

硬脂组成对其热性质、微观结构及形态的影响

王欣,殷晓琳,杨国龙,刘伟,孟鹏程,梁少华,孙聪

(河南工业大学粮油食品学院,郑州450001)

摘要:旨在为全氢化硬脂在塑性脂肪、油凝胶等的应用提供一定的开发依据和理论基础,全面分析硬脂组成对其晶体性质的影响。测定了全氢化棕榈仁油(HPKO)、全氢化棕榈油(HPO)、全氢化棉籽油(HCSO)、全氢化大豆油(HSO)、全氢化低芥酸菜籽油(HCO)、全氢化高芥酸菜籽油(HRO)、精炼漆蜡(LW)、可可脂(CCB)的脂肪酸与甘油三酯组成、热性质、微观结构及形态,研究硬脂的组成对其热性质、微观结构及形态的影响。结果表明:HPO、HCSO、HSO、HCO均以棕榈酸和硬脂酸为主,HPKO以月桂酸和豆蔻酸为主,HRO以硬脂酸和山萘酸为主,LW以棕榈酸和油酸为主,CCB以硬脂酸、油酸、棕榈酸为主;硬脂的甘油三酯组成对其熔点有很大影响,CCB、HPKO的熔化温度较低,HSO、HCO、HRO的熔化温度较高;HRO虽然含有大量的山萘酸,但其熔化温度低于HSO和HCO,这可能与甘油三酯间的相互作用有关;油脂中高熔点甘油三酯含量影响油脂的固体脂肪含量曲线,相同温度下高熔点甘油三酯含量高的油脂具有更高的固体脂肪含量,甘油三酯间的相互作用也会影响油脂的固体脂肪含量曲线;CCB晶型为 β 型,HPKO、HPO、HCSO为 β' 型,HCO、HSO、HRO则为 α 型,LW为 β 和 β' 混合晶型;油脂的甘油三酯组成会影响结晶聚集体的形态,高熔点甘油三酯含量越高,结晶聚集体越致密有序;测定条件下(25℃)油脂的固体脂肪含量也会影响结晶聚集体形态。

关键词:硬脂;组成;热性质;微观结构;微观形态

中图分类号:TS225.6;TQ641

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2023)11-0057-09

Effect of hard fats compositions on their thermal properties, microstructure and morphology

WANG Xin, YIN Xiaolin, YANG Guolong, LIU Wei,
MENG Pengcheng, LIANG Shaohua, SUN Cong

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

Abstract: In order to provide certain development basis and theoretical basis for the application of full hydrogenated stearin in plastic fats and oleogels, the influence of stearin composition on its crystal properties was analyzed, the fatty acid and triacylglycerols (TAGs) compositions, thermal properties, microstructure and morphology of hard fats, including fully hydrogenated palm kernel oil (HPKO), fully hydrogenated palm oil (HPO), fully hydrogenated cottonseed oil (HCSO), fully hydrogenated soybean oil (HSO), and fully hydrogenated canola oil (HCO), fully hydrogenated rapeseed oil (HRO), refined lacquer wax (LW) and cocoa butter (CCB) were determined, and the effects of composition of these stearin on their thermal properties, microstructure and morphology were investigated. The results showed that the major fatty acids of HPO, HCSO, HSO and HCO were palmitic acid and stearic acid. Lauric acid and myristic acid were the major fatty acids of HPKO. HRO was mainly composed of stearic acid and

behenic acids. LW contained large amount of palmitic acid and oleic acid. The major fatty acids of CCB were stearic acid, oleic acid and palmitic acid. The melting points of these stearin were influenced greatly by their TAGs composition. The melting points of CCB and HPKO were lower

收稿日期:2022-08-04;修回日期:2023-08-07

基金项目:“十四五”国家重点研发计划项目(2021YFD2100300)

作者简介:王欣(1998),女,硕士研究生,研究方向为脂质高值化利用技术(E-mail)782656906@qq.com。

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

relatively, and the melting points of HSO, HCO and HRO were higher. Although HRO contained a lot of behenic acid, its melting point was lower than that of HSO and HCO, which was related to the interaction of TAGs. The content of TAGs with high melting point affected the solid fat content (SFC) profile of the stearin. At the desired temperature, the higher the content of TAGs with high melting points in stearin, the higher the SFC of stearin. SFC profile of stearin was also affected by the interaction of TAGs in them. The crystals in CCB was β form, HPKO, HPO and HCSO were β' form, HCO, HSO and HRO were α form, LW was a mixture of β and β' form. The morphology of the crystalline aggregates was affected by TAGs composition in stearin, the higher the content of high melting point TAGs, the denser and more orderly the crystalline aggregates. The SFC of stearin under the determination condition (25 °C) also influenced the morphology of the crystalline aggregates.

Key words: stearin; composition; thermal property; microstructure; micro morphology

硬脂一般指在常温下呈固态的油脂,可由氢化、分提等改性方法得到,常作为起酥油、人造奶油等塑性脂肪的基料油。硬脂中存在大量脂肪晶体,晶体微观结构及形态影响产品的特性。

塑性脂肪是由液体油和固体脂均匀融合并经一定加工制成,而传统塑性脂肪制备中所用固体脂多为部分氢化产品,造成产品中的反式脂肪酸含量较高,不利于人体健康。全氢化的硬脂中不含反式脂肪酸,将其用于塑性脂肪制备中不但可以解决传统塑性脂肪中反式脂肪酸含量较高问题,也可以改善塑性脂肪产品热性质、结晶行为、晶体微观结构及形态,从而改善塑性脂肪产品的性能^[1-4]。

油凝胶是一种热可逆的且具有黏弹性的液体状或固体状脂类混合物,主要由植物液油和少量凝胶因子组成,凝胶因子通过非共价相互作用(疏水相互作用、氢键等)维系油凝胶的三维结构,使液态油均匀地分布于其中^[5]。常用的凝胶因子有动植物蜡、甘一酯、长链脂肪醇(酸)、谷维素/甾醇等^[5],硬脂也可作为凝胶因子用于油凝胶的制备,且会影响油凝胶的性能^[6-7]。

