

搅拌型酸奶流变特性的研究

颜静华 华南理工大学轻化系 510641

摘要 研究表明, 搅拌型酸奶是一种剪切稀化的非牛顿流体。应力衰减实验得到酸奶的全融变方程, 它是剪切时间, 剪切温度, 剪切速率的函数, 表示为 $\tau = a_1 V^{m_1} + b_1 V^{m_2} e^{-(P_1 + q_1 \tau)^n}$ 。搅拌型酸奶还具有较小的屈服应力, 它的大小受平衡粘度和剪切温度的影响。长时间剪切时酸奶剪切应力可不考虑时间影响, 剪切应力与剪切速率关系符合 Herschel-bulkey 方程。

关键词 搅拌型酸奶 流变特性 屈服应力 时间依赖性

Abstract Stirred yoghurt is a fluid of complicated fluidity. The flow properties are closely related to process of production and quality of yoghurt. Studied results show that stirred yoghurt is a non-Newton fluid of shear-thin. The whole rheology equation of yoghurt which is a function with shear time, shear temperature and shear rate are obtained through stress-decay experiments. It can be written as $\tau = a_1 V^{m_1} + b_1 V^{m_2} e^{-(P_1 + q_1 \tau)^n}$. Stirred yoghurt has a small yield stress which is influenced by viscosity and shear temperature. The factor of time isn't considered after long-time shear. The relationship between shear stress and shear rate is fit for Herschel-bulkey equation.

Keywords Stirred yoghurt Rheological properties Yield stress Time-dependent

1 实验

1.1 样品: 采用常规方法制得凝酸奶, 搅拌成糊状即可。

1.2 仪器: NDJ-1 型、NDJ-2 型旋转粘度计。

测量温度 10~40℃

测量转速 1.63~60r/min

量程范围 0~2000cp

1.3 实验方法: 1) 恒定速率法: 样品置于测量杯中, 一起恒温至规定温度不再改变, 在选定剪切速率下实验, 读取不同剪切时间下的读数。2) 恒定结构法: 测出不同参考剪切速率下的平衡粘度和屈服应力, 拟合求解两者关系。3) 拟稳态测量法: 在某一剪切速率下长时间作用使粘度计读数衡定时, 改变剪切速率, 读得一组相应的剪切应力值, 求得此情形下的剪切应力与剪切速率关系。

以上每个实验重复 3 次, 最后取算术平均值。

2 实验结果

通过分析实验所得流变滞回曲线可得出搅

拌型酸奶具有剪切稀化特性。

2.1 用恒剪切速率法求触变程度大小

用 NDJ-2 型旋转粘度计采用恒剪切速率法可求得搅拌型酸奶的触变程度。

对实验温度 40、35、30、25、20、15、10℃ 条件下各自的读数分别进行计算和拟合, 拟合系数均在 0.9 以上, 拟合结果列于表 1~7。

表 1 10℃ 下的拟合结果

V(1/s)	K(V)	$\tau_0 - \tau_c$ (N/m ²)	τ_0 (N/m ²)
36.73	0.1208	4.464	1.11
14.6	0.088	2.599	1.02
13.88	0.087	2.532	1.021
12.20	0.086	2.351	0.956
7.886	0.079	1.818	0.89

V(1/s) 剪切速率 K(V) 触变结构破坏速率参数

$\tau_0 - \tau_c$ 触变程度函数 τ_c 在某恒剪切速率下的平衡剪切应力

表 2 35℃ 下的拟合结果

V(1/s)	K(V)	$\tau_0 - \tau_c$ (N/m ²)	τ_0 (N/m ²)
36.73	0.102	5.930	2.15
14.6	0.0779	3.32	1.55
13.88	0.0771	3.193	1.525
12.2	0.0753	2.915	1.45
7.886	0.0706	2.221	1.25

表 3 30℃下的拟合结果

V(1/s)	K(V)	$\tau_0 - \tau_c$ (N/m ²)	τ_0 (N/m ²)
36.73	0.093	8.085	3.25
14.6	0.0701	4.284	2.458
13.88	0.0693	4.122	2.422
12.2	0.0676	3.743	2.327
7.886	0.063	2.778	2.04

表 4 25℃下的拟合结果

V(1/s)	K(V)	$\tau_0 - \tau_c$ (N/m ²)	τ_0 (N/m ²)
36.73	0.086	10.486	4.11
14.6	0.0640	5.977	3.11
13.88	0.0633	5.210	3.048
12.2	0.0617	4.341	2.951
7.886	0.0574	3.425	2.543

