

油脂加工

大豆油与极度氢化棕榈油填充床酯交换法 制备人造奶油基料油的中试研究

罗帅^{1,2},张震³,张宁^{1,2},汪勇^{1,2}

(1. 暨南大学食品科学与工程系, 广东高校油脂生物炼制工程技术研究中心, 广州 510632;

2. 广东省粮油副产物生物炼制工程技术研究中心 暨南大学-萨斯喀切温大学“油料生物炼制与营养”

联合实验室, 广州 510632; 3. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广州 510640)

摘要:采用中试填充床反应器(PBR),使用Lipozyme TL IM脂肪酶催化大豆油与极度氢化棕榈油酯交换反应制备人造奶油基料油,通过调节反应器的流速控制反应时间,分别收集5种流速(34、63、87、103、120 mL/min)下制备的酯交换产物。通过脉冲核磁共振(*p*-NMR)、差示扫描量热仪(DSC)等表征原料油混合物及5种酯交换产品在不同温度下的固体脂肪含量(*SFC*)、熔融结晶特性等物理化学性质。结果表明:酯交换反应降低了产品中三不饱和甘油三酯(UUU)、三饱和甘油三酯(SSS)的含量,提高了两饱和甘油三酯(SSU)、两不饱和甘油三酯(UUS)的含量;25℃以上,酯交换产品的*SFC*低于原料油混合物,酯交换产品熔点、结晶起始点相比于原料油混合物熔点(53.81℃)和结晶起始点(37.19℃)均有降低;在103 mL/min流速下(产量约为130 kg/d),酯交换产品的酯交换率可以达到91.32%。研究结果对工业化人造奶油基料油的高效生产有重要借鉴作用。

关键词:填充床反应器;酶促酯交换;人造奶油基料油

中图分类号:TS224.8;TS227 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)05-0001-06

Preparation of margarine based oil by enzymatic transesterification of soybean oil with fully hydrogenated palm oil in packed bed reactor

LUO Shuai^{1,2}, ZHANG Zhen³, ZHANG Ning^{1,2}, WANG Yong^{1,2}

(1. Guangdong Engineering Technology Research Center for Oils and Fats Biorefinery, Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Guangdong Saskatchewan Oilseed Joint Laboratory, Guangdong Engineering Technology Research Center for Cereals and Oils Byproducts Biorefinery, Guangzhou 510632, China; 3. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Five transesterification products obtained at different flow rates (34, 63, 87, 103, 120 mL/min) were prepared by Lipozyme TL IM lipase transesterification of soybean oil with fully hydrogenated palm oil in packed bed reactor (PBR). The solid fat content (*SFC*), melting and crystallization properties of the raw material physical blend and products under different temperatures were characterized by differential

收稿日期:2017-10-30;修回日期:2017-12-08

基金项目:国家自然科学基金项目(31371785, 31671781, 31501443);广东省科技计划项目(2017B090907018, 2014A010 107014, 2013B090800009)

作者简介:罗帅(1993),男,硕士研究生,研究方向为功能油脂(E-mail)lsfifa@stu2015.jnu.edu.cn。

通信作者:张宁,副教授,博士(E-mail)tzhning@jnu.edu.cn;汪勇,研究员,博士(E-mail)twyong@jnu.edu.cn。

scanning calorimetry (DSC) and pulse nuclear magnetic resonance (*p*-NMR). The results showed that the contents of UUU and SSS in transesterification products decreased, and the contents of SSU and UUS increased. The melting points and crystalline starting points of transesterification products were lower than those of raw material physical blend, which were 53.81℃ and 37.19℃. The *SFC* of transesterification products

were lower than that of raw material physical blend at temperature higher than 25 °C. The transesterification rate achieved 91.32% at flow rate of 103 mL/min (production yield 130 kg/d). The results were helpful for the high efficiency industrial production of margarine based oil.

