

# 塔拉胶流变学特性研究

仵雁北, 丁伟, 何强\*

(四川大学轻纺与食品学院, 四川成都 610065)

**摘要:**应用哈克(Hakke)旋转流变仪和原子力显微镜等手段,研究了塔拉胶静态和动态流变学特性。结果表明:塔拉胶溶液具有无触变性和一定的粘弹性,体系在低频区域以黏性为主,在高频区域以弹性为主,其流动模型符合幂律模型;盐离子(NaCl、CaCl<sub>2</sub>)的加入导致塔拉胶溶液的表现黏度降低;蔗糖在低浓度时可减小塔拉胶溶液的表现黏度,但高浓度时可增大其黏度;塔拉胶溶液对温度具有一定依赖性,其表现黏度随温度的升高而降低,经高温灭菌锅处理后其黏度有所下降,但在不同酸碱环境和冻融条件下都表现出良好的稳定性。

**关键词:**塔拉胶溶液,静态流变特性,动态粘弹性,影响因素

## Study on the rheological properties of tara gum

WU Yan-bei, DING Wei, HE Qiang\*

(College of Light Industry, Textile and Food Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The rheological properties of tara gum were investigated in this paper by using methods of Hakke rotational rheometer and atomic force microscope. Results showed that tara gum was the pseudoplastic fluid with non-thixotropy and viscoelasticity properties which primarily behaved viscosity at low frequency and elasticity at high frequency. The flow model of tara gum was in agreement with the power-law model. The introduction of salt and sucrose could affect the apparent viscosity of tara gum. The apparent viscosity of tara gum did not vary with pHs, and it showed negligible effects under freezing-thawing treatments, but it increased with concentration and decreased at high temperature and after heat-pressure treatments.

**Key words:** tara gum; static rheology; dynamic viscoelasticity; influencing factor

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)12-0137-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2014.12.020

塔拉胶(Tara gum)也称刺云实豆胶,来自于豆科灌木塔拉的豆荚胚乳。塔拉树种盛产于秘鲁,目前我国云南和四川等省已广泛引种栽培。塔拉胶的结构基础为半乳甘露聚糖大分子,性能介于瓜尔豆胶和刺槐豆胶之间,并被FAO/WHO食品添加剂专业委员会认定为合法添加剂<sup>[1-2]</sup>。植物胶中,瓜尔豆胶和刺槐豆胶在化工领域已得以广泛利用,但由于需求量骤增以及生长周期长等因素,导致其价格飞涨。而塔拉胶生长周期短,价格适中,其结构与瓜尔豆胶和刺槐豆胶类似,有望成为二者的代替品。基于此,本文系统研究了塔拉胶溶液的流变学特性,探讨了多个外界因素对其流变性能的影响,拟对塔拉胶在食品和化工行业的广泛应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

塔拉胶 上海岸镁有限公司,食品级。

HAAKE MARS型旋转流变仪 德国Haake公司;

SPM-9600型原子力显微镜 日本岛津公司;LDZX

型立式压力蒸汽灭菌器 上海申安医疗器械厂。

### 1.2 实验方法

1.2.1 静态流变学分析 在塔拉胶溶液静态流变学特性研究中,采用Hakke MARSIII型流变仪,选用Φ60mm、1°或Φ35mm、1°不锈钢加长锥板测量系统,具体实验方法如下:

a. 分别配制浓度为0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0% (w/v)塔拉胶溶液,在常温下溶胀24h后,在30℃下分别测定其静态流变学特性;

b. 配制浓度为0.5%的塔拉胶溶液,在30℃下控制剪切速率从0s<sup>-1</sup>升至300s<sup>-1</sup>,保持120s,然后逐渐降低剪切速率至0s<sup>-1</sup>,记录剪切应力曲线,判断其触变性;

c. 向浓度为0.5%的塔拉胶溶液中加入不同量的NaCl和CaCl<sub>2</sub>,控制两者的浓度分别为5、10、20g/L,在30℃下分别测定各自的静态流变学特性;

d. 分别添加不同质量的蔗糖(0.5、1、2、3g)至浓度为0.5% (w/v)的塔拉胶溶液中,在30℃下测定各自的表现黏度;

