

# 蜂蜡基油凝胶中的晶型及结晶聚集体的结构层次

杨国龙,徐倩,胡培泓,刘伟,孟鹏程

(河南工业大学粮油食品学院,郑州 450001)

**摘要:**为解释蜂蜡基油凝胶持油性较好的原因,对蜂蜡基油凝胶中的晶型及结晶聚集体的结构层次进行研究。分别以高油酸葵花籽油和大豆油为原料油,蜂蜡为凝胶因子制备蜂蜡基高油酸葵花籽油凝胶和蜂蜡基大豆油凝胶,采用 X-射线衍射和偏光显微分析技术分别研究了 2 种蜂蜡基油凝胶的晶型与微观形态。X-射线衍射分析结果表明,蜂蜡基油凝胶在  $2\theta$  为  $21.3^\circ$  和  $23.7^\circ$  处有明显衍射峰;但在小角区域没有明显的衍射峰。偏光显微分析结果表明,在放大倍数为 500 倍时,可观察到单个的细小针状物或棒状物(初级颗粒)及其聚集体(簇),还有由 3 个或 4 个这样的聚集体形成的更大的聚集体群(簇群),其形状呈十字花瓣状或海胆状,据此提出了蜂蜡基油凝胶结晶聚集体的结构层次,即初级颗粒-簇-簇群-网络结构,这种网络结构使油凝胶结晶聚集体的结构紧凑、比表面积大、颗粒细小,能很好地束缚油凝胶中的液体油,使得蜂蜡基油凝胶表现出很好的持油性。

**关键词:**蜂蜡基油凝胶;晶型;微观结构与形态;结构层次

中图分类号:TS225.6;TQ646 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)02-0013-04

## Crystal form and structural hierarchy of the crystal aggregates in beeswax – based oleogels

YANG Guolong, XU Qian, HU Peihong, LIU Wei, MENG Pengcheng

(School of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** To explain the reason for better oil – holding properties of beeswax – based oleogels, the crystal form and structural hierarchy of crystal aggregates in beeswax – based oleogels were investigated. The beeswax – based high oleic sunflower seed oil and soybean oil oleogels were prepared using high oleic sunflower seed oil and soybean oil as the raw oil and beeswax as the gel factor, respectively. The crystal form and microscopic morphology of beeswax – based high oleic sunflower seed oil and soybean oil oleogels were studied by X – ray diffraction and polarized light microscopy (PLM), respectively. The results of X – ray diffraction showed that the beeswax – based oleogels presented two distinct peak at  $2\theta$   $21.3^\circ$  and  $23.7^\circ$ , however there were no distinct peak in small angle region. The results of PLM indicated that at a magnification of 500, single fine needles or rods (primary particles) and their aggregates (clusters) could be observed, as well as larger aggregate of clusters (clusters) formed by three or four such aggregates with a crossed petal or sea urchin shape. According to the PLM, the structural hierarchy of the crystal aggregates in beeswax – based oleogels was proposed as primary particle – cluster – aggregate of clusters – network, and the network structure results in the compact structure of the crystal aggregates of the oleogels, large specific surface area and fine particles, which could well bind the liquid oil in the oleogels and make the beeswax – based oleogels exhibit good oil – holding properties.

**Key words:** beeswax – based oleogel; crystal form; microstructure and morphology; structural hierarchy

收稿日期:2021-06-26;修回日期:2022-02-17

基金项目:国家自然科学基金项目(31772003)

