

米糠蜡对稻米油基凝胶油形成的影响及动力学

赵月, 邹德智, 李婷婷, 王彤, 江连洲*, 于殿宇*
(东北农业大学食品学院, 黑龙江 哈尔滨 150030)

摘要:以三级稻米油为基料油,研究了米糠蜡(rice bran wax, RBW)添加量对凝胶油形成特性的影响及凝胶油结晶形成的动力学参数。结果表明:在25℃时,RBW添加量为4%时便可形成凝胶油。随着RBW添加量的增加,凝胶油的硬度明显增加,贮藏30 d后凝胶油硬度变化不显著。凝胶油的固体脂肪含量也随RBW添加量的增加呈增多趋势,凝胶油主要为 β' 晶体。4%和7% RBW添加量凝胶油晶体为絮状,添加量为10%时凝胶油晶体转变为长枝晶状且密度增大。该凝胶油仅有一个结晶峰,采用Avrami方程模型拟合出的直线具有良好的线性关系($R^2=0.934\ 31$),说明Avrami方程能较好地适用于稻米油基凝胶油结晶过程的研究,得到Avrami指数 n 为1.396 83,表明该凝胶油的晶体成核为均相瞬时成核并按照一维与二维混合结晶方式生长。

关键词:三级稻米油;米糠蜡;凝胶油;凝胶油特性;动力学

Effect of Rice Bran Wax on the Formation of Oleogel and Its Kinetics

ZHAO Yue, ZOU Dezhi, LI Tingting, WANG Tong, JIANG Lianzhou*, YU Dianyu*
(College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: In this paper, the effect of addition of rice bran wax (RBW) to third-grade rice bran oil (RBO) on the formation and crystallization kinetic parameters of oleogel was studied. The results showed that addition of 4% RBW showed gelling behavior in RBO at 25 °C. The hardness of oleogels showed an increasing trend with the increase of RBW content and was not changed significantly after 30 days of storage. With the increase of RBW content, solid fat content of oleogels increased. And the crystal structure of oleogels mainly consisted of β' crystal. The crystals of oleogels with 4% and 7% RBW were formed in floc shape. When the content of RBW was increased to 10%, the crystal of oleogels changed into a long dendritic shape and the spatial distribution density increased. As the oleogels had only one crystal peak, the Avrami equation model was used to study the crystallization kinetics and a good linear relationship was obtained ($R^2 = 0.934\ 31$), indicating that Avrami equation could be applied to simulate the crystallization process of oleogels. The Avrami exponent n obtained by fitting the data was 1.396 83, suggesting the simultaneous occurrence of instantaneous nucleation and one-dimensional and two-dimensional crystal growth.

Key words: third-grade rice bran oil; rice bran wax; oleogel; oleogel properties; kinetics

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201723010

中图分类号: TS225.6; TQ641

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 23-0059-06

引文格式:

赵月, 邹德智, 李婷婷, 等. 米糠蜡对稻米油基凝胶油形成的影响及动力学[J]. 食品科学, 2017, 38(23): 59-64.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201723010. <http://www.spkx.net.cn>

ZHAO Yue, ZOU Dezhi, LI Tingting, et al. Effect of rice bran wax on the formation of oleogel and its kinetics[J]. Food Science, 2017, 38(23): 59-64. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201723010. <http://www.spkx.net.cn>

目前,食品专用油脂大多为起酥油和通用型人造奶油,其来源主要可分为氢化植物油和精炼动物油脂以及上述二者的混合物,其中氢化植物油含有反式脂肪酸

(trans fatty acids, TFAs),过量摄入会导致人们患多类疾病,增加患心血管疾病风险、II型糖尿病的发病率,抑制婴幼儿生长发育,增加炎症的发生率等^[1-4]。而动物

收稿日期: 2017-05-03

基金项目: “十三五”国家科技支撑计划项目(2016YFD0401402-02);国家自然科学基金面上项目(31571880)

作者简介: 赵月(1989—),女,博士研究生,研究方向为粮食、油脂及植物蛋白工程。E-mail: qslzyy@126.com

*通信作者: 江连洲(1960—),男,教授,博士,研究方向为粮食、油脂及植物蛋白工程。E-mail: jllzname@163.com

于殿宇(1964—),男,教授,博士,研究方向为粮油精深加工技术。E-mail: dyyu2000@126.com

油脂中所含的饱和脂肪酸和胆固醇含量又相对过高,长期食用会导致中风、心血管等疾病的形成^[5]。欧洲各国及美国食品和药品监督管理局早已要求食品类生产厂家必须对食品中的TFAs含量做出明确限制与标示^[6]。因此开发一种低饱和脂肪酸和零TFAs的食品专用油脂,具有重要的现实意义。

