

# 基于凝胶特性改善的多糖-明胶互作及调控研究进展

周扬, 马良, 戴宏杰, 余永, 朱瀚昆, 王洪霞, 张宇昊\*  
(西南大学食品科学学院, 重庆 400715)

**摘要:** 明胶、多糖凝胶是食品工业中常见的两类大分子亲水胶体, 应用广泛, 但明胶胶体存在凝胶网络稳定性不足、热稳定性差且受宗教因素限制等缺陷, 多糖凝胶则普遍存在机械强度低、水蒸气阻隔性弱等不足。明胶与多糖可通过非共价或共价作用进行互作, 产生表面选择性贴片结合、排空效应、共凝胶等现象进而改变体系的凝胶性质。通过调控pH值、混合比、温度等条件影响复合体系结构形成, 改善复合凝胶的凝胶特性, 可以得到具有独特性能的不同类型的复合胶体系统, 进一步制备纳米/微米颗粒、水凝胶、薄膜、乳液和泡沫等。本文针对多糖和明胶凝胶存在的问题、二者的互作机制及其对凝胶特性的改变, 通过外界条件变化调控复合凝胶特性等方面进行综述, 以为多糖-明胶复合凝胶在食品工业中更广泛的应用提供理论依据。

**关键词:** 多糖; 明胶; 胶体; 凝胶特性; 相互作用

## Recent Progress in Polysaccharide-Gelatin Interaction and Its Regulation for Improved Gel Properties

ZHOU Yang, MA Liang, DAI Hongjie, YU Yong, ZHU Hankun, WANG Hongxia, ZHANG Yuhao\*  
(College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

**Abstract:** Gelatin and polysaccharide gel are two kinds of macromolecular hydrophilic colloids that are widely used in the food industry. But gelatin colloids have insufficient gel network stability and poor thermal stability, and their application is restricted by religious factors. Polysaccharide gels are characterized by insufficient mechanical strength and poor water vapor barrier properties. Gelatin and polysaccharide can interact with each other non-covalently or covalently, resulting in surface selective patch bonding, emptying effect, co-gelation and other phenomena and consequently changing gel properties. By adjusting the pH, mixing ratio, temperature and other conditions that affect the structural formation and improve the gel properties of composite gels, different types of composite gel systems with unique properties can be obtained and used to further prepare nano/micro particles, hydrogels, films, lotions and foams. In this article, the existing problems on polysaccharide and gelatin gelation, the interaction mechanism between them and consequent changes in gel properties, and the external conditions that regulate composite gel properties are reviewed, aiming to provide a theoretical basis for wider application of polysaccharide-gelatin composite gels in the food industry.

**Keywords:** polysaccharide; gelatin; colloids; gel properties; interaction

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190531-387

中图分类号: TS201.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2020)11-0277-08

引文格式:

周扬, 马良, 戴宏杰, 等. 基于凝胶特性改善的多糖-明胶互作及调控研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(11): 277-284.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190531-387. <http://www.spkx.net.cn>

ZHOU Yang, MA Liang, DAI Hongjie, et al. Recent progress in polysaccharide-gelatin interaction and its regulation for improved gel properties[J]. Food Science, 2020, 41(11): 277-284. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190531-387. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2019-05-31

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项(2016YFD0400203-2); 国家自然科学基金面上项目(31671881); 重庆市基础科学与前沿技术研究项目(cstc2018jcyjA0939); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(XDJK2019B028)  
第一作者简介: 周扬(1994—)(ORCID: 0000-0002-1013-5772), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品化学与营养。

E-mail: 1209047701@qq.com

\*通信作者简介: 张宇昊(1978—)(ORCID: 0000-0001-6179-7904), 男, 教授, 博士, 研究方向为蛋白和生物活性肽。

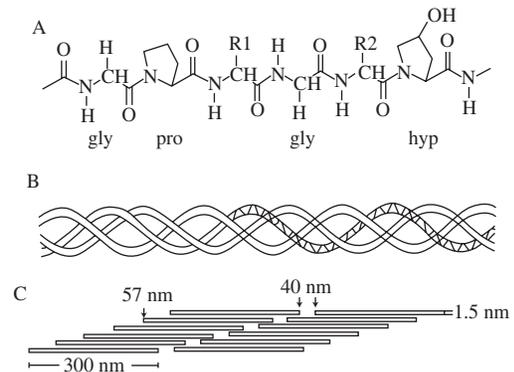
E-mail: Zhy1203@163.com

蛋白质和多糖是自然界中最丰富的天然生物大分子,很多蛋白质和多糖都具有较好的凝胶特性,是食品加工中常用的原料。猪、牛、鱼类等的皮、肉、骨中含有丰富的胶原,胶原分子由3条肽链组合成三螺旋结构形成。明胶是胶原蛋白的水解产物,胶原分子三螺旋结构解体后释放的肽链是明胶的主要组分。明胶溶解在水中,肽链间的氢键及其他相互作用促使其形成类三螺旋结构,产生凝胶化<sup>[1-2]</sup>。可通过控制pH值、温度、离子强度、浓度、添加物等条件影响多肽链的重新聚集以控制明胶凝胶最终的结构及功能特性<sup>[1]</sup>,因此明胶结构具有可调控性。此外,明胶具有良好的成膜性<sup>[2]</sup>、生物相容性<sup>[3]</sup>、持水性<sup>[4]</sup>等性质,对光(紫外线辐射等)等物理因素也很敏感<sup>[5]</sup>,还可用于光学领域作光敏材料。很多大分子多糖具有特殊的功能性质,如免疫调节活性<sup>[6]</sup>、抗菌性<sup>[7]</sup>、抗癌<sup>[8]</sup>等,除了在食品中用作增稠剂、稳定剂、乳化剂及仿生食品材料等外,在生物医学领域也具有很大的应用前景。明胶和多糖凝胶是食品工业中广泛使用的两种亲水胶体<sup>[9]</sup>。明胶、多糖凝胶用于改善食品质地及用作食品仿生原料、包装等用途时,两者都具有机械强度差、热稳定性差等缺点,限制了其应用。明胶含氨基、羧基及其他基团,与带羧基的多糖可发生非共价及共价作用。两者的相互作用形成不同结构的复合物,可以改善复合凝胶性质,甚至获得单一凝胶不具备的功能性质。多糖-明胶复合胶体凝胶特性优于单一凝胶。多糖、凝胶的相互作用有助于重新构建凝胶网络结构,增强网络结构的稳定性,由此提高凝胶的机械强度及稳定性。两类大分子在多种相互作用下可产生不同的体系效应,形成独特的胶体体系。探索两类大分子相互作用的机理,通过控制pH值、离子强度、浓度等条件影响混合物结构形成得到具有独特性能的胶体系统<sup>[10]</sup>,进而制备纳米/微米颗粒、水凝胶、薄膜、乳液和泡沫等,可用于改变食品质地、口感、风味等,也可用于食品包装、食品仿生原料<sup>[11]</sup>及营养素递送系统<sup>[12]</sup>等,从而在食品工业中实现更广的应用。本文主要综述多糖、明胶及其复合凝胶形成机理,凝胶特性的改善及调控,为其应用提供新思路和新方法。

