏度就越大; 同一数量级分子量的壁材, 分子量分布越宽, 非牛顿“剪切稀化”现象越明显; 分子结构越刚性, 极性越大, 表观黏度也越大。

关键词: 微胶囊; 壁材; 分子量分布; 流变学特性

文章编号: 1673-9078(2015)5-59-64

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.5.010

Molecular Structure and Rheological Properties of Common Microcapsule Wall Materials

XIE Yan-li, ZHU Xiao-lu, WANG Fen

(School of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The molecular structure and rheological properties of five common materials, namely modified starch, gum arabic, gelatin, soybean protein isolate (SPI), and carboxymethyl cellulose (CMC), which are used to prepare microcapsule walls by spray drying were studied. The molecular weight distributions of the materials were determined by gel permeation chromatography (GPC), the functional groups and secondary structures were determined by Fourier transform infrared spectroscopy, while the apparent viscosity, dynamic modulus, and creep compliance were measured by a rotational rheometer. The results showed shear-thinning behavior in all five wall material pastes. The apparent viscosity of wall material pastes gradually decreased with temperature. The elastic modulus G' and viscous modulus G'' increased with increasing oscillation frequency. With constant time, creep compliances $J(t)$ values were in the following order: modified starch > gum arabic > gelatin > CMC > SPI. The higher the molecular weight, the greater the apparent viscosity. For the wall materials with molecular weight in the same order of magnitude, the non-Newtonian shear-thinning phenomenon was more obvious with a wider molecular weight distribution. Additionally, the apparent viscosity was higher when the molecular structure was more rigid and molecules had a higher polarity.

Key words: microcapsule; wall material; molecular weight distribution; rheological property

微胶囊技术在保护芯材, 避免芯材与其他组分发生不良反应, 保留其原有的色、香、味, 延长产品货架期等方面具有重要作用。微胶囊技术在食品、日用化工、医药、生物技术等诸多领域都有广泛的应用, 如粉末化香料香精、粉末化油脂、微胶囊化食品添加剂^[1]、酶或细胞的固定化^[2]。微胶囊壁材的流变学特性影响微胶囊的稳定性、分散性、释放特性、包埋率等物化性质, 对于一种微胶囊产品来说, 合适的壁材非常重要。分子结构和外界加工条件如温度、压力、剪

收稿日期: 2014-07-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(31271840); “十二五”国家科技支撑计划课题(2014BAD04B00)

作者简介: 谢岩黎(1971-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品营养与安全

切速率等影响壁材的流变学特性。壁材流变学的测定主要包括静态流变学, 动态流变学, 蠕变回复和应力松弛。Chang^[3]等的研究表明, 植物胶体溶液在25℃时表现出剪切变稀现象, 并且其表观粘度、损耗模量和储能模量随着其浓度的增加而增加。Seto^[4]等的研究表明, 酮基-葡萄糖和葡萄糖粘度的明显差异主要是因为酮基-葡萄糖中羰基的分子间相互作用。弹性模量反映物质的刚性链段, 黏性模量反映物质的柔性链段^[5]。当壁材溶液是粘弹性流体, 其在外力去除的时候可以从形变中恢复。Fery^[6]等以聚电解质微胶囊为例, 指出微胶囊的机械特性对其稳定性和流变学特性非常重要, 但稳定性不能简单地通过提高壁材的弹性模量来实现。国内微胶囊技术方面的文章主要集中于微胶囊

包埋效果和品质的评价上, 国外研究表明壁材分子结构、壁材流变学特性和微胶囊的物化性质具有一定相关性, 因此探讨壁材分子结构及其流变学特性, 对预测微胶囊的物化性质, 筛选合适的壁材具有一定的意义。

1 材料与方法

1.1 原料

明胶(食品级): 漯河市五龙明胶有限公司; 阿拉伯胶(食品级): 苏丹巨人阿拉伯树胶公司中国代表处; 变性淀粉(HI-CAP100): 国民淀粉工业(上海)有限公司; 大豆分离蛋白(GS5100): 谷神生物科技集团有限公司; 羧甲基纤维素(食品级): 上海祁邦实业有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

AL204 电子天平: 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; WQF-510 傅里叶变换红外光谱仪: 上海旦鼎国际贸易有限公司; 高效液相色谱: 美国 waters 公司; 电热恒温水浴锅: 上海精宏实验设备有限公司; PhysicaMCR301 旋转流变仪: Anton Paar。

