

# 棕榈油等温结晶动力学

刘海信<sup>1,2</sup>, 白新鹏<sup>1,2,\*</sup>, 苏娜<sup>1,2</sup>, 李婧秋<sup>1,2</sup>, 杨慧强<sup>1,2</sup>, 李幼梅<sup>1</sup>, 吕晓亚<sup>1</sup>

(1.海南大学, 食品学院, 海南海口 570228;

2.海口市生物活性物质与功能食品开发重点实验室, 海南海口 570228)

**摘要:**通过差示量热扫描法研究了24℃棕榈油的等温结晶过程。研究不同结晶速率、不同结晶温度( $T_c$ )下的热行为,并通过Avrami方程计算出基本结晶参数。结果表明,等温结晶过程中以1、5、10、20 K/min的结晶速率观察结晶峰,随着速率的升高,峰更高、更尖锐,峰面积变大。在-20~8℃不同的结晶温度下等温结晶所得结晶峰表明,随着温度的升高,结晶时间缩短,多重峰中部分会在温度升高过程中消失。在温度高于-6℃时,4个结晶峰消失1个;温度继续升高至2℃时,热曲线只剩下2个,直至6℃时峰变为一个独立峰。所得结晶参数可看出,随着结晶温度的升高,结晶速率降低。

**关键词:**棕榈油, 差示量热扫描法, 不同结晶温度, Avrami方程

## A kinetic study on isothermal crystallization of palm oil

LIU Hai-xin<sup>1,2</sup>, BAI Xin-peng<sup>1,2,\*</sup>, SU Na<sup>1,2</sup>, LI Jing-qiu<sup>1,2</sup>, YANG Hui-qiang<sup>1,2</sup>, LI You-mei<sup>1</sup>, LV Xiao-ya<sup>1</sup>

(1.College of Food Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China;

2.The Haikou Key Lab of Bioactive Substance & Functional Foods, Haikou 570228, China)

**Abstract:** Isothermal crystallization of 24℃ palm oil was investigated by means of differential scanning calorimetry (DSC). The thermal behavior was studied at different crystallization rate and temperature ( $T_c$ ). The fundamental crystallization parameters were obtained by using the Avrami equation. The cooling curves was observed at 1, 5, 10, 20 K/min different cooling rate, which showed that the peaks become higher, sharper and larger area with increasing rates. The temperature of crystallization ( $T_c$ ) varied from -20℃ to 8℃. Peaks shifted downward to higher and shorter times with the increasing temperature. At elevated temperatures up to -6℃ peak D disappeared. When the temperature was 2℃, the curves of heat only had two peak, when up to 6℃, only had one peak. The crystal parameters showed that with the increasing of crystallization temperature, crystallization rate decreased.

**Key words:** palm oli; differential scanning calorimetry; different crystallization temperature; Avrami equation

中图分类号: TS221

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)15-0062-04

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2015.15.004

棕榈油是世界油脂市场重要的油脂品种。棕榈油以其良好的氧化稳定性、相对低廉的市场价格受到食品行业的青睐。我国是世界第一大棕榈油进口国,并且对棕榈油的需求呈上升趋势<sup>[1]</sup>。油棕(Elaeis Jacq)是世界上生产效率最高的产油植物,作为“绿色的能源”、“可再生的能源”、“永不枯竭的能源”,有“世界油王”之美誉<sup>[2]</sup>。

棕榈油是用途最广泛的油脂之一。因其独特的组分,具有良好的抗氧化性和塑性,可为一些油脂产品如蛋糕、巧克力、人造奶油、起酥油、可可脂等提供稳定性和优良的口感<sup>[3]</sup>。植物油固脂的晶体结构和固液相平衡决定了脂类以及含脂类产品的功能特性及结构品质<sup>[4]</sup>,而晶体成核速率和生长速率、晶型的

改变决定了脂类产品的加工和储藏特性。所以研究棕榈油结晶衍变过程具有重要意义,要想得到所需要的特殊性能的产品,对油脂结晶动力学的正确理解是必不可少的条件<sup>[5]</sup>。Cebula和Smith首先报道了使用差示扫描量热仪在不同结晶速率下油脂的热行为,得出不同的结晶速率对所得数据有明显差异<sup>[6]</sup>的结论。Tan和Che Man研究了不同植物油的甘三酯组成及不同扫描速率对结晶热行为的影响<sup>[7-9]</sup>。Ng W L和Oh C H研究了使用差示扫描量仪研究棕榈油结晶过程不同结晶温度对结晶热行为有影响<sup>[10]</sup>。

