

成型温度对乙基纤维素凝胶化油脂结构和氧化特性的影响

戴美娜, 罗晶, 林荣发, 刘祖文, 傅红*

(福州大学生物科学与工程学院 福州 350108)

摘要 研究乙基纤维素(EC)的玻璃化温度(T_g)和熔融温度(T_m)以及冷却方式对其制备凝胶化油脂的力学特性和氧化特性的影响,阐明氢键形成效应与 EC 凝胶化油脂氧化速率的相关性。结果表明,在 EC(黏度 40~50 mPa·s)的 T_g (135 °C)和 T_m (187 °C)下制备的凝胶化油脂均具有类固体行为。与 T_g 相比, T_m 制备样品的储能模量和硬度等质构特性较高,25 °C 贮藏 30 d 后的顶空耗氧量为 0.71%。偏光显微镜和扫描电镜观察到 T_m 制备样品中 EC 能更好地溶解于油相,其油滴孔隙直径为 T_g 样品的 38.56%,凝胶网络结构更加致密。傅里叶红外光谱显示:在 T_g 和 T_m 下制备的 EC 凝胶化油脂的羟基伸缩振动峰分别为 3 472.48,3 468.48 cm^{-1} ,氢键效应增强。当 EC 添加量从 4% 增到 10% 时,顶空耗氧量随之下降,10% EC 添加量的缓慢冷却样品的顶空耗氧量仅为快速冷却的 64.67%,其羟基伸缩振动峰从快速冷却的 3 499.74 cm^{-1} 红移至 3 471.78 cm^{-1} ,氢键效应增强。上述结果表明,EC 凝胶化油脂制备过程中氢键效应的增强导致液晶网络结构更加致密,降低了油脂的氧化速率。

关键词 乙基纤维素; 凝胶化油脂; 玻璃化温度; 熔融温度; 氢键

文章编号 1009-7848(2023)07-0080-08 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.07.009

乙基纤维素(Ethyl cellulose, EC)作为目前唯一已知的、可直接分散于油相中构筑三维液晶结构的有机凝胶剂^[1-3],是由天然纤维素分子葡萄糖单元 3 个羟基中的 1 个或多个被乙氧基化取代衍生而成的半结晶性聚合物^[4]。EC 原料来源丰富,价格低廉,同时具备氢键和大分子缠结功能,在凝胶化油脂中提供类似于固体的质地和口感,具有在食品中降低饱和脂肪和反式脂肪的工业化应用潜力^[5-6]。近年来,已应用于香肠^[7]、巧克力^[8]、冰淇淋^[9]和汉堡肉饼^[10]等产品。然而,EC 因较高的玻璃化温度范围(130~150 °C)和高黏度等聚合物特性而导致产品容易褐变及氧化,影响了产品的品质安全^[11-12]。目前,EC 影响油脂氧化的主要驱动力未被完全揭示,凝胶过程中,构象与功能的关系也未被清晰阐述,这极大地限制了其凝胶化油脂产品的进一步应用^[13-14]。

EC 由“有序”晶体和“无序”非结晶区组成,其凝胶机理之一是乙氧基化葡萄糖单元中未被取代的羟基之间形成的氢键网络结构^[15]。EC 在高于 T_g 时展开其部分结构并分散溶解于油相,在冷却过

程中,通过氢键诱导聚合物链结合,构成三维网络结构将液态油脂截留其中^[1]。围绕 EC 的氧化机理,前期研究已证明 EC 聚合物呈现的高黏度特性有助于大分子网络结构稳定,同时也成为影响凝胶化油脂氧化稳定的重要因素之一^[16-17]。另外,有研究推测不同凝胶定型温度下形成的网络结构中的氢键重排能力不同^[18]。然而,氢键强弱与凝胶化油脂氧化的关系及作用,还未见相关文献报道。本文着眼于 EC 凝胶化油脂在 T_g 和 T_m 以及不同冷却方式下制备的凝胶特性、氧化特性及氢键效应,利用扫描电镜对 EC 凝胶化油脂的内部结构进行成像,结合傅里叶红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)分析其羟基伸缩振动情况,研究 EC 凝胶化油脂的力学特性、氧化特性与凝胶结构及氢键效应的内在关联,以期为提高 EC 凝胶化油脂的氧化控制和应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