作者简介:杨国龙(1974),男,教授,博士,研究方向为脂质化学与高值化利用(E-mail)ygl8888@haut.edu.cn。

塑性脂肪因能够赋予食品特殊的性质(如质构特性、感官特性等)而被广泛应用于食品工业<sup>[1]</sup>。传统塑性脂肪中饱和脂肪酸、反式脂肪酸的含量较

高,人体摄入过多会导致糖尿病、肥胖症和心血管疾病等代谢综合征的患病风险增加<sup>[2]</sup>。因此,为了减少人体对饱和脂肪酸、反式脂肪酸的摄入,研究者开发了多种方法来构建新型塑性脂肪以替代或部分替代传统塑性脂肪,油凝胶技术便是其中的方法之一<sup>[2-3]</sup>。油凝胶是指在一定温度下将一定量的凝胶因子溶于植物油中,经冷却后,凝胶因子所形成的网络结构将液体油包裹于其中,从而形成凝胶状的脂质产品<sup>[2-4]</sup>。作为传统塑性脂肪的替代物,油凝胶在食品工业中具有良好的潜在应用价值<sup>[5-6]</sup>。生物蜡是最有效的凝胶因子之一,因具有来源广、价格低、持油性好等优势而备受关注。目前应用较多的生物蜡包括巴西棕榈蜡、蜂蜡、小烛树蜡、米糠蜡和葵花蜡<sup>[7]</sup>。研究发现,蜂蜡基油凝胶的持油性优于巴西棕榈蜡基、米糠蜡基、葵花蜡基油凝胶<sup>[8-9]</sup>。

油凝胶的持油性、硬度等性质决定其应用特性,而油凝胶的微观结构又会影响其持油性、硬度等性质<sup>[6,8,10]</sup>。本研究以蜂蜡为凝胶因子,高油酸葵花籽油和大豆油为原料,制备了蜂蜡基高油酸葵花籽油油凝胶和蜂蜡基大豆油油凝胶,采用X-射线衍射(XRD)、偏光显微(PLM)技术分析蜂蜡基油凝胶的晶型及微观结构形态,通过分析提出了其微观结构层次,以期为蜡基油凝胶产品的开发与应用提供理论支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

高油酸葵花籽油,苏州金利油脂有限公司;大豆油,中储粮油脂(新郑)有限公司;蜂蜡(蜡含量大于97%),东光县汇恒蜡制品厂。

BSA224S 电子分析天平,北京赛多利斯科学仪器有限公司;90-1 恒温磁力搅拌器,上海沪西分析仪器厂;LRH-250 生化培养箱,上海一恒科学仪器有限公司;ECLIPSE LV100 POL 偏光显微镜,日本尼康仪器有限公司;X'PERT PRO X-射线衍射仪,荷兰 PANalytical 分析仪器公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 蜂蜡基油凝胶的制备

称取一定质量的高油酸葵花籽油(或大豆油)于圆底烧瓶中,再加入10%(以油和蜂蜡总质量计)的蜂蜡,而后将烧瓶置于90℃油浴中搅拌30 min,使蜂蜡完全溶解于油中并形成均一透明的混合物,然后将其于20℃下放置24 h,得蜂蜡基油凝胶,备用。

#### 1.2.2 XRD 分析

采用X-射线衍射仪分析油凝胶的微观结构。

分析条件:铜靶( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ),工作电压40 kV,电流45 mA,发射狭缝1.0 mm,接受狭缝0.1 mm,扫描范围 $2\theta$ 为 $1^\circ \sim 40^\circ$ ,扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ 。

#### 1.2.3 PLM 分析

采用偏光显微镜分析油凝胶的微观形态。用毛细管蘸取适量的油凝胶均匀涂抹于载玻片上,于15℃下分析蜂蜡基油凝胶的微观形态,并拍照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蜂蜡基油凝胶的晶型

在脂质研究中,通常采用XRD分析脂质晶体的结构信息,研究脂质的同质多晶现象,小角区域提供晶体长间距数据,广角区域反映晶体短间距情况,所能分析的颗粒粒径( $d$ )一般不超过 $1000 \text{ \AA}$ <sup>[11]</sup>。制备的蜂蜡基油凝胶的XRD分析如图1所示。

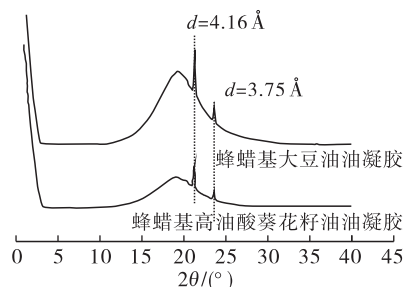


图1 蜂蜡基油凝胶的XRD谱图

由图1可知,蜂蜡基高油酸葵花籽油油凝胶和蜂蜡基大豆油油凝胶在小角区域没有明显的衍射峰,在广角区域则有2个衍射峰, $2\theta$ 分别为 $21.3^\circ$ ( $d = 4.16 \text{ \AA}$ )和 $23.7^\circ$ ( $d = 3.75 \text{ \AA}$ )。