表 5 20℃下的拟合结果

V(1/s)	K(V)	$\tau_0 - \tau_c$ (N/m ²)	τ_0 (N/m ²)
36.73	0.072	14.11	5.03
14.6	0.0551	7.675	3.833
13.88	0.541	6.659	3.750
12.2	0.526	5.474	3.637
7.886	0.0494	4.259	3.118

表 6 15℃下的拟合结果

V(1/s)	K(V)	$\tau_0 - \tau_c$ (N/m ²)	τ_0 (N/m ²)
36.73	0.0606	8.728	5.95
14.6	0.0471	10.105	4.552
13.88	0.0459	8.471	4.447
12.2	0.0446	6.753	4.323
7.886	0.0417	5.275	3.693

表 7 10℃下的拟合结果

V(1/s)	K(V)	$\tau_0 - \tau_c$ (N/m ²)	τ_0 (N/m ²)
36.73	0.0493	25.028	6.87
14.6	0.0391	13.330	5.271
13.88	0.0372	10.807	5.111
12.2	0.0365	8.331	5.009
7.886	0.034	0.534	4.268

从表中可看出,随着剪切速率的减小,触变结构破坏速率参数 K(V) 逐渐减小,触变程度函数 $\tau_0 - \tau_c$ 也逐渐减小,平衡剪切应力 τ_c 也逐渐减小。

上述结果可这样解释:剪切速率较小时,网络受外界剪切力也小,网络自身内力维持原结构可能性增多,单位时间内网络被破坏较少,因而剪切速率越小,结构破坏速率越小。

剪切速率较小时,平稳剪切应力 τ_c 也较小。因为此时施加于网络结构上的外力较小,网络抵抗外力达到平衡状态的力也小,体现出平衡剪切应力就小。

对于触变程度函数 $\tau_0 - \tau_c$ 随剪切速率减小而减小可解释为:虽然剪切速率减小的平衡剪切应力也减小,但初始剪切应力减少得更快,所以 $\tau_0 - \tau_c$ 也随剪切速率减小而减小。

从表中还可看出,随着温度降低,触变结构破坏速率参数 K(V) 逐渐减小,触变程度逐渐增大,平衡剪切应力逐渐增大。

这是因为:温度降低,网络结构内部各微组分相互碰撞减少,稳定性增强,单位时间内网络破坏量随温度降低而减小,因而 K(V) 也减小。

平衡剪切应力随温度降低而增大是因为:网络结构在低温时具有很好的稳定性,外界需施加较大的力才能达到破坏网络的程度,因而平衡应力增大。

触变程度函数 $\tau_0 - \tau_c$ 随温度降低而增大。虽然平衡应力随温度降低而增大,但初始剪切应力随温度降低时的增大更快,所以触变程度 $\tau_0 - \tau_c$ 随温度降低而增大。

对本实验数据运用 FORTRAN 程序在计算机上编程计算,得到各温度下剪切应力,剪切速率及剪切时间三者关系式为:

$$40^\circ\text{C}: \tau = 0.453V^{0.3109} + 0.544V^{0.5845} e^{-(0.0676 + 1.448 \times 10^{-3}V)t}$$

$$35^\circ\text{C}: \tau = 0.603V^{0.353} + 0.592V^{0.641} e^{-(0.062 + 1.089 \times 10^{-3}V)t}$$

$$30^\circ\text{C}: \tau = 1.090V^{0.303} + 0.659V^{0.697} e^{-(0.0549 + 1.088 \times 10^{-3}V)t}$$

$$25^\circ\text{C}: \tau = 1.350V^{0.310} + 0.744V^{0.740} e^{-(0.0496 + 9.91 \times 10^{-4}V)t}$$

$$20^\circ\text{C}: \tau = 1.668V^{0.308} + 0.827V^{0.793} e^{-(0.0435 + 7.827 \times 10^{-4}V)t}$$

$$15^\circ\text{C}: \tau = 1.986V^{0.3065} + 0.927V^{0.841} e^{-(0.0369 + 6.48 \times 10^{-4}V)t}$$

$$10^\circ\text{C}: \tau = 2.305V^{0.305} + 1.029V^{0.894} e^{-(0.030 + 5.18 \times 10^{-4}V)t}$$

一般表达式为:

$$\tau = a_1 V^{m_1} + b_1 V^{n_1} e^{-(p_1 + q_1 V)t}$$

其中以不同 τ ——剪切应力(N/m²)

V——剪切速率(1/s)

t ——剪切时间(s)

