强化吸水的水凝胶组合物及其制备方法和应用

相关申请的交叉引用

本公开要求于2024年06月26日提交中国专利局的申请号为2024108373526、名称为“强化吸水的水凝胶组合物及其制备方法和应用”的优先权，其全部内容通过引用结合在本公开中。

技术领域

本公开涉及食品技术领域，具体而言，涉及一种强化吸水的水凝胶组合物及其制备方法和应用。

背景技术

随着社会的发展和生活水平的提高，肥胖和糖尿病已经成为全球范围内日益严重的健康问题。目前，减重和糖尿病的治疗方法主要包括药物治疗、饮食控制和外科手术等。其中，外科手术是一种有效的治疗手段，但手术风险较大，恢复时间较长；而药物治疗减重的过程中又常常伴随着停药后体重反弹，或者药物本身具有一些副作用的问题；饮食控制是一种安全、有效的非外科手术治疗的减重方式，但是需要减重者们具有较强的自控力，因此常常难以长期有效地实现减重。为了辅助减重者们对饮食的控制，通常会让减重者们食用一些饱腹感强的产品，因此开发一种安全、有效的产品以辅助人们减重具有重要意义。

现有技术提出了一些消化道内的占容凝胶，以增加饱腹感，从而达到减重的目的。但是为了保证现有的消化道内占容凝胶具有较高的交联度，需要严格控制聚合物的浓度，因此，对制备过程中的工艺的精度要求较高，导致了消化道内的占容凝胶质量控制较为困难。

鉴于此，特提出本公开。

发明内容

本公开的目的在于提供一种强化吸水的水凝胶组合物及其制备方法和应用。

本公开是这样实现的：

第一方面，本公开提供一种强化吸水的水凝胶组合物，原料包括羧甲基纤维素类原料、海藻酸类原料、易溶类原料、钙源和二氧化硅，且原料中各成分的质量关系满足：

$W_1=m_2/(m_1+m_2)\times100\%$，且 $10\%\leqslant W_1\leqslant70\%$；

$W_2=m_5/(m_1+m_2+m_5+m_6)\times100\%$，且 $0\%\leqslant W_2\leqslant40\%$；

$W_3=m_6/(m_1+m_2+m_5+m_6)\times100\%$，且 $5\%\leqslant W_2\leqslant30\%$；

$W_4=（m_1+m_2）/（m_1+m_2+m_5+m_6）\times100\%$，且 $55\%\leqslant W_2\leqslant90\%$；

$f=m_4/m_3$，且 $0.1\leqslant f\leqslant2.0$；

其中，m_1 为羧甲基纤维素类原料的质量，m_2 为海藻酸类原料的质量，m_3 为海藻酸类原料中羧基的质量，m_4 为钙源中的 Ca^{2+}的质量，m_5 为二氧化硅的质量，m_6 为易溶类原料的质量。

第二方面，本公开提供一种如前述实施方式任一项的组合物的制备方法，包括将羧甲基纤维素类原料、海藻酸类原料和二氧化硅分散于溶液中，混合均匀后烘干制得 A 料，然后将 A 料、钙源和易溶类原料混合制得。

第三方面，本公开提供一种如前述实施方式任一项的组合物在制备消化道内占位产品中的应用。

本公开具有以下有益效果：

本公开提供一种强化吸水的水凝胶组合物及其制备方法和应用，该组合物在水中可以快速形成水凝胶，其中，海藻酸类原料与钙离子物理交联，羧甲基纤维素类原料能够降低海藻酸类原料对钙离子的敏感性，使得制得的水凝胶在保留一定水凝胶的弹性模量的同时极大地提高介质吸水率，此外，原料中还包括易溶类原料，易溶类原料分散在固态的水凝胶组合物中，当固态的水凝胶组合物遇水以后，组合物内部的易溶类原料具有较佳的吸水能力，因此会提高水进入组合物内部的能力，进而提高了组合物的吸水性能，组合物吸水后体积膨胀的能力提高，更有利于在消化道内占容，在加入二氧化硅以后，还可以增强水凝胶的强度。本公开的组合物形成水凝胶的过程均是物理交联的方式，不发生化学反应，组合物制备的水凝胶具有高强度、高弹性模量和优异的吸水性能，进入消化道以后，在胃内可占据胃内容积，减少食物摄入从而达到减重和控制血糖的目的。

具体实施方式

下面将结合实施例对本公开的实施方案进行详细描述，但是本领域技术人员将会理解，下列实施例仅用于说明本公开，而不应视为限制本公开的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

