

花生油高频剪切黏度超声检测

胡润润, 李盎然, 莫润阳

(陕西师范大学 陕西省超声学重点实验室, 西安 710119)

摘要:为对多次高温加热食用油品质进行评价,以反复煎炸花生油为研究对象,基于超声水平剪切波(SH波)在固体/黏弹性液体界面的复反射系数与液体黏弹性模量、黏度系数等关系模型,以固体/空气界面为参考,采用固/气、固/液界面回波对比方法,测量了不同劣化状态花生油在室温时的剪切黏度,并与流变仪测试结果进行比较。结果表明,超声SH波与流变仪均很好地反映了样品黏度随加热次数的变化关系。研究证明超声方法在线评价油品劣化状态具有可行性。

关键词:食用油;煎炸花生油;SH波;黏度;油品劣化

中图分类号:TS221;TQ645

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2020)01-0121-05

Shear viscosity testing of peanut oil by ultrasound

HU Runrun, LI Angran, MO Runyang

(Shaanxi Key Laboratory of Ultrasonics, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

Abstract: The repeatedly fried peanut oil was taken as the research object to evaluate the quality of edible oil heated for many times at high temperature. Based on the relationships between complex reflection coefficient of SH wave at solid/viscoelastic liquid interface and viscoelastic modulus and viscosity coefficient of liquid, and the reference of solid/air interface, the shear viscosity of peanut oil with different degree of deterioration at room temperature were measured by using solid/air and solid/liquid interface echo contrast method, and compared with those measured by the rheometer. The results showed that both the ultrasonic SH wave and the rheometer could well reveal the relation between viscosity and heating times. The study proved that on-line evaluation of oil deterioration by ultrasound method was feasible.

Key words: edible oil; fried peanut oil; SH wave; viscosity; deterioration of oil

煎炸作为食品加工的常见方式,赋予人们期望的诱人色泽和酥脆口味,深受消费者的喜爱。煎炸主要以食用油为加热介质,然而食用油经多次高温加热会发生热氧化、热聚合等化学反应,产生有害健康的大分子聚合物^[1-3],因此有必要对高温煎炸过程中食用油的品质进行在线监测。色谱法、电化学方法和近红外光谱法等常用食用油质量检测方法^[4-8],侧重分析食用油化学组分,考虑到化学组分的变化将引起物理特性的变化,如食用油经多次加热后色泽加深、触感变黏,因此可通过检测食用油物

理特性,如黏度来间接评价经多次高温加热后油品的劣化程度。

超声作为一种便捷、安全的非介入手段,常用于材料特性评价^[9-14]。由于超声水平剪切波(Horizontally polarized shear waves,简称SH波)在异质界面不发生波型转换,且在介质中存在模式单纯,被用于测量椰汁^[15]、蜂蜜^[16]的含水量,也被用于测量橄榄油、油茶籽油的黏度^[17]。超声回波多次反射法主要基于SH波在固/液界面的复反射系数的幅值、相位的测量来评价液体的黏度。但液体黏度较小时,相位的测量受外界因素如温度的影响比较大,且对测量仪器时间精度要求达纳秒级,不容易测量^[18]。本文基于牛顿流体(纯黏性流体)弹性模量为零的特点,通过数学方法简化模型,提出一种根据单个参量——反射系数幅值变化的测量结果计算液体黏度的方法。同时为优化实验,还通过数值方法分析探

收稿日期:2019-03-07;修回日期:2019-08-23

基金项目:国家自然科学基金资助(11474191, 11474192)

