

乙基纤维素油凝胶及其在食品中应用的研究进展

胡起华¹, 马传国^{1,2,3}, 陈小威¹, 宁雪莹¹, 刘怡真¹

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 小麦和玉米深加工国家工程实验室, 郑州 450001;
3. 国家粮食局粮油食品工程技术研究中心, 郑州 450001)

摘要:近年来随着固态脂肪消耗的日益增加以及人们对反式脂肪酸和饱和脂肪酸潜在危害的认知, 油凝胶受到广泛的关注。大量研究已经确定多种油凝胶体系具有模仿传统塑性脂肪物理特性的功能, 并且在食品体系中可以作为动物油脂的替代品。乙基纤维素(EC)作为一种聚合物凝胶剂有着独特的物理化学性质, 使其所制备的油凝胶能够被广泛地应用于多个行业中。综述了乙基纤维素油凝胶的制备、形成机理、影响因素及其在国外食品中的应用, 对于发掘其在食品行业中的潜在应用并扩展到其他行业至关重要。

关键词:乙基纤维素; 油凝胶; 制备; 机理; 影响因素; 应用

中图分类号: TS201.7; TS205 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2020)01-0115-06

Advance in ethyl cellulose – based organogel and its application in foods

HU Qihua¹, MA Chuanguo^{1,2,3}, CHEN Xiaowei¹, NING Xueying¹, LIU Yizhen¹

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;
2. National Engineering Laboratory for Wheat and Corn Further Processing, Zhengzhou 450001, China;
3. Grain and Oil Food Engineering Technology Research Center, State Administration of Grain, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Recently, organogel has attracted attention according to the increasing consumption of solid fat and focusing on the potential harm of *trans* fatty acid and saturated fatty acid. Lots of studies has ascertained that various kinds of organogel systems have the function of mimicking physical properties of traditional plastic fat and can be used as a substitute for animal oils in food systems. Ethyl cellulose(EC) is a kind of polymer organogelators with particular physical and chemical properties. Therefore, the organogel prepared by EC has been widely used in many fields. The preparation, formation mechanism, influence factors and application in foreign food of ethyl cellulose – based organogel were reviewed, which was very important to explore its potential application in food industry and expansion in other industries.

Key words: ethyl cellulose; organogel; preparation; mechanism; influence factors; application

油脂凝胶化的研究领域包括胶体和材料学(纳米结构合成、能量转移、光捕获以及光电子学)^[1-2], 以及化妆品、食品、药物输送和组织工程等^[3-7]。有机凝胶剂需要满足一些物理化学性质,

如:对油的亲和力(亲脂性);表面活性及自组装性;基于超分子相互作用进行更高的结构排列;热可逆性支撑体,例如结晶体^[1,2,8-12]。近年来已经研究了许多用于将食用油构建成凝胶结构的凝胶分子,这些凝胶分子可分为3种主要凝胶类型:形成结晶网络、自组装纤维网络和聚合物凝胶化^[12-14]。就纤维素聚合物而言,乙基纤维素(EC)是唯一可以直接溶解到油相中的聚合物凝胶剂^[3]。EC具有无味、零热量和生理惰性等特点,因此可以应用到药物^[15-16]、护理品^[17]和食品^[18-19]中。本文主要对乙基纤维素油凝胶的制备、机理、影响因素及其在国外

收稿日期:2019-04-18;修回日期:2019-05-18

基金项目:“十三五”国家重点研发计划课题(2016YFD0401404,2018YFD0401102)

作者简介:胡起华(1994),男,硕士研究生,研究方向为油脂化学与工艺学(E-mail) huqihua94@163.com。

通信作者:马传国,教授,博士生导师(E-mail) mcg@haut.edu.cn。

食品中应用的研究进展进行综述。

1 乙基纤维素油凝胶的制备

乙基纤维素作为一种半结晶纤维素聚合物衍生物,其物理性质取决于乙氧基化的程度,即乙氧基的含量,也就是取代度(DS)。DS影响EC在各种溶剂中的溶解度以及热性质。当取代度为2.5/2.6时,乙氧基含量为47%~49%,此时EC在高温下可以溶解在油相中^[20]。因此,通常在搅拌状态下使用加热冷却法制备EC油凝胶,即将2%~8%EC与油的混合物加热至EC的玻璃化转变温度(130~140℃)以上^[21],然后搅拌至EC/油混合物澄清,冷却至室温即可形成凝胶结构。EC通过链间氢键形成了凝胶网络结构,将液体油截留在其中^[22]。