在本公开中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

经发明人研究发现，现有技术采用柠檬酸化学交联低分子量的羧甲基纤维素钠获得具有一定强度和吸水性能的水凝胶，该水凝胶在胃内可以增加饱腹感，从而达到减重的目的。但是该水凝胶的制备过程采用的是化学交联，利用羧甲基纤维素钠中的羟基与柠檬酸进行化学反应生成酯键，由此实现分子与分子的连接，获得水凝胶产品。但是该工艺过程为了保证交联密度，需要严格控制反应过程中的羧甲基纤维素的浓度导致制备工艺复杂、收率较低且成本较高。

基于现有的化学交联的方法制备的胃内占容水凝胶，发明人研究发现，水凝胶在实际应用中存在一个关键问题，即水凝胶的介质吸水率和弹性模量往往是矛盾的。一般来说，当水凝胶的介质吸水率增加，水凝胶更偏软一些，对应的水凝胶的弹性模量较低，机械性能也较差，在消化道的蠕动和压力下，容易导致水凝胶产生的饱腹感失效；当水凝胶的介质吸水率降低，水凝胶偏硬，对应的水凝胶的弹性模量较高，水凝胶具有较好的机械性能，但是吸水率降低导致水凝胶的体积较小，也会降低水凝胶的饱腹感。

此外，现有的水凝胶一般只能在胃内提供良好的占容效果，当水凝胶到肠道以后，肠道中肠液较高的 pH 值会使凝胶进一步膨胀而丧失一大部分凝胶强度，且无法对肠道产生压力，最终导致饱腹感持续时间缩短。

因此，本公开不仅需要开发一种工艺简单的方法，还需要同时提高水凝胶的介质吸水率和弹性模量，以及提高水凝胶在不同 pH 和压力下的耐受性，基于此，发明人提出如下解决方案。

第一方面，本公开提供一种强化吸水的水凝胶组合物，原料包括羧甲基纤维素类原料、海藻酸类原料、易溶类原料、钙源和二氧化硅，且原料中各成分的质量关系满足：

$W_1=m_2/(m_1+m_2)\times100\%$，且 $10\%\leqslant W_1\leqslant70\%$；

$W_2=m_5/(m_1+m_2+m_5+m_6)\times100\%$，且 $0\%\leqslant W_2\leqslant40\%$；

$W_3=m_6/(m_1+m_2+m_5+m_6)\times100\%$，且 $5\%\leqslant W_2\leqslant30\%$；

$W_4=(m_1+m_2)/(m_1+m_2+m_5+m_6)\times100\%$，且 $55\%\leqslant W_2\leqslant90\%$；

$f=m_4/m_3$，且 $0.1\leqslant f\leqslant2.0$；

其中，m_1 为羧甲基纤维素类原料的质量，m_2 为海藻酸类原料的质量，m_3 为海藻酸类原料中羧基的质量，m_4 为钙源中的 Ca^{2+}的质量，m_5 为二氧化硅的质量，m_6 为易溶类原料的质量，m_1、m_2、m_3、m_4、m_5 和 m_6 的单位相同，可以均为 g，也可以均为 kg。

将本公开的组合物分散于水中，组合物即可发生凝胶化，从而形成水凝胶。具体地，组合物中的海藻酸类原料与钙离子在溶液状态下能够螯合形成水凝胶，发生物理交联。但是由于海藻酸类原料对钙离子的敏感性较高，直接将海藻酸类原料和钙源混合后，海藻酸

类原料与钙离子在溶液状态下迅速螯合，形成的水凝胶强度高，吸水能力差，无法满足作为消化道内占位凝胶的要求。

因此，申请人一方面提出通过在海藻酸类原料与钙源的体系中加入羧甲基纤维素类原料，羧甲基纤维素类原料能够降低海藻酸类原料对钙离子的敏感性，避免形成的水凝胶强度过高，吸水性变差。因此，通过控制 W_1 和 f 的值，能够控制降低海藻酸类原料和钙离子的螯合的能力，从而控制组合物的吸水性能，实现了组合物在凝胶化的过程中，吸水能力和弹性模量可控调节。使得本公开提供的组合物形成的水凝胶不仅具有良好的吸水能力，同时还兼具较高的弹性模量。

另一方面，通过在海藻酸类原料与钙源的体系中加入易溶类原料，当组合物呈颗粒状的固态时，易溶类原料在组合物中形成物理占位，当组合物遇水形成水凝胶时，组合物内部的易溶类原料具有较佳的吸水能力，因此会促进外部的水进入组合物的内部，从而提高组合物的吸水性能，吸水后的组合物体积膨胀率增加，更有利于实现其在消化道内的占位，提升减重效果。因此，也可以通过调节 W_3 的数值大小实现组合物在凝胶化的过程中，吸水能力和弹性模量可控调节。使得本公开提供的组合物形成的水凝胶不仅具有良好的吸水能力，同时还兼具较高的弹性模量。

