

油脂结晶改良剂对底物油脂结晶行为的调控及其作用机制的研究进展

张露,张晴

(郑州轻工业大学食品与生物工程学院,郑州450002)

摘要:油脂及富含油脂食品(巧克力、冰淇淋、人造奶油等)的物理特性很大程度上取决于其脂肪的结晶状态。油脂结晶改良剂的添加可以影响底物油脂的结晶行为从而改变产品的质构,进而调控油脂结晶,使其应用于各种产品和工艺中。分别对单甘酯、甘二酯、甘三酯、蔗糖酯、聚甘油脂肪酸酯、磷脂、无机物等作为结晶改良剂对不同底物油脂的结晶调控效果进行综述,并对现阶段结晶改良剂的作用机制的研究成果进行了总结。结晶改良剂的种类和用量显著影响底物油脂的结晶行为,结晶改良剂与底物油脂中主要甘三酯的匹配性是调控底物油脂结晶的关键。要实现精准调控油脂结晶,仍有待更为深入的结晶机制研究。

关键词:结晶;油脂;改良剂;乳化剂;机制

中图分类号:TS221;TS225.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)08-0023-08

Research progress on the regulation and mechanisms of modifiers on the crystallization of oils

ZHANG Lu, ZHANG Qing

(School of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The physical properties of oils and oils rich foods (chocolate, ice cream, margarine, etc.) largely depend on the crystallization of fat. The addition of oil crystallization modifiers can affect the crystallization behavior of oils and change the texture of the products. Therefore, regulating crystallization of oils by adding modifiers can broaden their application in various products and processing. The effects of different modifiers such as monoglycerides, diglycerides, triglycerides, sucrose ester, polyglycerol fatty acid esters, phospholipids and inorganic substances on the crystallization of various substrate oils were reviewed, and the underlying crystallization mechanisms were summarized. The type and dosage of crystallization modifiers significantly affect the crystallization behavior of substrate oils. The matching between modifiers and the main triglycerides in substrate oils is the key to regulate the crystallization. To achieve precise regulation of oil crystallization, further research on the crystallization mechanism is needed.

Key words: crystallization; oil; modifier; emulsifier; mechanism

油脂是重要的工业和食品原料,是药品、食品以及家庭和个人护理产品中的重要成分。在大多数情

况下,这些产品中的油脂部分为结晶态,如巧克力、人造黄油、起酥油等含脂肪晶体的产品。结晶态赋予油脂特殊的物理特性,这些物理特性取决于油脂的甘三酯组成、同质多晶型、晶体粒径大小和结晶网络结构等多个因素^[1]。

控制油脂的结晶是一个重要的工业挑战。典型的应用场景有油脂不同熔点组分的分提工艺以及可可脂的调温工艺等。调温促使可可脂稳定在V型结

收稿日期:2022-05-26;修回日期:2023-05-14

基金项目:河南省科技攻关项目(222102110324);中原科技创新领军人才计划(224200510017)

作者简介:张露(1975),女,教授,博士,研究方向为食品物性学(E-mail:lulu@zzuli.edu.cn)。

晶,以得到具有特有脆度、口熔性和光泽感的巧克力制品^[2]。应用外部因素可以改变油脂的结晶动力学,从而改变油脂晶体的微观结构以及最终产品的功能性质^[1]。油脂结晶改良剂的使用是影响油脂结晶的最有效的外部因素之一。

目前,关于油脂结晶改良剂的研究仍偏重应用研究领域,结晶改良剂种类主要集中于单甘酯、甘二酯、磷脂、蔗糖酯等乳化剂,也有将高熔点甘三酯作为晶种的应用。此外,还有将特殊结构的无机物用于油脂结晶调控的尝试。这些研究涉及的油脂结晶改良剂和底物油脂的种类各有不同,同一种结晶改良剂对于不同底物油脂,以及不同结晶改良剂对于同一种底物油脂的作用效果均可能存在显著差异,甚至是促进结晶和抑制结晶这样完全相反的效果。因此,本文综述了近年来结晶改良剂用于调控油脂结晶的研究进展,按照结晶改良剂的种类归纳其调控底物油脂结晶的效果,通过对不同研究结果之间的分析对比,总结结晶改良剂的作用机制,为结晶改良剂的开发和油脂结晶的精准调控提供指导。

1 油脂结晶有机改良剂的调控

1.1 单甘酯

单甘酯是油脂中天然存在的微量成分,也是食品工业常用的乳化剂,将其用于调控油脂结晶行为的研究较为广泛。Basso 等^[3]研究发现,以单棕榈酸甘油酯和单山嵛酸甘油酯作为晶种,可促进棕榈油分子高熔点组分的聚集,提高结晶点,缩短结晶诱导时间,促进棕榈油的结晶,且并没有改变最终棕榈油的固体脂肪含量(SFC),同时,单棕榈酸甘油酯和单山嵛酸甘油酯的加入使棕榈油晶体粒径减小。而 Verstringe 等^[4]的研究却指出,随着单棕榈酸甘油酯添加比例的增大,棕榈油晶体粒径增大。孟宗等^[5]研究指出,单硬脂酸甘油酯的添加促进了氢化棕榈仁油硬脂的等温结晶,提高了结晶速率,且单硬脂酸甘油酯的促结晶效果优于 Span 60 和磷脂(HLB 7.5),3 种乳化剂的添加表现出不同的晶体成长机制。

