

储藏温度对棕榈油基塑性脂肪结晶和宏观性能的影响

杨小敏,徐振波

(丰益(上海)生物技术研发中心有限公司,上海 200137)

摘要:旨在为塑性脂肪储藏和实际应用提供参考,使用人造奶油中试设备制备了以棕榈硬脂(PS)与棕榈液油(OL)为油基的起酥油 PO 和以 PS、OL 与稻米油(RBO)为油基的起酥油 PRBO,对其油基的脂肪酸组成、甘油三酯组成、固体脂肪含量(SFC)、结晶速率和结晶熔化曲线进行了表征,分析了其刚完成熟化时和在 4、15、20、25、30 °C 下储藏 4 个月后的熔化曲线、XRD 晶型、微观结晶形态、硬度和打发性能。结果显示:与 PO 油基相比,PRBO 油基的多不饱和脂肪酸、三饱和脂肪酸甘油三酯和三不饱和脂肪酸甘油三酯含量较高;PRBO 油基的 SFC 在低温时小,高温时大;PRBO 油基在 10 °C 和 20 °C 结晶速率更快;PRBO 油基低温时的熔化峰低,高温时的熔化峰高,结晶温度也是如此;与刚完成熟化时相比,PRBO 和 PO 的 SFC 在 4 ~ 25 °C 储藏过程中上升,其中 4 °C 下上升最明显;30 °C 储藏条件下,PRBO 和 PO 的熔化峰均向高温位置发生明显位移;刚完成熟化时 PO 和 PRBO 均为细腻的 β' 结晶,30 °C 储藏 4 个月后均基本转变为粗大的 β 结晶,后硬明显,打发性能下降,其余储藏温度下样品在 10 °C 没有出现后硬,在 15 ~ 25 °C 有不同程度后硬,但并不影响打发性能;25 °C 储藏条件下样品的 β' 晶型最稳定,后硬程度最小;与 PO 相比,PRBO 在低温时软,高温时硬,有利于产品应用。综上,建议 PO 和 PRBO 于 25 °C 室温储藏,避免大于 30 °C 的高温储藏。

关键词:棕榈油基;储藏温度;结晶;后硬;打发性能

中图分类号:TS225.6;TS221 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)11-0040-10

Effect of storage temperature on the crystallization and macroscopic properties of palm oil – based plastic fats

YANG Xiaomin, XU Zhenbo

(Wilmar (Shanghai) Biotechnology Research & Development Center Co., Ltd., Shanghai 200137, China)

Abstract: To provide reference for the storage and practical application of plastic fats, PO shortening based on palm stearin (PS) and palm olein (OL), and PRBO shortening based on PS, OL and rice bran oil (RBO) were prepared by margarine pilot equipment. The fatty acid composition, triglyceride composition, solid fat content (SFC), crystallization rate and DSC crystallization melting curve of oil base were characterized. The melting curve, XRD crystal form, microcrystalline morphology, hardness and whipping performance of PRBO and PO just after tempering and those stored at 4, 15, 20, 25 °C and 30 °C for 4 months were studied. The results showed that compared with PO oil base, the contents of polyunsaturated fatty acids, trisaturated fatty acid triglyceride and triunsaturated fatty acid triglyceride of PRBO oil base were higher; SFC in PRBO oil base was small at low temperature and large at high temperature. The crystallization rate of PRBO oil base was faster at 10 °C and 20 °C. The melting peak

收稿日期:2023-06-21;修回日期:2024-07-24

作者简介:杨小敏(1981),女,工程师,博士,主要从事食品工业烘焙油脂技术研究和产品开发工作(E-mail) yangxiaomin@cn.wilmar-intl.com。

通信作者:徐振波,高级工程师,博士(E-mail) xuzhenbo@cn.wilmar-intl.com。

of PRBO oil base was low at low temperature and high at high temperature, as was the crystallization temperature. The SFC in PRBO and PO increased at 4 – 25 °C, and the increase was most obvious at 4 °C compared with just after tempering. At 30 °C, the melting peaks of PRBO

and PO shifted to high temperature. PO and PRBO were fine β' crystals at just after tempering. After 4 months of storage at 30 °C, they were basically transformed into coarse β crystals with obvious post hardening and reduced whipping performance. At other storage temperatures, the sample did not exhibit post hardening at 10 °C, and had different degrees of post hardening at 15 – 25 °C, but it did not affect the whipping performance. The β' crystals of the samples stored at 25 °C was the most stable and the degree of post hardening was the least. Compared with PO, PRBO was soft at low temperature and hard at high temperature, which was conducive to product application. In summary, it is recommended to store PO and PRBO at 25 °C room temperature, and avoid high temperature greater than 30 °C storage.

Key words: palm oil base; storage temperature; crystallization; post hardening; whipping performance

在食品加工中塑性脂肪提供特殊的性能,如融合性、乳化性等,可改善面团性质,使烘焙品组织细腻、体积更大等^[1]。黄油、牛油、猪油等是常见的动物来源塑性脂肪原料,但由于其来源有限,不能完全满足市场需求。氢化油由于反式脂肪酸问题,已逐渐淡出人们视线。棕榈油作为世界上产量最大的油脂原料,不仅来源丰富、价格低廉,而且不需要氢化即可用于塑性脂肪的生产,是目前最为常用的塑性脂肪原料。

油脂同质多晶的特点使其性能在储藏过程中会发生变化,容易造成品质下降,如硬度增加、产品起砂等^[2]。很多研究显示,棕榈油基塑性脂肪的硬度会随储藏时间延长而增加,如棕榈油基人造奶油的后硬问题^[3]。Nguyen等^[4]研究发现,无论是动态结晶还是静态结晶的棕榈油或者棕榈油/乳脂样品在5 °C和15 °C储藏15 d后均出现后硬现象。张智明^[5]发现流速为30 L/h制备的人造奶油在25 °C储藏4周后硬度增加了约60%,而流速为50、70 L/h制备的样品则没有明显的硬度变化。有研究显示,若脂肪结晶速率很慢则人造奶油很软,储藏过程中会继续结晶,在非搅拌下的后结晶趋向于形成较强的网络,引起微观结构的变化,导致产品变硬^[4,6-8]。棕榈油中的1,3-二棕榈酸-2-油酸(POP)含量高,而POP含量超过甘油三酯总量的30%后结晶很慢,容易出现后硬^[6-7],导致塑性下降。目前,棕榈油基塑性脂肪的相关研究更多关注加工工艺^[4-5,9-10]、油基^[4,11]和乳化剂^[12-14]等产品结晶和后硬的影响,而储藏条件对产品结晶和后硬的影响研究较少。张霞^[15]虽然研究了储藏温度和储藏时间对两种棕榈油基起酥油微观结构和宏观物理性能的影响,但没有考察微观结构(结晶形态)和宏观质构(硬度和流变性能)变化对产品应用性能的影响,缺少对实际生产使用的指导。

