

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

杨静怡, 郑红霞, 高彦祥, 毛立科*

(中国轻工业健康饮品重点实验室 中国农业大学食品科学与营养工程学院 北京 100083)

摘要 双凝胶包含水凝胶和油凝胶,是一种新型的复合胶体体系,然而,目前在食品领域的研究非常有限。本研究以基于单硬脂酸甘油酯的油凝胶和基于海藻酸钠的水凝胶制备双凝胶,探究油水相比比例、乳化剂添加量、钙离子浓度对双凝胶质构特性、冻融稳定性及流变特性等的影响,阐释调控双凝胶结构性质的关键因素。结果表明:钙离子浓度增加导致双凝胶具有较高的硬度和较低的持水性;乳化剂(TW-20)含量对双凝胶性质产生复杂的影响,对于低油凝胶含量(20%与30%)的样品,体系的持水力与乳化剂添加量成正比,持油力接近100%。油水相比比例对双凝胶体系影响显著,随着油凝胶含量的增加,体系硬度降低,黏性增加。体系内水凝胶的存在有助于双凝胶(10%油凝胶)在经过升、降温后恢复到原有结构。随着油凝胶含量的增加(30%与50%),体系恢复性与热稳定性降低。这些信息的获得将有助于拓展双凝胶在食品体系中的深入应用。

关键词 海藻酸钠;单甘酯;双凝胶;质构;冻融稳定性;流变特性

文章编号 1009-7848(2022)10-0097-11 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2022.10.011

凝胶作为一种具有空间网状结构的分散体系,是由溶胶或溶液中的胶体粒子或高分子在一定条件下互相连接而成的^[1],根据溶剂的极性可以分为水凝胶和有机凝胶。双凝胶是通过水凝胶和有机凝胶在高剪切速率下混合而成的一种双相体系,最早由 Almeida 等^[2]提出,它结合并保留了每种凝胶体系的优点,作为一种新型的半固体材料具有良好的应用前景^[3-4]。相比于传统水凝胶,双凝胶更适合作为局部和经皮给药载体,具有更高的累计渗透量和更好的机械稳定性^[5-6]。油凝胶存在的难以接受的黏性和油性残留的问题也得到改善^[3]。与其它双相体系如乳液凝胶不同,由于双凝胶由结构化的内、外相组成,内相黏度的增加使其填充效果更优良,并且内相的油浸出量可以忽略^[7]。双凝胶具有同时输送亲水性与亲油性两种活性物质的能力,具有良好的保湿效果和可水洗性,可调节参数多,还可以作为一种结构化的方式应用于食品中,如作为脂肪代替物,在保持食品质地的同时降低脂肪含量^[8-9]。双凝胶在许多领域得到关注,虽然近年来对其已有一些研究,但是大多数集中在医药和化妆品领域^[9-11],在食品领域的研究非常

有限。

双凝胶的机械特性、结构特性和流变学特性与其在不同食品领域中的应用关系密切,如产品机械和流变学特性与消费者的消费选择和接受度相关。当应用于冷冻制品时,贮藏过程中双凝胶样品抵抗温度改变引起的负面物理变化的能力,是其能否被有效利用的重要指标。目前研究证明这些特性可以通过调整双凝胶中油水相结构、油水相比比例、制备条件来调控^[12]。Fasolin 等^[13]在结冷胶和单甘酯制备的体系中探究了油水凝胶剂浓度、油水相比比例以及搅拌速率对体系性质的影响,研究发现油水相比比例对体系流变性质、质构特性以及结构特性影响最显著。Martins 等^[14]发现随着油凝胶添加量的增加,水凝胶网络被破坏而出现硬度和延展性下降的现象。Singh 等^[9]研究表明油凝胶比例较高的双凝胶体系展现出更高的硬度和黏性。乳化剂浓度不同也会改变体系的稳定性^[15]。尽管目前针对油水相比比例、乳化剂添加量等因素对体系性质的影响已有一些研究,然而仍有诸多机理不明确,并且双凝胶结构复杂,体系间差异显著,尚需要深入研究。

目前根据原料的不同,已开发多种不同凝胶剂制备的双凝胶,其中包括卡拉胶和单甘酯^[16]、海藻酸钠和蜂蜡^[14]、瓜尔豆胶和山梨醇酐硬脂酸酯^[9]、乳清蛋白和硬脂酸^[17]等。天然多糖海藻酸钠具有良好的生物降解性、生物相容性和无毒性,已

收稿日期: 2021-10-05

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31972073)

作者简介: 杨静怡(1998—),女,硕士生

通信作者: 毛立科 E-mail: likemao@cau.edu.cn

广泛用作水凝胶剂而应于食品、药品和化妆品等领域^[18]。海藻酸钠又称褐藻酸钠,是一种含聚甘露糖醛酸和聚古罗糖醛酸链段结构的天然聚阴离子多糖,具有良好的凝胶特性,在温和条件下与二价金属离子生成稳定的三维网络结构,目前广泛用于药物、生物活性物质和细胞等的传递载体^[19-20]。此前在其它海藻酸盐凝胶体系中发现海藻酸钠形成的凝胶具有结构可控性,通过调节 Ca^{2+} 的添加浓度改善体系的脱水收缩程度^[21-22]。

本文以海藻酸钠和单硬脂酸甘油酯(Glycerin monostearate, GMS)为水、油凝胶剂制备双凝胶,通过对体系质构特性、冻融稳定性、流变行为、热力学性能以及晶型等的研究,探明油水相比比例、乳化剂添加量、钙离子浓度对双凝胶体系物理性质的影响,阐释调控双凝胶结构性质的关键因素,为未来食品领域中双凝胶产品品质改良提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

海藻酸钠,天津市鼎盛鑫化工有限公司;玉米油,长寿花食品股份有限公司;单硬脂酸甘油酯,丹尼斯克(中国)有限公司;葡萄糖酸- δ -内酯,美国 Sigma-Aldrich 公司;碳酸钙,天津市鼎盛鑫化工有限公司;吐温-20,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

AR1140 型分析天平,上海奥豪斯国际贸易有限公司;CT3 物性分析仪,美国 Brookfield 公司;S22-2 恒温磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司;D8 advance X-射线衍射仪,德国布鲁克 AXS 公司;HAAKE MARS iQ AIR 旋转流变仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;DSC 214 polyme 差式扫描量热仪,德国 NETZSCH 公司;3k15 超速离心机,德国 Sigma 公司;JJ-1 精密增力电动搅拌器,江苏荣华仪器制造有限公司。

