

# 高浓度 iota 卡拉胶溶液的流变性能研究

邓杨桦<sup>1,2</sup>, 张凯松<sup>1,\*</sup>

(1. 中国科学院城市环境研究所, 福建厦门 361021;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 本文研究了高浓度 iota 卡拉胶溶液的流变特性以及浓度、温度、转速和甘油等的影响。在实验条件范围内, 结果显示: iota 卡拉胶溶液粘度随浓度的增大而增加; 粘度随温度的增大而减小; 4% 和 60℃ 下 3.5% 的 iota 卡拉胶溶液具有剪切变稀现象, 流变性能呈现假塑性, 属于非牛顿流体, 低于 3.5% 的 iota 卡拉胶溶液呈现牛顿流体特点; 非牛顿态 iota 卡拉胶溶液具有复合触变性; 甘油含量可以改变卡拉胶溶液的粘度。

**关键词:** iota 卡拉胶, 高浓度, 粘度, 流变性能

## Rheological properties of iota carrageenan solution with high concentration

DENG Yang-hua<sup>1,2</sup>, ZHANG Kai-song<sup>1,\*</sup>

(1. Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The effects of concentration, temperature, convolution and glycerol concentration were investigated, respectively. The results showed that the viscosity of iota carrageenan increased with increase of concentration, while decreased with increase of temperature. 3.5% under 60℃ and 4% solutions presented the characteristics of shear thinning of non-Newtonian fluid and pseudoplasticity of aqueous slurries. The solutions presented Newtonian fluid when the concentration was lower than 3.5%. The Non-Newtonian fluid of solution showed complex thixotropy. Glycerol could influence the viscosity of mixed solutions.

**Key words:** iota carrageenan; high concentration; viscosity; rheological

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)19-0124-05

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2014.19.018

食品包装材料的作用是阻止食品和周围环境可能发生各种物质传递, 比如水、气体和芳香性物质, 从而防止食物变质。塑料曾经以价格低廉、性能稳定及使用方便等特点成为最主要的食品包装材料之一<sup>[1]</sup>。但是其中的添加剂或助剂等具有毒性, 可能会在使用中迁徙到食品中<sup>[2-3]</sup>, 对人类健康造成危害<sup>[4]</sup>。此外, 塑料由于不容易分解腐烂而污染环境<sup>[5]</sup>。为了解决这个问题, 人们开发了一系列的可食用薄膜材料包装作为替代产品解决上述问题。常见的可食用薄膜材料包括蛋白类, 多糖类的物质。Iota 卡拉胶( $\iota$ -卡拉胶)是一类从海藻中提取出来的多糖类高分子物质。由于其独特的性能<sup>[6]</sup>而广泛的应用于食品<sup>[7]</sup>、日用品<sup>[8]</sup>和生化领域<sup>[9]</sup>。 $\iota$ -卡拉胶制备的薄膜具有优异的机械性能, 乳状液稳定性, 可减少氧气的传输。更重要的是外加的脂类物质形成的乳状膜减少了水蒸气的传输并且可以保留食品中的活性分子,

比如香味<sup>[10]</sup>, 所以越来越多的人研究  $\iota$ -卡拉胶薄膜的制备和应用。在薄膜制备过程中的一个重要问题是后期膜的干燥非常耗时。如果初始  $\iota$ -卡拉胶浓度太低, 虽然前期薄膜成型时表面挥发的时间缩短, 但是后期干燥的时间和成本将会增加, 而且可能由于太薄而形成漏洞。如果初始浓度太高, 膜厚度增加虽然会减少后期干燥时间, 但是制膜材料成本增加, 还容易在薄膜表面引起龟裂<sup>[11]</sup>。所以选择合适的浓度对制备性能良好的膜具有非常重要的意义, 目前根据经验选择 3%。粘度是高分子溶液的重要特征参数, 并且在使用旋转涂覆法对膜的性能有重要的影响<sup>[11]</sup>。粘度属于流变学范畴, 它的变化会影响膜制备离心时所形成的膜厚度和后期溶剂挥发速度。Brenner<sup>[12]</sup>研究了将 kappa 卡拉胶( $\kappa$ -卡拉胶)和  $\iota$ -卡拉胶共混的流变性能, 发现共混后弹性模数同纯  $\kappa$ -卡拉胶相比有明显的降低。Kong<sup>[13]</sup>等研究了  $\kappa$ -卡拉胶中加入  $\iota$ -卡拉胶用于湿法制备混合卡拉胶纤维时的流变性能, 发现  $\iota$ -卡拉胶凝胶的弹性比酪蛋白/卡拉胶混合凝胶更具有频率依赖性。Abbasi<sup>[14]</sup>等证明了超高压对不大于 1% 的  $\iota$ -卡拉胶以及微胞球体共混溶液的流变性的影响不大。Chronakis<sup>[15]</sup>等比较了  $\kappa$ -卡拉胶和  $\iota$ -卡拉胶的流变性, 后者规律同

