

葫芦巴胶溶液的流动性模型拟合和动态粘弹性分析

谢 瑞^{1,2}, 魏燕霞^{1,2}, 张永国¹, 张 继^{*1,2}

(1. 西北师范大学 生命科学学院,甘肃 兰州 730070;2. 甘肃省特色植物有效成分制品工程技术研究中心,甘肃 兰州 730070)

摘要: 在特定温度(25 ℃)下,通过对葫芦巴胶(FG)溶液进行稳定剪切和小振幅振荡处理后,测定其触变性及粘弹性,以及通过 Carreau 和 Herschel-Bulkey 模型对 FG 溶液流动性进行评估。结果表明:FG 溶液刚开始表现出剪切增稠特性,当超过临界剪切速率时表现为剪切变稀行为,表现出非牛顿流体特性。Herschel-Bulkey 和 Carreau 模型对流动曲线的拟合表明实验结果更符合流变学的 Carreau 模型。触变测试表明 FG 溶液具有一定的触变性,FG 溶液质量浓度越高,触变性越强,当 FG 溶液质量浓度小于 0.35 g/dL 时,触变环面积为负值,表明样品结构破坏且不能恢复。动态粘弹性测试表明 FG 溶液的储能模量和损耗模量随角频率和 FG 质量浓度的增大而增大,随着温度的升高而降低,并表现出类似于固体的弹性行为。

关键词: 葫芦巴胶;Herschel-Bulkey 模型;Carreau 模型;触变性;动态粘弹性

中图分类号: S 529 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2018)01—0044—06

Flow Model Fitting and Dynamical Viscoelasticity Analysis of Fenugreek Gum Solutions

XIE Rui^{1,2}, WEI Yanxia^{1,2}, ZHANG Yongguo¹, ZHANG Ji^{*1,2}

(1. College of Life Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China; 2. Bioactive Products Engineering and Technology Research Center for Gansu Distinctive Plants, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The flow and viscoelastic behavior were measured by steady-shear and small-amplitude oscillatory experiments at 25 ℃, respectively. The aim of this paper was to provide meaningful guidance for Fenugreek Gum's application in various areas by the rheology analysis. The results showed that FG aqueous solutions exhibited an initial shear-thickening behavior, followed by a shear-thinning behavior above a critical value of shear rate, suggesting a non-Newtonian fluid characteristic. The experimental data were evaluated by the Herschel-Bulkey and Carreau models, results were founded to be well correlated to the Carreau model with a high R^2 . The hysteresis loop represented a certain thixotropic property of FG solutions, and showed concentration dependence. However, FG solutions at a concentration less than 0.35% showed a negative value of thixotropic

收稿日期: 2015-12-10

基金项目: 国家科技支撑计划(2012BAD20B06-07)。

* 通信作者: 张 继(1963—),女,甘肃兰州人,理学博士,教授,博士研究生导师,主要从事植物资源的开发与利用研究。

E-mail: 1083928195@qq.com

引用本文: 谢瑞,魏燕霞,张永国,等. 葫芦巴胶溶液的流动性模型拟合和动态粘弹性分析[J]. 食品与生物技术学报,2018,37(01):44-49.

loop area, suggesting the structural breakdown and no recovery was measured in the corresponding experiment. The dynamical viscoelastic properties of FG aqueous solutions showed the storage and loss modulus increased with the increase of angular frequency and FG concentrations, and decreased with the increase of temperatures. In addition, the FG solutions exhibited a solid, elastic-like behaviour, while FG at a concentration of 0.1% w/w exhibited a transition from a fluid-like to gel-like structure.

Keywords: fenugreek gum, herschel-bulkey model, carreau model, thixotropic properties, dynamical viscoelastic properties

葫芦巴胶(FG)源于葫芦巴种子的胚乳,在水溶液中表现出较高的粘度^[1-3]。像瓜尔胶和刺槐豆胶一样,FG也是一种半乳甘露聚糖并且由 α (1/4)- β -D-甘露糖主链连接到D-甘露糖吡喃基团O-6位的单个 α -D-半乳糖吡喃基团上^[4]。根据G. Ravindran等人的研究,半乳甘露聚糖是重要的增稠剂并且表现出剪切变稀的非牛顿流体性质^[1,5]。此外,半乳甘露聚糖作为一种高度分支化的多糖,在食品工业中具有潜在应用价值。半乳糖和甘露糖残基在FG中的比例为1:1^[6],少数情况下为1:2,其半乳糖含量丰富,因此,在半乳甘露聚糖中表现出较高的水溶性和结合能力^[1,7]。