作者简介:胡润润(1992),女,在读硕士,研究方向为超声检测(E-mail)2516053966@qq.com。

通信作者:莫润阳,副教授(E-mail)mmrrycn@snnu.edu.cn。

头中心频率、固体介质声阻抗等因素对复反射系数幅值的影响,采用优化实验条件测量了多次加热后的花生油的黏度,为进一步利用超声在线动态监测油品劣化奠定基础。

1 超声检测黏度的基本理论

1.1 理论模型

弹性固体特性声阻抗(Z_s)为实数,黏弹性液体声阻抗(Z_L^*)一般为复数,且 $Z_L^* = Z' + jZ''$ 。当 SH 波从固体介质垂直入射到固/液(S/L)界面时,反射系数(R^*) = $(Z_L^* - Z_s)/(Z_L^* + Z_s) = re^{j\phi}$,式中: r 为复反射系数的幅值; ϕ 为 S/L 界面反射波与入射波之间的相位差^[19]。若采用固/气(S/A)界面为参考,则 $\phi = \pi + \Delta\theta$ ^[19], $\Delta\theta$ 是 S/L 与 S/A 界面回波相位差。于是有:

$$Z_L^* = Z_s \frac{(1-r^2) - j2r\sin\Delta\theta}{(1+2r\cos\Delta\theta+r^2)} \quad (1)$$

黏弹性液体 $Z_L^* = \sqrt{\rho G^*}$,式中: ρ 为液体密度, G^* 为液体复剪切模量且 $G^* = G' + jG''$,实部 G' 为与液体弹性行为相关的储能模量,虚部 G'' 为与液体黏性行为有关的损耗模量,则联合式(1)并进行虚部实部分离,则有:

$$G' = \frac{Z_s^2(1-r^2)^2 - 4r^2\sin^2\Delta\theta}{\rho(1+2r\cos\Delta\theta+r^2)^2} \quad (2)$$

$$G'' = -\frac{4Z_s^2(1-r^2)r\sin\Delta\theta}{\rho(1+2r\cos\Delta\theta+r^2)^2} \quad (3)$$

对于纯黏性流体(弹性模量为零),即 $G' = 0$,由式(2)可得 r 和 $\Delta\theta$ 的关系:

$$(1-r^2)^2 - 4r^2\sin^2\Delta\theta = 0 \quad (4)$$

得到的解为 $\Delta\theta = \arcsin(\frac{1-r^2}{2r})$ 。又有 $G'' = \omega\eta'$, ω 为圆频率($\omega = 2\pi f$, f 为工作频率), η' 为液体剪切黏度。代入式(3)可得纯黏性液体 η' 与 r 的关系:

$$\eta' = \frac{2Z_s^2(1-r^2)^2}{\rho\omega(\sqrt{6r^2-r^4-1}+1+r^2)^2} \quad (5)$$

可见,只要测量回波的反射系数幅值(r)就可得到液体黏度值(η'),即为单参数测量法。

1.2 r 的取值范围

为进一步完善对比法测量理论以及正确指导实验,需要确定声参数($\Delta\theta, r$)的取值范围。考虑到 G', G'' 均应为非负数,则结合式(2)、(3)可知 $r, \Delta\theta$ 粗略取值范围分别为 $-\pi \leq \Delta\theta \leq 0, 0 \leq r \leq 1$ 。由式(1)知:当 $|Z_L^*| = |Z_s|$ 时, $\Delta\theta = -\frac{\pi}{2}$; 当 $|Z_L^*| >$

$|Z_s|$ 时, $\Delta\theta$ 取值为 $[-\pi, -\frac{\pi}{2}]$; 而 $[-\frac{\pi}{2}, 0]$ 为 $|Z_L^*| < |Z_s|$ 区域。实际情况中,液体介质 $|Z_L^*|$ 一般较固体匹配介质 $|Z_s|$ 小,因此 $\Delta\theta$ 取值范围一般在 $[-\frac{\pi}{2}, 0]$ 。可见,一般黏弹性液体, $r, \Delta\theta$ 的取值范