制备EC油凝胶过程涉及高温并暴露在空气中,因此存在油脂氧化的风险,从而对油凝胶品质产生不利的影响。张翠平等^[23]使用自制热压釜制备的EC油凝胶,与传统常压油浴制备的EC油凝胶相比,过氧化值降低52.7%,茴香胺值降低45.1%,总氧化值降低48.5%,并且油凝胶样品的质构及感官指标良好。

2 乙基纤维素油凝胶的形成机理

Laredo等^[24]率先提到氢键在EC油凝胶结构网络中的作用。采用衰减全反射光谱(ATR)和拉曼光谱技术(RAMAN)表征了EC在不同油相(菜籽油、大豆油和亚麻籽油)中形成油凝胶的分子间相互作用。结果表明,当油凝胶化时,以 3475 cm^{-1} 为中心的EC的O—H伸缩带出现约 20 cm^{-1} 的红移,这种转变表明在凝胶状态下O—H伸缩减弱,这是由于形成了新的氢键。此外,这种转变与油种类无关,说明不同的溶剂不影响氢键的强度,并且不涉及与油的直接静电相互作用。在研究纤维素聚合物油凝胶时发现在 1745 cm^{-1} 的C=O红外峰发生变化,并且不受油脂种类的影响,说明纤维素羟基与油分子甘油羰基间存在氢键相互作用。这些研究表明EC油凝胶结构是由乙氧基化葡萄糖单元上未取代的羟基之间的氢键作用形成的。Davidovich—Pinhas等^[22]研究了温度对EC油凝胶黏弹性的影响。对EC油凝胶进行低频扫描,发现当温度低于90℃时凝胶强度随温度的升高而降低,这表明在温度升高过程中氢键作用的减弱导致聚合物网络的不稳定性增加。Heng等^[25]认为聚合物链之间以及聚合物单体和溶剂分子之间的偶极—偶极相互作用都涉及到氢键的作用。通过使用小振幅和热分析对EC油凝胶性质的研究发现,EC油凝胶存在着连续的溶胶—凝胶转变,并且在差示扫描量热实验中没有任何热

反应。这些结果表明EC油凝胶网络形成不包括任何类型的二级结构,因为二级结构的存在会导致流变性能或热流量的显著变化^[26]。

在凝胶化过程中,当EC/油混合物达到凝胶温度时,聚合物的某些结晶区变成了非结晶区,从而导致乙氧基的暴露,溶解的聚合物链从柔性状态转变为刚性状态^[19]。聚合物有效地“冻结”溶剂,并且该过程伴随着分子间氢键的形成,从而产生缠结的聚合物网络把溶剂(油)物理截留在其中。由于形成网络结构的连接点具有温度依赖性和非共价性,因此EC油凝胶被认为是热可逆的“物理”凝胶^[19]。通过低温扫描电子显微镜(Cryo—SEM)获得的除去溶剂(油)后的图像(图1A)可以观察到围绕空隙或袋的纤维网络,这种纤维结构称为“珊瑚结构”,是开放式聚合物网络的特征,类似于各种聚合物水凝胶中所见的结构^[27-28]。原子力显微镜(AFM)获得的图像(图1B)进一步证实了凝胶网络的内部形态^[29-30]。如图1所示,AFM图像显示出类似于在Cryo—SEM图像中看到的空隙网络,表明油被分隔在离散的孔或口袋中。而且在较大“口袋”内可以看到较小的孔,这表明截留的油滴可能通过毛细管通道网络连接^[29]。