金龙鱼一级大豆油,上海嘉里特种油脂有限公司;乙基纤维素(黏度 40~50 mPa·s),阿拉丁试剂有限公司;异丁醇等其它试剂均为国产分析纯级。

1.2 仪器与设备

DF-101S 集热式磁力搅拌器,巩义市予华仪

收稿日期: 2022-07-18

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31771936)

第一作者: 戴美娜,女,硕士生

通信作者: 傅红 E-mail: fuhong7766@126.com

器公司;MCR301 旋转流变仪,奥地利安东帕公司;TA.XT plus 质构仪,英国 Stable Micro System 公司;GC7890B 气相色谱仪(配有 7697A 顶空进样器和 CP7538 毛细色谱柱),美国 Agilent 公司;Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermofisher 公司;BK-POLR 偏光显微镜,重庆奥特光学仪器公司;Nova Nano SEM 230 场发射扫描电子显微镜,捷克 FEI CZECH REPUBLIC S.R.O. 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备 不同制备温度的 EC 凝胶化油脂:分别将大豆油加热至 EC 的 T_g (135 °C)和 T_m (187 °C)^[19-20],加入质量分数为 10%的 EC 凝胶剂继续加热搅拌,加热总时长为 20 min。将样品置于 25 °C 恒温培养箱保存以形成凝胶。空白组不添加 EC,其余处理步骤同上。

不同冷却方式的 EC 凝胶化油脂:将大豆油加热至 155 °C 后,分别添加 4%,6%,8%,10%(质量分数)的 EC 凝胶剂继续加热搅拌,加热总时长为 20 min。加热完成后,分别将样品置于 -40 °C 冰箱快速冷却和 100 °C 烘箱缓慢冷却 24 h 至凝胶形成,即制备得到快速冷却和缓慢冷却的样品。

1.3.2 流变特性测定 采用 PP25 平行板测试样品的储能模量(G')和损耗模量(G'')随角频率变化的曲线。测试参数:平板间距 1.0 mm,测试温度 25 °C,应变 0.1%(线性黏弹区内),角频率范围 0.1~100 rad/s^[21]。

1.3.3 质构特性测定 采用 P0.5 探头测定样品的硬度、凝聚性及黏着性。测试参数:测前速度 5.0 mm/s,测试速度 1.0 mm/s,测后速度 1.0 mm/s,一次距离 10.0 mm,二次距离 10.0 mm,间隔时间 5.0 s^[22]。

1.3.4 传统氧化指标的测定 过氧化值的测定参照《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》(GB 5009.227-2016)^[23];茴香胺值的测定参照《动植物油脂 茴香胺值的测定》(GB/T 24304-2009)^[24]。

1.3.5 顶空耗氧量的测定 气相色谱仪参数:TCD 检测器,检测器温度 230 °C,柱温 25 °C,进样口温度 120 °C,载气(He_2)流速 5 mL/min,尾吹气(He_2)流速 3 mL/min,分流比 50:1^[11]。顶空耗氧量按公式(1)计算^[25]。

顶空耗氧量 (%) = 顶空原始氧相对含量 (20.9%) - 顶空氧剩余相对含量 (%) (1)

1.3.6 偏光显微镜观察 取适量样品于载玻片上,盖上盖玻片并轻压成透明均匀的薄片,利用偏光显微镜观察样品的微观形态,放大倍数为 100,并用 TSView 记录图像^[26]。

1.3.7 扫描电子显微镜观察 取适量平整的样品于载玻片上,经异丁醇溶剂浸泡除去凝胶表面大部分的油脂后,在不损伤样品表面的前提下去除溶剂。切取一小块处理过的样品,将其安装至插针上进行喷金溅射镀膜,随后在 10 kV 的加速电压下获取图像^[13]。

1.3.8 傅里叶红外光谱分析 采用透射方式测试,扫描范围 4 000~400 cm^{-1} ,分辨率 8 cm^{-1} ,扫描次数 32 次^[27]。

1.4 数据处理与分析

所有试验均重复测定 3 次,利用 SPSS 21 进行数据统计分析, $P < 0.05$ 表明存在显著性差异;利用 Image-Pro Plus 6 分析 EC 凝胶化油脂的凝胶孔隙。

