

DOI: 10.12161/j.issn.1005-6521.2023.07.025

可食用油凝胶的流变-结晶特性研究进展

李秀芬¹, 赵冰¹, 罗嘉^{2*}, 张帆², 彭一倩³

(1. 云南农业大学 食品科学技术学院, 云南 昆明 650201; 2. 中国科学院 西双版纳热带植物园 热带植物资源可持续利用重点实验室昆明分部, 云南 昆明 650223; 3. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 液体植物油通过分子间非共价自组装作用被构造成具有高熔点和可塑性的类固态油凝胶, 在食品加工中替代饱和或反式脂肪酸, 以降低可能的健康风险。在目前的研究中, 可食用油凝胶的流变-结晶特性解析备受关注, 不仅直接决定了其作为脂肪替代物的宏观性能和表现, 也成为观察凝胶分子层面和阐释凝胶结构稳定化机制的有效途径。为此, 该文总结相关研究, 以及一些油凝胶体系的流变-结晶结构特点, 重点介绍小振幅振荡剪切条件下如何量化凝胶性质和结晶特性参数, 以及将宏观流变性质同凝胶微观结构相关联等方面新发展起来的一些方法和案例。

关键词: 油凝胶; 流变性质; 晶体结构; 表征; 分形

Rheological and Crystallization Properties of Edible Oleogels: A Review

LI Xiu-fen¹, ZHAO Bing¹, LUO Jia^{2*}, ZHANG Fan², PENG Yi-qian³

(1. College of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, Yunnan, China; 2. Kunming Branch, CAS Key Laboratory of Tropical Plant Resource and Sustainable Use, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223, Yunnan, China; 3. College of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China)

Abstract: Unsaturated liquid vegetable oils can be constructed into solid-like oleogels with high melting points and plasticity via intermolecular non-covalent self-assembling, which are used as potential substitutes for saturated or trans-fatty acids in food to reduce potential health risks. The rheological properties and crystallization properties of edible oleogels have attracted considerable attention. They not only directly determine the macroscopic performance of oleogels as fat replacer but also lay a basis for better observing and explaining the stabilization mechanism of gelled structure at molecular level. Thus, this study summarized relevant research and the rheological properties and crystallization features of some common oleogels. Some methods of quantifying oleogel properties and crystal structure parameters via small-amplitude oscillatory shear were highlighted, and other methods and cases were also discussed to establish a reliable correlation between macroscopic rheology property data and crystal structure parameters.

Key words: oleogels; rheological properties; crystalline structure; characterization; fractal

引文格式:

李秀芬, 赵冰, 罗嘉, 等. 可食用油凝胶的流变-结晶特性研究进展[J]. 食品研究与开发, 2023, 44(7): 175-184.

LI Xiufen, ZHAO Bing, LUO Jia, et al. Rheological and Crystallization Properties of Edible Oleogels: A Review[J]. Food Research and Development, 2023, 44(7): 175-184.

随着居民生活水平的不断提高, 油脂摄入过量, 饱和脂肪酸和反式脂肪酸摄入比例过高被认为是引

基金项目: 国家自然科学基金(32160564); 云南省基础研究面上项目(202101AT070221); 云南省基础研究青年项目(202001AU070106); 云南省教育厅科研项目(2019J15)

作者简介: 李秀芬(1987—), 女(汉), 讲师, 博士, 研究方向: 食品加工及食品功能因子研究。

* 通信作者: 罗嘉(1983—), 男(汉), 副研究员, 博士, 研究方向: 油脂加工与生物能源。

发心血管疾病、血脂异常等慢性疾病,造成患病率和致死率快速攀升的主要原因之一^[1-2]。食用油脂引起的健康问题,正日渐受到公众的关注。如何在日常膳食中严格控制油脂的摄入量^[2],饱和脂肪酸和反式脂肪酸的摄入比例至关重要。近年来,科研人员致力于通过液体油脂的凝胶化技术解决这一问题,目的在于减少和替代饱和脂肪酸和反式脂肪酸在加工食品中的添加量,同时赋予油脂产品熔点升高和可塑性增强等特性,从而比拟于固体脂肪用于食品加工^[3-5],或者获得类似于固体脂肪的质地和口感,增强油脂的氧化稳定性并延长货架期^[6-7]。因此,需要添加少量凝胶因子,通过分子结晶或者自组装成有序结构为手段,将液体的不饱和植物油构造成为具有黏弹性质的类固态脂质体系^[8]。在这一过程中,少量的凝胶因子作为骨架要在油脂基质中具备良好的分散性,同时在凝胶因子的分子之间具备产生较强相互作用的能力,最终才能在分子尺度上实现对液态油脂的物理困留^[9]。由此可见,凝胶因子之间、凝胶因子与油脂基质分子之间的相互作用是极其重要的,它决定了凝胶结构的稳定性和机械、加工、流变学等宏观性质^[10]。油凝胶研究的重点在于通过凝胶因子的选取和构造方法、参数的调节,在微观上影响凝胶的自组装结构和分子间相互作用的类型、强度,并连锁地引发凝胶在宏观物理化学特性上的改变。然而,目前对油脂凝胶结构的分子间相互作用进行直接观察或研究缺乏高效的工具,具有一定的困难。大多数研究往往需要根据凝胶因子分子的结构特性,对分子间相互作用的类型进行推测,然后结合微

观结晶或自组装结构形态,以及凝胶能力、凝胶结构稳定性、机械强度、流变性、溶液-凝胶转变过程等宏观行为的变化,对凝胶作用的性质、强度和规律加以研究^[10]。因此,全面、正确地掌握各类表征方法,对凝胶的宏观机械性质和微观结构特征进行细致入微的研究是非常必要的。

根据油凝胶的相关研究,流变-结晶特性是油凝胶表征最核心的主题。然而,少有文献对此进行专门阐述。本文围绕可食用油凝胶,结合用到的一些方法和案例,对不同油脂凝胶的流变-晶体特征予以总结,并讨论如何通过分形研究建立宏观流变性与微观结晶结构间的相互联系,旨在为各类油凝胶体系的宏观-微观特性、测试方法以及对测试结果分析提供理论依据。

1 油凝胶中凝胶因子、构造方法和分子间相互作用

根据凝胶因子的分子质量和成胶机制,常见的凝胶因子可以分为三大类^[11-12]。1) 在液态油脂中有良好的溶解性、能在油相直接分散的低分子量因子,分子量一般不高于1 000 Da,添加量在2%~15%之间,主要依靠结晶成相、堆积自组装形成三维网络结构。典型的有蜡酯、单硬脂酸甘油酯、神经酰胺、植物甾醇、脂肪酸及其衍生物等;2) 在油脂中能够起到良好分散作用的高分子量因子,主要依靠氢键、分子链缠绕自组装形成三维网络结构,典型的有乙基纤维素(ethylcellulose, EC)、紫胶等;3) 不溶于油脂相,但是具有稳定界面能力的高分子量因子,主要为植物或动物源的蛋白质和多糖。近年来研究较多的油凝胶因子见表1。