1.1.3 试验方法

1.1.3.1 壁材分子量及其分布的测定

1.1.3.1.1 变性淀粉处理及测定方法

称取一定量的变性淀粉, 用添加 LiBr (50 mmol/L) 的 DMSO 溶液分散后, 40 °C 水浴 5 h 使样品充分溶解, 将溶解的样品经 5 μm 滤膜(Millipore Co., USA) 过滤, 转至自动进样器中^[3]。GPC 条件: 色谱柱 Styragel HMW 6E+Styragel HMW 7 (7.8 mm×300 mm); 检测波长 658.0 nm; 流动相选用色谱纯的添加 50 mmol/L LiBr 的 DMSO; 进样量 100 μL; 流速 0.5 mL/min; 温度 25 °C; dn/dc 值为 0.074 mL/g。

1.1.3.1.2 多糖和蛋白样品处理及测定方法

样品和系列葡聚糖标准品用 0.02 mol/L 的 KH₂PO₄ (pH6.0) 配成浓度约为 2 mg/mL 的溶液, 过 0.45 μm 微孔滤膜, 上样, 进样量为 30 μL, 根据系列葡聚糖标准品的分子量用 Breeze GPC 软件以标准葡聚糖分子量的对数 log Mw 对洗脱体积进行回归处理, 利用标准曲线求出样品的分子量^[3]。GPC 条件: Waters 1525 Binary HPLC Pump; 进样器: Waters 717 Plus Autosampler; 检测器: Waters 2414 Refractive Index Detector; 色谱柱: TSK G-5000PW xL 凝胶柱, TSK G-3000 PW xL 凝胶柱(串联); 流动相: 0.02 mol/L 磷酸二氢钾溶液; 流速: 0.6 mL/min; 检测温度: 35 °C; 进样量: 30 μL 数据处理: Breeze GPC 系统工作软件;

标曲: $\text{Log Mol Wt} = 4.95e - 7.75V + 4.59e^{-1}V^2 - 9.38e^{-3}V^3$ 。

1.1.3.2 壁材的红外光谱测定

采用 KBr 压片法制样: 取一定量的粉末样品和经干燥的 KBr 在研钵中混合、研细, 将研好的样品放入压片机中压片, 使处理好的样品压成透明的薄片^[7]。用傅里叶红外光谱仪对壁材样品进行全波段 (4000~400 cm⁻¹) 扫描, 扫描次数为 32 次, 分辨率为 4 cm⁻¹, 用 Peakfit 软件对光谱数据进行分析。

1.1.3.3 壁材溶液表观黏度的测定

依据国标 GB/T 22294-2008^[8], 配置相同稠度的质量分数为 45% 的变性淀粉、30% 的阿拉伯胶、15% 的大豆分离蛋白、30% 的明胶、4% 的羧甲基纤维素溶液, 放置备用。采用旋转流变仪, 在温度设定为 80 °C, 剪切速率的范围 0~1000 s⁻¹ 线性递增的条件下, 测定壁材溶液的表观黏度随剪切速率的变化, 并绘制表观黏度-剪切速率关系图、剪切应力-剪切速率关系图; 剪切速率固定为 100 s⁻¹, 测试温度的范围设定为 25 °C~80 °C 线性递增, 测定壁材溶液表观黏度随温度的变化, 并绘制表观黏度-温度关系图^[4]。

1.1.3.4 壁材溶液动态流变学的测定

固定应力为 5 Pa, 在温度 25 °C 条件下进行频率扫描, 频率范围为 0.1~10 Hz 线性递增, 测定壁材溶液的动态模量随振动频率的变化, 并绘制动态模量-频率关系图^[9]。

1.1.3.5 壁材溶液蠕变性质的测定

给样品施加剪切应力 σ 为 10 Pa, 保持载荷 200 S, 撤去剪切应力, 温度 80 °C 条件下测定壁材溶液的应变随时间的变化, 绘制蠕变曲线^[9]。

