

# 双凝胶在食品领域：从组成到应用

张倩<sup>1</sup>, 蒋玲<sup>1</sup>, 王启明<sup>1</sup>, 雷小娟<sup>1,2</sup>, 明建<sup>1,2,\*</sup>

(1.西南大学食品科学学院, 重庆 400715; 2.川渝共建特色食品重庆市重点实验室, 重庆 400715)

**摘要:** 双凝胶是油凝胶和水凝胶在一定温度下剪切混合制成的双相体系。作为一种两性半固体制剂, 双凝胶具有良好的稳定性、包埋特性、加工特性等, 引起了人们的广泛关注。双凝胶在替代传统固体脂肪, 提高复合食品的营养价值以及递送生物活性物质方面有巨大的潜力。本文综述了双凝胶的组成及合成方法, 并梳理了双凝胶的种类, 总结了双凝胶在食品领域的主要应用进展, 并展望其发展前景, 以期双凝胶在食品领域的进一步研究和应用提供一定的指导。

**关键词:** 双凝胶; 油凝胶剂; 水凝胶剂; 生物活性物质递送; 3D打印食品

## Bigels in Food Field: from Composition to Application

ZHANG Qian<sup>1</sup>, JIANG Ling<sup>1</sup>, WANG Qiming<sup>1</sup>, LEI Xiaojuan<sup>1,2</sup>, MING Jian<sup>1,2,\*</sup>

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Chongqing Key Laboratory of Speciality Food Co-Built by Sichuan and Chongqing, Chongqing 400715, China)

**Abstract:** Bigels are two-phase systems made up of oleogel and hydrogel sheared and mixed at a certain temperature. As amphiphilic semi-solid formulations, bigels have attracted wide attention due to their good stability, encapsulation characteristics and processing characteristics. Bigels have great potential in replacing traditional solid fats, improving the nutritional value of composite foods, and delivering bioactive substances. This article reviews the composition, synthesis methods and types of bigels, summarizes the significant progress in the application of bigels in the food field, and give an outlook on future prospects. It is our hope that this review will provide some guidance for further research and application of bigels in the food field.

**Keywords:** bigel; organogelator; hydrogel; bioactive substances delivery; 3D printed food

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230704-030

中图分类号: TS201.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2024) 06-0277-08

引文格式:

张倩, 蒋玲, 王启明, 等. 双凝胶在食品领域: 从组成到应用[J]. 食品科学, 2024, 45(6): 277-284. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230704-030. <http://www.spkx.net.cn>

ZHANG Qian, JIANG Ling, WANG Qiming, et al. Bigels in food field: from composition to application[J]. Food Science, 2024, 45(6): 277-284. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230704-030. <http://www.spkx.net.cn>

凝胶是一种弹性半固体, 溶胶或溶液中的胶体粒子或高分子在一定条件下相互连接形成三维网状结构, 从而捕获溶剂, 并限制溶剂的流动, 在食品中凝胶广泛应用于果冻、糖果、酸奶等产品中。油凝胶是凝胶剂在一定条件下通过自组装或结晶包裹液体油形成的三维网络结构<sup>[1-2]</sup>。基于油凝胶的结构特性可以用于负载和递送亲脂性生物活性物质。此外, 油凝胶具有与固体脂肪相似

的理化性质和低含量的饱和脂肪酸, 还能保留液体油的特性, 因此被视为一种可靠的固体脂肪替代品。但是油凝胶中油含量占比高达90%, 容易导致脂肪摄入过多<sup>[3]</sup>。水凝胶通常通过亲水性凝胶剂形成立体网络结构, 从而固定水相<sup>[4]</sup>。水凝胶具有良好的水合作用, 可用于递送亲水性生物活性物质, 此外具有良好的铺展性且易于清洁。但是水凝胶的皮肤渗透性较差, 所以在递送疏水性

收稿日期: 2023-07-04

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (32272308)

第一作者简介: 张倩 (2000—) (ORCID: 0009-0003-1178-8120), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品化学与营养学。

E-mail: zhangqian\_10240@163.com

\*通信作者简介: 明建 (1972—) (ORCID: 0000-0001-6133-0335), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品化学与营养学。

E-mail: mingjian1972@163.com

物质时效果较差<sup>[5]</sup>。且由于水凝胶难以模仿食品的质地，故难以直接用于食品<sup>[6]</sup>。

双凝胶是油凝胶和水凝胶在一定温度下剪切混合制成的双相体系。双凝胶同时具有油凝胶和水凝胶的优点，可同时递送亲水性和亲脂性物质<sup>[7]</sup>，具有良好的保湿效果<sup>[8]</sup>，在室温条件下的稳定性更好<sup>[9]</sup>。调节每个相的结构以及各相的比例可以改善双凝胶的特性。良好的结构特性以及流变学特性使得双凝胶在食品领域具有良好的应用前景，在递送生物活性物质以及替代固体脂肪等方面有巨大的潜力<sup>[10]</sup>。本文综述双凝胶的组成及制备方法，总结双凝胶在食品领域的主要应用进展，并对双凝胶的发展前景进行展望。

## 1 双凝胶组成

### 1.1 油凝胶

#### 1.1.1 油凝胶剂

油凝胶剂可分为低分子质量凝胶剂和高分子质量凝胶剂，较低浓度的油凝胶剂可诱导形成油凝胶，表1为用于双凝胶合成的部分油凝胶制备方法。低分子质量凝胶剂主要通过直接升温加热由结晶或自组装两种方式诱导形成凝胶。可食用生物蜡、卵磷脂<sup>[11]</sup>、单甘酯<sup>[12]</sup>、脂肪醇等油凝胶剂通过粒子结晶然后聚结形成三维网络结构，从而包裹液体油形成凝胶。其中生物蜡是一类从植物或动物中提取的混合物质，通常由脂肪醇、蜡酯、游离脂肪酸以及其他碳氢化合物组成。生物蜡是目前食品领域中双凝胶研究最多的油凝胶剂，主要包括米糠蜡<sup>[13]</sup>、蜂蜡<sup>[14]</sup>、小烛树蜡<sup>[15]</sup>等。而自组装形成的油凝胶主要是通过油凝胶剂在油相中自组装，然后纤维生长、螺旋扭曲形成纤维状网络结构，从而捕获液体油形成凝胶，主要包括山梨糖醇酐单硬脂酸酯（sorbitan monostearate, Span-60）<sup>[16]</sup>和脱水山梨醇单棕榈酸酯（sorbitol monopalmitate dehydrate, Span-40）<sup>[17]</sup>。高分子油凝胶剂中只有乙基纤维素可以直接形成聚合物网络制备油凝胶。Ghiasi等<sup>[3]</sup>利用乙基纤维素为油凝胶剂制备双凝胶，流变学研究表明形成的双凝胶具有更好的稳定性，可能是由于含高分子油凝胶的黏弹性更好。

