

山嵛酸酰胺与芥酸酰胺的氧化稳定性研究

吴伟都*, 朱 慧, 李卫群, 王雅琼, 李言郡

(杭州娃哈哈集团有限公司, 浙江省食品生物工程重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: **目的** 研究山嵛酸酰胺与芥酸酰胺的氧化稳定性。**方法** 应用油脂氧化稳定性仪研究山嵛酸酰胺与芥酸酰胺的氧化稳定时间, 并比较光照的影响; 通过红外光谱仪与差示扫描量热仪(differential scanning calorimetry, DSC)研究加速氧化前后红外光谱图与热分析图谱的差异性; 应用 DSC 研究芥酸酰胺在升温-降温-升温过程中的热特性以及山嵛酸酰胺升温过程中的热特性, 并研究光照对样品热特性的影响。**结果** 光照明显影响稳定时间, 对芥酸酰胺的影响则更为敏感; 加速氧化后出现羰基峰, 山嵛酸酰胺在 3300 cm^{-1} 处峰形基本没有变化, 而芥酸酰胺由双峰变为单峰, 山嵛酸酰胺在 700 cm^{-1} 左右峰的强度无明显变化, 而芥酸酰胺峰形明显增强; 光照使芥酸酰胺熔融温度与结晶温度发生改变, 山嵛酸酰胺除了熔融峰之外还有 2 个脂肪酸峰, 光照影响熔融峰峰形。另外在加速氧化后进行热特性测试时, 山嵛酸酰胺与芥酸酰胺熔融峰峰形正常, 但峰值温度略有变化。**结论** 山嵛酸酰胺与芥酸酰胺的油脂氧化稳定性, 可以应用油脂氧化稳定性仪、差示扫描量热仪及红外光谱仪进行评价。

关键词: 山嵛酸酰胺; 芥酸酰胺; 氧化稳定性

Oxidation stability of docosanamide and erucylamide

WU Wei-Du*, ZHU Hui, LI Wei-Qun, WANG Ya-Qiong, LI Yan-Jun

(Key Laboratory of Food and Biological Engineering of Zhejiang Province, Hangzhou Wahaha Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the oxidation stability of docosanamide and erucylamide. **Methods** Oxidation stability time of docosanamide and erucylamide as well as the influence of lighting were studied with Rancimat meter. The differences of infrared spectroscopy and thermal analysis of samples before and after accelerated oxidation with infra-red (IR) and differential scanning calorimetry (DSC) were discussed. The thermal characteristics of erucylamide in heating-cooling-heating procedure and of docosanamide in heating process as well as the effect of lighting were investigated. **Results** The stability time was obviously reduced after lighting and the effect of lighting on erucylamide was more sensitive. The carbonyl group appeared after accelerated oxidation and there was no change of the peak at 3300 cm^{-1} basically for docosanamide while for erucylamide the change from bimodal to single peak occurred. At 700 cm^{-1} , the intensity of peak for docosanamide didn't change apparently while for erucylamide the intensity was enhanced sharply. The melting and crystallization temperature of erucylamide changed owing to the lighting. While for docosanamide apart from the melting peak there were also two fatty acid peaks and the lighting affected the melting peak. In addition, the peak shapes of docosanamide and erucylamide were normal with a little change of peak temperature in the thermal analysis after accelerated oxidation. **Conclusion** The oil oxidation stability of docosanamide and erucylamide can be characterized with Rancimat meter, DSC and IR.

*通讯作者: 吴伟都, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为营养与食品安全。E-mail: wwd@wahaha.com.cn

*Corresponding author: WU Wei-Du, Master, Senior Engineer, Key Laboratory of Food and Biological Engineering of Zhejiang Province, Hangzhou Wahaha Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China. E-mail: wwd@wahaha.com.cn

KEY WORDS: docosanamide; erucylamide; oxidation stability

1 引言

山嵛酸酰胺与芥酸酰胺是非离子表面活性剂, 具有优良的爽滑性和防黏连性, 广泛应用于塑料、工程塑料、医药、化妆品等领域。在聚丙烯(polypropylene)、聚乙烯(polyethylene)中加入山嵛酸酰胺与芥酸酰胺并预混后, 可有效降低聚合物与设备、聚合物与聚合物之间的摩擦力和附着力, 使产品的加工速度和产品质量得到大幅度提升^[1-3]。由于具有长链脂肪酸链, 山嵛酸酰胺与芥酸酰胺在储存过程中不可避免地发生油脂氧化, 从而影响气味敏感产品的风味。因此, 需要在不影响爽滑性能的前提下改善山嵛酸酰胺与芥酸酰胺的氧化稳定性, 使其具有更好的存储稳定性、加工稳定性与灭菌稳定性, 从而达到清爽与稳定性最佳组合。

