

棉籽油硬脂化学酯交换改性及其品质特性研究

侯鹏飞, 李利君, 杨国龙, 杨瑞楠, 刘 伟

(河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001)

摘要:旨在为棉籽油硬脂的开发利用提供理论依据,以甲醇钠为催化剂,采用化学酯交换法对棉籽油硬脂进行改性,采用单因素实验考察了反应温度、催化剂添加量、反应时间对酯交换产物滑动熔点(SMP)和 20℃ 时的固体脂肪含量(20℃-SFC)的影响,对酯交换产物相关指标进行了分析,并研究了脱臭对酯交换产物中环丙烯脂肪酸(CPFA)含量的影响。结果表明:棉籽油硬脂酯交换反应最佳工艺条件为反应温度 80℃、催化剂添加量 0.1%、反应时间 30 min,在此工艺条件下酯交换产物的 SMP 和 20℃-SFC 分别为 40.1℃ 和 20.57%;相比于棉籽油硬脂,酯交换产物的 SMP 升高,酸值和过氧化值降低,塑性范围变宽,SUU 型甘油三酯含量升高;脱臭处理能够有效降低酯交换产物中的 CPFA 含量,由脱臭前的 96.51 mg/kg 最低可降至脱臭后的 44.05 mg/kg,同时 Halphen 定性实验结果为阴性。综上,酯交换棉籽油硬脂可用于起酥油基料油。

关键词:棉籽油硬脂;化学酯交换;环丙烯脂肪酸

中图分类号:TS225.1;TQ644.2 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2025)07-0027-07

Chemical interesterification modification of cottonseed oil stearin and its quality characteristics

HOU Pengfei, LI Lijun, YANG Guolong, YANG Ruinan, LIU Wei

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

Abstract: In order to provide a theoretical basis for the development and utilization of cottonseed oil stearin, the cottonseed oil stearin was modified by chemical interesterification with sodium methoxide as catalyst, the effects of reaction temperature, catalyst dosage and reaction time on the slip melting point (SMP) and solid fat content at 20℃ (20℃-SFC) of the product were investigated by single factor experiment. The relevant indicators of the interesterification product were investigated. The effect of deodorization on the content of cyclopropylene fatty acid (CPFA) in the interesterification product was further studied. The results showed that the optimal interesterification conditions were obtained as follows: reaction temperature 80℃, catalyst dosage 0.1% and reaction time 30 min. Under these conditions, the SMP and 20℃-SFC of the interesterification product were 40.1℃ and 20.57%, respectively. Compared with cottonseed oil stearin, the SMP of the interesterification product was elevated, the acid value and peroxide value were reduced, the plasticity range was broadened, and the content of SUU-type triglycerides was elevated. The deodorization was able to effectively reduce the content of CPFA in the interesterification product, which was reduced from 96.51 mg/kg to as low as 44.05 mg/kg, while the Halphen qualitative test was shown to be negative. In conclusion, interesterified cottonseed oil stearin is reliable as a raw material for the preparation of shortening.

Key words: cottonseed oil stearin; chemical interesterification; cyclopropylene fatty acid

收稿日期:2024-04-18;修回日期:2025-04-03

基金项目:国家自然科学基金项目(32302131)

作者简介:侯鹏飞(1998),女,硕士研究生,研究方向为油料副产物加工与高值化利用(E-mail)2927882163@qq.com。

通信作者:刘 伟,教授,硕士生导师(E-mail)liuwei820307@126.com。

我国是棉花生产和种植大国,棉籽产量丰富,2022 年国内棉籽油产量达到 148.4 万 t,而棉籽油硬脂(COS)作为一级棉籽油精炼加工过程中的副产

物,产量约37万t^[1]。COS富含棕榈酸和亚油酸,并具有 β' 结晶倾向,是制备起酥油的良好原料,在油脂行业受到广泛关注^[2-3]。然而,COS自身塑性较差,难以满足起酥油加工性能要求,因此需对其进行改性处理。棉籽油中含有约0.94%的环丙烯脂肪酸(CPFA),其是影响棉籽(油)利用率的第二大抗营养因子,过量摄入会危害动物(如畜禽)的健康^[4-6]。总体来看,目前对COS资源的利用程度还有待提升。

酯交换技术是重要的油脂改性方法之一,其通过改变油脂甘三酯(TAG)上脂肪酸分布进而改善油脂的物理化学性质和营养特性,目前被广泛应用于起酥油、人造奶油、类可可脂等油脂制品的制备,从而拓宽这些油脂制品在食品中的应用范围^[7]。同时,油脂在酯交换反应过程中不会产生反式脂肪酸,受到生产商及消费者的青睐^[8]。化学酯交换相对于酶促酯交换具有催化效率高、成本低、技术成熟等优点,常用的化学催化剂包括强碱(如氢氧化钠)、碱性氧化物以及醇钠(如甲醇钠)等^[9]。其中,甲醇钠是一种高效的碱性催化剂,相较于其他碱性催化剂表现出更强的酯交换反应活性,并且在较低温度(50~90℃)下仍能保持较高的活性,因此被广泛应用于实际生产中^[10]。

