DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260122005
引用格式: 胡逸飞, 熊莹姿, 郑雅文, 等. 四氧化三铁纳米粒子-抗菌水凝胶小球的研制及其在非浓缩还原西瓜汁中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(16): 304–316.
Hu Yifei, Xiong Yingzi, Zheng Yawen, et al. Development of Fe_3O_4 nanoparticles-antibacterial hydrogel microspheres and their application in not from concentrate *Citrullus lanatus* juice [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(16): 304–316. (in Chinese with English abstract).

四氧化三铁纳米粒子-抗菌水凝胶小球的研制及其在非浓缩还原西瓜汁中的应用

胡逸飞, 熊莹姿, 郑雅文, 陈凯莉, 夏 菠, 刘 霞*
(湖南农业大学食品科学技术学院, 食品科学与生物技术湖南省重点实验室, 长沙 410128)

摘 要: 目的 以四氧化三铁纳米粒子(Fe_3O_4 nanoparticles, Fe_3O_4 NPs)为核心抗菌材料, 开发适用于鲜榨果汁的非热杀菌制剂。**方法** 利用 Fe_3O_4 NPs 的抗菌活性, 与海藻酸钠复合制备具有磁性分离特性的抗菌水凝胶小球, 优化其制备条件赋予水凝胶小球最佳抗菌性能, 并将其应用于非浓缩还原(not from concentrate, NFC)西瓜汁的灭菌。**结果** Fe_3O_4 NPs 与海藻酸钠质量比为 2:1、在 7.5% $CaCl_2$ 溶液中固化 0.5 h 所制备的水凝胶小球抗菌性能最佳。傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)结构表征、含水量、水溶性及组分保留率测试结果表明, 该水凝胶小球中的 Fe_3O_4 NPs 以物理结合的形式均匀包埋海藻酸钠水凝胶网络中, 72%的含水量确保水凝胶小球表现出韧性且不易形变的物理特性, 且对水凝胶结构和主要组成成分具有良好保留效果。抗菌实验显示, 其对大肠杆菌(革兰氏阴性菌)和金黄色葡萄球菌(革兰氏阳性菌)均具有显著抑制作用, 且在重复使用 7 次和贮藏 1 个月后仍保持良好的抗菌活性。将水凝胶小球应用于鲜榨西瓜汁进行非热灭菌, 可在基本保持果汁色泽和热敏性营养成分的同时实现商业灭菌要求, 重复使用至第 6 次时仍具有可靠的灭菌效果。**结论** 制备的 Fe_3O_4 NPs-抗菌水凝胶小球不仅具备良好的稳定性和理化性质, 同时对 NFC 西瓜汁表现出良好的重复灭菌效果与品质保持性能。本研究为 NFC 果汁非热杀菌提供了一种高效、可重复使用的抗菌剂, 具有一定的应用前景。

关键词: 四氧化三铁纳米粒子; 水凝胶小球; 抗菌活性; 鲜榨果汁
中图分类号: TS201.2 **文献识别码:** A **文章编号:** 2095–0381(2026)16–0304–13

Development of Fe_3O_4 nanoparticles-antibacterial hydrogel microspheres and their application in not from concentrate *Citrullus lanatus* juice

HU Yi-Fei, XIONG Ying-Zi, ZHENG Ya-Wen, CHEN Kai-Li, XIA Bo, Liu Xia*
(*Hunan Provincial Key Laboratory of Food Science and Biotechnology*, *School of Food Science and Technology*, *Hunan Agricultural University*, *Changsha* 410128, *China*)

ABSTRACT: Objective To develop a non-thermal sterilizing agent suitable for fresh fruit juices using Fe_3O_4

收稿日期: 2026-01-22
第一作者: 胡逸飞(2001—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为食品质量安全与控制。E-mail: 3082118138@qq.com
***通信作者:** 刘霞(1976—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为食品营养与安全。E-mail: liuxiaspr@aliyun.com

nanoparticles (Fe_3O_4 NPs) as the core antibacterial material. **Methods** Magnetic separation-capable antibacterial hydrogel microspheres were prepared by combining the antibacterial activity of Fe_3O_4 NPs with sodium alginate. The preparation conditions were optimized to endow the hydrogel microspheres with optimal antibacterial performance, and the resulting microspheres were subsequently applied to the sterilization of not from concentrate (NFC) *Citrullus lanatus* juice. **Results** The hydrogel microspheres prepared with a mass ratio of Fe_3O_4 NPs to sodium alginate of 2:1 and solidified in 7.5% $CaCl_2$ solution for 0.5 h exhibited the best antibacterial performance. Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) structural characterization, water content, water solubility and component retention tests showed that Fe_3O_4 NPs were uniformly embedded in the sodium alginate hydrogel network via physical interactions. The water content of 72% ensured that the hydrogel microspheres possessed flexible mechanical properties with low deformability, and the structure and main components of the hydrogel were well retained. Antibacterial experiments demonstrated that the microspheres significantly inhibited both *Escherichia coli* (Gram-negative) and *Staphylococcus aureus* (Gram-positive), and maintained good antibacterial activity after 7 cycles of reuse and after 1 month of storage. When applied to the non-thermal sterilization of fresh *Citrullus lanatus* juice, the hydrogel microspheres achieved commercial sterilization requirements while largely preserving the juice color and heat-sensitive nutrients, and remained reliable in sterilization efficacy even after the 6th reuse cycle. **Conclusion** The prepared Fe_3O_4 NPs-antibacterial hydrogel microspheres not only possess good stability and physicochemical properties, but also exhibit excellent repeatable sterilization performance and quality retention capability for NFC *Citrullus lanatus* juice. This study provides an efficient and reusable antibacterial agent for non-thermal sterilization of NFC juice, with promising application prospects.

