

绪 论

Introduction

一、学习本课程的意义

近几年我国的食品消费结构正发生着快速的转变,烘焙食品、糖果食品、速冻食品、冷冻食品等领域发展迅猛。食品专用油脂(如起酥油、人造奶油、植脂奶油、糖果脂及涂抹脂等)因其赋予加工食品特有的功能性(如结构、脆性、抗热融性、风味、货架期及感官特性等)而被广泛应用。2014 年中国食品专用油脂的总产量为 90 万 t 左右,总产值超过 150 亿元,并以每年 15% ~ 20% 的速度快速增长。

食品专用油脂产业是油脂工业的重要组成部分。食品专用油脂产品是油脂的深加工产品,是食用油脂加工领域中盈利最高的产品之一。营养、健康、功能性定制等都是食品专用油脂产品开发的趋势。在新型食品专用油脂产品开发过程中,要求从业人员了解食品专用油脂的基本理论、动植物油脂原料、加工技术、产品特性及检测技术体系等内容。在当前我国食品专用油脂产品大幅度增加、质量不断提高、技术装备不断更新的形势下,学习本课程更具有重要的意义。

二、本课程的主要内容

本课程的主要内容包括:食品专用油脂涉及的基础理论、主要动植物原料油脂特性、乳化技术基础理论、基料油脂改性技术及装备、主要食品专用油脂产品及生产工艺与装备、产品品质控制及评价技术等。

三、本课程的特点

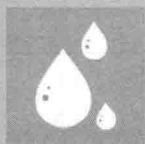
食品专用油脂产品一般具有品种多、功能特定及专用性强等特点。因此,我们在学习本课程内容时,可结合不同类型的具体产品及其应用性能进行理解。在实际的产品开发过程中,往往需要在理解上述基本原理、加工工艺、原辅料物性的基础上,根据目标产品对脂肪的具体性能要求,进行定向设计,满足拟开发食品的性能要求。因此,在学习过程中,与实际问题相结合,有利于掌握本课程内容。

四、对学习本课程的要求

本课程的学习要求学生理解食品专用油脂涉及的基础理论、主要动植物原料油脂特性、乳化技术基础理论、基料油脂改性技术及装备、主要产品及生产工艺与装备、产品

品质控制及评价技术。

食品专用油脂是油脂工程专业的一门专业课程。它是以产品开发为主要内容的多学科综合性课程,既涉及许多专业理论知识(包括脂肪结晶基础理论、油脂改性、油脂加工工艺及油脂检验分析等),同时又是一门实用性很强的课程。因此在学习过程中要求同学们不但要多参阅有关专业的参考书及资料,还要积极、认真地完成规定的实验项目,以便学好本课程,为毕业后从事专业工作打下坚实的基础。



第一章

食品专用油脂基础



本章知识点

了解食品专用油脂的定义及发展历程，掌握油脂同质多晶、油脂结晶网络、油脂相行为等涉及食品专用油脂产品的基础理论知识。

第一节 食品专用油脂的定义、分类与发展历程

一、食品专用油脂的定义与分类

（一）定义

食品专用油脂是指精炼的动植物油脂、氢化油、酯交换油脂或上述油脂的混合物，经急冷单元和捏合单元而制成的固态或流动态的油脂制品，主要包括人造奶油、起酥油、氢化油及代可可脂等。严格意义上讲，食品专用油脂与食品工业用油脂是有区别的，后者是一个比较宽泛的概念。

（二）分类

食品专用油脂在食品生产中主要用于烘焙食品、煎炸食品、休闲食品、速冻食品、糖果、冷饮、咖啡伴侣、乳粉、色拉调味品及蛋黄酱等方面。按产品划分，食品专用油脂主要包括起酥油和人造奶油；按用途可分为焙烤专用油、巧克力糖果专用油、冷饮专用油、速冻专用油、植脂末专用油、植脂鲜奶油专用油、婴儿配方乳粉专用油及煎炸专用油等多种专用油脂产品（表1-1）。

表 1-1 食品（专用）油脂的分类

序号	种类	主要基料油	功能
1	焙烤专用油	大豆油、菜籽油、棕榈油、椰子油、动物油脂、月桂酸类油脂	改善面筋结构和打发过程的骨架、产品外形、表皮色泽（美拉德反应、色素）、口感；掩盖蛋腥味
2	巧克力糖果专用油	月桂酸类油脂、棕榈油、动物油脂、可可脂	保证产品良好的口熔性和滑腻感；具有良好的保型性，避免巧克力起霜等品质缺陷
3	冷饮专用油	椰子油、棕榈油	良好的抗融性及良好的融口性；油脂融化后清亮、透明、无异味
4	速冻专用油	棕榈油、大豆油	防止产品开裂；改善口感；良好的风味，产品熟成后外观细腻、润滑
5	植脂末专用油	大豆油、月桂酸类油脂、氢化油脂	保护热敏性、光敏性成分；制品的营养性和风味稳定性；方便计量；可与其他亲水性物料均匀混合
6	植脂鲜奶油专用油	月桂酸类油脂、棕榈油、乳脂	操作条件下良好的稠度；易于形成稳定的骨架；抗融性好；无异味；融化后清亮透明；融口性好；稳定不易氧化劣变
7	婴儿配方乳粉专用油	大豆油、高油酸油脂、棕榈油、椰子油	提供和满足能量与特殊脂肪酸需求，具有可添加性
8	煎炸专用油	棕榈油、液体油等	提供传热介质；赋予成品风味；具有良好的耐煎炸性能；氧化稳定性好
9	月饼/中式糕点专用油	大豆油、菜籽油、棕榈油、椰子油、动物油脂、月桂酸类油脂	月饼皮料专用油；提高月饼皮稳定性、延展性；易脱模；延长保质期 馅料专用油；使月饼稳定性好、品质优良、保质期长；易操作；色泽金黄，具有宜人的天然奶油香味

