

以酯交换及分提技术制取代可可脂的研究

杭晓敏 雕鸿荪 裴爱泳 华聘聘

(粮油科学与工程系)

摘要 以极度氢化油(主要脂肪酸为软脂酸和硬脂酸)和茶油为原料,按适当比例混合后随机交酯化,采用丙酮溶剂分提法制取代可可酯。经研究证实交酯反应的最佳工艺参数是:反应温度 80℃, 催化剂浓度 0.4% (wt), 反应时间 30min. 选用两步溶剂分提工艺制取成品, 结晶温度分别为 19℃ (或 17℃) 和 2℃. 产品的 SFI 曲线以及甘三酯组成分析结果表明: 代可可脂的熔化性能与天然可可脂相似, 但蜡感较重, 与天然可可脂相混时, 添加量小于 30%, 相容性较好。

关键词 随机交酯化; 分提; 代可可脂

0 前言

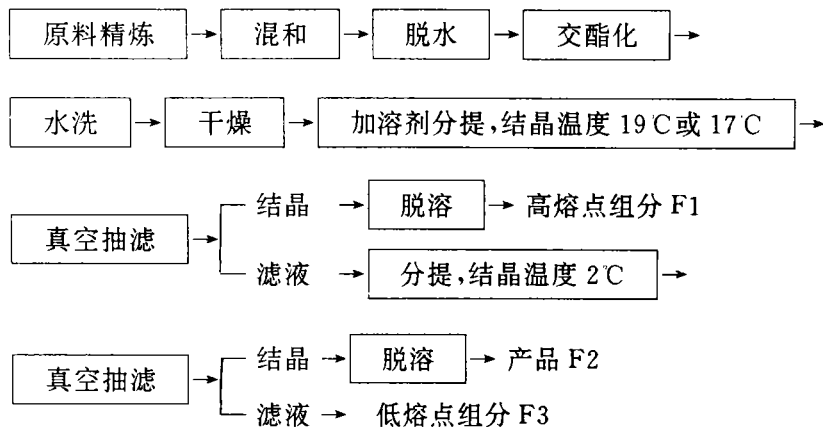
巧克力制品的产量、销量逐年提高, 但原料可可脂来源减少, 价格昂贵, 并且产地大多集中在拉美和非洲国家, 因此, 研制可可脂代用品一直是油脂科技工作者的热门课题。

当前, 制取代可可脂的方法主要有: 溶剂直接分提法; 氢化、分提结合法; 酯交换、氢化结合法; 酯交换、分提结合法; 新发展起来的酶法酯交换技术。虽然酶法酯交换最有发展前途, 但到现在为止仍未有商品酶供应, 因此采用该技术实现代可可脂的制备仍需要一段时间。前述几种方法制成的可可脂代用品的物性和化学组成各不相同, 故有 CBE (Cocoa Butter Equivalent), CBR (Cocoa Butter Replacer) 和 CBS (Cocoa Butter Substitute) 代可可脂之区别。选择采用何种方法需根据实际情况确定。

根据随机交酯理论^[1], 用化学法交酯化, 各酰基进行分子内与分子间的重排, 则每种脂肪酸进入 1-位, 2-位, 3-位的机会均等, S_2U 甘三酯的克分子百分含量中 SSU, SUS 和 USS 各占 1/3, SU_2 甘三酯亦相同, 因此酯交换后的油脂又称机遇化油脂。依据天然可可脂的脂肪酸组成, 本研究选用富含硬脂酸和软脂酸的硬脂和富含油酸的茶油为原料采用随机交酯化、结晶分提结合方法制取代可可脂。

收稿日期: 1993-09-16

主要工艺过程如下:



1 结果与讨论

原料油精炼后确保其酸价在 0.32 左右,含水量 0.23%左右。

1.1 气相色谱测定原料油脂与可可脂的脂肪酸组成(见表 1)

表 1 原料油脂与天然可可脂的脂肪酸组成(%)