收稿日期: 2014-04-03

作者简介: 邓杨桦(1986-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 膜制备与应用。

\* 通讯作者: 张凯松(1979-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 膜污染微观过程、分子机制与控制对策, 耐污染膜生物反应器和功能膜材料等。

前者显著不同,属于典型的粘弹性凝胶。大部分研究的是低于2%的卡拉胶溶液的粘度<sup>[12-16]</sup>,但是对于制备薄膜所需的3%时的流变性能研究较少。以此为背景,本文对2%~4%的 $\kappa$ -卡拉胶的流变性能进行了一系列的研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

精制 $\kappa$ -卡拉胶 生化试剂,上海颀心实验室设备有限公司;甘油 分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

BL-3200H 电子天平 日本 SHIMADZU 公司; DV-C 数显粘度计 美国 Brookfield 公司;数显恒温水浴锅 上海梅香仪器有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器 巩义市予华仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1  $\kappa$ -卡拉胶浓度和温度对其粘度的影响 分别配制2%,2.5%,3%,3.5%和4%的 $\kappa$ -卡拉胶溶液,使用DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,在60℃下搅拌溶液溶解成均一透明状后停止搅拌,放入数显恒温水浴锅在60℃恒温1h,误差不超过 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。选择S62型转子依次测定每个浓度的溶液在50r/min时的粘度,粘度值应该在该转速下满量程的10%~100%方为有效,待粘度读数稳定后取三次显示值的平均值。升温至70℃并且恒温1h后重复上述步骤测定粘度。最后升温至80℃同样按照上述步骤测定粘度值。考查浓度和温度对卡拉胶粘度的影响。

1.2.2 剪切速率对其粘度的影响 使用上述2%,2.5%,3%,3.5%和4%的 $\kappa$ -卡拉胶溶液,在数显恒温水浴锅60℃中恒温1h,误差不超过 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。选择S62型转子依次测定60℃时上述溶液在转子转速为100、60、30、20、12、10、6、5r/min下的溶液粘度,粘度值应该在该转速下满量程的10%~100%方为有效,待粘度读数稳定后取三次显示值的平均值。再先后加热至70、80℃,各恒温1h,测试方法和要求同上。考查剪切速率对卡拉胶粘度的影响。

1.2.3  $\kappa$ -卡拉胶搅拌时间对其粘度的影响 使用上述溶液中4%的溶液,用DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器在80℃下搅拌至溶液成均一透明状,外加的磁力搅拌转速为30r/min,继续在80℃下恒温1h,误差不超过 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。每1h测定S62型转子不同转子转速下的粘度,数据要求同上。连续测定4h,然后80℃下静置12h再次测试不同转子转速下的粘度。以考查搅拌时间对卡拉胶粘度的影响。

1.2.4 甘油含量对其粘度的影响 配制4% $\kappa$ -卡拉胶溶液时,按照 $\kappa$ -卡拉胶质量的10%,20%,30%,40%分别加入甘油,用DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器加热至80℃搅拌至溶液成均一透明状,放入数显恒温水浴锅在80℃恒温1h,误差不超过 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。在80℃下测试不同转子转速下的粘度,其余步骤同上。考查甘油含量对卡拉胶粘度的影响。

