

## 机械搅拌对凝胶状油脂质构、流变及微观形态的影响

李满香<sup>1,2</sup>, 谢仕潮<sup>2</sup>, 张虹<sup>2</sup>, 王兴国<sup>1</sup>, 金青哲<sup>\*1</sup>

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 丰益(上海)生物技术研发中心有限公司, 上海 200137)

**摘要:** 以精炼一级大豆油(RBDSBO)加入体积分数 5%全氢化棕榈硬脂(FHPST)制备凝胶状油脂,探讨了不同的机械搅拌速率(0~10 000 r/min)对凝胶状油脂质构、流变性质及微观形态的影响,同时探讨了其微观结构与物理特性的关系。实验结果表明:搅拌速率小于 500 r/min 时,样品的硬度、凝聚性,储能模量( $G'$ )、损耗模量( $G''$ )及不规则碎片维数  $Db$  均随着搅拌速率的增大而增大,其中搅拌速率为 0~200 r/min 时增大最明显;但当搅拌速率大于 500 r/min 时,其质构、流变学等参数没有显著差异。因此,机械搅拌速率 500 r/min 时凝胶状油脂的网络强度、质构及流变等机械性质为最佳。

**关键词:** 机械搅拌;凝胶油;质构;流变特性;微观形态

中图分类号:TS 221 文献标志码:A 文章编号:1673—1689(2013)04—0393—06

## Effect of Mechanical Stirring Rate on the Texture, Rheological Property and Microstructure of Gel-Like Oil

LI Man-xiang<sup>1,2</sup>, XIE Shi-chao<sup>2</sup>, ZHANG Hong<sup>2</sup>, WANG Xing-guo<sup>1</sup>, JIN Qing-zhe<sup>\*1</sup>

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122; 2. Wilmar (Shanghai) Biotechnology R&amp;D Center Co., Ltd., Shanghai 200137, China)

**Abstract:** In this study, the effect of mechanical stirring rate on the texture, rheological properties and crystalline morphology of gel-like oil prepared by adding 5% fully hydrogenated palm stearine into soybean oil was investigated, and the relationship between the microstructure and the physical properties was also discussed. The following results were obtained: the firmness, the value of  $G'$ ,  $G''$  and  $Db$  were enhanced by increasing the stirring rate from 0 to 500 r/min, especially within 0~200 r/min. However, high shear rate (>500 r/min) led to a lower  $G'$  value. Optimal gel-like oil was formed when moderate shear rate of 500 r/min was applied.

**Keywords:** mechanical stirring rate, gel-like oil, texture, rheological property, microstructure

由于凝胶体系由固液两相共存,故其表现出一定的黏弹性和机械强度<sup>[3]</sup>。因其特殊的物质状态,凝

胶状态的油脂已应用于各个领域。凝胶状油脂在医药中作为载体,控制药物的释放;润滑油的凝胶态

收稿日期: 2012-10-29

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2011BAD02B04);国家自然科学基金青年基金项目(31201382)。

\* 通信作者: 金青哲(1962—),男,浙江金华人,工学博士,教授,博士研究生导师,主要从事油脂化学研究。E-mail:jqzwuxi@163.com

有助于控制其在金属表面的流动性<sup>[4]</sup>;在食品行业,凝胶状油脂由于其特殊的三维网状结构,能够限制一些液体油脂的流动性,从而延缓或减少液态油脂的析出,抑制油脂迁移,这种功能特性对于人造奶油、冰激凌、巧克力等的稳定性有一定的改善作用<sup>[4-5]</sup>。

凝胶因子的种类及添加量影响体系的胶凝能力。其中,羟基硬脂酸、单甘酯、蜡、谷维素及甾醇、长碳链脂肪酸及脂肪醇等作为凝胶因子,在液态油脂中形成凝胶结构已有较多学者作了相关研究<sup>[3-7]</sup>。

高低熔点油脂按照一定比例混合,经过急冷捏合之后也可形成凝胶状油脂,其中,凝胶油成分的晶型转变对其状态的影响较大,文献指出, $\alpha$ -晶型的存在以及 $\alpha$ -晶型向 $\beta$ -或 $\beta'$ -晶型的转变是凝胶状油脂形成的必要条件<sup>[8]</sup>;在凝胶状油脂形成过程中,机械条件同样影响其网络强度;以单甘酯为凝胶因子形成的胶状油脂中,单甘酯的浓度、冷却