## 1 明胶凝胶的形成机制及其在应用中的缺陷

胶原分子主要是由含有3条 $\alpha$ 多肽链的三螺旋组成,由分子内氢键稳定,胶原分子间可通过共价键形成稳定的胶原纤维<sup>[13-15]</sup>(图1)。经过高温和化学处理,氢键和共价键破坏使胶原结构失稳,从胶原的三螺旋结构转变为明胶的无序结构<sup>[16]</sup>。明胶是一种混合物,改变明胶溶液的热力学条件,可使其形成二聚体、三聚体及更高形式的低聚物,从而形成具有高度分散性的凝胶<sup>[17]</sup>。明

胶凝胶形成的过程可以看作是胶原分子结构的线圈-螺旋转变过程,这一过程具有动力学的温度依赖性,焓变值为负,温度越低,螺旋形成率越高。螺旋量的增加与时间的延长存在线性关系,凝胶形成最终稳定状态的时间长,因此,明胶凝胶是处于不平衡的状态<sup>[14]</sup>。明胶溶液的凝胶化过程可分为两个阶段<sup>[17]</sup>:第一个阶段相对较快,由亚氨酸(脯氨酸和羟脯氨酸)片段形成螺旋片段,其形成的单个螺旋只是暂时存在并且能够快速转换成三螺旋,在凝胶网络中发挥缠结作用。脯氨酸和羟脯氨酸含量越高,形成凝胶的初始速率越快,凝胶的熔点也越高;第二个阶段极慢,数天后仍可观察到光学变化,与明胶凝胶中螺旋结构的形成有关。温度降低后,多肽链相互接触形成氢键,在静电相互作用的共同作用下形成凝胶网络,此阶段明胶溶液中胶原螺旋结构的形成速率不依赖亚氨酸的含量,且形成速率远远低于初始速率。



A.氨基酸序列结构; B.1条 $\alpha$ 链的左手螺旋结构和3条 $\alpha$ 链形成的右手三股螺旋结构; C.原纤维的聚集结构。

图1 I型胶原的化学结构示意图<sup>[15]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of the chemical structure of type I collagen<sup>[15]</sup>

明胶是从天然胶原获得的蛋白质材料,虽然目前已被广泛使用于食品、光化学、医药学等领域,但其凝胶天然存在的一些缺陷导致了其在实际应用中受到一些限制。主要包括以下几个方面:1)凝胶网络结构稳定性不足。明胶凝胶网络中三螺旋发挥重要的缠结作用,而三螺旋结构主要由氢键维持稳定,导致明胶凝胶容易受到机械作用影响,剧烈的机械作用可以延缓或破坏凝胶网络的形成<sup>[14]</sup>。此外,明胶对酶的降解作用敏感<sup>[18]</sup>。2)热稳定性差。高温下,氢键被打断,三螺旋解体,凝胶网络被破坏。明胶凝胶的熔化温度(低于35℃)低于人体体温,大大地限制了明胶凝胶在实际生产中的应用,如单纯的明胶软糖在夏天很容易融化,造成产品品质下降。此外,在一些创新性研究中,明胶较差的热稳定性也限制了其使用,如Canpean等<sup>[19]</sup>在明胶包覆金纳米棒的热稳定性研究中发现明胶膜在25~90℃的加热处理过程会发生结构重组,产生更薄的膜,这一现象使得在利用明胶生产可食膜时,适用性大大降低。3)凝胶特

性受原料影响大。传统明胶的主要来源是猪皮、牛骨和牛皮<sup>[20]</sup>,应用较广,但随着疯牛病的爆发及犹太等洁食市场的兴起,近年来掀起了用水产明胶替代哺乳动物明胶的研究热潮。鱼类加工产生的固体废物高达原始原料的50%~80%,约30%的废物由皮肤和骨骼组成,胶原蛋白含量高,通过水解可获得鱼明胶<sup>[21]</sup>。因此水产加工副产物有望成为明胶生产原料的替代来源。但水产明胶同哺乳动物明胶相比具有较弱的流变特性,限制了其应用<sup>[22-23]</sup>。主要原因在于不同物种胶原蛋白中亚氨酸含量不同,而羟脯氨酸参与链间氢键的形成,稳定三螺旋结构<sup>[21]</sup>。哺乳动物胶原蛋白中羟脯氨酸含量高,是生产明胶的良好原料。水生生物的胶原蛋白中羟脯氨酸含量较低且与其热稳定性有关,因此亚氨酸含量与其栖息地的温度有关<sup>[9,21]</sup>。深水鱼鱼皮明胶中亚氨酸含量低,其凝胶强度也低。如何改善水产明胶的凝胶特性是其用于替代哺乳动物明胶需要解决的主要问题。

