



猪油酯交换产物性质测定与分析

张谦益, 谢明煜, 裘文杰, 江海青

(岳阳鲁良新元粮油工业有限公司, 湖南 岳阳 414002)

摘要: 本实验对酯交换前后样品进行 SFI 和 DSC 测定分析, 确定了本实验进行的酯交换过程是脂肪酸排布随机化的过程, 并且随机化后产品物理性质得到改良, 更适合用作起酥油。

关键词: 猪油; 化学酯-酯交换; 测定; 分析

Determination and Analysis of Lard Interesterification Material

Zhang Qian-yi, Xie Ming-yu, Qiu Wen-jie, Jiang Hai-qing

(Yueyang Luliang New Century Oils&Grains Co., Ltd, Hunan Yueyang 414002, China)

Abstract: In the experiment, chemical randomized interesterification of lard had been discussed. The solid fat index and DSC curves of lard before and after chemical interesterification were determined and the results showed interesterification reaction occurred and the plastic of lard were improved.

Key Words: Lard; Chemical Interesterification; Determination; Analysis

中图分类号: TS207.3 文献标识码: B 文章编号: 1001-8123(2008)08-0063-03

大自然给每种油脂特定的脂肪酸组成和这些脂肪酸在甘油骨架上的特定排布。这种特定的组成与排布情况会通过各种方式影响油脂的熔点和脂肪的晶体结构等。天然猪油通常呈半固体状态, 是一种塑性脂肪, 具有类似起酥油的特性, 常被用作起酥油, 但其特殊的结构使它常以 β 晶型结晶, 造成用作起酥油的效果不佳。化学随机酯交换改变了这种特定排布, 从而使油脂的物理性质与功能性质得到改变。本文对化学随机酯交换前后猪油的结构和一些物理性质进行了测定, 并研究了酯交换前后猪油性质变化。

1 材料与方法

1.1 主要原料

天然猪油及完全随机化的猪油产品。

1.2 主要实验仪器

膨胀计 (IUPAC 标准方法使用); KRS-III-SP

低温恒温水槽; 81-2 型恒温磁力搅拌器; 2XZ-2 型旋片式真空泵; 分析天平 (感量 0.0001g); DSC204

1.3 主要实验方法

1.3.1 膨胀值 Dt(固体脂肪指数 SFI)测定^[1]

按照国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 制定的脂肪膨胀值测定标准方法进行测定。程序选用一般方法 (general method); 温度范围选用长范围 (long range)。

1.3.2 差示扫描量热 (DSC) 分析^[2]

按照美国油脂化学家协会 (AOCS) 推荐使用的 DSC 分析方法: AOCS CJ1-94。

2 结果与分析

2.1 猪油酯-酯交换过程中主要甘三酯组成 (以 S、U 分组) 的变化

猪油酯-酯交换改变了脂肪酸在甘油骨架上

的排布,随之甘三酯组成也应发生相应的变化。采用前期研究的数据来计算样品甘三酯组成和研究猪油酯-酯交换过程中甘三酯组成变化。把脂肪酸以S(饱和脂肪酸)、U(不饱和脂肪酸)分组,六种甘三酯组分含量由下式计算:

$$\begin{aligned} \%SSS &= \frac{1}{4} S_2(3S-S_2)(10^{-4}), \\ \% \beta-SSU &= \frac{1}{2} S_2(3S-S_2)(3U-U_2)(10^{-4}), \\ \% \beta-SUS &= \frac{1}{4} U_2(3S-S_2)(10^{-4}), \\ \% \beta-USU &= \frac{1}{4} S_2(3U-U_2)(10^{-4}), \\ \% \beta-UUS &= \frac{1}{2} U_2(3S-S_2)(3U-U_2)(10^{-4}), \\ \%UUU &= \frac{1}{4} U_2(3U-U_2)(10^{-4}) \end{aligned}$$

