



胡新楠,朱成凯,胡中泽,等.复配比对明胶-羟丙基甲基纤维素双水相体系微观结构和流变特性的影响[J].轻工学报,2025,40(1):11-20.
HU X N,ZHU C K,HU Z Z,et al.Effect of blended ratio on microstructure and rheological properties of gelatin-hydroxypropyl methylcellulose aqueous two-phase system[J].Journal of Light Industry,2025,40(1):11-20.
DOI:10.12187/2025.01.002

复配比对明胶-羟丙基甲基纤维素双水相体系 微观结构和流变特性的影响

胡新楠¹,朱成凯¹,胡中泽^{1,2},纪执立^{1,2},金伟平^{1,2},郭城^{1,2},沈汪洋^{1,2}

1. 武汉轻工大学 食品科学与工程学院,湖北 武汉 430023;
2. 大宗粮油精深加工教育部重点实验室,湖北 武汉 430023

摘要:为改善羟丙基甲基纤维素(Hydroxypropyl Methylcellulose, HPMC)的可加工性和成膜性,使用 zein-果胶复合颗粒作为稳定剂,考查明胶(Gelatin, GA)和 HPMC 的复配比(0:10、3:7、4:6、5:5、6:4和 10:0)对 GA-HPMC 双水相体系微观结构、物理稳定性和流变特性的影响。结果表明:添加质量分数为 0.3%的 zein-果胶复合颗粒能降低 GA 与 HPMC 的相分离速度和相分离程度,这种稳定作用随着 HPMC 占比的增加(4%~7%)而增强;在 zein-果胶复合颗粒质量分数相同的情况下,GA 占比小于 5%的体系可形成 GA 为分散相、HPMC 为连续相的水包水结构,且随着 GA 占比的增加,GA-HPMC 双水相体系的黏度和凝胶强度均逐渐增加;GA-HPMC 双水相体系的胶凝温度(58.90~54.19 °C)显著低于纯 HPMC 溶液(61.63 °C),其胶融温度(28.80~32.23 °C)的改变与 GA 占比呈正比。复配比对 GA-HPMC 双水相体系的稳定性和流变特性的影响呈相反趋势,应根据实际应用需求选择合适的复配比。

关键词:明胶;羟丙基甲基纤维素;双水相体系;zein-果胶复合颗粒;微观结构;流变特性

中图分类号:TS201.7 **文献标识码:**A **文章编号:**2096-1553(2025)01-0011-10

0 引言

双水相体系是由两种不相容的水溶性组分在超过临界浓度时形成的相分离分散体系,其存在多元化的微观结构,被广泛应用于全水相体系的构建、成膜液性能的优化、营养组分的提取与递送等方面^[1-2]。然而,双水相体系的低界面张力和较宽的界面使其难以维持稳定,限制了其在实际应用中的推广。

羟丙基甲基纤维素(Hydroxypropyl Methylcellulose, HPMC)是一种可生物降解的纤维素衍生物,具有优良的成膜性、机械性和屏障功能,广泛应用于食品、药品、化妆品等领域^[3]。HPMC 作为热凝胶时,其常温下的黏度和凝胶强度均较低,液滴易滴落,使得所制备膜材不均一,因此,涂布、喷涂、蘸胶等加工工艺必须在高温下进行,这导致操

收稿日期:2024-03-01;修回日期:2024-03-18;出版日期:2025-02-15

基金项目:湖北省重点研发计划项目(2023BBB068)

作者简介:胡新楠(1998—),女,四川省南充市人,武汉轻工大学硕士研究生,主要研究方向为谷物资源开发与利用。E-mail:2550039691@qq.com

通信作者:纪执立(1992—),女,河北省沧州市人,武汉轻工大学讲师,博士,主要研究方向为谷物加工。E-mail:13430275853@163.com

作难度大、生产能耗高^[4]。同时,原料成本较高也限制了 HPMC 在现代产业中更广泛的适用性。聚合物物理共混是获得理想性能材料最具成本效益的方法之一^[5-6]。林立松等^[7]将魔芋葡甘聚糖与 HPMC 进行共混,发现体系总质量分数和多糖含量的增加提高了共混体系的黏度和稳定性。X. P. Yu 等^[8]研究发现,羟丙基甲基淀粉可降低 HPMC 的凝胶温度,并提高其在低温下的黏度和凝胶强度。

明胶(Gelatin, GA)主要来源于动物骨骼或皮肤的胶原蛋白水解产物,价格低廉,具有良好的成膜性、适口性和光泽度。此外,GA 属于冷凝胶,将其与 HPMC 进行共混,有望改善 HPMC 的流变特性,提高 HPMC 在低温下的加工性能。如 X. X. Liu 等^[9]研究了 GA 与 HPMC 共混物的成膜机理,发现添加 GA 可增加 HPMC 溶液的黏度;C. S. Wang 等^[10]研究发现,GA 与黄原胶共混可形成富黄原胶域的凝胶结构,其凝胶性能强于黄原胶溶液。

GA 与 HPMC 的热力学不相容性会限制 GA-HPMC 双水相体系的应用,而聚合物之间的相容性和混溶性是控制共混材料形态性能的重要参数^[11]。目前,皮克林颗粒吸附是稳定双水相体系的有效策略之一。N. Chatsisvili 等^[12]研究发现,zein 胶体颗粒在明胶-葡聚糖界面上的接触角近似为 90°,并能阻止液滴在后期的分解。zein 复合颗粒可构建大豆分离蛋白-瓜尔豆胶负载核黄素的水包水乳液,有效延缓核黄素的光解速率^[13]。此外,聚合物的复配比是影响双水相体系相容性、黏度、凝胶性等属性的重要因素。目前,使用固体颗粒稳定 GA-HPMC 双水相体系的研究鲜有报道,且缺乏两相复配比对该体系相关性质影响的研究报道。基于此,本研究拟将 zein-果胶复合颗粒添加到 GA-HPMC 双水相体系中,采用宏观观察、光学显微镜、荧光显微镜、多功能流变仪等进行表征,探究 GA 与 HPMC 的复比对 GA-HPMC 双水相体系微观结构、物理稳定性和流变特性的影响规律,以期拓展 GA-HPMC 双水相体系在食品等领域的应用。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

