



朱鹏浩, 谢润华, 李佳玲, 等. 香榧油-薯蓣皂素油凝胶的制备及其结构和消化特性研究[J]. 轻工学报, 2024, 39(1): 57-63, 119.
ZHU P H, XIE R H, LI J L, et al. Investigation of the preparation, structure, and digestive characteristics of *Torreya grandis* oil-diosgenin oleogels[J]. Journal of Light Industry, 2024, 39(1): 57-63, 119.
DOI: 10.12187/2024.01.007

香榧油-薯蓣皂素油凝胶的制备及其结构和消化特性研究

朱鹏浩, 谢润华, 李佳玲, 余宁翔, 聂小华, 孟祥河, 陆元超

浙江工业大学 食品科学与工程学院, 浙江 杭州 310014

摘要: 以香榧油 (*Torreya grandis* oil, TGO) 为油相、薯蓣皂素 (Diosgenin, DSG) 为凝胶剂制备 TGO-DSG 油凝胶 (TDOG 油凝胶), 研究其微观结构、流变特性、质构特性、晶体结构等, 以及其凝胶形成原理及凝胶化对其消化特性的影响规律。结果表明: TDOG 油凝胶是由小而密和大而松散的两种球状 DSG 结晶通过纤维交联的三维网络构建而成。TDOG 油凝胶的储能模量 (G') 大于损耗模量 (G''), 呈现剪切稀化特征, 相转变温度约为 86.8 °C。当消化时间为 120 min 时, TDOG 油凝胶的消化率为 40.7%, 显著低于 TGO (50.9%), 即凝胶化能降低 TDOG 中 TGO 的消化率; 另外, TDOG 油凝胶消化上清液中的饱和脂肪酸含量高于不饱和脂肪酸, 即凝胶化会增加不饱和脂肪酸的消化难度, 且不饱和度越高其消化难度越大。因此, TDOG 油凝胶可作为固体脂肪的替代品, 应用于健康功能食品的开发。

关键词: 香榧油-薯蓣皂素油凝胶 (TDOG 油凝胶); 流变特性; 晶体结构; 范德华力; 消化特性; 脂肪酸组成

中图分类号: TS222⁺.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-1553(2024)01-0057-08

0 引言

作为全球人口死亡主要原因之一的心血管疾病, 每年死亡病例超过 1700 万例^[1]。研究^[2-3]发现, 饱和脂肪酸和反式脂肪酸的摄入是诱发心血管疾病的原因之一; 世界卫生组织推荐反式脂肪酸的摄入量应小于总能量摄入量的 1%, 饱和脂肪酸的摄入量不应超过总能量摄入量的 10%^[4]。因此, 众多膳食指南均建议低脂饮食、增加不饱和脂肪酸摄入、降低饱和脂肪酸和反式脂肪酸摄入。固体脂肪

含有较多饱和脂肪酸和反式脂肪酸, 为降低固体脂肪的摄入, 选择健康的替代品对其进行替代是一项行之有效的措施。油凝胶是一种利用凝胶剂三维网络限制液体油流动的黏弹性物质, 且具有零反式和低饱和度的优点^[4-5], 能较好地替代固体脂肪。

香榧油 (*Torreya grandis* oil, TGO) 是一种从香榧种仁中提取的高附加值油脂产品, 主要含有棕榈酸 (C16:0)、硬脂酸 (C18:0)、油酸 (C18:1 ($n-9$))、亚油酸 (C18:2 ($n-6$))、亚麻酸 (C18:3 ($n-3$))、金松酸等脂肪酸^[6-7] 及维生素 E、角鲨烯等生

收稿日期: 2023-08-29; 修回日期: 2023-10-07; 出版日期: 2024-02-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31772001, 32272242); 浙江省重点研发项目 (2020C02018, 2021C02013, 2023C04001)

作者简介: 朱鹏浩 (2000—), 男, 浙江省金华市人, 浙江工业大学硕士研究生, 主要研究方向为粮食、油脂与植物蛋白工程。
E-mail: zhupenghao2021@163.com

通信作者: 陆元超 (1994—), 男, 安徽省定远县人, 浙江工业大学特聘副教授, 博士, 主要研究方向为粮食、油脂与植物蛋白工程。
E-mail: yclu@zjut.edu.cn

物活性物质,具有降血脂、抗炎、抗肿瘤等生理活性^[8-11],是一种极具研究与应用价值的高品质油脂。目前,对TGO的研究主要集中于提取、品质指标评估等。如S. S. Wen等^[7]研究发现,微波预处理水酶法能极大提升TGO的清油得率,且TGO保持了较高品质。温思思等^[10]研究发现,通过上调甘油三酯分解代谢关键酶及下调甘油三酯合成代谢关键酶,金松酸能显著抑制细胞甘油三酯的蓄积。

