

冷榨菜籽油的流变特性

刘昌盛, 杨湄, 黄凤洪*, 郑畅, 周琦

(中国农业科学院油料作物研究所, 湖北 武汉 430062)

摘要:以3种不同芥酸含量的油菜籽为原料,通过低温压榨获得冷榨菜籽油(cold-pressed rapeseed oils, CROs),分析其静态和动态流变特性以及特征指标,同时采用 Bingham 模型对其流体行为进行拟合。结果表明:在剪切速率为 $0.1 \sim 200 \text{ s}^{-1}$ 条件下, CROs 呈剪切变稀的假塑性流体;当剪切速率大于 5 s^{-1} 时, CROs 表现为牛顿流体行为;温度是影响 CROs 流变性质的重要因素, CROs 的黏度、损耗模量(G'')和塑性稠度系数(η_p)随着温度升高而降低,但是温度变化对 CROs 的储能模量(G')影响较小;另外 CROs 的黏度和 G'' 随芥酸含量增加而提高,而且 η_p 值与芥酸含量成正相关。

关键词:菜籽油;冷榨;流变特性;Bingham 模型

Rheological Properties of Cold-Pressed Rapeseed Oils

LIU Chang-sheng, YANG Mei, HUANG Feng-hong*, ZHENG Chang, ZHOU Qi

(Institute of Oil Crops Research, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China)

Abstract: Cold-pressed rapeseed oils (CROs) were obtained from three rapeseed samples with different erucic acid by cold-pressing. The rheological properties and characteristics of CROs were investigated, and the Bingham model was used to describe the rheological behavior of CROs. The results showed that CROs behaved as a shear-thinning pseudoplastic fluid at shear rates varying from 0.1 s^{-1} to 200 s^{-1} and showed Newtonian behavior at shear rates greater than 5 s^{-1} . It was also found that temperature was an important factor affecting the rheological properties of CROs. The viscosity, loss modulus (G'') and plastic consistency coefficients (η_p) of CROs decreased with the increase of temperature. The storage modulus (G') of CROs was less affected by temperature. Furthermore, the viscosities and G' of CROs increased with increasing erucic acid content. The values of η_p of CROs were positively correlated with the level of erucic acid.

Key words: rapeseed oils; cold-pressing; rheological properties; Bingham model

中图分类号: TS225.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)07-0110-04

油菜是世界上主要的油料作物之一,种植范围广,油用比例高。近年来,菜籽油逐渐跻身于国产食用植物油的首要来源^[1]。随着我国食用植物油供给形势的日益严峻,发展油菜产业已成为保障食用油供给安全的重要手段。传统的油菜籽加工主要采用预榨浸出技术,通常是在 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ 条件下蒸炒 30min 后入榨^[2]。有研究者采用高温瞬时处理的膨化技术代替了原先蒸炒工序^[3];也有学者提出了利用微波^[4]、超声波^[5]以及水酶法^[6]等技术。但是目前有较多的油料加工企业仍使用预榨浸出技术,因此存在油脂和饼粕质量低、能耗和炼耗高以及综合利用率低等问题。针对传统制油技术存在的弊端,

研究人员提出了新型的脱皮冷榨制油技术^[7-9]。采用冷榨技术可以获得高质量的天然绿色油脂和营养效价高的饼粕,同时又能显著降低加工的能耗^[7]。冷榨菜籽油(cold-pressed rapeseed oils, CROs)在德国、奥地利以及瑞士等欧洲国家备受追捧^[10],而冷榨食用油产品在我国受关注程度也在逐渐提高。

流变学是力学的一个分支,主要研究材料在力的作用下变形和流动的规律。目前流变学已发展为多个分支,其中在食品领域应用也较为广泛^[11]。油脂的流变特性与油脂及其制品的质构和稳定性密切相关,同时也为工艺设计以及新产品开发提供重要依据^[12-13]。李林强等^[14]

收稿日期: 2011-05-05

基金项目: 国家现代农业(油菜)产业技术体系项目(nycytx-005);“十一五”国家科技支撑计划项目(2009BAD9B08);
中国农业科学院油料作物研究所所长基金项目(1610172009002)

