

# 全氢化棉籽油的理化性质、脂肪酸组成及微观结构分析

郭姝婧, 宋振佳, 郑淑敏, 马传国

(河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001)

**摘要:**为开发不含反式脂肪酸的固态基料油,对全氢化棉籽油的理化性质、脂肪酸组成和微观结构进行研究。参照相应的国标方法对全氢化棉籽油的基本理化指标进行测定,利用气相色谱分析其脂肪酸组成,通过脉冲核磁共振仪测定其固体脂肪含量,最后采用偏光显微镜观察、差示扫描量热法以及X射线衍射对其晶体结构进行表征。结果表明:全氢化棉籽油的基本理化指标均符合国标对食用氢化油的要求;全氢化棉籽油脂肪酸组成主要为棕榈酸和硬脂酸,几乎不含反式脂肪酸;固体脂肪含量结果显示全氢化棉籽油在40℃时依然保持固态,适合与液态油复配使用;另外,全氢化棉籽油的微观形态呈细小、密集的针状,符合 $\beta'$ 晶型,也存在一定量的 $\beta$ 晶型。研究表明以全氢化棉籽油为酯交换共混物基料油、医药原料、化妆品原料具有一定的应用和开发前景。

**关键词:**全氢化棉籽油;理化性质;脂肪酸组成;微观结构;应用前景

中图分类号:TS222;TQ645.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)04-0041-05

## Physicochemical properties, fatty acid composition and microstructure analysis of fully hydrogenated cottonseed oil

GUO Shujing, SONG Zhenjia, ZHENG Shumin, MA Chuanguo

(College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:**In order to develop solid base oil products without *trans* fatty acids, the physicochemical properties, fatty acid composition and microstructure of fully hydrogenated cottonseed oil were studied. The basic physicochemical indexes of fully hydrogenated cottonseed oil were determined according to the corresponding national standard methods, the fatty acid composition was analyzed by gas chromatography, the solid fat content was determined by pulsed NMR, finally, the crystal structure was characterized by polarizing microscope, differential scanning calorimetry, and X-ray diffraction. The results showed that the physicochemical indexes of fully hydrogenated cottonseed oil met the national standard for edible hydrogenated oil. Its fatty acid composition was mainly palmitic acid and stearic acid, and almost contained no *trans* fatty acids. The results of solid fat content showed that fully hydrogenated cottonseed oil remained solid at 40℃ which was suitable for compounding with liquid oil. In addition, the micromorphology of fully hydrogenated cottonseed oil was fine and dense needle, which was consistent with the  $\beta'$  crystal form, and there was also a certain amount of  $\beta$  crystal form. The above researches showed that using fully hydrogenated cottonseed oil as transesterification blend base oil, pharmaceutical raw materials and cosmetics raw materials had a certain application and development prospect.

**Key words:** fully hydrogenated cottonseed oil; physicochemical property; fatty acid composition; microstructure; application prospect

收稿日期:2021-08-12;修回日期:2021-12-02

基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目(2016YFD0401400)

作者简介:郭姝婧(1988),女,博士研究生,研究方向为植物油脂(E-mail)718033244@qq.com。

通信作者:马传国,教授,博士生导师(E-mail)mcg66@163.com。

氢化是植物油脂改性的重要手段之一。与天然植物油相比,氢化植物油具有较高的熔点、较好的塑性及氧化稳定性,被广泛应用于工业用油、肥皂用油以及食用油脂工业等领域。棉籽油作为我国的主要食用植物油,其来源丰富,精炼脱酚后可成为一种营

养健康的优质食用油<sup>[1]</sup>。氢化棉籽油可改善棉籽油的物理和化学特性并根据人们需求定制得其他工业用基料油,具有广阔的应用范围和前景。例如:氢化后的棉籽油晶型细小、光泽度高,可用作绿色环保的植物油基蜡原料<sup>[2]</sup>;以氢化棉籽油替代硬脂酸镁作为润滑剂将粉状草药填充到硬胶囊,很好地解决了片剂黏稠的问题<sup>[3]</sup>;氢化棉籽油还可用于制备漂浮片,延长药物在胃中的储留时间,有利于药物释放,提高药物的生物利用度<sup>[4]</sup>。