目前对山嵛酸酰胺与芥酸酰胺的研究主要集中在应用^[4]、合成与改性^[5-12]以及含量测定^[13-15]等方面, 而评价氧化稳定性的报道较少。因此, 本研究应用油脂氧化稳定测定仪、红外光谱仪及差示扫描量热仪研究山嵛酸酰胺与芥酸酰胺的油脂氧化稳定特性、热分析特性及红外光谱图, 并研究光照与加速氧化的影响, 以期为深入研究山嵛酸酰胺与芥酸酰胺的氧化稳定性提供参考。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

山嵛酸酰胺(梯希爱(上海)化成工业发展有限公司, 25 g/瓶, 分析纯); 芥酸酰胺(东京化成工业株式会社, 25 g/瓶, 分析纯)。

Metrohm 743 油脂氧化稳定测定仪(瑞士 Metrohm 公司); PB 1502-S 分析天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司); DSC 1 差示扫描量热仪(瑞士 Mettler-Toledo 公司); Nicolet iN 10 红外光谱仪(美国 Thermo 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 红外扫描

样品扫描速度: 16 次/min; 背景扫描速度: 16 次/min; 分辨率: 4 cm^{-1} ; 采样增益: 1.0; 动镜速度: 0.4747; 光阑: 中分辨率; 检测器: DTGS KBr; 分束器: KBr; 光源: 红外光源。

2.2.2 油脂氧化稳定性测试

设置测试孔温度为 130 $^{\circ}\text{C}$, 空气流速为 20 L/h, 接收杯中加入 60 mL 超纯水并插入测量电极。称取 2.50 g 样品于样品管中, 样品管一头连接空气入口, 另一头连接测量电极, 将样品管插入测试孔中, 开始进行氧化稳定性测试。

2.2.3 差示扫描量热仪的热分析

干燥气流速: 60 mL/min; 40 μL 标准铝坩埚; 样品量: 4 mg; 芥酸酰胺测试程序: 由 25 $^{\circ}\text{C}$ 升至 100 $^{\circ}\text{C}$ (升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 然后由 100 $^{\circ}\text{C}$ 降至 25 $^{\circ}\text{C}$ (降温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 最后由 25 $^{\circ}\text{C}$ 升至 100 $^{\circ}\text{C}$ (升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$); 山嵛酸酰胺测试程序: 由 25 $^{\circ}\text{C}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$ (升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。

3 结果与分析

3.1 油脂氧化前后山嵛酸酰胺与芥酸酰胺的红外光谱图

应用油脂氧化稳定测定仪分别对山嵛酸酰胺与芥酸酰胺进行氧化稳定性测试, 然后将氧化后的样品进行红外光谱分析, 并与未氧化之前的红外光谱图进行对照, 结果如图 1~2。

对于山嵛酸酰胺, 油脂氧化前后红外光谱图差异不大, 主要是油脂氧化之后在 1709 cm^{-1} 处出现峰, 可解释为羰基峰的出现, 可能由于发生油脂氧化过程而产生, 同样, 该峰亦在芥酸酰胺的油脂氧化之后产生。山嵛酸酰胺油脂氧化前后在波数为 3392 cm^{-1} 与 3187 cm^{-1} 基本没有变化, 两峰分别归属为 N-H 的非对称伸缩振动及对称伸缩振动峰, 而芥酸酰胺油脂氧化之前在 3391 cm^{-1} 左右表现为两峰(分别为 3391 cm^{-1} 及 3356 cm^{-1}), 而油脂氧化之后甚至稍一加热即转变为一个峰 3356 cm^{-1} , 而对称伸缩振动峰位置没有变化。究其原因, 可能是 N-H 的非对称伸缩振动与对称伸缩振动有时会表现出双峰, 对于山嵛酸酰胺, 油脂氧化前后均表现为单峰, 对于芥酸酰胺, 非对称伸缩振动峰加热前表现为双峰, 而油脂氧化之后(也包括瞬时加热)表现为单峰。