2 结果与分析

2.1 T_g 和 T_m 制备 EC 凝胶化油脂的流变特性和质构特性

图 1 是 10%(质量分数)的 EC 凝胶剂分别在其 T_g 和 T_m 条件下制备的凝胶化油脂,储能模量

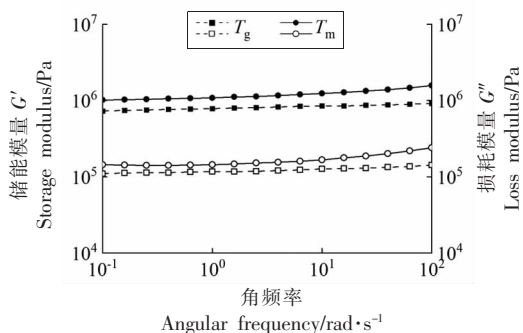


图 1 T_g 和 T_m 制备 EC 凝胶化油脂的储能模量 (实心) 和损耗模量 (空心) 随角频率变化曲线

Fig.1 The curves of storage modulus (solid) and loss modulus (hollow) of EC oleogels prepared at T_g and T_m with angular frequency

(G')和损耗模量(G'')随角频率的变化曲线。 G' 通常表示样品的固体性质, G'' 表示其液体性质^[28]。数据显示,在扫描频率 10^{-1} ~ 10^2 rad/s 范围内, T_g 和 T_m 制备的 EC 凝胶化油脂的 G' 都远大于相应的 G'' , 而且 T_m 制备样品的 G' 值高于 T_g 。这表明虽然 T_g 和 T_m 制备的 EC 凝胶化油脂都具有类固体行为, 可以形成稳定的凝胶网络结构, 但是 T_m 制备的样品呈现出更强的刚性特征^[29]。

T_g 和 T_m 制备的 EC 凝胶化油脂的质构特性如表 1 所示。与 T_g 相比, T_m 制备的 EC 凝胶化油脂的

硬度、凝聚性和黏着性都显著提高。其中, 凝胶化油脂在 T_m 时具有更强的硬度, 这和 Davidovich-Pinhas 等^[18]的研究结果一致。硬度值越大表示凝胶网络越紧密, 固体结构特征越强韧; 凝聚性越大表示 EC 的结晶区域在熔融后能形成更细腻的凝胶内部结构; 黏着性越大表示各分子迁移的自由度越小。质构分析表明 T_m 的制备温度更有利于 EC 凝胶化油脂固态结构的形成, 凝胶内部结合的更加紧密^[30], 这与上述流变特性结果相对应。

表 1 T_g 和 T_m 制备的 EC 凝胶化油脂的硬度、凝聚性和黏着性

Table 1 Hardness, cohesiveness and adhesiveness of EC oleogels prepared at T_g and T_m

制备温度	硬度/g	凝聚性	黏着性/g·s
玻璃化温度(T_g)	180.60 ± 11.28 ^a	0.45 ± 0.01 ^a	217.11 ± 11.99 ^a
熔融温度(T_m)	387.82 ± 7.49 ^b	0.55 ± 0.01 ^b	369.26 ± 13.89 ^b

注:同一指标,小写字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

2.2 T_g 和 T_m 制备 EC 凝胶化油脂的氧化特性

T_g 和 T_m 制备的 EC 凝胶化油脂于 25 °C 贮藏 30 d 后, 样品的一级氧化产物过氧化值、二级氧化产物茴香胺值和动态氧化值顶空耗氧量, 如表 2 所示。顶空耗氧法作为动态反映油脂氧化过程中氧气消耗量的方法, 可以准确直观地衡量有机凝胶化油脂的氧化速率^[11, 16]。数据显示, 在 T_g 和 T_m 下, 空白组样品的过氧化值、茴香胺值和顶空耗氧量都高于同等贮藏时间下的 EC 凝胶化油脂样