因此,本文通过使用差示扫描量热法(DSC),对棕榈油等温结晶检测<sup>[11]</sup>,采用Avrami方程<sup>[12]</sup>来模拟

收稿日期:2014-11-13

作者简介:刘海信(1989-),女,硕士研究生(在读),研究方向:农产品贮藏及加工,E-mail:liuhaixin121668@163.com。

\*通讯作者:白新鹏(1963-),男,博士,教授,研究方向:粮食、油脂和植物蛋白质工程,E-mail:xinpeng2001@126.com。

基金项目:国家自然科学基金项目(31160325)。

整个结晶过程,从而得到与棕榈油结晶动力学相关的参数。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

24℃ 精炼棕榈油 食品级,海南符氏有限公司。  
Q100 差示扫描量热仪 美国 TA 仪器公司。

### 1.2 实验方法

热力学分析通过差示扫描量热仪在氮气环境下完成,使用钢和铅对设备进行校准。每份混合物样品称取 6~10 mg,密封在铝盘中。

1.2.1 不同结晶温度等温结晶分析 样品加热到 80℃ 保持 10 min,以破坏晶体形态。然后以 3℃/min 的速率分别冷却到 -20、-15、-10、-8、-6、-4、-2、0、2、4、6、8℃,在此温度下对棕榈油样品进行冷却结晶,并维持结晶温度( $T_c$ )不变,直到热量与时间关系图中热量不再变化为止。得到放热曲线,每份样品进行重复分析。

1.2.2 不同结晶速率等温结晶分析 样品加热到 80℃ 保持 10 min,以破坏晶体形态。然后以 1、5、10、20 K/min 的速率分别冷却到 -20℃,在此温度下对棕榈油样品进行冷却结晶,并维持结晶温度( $T_c$ )不变,直到热量与时间关系图中热量不再变化为止。得到放热曲线,每份样品进行重复分析。

### 1.3 动力学分析

根据样品的 DSC 检测曲线信息,可以计算出样品的相对结晶度  $X_t$ ,相对结晶度  $X_t$  定义为在时间  $t$  的结晶度与在时间  $t \rightarrow \infty$  的结晶度之比。计算公式如下:

$$X_t = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH_t}{dt}\right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH_t}{dt}\right) dt} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

其中,  $dH_t/dt$  是热量变化速率,  $\Delta H_t$  是结晶时间  $t$  下的总热,  $\Delta H_0$  是时间趋近于无穷大时放出的总结晶热。

等温结晶过程可以用 Avrami 方程<sup>[13-14]</sup>来描述,方程如下所示:

$$1 - X_t = \exp[-k(t)^n] \quad \text{式(2)}$$

$$\log[-\ln(1 - X_t)] = n \log t + \log k \quad \text{式(3)}$$

其中,  $X_t$  是某时刻下的相对结晶度,  $k$  是结晶速率常数(和成核参数和结晶生长参数相关);  $n$  是 Avrami 指数(由成核机理和晶体形态决定);  $t$  是等温结晶时间。

## 2 结果与分析

### 2.1 等温结晶过程对结晶温度的依赖

2.1.1 等温结晶热分析 图 1 为棕榈油样品结晶和熔融热行为的监测图。样品的结晶行为从 14℃ 时开始,随着温度降低,过冷却度越大,油脂的结晶量随之增大,出现明显的结晶峰。比较结晶曲线和熔融曲线,其中熔融曲线温度变化范围大于结晶曲线。其中结晶曲线中  $A_1$ 、 $A_2$  与熔融曲线的  $B_1$ 、 $B_2$  对应变化不大且峰值温度相近;曲线后半部分熔融峰  $B_3$ 、 $B_4$  对应结晶峰  $A_3$ 、 $A_4$ ,峰形相对更宽,更尖锐。棕榈油

由复杂的甘油酯组成,且各部分的凝固点不同,当温度降低时先后结晶,改变过冷却度及降温速率油脂结晶过程中且会出现同质多晶现象,油脂的整个监测过程所得热流曲线较为复杂,所以深入研究棕榈油的结晶行为是非常有必要的。