HPMC(E6,食品级,质量分数为 2%的 HPMC

溶液黏度为 6 mPa·s,甲氧基含量为 29%,羟丙基含量为 8.4%),湖州展望药业有限公司;GA(A型,医药级),法国罗赛洛(佛山)公司;玉米醇溶蛋白、罗丹明 B 异硫氰酸酯(RITC)、异硫氰酸荧光素酯(FITC),美国 Sigma-Aldrich 公司;果胶(HG0554,半乳糖醛酸含量为 79%,甲酯化度为 71%),上海统园食品科技有限公司;其他常用试剂均为分析纯,国药试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

CX40 型光学显微镜、ICX41 型荧光显微镜,宁波舜宇仪器有限公司;Kinexus pro+ 型多功能流变仪,英国 Malvern 仪器有限公司;XD 2000A 型旋转蒸发仪,上海贤德实验仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 zein-果胶复合颗粒制备 参考 J. F. Chen 等^[14-15]的方法,并稍作修改。使用体积分数为 80%的乙醇溶液配制 25 g/L 的 zein 溶液,在 500 r/min 下磁力搅拌 2 h 后,置于冰箱中过夜;使用去离子水配制质量分数为 1%的果胶溶液,在 100 r/min 下磁力搅拌过夜;使用 NaOH 溶液或 HCl 溶液将上述溶液的 pH 值均调节至 5.0;在 1000 r/min 磁力搅拌下,将 20 mL zein 溶液通过注射器缓慢滴入 50 g 果胶溶液中,继续搅拌 15 min;通过旋转蒸发仪去除乙醇和部分水,使最终溶液的质量为 50 g,并调节 pH 值至 5.0,得到 zein 与果胶配比为 1:1 的 zein-果胶复合颗粒悬浮液;在该颗粒悬浮液中添加质量分数为 0.02%的 NaN₃ 溶液,于 4 °C 条件下储存,备用。

1.3.2 GA-HPMC 双水相体系制备 GA 溶液配制:称取 13 g GA,于 87 g 去离子水中溶胀 2 h,在 60 °C 下搅拌 30 min 使其充分溶解。

HPMC 溶液配制:称取 15 g HPMC 粉末于 85 g 去离子水中,在 75 °C 搅拌 30 min 后立即冷却,在 50 r/min 下缓慢搅拌过夜。

在上述溶液中添加质量分数为 0.02%的 NaN₃ 溶液,于 4 °C 条件下储存,备用。

在 zein-果胶颗粒悬浮液质量分数为 0.3%的条件下,以不同复配比(0:10、3:7、4:6、5:5、6:4和 10:0)称取 GA 溶液和 HPMC 溶液,在 50 °C 下搅拌 30 min,最终共混溶液中 GA 和 HPMC 的总质量分

数为 10%;根据不同复配比将 GA-HPMC 双水相体系依次命名为 G0H10、G3H7、G4H6、G5H5、G6H4 和 G10H0。

1.3.3 微观结构表征 参考 J. F. Chen 等^[16-17] 使用 RITC 标记 zein 的方法,并稍作修改。配制质量分数为 1%的 RITC 溶液(溶于二甲基亚砜(DMSO)中),取 50 μL RITC 溶液加入 100 mL 100 g/L 的 zein 溶液中,在 100 r/min 下磁力搅拌 1.5 h 后,调节溶液 pH 值至其等电点(pH 值为 6.5),加入 2 倍体积的去离子水使 zein 沉淀;在 6200 r/min 下离心 10 min,收集沉淀,用去离子水多次清洗沉淀以去除多余染料;将沉淀在 200 mL 体积分数为 80% 的乙醇溶液中复溶,并将溶液 pH 值调节至原始 pH 值(5.4);采用反溶剂法加入 2.5 倍体积的去离子水,旋转蒸发除去乙醇。

基于 C. Schmitt 等^[18] 的方法对 GA 进行特异性标记,并稍作修改。将质量分数为 10%的 GA 溶液的 pH 值调节至 10.0,将 200 μL 2 mg/mL 的 FITC 溶液(溶于 DMSO 中)添加到 200 mL GA 溶液中,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下连续搅拌 1 h 后,使用截留相对分子质量为 8000~14 000 kDa 的透析袋将 RITC-zein 悬浮液和 FITC-GA 溶液透析 48 h,冷冻干燥后,避光冷冻储存。

取 10 μL 新鲜制备的样品溶液于荧光显微镜载玻片上,缓慢盖上盖玻片,在 10 倍目镜、20 倍物镜下进行观察。

1.3.4 物理稳定性观察 将新鲜制备的样品静置于 30 $^{\circ}\text{C}$ 环境中,在 0~24.0 h 内记录其外观变化,同时使用光学显微镜在 10 倍目镜、10 倍物镜下进行观察。

1.3.5 流变特性测定 以下实验均使用 4 cm 的平板夹具,板间距为 1 mm。

1)黏度(η)测定。测试温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,剪切速率为 0.01~1000 s^{-1} ,记录 η 随剪切速率的变化曲线。

2)频率扫描。测试温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,平衡时间为 5 min,应力为 0.1%(线性黏弹区范围内);角频率(ω)为 0.1~100 rad/s,记录样品的储能模量(G')和损耗模量(G''), G' 、 G'' 和 ω 符合以下幂律规律^[19]:

$$G' = S' \omega^{n'}$$

$$G'' = S'' \omega^{n''}$$

式中, n' 和 n'' 分别表示 G' 和 G'' 的频率依赖性, S' 和

S'' 表示 G' 和 G'' 的松弛强度。

3)温度扫描。频率为 1 Hz,应力为 0.1%,测试温度为 4~85 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;使用硅油防止水分蒸发;记录 G' 、 G'' 和损耗因子($\tan\delta$)在升温过程中的变化。