Alfutimie 等^[6]研究发现,单硬脂酸甘油酯的加入使棕榈油和辛酸/癸酸甘三酯(Miglyol 812)的结晶温度升高并促进晶体向 β 晶型的转换,但对橄榄油的结晶温度和晶型没有显著影响。同时,单油酸甘油酯促进了 Miglyol 812 从 β' 晶型向 β 晶型的转化,但对于棕榈油和橄榄油则无显著影响。Silva 等^[7]在脂肪体系中加入不同种类单甘酯(单月桂酸甘油酯、单棕榈酸甘油酯、单油酸甘油酯),研究其对三棕榈酸甘油酯(PPP,P 代表棕榈酸)、三硬脂酸

甘油酯(SSS,S 代表硬脂酸)和三油酸甘油酯(OOO,O 代表油酸)结晶性能的影响。结果表明,不同种类的单甘酯的加入改变了甘三酯的结晶行为,将 3 种单甘酯加入到 OOO 中,均提高了结晶温度,促进了结晶,但整体结晶过程的时间被延长。需要指出的是,该研究中偏光显微图像观察到的结晶初始温度变化趋势和 DSC 结果存在差异。从 DSC 的结果看,当 3 种单甘酯添加量为 3% 时,对 PPP、SSS 和 OOO 的促结晶效果最佳,而当单甘酯添加量为 1% 时,对 SSS 的结晶具有显著的抑制效果,表现为结晶温度降低,结晶诱导时间延长,当单甘酯添加量为 5% 时,对 PPP 的结晶表现出明显的抑制作用。

Foubert 等^[8]将单硬脂酸甘油酯加入到乳脂中,发现在 22 °C 和 23.5 °C 条件下,添加单硬脂酸甘油酯提高了乳脂晶体生长速率,而在 25 °C 和 26.5 °C 条件下,添加 0.5% 单硬脂酸甘油酯晶体的生长速率降低,添加 1% 单硬脂酸甘油酯则提高了晶体的生长速率。叶丹等^[9]在牛油中添加单硬脂酸甘油酯,发现 SFC 无明显变化,但提高了结晶速率,缩短了结晶时间。Liu 等^[10]研究发现,在 30 °C 下添加单硬脂酸甘油酯显著提高了棕榈硬脂的结晶速率,并且随着单硬脂酸甘油酯添加量的增加,棕榈硬脂的结晶温度不断提高,SFC 增加。在 15、20、25、30 °C 4 个不同的等温结晶条件下,环境温度越高,单硬脂酸甘油酯提高结晶速率和 SFC 的效果越明显。偏光显微图像显示,添加 4% 的单硬脂酸甘油酯显著降低了晶体的尺寸,增加了球状晶体的密集性和均匀性。刘国琴等^[11]将不同量的单硬脂酸甘油酯添加到玉米油中制备凝胶(玉米油、去离子水和一定量的单硬脂酸甘油酯混合而成),结果发现,凝胶 SFC、熔点和结晶点均随着单硬脂酸甘油酯的添加而提高。Zhang 等^[12]研究指出,单山嵛酸甘油酯的添加提高了棕榈油和棕榈硬脂的结晶点,缩短了结晶诱导时间,减小了晶体尺寸,且延迟了棕榈硬脂由 β' 晶型向 β 晶型的转换。

按照单甘酯的种类,将上述文献中各单甘酯作为油脂结晶改良剂对不同底物油脂的结晶调控效果总结于表 1 中,其中,单甘酯按照脂酰基碳链长度逐渐增加的顺序排列。以上研究表明:单甘酯的加入总体表现出促进底物油脂的结晶,即显著提高结晶点和结晶速率。但不同的单甘酯与底物油脂组合会出现不同的效果,且受温度、单甘酯浓度以及单甘酯与底物油脂的酯酰基匹配度的影响,但其结晶动力学和分子层面的机制仍有待阐明。

表 1 单甘酯对底物油脂结晶的影响

单甘酯	底物油脂	添加量/%	结晶点	晶体粒径	SFC	参考文献
单月桂酸甘油酯	PPP	1,3,5	升高(3%) 降低(1%,5%)	增大(1%、3%) 减小(5%)		[7]
	SSS	1,3,5	降低	减小(1%) 增大(3%、5%)		[7]
	OOO	1,3,5	升高			[7]
单棕榈酸甘油酯	棕榈油	1	升高	减小	无变化	[3]
	棕榈油	1,2,4,8	升高	增大		[4]
	PPP	1,3,5	升高	增大(1%) 减小(3%、5%)		[7]
	SSS	1,3,5	降低(1%) 升高(3%、5%)	减小		[7]
	OOO	1,3,5	升高			[7]
	氢化棕榈仁油硬脂	1			增加	[4]
单硬脂酸甘油酯	棕榈油	25,50,75	升高			[6]
	橄榄油	25,50,75	无变化			[6]
	Miglyol 812	25,50,75	升高			[6]
	牛油	0.5,1,1.5,2			无明显变化	[9]
	棕榈硬脂	1,2,4	升高	减小(4%)	增加	[10]
	玉米油	8,10,12,14,16	升高		增加	[11]
单油酸甘油酯	棕榈油	25,50,75	无变化			[6]
	橄榄油	25,50,75	无变化			[6]
	Miglyol 812	25,50,75	升高			[6]
	PPP	1,3,5	升高(1%、5%) 降低(3%)	增大(1%) 减小(3%、5%)		[7]
	SSS	1,3,5	降低	减小(1%、5%) 增大(3%)		[7]
	OOO	1,3,5	升高			[7]
单山嵛酸甘油酯	棕榈油	1	升高	减小	无变化	[3]
	棕榈油	0.5,1,1.5,2	升高	减小		[12]
	棕榈硬脂	0.5,1,1.5,2	升高	减小		[12]

