

电化学氢化法制备低反式脂肪酸大豆油脂

肖飞燕¹, 傅红²

(1. 福建农林大学金山学院, 福建福州 350002) (2. 福州大学生物科学与工程学院, 福建福州 350108)

摘要: 设计了质子转移膜式电化学氢化反应器, 在低温 (30~75 °C)、常压和低电流密度下实施大豆油氢化反应, 反应以稀甲酸钠溶液作为介质, 通过电化学方法使甲酸根离子再生并作为电化学氢化反应媒质。考察电化学氢化反应条件反应温度、机械搅拌强度、EDDAB 量和溶液组成对氢化油脂脂肪酸组成、碘值、反式脂肪酸含量、异构化指数和氢化反应选择性的影响。结果表明, 质子转移膜式电化学氢化法制备氢化大豆油的最适工艺参数为反应温度 60 °C, 机械搅拌强度 850 r/min, 3.0 g EDDAB /100 g 油, 溶液组成 0.3 g/g, 在此条件下获得碘值为 82.73 g I₂/100 g 油, TFAs 含量为 13.3%, 酸值为 0.15 mg KOH/g 油, 过氧化值为 0.070 g/100 g 油的氢化大豆油产品。与传统气体氢化工艺相比, 当完成相同程度氢化时, 质子转移膜式电化学氢化可使反式脂肪酸含量减少 71%。

关键词: 大豆油; 电化学氢化; 油脂氢化; 反式脂肪酸

文章编号: 1673-9078(2013)10-2498-2503

Produce of Low Trans Fatty Acids Soybean Oil by Electrochemical Hydrogenation in a Diaphragm Reactor

XIAO Fei-yan¹, FU Hong²

(1. Jinshan College of Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

(2. College of Biological Science and Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The proton transfer membrane electrochemical hydrogenation reaction system was designed for soybean oil to hydrogenate under moderate processing temperature, atmospheric pressure and low current density. The formate ion was regenerated at the cathode and acted as a mediator during the hydrogenation process. The effect of various processing parameters such as temperature, agitation speed, the amount of EDDAB and the oil-water ratio on the fatty acid profile, iodine value, trans fatty acid content, the specific trans isomerization index and hydrogenation selectivity were investigated. The optimum technological parameters of hydrogenation were as follows: the reaction temperature 60 °C, speed of agitation 850 r/min, the content of EDDAB 3 g in 100 g soybean oil and the oil-water ratio 0.3 g/g. Under the optimal technical conditions, the hydrogenated soybean oil was obtained, which contained 13.3% TFAs, IV of 82.73 g I₂/100 g oil, AV of 0.15 mg KOH/g oil and PV of 0.070 g/100 g oil. Compared to the traditional hydrogenation process, the application of the diaphragm electrochemical hydrogenation technique resulted in up to 71% reduction in trans fatty acid when the same level of hydrogenation was accomplished.

Key words: soy bean oil; electrochemical hydrogenation; oil and fat hydrogenation; trans fatty acids

反式脂肪酸 (Trans fatty acids, TFAs) 的安全问题对油脂加工业和食品工业产生了巨大影响。各国纷纷改进加工工艺降低油脂中的 TFAs 含量, 同时也开始寻求新技术, 如转基因油脂, 酶法酯交换工艺, 开发健康油脂替代品等^[1]方法, 但由于技术、成本、原材料等方面的限制, 目前还未能替代传统氢化工艺实现大规模生产。从 1992 年 Yesum 和 Pintauro^[2]首次将电化学催化法的理念应用到油脂氢化工业开始, 电

收稿日期: 2013-06-14

作者简介: 肖飞燕 (1984-), 女, 硕士, 助教, 研究方向为食品安全与检测

通讯作者: 傅红 (1970-), 女, 博士, 教授, 研究方向为功能性油脂的开发与利用

化学催化氢化这一“绿色”生产低反式脂肪酸油脂的工艺, 成为近十年来国际油脂工业中最具发展潜力的可替代气体氢化油脂的工业化生产方法。它不仅完全摆脱了传统油脂气体氢化的高温和高压的限制, 实现了低温、常压和低电流密度的反应条件下降低 TFAs 生成, 而且反应体系为以液相电解质溶液为主, 克服了以气相氢气为主的多相分散体系中, 由于氢原子在固体催化剂表面的低附着力而导致的 TFAs 产量增加的难题。