## 2 结果与分析

### 2.1 浓度和温度对 $\kappa$ -卡拉胶粘度的影响

从图1可以看出,不同温度下粘度都随着浓度

的增加呈现指数增加。当不同温度下溶液浓度从2.5%增加到3.5%,粘度增加了三倍。粘度呈现指数增加是由于 $\kappa$ -卡拉胶分子带电荷的硫酸基团之间的相互作用随浓度升高得到增强,导致粘度增加,是线性高分子的典型特征<sup>[17]</sup>。

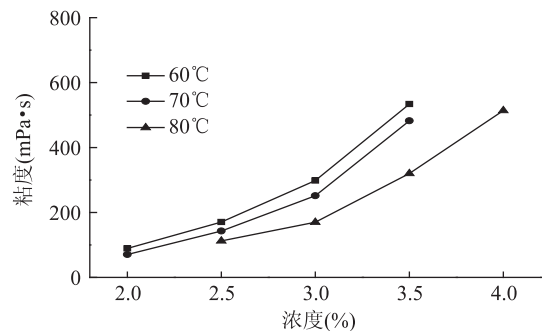


图1 浓度和温度对粘度的影响

Fig.1 The effect of concentration and temperature on viscosity

注:转子转速为50r/min时4%的溶液在

60、70℃粘度值已经超过了量程,无法测量。

一般情况下,高分子溶液的粘度都会随着温度的上升而下降。从图1还可以看出,不同浓度下溶液的粘度都会随着温度的升高而降低。随着温度的升高,卡拉胶分子的热运动加剧, $\kappa$ -卡拉胶分子从相互缠绕的双螺旋体结构逐渐解螺旋形成单螺旋体,直至形成无规则的卷曲状<sup>[18]</sup>,伴随着这个过程,分子的舒展程度增加,使得分子平均占有的体积增大,相互作用力减小,导致整个体系粘度降低<sup>[19]</sup>。

### 2.2 剪切速率对卡拉胶粘度影响

使用粘度计测定粘度时,转子转速代表了一定的剪切速率,且成正比关系。本实验中可以看出, $\kappa$ -卡拉胶溶液粘度随着转子转速增加呈现下降趋势,这是典型的非牛顿流体剪切变稀现象。一般认为出现这种现象的原因是高分子在剪切力的作用下,原有的分子链缠结点被打断,从而降低了粘度,溶液呈现假塑性的特点<sup>[20]</sup>。从图2(a)看出,60℃时4%的 $\kappa$ -卡拉胶溶液随着转速增加粘度下降的趋势很明显。当转速从5r/min上升到12r/min,粘度从1665mPa·s左右下降到851mPa·s,下降幅度50%左右,呈现出剪切变稀的现象,表明此时溶液属于非牛顿流体。当转速从12r/min上升到20r/min粘度则呈现出粘度不随剪切力的变化而变化,说明此时属于牛顿流体。说明4%的溶液流态随着转速的增加从非牛顿流体过渡到了牛顿流体。而3.5%溶液的这种趋势不明显,当转速从5r/min上升到12r/min,粘度从722mPa·s左右降到570mPa·s左右,下降幅度只有30%左右。当转速从12r/min上升到50r/min粘度基本不变。当浓度等于或者低于3%时,粘度不随转速的变化而变化,属于牛顿流体。说明在60℃时,3.5%和4%的 $\kappa$ -卡拉胶溶液处于非牛顿流体态。由此可以推测出3%和3.5%的溶液之间的溶液处于牛顿流体向非牛顿流体转变的过渡态。从图2(b)看出,70℃时 $\kappa$ -卡拉胶溶液粘度规律同60℃时相似。转速从5r/min上升到12r/min时,4%的下降幅度有30%。而3.5%及以下浓度不随转速的变化而变化,