1.3 双凝胶的制备方法

1.3.1 油凝胶的制备 借助磁力搅拌器将一定质量的玉米油、GMS(质量分数 10%)混合,随后将混合物加热升温至 80 °C。之后将热的混合物放入 4 °C 环境中冷却 0.5 h,取出后室温下放置 10 min 得

到油凝胶,待用。

1.3.2 水凝胶的制备 借助磁力搅拌器将质量分数 1%的海藻酸钠、一定质量的 Tw-20(最终在双凝胶体系达到质量分数 0.5%,1.0%,2.0%)溶解在去离子水中,搅拌 1 h 至完全溶解,随后加入一定质量的碳酸钙(最终在水相中达到质量分数 0.15%,0.2%,0.3%,0.6%,0.8%,1.0%),搅拌 0.5 h 混合均匀,随后取下静置 0.5 h 消泡。

1.3.3 双凝胶的制备 将上述制备的油凝胶与水相体系在室温下通过悬浆搅拌混合均匀,得到均匀的乳白色混合物后加入新鲜配制的葡萄糖酸- δ -内酯(Glucono- δ -lactone, GDL)溶液($n_{\text{碳酸钙}}:n_{\text{GDL}}=0.5$),控制搅拌时间,待成胶后将样品置于室温下稳定 24 h 后检测。通过此方法制备含油凝胶质量分数为 10%,20%,30%,40%,50%的双凝胶。

1.4 质构特性的测定

采用 1.3 节的方法使样品在 25 mL 烧杯(内径 34 mm×高 50 mm)中成胶。选用 TPA 质构分析法,使用探头 P/0.5(直径 12.7 mm),触发力为 0.05 N,以 1 mm/s 的测试速度下降 7 mm(即穿刺距离为 7 mm),通过计算机自动处理得到硬度、黏力等数据。

1.5 流变特性的测定

通过旋转流变仪测定双凝胶的流变学性质,首先通过动态应变扫描试验确定凝胶的线性黏弹性区域(Linear viscoelastic region, LVR),采用直径为 40 mm 的平行板夹具,设置间隙为 2 mm,固定频率为 1 Hz,应变范围设置为 0.02%~100%。随后对样品进行动态频率扫描测试,在 25 °C 下设置扫描应变值为 0.1%,振荡频率范围为 0.1~10 Hz,观察不同样品的储能模量(Storage modulus, G')和损耗模量(Loss modulus, G'')的变化情况。最后通过升降温程序进行动态温度扫描,温度扫描范围 25 °C~80 °C~25 °C,温度变化速率为 5 °C/min,固定振荡频率为 1 Hz,应变值设为 0.1%,观察不同样品的 G' 、 G'' 随温度的变化情况。

1.6 X-射线衍射(X-ray diffractometry, XRD)测试

取冷冻干燥后的样品于载物台上进行扫描。设置参数:管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描在 5°~50°的衍射角范围内进行,扫描速率 3°/min。

1.7 冻融稳定性测试

采用 1.3 节的方法将 8 g 左右的样品倒入 10 mL 离心管中成胶,室温下放置 24 h 后转移至-18 ℃冰箱中冷冻 24 h,取出后再放置于室温下 12 h 解冻并称重,记为 M_1 ,随后以 10 000×g 的转速离心 15 min,弃去上层液态油相并称重,记为 M_2 ,弃去下层水相后再次称重,记为 M_3 ,按照公式(1)和(2)计算持水力与持油力。

$$\text{持水力}(\%)=1-\frac{(M_2-M_3)}{M_{\text{water}}}\times 100 \quad (1)$$

$$\text{持油力}(\%)=1-\frac{(M_1-M_2)}{M_{\text{oil}}}\times 100 \quad (2)$$

式中, M_{oil} ——双凝胶中油的质量(g); M_{water} ——双凝胶中水的质量(g)。

1.8 热力学特性测试

使用差式扫描量热仪 (Differential scanning calorimeter, DSC) 进行测定,称取 8~12 mg 样品置于铝坩埚内,铝盖密封,以带盖空坩埚作为空白对照,载气为氮气,测试条件:温度扫描范围 30~80 ℃,升温速率 10 ℃/min。

1.9 数据分析

所有试验均重复 3 次,结果表示为“平均值±标准差”。采用 Origin 2018 和 Excel 2016 软件进行图形处理,利用 SPSS 23.0 软件对数据进行单因素分析。显著差异水平取 $P<0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 双凝胶的感官特性

首先分别制备海藻酸钠水溶液和 GMS 油凝胶。海藻酸钠水溶液呈半透明流动状,油凝胶经过冷却后,脂质结晶、聚结形成的网络结构限制玉米油的移动并赋予体系凝胶特性^[23],油凝胶呈现淡黄色。在室温下,向海藻酸钠水溶液中加入固体油凝胶并以一定转速搅拌,乳化剂 TW-20 在油水界面稳定体系使油滴均匀分散在水相中,在电动搅拌器的作用下将两者混合均匀后,加入 GDL 溶液,随着 GDL 缓慢水解,氢离子被释放并与碳酸钙反应生成 Ca^{2+} , Ca^{2+} 与海藻酸钠中古罗糖醛酸片段交联形成网络结构,最终形成海藻酸盐双凝胶体系。海藻酸盐双凝胶呈乳白色,表面质地因油凝胶含量的不同而有所区别。通过直接观察法发现当搅拌时间从 40 s,1 min,2 min 再增加到 4 min 时,体系溶液稠度增加,从能够连续倒出到呈膜状倒出再到凝固成型,感官黏度随着搅拌时间的延长而增加,这是因为随着时间的延长,GDL 水解产生更多的氢离子,从而反应生成更多的 Ca^{2+} ,加速了凝胶的形成, Ca^{2+} 形成海藻酸钙复合物的过程也伴随着体系黏度的增加^[24]。综合考虑感官特性以及制备可行性选择~1 min 为搅拌时间。