围分别在 $[0, 1]$ 及 $[-\frac{\pi}{2}, 0]$ 内。但对于纯黏性流体有 $G' = 0$,由式(4)得到 $r - \Delta\theta$ 关系见图 1。图 1 中曲线以上区域 $G' < 0$,意味着液体储能模量为负数,此现象实际中不存在,故无实际意义。曲线以下区域,液体储能模量 $G' > 0$,为黏弹性液体。当 $\Delta\theta = -\frac{\pi}{2}$ 时, r 具有最小值,此时 $r \approx 0.414$ 。因此,对纯黏性液体, r 的取值范围为 $[0.414, 1]$ 。

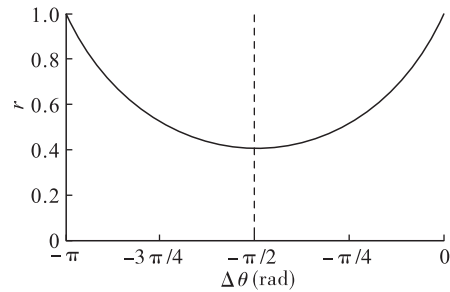


图 1 纯黏性流体 $r - \Delta\theta$ 关系曲线

1.3 匹配固体声阻抗(Z_s)的影响

利用式(4)、(5),当液体密度 $\rho = 965 \text{ kg/m}^3$,探头中心频率 f 为 10 MHz 时,考察石英($Z_s = 8.25 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{s/m}^3$)、石墨($Z_s = 2.98 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{s/m}^3$)及环氧树脂($Z_s = 1.56 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{s/m}^3$)3种声阻抗不同的匹配介质对 η' 检测结果的影响。3种匹配条件下 $\eta' - r$ 关系曲线见图 2。图 2 中虚线代表黏性流体的剪切声阻抗大于匹配层声阻抗的区域,无现实意义,故仅关注流体剪切声阻抗小于匹配层固体声阻抗的实线区域。

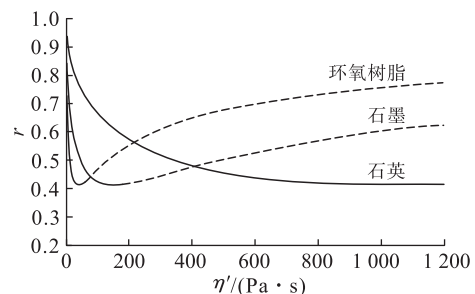


图 2 不同固体介质下纯黏性流体 $\eta' - r$ 关系曲线

由图 2 可知,对 3 种匹配介质, r 随 η' 的增大而快速减小直到 $r = 0.414$ 。当 $r = 0.414$ 时,对于环氧树脂、石墨和石英匹配介质层液体有不同的剪切黏度测量值,分别为 40.33、147.23 Pa·s 和 1 197.80

Pa·s。可见探头匹配层不同,可检测的液体黏度范围不同,以声阻抗最高的石英范围最大,声阻抗最小的环氧树脂范围最小。另外,曲线斜率与检测灵敏度密切相关,斜率越大检测灵敏度越高。图2中3条曲线斜率不同,环氧树脂最大,石英最小,说明匹配固体声阻抗越小、检测灵敏度越高。综合以上分析可知,匹配介质对黏度测试的影响非常重要。降低匹配介质声阻抗,可增加测量灵敏度,但缩小了黏度测量范围;反之随着匹配介质声阻抗的增加,可扩大黏度测量范围,但灵敏度降低,实际测量中需要根据具体对象分别选择最佳匹配介质。

1.4 探头中心频率 f 的影响

以环氧树脂作为匹配层,当液体密度 $\rho = 965 \text{ kg/m}^3$ 时, f 分别为2.5、5、10 MHz时, $\eta' - r$ 关系曲线见图3。图3中虚线部分代表流体的剪切声阻抗大于匹配层声阻抗,由于实际中不存在,分析中可不予考虑。实线部分表示流体剪切声阻抗小于匹配层固体声阻抗区域。由图3可见, r 随 f 增大而快速减小,因而要在实验中获得明显的 r 以提高检测灵敏度,一般宜采用频率较高的探头。