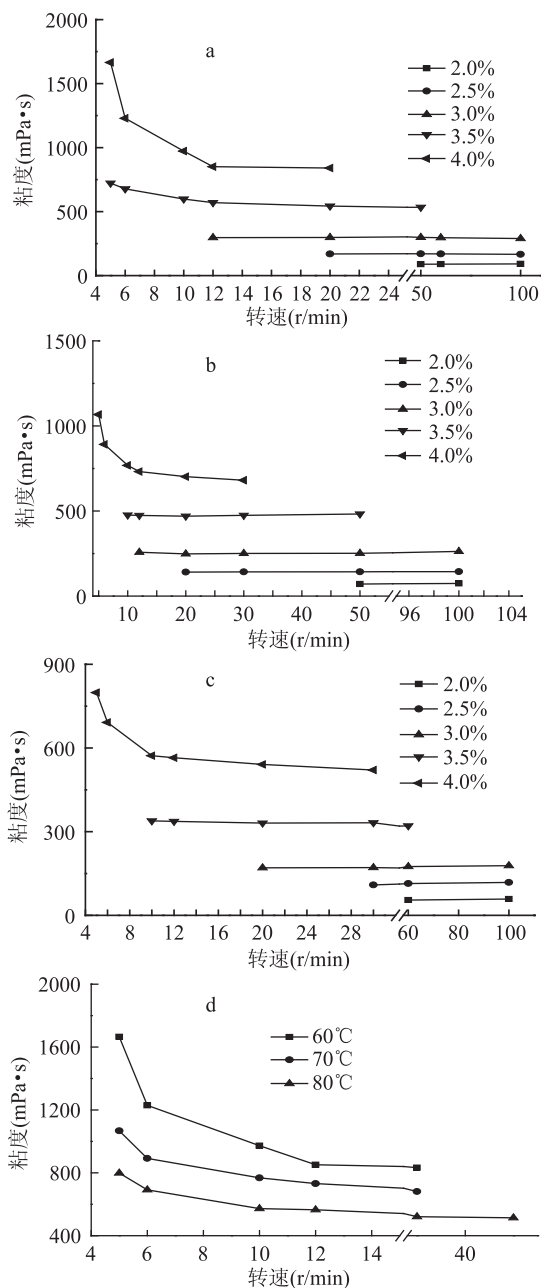


图2 不同浓度和不同温度下粘度同转子转速的关系

Fig.2 Relation of viscosity and rotational speed at various concentrations and temperature

注:(a)60℃,(b)70℃,(c)80℃,(d)4%。

属于牛顿流体。说明在70℃时,4%的κ-卡拉胶溶液属于非牛顿流体。同样推测出,3.5%和4%之间处于牛顿流体向非牛顿流体转变的过渡态。图2(c)看出,80℃时转速从5r/min上升到12r/min时,4%的下降幅度也有30%。当浓度等于或者低于3.5%时,粘度基本不变,属于牛顿流体。说明在80℃时,4%的κ-卡拉胶溶液属于非牛顿流体。可以推测出,3.5%和4%之间的溶液处于牛顿流体向非牛顿流体转变的过渡态。通过以上讨论可以看出,12r/min是本实验中一个从非牛顿流体向牛顿流体过渡的转速,低于此值时,4%的κ-卡拉胶溶液属于非牛顿流体,高于此值时,则属于牛顿流体。3.5%在60℃时属于非牛顿流体,70℃和80℃下属于牛顿流体。3%

以下的溶液则属于牛顿流体,不受剪切速率的影响。从图2(d)可以看出随着温度的升高,非牛顿流体的剪切变稀幅度减小,逐渐向牛顿流体过渡。说明温度越高,剪切力对流体的形态影响越小。此外,从图2还可以看出浓度对κ-卡拉胶溶液的流态具有很大影响,只有3.5%在60℃下和4%才可能属于非牛顿流体。以下实验讨论80℃下4%的κ-卡拉胶的流变学性能。

