

天然蜡W/O乳液凝胶：流变行为、结构特征与热力学性能

苟永博¹, 唐湘毅^{1,2*}, 文卓¹, 李梦利¹, 徐家延¹, 黄永春^{1,2*}, 孟赫诚³

(1. 广西科技大学生物与化学工程学院, 广西柳州 545006) (2. 广西糖资源绿色加工重点实验室, 广西柳州螺蛳粉技术创新中心, 广西柳州 545006) (3. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要:天然蜡由于其疏水性的特殊结构, 展现出不容忽视的乳化特性。为了探讨不同天然蜡形成乳液凝胶的微观结构及其在性能调控中的装配过程, 该研究通过四种不同天然蜡使高不饱和和液态油发生凝胶化形成塑性脂肪进行展开。采用差示扫描量热仪(DSC)、偏振光显微镜(PLM)等手段进行表征分析。结果显示, 单硬脂酸甘油酯(GMS)调控后, 日本小烛树蜡(RCW)和葵花蜡(SFW)凝胶的颜色逐渐加深, 质地均匀, 并呈现乳白色光泽。随蜡的质量从6 wt.%提升至10 wt.%时, 呈现出存储模量(G') > 损耗模量(G'')的类固体现象; 在 $1\sim 100\text{ s}^{-1}$ 剪切范围内, 表观粘度随着蜡浓度的增加提升至 $10^2\sim 10^3\text{ Pa}$ 范围内。在 $0.1, 1, 0.1\text{ s}^{-1}$ 的触变扫描中, 四种凝胶表现出强的触变恢复性。DSC和X射线衍射仪(XRD)分析中, 蜡基凝胶的峰呈现出更宽的趋势, SW凝胶展现了最高的熔融峰以及同浓度条件下最大的焓值, SFW、甘蔗蜡(SW)凝胶在结晶过程中出现了最低的结晶点, XRD呈现 $3.8\text{ \AA}$ 和 $4.2\text{ \AA}$ 两个明显的尖锐 β' 晶型峰值。PLM观察中, 凝胶中蜡晶更小晶格更密, 热稳定性更显著。该研究结果展现了在替代传统固体脂肪方面的潜力, 为新型油脂提供了一种改善食品营养与理化状态的可能性。

关键词:天然蜡; W/O乳液凝胶; 热稳定性; 结晶网络

文章编号: 1673-9078(2026)02-192-203

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.2.1773

Natural Wax W/O Emulsion Gel: Rheological Behavior, Structural Characteristics, and Thermodynamic Properties

GOU Yongbo¹, TANG Xiangyi^{1,2*}, WEN Zhuo¹, LI Mengli¹, XU Jiayan¹, HUANG Yongchun^{1,2*}, MENG Hecheng³

(1. School of Biology and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China) (2. Guangxi Key Laboratory of Green Processing of Sugar Resources, Guangxi Liuzhou Luosifen Center of Technology Innovation, Liuzhou 545006, China) (3. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Natural waxes, with distinctive hydrophobic structures, have demonstrated notable emulsification properties. The present study aimed to provide insights into the microstructure of emulsion gels formed by different natural waxes and the assembly process of such gels in property modulation. Plastic fats were formed by inducing gelation of highly unsaturated liquid oil using four

引文格式:

苟永博, 唐湘毅, 文卓, 等. 天然蜡W/O乳液凝胶: 流变行为、结构特征与热力学性能[J]. 现代食品科技, 2026, 42(2): 192-203.

GOU Yongbo, TANG Xiangyi, WEN Zhuo, et al. Natural wax W/O emulsion gel: rheological behavior, structural characteristics, and thermodynamic properties [J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(2): 192-203.

收稿日期: 2024-11-24; 修回日期: 2025-02-27; 接受日期: 2025-03-04

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2023MD734187); 广西科技基地和人才专项科学基金项目(2021AC19460)

作者简介: 苟永博(1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 功能性油脂, E-mail: 1329578182@qq.com

通讯作者: 唐湘毅(1990-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 功能性碳水化合物, E-mail: fexytang@163.com; 共同通讯作者: 黄永春(1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 生物资源加工技术与过程强化, E-mail: huangyc@gxust.edu.cn

different natural waxes. Characterization and analysis were conducted using differential scanning calorimetry (DSC) and polarized light microscopy (PLM). The results demonstrated that upon modulation of the glycerol monostearate (GMS) concentration, the Japanese candelilla wax and sunflower wax (SFW) gels exhibited a gradual deepening of color, a homogeneous texture, and a milky sheen. With an increase in the mass concentration of wax from 6 to 10 wt.%, a solid-like behavior of storage modulus (G')>loss modulus (G'') was observed. Within the shear range of 1~100 s⁻¹, apparent viscosity increased to 10²~10³ Pa with increasing wax concentration. All four gels exhibited high thixotropic recovery during thixotropic scans conducted at 0.1, 1, and 0.1 s⁻¹. In DSC and X-ray diffraction (XRD) analysis, wax-based gels showed a tendency toward wider peaks. The sugarcane wax (SW) gel showed the highest melting peak and largest enthalpy under the same concentration conditions. SFW and SW gels exhibited the lowest crystallization points during the crystallization process, with two distinct sharp β' crystalline peaks of 3.8 Å and 4.2 Å observed in the XRD spectra. PLM revealed smaller wax crystals with denser lattices and greater thermal stability in the gels. The results of this study demonstrated the potential for these gels to replace conventional solid fats, facilitating the application of novel oils and fats to improve the nutritional and physicochemical status of foods.

Key words: natural wax; W/O emulsion gel; thermal stability; crystalline network

天然蜡是一类来源广泛的可再生生物基材料，具有独特的物理化学性质和优异的生物相容性，因其独特的两亲性结构和优异的生物相容性，使其具备不易被油或水润湿的特性。在范德华力的作用下，天然蜡的结晶能够形成紧密且稳定的结晶网络。这种特性使得天然蜡成为稳定 W/O 型或 O/W 型乳液的理想选择。在食品、制药和化妆品领域具有广泛应用前景^[1]。其中，利用天然蜡构建水包油 W/O 乳液凝胶体系是一个极具前景的研究方向，这种体系不仅可以显著提升乳液的热力学稳定性，还可以通过结构设计实现特定的功能化应用。天然蜡作为结构基质具有显著的稳定性和调控功能^[2]。然而，不同种类天然蜡对乳液凝胶微观结构及性能的影响机制尚未得到系统研究。

乳液凝胶被称为具有凝胶状网络结构的半固态乳液体系，主要通过聚集乳液液滴或凝胶化连续相将液态乳液转化成凝胶状乳液^[3]。Patel 等^[4]选择虫胶作为凝胶因子，成功制备了菜籽油乳液凝胶，并以此作为连续相制备了 W/O 乳液。令惊讶的是，在不添加任何乳化剂的情况下，这种乳液中水的体积分数竟能达到高达 60% 的水平。Vazquez 等^[5]则利用单甘酯和 CLW 制备了 W/O 型乳液凝胶，并发现单甘酯对乳液凝胶中的晶体相互作用具有显著影响。

近年来，研究表明天然蜡的结晶行为与乳液稳定性密切相关。Martini 等^[6]发现蜂蜡在油-水界面的结晶可显著增强乳液稳定性；Borreani 等^[7]证实棕榈蜡能够通过形成致密晶格网络来调控乳液流变性能。Tavernier 等^[8]对小烛树蜡作为植物乳液凝胶因子的潜力进行了深入探索，并发现其具备出色的凝胶性能。这些研究为天然蜡在乳液体系中的应用提供了重要理论基础，但对于不同蜡种在微观尺度上的作用机制仍缺乏深入理解。

本研究选取四种具有代表性的天然蜡（甘蔗蜡、日本小烛树蜡、葵花蜡和蜂蜡），乳化剂拟用单硬脂酸甘油酯系统考察其在高度不饱和液态油中形成乳液凝胶的过程及性能特征。通过差示扫描量热法（DSC）、偏振光显微镜（PLM）、动态流变测试等多尺度表征手段，结合 X 射线衍射（XRD）晶体结构分析，深入探讨不同天然蜡种类、浓度对凝胶网络形成及性能调控的影响规律^[9]，深化对天然蜡乳液凝胶形成机理的认识，为开发新型食品基质材料提供一定的科学依据和重要的理论实践意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

苗氏山茶油（Co），购于柳州苗氏茶油科技有限公司；蜂蜡（BW）、葵花蜡（SFW），购于广州唯你化妆品原料店；日本小烛树蜡（RCW）、甘蔗蜡（SW），购于宿迁惠之丽商贸有限公司；单硬脂酸甘油酯（GMS），购于鑫瑞生物科技。