KEY WORDS: Fe_3O_4 nanoparticles; hydrogel microspheres; antibacterial activity; fresh juice

0　引　言

由食源性致病菌引起的食物中毒已成为全球范围内重大的食品安全问题, 严重威胁消费者的健康安全。传统热加工方法虽能高效灭活细菌, 但常伴随营养成分的损失以及由美拉德反应等导致的色泽劣化等问题[1–2]。因此能够保持果汁原有品质的非热加工技术日益受到关注。目前, 常见的非热加工技术主要包括超高压灭菌、高浓度 CO_2 灭菌、脉冲电场灭菌及电离辐照等。这些技术各自具备穿透性强、处理时间短、“非接触式”及“无损”灭菌等优势[3–5], 但仍存在处理成本较高、需专业技术人员操作等局限, 制约了该技术在食品工业中的规模化应用。故对人体安全的杀菌剂因其操作简便、易于与现有生产线整合、经济效益显著且具有广谱杀菌活性等优势, 已在非热杀菌领域备受关注。其中, 金属氧化物杀菌剂可通过多种机制实现对细菌的灭活, 包括与细菌间的静电吸附、物理穿刺破坏细胞膜、诱导产生活性氧、干扰细菌的 DNA 复制与能量代谢, 以及释放金属离子等[6–9]。

MgO、TiO_2、CuO 等金属氧化物具有一定的抗菌活性。为充分发挥其杀菌性能, 常将此类金属氧化物负载于其他材料中, 并以膜或垫的形式应用。如 Chen 等[10]将 ZnO 负载于聚乙烯醇/壳聚糖复合薄膜中, 有效保持了草莓品质并延长了其保质期。另有研究将 TiO_2 与酸乳球菌外多糖及马铃薯淀粉共混制备复合包装膜, 该膜可延缓冷藏肉类的氧化速率并抑制优势腐败菌的生长[11]。此外, 在采用溶液浇铸法制备的聚乙烯醇薄膜中掺入 CuO 与芦丁, 不仅显著提升了薄膜的机械强度, 还实现了大蒜长达 23 d 的有效保存[12]。这些研究表明, 利用金属氧化物实现食品杀菌具有可行性。然而, 在果汁等液体食品中, 由于分离操作较为复杂易存在材料残留问题, 此类杀菌剂的应用仍较为有限[13]。

四氧化三铁纳米粒子(Fe_3O_4 nanoparticles, Fe_3O_4 NPs)已被证实具有良好的抗菌活性[14]。且该材料已获得美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)的安全认证[15]。其独特的超顺磁性可通过外部磁场实现快速分离, 有效解决了传统杀菌剂在液体食品中难分离、易残留的问题。Sharif 等[16]从藻类与植物基提取的 Fe_3O_4 NPs 均表现出较强的抗氧化活性, 并对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌具有良好的抑菌作用; 另一研究将花青素修饰于 Fe_3O_4 NPs 表面, 所得复合材料展现出对上述两种病原菌的显著杀菌效果[17]。为解决 Fe_3O_4 NPs 易团聚的问题, 常将其包埋于生物相容性良好的载体材料中。海藻酸钠是一种来源于褐藻细胞壁的天然多糖, 已通过公认安全(generally recognized as safe, GRAS)认证, 是一种理想的食品级杀菌载体。未经修饰的 Fe_3O_4 NPs 纳米粒子表面电荷不稳定, 在液体中往往形成紧密的聚集体, 常规离心或沉淀法难以将其完全清除, 易导致残留问题。应用现有纯化技术虽可去除残留, 但操作繁杂, 难以整合现有生产线实现规模化应用[18–19]。

以本课题组制备的 Fe_3O_4 NPs 为抗菌剂, 采用海藻酸钠包埋法获得了 Fe_3O_4 NPs 水凝胶小球, 系统考察其含水量、水溶性及组分保留能力等基本理化性质, 重点分析其灭菌性能及重用性。以非浓缩还原(not from concentrate, NFC)西瓜汁为实际样品, 采用水凝胶小球进行非热灭菌, 再借助外加磁场使其与果汁分离, 同时考察其对果汁热敏性营养成分和色泽的影响, 以验证其实际应用价值。本研究旨在构建一种高效、易分离、可重复使用且生物安全的磁性抗菌剂, 为液态食品的微生物控制提供一种新型解决方案。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