在前人研究的基础上, 提出将电化学氢化反应结合溶液催化转移氢化的原理, 使用 H₂/O₂ 燃料电池中的膜电极组作为电解槽的隔膜, 设计了质子转移膜式电化学氢化反应器 (Proton transfer membrane

electrochemical hydrogenation, PTM-ECH)。PTM-ECH在低温(25 °C~75 °C)、常压和低电流密度(10 mA/cm²)下进行,阴极反应液是油脂/媒质水溶液-固体催化剂混和的多相体系,具有反应条件温和、操作简便、无需特殊的压力容器和加热设备、电耗低等优点。

以大豆油为原料,钨/碳作为催化剂,采用自制的质子转移膜式电化学氢化反应器,探讨不同反应条件对氢化大豆油脂脂肪酸组成、碘值、反式脂肪酸含量、异构化指数和氢化反应选择性的影响,以期制备出低酸值、低反式脂肪酸的氢化大豆油,为实现常压下电化学氢化法制备氢化油脂工业化应用积累数据。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

大豆油:上海福临门食品有限公司;钨/碳催化剂:大连通用化工有限公司;Nafion 117 全氟磺酸离子交换膜:杜邦公司;EDDAB(Dodecyldimethylethyl ammonium bromide):南京旋光科技有限公司;脂肪酸甲酯混合标准品(18917 C_{14:0}~C_{22:0}):Supelco公司;甲酸钠、正己烷、三氟化硼乙醚、二硫化碳等均为分析纯。

1.2 主要仪器设备

Agilent 6890N 气相色谱仪,美国 Agilent 公司; Nicolet Avatar 370 红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;质子转移膜式电化学氢化反应器:自制;RW 20.n 顶置式机械搅拌器,德国 IKA 公司;WYK-305 直流稳压稳流电源,广东易事特电源股份有限公司;TH-II 直流数字电流表,杭州天皇电器设备厂;2-16 K 高速离心机,德国 Sigma 公司;KL512J 氮吹仪,北京康林科技有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 试验装置

在参照国外相关文献的装置后^[3-4],用钛铌合金自行设计了如图 1 所示的隔膜式电解槽,作为本研究的电化学氢化反应器。

1.3.2 油脂氢化

往电解槽阴极室内依次加入一定量的 0.4 mol/L 甲酸钠溶液,大豆油和 EDDAB。阳极室加入 70 mL 0.5 mol/L 硫酸溶液。开动机械搅拌器并水浴加热至指定温度后,加入钨催化剂并通直流电,恒电流运行 9 小时。

1.3.3 氢化油脂样品制备

在搅拌状态下一次取 10 mL 反应混合液,收集在 50 mL 离心管中,加入 20 mL 正己烷,剧烈振荡 30 s,将离心管置于离心机内以 4500 r/min 的速度离心 10 min,静置半小时后移取上清液,经微孔过滤膜(有机系)过滤后氮吹除去正己烷溶剂,收集油脂样品供分析之用。

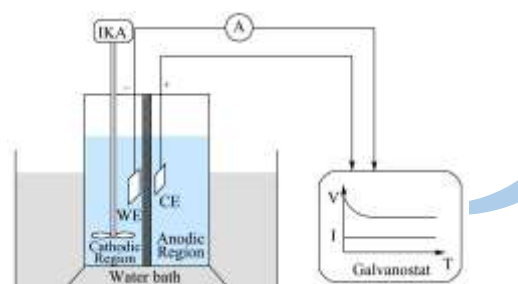


图 1 电化学氢化反应试验装置

Fig.1 Laboratory scale of diaphragm electrochemical hydrogenation device

1.3.4 油脂衍生法

采用甲醇-BF₃ 快速甲酯化法将 1.3.3 制备的氢化油脂样品转化为脂肪酸甲酯,用于气相色谱检测。

1.4 分析方法

1.4.1 油脂碘值的测定

按 AOCS official Method Cd 1c-85,以 IV 表示。

1.4.2 油脂酸值的测定

按 GB/T 5009.37-2003,以 AV 表示。

1.4.3 油脂过氧化值的测定

按 GB/T 5009.37-2003,以 PV 表示。

1.4.4 红外光谱分析

按 AOCS official Method Cd 14-95 测定油脂中总反式脂肪酸含量。

1.4.5 气相色谱分析

Agilent 112-88A7 HP-88 毛细管色谱柱(100 m×0.25 mm×0.20 μm),FID 检测器,载气为高纯氮气,流速 0.8 mL/min。进样口温度 240 °C,检测器温度 250 °C,柱温 180 °C 保持 90 min,以 30 °C/min 程序升温到 210 °C 冲洗 3 min,分流比 100:1,进样量 1 μL。