1.2 仪器与设备

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器，巩义市予华仪器有限责任公司；SHB-B95A 循环水式多用真空泵，郑州长城科工贸有限公司；101-3AB 电热鼓风干燥箱，天津市泰斯特仪器有限公司；H1850 高速台式离心机，长沙高新技术产业开发区湘仪离心机仪器有限公司；UV-2006 紫外可见分光光度计，岛津企业管理有限公司；DW-HL340 超低温冷冻储存箱，中科美菱低温科技股份有限公司；7890B7000C 气相色谱质谱联用仪，美国安捷伦科技公司；Nicolet Summit X 傅里叶红外变换光谱仪，上海力晶科学有限公司；DM750P

偏光显微镜,徕卡显微系统(上海)有限公司;DSC 3500 Sirius 差示扫描量热仪,耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司;MCR 72 模块化智能型高级流变仪,奥地利安东帕(中国)有限公司。

1.3 实验方法

油相的制备:在本研究中,采用 Li 等^[10]方法并稍加改进。将不同质量分数的蜡(分别为 6 wt.%、8 wt.%、10 wt.%)与固定质量分数的单硬脂酸甘油酯(1 wt.%)添加至山茶油中。这些组分的选择旨在研究其对乳液性能的影响。在混合过程中,所获得的混合物被置于设定温度 85 °C 的水浴锅中,通过磁力搅拌器加热并搅拌 20 min,以确保蜡和油相的充分融合,从而获得均匀的油相。

乳液凝胶的制备:采用 Zhu 等^[11]方法并进行修改。将质量分数为 25 wt.% 的水与上述油相以 75 wt.% 的比例进行混合。混合物经过高速剪切处理,剪切速率设定为 10 000 r·min⁻¹,以实现水包油(W/O)乳液凝胶的形成。该过程的高剪切速率能够有效地降低液滴尺寸,实现更均匀的液滴分布,从而提高乳液的稳定性和结构强度。

1.4 分析方法

1.4.1 流变性能分析

流变分析方法参考 Jannasch 等^[12]的方法,并进行了一些修改。该流变仪配备平行板几何形状(直径:40 mm;间隙:1 mm)用于测定样品的静态和动态流变特性。所有样品在 20 °C 下测量。

频率扫描:为了研究试样的粘弹性行为,固定应变为 0.01%,并在此条件下对试样进行频率扫描,频率范围设定为 0.1 Hz 至 10 Hz。

流动扫描:为了评估乳液凝胶的流动特性,在 1~100 s⁻¹ 的剪切速率范围内进行了流动扫描,测试样品的表观粘度变化,采用幂律方程(Ostwald-de Waele 模型)对流动曲线进行拟合分析。将实验获得的剪切应力(τ)和剪切速率($\dot{\gamma}$)数据进行双对数转换后,通过线性回归得到流动指数(n)^[13]。幂律方程表达式为:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

式中:

K ——稠度系数, Pa·s ^{n} ;

n ——流动指数, $n < 1$ 表示剪切变稀, $n > 1$ 表示剪切增稠, $n = 1$ 则表现为牛顿流体特性。

通过计算得到的流动指数可用于表征材料的流变行为,从而计算出流动指数。

触变恢复扫描:为了测试样品的触变恢复程度,

在 0.1 s⁻¹ 的剪切速率下剪切 300 s,然后提高至 1 s⁻¹ 剪切 200 s,最后再回到 0.1 s⁻¹ 剪切 300 s。通过这种方式,能够观察并评估样品在不同剪切速率下的触变恢复性能。触变恢复率计算为最后一步的最终粘度与第一步的最终粘度的比例。

1.4.2 热分析

参考 Oliveira 等^[14]的方法,采用 DSC 3500 Sirius 差示扫描量热仪对乳液凝胶的热性能和结晶性能进行了评估。称重约 5 mg 的样品并将其密封在不锈钢锅中,然后在 90 °C 下连续加热 10 min,直到样品完全熔化。在 0~90 °C 范围内记录温度曲线,扫描速率为 5 °C·min⁻¹。

1.4.3 晶体分子网络结构分析

根据先前的研究衍射图谱^[15],使用配备 Cu-K α 放射源(波长 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)的 D8 Advance, Bruker X 射线衍射仪在 25 °C 下工作,工作电压为 40 kV 和 40 mA,扫描范围为衍射角 2θ 的 2°~40°,步长间隔为 0.01°,接收狭缝和散射狭缝均为 0.1 mm 用于分析晶体域。

1.4.4 红外光谱扫描

使用配备有衰减全反射附件的 Nicolet Summit X 红外光谱仪,对乳液凝胶进行了红外光谱扫描。扫描范围设定为 4 000 至 400 cm⁻¹,以便获取乳液凝胶在该范围内的详细光谱信息。分辨率为 4 cm⁻¹。取适量样品置于 ATR 晶体表面直接测量。测量前收集空气光谱进行背景校正。

1.4.5 微观晶体网络形态

参考 Guo 等^[16]的研究方法,利用光学显微镜和偏振光显微镜来细致观察不同乳液凝胶的晶体形态及微观结构,采用 v1.53 Image J 软件对含有 300 个分散液滴以上的高分辨图像进行灰度转换和阈值调整进而增强液滴的可分辨性,通过“Analyze”→“Analyze Particles”功能进行液滴识别与统计进而快速、精准地评估液滴粒径及其分布情况。

1.5 数据分析

使用 Origin 2021 进行统计分析。采用 SPSS 26 软件进行方差分析,实验数值差异显著采用 Duncan 法($P < 0.05$),所有测量进行三次^[17]。

2 结果与分析

2.1 外观分析

图 1 展示了由不同蜡成分(蜂蜡(BW)、葵花蜡(SFW)、日本小烛树蜡(RCW)及甘蔗蜡(SW))制备的凝胶样品。样品 A、B 与 C 分别对应含有不同

质量分数的蜡的配方（6 wt.%、8 wt.%、10 wt.%）。蜡基乳液凝胶展现了不同的外观特征。GMS 的掺入对蜡基乳液凝胶的结构产生了显著影响。随着 GMS 含量的逐渐上升，RCW 和 SFW 乳液凝胶的颜色逐渐加深，并呈现出乳白色光泽，展现出质地均匀、光滑且细腻的品相，其颜色与常见的商品奶油颇为相似，这使得它们在塑形方面表现出色，具有良好的塑形效果^[18]。BW 和 SW 乳液凝胶的外观在 GMS 含量的影响下变化并不显著，它们主要保留了天然蜡原有的颜色特性，展现出了较深的黄色调。图 2 表明了不同样品在色度（ L^* 、 a^* 、 b^* ）及其色差（ ΔE ）方面的定量分析。根据结果，蜡的类型及其质量分数显著影响了样品的光泽度（ L^* ）及颜色（ a^* 和 b^* ）。例如，蜂蜡的使用不仅提升了凝胶的整体光泽度，还增强了其黄色成分（ a^* ），这可能与蜂蜡的天然色素有关^[19]。而其他蜡类成分的影响则各具特色，表明其在乳液稳定性和视觉特性方面的多样性。随着天然蜡质量浓度的提升，凝胶的三维网络结构变得更为紧密，整体体系的骨架结构更为稳固^[20]。体系能够包裹的液态油量相应增加，从而提升了其持油性。这种增强的持油性意味着更多的液态油被有效束缚，这与 Rousseau 等^[21]的研究结果相吻合。10 wt.% SW 凝胶的塑性相对较低，这是因为其拥有较高的脂肪醇含量可能会抑制结晶，从而导致较低的塑性外观。

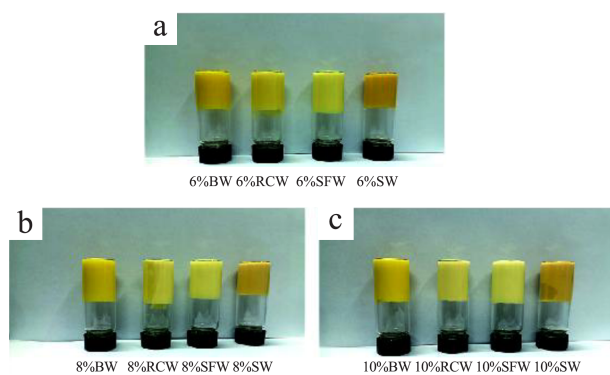


图 1 不同乳液凝胶的成胶样品

Fig.1 Gel forming samples of different emulsion gels

2.2 流变学性质分析

流变学分析是研究胶体系统中结构单元间相互作用及其功能特性的有效手段^[22]。通过小振幅震荡剪切测试在线性粘弹区内进行频率扫描，获得了乳液凝胶样品的储能模量（ G' ）和损耗模量（ G'' ）。在测试频率范围内，样品表现出典型的凝胶态行为特征，即储能模量 G' 始终大于损耗模量 G'' （如图 3a 所示），这种流变学特征与传统凝胶体系相似^[23]。这一现象表明，蜡质和单硬脂酸甘油酯（GMS）促进了脂肪的结晶，形

成了具有空间网络结构的刚性骨架^[24]，该结构有效地限制了分散相的流动性，使体系呈现“类固体”特性。上述流变学行为充分证实了乳液体系中已成功构建了稳定的凝胶网络结构。