本文从实际应用角度出发,系统研究棕榈油基和棕榈油/稻米油基塑性脂肪在不同储藏温度下的结晶性能、硬度以及打发应用性能的变化,以期塑性脂肪储藏和实际应用提供指导。

1 材料与方法

1.1 实验材料

稻米油(RBO)、51 °C棕榈硬脂(PS)、24 °C棕榈液油(OL),上海嘉里食品工业有限公司;磷脂,安徽中创磷脂科技有限公司;单、双甘油脂肪酸酯,丹尼斯克(中国)有限公司;牛奶味香精,奇华顿食用香精香料(上海)有限公司。

二氧化碳制冷人造奶油中试设备,丹麦SPX公司;Agilent 7820A气相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司;Bruker MQ20型脉冲核磁共振仪,德国Bruker公司;Q2000型差示扫描量热(DSC)仪,美国TA公司;Xpert Pro型X射线衍射(XRD)仪,荷兰帕纳科公司;E400型偏振光显微镜(PLM),日本尼康公司;TA-XT Plus型质构仪,英国SMS公司;Major Premier型打蛋器,英国Kenwood公司。

1.2 实验方法

1.2.1 起酥油的制备与储藏

起酥油配方见表1。

表1 起酥油配方

Table 1 Formulations of shortening

原料	占比/%
油基	99.0
磷脂	0.3
单、双甘油脂肪酸酯	0.5
牛奶味香精	0.2

以OL和PS(分别占油基质量的70%和30%)为油基制备的起酥油命名为PO,以OL、PS和RBO(分别占油基质量的50%、35%和15%)为油基制备的起酥油命名为PRBO。

使用二氧化碳制冷人造奶油中试设备制备起酥油,具体制备流程:乳化 → 急冷1 → 急冷2 → 捏合 → 包装 → 熟化。具体参数:乳化温度 65 °C,流速 40 L/h;急冷冷媒温度均为 -5 °C,急冷刮刀转速均为 490 r/min;捏合单元转速 300 r/min,捏合单元出口样品温度约 19 °C;熟化温度 25 °C,熟化时间 4 d。

将 PO 和 PRBO 分别于 4、15、20、25、30 °C 恒温箱中储藏 4 个月,所得样品分别命名为 PO-4、PO-15、PO-20、PO-25、PO-30 和 PRBO-4、PRBO-15、PRBO-20、PRBO-25、PRBO-30。将刚完成熟化的起酥油作为对照组。

1.2.2 脂肪酸组成及甘油三酯组成的测定

参考 Hu 等^[16]的方法对样品脂肪酸、甘油三酯组成进行测定。

1.2.3 固体脂肪含量(SFC)的测定

依据 AOCS Cd 16-81 和 Zhang 等^[17]的方法测定起酥油油基及其原料油的 SFC。参考 Gao 等^[18]的方法测定对照组和在不同温度下储藏 4 个月的起酥油样品的 SFC。

1.2.4 结晶速率的计算

参考 Gao 等^[18]的方法检测样品在 0、10 °C 和 20 °C 的结晶速率,以 SFC 与时间作图,获得结晶速率曲线。参照陈寸红等^[19]的方法,按公式(1)和公式(2)使用 Avrami 方程对数据进行拟合。

$$1 - X = \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

$$X = C_t/C_\infty \quad (2)$$

式中: X 为 t 时刻的相对结晶度; K 为结晶速率常数; n 为 Avrami 指数; C_t 为等温结晶 t 时刻样品的 SFC; C_∞ 为结晶完全时样品的 SFC。

对式(1)两边取对数得:

$$\ln[-\ln(1 - X)] = n \ln t + \ln K \quad (3)$$

将不同时间 t 对应的 SFC 代入式(2)和式(3)中,以 $\ln[-\ln(1 - X)]$ 为纵坐标, $\ln t$ 为横坐标,线性回归分析,由斜率得到 n 值,由 y 轴的截距得到 K 值。

1.2.5 DSC 热性质和 XRD 晶型分析

参考 Gao 等^[20]的方法,使用差示扫描量热仪测试样品的熔化曲线和结晶曲线,使用 X 射线衍射仪测定样品的晶型。

1.2.6 微观结晶形态观察

室温下使用毛细管取少量样品于载玻片上压成透明薄片,利用 PLM 观察样品的微观结晶形态,放大倍数 20 × 10,利用随机图像处理软件处理图像。

1.2.7 硬度的测定

按照 Gao 等^[18]的方法测定样品硬度。先将样品于 10、15、20 °C 和 25 °C 恒温箱中恒温 1 d,之后使用 TA-XT Plus 型质构仪的 P/6 探头测定样品硬度。测定条件:测试前速度 1.00 mm/s,测试中速度 2.00 mm/s,测试后速度 2.00 mm/s;下压深度 20 mm;触发力 5 g。以最大压力值衡量硬度。每个样品测定 3 次,结果取平均值。

1.2.8 打发性能的测定

先将样品于 20 °C 恒温箱中恒温 1 d,取样品 500 g 于搅打盆中,用打蛋器 1 档混搅样品 30 s,将搅打盆边缘的样品刮下;再用 1 档混搅 30 s,再刮;将打蛋器调为 5 档混搅,每隔 5 min 取打发样品至称量杯,刮平,记录质量,直至 30 min 结束。打发度(D)的计算公式如式(4)所示。

$$D = (W_t - W_0)/W \quad (4)$$

式中: W_t 为打发 t 时刻称量杯的盛满打发样品质量; W_0 为空称量杯质量; W 为称量杯装满水的质量。

1.2.9 数据处理

实验数据采用“平均值 ± 标准偏差”表示,使用 Excel 和 Origin Pro 8 对数据进行分析 and 作图,使用 SPSS 26.0 进行显著性分析。