e. 配制浓度为0.5%的塔拉胶溶液,分别用HCl和NaOH溶液调节其pH,控制塔拉胶溶液的pH在3~12之间,在30℃下分别测定其表现黏度。

f. 配制浓度为0.5%的塔拉胶溶液,用液体石蜡油密封样品台,减少水分蒸发,分别在30、40、50、60、70、80℃下测定其表现黏度。

收稿日期:2013-10-09 \* 通讯联系人

作者简介:仵雁北(1988-),女,硕士研究生,研究方向:植物多糖。

基金项目:国家自然科学基金(NSFC-31171656)。

g. 配制浓度为0.5%的塔拉胶溶液, 在30℃下分别测定塔拉胶溶液经冻融处理(-20℃冷冻24h, 30℃解冻1h)和高温灭菌锅处理(121℃, 1atm, 30min)后的表观黏度。

1.2.2 动态流变学分析 采用HAAKE MARS旋转流变仪观察复合模量( $G^*$ )随振荡应力的变化, 以确定塔拉胶的线性粘弹区间; 在线性粘弹区内, 固定振荡应力, 测定塔拉胶溶液的储能模量( $G'$ )、损耗模量( $G''$ )及动态黏度( $\eta'$ )的变化。

1.2.3 原子力显微观察 配制1mg/mL塔拉胶溶液, 室温下搅拌过夜。取一定量试样(A)在30℃下静置120min, 另取相同量试样(B)在80℃下加热30min, 从两个样品中分别取一定量塔拉胶溶液加水稀释, 滴加适量样品到云母片上, 室温下晾干, 用于原子力显微观察, 以判断不同温度条件下塔拉胶的结构变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 剪切速率及浓度对塔拉胶黏度的影响

剪切速率对塔拉胶溶液的影响见图1。不同浓度的塔拉胶溶液的表观黏度都随着剪切速率的升高而降低, 表现出剪切稀化的非牛顿流体特征。由图1可以看出, 塔拉胶溶液的黏度随其浓度的增加而升高, 这表明塔拉胶溶液的浓度也是影响其黏度的重要因素之一。浓度的增加导致分子间的缠结作用增强, 因而在相同的剪切速率下, 溶液黏度升高<sup>[3-4]</sup>。

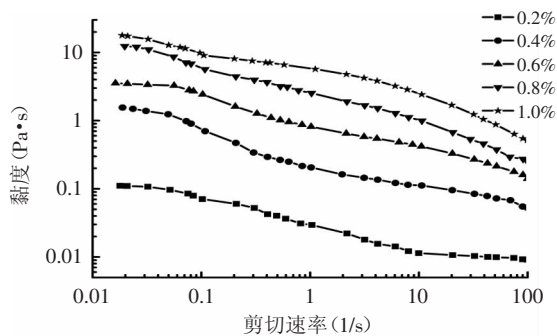


图1 不同浓度的塔拉胶溶液的流变曲线  
Fig.1 The flow curves of tara gum solution at various concentrations

塔拉胶溶液的流变特性可通过幂律(Power-Law)模型 $\tau=k\dot{\gamma}^n$ 来表达( $n$ 为流动行为指数, 其大小表示液体偏离牛顿流体的程度;  $k$ 为稠度系数, 数值与液体稠度或浓度有关(其值为剪切速率为1时的黏度值),  $n=1$ 时为牛顿流体,  $n<1$ 时为假塑性流体<sup>[5]</sup>。基于对塔拉胶流变曲线与模型的拟合计算得表1。由表1可知, 随着浓度的增加, 塔拉胶溶液的稠度系数逐渐增加, 流动指数逐渐降低, 表明塔拉胶溶液的浓度越高, 其粘稠度越大, 假塑性特征越加明显。

表1 塔拉胶溶液的稠度系数和流动指数

Table 1 Rheological parameter of viscosity measured

浓度(% w/v)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
稠度系数K(Pa·s <sup>n</sup> )	0.02	0.38	1.09	3.79	9.88
流动指数n	0.87	0.74	0.60	0.49	0.44

