

## 从植物油脂中发掘和研制更多的类可可脂

王 静 萍

(中国科学院植物研究所, 北京)

**摘要** 可可脂具有独特的甘油三酯的结构组成, 甘油酯 2 位上的脂肪酸酰基, 主要是油酸酰基, 约占 89%。它的甘油酯组成包含 77% 二饱和酸甘油酯 (1, 3 位为硬脂酸或棕榈酸酰基, 2 位是油酸酰基), 20% 以下的单饱和酸甘油酯和 1.4—2.8% 的三饱和酸甘油酯, 因此使可可脂具有在常温下为固态, 硬脆度合适, 成模性好, 但在人口里能迅速融化的特点。

由于可可脂的用量迅速增长, 可可脂早已供不应求, 人们不断寻找和研制各种可可脂的代用品。有几种植物油脂, 如油棕、娑罗双、印度铁色、牛油树、芒果和乌柏等已被利用来制取类可可脂。扩大对植物油脂甘油酯结构的研究, 特别是山榄科、龙脑香科、藤黄科和漆树科等植物油脂的研究, 发掘更多的类可可脂的新油源是完全可能的。

**关键词** 可可脂; 类可可脂; 脂肪酸; 甘油酯组成

### 一、前 言

可可 (*Theobroma cacao* L.), 梧桐科, 常绿乔木。原产南美洲, 我国广东海南、云南南部有栽培。可可脂 (Cocoa butter) 广泛地应用于巧克力、糖果和糕点等食品工业中。这些食品均为高热量的营养食品, 深受人们喜爱。可可脂在巧克力食品中的用量约占 30% 左右<sup>[1]</sup>。随着人们生活水平的不断提高, 对巧克力的需求不断增加, 天然可可脂的来源, 由于受气候条件的限制, 早已不能满足生产的需要。一些国家, 如美国、英国、日本、印度和苏联等早已探索寻找和研制可可脂的代用品 (Cocoa butter substitute) 做了大量的工作, 不少已成为商品生产。从与可可脂成分相近的植物油研制的代可可脂, 又称为类可可脂 (Cocoa butter equivalent 简称 CBE), 具有可可脂相似的物理性状, 与可可脂有较好的相容性, 价格一般低于天然可可脂。通常加入一定的比例与可可脂混合使用于巧克力生产中, 这样并不太影响产品的质量, 因此可可脂代用品的研制工作在世界上得到了迅速发展。每年都有大量的研究论文发表, 当然不少是专利资料。可可在我国仅有少量栽培, 每年要花不少外汇从国外进口可可脂和一些类可可脂来满足生产的需要。随着我国油脂科技和生产水平的提高, 近二年来, 我国的油脂科研工作者也开始了寻找和研制类可可脂的工作, 并已取得了初步成果。

## 二、可可脂的脂肪酸和甘油酯结构组成

可可脂的脂肪酸组成, 根据文献<sup>[2, 3]</sup>报道的数据, 从表 1 中看出饱和脂肪酸占

表 1 可可脂和其它五种植物油脂脂肪酸和甘油酯组成

Tab. 1 The fatty acids and triglycerides composition of Cocoa butter and five vegetable fats