目前,多糖胶具有稳定性、可生物降解以及生物安全等方面的特性^[8-9]。因为这些多糖胶能够形成凝胶或粘性溶液或稳定乳液体系,因此,被广泛应用于工业领域^[3]。例如FG的主要组成成分,半乳甘露聚糖,由于它们的增稠和稳定特性^[10],在食品工业中被广泛用作增稠剂、稳定剂和乳化剂^[11]。Madzlan Kasran等人研究表明大豆乳清蛋白分离物和葫芦巴胶的结合物在pH接近蛋白质等电点时具有较好的乳化性能,在乳化之前对复合物加热可以提高其乳化性能,并且在较高的盐浓度下乳液的稳定性也有所改善^[4]。X. Huang等研究表明与其它商业用树胶相比,FG具有最稳定的性质并且能更有效地降低界面自由能^[12]。M. K. Youssef等发现含有质量分数0.16%蛋白质的葫芦巴胶可以降低表面活性,这表明蛋白质的出现能够提高乳液的稳定性。Nursel Develi Isikl1等人研究了葫芦巴胶的流动性和时间依赖性,其表现出非牛顿特性,粘度随剪切速率和温度的增加而增大^[7]。作者系统地阐明FG的性质为其在各领域中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

葫芦巴胶:购自山东滕州泰山生物有限公司,经进一步纯化得到质量分数为99%的葫芦巴胶。

Anton Paar MCR301 流变仪:德国安东帕股份有限公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 葫芦巴胶水溶液的配制 准确称取质量为0.1、0.15、0.2、0.25、0.35、0.45、0.55 g 葫芦巴胶粉末,分别加入到100 mL的超纯水中。25℃水浴磁力搅拌5 h(300 r/min),之后在4℃保存24 h使其完全溶解并除去气泡,得到不同质量浓度的葫芦巴胶溶液待用。

1.2.2 流动性能测试 稳态剪切测试:25℃条件下,不同质量浓度葫芦巴胶溶液的粘度随剪切速率的变化趋势剪切速率范围:0.01~1 000 s⁻¹。

1.2.3 动态粘弹性测定 震荡频率扫描:在材料的线性粘弹性范围内,施加不同频率的正弦形变(频率范围:0.05~500 s⁻¹),从而得到不同浓度葫芦巴胶溶液的储能模量和损耗模量随频率变化的关系,即溶液粘性和弹性之间的转化趋势。

1.2.4 触变性能测定 触变测试:设置剪切速率范围为0~100 s⁻¹、0、100~0 s⁻¹,温度为25℃。在上述条件下测量质量浓度为0.1~0.55 g/dL的葫芦巴胶水溶液的触变性。

2 结果及讨论

2.1 流动性能分析

利用稳定剪切流动测定不同浓度葫芦巴胶水溶液的流动性。剪切速率范围为($\dot{\gamma}$) 0.01~1 000 s⁻¹。图1表示不同质量浓度葫芦巴胶溶液的粘度(η)随

剪切速率($\dot{\gamma}$)的变化,如图 1 所示,粘度随葫芦巴胶质量浓度的增大而增大。根据 Adel Benchabane 等人的研究,粘度的增大是由于葫芦巴胶分子间相互作用的增强导致的^[13]。

由图 1 可知,葫芦巴胶溶液随剪切速率的变化在整个测试范围内表现出两种不同的流动行为,对于所有的葫芦巴胶水溶液,在测试刚开始时,表现为剪切增稠特性,其表观粘度随剪切速率的增大而增大,随后,在到达最大值后表现出剪切变稀的假塑性行为。其他研究者也做了类似的研究。Liu 等人表明,在低剪切速率范围内,当剪切速率高于临界值剪切速率时,溶液表现为剪切增稠的行为,但是,当剪切速率进一步增大时,却表现出剪切变稀特性,这种现象表现为假塑性流体^[14]。Anna-Lena Kjoniksen 等研究表明在低剪切速率时,剪切增稠行为出现,这表明低剪切增强了聚合物链的缠结,在达到最大值后,随着剪切速率的增大溶液粘度表现出一般聚合物溶液所具有的剪切变稀行为^[15]。对于剪切增稠的机理,已经有很多解释被报道,Anna-Lena Kjoniksen 等研究表明剪切流动可以以分子链内连结为代价增加分子链间连结的概率,从而导致粘度的增大^[15]。Liu 等认为稀溶液的剪切增稠行为归因于聚合物链伸展或内部聚合^[14]。

