

葡萄糖溶液流变特性研究

徐鑫, 姚日生*, 邓胜松, 王君 (合肥工业大学生物与医学工程学院, 安徽合肥 230009)

摘要 [目的]研究不同温度和浓度对葡萄糖溶液黏度的影响。[方法]基于文献报道的建模方法,研究不同温度和浓度对葡萄糖溶液黏度的影响。[结果]建立了温度&浓度-黏度数学模型 $\mu = \mu_0 \exp [(-282\,400/T^2 + 1\,999/T - 2.874)m]$ 。通过外推法发现 $m \rightarrow 0$ 时理论水黏度 $\mu_0 \neq \mu_*$,借助于¹HNMR测量溶液中水分子氢键缔合程度,发现葡萄糖溶液黏度受温度和浓度的影响主要取决于葡萄糖分子和水分子间作用力的相对强弱。结合特定温度下的水黏度常数,确定温度&浓度-黏度数学模型中存在 $\mu_0 = 0.410\,7\mu_{H_2O} + 0.518\,8$ 的偏差,进一步将葡萄糖溶液黏度与温度和浓度变化的连续方程修正为 $\mu = \{0.736\exp[6.74(273/T)^2 - 4.8(273/T) - 1.94] + 0.518\,8\} \exp [(-282\,400/T^2 + 1\,999/T - 2.874)m]$ 。[结论]研究结果可为结晶葡萄糖的制备加工提供理论依据。

关键词 葡萄糖溶液;流变特性;黏度;偏差分析;氢键缔合
中图分类号 Q81 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)18-0003-04

Study on the Rheological Properties of Glucose Solution

XU Xin, YAO Ri-sheng*, DENG Sheng-song et al (School of Biological and Medical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009)

Abstract [Objective] To study the effects of temperature and concentration on the viscosity of glucose solution. [Method] Based on the modeling method reported in the literature, the effects of temperature and concentration on the viscosity of glucose solution were studied. [Result] A novel mathematical model between temperature & concentration and viscosity was established as $\mu = \mu_0 \exp [(-282\,400/T^2 + 1\,999/T - 2.874)m]$. It was found by using extrapolation method that the theoretical water viscosity (μ_0) was not equal to the standard viscosity (μ_*) when $m \rightarrow 0$. ¹HNMR method was used to measure the association degree of hydrogen bond of water molecules in the solution, it was found that the viscosity of glucose solution was mainly depended on the relative intensity of the interaction between glucose and water. Combined with the constant of water viscosity at specific temperatures, it was suggested that there was a deviation in the constructed mathematical model: $\mu_0 = 0.410\,7\mu_{H_2O} + 0.518\,8$. Furthermore, the continuity equation was modified as $\mu = \{0.736\exp[6.74(273/T)^2 - 4.8(273/T) - 1.94] + 0.518\,8\} \exp [(-282\,400/T^2 + 1\,999/T - 2.874)m]$ for the viscosity with temperature and concentration in glucose solution. [Conclusion] The research results can lay the theoretical basis for the preparation and processing of crystalline glucose.

Key words Glucose solution; Rheological properties; Viscosity; Deviation analysis; Hydrogen bond association

