

精炼过程对漆蜡理化性质的影响

王欣, 杨国龙, 刘伟, 孟鹏程

(河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001)

摘要:毛漆蜡酸值高、色泽深,需要通过精炼提高其品质。对毛漆蜡进行脱酸、脱色和脱臭处理,对精炼前后漆蜡的酸值、过氧化值、色泽、甘油酯和脂肪酸组成进行了分析,采用X-射线衍射技术对漆蜡晶型进行测定,通过固体脂肪含量的测定和差示扫描量热法分析了漆蜡的热性质。结果表明:脱酸后漆蜡的酸值(KOH)由 (35.06 ± 0.05) mg/g 降至 (0.12 ± 0.01) mg/g;精炼后,漆蜡色泽由深褐色变为乳白色,过氧化值为 (0.28 ± 0.04) mmol/kg。精炼过程中漆蜡的甘油酯和脂肪酸组成没有发生改变,但脱酸漆蜡的甘油酯含量显著增加,甘一酯和甘二酯含量显著降低,棕榈酸含量显著增加,油酸和亚油酸含量显著降低;脱色、脱臭对漆蜡的甘油酯和脂肪酸含量没有显著影响。固体脂肪含量分析表明,毛漆蜡的熔化范围为 $20 \sim 55$ °C,脱酸、脱色和脱臭漆蜡熔化范围为 $30 \sim 60$ °C;X-射线衍射数据显示,毛漆蜡以 β 晶型为主,并存在少量 α 晶型,精炼后 α 晶型消失;差示扫描量热分析表明,脱酸、脱色和脱臭漆蜡熔点有所升高。这些变化可能是精炼过程中毛漆蜡中的绝大部分游离脂肪酸、部分甘二酯和一些挥发性物质被除去所致。

关键词:漆蜡;精炼;晶体特性;热性质

中图分类号:TQ644.4;TQ645.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)04-0052-06

Effect of refining on physiochemical properties of lacquer wax

WANG Xin, YANG Guolong, LIU Wei, MENG Pengcheng

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

Abstract: The crude lacquer wax should be refined to improve its quality because of its high acid value and dark color. The crude lacquer wax was deacidified, bleached and deodorized, and the acid value, peroxide value, color, glycerides and fatty acid composition of lacquer wax before and after refining were analyzed. The crystalline shape of lacquer wax was determined by X-ray diffraction technique, and the thermal properties of lacquer wax were analyzed by solid fat content determination and differential scanning calorimetry. The results showed that after deacidification, the acid value of lacquer wax decreased from (35.06 ± 0.05) mgKOH/g to (0.12 ± 0.01) mgKOH/g; after refining, the color changed from brown to milky white, and the peroxide value was (0.28 ± 0.04) mmol/kg. The glycerides and fatty acid compositions of lacquer wax did not change in the refining process, but in deacidification process, the contents of triglycerides increased significantly, the contents of monoglyceride and diglyceride decreased significantly, and the palmitic acid content increased obviously, while the oleic acid and linoleic acid contents decreased obviously. There was no significant effect of bleaching and deodorization processes on the glycerides and fatty acid contents of lacquer wax. The solid fat content analysis showed that the melting range of crude lacquer wax was $20 - 55$ °C, and the melting range of

deacidified, bleached and deodorized lacquer wax was $30 - 60$ °C. The X-ray diffraction data showed that the crude lacquer wax was dominated by β -type crystals, and a small amount of α -type crystals existed, while the α -type crystals disappeared after refining. The differential scanning calorimetric analysis showed that the

收稿日期:2021-09-09;修回日期:2021-12-14

基金项目:国家自然科学基金面上项目(31772003)

作者简介:王欣(1998),女,在读硕士,研究方向为脂质高值化利用技术(E-mail) wangxxx0626@126.com。

通信作者:杨国龙,教授,博士(E-mail) ygl88888@haut.edu.cn。

melting points of deacidified, bleached and deodorized lacquer waxes increased. These changes might be due to the removal of most of the free fatty acids, some diglycerides and some volatile substances from the crude lacquer wax during refining.