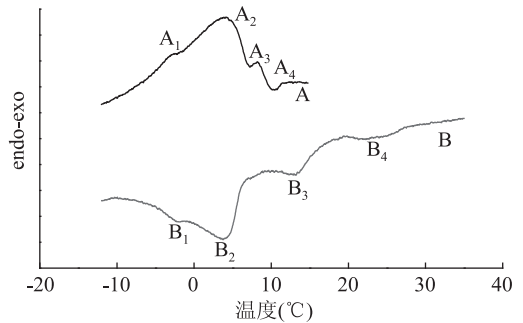


图 1 棕榈油等温结晶曲线

Fig.1 Isothermal crystallization curves of palm oil

注:其中 A 为结晶曲线, B 为熔融曲线。

### 2.2 不同结晶温度对结晶的影响

图 2、图 3、图 4 为不同结晶温度下结晶曲线。从图 2 中可以看出,随着结晶温度的升高,结晶时间缩短,峰 C、D 逐渐向峰 B 靠近,变得相对更尖锐。当结晶温度高过 -6℃ 时,峰 C 消失。从图 3 可以看出,除结晶时间缩短以外,在结晶温度高于 2℃ 时,峰 D 消失。图 4 中可以看出,当结晶温度高于 6℃ 时,最后只剩下一个独立峰 A。

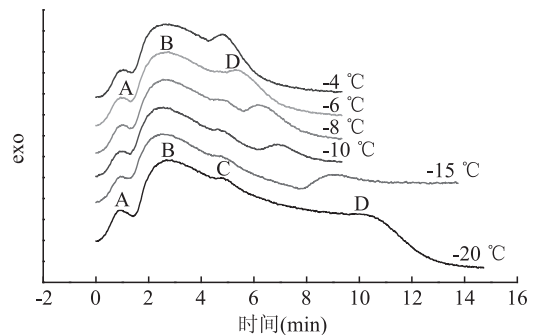


图 2 不同结晶温度的结晶曲线

Fig.2 Crystallization curves at different Crystallization temperature

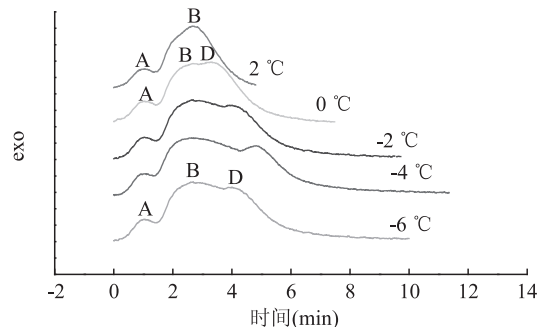


图 3 不同结晶温度的结晶曲线

Fig.3 Crystallization curves at different Crystallization temperature

油脂在低温等温结晶过程中,当结晶温度( $T_c$ )不同时,油脂的结晶行为有很大差异。通过 DSC 来

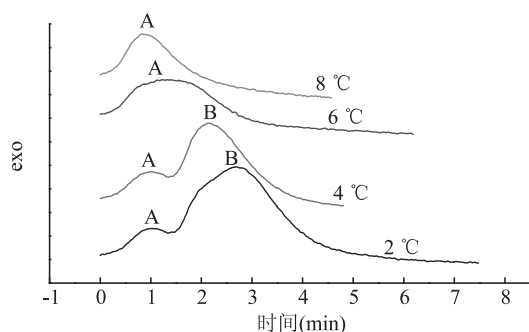


图4 不同结晶温度的结晶曲线

Fig.4 Crystallization curves at different Crystallization temperature

监测棕榈油的结晶行为,不同结晶温度所得结晶峰都是独一无二的,有自己的独有的特性。从图2可以看出,在结晶温度为 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,结晶峰中有四个明显独立的峰。峰B紧跟峰A,峰C、峰D出峰时间延后,峰形变得更宽。随着结晶温度的提高,从图中可以看出结晶峰有两个变化:整个结晶峰变窄,也就说明结晶时间变短,是因为过冷度 $\Delta T$ 变小,结晶动力变小;峰C、峰D逐渐向峰B靠近,且峰C在更高的结晶温度( $T_c$ )消失。当结晶温度升至 $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时,峰C彻底消失。

在图3中可以看出,随着结晶温度的升高,出峰时间依然继续减小,且峰D继续向峰B靠近。在温度升至 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,峰D开始并入峰B。且此时峰C的峰高高过了峰B,这可能是棕榈油甘三酯之间的共结晶现象。结晶温度在高于 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,峰D彻底消失,只剩下峰A、峰B。

