

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2016.02.001

文章编号:2095-6002(2016)02-0001-11

引用格式:李琳,万力婷,李冰. 塑性脂肪起砂及其控制[J]. 食品科学技术学报,2016,34(2):1-11.



LI Lin, WAN Liting, LI Bing. Review on formation mechanisms of granular crystals in plastic fats and its control[J]. Journal of Food Science and Technology, 2016,34(2):1-11.

塑性脂肪起砂及其控制

李琳^{1,2,3}, 万力婷¹, 李冰^{1,2,*}

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东 广州 510640;

2. 广东省天然产物绿色加工与食品安全重点实验室, 广东 广州 510640;

3. 东莞理工学院, 广东 东莞 523808)

摘要: 塑性脂肪起砂严重影响其产品质量,研究起砂机制及其控制技术对优化工艺参数和改善产品品质等均具有重大意义。高熔点甘油三酯的迁移、聚集及 β 晶型转变是外部温度波动模式下塑性脂肪起砂的可能机制。油脂组成和加工及储运工艺参数如剪切速率、温度、冷却速率等均影响塑性脂肪起砂。控制起砂可通过油脂改性如油脂混合、酯交换和添加乳化剂等来降低高熔点甘油三酯的含量、稳定 β' 晶型。乳化剂与原料油甘油三酯之间主要通过“酰基-酰基”发生相互作用,当它们的酰基结构相似时可能共同结晶,而结构不同的地方则可能会延缓成核和抑制晶体生长;乳化剂对塑性脂肪结晶的作用受到其浓度和分子结构的强烈影响,过冷度过高时其作用会被削弱。

关键词: 塑性脂肪;起砂;甘油三酯;同质多晶;控制;酯交换;乳化剂

中图分类号: TS221

文献标志码: A

塑性脂肪是指室温下呈固态,由固体脂和液体油均匀融合并经一定加工而成的脂肪。目前,市场上商业化的塑性脂肪产品主要包括起酥油、人造奶油和黄油等,起酥油及人造奶油是以精炼动植物油或改性油脂为原料,经乳化、急冷、捏合、成熟等工艺制成;黄油则是以全脂乳或稀奶油为原料,经搅乳、炼压、分离等工序制成;这些产品都广泛应用于焙烤食品、速冻食品及休闲食品等领域^[1]。我国塑性脂肪等食品专用油产品的消费量已由2000年的30余万t达到2009年的100多万t,占食用油总消费的4%,并以每年15%~20%的速率快速增长^[2]。

起砂是塑性脂肪产品品质劣化的一种表现,术语“起砂”是指塑性脂肪产品如人造奶油、起酥油等产生0.1~3 mm甚至更大的晶体颗粒或小块的现象,

严重时产品在口腔中熔化,消费者已能感知这些砂粒的存在^[3-4]。根据熔化特性不同,塑性脂肪砂粒晶体可分为两类:一类在手指间轻轻揉搓时快速熔化,颗粒尺寸达到2~3 mm甚至更大;另一类有高的熔点,在手指间揉搓时不易熔化^[5]。产品配方不合理、加工过程处理不当和环境温度剧烈波动等都容易导致塑性脂肪起砂,起砂损害塑性脂肪产品质量,甚至会使其失去原有的功能特性和操作性^[6-7]。产生砂粒的涂抹型脂肪产品,如人造奶油、黄油等,涂抹在面包上时将使细腻的产品产生砂粒感,消费者难以接受;烘焙型起酥油、人造奶油若起砂,将导致面包、苏打饼干等产品在醒发阶段面皮破裂,发酵产生的气体外溢,烘焙出来的产品体积变小、口感不再松脆可口,成为塑性脂肪产品的重要品

收稿日期:2016-01-19

基金项目:国家自然科学基金重点项目(31130042);国家自然科学基金青年基金项目(31401660);国家自然科学基金-广东省联合基金(U1501214)。

作者简介:李琳,男,教授,博士生导师,主要从事食品与生物化工方面的研究;

*李冰,女,教授,博士生导师,主要从事食品与生物化工方面的研究。通信作者。

质缺陷^[2]。为抑制塑性脂肪产品起砂、探究其控制技术,本文将从起砂机制,影响起砂的因素(油脂组成、工艺参数)及起砂控制技术(油脂改性、添加乳化剂)三方面综述塑性脂肪起砂及其控制的国内外研究进展。

1 起砂机制

塑性脂肪产品中砂粒晶体的生成基于油脂结晶理论:油脂结晶包括晶体成核和晶体生长两个阶段。液体油在过冷或过饱和的条件下甘油三酯分子先产生晶核,晶核一旦形成,晶体在其表面连续地生长形成特定的多晶型体;这些初级结晶体进一步聚集形成较大的晶体结构单元(约 2~4 μm);晶体结构单元通过质量与热量传递过程,在范德华力等作用力下,进一步聚集形成粒子簇(约 20~100 μm);晶体粒子簇之间进一步聚集,形成聚集块,聚集块按照一定的方式排列,空间填充,最终形成三维的脂肪结晶网络,构成塑性脂肪产品的结构体系^[8-18]。甘油三酯中碳氢链包埋及包埋倾斜角上的差异形成脂肪的同质多晶,主要有六方晶系的 α 晶型、正交晶系的 β' 晶型和三斜晶系的 β 晶型。其中,α 为两倍链结构,一般在加工初期短暂存在;β' 既有两倍链又有三倍链结构,通常呈细针状;β 是最稳定的两倍链或三倍链结构,晶体较为粗大;随着稳定性的升高(α→β'→β)熔点也升高^[19-20]。

对塑性脂肪产品起砂原因的分析及探讨,国内外都有一定的报道。唐年初等^[21]指出,人造奶油砂粒化是由 β'→β 晶型转变造成的。Ishikawa 等^[22]诱导棕榈油与 POP 及棕榈油与 POS_i混合油起砂时发现,高于 25℃ 时,混合油起砂的原因为 POP 及 POS_i从不稳定的 α 晶型转变为稳定的 β 晶型(P 代表棕榈酸、O 代表油酸、S_i代表硬脂酸)。Watanabe 等^[23]在温度波动下诱导含 POP 和菜籽油的模型脂肪混合物起砂,结果表明,起砂部分为稳定的 β 晶型,主要成分为 POP。Jin 等^[24]将牛油基起酥油的起砂与未起砂部分进行比较后得出,起砂部分低熔点甘油三酯(POO、S_iOO 等)含量下降,高熔点甘油三酯(POP、S_iOS_i等)含量上升,且起砂部分主要为 β 晶型。Lopez 等^[25]研究认为,在模型奶油中,高熔点甘油三酯(如 POP)的聚集是引起起砂的首要要素,起砂后晶体才转变为 β 晶型。Tanaka 等^[26]研究棕