### 2.2 塔拉胶溶液的触变性

触变性是指溶液由于应力作用黏度下降, 而当应力撤销后又逐渐恢复其黏度的性质, 可通过其剪切-恢复后的应力曲线进行评价<sup>[6]</sup>。在预实验中, 确定足够让塔拉胶结构受到破坏的实验条件, 在该条件下考察其触变性。实验发现, 塔拉胶溶液不具有触变性, 结果如图2所示。在剪切速率上升时, 浓度0.5%塔拉胶溶液的上行曲线与剪切速率下降时的下行曲线接近重合, 这表明随着剪切应力的增加, 塔拉胶溶液分子所形成的结合构造受到破坏, 但应力撤销后其构造又可迅速恢复<sup>[6]</sup>。

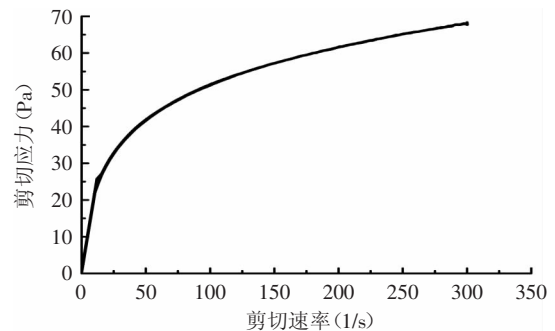


图2 塔拉胶溶液的剪切应力-剪切速率曲线

Fig.2 The shear stress-shear rate curve of tara gum solution (0.5%, w/v)

### 2.3 盐对塔拉胶黏度的影响

实验中考察了NaCl和CaCl<sub>2</sub>对塔拉胶溶液流变特性的影响。由图3A可知, 在NaCl和CaCl<sub>2</sub>存在条件下, 塔拉胶溶液仍呈现剪切稀化特征, 二者都能一定程度

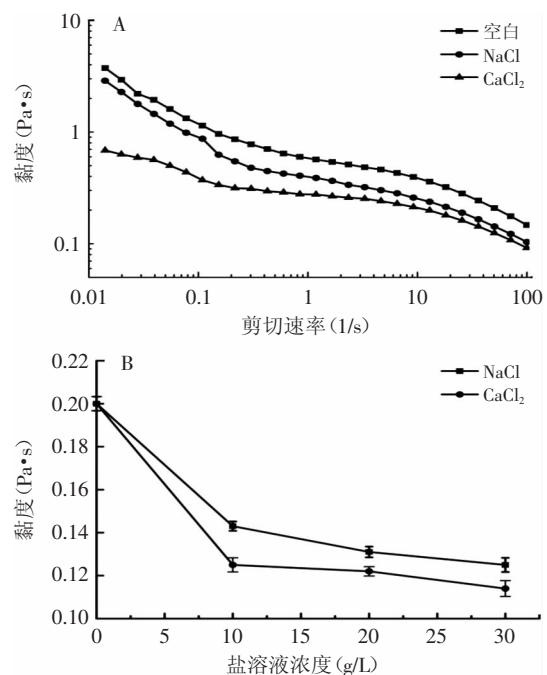


图3 盐对塔拉胶溶液(0.5%, w/v)静态流变特性的影响  
Fig.3 The effect of salt ions on the rheological properties of tara gum solution (0.5%, w/v)

注: A: NaCl和CaCl<sub>2</sub>浓度10g/L; B: 剪切速率50s<sup>-1</sup>。

度降低溶液黏度, CaCl<sub>2</sub>的影响较大。而由图3B可知, 随着盐浓度增加, 塔拉胶溶液黏度逐渐降低, 这是由于溶液中引入Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>后, 因静电屏蔽作用, 压缩了扩散双电子层的厚度, 使得分子间静电斥力作用减小, 引起分子链卷曲, 使得分子尺寸缩小, 导致塔拉胶溶液黏度降低<sup>[7-8]</sup>。