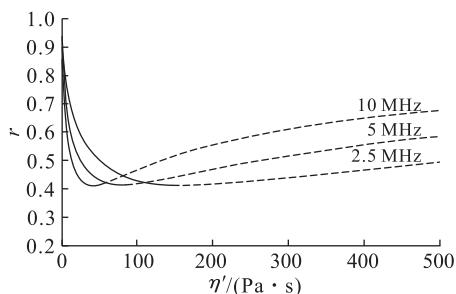


图3 不同频率下纯黏性流体 $\eta' - r$ 关系曲线

2 材料与方法

2.1 实验材料

5 L装鲁花压榨花生油,本地超市购买,江苏鲁花有限公司生产。

JK-30H06 九阳电火锅(容量3 L),杭州九阳生活电器有限公司;希玛红外测温仪(测量范围 $-50 \sim 380 \text{ }^\circ\text{C}$),东莞万创电子制品有限公司;5077PR 超声脉冲发射及接收仪(Panametrics - NDT),奥林巴斯工业有限公司;Tektronix 数字示波器(5034B,5 GHz 采样率),泰克科技中国有限公司;10 MHz 自带 $6.814 \mu\text{s}$ 的石英延迟线的超声横波直探头(OlympusV221),奥林巴斯工业有限公司;AR-G2 型流变仪(应力控制型),美国TA公司。

2.2 实验方法

2.2.1 油样制备

室温下($25 \text{ }^\circ\text{C}$)取2 L花生油加入电火锅,从室

温逐渐加热到 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ (油温由希玛红外测温仪进行监测)时,自动断电,5 min后油温降至 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,再次启动电火锅继续加热,持续重复该过程30 min,然后断电停止加热、自然冷却到室温,从中取出30 mL样品装入容器,编号 $N = 1$ 并置于阴暗处存放备用。12 h后,再向上次剩余样品中添加新油到2 L,重复上述操作制得编号 $N = 2$ 样品。依次类推,制得不同编号的样品。每个样品做2个平行。

2.2.2 流变仪测试黏度

对所取油样采用AR-G2型流变仪进行剪切黏度测试。通过高级非接触式感应马达在样品上施加应力,采用高灵敏光学编码器测量应变。实验中采用的平行板夹具直径为40 mm,间隔为1 mm,通过夹具之间的旋转在样品上施加一定的力矩,测量转子产生的旋转速度,即控制施加的应力测量产生的应变。测量采用常温($25 \text{ }^\circ\text{C}$)动态模式,剪切率的测量范围设定为 $10^{-2} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ 。

2.2.3 超声检测黏度

超声测量实验装置见图4,超声脉冲发射及接收仪作为激励源,使超声SH波直探头产生超声剪切波,声波经由固体延迟线与流体界面被反射,数字示波器进行接收和显示回波信号,示波器采集信号经标准GPIB接口送入计算机系统进行数据处理。所有测试均在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 环境下进行,对石英/空气界面、石英/样品界面的回波分别采集3次,取其均值作为最终结果。

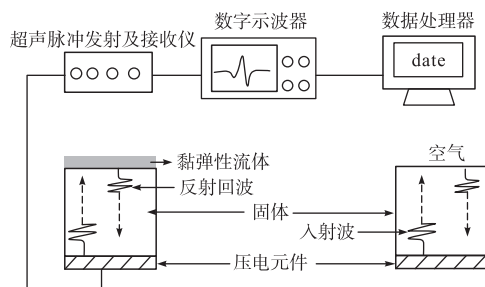


图4 超声测量实验装置示意图

3 结果与分析

3.1 样品外观

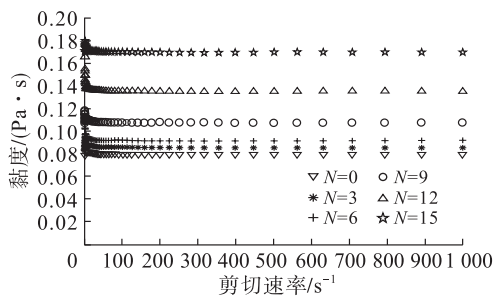
经观测,样品颜色随着加热次数的增加由最初的淡黄色变为淡褐色,颜色逐渐加深且光透性逐渐变差。表明食用油煎炸过程中发生的反应生成了能够增加吸收可见光的物质而导致油脂的色泽加深。