食品专用油脂中主要产品所占份额如图 1-1 所示。

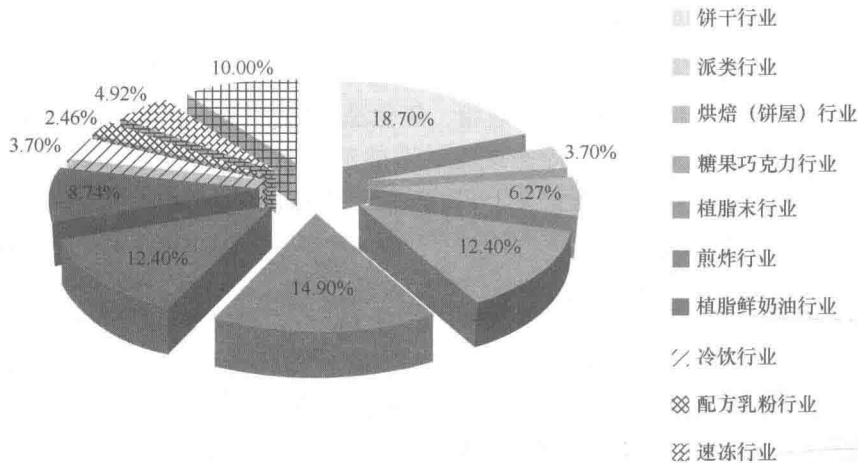


图 1-1 主要食品专用油脂所占份额图

二、食品专用油脂的发展历程

（一）发展历程中的三个时期

中国自 20 世纪 80 年代初引进丹麦人造奶油生产设备开始生产人造奶油、起酥油，

30多年来,其产、销规模不断扩大。据不完全统计,1984年中国各类食品专用油脂生产能力仅为年产2万t,1996年油脂生产能力已达年产15万t,至2001年产能已达到年产30万t,2014年总产量达到90万t左右,总产值超过150亿元。近两年来,食品专用油脂生产线还在急剧扩建。中国食品专用油脂产能增长很快,总体增长速度超过食用油本身的增幅,是食用油加工领域中盈利最高的产品之一。食品专用油脂在中国30多年的发展历程大致可以分为三个时期。

1. 国外进口油脂的竞争阶段(1997年以前)

和食品中其他细分行业一样,国内食品专用油脂行业刚刚起步,以马来西亚、印度尼西亚、欧美的供应商为主,中国生产厂家为辅。客户也是少数几个跨国企业和国营企业,市场需求小,处于发展的初级阶段。

2. 国内食品专用油脂企业的快速发展(1997—2004年)

随着国内油脂加工技术的不断发展,国内油脂企业建立了专业、反应更快捷的技术服务团队和经销商队伍,提高了售前及售后服务,可以为肯德基和卡夫等客户的个性化需求进行量身定制专用油脂。同时下游食品行业也在日新异月地发展,给特种油脂创造了大量机会。国内油脂企业逐步走上特种油脂舞台的中央。

3. 国内外食品专用油脂产品竞争(2004年以后)

随着国内企业的崛起,市场竞争也从价格转向成本、价格、服务质量的综合能力竞争。在过去10年,食品专用油脂产品业务拓展方式也发生了改变:以价格为导向→以价格和服务为导向→以客户需求为导向→以细分市场(如烘焙、糖果巧克力)发展需求为导向。

(二) 产业分布

国内食品专用油脂加工产业已形成了华东、华南、华北三大产业聚集区。据不完全统计,58%的专用油脂企业分布在华东地区,主要集中在江苏、上海及山东等地区;24%的专用油脂企业分布在华南地区,主要是广东省;14%的专用油脂企业分布在华北地区,主要是在天津和北京;4%的专用油脂企业分布在西南、东北以及西北地区。

食品专用油脂加工企业在沿海地区和经济发达地区的密集分布与其产品加工要求紧密相关。专用油脂是食用油脂的二次深加工产品,需要较强的技术水平和较高的设备投资。中国第一批生产人造奶油、起酥油、粉末油脂、可可脂、代可可脂的企业就建在天津和上海等经济发达地区。另外,中国食品专用油脂原料存在较高的进口依赖度,沿海地区有进出口贸易发达以及运输方便等特点,所以聚集起了大量的食品专用油脂加工企业。

第二节 油脂的同质多晶

甘油三酯是油脂的主要组成成分,是具有重要生物学性质的有机分子。在应用中,甘油三酯不仅是人造奶油与起酥油的主要组分,也是制药业和化妆品行业的基本原料。甘油三酯的物理性质影响含油脂产品的物理特性,如外观、质构、塑性、形态及流变性。油脂产品都是含有不同脂肪酸酰基的甘油三酯混合物,其复杂的物理特性归因于不

同甘油三酯的同质多晶行为以及其分子间的相互作用。因此,对含油脂产品物理性质的研究往往从研究单个甘油三酯分子出发,进而研究混合体系,同时将甘油三酯分子的微观性质与质构、结晶形态学及流变学等宏观信息相结合。

一、 同质多晶的基本概念

甘油三酯(TG)是由甘油和脂肪酸缩合而形成的脂类化合物,其结构如图1-2所示。

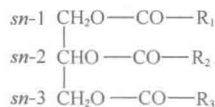


图1-2 甘油三酯分子结构图

(R: 脂肪酸酰基, sn: 立体位置数) 同酸甘油三酯 ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3$), 异酸甘油三酯 ($\text{R}_1 \neq \text{R}_2 \neq \text{R}_3$)

根据脂肪酸酰基的种类,可将甘油三酯分为两类:一种是由一种脂肪酸组成的甘油三酯称为同酸甘油三酯;另一种是由两种或三种脂肪酸组成的甘油三酯分别称为二酸甘油三酯和三酸甘油三酯,它们均属于混酸甘油三酯。天然油脂几乎全为混酸甘油三酯。二酸甘油三酯又可分为两类:对称型和非对称型。非对称型二酸甘油三酯存在手性,如 $\text{sn-R}_1\text{R}_1\text{R}_2$ 和 $\text{sn-R}_2\text{R}_1\text{R}_1$ 是立体异构的化合物(其中 sn 表示立体位置)。三酸甘油三酯中也存在手性。对称型甘油三酯与非对称型甘油三酯的同质多晶体存在很大差异。

甘油三酯的物理特性是由脂肪酸类型决定的,如饱和与不饱和键的数目、双键的顺式与反式、短链与长链、偶数与奇数碳链、脂肪酸与甘油的酯化位置等。

(一) 甘油三酯的同质多晶

同质多晶(polymorphism)是指同一种物质具有不同的结晶形态。早在20世纪初期人们就已经发现脂肪具有多重熔点的性质。Clarkson 和 Malkin 研究揭示出这种熔化行为是由甘油三酯的同质多晶引起的。在结晶状态下,甘油三酯分子逐渐形成与相邻分子之间理想的构象和排列,从而优化分子内和分子间的相互作用,达到高效紧密堆积。Lars-son 在甘油三酯结构研究的基础上,总结出甘油三酯的三种基本晶型,即 α 、 β' 和 β 晶型。甘油三酯的同质多晶型可通过热稳定性、晶胞和链长结构来表述。

1. 热稳定性

在甘油三酯及其混合物的三种主要同质多晶型中,通常 β 晶型最稳定,其次是 β' 晶型, α 晶型最不稳定。甘油三酯同质多晶体的吉布斯(Gibbs)自由能 G ($G = H - TS$, 其中 H 、 S 、 T 分别表示焓、熵及温度)与温度 T 的关系如图1-3所示。