目前,关于COS的改性研究不断涌现。黄璜^[11]以COS和辛酸为底物,采用sn-1,3位定向脂肪酶作催化剂,制备了富含亚油酸和辛酸的结构脂质。Su等^[12]以棕榈硬脂、亚麻籽油和COS为原料,通过酶法酯交换制备出具有理想的理化特性且 $\omega-6/\omega-3$ 多不饱和脂肪酸比例为1:1~4:1的塑性脂肪。王辉^[13]将棕榈硬脂与COS进行化学酯交换,确定最佳反应配比(质量比)为1:1.25,得到的酯交换产物的 β' 晶型明显增强,适合作为零反式脂肪酸起酥油基料油。宋振佳^[14]将棉籽油与全氢化棉籽油(质量比2:3)进行酶法酯交换反应后与COS按质量比3:7进行复配,得到零反式脂肪酸烘焙型起酥油。COS的利用价值在很大程度上受到CPFA含量或Halphen定性实验(专门检测棉籽油及其制品中CPFA的方法)结果的影响。CPFA分子中环丙烯结构在高温下不太稳定,因此脱臭处理可以裂解CPFA,然而现有研究对COS利用过程中CPFA的含量变化鲜有关注。

因此,本文以甲醇钠为催化剂,对COS进行化学酯交换改性,探究反应温度、反应时间、催化剂添加量对COS化学酯交换反应的影响,对酯交换产物品质特性进行研究,并研究了脱臭对酯交换产物中

CPFA含量的影响,以期为推动以COS为原料生产塑性脂肪等油脂产品提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

COS(滑动熔点19℃,主要脂肪酸为38.26%棕榈酸、12.58%油酸及46.21%亚油酸),由新疆某棉籽油加工企业提供。甲醇钠(纯度>97%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;正己烷(色谱纯),硫磺粉、无水柠檬酸、无水硫酸钠、异丙醇、二硫化碳、吡啶(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;乙醚(分析纯),天津市富宇精细化工有限公司。

1.1.2 仪器与设备

BSA224S分析天平,赛多利斯科学仪器有限公司;RCT基本型数显恒温磁力搅拌器,艾卡(IKA)仪器设备公司;2XZ-2旋片式真空泵,临海市谭氏真空设备有限公司;WGL-125B真空干燥箱,河南泰斯仪器有限公司;NF3634低温冷却液循环泵,北京五洲东方科技发展有限公司;MiniSpec Mq20低场脉冲核磁共振仪,布鲁克(北京)科技有限公司;7890A/5975C型气相色谱-质谱联用仪,美国Agilent公司;E2695-UV2475型液相色谱仪,美国Waters公司。

1.2 实验方法

1.2.1 酯交换反应

称取一定量完全熔化的COS于烧瓶中,在真空条件下加热至120℃,脱水脱气处理60min后,将温度调整至反应温度,迅速加入一定量催化剂,并在真空状态下搅拌反应一定时间。反应结束后,加入质量分数5%的柠檬酸水溶液终止反应,将反应液转移至分液漏斗中,用温水水洗至中性(pH7),以除去多余的柠檬酸以及皂化物等,最后经真空干燥得到酯交换产物,在4℃下冷藏待测。

1.2.2 滑动熔点(SMP)测定

参照GB/T 24892—2010《动植物油脂在开口毛细管中熔点(滑点)的测定》进行测定。

1.2.3 固体脂肪含量(SFC)测定

参照AOCS Cd 16b-93方法测定SFC。将完全熔化的油样装入专用核磁管中〔样品高度(4±1cm)〕,在80℃下保温30min以消除结晶记忆,立即放入0℃液体浴中冷却90min,测其SFC,并每隔5℃恒温30min,测定油脂在0~50℃范围内的SFC。

1.2.4 基本理化指标测定

酸值,参照GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》;过氧化值,参照GB

5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》。

1.2.5 TAG 组成分析

参照文献[15]的方法采用反相高效液相色谱法测定 TAG 组成。将油样熔化后,取 20 mg 于 10 mL 离心管中,加入 3 mL 色谱级正己烷,涡旋振荡溶解后用 0.22 μm 滤膜过滤后进样分析。