速率及剪切速率对其性质的影响已有相关报道,在其凝胶网络形成过程中,剪切作用有助于其结构的稳定从而影响其在产品中的应用性能<sup>[9-10]</sup>。目前对全氢化油脂和液态油体系在不同机械条件作用下物理性质变化的研究还未有详细的报道。作者将机械搅拌对凝胶状油脂物性的变化作了系统的研究,探讨了机械搅拌速率与质构、流变特性和微观形态之间的关系,寻求最佳的机械搅拌速率,为凝胶状油脂的制备提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

精炼一级大豆油(RBDSBO),熔点为59.5℃的全氢化棕榈硬脂(Fully hydrogenated palm stearin, FHPST);嘉里特种油脂(上海)有限公司提供。

表1 原料油主要脂肪酸组成

Table 1 Fatty acid composition of feedstock

原料油	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0
RBDSBO	-	-	10.23	4.32	28.49	48.28	6.85	0.50
FHPST	0.65	1.32	59.64	37.62	0.10	-	-	0.45

### 1.2 实验设备

TA-XT Plus 物性测试仪:中国北京微讯超技仪器技术有限公司产品;Physical MCR 101 流变仪:奥地利 Anton Paar 公司产品;E400POL 偏振光显微镜:日本Nikon 公司产品。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 凝胶状油脂制备** 将250 g 质量分数95% RBDSBO 与质量分数5% FHPST 混合物在磁力搅拌装置中充分混合加热到80℃,待完全熔化后倒入500 mL 烧杯中,并将烧杯放入0℃急冷和机械搅拌。机械搅拌30 min,其速率分别为速率为0,200,300,400,500,10 000 r/min,搅拌后制备的混合物按相同质量分装(80 g/份),并放置于冰箱中过夜(5℃,24 h)。然后转移至20℃恒温1 d 后进行检测。

**1.3.2 质构检测** 采用反挤压测试(Back Extrusion Test)并配备A/BE 探头,下压及上升速率为1.0 mm/s,下压深度20 mm。记录测试曲线,并由系统分析计算样品的硬度、黏稠度和黏度。

**1.3.3 流变学性质测定(包含应变、频率扫描和流动曲线及触变性测定)** 应变扫描:固定频率1 Hz,

在0.01%~100% 范围进行应变扫描以确定线性粘弹区(LVR)。LVR 是指在应变变化时,样品的储能模量 $G'$ 和损耗模量 $G''$ 保持不变的区域。

频率扫描:固定线性粘弹区内一恒定应变,对样品进行1~10 Hz 的频率扫描,测定样品的储能模量 $G'$ 和损耗模量 $G''$ 。

流动曲线与触变性:采用旋转方式,扫描程序:0.1~100  $S^{-1}$ →100  $S^{-1}$ →100~0.1  $S^{-1}$ 。记录样品的流动曲线,分析样品触变性。

**1.3.4 微观形态** 应用偏振光显微镜(PLM)对油脂混合物进行微观形态检测,放大倍数为100×,采用盒维数法分析所得图像,计算不规则碎片维数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 机械搅拌速率对凝胶状油脂质构的影响

图1 是不同搅拌速率制备的凝胶状油脂的质构分析,以硬度、黏稠度、黏度作为其表征参数。搅拌速率在0~500 r/min 时,各个参数随搅拌速率的加快而增大;在0~200 r/min 速率范围内,硬度从