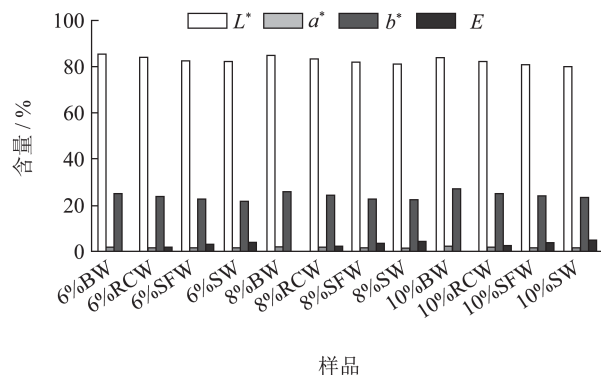


图 2 不同乳液凝胶的成胶样品色度图

Fig.2 Chromatology plot of glued samples for different emulsion gels

随着蜡浓度的提升，储能模量和损耗模量均有所增强，表明高浓度的蜡能够有效增强油水两相之间的网络强度，并改善其粘弹性表现。观察到的频率扫描曲线呈现出平稳的趋势如图 3a 所示，可以明显的看出 G' 和 G'' 值对频率的依赖性相对较小，6 wt.% BW 的模量均在 10 000 Pa 以上，类固体效应更加显著^[25]。这一现象表明，体系内部已经构建了一个稳定的三维网络结构，所测样品在宏观上表现出类固体的特性，Chang 等^[26]的研究表明，该体系已形成了稳固的晶体网络结构，这一发现与当前实验结果相互印证，进一步强化了晶体网络结构存在的证据，从而在宏观上展现出固体的形态特征^[25]。

如图 3b、3c 所示，随着蜡基比例的提升，乳液凝胶的结构得到了进一步增强，图 3b 存储模量（ G' ）和损耗模量（ G'' ）相对于图 3a 均有显著提升，GMS 界面液滴稳定性与天然蜡和油水两相提供的结构化网络相结合，能够制造具有优异稳定性的 W/O 乳液凝胶。不同的是 RCW 的乳液凝胶的粘弹性却高于 Laia 等^[27]所探究的普通乳液凝胶，这可能是由于 RCW 高含量的烃类抑制了 GMS 的作用。流变特性综合分析（ $RCW > SFW > BW > SW$ ）进一步证实了凝胶的机械强度越高，其粘油能力越好。

实验结果表明，随着蜡浓度的提升，BW、RCW、SFW 和 SW 乳液凝胶样品的稠度系数 K 分别从 59.12、144.87、186.79、73.51 上升至 126.48、1002.45、339.63、223.75，均呈现出递增的趋势，尤其是 RCW 的增幅更为显著。从而进一步说明蜡浓度的增加会导致形成的乳液凝胶更加坚硬，同时其内部的晶体网络结构

也会更加稳固, RCW 调控作用更为强烈。据 Fissore 等^[28]报道, 幂律指数 n 值越低意味着剪切稀化程度越高, 随着蜡浓度的提升, 剪切稀化程度越来越低, 由此可以发现较高的蜡浓度可能会增加乳液凝胶的假塑性。乳液凝胶的 n 和 K 值之所以均低于相应的油凝胶^[29], 是因为水相的存在对乳液凝胶中的晶体网络结构产生了削弱作用, 导致其强度在一定程度上降低。

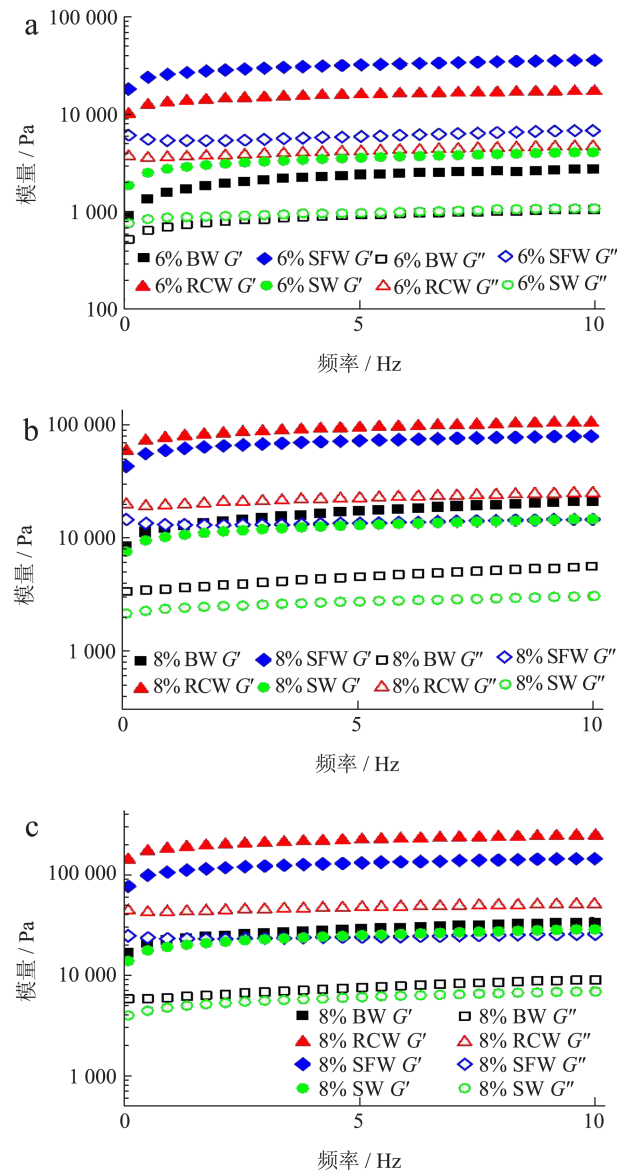


图 3 不同乳液凝胶的频率扫描

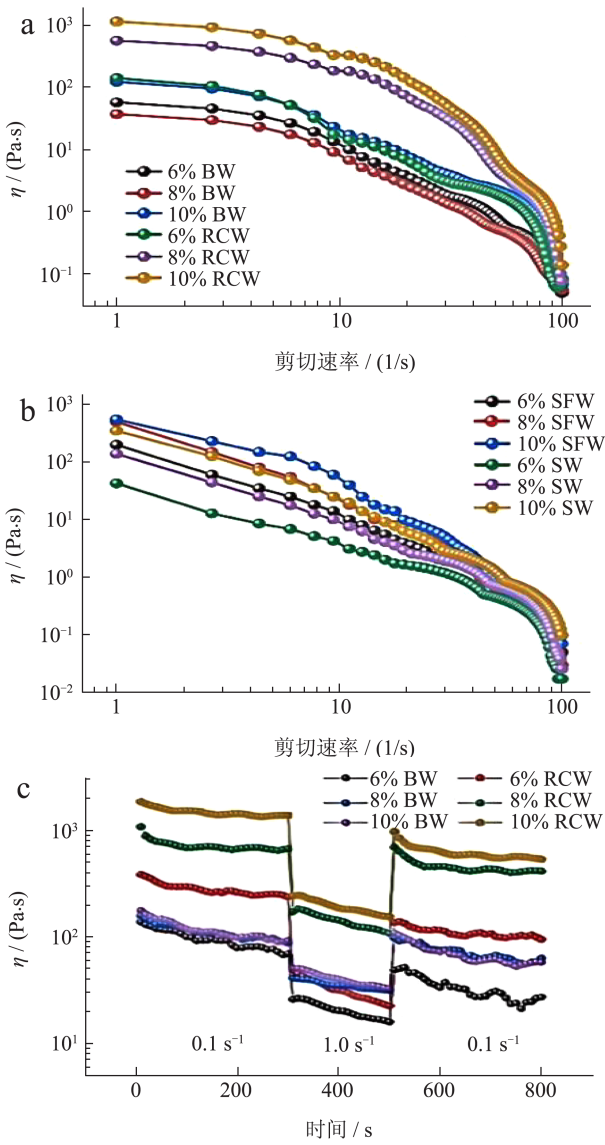
Fig.3 Frequency scanning of different emulsion gels

为了获得更多关于乳液的流变性能, 实验数据采用拟合度较高的幂律模型 ($R^2 \geq 0.95$) 进行描述如表 1 所示。确定总体一致性系数 K 和流动指数 n 。所有乳液的特征都是流动指数 $n < 1.0$, 证实了非牛顿剪切稀化特性, 乳液凝胶经剪切后, 外相的晶体网络被破坏, 导致其粘度和模量下降。

表 1 不同乳液凝胶的幂律方程模型参数
Table 1 Power law equation model parameters of different emulsion gels