Key words: lacquer wax; refining; crystal property; thermal property

漆树是我国最古老的经济树种之一,漆树果实漆籽的果皮和果核均含有丰富的油脂,从漆籽果皮中提取的油脂熔点较高,常温下呈棕色固体,一般称为漆蜡,从漆籽果仁中提取的油称为漆籽油^[1]。漆蜡作为一种无毒无污染的良好加工原料,被广泛用于食品、化妆品、家具、印刷、油漆以及医药制品等领域,或作为重要的化工原料用于制备生物柴油^[2-7]。

由于传统生产和加工工艺不成熟,毛漆蜡酸值高、色泽深、杂质较多,需要精炼处理,但近年来国内外学者对漆蜡的研究多停留在脂肪酸分析、加工工艺优化等方面,对漆蜡精炼的研究较少;另外,漆蜡作为一种常温下为固体的油脂,其晶体形态以及同质多晶现象对其宏观性质或最终产品品质及应用有着重要影响^[8]。因此,本实验对毛漆蜡进行精炼,对精炼前后漆蜡的酸值、过氧化值、色泽、脂肪酸和甘油酯组成进行了分析,采用X-射线衍射技术对漆蜡晶型进行测定,通过固体脂肪含量的测定和差示扫描量热法分析了漆蜡的热性质,以期对漆蜡的开发与利用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

毛漆蜡,购于云南怒江产农家网店。正己烷,色谱纯;甲醇、乙醇、氧化锌、硫酸联氨、磷酸二氢钾、盐酸、钼酸钠、浓硫酸、氢氧化钾、氢氧化钠,均为分析纯,天津科密欧试剂有限公司生产。

1.1.2 仪器与设备

6890N、7890B 气相色谱仪,美国 Agilent 公司;LD5-10 离心机,北京京立离心机有限公司;BSA2248 型电子分析天平;Minispec20/100RTS 脉冲核磁共振仪,德国 Bruker 公司;90-1 型智能恒温磁力搅拌器,上海泸西分析仪器厂;DSC204F1 差示扫描量热仪,德国耐驰仪器制造有限公司;X Pert PRO X-射线衍射仪,马尔文帕纳科公司。

1.2 实验方法

1.2.1 漆蜡基本指标的测定

根据 GB/T 5537—2008 测定磷脂含量;根据 GB 5009.229—2016 测定酸值;根据 GB 5009.227—2016 测定过氧化值。

色泽的测定:将适量漆蜡样品装入样品盒中,使用色差仪测定其色泽,得到 L^* 、 a^* 、 b^* 值,其中, L^* 值表示亮度, a^* 值表示红色度, b^* 值代表黄色度。

1.2.2 漆蜡精炼

1.2.2.1 脱酸

取 150 g 毛漆蜡,加热至 75 °C,调快搅拌速率,缓慢加入质量分数为 9.42% 的氢氧化钠溶液(添加量以酸值(KOH)降至 20 mg/g 的理论加碱量计算),搅拌 40 min,油皂离析时降低搅拌速率并以 1 °C/min 的升温速度将油样升至 95 °C,调慢搅拌速率搅拌约 10 min 以促进絮凝,油皂呈明显分离状态时停止搅拌,离心分离,取上层清油进行水洗,脱水干燥。再加入碱液重复以上步骤进行第二、三步碱炼(加碱量分别为酸值(KOH)降至 10 mg/g 的理论加碱量和理论加碱量+超量碱),得脱酸漆蜡。

1.2.2.2 脱色

向脱酸漆蜡中加入 2% 的活性炭和 4% 的活性白土,于真空状态(0.095 MPa)、100 °C 下搅拌 20 min,然后真空过滤除去脱色剂,得脱色漆蜡。

1.2.2.3 脱臭

将一定量的脱色漆蜡于真空状态(0.095 MPa)下加热至 100 °C,向其中通入 100 °C 水蒸气,再加热至 220 °C 脱臭 2 h,得脱臭漆蜡。

1.2.3 脂肪酸组成的测定

参考 GB 5009.168—2016 对漆蜡样品进行甲酯化后进相色谱仪进行分析,分析条件为: BXP-70 色谱柱(SGE, 30 m × 250 μm × 0.25 μm);检测器(FID)温度 300 °C;进样口温度 250 °C;柱箱升温程序为初始温度 170 °C,以 2 °C/min 升温至 210 °C;载气为高纯氮气,流速 0.5 mL/min;进样量 1 μL;分流比 20:1。