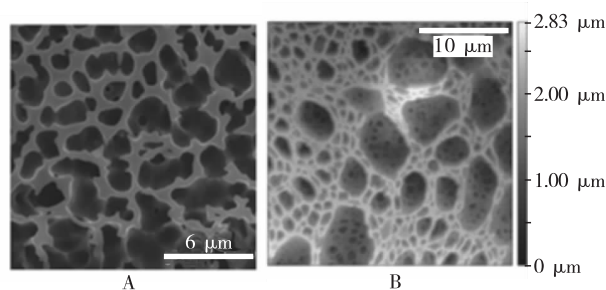


图1 EC油凝胶的低温扫描电镜图像(A)和原子力显微镜图像(B)

3 影响乙基纤维素油凝胶特性的因素

EC油凝胶是由聚合物链间氢键作用构成三维网络而形成的热可逆凝胶,这种通过物理作用形成的网络结构本质上是较脆弱的。溶剂极性、表面活性分子以及聚合物浓度和相对分子质量等多种因素会影响其最终凝胶性质。

3.1 溶剂极性

油脂极性由所含的脂肪酸类型所决定。为了探究油脂极性对EC油凝胶特性的影响,Zetzi^[19]和Laredo^[24]等分别用菜籽油(高油酸)、大豆油(高亚油酸)和亚麻籽油(高亚麻酸)作为油相制备了EC油凝胶,系统地研究了油脂极性对EC油凝胶特性的影响。结果表明,油中脂肪酸的不饱和度越高,凝

胶机械强度越强。通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和拉曼光谱 (RAMAN) 进一步分析表明, 不饱和程度越高, 溶剂中三酰基甘油酯 (TAG) 分子的摩尔体积越大。这种构象体积的增大促进了聚合物-聚合物之间的相互作用, 即增加了连接区的数目, 从而产生了机械强度更大的凝胶^[24]。Gravelle 等^[31]通过添加不同水平的蓖麻籽油 (较强极性) 或矿物油 (非极性) 来改变大豆油的极性, 以证明溶剂极性对油凝胶机械强度的影响。研究发现, 添加矿物油会降低凝胶机械强度, 而添加蓖麻籽油会使凝胶机械强度明显增强。为了进一步研究溶剂-聚合物相容性的影响, Gravelle 等^[32]使用汉森溶解度参数 (HSP) 来预测溶解度。溶质与溶剂的 HSP 值越接近, 其相容性和溶解度就越大。为了匹配 HSP 值, Gravelle 等^[32]分别向高油酸葵花籽油或大豆油中添加单油酸甘油酯 (GMO) 或蓖麻籽油, 结果发现, 通过匹配 EC-油的 HSP 值可以改善其油凝胶的机械强度。

3.2 表面活性分子

表面活性剂具有增塑作用, 因此在制备 EC 油凝胶时通常会添加一些表面活性剂来改善油凝胶的结构特性。Davidovich - Pinhas 等^[33]探究了表面活性剂“头部”和“尾部”基团的化学性质对 EC 油凝胶结构特性的影响。研究发现, 表面活性剂会影响 EC 油凝胶的凝胶强度和稠度等物理性质。表面活性剂能够与 EC 主链相互作用并结合, 从而起到增塑的作用。这种相互作用可以降低溶胶-凝胶转变温度以及增加凝胶强度。凝胶温度与表面活性剂“头部”基团的类型有关: 当不添加表面活性剂时, EC 的凝胶温度为 125 °C; 添加脱水山梨糖醇单硬脂酸酯 (SMS) 或脱水山梨糖醇单油酸酯 (SMO) 后, 凝胶温度降至 120 °C; 而添加单硬脂酸甘油酯 (GMS) 和单油酸甘油酯 (GMO) 的凝胶温度降至 110 °C。凝胶温度的变化可能是由聚合物网络的增塑作用引起的, 且甘油“头部”基团与 EC 的相容性比山梨糖醇“头部”基团更大。此外, 在添加表面活性剂之后, 凝胶强度明显增加, 这是由于表面活性剂分子和聚合物链之间的相互作用使聚合物链更坚固, 从而形成机械强度更大的聚合物网络。此外, 在添加 GMS 后凝胶强度增加更显著, 这种结果可能是由于 GMS 分子的结晶导致二次网络形成。

