

火麻仁油复合油凝胶的制备及性能表征

夏 岚¹, 刘清雷¹, 邓肖丽², 张鑫鹏¹, 张 健^{1,2}

(1. 上海应用技术大学 香料香精技术与工程学院, 上海 201418; 2. 广西城市职业大学 健康学院, 广西 崇左 532200)

摘要:旨在提高火麻仁油的稳定性, 扩大其在食品工业中的应用, 采用火麻仁油为原料, 单硬脂酸甘油酯、米糠蜡、蜂蜡、甘蔗蜡和巴西棕榈蜡为凝胶剂, 制备火麻仁油凝胶, 以持油率和硬度为指标, 对凝胶剂种类、凝胶剂复配比例和复合凝胶剂添加量进行优化, 并对所得油凝胶的微观结构、流变特性、傅里叶红外光谱(FT-IR)、热学性质(DSC分析)以及运载 β -胡萝卜素的储藏稳定性进行表征。结果表明:在甘蔗蜡与米糠蜡质量比1:1、复合凝胶剂添加量8%条件下, 所形成的火麻仁油凝胶具有较高的持油率(95.04%)和适中的硬度(147.6 g), 油凝胶的晶体分布更加均匀、网络结构更加致密, 有利于束缚油脂; 相比25℃, 4℃下形成的油凝胶体系的表观黏度、储能模量更高, 体系更稳定; FT-IR分析表明, 油凝胶体系内部通过氢键、范德华力等分子间作用力实现了自组装或结构单元的构建; DSC结果显示, 火麻仁油凝胶体系在45℃开始吸热熔化, 在冷却过程中, 该体系在相同温度下开始结晶, 说明该体系具有良好的热稳定性; 相较于火麻仁油, 火麻仁油凝胶体系中 β -胡萝卜素的保留率更高, 降解速度更慢, 表明凝胶体系可更好地保护易氧化物质。综上, 采用甘蔗蜡与米糠蜡作为复配凝胶剂, 以富含不饱和脂肪酸的火麻仁油为基油, 可以制备结构稳定、可塑性好、持油率高、具有保护易氧化物质的油凝胶。

关键词:火麻仁油; 油凝胶; 复合凝胶剂; 持油率; 凝胶特性

中图分类号: TS225.1; TS201.7 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2025)07-0090-09

Preparation and performance characterization of composite oleogel based on hemp seed oil

XIA Lan¹, LIU Qinglei¹, DENG Xiaoli², ZHANG Xinpeng¹, ZHANG Jian^{1,2}

(1. School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;

2. School of Health, Guangxi City Vocational University, Chongzuo 532200, Guangxi, China)

Abstract: Aim to improve the stability of hemp seed oil and expand its application in food industry, hemp seed oleogel was prepared using hemp seed oil as raw material, glycerol monostearate (GMS), rice bran wax (RBW), beeswax (BW), sugarcane wax (SW) and carnauba wax (CBW) as gelators. The types of gelator, the mass ratio and dosage of composite gelator were optimized by taking oil holding rate and hardness as indicators, and the microstructure, rheological properties, Fourier infrared spectroscopy (FT-IR), thermal properties (DSC analysis) and storage stability for carrying β -carotene of the obtained oleogel were characterized. The results showed that when the mass ratio of SW to RBW was 1:1 and their total dosage was 8%, the hemp seed oleogel had high oil holding rate (95.04%) and moderate hardness (147.6 g), the crystal distribution of the oleogel was more uniform and the network structure was more compact, which was conducive to binding oil. Compared with 25℃, the oleogel system formed at 4℃ had higher apparent viscosity and storage modulus, and the system was more stable. FT-IR

analysis showed that the oleogel system realized self-assembly or structural unit construction by intermolecular forces such as hydrogen bond and van der Waals forces. DSC analysis showed that the hemp seed oleogel system began to absorb heat

收稿日期: 2024-05-08; 修回日期: 2025-02-28

作者简介: 夏 岚(2000), 女, 在读硕士, 研究方向为生物与医药(E-mail)2422068432@qq.com。

通信作者: 张 健, 副研究员, 博士(E-mail) jianzhang@sina.com。

and melt at 45 °C, and began to crystallize at the same temperature in the crystallization process, indicating good thermal stability of the system. Compared with hemp seed oil, the retention rate of β -carotene in hemp seed oleogel system was higher and the degradation rate was slower, which indicated that the oleogel system could better protect oxidizable substances. To sum up, an oleogel with a stable structure, good plasticity, high oil holding rate and good protection for oxidizable substances can be prepared by using SW and RBW as composite gelator and hemp seed oil rich in unsaturated fatty acids as base oil.

Key words: hemp seed oil; oleogel; composite gelator; oil holding rate; gel characteristics

火麻,大麻科大麻属草本植物,是一种药食两用植物。火麻仁是火麻的种子,含有 25% ~ 35% 的脂质、20% ~ 25% 的蛋白质、20% ~ 30% 的碳水化合物和 10% ~ 15% 的纤维素,此外还含有维生素和矿物质等微量成分^[1]。火麻仁油富含多种营养物质,其亚油酸、亚麻酸等人体必需不饱和脂肪酸含量达 80% 以上^[2-3],另外还含有植物甾醇和大麻素以及一些萜类化合物^[4],有降血压、降血脂、抗氧化、抗衰老、改善记忆和治疗便秘等功效^[5]。因此,火麻仁油具有开发为功能性食品的广阔市场前景。但是火麻仁油多不饱和脂肪酸含量高,极易发生氧化反应,且在高温加工中氧化反应加速,不仅造成营养物质损失,甚至会产生对身体有害的物质,导致其应用受限,目前火麻仁油多被用作保健油和低温烹调油。因此,寻找能提高火麻仁油稳定性并扩大其在食品加工中应用的方法至关重要。

