

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241227005

引用格式: 鲍佳欣, 朱文卿, 刘阳, 等. 低酯果胶-香菇多糖凝胶珠制备工艺优化与结构表征[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(6): 161-169.

BAO JX, ZHU WQ, LIU Y, *et al.* Preparation process optimization and structural characterization of low methoxy pectin-lentinan gel beads [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(6): 161-169. (in Chinese with English abstract).

低酯果胶-香菇多糖凝胶珠制备工艺优化与结构表征

鲍佳欣¹, 朱文卿¹, 刘阳², 李智博¹, 张馨予¹, 郑振佳^{1*}

(1. 山东农业大学食品科学与工程学院, 山东省高等学校食品营养与健康重点实验室, 泰安 271018;
2. 乳山市检验检测中心, 威海 264500)

摘要: **目的** 优化低酯果胶、香菇多糖复合与乳酸钙交联制备低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的工艺, 并对最佳工艺条件下制备的凝胶珠进行结构表征。**方法** 通过单因素实验和响应面实验探究乳酸钙浓度、固化时间和固化温度对凝胶珠硬度的影响, 并通过红外光谱、质构分析、流变分析及扫描电镜对凝胶珠进行结构表征。**结果** 通过响应面法优化得出低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的最佳制备工艺为: 乳酸钙浓度 6.2%、固化时间 44 min、固化温度 48 °C, 此条件下制备的凝胶珠硬度为 35.60 gf。与低酯果胶凝胶珠相比, 低酯果胶-香菇多糖凝胶珠产生了更强的氢键相互作用, 并且其弹性、内聚性及动态模量均有所提高。**结论** 香菇多糖可以有效改善低酯果胶凝胶珠的机械性能与质构特性, 本研究将为果胶凝胶珠体系的改良提供参考。

关键词: 低酯果胶; 香菇多糖; 凝胶珠; 工艺优化; 结构表征

Preparation process optimization and structural characterization of low methoxy pectin-lentinan gel beads

BAO Jia-Xin¹, ZHU Wen-Qing¹, LIU Yang², LI Zhi-Bo¹, ZHANG Xin-Yu¹, ZHENG Zhen-Jia^{1*}

(1. College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Key Laboratory of Food Nutrition and Healthy in Universities of Shandong, Tai'an 271018, China;
2. Rushan City Inspection and Testing Center, Weihai 264500, China)

ABSTRACT: Objective To optimize the process of preparing low methoxy pectin-lentinan gel beads by combining low methoxy pectin and lentinan with calcium lactate, and characterize the structure of gel beads prepared under the optimal process conditions. **Methods** The effects of calcium lactate concentration, curing time, and curing temperature on the hardness of gel beads were investigated through single factor experiment and response surface methodology, and the structure of gel beads was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, texture analysis, rheological analysis and scanning electron microscopy. **Results** The optimum preparation process of low

收稿日期: 2024-12-27

基金项目: 山东省科技型中小企业创新能力提升工程项目(2024TSGC0483)

第一作者: 鲍佳欣(2004—), 女, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: B17553835566@163.com

*通信作者: 郑振佳(1985—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为果蔬加工与功能食品。E-mail: zhengzhenjia@sdau.edu.cn

methoxy pectin-lentinan gel beads was determined by response surface methodology as calcium lactate concentration of 6.2%, curing time of 44 min, and curing temperature of 48 °C. Under these conditions, the hardness of the gel beads was 35.60 gf. Compared with low methoxy pectin gel beads, low methoxy pectin-lentinan gel beads produced stronger hydrogen bond interaction, and their elasticity, cohesion, and dynamic modulus were improved. **Conclusion** Lentinan can effectively improve the mechanical properties and texture properties of low methoxy pectin gel beads, and this study will provide a reference for the improvement of pectin gel bead systems.

KEY WORDS: low methoxy pectin; lentinan; gel beads; process optimization; structural characterization

0 引言

水凝胶是一种交联的亲水性聚合物网络, 具有优异的生物相容性和递送效果, 在生物食品以及医药领域具有广泛的应用前景^[1]。目前, 制备水凝胶常用果胶、海藻酸钠、壳聚糖和卡拉胶等材料^[2]。果胶由于其来源范围广、成本低、易提取、可生物降解, 被广泛用于构建水凝胶^[3]。低酯果胶分子链上的羧基可以通过与二价阳离子(如 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+})交联形成果胶凝胶珠并应用于包埋和靶向递送活性成分^[4]。ZHAO 等^[5]利用低酯苹果果胶和柑橘果胶制备了果胶酸钙凝胶珠并用于包埋人永生生化肝(C3A)细胞, 结果表明两种凝胶珠都有紧密的外壳和稀疏的内部结构, 有效保护了 C3A 细胞。JANTRAWUT 等^[6]制备了低酯果胶凝胶珠并包埋芦丁, 结果显示, 负载芦丁的果胶凝胶珠粒径约为 600 μm , 凝胶结构致密, 有效提高了芦丁的稳定性, 并促进了其在胃肠道中的释放。

在凝胶珠体系中, 硬度较高的凝胶珠通常具有更致密的结构, 不仅可以更好地保持其形状和质地, 并且能够延缓药物的释放, 实现活性成分的缓释或控释^[7]。虽然果胶凝胶珠被成功用作药物释放载体, 但其易溶胀的特性以及有限的机械性能, 会导致包埋成分泄露。与其他物质进行复合, 改善单一果胶凝胶珠性能, 是增强凝胶珠的硬度、结构性能和稳定性的重要方式^[8]。非果胶类多糖具有良好的生物相容性和可降解性, 且大部分多糖还具有重要的生物活性, 也被广泛用于构建水凝胶珠^[1]。当前, 关于果胶凝胶珠的改良主要集中在果胶与海藻酸钠、阿拉伯胶、黄原胶等的复配研究上, 而利用功能多糖与果胶复合制备改性凝胶珠的研究较少, 因此尝试利用功能多糖与低酯果胶复合制备具有潜在功能活性的改性凝胶珠, 并弥补单种凝胶珠特性上的不足^[9]。香菇多糖是一类从香菇中提取分离纯化得到的生物活性物质, 是以 β -1,3-葡聚糖为主链、 β -1,6-糖苷链为支链形成的高分子量多糖。研究表明, 香菇多糖具有诸多生物活性功能, 如抗癌、抗肿瘤、免疫调节、降血脂、治疗糖尿病等。此外, 香菇多糖作为一种食品级多糖, 具有良好的亲水性和胶凝性, 在食品和医药领域引起了广泛的关注^[10]。

