

文章编号:1673-1689(2008)05-0073-05

Brookfield 粘度计测定微生物多糖 发酵液流体特性参数

蒋芸^{1,2}, 詹晓北^{*1,2}, 李艳^{1,2}, 郑志永^{1,2}

(1. 江南大学 工业生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 生物工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要:以典型的假塑性流体黄原胶和威伦胶为测试标样,通过 Brookfield 粘度计测量流体在不同转速下的粘度,结合推导的数学公式,求得非牛顿流体的流变特性参数。建立的方法可以用于测定发酵液的流变特性参数 n 和浓度系数 k ,并建立了流变学参数与多糖浓度的函数关系,根据计算结果推导出的模型能够评价流体的流变性能,所采用的数据处理方法及所获得的结论对非牛顿流体的研究具有一定的意义。

关键词:非牛顿流体;流变学特性;假塑性

中图分类号:TS 202.3

文献标识码:A

Study on Measuring Rheological Properties in Microbial Polysaccharide Fermentation Broth by Using Rotational (Brookfield Type) Viscometer

JIANG Yun^{1,2}, ZHAN Xiao-bei^{*1,2}, LI Yan^{1,2}, ZHENG Zhi-yong^{1,2}

(1. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;
2. School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract:In order to conveniently describe the rheological properties, an efficient and cost-effective method for determining the rheological behavior indexes of non-Newtonian fluid was developed. Taking the xanthan gum and welan gum as the research model, the indexes of typical pseudoplastic fluid were obtained through viscosity values using Brookfield viscometer and mathematical derivation. By using the method, both fluid consistency factor k and flow behavior index n could be derived and described by functions of polysaccharide concentration c . The mathematical model deduced using this method highly agreed with the rheological behaviors of polysaccharide fermentation broth. The data processing method and the results were useful for characterizing the flow behavior of non-Newtonian fluid.

Key words:non-newtonian fluid; rheological property; pseudoplasticity

收稿日期:2008-07-05.

基金项目:国家 863 计划项目(2006AA02Z207),上海市科技攻关项目(054319940).

作者简介:蒋芸(1983-),女,江苏镇江人,发酵工程硕士研究生.

* 通讯作者:詹晓北(1962-),男,北京人,工学博士,教授,博士生导师,主要从事微生物多糖和生物反应器研究.

Email:xbzhan@jiangnan.edu.cn

粘度是对流体内部摩擦的一种量度,是影响流体物理性质的一个重要参数。非牛顿流体在一定的剪切速率下,也具有一定的粘度值,其表观粘度通常是用粘度计经过实验测出的^[1]。在食品和建筑工业中遇到的大多数非牛顿流体都是假塑性流体,特别是一些高分子溶液和悬浮液均具有剪切稀化的特性,这一现象对于食品的加工过程及其他工程应用等方面均具有重要的影响。由于假塑性流体的表观粘度随着剪切速率发生变化的范围很大,所以不能把它们作为牛顿型流体来处理,必须对这类液体的流动问题进行单独讨论,用特殊的方法去解决这类问题。

对于流变特性与剪切时间无关的假塑性液体而言,其剪切应力 τ 与剪切速率 γ 之间的关系可以用幂定律 $\tau = k\gamma^n$ 来表示。在此关系式中,流态特性指数 n 和浓度系数 k 共同决定了流体的流态特性行为,因此通过实验确定非牛顿流体的流变学参数 n 与 k ,进而确定描述该液体流变特性的流态特征方程,成为解决非牛顿液体输送计算中的关键问题。

非牛顿流体的流变测量,主要是在对流体施加一定剪切应力的条件下,通过跟踪流体对受力的响应值而获得。目前, k 和 n 主要通过流变仪测出,但是,由于流变仪价格昂贵,难于普及,因此通过测定不同剪切速率下的粘度值,并对所测数据进行合理的公式转换,从而确定出流体的特性参数及相关的流态特征方程,成为目前解决该问题的有效途径之一。作者以微生物多糖黄原胶和威伦胶为样品,采用美国 Brookfield 公司的 DV-E 型数显粘度计测定流体在不同剪切速率下的粘度值,实验仪器的使用以及数据的测量获取简单易得^[2],并结合相应的公式转换,进而确定流体的流态特性参数及相关流态特征方程。通过粘度计和数学公式相结合来测定多糖发酵液流态特征参数的方法,不仅有助于建立一个流体特征参数的测量模型,而且对于其它非牛顿流体,尤其是对假塑性流体流变学参数的快速获得具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 样品制备