油脂的凝胶化是一种使用凝胶剂或结构剂将液体油转化为凝胶结构的方法,其通过形成三维网络来捕获流动性油^[6]。油凝胶是一种热可逆的半固体脂质混合物,由亲脂性液体和少量高黏弹性凝胶剂组成。油凝胶中的凝胶剂(如蜂蜡、植物甾醇/谷维素)可以形成物理屏障,能够有效减少火麻仁油与氧气的接触,从而延缓其氧化反应。此外,火麻仁油凝胶化后形成油凝胶可以降低火麻仁油的流动性,进一步限制了其与光、热、氧气等外界因素的接触面积,从而增强了储藏稳定性。同时,油凝胶的固态结构在高温下仍能保持稳定,减少火麻仁油在高温加工过程中的降解,使其适用于多种加工条件。持油率和硬度是评价油凝胶性能的重要指标,持油率反映了油凝胶网络结构对火麻仁油的包埋和固定能力,高持油率表明油凝胶能够有效锁住油脂,防止其在储存或加工过程中渗出;硬度反映了油凝胶的机械强度和质地,是评价其物理性能的重要指标,硬度适中的油凝胶更容易在实际应用中被加工和使用。目前,凝胶化技术已应用于部分油脂。例如,蜡

基油凝胶作为一种更健康的成分,被广泛用于替代含有过多饱和脂肪和反式脂肪的油类。Wettlaufer 等^[7]以向日葵蜡、米糠蜡、蜂蜡及向日葵蜡-蜂蜡复合凝胶剂制备蜡基油凝胶,并研究其在海绵蛋糕中的应用,通过测定油凝胶的密度、硬度、黏弹性以及感官评价发现,蜡基油凝胶替代液态油制作的蛋糕均具有较佳的外观形态和口感。Doan 等^[8]以蜂蜡为凝胶剂制备了米糠油凝胶,并部分替代棕榈油制作榛子夹心,通过测定其持油率、微观形态及热力学性能等指标,发现蜡基油凝胶对棕榈油的替代率达到 17% 时蜡基棕榈油混合物仍能保持良好的油脂结合性能,显著降低了榛子馅料中饱和脂肪酸含量。黄兆华等^[9]以花生油为基油,在不同条件下制备米糠蜡油凝胶,确定米糠蜡添加量 4.0%、加热温度 80 °C、结晶温度 20 °C 为最佳制备条件。Cabrera 等^[10]研究发现,油脂的不饱和度越高,其所形成凝胶的网络结构越强。以往研究多侧重于持油率或硬度单一性能的研究,未能兼顾油凝胶的机械性能和油脂保留能力。

β -胡萝卜素是一种脂溶性天然色素,含有多个双键,由于这种高度不饱和结构,其对光、热、氧化降解等条件敏感,化学稳定性差,限制了其在食品中的应用^[11],油凝胶作为一种载体,对易氧化物质具有保护作用。

本研究以火麻仁油为基油,以硬度和持油率为指标,优化火麻仁油复合油凝胶制备条件,并对火麻仁油凝胶的微观结构、流变特性、热学性质等进行表征,并考察其对 β -胡萝卜素的保护作用,以期提高火麻仁油的稳定性,扩大火麻仁油在食品工业中的应用。

1 材料与方法

1.1 实验材料

火麻仁,安国药源商贸有限公司;单硬脂酸甘油酯(单甘酯),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;米糠蜡、蜂蜡、甘蔗蜡和巴西棕榈蜡,食品级,山东化

索化工科技有限公司;无水乙醇,分析纯,上海泰坦科技股份有限公司。

GCMS-TQ80 气相色谱-质谱联用仪,日本岛津公司;TA XTPL/30 质构仪,英国 Stable Micro System 公司;AL104 分析天平,上海梅特勒-托利多仪器有限公司;90-2 恒温磁力搅拌器,上海振荣科学仪器有限公司;TG16 高速离心机,上海卢湘仪离心机仪器有限公司;PM2003 美的微波炉,山东世纪领航商贸有限公司;Q2000 差示扫描量热(DSC)仪、MCR301 流变仪,美国 TA 公司;IRAffinity-1S 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪、UV-1800 紫外-可见分光光度计,苏州岛津有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 火麻仁油凝胶的制备

根据 Adili 等^[12]的方法,并稍作修改制备油凝胶。称取 10 g 火麻仁油,向其中添加一定量(以火麻仁油质量计)的单一凝胶剂或者一定质量比的复合凝胶剂,于 80℃ 下加热搅拌 30 min,使固体完全熔化,然后将其置于 4℃ 下冷却 24 h 形成油凝胶。

1.2.2 火麻仁油凝胶的硬度测定

用 TA XTPL/30 质构仪于室温下测定油凝胶的硬度。测定条件:采用 P/5 探头,测试速度 100 mm/min,挤压一次至 50% 变形,触发力 5 g。将最大压力记为硬度。