表1 构造油凝胶常用的凝胶因子

Table 1 Gelators commonly used in preparing oleogels

因子类别	代表性化合物	添加量/%	主要分子间作用	构造方法	
第一类(具良好分散的低分子量因子)	长链饱和脂肪酸	硬脂酸	20~30	氢键	直接分散法
		山嵛酸	2~10		
	长链饱和脂肪醇	山嵛醇	2~10	氢键	
		普利醇	>3	范德华力	
		蜡酯	6~11	范德华力	
	饱和脂肪酸的甘油酯	米糠蜡	0.5~25	氢键	
		棕榈蜡	3~11		
		小烛树蜡	5或10		
		单硬脂酸甘油酯	5~15		
	糖酯	饱和甘油二酯	15~20	氢键	
山梨醇酐单硬脂酸酯		10			
短链神经酰胺	山梨醇酐三硬脂酸酯	6	范德华力		
	N-乙酰基二氢-D-赤式-鞘氨醇	2或5	氢键 范德华力		
羟基脂肪酸	12-羟基硬脂酸	0.5~15	氢键		
	蓖麻油酸	0.1~5			
植物甾醇 磷脂	γ -谷维素和 β -谷甾醇	6~10	氢键或范德华力		
	卵磷脂	6~30(单独) 1~5(协同)	氢键		

续表1 构造油凝胶常用的凝胶因子
Continue table 1 Gelators commonly used in preparing oleogels

因子类别	代表性化合物	添加量/%	主要分子间作用	构造方法	
第二类(具良好分散的高分子量因子)	纤维素衍生物	乙基纤维素	10~15	氢键	直接分散法
	天然树脂	紫胶	2~6	范德华力	
第三类(具有表面活性的分子量因子)	纤维素衍生物	羧甲基纤维素	0.3~0.6(协同)	分子链缠绕静电相互作用	乳液模板法
		羟丙基甲基纤维素	2~6(单独) 0.2~1.0(协同)	氢键分子链缠绕	乳液模板法/泡沫吸附法
	生物多糖	黄原胶	0.3~1.5(协同)	氢键	乳液模板法/泡沫吸附法
		卡拉胶	18~28		气凝胶吸附法
	蛋白质	明胶	0.6~1.6(协同)	静电相互作用,范德华力	乳液模板法/泡沫吸附法
	大豆分离蛋白	2.5~5(协同)		乳液模板法/泡沫吸附法	
	乳清分离蛋白	4.1 或 6.1		溶剂置换法	

从油凝胶的构造方法区分,前两类主要采用直接分散法(或加热冷却法),即将温度升高到因子熔化温度以上,充分搅拌一定时间使凝胶因子与液态油脂达成分子级分散,然后在设定速率下冷却成胶。在温度下降的过程中,凝胶因子通过氢键、范德华力等非共价相互作用自组装成不同的三维结晶网络,逐步限制液态油脂在网格间的自由流动,最终形成凝胶。第三类因子主要依靠固体颗粒的两亲性质促成油水两相乳化生成皮克林乳液,有效阻碍液体油滴之间的聚结,达成油脂分子在水中的良好分散。随后通过热烘干或者冷冻干燥的方法逐步移除体系中的水分,通过凝胶因子之间的作用自组装在液滴界面形成硬结界,最终完成三维网络结构的构建并将液态油脂分子限制在其中,即乳液模板法。其它方法还有溶剂置换^[13-14]和泡沫^[15-16](气凝胶)吸附法^[17]等。

郭胜兰等^[10]将形成油凝胶的分子间非共价作用归结为以下几大类:范德华力、氢键作用和 $\pi-\pi$ 堆积。其中,范德华力主要归结于非极性分子(如长链正构烷烃)的伦敦色散力和极性分子(如紫胶)中可能存在的偶极-诱导偶极相互作用,纤维素衍生物的分子间缠绕作用本质上也应归类于长链高分子之间的范德华相互作用。氢键作用在甘油酯、甾醇、神经酰胺、多糖等富含羟基、羧基和酰胺基的有机因子构造的油凝胶中最为常见,通常会使用傅里叶变换红外光谱作为最直接的工具进行分析^[18]。 $\pi-\pi$ 堆积少见于可食用的油凝胶体系中,因为能够为凝胶提供 $\pi-\pi$ 堆积能力的天然芳香族化合物并不多见。此外,常见的还有疏水相互作用和静电相互作用,后者往往出现在羧甲基纤维素的羧基钠盐和蛋白质分子所构造的凝胶体系中。研究人员通过盐效应(静电屏蔽)和浓度效应鉴定并研究静电相互作用对凝胶结构的贡献和影响规律。图1列出了对油脂凝胶从机械理化性质、微观结构到分子间相互作用进行研究的一些常用方法。可以看出,第一、

二类因子和直接分散得到的油凝胶的表征工具最为丰富,而对第三类因子和乳液模板法所得凝胶体系进行表征的方法则相对欠缺。本文将针对其中的流变-结晶特性进一步予以阐述。

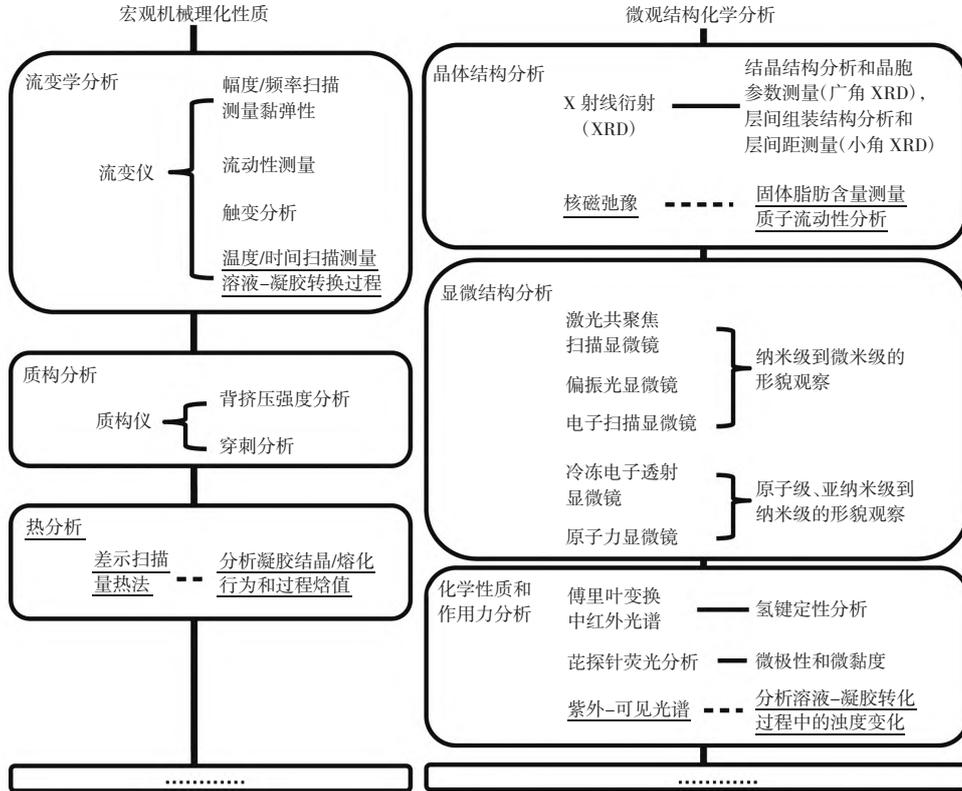
2 油凝胶的流变性质分析

黏弹性是判断油脂在凝胶因子协助自组装成为自持的、结构相对稳定的类固体或固体的重要宏观特性指标。测量油凝胶黏弹性的主要方法是流变学分析,主要包括幅度/频率扫描、流动性测量、触变分析和温度/时间扫描等内容^[19]。