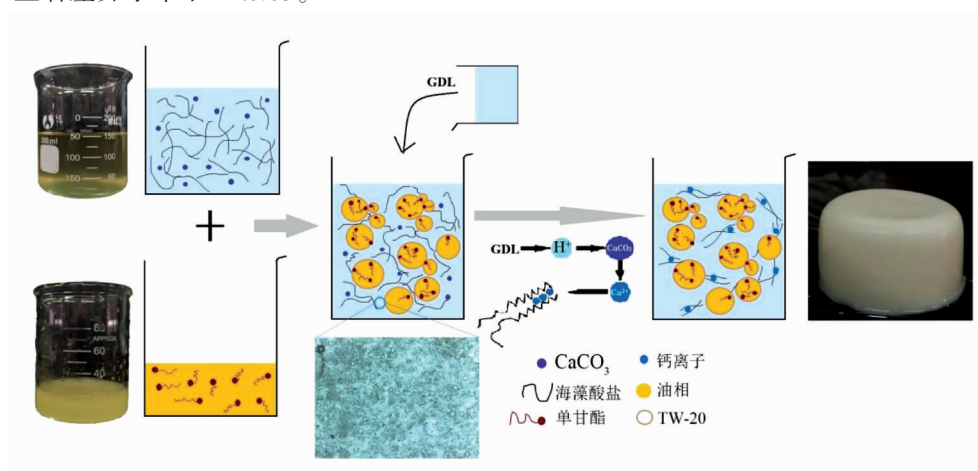


图 1 海藻酸盐双凝胶成胶示意图

Fig.1 Illustration of synthetic pathway for the preparation of alginate bigel

2.2 钙离子浓度对凝胶特性的影响

表 1 为不同碳酸钙添加量对海藻酸盐双凝胶(40%油凝胶;0.5%TW-20)质构特性的影响。由表

1 可知,样品的硬度、胶着性均随着碳酸钙添加量的增加而上升,而黏力与黏性则出现相反的趋势。这是由于凝胶中的 Ca^{2+} 数量增加, Ca^{2+} 与古罗糖醛

酸链段上的羧酸根离子的结合程度增加,交联结构变得更加致密。硬度与改变样品形变所需力的大小有关,胶着性则与将半固体样品破裂成吞咽时的稳定状态所需能量相关^[25],因此均出现上升趋势。双凝胶的弹性随着 Ca^{2+} 的增加变化不明显,由于测试过程中压缩程度较大,所有双凝胶体系出现破损,恢复性较差,分析弹性指标不再具有实际意义^[26],故而之后的测试指标将不再呈现弹性结果。

目前,凝胶类产品常作为动物脂肪替代物应用于肉制品中^[27],冻融稳定性的研究对高水分含量的冷冻食品在贮藏与运输过程中品质变化的研究有重要意义^[28],因温度变化而出现的水分流失与体系分层等现象都与冻融稳定性相关,冻融稳定性的好坏在一定程度上决定了双凝胶的应用范围。由图2可知,双凝胶的持水力随着碳酸钙添加量的增加出现显著下降($P < 0.05$)。当添加量为0.15%时,持水力高达93.8%,而添加量为1%时,仅为36.2%。当钙离子浓度增加时,凝胶网络密度增加,导致胶体收缩程度增加,持水力降低,外观

特征较差,解冻后出现分层现象。此外通过对纯海藻酸钠水凝胶进行冻融稳定性试验发现,当碳酸钙添加量为0.3%时,纯水凝胶的持水力为61.87%,显著低于添加相同浓度钙离子的海藻酸盐双凝胶的持水力(79.1%)。Niu等^[29]研究发现,致密空间网络结构将导致持水量的下降与更大程度的脱水收缩作用,因而推测在双凝胶体系中油凝胶填充于水凝胶之间,缓解了凝胶内水分凝结成的冰晶对凝胶网络的破坏,相比于单一的水凝胶体系,双凝胶体系的冻融稳定性得到显著改善。双凝胶的持油力随碳酸钙添加量的增加出现先增加后降低的趋势,整体均处在较高的水平(均大于88%),表明碳酸钙的添加量对于凝胶的持油性影响较小。

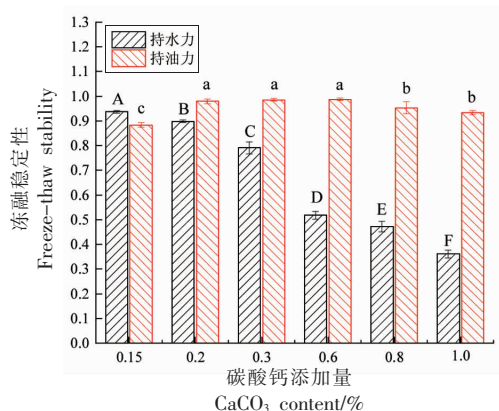
综合分析,随着 Ca^{2+} 浓度的增加,各个质构指标性能逐渐增加,然而过高的 Ca^{2+} 添加量将生成致密度较高的凝胶结构,导致凝胶脱水现象严重并且硬度过大容易脆裂,已有研究表明致密的网络结构可能会影响生物活性物质的包埋率,不利于双凝胶在传递体系领域的应用^[30]。后续试验均以质量分数0.3%的碳酸钙添加量做进一步研究。

表1 碳酸钙添加量对海藻酸钠双凝胶质构特性的影响

Table 1 Texture analysis of alginate bigels with different CaCO_3 content

碳酸钙添加量/%	硬度/N	黏力/N	黏性/mJ	胶着性/N	弹性/mm	断裂性/N
0.15	0.55 ± 0.02^d	0.15 ± 0.01^{ab}	0.43 ± 0.07^a	0.28 ± 0.01^c	6.61 ± 0.03^a	0.5 ± 0.06^d
0.30	1.03 ± 0.05^e	0.18 ± 0.01^a	0.41 ± 0.03^b	0.49 ± 0.02^c	6.58 ± 0.05^a	1.02 ± 0.06^e
0.60	2.11 ± 0.04^b	0.12 ± 0.03^{bc}	0.17 ± 0.06^c	0.98 ± 0.08^b	6.23 ± 0.16^b	1.96 ± 0.09^b
1.00	3.37 ± 0.60^a	0.09 ± 0.04^c	0.15 ± 0.05^d	2.01 ± 0.46^a	6.09 ± 0.11^b	3.35 ± 0.62^a

注:同一列中相同的小写字母表示没有显著性差异($P > 0.05$)。



注:不同字母表示差异显著($P < 0.05$),下同。

图2 碳酸钙添加量对海藻酸钠双凝胶冻融稳定性的影响

Fig.2 Freeze-thaw stability of alginate bigels with different CaCO_3 content

2.3 乳化剂添加量对于凝胶性能的影响

吐温-20(TW-20)作为常见水包油型乳化剂已广泛应用于食品领域。由图3可知,质量分数0.5%,1%,2%的TW-20添加量对于双凝胶冻融稳定性的影响。结果表明,对于含20%与30%油相的双凝胶体系的持水力随着TW-20添加量的增加显著增加($P < 0.05$),当乳化剂浓度较低时,油滴颗粒较大并且不均匀,液滴之间易发生碰撞而聚集,此时局部水相面积较大,冷冻时形成大片连续冰晶对网络结构造成破坏程度大,因而持水力较低。推测在一定范围内,当TW-20添加量增大时,油滴聚结现象有所改善。