### 2.3 搅拌时间对κ-卡拉胶流变性能的影响

触变性是指非牛顿流体粘度随剪切时间变化的行为<sup>[21]</sup>。触变性越大则粘度变化幅度大,意味着容易输送,输送后粘度可以恢复。本次实验考察了4%的κ-卡拉胶粘度随搅拌时间的变化规律。从图3可以看出,不同转速下的粘度都随着搅拌时间的变化而变化呈现触变性。不同转速下,4%的κ-卡拉胶溶液粘度都有相同的趋势。当溶液经过搅拌1h后,同初始相比粘度下降了78%。2h时上升了10%,超过2h后粘度再次开始下降,到了4h,下降到比1h时还低,下降到了70%左右。经过8h静置,粘度基本恢复初始。这种现象说明κ-卡拉胶属于触变性流体,粘度随搅拌时间的延长先快速下降,因为搅拌把卡拉胶分子群拆散,使其不能相互缠绕,粘度降低。1h后随着搅拌时间的延长,被拆散的分子又自动集结形成不产生沉淀的絮凝体,集结缠绕的程度增加导致粘度上升;当搅拌超过2h,卡拉胶溶液的粘度又再次下降,拆散的分子聚集到一定程度,又被搅拌打散,其粘度不升反降,耐机械破坏能力下降;搅拌4h时粘度下降到比1h还低。可能的原因是其双链结构被打乱,大大降低了相互缠绕程度,导致其粘度一直都在下降。在卡拉胶溶液搅拌的前4h先后出现了正触变性和负触变性的交替变化,说明卡拉胶溶液的触变性属于复合触变性<sup>[22]</sup>,产生这个现象的原因在于屏蔽效应<sup>[23]</sup>。κ-卡拉胶具有复合触变性说明了长时间(>4h)的搅拌有助于降低在膜制备时的阻力。不同转速的触变性趋势相同而且过程中粘度值相近,说明在搅拌过程中,溶液有时可以转变为牛顿流体。

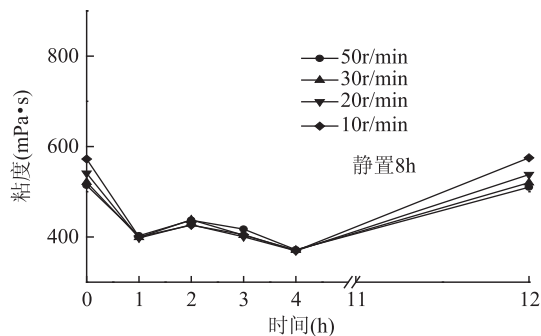


图3 搅拌时间同粘度的关系

Fig.3 Relation of viscosity and stirring time

### 2.4 甘油浓度对κ-卡拉胶流变性能的影响

甘油在κ-卡拉胶薄膜制备过程中作为塑化剂,含量多少直接影响薄膜对水的吸收效果<sup>[24]</sup>,适当含量的甘油可以提高膜的抗拉强度和延伸率<sup>[25]</sup>。本次

实验考察了从0%到40%甘油含量的 $\iota$ -卡拉胶的流变性。结果如图4,可以看出加入甘油的同不加甘油的溶液相比,前者粘度基本不变,并没有明显的剪切变稀现象,而后者具有剪切变稀现象,表现出典型的非牛顿流体特征。这个现象说明甘油的加入改变了溶液的流变性能。另外一个现象是加入甘油的溶液粘度低于不加甘油的溶液。当转速为6r/min时,10%,20%,30%,40%甘油含量的溶液的粘度值分别下降到了 $\iota$ -纯卡拉胶溶液的56%,61%,72%,73%。粘度下降趋势呈现随着甘油含量增加而减缓的现象,10%的粘度下降最多,40%的粘度下降最少。随着转速的增大,由于剪切变稀,不加甘油的溶液粘度下降,使得同样条件下加入甘油的粘度下降幅度减小,分别为纯溶液粘度的76%,81%,90%,96%。以上分析说明,在较高转速下根据经验加入30%的甘油会表现出牛顿流体的形态,同时又没有像10%和20%一样显著降低粘度,这可能是选择该数值的一个原因。造成加入甘油后粘度的降低可能的原因是:小分子的甘油可以较容易地插入两种高聚物分子链间,同 $\iota$ -卡拉胶上的硫酸基团都有相同的负电荷,同性相斥保证了 $\iota$ -卡拉胶分子间的距离,从而降低了溶液粘度。随着甘油含量增加,甘油分子之间可能形成氢键,降低了对 $\iota$ -卡拉胶分子间的斥力,从而导致粘度升高<sup>[26]</sup>。

