

# 热重法对亚麻籽油的氧化动力学研究

张振山<sup>1</sup>, 张丽霞<sup>2</sup>, 李 栋<sup>3</sup>, 吴 敏<sup>3</sup>

(1. 河南工业大学粮油食品学院, 河南郑州 450001;

2. 信阳市农业科学研究所, 河南信阳 464000; 3. 中国农业大学工学院, 北京 100083)

**摘 要:** 本文以亚麻籽油为研究对象, 研究了不同升温速率对亚麻籽油 DSC 曲线和 TG 曲线的影响, 并分别根据 DSC 曲线和 TG 曲线对亚麻籽油的氧化进行了动力学求解。研究结果表明, 升温速率对亚麻籽油 DSC 曲线和 TG 曲线的形状和氧化起始温度均有显著影响, 利用 TGA 技术和 DSC 技术求解出的亚麻籽油氧化活化能基本一致。

**关键词:** 亚麻籽油, TG 曲线, DSC 曲线, 动力学, 氧化初始温度

## Study on the oxidation kinetics of flaxseed oil by thermogravimetry

ZHANG Zhen-shan<sup>1</sup>, ZHANG Li-xia<sup>2</sup>, LI Dong<sup>3</sup>, WU Min<sup>3</sup>

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. Xinyang Agricultural Research Institute, Xinyang 464000, China;

3. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** In this paper, flaxseed oil was taken as the research object, the effect of heating rate on the DSC curve and TG curve was investigated. Oxidation kinetics of flaxseed oil was solved according to the DSC curves and TG curves. The results showed that heating rate had a significant influence on the shape and initial oxidation temperature of DSC and TG curves, the activation energy solved by TG and DSC techniques was consistent on the whole.

**Key words:** flaxseed oil; TG curve; DSC curve; kinetics; onset temperature of oxidation

中图分类号: TS221

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)11-0062-04

热分析技术是在程序温度(指等速升温、等速降温、恒温)控制下测量物质的物理性质随温度变化, 用于研究物质在某一特定温度时所发生的相应物理参数的变化<sup>[1]</sup>。热分析技术主要包括差热分析法(DTA)、差示扫描量热法(DSC)、热重法(TGA)、热机械分析法(TMA), 以及动态热机械法(DMA)。在食用油脂方面, 应用最多的热分析技术是差示扫描量热法(DSC)。差示扫描量热法是在程序控制温度下, 测量输给待测物质和参比物的功率差与温度关系的一种技术, 目前在油脂方向主要用来研究油脂的熔融/凝固过程、油脂的晶型转变、油脂的甘油酯组成、油脂的固体脂肪指数、油脂伪和物检测以及油脂氧化稳定性等<sup>[2-4]</sup>。有关利用 DSC 技术对油脂进行氧化动力学求解, 分析油脂氧化稳定性的研究已有较多报道, 然而, 仅就亚麻籽油而言尚无人进行研究。

热重法是在程序控制温度下, 测量物质的质量

随温度(或时间)的变化关系。在油脂方面, 热重法主要用于研究油脂的高温分解过程, 而在油脂氧化动力学求解, 分析油脂氧化稳定性方面鲜有报道。油脂在氧化的初始阶段需要吸收氧气, 因此会使重量增加。TGA 技术可以检测油脂在不同氧化程度下的重量变化, 这为利用 TGA 技术研究油脂的稳定性和进行氧化动力学求解提供了基础。

亚麻籽油是一种富含不饱和脂肪酸, 尤其是含  $\alpha$ -亚麻酸的高级食用油, 在空气中极易发生氧化变质。本文的研究目的在于通过测定不同升温速率下亚麻籽油的 DSC 曲线以及 TG 曲线, 研究升温速率对亚麻籽油热力学特征曲线的影响。对两种曲线进行动力学求解, 探讨利用 TGA 技术替代 DSC 技术求解亚麻籽油氧化动力学的可行性。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