在稳定色谱条件下,分别对脂肪酸甲酯标样和甲酯化试样进行色谱分析,根据标样保留时间,对样品所得色谱图进行定性分析。通过色谱仪工作站数据处理系统,对各组分按峰面积归一化法进行定量分析,分别计算油脂中各脂肪酸的相对含量。

1.4.6 氢化反应选择性测定

根据文献^[5]的处理方法,用 Turbo C 编程计算氢化反应选择性指数。

1.5 数据处理

实验数据采用SPSS10.0软件进行分析处理, 其中组间差异 (Variation among groups) 采用 one-way ANOVA 和 Tukey's post-hoc test 检验进行计算。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对电化学氢化反应的影响

设定反应条件为 0.4 mol/L 甲酸根离子浓度, 媒质水溶液 pH 值为 7.63, 3.0 g EDDAB/100 g 油, 0.3 g Pd/100 g 油, 搅拌强度为 650 r/min, oil:water=0.2 g/g, 电流密度 10 mA/cm², 恒温反应 9 h, 考察反应温度 (25~75 °C) 对氢化大豆油脂脂肪酸组成、碘值、反式脂肪酸含量、异构化指数和氢化反应选择性影响。实验结果见图 2 和表 1。

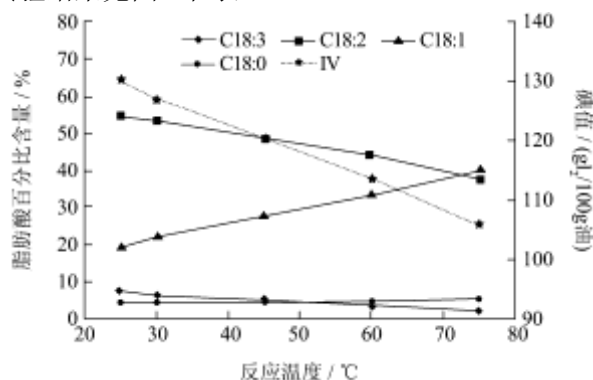


图 2 反应温度对氢化大豆油脂脂肪酸组成和碘值的影响

Fig.2 Effect of temperature on the fatty acid profile and IV of hydrogenated soybean oil

表 1 反应温度对氢化油脂 TFAs 含量、异构化指数和氢化反应选择性的影响

Table 1 Effect of temperature on TFAs, specific isomerization index (S_I), and hydrogenation selectivity of S_{Ln} and S_{Lo}

| T/°C | TFAs (%fat, m/m) | S_I | S_{Ln} | S_{Lo} |
|------|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 30 | 3.25±0.25 ^a | 0.65±0.03 ^c | 4.12±0.09 ^d | 8.33±0.02 ^a |
| 45 | 6.86±0.16 ^b | 0.57±0.01 ^b | 3.02±0.08 ^c | 11.25±0.08 ^c |
| 60 | 9.96±0.11 ^c | 0.53±0.02 ^a | 2.71±0.02 ^b | 10.55±0.05 ^b |
| 75 | 19.07±0.42 ^d | 0.74±0.04 ^d | 2.41±0.03 ^a | 10.65±0.07 ^b |

注: 表中数字为 Mean±SD (n=3), 同一列数据后有不同字母表示差异显著 (P<0.05)。

由图 2 可以看出, 氢化大豆油的碘值随着反应温度的上升而急剧减少, 由最初的 130.0 降至 105.7, 下降了 19%, 说明反应温度的升高能有效地促进氢化反应的进行。室温 (25 °C) 条件下, 大豆油并未发生氢化反应, 与原料大豆油有相同的脂肪酸组成; 在 30 °C 条件下, 大豆油仅发生轻度氢化 (碘值为 126.7g I₂/100

g 油)。除了影响碘值以外, 氢化反应温度也显著影响着氢化大豆油的脂肪酸组成, C_{18:3} 和 C_{18:2} 含量随温度的增加而显著减少, 而 C_{18:1} 和 C_{18:0} 含量则随温度增加而上升。

表 1 数据表明, 随着温度的升高, 亚麻酸选择性 S_{Ln} 逐渐降低。这是因为温度升高可以增加氢化反应体系中催化剂表面氢原子的浓度, 而催化剂表面氢浓度的增加将降低亚麻酸的选择性。