本研究将利用低酯果胶与香菇多糖制备复合低酯果

胶-香菇多糖凝胶珠, 基于单因素实验和响应面法优化凝胶珠的制备工艺, 探究乳酸钙浓度、固化时间和固化温度对凝胶珠硬度的影响, 确定凝胶珠的最佳制备工艺条件, 并对凝胶珠进行结构表征, 为开发具有潜在功能活性的改良果胶凝胶珠提供有效参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

低酯果胶(食品级, 苹果来源, 烟台帝斯曼安德利果胶股份有限公司); 香菇多糖(纯度 40%, 上海源叶生物科技有限公司); 乳酸钙(食品级, 河南金丹乳酸科技股份有限公司)。

1.2 仪器与设备

ME204E/02 电子天平(感量为 0.1 mg, 瑞士梅特勒托利多仪器有限公司); LLS PLUS-B196 实验室蠕动泵[卡川尔流体科技(上海)有限公司]; TA.XTC-20 物性分析仪(上海保圣实业发展有限公司); SCIENTZ-10YG/A 冷冻干燥机(宁波新芝冻干设备股份有限公司); Nicolet iS10 傅立叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)仪(美国赛默飞世尔科技有限公司); MCR 102 模块化智能流变仪(奥地利安东帕有限公司); TESCAN MIRA LMS 扫描电子显微镜(捷克泰思肯有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的制备

参考陈芳等^[8]的方法并稍作修改。准确称取 5.0 g 低酯果胶和 2.5 g 香菇多糖, 均匀混合后加入 100 mL 去离子水中, 在 40 °C 水浴锅中磁力搅拌溶解 3 h, 溶解完成后静置 12 h。称取不同质量的乳酸钙粉末分别加入 200 mL 去离子水中。将低酯果胶-香菇多糖溶液通过蠕动泵以 2.0 mL/min 的速率滴加到 200 mL 乳酸钙溶液中, 固化不同时间后收集凝胶珠, 用纯净水冲洗即得低酯果胶-香菇多糖凝胶珠, 冷冻干燥 24 h 得凝胶珠干珠。采用相同步骤制备不添加香菇多糖的低酯果胶凝胶珠作为对照。

1.3.2 单因素实验

参考张慧敏等^[11]的方法, 以硬度为测定指标, 探究不同乳酸钙浓度、固化时间与固化温度对低酯果胶-香菇

多糖凝胶珠硬度的影响。单因素实验设计为:不同乳酸钙浓度(3%、4%、5%、6%、7%、8%)条件下,固化时间为30 min,固化温度为室温;不同固化时间(10、20、30、40、50、60 min)条件下,乳酸钙浓度为4%,固化温度为室温;不同固化温度(30、40、50、60 °C)条件下,乳酸钙浓度为4%,固化时间为30 min。

1.3.3 响应面实验

基于单因素实验结果设计响应面实验,选择乳酸钙浓度(%)、固化时间(min)与固化温度(°C)3个因素为自变量,硬度为响应值,利用 Design-Expert 13 软件设计响应面组合探究低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的最佳制备工艺条件,响应面因素与水平设计如表1所示。

表1 响应面因素及水平设计

水平	因素		
	A(乳酸钙浓度)	B(固化时间)	C(固化温度)
	/%	/min	/°C
-1	6	30	40
0	7	40	50
1	8	50	60

1.3.4 凝胶珠的傅立叶变换红外光谱分析

利用衰减全反射 FTIR 仪对最佳工艺条件下制备的凝胶珠进行分析,将约 3 mg 冻干后的凝胶珠粉末直接放置在样品架上,扫描范围为 4000~500 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描 64 次^[12]。

1.3.5 凝胶珠的全质构分析

参考 WANG 等^[13]的方法并稍作修改。利用物性分析仪评估凝胶珠的质构特性,采用 TA/0.5 凝胶探头,全质构测定模式下设定测试条件为测前、测试和测后速度均为 1 mm/s,下压程度为 30%,触发力为 4.00 gf (1 N=102 gf),保持时间 5 s。每组实验重复 10 次。

1.3.6 凝胶珠的流变学分析

参考 BU 等^[14]的方法并稍作修改。使用模块化智能流变仪测定凝胶珠样品的储能模量(G')和损耗模量(G'')随角频率的变化。测量应变为 0.5%,角频率范围为 0.1~100.0 rad/s。

1.3.7 凝胶珠的扫描电镜观察

将冻干凝胶珠表面和横截面粘在导电台上,在真空条件下喷金后,通过扫描电镜观察凝胶珠样品的表面形貌和内部结构,扫描电镜工作电压为 5 kV^[15]。

1.4 数据分析

实验数据以“平均值±标准偏差”表示,利用 SPSS 25.0 软件对数据进行显著性分析,不同字母表示组间具有显著性差异($P<0.05$)。每组实验至少重复 3 次。

2 结果与分析

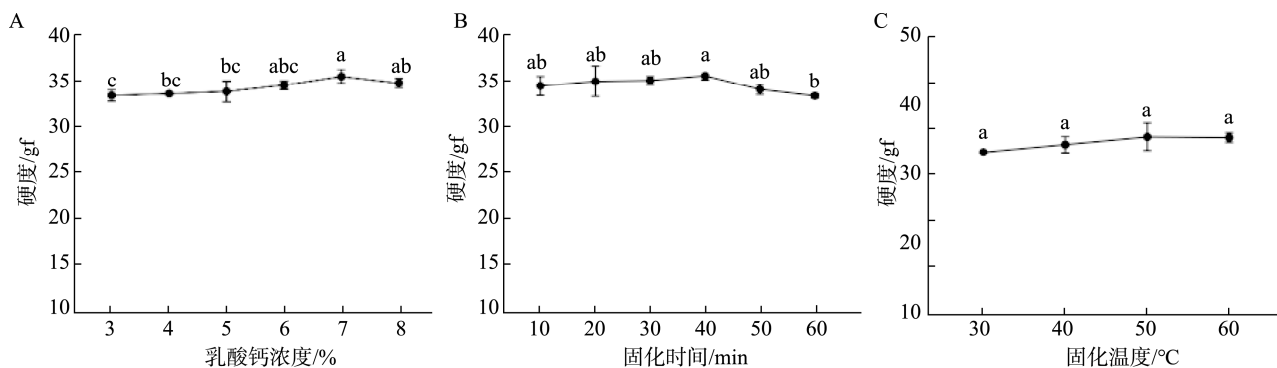
2.1 单因素实验结果

2.1.1 乳酸钙浓度对凝胶珠硬度的影响

不同乳酸钙浓度对凝胶珠硬度的影响如图 1A 所示。随着乳酸钙浓度的增加(3%~8%),凝胶珠硬度呈现先增大后减小的趋势,乳酸钙浓度在 7%时,硬度最大为 35.52 gf。这可能是因为当乳酸钙浓度较低时,果胶分子与 Ca^{2+} 交联程度较低,因而形成的凝胶珠机械强度较低,而随着乳酸钙浓度的增加,果胶分子与 Ca^{2+} 的交联增多,使形成更致密的凝胶网络结构,从而提高了凝胶珠的硬度^[16]。而进一步增加乳酸钙浓度时,果胶溶液滴入高浓度乳酸钙溶液的瞬间即会形成致密的凝胶网络结构,影响了凝胶珠的通透性, Ca^{2+} 难以继续渗入,影响了交联作用,导致凝胶珠硬度降低^[17]。因此确定最佳的乳酸钙浓度为 7%。