作者简介: 刘昌盛(1978—),男,助理研究员,博士研究生,主要从事油料深加工技术研究。E-mail: jasonberg@163.com

*通信作者: 黄凤洪(1965—),男,研究员,博士,主要从事油料深加工技术研究。E-mail: huangfh@oilcrops.cn

研究了大鲮油的流变学行为,发现大鲮油与花生油的不同配比对黏度有一定影响,同时大鲮油与花生油不同配比呈牛顿流体特性。Geller 等^[15]认为甘油酯的运动黏度与碳链的长度有关,当剪切速率大于 6s^{-1} 时,运动黏度与剪切速率无关。Boyaci 等^[16]建立了基于脂肪酸组成的快速预测植物油黏度的数学模型,可适用于单一或混合植物油的黏度预测。在菜籽油流变特性研究方面,主要报道了关于剪切速率、温度、脂肪酸组成及加热时间等因素对精炼菜籽油的流变性能影响^[17-19],但是有关 CROs 流变行为的研究报道极少。本研究以 3 种不同芥酸含量的 CROs 为研究对象,系统分析其流变特性,并采用 Bingham 模型对 CROs 的流变行为进行预测,旨在为冷榨菜籽油的进一步开发利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

CROs: 冷榨自制,3 种油菜籽分别由四川西普油脂化工有限公司(高芥酸)、武汉市中排粮油有限公司(中芥酸)和呼伦贝尔金娇生物物质化工有限公司提供(低芥酸)。

十七烷酸甲酯 美国 Sigma 公司;其他试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

6890N 气相色谱仪 美国 Agilent Technologies 公司;AR2000 旋转流变仪 美国 TA Instruments 公司;CA59G 油料冷榨机 德国 Komet 公司。

1.3 方法

1.3.1 CROs 的制备

将油菜籽清理后,在常温下直接投入冷榨机进行压榨,收集压榨油并进行离心分离除去残渣,获得 CROs,其中包括冷榨低芥酸菜籽油(cold-pressed low-erucic rapeseed oil, CLERO)、冷榨中芥酸菜籽油(cold-pressed medium-erucic rapeseed oil, CMERO)和冷榨高芥酸菜籽油(cold-pressed high-erucic rapeseed oil, CHERO)。

1.3.2 流变特性分析

采用 40mm 的 2° 锥形板夹具和 40mm 的平行板夹具,其中平行板夹具用于程序升温测定和动态模式;每个油脂样品均在初始温度平衡 1min 后开始测定。

在稳态模式下测定 CROs 的黏度和应力变化,温度: $10\sim 50^\circ\text{C}$;程序升温速率: $2^\circ\text{C}/\text{min}$;剪切速率: 50s^{-1} ;剪切速率范围: $0.1\sim 200\text{s}^{-1}$ 。

在动态模式下测定储能模量(G')和损耗模量(G''),温度: $10\sim 50^\circ\text{C}$;程序升温速率: $5^\circ\text{C}/\text{min}$;角频率: 6.283rad/s 。

1.3.3 流变学模型

采用 Bingham 流变学模型^[20]进行分析。

$$\tau_{xy} = \tau_0 + \eta_p(dv/dv)$$

式中: τ_{xy} 为剪切应力/ Pa ; τ_0 为屈服应力/ Pa ; η_p 为 Bingham 塑性稠度系数/ $(\text{Pa}\cdot\text{s})$; dv/dv 为剪切速率/ s^{-1} 。

1.3.4 脂肪酸组成与含量分析

样品甲酯化:称取 0.1g 样品于离心管,加入 2.5mL 正己烷和 0.2mL 0.5mol/L 甲醇钠溶液,然后充分振荡混合 5min 后在 5000r/min 离心 10min,收集上清液。

气相色谱条件:色谱柱: HP-88($100\text{m}\times 0.25\text{mm}$, $0.2\mu\text{m}$);载气:氮气;流速: $2\text{mL}/\text{min}$;分流比: 1:50;进样口温度: 250°C ;FID 温度: 280°C ;升温程序: 120°C 保持 1min,从 120°C 升至 175°C ,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,保持 10min,然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 210°C ,保持 5min,再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 230°C ,保持 5min。以十七烷酸甲酯为内标物,采用面积归一化的方法确定脂肪酸(包括油酸和芥酸在内)含量。