	可可 <sup>[2, 3]</sup> <i>Theobroma</i> <i>cacao</i>	娑罗双 <sup>[5]</sup> <i>Shorea</i> <i>robusta</i>	印度铁色 <sup>[5]</sup> <i>Madhuca</i> <i>latifolia</i>	牛油树 <sup>[8, 9]</sup> <i>Butyrospermum</i> <i>parkii</i>	芒果 <sup>[5]</sup> <i>Mangifera</i> <i>indica</i>	乌柏 <i>Sapium</i> <i>sebiferum</i>
脂肪酸 (克分子%) Fatty acids (mole%)						
肉豆蔻酸 myristic acid	0—0.7			0.6		0.1
棕榈酸 palmitic acid	25.2—28.0	4—7	23—37	4.2	0—10	67.5
硬脂酸 stearic acid	32.7—35.5	38—46	19—24	40.6	33—46	1.0
花生酸 arachidic acid		3—8	tr—1	tr	1—3	
油酸 oleic acid	55.2—36.0	37—45	32—38	47.3	39—60	29.2
亚油酸 linoleic acid	3.0—3.2	1—3	14—18	5.4	3—7	2.2
亚麻酸 linolenic acid	0.2	tr—2	tr—1	tr	tr—2	
甘油三酯 (克分子%) Triglycerides (mole%)						
三饱和酸甘油酯 trisaturated GS <sub>3</sub>	1.4—2.8	tr—2.5	1—2	2.3	1—4	10.3
二饱和酸甘油酯 disaturated GS <sub>2</sub> U	76.8—77.0	54—75	42—56	36.3	44—64	83.9
POP	6.5—15.5	tr	7—12	0.3	tr	74.5
POSt	37.8—51.9	7—13	12—16	6.4	9—14	2.5
PiOSt	18.4—20.5	30—42	4—7	29.6	20—40	
others	3.2	5—12				6.9
单饱和酸甘油酯 monosaturated GSU <sub>2</sub>	17.5—20.4	20—34	36—44	55.0	30—45	5.6
POO	6.7—8.4	2—4	8—12	10.0	1—6	4.6
StOO	8.8—12.0	15—25	7—10	45.0	16—30	0.1
others	2.0	1—4				0.9
三烯酸甘油酯 triunsaturated GU <sub>3</sub>		1—7	6—12	4.5	3—13	0.1

注 P: 棕榈酸酰基; O: 油酸酰基; St: 硬脂酸酰基。

tr: 微量<0.1. 牛油树油脂脂肪酸另含月桂酸 lauric acid 0.5.

60%以上，其中硬脂酸含量(32—35%)比棕榈酸(25—28%)高。不饱和脂肪酸不足40%，其中油酸占35—36%。可可脂的甘油三酯的结构组成特征是具有对称性的二饱和酸甘油酯(monounsaturated and disaturated glycerides,简称GS<sub>2</sub>U)即1, 3位上是硬脂酸酰基(stearate,简称St)或棕榈酸酰基(palmitate简称P), 2位是油酸酰基(oleate简称O)含有POP、StOSt、StOP, 这样的组成约占77%;单饱和酸甘油酯(monosaturated and diunsaturated glycerides,简称GSU<sub>2</sub>)含有POO和StOO不到20%,而三饱和酸甘油酯(trisaturated glycerides简称GS<sub>3</sub>)仅占1.4—2.8%;不含有三烯酸甘油酯(triunsaturated glycerides简称GU<sub>3</sub>)。可可脂的甘油酯组成的特点使它具有在常温下呈固态,硬脆度合适,或模性好,塑性范围短,但在人口里能迅速融化的特点。

### 三、国内外利用几种植物油脂研制类可可脂的状况

早在50年代,国外就从天然植物油脂中采用各种途径来研制各种可可脂的代用品。所采用的方法,比较多的是选择性的氢化、酯交换反应和溶剂分步结晶等,或者将这几种方法结合起来使用。报道较多的是用棉子油〔4〕加氢后,与油酸三甘脂或油橄榄油进行酯交换,再在丙酮中分步结晶,先得到饱和酸三甘酯,再降低温度,反复多次结晶以取得相应的固体脂肪。这几种方法,前二种方法都存在明显的不足之处,如酯交换是机迂化的,不易控制产生所需要的甘油酯结构的产品。此外酯交换和氢化反应过程中往往产生异构化和反式脂肪酸(反式烯酸组成的甘油酯熔点相应较高),而直接影响产品的质量。因此选择与可可脂成分相近的植物油脂不经过化学反应,直接制取类可可脂是比较理想的。通常是将某植物油脂热溶于有机溶剂中(常用的溶剂为丙酮、正己烷和无水乙醇等),在不同的温度下分步结晶,以取得接近可可脂性状的类可可脂。将这种类可可脂以一定的比例掺入可可脂中应用;或者将两种以上从不同植物油脂制取的类可可脂,按其甘油酯结构组成的情况,以一定的比例混合,用于巧克力生产中。比较成功的报道有以下几种植物。