表 1 数据也表明, 氢化大豆油的 TFAs 含量随温度的上升而增加, 25 °C 时 TFAs 含量仅为 1.11%, 而 75 °C 时 TFAs 含量急增至 19.07%, 说明氢化反应温度不仅影响油脂氢化的程度, 而且显著影响着氢化油脂的顺/反式脂肪酸组成。与 TFAs 含量随温度变化的趋势不同, 氢化反应的异构化指数 S_I 并没有随反应温度的升高呈现单一变化趋势, 异构化指数在 60 °C 时达到最小值 0.53。因此, 为了获得低反式脂肪酸的氢化大豆油脂, 应将氢化反应温度控制在 60 °C。

2.2 搅拌强度对电化学氢化反应的影响

设定反应条件为 0.4 mol/L 甲酸根离子浓度, 媒质水溶液 pH 值为 5.01, 3.0 g EDDAB/100 g 油, 0.3 g Pd/100 g 油, oil:water=0.2 g/g, 电流密度 10 mA/cm², 60 °C 恒温反应 9 h, 考察搅拌强度 (250~850 r/min) 对氢化大豆油脂脂肪酸组成、碘值、反式脂肪酸含量、异构化指数和氢化反应选择性影响。实验结果见图 3 和表 2。

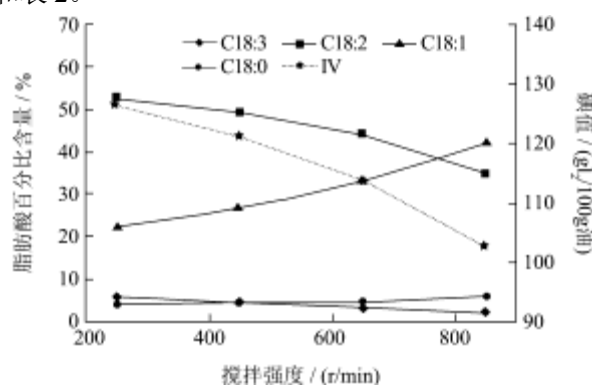


图 3 搅拌强度对氢化大豆油脂脂肪酸组成和碘值的影响

Fig.3 Effect of agitation speed on the fatty acid profile and IV of hydrogenated soybean oil

由图 3 可看出, 当搅拌强度为 250 r/min 时, 氢化大豆油的碘值仅下降 3%, 氢化程度不显著; 当搅拌强度增至 850 r/min 时, 碘值下降了 21%。这些结果表明, 搅拌强度的增加可以显著提高油脂氢化的程度。除了影响碘值以外, 搅拌强度也显著影响着氢化油脂的脂肪酸组成, C_{18:3} 和 C_{18:2} 含量随搅拌强度的增加而减少, 而 C_{18:1} 和 C_{18:0} 含量则随搅拌强度的增加而上

升。

表 2 数据表明, 亚麻酸选择性 S_{Ln} 随着搅拌强度的增加而降低。这是由于搅拌强度的增加使乳液中分散的油滴更加微小, 加之乳化剂 EDDAB 的加入, 可使整个反应溶液形成更加均一、稳定的乳状液体系, 增加了催化剂表面与极性相接触面积, 改善了媒质甲酸根离子从溶液到催化剂表面的传质, 提高了催化剂表面的氢供应量所致。搅拌强度的增加可以显著降低氢化反应的异构化指数 S_I , 故在本研究条件下, 最适搅拌强度为 850 r/min。

表 2 搅拌强度对 TFAs 含量、异构化指数和氢化反应选择性的影响

Table 2 Effect of agitation speed on TFAs, specific isomerization index (S_I), and hydrogenation selectivity of S_{Ln} and S_{Lo}

| 搅拌强度 / (r/min) | TFAs (%fat, m/m) | S_I | S_{Ln} | S_{Lo} |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 250 | 3.39±0.10 ^a | 0.59±0.05 ^d | 3.29±0.05 ^d | 13.00±0.14 ^c |
| 450 | 5.02±0.11 ^b | 0.44±0.01 ^c | 2.77±0.06 ^c | 11.50±0.09 ^b |
| 650 | 6.86±0.08 ^c | 0.36±0.02 ^b | 2.60±0.05 ^b | 15.14±0.10 ^d |
| 850 | 7.98±0.18 ^d | 0.25±0.01 ^a | 2.05±0.01 ^a | 8.91±0.07 ^a |

