

巴西棕榈蜡和单甘酯复对比对高油酸葵花籽油凝胶油结构和特性的影响

苏丽娜, 陈 岚, 岳程程, 苏 爽, 崔晓彤, 肖志刚

Effects of Compound Ratio of Carnuba Wax and Monoglyceride on the Structure and Properties of High-oleic Sunflower Oil Oleogels

SU Lina, CHEN Lan, YUE Chengcheng, SU Shuang, CUI Xiaotong, and XIAO Zhigang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022040131>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同种类凝胶因子对芝麻油基凝胶油特性的影响

Effects of Different Gel Factors on the Properties of Seseame Oil-based Oleogels

食品工业科技. 2021, 42(2): 1-5,11

响应面法优化棕榈油基焙烤专用脱模剂制备工艺及其脱模特性

Optimization for preparation process of palm olein-based special baking release agent by response surface methodology and its mold release activity

食品工业科技. 2017(12): 207-213

葵花籽油中吡嗪类风味化合物形成机理的研究进展

Formation Mechanism of Pyrazine Compounds in the Sunflower Oil

食品工业科技. 2020, 41(2): 330-335,344

单甘酯对冷冻鱼面品质的影响

Effect of monoglyceride on the freeze-thaw stability of the frozen fish noodles

食品工业科技. 2017(10): 323-325

磷脂与食品中蛋白质相互作用机制及对蛋白质特性的影响研究进展

Interaction Mechanism between Phospholipids and Food Proteins and Effect on Protein Properties: A Review

食品工业科技. 2020, 41(17): 345-351

小黄鱼内脏油的提取及其棕榈酸甘油酯低温结晶富集工艺的研究

Extraction of Visceral Oil from Yellow Croaker and Mass Transfer Modeling of Its Palmitic Acid Enrichment by Low Temperature Crystallization

食品工业科技. 2020, 41(19): 219-225



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

苏丽娜, 陈岚, 岳程程, 等. 巴西棕榈蜡和单甘酯复对比对高油酸葵花籽油凝胶油结构和特性的影响 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(1): 128–135. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040131

SU Lina, CHEN Lan, YUE Chengcheng, et al. Effects of Compound Ratio of Carnauba Wax and Monoglyceride on the Structure and Properties of High-oleic Sunflower Oil Oleogels[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(1): 128–135. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040131

· 研究与探讨 ·

巴西棕榈蜡和单甘酯复对比对高油酸葵花籽油凝胶油结构和特性的影响

苏丽娜¹, 陈 岚¹, 岳程程¹, 苏 爽¹, 崔晓彤^{2,*}, 肖志刚^{1,2,*}

(1. 沈阳师范大学粮食学院, 辽宁沈阳 110034;

2. 沈阳农业大学食品学院, 辽宁沈阳 110866)

摘 要: 以高油酸葵花籽油为基料油, 通过向其添加不同质量比的凝胶剂巴西棕榈蜡 (carnauba wax, CW) 与单甘酯 (monoglyceride, MG) 制备凝胶油。固定凝胶剂浓度为 5%, 探讨不同 CW 与 MG 的复对比对制备的高油酸葵花籽油凝胶油微观形态、凝胶晶型、热力学性质、硬度、持油性以及固体脂肪含量 (solid fat content, SFC) 的影响。结果表明: MG 没有影响 CW 的熔化行为, 二者没有形成共结晶, 出现了偏晶现象, 当 CW 与 MG 复配比为 9:1 时, MG 晶体的存在促进了 CW 的结晶, 同时 CW 的存在会抑制 MG 晶体的多晶态转变, 提高体系的储藏稳定性; 少量 MG 的加入显著降低了 CW 凝胶油的硬度 ($P<0.05$), 当二者复配比为 5:5 并随着 MG 含量的增多和 CW 含量的减少, 体系硬度显著增大 ($P<0.05$), 在 1:9 时达到最大硬度 137.33 g; MG 的加入显著提高了 CW 凝胶油的持油性 ($P<0.05$), 二者复配比为 5:5 时体系持油性最佳达到 100%; CW 与 MG 复配比为 3:7 时凝胶油在 30~37.5 °C 的 SFC 明显低于 CW 和 MG 凝胶油, 此时 MG 的加入对体系口感的改善起到了正向作用。

关键词: 凝胶油, 巴西棕榈蜡, 单甘酯, 互作机理, 固体脂肪含量

中图分类号: TS221

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)01-0128-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040131



本文网刊:

Effects of Compound Ratio of Carnauba Wax and Monoglyceride on the Structure and Properties of High-oleic Sunflower Oil Oleogels

SU Lina¹, CHEN Lan¹, YUE Chengcheng¹, SU Shuang¹, CUI Xiaotong^{2,*}, XIAO Zhigang^{1,2,*}

(1. College of Grain Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China;

2. College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

Abstract: Oleogels were prepared by adding different mass ratios of carnauba wax (CW) and monoglyceride (MG) to high-oleic sunflower oil as oil phase. The oleogelator concentration was fixed at 5%, and the effects of different CW and MG mass ratios on the microstructure, X-ray diffraction (XRD) pattern, thermodynamic properties, hardness, oil binding capacity and solid fat content (SFC) of high-oleic sunflower oil oleogels were investigated. The results showed that MG had no effect on the melting behavior of CW, they did not form co-crystallization and appear monotectic behavior. When the mass ratio was 9:1, the presence of MG crystal promoted the crystallization of CW, and the presence of CW inhibited the polycrystalline transition of MG crystal and improved the storage stability of the system. The hardness of CW oleogels was significantly decreased by the addition of a small amount of MG ($P<0.05$). When the mass ratio was 5:5, the hardness of the system increased significantly with the MG content increasing and the CW content decreasing ($P<0.05$), reaching the maximum hardness of 137.33 g at 1:9. The addition of MG could significantly improve the oil binding capacity of CW

收稿日期: 2022-04-13

基金项目: 辽宁特聘教授课题项目 (500-41800401)。

作者简介: 苏丽娜 (1996-), 女, 硕士, 研究方向: 植物油凝胶的构建及其机理探究, E-mail: 2402897204@qq.com。

* 通信作者: 崔晓彤 (1992-), 女, 博士, 研究方向: 植物油凝胶机理探究及其在食品中的应用, E-mail: cuixtsy@163.com。

肖志刚 (1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 粮食油脂及植物蛋白工程, E-mail: zhigang_xiao@126.com。

oleogels ($P<0.05$), and the oil binding capacity of the system reached 100% when the mass ratio of CW to MG was 5:5. When the ratio of CW to MG was 3:7, the SFC of oleogels at 30~37.5 °C was significantly lower than that of CW and MG oleogels. At this time, the addition of MG had a positive effect on the improvement of the system taste.