2.1.2 固化时间对凝胶珠硬度的影响

不同固化时间对凝胶珠硬度的影响如图 1B 所示。当固化时间在 10~60 min 范围内,随着固化时间的延长,凝胶珠硬度呈现先增大后减小的趋势,当固化时间为 40 min 时,凝胶珠硬度最大为 35.53 gf。这一趋势归因于固化时间较短时,形成的凝胶珠网络结构较为疏松,导致凝胶性能较弱,硬度较小;随着固化时间的延长, Ca^{2+} 有更多的时间渗透到珠粒中与果胶分子发生交联反应,提高凝胶珠硬度^[18];长时间的固化会导致凝胶珠内结合水减少,从而会导致硬度降低。因此确定最佳的固化时间为 40 min。



注:不同小写字母表示组间具有显著性差异, $P<0.05$,图5同。

图1 乳酸钙浓度(A)、固化时间(B)与固化温度(C)对凝胶珠硬度的影响

Fig.1 Effects of calcium lactate concentration (A), curing time (B) and curing temperature (C) on the hardness of gel beads

2.1.3 固化温度对凝胶珠硬度的影响

不同固化温度对凝胶珠硬度的影响如图 1C 所示。当固化温度在 30~50 °C 范围内,随着温度的升高,凝胶珠的硬度逐渐增加,在 50 °C 时硬度最大为 35.63 gf,继续增加至 60 °C,硬度变化不大。原因是当温度升高时,分子热运动变剧烈,有利于果胶分子与 Ca^{2+} 的交联固化,凝胶珠硬度增大,稳定性增强^[19];然而温度进一步升高会导致果胶分子在溶液中移动速率加快, Ca^{2+} 无法深入凝胶珠内部形成稳定的交联区,从而影响凝胶珠硬度^[20]。因此确定最佳的固化温度为 50 °C。

2.2 响应面实验结果

2.2.1 响应面实验设计与结果

根据单因素实验结果,选择乳酸钙浓度(7%)、固化时间(40 min)与固化温度(50 °C)进行响应面优化选择,响应面实验设计方案与结果见表 2,回归模型的方差分析结果见表 3。利用 Design-Expert 13 软件进行完全回归分析得到硬度(Y)与乳酸钙浓度(A)、固化时间(B)和固化温度(C)之间的二阶多项式回归方程: $Y=36.25-0.0700A+0.2510B+0.5898C-0.7694AB-0.0432AC-0.1794BC-0.7819A^2-0.6590B^2-0.7999C^2$ 。

表 2 响应面实验设计方案及结果
Table 2 Design scheme and results of response surface experiment

试验号	A/%	B/min	C/°C	硬度/gf
1	7	30	40	33.91
2	7	50	40	34.49
3	7	40	50	36.15
4	8	40	40	34.07
5	7	40	50	36.12
6	6	30	50	33.74
7	6	40	60	35.35
8	8	40	60	35.16
9	8	30	50	35.10
10	6	50	50	36.06
11	6	40	40	34.09
12	7	50	60	35.31
13	7	40	50	36.23
14	8	50	50	34.35
15	7	30	60	35.46
16	7	40	50	36.41
17	7	40	50	36.35

方差分析结果(表 3)表明,所建立的回归模型表现出极显著差异($P<0.01$),同时失拟项无显著差异($P>0.05$),表明此模型没有显著的失拟,拟合度较好;决定系数 $R^2=0.9836$,说明凝胶珠硬度的实验值和模拟回归值有很

好的一致性;校正后决定系数 $R^2_{\text{Adj}}=0.9625$,表明回归方程的可信度较高,可以反映 96.25%的响应值变化,因此该回归模型表现出较高的可信度和拟合度,可以用于低酯果胶-香菇多糖凝胶珠硬度的预测和分析。此外,因素 B、C、AB、 A^2 、 B^2 、 C^2 对结果的影响极显著($P<0.01$),对模型有很大的贡献,表明对凝胶珠硬度有显著的影响。

表 3 回归模型的方差分析结果
Table 3 Variance analysis results of regression model

差异源	平方和	自由度	均方	F	P	差异性
模型	13.7500	9	1.5300	46.6000	<0.0001	**
A	0.0392	1	0.0392	1.2000	0.3103	
B	0.5041	1	0.5041	15.3700	0.0057	**
C	2.7800	1	2.7800	84.8600	<0.0001	**
AB	2.3700	1	2.3700	72.2100	<0.0001	**
AC	0.0075	1	0.0075	0.2279	0.6476	
BC	0.1288	1	0.1288	3.9300	0.0880	
A^2	2.5700	1	2.5700	78.5100	<0.0001	**
B^2	1.8300	1	1.8300	55.7600	0.0001	**
C^2	2.6900	1	2.6900	82.1600	<0.0001	**
残差	0.2295	7	0.0328			
失拟项	0.1662	3	0.0554	3.5000	0.1289	不显著
绝对误差	0.0633	4	0.0158			
总和	13.9800	16				
$R^2=0.9836; R^2_{\text{Adj}}=0.9625$						

注: *表示差异显著($P<0.05$), **表示差异极显著($P<0.01$)。

2.2.2 响应面交互作用分析

根据回归方程得到不同因素之间的交互作用对凝胶珠硬度的影响,如图 2 所示。乳酸钙浓度(A)与固化时间(B)的相互作用对凝胶珠硬度的影响如图 2A 所示,等高线图呈椭圆形,响应面倾斜程度大,表明两者的交互作用对凝胶珠硬度影响显著,并且固化时间的变化趋势大于乳酸钙浓度,说明固化时间对凝胶珠硬度的影响大于乳酸钙浓度。乳酸钙浓度(A)与固化温度(C)的相互作用对凝胶珠硬度的影响如图 2B 所示,等高线图近似圆形,且曲面相对平缓,说明两者的交互作用对凝胶珠硬度的影响较弱,并且固化温度的变化趋势大于乳酸钙浓度,说明固化温度对凝胶珠硬度的影响大于乳酸钙浓度。固化时间(B)与固化温度(C)的相互作用对凝胶珠硬度的影响如图 2C 所示,等高线图呈微椭圆形,说明两者的交互作用对凝胶珠硬度有一定影响,并且固化温度的变化趋势大于固化时间,表明固化温度对凝胶珠硬度的影响大于固化时间。综合不同因素交互作用的响应面图及等高线图分析结果,得出各因素对低酯果胶-香菇多糖凝胶珠硬度的影响作用大小依次为:固化温度(C)>固化时间(B)>乳酸钙浓度(A)。