$G-T$ 关系决定了同质多晶体和液体之间的转变途径。甘油三酯的同质多晶型是单向转变的,低温固态下 α 晶型的 G 值最大, β' 晶型 G 值中等, β 晶型 G 值最小。每种晶型均有其对应的熔化温度(T_m),即晶体的 G 值变得比液体 G 值低时的温度。热力学条件影响甘油三酯的结晶动力学和晶型转变。图1-2中基本的三种同质多晶型适用于饱和同酸甘油三酯,但当甘油三酯分子种类变多时,情况就会发生改变。例如,含不饱和脂肪酸酰基或两种饱和酸酰基的甘油三酯就有 β' 或 β 两种晶型。有时会出现 β 晶型,而 β' 成为最稳定的晶型,且具有最高的 T_m 。

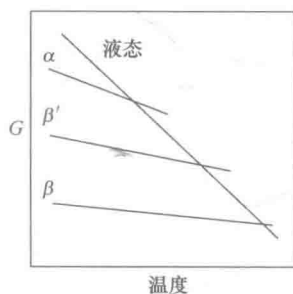


图 1-3 甘油三酯三种晶型的吉布斯自由能和温度关系示意图

从图 1-3 同质多晶体的相对成核速率可以看出，在高过冷度或高饱和度条件下，亚稳态的 α 晶型和 β' 晶型的晶核比稳态的 β 晶型的晶核先生成。当过冷度或过饱和度降低时，这一规律被打破，最稳定晶型以相对较慢的速率成核。

单向转变性使同质多晶型转变只能不可逆地由最不稳定的 α 晶型向最稳定的 β 晶型转变，转变速率由时间和温度共同决定。同质多晶型的转变方式有两种：固-固转变和熔化-中间体转变。固-固转变在温度处于所有晶型的熔点之下时发生。与此相反，熔化-中间体转变在最不稳定晶型的熔点以上温度时发生。

2. 亚晶胞结构

亚晶胞结构定义了烃链的横向堆积模式。三种典型的亚晶胞结构如图 1-4 所示。 α 、 β' 和 β 晶型分别为六方 (H)，正交 ($O_{\perp}$) 和三斜 ($T_{//}$) 晶胞结构。

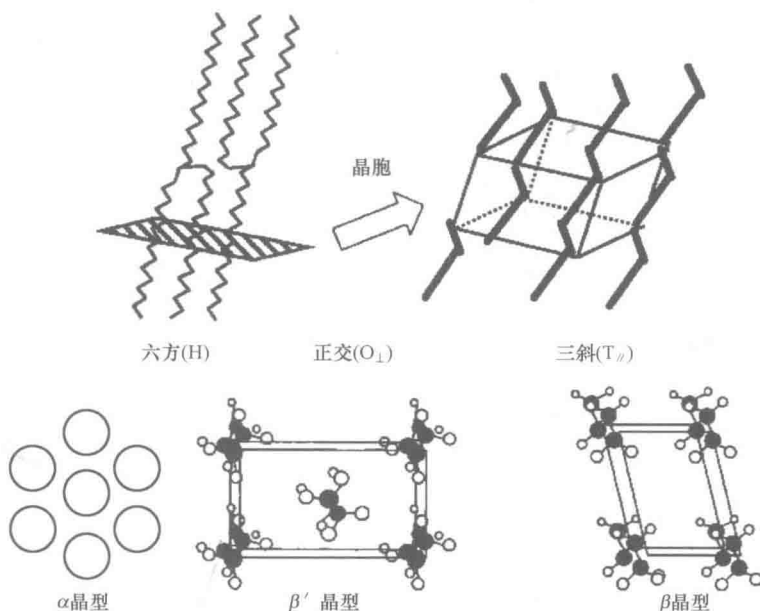


图 1-4 甘油三酯同质多晶型的典型晶胞结构图

α 、 β' 和 β 晶型分别为六方 (H)，正交 ($O_{\perp}$) 和三斜 ($T_{//}$) 结构

六方晶胞结构中二维晶格为六边形，在广角 X-射线衍射 (XRD) 中于 0.41 nm 处出峰，链堆积松弛，并且由于碳原子可旋转一定角度使烃链形成无序构象导致特定链链相互作用消失。正交 ($O_{\perp}$) 晶胞结构中二维晶格呈矩形，这表示具有特定链链相互作用。

用的紧密堆积晶格。 $O_{\perp}$ 晶胞在 0.37nm 和 0.41nm 处出现两个典型的广角 XRD 峰。三斜晶胞结构 ($T_{//}$) 有一个倾斜的二维晶格, 这表明其结构中具有特定链链相互作用的紧密堆积链。三斜 ($T_{//}$) 晶胞结构在广角 XRD 0.46nm 处出现强峰, 在 0.39nm 和 0.38nm 处出现弱峰。这三种同质多晶型的广角 XRD 参数对饱和同酸甘油三酯而言是典型的, 但当脂肪酸酰基为不饱和时, 其参数值将改变。

3. 链长结构

甘油三酯晶体形成链长结构, 在这种链长结构中包含围绕 C 轴的由烃链重复序列构成的层状单元。由一条烃链组成的单元层称为叶片 (leaflet)。几种可能形成的链长结构如图 1-5 所示。甘油三酯的脂肪酸酰基相同或极其相似时形成二倍链长结构, 当其中一种或两种脂肪酸的化学性质与其他脂肪酸有很大不同时会形成三倍链长结构。四倍链长结构由两个末端相连的二倍链长结构组成。六倍链长结构由两个三倍链长结构组成。四倍链长和六倍链长结构在非对称型饱和二酸甘油三酯中被观察到, 下文将详细讨论。

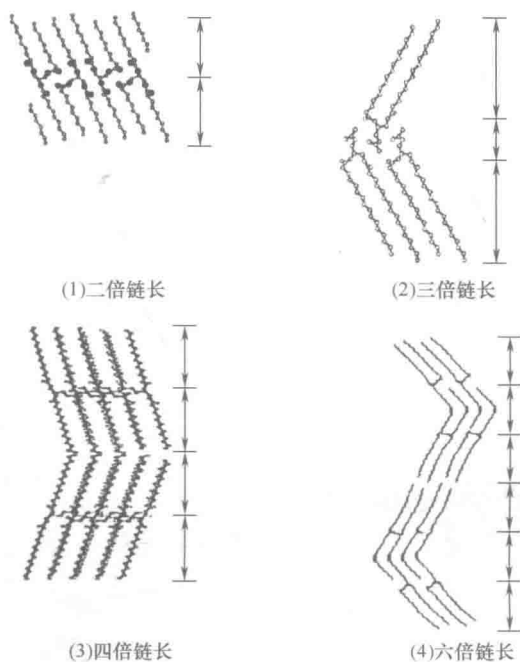


图 1-5 甘油三酯晶体的典型链长结构图

(二) 同质多晶的基本研究方法

热分析方法是在研究油脂同质多晶研究中较为典型的方法之一。这里对差示扫描量热法 (DSC)、X-射线衍射 (XRD)、中子衍射、红外吸收光谱及核磁共振 (NMR) 方法进行简要介绍。