2 结果与讨论

2.1 五种壁材的分子量分布

由表 1 可以看出, 变性淀粉、阿拉伯胶和羧甲基纤维素等多糖类壁材的平均分子量均为 10⁵ 以上; 大豆分离蛋白和明胶两种蛋白类壁材的平均分子量均在 10³~10⁴ 之间, 明显小于多糖类壁材的分子量; 分子量分散系数 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 从大到小依次为: 变性淀粉 2.780、阿拉伯胶 1.73363、明胶 1.32391、羧甲基纤维素 1.28241、大豆分离蛋白 1.246, 多糖类壁材的多分散系数大于蛋白类壁材, 分子量分布更广。相对分子质量是决定高分子溶液黏度的一个重要因素, 随着相对分子质量的增大, 分子链开始贯穿, 不同分子链发生勾挂缠结, 导致溶液黏度升高^[9]。此外, 高分子链的长短是影响高分子链的柔顺性的因素之一, 如果分子链很短, 可以内旋转的单链数目很少, 分子的构象数也很少, 则

必然刚性。但当分子量增大到一定程度 (10^4), 也就是: 当分子的构象数服从统计规律时, 则分子量对构

象的影响就不存在了。

表 1 壁材的分子量及分布特征

Table 1 Molecular weight and distribution characteristics of wall materials

样品	重均分子量(\bar{M}_w)/(g/mol)	数均分子量(\bar{M}_n)/(g/mol)	多分散系数(\bar{M}_w/\bar{M}_n)
变性淀粉	3.069×10^5	1.144×10^5	2.780
阿拉伯胶	2.493×10^5	1.438×10^5	1.734
羧甲基纤维素	1.351×10^5	1.053×10^5	1.282
明胶	5.526×10^3	4.174×10^3	1.324
大豆分离蛋白	6.368×10^3	5.111×10^3	1.246

2.2 壁材的红外光谱分析

2.2.1 壁材的红外谱图分析

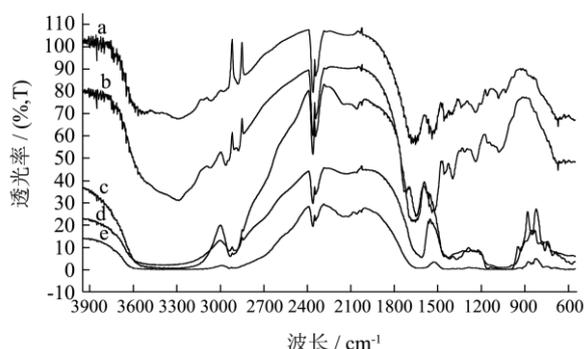


图 1 五种壁材分子的红外光谱谱图

Fig.1 Infra-red spectra of wall materials

注: a-阿拉伯胶, b-变性淀粉, c-大豆分离蛋白, d-明胶, e-羧甲基纤维素。

从图 1 可以看出, 变性淀粉在 3332 cm^{-1} 处出现较强的-OH 伸缩振动吸收峰, 在 2908 cm^{-1} 处出现淀粉葡萄糖单元中的 C-H 伸缩振动吸收峰, 2359 cm^{-1} 出现 C=C 双键的吸收峰。 1732 cm^{-1} 处是淀粉经辛烯基化引入的新官能团 RCOO-和 $>C=O$ 伸缩振动吸收峰, 1653 cm^{-1} 处出现烯醇式的 C-O 键伸缩振动吸收峰^[9-10]。 1150 cm^{-1} 处是非对称的 C-O-C 伸缩振动峰。在 926 cm^{-1} 出现的是醚化交联吸收峰^[11]。辛烯基是辛烯基琥珀酸酯化淀粉的特征基团, 由于淀粉分子中引入了疏水性的辛烯基, 使得辛烯基琥珀酸酯化淀粉具有两亲性质, 这是辛烯基琥珀酸酯化淀粉具有良好的乳化性、稳定性和包埋性的基础。从阿拉伯胶的红外谱图可以看出, 3429 cm^{-1} 是典型的-OH 的伸缩振动峰, 1616 cm^{-1} , 1423 cm^{-1} 分别为不对称和对称的羧酸盐-COO-的伸缩振动吸收峰, 1280 cm^{-1} 和 1020 cm^{-1} 是 C-O 的伸缩振动峰^[12]。羧甲基纤维素的红外谱图显示 2900 cm^{-1} 是 C-H 不对称伸缩振动吸收峰, 2359 cm^{-1} 是 C=C 双键的振动吸收峰, 1601 cm^{-1} 是-COO-的伸缩振动吸