## 2 多糖凝胶的形成机制及其应用中的缺陷

多糖凝胶结构通过大分子的多级缔合形成,主要发生构象的线圈-螺旋转变。溶液中螺旋结构的形成利于多糖凝胶化<sup>[24]</sup>。氢键是多糖凝胶形成的主要作用力,但多糖分子与溶剂中的金属离子形成的分子间配位键也在凝胶网络形成中起着至关重要的作用。多糖残基的半缩醛氧、羟基或甲基有助于形成氢键或范德华吸引力作用。多糖和水分子相互之间形成氢键,使其即使在室温下也能形成凝胶。一个水分子参与形成4个氢键,其中两个涉及相邻多糖分子上的孤对电子,形成四面体定向键合,类似于冰的晶体结构<sup>[24]</sup>。以琼脂多糖为例,多糖分子之间以及其与水分子之间通过氢键相互作用,形成分子内和分子间氢键,并且它们被疏水性碳原子包围,产生疏水相互作用。由此可形成涉及分子内和分子间缔合的单链、双链或多链构象,并且形成四面体结构的笼型水合物,导致凝胶化<sup>[24]</sup>。除了上述作用力,某些酸性多糖残基中的硫酸基和羧基,例如卡拉胶、结冷胶、海藻酸等也通过一价或二价阳离子参与分子内和/或分子间的缔合,具有离子键合或静电吸引作用<sup>[24]</sup>。以卡拉胶凝胶机理为例,卡拉胶是一种硫酸化的半乳聚糖,低温下与阳离子发生分子内的离子键合,增加分子链刚性,且金属离子与相邻的氧原子发生静电吸引作用(离子键合比静电吸引力更强),两者促成分子间的缔合。由阳离子桥和静电相互作用形成的分子内和分子间的缔合促进了卡拉胶溶液中分子构象的转变,导致凝胶化<sup>[24-25]</sup>。不同浓度、不同种类的多糖发生相互作用的方式及程度不同。浓度的增加意味着溶质数量的增加,当热力学条件发生变化,容易发生分子的聚集,产生更高层次的缔合。低

浓度多糖凝胶存在弱凝胶区域,而多糖浓度过高会因过度聚集导致凝胶强度降低<sup>[26]</sup>。不同种类的大分子多糖带有各种极性和非极性基团,其不同支链或区域极性不同,对溶剂具有不同的亲和力,由于作用力大小不同而产生不同构象及聚集体。如结冷胶中发生线圈-螺旋转变时,形成的螺旋为双螺旋的聚集体而非三螺旋。

多糖来源广,可以从众多植物中获得。天然多糖凝胶已经广泛应用于食品、化妆品、医学、化学工业等领域。在食品工业中,多糖凝胶主要应用于可食性膜、活性物质控释递送和食品辅料。多糖凝胶具有生物相容性、生物活性及其他功能特性,具有自由基清除及作抗菌敷料、吸水等作用,可用于食品、医疗及污水处理<sup>[4]</sup>。多糖具有众多功能,但仍具有限制其应用的不足:1)机械性能差。多糖分子间相互作用强,形成的凝胶网络韧性低,常需要加入增塑剂来减少多糖分子链间的相互作用以减少网络中的内聚力,提高多糖凝胶中聚合物链的柔韧性和抗断裂性以改善其机械强度<sup>[27]</sup>。Lupina等<sup>[28]</sup>在制备阿拉伯胶-明胶的共混膜过程中可发现,单一的阿拉伯胶膜的拉伸强度仅为4.6 MPa,而食品中常用的塑料薄膜如聚对苯二甲酸类的拉伸强度约170 MPa。此外,还发现用高浓度辛烯基琥珀酸酐改性淀粉制备可食用薄膜时,出现明显的重结晶现象。用海藻酸盐制备的水凝胶是很好的生物活性材料,在医学领域中要求植入凝胶的机械性能必须足以保持物理完整性甚至承受负荷,在保持良好生物活性的同时具有良好的机械性能<sup>[29]</sup>。在食品加工中,较好机械性能的多糖凝胶利于提高食品咀嚼性及其感官品质<sup>[30-33]</sup>;2)较弱的水蒸气阻隔性。食品包装所用的合成材料的积累引发严重的环境问题,开发天然可降解及功能性包装材料成为趋势。多糖凝胶是常用的天然亲水胶体,原料来源广,可再生,可用于制备可降解生物膜或涂层。利用纤维素、壳聚糖、淀粉、果胶和海藻酸盐等多糖能够形成具有良好阻隔性能的膜和涂层,可防止气体(如氧气和二氧化碳)的输送,但对水蒸气的阻隔性差,如壳聚糖薄膜的水蒸气渗透性为 $1.05 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ,而聚丙烯可达 $4.9 \times 10^{-13} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ <sup>[28]</sup>;水蒸气的转移可以导致产品质量的连续变化,缩短保质期。这些缺点限制了多糖凝胶作为食品包装材料前体物质用于替代合成材料的应用。

## 3 多糖-明胶的相互作用

### 3.1 相互作用的机理

根据所带电荷不同,大分子多糖可分为阴离子多糖、阳离子多糖、中性多糖。常见的阴离子多糖包括卡拉胶、海藻酸钠/氧化海藻酸钠(含有醛基)、黄原胶、羧甲基纤维素(取代度越大,负电荷越多)、甲壳素、

果胶等；常见的阳离子多糖有壳聚糖、淀粉、纤维素、瓜尔豆胶等；中性多糖主要是魔芋葡聚糖（羧甲基修饰后带负电荷）。明胶可分为A型和B型明胶。A型又称酸法明胶，等电点pI值为7~9；B型又称碱法明胶，pI值为4.7~5.0。不同类型的多糖及明胶之间可发生相互作用，形成具有不同性能的混合胶<sup>[34]</sup>。混合凝胶的结构通常是由多种作用力共同作用决定的。

多糖与明胶之间的相互作用力分为共价作用和非共价作用（图2）。非共价作用主要包括静电吸引或排斥相互作用、氢键、疏水相互作用、范德华力等，主要以静电相互作用为主，产生非特异性的排斥或吸引，导致两种聚合物的复合或不相容。其大小可影响混合胶微观和宏观结构。分子链间的相互作用可形成密集或疏松的凝胶网络，较强的静电吸引或排斥作用会产生明胶的聚集，明胶聚集与多糖产生相互作用，从而形成相分离或相容，使混合胶表现形成微粒状或颗粒状。共价作用主要指明胶的氨基和多糖的羧基共价结合形成酰胺以及其他共价键<sup>[35]</sup>，如含醛基的多糖与明胶的相互作用形成C=N共价键<sup>[36]</sup>、美拉德反应形成糖苷键及二硫键的形成<sup>[37-38]</sup>，产生高度特异、不可逆的永久性结合。高温及碱性条件能促进共价键的形成，且形成后不易破坏，可使混合胶形成高强度的凝胶网络<sup>[39]</sup>。