Key words: packed bed reactor; enzymatic transesterification; margarine based oil

随着经济的发展,人造奶油等专用油脂在我国的市场消费量逐渐增大^[1]。传统的人造奶油大多采用动物油脂作为原料,胆固醇与饱和脂肪酸含量相对较高,对人体健康存在潜在危害^[2],而利用植物油脂代替动物油脂可降低人造奶油胆固醇含量。油脂改性技术可以获得理化性质更合适的基料油,满足特定的需要而用于生产加工。油脂改性方法一般分为分提、氢化与酯交换法,其中酯交换法又分为化学酯交换法与生物酶法酯交换。化学酯交换法工业成本低,操作简单但耗能大,反应副产物较多,而生物酶法具有耗能低、副产物少、反应条件温和等优点^[3],因此酶法酯交换制备人造奶油基料油是未来的研究趋势。

利用填充床进行酶催化反应,具有工艺操作简单、反应时间短、反应速率快、固定化酶可重复利用等优势,被广泛应用于工业,进行大规模生产^[4]。Zhang 等^[5]研究了利用 Lipozyme TL IM 酶在填充床中催化棕榈硬酯、椰子油和低芥酸菜籽油制备不同酯交换程度的人造奶油基料油并研究了基料油的物理性质,发现产品的固体脂肪含量、结晶性能、晶体形态和网络结构都有明显变化。Rønne 等^[6]研究对比了不同温度下的 Lipozyme TL IM 酶、Lipozyme RM IM 酶在填充床中对乳脂与菜籽油混合物的催化效果,发现 Lipozyme TL IM 酶催化速度较快,反应 30 min 基本达到反应平衡。

前期小试研究过程中,分别对原料底物摩尔比、酶的选择、反应时间进行单因素试验,对试验进行优化得到最优试验条件,制备人造奶油基料油。本研究采用 Lipozyme TL IM 脂肪酶催化大豆油与极度氢化棕榈油在中试填充床(5 kg)中进行酯交换反应。考察不同流速条件下制备的酯交换油脂在熔融结晶特性、固体脂肪含量等方面的物理化学性质,为工业化酶法催化酯交换生产人造奶油基料油提供重要的理论和中试依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

大豆油:益海(广州)粮油工业有限公司;Lipozyme TL IM 酶:诺维信(中国)生物技术有限公司;极度氢化棕榈油:广州美晨科技实业有限公司;正己

烷、丙酮均为分析纯;天津市富予精细化工有限公司;三氟化硼-甲醇溶液(14%):上海安普有限公司。

Agilent-7820A 气相色谱仪:美国安捷伦科技有限公司;DSC(1 型)差示扫描量热仪:梅特勒-托利多(中国)有限公司;HR-120 型电子天平:日本 A&D 公司;NM-2 型核磁共振分析仪:上海纽迈电子科技有限公司;HH-4 恒温水浴锅:江苏金坛宝华仪器厂;MS-H-PRO⁺ 磁力加热搅拌器:美国赛洛捷克(SCILOGEX)有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 油脂脂肪酸组成分析

参照 GB/T 17376—2008 将原料油经甲酯化后,进行气相色谱分析,利用 Zhang 等^[7]方法测定脂肪酸组成。

气相色谱条件:DB-wax 毛细管柱(10 m × 0.1 mm × 0.1 μm),进样量 1 μL;进样口温度和检测器温度均为 240 °C,分流比 50:1;载气为高纯氮气,流速 0.17 mL/min;氢气流速 40 mL/min;空气流速 300 mL/min;柱箱升温程序为初始温度 100 °C,以 10 °C/min 升温至 220 °C 后保持 2 min,然后以 40 °C/min 升温至 240 °C,保持 4 min。

1.2.2 填充床酶法催化酯交换反应

反应柱内径为 7.0 cm,其中固定装有 Lipozyme TL IM 酶 813.0 g(高度约为 50.0 cm),填充床中原料经过的管道外有恒温水浴负责维持要求的温度。

极度氢化棕榈油为固态、呈片状,利用磁力加热搅拌器加热至 80 °C,随后称取 2.8 kg 的大豆油与 2.1 kg 完全熔化的极度氢化棕榈油(质量比 4:3)充分混合,加入到反应罐中,反应温度设定为 60 °C,原料混合物呈液态。利用氮气压力将原料混合物压送通过填充床,经过酶反应柱,完成酯交换反应,流出的产品即为酯交换产品。通过控制进气压力和收集器阀门,控制物料在固定床反应器酶反应柱中的酯交换时间,得到不同流速的酯交换产品 A(34 mL/min)、B(63 mL/min)、C(87 mL/min)、D(103 mL/min)、E(120 mL/min)。