1. 娑罗双(*Shorea robusta Gaerth.*), 龙脑香科。产于印度和马来西亚等地。它的种子油,娑罗双脂(Sal fat)从表1中记载〔5〕其脂肪酸和甘油酯组成与可可脂比较接近。甘油酯组成中GS<sub>2</sub>U占54—75%。印度Bhambhani等报道〔6〕将娑罗双脂和可可脂以1:1比例混合,用于制巧克力,具有很好的光泽度,硬脆性和脱模性能均很好。

2. 油棕(*Elaeis guineensis Jacq.*), 棕榈科。原产非洲热带地区,我国云南、广西南部 and 广东海南均有栽培。果肉油又称油棕皮油Palm oil,油的脂肪酸组成经国内分析〔7〕棕榈酸38—43%,硬脂酸4—5.7%,油酸38—40%,亚油酸9—16%。它的甘油酯组成据报道〔8, 9〕其中GS<sub>2</sub>U仅占38—54%,GSU<sub>2</sub> 32—48%,GU<sub>3</sub> 3—12%。不饱和酸比例较高。因油棕皮油资源量大,国外利用此油脂制取类可可脂。美国专利资料〔10〕将油棕皮油分步结晶,取中间的部分,碘值30—44,熔点33—38°C。此固体脂肪的甘油酯组成GS<sub>2</sub>U达74%。将其与粗制的或精制的娑罗双脂以6:4的比例混合,得到的固体脂肪与可可脂相似。

3. 印度铁色(*Madhuca latifolia*), 山榄科。产于印度、锡兰。紫荆木属

(*Madhuca*), 我国有 3 种, 印度铁色种子油 (Mawrah fat) 的脂肪酸和甘油酯组成, 按文献<sup>[5]</sup>报道, 亚油酸含量较高 (14—18%), 因此甘油酯组成中  $GU_3$  相应也比较高 (6—12%)。美国专利资料<sup>[11]</sup>记载, 将此种子油在丙酮中 0—12°C 温度下分步结晶, 以除去低熔点的脂肪部分, 得到以  $GS_2U$  甘油酯为主的固体脂肪, 是很好的类可可脂。

4. 牛油树 (*Butyrospermum parkii* Kotschy), 山榄科。原产非洲, 我国云南干热河谷地区有栽培。据分析<sup>[7]</sup>种仁含油 48—56%。其甘油酯组成 (表 1), 其中二饱和酸甘油酯  $GS_2U$  仅占 36.3%, 而单饱和酸甘油酯  $GSU_2$  占 55%。因此需要经溶剂低温结晶处理, 以提高  $GS_2U$  的组分含量。日本绳田顺孝<sup>[12]</sup> 将已脱色精制的牛油树种子油 (Shea fat) 200 g 加无水乙醇 3 kg, 加热至 50°C 搅拌溶解, 以每分钟 2°C 逐渐降温至 16°C, 得到 141.6 g 固体脂肪, 熔点 36.5°C。是很好的可可脂的代用品。岩永幸也<sup>[13]</sup> 报道, 将精制的牛油树油溶于正己烷中, 进行低温 (-5°C 和 -15°C) 结晶, 得到碘值为 38.3 的固体类可可脂。

5. 芒果 (*Mangifera indica* L.), 漆树科。此属植物我国有 5 种。芒果是热带水果。我国云南、广东、广西、福建和台湾均有分布, 资源量大。芒果按其不同的品种, 种仁含脂量 6—15%。从表 1 的记载, 油中不饱和酸含量较高, 其甘油酯组成中, 单饱和酸甘油酯  $GSU_2$  占 30—45%, 同时三烯酸甘油酯  $GU_3$  也比较高 (3—13%)。印度的文献<sup>[5, 14, 15]</sup> 将芒果油溶于 5 倍量或 7 倍量的丙酮中, 从 50°C 逐渐降温至 15°C、5°C, 得到碘值 27.3 的固体脂肪。可代替部分可可脂, 用于巧克力生产中。也可将在不同温度下分步结晶得到的组分, 以不同的比例分别与加工处理的娑罗双脂、印度铁色油、油棕皮油的各组分混合, 得到质量比较高的类可可脂系列产品。

Baliga<sup>[14]</sup> 的文章中还记载了印度藤黄 (*Garcinia indica*), 藤黄科。此属植物我国有 10 种。印度藤黄种子油 (Kokum fat) 饱和酸含量很高, 硬脂酸 56.1%, 棕榈酸 3.1%。甘油酯组成,  $GS_2U$  占 76%。此油脂已被利用制取类可可脂。