从图4中可以看出,在温度高于 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,随着整体的结晶时间缩短,峰B的出峰时间提前,直至温度达到 $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,峰B消失,且结晶峰高于原峰A低于原峰B,可能是油脂的甘三酯在此温度下部分结晶所形成的。但是在结晶温度为 $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,峰却变得尖锐,这一现象是在此研究中无法解释。

### 2.3 结晶速率对结晶行为的影响

图5为结晶速率1、5、10、20 K/min时的结晶曲线。从图5可以看出,随着结晶速率的升高,结晶峰的面积逐渐增大,且峰B变得更尖锐,说明在降温过程中,速率越大,结晶过程中放热越多。由于组成棕榈油的甘三酯多样且复杂所以会在不同的温度下结晶。比较速率为1 K/min和5 K/min时的结晶峰,图中可明显观察有独立的A、B、C三个峰,当降温速率升高至5 K/min时,峰C消失,只剩下峰A、B,且峰A越来越平滑,这可能是降温速率太快,仪器无法将热量传至样品而损失一些信号。所以在等温结晶过程中应谨慎选择结晶速率。虽可知不同结晶速率下通过DSC(差式量热扫描仪)对棕榈油结晶行为进行监测所得到的结晶放热曲线有明显的差异,但是油脂的结晶过程复杂,就目前的研究无法准确的解释其原因。

### 2.4 结晶动力学

不同结晶温度下所得结晶曲线,使用Avrami方程对其进行分析,所得结晶参数如表1所示。从表

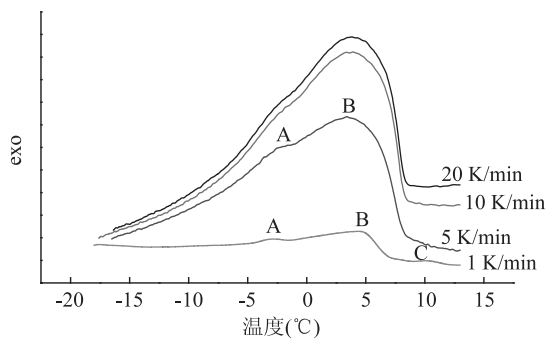


图5 不同结晶速率结晶曲线

Fig.5 Isothermal crystallization curves at different crystallization rates

中可以看出,不同温度下 $n$ 值在2左右,相差不大。由于 $n$ 值反映了成核和生长机理的细节,高的 $n$ 意味着晶体生长机理更复杂。Schultz<sup>[15]</sup>指出 $n$ 通常取1~4的整数,高的 $n$ 意味着诱导时间的增大及结晶曲线更曲折。Christian<sup>[16]</sup>列表阐述了乳脂体系 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 $n$ 值与成核与生长之间的规律, $n$ 为4时是异质成核并且从零星晶核开始球形生长; $n$ 为3时是瞬间异质成核同时零星生长, $n$ 为2时是在结晶初期成核速率很高但是随着时间的延长,成核速率下降,晶体以盘状生长,可见 $n$ 值越小,成核越快,晶体生长越快。在表1中,随着温度的升高,二者的 $n$ 值逐渐增大,表明温度的变化改变了晶核形成方式及生长机理,从高过冷度时的瞬时成核变为低过冷度时的零星成核,这与Litwinenko等<sup>[17]</sup>的研究结果是一致的。由于结晶温度在 $-15\sim-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,随着过冷度的降低,结晶速率 $K$ 降低,说明过冷度降低结晶动力减小,从差式量热扫描仪(DSC)所得的结晶曲线可看出放热曲线面积减小,且结晶时间缩短。通过动力学分析,通过结晶速率的降低也可以得出相同结论。当温度从 $-6\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时结晶速率反而增加了,目前的研究无法解释这种行为。

表1 不同结晶温度下Avrami结晶参数

Table 1 The crystal parameters of Avrami equation at different  $T_c$ 

$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$n$	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$\Delta T$ (K)
-15	1.90	0.075	0.98	39
-10	2.35	0.033	0.99	34
-6	2.41	0.030	0.99	28
0	2.28	0.049	0.99	24
6	2.45	0.024	0.99	18

## 3 结论

棕榈油等温结晶过程中,不同结晶温度时所得DSC热曲线有明显的差异,随着结晶温度降低,结晶峰变宽变尖锐且峰的数量会增加。不同结晶速率也会影响结晶曲线,随着结晶速率的减小,结晶峰会变得越来越宽,且峰的数目会有所增加。使用Avrami方程计算出基本结晶参数,随着结晶温度的降低,过冷度越来越高,由于晶体的成核、结晶过程的驱动力取决于过冷度或过饱和状态,过冷度越高,结晶越