Key words: oleogels; carnauba wax (CW); monoglyceride (MG); interaction mechanism; solid fat content (SFC)

油脂是人们日常饮食中不可或缺的一部分,作为重要的能量来源、脂溶性维生素的溶剂以及风味物质的载体,在食品工业和日常膳食中都有重要的地位^[1]。我国是世界上最大的食品专用油脂(如焙烤专用油脂、冰激凌专用油脂等塑性脂肪)消费国^[2]。塑性脂肪通常经过植物油氢化或酯交换方式获得,具有调控质构特性的功能,可赋予食品独特的风味、口感和功能性^[3],常被用于焙烤食品、冰淇淋、糖果馅料、巧克力酱等食品中。然而,不彻底的氢化过程会产生对人体有害的反式脂肪酸,传统塑性脂肪中还含有较多的饱和脂肪酸,在流行病学研究中,反式脂肪酸和饱和脂肪酸会引发心血管疾病^[4]。油脂凝胶化从技术上实现了“零反式、低饱和”塑性脂肪替代品的制备,作为更健康的油脂产品,凝胶油成为了食品专用油脂研究的一个热点。凝胶油是一种以液态植物油为连续相,加入少量凝胶剂加热搅拌至完全溶解,再经冷却凝固形成的有机凝胶体系^[5]。凝胶剂通过特定的加工条件在晶体、胶束、聚集体或纤维中自组装成三维网络并将液态油固定其中,最终形成热可逆、半固体、可束缚液体油流动的凝胶体系^[6]。目前常见的凝胶剂包括天然蜡^[7]、单甘酯^[8]、植物甾醇^[9]、神经酰胺和卵磷脂^[10]、植物甾醇和谷维素混合物^[11]、乙基纤维素^[12]、羟丙基甲基纤维素^[13]等。

天然蜡能在较低的浓度下使液态植物油凝胶化,是较为优良的凝胶剂,因其良好的凝胶性而得到广泛研究^[14]。研究发现,天然蜡制备的凝胶油存在硬度过硬的问题^[15],天然蜡相对较高的熔点也可能会对凝胶油的质构性能产生不利影响,同时蜡质口感也导致消费者对天然蜡制备凝胶油的接受度并不高,这都限制其作为塑性脂肪替代品的应用^[16]。巴西棕榈蜡(carnauba wax, CW)来源于巴西棕榈树的叶片,蜡酯是其主要的化学成分(超过 60%)^[17-18],粘性小,弹性强,是优良的油脂凝胶剂^[19]。但研究表明,CW 制备的凝胶油具有相对较低的持油性,在食品专用油脂如人造黄油和起酥油的使用中容易出现油相的析出,进而影响使用和食用品质^[18],可以考虑将 CW 与其他类型的凝胶剂进行复配来改善天然蜡基凝胶油。单硬脂酸甘油酯(monoglyceride, MG)是食品中广泛使用的乳化剂,也是常用的低分子量油脂凝胶剂,作为食品中良好的乳化剂和食品添加剂,它可赋予食品在凝胶油方面更多的可能性^[20]。已有研究利用 CW 和 MG 两种不同类型的凝胶剂分别制备了凝胶油,两种凝胶油均具有良好的氧化稳定性和热性能,与市售人造黄油品质相当^[21],杨帅帅等^[22]研究了 CW 和棕榈酸单甘酯(monopalmitate, MP)的比例对凝胶油

热性质和结晶动力学的影响,MP-CW 作为复合凝胶剂使用时,对凝胶的热性质和结晶过程的影响不是二者单个作用的简单叠加,而是在凝胶形成的过程中 MP 和 CW 产生了相互作用,Li 等^[23]的研究也表明 MG 和天然蜡之间具有协同效应,可以改善凝胶油的性能,但以上研究均没有讨论复合凝胶剂比例对凝胶油固体脂肪含量(solid fat content, SFC)的影响, SFC 是评价食品专用油脂产品功能特性的重要指标之一,为进一步丰富天然蜡-单甘酯凝胶油的研究,本实验选取 CW 和 MG 作为凝胶剂制备凝胶油进行研究。

本实验将 CW 和 MG 按照一定比例添加到高油酸葵花籽油中,通过一定的加工过程使高油酸葵花籽油形成具有一定塑性的凝胶油,探讨不同 CW 与 MG 的复配比对高油酸葵花籽油凝胶油微观形态、凝胶晶型、热力学性质、硬度、持油性以及 SFC 的影响。初步探究两种凝胶剂复配使用时对凝胶油的结构和性质的变化规律,为天然蜡-单甘酯凝胶油在食品专用油脂如人造奶油和起酥油中的应用提供理论参考,以期研发出更加符合食品专用油脂产品性质和功能的凝胶油产品。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

高油酸葵花籽油(每 100 g 液态油含单不饱和脂肪酸 82 g) 九三粮油工业集团有限公司;巴西棕榈蜡(食品级)、单硬脂酸甘油酯(食品级,单酯含量 98%) 山东优索化工科技有限公司;

JD2000-2L 电子天平 沈阳龙腾电子有限公司;RT10 多点恒温磁力搅拌器 德国 IKA 公司;Avanti-J 高效离心机 美国贝克曼库尔特公司;Q2000 差示扫描量热仪 美国 TA;CT-III 4500 质构仪 美国博勒飞公司;BX50F-3 光学显微镜 日本奥林帕斯公司;MPDDY2094X X-射线衍射仪 荷兰帕纳科公司;AP07R-20-AA2Y 恒温制冷水浴 美国 Polyscience;Minispec120/100RTS 脉冲核磁共振仪 德国 Bruke 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 凝胶油的制备 凝胶油的制备参考了史逸飞等^[24]的方法并稍作修改,CW 和 MG 复配比例的选择参考了杨帅帅等^[22]的研究并略作调整:在样品瓶中称取 10 g 的高油酸葵花籽油,加入 0.5 g(占油相质量 5%)的 CW 和 MG 混合物($m_{CW}:m_{MG}=10:0$ 、 $9:1$ 、 $7:3$ 、 $5:5$ 、 $3:7$ 、 $1:9$ 、 $0:10$)作为凝胶剂。将样品瓶置于 100 °C 恒温磁力搅拌器,加热搅拌至凝胶剂在油相中完全溶解,室温冷却后将样品瓶转移至 5 °C 冰箱中至少冷藏 48 h 进行后续操作。