1.4 数据分析

利用 SPSS 26 进行数据统计和 ANOVA 显著性分析($P < 0.05$);使用 Origin Pro 9.0 和 Excel 2016 绘制图表。

2 结果与讨论

2.1 水包水结构形成分析

初期实验发现,未添加 zein-果胶复合颗粒的 GA 与 HPMC 混合溶液(总质量分数为 10%)出现宏观相分离的复配比为 3:7,且 GA 占比越高的混合溶液其相分离程度越明显。因此,笔者以 G3H7 为研究对象,观察 zein-果胶复合颗粒对 GA 与 HPMC 相容性的改善效果。G3H7 的微观结构随时间的变化如图 1 所示。由图 1a)可知,未添加 zein-果胶复合颗粒时,新鲜溶液(0 h)可观察到水包水结构,0.5 h 后液滴尺寸显著增加,液滴密度明显下降,4.0 h 后只能观察到少量散落的液滴,8.0 h 后观察区域内液滴几乎完全消失。由图 1b)可知,添加 zein-果胶复合颗粒后,不仅在 0 h 时出现了大小均匀且致密的液滴,0.5 h 后也可观察到大量液滴,这种状态在 8.0 h 和 24.0 h 后依然保持;另外,液滴在后期出现絮凝现象,这可能与 GA 的凝胶性有关。尽管液滴聚集明显,但聚结程度较小,这可能是因为 zein-果胶复合颗粒在水-水界面的吸附作用抑制了液滴的

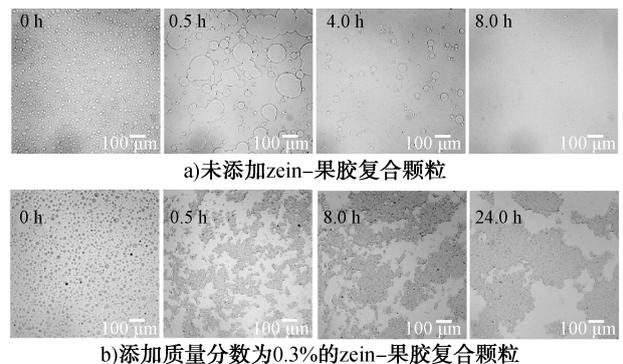


图 1 G3H7 微观结构随时间的变化

Fig. 1 The microstructure of G3H7 changing with time

融合,表明体系仍然是稳定的^[20-21]。综上可知, zein-果胶复合颗粒的添加可显著影响 GA 与 HPMC 共混溶液的微观结构,具有构建稳定的 GA-HPMC 双水相体系的能力,但这种稳定效果同 GA 与 HPMC 复配比的关系尚未可知,因此,后续开展了 GA 与 HPMC 复比对 zein-果胶复合胶体颗粒稳定下的双水相体系相关性质的影响研究。

2.2 GA-HPMC 双水相体系微观形貌分析

微观结构与共混物的相容性和稳定性密切相关。GA-HPMC 双水相体系的荧光显微镜图如图 2 所示,其中 GA 被 FITC 标记为绿色,zein-果胶复合颗粒被 RITC 标记为红色,黑色区域为 HPMC。由图 2 可知,G3H7、G4H6 和 G5H5 中的 GA 液滴分散在 HPMC 中,形成了 GA 为分散相、HPMC 为连续相的水包水分散体系,GA 粒径随 GA 占比的增加而增大。G6H4 中的 GA 则以不规则形态分布在 HPMC 中,其内部还包裹了部分 HPMC 液滴,这与 Z. L. Ji 等^[22]的研究结果类似。分散相占比较小,连续相占比较高的体系更易形成稳定的水包水结构,这与 Y. X. Xie 等^[23]的研究结果较一致。

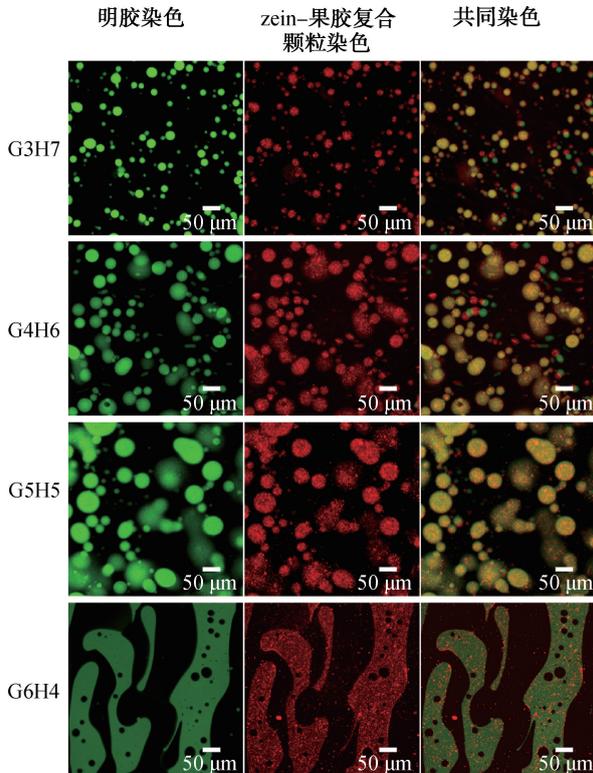


图 2 GA-HPMC 双水相体系的荧光显微镜图
Fig. 2 Fluorescence microscopic images of GA-HPMC aqueous two-phase system

在观察 zein-果胶复合颗粒时发现,其主要存在于 GA 与 HPMC 的相界面,并与 GA 的亲合力更强,这可能同 zein-果胶复合颗粒与 GA 之间的静电相互作用有关。由于复配比不同,共同染色时的 zein-果胶复合颗粒分布发生了变化。当 GA 占比小于 5% 时,zein-果胶复合颗粒牢固地吸附在水-水界面,形成致密的吸附层。随着 GA 占比的升高,G5H5 界面处的 zein-果胶复合颗粒吸附密度开始下降;G6H4 中 zein-果胶复合颗粒分布十分松散,少量附载于两相界面上,大部分被包裹在 GA 中。这可能是由于 GA 与 HPMC 的复配比超过一定限值后,体系混合熵的增加使 zein-果胶复合颗粒在界面处的吸附能接近或小于热能,此时 zein-果胶复合颗粒会脱离界面且无法稳定混合体系^[24]。因此,GA 与 HPMC 的复配比会影响 zein-果胶复合颗粒的分布情况,进而影响双水相体系的稳定性^[25]。

2.3 GA-HPMC 双水相体系物理稳定性分析

GA-HPMC 双水相体系的外观如图 3 为所示。由图 3 可知,新鲜样品(0 h)均为均一的乳白色溶液;静置 0.5 h 后,G3H7 和 G4H6 仍为单相溶液,而