黄原胶为食品级试剂,威伦胶由作者所在实验室保藏的产碱杆菌发酵后经粗提取后干燥获得(质量浓度 70 g/dL)。精确称重后加入去离子水,在磁力搅拌器上连续搅拌使多糖样品充分溶解在水中,按不同比例配成不同质量浓度的溶液分别为:0.25,0.50,1.2,3.4,5 g/dL。

1.2 实验仪器

旋转粘度计为美国 Brookfield DV-E 型数显粘度计,针对不同粘度的多糖样品溶液,分别选取规格:1~7 号 R. V. T. 转子进行测量;盛样容器为 250 mL 的烧杯。将 200 mL 的样品倒入盛样容器中,调整仪器,待仪器开机运行并稳定平衡 15 min 左右,在室温(25 ℃)下测定各参数值。

2 结果与讨论

2.1 流变学特性参数测定方法的建立

对于非牛顿性流体而言,其流变学行为符合幂定律公式^[3]:

$$\eta_a = k\gamma^{n-1} \quad (1)$$

对公式两边取对数,则有:

$$\ln \eta_a = \ln k + (n-1) \ln \gamma \quad (2)$$

其中, n 为流态特性指数,其大小表示液体偏离牛顿流体的程度(即表示液体的假塑性), n 值越小,说明假塑性流体的流态特性越偏离牛顿流体,剪切稀释作用也越明显。 k 称为浓度系数($N \cdot s^n/m^2$),与液体的稠度或质量浓度有关。若流体为牛顿型流体,则 $n=1$, $k=\eta$, $\tau=\eta \times \gamma$,此时的 k 就是牛顿型流体的实际粘度。理论上 n 和 k 值是溶液的特征系数,只与溶液的性质、浓度及温度有关,是用来表示非牛顿流体液体性能的特征参数。

一般情况下,通过旋转粘度计仅能得到样品溶液在不同转速下相对应的粘度值,由公式(2)可以看出, $\ln \eta_a$ 和 $\ln \gamma$ 之间符合一次线性曲线关系,因此有必要对不同转速下的粘度值进行合理转换,得到所要求的粘度与剪切力/剪切速率之间的关系,从而换算得出非牛顿流体的特性参数 n 值和 k 值,以及这些参数与浓度之间的变化关系,以准确表征假塑性流体的流态特性行为。所得数据的精确性,在很大程度上取决于测试与数据处理的方法^[4]。

对于 Brookfield DV-E 型粘度计而言,在选定转子的前提下,剪切速率 γ 和转速 N_i 之间有如下关系:

$$\gamma_i = k_{N_i(n)} \cdot N_i \quad (3)$$

那么,将(3)式代入(2)式中,可以得出如下关系式:

$$\ln \eta_a = \ln(k \cdot k_{N_i(n)}^{n-1}) + (n-1) \ln N_i \quad (4)$$

其中 $k_{N_i(n)}$ 表示针对 Brookfield DV-E 型粘度计,即某一转子在某种液体中的剪切速率计算常数(-),与 n 值及所选取的转子有关; N_i 表示某一转子下的转速(r/min); η_a 表示在特定转子下的表观粘度(Pa·s)。

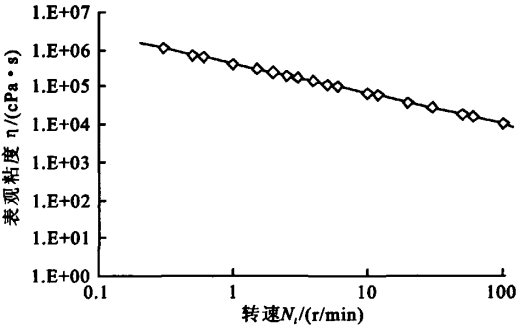


图 1 表观粘度 η_a 与转速 N_i 的关系

Fig. 1 Relationship of apparent viscosity η_a and rotation speed N_i

由(4)式可以看出, η_a 与 N_i 之间的关系在双对数坐标体系下符合一次线性方程,斜率为 $(n-1)$,截距为 $\ln(k \cdot k_{Ny(n)}^{n-1})$ 。因此对于不同浓度的胶溶液,挑选合适的转子测定不同转速 N_i 下的粘度值 η_a ,代入方程(4),以 $\ln \eta_a$ 为纵坐标, $\ln N_i$ 为横坐标作图,即可以得到一条直线(见图 1),根据直线的斜率和截距由公式(4)求出 n 值和 k 值。