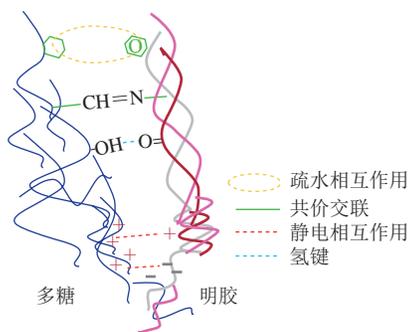


图2 多糖-明胶相互作用机理图<sup>[2,5,8,11,19]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of polysaccharide-gelatin interaction mechanism<sup>[2,5,8,11,19]</sup>

两类大分子的相互作用能引发聚合物产生以下效应：1）表面选择性贴片结合作用<sup>[40-41]</sup>，即聚电解质（多糖及多糖-明胶复合物）选择性地结合明胶分子链表面带相反电荷的位置（链段），并克服明胶分子链上带同种电荷链段产生的排斥作用，其实质是静电相互作用。导致多糖-明胶混合溶液中出现复杂的复合凝聚或液-液相分离现象<sup>[40]</sup>。阳离子多糖如壳聚糖能与明胶发生表面选择性贴片结合作用产生如图3A所示的结果<sup>[41]</sup>。2）共凝胶作用<sup>[42]</sup>，多糖分子被捕获到明胶凝胶网络中，形成的混合凝胶由两个独立的三维网络（即多糖凝胶网络和明胶凝胶网络）组成，组成一个互穿聚合物网络（interpenetrating polymer network, IPN）架构。控制

pH值使静电吸引作用可忽略，当某种聚合物的浓度高于临界凝胶浓度时，复合凝胶就会成为两种凝胶的混合体系。该混合凝胶中其中一种胶体的凝胶化也可以延迟，导致其被包埋在另一种凝胶相中，从而形成双连续或不连续凝胶，可应用于包埋及递送体系。明胶与海藻酸盐发生共凝胶作用时产生如图3B所示体系状态，从而进一步形成混合凝胶。利用酶解作用或者对环境进行调控，可实现共凝胶对营养素及药物的控释。3）排空效应<sup>[9]</sup>，即高体系浓度下，由于明胶和多糖分子形状、结构不具相似性，当体系pH值等于明胶pI值时，明胶与多糖之间的静电作用减小，两者相互靠近并叠加时，大分子线圈之间有较大的重叠区域，产生较大渗透压，促进多糖和明胶各自的聚集体进一步合并而沉积为一相，最终分别形成多糖和明胶富集相（图3C）。不带电荷的魔芋葡聚糖与处于pI值的明胶能在高浓度下发生明显的排空效应，可用于包埋及控释。

多糖与明胶的相互作用受多种因素的影响。如pH值、离子强度、多糖与明胶的浓度比、体系总浓度等<sup>[43]</sup>。在不同条件下，各种作用力发生变化，出现复杂的相行为（图3），主要有络合、共溶、相分离3种类型。

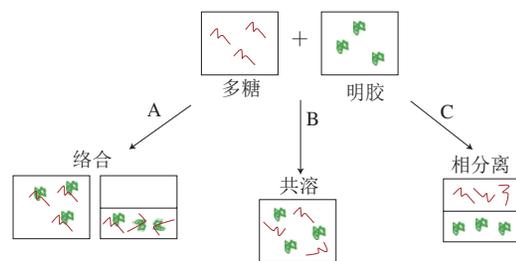


图3 明胶与多糖的混合行为<sup>[10]</sup>

Fig. 3 Mixing behavior between gelatin and polysaccharide<sup>[10]</sup>

### 3.2 多糖-明胶复合对凝胶特性的改善

明胶和多糖都是天然大分子聚合物，两者的相互作用可以重新构建凝胶网络，结合其优点可形成凝胶特性更佳且具有特殊功能性质的复合凝胶<sup>[44]</sup>，多糖-明胶复合后可改善其单独的性能。1）机械强度增加。多糖与明胶形成的复合凝胶机械特性得到明显改善<sup>[45-46]</sup>。高丹丹<sup>[47]</sup>在研究明胶添加量对普鲁兰多糖-明胶复合膜性能影响的实验中发现，明胶添加量为0时，膜抗拉强度为25.32 MPa，当添加量增加到5%时，膜抗拉强度增加到97.72 MPa。郭开红等<sup>[48]</sup>将鱼皮明胶与海藻酸盐制成复合膜，其拉伸强度比单一明胶膜高。Sow等<sup>[49]</sup>在加入卡拉胶改善鱼明胶结构用于模拟猪皮明胶优良性能的实验中发现，盐、多糖、鱼明胶在一定的配比下可以模拟出凝胶特性与猪皮明胶接近的模拟物。2）热稳定性增加。低温诱导氢键的形成，升高温度使维持明胶凝胶网络的主要作用力氢键断裂，但高温会诱导多糖-明胶复合物中疏水

相互作用的增强,使氢键断裂对结构的破坏程度降低,因此热稳定性增强<sup>[50]</sup>。根据Gilsenan等<sup>[1]</sup>对明胶-低甲氧基果胶相互作用的研究可发现,明胶凝胶在35℃熔化,当按混合物质量加入0.5%果胶时,熔化温度升高至60℃,通过对复合凝胶进行差示扫描量热分析发现,除了疏水相互作用的贡献外,复合凝胶中形成了共凝胶结构,改善了热稳定性。3)改善两亲性。聚合物同一分子链中含有亲水区段和亲油区段,则该聚合物具有两亲性。区段的链长、组成不同决定该聚合物亲水亲油性的不同。大分子多糖与明胶的结合可以改善多糖的两亲性和功能性质,增加其在食品加工中的应用<sup>[1]</sup>。壳聚糖-蛋白质膜比壳聚糖膜更具亲水性<sup>[34]</sup>,而加入壳聚糖的明胶膜水溶性大大降低<sup>[51]</sup>。多糖、明胶复合后同时具有多糖的功能性质和明胶亲水却不溶于水的优异性能。用复合凝胶制备的材料亲水性增强,对水的吸收增强,可用作吸水材料,且可用作包装材料改善多糖材料水蒸气阻隔性差的问题<sup>[28,44]</sup>。