凝胶油是一种以液态植物油为连续相的有机凝胶,它的形成基于油脂凝胶剂(oleogel gelator, OG)在食物油中具有有限的溶解度,将凝胶剂与植物油的混合物熔融再降温,通过分子自组装模式或结晶模式形成网络结构将植物油脂固定在网络结构中^[7-8]。其中,形成结晶网络模式的OG有长链脂肪醇、长链脂肪酸、蜡酯、植物蜡等;形成分子自组装模式的OG有植物甾醇谷维素复合物、单甘油酯、神经酰胺等。通过添加上述凝胶剂形成的凝胶油具有如固态脂肪般的机械强度与可塑性能,可抑制油脂迁移,从而制备出低TFAs与低饱和脂肪酸的脂肪来替代传统的固态脂肪应用^[9]。例如,可作为新型起酥油应用于饼干等焙烤食品的制作降低产品漏出率;可替代动物油脂添加于法兰克福香肠中,在保证其良好感官品质的同时,使产品更为健康;替代冰淇淋等冷冻食品制作过程中所添加的固体脂肪等^[10-14]。

米糠蜡(rice bran wax, RBW)是精炼时分离出的一种副产品,经脱胶后的蜡糊中含有大量的甘油酯、脂肪酸以及其他脂类,将蜡糊中所含的粗脂肪初步提取即制得毛糠蜡。毛糠蜡的成分复杂,性质不稳定且颜色也相对较深,不利于其在食品工业中的进一步应用,因而需要对毛糠蜡进行精制处理^[15],所得的RBW呈白色或淡黄色,含有多种高级脂肪酸、高级脂肪醇以及由多种不同碳链长度的脂肪酸和脂肪醇结合而成的酯类化合物等^[16]。其脂肪醇碳原子数分布范围为C24~C38,脂肪酸碳原子数分布范围为C16~C32,这种长碳链脂肪酸和脂肪醇的存在可使RBW表现出较强的疏水特性,同时形成的蜡酯又具有较好的亲水特性^[17]。RBW这种长碳链分子结构使得分子间作用力变强,促使形成物理化学性能良好的凝胶油^[18-19]。RBW作为固体网络结晶的典型代表,其与植物油形成凝胶的速率较快,且稳定性较好,能够束缚住大量的液态油滴,使其失去流动性,体系呈半固态,制备所得的凝胶状油脂氧化稳定性较好^[20]。

在油脂凝胶加工生产过程中,若想得到所需的具有特殊性能的产品,为一些油脂产品如人造奶油、起酥油提供较好的加工特性和感官特性,就必须对其油脂凝胶过程中的结晶动力学有较好的研究认识,因而研究油脂凝胶体系的结晶过程具有重要的实际意义。目前,研究结晶动力学的常用检测方法是差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)法、核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)技术^[21]。在油脂等温结晶

动力学中常用的分析方法是Avrami模型、Gompertz模型等,其中Avrami模型仅适用于有一个结晶峰的油脂体系,而Gompertz模型较适用于具有多个结晶峰的油脂体系。然后将检测所得实验数据与适合的数学模型来评估结晶行为,并得到动力学的相关重要参数。

稻米油(rice bran oil, RBO)是一种营养健康油,不仅具有较完整的脂肪酸构成,而且还含有丰富的谷甾醇、生育酚、角鲨烯等活性成分^[22]。利用RBW制成的RBO基凝胶油具有更高营养价值、更好涂抹性能等优点,未来有望作为高TFAs含量油脂的替代品。本实验以RBO为基料油,加入一定比例的精制RBW,研究了RBW添加量对凝胶油形成特性的影响以及RBO基凝胶油的结晶形态影响因素,对所形成的凝胶油晶型进行分析。选择将等温结晶曲线与适宜分析模型进行拟合对凝胶油的结晶动力学进行研究,最终得到相关的动力学参数,为新型健康的RBO胶凝化油脂工业化应用提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

RBW 湖州圣涛生物技术有限公司;三级RBO 黑龙江省万源粮油食品有限公司;其他试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