1.2.3 酶孔隙率与酯交换时间计算

多孔材料的孔隙率对于材料的使用有重要影

响。在设计固定化酶反应器时,固定化酶的孔隙率决定了底物溶液流经反应器时有效的酯交换时间。因此,测定其孔隙率对于设计酶反应器和估算产率具有重要意义。孔隙率的定义为散粒状材料堆积体积中颗粒间的孔隙体积占总体积之比。其计算公式如下:

$$P = \frac{V_p}{V} = \frac{V - V_0}{V} \times 100\% \quad (1)$$

$$V_t = V_1 + V_0 \quad (2)$$

式中: P 为孔隙率; V_p 为材料的孔隙体积; V 为材料的表观体积,即其在自然状态下的体积; V_0 为材料的密实体积,即材料本身占据的绝对体积; V_t 为酶颗粒与大豆油混合后的显示体积; V_1 为加入的大豆油体积。

$$T_{RT} = \frac{V_c \times P}{V_s} \quad (3)$$

式中: T_{RT} 为酯交换时间; V_c 为酶反应柱体积; V_s 为样品流速。

1.2.4 气相色谱法分析酯交换产物甘油酯组成

取样品 50 mg,用正己烷定容至 5.0 mL 后用 0.45 μm 过滤膜过滤。参照 Wang 等^[8]气相色谱条件分析甘油酯组成。

色谱条件:氢火焰离子化检测器;DB-1ht 色谱柱(15 m \times 0.25 mm,0.1 μm),进样量 0.5 μL ;进样口温度和检测器温度均为 380 $^{\circ}\text{C}$,分流比 40:1;载气为氢气,流速 40 mL/min;空气流速 300 mL/min;升温程序为 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 100 $^{\circ}\text{C}$ 后保持 2 min,80 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$,再以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 290 $^{\circ}\text{C}$,以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 330 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,最后以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 380 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 3 min。以各物质出峰的峰面积为基数,采用面积归一化法计算各组分的相对含量。

1.2.5 酯交换率的测定

以 C16C18C18 型甘油三酯在反应前后的变化

表 1 大豆油与极度氢化棕榈油脂肪酸组成及含量

原料油	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	总 C18	SFA	UFA
大豆油	10.70	3.88	24.54	54.70	6.18	89.30	14.58	85.42
极度氢化棕榈油	59.65	40.35	-	-	-	40.35	100	-

注: C16:0,棕榈酸;C18:0,硬脂酸;C18:1,油酸;C18:2,亚油酸;C18:3,亚麻酸;SFA,饱和脂肪酸;UFA,不饱和脂肪酸。

由表 1 可以看出,大豆油中主要是 C18 不饱和脂肪酸以及少量 C16 饱和脂肪酸,不饱和脂肪酸中主要是亚油酸含量达到 54.70%,其次是油酸含量达到 24.54% 以及少量亚麻酸,而极度氢化棕榈油则全部是饱和脂肪酸。通过酯交换反应,改善脂肪酸在产品甘油骨架上的重新分布,大幅降低极度氢

作为衡量酯交换程度的指标,完全随机酯交换反应的理论值在原料脂肪酸的基础上通过概率(100% 随机)计算出,酯交换率公式^[9]如下:

$$T_E = \left(1 - \frac{|A_3 - A_2|}{|A_2 - A_1|}\right) \times 100\% \quad (4)$$

式中: T_E 为酯交换率; A_1 为选择的 C16C18C18 类型甘油三酯在原料油混合物中的含量(C16C18C18 反应前 28.93%); A_2 为 C16C18C18 类型甘油三酯完全随机酯交换反应在酯交换产品中的理论含量(C16C18C18 理论值 44.36%); A_3 为 C16C18C18 类型甘油三酯酯交换反应后在酯交换产品中的实际含量。