不同硬脂拥有不同的结晶行为和特性^[8],其所表现出的宏观性质受其脂肪酸和甘三酯组成的影响。为全面分析硬脂组成对其晶体性质的影响,本文测定了全氢化的硬脂如全氢化棕榈仁油(HPKO)、全氢化棕榈油(HPO)、全氢化大豆油(HSO)、全氢化高芥酸菜籽油(HRO)、全氢化低芥酸菜籽油(HCO)、全氢化棉籽油(HCSO)的脂肪酸与甘三酯组成、热性质、微观结构及形态,同时,对比分析了精炼漆蜡(LW)和可可脂(CCB)的相关性质,探究脂肪酸和甘三酯组成对硬脂性质的影响,以期硬脂产品的开发及在塑性脂肪和油凝胶中的应用提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

全氢化大豆油(HSO)、全氢化棕榈油(HPO)、全氢化棕榈仁油(HPKO),嘉里特种油脂(上海)有限公司;全氢化棉籽油(HCSO)、全氢化低芥酸菜籽油(HCO)、全氢化高芥酸菜籽油(HRO)、精炼漆蜡(LW),实验室自制;可可脂(CCB),广州焙乐道食品有限公司,原产地比利时。甲醇、氢氧化钠、三氟化硼乙醚,均为分析纯;正己烷、乙腈、二氯甲烷,均为色谱纯。

1.1.2 仪器与设备

Agilent 6890N 气相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司;Waters e2695 高效液相色谱仪,沃特世科技(上海)有限公司;Minispec mq20 低场脉冲核磁共振仪、D8 Advance X-射线衍射仪,德国 Bruker 公司;NETZSCH 204 F1 差示扫描量热仪,德国耐驰仪器制造有限公司;50iPOL 偏光显微镜,日本 Nikon 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 脂肪酸组成及含量测定

参考 GB 5009.168—2016 进行甲酯化后进气相色谱仪进行测定。GC 条件:SGE BXP-70 色谱柱(30 m × 250 μm × 250 μm);色谱柱初始温度 170 °C,以 2 °C/min 升温至 210 °C;检测器(FID)温度 300 °C;进样口温度 210 °C;氢气流速 30 mL/min;空气流速 400 mL/min。以标准品对应的保留时间定性,峰面积归一化法进行定量。

1.2.2 甘三酯组成及含量测定

将待测样品用三氯甲烷配制成质量浓度为 10 mg/mL 的溶液,使用 HPLC-ELSD 分析。HPLC 条件:Symmetry C18 色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm);流动相为乙腈-二氯甲烷(体积比 65:35);流速 1 mL/min;洗脱程序为 HRO 0~140 min 等度洗

脱,其他0~60 min 等度洗脱;柱温30℃;进样量10 μL;蒸发光检测器温度55℃;空气流量1.8 mL/min。使用当量碳数法进行定性,归一化法进行定量。

1.2.3 差示扫描量热分析

由差示扫描量热(DSC)仪测定油脂的热性质。称取5~10 mg 样品,密封在铝坩埚中进行测试。测试条件:初始温度0℃,以5℃/min 的速度上升到80℃,然后以5℃/min 的速度下降到0℃。分别绘制熔化曲线和结晶曲线。

1.2.4 固体脂肪含量测定

参照 AOCS Cd 16b-93 的方法测定样品的固体脂肪含量。将适量的油脂(约5 g)放入核磁管,在80℃恒温水浴中保持60 min,转入0℃恒温水浴中保持1.5 h,然后从0℃加热到80℃,每次升温5℃,在每个温度下保持30 min。测定各温度下样品的固体脂肪含量。

1.2.5 X-射线衍射分析

采用X-射线衍射仪测定油脂的晶型。采用

Cu-K α 光源, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$,电压40 kV,电流40 mA;小角衍射区域扫描范围 2θ 为 $1^\circ \sim 10^\circ$,扫描速度 $1^\circ/\text{min}$,步长 0.02° ;广角衍射区域扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 40^\circ$,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$,步长 0.02° 。

1.2.6 微观形态分析

使用偏光显微镜观察样品的晶体形貌。样品在80℃下完全熔化后,用毛细管将适量的样品滴在80℃下预热的载玻片上,并将预热好的盖玻片盖上,在室温下保存48 h,然后用偏光显微镜放大 10×50 倍进行拍照。

1.2.7 数据处理

本实验所有数据进行两次以上重复测量,数据采用Origin9 和SPSS20 进行分析处理,结果以“平均值 \pm 标准差”表示。

2 结果与讨论

2.1 脂肪酸组成

油脂的脂肪酸组成影响其物理化学性质。8种硬脂的脂肪酸组成及含量如表1所示。

表1 8种硬脂的脂肪酸组成及含量

脂肪酸	HPKO	HPO	HCSO	HSO	HCO	HRO	LW	CCB	%
C8:0	3.23 \pm 0.04	-	-	-	-	-	-	-	-
C10:0	3.36 \pm 0.15	-	-	-	-	-	-	-	-
C12:0	47.53 \pm 0.87	-	-	-	-	-	-	-	-
C14:0	16.04 \pm 0.16	1.31 \pm 0.02	0.57 \pm 0.00	-	-	-	0.20 \pm 0.01	-	-
C16:0	8.64 \pm 0.25	61.27 \pm 0.02	42.28 \pm 0.02	15.13 \pm 0.19	4.57 \pm 0.05	3.75 \pm 0.03	78.06 \pm 0.01	25.96 \pm 0.08	-
C16:1	-	-	-	-	-	-	0.27 \pm 0.04	0.23 \pm 0.03	-
C18:0	21.20 \pm 0.64	37.42 \pm 0.04	56.30 \pm 0.06	84.88 \pm 0.19	91.17 \pm 0.27	47.77 \pm 0.04	5.00 \pm 0.05	36.84 \pm 0.06	-
C18:1	-	-	0.85 \pm 0.05	-	0.78 \pm 0.08	0.48 \pm 0.06	15.60 \pm 0.01	32.86 \pm 0.14	-
C18:2	-	-	-	-	-	-	0.21 \pm 0.04	2.82 \pm 0.01	-
C18:3	-	-	-	-	-	-	-	0.16 \pm 0.00	-
C20:0	-	-	-	-	2.27 \pm 0.01	8.95 \pm 0.06	0.66 \pm 0.03	1.13 \pm 0.07	-
C22:0	-	-	-	-	1.22 \pm 0.24	39.05 \pm 0.01	-	-	-
SFA	100.00 \pm 0.00	100.00 \pm 0.00	99.15 \pm 0.04	100.00 \pm 0.00	99.22 \pm 0.08	99.52 \pm 0.02	83.92 \pm 0.01	63.93 \pm 0.10	-
UFA	0.00 \pm 0.00	0.00 \pm 0.00	0.85 \pm 0.04	0.00 \pm 0.00	0.78 \pm 0.08	0.48 \pm 0.02	16.08 \pm 0.01	36.07 \pm 0.10	-