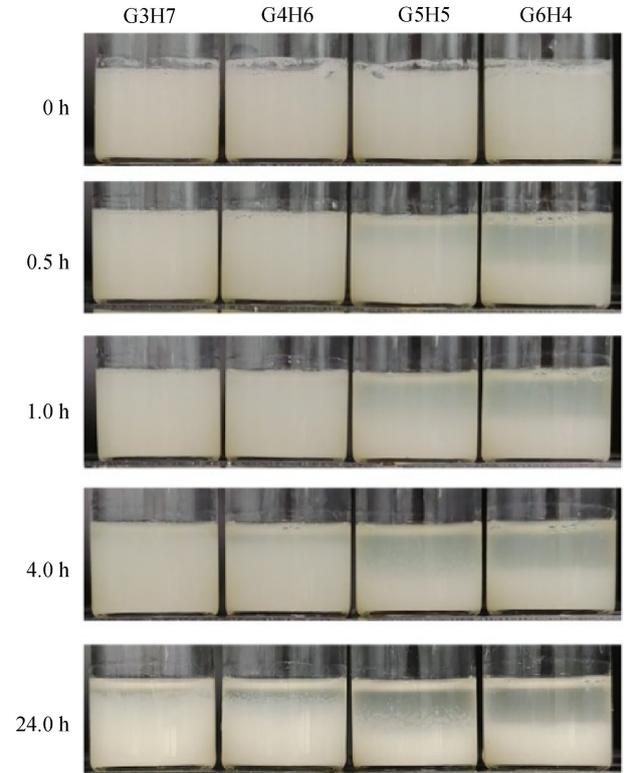


图 3 GA-HPMC 双水相体系的外观
Fig. 3 Photographs of GA-HPMC aqueous two-phase system

G5H5 和 G6H4 出现宏观相分离现象,其上层为 HPMC 富集相,下层为 GA 富集相;静置 4.0 h 后, G3H7 和 G4H6 出现轻微层析现象,且静置 24.0 h 后该现象并未发生明显变化。随着静置时间的延长, G5H5 和 G6H4 相分离现象愈发明显,上相逐渐清澈,相界面更加清晰。对比同一静置时间的宏观形貌,样品相分离的严重程度从小到大的顺序为: G3H7 < G4H6 < G5H5 < G6H4。上述结果表明,静置时间和复配比均会影响 GA-HPMC 双水相体系的稳定性,静置时间越长,GA 占比越高,相分离程度越严重。这可能是因为在两种不相容的生物大分子的复配比距离双节线(临界浓度配比)更远时,两种大分子之间的排斥作用更强,更易发生相分离^[26]。

GA-HPMC 双水相体系的微观结构如图 4 所示。由图 4 可知,新鲜样品(0 h)均发生微观相分离, G3H7、G4H6 和 G5H5 中的 GA 为内相、HPMC 为外相,液滴粒径随着 GA 占比的增加逐渐增大,其中 G6H4 形态丰富,GA 与 HPMC 相互交错。静置 0.5 h 后,样品的微观结构差异显著。G3H7 和

G4H6 中的 GA 液滴被挤压变形,并观察到大面积的 GA 区域,而 G5H5 和 G6H6 中存在少量尺寸较大的 GA 液滴。静置 1.0 h 后, G3H7 和 G4H6 中仍可观察到大量 GA 液滴,而 G5H5 中存在少量 GA 液滴, G6H4 中 GA 液滴残留最少。静置 4.0 h 和 24.0 h 后, G3H7 和 G4H6 中依然观察到大量 GA 液滴,而 G5H5 和 G6H4 在静置 4.0 h 后只残留少量 GA 液滴, 24.0 h 后则几乎没有 GA 液滴存在。这些现象与图 3 中的宏观结果一致,进一步表明随着 GA 占比的增加,双水相体系的稳定效果依次减弱。这可能是因为在 zein-果胶复合颗粒质量分数相同时, GA 占比越多的体系其界面处 zein-果胶复合颗粒覆盖率更低,液滴之间的静电排斥力和空间位阻作用不足,削弱 GA 液滴沉降的能力变小^[27],这与图 2 结果一致。