1.2.2 微观形态分析 采用光学显微镜对凝胶油的微观结构进行观察。取适量熔融的凝胶油样品点涂于载玻片上, 盖上盖玻片, 使样品均匀分布, 放大 400 倍对凝胶油结晶形态进行观察, 并获取形态学照片^[15], 使用 Image J 软件进行图像处理。

1.2.3 晶型分析 采用 X-射线衍射法(X-ray diffraction, XRD)对凝胶油晶型进行分析。测试条件: 测试温度 25 ℃, 铜靶(电压 40 kV, 电流 40 mA), 狭缝宽度 1.0 mm, 接受狭缝 0.1 mm, 扫描速率 4°/min, 扫描范围 0~30°。数据处理和分析使用 MDI Jade 6.0 软件。

1.2.4 热力学性质测定 采用差示扫描量热法(DSC)进行热力学分析, 称取 3~5 mg 凝胶油样品置于专用铝制坩埚中, 并以空白坩埚作为对照。首先将样品在 100 ℃ 下保持 10 min 直至样品完全熔化以消除晶体记忆, 随后以 10 ℃/min 冷却至 0 ℃, 分析样品的结晶行为; 将样品在 0 ℃ 下保持 10 min 达到平衡, 然后在 10 ℃/min 下加热到 100 ℃, 分析其熔化行为。

1.2.5 硬度测定 采用直径为 1 cm 的探头(TA11/1000), 以 1 mm/s 的恒定速度压入凝胶油样品, 触发点负载为 1 g, 下压深度 5 mm。硬度值取最大穿透力值, 每个样品进行 3 次重复实验, 数据取平均值。

1.2.6 持油性测定 称取 1.5 mL 离心管的质量, 记为 A; 称取 1 g 左右熔融状态的凝胶油样品于称重后的离心管中, 将离心管于 5 ℃ 冰箱中冷藏 24 h, 记整体质量为 B; 冷藏后以 10000 r/min 的速度在室温环境下离心 15 min, 将离心后的试管取出, 倒置于滤纸上, 使析出的油脂充分被滤纸吸收, 记样品和试管整体重量为 C。持油率根据以下公式计算得出, 重复测定 6 次, 数据取平均值^[25]。

$$\text{析油率}(\%) = \frac{(B-A)-(C-A)}{(B-A)} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

$$\text{持油率}(\%) = 100 - \text{析油率} \quad \text{式(2)}$$

式中: A 为空离心管的质量, g; B 为离心前凝胶油样品及离心管的总质量, g; C 为离心后凝胶油样品及离心管的总质量, g。

1.2.7 SFC 测定 将样品移至外径为 10 mm 的核磁共振管中, 高度约为 4 cm。每个样品在 90 ℃ 下保持 30 min 消除晶体记忆, 然后转移至 0 ℃ 恒温箱中, 在该温度下保持 90 min, 以保证样品完全固化, 随后在 10、20、30、32.5、35、37.5、40、50、60、70、80 ℃ 温度下放置 30 min 并依次测量其 SFC, 重复测定 3 次, 数据取平均值。

1.3 数据分析

采用 SPSS 23.0 软件和 Origin 9.0 对实验数据进行处理和作图。实验结果基于至少 3 次独立样品测定, 结果表示为平均值±标准差, 显著性分析使用 Tukey 法, 置信水平区间为 95%。

2 结果与分析

2.1 不同 CW 与 MG 复对比对凝胶油微观形态的影响

由图 1 可以看出, 仅由 CW 制备的凝胶油呈现放射状的球状晶体, 而仅由 MG 制备的凝胶油形成了舒展且密集的长针状晶体网络, 研究表明长枝状结构可以很好地使晶体之间交联形成三维网络结构, 从而截留更多的液态油脂^[26-27], 这与 Li 等^[8]得到的结果相似。CW 与 MG 的复合使用明显改变了凝胶油的微观晶体形态, CW 与 MG 质量比为 9:1、7:3、5:5 和 3:7 时, 体系出现明显的晶体聚集现象, 且随着 MG 代替 CW 含量的增加这种聚集状态愈发明显。当体系 MG 含量较少即 CW 与 MG 质量比为 9:1 时, 结晶形态以 CW 为主导。与单一的 CW 凝胶油和 MG 凝胶油相比, 将 CW 与 MG 复合可以得到更为致密的晶体网络, 凝胶体系结构的一致性得到提高, 推测可能对体系的质构特性产生影响, 这与 Li 等^[23]得到的结论一致。微观结果表明, CW 和 MG 两种凝胶剂并非独立存在, 二者会相互影响彼此的结晶形态, 凝胶油晶体的形成和形状与凝胶剂的类型和配比有关。

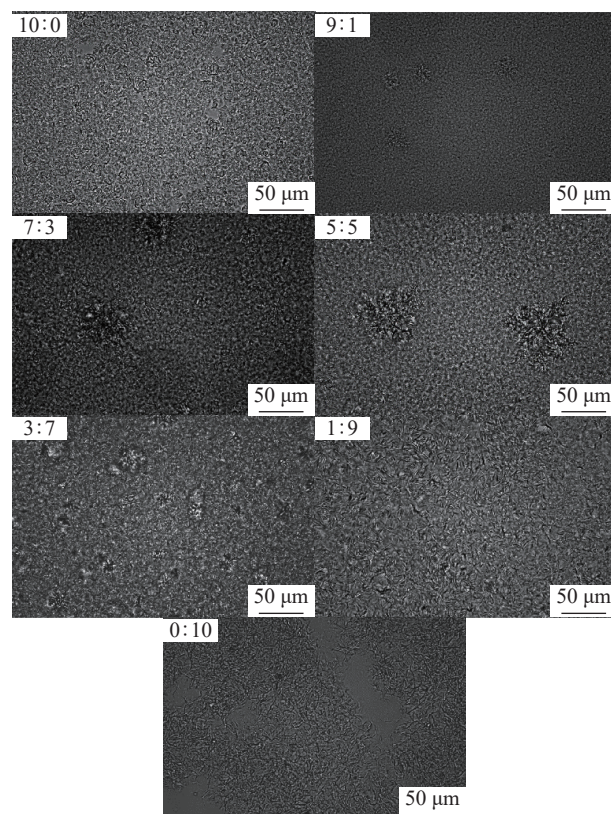


图 1 不同凝胶剂复配比例下凝胶油的微观形态

Fig.1 Microstructures of oleogels produced with different mass ratios of CW and MG