1.2.4 甘油酯组成的测定

取约 20 mg 漆蜡样品于试管中,用 2 mL 正己烷将其溶解,进气相色谱仪进行分析,分析条件为: DB-1HT 色谱柱(J&W, 30 m × 250 μm × 0.1 μm);检测器(FID)温度 360 °C;进样口温度 350 °C;柱箱升温程序为初始温度 100 °C,以 50 °C/min 升温至 220 °C,保持 2 min,以 15 °C/min 升温至 290 °C,保持

5 min,以 40 °C/min 升温至 320 °C,保持 6 min,以 20 °C/min 升温至 360 °C,保持 8 min;载气为高纯氮气,流速 3 mL/min;进样量 1 μL;分流比 10:1。

1.2.5 固体脂肪含量(SFC)的测定

参照 AOCS Cd 16b-93 方法,使用脉冲核磁共振仪测定漆蜡固体脂肪含量。将适量样品装入核磁管中,于 80 °C 恒温槽中保持 30 min,转入 0 °C 恒温槽保持 1.5 h,然后从 0 °C 升温至 65 °C,每次升温 5 °C,每个温度保持 30 min,测定其固体脂肪含量。

1.2.6 X-射线衍射(XRD)分析

用 XRD 仪对漆蜡晶型进行分析。测定条件:广角衍射区域 2θ 范围 $10^\circ \sim 40^\circ$,速度 $4(^\circ)/\text{min}$,步长 0.02° ;小角衍射区域 2θ 范围 $1^\circ \sim 10^\circ$,速度 $1(^\circ)/\text{min}$,步长 0.02° 。

1.2.7 差示扫描量热(DSC)分析

称取 8~10 mg 漆蜡封于专用铝盘中,以 5 °C/min 的速率将样品从 0 °C 加热至 80 °C,并保持 10 min,以 5 °C/min 的速率从 80 °C 降低至 0 °C,氮气流速为 20 mL/min,记录温度变化过程中的热变化曲线。

1.2.8 数据处理

采用 Excel 2016、Origin 9.0、SPSS 22.0 进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 精炼对漆蜡基本指标的影响

毛漆蜡的酸值(KOH)为 $(35.06 \pm 0.05) \text{ mg/g}$,磷脂含量为 $(0.47 \pm 0.05) \text{ mg/g}$,过氧化值为 $(0.32 \pm 0.04) \text{ mmol/kg}$ 。毛漆蜡的磷脂含量很低,

其中少量的磷脂可以在碱炼脱酸时去除,故省去水化脱胶,即本研究中毛漆蜡的精炼过程为脱酸、脱色和脱臭。

毛漆蜡在室温下是坚硬的固体,脱酸时采用高温碱炼。因毛漆蜡的酸值很高,为提高脱酸效果、降低炼耗,实验按 1.2.2.1 方法采用三步碱炼脱酸,经过三步碱炼处理后,漆蜡的酸值(KOH)降到 $(0.12 \pm 0.01) \text{ mg/g}$ 。与毛漆蜡相比,脱酸漆蜡的色泽也有明显改善(见表 1),表现为 L^* 值(亮度)显著提高, a^* 值(红色度)显著降低, b^* 值(黄色度)显著升高,色泽由深褐色变为浅咖色,这可能是因为碱炼过程中生成的皂具有一定的吸附作用,能吸附色素等杂质,因此表现出了一定的脱色作用。

按 1.2.2.2 方法进行吸附脱色。脱色漆蜡 L^* 值(亮度)显著提高, a^* 值(红色度)显著降低, b^* 值(黄色度)显著降低(见表 1),色泽由浅咖色变为乳白色。董艳鹤等^[9-10]研究了以活性炭和硅藻土作为吸附剂对漆蜡进行吸附脱色,发现当活性炭与硅藻土质量比为 1:1、吸附剂添加量为 5% 时脱色效果最佳;万兵等^[11]对活性炭、活性白土、硅胶(保温硅胶柱)等脱色剂进行比较研究发现,3 种脱色剂均能将漆蜡脱色至乳白色,其中保温硅胶柱脱色效果最好。