值得注意的是,当固定乳化剂添加量时,0.5%

TW-20 体系的持水力随着含油量增加而增加,这可能是由于随着有机凝胶的增加,体系液滴密度增加,不再出现大片连续的水相区域。而持油力则出现相反趋势,从 20%油相含量体系的 100%降低至 40%油相含量体系的 83.6%。固定乳化剂含量,当体系中油凝胶浓度增加时,TW-20 的添加量不足以在界面稳定油滴,油滴凝聚导致体系稳定性下降,持油力降低。

曹耿等^[31]发现在乳液体系中使用不同亲水亲脂平衡(HLB)复配乳化剂会对乳液稳定性产生不同的影响。本文使用的油凝胶剂单硬脂酸甘油酯除了作为油凝胶剂以外,本身也是一种小分子非离子型的油包水乳化剂,具有良好的乳化分散和增稠作用^[32]。此外,单甘酯晶体结构受同时存在的表面活性剂的影响,结晶度与晶型的改变将影响体系的稳定性^[33]。1%和 1.5%TW-20 体系中持水力复杂的变化趋势可能与之有关,即一定比例的

TW-20 和单甘酯复配使用能够改善界面特性从而稳定体系。为了进一步了解高油相占比对体系的影响,对 50%油相占比的双凝胶做进一步质构分析。

由表 2 可知,不同 TW-20 添加量对于 50%油相占比的海藻酸钠双凝胶质构的影响。随着 TW-20 添加量的增加,硬度、黏力、黏性和断裂性均出现了先升高后降低的趋势。由于吐温-20 的 HLB 值为 16.7 具有亲水性,当其添加量增加时,双凝胶体系内部中不易流动水所受束缚力增大,体系抵抗损害、保持自身完整性的能力增加。此外,添加 TW-20 可能对单甘酯的晶型产生影响,造成油凝胶的硬度差异^[34],最终导致不同双凝胶体系的质构差异。各质构指标数值在 1%的乳化剂添加量时出现最大值,说明此时油相含量、体系乳化剂含量与水凝胶浓度达到了较合适的比例。

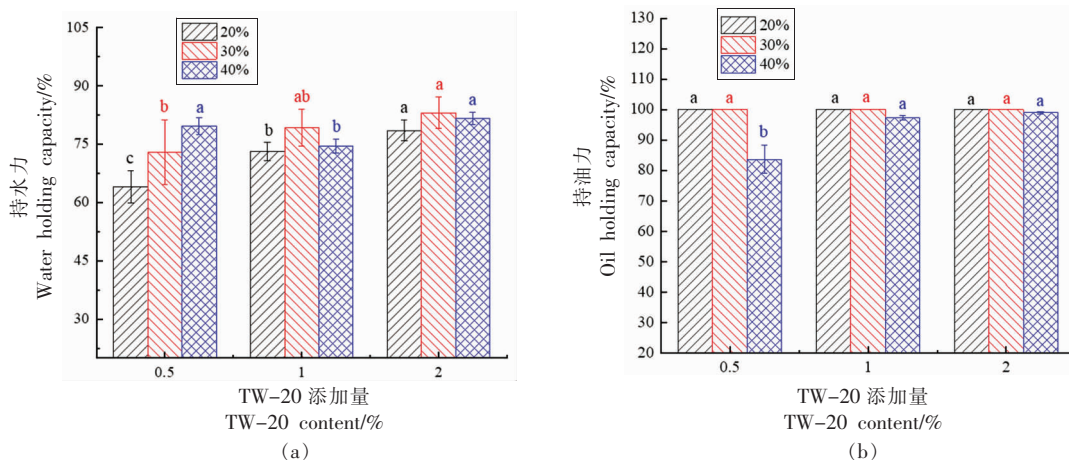


图 3 TW-20 添加量对海藻酸盐双凝胶的持水力(a)和持油力(b)的影响

Fig.3 Water holding capacity (a) and oil holding capacity (b) of alginate bigels with different TW-20 content

表 2 含 50%油相海藻酸钠双凝胶中不同的 TW-20 添加量对于凝胶质构特性的影响

Table 2 Texture analysis of alginate bigels containing 50% organogel with different TW-20 content

TW-20 添加量/%	硬度/N	黏力/N	黏度/mJ	胶着性/N	断裂性/N
0.50	0.93 ± 0.04 ^b	0.17 ± 0.01 ^c	0.40 ± 0.03 ^c	0.42 ± 0.02 ^c	0.93 ± 0.04 ^b
1	1.11 ± 0.05 ^a	0.25 ± 0.01 ^a	0.65 ± 0.04 ^a	0.52 ± 0.03 ^a	1.11 ± 0.05 ^a
2	0.98 ± 0.03 ^b	0.19 ± 0.01 ^b	0.48 ± 0.04 ^b	0.47 ± 0.03 ^b	0.97 ± 0.03 ^b

注:同一列中相同的小写字母表示没有显著性差异($P > 0.05$)。

2.4 油凝胶含量对双凝胶的影响

2.4.1 质构性质 通过制备含油凝胶质量分数为 50%,40%,30%,20%,10%的双凝胶,探究油水相

比例对体系特性的影响。由表 3 可知,随着海藻酸盐双凝胶中油凝胶含量的增加,凝胶的硬度出现显著性降低($P < 0.05$),从 2.22 N 降低至 1.10 N,胶

着性和断裂性也呈现相同的趋势。由此可见,固体脂质含量对双凝胶的机械性影响显著。然而此前部分研究结果与之相反, Samui 等^[12]利用明胶和菜籽油为原料,单甘酯作为油凝胶剂制备双凝胶, Zheng 等^[10]以卡拉胶和玉米油作为原料,单甘酯作为油凝胶剂制备双凝胶,他们均发现随着油凝胶含量的增加,双凝胶体系的硬度出现上升的趋势。然而 Martins 等^[14]在海藻酸盐基双凝胶的质构研究中,观察得到了与本文相似的结论,因此推测海藻酸盐水凝胶在赋予凝胶强度等方面具有重要作用,不同水凝胶种类对双凝胶质构特性影响具有差异。