注: 表中数字为 Mean ± SD(n=3), 同一列数据后有不同字母表示差异显著 (P<0.05)。

2.3 EDDAB 量对电化学催化氢化反应的影响

设定反应条件为 0.4 mol/L 甲酸根离子浓度, 媒质水溶液 pH 值为 5.01, 0.3 g Pd/100 g 油, oil:water=0.2 g/g, 搅拌强度为 850 r/min, 电流密度 10 mA/cm², 60 °C 恒温反应 9 小时, 考察 EDDAB 量 (1.0~4.0 g EDDAB/100 g 油) 对氢化大豆油脂脂肪酸组成、碘值、反式脂肪酸含量、异构化指数和氢化反应选择性影响。实验结果见图 4 和表 3。

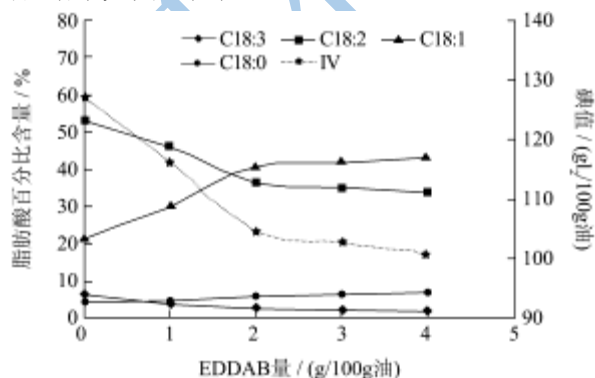


图 4 EDDAB 量对氢化大豆油脂脂肪酸组成和碘值的影响

Fig.4 Effect of EDDAB on the fatty acid profile and IV of hydrogenated soybean oil

由图 4 可看出, 不加入乳化剂 EDDAB, 大豆油的碘值仅下降 2%, 氢化程度不明显; 当 EDDAB 量

由 0 增至 2.0 g/100 g 油时, 氢化速率显著加快, 碘值由 127.1 下降到 104.5, 下降了 18%, 这是因为 EDDAB 的加入, 在机械搅拌的作用下可使整个反应物大豆油/甲酸盐水溶液-钨碳催化剂的三相混合体系形成更加均一、稳定的乳状液体系, 增加了催化剂表面与极性相的接触面积, 改善了甲酸根离子从溶液到催化剂表面的传质, 从而使氢化程度得以提高; 而 EDDAB 量的进一步增加 (2.0 g/100 g 油增至 4.0 g/100 g 油) 并没有使油脂氢化程度大幅度提高, 碘值仅下降 4% 左右, 可见反应体系中 EDDAB 的饱和剂量为 3.0 g/100 g 油左右。当 EDDAB 量由 0 增加到 4.0 g/100 g 油时, C_{18:3} 和 C_{18:2} 含量随 EDDAB 量的增加而减少, C_{18:1} 含量随 EDDAB 的增加而上升, 而 C_{18:0} 含量增加不显著。表 3 EDDAB 量对 TFAs 含量、异构化指数和氢化反应选择性的影响

Table 3 Effect of EDDAB on TFAs, specific isomerization index (S_I), and hydrogenation selectivity of S_{Ln} and S_{Lo}

| EDDAB 量 / (g/100g 油) | TFAs (%fat, m/m) | S_I | S_{Ln} | S_{Lo} |
|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 0 | 2.45±0.11 ^a | 0.45±0.04 ^c | 2.85±0.07 ^d | 2.76±0.08 ^a |
| 1.0 | 5.20±0.20 ^b | 0.30±0.02 ^b | 2.77±0.01 ^c | 8.86±0.04 ^b |
| 2.0 | 7.69±0.20 ^c | 0.26±0.01 ^a | 2.02±0.01 ^a | 9.10±0.10 ^c |
| 3.0 | 7.98±0.18 ^c | 0.25±0.01 ^a | 2.05±0.01 ^a | 8.91±0.07 ^b |
| 4.0 | 8.05±0.08 ^c | 0.24±0.01 ^a | 2.13±0.03 ^b | 8.80±0.05 ^b |

注: 表中数字为 Mean±SD(n=3), 同一列数据后有不同字母表示差异显著 (P<0.05)。

表 3 数据表明, 当乳状液体系中乳化剂量未达到饱和 (小于 3.0 g EDDAB/100 g 油) 时, EDDAB 量的增加显著降低氢化反应的异构化指数 S_I 和亚麻酸选择性 S_{Ln} 。根据表面张力理论^[6], 乳化剂的加入可使油水界面张力降低很多甚至达到负值, 从而使油水界面自动扩大而形成微乳体系, 增加了催化剂表面与极性相的接触面积, 改善了甲酸根离子从溶液到催化剂表面的传质, 从而提高了催化剂表面氢原子的浓度。故在本研究条件下, 最适 EDDAB 量为 3.0 g/100 g 油。