1.2.3 火麻仁油凝胶的持油率测定

根据戴柯锐等^[13]的方法采用离心法测定油凝胶的持油率。取 2 mL 离心管称质量(a),称取适量油凝胶样品于离心管中并称质量(b),在 10 000 r/min 条件下离心 10 min,然后将样品管倒置于滤纸上 15 min,分离游离油,称量试管中剩余油凝胶样品和试管的总质量(c)。油凝胶的持油率(Y)计算公式如下。

$$Y = (c - a) / (b - a) \times 100\% \quad (1)$$

1.2.4 火麻仁油凝胶微观结构表征

用毛细管吸取适量油凝胶液体滴到载玻片上,盖上盖玻片,将样品压平使其均匀分布,使用 TL3200B 光学显微镜以 100 倍放大倍数对样品的微观结构进行观察。

1.2.5 火麻仁油凝胶的流变特性表征

采用 MCR301 流变仪测定在 4℃ 和 25℃ 下冷却形成的油凝胶的流变特性。测定条件:在使用 40 mm 平板夹具、两板间测量间距 1.0 mm、测试温度 25℃、平衡时间 1 min、持续时间 2 min、剪切速率 0.1 ~ 200 s⁻¹ 条件下测定油凝胶的表观黏度随剪切速率的变化。在频率 1.0 Hz 下,进行应变扫描,应

变范围 0.000 1% ~ 10%,确定线性黏弹性区域,记录油凝胶的储能模量(G');在确定的线性黏弹性区(应变 0.1%)下进行频率扫描实验,频率扫描范围为 0.01 ~ 100 Hz,记录油凝胶的 G' 和损耗模量(G'')。

1.2.6 火麻仁油凝胶的 FT-IR 表征

将溴化钾研磨成粉末状,压制成透光薄片,取适量微融的油凝胶样品,均匀涂抹在溴化钾压片上,常温下放入干燥器中 20 min 以去除水分的影响,利用 FT-IR 仪对样品进行分析。测试条件:分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 32,扫描范围 500 ~ 4 000 cm⁻¹。

1.2.7 火麻仁油凝胶的 DSC 表征

取 3 mg 油凝胶样品于铝盘中密封,采用 DSC 仪进行热学性质的测定。测定条件:恒定氮气流速 30 mL/min;设置起始温度为 20℃,以 5℃/min 加热至 80℃,保持 5 min,再以 5℃/min 冷却至 20℃,保持 5 min。

1.2.8 火麻仁油凝胶运载 β -胡萝卜素的储藏稳定性测试

β -胡萝卜素标准曲线的绘制:精确称取 5.00 mg β -胡萝卜素标准品,溶于 0.5 mL 三氯甲烷中,涡旋振荡,用正己烷定容至 10 mL 容量瓶中,取 1 mL 标准溶液,再稀释至 10 mL 容量瓶中,得到稀释标准液,分别取 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL 稀释标准液于容量瓶中,用正己烷定容至 10 mL,得 β -胡萝卜素系列标准工作液。用正己烷作为空白对照,在 450 nm 波长下,利用紫外-可见分光光度计测定吸光度。以吸光度为纵坐标, β -胡萝卜素质量浓度为横坐标绘制标准曲线。

运载 β -胡萝卜素的火麻仁油凝胶(HSOG-C)的加速储藏实验:按 1.2.1 方法,加入凝胶剂后,添加 0.1% 的 β -胡萝卜素制备 HSOG-C。将 HSOG-C 在 40℃ 下储藏 10 d,分别在 0、2、4、6、8、10 d 取样约 10 mg 于离心管中,加入 0.6 mL 氯仿,涡旋振荡至油凝胶样品完全溶解。吸取 100 μ L 样品溶液至 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容,450 nm 波长下测定吸光度。以添加 0.1% β -胡萝卜素的火麻仁油为对照。根据构建的标准曲线计算油凝胶中 β -胡萝卜素的含量,油凝胶中 β -胡萝卜素的保留率(X)的计算公式如下。

$$X = W_t / W_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_t 为储藏 t d 后油凝胶中 β -胡萝卜素含量; W_0 为储藏前油凝胶样品中 β -胡萝卜素含量。

1.2.9 数据处理与分析

样品均平行测定 3 次,结果以“平均值 $\pm$ 标准

偏差”表示。采用软件 Origin 2021 对所有数据进行处理和统计分析。

2 结果与讨论

2.1 凝胶剂种类对火麻仁油凝胶的凝胶特性的影响
在凝胶剂添加量 10% 的条件下,凝胶剂种类对油凝胶持油率和硬度的影响见图 1。

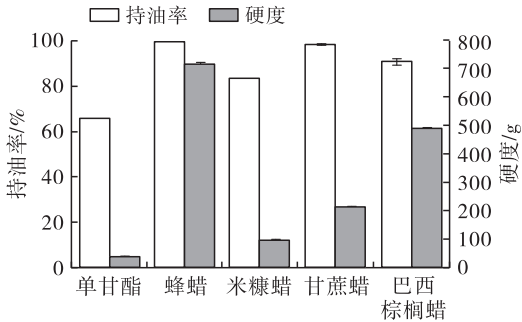


图 1 凝胶剂种类对油凝胶持油率和硬度的影响
Fig.1 Effect of gelator types on oil holding rate and hardness of oleogel