N24120型电子天平 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;DF-1集热式磁力加热搅拌器 金坛市天竞实验仪器厂;MX系列浸入式制冷/加热型循环水浴 美国PolyScience公司;TA/TX Plus质构仪 英国Stable Micro Systems公司;MQC-23脉冲式NMR仪 英国Oxford公司;X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪 德国Bruker公司;XP300D型偏光显微镜 上海万衡精密仪器有限公司;Pyris6 DSC仪 美国PE仪器公司。

1.3 方法

1.3.1 凝胶油的制备

称取一定量RBO,加入一定量的RBW,在80℃下水浴加热搅拌30 min后,转入样品瓶,在25℃下水浴静置结晶24 h后备用。

1.3.2 凝胶油相变分析

将制备好的含1%~7%(质量分数)RBW的凝胶油分别在5、10、15、20、25、30、35℃下贮藏24 h后,将装有凝胶油的试管倒置,对管中的凝胶油的表现形态变化进行描述并分析。凝胶油没有发生流动现象称为凝胶态;出现缓慢流动现象称为黏稠液态;出现立即流动现象的称为液态。通过相变图分析凝胶油相的转变与RBW添加量和贮藏温度的关系。

1.3.3 凝胶油硬度分析

使用质构仪对凝胶油进行硬度测定。取适量凝胶油置于25℃恒温水浴中保持48 h后进行测定。质构仪设定参数:测前速率2 mm/s,测试中速率1 mm/s,测后速率2 mm/s,探头感受到5.0 g力后下压12.00 mm。每个样品重复3次测定后取平均值。将该凝胶油置于25℃水浴条件下,保持1、15、30 d,而后在相同温度下对样品的硬度进行测定。

1.3.4 凝胶油中固体脂肪含量分析

取适量凝胶油放置于NMR管(180 mm×10 mm),利用脉冲NMR检测凝胶油中的固体脂肪含量(solid fat content, SFC),共振操作的频率为20 MHz,样品保持温度在10~70℃水浴24 h,测定并记录对应温度下的SFC。

1.3.5 凝胶油的晶型分析

取适量凝胶油平铺于检测片上的圆孔内,利用XRD仪分析试样的晶型结构,采用铜靶,工作电压40 kV,管电流40 mA,扫描范围小角2θ为5°~35°,发射及防反射狭缝为1.0 mm,接收狭缝0.1 mm,25℃条件下,扫描速率2°/min。使用JADE 5.0软件对扫描谱图进行分析。

1.3.6 凝胶油的晶体形态学分析

采用光学显微镜对凝胶油晶体分子微观堆积结构进行观察研究。取适量凝胶油放置于载玻片上,盖上盖玻片,使样品均匀分布,然后对结晶形态进行观察,并获取形态学照片。

1.3.7 凝胶油的动力学分析

采用DSC仪测定RBW的添加量对凝胶油热学性质的影响。准确称10 mg样品置于铝盘中,同时用相同规格的铝盒做参比样。利用DSC仪将样品从室温升温至90℃保持3 min,消除结晶记忆,再以10℃/min速率降温至20℃,保持3 min,再以10℃/min速率升温至90℃。

利用Origin 8.5软件,将结晶过程中所得的热流速率对时间进行积分,得到在t时刻的相对结晶度X(t)如式(1)所示。

$$X(t) = \frac{X_c(t)}{X_\infty(t)} = \frac{\int_0^t (t) \frac{dH(t)}{dt} dt}{\int_0^\infty (t) \frac{dH(t)}{dt} dt} \quad (1)$$