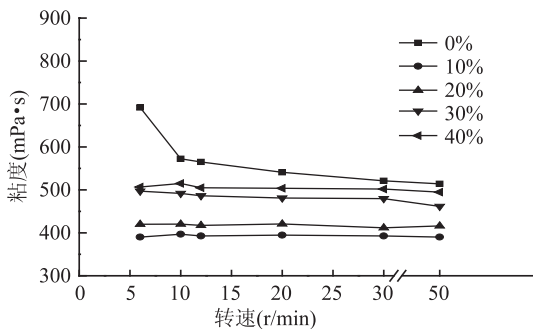


图4 不同甘油浓度下的粘度

Fig.4 Relation of viscosity and glycerol concentration

### 3 结论

本文进行了溶液浓度、温度、剪切速率和甘油的浓度对高浓度 $\iota$ -卡拉胶溶液流变性能影响的研究,结果发现: $\iota$ -卡拉胶溶液粘度随浓度的增大而增加,随温度的增大而减小;4%和60℃下3.5%的 $\iota$ -卡拉胶溶液具有明显的剪切变稀现象,呈现假塑性,属于非牛顿流体,粘度变化属于流变学范畴;70℃和80℃下3.5%和低于3.5% $\iota$ -卡拉胶溶液呈现牛顿流体特点;4%的 $\iota$ -卡拉胶溶液在长期搅拌时表现出复合触变性;甘油含量可以改变 $\iota$ -卡拉胶溶液的流态和粘度。本研究同前人所做的研究不同点在于卡拉胶类型和浓度不同。目前研究以 $\kappa$ 型或者与 $\iota$ 型混合的较多,单独研究 $\iota$ 型的较少。随着后者应用越来越广泛,其流变性能具有研究的必要性。此外本研究的溶液浓度高于前人研究的上限1.5%。高含量甘油(>40%)和其它塑化剂对高浓度的 $\iota$ -卡拉胶流变性能的影响值得下一步深入研究。

### 参考文献

- [1]陈荔红.仙草胶-卡拉胶共混体系成膜特性的研究与应用[D].福州:福建农林大学,2010.
- [2]张伟,霍斌.食品包装存在的安全隐患及对策[J].中国包装工业,2007(3):26-27.
- [3]刘志刚,王志伟.塑料包装材料化学物向食品迁移的模型研究进展[J].高分子材料科学与工程,2007,23(5):19-23.
- [4]杜黎明,许庆琴,蒯爱萍.用大口径毛细管气相色谱法快速测定塑料食品包装袋中有机残留物[J].分析测试学报,1999,18(3):59-61.
- [5]邵栋梁.塑料食品包装材料的卫生安全性分析[J].包装与食品机械,2010,28(1):51-54.
- [6]宁发子,何新益,殷七荣.卡拉胶的特性与食品应用[J].食品科技,2002(3):36-38.
- [7]周雪松,徐皎云,赵谋明.卡拉胶对面包品质影响[J].粮食与油脂,2012(3):47-49.
- [8]罗驾欧.新型牙膏粘合剂-卡拉胶[J].牙膏工业,1994(2):13-18.
- [9]彭月敏,王启会,刘慧宏.卡拉胶固定化肌红蛋白的直接电化学研究[J].襄樊学院学报,2007,28(5):41-44.
- [10]Hambleton A, Debeaufort F, Beney L, et al. Protection of active aroma compound against moisture and oxygen by encapsulation in biopolymeric emulsion-based edible films[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(3):1058-1063.
- [11]金玲.Sol-Gel法旋转涂覆制备ZnO薄膜及其光电性质的研究[D].南京:南京理工大学,2012.
- [12]Brenner T, Tuvikene R, Parker A, et al. Rheology and structure of mixed kappa-carrageenan/iota-carrageenan gels[J]. Food Hydrocolloids, 2014(39):272-279.
- [13]Kong L, Ziegler G R. Fabrication of  $\kappa$ -carrageenan fibers by wet spinning: Addition of  $\iota$ -carrageenan[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 30(1):302-306.
- [14]Abbasi S, Dickinson E. Gelation of  $\iota$ -carrageenan and micellar casein mixtures under high hydrostatic pressure[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(6):1705-1714.
- [15]Chronakis I S, Doublier J, Piculell L. Viscoelastic properties for kappa- and iota-carrageenan in aqueous NaI from the liquid-like to the solid-like behaviour[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2000, 28(1):1-14.
- [16]Hambleton A, Debeaufort F, Beney L, et al. Protection of active aroma compound against moisture and oxygen by encapsulation in biopolymeric emulsion-based edible films[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(3):1058-1063.
- [17]汤毅珊,赵谋明,黎星尉,等.卡拉胶流变性能的研究[J].现代食品工业科技,1994(4):34-38.
- [18]Stephen A M, Phillips G O, Williams P A. Food Polysaccharides and Their Applications[M]. 2nd. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- [19]陈克复,卢晓江,金醇哲,等.食品流变学及其测量[M].北京:轻工业出版社,1989.
- [20]周煜焱,张黎明.海藻酸钠/明胶混合水溶液的流变性能