2.1 幅度扫描和频率扫描

幅度扫描是指在振荡模式下,固定振荡频率,在指定范围内连续改变施加于测量对象上的应力强度,测量对象的模量变化情况,测试得到模量相对于作为自变量的应力或者应变作图的曲线。频率扫描是指在固定应力或者应变强度的条件下,在指定范围内连续改变振荡频率,测量对象的储能模量(G')和损耗模量(G'')变化情况,测试得到模量相对于振荡频率作图的曲线。通过幅度扫描和频率扫描,可以确定凝胶体系的线性黏弹区(linear viscoelastic region, LVR),测得储能模量和损耗模量,或者复数模量(complex modulus, G^*)和损耗切角(loss tangent, δ)。幅度扫描试验中,线性黏弹区范围内 G' 值远高于 G'' 值,说明凝胶呈现固态,反之则表明体系处于流动状态^[20]。两条曲线的交叉点即为体系的屈服点,其位置因凝胶因子的种类性质和添加浓度而异。在线性黏弹区范围选定应变0.01%的固定条件进行频率扫描试验,可以观察体系模量对振荡频率的依赖性。部分油凝胶的线性黏弹区范围和模量值如表2所示。

与小振幅振荡剪切扫描方法(small amplitude oscillatory shear, SAOS)相对应,通过增大正弦剪切应变的振荡幅度(large amplitude oscillatory shear, LAOS),能够



下划线表示目前只适用于第一、二类因子和直接分散法制备得到的油凝胶。

图1 油凝胶研究常用的表征方法

Fig.1 Characterization methods commonly used in oleogel studies

表2 油凝胶体系的黏弹性和模量比较

Table 2 Comparison of viscoelasticity and modulus in several oleogel systems

油脂	凝胶因子	凝胶构造方法	线性黏弹区	线性黏弹区间的 G' 、 G'' 、 G^* 与 δ	备注
初榨橄榄油 ^[24]	饱和单酰基甘油酯 (质量分数 0.034%)	70 °C, 直接分散	-	G^* 为 0.07 kPa ~0.08 kPa, δ 约为 7°~8°	
高油酸葵花籽油 ^[25]	单硬脂酰甘油酯 (质量分数 5%)	90 °C, 直接分散	-	G' 约为 1.5 kPa, G'' 为 0.6 kPa~0.7 kPa	
大豆油 ^[26]	单硬脂酰甘油酯(质量分数 7%)	80 °C, 直接分散	应变 0.010%~0.048%	G^* 为 1 kPa~2 kPa	
鱼油 ^[27]	蜂蜡(质量分数 5%)	70 °C, 直接分散	应力 0.03 Pa~10 Pa	G' 为 1 kPa~2 kPa, G'' 约为 0.2 kPa~0.3 kPa	
葵花籽油 ^[28]	小烛树蜡(质量分数 5%)	90 °C, 直接分散	应力 1 Pa~约 100 Pa	G' 为 200 kPa~300 kPa, G'' 为 100 kPa~200 kPa	流变学试验 温度 5 °C
葵花籽油 ^[28]	大豆分离蛋白 (质量分数 2.5%)	液油-大豆分离蛋白水溶液乳液 60 °C 热干, 5 °C 冷却成胶	应力 1 Pa~约 500 Pa	G' 为 200 kPa~300 kPa, G'' 约为 50 kPa~70 kPa	
葵花籽油 ^[24]	β -谷甾醇(质量分数 6%)+单硬脂酰甘油酯(质量分数 4%)	85 °C, 直接分散	应力 1 Pa~约 100 Pa	G' 约为 200 kPa, G'' 为 20 kPa ~30 kPa	
玉米油 ^[29]	谷甾醇(质量分数 9.6%)+卵磷脂(质量分数 2.4%)	90 °C, 直接分散	应变 0.001%~0.1%	G' 为 1 000 kPa~2 000 kPa, G'' 为 70 kPa~200 kPa	
玉米油 ^[29]	神经酰胺(质量分数 12%)	85 °C, 直接分散	应变 0.001%~0.1%	G' 为 6 kPa~10 kPa, G'' 为 1 kPa~2 kPa	
玉米油 ^[29]	乙基纤维素(质量分数 12%)	170 °C, 直接分散	应变 0.001%~1%	G' 为 35 kPa~40 kPa, G'' 为 3.5 kPa~5 kPa	
高油酸卡诺拉油 ^[21]	乙基纤维素(质量分数 10%)	140 °C, 直接分散	应变 0.01%~2%	G' 为 15 kPa~20 kPa, G'' 为 1 kPa~2 kPa	

续表2 油凝胶体系的黏弹性和模量比较
Continue table 2 Comparison of viscoelasticity and modulus in several oleogel systems

油脂	凝胶因子	凝胶构造方法	线性黏弹区	线性黏弹区间的 G' 、 G'' 、 G^* 与 δ	备注
高油酸卡诺拉油 ^[21]	乙基纤维素(质量分数10%)+大豆卵磷脂20(质量分数1%)	140℃,直接分散	应变0.01%~2%	G' 为150 kPa~200 kPa, G'' 为15 kPa~20 kPa	
葵花籽油 ^[20]	再生纤维素(质量分数1.4%)+羧甲基纤维素钠(质量分数1.4%)	乳液模板,冻干,高能剪切		G' 为15 kPa~20 kPa, G'' 约为10 kPa	
葵花籽油 ^[21]	明胶(质量分数0.8%)+黄原胶(质量分数0.6%)	乳液模板,冻干,高能剪切	应力1 Pa~约50 Pa	G' 为18 kPa~20 kPa, G'' 为1 kPa~1.5 kPa	
大豆油 ^[20]	黄原胶(质量分数0.3%)+羟丙基甲基纤维素400(质量分数0.6%)	乳液模板,90℃真空热干,高能剪切	应力0.01 Pa~约0.3 Pa	G' 为2 kPa~3 kPa, G'' 约为0.3 kPa	
大豆油 ^[22]	明胶(质量分数1.2%)+亚麻仁胶(质量分数0.6%),其它成分有单宁酸(质量分数0.075%)	乳液模板,60℃热烘干,高能剪切	应力1 Pa~100 Pa	G' 为0.7 kPa~0.8 kPa, G'' 约为0.1 kPa	流变学试验温度5℃
大豆油 ^[22]	明胶(质量分数1.2%)+亚麻仁胶(质量分数0.6%),其它成分有单宁酸(质量分数0.075%)	乳液模板,-20℃冻干,高能剪切	应力1 Pa~200 Pa	G' 为10 kPa~15 kPa, G'' 为1.5 kPa~2 kPa	
葵花籽油 ^[23]	乳清分离蛋白(质量分数4%)	溶剂逐步置换法(水→丙酮→液油),残余丙酮真空抽干	应力0.001%~0.6%	G' 为0.009 kPa	
葵花籽油 ^[23]	乳清分离蛋白(质量分数4%),其它成分有水(质量分数2%)	同上	应力0.001%~3%	G' 为7 kPa~8 kPa	

