

米糠蜡对大豆油凝胶特性的影响研究

曹睿智, 朱光辉, 宋洁, 杜乐, 姚云平, 李昌模

(天津科技大学 食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

摘要:在大豆油中添加米糠蜡以制备凝胶油。考察了米糠蜡添加量和冷却温度对凝胶油的影响。结果表明:米糠蜡添加量为8%时,在常温下能形成凝胶油且口感较好,具有一定的塑性。随着米糠蜡添加量的增加,米糠蜡凝胶油在硬度增加的过程中,胶着度下降,弹性和咀嚼度也随之下降,回复性基本不变。此外,在弹性以及黏聚性方面,米糠蜡凝胶油和人造黄油接近。随着米糠蜡添加量的增加,凝胶油的熔融温度和结晶温度升高。

关键词:米糠蜡;大豆油;凝胶油

中图分类号:TS225.1;TQ645.9 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)05-0028-05

Effect of rice bran wax on gel property of soybean oil

CAO Ruizhi, ZHU Guanghui, SONG Jie, DU Le, YAO Yunping, LI Changmo

(College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Gel oil was prepared by adding rice bran wax to soybean oil. The effects of dosage of rice bran wax and cooling temperature on the gel oil were investigated. The results showed that when dosage of rice bran wax was 8%, gel oil could be formed at room temperature, and it had good taste and some plasticity. With the increase of dosage of rice bran wax, the hardness of gel oil increased, the gumminess, elasticity and chewiness decreased, and the recovery was basically unchanged. In addition, the elasticity and cohesiveness of rice bran wax gel oil was close to margarine. With the increase of dosage of rice bran wax, the melting temperature and crystallization temperature of gel oil increased.

Key words: rice bran wax; soybean oil; gel oil

在现代食品生产加工过程中,饱和脂肪酸已经成为许多食品的重要组成部分,例如起酥油、人造黄油、涂抹酱、巧克力、冰淇淋和糖果等产品^[1]。硬脂酸在常温下具有一定的可塑性,可以满足消费者对产品质地、口感、硬度等要求^[2]。但饱和脂肪酸的过量摄入于健康不利,所以在寻找饱和脂肪酸的替代品方面做的研究越来越多。有机凝胶通过具有热可塑性三维凝胶网状结构截留液体油^[3],从而使得凝胶油具有可塑性,满足消费者对产品的要求,可作

为替代品,减少饱和脂肪酸的摄入。有机凝胶的结构由有机凝胶因子组成,如低相对分子质量或聚合物凝胶因子等^[4]。

大豆油含有丰富的亚油酸,在人体内可转化为花生四烯酸^[5],在维持人体组织器官的正常生理功能、软化血管、防止高血压和心脏病等方面均发挥着重要作用^[6]。米糠蜡是稻米油加工过程中的重要副产品,是蜡糊经溶剂萃取脱油后的产物,其外观呈淡黄色固体。米糠蜡主要是高级脂肪醇和高级脂肪酸组成的酯,熔点较高^[7]。

在食品体系中,米糠蜡是一种有效的有机凝胶因子,有助于有机凝胶的形成^[8]。可以利用米糠蜡的凝胶作用,使大豆油具有与人造黄油相类似的特性,将其运用到食品加工过程中,从而有效避免人造黄油给人们的健康带来的负面影响。牛脂相对于猪脂、羊脂等动物脂肪,熔点较高,可作为凝胶油的参

收稿日期:2017-08-23;修回日期:2018-01-19

基金项目:“十三五”国家重点研发计划(2016YFD0401404)

作者简介:曹睿智(1993),男,硕士研究生,研究方向为功能性油脂的开发及油脂安全性评价(E-mail)326126323@qq.com。

通信作者:李昌模,教授,博士(E-mail)licm@tust.edu.cn。

照对象。目前,国内将米糠蜡作为一种凝胶因子,探索其对油脂凝胶特性影响的研究相对较少^[9]。因此,探索米糠蜡对大豆油凝胶特性影响的研究,可以在满足人们对食品感官质地要求的同时,替代动物脂肪,规避人造黄油带来的健康风险。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