游离脂肪酸 (FFA) 也是一种具有表面活性的分子。Gravelle 等^[32]发现与其他植物油相比, 用冷榨亚麻籽油制得油凝胶的机械强度较大, 这可能是因为亚麻籽油在冷榨过程中保留了较多含量的 FFA。

为了验证这一假设, Gravelle 等^[32]先将亚麻籽油中 FFA 去除, 再分别使用除去 FFA 的亚麻籽油和未处理的亚麻籽油制备 EC 油凝胶并对其机械性能进行测定。结果发现用除去 FFA 的亚麻籽油制备的油凝胶质地较软, 这说明 FFA 含量与凝胶强度之间有着直接关系。

3.3 聚合物浓度和相对分子质量

根据橡胶弹性理论, 聚合物相对分子质量和浓度对凝胶性质有较大的影响。Zetzl^[19]和 Gravelle^[32]等研究发现随着聚合物浓度和相对分子质量的增加, 凝胶强度呈指数增长; 较高的聚合物浓度促进分子间链缔合, 并且较高浓度的聚合物的氢键作用位点更密集, 从而形成机械强度更大的凝胶; 相对分子质量高的聚合物链较长, 可以与其他聚合物链形成更多数量连接区。聚合物网络之间不仅会发生更多数量的键合, 而且聚合物-溶剂相互作用的可能性也更大。

Gravelle 等^[32]基于聚合物相对分子质量、聚合物浓度、油种类和表面活性分子等几个参数建立了一个预测模型, 以评价 EC 油凝胶的力学性能。在不考虑其他参数的情况下, 采用幂律模型成功地拟合了聚合物浓度的影响。以 EC 浓度和 EC/表面活性剂比例为变量建立响应面, 而其他参数 (即油种类、聚合物相对分子质量和表面活性剂类型) 保持不变, EC 油凝胶机械强度符合一个通用方程 $Z = X^a (a + bY + cY)^2$, 式中: Z 为标准化凝胶强度; X 和 Y 分别为 EC 和表面活性剂的浓度。利用固定参数 (油种类、聚合物相对分子质量和表面活性剂类型) 拟合每个独立响应面, 得到了比例因子 μ 和系数 a 、 b 和 c 。该等式不仅表明了所用凝胶剂的幂律依赖性, 而且还证明了表面活性剂对凝胶强度的协同效应, 并且可以通过二阶多项式来描述。

4 乙基纤维素油凝胶在食品中的应用

4.1 乳制品

Bemer 等^[34]用 EC 油凝胶制备的奶酪与市售奶酪相比, 饱和脂肪含量减少约 90%。通过使用共聚焦激光扫描显微镜 (CLSM) 观察油凝胶产品的微观结构和脂肪球大小, 发现较小尺寸的脂肪球会导致奶酪产品硬度增加, 这可能是因为尺寸较小的脂肪球会增加网络结构中蛋白质之间的相互作用^[35]。通过质构分析实验发现油凝胶奶酪样品和市售奶酪产品表现出相似的硬度, 但 EC 油凝胶样品黏附性和储能模量没有市售产品高^[34]。

为了通过抑制液滴聚结来改善含脂冰淇淋的结

构和模拟固体脂肪的物理特性, Munk 等^[36]用 EC 作为高油酸葵花籽油(HOSO)冰淇淋中的凝胶剂, 并使用不饱和脂肪酸甘油一酯或饱和脂肪酸甘油二酯作乳化剂成功制备了基于 10% HOSO 和 1% EC 的冰淇淋。EC 加入到 HOSO 的冰淇淋中可以抑制油滴的聚结, 并且脂肪球小而均匀分布类似于用椰子油制备的冰淇淋中脂肪球的结构。脂肪球的部分聚结形成的网络结构稳定了气泡, 同时增加了冰淇淋融化过程中乳清相的流动阻力, 从而降低了冰淇淋融化速率^[37]。用 EC 基 HOSO 油凝胶制备的冰淇淋具有最低的融化速率, 而用椰子油制备的冰淇淋显示出较高的融化速率。