西瓜汁(购自长沙绿叶水果店)。

LB 琼脂、LB 肉汤(广东环凯微生物科技有限公司); 无水氯化钙($CaCl_2$)、海藻酸钠、碘化钾、硫代硫酸钠、可溶性淀粉、二甲亚砜、冰乙酸、30%过氧化氢(H_2O_2)(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 壳聚糖、碘(分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司); 3,3'5,5'-四甲基联苯胺(3,3'5,5'-tetramethylbenzidine, TMB)(纯度≥99%, 上海瑞永生物科技有限公司); Fe_3O_4 NPs 由本实验室自制; 钕铁硼强磁铁(长沙南湖五金机电市场); 金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)和大肠杆菌(*Escherichia coil*)(湖南农业大学食品科学与技术学院微生物实验室); 实验用水为超纯水。

1.2 仪器与设备

Multiskan GO 1510 多功能酶标仪(美国赛默飞世尔科技公司); XMTD-702 便携式恒温培养箱(常州市凯奥仪器有限公司); AUY220 分析天平(精度 0.1 mg, 日本岛津公司); PH818-pH 计(东莞万创电子制品有限公司); CS-580A 色差仪(杭州彩谱科技有限公司); WYT-G 糖度计(成都豪创光电仪器有限公司); Nicolet iS5 傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)(美国尼力高公司); KQ-250DE 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); Bio-Photometer 紫外分光光度计(德国 Eppendorf 生命科学公司); SW-CJ-1FD 超净工作台(苏州苏洁净化设备有限公司); DZF-6030A 真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); LFP104BW 蠕动泵(杭州力夫机电制造工厂); DK-8D 数显恒温水浴锅(金坛市医疗仪器有限公司)。

1.3 方 法

1.3.1 水凝胶小球的制备

(1)水凝胶小球的制备方法

选取两种多糖(壳聚糖、海藻酸钠)与 Fe_3O_4 NPs 结合, 制备水凝胶小球。海藻酸钠水凝胶小球的制备方法如下: 制备海藻酸钠水凝胶溶液(26 g/L), 并与实验室制备的中性 Fe_3O_4 NPs 溶液, 按 9 mL 海藻酸钠溶液与 9 mL Fe_3O_4 NPs 溶液充分混合。注射器吸取混合溶液, 利用蠕动泵将溶液匀速滴到 $CaCl_2$ 溶液(7.5 g/L)中, 滴落的水凝胶小球在 $CaCl_2$ 溶液中固化 30 min 之后, 用超纯水冲洗 3 次, 置于 4 ℃冰箱中冷藏备用。壳聚糖水凝胶小球的制备方法如下: 将壳聚糖溶于体积比为 2%的醋酸溶液, 搅拌器(200 r/min)搅拌 2 h, 至壳聚糖充分溶解, 得到终浓度为 2% (*m*:*V*)的壳聚糖溶液。与 Fe_3O_4 NPs 按 1:1 比例等体积混合后。匀速滴至 NaOH 溶液(2 mol/L)中并充分反应 30 min。超纯水多次洗涤至水凝胶小球呈中性, 置于 4 ℃冰箱中冷藏备用。

(2)不同方法制备的水凝胶小球的灭菌能力

按照预实验中最佳经济效益的混合配比, 在无菌条件下按 1 mL 添加 3 颗 Fe_3O_4 NPs 水凝胶小球的比例与 10^4 CFU/mL 的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌菌液混合, 在 37 ℃、110 r/min 恒温摇床中振荡处理 30 min, 利用涂布平板法计算皿中细菌生长量, 以未经任何处理的空白菌液为对照, 归一化计算各处理组细菌的相对生长量, 考察 1.3.1 方法中水凝胶小球对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的灭菌能力。每个实验平行测定 3 次。

(3)水凝胶小球的制备条件

多糖与 Fe_3O_4 NPs 的比例对水凝胶小球灭菌能力的影响: 将 1.3.1 中灭菌性能最佳的水凝胶小球, 通过改变水凝胶多糖与 Fe_3O_4 NPs 的配比(体积比 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3), 得到的水凝胶小球, 采用涂布平板法, 以未经任何处理的空白菌液为对照, 归一化计算各处理组细菌的相对生长量, 评价其灭菌能力。每个实验平行测定 3 次。

不同固化时间对水凝胶小球灭菌能力的影响: 将上述灭菌性能最佳的水凝胶小球, 通过改变水凝胶小球与交联剂的交联时间(15、30、45 和 60 min), 得到的水凝胶小球, 采用涂布平板法, 评价其灭菌能力。每个实验平行测定 3 次。