研究^[12-14]表明,油凝胶的理化性质和消化特性与凝胶剂类型、油脂链长、油脂不饱和度、制备方法等密切相关,且油凝胶中油脂的来源亟需扩大。基于此,本文拟以TGO为油相,以薯蓣皂素(Diosgenin, DSG)为凝胶剂,采用直接法制备TGO-DSG油凝胶(TDOG油凝胶),研究TDOG油凝胶的微观结构、流变特性、质构特性、晶体结构、化学连接等,并比对TDOG油凝胶与TGO的消化特性,以明确TDOG油凝胶的形成原理及凝胶化对TGO消化特性的影响,以期TGO的高值化深加工及TDOG油凝胶替代固体脂肪提供理论依据和参考。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

DSG(纯度>98%),武汉拉那白医药化工有限公司;胃蛋白酶(15 000 U/g)、脂肪酶(30 000 U/g,来源于猪胰)、胆盐(胆酸含量≥60%),上海源叶生物科技有限公司;KCl、KH₂PO₄、NaCl、MgCl₂·(H₂O)₆、(NH₄)₂CO₃、CaCl₂·(H₂O)₂、HCl、NaOH,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;TGO(主要脂肪酸含量为:7.6% C16:0,3.0% C18:0,33.9% C18:1(n-9),42.0% C18:2(n-6),0.7% C18:3(n-3),2.2% C20:2,9.3% 金松酸),实验室压榨法自制。

1.2 主要仪器与设备

DF-2000型集热式恒温加热磁力搅拌器,杭州庚雨仪器有限公司;BH200P型偏光显微镜,浙江舜宇光学科技(集团)有限公司;BA210 Digital型光学显微镜,厦门麦克奥迪实业集团有限公司;MCR302型流变仪,奥地利安东帕集团;TA.XT.Plus型质构仪,英国Stable Micro Systems公司;Ultima IV型X射

线衍射(XRD)仪,日本理学公司;iS50型傅里叶红外光谱(FTIR)仪,美国赛默飞世尔科技公司;THZ-82型恒温振荡器,国华(常州)仪器制造有限公司;7890A型气相色谱仪,安捷伦科技(中国)有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 TDOG油凝胶制备 参照课题组前期研究^[12,14],称取1 g DSG分散至19 g TGO中,于90℃条件下加热搅拌直至得到澄清透明溶液,将该溶液置于25℃环境下冷却至固体状态,即制得TDOG油凝胶。

1.3.2 微观结构表征 将TDOG油凝胶在90℃条件下加热溶解,同时将载玻片预热;取10 μL TDOG溶液滴在预热的载玻片上,于25℃环境中放置24 h后,利用光学显微镜和偏光显微镜观察TDOG油凝胶的微观结构。

1.3.3 流变特性测定 使用配有水循环温控系统和平行板(直径为25 mm,间隙为1 mm)的流变仪表征TDOG油凝胶的流变特性。

1)应变扫描。通过应变扫描确定TDOG油凝胶的线性黏弹区(Linear Viscoelastic Region, LVR)。恒定剪切频率为1 Hz,剪切应变范围为0.001%~10%,测试温度为25℃。

2)频率扫描。在LVR范围内的低应变条件下进行测定。恒定应变为0.01%,频率范围为0.01~100 Hz,测试温度为25℃。

3)温度扫描。恒定应变为0.01%,恒定频率为1 Hz,温度变化范围为20~100℃,升温速率为3℃/min,获得储能模量(G')和损耗模量(G'')随温度的变化曲线。

4)剪切速率扫描。剪切速率范围为0.01~100 s⁻¹。获得的流动曲线采用如下幂次定律拟合:

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$$

式中, η 为表观黏度/(Pa·s); K 为一致性指数/(Pa·s ^{n}); $\dot{\gamma}$ 为剪切速率/(s⁻¹); n 为流动性指数。

1.3.4 质构特性测定 取适量TDOG油凝胶于质构仪中,选用圆柱形探头P-0.5(直径为10 mm),测前速度为2.0 mm/s,测中和测后速度均为1.0 mm/s,下压深度为10 mm,测试温度为25℃,测

定硬度、粘附性和咀嚼度。

1.3.5 晶体结构表征 取适量 TDOG 油凝胶于配套载玻片上,采用配备 Cu~K α 辐射($\lambda=1.54\text{ \AA}$,电压 40 kV,电流 40 mA)的 XRD 仪表征 DSG 和 TDOG 油凝胶的晶体结构。扫描范围 2θ 为 $3^\circ\sim50^\circ$,扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$,步长为 0.02° 。

1.3.6 化学连接表征 利用 FTIR 仪表征 DSG、TGO 和 TDOG 油凝胶的化学连接。将 DSG 和 KBr 烘干至恒重后,采用 KBr 压片法制备样品。取 1~2 mg DSG 干燥粉末,以质量比 $m(\text{DSG}):m(\text{KBr})=1:100$ 加入 KBr,研磨至粒度小于 $2\text{ }\mu\text{m}$;将样品转移至压片模具中,压片机加压至 $8\sim10\text{ MPa}$ 并维持 2 min,将样品压成薄片后供检测使用。TGO 和 TDOG 油凝胶采用配备 ATR 附件的 FTIR 仪进行检测。扫描范围为 $500\sim4000\text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 64 次。

