

L-AP 复合海藻酸钠制备油凝胶及其在饼干中的应用

贾永京, 吴晓龄, 潘利华, 郑志, 姜绍通, 罗水忠*

(合肥工业大学食品与生物工程学院, 安徽省农产品精深加工重点实验室, 安徽合肥 230009)

摘要 以山茶油为原料, L-抗坏血酸棕榈酸酯(L-AP)复合 1.0%~1.6%海藻酸钠为凝胶因子, 采用乳液模板法制备山茶油凝胶。在分析海藻酸钠浓度对乳液微观结构、油凝胶的干样质构、油损失率和流变特性影响的基础上, 以油凝胶替代 0%~100%黄油制备饼干, 分析油凝胶替代对饼干品质的影响。结果表明: 海藻酸钠浓度为 1.6% 时, 油凝胶的凝胶特性最佳, 其干样的硬度最大, 为 119.55 g, 油损失率最低, 仅 12.7%。与市售黄油制备的饼干相比, 油凝胶的替代弱化了饼干的质构和感官, 但 1.8% L-AP 复合 1.6% 海藻酸钠制备的油凝胶替代 25% 和 50% 黄油制备的饼干, 感官品质无明显下降。

关键词 L-AP; 海藻酸钠; 油凝胶; 黄油; 饼干

中图分类号 TS 213.22 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2021)24-0185-04

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.24.045



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Fabrication of Oleogels Stabilized by L-AP Incorporated with Sodium Alginate and Its Application in Cookies

JIA Yong-jing, WU Xiao-ling, PAN Li-hua et al (School of Food and Bioengineering, Hefei University of Technology, Key Laboratory for Agricultural Products Processing of Anhui Province, Hefei, Anhui 230009)

Abstract The oleogels were prepared by camellia oil and L-AP incorporated 1.0%–1.6% sodium alginate as gelatinizers. Effects of sodium alginate concentrations on the microstructure of the emulsions, the texture of the dried products, the oil loss and viscoelasticity of the oleogels were investigated. The texture comparison of the cookies made with butter or camellia oil, and with 0–100% oleogels to partly or completely replace the butter were carried out. The results showed that when the concentration of sodium alginate was 1.6%, the gel properties of the gel were the best, and the hardness of the sample was 119.55 g, and whose oil loss rate was 12.7%. Compared with the cookies made with butter, the substitution of oleogels weakened the texture and sensory of cookies, but when the substitution levels were 25% and 50%, the cookies exhibited the similar qualities to that made with butter.

Key words L-AP; Sodium alginate; Oleogels; Butter; Cookies

饼干因口感酥脆、风味特殊而深受人们的喜爱。脂肪是制作饼干的主要成分, 影响着饼干的质构、风味和口感^[1]。当前, 制作饼干采用的脂肪主要是起酥油或人造黄油。但是这类脂肪含有大量的饱和脂肪酸和反式脂肪酸, 食用过多会导致肥胖、冠心病等疾病的发生^[2]。因此, 亟待寻找既可降低食品中饱和脂肪酸又可保持烘焙食品原有质构和风味的脂肪替代物。

油凝胶化是一种将液体油转化成凝胶状却不改变其化学性质的方法, 能够赋予液态油固体脂肪性质^[3]。通过移除界面牢固的乳液中的水相获得油凝胶的方法(即乳液模板法), 是油凝胶化的有效途径。有研究发现, 茶多酚脂肪酸酯通过速溶—冷冻结晶等方法能形成纳米颗粒, 并构建乳液模板作为固态脂肪替代物应用在烘焙食品中^[4-5]。进一步研究发现, 既有亲水性抗坏血酸基又有疏水性棕榈酸基的 L-抗坏血酸棕榈酸酯(L-AP)亦是一种潜在的小分子油凝胶剂, 将其与海藻酸钠复合制备乳液模板可以结构化山茶油并形成油凝胶。该研究尝试使用上述油凝胶替代黄油应用于饼干制作, 以期降低饼干中饱和脂肪酸含量, 并赋予饼干较高的营养价值和贮藏稳定性。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器 L-AP 和海藻酸钠购自上海叶源生物有限公司; 油茶籽油, 黄油, 白砂糖购自合肥合家福超市。FD-1B-50 冷冻干燥机, 北京博医康实验仪器有限公司; BX51 光学显微镜, 日本 Olympus 公司; TX-XTP Plus 质构仪, 美国 Stable Micro Syete 公司; DHR3 旋转流变仪, 美国 TA 公司。