色谱条件:Symmetry C18 色谱柱(250 mm $\times$ 4.6 mm $\times$ 5 μm);流动相 A 为乙腈,流动相 B 为异丙醇(A、B 相体积比 58:42);洗脱时间 45 min;流速 0.8 mL/min;柱温 40 $^{\circ}\text{C}$;进样量 10 μL ;蒸发光检测器,喷雾器温度 15 $^{\circ}\text{C}$;漂移管温度 55 $^{\circ}\text{C}$;空气发生器压力 70 MPa;增益 5。

1.2.6 脱臭实验

称取一定量 COS 酯交换产物于三口烧瓶中,加入磁力转子,连接脱臭装置,启动真空泵后并检查装置气密性。将油样预热至 80 $^{\circ}\text{C}$,同时在真空环境下搅拌升温,升至 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上时开始通入水蒸气。通过调节蒸汽量使油样在蒸汽作用下进行汽提,继续升温至所需温度,并在该温度下保持一段时间以完成脱臭过程。脱臭结束后,关闭蒸汽通入停止加热,使油样在搅拌状态下自然冷却。当油样温度降至 70 $^{\circ}\text{C}$ 以下时,关闭真空泵和冷却水,破除真空,得到脱臭油。

1.2.7 Halphen 实验

参照 Putland^[16]的方法对 CPFA 进行定性检测。取约 5 mL 样品于试管中,加入 5 mL 1 g/100 mL 硫磺粉二硫化碳溶液,混合均匀。滴加 2 滴吡啶于试管中摇匀,将试管置于食盐水中,缓慢加热至盐水开始沸腾,40 min 后取出试管观察溶液颜色变化。溶液呈红色/橘红色为阳性(CPFA 存在),溶液呈无色或淡黄色为阴性。

1.2.8 CPFA 含量的测定

样品处理:取 10 ~ 50 mg(精确至 0.1 mg)样品于 10 mL 离心管中,加入 3 mL 带有内标的正己烷(内标质量浓度为 0.001 mg/mL),充分溶解后加入 4 mL 0.5 mol/L 的甲醇钠溶液,涡旋 3 min,离心分离,并用无水硫酸钠除去上清液中痕量水分,用 0.22 μm 有机滤膜过滤后进气相色谱-质谱(GC-MS)分析。

GC 条件:HP-5 色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm);柱温 180 $^{\circ}\text{C}$;进样口温度 240 $^{\circ}\text{C}$;分流进样,分流比 20:1;进样量 1 μL ,流速 1.0 mL/min;升温程序为初始温度 180 $^{\circ}\text{C}$,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$,再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 240 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 2 min。

MS 条件:离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$;四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$;溶剂延迟时间 4 min;扫描方式为选择离子扫描(SIM),选择离子的质荷比(m/z)81.1。

采用内标法进行定量分析,质谱图经质谱检索库检索进行定性。

1.2.9 数据处理与分析

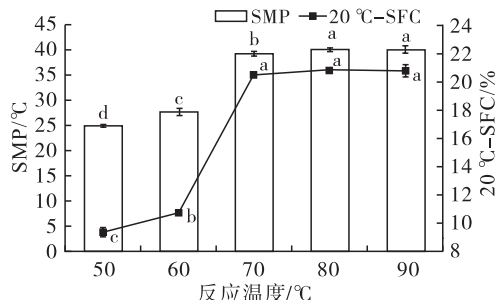
所有数据均至少重复 3 次,结果以“平均值 $\pm$ 标准偏差”的形式表示。采用 Origin 2022 软件对实验数据进行处理及绘图,结合 IBM SPSS Statistics 20 软件进行单因素方差分析以确定差值的显著性, $p < 0.05$ 表示各个组分存在显著差异。

2 结果与讨论

2.1 酯交换反应单因素实验

2.1.1 反应温度对酯交换反应的影响

反应温度是影响酯交换反应的一个重要因素,对酯交换的速率与反应程度有直接影响^[17]。在甲醇钠添加量 0.1%(以 COS 质量计)、反应时间 60 min 的条件下,考察不同反应温度(50、60、70、80、90 $^{\circ}\text{C}$)对酯交换产物的 SMP 和 20 $^{\circ}\text{C}$ 时的 SFC(20 $^{\circ}\text{C}$ -SFC)的影响,结果见图 1。



注:同一指标不同字母表示存在显著差异($p < 0.05$)。下同

Note: Different letters for the same index indicate significant differences ($p < 0.05$). The same below