4.2 肉制品

在肉制品中, 如香肠、肉饼和肉酱等, 通常需要加入一些塑性脂肪(动物油脂)来增强产品的风味与口感, 但其较高含量的饱和脂肪酸令消费者有所担忧。研究人员曾使用植物油完全或部分替代肉制品中的动物油脂, 但所制得的产品硬度增加、口感有所降低^[19,38]。Zetzl 等^[19]用 EC 油凝胶制备的肉饼与用菜籽油制成的样品相比较, 发现用 EC 油凝胶制得肉饼的质地得到较大改善, 而且脂肪球大小增加了 130% 以上。此外, 用 EC 油凝胶制备的肉糜在制成法兰克福香肠后, 与用牛油制成的对照样品在咀嚼性和硬度方面没有显著差异。Barbut 等^[39]进一步对用 EC 油凝胶制备的法兰克福香肠进行了感官评价, 以研究用油凝胶代替动物油脂的可能性。通过感官和质构分析发现, 使用 8% EC 和 1.5% ~ 3.0% 脱水山梨糖醇单硬脂酸酯(SMS)制备的样品在硬度方面与用牛油制备的对照样品相似。而且, 与只含 EC 油凝胶的样品相比, 添加 SMS 可以提高样品的多汁性, 这是因为表面活性剂改善了凝胶的质地并起到增塑的作用, 从而形成了更柔韧结构。Gómez - Estaca 等^[40]用 EC 和混合油(橄榄油、亚麻籽油和鱼油)成功制备了脂肪酸组成更健康的 EC 油凝胶并应用于肉酱中。与市售肉酱相比, 用油凝胶配制的样品含有较高比例的 α -亚麻酸(C18:3 ω -3)、EPA(C20:5 ω -3)和 DHA(C22:6 ω -3)。总的 ω -3 多不饱和脂肪酸含量几乎是猪油制备的样品的 30 倍, 这有助于降低心血管疾病的风险^[40-41]。

4.3 烘焙类

在烘焙产品中通常会发生油迁移现象, 这会潜在地导致产品外观和质地的缺陷。Stortz 等^[21]报道了将 EC 油凝胶应用到烘焙产品(如饼干和奶油填充物)中, 以减少产品中的油迁移。研究发现用植

物油制成的奶油填充物在 12 d 的储存期内出现大量的油迁移(25%), 而用 EC 油凝胶制备的样品几乎没有出现油迁移, 而且与所用油相的种类无关。Stortz 等^[21]直接在传统曲奇饼干配方中分别加入 3% 和 5% 的 EC 以制备抗油迁移的曲奇饼干。在烘焙过程中 EC 会溶解在油中, 冷却后会使得油脂凝胶化, 进而减缓饼干中的油迁移。增加 EC 使用量使饼干中的油迁移得到更有效抑制, 这进一步证明了 EC 具有防止油脂在烘焙食品中迁移的作用。此外, 用 EC 油凝胶制成的奶油填充物具有较为理想的涂抹特性^[42], 同时赋予了饼干可接受的感官特性^[43]。Cattaruzza 等^[44]就 EC 降低饼干等类似产品中的油迁移申请了专利。总之, 用 EC 使食用油脂凝胶化是减缓或防止油迁移的有效方法, 这也有助于提高产品质量。