式中: $X_c(t)$ 为t时刻的结晶度; $X_\infty(t)$ 为结晶结束时的结晶度; $dH(t)/dt$ 为热流速率。

采用Avrami方程研究凝胶油在等温条件下的结晶动力学性质,该方程如式(2)所示。

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2)$$

式中: $X(t)$ 为t时刻的结晶度; t为结晶时间/s; k为复合结晶速率常数; n为Avrami指数。

利用方程(1)计算出样品的相对结晶度 X_t ,再对式(2)两边进行对数变形处理得式(3)。

$$\ln[-\ln(1-X_t)] = \ln k + n \ln t \quad (3)$$

1.4 数据处理

实验所得数据利用Origin 8.5软件进行基础数据处理并绘制图形,采用SPSS 20.0软件进行方差分析和多重比较分析。

2 结果与分析

2.1 RBW添加量对凝胶油相变的影响

图1为RBO基凝胶油的相变变化示意图,由表观形态变化分析得到以下3个相,分别为凝胶态、黏稠液态和液态。

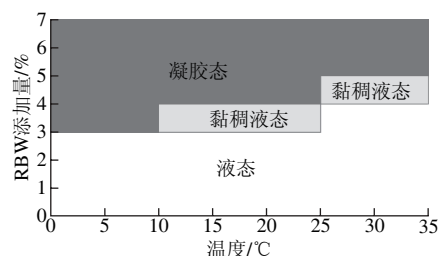


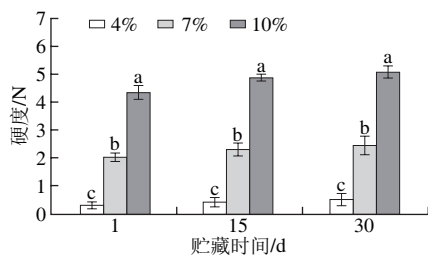
图1 不同RBW添加量凝胶油的温度相变图
Fig.1 Phase diagram of oleogels with different RBW contents at different temperatures

由图1所示的相图可知,凝胶油的形成与RBW添加量和贮藏温度都有着一定的关系。当RBW添加量小于3%时,在温度0~35℃均未形成凝胶且RBW与RBO混合液呈现液体状态。当贮藏温度在10℃以下时,RBW添加量大于3%,蜡-油体系呈凝胶状态;当RBW添加量为大于4%时,凝胶发生在贮藏温度25℃以下;当贮藏温度高于25℃后体系由原来的凝胶态转变为黏稠液体状态。实验结果表明在25℃贮藏温度条件下,RBW添加量大于等于4%时可较好地作为制造RBO基凝胶油的凝胶剂,其中RBW添加量为4%是形成RBO基凝胶油的临界值。该临界值的数值较大,可能与RBW化学组成成分有关^[23],它可以通过氢键作用力将液体油很好地固定到三维网络中,这种氢键作用力的大小与蜡所含的游离脂肪酸和游离脂肪醇的碳链长度有着密切关系^[24],只有碳链长度越长这种作用力才会越大。还可能与所选基料油的脂肪酸组成有关,RBO的不饱和脂肪酸含量高达80%以上,油的黏度较低,因而形成凝胶油所需RBW临界值也就相对较大。为更好地研究RBO基凝胶油,在接下来的实验中选择RBW添加量4% (在25℃形成凝胶油的RBW添加临界值)、7%和10% (在25℃形成凝胶油的RBW添加量) 凝胶油,进一步对其相关的凝胶行为特性及动力学特性进行研究。

2.2 RBW添加量及贮藏时间对凝胶油硬度的影响

凝胶油的硬度是凝胶剂使基料油结构化能力的体

现,测得的硬度越大则凝胶剂的固化能力越好。由图2可以看出,贮藏1 d时, RBW添加量为4%的RBO基凝胶油硬度较小,随着RBW添加量的增加,凝胶油的硬度由0.305 N增至4.334 N,硬度明显变化($P<0.05$)。这可能与凝胶油微观网络结构及其分子间作用力相关,由于RBW添加量的增多使得RBO基料油的凝胶网络形成过程中分子间作用力增强,导致三维网络结构的紧密度也就相对增加,因而凝胶油的硬度也就随之增大^[25]。



同一指标小写字母不同表示差异显著 ($P<0.05$)。

图2 不同RBW添加量凝胶油的硬度变化

Fig. 2 Hardness of oleogels with different RBW contents

在凝胶油贮藏实验中,随贮藏时间的延长,不同RBW添加量凝胶油的硬度变化不显著($P>0.05$),贮藏稳定性较好,这可能是由于植物蜡凝胶油的网络结构形成是简单的物理作用力而非化学结合作用所导致的。这一实验结果与Ögütçü等^[26]对天然植物蜡(蜂蜡和棕榈蜡)形成的凝胶油贮藏稳定性研究结果相一致。

2.3 RBW添加量对凝胶油SFC的影响

凝胶油SFC可以反映出塑性脂肪的熔化范围,从而确定其在食品体系中的用途,图3所示为不同添加量RBW凝胶油的SFC测定结果。

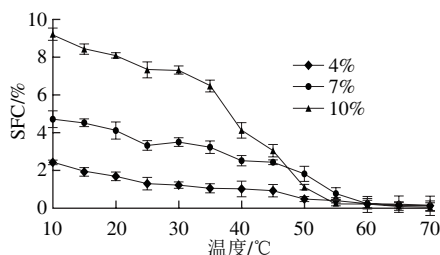


图3 不同RBW添加量凝胶油的SFC曲线

Fig. 3 Solid fat contents of oleogels with different RBW contents

由图3可以看出,当温度为10 °C时, RBW添加量由4%增加到10%过程中,凝胶油的SFC从2.42%增加到9.21%。随着温度的升高,还可以看出不同添加量RBW凝胶油的SFC均呈明显的下降趋势。当温度为35 °C(接近体温)时, RBW凝胶油还没有完全熔化,样品中仍有大量结晶存在,使用时可以加强液态油脂的坚固性以阻止渗出,产品也会给人提供一种蜡质的口感^[27]。这可能是由于在所研究的凝胶油体系中,构成样品中固体脂肪