2 结果与讨论

2.1 脂肪酸组成分析

PO 和 PRBO 的油基及其原料油的脂肪酸组成如表 2 所示。

表 2 起酥油油基及其原料油的脂肪酸组成

Table 2 Fatty acid composition of shortening oil base and its raw oil

脂肪酸	PS	OL	RBO	PO 油基	PRBO 油基	%
C12:0	0.16 ± 0.03	0.19 ± 0.02	-	0.18 ± 0.02	0.15 ± 0.02	
C14:0	1.16 ± 0.04	0.96 ± 0.03	0.21 ± 0.02	1.02 ± 0.03	0.92 ± 0.02	
C16:0	60.16 ± 0.31	39.75 ± 0.31	17.46 ± 0.29	45.99 ± 0.39	43.95 ± 0.44	
C18:0	4.99 ± 0.05	4.23 ± 0.08	1.36 ± 0.08	4.46 ± 0.08	4.07 ± 0.13	
C18:1 _t	0.04 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.05 ± 0.01	
C18:1	26.99 ± 0.17	42.82 ± 0.38	39.43 ± 0.33	37.96 ± 0.33	36.36 ± 0.28	
C18:2 _t	0.14 ± 0.02	0.34 ± 0.02	0.6 ± 0.05	0.28 ± 0.01	0.31 ± 0.02	
C18:2	5.88 ± 0.13	10.84 ± 0.29	38.41 ± 0.45	9.35 ± 0.24	13.24 ± 0.19	
C18:3	0.10 ± 0.02	0.19 ± 0.02	1.46 ± 0.07	0.16 ± 0.02	0.35 ± 0.02	

续表 2

脂肪酸	PS	OL	RBO	PO 油基	PRBO 油基
C18:3 _t	0.02 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.25 ± 0.02	0.07 ± 0.01	0.09 ± 0.01
C20:0	0.29 ± 0.02	0.35 ± 0.02	0.43 ± 0.03	0.33 ± 0.02	0.34 ± 0.02
C20:1	0.07 ± 0.01	0.17 ± 0.02	0.38 ± 0.03	0.14 ± 0.02	0.17 ± 0.01
SFA	66.76 ± 0.43	45.48 ± 0.46	19.46 ± 0.42	51.98 ± 0.53	49.43 ± 0.63
MUFA	27.10 ± 0.19	43.06 ± 0.41	39.82 ± 0.37	38.16 ± 0.36	36.58 ± 0.30
PUFA	6.14 ± 0.18	11.46 ± 0.34	40.72 ± 0.59	9.86 ± 0.28	13.99 ± 0.24

注: SFA. 饱和脂肪酸; MUFA. 单不饱和脂肪酸; PUFA. 多不饱和脂肪酸。- 表示未检出, 下同

Note: SFA. Saturated fatty acids; MUFA. Monounsaturated fatty acids; PUFA. Polyunsaturated fatty acids. " - " Indicates not detected, the same below

由表 2 可知, PS 富含 C16:0, OL 的 C18:1 含量最高, RBO 的 C18:1 和 C18:2 含量较高。PO 油基的 C12:0、C14:0、C16:0、C18:0 和 C18:1 含量略高于 PRBO 油基的, 后者的 C18:2、C18:3、C20:0、C20:1 的含量略高, PO 油基的饱和脂肪酸(51.98%) 和单不饱和脂肪酸(38.16%) 含量较高, PRBO 油基的多

不饱和脂肪酸含量(13.99%) 较高, 这主要是因为 PO 油基为纯棕榈油, 而 PRBO 油基为棕榈油与稻米油的混合物。

2.2 甘油三酯组成分析

PO 和 PRBO 的油基及其原料油的甘油三酯组成如表 3 所示。

表 3 起酥油油基及其原料油的甘油三酯组成

Table 3 Triglyceride composition of shortening oil base and its raw oil

甘油三酯	PS	OL	RBO	PO 油基	PRBO 油基
MPP	2.00 ± 0.02	0.12 ± 0.02	-	0.67 ± 0.03	0.76 ± 0.02
MOM	0.20 ± 0.01	0.05 ± 0.01	-	0.09 ± 0.01	0.04 ± 0.01
PPP	27.38 ± 0.54	0.61 ± 0.03	-	8.35 ± 0.09	9.69 ± 0.14
MOP	1.90 ± 0.09	1.76 ± 0.07	-	1.83 ± 0.03	1.07 ± 0.02
MLP	0.30 ± 0.02	0.42 ± 0.03	-	0.38 ± 0.01	0.31 ± 0.01
PPS	4.70 ± 0.12	0.29 ± 0.02	-	1.52 ± 0.04	1.73 ± 0.05
POP	27.70 ± 0.49	33.63 ± 0.84	2.74 ± 0.09	32.64 ± 0.78	29.95 ± 0.14
MOO	0.30 ± 0.01	0.69 ± 0.03	-	0.60 ± 0.01	0.47 ± 0.02
PLP	6.32 ± 0.10	10.29 ± 0.14	4.87 ± 0.08	9.10 ± 0.13	8.10 ± 0.10
PSS	0.21 ± 0.02	0.10 ± 0.01	-	0.12 ± 0.01	0.12 ± 0.01
POS	4.41 ± 0.09	5.70 ± 0.11	0.24 ± 0.02	5.32 ± 0.10	4.44 ± 0.05
POO	10.71 ± 0.11	24.54 ± 0.19	11.18 ± 0.10	20.15 ± 0.19	17.70 ± 0.21
PLS	2.60 ± 0.02	2.29 ± 0.07	0.58 ± 0.02	2.34 ± 0.02	2.12 ± 0.02
PLO	5.98 ± 0.04	9.42 ± 0.09	18.77 ± 0.12	8.35 ± 0.09	9.11 ± 0.10
PLL	0.86 ± 0.02	1.82 ± 0.04	9.91 ± 0.10	1.52 ± 0.03	2.65 ± 0.03
SOS	0.41 ± 0.01	0.46 ± 0.03	-	0.45 ± 0.01	0.38 ± 0.01
SOO	1.17 ± 0.10	1.85 ± 0.09	-	1.65 ± 0.02	1.35 ± 0.02
OOO	1.48 ± 0.12	2.92 ± 0.21	10.00 ± 0.10	2.47 ± 0.03	3.15 ± 0.04
SLO	0.53 ± 0.03	0.89 ± 0.04	1.13 ± 0.04	0.76 ± 0.01	0.78 ± 0.02
OLO	0.62 ± 0.03	1.58 ± 0.08	17.52 ± 0.13	1.27 ± 0.02	2.90 ± 0.04
OLL	0.15 ± 0.02	0.38 ± 0.04	17.77 ± 0.12	0.28 ± 0.01	2.78 ± 0.02
LLL	-	-	5.12 ± 0.02	-	0.27 ± 0.01
SOA	0.07 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.13 ± 0.01
SaSaSa	34.29 ± 0.70	1.12 ± 0.08	-	10.66 ± 0.17	12.30 ± 0.22
SaSaU	43.91 ± 0.84	54.79 ± 1.31	8.60 ± 0.22	52.29 ± 1.10	46.54 ± 0.37
SaUU	19.55 ± 0.31	39.21 ± 0.48	40.99 ± 0.38	33.03 ± 0.35	32.07 ± 0.40
UUU	2.25 ± 0.17	4.88 ± 0.33	50.41 ± 0.37	4.02 ± 0.06	9.10 ± 0.11