1.3.7 体外消化模拟实验 参考 M. Minekus 等^[13]的方法,并稍作修改。模拟胃液(Simulated Gastric Fluid,SGF)和模拟小肠液(Simulated Intestinal Fluid,SIF)由电解质储备液、酶等组成。SGF 具体成分为 6.9 mmol/L KCl、0.9 mmol/L KH_2PO_4 、72.2 mmol/L NaCl、0.12 mmol/L $\text{MgCl}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$ 、0.5 mmol/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 0.09 mmol/L $\text{CaCl}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$;SIF 具体成分为 6.8 mmol/L KCl、0.8 mmol/L KH_2PO_4 、123.4 mmol/L NaCl、2.88 mmol/L $\text{MgCl}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$ 、1.1 mmol/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 0.36 mmol/L $\text{CaCl}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ 。

1)模拟胃消化。将 0.25 g 样品(TDOG 油凝胶或 TGO)与 20 mL SGF 混合,并用 1 mol/L HCl 溶液将 pH 值调节至 3.0,加入胃蛋白酶,使最终消化系统中胃蛋白酶活力为 2000 U/mL;将混合物在 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴摇床振荡孵育 2 h。

2)模拟小肠消化。向模拟胃消化后的样品中加入 20 mL SIF,用 1 mol/L NaOH 溶液将混合物的 pH 值调节至 7.5,加入胆盐和脂肪酶,使最终混合物中胆盐的浓度为 10 mmol/L、脂肪酶活性为 2000 U/mL;将混合物置于 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴摇床振荡孵育 2 h。利用 0.01 mol/L NaOH 溶液进行滴定,以脂肪酸释放率(Free Fatty Acid Released Rate,FFA)作为

油脂水解程度指标来表征油脂或油凝胶的消化率,FFA/%计算公式如下:

$$FFA = \frac{V_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}} M_{\text{oil}}}{2m_{\text{sample}}} \times 100\%$$

式中, V_{NaOH} 为 NaOH 溶液消耗的体积/mL; C_{NaOH} 为 NaOH 溶液的浓度; M_{oil} 为 TGO 的平均相对分子质量/ $(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$; m_{sample} 为样品的初始质量/g。

1.3.8 脂肪酸组成测定 通过脂肪酸甲酯化测定 TGO、TGO 120 min 消化上清液、TDOG 油凝胶 120 min 消化上清液中的脂肪酸组成。取 500 μL 样品于圆底烧瓶中,加入 4 mL 0.5 mol/L 的 NaOH-甲醇溶液,于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴回流 15 min 后,加入 5 mL 质量分数为 55%的三氟化硼-甲醇络合物,水浴回流 2 min;取出圆底烧瓶,在室温下冷却后,加入 2 mL 正己烷和 15 mL 饱和 NaCl,振荡 15 s,转移至 50 mL 容量瓶中,继续加入 5 mL 正己烷,并用饱和 NaCl 定容至刻度线;将正己烷层过膜转移至气相小瓶中。

气相色谱条件为:进样量 1 μL ;进样器温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$;检测器温度 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 。柱温升温程序为起始温度 $120\text{ }^\circ\text{C}$,保持 1 min;以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $175\text{ }^\circ\text{C}$,保持 10 min;以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $210\text{ }^\circ\text{C}$,保持 5 min;以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $230\text{ }^\circ\text{C}$,保持 8.5 min。根据脂肪酸甲酯的保留时间确定脂肪酸的峰位置。

1.4 数据分析处理

所有实验结果均进行 3 次重复实验,结果以(平均值 $\pm$ 标准差)表示。方差分析采用 SPSS Statistics V21.0 软件,实验数值差异显著性采用 Duncan 法($P<0.05$)分析。使用 Origin Lab 2021b 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 TDOG 油凝胶微观结构分析

TDOG 油凝胶照片及其微观结构如图 1 所示。由图 1a)可知,DSG 分散至 TGO 中,1 d 后可形成倒置稳定的 TDOG 油凝胶,呈明显的固体状态。由图 1c)~f)可知,TDOG 油凝胶具有小而密的球状 DSG 结晶(见图 1c)、e))和大而松散的球状 DSG 结晶(见图 1d)、f))两种类型。经放大观察发现,两种

TDOG 油凝胶结晶周围均有针状绒毛结构,其中小而密的球状 DSG 结晶是由一系列细小纤维交叉连接形成的;大而松散的球状 DSG 结晶之间是由纤维连接形成三维网络,以实现 TGO 的束缚^[12,14]。此外,从 TDOG 油凝胶的典型偏光显微镜照片中发现:TDOG 油凝胶的形成归因于 DSG 的结晶。众多纤维结晶构成的三维网络通过毛细作用、表面张力及节点之间的连接作用束缚液体油^[14-15]。

2.2 TDOG 油凝胶流变特性和质构特性分析

TDOG 油凝胶的流变特性如图 2 所示。由图 2a)可知,TDOG 油凝胶的 LVR 为 0.001%~0.05%,临界应变点为 0.05%。与其他油凝胶(质量分数均为 5%的 MAG-大豆油凝胶、米糠蜡-大豆油凝胶和 β -谷甾醇/ γ 谷维素-大豆油凝胶)相比^[16],TDOG 油凝胶临界应变点较低,LVR 较窄,是较脆的凝胶结构。这可能是由于 TDOG 油凝胶中球形 DSG 结晶间的连接点较少、交联较弱。因此,为确保 TDOG 油凝胶在其他流变特性探究过程中始终处于 LVR,在后续研究中将剪切应变设为 0.01%。