按 1.2.2.3 方法进行脱臭后,漆蜡的气味得到明显改善,脱臭漆蜡的过氧化值为 $(0.28 \pm 0.04) \text{ mmol/kg}$,但脱臭对漆蜡色泽没有显著影响(见表 1)。

表 1 毛漆蜡和精炼漆蜡的色泽

色泽	毛漆蜡	脱酸漆蜡	脱色漆蜡	脱臭漆蜡
L^*	42.52 ± 0.08^a	58.98 ± 0.01^b	72.17 ± 1.15^c	72.32 ± 0.46^c
a^*	4.00 ± 0.06^c	2.66 ± 0.11^b	0.28 ± 0.12^a	0.30 ± 0.03^a
b^*	11.07 ± 0.12^a	27.53 ± 0.14^d	25.04 ± 0.58^c	23.55 ± 0.24^b

注:同行字母不同表示有显著差异($p < 0.05$)。

2.2 精炼对漆蜡脂肪酸组成及含量的影响(见表 2)

表 2 毛漆蜡和精炼漆蜡的脂肪酸组成及含量

脂肪酸	毛漆蜡	脱酸漆蜡	脱色漆蜡	脱臭漆蜡
C14:0	0.19 ± 0.01^a	0.20 ± 0.01^a	0.20 ± 0.01^a	0.20 ± 0.03^a
C16:0	76.04 ± 0.03^a	78.05 ± 0.04^b	78.06 ± 0.01^b	78.11 ± 0.05^b
C16:1	0.32 ± 0.06^b	0.28 ± 0.05^{ab}	0.27 ± 0.04^a	0.34 ± 0.04^b
C18:0	5.07 ± 0.03^a	4.99 ± 0.04^a	5.00 ± 0.05^a	4.99 ± 0.03^a
C18:1	17.44 ± 0.04^b	15.62 ± 0.02^a	15.60 ± 0.01^a	15.50 ± 0.05^a
C18:2	0.31 ± 0.02^b	0.21 ± 0.01^a	0.21 ± 0.04^a	0.22 ± 0.02^a
C20:0	0.63 ± 0.04^a	0.66 ± 0.05^a	0.66 ± 0.03^a	0.66 ± 0.04^a
SFA	81.93 ± 0.05^a	83.91 ± 0.04^b	83.92 ± 0.01^b	83.94 ± 0.01^b
UFA	18.07 ± 0.05^b	16.09 ± 0.04^a	16.08 ± 0.01^a	16.06 ± 0.01^a

注:同行字母不同表示有显著差异($p < 0.05$);SFA. 饱和脂肪酸;UFA. 不饱和脂肪酸。

由表2可看出,漆蜡的主要脂肪酸为棕榈酸、油酸和硬脂酸,其中棕榈酸含量在75%以上,油酸含量在15%以上,硬脂酸含量为5%左右。本研究所用漆蜡在脂肪酸组成上与前人研究^[12-16]大致相同,但含量上存在区别,这可能是由产地差异造成的。碱炼对漆蜡的脂肪酸含量影响较大,与毛漆蜡相比,脱酸漆蜡的棕榈酸含量显著提高,油酸、亚油酸含量显著下降,这可能是由于游离脂肪酸中油酸、亚油酸的含量较高。脱色和脱臭则对漆蜡脂肪酸组成和含量无显著影响。

2.3 精炼对漆蜡甘油酯组成及含量的影响(见表3)

表3 毛漆蜡与精炼漆蜡的甘油酯组成及含量 %

样品	甘三酯	甘二酯	甘一酯	游离脂肪酸
毛漆蜡	75.49 ± 0.16 ^a	8.71 ± 0.10 ^c	0.56 ± 0.01 ^b	15.25 ± 0.06 ^b
脱酸漆蜡	94.21 ± 0.48 ^b	5.08 ± 0.33 ^{ab}	0.20 ± 0.09 ^a	0.51 ± 0.06 ^a
脱色漆蜡	94.61 ± 0.47 ^b	4.74 ± 0.28 ^a	0.20 ± 0.14 ^a	0.45 ± 0.05 ^a
脱臭漆蜡	93.77 ± 0.07 ^b	5.69 ± 0.03 ^b	0.09 ± 0.02 ^a	0.26 ± 0.22 ^a