2.4 GA-HPMC 双水相体系流变特性分析

2.4.1 黏度 黏度与成膜液的流动性、厚度和均匀性有关,是影响膜产品的重要属性之一^[28]。GA-HPMC 双水相体系的黏度曲线如图 5 所示。由图 5

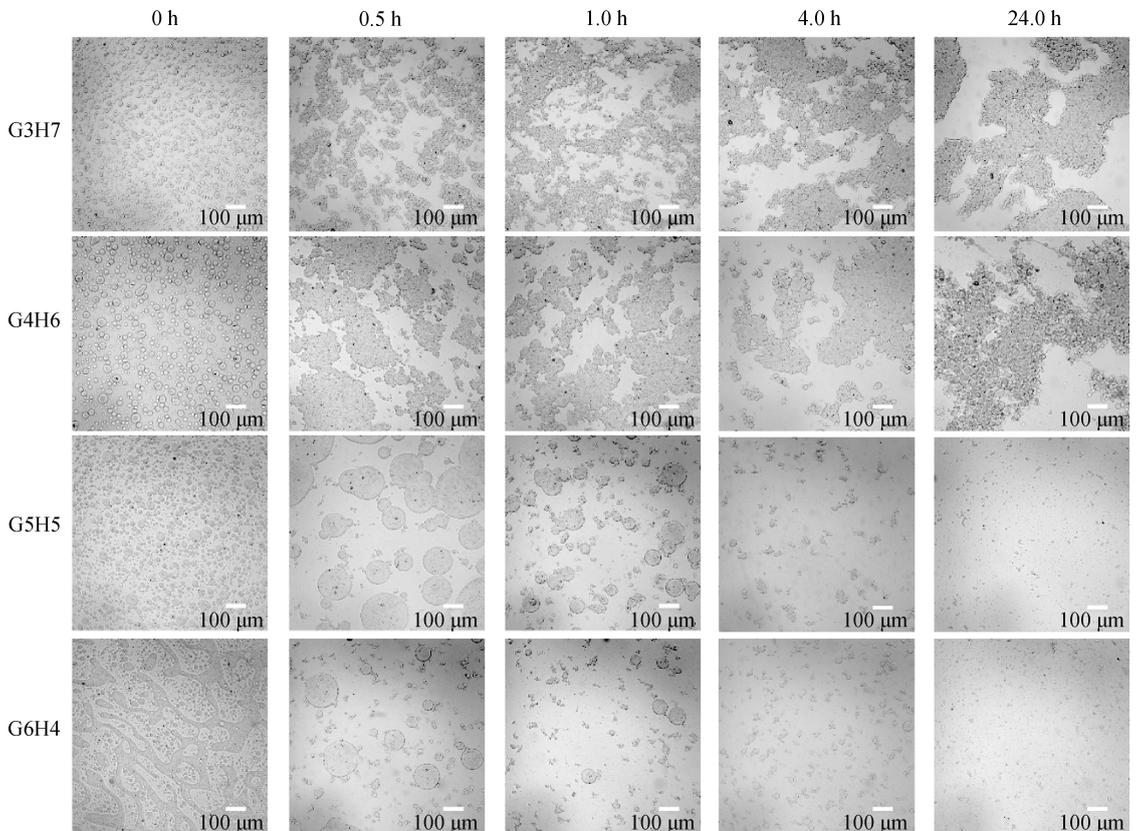


图 4 GA-HPMC 双水相体系的微观结构图

Fig. 4 Microstructural images of GA-HPMC aqueous two-phase system

可知,所有样品的黏度均随着剪切速率的增加而下降,表现出典型的伪塑性行为。这与分子间的纠缠作用有关,在高剪切速率作用下,分子间的纠缠被打开,分子沿着流动方向排列开来^[29]。低剪切速率下,G10H0的黏度最高,G0H10的黏度最低,其他体系的黏度介于二者之间,且随着 HPMC 占比的减小而增加。这是因为黏度与物质的性质有关,GA 在低温下易形成三维网络结构,黏度较高,而 HPMC 在常温下为溶液,黏度较低。此外,G6H4的黏度曲线并不光滑,黏度在低剪切速率范围内快速下降,在中剪切速率下出现窄的平缓区,在高剪切速率下继续下降,这可能与 G6H4 的不稳定性有关^[30]。GA 的快速沉降使体系抵抗外力的能力弱化,此时黏度降幅较快。中剪切速率下双水相体系变得均匀,并对外力有一定的抵抗性,此时黏度降幅不大。继续增加剪切速率后,GA 结构被破坏,黏度再次快速下降。综上所述可知,双水相体系中 GA 占比越大,黏度越高,表明 GA 能改善 HPMC 的低黏度特性,但 GA 占比过高时,双水相体系稳定性有所降低,与 2.2 和 2.3 结果一致。

2.4.2 频率扫描曲线 GA-HPMC 双水相体系的频率扫描曲线如图 6 所示,其中,实心标记为 G' ,空心标记为 G'' 。由图 6 可知,在全频率扫描范围内,G0H10的 $G' < G''$,表现出溶胶样品的黏弹性;G10H0的 G' 远大于 G'' ,表现出凝胶样品的黏弹性;G6H4 和 G5H5 的 G' 均小于 G'' ,且 $\tan\delta < 1$,属于强凝胶。G4H6

和 G3H7 在低频率范围内 $G' > G''$,而在中高频率范围内 $G' < G''$,这可能是因为低频率时分子链相互纠缠,维持着样品的三维网络结构;高频率时分子链解纠缠,导致样品表现出黏性行为^[31]。GA-HPMC 双水相体系的流变参数见表 1。由表 1 可知,G10H0 的 n' 和 n'' 均接近于 0,表现出较强的类固体行为,而 G0H10 的 n' 和 n'' 均接近于 1,类液体行为较明显。GA-HPMC 双水相体系的 n' 和 n'' 随着 GA 占比的增加而减小,频率依赖性逐渐降低。 S' 和 S'' 随着 GA 占比的增加而增加,弹性和黏性逐渐变强。G3H7 和 G4H6 的凝胶强度低于 G5H5 和 G6H4,这可能是因为 GA 占比的增加导致了更大的交联密度和更稳定的网络结构^[32]。此外,所有 GA-HPMC 双水相体系样品的黏弹性更易受 GA 的影响,这可能是因为常温下 HPMC 被 GA 的三维网络结构所捕获,GA 的凝胶特性主导了双水相体系的黏弹性^[33]。

2.4.3 温度扫描曲线 GA-HPMC 双水相体系的温度扫描曲线如图 7 所示。由图 7 可知,G0H10 和 G10H0 的温度扫描曲线差异明显。G0H10 在 4~50 °C 时, G' 和 G'' 随着温度升高均缓慢下降, $\tan\delta > 1$,为溶胶状态;50 °C 后, G' 和 G'' 急剧升高并出现交点,此时 $\tan\delta = 1$;加热后期, G' 与 G'' 持续升高, $\tan\delta < 1$ 并最终趋于平坦,形成稳定凝胶。G10H0 在 4~20 °C 时, $G' > G''$, $\tan\delta < 1$;20~40 °C 后, G' 和 G'' 快速下降并出现交点 ($\tan\delta = 1$)。GA-HPMC 双水相体系具有相

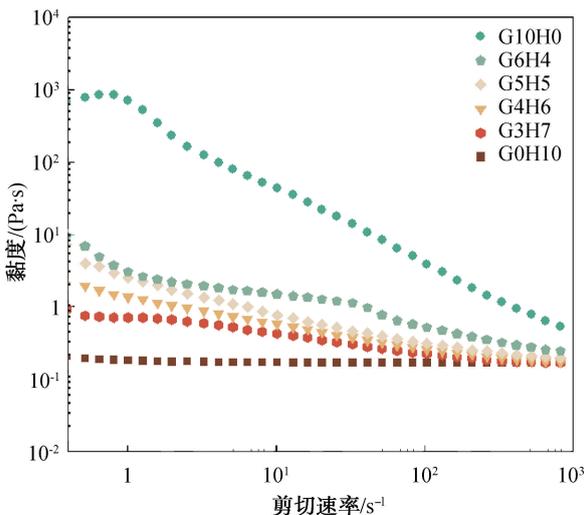


图 5 GA-HPMC 双水相体系的黏度曲线
Fig. 5 Viscosity curves of GA-HPMC aqueous two-phase system