#### 1.1.2 油相

油相是油凝胶中的重要组成部分，占油凝胶质量的90%甚至更高。在油凝胶的内部，凝胶剂和凝胶剂、凝胶剂和油相相互作用共同构建形成了复杂的三维网络结构。用于双凝胶制备的油相主要是植物性油脂，包括大豆油<sup>[18]</sup>、玉米油<sup>[12]</sup>、芝麻油<sup>[16]</sup>、橄榄油<sup>[19]</sup>、向日葵油<sup>[3]</sup>等。植物性油脂富含多不饱和脂肪酸及多种微量活性物质，对人体有较多益处。此外，因为鱼油<sup>[20]</sup>富含 $\omega$ -3脂肪酸等多不饱和脂肪酸，具有良好的营养功能，也可以作为油相用于双凝胶的合成。

表1 用于双凝胶合成的油凝胶制备

Table 1 Oleogels used for bigel synthesis

油凝胶剂	油凝胶剂质量分数/%	油相	合成方法	参考文献
硬脂醇	12	米糠油		[21]
硬脂酸	1	芝麻油和大豆油		[22]
	20	米糠油		[23]
单甘酯	8	玉米油	结晶法	[12]
	10	玉米油		[24]
	15	橄榄油		[19]
米糠蜡	10	大豆油		[18]
蜂蜡	20	葡萄籽油		[14]
小烛树蜡	7	芝麻油		[15]
Span-40	9	向日葵油	自组装	[25]
	18	向日葵油		[17]
Span-60	15	芝麻油		[26]
	15	芝麻油		[16]
乙基纤维素	10	向日葵油	聚合物网络	[3]

### 1.2 水凝胶

亲水性高分子聚合物通过氢键、范德华力以及共价键等形成三维网络结构，限制水的移动，从而形成水凝胶。水凝胶的制备方法可分为物理交联和化学交联两大类<sup>[27]</sup>。其中物理交联的水凝胶通过物理缠绕或者物理相互作用形成，包括pH值诱导、热诱导、冷诱导、盐离子诱导等。化学交联通过共价交联形成结构稳定的水凝胶，但是用于化学交联的交联剂大多不具备生物相容性，限制了这类水凝胶在食品领域的应用。用于制备水凝胶的凝胶剂包括合成聚合物和天然聚合物，表2为用于双凝胶合成的部分水凝胶制备方法。但是合成聚合物水凝胶剂具有一定的细胞毒性和生物不安全性，对人体可能产生有害作用，且可调性较差<sup>[11]</sup>，所以在食品级双凝胶中应用较少。而天然聚合物水凝胶主要分为蛋白质和多糖两大类。蛋白质类具有良好的生物相容性，且不同来源蛋白质的结构以及理化性质有较大差异。应用于双凝胶中的蛋白质类水凝胶剂主要有乳清蛋白<sup>[1]</sup>、明胶<sup>[12]</sup>、胶原蛋白<sup>[28]</sup>等。其中明胶是胶原蛋白部分水解的产物，具有良好的黏附性，被广泛用于双凝胶的制备。Cho等<sup>[29]</sup>用明胶作为水凝胶剂制备出的油凝胶在贮存6个月后仍拥有良好的冻融稳定性和氧化稳定性，且与单独的水凝胶和油凝胶相比具有更好的结构和机械性能。

多糖的组成和结构与人体的细胞外基质类似，具有良好的生物相容性。多糖是自然界中天然存在的生物聚合物，容易获得且成本较低，是一种良好的水凝胶剂。多糖类水凝胶剂主要分为海藻多糖类、动物多糖类、植物多糖类以及微生物多糖类。海藻多糖是从海洋藻类中提取出来的天然多糖，种类丰富、结构多样且具有良好的可降解性，主要有琼脂<sup>[21]</sup>、卡拉胶<sup>[10]</sup>、海藻酸盐<sup>[30]</sup>等，其广泛应用于水凝胶的制备。此外还有动物多糖如

壳聚糖, 植物多糖如淀粉、罗望子胶以及微生物多糖如黄原胶、结冷胶等可作为水凝胶剂, 用于双凝胶的制备。

表2 用于双凝胶合成的水凝胶制备  
Table 2 Preparation methods for hydrogels used for bigel synthesis

水凝胶剂	质量分数/%	制备方法	参考文献
<b>蛋白质基水凝胶</b>			
	20	冷诱导 (20 °C)	[16,22]
明胶	2.5	热诱导 (80 °C)	[12]
	7	热诱导 (50 °C)	[18]
乳清蛋白	15、25	冷诱导 (25 °C)	[1]
	2	热诱导 (50 °C)	[7]
胶原蛋白	40、60	热诱导 (85 °C)	[31]
<b>多糖基水凝胶</b>			
$\kappa$ -卡拉胶	0.75	热诱导 (80 °C)	[10]
	1.5	热诱导 (85 °C)	[32]
海藻酸钠	1	冷诱导 (25 °C)	[24]
	2	冷诱导 (25 °C)	[14]
琼脂	1	热诱导 (90 °C)	[21]
壳聚糖	1	pH值诱导	[33]
小麦淀粉	10	热诱导 (85 °C)	[3]
马铃薯淀粉	8	热诱导 (85 °C)	[34]
罗望子胶	10	热诱导 (60 °C)	[23]
瓜尔胶	1	热诱导 (70 °C)	[15,26]
黄原胶	0.75	热诱导 (70 °C)	[17]
结冷胶	1	热诱导 (80 °C)	[35]
	0.3	热诱导 (85 °C)	[36]