样品 (质量分数)	稠度系数 K	幂律指数 n	R^2
6% BW	59.12 ± 0.70^k	0.0557 ± 0.0122^b	0.9924
8% BW	43.85 ± 0.30^l	0.0825 ± 0.0067^a	0.9975
10% BW	126.48 ± 1.58^i	-0.0133 ± 0.0148^d	0.9917
6% RCW	144.87 ± 1.29^e	-0.1303 ± 0.0135^j	0.9956
8% RCW	511.16 ± 6.54^b	-0.1275 ± 0.0192^i	0.9912
10% RCW	$1\,002.45 \pm 12.19^a$	-0.2053 ± 0.0213^k	0.9918
6% SFW	186.79 ± 2.24^f	-0.0923 ± 0.0168^e	0.9922
8% SFW	317.38 ± 2.43^d	-0.1278 ± 0.0115^i	0.9968
10% SFW	339.63 ± 6.48^c	0.0374 ± 0.0204^c	0.9811
6% SW	73.51 ± 0.37^j	-0.0565 ± 0.0066^e	0.9986
8% SW	137.49 ± 1.21^h	-0.1113 ± 0.0128^h	0.9958
10% SW	223.75 ± 3.62^c	-0.0725 ± 0.0217^f	0.9861

注: 同一列中不同小写字母的数字有显著差异 ($P < 0.05$)。



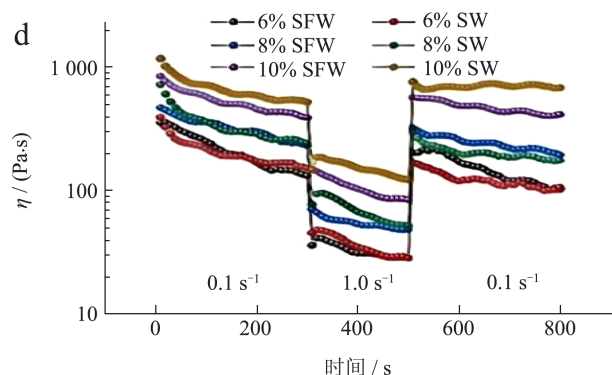


图4 不同乳液凝胶的稳态流动行为和触变性能分析

Fig.4 Analysis of steady-state flow behavior and thixotropic properties of different emulsion gels

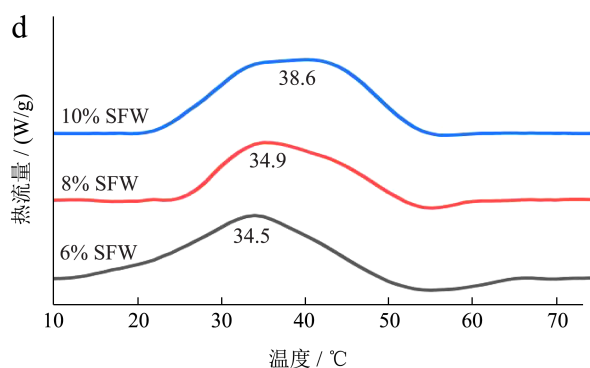
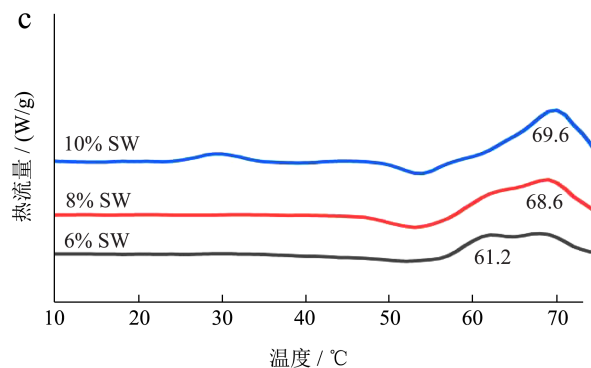
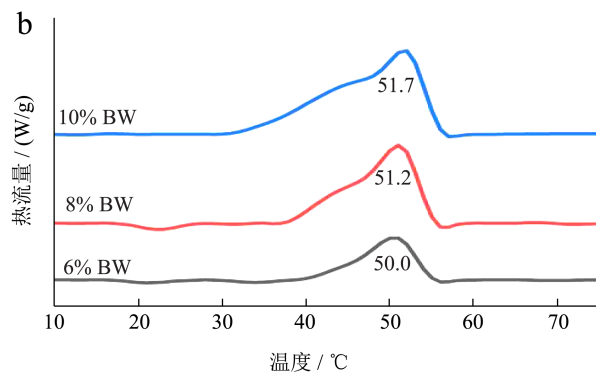
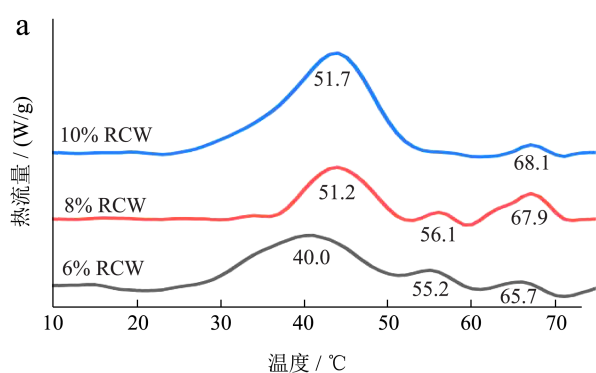
稳态流动行为分析(图4a、4b)中所有蜡基乳液凝胶均表现出典型的剪切变稀行为,即表观粘度随剪切速率增加而降低。这种非牛顿流体特性源于剪切作用下凝胶网络结构的破坏。在相同质量分数下,RCW和SW体系表现出较高的表观粘度,这可能与分子结构中较长的碳链和较强的分子间作用力有关。随着蜡质量分数的增加(6%→10%),各体系的表观粘度均呈现上升趋势,表明形成了更致密的三维网络结构^[30]。触变性能分析(图4c、4d)中触变回复测试反映了材料在剪切破坏后的结构重建能力。实验结果表明:RCW体系表现出最优异的结构恢复能力,10%RCW的回收率达到50%,这与其独特的结晶行为和网络结构有关^[31]。SFW体系展现出稳定的触变性能,回收率维持在约50%左右,SW维持在约80%左右,

能够保持其内部结构,抵抗外部应力,表现出良好的稳定性^[32]。蜡的质量分数对触变性能有显著影响,高浓度样品普遍表现出更好的结构恢复能力^[33]。

2.3 热力学分析

图5和表2展示了不同蜡基乳液凝胶的DSC熔融与结晶曲线特征。随着蜡浓度的上升,四种乳液凝胶样品的熔融和结晶曲线的峰值均向高温侧偏移,同时焓值逐渐增大。这表明浓度的增加提高了乳液凝胶体系的热稳定性,需要更多的热量才能破坏其结构^[34]。这进一步强调了蜡基结晶在乳液凝胶结构稳定性中的关键作用。从放热峰与吸热峰的存在可以看出,乳液凝胶在变化过程中经历了相变,生成了晶体网络结构,进而增强了体系的热稳定性,展现出典型的凝胶特性^[35]。

从DSC熔融和结晶曲线的对比中可以发现,蜡基乳液凝胶的峰呈现出更宽的趋势。这可能是由于水相的存在,水分导致油水界面的有序程度发生改变,进而影响了蜡基乳液凝胶的峰型^[36]。四种乳液凝胶的峰值温度和焓值均有所降低,这表明了水相的影响在一定程度上削弱了乳液凝胶中晶体网络结构的强度^[37]。与其他蜡基乳液凝胶样品相较,SW乳液凝胶样品展现了最高的熔融峰以及同浓度条件下最大的焓值。这一特性表明,SW乳液凝胶需要最高的能量才能破坏其结晶网络结构,从而维持其稳定性。SFW和SW乳液凝胶在结晶过程中展现出了最低的结晶温度,这意味着它们能够在较低的温度条件下迅速形成结晶。这一特性使得蜡基乳液凝胶在特定应用场景下具有独特的优势和应用价值^[38]。