Yilmaz等<sup>[9]</sup>研究发现蜂蜡基榛子油油凝胶在广角区域有2个衍射峰( $d = 4.14 \text{ \AA}$ 和 $d = 3.74 \text{ \AA}$ ),Fayaz等<sup>[12]</sup>测得蜂蜡基石榴籽油油凝胶在广角区域有2个衍射峰( $d = 4.14 \text{ \AA}$ 和 $d = 3.73 \text{ \AA}$ ),文献<sup>[13-14]</sup>也得出类似的结论。不同植物油的蜂蜡基油凝胶在广角区域衍射峰的出峰位置与本研究结果相似,表明原料油的种类对油凝胶的晶体结构短间距的影响较小。

Yilmaz等<sup>[9]</sup>指出蜂蜡基油凝胶在小角区域有明显的衍射峰。Martins等<sup>[15]</sup>研究发现,蜂蜡基高油酸葵花籽油油凝胶除了在广角区域有2个衍射峰( $d = 4.1 \text{ \AA}$ 和 $d = 3.7 \text{ \AA}$ )外,在小角区域也有2个衍射峰( $d = 67 \text{ \AA}$ 和 $d = 33 \text{ \AA}$ )。Fayaz等<sup>[12]</sup>研究表明,蜂蜡在广角区域有2个衍射峰( $d = 4.13 \text{ \AA}$ 和 $d = 3.72 \text{ \AA}$ ),在小角区域则有3个衍射峰( $d = 70.04 \text{ \AA}$ 、 $d = 41.90 \text{ \AA}$ 和 $d = 32.15 \text{ \AA}$ )。而本研究所制备的蜂蜡基油凝胶在小角区域没有明显衍射峰,这可能是由于凝固过程中晶体生长的各向异性所致<sup>[8]</sup>。