1.2.6 固体脂肪含量(SFC)的测定

采用脉冲核磁共振仪测定塑性脂肪产品在不同温度下的 SFC。

称取 1.5 g 左右的样品于专用玻璃产品管中,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热 30 min 消除结晶记忆,转移至低温恒温槽中,0 $^{\circ}\text{C}$ 下保留 90 min 后测其 SFC,然后将样品依次在 5 ~ 45 $^{\circ}\text{C}$ 范围,每隔 5 $^{\circ}\text{C}$ 恒温保留 30 min 后,测定其 SFC。

1.2.7 热力学性质的测定

采用差示扫描量热仪(DSC)分析原料及酯交换产品的热力学性质,依次称取 8 ~ 12 mg 产品于铝制坩埚内,用空坩埚作为参比,每个产品重复测试 2 次。

温度程序:初始温度 25 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 80 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 10 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至 -50 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 10 min,再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 80 $^{\circ}\text{C}$ 。通过动态的升降温程序过程,得到吸热曲线和放热曲线,根据动态吸热结束时的温度得到熔点。

2 结果与讨论

2.1 原料脂肪酸组成分析

对原料进行脂肪酸组成分析,结果如表 1 所示。

化棕榈油中的 SSS 型甘油三酯含量,增加酯交换产物中 UUS、SSU 的含量,降低产品熔点,改善晶体结构和晶体尺寸,从而获得适于人造奶油基料油的油脂特性^[10]。

2.2 酶孔隙率与酯交换时间分析

由公式(1)(2)可以测得 Lipozyme TL IM 酶孔

隙率为 77.3%。根据公式(3)计算得到不同流速产品 A(34 mL/min)、B(63 mL/min)、C(87 mL/min)、D(103 mL/min)、E(120 mL/min) 在酶反应柱中的酯交换时间分别为 43.8、23.6、17.1、14.4、12.4 min。

2.3 产品酯交换率

酯交换率反映原料油混合物在填充床中酯交换的程度,通过 C16C18C18 类型甘油三酯的前后变化,依据公式(4)计算出酯交换率如表 2 所示。

由表 2 可知,产品的酯交换率随酯交换时间缩短呈下降趋势,即流速越快,油脂在酶反应器中的酯交换时间越短,酯交换率就相对越低。而在工业生产中为了生产效率,增加产能,在保持一定的酯交换

率的前提下,酯交换时间越短对工业高效生产愈加有益。在流速 103 mL/min 即酯交换时间 14.4 min,产量可达 130 kg/d,产品酯交换率为 91.32%。

表 2 不同流速酯交换产品酯交换率

项目	A	B	C	D	E
酯交换时间/min	43.8	23.6	17.1	14.4	12.4
酯交换率/%	98.88	95.65	94.33	91.32	89.70

注: A、B、C、D、E 分别表示酯交换时间为 43.8、23.6、17.1、14.4、12.4 min 的产品。下同。

2.4 产品甘油酯组成

对原料油混合物及不同流速酯交换产品进行甘油酯测定,分析甘油三酯的变化,结果如表 3 所示。

表 3 大豆油和极度氢化棕榈油随机酯交换产物甘油酯组成及含量

样品	游离脂肪酸	甘油二酯	甘油三酯				总甘油三酯
			C16C16C16	C16C16C18	C16C18C18	C18C18C18	
原料油混合物	2.03	1.58	11.18	19.06	27.89	38.26	96.39
A	10.92	17.66	3.27	16.87	31.97	19.31	71.42
B	5.35	11.31	4.31	18.25	36.39	24.39	83.34
C	2.33	2.86	4.57	21.33	41.23	27.68	94.81
D	2.17	2.80	4.72	21.42	40.88	28.01	95.03
E	2.10	2.28	4.91	21.09	40.90	28.72	95.62

由表 3 可知,原料油混合物的游离脂肪酸含量为 2.03%,经过酯交换后,产品 A、B 的游离脂肪酸含量分别达到 10.92%、5.35%,产品 C、D、E 的游离脂肪酸含量分别为 2.33%、2.17%、2.10%,通过酶法酯交换,产品的游离脂肪酸含量均有上升,这与脂肪酶的酯交换机制有关,其中 A、B 产品游离脂肪酸含量高于其他流速下的产品,这是因为 A、B 反应流速较低,从而延长了油脂在反应器中的酯交换时间,造成了部分油脂的水解^[11]。