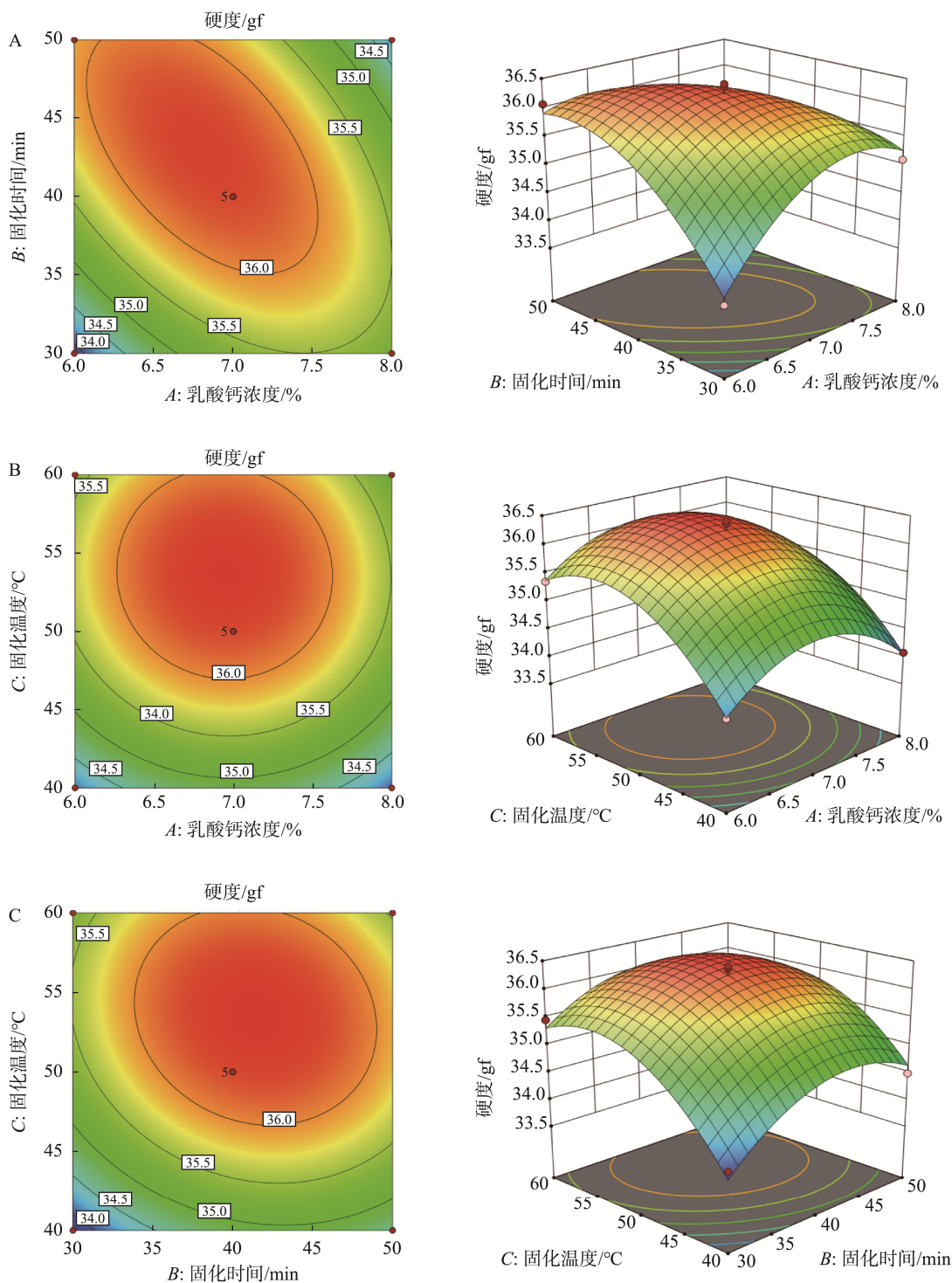


图 2 不同因素交互作用对低酯果胶-香菇多糖凝胶珠硬度的影响
 Fig.2 Effects of different factor interactions on the hardness of low methoxy pectin-lentinan gel beads

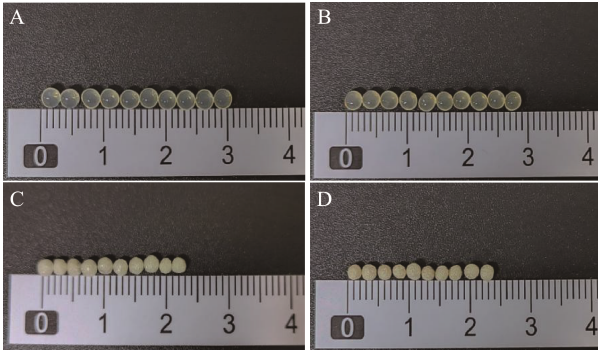
2.2.3 验证实验

经过响应面法优化, 模型预测低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的最佳制备工艺条件为: 乳酸钙浓度 6.20%、固化时间 44.22 min、固化温度 48.23 °C, 在此条件下, 预测凝胶珠的硬度为 35.93 gf。考虑到实验条件和实际操

作, 将最佳工艺条件调整为: 乳酸钙浓度 6.2%、固化时间 44 min、固化温度 48 °C, 此条件下得到凝胶珠的实际硬度为 35.60 gf, 与理论预测值仅相差 0.33 gf, 说明此模型对优化低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的制备工艺条件稳定且可靠。

2.3 凝胶珠外观

低酯果胶凝胶珠与低酯果胶-香菇多糖凝胶珠鲜珠和干珠的外观图如图 3 所示。低酯果胶凝胶珠鲜珠直径约为 3 mm, 呈现透明微黄色, 低酯果胶-香菇多糖凝胶珠鲜珠直径有所减小, 黄色加深, 可能由于香菇多糖本身呈褐色所致。两种凝胶珠都具有光滑的表面和规则的形状, 可作为递送活性物质的良好载体。冷冻干燥过程会导致凝胶珠水分流失, 体积收缩, 两种凝胶珠干珠的直径均有所减小, 约减小至 2.3~2.4 mm。