海藻酸盐水凝胶中的三维网络结构的存在能够稳定体系,而油凝胶的添加削弱了凝胶网络的均匀性和强度^[35]。在质构测试过程中,当探头下压样品时,由于样品均存放于烧杯中测定,故存在一定的挤压因素,双凝胶具有韧性,因而探头下压阻

力较大,油凝胶的延展性优于海藻酸盐水凝胶,使得探头下压凝胶时的阻力降低^[14],因而随着油相占比的增加硬度下降。黏性是许多凝胶产品(如果酱和奶酪)的重要质地特性^[36]。由样品外观分析可知,10%样品外观类似于果冻,而50%样品则更接近于类似“奶油胶”的状态,这是因为随着体系中油凝胶含量的增加,体系内部油滴数量增加,油凝胶本身具有较大的黏度和稠度,当水相含量增加时,会有更多的水分包裹在油滴周围,从而降低了体系的黏性和黏度。不同油相占比的海藻酸盐双凝胶具有不同的质构特性,在不同领域潜在的应用价值也不同,例如在药物输送领域的应用,双凝胶的黏性便是重要的考虑因素,而应用于对涂抹性有要求的食品(如奶油类产品和蛋黄酱)时,硬度、弹性都适中的样品,更加符合人们对口感的需求^[37]。

表3 含有不同浓度油凝胶的双凝胶的质构分析

Table 3 Texture analysis of alginate bigels with different bigels with different organogel content

油相占比/%	硬度/N	黏力/N	黏性/mJ	胶着性/N	断裂性/N
10	2.22 ± 0.08 ^a	0.06 ± 0.00 ^c	0.07 ± 0.02 ^d	1.10 ± 0.06 ^a	2.22 ± 0.08 ^a
20	1.55 ± 0.09 ^b	0.12 ± 0.03 ^d	0.12 ± 0.06 ^d	0.75 ± 0.04 ^b	1.53 ± 0.09 ^b
30	1.28 ± 0.11 ^c	0.15 ± 0.01 ^c	0.26 ± 0.05 ^c	0.63 ± 0.07 ^c	1.27 ± 0.12 ^c
40	1.05 ± 0.04 ^d	0.19 ± 0.00 ^b	0.45 ± 0.05 ^b	0.48 ± 0.02 ^d	1.05 ± 0.04 ^d
50	1.10 ± 0.04 ^d	0.24 ± 0.01 ^a	0.67 ± 0.11 ^a	0.49 ± 0.01 ^d	1.09 ± 0.04 ^d

注:同一列中相同的小写字母表示没有显著性差异($P>0.05$)。

2.4.2 结晶性质 油脂结晶过程中常出现同质多晶现象,主要有 α 、 β 和 β' 型。X-射线衍射常用于判断凝胶体系中的晶体类型,可以通过晶面间距(d 值)探究双凝胶中物质的晶型。在油脂晶体的X-射线衍射图谱中, α 型晶体的 d 值在4.10 Å附近出现;当在 d 值在3.8 Å或4.2 Å附近出现时,说明存在 β' 型晶体; β 型晶体的 d 值则是在4.6 Å附近^[38]。图4a为不同油凝胶含量的双凝胶体系的X-射线衍射图谱。

由图4可知,不同油凝胶浓度下的双凝胶体系表现出相似的曲线,并且具有多个特征峰,随着油凝胶量的增加,衍射峰强度均逐步升高,峰形变得越发尖锐。10%油凝胶含量样品没有明显的特征衍射峰,在3.9 Å处有一个较弱的吸收峰。20%,40%,50%油凝胶样品均在 $d=4.6$ Å附近出现明显

特征峰,这表明体系中可能存在 β 型晶体,对于40%和50%样品而言,在 $d=3.8$ Å附近也发现了特征峰,说明40%和50%体系是以 β 型和 β' 型晶体为主。在油脂凝胶体系中, β' 型晶体颗粒小,倾向于形成细小网状结构,生产的产品质地柔软,表现出良好的涂抹性和口感;而 β 型晶体颗粒则较大,对体系的硬度有一定影响^[39]。因此,未来可以通过调节双凝胶中油凝胶含量来调整体系内晶型结构,从而改善其应用价值。

此外随着油凝胶含量从10%增加到40%,体系衍射峰数目也呈增加趋势,双凝胶中自组装形成的晶体数量增加,与刘国琴等^[39]研究结果一致。随着油凝胶含量的增加,形成的油凝胶网络结构更加紧密,这可能有利于控制释放负载物质^[40]。当油凝胶含量增加到40%和50%时,体系的晶型变

化不大,趋于稳定。

图 4b 为 DSC 分析结果,其中含 10%油凝胶的样品因晶体熔化而出现吸热峰较弱,这与 XRD 结果相符合。虽然随着油凝胶含量的增加,吸热峰

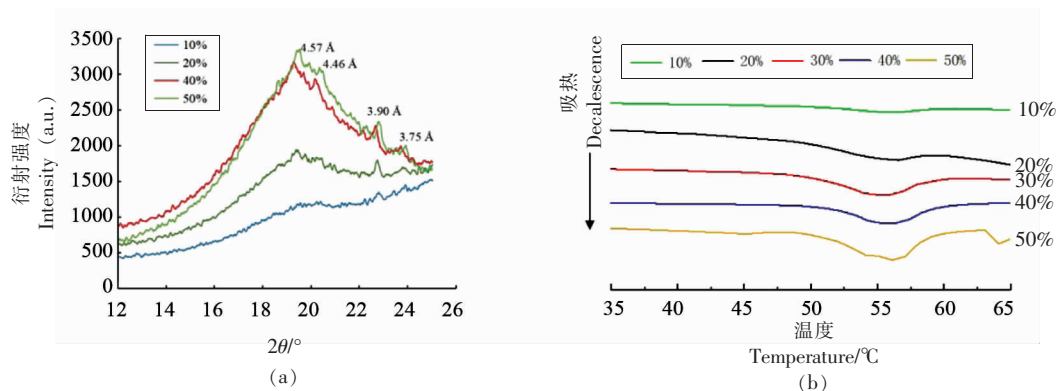


图 4 含有不同浓度油凝胶的双凝胶的 XRD 图谱 (a) 与 DSC 图谱 (b)

Fig.4 XRD (a) and DSC (b) diffractograms of bigels with different oleogel content