然而,随着对氢化油脂研究的不断深入,人们已经确定其为食品中反式脂肪酸的主要来源。反式脂肪酸的高摄入可导致血液中低密度脂蛋白水平的升高,增加人体患动脉粥样硬化、冠心病及心血管疾病等风险<sup>[5]</sup>。因此,含反式脂肪酸的氢化植物油已逐渐被欧美等国家限制使用。全氢化棉籽油不仅其加氢过程易控、选择性高,且因全部双键均发生加氢而成功避免了反式脂肪酸的产生,可用以替代含反式脂肪酸的部分氢化植物油。目前已经有研究将天然的液体植物油与全氢化棉籽油通过酯交换得到共混合物,用以替代部分氢化植物油制备起酥油和人造黄油<sup>[6]</sup>。此外,全氢化棉籽油在用作药物原料、化妆品原料等方面的安全性也已被认可<sup>[7]</sup>。因此,有必要对全氢化棉籽油进行全面的了解。本文拟对全氢化棉籽油的理化性质、脂肪酸组成、微观形态、晶体结构等进行研究分析,为开发以全氢化棉籽油为原料的药物、化妆品、载体基质、塑性脂肪等提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

全氢化棉籽油,广东誉东健康制药有限公司提供;无水乙醇、酚酞、氢氧化钠、碘化钾、可溶性淀粉、硫代硫酸钠、冰乙酸、环己烷、一氯化碘、三氯甲烷、氢氧化钾、无水甲醇、三氟化硼、无水硫酸钠等均为分析纯;硝酸为优级纯。

#### 1.1.2 仪器与设备

Agilent 6890N 气相色谱仪,TA-Q20 差示扫描量热仪,XD-3 X 射线衍射仪,ZEISS Axioscope5 偏光显微镜,MQ20 脉冲核磁共振仪,Ultimate 3000-ICP RQ 电感耦合等离子体发射光谱-质谱联用仪(一体机),TA-XT PLUS 质构仪,BSA224S 电子天平,GL-10000C 离心机。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 基本理化指标测定

全氢化棉籽油的酸值、碘值、过氧化值、熔点分别按照 GB 5009.229—2016 第三法、GB/T 5532—

2008、GB 5009.227—2016、GB/T 5536—1985 进行测定。

#### 1.2.2 镍含量测定

采用电感耦合等离子体发射光谱-质谱联用仪(ICP-MS)对全氢化棉籽油中镍含量进行测定。具体过程:将 1 000 mg/mL 的镍标准溶液稀释至 1 000 ng/mL,再配制质量浓度依次为 1、5、10、20、50 ng/mL 的系列标准溶液,根据 ICP-MS 测得的峰强度,绘制标准曲线。将准确称取的 3.058 3 g 样品干法消化<sup>[8]</sup>,定容至 100 mL 容量瓶中,利用 ICP-MS 测得峰强度,对照标准曲线计算样品中的镍含量。

#### 1.2.3 质构分析

采用两次下压的方法对样品的质构进行测试,测试探头采用 TA-XT PLUS,下压和回升速度均为 1.0 mm/s,下压深度为 20 mm。记录测试曲线并由计算机分析计算样品的硬度、黏聚性和黏度。

#### 1.2.4 脂肪酸组成测定

参照 GB/T 17376—2008 的方法,首先对样品进行甲酯化,然后用无水硫酸钠脱水并通过 0.45 μm 滤膜,收集清液后用 Agilent 6890N 气相色谱仪测定脂肪酸组成。

气相色谱条件:HP-1 气相色谱柱(60 m × 0.22 mm,膜厚 0.25 μm);柱升温程序为以 4 °C/min 从 110 °C 上升到 230 °C,保持 18 min;进样口温度 250 °C;流动相流速 17.7 mL/min;载气(高纯氦气)流速 25 cm/s;火焰离子化检测器温度 255 °C;空气流速 450 mL/min,氢气流速 50 mL/min。以内标的保留时间定性,用峰面积归一化法定量。

#### 1.2.5 固体脂肪含量(SFC)测定

参照 GB/T 31743—2015,用脉冲核磁共振仪测试样品在 10~70 °C 温度区间的固体脂肪含量,每间隔 10 °C(40~50 °C 时的间隔为 1 °C)将样品转移到标准核磁共振管(高度 180 mm,直径 9 mm)进行测量。

#### 1.2.6 偏光显微镜观察微观形态

在偏光显微镜下对样品微观形态进行观察。先将样品熔化并转移到已预热的载玻片上,然后冷却至室温。采用 100 和 200 的放大倍数观察图像,并用 18MP 数码相机(OMAX)捕获。