榈油和 PPP 构成的模型奶油的结晶行为时指出,起砂是高熔点甘油三酯 PPP 聚集引起的。随后,Tanaka 等^[27]进一步研究表明,PPP 和 S_iS_iS_i促进 POP 形成 β 晶型,由 β'-2 晶型转变至既有两倍链又有三倍链的 β'和 β 晶型导致模型奶油起砂,且砂粒晶体内部组成为 β'-2 和 β-2 晶型(2 代表两倍链,3 代表三倍链)的 PPP 和 S_iS_iS_i;外部组成为 β-3 晶型的 POP。根据 Basso 等^[28]的研究,棕榈硬脂中含量过多的 PPP 会促进其起砂,这可能与 PPP 的对称结构易形成 β 晶型有关。Shiota 等^[29]研究指出,存储过程中脂肪向 β 晶型的转变速率对是否起砂至关重要,若向 β 晶型的转变速率慢将导致形成大砂粒晶体。上述研究表明,高熔点甘油三酯的聚集和 β 晶型转变与塑性脂肪起砂有密切的关系,然而也有学者指出,塑性脂肪的砂粒晶体中没有出现 β 晶型^[26,30]。常见的含长链饱和脂肪酸甘油三酯的熔点见表 1^[26]。

表 1 含长链饱和脂肪酸的高熔点甘油三酯

Tab. 1 Higher melting point TAG species with long saturated fatty acids

分子种类	最稳定晶型熔点/℃
OOO	5.5
OPO	21.9
POP	36.7
PPP	66.4
OS _i O	25.0
S _i OS _i	43.0
S _i S _i S _i	73.5

P 代表棕榈酸,O 代表油酸,S_i代表硬脂酸

在逐渐深入的研究基础之上,Meng 等^[31]提出了温度波动下塑性脂肪产品起砂的可能机制,如图 1^[32]。在结晶的起始阶段,高熔点的三饱和甘油三酯(S₃,S = 饱和脂肪酸,U = 不饱和脂肪酸)作为晶种在塑性脂肪体系中首先结晶,形成双倍链长的 β'晶型的晶核,如存在于牛油基起酥油中的 S_iS_iS_i、PS_iS_i、PPS_i和 PPP,以及棕榈油基起酥油中的 PPP。在温度波动提供的温度梯度推动力下,双饱和和单不饱和(S₂U)甘油三酯附着在晶核表面,促进晶核的生长,如存在于牛油基起酥油中的 S_iOS_i和 POS_i,以及棕榈油基起酥油中的 POP 和 POS_i。随着晶体成熟,球形晶体的数目增多和单个晶体的尺寸变大,

结晶网络变得更为致密,此时 S_3 和 S_2U 变为球晶的骨架结构而大部分的单饱和和双不饱和 (SU_2) 及三不饱和 (U_3) 甘油三酯则被排除在晶体周围。与此同时,部分双倍链长 β' 晶型转变为 β 和 β' 晶型共存,且转变后的混合晶型既有两倍链长又有三倍链长结构;晶体间通过范德华力相互作用并进一步聚集和生长,形成大的晶束。最终当晶体的尺寸超过感官阈值 ($40 \sim 90 \mu\text{m}$), 将能明显察觉到砂粒晶体的存在。此外,与周围环境中无砂粒晶体相比,牛油基起酥油和棕榈油基起酥油中起砂部分还有两个显著特征:结晶速率慢且生长速率快,易于生成少量的大晶体,大晶体进一步聚集则易导致起砂;结晶速率慢使砂粒晶体网络空间排布更无序,分形维数 D_b 值更低,表明砂粒晶体网络空间排布更稀疏^[32-34]。

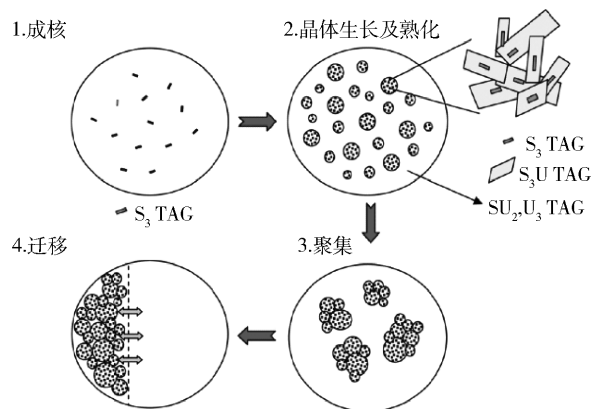


图1 塑性脂肪中砂粒晶体形成的可能路径和结构模型示意图

Fig.1 Schematic presentation of possible formation pathway and structure model of granular crystals in plastic fats

2 影响起砂的因素

2.1 油脂的组成

甘油上的3个羟基均被脂肪酸酯化形成甘油三酯 (triacylglycerols, TAGs), 从化学组成上说, 油脂是由约占90%以上 TAGs 组成的复杂化合物, 此外, 油脂中还含有少量的极性 (微量) 脂质, 如甘油二酯、甘油一酯、磷脂和游离脂肪酸等。酰基链上脂肪酸的物理特性, 如连接在 TAGs 分子链上的位置、饱和或不饱和、顺式或反式构型以及分子链长短决定油脂的物理性质。油脂的晶型与其组成密切相关, 不对称结构的 TAGs 易形成 β' 晶型, 对称结构则倾向于形成 β 晶型; 晶型的转变速率取决于 TAGs 的均一性, TAGs 组成相似度高的油脂很快就能转变为