DSC 分析可提供熔化、结晶和同质多晶转变过程中的温度、焓和熵值, 为分离单一同质多晶型及研究其热稳定性提供重要信息。

分子结构信息, 如层间距 (长间距) 和晶胞结构 (短间距) 可通过粉末 XRD 测定的多晶粉末样品的小角和广角衍射参数计算获得。图 1-6 所示牛油基起酥油中砂粒晶

体 (a) 和无砂晶体 (b) X - 衍射短间距 (A) 和长间距 (B) 谱图。从图 1 - 6 (A) 可以看出, 无砂晶体 X - 衍射曲线中中等强度衍射峰分别出现在 $4.15\text{\AA}$, $3.80\text{\AA}$ 和 $4.28\text{\AA}$, 表明其为 α 和 β' 晶型的混合晶体。而砂粒晶体中除此之外, 在 $4.56\text{\AA}$ 处还存在强的衍射峰, 表明其中除存在 α 和 β' 晶型外, 还存在更稳定的 β 型晶体。上述变化表明在砂粒晶体中已发生亚稳定 β' 晶型向稳定的 β 晶型转化。从图 1 - 6 (B) 可以看出, 砂粒晶体和无砂晶体分别在长间距 $36.48\text{\AA}$ 和 $37.09\text{\AA}$ 处出现极强的衍射峰, 且其都在 $13.67\text{\AA}$ 处出现其对应的 (003) 折射; 同时, 仅在砂粒晶体长间距 $49.13\text{\AA}$ 和 $28.27\text{\AA}$ 处出现两个相对较弱的峰。这表明与无砂晶体相比, 砂粒晶体中甘油三酯的层间包埋状态发生改变。这进一步表明甘油三酯分子晶体尺寸及甘油三酯分子链与基面的夹角发生了改变。此外, 原子水平的晶体结构可以用 XRD 测定高纯度单晶来获得。

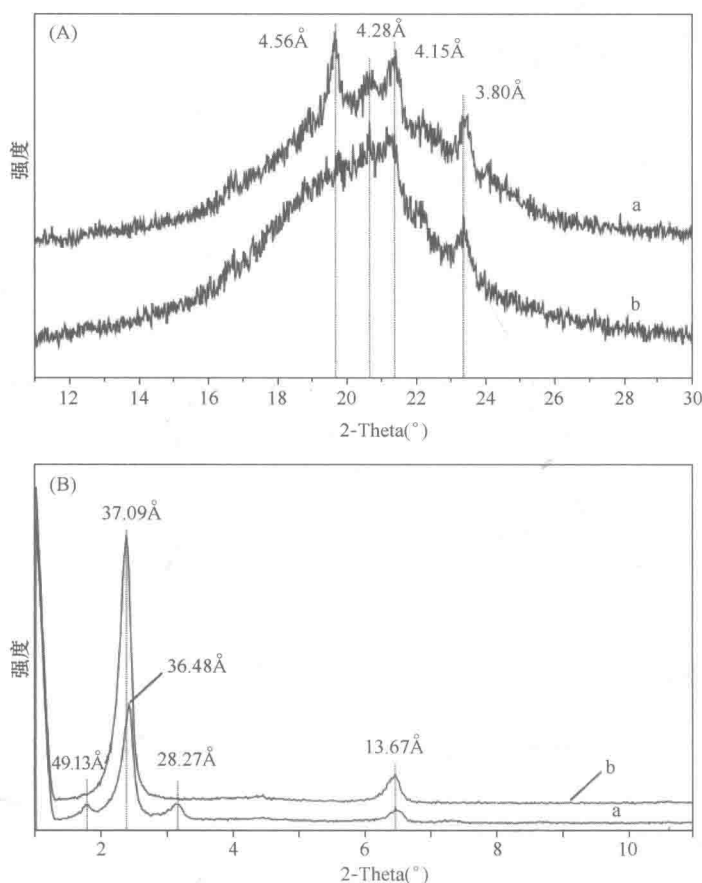


图 1 - 6 牛油基起酥油中砂粒晶体 (a) 和无砂晶体 (b) X - 衍射短间距 (A) 和长间距 (B) 谱图

同步加速 XRD (SR - XRD) 是目前应用于脂肪同质多晶研究中最令人振奋的方法, 实现了外加搅拌和超声波并以高达 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 快速变温条件下对同质多晶转变的实时检测。将 SR - XRD 小角 X - 射线扫描 (SAXS) 和广角 X - 射线扫描 (WAXS) 与 DSC 方法相耦合, 是目前明确甘油三酯单组分或混合体系同质多晶转变动力学的最有效方法之一。通过观察温度快速变化过程中相应的 DSC 峰型和 SAXS - WAXS 数值的变化, 明确

中子衍射方法是通过中子与原子核的相互作用提供脂肪在液态和结晶状态的结构信息,与X-射线衍射所提供的信息不同。中子衍射方法是通过研究甘油三酯中甘油和脂肪酸链的选择性氧化作用来显示液相甘油三酯分子的向列型液晶结构的。

甘油三酯同质多晶型的局部分子结构信息如甲基末端结构、烯烃构象及链链相互作用等,都是通过红外光谱特别是傅立叶转换红外光谱(FT-IR)来获得。Chapman 对此进行了前期研究,在他的研究基础上,研究者采用不同 FT-IR 设备,如极性转换 FT-IR、波动吸收光谱(RAS)及衰减全反射(ATR)等,使研究工作取得了很大进步。

NMR, 特别是交叉极化魔角旋转 NMR (CP/MAS NMR), 也是研究甘油三酯结晶状态的分子构象的有力工具, 因为 CP/MAS NMR 光谱给出了局部环境和特定碳位活动性的详细信息。

二、纯甘油三酯的同质多晶

(一) 同酸甘油三酯的同质多晶

1. 饱和脂肪酸同酸甘油三酯

饱和脂肪酸同酸甘油三酯化学形态最简单，因此被用作研究复杂脂肪的模型。

饱和同酸甘油三酯 β 晶型的原子水平晶体结构约在四十年前就已明确。在这些结构数据的基础上, Lutton 假设了饱和同酸甘油三酯和二酸甘油三酯的 β 晶型结构。

近期, van Langevelde 等研究了三棕榈酸甘油酯 (PPP) β 晶型结构, 并与三癸酸甘油酯 (CCC)、三月桂酸甘油酯 (LLL) 的 β 晶型结构进行比较, 预测出三肉豆蔻酸甘油酯 (MMM) 的 β 晶型结构。三种甘油三酯除链长参数 (b 轴) 之外, 晶胞参数、二倍链长结构及 $T//$ 晶胞结构几乎完全相同。因此, van Langevelde 等总结如下: $C_nC_nC_n$ 系列中所有的结构模式都可以通过晶胞参数外推和复制原子坐标来预测, n 表示偶数碳原子数 (表 1-2)。