由图 1 可知,不同凝胶剂所制油凝胶的持油率和硬度均存在一定差异,这可能是因为不同凝胶剂与火麻仁油之间的相互作用形成的晶体结构和分子间的作用力有所不同。持油率高意味着凝胶剂分子自组装形成的三维网络结构更加紧密,体系骨架结构束缚的液态油更多。5 种凝胶剂中,蜂蜡所制油凝胶具有最高的持油率,为 99.38%,其次是甘蔗蜡所制油凝胶的(98.13%),单甘酯所制油凝胶的最低,为 65.79%。由图 1 还可知,蜂蜡所制油凝胶的硬度最高,且明显高于其他 4 种油凝胶,其次是巴西棕榈蜡、甘蔗蜡、米糠蜡、单甘酯所制油凝胶的。选择凝胶剂时,需要考虑其与火麻仁油的相容性和配伍性,即持油率越高越好,硬度不宜过高,因为硬度过高可能会降低油凝胶可塑性。综合来看,米糠蜡和甘蔗蜡所制油凝胶在持油率较高的同时还具有适中的硬度。有研究发现,单组分油凝胶在大多数情况下缺乏固体脂肪的性质或不稳定^[14],而使用复合凝胶可以通过改变分子的功能排列和相互作用形成增强的凝胶网络^[15]。因此,选择甘蔗蜡与米糠蜡复配进行后续实验。

2.2 凝胶剂复配比例对火麻仁油凝胶的凝胶特性的影响

通过调整甘蔗蜡与米糠蜡的复配比例,可以改善油凝胶的可塑性并维持高持油率。在凝胶剂添加量 10% 的条件下,考察甘蔗蜡与米糠蜡质量比(1:4、2:3、1:1、3:2、4:1)对火麻仁油凝胶持油率和硬度的影响,并以米糠蜡和甘蔗蜡作对比,结果见图 2。

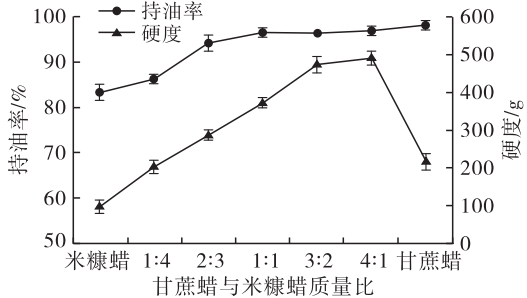


图 2 凝胶剂复配比例对油凝胶持油率和硬度的影响
Fig.2 Effect of composite ratio of gelator on oil holding rate and hardness of oleogel

由图 2 可知,随着复合凝胶剂中甘蔗蜡比例的增加,火麻仁油凝胶的持油率逐渐增大并趋于稳定,在甘蔗蜡与米糠蜡质量比为 1:1 时,持油率为 96.64%,继续添加甘蔗蜡,持油率总体无显著变化,这是由于当甘蔗蜡比例增加到一定程度时,凝胶网络结构趋于饱和,继续增加甘蔗蜡比例对持油率的提升效果不再显著。由图 2 还可知,随着复合凝胶剂中甘蔗蜡比例的增加,火麻仁油凝胶的硬度逐渐增加,在甘蔗蜡与米糠蜡质量比为 4:1 时达到最大。相比于甘蔗蜡与米糠蜡复合凝胶剂,单一的米糠蜡和甘蔗蜡的油凝胶的硬度均很低,这是由于单一的米糠蜡或甘蔗蜡与火麻仁油形成的油凝胶内部结构单一、相互作用力较低,而甘蔗蜡与米糠蜡复合后与火麻仁油形成的油凝胶由于形成了更小、更致密的晶体形态^[16],且米糠蜡的主要成分之一是长链脂肪酸^[17],而甘蔗蜡富含廿烷醇^[18],长链脂肪醇和长链脂肪酸以一定比例复配可以产生协同作用,进一步促进复合油凝胶硬度的提高^[19]。

2.3 复合凝胶剂添加量对火麻仁油凝胶的凝胶特性的影响

在复合凝胶剂中甘蔗蜡与米糠蜡质量比 1:1 条件下,复合凝胶剂添加量(2%、4%、6%、8%、10%)对火麻仁油凝胶持油率和硬度的影响见图 3。

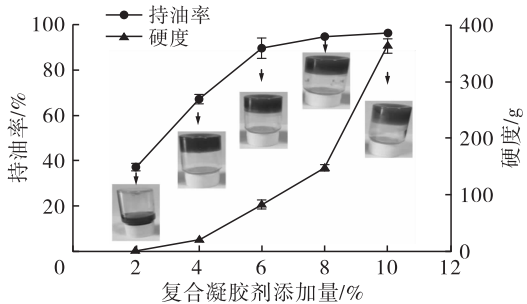


图 3 复合凝胶剂添加量对油凝胶持油率和硬度的影响
Fig.3 Effect of dosage of composite gelator on oil holding rate and hardness of oleogel

临界成胶浓度是指在液体物质不流动的情况下,形成稳定凝胶体系所需的最低凝胶剂浓度。由图3可知,当复合凝胶剂添加量为2%时,火麻仁油凝胶为流动液态油。当复合凝胶剂添加量增加到4%及以上时液态油充分凝胶化,具有一定的塑性,置于瓶中倒置时不会发生坍塌,并且整个体系具有更好的成胶性能,因此该油凝胶的临界成胶浓度为4%。由图3还可知,随着复合凝胶剂添加量的增加,火麻仁油凝胶的持油率逐渐增加并趋于稳定,而硬度则持续增加,且增加幅度不断增大。这可能是因为复合凝胶剂添加量的增加导致油凝胶的网络结构愈加紧密,宏观表现为硬度增

加;过量添加复合凝胶剂会促使复合凝胶物质结晶度饱和,导致多余的凝胶剂无法参与网络结构的形成,而是以游离态存在,游离态的凝胶剂对油脂的束缚作用较弱,因此持油率不再增加。当复合凝胶剂添加量为8%时,持油率为95.04%,硬度为147.6 g,形成的油凝胶整体特性较好。