β 晶型, 如 TAGs 由约占95%的硬脂酸组成的氢化低芥酸菜籽油在重结晶时很容易形成 β 晶型, 而脂肪酸组成不均一的 TAGs 油脂则一般稳定在 β' 晶型^[35]。 β' 晶型晶体晶粒细腻, 能为塑性脂肪提供良好的塑性、涂抹性及口感, 是塑性脂肪产品理想的晶型, 为避免起砂应优先选择具有 β' 结晶习惯和高熔点 TAGs 含量低的油脂作基料油, 常见的具有 β' 晶习 (结晶习惯) 的油脂有棉籽油、棕榈油、菜籽油、牛油、改性猪油和乳脂等^[36]。油脂中极性脂质会影响结晶及晶型稳定性, 此外, 油脂配方中添加的少量乳化剂也会影响结晶。Verstringe 等^[37] 研究发现, 1%~8% 棕榈酸单甘酯 (monopalmitin, MP) 使棕榈油的等温结晶起始时间变早, 其机制可能是高熔点 MP 作为晶核引发了结晶并且导致棕榈油 TAGs 的分级结晶, 棕榈油中高熔点的 TAGs 可能与 MP 共同结晶。Silva 等^[38] 在研究甘油二酯对三硬脂酸甘油酯 ($S_1S_1S_1$) 结晶的影响时发现, 双油酸甘油酯促进 $S_1S_1S_1$ 的 β 晶型转变, 而双棕榈酸甘油酯和双硬脂酸甘油酯则延缓了稳定晶型转变。Chen 等^[39] 发现, 与分提棕榈油混合物中主要 TAGs 脂肪酸组成相近的棕榈酸蔗糖酯和硬脂酸蔗糖酯能促进其结晶, 增加其等温结晶速率, 形成大量小而密的晶体; 与分提棕榈油混合物脂肪酸组成差异较大的月桂酸蔗糖酯, 则延缓其结晶, 降低结晶速率和黏度, 形成大而稀的球晶。

2.2 塑性脂肪加工及储运过程中的工艺参数

2.2.1 剪切速率

许多研究表明, 剪切速率可以加速塑性脂肪成核和晶型转变, 剪切对油脂结晶有诱导取向的作用; 晶体的聚集也受到剪切力的影响, 剪切可以促进聚集, 但当剪切速率进一步增加时, 它又会使聚集集体破裂; 剪切力可以诱导聚集体的内部重排而使晶体拥有更紧密的结构^[40-41]。De Graef 等^[42] 发现温度为 18°C 、剪切持续 10 min 时, 剪切速率为 60 r/min 时棕榈油已经开始聚集并形成一个初级的网络结构; 当剪切速率为 6 000 r/min 时, 晶体聚集程度变高, 已经无法辨别出单个的晶体。随后, 他们又发现, 剪切可以加速棕榈油的初级成核过程, 6 000 r/min 的剪切速率作用 30 min 时棕榈油结晶的诱导时间为零; 剪切能促进 $\alpha \rightarrow \beta'$ 的晶型转变; 随着剪切速率增大和剪切作用时间增长, 晶体尺寸变大^[43]。张智明^[44] 在研究剪切速率对人造奶油结晶特性的影响

时,指出剪切速率为 100 r/min 和 300 r/min 的样品在温度波动过程中起砂;而 200 r/min 的样品抵抗温度波动的能力较强,能够较长时间维持 β' 晶型。Reyes-Hernández 等^[45]将大豆油、椰子油和棕榈硬脂混合油脂在 27 °C 条件存储下 28 d,结果表明,1000 r/min 的剪切速率只产生 β' 晶型,100 r/min 的剪切速率产生 β' 和 β 晶型。剪切速率对脂肪晶体网络结构的影响很可能存在临界值^[46]。

2.2.2 温度

温度是影响塑性脂肪生产最重要的参数之一。温度通过影响过冷度来起作用。根据 Gibbs-Thompson 计算公式,过冷度 ΔT ($\Delta T = T_c - T_m$, T_c = 结晶温度、 T_f = 油脂熔点)越高,晶体的临界粒度 r_c 越小,成核所需克服的能垒越低,油脂的结晶速率越快^[47]。

$$r_c = \frac{2\sigma V_m^s T_f}{\Delta H_f \Delta T}, \quad (1)$$

$$\Delta G_n^{r_c} = \frac{16\pi\sigma^3 (V_m^s)^2 T_f^2}{3\Delta H_f^2 (\Delta T)^2}. \quad (2)$$

式(1)为临界晶核半径表达式,只有半径大于 r_c 的晶核才有可能生长成为晶体;式(2)为临界半径为 r_c 时球形晶核成核所需自由能,亦即 Gibbs-Thompson 公式。其中, σ 表示单位面积的固-液界面自由能($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$); V_m^s 表示固体的摩尔体积($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$); T_f 表示油脂熔点(K); ΔH_f 表示熔化热焓值($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$); ΔT 表示过冷度。温度还会影响固体脂肪含量、晶型转变和油脂的结晶网络结构。将油脂融化后,置于相对较低的温度中诱导结晶时,该温度对油脂晶型的影响非常大。理论上,低、高过冷度分别易生成 α 晶型和 β 晶型,但真实食品体系非常复杂难以预测。

将氢化棉籽油融化后冷却到 25 °C 时,不能诱导 $\beta'\rightarrow\beta$ 转变,油脂呈高度有序的 β' 晶型;而冷却到 5 °C 时, β' 快速转变为 β 晶型^[48]。Zhang 等^[49]研究表明,随着结晶温度的升高,棕榈油基起酥油的 β 晶型晶体含量和晶体尺寸同时变大,且在高温时, $\beta'\rightarrow\beta$ 晶型转变的速率明显快于低温。塑性脂肪产品的远距离运输、长时间储藏或春秋季节时的温度波动很容易导致其起砂,温度波动是实验室制备模型奶油起砂的常用方法。在 5 ~ 20 °C 的温度波动中,饱和脂肪酸含量较高的棕榈硬脂是 β' 晶型最不稳定的,其次为棕榈油;氢化棕榈油的 β' 晶型十分稳定,未转变为 β 晶型^[50]。高温波动模式下棕榈油基起酥

油 β 晶型晶体增加速率明显快于低温波动模式;与温度恒定贮藏相比,温度波动模式下贮藏时 $\beta'\rightarrow\beta$ 晶型转变速率明显较快^[51]。低温储存可延缓人造奶油 $\beta'\rightarrow\beta$ 晶型转化^[21,52]。

2.2.3 冷却速率

冷却速率通过影响过冷度来起作用,随着冷却速率的升高,过冷度增加,结晶速率加快^[53]。理论上说 α 晶型需要在最高的冷却速率结晶, β 晶型应在最低的冷却速率下结晶。冷却速率较慢时,只有当构象正确,新的 TAGs 分子才会进入结晶层进行自我诱导和组装, TAGs 之间有充足的时间相互作用,生成少量的大晶体,容易形成稳定的高熔点晶型,并且在这种情况下 TAGs 的质量空间分布更不均匀,质地更软;快速结晶的样品则相反^[54]。Vuilleque 等^[55]发现,较慢的冷却速率会使晶体的结晶速率变慢、晶体尺寸变大和熔点变高,棕榈硬脂比棕榈液油对冷却速率更敏感。在较低的温度条件下,当冷却速率为 -0.1 °C/min 时,Chong 等^[56]发现棕榈油依赖于时间的 $\beta'\rightarrow\beta$ 晶型转变,但转变过程非常慢。在研究冷却速率对 POP 成核和晶型转变的影响时, Bayes-Garcia 等^[57]发现,较高的冷却速率形成较不稳定的晶型,较低的冷却速率产生含量更高的稳定晶型。冷却速率变慢时, β/β' 晶型比例升高;需要注意的是,温度和冷却速率的作用不是完全独立的,冷却速率较慢时,需要更高的温度才能结晶^[58]。