图 1 反应温度对酯交换反应的影响

Fig.1 Effect of reaction temperature on the interesterification reaction

由图 1 可以看出,随着反应温度的升高,酯交换产物的 SMP 和 20 $^{\circ}\text{C}$ -SFC 均先显著升高,随后趋于稳定。在反应温度较低(50 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$)时,酯交换产物的 SMP 由 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 27.7 $^{\circ}\text{C}$,20 $^{\circ}\text{C}$ -SFC 由 9.36% 升高至 10.75%,增幅均较小,这是因为低温下酯交换反应程度低,反应不完全;当反应温度升高到 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,酯交换产物的 SMP 和 20 $^{\circ}\text{C}$ -SFC 显著升高,分别达到 40.2 $^{\circ}\text{C}$ 和 20.87%,说明此温度下甲醇钠催化活性强,促使体系内高熔点 TAG 含量增加,导致酯交换产物的 SMP 和 20 $^{\circ}\text{C}$ -SFC 增大;当反应温度继续升高至 90 $^{\circ}\text{C}$ 时,温度对酯交换产物的

SMP 和 20℃ - SFC 影响不显著,说明酯交换反应已达到热力学平衡。考虑到过高的温度会造成热量浪费和能耗增加,选取 80℃ 作为酯交换反应的最佳反应温度。

2.1.2 催化剂添加量对酯交换反应的影响

在反应温度 80℃、反应时间 60 min 的条件下,考察不同甲醇钠添加量(0.05%、0.075%、0.1%、0.15%、0.2%)对酯交换产物 SMP 和 20℃ - SFC 的影响,结果见图 2。

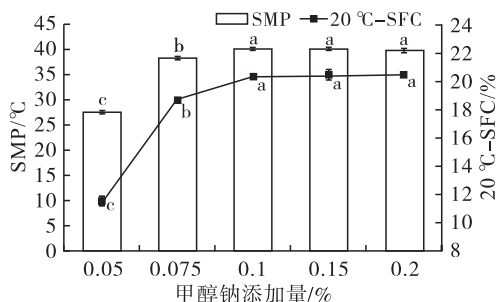


图2 甲醇钠添加量对酯交换反应的影响

Fig. 2 Effect of sodium methoxide dosage on the interesterification reaction

由图 2 可知,当甲醇钠添加量由 0.05% 增加至 0.075% 时,酯交换产物的 SMP 由 27.5℃ 急剧升高至 38.3℃,20℃ - SFC 由 11.38% 迅速增加至 18.72%。这是因为随着甲醇钠添加量的增加,促进了底物与催化剂的接触,提高了酯交换反应效率。甲醇钠添加量增加至 0.1% 时,酯交换产物的 SMP 由 38.3℃ 缓慢升高至 40.1℃,20℃ - SFC 由 18.72% 缓慢增加至 20.37%。继续增加甲醇钠添加量(>0.1%)时,酯交换产物的 SMP 和 20℃ - SFC 趋于稳定,说明催化剂对酯交换反应的促进作用已达到饱和。综合考虑,选取酯交换反应的最佳催化剂添加量为 0.1%。

2.1.3 反应时间对酯交换反应的影响

在甲醇钠添加量 0.1%、反应温度 80℃ 下,考察不同反应时间(10、20、30、40、60 min)对酯交换产物 SMP 和 20℃ - SFC 的影响,结果见图 3。

由图 3 可知,当反应时间为 10 min 时,酯交换程度较低,导致酯交换产物的 SMP 和 20℃ - SFC 均较低。当反应时间由 10 min 延长至 20 min 时,反应程度加深,酯交换产物的 SMP 和 20℃ - SFC 迅速升高,其中 SMP 由 22.2℃ 迅速升高至 37.6℃,20℃ - SFC 由 8.71% 迅速升高至 17.11%。当反应时间达到 30 min 时,酯交换产物的 SMP 和 20℃ - SFC 基本达到最大值,分别为 40.1℃ 和 20.57%。继续延长反应时间,酯交换反应达到动态平衡,酯交换产物

的 SMP 和 20℃ - SFC 趋于稳定。综合考虑,选择酯交换反应的最佳反应时间为 30 min。

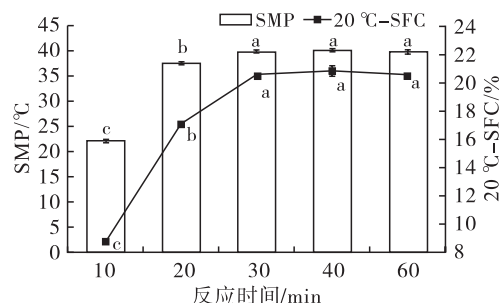


图3 反应时间对酯交换反应的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the interesterification reaction

综上,COS 酯交换反应最佳工艺条件为反应温度 80℃、催化剂添加量 0.1%、反应时间 30 min,在此工艺条件下酯交换产物的 SMP 和 20℃ - SFC 分别为 40.1℃ 和 20.57%。