### 2.4 蔗糖对塔拉胶黏度的影响

食品加工中, 植物胶常与盐和蔗糖等共同使用, 因此实验中进一步研究了蔗糖对塔拉胶溶液流变特性的影响。结果表明, 在不同浓度条件下蔗糖对塔拉胶黏度的影响不同(图4)。低浓度时(5、10、20mg/mL), 蔗糖的引入降低了塔拉胶溶液的黏度, 这主要是由于蔗糖分子优先与水分子相互作用, 减少了与胶体大分子相互作用的水分子的数量, 一定程度上的削弱了多糖分子间的作用力, 降低了其分子缠结的程度, 从而使溶液黏度降低<sup>[9]</sup>。但是塔拉多糖作为亲水性胶体, 蔗糖对其水化程度的影响是有限的。当蔗糖浓度达到30mg/mL时, 塔拉胶溶液黏度得以增大。这一方面可能是由于大量蔗糖分子水化后填充于塔拉多糖链的网状结构, 增加了体系黏度; 另一方面也可能在蔗糖分子与塔拉多糖分子间形成架桥连接, 加大了体系氢键强度, 从而导致溶液黏度增加<sup>[10-11]</sup>。因此, 蔗糖对塔拉胶溶液黏度的影响应是多种因素的综合作用结果。

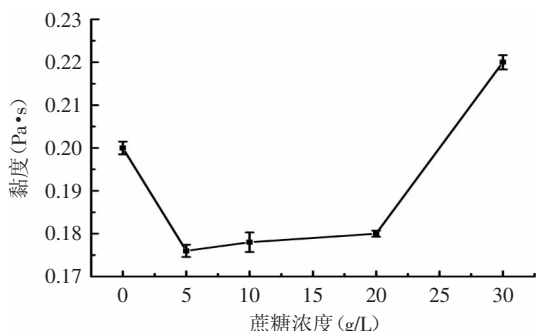


图4 蔗糖对塔拉胶溶液(0.5%, w/v)黏度的影响

Fig.4 The effect of sucrose on the rheological properties of tara gum solution (0.5%, w/v)

注: 剪切速率: 50s<sup>-1</sup>; 图5、图7同。

### 2.5 pH对塔拉胶黏度的影响

常温下塔拉胶溶液(0.5%, w/v)呈弱酸性, pH约为6.6, 表观黏度为0.2Pa·s。在不同酸碱条件下, 塔拉胶溶液的黏度如表2所示。由表2可知, 酸碱环境对塔拉胶溶液的黏度影响不大。

表2 不同pH下塔拉胶溶液黏度

Table 2 The apparent viscosity of tara gum solution (0.5%, w/v)

on varying pH					
pH	3.1	5.4	6.6	8.8	11.1
表观黏度 (Pa·s)	0.199	0.2	0.2	0.196	0.197

### 2.6 温度对塔拉胶黏度的影响

由图5可知, 随着温度升高, 塔拉胶溶液黏度逐渐降低, 这主要是由于体系分子热运动加剧, 分子之

间的缠绕容易发生松脱, 分子间距增大使得分子链易于活动, 内摩擦减少, 因而溶液黏度下降<sup>[12]</sup>。塔拉胶溶液黏度和温度的关系为 $\lg\eta=3.383+954.59/T$ ,  $R^2=0.986$ , 符合Arrhenius模型:  $\eta=A \cdot \exp(\Delta E\eta/RT)$ , 式中A、R为常数,  $\Delta E\eta$ 为流动活化能, 反映高聚物流动所需要克服的能量<sup>[13]</sup>。通过计算得到塔拉胶溶液(0.5%, w/v)流动活化能为18.26kJ/mol, 略高于黄原胶(1g/dL)的流动活化能<sup>[14]</sup>, 这主要是由于塔拉多糖分子链具有一定的刚性, 分子间作用力较大所致。

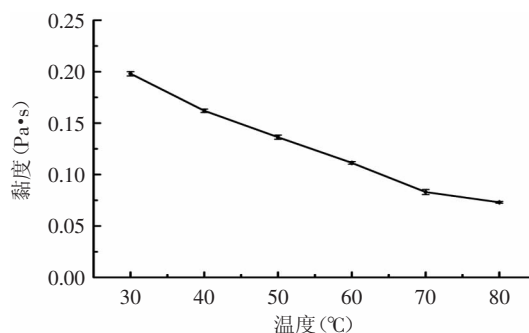


图5 塔拉胶溶液(0.5%, w/v)黏度-温度关系

Fig.5 The effect of temperature on the rheological properties of tara gum solution (0.5%, w/v)