105.5 g 增加到 226.7 g, 黏稠度、黏度相应有所增加; 搅拌速率从 200 r/min 变化到 500 r/min 时, 硬度、黏稠度和黏度的增加有所减缓; 而当搅拌速率增加到 10 000 r/min 时, 硬度、黏稠度、黏度等略有下降, 分别下降 14.1 g, 1.6 g 和 6.1 g·s。以上结果表明, 一定速率的搅拌对凝胶状油脂的形成具有促进作用。不同搅拌速率下, 样品的硬度等存在差异可能与其微观交联度有关。同时交联结构的强度和数量也直接影响到体系的粘弹性能。借助于其相同条件下粘弹性能的变化, 能进一步阐明搅拌剪切对凝胶质构的影响。将完全熔化的液态混合物加入到流变仪样品台, 利用控温系统快速冷却样品, 同时施加不同速率的剪切之后, 对制得的凝胶状油脂进行频率扫描, 得到样品的储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$ , 如图 2 所示。从图 2 可以看到, 转速在 0~500 r/min 变化时,  $G'$  和  $G''$  随着转速的增大而增大; 当转速大于 500 r/min 时,  $G'$  及  $G''$  反而减小。这与图 1 呈现出相同的变化趋势。值得注意的是: 在 0~500 r/min 这一速率范围内, 体系硬度和  $G'$  增加的趋势存在差异, 硬度的增大相对平缓, 这与 KO Ojijo 等人<sup>[9]</sup>的发现较为一致, 这表明剪切速率的增加虽然促进了凝胶的形成, 体系的松弛程度却受到微观结构碳链间作用的影响, 较高的剪切影响到了相邻结构的交联作用。Sara 等<sup>[10]</sup>在研究剪切作用对单甘酯凝胶态的影响中也发现, 高速剪切作用导致了体系强度的逐渐减小。这与试验中 10 000 r/min 条件下相关质构参数的下降也是一致的。

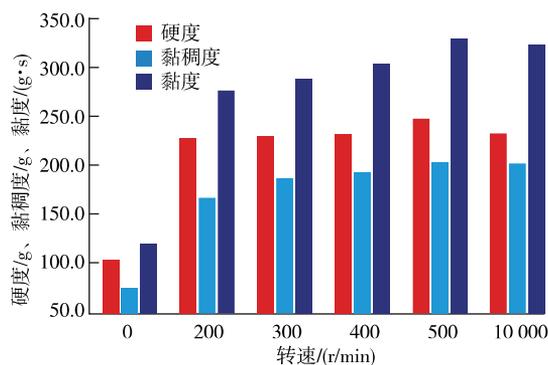


图 1 不同搅拌速率制备样品的质构值

Fig. 1 Change of texture parameters at various stirring rates

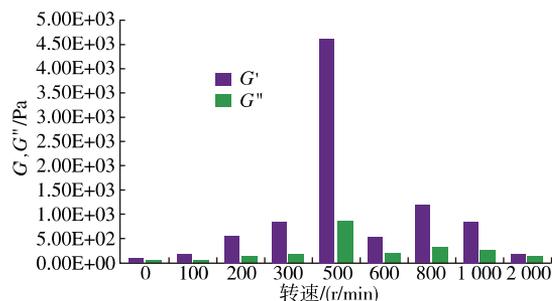


图 2 不同条件制备的凝胶状油脂的  $G'$  和  $G''$  比较

Fig. 2 Evolution of  $G'$  &  $G''$  at different stirring rates

## 2.2 流变性质

### 2.2.1 凝胶状油脂的黏弹性

实验分析了不同搅拌速率条件下, 凝胶状油脂频率扫描的结果, 如图 3 所示。由于  $G''$  变化趋势一致, 图 3 未显示所有条件下  $G''$ 。从图 3 可以看到, 样品  $G'$  及  $G''$  基本不随频率的变化而变化, 并且在扫描范围内  $G' > G''$ , 说明一定的搅拌能帮助体系形成较为稳定的凝胶结构, 而于此同时, 体系的流变学性能表现出较强的搅拌速率依赖性: 当转速在 0~500 r/min 时,  $G'$  和  $G''$  均随搅拌速率的增大而增大, 183.5 Pa 和 99.8 Pa 分别增加到 9 813.8 Pa 和 2 213.3 Pa; 特别是在 200 r/min 时, 各个参数值的变化幅度为最大; 而当转速增加到 10 000 r/min 时,  $G'$ 、 $G''$  分别下降了 5 104.8 Pa 和 1 093.8 Pa, 较高的转速使得分子的定向排列受到一定的限制, 体系中未完善的结构不断破碎, 这阻碍了体系形成稳定的凝胶结构。Rogers<sup>[11]</sup>等就 12-羟基硬脂酸在菜油中形成的凝胶结构分析指出, 在较低质量浓度 12-羟基硬脂酸体系中, 液态比例较高, 在频率扫描过程中,  $G'$  及  $G''$  随频率增大而增大, 而在高质量浓度 12-羟基硬脂酸时,  $G'$  及  $G''$  并没有表现频率依赖性, 说明体系形成了强凝胶结构。这与本次研究所呈现出相似的趋势。