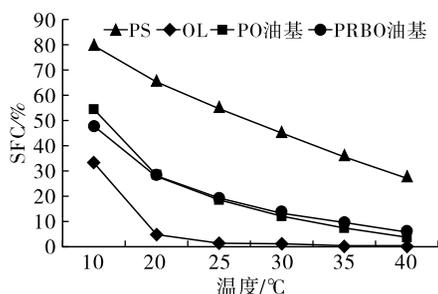
注: M. 肉豆蔻酸 C14:0; P. 棕榈酸 C16:0; S. 硬脂酸 C18:0; O. 油酸 C18:1; L. 亚油酸 C18:2; A. 花生酸 C20:0; SaSaSa. 三饱和脂肪酸甘油三酯; SaSaU. 单不饱和脂肪酸甘油三酯; SaUU. 二不饱和脂肪酸甘油三酯; UUU. 三不饱和脂肪酸甘油三酯

Note: M. Myristate C14:0; P. Palmitic acid C16:0; S. Stearic acid C18:0; O. Oleic acid C18:1; L. Linoleic acid C18:2; A. Arachidonic acid C20:0; SaSaSa. Trisaturated fatty acid triglyceride; SaSaU. Monounsaturated fatty acid triglyceride; SaUU. Diunsaturated fatty acid triglyceride; UUU. Triunsaturated fatty acid triglyceride

由表3可知,PS中PPP、POP和POO含量较高,OL中POP含量最高,其次为POO、PLP,RBO中PLO、OLL和OLO的含量较高.PRBO油基的PPP含量为9.69%,高于PO油基的(8.35%),这主要是前者的PS含量略高于后者所致,同时由于其含有RBO,使其OOO、OLO和OLL含量较高.PO油基的POP、PLP、POO的含量均大于PRBO油基的,这与其OL含量较高有关.总体来看,相对于PO油基,PRBO油基的SaSaSa和UUU含量较高,而SaSaU和SaUU含量较低.

2.3 SFC分析

PO和PRBO的油基及其原料油在不同温度下的SFC如图1所示.



注:RBO在测试温度范围内均为液体,SFC为0

Note: RBO is liquid in the test temperature range, SFC is 0

图1 起酥油油基及其原料油在不同温度下的SFC
Fig.1 SFC of shortening oil base and its raw oil at different temperatures

由图1可知,与PO油基相比,PRBO油基的SFC曲线更平缓,其在10°C的SFC更低,在25°C以上的SFC更高.这是因为相比于PO油基,PRBO油基的OL含量低20个百分点,取而代之的是5%的PS和15%的RBO.OL的SFC曲线较陡,其10°C的SFC为33.12%,20°C时已下降至4.60%,而PS的SFC曲线远没有OL陡峭,RBO在测试温度下SFC为0,从而使PRBO油基的SFC曲线更平缓.SFC反映产品结晶量的多少,一般认为SFC与产品硬度密切相关^[21].因此,PRBO可能具有低温硬度小,高温硬度大的特点,有利于产品应用操作.

图2是在不同温度下储藏4个月的PO和PRBO在10°C和20°C下的SFC.

由图2可知,10°C下,与对照组相比,在30°C储藏4个月的PO和PRBO的SFC上升最明显,这是因为在30°C储藏过程中油脂中的低熔点成分会发生熔化,高熔点成分会重新结晶聚集,而在测定样品10°C的SFC时,需要将样品放入到10°C恒温箱中恒温24h,推测该恒温过程可能使样品中低熔点成分再次结晶,导致其SFC含量较高.4°C储藏条件

下PO和PRBO的SFC上升幅度次之,这应该与其储藏温度低导致结晶驱动力较大有关.20°C储藏条件下PO和PRBO的SFC上升幅度最小,这可能是因为该温度较高,结晶驱动力较小.25°C储藏条件下的PO和PRBO的SFC大于20°C储藏条件下的,其原因可能与30°C储藏条件下PO和PRBO SFC上升的原因类似.

由图2还可知,20°C下,与对照组相比,在30°C储藏条件下PO的SFC不变,PRBO的SFC下降,而其余储藏条件下PO和PRBO的SFC均有所增大.这是因为PO在30°C储藏过程中的晶体熔化与测定SFC时在20°C恒温24h重新形成的结晶相互抵消,进而导致SFC不变,而PRBO由于UUU含量高(表3),其重新形成的结晶量相对较少,导致其SFC下降;油脂中POP含量达到甘油三酯总量30%后,结晶很慢,会出现后结晶现象^[6-7],而PO和PRBO的油基POP含量约为30%,且前者大于后者,因此二者出现后结晶,导致SFC增大.

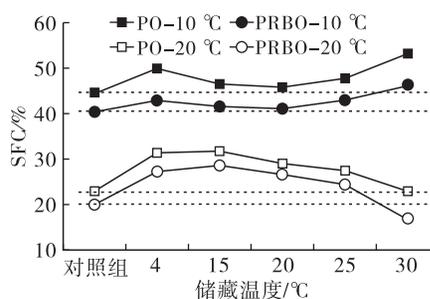


图2 不同温度下储藏4个月的PO和PRBO在10°C和20°C下的SFC

Fig.2 SFC of PO and PRBO stored at different temperatures for 4 months at 10°C and 20°C

综上,通过不同储藏条件下产品SFC的测定,发现储藏过程会引起产品中油脂结晶的变化,SFC的测定温度也会影响结晶的形成.

2.4 结晶速率分析

图3是PO油基和PRBO油基分别在0、10、20°C下的SFC随时间变化的曲线.

