

冷榨亚麻籽油的流变特性研究

刘昌盛, 李文林, 黄凤洪*, 杨湄, 邓乾春, 郑畅, 周琦

(中国农业科学院油料作物研究所, 农业部油料作物生物学与遗传育种重点实验室,
油料脂质化学与营养湖北省重点实验室, 湖北武汉, 430062)

摘要: 通过低温压榨亚麻籽获得冷榨亚麻籽油 (cold-pressed flaxseed oil, CFO), 并分析其主要理化指标, 着重研究 CFO 的静态、动态流变特性, 同时分别采用 Casson、Herschel-Bulkley 和 Bingham 模型对其流体行为进行拟合, 并采用 Arrhenius 方程分析其粘度热动力学参数。研究表明: 在剪切速率为 $0.1 \sim 200 \text{ s}^{-1}$ 下, CFO 由非牛顿流体逐渐转化为牛顿流体; 当剪切速率大于 10 s^{-1} 时, CFO 呈牛顿流体; 同时分析得出 CFO 的粘度活化能为 $3\,095.4 \text{ cal/mol}$; CFO 的粘度、剪切应力、损耗模量、塑性稠度系数、高剪切极限粘度和稠度系数随着温度升高而降低, 但是温度变化对 CFO 的储能模量影响不显著; 另外通过比较 3 个流变模型得出 Bingham 模型适用于 CFO。

关键词: 亚麻籽油; 冷榨; 流变特性; 流变模型

中图分类号: TQ646.2 文献标识码: A 文章编号: 1007-9084(2014)01-0122-05

Rheological properties of cold-pressed flaxseed oil

LIU Chang-sheng, LI Wen-lin, HUANG Feng-hong*, YANG Mei, DENG Qian-chun, ZHENG Chang, ZHOU Qi
(Institute of Oil Crops Research, CAAS, Key Laboratory of Biology and Genetic Improvement of Oil Crops,
Ministry of Agriculture, Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition, Wuhan 430062, China)

Abstract: The cold-pressed flaxseed oil (CFO) was obtained from the flaxseed by cold-pressing. The physicochemical index of CFO was analyzed, and the static and dynamic rheological properties were investigated. Also the Casson, Herschel-Bulkley and Bingham models were used to describe the rheological behavior of CFO, and thermodynamic parameters were derived from the Arrhenius equation. The results showed that CFO behaved gradually from non-Newtonian fluid to Newtonian fluid within the shear rates of 200 s^{-1} . When the shear rates were greater than 10 s^{-1} , CFO indicated a Newtonian behavior. Moreover, the CFO's energy of activation for viscosity was $3\,095.4 \text{ cal/mol}$. Furthermore, Viscosities, shear rate, loss modulus, the plastic consistency coefficient, higher shear limiting viscosity and consistency coefficient of CFO decreased with the increasing temperature, but the storage modulus of CFO had no significant change by temperature. The result also showed that the Bingham model was suitable to describe the rheological behavior of CFO.

Key words: Flaxseed oil; Cold-pressing; Rheological properties; Rheological model

亚麻是我国重要的特种油料作物, 也是世界十大油料作物之一^[1]。油用亚麻籽富含油脂, 其中不饱和脂肪酸含量高达 70% 以上, α -亚麻酸含量 45%~65%^[2]。目前的亚麻籽油的提取技术有很多种, 包括冷榨^[3]、热榨^[2]、有机溶剂浸出^[4,5]、水酶法提取^[6]和超临界萃取^[7]等。其中工业化较为成熟的技术是热榨和冷榨, 然而亚麻籽油的高 α -亚麻

酸和亚油酸含量导致其氧化稳定性差, 因此亚麻籽油生产企业是以冷榨工艺为主要制油技术^[3]。

食品流变学主要研究食品材料在力的作用下变形和流动的规律。食品的流变特性关系到食品结构、食品质量、产品设计、工艺设计等多方面^[8,9]。从有关植物油的流变特性研究报道来看, 主要涉及菜籽油^[10]、大豆油^[11,12]、花生油^[11,13]、玉米

收稿日期: 2013-09-07

基金项目: 国家自然科学基金(31301503); 油料脂质化学与营养湖北省重点实验室开放基金(2012006)