对于芥酸酰胺, 油脂氧化前后酰胺键峰形差异较小, 但 720 cm^{-1} 与 700 cm^{-1} 处峰形在油脂氧化之后明显增强, 推断可能是芥酸酰胺在油脂氧化过程中由于烯键的邻位即烯丙基上的 3-C 上 H 的丢失形成自由基离子(因为烯丙基上的 3-C 上 H 通常是较为活泼的), 酰胺中-NH₂ 上的 H 作为供氢体提供给 3-C 上的自由基离子, 从而变成-NH·, 然后-NH·与油脂氧化过程中产生的其他自由基(也包括 3-C 上 H 的丢失而形成的自由基离子)结合形成-NHR, 即由原来的伯胺键变成仲胺键, 此结论也与徐芳^[16]、穆同娜^[17]等研究提出的烯丙基在油脂氧化机制中所起的重要作用是一致的。对于山嵛酸酰胺, 由于不存在烯丙基, 因此油脂氧化过程中未出现仲胺键的形成。

3.2 山嵛酸酰胺与芥酸酰胺的氧化稳定性

山嵛酸酰胺与芥酸酰胺具有长链脂肪酸结构, 尽管

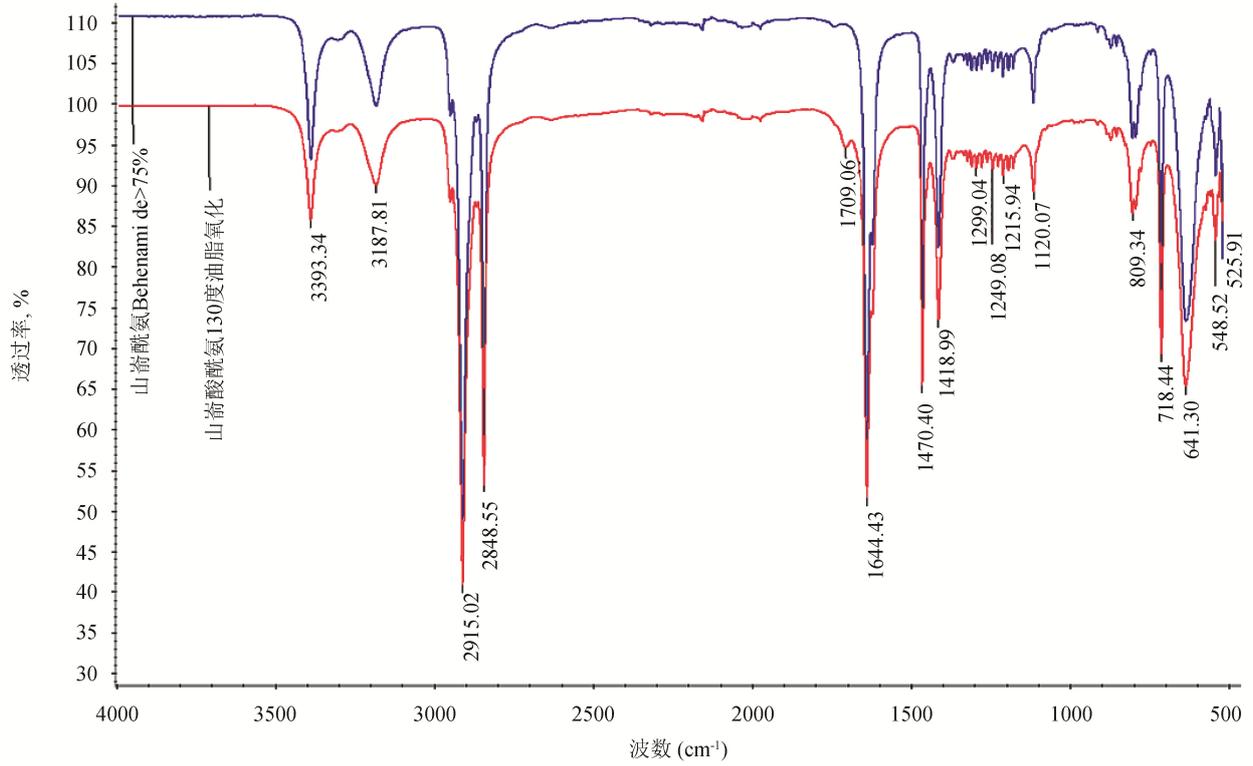


图 1 油脂氧化前后山前酰胺的红外光谱图

Fig. 1 Infra-red spectrogram of docosamide before and after oil oxidation