除通过二者相互作用改善凝胶原有特性外,一定条件下复合凝胶还可能具有一些新增的特殊功能性质。1)双连续凝胶网络结构。明胶或多糖的凝胶化过程被延迟,使一种凝胶被包埋在另一种中,使药物或营养素在不同介质中进行扩散,扩散速率减慢,可应用于控制释放<sup>[51-52]</sup>。2)稳定食品体系。多糖在食品加工中用作甜味剂、胶凝剂、增稠剂等,是重要的食品辅料。在复杂的食品体系中,多糖具有去稳定作用而明胶具有稳定油/水界面性质,多糖-明胶复合凝胶添加到食品体系中具有稳定乳液的作用<sup>[53-54]</sup>。3)凝胶结构可调控性。控制多糖-明胶相互作用条件可以调控复合凝胶的表面形貌及内部结构,通过对作用条件的调控可以使复合凝胶表面呈均一光滑、微粒状或颗粒状,以满足不同需要<sup>[43]</sup>;可以控制凝胶网络结构的孔径大小,以调控相关性能,如持水性、脱水收缩性等<sup>[45]</sup>。

#### 4 基于多糖-明胶相互作用的凝胶特性调控及应用

多糖-明胶的相互作用受到多种因素影响,可通过调控pH值、混合比、温度等条件影响混合体系结构形成,改善复合凝胶的凝胶特性,得到具有独特性能的不同类型的复合胶体系统,从而进一步制备纳米/微米颗粒、水凝胶、薄膜、乳液和泡沫等,可弥补天然高分子物质在食品领域应用的缺陷,部分替代人工合成材料在食品加工与贮藏中的应用。

##### 4.1 静电相互作用的调控方法

###### 4.1.1 调控pH值

通过调控pH值控制静电相互作用,可以改变复合物的状态、引起大分子物质的构象变化。根据pH值和

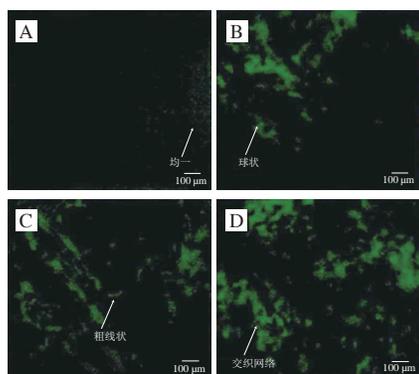
明胶pI值的关系,可以使多糖与明胶基团、分子链、聚合物之间产生不同程度的吸引、排斥作用,产生其他作用效果如体积排空效应、表面贴合作用<sup>[40]</sup>、分子链的展开。通过pH值控制静电相互作用主要有4种情况:1) pH值接近pI值时,明胶分子略微带电荷,多糖-明胶静电相互作用小,明胶分子发生聚集,形成聚合物后包埋水分子。pH值略高于pI值时,明胶羧基离子化使聚合物带负电,多糖-明胶之间产生静电斥力,这种斥力阻止了冷却时明胶中的线圈-螺旋转变<sup>[55]</sup>;2) pH值等于pI值时,形成明胶聚合物,多糖分子的存在增加了体系的热力学不兼容性,同时加热导致疏水作用和排空效应增强,使微观结构呈现微粒状;3) pH值大于或小于pI值时,静电相互作用减弱了明胶的聚集,增加分子链移动性,抑制三螺旋结构形成,一定程度上减少了明胶网络结构的形成。如果多糖与明胶形成静电吸引,可以阻碍明胶分子的展开、缠绕,且中和了表面电荷,促进明胶随机聚集;如果形成静电排斥,作用力适当时利于形成有序的网络结构,促进明胶分子聚集形成球状,静电排斥作用增强导致相分离的发生<sup>[56-57]</sup>。4) 控制pH值,使静电吸引作用可忽略。多糖-明胶复合体系产生共凝胶现象。Klak等<sup>[42]</sup>利用明胶-海藻酸盐复合形成新型的凝胶结构(即由两个独立的凝胶网络组成IPN结构),并利用多糖酶和离子相互作用控制复合凝胶结构,实现小分子递送。在研究过程中还发现IPN结构的形成,可使混合凝胶比明胶的弹性模量增加3倍,与黏度有关的损耗模量增加20倍。

以上4种pH值调控结果可形成有序或无序的网络结构、产生聚合物的分离或复合,使复合凝胶的功能特性、凝胶性能改变。明胶在低pH值条件下形成更多的阳离子,与阴离子多糖形成静电复合物,pH值的大小可影响静电复合物的粒径分布,可用于研究新型食品体系(如复合凝胶制剂、饮品等)。IPN结构的形成是近年来的研究热点,可应用于营养素及药物的包埋、控释。根据不同需要调节混合凝胶的表面结构、机械性能等性质可使其以水凝胶、复合膜等形式应用于食品、医药等领域。

##### 4.1.2 调控组分比例

多糖与明胶混合比的变化会影响多种相互作用,主要是以静电作用为主的非共价作用,引起多糖构象、大分子结合方式的改变。若明胶浓度一定,多糖浓度高时,复合物附着过剩糖链,发生静电排斥而溶解;多糖浓度低时,复合物与过剩明胶均呈电中性,以相同方式溶解,可溶性复合物发生凝聚;当混合比为1时,可实现凝聚相到凝胶相的无缝转变<sup>[40]</sup>。过量静电附着抑制明胶网络发展,混合凝胶性能较差。若以明胶为连续相,逐渐增加多糖的量,明胶凝胶微观结构会呈现从均一到微粒状再到粗线状的变化:在pH 7.0条件下,在质量分数为

5%的明胶溶液中分别加入溶液质量0、0.5%、1%、2%的仙草胶,导致明胶凝胶微观结构发生变化(图4)<sup>[56]</sup>。随着仙草胶添加量增加,明胶的凝胶特性表现为弹性模量降低、损耗模量增加的趋势,其柔性及变形能力增加、脆性降低<sup>[55]</sup>。有研究表明用明胶和阿拉伯胶的复合凝胶作为壁材能提高微量棕榈油的封闭效果和胃肠道利用率,发现明胶与阿拉伯胶的比例通过影响颗粒形态和微胶囊尺寸进而影响密封效率<sup>[58]</sup>。



A~D.仙草胶的添加量分别为0、0.5%、1%、2%。

图4 pH 7.0条件下,不同仙草胶添加量对明胶凝胶微观结构的影响<sup>[56]</sup>  
Fig. 4 Effects of varying jelly gum concentration on the microstructure of gels measured by confocal laser scanning microscope at pH 7.0<sup>[56]</sup>