迅速,而随着温度升高,过冷度越低,所以结晶越慢。所得参数结晶速率常数  $K$  可知,随着温度降低  $K$  值越来越大,说明结晶速率增大。但是在结晶温度在  $-6\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,结晶速率常数反而变大。目前的研究无法解释这种结晶行为。研究油脂体系的结晶衍变过程具有重要的科学意义和实际意义,因为在油脂加工生产过程中,要想得到所需要的特殊性能的产品,对油脂结晶动力学的正确理解是必不可少的条件。此外,对结晶参数和油脂(包括其组成和添加剂)分子结构的正确理解对干法分级结晶技术(无溶剂法分提技术)十分必要。而且由结晶得到的天然油脂,与氢化和酯交换相比,最大的优点在于,由其得到的天然油脂可能与由氢化和酯交换所得的化学改性油脂对人体具有不同的代谢影响。使用 DSC 对棕榈油结晶行为深入研究可以很好的帮助我们研究它的等温结晶过程从而得到相关的数据为实际应用提供了理论依据。

### 参考文献

- [1] 李艳,王必尊,刘立云,等.棕榈油发展现状及前景[J].中国油脂,2008,33(7):4-6.
- [2] 高尚士.高产油料树——油棕[J].林业科技通讯,1994,11:40-41.
- [3] AINI IN, Miskandar, MISKANDAR MS. Utilization of palm oil and palm products in shortenings and margarines [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2007, 109 (4): 422-432.
- [4] Ghotra B S, Dyal S D, Narine S S. Lipid shortenings: a review [J]. Food Research International, 2002, 35: 1015-1048.
- [5] Breitschuh B, Windhab E J. Direct measurement of thermal fat crystal properties for milk - fat fractionation [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1996, 73(11): 1603-1610.
- [6] Cebula D J, Smith K W. Differential scanning calorimetry of confectionery fats. Pure triglycerides: effects of cooling and heating rate variation [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1991, 68(8): 591-595.
- [7] Tan C P, Man Y B. Differential scanning calorimetric analysis of palm oil, palm oil based products and coconut oil: effects of scanning rate variation [J]. Food Chemistry, 2002, 76 (1): 89-102.
- [8] Tan C P, Man Y B. Comparative differential scanning calorimetric analysis of vegetable oils: I. Effects of heating rate variation [J]. Phytochemical Analysis, 2002, 13(3): 129-141.
- [9] Tan C P, Man Y B. Comparative differential scanning calorimetric analysis of vegetable oils: II. Effects of cooling rate variation [J]. Phytochemical Analysis, 2002, 13(3): 142-151.
- [10] Ng W L, Oh C H. A kinetic study on isothermal crystallization of palm oil by solid fat content measurements [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1994, 71 (10): 1135-1139.
- [11] Vanhoutte B, Dewettinck K, Foubert I. The effect of phospholipids and water on the isothermal crystallization of milk fat [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2002, 104(8): 490-495.
- [12] 莫志深,张宏放.静态聚合物结构和 X 射线衍射 [M]. 北京:科学出版社,2003:115.
- [13] Foubert I, Vanrolleghem P A, Thas O, et al. Influence of chemical composition on the isothermal cocoa butter crystallization [J]. Journal of Food Science, 2004, 69(9): 478-487.
- [14] Metin S, Hartel R W. Thermal analysis of isothermal crystallization kinetics in blends of cocoa butter with milk fat or milk fat fractions [J]. JAOCS, 1998, 75(11): 1617-1624.
- [15] Schultz J. Polymeric materials science [M]. USA: Prentice Hall, 1974: 25.
- [16] Christian J W. The theory of transformations in metals and alloys [M]. 2nd ed. London: Pergamon Press, 1975.
- [17] Litwinenko J W, Rojas A M, Gerschenson L N, et al. Relationship between crystallization behavior, microstructure, and mechanical properties in a palm oil-based shortening [J]. J Am Oil Chem Soc, 2002, 79(7): 647-654.
- [1] 李艳,王必尊,刘立云,等.棕榈油发展现状及前景[J].中国油脂,2008,33(7):4-6.
- [2] 高尚士.高产油料树——油棕[J].林业科技通讯,1994,11:40-41.
- [3] AINI IN, Miskandar, MISKANDAR MS. Utilization of palm oil and palm products in shortenings and margarines [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2007, 109 (4): 422-432.
- [4] Ghotra B S, Dyal S D, Narine S S. Lipid shortenings: a review [J]. Food Research International, 2002, 35: 1015-1048.
- [5] Breitschuh B, Windhab E J. Direct measurement of thermal fat crystal properties for milk - fat fractionation [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1996, 73(11): 1603-1610.
- [6] Cebula D J, Smith K W. Differential scanning calorimetry of confectionery fats. Pure triglycerides: effects of cooling and heating rate variation [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1991, 68(8): 591-595.
- [7] Tan C P, Man Y B. Differential scanning calorimetric analysis of palm oil, palm oil based products and coconut oil: effects of scanning rate variation [J]. Food Chemistry, 2002, 76 (1): 89-102.
- [8] Tan C P, Man Y B. Comparative differential scanning calorimetric analysis of vegetable oils: I. Effects of heating rate variation [J]. Phytochemical Analysis, 2002, 13(3): 129-141.
- [9] Tan C P, Man Y B. Comparative differential scanning calorimetric analysis of vegetable oils: II. Effects of cooling rate variation [J]. Phytochemical Analysis, 2002, 13(3): 142-151.
- [10] Ng W L, Oh C H. A kinetic study on isothermal crystallization of palm oil by solid fat content measurements [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1994, 71 (10): 1135-1139.
- [11] Vanhoutte B, Dewettinck K, Foubert I. The effect of phospholipids and water on the isothermal crystallization of milk fat [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2002, 104(8): 490-495.
- [12] 莫志深,张宏放.静态聚合物结构和 X 射线衍射 [M]. 北京:科学出版社,2003:115.
- [13] Foubert I, Vanrolleghem P A, Thas O, et al. Influence of chemical composition on the isothermal cocoa butter crystallization [J]. Journal of Food Science, 2004, 69(9): 478-487.
- [14] Metin S, Hartel R W. Thermal analysis of isothermal crystallization kinetics in blends of cocoa butter with milk fat or milk fat fractions [J]. JAOCS, 1998, 75(11): 1617-1624.
- [15] Schultz J. Polymeric materials science [M]. USA: Prentice Hall, 1974: 25.
- [16] Christian J W. The theory of transformations in metals and alloys [M]. 2nd ed. London: Pergamon Press, 1975.
- [17] Litwinenko J W, Rojas A M, Gerschenson L N, et al. Relationship between crystallization behavior, microstructure, and mechanical properties in a palm oil-based shortening [J]. J Am Oil Chem Soc, 2002, 79(7): 647-654.