油脂	C12 : 0	C14 : 0	C16 : 0	C18 : 0	Sat. FA	C18 : 1	C18 : 2	Unsat. FA
茶〔全样	—	tr.	8.84	2.06	10.90	81.14	7.95	89.09
油〕β 位	—	—	0.72	tr.	0.72	90.08	8.08	98.16
硬〔全样	0.32	1.16	38.85	58.72	99.05	tr.	—	tr.
脂〕β 位	—	1.18	22.68	76.86	99.72	—	—	—
可〔全样	—	0.09	25.39	35.02	60.50	35.38	2.86	38.24
可〕β 位	—	—	1.43	1.41	2.84	88.47	8.13	96.60

由表 1 可知:两种原料油相混合后其脂肪酸组成与天然可可脂相似。依据随机交酯理论计算交酯后 S₂U 甘三酯含量较高情况下的饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸的组成比,从而选择交酯原料配比为 75 : 25,70 : 30,65 : 35(硬脂 : 茶油)。

1.2 酯交换

作为交酯化反应用的催化剂种类很多,但甲醇钠、乙醇钠、锡和锌的效果较好。而用量少,反应温度低,反应时间短的催化剂有钠-钾合金,甲醇钠和乙醇钠等^[2,3,4]。日本食品卫生法中,只允许使用甲醇钠和乙醇钠。作者选用甲醇钠作为随机交酯化的催化剂。研究认为:向体系中添加的催化剂并不是直接的交酯反应催化剂。这种物质在反应中旨在诱导或被诱导而产生具有催化作用的活性态物质,通过活性态物质的作用而完成交酯反应。一般认为活性态物质为烯醇式负离子,为此要求交酯反应原料质量好,酸价非常低。

交酯反应随体系的物性、反应温度、催化剂浓度的改变而改变。正交试验结果表明:催化剂浓度是影响交酯反应速度的主要因素。

胰脂酶水解交酯后甘油酯而得到 2-单甘油酯^[7],气相色谱测定该单甘酯的脂肪酸组成即得 2-位脂肪酸的百分组成与未被胰脂酶水解的甘三酯中脂肪酸组成趋于一致,也可表示为:

$$\frac{2\text{-位脂肪酸百分组成}}{3 \times \text{全样脂肪酸百分组成}} \times 100 (= 33.3\%)$$

即 2-位脂肪酸占全样脂肪酸的百分率趋向 33.3%时,交酯反应即告完成^[5,6]。

试验结果表明:0.2% (wt) 甲醇钠催化交酯反应,即使温度提高至 100℃,体系也无任何反应发生,如图 1。0.3% (wt) 甲醇钠作用,体系虽然交酯反应,但反应时间较长;而 0.4% (wt) 甲醇钠作用,交酯反应迅速完成,见图 2~4。综合分析各因素,确定交酯条件为:

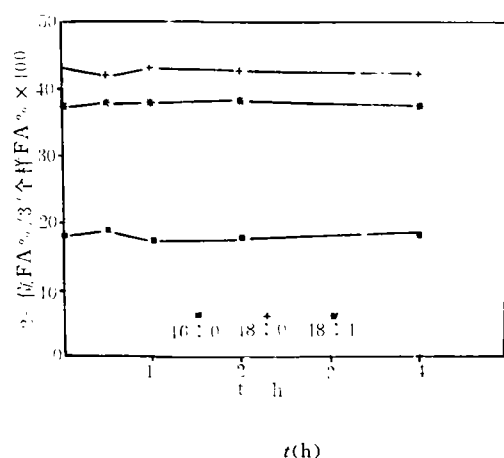


图 1 甲醇钠催化交酯反应

交酯条件是:硬脂:茶油=70:30,
100℃,0.2% (wt) NaOCH₃

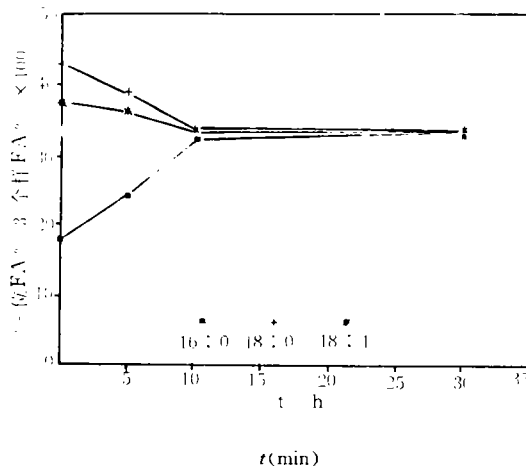


图 2 甲醇钠催化交酯反应

交酯条件是:硬脂:茶油=65:35,
100℃,0.4% (wt) NaOCH₃

反应温度 80℃,甲醇钠浓度 0.4% (wt),反应时间 30min。图 2~4 说明:三种不同原料比即硬脂与茶油的比例为 75:25,70:30,65:35 均可完成交酯反应。交酯前后油脂的物性数据见表 2。根据交酯后 2-位及全样脂肪酸组成利用随机交酯理论以及 Vander Wal 1,3-随机

表 2 酯交换前后油脂的理化性质

油 脂		AV	POV(mg/ml)	水分(%)	IV	m. p. (℃)	反式酸	残留甲醇(ppm)
75 : 25	交酯前	0.35	3.21	0.08	23.8	52.5	0	0
	交酯后	0.40	3.00	0.20	24.1	48.6	0	0.4
70 : 30	交酯前	0.42	3.81	0.08	27.9	52.1	0	0
	交酯后	0.41	3.31	0.22	27.8	47.0	0	0.5
65 : 35	交酯前	0.48	4.40	0.08	30.8	50.9	0	0
	交酯后	0.43	3.63	0.18	31.2	46.1	0	0.4

-2-随机理论计算甘三酯含量如表 3。表 3 结果说明:交酯化后的油除含有 S₂U 甘三酯外,还含有较多的 SSS, SU₂ 组分,为此制取代可可脂必须经过分提。

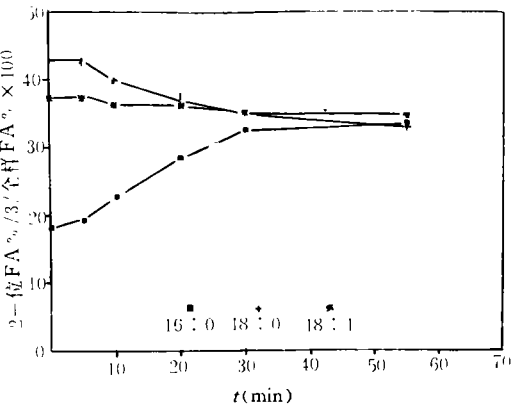


图3 甲醇钠催化交酯反应

交酯条件是:硬脂:茶油=70:30,
60℃,0.4% (wt) NaOCH₃

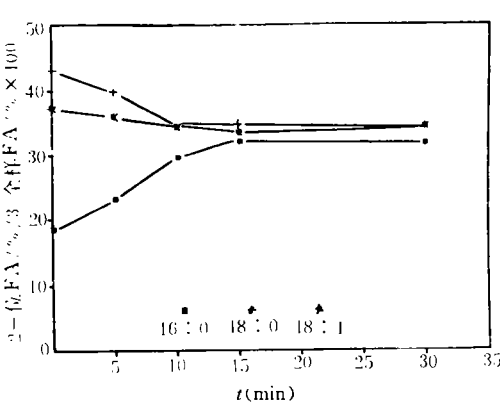


图4 甲醇钠催化交酯反应

交酯条件是:硬脂:茶油=75:25,
80℃,0.4% (wt) NaOCH₃

表3 三种原料比随机交酯后的甘三酯组成(%)