注:SFA. 饱和脂肪酸;UFA. 不饱和脂肪酸

由表1 可看出,HPKO 是典型的月桂酸型油脂,其中月桂酸(C12:0)和豆蔻酸(C14:0)含量分别为47.53%和16.04%,总含量占到60%以上,另外还含有8.64%的棕榈酸(C16:0)和21.20%的硬脂酸(C18:0),与此前文献[9]报道结果相比还检测出少量的辛酸(C8:0)和癸酸(C10:0)。HPO、HCSO、HSO、HCO 均以棕榈酸和硬脂酸为主,其中:HPO 含有61.27%的棕榈酸和37.42%的硬脂酸,与文献[10]报道结果相似;HCSO 含有

42.28%的棕榈酸和56.30%的硬脂酸;HSO 含有15.13%的棕榈酸、84.88%的硬脂酸,与文献[11]报道结果相似;HCO 含有91.17%的硬脂酸、4.57%的棕榈酸和少量的油酸(C18:1)、花生酸(C20:0)和山嵛酸(C22:0)。相对来说,4种硬脂中HPO 和HCSO 中棕榈酸和硬脂酸含量比较平均。HRO 含有47.77%的硬脂酸、39.05%的山嵛酸、8.95%的花生酸及3.75%的棕榈酸。LW 是一种以棕榈酸为主的油脂,主要脂肪酸组成为棕榈

酸(78.06%)、油酸(15.60%)、硬脂酸(5.00%)。CCB 作为最常见的天然固体脂,其主要脂肪酸组成为硬脂酸(36.84%)、油酸(32.86%)、棕榈酸(25.96%)、亚油酸(2.82%)。

2.2 甘油酯组成

甘油酯作为油脂的基本结构单元,影响油脂的热性质、结晶行为和结晶形态^[8]。8种硬脂的甘油酯组成、含量及不同晶型熔点见表2。

表2 8种硬脂的甘油酯组成、含量及不同晶型熔点

甘油酯	熔点/°C			含量/%							
	α	β'	β	HPKO	HPO	HCSO	HSO	HCO	HRO	LW	CCB
CiCiCi	-51	-19.5	9.1	2.38±1.58	-	-	-	-	-	-	-
CiCiC	-34.1	5.5	11.5	0.83±0.35	-	-	-	-	-	-	-
CiCC	-20.6	12.8	19	0.53±0.13	-	-	-	-	-	-	-
CiCLa	-14.9	16.3	21.3	0.28±0.00	-	-	-	-	-	-	-
CCC	-11.5	23.5	31.6	1.70±0.34	-	-	-	-	-	-	-
CCLa	0	26	30	14.15±2.73	-	-	-	-	-	-	-
CLaLa	5	31	34.1	12.38±1.99	-	-	-	-	-	-	-
LaLaLa	15.6	35.1	45.7	40.55±0.29	-	-	-	-	-	-	-
LaLaM	19	37.8	42.3	16.60±0.77	-	-	-	-	-	-	-
LaMM	22	42	47.5	4.29±0.27	-	-	-	-	-	-	-
LaLaSt	20.5	39.8	45.1	2.63±0.29	-	-	-	-	-	-	-
LaMSt	33	45.5	56.0	0.88±0.16	-	-	-	-	-	-	-
MPP	36	52	56.8	0.56±0.07	-	-	-	-	-	-	-
PLP	27.1	30.5	33.4	-	-	-	-	-	-	-	0.56±0.33
POO	-6.4	17.7	18.5	-	-	-	-	-	-	9.26±1.98	0.82±0.71
PLSt	24.5	32.77	34.1	-	-	-	-	-	-	-	2.01±1.50
POP	16.6	33.2	37.2	-	-	-	-	-	-	-	21.92±1.09
StOO	-0.2	21.4	23.5	-	-	-	-	-	-	-	0.84±0.47
StLSt	34.6	37.1	37.9	-	-	-	-	-	-	-	0.48±0.23
POSt	19.6	31.0	37.9	-	-	-	-	-	-	-	54.89±2.34
StOSt	22.9	37.0	44.1	-	-	-	-	-	-	-	18.49±1.98
PPP	44.7	55.7	65.9	0.67±0.13	77.63±0.70	-	-	-	-	79.06±3.24	-
StOP	19.6	40.8	31	-	-	0.80±0.05	-	-	-	-	-
PPSt	46.4	58.7	62.6	0.12±0.05	12.59±2.95	66.35±0.03	0.42±0.09	-	-	1.99±0.04	-
PSSt	50.1	61.8	64.4	0.19±0.12	7.84±2.31	15.53±0.61	6.79±0.41	0.92±0.82	0.30±0.04	-	-
StStSt	54.7	64.3	72.5	1.25±0.85	1.95±0.06	17.31±0.59	92.79±0.37	98.62±0.88	35.23±0.23	-	-
StStA/PSStB	56/54.7	65.8/66.5	67.8/67.7	-	-	-	-	0.46±0.79	7.97±0.79	-	-
AASt/StStB/	58.6/56.7/	68.8/69.7/	69.6/70.7/7	-	-	-	-	-	19.79±1.08	-	-
BAP	56.9	67.5	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-
BStA	60.3	69.7	71.4	-	-	-	-	-	16.52±0.05	-	-
BStB	61.1	71.1	76.5	-	-	-	-	-	20.19±1.62	-	-