2.4 火麻仁油凝胶的微观结构

油凝胶的空间排列在决定其物理化学特性和感官特性方面起着重要作用。在复合凝胶剂添加量8%条件下,不同质量比(4:1、3:2、1:1、2:3、1:4)甘蔗蜡与米糠蜡复合凝胶剂制备的油凝胶(S4RB1、S3RB2、S1RB1、S2RB3、S1RB4)的微观形态见图4。

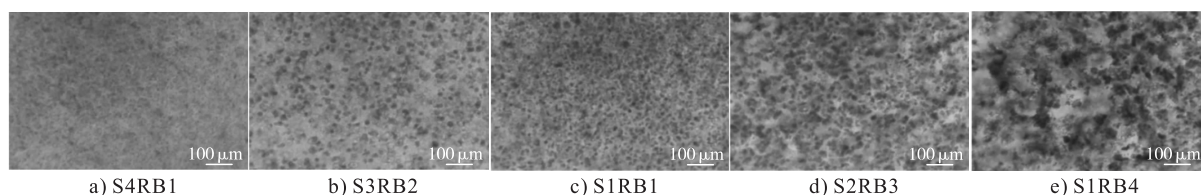


图4 不同凝胶剂复配比例下油凝胶的微观形态

Fig. 4 Microscopic morphology of oleogel with different composite ratios of gelator

由图4可知,甘蔗蜡与米糠蜡质量比4:1~1:4的火麻仁油凝胶的晶体网络结构存在差异。在甘蔗蜡与米糠蜡质量比为4:1时油凝胶的晶体主要呈球形结构(图4a),随着复合凝胶剂中米糠蜡含量的增加,球状结构逐渐减少(图4a~4c),体系中的分子聚集趋向于形成长条的絮状结构(图4d~4e)。这说明米糠蜡在形成油凝胶体系的过程中影响了甘蔗蜡的自

组装方式,并构建了新的晶体网络结构^[20]。Morales-Rueda等^[21]研究发现,米糠蜡制备油凝胶形成的长针状晶体可以很好地嵌合成致密的网络结构而将大量的液体油截留,从而提高油凝胶的持油率。

不同复合凝胶剂(甘蔗蜡与米糠蜡质量比1:1)添加量(2%、4%、6%、8%)下火麻仁油凝胶的微观形态见图5。

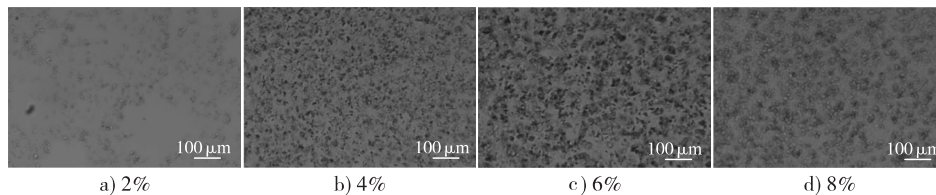


图5 不同复合凝胶剂添加量下油凝胶的微观形态

Fig. 5 Microscopic morphology of oleogel with different dosage of composite gelator

由图5a可知,当复合凝胶剂添加量为2%时,油凝胶结构呈不规则球形,晶体单元分布稀疏,未形成致密的网络结构。由图5b~5d可知,随着复合凝胶剂添加量的增多,油凝胶的结晶形态单元分布逐渐紧密,这种结构有利于对油脂的束缚。综合考虑油凝胶的宏观表现和微观结构,选用在复合凝胶剂添加量为8%、甘蔗蜡与米糠蜡质量比为1:1条件下制备的火麻仁油复合油凝胶进行后续实验。

2.5 火麻仁油凝胶的流变特性

油凝胶内部结构会随着剪切速率的变化而变化,进而影响体系的黏度。考虑一般室温和普通冰

箱常设的温度,考察不同温度(25℃和4℃)下冷却形成的火麻仁油凝胶的表观黏度随剪切速率的变化,结果见图6。

由图6可知,随着剪切速率增加,不同温度下火麻仁油凝胶的表观黏度均下降,表现出剪切稀化的特性^[22],这是由于剪切速率产生的剪切力促使聚集体变形并最终被破坏,进而导致表现黏度降低^[23]。在剪切速率为0~50 s⁻¹时,4℃冷却形成的油凝胶体系的表观黏度大于25℃的,这是由于快速冷却导致凝胶体系发生重结晶现象,小的结晶体聚合形成大的结晶体,使致密乳滴之间形成稳定的

凝胶网络,体系的抗剪切能力提高,在宏观上表现为黏度增大,即 4℃ 冷却形成的油凝胶三维网络结构更加稳定。

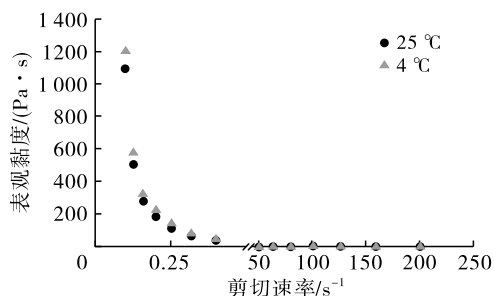


图 6 剪切速率对油凝胶表观黏度的影响

Fig. 6 Effect of shear rate on apparent viscosity of oleogel

凝胶体系的强度可以通过其 G' 来衡量。 G' 较高通常与存在结构良好、网络均匀的较小晶体有关,这种晶体具有出色的油结合性能^[24]。4℃ 和 25℃ 下冷却形成的火麻仁油凝胶 G' 随应变的变化见图 7。