甘三酯	75:25		70:30		65:35	
	计算值 a	计算值 b	计算值 a	计算值 b	计算值 a	计算值 b
SSS	45.2	45.2	37.9	38.0	30.3	31.3
SSU	26.3	27.8	27.9	28.4	28.7	29.7
SUS	13.1	13.5	14.0	14.7	14.4	14.3
SSU+SUS	39.4	41.3	41.9	43.1	43.1	44.0
SUU	7.6	8.3	10.3	11.0	13.2	13.5
USU	3.8	4.2	5.2	5.3	6.6	7.1
SUU+USU	11.4	12.5	15.5	16.3	19.8	20.6
UUU	1.1	1.3	1.9	2.1	3.0	3.2

a 按1,2,3-随机理论计算 b 按1,3-随机-2-随机理论计算

1.3 分提

影响分提的因素很多,诸如:溶剂比、搅拌速度、降温速率、丙酮含水量、甘三酯组成、单甘酯、二甘酯以及游离脂肪酸的含量、结晶温度、结晶时间、结晶步骤等^[8]。本研究采用两步结晶分提法,结晶温度分别为19℃(或17℃)和2℃,分提参数依次为油与溶剂比1:4 (wt),搅拌速度45r/min,降温速率5℃/h,结晶保温时间40min。分提试验安排见表4。

分提后各产品得率及理化性质见表5。由表5可以看出:三种不同比例交酯化原

表4 分提试验

试验号	交酯前原料配比		结晶温度	
	硬脂	茶油	1st(℃)	2nd(℃)
1	75	25	19	2
2	75	25	17	2
3	70	30	17	2
4	70	30	17	2
5	65	35	17	2
6	65	35	17	2
7a	54	46	19	2

a 该分提原料为试验1-6两种分提副产物混合交酯而得到的混合油。其配比依据IV进行计算

表 5 分提后各组分的得率及理化性质

试验号	F1			F2				F3		
	得率(%)	IV	AV	得率(%)	IV	AV	m. p. (°C)	得率(%)	IV	AV
1	47.7	11.1	0.15	23.68	29.5	0.38	40.7	28.5	48.7	1.8
2	48.5	12.8	0.13	23.0	29.8	0.34	39.8	28.4	44.4	1.5
3	42.0	12.4	0.21	24.4	29.6	0.40	39.9	33.6	49.1	2.1
4	43.3	13.2	0.23	24.0	30.7	0.38	39.5	32.7	48.7	2.5
5	37.0	13.1	0.34	25.0	31.2	0.48	38.5	38.2	50.8	2.7
6	38.4	13.9	0.32	24.7	31.4	0.42	38.5	36.9	48.5	3.5
7	44.0	9.2	0.44	24.3	30.1	0.53	39.7	31.7	62.0	4.2

料,其分提产物 F2 的得率变化不大,为 23.0%~25.0%,而 F3 却相差很多,从 28.4%~38.2%,且 F3 的 AV 最高,F1 最小。而为降低原料成本,必须再利用副产物,因此 F3 需碱炼以降低 AV,工业生产中碱炼次数越多,中性油的损失越多,基于此,根据表 5 结果研究表明,分提试验 1~2 为最好。但表 6 中试验 1~2 的 SFI 值并不太理想,即其产品蜡感较重,反映在其产品中 SSS 甘三酯比天然可可脂高,如表 7 所示。

表 6 产品以及天然可可脂的 SFI 值

试验号	0 C	10 C	15 C	20 C	25 C	30 C	35 C	40 C
1	72.3	72.6	71.9	68.7	58.3	34.2	7.6	2.3
2	71.5	71.1	69.6	68.5	58.9	32.9	5.9	1.7
3	70.0	69.5	68.2	68.0	54.2	30.1	5.6	1.3
4	71.1	69.3	68.7	66.4	53.1	30.5	4.7	1.4
5	71.1	69.9	69.6	66.1	57.3	31.0	4.61	1.8
6	69.4	69.2	68.1	63.8	51.2	28.5	2.5	1.7
7	71.9	70.3	69.5	67.7	53.8	30.7	2.1	1.4
天然可可脂	84.2	84.1	84.0	83.2	77.3	52.5	0	