Adel Benchabane 等人也提出了类似的观点,认为剪切增稠特性是由于聚合物链缠结而形成更加坚韧的内部结构以及分子间相互作用的增加,最终导致粘度增大。然而,当剪切速率增大时,溶液中的聚合物链开始解缠结并且在流动方向上的取向增强,因此,表现出剪切变稀特性^[13]。其他研究者也提出了类似观点,Arash Koocheki 等研究认为随着剪切速率的增加,分子变得定向并对齐排列,从而减

少分子间摩擦,引起粘度的降低^[16]。

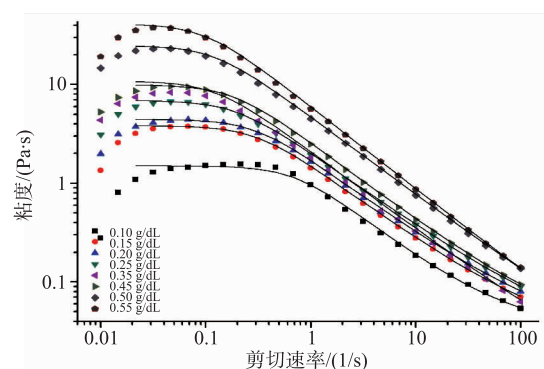


图 1 不同质量浓度的葫芦巴胶水溶液的流动性曲线,实线表示 Carreau 模型的拟合曲线

Fig. 1 Flow curves of different concentrations of fenugreek gum solution. Solid lines represent the fitting of Carreau model

如表 1 所示,利用 Carreau 模型对流变数据进行了评估(图 1)

$$\eta = \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{(1 + (k\dot{\gamma})^2)^n} + \eta_\infty$$

其中, η_0 是零剪切粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$), η_∞ 是无限剪切粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$), k 是时间参数, n 是流动指数(无量纲),

同时使用回归系数(R^2)和标准偏差(SD)为适合性指数,一般情况下,较高的 R^2 值和较低的 SD 值表明该模型适合描述溶液的流动性。基于这些物理判据,模型的参数不能为负值^[16]。

从表 1 可以看出,当 FG 溶液质量浓度大于 0.15 g/dL 时,Carreau 模型有较高的 R^2 值($R^2 > 0.993$ 07),因此,能够很好地拟合实验数据,但对于 0.1% 的葫芦巴胶溶液,Carreau 模型的相关较差, R^2 值较

表 1 不同浓度葫芦巴胶的 Carreau 模型拟合参数

Table 1 Carreau model fitting parameters of different concentrations of fenugreek gum solution

FG/(g/dL)	k	n	$\eta_0/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\eta_\infty/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	R^2	SD
0.10	1.412 8	0.417 18	1.458 0	0.031 774	0.963 52	0.115 73
0.15	3.410 9	0.381 57	4.275 2	0.031 583	0.993 07	0.142 60
0.20	3.332 0	0.381 85	3.677 3	0.027 931	0.993 26	0.121 09
0.25	5.297 0	0.368 71	6.618 7	0.024 854	0.995 91	0.164 39
0.35	5.539 0	0.393 07	9.480 3	0.028 531	0.996 33	0.223 25
0.45	8.118 6	0.390 10	10.316	0.010 176	0.996 54	0.226 05
0.50	8.265 1	0.391 30	23.522	0.012 947	0.998 31	0.359 19
0.55	10.14 9	0.413 30	38.803	0.009 978 2	0.996 87	0.780 98

低(0.963 52)。此外,Carreau 模型的其它参数也被用于评价葫芦巴胶溶液的流动特性,零剪切速率(η_0)随浓度的增大而增大,类似于 R^2 的变化趋势,而无限剪切粘度(η_∞)表现出下降的趋势。