研究表明,葡萄糖糖化液的流变特性对葡萄糖分子的结晶速率和晶体粒径大小具有显著影响,是决定产品工艺、产品质量及产品稳定性的重要参数^[1-5]。

Montañez-Soto等^[6]对葡萄糖溶液的流变特性进行了深入研究,发现在70 °Brix、25 °C条件下葡萄糖溶液为牛顿流体,即体系黏度是温度和浓度的关系函数。葡萄糖溶液的流变特性取决于温度和浓度的共同作用。1965年,Stokes等^[7]用Jones-Dole方程描述低浓度葡萄糖溶液(0.02~0.10 mol/L)的黏度与浓度的关系,并提出电解液黏度与电解质浓度呈指数关系。Chirife等^[8]以葡萄糖/果糖/蔗糖/乳糖/麦芽糖溶液及其混合液为研究对象,考察了浓度对体系黏度的影响,进一步验证了糖类溶液黏度与其浓度可用指数模型来描述的结论,但并未考虑到温度对流变特性的影响。2003年,Bui等^[9]首次将Andrade半经验方程和指数模型结合,对文献报道数据进行了拟合,建立了葡萄糖水溶液黏度与温度和浓度的关系方程;当葡萄糖浓度 $m \rightarrow 0$ 时,外推水黏度与标准水黏度不相等,即 $\mu_0 \neq \mu_*$,但原因尚未明确。笔者开展了葡萄糖浓度和温度对体系黏度影响的试验研究,采用文献报道的建模方法^[6]对试验数据进行拟合,并对温度和浓度对葡萄糖水溶液的流变特性与氢键的关系进行了研究。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 试验材料。无水葡萄糖,购自阿拉丁试剂公司;纯净水,购自娃哈哈有限公司;氘代水,购自阿拉丁试剂公司。

1.1.2 仪器。电子天平,AUY120型,日本岛津;恒温水浴锅,HH-2型;数字黏度计,NDJ-5S型;核磁共振谱仪,DMX500MHz,德国。

1.2 试验方法

1.2.1 葡萄糖溶液黏度的测量。使用NDJ-5S型数字显示黏度计对体系黏度进行测量,根据黏度范围选择相应的转子和转速,测量不同温度(288.15、303.15、318.15、333.15、348.15 K)和浓度(0.6、1.2、1.9、2.6、3.4、4.2、5.2、6.3 mol/L)条件下的葡萄糖溶液体系黏度。

1.2.2 超导核磁共振谱仪检测。将配制的葡萄糖溶液密封保存,送交中国科技大学分析测试中心,在不同温度下进行核磁氢谱检测(¹HNMR),检测溶剂为氘代重水(D₂O)。

2 结果与分析

2.1 浓度和温度对葡萄糖溶液黏度的影响 从图1可见,随着温度的升高,葡萄糖溶液黏度均有不同程度下降,且高浓度(4.2~6.3 mol/L)的葡萄糖溶液黏度下降较多,低浓度(0.6~3.4 mol/L)的葡萄糖溶液黏度的降低趋势较为缓慢。当体系温度为288.15 K时,溶液黏度随葡萄糖浓度的升高而逐渐升高,当葡萄糖浓度为6.3 mol/L时,体系黏度最高(2 700 mPa·s);当体系温度为348.15 K时,低浓度葡萄糖溶液的黏度无明显差异。由图1可知,葡萄糖浓度在一定程度

作者简介 徐鑫(1992—),女,安徽安庆人,硕士,从事制药工程方面的研究。*通讯作者,教授,博士,博士生导师,从事生物物质与制药工程研究。

收稿日期 2017-05-01

上会影响体系的黏度,且温度不同,其影响程度也不同。

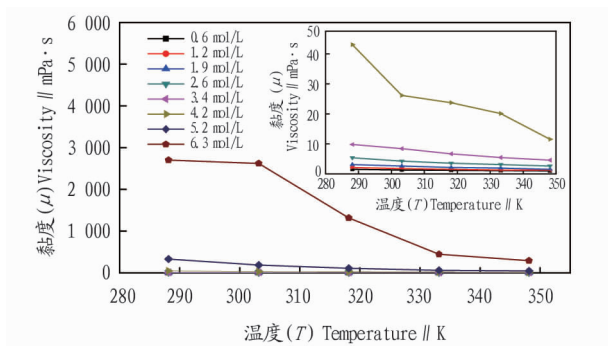


图1 不同浓度的葡萄糖溶液黏度随温度的变化曲线

Fig.1 The changing curve of viscosity of glucose solution at different concentrations with temperature

进一步考察了不同温度(288.15~348.15 K)下葡萄糖溶液黏度随浓度的变化情况,结果如图2所示。不同温度条件下,随着葡萄糖浓度的逐渐增加,体系黏度均表现出不同程度增加。当葡萄糖浓度为0.6~3.4 mol/L时,浓度对不同温度下的葡萄糖溶液黏度影响较小;当葡萄糖浓度为4.2~6.3 mol/L时,浓度对不同温度下的葡萄糖溶液黏度影响较大,尤其是6.3 mol/L的葡萄糖溶液黏度急剧增加,且温度不同,其增加程度也不同。