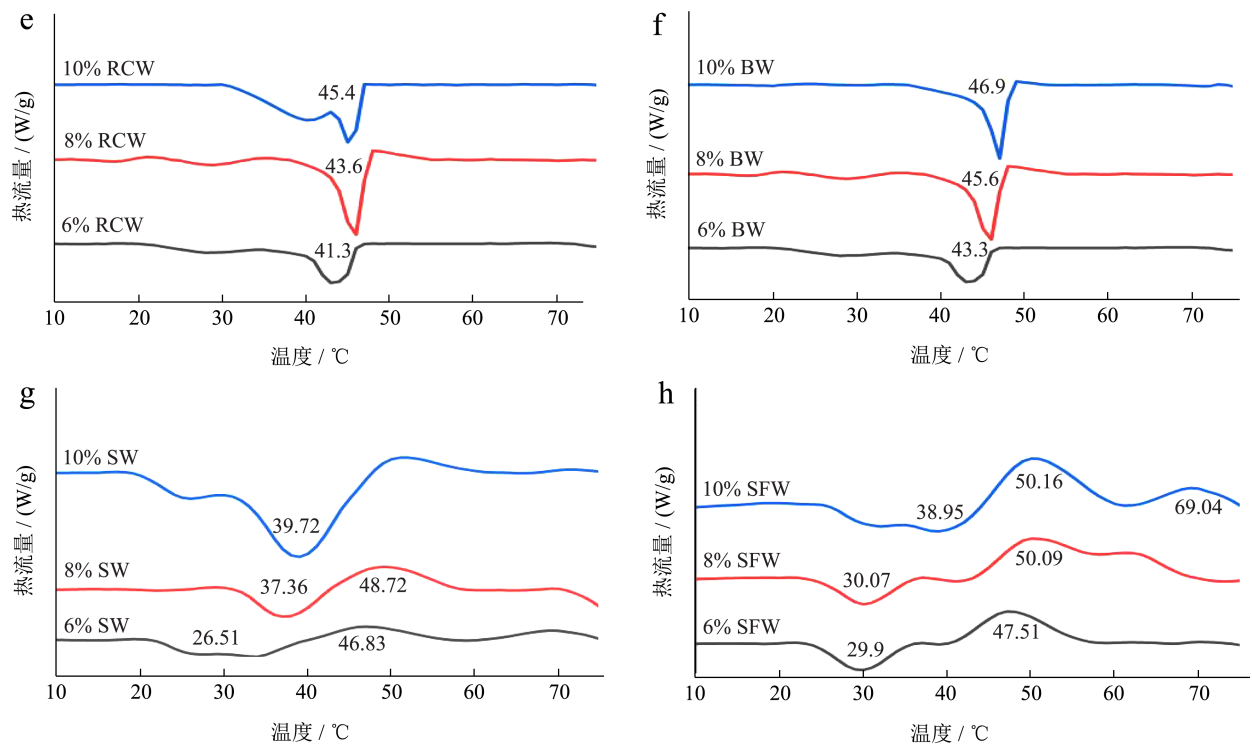


图 5 不同乳液凝胶的熔融曲线和结晶曲线

Fig.5 Melting curves and crystallization curves of different emulsion gels

注：a~d 为熔融曲线；e~h 为结晶曲线。

表 2 不同乳液凝胶的初熔/结晶温度 (T_{on})、峰值温度 (T_p) 和焓值 (ΔH)

Table 2 Initial melting/crystallization temperature (T_{on}), peak temperature (T_p) and enthalpy (ΔH) of different emulsion gels

样品（质量分数）		熔融曲线		结晶曲线	
		$T_p/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
Peak1	6% BW	$50.03 \pm 0.83^{\text{c}}$	$5.02 \pm 0.48^{\text{d}}$	$43.27 \pm 0.68^{\text{c}}$	$2.30 \pm 0.27^{\text{ef}}$
	8% BW	$51.17 \pm 0.15^{\text{d}}$	$7.09 \pm 0.66^{\text{b}}$	$45.60 \pm 0.17^{\text{b}}$	$2.94 \pm 0.96^{\text{cde}}$
	10% BW	$51.73 \pm 0.12^{\text{d}}$	$7.87 \pm 0.41^{\text{a}}$	$46.87 \pm 0.15^{\text{a}}$	$3.78 \pm 0.53^{\text{bc}}$
	6% RCW	$39.97 \pm 0.42^{\text{h}}$	$1.47 \pm 0.15^{\text{fg}}$	$41.27 \pm 0.21^{\text{d}}$	$1.82 \pm 0.26^{\text{ef}}$
	8% RCW	$42.37 \pm 0.23^{\text{g}}$	$3.00 \pm 0.09^{\text{e}}$	$43.60 \pm 0.10^{\text{c}}$	$4.49 \pm 0.24^{\text{ab}}$
	10% RCW	$44.00 \pm 0.30^{\text{f}}$	$3.25 \pm 0.54^{\text{e}}$	$45.40 \pm 0.17^{\text{b}}$	$5.27 \pm 0.82^{\text{a}}$
	6% SFW	$34.47 \pm 0.32^{\text{j}}$	$2.15 \pm 0.61^{\text{f}}$	$29.93 \pm 0.42^{\text{i}}$	$2.20 \pm 0.67^{\text{ef}}$
	8% SFW	$34.93 \pm 0.35^{\text{j}}$	$3.54 \pm 0.31^{\text{e}}$	$30.70 \pm 0.72^{\text{h}}$	$3.54 \pm 0.25^{\text{bcd}}$
	10% SFW	$38.63 \pm 0.42^{\text{j}}$	$5.78 \pm 0.56^{\text{c}}$	$30.87 \pm 0.40^{\text{h}}$	$5.36 \pm 1.35^{\text{a}}$
	6% SW	$61.23 \pm 0.15^{\text{c}}$	$0.80 \pm 0.08^{\text{g}}$	$33.73 \pm 0.15^{\text{g}}$	$1.13 \pm 0.59^{\text{f}}$
	8% SW	$68.60 \pm 0.46^{\text{b}}$	$1.50 \pm 0.11^{\text{fg}}$	$37.27 \pm 0.31^{\text{f}}$	$1.85 \pm 0.43^{\text{fg}}$
	10% SW	$69.60 \pm 0.10^{\text{a}}$	$1.83 \pm 0.35^{\text{f}}$	$39.23 \pm 0.15^{\text{e}}$	$2.52 \pm 0.65^{\text{de}}$
Peak2	6% RCW	$65.37 \pm 0.64^{\text{b}}$	$0.21 \pm 0.02^{\text{b}}$		
	8% RCW	$67.86 \pm 0.06^{\text{a}}$	$0.28 \pm 0.03^{\text{ab}}$		
	10% RCW	$68.13 \pm 0.15^{\text{a}}$	$0.35 \pm 0.10^{\text{a}}$		
	6% BW			$28.10 \pm 0.30^{\text{b}}$	$0.16 \pm 0.04^{\text{b}}$
	8% BW			$28.57 \pm 0.40^{\text{ab}}$	$0.56 \pm 0.21^{\text{a}}$
	10% BW			$29.07 \pm 0.25^{\text{a}}$	$0.60 \pm 0.08^{\text{a}}$

注：同一列中不同小写字母的数值有显著差异 ($P < 0.05$)。

2.4 内部结构的晶型及分子间作用力

内部晶型结构可以通过 XRD 技术进行精确表征, 该技术已被广泛用于研究此类物理现象。如图 6 所示, 所有乳液凝胶样品在 2θ 为 20° 附近均展现出一个由基料油所引起的宽衍射峰。随着蜡浓度的增加, 乳液凝胶的结晶度显著增强, 体系中的结晶单元数量也相应增多。乳液凝胶样品的晶体衍射峰强度增加, 这既是因为晶体数量的增多, 也可能是因为水相含量的相对减少, 从而减弱了对晶体形成的阻碍作用。所有乳液凝胶在广角区域均呈现两个明显的尖锐峰值, 分别为 $d=3.8\text{ \AA}$ 和 $d=4.2\text{ \AA}$ 。这些峰值附近的晶间距是 β' 晶型的特征衍射峰^[39], 表明所有乳液凝胶均表现为 β' 晶型, 只是衍射峰的强度有所不同, 强度、结晶度相对较低。这说明水相的添加主要影响了衍射强度, 而并未改变衍射峰的位置, 进而不影响蜡的堆积方式和晶体结构^[40]。