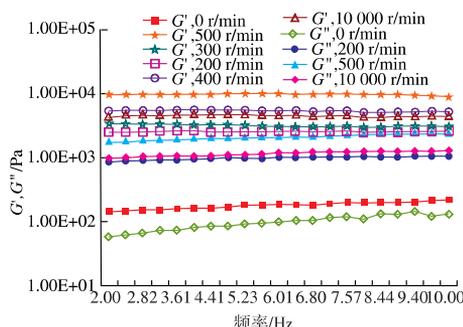


图 3 不同样品频率扫描结果比较

Fig. 3 Rheological properties of 5% FHST +95% RBDSBO gel network at different stirring rates

**2.2.2 凝胶状油脂触变性的测定** 触变性的研究是指被测物经历一个剪切速率的循环作用,观察此过程中黏度随剪切速率的变化情况。黏度随剪切速率变化曲线所围成的环状面积为触变环面积。触变环面积越大,表明样品的触变性越大,反之越弱。具体而言,是指具有一定黏弹性的物质在放置不动时,呈相对稳定的状态,而在受到外力搅拌的过程中,变为流动的、相对低粘态的流体,可以表征其抗挤压能力的大小。

表 2 展现了不同搅拌作用下样品触变环大小及屈服应力的变化趋势。从表中可以看到,搅拌速

率在 0~500 r/min 时,触变环面积及屈服应力急剧增加,而搅拌速率增加到 10 000 r/min 时,触变环面积增加幅度很小,从 7 101.9 Pa/s 增加到 7 282.7 Pa/s,而屈服应力则增加从 235.5 Pa 变化到为 237.1 Pa,变化并不显著。屈服应力作为一种临界作用力,表征为使物体内部结构受到破坏或发生流动时所需要的最小作用力,因此,屈服应力的大小可用于表征体系结构的抗形变能力。从实验结果可以看到,屈服应力随着搅拌速率的增大而增大,表明适度的搅拌有助于凝胶状油脂内部的网络结构的形成,这与 Nelso 等人<sup>[9]</sup>的分析是一致的。

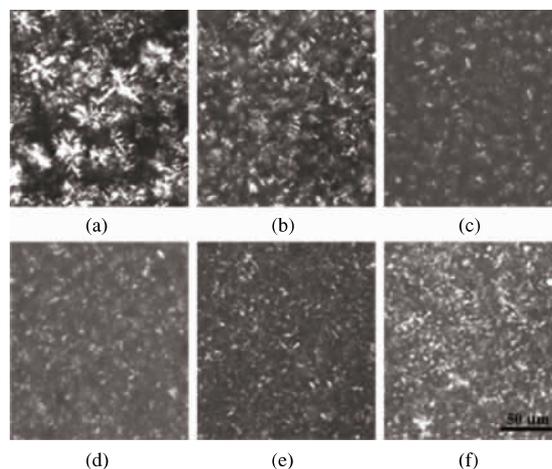
表 2 不同样品触变环面积及屈服应力对比

Table 2 Change of area of thixotropic hysteresis loop& yield stress of gel network prepared at various stirring rates

转速/(r/min)	触变环面积/(Pa/s)	屈服应力/Pa	转速/(r/min)	触变环面积/(Pa/s)	屈服应力/Pa
0	1 301.8±65.1	46.2±1.3	400	4 436.6±44.3	150.1±2.1
200	1 876.5±35.7	73.9±1.8	500	7 101.9±50.7	235.5±1.7
300	2 151.0±40.7	85.5±1.7	10 000	7 282.7±88.2	237.1±2.5

### 2.3 凝胶状油脂的微观形态

借助偏光显微镜可以对体系的微观结构进行分析。不同搅拌速率下制备的样品的观测图片如图 4 所示。从图中可以看到,机械搅拌对样品的微观形态有着较为显著的影响。未经搅拌作用的样品 a,颗粒尺寸较大,出现明显的颗粒聚集现象,表现得更加无序;样品 b、c、d、e 的晶体形态近似,呈较短的杆状结构,随着搅拌速率的增大,晶体分布得更加均匀,这表明一定的搅拌使得晶体颗粒尺寸减小,但整个结晶区域面积逐渐增大,表现得更为致密;而当转速为 10 000 r/min 时(图 4(f)),颗粒数目增多,并且晶体颗粒之间略有聚集,这使得颗粒分布相对于样品 d 和 e,显得较为混乱。一定的机械搅拌促进颗粒的堆砌排列,而较强的机械搅拌会在一定程度上阻碍凝胶形成完善的结构。随着搅拌速率的增加,聚集而成的凝胶颗粒不断增多,而其体积随之减小。这可能是由于强剪切有利于成核作用却对晶体的生长产生阻碍。减小的晶簇尺寸也可能是强搅拌过程中体系未完善结构的不断断裂所导致的。这两方面的影响使得晶簇只能以随机排列的方式形成凝胶<sup>[12]</sup>。这可能是样品 f 的微观形态异于样品 c、d、e 的原因之一。