在 k 值的求解过程中,除了 $k_{Ny(n)}$ 外,其他均为已知参数。根据文献[5],对于 Brookfield DV-E 型粘度计的各转子而言,可拟合出不同转子规格条件下 $\ln(n)$ 与 $\ln(k_{Ny(n)})$ 的方程式及对应关系曲线。结果如表 1 所示(其中, y 代表 $\ln(k_{Ny(n)})$, x 代表 $\ln(n)$):

表 1 $\ln(n)$ 与 $\ln(k_{Ny(n)})$ 的方程关系式

Tab. 1 Synthetic relationship between $\ln(n)$ and $\ln(k_{Ny(n)})$

转子号	拟合方程式	回归系数 R^2
1	$y = 0.105\ 2x^2 - 0.456\ 1x - 1.054\ 6$	0.999\ 8
2	$y = -0.694\ 4x - 1.252$	0.999\ 6
3	$y = -0.734\ 5x - 1.310\ 4$	1
4	$y = -0.758\ 3x - 1.337\ 8$	0.999\ 9
5	$y = -0.785\ 6x - 1.364\ 8$	0.999\ 9
6	$y = -0.766\ x - 1.412$	0.998\ 5
7	$y = -0.968\ 9x - 1.558\ 4$	0.999\ 9

通过以上公式的推导转换,将 η_a 与 γ 之间的函数关系转换成了 η_a 与 N_i 的函数关系式,后两个参数正是通过粘度计可以直接读取的,十分方便,因此只要通过一定的查表换算,即可得到所要求取的 n 和 k 值,也可以最终换算出剪切应力 τ 与剪切速率 γ 之间的关系曲线。

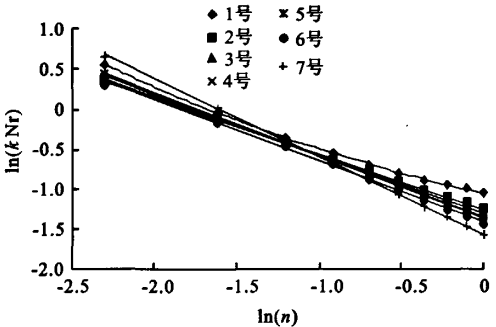


图 2 不同转子下 $\ln(n)$ 与 $\ln(k_{Ny(n)})$ 的关系曲线

Fig. 2 Relationship of $\ln(n)$ and $\ln(k_{Ny(n)})$ with different spindle

2.2 微生物多糖溶液的流变学特性参数测定

取威伦胶(样品 A)和黄原胶(样品 B),分别配制成不同质量浓度梯度的胶溶液,采用旋转粘度计法进行粘度测定,得出不同质量浓度的流体粘度随转速变化的关系方程。

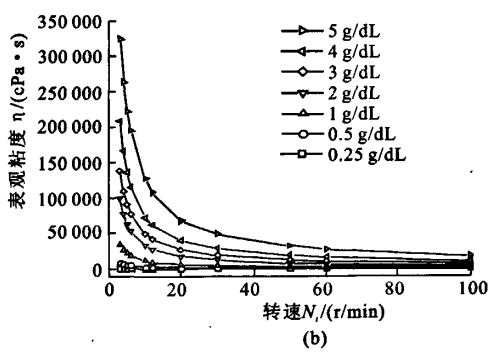
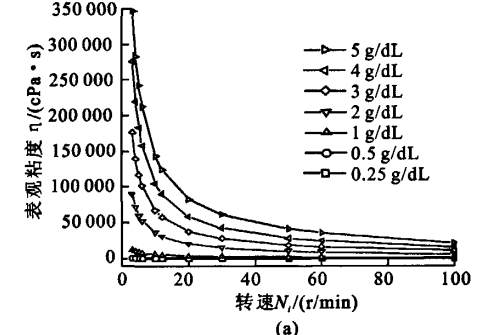


图 3 不同质量浓度威伦胶(a)和黄原胶(b)的溶液粘度随转速变化曲线

Fig. 3 Relationship of apparent viscosity and rotation speed in different concentration of welan gum (a) and xanthan gum (b)

由上图流体粘度随转速变化的关系,进行相关公式推导,计算出不同质量浓度胶溶液的流体特性参数,结果如图 4 和图 5 所示:

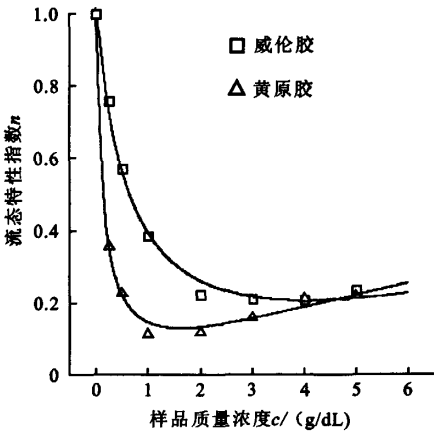


图 4 威伦胶与黄原胶样品质量浓度 c 与流态特性指数 n 的关系

Fig. 4 Relationship between flow behavior index n and concentration c of welan gum and xanthan gum

通过对黄原胶和威伦胶进行粘度测定,这两种典型假塑性流体的 n 值皆小于 1。根据所求得的流态特性参数,对样品结果进行非线性拟合,可以得到随着样品浓度变化 n 及 k 这两个参数的流态特性方程,并分别绘制 n 及 $\ln(k)$ 随着质量浓度 c 增加的

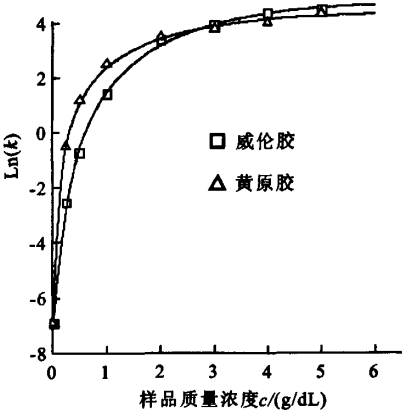


图 5 威伦胶与黄原胶样品质量浓度 c 与浓度系数 $\ln(k)$ 的关系

Fig. 5 Relationship between $\ln(k)$ and concentration c of welan gum and xanthan gum

变化曲线图(见图 4 与图 5)。

根据计算推导所得的数据,进行非线性拟合及回归分析,威伦胶与黄原胶的流变学参数 n 及 $\ln(k)$ 可以分别描述成样品浓度 c 的函数关系式。

见表 2。

表 2 威伦胶与黄原胶流变学参数与质量浓度的关系方程

Tab. 2 Synthetic relationship between rheological parameters and concentration of welan gum and xanthan gum

	曲线拟合方程	回归系数 R^2
威伦胶	$n = \frac{3.1207}{c^{2/3} + 1.0832} + 0.7586 \times c^{1/3} - 1.8648$ $\ln k = 6.2609 \times \ln(c + 0.0611) - 9.4682 \times c^{1/3} + 10.6017$	0.994
黄原胶	$n = \frac{0.5912}{c^{2/3} + 0.3325} + 0.4754 \times c^{1/3} - 0.7742$ $\ln k = 3.5242 \times \ln(c + 0.0161) - 5.2946 \times c^{1/3} + 7.6351$	0.999

分别对两种不同品质的微生物多糖发酵液进行流态特性指数及方程关系的求解,由结果可以看出,随着质量浓度 c 的增加, n 值的变化规律基本符合 $n = \frac{M_1}{c^{2/3} + M_2} + M_3 \times c^{1/3} + M_4$ 的函数关系式; k 值随着质量浓度的变化规律符合 $\ln k = M_1 \times \ln(c + M_2) + M_3 \times c^{1/3} + M_4$ 的方程关系。图 4、5 中实线为拟合方程所得曲线,数据点为实验实测值,由回归分析可以看出, R^2 均在 0.995 以上,可见拟合所得的曲线方程与实际情况基本吻合。

黄原胶与威伦胶的胶溶液在达到一定浓度时,均表现出典型剪切稀释的流变学特性^[6],由于其优良的流变性能,这两种假塑性流体广泛应用于食品、建筑及采油等领域^[7]。研究表明,黄原胶和威

伦胶都是一种双螺旋的刚性分子^[8-9],在以一定浓度存在的胶溶液中,多聚物链之间主要以范德华力相结合,这些杆状分子纠缠成复杂的网络,但这些弱键的结合在剪切作用下即可瓦解^[10],这进一步证明了其假塑性特性。

从图 4、5 及拟合方程均可以看出,在浓度较低的范围, n 值与 k 值的变化幅度都十分急剧,存在这样一个“临界质量浓度”,胶溶液分子间的结合发生了“质变”,方程中的主导函数也发生了改变。由图 3 亦可以看出,样品在大于“临界质量浓度”后,粘度与转速变为对数型曲线,开始呈现假塑性流体的特性,且越来越明显^[11]。同时,从上面两个不同的样品结果可以看出,对于品质不同的胶样品,其临界质量浓度是有区别的,因此拟合方程的系数随