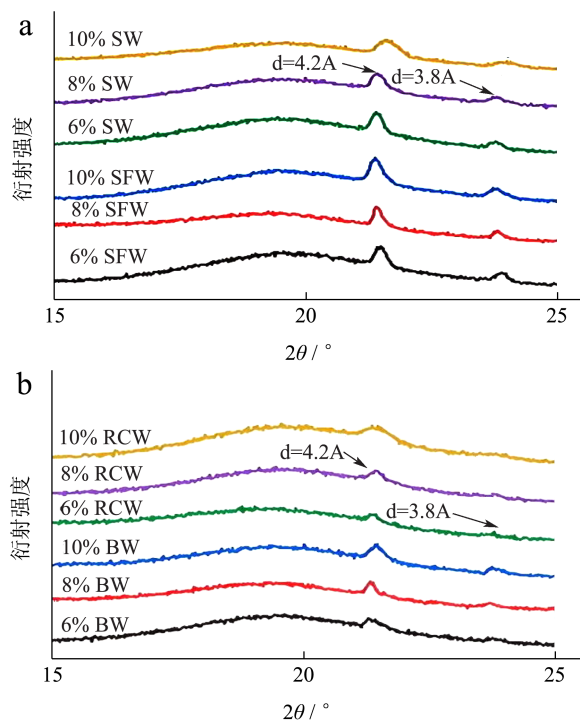


图 6 不同乳液凝胶的 X 射线衍射图谱

Fig.6 X-ray diffraction analysis of different emulsion gels

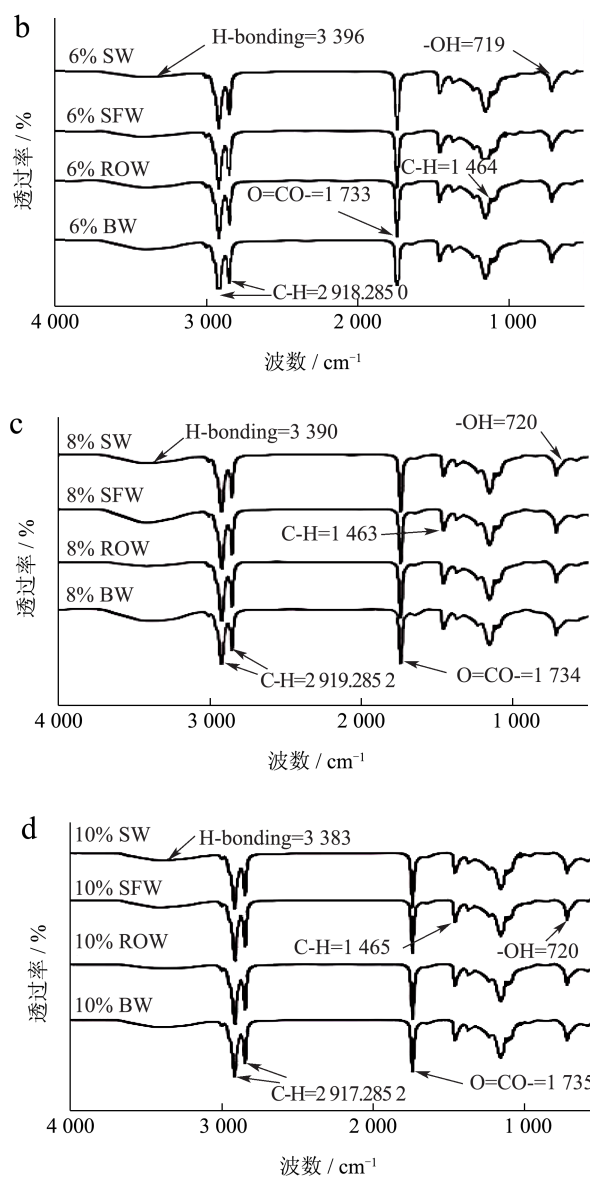
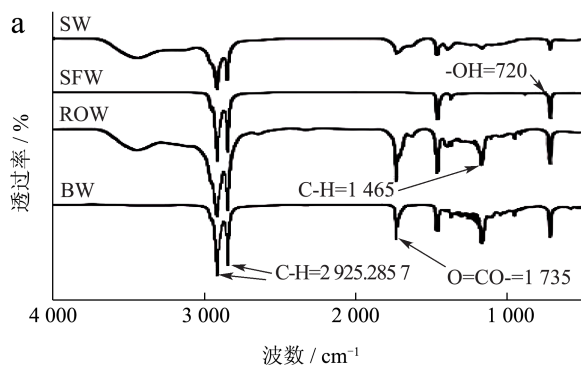


图 7 天然蜡 (a) 和不同乳液凝胶的 FT-IR 图谱 (b、c、d)

Fig.7 FT-IR spectrum of natural wax (a) and different emulsion gels (b, c, d)

为了探究乳液凝胶中分子间相互作用的结构信息, 采用了 FT-IR 测试技术。根据经典化学理论, 氢键的形成通常会导致质子供体 X-H 的伸缩振动频率向低波数方向发生红移, 同时这种红移会显著增强吸收强度。红移的位移量受到多种因素的调控, 包括氢键的强度以及质子供体与受体之间的距离。观察图 7, 在 SW 和 RCW 粉末中, 两种分子在 3400 cm^{-1} 处均展现出与两个羟基相关的弯曲振动峰。然而, 当它们构建成乳液凝胶后, 这一区域的峰位发生了偏移。这种偏移表明, 在该区域内分子间的氢键发生了键合作用^[41], 从而证实了凝胶因子与 TAG 分子之间形成了氢键, 进一步说明了二者之间产生了更为紧密的网络结构, 使得凝胶因子在乳液中更好的分散, 这种结构能够有效

的捕获水分子,有效的降低了油水界面张力^[42],从而提高乳液的粘度和稳定性减少了相分离的可能性。值得注意的是,BW和SFW在相近区域的峰可能是由于水分干扰产生的“假谱带”^[43]。此外,在FT-IR光谱的其他区域,也观察到了一系列蜡分子与油水两相的特征吸收峰。例如,1 463 cm^{-1} 处的峰对应于C-H基团的弯曲振动;1 743 cm^{-1} 处的峰则与蜡分子中的酯基($\text{O}=\text{CO}-$)相关;而1 160 cm^{-1} 和1 031 cm^{-1} 的峰则分别对应于C-O-C和C-O-H的伸缩振动。此外,722 cm^{-1} 的峰代表了羟基(-OH)基团的面外弯曲振动;而2 921 cm^{-1} 及2 852 cm^{-1} 附近的峰则与 CH_3 -和 CH_2 -的伸缩振动相关,它们属于C-H基团的不对称伸缩振动。足以说明凝胶因子与TAG分子分子间氢键的形成使得乳液凝胶晶体结构更为紧密稳定,增强了整体的机械强度对于乳液的加工和应用至关重要,尤其在食品和化妆品领域^[44]。

2.5 微观结构分析

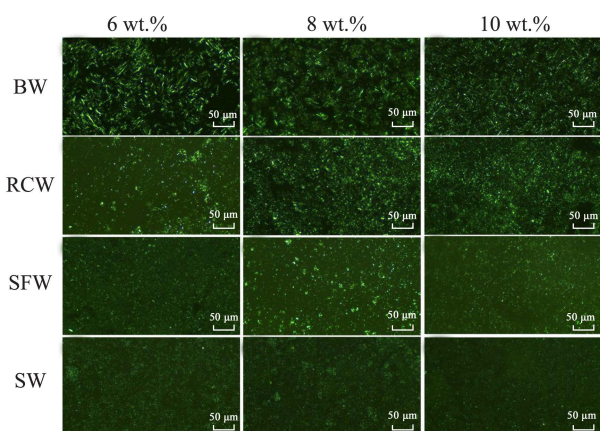


图8 不同乳液凝胶的微观晶体形貌

Fig.8 Crystal morphology of different emulsion gels

乳液凝胶的宏观性能与微观结构之间相互作用密切。借助偏光显微镜(PLM)对乳液凝胶的微观结构进行观测,可以深入剖析微观晶体网络与凝胶容量之间的内在联系。晶体形态和晶体网络反映了晶体的空间分布。如图8所示,随着蜡浓度的不断上升,蜡在乳液中结晶程度的提高形成了更为有序取向的密集网络结构,促进油相和水相之间的相互作用,这种网络结构会影响光在不同传播方向的传播速度,从而使乳液凝胶内部的双折射现象逐渐增强,凝胶中结晶数目逐渐增加。这种变化使得乳液凝胶的网络结构变得更加紧密和稳固。说明蜡浓度的提升对乳液凝胶的稳定性以及其晶体网络结构的完善度产生了显著的增强效果。可以明显观察到乳液凝胶中的蜡晶较小,这一现象的产生,主要是因

为水滴的存在在很大程度上阻碍了蜡晶的生长^[45]。分散的水相在乳液凝胶中起到了关键作用,它影响了蜡在主体相中的结晶行为。水滴的存在增加了蜡分子与蜡晶体之间的平均距离,进而降低了蜡分子的扩散速率,从而影响了蜡的结晶速率。这一现象在由卵磷脂和硬脂酸制备的W/O乳液凝胶中同样得到了验证^[46]。除了影响蜡晶体的生长大小外,乳液凝胶体相中的晶体密度也有所降低。

与BW乳液凝胶呈现出一种典型的长枝晶形态相比,GMS的加入引起了晶体形态的变化蜂蜡晶体及其聚集体呈针状或棒状,这些晶体相互聚集形成一个三维网络,进而将大量的液态油捕获形成一个凝胶状结构,实现连续相液态油的固定化^[47],RCW和SFW乳液凝胶形成了更加细小且致密的针状晶体结构,晶体形态从长枝的针状朝着细长整齐的针状和纤维状发展。SW与GMS混合后的乳液凝胶样品晶体形态主要为球形簇状晶体,少数为长度较短的针状结构。GMS的增加的晶体网络的生长,导致脂质晶体无法生长到类似的数量级^[48],同时晶体聚集体变小,网络结构变清晰。乳液凝胶中针状晶体与树枝状晶体被认为是形成凝胶的理想晶体,这是由于针状晶体较大的表面积使得凝胶剂能够更好的跟液体油相互作用。