亚麻籽(湿基含水量为 6.2%) 购买于农贸市场, 产地为河北, 品种类型为油用亚麻籽。亚麻籽清选后用粉碎机粉碎, 粉碎后的亚麻籽与正己烷以 6:1 (m/v) 混合, 提取 3h 后回收提取液。反复提取三次后合并提取液。提取液经脱溶后得到亚麻籽油, 亚麻籽油置于 -20℃ 的冰箱中保存待用。

SDT 同步热分析仪(Q600) 美国 TA 公司; 油脂粉碎机(RT-66S) 北京环亚天元机械技术有限

收稿日期: 2012-10-17 \* 通讯联系人

作者简介: 张振山(1981-), 男, 博士, 讲师, 主要从事农产品加工、油脂工程技术研究。

基金项目: 河南工业大学高层次人才基金(2011BS012); 国家自然科学基金(31101367); 河南省财政厅粮食专项(ZX2011-08) 资助。

公司;旋转蒸发仪(RE-2S) 北京精之杰实验仪器有限公司。所用试剂均为分析纯。

### 1.2 实验方法

称取油样(10 ± 2) mg 加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的坩埚中。温度控制程序如下:90℃下平衡 5min,随后以设定的升温速率加热到 600℃,取样间隔为 0.2s。气体环境为空压机提供的清洁、干燥的空气,气体流速为 100mL/min。实验选取的升温速率为:2、5、10、15、20、25℃/min。

### 1.3 氧化起始温度的定义

1.3.1 DSC 曲线上的定义 油脂的氧化分解通常会伴随着热量的放出。在 DSC 曲线上表现为一个显著的放热峰。因此,DSC 曲线放热起始端的切线和基线的交点所对应的温度,通常被定义为油脂氧化的起始温度 Ton<sup>[5]</sup>(如图 1 所示)。

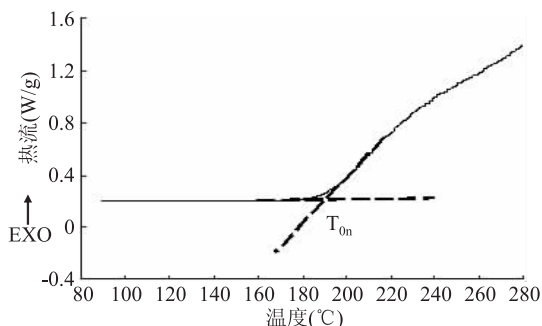


图 1 DSC 曲线上的氧化起始温度

Fig.1 Onset temperature of oxidation on DSC curve

1.3.2 TG 曲线上的定义 油脂受热通常会发生氧化,在氧化过程中,由于油脂吸收了大量的氧气,因此会引起自身重量的增加<sup>[6]</sup>。根据这一特点,油脂的氧化起始温度可以被定义为热重曲线上重量增加阶段曲线的切线与基线交叉点所对应的温度(如图 2 所示),即: Ton。热重分析仪是专门用来测量物质重量随程序温度变化的一种仪器。因此,利用热重分析仪可以对亚麻籽油在氧化过程中重量的变化进行监测。

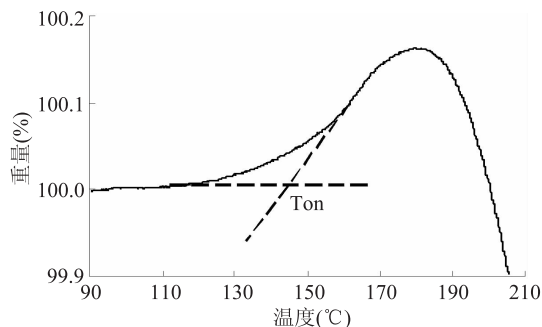


图 2 热重曲线上的氧化起始温度

Fig.2 Onset temperature of oxidation on the TG curve

### 1.4 氧化活化能的计算

亚麻籽油氧化活化能的计算采用 Flynn-Wall-Ozawa 法<sup>[7-8]</sup>。

$$\lg\beta + 0.4567 \left( \frac{E}{RT} \right) = \text{常数} \quad \text{式(1)}$$

$\beta$  代表升温速率,  $E$  为活化能,  $R$  为摩尔气体常

数(8.314J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>),  $T$  为绝对温度。

根据反应程度相同点做出  $\lg\beta - \frac{1}{T}$  图,通过斜率即可求解活化能  $E$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同升温速率对 DSC 曲线的影响