#### 1.2.7 热性质分析

利用差示扫描量热法(DSC)研究样品的结晶和熔化行为。称取约 10 mg 样品置于铝坩埚中,压盖待检测。首先将样品加热到 100 °C,并保持 15 min,以确保晶体结构完全熔化,然后以 10 °C/min 的速度降温至 -20 °C,再以 10 °C/min 的速度升温至

100 ℃,记录结晶(降温)和熔化(升温)过程中的热变化曲线。

### 1.2.8 晶体结构分析

用XD-3 X射线衍射仪分析样品的晶体结构。取适量样品置于检测槽中,采用铜 X 射线管( $\text{Cu K}\alpha_1, \lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )作为 X 光源,在  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 35^\circ$  衍射角区域以  $0.5^\circ/\text{min}$  的速度进行扫描。发散和散射狭缝均为  $0.5^\circ$ ,接收狭缝为  $0.3 \text{ mm}$ 。

### 1.2.9 数据处理

所有试验进行 3 次重复,结果用“平均值  $\pm$  标准偏差”表示。利用 SPSS 软件进行显著性分析并采用 Origin 8.5 软件作图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 全氢化棉籽油的理化性质

表 1 为全氢化棉籽油的基本理化指标和镍含量,表 2 为其质构分析结果。由表 1 可知,全氢化棉籽油的酸值(KOH)和过氧化值分别为  $(0.79 \pm$

$0.01) \text{ mg/g}$  和  $(0.0093 \pm 0.0003) \text{ g/100 g}$ ,均达到国家标准(GB 15196—2015)对食用氢化油的要求。碘值是反映油脂不饱和程度的重要指标,该样品的碘值为  $(1.6 \pm 0.1) \text{ g/100 g}$ ,满足全氢化油的评判标准(一般认为碘值(I)小于或等于  $5 \text{ g/100 g}$  时为全氢化油<sup>[2]</sup>)。该样品的熔点为  $(57.3 \pm 0.3)^\circ\text{C}$ ,较棉籽油的熔点( $-5 \sim 0^\circ\text{C}$ )大幅度提高,这主要是由于全氢化棉籽油中几乎没有双键,只含有单键,因而分子间排列更加紧密。氢化油的生产过程通常需要镍作催化剂,因此欧美等国家把镍含量作为评价氢化油质量的一项重要限制指标<sup>[9-10]</sup>。表 1 结果显示,该样品中镍含量为  $(0.36 \pm 0.00) \text{ mg/kg}$ ,符合美国药典 28 (USP28) 对于氢化棉籽油中镍含量小于或等于  $1 \text{ mg/kg}$  的限定范围<sup>[11]</sup>。从表 2 可以看出,全氢化棉籽油硬度很大、黏度低,因此易于分散成细小颗粒而不易黏聚在一起形成大的块状固体<sup>[12-13]</sup>。

表 1 全氢化棉籽油的理化指标和镍含量

酸值(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(g/100 g)	碘值(I)/(g/100 g)	熔点/ $^\circ\text{C}$	镍含量/(mg/kg)
$0.79 \pm 0.01$	$0.0093 \pm 0.0003$	$1.6 \pm 0.1$	$57.3 \pm 0.3$	$0.36 \pm 0.00$

表 2 全氢化棉籽油质构分析结果

硬度/g	黏聚性/g	黏度/(g·s)
$6726.7 \pm 55.2$	$5.1 \pm 0.7$	$26.9 \pm 3.6$

### 2.2 全氢化棉籽油的脂肪酸组成(见表 3)

表 3 全氢化棉籽油的主要脂肪酸组成

脂肪酸	含量/%
C14:0	$0.67 \pm 0.05$
C16:0	$23.22 \pm 0.25$
C18:0	$73.83 \pm 0.33$
<i>t</i> C18:1	$0.07 \pm 0.00$
C18:1	$0.68 \pm 0.01$
<i>t</i> C18:2	$0.03 \pm 0.00$
C18:2	$0.42 \pm 0.03$
C20:0	$0.38 \pm 0.01$
C22:0	$0.13 \pm 0.00$