1.2 甘二酯

甘二酯具有促进或抑制油脂结晶的效果。王晓晨等^[13]将硬脂酸甘二酯与大豆油以不同比例混合,探究大豆油基甘二酯凝胶油的结晶性质。结果发现,随着硬脂酸甘二酯浓度的增加,大豆油的结晶时间缩短,结晶点、结晶焓值、SFC 不断升高,且晶体粒径逐渐减小、均匀性增强。Cheong 等^[14]研究了猪油基甘二酯对猪油和菜籽油共混物结晶性能的影响,结果发现,当添加 20% 和 50% 猪油基甘二酯后,共混物的结晶速率增大,结晶时间缩短。Miklos 等^[15]研究了猪油基甘二酯对猪油结晶和熔化的影响,结果发现,低添加量(1%、5%、10%、20%)的猪油基甘二酯降低了猪油的熔点并延缓其结晶。Saberi 等^[16]研究了棕榈酸甘二酯对棕榈油结晶特性的影响,结果发现,添加 2% 和 5% 的棕榈酸甘二酯可显著降低棕榈油的熔点和结晶速率,抑制晶体

成长。杨雪等^[17]研究发现,棕榈液油甘二酯与棕榈硬脂以 1:1 的比例混合,可使棕榈硬脂熔点、结晶点和结晶焓值降低。

1.3 甘三酯

甘三酯是天然油脂的主要成分,其酯酰基组成丰富多样,导致甘三酯化学结构和结晶行为也复杂多样,可作为油脂结晶改良剂调节不同底物油脂的结晶行为。早在 1989 年,Hachiya 等^[18]就发现 1,3-二硬脂酸-2-油酸甘油酯(SOS)、1,3-二山嵛酸-2-油酸甘油酯(BOB,B 代表山嵛酸)作为晶种显著促进了可可脂和黑巧克力的结晶。

三饱和脂肪酸甘油酯由于其熔点较高,常被作为促结晶剂。Basso 等^[3]研究了 PPP 添加于棕榈油的结晶改良效果,结果发现,高比例的 PPP 添加能缩短结晶诱导时间,显著提高结晶速率,但会使晶体的粒径变大,导致最终产品的固脂比例增高,并形成

β 晶型。Campos等^[19]研究了可可脂中添加SSS和三亚油酸甘油酯(LiLiLi, Li代表亚油酸)的效果, 结果发现:SSS迅速过冷, 使可可脂结晶时间缩短, 但延迟了转变为 β 晶型的时间; LiLiLi的熔点很低, 对结晶时间和结晶温度影响不大, 却加速了 β 晶型的转换。

Dibildox - Alvarado等^[20]将PPP、SSS分别与OOO、高油酸红花籽油、大豆油以质量比25:75混合, 考察PPP、SSS的促结晶作用。结果发现:PPP促进了高油酸红花籽油和大豆油成核, 而对OOO的成核速率无显著影响;SSS促进了大豆油成核, 但对OOO和高油酸红花籽油的成核速率无显著影响。Co等^[21]研究指出,SSS的添加提高了可可脂中的主要甘三酯SOS的成核速率。Vereecken等^[22]研究指出,PPP作为1,3-二棕榈酸-2-油酸甘油酯(POP)的晶种剂,其效果要好于SSS和SOS。

Bhaggan等^[23-24]研究了PPP、1,2-二硬脂酸-3-棕榈酸甘油酯(PSS)、1,3-二棕榈酸-2-硬脂酸甘油酯(PSP)混合后的相行为,探讨了PPP/PSS和PSS/PSP这两种混合物作为结晶改良剂的效果。结果表明,PPP/PSS和PSS/PSP这两种混合物体系均表现为低共熔态。PSP和PSS的热力学稳定晶型均为 β' 晶型,PSS/PSP混合物在任意比例都稳定于 β' 晶型,而当PPP/PSS混合物中PSS的比例大于30%时,混合物也稳定于 β' 晶型。因此,认为上述甘三酯的混合物可用于某些食用油脂中促 β' 晶型的生成和稳定。

Kim等^[25]研究了含高浓度山嵛酸的改良剂(主要甘三酯为PPS、PSS、SSS、BSP、SSB、BSA和BBS,其中A代表花生酸;山嵛酸含量41.7%,硬脂酸含量41.9%)对食用油脂成核的影响。结果表明,这种改良剂能使无水乳脂和棕榈油的成核速度显著加快。Mahisanunt等^[26]研究了PPP和SSS对椰子油结晶行为的影响,结果发现,在同一等温结晶条件下,SSS对椰子油促结晶作用强于PPP。由此可见,底物油与改良剂的脂肪酸链长差异对结晶行为有显著影响。脂肪酸链较长的改良剂具有较高的熔点,因而具有更好地改善结晶性能的潜力。Mahisanunt等^[27]研究发现,当晶种具有与底物油甘三酯晶体相似的亚晶胞尺寸,可通过模板效应促进甘三酯的结晶,即当两者之间的亚晶胞尺寸匹配良好时,可提高结晶速度。