1.3.2 水凝胶小球的性质

(1)水凝胶小球的傅里叶红外光谱表征

将制备的 Fe_3O_4 NPs、海藻酸钠水凝胶球和 Fe_3O_4 NPs 水凝胶小球充分干燥和冻干, 研磨成粉末状, 利用 FTIR 测定各物质在 400~4000 cm^{-1} 范围内的光谱, 分析其官能团的变化。

(2)水凝胶小球的含水量和水溶性

水凝胶小球在 20 ℃条件下平衡 30 min, 称量其重量, 记作 M_1 (mg), 随后在 105 ℃条件下干燥至恒重, 记作 M_2 (mg)在超纯水中搅拌 24 h, 取出水凝胶小球, 再次干燥至恒重, 记作 M_3 (mg)。水凝胶小球的含水率(moisture content, MC)和水溶性(water soluble, WS)计算公式如(1)、(2)所示, 每个实验平行测定 3 次。

$$MC/\%=\frac{M_1-M_2}{M_1}\times 100\% \quad (1)$$

$$WS/\%=\frac{M_2-M_3}{M_2}\times 100\% \quad (2)$$

(3)水凝胶小球中 Fe_3O_4 NPs 与海藻酸钠的保留率测定

不同浓度的 Fe_3O_4 NPs 在相同显色条件下(醋酸-醋酸

钠缓冲溶液浓度: 0.2 mol/L, pH: 4; H_2O_2 浓度: 0.08 mol/L、TMB 浓度: 0.08 mol/L)催化过氧化物, 产生·OH 氧化 TMB 后在 652 nm 处的显色程度不同。根据该原理, 建立吸光度值与 Fe_3O_4 NPs 浓度的标准曲线, 作为检测 Fe_3O_4 NPs 含量的方法。将水凝胶小球放置于 2 mL 的超纯水中, 静置 1、2、3、4 d, 每天取出定量的处理液, 在相同显色条件下利用酶标仪测定处理液中 Fe_3O_4 NPs 浓度, 计算迁移出的 Fe_3O_4 NPs 量 M_4 (mg)。相同的, 利用苯酚硫酸法[20]绘制吸光度值和多糖浓度的标准曲线, 计算迁移出的海藻酸钠质量 M_5 (mg)。通过 Fe_3O_4 NPs 与水凝胶多糖的质量比, 联系对应体积混合液制得的水凝胶小球数量, 计算得到单颗水凝胶小球中的 Fe_3O_4 NPs 含量 M_6 (mg), 和海藻酸钠含量 M_7 (mg)。每个实验平行测定 3 次。由公式(3)、(4)计算出水凝胶小球处理后的 Fe_3O_4 NPs 保留率:

$$Fe_3O_4\ NPs\ 保留率/\%=1-\frac{M_4}{n\times M_6}\times 100\% \quad (3)$$

$$海藻酸钠保留率/\%=1-\frac{M_5}{n\times M_7}\times 100\% \quad (4)$$

式中: n 为测试时使用的水凝胶小球数量。

(4)水凝胶小球的重用性与保藏性

通过多次灭菌-洗涤循环实验, 考察水凝胶小球的重复利用效果。洗涤方法为将灭菌操作后的水凝胶小球磁吸分离, 用超纯水反复洗涤多次, 沥干水凝胶小球表面的水分后再次进行灭菌-洗涤实验。

将备用的水凝胶小球在 4 ℃的冰箱中保存 15 d、30 d 时随机取出小球进行灭菌实验。实验过程与 1.3.1(2)相同, 考察水凝胶小球的保藏性。每个实验平行测定 3 次。

(5)水凝胶小球对鲜榨西瓜汁的灭菌效果

将鲜榨得到的西瓜汁, 按预实验优化后的最佳添加量: 1 mL 添加 3 颗水凝胶小球的比例混合, 110 r/min 的转速摇晃处理 30 min, 按 GB 4789.2—2022《食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定》和 GB 7101—2022《食品安全国家标准 饮料》, 测定磁分离后的西瓜汁中的菌落总数。

(6)水凝胶小球处理后西瓜汁的理化指标

将鲜榨西瓜汁按(5)的操作处理后, 利用酸碱滴定法、手持式 pH 计、糖度计、碘量法和色差仪测定不同处理下西瓜汁的总酸含量、pH、可溶性固形物、维他命 C (vitamin C, VC)含量和色差变化。每个实验平行测定 3 次。

(7)水凝胶小球对鲜榨西瓜汁灭菌的重复使用能力

灭菌操作与(5)实验相同。洗涤方法为将灭菌操作后的水凝胶小球用磁铁吸附并取出, 随后用超水反复洗涤多次, 沥干水凝胶小球表面的水分, 之后再次将其进行灭菌-洗涤实验, 重复循环多次。期间重复(5)和(6)的操作, 考察水凝胶小球在西瓜汁中的重复利用能力。