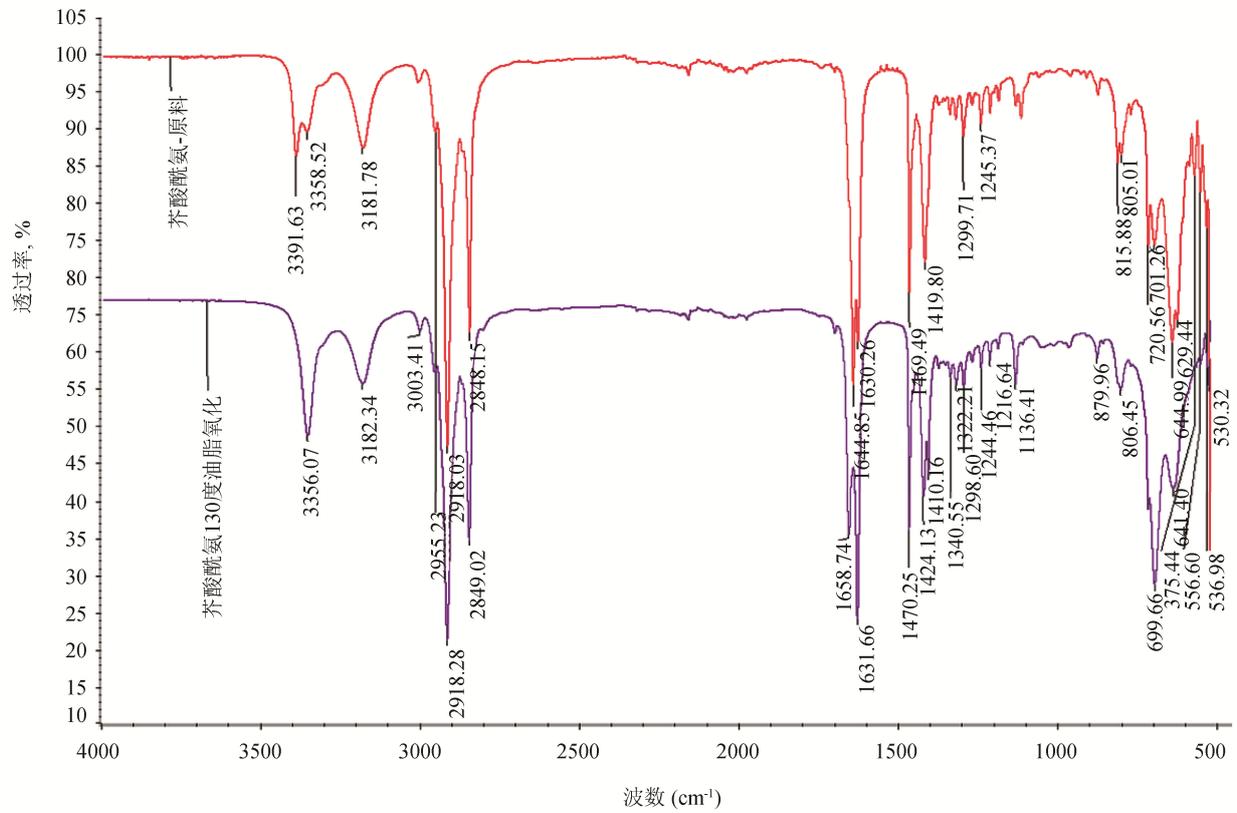


图 2 油脂氧化前后芥酸酰胺的红外光谱图

Fig. 2 Infra-red spectrogram of erucylamide before and after oil oxidation

进行了酰胺化, 但仍表现出油脂氧化特性, 以芥酸酰胺为例, 其典型的油脂氧化曲线如图 3。在第一阶段即诱导期, 样品缓慢吸收氧气形成过氧化物, 在第二阶段发生变质, 在氧气迅速吸收形成过氧化物的同时由于高温的影响迅速分解, 使醛、酮及低级脂肪酸等产物产生, 进而引起不正常气味的出现。根据氧化过程中产生的挥发性酸的分解产物 (主要是甲酸、乙酸) 的电导率曲线的二阶导数的最大值从而计算出氧化稳定时间, 在本研究中以 h 计。

应用油脂氧化稳定测定仪对山嵛酸酰胺与芥酸酰胺进行油脂氧化性能测试, 并研究光照对样品油脂氧化性能的影响, 结果如表 1。从表 1 可知, 采用油脂氧化测定仪进行双试验测试具有较好的重复性。另外, 芥酸酰胺光照前的油脂氧化稳定时间明显长于山嵛酸酰胺, 光照使稳定时间明显减小; 对于芥酸酰胺, 可能由于存在烯键使光照的影响更为敏感, 在光照下明显发生油脂氧化, 使得稳定时间检测不出。