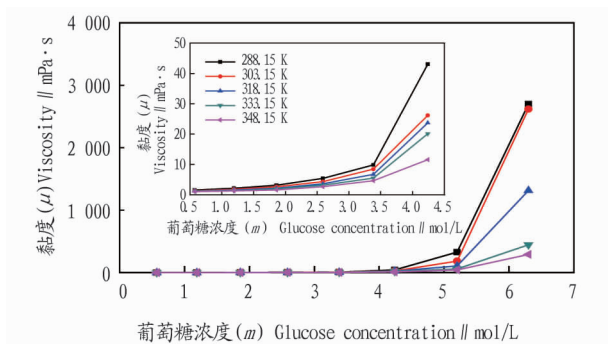


图2 不同温度下葡萄糖溶液黏度随浓度的变化曲线

Fig.2 The changing curve of viscosity of glucose solution at different temperatures with glucose concentration

2.2 建模与机理研究

2.2.1 温度-黏度的 Andrade 半经验方程拟合分析。通常,温度对葡萄糖溶液黏度(μ)的影响可用 Andrade 半经验方程^[10-12]描述:

$$\mu = Ae^{\frac{E}{KT}} \quad (1)$$

式中, T 表示绝对温度(K); A 在特定浓度下为常数; E 表示黏流活化能(J/mol); K 表示气体常数,为 $8.31[\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ 。

将图1中的黏度 μ 进行转换,绘制不同温度下 $\ln \mu$ 与 $1000/T$ 关系图。由图3可知,在不同浓度下,随着 $1/T$ 的增加, $\ln \mu$ 逐渐增加,拟合度 R^2 大于0.91。

2.2.2 浓度-黏度的指数模型拟合分析。通常,浓度对葡萄糖溶液黏度(μ)的影响可用指数方程^[13-14]描述:

$$\mu = \mu_0 \exp(B \cdot m) \quad (2)$$

式中, μ_0 和 B 均为特定温度下的常数; m 表示浓度(mol/L)。

将图2中的黏度 μ 进行转换,绘制不同浓度下 $\ln \mu$ 与 m

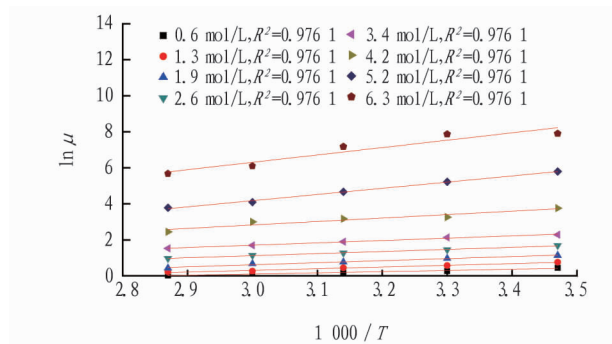


图3 不同温度的葡萄糖溶液 $\ln \mu$ 与 $1000/T$ 的拟合曲线

Fig.3 The fitting curve between $\ln \mu$ and $1000/T$ for glucose solution at different temperature

的线性关系图。从图4可以看出,当葡萄糖浓度为0.6~6.3 mol/L时,除 $T=288.15$ K外,拟合度 R_1^2 为0.92~0.95(表1)。结合图2中的数据,其拟合效果主要受高浓度(4.2~6.3 mol/L)下黏度的突变影响所致。将不同温度下葡萄糖溶液黏度随浓度的变化重新进行拟合,浓度的拟合范围为0.6~3.4 mol/L,拟合效果如图4所示。

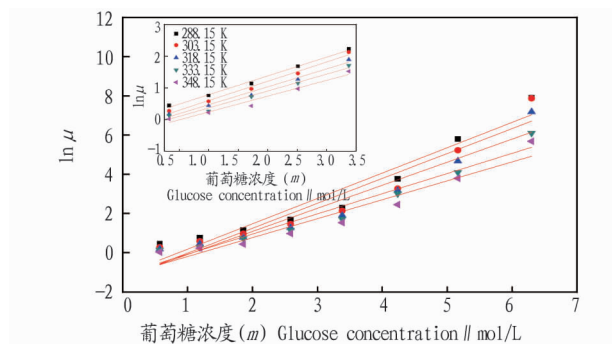


图4 不同浓度的葡萄糖溶液 $\ln \mu$ 与 m 的线性关系

Fig.4 The linear correlation between $\ln \mu$ and m for glucose solution at different concentrations