注: A. 低酯果胶凝胶珠鲜珠; B. 低酯果胶-香菇多糖凝胶珠鲜珠; C. 低酯果胶凝胶珠干珠; D. 低酯果胶-香菇多糖凝胶珠干珠。

图 3 低酯果胶凝胶珠和低酯果胶-香菇多糖凝胶珠外观图
Fig.3 Appearance of low methoxy pectin gel beads and low methoxy pectin-lentinan gel beads

2.4 FTIR 分析

低酯果胶凝胶珠与低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的 FTIR 光谱如图 4 所示。在低酯果胶凝胶珠中, 3257 cm^{-1} 处的吸收峰对应 O-H 伸缩振动, 2930 cm^{-1} 处的吸收峰与 C-H 伸缩振动有关, 1580 cm^{-1} 处的吸收峰由果胶的羧基(-COOH)的 C=O 不对称拉伸振动导致, 1420 cm^{-1} 处的吸收峰是由于 C-O 的对称拉伸振动导致, 1008 cm^{-1} 处的吸收峰对应 C-O-C 的伸缩振动^[21-23]。加入香菇多糖后, 低酯果胶-香菇

多糖凝胶珠的 O-H 伸缩振动吸收峰红移至 3247 cm^{-1} , 且吸收峰强度明显增大, 说明低酯果胶与香菇多糖之间发生了较强的氢键相互作用^[24], 此外整个 FTIR 光谱区域内没有产生新的吸收峰, 说明低酯果胶与香菇多糖没有形成新的化学键。

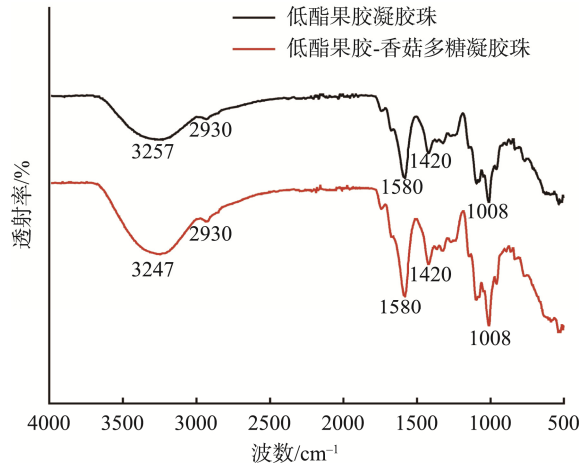
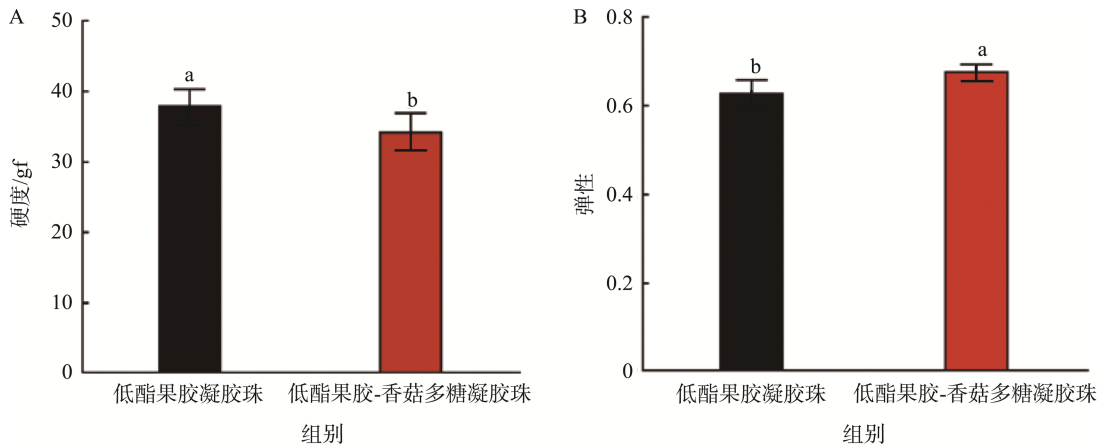


图 4 低酯果胶凝胶珠和低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的 FTIR 光谱图

Fig.4 FTIR spectrum of low methoxy pectin gel beads and low methoxy pectin-lentinan gel beads