注: 各图中比例分别为 CW 与 MG 的质量比, 图 2~图 5、图 8 同。

2.2 不同 CW 与 MG 复对比对凝胶油晶型的影响

XRD 分析常用于研究油脂的同质多晶现象, 可获得脂链的堆积情况^[28], 短间距 d 值指的是两个衍射晶体平面之间的间距, 每种类型的晶体都具有其特

定的 d 值^[29]。一般来说,短间距在 0.42 nm 处为 α 型晶体的特征峰,0.38 和 0.42 nm 附近强衍射峰为 β' 型晶体的特征峰,0.46 nm 附近强衍射峰为 β 型晶体的特征峰^[30]。有研究表明,对于人造黄油和可涂抹型脂肪制品来说, β' 型脂肪晶体的多态形式在凝胶油分散性、光滑的质地、最佳的熔化性和良好的口感方面是首选的,而 β 型晶体则在巧克力和烘培起酥油制品方面是首选的^[7]。

不同凝胶剂复配比例下制备的凝胶油 XRD 图谱如图 2 所示,各凝胶油样品在不同区域出现了不同的衍射峰,说明其存在同质多晶现象。七种凝胶油样品都在 0.46 nm 处出现了强的衍射峰,说明七种凝胶油样品均含有较多的 β 型晶体。其中 CW 形成的凝胶油在 0.42 nm 处存在强衍射峰,在 0.37 nm 处存在较强衍射峰,说明 CW 形成的凝胶油含有较多的 α 、 β 以及 β' 型晶体。MG 形成的凝胶油在 0.38 nm 处检测到衍射峰但其强度较弱,说明 MG 凝胶油除了含有较多 β 型晶体外还含有少量的 β' 型晶体,这与 Li 等^[8]的研究结果一致。当二者复配比例在 9:1、7:3 和 5:5 时,衍射峰的类型基本不变,强度略有减小,此时 CW 在结晶体系中占主导地位。当二者复配比例小于 5:5 时,衍射峰的类型和强度均有明显的变化:3:7 比例下,0.42 和 0.37 nm 处的衍射峰迅速减弱, α 和 β' 晶型迅速减少,此时 MG 在结晶体系中开始占主导地位;1:9 比例下, α 和 β' 晶型基本消失。随着 CW 与 MG 质量比的降低,凝胶油结构的 α 和 β' 晶体衍射峰强度逐渐降低,这是由于 CW 含量逐渐减少所致。总的来说,CW 与 MG 的复配比会影响整个体系的晶型。

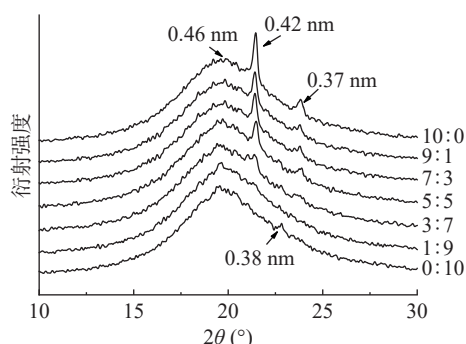


图 2 不同凝胶剂复配比例下凝胶油的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of oleogels produced with different mass ratios of CW and MG

2.3 不同 CW 与 MG 复对比对凝胶油热力学性质的影响

凝胶油熔化—结晶过程中 DSC 变化曲线如图 3 和图 4 所示,峰值温度和焓变数值见表 1 和表 2,整个分析过程包括一次结晶和一次熔化。以熔融曲线绘制的伪相图如图 5 所示,下方的虚线表示最低的熔化起始温度,上方的实线表示最高熔化温度,实线的上方表示液态,中间部分是固体和液体的共存区域,虚线下方的区域代表固态^[14]。

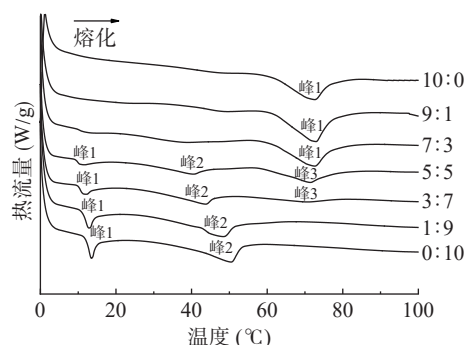


图 3 不同凝胶剂复配比例下凝胶油的熔化曲线

Fig.3 Melting curve of oleogels produced with different mass ratios of CW and MG

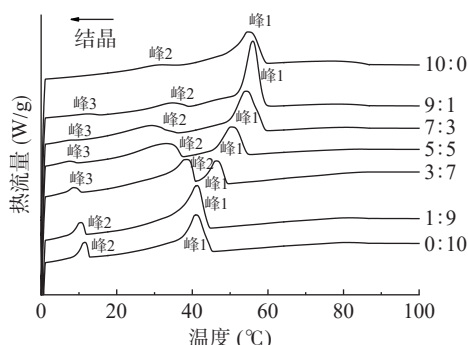


图 4 不同凝胶剂复配比例下凝胶油的结晶曲线

Fig.4 Crystallization curve of oleogels produced with different mass ratios of CW and MG

在熔化过程中 CW 与 MG 质量比为 10:0、9:1 和 7:3 的凝胶油均出现一个吸热峰(图 3),峰值温度分别为 72.13 ± 1.65 、 73.31 ± 0.34 、 74.55 ± 0.06 °C(表 1),少量 MG 的加入一定程度上提高了 CW 凝胶油的熔化温度,即 CW 凝胶油的热稳定性有所增强;CW 与 MG 质量比为 3:7 和 5:5 时凝胶油出现三个吸热峰(图 3),三个峰值温度分别为 11.65 ± 0.12 、 43.47 ± 0.61 、 70.43 ± 0.17 和 11.15 ± 0.20 、 40.93 ± 0.61 、 71.58 ± 0.14 °C(表 1),其中前两个峰是代表 MG 的融化峰,第三个峰是代表 CW 的融化峰;CW 与 MG 质量比为 1:9 和 0:10 均出现两个吸热峰(图 3),并且以上两个比例的两个吸热峰的峰值温度均随着 MG 含量的增加出现升高。随着凝胶剂中 MG 含量的增加,CW 与 MG 质量比为 5:5 的凝胶油开始出现新的吸热峰,即代表 MG 的吸热峰开始出现并逐渐增强,而代表 CW 的吸热峰开始减小并在 1:9 时完全消失。以上情况表明 MG 可能没有影响 CW 的熔化行为,二者并没有形成共结晶,即出现了偏晶行为^[31],因此很容易识别出二者的熔化峰。图 5 的伪相图也揭示了复配凝胶油的偏晶行为。