1.3.5 其他指标分析方法

相对密度:参照 GB 5526—1985《植物油脂检验 比重测定法》;折光指数:参照 GB/T 5527—2010《动植物油脂 折光指数的测定》;不皂化物:参照 GB/T 5535.1—2008《动植物油脂 不皂化物测定》。

2 结果与分析

2.1 CROs 的特征指标

表 1 CROs 的特征指标

Table 1 Physical and chemical characteristics of CROs

项目	CLERO	CMERO	CHERO
油酸含量/%	63.4	47.7	15.1
芥酸含量/%	0.7	17.0	53.7
饱和脂肪酸含量/%	8.3	12.0	10.29
多不饱和脂肪酸含量/%	26.9	22.8	20.9
相对密度(d_{40}^{20})	0.912	0.915	0.913
折光指数(n_D^{40})	1.474	1.470	1.468
不皂化物含量/(g/kg)	1.4	1.4	1.5

由表 1 可知,CLERO、CMERO 和 CHERO 的芥酸含量分别为 0.7%、17.0% 和 53.7%,且菜籽油的芥酸含量与油酸含量成反比,同时芥酸含量越低,菜籽油的多不饱和脂肪酸含量就越高。但菜籽油的饱和程度与芥酸含量无明显规律。另外这 3 种 CROs 的相对密度、折光指数和不皂化物无显著差别。

2.2 CROs 的流变性能

由图 1 可知,同一温度条件下,CHERO 的黏度最大,CMERO 的黏度次之,CLERO 的黏度最小;这说明 CROs 的黏度与芥酸含量成一定的正相关性。CROs 的黏度是随温度升高而降低;同时温度越高,CROs 之间

的黏度差值也越小;这说明温度对黏度的影响程度要大于脂肪酸组成对黏度的影响。

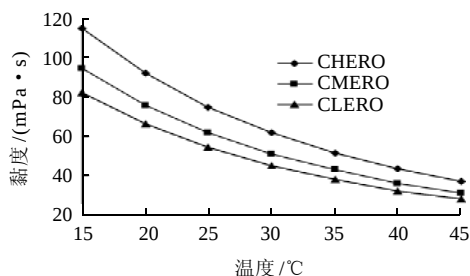


图1 在剪切速率 50 s^{-1} 条件下 CROs 黏度随温度变化曲线

Fig.1 Viscosity of CROs as a function of temperature at shear rate 50 s^{-1}

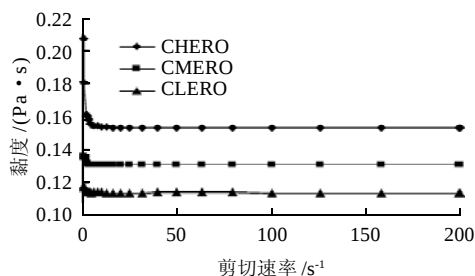


图2 在温度 10 °C 条件下 CROs 黏度随剪切速率变化曲线

Fig.2 Viscosity of CROs as a function of shear rate at 10 °C

由图2可知,3种CROs表现出相一致的流体行为,即CROs是属于剪切变稀的假塑性流体。随着剪切速率的增加,CROs的黏度逐渐减小;当剪切速率大于 5 s^{-1} 以后,黏度趋于稳定,这时可以认为CROs表现为牛顿流体行为。这与Kim等^[19]的报道的研究结果相似。

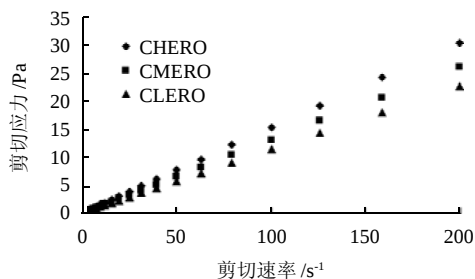


图3 在温度 10 °C 条件下 CROs 剪切应力随剪切速率变化曲线

Fig.3 Shear stress of CROs as a function of shear rate at 10 °C

由图3可知,CHERO的剪切应力最大,CLERO的剪切应力最小。这说明在相同温度和剪切速率下,CROs的剪切应力与其芥酸含量成正相关。另外随着剪切速率的增加,三者间剪切应力的差值也逐渐增大。根据图2和图3的结果,将冷榨菜籽油的剪切应力(Y)与剪