注:Cl. 辛酸;C. 癸酸;La. 月桂酸;M. 豆蔻酸;P. 棕榈酸;St. 硬脂酸;O. 油酸;L. 亚油酸;A. 花生酸;B. 山萘酸。甘油酯种类不区分同分异构体。熔点数据由 Triacylglycerol Property Calculator; R Shiny 软件(Marangoni Research Lab, Guelph, ON, Canada, <http://www.crefoodandhealth.com/services.php>)得出

由表2可看出,HPKO中甘油酯组成是以中碳链甘油酯为主,主要为LaLaLa、LaLaM、CCLa、CLaLa、LaMM,其中LaLaLa含量最高,为40.55%。HPKO主要甘油酯种类与含量与王风艳等^[12]的研究结果相似。HSO和HCO中主要甘油酯StStSt含量均在90%以上,HSO中还含有6.79%的PSSt和0.42%的PPSt,HCO中含有0.92%的PSSt和0.46%的StStA/PSStB。HPO和LW中甘油酯均含有超过70%

的PPP,HPO中还含有12.59%的PPSt、7.84%的PSSt和1.95%的StStSt,与文献[13]的研究结果相似;LW中因为油酸的存在,则含有部分POO,另外还含有少量的PPSt。HCSO中甘油酯以硬脂酸和棕榈酸结合的异酸型甘油酯为主,其中含66.35%的PPSt、15.53%的PSSt、17.31%的StStSt。HRO中主要甘油酯及含量为StStSt 35.23%、BStB 20.19%、AASt/StStB/BAP 19.79%、BStA 16.52%、StStA/

PSStB 7.97%。CCB 中甘三酯以 POSSt、POP、StOSSt 为主,这 3 种甘三酯占甘三酯总量的 90% 以上,它们均为 1,3-饱和-2-不饱和甘三酯(SUS),而且 sn-2 位主要是油酸,相似的结构也造成了 CCB 独特的性质^[12],其甘三酯组成与典型的 CCB 相同,含量有些差别,可能是由于原料产地的不同造成的^[14]。

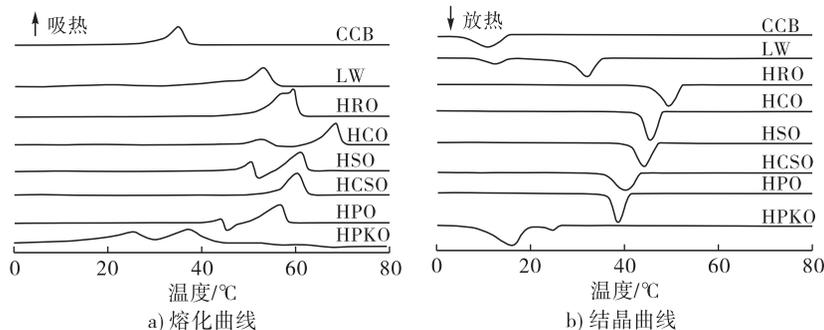


图1 8种硬脂的DSC熔化、结晶曲线

由图 1a 可看出,熔化过程中,HPKO 在 19.2 ~ 28.8 °C 和 31.4 ~ 41.4 °C 有吸热峰,峰值温度(T_p)分别为 25.2 °C 和 37.1 °C,这可能是由于 HPKO 中甘三酯种类较多引起的。HPO 在 42.0 ~ 45.0 °C 有 1 个弱吸热峰, T_p 为 44.0 °C,在 45.0 ~ 58.0 °C 有 1 个强吸热峰, T_p 为 56.7 °C。HCSO 在 56.0 ~ 62.5 °C 有 1 个强吸热峰, T_p 为 60.2 °C。HSO 在 48.0 ~ 52.0 °C 有 1 个弱吸热峰, T_p 为 50.5 °C,在 57.4 ~ 62.5 °C 有 1 个强吸热峰, T_p 为 61.0 °C。HCO 在 49.0 ~ 56.0 °C 有 1 个弱吸热峰, T_p 为 52.6 °C,在 64.8 ~ 68.6 °C 有 1 个强吸热峰, T_p 为 67.3 °C。HRO 在 47.2 ~ 60.8 °C 有 1 个宽大吸热峰, T_p 为 59.5 °C。LW 在 9.0 ~ 24.6 °C 有 1 个极微小的吸热峰,在 30.0 ~ 56.0 °C 有 1 个宽大的吸热峰,在低温区的熔化峰可能是由于 POO 熔化造成的^[16],在高温区宽大的熔化峰可能是由于 PPP 熔化造成的。CCB 在 31.6 ~ 37.1 °C 有 1 个吸热峰, T_p 为 35.0 °C,这可能是由于 CCB 中主要甘三酯结构相似,熔点相近引起的。CCB 的熔化温度范围与 HPKO 的熔化温度范围有部分重叠。

HPO 的熔化温度略高于 LW,这可能是由于 HPO 中 PPSSt、PSSt 含量较高所致。HCSO 的熔化温度高于 HPO 和 LW,HPO 和 LW 的主要成分为 PPP,HCSO 的主要成分为 PPSSt、PSSt 和 StStSt,推测原因可能与 HCSO 和 HPO 的晶型有关,不同晶型状态下,甘三酯熔点有差异(表 2)。HSO 和 HCO 的熔化曲线相似,相似的熔化曲线可能共同显示了 StStSt 的熔化行为,这种吸热-放热-吸热,且放热时低于基线的行为,一般来说表现为在熔化过程中发生了相的转变^[3,15],这种熔化行为在 HPO 中也有体现。

2.3 热性质

通常采用 DSC 分析油脂熔化和结晶过程的热性质。一般来说,体系组分的热性质越相似,熔化或结晶的温度范围越窄,峰型越尖锐;反之,峰型则越宽^[3,15]。图 1 为 8 种硬脂的 DSC 熔化、结晶曲线。