## 2 双凝胶合成方法

双凝胶的合成包括单独制备油凝胶、水凝胶及两者的混合(图1)。单独制备油凝胶及水凝胶时, 凝胶剂的种类<sup>[10]</sup>、添加量<sup>[37]</sup>以及组成<sup>[38]</sup>可以影响双凝胶的结构及其理化性质。而油凝胶和水凝胶混合制备双凝胶时, 两者的比例、混合温度、混合速率以及储存条件等也会影响双凝胶的特性<sup>[39]</sup>。其中混合温度是双凝胶合成的一个重要参数, 根据混合温度, 双凝胶合成可以分为冷乳化法和热乳化法。

### 2.1 冷乳化法

分别制备油凝胶和水凝胶完成后, 在室温(25 °C)采用600~1 200 r/min剪切速率直接混合两者合成双凝胶系统<sup>[20,37,40]</sup>。以敏感或热稳定性较差的原料制备双凝胶时, 采取冷乳化法能有效维持其结构以及性质的稳定性。但是两相在乳化前就已经完成凝胶化过程, 因此容易阻碍体系形成连续凝胶。

### 2.2 热乳化法

油凝胶和水凝胶在高温条件下(一般为70 °C及以上)快速搅拌使两相热熔乳化, 随后冷却形成双凝胶系统<sup>[13,19,22]</sup>。但是在较高混合温度下, 可能需要加入乳化剂稳定油相和水相的混合物<sup>[19]</sup>。由于熔化后两相都是液体, 形成的双凝胶系统更均匀且合成速度更快。Samui等<sup>[41]</sup>基于热乳化法, 在单硬脂酸甘油酯油凝胶和明胶水凝胶

中分别添加卵磷脂和甘油作为表面活性剂和辅助表面活性剂, 制备了新型原位双凝胶体系。

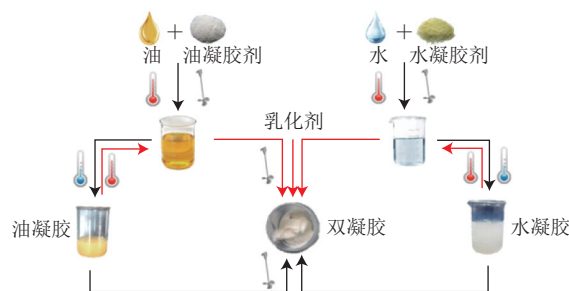


图1 合成双凝胶的不同途径<sup>[42]</sup>

Fig. 1 Synthesis of bigels via different routes<sup>[42]</sup>

## 3 双凝胶分类

### 3.1 基于单相单凝胶剂的双凝胶

最常见的双凝胶是由单凝胶剂制备的油凝胶和水凝胶合成, 由于制备简单, 这也是目前研究最广泛的种类。由于双凝胶中油凝胶与水凝胶的比例<sup>[6]</sup>以及凝胶剂<sup>[38]</sup>等多种因素的影响, 合成的双凝胶会呈现出3种形态。当体系中水凝胶为分散相, 油凝胶为连续相时, 呈油凝胶包水凝胶型双凝胶<sup>[20]</sup>。当油凝胶相分布在水凝胶的连续基质中, 体系呈水凝胶包油凝胶型<sup>[32]</sup>。而当两相相互渗透并且无法区分分散相和连续相, 呈现出结构复杂的体系时为双连续型双凝胶<sup>[43]</sup>。

### 3.2 基于单相多凝胶剂的双凝胶

采用两种及以上凝胶剂制备的凝胶称为混合凝胶。研究表明混合凝胶制备双凝胶比单凝胶剂制备双凝胶具有更好的流变性能<sup>[44]</sup>、微观结构和机械性质<sup>[45]</sup>, 可能是由于不同凝胶剂之间产生了协同效应<sup>[46]</sup>。Satapathy等<sup>[16]</sup>使用明胶和琼脂基水凝胶与单甘酯油凝胶合成的双凝胶具有良好的硬度、黏弹性等。Zampouni等<sup>[19]</sup>用 $\kappa$ -角叉菜胶和明胶作为混合水凝胶剂制备的双凝胶具有更高的硬度和更低的内聚性。同样Zhu Qiaomei等<sup>[36]</sup>使用甘油单酯-蜂蜡基油凝胶与结冷胶水凝胶混合制备的双凝胶具有良好的稳定性、硬度和储能模量, 且显示出热可逆的半固体凝胶特性。

### 3.3 基于乳液的双凝胶

将双凝胶中的油凝胶或水凝胶组分先制成乳液, 再与另一相混合制成双凝胶。基于乳液的双凝胶体系除了凝胶相外, 还存在油滴或液滴。研究表明, 基于油凝胶乳液的双凝胶具有良好的稳定性, 且油凝胶乳液可能会与低浓度的水凝胶发生协同作用, 从而改善双凝胶的机械性质<sup>[1]</sup>。Botega等<sup>[47]</sup>研究证实含有5%油相的乳液适合形成水凝胶包油凝胶型双凝胶, 且乳液的形成抑制了液滴的沉降, 提高了双凝胶的稳定性。而食品领域中基于水凝胶乳液制备双凝胶的研究目前还处于空缺。



### 3.4 基于纳米颗粒的双凝胶

纳米颗粒可以吸附在油水界面形成防止液滴聚集的屏障,但是纳米颗粒很难稳定整个体系。而胶凝剂可以通过结晶网络捕获大量油相或水相,将纳米颗粒引入双凝胶中稳定其界面和体积,从而大大提升双凝胶的稳定性。基于纳米颗粒的双凝胶比基于普通凝胶剂的双凝胶具有更好的机械和结构性能、良好的可调性,且易于生产<sup>[48]</sup>。Guo Jiaxin等<sup>[49]</sup>在可食用螺旋藻蛋白纳米颗粒溶液中加入黄原胶水溶液制成水凝胶,与向日葵蜡油凝胶混合制成的双凝胶比,普通的蜡基双凝胶具有更好的加工性能。Shaikh等<sup>[15]</sup>将纤维素纳米颗粒引入瓜尔胶-小烛树蜡双凝胶,制成的体系具有更好的硬度和弹性,可能是由于纳米纤维的亲水性官能团和纳米尺寸效应改善了水凝胶组分间的相互作用并保持了水凝胶的结构。图2为4种类型双凝胶的微观结构。