3 起砂控制

3.1 油脂改性

油脂改性是指通过对动植物油脂进行加工,改变其 TAGs 的组成和结构,使油脂的物理和化学性质发生改变^[59]。常见的油脂改性手段包括混合、氢化、酯化和分提等。混合是最简单的改性手段,酯化作为替代氢化的改性方法则越来越受到关注。由于篇幅受限,本文只介绍油脂混合和酯化两种控制塑性脂肪起砂的改性手段。

3.1.1 油脂混合

油脂混合不改变原料油本身的物理化学性质,只改变混合油中 TAGs 的种类与含量。由于不同油脂的脂肪酸组成不同,结晶特性因组成而差异,因此,油脂混合又不仅仅是简单的共混。油脂混合效

果的一个重要指标是相容性。Shen 等^[60]将氢化低芥酸菜籽油与 10% 棕榈硬脂混合,有效地延缓了稳定晶型转变并改善了人造奶油的起砂问题。Yap 等^[50]将氢化低芥酸菜籽油与 15% 棕榈油混合,在温度波动时混合油脂也能稳定为 β' 晶型。周胜利^[59]将牛油与棕榈仁油、棕榈油、氢化棕榈油、棕榈油软脂、低芥酸菜籽油进行三元混合,在相容性的基础上,通过合适的固体脂肪含量及晶型筛选,确定用于牛油基起酥油最合适的油相配方为 $m(\text{牛油}):m(\text{菜籽油}):m(\text{棕榈油})=0.8:0.1:0.1$,较有效地解决牛油的起砂问题。

利用油脂混合来控制起砂,以油脂的相容性和合适的固体脂肪含量为前提,首先应优先使用高熔点甘油三酯含量较低的油脂,或者是具有 β' 结晶习性的油脂;其次要考虑混合油脂在温度波动下的晶型稳定性;油脂混合后的营养价值也应作为参考指标。

3.1.2 酯交换

酯交换可以使脂肪酸随机分布,增加甘油三酯类型,从而使其物理化学性质发生变化。与氢化或分提相比,酯交换不会改变油料脂肪酸组成,不会产生反式酸,仅仅是在分子内和分子间进行脂肪酸重排。酯交换包括化学酯交换 (chemical interesterification, CIE) 和酶法酯交换 (enzymatic interesterification, EIE)。CIE 使用了很长的时间,工艺和设备都很成熟。Norizzah 等^[61]将棕榈硬脂和棕榈仁油以不同比例混合后进行 CIE,结果表明,酯交换后混合油的滑动熔点、固体脂肪及高熔点甘油三酯含量均下降,酯化后混合油为球状结晶和 β' 晶型。Meng 等^[62]将牛油和低芥酸菜籽油以不同比例混合后发现,CIE 使双饱和甘油三酯 (S_2U) 含量下降,例如

S_1OS_1 , POP 和 POS_1 ;混合油脂 β' 晶型稳定,晶体尺寸更小,且结晶网络更致密,可以在一定程度上解决牛油起砂的问题。

同 CIE 相比,EIE 比较温和,副反应比较少,后处理简单,是一种环境友好和具有前景的方法。酶法酯交换依据酶的专一性不同可以作用于甘油三酯的不同位置,如 sn-1,3 专一的酶只交换 1 位和 3 位的脂肪酸,而 2 位的脂肪酸保持不变。目前,EIE 在实际生产中的应用很少,实验室研究较多。EIE 后棕榈油、棕榈仁油和棕榈油中间分提物混合油脂的 S_3 (如 PPP) 含量上升而 S_2U (如 POP) 含量下降^[63]。在超临界 CO_2 作用下,Jenab 等^[64]将不同比例的低芥酸菜籽油与全氢化低芥酸菜籽油混合物进行 EIE,结果表明未酯化油脂混合物在 24 $^{\circ}C$ 和 5 $^{\circ}C$ 条件下存储 12 h 后出现 β 晶型,而 EIE 混合物为 β' 晶型。

砂粒晶体中高熔点甘油三酯含量高,为控制起砂应尽量选择长链饱和脂肪酸含量较少的植物油来进行酯交换,通过调整油相间的比例和优化反应条件来获得稳定的 β' 晶体。

3.2 添加乳化剂

乳化剂是一类具有亲水基团 (如羟基) 和疏水基团 (如与油脂结构类似的碳氢化合物长链) 的表面活性剂,因为其脂肪酸基团与甘油三酯基团类似,所以乳化剂会影响油脂成核过程及结晶行为。乳化剂通过影响脂肪的表面特性引起脂肪晶体尺寸和结晶特性的改变,因此,它也被称为“晶体结构改良剂或同质多晶抑制剂”^[2]。目前塑性脂肪产品中常使用的乳化剂主要有:单硬脂酸甘油酯、失水山梨糖醇酯、卵磷脂、蔗糖脂肪酸酯、聚甘油酯等,本文仅介绍前面三种,其化学结构如图 2。

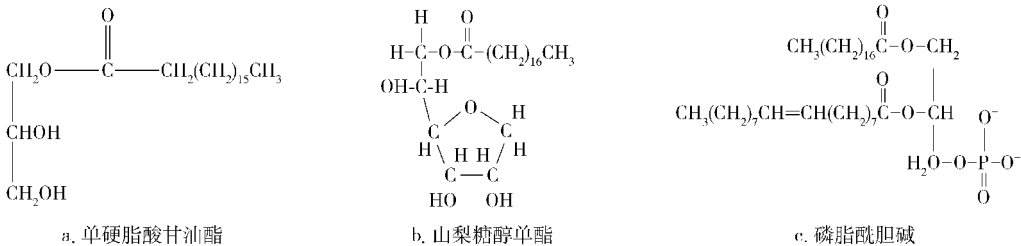


图 2 单硬脂酸甘油酯、山梨糖醇单酯和磷脂酰胆碱的化学结构

Fig. 2 Chemical structures of glyceryl monostearate, sorbitan monoester, and phosphatidyleholine

3.2.1 单硬脂酸甘油酯

单硬脂酸甘油酯 (glyceryl monostearate, GMS)