HRO 的熔化温度范围明显低于 HSO 和 HCO,这可能是由于 HRO 中不同甘三酯之间的相互作用形成了分子复合物,而分子复合物熔点低于其单组分熔点^[3,17-18]。

由图 1b 可看出:HPO、HCSO、HSO、HCO、HRO 和 CCB 均只有 1 个放热峰, T_p 分别为 38.6、40.1、44.0、45.4、49.3、10.8 °C;HPKO 在 9.8 ~ 19.0 °C 有 1 个强放热峰,在 23.1 ~ 25.9 °C 有 1 个弱放热峰, T_p 分别为 16.0 °C 和 24.6 °C;LW 在 9.0 ~ 15.4 °C 有 1 个弱放热峰,在 28.5 ~ 34.8 °C 有 1 个强放热峰, T_p 分别为 12.5 °C 和 32.0 °C。

8 种硬脂的结晶温度都低于他们各自的熔化温度,这可能是由于结晶滞后效应^[19]。由图 1b 可知,CCB、HCSO、HRO 在熔化和结晶时均各只有 1 个峰,LW、HPKO 在熔化和结晶时均各有 2 个峰,因此推测由组分差异引起的熔化过程的差异,在熔化和结晶时会有对应关系。而 HPO、HSO、HCO 由于相变引起的 2 个吸热峰,在结晶时则没有对应关系,各自均只出现 1 个放热峰,这可能是因为在结晶过程中,它们均直接结晶为 α 型,它们的晶型转变更依赖于长时间储藏而非放热结晶过程^[20]。氢化油脂组分的单一也造成了他们能够快速结晶,形成尖锐的结晶峰。HRO 的结晶温度较高,这是因为碳链越长的脂肪酸和甘三酯熔点越高。

2.4 固体脂肪含量

油脂的固体脂肪含量曲线反映油脂的固体脂肪含量随温度变化的趋势,也是食品制造商质量控制的重要标准^[21]。一般而言,油脂的固体脂肪含量随温度的升高而降低,从宏观上反映油脂的熔化情况,不

同油脂因其甘三酯组成不同而表现出不同的固体脂肪含量曲线。图2为8种硬脂固体脂肪含量曲线。

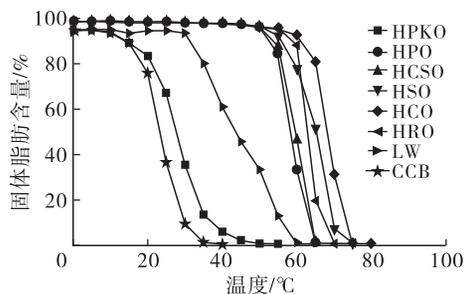


图2 8种硬脂固体脂肪含量曲线

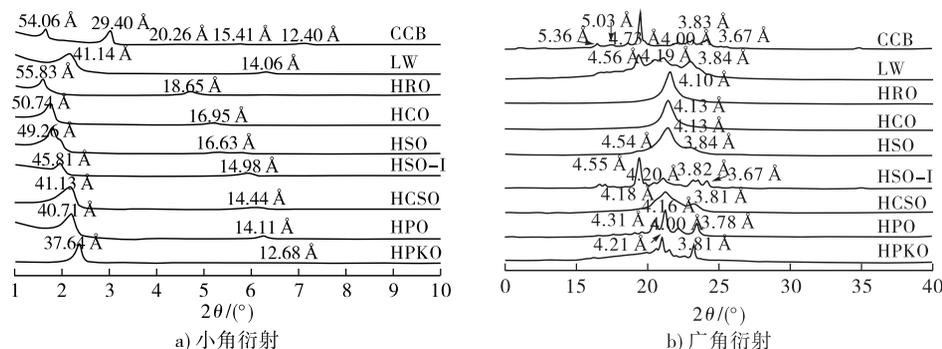
由图2可以看出:在0~15℃,HPKO和CCB的固体脂肪含量在90%以上;温度不高于30℃时,LW的固体脂肪含量在90%以上;在0~50℃,HPO、HCSO和HSO的固体脂肪含量在95%以上;在0~55℃,HCO和HRO的固体脂肪含量在95%以上。

HPKO的固体脂肪含量在温度高于15℃时开始降低,20~35℃间快速下降,40℃时降至5.6%,45℃基本为0。CCB的固体脂肪含量在15℃时开始下降,20~30℃间快速下降,35℃时基本为0,这个熔化温度范围最接近食品加工操作温度和人体温度,且熔化速度快,因此CCB常用于巧克力、糖果等食品中,这主要是由于CCB中甘三酯结构的单一性决定的。虽然HPKO与CCB组成上差异很大,但从固体脂肪含量变化上看,他们有相似的固体脂肪含量曲线,这可能是由于HPKO属于月桂酸型油脂,其与CCB中甘三酯熔点接近,由于这一性质,月桂酸型油脂也常被用作代可可脂使用^[22]。LW中由于POO、PPP熔点差异较大,导致其熔化温度范围较

宽,其固体脂肪含量从30℃开始降低,至60℃降为0;而同以PPP为主的HPO,其固体脂肪含量在50~65℃间变化显著,熔化区间温度高于LW,熔化温度范围也较窄,这与HPO中含一定量的PPSt、PStSt、StStSt等较高熔点甘三酯有关,还可能与LW中含有部分甘二酯有关^[16]。HCSO与HPO固体脂肪含量曲线相似,在0~50℃间固体脂肪含量无显著变化,温度高于50℃时固体脂肪含量快速降低,65℃时降至0。HSO的固体脂肪含量在50~55℃缓慢降低,在55~70℃急速下降,75℃时降为0。HCO的固体脂肪含量在55~60℃缓慢降低,在60~75℃急速下降,75℃时降为0。在55~75℃范围内,相同温度下HSO的固体脂肪含量均较HCO低,这可能是由于HSO中含有6.79%的PStSt所致,而75℃时HCO和HSO的固体脂肪含量均为0,则主要为StStSt的熔化所致。HRO的固体脂肪含量在55~60℃间缓慢降低,在60~70℃急速下降,70℃时降为0。60℃时,HRO的固体脂肪含量比HSO的高,但比HCO的低;65℃和70℃时,HRO的固体脂肪含量则低于HSO和HCO。与HSO和HCO相比,HRO富含长碳链脂肪酸和长碳链甘三酯,理论上,饱和脂肪酸碳链越长,熔点越高,因而相同的温度下HRO比HSO和HCO应具有更高的固体脂肪含量,但结果并非如此,这可能是由于HRO中甘三酯的碳链长度差异较大,分子间相互作用形成了分子复合物,从而造成了这一现象^[17-18]。