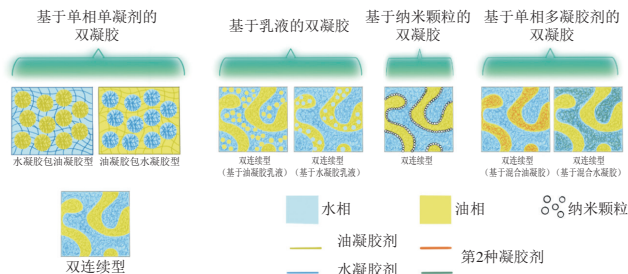


图2 不同类型双凝胶微观结构示意图<sup>[44]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of the microstructure of different types of bigel<sup>[44]</sup>

## 4 双凝胶的应用进展

### 4.1 包埋递送生物活性物质

生物活性物质是一类具有抗炎、抗癌、抗氧化等多种生理活性,能对机体产生有益作用的物质<sup>[50]</sup>。常见的生物活性物质包括多酚、类黄酮、植物色素、维生素以及益生菌等。但是大部分生物活性成分对外界环境比较敏感,在加工和运输过程中容易受光照、氧气、温度等的影响使其降解失去活性。且生物活性成分受胃肠道的高酸度环境和酶等影响,也会使其生物活性大大降低,从而造成其生物利用度降低<sup>[51]</sup>。所以包埋递送生物活性成分是提高其稳定性和生物利用度的优良途径。而双凝胶具有良好的稳定性、保湿性、延展性等良好加工特性,容易清洗,且双凝胶能改善生物活性物质透过皮肤的能力和黏膜的运输,成为递送亲脂性和亲水性生物活性物质的良好载体。

双凝胶在包埋递送多酚、黄酮和植物色素等生物活性物质时,可以有效提高生物活性物质的稳定性,且具有良好的控制释放的效果。Zheng Hongxia等<sup>[32]</sup>用双凝胶包埋 $\beta$ -胡萝卜素,可以维持其稳定性,且随着油凝胶

含量增加, $\beta$ -胡萝卜素的光稳定性和热稳定性都有所增加。体外胃肠消化结果表明,在模拟胃液中只有少量 $\beta$ -胡萝卜素释放,但是在模拟肠液中 $\beta$ -胡萝卜素的释放速率和释放百分比随着油凝胶含量上升而上升,在油凝胶含量75%时达到最高。可能是由于此时双凝胶呈油凝胶包水凝胶型,可以促进脂质消化。Zhu Qiaomei等<sup>[36]</sup>将双凝胶用于递送番茄红素,体外胃肠消化结果说明双凝胶具有良好的封装和控释作用。在封装和递送槲皮素时,双凝胶也表现出良好的控释效果,且动物实验表明负载槲皮素的双凝胶改善了大鼠饮食诱导的不孕症<sup>[30]</sup>。

益生菌是一种对机体有健康益处的活微生物,具有预防和治疗多种疾病的潜力,包括调节肠道菌群平衡、调节系统免疫功能、促进营养吸收等<sup>[52]</sup>,能够维持人体健康。双凝胶可以在益生菌和外部环境之间建立物理屏障,使益生菌在外界不利条件下存活,并免受胃肠恶劣环境的影响,维持益生菌的活性。Behera等<sup>[25]</sup>用双凝胶封装植物乳杆菌,在4℃保存两个月后,益生菌仍具有良好的活性。且体外胃肠消化实验表明,封装在双凝胶中的益生菌具有更高的耐受性,其中与其他多糖相比,基于支链多糖双凝胶封装的益生菌活性更好。同样,双凝胶在封装递送双歧乳杆菌和嗜酸乳杆菌,可以有效保护其中的益生菌免受消化道环境影响,且嗜酸乳杆菌比双歧乳杆菌存活率更好<sup>[53]</sup>。酸奶是一种常见的益生菌载体,但是酸奶中发酵剂的竞争、低pH值、溶解氧和温度等不利于益生菌的稳定性<sup>[54]</sup>。Zhuang Xiaoqing等<sup>[55]</sup>使用含有双歧乳杆菌和嗜酸乳杆菌牛奶的益生菌双凝胶制成酸奶,并置于4℃贮存6周,与酸奶中游离益生菌相比,双凝胶包埋的益生菌活性显著上升。

### 4.2 制备吞咽困难导向食品

吞咽困难是一种吞咽功能障碍,使患者难以将食物从口腔转移到胃中。患有这种疾病的患者倾向于选择黏稠的食物,延长食物从口腔到食道的通过时间,从而为负责吞咽的肌肉留出更长的反应时间。而双凝胶可以通过调节成分与组成改变其结构与流变性质,从而调节双凝胶的口腔感觉以及吞咽特性。Liu Lang等<sup>[38]</sup>研究表明在低剪切速率下,增加水凝胶中魔芋葡甘聚糖和明胶的比例,双凝胶表现出更高的剪切黏度。此外,Eisinaite等<sup>[31]</sup>制备的双凝胶也具有强剪切稀化行为,能够满足吞咽困难患者的需求。

### 4.3 制备3D打印食品

3D打印技术是一种将数字化软件和加工设备集于一体的设备,近年来3D打印技术在食品中的应用越来越广泛<sup>[56]</sup>。3D打印技术可以提高食品生产效率,提供个性化的食品选择,满足不同人的食品及营养需求。而双凝胶系统的半固体特性以及其稳定性使其具有应用于3D打印