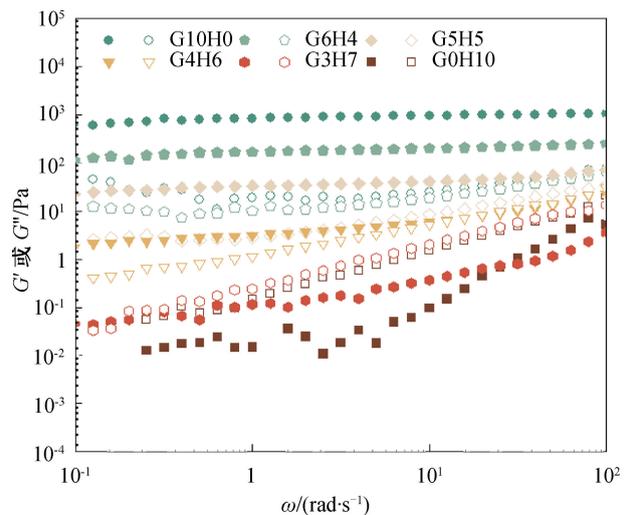


图 6 GA-HPMC 双水相体系的频率扫描曲线
Fig. 6 Frequency scanning curves of GA-HPMC aqueous two-phase system

表 1 GA-HPMC 双水相体系的流变参数
Table 1 Rheological parameters of GA-HPMC aqueous two-phase system

样品	n'	S'	n''	S''
G10H0	0.074 ± 0.012^c	756.323 ± 113.642^a	0.310 ± 0.010^c	14.163 ± 1.347^a
G6H4	0.087 ± 0.007^{bc}	239.341 ± 108.221^b	0.356 ± 0.061^c	11.751 ± 4.791^a
G5H5	0.140 ± 0.007^{bc}	29.071 ± 4.510^c	0.480 ± 0.104^c	3.131 ± 0.849^b
G4H6	0.450 ± 0.216^{bc}	2.948 ± 1.235^c	0.706 ± 0.098^b	0.890 ± 0.389^{bc}
G3H7	0.538 ± 0.249^b	1.589 ± 2.866^c	0.796 ± 0.152^{ab}	0.578 ± 0.582^{bc}
G0H10	1.627 ± 0.357^a	0.007 ± 0.011^c	0.952 ± 0.068^a	0.146 ± 0.074^c

注:同列不同字母表示组间差异显著($P < 0.05$)。

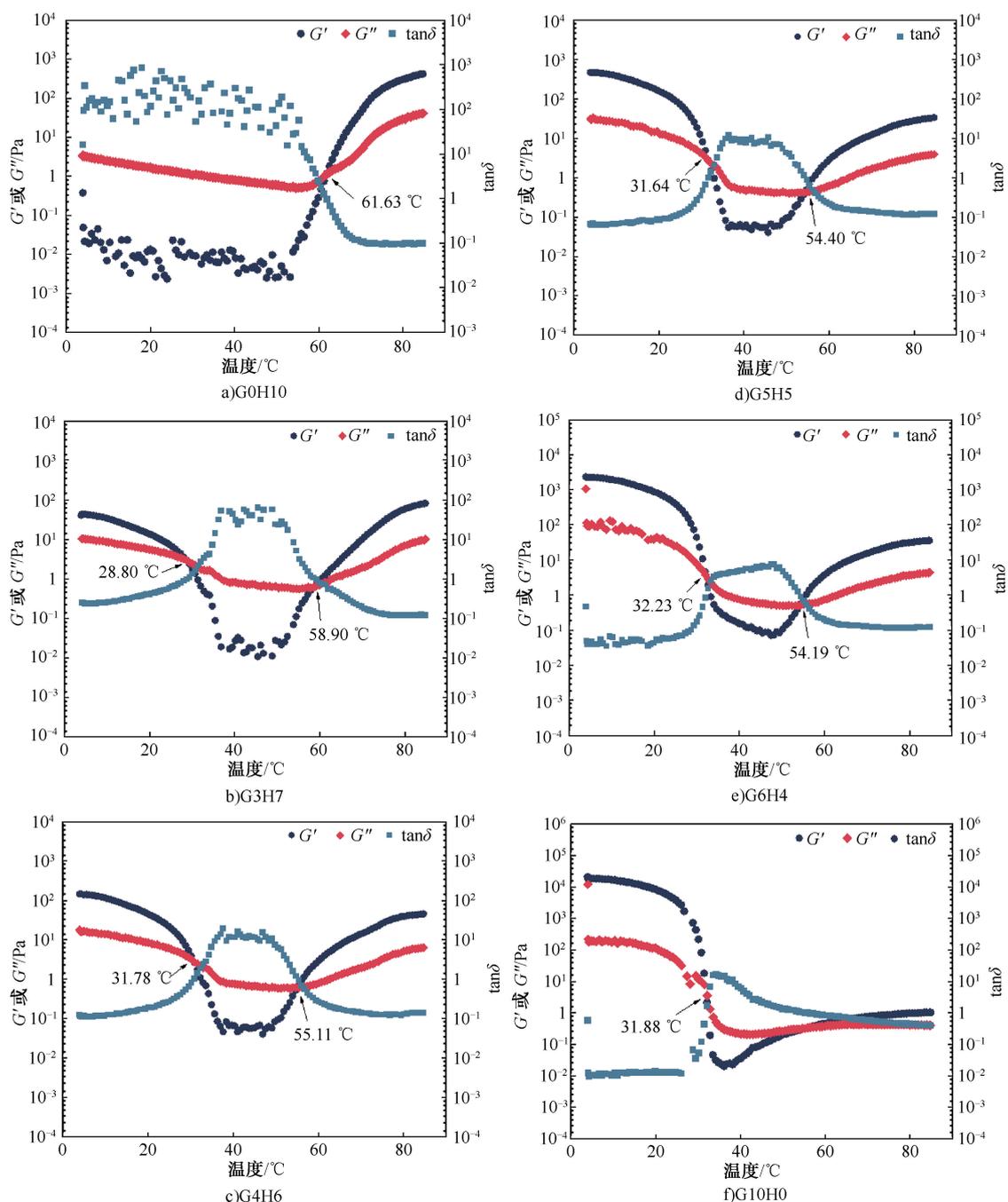


图 7 GA-HPMC 双水相体系的温度扫描曲线

Fig. 7 Temperature sweep curves of GA-HPMC aqueous two-phase system

似的变化趋势,且具有 GA 与 HPMC 的协同黏弹性;当温度低于 25 ℃ 时, $G' > G''$, 为凝胶状态;继续加热,在 28~35 ℃ 时出现凝胶-溶胶的相转变点(胶融温度);在 35~50 ℃ 时, $G' < G''$, 为溶胶状态;在 54~60 ℃ 时,出现溶胶-凝胶的相转变点(胶凝温度);70 ℃ 后, $G' > G''$, $\tan\delta$ 增幅较小,凝胶完全形成。此外,GA-HPMC 双水相体系样品中的初始模量介于 G10H0 和 G0H10 的初始模量之间,并随着 GA 占比的增加依次升高,这与图 6 结果一致。