即产生蜡质口感的是凝胶剂分子而非植物油,所以凝胶油的SFC不同是由于凝胶油中RBW添加量不同所导致的。

2.4 RBW添加量对凝胶油晶型的影响

XRD技术现今已被广泛应用在脂肪的同质多晶现象研究中,其可获得脂链在层内的堆积情况。RBW和不同RBW添加量RBO基凝胶油的XRD图谱如图4所示。

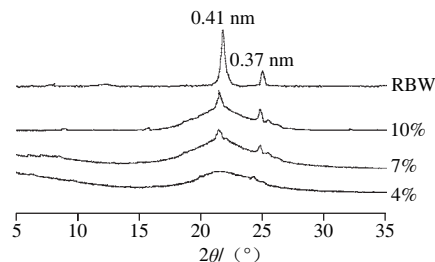


图4 不同RBW添加量凝胶油的XRD图

Fig. 4 XRD patterns of oleogels with different RBW contents

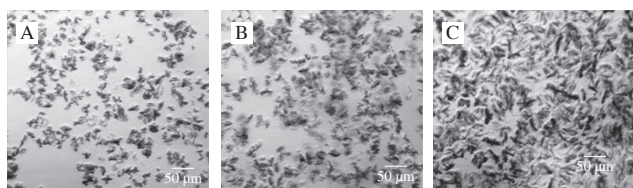
由于RBO在XRD图无可辨识衍射信号,说明该油在室温下无晶体结构存在。因此RBW与RBO所形成的凝胶油体系所得晶体结构即是由RBW凝胶剂分子提供的,并不包含RBO结晶。由图4可知, RBW和RBO基凝胶油强衍射峰均出现在0.37 nm和0.41 nm。由文献^[28]可知,在0.42 nm为 α 型晶体的特征峰,0.38 nm和0.42 nm附近强衍射峰为 β' 型晶体的特征峰,0.47 nm附近强衍射峰为 β 型晶体特征峰。这说明RBW型凝胶油中主要存在的是 β' 型晶体,这种 β' 型晶体的大量存在会使得RBO基凝胶油作为奶油和黄油替代品时,呈现出较好的质地和口感^[29]。4% RBW添加量凝胶油的XRD图像呈现为较为宽泛的弥散峰,说明凝胶油只是形成了部分完整的晶格结构,更多的是无定形结构,此时凝胶油为凝胶临界状态。随着凝胶油中RBW添加量的增加,7%和10% RBW添加量凝胶油XRD图在0.37 nm处出现了新的衍射峰,说明凝胶油的晶体结构排列变得更为有序。7%和10% RBW添加量的RBO基凝胶油均为 β' 晶型,表明RBW添加量对该凝胶油的晶型影响不大。这可能是由于结晶模式导致的,因为RBW属于天然蜡质,其所形成的凝胶油结晶机理属于结晶模式。这一实验结果与Jana等^[27]对天然蜡质型凝胶油晶体类型的研究结果是相一致的。

2.5 RBW添加量对结晶形态的影响

RBO基凝胶油是由构成三维网状结构的RBW凝胶剂分子和固定在其中的RBO所组成,因而对三维网状结构的结晶形态研究就显得尤为重要。图5所示即为RBO基凝胶油的微观结构。

实验采用光学显微镜在室温条件下对RBW凝胶油结晶的聚集形态进行测定,比较了不同RBW添加量凝胶油的结晶形态变化,图5中黑色部分为RBW凝胶剂分子形成的结晶结构。添加量4%和7% RBW的凝胶油结晶形态