注:非特殊说明下,流变学试验条件为室温(20℃~25℃),频率为1 Hz;-表示文献未给出相关数值。

得到非正弦的应力响应,再使用傅里叶变换-切比雪夫方法和对称参数将剪切应力分解为弹性部分 τ' 和黏性部分 τ'' ,以同时从弹性和黏性两方面来描述凝胶材料在固液两相的相互转换以及在非线性流变区间的响应行为^[21]。通过LAOS分析,可以说明不同添加物组分和聚合物相对油凝胶弹性软化的贡献大小^[21]。

2.2 流动性测量

黏度(η)与理想液体流动或者固体弹性形变特性有关,定义为剪切应力 τ 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 之间的比值。油脂凝胶的黏度会随着剪切速率或者剪切应力的变化而发生变化。在非常低的剪切速率范围内,轻微的剪切行为不足以破坏高强度的凝胶结构,此时的黏度值表现出几乎与剪切速率无关,即为零剪切黏度 η_0 。而在达到极高的剪切速率后,凝胶转化为流体,并发生定向流动,黏度 η_∞ 也不再随着剪切速率的进一步提高而发生变化。但是在上述两个牛顿区之间,随着剪切应力不断增大并超过凝胶内部的分子间作用,凝胶结构就可能发生形变,并逐渐从部分形变发展为完全破碎。凝胶内的分子或颗粒脱离限制位置,沿着流线的方向发生定向运动,形成颗粒“串”或“层”。此时,流体流动所受的阻力逐渐减小,黏度降低,即剪切稀化现象。这一行为可以用临界剪切应力描述,即体系黏度从 η_0 ~ η_∞ 之间降低50%对应的剪切应力^[22]。利用表观黏度 η 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 之间的关系,可以计算稠度系数 K 和幂律指数 n ^[23],公式如下。

$$\log_2 \eta = \log_2 K + (n-1) \log_2 \dot{\gamma} \quad (1)$$

式中: η 为表观黏度,又称黏度系数; K 为稠度系数, $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$; n 为幂律指数; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, s^{-1} 。

稠度系数 K 是与液体流动性有关的经验常数。 K 越大,液体流动性越差。 n 值是假塑性程度的量度, $n < 1$,为剪切稀化的假塑性流体。 n 值偏离1越大,意味着剪切越易变稀。如10% β -谷甾醇+ γ -谷维素复合构造的低芥酸菜籽油的凝胶体系的稠度系数和幂律指数分别为 $140.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ 和0.12,而10%米糠蜡构造的凝胶的稠度系数和幂律指数分别为 $1.45 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ 和0.54^[23]。

2.3 触变

很多油脂凝胶的剪切稀化行为是可逆的。当剪切行为停止或者速率减小时,流动分子通过分子间相互作用进行再组装,从而在一定时间内凝胶体系部分或完全恢复到原来的高黏度。凝胶触变性能的测量方法分为时间曲线法和流动曲线法。时间曲线法采用不同数量级的剪切速率交替实施在凝胶样品上,以观察凝胶结构黏度的恢复情况。流动曲线法则让剪切速率连续变化,应力随剪切速率升高的曲线和下降的曲线连接形成触变环,环面积代表样品体系触变恢复程度的度量。

2.4 温度扫描和时间扫描

在振荡模式下测量凝胶的模量随温度或者时间的变化,从而获取体系在凝胶态和溶液态之间相互转

变的信息。有斜坡和阶梯两种温度/时间改变模式,斜坡模式使用较多。有的凝胶样品的模量不随温度发生明显变化,表明其热稳定性较好^[20]。而其它的油凝胶样品,模量则会随着温度升高急剧下降,表明凝胶结构遭到破坏,但是随着温度程序从加热转为冷却,凝胶样品的模量部分甚至完全恢复^[34]。

在温度斜坡试验的冷却支曲线上,从结晶开始温度 T_{∞} (即复合模量 G^* 急剧增加、损耗切角 δ 突然下降的温度点)起,增加的一定温度范围内储能模量 G' 的增加速率被定义为平均非等温构造化速率(average nonisothermal structure development rate, SDr),可以比较脂肪醇和单酰基甘油酯为因子的体系的胶凝速率,从而间接判断出是由不同的分子间作用主导了两者的凝胶化过程^[24]。

李胜等^[35]在20℃、应变0.01%的条件下,测定分子蒸馏单酰基甘油酯+谷维素+谷甾醇复合基葵花籽油凝胶体系下模量 G' 和 G'' 随时间(0 min~60 min)的变化。研究划分出平衡期、对数期(成核聚集)和线性期(晶体生长和组装)3个连续阶段,并测量了各个阶段油脂胶凝的动力学参数。结果表明,随着单酰基甘油酯在复合凝胶因子中的浓度升高,对数期的 G' 增加速率从0.4 Pa/s快速上升到37.4 Pa/s。而线性期的 G' 速率和最终的 G' 值却先下降后上升,并分别在3.6%单酯+5.4%甾醇复合物、6.0%单酯+4.0%甾醇复合物达到最低点。该研究认为这是由于油凝胶晶体在从二级纤维结构向三级超分子结构发展过程中偶极/范德华力、纤维结晶缠绕两类分子间相互作用在争夺主导地位的结果^[35]。

3 油凝胶的结晶特性分析

3.1 X射线散射法用于晶态分析

凝胶因子的堆积方式和结晶形态以及凝胶因子与液油分子的共同结晶作用对凝胶体系特性及稳定性有重要影响。与液态油脂类似,油脂凝胶的结晶也存在同质多晶现象,即在不同的冷却操作过程中生成不同的晶相结构。代表性的为 α 、 β' 和 β 3种晶型,分别代表六方(H)、正交(O_{\perp})、三斜($T_{//}$)3种晶态结构,显微形貌分别呈现为5 μm 的松散板晶、1 μm 的细针晶、25 μm ~50 μm 的长针或砂粒状晶型,晶体结构的稳定程度则依次增强。然而,真实油凝胶的同质多晶行为可能更加复杂,比如从 β' 和 β 晶型中再细分出多种的亚型结构。

X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)是油脂凝胶结晶区结构分析的最有力工具。通过衍射角为 10° ~ 30° 的广角X射线散射分析(wide angle X-ray scattering,