2.4.3 流变性质 流变测定是探究凝胶内部结构的一种重要方法,在凝胶体系的研究中具有重要意义。图 5 展示了不同油凝胶含量双凝胶的流变学性质。如图 5a 所示,通过应变扫描以确定样品的线性黏弹区(LVR),不同双凝胶样品的临界应变点均在 0.1%应变范围内。当超过 LVR 范围后, G' 值开始下降,表明双凝胶的结构开始被破坏。

图 5b 为不同油凝胶含量下双凝胶 G' 与 G'' 随频率变化的曲线。 G' 与材料抵抗弹性形变力的能力相关,是表征材料变形后回弹的指标;而 G'' 是能量损失的量度,与材料的黏性行为相关^[41-42]。10%,30%,50%双凝胶样品在试验频率范围内均表现出 $G' > G''$,表明样品具有类固体行为,并且 G' 随着油凝胶含量的增加而增加,即双凝胶强度增大。此研究结果同 Zheng 等^[16]一致,这可能是由于随着油凝胶含量的增加,水油界面处的脂质晶体能够连接界面膜并提高晶体网络的稳定性^[43],此前 Martins 等^[14]在以海藻酸盐水凝胶和基于蜂蜡的油凝胶混合而成的双凝胶体系中发现, G' 的变化与体系的微观结构有关,当变成双连续结构时, G' 会出现降低,这表明本试验海藻酸盐双凝胶体系在油水比为 50:50 时,仍然为水包油凝胶体系。此外 G' 与 G'' 在此区域(0.1~10 Hz)中没有表现出明显的频率依赖性。流变结果与质构结果不

峰形变得更加明显,但起始熔化温度没有显著性差异,这可能是体系内乳化剂 TW-20 对晶体结构产生了一定的影响,此外单甘酯的结晶特性还与油滴大小有关^[33],两者具体的相互作用较复杂。

相关,可能是由于流变与质构测定的原理不同,频率扫描测试后凝胶表现形态仍然完整,而在质构测试试验中体系出现了不可逆转的形变,因而呈现不同的变化趋势。

图 5c 为双凝胶在温度循环中 G' 和 G'' 的变化情况。其中 10%双凝胶样品的曲线变化趋势较 30%与 50%样品有所不同,10%样品的 G' 并未在加热过程中出现明显的下降趋势。这种流变学行为可以归因于体系中存在较多的热不可逆海藻酸盐凝胶,已有研究表明海藻酸盐体系通常在 0~100 °C 下保持稳定,当温度大于 180 °C 时才发生熔化^[44]。由图 5c 可知,在升温过程中,10%样品其 G' 和 G'' 变化幅度较小,然而在降温过程中, G' 和 G'' 均出现先上升后下降的变化趋势,在 50~60 °C 时达到峰值,这与苗钟化等^[45]研究结果相似,表明冷却过程海藻酸盐分子间的氢键作用力逐渐恢复。由于油凝胶含量较低,体系的热行为主要与水凝胶特性有关,晶体的融化与形成对体系的热稳定性影响较小。

在升温过程中,30%与 50%样品的 G' 分别在 ~60 °C 和 ~70 °C 出现快速下降趋势,表明凝胶网络开始溃散,结合 DSC 结果发现这与体系中单甘酯的熔化有关,外部水凝胶能够有效延缓双凝胶体系结构的改变,在随后的降温阶段,30%与 50%

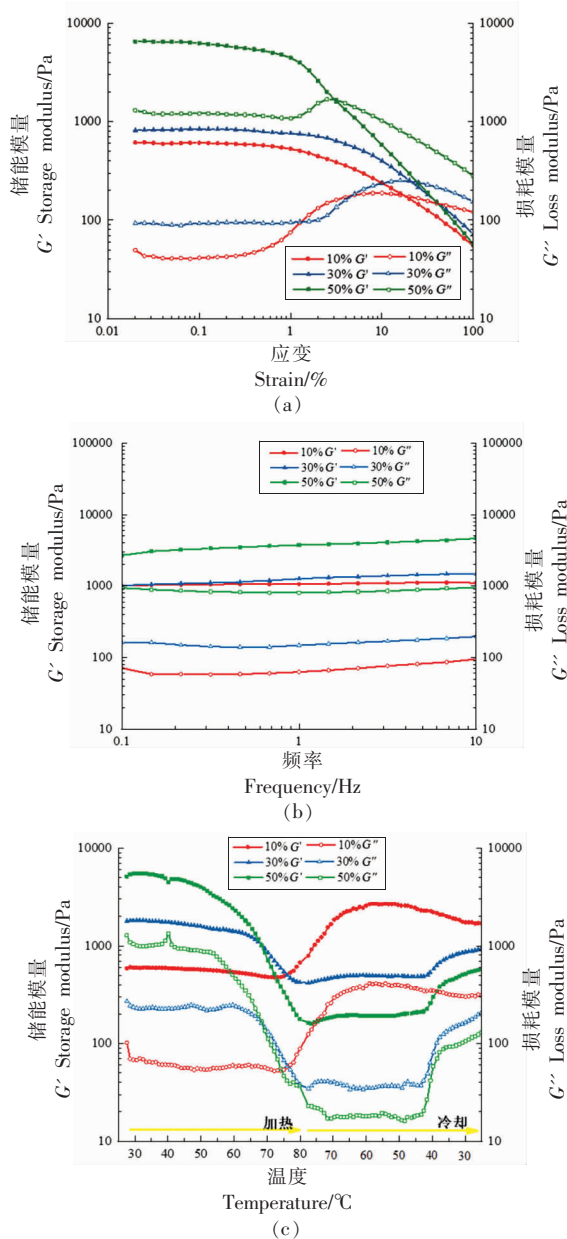


图5 油凝胶含量对双凝胶流变性质的影响：
(a)应变扫描；(b)频率扫描；(c)温度扫描

Fig.5 Rheological properties of bigels with different oleogel fractions during strain sweep (a), frequency sweep (b) and temperature sweep (c)

样品的 G' 均在 $\sim 40^\circ\text{C}$ 出现回升，体系发生变化的温度不一致与双凝胶内部有机胶凝剂的微环境变化有关^[9]。所有样品在温度循环过程中的 G' 始终大于 G'' ，并且均未出现 $G'=G''$ ，表明它们在加热和冷却过程中均保持了类固体结构，弹性行为占主导地位，不会出现凝胶-溶胶转化，与 Bollom 等^[17]

在以热不可逆的乳清蛋白水凝胶构成的双凝胶的研究结果一致。此外还发现，30%与50%样品的 G' 与 G'' 均无法在降温结束后恢复到初始值，表明体系热可逆性差，这可能与单甘酯降温过程中重结晶形成的凝胶强度较弱有关^[43]。