在结晶过程中 CW 凝胶油出现一个大的结晶峰和一个小而宽的结晶峰(图 4),大的结晶峰可能与 CW 中的蜡酯含量有关^[32],即较高熔点的蜡酯首先结晶,随后次要成分脂肪醇开始结晶;MG 凝胶油出现两个结晶峰,第一个峰(40.35 ± 0.72 °C)对应于各向同性 $\rightarrow L\alpha$ 相的转变,第二个峰(11.18 ± 0.26 °C)对应于

表 1 不同凝胶剂复配比例下凝胶油熔化过程中的峰值温度和熔化焓变

Table 1 Peak temperatures and enthalpies of oleogels produced with different mass ratios of CW and MG in melting process

样品	峰1		峰2		峰3	
	T _p (°C)	ΔH(J·g ⁻¹)	T _p (°C)	ΔH(J·g ⁻¹)	T _p (°C)	ΔH(J·g ⁻¹)
10:0	72.13±1.65 ^a	7.25±0.18 ^a	—	—	—	—
9:1	73.31±0.34 ^a	6.52±0.55 ^b	—	—	—	—
7:3	74.55±0.06 ^a	3.97±0.76 ^b	—	—	—	—
5:5	11.15±0.20 ^d	0.61±0.22 ^d	40.93±0.61 ^c	1.78±0.27 ^b	71.58±0.14 ^a	2.75±0.21 ^a
3:7	11.65±0.12 ^{cd}	0.71±0.13 ^d	43.47±0.61 ^b	1.78±0.28 ^b	70.43±0.17 ^b	0.71±0.13 ^b
1:9	12.96±0.48 ^{bc}	1.20±0.26 ^{cd}	48.40±0.40 ^a	1.78±0.29 ^a	—	—
0:10	13.78±0.70 ^b	1.63±0.37 ^c	49.80±1.36 ^a	1.78±0.30 ^a	—	—

注:表中各比例为CW与MG的质量比,同列不同小写字母表示有显著差异($P<0.05$),表2同。

表 2 不同凝胶剂复配比例下凝胶油结晶过程中的峰值温度和结晶焓变

Table 2 Peak temperatures and enthalpies of oleogels produced with different mass ratios of CW and MG in crystallization process

样品	峰1		峰2		峰3	
	T _p (°C)	ΔH(J·g ⁻¹)	T _p (°C)	ΔH(J·g ⁻¹)	T _p (°C)	ΔH(J·g ⁻¹)
10:0	58.74±0.48 ^b	7.02±0.21 ^a	30.27±1.48 ^d	0.28±0.02 ^d	—	—
9:1	59.19±1.33 ^a	6.44±1.09 ^{ab}	34.80±1.47 ^b	0.70±0.16 ^{cd}	11.92±0.78 ^a	0.21±0.07 ^b
7:3	54.07±0.26 ^c	4.39±0.77 ^c	28.02±0.92 ^e	1.26±0.53 ^{bc}	6.92±0.40 ^c	0.07±0.02 ^c
5:5	51.10±0.83 ^d	3.08±0.17 ^d	32.60±0.92 ^c	2.44±0.49 ^a	7.57±0.21 ^{bc}	0.18±0.05 ^b
3:7	46.13±0.85 ^e	1.19±0.40 ^e	37.82±1.35 ^a	1.65±0.62 ^b	8.17±0.49 ^b	0.37±0.04 ^a
1:9	41.26±0.09 ^f	5.07±0.54 ^c	10.14±0.34 ^f	0.76±0.15 ^{cd}	—	—
0:10	40.35±0.72 ^f	5.27±0.54 ^{bc}	11.18±0.26 ^f	0.86±0.09 ^{cd}	—	—

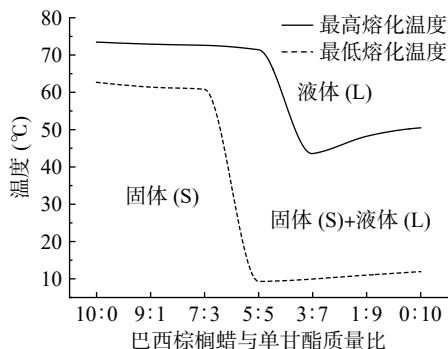


图 5 不同凝胶剂复配比例下凝胶油的伪相图

Fig.5 Pseudo phase diagram of oleogels produced with different mass ratios of CW and MG

$L\alpha \rightarrow \alpha$ 相的转变^[8,33]。CW 与 MG 质量比为 1:9 和 0:10 的凝胶油均出现两个结晶峰,不同于单一 CW 和 MG 制备的凝胶油, CW 与 MG 质量比为 9:1、7:3、5:5 和 3:7 的凝胶油均出现三个结晶峰。CW 与 MG 质量比为 9:1 时,体系的第一结晶峰出现右移,即代表 CW 的结晶温度有所升高,说明此时 MG 晶体的存在促进了 CW 的结晶,随着体系中 MG 含量的增加同时 CW 含量的减少, MG 结晶在体系中占主导地位,促进 CW 结晶的作用减弱。另一方面,随着 CW 的加入,与 MG 的 $L\alpha \rightarrow \alpha$ 转变相关的结晶峰温度均向较低的温度转移(表 2 峰 3),这说明 CW 的存在抑制了 MG 晶体在凝胶化过程中的多晶态转变^[23]。由表 1 和表 2 可发现,凝胶油在熔化和结晶过程中的焓值变化不是简单的增加或减少,这说明 CW 和 MG 在结晶过程中发生了相互作用。