#### 4.2 调控共价作用

多糖-明胶复合物以官能团之间形成的共价交联最为稳定,对凝胶特性的影响最大。如氧化海藻酸盐具有二醛结构,可与明胶的氨基形成共价交联,这种交联方式可形成独特的互穿网络结构IPN,可降低凝胶体系中明胶的溶出,增强膜的稳定性及机械强度<sup>[59]</sup>。高温及碱性条件可促进共价键的形成,此外对明胶浓度(游离氨基含量)、醛基含量(海藻酸盐氧化程度)、钙离子的添加等条件的控制可影响交联效果,获得理想的交联产物如微米/纳米纤维材料、多功能复合膜等。这些产物在替代人工合成材料在应用于食品包装、天然食用仿生材料等方面具有巨大前景。

#### 4.3 调控氢键及其他非共价作用

温度影响多糖-明胶的相互作用。较低的温度有利于氢键的形成;较高的温度热运动加剧导致分子链展开、氢键破坏且残基暴露,从而增强疏水和共价相互作用。高温可以诱导特殊结构的形成,升高温度可以使明胶和多糖的疏水基团之间形成疏水相互作用,从而能稳定多糖-明胶复合物的形成,使其对pH值不敏感。因此,通过在干燥条件下加热多糖-明胶形成的复合物,可以加强两者之间的结合强度,以防止结构聚集和凝胶化,可应用在乳品加工中<sup>[10]</sup>。

影响多糖与明胶相互作用的因素多且相互影响,除了上述条件外,还有离子强度、分子性质等。特殊胶

体结构形成通常是多个因素共同作用的结果,要具有理想的复合凝胶特性,需要同时控制多个因素对多糖-明胶的相互作用进行调控。控制影响共价键及非共价作用的条件,如官能团种类、电荷量等,可影响网络结构的强度、大小,使复合凝胶具有不同凝胶特性。此外,明胶与多糖的复合可改善复合凝胶的性能,拓宽其应用范围。目前多糖-明胶复合物研究较多的应用见表1。

表1 多糖-明胶复合物的形成及应用

Table 1 Formation of gelatin-polysaccharide complex system and its application

类型	多糖	相互作用	性能改善	制备	应用	参考文献
水凝胶	果胶	共价交联(亚胺键)	黏弹性、凝胶强度等	控制交联时间、温度、pH值(原位交联)	生物医学	[35]
	阿拉伯胶	共价交联	内聚力、生物相容性、机械强度等	缩醛反应	生物材料	[60]
	$\kappa$ -卡拉胶	静电相互作用、氢键	凝胶速率、黏弹性、凝胶强度、熔融温度等	热诱导	材料	[50]
微米/纳米纤维	海藻酸钠	共价交联	机械强度、成膜性等	电纺共混	敷料	[59]
	车前子多糖	共价交联	机械强度、溶胀能力等	引入交联剂	细胞支架	[61]
复合膜	阿拉伯胶	静电相互作用	机械强度等	复合凝胶(微胶囊化)	营养素递送	[58]
	壳聚糖	氢键	机械强度等	干燥成膜	牛肉保鲜	[51]
	普鲁兰多糖	S-S键、氢键	热稳定性等	超声波、微波和辐射等物理方法	可食膜(方便面料包)	[47]
	改性淀粉	静电相互作用	拉伸性、水蒸气阻隔性、机械强度	溶剂蒸发	可食性薄膜或涂层	[28]

## 5 结语

明胶和多糖凝胶是常用的生物凝胶,但其凝胶特性方面的不足限制了应用。近年来多糖-明胶复合凝胶的研究成为热点。一是为了改善凝胶特性,提高应用性能;二是复合多糖、明胶所具有的独特功能性质,拓宽了天然聚合物的应用范围。本文从多糖及明胶凝胶形成机理、多糖-明胶相互作用机理方面,对两种聚合物凝胶特性不足的原因及基于改善凝胶特性目的的多糖-明胶相互作用调控方法进行了梳理。凝胶特性决定凝胶的应用,大量的研究表明多糖-明胶的复合有利于凝胶特性的改善。多糖与明胶之间的相互作用研究主要是非共价作用,如静电吸引/排斥相互作用、氢键、疏水相互作用等,主要以静电相互作用为主;共价作用是提高凝胶强度的重要途径,在多糖-明胶复合凝胶的应用中较为重要。对多糖-明胶相互作用的调控即对两种大分子间的共价、非共价作用条件朝着有利方向调节以改变复合凝胶结构,由此改善凝胶特性,获得独特的功能性质。多糖-明胶的复合具有众多优点,但其应用发展还受到一定限制,如复合凝胶的稳定性需要提高等<sup>[10]</sup>。此外,调控多糖-明胶相互作用进一步改善复合凝胶特性,对多糖-明胶复合物的结构功能在食品领域的应用研究也有待进一

步深入,如制备智能包装材料、食品仿生原料、营养素包埋控释、新型食品体系、传统合成材料的替代性能等。再者,近年来由于社会宗教文化及安全性问题,水产明胶的研究日益增多。水产品的皮、鳞、骨也是明胶的重要来源,对水产明胶的使用有利于提高水产品利用率。但水产明胶的性能较哺乳动物明胶弱,可通过与多糖相互作用的方式得以改善<sup>[22]</sup>。以上问题的解决有望实现多糖-明胶复合凝胶在食品、生物医学、光学等各个领域的广泛应用,替代部分合成材料,解决环境问题及可持续发展问题。