1.4　数据处理

数据处理分析采用软件 OriginPro 2024b、Excel 2603 和 IBM SPSS Statistics 26.0, 其中线性回归方程、作图使用 OriginPro 2024b 和 Adobe Photoshop 2021, 重复性、标准偏差值、采用 IBM SPSS Statistics 26.0、Excel 2603 处理数据。每个实验平行测定 3 次。

2　结果与分析

2.1　水凝胶小球的制备

2.1.1　不同方法制备的水凝胶小球的灭菌能力分析

海藻酸钠与壳聚糖作为天然多糖, 已被证实具有良好的生物安全性, 其低毒性和温和的固化条件可以实现搭载成分活性的保护[21−22], 同时细菌可以通过静电相互作用、疏水键和氢键与水凝胶发生作用, 这些相互作用力决定了水凝胶可以实现细菌的捕获和富集, 其优异的生物兼容性利于改性和修饰, 为生物活性物质提供了良好的搭载平台[23], 两者均可以实现对 Fe_3O_4 NPs 的负载和固化。不同制备方法的水凝胶小球的灭菌能力如图 1 所示, 与海藻酸钠结合的水凝胶小球表现出比壳聚糖更优的灭菌性能; 这是由于 Ca^{2+}作为二价阳离子, 可与海藻酸钠链中的古洛糖醛酸发生特异性配位, 使海藻酸钠分子链交联形成三维网络结构的水凝胶[24]。该三维结构有利于水凝胶小球与细菌间的相互作用从简单静电吸附到“空间网络捕获”机制的转变[25], 从而实现水凝胶小球对细菌的高效捕获与灭活。

与壳聚糖结合的水凝胶小球对两种菌的灭菌效果存在差异: 相较于革兰氏阴性的大肠杆菌, 壳聚糖与细胞壁较厚且结构相对简单的金黄色葡萄球菌结合更为紧密, 导致更明显的细胞壁损伤及胞内酶、核苷酸等物质泄露[26], 因而对金黄色葡萄球菌的杀灭效果更佳。同时, 比较了未添加 Fe_3O_4 NPs 的水凝胶小球(海藻酸钠、壳聚糖)的灭菌效果, 由于该两种多糖作为营养成分为细菌的生长提供营养, 因此在单独测试中表现为比空白组更多的细菌生长量。综合比较, Fe_3O_4 NPs 作为核心灭菌材料, 经海藻酸钠包裹 Fe_3O_4 NPs 的水凝胶小球展现出更佳的灭菌性能, 因此后续实验将选用该方法制备 Fe_3O_4 NPs 水凝胶小球。

2.1.2　海藻酸钠与 Fe_3O_4 NPs 的比例对水凝胶小球灭菌能力的影响

水凝胶小球的灭菌性能主要取决于 Fe_3O_4 NPs 的含量, 为获得最佳灭菌效果的水凝胶小球, 本研究对不同体积配比的海藻酸钠与 Fe_3O_4 NPs 获得的水凝胶小球的灭菌能力进行了考察。

图 2 展示了经不同 Fe_3O_4 NPs 含量的水凝胶小球处理的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的平板菌落图像(图 2A)及相对细菌生长量(图 2B、2C)。结果表明, 随着 Fe_3O_4 NPs 含量的增加, 两种细菌的相对生长量均逐渐下降, 说明水凝胶小球的灭菌能力与 Fe_3O_4 NPs 的浓度呈正相关。值

得注意的是，较高浓度的海藻酸钠可为细菌生长提供营养[27]，导致其在部分实验组中表现出比空白对照组更高的细菌生长量，这在一定程度上抵消了 Fe_3O_4 NPs 的灭菌作用。

在海藻酸钠与 Fe_3O_4 NPs 的体积配比为 1:2 和 1:3 时(即等效抑菌质量浓度为 5.16 mg/mL Fe_3O_4 NPs 和 5.805 mg/mL Fe_3O_4 NPs)，水凝胶小球的灭菌效果差异较小。但较低的海藻酸钠含量会削弱水凝胶小球的物理结构，导致其稳定性欠佳，相较之下，单位体积内 1:2 的海藻酸钠含量更高，因此 1:2 比例制备的小球稳定性更佳其中每颗水凝胶小球中 Fe_3O_4 NPs 的等效抑菌质量为 1.72 mg。

2.1.3 不同固化时间对水凝胶小球灭菌能力的影响

海藻酸钠与 $CaCl_2$ 固化时间的长短影响制备的水凝胶小球的稳定性和灭菌活性，表现为固化时间越长水凝胶小球的稳定性越佳，但通常伴随灭菌活性的损失，本研究对不同固化时间的水凝胶小球的灭菌能力进行了考察。