进一步地，当本公开在上述组合物的体系中加入二氧化硅以后，还可以调控组合物形成的水凝胶的弹性模量。通过控制 W_2 的值，使得本公开的组合物形成的水凝胶还具有较高的强度。

进一步地，本公开的组合物在制备的过程中不发生化学反应，均为物理交联过程，主要的分子链由海藻酸类原料和钙源螯合形成，相较于化学交联的工艺需要严格控制交联的分子量才能控制水凝胶的吸水能力和弹性模量等参数，本公开提供的组合物通过控制各原料之间的配比，即可实现水凝胶吸水能力和弹性模量的可控调节，制备更方便，收率更高，开发成本更低。

将本公开的组合物分散于水中，组合物迅速吸水膨胀，并形成胶状的水凝胶，将水凝胶吞咽后，水凝胶通过食道进入胃。由于本公开的组合物制得的水凝胶具有高强度、高弹性模量和优异的吸水性能，在胃内可占据胃内容积，减少食物摄入从而达到减重和控制血糖的目的。当水凝胶到达小肠后，在小肠中高 pH 的环境下，水凝胶再次膨胀的同时，高 pH 的氢氧根与二氧化硅反应，局部形成微凝胶，局部形成微凝胶增强在高 pH 下的弹性模量，从而占据小肠的体积和/或对小肠壁施加压力持续产生饱腹感，以更加有利于体重的管理。

在可选的实施方式中，W_1 可以是 10%、20%、30%、40%、50%、60%或 70%，以及

上述任意两个数值之间的范围值。

W_2可以是 0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%或 40%，以及上述任意两个数值之间的范围值。

W_3可以是 5%、7%、10%、12%、15%、17%、20%、22%、25%、27%或 30%，以及上述任意两个数值之间的范围值。

W_4可以是 55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%或 90%，以及上述任意两个数值之间的范围值。

f 可以是 0.1、0.5、1.0、1.5 或 2.0，以及上述任意两个数值之间的范围值。

为了进一步优化本公开提供的组合物凝胶化后形成的水凝胶的强度、吸水性和弹性模量，可以进一步控制 W_1、W_2、W_3、W_4和 f 的参数范围。

具体地， W_1满足：$10\%\leqslant W_1\leqslant 70\%$， W_2满足：$5\%\leqslant W_2\leqslant 30\%$，$W_3$满足：$5\%\leqslant W_3\leqslant 25\%$，$W_4$满足：$65\%\leqslant W_4\leqslant 90\%$， f 满足：$0.2\leqslant f\leqslant 2.0$；

更优选地， W_1满足：$12\%\leqslant W_1\leqslant 25\%$， W_2满足：$9\%\leqslant W_2\leqslant 25\%$，$W_3$满足：$5\%\leqslant W_3\leqslant 20\%$，$W_4$满足：$70\%\leqslant W_4\leqslant 90\%$， f 满足：$0.4\leqslant f\leqslant 2.00$。

进一步地，原料的来源选择也是提高组合物形成的水凝胶的性能的另一因素。以海藻酸钠为例，部分文献报道，海藻酸钠在胃内 pH 下能够形成凝胶可以延长胃的排空时间，从而减少食物摄入量和预防肥胖。但是由于受海藻酸盐的来源、分子量分子结构（甘露糖醛酸和古洛糖醛酸之间的比例）不同的限制，减重效果在不同文献报道结果千差万别，大大限制了海藻酸盐在减重领域的应用。

为了进一步提高水凝胶的性能，在可选的实施方式中，海藻酸类原料在溶液中的浓度为 2%时粘度≥2000mPa·S；优选地，海藻酸类原料在溶液中的浓度为 2%时粘度≥3000mPa·S；更优选地，海藻酸类原料在溶液中的浓度为 2%时粘度 3000~20000mPa·S。

羧甲基纤维素类原料在溶液中的浓度为 2%时粘度≥4000mPa·S；优选地，羧甲基纤维素类原料在溶液中的浓度为 2%时粘度≥8000mPa·S；更优选地，羧甲基纤维素原料在溶液中的浓度为 2%时粘度 8000~60000mPa·S。

由于羧甲基纤维素类原料和海藻酸类原料的分子量以及分子结构不同都会表现出不同的性能，本公开通过控制羧甲基纤维素类原料和海藻酸类原料的粘度范围，从而控制羧甲基纤维素类原料和海藻酸类原料的分子量和分子结构，进而提高了组合物形成的水凝胶的吸水性和弹性模量。

优选地，羧甲基纤维素类原料包括但不限于羧甲基纤维素及其盐，羧甲基纤维素的盐包括羧甲基纤维素钠、羧甲基纤维素钾和羧甲基纤维素铵中的任一种，凡是具有羧甲基纤

维素结构的原料都可以作为降低海藻酸钠和钙源敏感性的原料。

优选地，海藻酸类原料包括但不限于海藻酸及其盐，海藻酸的盐包括海藻酸钠、海藻酸钾和海藻酸铵中的任一种，凡是具有海藻酸及其羧基结构的原料都可以作为与钙源螯合，并发生物理交联的原料。