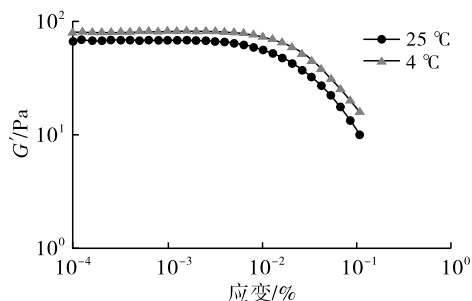


图 7 火麻仁油凝胶 G' 随应变的变化

Fig. 7 Variation of G' of hemp seed oleogel with strain

由图 7 可知,与 25℃ 下冷却形成的油凝胶相比,4℃ 下冷却形成的油凝胶的 G' 相对较高,表明其具有更为紧密的内部结构,这一发现可为油凝胶在制备和储存过程中温度因素的把控提供研究依据。

4℃ 和 25℃ 下冷却形成的火麻仁油凝胶的 G' 和 G'' 随频率的变化见图 8。

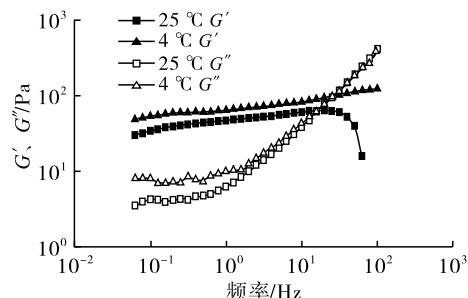


图 8 火麻仁油凝胶 G' 和 G'' 随频率的变化

Fig. 8 Variation of G' and G'' of hemp seed oleogel with frequency

由图 8 可知,在 25℃ 下,在较高频率 (15.78 Hz) 时,火麻仁油凝胶的 G'' 和 G' 有明显的交叉点,当频率超过 15.78 Hz 时, G'' 大于 G' ,此时的油凝胶样品处于液体状态,呈现为“假凝胶”状态,凝胶体系不稳定。而在 4℃ 下冷却形成的油凝胶,当频率在 25.01 Hz 以下时,火麻仁油凝胶的 G' 始终大于 G'' ,说明样品在大部分频率下,弹性行为占主导地位^[25],是黏弹性材料。相较于 25℃ 下冷却形成的油凝胶,4℃ 下冷却形成的油凝胶能承受较高的振荡强度,凝胶体系更稳定。

2.6 火麻仁油凝胶的 FT-IR 表征

分子的结构特征可以通过 FT-IR 图中的吸收峰来确定。火麻仁油 (HSO)、火麻仁油凝胶 (HSOG) 和甘蔗蜡-米糠蜡 (SW-RBW) 的 FT-IR 图见图 9。

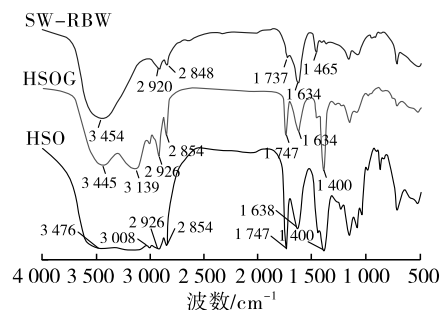


图 9 火麻仁油、火麻仁油凝胶、复合凝胶剂的 FT-IR 图

Fig. 9 FT-IR spectrum of hemp seed oil, hemp seed oleogel and composite gelator

由图 9 可知,火麻仁油、火麻仁油凝胶和甘蔗蜡-米糠蜡在 3 200 ~ 3 500 cm^{-1} 范围内分别在 3 476、3 445、3 454 cm^{-1} 处存在特征峰,这与 O-H 基团拉伸振动有关,表明分子内或分子间存在氢键,其中火麻仁油凝胶在 3 445 cm^{-1} 和 3 139 cm^{-1} 处的羟基吸收峰表明 HSO 和 SW-RBW 之间形成了氢键,使结构更加稳定。此外,火麻仁油和火麻仁油凝胶分别在 1 638 cm^{-1} 和 1 634 cm^{-1} 显示出与不饱和顺式烯烃 (—HC=CH—) 的伸缩振动相关的吸收峰,这与火麻仁油中含有亚油酸和亚麻酸有关^[26]。火麻仁油和火麻仁油凝胶在 2 854 cm^{-1} 处的吸收峰是脂质分子中甲基 (—CH₃) 和亚甲基 (—CH₂) 中的 C-H 伸缩振动;油凝胶形成后,这一吸收峰的强度增加,表明可能复合凝胶剂与火麻仁油之间发生了相互作用。由图 9 还可知,特征峰仅发生简单叠加,并且除氢键外无新特征峰出现,因此可说明油凝胶组分之间并未发生化学反应,油凝胶的形成主要是由非共价相互作用如氢键、范德华力和疏水作用等驱动的,