由图 2b)可知,在频率为 0.01~100 Hz 的扫描条件下,TDOG 油凝胶的 G' 远大于 G'' ,呈现出固体

性质,表明 TDOG 油凝胶成功制备^[16]。但 G' 和 G'' 随频率变化呈现的规律性较弱,这可能是由于 TDOG 油凝胶三维网络构建单元间的连接较弱,球形 DSG 结晶间是由物理作用力连接的。

温度熔化行为是油凝胶的重要功能特性之一。由图 2c)可知,TDOG 油凝胶的 G' 和 G'' 整体上随着温度的升高而降低。这可能是由于温度升高致使球状 DSG 结晶部分溶解,球状 DSG 结晶间的连接概率降低,从而破坏 TDOG 油凝胶中的三维结晶网络。此外,TDOG 油凝胶的相转变温度约为 86.8 $^{\circ}\text{C}$,表明 TDOG 油凝胶具有一定的温度耐受力,这为 TDOG 油凝胶的实际应用与保存提供了理论支持。

表观黏度是油凝胶另一重要指标。由图 2d)可知,随着剪切速率的增加,TDOG 油凝胶的表观黏度不断下降,呈现出油凝胶典型的剪切稀化行为,表明 TDOG 油凝胶是假塑性流体^[17]。此外,本研究通过幂次定律拟合出 TDOG 油凝胶表观黏度随剪切速率的变化情况。其中 K 表征前期黏稠度, K 越大,越黏稠; n 表征假塑性程度, $n<1$ 时,表明 TDOG 油凝胶为剪切稀化的假塑性流体。由图 2d)可知,拟合函数的决定系数(R^2)达到 0.998,表明幂次方程拟合效果良好; K 达到 44.728 $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$,与其他油凝胶相比数值较低,表明 TDOG 油凝胶的黏稠度较低,与图 2b)结果相符; n (为 0.007) <1 ,表明 TDOG 油凝胶为剪切稀化的假塑性流体,与图 2c)结果相符。

要替代固体脂肪,油凝胶就要具有一定可塑性、涂抹性和粘附性。TDOG 油凝胶的硬度约为 145.1 g,该数值处于合理的固体脂肪硬度范围内,能维持一定形状,具有较高的可塑性;TDOG 油凝胶的粘附性约为 107.7 $\text{g}\cdot\text{s}$,该数值处于合理的固体脂肪粘附性范围内,因此 TDOG 油凝胶具有较好的粘附能力(与表观黏度结果相一致),也具有适宜的涂抹性;TDOG 油凝胶的咀嚼度约为 22.0,表明 TDOG 油凝胶具有合适的咀嚼性。因此,TDOG 油凝胶具有优良的质构特性。