由图3可知:在0°C和20°C时,PO和PRBO的油基基本呈S型结晶,油脂快速结晶达到较大值后,结晶速率变慢,逐渐达到相对平衡的结晶量;在10°C时,PO和PRBO的油基结晶呈明显的双S型,即一开始结晶很快,达到一定结晶量后,出现一段犹豫时间,之后结晶速率再次变快(二次结晶),最终达到相对平衡的结晶量.不同温度下PO油基和PRBO油基的结晶曲线相似,为了更准确地描述结晶过程,比较两者差异,采用Avrami方程对结晶曲线进行拟合.Avrami方程对二次结晶之前的结晶

部分或单一体系的等温结晶具有较好的拟合效果^[22],由于10℃下结晶呈双S型,为两次结晶过程,此处仅对其第一段结晶曲线进行了拟合。PO油基和PRBO油基在0、10、20℃下的 K 值、 n 值如表4所示。

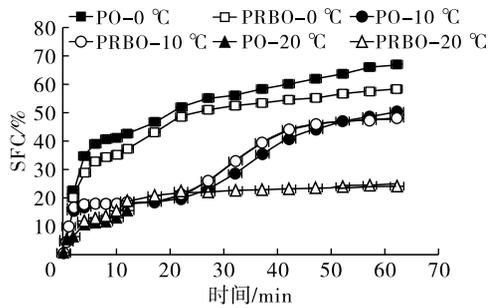


图3 起酥油油基在0、10、20℃下SFC随时间变化的曲线

Fig. 3 Curve of SFC of shortening oil base with time at 0, 10 °C and 20 °C

表4 起酥油油基在0、10、20℃下的 K 、 n 和决定系数(R^2)

Table 4 The K , n and determination coefficient (R^2) of shortening oil base at 0, 10 °C and 20 °C

结晶温度/℃	参数	PO油基	PRBO油基
0	n	0.694 4 ± 0.022 1 ^a	0.718 7 ± 0.029 7 ^a
	K	0.190 7 ± 0.014 1 ^a	0.195 5 ± 0.016 1 ^a
	R^2	0.956 1	0.977 2
10	n	1.138 7 ± 0.053 8 ^a	1.182 6 ± 0.041 9 ^a
	K	0.688 7 ± 0.028 3 ^a	0.741 0 ± 0.029 5 ^b
	R^2	0.972 8	0.967 8
20	n	0.746 0 ± 0.025 2 ^a	0.746 8 ± 0.029 8 ^a
	K	0.174 1 ± 0.013 8 ^a	0.216 6 ± 0.012 1 ^b
	R^2	0.985 5	0.989 1

注:同行不同字母表示具有显著差异($p < 0.05$)

Note: Different letters in the same line indicate significant difference ($p < 0.05$)

由表4可知,各样品结晶曲线的 R^2 均大于0.95,说明拟合方程具有较好的拟合效果。不同结晶温度下,PO油基和PRBO油基的 n 值均无显著差异($p > 0.05$)。与0℃相比,等温结晶温度为20℃时, n 值增大,10℃下由于仅模拟了第一段结晶曲线,其 n 值最大,不过均在1左右。 n 值反映晶体的成核和生长机制,说明PO油基和PRBO油基具有相似的成核和晶体生长机制, n 值在1附近说明10℃下PO油基、PRBO油基以瞬时成核线性生长机制为主^[23]。 K 值是油脂的结晶速率常数, K 值越大说明结晶速率越快。在10℃和20℃时,PRBO油基的 K 值显著大于PO油基的($p < 0.05$),说明前者的

结晶速率更快,这应该与其含有较多的PS有关;在0℃时,PO油基和PRBO油基的 K 值相当($p > 0.05$),说明此时二者的结晶速率相似,这可能是由于结晶温度低使结晶驱动力变大,原料油的差异对PO油基和PRBO油基结晶速率的影响变小。

综上,结晶速率同时与油脂组成和结晶温度有关,当结晶温度足够低时,油脂组成差异对结晶速率的影响变小,在结晶温度较高时,高含量PS有利于加快结晶。

2.5 熔化结晶曲线

图4是PO油基和PRBO油基的熔化和结晶曲线。

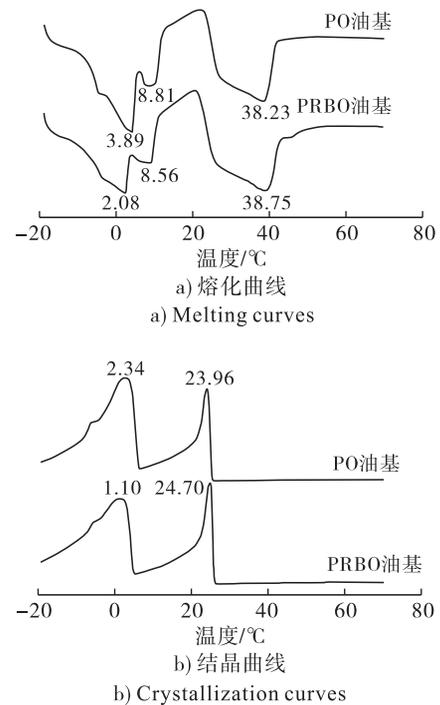


图4 起酥油油基的熔化和结晶曲线

Fig. 4 Melting and crystallization curves of shortening oil base

由图4可知,PO油基和PRBO油基的熔化和结晶曲线较为相似,主要有3个熔化峰,PO油基在低温的熔化峰(3.89、8.81℃)略高于PRBO油基(2.08、8.56℃),而在高温的熔化峰(38.23℃)略低于PRBO油基的(38.75℃),这应该是由PRBO油基使用了RBO,使其低温熔化峰较低,但其PS含量略高,使其高温熔化峰较高。同样,PO油基的低温结晶温度(2.34℃)略高于PRBO油基的(1.10℃),而其高温结晶温度(23.96℃)略低于PRBO油基的(24.70℃)。

图5是在不同温度下储藏4个月的PO和PRBO的熔化曲线。

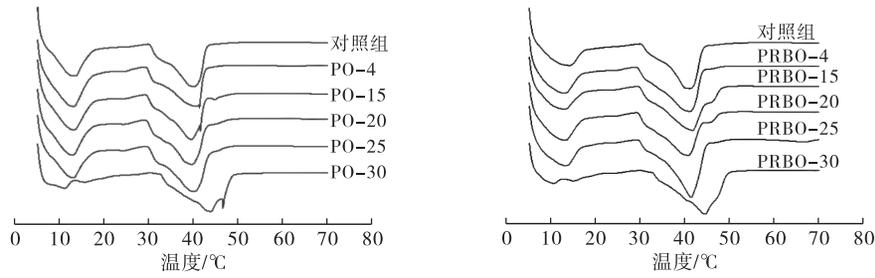


图5 不同温度下储藏4个月的PO和PRBO的熔化曲线

Fig.5 Melting curves of PO and PRBO stored at different temperatures for 4 months

由图5可知,30℃储藏4个月的PO和PRBO的熔化峰均向高温位置发生了明显位移,这应该与其晶型转化有关。15℃和20℃储藏条件下PO和PRBO在43.5~48.0℃出现一个小的肩峰,而PRBO的这个肩峰更明显,应该与其部分 β' 晶型向 β