由表 3 可知,全氢化棉籽油中的主要脂肪酸为棕榈酸和硬脂酸,其含量分别为  $(23.22 \pm 0.25)\%$ 、 $(73.83 \pm 0.33)\%$ ,其余脂肪酸含量均小于 1%。根据文献[1]报道,未氢化的棉籽油中棕榈酸、硬脂酸、亚油酸、油酸的平均含量分别为 21.90%、2.09%、57.24%、14.86%,其余脂肪酸平均含量均小于 1%。因此,全氢化棉籽油与棉籽油相比,棕榈酸含量变化不大;而油酸、亚油酸在全氢化棉籽油中几乎不存在,其含量分别低至  $(0.68 \pm 0.01)\%$  和  $(0.42 \pm 0.03)\%$ ,主要是二者几乎全部转化为硬脂

酸所致;相应地,全氢化棉籽油中的硬脂酸含量主要来自棉籽油中的硬脂酸、油酸、亚油酸,而表 3 的数据很好地说明了这一点。全氢化棉籽油中反式油酸和反式亚油酸含量仅为  $(0.07 \pm 0.00)\%$  和  $(0.03 \pm 0.00)\%$ ,可见完全氢化过程使反式脂肪酸含量得到了极大限度的控制。

### 2.3 全氢化棉籽油的固体脂肪含量(见图 1)

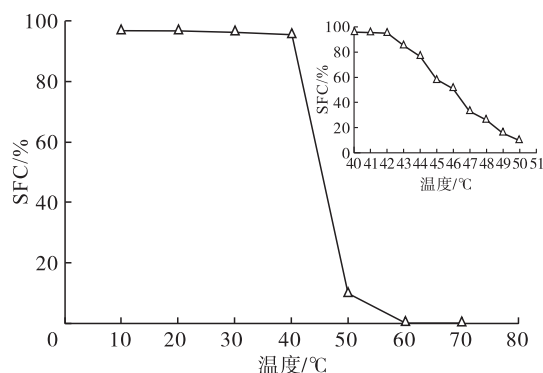
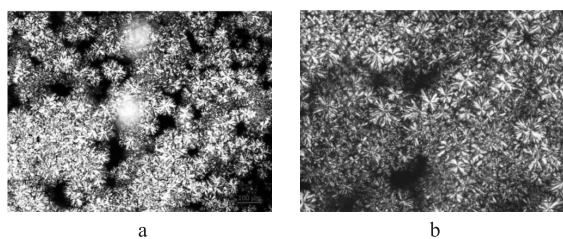


图 1 全氢化棉籽油的固体脂肪含量

固体脂肪含量(SFC)是指在一定温度下表现为固态的脂肪含量,是表征油脂熔融特性、硬度及结构性能的一项重要指标,而这些指标对油脂在食品、医药及化妆品等领域中的应用非常重要。由图 1 可知:全氢化棉籽油在  $10 \sim 40^\circ\text{C}$  范围内,SFC 几乎没有变化,且都在 95.0% 以上,说明该样品在  $40^\circ\text{C}$  以下时基本以固态形式存在;而  $50^\circ\text{C}$  时 SFC 降至

( $9.7 \pm 0.7$ )%, 此时的全氢化棉籽油绝大部分已经熔为液体;  $60 \sim 70^\circ\text{C}$  时 SFC 已达到 0%, 说明在  $60^\circ\text{C}$  以上时样品全部以液态形式存在。由以上数据可知, 样品的熔点应在  $50 \sim 60^\circ\text{C}$  之间, 与 2.1 所测熔点相符。全氢化棉籽油与文献中描述的棉籽油<sup>[14]</sup>、部分氢化棉籽油<sup>[2]</sup> 相比, 在同一温度下, SFC 更高, 这主要是其高饱和度影响的结果。此外, SFC 结果表明全氢化棉籽油在体温下不能熔化, 因此在将其应用于人造黄油和起酥油的制作时应考虑对其进行改性, 例如将其与含有大量不饱和脂肪酸的未氢化植物油进行酯交换形成固液共混物。

2.4 全氢化棉籽油微观形态、结晶行为及晶体结构  
用偏光显微镜对全氢化棉籽油的微观形态进行观察, 结果如图 2 所示。



注: a 为 100 倍, b 为 200 倍。

图 2 全氢化棉籽油的微观形态

由图 2 可以看出, 全氢化棉籽油微观上是由放射的针状结构形成一个团簇, 而这些团簇分布均匀、团聚较少、形态大小也非常均一, 这些团簇结构易于容纳大量液体形成稳定的三维网状结构。因此, 全氢化棉籽油可与液态油复配用作对质构要求细腻的基料油。