1.2 山茶油基油凝胶的制备 称取 4.5 g L-AP 添加到 150 mL 油茶油并置于 150 °C 油浴锅中加热至溶解, 冷却后添加油茶油并高压均质以配制成 1.8% (M/V) V_c 棕榈酸酯分散系。另取海藻酸钠分别溶于蒸馏水中配制成 1.0%、1.2%、1.4% 和 1.6% (M/V) 海藻酸钠分散体系。接着将 L-AP 分散体系与海藻酸钠分散体系以 5:5 的比例混合, 置于 4 °C、13 000 r/min 高速剪切乳化机中处理 2 min, 得 L-AP 海藻酸钠分散体系即乳液模板。然后将乳液模板置于冷冻干燥机中 24 h, 得油凝胶干样。最后将干样置于 1 000 r/min 电动搅拌机中剪切 3 min, 得油凝胶^[6]。

1.3 山茶油基油凝胶的表征

1.3.1 乳液模板的微观结构观察。 采用光学显微镜观察乳液模板的微观结构并拍照。

1.3.2 油凝胶样品的质构分析^[7]。 采用质构仪测定山茶油凝胶的硬度、弹性、黏着性和恢复性。测试条件: 选择 TPA 模式, P5 圆柱形探头, 测前速度 2 mm/s, 测试速度 1 mm/s, 测后速度 2 mm/s, 下压距离 5 mm, 触发力 5 g。

1.3.3 油凝胶的油损失率分析^[8]。 取 10 mL 离心管称重记

基金项目 “十三五”国家重点研发计划课题“富含多酚油料绿色高效加工与高值化利用技术及装备研发与示范”(2018YFD0401104); 安徽省科技攻关重大专项(202003a06020025)。

作者简介 贾永京(1996—), 男, 安徽合肥人, 硕士研究生, 研究方向: 食品工程。* 通信作者, 教授, 博士, 从事功能脂质开发与相关结构化食品研究。

收稿日期 2021-04-28

为 m , 加入 1~2 g 油凝胶置于离心管中称重记为 m_1 ; 然后在 4 °C、2 000 r/min 的条件下离心 15 min, 用脱脂棉除去游离出的茶油后称重记为 m_2 , 油损失率计算公式如下:

$$\text{油损失率} = (m_1 - m_2) / (m_1 - m) \times 100\%$$

1.3.4 油凝胶的流变学分析^[9]。采用旋转流变仪分别对样品进行应力、频率和剪切速率扫描。选择 40 mm 夹板, 间隙设置为 1 000 μm , 测试温度为 25 °C。应力扫描: 恒定频率为 1 Hz, 扫描范围为 0.1%~100%; 频率扫描: 恒定应力为 0.1%, 扫描范围为 0.1~10.0 Hz; 剪切速率扫描: 扫描范围为 1~100 s^{-1} 。

1.4 山茶油基油凝胶在饼干中的应用

1.4.1 饼干的制备。用电动搅拌机将 100 g 黄油或山茶油和 100 g 糖粉搅拌均匀, 接着加入 7.5% (M/V) 脱脂奶粉水溶液 60 mL, 继续搅拌 5 min。再依次加入 250 g 低筋面粉、2.5 g 食用盐和 1.5 g 泡打粉, 继续搅拌 5 min, 得到饼干面团。擀面杖擀平后, 用模具切成直径为 45 mm, 厚度约 5 mm 的薄饼置于烤箱中, 175 °C 烘烤 15 min^[10]。室温下冷却 30 min, 装入聚乙烯袋, 室温贮藏备用。油凝胶替代黄油比例分别 25%、50%、75% 和 100%。