2.5 微观结构

图3为8种硬脂小角和广角X-射线衍射图。



注:HSO为厂家原料经熔化后室温冷却一周的样品,HSO-I为厂家原料未经处理的样品

图3 8种硬脂的X-射线衍射图

小角X-射线衍射图反映油脂甘三酯分子的排列情况。甘三酯的排列方式最常见的是二倍链长和三倍链长结构,二倍链长在X-射线衍射中的特征长间距为40~50Å,三倍链长结构的特征长间距为55~70Å,不同样品根据碳链长短不同有所差异^[23]。如图3a可知,8种硬脂中大部分为二倍链长

排列。一般来说,体系中组分差异大的易形成三倍链长排列,组分相似的易形成二倍链长排列,不同条件下也可以相互转化^[24],有研究表明,一些单组分甘三酯(POP、PPO)稳定态都是三倍链长结构,但其混合一起形成的分子复合物则为二倍链长结构排列^[17],这可能是本研究中大部分硬脂为二倍链长结

构排列的原因。

广角X-射线衍射图反映油脂的晶型。油脂中最常见的有3种晶型,分别为 α 、 β 、 β' ,一般来说,在4.10 Å附近出峰的是 α 晶型,在4.60 Å有强衍射峰、在3.80~3.90 Å附近有一个弱衍射峰的为 β 晶型,在4.20~4.30 Å有强衍射峰、在3.80~3.90 Å附近有弱衍射峰的为 β' 晶型^[23]。由图3b可知,HPKO在4.21 Å和3.81 Å附近有衍射峰,HPO在4.31、4.16、4.00、3.78 Å附近有衍射峰,HCSO在4.18 Å和3.81 Å处有衍射峰,他们均为 β' 型结晶。HPO中含超过70%的PPP,理论上同酸型甘油酯易形成 β 型晶型^[25],而HPO形成 β' 晶型,可能是因为PStSt、PPSt的增加抑制了 β 晶型的形成。同样HCSO中由于大量的PPSt、PStSt存在,也形成稳定的 β' 晶型,有研究表明HCSO在长期储存下不会发生晶型转变^[26]。LW在4.56、4.19、3.84 Å处有衍射峰,形成 β 和 β' 混合晶型,与未氢化棕榈硬脂^[25]出现类似结果。推测这除了与LW中存在大量PPP,易形成 β 晶型有关外,还与POO具有可诱导形成 β' 晶型的能力有关。CCB在4.60 Å附近出峰,为

β 晶型,这主要是因为CCB中主要甘三酯POP、POSt、StOSt均会向 β 晶型转化^[23]。

一般来说,油脂的 α 晶型是最不稳定的晶型,它一般在结晶初期形成,且会向 β 或 β' 晶型转化。本研究中HRO、HCO和HSO形成了相对稳定的 α 晶型,与文献[27]研究认为氢化高芥酸菜籽油最稳定晶型为 β' 晶型,而氢化低芥酸菜籽油、氢化大豆油的为 β 晶型的结果不同,造成这种结果的原因有以下几点:①本文硬脂为全氢化产品不含反式脂肪酸^[13,28];②全氢化油脂熔点高,结晶速度较快,快速结晶形成许多细小晶核,其向稳定晶型转化速率减慢^[29];③甘三酯的冷却过程和成型状态有关,从HSO在4.60 Å和3.80 Å处的弱峰和工厂提供的原料直接测定晶型为 β 晶型来看,经过长期的储藏,HSO会向 β 晶型转化,这与Ramírez-Gómez等^[20]的研究结果一致,推测HCO经过长期储藏会得到相似结果。

2.6 微观形态

通过偏光显微镜观察8种硬脂的微观形态,结果见图4。

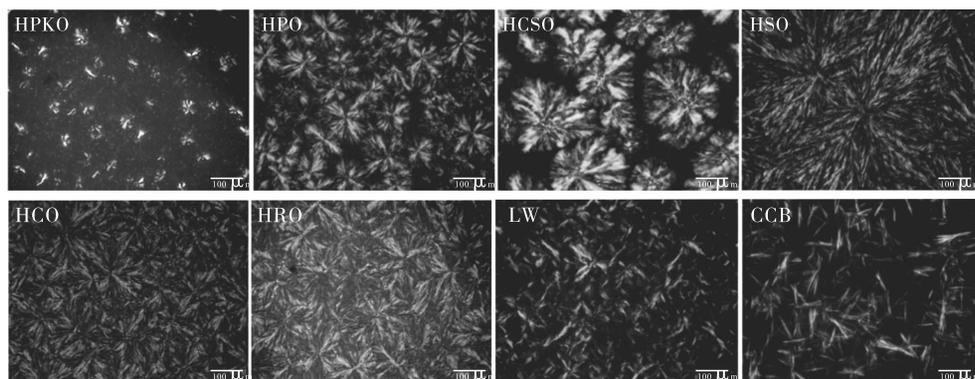


图4 8种硬脂的微观形态

由图4可看出,与HPO、HCSO、HSO、HCO、HRO和LW相比,HPKO和CCB中固体晶体含量相对较少,这是因为在分析温度(25℃)下,HPKO和CCB的固体脂肪含量明显低于其他几种硬脂(图2)。