Herschel-Bulkey 模型用来拟合流动性曲线方程如下:

$$\tau=\tau_0+k\dot{\gamma}^n$$

其中, τ 是剪切应力(Pa); τ_0 是屈服应力(Pa);是剪切速率(s^{-1}), k 为系数, n 是流动指数(无量纲)。

如表 2 所示,Herschel-Bulkey 模型虽然具有较高的 $R^2(>0.991\ 21)$ 值,表现出较好的相关性。然而,所评估的参数不应该为负值,因而这种模式不适合用来描述葫芦巴胶的流动性由于外推屈服应力为负值。根据以上讨论,Carreau 模型更适合于描述葫芦巴胶的流动性。

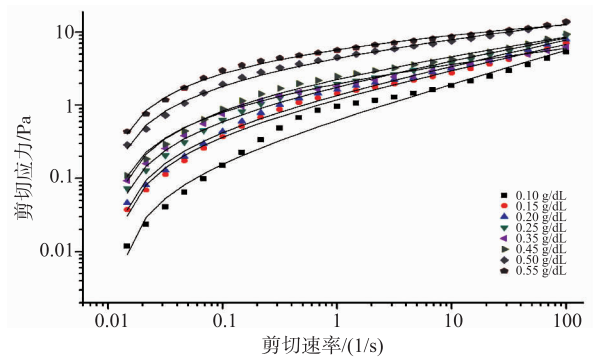


图 2 不同质量浓度的葫芦巴胶水溶液的流动性曲线,实线表示 Herschel-Bulkey 模型的拟合曲线

Fig. 2 Flow curves of different concentrations of fenugreek gum solution. Solid lines represent the fitting of Herschel-Bulkey model

表 2 不同质量浓度葫芦巴胶的 Herschel-Bulkey 模型拟合参数

Table 2 Herschel-Bulkey model fitting parameters of different concentrations of fenugreek gum solution

FG/(g/dL)	τ_0	k	n	R^2	SD
0.10	-0.097 21	0.717 4	0.452 45	0.976 54	0.223 94
0.15	-0.340 91	1.529 6	0.335 14	0.991 49	0.178 65
0.20	-0.391 00	1.753 5	0.333 99	0.992 20	0.195 09
0.25	-0.677 63	2.446 7	0.282 96	0.993 60	0.197 34
0.35	-1.853 70	3.814 4	0.157 56	0.993 04	0.152 15
0.45	-1.295 00	3.548 1	0.222 37	0.988 60	0.274 84
0.50	-4.721 20	9.085 3	0.142 53	0.993 52	0.307 96
0.55	-27.818 0	33.529 0	0.040 78	0.991 21	0.356 26

2.2 触变性

触变性描述的是在非破坏或剪切条件下,材料的形变对剪切应力的响应。剪切速率随时间增大直到达到最大剪切值。之后,在没有任何干扰的情况下,通过降低剪切速率这个过程能够恢复过来,从而形成上下闭合的曲线。由上曲线和下曲线包围的区域被称为滞后环^[7]。该滞后环作为触变性重要的指示作用已被广泛的接受。因此,通过一个完整的流变测试得到的滞后环面积能够反映葫芦巴胶溶液的触变性,触变环面积越大,触变性越强^[18]。

图 3 显示不同质量浓度葫芦巴胶水溶液的触变特性,由图可以看到,质量浓度大于 0.35 g/dL 的葫芦巴胶溶液具有触变环,表现出一定的触变性。

随着葫芦巴胶质量浓度的增大,触变环面积增大,表明溶液对时间的依赖性越强,即触变性越强。据 Liu 等人的研究,这种现象与颗粒间的摩擦和碰撞的概率有关,随着葫芦巴胶质量浓度的增大,微粒间的摩擦和碰撞的几率增大,能量损耗严重,形变不易恢复,因此,对时间的依赖性越强,触变性也就越强^[18]。Adel Benchabane 等人总结出触变行为是由于聚合物大分子链的解链和缠结以及对应于剪切方向上链的趋向引起的^[13]。然而,当葫芦巴胶溶液的质量浓度小于 0.35 g/dL 时,由于触变环面积为负值,表现出结构的破坏。根据 Jon Elvar Wallevik 等人的研究,这是由形变过程中分子链的部分断裂引起的,从而导致了不可逆的形变过程^[19]。