5 个产品的 C16C16C16、C18C18C18 型甘油三酯含量相比较原料油都有不同程度的降低,A 产品 C16C16C16 含量减少至 3.27%,变化幅度最大,E 产品 C16C16C16 含量变化幅度最小,降低至 4.91%,各产品的 C18C18C18 含量有相似的变化趋势。随着流速的升高,降低的程度逐渐变小,这是由于流速影响了原料油与酶的接触和相互反应的时间,流速越高,酯交换程度相对降低;不同流速产品 C16C16C18 的含量变化趋势不同,A、B 产品的 C16C16C18 含量相比于原料油含量略微降低,分别降低了 2.19 个百分点(从 19.06% 降低至 16.87%)、0.81 个百分点(从 19.06% 降低至 18.25%),C、D、E 产品的 C16C16C18 含量略微升高,增长幅度在 2.03 ~ 2.36 个百分点,产品的

C16C18C18 含量随着流速增大,会有不同程度的增加。通过酯交换反应使酯交换产物中 SSS、UUU 含量降低,SSU、UUS 含量增多,SSU 的熔点在 27 ~ 42 °C,室温下是固体,体温下则接近熔化,影响产品的结构特性,UUS 型甘油三酯能提升在低温环境下产品的可流动性与易操作性,这两种类型甘油三酯对人造奶油的口融性有着重要作用,从而能够改善油脂的物理化学性质,提升油脂品质^[10,12]。

2.5 SFC

SFC 是油脂的一个重要物理指标,对油脂的外观、感官、涂抹性、析出性特别重要^[13]。对原料油混合物及酯交换产品 A、B、C、D、E 进行 SFC 分析,结果如图 1 所示。

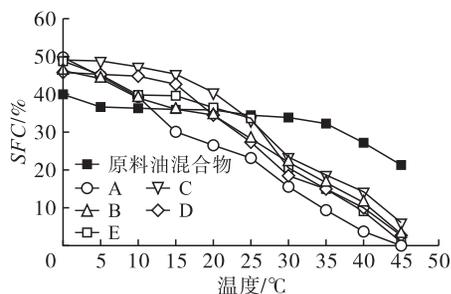


图 1 不同流速酯交换产品 SFC 与温度关系曲线

由图 1 可以看出,原料油混合物 SFC 曲线随温度升高下降缓慢,酯交换产品与原料油混合物 SFC

曲线有明显的不同。温度高于 25℃, 酯交换产品 *SFC* 全部低于原料油混合物的, 20℃ 时, 产品 C、E 的 *SFC* 高于原料油混合物的 *SFC*, 在 10℃ 时, 所有酯交换产品 *SFC* 均高于原料油混合物的, 这是因为原料油经过酯交换, 脂肪酸分子重排, SSU 生成概率相比于 UUS 更高, 低温环境下, 酯交换产品拥有更高的 *SFC*^[14]。

在低温 4~10℃ 下, 不同酯交换产品均在此温度范围内有较高的 *SFC*; 油脂在 20℃ 下的 *SFC* 决定了产品室温下的稳定性以及防止液态油溢出的能力, 其中同等温度(20℃)条件下, 产品 A 在 5 个酯交换产品中的 *SFC* 最低(26.5%), 表示产品 B、C、D、E 在室温时拥有更稳定的可塑性^[5]; 油脂在 35~37℃ 下的 *SFC* 影响油脂风味的释放^[15], 口感温度下, 酯交换产品的 *SFC* 较酯交换前明显降低, 若应用于人造奶油, 将有利于风味物质的释放。在 45~50℃, 酯交换产品基本完全熔化。综上分析, 使用大豆油和极度氢化棕榈油酯交换得到的产品, 较酯交换前, 低温 *SFC* 升高, 而高温 *SFC* 显著下降, 使得整个 *SFC* 曲线更加陡峭。

2.6 熔融结晶性质

DSC 可以记录样品在温度变化过程中所引起热流量变化, 为基料油产品的热性质分析提供依据。对原料油混合物及酯交换产品 A、B、C、D、E 进行 DSC 分析, 结果如图 2 所示。