表1为2次拟合度的对比数据。浓度拟合范围为0.6~3.4 mol/L时,拟合度 $R_2^2 > 0.96 > R_1^2$,即拟合效果明显优于0.6~6.3 mol/L的拟合效果。当温度为303.15 K时,拟合效果的提升最为明显, R^2 较原来增加7.60%。

由此可见,不同温度下浓度为0.6~6.3 mol/L的葡萄糖溶液对其黏度的影响可用指数模型来描述,且可较好地预测浓度为0.6~3.4 mol/L的葡萄糖溶液黏度。此外,当葡萄糖浓度为0.6~3.4 mol/L时,随着温度的升高, $\ln \mu$ 与 m 之间的拟合度逐渐降低,即由指数模型计算的理论黏度与实际黏度间的偏差逐渐增大。

微观上,黏度的变化主要取决于葡萄糖-葡萄糖、葡萄糖-水、水-水的相互作用力的大小。研究表明^[15-17],水分子可存在于葡萄糖-葡萄糖界面间,起到“增塑剂”的作用,即一定条件下葡萄糖-葡萄糖界面间水分子相对数量越多,葡萄糖溶液黏度越低。因此,当葡萄糖浓度较高(4.2~6.3 mol/L)时,葡萄糖-葡萄糖界面间水分子相对数量较少,“增塑”效果越差,葡萄糖-葡萄糖分子间作用力相对较强,产生了不同程度的拟合偏差。换言之,指数模型更适于

描述低浓度(0 ~ 3.4 mol/L) 葡萄糖溶液黏度随浓度的变化情况,具有浓度拟合范围上的局限性。

表 1 不同浓度范围下 ln μ 与 m 的拟合度对比
Table 1 The comparison of the fitting degree between ln μ and m in the range of different concentrations

温度 Temperature//K	R_1^2	R_2^2
288.15	0.953 2	0.992 5
303.15	0.919 1	0.989 0
318.15	0.926 4	0.983 3
333.15	0.945 9	0.979 4
348.15	0.935 7	0.964 9

2.2.3 温度 & 浓度 - 黏度的模型建立与偏差分析。由式(2)可知, $\mu = \mu_0 \exp(B \cdot m)$, 因为 B 值是特定温度下的常数, 随着温度的变化而变化, 因而 ln μ 是温度(T) 和葡萄糖浓度(m) 的函数。

根据“2.2.2”中的拟合结果,在 0.6 ~ 3.4 mol/L 浓度范围内,将常数 B 和温度 T 的关系进行拟合,结果如图 5 所示。

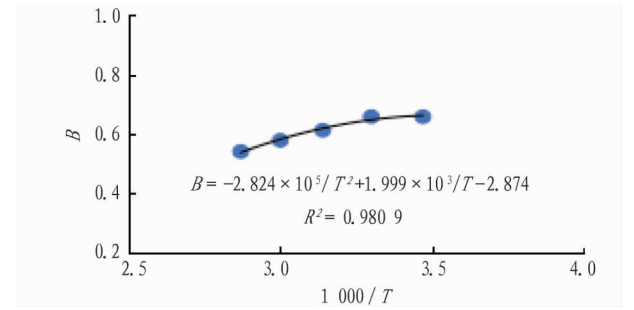


图 5 B 值与 1 000/T 的相关性

根据“2.2.2”中的拟合结果,在 0.6 ~ 3.4 mol/L 浓度范围内,将常数 B 和温度 T 的关系进行拟合,结果如图 5 所示。

根据“2.2.2”中的拟合结果,在 0.6 ~ 3.4 mol/L 浓度范围内,将常数 B 和温度 T 的关系进行拟合,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,B 和 1 000/T 的拟合方程为 $B = -282\,400/T^2 + 1\,999/T - 2.874$, 拟合度 $R^2 = 0.980\,9$, 拟合效果较好。将方程 $B = -282\,400/T^2 + 1\,999/T - 2.874$ 代回式(2),即得到葡萄糖溶液黏度关于温度和浓度的方程:

当温度较低时, $m = 0$ 时预测的水黏度略低于纯水的实际黏度 ($\mu_0 > \mu_{\text{水}}$), 大量的水分子可稳定存在于葡萄糖分子的两界面之间,其“增塑”作用较强,削弱了葡萄糖 - 葡萄糖和水 - 水分子间的作用力;当温度较高时, $m = 0$ 时预测的水黏度高于纯水的实际黏度 ($\mu_0 < \mu_{\text{水}}$), 分子运动加快,葡萄糖分子的两界面之间的水分子逃逸,造成葡萄糖 - 水的分子间作用力相对较弱,葡萄糖 - 葡萄糖分子间作用力相对较强。

表 2 μ₀ 与 μ_水 的偏差结果
Table 2 The deviation results between μ₀ and μ_水

T//K	μ ₀ //mPa·s	μ _水 //mPa·s	μ ₀ - μ _水 //mPa·s
288.15	0.998 9	1.150 0	-0.318 0
303.15	0.832 0	0.810 6	0.021 4
318.15	0.771 7	0.596 3	0.175 4
333.15	0.719 2	0.466 9	0.252 3
348.15	0.668 9	0.377 0	0.291 9

通过上述分析发现,葡萄糖溶液黏度的变化主要取决于葡萄糖 - 葡萄糖、葡萄糖 - 水、水 - 水 3 种分子间作用力的相对强弱,其中葡萄糖 - 水分子间的氢键缔合程度对体系黏度影响尤为显著。

当温度为 348.15 K 时,不同浓度葡萄糖溶液中葡萄糖 - 水分子间的氢键缔合程度见图 6。从 ¹HNMR 图可以看出,随着葡萄糖溶液浓度的逐渐增高,水分子化学位移逐渐降低。通常,化学位移越高,体系中分子间氢键的缔合程度越高^[18-19],反之亦然。水分子参与的氢键缔合程度逐渐减弱。当葡萄糖溶液浓度较低(1.2 mol/L)时,葡萄糖分子两界面间水分子数量较多,其葡萄糖 - 水分子间氢键缔合程度较高;当葡萄糖浓度增加至 3.4 mol/L 时,葡萄糖分子两界面间水分子数量大量减少,葡萄糖 - 水分子间氢键缔合程度急剧降低。因此,当浓度由 1.2 mol/L 增至 3.4 mol/L 时,水分子化学位移明显降低,由 4.78 降至 4.34。当葡萄糖浓度高于 3.4 mol/L 时,葡萄糖溶液黏度主要取决于葡萄糖 - 葡萄糖分子间相互作用力,水分子参与的氢键缔合作用力相对较弱,当葡萄糖浓度为 3.4 ~ 5.2 mol/L 时,水分子化学位移无明显变化。

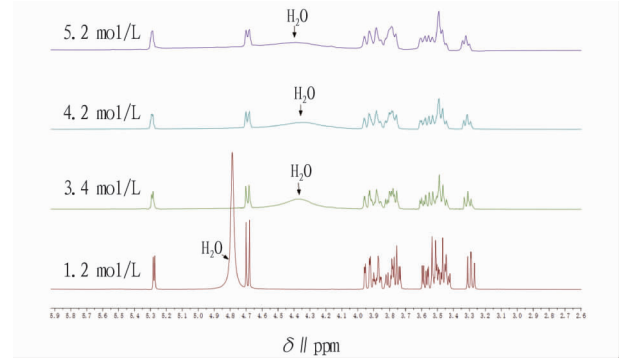


图 6 不同浓度的葡萄糖溶液在 75 °C 的 ¹HNMR(D₂O)

