

## 植物甾醇对其凝胶化大豆油结构稳定性和热氧化特性的影响

林荣发<sup>1</sup>, 钟晓芳<sup>1</sup>, 戴美娜<sup>1</sup>, 刘祖文<sup>1</sup>, 马穆彪<sup>1</sup>, 江洲<sup>2</sup>, 傅红<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>福州大学生物科学与工程学院 福州 350108

<sup>2</sup>福建天马科技集团股份有限公司 福州 350308)

**摘要** 研究植物甾醇凝胶剂( $\beta$ -谷甾醇与 $\gamma$ -谷维素质量比 2:3)对大豆油凝胶网络结构及氧化特性的影响。结果表明,在植物甾醇凝胶剂添加量为 2%~10%(质量分数)时,6%及以上的凝胶化大豆油的  $G'$  始终大于  $G''$ ,说明体系已形成稳定的类固体凝胶结构。偏振光显微镜显示,6%凝胶化大豆油在 45 °C 贮藏 10 d 时,呈现规则且紧密的聚集态,其过氧化值为 15.59 mmol/kg,丙二醛含量为 1.49 mg/kg,顶空耗氧量为 24.19%,氧化稳定性最好。分别添加 2%~10%的 $\beta$ -谷甾醇或 $\gamma$ -谷维素,顶空耗氧量显示 $\beta$ -谷甾醇起到抗氧化的作用, $\gamma$ -谷维素起到促氧化作用。180 °C 下加热 2.5 h,6%植物甾醇凝胶化油脂的顶空耗氧量比对照组低 5.00%,显示其良好的热氧化稳定性。70 °C 热氧化过程中,基于核磁共振氢谱的峰面积积分比值  $R_{\text{ox}}$ 、 $R_{\text{al}}$  与凝胶化大豆油的总氧化值具有良好的正相关性。

**关键词** 植物甾醇;凝胶化油脂;热氧化;凝胶结构

**文章编号** 1009-7848(2022)01-0155-08 **DOI**: 10.16429/j.1009-7848.2022.01.017

利用有机凝胶剂构筑晶体网络结构以固化液态油脂,是重要的代替反式脂肪和饱和脂肪的油脂凝胶化技术<sup>[1]</sup>。植物甾醇具有降低胆固醇、免疫调节等生理功能,是许多国家认可的食品添加剂或新资源食品<sup>[2-3]</sup>。2006 年,Bot 等<sup>[4]</sup>首次研究 $\beta$ -谷甾醇和 $\gamma$ -谷维素混合物在植物油中的凝胶性能,与其它单一组分的凝胶剂(如乙基纤维素<sup>[5]</sup>等大分子凝胶剂和 12-羟基硬脂酸<sup>[6]</sup>等小分子凝胶剂)不同, $\beta$ -谷甾醇的羟基与 $\gamma$ -谷维素的羰基形成分子间氢键,在 $\beta$ -谷甾醇和 $\gamma$ -谷维素质量比为 2:3 时,产生最大的氢键效应<sup>[7]</sup>,两者通过氢键相互吸引形成自组装晶体并构成网络结构将液态油脂包裹其中<sup>[8]</sup>。

目前,植物甾醇凝胶剂的研究主要集中于凝胶机理、微观结构和力学性能等方面<sup>[9-11]</sup>,然而,其凝胶化油脂的氧化特性未见报道。有研究表明, $\beta$ -谷甾醇对氧自由基具有抑制作用<sup>[12]</sup>, $\gamma$ -谷维素的阿魏酸基团和共轭体系能够阻断油脂氧化自由基的链式传递<sup>[13]</sup>,然而,等物质的量的 $\beta$ -谷甾醇和 $\gamma$ -谷维素的自组装凝胶对油脂氧化的影响尚未明

确。凝胶化油脂的氧化状态可能与有机凝胶剂含量、凝胶网络结构和加工方式等因素相关<sup>[5,14-15]</sup>。本文以大豆油为基料油,研究 $\beta$ -谷甾醇和 $\gamma$ -谷维素自组装的植物甾醇凝胶剂对油脂氧化的影响,包括凝胶网络结构的稳定性、 $\beta$ -谷甾醇和 $\gamma$ -谷维素各自对油脂氧化的影响以及植物甾醇凝胶化油脂在贮藏加工过程中的氧化特性,并利用核磁共振氢谱分析其热氧化行为,以期为植物甾醇凝胶化油脂的工业化生产及产品的氧化稳定性研究提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

大豆油,嘉里特种油脂(上海)有限公司; $\beta$ -谷甾醇(纯度 95%),西安开来生物工程有限公司; $\gamma$ -谷维素(纯度 95%),随州佳科医药化工有限公司;氘代氯仿(光谱纯),美国 CIL 公司;其它试剂均为国产分析纯级。