结构中含有一个亲油的长脂肪酸碳链和两个亲水的羟基,因而具有良好的表面活性,它是塑性脂肪产品

中应用极其广泛的乳化剂。分子蒸馏单甘酯 (distilled glyceryl monostearate, DGMS) 是棕榈油经分子蒸馏精炼而成的高纯度单甘酯, 能在油脂表面定向排列, 控制和稳定油脂结晶作用从而改善产品的塑性和延展性, 几乎所有的人造奶油产品都会使用^[59]。

Foubert 等^[65] 研究不同的温度下 1% GMS 对乳脂结晶行为的影响, 结果表明, GMS 对结晶过程的作用取决于温度和浓度: 在低温下, GMS 主要促进成核, 高温下则主要促进晶体生长。Lumor 等^[66] 将 2% DGMS 添加到 *m* (结构脂 (40% 硬脂酸和低芥酸菜籽油组成)): *m* (棕榈油中间分提物) = 70:30 的混合油中发现, 其对混合油晶型无显著影响, 但抑制晶体生长, 使晶体尺寸变小。Saadi 等^[67] 研究表明添加 0.3% 分子蒸馏单硬脂酸甘油酯可稳定棕榈硬脂与棕榈油混合 W/O 型乳液, 抑制饱和甘油三酯的聚集。孟宗^[2] 指出, 1% 的 DGMS 能有效控制含 10%~40% 低芥酸菜籽油的牛油酯交换油的晶体尺寸, 样品在温度波动储存 6 个月后最大晶体尺寸仍小于 50 μm , 并保持二倍链长 β' 晶型结构, 感官评定无砂粒晶体。

3.2.2 失水山梨糖醇酯

目前, 在工业上应用较多的失水山梨糖醇酯 (sorbitan esters, SE) 上连的脂肪酸是月桂酸、棕榈酸、硬脂酸和油酸, 如果 SE 只与单个上述脂肪酸相连, 那么就分别是商业产品 Span 20、Span 40、Span 60 和 Span 65。

失水山梨糖醇单甘酯 (sorbitan monostearate, SMS) 和失水山梨糖醇三甘酯 (sorbitan tristearate, STS) 在稳定晶型上尤其有潜力, 可以延缓或抑制脂肪向稳定晶型转变, 值得注意的是, 它通常还是 β' 晶型稳定剂, 并且可以改变油脂的固体脂肪含量^[68]。乳化剂添加量为 1%, 普通单甘酯、Span 60 和卵磷脂质量比为 0.1:0.8:0.1 下复配使用, 制得的人造奶油其晶体稳定性较好, 对起砂现象有一定的改善^[69]。5% SMS 和 STS 复配延缓了三棕榈酸甘油酯的 $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ 晶型转变^[70]。根据 Aronhime 等^[71] 的研究, SE 抑制三硬脂酸甘油酯直接从熔融状态向 β 晶型的转换。Elisabettini 等^[72-73] 研究表明, 5% STS 对 $\alpha \rightarrow \beta'$ 晶型转变的作用因 TAGs 的不同而有差异, 这种差异很可能与乳化剂与 TAGs 之间的相似程度有关。

3.2.3 卵磷脂

在糖果和巧克力工业中, 卵磷脂 (lecithin) 是使用最广泛的乳化剂^[68]。食品级别的卵磷脂是磷脂的复杂混合物, 含有少量的甘油三酯、游离脂肪酸和碳水化合物。

由于其显著的两亲性, 自然或改性条件下的卵磷脂可影响油脂结晶, 尤其是对成核过程的抑制和对油脂微观结构的影响^[68]。Johansson 等^[74] 在研究油脂后硬的问题时发现, 卵磷脂可以避免大豆油/棕榈硬脂/全氢化棕榈仁油/部分氢化低芥酸菜籽油混合油体系的甘油三酯聚集问题。Harada 等^[75] 也得出了类似结论, 卵磷脂吸附在晶体界面可以延缓或抑制贮藏过程中油脂的聚集。Miskandar 等^[76-77] 研究发现, 0.03% 的卵磷脂促进棕榈液油和棕榈油混合物形成小而均一的晶体并加速油脂结晶, 0.06% 和 0.09% 的卵磷脂则抑制结晶。卵磷脂通过增加诱导时间抑制了可可脂的结晶^[78]。王风艳等^[79] 的研究也证明了这一点。磷脂/Span 60 组合具有较好延缓起霜作用^[80]。1% 的分子蒸馏单甘酯、Span 60 和卵磷脂按质量比为 0.1:0.45:0.45 复配, 能有效地控制质量比为 80:20 的牛油-低芥酸菜籽油酯交换油的起砂现象, 样品在冬季室温条件下存放两个半月, 用手揉搓未发现明显颗粒^[59]。

据 Basso 等^[28] 报道, 乳化剂对油脂结晶的作用可能存在两种不同的机制: 乳化剂作为异质核, 通过杂质的催化作用加速结晶, 乳化剂吸附到正在生长的晶体表面, 抑制晶体生长和改变晶体形貌; TAGs 和乳化剂因为彼此之间类似的化学结构而共同结晶, 而结构不同的地方则可能延缓成核和抑制晶体生长。乳化剂通过疏水基团同原料油 TAGs 相互作用, 尤其是通过酰基-酰基相互作用。Smith 等^[81] 认为当乳化剂与结晶的原料油酰基结构足够类似时才能对结晶过程产生影响, 且乳化剂的特殊作用取决于其分子是否能完全进入结晶基质中; 当乳化剂特异性地作用于结晶生长位点时, 其可能阻止原料油进一步结晶或者与原料油共同结晶, 甚至改变其晶体形貌, 如图 3^[81]。不同乳化剂的结构及浓度对塑性脂肪结晶的作用不同, 因此在实际使用中应通过反复试验来确认最佳添加量及分子类型。需要注意的是, 不同的国家对食品中允许添加的乳化剂种类及数量不同, 在实际应用中应严格参考相应的国家标准, 对于我国则应参考 GB 2760—2014^[82]。