优选地，钙源包括但不限于碳酸钙、氯化钙、柠檬酸钙、乳酸钙、葡萄糖酸钙、醋酸钙或磷酸钙中的至少一种；所有能够提供钙的来源的产品都可以作为本公开的钙源。更优选地，钙源为低溶解度的钙源；更优选地，低溶解度的钙源为乳酸钙、碳酸钙和磷酸钙中的一种。

在可选的实施方式中，易溶类原料的溶解度大于羧甲基纤维素类原料和海藻酸类原料中至少一种原料的溶解度。

优选地，易溶类原料的溶解度比羧甲基纤维素类原料和海藻酸类原料中溶解度最大的原料大，以提高组合物的吸水性能。

优选地，所述易溶类原料的溶解度大于等于 100g/L。

优选地，所述易溶类原料包括但不限于聚乙烯醇、聚乙二醇、环糊精和蔗糖中的至少一种。只要是含有能够与水结合形成氢键的羟基的物质，都能够作为本公开的易溶类原料。

其中需要说明的是，由于本公开提供的组合物在形成水凝胶后需要进入消化道内才能实现消化道占位，进而提供饱腹感，实现减重的效果，因此，可以理解的是，本公开的组合物的原料中各成分均为食品级成分，以确保组合物形成的水凝胶可食用。

在可选的实施方式中，组合物的粒径为 0.1mm~3mm，更优选为 0.3mm~2.5mm，更优选为 0.3mm~1mm。

第二方面，本公开提供一种如前述实施方式任一项的水凝胶组合物的制备方法，包括将羧甲基纤维素类原料、海藻酸类原料、易溶类原料和二氧化硅分散于溶液中，混合均匀后烘干制得 A 料，然后将 A 料和钙源混合制得。

通过预先制备 A 料的方式，可以预先将羧甲基纤维素类原料、易溶类原料和二氧化硅加入海藻酸类原料中，提前占位，有利于羧甲基纤维素发挥降低海藻酸类原料对钙离子的敏感性的作用，易溶类原料提前占位便于提高吸水能力，以及二氧化硅提高组合物强度的作用。

A 料中羧甲基纤维素类原料、海藻酸类原料、易溶类原料和二氧化硅在溶液中分散均匀，然后经过干燥获得均匀混合的固体 A 料，再将 A 料与钙源物理混合，即获得组合物产品。当组合物遇水以后，钙源会迅速与海藻酸类原料螯合形成长链分子，但是由于羧甲基纤维素类原料的预先分散作用，钙源的螯合能力易于调控，避免组合物的吸水性降低，此

外，易溶类原料也能够在组合物中发挥优异的吸水性能，促进水分进入组合物内部，从而提高组合物的吸水能力，二氧化硅提高组合物的强度，使得组合物吸水转变成水凝胶的过程中，水凝胶的体积和强度易于控制。

优选地，A 料的制备过程中，溶液中的聚合物浓度为 4%~10%，烘干的温度为 45℃~100℃；优选地，烘干的温度为 45℃~80℃。

其中，溶液中的聚合物是指羧甲基纤维素类原料和海藻酸类原料的总浓度。

本公开提供的一种水凝胶组合物，其在凝胶化之前呈固态，将其加入水中后能够迅速凝胶化获得水凝胶，将水凝胶食用后，水凝胶能够在消化道内占容，提供饱腹感，减少进食次数和进食量，从而实现减重以及配合改善糖尿病症状。

第三方面，本公开提供一种如前述实施方式任一项的组合物在制备消化道内占位产品中的应用。

在可选的实施方式中，本公开提供的一种水凝胶组合物的使用方法包括将固态的组合物整体加入水中搅拌，也可以先将 A 料加入水中搅拌，获得预凝胶悬浮液，再将其余原料加入预凝胶悬浮液中搅拌制得。

实施例 1

本实施例提供一种强化吸水的水凝胶组合物，由 A 料和 B 料组成，A 料为羧甲基纤维素钠、海藻酸钠、聚乙二醇和二氧化硅；B 料为乳酸钙。其中，W_1=23%，W_2=10%，W_3=10%，W_4=80%，f=0.9。