实验中通过原子力显微镜进一步观察了温度对塔拉胶结构的影响。30℃时塔拉胶分子呈树型聚集状态, 而在80℃下维持30min后其树型聚集结构受到破坏, 塔拉胶出现了一定的降解现象, 结构呈小颗粒状(图6)。原子力显微镜观察表明, 温度可以改变塔拉多糖的分子聚集状态, 使得胶体分子降解, 并增加了分子之间的间距, 减小了分子间内摩擦力, 从而导致溶液黏度降低<sup>[13]</sup>。

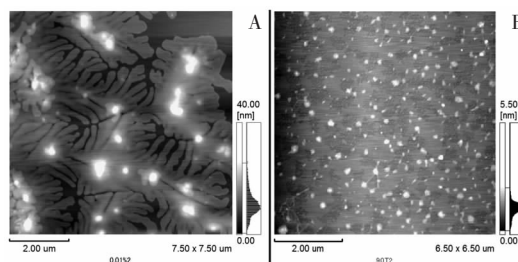


图6 塔拉胶溶液(0.5%, w/v)的原子力显微镜图

Fig.6 AFM images of tara gum solution (0.5%, w/v) molecules

注: A: 30℃, 120min; B: 80℃, 30min。

### 2.7 冻融及高温处理对塔拉胶黏度的影响

在食品加工及日化生产中, 冷冻、解冻和高温灭菌是常采用的加工工序, 实验中进一步研究了这些外部因素对塔拉胶黏度的影响, 结果见图7。实验发现塔拉胶溶液具有良好的冻融稳定性, 经过冷冻-解冻处理后其流变特性没有本质变化, 仍呈现剪切稀化的非牛顿流体特性, 其表观黏度基本保持不变。如前所述, 温度对塔拉胶溶液的黏度具有较大的影响, 温度升高溶液黏度下降。但塔拉胶溶液经高温灭菌

(下转第151页)

酸降解活性比较[J]. 中国环境科学, 2005, 25(S1): 39-42.

[10] 刘树臣, 焦鹏, 曹竹安. 热带假丝酵母代谢烷烃过程中的 $\beta$ -氧化和代谢调控[J]. 微生物学报, 2002, 42(1): 125-128.

[11] Walker G M, Maynard A I. Magnesium-limited growth of *Saccharomyces cerevisiae*. *Enzyme Microb Tech*, 1996, 18(6): 455-459.

(上接第139页)

锅处理30min后, 其黏度有所降低, 但没有预期降低的程度大。

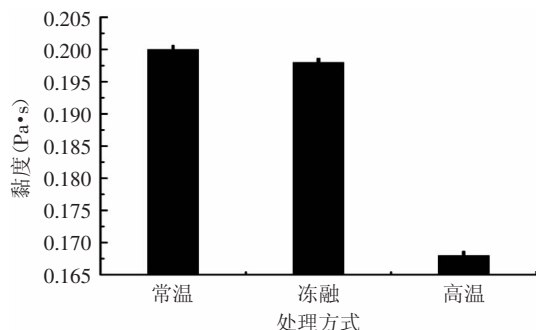


图7 经冻融和高温灭菌处理后塔拉胶溶液(0.5%, w/v)的黏度  
Fig7 The apparent viscosity of tara gum solution (0.5%, w/v) with freezing-thawing and heat-pressure treatments

### 2.8 塔拉胶的动态流变特性

预实验表明, 在振荡应力0.7~1.9Pa内, 塔拉胶溶液处于线性粘弹区, 其复合模量 $G^*$ 呈线性变化。因此, 实验中固定振荡应力为1.1Pa, 探讨了浓度为1% (w/v)的塔拉胶溶液的动态流变性质<sup>[15]</sup>。在动态流变学研究中, 储能模量 $G'$ 表示应力能量暂时储存, 之后可以恢复, 反映物质的类固体性质即弹性; 损耗模量 $G''$ 表示流动所耗能量, 是不可逆的, 转变为剪切热, 反映物质的类液体性质即粘性<sup>[8, 16]</sup>。由图8可知, 塔拉胶溶液(1%, w/v)的动态黏度 $\eta'$ 随振荡频率增加而降低, 表现为剪切稀化, 这与静态流变研究结果相符。另外, 塔拉胶溶液具有一定的粘弹性, 其在低频区域,  $G'' > G'$ , 表现为似液体的粘性流动行为; 然而在高频段,  $G' > G''$ , 表现为似固体的弹性行为, 其动态模量交点为2.8Hz。