4.4 糖果类

巧克力因其入口即化的口感深受广大消费者的喜爱, 但这种特性给处在炎热季节和热带地区的消费者带来了不利影响。在熔融状态的巧克力中, 可可脂可作为油相溶剂, 加入 EC 在冷却后可形成聚合物网络使巧克力熔点显著增加, 由此制得的巧克力称为耐热巧克力(HRC)^[45]。Stortz 等^[45]探究 EC 作为巧克力结构剂的用途, 以提高巧克力的耐热性。为此, 研究人员开发了溶剂置换法制备耐热巧克力, 即将 EC 溶解在乙醇中, 在回火后将混溶物掺入熔融巧克力中, 随后蒸发除去乙醇。在不同温度下将巧克力样品保温 2 h 以评价其耐热性, 并以穿透 2 mm 所需力的大小来评价产品的硬度。结果发现, 与在 40 °C 下完全熔化的巧克力对照样品相比, 添加了 EC 的巧克力仍保持着原始形状, 并且油迁移量也较大地降低。研究发现耐热性(硬度)随聚合物浓度增加而增加, 但不受相对分子质量变化的影响。通过使用原子尺度的分子动力学模拟和傅里叶变换红外分析表明, EC 和蔗糖晶体在巧克力基质中形成氢键。此外, 在蔗糖晶体上加入卵磷脂作为表面涂层剂会干扰 EC - 蔗糖之间氢键的形成。由此得出结论, EC 能够通过形成二级蔗糖晶体网络结构来稳定 HRC^[45-46]。

Ceballos 等^[47]注意到将聚合物分散在熔融巧克力中可能会对巧克力的流变性和黏度产生显著影响, 对此研究 EC - 中链甘油三酯(MCT)混合物对黑巧克力流变行为的影响, 以期减少在生产过程中乳化剂混合物的使用量。研究发现将 EC 分散在熔融巧克力中可能会对熔融巧克力的流变性和黏弹性产生较大影响, EC - MCT 溶液使巧克力混合物的黏

度和屈服值(剪切速率 5 s^{-1})产生剂量依赖性,这说明 EC - MCT 溶液可作为巧克力生产中的流变改良剂。通过 X 射线粉末衍射发现,巧克力在回火后仍能保持 β -V 的多晶性,由此推断 EC - MCT 溶液不影响可可脂的结晶行为^[48]。

5 结束语

乙基纤维素作为一种新型聚合物凝胶剂在近几年间得到了快速的发展,并在食品行业中展现出巨大的应用潜力。油凝胶在食品中代替具有较高含量饱和脂肪酸的油脂时,面临的最大挑战是模仿那些油脂的口感和质地。国外已有不少关于乙基纤维素油凝胶在食品应用的研究,但大多数报道缺乏对油凝胶产品的感官评价。因此,需要进行感官研究以评估含有油凝胶产品的感官特性。此外,乙基纤维素已被列入联合国粮食及农业组织/世界卫生组织 (FAO/WHO) 批准的食品添加剂清单中,而我国食品添加剂标准 GB 2760—2014 中没有将乙基纤维素作为食品添加剂列入,这也限制了国内乙基纤维素油凝胶在食品中的应用研究和产品开发。

参考文献:

- [1] ABDALLAH D J, LU L, WEISS R G. Thermoreversible organogels from alkane gelators with one heteroatom [J]. *Chem Mater*, 1999, 11(10): 2907 - 2911.
- [2] ABDALLAH D J, WEISS R G. Organogels and low molecular mass organic gelators [J]. *Adv Mater*, 2000, 12(17): 1237 - 1247.
- [3] MARANGONI A G, GARTI N. Edible oleogels: structure and health implications [M]. Urbana: AOCS Press, 2011.
- [4] APARICIO F, MATE SANZ E, SÁNCHEZ L. Cooperative self - assembly of linear organogelators. Amplification of chirality and crystal growth of pharmaceutical ingredients [J]. *Chem Commun*, 2012, 48(46): 5757 - 5759.
- [5] SVOBODOVÁ H, NOPONEN V, KOLEHMAINEN E, et al. Recent advances in steroidal supramolecular gels [J]. *RSC Adv*, 2012, 2(12): 4985 - 5007.
- [6] ROMOSCANU A I, MEZZENGA R. Emulsion - templated fully reversible protein - in - oil gels [J]. *Langmuir*, 2006, 22(18): 7812 - 7818.
- [7] BASTIAT G, LEROUX J C. Pharmaceutical organogels prepared from aromatic amino acid derivatives [J]. *J Mater Chem*, 2009, 19(23): 3867 - 3877.
- [8] DASSANAYAKE L S K, KODALI D R, UENO S. Formation of oleogels based on edible lipid materials [J]. *Curr Opin Colloid Int Sci*, 2011, 16(5): 432 - 439.
- [9] GEORGE M, WEISS R G. Molecular organogels. Soft matter comprised of low - molecular - mass organic gelators and organic liquids [J]. *Acc Chem Res*, 2006, 39(8): 489 - 497.
- [10] KIDA T, MARUI Y, MIYAWAKI K, et al. Unique organogel formation with a channel - type cyclodextrin assembly [J]. *Chem Commun*, 2009 (26): 3889 - 3891.
- [11] PERNETTI M, VAN MALSSSEN K F, FLÖTER E, et al. Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat [J]. *Curr Opin Colloid Int Sci*, 2007, 12(4/5): 221 - 231.
- [12] PATEL A R, REMIJN C, HEUSSEN P C M, et al. Novel low - molecular - weight - gelator - based microcapsules with controllable morphology and temperature responsiveness [J]. *Chem Phys Chem*, 2013, 14(2): 305 - 310.
- [13] BOT A, VELDHUIZEN Y S J, DEN ADEL R, et al. Non - TAG structuring of edible oils and emulsions [J]. *Food Hydrocolloid*, 2009, 23(4): 1184 - 1189.
- [14] ROGERS M A, WRIGHT A J, MARANGONI A G. Oil organogels: the fat of the future? [J]. *Soft Matter*, 2009, 5(8): 1594 - 1596.
- [15] 姬静, 郭圣荣, 方晓玲. 乙基纤维素在药物制剂中的应用 [J]. *中国医药工业杂志*, 2000, 31(2): 89 - 92.
- [16] REKHI G S, JAMBHEKAR S S. Ethylcellulose—a polymer review [J]. *Drug Dev Ind Pharm*, 1995, 21(1): 61 - 77.
- [17] AIACHE J M, GAUTHIER P, AIACHE S. New gelification method for vegetable oils I: cosmetic application [J]. *Int J Cosmet Sci*, 1992, 14(5): 228 - 234.
- [18] HUGHES N E, MARANGONI A G, WRIGHT A J, et al. Potential food applications of edible oil organogels [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2009, 20(10): 470 - 480.
- [19] ZETZL A K, MARANGONI A G, BARBUT S. Mechanical properties of ethylcellulose oleogels and their potential for saturated fat reduction in frankfurters [J]. *Food Funct*, 2012, 3(3): 327 - 337.
- [20] KOCH W. Properties and uses of ethylcellulose [J]. *Ind Eng Chem*, 1937, 29(6): 687 - 690.
- [21] 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 Technol*, 2012, 24(7): 151 - 154.
- [22] DAVIDOVICH - PINHAS M, GRAVELLE A J, BARBUT S, et al. Temperature effects on the gelation of ethylcellulose oleogels [J]. *Food Hydrocolloid*, 2015, 46: 76 - 83.
- [23] 张翠平, 傅红, 傅彦君, 等. 热压法制备乙基纤维素油凝胶的氧化特性研究 [J]. *福州大学学报(自然科学版)*, 2018, 46(2): 275 - 280.
- [24] LAREDO T, BARBUT S, MARANGONI A G. Molecular interactions of polymer oleogelation [J]. *Soft Matter*, 2011, 7(6): 2734 - 2743.
- [25] HENG P W S, CHAN L W, CHOW K T. Development of novel nonaqueous ethylcellulose gel matrices: rheological and mechanical characterization [J]. *Pharm Res*, 2005,