#### 参考文献:

- [1] GILSENAN P M, RICHARDSON R K, MORRIS E R. Associative and segregative interactions between gelatin and low-methoxy pectin: part I. associative interactions in the absence of Ca<sup>2+</sup>[J]. *Food Hydrocolloids*, 2003, 17(6): 723-737. DOI:10.1016/S0268-005X(03)00094-8.
- [2] COLTELLI M B, WILD F, BUGNICOURT E, et al. State of the art in the development and properties of protein-based films and coatings and their applicability to cellulose based products: an extensive review[J]. *Coatings*, 2015, 6(1): 1-59. DOI:10.3390/coatings6010001.
- [3] GOMES S, RODRIGUES G, MARTINS G, et al. Evaluation of nanofibrous scaffolds obtained from blends of chitosan, gelatin and polycaprolactone for skin tissue engineering[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 102: 1174-1185. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2017.05.004.
- [4] AHMED E M. Hydrogel: preparation, characterization, and applications: a review[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2015, 6(2): 105-121. DOI:10.1016/j.jare.2013.07.006.
- [5] CALIXTO S, GANZHERLI N, GULYAEV S, et al. Gelatin as a photosensitive material[J]. *Molecules*, 2018, 23(8): 1-22. DOI:10.3390/molecules23082064.
- [6] YANG J L, TU J M, LIU H L, et al. Identification of an immunostimulatory polysaccharide in banana[J]. *Food Chemistry*, 2019, 277: 46-53. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.10.043.
- [7] DEL OLMO J A, PÉREZ-ÁLVAREZ L, HERNÁNDEZ E, et al. Antibacterial multilayer of chitosan and (2-carboxyethyl)- $\beta$ -cyclodextrin onto poly(lactic acid) (PLLA)[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 88: 228-236. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.10.014.
- [8] FENN S L, CHARRON P N, OLDINSKI R A. Anticancer therapeutic alginate-based tissue sealants for lung repair[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(28): 23409-23419. DOI:10.1021/acsami.7b04932.
- [9] 金伟平. 魔芋葡甘聚糖/明胶/多酚互作行为及微纳组装机制的研究[D]. 武汉:华中农业大学, 2016: 1-140.
- [10] WIJAYA W, PATEL A R, SETIOWATI A D, et al. Functional colloids from proteins and polysaccharides for food applications[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 68: 56-69. DOI:10.1016/j.tifs.2017.08.003.
- [11] 赵谋明, 李敏, 孙浩哲, 等. 明胶与海藻酸钠的相互作用及其应用[J]. *食品与发酵工业*, 2000, 26(3): 10-21. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.2000.03.003.
- [12] SHADDEL R H, AZADMARD-DAMIRCHI J. Double emulsion followed by complex coacervation as a promising method for protection of black raspberry anthocyanins[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 77: 803-816. DOI:10.1016/j.foodhyd.2017.11.024.
- [13] ZHANG Y H, MA L, CAI L Y, et al. Effects of acid concentration and the UHP pretreatment on the gelatinisation of collagen and the properties of extracted gelatins[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2016, 51(5): 1228-1235. DOI:10.1111/ijfs.13089.
- [14] DJABOUROV M, LECHAIRE J P, GAILL F. Structure and rheology of gelatin and collagen gels[J]. *Biorheology*, 1993, 30(3/4): 191-205.
- [15] 李国英. 胶原的类型及其结构特征[J]. *中国皮革*, 2002, 31(17): 21-22.
- [16] RAWDKUEN S, THITIPRAMOTE N, BENJAKUL S. Preparation and functional characterisation of fish skin gelatin and comparison with commercial gelatin[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2013, 48(5): 1093-1102. DOI:10.1111/ijfs.12067.
- [17] WYBOR W Z. The structure and properties of collagen and gelatin[J]. *Polimery*, 2000, 45(1): 10-21.
- [18] ASIYANBI T T, BIO-SAWE W, IDRIS M A, et al. Gelatin-polysaccharide based materials: a review of processing and properties[J]. *International Food Research Journal*, 2017, 24: 313-319.
- [19] CANPEAN V, GABUDEAN A M, ASTILEAN S. Enhanced thermal stability of gelatin coated gold nanorods in water solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 433: 9-13. DOI:10.1016/j.colsurfa.2013.03.072.
- [20] KARIM A A, BHAT R. Gelatin alternatives for the food industry: recent developments, challenges and prospects[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2008, 19(12): 644-656. DOI:10.1016/j.tifs.2008.08.001.
- [21] WASSWA J, TANG J, GU X H. Utilization of fish processing by-products in the gelatin industry[J]. *Food Reviews International*, 2007, 23(2): 159-174. DOI:10.1080/87559120701225029.
- [22] LIN L, REGENSTEIN J M, LÜ S, et al. An overview of gelatin derived from aquatic animals: properties and modification[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 68: 102-112. DOI:10.1016/j.tifs.2017.08.012.
- [23] 韩霜, 马良, 杨晖, 等. 大目金枪鱼皮明胶的理化性质及结构分析[J]. *食品科学*, 2018, 39(10): 40-45. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201810007.
- [24] TAKO M. The principle of polysaccharide gels[J]. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 2015, 6(1): 22-36. DOI:10.4236/abb.2015.61004.
- [25] BRAUDO I P E E, PLASHCHINA I G, SEMENOVA M G, et al. Structure formation in liquid solutions and gels of polysaccharides: a review of the authors work[J]. *Food Hydrocolloids*, 1998, 12(3): 253-261. DOI:10.1016/s0268-005x(98)00021-6.
- [26] MORRIS E R, NISHINARI K, RINAUDO M. Gelation of gellan: a review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 28(2): 373-411. DOI:10.1016/j.foodhyd.2012.01.004.
- [27] CAZÓN P, VELAZQUEZ G, RAMÍREZ J A, et al. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: a review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 68: 136-148. DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.09.009.
- [28] ŁUPINA K, KOWALCZYK D, ZIĘBA E, et al. Edible films made from blends of gelatin and polysaccharide-based emulsifiers: a comparative study[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 96: 555-567. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.05.053.
- [29] AUGST A D, KONG H J, MOONEY D J. Alginate hydrogels as biomaterials[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2006, 6(8): 623-633. DOI:10.1002/mabi.200600069.
- [30] 李晓艺, 苏现波, 韩霜, 等. 大目金枪鱼皮明胶与 $\kappa$ -卡拉胶复配凝胶特性探究[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(19): 13-19. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2018.19.003.