3.3 山嵛酸酰胺与芥酸酰胺的热分析特性

应用差示扫描量热仪对芥酸酰胺进行升温-降温-升温过程中的热特性测试, 并研究光照对样品热特性的影响; 另外, 研究山嵛酸酰胺升温过程中的热特性测试, 同样比较光照对样品热特性的影响, 结果如图 4-5。

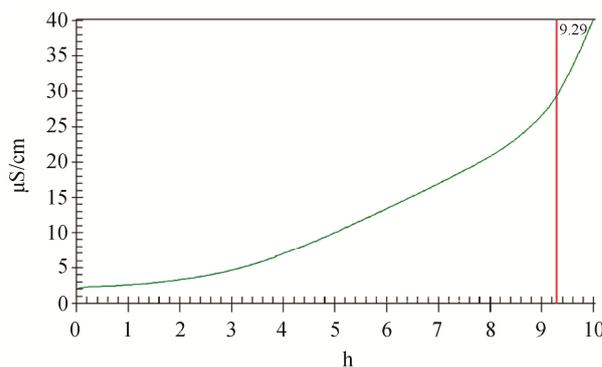


图 3 芥酸酰胺的典型的油脂氧化图谱
Fig.3 Typical oil oxidation curve of erucylamide

表 1 光照对山嵛酸酰胺与芥酸酰胺油脂氧化稳定时间的影响 (n=2)

Table 1 Effect of lighting on the oxidative stability time of docosanamide and erucylamide (n=2)

样品	新鲜无光照	经光照处理
山嵛酸酰胺	1.03 h, 1.26 h	0.37 h, 0.55 h
芥酸酰胺	9.94 h, 9.29 h	n.d.

注: 每个样品分别进行双试验, n.d.表示样品已发生明显的油脂氧化, 检测不出稳定时间; 光照条件: 日光照射, 光照时间为 1 个月。

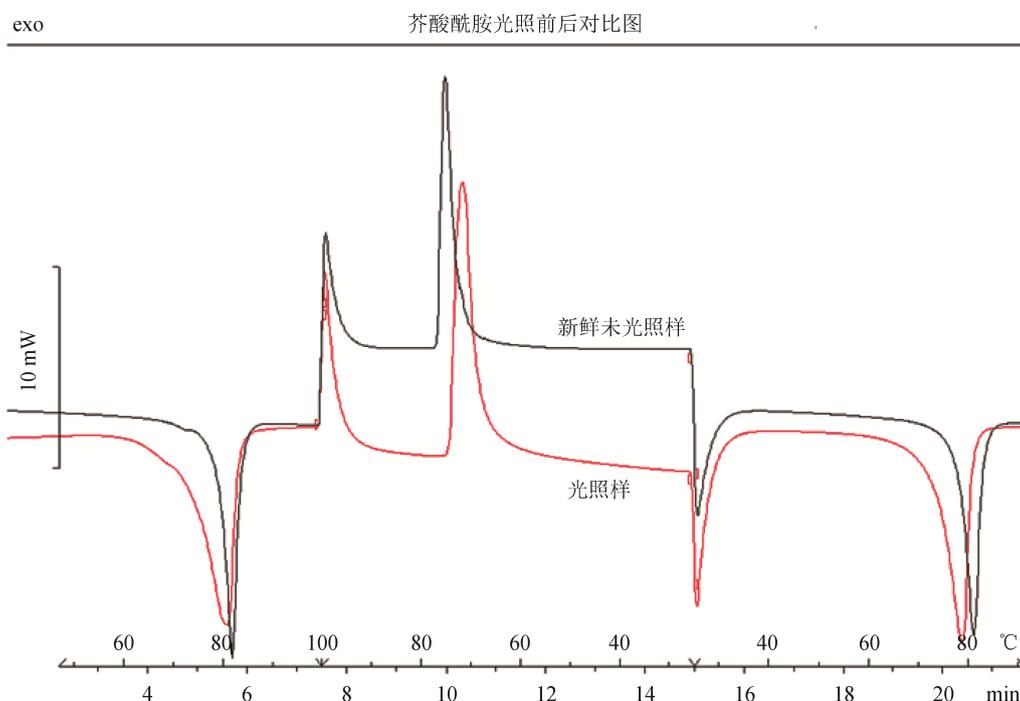


图 4 光照对芥酸酰胺热分析特性的影响
Fig. 4 Effect of lighting on the thermal properties of erucylamide