具体地，在本实施例中，羧甲基纤维素钠的质量为 60.00g，在溶液中的浓度为 2%时粘度为 12000mPa·S。

海藻酸钠的质量为 17.92g，在溶液中的浓度为 2%时粘度为 4000mPa·S。

二氧化硅的质量为 9.74g，聚乙二醇的质量为 9.74g。

本实施例还提供了上述组合物的制备方法，包括如下步骤：

按比例将海藻酸钠加入 1500mL 水中并在 1000rpm 的机械搅拌下混合中搅拌分散至溶解，然后向其中加入聚乙二醇直至搅拌溶解后。加入羧甲基纤维素钠和二氧化硅，并在 1000rpm 的机械搅拌下直至形成均匀悬浮液，且观察无较大的块状物。将混悬液转移至金属托盘中，控制金属托盘内的混悬液厚度在 1cm 以下，然后将金属托盘置于 50℃下烘干 72h，获得固体 A 料。将固体 A 料置于粉碎机中粉碎，过 10 目和 120 目筛网，筛分获得粒径为 0.1~2mm 的颗粒状 A 料。

将乳酸钙封装作为 B 料，B 料中的乳酸钙的质量与 A 料中海藻酸钠的质量满足 f=0.9。

实施例 2

本实施例提供一种强化吸水的水凝胶组合物，由 A 料和 B 料组成，A 料为羧甲基纤维素钠、海藻酸钠、α-环糊精和二氧化硅；B 料为乳酸钙。其中，W_1=23%，W_2=10%，W_3=10%，W_4=80%，f=0.9。

具体地，在本实施例中，羧甲基纤维素钠的质量为 60.00g，在溶液中的浓度为 2%时粘度为 12000mPa·S。

海藻酸钠的质量为 17.92g，在溶液中的浓度为 2%时粘度为 5000mPa·S。

二氧化硅的质量为 9.74g，α-环糊精的质量为 9.74g。

本实施例还提供了上述组合物的制备方法，制备方法与实施例 1 相似，区别仅在于其中物质的用量不同，烘干温度为 80℃。

实施例 3

本实施例提供一种强化吸水的水凝胶组合物，由 A 料和 B 料组成，A 料为羧甲基纤维素钠、海藻酸钠、蔗糖和二氧化硅；B 料为乳酸钙。其中，W_1=23%，W_2=10%，W_3=8%，W_4=82%，f=0.9。

具体地，在本实施例中，羧甲基纤维素钠的质量为 60.00g，在溶液中的浓度为 2%时粘度为 16000mPa·S。

海藻酸钠的质量为 17.92g，在溶液中的浓度为 2%时粘度为 5000mPa·S。

二氧化硅的质量为 9.50g，蔗糖的质量为 7.60g。

本实施例还提供了上述组合物的制备方法，制备方法与实施例 1 相似，区别仅在于其中物质的用量不同，烘干温度为 85℃。

实施例 4

本实施例提供一种强化吸水的水凝胶组合物，由 A 料和 B 料组成，A 料为羧甲基纤维素钾、海藻酸钠、α-环糊精和二氧化硅；B 料为乳酸钙。其中，W_1=23%，W_2=15%，W_3=10%，W_4=65%，f=0.9。

具体地，在本实施例中，羧甲基纤维素钠的质量为 90.00g，在溶液中的浓度为 2%时粘度为 8000mPa·S。

海藻酸钠的质量为 26.88g，在溶液中的浓度为 2%时粘度为 5000mPa·S。

二氧化硅的质量为 27.00g，α-环糊精的质量为 18.00g。

本实施例还提供了上述组合物的制备方法，制备方法与实施例 1 相似，区别仅在于其中物质的用量不同，烘干温度为 70℃，使用的筛网分别为 20 目和 50 目。

实施例 5

本实施例提供一种强化吸水的水凝胶组合物，由 A 料和 B 料组成，A 料为羧甲基纤维

素钾、海藻酸钠、聚乙烯醇和二氧化硅；B 料为乳酸钙。其中，W_1=17%，W_2=10%，W_3=10%，W_4=80%，f=0.9。

具体地，在本实施例中，羧甲基纤维素钠的质量为 60.00g，在溶液中的浓度为 2%时粘度为 12000mPa·S。

海藻酸钠的质量为 12.30g，在溶液中的浓度为 2%时粘度为 6000mPa·S。

二氧化硅的质量为 9.00g，聚乙烯醇的质量为 9.00g。

本实施例还提供了上述组合物的制备方法，制备方法与实施例 1 相似，区别仅在于其中物质的用量不同，使用的筛网分别为 20 目和 50 目。

实施例 6

本实施例提供一种强化吸水的水凝胶组合物，由 A 料和 B 料组成，A 料为羧甲基纤维素钾、海藻酸钠、聚乙二醇和二氧化硅；B 料为乳酸钙。其中，W_1=23%，W_2=25%，W_3=10%，W_4=65%，f=1.4。