一级大豆油:中粮食品营销有限公司;人造黄油,市售;食品级米糠蜡(熔点 77 ~ 82 °C,含蜡量 95% ~ 98%,含油量 3%,酸值(KOH) < 12 mg/g,碘值(I) < 10 g/100 g),深圳市吉田化工有限公司;牛脂(熔点 40 ~ 50 °C,碘值(I) 32 ~ 55 g/100 g,皂化值(KOH) 190 ~ 202 mg/g),市售。

1.1.2 仪器与设备

GC-2010 气相色谱仪:日本岛津科技公司;SY 型电热恒温水浴锅:天津欧诺仪器仪表有限公司;Milli-Q 超纯水系统:美国 Labconco 公司;DSC-60A 自动差示扫描热量仪:日本岛津科技公司;VORTEX-5 旋涡振荡器:海门市其林贝尔仪器制造有限公司;QT10260A 型恒温超声振荡仪:巩义予华仪器责任有限公司;TA.XTplus 质构仪:英国 SMS (Stable Micro System) 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 脂肪酸组成及含量的测定

脂肪酸甲酯化:准确称取 20 mg 油样于具塞试管中,加入 2% 硫酸甲醇溶液 2 mL,于 80 °C 下水浴加热至油滴完全消失。冷却后加入 2 mL 超纯水,2 mL 正己烷,充分振荡分层后,取一定量的上层溶液于具塞试管中,加入 1 mL 碳酸氢钾,振荡分层后取上清液于棕色瓶中,加入无水硫酸钠干燥,取上清液 1 μL 进行 GC 检测。

GC 分析条件:氢火焰离子化检测器(FID);HP-88 型熔融石英毛细管柱(100 m × 0.25 mm, 0.20 μm);载气为氮气,纯度 99.99%;进样口温度 230 °C;检测器温度 260 °C;载气压力 420 kPa;氢气压力 50 kPa;空气压力 50 kPa;分流比 55:1;起始柱温 120 °C,保持 4 min,以 10 °C/min 的速率升到 175 °C,保持 6 min,以 5 °C/min 的速率升到 210 °C,保持 15 min,再以 4 °C/min 的速率升温 230 °C,保持 15 min。

1.2.2 米糠蜡凝胶油的制备

称取 10 g 大豆油于具塞试管内,分别添加 5%、6%、7%、8%、10% 的米糠蜡,然后于 80 °C 水浴条件下超声振荡 20 min,使大豆油和米糠蜡充分混合。

之后将米糠蜡凝胶油置于恒温水浴中,在 100 °C 下水浴加热 1 h,以打破之前各自的结晶型态,使大豆油和米糠蜡重新结合形成新的晶型。加热结束后将米糠蜡凝胶油分别置于常温(25 °C)、4 °C、-20 °C 的环境下,24 h 后观察米糠蜡凝胶油的流动性,并进行斜面实验观察。

1.2.3 米糠蜡凝胶油的感观评价

通过调查问卷方式进行感观评价。选择颗粒感、沙沙感、柔软、舒适、入口融化等方面品尝打分,分值范围 0 ~ 10 分,感觉越强烈则分值越高。

1.2.4 米糠蜡凝胶油的质构分析

采用质构仪对米糠蜡凝胶油进行质构分析。取米糠蜡凝胶油样品于 5 个 500 mL 的烧杯中,形成 1 cm 以上厚度的米糠蜡凝胶油层。对米糠蜡凝胶油进行硬度、黏聚性、弹性、胶着度、咀嚼度、回复性等测定^[10]。质构仪硬度测定条件:探针 P5,测前速度 2 mm/s,测试中速度 1 mm/s,测后速度 2 mm/s,下压深度 10 mm。各组样品均在 25 °C 下测定 3 次,取平均值。

1.2.5 米糠蜡凝胶油的热分析

米糠蜡凝胶油的热分析通过 DSC 扫描量热仪测定。分别称取 5 mg 不同添加量的米糠蜡凝胶油、牛脂、人造黄油,然后进行 DSC 测定,研究其熔融峰和结晶峰范围。升温程序:从 20 °C 开始以 5 °C/min 升温至 120 °C,再以 5 °C/min 冷却至 20 °C。DSC 氮气流量 50 mL/min。

2 结果与分析

2.1 牛脂和人造黄油的脂肪酸组成(见表 1)