3.2 流变仪测量结果

图5为花生油黏度随剪切速率变化曲线。

由图5可以看出,实验所用的6种不同加热次数的油样在常温下为牛顿流体,即其黏度不随剪切

速率的变化而改变。



注: $N=0$ 表示未经处理的样品。

图5 花生油黏度随剪切速率变化曲线

3.3 超声检测结果

石英/空气、石英/花生油界面多次回波信号见图6。两界面第 i 次反射回波的幅值分别为 B_i 与 A_i , 若假设石英-空气界面声波反射系数为 1, 则石英/花生油界面反射系数幅值 r 可通过 $r = (\frac{A_i}{B_i})^{\frac{1}{i}}$ 确定。为提高测量的准确性, 通过回波次数 i 与 $\ln(A_i/B_i)$ 拟合线斜率 k_1 计算反射系数 $r = e^{k_1}$, 将 r 代入式(5)可得到经 N 次加热后花生油在 25°C 时的剪切黏度, 并与 25°C 时流变仪测试结果相比, 结果见表 1。

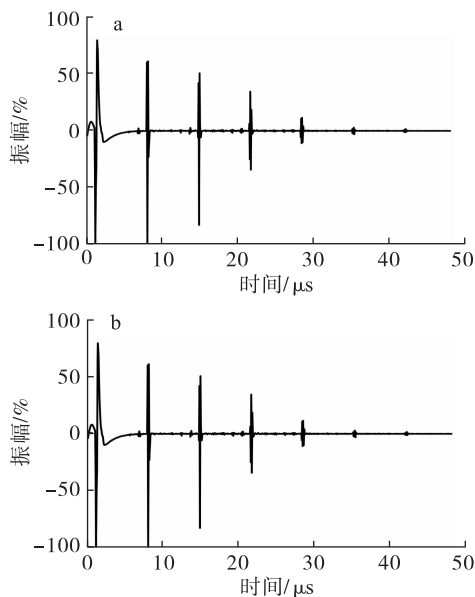


图6 石英/空气(a)、石英/花生油(b)界面多次回波信号

由表 1 可见, 随着加热次数的增加, 花生油剪切黏度增加, 且随着加热次数的增多、剪切黏度增加越快。有研究表明^[20], 油脂在反复煎炸过程中黏度的增加是因氧化生成的羰基和羟基在分子间形成氢键, 使分子间作用力增强, 进而产生使分子聚合、分子链增长。同时, 长分子链上的电子数目增加, 造成分子间色散力的增加, 颜色加深。此外, 还有研究发现皂化值、碘值、密度和相对分子质量等理化指标也

会对黏度造成影响, 但是究其原因仍然是由于聚合物的生成造成其黏度的差异^[21-22]。

表1 花生油剪切黏度测量结果比较 Pa·s

加热次数	超声检测	流变仪测试
0	0.083 ± 0.002	0.079 ± 0.002
3	0.091 ± 0.008	0.085 ± 0.003
6	0.114 ± 0.005	0.092 ± 0.004
9	0.121 ± 0.010	0.107 ± 0.001
12	0.157 ± 0.007	0.135 ± 0.002
15	0.192 ± 0.003	0.170 ± 0.001