### 1.2 仪器与设备

DF-101S 集热式加热搅拌器,巩义市予华仪器公司;DNP-9052 恒温培养箱,上海侦翔机电科技公司;MCR302 旋转流变仪,奥地利安东帕公司;BK-POLR 偏振光显微镜,重庆奥特光学仪器公司;5977A 气相色谱仪,美国安捷伦科技公司;500 MHz 核磁共振波谱仪,德国布鲁克科技公司。

收稿日期: 2021-01-07

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31771936)

作者简介: 林荣发(1997—),男,硕士生

通信作者: 傅红 E-mail: fuhong7766@126.com

### 1.3 试验方法

1.3.1 样品制备 分别向大豆油中添加 2%, 4%, 6%, 8%, 10% (质量分数) 的植物甾醇凝胶剂( $\beta$ -谷甾醇与  $\gamma$ -谷维素质量比 2:3), 在 130 °C 下加热搅拌 11 min, 冷却至室温后置于 25 °C 恒温培养箱中保存 24 h<sup>[16]</sup>。对照组只含有大豆油, 单独添加  $\beta$ -谷甾醇或  $\gamma$ -谷维素的样品步骤同上。

1.3.2 加速氧化 模拟贮藏组: 分别将不同植物甾醇凝胶剂添加量的样品置于 45 °C 恒温培养箱贮藏 1~10 d。模拟加工组: 分别将 6% 植物甾醇凝胶剂油置于 30~180 °C 烤箱加热 0~2.5 h。热氧化组: 将 6% 植物甾醇凝胶剂油置于 70 °C 烤箱避光贮藏 35 d。

1.3.3 顶空耗氧量的测定 气相色谱仪参数: TCD 检测器, 进样口温度 120 °C, 检测器温度 230 °C, 柱温 25 °C, 载气( $\text{He}_2$ )流速 5 mL/min, 尾吹气( $\text{He}_2$ )流速 3 mL/min, 分流比 50:1<sup>[17]</sup>。顶空耗氧量按公式(1)计算。

顶空耗氧量(%)=

$$\frac{\text{顶空原始氧气含量}(\%) - \text{顶空剩余氧气含量}(\%)}{\text{顶空原始氧气含量}(\%)} \quad (1)$$

式中, 顶空原始氧气含量为 (20.8±0.1)%。

1.3.4 传统氧化指标的测定 过氧化值的测定: 参照 GB 5009.227-2016 《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》<sup>[18]</sup>; 丙二醛含量的测定: 参照 GB 5009.181-2016 《食品安全国家标准 食品中丙二醛的测定》<sup>[19]</sup>; 茴香胺值的测定: 参照 GB/T 24304-2009 《动植物油脂 茴香胺值的测定》<sup>[20]</sup>。总

氧化值为茴香胺值与 4 倍的过氧化值之和<sup>[21]</sup>。

1.3.5 流变学性质 45 °C 条件下, 保持应变为 0.01% (线性黏弹区域内), 频率范围 0.1~100 Hz<sup>[22]</sup>, 测定样品的弹性模量( $G'$ )和黏性模量( $G''$ )随频率变化的曲线。

1.3.6 偏振光显微镜的观察 取适量样品于载玻片上, 盖上盖玻片轻压成透明均匀的薄片, 用偏振光显微镜观察样品的微观晶体形态, 放大倍数为 200。

1.3.7 核磁共振氢谱的测定 取 1 mL 样品溶解于 5 mL 氘代氯仿中, 涡旋 5 s 混匀后, 取 0.6 mL 移入核磁管, 室温静置 5 min。<sup>1</sup>H NMR 谱测定参数为: 扫描次数 16 次, 以四甲基硅烷(TMS,  $\delta=0$ )为内标, 谱宽  $\delta$  0~20, 脉冲间隔 2 s, 脉冲序列 zg30<sup>[23]</sup>。

### 1.4 数据处理与分析

所有试验均重复测定 3 次, 利用 SPSS 19 软件进行数据统计分析,  $P < 0.05$  表明存在显著性差异。

## 2 结果与分析

### 2.1 植物甾醇添加量对凝胶结构稳定性的影响

质量分数 4%, 6%, 8%, 10% 的植物甾醇凝胶剂( $\beta$ -谷甾醇与  $\gamma$ -谷维素质量比 2:3)对凝胶化大豆油频率和黏弹性模量曲线关系的影响如图 1 所示。在  $10^{-1}$ ~ $10^2$  Hz 扫描范围内, 4% 添加量样品的  $G'$  和  $G''$  随频率的增加而增加, 表现为频率依赖性, 说明还未形成稳定的凝胶。6%~10% 添加量