切速率(X)进行拟合,结果见表2。3个拟合方程的 R^2 值均为1.0,这说明剪切应力与剪切速率呈良好的线性关系,即CROs表现为牛顿流体行为(剪切速率 $> 5\text{ s}^{-1}$),这与图2得出的结果相一致。而Santos等^[18]认为,当剪切速率大于 10 s^{-1} 时,食用植物油可被视为牛顿流体。

表2 CROs的剪切应力拟合方程

Table 2 Fitting equations of shear stress for CROs at 10 °C

样品	拟合线性方程	R^2
CLERO	$Y = 0.1136X + 0.003$	1.0
CMERO	$Y = 0.131X - 0.0011$	1.0
CHERO	$Y = 0.1532X + 0.007$	1.0

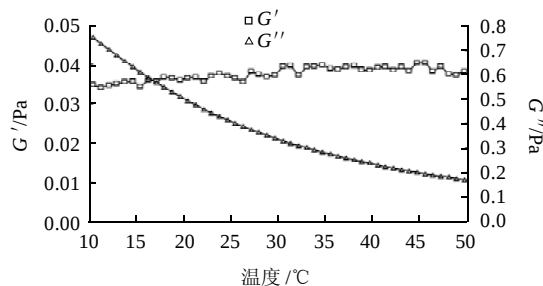


图4 CLERO的动态流变曲线

Fig.4 Dynamic rheological curve of CLERO

由图4可知,CLERO的 G'' 是随着温度的升高而降低,这与上述静态模式下的黏度随温度变化趋势相一致。而温度变化对CROs的 G' 影响很小,这与菜籽油本身的弹性较小有关。另外 G'' 显著大于 G' ,这也说明CROs更多的表现出黏性行为特征。

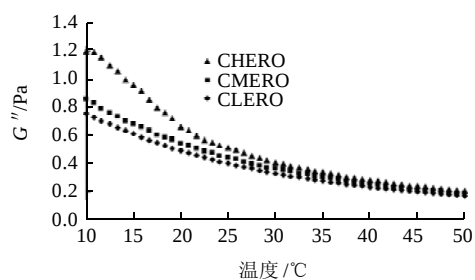


图5 CROs的 G'' 随温度变化曲线

Fig.5 G'' of CROs as a function of temperature

由图5可知,CHERO的 G'' 最大,CMERO次之,CLERO最小;这说明CROs的 G'' 值也是与其芥酸含量成正相关。但是随着温度的升高,三者间 G'' 的差值也逐渐减小。

Sathivela等^[20]研究认为Casson模型可以相对准确的用于预测精炼工艺对鲮鱼油流体性质的影响。由于上述的结果表明CROs是属于剪切变稀的假塑性流体,因此本研究采用Bingham模型对剪切速率(dv/dv)和剪切应力

(τ_{xy})的关系进行拟合。由表3可知,CHERO的塑性稠度系数(η_p)最大,CLERO的最小;这说明CROs的 η_p 与其芥酸含量成正相关。另外,随着温度降低,CROs的 η_p 值随之升高。一般情况下,对于Bingham流体来说,当温度达到某一临界温度(t_c)时,屈服应力为零,此时流体表现为牛顿流体行为。尽管CROs的屈服应力(τ_o)的总体变化趋势是随温度升高而降低,但是本实验的 τ_o 随温度的变化有一定的上下波动而且规律性弱,因此 t_c 值的预测会有些误差,所以这有待于进一步的研究探讨。