图 3 展示了大肠杆菌和金黄色葡萄球菌经不同固化时间水凝胶小球处理后的相对细菌生长量与菌落形态。所有水凝胶小球均表现出超过 50%的抗菌能力。但随着固化时间的延长，灭菌效果呈现逐渐下降的趋势。这可能是由于海藻酸钠与 $CaCl_2$ 交联时间的增加，导致水凝胶小球网络结构更为紧密和坚硬，虽有利于材料物理性能的提升，但同时使聚合物链间孔隙减小，限制了其与细菌的接触频率，从而降低了灭菌活性。

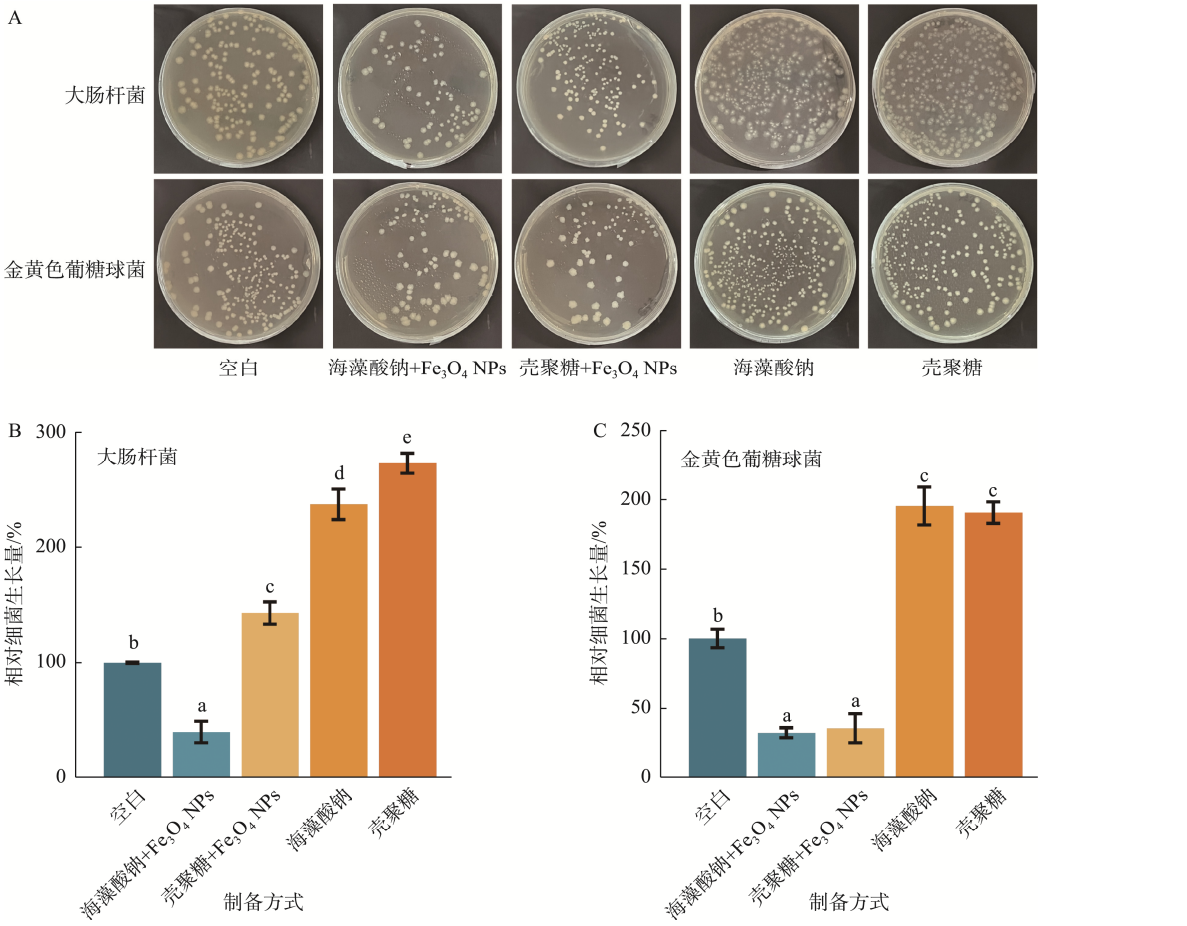
固化 15 min 与 30 min 的水凝胶小球，均表现出最佳灭菌性能(P>0.05)。考虑到水凝胶的物理稳定性，选择 30 min 为最佳固化时间。

2.2 水凝胶小球的性质分析

2.2.1 水凝胶小球的外貌

图 4A 为所制备水凝胶小球的宏观形貌，可见其呈均匀规整的球形，粒径分布在 2.3 mm 左右，颜色为 Fe_3O_4 NPs 特有的深黑色，这一结果表明 Fe_3O_4 NPs 已成功负载于水凝胶小球内部。