作者简介: 刘昌盛(1978-), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事油料加工技术研究

* 通讯作者: 黄凤洪(1965-), 男, 研究员, 博士生导师, 从事油料加工技术研究, E-mail: huangfh@oilcrops.cn

油^[12,14,15]、橄榄油^[12,14,15]、葵花籽油^[12,14~16]等种类,同时着重探讨脂肪酸组成、剪切速率、温度、微量成分、压力等因素对流变特性的影响。但是有关冷榨亚麻籽油(cold-pressed flaxseed oil, CFO)的流变特性研究未见报道。本试验对 CFO 的流变特性进行初步探讨,为 CFO 的进一步深加工利用提供基础数据。试验中采用 CFO 为原料,系统研究 CFO 的静态和动态流变特性,同时分别采用 Casson、Herschel-Bulkley 和 Bingham 流变学模型对 CFO 进行流变模型分析。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 亚麻籽 购自甘肃一品弘生物科技股份有限公司,水分含量 8.83%,粗脂肪 39.16%;CFO 由实验室冷榨制得;其它试剂均为分析纯。

1.1.2 试验仪器 6890N 气相色谱仪(Agilent Technologies 公司)、CA59G 冷榨机(Komet 公司)、AR2000 旋转流变仪(TA Instruments 公司)。

1.2 方法

1.2.1 CFO 的制备 先将亚麻籽进行除杂清理,然后投入冷榨机进行常温压榨,收集亚麻籽毛油,进行离心除去固体残渣,获得澄清的 CFO 备用。

1.2.2 CFO 的静态流变特性分析 在恒温模式下,采用 40mm 的 2°锥形板夹具,剪切速率设置为 0.1~200s⁻¹,分别测定温度为 10℃、20℃、30℃、40℃和 50℃下的 CFO 的粘度和应力变化。在变温模式下,采用 40mm 的平行板夹具,程序升温速率为 2℃/min,温度范围为 10~50℃,剪切速率为 50s⁻¹。

1.2.3 CFO 的动态流变特性分析 在动态模式下,设定温度为 10~50℃,角频率 6.283rad/s,升温速率为 5℃/min,测定贮能模量(G')和损耗模量(G'')。每个实验重复进行 3 次并取平均值。每个 CFO 样品均在初始温度平衡 1min 后开始测定,每个流变实验重复进行 3 次并取平均值。

1.2.4 流变学模型 分别采用 Casson^[9]、Herschel-Bulkley^[9]和 Bingham^[9]流变学模型进行分析: $\tau_{xy}^{0.5} = \tau_o^{0.5} + \eta_c^{0.5} (dVx/dY)^{0.5}$ 、 $\tau_{xy} = \tau_o + K (dVx/dY)^n$ 和 $\tau_{xy} = \tau_o + \eta_p (dVx/dY)$,其中: τ_{xy} 为剪切应力(Pa), τ_o 为屈服应力(Pa), η_c 为高剪切极限粘度(Pa·s), dVx/dY 为剪切速率(s⁻¹), K 为稠度系数(Pa·s), η_p 为 Bingham 塑性稠度系数(Pa·s), n 为剪切速率指数。

1.2.5 CFO 的粘度热力学分析 采用 Arrhenius 方程^[17] $\mu = Ae^{Ea/RT}$ 进行分析,其中: μ 为粘度(Pa·s),

T 为温度(K), R 为气体常数即 1.987cal/(mol·K), A 为指前因子(Pa·s), Ea 为表观活化能(cal/mol)。

1.2.6 其它分析测试方法 不皂化物参照 GB/T5535.1-2008 测定;过氧化值参照 GB/T5538-2005 测定;含皂量参照 GB/T5533-2008 测定;磷脂含量参照 GB/T5537-2008 测定;水分及挥发物含量参照 GB/T5528-2008 测定;色泽参照 GB/T22460-2008 测定;酸值参照 GB/T5530-2005 测定;油脂的加热试验参照 GB/T5531-2008 测定;折光指数参照 GB/T5527-2010 测定;脂肪酸组成参照 GB/T17377-2008 测定。