1.4.2 饼干的感官评价^[11]。邀请 50 名食品专业师生对饼干进行感官评分, 评分标准见表 1。

1.4.3 饼干扩展比和断裂力的测定^[10]。采用游标卡尺测量饼干的宽度和高度, 二者的比值即为饼干的扩散比。采用三点断裂法, 使用 TA-XY 质构仪测定饼干的断裂力, 测试条件: 选用 HDP/3PB 探头, 测前速度 3 mm/s, 测试速度 2 mm/s, 测后速度 10 mm/s, 测试台水平间距 35 mm, 测试距离 30 mm, 触发力 10 g。

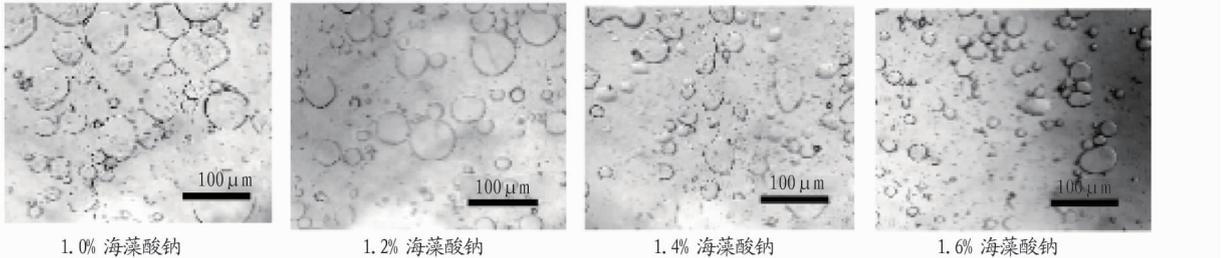


图 1 乳液的微观结构

Fig.1 Microstructure of emulsions

2.2 油凝胶的质构 由表 2 可知, 油凝胶的硬度和黏着性随着海藻酸钠浓度的增大而显著增加 ($P < 0.05$), 这可能与凝胶剂构建的三维网络结构的致密程度有关, 海藻酸钠浓度越高

1.5 数据处理 每次试验重复 3 次, 结果以平均值 \pm 标准偏差表示。采用 Origin 8.5 软件绘图, SPSS 22.0 软件分析差异显著性 ($P < 0.05$)。

表 1 饼干感官评分标准

Table 1 Sensory scoring standard of cookies

指标 Index	满分 Full mark	评分标准 Scoring criteria
外观 Appearance	9	表皮金黄, 色泽均匀, 表面平整 (7~9 分); 表皮焦黄, 颜色较均匀, 表面有阴影 (4~6 分); 表皮焦糊, 色泽不均匀, 表面有断裂 (1~3 分)
风味 Flavor	9	香味浓, 无异味 (7~9 分); 有香味, 无明显异味 (4~6 分); 香味淡, 有异味 (1~3 分)
质地 Texture	9	质地酥脆, 结构分明 (7~9 分); 质地稍硬, 结构较分明 (4~6 分); 质地僵硬, 结构不分明 (1~3 分)
口感 Taste	9	口感酥脆, 不黏牙 (7~9 分); 口感较酥脆, 略油腻, 不黏牙 (4~6 分); 口感硬, 油腻, 黏牙 (1~3 分)
整体接受度 Overall acceptance	9	易接受 (7~9 分); 可接受, 需要改进 (4~6 分); 不易接受 (1~3 分)

2 结果与分析

2.1 乳液的微观结构 由图 1 可知, 乳液中油滴以球状的形式分散, 油滴大小随着添加海藻酸钠浓度的增大而减小, 这可能由于乳液中海藻酸钠浓度的升高促使其与 L-AP 作用形成的界面层变厚, 进而有助于阻止油滴的聚集。Meng 等^[8] 曾有过相似的报告, 采用黄原胶和羟丙基甲基纤维素制备的乳液, 其油滴尺寸随着羟甲基纤维素浓度的增大而减小。