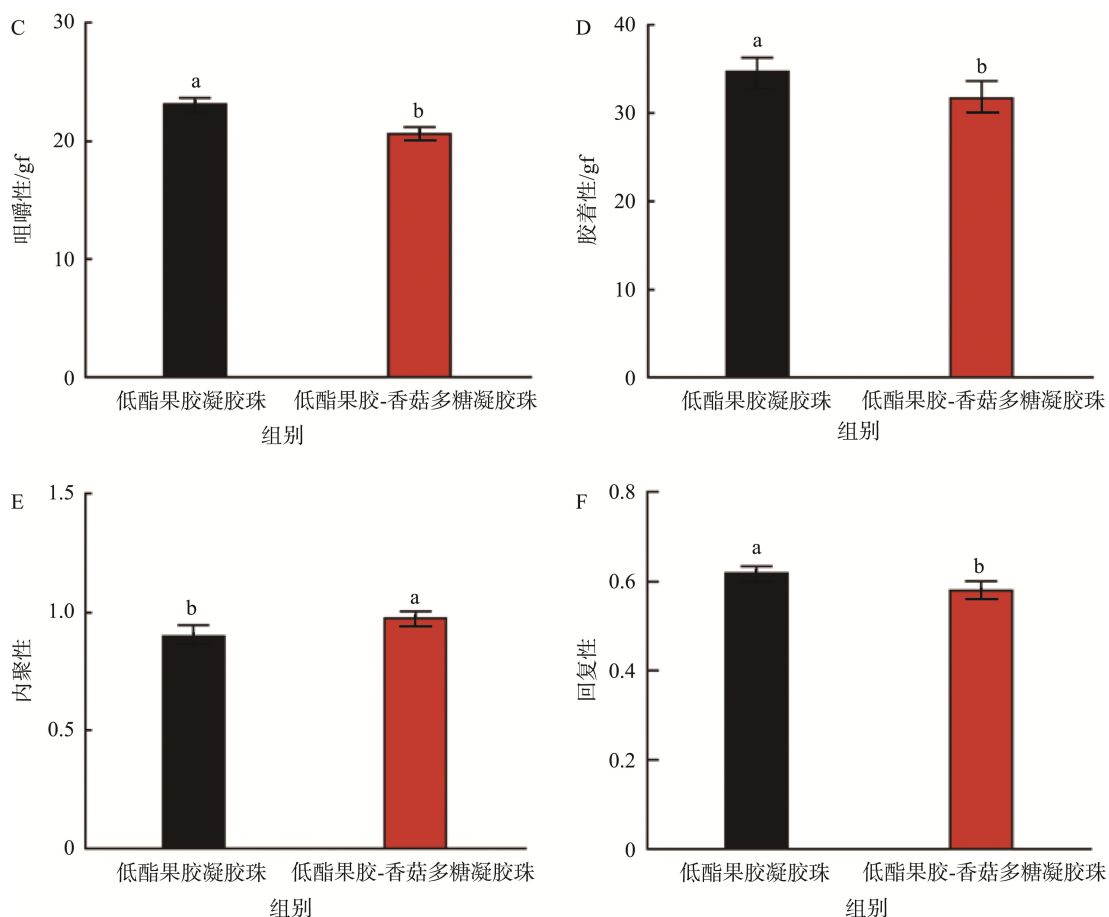
2.5 全质构分析

通过全质构分析对比了最佳工艺条件下制备的低酯果胶凝胶珠与低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的硬度、弹性、咀嚼性、胶着性、内聚性和回复性差异, 结果分别如图 5A~F 所示。与纯低酯果胶凝胶珠相比, 低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的硬度降低 9.76%、弹性增加 7.11%、咀嚼性降低 10.85%、胶着性降低 8.54%、内聚性提高 7.57%、回复性降低 6.25%。推测原因为当低酯果胶与香菇多糖复合制备凝胶珠时, 香菇多糖可能会减弱果胶分子与 Ca^{2+} 的有效交



注: 不同小写字母表示组间具有显著性差异, $P < 0.05$ 。

图 5 低酯果胶凝胶珠与低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的硬度(A)、弹性(B)、咀嚼性(C)、胶着性(D)、内聚性(E)和回复性(F)对比($n=10$)
Fig.5 Comparison of hardness (A), elasticity (B), chewability (C), adhesion (D), cohesion (E) and recovery (F) between low methoxy pectin gel beads and low methoxy pectin-lentinan gel beads ($n=10$)



注: 不同小写字母表示组间具有显著性差异, $P < 0.05$ 。

图 5(续) 低酯果胶凝胶珠与低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的硬度(A)、弹性(B)、咀嚼性(C)、胶着性(D)、内聚性(E)和回复性(F)对比($n=10$)

Fig.5 Comparison of hardness (A), elasticity (B), chewability (C), adhesion (D), cohesion (E) and recovery (F) between low methoxy pectin gel beads and low methoxy pectin-lentinan gel beads ($n=10$)

联, 影响纯果胶凝胶网络结构的强度以及凝胶珠之间的黏附力^[25], 进而降低了低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的硬度和胶着性^[26]; 香菇多糖含有大量的羟基等极性基团, 具有较好的水溶性, 因此香菇多糖的加入能够在复合凝胶珠体系中形成大量氢键, 使凝胶珠保持较高的水分含量, 有助于维持凝胶珠的柔软性和延展性, 从而增加低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的弹性^[27], 更有利于咀嚼和吞咽^[28]。香菇多糖在果胶基质中起到了填充和支撑的作用, 增加了复合凝胶珠的内聚性^[29]; 但香菇多糖与果胶分子之间的相互作用可能会影响果胶分子的排列和交联过程, 而且可能在一定程度上阻碍果胶分子链的有效复原, 降低了低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的回复性^[30]。

2.6 流变学分析

动态流变学在研究食品加工特性方面可用来确定样品的黏弹性。储能模量(G')表示材料在施加应力下的弹性变形过程中储存的能量, 反映了弹性; 损耗模量(G'')表示材料在变形后恢复到初始状态时损耗的能量, 反映了黏性^[31]。图 6

显示了低酯果胶凝胶珠与低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的 G'

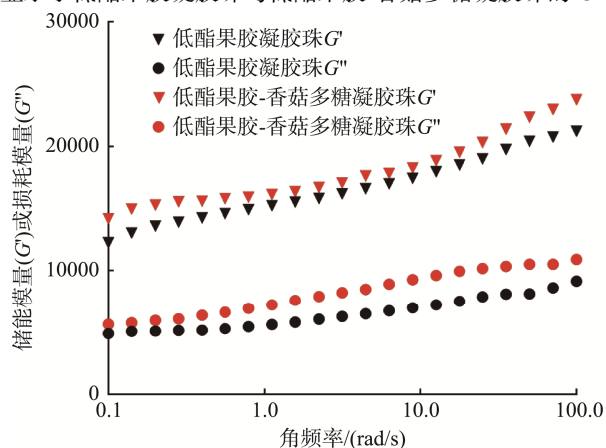


图 6 低酯果胶凝胶珠与低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的动态流变图

Fig.6 Dynamic rheological diagram of low methoxy pectin gel beads and low methoxy pectin-lentinan gel beads

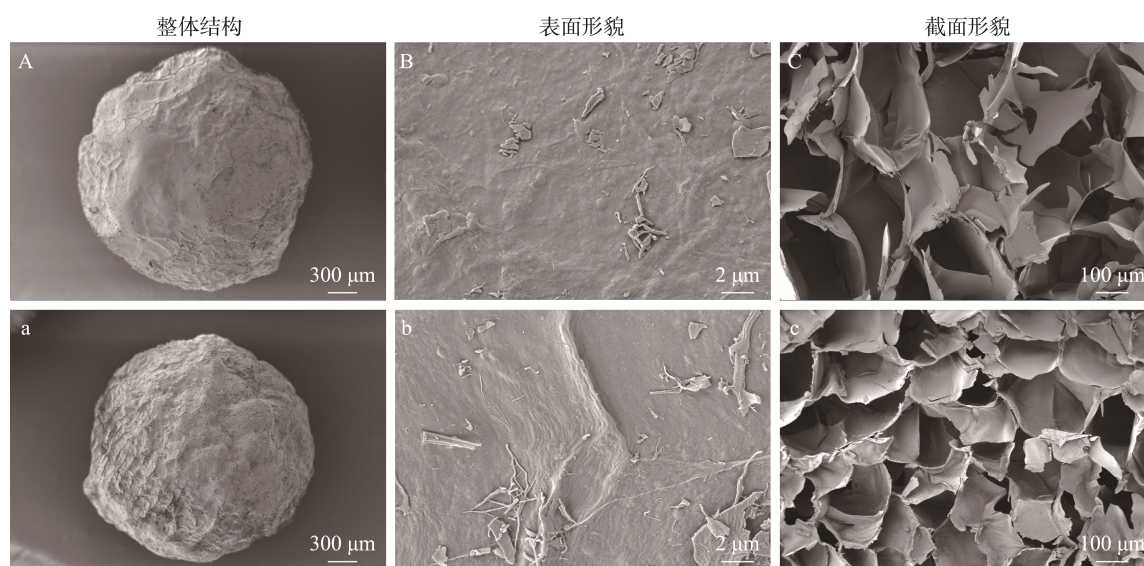
和 G'' 随角频率的变化情况。两种凝胶珠的 G' 和 G'' 均随角频率的增加而增大, 表现出显著的频率依赖性, 同时两种