(a) 0 r/min; (b) 200 r/min; (c) 300 r/min; (d) 400 r/min; (e) 500 r/min; (f) 10 000 r/min

图 4 不同搅拌速率样品微观形态变化

Fig. 4 Morphology of gel-like oils crystallized at various stirring rates

为进一步阐述凝胶颗粒碎片在整个网络中的空间分布,采用盒维数法对样品的 PLM 图像进行分析,得到不规则碎片维数  $D_b$ ,如表 3 所示。

影响  $D_b$  的因素主要有晶体的形态、尺寸及结晶面积的大小。一般来说, $D_b$  随晶粒尺寸的增大而增大,正比于结晶面积的大小<sup>[10]</sup>。从表 3 可以看出,随着转速的不断增大,其  $D_b$  值相应增加。样品(a)晶体

表 3 不同样品不规则碎片维数  $D_b$

Tab. 3  $D_b$  of gel network obtained at various stirring rates

转速/(r/min)	$D_b$	
	mean	STDEV
0	1.687	0.020
200	1.812	0.012
300	1.934	0.001
400	1.943	0.001
500	1.947	0.004
10 000	1.959	0.002

颗粒虽然较大,但由于其结构分布较为松散,颗粒之间的距离较大,结晶表面积减小,网络填充度低于其他样品,没有形成很好的网络结构,这些也是导致样品 a 硬度及  $G'$  等流变参数值较小的原因之一。结晶区域的增加使得 b、c、d、e、f 样品的  $D_b$  值较高。以上分析表明, $D_b$  值与样品硬度的变化趋势是一致的。也就是说,晶体形成得越致密,其样品硬度就越大。

凝胶油的制备伴随着急冷和搅拌两个过程。在凝胶网络结构形成初期受到的搅拌作用,一方面有助于体系的散热,增强结晶驱动力,促进体系网络结构的形成;另一方面,一定的机械搅拌作用会使某些不完整晶体破碎,增大分子间的碰撞频率,产生的晶体碎片可作为晶体生长的晶核,故增大结晶速率,且能产生数目较多的晶体颗粒<sup>[12]</sup>。碎片之间依赖于相对较弱的范德华作用力相互聚集,这在一定程度上阻碍了凝胶体系的形成,因此需要适宜的

搅拌作用来促进分子间的迁移和堆砌排列。Ojijo<sup>[9]</sup>指出,在橄榄油与单甘酯形成凝胶网络过程中,搅拌、剪切使之表现为与布朗运动相关的晶体颗粒的聚集行为,而高速剪切在晶体形成过程阻碍其中一些特殊晶体结构的形成,这可能会导致其网络强度减弱。这也可能是本次研究中 10 000 r/min 条件制备的凝胶状油脂的硬度、 $G'$  等变化不大的原因之一。

### 3 结 语

综上所述,凝胶状油脂的形成除了受凝胶因子种类及用量的影响,外界环境条件也发挥着重要作用。实验以精炼一级大豆油(RBDSBO)加入体积分数 5%全氢化棕榈硬脂(FHPST)制备凝胶状油脂,对不同搅拌速率下样品的质构、流变学性质及微观形态进行分析,表明一定的机械搅拌作用诱导凝胶状油脂结构的形成,影响微观颗粒的排布和取向,从而导致其物理性质的不同;200~500 r/min 的搅拌转速下制备的样品呈现出逐渐增强的质构性能; $G'$ 、 $G''$  等随着搅拌速率的增加而增大,其中,搅拌速率为 500 r/min 时  $G'$ 、 $G''$  达到最大;速率大于 500 r/min 时,样品的质构、流变等参数没有显著差异;不同搅拌速率条件下制得的样品的微观形态的尺寸随着搅拌剪切速率的增大而减小, $D_b$  值不断增大表明混合物的晶体的填充度随着搅拌剪切速率的增大而增大,这也是样品的物理性质存在差异的原因之一。

致谢:感谢丰益(上海)生物技术研发中心有限公司为研究提供所需的各种实验条件以及论文发表所给予的支持。

### 参考文献:

[1] Maaik de Loos, Ben L F, Jan H van Esch. Design and application of self-assembled low molecular weight hydrogels [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2005, 17: 3615-3631.