图 3 展示的是亚麻籽油在不同升温速率下的 DSC 曲线。从图中可以看出,升温速率的变化对亚麻籽油 DSC 曲线有显著的影响。随着升温速率的增加,由图 1 所定义的油脂氧化起始温度不断向高温方向移动。在 2℃/min 的升温速率下,亚麻籽油的起始氧化温度为 154.2℃,而在升温速率为 20℃/min 时,亚麻籽油的氧化起始温度为 198.6℃。

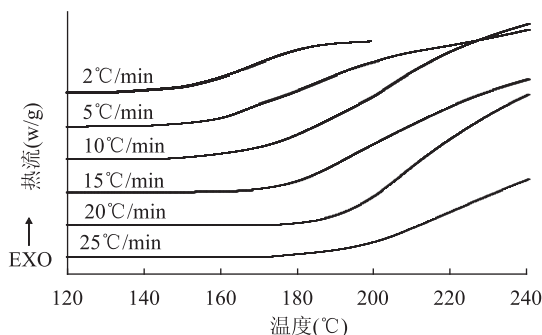


图 3 不同升温速率下的亚麻籽油 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of flaxseed oil at different heating rates

### 2.2 基于 DSC 的动力学求解

图 4 展示的是 DSC 曲线中升温速率  $\lg\beta$  与亚麻籽油氧化起始温度  $1/T_{on}$  之间的关系。从图中可以看出,升温速率  $\lg\beta$  与氧化起始温度  $1/T_{on}$  之间具有很好的线性关系。对图 4 中各点进行回归拟合得出,  $\lg\beta$  与  $1/T_{on}$  之间的关系可以用线性回归方程  $y = -3.5069x + 8.8404$  来表示,决定系数为 0.9954。根据回归方程利用公式(1)对亚麻籽油的氧化进行动力学求解,所得参数如表 1 所示。

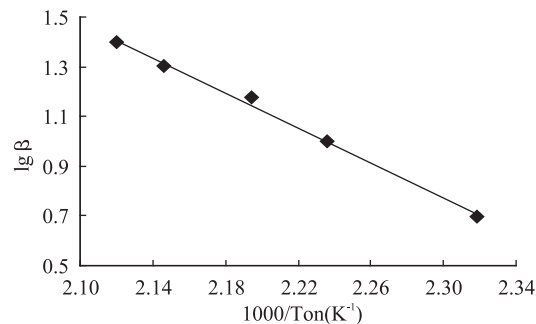


图 4 亚麻籽油氧化起始温度与升温速率的关系(DSC 曲线)

Fig.4 Relationship between onset oxidation temperature and heating rates of flaxseed oil(DSC curve)

通过求解得到亚麻籽油初始氧化活化能为(63.84kJ/mol)。相对于已有的类似研究,亚麻籽油表现出了较低的活化能,如:菜籽油(86.0kJ/mol)、玉米油(88.1kJ/mol)、花生油(99.1 kJ/mol)、芝麻油(88.8 kJ/mol)以及红花油(104.3 kJ/mol)<sup>[9]</sup>。这表明与这些油脂相比,亚麻籽油更容易发生氧化。

表1 亚麻籽油动力学参数计算值(DSC曲线)

Table 1 Values of kinetic parameters of flaxseed oil(DSC curve)