- [31] LADJEVARDI Z S, GHARIBZAHEDI S M, MOUSAVI M. Development of a stable low-fat yogurt gel using functionality of psyllium (*Plantago ovata* Forsk) husk gum[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 125: 272-280. DOI:10.1016/j.carbpol.2015.02.051.
- [32] MAN S M, PĂUCEAN A, MUSTE S, et al. Influence of psyllium husk (*Plantago ovata*) on bread quality[J]. Food Science and Technology, 2017, 74(1): 33-34. DOI:10.15835/buasvmcn-fst:12631.
- [33] MEHTA N, AHLAWAT S S, SHARMA D P, et al. Sensory attributes of chicken meat rolls and patties incorporated with the combination levels of rice bran and psyllium husk[J]. Journal of Animal Research, 2013, 3(2): 179-185.
- [34] WANG C S, PAULA M, HEUZEY M C. A gelation mechanism for gelatin-polysaccharide aqueous mixtures[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 79: 462-472. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.01.016.
- [35] GUPTA B, TUMMALAPALLI M, DEOPURA B L, et al. Preparation and characterization of *in-situ* crosslinked pectin-gelatin hydrogels[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 106(31): 2-8. DOI:10.1016/j.carbpol.2014.02.019.
- [36] BOANINI E, RUBINI K, PANZAVOLTA S, et al. Chemico-physical characterization of gelatin films modified with oxidized alginate[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(2): 383-388. DOI:10.1016/j.actbio.2009.06.015.
- [37] DICKINSON E. Interfacial structure and stability of food emulsions as affected by protein-polysaccharide interactions[J]. Soft Matter, 2008, 4(6): 932-942. DOI:10.1039/B718319D.
- [38] KCHAOU H, BENBETTAÏEB N, JRIDI M, et al. Enhancement of structural, functional and antioxidant properties of fish gelatin films using Maillard reactions[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 83: 326-339. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.05.011.
- [39] JIA D, HUANG Q L, XIONG S B. Chemical interactions and gel properties of black carp actomyosin affected by MTGase and their relationships[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 1180-1187. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.10.030.
- [40] KAUSHIK P, RAWAT K, ASWAL V K, et al. Mixing ratio dependent complex coacervation versus bicontinuous gelation of pectin with *in situ* formed zein nanoparticles[J]. Soft Matter, 2018, 14(31): 6463-6475. DOI:10.1039/C8SM00809D.
- [41] GUPTA A N, BOHIDAR H B, ASWAL V K. Surface patch binding induced intermolecular complexation and phase separation in aqueous solutions of similarly charged gelatin-chitosan molecules[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(34): 10137-10145. DOI:10.1021/jp070745s.
- [42] KLAK M C, LEFEBVRE E, REMY L, et al. Gelatin-alginate gels and their enzymatic modifications: controlling the delivery of small molecules[J]. Macromolecular Bioscience, 2013, 13(6): 687-695. DOI:10.1002/mabi.201200386.
- [43] LE X T, RIOUX L E, TURGEON S L. Formation and functional properties of protein-polysaccharide electrostatic hydrogels in comparison to protein or polysaccharide hydrogels[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2017, 239: 127-135. DOI:10.1016/j.cis.2016.04.006.
- [44] AFEWERKI S, SHEIKHI A, KANNAN S, et al. Gelatin-polysaccharide composite scaffolds for 3D cell culture and tissue engineering: towards natural therapeutics[J]. Bioengineering & Translational Medicine, 2019, 4(1): 96-115. DOI:10.1002/btm2.10124.
- [45] 林好, 汪秀妹, 庞杰, 等. 魔芋葡甘聚糖/明胶复配胶液表观粘性研究[J]. 粮食与油脂, 2013, 26(10): 18-21.
- [46] SHAKILA R J, JEEVITHAN E, VARATHARAJAKUMAR A, et al. Comparison of the properties of multi-composite fish gelatin films with that of mammalian gelatin films[J]. Food Chemistry, 2012, 135(4): 2260-2267. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.07.069.
- [47] 高丹丹. 普鲁兰多糖-明胶可食性膜的制备、成膜机理及应用研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2012: 12-41.
- [48] 郭开红, 张蕾蕾, 吴晓翠, 等. 鲢鱼皮明胶-海藻酸钠复合膜的制备与性能[J]. 食品科学, 2018, 39(7): 243-248. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201807036.
- [49] SOW L C, KONG K, YANG H S. Structural modification of fish gelatin by the addition of gellan, kappa-carrageenan, and salts mimics the critical physicochemical properties of pork gelatin[J]. Journal of Food Science, 2018, 83(5): 1280-1291. DOI:10.1111/1750-3841.14123.
- [50] DERKACH S R, ILYIN S O, MAKLAKOVA A A, et al. The rheology of gelatin hydrogels modified by  $\kappa$ -carrageenan[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 63(1): 612-619. DOI:10.1016/j.lwt.2015.03.024.
- [51] 王亚珍. 壳聚糖基复合膜的制备、性能及应用[D]. 上海: 上海海洋大学, 2015: 7-50.
- [52] MUHOZA B, XIA S Q, CAI J B, et al. Gelatin and pectin complex coacervates as carriers for cinnamaldehyde: effect of pectin esterification degree on coacervate formation, and enhanced thermal stability[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 712-722. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.08.051.
- [53] TAVERNIER I, PATEL A R, MEEREN P V, et al. Emulsion-templated liquid oil structuring with soy protein and soy protein:  $\kappa$ -carrageenan complexes[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 65: 107-120. DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.11.008.
- [54] IQBAL S, XU Z C, HUANG H, et al. Controlling the rheological properties of oil phases using controlled protein-polysaccharide aggregation and heteroaggregation in water-in-oil emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 96: 278-287. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.05.028.
- [55] LU H X, OH H H, KAWAZOE N, et al. PLLA-collagen and PLLA-gelatin hybrid scaffolds with funnel-like porous structure for skin tissue engineering[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2012, 13(6): 1-9. DOI:10.1088/1468-6996/13/6/064210.
- [56] 游刚. 仙草胶与壳聚糖或明胶相互作用及其对复合体系的影响[D]. 南宁: 广西大学, 2018: 1-122.
- [57] 李玉辉, 章轶锋, 谢晶晶, 等. 明胶与甜菜果胶的相互作用[J]. 食品科学, 2014, 35(1): 29-33. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201401006.
- [58] MARFIL P H M, PAULO B B, ALVIM I D, et al. Production and characterization of palm oil microcapsules obtained by complex coacervation in gelatin/gum Arabic[J]. Journal of Food Process Engineering, 2018, 41(4): 1-11. DOI:10.1111/jfpe.12673.
- [59] 陈建美. 明胶/氧化海藻酸钠交联纤维载抗生素用于烫伤修复的研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2014: 1-48.
- [60] WANG Y Y, TONG L L, ZHENG Y, et al. Hydrogels with self-healing ability, excellent mechanical properties and biocompatibility prepared from oxidized gum arabic[J]. European Polymer Journal, 2019, 117: 363-371. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2019.05.033.
- [61] PODDAR S, AGARWAL P S, SAHI A K, et al. Fabrication and cytocompatibility evaluation of psyllium husk (Isabgol)/gelatin composite scaffolds[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2019, 188(3): 750-768. DOI:10.1007/s12010-019-02958-7.