具体地，在本实施例中，羧甲基纤维素钠的质量为 60.00g，在溶液中的浓度为 2%时粘度为 12000mPa·S。

海藻酸钠的质量为 17.92g，在溶液中的浓度为 2%时粘度为 3200mPa·S。

二氧化硅的质量为 30.00g，聚乙二醇的质量为 12.00g。

本实施例还提供了上述组合物的制备方法，制备方法与实施例 1 相似，区别仅在于其中物质的用量不同，使用的筛网分别为 20 目和 50 目，烘干温度为 85℃。

实施例 7

本实施例提供一种强化吸水的水凝胶组合物，由 A 料和 B 料组成，A 料为羧甲基纤维素钾、α-环糊精和海藻酸钠；B 料为乳酸钙。其中，W_1=23%，W_2=0%，W_3=10%，W_4=90%，f=0.9。

具体地，在本实施例中，羧甲基纤维素钠的质量为 60.00g，在溶液中的浓度为 2%时粘度为 12000mPa·S。

海藻酸钠的质量为 17.92g，在溶液中的浓度为 2%时粘度为 4000mPa·S。

α-环糊精的质量为 8.66g。

本实施例还提供了上述组合物的制备方法，制备方法与实施例 1 相似，区别仅在于其中物质的用量不同，烘干温度为 90℃。

实施例 8

本实施例提供一种强化吸水的水凝胶组合物，由 A 料和 B 料组成，A 料为羧甲基纤维素钾、海藻酸钠、α-环糊精和二氧化硅；B 料为乳酸钙。其中，W_1=23%，W_2=15%，W_3=10%，

W_4=65%，f=1.5。

具体地，在本实施例中，羧甲基纤维素钠的质量为 60.00g，在溶液中的浓度为 2%时粘度为 14000mPa·S。

海藻酸钠的质量为 17.92g，在溶液中的浓度为 2%时粘度为 3200mPa·S。

二氧化硅的质量为 18.00g，α-环糊精的质量为 12.00g。

本实施例还提供了上述组合物的制备方法，制备方法与实施例 1 相似，区别仅在于其中物质的用量不同，烘干温度为 75℃，使用的筛网分别为 18 目和 60 目。

对比例 1

本对比例提供一种水凝胶组合物，包括将浓度为 6%的羧甲基纤维素钠（以水的重量计）与浓度为 0.3%的柠檬酸（以羧甲基纤维素的重量计）混合。将混合物在烘箱内 45℃下干燥，然后研磨，形成粒径为 100μm~1000μm 之间的颗粒，将上述颗粒在 120℃下交联 4 小时，得到水凝胶组合物。

对比例 2

本对比例提供一种水凝胶组合物，包括将对比例 1 获得的经过热处理交联的水凝胶组合物用去离子水洗涤 3 次，然后再干燥获得本对比例的水凝胶组合物。

对比例 3

本对比例提供一种水凝胶组合物，其制备方法与实施例 1 相同，区别仅在于：原料中不含聚乙二醇和二氧化硅。

对比例 4

本对比例提供一种水凝胶组合物，其制备方法与实施例 7 相似，区别仅在于：不含 α-环糊精。

对比例 5

本对比例提供一种水凝胶组合物，包括将吸水性聚合物纤维(PAA 和 PVA 中 COOH:OH＝3 .5:1)10 克、羧甲基纤维素 3％溶液 20g，3％海藻酸钠 30g、α-环糊精 8g，柠檬酸 1g，二氧化硅 0 .5g 和二氧化钛 0 .5g 混合形成均质溶液，而后将上述均质溶液在 120℃的条件下交联 3 小时。将交联反应后的产物进行干燥、研磨，得到 200~5000 微米的样品，而后在常温常压下用纯化水洗涤样品 5 次，洗涤完成后干燥、研磨，并筛选以获得 200~4000 微米的吸水凝胶。

实验例 1

1）模拟胃液中的检测：

按照《中华人民共和国药典 2020》第四部配置人工胃液，然后稀释 8 倍，调节 pH 至

2.1，作为模拟餐前半小时的人工胃液（以下简称模拟胃液）。

量取 40±1mL 的模拟胃液在磁力搅拌器上搅拌，搅拌转速为 100rpm，分别称取 0.25±0.002g 实施例 1~8 和对比例 1-5，并按照对应的 f 计算称取钙源混合后一并加入模拟胃液中继续搅拌（不产生旋涡），搅拌时间为 30±2min，用于模拟胃液的处理过程。

取一块 150 目的纱布称取重量，记录为 g_1，然后将上述搅拌后的混合物用 150 目纱布过滤去除未吸收的模拟胃液（过滤时注意，用手轻轻刮纱布表面的液体，直至肉眼可见手上没有液体，方为结束），将混合物和纱布一起称重记录为 g_2，并观察过滤后获得的水凝胶的状态。