表 1 牛脂和人造黄油的脂肪酸组成 %

脂肪酸	牛脂	人造黄油
己酸 C6:0	3.02	3.92
辛酸 C8:0	-	2.37
癸酸 C10:0	-	4.47
月桂酸 C12:0	-	4.98
肉豆蔻酸 C14:0	1.72	14.22
棕榈酸 C16:0	21.56	31.49
棕榈油酸 C16:1	2.28	-
十七烷酸 C17:0	-	2.08
硬脂酸 C18:0	20.24	7.75
油酸 C18:1	45.71	19.55
亚油酸 C18:2	5.47	8.91
亚麻酸 C18:3	-	0.26

由表 1 可知,在牛脂中饱和脂肪酸含量为 46.54%,而硬脂酸的含量为 20.24%。在人造黄油中,饱和脂肪酸含量达到 71.28%,其中硬脂酸的含

量为 7.75%。从以上数据可知,无论是在牛脂还是在人造黄油中,饱和脂肪酸均占很大的比例,相对较高的饱和脂肪酸含量使其具有一定的塑性^[11],但饱和脂肪酸摄入量过高是导致低密度脂蛋白胆固醇升高的主要原因,引发动脉管腔狭窄,形成动脉粥样硬化,增加患冠心病的风险^[12]。如果能够找到一种可以替代硬脂酸,同时也具有一定的塑性,饱和脂肪酸含量较低的替代物,就可以在满足健康要求的同时,也满足消费者对食品风味特性的要求。

2.2 米糠蜡凝胶油状态(见表 2)

表 2 米糠蜡凝胶油状态

添加量/%	常温(25℃)	4℃	-20℃
5	流体	流体	固体
6	半流体	固体	固体
7	固体	固体	固体
8	固体	固体	固体

由表 2 可知,5% 的米糠蜡凝胶油在常温(25℃)和 4℃ 的储存条件下都为流体状态,6% 的米糠蜡凝胶油在常温呈现半流体的状态,而添加量大于 6% 时,在不同温度下凝胶油都呈固体状态。因此,米糠蜡可以与大豆油产生凝胶化现象,6% 的米糠蜡是米糠蜡使大豆油产生凝胶化的临界添加量。米糠蜡可以作为一种凝胶因子,在添加量为 6% 以上时可以产生固体状态的米糠蜡凝胶油。

表 3 常温(25℃)米糠蜡凝胶油质构分析

样品	硬度/N	弹性	黏聚性	胶着度	咀嚼度	回复性
7% 凝胶油	3.190	0.988	0.282	0.899	0.887	0.010
8% 凝胶油	3.493	0.836	0.232	0.809	0.677	0.009
10% 凝胶油	6.765	0.353	0.112	0.757	0.267	0.013
人造黄油	2.917	0.353	0.347	1.012	0.357	0.054
牛脂	25.206	0.094	0.080	2.004	0.189	0.029

由表 3 可知,随着米糠蜡添加量的增加,米糠蜡凝胶油的硬度呈现上升的趋势。而弹性、黏聚性、胶着度、咀嚼度却呈现相反趋势,尤其是在弹性和咀嚼度方面表现的尤为明显。相比较而言,在回复性方面,米糠蜡添加量的变化对结果影响并不明显。这可能是由凝胶油微观结构与分子间作用力共同决定的。通过加热打破大豆油和米糠蜡二者原有的结晶型,其后的快速冷却过程中二者结合生成新的晶核,在此过程中可能伴随着胶着度下降,表观状态增强,而韧性和感官的适口性也随之下降。

人造黄油、牛脂及米糠蜡凝胶油三者相比,牛脂的硬度最高(25.206 N),而人造黄油最低(2.917 N),米糠蜡凝胶油介于二者之间。10% 米糠蜡凝胶油的弹性与人造黄油相同。米糠蜡凝胶油的黏聚性

2.3 米糠蜡凝胶油的感官评价(见图 1)