- 22(4): 676–684.
- [26] DAVIDOVICH – PINHAS M, BARBUT S, MARANGONI A G. The gelation of oil using ethyl cellulose[J]. Carbohydr Polym, 2015, 117: 869–878.
- [27] CUI W, ZHANG Z J, HANG L, et al. Robust dual physically cross – linked hydrogels with unique self – reinforcing behavior and improved dye adsorption capacity[J]. RSC Adv, 2015, 5(65): 52966–52977.
- [28] SUN X, ZHAO X, ZHAO L, et al. Development of a hybrid gelatin hydrogel platform for tissue engineering and protein delivery applications[J]. J Mater Chem B, 2015, 3(30): 6368–6376.
- [29] CHLOE M O, DAVIDOVICH – PINHAS M, WRIGHT A J, et al. Ethylcellulose oleogels for lipophilic bioactive delivery – effect of oleogelation on in vitro bioaccessibility and stability of *beta* – carotene[J]. Food Funct, 2017, 8(4): 1438–1451.
- [30] ZETZL A K, GRAVELLE A J, KURYLOWICZ M, et al. Microstructure of ethylcellulose oleogels and its relationship to mechanical properties[J]. Food Struct, 2014, 2(1/2): 27–40.
- [31] GRAVELLE A J, DAVIDOVICH – PINHAS M, ZETZL A K, et al. Influence of solvent quality on the mechanical strength of ethylcellulose oleogels[J]. Carbohydr Polym, 2016, 135: 169–179.
- [32] GRAVELLE A J, BARBUT S, QUINTON M, et al. Towards the development of a predictive model of the formulation – dependent mechanical behaviour of edible oil – based ethylcellulose oleogels[J]. J Food Eng, 2014, 143: 114–122.
- [33] DAVIDOVICH – PINHAS M, BARBUT S, MARANGONI A G. The role of surfactants on ethylcellulose oleogel structure and mechanical properties [J]. Carbohydr Polym, 2015, 127: 355–362.
- [34] BEMER H L, LIMBAUGH M, CRAMER E D, et al. Vegetable organogels incorporation in cream cheese products[J]. Food Res Int, 2016, 85: 67–75.
- [35] NORONHA N, O’ RIORDAN E D, O’ SULLIVAN M. Influence of processing parameters on the texture and microstructure of imitation cheese[J]. Eur Food Res Technol, 2008, 226(3): 385–393.
- [36] MUNK M B, MUNK D M E, GUSTAVSSON F, et al. Using ethylcellulose to structure oil droplets in ice cream made with high oleic sunflower oil[J]. J Food Sci, 2018, 83(10): 2520–2526.
- [37] MUSE M R, HARTEL R W. Ice cream structural elements that affect melting rate and hardness[J]. J Dairy Sci, 2004, 87(1): 1–10.
- [38] YOUSSEF M K, BARBUT S. Effects of protein level and fat/oil on emulsion stability, texture, microstructure and color of meat batters[J]. Meat Sci, 2009, 82(2): 228–233.
- [39] BARBUT S, WOOD J, MARANGONI A. Potential use of organogels to replace animal fat in comminuted meat products[J]. Meat Sci, 2016, 122: 155–162.
- [40] 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 Hydrocolloid, 2019, 87: 960–969.
- [41] GARG M L, WOOD L G, SINGH H, et al. Means of delivering recommended levels of long chain *n* – 3 polyunsaturated fatty acids in human diets[J]. J Food Sci, 2006, 71(5): R66–R71.
- [42] 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.
- [43] YILMAZ E, ÖĞÜTCÜ M. The texture, sensory properties and stability of cookies prepared with wax oleogels[J]. Food Funct, 2015, 6(4): 1194–1204.
- [44] CATTARUZZA A, RADFORD S, MARANGONI A G. Dough products comprising ethylcellulose and exhibiting reduced oil migration: US 13/885,237[P]. 2014–02–13.
- [45] STORTZ T A, MARANGONI A G. Ethylcellulose solvent substitution method of preparing heat resistant chocolate [J]. Food Res Int, 2013, 51(2): 797–803.
- [46] STORTZ T A, LAREDO T, MARANGONI A G. The role of lecithin and solvent addition in ethylcellulose – stabilized heat resistant chocolate[J]. Food Biophys, 2015, 10(3): 253–263.
- [47] CEBALLOS M R, BIERBRAUER K L, FAUDONE S N, et al. Influence of ethylcellulose—medium chain triglycerides blend on the flow behavior and β – V polymorph retention of dark chocolate [J]. Food Struct, 2016, 10: 1–9.
- [48] ROGERS M A, STROBER T, BOT A, et al. Edible oleogels in molecular gastronomy[J]. Int J Gastr Food Sci, 2014, 2(1): 22–31.