表 1-2 CCC、LLL 和 PPP 的 β 晶型晶胞参数

参数	CCC	LLL	PPP
空间结构	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a 轴/nm	1.218	1.208	1.195
b 轴/nm	3.156	3.661	4.684
c 轴/nm	0.549	0.547	0.545
$\alpha/^\circ$	73.4	73.4	73.8
$\beta/^\circ$	100.7	100.5	100.2
$\gamma/^\circ$	119.2	118.7	118.1
V/nm^3	1.7613	2.0292	2.5811
$D/(\text{g}/\text{cm}^3)$	1.04	1.04	1.04

注: V —单位晶胞体积; D —密度

此类甘油三酯晶体有两种分子构型：音叉和椅式构型，如图 1-7 所示。音叉构型中，外侧两个酰基链（ $sn-1$ 和 $sn-3$ ）朝向同一方向，中间酰基链（ $sn-2$ ）朝向相反方向。与此相反，椅式构型中相邻的两个酰基（ $sn-1$ ， $sn-2$ ）朝向同一方向，第三个酰基（ $sn-3$ ）朝向相反方向。研究发现，CCC、LLL 和 PPP 的 β 晶型中为不对称的音叉构型。

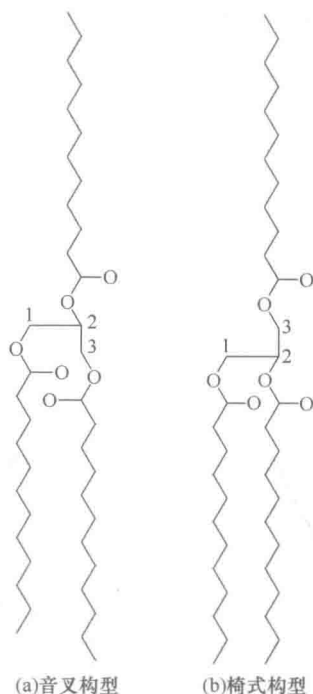


图 1-7 甘油三酯的两种晶体构型图

（数字对应甘油基的碳原子）

饱和同酸甘油三酯的 β' 晶型的构型目前还未确定，这是因为很难培养出纯度很高的不稳定的单晶用于原子结构检测。然而，其晶胞信息是可获得或计算出来的。例如，图 1-8 列出了饱和同酸和二酸甘油三酯的液态、 β' 和 β 晶型的密度与碳原子数目的关系。CCC、LLL、MMM 以及 PPP 的 β' 晶型密度可在 β' 晶型的三硬脂酸甘油酯（SSS）的密度和饱和二脂肪酸甘油三酯的晶体数据的基础上用最小二乘法计算得到。

2. 不饱和脂肪酸同酸甘油三酯

T_m 值低于室温的天然油脂中含不饱和脂肪酸酰基的甘油三酯。不饱和同酸甘油三酯的结晶特性 60 年前已有研究。与饱和同酸甘油三酯相比，不饱和同酸甘油三酯的同质多晶更加复杂，Hagemann 等认为这是由其酰基侧链上双键数目和位置的不同造成的。含顺式和反式十八碳烯酸（ C_{18} ，含一个双键）的甘油三酯位置异构体的同质多晶总结如下。

(1) α 晶型出现在不含有顺式 $\Delta 12$ 、 $\Delta 13$ 、 $\Delta 15$ 和反式 $\Delta 10$ 的甘油三酯中， Δ 表示为

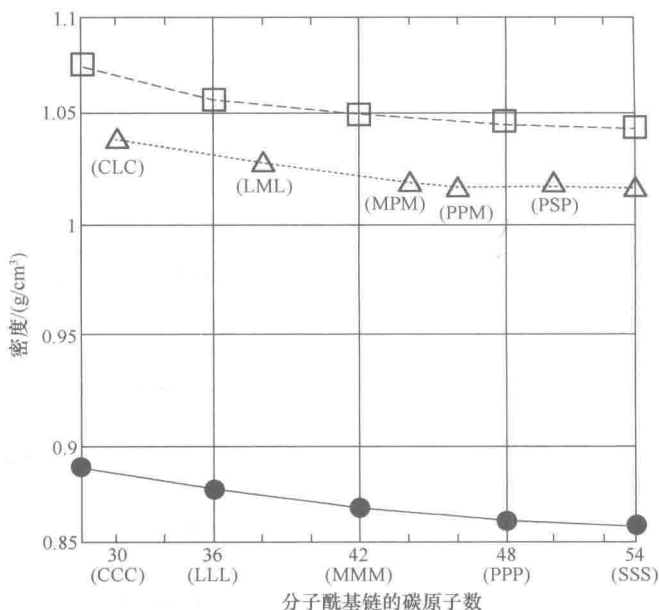


图 1-8 甘油三酯密度与分子中酰基链碳原子数的关系图

● - 液态; △ - β' 晶型; □ - β 晶型。实线和虚线是各相态的最小二乘法曲线

从甘油骨架端开始计数的双键所在碳原子位置数。

(2) 顺式甘油三酯中, Δ7、Δ9、Δ11 和 Δ13 有三种 β' 晶型, 而 Δ5 和 Δ15 则不存在。

(3) 对于反式甘油三酯而言, 反式 Δ11 和 Δ14 存在两种 β' 晶型, Δ13 存在一种 β' 晶型, 而 Δ4、Δ5、Δ6、Δ7、Δ8、Δ9、Δ10、Δ12 和 Δ15 则不存在 β' 晶型。

(4) 所有的甘油三酯均存在 β 晶型。

同质多晶具有复杂性, 特别是多种 β' 晶型的出现可归因于位置异构体和顺反结构的多样性。对三油酸甘油酯 (OOO) 的研究已有多, 但在一些报道中尚未达成一致。如 Wheeler 等、Ferguson 和 Lutton 检测到一种中间型, 而 Hagemann 等却分离出三种 β' 晶型, 即 β₁'、β₂' 和 β₃'。这种 β' 晶型存在形式的不一致可能是由试验中热处理方式和样品纯度的不同导致的。日本广岛大学 Sato 教授团队曾用 DSC、X-射线衍射和 FT-IR 对高纯度的 OOO (>90%, 由 Nippon 油脂公司提供) 的同质多晶型进行研究, 分离出了六种同质多晶型: α、β₃'、β₂'、β₁'、β₂ 和 β₁, 其热力学和结构特性见表 1-3。OOO 的同质多晶型转变和熔化途径如图 1-9 所示, 观测到两种转变途径: 液态→α→β₃'→β₂'→β₂ 和 液态→β₁'→β₁, 前一种转变发生在快速冷却 (20℃/min) 至 -80℃ 后再加热, 此时 α 晶型形成并依次经两种中间态 β' 转变为 β₂ 晶型。相反, 当 OOO 缓慢冷却时, 液体以 β₁' 晶型结晶并在随后的加热过程中转变为 β₁ 晶型。有趣的是, 没有直接从 β₂' 向 β₁' 和 β₂ 向 β₁ 的转变, 要了解这种独立的转变过程是如何发生并不容易。