## 2.2 蜂蜡基油凝胶中结晶聚集体的形态

在温度降低的过程中,溶于液体油中的蜂蜡逐渐结晶,并将液体油包裹于蜂蜡晶体所形成的网络

结构中,从而形成结构紧凑的油凝胶。制备的蜂蜡基油凝胶的偏光显微分析结果如图 2 所示。

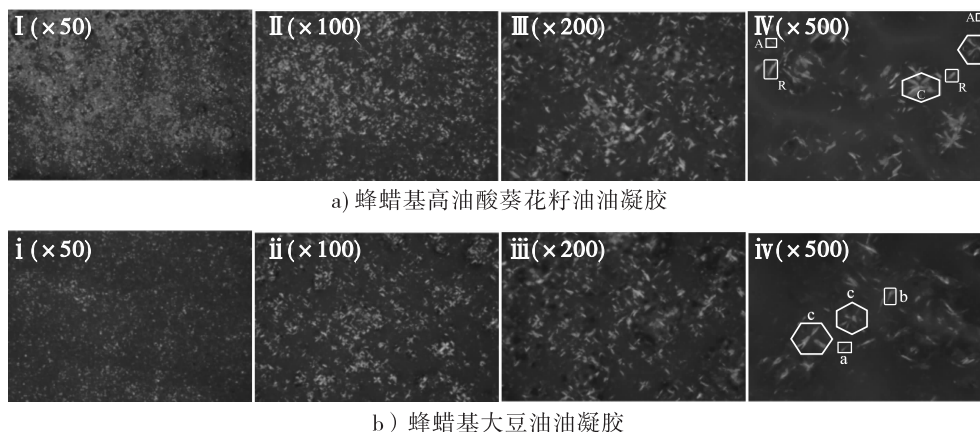


图 2 蜂蜡基油凝胶的 PLM 图

由图 2 可看出,相同放大倍数下,蜂蜡基高油酸葵花籽油凝胶结晶体的微观形态与蜂蜡基大豆油凝胶结晶体的微观形态十分相似。放大倍数为 50 倍时,可以观察到细小的针状或棒状结构的晶体聚集体密集且均匀地分散于整个体系中。这一现象与已有的文献<sup>[9,12,15-16]</sup>基本一致。放大倍数为 100 倍时,观察到晶体聚集体呈细小的棒状或针状,均匀地分散开来。Martins 等<sup>[17]</sup>在研究蜂蜡基油凝胶时也发现了类似的微观形态。放大倍数为 200 倍时,观察到晶体聚集体呈棒状或羽毛状或花瓣状,均匀地分散于凝胶体系中。Yilmaz 等<sup>[18]</sup>在研究蜂蜡基葵花籽油凝胶时发现了类似的微观形态。放大倍数为 500 倍时,可以观察到单个的细小针状物或棒状物(图 2 IV A 和图 2 iv a),可以称之为初级聚集体颗粒(微小结晶物的聚集体,简称初级颗粒);也有由这些初级颗粒聚集形成的聚集体(图 2 IV B 和图 2 iv b),可以称之为簇(初级颗粒的聚集体),簇的尺寸较初级颗粒的尺寸更大;还有这些簇聚集在一起形成的更大的聚集体(图 2 IV C 和图 2 iv c),可以称之为簇群(簇的聚集体),其中包括 3 个或 4 个簇所组成的簇群,其形状呈十字花瓣状或海胆状,簇群的尺寸较簇的尺寸更大。Winkler - Moser 等<sup>[19]</sup>在研究蜡基油凝胶微观形态时发现蜂蜡基油凝胶的微观形态也具有类似的簇状结构,而本研究中的簇状结构排列得更为有序、规整。Co 等<sup>[20]</sup>在研究油脂结晶时也发现了类似的微观形态。蜂蜡基油凝胶中结晶聚集体的结构层次如图 3 所示。

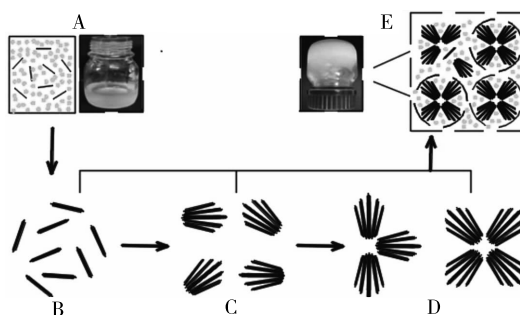


图 3 蜂蜡基油凝胶中结晶聚集体的结构层次

由图 3 可见,高温时,蜂蜡溶解于液体油中(图 3A),冷却过程中溶解于油中的蜂蜡结晶形成细小的针状或棒状物(初级颗粒,图 3B),这些针状或棒状物聚集在一起形成聚集体(簇,图 3C),这些晶体簇有规则地聚集在一起形成更大(3 个或 4 个簇)的聚集体(簇群,图 3D),再由簇群形成油凝胶的主要网络结构,其中也有少量的晶体初级颗粒和晶体簇(图 3E),网络结构束缚或包裹液体油形成了宏观的油凝胶,表现出油凝胶的宏观性能。

根据以上信息,我们提出了光学显微范围内的“初级颗粒-簇-簇群-网络结构”蜂蜡基油凝胶结晶聚集体的微观结构层次构架。在固体油脂中也有类似的结构层次,所提出的模型中网络结构是由簇群形成的<sup>[21-22]</sup>。与油脂体系中不同的是,在蜂蜡基油凝胶中,网络结构中有初级颗粒、簇和簇群。如前所述,蜂蜡基油凝胶的持油性很好<sup>[5,8]</sup>,可能是由于蜂蜡基油凝胶的这种结晶聚集体结构的比表面积大,同时网络结构是由大小不同的聚集体构成,使得结晶聚集体间的间隙小、凝胶结构致密,故液体油能够很好地被结晶聚集体束缚且不易流出。

### 3 结 论

XRD 分析结果显示,蜂蜡基高油酸葵花籽油油凝胶和蜂蜡基大豆油油凝胶在  $2\theta$  为  $21.3^\circ$  ( $d = 4.16 \text{ \AA}$ ) 和  $23.7^\circ$  ( $d = 3.75 \text{ \AA}$ ) 处有明显衍射峰。根据蜂蜡基油凝胶的 PLM 分析,提出了光学显微范围内油凝胶中结晶聚集体的“初级颗粒-簇-簇群-网络结构”结构层次构架,其中网络结构是由初级颗粒、簇和簇群组成,初级颗粒十分细小,而后组成了结构丰富的簇和簇群,使油凝胶结晶聚集体的结构紧凑、比表面积大、颗粒细小,能很好地束缚油凝胶中的液体油,使得蜂蜡基油凝胶表现出很好的持油性。