综上所述，双凝胶体系流变性能受温度影响程度与变化趋势与体系中油水相比比例有关，高温下体系中水凝胶有助于凝胶结构的维持，使双凝胶仍保持一定的凝胶特性，拓宽了双凝胶体系的温度应用范围。随着油凝胶含量的增加体系的热可逆性降低，未来应根据实际应用进行比例调整。

3 结论

本文以基于单硬脂酸甘油酯的油凝胶和基于海藻酸钠的水凝胶制备双凝胶，探究了油水相比比例、乳化剂添加量和钙离子浓度对海藻酸盐双凝胶在质构特性、冻融稳定性、流变特性和结晶特性等方面的影响。随着碳酸钙含量的增加，双凝胶质构特性得到改善的同时出现持水力下降的趋势。乳化剂对双凝胶的影响较为复杂，在较低油凝胶含量下(20%和30%)，体系的持水力均与 TW-20 含量成正比，持油力均接近 100%。不同油凝胶含量下，改变乳化剂的添加量也将得到不同的变化趋势，变化趋势较为复杂。油凝胶含量对双凝胶性质影响较大，双凝胶的质构特性和流变性质与其油水相都有关，海藻酸盐水凝胶在一定范围内有助于改善体系宏观力学性能和热稳定性，随着油凝胶含量的降低，体系的硬度上升，热稳定性增加。本研究结果对于双凝胶产品的品质研究提供了理论基础和试验依据，对于扩大双凝胶在食品领域的应用有着重要意义。未来可以进一步探索双凝胶中乳化剂 TW-20 对单甘酯结晶行为的影响，并深入了解双凝胶的微观性质与宏观性能的联系。随着研究的进一步开展，双凝胶技术在食品中将具有更广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 高雅馨, 于有强, 朱巧莎, 等. 天然生物大分子及其复合物在食品微凝胶传递体系中的应用研究进展 [J]. 食品科学, 2019, 40(15): 323-329.

- GAO Y X, YU Y Q, ZHU Q S, et al. A literature review on the application of natural biomacromolecules and their complexes in food microgel delivery system[J]. Food Science, 2019, 40 (15): 323–329.
- [2] ALMEIDA I F, FERNANDES A R, FERNANDES L, et al. Moisturizing effect of oleogel/hydrogel mixtures[J]. Pharmaceutical Development & Technology, 2008, 13(6): 487–494.
- [3] LUPI F R, SHAKEEL A, GRECO V, et al. A rheological and microstructural characterisation of bigels for cosmetic and pharmaceutical uses[J]. Materials Science & Engineering. C, Materials for Biological Applications, 2016, 69: 358–365.
- [4] 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.
- [5] WAKHET S, SINGH V K, SAHOO S, et al. Characterization of gelatin–agar based phase separated hydrogel, emulgel and bigel: A comparative study[J]. Journal of Materials Science. Materials in Medicine, 2015, 26(2): 118.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] MICHELE L D, FIOCCO D, VARRATO F, et al. Aggregation dynamics, structure, and mechanical properties of bigels[J]. Soft Matter, 2014, 10(20): 3633–3648.
- [9] 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.
- [10] REHMAN K, ZULFAKAR M H. Recent advances in gel technologies for topical and transdermal drug delivery[J]. Drug Development and Industrial Pharmacy, 2014, 40(4): 433–440.
- [11] LUPI F R, GENTILE L, GABRIELE D, et al. Olive oil and hyperthermal water bigels for cosmetic uses[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2015, 459: 70–78.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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, 2018, 116: 1298–1305.
- [15] MCCLEMENTS D J, JAFARI S M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2018, 251: 55–79.
- [16] 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, 105: 105855.
- [17] 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.
- [18] LEONG J, LAM W, HO K, et al. Advances in fabricating spherical alginate hydrogels with controlled particle designs by ionotropic gelation as encapsulation systems[J]. Particuology, 2016, 24: 44–60.
- [19] 张运铎. 海藻酸钠功能特性应用研究进展[J]. 河南科技, 2011(17): 56–57.
ZHANG Y D. Research progress on functional properties of sodium alginate[J]. Henan Science and Technology, 2011(17): 56–57.
- [20] TEZAR R, HUNG C S, SANGEETA P, et al. Physical and mechanical properties of alginate based composite gels[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 106: 150–159.
- [21] MOKHTARI S, JAFARI S M, ASSADPOUR E. Development of a nutraceutical nano–delivery system through emulsification/internal gelation of alginate[J].