均成絮状且整体分布较为均匀, RBW添加量为4%时, 此时凝胶油的结晶形态单元分布较为稀疏, 还未形成紧密的凝胶网络结构。随RBW添加量的增多, 凝胶油的结晶形态单元分布变得相对致密, 截留油溶剂的能力也不断提高。当RBW添加量达10%时, 凝胶油结晶形态呈现长枝晶状, 结晶尺寸也会随之增大, 多分布在50 μm 左右。值得注意的是, RBW添加在RBO中形成的凝胶油结晶形态与其在其他基料油中形成的结晶形态截然不同^[30], 这一实验结果与Doan等^[24]对RBO基凝胶油结晶形态学分析结果是一致的。这种长枝晶结晶形态单元可以更好地使晶体单元之间交联形成三维网状结构, 从而截留住更多体积的油溶剂^[19]。由此可以看出, 适当的RBW添加量会得到机械强度较适宜的凝胶油, 这对其今后在食品工业中的不同应用具有重要意义。



A~C. RBW添加量分别为4%、7%、10%。

图5 RBW凝胶油光学显微镜照片

Fig. 5 Light microscope images of RBW crystals in oleogels

2.6 RBO基凝胶油动力学研究

表1 不同RBW添加量凝胶油热力学特性参数

Table 1 Thermodynamic properties of oleogels with different RBW contents

添加量/%	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J/g})$
4	53.5 ± 0.8	3.3 ± 0.5
7	60.7 ± 2.1	5.7 ± 1.5
10	64.9 ± 1.4	8.6 ± 0.2

由表1可知, 该凝胶油的熔化特性与RBW凝胶剂分子添加量有密切关系。随凝胶油中添加的RBW添加量增多, 熔化峰值温度(T_m)呈现上升趋势, 焓变(ΔH_m)也呈上升趋势, 这一结果表明凝胶油体系中RBW凝胶剂分子结晶的排列更为整齐。

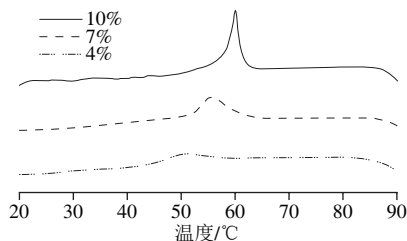


图6 不同RBW添加量凝胶油的结晶曲线

Fig. 6 Crystallization curves of oleogels with different RBW contents

由图6可知, RBO基凝胶油结晶曲线出现一个结晶峰, 曲线测定结果与Doan等^[31]的研究相一致。为更好了解凝胶油结晶特性, 在结晶范围内, 对结晶排列更为整

齐的10% RBW添加量的凝胶油进行动力学研究。利用Avrami方程描述该凝胶油的结晶行为^[32], 对熔融过程中形成的结晶峰面积进行积分, 利用方程(1)计算出样品的相对结晶度 X_t , 根据式(3)以 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\ln t$ 作图得到一条拟合的直线, 如图7所示。由直线的斜率和截距可分别求出Avrami指数 n 和 $\ln k$, 再经计算得到复合结晶速率常数 k 。

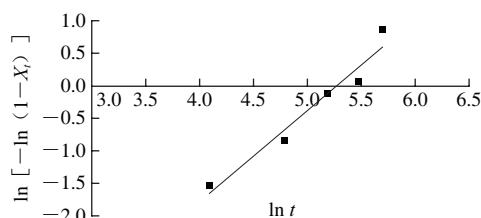


图7 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln t$ 的线性拟合曲线

Fig. 7 Linear fitting curve of $\ln[-\ln(1-X_t)]$ against $\ln t$

由图7可以看出, 以 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln t$ 作图所得直线 $Y = -7.36544 + 1.39683X$ 呈现良好的线性关系($R^2 = 0.93431$), 表明Avrami方程可以较好地描述RBO基凝胶油的等温结晶行为。根据式(1)~(3)经计算得Avrami结晶指数 $n = 1.39683$ 、结晶的速率常数 $k = 0.63 \times 10^{-3}$ 。

Avrami结晶指数 n 为晶粒生长的空间维数与成核过程的时间维数之和, 反映凝胶油的成核和晶体生长模式。其中成核方式只有2种, 分别为瞬时成核和不定成核; 晶体生长模式分为一维、二维和三维晶体生长。由等温结晶动力学参数可知, RBO基凝胶油的Avrami结晶指数并非整数($n = 1.39683$), 这表明RBO基凝胶油的晶体是按照一维与二维混合结晶方式生长的, 并会出现均相瞬时成核的现象^[33]。这可能是由于本实验中的RBW凝胶油具有较高的熔化峰值温度 T_m (64.9 $^\circ\text{C}$), 其成核驱动力也就相对较高, 因而其结晶成核更倾向于瞬时成核方式, 结晶速率常数可达 $0.63 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