收峰。大豆分离蛋白的红外谱图羟基的吸收峰位于 3284 cm^{-1} , 羟基的伸缩振动在 $3670 \sim 3230 \text{ cm}^{-1}$ 。游离的羟基峰尖, 且大于 3600 cm^{-1} 。缔合的羟基移向低波数, 峰加宽, 在小于 3600 cm^{-1} 处。缔合程度越大, 峰越宽, 越移向低波数处。 1684 cm^{-1} 处为酰胺 I 带的特征吸收峰。 3064 cm^{-1} 是烯烃双键基团的吸收峰。 2960 cm^{-1} 和 2873 cm^{-1} 是脂肪烷基的吸收峰^[13]。明胶的红外谱图显示 3275 cm^{-1} 处为分子肽链中的 N-H 伸缩振动吸收峰, 2877 cm^{-1} 和 2831 cm^{-1} 处均为 C-H 伸缩振动吸收峰, 1651 cm^{-1} 处为分子肽键中的 C=O 的伸缩振动吸收峰, 是酰胺 I 带的特征吸收峰。 1539 cm^{-1} 处为分子中的 N-H 面内弯曲运动和 C-N 伸缩振动的耦合吸收峰, 是酰胺 II 带的特征吸收峰。 1238 cm^{-1} 处为酰胺 III 带的特征吸收峰^[10-12]。

2.2.2 蛋白类壁材的二级结构分析

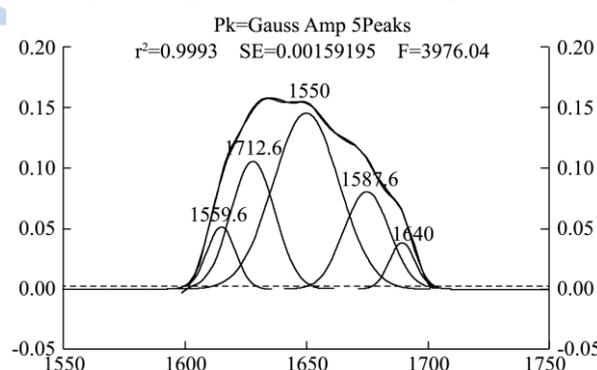


图 2 大豆分离蛋白酰胺带的拟合曲线

Fig.2 Fitting curves of amide bands for SPI

图 2、图 3 大豆蛋白和明胶酰胺带的拟合结果可以看出, 两种蛋白质二级结构的含量存在较大差异, 大豆分离蛋白的 β 折叠含量为 30.06%, 而明胶的 β 折叠含量为 26.03%; 大豆蛋白中有 47.11% α -螺旋, 而明胶中却有 48.6% 的无规卷曲。大豆蛋白中的 β 转角含量为 22.84%, 明胶中的 β 转角含量 25.34%^[12]。可见, 大豆分离蛋白中有较多的有序结构, 也就意味着更加刚性的结构。

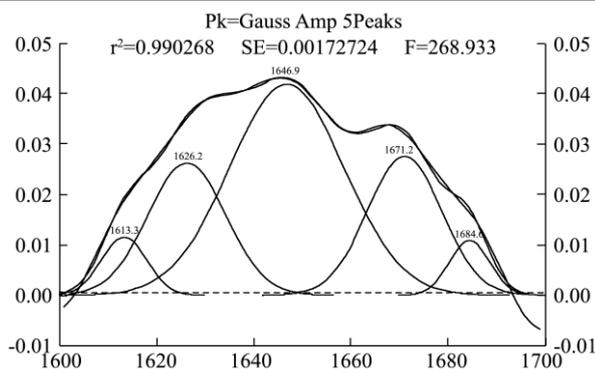


图3 明胶酰胺带的拟合曲线

Fig.3 Fitting curves of amide bands for gelatin

2.3 壁材溶液表观黏度的研究

2.3.1 壁材溶液的表观黏度与剪切速率的关系

高分子溶液在高速剪切作用下,分子链随着流体流动的方向展开,分子链间的缠结被破坏,相互作用减弱。从而溶液的流动性增强,黏度下降。由图4的流变曲线可以直观地看出壁材溶液的表观黏度随着剪