形成的三维网络结构越致密, 导致油凝胶的硬度和黏着性越大^[12]。油凝胶的弹性随着海藻酸钠浓度的增加变化不明显 ($P > 0.05$)。

表 2 海藻酸钠浓度对油凝胶干样质构的影响

Table 2 Effects of sodium alginate content on texture properties of oleogels

海藻酸钠浓度 Sodium alginate concentration//%	硬度 Hardness//g	弹性 Elastic//mm	黏着性 Adhesion//g · sec	恢复性 Recoverability
1.0	60.36 \pm 4.01 d	0.25 \pm 0.02 a	6.92 \pm 0.68 d	0.02 \pm 0.00 b
1.2	86.82 \pm 2.43 c	0.24 \pm 0.02 a	13.80 \pm 2.07 c	0.03 \pm 0.01 b
1.4	100.85 \pm 3.18 b	0.29 \pm 0.05 a	18.64 \pm 2.13 b	0.04 \pm 0.01 a
1.6	119.55 \pm 4.92 a	0.28 \pm 0.03 a	22.47 \pm 1.56 a	0.04 \pm 0.01 a

注: 同列不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)

Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant differences between treatments ($P < 0.05$)

2.3 油凝胶的流变学特性及油损失率 图 2 结果表明,油凝胶的流变学特性与海藻酸钠浓度密切相关。由图 2a 可知,当应力小于 1.00% 时,油凝胶的弹性模量(G')高于黏性模量(G''),表现为弹性为主的凝胶性能。应力在 1.00%~10.00% 的扫描区域, G' 和 G'' 曲线出现一个明显的交点,交点的位置随着海藻酸钠浓度的升高而右移,表明油凝胶的线性黏弹性范围随海藻酸钠浓度的增大而变宽。图 2b 显示,在 0~10.0 Hz,所有油凝胶的 G' 和 G'' 曲线均保持平稳,表现出较低频率依赖性。 G' 值和 G'' 值均随着油凝胶中海藻酸钠浓度

的升高而增加,1.6% 海藻酸钠制备的油凝胶的 G' 值最高,这可能是油凝胶随着海藻酸钠浓度的增大,凝胶网络结构愈致密,从而具有更高的黏弹性^[13]。图 2c 显示,油凝胶的表现黏度随着海藻酸钠浓度的增加而逐渐增加,但随剪切速率的增大而迅速下降,呈现出明显的剪切稀化现象,这可能是凝胶网络在剪切力的作用下发生重新排列,流动阻力减小所致^[14]。图 2d 显示,在升温过程中,所有油凝胶的 G' 值和 G'' 值均未发生明显变化,表明该油凝胶具有良好的耐热性。