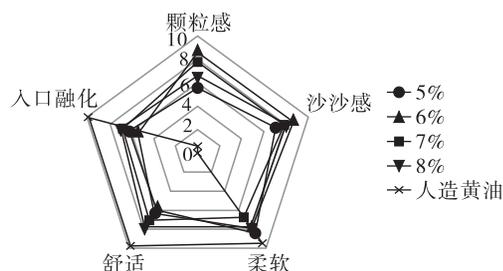


图 1 米糠蜡凝胶油感官评价

由图 1 可知,6% 的米糠蜡凝胶油在颗粒感和沙沙感两个方面评分较高,8% 的米糠蜡凝胶油在柔软和舒适两个方面评价较好,而人造黄油在柔软、舒适、入口融化等指标上表现比较突出,这可能是由于人造黄油含有乳化剂,在口腔中可以迅速乳化。米糠蜡添加量超过 6% 后,随着米糠蜡添加量的增加,颗粒感和沙沙感呈减弱趋势,而柔软、舒适、入口融化总体呈现递增趋势。因此,8% 的米糠蜡凝胶油综合评价较高,之后对添加量为 7%、8%、10% 的凝胶油进行质构分析。

2.4 米糠蜡凝胶油的质构分析

与米糠蜡凝胶油感官评价指标呈显著相关的质构分析指标为硬度、弹性、胶着度和回复性等,硬度和胶着度能较好反映米糠蜡凝胶油的感官适口性^[13]。常温(25℃)米糠蜡凝胶油质构分析见表 3。

介于人造黄油与牛脂之间,且与人造黄油相似度更高。在胶着度和回复性上,人造黄油明显优于米糠蜡凝胶油,即人造黄油的黏性和光滑性强于米糠蜡凝胶油。综上所述,米糠蜡凝胶油与人造黄油的感官指标相近,并具有一定程度的塑性。因此,可以进一步改良米糠蜡凝胶油,以替代氢化植物油在食品中的应用。

2.5 米糠蜡凝胶油的 DSC 分析

米糠蜡凝胶油熔融曲线和结晶曲线分别见图 2 和图 3。由图 2 可知,升温过程中,7% 的米糠蜡凝胶油吸热峰出峰温度为 66.99℃,8% 的米糠蜡凝胶油吸热峰温度为 68.26℃,10% 的米糠蜡凝胶油吸热峰温度为 69.45℃。随着米糠蜡添加量的增加,米糠蜡凝胶油吸热峰温度呈现上升趋势。但是与米

糠蜡(77~82℃)相比,凝胶油熔融温度明显低于米糠蜡。由图3可知,米糠蜡凝胶油在冷却过程中存在放热峰,7%的米糠蜡凝胶油结晶温度为58.07℃,8%的米糠蜡凝胶油结晶温度为60.64℃,

10%的米糠蜡凝胶油结晶温度为64.36℃。吸热峰与放热峰的存在证明凝胶油在温度变化过程中发生了相变,产生结晶的同时形成三维网状结构将大豆油进行包裹呈现出凝胶特性。