总的来说,当 CW 含量较少即 CW 与 MG 质量比为 1:9 时,凝胶油结晶熔化特性与 MG 制备的凝胶油相似,这可能是因为 MG 作为凝胶剂是通过自组装形成三维网络结构^[34],而 CW 是通过结晶形成三维网络结构^[35],当复合凝胶剂中 CW 较少时,凝胶油的形成方式是以 MG 的自组装为主,少量的 CW 晶体被包裹在 MG 自组装的三维结构中,所以在 DSC 分析中表现出 MG 凝胶油的性质。

2.4 不同 CW 与 MG 复配比对凝胶油硬度和持油性的影响

七种凝胶剂复配比例下均能形成稳定的凝胶结构。不同 CW 与 MG 质量比的凝胶油硬度如图 6 所示,持油性如图 7 所示。当体系中含有少量 MG 即 CW 与 MG 质量比为 9:1 和 7:3 时,体系的硬度较 CW 凝胶油显著下降($P<0.05$),这是因为低浓度 MG 的加入干扰了凝胶结构;当二者质量比达到 5:5 并随着 MG 含量的增多和 CW 含量的减少,体系硬度显著增大($P<0.05$),在 1:9 时达到最大硬度 137.33 g,显著高于两种单一凝胶剂制备的凝胶油($P<0.05$),这是因为 CW 和 MG 在适当的比例下, CW 的晶体结构与 MG 自组装的三维结构相互结合,形成密度较大的小晶体,凝胶体系的一致性得到提高,形成的网络更耐形变,体系硬度增大,这与微观结构的观察结果相符。如图 7 所示,由 MG 制备的凝胶油具有相对较低的持油率仅为 85%,研究表明 MG 制备的凝胶油在储存过程中容易发生多晶型转变,在 MG 凝胶油中 β 晶型表现出较大的晶体聚集,这损害了凝

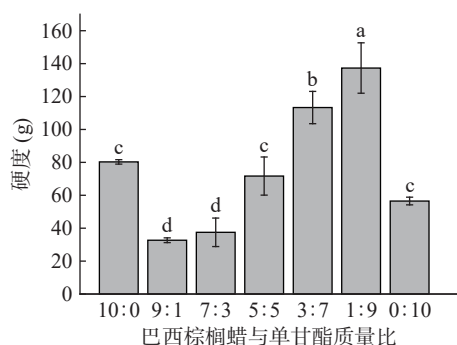


图 6 不同 CW 与 MG 质量比下凝胶油的硬度

Fig.6 Hardness of oleogels produced with different mass ratios of CW and MG

注: 图中不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$), 图 7 同。

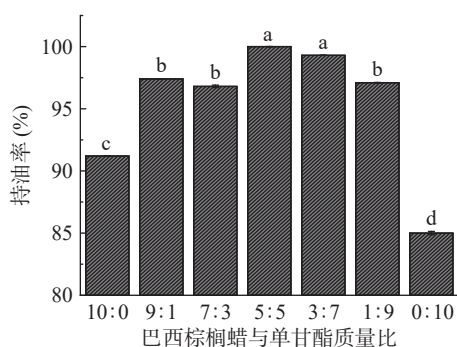


图 7 不同 CW 与 MG 质量比下凝胶油的持油性

Fig.7 Oil binding capacity of oleogels produced with different mass ratios of CW and MG

胶的油结合能力导致体系稳定性降低, 持油能力较弱^[36], 而 CW 制备的凝胶油在常见的天然蜡基凝胶油中也具有相对较低的持油性^[14], 与本文得到的结论一致。由图 7 可以看出, CW 与 MG 复配使用可以显著提高单一凝胶剂凝胶油的持油性($P < 0.05$), 当二者质量比为 5:5 时体系持油性最佳, 持油率达到 100%。因此, 实际生产中应保持 CW 与 MG 质量比在 5:5 和 3:7 之间, 此时析油率不超过 1%, 属于可接受范围。

整体而言, 随着 CW 与 MG 质量比的降低, 凝胶油的硬度和持油率并非呈现单一的上升或下降趋势, 这可能是由于凝胶油的结晶尺寸、结晶形状以及结晶度的改变引起的, 体系中固相物质含量发生变化, 体系饱和度改变, 凝胶油的硬度和持油性产生复杂的变化。此外, 还可推断出凝胶油的持油性与硬度并没有必然的联系, 即硬度较大的凝胶油不一定具有较高的持油性。

2.5 不同 CW 与 MG 复配比对凝胶油 SFC 的影响

固体脂肪含量(solid fat content, SFC)是指在给定温度下, 油相中的总固体含量。SFC 曲线通过固体脂肪含量随温度的变化反映出塑性脂肪的熔化范围, 提供了有关加工过程中不同温度下脂肪熔化特性的信息, 特别是用于评价塑性脂肪在接近体温时的熔化性质即口感^[37], 从而确定其在食品体系中的用途, 是评价食品专用油脂产品功能特性的重要指标

之一^[38]。作为固体脂肪的替代品, SFC 值得进一步关注, 特别是在室温(20 ℃ 左右)和体温(37 ℃ 左右)下。

如图 8 所示, 在 5% 凝胶剂浓度下, 随着温度的升高, 所有比例凝胶油的 SFC 均呈明显下降的趋势。对于 CW 和 MG 凝胶油, 二者在相同浓度下 SFC 随温度变化的趋势基本一致, 在 30~40 ℃ 下, MG 凝胶油的 SFC 略高于 CW 凝胶油; 一定量 MG 的加入可以提高 CW 凝胶油的 SFC, 一定程度上改善了 CW 凝胶油固体脂肪含量不足的缺陷。当体系中含有少量 MG(9:1 和 7:3), SFC 在 0~30 ℃ 变化较为平缓, 说明其 SFC 在该温度范围内不会发生明显的变化, 在室温下有着较为良好的涂抹性, 此时 7:3 比例下的 SFC 高于 9:1; 当温度超过 30 ℃ 到达 37.5 ℃ 时, 7:3 比例下的 SFC 快速下降, 说明其在口腔温度下能够快速熔化, 并在温度超过 32.5 ℃ 时开始低于 9:1 比例下的 SFC, 但在 40 ℃ 仍有少量的固体脂肪存在, 说明其在口腔温度下没能完全熔化, 仍有少量的晶体存在, 具有少量的蜡质口感^[39], 可考虑利用甜味剂掩盖极少量的蜡质口感; 而 9:1 比例下的 SFC 在 30~37.5 ℃ 的变化则相对平缓, 当体系温度超过 40 ℃, 9:1 和 7:3 比例下的 SFC 再次快速下降, 说明此时的晶体结构破坏程度更深, 并且在 7:3 比例下的下降速率大于 9:1, 并具有相对较低的 SFC。当体系 MG 含量继续增加至 5:5 时, SFC 在 30~37.5 ℃ 的下降速度继续加快并且有着更低的 SFC。当体系中含有较多 MG 时, 即 CW 与 MG 比例为 3:7 和 1:9 时, SFC 在 20 ℃ 的下降速率明显加快, 尤其在 35 ℃ (接近体温)时 SFC 都到达了更低的水平, 其中 3:7 比例下的凝胶油在 30~37.5 ℃ 的 SFC 明显低于 CW 和 MG 凝胶油, 即在口腔温度附近具有相对更少的晶体存在, 说明此时 MG 的加入对凝胶油体系口感的改善起到了正向作用。