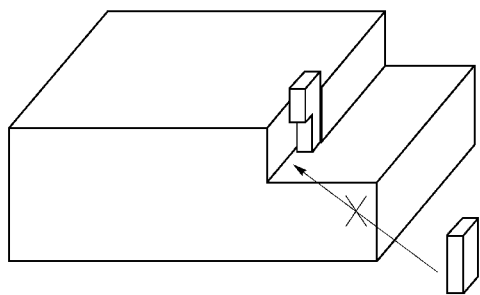


图3 乳化剂阻碍结晶生长位点的示意图

Fig. 3 Schematic representation of the blocking of growth site by an emulsifier

4 总结与展望

本文系统地阐述了塑性脂肪起砂的机制及控制技术。温度波动下塑性脂肪可能的起砂机制为高熔点甘油三酯的迁移、聚集及 β 晶型转变。油脂组成和加工及储运工艺参数均影响塑性脂肪起砂。控制起砂可通过油脂改性如油脂混合及酯交换来改变原料油的甘油三酯组成,降低高熔点甘油三酯的含量、稳定 β' 晶型;添加乳化剂可能通过稳定 β' 晶型或抑制高熔点甘油三酯聚集来抑制起砂,但是,这种作用受到乳化剂分子类型和浓度的强烈影响,过冷度过高时因为发生瞬间成核乳化剂的作用会被削弱^[53]。

对于塑性脂肪起砂及其控制技术还有很多问题亟待研究和完善。限制在以纯甘油三酯为原料油的体系与真正食品体系的研究尚有一定的差异;针对塑性脂肪起砂的控制文献报道还是非常有限,相比于巧克力表面起霜问题,研究还远不够成熟;乳化剂改性、复配及不同油脂改性手段结合对塑性脂肪起砂控制的研究较少;此外,乳化剂对油脂结晶和晶型转变的影响还存在争议,加工条件(冷却速率、剪切速率等)对脂肪结晶的影响还有待深入研究,特别是乳化剂分子结构及微环境的影响规律更应系统探究;酶法酯交换由于其环境友好和更高选择性在未来应引起人们的重视,因此,要投入人力改造相关的酶。令人振奋的是,塑性脂肪结晶网络纳米结构的提出、表征与应用是近年的一个重大突破,结晶网络纳米结构与塑性脂肪宏观性质(如起砂)之间的关联、不同外界条件(如温度、剪切等)对纳米结构的影响及塑性脂肪结晶网络纳米与微米结构之间的联系与区分已成为现在的研究热点^[17-18,83-85],并可能

从塑性脂肪结晶网络最基本的纳米单元对塑性脂肪起砂做出解释与控制。总而言之,油脂是一个非常复杂的体系,塑性脂肪起砂及其控制的研究在未来还有巨大的发展空间。

参考文献:

- [1] 王德志,马传国,王高林. 专用油脂在食品工业中的应用[J]. 中国油脂,2008,33(4):7-11.
- [2] 孟宗. 牛油基塑性脂肪起砂机制及抑制研究[D]. 无锡:江南大学,2011.
- [3] GARBOLINO C, BARTOCCINI M, FLÖTER E. The influence of emulsifiers on the crystallization behavior of a palm oil-based blend[J]. European Journal of Lipid Science & Technology, 2005, 107(9): 616-626.
- [4] MIURA S, KONISHI H. Crystallization behavior of 1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-3 glycerol and 1-palmitoyl-2,3-dioleoyl-glycerol[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2001, 103(12): 804-809.
- [5] SASSEN C L, DE JONG J P J, DE VRIES I, et al. Edible plastic spread: WO1996/039855 [P/OL]. 1996-12-19 [2016-01-09]. <http://www.freepatentsonline.com/WO1996039855A1.html>.
- [6] MINATO A, UENO S, SMITH K, et al. Thermodynamic and kinetic study on phase behavior of binary mixtures of POP and PPO forming molecular compound systems[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(18): 3498-3505.
- [7] GARTI N, SATO K. Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids[M]. New York: CRC Press, 1988.
- [8] NARINE S S, MARANGONI A G. Relating structure of fat crystal networks to mechanical properties: a review[J]. Food Research International, 1999, 32(4): 227-248.
- [9] NARINE S S, MARANGONI A G. Mechanical and structural model of fractal networks of fat crystals at low deformations[J]. Physical Review E Statistical Physics Plasmas Fluids and Related Interdisciplinary Topics, 1999, 60(6): 6991-7000.
- [10] NARINE S S, MARANGONI A G. Microscopic and rheological studies of fat crystal networks[J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 198-199(3): 1315-1319.
- [11] AWAD T S, ROGERS M A, MARANGONI A G. Scaling behavior of the elastic modulus in colloidal networks of fat crystals[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(1): 171-179.

- [12] KLOEK W, VAN VLIET T, WALSTRA P. Large deformation behavior of fat crystal networks[J]. *Journal of Texture Studies*, 2005, 36(5/6): 516–543.
- [13] TANG Dongming, MARANGONI A G. Microstructure and fractal analysis of fat crystal networks[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2006, 83(5): 377–388.
- [14] TANG Dongming, MARANGONI A G. Computer simulation of fractal dimensions of fat crystal networks[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2006, 83(4): 309–314.
- [15] TANG Dongming, MARANGONI A G. Modeling the rheological properties and structure of colloidal fat crystal networks[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2007, 18(9): 474–483.
- [16] ADAM-BERRET M, BOULARD M, RIAUBLANC A, et al. Evolution of fat crystal network microstructure followed by NMR[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(5): 1767–1773.
- [17] ACEVEDO N C, PEYRONEL F, MARANGONI A G. Nanoscale structure intercrystalline interactions in fat crystal networks[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2011, 16(5): 374–383.
- [18] ACEVEDO N C, MARANGONI A G. Characterization of the nanoscale in triacylglycerol crystal networks[J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(8): 3327–3333.
- [19] PISKA I, ZÁRUBOVÁ M, LOUŽECKÝ T, et al. Properties and crystallization of fat blends[J]. *Journal of Food Engineering*, 2006, 77(3): 433–438.
- [20] BREITSCHUH B, WINDHAB E J. Parameters influencing cocrystallization and polymorphism in milk fat[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1998, 75(8): 897–904.
- [21] 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.
- [22] ISHIKAWA H, MIZUGUCHI T, KONDO S. Studies on granular crystals growing in palm oil[J]. *Journal of Japan Oil Chemists' Society*, 1980, 29(4): 235–242.
- [23] WATANABE A, TASHIMA I, MATSUZAKI N, et al. On the formation of granular crystals in fat blends containing palm oil[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1992, 69(11): 1077–1080.
- [24] JIN Qingzhe, GAO Hongyan, SHAN Liang, et al. Study on grainy crystals in edible beef tallow shortening[J]. *Food Research International*, 2007, 40(7): 909–914.
- [25] LOPEZ C, BOURGAUX C, LESIEUR P, et al. Thermal and structural behavior of milk fat: influence of cooling rate and droplet size on cream crystallization[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 254(1): 64–78.
- [26] TANAKA L, MIURA S, YOSHIOKA T. Formation of granular crystals in margarine with excess amount of palm oil[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2007, 84(5): 421–426.
- [27] TANAKA L, TANAKA K, YAMATO S, et al. Microbeam X-ray diffraction study of granular crystals formed in water-in-oil emulsion[J]. *Food Biophysics*, 2009, 4(4): 331–339.
- [28] BASSO R C, RIBEIRO A P, MASUCHI M H, et al. Tripalmitin and monoacylglycerols as modifiers in the crystallisation of palm oil[J]. *Food Chemistry*, 2010, 122(4): 1185–1192.
- [29] SHIOTA M, IWASAWA A, KOTERA M, et al. Effect of fatty acid composition of monoglycerides and shear on the polymorph behavior in water-in-palm oil-based blend[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2011, 88(8): 1103–1111.
- [30] TANAKA L, ISOGAI T, MIURA S, et al. Effect of triacylglycerol species on the crystallizing behavior of a model water/oil emulsion[J]. *European Journal of Lipid Science & Technology*, 2010, 112(3): 304–309.
- [31] MENG Zong, GENG Wenxin, WANG Xingguo, et al. Fat crystal migration and aggregation and polymorphism evolution during the formation of granular crystals in beef tallow and palm oil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(51): 12676–12682.
- [32] MENG Zong, LIU Yuanfa, JIN Qingzhe, et al. Characterization of graininess formed in all beef tallow-based shortening[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(21): 11463–11470.
- [33] MENG Zong, LIU Yuanfa, JIN Qingzhe, et al. Comparative analysis of lipid composition and thermal, polymorphic, and crystallization behaviors of granular crystals formed in beef tallow and palm oil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(4): 1432–1441.
- [34] 孟宗, 刘元法, 胡鹏, 等. 牛油基起酥油起砂原因分析: 结晶动力学、晶体形态[J]. *中国粮油学报*, 2009, 24(3): 62–65.
- [35] SATO K. Crystallization behaviour of fats and lipids: a review[J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(7): 2255–2265.