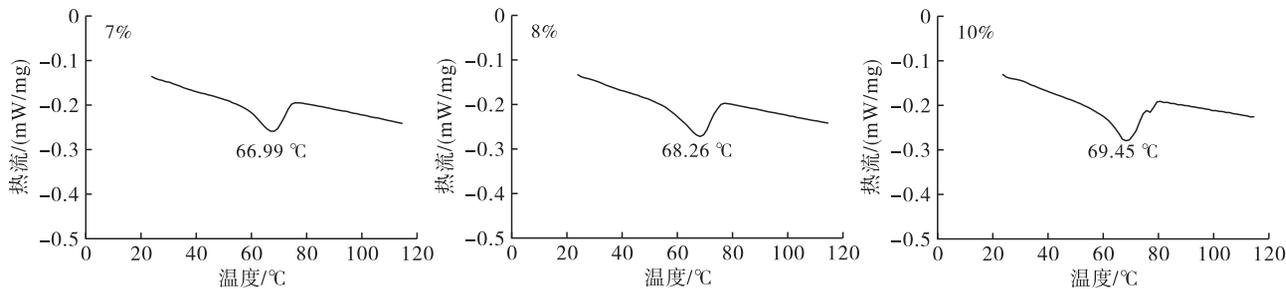


图2 7%、8%、10%米糠蜡凝胶油熔融曲线

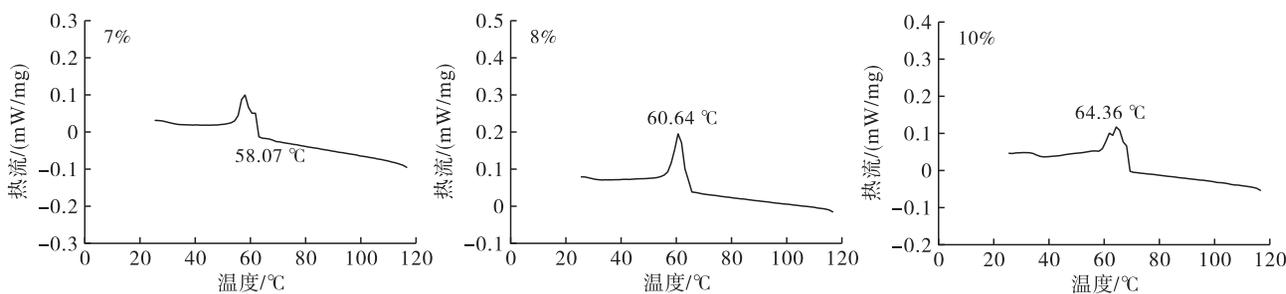


图3 7%、8%、10%米糠蜡凝胶油结晶曲线

人造黄油和牛脂的DSC图见图4。

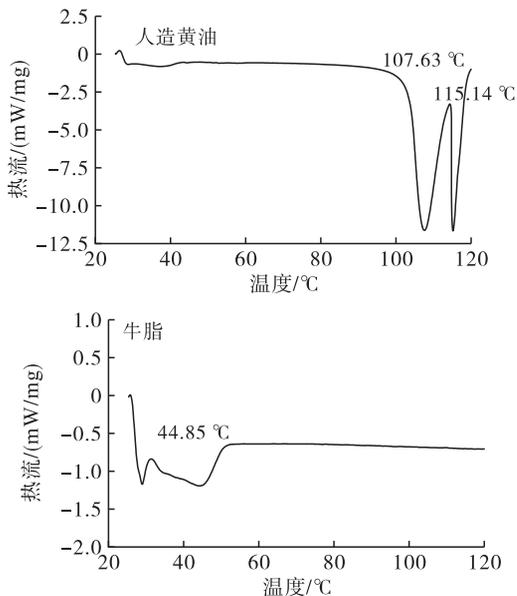


图4 人造黄油与牛脂的DSC图

由图4可知,人造黄油在98.25~114.53℃范围内,出现吸热峰,其吸热峰温度为107.63℃;同时在114.53~120.00℃范围内,存在吸热峰,其吸热峰温度为115.14℃。黄油主要由80%以上的脂肪、15%的水分和少量蛋白质组成,游离脂肪酸含量极低,主要以脂肪酸酯的形式存在^[14]。人造黄油含有一定的蔗糖,蔗糖在加热到100℃时会发生水

解现象,转化成等量的葡萄糖和果糖,且蔗糖在108℃以上会加速水解速率。因此,在114.53~120.00℃范围内,人造黄油中的蔗糖发生了晶型的转变^[15],导致第二个吸热峰出现,而第一个吸热峰才是人造黄油吸热峰。此外,牛脂吸热峰温度为44.85℃。因此,在热特性方面,与人造黄油相比,7%米糠蜡凝胶油熔融峰温度相差40.64℃,而8%米糠蜡凝胶油熔融峰温度相差39.37℃;与牛脂相比,7%米糠蜡凝胶油的熔融峰温度相差22.14℃,8%米糠蜡凝胶油熔融峰温度相差23.41℃。

3 结论

本实验通过加热打破原来的结晶结构,使米糠蜡与大豆油充分混合,在不同的温度下冷却重新结晶,形成新的结晶形态。在25℃下,米糠蜡的添加量在5%时,米糠蜡凝胶油仍然呈流体状态。而米糠蜡的添加量为6%时,米糠蜡凝胶油呈现半流体状态。米糠蜡添加量为7%及以上都呈现固体状态。当米糠蜡的添加量在7%及以上时,形成新的结晶,生成的三维网状结构将大豆油包裹,形成固体状态的米糠蜡凝胶油,具有一定的塑性。米糠蜡添加量为8%时,凝胶油口感较好。

对米糠蜡凝胶油和人造黄油进行质构评价,发现米糠蜡凝胶油在硬度增加的过程中,胶着度下降,

而弹性和咀嚼度也随之下落。随着米糠蜡添加量的增加,凝胶油的熔融温度和结晶温度升高。米糠蜡凝胶油与人造黄油有一定程度的相似性,通过进一步的配方改良可以使米糠蜡凝胶油替代氢化植物油。