1.4 蔗糖酯

蔗糖酯无毒无味,由脂肪酸和蔗糖酯化而成,具有亲水性(在单酯情况下)和疏水性(当酯化数大于

2时),可调控油脂的结晶行为。

Yuki等^[28]研究了不同脂肪酸组成的蔗糖聚酯对混合植物油(棕榈油、菜籽油、氢化大豆油)结晶行为的影响,结果发现,棕榈酸蔗糖聚酯和硬脂酸蔗糖聚酯可以促进混合植物油形成细小的结晶,月桂酸蔗糖聚酯可延缓结晶,而油酸蔗糖聚酯对结晶无显著影响。Garbolino等^[29]研究了月桂酸蔗糖酯、棕榈酸蔗糖酯、硬脂酸蔗糖酯对棕榈油结晶行为的影响,结果发现,添加蔗糖酯在5℃条件下保存1d后,不同蔗糖酯对晶体形态和粒径有显著影响,其中:月桂酸蔗糖酯促进晶体的成长,晶体呈典型的球状且粒径减小;棕榈酸蔗糖酯和硬脂酸蔗糖酯使棕榈油形成均匀致密且细小的晶体。陈寸红等^[30]研究了25℃等温结晶的条件下,不同脂肪酸组成的蔗糖酯对分提棕榈油混合物热熔性的影响,结果发现,与底物油脂中主要脂肪酸组成相近的棕榈酸蔗糖酯和硬脂酸蔗糖酯显著促进其结晶,晶体细小而密集,升高温度较容易熔化,而与底物油脂脂肪酸组成差异较大的月桂酸蔗糖酯则延缓其结晶,结晶速率显著减慢。

1.5 聚甘油脂肪酸酯

聚甘油脂肪酸酯是由聚甘油和脂肪酸酯化而成,是一类性能良好的乳化剂,在乳制品、肉制品、油脂等食品工业中应用广泛。亲油性的聚甘油脂肪酸酯具有促进晶体形成的作用,尤其是长链饱和脂肪酸系列聚甘油脂肪酸酯加速结晶的效果更为显著。

张露等^[31]研究了三聚甘油单硬脂酸酯(31S)和六聚甘油单硬脂酸酯(61S)对可可脂结晶特性的影响。结果发现:在冷却条件下,31S和61S可促进可可脂热力学亚稳定态晶型的形成和晶型转换,尤其促进可可脂II型晶型的形成;对可可脂进行调温时,31S和61S能够促进可可脂结晶从IV型向V型转变。Sakamoto等^[32]报道,添加聚山嵛酸甘油酯促进了棕榈油的成核,且添加聚山嵛酸甘油酯后棕榈油直接转换为 β' 晶型,无 α 晶型的出现。Saw等^[33]研究了不同浓度的聚甘油脂肪酸酯PGEmix-8(由棕榈酸、硬脂酸、油酸混合而成)对棕榈油结晶行为的影响,结果发现,加入0.1%和0.3%的PGEmix-8后成核率略低于对照组,成核有轻微延迟,在PGEmix-8添加量为0.7%时,晶体粒径显著减小。

1.6 磷脂

磷脂具有两亲性,是食品工业中功能最多的乳化剂之一。但它作为一种油脂结晶改良剂对油脂微观结构和结晶动力学方面作用的研究相对较少。

Miskandar 等^[34]将卵磷脂加入棕榈油和棕榈液油的混合物中,考察卵磷脂对油脂结晶行为的影响。结果表明,当卵磷脂的添加量为 0.03% 时,促进了混合物的结晶,而当卵磷脂的添加量在 0.06% ~ 0.09% 时,则表现为抑制结晶。Pernetti 等^[35]研究指出,卵磷脂和三硬脂酸山梨醇酯以 40:60 ~ 60:40 之间的比例混合,能对葵花籽油产生凝胶化作用,而单独添加 6% ~ 20% 的卵磷脂不能形成结构化凝胶。Svanberg 等^[36]研究发现,卵磷脂对可可脂结晶动力学有明显的影 响,可使晶体生长速率显著增加,成核位点增多,晶核分布更加均匀,能生成更稳定的 β 晶型。Chen 等^[37]研究指出,以 0.1% 水平添加饱和磷脂酰胆碱和磷脂酰乙醇胺于精炼可可脂以及熔融后再结晶的商品巧克力中,在无剪切的条件下快速冷却到 20 °C,可加速可可脂结晶并稳定于理想的 V 型,可简化巧克力的调温工序,结晶具有最佳微观结构、表面光泽和机械强度。

2 油脂结晶无机改良剂的调控

大多数油脂结晶改良剂都是疏水材料,具有脂肪酸部分或其他疏水化学结构。因此,普遍认为改良剂和油脂之间的同源性引起的疏水相互作用可能在促进油脂结晶中发挥积极作用。然而,已知杂质也会影响自然体系中的结晶,因此也有研究者在更广泛的范围内开始了寻求油脂结晶改良剂的探索。