品, 证明 EC 凝胶网络的形成能够抑制油脂氧化。由表 2 可知, 虽加热至 T_m 油脂氧化程度有所提高, 但 T_g 制备的 EC 凝胶化油脂在 25 °C 贮藏 30 d 后, 其过氧化值和茴香胺值均显著增大, 而 T_m 制备样品的过氧化值和茴香胺值的变化不明显。同时, T_m 制备样品的顶空耗氧量为 0.71%, 低于 T_g 样品。以上数据表明, T_m 制备的 EC 凝胶化油脂在贮藏期间的氧化速率较低。

表 2 T_g 和 T_m 制备的 EC 凝胶化油脂贮藏 30 d 后的氧化情况

Table 2 Oxidation of EC oleogels prepared at T_g and T_m after stored for 30 days

氧化指标	T_g 空白组		T_g EC 凝胶化油脂		T_m 空白组		T_m EC 凝胶化油脂	
	0 d	30 d	0 d	30 d	0 d	30 d	0 d	30 d
过氧化值/ mmol·kg ⁻¹	7.83 ± 0.28 ^a	17.39 ± 0.65 ^b	4.12 ± 0.17 ^a	5.05 ± 0.26 ^b	12.93 ± 0.50 ^a	22.71 ± 0.57 ^b	5.81 ± 0.45 ^a	6.28 ± 0.24 ^a
茴香胺值	7.32 ± 0.34 ^a	9.37 ± 0.53 ^b	4.04 ± 0.27 ^a	4.94 ± 0.35 ^b	17.68 ± 0.29 ^a	19.60 ± 0.60 ^b	6.32 ± 0.30 ^a	6.86 ± 0.41 ^a
顶空耗氧量/%		6.47 ± 0.25		1.34 ± 0.07		6.68 ± 0.30		0.71 ± 0.02

注:相同处理条件下,不同贮存时间,小写字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

2.3 T_g 和 T_m 制备 EC 凝胶化油脂的微观结构

利用偏光显微镜观察 T_g 和 T_m 制备的 EC 凝胶化油脂的结构分别如图 2A₁ 和图 2B₁ 所示, 其中 T_g 样品含有较多的颗粒状 EC 晶体, 而 T_m 样品

的晶体数量较少。Zetzl 等^[20]研究表明 EC 粉末在偏振光下显示出双折射现象, 而加热后制成的 EC 凝胶化油脂的该现象消失。偏光显微镜图像与 T_g 制备的样品相比, 当温度升高至 T_m 时, EC 凝胶剂能

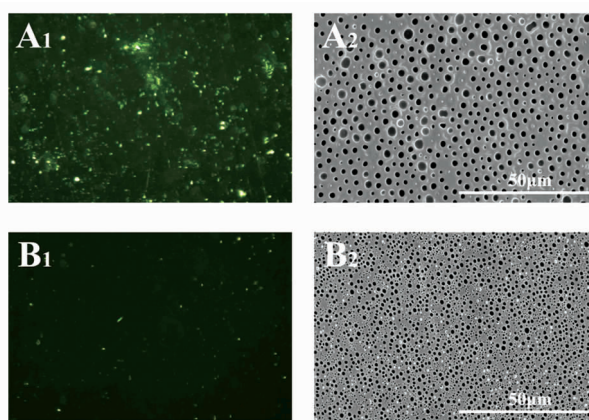
更好地溶解于油脂体系。图 2 的 A_2 和 B_2 是扫描电镜下 T_g 和 T_m 制备的 EC 凝胶网络微观结构。经异丁醇溶解去除 EC 凝胶网络结构中所截留的液态油脂后成像, 得以清晰表征 EC 在油相中形成的网络结构^[13]。多孔状图像中的规则圆形是凝胶化油脂被去除的油相孔隙, 围绕孔隙周围的即 EC 构成的大分子缠结网络。 T_g 制备样品(图 2A₂)截留油滴所形成的孔隙较大(平均孔径 1.53 μm), 而 T_m 制备样品(图 2B₂)所形成的孔隙大小仅为 T_g 样品孔径的 38.56%(平均孔径 0.59 μm), 网络结构更致密。这表明当温度达到 T_m 时, 液态油脂被更加致密的 EC 聚合物网络包裹, 增强了凝胶的力学特性, 减少了分子迁移自由度, 阻碍了油脂氧化的进程。