参考文献:

- [1] 李殿宝. 黄油的生产及品质营养评价[J]. 中国油脂, 2005,30(3):30-31.
- [2] 王凤艳,王兴国,胡鹏,等. 代可可脂巧克力基料油的理化性质及相容性[J]. 粮油加工, 2009(4):73-76.
- [3] FAYAZI G, GOLI S A H, 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, 2016,94(1):1-9.
- [4] MARCUCCI M C. Propolis: chemical composition, biological properties and therapeutic activity [J]. Apidologie, 1995,26(2):83-99.
- [5] MARANGONI A G. Organogels: an alternative edible oil structuring method [J]. J Am Oil Chem Soc, 2012, 89(5):749-780.
- [6] CHOWDHURY R, JOHNSON L, STEUR M. *Trans* fatty acid isomers in mortality and incident coronary heart disease risk[J]. J Am Heart Assoc, 2014,3(4):1-4.
- [7] 赵雪丹. 油脂特性对蜡烛性能的影响[D]. 郑州:河南工业大学,2014.
- [8] 李毅,杨光明,王玫. 世界石蜡的生产和市场形势分析(下)[J]. 上海化工,2007, 32(2):41-45.
- [9] 杨亚江,崔文瑾. 能使有机溶剂凝胶化的凝胶因子研究进展[J]. 有机化学, 2001, 21(9):632-639.
- [10] 郑红莉. 质构仪的最新应用研究[J]. 粮油食品科技, 2006,14(1):54-55.
- [11] 张阜青,王兴国,胡鹏,等. 不同硬度棕榈油基人造奶油组成及结晶行为研究[J]. 中国油脂, 2009, 34(9):30-34.
- [12] 胡大一,马长生,方沂,等. 心脏病学实践[M]. 北京:人民卫生出版社,2004.
- [13] 林芳栋,蒋珍菊,廖珊,等. 质构仪及其在食品品质评价中的应用综述[J]. 生命科学与仪器,2009,7(5):61-63.
- [14] 李春红,张明晶,潘家荣. 物性测试仪在黏稠类食品品质评价上的应用研究[J]. 现代科学仪器,2006(6):111-113.
- [15] CALLIGARIS S, MIROLO G, DA PIEVE S, et al. Effect of oil type on formation, structure and thermal properties of γ -oryzanol and β -sitosterol-based organogels[J]. Food Biophys, 2014,9(1):69-75.

· 广告 ·

《中国油脂》杂志社专业书籍目录

1002 谢文磊主编《粮油化工产品化学与工艺学》	45.00	1037 刘珍主编《化验员读本: 仪器分析》(下册)第4版	40.00
1012 何东平主编《浓香花生油制取技术》	30.00	1040 倪培德等编《油料加工与操作技术问答》	78.00
1016 倪培德主编《油脂加工技术》(第二版)	41.00	1041 梁少华主编《植物油料资源综合利用》(第二版)	66.00
1021 陈洁主编《油脂化学》	23.00	1043 周瑞宝主编《特种植物油料加工工艺学》	106.00
1022 十五粮食科技发展报告	100.00	1044 韩丽华主编《油脂工厂设计》	35.00
1024 8种食用油国标(大豆油、菜籽油、花生油、棉籽油等)	65.00	1045 《中央储备粮代储资格认定办法实施细则》解读	48.00
1025 浸出油厂防火安全规范(全套)	30.00	1046 何东平等主编《油脂工厂设计手册》(第二版)	1030.00
1026 中国油脂工业发展史	45.00	1047 吴德荣主编《化工工艺设计手册》(上)	210.00
1027 李桂华主编《油料油脂检验与分析》	40.00	1048 吴德荣主编《化工工艺设计手册》(下)	170.00
1028 何东平主编《油脂精炼与加工工艺学》	40.00	1049 王静等主编《粮油食品质量安全检测技术》	45.00
1035 油菜籽标准	12.00	1050 何东平等主编《油脂工厂综合利用》	52.00
1036 刘珍主编《化验员读本: 化学分析》(上册)第4版	30.00	1051 刘大川等编《植物蛋白工艺学》	60.00

邮购地址: 陕西省西安市劳动路118号

收款人: 《中国油脂》杂志社 潘亚萍

订购热线: 029-88653162

传真: 029-88625310

邮编: 710082