切速率的增加而减小,即出现剪切稀化现象。从图5剪切应力与剪切速率的关系曲线上也可以看出,剪切速率与剪切应力成指数增加($n < 1$),所以壁材溶液是属于非牛顿流体中的假塑性流体。当剪切速率 $< 150 \text{ s}^{-1}$ 时,五种壁材溶液的黏度由小到大依次为:45%变性淀粉 $< 30\%$ 阿拉伯胶 $< 30\%$ 明胶 $< 4\%$ 羧甲基纤维素 $< 15\%$ 大豆分离蛋白; $150 \text{ s}^{-1} < \text{剪切速率} < 520 \text{ s}^{-1}$ 时,45%变性淀粉 $< 30\%$ 阿拉伯胶 $< 4\%$ 羧甲基纤维素 $< 30\%$ 明胶 $< 15\%$ 大豆分离蛋白; 剪切速率 $> 520 \text{ s}^{-1}$ 时,45%变性淀粉 $< 30\%$ 阿拉伯胶 $< 4\%$ 羧甲基纤维素 $< 15\%$ 大豆分离蛋白 $< 30\%$ 明胶。变性淀粉由于引进了疏水性的辛烯基,使其具有亲水亲油两性,故在高固形物时仍表现出较低黏度;大豆分离蛋白分子结构中 α 螺旋含量高,分子排列更有序,结构更刚性,在一定剪切速率范围内,表观粘度较大;明胶的剪切变稀现象相对较弱,可能是因为其内部高含量的分子无规则卷曲和 β 转角,而分子无规则卷曲和 β 转角本身具有一定稳定性。

表2 大豆蛋白和明胶酰胺带二级结构峰归属

Table 2 Assignment of the secondary structure peaks of amide bands for SPI and gelatin

峰编号	大豆分离蛋白				明胶			
	峰位/ cm^{-1}	面积	百分比/%	谱带指认	峰位/ cm^{-1}	面积	百分比/%	谱带指认
1	1615.11	0.76	7.26	β 折叠	1613.3	0.14	5.30	β 折叠
2	1628.11	2.38	22.80	β 折叠	1626.25	0.53	20.73	β 折叠
3	1650.04	4.92	47.11	α 螺旋	1646.87	1.24	48.63	无规卷曲
4	1675	1.88	17.99	β 转角	1671.19	0.53	20.90	β 转角
5	1689.6	0.51	4.85	β 转角	1684.62	0.11	4.44	β 转角

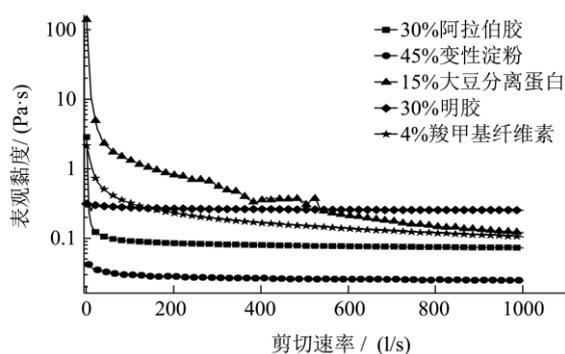


图4 80 °C时壁材的表观黏度与剪切速率的流变曲线

Fig.4 Rheological profiles of apparent viscosity and shear rate of wall materials at 80 °C

五种壁材溶液的流动曲线符合 Herschel-Bulkley

方程: $\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$ 。方程中 τ 为剪切应力(Pa), τ_0 为屈服应力(Pa), k 为稠度系数(Pa s^n), $\dot{\gamma}$ 为剪切速率(s^{-1}), n 为流动特性指数。

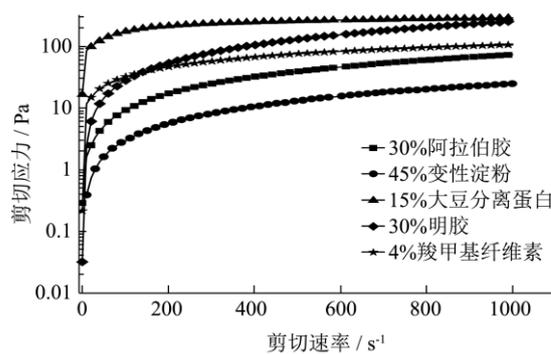


图5 80 °C时壁材溶液所受剪切应力与剪切速率的关系曲线

Fig.5 Relationship between shear stress and shear rate of wall materials at 80 °C