2.3 TDOG 油凝胶的晶体结构和化学连接分析

TDOG 油凝胶的典型 XRD 和 FTIR 图谱如图 3 所示。由图 3a)可知,DSG 中共有 7 个特征峰

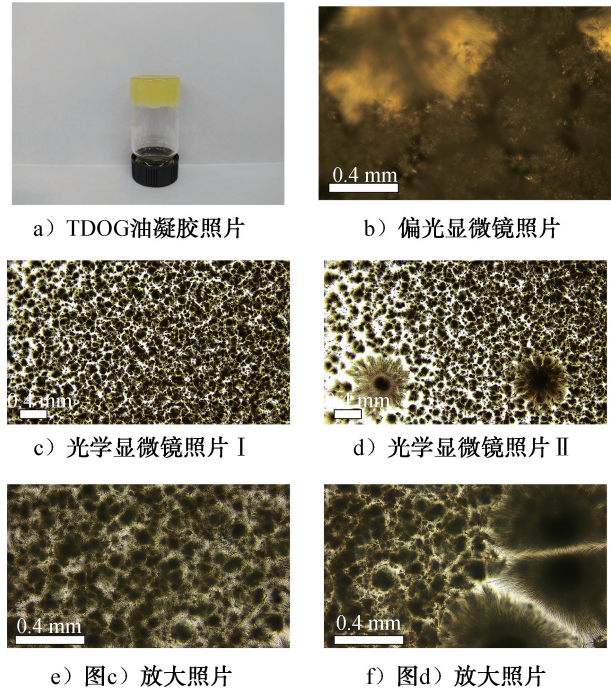


图 1 TDOG 油凝胶照片及其微观结构
Fig. 1 Photographs and microstructure of TDOG oleogels

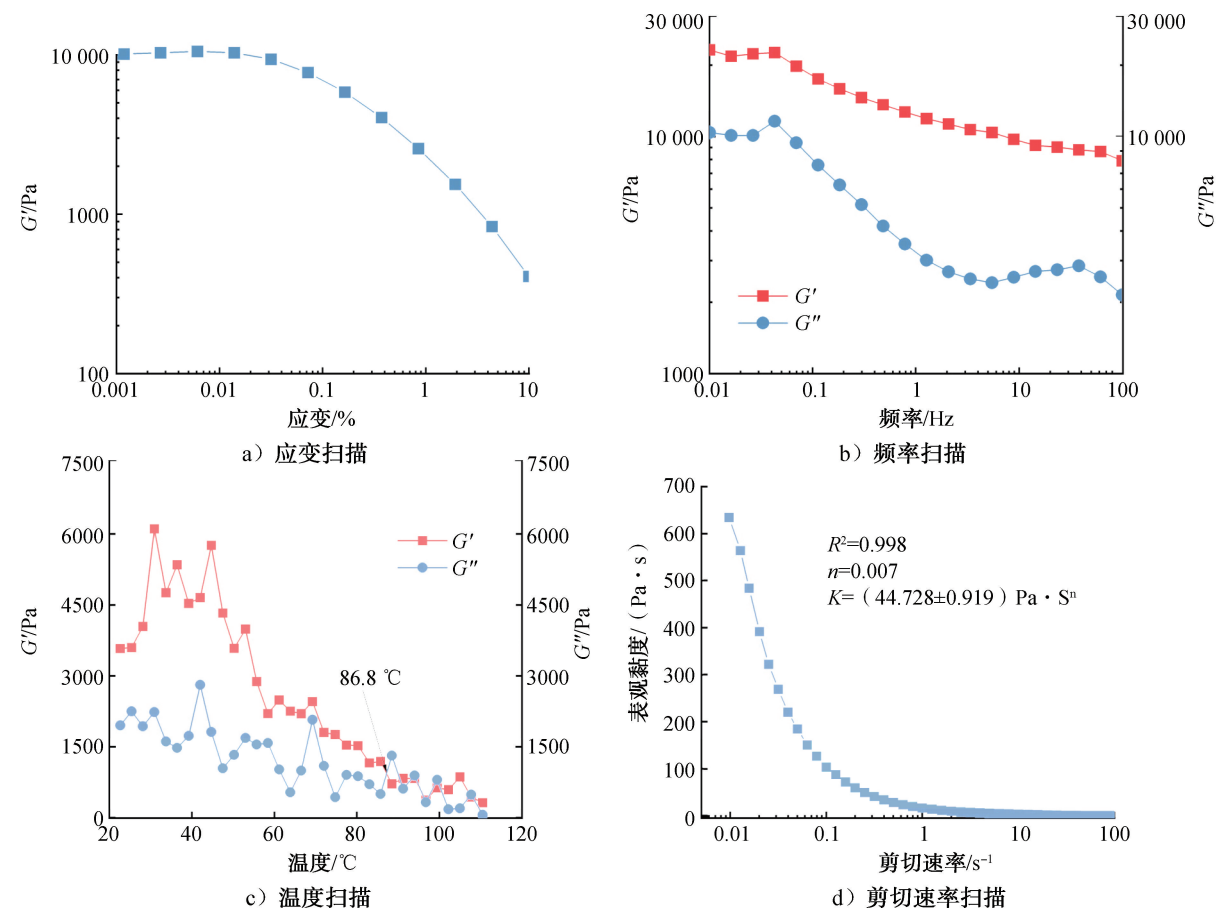


图 2 TDOG 油凝胶的流变特性图

Fig. 2 Rheological properties of TDOG oleogels

(6.95°、14.00°、14.76°、15.92°、16.84°、17.54°、18.46°),与前期^[18]研究结果一致。当 DSG 于 TGO 中结晶形成 TDOG 油凝胶后,于 19.92°处出现一个宽峰,代表 TDOG 油凝胶中 TGO 所形成的 β 晶型^[19];此外,TDOG 油凝胶保留了 DSG 的 5 个特征峰(7.00°、14.06°、16.84°、17.60°、18.48°),且与 DSG 的特征峰相比,TDOG 油凝胶中 DSG 的峰值强度显著降低,特征峰数量减少,且峰位置发生偏移,表明 TGO 及其凝胶形成过程干预了 DSG 重结晶,使 DSG 结晶结构重排^[18]。这也表明 DSG 与 TGO 的凝胶化是由范德华力等物理作用力导致的。

由图 3b)可知,对于 DSG,3451 cm⁻¹ 处吸收峰对应甾环羟基的 O—H 伸缩振动,2951 cm⁻¹ 处吸收峰为 C—H 伸缩振动,1051 cm⁻¹、983 cm⁻¹、1020 cm⁻¹ 和 962 cm⁻¹ 处吸收峰对应五元或六元环中 C—O—C 基团的对称和反对称伸缩振动。对于

TDOG 油凝胶,在 1053 cm⁻¹ 处吸收峰为 DSG 中 C—O—C 的伸缩振动峰,未发现有新峰生成,表明 TGO 与 DSG 制备 TDOG 油凝胶的过程中未发生化学反应。综上所述,形成和维持 TDOG 的作用力主要是范德华力等物理作用力^[20]。