从图 4 可知, 芥酸酰胺第一次加热后冷却过程中形成的结晶温度明显低于此前升温过程中形成的熔融温度, 当再次加热时形成的熔融温度亦低于第一次升温过程中形成的熔融温度, 光照样较新鲜未光照样而言, 温度改变情况更为明显; 另外, 升温-降温-升温过程中光照样的熔融峰与结晶峰的峰值温度均低于新鲜未光照样, 结果如表 2。由表 2 可知, 光照使芥酸酰胺发生氧化, 明显影响其热分析特性, 使熔融温度与结晶温度发生明显改变。另外, 对于新鲜未光照样在第一次升温过程中的熔融峰形成之前存在小的肩峰, 而光照样并未明显出现, 但在再次加热过程中小的肩峰亦消失。

从图 5 可知, 加热过程中山嵛酸酰胺除了正常的熔融峰之外, 在 35~65 °C 还有 2 个脂肪酸峰, 光照影响熔融峰峰形, 在 107 °C 附近分裂为 2 个峰, 究其原因, 可能是在单线激发态氧的作用下形成了不同结构的氢过氧化物^[17], 但光照对峰的位置影响不明显。

对比图 4 与图 5 新鲜的芥酸酰胺与山嵛酸酰胺的熔融峰形, 根据图 6, 芥酸酰胺与山嵛酸酰胺在加速氧化后进行热特性测试时, 熔融峰峰形正常, 但峰值温度略有变化, 芥酸酰胺向低的方向移动, 而山嵛酸酰胺向高的方向移动, 此原因有待进一步的研究与探讨。另外, 经过油脂氧化后山嵛酸酰胺在 35~55 °C 处形成一个较宽的峰, 而芥酸酰胺熔融峰形成之前的小肩峰则消失。

4 结 论

芥酸酰胺与山嵛酸酰胺表现出油脂特性, 其油脂氧化特性受到加热或光照的影响。通过油脂氧化稳定性仪、红外光谱仪及差示扫描量热仪可以表征芥酸酰胺与山嵛酸酰胺的氧化特性, 如油脂氧化稳定时间的长短、加热或光照对红外光谱图中官能团峰形或峰强度的影响、熔融或结晶温度的改变以及峰形的改变等。

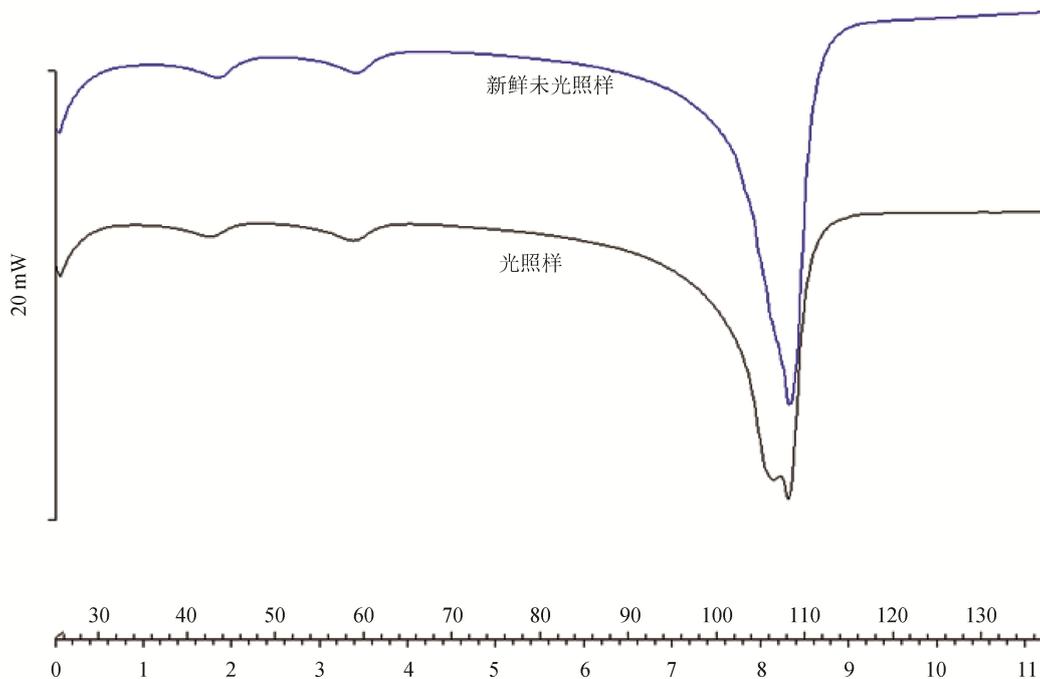


图 5 光照对山嵛酸酰胺热分析特性的影响

Fig. 5 Effect of lighting on the thermal properties of docosanamide

表 2 光照对芥酸酰胺在升温-降温-升温过程中热分析特性的影响

Table 2 Effect of lighting on the thermal properties of erucylamide in the period of heating-cooling-heating