Pan等^[49]的研究表明,较小的晶体形成更紧密的三维网络。Li等^[50]提出,在蜡基乳液凝胶的制备过程中,接近或达到凝胶点时,蜡晶体析出量的增加会导致蜡质间相互堆积,进而形成三维网络结构。这一结构不仅将分散的液滴有效包裹其中,还通过液滴的捕获作用促进蜡晶体的进一步紧密排列,从而提升整个网络的强度。因此,从这个视角出发,蜡成分显然是影响水包油(W/O)乳液凝胶结构及强度的关键因素。在假设蜡晶体对油水界面无显著影响的情况下,蜡晶体数量的增加将增强乳液凝胶网络结构的强度,有助于提高乳液凝胶的稳定性。结合已有研究,这一现象表明蜡晶体的堆积和排列方式对凝胶网络的宏观性能具有决定性影响。

天然蜡作为极具疏水性的混合物,却因界面结晶与晶体网络的特殊结构,展现出不容忽视的乳化特性。据Gao等^[51]的研究,这种特性不仅赋予其出色的抗碰撞与聚结稳定性,更显著提升了其整体性能。其稳定性得以维持的关键在于其捕获液滴的能力。图9为乳液凝胶显微镜观察结构放大倍数为200倍。所有乳液凝胶的微观结构为小液滴被分散相包围的乳液类型结构,当蜡浓度逐渐增加的时候,小液滴的直径从大到小,液滴间的结构从疏松到致密,液滴排列状态从杂乱无章到紧密均一。

表 3 不同乳液凝胶的平均粒径
Table 3 Average particle size of different emulsion gels

样品 (质量分数)	BW			RCW		
	6%	8%	10%	6%	8%	10%
平均粒径/ μm	$6.70 \pm 0.24^{\text{b}}$	$6.02 \pm 0.28^{\text{cd}}$	$5.60 \pm 0.23^{\text{d}}$	$7.45 \pm 0.40^{\text{a}}$	$6.42 \pm 0.35^{\text{bc}}$	$5.52 \pm 0.33^{\text{d}}$
样品 (质量分数)	SFW			SW		
	6%	8%	10%	6%	8%	10%
平均粒径/ μm	$7.12 \pm 0.38^{\text{ab}}$	$6.25 \pm 0.30^{\text{c}}$	$5.85 \pm 0.28^{\text{d}}$	$7.12 \pm 0.38^{\text{ab}}$	$6.25 \pm 0.30^{\text{c}}$	$5.85 \pm 0.28^{\text{d}}$

注: 同一行中不同小写字母的数字有显著差异 ($P<0.05$)。

一般来说, 较小的晶体具有更大的比表面, 其对于其体积, 表面能更高, 况且小颗粒晶体在乳液中的流动阻力相对较小, 扩散速率更快, 减少了油相和水相的两相分离的可能性, 这使得小颗粒在界面处的吸附能量更为显著, 从而更容易吸附到界面处, 因此蜡晶体越小, 越容易吸附在界面处。形状也影响了它们在界面处的可能性, 与其他形状的晶体相比, 球形晶体由于其润湿性而更有可能出现在界面处^[52]。乳化剂可能通过改善蜡晶体的润湿行为或界面处的异相成核来促进界面结晶。值得一提的是, 所有乳液凝胶界面处均发生结晶, 这一特性进一步强化了其稳定性。SW 倾向于在界面处结晶, 而尺寸较小的蜂蜡也在界面处明显结晶。界面吸附颗粒的直径应远小于液滴尺寸, 以实现有效的包覆, Liu 等^[53]的研究证明了这一点。

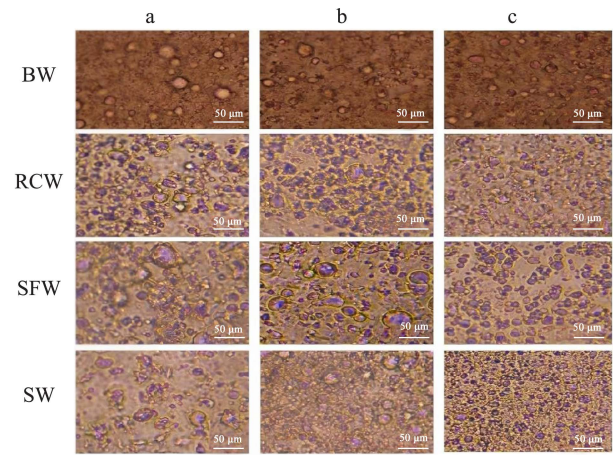


图 9 不同乳液凝胶的微观形貌

Fig.9 The micromorphology of different emulsion gels

水滴尺寸是评价乳液凝胶流变性能和稳定性的重要指标^[54]。随着蜡浓度比例的增加, 蜡基乳液凝胶的平均粒径尺寸呈现出不断减小的趋势, 这可能因为更高浓度蜡类促进了乳液的相互作用和稳定性。特别是 6 wt.% 及 8 wt.% 浓度的 RCW 显示了较小的粒径, 这表明此蜡在乳液中具有良好的分散性和兼容性^[55]。相对而言, SW 的平均粒径相对较大, 说明其在乳液中可能不如 RCW 有效。这一变化清晰地表明, 蜡浓度

的提升对乳液凝胶的粒径分布有着明显的调控作用, 导致粒径逐渐变小。不同乳液凝胶均展现出相似的较小乳液粒径 ($<11\ \mu\text{m}$) 如表 3 所示, 这可能是因为制备过程中, 乳液在加蜡前都经过了相同的均质化处理, 同时 GMS 分子在没有蜡分子干扰的情况下, 能更有效地吸附在界面处, 进而形成更细小的液滴。

3 结论

本研究系统地研究了不同种类天然蜡制备的 W/O 型乳液凝胶的晶体网络和理化性质, 可以发现添加 GMS 后, RCW 和 SFW 乳液凝胶呈现出乳白色, 质地均匀、光滑且细腻, 均表现出良好的塑形效果。进一步的研究表明, GMS 的加入显著增强了乳液凝胶的结构稳定性。流变学测试显示, 随着 GMS 的加入, 乳液凝胶的表观粘度提升, 凝胶能力得到加强, 触变性能实验也证实了其一定的回收率。通过 DSC 分析, 发现乳液凝胶的热稳定性与其蜡基结晶网络的强度密切相关, 而分散相的存在会对峰型产生影响。XRD 结果则显示, 乳液凝胶中的蜡晶型保持一致, 但水相的存在降低了蜡的结晶度。从 FT-IR 分析可以明确的看出乳液凝胶的稳定性与氢键的形成无关。利用 PLM 观察微观结构, 发现分散的水滴有效阻碍了蜡晶体的生长, 使得乳液凝胶中的蜡晶尺寸更小。随着蜡浓度的提升, 乳液凝胶的稳定性及其晶体网络结构的完善度均得到显著增强、蜡晶更为细小, 其对抗机械力的稳定性显著提高, 在完全或部分替代食品中固体脂肪方面的潜力, W/O 乳液凝胶作为新型专用油脂, 也提供了一种改善食品营养与理化状况的可能性。

参考文献

[1] DASSANAYAKE L S K, KODALI D R, UENO S, et al. Physical properties of rice bran wax in bulk and organogels [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2009, 86: 1163-1173.
[2] ROCHA J C B, LOPES J D, MASCARENHAS M C N, et al. Thermal and rheological properties of organogels formed by