利用差示扫描量热法分析样品的结晶和熔化行为, 结果见图 3。

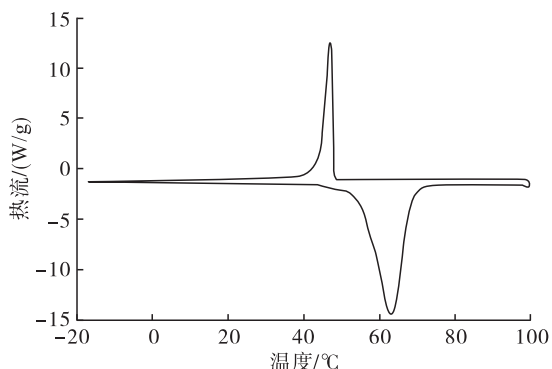


图 3 全氢化棉籽油的结晶熔化曲线

由图 3 可知, 全氢化棉籽油仅在  $47^\circ\text{C}$  左右有 1 个结晶峰,  $64^\circ\text{C}$  左右有 1 个熔化峰, 且峰形较窄(而棉籽油在  $-5^\circ\text{C}$  和  $-30^\circ\text{C}$  有 2 个结晶区<sup>[14]</sup>, 在熔化过程中有 4 个吸收峰<sup>[15]</sup>), 说明全氢化棉籽油成分较为单一, 且饱和脂肪酸含量较高, 同时晶体的分布

较为密集。从样品的结晶峰和熔化峰也可以看出全氢化棉籽油具有较高的熔点, 这与 SFC 和熔点测试的数据相符。另外, 结晶峰对应的温度相对于熔化峰较低, 主要是由于甘三酯链进入晶格需要一定的时间, 从而造成结晶过程相对于熔化过程存在一个“滞后期”。

图 4 为全氢化棉籽油的 X 射线衍射 (XRD) 谱图。

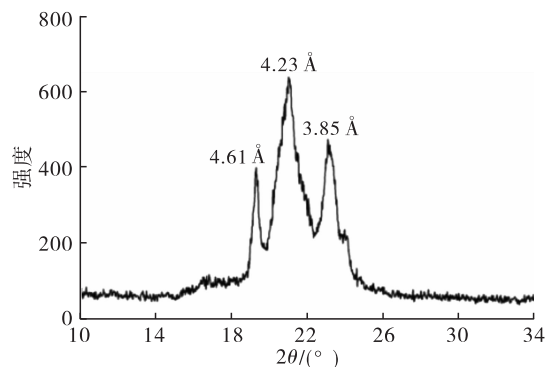


图 4 全氢化棉籽油的 X 射线衍射谱图

由图 4 可知, 样品分别在  $2\theta$  为  $19.25^\circ$ 、 $21.00^\circ$ 、 $23.08^\circ$  出现强衍射峰, 依次对应的晶格间距为  $4.61$ 、 $4.23$ 、 $3.85 \text{ \AA}$ , 其中  $4.61 \text{ \AA}$  为  $\beta$  晶型的短间距, 而  $4.23 \text{ \AA}$  和  $3.85 \text{ \AA}$  对应的是  $\beta'$  晶型<sup>[16-17]</sup>。从峰强度来看, 全氢化棉籽油以  $\beta'$  晶型为主, 也存在一定量的  $\beta$  晶型, 这一点可从偏光显微图上出现的针状聚集体证实。全氢化棉籽油的主要脂肪酸为棕榈酸和硬脂酸(见 2.2), 一般含有 C16 和 C18 酰基链的甘油酯比含有三条 C18 酰基链的甘油酯更倾向于以  $\beta'$  形式稳定; 然而全氢化棉籽油中含有约 74% 的硬脂酸, 所以也会存在一定比例的  $\beta$  晶型。在人造黄油和起酥油的生产过程中,  $\beta'$  晶型会带来更好的口感和质地, 而  $\beta$  晶型应尽量避免。因此, 在用全氢化棉籽油生产人造黄油和起酥油时, 可加入一些氢化棕榈油或棕榈油抑制  $\beta$  晶型的产生<sup>[18]</sup>。