样品	第一次升温过程中熔融峰/°C	第一次降温过程中结晶峰/°C	第二次升温过程中熔融峰/°C
光照样	80.40	72.62	78.17
新鲜未光照	80.85	76.38	80.26

注: 光照条件: 日光照射, 光照时间为 1 个月。

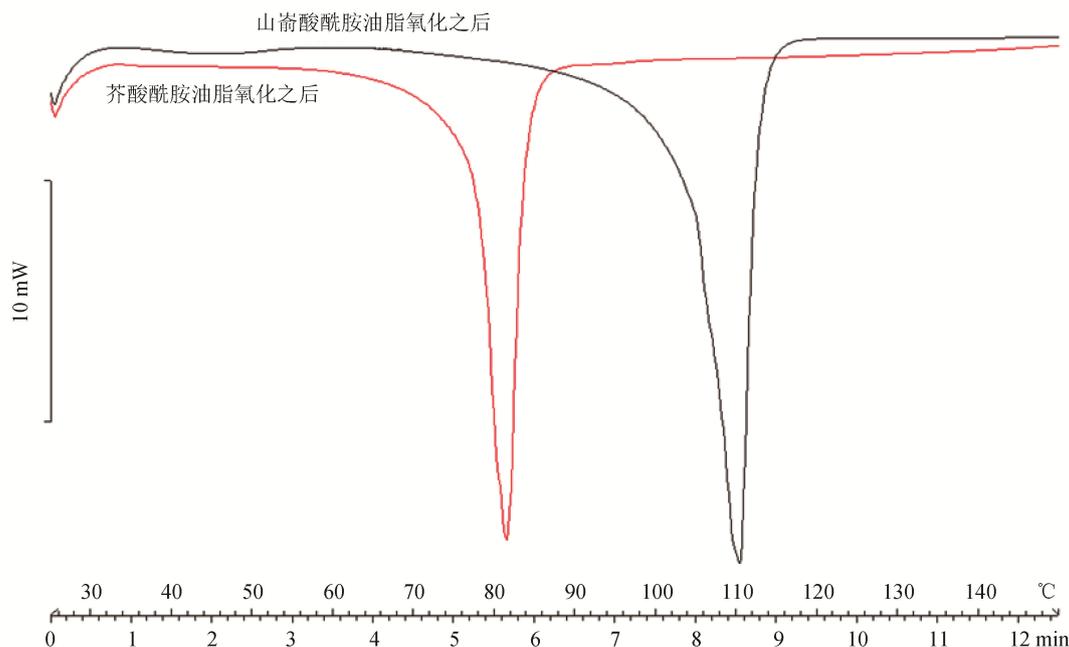


图 6 油脂氧化对芥酸酰胺与山嵛酸酰胺热分析特性的影响

Fig. 6 Effect of oil oxidation on the thermal properties of erucylamide and docosanamide