- Food Chemistry, 2017, 229: 286–295.
- [22] RAMDHAN T, CHING S H, PRAKASH S, et al. Time dependent gelling properties of cuboid alginate gels made by external gelation method: Effects of alginate–CaCl₂ solution ratios and pH[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 90: 232–240.
- [23] 曹振宇, 刘泽龙, 张慧娟, 等. 食用植物油脂凝胶化技术研究进展[J]. 中国油脂, 2019, 44(8): 57–64.
- CAO Z Y, LIU Z L, ZHANG H J, et al. Advance in technology of edible vegetable oil–gelling[J]. China Oils and Fats, 2019, 44(8): 57–64.
- [24] 张亚琼, 俞怡晨, 陆轶业, 等. 钙离子存在下海藻酸盐稀溶液的粘度性质[J]. 应用化学, 2006(11): 1259–1263.
- ZHANG Y Q, YU Y C, LU Y Y, et al. Effect of Ca²⁺ concentration on the viscosity of dilute alginate solution[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2006(11): 1259–1263.
- [25] 楚炎沛. 物性测试仪在食品品质评价中的应用研究[J]. 粮食与饲料工业, 2003(7): 40–42.
- CHU Y P. Application studies on quality evaluation of food with the texture analyser[J]. Cereal & Feed Industry, 2003(7): 40–42.
- [26] 彭义峰, 刘彦军, 班进福. 面包总评分与质构分析(TPA)相关性的探讨[J]. 农业机械, 2011(5): 119–123.
- PENG Y F, LIU Y J, BAN J F. Study on the correlation between total bread score and texture analysis (TPA)[J]. Farm Machinery, 2011(5): 119–123.
- [27] 冯畅畅, 徐敬欣, 于栋, 等. 乳液凝胶替代动物脂肪在肉制品中应用的研究进展[J]. 食品科学, 2019, 40(21): 236–242.
- FENG Y Y, XU J X, YU D, et al. Recent advances in the application of emulsion gels as fat replacers in meat products[J]. Food Science, 2019, 40(21): 236–242.
- [28] 汪兰, 程薇, 乔宇, 等. 冻融循环处理对淀粉凝胶结构和性质的影响[J]. 食品科技, 2010, 35(2): 177–182.
- WANG L, CHENG W, QIAO Y, et al. The effect of repeated freeze–thaw treatments on microstructure and physicochemical properties of various starch gels[J]. Food Science and Technology, 2010, 35(2): 177–182.
- [29] NIU Y, XIA Q, LI N, et al. Gelling and bile acid binding properties of gelatin–alginate gels with interpenetrating polymer networks by double cross–linking[J]. Food Chemistry, 2019, 270: 223–228.
- [30] RASTOGI R, SULTANA Y, AQIL M, et al. Alginate microspheres of isoniazid for oral sustained drug delivery[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2007, 334(1/2): 71–77.
- [31] 曹耿, 但小凤, 程昌敬, 等. 煤油/水体系乳状液的制备及其稳定性研究[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 2014, 40(2): 228–232.
- CAO G, DAN X F, CHENG C J, et al. The preparation and stability of kerosene/water emulsion[J]. Journal of Southwest Minzu University (Natural Science Edition), 2014, 40(2): 228–232.
- [32] 王晓晨. 高熔点甘油二酯和单甘酯在大豆油基有机凝胶油中的特性研究[D]. 广州: 暨南大学, 2017.
- WANG X C. Characterization of soybean oil organogels with high–melting point diacylglycerols and monoacylglycerols[D]. Guangzhou: Jinan University, 2017.
- [33] MAO L, CALLIGARIS S, BARBA L, et al. Monoglyceride self–assembled structure in O/W emulsion: formation, characterization and its effect on emulsion properties[J]. Food Research International, 2014, 58: 81–88.
- [34] SEIN A, VERHEIJ J A, AGTEROF W G M. Rheological characterization, crystallization, and gelation behavior of monoglyceride gels[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 249(2): 412–422.
- [35] CHEN H, LU Y, YUAN F, et al. Effect of interfacial compositions on the physical properties of alginate–based emulsion gels and chemical stability of co–encapsulated bioactives[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 111: 106389.
- [36] BEHERA B, SINGH V K, KULANTHAIVEL S, et al. Physical and mechanical properties of sunflower oil and synthetic polymers based bigels for the delivery of nitroimidazole antibiotic – A therapeutic approach for controlled drug delivery[J]. European Polymer Journal, 2015, 64: 253–264.
- [37] AHMAD S, UJALA F, TANVEER I, et al. Key characteristics and modelling of bigels systems: A review[J]. Materials Science & Engineering. C, Materials for Biological Applications, 2019, 97: 932–953.
- [38] 毕艳兰. 油脂化学[M]. 北京: 化学工业出版社,

- 2005: 42–49.
- BI Y L. Oil chemistry[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2005: 42–49.
- [39] 刘国琴, 南阳, 刘新旗. 单甘酯添加量对油脂凝胶物理性质与晶体结构的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2016, 44(11): 1–6.
- LIU G Q, NAN Y, LIU X Q. Effect of monoglyceride amount on physical properties and crystal texture of organogels[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2016, 44(11): 1–6.
- [40] 庞敏, 雷正, 曹璐璐, 等. 芝麻油凝胶化对其风味物质的控释研究[J]. 粮食与油脂, 2020, 33(10): 23–26.
- PANG M, LEI Z, CAO L L, et al. Study on the controlled–release effect of sesame oil by gelation[J]. Cereals & Oils, 2020, 33(10): 23–26.
- [41] 郭琦, 王欣, 刘宝林. κ -卡拉胶比例对明胶凝胶体系凝胶特性、水分分布及微观结构的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(9): 81–88.
- GUO Q, WANG X, LIU B L. Effects of κ -carrageenan ratio on gel properties, water distribution, and microstructure of a gelatin–gel system[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(9): 81–88.
- [42] 郑学晶, 刘芳蓓, 裴莹, 等. 水凝胶流变学研究概况[J]. 高分子通报, 2017(5): 1–10.
- ZHENG X J, LIU F B, PEI Y, et al. Research progress on hydrogel rheology[J]. Polymer Bulletin, 2017(5): 1–10.
- [43] DU L Y, LI S Y, QINBO J, et al. Interfacial interaction of small molecular emulsifiers tea saponin and monoglyceride: Relationship to the formation and stabilization of emulsion gels[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 117: 106737.
- [44] CAO L, LU W, MATA A, et al. Egg–box model–based gelation of alginate and pectin: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 242: 116389.
- [45] 苗钟化, 辛宜聪, 曾瑞琪, 等. 钙离子对低酯果胶/海藻酸钠复合凝胶流变特性及微观结构的影响[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(6): 88–93.
- MIAO Z H, XIN Y C, ZENG R Q, et al. Effects of calcium ions on rheological properties and microstructure of low methoxyl pectin / sodium alginate composite gels[J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(6): 88–93.

Preparation and Physicochemical Properties of Bigel Based on Alginate Hydrogel and Glycerin Monostearate Oleogel

Yang Jingyi, Zheng Hongxia, Gao Yanxiang, Mao Like*

(Key Laboratory of Healthy Beverages, China National Light Industry, College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083)

Abstract Bigels are novel complex biphasic systems composed by two different semi–solid networks (hydrogel and oleogel), but the researches in food area were considerably limited. In this study, bigel based on glycerol monostearate oleogel and alginate hydrogels were studied to explore the effect of different parameters (oleogel:hydrogel ratio, emulsifier content and CaCO_3 content) on mechanical properties, freeze–thaw stability and rheological properties of bigel, which was intended to interpret the key factors exerting the most significant influence on bigels. The results show: the increase of CaCO_3 content results in higher hardness and lower water holding capacity. It was observed that the emulsifier content has a complex effect on the properties of bigels. A monotonously increasing trend of the freeze–thaw stability were observed for bigel samples (20% and 30% oleogel content) with increasing TW–20 content. It is worth noting that the oleogel:hydrogel ratio has a great effect on the bigel system. With the increase of the oleogel content, the hardness of the system decreased while the viscosity followed an opposite trend. The existence of hydrogel in system (10% oleogel) contributes to recover to the original structure after heating and cooling. With the increase of the oleogel content (30% and 50%), the recovery and the thermal stability of bigels decreased. The acquisition of these information will help expand the application of bigels in food systems.

Keywords sodium alginate; glycerin monostearate; bigel; textural property; freeze–thaw stability; rheological property