Yoshikawa 等^[38-39]尝试拓宽油脂结晶改良剂的取材范围,将不具有碳链结构的无机物(滑石粉、碳纳米管和石墨)和有机物(可可碱、鞣花酸的二水合物和对苯二甲酸)纳入考察,结果发现,上述物质均在不改变油脂(三月桂酸甘油酯、PPP、三肉豆蔻酸甘油酯)熔化温度的情况下,提高了油脂冷却时的结晶温度。此外,初始晶体的同质多晶型也从亚稳态变为更稳定的晶型。偏光显微镜观察表明,结晶是在添加剂颗粒的表面开始的,添加剂大大促进了油脂的异相成核。研究者认为,油脂与添加剂之间的亲水相互作用也可以促进结晶。Yoshikawa 等^[40]研究指出,滑石粉颗粒可促进棕榈油基起酥油的结晶,并可改善结晶网络结构。Bayés - García 等^[41]研究了滑石粉对可可脂的促结晶作用,结果发现,随着滑石粉添加量的增加,可可脂结晶温度呈对数升高,且这种效应在较高的冷却速率下更加显著。这些异相成核效应表明了滑石粉具有调节可可脂结晶的应用潜力。需要指出的是,上述添加剂中滑石粉是 GB 2760—2014 中允许添加的食品添加剂,另外,原料中的天然有机成分以及包装成分迁移、加工过程中

残留等情况引入的有机以及无机物,同样会影响油脂的结晶过程。

3 油脂结晶改良剂可能的作用机制

油脂的结晶过程主要包括成核和晶体的成长。油脂结晶改良剂促进成核的方式有均相成核和异相成核。例如,滑石粉^[41]和熔点远高于底物油脂的结晶改良剂^[12]都是通过异相成核促进结晶的典型。油脂结晶改良剂对底物油脂成核和晶体成长的影响取决于内在因素和外部因素。其中内在因素可以归纳为分子结构层面上改良剂与底物甘三酯之间的匹配性。这种匹配性包括改良剂与底物甘三酯链长的相相似度^[26],改良剂结晶与底物甘三酯亚晶胞尺寸的匹配^[27],以及改良剂与底物甘三酯混合后的相行为变化^[24,42]。

无论是成核还是晶体成长阶段,过冷(本体相)和过饱和(溶液相)都是影响结晶的主要外部因素。当改良剂促使可结晶油脂分子的熔化温度升高时,因在给定温度下过冷度的增加,在本体相中产生促进结晶的效应。同样,当改良剂促使可结晶油脂在溶液相(通常是液体油)中的溶解度降低时,结晶速率也会增加。改良剂对体系热力学性质的影响方式取决于其与底物油脂的特定混合相行为。如果表现为不相容,如共晶混合物(eutectic),则降低体系的熔点,因此改良剂的存在可以降低结晶速率。另一方面,在改良剂熔点高于底物油脂的情况下,如果与底物可混溶,体系的熔点可能随着改良剂浓度的增加而升高,从而促进结晶。过饱和的影响,则存在一个由改良剂在底物油脂过冷液体中的溶解度所决定的临界浓度。以乳化剂为例,当乳化剂的溶解度较高或乳化剂的浓度低于溶解度限值时,在冷却期间乳化剂不能在底物油脂之前结晶,但可以通过乳化剂与底物油脂甘三酯分子之间的相互作用阻止甘三酯形成晶核。相反,如果乳化剂的溶解度较低或其浓度高于溶解度限值时,它可能在底物油脂之前结晶,在这种情况下,乳化剂可以作为“模板”促进底物油脂结晶。因此,可以通过增加乳化剂长链饱和脂肪酸的比例来降低乳化剂在油脂过冷液体中的溶解度。相反,当增加不饱和脂肪酸的比例时,乳化剂的溶解性增强。

油脂结晶改良剂对成核和晶体成长的可能影响机制如图 1 所示。当改良剂在从团簇转变为晶核的过程中干扰晶核的形成时,成核会受到阻滞,这可以被称为去团簇(de-clustering);相反,当改良剂作为模板(templating)促进临界晶核的形成时,成核被促进。在晶体成长的过程中,当改良剂阻挡在晶体表

面的生长位点,影响晶体对甘油三酯分子的吸附时(称为“中毒”),晶体成长可能会被阻滞;而当改良剂产生新的生长位点时,晶体生成被促进。改良剂影响成核和晶体成长,在油脂结晶网络形成的过程中体现在晶核的数量、晶体颗粒的大小分布、油脂晶体网络的同质多晶型及其转换、晶体间相互作用等诸多方面。

然而,油脂结晶改良剂影响油脂结晶的机制仍有许多问题有待解决,例如:成核之前改良剂与底物油脂甘油三酯分子间的相互作用,亲水或疏水相互作用如何影响成核,改良剂的晶核“模板”与底物油脂甘油三酯结晶之间的相互作用及表界面能的变化对临界晶核形成的影响等。