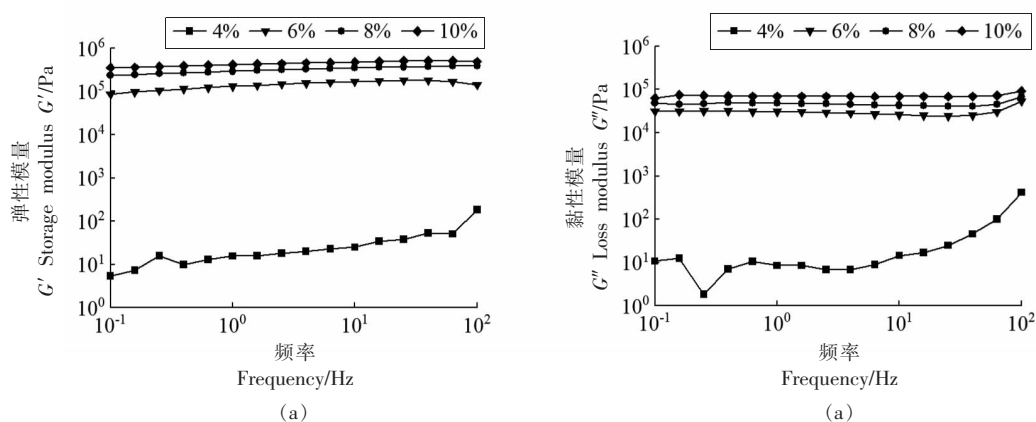


图 1 不同植物甾醇凝胶剂添加量对大豆油频率-黏弹性模量曲线的影响

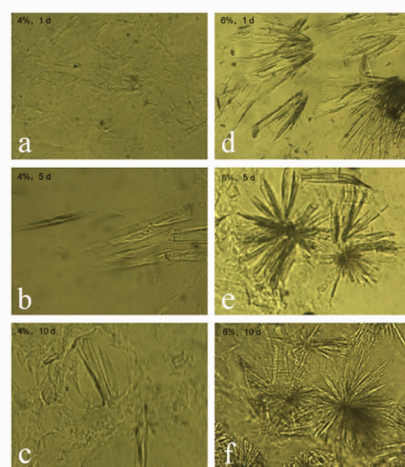
Fig.1 Effect of different additions of phytosterol organogelators on the curves of frequency and storage and loss modulus of soybean oil

时,样品的  $G'$  和  $G''$  不依赖于频率变化,且  $G'$  始终大于  $G''$ , 表现为类固体状态,说明体系已形成稳定的凝胶网络。从凝胶机理看, $\beta$ -谷甾醇和  $\gamma$ -谷维素在大豆油中形成的氢键数量随着凝胶剂添加量的增加而增多,自组装晶体密度增大,形成稳定的凝胶网络结构,并最终呈现出类似固体的流变学行为。

用偏振光显微镜观察 4% 和 6% 的植物甾醇凝胶剂对凝胶化大豆油晶体形态的影响。如图 2 所示,在 45 °C 下贮藏 1~10 d (2~4 d, 6~9 d 的偏振光显微镜图未列出), 添加 4% 凝胶剂的油脂体系几乎没有成型的晶体, 6% 植物甾醇凝胶化油脂存在大量簇状聚集针状晶体, 呈现出规则且紧密的形似蒲公英的聚集态, 这与图 1 显示的类固体流变特征相对应。另外, 图像显示贮藏 10 d 时, 6% 植物甾醇凝胶化油脂的晶体充分形成并聚集延伸为致密的凝胶网络结构。

## 2.2 植物甾醇凝胶剂添加量对大豆油氧化的影响

在 45 °C 贮藏 10 d, 植物甾醇凝胶剂的添加量对油脂过氧化值、丙二醛含量和顶空耗氧量的影响如图 3 所示。已有研究表明, 顶空耗氧法能动态反映油脂氧化过程中氧气的消耗量, 适用于准确直观反映凝胶化油脂的氧化程度<sup>[5,17]</sup>。数据显示, 过氧化值随着凝胶剂添加量(2%~10%)的增加呈增大趋势, 而在添加量为 6% 时, 与 4% 添加量相比, 过氧化值下降了 0.21 mmol/kg; 顶空耗氧量和丙二醛含量的变化趋势一致, 当添加量为 2%, 4% 时, 显著高于对照组 ( $P < 0.05$ )。在 6% 添加量时, 顶



注: a, b, c 为 4% 添加量分别贮藏 1, 5, 10 d; d, e, f 为 6% 添加量分别贮藏 1, 5, 10 d。

图 2 不同凝胶剂添加量和贮藏时间的凝胶化大豆油偏振光显微镜图

Fig.2 Polarized light microscopy images of oleogels with different organogelators addition and storage periods

空耗氧量和丙二醛含量均表现为最低, 与 4% 添加量相比顶空耗氧量下降 11.60% ( $P < 0.05$ ), 丙二醛含量下降 0.77 mg/kg ( $P < 0.05$ )。当添加量为 8%, 10% 时, 顶空耗氧量基本不变, 丙二醛含量虽然有所增加, 但仍显著小于 4% 添加量 ( $P < 0.05$ )。由此可见, 添加 6% 植物甾醇凝胶剂的凝胶化大豆油的氧化稳定性最好。这一结论与图 1 和图 2 的数据相对应, 表明此时大豆油凝胶结构稳定, 阻碍油脂和氧气的分子运动, 提高了油脂氧化稳定性。