其中S、U为全样甘三酯中饱和酸和不饱和酸的质量百分含量, S_2 、 U_2 为sn-2位饱和酸和不饱和酸的质量百分含量^[2]。计算结果见图1。

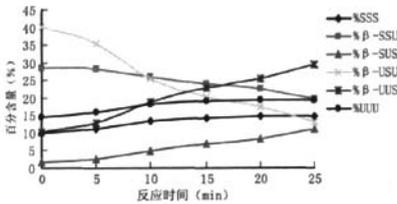


图1 反应过程中甘三酯组分的变化

注:其它反应条件为残压300Pa,反应温度70℃,催化剂甲醇钠加入量0.5%(以油质量计)。

由图可以看出猪油酯-酯交换过程中SSS、UUU含量增加但增加不多,这可以解释为什么猪油改性前后熔点基本没有变化。从图中还可以看出酯交换过程中,β-SSU含量从28.5%逐渐下降19.7%,而相应的是β-SUS含量从1.8%上升到11.0%;同时β-USU含量从40.1%降至13.2%,β-UUS含量从10.2%上升至29.2%,最终各种甘三酯含量变得相近,增加了体系的稳定性。

2.2 猪油酯-酯交换前后膨胀曲线(SFI曲线)变化

塑性脂肪的塑性主要由一定温度下固、液两相的比例所决定,当然也与加工方法和条件有关系。而固、液两相的比例又与塑性脂肪的膨胀特性密切相关。测定塑性脂肪的膨胀特性能够得到一定温度下固体脂和液体油含量,从而反映出塑性脂肪的塑性特征。测定塑性脂肪固体脂肪指数是指利用塑性脂肪膨胀原理测定的不同温度下塑性脂肪中固体脂和液体油的比体积。测定塑性脂肪膨胀所用仪器膨胀计主要有两种:IUPAC标准方法使用(计算结果叫固体脂肪指数SFI)的和AOCS标准方法使用的(计算结果叫膨胀值D值)。两种

方法原理相同。SFI或D值与温度变化形成的曲线也叫膨胀曲线,从膨胀曲线上能够了解塑性脂肪的塑性特征^[3]。各种人造奶油、起酥油特定用途下都有其特定的SFI曲线^[4]。猪油酯交换前后膨胀曲线见图2。

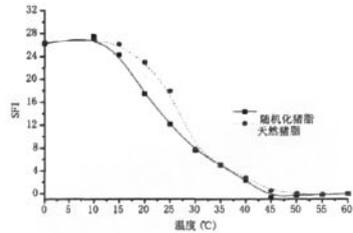


图2 猪油酯-酯交换前后膨胀曲线变化

注:随机化猪油反应条件:反应温度140℃,氢氧化钠浓度0.3%,

反应时间45min,甘油/氢氧化钠质量比1:1。

从图2可以看出,猪油酯交换前后20℃和25℃下的膨胀值分别从22.9降到17.4和17.9降到12.1,有较大降低,且曲线变得更为平滑。一般起酥油要求在较低温度下尽可能柔软并具有可塑性;同时在接近36℃具有一定的稠度^[2]。猪油酯交换后低温下的SFI值降低,更适合做起酥油。另外,从曲线上也可以看出猪油酯-酯交换前后熔点无变化,与前面分析一致。

2.3 猪油酯-酯交换前后热性质(DSC分析)变化

差示扫描量热法(DSC)是把试样和参比质在以速度可调的加热或冷却的环境中,置于相等的温度条件下,将使两者间的温度差保持为零所必需的能量对时间或温度作记录的方法,记录为DSC曲线。单位时间所加的热量由纵轴表示,时间(t)或温度(T)由横轴表示^[5,6]。甘油酯存在同质多晶现象,一般都存在3-4种固体状态,按熔点从低到高顺序分别为γ型(玻璃态)、α晶型、β'晶型和β晶型,且属于从准稳态不可逆地变为稳态的晶型状态。甘油酯熔体急速冷却,或者以某种速度快速冷却,便得到α型;以一定速度加热时α型熔融,同时不可逆地再结晶为β'或β晶型。熔融吸热和结晶放热在DSC曲线上表现为吸热峰和放热峰。