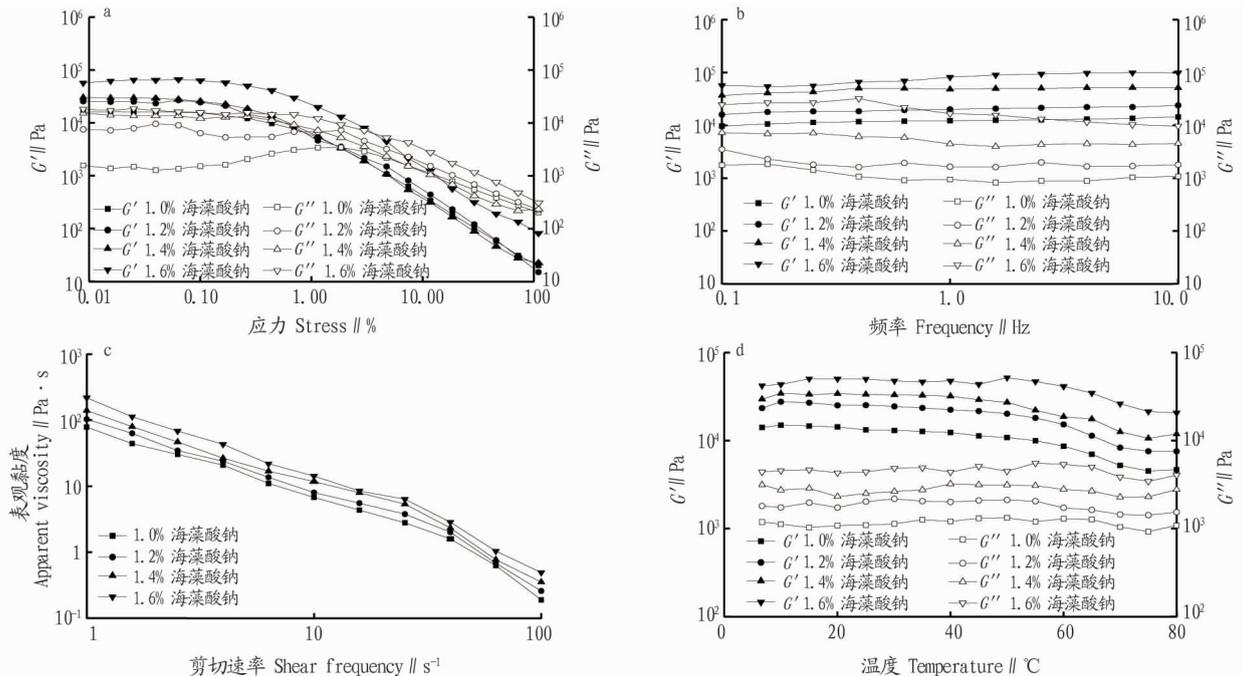


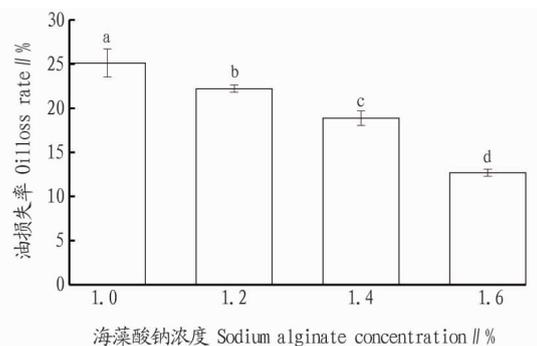
图 2 海藻酸钠浓度对油凝胶流变学特性的影响

Fig.2 Effects of sodium alginate content on rheological properties of oleogels

图 3 显示,海藻酸钠浓度对油凝胶的油损失率有显著性影响($P<0.05$)。随着海藻酸钠浓度的升高,油凝胶的油损失率显著降低。猜测与油凝胶干样的硬度有关,海藻酸钠浓度升高促使干样的硬度增加,凝胶结构增强,导致剪切过程对油凝胶结构的破坏程度减弱,进而使油损失率降低^[6]。同时,油凝胶中高浓度海藻酸钠形成的致密三维凝胶网络结构阻碍了油滴的流动和析出^[15]。

2.4 饼干的感官评价 由图 4 可知,黄油制备的饼干的感官评分最高,山茶油制备的饼干的感官评分最低。与市售黄油制备的饼干相比,油凝胶制备的饼干的口感、风味和质地均有所降低。但随着油凝胶中海藻酸钠浓度的增加,饼干的口感和质地逐渐改善,当油凝胶替代黄油比例为不超过 50% 时,其制备的饼干具有接近黄油饼干的感官评分。

2.5 饼干的扩展比和断裂力 图 5 表明,黄油制备的饼干的扩展比最低,茶油制备的饼干的扩展比最高,这可能由于茶油中固体脂肪含量低,在面团的揉制过程中缺乏良好的持气能力导致饼干扩展比的增加。饼干的扩展比随着油凝胶中海藻酸钠浓度的增加总体呈降低趋势,这是由于油凝胶中海藻酸钠浓度升高促使油凝胶的黏着性增加,防止饼干在烘焙