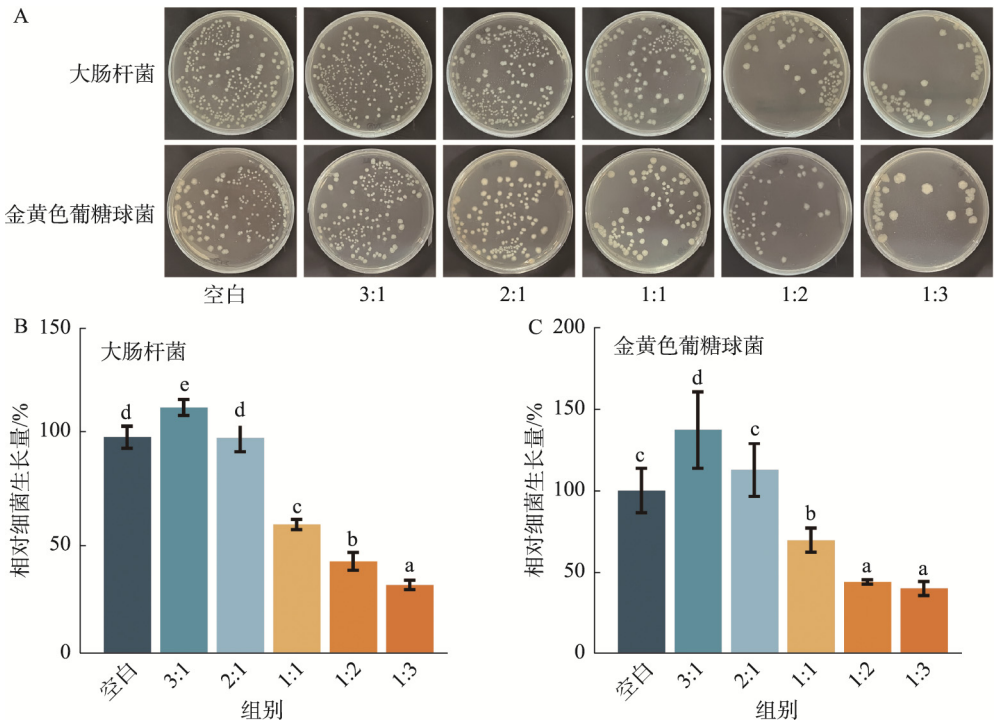
图 4B 为水凝胶小球的磁响应性能测试结果。在外加磁场作用下，水凝胶小球可快速发生磁吸分离，证明该材料具备优异的磁响应性，能够实现高效、便捷的固液分离，从而有效降低其在液态食品体系中的残留风险。



注: A. 不同水凝胶小球处理下细菌的平板菌落分布; B~C. 不同方式制备的水凝胶小球对细菌相对生长量的影响。不同小写字母表示差异显著, P<0.05，图 2~3、5~7 同。

图 1 不同制备方法下水凝胶小球的灭菌效果

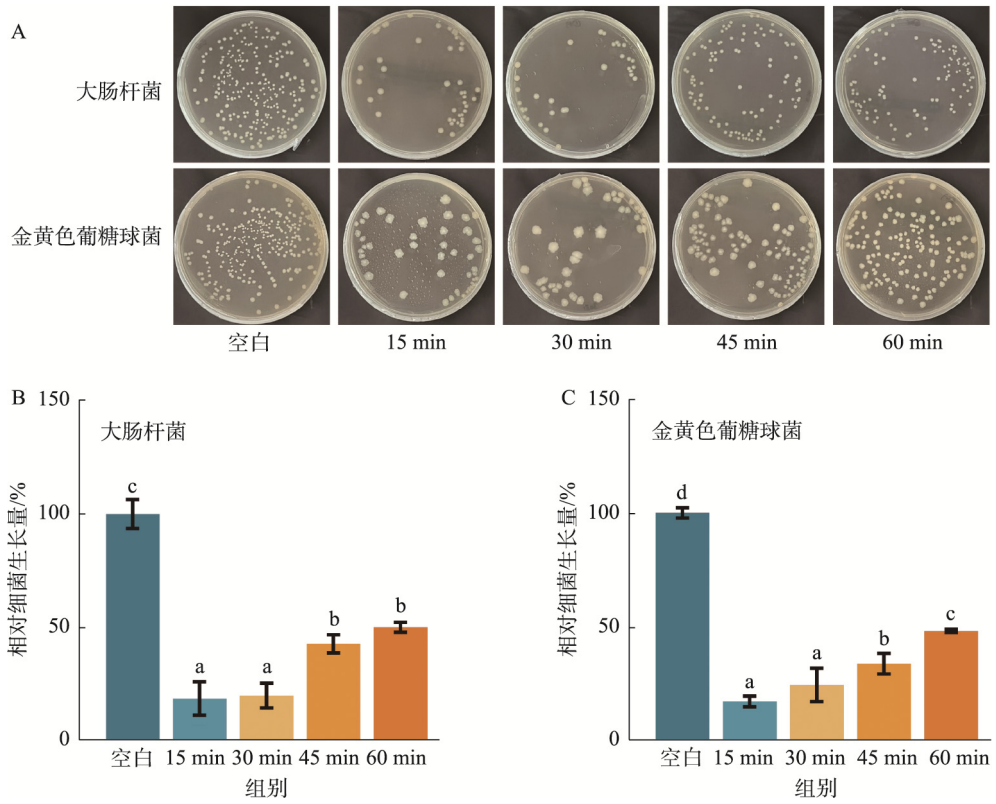
Fig.1 Sterilization effects of hydrogel microspheres prepared by different methods