晶型转变有关^[4]。4℃和25℃储藏条件下PO和PRBO的熔化曲线与对照组的差异不大。

2.6 XRD晶型分析

图6是在不同温度下储藏4个月的PO和PRBO的XRD谱图。

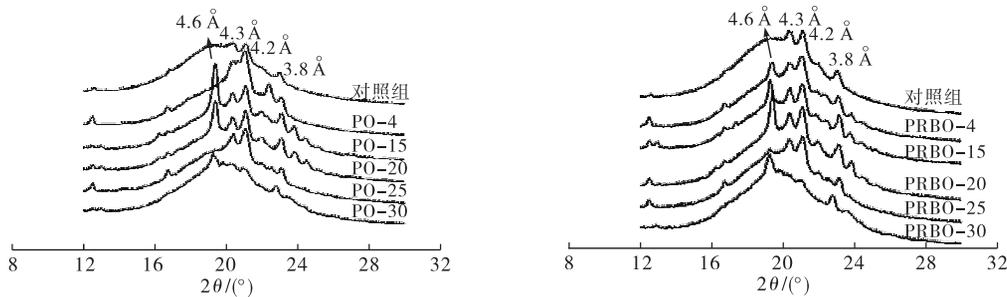


图6 不同温度下储藏4个月的PO和PRBO的XRD谱图

Fig.6 XRD of PO and PRBO stored at different temperatures for 4 months

研究表明^[24-25],在XRD谱图中,在4.15 Å附近出现的峰为 α 晶型,在4.20 Å和3.88 Å附近出现的峰为 β' 晶型,在4.60 Å附近出现的峰为 β 晶型。由图6可知,PO和PRBO刚完成熟化时均基本为 β' 晶型,30℃储藏4个月后均基本转变为 β 晶型。4℃和25℃储藏4个月后PO依然表现为 β' 晶型,而15℃和20℃储藏条件下则出现较明显的 β 晶型。而不同储藏温度下PRBO则均出现了 β' 晶型向 β 晶型的转变,其在20℃下的转变程度最大,其次为15.4℃,25℃下的转变程度最小。这是因为棕榈油多样的脂肪酸类型导致其趋向于形成 β' 晶型,而脂肪酸组成相对单一的植物油(如大豆油、芥花籽油等)趋向于形成 β 晶型^[24],此处含RBO的

PRBO虽然一开始形成了 β' 晶型,但其含有的RBO趋向于形成 β 晶型,导致其自身的 β' 晶型稳定性不及PO,从而加快其由 β' 晶型向 β 晶型转变;而 β 晶型稳定性受储藏温度影响较大,25℃和4℃更有利于稳定 β' 晶型,30℃会极大加快 β' 晶型向 β 晶型的转变,相关研究也发现低温储藏有利于阻止 β' 晶型向 β 晶型的转变^[10,26]。

综上,PO比PRBO更趋向于形成 β' 晶型,且 β' 晶型更稳定。储藏温度对 β' 晶型稳定性影响很大,建议在25℃或者4℃储藏,避免30℃的高温储藏。

2.7 微观结晶形态分析

图7是在不同温度下储藏4个月的PO和PRBO的微观结晶形态。

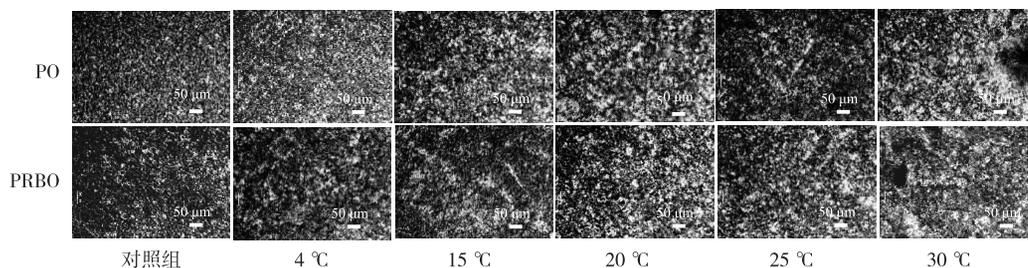


图7 不同温度下储藏4个月的PO和PRBO的微观结晶形态

Fig.7 Microcrystalline morphology of PO and PRBO stored at different temperatures for 4 months

由图7可知,刚完成熟化时,PO和PRBO均具有小而细腻的结晶,储藏4个月后,结晶有不同程度增大。其中:4℃和25℃储藏4个月,PO和PRBO的结晶仍较为细腻;30℃储藏4个月,PO和PRBO的结晶最为粗大;15℃和20℃储藏4个月,PO和PRBO的结晶居中。这是因为 β' 晶体的尺寸比 β 晶体的小^[27],这与2.6中PO和PRBO的 β' 晶型和 β 晶型含量结果相印证。

2.8 硬度分析

油脂的硬度影响产品的应用,过硬不利于操作,太软则可能出现漏油,影响打发性能。油脂的硬度与结晶形态、晶型和结晶量等密切相关^[28-29],而这些因素随储藏温度和时间的变化而变化,因此储藏过程中油脂的硬度变化也能反映其储藏稳定性。图8是在不同温度下储藏4个月的PO和PRBO在10、15、20、25℃下的硬度。

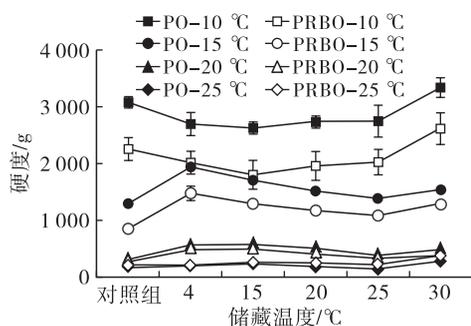


图8 不同温度下储藏4个月的PO和PRBO在10、15、20、25℃下的硬度

Fig. 8 Hardness of PO and PRBO stored at different temperatures for 4 months at 10, 15, 20℃ and 25℃

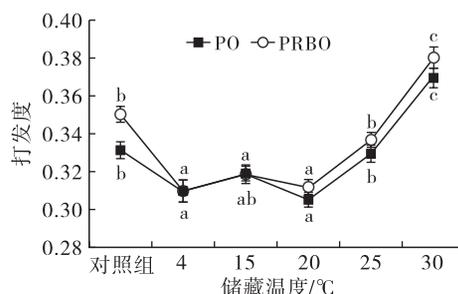
由图8可知,随测试温度升高,PO和PRBO的硬度均下降,这主要是因为测试温度升高,样品中低熔点甘油三酯逐渐熔化,结晶量下降^[15],SFC下降所致。这与2.3中20℃下PO和PRBO的SFC明显低于10℃的结果相印证。与PO相比,PRBO在低温时较软,高温时较硬,温度适应性更好,有利于产品的应用,这种差异可能是因为PRBO油基在低温下SFC较低、高温下SFC较高所致(图1)。