- [36] GHOTRA B S, DYAL S D, NARINE S S. Lipid shortenings: a review [J]. Food Research International, 2002, 35(10): 1015–1048.
- [37] VERSTRINGE S, DANTHINE S, BLECKER C, et al. Influence of monopalmitin on the isothermal crystallization mechanism of palm oil [J]. Food Research International, 2013, 51(1): 344–353.
- [38] SILVA R C, SOARES F A, MARUYAMA J M, et al. Effect of diacylglycerol addition on crystallization properties of pure triacylglycerols [J]. Food Research International, 2014, 55(2): 436–444.
- [39] CHEN Cunhong, ZHANG Hong, BI Yanlan, et al. Effects of sucrose esters on isothermal crystallization of palm oil-based blend [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2014, 92: 277–286.
- [40] KLOEK W, VAN VLIET T, WALSTRA P. Mechanical properties of fat dispersions prepared in a mechanical crystallizer [J]. Journal of Texture Studies, 2005, 36(5/6): 544–568.
- [41] GRIGORIEV I S, MEILIKHOV E Z, RADZIG A A. Handbook of physical values [M]. Florida: CRC Press, 1997.
- [42] DE GRAEF V, GODERIS B, VAN PUYVELDE P, et al. Development of a rheological method to characterize palm oil crystallizing under shear [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2008, 110(6): 521–529.
- [43] DE GRAEF V, VAN PUYVELDE P, GODERIS B A. Influence of shear flow on polymorphic behavior and microstructural development during palm oil crystallization [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2009, 111(3): 290–302.
- [44] 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.
- [45] REYES-HERNÁNDEZ J, PÉREZ-MARTÍNEZ J D, TORO-VAZQUEZ J F. Influence of processing conditions on the physicochemical properties of complex fat systems [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2014, 91(7): 1247–1259.
- [46] TARABUKINA E, JEGO F, HAUDIN J M, et al. Effect of shear on the rheology and crystallization of palm oil [J]. Journal of Food Science, 2009, 74(8): E405–E416.
- [47] ALEJANDRO G M. Fat crystal network [M]. New work: Marcel dekker, 2005.
- [48] ROUSSEAU D, HODGE S M, NICKERSON M T, et al. Regulating the β' → β polymorphic transition in food fats [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2005, 82(1): 7–12.
- [49] ZHANG Xia, LI Lin, XIE He, et al. Effect of temperature on the crystalline form and fat crystal network of two model palm oil-based shortenings during storage [J]. Food and Bioprocess Technology, 2014, 7(3): 887–900.
- [50] YAP P H, DEMAN J M, DEMAN L. Polymorphic stability of hydrogenated canola oil as affected by addition of palm oil [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1989, 66(12): 1784–1791.
- [51] 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.
- [52] 陈寸红, 张虹, 毕艳兰, 等. 人造奶油结晶影响因素的研究进展 [J]. 中国油脂, 2013, 38(12): 17–22.
- [53] SATO K, BAYES-GARCIA L, CALVET T, et al. External factors affecting polymorphic crystallization of lipids [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2013, 115(11, SI): 1224–1238.
- [54] CAMPOS R, NARINE S S, MARANGONI A G. Effect of cooling rate on the structure and mechanical properties of milk fat and lard [J]. Food Research International, 2002, 35(10): 971–981.
- [55] VUILLEQUE Z A, KOZA L, YOUSSEF B, et al. Thermal and structural behavior of palm oil: influence of cooling rate on fat crystallization [J]. Macromolecular Symposia, 2010, 290(1): 137–145.
- [56] CHONG C L, KAMARUDIN Z, LESIEUR P, et al. Thermal and structural behaviour of crude palm oil: crystallisation at very slow cooling rate [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2007, 109(4): 410–421.
- [57] BAYES-GARCIA B L, CALVET T, CUEVAS-DIARTE M A, et al. *In situ* observation of transformation pathways of polymorphic forms of 1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl glycerol (POP) examined with synchrotron radiation X-ray diffraction and DSC [J]. Cryst Eng Commun, 2013(15): 302–314.
- [58] MAZZANTI G, GUTHRIE S E, SIROTA E B, et al. Effect of minor components and temperature profiles on polymorphism in milk fat [J]. Crystal Growth & Design, 2004, 109(6): 1303–1309.
- [59] 周胜利. 牛油基起酥油品质缺陷及其改善的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2011.