WAXS),可以分析油脂凝胶的同质多晶类型,计算晶胞参数(短间距),估算不同晶型的含量^[25],而小角X射线散射(small angle X-ray scattering, SAXS,衍射角一般 1° ~ 5°)则用于观察层间超分子组装结构并测量层间距(长间距)^[36-38]。油脂及其凝胶 α 、 β' 和 β 3种晶型的WAXS信号分别表现为一个强且非常宽的单峰、两个强峰和一个强峰,短间距分别为4.15 Å、(4.2+3.8) Å和4.6 Å。3种晶型的长间距则依次减短。相较于纯油脂,油凝胶的晶型结构特征主要体现凝胶因子的贡献。例如,小烛树蜡及其与饱和单酰基甘油酯(monoacylglycerols, MAGs)或蓖麻醇聚甘油酯协同构造的油凝胶就显示出正三十一烷基凝胶所独有的斜方晶型亚晶胞堆积的典型特征,短间距为4.14 Å和3.74 Å^[39]。而小烛树蜡与MAGs协同构造的凝胶的SAXS图谱上可以观察到长间距47 Å的谱峰,是单酰基甘油酯逆层状排列和亚 α 晶相的典型特征^[39],其数值相当于两个单酰基甘油酯(单分子长度约为20 Å~25 Å)分子的长度,表明双层结构的自组装堆积模式^[34]。以上说明,小烛树蜡和饱和单酰基甘油酯在冷却成胶过程中独立结晶^[39]。类似地, β -谷甾醇构造的油凝胶也显示出双分子层有序结构,其SAXS谱图在长间距45.1 Å有一个陡峭的峰值^[34]。而当饱和单酰基甘油酯和 β -谷甾醇按照一定比例添加到油凝胶中,所得超分子自组装结构则更为紧密,混合油凝胶在35.37 Å出现长间距。与之相对应的是,纤维素衍生物生成的油凝胶的XRD图谱受构造方法的影响较大。羟丙基甲基纤维素和黄原胶构造的大豆油凝胶在 $2\theta=20.0^{\circ}$ 显示有宽泛的衍射峰,表明多糖分子链在乳液的扩展和缠结导致了构象的转变^[20]。由于直接分散法过程中凝胶因子的晶型被完全破坏,10%乙基纤维素和1%卵磷脂 PC_{90} 构造的油凝胶在WAXS图谱上没有出现衍射峰,只在SAXS图谱上观察到长间距为59 Å的谱峰,这是 PC_{90} 层状堆积的结果^[21]。根据相关函数公式,对谷维素/谷甾醇凝胶油的SAXS曲线展开傅里叶变换,可以得到衍射强度的距离分布函数曲线^[35]。根据距离分布函数曲线上多个衍射峰的散射矢量之间的比例关系,可以判断出体系超分子自组装结构的组织关系和结构组织类型。

同步辐射(synchrotron radiation, SR)与XRD技术的有机结合是油凝胶体系晶区分析未来的发展方向。利用同步辐射提供XRD试验的入射光,相干性能好,微区分析的空间分辨和成像能力明显提高,能更准确、高效地分辨脂质体的晶型结构^[36,40-41]。从长远来看,结合时间分辨和快速变温功能的SR-XRD技术在实时跟踪测量的响应速率上可以大幅度提高到纳秒级别,从而成为油凝胶的晶态结构动力学研究最为强大的分析工具^[40-41]。

3.2 核磁弛豫法研究分子流动性和脂肪结晶

在核磁共振分析中,弛豫指处于高能态的原子核通过某些途径把多余的能量传递给周围介质,而自身重新回到较低能态^[42]。弛豫现象的机制有两种:过剩的能量被传递给周围的非同类原子核,称为纵向弛豫或者自旋-晶格弛豫;过剩的能量被传递给处于低能态的同类原子核,称为横向弛豫或者自旋-自旋弛豫。纵向弛豫一般使用反转恢复法测量,所得弛豫时间记为 T_1 ,而横向弛豫需要采用自旋回波法以克服磁场的不均匀性和原子核进动速率的差异给测定带来的误差,所得弛豫时间记为 T_2 ^[42]。在油凝胶体系的质子流动性分析中,比较常用的是横向弛豫^[43-44]。

油凝胶的弛豫试验一般使用永磁体作为静磁场,在低分辨率台式核磁共振谱仪上完成^[43-44],但可使用高分辨率超导谱仪^[35]进行测试。凝胶化油脂需要在高温熔融状态下加入到核磁管中,然后在核磁管中原位冷却成胶。测量 T_2 时,射频场所使用的脉冲序列一般为核磁仪器公司自编的CPMG序列,而在接收端能够获得按正弦规律振荡、按指数规律衰减的信号。通过调整脉冲参数获得最优的接收端信号强度,并尽可能地缩短脉冲延迟时间以减少化学交换和扩散对衰减曲线的影响^[44]。最后,接收端所得到的核磁信号通过不同的、合理的数学变换计算出 T_2 。

不同质子弛豫所需要的时间往往与其所处的物理化学环境相关。游离的液态质子的核磁谱带窄,弛豫速度明显慢于流动性受到严重限制的液态质子。Gravelle等^[44]根据低频核磁信号的逆拉普拉斯变换测算出乙基纤维素基油凝胶的 T_2 值从液油的55 ms~62 ms缩短至33 ms~37 ms。而向油相添加质量分数10%的油醇和油酸,所得乙基纤维素凝胶的 T_2 时间加快了约2.9 ms和4.5 ms,意味着油相中添加的极性分子与乙基纤维素或者是极性分子之间形成了更强的相互作用,从而严重限制了油相的分子流动性^[44]。而在脂肪醇基花生油凝胶^[45]中,脂肪醇的碳链从C16(棕榈醇,C₁₆OH)延长到C18(硬脂醇,C₁₈OH), T_2 值急速下降。前者未能限制油脂分子的流动,而后者相反。在凝胶制备中,加快冷却成胶速率使得 T_2 时间缩短了2 ms~3 ms。

多相体系中,不同的相态能提供不同的横向弛豫时间 T_2 ^[43,46]。通过高斯函数拟合计算得到的固体的 T_2 值为12 μ s~15 μ s,而通过洛伦兹函数得到的半固体和液体的 T_2 值分别为1 ms~6 ms和10 ms以上^[43]。但是,单独使用CPMG脉冲序列激发只能提供1 ms~2 000 ms之间的 T_2 信号值,此时体系主要处于液态^[46]。因此,为了在脂质体系中分析固液界面和半固体的无定形相,需要改用90°的射频脉冲代替激发,在 T_2 延迟10 μ s~200 μ s的范围测量核磁信号^[43],而在更慢的 T_2 延迟范

围继续使用CPMG脉冲序列激发。Pernetti等^[43]采用该方法测试了卵磷脂和山梨醇酐三硬脂酸酯(sorbitan tristearate, STS)协同构造的葵花籽油凝胶。结果表明,凝胶的固相主要是STS的贡献,而卵磷脂主要通过分子间相互作用而非固相结晶作用对液态油脂实施物理困留。