参考文献

- 常致成. 芥酸及其衍生产品的开发应用[J]. 日用化学工业, 2000, 30(6): 26-30.
Chang ZC. The development application of erucic acid and its 13 derivative products [J]. China Surfact Deterg Cosmet, 2000, 30(6): 26-30.
- 王宗卫, 陈卫. 新型开口爽滑剂在塑料薄膜中的应用[J]. 中国包装, 2004, 24(5): 69-69.
Wang ZW, Chen W. The application of a new type of opening and slipping agent in plastic film [J]. China Packag, 2004, 24(5): 69-69.
- 颜杰. 芥酸酰胺的生产工艺研究[J]. 四川轻化工学院学报, 1997, 10(3): 6-9.
Yan J. Study on production process of erucamide [J]. J Sichuan Inst Light Ind Chem Technol, 1997, 10(3): 6-9.
- 廖常聪. 芥酸酰胺制法及其应用[J]. 粮食与油脂, 1993, (3): 47-50.
Liao CC. The preparation and application of erucamide [J]. Cereals Oils, 1993, (3): 47-50.
- 黄少烈, 梁成满, 朱宝璋. 分子蒸馏法提纯芥酸酰胺[J]. 精细化工, 2005, 22(4): 272-273, 286.
Huang SL, Liang CM, Zhu BZ. Purification of erucamide by molecular distillation [J]. Fine Chem, 2005, 22(4): 272-273, 286.
- 于洪江, 刘玉, 肖志海. 芥酸酰胺丙基羟基磺基甜菜碱的合成及性能研究[J]. 日用化学工业, 2014, 44(1): 19-22.
Yu HJ, Liu Y, Xiao ZH. Synthesis and properties of erucylamidopropyl hydroxysulfobetaine [J]. China Surfact Deterg Cosmet, 2014, 44(1): 19-22.
- 何祖慧, 王继宇, 刘勇, 等. 芥酸酰胺丙基羟基磺基甜菜碱的合成及其表面活性[J]. 合成化学, 2013, 21(4): 488-490.
He ZH, Wang YJ, Liu Y, *et al.* Synthesis and surface activity of erucylamidopropyl hydroxysulfobetaine [J]. Chin J Synth Chem, 2013, 21(4): 488-490.
- 杨鑫莉, 胡生泳. 芥酸酰胺的研制[J]. 精细石油化工, 2000, (3): 7-9.
Yang XL, Hu SY. The preparation of erucamide [J]. Spec Petrochem, 2000, (3): 7-9.
- 鲁建民, 李和. 芥酸常压催化氢化制取山嵛酸[J]. 中国油脂, 1997, 22(5): 57-58.
Lu JM, Li H. Preparation of behenic acid by atmospheric catalytic hydrogenation with erucic acid [J]. China Oils Fats, 1997, 22(5): 57-58.
- 陈天祥, 吴邦信. 菜籽油直接氨解制芥酸酰胺研究[J]. 贵州化工, 1997, (1): 12-14.
Chen TX, Wu BX. Study on preparation of erucamide with rapeseed oil by direct ammonolysis [J]. Guizhou Chem Ind, 1997, (1): 12-14.
- 江勇, 王兴国, 孙冀平. 芥酸及其衍生物制取[J]. 粮食与油脂, 2002, 30(3): 30-32.
Jiang Y, Wang XG, Sun JP. Preparation of docosenoic acid and its derivatives [J]. Cereals Oils, 2002, 30(3): 30-32.
- 袁萍, 毛金成, 陆林华, 等. 芥酸酰胺丙基阳离子型黏弹表面活性剂的合成及其性能[J]. 石油化工, 2014, 43(7): 811-815.
Yuan P, Mao JC, Lu LH, *et al.* Synthesis and properties of viscoelastic erucylamide propyl cationic surfactants [J]. Petrochem Technol, 2014, 43(7): 811-815.
- 郝萍, 王海, 韩晓昱, 等. 用气相色谱法测定高密度聚乙烯中爽滑剂芥酸酰胺的含量[J]. 石油技术与应用, 2013, 31(1): 71-73.
Hao P, Wang H, Han XY, *et al.* Determination of content of slipping agent erucic amide in high density polyethylene by gas chromatography [J]. Petrochem Technol Appl, 2013, 31(1): 71-73.

[14] 邵田华. 化学法测定脂肪酸酰胺含量的研究[J]. 江西化工, 2002, (1): 45-47.

Shao TH. Study on the determination of fatty acid amide by chemical method [J]. Jiangxi Chem Ind, 2002, (1): 45-47.

[15] 于文涛, 金明杰, 李艳. GC-MS 直接测定芥酸酰胺[J]. 分析试验, 2009, 28(2): 120-122.

Yu WT, Jin MJ, Li Y. Determination of erucic amide by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal, 2009, 28(2): 120-122.

[16] 徐芳, 卢立新. 油脂氧化机理及含油脂食品抗氧化包装研究进展[J]. 包装工程, 2008, 29(6): 23-26.

Xu F, Lu LX. Research progress on the oil anti-oxidation mechanism and anti-oxidation packaging of fatty food [J]. Packag Eng, 2008, 29(6): 23-26.

[17] 穆同娜, 张惠, 景全荣. 油脂的氧化机理及天然抗氧化物的简介[J]. 食品科学, 2004, 25(z1): 241-244.

Mu TN, Zhang H, Jin QR. Oxidation mechanism of oil and introduction of natural anti-oxidation [J]. Food Sci, 2004, 25(z1): 241-244.

(责任编辑: 姚菲)

作者简介



吴伟都, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: wwd@wahaha.com.cn