2.4 T_g 和 T_m 制备 EC 凝胶化油脂的氢键特征

图 3 为 T_g 和 T_m 制备的 EC 凝胶化油脂的 FTIR 图谱, 其中 3 300~3 600 cm^{-1} 范围内为羟基的弱吸收峰, 代表 -OH 伸缩振动和 EC 分子间氢键^[5,27], 吸收峰越向低波数位移, 形成的氢键越强^[31]。由图 3 可知, 当制备温度为 T_g 时, -OH 吸收峰在 3 472.48 cm^{-1} , 制备温度为 T_m 时, -OH 吸收峰红移至 3 468.48 cm^{-1} , 并且 T_m 下 EC 的充分熔融使其样品更加均匀透光。图 3 表明与 T_g 相比, T_m 制备的 EC 凝胶化油脂的分子间氢键增强, 氢键效应更加明显。Laredo 等^[27]通过 ATR-FTIR 发现 EC 凝胶化油脂的氢键仅在 EC 聚合物之间形成, 而 EC 与大豆油之间不以氢键方式连接, 仅靠物理截留的方式包裹油脂, FTIR 图中呈现的氢键为 EC 聚合物的分子间氢键。EC 是半结晶性大分子聚合物, 加热至 T_g 及以上温度时随着分子链在油脂中逐渐熔胀溶解, 非结晶区的氢键沿着分子链犹如“拉链”般逐渐向内层解开, 当温度达到 T_m 时, EC 分子间氢键打开得更彻底, 这有助于其在后期冷却过程中的氢键重排并形成新的有序凝胶结构^[18], 增强凝胶网络的紧密性, 最终抑制氧化产物的生成速率^[16]。

2.5 快速冷却和缓慢冷却的 EC 凝胶化油脂的氧化特性及氢键特征

分别以快速冷却和缓慢冷却两种方式制备 4%~10% 不同添加量的 EC 凝胶化油脂样品, 于 25 $^{\circ}\text{C}$ 经 30 d 贮藏后测定样品的顶空耗氧量。图 4 数



注: A 为 T_g ; B 为 T_m 。

图 2 T_g 和 T_m 制备的 EC 凝胶化油脂的偏光显微镜图 A_1 、 B_1 和扫描电子显微镜图 A_2 、 B_2

Fig.2 Polarized light microscope images A_1 and B_1 and scanning electron microscope images A_2 and B_2 of EC oleogels prepared at T_g and T_m

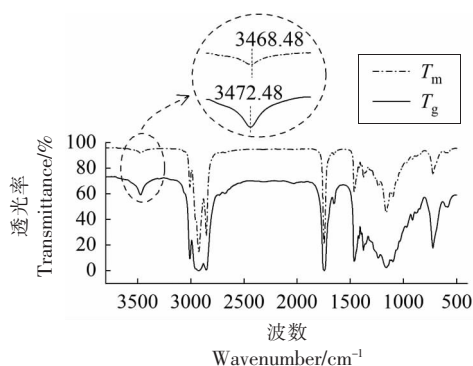
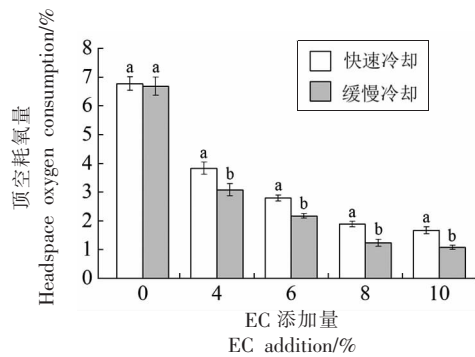


图 3 T_g 和 T_m 制备的 EC 凝胶化油脂 -OH 伸缩振动峰的波数变化情况

Fig.3 Wavenumber change of -OH stretching vibration peak of EC oleogels prepared at T_g and T_m