### 3 结论

全氢化棉籽油的基本理化指标符合国标对食用氢化油的要求, 使其达到了在食品、医药、化妆品等领域应用的前提条件。全氢化棉籽油的各项理化性质及微观结构与完全的氢化程度密不可分。从脂肪酸组成来看, 全氢化棉籽油几乎完全由饱和的棕榈酸和硬脂酸组成, 不饱和脂肪酸、反式脂肪酸总和仅约 1%。因此, 全氢化棉籽油具有组成较为简单、熔点较高、硬度较大、几乎没有黏聚性、氧化稳定性较好等特点。在微观结构上, 全氢化棉籽油呈现大量细小、可固化液体的  $\beta'$  晶型, 但同时也存在一定量粒状纹理的  $\beta$  晶型。这些性质为研究以全氢化棉籽

油替代易产生反式脂肪酸的氢化棉籽油产品提供了理论基础。利用全氢化棉籽油为原料可通过进一步酯交换改性或与液态油脂精准混合,制备食品工业所需专用产品的基料油脂。

#### 参考文献:

- [1] 王美霞,周大云,马磊,等. 棉籽油脂脂肪酸组成分析与评价[J]. 食品科学,2016,37(22):136-141.
- [2] 魏茂林,徐学兵,张虹,等. 蜡烛用氢化棉籽油的特性及应用研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版),2018,39(5):37-42.
- [3] ALING J,PODCZECK F. The filling of powdered herbs into two-piece hard capsules using hydrogenated cotton seed oil as lubricant [J]. Eur J Pharm Sci, 2012, 47 (4): 739-751.
- [4] PAWAR H A, GHARAT P R, DHAVALA R V, et al. Development and evaluation of gastroretentive floating tablets of an antihypertensive drug using hydrogenated cottonseed oil [J/OL]. Isrn Pharm, 2013 (5): 137238 [2021-08-12]. <https://doi.org/10.1155/2013/137238>.
- [5] DHAKA V, GULIA N, AHLAWAT K S, et al. *Trans* fats - sources, health risks and alternative approach: a review [J]. J Food Sci Technol, 2014, 48(5): 534-541.
- [6] IMRAN M, NADEEM M. Triacylglycerol composition, physico-chemical characteristics and oxidative stability of interesterified canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends[J]. Lipids Health Dis, 2015, 14(1): 1-11.
- [7] TOXICOL I J. Final report on the safety assessment of hydrogenated cottonseed oil, cottonseed (gossypium) oil, cottonseed acid, cottonseed glyceride, and hydrogenated cottonseed glyceride[J]. Int J Toxicol, 2001, 20(Suppl 2): 21-29.
- [8] The United States Pharmacopeial Convention. US pharmacopeia: national formulary USP 35 - NF30 [M]. The United States: US Pharmacopeia, 2011:1772-1773.
- [9] MENG Z, ZHANG N. Rapid analysis of trace nickel in hydrogenated cottonseed oil by microwave digestion prior to its inductively coupled plasma mass spectrometry determination [J]. Spectrosc Lett, 2012, 45 (4): 296-300.
- [10] 王奎,张尼. 微波消解石墨炉原子吸收光谱法测定氢化棉籽油中痕量镍[J]. 化学分析计量, 2015, 24(6): 70-72.
- [11] The United States Pharmacopeial Convention. US pharmacopeia: national formulary USP28[M]. The United States: US Pharmacopeia, 1995: 2991.
- [12] 陈伟,陈建设. 食品的质构及其性质[J]. 中国食品学报, 2021, 21(1): 377-384.
- [13] 高育哲,陈鹤,路飞,等. 豆乳巧克力的研制及其质构特性研究[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(1): 23-26.
- [14] NICHOLSON R A, MARANGONI A G. Enzymatic glycerolysis converts vegetable oils into structural fats with the potential to replace palm oil in food products[J]. Nat Food, 2020, 1(11): 1-9.
- [15] 吕秋冰. 差示扫描量热法检测菜籽油掺伪棉籽油的研究[J]. 四川旅游学院学报, 2016(3): 19-22.
- [16] UZA V D. Short spacing and polymorphs forms of natural and commercial solid fats; a review [J]. J Am Oil Chem Soc, 1990, 67(11): 835-843.
- [17] IBERIRO 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.
- [18] GUNSTONE F D. The chemistry of oil and fats [M]. Oxford: Blackwell Publishing Ltd., 2004: 127-129.

· 公益广告 ·



节能减排 提质增效  
油脂加工 精准适度

《中国油脂》宣