从 τ_0 值可以看出来,5种壁材的溶液都出现较小的屈服应力,其中15%大豆分离蛋白溶液的屈服应力最大。流动特性指数 n 反应了壁材溶液与牛顿流体偏差的程度, $n < 1$ 表示剪切稀化,即所测溶液为假塑性流体,且 n 数值越小,表示剪切稀化越明显,假塑性程

度越大。由此可以知道, 30%明胶溶液、45%变性淀粉溶液、30%阿拉伯胶溶液、15%大豆分离蛋白溶液、4%羧甲基纤维素的假塑性流体特性依次增加。表中较高的R值(均>0.99)和较低的标准偏差S(n-1), 说明Herschel-Bulkley方程拟合精度高, 能够完善的表达壁材溶液的流变行为^[13]。

表3 壁材溶液的流变曲线的Herschel-Bulkley方程的拟合结果

Table 3 Fitting results of Herschel-Bulkley equation for the rheological curve of wall material pastes

样品	τ_0	k	n	R	s(n-1)
变性淀粉	0.287	0.140	0.903	0.999	0.23
阿拉伯胶	0.031	0.042	0.922	0.999	0.084
羧甲基纤维素	0.197	0.321	0.599	0.999	0.140
明胶	0.026	0.336	0.953	0.999	0.138
大豆分离蛋白	0.512	0.089	0.691	0.998	0.122

2.3.2 壁材溶液的表现黏度与温度的关系

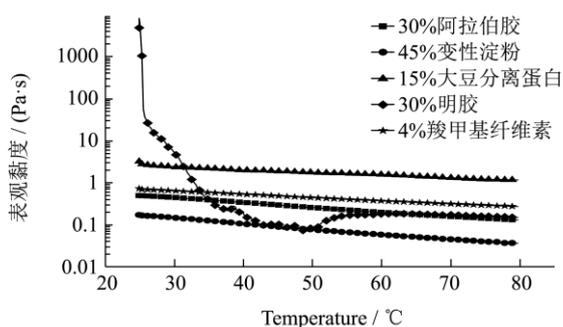


图6 剪切速率为100 s⁻¹时壁材溶液的表现黏度随温度变化的曲线

Fig.6 Relationship between apparent viscosity and temperature for wall material pastes at the shearing rate of 100 s⁻¹

从图6中可以看出在25℃~80℃温度范围中, 随着温度的上升壁材溶液的表现黏度逐渐下降。其中30%阿拉伯胶, 45%变性淀粉, 15%SPC、4%CMC的表现黏度随温度的上升而下降的幅度较小且呈现线性关系, 而30%明胶溶液的表现黏度随温度的上升下降幅度却很大, 尤其是在25℃~30℃的温度范围内。明胶溶液在温度较低的时候会出现胶凝现象, 25℃~30℃是明胶凝胶融化的温度范围, 温度低于这个范围明胶成胶凝态, 温度高于这个范围明胶成液态, 在生产上明胶溶液要进行喷雾干燥必须要保证溶液处于液态, 这也是在生产上明胶难以掌握的原因, 限制了明胶在生产上的使用。壁材溶液的粘度随温度的升高而下降, 主要是因为随着温度的升高, 其体积增大, 分子间的距离增大, 分子间的相互作用变弱。表面张力是分子间作用力引起的, 所以分子间作用力的减弱

导致了表面张力的变小。表面张力减小, 壁材溶液的粘度下降。另外, 随着温度的升高, 假塑性高分子溶液的稠度系数呈下降趋势, 流动指数呈上升趋势^[9], 也可以说明该现象。

2.4 壁材溶液的动态模量的研究

动态模量是表征壁材流变学特性的重要参数, 储能模量G'用来表征壁材的弹性特征, 损耗模量G''用来表征黏性特征。由图7可知, 储能模量G'和损耗模量G''均随着振荡频率的增大而增大。其中大豆分离蛋白的弹性模量大于黏性模量, 即表现出弹性特性, 这种弹性特性与分子的刚性构象有关。前文提到大豆分离蛋白中含有47.11%的α螺旋, 其结构更有序, 刚性更强, 因而表现出弹性特性。而阿拉伯胶的黏性模量大于弹性模量, 且两者差距较大; 羧甲基纤维素的黏性模量大于弹性模量, 但二者比较接近; 变性淀粉和明胶的弹性模量很小, 以至于检测不出, 即表现出流体的特性^[13]。