3 结论

温度为25 $^\circ\text{C}$, RBO中RBW添加量不小于4%时, RBO出现凝胶行为。RBW添加量对RBO基有机凝胶油体系的硬度、SFC都有着显著的影响, 随着RBW凝胶剂添加量的增多, 这些性质指标均呈上升趋势。RBW添加量对RBO基凝胶油体系的晶型影响不大, 不同RBW添加量的凝胶油均含有 β' 型晶体。由结晶形态分析结果可以看出, RBW的添加量对基凝胶油的网状结构起着关键的作用。凝胶油结晶的动力学结果表明使用RBO作为基料的凝胶油仅有一个结晶峰, Avrami方程能够很好地描述基凝胶油的结晶行为, 基凝胶油的结晶方式为均相瞬时成核, 其晶体生长方式表现为一维与二维混合生长。

参考文献:

- [1] CHAVARRO J E, STAMPFER M J, CAMPOS H, et al. A prospective study of trans-fatty acid levels in blood and risk of prostate cancer[J]. *Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention*, 2008, 17(1): 95-101. DOI:10.1158/1055-9965.EPI-07-0673.
- [2] HUNTER J E. Dietary levels of trans-fatty acids: basis for health concerns and industry efforts to limit use[J]. *Nutrition Research*, 2005, 25(5): 499-513. DOI:10.1016/j.nutres.2005.04.002.
- [3] IIDA H, ITOH D, MINOWA S, et al. Hydrogenation of soybean oil over various platinum catalysts: effects of support materials on trans fatty acid levels[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 62: 1-5. DOI:10.1016/j.catcom.2014.12.025.
- [4] CHENG H N, RAU M W, DOWD M K, et al. Comparison of soybean and cottonseed oils upon hydrogenation with nickel, palladium and platinum catalysts[J]. *Journal of Oil and Fat Industries*, 2014, 91(8): 1461-1469. DOI:10.1007/s11746-012-2036-8.
- [5] YAMAGISHI K, ISO H, KOKUBO Y, et al. Dietary intake of saturated fatty acids and incident stroke and coronary heart disease in Japanese communities: the JPHC study[J]. *European Heart Journal*, 2013, 34(16): 1225-1232. DOI:10.1093/eurheartj/ehd043.
- [6] HUNTER J E. Dietary trans fatty acids: review of recent human studies and food industry responses[J]. *Lipids*, 2006, 41(11): 967-992. DOI:10.1007/s11745-006-5049-y.
- [7] SCHAIK H M, KFVAN M, MORGADOALVES S, et al. Crystal network for edible oil organogels: possibilities and limitations of the fatty acid and fatty alcohol systems[J]. *Food Research International*, 2007, 40(9): 1185-1193. DOI:10.1016/j.foodres.2007.06.013.
- [8] ROCHA J C B, LOPES J D, MASCARENHAS M C N, et al. Thermal and rheological properties of organogels formed by sugarcane or candelilla wax in soybean oil[J]. *Food Research International*, 2013, 50(1): 318-323. DOI:10.1016/j.foodres.2012.10.043.
- [9] STORTZ T A, ZETZL A K, BARBUT S, et al. Edible oleogels in food products to help maximize health benefits and improve nutritional profiles[J]. *Lipid Technology*, 2012, 24(7): 151-154. DOI:10.1002/lite.201200205.
- [10] JANG A, BAE W, HWANG H S, et al. Evaluation of canola oil oleogels with candelilla wax as an alternative to shortening in baked goods[J]. *Food Chemistry*, 2015, 187: 525-529. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.04.110.
- [11] MERT B, DEMIRKESEN I. Evaluation of highly unsaturated oleogels as shortening replacer in a short dough product[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2016, 68: 477-484. DOI:10.1016/j.lwt.2015.12.063.
- [12] PATEL A R, RAJARETHINEM P S, GRĘDOWSKA A, et al. Edible applications of shellac oleogels: spreads, chocolate paste and cakes[J]. *Food and Function*, 2014, 5(4): 645-652. DOI:10.1039/c4fo00034j.
- [13] ZETZL A K, MARANGONI A G, BARBUT S. Mechanical properties of ethylcellulose oleogels and their potential for saturated fat reduction in frankfurters[J]. *Food and Function*, 2012, 3(3): 327-337. DOI:10.1039/c2fo10202a.
- [14] ZULIM BOTEGA D C, MARANGONI A G, SMITH A K, et al. The potential application of rice bran wax oleogel to replace solid fat and enhance unsaturated fat content in ice cream[J]. *Journal of Food Science*, 2013, 78(9): 1334-1339. DOI:10.1111/1750-3841.12175.