2.4 溶液组成对电化学催化氢化反应的影响

设定反应条件为 0.4 mol/L 甲酸根离子浓度, 媒质水溶液 pH 值为 5.01, 3.0 g EDDAB/100g 油, 0.3 g Pd/100g 油, 搅拌强度为 850 r/min, 电流密度 10 mA/cm², 60 °C 恒温反应 9 小时, 考察溶液组成 oil:water (0.1~0.4 g/g) 对氢化大豆油脂脂肪酸组成、碘值、反式脂肪酸含量、异构化指数和氢化反应选择性影响。实验结果见图 5 和表 4。

从图 5 可知, 当溶液组成 oil:water(g:g)由 0.1 增

加到 0.3 时, 氢化大豆油碘值由 119.9 降至 98.7, 下降了 18%; 而当溶液组成 oil:water(g:g) 由 0.3 增加到 0.4 时, 氢化大豆油碘值仅下降 3%。碘值与反应体系的溶液组成有关, 反应体系中油水比例的增加反映了油脂在反应介质中浓度的增加, 碘值随反应体系中油脂浓度的增加而减少; 但当反应体系中油脂浓度超过 30% 时, 碘值并没有显著降低。

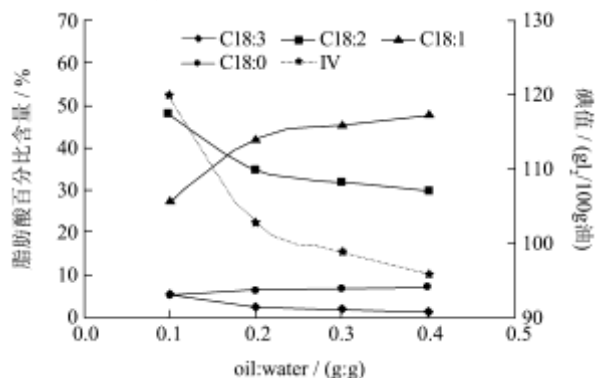


图 5 溶液组成对氢化大豆油脂脂肪酸组成和碘值的影响

Fig.5 Effect of the oil-water ratio on the fatty acid profile and IV of hydrogenated soybean oil

表 4 溶液组成对 TFAs 含量、异构化指数和氢化反应选择性的影响

Table 4 Effect of oil-water ratio on TFAs, specific isomerization index (S_I), and hydrogenation selectivity of S_{Ln} and S_{Lo}

| oil:water (g:g) | TFAs (%fat, m/m) | S_I | S_{Ln} | S_{Lo} |
|-----------------|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 0.1 | 3.50±0.10 ^a | 0.24±0.02 ^a | 2.33±0.07 ^c | 4.84±0.09 ^a |
| 0.2 | 7.98±0.18 ^b | 0.25±0.01 ^a | 2.05±0.01 ^a | 8.91±0.07 ^b |
| 0.3 | 10.68±0.10 ^c | 0.31±0.03 ^b | 2.18±0.04 ^b | 10.07±0.05 ^c |
| 0.4 | 12.45±0.22 ^c | 0.33±0.04 ^b | 2.38±0.01 ^c | 9.96±0.04 ^c |

注: 表中数字为 Mean ± SD(n=3), 同一列数据后有不同字母表示差异显著 (P<0.05)。

表 4 数据表明, 氢化油脂的 TFAs 含量随反应体系中油脂浓度的增加而增加。氢化反应的异构化指数 S_I 随反应体系中油脂浓度的增加而增加的幅度不大。当溶液组成 oil:water(g:g) 由 0.1 增加到 0.4 时, 亚麻酸的选择性 S_{Ln} 变化不大, 而亚油酸的选择性 S_{Lo} 呈上升趋势, 这表明油脂浓度的增加使得氢化反应以 $C_{18:2}$ 还原为 $C_{18:1}$ 为主, 得到高收率的油酸。综合考虑氢化大豆油碘值要有一定程度的下降同时异构化指数不要太高, 故在本研究条件下, 最佳溶液组成为溶液组成为 0.3 g/g。

2.5 氢化大豆油产品的脂肪酸组成及品质分析

析

按 1.4.5 气相色谱的检测条件对未氢化的原料大豆油中各脂肪酸组成进行分离, 结果见图 6。

根据单因素实验最佳条件组合, 安排如下反应条件: 甲酸根离子浓度为 0.4 mol/L, 媒质水溶液 pH 值为 5.01^[7], 催化剂量为 1.0g Pd/100 g 油, 电流密度 10 mA/cm², 反应时间为 9 小时, 反应温度为 60 °C, 机械搅拌强度为 850 r/min, EDDAB 量为 3.0 g/100 g 油, 溶液组成 (oil:water) 为 0.3 g/g, 对电化学氢化大豆油产品中各脂肪酸组成进行分离, 结果见图 7。