#### 参考文献:

- [1] O'BRIEN R D. Fats and oils: formulating and processing for applications [M]. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008:170-184.
- [2] ROGERS M A. Novel structuring strategies for unsaturated fats - meeting the zero - *trans*, zero - saturated fat challenge: a review [J]. Food Res Int, 2009, 42(7): 747-753.
- [3] WANG F C, GRAVELLE A J, BLAKE A I, et al. Novel *trans* fat replacement strategies [J]. Curr Opin Food Sci, 2016, 7:27-34.
- [4] 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.
- [5] PUŞCAŞ A, MUREŞAN V, SOCACIU C, et al. Oleogels in food: a review of current and potential applications [J/OL]. Foods, 2020, 9(1):70[2021-06-26]. <https://doi.org/10.3390/foods9010070>.
- [6] 孟宗, 张梦蕾, 刘元法. 葵花籽油基油凝胶在面包及冰淇淋产品中的应用研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(12): 154-160.
- [7] MARANGONI A G, GARTI N. Edible oleogels: structure and health implications [M]. 2nd ed. London: Academic Press, 2018:133-171.
- [8] BLAKE A I, CO E D, MARANGONI A G. Structure and physical properties of plant wax crystal networks and their relationship to oil binding capacity [J]. J Am Oil Chem Soc, 2014, 91(6):885-903.
- [9] YILMAZ E, ÖĞÜTCÜ M. Properties and stability of hazelnut oil organogels with beeswax and monoglyceride [J]. J Am Oil Chem Soc, 2014, 91(6):1007-1017.
- [10] PALLA C, GIACOMOZZI A, GENOVESE D B, et al. Multi-objective optimization of high oleic sunflower oil and monoglycerides oleogels: searching for rheological and textural properties similar to margarine [J]. Food Struct, 2017, 12:1-14.
- [11] MARANGONI A G. Structure - function analysis of edible fats [M]. 2nd ed. Cambridge: AOCS Press, 2018: 73-99.
- [12] FAYAZ G, GOLI S, KADIVAR M, et al. Pomegranate seed oil organogels structured by propolis wax, beeswax and their mixture [J/OL]. Eur J Lipid Sci Technol, 2017, 119(10):1700032[2021-06-26]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201700032>.
- [13] CALLIGARIS S, MIROLO G, PIEVE S, et al. Effect of oil type on formation, structure and thermal properties of  $\gamma$  - oryzanol and  $\beta$  - sitosterol - based organogels [J]. Food Biophys, 2014, 9(1):69-75.
- [14] FAYAZ G, GOLI S, KADIVAR M. A novel propolis wax - based organogel: effect of oil type on its formation, crystal structure and thermal properties [J]. J Am Oil Chem Soc, 2017, 94(1):1-9.
- [15] MARTINS A J, CERQUEIRA M A, CUNHA R L, et al. Fortified beeswax oleogels: effect of  $\beta$  - carotene on the gel structure and oxidative stability [J]. Food Funct, 2017, 8(11): 4241-4250.
- [16] 孟宗, 李陆茵, 李兴伟, 等. 植物蜡及液态植物油构建油凝胶的物性研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(11): 17-22.
- [17] MARTINS A J, CERQUEIRA M A, FASOLIN L H, et al. Beeswax organogels: influence of gelator concentration and oil type in the gelation process [J]. Food Res Int, 2016, 84:170-179.
- [18] YILMAZ E, USLU E K, TOKSÖZ B. Structure, rheological and sensory properties of some animal wax based oleogels [J]. J Oleo Sci, 2020, 69(10): 1317-1329.
- [19] WINKLER - MOSER J K, ANDERSON J, FELKER F C, et al. Physical properties of beeswax, sunflower wax, and candelilla wax mixtures and oleogels [J]. J Am Oil Chem Soc, 2019, 96(10): 1125-1142.
- [20] CO E D, MARANGONI A G. Colloidal networks of fat crystals [J/OL]. Adv Colloid Interface Sci, 2019, 273: 102035[2021-06-26]. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102035>.
- [21] JOSHI B, BECCARD S, VILGIS T. Fractals in crystallizing food systems [J]. Curr Opin Food Sci, 2018, 21:39-45.
- [22] NGUYEN V, RIMAUX T, TRUONG V, et al. Granular crystals in palm oil based shortening/margarine: a review [J]. Cryst Growth Des, 2020, 20(2): 1363-1372.