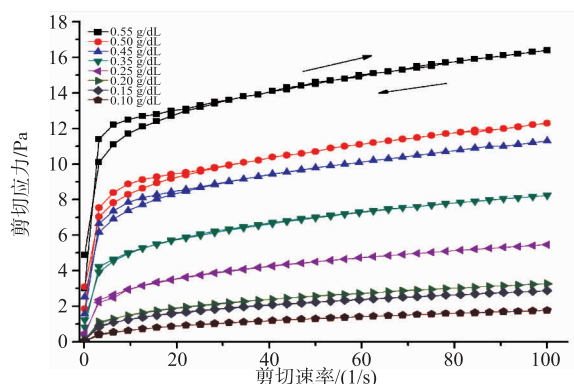


图3 不同质量浓度葫芦巴胶溶液的触变环面积

Fig. 3 Curves of hysteresis loops area for different concentrations of fenugreek gum solution

2.3 动态粘弹性

图4显示出葫芦巴胶溶液模量随频率的变化。由图可知,储能模量和损耗模量随频率的增大而增大,并且储能模量大于损耗模量,最后,在高频范围内,它们有一个相互接近的趋势。这表明葫芦巴胶溶液具有类似于固体的弹性行为^[20]。质量浓度为0.1 g/dL的葫芦巴胶溶液在低频率时损耗模量占优势,高频条件下储能模量占优势,表现出从流体状态向弹性固体状态的转变。

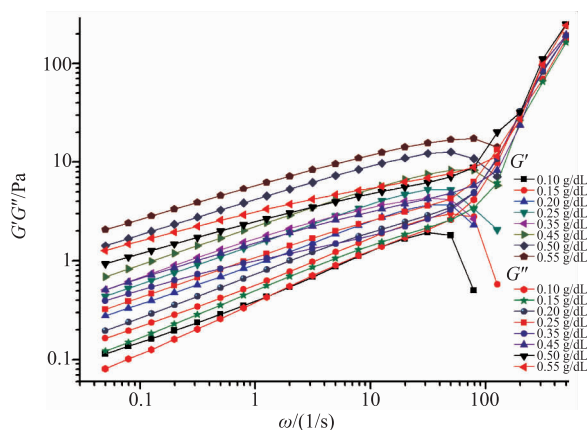


图4 不同质量浓度葫芦巴胶溶液的储能模量和损耗模量随频率的变化

Fig. 4 Plot of storage modulus (G') and loss (G'') moduli vs. angular frequency (ω) at different concentrations of fenugreek gum solutions

参考文献:

- [1] RAVINDRAN G, MATIA M L. Starch-fenugreek (Trigonella foenum-graecum L.) polysaccharide interactions in pure and soup systems[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23: 1047-1053.
- [2] LIU Yunbao, AKANI R K, NAIR M G. Compounds in functional food fenugreek spice exhibit anti-inflammatory and antioxidant

图5是葫芦巴胶水溶液复合粘度(η^*)随频率的变化趋势,复合粘度对质量浓度具有较高的依赖性,粘度随质量浓度的增大显著增大。在高频范围内,不同质量浓度葫芦巴胶溶液的复合粘度表现出相互接近的趋势。表明可能具有类似的微观结构^[21]。

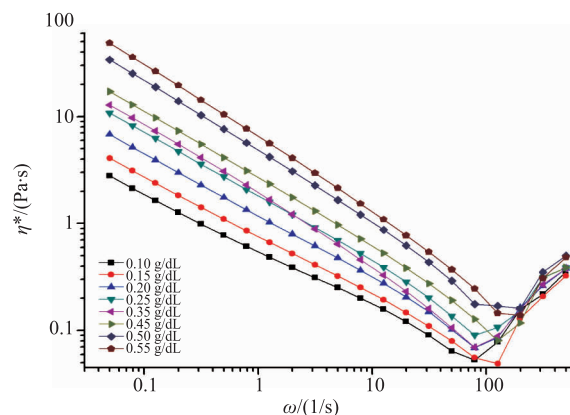


图5 不同质量浓度葫芦巴胶溶液复合粘度随频率的变化

Fig. 5 Plot of complex viscosity (η^*) vs. angular frequency (ω) at different concentrations of fenugreek gum solutions