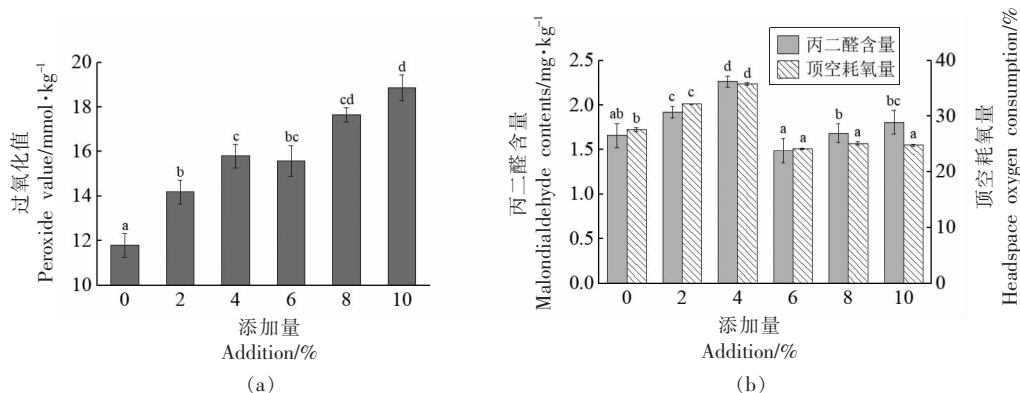


图 3 植物甾醇凝胶剂添加量对油脂氧化的影响

Fig.3 Effect of the addition of phytosterol organogelators on the oxidation of soybean oil

### 2.3 $\beta$ -谷甾醇和 $\gamma$ -谷维素分别对油脂氧化的影响

在 45 °C 贮藏 10 d,  $\beta$ -谷甾醇、 $\gamma$ -谷维素及其凝胶态对油脂氧化的影响如图 4 所示。数据显示, 单独添加  $\beta$ -谷甾醇的顶空耗氧量与添加量呈负相关( $r=-0.866, P<0.01$ ), 在添加量为 8%, 10% 时, 比对照组显著降低( $P<0.05$ ), 表现出一定的抗氧化作用。单独添加  $\gamma$ -谷维素的顶空耗氧量均比对照组显著升高( $P<0.05$ ), 与添加量呈正相关( $r=0.912, P<0.01$ ), 说明  $\gamma$ -谷维素具有促氧化作用。虽然有研究表明, 添加适量(约 1% 以内)谷维素能提高油脂的氧化稳定性<sup>[24-25]</sup>, 但是为使大豆油凝胶化, 本试验考察的  $\gamma$ -谷维素添加量均大于 1% (2%~10% 的植物甾醇凝胶剂, 其中  $\beta$ -谷甾醇与  $\gamma$ -谷维素质量比 2:3)。因此,  $\gamma$ -谷维素的促氧化作用可能与其它链阻断型酚类抗氧化剂类似, 即添加量超过最佳水平的酚类化合物及其酚基会参与氧化副反应, 促进油脂氧化<sup>[26]</sup>。

同时, 数据显示, 当添加量为 2%, 4% 时, 植物甾醇凝胶剂的顶空耗氧量约等于  $\beta$ -谷甾醇与  $\gamma$ -谷维素各自的顶空耗氧量按 2:3 比例的叠加之和, 如 2% 添加量时,  $\beta$ -谷甾醇、 $\gamma$ -谷维素油脂体系的顶空耗氧量分别为 28.70%, 34.41%, 两者按 2:3 叠加之和约等于植物甾醇凝胶剂的真实顶空耗氧量 32.22%。当添加量为 6%~10% 时, 凝胶剂的顶空耗氧量远低于两者按比例叠加之和(降低约 10%), 暗示植物甾醇凝胶剂在 6% 以上的添加量后, 形成的稳定凝胶结构更加充分地阻碍油脂氧化。以上结果显示,  $\beta$ -谷甾醇和  $\gamma$ -谷维素凝胶剂的抗氧化效应主要是  $\beta$ -谷甾醇和稳定的凝胶化网络共同贡献的结果。

### 2.4 加工温度和时间对油脂氧化的影响

凝胶化油脂应用于特种油脂时, 将随着复杂的食品制作过程经历不同的加工温度和时间。其中, 不同加热温度(30~180 °C)对 6% 植物甾醇凝胶化油脂的顶空耗氧量的影响如图 5 所示。数据显示, 30~120 °C 下加热 1 h, 植物甾醇凝胶化大豆油的顶空耗氧量与对照组基本相当; 在 150, 180 °C 下加热 1 h, 虽然顶空耗氧量均显著增加( $P<0.05$ ), 但 6% 植物甾醇凝胶化油脂的顶空耗氧量略低于对照组。为进一步研究植物甾醇凝胶化油