1.2.7 数据处理 旋转流变仪所测定的数据采用 Rheology Advantage Data Analysis V5.7.0 进行分析,其他数据采用 PASW 18.0 软件分析处理数据。

2 结果与分析

2.1 CFO 的质量和特征指标分析

由表 1 可知,通过冷榨获得的 CFO 的酸值和过氧化值低,色泽浅,透明度好,具有天然亚麻籽油固有的气滋味,其质量指标达到一级压榨亚麻籽油的国家标准。表 2 所示,CFO 的脂肪酸组成主要为亚麻酸、油酸和亚油酸,其中 18 碳脂肪酸约占 94%;同时不皂化物含量为 11.1g/kg。另外,经检测 CFO 的磷脂含量为 0.46g/kg。

2.2 CFO 的静态流变特性

图 1 是 CFO 的粘度随剪切速率变化曲线。由图 1A 所示,剪切速率在 0.1~20s⁻¹区间时,在 10℃、30℃和 50℃下的 CFO 粘度均随着剪切速率的增加而降低并逐渐趋于稳定,表现为剪切变稀的非牛顿流体。图 1B 结果表明,在 10~200s⁻¹区间时,CFO 的粘度均保持稳定状态,同时也证实了温度越低则粘度越高。根据图 1B 的结果,将 CFO 的剪切应力与剪切速率进行拟合,结果见表 3。表 3 所示的 5 个拟合方程的 R² 值均为 1.0,这说明在 10~200s⁻¹区间,剪切应力与剪切速率呈良好的线性关系,即 CFO 表现为牛顿流体行为(>10s⁻¹)。

图 2 是 CFO 在剪切速率为 50s⁻¹下的剪切应力和粘度变化曲线,其结果表明随着温度的提高,剪切应力和粘度都随之降低。根据图 2 的结果,采用 Arrhenius 方程计算 CFO 的粘度热力学参数,得出 CFO 的粘度活化能为 3 095.4 cal/mol,指前因子为 1.35×10⁻⁶pa·s,标准差 10.1(SE<20 符合模型要求)。

表 1 冷榨亚麻籽油的质量指标
Table 1 Quality index of Cold – pressed flaxseed oil

指标 Index	冷榨亚麻籽油 CFO	一级压榨亚麻籽油标准* Standard 1st grade pressed FO
酸值 Acid value (KOH)/(mg/g)	0.5	1.0
过氧化值 Peroxide value/(mmol/kg)	2.3	6.0
水分及挥发物 Moisture and volatile matter /%	0.09	0.10
色泽 Color/ (25.4mm)	Y20R4.0	Y45R4.5
透明度 Transparency	澄清、透明 Clear, transparency	澄清、透明 Clear, transparency
不溶性杂质 Insoluble impurities/ %	0.03	0.05
溶剂残留量 Residual solvent/ (mg/kg)	未检出 Not detected	不得检出 Not detected
280℃ 加热试验 Heating test at 280℃	无析出物,黄色值不变,红色值增加 0.2 No precipitate, unchanged value of yellow, the value of red increased by 0.2	无析出物,黄色值不变,红色值增加小于 0.4 No precipitate, unchanged value of yellow, the value of red increased less than 0.4
气味、滋味 Flavor	具有亚麻籽油固有的气滋味,无异味 Characteristic to flax seed oil, no peculiar smell	具有亚麻籽油固有的气滋味,无异味 Characteristic to flax seed oil, no peculiar smell

注/Note: * GB/T8235 – 2008

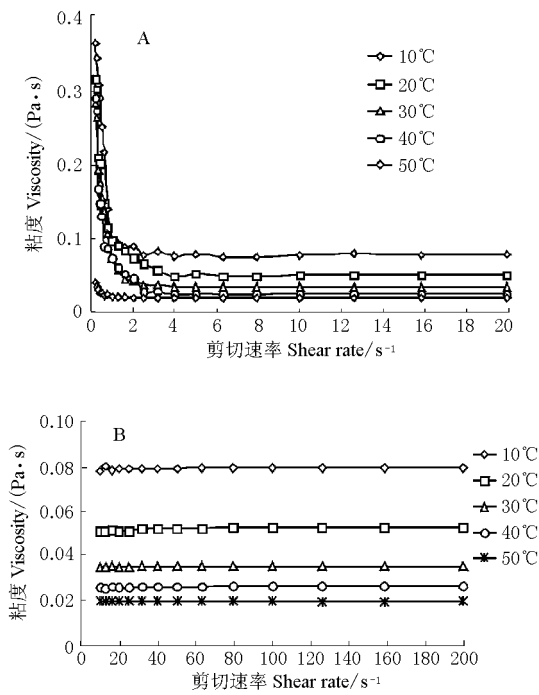
表 2 CFO 的特征指标
Table 2 Characteristic index of CFO