注:同列字母不同表示有显著差异($p < 0.05$)。

由表3可看出,毛漆蜡中含有约75%的甘三酯,9%的甘二酯和15%的游离脂肪酸,甘一酯含量很少($< 1%$)。脱酸后,漆蜡中游离脂肪酸含量小于1%,甘二酯和甘一酯含量也均有降低,甘三酯含量则显著增加。这是因为在脱酸过程中,游离脂肪酸与氢氧化钠发生中和反应生成皂,反应很容易进行,因此游离脂肪酸含量明显降低;甘二酯、甘一酯也与氢氧化钠发生皂化反应,但甘二酯、甘一酯与氢氧化钠反应所依赖的温度和碱液浓度更高^[17],因此在本研究所采用的碱炼条件下(初温75℃,终温95℃,碱液质量分数9.42%),甘二酯、甘一酯含量降低程度不如游离脂肪酸降低明显。脱酸对毛漆蜡的甘三酯、甘二酯、甘一酯和游离脂肪酸含量有显著影响;脱色对漆蜡甘三酯、甘二酯、甘一酯和游离脂肪酸含量的影响不显著;脱臭后甘三酯、甘一酯、游离脂肪酸含量有小幅降低,但影响不显著,而甘二酯含量有明显升高,脱臭漆蜡甘三酯含量为93.77%,甘二酯含量为5.69%,甘一酯和游离脂肪酸含量很低。

2.4 精炼对漆蜡固体脂肪含量(SFC)的影响(见图1)

SFC曲线反映固体脂肪的熔化性能,是评价油脂功能特性的重要指标之一^[18]。由图1可看出,随温度的升高,漆蜡的SFC均呈下降趋势。毛漆蜡的SFC在0~20℃间变化较小,均在80%以上;20℃时开始线性下降,55℃时SFC趋近于0,表明漆蜡已基本

熔化。脱酸、脱色和脱臭漆蜡的SFC曲线没有显著差异,在0~30℃间无显著变化,SFC在94%左右;30℃开始线性下降,60℃左右时SFC为0。温度低于60℃时,脱酸、脱色和脱臭漆蜡的SFC均明显高于毛漆蜡的SFC;毛漆蜡的SFC发生明显变化的温度区间是20~55℃,而脱酸、脱色、脱臭漆蜡的SFC发生显著变化的温度区间是30~60℃,这说明脱酸对漆蜡SFC曲线影响显著,可能与脱酸过程毛漆蜡中大量的游离脂肪酸被除去有关,与甘二酯含量的降低也有一定关系。

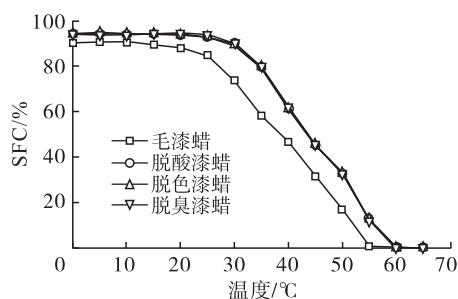
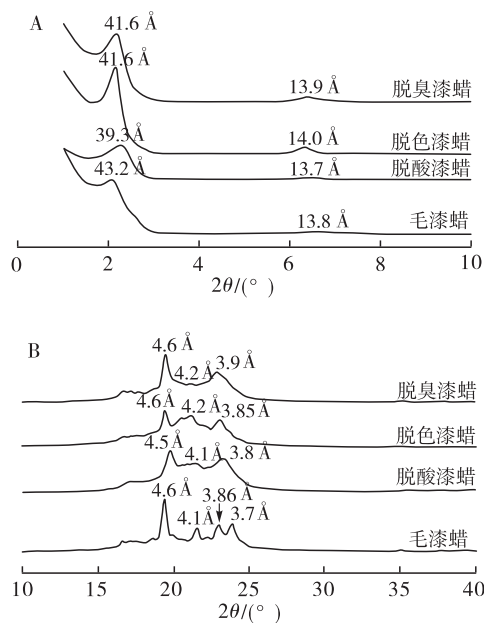