凝胶珠的 G' 均大于 G'' , 说明在两种凝胶珠中维持凝胶网络的弹性特性占主导地位, 这是具有相对稳定凝胶结构的典型固体凝胶^[32-33]。此外, 低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的 G' 和 G'' 大于纯低酯果胶凝胶珠, 这可能是由于添加香菇多糖后, 除了果胶分子之间的相互交联外, 果胶分子还与香菇多糖相互作用, 使得分子间的缠结点增多, 促进形成具有更大刚性的凝胶, 使复合凝胶珠体系更稳定^[27,34]。

2.7 扫描电镜分析

通过扫描电镜观察了冻干凝胶珠的表面形态以及截面结构, 如图 7 所示。从整体结构看, 两种凝胶珠均呈球形, 并有一定程度的收缩, 这被认为是由冷冻干燥过程中的水分流失引起的。5000 倍的放大倍数下观察到两种凝胶

珠的表面均呈现出独特的静脉结构, 这是 Ca^{2+} 和多糖水凝胶之间离子交联的典型结构^[15], 并且香菇多糖与低酯果胶复合后凝胶珠的静脉网络更为明显。当凝胶液滴与 Ca^{2+} 接触的瞬间即会发生外周交联, 使珠粒保持球形结构, 然后 Ca^{2+} 会逐渐扩散到凝胶珠的整个内部基质结构中, 有利于进一步固化, 进而形成均匀排列的多层结构^[35]。在冷冻干燥过程中, 交联多糖基质中的水分被消除, 从而导致多层结构的间隙可以形成相互连接的多孔结构^[36], 这种多孔结构有助于活性成分的包封和递送。低酯果胶凝胶珠截面的孔隙较为松散, 而低酯果胶-香菇多糖凝胶珠截面的孔隙更致密、均一, 说明香菇多糖的加入可以提高低酯果胶凝胶珠结构的致密性, 这可能更有利于活性成分的封装。



注: A~C. 低酯果胶凝胶珠; a~c. 低酯果胶-香菇多糖凝胶珠。

图 7 低酯果胶凝胶珠与低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的扫描电镜图

Fig.7 Scanning electron microscope images of low methoxy pectin gel beads and low methoxy pectin-lentinan gel beads

3 结论

本研究利用离子交联法成功制备了低酯果胶-香菇多糖凝胶珠, 通过响应面法优化确定最佳制备工艺条件为: 乳酸钙浓度 6.2%、固化时间 44 min、固化温度 48 °C, 此条件下得到的凝胶珠实际硬度为 35.60 gf。与纯低酯果胶凝胶珠相比, 低酯果胶-香菇多糖凝胶珠的硬度、咀嚼性、胶着性和回复性有所降低, 而弹性和内聚性有所增加, 此外添加香菇多糖可以促进具有更大刚性和结构更稳定的凝胶珠的形成。综上所述, 香菇多糖与低酯果胶复合可以有效改善低酯果胶凝胶珠的机械性能和质构特性, 研究结果对功能性凝胶珠的制备具有参考意义。

参考文献

- [1] 尹高威, 范治平, 程萍, 等. 天然高分子多糖基载药水凝胶研究进展[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2021, 34(3): 83-90.
YIN GW, FAN ZP, CHENG P, *et al.* Research progress of natural

- polysaccharide based drug delivery hydrogels [J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2021, 34(3): 83-90.
- [2] 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 YX, YU YQ, ZHU QS, *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.
- [3] 章紫英, 邓利珍, 戴涛涛, 等. 多糖基水凝胶载体及其干燥方式研究进展[J]. 食品工业科技, 2021, 42(23): 438-446.
ZHANG ZY, DENG LZ, DAI TT, *et al.* Research progress of polysaccharide-based hydrogel carriers and their drying method [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(23): 438-446.
- [4] 赵玮, 毕金峰, 马有川, 等. 低酯果胶-海藻酸钠复合凝胶体系凝胶特性分析[J]. 食品科学, 2024, 45(20): 107-114.
ZHAO W, BI JF, MA YC, *et al.* Gel properties of low-methoxyl pectin-sodium alginate composite gel systems [J]. Food Science, 2024, 45(20): 107-114.
- [5] ZHAO S, YANG F, LIU Y, *et al.* Study of chemical characteristics, gelation properties and biological application of calcium pectate prepared using apple or citrus pectin [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 190(1): 180-187.