- [15] 于开涛, 肖珺, 金俊, 等. 乙酸乙酯逆流萃取米糠蜡的研究[J]. *中国油脂*, 2013, 38(1): 81-83. DOI:10.3969/j.issn.1003-7969.2013.01.021.
- [16] CHEN F, WANG Z F, ZHAO G H, et al. Purification process of octacosanol extracts from rice bran wax by molecular distillation[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 79(1): 63-68. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2006.01.030.
- [17] KODALI D R. The utilization of rice bran wax to stabilize long chain ω -3 polyunsaturated fatty acid esters[J]. *Lipid Technology*, 2009, 21(11/12): 254-256. DOI:10.1002/lite.200900059.
- [18] DASSANAYAKE L S K, KODALI D R, UENO S. Formation of oleogels based on edible lipid materials[J]. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2011, 16(5): 432-439. DOI:10.1016/j.cocis.2011.05.005.
- [19] DASSANAYAKE L S K, KODALI D R, UENO S, et al. Physical properties of organogels made of rice bran wax and vegetable oils[M]// ALEJANDRO G, GARTI N. *Edible Oleogels*, 2011: 149-172. DOI:10.1016/B978-0-9830791-1-8.50010-3.
- [20] HWANG H S, SINGH M, BAKOTA E L, et al. Margarine from organogels of plant wax and soybean oil[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2013, 90(11): 1705-1712. DOI:10.1007/s11746-013-2315-z.
- [21] 王宇, 田春蓉, 芦艾, 等. 聚氨酯相变材料的结晶动力学研究进展[J]. *材料导报*, 2012, 26(9): 120-124. DOI:10.3969/j.issn.1005-023X.2012.09.025.
- [22] 刘玉兰, 王莹辉, 李时军. 煎炸米糠油营养成分及煎炸油条品质分析[J]. *中国油脂*, 2014, 39(3): 28-32.
- [23] FAYAZ 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]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2017, 94(1): 47-55. DOI:10.1007/s11746-016-2915-5.
- [24] 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. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.07.123.
- [25] ROCHA J C B, LOPES J D, MASCARENHAS M C N, et al. Thermal and rheological properties of organogels formed by sugarcane or candelilla wax in soybean oil[J]. *Food Research International*, 2013, 50(1): 318-323. DOI:10.1016/j.foodres.2012.10.043.
- [26] ÖĞÜTCÜ M, ARIFOĞLU N, YILMAZ E. Storage stability of cod liver oil organogels formed with beeswax and carnauba wax[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2014, 50(2): 404-412. DOI:10.1111/ijfs.12612.
- [27] 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. DOI:10.1016/j.foodres.2016.08.003.
- [28] MICHAELA R. Novel structuring strategies for unsaturated fats: meeting the zero-trans, zero-saturated fat challenge: a review[J]. *Food Research International*, 2009, 42(7): 747-753. DOI:10.1016/j.foodres.2009.02.024.
- [29] SATO K, GOTO M, YANO J, et al. Atomic resolution structure analysis of beta' polymorph crystal of a triacylglycerol: 1,2-dipalmitoyl-3-myristoyl-sn-glycerol[J]. *Journal of Lipid Research*, 2001, 42(3): 338-345.
- [30] DASSANAYAKE L S, KODALI D R, UENO S, et al. Crystallization kinetics of organogels prepared by rice bran wax and vegetable oils[J]. *Journal of Oleo Science*, 2012, 61(1): 1-9. DOI:10.5650/jos.61.1.
- [31] DOAN C D, VAN DE WALLE D, DEWETTINCK K, et al. Evaluating the oil-gelling properties of natural waxes in rice bran oil: rheological, thermal, and microstructural study[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2015, 92(6): 801-811. DOI:10.1007/s11746-015-2645-0.
- [32] MACNAUGHTAN W, FARHAT I A, HIMAWAN C, et al. A differential scanning calorimetry study of the crystallization kinetics of tristearin-tripalmitin mixtures[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2006, 83(1): 1-9. DOI:10.1007/s11746-006-1167-1.
- [33] 贾延勇, 白新鹏, 刘海信, 等. Avrami法研究微量司盘85对棕榈油结晶动力学的影响[J]. *食品科学*, 2014, 35(15): 16-20. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201415004.