从表 1 中还可看出: 超声检测结果略大于流变仪测试结果, 一方面可能是两种测量理论的差异性导致; 其次食用油黏度较低, 固/气、固/液界面反射回波幅度差异很小, 对测量仪器的时间分辨率较高, 约为纳秒级; 此外, 温度变化对黏度影响也很大, 测量过程中需要保持恒温, 温度偏差不能超过 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。因此, 为提高测量结果的准确度, 需对实验测量仪器精度以及温度控制做进一步的提高。

4 结论

本研究用超声 SH 波测量了 6 种不同加热程度的花生油的剪切黏度, 并将该实验结果与流变仪所测结果相比较, 结果表明, 两者实验结果趋势一致, 很好地反映了样品黏度随加热次数的变化关系, 说明超声方法在检测牛顿流体的黏度方面具有应用潜力。考虑超声波检测方法容易实现在线、快速、非介入监测的优势, 因而用超声波反射方法对煎炸油品质在线监测是一种极具有开发潜力的手段, 后期对于此方法在其他食用油的适用性, 还需进一步做大量实验研究。

参考文献:

- [1] 慕鸿雁, 郑琦. 3 种食用油在薯条煎炸过程中的品质变化[J]. 食品科学, 2012, 33(19): 168-171.
- [2] 王莹辉, 刘玉兰, 李时军. 米糠油在油条煎炸过程中的品质变化研究[J]. 中国油脂, 2013, 38(12): 28-32.
- [3] 李东锐, 毕艳兰, 肖新生, 等. 食用油煎炸过程中的品质变化研究[J]. 中国油脂, 2006, 31(6): 34-36.
- [4] 邢朝宏, 李进伟, 王兴国, 等. 利用色谱技术测定油茶籽油脂脂肪酸组成及维生素 E 质量浓度[J]. 食品与生物技术学报, 2011, 30(6): 838-842.
- [5] 刘旭, 任正东, 潘静, 等. 气相色谱法快速测定食用油中 3 种抗氧化剂[J]. 中国油脂, 2011, 36(9): 85-87.
- [6] 许玮, 李超, 穆同娜, 等. 电化学法检测植物油中维生素 E 的不确定度分析[J]. 食品研究与开发, 2013(24): 189-192.
- [7] 梁雄亮, 朱伟钦, 周丽华. 固相萃取-电化学法测定油样中胆固醇含量[J]. 广东化工, 2015, 42(18): 152-153.