的潜力，且双凝胶特有的结构使其能包埋亲脂性和亲水性营养物质，从而提高3D打印食品的营养多样性。研究表明油凝胶质量分数为60%时，形成的油凝胶包水凝胶型双凝胶更适用于制作3D打印食品<sup>[43,57]</sup>。且在双凝胶中加入不同的乳化剂，可以改变双凝胶的微观结构，从而改变双凝胶的印刷性。Xie Dengke等<sup>[58]</sup>在双凝胶中分别加入甘油单酯、卵磷脂和聚甘油蓖麻醇酯（polyglycerol polyricinoleate, PGPR）3种不同的乳化剂。结果表明，加入甘油单酯和卵磷脂都能形成结构稳定均匀的双凝胶，而加入PGPR会改变小烛树蜡的结晶过程阻碍油凝胶形成，从而抑制双凝胶的形成。但是含70%油凝胶的双凝胶中加入卵磷脂比加入单甘酯更容易出现漏油现象。

最近有研究将双凝胶与食品3D打印技术结合，运用于基于花青素的比色挥发性胺传感器。由于在潮湿工作环境中存在花青素溢出现象，从而减弱了指示器的敏感性。Zhai Xiaodong等<sup>[59]</sup>运用双凝胶的包埋性和稳定性制备了一种油凝胶包水凝胶型双凝胶，并将花青素加入水凝胶中，有效防止了花青素溢出。然后结合双凝胶的3D打印特性，将双凝胶挤出到聚偏氟乙烯薄膜上，制成复合薄膜。形成的复合膜在水中具有良好的稳定性，可以避免花青素的浸出，且运用于挥发性胺检测时有良好的敏感性。

#### 4.4 替代固体脂肪

固体脂肪在食品行业中有广泛的应用，具有良好的加工特性和可塑性，对食品色泽质地的形成有重要作用。但是固体脂肪中含有大量的饱和脂肪酸和反式脂肪酸，大量食用这些脂肪会增加患心血管疾病、糖尿病和代谢综合征等多种疾病的风险<sup>[60]</sup>。所以寻找可以替代固体脂肪的低饱和脂肪酸和低反式脂肪酸的物质至关重要。此前已有大量关于油凝胶替代固体脂肪的研究<sup>[61]</sup>，但是油凝胶中脂肪含量通常偏高，且与某些食品质地不相容。而双凝胶的使用可以大大降低脂肪的含量，并且保持理想的质地和加工特性，此外还可以调节双凝胶的组成和制作条件等获得针对性满足食品需求的质地。

在肉制品加工过程中，动物脂肪对产品的嫩度和多汁性起着重要作用。利用双凝胶替代肉制品中动物脂肪，可以生产出低饱和脂肪酸和低胆固醇的新型健康食品。Ghiasi等<sup>[3]</sup>发现与传统牛肉汉堡相比，加入双凝胶的牛肉汉堡在口感上没有明显差别，且具有更好的加工特性。Kibler等<sup>[62]</sup>采用米糠蜡油凝胶和明胶水凝胶基双凝胶，替代全熟香肠中的猪肉脂肪。制成的香肠与对照香肠在硬度、黏弹性以及咀嚼性方面没有差异，双凝胶最多可以替代26%的猪肉脂肪，且在贮存98 d后仍保持良好的性质，未发生变质。

双凝胶在替代巧克力、奶油、饼干<sup>[63]</sup>等食品中固体脂肪的研究已经取得了一定进展。Ghorghi等<sup>[14]</sup>制备了基于蜂蜡油凝胶和海藻酸钠水凝胶的双凝胶，并加入复合巧克力配方中替代可可脂代用品。结果表明，使用双凝胶替代15%代可可脂获得的巧克力硬度、流动性以及口感与未加双凝胶的样品最相似，且在储存期间表现出良好的稳定性。Cui Huanhuan等<sup>[33]</sup>制备了壳聚糖-肉桂醛-甘油单月桂酸酯双凝胶，在质地、外观、性质等与商业奶油相似，且具有良好的涂抹性。表3为目前双凝胶在食品领域的主要应用情况。

表3 目前双凝胶的应用  
Table 3 Recent applications of bigels

油凝胶剂	油相	水凝胶剂	m (油凝胶) : m (水凝胶)	用途	参考文献
<b>包埋递送生物活性物质</b>					
单甘酯和蜂蜡	大豆油	高酰基结冷胶	60:40	包埋番茄红素	[36]
单甘酯	玉米油	$\kappa$ -角叉菜胶	75:25	包埋 $\beta$ -胡萝卜素	[32]
硬脂酸	棉籽油	海藻酸盐和阿魏胶		包埋胡萝卜素	[30]
单甘酯	玉米油	明胶	50:50	共包埋姜黄素和表没食子儿茶素没食子酸酯	[12]
大豆卵磷脂和硬脂酸	大豆油	乳清蛋白	75:25	包埋嗜酸乳杆菌和乳双歧杆菌	[55]
大豆卵磷脂和硬脂酸	大豆油	浓缩乳清蛋白		包埋乳双歧杆菌和嗜酸乳杆菌	[53]
吐温80和羧甲基纤维素	鳄梨油	乳清蛋白		包埋鳄梨油制作功能化酸奶	[64]
<b>制备吞咽困难导向食品</b>					
巴西棕榈蜡和卵磷脂	向日葵油和橄榄果渣油	胶原蛋白	60:40	吞咽困难导向食品	[31]
<b>制备3D打印食品</b>					
蜂蜡	玉米油	角叉菜胶和黄原胶	80:20	3D打印	[65]
向日葵蜡	大豆油	黄原胶	50:50; 60:40	3D打印	[49]
单甘酯和乙基纤维素	大豆油	明胶	60:40	3D打印	[57]
小烛树蜡	向日葵油	明胶	70:30	3D打印	[58]
蜂蜡	大豆油	羟丙基甲基纤维素	60:40	3D打印	[43]
蜂蜡和甘油单油酸酯	葵花籽油	琼脂	80:20	挥发性胺传感器	[59]
<b>替代固体脂肪</b>					
乙基纤维素	向日葵油	小麦淀粉	75:25	替代牛肉脂肪制作汉堡	[3]
蜂蜡	葡萄籽油	海藻酸钠	95:5	替代代可可脂制作巧克力	[14]
米糠蜡	大豆油	明胶	60:40	替代猪肉脂肪制作香肠	[62]
甘油单月桂酸酯	中链甘油三酯	壳聚糖		替代黄油制作奶油	[33]
蜂蜡	菜籽油	海藻酸钠	50:50	替代起酥油制作饼干	[63]
巴西棕榈蜡和卵磷脂	向日葵油和橄榄果渣油	明胶	60:40	替代动物油制作涂抹酱	[66]