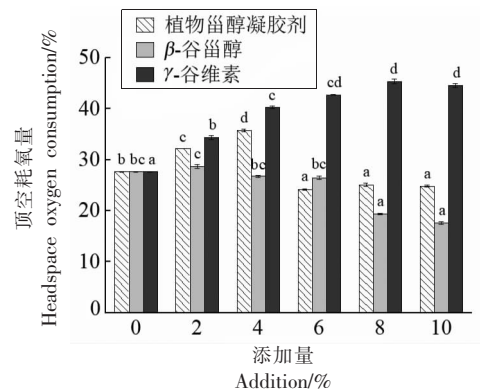


图 4 植物甾醇凝胶剂及其成分对油脂顶空耗氧量的影响

Fig.4 Effect of phytosterol organogelators and its components on the headspace oxygen consumption of oil

脂在高温条件下的氧化稳定性, 对其进行不同时间的加热处理。图 6 数据显示, 180 °C 下加热 0~2.5 h, 6% 植物甾醇凝胶化油脂的顶空耗氧量始终低于对照组, 且随着加热时间的延长, 两者的顶空耗氧量差距逐渐增大, 在 2.5 h 时, 顶空耗氧量相差 5.00%, 说明在高温加工条件下 6% 的植物甾醇凝胶剂有利于减缓油脂氧化的程度。

### 2.5 植物甾醇凝胶化油脂的热氧化分析

图 7 是新鲜制备的 6% 植物甾醇凝胶化油脂的核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H NMR)图,  $\delta$  0~5.5 区间的 9 个峰分别对应甘油三酯中不同结构的氢质子。70 °C 热氧化过程中, <sup>1</sup>H NMR 位于  $\delta$  5.7~6.6(代表共轭二烯质子)和  $\delta$  9.5~9.8(代表醛质子)<sup>[27-28]</sup>区间的信号随着贮藏时间的延长而增强, 如图 8 所示。这表明在植物甾醇凝胶化油脂的热氧化过程中, 随着大豆油不饱和脂肪酸的氧化分解, 烯族类(峰 A)和二烯丙基(峰 C)质子逐渐减少, 饱和脂肪族质子(峰 D、E、F、G、H)则相应增加, 同时生成新的初级氧化产物和次级氧化产物, 如共轭二烯和醛。

图 9 为 70 °C 贮藏过程中 6% 植物甾醇凝胶油的过氧化值和茴香胺值变化, 两数值随时间延长而增加的趋势与图 8 油脂氧化产物的 <sup>1</sup>H NMR 一致。为进一步定量分析凝胶油的氧化, 将脂肪族质子( $\delta$  0.6~2.5)与烯质子( $\delta$  5.1~5.4)峰面积积分的比值记为  $R_{ao}$ , 脂肪族质子与二烯丙基亚甲基质子( $\delta$  2.6~2.9)峰面积积分的比值记为  $R_{ad}$ <sup>[9]</sup>, 并分别

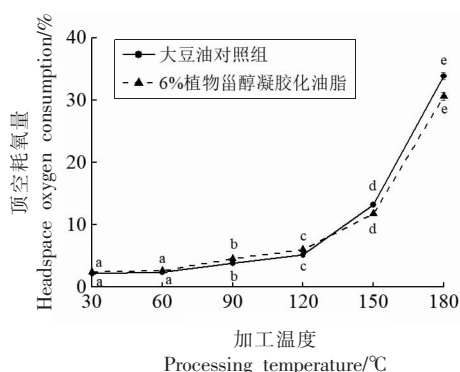


图 5 加热 1 h 时不同加热温度对凝胶化大豆油顶空耗氧量的影响

Fig.5 Effect of heating temperatures on the headspace oxygen consumption of soybean oil for heating one hour

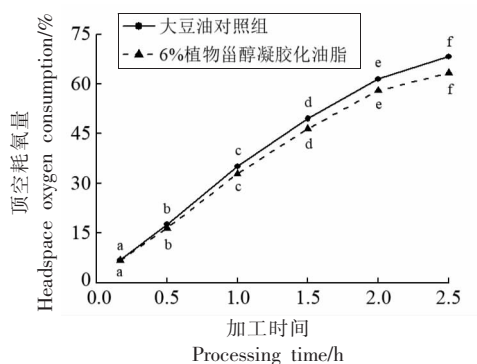


图 6 180 °C 下不同加工时间对凝胶化大豆油顶空耗氧量的影响

Fig.6 Effect of different processing times on the headspace oxygen consumption of soybean oil at 180 °C