指标 Index	冷榨亚麻籽油 CFO	标准范围 Standard range
棕榈酸 Palmitic/%	5.8	3.7 ~7.9
硬脂酸 Stearic/%	4.3	2.0 ~6.5
油酸 Oleic/%	19.0	13.0 ~39.0
亚油酸 Linoleic/%	13.7	12.0 ~30.0
亚麻酸 Linolenic/%	57.1	39.0 ~62.0
折光指数 Refractive index/(n ₂₀)	1.477 2	1.478 5 ~1.484 0
不皂化物 Unsaponifiable matter/(g/kg)	11.1	≤15
碘值 Iodine value(I ₂)/(g/100g)	187.6	164 ~202
皂化价 Saponification value(KOH)/(mg/g)	194.6	188 ~195

表 3 CFO 的剪切应力与剪切速率拟合方程
Table 3 Fitting equations of shear stress and shear rate of CFO

温度 Temperature/℃	拟合线性方程 Linear equation	相关系数 R ²
10	Y = 0.079 2x – 0.008 1	1.0
20	Y = 0.052 6x – 0.025 4	1.0
30	Y = 0.035 2x – 0.004 1	1.0
40	Y = 0.026 4x – 0.014 8	1.0
50	Y = 0.019 6x – 0.000 5	1.0

注:Y:剪切应力;x:剪切速率;Note:Y: shear stress; x: shear rate



注:A:剪切速率为 0.1 ~ 20s⁻¹;B:剪切速率为 10 ~ 200s⁻¹
Note: A: shear rate between 0.1 and 20s⁻¹;
B: shear rate between 10 and 200s⁻¹

图 1 CFO 的粘度随剪切速率变化曲线
Fig.1 Viscosity versus shear rate curve of CFO

2.3 CFO 的动态流变特性

图 3 是 CFO 在 5 ~ 55℃ 下的动态流变曲线。CFO 的 G''值是随着温度的升高而降低,这与上述静态模式下的 CFO 的粘度随温度变化趋势相一致;但是温度变化对 CFO 的 G'值影响较小,也无显著规律;同时也可以看出,CFO 的 G''值显著大于 G'值,因此 CFO 主要表现出粘性行为。

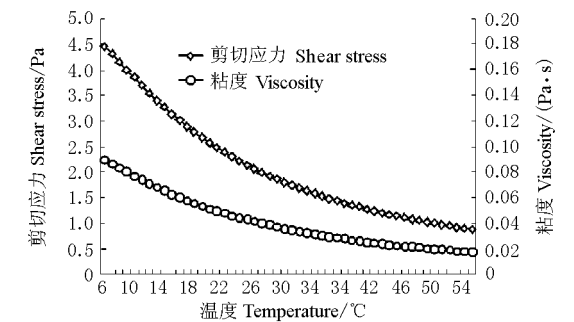
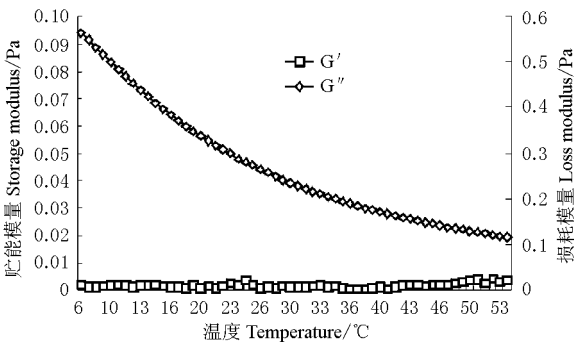