表 7 原料比为 75 : 25 油交酯后各分提组分的甘三酯组成(%)

甘三酯	F1		F2		F3	
	计算值 a	计算值 b	计算值 a	计算值 b	计算值 a	计算值 b
SSS	73.4	73.5	21.5	21.6	7.8	7.8
SSU	15.6	16.8	28.6	27.8	21.3	21.2
SUS	7.8	7.0	14.3	15.4	10.7	10.3
SSU+SUS	23.4	23.8	42.9	43.2	32.0	31.5
UUS	1.7	1.6	19.0	19.8	27.9	27.8
USU	0.8	1.0	9.5	9.0	13.9	14.2
UUS+USU	2.5	2.6	28.5	28.8	41.8	42.0
UUU	0.1	0.1	6.3	6.4	18.6	18.7

1.4 相容性试验

代可可脂与天然可可脂的相容性是检验代用品性能的主要指标,结构越相似的两种油脂,相容性越大,相互混合后,熔点的降低越少,反之,熔点的降低越多^[9]。为此,一般通过测定混合物的熔点即可检验其相容性。本方法所制代可可脂与天然脂中添加30%代用品时,熔点降低值最大,为1.9℃。而SFI曲线与天然可可脂的相似,即具有相同的熔化性能。

2 结 语

制取代可可脂的方法虽有若干,但只有充分利用我国现有资源开发代可可脂制品才最为合理。作者依据天然可可脂的脂肪酸组成,选择我国现有油源:极度氢化棉籽油和茶油,探索了代可可脂的研制方法,虽然工艺成品得率略低(23.0%~25.0%),但为提高得率,降低原料成本,可将第一次分提后的两种副产物F1和F3按适当比例混合后再进行交酯化,分提;另外,分提副产物也是很好的食品专用原料。不可否认的是,本方法所制代可可脂熔点较高,但如与天然可可脂相混时添加量少于30%,仍有很好的熔化性能,并且可用作特殊食品原料,如:军用糖果食品,夏季巧克力以及巧克力涂层等等,因此,在我国酯交换、分提技术制取代可可脂是一可取工艺。

参 考 文 献

- 1 Swern D. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 1979, (1)
- 2 Maerae A R. U K Patent 1980, (1):577,933
- 3 Hashida W. U K Patent Application, 1980, (2):035,359
- 4 Morris S G et al. JAOCS, 1955, (32):522
- 5 Hustedt H H. JAOCS, 1976, (53):390
- 6 Sreenivasan B. JAOCS, 1978, (55):796
- 7 Aocs official and Tentative Methods of the American oil chemist's society, Champaign, IL, 1973
- 8 周胜英. 羊脂的分提. 无锡轻工业学院硕士论文, 1988
- 9 柳原昌一, 丁纯孝等译. 食用油脂及其加工. 1984

Studies on Preparation of Cocoa Butter Replacer by Transesterification and Fractionation

Hang Xiaomin Diao Hongsun Qiu Aiyong Hua Pinpin

(Dept. of Cereal Oil Sci. & Eng.)

Abstract A Cocoa butter replacer has been prepared on a laboratory scale by the random transesterification of fully hydrogenated oil principally consist of palmitic and stearic acids and oleifera fruit oil, followed by fractional extraction with acetone. The optimum parameters of transesterification was as follows: reaction temperature, 80 C; catalyst concentration, 0.4wt%; reaction time, 30min. In addition, two-step solvent fractional method was adopted to treat transesterified oils, and the crystalline temperature are 19 C (or 17 C) and 2 C. Analysis of the SFI curves and triglyceride components of the cocoa butter replacer showed that its melting property resembles cocoa butter's, but waxiness is stronger. If the added amount is below 30 wt%, the cocoa butter replacer would be compatible with the natural cocoa butter.

Key-words Random transesterification; Fractionation; Cocoa butter replacer