G10H0 在 31.88 ℃ 时胶融,而 G0H10 在 61.63 ℃ 时胶凝。GA-HPMC 双水相体系样品出现了两次相转变,这可能是因为 GA 在常温下形成强凝胶结构,将 HPMC 捕获于其网络结构中,此时的黏弹性由 GA 主导,而 HPMC 在高温下因疏水或亲水缔合作用形成凝胶,此时 GA 从三螺旋结构转变为无规则线圈并贯穿于 HPMC 网络结构中,黏弹性由 HPMC 主导^[34]。与 G0H10 的凝胶温度(61.63 ℃)相比,GA-HPMC 双水相体系样品的凝胶温度(58.90~54.19 ℃)显著降低。这可能是因为 GA 与水分子的相互作用弱化了 HPMC 与水分子的氢键相互作用,降低了 HPMC 链形成笼状结构的能量^[35]。另外,随着 HPMC 占比的减小,GA-HPMC 双水相体系样品的凝胶温度逐渐降低,这可能是因为 HPMC 占比的减小使其与水分子之间的氢键数量减少,导致打破氢键所需的能量降低。而随着 GA 占比的增加,GA-HPMC 双水相体系样品的胶融温度升高(28.80~32.23 ℃),这可能是因为体系中 GA 占比越大,形成的网络结构更强,热稳定性也更强^[36]。G6H4 的胶融温度(32.23 ℃)高于 G10H0 (31.88 ℃),这可能是因为 G6H4 极易发生相分离,使 GA 局部浓度升高,GA 线圈之间的距离更短,形成更坚固、更多的连接区,因此需要更高的温度来破坏网络结构^[37]。综上可知,GA-HPMC 双水相体系的凝胶温度和胶融温度同 GA 与 HPMC 的复配比密切相关。

3 结论

本文以 zein-果胶复合颗粒为稳定剂,对不同复配比 GA-HPMC 双水相体系的微观结构、物理稳定性和流变特性进行了研究,得到如下结论:zein-果胶复合颗粒能有效改善 GA-HPMC 双水相体系的稳

定性,其在 GA-HPMC 界面的吸附能力随 GA 占比的增加而减小,且 HPMC 占比更高的 GA-HPMC 双水相体系中,GA 相尺寸更小,相分离速率更慢,物理稳定性更好;GA 占比更大的 GA-HPMC 双水相体系的黏度和凝胶强度更大;在升温过程中,GA-HPMC 双水相体系展现出了 GA 和 HPMC 的协同特性,随着 GA 占比的增加,GA-HPMC 双水相体系样品的胶融温度升高,胶凝温度降低。综上,GA 占比越大的 GA-HPMC 双水相体系的黏度、凝胶强度和胶融温度越高,胶凝温度越低,但整体稳定性更差。该结论可为构建性能良好的 GA-HPMC 双水相体系提供参考。另外,zein-果胶复合颗粒对高 GA 占比 GA-HPMC 双水相体系的相容性效果甚微,关于如何稳定 GA 为主体的 GA-HPMC 双水相体系的问题仍有待进一步探究。

参考文献:

- [1] CHAO Y C, SHUM H C. Emerging aqueous two-phase systems: From fundamentals of interfaces to biomedical applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49 (1): 114-142.
- [2] WU L, CUI B, DONG D, et al. Effect of mixture microstructure/compatibility on the properties of type-a gelatin-dextran edible films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 329: 121733.
- [3] BIGI F, HAGHIGHI H, SIESLER H W, et al. Characterization of chitosan-hydroxypropyl methylcellulose blend films enriched with nettle or sage leaf extract for active food packaging applications [J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 120: 106979.
- [4] YU X P, YANG Y Y, LIU Q, et al. A hydroxypropyl methylcellulose/hydroxypropyl starch nanocomposite film reinforced with chitosan nanoparticles encapsulating cinnamon essential oil: Preparation and characterization [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 242(1): 124605.
- [5] PRIYADARSHI R, KIM S M, RHIM J W. Pectin/pullulan blend films for food packaging: Effect of blending ratio [J]. *Food Chemistry*, 2021, 347: 129022.
- [6] CHEN Y, LIAO L S, LIU H S, et al. Effect of annealing on morphologies and performances of hydroxypropyl methylcellulose/hydroxypropyl starch blends [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(47): e49535.
- [7] 林立松,石文娟,罗曼,等.魔芋葡甘聚糖与羟丙基甲基纤维素复配体系流变行为研究[J]. *中国食品学报*, 2023, 23(1): 100-109.