Fig.6 ¹HNMR(D₂O) of different concentrations of glucose solution at 75 °C

当浓度为 5.2 mol/L 时,不同温度下葡萄糖溶液中葡萄糖 - 水分子间的氢键缔合程度见图 7。随着温度的逐渐升高,水分子化学位移逐渐降低,即水分子参与的氢键缔合程度逐渐减弱。当温度较低(303.15 K)时,葡萄糖分子界面间的水分子相对稳定,葡萄糖 - 水分子间缔合程度较高;当温度较高时,水分子运动加剧,削弱了葡萄糖 - 水的分子间作用力,降低了葡萄糖 - 水分子的氢键缔合作用,从而造成化学位移的降低。

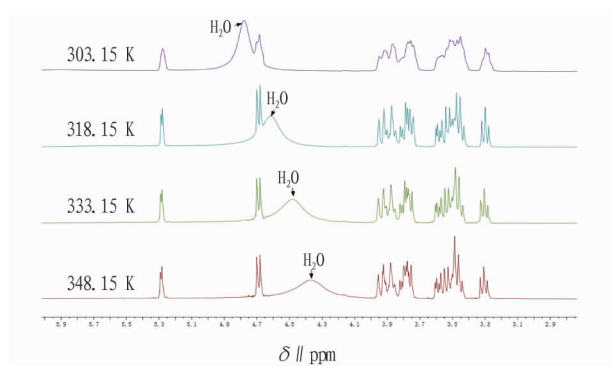


图7 不同温度下5.2 mol/L 葡萄糖溶液的¹H NMR

Fig. 7 ¹H NMR (D₂O) of 5.2 mol/L glucose solution at different temperatures

通过上述分析发现,方程(3) $\mu = \mu_0 \exp[(-282\,400/T^2 + 1\,999/T - 2.874)m]$ 在预测葡萄糖溶液黏度中产生的偏差主要是由葡萄糖-水分子间的氢键缔合变化所致。

纯水溶液的黏度符合以下模型^[20]:

$$\mu_w = 1.792\,1 \times \exp[6.74(273/T)^2 - 4.8(273/T) - 1.94] \quad (4)$$

进一步得到:

$$\mu_0 = 0.410\,7\mu_w + 0.518\,8 \quad (5)$$

由式(5)可知, $0 < \text{系数} = 0.410\,7 < 1$, $0 < \text{截距} = 0.518\,8 < 1$,即一定范围内,理论水黏度 μ_0 和实际水黏度 μ_w 之间必然会存在以下3种关系:① $\mu_0 > \mu_w$;② $\mu_0 = \mu_w$;③ $\mu_0 < \mu_w$,且随着温度越高,偏差越大。根据上述研究可知,造成这种偏差的原因是:葡萄糖稀溶液具有依数性,当温度较高时,葡萄糖分子相对数量较高,葡萄糖分子两界面间水分子相对数量较少,水活度较低,葡萄糖-水分子间氢键缔合程度较低,则黏度较低。换言之,温度越高,理论水黏度越低,导致水黏度偏差($\mu_0 - \mu_w$)越大。

结合公式(3)、(4)和(5),得到葡萄糖溶液黏度关于温度和浓度变化的连续方程为:

$$\mu = \{0.736 \exp[6.74(273/T)^2 - 4.8(273/T) - 1.94] + 0.518\,8\} \exp[(-282\,400/T^2 + 1\,999/T - 2.874)m] \quad (6)$$

与公式(3) $\mu = \mu_0 \exp[(-282\,400/T^2 + 1\,999/T - 2.874)m]$ 相比,修正后的公式(6)在一定温度和浓度下,溶液理论黏度和实际黏度的偏差是常数且连续性更高。

3 结论

笔者研究了温度和浓度对葡萄糖溶液黏度的影响,建立了葡萄糖溶液黏度随温度及浓度变化的数学模型,并借助外推法对其进行修正,同时探究温度及浓度对体系黏度的影响机理。

(1)所建立葡萄糖溶液的温度 & 浓度 - 黏度数学模型: $\mu = \mu_0 \exp[(-282\,400/T^2 + 1\,999/T - 2.874)m]$ 。当浓度 $m \rightarrow 0$ 时,理论水黏度 μ_0 不等于实际水黏度 μ_w 是由葡萄糖-水分子间相互作用力(葡萄糖分子和水分子氢键缔合作用)