(上接第 61 页)

性质及保健功能[J].食品与发酵工业,2005,2(5):47-51.

[3] 陈欣,林丹黎.魔芋葡甘聚糖的性质、功能及应用[J].重庆工学院学报:自然科学,2009,23(7):36-39.

[4] Wang Le, Xiao Man, Dai Shuhong. Interactions between carboxymethyl konjac glucomannan and soy protein isolate in blended films [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 31 (5): 136-145.

[5] 邓红,涂追.绿色包装材料魔芋葡甘聚糖的可控讲解[J].高分子学报,2003(5):650-654.

[6] 陈丛贵,张莉,方红美.魔芋胶和卡拉胶在马铃薯淀粉基可食性包装纸中的应用研究[J].食品科学,2004,25(4):41-46.

[7] 姚雪,罗学刚.不同分子量魔芋葡甘露低聚糖的流变特性[J].化工进展,2011,30(11):2495-2501.

[8] 王乐.羧甲基魔芋葡甘聚糖-大豆分离蛋白复合物的结构及特性研究[D].武汉:湖北工业大学,2011.

[9] 杨君,孙远明,雷红涛,等.可食性魔芋葡甘聚糖耐水耐高温复合膜的制备及性能研究[J].农业工程学报,2002,18(3):106-112.

[10] 汪超,李斌,谢笔钧,等.脱乙酰基对魔芋葡甘聚糖羧甲基改性的影响及产物结构表征[J].中国农业科学,2005,38(10):2090-2095.

[11] 康宇杰,欧仕益,黎明庆.几种多糖和交联剂对可食性大豆分离蛋白膜性能的影响[J].食品科技,2004,24(2):66-69.

[12] 夏红玉,律冉,钟耕,等.微波法制备羧甲基魔芋葡甘聚糖的工艺及产物性能研究[J].食品科学,2010,31(14):47-52.