## 5 结语

双凝胶作为一种两性半固体制剂，具有良好的稳定性、包埋特性、加工特性以及质地可调性。双凝胶的组成、制备时的混合温度、混合速率以及储存条件等都对合成的双凝胶性质有很大影响。但是对产生这些影响的机制研究还不够充分，对双凝胶中各组分的互作原理研究还存在一定空缺。同时对油凝胶的研究主要针对水

凝胶包油凝胶型,对油凝胶包水凝胶型以及双连续型双凝胶的研究还需进一步探索。

双凝胶在替代传统固体脂肪、提高复合食品的营养价值以及递送生物活性物质方面有巨大的潜力。对双凝胶应用的研究大多处于实验阶段,距离实际应用还有很长一段路。双凝胶的制备成本较高,且目前可用于食品的凝胶剂种类较少,对食品级凝胶剂的探索及工业化生产的应用还需进一步研究。

#### 参考文献:

- [1] BOLLUM 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. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105570.
- [2] ZHAO W J, WEI Z H, XUE C H. Recent advances on food-grade oleogels: fabrication, application and research trends[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(27): 7659-7676. DOI:10.1080/10408398.2021.1922354.
- [3] GHIASI F, GOLMAKANI M T. Fabrication and characterization of a novel biphasic system based on starch and ethylcellulose as an alternative fat replacer in a model food system[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2022, 78: 103028. DOI:10.1016/j.ifset.2022.103028.
- [4] BATISTA R A, ESPITIA P J P, QUINTANS J DE S S, et al. Hydrogel as an alternative structure for food packaging systems[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 205: 106-116. DOI:10.1016/j.carbpol.2018.10.006.
- [5] GALLARDO V, MUÑOZ M, RUÍZ M A. Formulations of hydrogels and lipogels with vitamin E[J]. *Journal of Cosmetic Dermatology*, 2005, 4(3): 187-192. DOI:10.1111/j.1473-2165.2005.00310.x.
- [6] 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. DOI:10.1016/j.foodres.2018.10.019.
- [7] BEHERA B, SAGIRI S S, PAL K, et al. Sunflower oil and protein-based novel bigels as matrices for drug delivery applications-characterization and *in vitro* antimicrobial efficiency[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2015, 54(8): 837-850. DOI:10.1080/03602559.2014.974268.
- [8] ALMEIDA I F, FERNANDES A R, FERNANDES L, et al. Moisturizing effect of oleogel/hydrogel mixtures[J]. *Pharmaceutical Development and Technology*, 2008, 13(6): 487-494. DOI:10.1080/10837450802282447.
- [9] SHAKEEL A, FAROOQ U, IQBAL T, et al. Key characteristics and modelling of bigels systems: a review[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, 97: 932-953. DOI:10.1016/j.msec.2018.12.075.
- [10] YANG J Y, ZHENG H X, MO Y F, et al. Structural characterization of hydrogel-oleogel biphasic systems as affected by oleogelators[J]. *Food Research International*, 2022, 158: 111536. DOI:10.1016/j.foodres.2022.111536.
- [11] MARTÍN-ILLANA A, NOTARIO-PÉREZ F, CAZORLA-LUNA R, et al. Bigels as drug delivery systems: from their components to their applications[J]. *Drug Discovery Today*, 2022, 27(4): 1008-1026. DOI:10.1016/j.drudis.2021.12.011.
- [12] LU Y, ZHONG Y, GUO X L, et al. Structural modification of O/W bigels by glycerol monostearate for improved co-delivery of curcumin and epigallocatechin gallate[J]. *ACS Food Science & Technology*, 2022, 2(6): 975-983. DOI:10.1021/acsfoodscitech.2c00044.
- [13] NUTTER J, SHI X L, LAMSAL B, et al. Designing and characterizing multicomponent, plant-based bigels of rice bran wax, gums, and monoglycerides[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 138: 108425. DOI:10.1016/j.foodhyd.2022.108425.
- [14] GHORGH Z B, YEGANEHZAD S, HESARINEJAD M A, et al. Fabrication of novel hybrid gel based on beeswax oleogel: application in the compound chocolate formulation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 140: 108599. DOI:10.1016/j.foodhyd.2023.108599.
- [15] SHAIKH H M, ANIS A, POULOSE A M, et al. Development of bigels based on date palm-derived cellulose nanocrystal-reinforced guar gum hydrogel and sesame oil/candelilla wax oleogel as delivery vehicles for moxifloxacin[J]. *Gels*, 2022, 8(6): 330. DOI:10.3390/gels8060330.
- [16] SATAPATHY S, SINGH V K, SAGIRI S S, et al. Development and characterization of gelatin-based hydrogels, emulsion hydrogels, and bigels: a comparative study[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(8): 41502. DOI:10.1002/app.41502.
- [17] BEHERA B, DEY S, SHARMA V, et al. Rheological and viscoelastic properties of novel sunflower oil-span 40-biopolymer-based bigels and their role as a functional material in the delivery of antimicrobial agents[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2015, 34(2): 21488. DOI:10.1002/adv.21488.
- [18] SAFFOLD A C, ACEVEDO N C. The effect of mono-diglycerides on the mechanical properties, microstructure, and physical stability of an edible rice bran wax-gelatin biphasic gel system[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2022, 99(11): 1033-1043. DOI:10.1002/aocs.12640.
- [19] ZAMPOUNI K, MOUZAKITIS C K, LAZARIDOU A, et al. Physicochemical properties and microstructure of bigels formed with gelatin and  $\kappa$ -carrageenan hydrogels and monoglycerides in olive oil oleogels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 140: 108636. DOI:10.1016/j.foodhyd.2023.108636.
- [20] REHMAN K, AMIN M C I M, ZULFAKAR M H. Development and physical characterization of polymer-fish oil bigel (hydrogel/oleogel) system as a transdermal drug delivery vehicle[J]. *Journal of Oleo Science*, 2014, 63(10): 961-970. DOI:10.5650/jos.ess14101.
- [21] KODELA S P, PANDEY P M, NAYAK S K, et al. Novel agar-stearyl alcohol oleogel-based bigels as structured delivery vehicles[J]. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2017, 66(13): 669-678. DOI:10.1080/00914037.2016.1252362.
- [22] SAGIRI S S, SINGH V K, KULANTHAIVEL S, et al. Stearate organogel-gelatin hydrogel based bigels: physicochemical, thermal, mechanical characterizations and *in vitro* drug delivery applications[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2015, 43: 1-17. DOI:10.1016/j.jmbbm.2014.11.026.
- [23] PAUL S R, QURESHI D, YOGALAKSHMI Y, et al. Development of bigels based on stearic acid-rice bran oil oleogels and tamarind gum hydrogels for controlled delivery applications[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2018, 21(1): 17-29. DOI:10.1002/jsde.12022.
- [24] 杨静怡, 郑红霞, 高彦祥, 等. 海藻酸盐水凝胶和单甘酯油凝胶双凝胶体系的制备与理化性质表征[J]. *中国食品学报*, 2022, 22(10): 97-107. DOI:10.16429/j.1009-7848.2022.10.011.
- [25] BEHERA B, SAGIRI S S, SINGH V K, et al. Mechanical properties and delivery of drug/probiotics from starch and non-starch based novel bigels: a comparative study[J]. *Starch-Stärke*, 2014, 66(9/10): 865-879. DOI:10.1002/star.201400045.