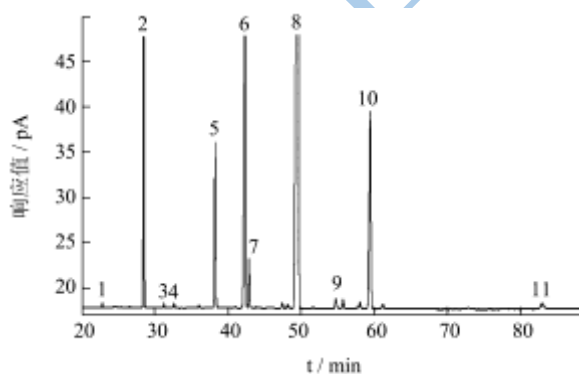


图 6 原料大豆油样品气相色谱图

Fig.6 Gas chromatogram of primary soybean oil

注: 1: $C_{14:0}$; 2: $C_{16:0}$; 3: $C_{16:1,trans-9}$; 4: $C_{16:1,cis-9}$; 5: $C_{18:0}$; 6: $C_{18:1,cis-9}$; 7: $C_{18:1,cis-11}$; 8: $C_{18:2,cis-9,12}$; 9: $C_{20:0}$; 10: $C_{18:3,cis-9,12,15}$; 11: $C_{22:0}$ 。

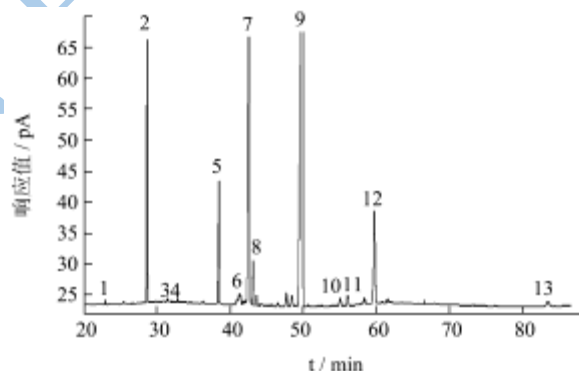


图 7 氢化大豆油样品气相色谱图

Fig.7 Gas chromatogram of hydrogenated soybean oil

注: 1: $C_{14:0}$; 2: $C_{16:0}$; 3: $C_{16:1,trans-9}$; 4: $C_{16:1,cis-9}$; 5: $C_{18:0}$; 6: $C_{18:1,trans-9}$; 7: $C_{18:1,cis-9}$; 8: $C_{18:1,cis-11}$; 9: $C_{18:2,cis-9,12}$; 10: $C_{20:0}$; 11: $C_{18:3,trans-9,12,15}$; 12: $C_{18:3,cis-9,12,15}$; 13: $C_{22:0}$ 。

由图 6 和图 7 可见, 原料大豆油经电化学氢化后, 脂肪酸种类和含量发生了变化。本研究采用的 Agilent 112-88A7 HP-88 毛细管色谱柱对电化学氢化大豆油产品中主要顺、反异构脂肪酸基本实现了良好的基线分离。

采用峰面积归一化法对原料大豆油和氢化大豆油中各脂肪酸的组成进行定量分析, 同时测定氢化大

豆油产品的各理化指标, 结果见表 5。

表 5 数据表明, 电化学氢化反应使大豆油的碘值显著下降, 由 130.00 下降到 82.73, 下降了 36%, TFAs 含量也随之增加。与传统气体氢化工艺^[8]相比, 虽然需要更长的氢化时间(9 h vs 100 min), 但本研究采用的氢化温度(60 °C)远远低于传统气体氢化在常压条件下所需的反应温度(220 °C), 无需特殊的压力容器和加热设备, 电耗低, 使用安全。更重要的是氢化后的大豆油 TFAs 含量仅为 13.3%, 远远低于传统气体氢化工艺在达到相同碘值时的 TFAs 含量(大于 45%)^[8]。