2.2 酯交换前后 COS 性质分析

2.2.1 基本理化指标

在最佳酯交换反应条件下进行反应得到 COS 酯交换产物,对 COS 酯交换前后样品的基本理化指标进行测定,结果如表 1 所示。

表1 COS 酯交换前后样品的基本理化指标

Table 1 Basic physicochemical indexes of cottonseed oil stearin before and after interesterification

样品	酸值(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(g/100 g)
酯交换前	0.093 ± 0.005 ^a	0.07 ± 0.01 ^a
酯交换后	0.081 ± 0.004 ^a	0.05 ± 0.01 ^a

注:同列不同字母表示存在显著差异($p < 0.05$)

Note: Different letters in the same column indicate significant differences ($p < 0.05$)

GB/T 1537—2019《棉籽油》规定,三级棉籽油的酸值(KOH)应不大于 1.0 mg/g,过氧化值不大于 0.16 g/100 g。由表 1 可知,COS 的酸值(KOH)为 0.093 mg/g,远低于国标规定值,COS 的过氧化值为 0.07 g/100 g,也在国标规定范围之内。COS 经化学酯交换后,所得产物的酸值和过氧化值均降低,但与酯交换前无显著差异,说明酯交换反应对样品的酸值和过氧化值影响不大。

2.2.2 SFC

SFC 是评价油脂物理性质和应用性能的重要指标,对其热行为、塑性范围以及宏观状态等有不同程度的影响,常用来判断油脂物理性质^[18]。COS 酯交换前后在 0~50℃ 下的 SFC 如图 4 所示。

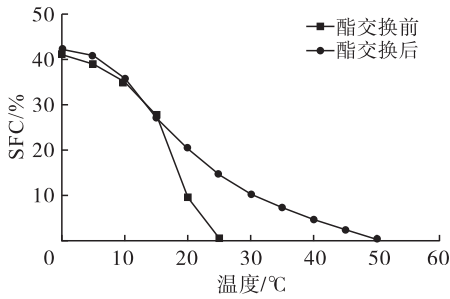


图 4 COS 酯交换前后样品的 SFC
Fig. 4 SFC of cottonseed oil stearin before and after interesterification

由图 4 可知,COS 塑性范围狭窄,在 25℃时 SFC 几乎为 0,说明在此温度下 COS 已全部熔化。COS 经化学酯交换反应后,所得产物的 SFC 曲线变得平滑,塑性范围变宽。在 0 ~ 10℃的低温区,酯交换产物的 SFC 基本在 35% ~ 40% 之间,硬度适中;在 10 ~ 25℃,酯交换产物的 SFC 急剧降低,在 20℃时 SFC 为 20.41%,说明酯交换产物具有良好的稳定性;在 35 ~ 40℃的高温区,酯交换产物的 SFC 降低到 10% 以下,具有良好的口融性,适合用于起酥油基料油。

2.2.3 TAG 组成

TAG 组成直接决定着油脂的物理化学性质,可以从根本上解释油脂的宏观现象,其改变可直接影响油脂的热性质和结晶习性^[19]。COS 酯交换前后样品的 TAG 组成如表 2 所示。

表 2 COS 酯交换前后样品的 TAG 组成
Table 2 TAG composition of cottonseed oil stearin before and after interesterification %

TAG	酯交换前	酯交换后
LLL	9.68 ± 0.36 ^a	7.61 ± 0.26 ^b
OLL	4.49 ± 0.03 ^a	4.18 ± 0.14 ^a
PLL	15.11 ± 0.05 ^b	43.15 ± 0.16 ^a
OOL	ND	0.03 ± 0.06
PLO	3.58 ± 0.57 ^b	11.70 ± 0.18 ^a
PPL	64.23 ± 0.56 ^a	27.84 ± 0.48 ^b
POP	ND	0.15 ± 0.04
PPP	2.91 ± 0.35 ^a	2.69 ± 0.46 ^a
POSt	ND	2.66 ± 0.24
SSS	2.91 ± 0.35 ^a	2.69 ± 0.46 ^a
SSU	64.23 ± 0.56 ^a	30.64 ± 0.43 ^b
SUU	18.69 ± 0.61 ^b	54.85 ± 0.22 ^a
UUU	14.17 ± 0.40 ^a	11.82 ± 0.24 ^b

注:P. 棕榈酸;St. 硬脂酸;O. 油酸;L. 亚油酸;SSS. 三饱和脂肪酸甘三酯;SSU. 二饱和单不饱和脂肪酸甘三酯;SUU. 单饱和和二不饱和脂肪酸甘三酯;UUU. 三不饱和脂肪酸甘三酯。ND. 未检出。同行不同字母表示具有显著差异($p < 0.05$)
Note: P. Palmitic acid; St. Stearic acid; O. Oleic acid; L. Linoleic acid; SSS. Trisaturated triglyceride; SSU. Disaturated triglyceride. SUU. Monosaturated triglyceride; UUU. Triunsaturated triglyceride. ND. Not detected. Different letters in the same row indicate significant differences ($p < 0.05$)