$\beta$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$\lg\beta$	Ton(K)	1000/Ton( $\text{K}^{-1}$ )	E(kJ/mol)	E/RTK( $\text{min}^{-1}$ )	Ln(A)	
5	0.699	431.30	2.319	63.84	17.804	0.206	16.226
10	1.000	447.26	2.236	63.84	17.168	0.384	16.211
15	1.176	455.65	2.195	63.84	16.852	0.555	16.263
20	1.301	465.99	2.146	63.84	16.478	0.707	16.132
25	1.398	471.72	2.120	63.84	16.278	0.863	16.131

表2 亚麻籽油动力学参数计算值(TG曲线)

Table 2 Value of kinetics parameters of flaxseed oil(TG curve)

$\beta$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$\lg\beta$	Ton(K)	1000/Ton( $\text{K}^{-1}$ )	E(kJ/mol)	E/RT	K( $\text{min}^{-1}$ )	Ln(A)
2	0.30	394.12	2.537	69.68	21.265	0.108	19.039
5	0.70	413.86	2.416	69.68	20.251	0.245	18.843
10	1.00	423.29	2.362	69.68	19.800	0.468	19.040
15	1.18	433.00	2.309	69.68	19.356	0.671	18.956
20	1.30	440.41	2.271	69.68	19.030	0.864	18.884
25	1.40	445.26	2.246	69.68	18.823	1.057	18.878

### 2.3 不同升温速率对TG曲线的影响

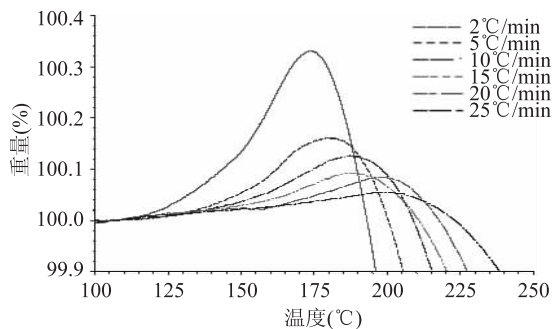


图5 不同升温速率下的亚麻籽油热重曲线

Fig.5 TG curves of flaxseed oil at different heating rates

图5展示的是不同升温速率下亚麻籽油的热重曲线。从图5可以看出,在亚麻籽油热重曲线上,随着温度的增加出现了一个先增加后降低的氧化峰。升温速率的变化对亚麻籽油热重曲线上氧化峰的大小、位置和形状都有显著的影响。随着升温速率的增加氧化峰不断变小,这可能是因为氧化峰是由亚麻籽油氧化吸收氧分子产生的,而过高的升温速率会使亚麻籽油未能充分氧化就已分解。同时,升温速率越大所产生的热滞后现象越严重,因此氧化峰值会不断向高温方向移动。此外,在较低的升温速率下亚麻籽油经过充分氧化,氧化峰比较尖锐,而在较大的升温速率下亚麻籽油尚未充分氧化就已开始分解,氧化峰显得比较平坦。

### 2.4 基于TG的动力学求解

利用公式(1)对亚麻籽油TG曲线上氧化起始温度所反映的动力学进行求解。图6展示的是升温速率 $\lg\beta$ 与TG曲线上氧化起始温度 $1/\text{Ton}$ 之间的关系。对图中各点回归拟合求解得出, $\lg\beta$ 与 $1/\text{Ton}$ 之间的线性回归方程为 $y = -3.8276x + 10.001$ ,决定系数为0.9941。利用回归方程中的斜率求解得出活化能为69.68 kJ/mol。

表2展示的是对TG曲线上的氧化起始温度进

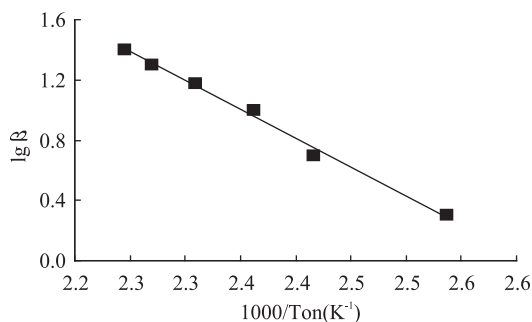


图6 亚麻籽油氧化起始温度与升温速率之间的关系(TG曲线)