图2 CFO 的剪切应力和粘度随温度变化曲线(50s⁻¹)
Fig.2 Effect of temperature on shear stress and viscosity of CFO at 50s⁻¹



注:G'表示储能模量,G''表示损耗模量
Note:G' means storage modulus,G'' means loss modulus
图3 CFO 的动态流变曲线
Fig.3 Dynamic rheological curve of CFO

2.4 CFO 的流变模型分析

CFO 的 Bingham, Casson 和 Herschel – Bulkley

表 4 CFO 的流变模型参数
Table 4 Parameters of different rheological models of CFO

温度 Temperature /℃	Bingham			Casson			Herschel – Bulkley			
	屈服 应力 τ_0 /Pa	塑性稠度 系数 η_p / (Pa · s)	标准差 SE	屈服 应力 τ_0 /Pa	高剪切 极限粘度 η_c / (Pa · s)	标准差 SE	屈服 应力 τ_0 /Pa	稠度 系数 K/ (Pa · s)	剪切 速率指数 n	标准差 SE
10	0.025	0.079	2.03	0.004 0	0.076	4.72	0.037	0.075	1.01	1.69
20	0.022	0.052	3.01	0.002 9	0.051	5.60	0.026	0.049	1.01	2.48
30	0.025	0.035	3.50	0.004 4	0.033	7.52	0.034	0.032	1.02	2.78
40	0.022	0.026	4.95	0.008 3	0.024	12.17	0.034	0.023	1.03	3.51
50	0.002	0.020	0.67	0.000 1	0.019	1.60	0.004	0.019	1.00	0.54

在试验中,CFO 在低剪切速率下表现为剪切变稀的非牛顿流体,随着剪切速率的增加,CFO 呈现为稳定的牛顿流体(>10s⁻¹)。这与冷榨菜籽油的粘度随剪切速率变化规律较为相似^[10]。同时也证实了 Santos 等人的研究结果,即当剪切速率大于10s⁻¹时,食用植物油可被视为牛顿流体^[14]。通常粘度活化能越低说明其粘度随温度的变化越明显。采用 Arrhenius 方程计算所得 CFO 的粘度活化能为 3 095.4 cal/mol,小于冷榨、热榨和溶剂浸出的低芥酸菜籽油(3 300 ~ 3 450cal/mol)^[17]。这可能是因为 CFO 的双键数量明显多于低芥酸菜籽油(以油酸

的流变模型参数列于表 4 中。从屈服应力 τ_0 值来看,3 个模型的拟合结果无明显规律并且屈服应力值差别较大,但是 10℃ 的 τ_0 值都显著大于 50℃ 的 τ_0 值。另一方面,塑性稠度系数 η_p 、高剪切极限粘度 η_c 和稠度系数 K 这 3 个系数都是随着温度的升高而降低。而从标准差值来看,Bingham 和 Herschel – Bulkley 方程模拟标准差均小于 Casson 方程,因此 Bingham 和 Herschel – Bulkley 方程更为准确。

3 结论与讨论

有研究报道食用亚麻籽油脂脂肪酸的特征为:亚麻酸含量为 45% ~ 65%,不饱和脂肪酸含量为 70% 以上,16 碳脂肪酸为 4% ~ 10%,18 碳脂肪酸占 90% 以上^[2,18]。也有研究报道亚麻籽油的亚麻酸多数在 50% ~ 60% 之间^[3,4]。本试验所采用亚麻籽油的脂肪酸组成为亚麻酸 57.1%,不饱和脂肪酸占 70.8%,16 碳脂肪酸占 5.8%,18 碳脂肪酸占 94.1%,具有一定的代表性。Geller 等认为,甘油三酯的运动粘度与碳链的长度有关,碳链越长则运动粘度越大^[19]。笔者前期研究也得出脂肪酸组成相近的菜籽油的粘度无显著差异^[9],而冷榨菜籽油之间粘度差异主要取决于油酸(18 碳)和芥酸(22 碳)含量^[10]。因此本试验测试的 CFO 的流变特性具有代表性。