6. 乌柏 (*Sapium sebiferum* (L.) Roxb.), 大戟科。我国长江以南各省均有分布, 资源量大。乌柏皮油 (又称柏油) 主含棕榈酸 67% 以上。乌柏皮油过去主要用于制肥皂、蜡烛等工业用, 民间也有食用的情况。经分析甘油酯组成以 POP 为主, 二饱和酸甘油酯  $GS_2U$  占 83% 以上。这与可可脂有相似之处, 但三饱和酸甘油酯  $GS_3$  含量较高, 10% 以上。而在可可脂中仅占 2.8% 以下。因此乌柏皮油的熔点范围较长。要利用它研制类可可脂, 需要采用溶剂结晶的方法, 除去一部分饱和酸三甘酯, 制取适当的组分。上海油脂研究所<sup>[16]</sup> 等单位都开展了利用乌柏皮油研制类可可脂的工作, 并已取得了比较好的成果。

#### 四、从植物油脂中筛选和研制更多的类可可脂

从以上所述国内外利用几种植物油脂研制的类可可脂还是比较成功的, 大多已有商品生产。同时可看出, 要研制类可可脂, 首先要寻找与可可脂甘油酯结构组成相近的植物油脂。因此仅仅对植物油脂进行脂肪酸组成的分析是不够的。一方面是因为油脂的性质不仅受脂肪酸组成所决定, 还要受其甘油酯结构特点的影响。从以上所述的几个植物油

脂来看，脂肪酸组成比较接近的油脂，其甘油酯组成确有差异。Baliga<sup>[14]</sup>文中记载了芒果种仁油脂脂肪酸组成，饱和酸占52.9%，但甘油酯组成，其中GS<sub>2</sub>U和GSU<sub>2</sub>的比例仅为0.4:1。娑罗双脂中饱和酸占55.1%，但它的甘油酯组成，GS<sub>2</sub>和GSU<sub>2</sub>之比是1.9:1。此外一种龙脑香科的植物*Vateria indica*种子油的脂肪酸组成，饱和酸总量57.3%，而甘油酯中GS<sub>2</sub>U和GSU<sub>2</sub>的比例却是3.3:1。甘油酯结构上的差异直接反映在制取类可可脂中加工处理上的不同和产品质量上的差异。各脂肪酸在植物油脂甘油酯中各个位置上的分布是有一定规律的。饱和脂肪酸和二十碳以上的单烯酸绝大多数是分布在1, 3位上，而亚油酸等二烯酸比较多的比例分布在2位上，油酸占据所剩余的位置上，是随机分布的。但一般动物脂肪甘油酯中脂肪酸的分布就不一定遵循上述的规律。如猪脂<sup>[17]</sup>，棕榈酸的大多数的比例是分布在甘油酯的2位上，而油酸大多集中分布在1, 3位上。此外三个不同的脂肪酸组成的三种甘油酯，按其分配在甘油酯上的位置不同，反映出这三种甘油酯的熔点不一样。实验数据说明<sup>[18]</sup>，POST甘油酯的熔点37.5—38°C，OPSt甘油酯熔点40.5—41°C，而OS<sub>2</sub>P甘油酯熔点41—41.5°C。可见这三种甘油酯，以油酸排列在2位上的熔点最低。要从植物油脂中寻找和研制更多的类可可脂，必需开展甘油酯组成的研究。测定甘油酯结构组成的方法一般有气相色谱分析<sup>[19]</sup>，高压液相层析方法<sup>[20, 21]</sup>和胰脂酶水解方法<sup>[17, 22]</sup>等。前二种方法是按组成甘油酯的三个脂肪酸碳数的总和的大小顺序分离分析的，但不能确切知道这三种酸的排列位置，同分异构的甘油酯往往不能分离。采用胰脂酶水解的研究方法可以分别测定甘油酯1, 3位和2位上的脂肪酸组成和计算各甘油酯的含量。