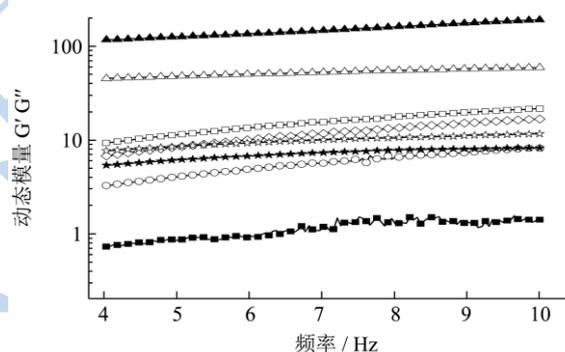


图7 25℃时壁材溶液的动态模量随振荡频率的流变曲线

Fig.7 Rheological profiles of the dynamic modulus and oscillation frequency for wall materials pastes at 25℃

注: ■30%阿拉伯胶的G'; □30%阿拉伯胶的G''; ○45%变性淀粉的G''; ▲15%大豆分离蛋白的G'; △15%大豆分离蛋白的G''; ◇30%明胶的G''; ★4%羧甲基纤维素的G'; ☆4%羧甲基纤维素的G''。

2.5 壁材的蠕变特性研究

材料的蠕变柔量可以表示材料的柔性, 随着时间的推移表现出较高蠕变值表明其结构较弱, 而较低的蠕变值则代表更硬的结构。图8为80℃时壁材的蠕变柔量在固定的应力(10 Pa)下随时间的变化, 可知, 在相同时间的情况下, 五种壁材的蠕变柔量的大小依次为: 变性淀粉>阿拉伯胶>明胶>羧甲基纤维素>大豆分离蛋白, 即柔性大小依次为: 变性淀粉>阿拉伯胶>明胶>羧甲基纤维素>大豆分离蛋白^[14]。壁材溶液的蠕变柔量与其结构息息相关, 这与动态模量的结论相一

致。

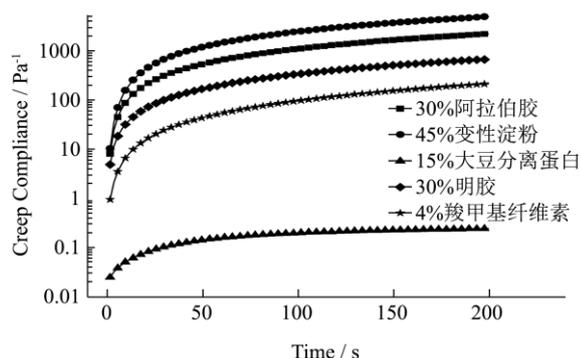


图8 80 °C时壁材的蠕变柔量随时间的变化

Fig.8 Variations of creep compliance over time for wall materials pastes at 80 °C

3 结论

多糖类壁材 $M_w > 10^5$ ，蛋白质类壁材 M_w 在 $10^3 \sim 10^4$ 之间，蛋白质类壁材分子量分布范围明显小于多糖类。通过红外光谱分析五种得出壁材的特征吸收峰分别为：变性淀粉， 1732 cm^{-1} （RCOO-和 $>C=O$ 伸缩振动吸收峰）， 1653 cm^{-1} （烯醇式的 C-O 键伸缩振动吸收峰）；阿拉伯胶， 1616 cm^{-1} ， 1423 cm^{-1} （分别为不对称和对称的羧酸盐-COO-的伸缩振动吸收峰）；羧甲基纤维素， 1601 cm^{-1} （是-COO-的伸缩振动吸收峰）；大豆分离蛋白， 1684 cm^{-1} （为酰胺 I 带的特征吸收峰）；明胶， 1651 cm^{-1} 、 1539 cm^{-1} 、 1238 cm^{-1} （分别为酰胺 I、II、III 带的特征吸收峰）。五种壁材溶液的表现黏度-剪切速率及剪切应力-剪切速率曲线均符合假塑性流体的特征曲线，表现黏度随着剪切速率的增加而减小呈现剪切稀化的现象。从 Herschel-Bulkley 方程的拟合结果可以得出：五种壁材的溶液都出现较小的屈服应力，80 °C 时，30% 明胶溶液、45% 变性淀粉溶液、30% 阿拉伯胶溶液、15% 大豆分离蛋白溶液、4% 羧甲基纤维素的假塑性流体特性依次增加；分子量在同一数量级的高分子，分子量分布越宽的高分子“剪切稀化”越严重；随着温度的上升，壁材溶液的表现黏度逐渐下降，其中 30% 阿拉伯胶，45% 变性淀粉，15% SPI，4% CMC 的表现黏度随温度的上升而下降的幅度较小且呈现线性关系；而 30% 的明胶溶液的表现黏度随温度的上升的幅度却很大，尤其是在 25 °C ~ 30 °C 的温度范围内。动态模量的实验结果表明：弹性模量 G' 和黏性模量 G'' 均随着振荡频率的增大而增大。大豆分离蛋白的 G' 大于 G'' ，而阿拉伯胶的 G'' 大于 G' ，羧甲基纤维素的 G'' 大于 G' 且二者比较接近，变性淀粉和明胶的 G' 非常小以至于检测不出。这可能与分子的构象有关，弹性特性与分子的刚性构象有关，