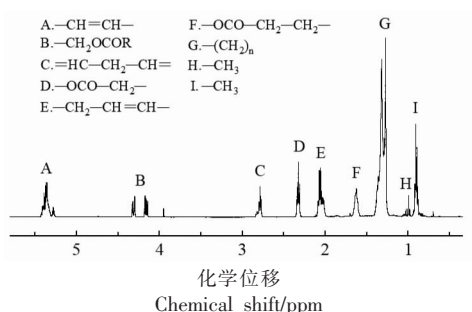


图 7 植物甾醇凝胶化油脂的核磁共振氢谱谱图

Fig.7 <sup>1</sup>H NMR spectra of phytosterol oleogels

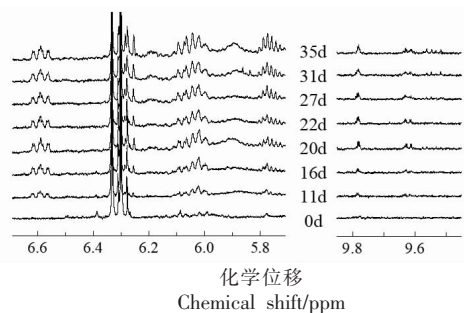


图 8 70 °C 贮藏过程中 <sup>1</sup>H NMR 在  $\delta$  5.7~6.6 和  $\delta$  9.5~9.8 的图

Fig.8 <sup>1</sup>H NMR spectra at  $\delta$  5.7~6.6 and  $\delta$  9.5~9.8 during different storage periods at 70 °C

与总氧化值进行相关性分析,结果如图 10 所示。总氧化值与  $R_{ao}$ 、 $R_{ad}$  的相关系数分别为 0.9300, 0.9185, 具有较高的正相关性。因此,高场核磁共

振技术可用于快速、无损估计植物甾醇凝胶化油脂在贮藏过程中的氧化稳定性。

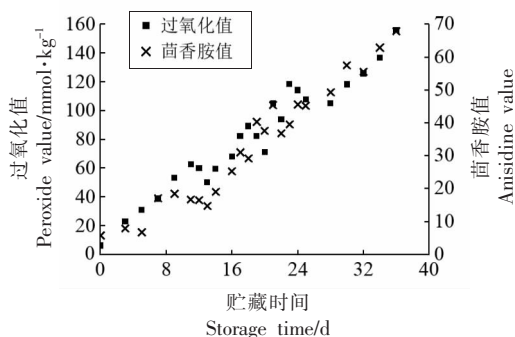


图 9 在 70 °C 不同贮藏时间的过氧化值和茴香胺值变化

Fig.9 Changes of peroxide value and anisidine value during different storage periods at 70 °C

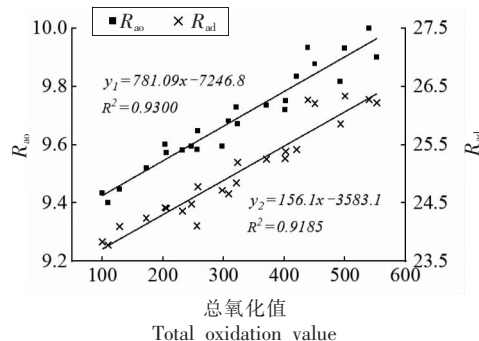


图 10 植物甾醇凝胶化油脂总氧化值与  $R_{ao}$ 、 $R_{ad}$  的相关性分析

Fig.10 Correlation analysis of the total oxidation value of phytosterol oleogels with  $R_{ao}$  and  $R_{ad}$

### 3 结论

$\beta$ -谷甾醇和 $\gamma$ -谷维素植物甾醇型凝胶剂的氧化研究显示,45℃贮藏10d时,6%植物甾醇型凝胶剂添加量的凝胶化大豆油 $G'$ 和 $G''$ 不依赖于频率变化,且 $G'$ 始终大于 $G''$ ,说明体系已形成稳定的类固体凝胶结构。过氧化值、丙二醛含量和顶空耗氧量的油脂氧化数据显示,添加6%植物甾醇凝胶剂的凝胶化大豆油的氧化稳定性最好;其中 $\beta$ -谷甾醇表现出一定的抗氧化作用, $\gamma$ -谷维素具有促氧化作用,植物甾醇凝胶剂的抗氧化效应主要是 $\beta$ -谷甾醇和稳定的凝胶网络共同贡献的结果。同时,植物甾醇凝胶化油脂在180℃高温加工的氧化程度比对照组低,表现出较好的热氧化稳定性。70℃热氧化过程中,基于核磁共振氢谱的 $R_{ox}$ 、 $R_{sd}$ 值与总氧化值具有良好的正相关性。