- [8] YU X P, LIU Q, JIN Z Y, et al. Preparation and characterization of hydroxypropyl methylcellulose/hydroxypropyl starch composite films reinforced by chitosan nanoparticles of different sizes [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35: 105714.
- [9] LIU X X, JI Z L, PENG W W, et al. Chemical mapping analysis of compatibility in gelatin and hydroxypropyl methylcellulose blend films [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 104: 105734.
- [10] WANG C S, VIRGILIO N, WOOD-ADAMS P, et al. A mechanism for the synergistic gelation properties of gelatin B and xanthan gum aqueous mixtures [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 175: 484–492.
- [11] WONGPHAN P, PANRONG T, HARNKARNSUJARIT N. Effect of different modified starches on physical, morphological, thermomechanical, barrier and biodegradation properties of cassava starch and polybutylene adipate terephthalate blend film [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, 32: 100844.
- [12] CHATSISVILI N, PHILIPSE A P, LOPPINET B, et al. Colloidal zein particles at water-water interfaces [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 65: 17–23.
- [13] LI H, WANG T, HU Y L, et al. Designing delivery systems for functional ingredients by protein/polysaccharide interactions [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2022, 119: 272–287.
- [14] CHEN J F, GUO J, ZHANG T, et al. Slowing the starch digestion by structural modification through preparing zein/pectin particle stabilized water-in-water emulsion [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66 (16): 4200–4207.
- [15] LIU Q Y, CHEN J J, QIN Y, et al. Zein/fucoidan-based composite nanoparticles for the encapsulation of pterostilbene: Preparation, characterization, physicochemical stability, and formation mechanism [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 158: 461–470.
- [16] CHEN J F, GUO J, LIU S H, et al. Zein particle-stabilized water-in-water emulsion as a vehicle for hydrophilic bioactive compound loading of riboflavin [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(35): 9926–9933.
- [17] ZHANG T, GUO J, CHEN J F, et al. Heat stability and rheological properties of concentrated soy protein/egg white protein composite microparticle dispersions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 100: 105449.
- [18] SCHMITT C, SANCHEZ C, LAMPRECHT A, et al. Study of β -lactoglobulin/acacia gum complex coacervation by diffusing-wave spectroscopy and confocal scanning laser microscopy [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2001, 20(3): 267–280.
- [19] FAN Z P, CHENG P, GAO Y, et al. Understanding the rheological properties of a novel composite salecyan/gellan hydrogels [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 123: 107162.
- [20] 吴溢灵, 周福珍, 尹艳, 等. 超声处理制备小麦醇溶蛋白胶体颗粒 Pickering 乳液及其表征 [J]. *现代食品科技*, 2018, 4(7): 123–127, 257.
- [21] 赵巧丽. 紫苏粕蛋白基高内相乳液体系的构建、表征及其性能研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2023.
- [22] JI Z L, LIU H S, YU L, et al. pH controlled gelation behavior and morphology of gelatin/hydroxypropylmethylcellulose blend in aqueous solution [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 104: 105733.
- [23] XIE Y X, RUAN M J, ZHANG J, et al. Water-in-water Pickering emulsion stabilized by cellulose nanocrystals as space-confined encapsulating systems: From establishment to stability [J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 141: 108719.
- [24] 陈家凤. 食品级水水乳液的形成及其功能性输送的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [25] BINKS B P, SHI H. Phase inversion of silica particle-stabilized water-in-water emulsions [J]. *Langmuir*, 2019, 35(11): 4046–4057.
- [26] YAN S Z, REGENSTEIN J M, ZHANG S, et al. Edible particle-stabilized water-in-water emulsions: Stabilization mechanisms, particle types, interfacial design, and practical applications [J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 140: 108665.
- [27] XIE Y X, RUAN M J, ZHANG J, et al. Water-in-water Pickering emulsion stabilized by cellulose nanocrystals as space-confined encapsulating systems: From establishment to stability [J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 141: 108719.
- [28] MA Q Y, DU L, YANG Y, et al. Rheology of film-forming solutions and physical properties of Tara gum film reinforced with polyvinyl alcohol (PVA) [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 63: 677–684.
- [29] PENG J F, CALABRESE V, VEEN S J, et al. Rheology and microstructure of dispersions of protein fibrils and cellulose microfibrils [J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 82: 196–208.
- [30] FAN Z P, CHENG P, GAO Y, et al. Understanding the rheological properties of a novel composite salecyan/gellan hydrogels [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 123: 107162.
- [31] MORALES-CONTRERAS B E, ROSAS-FLORES W, CONTRERAS-ESQUIVEL J C, et al. Pectin from Husk Tomato (*Physalis ixocarpa* Brot.): Rheological behavior at different extraction conditions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 179: 282–289.
- [32] CUI T Q, WU Y, NI C L, et al. Rheology and texture analysis of gelatin/dialdehyde starch hydrogel carriers for curcumin controlled release [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 283: 119154.
- [33] 纪执立. 明胶/羟丙基甲基纤维素共混体系相容性与

相行为的研究[D]. 广州:华南理工大学,2020.

- [34] WANG Y F, YU L, XIE F W, et al. On the investigation of thermal/cooling-gel biphasic systems based on hydroxypropyl methylcellulose and hydroxypropyl starch [J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 124:418-428.
- [35] ZHANG L, WANG Y F, YU L, et al. Rheological and gel properties of hydroxypropyl methylcellulose/hydroxypropyl starch blends[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2015, 293

(1):229-237.

- [36] BAI Y, PENG S, NIU L H, et al. Dynamic viscoelastic properties of *Tilapia (Oreochromis niloticus)* skin gelatin [J]. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 2016, 25(6):854-863.
- [37] PANG Z H, DEETH H, SOPADE P, et al. Rheology, texture and microstructure of gelatin gels with and without milk proteins[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 35:484-493.

Effect of blended ratio on microstructure and rheological properties of gelatin-hydroxypropyl methylcellulose aqueous two-phase system

HU Xinnan¹, ZHU Chengkai¹, HU Zhongze^{1,2}, JI Zhili^{1,2}, JIN Weiping^{1,2}, GUO Cheng^{1,2}, SHEN Wangyang^{1,2}

1. School of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;

2. Key Laboratory of Deep Processing of Major Grain and Oil, Ministry of Education, Wuhan 430023, China

Abstract: To improve the processability and film-forming properties of hydroxypropyl methylcellulose (HPMC), the effects of the blended ratios (0:10, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, and 10:0) of gelatin (GA) and HPMC on the microstructure, physical stability, and rheological properties of the GA-HPMC aqueous two-phase system were investigated by using zein-pectin composite particles as stabilizers. The results showed that adding 0.3% zein-pectin composite particles could reduce the phase separation rate and phase separation degree of GA and HPMC, and this stability effect was enhanced with increasing HPMC proportion (4%~7%); Under the same mass fraction of zein-pectin composite particles, these systems with proportion of GA<5% formed a water-in-water structure with GA as the dispersed phase and HPMC as the continuous phase, and with the increase of the GA ratio, the viscosity and gel strength of GA-HPMC aqueous two-phase system increased; The gelling temperature (58.90~54.19 °C) of the GA-HPMC aqueous two-phase system was significantly lower than that of pure HPMC solution (61.63 °C), and its melting temperature (28.80~32.23 °C) was positively correlated with the proportion of GA. The effect of the blended ratios on the stability and rheological properties of the GA-HPMC aqueous two-phase system showed an opposite trend, so a suitable blended ratio should be selected according to the actual requirements.

Key words: gelatin; hydroxypropyl methylcellulose; aqueous two-phase system; zein-pectin composite particle; microstructure; rheological property

[责任编辑:杨晓娟]