2.4 TDOG 油凝胶的体外消化模拟分析

TGO 和 TDOG 油凝胶的脂肪酸释放曲线如图 4 所示。由图 4 可知,与 TGO 相比,TDOG 油凝胶的消化率在 0~45 min 内是相当的;当消化时间超过 60 min 后,TDOG 油凝胶的消化率明显低于 TGO,在其他油脂与油凝胶研究中也发现了类似现象^[21]。在 0~45 min 的消化时间内,TDOG 油凝胶中未被紧密束缚的 TGO 从 TDOG 凝胶网络中游离出来,因而展现出与 TGO 类似的消化行为。然而,当消化时间继续延长,TDOG 油凝胶中的游离 TGO 基本被消化完全,剩余被 DSG 三维网络束缚的 TGO 其消化需要先破坏 DSG 三维网络,才能与消化酶接触^[21-22],因此,其消化率较低。

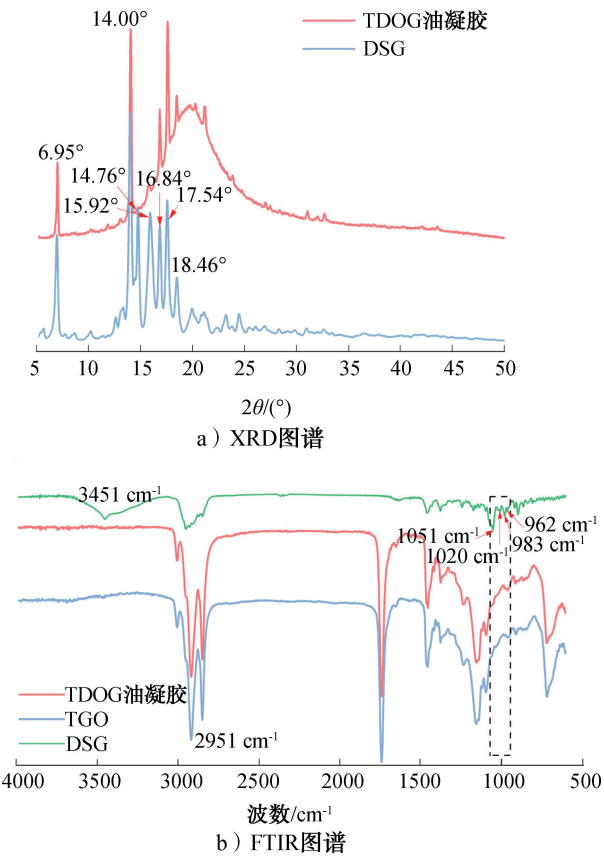


图3 TDOG油凝胶的典型XRD和FTIR图谱
Fig. 3 Typical XRD and FTIR profiles of TDOG oleogels

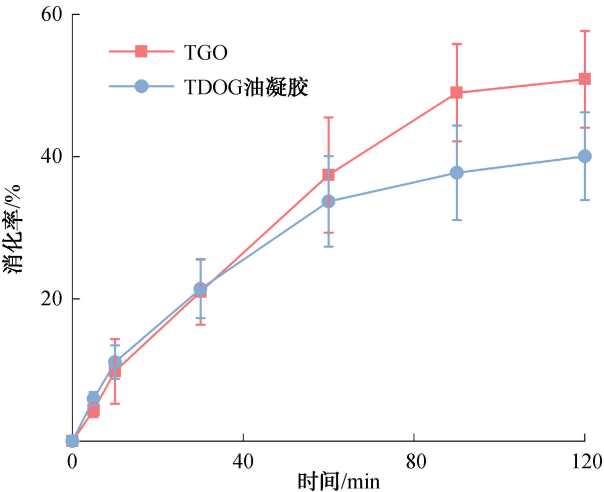


图4 TGO和TDOG油凝胶的脂肪酸释放曲线
Fig. 4 Fatty acid release curves of TGO and TDOG oleogels

此外,当消化时间为120 min时,TGO的消化率为50.9%而TDOG油凝胶的消化率为40.7%,为分析二者消化率差异的来源,本文对TGO、TGO 120 min消化上清液、TDOG油凝胶120 min消化上清液的主要脂肪酸组成进行了探究,结果见表1。

由表1可知,相较于TGO,TGO 120 min消化上清液中的饱和脂肪酸(C16:0、C18:0)含量明显提升,且不饱和脂肪酸中,C18:2(*n*-6)含量低于C18:1(*n*-9);相较于TGO 120 min消化上清液,TDOG油凝胶120 min消化上清液中的饱和脂肪酸含量进一步提升,且C18:2(*n*-6)含量远低于C18:1(*n*-9)。上述结果表明,TGO中不饱和脂肪酸相较于饱和脂肪酸更不易被消化,这可能是由于脂肪酶与不饱和脂肪酸的亲密度较低;随着TGO不饱和度的提高,其消化难度进一步增大;此外,经DSG凝胶化后,TGO中不饱和脂肪酸的消化难度也进一步提高^[21-22]。

表1 TGO、TGO 120 min消化上清液和TDOG油凝胶120 min消化上清液的主要脂肪酸组成
Table 1 Primary fatty acids composition of TGO, TGO 120 min digestive supernatant and TDOG oleogels 120 min digestive supernatant %