图1 漆蜡固体脂肪含量随温度变化曲线

2.5 精炼对漆蜡微观结构的影响(见图2)



注:A.小角区域衍射图;B.广角区域衍射图。

图2 漆蜡的X-射线衍射图

在小角衍射区域可获得油脂的长间距信息,显示了甘三酯的排列结构,与其堆积的碳链数有关。由图2A可看出,漆蜡在小角衍射区39~44Å和14Å附近有吸收峰。根据碳链排列的键角、链长等进行计算,判断漆蜡中的甘三酯主要是以2倍链长的排列方式存在^[19-20]。精炼过程并没有改变漆蜡晶体的排列方式。

在广角衍射区域可以得到晶体短间距信息。油

脂中最常见的晶型有3种,分别为 α 、 β' 、 β 晶型,油脂的多态相变是一个由不稳定到稳定的不可逆过程,即从 $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$,其依赖于温度、时间等条件^[21-23]。 α 晶型在4.1 Å处有1个强衍射峰; β' 晶型在4.2 Å和3.8 Å处有中强衍射峰; β 晶型在4.6、3.85 Å和3.7 Å处有强衍射峰^[24]。由图2B可看出,毛漆蜡在4.6 Å有强衍射峰、在4.1、3.86、3.7 Å处有中强衍射峰,表明毛漆蜡的晶型以 β 晶型为主,也存在 α 晶型。脱酸漆蜡在4.5 Å和3.8 Å处有中强衍射峰,4.1 Å处有弱衍射峰,说明脱酸漆蜡的晶型以 β 和 β' 晶型为主,但仍有少量的 α 晶型。脱色漆蜡在4.6、4.2 Å和3.85 Å处有中强衍射峰,说明脱色漆蜡晶型以 β 和 β' 晶型为主。脱臭漆蜡在4.6 Å和3.9 Å处有中强衍射峰,在4.2 Å处有弱衍射峰,说明脱臭漆蜡的晶型主要为 β 晶型,只有极少量的 β' 晶型存在。这说明精炼过程中脱除一些非甘油酯成分,使漆蜡的晶型发生了一定程度的改变。何丽兵^[25]研究发现漆蜡的晶型为 β' 晶型,与本文的研究结果不同,这可能是由于漆蜡的甘油酯组成不同导致的。

2.6 精炼对漆蜡热性质的影响

DSC分析反映了样品在加热和冷却过程中的吸/放热情况,并且能够反映相变发生的起始、峰值和终止温度^[26-27]。图3为加热(A)和冷却(B)过程中漆蜡的差示扫描量热曲线。

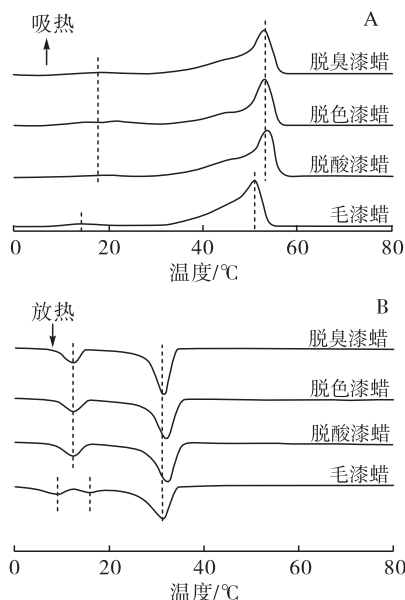


图3 加热(A)和冷却(B)过程中漆蜡的差示扫描量热曲线

由图3A可看出,漆蜡在0~30°C有1个微小的吸热峰、30~60°C有1个宽大的吸热峰,吸热峰宽大说明有多种成分在此温度范围内熔化。0~30°C的微小吸热峰可能是游离脂肪酸和甘二酯熔化所

致,30~60°C的宽大吸热峰主要是甘油酯熔化所致。在30~60°C,脱酸、脱色和脱臭漆蜡的熔化峰值温度和熔化终止温度没有显著差异,分别为53°C和56°C,均高于毛漆蜡的熔化峰值温度(51°C)和熔化终止温度(54°C),与SFC曲线的变化情况一致。这可能与毛漆蜡中含有较多的游离脂肪酸,脂肪酸的熔点较相应的甘一酯、甘二酯和甘油酯低,在加热过程中先于甘油酯熔化有关。