我国植物种类繁多，植物资源丰富。我国的植物油脂科研工作对我国的植物油脂的脂肪酸组成已经做了大量的调查研究工作，这是我们开展进一步工作的基础和依据。但对油脂甘油酯结构组成的分析研究，开展的比较少。扩大对植物油脂甘油酯结构组成的研究，特别是对山榄科、龙脑香科、藤黄科和漆树科等植物油脂的调查研究，从中发掘更多的制取类可可脂的新油源是完全可能的。

### 参 考 文 献

- 1 胡家源. 油脂科技 1984; (2): 1—7
- 2 Subbaran M R, Youngs C G. *JAACS* 1964; 41(12): 445—448
- 3 Jurriens G, Kroesen A C J. *JAACS* 1965; (1): 9—16
- 4 Spadaro J J, Lovgren N V, Feuge R O. et al. *JAACS* 1961; 38(9): 461—465
- 5 Chaudhuri P Ghosh, Chakrabarty M M, Bhattacharyya D K. *Fette Seifen Anstrichmittel* 1983; 85(6): 224—227
- 6 Bhamhani T R, Shitole A D, Kane J G. *Jour Oil Technol Ass India* 1972; 4(2): 3—8. *C A* 77: 46851w. 1972.
- 7 中国油脂植物编委会. 中国油脂植物. 北京: 科学出版社, 1987.
- 8 Pease J John. *JAACS* 1985; 62(2): 426—430
- 9 Hilditch T P, Williams P N. *The chemical constitution of natural fats*. fourth edition, Chapman and Hall, London, 1964.
- 10 James J Jasko, Susan M Domck. US patent 1984; 4: 465,703
- 11 Sinnema Y A. US patent 1962; 3: 070, 445. *C A* 58: 7502c.

- 12 绳田顺孝, 小柴邦明, 大石练. 公开特许公报 1977; 昭和52—134, 607. *C A*. 88:87909s. 1978.
- 13 岩永幸也 公开特许公报 1977; 昭和52—63206 *C A* 87:11661s. 1977.
- 14 Baliga B P, Shitole A D. *JAOCS* 1981; 58(2):110—114
- 15 Bringi Naganathan Vishwanath, Padley Frederic Bolton. India patent, 1979, 145, 928. *C A* 92:20907d. 1980.
- 16 陈永楠. 中国油脂 1986; (4):45
- 17 高木彻. 油化学 1978; 27 (12):870—875
- 18 Chapman D, Crossley A, Davies A C. *Jour Chem Soc* 1957; 1502—1509
- 19 Herb S F. *JAOCS* 1968; 45(11):784—788.
- 20 Kimmey R L, Perkins F G. *JAOCS* 1984; 61(7):1209—1211
- 21 Phillips F C, Erdahl W L, Schmit J A. et al. *Lipids* 1984; 19(11):880—887
- 22 黎顺兰译. 油脂及其衍生物的标准分析方法. 西安, 1981.

## EXPLORING AND PREPARING MORE COCOA BUTTER EQUIVALENT FROM VEGETABLE FATS

Wang Jinping

(Institute of Botany, Academia Sinica, Beijing)

**Abstract** Cocoa butter is a fat which containing unique triglycerides composition. 2-position of the triglycerides is occupied by 89% of oleate. The triglycerides consist of about 77% of monounsaturated disaturated glycerides  $GS_2U$  (POSt, StOSt, POP), less than 20% of monosaturated glycerides  $GSU_2$  and 1.4—2.8% of trisaturated glycerides  $GS_3$ . So Cocoa butter possesses proper hardness and brittleness, retains its shape at normal room temperatures. But it melts rapidly at physical temperature.

Cocoa butter consumption has been increasing. The supply of Cocoa butter falls short of demand already. Many kinds of Cocoa butter substitute have been searched and prepared. Several vegetable fats (*Elaeis guineensis* Jacq., *Shorea robusta* Gaerth, *Madhuca latifolia*, *Mangifera indica* L., *Butyrospermum parkii* Kotschy and *Sapium sebiferum* (L.) Roxb.) have been used for the starting material of Cocoa butter equivalent (CBE). To expand the examination of triglycerides composition of vegetable fats, especially the fats of Sapotaceae, Dipterocarpaceae, Guttiferae and Anacardiaceae. More new raw materials of CBE will be explored and prepared probably.

**Key words** Cocoa butter; Cocoa butter equivalent; Fatty acid; Triglyceride composition