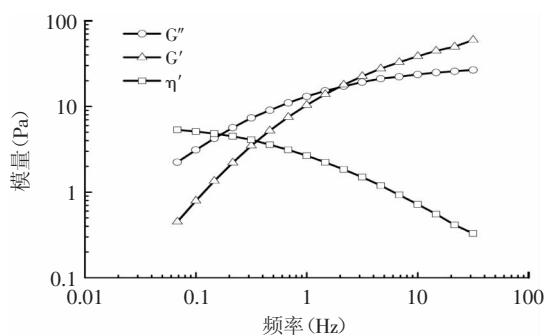


图8 塔拉胶溶液(1.0%, w/v)的动态流变特性

Fig.8 Mechanical spectra of tara gum solution (1.0%, w/v)  
注: 剪切应力: 1.1Pa。

### 3 结论

静态流变研究表明, 塔拉胶溶液为假塑性流体,

不具有触变性, 其表观黏度随剪切速率增加而降低, 并随浓度升高而增大, 其流动模型符合幂律模型。盐(NaCl、CaCl<sub>2</sub>)、蔗糖和温度对塔拉胶溶液的黏度均有一定的影响, 但酸碱环境对其黏度影响不大。经冻融处理后, 塔拉胶溶液黏度仍可保持相对稳定, 但经高温灭菌锅处理后其黏度有所降低。动态流变研究表明, 塔拉胶溶液具有一定的粘弹性。上述研究结果为塔拉资源开发以及塔拉多糖在食品和日用化工的高值利用提供了参考。

### 参考文献

[1] 詹晓北. 食用胶的生产、性能与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 176.

[2] 朱莉伟, 杨晓琴, 蒋建新, 等. 塔拉豆及其化学成分的研究[J]. 中国野生植物资源, 2003, 22(5): 24-26.

[3] 李宏梁, 刘辉. 瓜尔豆胶的流变性质及其复配性的研究[J]. 食品工业科技, 2007, 28(8): 209-214.

[4] Khandari, P, Gill B S, Sodhi N S. Effect of concentration and temperature on the rheology of mango pulp[J]. *Food Science and Technology*, 2002, 39(2): 152-154.

[5] 陈克复, 卢晓江, 金醇哲, 等. 食品流变学及其测量[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1989: 26-27.

[6] 徐学林, 张正东, 励杭泉. 葡聚糖水溶液触变性及其动态黏弹性研究[J]. 计量技术, 2009(7): 38-40.

[7] 冯绪胜, 刘洪国, 郝京诚, 等. 胶体化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 49-57.

[8] 刘敦华, 谷文英. 沙蒿籽胶的流变学性质研究[J]. 食品科学, 2006, 27(2): 76-80.

[9] 李泽珍, 陈敏, 朱小聪. 芥蓝胶流变学特性的研究[J]. 食品工业科技, 2008, 29(10): 116-119.

[10] 卢晓黎, 雷鸣, 陈正纲, 等. 常用低浓度食品胶溶液粘度的影响因素研究(3)[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2001, 33(1): 78-80.

[11] 冯涛, 顾正彪, 金征宇. 凉粉草胶的稳剪切流变学性质[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(2): 46-49.

[12] 蒋建新, 朱莉伟, 安鑫南, 等. 植物多糖胶流变性质的研究[J]. 中国野生植物资源, 2003, 22(5): 29-33.

[13] 周建芳, 张黎明, Perter H. 两性瓜尔胶衍生物溶液的流变特征[J]. 物理化学学报, 2003, 19(11): 1081-1084.

[14] Marcotte M, Hoshahili A R T, Ramaswamy H S. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature[J]. *Food Research International*, 2001, 34: 695-703.

[15] Junichi H, Ryosuke Y, Toshikazu T. Rheological properties of concentrated solutions of galactomannans in an ionic liquid[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89: 1018-1021.

[16] 陈海华, 许时婴, 王璋. 亚麻籽胶的流变性质[J]. 无锡轻工大学学报, 2004, 23(1): 31-33.