XRD技术揭示的是油脂凝胶的结晶形态对体系性质和稳定的影响,而核磁弛豫技术则主要是从结晶程度和比例上对油脂凝胶网络的结晶行为作出分析。后一个问题通常以固体脂肪含量(solid fat content, SFC)的概念形式予以表述。油脂凝胶尽管在外观上表现出类固体的黏弹性质或可以自持,但实际只含有10%~20%的固相和半固相。固相结晶的比例显然会对凝胶的宏观机械理化性质产生影响,如影响到食品加工过程中油脂的熔化速率、熔程和塑性范围等。相比于其它方法,脉冲核磁共振法(pulsed nuclear magnetic resonance, pNMR)不仅可以直接测定凝胶的SFC值,而且测试效率高,准确度和精密性好(重现的标准偏差低于1%),且不破坏样品^[47]。pNMR法直接使用核磁共振强度的积分来计算脂质体系中的固体比例,无需对核磁信号曲线进行复杂的数学变换或者拟合。研究指出,0.3%甘油单酯和普利醇构造的初榨橄榄油凝胶的SFC值分别为0.289%(34.5℃)和0.290%(46.6℃)^[24]。10%山萘醇(C₂₂H₄₅OH)、10%山萘酸(C₂₁H₄₃COOH)和8%山萘醇+2%山萘酸构造的葵花籽油凝胶在20℃的SFC值分别为2.7%、6.9%和9.5%^[37]。7%蜂蜡构造的茶籽油凝胶在20℃的SFC值约为6.2%^[48]。10%单硬脂酸甘油酯、8%谷甾醇+2%卵磷脂和10%乙基纤维素构造的玉米油凝胶在20℃的SFC值分别为10%~11%、6%~7%和10%~11%^[49]。以上研究结果表明,在油凝胶体系中,固体脂肪含量主要来自于凝胶剂的贡献。测试温度从10℃升高到45℃,甘油单酯^[49]、饱和脂肪醇^[37]和蜡酯^[48]基凝胶的SFC值均会发生急剧下降,饱和脂肪酸^[37]、谷甾醇+卵磷脂复合因子基凝胶的SFC值始终维持在低值,而乙基纤维素基凝胶的SFC值可以始终保持在10%~11%^[49]。

3.3 光学和电子显微镜下的油凝胶晶体结构

作为最直接的微观结构研究手段,显微镜方法允许通过目视观察直接判断油凝胶自组装网络结构的形态特征、有序排列堆积情况以及在微观观察空间范围内的填充分布,度量不同形貌的微观结构的尺寸大小,并实时跟踪油凝胶自组装网络的构建,发展以及包裹液态油脂的整个过程。通过光学显微镜(包括激光共聚焦扫描显微镜(confocal laser scanning microscopy, CLSM)^[33]和偏振光显微镜(polarized light microscopy, PLM)^[25,50]、电子显微镜[包括扫描电子显微镜(scanning

electron microscopy, SEM)^[27,45]和透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)和原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)^[51]的选用,能够辅助实现从微米级、纳米级直到亚纳米级别的形貌判别。

4 宏观流变-结晶特性之间关系的建立

通过明场显微镜(bright field microscopy)、CLSM、SEM以及在脂肪结晶网络中最常使用的PLM工具与流变测量仪器联用,有助于将对凝胶结晶网络的微观结构的观察同网络的黏弹性直接、有机地联系起来,从而加深凝胶从微观到宏观层面相连接规律的理解和认识^[24,52]。通过统计显微照片中微观粒子的尺寸分布,采用盒子计数法或者栅格维数法计算得到分形维数的数值,能够从量化角度更清晰地反映出结晶网络的有序程度^[47]。

另一种将脂肪结晶网络的微观结构与凝胶的流变特性有机联系并加以量化的方法则利用了储能模量 G' 同脂肪结晶网络中的固体体积分数 Φ (可以用样品的SFC值表示)之间的非线性关系^[14,24,39,47,52],公式如下。

$$G' = \lambda \Phi^{D(3-D)} \quad (2)$$

式中: D 为脂质体结晶网络的分形维数,晶体堆积越有序,结晶网络的分形维数越高^[47]; λ 为指前因子,与Hamaker常数、晶絮尺寸以及单位体积晶絮中的颗粒数量、尺寸和间距相关,决定了脂质体晶絮之间相互作用的强度。式(2)通过对数变换,即可利用 $\lg G'$ 与 $\lg \Phi$ 的函数关系求得 D 和 λ 值。

利用上述分形模型,对于甘油单酯Myverol和普利醇构造的初榨橄榄油凝胶,20℃测得的 D 值分别为2.74和2.78^[24]。1%~8%小烛树蜡基的高油酸红花籽油凝胶在25℃测得的 D 值为2.71,添加0.7%的饱和甘油单酯后变为2.79^[39]。通过溶剂置换法得到的乳清蛋白基精炼葵花籽油凝胶的 D 值约为2.2^[14]。

5 小结与展望

液体植物油可以通过分子间非共价自组装手段被构造成为具有高熔点和可塑性的固态凝胶,用于在食品中替代饱和或反式脂肪酸,以降低可能的健康风险。流变分析为在宏观层面测量凝胶体系的线性黏弹区、模量、黏度、剪切稀化行为、触变性能、熔化和固化曲线特性等物理化学性质提供了最有力的工具手段,所得数据直接服务于油凝胶体系在食品加工、药物递送、化妆品等领域的具体应用。同时,流变学分析手段也是到目前为止研究油凝胶体系内部各种分子间相互作用的最有力的间接工具。深刻了解和掌握油脂凝胶的结构,包括晶体类型、大小、层叠次序等,是定向构

造油脂凝胶并满足其应用需求的基础。X射线衍射技术和核磁共振弛豫技术让研究者更充分全面地研究油凝胶自组装体系中的晶态结构、结晶比例和质子流动性,显微镜技术有助于从微观尺度上观察凝胶因子结晶成核、晶体生长、晶粒堆积、层间组织到超分子自组装结构生成的整个过程。特别要重视偏振光显微镜在观察晶体自组装结构各向异性、原子力显微镜在观察亚纳米层级显微结构的特殊作用。油脂及其凝胶体系的结晶特性与体系的宏观表现有着直接的紧密联系,使得分形研究作为连结两者的重要工具在今后的油凝胶结构和性质分析中发挥越来越重要的作用。从定性分析发展到对晶体结构参数和流变数据的量化,从凝胶结构性质在静止状态下的表征发展到对凝胶化过程的实时跟踪和控制,已经成为凝胶结构和性质研究显而易见的趋势方向。有很多的研究盲区仍然值得进一步地研究探讨,特别是两亲性高分子通过乳液模板法和界面稳定所构造的凝胶在结构和凝胶化过程机制方面还存在较多的“黑匣子”,也许将成为下一个重点研究的方向。

参考文献:

- [1] 马丽媛, 吴亚哲, 陈伟伟. 《中国心血管病报告 2018》要点介绍[J]. 中华高血压杂志, 2019, 27(8): 712-716.
MA Liyuan, WU Yazhe, CHEN Weiwei. Highlights of China cardiovascular disease report 2018[J]. Chinese Journal of Hypertension, 2019, 27(8): 712-716.
- [2] 贺子坤. 油脂营养: 舌尖上的健康革命[J]. 高科技与产业化, 2018(7): 56-59.
HE Zikun. Grease nutrition: A healthy revolution on the tip of the tongue[J]. High-Technology & Commercialization, 2018(7): 56-59.
- [3] GÓMEZ-ESTACA J, HERRERO A M, HERRANZ B, et al. Characterization of ethyl cellulose and beeswax oleogels and their suitability as fat replacers in healthier lipid pâtés development[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 960-969.
- [4] PAN H B, XU X L, QIAN Z Q, et al. Xanthan gum-assisted fabrication of stable emulsion-based oleogel structured with gelatin and proanthocyanidins[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 115: 106596.
- [5] ELETTA MORIANO M, ALAMPRESE C. Organogels as novel ingredients for low saturated fat ice creams[J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 86: 371-376.
- [6] PAN J J, TANG L R, DONG Q X, et al. Effect of oleogelation on physical properties and oxidative stability of camellia oil-based oleogels and oleogel emulsions[J]. Food Research International, 2021, 140: 110057.
- [7] SHANG J G, ZHONG F, ZHU S, et al. Formation, structural characteristics and physicochemical properties of beeswax oleogels prepared with tea polyphenol loaded gelators[J]. Food & Function, 2021, 12(4): 1662-1671.
- [8] MARANGONI A G, GARTI N. Edible oleogels[M]. 2nd ed. London: AOCS Press, 2018.
- [9] 傅红, 张虹, 郑丽婷, 等. 有机凝胶构筑液态油脂晶体网络的研究进展[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(2): 136-141.
FU Hong, ZHANG Hong, ZHENG Liting, et al. Research advance of

- fat crystal network of liquid oil structured by organogels[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(2): 136-141.
- [10] 郭胜兰, 兰雅淇. 基于作用力探究凝胶因子与油凝胶之间的功效关系研究进展[J]. 食品科学, 2019, 40(9): 316-324.
GUO Shenglan, LAN Yaqi. Progress in structure-function relationship between gelators and oleogelation based on driving force[J]. Food Science, 2019, 40(9): 316-324.
- [11] 曹振宇, 刘泽龙, 张慧娟, 等. 食用植物油脂凝胶化技术研究进展[J]. 中国油脂, 2019, 44(8): 57-64.
CAO Zhenyu, LIU Zelong, ZHANG Huijuan, et al. Advance in technology of edible vegetable oil-gelling[J]. China Oils and Fats, 2019, 44(8): 57-64.
- [12] 柯翔宇, 崔梦楠, 高彦祥, 等. 简述油凝胶及其在食品中的应用[J]. 食品科技, 2019, 44(10): 110-115.
KE Xiangyu, CUI Mengnan, GAO Yanxiang, et al. A review of oleogels and application in food[J]. Food Science and Technology, 2019, 44(10): 110-115.
- [13] DE VRIES A, HENDRIKS J, VAN DER LINDEN E, et al. Protein oleogels from protein hydrogels via a stepwise solvent exchange route[J]. Langmuir, 2015, 31(51): 13850-13859.
- [14] DE VRIES A, WESSELING A, VAN DER LINDEN E, et al. Protein oleogels from heat-set whey protein aggregates[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 486: 75-83.
- [15] OH I K, LEE S Y. Utilization of foam structured hydroxypropyl methylcellulose for oleogels and their application as a solid fat replacer in muffins[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 796-802.
- [16] ABDOLLAHI M, GOLI S A H, SOLTANIZADEH N. Physicochemical properties of foam-templated oleogel based on gelatin and xanthan gum[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2020, 122(2): 1900196.
- [17] MANZOCCO L, VALOPPI F, CALLIGARIS S, et al. Exploitation of κ -carrageenan aerogels as template for edible oleogel preparation[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 71: 68-75.
- [18] 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.
- [19] SCHRAMM G. 实用流变测量学[M]. 朱怀江, 译. 北京: 石油工业出版社, 2009.
SCHRAMM G. A practical approach to rheology and rheometry[M]. ZHU H J, translate. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009.
- [20] MENG Z, QI K Y, GUO Y, et al. Macro-micro structure characterization and molecular properties of emulsion-templated polysaccharide oleogels[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 17-29.
- [21] AGUILAR-ZÁRATE M, MACIAS-RODRIGUEZ B A, TORO-VAZQUEZ J F, et al. Engineering rheological properties of edible oleogels with ethylcellulose and lecithin[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 205: 98-105.
- [22] MCCLEMENTS D J, WEISS J. Lipid emulsions[M]/Shahidi F. Bailey's industrial oil and fat products. 6th ed.: Edible oil and fat products: Specialty oils and oil product (vol. 3). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [23] 朱小勇, 孟宗, 李进伟, 等. 凝胶剂种类对凝胶油物性及结晶形态的影响[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(10): 37-43.
ZHU Xiaoyong, MENG Zong, LI Jinwei, et al. Effect of gels on physical properties crystal morphologies of organogel oils[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2013, 28(10): 37-43.
- [24] LUPI F R, GRECO V, BALDINO N, et al. The effects of intermolecular interactions on the physical properties of organogels in edible oils[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 483: 154-164.
- [25] FERRO A C, OKURO P K, BADAN A P, et al. Role of the oil on glyceryl monostearate based oleogels[J]. Food Research International, 2019, 120: 610-619.
- [26] 刘盼盼, 许苗苗, 祁文静, 等. 不同单硬脂酸甘油酯含量的大豆油油凝胶性能和微观结构分析[J]. 南京农业大学学报, 2018, 41(3): 547-554.
LIU Panpan, XU Miaomiao, QI Wenjing, et al. Analysis of properties and micro-structure of soybean oil oleogels containing different 1-stearoyl-rac-glycerol contents[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2018, 41(3): 547-554.
- [27] LEE M C, TAN C, ABBASPOURRAD A. Combination of internal structuring and external coating in an oleogel-based delivery system for fish oil stabilization[J]. Food Chemistry, 2019, 277: 213-221.
- [28] TAVERNIER I, DOAN C D, VAN DER MEEREN P, et al. The potential of waxes to alter the microstructural properties of emulsion-templated oleogels[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2018, 120(3): 1700393.
- [29] 刘国琴, 万文博. 凝胶剂对三元油脂凝胶结构及其荷载量的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2016, 44(10): 143-150.
LIU Guoqin, WAN Wenbo. Effects of structurants on structure and loading capacity of ternary organogels[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2016, 44(10): 143-150.
- [30] JIANG Y, LIU L L, WANG B J, et al. Cellulose-rich oleogels prepared with an emulsion-templated approach[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 460-464.
- [31] PATEL A R, RAJARETHINEM P S, CLUDTS N, et al. Biopolymer-based structuring of liquid oil into soft solids and oleogels using water-continuous emulsions as templates[J]. Langmuir, 2015, 31(7): 2065-2073.
- [32] QIU C Y, HUANG Y, LI A J, et al. Fabrication and characterization of oleogel stabilized by gelatin-polyphenol-polysaccharides nanocomplexes[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(50): 13243-13252.
- [33] DE VRIES A, JANSEN D, VAN DER LINDEN E, et al. Tuning the rheological properties of protein-based oleogels by water addition and heat treatment[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 79: 100-109.
- [34] YANG D X, CHEN X W, YANG X Q. Phytosterol-based oleogels self-assembled with monoglyceride for controlled volatile release[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, 98(2): 582-589.
- [35] 李胜, 马传国, 刘君, 等. 谷维素/谷甾醇与单甘酯复合凝胶油形成过程及分子作用特性[J]. 食品科学, 2018, 39(10): 89-96.
LI Sheng, MA Chuanguo, LIU Jun, et al. Formation of γ -oryzanol/ β -sitosterol and monoglyceride organogels: Process and molecular mechanism studies[J]. Food Science, 2018, 39(10): 89-96.
- [36] 潘峰, 王英华, 陈超. X射线衍射技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
PAN Feng, WANG Yinghua, CHEN Chao. X ray diffraction technique[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [37] CALLAU M, SOW-KÉBÉ K, NICOLAS-MORGANTINI L, et al. Effect of the ratio between behenyl alcohol and behenic acid on the oleogel properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 560: 874-884.
- [38] GAUDINO N, GHAZANI S M, CLARK S, et al. Development of lecithin and stearic acid based oleogels and oleogel emulsions for edible semisolid applications[J]. Food Research International, 2019, 116: 79-89.
- [39] PÉREZ-MARTÍNEZ J D, SÁNCHEZ-BECERRIL M, MARANGO-