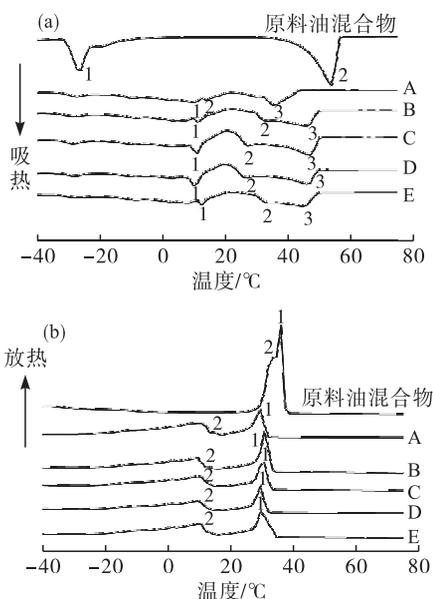


图 2 不同流速酯交换产品的熔融曲线(a)及结晶曲线(b)

由图 2(a)可知, 原料油混合物有两个明显的吸热峰, 峰 1 和峰 2, 酯交换产品有 3 个明显的吸热峰, 峰 1、峰 2 和峰 3。酯交换产品的熔点明显低于原料油混合物(见表 4), 原料油混合物熔点高达

53.81℃, 酯交换产品熔点在 35.87~47.59℃ 范围内。这是因为原料油混合物中极度氢化棕榈油由大量的高熔点的 SSS 组成, 通过酯交换反应能够降低高熔点 SSS 含量, 这与 *SFC* 结论相一致。其中 A 产品熔点峰最低, 在 35.87℃ 完全熔化, 其余产品熔化温度均比 A 高。这是由于酯交换时间越长酯交换反应越完全, SSS 降低的更明显。随着流速增大, 产品的熔程有增大的趋势, 在酯交换时间为 14.4 min (产品 D) 达到最大, 其后产品 E 熔程减小。较大的熔程范围的油脂可应用于工业生产不同类型专用油脂^[12]。

由图 2(b)可知, 原料油混合物有 2 个重叠的结晶峰即峰 1 和峰 2, 酯交换产品的结晶峰向左侧低温方向移动, 分离成 2 个不同的结晶峰, 峰 1 和峰 2。酯交换产品的结晶起始点相对于原料油混合物, 均有不同程度的降低(见表 4)。这是因为甘油三酯组成的变化影响了基料油的结晶, 结晶过程中 SSS 最先结晶, 其次分别是 SSU、UUS、UUU, 通过酯交换降低了高熔点的甘油三酯含量, 增加了低熔点甘油三酯含量, 从而造成结晶起始点延后。产品 A 的 SSS 含量最低, 结晶起始点最低(28.84℃)且焓值最小最不易结晶。产品 B、C、D、E 结晶起始点分别为 33.29、32.54、31.29、32.53℃。随着流速增加酯交换时间缩短, B、C、D 产品的结晶起始点推迟且结晶焓下降, 这可能因为甘油三酯种类丰富相互影响, 出现共晶现象造成的^[16]。随着流速继续增加, E 产品的结晶起始点与结晶焓又开始升高, 这是因为流速较快, 酯交换程度降低, SSS 型甘油三酯含量未明显降低, 从而使得结晶起始点仍相对较高。

表 4 不同流速酯交换产品的熔点、结晶起始点及结晶焓

样品	熔点/℃	结晶起始点/℃	结晶焓/(J/mg)
原料油混合物	53.81	37.19	79.85
A	35.87	28.84	11.29
B	46.60	33.29	26.63
C	47.59	32.54	18.56
D	46.37	31.29	16.48
E	45.79	32.53	18.27

3 结论

Lipozyme TL IM 脂肪酶孔隙率为 77.3%, 在填充床反应器中, 酯交换产品的酯交换时间随着反应流速的加快而缩短, 相应的酯交换率也随之下降。相比于酯交换前, 酯交换后的产品的熔点下降明显, 结晶起始点得到延后。酯交换产品 *SFC* 在温度 25℃ 以上开始低于原料油。经过酯交换, 油脂中 UUU、SSS 型甘油三酯含量得到降低, 提高了 SSU、