- [26] SINGH V K, BANERJEE I, AGARWAL T, et al. Guar gum and sesame oil based novel bigels for controlled drug delivery[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 123: 582-592. DOI:10.1016/j.colsurfb.2014.09.056.
- [27] YANG Z Y, CHEN L, MCCLEMENTS D J, et al. Stimulus-responsive hydrogels in food science: a review[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107218. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.107218.
- [28] CORREDOR-CHAPARRO M Y, VARGAS-RIVEROS D, MORA-HUERTAS C E. Hypromellose-collagen hydrogels/sesame oil organogel based bigels as controlled drug delivery systems[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2022, 75: 103637. DOI:10.1016/j.jddst.2022.103637.
- [29] CHO K, TARTÉ R, ACEVEDO N C. Development and characterization of the freeze-thaw and oxidative stability of edible rice bran wax-gelatin biphasic gels[J]. LWT-Food Science and Technology, 2023, 174: 114330. DOI:10.1016/j.lwt.2022.114330.
- [30] MOUSAVI S N, HOSSEINI E, DORRAJI M S S, et al. Synthesis of a green bigel using cottonseed oil/cannabis oil/alginate/ferula gum for quercetin release: synergistic effects for treating infertility in rats[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 177: 157-165. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2021.02.121.
- [31] EISINAITE V, JASUTIENE I, VINAUSKIENE R, et al. Development of bigel based dysphagia-oriented products, structured with collagen and carnauba wax: characterisation and rheological behaviour[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2023, 58(1): 145-153. DOI:10.1111/ijfs.16181.
- [32] ZHENG H X, MAO L, CUI M N, et al. Development of food-grade bigels based on  $\kappa$ -carrageenan hydrogel and monoglyceride oleogels as carriers for  $\beta$ -carotene: roles of oleogel fraction[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 105: 105855. DOI:10.1016/j.foodhyd.2020.105855.
- [33] CUI H H, TANG C, WU S, et al. Fabrication of chitosan-cinnamaldehyde-glycerol monolaurate bigels with dual gelling effects and application as cream analogs[J]. Food Chemistry, 2022, 384: 132589. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.132589.
- [34] BARROSO L A, KARATAY G G B, HUBINGER M D. Effect of potato starch hydrogel: glycerol monostearate oleogel ratio on the physico-rheological properties of bigels[J]. Gels, 2022, 8(11): 694. DOI:10.3390/gels8110694.
- [35] FASOLIN L H, MARTINS A J, CERQUEIRA M A, et al. Modulating process parameters to change physical properties of bigels for food applications[J]. Food Structure, 2021, 28: 100173. DOI:10.1016/j.foostr.2020.100173.
- [36] 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. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.130419.
- [37] LUPI F R, SHAKEEL A, GRECO V, et al. A rheological and microstructural characterisation of bigels for cosmetic and pharmaceutical uses[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 69: 358-365. DOI:10.1016/j.msec.2016.06.098.
- [38] LIU L, ABDULLAH, TIAN W N, et al. Oral sensation and gastrointestinal digestive profiles of bigels tuned by the mass ratio of konjac glucomannan to gelatin in the binary hydrogel matrix[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 312: 120765. DOI:10.1016/j.carbpol.2023.120765.
- [39] SHAKEEL A, LUPI F R, GABRIELE D, et al. Bigels: a unique class of materials for drug delivery applications[J]. Soft Materials, 2018, 16(2): 77-93. DOI:10.1080/1539445X.2018.1424638.
- [40] IBRAHIM M M, HAFEZ S A, MAHDY M M. Organogels, hydrogels and bigels as transdermal delivery systems for diltiazem hydrochloride[J]. Asian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2013, 8(1): 48-57. DOI:10.1016/j.ajps.2013.07.006.
- [41] SAMUI T, GOLDENISKY D, ROSEN-KLIGVASSER J, et al. The development and characterization of novel *in-situ* bigel formulation[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 113: 106416. DOI:10.1016/j.foodhyd.2020.106416.
- [42] LUPI (ROMANA) F, SHAKEEL A, BALDINO N, et al. Chapter 23-Rheology of food bigel system[M]// AHMED J, BASU S. Advances in food rheology and its applications (Second Edition). Cambridge: Woodhead Publishing, 2023: 689-706. DOI:10.1016/B978-0-12-823983-4.00022-4.
- [43] CHEN Z J, BIAN F Y, CAO X Y, et al. Novel bigels constructed from oleogels and hydrogels with contrary thermal characteristics: phase inversion and 3D printing applications[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 134: 108063. DOI:10.1016/j.foodhyd.2022.108063.
- [44] SHAKEEL A, FAROOQ U, GABRIELE D, et al. Bigels and multi-component organogels: an overview from rheological perspective[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 111: 106190. DOI:10.1016/j.foodhyd.2020.106190.
- [45] DERKACH S R, VORON'KO N G, KUCHINA Y A, et al. Molecular structure and properties of  $\kappa$ -carrageenan-gelatin gels[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 197: 66-74. DOI:10.1016/j.carbpol.2018.05.063.
- [46] MORAN-VALERO M I, RUIZ-HENESTROSA V M P, PILOSOFF A M R. Synergistic performance of lecithin and glycerol monostearate in oil/water emulsions[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2017, 151: 68-75. DOI:10.1016/j.colsurfb.2016.12.015.
- [47] BOTEAGA D C Z, NOGUEIRA C, DE MOURA N M, et al. Influence of aqueous matrices into candelilla wax organogels emulsions for topical applications[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2021, 98(3): 317-328. DOI:10.1002/aocs.12438.
- [48] SHAKEEL A, FAROOQ U, CHASSAGNE C. Interfacial and bulk stabilization of oil/water system: a novel synergistic approach[J]. Nanomaterials, 2020, 10(2): 356. DOI:10.3390/nano10020356.
- [49] GUO J X, GU X Y, DU L Y, et al. Spirulina platensis protein nanoparticle-based bigels: dual stabilization, phase inversion, and 3D printing[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 135: 108160. DOI:10.1016/j.foodhyd.2022.108160.
- [50] 邓志程, 叶为果, 巫少芬. 天然生物活性物质及其功能食品的研究进展[J]. 现代食品, 2018(10): 83-85. DOI:10.16736/j.cnki.cn41-1434/ts.2018.10.027.
- [51] LIU K, CHEN Y Y, PAN L H, et al. Co-encapsulation systems for delivery of bioactive ingredients[J]. Food Research International, 2022, 155: 111073. DOI:10.1016/j.foodres.2022.111073.
- [52] SYNGAI G G, GOPI R, BHARALI R, et al. Probiotics-the versatile functional food ingredients[J]. Journal of Food Science and Technology, 2016, 53(2): 921-933. DOI:10.1007/s13197-015-2011-0.
- [53] BOLLOM M A, CLARK S, ACEVEDO N C. Edible lecithin, stearic acid, and whey protein bigels enhance survival of probiotics during *in vitro* digestion[J]. Food Bioscience, 2021, 39: 100813. DOI:10.1016/j.fbio.2020.100813.
- [54] TALWALKAR A, MILLER C W, KAILASAPATHY K, et al. Effect of packaging materials and dissolved oxygen on the survival of probiotic bacteria in yoghurt[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2004, 39(6): 605-611. DOI:10.1111/j.1365-2621.2004.00820.x.