计算在组合物在模拟胃液中的介质吸水率 MUR=(g_2- g_1)/（0.25×W_4）。采用流变仪测定过滤后的水凝胶的弹性模量 G_1’（统一取角频率为 10rad/s 处对应的数值），结果如表 1 所示。

2）模拟肠液中的检测：

按照《中华人民共和国药典 2020》第四部配置人工肠液，作为模拟小肠液（以下简称模拟肠液）。

将 1）模拟胃液中的检测检测完成的水凝胶称重记录为 g_0，然后将该水凝胶加入至 200mL 模拟肠液的烧杯中，将烧杯转移至摇床中，37℃，60rpm/min 的速度下处理 120min，用于模拟肠液的处理过程。

取一块 150 目的纱布称取重量，记录为 g_3，然后将上述处理后的混合物用 150 目纱布过滤去除未吸收的模拟肠液（过滤时注意，用手轻轻刮纱布表面的液体，直至肉眼可见手上没有液体，方为结束），将混合物和纱布一起称重记录为 g_4，并观察过滤后获得的水凝胶的状态。

采用流变仪测定过滤后的水凝胶的弹性模量 G_2’（统一取角频率为 10rad/s 处对应的数值），结果如表 1 所示。

表 1 组合物及水凝胶的性能

	W_1(%)	W_2(%)	W_3(%)	W_4(%)	f	MUR(g/g)	G_1'(Pa)	G_2'(Pa)
实施例 1	23	10	10	80	0.9	83.8	1256	910
实施例 2	23	10	10	80	0.9	69.9	1187	865
实施例 3	23	10	8	82	0.9	85.8	1206	890
实施例 4	23	15	10	65	0.9	59.5	1620	1100
实施例 5	17	10	10	80	0.9	75.5	1198	846

实施例 6	23	25	10	65	1.4	53.8	2498	2026
实施例 7	23	0	10	90	0.9	70.5	920	562
实施例 8	23	15	10	65	1.5	48.2	1980	1354
对比例 1	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	27.5	4218	--
对比例 2	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	70.8	950	400
对比例 3	23	0	0	100	0.9	58.2	700	556
对比例 4	23	10	0	90	0.9	60.0	1185	930
对比例 5	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	89.0	500	230

备注：N.A 代表不适用；对比例 1 由于 MUR 较低，占位效果较差，因此未进行后续测试。

由表 1 可知，本公开实施例提供的组合物在变成水凝胶后，介质吸水率最高可以达到原始重量的 85.8 倍，且在模拟胃液中吸水后，仍保持较高的弹性模量（大于 900Pa），说明本公开实施例提供的组合物能够兼顾吸水性能和强度，有利于辅助增强减重效果。

对比例 1、2 和 5 均为化学交联，制备工艺复杂，且对比例 1 获得的水凝胶吸水性能差，强度高，导致水凝胶的膨胀体积不足，难以在消化道内实现有效占位；对比例 2 获得的水凝胶相较于对比例 1 虽然吸水性能提高，但是弹性模量下降，且需要反复的去离子水洗涤，耗时且制备收率较低；对比例 3 和 4 采用本公开相似的物理交联的方式获得水凝胶组合物，但是对比例 3 未添加易溶类原料和二氧化硅，其介质吸水率和弹性模量较实施例 1 显著下降；对比例 4 未添加易溶类原料，其介质吸水率较实施例 7 显著降低。

实验例 2

招募 20 名志愿者随机分为 2 组，对照组服用相同量的蔗糖，实验组每日 2 餐分别服用 3g 实施例 3 的强化吸水的水凝胶组合物。饮用时间为用餐前 30min，每日两次，分别为每日中午的午餐和下午的晚餐。同时，对志愿者进行营养干预，每日进食热量减少 300kcal。在第 2 个月和第 6 个月分别记录志愿者的体重，并计算体重均值如表 2 所示。

表 2 体重变化表

	初始体重/kg	2 个月体重/kg	6 个月体重/kg
	n=10	n=10	n=8
对照组	85.51	84.94	82.97
实验组	86.30	83.33	79.59

备注：n 表示人数。

由表 2 可知，通过营养干预和本公开提供的组合物的使用，一起达到了良好的减重效果，24 周内，对于实验组志愿者体重下降 6.71kg，而对照组仅为 2.54kg，说明本公开实施例提供的水凝胶组合物具有 良好的减重效果。

本公开实施例提供的一种强化吸水的水凝胶组合物及其制备方法和应用，其至少具有以下优点：

1）本公开提供的组合物采用食品级原料物理作用制备而成的，可直接作为食品食用。

2）本公开采用海藻酸类原料与钙源物理交联制备组合物并形成水凝胶，相对于化学交联方法制备的水凝胶，制备工艺更简单，且收率较高，有利于于规模化生产。

3）通过控制羧甲基纤维素类原料、易溶类原料和二氧化硅的含量，可以直接调控组合物形成的水凝胶的吸水性能和强度，保证组合物能够吸水迅速膨胀，以较大的体积形成占位的同时，保证其机械强度，从而保证水凝胶在消化道内的长效饱腹效果。