表 1-3

三油酸甘油酯的同质多晶

晶型	α	β_3'	β_2'	β_1'	β_2	β_1
$T_m/^\circ\text{C}$	-37.5	-24.9	-15.5	-5.8	4.7	5.9
亚晶胞	H	$O_\perp$	$O_\perp$	$O_\perp$	$T_\parallel$	$T_\parallel$
$\Delta H/(\text{kJ/mol})$	—	—	—	—	110	120

注: T_m —熔点; ΔH —熔化焓。

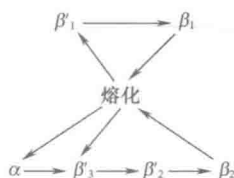


图 1-9 三油酸甘油酯的同质多晶转换途径示意图

(二) 混酸甘油三酯的同质多晶

了解混酸甘油三酯的同质多晶非常重要, 因为天然油脂的脂肪酸组成通常都是非均相的, 即甘油三酯的脂肪酸组成多种多样, 包括碳数、饱和与不饱和碳链混合及不饱和脂肪酸双键的位置和数目等。混酸甘油三酯可分为两类: ①饱和混酸类; ②饱和-不饱和和混酸类型。

1. 饱和混酸甘油三酯的同质多晶行为

以下对 $C_{16}C_{16}C_n$, $C_nC_{n+2}C_n$ 和 $C_nC_2C_n$ 系列甘油三酯的同质多晶结构多样性, 热力学稳定性和分子结构进行讨论。

$C_{16}C_{16}C_n$ 系列是一类同源甘油三酯, n 是 $sn-3$ 位脂肪酸链的偶数碳原子数目, 变化范围为 $0 \sim 16$ 。通过采用 XRD、DSC 和 FT-IR 设备对 $C_{16}C_{16}C_n$ 的系统研究发现, 其同质多晶型具有显著的多样性。 $C_{16}C_{16}C_n$ 不仅存在 α 晶型中, β' 晶型也有多种类型。从 $C_{16}C_{16}C_2$ 到 $C_{16}C_{16}C_8$ 存在一种 β' 晶型中, $C_{16}C_{16}C_{10}$ 存在三种 β' 晶型 (β_3' 、 β_2' 和 β_1'), 而 $C_{16}C_{16}C_{12}$ 和 $C_{16}C_{16}C_{14}$ 存在两种 β' 晶型 (β_2' 和 β_1')。就 β 晶型而言, $C_{16}C_{16}C_2$ 到 $C_{16}C_{16}C_{12}$ 只存在一种 β 晶型中, 而 $C_{16}C_{16}C_{14}$ 没有 β 晶型, 其最稳定晶型为 β' 晶型。此外, $C_{16}C_{16}C_n$ 同质多晶链长结构十分复杂, 如 $C_{16}C_{16}C_n$ 的 α 晶型中为单倍链长, $C_{16}C_{16}C_{10}$ 的 β_1' 晶型和 $C_{16}C_{16}C_{14}$ 的 β_2' 晶型为六倍和四倍链长结构。 $C_{16}C_{16}C_n$ 的熔点在 n 为 $0 \sim 6$ 时随 n 值增加而降低, 而当 n 为 $8 \sim 16$ 时随 n 值增加而增加。 $C_{16}C_{16}C_n$ 系列特别是 $C_{16}C_{16}C_{14}$ 的独特性质在其他资料中已有探讨。这里我们以 $C_{16}C_{16}C_{10}$ 为 $C_{16}C_{16}C_n$ 为范例, 讨论其同质多晶结构和热转变途径。

$C_{16}C_{16}C_{10}$ 的熔化和五种晶型的转变途径如图 1-10 所示。在急冷过程中, 各向同性的液体形成熔点为 22°C 的二倍链长 α 晶型。有两条从 α 晶型开始的转变途径: 第一种是 $\alpha \rightarrow \beta_3' \rightarrow \beta_2' \rightarrow \beta$ 的转变, 在这一转变途径中在 $\alpha \rightarrow \beta_3' \rightarrow \beta_2'$ 的转变过程中亚晶胞结构从 H 转变为两个 $O_\perp$, 但二倍链长结构不变。当 β_2' 转变为 β 晶型时, 链长结构从二倍变为三倍, 亚晶胞结构从 $O_\perp$ 转变为 $T_\parallel$ 。第二种为 $\alpha \rightarrow \text{熔化} \rightarrow \beta_1'$, 亚

晶胞结构和链长结构则彻底改变。在 $C_{16}C_{16}C_n$ 的这两种途径中, 同质多晶转变机制的很多细节还不清楚, 同时 $C_{16}C_{16}C_n$ 的同质多晶行为中还出现了许多有趣现象, 例如 $C_{16}C_{16}C_4$, $C_{16}C_{16}C_6$ 和 $C_{16}C_{16}C_8$ 的 α 晶型 (单倍链长) 和 β' 晶型 (三倍链长) 的出现, 及 $C_{16}C_{16}C_6$ 和 $C_{16}C_{16}C_8$ 的 β 晶型的消失。所有的这些特性均表明, 分子内和分子间作用力在很大程度上受 $sn-3$ 位上脂肪酸酰基的分子形状改变的影响。了解 $C_{16}C_{16}C_n$ 等非对称型混酸甘油三酯的同质多晶对获取结构脂的信息非常有用。

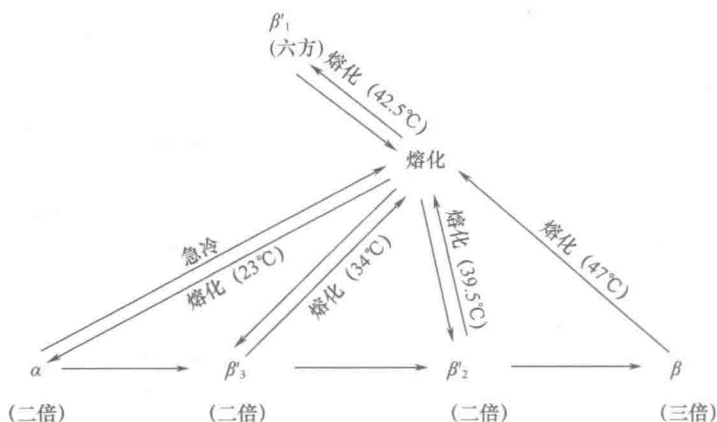


图 1-10 $C_{16}C_{16}C_{10}$ 晶型转变的 β 途径 (括号中为各晶型的链长结构图)

$C_nC_{n+2}C_n$ 型甘油三酯 (n 为 10~16 的偶数) 的最稳定晶型为 β' 晶型而非 β 晶型, 此类甘油三酯的长间距值和 β' 晶型的熔点值均随 n 值的增加而呈线性增加。