(下转第131页)

面形成部分薄膜覆盖,且在缓冲液中难以清洗掉,造成磁性固定化 PLA<sub>1</sub> 活性中心的空间位阻,造成磁性固定化 PLA<sub>1</sub> 的假性失活。在超声波状态下利用有机溶剂可对假性失活磁性固定化 PLA<sub>1</sub> 表面进行适当清洗,利用超声波的直进流作用和空化作用,能够打破固液平衡,有助于薄膜从磁性固定化 PLA<sub>1</sub> 表面解析下来,解除对磁酶表面的覆盖,同时使假性失活磁性固定化 PLA<sub>1</sub> 的酶活再生。

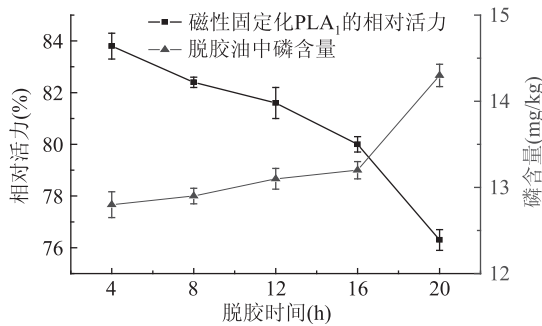


图5 再生磁性固定化 PLA<sub>1</sub> 在脱胶中的应用

Fig.5 The useness of regenerated magnetic immobilized PLA<sub>1</sub> in degumming

如图5所示,将再生的磁性固定化 PLA<sub>1</sub> 用在大豆油脱胶中,在反应 16h 后,脱胶油磷含量相对稳定,酶相对活力仍在 80% 以上,而在第 20h 脱胶油磷含量明显上升,并且磁酶相对活力下降至 76.3%,已不能有效地用于脱胶。因此,再生可以使磁性固定化 PLA<sub>1</sub> 的利用时间延长,降低了大豆油酶法脱胶的生产成本。

### 3 结论

以磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-g-P(GMA) 复合粒子为载体,进行磷脂酶 A<sub>1</sub> 的固定化,以磁性固定化 PLA<sub>1</sub> 的相对活力为指标,确定了最佳的固定化条件,即酶液添加量 20mL、pH6.0、反应时间 5h,在此最佳条件下制得磁性固定化 PLA<sub>1</sub> 酶活力最高。将该固定化酶应用于大豆油脱胶中,通过正交试验设计确定最佳脱胶条件为:反应时间 6h,反应温度 55℃,加酶量 0.12g/kg,起始油相 pH6.0。在最优条件下进行脱胶试验,测定脱胶油中的磷含量为 12.5mg/kg,可以有效地水解磷脂,脱胶效果较好。将再生的磁性固定化 PLA<sub>1</sub> 再用于大豆油脱胶中,在反应 16h 后,脱胶油中磷含量相对稳定,酶相对活力仍在 80% 以上,延长了磁性固定化磷脂酶 A<sub>1</sub> 的利用时间,降低了大豆油酶法脱胶的生产成本。

(上接第 127 页)

[J].胶体与聚合物,2006,23(4):12-13.  
 [21]胡圣飞,李慧,胡伟,等.触变性研究进展及应用综述[J].湖北工业大学学报,2012,27(2):57-60.  
 [22]Wan-Guo H, De-Jun S, Shu-Hua H, et al. Study on the thixotropy of aluminum magnesium hydroxide - Na - montmorillonite suspension [J]. Colloid and Polymer Science, 1998, 276(3): 274-277.  
 [23]陈宗洪,石林,武世英,等.负触变性现象[J].化学通报, 1991(2): 31-34.