- [60] SHEN C F, DE Man L, DE Man J M. Effect of palm stearin and hydrogenated palm oil on the polymorphic stability of hydrogenated canola oil[J]. *Elaeis*, 1990, 2: 143–157.
- [61] NORIZZAH A R, CHONG C I, CHEOW C S, et al. Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of palm stearin and palm kernel olein blends[J]. *Food Chemistry*, 2004, 86(2): 229–235.
- [62] MENG Zong, LIU Yuanfa, SHAN Liang, et al. Reduction of graininess formation in beef tallow-based plastic fats by chemical interesterification of beef tallow and canola oil[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2010, 87(12): 1435–1442.
- [63] DE CLERCQ N, DANTHINE S, NGUYEN M T, et al. Enzymatic interesterification of palm oil and fractions; monitoring the degree of interesterification using different methods[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2012, 89(2): 219–229.
- [64] JENAB E, TEMELLI F. Characterization of enzymatically interesterified canola oil and fully-hydrogenated canola oil blends under supercritical CO₂[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2013, 90(11): 1645–1652.
- [65] FOUBERT I, VANHOUTTE B, DEWETTINCK K. Temperature concentration dependent effect of partial glycerides on milk fat crystallization[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2004, 106(8): 531–539.
- [66] LUMOR S E, KIM B H, AKOH C C. Optimization of solid fat content and crystal properties of a trans-free structured lipid by blending with palm midfraction[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(19): 9294–9298.
- [67] SAADI S, ARIFFIN A A, GHAZALI H M, et al. Effect of blending and emulsification on thermal behavior, solid fat content, and microstructure properties of palm oil-based margarine fats[J]. *Journal of Food Science*, 2011, 76(1): C21–C30.
- [68] BADAN RIBEIRO A P, MASUCHI M H, MIYASAKI E K, et al. Crystallization modifiers in lipid systems[J]. *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 2015, 52(7): 3925–3946.
- [69] 徐振波, 王兴国, 刘元法, 等. 乳化剂在全牛油基人造奶油配方中应用[J]. *中国油脂*, 2008, 33(7): 7–12.
- [70] SATO K, KURODA T. Kinetics of melt crystallization and transformation of tripalmitin polymorphs[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1987, 64(1): 124–127.
- [71] ARONHIME J S, SARIG S, GARTI N. Dynamic control of polymorphic transformation in triglycerides by surfactants: the button syndrome[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1988, 65(7): 1144–1150.
- [72] ELISABETTINI P, DESMEDT A, GIBON V, et al. Effect of sorbitantristearate on the thermal and structural properties of monoacid triglycerides-influence of a “cis” or “trans” double bond[J]. *Lipid*, 1995, 97(2): 65–69.
- [73] ELISABETTINI P, DESMEDT A, DURANT F. Polymorphism of stabilized and nonstabilized tristearin, pure and in the presence of food emulsifiers[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1996, 73(2): 187–192.
- [74] JOHANSSON D, BERGENSTÅHL B. Sintering of fat crystal networks in oil during post-crystallization processes[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1995, 72(8): 911–920.
- [75] HARADA T, YOKOMIZO K. Demulsification of oil-in-water emulsion under freezing conditions: effect of crystal structure modifier[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2000, 77(8): 859–864.
- [76] MISKANDAR M S, MAN Y B, RAHMAN R A, et al. Effects of emulsifiers on crystallization properties of low-melting blends of palm oil and olein[J]. *Journal of Food Lipids*, 2006, 13(1): 57–72.
- [77] MISKANDAR M S, MAN Y B C, RAHMAN R A, et al. Effects of emulsifiers on crystal behavior of palm oil blends on slow crystallization[J]. *Journal of Food Lipids*, 2007, 14(1): 1–18.
- [78] DHONSI D, STAPLEY A. The effect of shear rate, temperature, sugar and emulsifier on the tempering of cocoa butter[J]. *Journal of Food Engineering*, 2006, 77(4): 936–942.
- [79] 王风艳, 王兴国, 孙小玲, 等. 乳化剂对可可脂结晶行为的影响[J]. *中国粮油学报*, 2012, 27(1): 53–56.
- [80] 孟宗, 王风艳, 孙小玲, 等. 复配乳化剂对月桂酸型代可可脂巧克力物化性质影响研究[J]. *粮食与油脂*, 2013(7): 19–21.
- [81] SMITH K W, BHAGGAN K, TALBOT G, et al. Crystallization of fats: influence of minor components and additives[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2011, 88(8): 1085–1101.
- [82] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准食

- 品添加剂使用标准:GB/T 2760—2014[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [83] MALEKY F, ACEVEDO N C, MARANGONI A G. Cooling rate and dilution affect the nanostructure and microstructure differently in model fats[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2012, 114(7): 748–759.
- [84] ACEVEDO N C, MARANGONI A G. Engineering the functionality of blends of fully hydrogenated and non-hydrogenated soybean oil by addition of emulsifiers[J]. *Food Biophysics*, 2014, 9(4): 368–379.
- [85] PEYRONEL F, PINK D A, MARANGONI A G. Triglyceride nanocrystal aggregation into polycrystalline colloidal networks: ultra-small angle X-ray scattering, models and computer simulation[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2014, 19(5): 459–470.

Review on Formation Mechanisms of Granular Crystals in Plastic Fats and Its Control

LI Lin^{1,2,3}, WAN Liting¹, LI Bing^{1,2,*}

(1. College of Food Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. Guangdong Province Key Laboratory for Green Processing of Natural Products and Product Safety, Guangzhou 510640, China; 3. Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

Abstract: The existence of granular crystals seriously impairs the quality of plastic fats, and consequently, it is important to investigate the formation mechanisms and inhibitions of granular crystals in order to optimize the processing parameters and improve the product properties. The migration and aggregation of high-melting triglycerides as well as β polymorphism evolution are the possible mechanisms for the formation of granular crystals when temperature fluctuates. The fats composition and processing parameters have influences on the granular crystals formation such as shearing rates, temperature, cooling rates. To prevent their generation, modifying lipids by blending and interesterification and the application of emulsifiers were adopted to reduce the content of the high-melting triglycerides and stabilize the β' polymorphism. Emulsifiers are mainly associated with the triglycerides present in the fat through acyl-acyl interactions, thus the chemical structures' similarity between the acyl groups would likely promote the cocrystallization, while the dissimilarities in fats structure might delay the nucleation and possibly inhibit crystal growth. Emulsifiers have different effects on the crystallization of plastic fats which strongly depend on their concentration and the molecular structure. In addition, when the degree of undercooling is high enough, additive effects of emulsifiers will be weakened.

Key words: plastic fats; granular crystals; triglycerides; polymorphism; control; interesterification; emulsifier

(责任编辑:李 宁)