由表 2 可以看出,COS 的 TAG 组成主要为 LLL (9.68%)、PLL (15.11%)、PPL (64.23%),还含有少量的 OLL (4.49%)、PLO (3.58%)、PPP (2.91%),这与文献[2]的报道基本一致。与酯交换前相比,酯交换后样品的 TAG 组成发生改变,LLL 含量由 9.68% 降至 7.61%,PLL 含量由 15.11% 增加至 43.15%,PLO 含量由 3.58% 增加至 11.70%,PPL 含量由 64.23% 降至 27.84%,同时酯交换后样品 TAG 种类增加,主要产生了 POSt,其含量为 2.66%。总的来看,经化学酯交换后,SUU 含量增加,SSS、SSU 和 UUU 含量降低。这也充分证明了化学酯交换过程中主要是随机酯交换,甘三酯上脂肪酸发生了重排,生成了更多 SUU 型甘三酯。这与 COS 酯交换后 SMP 上升相对应。

2.3 脱臭对酯交换产物中 CPFA 含量的影响

2.3.1 脱臭前后 CPFA 定性分析

Halphen 实验是检验 CPFA 的一种经典化学分析方法,其原理是利用棉籽油脂肪酸中的环丙烯结构与硫磺在二硫化碳介质中发生反应,在吡啶催化下生成红色/橘红色产物^[20-21],且产物颜色的深浅与 CPFA 含量成正比。对一级精炼大豆油(SO)、COS 及其酯交换产物(CIE)脱臭前后的样品进行 Halphen 实验,结果如图 5 和图 6 所示。

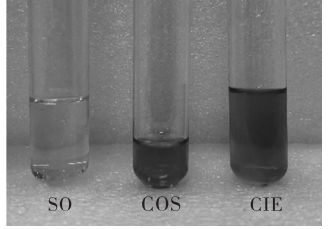


图 5 COS 酯交换前后样品 Halphen 实验结果
Fig. 5 Results of Halphen test for cottonseed oil stearin before and after interesterification

由图 5 可知,与大豆油对照样品的 Halphen 实验颜色对比可知,COS 及 CIE 的溶液颜色均呈现深红色,说明 COS 及其酯交换产物均含有较高含量的 CPFA。

由图 6 可知:当脱臭温度为 220℃时,无论脱臭时间如何变化,CIE 经 Halphen 实验反应后,溶液均呈深红色,表明在 220℃下不能有效脱除 CPFA;当脱臭温度达到 240℃时,溶液颜色表现为橘红色,较 220℃有所变浅,表明随着脱臭温度的升高,样品中臭味成分挥发的同时,也加快了 CPFA 的分解,从而导致溶液颜色变浅;继续升高脱臭温度至 260℃,溶液的颜色明显变浅,当脱臭时间为 1 h 时已无红色。这可能是由于在一定温度和蒸汽通入条件下,在较

短脱臭时间下主要脱除油脂中的臭味物质,而随着油样与蒸汽接触时间延长,在脱除臭味物质的同时对 CPFA 的脱除作用显著增强。当脱臭时间一定时, Halphen 实验反应后,溶液颜色均随着脱臭温度

的升高而变浅,这说明影响 CPFA 脱除的主要因素是脱臭温度。根据 Halphen 实验可以得出脱除 COS 酯交换产物中 CPFA 的最佳条件为脱臭温度 260 ℃、脱臭时间 1 h。

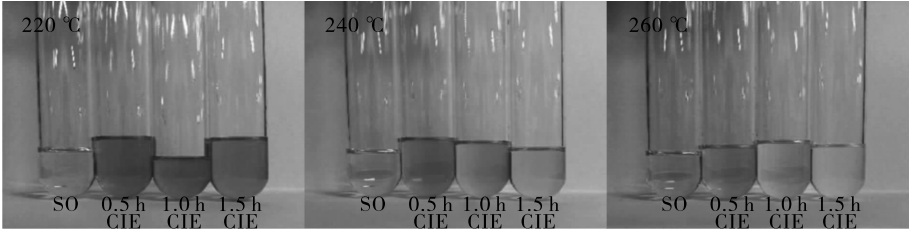


图 6 脱臭温度和脱臭时间对 COS 酯交换产物 Halphen 实验结果的影响
Fig.6 Influence of deodorization temperature and time on Halphen test results