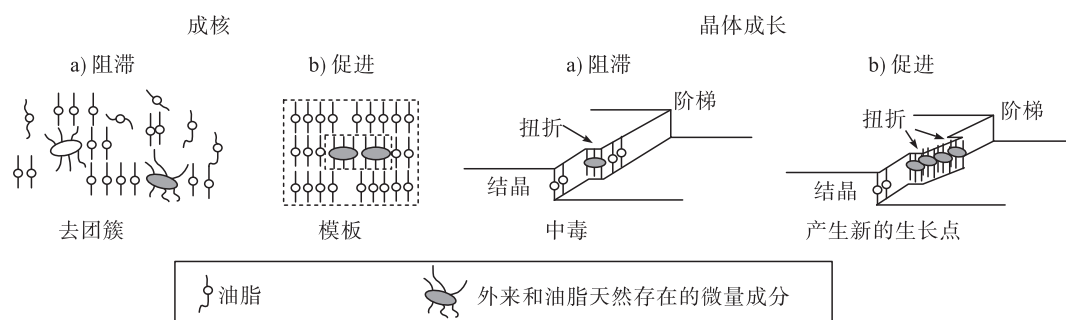


图1 油脂结晶改良剂作用于成核和晶体成长的可能机制(参照文献[1,43]整理)

3 结语

由于油脂结晶对于产品的重要性以及其自身的复杂性,精准控制油脂的结晶行为已经成为当前专用油脂和食品工业中亟待解决的问题。研究表明,油脂中的微量成分、乳化剂,原料中的某些有机成分,以及包装材料和加工残留混入的物质,都可能显著改变油脂的结晶行为。对促结晶机制的充分掌握,是实现油脂结晶调控的前提。目前,分子层面上油脂结晶改良剂对晶核形成和晶体成长的作用机制仍有待揭示。

从食品安全的角度考虑,单甘酯、甘二酯、甘油三酯、磷脂等作为食品用油脂结晶改良剂具有良好的发展前景,其脂肪酸组成的多样性可为结晶改良剂的设计提供丰富的选择。随着产品市场的不断细分和结晶机制研究的深入,根据功能需求精准设计和选择油脂结晶改良剂是未来的发展方向。

参考文献:

- [1] SATO K. Crystallization of lipids [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2018.
- [2] 张露, 陈俭春, 李学红. 甘油三酯结晶特性的研究进展[J]. 中国油脂, 2017, 42(9): 72-77.
- [3] BASSO R C, RIBEIRO A P B, MASUCHI M H, et al. Tripalmitin and monoacylglycerols as modifiers in the crystallisation of palm oil[J]. Food Chem, 2010, 122(4): 1185-1192.
- [4] VERSTRINGE S, DANTHINE S, BLECKER C, et al. Influence of monopalmitin on the isothermal crystallization mechanism of palm oil[J]. Food Res Int, 2013, 51(1): 344-353.
- [5] 孟宗, 耿温馨, 王风艳, 等. 乳化剂对氢化棕榈仁油硬脂等热结晶行为影响研究[J]. 粮食与油脂, 2013, 26(10): 50-52.
- [6] ALFUTIMIE A, AL-JANABI N, CURTIS R, et al. The effect of monoglycerides on the crystallization of triglyceride[J]. Colloids Surf A: Phys Eng Aspects, 2016, 494: 170-179.
- [7] SILVA R C, MARTINI D S, MARUYAMA J M, et al. Crystallization of monoacylglycerols and triacylglycerols at different proportions: kinetics and structure[J]. Int J Food Prop, 2017, 20(1): 385-398.
- [8] FOUBERT I, VANHOUTTE B, DEWETTINCK K. Temperature concentration dependent effect of partial glycerides on milk fat crystallization[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2010, 106(8): 531-539.
- [9] 叶丹, 王传明, 李稼, 等. 单甘酯及冷却温度对牛油样品特性的影响[J]. 食品与机械, 2022, 38(1): 190-194.
- [10] LIU L, LI L, WAN L, et al. Addition of glyceryl monostearate affects the crystallization behavior and polymorphism of palm stearin[J]. Bioproc Biosyst Eng, 2021, 44(5): 941-949.
- [11] 刘国琴, 南阳, 刘新旗. 单甘酯添加量对油脂凝胶物理性质与晶体结构的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2016, 44(11): 1-6.
- [12] ZHANG L, CHEN Z H, ZHANG Q, et al. Monobehenin and tribehenin as modifiers in the crystallization of palm oil and palm stearin[J/OL]. Eur J Lipid Sci Tech, 2022, 124(5): 210020[2022-05-26]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.202100220>.
- [13] 王晓晨, 杨雪, 陈琼, 等. 大豆油基甘油二酯凝胶油的制备与表征研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(1): 60-65.