- sugarcane or candelilla wax in soybean oil [J]. Food Research International, 2013, 50(1): 318-323.
- [3] WIESER H. Chemistry of gluten proteins [J]. Food Microbiology, 2007, 24(2): 115-119.
- [4] PATEL A R, RAJARETHINEM P S, GREDOWSKA A, et al. Edible applications of shellac oleogels: spreads, chocolate paste and cakes [J]. Food & Function, 2014, 5(4): 645-652.
- [5] TORO-VAZQUEZ J F, MAURICIO-PÉREZ R, GONZÁLEZ-CHÁVEZ M M, et al. Physical properties of organogels and water in oil emulsions structured by mixtures of candelilla wax and monoglycerides [J]. Food Research International, 2013, 54(2): 1360-1368.
- [6] MARTINI S, CARELLI A A, LEE J. Effect of the addition of waxes on the crystallization behavior of anhydrous milk fat [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2008, 85: 1097-1104.
- [7] BORRIELLO A, MASI P, CAVELLA S. Novel pumpkin seed oil-based oleogels: development and physical characterization [J]. LWT, 2021, 152: 112-165.
- [8] 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): 170-193.
- [9] CHATTERJEE R, CHANDA J, BASAK S, et al. Influence of simulated ambience on melt crystallization of isotactic polypropylene towards developing warp-free 3D printing [J]. Progress in Additive Manufacturing, 2025, 167: 1-12.
- [10] LI A, GONG T, HOU Y, et al. Alginate-stabilized thixotropic emulsion gels and their applications in fabrication of low-fat mayonnaise alternatives [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 146: 821-831.
- [11] ZHU Q, GAO J, HAN L, 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.
- [12] JANNASCH A, WANG Y J. Comparison of pasting and rheological properties of rice flours and cross-linked waxy rice starches using the rapid visco analyser and dynamic rheometer [J]. Journal of Cereal Science, 2025, 123: 104-155.
- [13] SIDDIQUI A A, AHMAD S, AQEEL M. On scattering of a material over the ostwald-de waele fluid bed [J]. The European Physical Journal Plus, 2016, 131(12): 440.
- [14] OLIVEIRA A S, COLAÇO R, SERRO A P. Hydrogels based on poly (vinyl alcohol) for cartilage substitution [J]. Annals of Medicine, 2021, 53(sup1): S27-S27.
- [15] MARTINS A J, SILVA P, MACIEL F, et al. Hybrid gels: influence of oleogel/hydrogel ratio on rheological and textural properties [J]. Food Research International, 2019, 116: 1298-1305.
- [16] GUO S, SONG M, GAO X, et al. Assembly pattern of multicomponent supramolecular oleogel composed of ceramide and lecithin in sunflower oil: self-assembly or self-sorting? [J]. Food & Function, 2020, 11(9): 7651-7660.
- [17] 刘玫君, 乔蕾蕾, 杨敏. 酪蛋白-海藻酸钠基乳液凝胶性质及其在姜黄素负载中的应用[J]. 食品科学技术学报, 2024, 42(2): 58-74.
- [18] KHARAT M, ZHANG G, MCCLEMENTS J D. Stability of curcumin in oil-in-water emulsions: impact of emulsifier type and concentration on chemical degradation [J]. Food Research International, 2018, 111: 178-186.
- [19] YAMEI W, HUAN X, SHENGJUN C, et al. Characterization of the aggregation behavior of sea bass (*Lateolabrax japonicus*) myofibrillar proteins mediated by different ionic strengths: protein structures, gel properties, and emulsion stabilities [J]. LWT, 2023, 189: 115483.
- [20] 王然. EGCG对淀粉基乳液凝胶性质的影响[J]. 农业工程学报, 2024, 40(4): 329-336.
- [21] ROUSSEAU D, HODGE S M, NICKERSON M T, et al. Regulating the $\beta' \rightarrow \beta$ polymorphic transition in food fats [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2005, 82(1): 7-12.
- [22] ELIK A, YANIK D K, GÖĞÜŞ F. A comparative study of encapsulation of carotenoid enriched-flaxseed oil and flaxseed oil by spray freeze-drying and spray drying techniques [J]. LWT, 2021, 143: 111153.
- [23] PAN X, CHEN X, NIU H, et al. Large and small amplitude oscillatory shear techniques evaluate the nonlinear rheological properties of *Ficus pumila* polysaccharide-wheat starch gel [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 270: 132352.
- [24] HUANG Y, SONG Z, YOU Y, et al. Templating effect of monoglycerides in controlling the spatial distribution of solid fat crystals within double emulsions [J]. Food Chemistry, 2025, 472: 142941.
- [25] ERIC D. Stabilising emulsion-based colloidal structures with mixed food ingredients [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2013, 93(4): 710-721.
- [26] CHANG S, WANG B, LIU Y, et al. Radiation-assisted preparation of highly conductive, transparent and self-healing hydrogels with triple-network structure [J]. Polymer, 2020, 188: 122156.
- [27] LAIA O M, GHAZALIA H M, CHO F, et al. Physical and textural properties of an experimental table margarine prepared from lipase-catalysed transesterified palm stearin: palm kernel olein mixture during storage [J]. Food Chemistry, 2000, 71(2): 173-179.
- [28] FISSORE E N, ROJAS A M, GERSCHENSON L N, et al. Butternut and beetroot pectins: characterization and functional properties [J]. Food Hydrocolloids, 2013, 31(2): 172-182.
- [29] 崔颂, 张月, 刘超然, 等. 羧甲基纳米纤维素稳定的低油相Pickering乳液凝胶的制备及性质分析[J]. 食品工业科技, 2023, 44(10): 70-77.
- [30] ALAEDDINI B, KOOCHEKI A, MOHAMMADZADEH MILANI J, et al. Steady and dynamic shear rheological behavior of semi dilute *Alyssum homolocarpum* seed gum solutions: influence of concentration, temperature and heating-cooling rate [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, 98(7): 2713-2720.
- [31] SIMIN Z, XUN W. Inorganic subnanometer nanowire-based organogels: trends, challenges, and opportunities [J]. ACS Nano, 2022, 17(1): 20-26.
- [32] BASCUAS S, HERNANDO I, MORAGA G, et al. Structure and

- stability of edible oleogels prepared with different unsaturated oils and hydrocolloids [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2020, 55(4): 1458-1467.
- [33] DAVIDOVICH-PINHAS M, BARBUT S, MARANGONI A. The gelation of oil using ethyl cellulose [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 11(7): 869-878.
- [34] KAIYUE C, XI Y, CHENGCHENG G, et al. Effects of different vegetable oils and ultrasonicated quinoa protein nanoparticles on the rheological properties of Pickering emulsion and freeze-thaw stability of emulsion gels [J]. *Journal of Cereal Science*, 2021, 102: 103359.
- [35] ZHENG R, CHEN Y, WANG Y, et al. Microstructure and physical properties of novel bigel-based foamed emulsions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 134: 108097.
- [36] YANG J, ZHENG H, MO Y, et al. Structural characterization of hydrogel-oleogel biphasic systems as affected by oleogelators [J]. *Food Research International*, 2022, 158: 111536.
- [37] MARTINS A J, GUIMARAES A, FUCIÑOS P, et al. Food-grade bigels: evaluation of hydrogel: oleogel ratio and gelator concentration on their physicochemical properties [J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 143: 108893.
- [38] HABIBI A, KASAPIS S, TRUONG T. Effect of hydrogel particle size embedded into oleogels on the physico-functional properties of hydrogel-in-oleogel (bigels) [J]. *LWT*, 2022, 163: 113501.
- [39] ZHENG H, MAO L, CUI M, et al. Development of food-grade bigels based on κ -carrageenan hydrogel and monoglyceride oleogels as carriers for β -carotene: roles of oleogel fraction [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 10(5): 105-855.
- [40] BOLLOM M A, CLARK S, ACEVEDO N C. Development and characterization of a novel soy lecithin-stearic acid and whey protein concentrate bigel system for potential edible applications [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 101: 105570.
- [41] 常建华,董绮功.波谱原理及解析(第二版)[M].北京:科学出版社,2005.
- [42] BURGAIN J, SCHER J, PETIT J, et al. Links between particle surface hardening and rehydration impairment during micellar casein powder storage [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 61: 277-285.
- [43] LIU L, PAN Y, BHUSHAN B, et al. Mechanochemical robust, magnetic-driven, superhydrophobic 3D porous materials for contaminated oil recovery [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 538: 25-33.
- [44] SHENGNAN W, HEKAI Z, DANNI Q, et al. Destruction of hydrogen bonding and electrostatic interaction in soy hull polysaccharide: effect on emulsion stability [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 124(PB): 107304.
- [45] 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.
- [46] 杨国龙,徐倩,胡培泓,等.蜂蜡基油凝胶中的晶型及结晶聚集体的结构层次[J].*中国油脂*,2023,48(2):13-16.
- [47] SHAKEEL A, FAROOQ U, GABRIELE D, et al. Bigels and multi-component organogels: an overview from rheological perspective [J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 111: 106190.
- [48] GHOSH S, ROUSSEAU D. Fat crystals and water-in-oil emulsion stability [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2011, 16(5): 421-431.
- [49] PAN J, TANG L, DONG Q, 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.
- [50] LI Q, ZHAO Z. Formation of lactoferrin/sodium caseinate complexes and their adsorption behaviour at the air/water interface [J]. *Food Chemistry*, 2017, 232: 697-703.
- [51] GAO Y, LEI Y, WU Y, et al. Beeswax: a potential self-emulsifying agent for the construction of thermal-sensitive food W/O emulsion [J]. *Food Chemistry*, 2021, 349: 129-203.
- [52] HONG X, ZHAO Q, CHEN J, et al. Fabrication and characterization of oleogels and temperature-responsive water-in-oil emulsions based on candelilla (*Euphorbia cerifera*) wax [J]. *Food Chemistry*, 2022, 397: 133677.
- [53] LIU C, ZHENG Z, SHI Y, et al. Development of low-oil emulsion gel by solidifying oil droplets: roles of internal beeswax concentration [J]. *Food Chemistry*, 2021, 345: 128811.
- [54] XIA T, WEI Z, XUE C. Impact of composite gelators on physicochemical properties of oleogels and astaxanthin delivery of oleogel-based nanoemulsions [J]. *LWT*, 2022, 153: 112454.
- [55] DONG Y, WEI Z, WANG Y, et al. Oleogel-based Pickering emulsions stabilized by ovotransferrin-carboxymethyl chitosan nanoparticles for delivery of curcumin [J]. *LWT*, 2022, 157: 113121.