由图3B可看出:漆蜡在20~40°C有1个大的放热峰;在0~20°C,毛漆蜡有2个小的放热峰,而脱酸、脱色和脱臭漆蜡只有1个小的放热峰。20~40°C的放热峰是漆蜡中高熔点物质(主要是甘油酯)结晶所形成的,0~20°C的放热峰是漆蜡中的低熔点物质(主要是游离脂肪酸和甘二酯)结晶所形成的。在20~40°C,脱酸、脱色和脱臭漆蜡间的结晶峰值温度(32°C)没有显著差异;毛漆蜡的结晶峰值温度(31°C)则略低于脱酸、脱色和脱臭漆蜡的峰值结晶温度(32°C)。由漆蜡的甘油酯组成结果可知,在0~20°C,脱酸、脱色、脱臭漆蜡的放热峰是甘二酯结晶所致;毛漆蜡的2个放热峰应该为游离脂肪酸和甘二酯结晶所致,但脱酸、脱色和脱臭漆蜡甘二酯放热峰与毛漆蜡甘二酯放热峰没有对应关系,原因尚不清楚。

何丽兵^[25]研究得出,漆蜡在19.39°C和33.57°C有2个结晶峰,在13.81°C和40.42°C有2个熔化峰,与本文研究结果不同,这可能是由于所用漆蜡在甘油酯组成上的不同导致峰值温度有所差异。

3 结论

本研究的原料为云南怒江产漆蜡,其脂肪酸组成中饱和脂肪酸含量在80%以上,酸值(KOH)为 (35.06 ± 0.05) mg/g,过氧化值为 (0.32 ± 0.04) mmol/kg。脱酸过程中,毛漆蜡采用三步碱炼,脱酸漆蜡酸值(KOH)降低至 (0.12 ± 0.01) mg/g;采用活性炭和活性白土作为脱色剂进行吸附脱色,脱色后亮度增加,红色度降低,黄色度提高,外观由深褐色固体变为乳白色固体;脱臭漆蜡气味得到明显改善,脱臭漆蜡过氧化值为 (0.28 ± 0.04) mmol/kg。对精炼过程中漆蜡的脂肪酸和甘油酯组成进行分析,脱酸漆蜡的棕榈酸含量由毛漆蜡的76.04%升高至78.05%,油酸含量由17.44%降低至15.62%,相对应地,脱酸漆蜡饱和脂肪酸含量增加,不饱和脂肪酸含量降低,脱色、脱臭则对脂肪酸组成没有明显影响;脱酸漆蜡游离脂肪酸含量由毛漆蜡的15.25%降低至0.51%,甘油酯含量由75.49%升高至94.21%,脱色、脱臭对漆蜡甘油酯组成没有明显影响。与毛漆蜡相

比,0~60℃范围内,相同温度下精炼漆蜡的固体脂肪含量有所增加;漆蜡的熔化范围由20~55℃(毛漆蜡)变为30~60℃(精炼漆蜡);晶体形态由毛漆蜡的 β 晶型为主、少量 α 晶型,变为脱臭漆蜡的 β 晶型为主,少量 β' 晶型。DSC结果表明:漆蜡在熔化过程中有2个吸热峰,精炼漆蜡吸热峰右移,说明精炼漆蜡熔点升高;冷却过程中,在20~40℃4种漆蜡均有1个放热峰,在0~20℃毛漆蜡有2个放热峰,而脱酸、脱色、脱臭漆蜡只有1个放热峰。

参考文献:

- [1] 张婷婷,李艳,任红艳,等.漆树果实资源的开发和利用[J].中国生漆,2020,39(4):34-37.
- [2] 李晓旭,张强,武海棠,等.漆蜡乳液制备工艺的研究及其应用[J].应用化工,2019,48(5):989-994,1000.
- [3] 王成章,朱正明.我国漆籽资源的现状及开发利用前景[J].林业科技开发,2001(1):9-11.
- [4] 薛兴颖,周昊,张昌伟,等.漆蜡复配涂膜保鲜剂的制备及抗菌、保鲜作用研究[J].林产化学与工业,2019,39(3):123-128.
- [5] 付尚文,杨开泰,李俊燕.漆籽油制备生物柴油的发展现状及应用前景分析[J].中国生漆,2014,33(3):45-47.
- [6] 高志英,沙丽娜.傣族漆油饮食文化论[J].民族学刊,2015(5):54-63.
- [7] 李铭,王洪云,段安.高黎贡山傣族药食两用植物初探[J].云南中医中药杂志,2013,34(1):55-56.
- [8] SATO K. Crystallization behaviour of fats and lipids: a review[J]. Chem Eng Sci, 2001, 56(7): 2255-2265.
- [9] 董艳鹤,王成章,陈虹霞,等.漆蜡的吸附脱色工艺研究[J].林产化学与工业,2011,31(2):91-95.
- [10] 董艳鹤.漆蜡的物化特征及精制加工工艺研究[D].北京:中国林业科学研究院,2011.
- [11] 万兵,吴久容,杨光友,等.漆蜡提取与脱色研究[J].中国生漆,2018,37(1):41-43.
- [12] 李浩成,唐乙云,杨绍兵,等.基于GC-MS和PCA对怒江州4个主要产地及不同加工方式漆油成分分析[J].中国油脂,2020,45(9):92-96.
- [13] 董艳鹤,王成章,叶建中,等.漆蜡的提取工艺及其化学成分[J].北京林业大学学报,2010,32(4):256-260.
- [14] 王成章,王庆峰.漆蜡的理化特性及其化学成分研究[J].中国野生植物资源,2000(4):35-37.
- [15] 张冲,罗仓学,卢亚婷,等.GC-MS分析漆蜡和漆油脂肪酸组分[J].粮食与油脂,2011(3):15-17.
- [16] 任红艳,张娟妮,张婷婷,等.漆脂提取技术及其应用[J].中国生漆,2020,39(3):42-44,50.
- [17] 李泽泽,刘玉兰,马宇翔,等.2种脱酸工艺对米糠油甘油酯组成及3-氯丙醇酯和缩水甘油酯含量的影响[J].粮食与油脂,2020,33(1):34-39.
- [18] JANA S, MARTINI S. Physical characterization of crystalline networks formed by binary blends of waxes in soybean oil[J]. Food Res Int, 2016, 89: 245-253.
- [19] 史逸飞,刘春环,郑召君,等.小烛树蜡和日本木蜡对高油酸葵花籽油凝胶结晶行为的比较[J].中国油脂,2022,47(2):51-57.
- [20] CAMPBELL S D, GOFF H D, ROUSSEAU D. Comparison of crystallization properties of a palm stearin/canola oil blend and lard in bulk and emulsified form[J]. Food Res Int, 2002, 35(10): 935-944.
- [21] MARANGONI A G, WESDORP L H. Structure and properties of fat crystal networks [M]. 2nd ed. New York: CRC Press, 2012.
- [22] ROUSSEAU D, HODGE S M, NICKERSON M T, et al. Regulating the $\beta' \rightarrow \beta$ polymorphic transition in food fats [J]. J Am Oil Chem Soc, 2005, 82(1): 7-12.
- [23] BOURLIEU C, GUILLARD V, FERREIRA M, et al. Effect of cooling rate on the structural and moisture barrier properties of high and low melting point fats [J]. J Am Oil Chem Soc, 2010, 87(2): 133-145.
- [24] HIMAWAN C, STAROV V M, STAPLEY A G F. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization [J]. Adv Colloid Interface Sci, 2006, 122(1): 3-33.
- [25] 何丽兵.漆蜡漆油有机凝胶体特性研究[D].长沙:中南林业科技大学,2020.
- [26] HWANG H S, WINKLER - MOSER J K. Properties of margarines prepared from soybean oil oleogels with mixtures of candelilla wax and beeswax [J]. J Food Sci, 2020, 85(10): 3293-3302.
- [27] CHOI K, HWANG H, JEONG S, et al. The thermal, rheological, and structural characterization of grapeseed oil oleogels structured with binary blends of oleogelator [J]. J Food Sci, 2020, 85(10): 3432-3441.