- [14] CHEONG L Z, ZHANG H, XU Y, et al. Physical characterization of lard partial acylglycerols and their effects on melting and crystallization properties of blends with rapeseed oil [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57 (11): 5020 – 5027.
- [15] MIKLOS R, ZHANG H, LAMETSCH R, et al. Physicochemical properties of lard – based diacylglycerols in blends with lard [J]. *Food Chem*, 2013, 138 (1): 608 – 614.
- [16] SABERI A H, LAI O M, TORO – VAZQUEZ J F. Crystallization kinetics of palm oil in blends with palm – based diacylglycerol [J]. *Food Res Int*, 2011, 44 (1): 425 – 435.
- [17] 杨雪, 刘尊, 宋佳, 等. 基于甘油二酯塑性脂肪的结晶特性和相容性研究 [J]. *中国油脂*, 2017, 42 (7): 24 – 29.
- [18] HACHIYA I, KOYANO T, SATO K. Seeding effects on solidification behavior of cocoa butter and dark chocolate. I. Kinetics of solidification [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1989, 66 (12): 1757 – 1762.
- [19] CAMPOS R, OLLIVON M, MARANGONI A G. Molecular composition dynamics and structure of cocoa butter [J]. *Cryst Growth Des*, 2015, 15 (1): 205 – 217.
- [20] DIBILDOX – ALVARADO E, LAREDO T, TORO – VAZQUEZ J F, et al. Pre – nucleation structuring of TAG melts revealed by fluorescence polarization spectroscopy and molecular mechanics simulations [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2010, 87 (10): 1115 – 1125.
- [21] CO E D, GHAZANI S M, PINK D A, et al. Heterogeneous nucleation of 1, 3 – distearoyl – 2 – oleoylglycerol on tristearin surfaces [J]. *ACS Omega*, 2019, 4 (4): 6273 – 6282.
- [22] VERECKEN J, FOUBERT I, SMITH K W, et al. Effect of SatSatSat and SatOSat on crystallization of model fat blends [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2009, 111 (3): 243 – 258.
- [23] BHAGGAN K, SMITH K W, BLECKER C, et al. Binary mixtures of tripalmitoylglycerol (PPP) and 1, 3 – dipalmitoyl – 2 – stearoyl – sn – glycerol (PSP): polymorphism and kinetic phase behavior [J/OL]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2018, 120 (3): 1700306 [2022 – 05 – 26]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201700306>.
- [24] BHAGGAN K, SMITH K W, BLECKER C, et al. Polymorphism and kinetic behavior of binary mixtures of trisaturated triacylglycerols containing palmitic and stearic acid under non – isothermal conditions [J/OL]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2018, 120 (9): 1800072 [2022 – 05 – 26]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201800072>.
- [25] KIM G Y, MARANGONI A G. Engineering the nucleation of edible fats using a highbehenic acid stabilizer [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2017, 199 (10): 1 – 13.
- [26] MAHISANUNT B, HONDOH H, UENO S. Effects of tripalmitin and tristearin on crystallization and melting behavior of coconut oil [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2019, 96 (4): 391 – 404.
- [27] MAHISANUNT B, HONDOH H, UENO S. Coconut oil crystallization on tripalmitin and tristearin seed crystals with different polymorphs [J]. *Cryst Growth Des*, 2019, 20 (8): 4980 – 4990.
- [28] YUKI A, MATSUDA K, NISHIMURA A. Effect of sucrose polyesters on crystallization behavior of vegetable shortening and margarine fat [J]. *J Japan Oil Chem Soc*, 1990, 39 (4): 236 – 244.
- [29] GARBOLINO C, BARTOCCINI M, FIOTER E. The influence of emulsifiers on the crystallization behavior of a palm oil – based blend [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2005, 107 (9): 616 – 625.
- [30] 陈寸红, 张虹, 毕艳兰, 等. 蔗糖酯对分提棕榈油混合物等温结晶及热熔性的影响 [J]. *中国油脂*, 2013, 38 (11): 37 – 42.
- [31] 张露, 陈俭春, 黄宗森, 等. 聚甘油脂肪酸酯对可可脂结晶特性的影响 [J]. *中国油脂*, 2018, 43 (4): 42 – 47.
- [32] SAKAMOTO M, MARUO K, KURIYAMA J, et al. Effects of adding polyglycerol behenic acid esters on the crystallization of palm oil [J]. *J Oleo Sci*, 2003, 52 (12): 639 – 645.
- [33] SAW M H, HISSHAMUDDIN E, CHONG C L, et al. Effect of polyglycerol esters additive on palm oil crystallization using focused beam reflectance measurement and differential scanning calorimetry [J]. *Food Chem*, 2017, 214 (1): 277 – 284.
- [34] MISKANDAR M S, CHE MAN B, ABDUL RAHMAN R, et al. Effects of emulsifiers on crystallization properties of low – melting blends of palm oil and olein [J]. *J Food Lipids*, 2006, 13 (1): 52 – 72.
- [35] PERNETTI M, VAN MALSEN K, KALNIN D, et al. Structuring edible oil with lecithin and sorbitan tri – stearate [J]. *Food Hydrocolloid*, 2007, 21 (5/6): 855 – 861.
- [36] SVANBERG L, AHRNE L, LOREN N, et al. Effect of sugar, cocoa particles and lecithin on cocoa butter crystallisation in seeded and non – seeded chocolate model systems [J]. *J Food Eng*, 2011, 104 (1): 70 – 80.
- [37] CHEN J, GHAZANI S M, STOBBS J A, et al. Tempering of cocoa butter and chocolate using minorlipidic components [J]. *Nat Commun*, 2021, 12: 1 – 9.