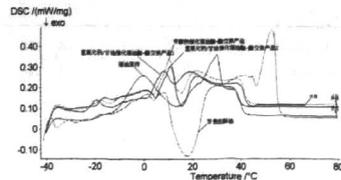


图3 猪油酯-酯交换样品DSC分析图

注:a. 氢氧化钠/甘油催化猪油酯-酯交换产品1
反应条件为:反应温度120℃,氢氧化钠浓度0.3%,

反应时间 60 min; 甘油 / 氢氧化钠质量比 1 : 2;

b. 氢氧化钠 / 甘油催化猪油酯 - 酯交换产品 2
反应条件为: 反应温度 140 °C, 氢氧化钠浓度 0.3%,
反应时间 45 min; 甘油 / 氢氧化钠质量比 1 : 1;

c. 甲醇钠催化猪油酯 - 酯交换产品反应条件
为: 反应温度 70 °C, 甲醇钠浓度 0.5%, 反应时间
30 min.

油脂是混合甘三酯组成的混合物, 每个甘油酯所表现出的吸热峰和放热峰, 或是相互抵消而显示不出峰, 或是小峰被大峰所掩蔽, 因而, 对于含有宽熔点范围甘油酯的可塑性油脂, 需把它们看成由混合甘油酯所构成的单一相, 则由于结晶状态不同, 在热力学稳定性有差异的地方就会出现热效应峰。

图 3 是猪油酯交换前后样品及市售起酥油 DSC 曲线。由图可以看出, 猪油酯 - 酯交换前后 DSC 曲线有较大变化, 猪油原油在 0 °C 和 30 °C 左右有两个较大的吸热峰, 而酯交换后猪油在 10 °C 和 21 °C 左右有两个较大的吸热峰。酯交换油样吸热峰的位置相互靠近, 归因于酯交换后甘三酯组成变得相似, 甘三酯之间的相容性增加^[7]。同时, 可能因为酯交换后油样结晶晶型主要为 β' 型, 而猪油原油主要结晶晶型为 β 型。油样速冷后形成 α 型结晶, 继续加热 α 型结晶熔化继而转化为 β' 型和 β 型结晶, 而 β 型结晶熔化温度高于 β' 型。酯交换后样品与市售通用起酥油的 DSC 曲线有一定相似性, 因此猪油酯交换改变了塑性和晶型, 使其更适合做起酥油。

3 小结

通过对猪油酯交换过程中样品的甘三酯组成

分析和改性前后的样品 SFI 和 DSC 测定分析, 可以确定本实验进行的酯交换过程是脂肪酸随机化过程, 并且随机化后产品物理性质得到改良, 更适合作起酥油。

参考文献

- [1] Paquot C, Hauntenne A. IUPAC Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives[M]. 7nd edn, Blackwell Scientific Publications Ltd., 1987. 59-200.
- [2] AOCS Cj1-94. Mehlender V C, Hopper T H and Sallee E M, et al. Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society, Mehlender 6rd edn, 1997.
- [3] Y. H. Hui 主编. 徐生庚, 裘爱泳主译. 贝雷: 油脂化学与工艺学 (第五版第三卷)[M]. 中国轻工业出版社 (2001): 72-144.
- [4] Steven J. Laning. Chemical Interesterification of Palm, Palm Kernel and Coconut Oils [J]. J. Am. Oil Chem. Soc., 1985, 62(2): 400-405.
- [5] 刘振海. 分析化学手册(第二版)第八册热分析[M] 北京. 化学工业出版社 (2000) 206-208.
- [6] 神户博太郎. 热分析[M] 北京. 化学工业出版社 (1982) 1-13, 196-200.
- [7] Derick Rousseau, Arthur R. Hill and Alejandro G. Marangoni. Restructuring Butterfat Through Blending and Chemical Interesterification. 1. Melting Behavior and Triacylglycerol Modifications[J] J. Am. Oil Chem. Soc., 1996.