脂肪酸	TGO	TGO 120 min 消化上清液	TDOG油凝胶 120 min 消化上清液	%
C16:0	9.17±0.02 ^b	24.41±1.81 ^a	26.24±0.90 ^a	
C18:0	2.82±0.49 ^c	43.46±2.08 ^b	52.63±1.90 ^a	
C18:1(<i>n</i> -9)	40.36±1.11 ^a	17.80±1.95 ^b	12.99±0.78 ^c	
C18:2(<i>n</i> -6)	46.08±0.44 ^a	14.33±1.94 ^b	8.14±2.02 ^c	
C18:3(<i>n</i> -3)	1.57±0.20	ND	ND	

注:ND表示未检出;不同上标小写字母表示组间差异显著($P<0.05$)。

3 结论

本研究通过直接法成功制备了TDOG油凝胶,并对其微观结构、流变特性、质构特性、晶体结构、消化特性等进行了研究,得到如下结论:TDOG油凝胶具有小而密的球状DSG结晶和大而松散的球状DSG结晶两种类型,主要由纤维连接形成的三维网络构建;TDOG油凝胶为典型的弱凝胶体系,呈现剪切稀化特征,其相转变温度约为86.8℃,这表明其具有较强的温度稳定性,有利于实际应用与保存;TDOG油凝胶中DSG三维结晶网络主要由范德华力等物理作用力形成;凝胶化可大幅降低TDOG油凝胶中TGO的消化率,且其不饱和脂肪酸更难被消化。本研究结果将为TGO的深加工与应用提供一定的理论指导,也证明了TDOG油凝胶在健康功能食品的研究与开发方面具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] MAZIDI M, MIKHAILIDIS D P, SATTAR N, et al. Association of types of dietary fats and all-cause and cause-specific mortality: A prospective cohort study and meta-analysis of prospective studies with 1, 164, 029 participants[J]. *Clinical Nutrition*, 2020, 39: 3677–3686.
- [2] GUO Q, LI T, QU Y, et al. New research development on trans fatty acids in food: Biological effects, analytical methods, formation mechanism, and mitigating measures[J]. *Progress in Lipid Research*, 2023, 89: 101199.
- [3] BECHTHOLD A, BOEING H, SCHWEDHELM C, et al. Food groups and risk of coronary heart disease, stroke and heart failure: A systematic review and dose-response meta-analysis of prospective studies[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2019, 59: 1071–1090.
- [4] SIVAKANTHAN S, FAWZIA S, MADHUJITH T, et al. Synergistic effects of oleogelators in tailoring the properties of oleogels: A review[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2022, 21: 3507–3539.
- [5] ZHAO W J, WEI Z H, XUE C H. Recent advances on food-grade oleogels: Fabrication, application and research trends[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62: 7659–7676.
- [6] 李哲斌. 香榧仁油的营养特性研究进展[J]. *中国油料作物学报*, 2022, 44(6): 1166–1172.
- [7] WEN S S, LU Y C, YU N X, et al. Microwave pre-treatment aqueous enzymatic extraction (MPAEE): A case study on the *Torreya grandis* seed kernels oil[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2022, 46: e17115.
- [8] LOU H Q, SONG L L, LI X L, et al. The *Torreya grandis* genome illuminates the origin and evolution of gymnosperm-specific sciadonic acid biosynthesis[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 1315.
- [9] SONG L L, WEN S S, YE Q, et al. Advances on delta 5-unsaturated-polymethylene-interrupted fatty acids: Resources, biosynthesis, and benefits[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2021, 63: 767–789.
- [10] 温思思, 陆元超, 丁珏, 等. 金松酸对 HepG2 细胞中甘油三酯蓄积的影响[J]. *中国粮油学报*, 2022, 37(11): 191–198.
- [11] WANG H, LI Y, WANG R, et al. Chinese *Torreya grandis* cv. Merrillii seed oil affects obesity through accumulation of sciadonic acid and altering the composition of gut microbiota[J]. *Food Science and Human Wellness*, 2022, 11: 58–67.
- [12] LI J L, LU Y C, YU N X, et al. A depth-insight on reduced lipolysis of diacylglycerol (DAG) oleogels with the gelation of diosgenin(DSG)[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2023, 58: 2934–2941.
- [13] MINEKUS M, ALMINGER M, ALVITO P, et al. A standardised static in vitro digestion method suitable for food-an international consensus[J]. *Food & Function*, 2014, 5: 1113–1124.
- [14] LU Y C, LI J L, DING J, et al. Comparison of diosgenin-vegetable oils oleogels with various unsaturated fatty acids: Physicochemical properties, *in-vitro* digestion, and potential mechanism[J]. *Food Chemistry*, 2023, 413: 135663.
- [15] 刘宇. 凝胶纳米纤维结构的形成动力学及其手性性质研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [16] CALLIGARIS S, ALONGI M, LUCCI P, et al. Effect of different oleogelators on lipolysis and curcuminoid bioaccessibility upon *in vitro* digestion of sunflower oil oleogels[J]. *Food Chemistry*, 2020, 314: 126146.
- [17] 成策. 食品高内相乳液运载体的构建及其负载活性成分的生物利用[D]. 南昌: 南昌大学, 2022.
- [18] GONG N B, WANG Y, ZHANG B X, et al. Screening, preparation and characterization of diosgenin versatile solvates[J]. *Steroids*, 2019, 143: 18–24.
- [19] ROSEN-KLIGVASSER J, DAVIDOVICH-PINHAS M. The role of hydrogen bonds in TAG derivative-based oleogel structure and properties[J]. *Food Chemistry*, 2021, 334: 127585.
- [20] ZHU Q M, GAO J B, HAN L J, et al. Development and characterization of novel bigels based on monoglyceride-beeswax oleogel and high acyl gellan gum hydrogel for lycopene delivery[J]. *Food Chemistry*, 2021, 365: 130419.
- [21] ASHKAR A, LAUFER S, ROSEN-KLIGVASSER J, et al. Impact of different oil gelators and oleogelation mechanisms on digestive lipolysis of canola oil oleogels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 97: 105218.
- [22] DONG L L, LYU M W, GAO X Y, et al. *In vitro* gastrointestinal digestibility of phytosterol oleogels: Influence of self-assembled microstructures on emulsification efficiency and lipase activity[J]. *Food & Function*, 2020, 11: 9503–9513.