SPI 和 CMC 的分子刚性较大，阿拉伯胶、明胶和变性淀粉的刚性较小。蠕变柔量的大小表示材料的柔性，蠕变柔量大的材料柔性大刚性小，而蠕变柔量小的材料刚性大柔性小。

参考文献

- [1] 祝团结,何松,段慧琴.微胶囊脱氢乙酸钠在面包生产中的应用[J].现代食品科技,2011,27(6):687-690
ZHU Tuan-jie, HE Song, DUAN Hui-qin. Application of microcapsule sodium dehydroacetate in bread products [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(6): 687-690
- [2] Wang Y, Lu Z X, Wu H, et al. Study on the antibiotic activity of microcapsule curcumin against foodborne pathogens [J]. International Journal of Food Microbiology, 2009, 136(1): 71-74
- [3] Chang Y H, Steve W C. Steady and dynamic shear rheological properties of extrusion modified fenugreek gum solutions [J]. Food Sci. Biotechnol, 2011, 20(6): 1663-1668
- [4] Seto H, Ohto K, Harada H, et al. Rheological properties of keto-sugars with high-density carbonyl groups [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80(4): 1183-1188
- [5] Chung J H, Han J A, Yoo B, Seib P A, Lim S T. Effects of molecular size and chain profile of waxy cereal amylopectins on paste rheology during retrogradation [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(3): 365-371
- [6] Fery A, Weinkamer R. Mechanical properties of micro- and nanocapsules: single-capsule measurements [J]. Polymer, 2007, 48(25): 7221-7235
- [7] 石燕,刘凡,葛辉,等.微胶囊形成过程中蛋白质二级结构变化的红外光谱分析[J].光谱学与光谱分析,2012,32(7): 1815-1819
SHI Yan, LIU Fan, GE Hui, et al. The infrared spectral analysis of protein secondary structure during the microcapsulation process [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(7): 1815-1819
- [8] GB/T 22294-2008,大米胶稠度的测定[S]
GB/T 22294-2008, The determination of rice glue consistency [S]
- [9] Choi H M, Byoungseung Y. Steady and dynamic shear rheology of sweet potato starch-xanthan gum mixtures [J]. Food Chemistry, 2009, 116: 638-643
- [10] Espinosa-Andrews H, Sandoval-Castilla O, Vázquez-Torres H, et al. Determination of the gum arabic-chitosan interactions by fourier transform infrared spectroscopy and characterization of the microstructure and rheological

- features of their coacervates [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79: 541-546
- [11] Sweedmana M C, Tizzotti M J, Schafer Christian. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: a review [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92: 905-920
- [12] Chen Wang, Lianzhou Jiang, Dongxu Wei, et al. Effect of secondary structure determined by FTIR spectra on surface hydrophobicity of soybean protein isolate [J]. Procedia Engineering, 2011, 15: 4819-4827
- [13] Morriss G A, Torregallo J G, Ortegab A, Castile J, Smith A, Harding S E. Molecular flexibility of citrus pectins by combined sedimentation and viscosity analysis [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(8): 1435-1442
- [14] Jiménez-Avalos H A, Ramos-Ramírez E G, Salazar-Montoya J A. Viscoelastic characterization of gum arabic and maize starch mixture using the maxwell model [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 62: 11-18

现代食品科技