表3 CROs的Bingham模型参数
Table 3 Flow parameters for CROs from Bingham modeling

样品	50℃		30℃		10℃	
	τ_o/Pa	$\eta_p/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	τ_o/Pa	$\eta_p/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	τ_o/Pa	$\eta_p/(\text{Pa} \cdot \text{s})$
CLERO	0.0016	0.025	0.00039	0.047	0.0058	0.12
CMERO	0.0019	0.026	0.0012	0.054	0.0055	0.13
CHERO	0.00056	0.032	0.0010	0.064	0.014	0.15

3 结 论

通过对CROs的特征指标比较来看,三者间的差异主要还是在脂肪酸组成不同。CROs是属于剪切变稀的假塑性流体,而当剪切速率大于 5s^{-1} 时,CROs表现为牛顿流体行为。这主要是因为剪切速率的提高有利于CROs形成一种更加稳定而且均匀的流体结构状态。CROs的黏度和 G'' 随芥酸含量增加而提高,这归因于甘油酯的碳链长度与黏度成正相关。CROs的黏度和 G'' 随着温度升高而降低;这是因为提高温度有助于分子的热运动和减少分子间的作用力,达到促进流动和降低黏度的目的。采用Bingham模型拟合的CROs的 η_p 值与芥酸含量成正相关, η_p 值随温度降低而升高。

参考文献:

- [1] 王汉中. 我国油菜产业发展的历史回顾与展望[J]. 中国油料作物学报, 2010, 32(2): 300-302.
- [2] OHLSON R. Modern processing of rapeseed[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1992, 69(3): 195-198.
- [3] 左青, 张新雄. 我国油菜籽种植和加工现状[J]. 中国油脂, 2010, 35(5): 1-3.
- [4] 胡小泓, 梅亚莉, 李丹. 微波处理油菜籽对油脂品质影响的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(11): 372-374.
- [5] 熊捷, 宋臻善. 超声波技术在油脂工业中的应用[J]. 食品工业科技, 2006, 27(8): 194-196.
- [6] 李大房, 马传国. 水酶法制取油脂研究进展[J]. 中国油脂, 2006, 31(10): 29-32.
- [7] 黄凤洪, 李文林, 黄庆德. 双低菜籽脱皮冷榨膨化新工艺的研究[J]. 中国农业科学, 2005, 38(12): 2508-2514.
- [8] 忻耀年. 油料冷榨的概念和应用范围[J]. 中国油脂, 2005, 30(2): 20-22.
- [9] 刘大川, 张麟, 刘金波, 等. 油菜籽脱皮、低温压榨、膨化浸出制油新工艺[J]. 中国油脂, 2005, 30(2): 31-34.
- [10] MATTAUS B, BRUHL L. Why is it so difficult to produce high-quality virgin rapeseed oil for human consumption[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2008, 110(7): 611-617.
- [11] 刘志东, 郭本恒. 食品流变学的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2006, 7(11): 211-215.
- [12] GOODRUM J W, GELLER D P, ADAMS T T. Rheological characterization of animal fats and their mixtures with #2 fuel oil[J]. Biomass Bioenergy, 2003, 24(3): 249-256.
- [13] LOGARAJ T V, BHATTACHARY S, SANKAR K U, et al. Rheological behaviour of emulsions of avocado and watermelon oils during storage[J]. Food Chemistry, 2008, 106(3): 937-943.
- [14] 李林强, 咎林森, 任正东. 中国大鲵油脂脂肪酸组成、抗氧化及流变性研究[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(9): 82-86.
- [15] 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.
- [16] BOYACI I H, TEKIN A, ÇİZMECI M, et al. Viscosity estimation of vegetable oils based on their fatty acid composition[J]. Journal of Food Lipids, 2002, 9(3): 175-178.
- [17] LANG W, SOKHANSANJ S, SOSULSKI F W. Modelling the temperature dependence of kinematic viscosity for refined canola oil[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1992, 69(10): 1054-1055.
- [18] SANTOS J C O, SANTOS I M G, SOUZA A G, et al. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils[J]. Journal of Food Engineering, 2005, 67(4): 401-405.
- [19] 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.
- [20] SATHIVELA S, PRINYAWIWATKUL W, NEGULESCUET I I, et al. Effects of purification process on rheological properties of catfish oil[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2003, 80(8): 829-832.