通常认为棕榈油由于结晶速率慢,容易出现后硬现象^[6-7, 30]。由图8可知,储藏温度对PO和PRBO在不同测试温度下的硬度影响不同。10℃下,4、15、20、25℃储藏4个月的PO和PRBO的硬度有所下降,推测是因为在储藏过程中PO和PRBO结晶尺寸发生了变化,晶体网络结构变得不均匀,结构完整度降低,从而导致硬度下降^[31]。在15℃和20℃下,不同温度储藏4个月的PO和PRBO的硬度均上升,但上升程度不同,其中,与对照组相比,15℃下4℃储藏的样品硬度上升最大,20℃下4℃

和15℃储藏的样品硬度上升最大。25℃下储藏4个月的PO和PRBO的硬度上升均最小,说明25℃储藏有利于缓解产品后硬。结合图2和图6,推测这种硬度变化应该是同时受到SFC和晶型的影响。综上,25℃储藏样品的后硬程度最小,是最佳的储藏条件。

2.9 打发性能分析

打发性能反映产品的实际应用效果,打发度越小说明打发性能越好。图9是在不同温度下储藏4个月的PO和PRBO在打发30 min时的打发度。



注:同一样品不同字母表示具有显著差异($p < 0.05$)

Note: Different letters of the same sample indicate significant differences ($p < 0.05$)

图9 不同温度下储藏4个月的PO和PRBO在打发30 min时的打发度

Fig. 9 Whipiness of PO and PRBO stored at different temperatures for 4 months at 30 min of whipping

由图9可知:刚完成熟化时,PRBO的打发性能较PO差,可能是因为PRBO中的RBO在一定程度上影响产品的打发性能;储藏4个月后,PRBO和PO之间的打发度差距变小,可能是因为储藏过程的结晶重排使RBO的影响变小。

与对照组相比,除了30℃储藏4个月的PRBO和PO的打发性能下降外,其余储藏温度下PRBO和PO的打发性能均有所提升,特别是4、15、20℃储藏温度下的。由图8可知,PRBO和PO在储藏4个月在测试温度15~25℃均出现后硬现象,其中25℃储藏条件下PRBO和PO后硬程度最小。由图6、图7可知,除了30℃储藏4个月的样品完全转变为 β 晶型,且结晶非常粗大外,其余样品仍为 β 和 β' 的混合晶型,4℃和25℃储藏下的PO基本仍为 β' 晶型,结晶虽有增大,但仍较细腻。这些结果显示,产品后硬和部分 β' 晶型向 β 晶型转变不一定会引起打发性能的下降。通常认为, β' 晶体倾向于形成能够固定大量液体油的细小三维网状结构,能够包裹更多的空气,有利于打发,是人造奶油所需的晶体类型;大的 β 晶体不能形成三维网状结构,不利于打发^[32]。此处后硬以及 β 晶型的出现反而提升了打发性能,可能是因为产品打发后需要一定的硬度支

撑多泡结构,较大的硬度和 β 晶型有利于增大打发样品的支撑作用,从而提升打发性能;但如果全部转变为 β 晶型,结晶过于粗大,则影响晶体包裹空气的能力,降低打发性能。

综上,30℃储藏会引起打发性能的明显下降,应避免高温储藏,其余储藏温度对打发性能影响不大。

3 结论

本文探究了储藏温度对棕榈油基(PO)和棕榈油/稻米油基(PRBO)塑性脂肪结晶性能、后硬和打发应用性能的影响。结果显示,30℃储藏4个月后的PO和PRBO均转变为粗大的 β 结晶,在各储藏温度下均有明显后硬,且塑性和打发性能下降。5、15、20、25℃储藏4个月后的PO和PRBO在10℃的硬度比刚完成熟化时小,没有发生后硬,SFC增大,其在15~25℃测试温度均有不同程度后硬,但均未影响打发应用性能。25℃储藏4个月后的PO和PRBO的 β' 晶型最稳定,后硬程度最小。综上,PO和PRBO后硬现象不一定影响打发性能,适量的 β 晶型和一定的硬度有利于支撑打发泡沫结构。因此,对于PO和PRBO,建议采用25℃室温储藏,避免大于30℃的高温储藏,以使产品具有较好的性能。

参考文献:

[1] 张守文. 面包科学与加工工艺[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.

[2] 唐年初, 王兴国. 人造奶油常见缺陷及对策[J]. 西部粮油科技, 2000, 25(5): 37-39.

[3] 范林恩, 徐学兵, 张亚飞, 等. 棕榈油基人造奶油后硬问题的研究进展[J]. 中国油脂, 2015, 40(3): 45-51.

[4] NGUYEN V, RIMAUX T, TRUONG V, et al. Fat crystallization of blends of palm oil and anhydrous milk fat: A comparison between static and dynamic - crystallization [J/OL]. Food Res Int, 2020, 137: 109412 [2023-06-21]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109412>.

[5] 张智明. 工艺参数对人造奶油结晶特性的影响[D]. 郑州: 河南工业大学, 2013.

[6] DEMAN L, DEMAN J M, BLACKMAN B. Physical and textural evaluation of some shortenings and margarines[J]. J Am Oil Chem Soc, 1989, 66(1): 128-132.

[7] MISKANDAR M S, MAN Y C, YUSOFF M S A, et al. Quality of margarine: Fats selection and processing parameters[J]. Asia Pac J Clin Nutr, 2005, 14(4): 387-395.

[8] NOR AINI I, MISKANDAR M S. Utilization of palm oil and palm products in shortenings and margarines[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2007, 109(4): 422-432.

[9] DE GRAEF V, DEWETTINCK K, VERBEKEN D, et al.

Rheological behavior of crystallizing palm oil[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2006, 108(10): 864-870.

[10] NGUYEN V, RIMAUX T, TRUONG V, et al. The effect of cooling on crystallization and physico-chemical properties of puff pastry shortening made of palm oil and anhydrous milk fat blends[J/OL]. J Food Eng, 2021, 291: 110245 [2023-06-21]. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110245>.

[11] MAYAMOL P N, BALACHANDRAN C, SAMUEL T, et al. Zero trans shortening using rice bran oil, palm oil and palm stearin through interesterification at pilot scale[J]. Int J Food Sci Technol, 2009, 44(1): 18-28.