样品各有不同: 威伦胶需要质量浓度达到 2 g/dL 左右才会表现出假塑性, 而黄原胶质量浓度达到 1 g/dL 时, 其胶品质就已经具有了较好的假塑性, 且 n 值一度降至 0.11, 这与理想的非牛顿流体十分接近。

3 结 语

通过普通旋转粘度计测定粘度的方法, 直接由

流体的粘度数据进行处理转换, 得到了假塑性流体相关的流态特性指数, 进而推导出流体的流态特性方程。此方法亦可以将粘度与浓度、温度等参数的关系直接与 n, k 这两个重要参数相关联, 更加直观明了, 也为研究流体的流变特性提供了一种十分简便快捷的方法, 对于非牛顿流体力学方面的研究及其工程应用均具有一定的指导意义。

参考文献(References):

- [1] 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: 53—56.
- [2] 段振华, 张懋, 汤坚. 半流质高能食品的流变学特性[J]. 食品与生物技术学报, 2003, 22(6): 39—45.
DUAN Zhen-hua, ZHANG Min, TANG Jian. Studies on the rheological properties of semifluid high-energy food[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2003, 22(6): 39—45. (in Chinese)
- [3] 高桂丽, 李大勇, 石德全. 液体粘度测定方法及装置研究现状与发展趋势简述[J]. 化工自动化及仪表, 2006, 33(2): 65—70.
GAO Gui-li, LI Da-yong, SHI De-quan. Research situation and development trend of measurement method and device of liquid viscosity[J]. *Control and Instruments In Chemical Industry*, 2006, 33(2): 65—70. (in Chinese)
- [4] 陈朝霞, 管民. 用旋转粘度计法研究非牛顿流体的流变性能[J]. 现代仪器, 2007, (2): 23—26.
CHEN Chao-xia, GUAN Min. Study on rheological properties of non-newtonian fluids by using a rotational viscometer [J]. *Modern Instrumments*, 2007, (2): 23—26. (in Chinese)
- [5] 张林仙. 利用旋转粘度计测量非牛顿流体的流变特性[J]. 黄石高等专科学校学报, 2003, 19(2): 5—8.
ZHANG Lin-xian. Testing rheology behaviors of non-newtoman fluid by using rotary viscometer[J]. *Journal of Huangshi Polytechnic College*, 2003, 19(2): 5—8. (in Chinese)
- [6] Mitschka P. Simple conversion of Brookfield R. V. T. readings into viscosity functions[J]. *Rheologica Acta*, 1982, 21: 207—209.
- [7] 李平作, 徐柔, 章克昌. 灵芝发酵过程中胞外多糖快速测定模型的建立[J]. 无锡轻工大学学报, 1999, 18(3): 62—65.
LI Ping-zuo, XU Rou, ZHANG Ke-chang. A model for fast assaying extrapolyssaccharides concentration during the fermentation of *G. lucidum*[J]. *Journal of Wuxi University of Light Industry*, 1999, 18(3): 62—65. (in Chinese)
- [8] 郭建军, 李建科, 陈芳等. 韦兰胶的特性、生产和应用研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2008, (2): 87—91.
GUO Jian-jun, LI Jian-ke, CHEN Fang, et al. The research progress of properties, production and application on welan gum[J]. *China Food Additives*, 2008, (2): 87—91. (in Chinese)
- [9] 吕俊, 杨阳. 三种微生物多糖的研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2007, (1): 117—121.
LV Jun, YANG Yang. Three types of microbial polysaccharide[J]. *China Food Additives*, 2007, (1): 117—121. (in Chinese)
- [10] 里景伟. 微生物多聚糖黄原胶生产与应用[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1995. 1—8.
- [11] Campana S, Andrade C, Milas M, et al. Polyelectrolyte and rheological studies on the polysaccharide welan[J]. *International Journal of Biological Macromolecular*, 1990, 12: 379—384.
- [12] 王德润, 赵大健. 黄原胶分子形貌的电镜研究[J]. 高分子学报, 1990, (1): 60—66.
WANG De-run, ZHAO Da-jian. Study of the appearance of xanthan molecules[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 1990, (1): 60—66. (in Chinese)
- [13] 常春, 王根灿, 方书起, 等. 黄原胶发酵过程的流变学研究[J]. 郑州工业大学学报, 2001, 22(4): 93—95.
CHANG Chun, WANG Gen-can, FANG Shu-qi, et al. Study on rheological characteristics during xanthan gum fermentation[J]. *Journal of Zhengzhou University of Technology*, 2001, 22(4): 93—95. (in Chinese)

(责任编辑: 朱明)