- NI A G, et al. Structuration, elastic properties scaling, and mechanical reversibility of candelilla wax oleogels with and without emulsifiers[J]. Food Research International, 2019, 122: 471–478.
- [40] 刘勇, 周永丰, 颜德岳. 同步辐射在分子自组装研究中的应用[J]. 化学进展, 2010, 22(6): 1177–1184.
- LIU Yong, ZHOU Yongfeng, YAN Deyue. Application of synchrotron radiation in supramolecule self-assembly[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(6): 1177–1184.
- [41] SATO K, UENO S. Polymorphism in fats and oils[M]//Shahidi F. Bailey's industrial oil and fat products. 6th ed.: Edible oil and fat products: Chemistry, properties, and health effects (vol. 1). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [42] 张华. 现代有机波谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- ZHANG Hua. Modern organic spectral analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [43] PERNETTI M, VAN MALSSSEN K, KALNIN D, et al. Structuring edible oil with lecithin and sorbitan tri-stearate[J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21(5/6): 855–861.
- [44] GRAVELLE A J, DAVIDOVICH-PINHAS M, ZETZL A K, et al. Influence of solvent quality on the mechanical strength of ethylcellulose oleogels[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 135: 169–179.
- [45] VALOPPI F, CALLIGARIS S, MARANGONI A G. Structure and physical properties of oleogels containing peanut oil and saturated fatty alcohols[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2017, 119(5): 1600252.
- [46] LE BOTLAN D J, OUGUERRAM L. Spin-spin relaxation time determination of intermediate states in heterogeneous products from free induction decay NMR signals[J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 349(1/3): 339–347.
- [47] RYE G G, LITWINENKO J W, MARANGONI A G. Fat crystal networks[M]//Shahidi F. Bailey's industrial oil and fat products. 6th ed.: Edible oil and fat products: Chemistry, properties, and health effects (vol. 1). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [48] 仝桐, 杨国龙, 刘伟, 等. 蔗糖酯对蜂蜡基油茶籽油凝胶等温结晶动力学的影响[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2019, 40(1): 8–13.
- TONG Tong, YANG Guolong, LIU Wei, et al. Effect of sucrose ester on isothermal crystallization kinetics of bee wax-based *Camellia* oil oleogels[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2019, 40(1): 8–13.
- [49] LI L L, LIU G Q. Corn oil-based oleogels with different gelation mechanisms as novel cocoa butter alternatives in dark chocolate[J]. Journal of Food Engineering, 2019, 263: 114–122.
- [50] WIJARNPRECHA K, ARYUSUK K, SANTIWATTANA P, et al. Structure and rheology of oleogels made from rice bran wax and rice bran oil[J]. Food Research International, 2018, 112: 199–208.
- [51] SCHARFE M, AHMANE Y, SEILERT J, et al. On the effect of minor oil components on β -sitosterol/ γ -oryzanol oleogels[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2019, 121(8): 1800487.
- [52] PALLA C, DE VICENTE J, ELENA CARRÍN M, et al. Effects of cooling temperature profiles on the monoglycerides oleogel properties: A rheo-microscopy study[J]. Food Research International, 2019, 125: 108613.

加工编辑:张璐
收稿日期:2022-04-18

(上接第 156 页)

- [15] 张宜君. 放免法、ELISA 法检测慢性肾炎血清因子及 T 淋巴细胞亚群的意义分析[J]. 中国医疗器械信息, 2021, 27(16): 59, 179.
- ZHANG Yijun. Significance of ELISA and radioimmunoassay in detecting serum factors and lymphocyte subsets in chronic nephritis[J]. China Medical Device Information, 2021, 27(16): 59, 179.
- [16] 欧少沛, 李海燕, 周春海, 等. 外标法与峰面积归一法测定果葡糖浆组分的对比研究[J]. 中国食品添加剂, 2019, 30(7): 209–212.
- OU Shaopei, LI Haiyan, ZHOU Chunhai, et al. Comparative study on the detection of fructose content by external standard method and peak area normalization method[J]. China Food Additives, 2019, 30(7): 209–212.
- [17] 陈家宝, 王乾, 齐琳琳, 等. 基于柱前衍生化 GC-MS 技术比较紫苏子与白苏子的化学成分差异[J]. 中国中药杂志, 2021, 46(23): 6185–6195.
- CHEN Jiabao, WANG Qian, QI Linlin, et al. Comparative analysis of chemical compositions of fruits of *Perilla frutescens* var. *arguta* and *P. frutescens* var. *frutescens* by pre-column derivatization with GC-MS[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2021, 46(23): 6185–6195.
- [18] ZHOU Z Q, ZENG W C, SUN Q, et al. Pine needle extract from *Cedrus deodara*: Potential applications on hazardous chemicals and quality of smoked bacon and its mechanism[J]. Food Control, 2021, 130: 108368.
- [19] 韩金龙, 董梅, 王琴, 等. 天然食品防腐剂研究进展[J]. 中国食品, 2021(23): 104–105.
- HAN Jinlong, DONG Mei, WANG Qin, et al. Research progress of natural food preservatives[J]. China Food, 2021(23): 104–105.
- [20] 徐晨家, 张卓旻. 食品防腐剂高效分离富集及快检技术研究进展[J]. 食品科技, 2021, 46(5): 224–230.
- XU Chenjia, ZHANG Zhuomin. Research progress on efficient separation-enrichment and rapid analytical technologies of food preservatives[J]. Food Science and Technology, 2021, 46(5): 224–230.
- [21] UDSEN M, TAGMOSE C, GARRED P, et al. Complement activation by RPE cells preexposed to TNF α and IFN γ [J]. Experimental Eye Research, 2022, 218: 108982.

加工编辑:张璐
收稿日期:2022-02-11