以上仅为本公开的优选实施例而已，并不用于限制本公开，对于本领域的技术人员来说，本公开可以有各种更改和变化。凡在本公开的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本公开的保护范围之内。

工业实用性

本公开提供一种强化吸水的水凝胶组合物及其制备方法和应用，该组合物采用食品级原料物理作用制备而成的，可直接作为食品食用，且制备工艺更简单，收率较高，有利于于规模化生产。

权利要求书

1.一种强化吸水的水凝胶组合物，其特征在于，原料包括羧甲基纤维素类原料、海藻酸类原料、易溶类原料、钙源和二氧化硅，且所述原料中各成分的质量关系满足：

$W_1=m_2/(m_1+m_2)\times100\%$，且 $10\%\leqslant W_1\leqslant70\%$；

$W_2=m_5/(m_1+m_2+m_5+m_6)\times100\%$，且 $0\%\leqslant W_2\leqslant40\%$；

$W_3=m_6/(m_1+m_2+m_5+m_6)\times100\%$，且 $5\%\leqslant W_2\leqslant30\%$；

$W_4=(m_1+m_2)/(m_1+m_2+m_5+m_6)\times100\%$，且 $55\%\leqslant W_2\leqslant90\%$；

$f=m_4/m_3$，且 $0.1\leqslant f\leqslant2.0$；

其中，m_1 为羧甲基纤维素类原料的质量，m_2 为海藻酸类原料的质量，m_3 为海藻酸类原料中羧基的质量，m_4 为钙源中的 Ca^{2+}的质量，m_5 为二氧化硅的质量，m_6 为易溶类原料的质量。

2.根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述 W_1 满足：$10\%\leqslant W_1\leqslant70\%$，所述 W_2 满足：$5\%\leqslant W_2\leqslant30\%$，所述 W_3 满足：$5\%\leqslant W_3\leqslant25\%$，所述 W_4 满足：$65\%\leqslant W_4\leqslant90\%$，所述 f 满足：$0.2\leqslant f\leqslant2.0$；

更优选地，所述 W_1 满足：$12\%\leqslant W_1\leqslant25\%$，所述 W_2 满足：$9\%\leqslant W_2\leqslant25\%$，所述 W_3 满足：$5\%\leqslant W_3\leqslant20\%$，所述 W_4 满足：$70\%\leqslant W_4\leqslant90\%$，所述 f 满足：$0.4\leqslant f\leqslant2.0$。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其特征在于，所述易溶类原料的溶解度大于羧甲基纤维素类原料和海藻酸类原料中至少一种原料的溶解度；

优选地，所述易溶类原料的溶解度大于等于 100g/L；

优选地，所述易溶类原料包括聚乙烯醇、聚乙二醇、环糊精和蔗糖中的至少一种。

4.根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述羧甲基纤维素类原料在溶液中的浓度为 2%时粘度≥4000mPa·S；

优选地，所述羧甲基纤维素类原料包括羧甲基纤维素及其盐，所述羧甲基纤维素的盐包括羧甲基纤维素钠、羧甲基纤维素钾和羧甲基纤维素铵中的任一种。

5.根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述海藻酸类原料在溶液中的浓度为 2%时粘度≥2000mPa·S；

优选地，所述海藻酸类原料包括海藻酸及其盐，所述海藻酸的盐包括海藻酸钠、海藻酸钾和海藻酸铵中的任一种。

6.根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述钙源包括碳酸钙、氯化钙、柠檬酸钙、乳酸钙、葡萄糖酸钙、醋酸钙或磷酸钙中的至少一种；更优选地，所述钙源为低溶解度的钙源；更优选地，所述低溶解度的钙源为乳酸钙、碳酸钙和磷酸钙中的一种。

7.根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述组合物的粒径为 0.1mm~3mm，更优选为 0.3mm~2.5mm，更优选为 0.3mm~1mm。

8.一种如权利要求 1~7 任一项所述的组合物的制备方法，其特征在于，包括将羧甲基纤维素类原料、海藻酸类原料和二氧化硅分散于溶液中，混合均匀后烘干制得 A 料，然后将 A 料、钙源和易溶类原料混合制得。

9.根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于，所述 A 料的制备过程中所述溶液中的聚合物浓度为 4%~10%，所述烘干的温度为 45℃~100℃；优选地，所述烘干的温度为 45℃~80℃。

10.一种如权利要求 1~7 任一项所述的组合物在制备消化道内占位产品中的应用。