$a_1, b_1, m_1, n_1, p_1, q_1$ 均为实验给出的系数。

2.2 用恒定结构法测屈服应力

实验始数据略,经计算得出屈服应力在不同温度下与平衡粘度成线性关系,相关系数均在 0.9700 以上。

线性回归计算机给出各温度下的屈服应力与平衡粘度关系式如下:

$$40^\circ\text{C}: \tau_y = 0.3999 + 2.4016\eta_e$$

$$35^\circ\text{C}: \tau_y = 0.3988 + 2.4517\eta_e$$

$$30^\circ\text{C}: \tau_y = 0.4003 + 2.5481\eta_e$$

$$25^\circ\text{C}: \tau_y = 0.4000 + 2.5998\eta_e$$

$$20^\circ\text{C}: \tau_y = 0.4046 + 2.7453\eta_e$$

$$15^\circ\text{C}: \tau_y = 0.4280 + 2.9097\eta_e$$

$$10^\circ\text{C}: \tau_y = 0.3996 + 3.6018\eta_e$$

结果表明,随着平衡粘度增大,屈服应力增大;随着温度降低,屈服应力增大。

因为平衡粘度较大时,流体流动需克服的阻力较大,屈服应力相应增大。温度降低时,由于网络结构更加稳定,克服内力使之流动更困难,平衡粘度增大,屈服应力也很快增大。把温度作为参数列入函数,通过复杂的计算得到屈服应力 τ_y 、平衡粘度 η_e 、温度 T 三者关系:

$$\tau_y = 0.40 + 0.0819e^{1043.5/T} \eta_e$$

一般形式: $\tau_y = a_2 + b_2 e^{c/T} \eta_e$ (a_2, b_2, c 为实验待定系数)

2.3 用拟稳态测量法求剪切应力与剪切速率关系

实验原始数据略,经计算机对实验曲线进行拟合,得出与时间无关的剪切应力与剪切速率关系可用方程 $\tau - \tau_y = m\dot{\gamma}^n$ 表示,拟合系数均在 0.9000 以上,不同温度下的拟合结果如下:

$$40^\circ\text{C}: \tau = 0.492 + 0.0935\dot{\gamma}^{0.778}$$

$$35^\circ\text{C}: \tau = 0.543 + 0.1035\dot{\gamma}^{0.861}$$

$$30^\circ\text{C}: \tau = 0.626 + 0.3680\dot{\gamma}^{0.750}$$

$$25^\circ\text{C}: \tau = 0.691 + 0.4080\dot{\gamma}^{0.734}$$

$$20^\circ\text{C}: \tau = 0.774 + 0.4640\dot{\gamma}^{0.732}$$

$$15^\circ\text{C}: \tau = 0.886 + 0.5210\dot{\gamma}^{0.730}$$

$$10^\circ\text{C}: \tau = 1.073 + 0.5730\dot{\gamma}^{0.722}$$

$$\text{一般形式: } \tau = \tau_y + m\dot{\gamma}^n$$

以上结果表明,随着温度的降低,稠度系数 m 增大,屈服应力 τ_y 增大,流态特性指数 n 减小。

因为温度降低时,酸奶粘度增大,结构稳定,因而稠度系数增大,流动困难。流动需克服网络结构内部阻力增大,因而屈服应力可增大。同时,温度降低,酸奶网络分子键作用增强,网络强度增大,触变结构增多,触变密度增大,流体偏离牛顿行为特性更明显,因而流态特性指数 n 值偏离 1 更远。

3 结论

3.1 搅拌型酸奶是一种具有屈服应力的触变型假塑性流体。

3.2 流体全本构方程用一般式表示为

$$\tau = a_1 \dot{\gamma}^{m_1} + b_1 \dot{\gamma}^{m_2} e^{-(p_1 + q_1 \dot{\gamma})^t}$$

3.3 在忽略时间因素影响前提下,它的数学模型为

$$\tau - \tau_y = m\dot{\gamma}^n$$

3.4 屈服应力是平衡粘度和温度的函数,其关系式的一般形式为

$$\tau_y = a_2 + b_2 e^{c/T} \eta_e$$

参考文献

- 1 陈克复等编译. 食品流变学及测量. 轻工业出版社, 1989 年版.
- 2 谢继志等. 搅拌型酸奶增稠因素的研究. 中国乳品工业, 1991. 19(1), 4~8(1991).
- 3 酸奶加工. 内部资料, 59~66
- 4 D. C. H. Cheng. "Yield stress: A time~dependent property and how to measure it. Rheologica Acta 1986 25:542~544.
- 5 H. S. Ramaswamy and S. Basak. Pectin and raspberry, concentrate effects on the rheology of stirred commercial yoghurt. Journal of Food science, 1992. 57(2), 357.
- 6 Ramaswamy H. S. and Basak. S. Rheology of stirred yoghurts. J. Text. studies. 1991, 22:
- 7 Ramaswamy H. S. and Basak S. Time~dependent stress decay rheology of stirred yogurts. Int. Dairy J. 1991b.