UUS 型甘油三酯含量。*SFC* 曲线的变化显示,酯交换产品可作为人造奶油生产中的基料用油。综上,可以根据不同产品的性质需要,调节反应流速得到酯交换率不同的酯交换油脂基料,以满足不同人造奶油产品的特性需求。在工业生产中为了效益,在保持一定的酯交换率的前提下,酯交换时间越短对高效生产愈加有益,所以产品在流速 103 mL/min 即酯交换时间为 14.4 min 时,产量可以达到 130 kg/d,更适合作为工业上烘焙型人造奶油基料油。

参考文献:

- [1] 魏翠平,王瑛霞,栾霞. 人造奶油研究现状及其制备技术[J]. 中国食物与营养, 2011, 17(6): 32-35.
- [2] OSBORN H T, AKOH C C. Enzymatically modified beef tallow as a substitute for cocoa butter[J]. J Food Sci, 2002, 67(7): 2480-2485.
- [3] SOARES D M, SCHAFER F A, OSORIO N M, et al. Batch and continuous lipase-catalyzed interesterification of blends containing olive oil for *trans*-free margarines[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2013, 115(4): 413-428.
- [4] KIM B H, AKOH C C. Characteristics of structured lipid prepared by lipase-catalyzed acidolysis of roasted sesame oil and caprylic acid in a bench-scale continuous packed bed reactor[J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(14): 5132-5141.
- [5] ZHANG H, SMITH P, ADLER N J. Effects of degree of enzymatic interesterification on the physical properties of margarine fats: solid fat content, crystallization behavior, crystal morphology, and crystal network[J]. J Agric Food Chem, 2004, 52(14): 4423-4431.
- [6] RØNNE T H, YANG T, MU H, et al. Enzymatic interesterification of butterfat with rapeseed oil in a continuous packed bed reactor[J]. J Agric Food Chem, 2005, 53(14): 5617-5624.
- [7] ZHANG Z, WANG Y, MA X, et al. Characterisation and oxidation stability of monoacylglycerols from partially hydrogenated corn oil[J]. Food Chem, 2015, 173: 70-79.
- [8] WANG L, WANG Y, HU C, et al. Preparation of diacylglycerol-enriched oil from free fatty acids using lecithase ultra-catalyzed esterification[J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88: 1557-1565.
- [9] COSTALESRODRÍGUEZ R, GIBON V, VERHÉ R, et al. Chemical and enzymatic interesterification of a blend of palm stearin: soybean oil for low *trans*-margarine formulation[J]. J Am Oil Chem Soc, 2009, 86(7): 681-697.
- [10] LIU Y F, MENG Z, ZHANG F Q, et al. Influence of lipid composition, crystallization behavior and microstructure on hardness of palm oil-based margarines[J]. Eur Food Res Technol, 230(5): 759-767.
- [11] NASCIMENTO A C, TECELÃO C S R, GUSMÃO J H, et al. Modelling lipase-catalysed transesterification of fats containing *n*-3 fatty acids monitored by their solid fat content[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2010, 106(9): 599-612.
- [12] RIBEIRO A P B, BASSO R C, GRIMALDI R, et al. Influence of chemical interesterification on thermal behavior, microstructure, polymorphism and crystallization properties of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends[J]. J Am Oil Chem Soc, 2009, 42(8): 1153-1162.
- [13] RIBEIRO A P B, BASSO R C, GRIMALDI R, et al. Instrumental methods for the evaluation of interesterified fats[J]. Food Anal Method, 2009, 2(4): 282-302.
- [14] 牟英,杨宏黎,杨天奎,等. Lipozyme TL IM 酶制备零反式脂肪酸人造奶油基料油的研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(8): 42-46.
- [15] RAO R, SANKAR K U, SAMBAIAH K, et al. Differential scanning calorimetric studies on structured lipids from coconut oil triglycerides containing stearic acid[J]. Eur Food Res Technol, 2001, 212(3): 334-343.
- [16] SABERI A H, LAI Q M, MISKANDAR M S. Melting and solidification properties of palm-based diacylglycerol, palm kernel olein, and sunflower oil in the preparation of palm-based diacylglycerol-enriched soft tub margarine[J]. Food Bioprocess Tech, 2012, 5(5): 1674-1685.