HPKO是由像花瓣叶片状的晶体组成的球状聚集体,小球状聚集体相比其他7种硬脂,尺寸上要小很多,而且分布更加分散^[30],这可能是由于HPKO中的脂肪酸是以中碳链脂肪酸月桂酸为主。HPO和HCSO是由棒状晶体聚集形成的类似菊花瓣状的晶体^[13],二者相较HSO的晶体尺寸较小。HSO是由针状晶体向外延伸的松针状^[30],可以看出它向外延伸的距离非常大,相邻晶胞之间生长会受到阻碍,这可能也是HSO会先结晶为 α 晶体,向 β 型晶体转化时间很长的原因之一。HCO和HRO晶体形貌相

似,由棒状晶体向四周伸展,伸展出类似细小树枝状的晶体,形成四角叶片形聚集体,他们可能体现了结晶初期 α 晶型的状态。LW的晶体形状呈羽毛叶片状,有的聚集在一起形成花瓣状,更多的是没有聚集,散落分布,这可能是由于LW为 β' 与 β 混合晶型。CCB晶体形态呈针状,但是没有形成明显聚集体,而是散落分布。综上,油脂的微观形态仍与它本身的组成相关,同为 β' 晶型的HPKO、HPO、HCSO会形成不同的晶体形貌, β 型的CCB、以 β 型为主的LW和有 β 趋势的HSO,形貌也各不相同,晶型的不同并不会直接决定形貌的差异。

3 结论

脂肪酸和甘三酯的差异决定着油脂宏观性质的差异。HPKO以中碳链脂肪酸为主,HPO、

HCSO、HSO、HCO 均以棕榈酸和硬脂酸为主，HRO 以硬脂酸和山嵛酸为主，LW 以棕榈酸和油酸为主，CCB 以硬脂酸、油酸、棕榈酸为主。HPKO 以中碳链甘三酯为主，HPO 主要由 PPP 和 PPS_t 组成，LW 主要由 PPP 和 POO 组成，HSO、HCO 主要由 StStSt 组成，HCSO 主要由 PPSt、PS_tSt 和 StStSt 组成，HRO 主要由高熔点长碳链甘三酯组成，CCB 主要由 POSt、POP 和 StOSt 组成。热分析结果表明，硬脂的甘三酯组成对其熔点和凝固点有很大影响。CCB、HPKO 的熔化、结晶温度较低；HSO、HCO、HRO 比 HPO 的熔化、结晶温度高；HRO 虽然含有大量的山嵛酸，但其熔化温度低于 HSO 和 HCO，另外油脂中高熔点甘三酯含量影响油脂的固体脂肪含量曲线，相同温度下高熔点甘三酯含量高的油脂具有更高的固体脂肪含量，甘三酯间的相互作用也会影响油脂的固体脂肪含量曲线。CCB 晶型为 β 型，HPKO、HPO、HCSO 为 β' 晶型，HCO、HSO、HRO 则为 α 晶型，LW 为 β 和 β' 混合晶型。油脂的甘三酯组成会影响结晶聚集体的形态，高熔点甘三酯含量越高，结晶聚集体越致密有序；测定条件下(25 °C)油脂的固体脂肪含量也会影响结晶聚集体形态。

参考文献:

- [1] DE OLIVEIRA G M, RIBEIRO A P B, KIECKBUSCH T G. Hard fats improve technological properties of palm oil for applications in fat - based products [J]. LWT - Food Sci Technol, 2015, 63(2): 1155 - 1162.
- [2] NEVES M I L, DE SOUZA QUEIRÓS M, VIRIATO R L S, et al. Anhydrous milk fat blended with fully hydrogenated soybean oil as lipid microparticles: characterization, stability, and trends for application [J/OL]. LWT - Food Sci Technol, 2021, 152: 112276 [2022 - 08 - 04]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112276>.
- [3] NEVES M I L, QUEIRÓS M D S, VIRIATO R L S, et al. Physicochemical characteristics of anhydrous milk fat mixed with fully hydrogenated soybean oil [J/OL]. Food Res Int, 2020, 132: 109038 [2022 - 08 - 04]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109038>.
- [4] YIN X, LIU W, MENG P, et al. Thermal properties, microstructure and crystallization of blends of leaf lard and cottonseed oil stearin [J]. J Oleo Sci, 2022, 71(10): 1427 - 1438.
- [5] MARANGONI A G, GARTI N. Edible oleogels: structure and health implications [M]. London: Academic Press, 2018.
- [6] CHAI X, MENG Z, LIU C, et al. Structural and mechanical behavior of colloidal fat crystal networks of fully hydrogenated lauric acid - rich fats and rapeseed oils mixtures [J]. Food Chem, 2019, 288: 108 - 116.
- [7] DA SILVA T L, ARELLANO D B, MARTINI S. Physical properties of candelilla wax, monoacylglycerols, and fully hydrogenated oil oleogels [J]. J Am Oil Chem Soc, 2018, 95(7): 797 - 811.
- [8] 张露, 陈俭春, 李学红. 甘三酯结晶特性的研究进展 [J]. 中国油脂, 2017, 42(9): 72 - 77.
- [9] PEYRONEL F, MARANGONI A G. In search of confectionary fat blends stable to heat: hydrogenated palm kernel oil stearin with sorbitan monostearate [J]. Food Res Int, 2014, 55: 93 - 102.
- [10] 赵金利. 大豆油和极度氢化棕榈油酯交换制备人造奶油油基料的研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2015.
- [11] RIBEIRO A P B, GRIMALDI R, GIOIELLI L, et al. Zero *trans* fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: physico - chemical properties and food applications [J]. Food Res Int, 2009, 42(3): 401 - 410.
- [12] 王风艳, 王兴国, 胡鹏, 等. 代可可脂与可可脂相容性及晶体形态研究 [J]. 中国油脂, 2009, 34(11): 31 - 34.
- [13] 赵雪丹, 肖宇峰, 许淑芳, 等. 氢化棕榈硬脂结晶特性及其对蜡烛外观的影响 [J]. 中国油脂, 2014, 39(9): 74 - 79.
- [14] 王红, 巢强国, 葛宇, 等. 可可脂及其代用品的特性 [J]. 食品研究与开发, 2009, 30(4): 178 - 181.
- [15] TELES D S M, VIANA I S, RACT J, et al. Thermal properties of palm stearin, canola oil and fully hydrogenated soybean oil blends: coupling experiments and modeling [J]. J Food Eng, 2016, 185: 17 - 25.
- [16] 赵欣欣, 杜洪振, 李龙祥, 等. 差示扫描量热技术研究甘油二酯的热力学性质 [J]. 食品研究与开发, 2018, 39(6): 204 - 208.
- [17] IKEDA - NAITO E, HONDOH H, UENO S, et al. Mixing phase behavior of 1,3 - dipalmitoyl - 2 - oleoyl - sn - glycerol (POP) and 1,2 - dipalmitoyl - 3 - oleoyl - rac - glycerol (PPO) in *n* - dodecane solution [J]. J Am Oil Chem Soc, 2014, 91(11): 1837 - 1848.
- [18] TIMMS R E. Phase behaviour of fats and their mixtures [J]. Prog Lipid Res, 1984, 23(1): 1 - 38.
- [19] 马传国, 苗海卿, 汪鸿, 等. 氢化棉籽油非等温结晶动力学研究 [J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2013, 34(1): 12 - 16.
- [20] RAMÍREZ - GÓMEZ N O, ACEVEDO N C, TORO - VÁZQUEZ J F, et al. Phase behavior, structure and rheology of candelilla wax/fully hydrogenated soybean oil mixtures with and without vegetable oil [J]. Food Res Int, 2016, 89: 828 - 837.