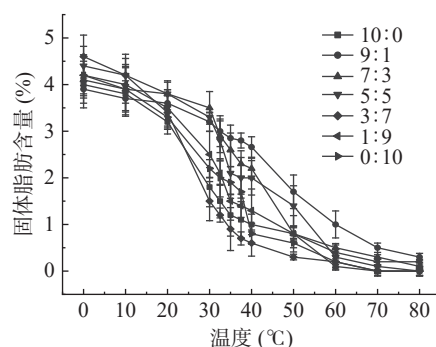


图 8 不同凝胶剂复配比例下凝胶油的 SFC 曲线

Fig.8 SFC curve of oleogels produced with different mass ratios of CW and MG

3 结论

不同 CW 与 MG 的复配比对高油酸葵花籽油凝胶油的微观形态、凝胶晶型、热力学性质、硬度、持油性以及 SFC 都有一定的影响。5% 浓度下, CW 与 MG 共同存在会相互影响彼此的结晶形态; 七种

凝胶油样品均含有较多的 β 型晶体,适宜应用于巧克力或烘焙起酥油制品,少量MG的加入会显著降低CW凝胶油的硬度($P<0.05$),一定程度上改善了天然蜡基凝胶油硬度过硬的问题,MG晶体会在一定程度上促进CW的结晶,同时CW会抑制MG晶体的多晶态转变,有利于提高凝胶油体系的储藏稳定性,MG的加入也可以显著提高CW凝胶油的持油性($P<0.05$),二者复配比为5:5时体系持油性最佳,达到100%,CW与MG比例为3:7时的凝胶油在30~37.5℃的SFC明显低于CW和MG凝胶油,此时MG的加入对体系口感的改善起到了正向作用。本研究初步探究了CW和MG两种凝胶剂复配使用时对凝胶油的结构和性质的变化规律,为天然蜡-单甘酯凝胶油在食品专用油脂的应用提供了一定的理论参考,但尚未进行全面且深入的应用研究,是今后重点的研究方向。

参考文献

- [1] PEHLIVANOGLU H, DEMIRCI M, TOKER O S, et al. Oleogels, a promising structured oil for decreasing saturated fatty acid concentrations: Production and food-based applications[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2018, 58(8): 1330-1341.
- [2] 钟金锋, 覃小丽, 刘雄. 凝胶油及其在食品工业中的应用研究进展[J]. *食品科学*, 2015, 36(3): 272-279. [ZHONG J F, QIN X L, LIU X. Advances in oleogels and their applications in food industry[J]. *Food Science*, 2015, 36(3): 272-279.]
- [3] OSUNA M B, ROMERO A M, AVALLONE C M, et al. Animal fat replacement by vegetable oils in formulations of breads with flour mixes[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2018, 55(3): 858-867.
- [4] CUI X T, SALEH A S M, YANG S, et al. Oleogels as animal fat and shortening replacers: Research advances and application challenges[J]. *Food Reviews International*, 2022: 1-22.
- [5] HUGHES N E, MARANGONI A G, WRIGHT A J, et al. Potential food applications of edible oil organogels[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2009, 20(10): 470-480.
- [6] SHAKEEL A, FAROOQ U, GABRIELE D, et al. Bigels and multi-component organogels: An overview from rheological perspective[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 111: 106190.
- [7] YILMAZ E, USLU E K, TOKSOZ B. Structure, rheological and sensory properties of some animal wax based oleogels[J]. *Journal of Oleo Science*, 2020, 69(10): 1317-1329.
- [8] LI J X, GUO R H, BI Y L, et al. Comprehensive evaluation of saturated monoglycerides for the forming of oleogels[J]. *LWT*, 2021, 151: 112061.
- [9] SUN P, XIA B, NI Z J, et al. Characterization of functional chocolate formulated using oleogels derived from β -sitosterol with γ -oryzanol/lecithin/stearic acid[J]. *Food Chemistry*, 2021, 360: 130017.
- [10] SHENGLAN G, MINGYUE S, XIANGYANG G, et al. Assembly pattern of multicomponent supramolecular oleogel composed of ceramide and lecithin in sunflower oil: Self-assembly or self-sorting?[J]. *Food & Function*, 2020, 11(9): 7651-7660.
- [11] ASHKAR A, LAUFER S, ROSEN-KLIGVASSER J, et al. Impact of different oil gelators and oleogelation mechanisms on digestive lipolysis of canola oil oleogels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 97: 105218.
- [12] 李英豪, 耿延训, 徐化能. 乙酰化纳米纤维素纤维的制备及其凝胶机制研究[J]. *高校化学工程学报*, 2018, 32(1): 208-214. [LI Y H, GENG Y X, XU H N. Preparation of acetylated cellulose nanofibrils and its gelation behavior[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2018, 32(1): 208-214.]
- [13] 姜宗伯, 徐军, 石芬, 等. 羟丙基甲基纤维素和黄原胶浓度对初榨椰子油乳液及其模板油凝胶构建的影响[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(7): 102-109. [JIANG Z B, XU J, SHI F, et al. Effect of different polysaccharide concentration on the construction of virgin coconut oilgel[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(7): 102-109.]
- [14] SHI Y F, LIU C H, ZHENG Z J, et al. Gelation behavior and crystal network of natural waxes and corresponding binary blends in high-oleic sunflower oil[J]. *Journal of Food Science*, 2021, 86(9): 3987-4000.
- [15] 司昀灵, 胡招龙, 邹立强, 等. 单甘酯与蜂蜡复配制备五步蛇蛇油基凝胶油的研究[J]. *中国油脂*, 2019, 44(7): 147-152. [SI Y L, HU Z L, ZOU L Q, et al. Preparation of snake (*Deinagkistrodon acutus*) oil organogel with beeswax and monoglyceride[J]. *China Oils and Fats*, 2019, 44(7): 147-152.]
- [16] GRAVELLE A J, BLACH C, WEISS J, et al. Structure and properties of an ethylcellulose and stearyl alcohol/stearic acid (EC/SO: SA) hybrid oleogelator system[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2017, 119(11): 1700069.
- [17] DE FREITAS C A S, DE SOUSA P H M, SOARES D J, et al. Carnauba wax uses in food: A review[J]. *Food Chemistry*, 2019, 291: 38-48.
- [18] DOAN C D, TO C M, DE VRIEZE M, et al. Chemical profiling of the major components in natural waxes to elucidate their role in liquid oil structuring[J]. *Food Chemistry*, 2017, 214: 717-725.
- [19] DOAN C D, TAVERNIER I, OKURO P K, et al. Internal and external factors affecting the crystallization, gelation and applicability of wax-based oleogels in food industry[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2018, 45: 42-52.
- [20] 刘国琴, 南阳, 刘新旗. 单甘酯添加量对油脂凝胶物理性质与晶体结构的影响[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2016, 44(11): 1-6. [LIU G Q, NAN Y, LIU X Q. Effects of monoglyceride addition on physical properties and crystal structure of oleogels[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2016, 44(11): 1-6.]
- [21] UTCU M, YILMAZ E. Oleogels of virgin olive oil with carnauba wax and monoglyceride as spreadable products[J]. *Grasas y Aceites*, 2014, 65(3): 40.
- [22] 杨帅帅, 杨国龙, 刘伟, 等. 棕榈酸单甘酯-巴西棕榈蜡大豆油凝胶热性质及结晶动力学研究[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2020, 41(5): 9-15, 30. [YANG S S, YANG G L, LIU W, et al. Study on the thermal properties and crystallization behaviors of soybean oleogel formed with monopalmitate and carnauba wax[J]. *Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition)*, 2020, 41(5): 9-15, 30.]
- [23] LI J, GUO R, WANG M, et al. Development and characteri-