表 5 原料大豆油和氢化大豆油中脂肪酸组成及品质分析

Table 5 Fatty acid profiles and characters analysis of primary soybean oil and the hydrogenated product

| 脂肪酸组成 | 大豆油 ^a | 氢化大豆油 |
|----------------------------------|------------------|-------------|
| C _{16:0} % ^b | 10.87±0.09 | 10.90±0.05 |
| C _{18:0} % | 4.35±0.03 | 10.05±0.02 |
| C _{18:1} % | 19.68±0.06 | 55.21±0.10 |
| C _{18:2} % | 54.15±0.11 | 20.11±0.03 |
| C _{18:3} % | 7.39±0.04 | 0.16±0.01 |
| C _{20:0} % | 0.37±0.01 | 0.41±0.01 |
| TFAs/% | 1.11±0.02 | 13.30±0.07 |
| IV(g I ₂ /100 g 油) | 130.00±0.25 | 82.73±0.14 |
| AV(mg KOH/g 油) | 0.12±0.01 | 0.15±0.01 |
| PV(g/100 g) | 0.093±0.003 | 0.070±0.002 |

注: a.表中数字为 Mean±SD(n=3); b.各成分含量以油脂质量百分含量计。

与 Kanchan Mondal 等^[4]提出大豆油的媒质辅助型电化学氢化工艺相比, 本研究采用较低浓度的甲酸根离子溶液(0.4 mol/L)能达到近似的异构化指数, 从而节约了 25~43%的媒质。这主要是因为质子交换膜将阳极电解水生成的质子在电场作用下转移到阴极室保证了质子的供应, 增加了反应中媒质的有效利用量, 减少了氢化反应中甲酸根离子的初始添加量, 进而产生低酸值(0.15 mg KOH/g 油)的氢化大豆油。

3 结论

本研究设计的质子转移膜式电化学氢化体系以隔膜式电解槽作为反应容器, 在低温(30 °C~75 °C)、常压和低电流密度 10 mA/cm²下进行, 阴极反应液是油脂/媒质水溶液-固体催化剂混和的三相体系。实验结果表明, 在保证氢化反应选择性的基础上, 以降低氢化大豆油中 TFAs 含量为目标, 质子转移膜式电化

学氢化法制备氢化大豆油的最适工艺参数为: 反应温度为 60 °C, 机械搅拌强度为 850 r/min, EDDAB 量为 3.0 g/100 g 油, 溶液组成为 0.3 g/g, 在此条件下可获得碘值为 82.73 g I₂/100 g 油, TFAs 含量为 13.3%, 酸值为 0.15 mg KOH/g 油, 过氧化值为 0.070 g/100 g 油的氢化大豆油产品。与传统氢化工艺相比, 当完成相同程度氢化时, 质子转移膜式电化学氢化可使反式脂肪酸含量减少 71%。

参考文献

- [1] 左青. 植物油的营养和如何在加工中减少反式酸[J]. 中国油脂, 2006, 31(5): 11-13
ZUO Qing. Nutritional value of vegetable oils and how to reduce trans fatty acids in processing [J]. China Oils and Fats, 2006, 31(5): 11-13
- [2] Yusem G J, Pintauro P N. The electrocatalytic hydrogenation of soybean oil [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1992, 69(5): 399-404
- [3] Weidong An, Jin Ki Hong, Peter N Pintauro, et al. The electrochemical hydrogenation of edible oils in a solid polymer electrolyte reactor I: reactor design and operation [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1998, 75(8): 917-925
- [4] Mondal K, Lalvani S. Low temperature soybean oil hydrogenation by an electrochemical process [J]. Journal of Food Engineering, 2008, 84: 526-533
- [5] 黄道惠, 艾宏韬, 张玉军, 等. 油脂氢化反应速率常数的解析算法[J]. 中国粮油学报, 1991, 6(2): 42-47
HUANG Dao-hui, AI Hong-tao, ZHANG Yu-jun, et al. An analytical computation method for the reaction rate constants of oil and fat hydrogenation [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 1991, 6(2): 42-47
- [6] 王璋, 许时婴, 汤坚. 食品化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005
WANG Zhang, XU Shi-ying, TANG Jian. Food Chemistry [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2005
- [7] 肖飞燕, 傅红, 杨琳. 媒质水溶液 pH 值对大豆油电化学氢化反应影响[J]. 粮食与油脂, 2008, 12: 14-17
XIAO Fei-yan, FU Hong, YANG Lin. Effects of mediator solution pH on electrochemical hydrogenation process in soybean oil [J]. Cereals & Oils, 2008, (12): 14-17
- [8] Karabulut I, Kayahan M, Yaprak S. Determination of changes in some physical and chemical properties of soybean oil during hydrogenation [J]. Food chemistry, 2003, 81: 453-456