这些相互作用存在于火麻仁油分子之间、火麻仁油与凝胶剂之间以及凝胶剂分子之间。

2.7 火麻仁油凝胶的 DSC 表征

火麻仁油凝胶在温度变化过程中发生相变,产生吸热和放热现象。在凝胶的可塑性研究方面,DSC

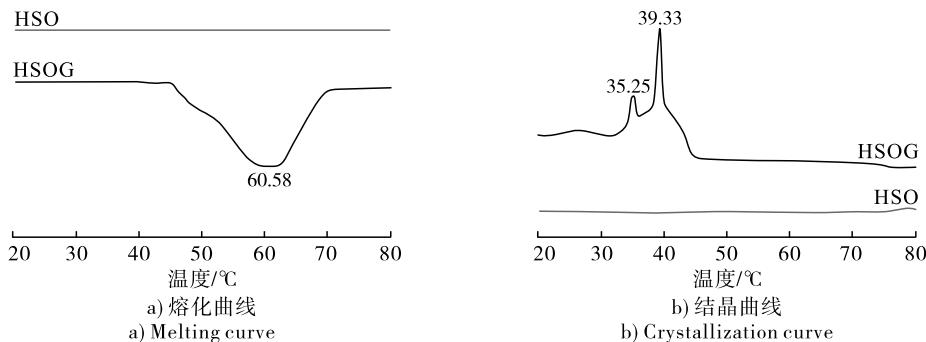


图 10 火麻仁油和火麻仁油凝胶的 DSC 图

Fig. 10 DSC diagram of hemp seed oil and hemp seed oleogel

由图 10 可知,火麻仁油凝胶的 2 个结晶峰温度在 30 ~ 45 °C 之间,熔化峰温度在 45 ~ 70 °C 之间,在结晶和熔化曲线中出现的峰可能与油凝胶中加入的凝胶剂有关。当温度降至 45 °C 以下时,处于熔融状态的油凝胶开始结晶,出现 2 个明显的结晶峰。随着温度进一步下降,油凝胶体系中结晶物质含量逐步增加,宏观转变为固态。这一现象表明火麻仁油凝胶能够适应一定范围内的温度变化,并在不同温度下呈现不同的物理状态,表现出一定的可塑性。另外,火麻仁油凝胶体系在 45 °C 开始吸热熔化,在冷却过程中,该体系在相同温度下开始结晶,说明该体系具有良好的热稳定性。

2.8 火麻仁油凝胶运载 β -胡萝卜素的储藏稳定性

储藏过程中 β -胡萝卜素在火麻仁油 (HSO) 和火麻仁油凝胶 (HSOG) 中的保留率见图 11。

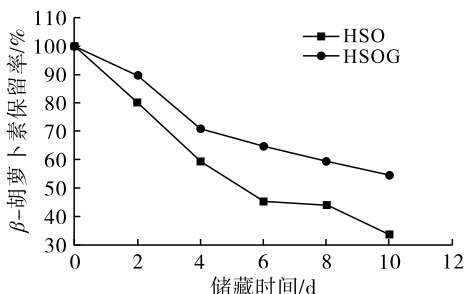


图 11 β -胡萝卜素在火麻仁油和火麻仁油凝胶中的保留率

Fig. 11 Retention rate of β -carotene in hemp seed oil and hemp seed oleogel

由图 11 可知,火麻仁油及火麻仁油凝胶 2 种体系中 β -胡萝卜素保留率均随储藏时间的延长而降

低,这可能是因为高温环境下体系内自组装结构变得松散,导致致密结构遭到破坏,同时高温还会加速 β -胡萝卜素的降解^[28]。相较于火麻仁油,火麻仁油凝胶体系中 β -胡萝卜素的保留率更高,降解速度更慢,说明凝胶体系有助于提高 β -胡萝卜素保留率;储藏 10 d 时,火麻仁油凝胶中 β -胡萝卜素的保留率为 54.60%,相较于火麻仁油 (33.46%) 提高了 21.14 百分点。综上,火麻仁油凝胶体系可以提高 β -胡萝卜素类易氧化物质的化学稳定性,更好地保护易氧化物质。

3 结 论

本文以火麻仁油为基油制备油凝胶,以持油率和硬度为指标,对凝胶剂种类、凝胶剂复配比例和复合凝胶剂添加量进行优化,并对火麻仁油凝胶进行表征。结果显示,在甘蔗蜡与米糠蜡质量比 1:1、复合凝胶剂添加量 8% 条件下,所形成的火麻仁油凝胶具有较高持油率 (95.04%) 和适中的硬度 (147.6 g),晶体分布更加均匀、网络结构更加致密,有利于束缚油脂。相比 25 °C、4 °C 下冷却形成的火麻仁复合油凝胶体系的表现黏度、储能模量更高,凝胶体系更稳定。FT-IR 结果表明,火麻仁复合油凝胶的形成主要依赖于物理混合和弱相互作用 (如氢键)。DSC 结果表明,火麻仁复合油凝胶具有优异的热稳定性,适用于常温或稍高温度的加工应用,具有一定可塑性。相较于火麻仁油,火麻仁复合油凝胶体系中 β -胡萝卜素的保留率更高,降解速度更慢,说明凝胶体系可以更好地保护易氧化物质。综上,以火麻仁油为基油,采用甘蔗蜡与米糠蜡为凝胶剂,制备出了一种结构稳定、可塑性好、持油率高的油

凝胶,该油凝胶对易氧化物质具有一定保护作用,这为火麻仁油凝胶产品的开发提供了理论及技术支持。

参考文献:

- [1] 徐姣,孔令阳,闫嵩,等. 中药火麻仁基原植物大麻中大麻素药理作用与开发应用性研究[J]. 耕作与栽培, 2024, 44(2): 61–65.
- [2] BALDINO N, CARNEVALE I, MILETI O, et al. Hemp seed oil extraction and stable emulsion formulation with hemp protein isolates[J/OL]. Appl Sci, 2022, 12(23): 11921[2024-05-08]. <https://doi.org/10.3390/app122311921>.
- [3] MARTINS G S, CÂNDIDO R G, GUIMARAES D H P, et al. Hempseed oil: Extraction conditions, characterization and density and viscosity temperature profile[J]. Braz J Chem Eng, 2024, 41(4): 1061–1074.
- [4] TEH S S, BIRCH J. Physicochemical and quality characteristics of cold – pressed hemp, flax and canola seed oils[J]. J Food Compos Anal, 2013, 30(1): 26–31.
- [5] LASKOŚ K, PISULEWSKA E, WALIGÓRSKI P, et al. Herbal additives substantially modify antioxidant properties and tocopherol content of cold – pressed oils [J/OL]. Antioxidants (Basel), 2021, 10(5): 781[2024-05-08]. <https://doi.org/10.3390/antiox10050781>.
- [6] ESPOSITO C L, KIRILOV P, ROULLIN V G. Organogels, promising drug delivery systems: An update of state – of – the – art and recent applications[J]. J Control Release, 2018, 271: 1–20.
- [7] WETTLAUER T, FLÖTER E. Wax based oleogels and their application in sponge cakes[J]. Food Funct, 2022, 13(18): 9419–9433.
- [8] DOAN C D, PATEL A R, TAVERNIER I, et al. The feasibility of wax – based oleogel as a potential co – structurant with palm oil in low – saturated fat confectionery fillings[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2016, 118(12): 1903–1914.
- [9] 黄兆华,胡秀婷. 米糠蜡基油凝胶的结晶动力学研究[J]. 井冈山大学学报(自然科学版), 2023, 44(2): 22–29.
- [10] CABRERA S, ROJAS J, MORENO A. Oleogels and their contribution in the production of healthier food products: The fats of the future[J]. J Food Nutr Res, 2020, 8(4): 172–182.
- [11] LU Y, MAO L, HOU Z, et al. Development of emulsion gels for the delivery of functional food ingredients: From structure to functionality[J]. Food Eng Rev, 2019, 11(4): 245–258.
- [12] ADILI L, ROUFEGARINEJAD L, TABIBIAZAR M, et al. Development and characterization of reinforced ethyl cellulose based oleogel with adipic acid: Its application in cake and beef burger[J/OL]. LWT – Food Sci Tech, 2020, 126: 109277[2024-05-08]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109277>.
- [13] 戴柯锐,杨欣,胡茂琴,等. 利用紫虫胶制备亚麻籽油凝胶油[J]. 食品工业, 2021, 42(2): 59–64.
- [14] 武永恒,杨国龙,孟鹏程,等. 硬脂烷醇与米糠蜡配比对葵花籽油凝胶微观结构及结晶行为的影响[J]. 中国油脂, 2023, 48(4): 51–56, 62.
- [15] CALLAU M, SOW – KÉBÉ K, NICOLAS – MORGANTINI L, et al. Effect of the ratio between behenyl alcohol and behenic acid on the oleogel properties [J]. J Colloid Interface Sci, 2020, 560: 874–884.
- [16] JANA S, MARTINI S. Phase behavior of binary blends of four different waxes[J]. J Am Oil Chem Soc, 2016, 93(4): 543–554.
- [17] WIJARNPRECHA K, ARYUSUK K, SANTIWATTANA P, et al. Structure and rheology of oleogels made from rice bran wax and rice bran oil[J]. Food Res Int, 2018, 112: 199–208.
- [18] ASIKIN Y, TAKAHASHI M, HIROSE N, et al. Wax, policosanol, and long – chain aldehydes of different sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) cultivars[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2012, 114(5): 583–591.
- [19] XIA T, WEI Z, XUE C. Impact of composite gelators on physicochemical properties of oleogels and astaxanthin delivery of oleogel – based nanoemulsions[J/OL]. LWT – Food Sci Tech, 2022, 153: 112454[2024-05-08]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112454>.
- [20] ZHU Q, ZHANG W W, NI Z J, et al. Development and characterization of novel *Lycium barbarum* seed oil – based oleogels and their application in functional chocolate[J/OL]. Food Biosci, 2023, 56: 103155[2024-05-08]. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.103155>.
- [21] MORALES – RUEDA J A, DIBILDOX – ALVARADO E, CHARÓ – ALONSO M A, et al. Thermo – mechanical properties of candelilla wax and dotriacontane organogels in safflower oil[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2009, 111(2): 207–215.
- [22] TOKER O S, KONAR N, PIROUZIAN H R, et al. Developing functional white chocolate by incorporating different forms of EPA and DHA – effects on product quality[J]. LWT – Food Sci Tech, 2018, 87: 177–185.
- [23] TANG C H, LIU F. Cold, gel – like soy protein emulsions by microfluidization: Emulsion characteristics, rheological and microstructural properties, and gelling mechanism [J]. Food Hydrocolloid, 2013, 30(1): 61–67.

(下转第 104 页)

- 全反射红外光谱鉴别[J]. 玉溪师范学院学报, 2013, 29 (8): 23 - 26.
- [27] SU C, LI Y, ZHU J, et al. Effect of flaxseed gum on the brittleness of oleogels based on candelilla wax [J]. RSC Adv, 2022, 12(47): 30734 - 30741.
- [28] QU G N, LI S, SUN M J, et al. Temperature effects on structural order of all-*trans*- β -carotene [J/OL]. Acta Phys Sin, 2013, 62 (7): 77801 [2024 - 05 - 08]. <https://doi.org/10.7498/aps.62.077801>.