Fig.6 Relationship between onset oxidation temperature and heating rates of flaxseed oil(TG curve)

行动力学求解所得到的活化能及相关参数。由表中数据可以看出,在对亚麻籽油的氧化稳定性进行动力学求解时,利用TG曲线上的氧化起始温度和DSC曲线上的氧化起始温度求解得到的活化能具有较好的一致性(63.84kJ/mol和69.68kJ/mol)。这说明TG技术可以替代DSC技术用于测定亚麻籽油的氧化稳定性。

### 3 结论

通过对不同升温速率下亚麻籽油DSC曲线和TG曲线进行测定,发现升温速率对亚麻籽油的氧化初始温度有显著的影响。随着升温速率的增大,DSC曲线和TG曲线上的氧化初始温度均向高温方向移动。对DSC曲线和TG曲线上的氧化初始温度分别进行动力学求解,所得活化能基本一致,这表明TGA技术在检测亚麻籽油的氧化稳定性方面可以作为DSC的一种替代技术。

### 参考文献

- [1]徐国华,袁靖.常用热分析仪器[M].上海:上海科学技术出版社,1990,1-2.
- [2]刘书成,章超桦,洪鹏志.差示扫描量热法对金枪鱼鱼油

(下转第68页)

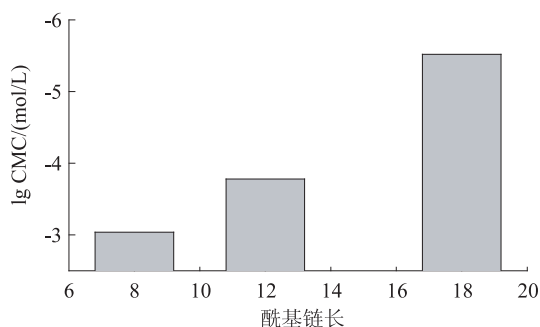


图5 酰基链长对麦芽糖醇脂肪酸单酯 CMC 的影响  
Fig.5 Effect of the acyl chain length on CMC

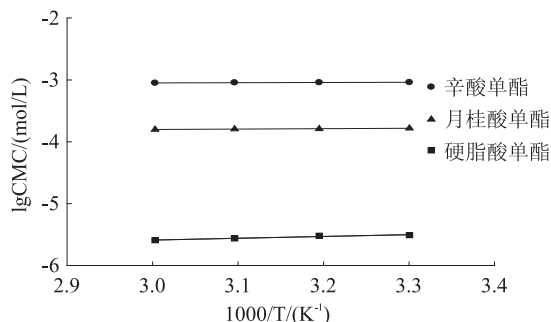


图6 温度对麦芽糖醇脂肪酸单酯 CMC 的影响  
Fig.6 Temperature dependencies of CMC for monoacyl maltitol

纯化后的麦芽糖醇月桂酸单酯经 MS、IR 和 NMR 鉴定其结构。结果显示,酶促反应选择性酯化 6' 位上的羟基,只有少量的 6-O-麦芽糖醇月桂酸单酯生成 (<5%)。麦芽糖醇单酯的表面张力和 CMC 均随温度的升高略有下降,受温度影响不大,这也是优于其他类表面活性剂的表现。酰基链长对麦芽糖醇酯的 CMC 有显著的影响,随酰基碳原子数的增加,CMC 急剧下降。与麦芽糖酯和蔗糖酯比较,麦芽糖醇单酯可有效的降低表面张力和 CMC,是一种优良的表面活性剂。

### 参考文献

[1] 李建成,袁长贵.开发淀粉糖酯正逢时[J].精细化工信息,

(上接第 64 页)

热氧化动力学研究[J].中国油脂,2005,30(9):41-44.