[12] 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.

[13] SMITH K W, BHAGGAN K, TALBOT G, et al. Crystallization of fats: Influence of minor components and additives[J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(8): 1085-1101.

[14] 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.

[15] 张霞. 贮藏过程中棕榈油基塑性脂肪结晶网络结构与宏观物理性能变化研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.

[16] HU P, XU X, YU L L. Interesterified trans-free fats rich in sn-2 nervonic acid prepared using *Acer truncatum* oil, palm stearin and palm kernel oil, and their physicochemical properties[J]. LWT - Food Sci Technol, 2017, 76: 156-163.

[17] ZHANG Z, MA X, HUANG H, et al. Shea olein based specialty fats: Preparation, characterization and potential application[J]. LWT - Food Sci Technol, 2017, 86: 492-500.

[18] GAO H, GAO W, YANG X, et al. Effects of different tempering temperatures on the properties of industrial sheet margarine[J]. RSC Adv, 2022, 12(36): 23311-23321.

[19] 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.

[20] GAO H, GAO W, YANG X, et al. Malleability and physicochemical properties of industrial sheet margarine with shea olein after interesterification[J/OL]. Foods, 2022, 11(22): 3592 [2023-06-21]. <https://doi.org/10.3390/foods11223592>.

[21] BRAIPSON - DANTHINE S, DEROANNE C. Influence

- of SFC, microstructure and polymorphism on texture (hardness) of binary blends of fats involved in the preparation of industrial shortenings[J]. *Food Res Int*, 2004, 37(10): 941–948.
- [22] KASHCHIEV D. Nucleation: Basic theory with applications[M]. Oxford: Butterworth Heinemann, 2000.
- [23] FOUBERT I, DEWETTINCK K, VANROLLEGHEM P A. Modelling of the crystallization kinetics of fats[J]. *Trends Food Sci Technol*, 2003, 14(3): 79–92.
- [24] GHOTRA B S, DYAL S D, NARINE S S. Lipid shortenings: A review[J]. *Food Res Int*, 2002, 35(10): 1015–1048.
- [25] D'SOUZA V, DEMAN J M, DEMAN L. Short spacings and polymorphic forms of natural and commercial solid fats: A review[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1990, 67(11): 835–843.
- [26] HIMAWAN C, STAROV V M, STAPLEY A G F. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2006, 122(1/2/3): 3–33.
- [27] DE MAN J M. X-ray diffraction spectroscopy in the study of fat polymorphism[J]. *Food Res Int*, 1992, 25(6): 471–476.
- [28] LITWINENKO J W, ROJAS A M, GERSCHENSON L N, et al. Relationship between crystallization behavior, microstructure, and mechanical properties in a palm oil-based shortening[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2002, 79(7): 647–654.
- [29] LIU Y, MENG Z, ZHANG F, et al. Influence of lipid composition, crystallization behavior and microstructure on hardness of palm oil-based margarines[J]. *Eur Food Res Technol*, 2010, 230(5): 759–767.
- [30] YAP P H, DEMAN J M, DEMAN L. Crystallization characteristics of hydrogenated canola oil as affected by addition of palm oil[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1989, 66(12): 1792–1795.
- [31] WRIGHT A J, SCANLON M G, HARTEL R W, et al. Rheological properties of milkfat and butter[J]. *J Food Sci*, 2001, 66(8): 1056–1071.
- [32] HUI Y H. 贝雷: 油脂化学与工艺学: 第五卷[M]. 徐生庚, 裘爱泳, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
-
- (上接第14页)
- [17] 孙燕, 覃小丽, 钟金锋, 等. 不同预处理对辣木籽油提取率的影响及其机理初步分析[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(11): 179–184, 190.
- [18] 马素换, 张苗, 郭萍梅, 等. 微波预处理对山桐子果细胞结构及油脂品质的影响[J]. *中国油脂*, 2018, 43(7): 19–22.
- [19] CHEN L, WU W. Optimization of hydration method for efficiently separating high-quality oils from macadamia seed kernels[J/OL]. *Food Process Preserv*, 2022, 46(5): 16593[2023-06-13]. <https://doi.org/10.1111/jfpp.16593>.
- [20] LV M, WU W. An advanced aqueous method of extracting rapeseed oil with high quality[J/OL]. *J Food Process Eng*, 2019, 42(2): 12957[2023-06-13]. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12957>.
- [21] 李可, 赵颖颖, 康壮丽, 等. NaCl对猪肉糜加工特性和蛋白质二级结构的影响[J]. *食品科学*, 2017, 38(15): 77–81.
- [22] 苏洪凯, 赵俊廷. 温度对植物油黏度和密度的影响研究[J]. *粮食与食品工业*, 2018, 25(2): 29–32.
- [23] TU J, WU W. An advanced pilot method of separating peanut oils with high quality based on aqueous extraction[J]. *Sep Sci Technol*, 2020, 55(4): 739–751.
- [24] JUNG S, MAHFUZ A A. Low temperature dry extrusion and high-pressure processing prior to enzyme-assisted aqueous extraction of full fat soybean flakes[J]. *Food Chem*, 2009, 114(3): 947–954.
- [25] ZHANG Z, YANG Y, ZHOU P, et al. Effects of high pressure modification on conformation and gelation properties of myofibrillar protein[J]. *Food Chem*, 2017, 217: 678–686.
- [26] TABARA A, NAKAGAWA M, USHIJIMA Y, et al. Effects of heat treatment on oil-binding ability of rice flour[J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2015, 79(10): 1629–1634.
- [27] 张运艳, 王文高, 邓莉琼. 大豆脱色油酸价稳定性影响因素研究[J]. *粮食与油脂*, 2021, 34(6): 71–73, 86.
- [28] SAMARAM S, MIRHOSSEINI H, TAN C P, et al. Ultrasound-assisted extraction and solvent extraction of papaya seed oil: Crystallization and thermal behavior, saturation degree, color and oxidative stability[J]. *Ind Crops Prod*, 2014, 52: 702–708.
- [29] BRITO G B, DI SARLI PEIXOTO V O, MARTINS M T, et al. Development of chitosan-based oleogels via crosslinking with vanillin using an emulsion templated approach: Structural characterization and their application as fat-replacer[J/OL]. *Food Struct*, 2022, 32: 100264[2023-06-13]. <https://doi.org/10.1016/j.foostr.2022.100264>.
- [30] 葛红光, 吴婉娥, 陈开勋. 水冬瓜籽中天然抗氧化剂研究[J]. *中国油脂*, 1998, 23(6): 49–51.