Zacharis 等研究了 n 为 10~18 的偶数 $C_nC_2C_n$ 型甘油三酯。通过热分析发现了最低、中等及最高熔点的三种同质多晶型, 并检测到熔点最高的同质多晶具有以下物理特性: ①晶胞结构为 $T_{//}$; ②熔化焓、再凝固焓及层间距均随酰基链的增长而呈线性增加; ③ $C_{14}C_2C_{14}$ 和 $C_{16}C_2C_{16}$ 为六倍链长结构。关于最低熔点和中等熔点晶型的信息还比较少。

2. 饱和-不饱和混酸甘油三酯的同质多晶行为

饱和-不饱和混酸甘油三酯是植物油和鱼油的主要组分, 其同质多晶型比饱和同酸甘油三酯复杂得多, 饱和酰基链与不饱和酰基链之间的相互作用对这种复杂性起着本质性的决定作用。

(1) 1, 3-二饱和-2-不饱和混酸甘油三酯 这一部分我们研究了饱和-不饱和-饱和甘油三酯的同质多晶行为, 其中 $sn-2$ 位的脂肪酸为油酸、蓖麻油酸及亚油酸, 而偶数碳饱和酸 (棕榈酸、硬脂酸、花生酸及山嵛酸) 位于 $sn-1$ 和 $sn-3$ (1, 3-二硬脂酰-2-油酰- sn -甘油) 的同质多晶型如图 1-11 所示。

从 α 向 β 的晶型转变要经过 γ 、 β' 和 β_2 三型态, 与饱和同酸和二酸甘油三酯相比, 转变过程中出现 γ 晶型是此类甘油三酯的特性。对于 SOS 而言, 链长结构从二倍变为三倍, 亚晶胞结构在油酸和硬脂酸链之间以不同的方式变化, 这种变化是硬脂酸和油酸酰基空间位阻作用的结果, 导致了 SOS 同质多晶转变的复杂性, 其主要结构特性简要描述如下:

α 晶型: 用 SAXS 图谱检测的二倍链长结构中硬脂酰链和油酰链共存于同一个叶片中。XRD、WAXS 图谱中的六方晶胞和 FT-IR 光谱中 δ (CH_2) 和 γ (CH_2) 状态显示

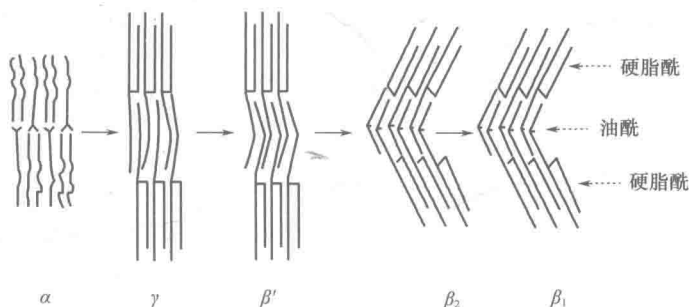


图 1-11 SOS 的同质多晶转换图

出无序的脂肪构象。烯构象中没有特殊结构，因为 IR 光谱中没有检测到 γ ($=CH$) 的吸收，并且 NMR 光谱中临近顺式双键的两个碳原子等价。

γ 晶型：长间距值为 7.05nm 表示三倍链长结构，其中的油酰基和硬脂酰基在 $\alpha - \gamma$ 转变过程中通过链排序而分离。通过包含完全氧化的硬脂酰和氢化的油酰链的 SOS 的 FT-IR 光谱证实，硬脂酰叶片呈特定的平行堆积，而油酰叶片仍呈六方晶型结构。

β' 晶型：SAXS 峰长间距值 7.00nm 表示三倍链长结构，由一个正交晶胞的硬脂酰叶片和一个六方晶胞的油酰叶片构成，正如含完全氧化的硬脂酰和氢化的油酰链的 SOS 的 FT-IR 光谱所示。 ^{13}C NMR 光谱表明临近顺式双键的两个碳原子与甘油基上三个碳原子存在明显的不同。

两种 β 晶型： β_2 和 β_1 晶型的三倍链长结构长间距值分别为 6.75nm 和 6.60nm。 β_1 晶型硬脂酰和油酰叶片的晶胞结构为 $T_{//}$ ， β_2 晶型两个叶片的晶胞结构非常接近 $T_{//}$ ，两种 β 晶型之间仅检测到微小的差异。

POP (1, 3-棕榈酰-2-油酰-sn-甘油) 是 SOS 中硬脂酰链被棕榈酰链替代后的对应物。起初研究者预测 POP 将呈现与 SOS 相同的同质多晶型，然而研究发现其过渡晶型有所不同 (表 1-4)，原因如下。

表 1-4

POP 的同质多晶

晶型	$T_m/^\circ C$	$\Delta H/ (kJ/mol)$	长间距/nm	链长结构
α	15.2	68.1	46.5	二倍
γ	27.0	92.5	65.4	三倍
δ	29.2	107.5	62.5	三倍
β_2'	30.3	95.5	42.4	二倍
β_1'	33.5	98.3	42.4	二倍
β_2	35.1	124.4	61.0	三倍
β_1	36.7	130.2	61.0	三倍

①出现了两种具有二倍链长结构的 β' 晶型。

②在 α 晶型向 β_1 晶型转变的过程中，链长结构变化为二倍 (α) $\rightarrow$ 三倍 (γ) $\rightarrow$ 二倍 (两种 β' 晶型) $\rightarrow$ 三倍 (两种 β 晶型)。这种链长结构在二倍和三倍之间交替变换的现象仅在 POP 中发现。

③观察到另外一种具有三倍链长的过渡晶型， δ 晶型。造成 POP 同质多晶复杂性的原因还有待于进一步研究。

尽管如此，SOS 的同质多晶为其它饱和 - 不饱和 - 饱和甘油三酯所共有，SRS（R，蓖麻酰）和 SLS（L，亚油酰）的同质多晶就是例证。

尽管 SOS、SRS 和 SLS 共同拥有同质多晶的特性如图 1 - 11 所示，但这三种甘油三酯在最终晶型的表现方式上具有显著的差别，三种 TAG 中存在或者缺少稳定的 β' 晶型或者 β 晶型。也就是说 SRS 没有 β 晶型，只有两种 β' 晶型，而 SLS 则不存在 β' 和 β 晶型。SRS、SLS 以及 SOS 的同质多晶热力学数据见表 1 - 5。

表 1 - 5	SOS、SRS 和 SLS 的多晶体的热力学特性										
	SOS					SRS				SLS	
	α	γ	β'	β_2	β_1	α	γ	β_2'	β_1'	α	γ
$T_m/^\circ\text{C}$	23.5	35.4	36.5	41.0	43.0	25.8	40.6	44.3	48.0	20.8	34.5
$\Delta H_m/(\text{kJ/mol})$	47.7	98.5	104.8	143.0	151.0	58.1	119.64	171.19	184.76	40.9	137.4
$\Delta S_m/$ $[\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$	160.8	319.2	338.5	455.2	477.6	194.35	381.32	539.29	575.31	139.2	448.7