### 参 考 文 献

- [1] CO E D, MARANGONI A G. Organogels: An alternative edible oil - structuring method[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2012, 89(5): 749-780.
- [2] KATAN M B, GRUNDY S M, JONES P, et al. Efficacy and safety of plant stanols and sterols in the management of blood cholesterol levels[J]. Mayo Clinic Proceedings, 2003, 78(8): 965-978.
- [3] 鲁海龙, 史宣明, 张旋, 等. 植物甾醇制取及应用研究进展[J]. 中国油脂, 2017, 42(10): 134-137.  
LU H L, SHI X M, ZHANG X, et al. Advance in extraction and application of phytosterol [J]. China Oils and Fats, 2017, 42(10): 134-137.
- [4] BOT A, AGTEROF W G M. Structuring of edible oils by mixtures of  $\gamma$ -oryzanol with  $\beta$ -sitosterol or related phytosterols[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2006, 83(6): 513-521.
- [5] FU H, YAN M T, LI P X, et al. Characterization of thermo-oxidative behavior of ethylcellulose oleogels[J]. Food Chemistry, 2020, 305: 125470.
- [6] 张翠平. 两种典型的羟基类有机凝胶化油脂的特性研究[D]. 福州: 福州大学, 2017.  
ZHANG C P. Study on the properties of two typical hydroxylated organic gelled oil[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2017.
- [7] 池建伟, 李阳, 张虹, 等.  $\beta$ -谷甾醇与 $\gamma$ -谷维素键合特征的红外光谱分析[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(8): 97-101.  
CHI J W, LI Y, ZHANG H, et al. Determination of bonding forms between  $\beta$ -sitosterol and  $\gamma$ -oryzanol with Fourier transform infrared spectrometer [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2013, 28(8): 97-101.
- [8] BOT A, ADEL R D, ROIJERS E C. Fibrils of  $\gamma$ -oryzanol +  $\beta$ -sitosterol in edible oil organogels [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2008, 85(12): 1127-1134.
- [9] 殷俊俊, 马传国, 王伟, 等. 不同植物油对 $\gamma$ -谷维素与 $\beta$ -谷甾醇有机凝胶的影响[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(5): 87-91.  
YIN J J, MA C G, WANG W, et al. Effect of oil type on  $\gamma$ -oryzanol and  $\beta$ -sitosterol-based organogels [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2016, 31(5): 87-91.
- [10] CALLIGARIS S, MIROLO G, PIEVE S D, et al. Effect of oil type on formation, structure and thermal properties of  $\gamma$ -oryzanol and  $\beta$ -sitosterol-based organogels[J]. Food Biophysics, 2014, 9(1): 69-75.
- [11] MATHESON A, DALKAS G, CLEGG P S, et al. Phytosterol - based edible oleogels: A novel way of replacing saturated fat in food[J]. Nutrition Bulletin, 2018, 43(2): 189-194.
- [12] 刘慧琼, 郭书好, 沈英森, 等. 半夏中 $\beta$ -谷甾醇的抗氧化作用研究[J]. 广东药学院学报, 2004, 20(3): 281-283.  
LIU H Q, GUO S H, SHEN Y S, et al. Study in antioxidative effect of  $\beta$ -sitosterol[J]. Academic Journal of Guangdong College of Pharmacy, 2004, 20(3): 281-283.
- [13] 龚院生, 姚惠源. 米糠中 $\gamma$ -谷维醇抗氧化功能与分子结构的关系[J]. 无锡轻工大学学报, 2002, 21(5): 439-442, 451.  
GONG Y S, YAO H Y. The relationship between the antioxidative function of  $\gamma$ -oryzanol and its molecular structure[J]. Journal of Wuxi University of Light Industry, 2002, 21(5): 439-442, 451.
- [14] SCHARFE M, AHMANE Y, SEILERT J, et al. On the effect of minor oil components on  $\beta$ -sitosterol/ $\gamma$ -oryzanol oleogels [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2019, 121(8): 1800487.