- [8] 曹文明, 曹虹晖, 薛斌, 等. 氧化三酰甘油聚合物的细胞毒性研究[J]. 食品科技, 2012(9): 171-174.
- [9] 杨春英, 刘学铭, 陈智毅, 等. 食用植物油流变学特性研究[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(8): 24-27.
- [10] KULMYRZAE A, MCCLEMENTS D J. High frequency dynamic shear rheology of honey[J]. J Food Eng, 2000, 45(4): 219-224.
- [11] CAMARA V C, LAUX D. High frequency shear ultrasonic properties of water/sorbitol solutions [J]. Ultrasonics, 2010, 50(1): 6-8.
- [12] LAUX D, VALENTE M, FERRANDIS J Y, et al. Shear viscosity investigation on mango juice with high frequency longitudinal ultrasonic waves and rotational viscosimetry [J]. Food Biophys, 2013, 8(4): 233-239.
- [13] SHAH V. Effect of viscosity on ultrasound wave reflection from a solid/liquid interface [J]. Ultrasonics, 1996, 34(8): 817-824.
- [14] SHAH V V, BALASUBRAMANIAM K. Measuring newtonian viscosity from the phase of reflected ultrasonic shear wave [J]. Ultrasonics, 2000, 38(9): 921-927.
- [15] LAUX D, GIBERT O, FERRANDIS J Y, et al. Ultrasonic evaluation of coconut water shear viscosity [J]. J Food Eng, 2014, 126: 62-64.
- [16] CAMARA V C, LAUX D. Moisture content in honey de-termination with a shear ultrasonic reflectometer [J]. J Food Eng, 2010, 96(1): 93-96.
- [17] SAGGIN R, COUPLAND J N. Oil viscosity measurement by ultrasonic reflectance [J]. J Am Oil Chem Soc, 2001, 78(5): 509-511.
- [18] VOIGT T. The application of an ultrasonic shearwaves reflection method for nondestructive testing of cement-based materials at early ages [D]. Sachsen, Germany: Universitat Leipzig, 2004.
- [19] DIXON S, LANYON B. Phase change measurement of ultrasonic shear waves On reflection from a curing epoxy system [J]. J Phys Appl Phys, 2015, 38(22): 4115-4125.
- [20] SANTOS J C O, SANTOS I M G, SOUZA A G. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oil [J]. J Food Eng, 2005, 67(4): 401-405.
- [21] GELLER D P, GOODRUM J W. Rheology of vegetable oil analogs and triglycerides [J]. J Am Oil Chem Soc, 2000, 77(2): 111-114.
- [22] ERHAN S Z, ASADAUSKAS S, ADHVARYU A. Correlation of viscosities of vegetable oil blends with selected esters and hydrocarbons [J]. J Am Oil Chem Soc, 2002, 79(11): 1157-1161.
- (上接第90页)
- [6] GAMBA M, LAPIS A A M, DUPINT J. Supported ionic liquid enzymatic catalysis for the production of biodiesel [J]. Adv Synth Catal, 2008, 350(1): 160-164.
- [7] DE PAOLA M G, RICCA E, CALABRO V, et al. Factor analysis of transesterification reaction of waste oil for biodiesel production [J]. Bioresour Technol, 2009, 100(21): 5126-5131.
- [8] COLE A C, JENSEN J L, NTAI I, et al. Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent catalysts [J]. J Am Oil Chem Soc, 2002, 124(21): 5962-5965.
- [9] 苗长林, 凡佩, 吕鹏梅, 等. 磺酸型离子液体合成及催化制备生物柴油工艺研究 [J]. 太阳能学报, 2018, 39(6): 1681-1687.
- [10] WU Q, WAN H L, LI H S, et al. Bifunctional temperature-sensitive amphiphilic acidic ionic liquids for preparation of biodiesel [J]. Catal Today, 2013, 200(1): 74-79.
- [11] 张萍波, 蒋平平, 范明明. 离子液体催化制备生物柴油的研究进展 [J]. 化工进展, 2010, 29(10): 1863-1867.
- [12] 刘欢, 吕欢欢, 赵婷婷, 等. 磺酸型离子液体制备与催化合成乙酰丙酸乙酯研究 [J]. 农业机械报, 2018, 49(11): 289-297.
- [13] 隋猛, 李法社, 吴学华, 等. 阴离子功能化生物柴油离子液体抗氧化剂 [X][C₆H₅COO] 的制备 [J]. 燃料化学学报, 2019, 47(1): 66-73.
- [14] 纪俊敏, 杨国龙, 毕艳兰, 等. 离子液体 ([BMIM]BF₄) 催化大豆油酯交换制备脂肪酸甲酯 [J]. 中国粮油学报, 2010, 25(10): 65-69.
- [15] 周映晴, 韩本勇, 张无敌, 等. 离子液体 [Hnmp]HSO₄ 催化菜籽油制备生物柴油 [J]. 云南师范大学学报(自然科学版), 2014, 34(3): 33-36.
- [16] 刘伟伟, 苏有勇, 张无敌, 等. 生物柴油中甘油含量测定方法的研究 [J]. 可再生能源, 2005(3): 14-16, 20.
- [17] 敖红伟, 王淑波, 冯树波. 杂多酸离子液体催化棉籽油制备生物柴油研究 [J]. 中国油脂, 2018, 43(1): 52-55.
- [18] 杨子飞, 曹阳, 李进. Brønsted 酸性离子液体催化麻疯树油制备生物柴油 [J]. 精细石油化工, 2019, 36(2): 14-18.