注:柱上不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)

Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant differences between treatments ($P<0.05$)

图 3 海藻酸钠浓度对油凝胶损失率的影响

Fig.3 Effect of sodium alginate concentration on the loss rate of oil gel

过程中结构坍塌,进而降低了饼干的扩展比。另外,饼干的扩展比随着油凝胶替代量的增加而增大,当油凝胶替代黄油比例为不超过 50% 时,其制备的饼干可获得与黄油饼干相似的扩展比。

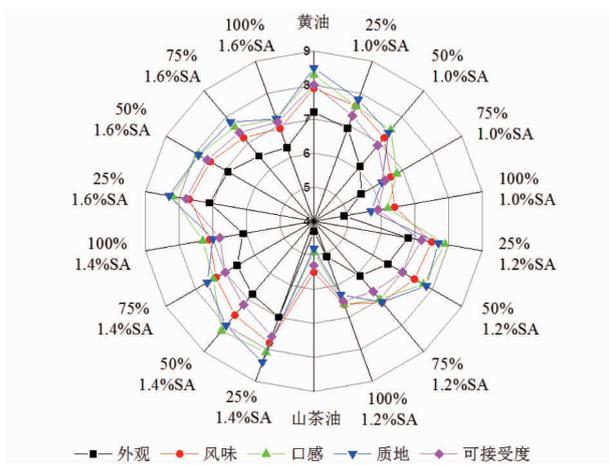


图4 饼干的感官评价

Fig.4 Sensory evaluation of cookies

由图6可知,相较于黄油制备的饼干,茶油制备的饼干的断裂力明显升高。随着油凝胶中海藻酸钠浓度的升高,饼干的断裂力总体呈下降趋势,这可能由于油凝胶中海藻酸钠浓度的升高,导致油凝胶的凝胶结构增强,从而更易与面团中的面筋结合,进而防止烘焙过程中面团结构的坍塌。另外,

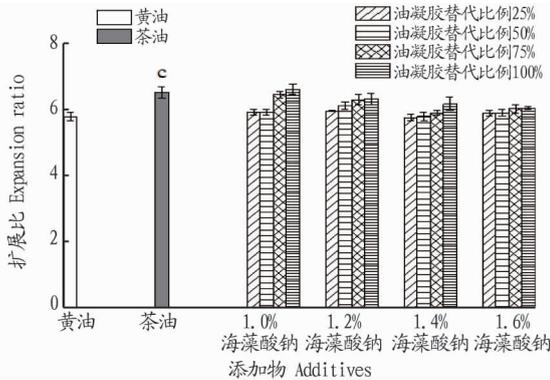


图5 油凝胶中海藻酸钠浓度和替代黄油比例对饼干扩展比的影响

Fig.5 Effects of sodium alginate content and substitution levels of oleogels on expansion ratio of cookies

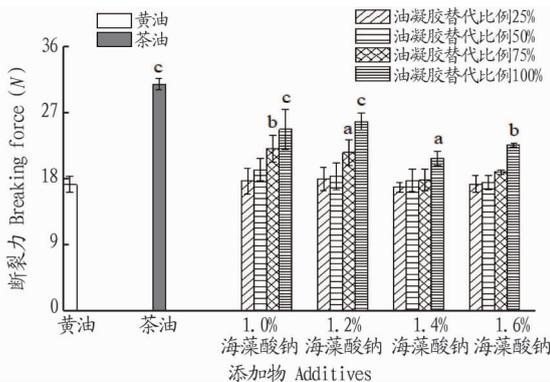


图6 油凝胶中海藻酸钠浓度和替代黄油比例对饼干断裂力的影响

Fig.6 Effects of sodium alginate content and substitution levels of oleogels on breaking force of cookies