据显示, 随着 EC 添加量的增加顶空耗氧量减少, 缓慢冷却样品的顶空耗氧量小于快速冷却。例如, 10% 添加量的 EC 样品, 缓慢冷却时的顶空耗氧量仅为快速冷却的 64.67%, 说明缓慢冷却的制备方式具有更慢的氧化速率。同时, 本研究在测定样品的力学特性时发现高 EC 添加量及缓慢冷却制备的样品刚性更显著(数据未显示), 这与上述 T_g 和 T_m 所得的结果一致, 即力学特性越强贮藏期间氧化速率越低。

以快速冷却和缓慢冷却制备的 4%~10% EC 添加量的凝胶化油脂样品显示出相同的氢键增强



注:同一添加量,不同冷却方式,小写字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

图4 不同添加量的EC凝胶化油脂经两种冷却方式处理后在25℃下贮藏30d的顶空耗氧量

Fig.4 The headspace oxygen consumption of EC oleogels with different additions prepared by two cooling methods after stored at 25℃ for 30 days

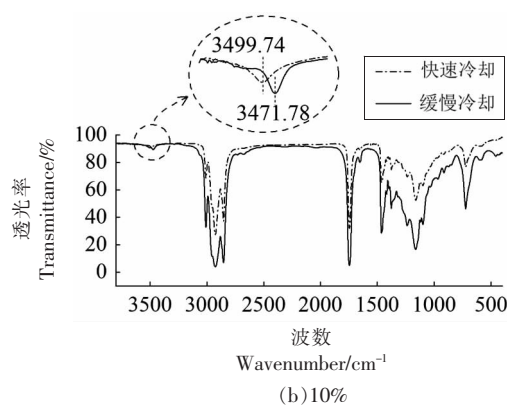
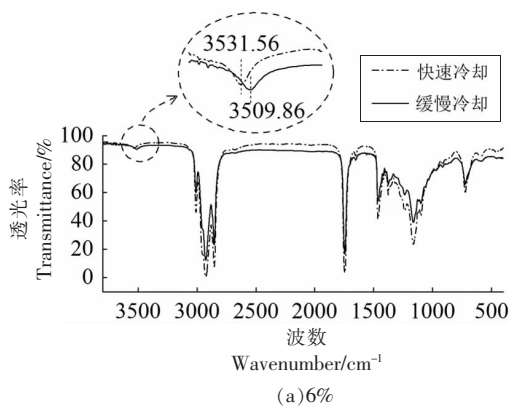


图5 不同冷却方式制备EC凝胶化油脂的-OH伸缩振动峰的波数变化情况

Fig.5 Wavenumber change of -OH stretching vibration peak of EC oleogels prepared by different cooling methods

3 结论

本文研究了EC凝胶化油脂的制备温度(T_g 和 T_m)和冷却方式对凝胶力学特性及氧化特性的影响。结果表明,与 T_g 制备样品相比, T_m 制备样品的储能模量较大,硬度值、凝聚性及黏着性更高;贮藏过程中 T_m 制备样品的过氧化值、茴香胺值变化不明显,并且顶空耗氧量较小,表示其氧化速率较低;偏光显微镜和扫描电镜观察到EC在 T_m 下几乎全部溶解,所形成的凝胶网络孔隙也更为致密。FTIR图谱显示当制备温度为 T_g 和 T_m 时,EC凝胶化油脂的羟基伸缩振动峰分别为3472.48 cm^{-1} 和3468.48 cm^{-1} ,表明 T_m 制备样品的氢键效

应增强,其中6%和10%添加量的EC凝胶化油脂的FTIR图谱如图5所示。数据显示,当EC添加量从6%增至10%时,快速冷却的羟基吸收峰从3531.56 cm^{-1} 红移至3499.74 cm^{-1} ,缓慢冷却的羟基吸收峰从3509.86 cm^{-1} 红移至3471.78 cm^{-1} ,说明随EC凝胶剂的增加,分子间氢键效应增强。同时,10%添加量的缓慢冷却样品比快速冷却样品的-OH伸缩振动红移了27.96 cm^{-1} ,说明缓慢冷却比快速冷却的氢键效应强。这可能是不同的冷却速率导致氢键形成的有序性不同,缓慢冷却增加了样品在高温下的时间,使分子保持较高运动速率的时间延长^[18],降低空间位阻带来的影响,使EC在凝胶形成过程中的氢键位点能更充分地结合,氢键排列更有序,氢键效应增强。由于EC凝胶化油脂的形成取决于分子链缠结和链间氢键交联度^[20],故氢键效应的增强导致其空间网络较为致密稳定,增强了样品的氧化稳定性。