(下转第 72 页)

- [17] HO C W, WAN AIDA W M, MASKAT M Y, et al. Changes in volatile compounds of palm sap (*Arenga pinnata*) during the heating process for production of palm sugar[J]. *Food Chem*, 2007, 102(4):1156-1162.
- [18] 魏松丽,黄纪念,张丽霞,等. 基于主成分分析的红外预处理温度对花生油香气成分的影响[J]. *食品科技*, 2022,47(12):149-155.
- [19] 阚启鑫,黄宇杏,杜洁,等. 不同压榨工艺下花生油风味成分的变化[J]. *现代食品科技*, 2021, 37(12): 221-229.
- [20] BAKER G L, CORNELL J A, GORBET D W, et al. Determination of pyrazine and flavor variations in peanut genotypes during roasting [J]. *J Food Sci*, 2003, 68(1): 394-400.
- [21] 公敬欣,曹长春,侯莉,等. 热反应肉味香精制备体系半胱氨酸产生肉香味的初始 Maillard 反应途径[J]. *中国食品学报*, 2016,16(2):68-75.
- [22] MA Q L, HAMID N, BEKHITA E D, et al. Evaluation of pre-rigor injection of beef with proteases on cooked meat volatile profile after 1 day and 21 days post-mortem storage[J]. *Meat Sci*, 2012, 92(4): 430-439.
- [23] 刘云花,杨颖,胡晖,等. 花生油风味物质解析及风味增强研究进展[J]. *中国油脂*, 2017,42(3):30-34.
- [24] JIA X, ZHOU Q, WANG J, et al. Identification of key aroma-active compounds in sesame oil from microwaved seeds using E-nose and HS-SPME-GC×GC-TOF/MS[J/OL]. *J Food Biochem*, 2019, 43(10): e12786 [2022-02-11]. <https://doi.org/10.1111/jfbc.12786>.
- [25] LIU X, JIN Q, LIU Y, et al. Changes in volatile compounds of peanut oil during the roasting process for production of aromatic roasted peanut oil[J]. *J Food Sci*, 2011, 76(3): C404-C412.
- [26] 黄苓,孙震,曾小群,等. 多食材替代亚硝酸盐对腊肉挥发性风味的影响[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(3): 324-333.
- [27] 马雪停. 芝麻油香气活性的分子组成与影响因素及储藏稳定性研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2021.
- [28] 苏晓霞,苏迪,郭斐,等. 3种植物油在不同烹饪方式下的风味成分对比研究[J]. *中国粮油学报*, 2022, 37(10):155-163.
- [29] 成钰莹,邓新宇,蔡海晴,等. 高温加热对牛油果油、亚麻籽油及核桃油品质的影响[J]. *中国油脂*, 2022, 47(9):44-49,64.
- [30] 孙宝国. 食用调香术[M]. 3版. 北京:化学工业出版社, 2017.
-
- (上接第 64 页)
- [21] 徐爱军,俞金波,张榴萍,等. 油脂固体脂肪含量测定影响因素探讨[J]. *粮油加工*, 2010(9): 26-29.
- [22] WANG F Y, LIU Y F, JIN Q Z, et al. Kinetic analysis of isothermal crystallization in hydrogenated palm kernel stearin with emulsifier mixtures [J]. *Food Res Int*, 2011, 44(9): 3021-3025.
- [23] 李万平,严有兵,金俊. 甘三酯晶型转变及 β' 晶型稳定性的影响因素[J]. *粮油加工:电子版*, 2014(3): 40-43.
- [24] SATO K. Crystallization behaviour of fats and lipids: a review [J]. *Chem Eng Sci*, 2001, 56(7): 2255-2265.
- [25] 杨智明. 酶法酯交换生产零反式脂肪酸烘焙用途起酥油[D]. 广州:华南理工大学, 2014.
- [26] 苗海卿. 棉籽油氢化及结晶习性的研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2012.
- [27] 朱向菊,裘爱泳. 脂肪同质多晶及其研究方法[J]. *粮食与油脂*, 2004(12): 10-12.
- [28] MOSTAFA A N, DEMAN J. Application of infrared spectroscopy in the study of polymorphism of hydrogenated canola oil [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1985, 62(10): 1481-1482.
- [29] KIM G Y, MARANGONI A G. Crystallization behavior of high behenic acid stabilizers in liquid oil [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2017, 94(9): 1165-1173.
- [30] 柴秀航. 月桂酸型塑性脂肪结晶网络表征及其结构特性研究[D]. 江苏 无锡:江南大学, 2019.