Investigation of the preparation, structure, and digestive characteristics of *Torreya grandis* oil-diosgenin oleogels

ZHU Penghao, XIE Runhua, LI Jialing, YU Ningxiang, NIE Xiaohua, MENG Xianghe, LU Yuanchao

College of Food Science and Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

(下转第 119 页)

Effect of ammonia nitrogen mass concentration on anaerobic digestion process for treating light industrial wastewater under normal and low temperature

ZHANG Xiaojing¹,ZHANG Han¹,DONG Yongen¹,GONG Yaoyao¹,SONG Yali¹, ZHANG Jie²

1. Henan Collaborative Innovation Center of Environmental Pollution Control and Ecological Restoration/College of Material and Chemical Engineering,Zhengzhou University of Light Industry,Zhengzhou 450001,China;
2. School of Environment,Harbin Institute of Technology,Harbin 150090,China

Abstract: Anaerobic digestion process was established in the Up-flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB). The study focused on the effect of ammonia nitrogen mass concentration on the performance of anaerobic digestion process for treating light industrial wastewater under normal and low-temperature conditions (<25 ℃). The results showed that intermitting sludge addition and controlling the reflux ratio of 7.5 were beneficial for the start-up of the anaerobic digestion process. Ammonia nitrogen mass concentration ranging from 400~1400 mg/L had no adverse effect on anaerobic digestion performance, while that in 400~800 mg/L slightly promoted anaerobic digestion performance. However, the higher ammonia nitrogen mass concentration led to the death of some microorganisms and an increase of the extracellular polymeric substance and soluble microbial products. In addition, the increase of ammonia nitrogen mass concentration was not conducive to the growth of hydrogenotrophic *Methanobacterium*. The relative abundance of *Methanobacterium* decreased from 75.5% to 6.3%. However, it was beneficial to the proliferation of acetotrophic *Methanosaeta* and facultative *Methanosarcina* and their relative abundances increased from 19.8% and 1.7% to 63.8% and 29.1%, respectively. Under normal and low temperature conditions, anaerobic digestion process could treat high COD light industrial wastewater with ammonia nitrogen mass concentration of 0~1400 mg/L, but the dominant methanogenic archaea would undergo significant revolution.

Key words: anaerobic digestion process; ammonia nitrogen; methanogenic archaea; light industrial wastewater

[责任编辑:王晓波]

(上接第 63 页)

Abstract: TGO-DSG oleogel (TDOG oleogel) was prepared with *Torreya grandis* oil (TGO) as the oil phase and Diosgenin (DSG) as the gelator, and its microstructure, rheological properties, texture properties, and crystal structure were investigated. The gelation mechanism of TDOG oleogel and the effect of gelation on the *in-vitro* digestion characteristics were also discussed. The results presented that TDOG oleogel was composed of small and dense or large and loose flocs DSG crystals, which were constructed through the fiber cross-linked three-dimensional network; the storage modulus (G') of TDOG oleogel was larger than the loss modulus (G''), and TDOG oleogel presented shear thinning characteristics, and the phase transition temperature was about 86.8 ℃. When the digestion time was 120 min, the digestibility of TDOG oleogel was 40.7%, significantly lower than that of TGO (50.9%), indicating that gelation could reduce the digestibility of TGO in TDOG. In addition, the content of saturated fatty acids in the 120 min digestible supernatant of TDOG oleogel was higher than unsaturated fatty acids, indicating that oil gelation would increase the difficulty of digestion of unsaturated fatty acids, and the higher the unsaturation, the greater the digestion difficulty was. Therefore, TDOG oleogels could be used as an alternative to solid fats for the development of healthy functional foods.

Key words: *Torreya grandis* oil-diosgenin oleogels (TDOG oleogels); rheological property; crystal structure; Vander Wadals force; digestion characteristic; fatty acid composition

[责任编辑:杨晓娟]