- [55] ZHUANG X Q, CLARK S, ACEVEDO N. Bigels-oleocolloid matrices-as probiotic protective systems in yogurt[J]. *Journal of Food Science*, 2021, 86(11): 4892-4900. DOI:10.1111/1750-3841.15928.
- [56] FAN H Z, ZHANG M, LIU Z B, et al. Effect of microwave-salt synergetic pre-treatment on the 3D printing performance of SPI-strawberry ink system[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 122: 109004. DOI:10.1016/j.lwt.2019.109004.
- [57] JIANG Q B, WANG Y X, DU L Y, et al. Catastrophic phase inversion of bigels characterized by fluorescence intensity-based 3D modeling and the formability for decorating and 3D printing[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 126: 107461. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.107461.
- [58] XIE D K, HU H, HUANG Q R, et al. Development and characterization of food-grade bigel system for 3D printing applications: role of oleogel/hydrogel ratios and emulsifiers[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 139: 108565. DOI:10.1016/j.foodhyd.2023.108565.
- [59] ZHAI X D, SUN Y, CEN S Y, et al. Anthocyanins-encapsulated 3D-printable bigels: a colorimetric and leaching-resistant volatile amines sensor for intelligent food packaging[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 133: 107989. DOI:10.1016/j.foodhyd.2022.107989.
- [60] JULIBERT A, BIBILONI M DEL M, TUR J A. Dietary fat intake and metabolic syndrome in adults: a systematic review[J]. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*, 2019, 29(9): 887-905. DOI:10.1016/j.numecd.2019.05.055.
- [61] 王冲, 王俏君, 马国丽, 等. 油凝胶替代固体脂肪在食品中应用研究进展[J]. *粮食与油脂*, 2023, 36(1): 12-16.
- [62] KIBLER N D, ACEVEDO N C, CHO K, et al. Novel biphasic gels can mimic and replace animal fat in fully-cooked coarse-ground sausage[J]. *Meat Science*, 2022, 194: 108984. DOI:10.1016/j.meatsci.2022.108984.
- [63] QUILAQUEO M, ITURRA N, CONTARDO I, et al. Food-grade bigels with potential to replace saturated and trans fats in cookies[J]. *Gels*, 2022, 8(7): 445. DOI:10.3390/gels8070445.
- [64] MACHADO M, SOUSA S, MORAIS P, et al. Novel avocado oil-functionalized yogurt with anti-obesity potential: technological and nutraceutical perspectives[J]. *Food Bioscience*, 2022, 50: 101983. DOI:10.1016/j.fbio.2022.101983.
- [65] QIU R K, WANG K, TIAN H, et al. Analysis on the printability and rheological characteristics of bigel inks: potential in 3D food printing[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 129: 107675. DOI:10.1016/j.foodhyd.2022.107675.
- [66] BALTUONYTĖ G, EISINAITĖ V, KAZERNAVIČIŪTĖ R, et al. Novel formulation of bigel-based vegetable oil spreads enriched with lingonberry pomace[J]. *Foods*, 2022, 11(15): 2213. DOI:10.3390/foods11152213.