[3] Kowalski B, Ratusz K, Kowalska D, et al. Determination of the oxidative stability of vegetable oils by Differential Scanning Calorimetry and Rancimat measurements[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2004, 106(3): 165-169.

[4] Litwinienko G, Kasprzycka-Guttman T. A DSC study on thermoxidation kinetics of mustard oil[J]. Thermochimica Acta, 1998, 319: 185-191.

[5] Arain S, Sherazi S T H, Bhanger M I, et al. Oxidative stability assessment of Bauhinia purpurea seed oil in comparison to two conventional vegetable oils by differential scanning calorimetry and Rancimat methods [J]. Thermochimica Acta, 2009, 848(1-2): 1-3

2001(10):3-4.

[2] Husband F A, Sarney D B, Barnard M J, et al. Comparison of foaming and interfacial properties of pure sucrose monoaurates, dilaurate and commercial preparations [J]. Food Hydrocolloids, 1998, 12(7): 237-244.

[3] Ferrer M, Soliveri J, Plou J F, et al. Synthesis of sugar esters in solvent mixtures by lipase from Thermomyces lanuginosus and Candida antarctica B, and their antimicrobial properties [J]. Enzyme Microb Technol, 2005, 36(4): 391-398.

[4] 张灏,王振虎,彭冬梅,等.麦芽糖醇脂肪酸酯的酶催化合成及表面张力测定[J].食品科学,2010,31(18):153-156.

[5] 孙月娥,夏文水,陈洁,等.鱼油海藻糖酯的合成与表面性质研究[J].食品工业科技,2009,30(3):290-292.

[6] 刘巧瑜,贾承胜,蒋平平,等.麦芽糖月桂酸酯的分离纯化与结构鉴定[J].食品科学,2007,28(10):464-467.

[7] Piao J, Kishi S, Adachi S. Surface tension of aqueous solutions of 1-O-monoacyl sugar alcohols [J]. Colloids and Surfaces, 2006, 227(1-3): 15-19.

[8] Soultani S, Ognier S, Engasser J M, et al. Comparative study of some surface active properties of fructose esters and commercial sucrose esters [J]. Colloids and Surface A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 227(1-3): 35-44.

[9] Chen J, Kimura Y, Adachi S. Synthesis of linoleoyl disaccharides through lipase-catalyzed condensation and their surface activities [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2005, 100(3): 274-279.

[10] Chaiyasit W, Silvestre M P, McClements D J, et al. Ability of surfactant hydrophobic tail group size to alter lipid oxidation in oil-in-water emulsions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(8): 3077-3080.

[11] 刘巧瑜,张晓鸣.糖酯的表面活性及其在食品加工中的应用[J].食品研究与开发,2010,31(6):189-192.

[12] 王庆辉.蔗糖酯的区域选择性合成、结构分析与物化性能[D].大连:大连理工大学,2008.

[13] Ferrer M, Comelles F, Plou F J, et al. Comparative surface activities of di- and trisaccharide fatty acid esters [J]. Langmuir, 2002, 18(3): 667-673.

[6] Lazarri M, Chiantore O. Drying and oxidative degradation of linseed oil [J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 65(2): 303-313.

[7] Gamlin C D, Dutta N K, Choudhury N R, et al. Evaluation of kinetic parameters of thermal and oxidative decomposition of base oils by conventional, isothermal and modulated TGA, and pressure DSC [J]. Thermochimica Acta, 2002, 392-393: 357-369.

[8] 胡荣祖,史启祯.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2001.65-66.

[9] Tan C P, Che Man Y B, Selamat J, et al. Application of Arrhenius kinetics to evaluate oxidative stability in vegetable oils by isothermal differential scanning calorimetry [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2001, 78(11): 1133-1138.