为主)有关。Kim 等研究认为含双键数量越多的油脂,其粘度随温度的变化越大^[12]。另外,CFO 在动态分析中表现为 G'值是随着温度的升高而降低,温度变化对 CFO 的 G' 值影响较小且无显著规律,同时 G''值显著大于 G'值。这与研究报道的冷榨菜籽油的动态流变特性也较为相似^[10]。

3 种模型下的 CFO 的 τ_0 值差别较大,主要是计算方法和拟合误差造成^[10],所以 τ_0 值只能在同一模型下进行比较。但是, η_p 、 η_c 和 K 三者的值却极为接近。这 3 个系数均是粘度的量度,与流体本身性质相关^[10],因此尽管采用不同的模型计算,结果

仍具有可比性。Herschel - Bulkley 方程中的剪切速率指数 n 为 $1.00 \sim 1.03$, 因此 Herschel - Bulkley 方程可以被简化为 $\tau_{xy} = \tau_o + K(dVx/dY)$, 与 Bingham 方程相同; 再考虑到 Bingham 和 Herschel - Bulkley 方程的模拟标准差均小于 Casson 方程, 综合认为 Bingham 模型适合用于 CFO。

参考文献:

- [1] 禹 晓, 邓乾春, 黄庆德, 等. 亚麻油的制油工艺及其开发利用研究进展[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(1): 147 - 153.
- [2] 崔宝玉, 刘 喆, 阚 侃, 等. 亚麻油提取工艺的研究进展[J]. 中国麻业科学, 2010, 32(4): 238 - 241.
- [3] 杨金娥, 黄庆德, 黄凤洪, 等. 冷榨亚麻籽油吸附精炼工艺研究[J]. 中国油脂, 2012, 37(9): 19 - 22.
- [4] 张志强, 张海满, 李晓红, 等. 胡麻籽油提取工艺的研究[J]. 青海大学学报(自然科学版), 2009, 27(6): 7 - 9.
- [5] 许 晖, 孙兰萍, 李善菊, 等. 超声波辅助提取亚麻籽油的工艺条件优化[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(7): 64 - 68.
- [6] 陈 晶, 许时婴. 亚麻籽油的水酶法提取工艺的研究[J]. 食品工业科技, 2007, 28(2): 151 - 154.
- [7] Bozan B, Temelli F. Supercritical CO_2 extraction of flaxseed[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2002, 79(3): 231 - 235.
- [8] 周宇英, 唐伟强. 食品流变特性研究的进展[J]. 粮油加工与食品机械, 2001(8): 7 - 9.
- [9] 刘昌盛, 杨 湄, 黄凤洪, 等. 精炼工艺对菜籽油流变特性的影响[J]. 中国油料作物学报, 2012, 34(1): 87 - 91.
- [10] 刘昌盛, 杨 湄, 黄凤洪, 等. 冷榨菜籽油的流变特性[J]. 食品科学, 2012, 33(7): 110 - 113.
- [11] 孙玉秋, 陈波水, 孙玉丽, 等. 植物油粘温特性及流变特性研究[J]. 内燃机, 2009(2): 52 - 54.
- [12] Kim J, Kim D N, Lee S H, et al. Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake[J]. Food Chemistry, 2010, 118(2): 398 - 402.
- [13] Davis J P, Sanders T H. Liquid to semisolid rheological transitions of normal and high - oleic peanut oils upon cooling to refrigeration temperatures[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007, 84(11): 979 - 987.
- [14] Santos J C O, Santos I M G, Souza A G. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils[J]. Journal of Food Engineering, 2005, 67(4): 401 - 405.
- [15] Santos J C O, Santos I M G, Conceição M M, et al. Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, 75(2): 419 - 428.
- [16] Maskan M. Change in colour and rheological behaviour of sunflower seed oil during frying and after adsorbent treatment of used oil[J]. European Food Research and Technology, 2003, 218(1): 20 - 25.
- [17] Liu C, Yang M, Huang F. Influence of extraction processing on rheological properties of rapeseed oils[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2012, 89(1): 73 - 78.
- [18] 邓乾春, 禹 晓, 黄庆德, 等. 亚麻籽油的营养特性研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(4): 715 - 721.
- [19] Geller D P, Goodrum J W. Rheology of vegetable oil analogs and triglycerides[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000, 77(2): 111 - 114.

(责任编辑: 王丽芳)