SRS 和 SLS 中存在的 α 和 γ 晶型有相同的分子结构，如图 1 - 12 所示的广角 XRD 谱图，可以推断出蓖麻酸链中的氢键紧密结合使 $O_\perp$ 晶胞稳定在甘油基周围，可能导致 β' 晶型成为 SRS 的最稳定晶型 [图 1 - 13 (1)]。SRS 中的氢键作用力可使其 β' 晶型的熔化焓和熵值远高于 SOS 的 β' 晶型。

(2) 1, 3 - 二不饱和和 - 2 - 饱和混酸甘油三酯 Kodali 等研究了对称型二酸甘油三酯、1, 3 - 二油酰 - 2 - 硬脂酰 - sn - 甘油 (OSO)、2 - 反油酰 (OEO) 以及 2 - 异油酸 (OVO) 甘油

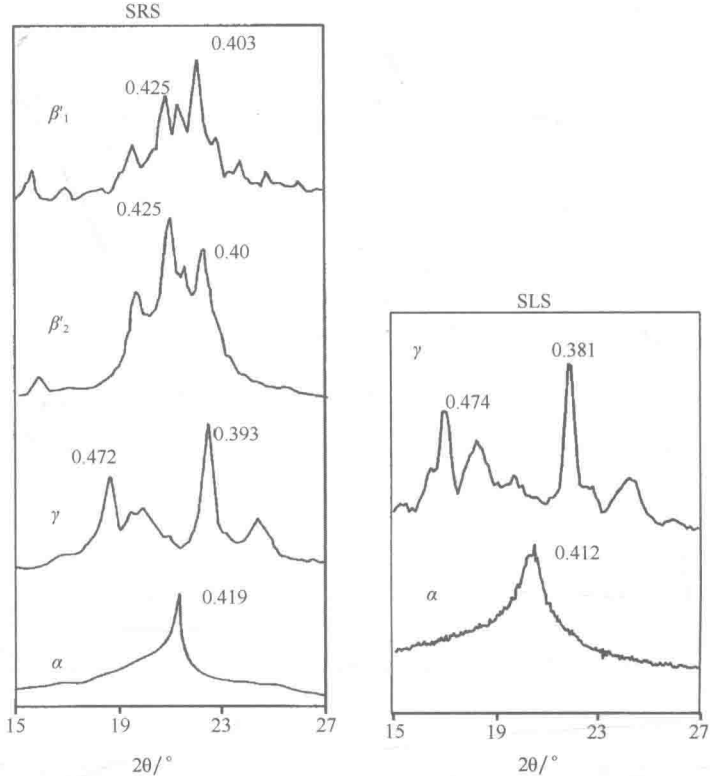


图 1 - 12 SRS 和 SLS 的多晶体的广角 X - 射线衍射谱图 (单位: nm)

三酯的同质多晶型。从熔化状态到急冷的过程中，OEO 和 OVO 形成二倍链长的 β' 晶型，而 OSO 形成 α 晶型。-7 $^\circ\text{C}$ 时，OSO 的 α 晶型迅速转变为 β' 晶型。在 OVO、OEO 和 OSO

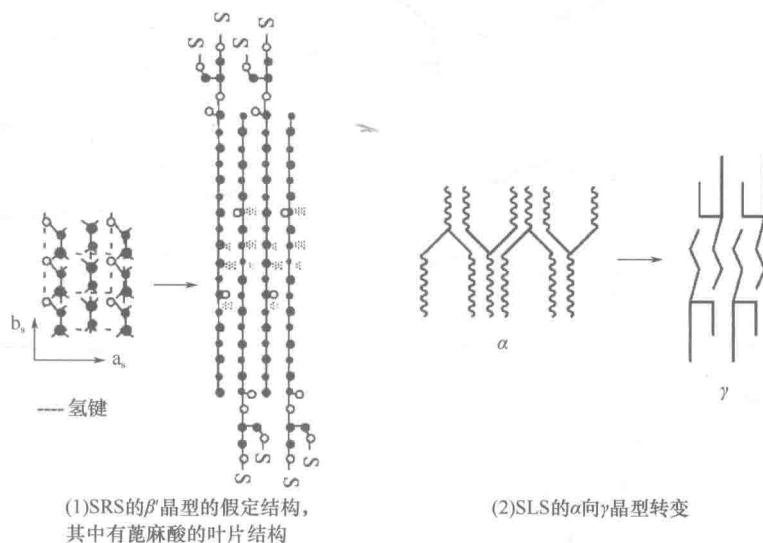


图 1-13 SRS 和 SLS 的多晶结构示意图

的 β' 晶型向 β 晶型转变的长诱导时期内，两个油酰叶片从异油酰、反油酰和硬脂酰链的叶片中分离出来。可以认为，形成三种甘油三酯三倍链长 β 晶型的推动力是： $sn-2$ 位上的饱和或反式不饱和酰基链没有与 $sn-1$ 和 $sn-3$ 位上的弯曲油酰链堆积成稳定晶型。这一机制与饱和-不饱和-饱和甘油三酯的机制相同。

最近，人们研究了添加或不添加表面活性剂的饱和-不饱和混酸甘油三酯，包括反式不饱和脂肪酸甘油三酯。很明显，1,3-二棕榈酰-2-反油酰- sn -甘油（PEP）的最稳定晶型为 β' 晶型。另一方面，1,3-二硬脂酰-2-反油酰- sn -甘油（SES）的最稳定晶型为 β 晶型。ESS（1-反油酰-2,3-二硬脂酰- sn -甘油）和SEE（1-硬脂酰-2,3-二反油酰- sn -甘油）的稳定晶型为 β 晶型，与此相反，EPP（1-反油酰-2,3-二棕榈酰- sn -甘油）和PEE（1-棕榈酰-2,3-二反油酰- sn -甘油）的最稳定晶型为 β' 晶型。PEE、EPP和PEE的 β' 晶型的稳定性机理目前还不清楚。甲基末端的堆积方式似乎是一个主要因素，但还需要进一步证实。

到目前为止，已经讨论了同酸和混酸甘油三酯的同质多晶。简而言之，几种主要甘油三酯的同质多晶数目和类型见表1-6。

表 1-6 几种代表性的甘油三酯的同质多晶型式

甘油三酯	晶型
SSS（三硬脂酰甘油）	α, β', β
OOO（三油酰甘油）	$\alpha, \beta_3', \beta_2', \beta_1', \beta_2, \beta_1$
EEE（三反油酰甘油）	α, β', β
PP14（1,2-棕榈酰-3-豆蔻酰- sn -甘油）	$\alpha, \beta_2', \beta_1'$
PP10（1,2-二棕榈酰-3-癸酰- sn -甘油）	$\alpha, \beta_3', \beta_2', \beta_1', \beta$
CLC（1,3-二乙酰-2-月桂酰- sn -甘油）	α, β'