3 结语

1) 葫芦巴胶溶液表现为假塑性流体,在低频率下表现出剪切增稠行为,在超过临界剪切速率时表现出剪切变稀行为。其流动性符合流变学的 Carreau 模型。

2) 触变测试表明 FG 水溶液具有一定的触变性,且表现出浓度依赖性,浓度越高,触变性越强,但当 FG 水溶液的质量浓度小于 0.35 g/dL 时,样品结构已破坏。

3) 动态粘弹性考察了葫芦巴胶溶液的动态粘弹性,葫芦巴胶溶液具有类似于固体的弹性行为,并有很强的频率依赖性,而 0.1 g/dL 的葫芦巴胶溶液表现为从流体向固体状态的转变。

- activities[J]. **Food Chemistry**, 2012, 131: 1187-1192.
- [3] YOUSSEF M K, WANG Q, CUI S W, et al. Purification and partial physicochemical characteristics of protein free fenugreek gums[J]. **Food Hydrocolloids**, 2009, 23: 2049-2053.
- [4] MIRHOSSEINI H, AMID B T. A review study on chemical composition and molecular structure of newly plant gum exudates and seed gums[J]. **Food Research International**, 2012, 46: 387-398.
- [5] GARTI N, MADAR Z, ASERIN A, et al. Fenugreek galactomannans as food emulsifiers [J]. **Food Science and Technology**, 1997, 30: 305-311.
- [6] KHATIR A M M, DING Xiaoling. Effect of fenugreek gum on the dough properties and bread quality of the composite flour[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 1998, 17(4): 36-40. (in Chinese)
- [7] Isikl N D, Karababa E. Rheological characterization of fenugreek paste (cemen)[J]. **Journal of Food Engineering**, 2005, 69: 185-190.
- [8] WU Yinqin, TANG Minmin, HUN Yan, et al. Effect of amylose content on the pasting and rheological properties of corn starch/guar gum mixtures[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2014, 33: 48-54. (in Chinese)
- [9] HE Qiang, JIANG Bo. Influence of xanthan gum and guar gum blends on the quality and rheological properties of ice cream [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2004, 23(3): 46-50. (in Chinese)
- [10] BRUMMER Y, CUI W, WANG Q. Extraction, purification and physicochemical characterization of fenugreek gum [J]. **Food Hydrocolloids**, 2003, 17: 229-236.
- [11] YASEEN E I, HERALD T J, ARAMOUNI F M, et al. Rheological properties of selected gum solutions [J]. **Food Research International**, 2005, 38: 111-119.
- [12] HUANG X, KAKUDA Y, CUI W. Hydrocolloid in emulsions: Particle size distribution and interfacial activity[J]. **Hydrocolloids**, 2001, 15: 533-542.
- [13] BENCHABANE A, BEKKOUR K. Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions[J]. **Colloid and Polymer Science**, 2008, 286: 1173-1180.
- [14] LIU W H, YU T L, LIN H L. Shear thickening behavior of dilute poly(diallyl dimethyl ammonium chloride) aqueous solutions[J]. **Polymer**, 2007, 48: 4152-4165.
- [15] KJONIKSEN A L, HIORTH M, NYSTROM B. Association under shear flow in aqueous solutions of pectin [J]. **European Polymer Journal**, 2005, 41: 761-770.
- [16] KOOCHKEI A, TAHERIAN A R, BOSTAN A. Studies on the steady shear flow behavior and functional properties of *Lepidium perfoliatum* seed gum[J]. **Food Research International**, 2013, 50: 446-456.
- [17] LEE C H, MOTURI V, LEE Y. Thixotropic property in pharmaceutical formulations [J]. **Journal of Controlled Release**, 2009, 136: 88-98.
- [18] LIU J Z, WANG R K, GAO F Y, et al. Rheology and thixotropic properties of slurry fuel prepared using municipal wastewater sludge and coal[J]. **Chemical Engineering Science**, 2012, 76: 1-8.
- [19] WALLEVIK J E. Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown [J]. **Cement and Concrete Research**, 2009, 39: 14-29.
- [20] ROBERTS K T, CUI S W, CHANG Y H, et al. The influence of fenugreek gum and extrusion modified fenugreek gum on bread [J]. **Food Hydrocolloids**, 2012, 26: 350-358.
- [21] MA J Y, LIN Y B, CHEN X L, et al. Flow behavior, thixotropy and dynamical viscoelasticity of sodium alginate aqueous solutions[J]. **Food Hydrocolloids**, 2014, 38: 119-128.