应增强。另外,与快速冷却方式相比,缓慢冷却样品的顶空耗氧量仅为快速冷却的64.67%,FTIR图谱显示其羟基伸缩振动峰从快速冷却的3499.74 cm^{-1} 红移至3471.78 cm^{-1} ,氢键效应增强。上述结果显示,EC凝胶化油脂制备过程中氢键效应的增强导致液晶网络结构更加致密,降低了油脂的氧化速率。

参 考 文 献

- [1] DAVIDOVICH - PINHAS M, BARBUT S, MARANGONI A G. The gelation of oil using ethyl

- cellulose [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 117(3): 869–878.
- [2] DAVIDOVICH – PINHAS M, BARTUT S, MARANGONI A G. Development, characterization, and utilization of food –grade polymer oleogels [J]. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2016, 7(1): 65–91.
- [3] 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.
- [4] EISA A H, LAUFER S, ROSEN–KLIGVASSER J, et al. Stabilization of ethyl–cellulose oleogel network using lauric acid[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2020, 122(2): 1900044.
- [5] PUSCAS A, MURESAN V, MUSTE S. Application of analytical methods for the comprehensive analysis of oleogels—a review[J]. *Polymers*, 2021, 13(12): 1934.
- [6] WASILEWSKA K, WINNICKA K. Ethylcellulose—a pharmaceutical excipient with multidirectional application in drug dosage forms development[J]. *Materials*, 2019, 12(20): 3386.
- [7] BARBUT S, WOOD J, MARANGONI A. Potential use of organogels to replace animal fat in comminuted meat products[J]. *Meat Science*, 2016, 122: 155–162.
- [8] 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(6): 114–122.
- [9] 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]. *Journal of Food Science*, 2018, 83(10): 2520–2526.
- [10] GOMEZ–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 pates development[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 960–969.
- [11] KIM J Y, YI B R, KIM M J, et al. Oxidative stability of solid fats containing ethylcellulose determined based on the headspace oxygen content [J]. *Food Science and Biotechnology*, 2014, 23(6): 1779–1784.
- [12] YE X Y, LI P X, LO Y M, et al. Development of novel shortenings structured by ethylcellulose oleogels[J]. *Journal of Food Science*, 2019, 84(6): 1456–1464.
- [13] ZETZL A K, GRAVELLE A J, KURYLOWICZ M, et al. Microstructure of ethylcellulose oleogels and its relationship to mechanical properties [J]. *Food Structure*, 2014, 2(1/2): 27–40.
- [14] O’SULLIVAN C M, BARBUT S, MARANGONI A G. Edible oleogels for the oral delivery of lipid soluble molecules: Composition and structural design considerations[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 57: 59–73.
- [15] DAVIDOVICH – PINHAS M, BARBUT S, MARANGONI A G. Physical structure and thermal behavior of ethylcellulose [J]. *Cellulose*, 2014, 21(5): 3243–3255.
- [16] FU H, YAN M T, LI P X, et al. Characterization of thermo –oxidative behavior of ethylcellulose oleogels[J]. *Food Chemistry*, 2020, 305: 125470.
- [17] LIU N, LU Y, ZHANG Y H, et al. Surfactant addition to modify the structures of ethylcellulose oleogels for higher solubility and stability of curcumin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 165: 2286–2294.
- [18] DAVIDOVICH –PINHAS M, GRAVELLE A J, BARBUT S, et al. Temperature effects on the gelation of ethylcellulose oleogels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 46: 76–83.
- [19] CROWLEY M M, SCHROEDER B, FREDERSDORF A, et al. Physicochemical properties and mechanism of drug release from ethyl cellulose matrix tablets prepared by direct compression and hot-melt extrusion[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2004, 269(2): 509–522.
- [20] ZETZL A. K, MARANGONI A G. Structured emulsions and edible oleogels as solutions to trans fat[J]. *American Journal of Cardiology*, 2014, 61: 215–243.
- [21] 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.
- [22] 郑丽婷, 傅红, 肖紫芬, 等. 薯蓣皂素在食用油脂中有机凝胶性能和氧化特性研究[J]. *中国粮油学报*, 2016, 31(6): 103–107.
- ZHENG L T, FU H, XIAO Z F, et al. Organogel