zation of compound oleogels based on monoglycerides and edible waxes[J]. *ACS Food Science & Technology*, 2022, 2(2): 302–314.

[24] 史逸飞, 刘春环, 郑召君, 等. 小烛树蜡和日本木蜡对高油酸葵花籽油凝胶油结晶行为的差异比较[J]. *中国油脂*, 2022, 47(2): 51–57. [SHI Y F, LIU C H, ZHENG Z J, et al. Comparison of candelilla wax and Japan lacquer wax on crystalline behavior of high-oleic sunflower seed oil oleogels[J]. *China Oils and Fats*, 2022, 47(2): 51–57.]

[25] KANAGARATNAM S, ENAMUL HOQUE M, MAT SAHRI M, et al. Investigating the effect of deforming temperature on the oil-binding capacity of palm oil based shortening[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 118(1): 90–99.

[26] DASSANAYAKE L S K, KODALI D R, UENO S, et al. 7-Physical properties of organogels made of rice bran wax and vegetable oils[M]//MARANGONI A G, GARTI N. *Edible oleogels*. AOCS Press. 2011: 149–172.

[27] FAYAZ G, GOLI S A H, KADIVAR M, et al. Potential application of pomegranate seed oil oleogels based on monoglycerides, beeswax and propolis wax as partial substitutes of palm oil in functional chocolate spread[J]. *LWT*, 2017, 86: 523–529.

[28] 汪鸿, 孙立斌, 张亮, 等. 小烛树蜡油脂凝胶的性质及作用机理研究[J]. *中国粮油学报*, 2021, 36(6): 91–95. [WANG H, SUN L B, ZHANG L, et al. Study on the properties and mechanism of oil gel of candelaria wax[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2021, 36(6): 91–95.]

[29] 朱小勇, 孟宗, 李进伟, 等. 凝胶剂种类对凝胶油物性及结晶形态的影响[J]. *中国粮油学报*, 2013, 28(10): 37–43. [ZHU X Y, MENG Z, LI J W, et al. Effect of different kinds of gelators on physical properties and crystal morphology of oleogels[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2013, 28(10): 37–43.]

[30] CHOPIN-DOROTEO M, MORALES-RUEDA J A, DIBILDOX-ALVARADO E, et al. The effect of shearing in the thermo-mechanical properties of candelilla wax and candelilla wax-tri-

palmitin organogels[J]. *Food Biophysics*, 2011, 6(3): 359–376.

[31] JANA S, MARTINI S. Phase behavior of binary blends of four different waxes[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2016, 93(4): 543–554.

[32] 张华丹, 张玲云, 周静, 等. 基于三种植物蜡构建大黄鱼油凝胶体系及其微观结构的研究[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(1): 153–160. [ZHANG H D, ZHANG L Y, ZHOU J, et al. Study on the gel system and microstructure of large yellow croaker fish oil based on three kinds of plant wax[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(1): 153–160.]

[33] LUTTON E S. The phases of saturated 1-monoglycerides C14–C22[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1971, 48(12): 778–781.

[34] CHEN C-H, TERENTJEV E M. Chapter 5-monoglycerides in oils[M]//MARANGONI A G, GARTI N. *Edible oleogels* (Second Edition). AOCS Press. 2018: 103–131.

[35] BLAKE A I, TORO-VAZQUEZ J F, HWANG H-S. Chapter 6-wax oleogels[M]//MARANGONI A G, GARTI N. *Edible oleogels* (Second Edition). AOCS Press. 2018: 133–171.

[36] BIN SINTANG M D, DANTHINE S, BROWN A, et al. Phytosterols-induced viscoelasticity of oleogels prepared by using monoglycerides[J]. *Food Research International*, 2017, 100: 832–840.

[37] OGUTCU M, ARIFOGLU N, YILMAZ E. Storage stability of cod liver oil organogels formed with beeswax and carnauba wax[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2015, 50(2): 404–412.

[38] YILMAZ E, ÖĞÜTCÜ M. Properties and stability of hazelnut oil organogels with beeswax and monoglyceride[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2014, 91(6): 1007–1017.

[39] JANA S, MARTINI S. Physical characterization of crystalline networks formed by binary blends of waxes in soybean oil[J]. *Food Research International*, 2016, 89: 245–253.