2.3.2 脱臭前后 CPFA 定量分析

不同脱臭温度和脱臭时间下酯交换产物(CIE)中 CPFA 含量如表 3 所示。

由表 3 可以看出,COS 中总 CPFA 含量为 97.14

mg/kg,经酯交换反应后其含量没有显著变化,为 96.51 mg/kg。脱臭处理能够降低 CPFA 的含量,随着脱臭温度的升高,总 CPFA 含量逐渐下降,这一结果与 Halphen 实验观察到的颜色变化趋势相吻合。

表 3 不同脱臭温度和脱臭时间下 CIE 中 CPFA 含量
Table 3 The content of CPFA in CIE at different deodorization temperatures and time

样品	脱臭温度/℃	脱臭时间/h	锦葵酸含量/(mg/kg)	苹婆酸含量/(mg/kg)	总 CPFA 含量/(mg/kg)
COS			36.12 ± 0.51 ^a	60.92 ± 1.33 ^a	97.14 ± 1.84 ^a
CIE 脱臭前			35.01 ± 1.41 ^a	61.50 ± 0.54 ^a	96.51 ± 1.95 ^a
脱臭后	220	0.5	26.50 ± 0.71 ^b	55.97 ± 0.07 ^b	82.47 ± 0.77 ^b
	220	1.0	20.51 ± 0.71 ^d	51.48 ± 2.12 ^c	71.99 ± 2.83 ^c
	220	1.5	22.95 ± 0.07 ^c	52.01 ± 1.41 ^c	74.96 ± 1.48 ^c
	240	0.5	10.91 ± 0.14 ^e	44.99 ± 0.06 ^{de}	55.90 ± 0.19 ^d
	240	1.0	7.66 ± 0.05 ^f	46.03 ± 0.08 ^d	53.69 ± 0.13 ^{de}
	240	1.5	5.91 ± 0.15 ^e	46.01 ± 1.41 ^d	51.92 ± 1.55 ^{de}
	260	0.5	4.02 ± 0.18 ^b	45.93 ± 0.14 ^d	49.95 ± 0.33 ^c
	260	1.0	2.70 ± 0.29 ^b	42.53 ± 0.71 ^{ef}	45.23 ± 0.99 ^f
	260	1.5	2.47 ± 0.01 ^b	41.58 ± 0.68 ^f	44.05 ± 0.69 ^f

注:同列不同字母表示存在显著差异($p < 0.05$)
Note: Different letters in the same column indicate significant differences ($p < 0.05$)

由表 3 还可知,脱臭前 CIE 中锦葵酸含量为 35.01 mg/kg,随着脱臭条件达到 260 ℃、1.5 h 时,锦葵酸含量大幅度降低到 2.47 mg/kg,表明脱臭过程对锦葵酸的脱除效果显著。苹婆酸含量则由最初的 61.50 mg/kg 降低至 41.58 mg/kg,其下降幅度相比锦葵酸小。这种差异可能与苹婆酸和锦葵酸化学结构不同有关。结合 2.3.1 中 Halphen 实验结果,在 260 ℃、1 h 的脱臭条件下,CIE 的 Halphen 实验结果呈阴性,继续升高脱臭温度可能会进一步降低 CPFA 含量,但会导致大量的能量消耗,增加生产成本。因此,可以选择 260 ℃、1 h 的脱臭条件处理 COS 酯交换产物,以尽可能地消除棉籽油产品中 CPFA 的不良影响。

3 结 论

本文通过单因素实验考察了 COS 化学酯交换过程中反应温度、甲醇钠添加量、反应时间对酯交换产物 SMP 及 20 ℃ - SFC 的影响,对酯交换产物相关指标进行分析,并研究了脱臭对酯交换产物中 CPFA 含量的影响。结果表明: COS 酯交换反应的最佳工艺条件为反应温度 80 ℃、甲醇钠添加量 0.1%、反应时间 30 min,在此条件下酯交换产物的 SMP 为 40.1 ℃、20 ℃ - SFC 为 20.57%; COS 经过酯交换改性后,其酸值和过氧化值均降低, SMP 升高,中高熔点型甘油三酯含量增加、塑性范围变宽;脱臭处理能够有效降低酯交换产物中 CPFA 的含量,其中脱臭温度对 CPFA 脱除效果影响显著;在

260 ℃脱臭处理 1 h 条件下, COS 酯交换产物中总 CPFA 含量由 96.51 mg/kg 降低至 45.23 mg/kg, Halphen 实验结果显示为阴性。综上, COS 酯交换产物可作为起酥油基料油。

参考文献:

- [1] 侯安会, 薛敏, 梁晓芳, 等. 大豆油与棉籽油饲料对花鲈生长性能及脂质和能量代谢的影响[J]. 动物营养学报, 2024, 36(6): 3903–3919.
- [2] 殷晓琳, 杨国龙, 刘伟, 等. 棉籽油硬脂和全氢化棉籽油硬脂的组成、热性质和微观结构分析[J]. 中国油脂, 2023, 48(3): 12–17.
- [3] 谢志军, 王会, 张科红. 棉籽油干法分提工艺实践及分提产品的应用[J]. 中国油脂, 2011, 36(8): 18–20.
- [4] 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.
- [5] MITCHELL B, ROZEMA B, VENNARD T, et al. Determination of nutritional and cyclopropanoid fatty acids in cottonseed by a single GC analysis[J]. J Am Oil Chem Soc, 2015, 92(7): 947–956.
- [6] 焦晓明. 植物环丙烯脂肪酸合成的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2013.
- [7] 仪凯, 彭元怀, 李建国. 我国食用油脂改性技术的应用与发展[J]. 粮食与油脂, 2017, 30(2): 1–3.
- [8] 温小荣, 周二晓, 袁媛, 等. 工业酶法和化学法酯交换在油脂改性应用中的比较[J]. 中国油脂, 2020, 45(5): 78–81.
- [9] ANDERSON D. A primer on oils processing technology [M]//SHAHIDI F. Bailey's industrial oil fat products. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2005: 1–56.
- [10] 唐传核, 彭志英. 酯交换技术及其在油脂工业中的应

用[J]. 中国油脂, 2002, 27(2): 59–62.

- [11] 黄璜. 脂肪酶催化棉籽油冬化产物制备结构脂质研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2014.
- [12] SU R, LIU X, SUN – WATERHOUSE D, et al. Enzymatic interesterification of palm stearin, flaxseed oil and cottonseed stearin to produce stable plastic fat with balanced ω -6 and ω -3 fatty acids[J]. J Oleo Sci, 2023, 72(8): 799–810.
- [13] 王辉. 棉籽油酯交换法制备零反式脂肪酸起酥油的研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2014.
- [14] 宋振佳. 棉籽油制备零反式脂肪酸烘焙型起酥油的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2023.
- [15] 康宝. 高油酸花生油酶促酯交换合成类可可脂及其性能研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2024.
- [16] PUTLAND A W. Halphen test for cottonseed oil[J]. Cotton Oil Press, 1922, 6(2): 41–42.
- [17] 徐存吉. 酯化反应的反应条件优化及低反式脂肪酸营养黄油的制备[D]. 合肥: 安徽大学, 2013.
- [18] MING L O, GHAZALI H M, CHIEW LET C. Use of enzymatic transesterified palm stearin – sunflower oil blends in the preparation of table margarine formulation [J]. Food Chem, 1999, 64(1): 83–88.
- [19] 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.
- [20] 张文德. 香油掺假检验: Halphen 试验方法的改进 [J]. 中国油脂, 1988, 13(2): 31–33.
- [21] FAURE P K. Sterculic acid and its halphen reaction[J]. Nature, 1956, 178(4529): 372–373.

(上接第 12 页)

- [10] KORNSTEINER M, WAGNER K H, ELMADFA I. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types [J]. Food Chem, 2006, 98(2): 381–387.
- [11] 沈金荣. 乳木果油的提取及其类可可脂的制备[D]. 南昌: 南昌大学, 2019.
- [12] 高娟娟, 李栋, 苏丹, 等. 沙棘果油的提取工艺及其营养因子应用研究进展[J]. 食品工业科技, 2022, 43(13): 400–407.
- [13] 周程. 桂花精油提取技术的研究进展[J]. 轻工科技, 2021, 37(8): 16–17.
- [14] 王恺, 田振华. 果胶酶法提取亚麻籽油工艺条件优化[J]. 中国油脂, 2022, 47(8): 31–33.
- [15] 王菊花, 许佳敏, 白万明, 等. 高压脉冲电场处理对初榨橄榄油得率和品质的影响[J]. 中国油脂, 2023, 48(4): 11–15, 38.

- [16] LUCAS P F, ERIC K S. Pulsed electric field – assisted extraction techniques for obtaining vegetable oils and essential oils: Recent progress and opportunities for the food industry[J/OL]. Sep Pur Technol, 2025, 354: 128833 [2024–04–11]. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128833>.
- [17] AZADMARD – DAMIRCHI S, HABIBI – NODEH F, HESARI J, et al. Effect of pretreatment with microwaves on oxidative stability and nutraceuticals content of oil from rapeseed[J]. Food Chem, 2010, 121(4): 1211–1215.
- [18] TABEE E, AZADMARD – DAMIRCHI S, JÄGERSTAD M, et al. Effects of α – tocopherol on oxidative stability and phytosterol oxidation during heating in some regular and high – oleic vegetable oils[J]. J Am Oil Chem Soc, 2008, 85(9): 857–867.