- properties and oxidation characteristics of diosgenin in edible oil[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2016, 31(6): 103–107.
- [23] 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
- [24] 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.
- [25] 颜梦婷. 三种基于氢键自组装的有机油凝胶的氧化研究[D]. 福州: 福州大学, 2018. YAN M T. Study on oxidation of three organic gel oils based on self-assembly hydrogen holding [D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2018.
- [26] 罗晶, 颜梦婷, 李培旭, 等. 有机凝胶剂 12-羟基硬脂酸及热加工对凝胶化大豆油氧化的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(11): 40–46. LUO J, YAN M T, LI P X, et al. Effect of 12-hydroxystearic acid as organogelator and thermal processing on oxidation of soybean oil organogel[J]. Food Science, 2021, 42(11): 40–46.
- [27] LAREDO T, BARBUT S, MARANGONI A G. Molecular interactions of polymer oleogelation[J]. Soft Matter, 2011, 7(6): 2734–2743.
- [28] USLU E K, YLMAZ E. Preparation and characterization of glycerol monostearate and polyglycerol stearate oleogels with selected amphiphiles[J]. Food Structure, 2021, 28: 100192.
- [29] 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.
- [30] TOTOSAUS A, GONZALÉZ –GONZALÉZ R, FRAGOSO M. Influence of the type of cellulosic derivatives on the texture, and oxidative and thermal stability of soybean oil oleogel [J]. Grasas Y Aceites, 2016, 67(3): e152.
- [31] 池建伟, 李阳, 张虹, 等. β -谷甾醇与 γ -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 β -sitosterol and γ -oryzanol with fourier transform infrared spectrometer[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2013, 28(8): 97–101.

Effect of Molding Temperature on Structure and Oxidation Characteristics of Ethyl Cellulose Oleogels

Dai Meina, Luo Jing, Lin Rongfa, Liu Zuwen, Fu Hong*

(College of Biological Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

Abstract The glass temperature (T_g) and melting temperature (T_m) of ethyl cellulose (EC) and cooling methods of oleogels which effected on the mechanical properties and oxidation characteristics of the gel were studied. Meanwhile, the relationship between hydrogen bonding and oxidative stability of EC oleogels were described. The results showed that the oleogels prepared at the glass temperature (135 °C) and melting temperature (187 °C) of EC (EC with viscosity of 40~50 mPa·s) all had solid-like behavior. Compared with T_g , the storage modulus and texture properties of samples prepared at T_m were higher. After stored at 25 °C for 30 days, the headspace oxygen consumption of the T_m sample was 0.71%. Polarization microscope and scanning electron microscope showed that EC could be better dissolved in the oil phase when oleogels prepared at T_m , and the gel network structure was more compact. The pore diameter of the oil droplets was 38.56% of the T_g . Fourier transform infrared spectroscopy showed that the hydroxyl stretching vibration peaks of EC oleogels prepared at T_g and T_m shifted from 3 472.48 cm^{-1} to 3 468.48 cm^{-1} , which implied the hydrogen bond effect was

enhanced. With the addition of EC from 4% to 10%, the headspace oxygen consumption decreased with the increase of the addition of EC. Compared with the fast cooling sample of 10%EC, the headspace oxygen consumption of the slow cooling sample was only 64.67% of it, and the hydroxyl stretching vibration peak shifted from $3\,499.74\text{ cm}^{-1}$ to $3\,471.78\text{ cm}^{-1}$ which showed the hydrogen bond effect was enhanced. The results showed that the enhancement of the hydrogen bonding during the preparation of EC oleogels formed a denser liquid crystal network structure and reduced the oxidation rate of the oleogels.

Keywords ethyl cellulose; oleogels; glass transition temperature; melting temperature; hydrogen bond