[2] Ni Yan, Gang He, Helan Zhang, et al. Glucose-based Fluorescent low-molecular mass compounds: creation of simple and versatile supramolecular gelators [J]. *Langmuir*, 2010, 26(8): 5909-5917.

[3] Francois G Gandolfo, Arjen Bo, Eckhard Floter. Structuring of edible oils by long-chain fatty acids, fatty alcohols and their mixtures [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2004, 81(1).

[4] Naomi E H, Marangoi A G, Wright A J, et al. Potential food applications of edible oil organogels [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2009, 20: 470-480.

[5] Perneti M, Kees F van Malssen, Eckhard Floter. Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2007, 12: 221-231.

[6] Arjen Bo, Ruud den Adel, Regkos C, et al. Structuring in  $\beta$ -sitosterol+ $\gamma$ -oryzanol-based emulsion gels during various stages of a temperature Cycle [J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25: 639-646.

- [7] Rogers M A, Wright A J, Marangoni A G. Oil organogels: the fat of the future? [J]. **The Royal Society of Chemistry**, 2009, 5: 1594-1596.
- [8] Higaki K, Sasakura Y, Koyano T. Physical Analyses of gel-like behavior of binary mixtures of high- and low-melting Fats [J]. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 2003, 80: 263-270.
- [9] Ojijo N K O, Neeman I, Eger S. Effects of monoglyceride content, cooling rate and shear on the Rheological properties of olive oil/ monoglyceride gel networks [J]. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 2004, 84: 1585-1593.
- [10] Tang D M, Marangoni A G. Computer simulation of fractal dimensions of fat crystal networks [J]. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 2006, 83(4): 309-314.
- [11] Rogers M A, Wright A J, Marangoni A G. Nanostructuring fibre morphology and solvent inclusions in 12-hydroxystearic acid/canola Oil Organogels [J]. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, 2009, 14: 33-42.
- [12] Sara D P, Sonia C, Edmund Co, et al. Shear nanostructuring of monoglyceride organogels [J]. **Food Biophysics**, 2010, 5: 211-217.

## 会议信息

会议名称(中文): 2013年饲料毒理学术研讨会

所属学科: 病毒与免疫学, 动物食品科学, 医学免疫学

开始日期: 2013-04-21 所在城市: 北京市 东城区

主办单位: 中国毒理学会饲料毒理学专业委员会

联系人: 张维 王瑞国 联系电话: 13810129316; 13811751877; 010-82106577/82106576

传真: 010-82106580 E-MAIL: sldlxh@163.com

会议网站: <http://www.chntox.org/news-js.asp?id=495>

会议名称(中文): 中国毒理学会管理毒理与风险评估专业委员会学术交流年会

所属学科: 生物技术与生物工程, 病毒与免疫学, 农林植物保护学, 医学免疫学

开始日期: 2013-04-21 主办单位: 中国毒理学会管理毒理与风险评估专业委员会

摘要截稿日期: 2013-03-30 联系电话: 010-67095576

E-MAIL: linfeibj@yahoo.com.cn 会议网站: <http://www.chntox.org/news-js.asp?id=494>

会议名称(中文): 第十一届全国酶学学术讨论会

所属学科: 化学生物学, 动植物微生物学, 生物物理学、生物化学及分子生物学

开始日期: 2013-05-17 结束日期: 2013-05-19

所在城市: 江苏省 无锡市

主办单位: 中国生物化学与分子生物学会酶学专业委员会、浙江清华长三角研究院、上海交通大学生命科学技术学院

联系人: 牟航 联系电话: 0573-82582760 传真: 0573-82582767

E-MAIL: muhang@tsinghua.org.cn

通讯地址: 浙江省嘉兴市南湖区亚太路 705 号创新大厦 1005 室

邮政编码: 314006 会议网站: <http://www.csmb.org.cn/huiyis.asp?id=390>