- [15] YI B, KIM M J, LEE S Y, et al. Physicochemical properties and oxidative stability of oleogels made of carnauba wax with canola oil or beeswax with grapeseed oil[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2017, 26(1): 79–87.
- [16] SAWALHA H, MARGRY G, ADEL R D, et al. The influence of the type of oil phase on the self-assembly process of  $\gamma$ -oryzanol+ $\beta$ -sitosterol tubules in organogel systems[J]. *European Journal of Lipid Science & Technology*, 2013, 115(3): 295–300.
- [17] KIM J Y, YI B, KIM M J, et al. Oxidative stability of solid fats containing ethylcellulose determined based on the headspace oxygen content[J]. *Food Science & Biotechnology*, 2014, 23(6): 1779–1784.
- [18] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定: GB 5009.227–2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1–4. National Health and Family Planning Commission of China. National food safety standard – determination of peroxide value in foods: GB 5009.227–2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 1–4.
- [19] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中丙二醛的测定: GB 5009.181–2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 3–5. National Health and Family Planning Commission of China. National food safety standard – determination of malondialdehyde in foods: GB 5009.181–2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 3–5.
- [20] 中国国家标准化管理委员会. 动植物油脂 茴香胺值的测定: GB/T 24304–2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009: 1–4. Standardization Administration of the People's Republic of China. Animal and vegetable fats and oil – determination of anisidine value: GB/T 24304–2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009: 1–4.
- [21] 郭晓峰, 毕艳兰, 陈佳丽. 加热条件下  $\alpha$ -生育酚在油脂中的抗氧化活性、损耗及其对油脂全氧化值的影响[J]. *食品科学*, 2018, 39(20): 27–33. GUO X F, BI Y L, CHEN J L. Antioxidant activity and loss of  $\alpha$ -tocopherol and its effect on the total oxidation value of edible oils and fats under heating conditions[J]. *Food Science*, 2018, 39(20): 27–33.
- [22] MENG Z, GUO Y, WANG Y, et al. Oleogels from sodium stearoyl lactylate-based lamellar crystals: Structural characterization and bread application[J]. *Food Chemistry*, 2019, 292: 134–142.
- [23] 李玉邯, 陈宇飞, 杨柳, 等. 煎炸老油掺伪大豆油的高场核磁检测[J]. *粮食与油脂*, 2016, 29(1): 69–71. LI Y H, CHEN Y F, YANG L, et al. Discrimination of soybean oil adulterated frying oil by high-field nuclear magnetic resonance[J]. *Cereals & Oils*, 2016, 29(1): 69–71.
- [24] SUNIL L, SRINIVAS P, KUMAR P K P, et al. Oryzanol as natural antioxidant for improving sunflower oil stability[J]. *Journal of Food Science & Technology*, 2015, 52(6): 3291–3299.
- [25] 沈鸿, 熊志琴, 姜绍通. 谷维素对3种食用植物油的抗氧化效果研究[J]. *中国油脂*, 2017, 42(1): 22–25. SHEN H, XIONG Z Q, JIANG S T. Oryzanol as natural antioxidant for improving antioxidation of three kinds of edible vegetable oils[J]. *China Oils and Fats*, 2017, 42(1): 22–25.
- [26] YANISHLIEVA N V, KAMAL-ELDIN A, MARIANOVA E M, et al. Kinetics of antioxidant action of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -tocopherols in sunflower and soybean triacylglycerols[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2002, 104(5): 262–270.
- [27] GOICOECHEA E, GUILLEN M D. Analysis of hydroperoxides, aldehydes and epoxides by  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance in sunflower oil oxidized at 70 and 100  $^{\circ}\text{C}$  [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(10): 6234–6245.
- [28] XIA W, BUDGE S M, LUMSDEN M D, et al. New  $^1\text{H}$  NMR-based technique to determine epoxide concentrations in oxidized oil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(24): 5780–5786.

## Effect of Phytosterol on Structural Stability and Thermal Oxidation Characterization of Soybean Oil Oleogels

Lin Rongfa<sup>1</sup>, Zhong Xiaofang<sup>1</sup>, Dai Meina<sup>1</sup>, Liu Zuwen<sup>1</sup>, Ma Mubiao<sup>1</sup>, Jiang Zhou<sup>2</sup>, Fu Hong<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>College of Biological Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108

<sup>2</sup>Fujian Tianma Science and Technology Group Co., Ltd., Fuzhou 350308)

**Abstract** The effect of phytosterol organogelators ( $\beta$ -sitosterol: $\gamma$ -oryzanol=2:3,  $m:m$ ) on the network structure and oxidation characteristics of soybean oil oleogels were studied. The results showed that when the addition amount of phytosterol organogelators was within the range of 2% to 10%, the storage modulus ( $G'$ ) of soybean oil oleogels of 6% was always higher than loss modulus ( $G''$ ), which indicated that the system had formed a stable solid-like gel structure. Polarized light microscopy showed that 6% oleogels appeared a regular and compact aggregation state after stored at 45 °C for 10 days, with a peroxide value of 15.59 mmol/kg, a malondialdehyde content of 1.49 mg/kg, and a headspace oxygen consumption of 24.19%, showed the best oxidation stability. 2% to 10% of  $\beta$ -sitosterol or  $\gamma$ -oryzanol was added to soybean oil respectively, the headspace oxygen consumption of the sample showed that  $\beta$ -sitosterol had an anti-oxidant effect, and  $\gamma$ -oryzanol had a pro-oxidant effect. After heated at 180 °C for 2.5 hours, the headspace oxygen consumption of 6% phytosterol oleogels was 5.00% lower than the control, showed a good thermal oxidation stability. Meanwhile, both  $R_{ox}$  and  $R_{ox}$  acquired from <sup>1</sup>H NMR spectra had a good positive correlation with the total oxidation value of phytosterol oleogels during the thermal oxidation at 70 °C.

**Keywords** phytosterol; oleogels; thermal oxidation; gel structure