的相对强弱导致的。

(2)温度 & 浓度 - 黏度数学模型中的 μ_0 和 μ_w 之间存在 $\mu_0 = 0.410\,7\mu_w + 0.518\,8$ 关系,受依数性和水活度的影响,温度升高,偏差($\mu_0 - \mu_w$)增大。

(3)葡萄糖溶液黏度与温度和浓度变化的连续方程修正为: $\mu = \{0.736 \exp[6.74(273/T)^2 - 4.8(273/T) - 1.94] + 0.518\,8\} \exp[(-282\,400/T^2 + 1\,999/T - 2.874)m]$,当温度和浓度一定时,溶液理论黏度和实际黏度的偏差是常数。

参考文献

- VÉLEZ-RUIZ J F, BARBOSA-CÁNOVAR G V. Rheological properties of concentrated milk as a function of concentration, temperature and storage time[J]. Journal of food engineering, 1998, 35(2): 177-190.
- ANDRADE R D, TORRER R, PÉREZ A M. Effect of the addition of saccharose and fructose syrup on the rheological behavior of honey bees[J]. Información tecnológica, 2016, 27(1): 3-8.
- TONELI J T C L, PARK K J, RAMALHO J R P, et al. Rheological characterization of chicory root (*Cichorium intybus* L.) inulin solution[J]. Brazilian journal of chemical engineering, 2008, 25(3): 461-471.
- DU L, LU Y, LESTER G C, et al. Rheological properties and interactions between polysaccharides in mixed carrageenan solutions[J]. Journal of bio-rheology, 2016, 30(1): 13-18.
- YANG H J, CAI Z X, ZHANG H B, et al. Molecular characterization of soluble soybean polysaccharide and rheological properties of its aqueous solution[J]. Food science, 2016, 37(1): 1-5.
- MONTAÑEZ-SOTO J L, MACHUCA M A V, GONZÁLEZ J V, et al. Influence of the composition in the rheological behavior of high fructose syrups[J]. Advances in bioresearch, 2013, 4(2): 77-82.
- STOKES R H, MILLS R, ARMSTRONG H L. Viscosity of electrolytes and related properties[J]. American journal of physics, 1966, 34(3): 280-281.
- CHIRIFE J, BURRA M P. A simple model for predicting the viscosity of sugar and oligosaccharide solutions[J]. Journal of food engineering, 1997, 33(3): 221-226.
- BUI A V, NGUYEN M H. Prediction of viscosity of glucose and calcium chloride solutions[J]. Journal of food engineering, 2004, 62(4): 345-349.
- GOLDSACK D E, FRANCHETTO R. The viscosity of concentrated electrolyte solutions: I. Concentration dependence at fixed temperature[J]. Canadian journal of chemistry, 1977, 55(55): 1062-1072.
- STOKES R H, MILLS R, ARMSTRONG H L. Viscosity of electrolytes and related properties[J]. American journal of physics, 1966, 34(3): 280-281.
- WAGHORNE W E. Viscosities of electrolyte solutions[J]. Philosophical transactions, 2001, 359(1785): 1529-1543.
- 陈萃仁, 李旭平, 沈振华, 等. 澄清胡萝卜汁的流变特性及其粘度的数学模型[J]. 食品与发酵工业, 1994, 5(9): 44-47.
- 顾国维, 何义亮. 膜生物反应器——在污水处理中的研究和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- LEHTO V P, TENHO M, HARJUNEN P, et al. The comparison of seven different methods to quantify the amorphous content of spray dried lactose[J]. Powder technology, 2006, 167(2): 85-93.
- JOUPILA K, ROOS Y H. Water sorption and time-dependent phenomena of milk powders[J]. Journal of dairy science, 1994, 77(7): 1798-1808.
- LEVINE H, SLADE L. A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs)[J]. Carbohydrate polymers, 1986, 6(3): 213-244.
- BECKER E D. High resolution NMR: Theory and chemical applications[M]. NY: Academic Press, 1980: 120.
- 王乃兴. 核磁共振谱学——在有机化学中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 49-55.
- 郭永贵. 高温高压下纯水粘度的分子动力学研究[D]. 北京: 中国科学院地质与地球物理研究所, 1998.