由图4可知,总体而言空白对照的过氧化值最高,阳性对照的过氧化值最低,而亚硒酸钠与老鹰茶黄酮复配加入山茶油中,与单独加入老鹰茶黄酮和单独加入亚硒酸钠相比,单独加入老鹰茶黄酮的油样过氧化值最高,其次是单独加入4 $\mu\text{g/g}$ 与5 $\mu\text{g/g}$ 亚硒酸钠的油样,亚硒酸钠与老鹰茶黄酮复配的油样过氧化值最低,其中5 $\mu\text{g/g}$ 亚硒酸钠与老鹰茶黄酮复配的抗氧化效果优于4 $\mu\text{g/g}$ 亚硒酸钠与老鹰茶黄酮复配的。综上,亚硒酸钠与老鹰茶黄酮复配对山茶油的抗氧化效果优于单一组分,且复配组中亚硒酸钠加入量越多,抗氧化效果越好,但仍远低于TBHQ。

3 结论

硒代蛋氨酸、甲基硒代半胱氨酸和亚硒酸钠对山茶油均有抗氧化效果,且加入量越高,抗氧化效果越好。硒代蛋氨酸、甲基硒代半胱氨酸和亚硒酸钠分别与老鹰茶黄酮复配使用时,硒代蛋氨酸和亚硒酸钠与老鹰茶黄酮复配对山茶油的抗氧化效果均优于单一组分,而甲基硒代半胱氨酸与老鹰茶黄酮复配对山茶油的抗氧化效果优于单独使用老鹰茶黄酮,但逊于单独使用甲基硒代半胱氨酸。不同的硒与老鹰茶黄酮复配对山茶油的抗氧化效果不同。

参考文献:

[1] 秦昭,冯堃,王文蜀. 中国传统民族老鹰茶黄酮类成分研究进展[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(2): 173-177.

[2] 陈玉璞,程文明,李俊. 老鹰茶中黄酮类化学成分分析[J]. 安徽医科大学学报, 2008, 43(1): 65-67.

[3] 陆维丽,陈玉璞,汤文建,等. HPLC法测定老鹰茶中主要黄酮的含量[J]. 安徽医科大学学报, 2009, 44(5): 653-654.

[4] 夏欢. 老鹰茶抗氧化活性物质基础研究[D]. 武汉:华中农业大学, 2016.

[5] 戴前莉,朱恒星,卢敏,等. 老鹰茶开发利用现状及产业化发展对策[J]. 现代农业科技, 2022(5): 195-199.

[6] 计红芳,张令文,张磊,等. 微波辅助提取老鹰茶总黄酮及其抑菌活性研究[J]. 河南科技学院学报(自然科学版), 2011, 39(6): 27-31.

[7] 计红芳,南海娟,张令文,等. 老鹰茶总黄酮的提取工艺及抗氧化活性研究[J]. 中国食品添加剂, 2011(2): 121-125.

[8] 周维晨. 老鹰茶总黄酮中黄酮类单体对TGF- β 1诱导的肝星状细胞增殖的影响及部分机制研究[D]. 合肥:安徽医科大学, 2010.

[9] 刘芳印. 硒的生物酶与抑癌机制研究进展[J]. 右江医学, 2008(5): 620-622.

[10] 邵世和,孙丽媛. 微量元素硒与肿瘤的关系[J]. 北华大学学报(自然科学版), 2003(3): 223-226.

[11] BROWN K, ARTHUR J. Selenium, selenoproteins and human health: a review[J]. Public Health Nutr, 2001, 4(2b): 593-599.

[12] 钟小荣. 山茶油营养价值和发展研究[J]. 中国食品工业, 2021(22): 72-75, 128.

[13] 冯小刚,骆文进,王丽英. 山茶油脂脂肪酸组成及微量活性物质测定[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(12): 61-65.

[14] 肖菁,吴卫国,彭思敏. 食用油抗氧化剂及其安全性研究进展[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(9): 10-13, 17.

[15] 魏红艳,张玉斌,石岩. 3种天然抗氧化剂在双低菜籽油中的抗氧化效果[J]. 中国油脂, 2022, 47(3): 38-40.

[16] 杨凯丽,卓锐文,肖圆圆,等. 硒与茶多酚的协同生物学效应及其在动物生产中的应用[J]. 动物营养学报, 2021, 33(1): 68-76.

[17] 陆维丽. 老鹰茶总黄酮的制备工艺及主要成分含量测定的研究[D]. 合肥:安徽医科大学, 2009.

[18] 杨晓凤,韩梅,胡莉. 分光光度法测定老鹰茶中黄酮类化合物[J]. 西南农业学报, 2011, 24(3): 1234-1235.

(上接第29页)

[38] YOSHIKAWA S, KIDA H, SATO K. Promotional effects of new types of additives on fat crystallization[J]. J Oleo Sci, 2014, 63(4): 333-345.

[39] YOSHIKAWA S, KIDA H, SATO K. Fat crystallization with talc particles is influenced by particle size, concentration, and cooling rate[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2015, 117(6): 858-868.

[40] YOSHIKAWA S, KIDA H, MATSUMURA Y, et al. Adding talc particles improves physical properties of palm oil-based shortening[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2016, 118(7): 1007-1017.

[41] BAYÉS-GARCÍA L, YOSHIKAWA S, AGUILAR-JIMÉNEZ M, et al. Heterogeneous nucleation effects of talc particles on polymorphic crystallization of cocoa butter[J]. Cryst Growth Des, 2022, 22(1): 213-227.

[42] ZHANG L, WEI K J, CHEN J C. Effect of *cis-trans* isomerization on the crystallization behavior of triacylglycerols[J]. Cryst Growth Des, 2020, 20(3): 1655-1664.

[43] SHIMAMURA K, UENO S, MIYAMOTO Y, et al. Effects of polyglycerine fatty acid esters having different fatty acid moieties on crystallization of palm stearin[J]. Cryst Growth Des, 2013, 13(11): 4746-4754.