当油凝胶中海藻酸钠浓度保持恒定时,随着其替代黄油比例的增加,饼干的断裂力逐渐升高,油凝胶替代黄油比例不超过50%时,其制备的饼干可获得与黄油饼干接近的断裂力。

3 结论

以山茶油为原料,以L-AP复合不同浓度海藻酸钠为凝胶剂,研究了油凝胶替代黄油对饼干制作的影响。结果表明,随着海藻酸钠浓度的增加,乳液中油滴尺寸减小,干样的硬度和黏着性明显增强($P < 0.05$),油凝胶的 G' 值、 G'' 值和表观黏度增大,油凝胶替代黄油制作的饼干的扩展比及断裂力降低,这可能与海藻酸钠形成的网格结构的紧密度有关。油凝胶替代黄油制作饼干,降低了饼干的感官评价、扩展比及断裂力,但采用L-AP复合1.6%海藻酸钠制备的山茶油凝胶替代25%和50%的黄油制备的饼干并不会引起质构弱化。

参考文献

- [1] MERT B, DEMIRKESEN I. Reducing saturated fat with oleogel/shortening blends in a baked product [J]. *Food Chem*, 2016, 199: 809-816.
- [2] 张飞, 柏云爱, 鲁海龙. 饱和脂肪酸与健康研究进展 [J]. *中国油脂*, 2012, 37(4): 29-33.
- [3] PEHLIVANOĞLU 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]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2018, 58(8): 1330-1341.
- [4] LUO S Z, HU X F, PAN L H, et al. Preparation of camellia oil-based W/O emulsions stabilized by tea polyphenol palmitate: Structuring camellia oil as a potential solid fat replacer [J]. *Food Chem*, 2019, 276: 209-217.
- [5] LUO S Z, HU X F, JIA Y J, et al. Camellia oil-based oleogels structuring with tea polyphenol-palmitate particles and citrus pectin by emulsion-templated method: Preparation, characterization and potential application [J]. *Food Hydrocoll*, 2019, 95: 76-87.
- [6] MENG Z, QI K Y, GUO Y, et al. Macro-micro structure characterization and molecular properties of emulsion-templated polysaccharide oleogels [J]. *Food Hydrocoll*, 2018, 77: 17-29.
- [7] 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 Chem*, 2015, 187: 525-529.
- [8] MENG Z, QI K Y, GUO Y, et al. Physical properties, microstructure, intermolecular forces and oxidation stability of soybean oil oleogels structured by different cellulose ethers [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2018, 120(6): 1-10.
- [9] LIU X, CHEN X W, GUO J, et al. Wheat gluten based percolating emulsion gels as simple strategy for structuring liquid oil [J]. *Food Hydrocoll*, 2016, 61: 747-755.
- [10] RANGREJ V, SHAH V, PATEL J, et al. Effect of shortening replacement with flaxseed oil on physical, sensory, fatty acid and storage characteristics of cookies [J]. *J Food Sci Technol*, 2015, 52(6): 3694-3700.
- [11] SULIEMAN A A, ZHU K X, PENG W, et al. Rheological and quality characteristics of composite gluten-free dough and biscuits supplemented with fermented and unfermented *Agaricus bisporus* polysaccharide flour [J]. *Food Chem*, 2019, 271: 193-203.
- [12] KADHUM A A H, SHAMMA M N. Edible lipids modification processes: A review [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2017, 57(1): 48-58.
- [13] DOAN C D, TAVERNER I, SINTANG M D B, et al. Crystallization and gelation behavior of low- and high melting waxes in rice bran oil: A case-study on berry wax and sunflower wax [J]. *Food Biophys*, 2017, 12(1): 97-108.
- [14] TANG C H, LIU F. Cold, gel-like soy protein emulsions by microfluidization: Emulsion characteristics, rheological and microstructural properties, and gelling mechanism [J]. *Food Hydrocoll*, 2013, 30(1): 61-72.
- [15] FU H, LO Y M, YAN M T, et al. Characterization of thermo-oxidative behavior of ethylcellulose oleogels [J]. *Food Chem*, 2020, 305: 1-7.