- [6] JANTRAWUT P, ASSIFAOU I, CHAMBIN O. Influence of low methoxyl pectin gel textures and *in vitro* release of rutin from calcium pectinate beads [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97(2): 335–342.
- [7] WANG YX, YANG XY, LI L. Formation of pH-responsive hydrogel beads and their gel properties: Soybean protein nanofibers and sodium alginate [J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 329: 121748.
- [8] 陈芳, 张悦. 果胶作为生物活性成分包埋载体研究进展[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(6): 220–224.
CHEN F, ZHANG Y. Advances of pectin as embedded carrier with biological active ingredients [J]. Food Research and Development, 2019, 40(6): 220–224.
- [9] 刘玉环, 关瑞, 曹雷鹏, 等. 壳聚糖-果胶凝胶珠吸附剂的改性及其去除藻蓝蛋白中 Pb(II) 的应用[J]. 食品工业科技, 2023, 44(22): 68–75.
LIU YH, GUAN R, CAO LP, *et al.* Modification of chitosan-pectin beads adsorbent and its application for the removal of Pb(II) from C-phycoerythrin [J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(22): 68–75.
- [10] 李俊生, 管丽, 李嘉慧, 等. 香菇多糖提取、结构特征及生物活性研究进展[J]. 中国调味品, 2024, 49(9): 208–214.
LI JS, GUAN L, LI JH, *et al.* Research progress on extraction, structural characteristics and biological activity of *Lentinula edodes* polysaccharides [J]. China Condiment, 2024, 49(9): 208–214.
- [11] 张慧敏, 许馨予, 贾斌, 等. 高酯柑橘果胶-大豆分离蛋白复合凝胶制备及质构性质研究[J]. 中国粮油学报, 2023, 38(8): 163–168.
ZHANG HM, XU XY, JIA B, *et al.* Preparation and texture properties of high ester citrus pectin-soybean protein isolate composite gel [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2023, 38(8): 163–168.
- [12] REICHEMBACH LH, PETKOWICZ CLO, GUERRERO P, *et al.* Pectin and pectin/chitosan hydrogel beads as coffee essential oils carrier systems [J]. Food Hydrocolloids, 2024, 151: 109814.
- [13] WANG X, XIE HP, SHI CS, *et al.* Fabrication and characterization of gel beads of whey isolate protein-pectin complex for loading quercetin and their digestion release [J]. Gels, 2022, 8(1): 18.
- [14] BU XT, GUAN MH, DAI L, *et al.* Fabrication of starch-based emulsion gel beads by an inverse gelation technique for loading proanthocyanidin and curcumin [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 137: 108336.
- [15] QI X, SIMSEK S, CHEN B, *et al.* Alginate-based double-network hydrogel improves the viability of encapsulated probiotics during simulated sequential gastrointestinal digestion: Effect of biopolymer type and concentrations [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 165: 1675–1685.
- [16] 郑静洁, 鲍佳欣, 赵煜炜, 等. 低酯果胶-奶粉凝胶珠的制备工艺优化与质构分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(22): 92–100.
ZHENG JJ, BAO JX, ZHAO YW, *et al.* Preparation process optimization and texture analysis of low ester pectin-milk powder gel beads [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(22): 92–100.
- [17] 包永华, 陆芝娟, 刘莉, 等. 响应面设计法优化海藻酸钠凝胶珠制备条件[J]. 食品工业, 2012, 33(7): 28–30.
BAO YH, LU ZJ, LIU L, *et al.* Optimization of preparation conditions in producing calcium alginate bead gels using Box-Behnken [J]. The Food Industry, 2012, 33(7): 28–30.
- [18] STÖSSLEI S, GRUNWALD I, STELTEN J, *et al.* In-situ determination of time-dependent alginate-hydrogel formation by mechanical texture analysis [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 205: 287–294.
- [19] 汪少芸, 冯雅梅, 伍久林, 等. 蛋白质-多糖多尺度复合物结构的形成机制及其应用前景[J]. 食品科学, 2021, 42(17): 1–9.
WANG SY, FENG YM, WU JL, *et al.* Formation mechanism of protein-polysaccharide multi-scale complexes and their future applications [J]. Food Science, 2021, 42(17): 1–9.
- [20] 刘刚, 雷激, 郑睿行, 等. 低甲氧基果胶凝胶质构特性影响因素研究[J]. 食品科技, 2010, 35(10): 248–251, 256.
LIU G, LEI J, ZHENG RX, *et al.* Factors influencing texture characteristics of low methoxyl pectin gel [J]. Food Science and Technology, 2010, 35(10): 248–251, 256.
- [21] QIU Z, LI LY, ZHU WQ, *et al.* Pectins rich in RG-I and galactose extracted from garlic pomace: Physicochemical, structural, emulsifying and antioxidant properties [J]. Food Hydrocolloids, 2024, 149: 109559.
- [22] QI YQ, QIU ZC, LI LY, *et al.* Developing garlic polysaccharide-Fe (III) complexes using garlic pomace to provide enhanced iron-supplementing activity *in vivo* [J]. Food Chemistry, 2024, 437: 137819.
- [23] MEJIA EH, CONTRERAS H, DELGADO E, *et al.* Effect of experimental parameters on the formation of hydrogels by polyelectrolyte complexation of carboxymethylcellulose, carboxymethyl starch, and alginic acid with chitosan [J]. International Journal of Chemical Engineering, 2019, 4: 1–13.
- [24] XIANG C, GAO J, YE H, *et al.* Development of ovalbumin-pectin nanocomplexes for vitamin D₃ encapsulation: Enhanced storage stability and sustained release in simulated gastrointestinal digestion [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 106: 105926.
- [25] HAN HD, KIM JH, KIM HS, *et al.* Effect of illite pretreatment on germinated brown rice with special reference to amino acids, antioxidants, texture, and mineral elements [J]. Heliyon, 2024, 10(8): e28843.
- [26] 袁哲. 燕麦蛋白-果胶相互作用机制及其复合物乳化性研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2021.
YUAN Z. Study on interaction mechanism of oat protein-pectin and emulsification of its complex [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2021.
- [27] 张倩钰, 徐秋雄, 樊巧, 等. 竹笋膳食纤维对高酯果胶流变及其凝胶质构特性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(7): 91–95.
ZHANG QY, XU QX, FAN Q, *et al.* Effects of bamboo shoot dietary fiber on the rheological and gel textural properties of high methoxyl pectin [J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(7): 91–95.
- [28] CAI TT, LIU XX, BLENNOW A, *et al.* Double physical network hydrogels with rapid self-recovery and multistimuli-responsive shape memory effects based on low-methoxyl pectin and host-guest interactions [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2024, 40: e00892.
- [29] LI H, PAUL MDV. Sequential adsorption of whey proteins and low methoxy pectin at the oil-water interface: An interfacial rheology study [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 128: 107570.
- [30] WANG XW, FENG YW, FENG TT, *et al.* Modulation effect of glycerol on plasticization and water distribution of vacuum-dried calcium alginate gel beads encapsulating peppermint oil/ β -cyclodextrin complex [J]. Food Bioscience, 2021, 41: 100968.
- [31] ZHANG Y, WANG YM, YANG BJ, *et al.* Effects of zucchini polysaccharide on pasting, rheology, structural properties and *in vitro* digestibility of potato starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 253: 127077.
- [32] COLODEL C, VRIESMANN LC, PETKOWICZ CLDO. Rheological characterization of a pectin extracted from ponkan (*Citrus reticulata* blanco cv. ponkan) peel [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 94: 326–332.
- [33] BU K, WU S, ZHU C, *et al.* Comparative study of hg-type low-ester hawthorn pectin as a promising material for the preparation of hydrogel [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 296: 119941.
- [34] 陈梦珂, 李柯新, 温纪平, 等. 果胶-甘薯淀粉混凝体系的 3D 打印特性[J/OL]. 食品与发酵工业, 1-10. [2024-11-14]. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.040256
CHEN MK, LI KX, WEN JP, *et al.* 3D printing characteristics of pectin and sweet potato starch coagulation system [J/OL]. Food and Fermentation Industries, 1-10. [2024-11-14]. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.040256
- [35] PILLAY V, FASSIHI R. *In vitro* release modulation from crosslinked pellets for site-specific drug delivery to the gastrointestinal tract: Ii. Physicochemical characterization of calcium-alginate, calcium-pectinate and calcium-alginate-pectinate pellets [J]. Journal of Controlled Release, 1999, 59(2): 243–256.
- [36] VAZIRI AS, ALEMZADEH I, VOSSOUGH M, *et al.* Co-microencapsulation of lactobacillus plantarum and DHA fatty acid in alginate-pectin-gelatin biocomposites [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 199: 266–275.