### 参考文献

[1] Bojdrk, Svendsena, Fuglsangcc, et al. Lipolytic enzyme variants; WO, 2000/32758 [P]. 2000-08-06.  
 [2] Bojdrk, Svendsena, Fuglsangcc, et al. Lipolytic enzyme variants; US Patent, 7312062 [P]. 2007-12-25.  
 [3]谢林云,汪勇,欧仕益,等.磷脂酶 A<sub>1</sub> 催化水解大豆油制备甘油二酯研究(I)—水解条件优化[J].中国油脂, 2008, 33(7): 37-39.  
 [4] Clark DS. Can immobilization be exploited to modify enzyme activity [J]. Trends in Biotechnology, 1994, 12(11): 439-443.  
 [5] V R Murty, J Bhat, P K A Muniswaran. Hydrolysis of rice bran oil using an immobilized lipase from Candida rugosa in isooctane [J]. Biotech Lett., 2004, 26: 563-567.  
 [6] Sharma R, Chisti Y, Banerjee U C. Production, Purification, characterization, and applications of lipases [J]. Biotechnology Advances, 2001, 19: 627-662.  
 [7] Bahar T, Celebi S S. Characterization of glucoamylase immobilized on magnetic Poly(styrene) particles [J]. Enzyme and Microbial Technology, 1998, 23: 301-304.  
 [8] Bahar T, Celebi S S. Performance of immobilized glucoamylase in a magnetically stabilized fluidized bed reactor (MSFBR) [J]. Enzyme Microb Technol, 2000, 26: 28-33.  
 [9] Bailey J E, Cho Y K. Immobilization of glucoamylase and glucose oxidase in activated carbon: Effects of particle size and immobilization conditions on enzyme activity and effectiveness [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1983, 25: 1923-1935.  
 [10]戎志梅.生物化工新产品与新技术开发指南[M].第二版.北京:化学工业出版社,2004,216-217.  
 [11]石可瑜,李朝兴,何炳林.磁导向阿霉素-羧甲基葡聚糖毫微粒的研究[J].生物医学工程学杂志,2000,17(1):21-24.  
 [12]任广智,李振华,何炳林.磁性壳聚糖微球用于胰凝乳酶的固定化研究[J].离子交换与吸附,2000,16(4):304-310.  
 [13]杨旭,覃军,陶长元.磁性高分子微球[J].化学世界, 2005, 3: 185-187.  
 [14] L V Nikitin, G V Stepanov, L S Mironva, et al. Properties of magnetoelastics synthesized in external magnetic field [J]. J of Magn and Magnetic Mater, 2003(258-259): 468-470.  
 [15]杨博,杨继国,孟庆博,等.Lecitase Novo 用于大豆油脱胶的研究[J].中国油脂,2003,28(9):19-21.  
 [16]李脉,杨继国,杨博.磷脂酶 A<sub>1</sub> 酶活测定方法的研究[J].现代食品科技,2007,23(8):80-82.  
 [17]尤蓉,帅永坚.蒙脱石 K-10 吸附固定糖化酶的研究[J].华南师范大学学报:自然科学版,2008,4:103-106.

[24] Karbowski T, Debeaufort F, Champion D, et al. Wetting properties at the surface of iota-carrageenan-based edible films [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 294(2): 400-410.  
 [25] Arvanitoyannis I, Psomiadou E, Nakayama A, et al. Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3 [J]. Food Chemistry, 1997, 60(4): 593-604.  
 [26]马晓飞,于九皋.热塑性淀粉中氢键及其对性能的影响[J].化学学报,2004,62(12):1180-1184.