注: A. 不同配比水凝胶小球处理下细菌的平板菌落分布; B~C. 不同配比条件制备的水凝胶小球对细菌相对生长量的影响。

图 2　不同浓度配比条件下制备的水凝胶小球的灭菌效果

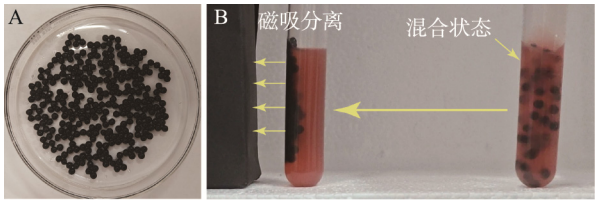
Fig.2　Sterilization effects of hydrogel microspheres under different concentration ratios



注: A. 不同固化条件水凝胶小球处理下细菌的平板菌落分布; B~C. 不同固化条件制备的水凝胶小球对细菌相对生长量的影响。

图 3　不同固化时间下水凝胶小球的灭菌效果

Fig.3　Sterilization effects of hydrogel microspheres under different curing times



注: A. 水凝胶小球的外貌; B. 水凝胶小球的磁性。

图 4 水凝胶小球的形貌特征及磁性

Fig.4 Morphological characteristics and magnetic properties of hydrogel microspheres

2.2.2 水凝胶小球的红外光谱表征分析

图 5A 为 Fe_3O_4 NPs、海藻酸钠及其复合水凝胶小球的傅里叶变换红外光谱。海藻酸钠(红色谱线)在约 3430 cm^{-1} 处显示了 O-H 伸缩振动吸收峰; 1612 cm^{-1} 与 1424 cm^{-1} 处的特征峰分别对应-COO^-的不对称与对称伸缩振动; 1033 cm^{-1} 附近的则为 C-O-C 糖苷键伸缩振动, 上述特征峰均属于多糖结构的特征指纹区[28]。

与单一海藻酸钠相比, 水凝胶小球在 566 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰, 该峰归属于 Fe-O 的特征振动, 表明 Fe_3O_4 NPs 已成功引入体系。且复合水凝胶小球光谱未出现明显官能团位移或新增特征峰, 说明 Fe_3O_4 NPs 与海藻酸钠之间主要为物理包埋作用, 未发生明显的化学键合。此外, 由于复合体系中 Fe_3O_4 NPs 比例较高, 水凝胶小球谱图中位于 3430 cm^{-1} 附近的 O-H 伸缩振动峰强度相对海藻酸钠单体明显减弱(蓝色), 进一步印证了两组分的物理结合状态。

2.2.3 水凝胶小球的含水量和水溶性分析

MC 与 WS 决定了水凝胶小球在果汁灭菌过程中的耐受性, 低 WS 能够确保处理过程中结构不会被破坏[29]。图 5B 显示了水凝胶小球的 MC 与 WS 结果。由于 Fe_3O_4 NPs 的引入, 水凝胶小球的 MC 维持在 72%左右。该含水量水平有助于材料形成较为致密和稳定的凝胶网络, 使其表现出韧性且不易形变的物理特性, 从而具备良好的机械强度。

另一方面, 将干燥后的水凝胶小球置于超纯水中处理 24 h, 其 WS 仅为 1.77%, 表明该小球在水中具有极低的 WS 与较高的稳定性, 在长时间水环境下能保持结构完整, 不易发生溶胀或解体, 适用于液体体系的处理。该水凝胶小球在保持适宜 MC 的同时, 表现出优异的稳定性和机械性能, 为其在含水体系中的实际应用提供了基础。

2.2.4 水凝胶小球中 Fe_3O_4 NPs 与海藻酸钠的保留能力分析

果汁中存在的 Ca^{2+}、Mg^{2+}等多价阳离子可作为额外的交联剂, 进一步增强水凝胶的三维网络结构, 降低其中 Fe_3O_4 NPs 和海藻酸钠等组分的迁移率。同时, 当 pH 低于 3.5 时, 海藻酸钠会转化为海藻酸水凝胶, 其网络结构更为致密, 孔隙率降低, 从而进一步抑制内部 Fe_3O_4 NPs 的释放。常见果汁的酸性环境可降低羧基的离子化程度, 形成更紧密的网络结构, 有利于提高水凝胶小球对组分的保留率[30]。因此, 本研究选择在纯水体系中评估水凝胶小球的组分保留能力, 纯水中的保留率可视为“最差情况”下的保守估计, 实际果汁中的保留率预计不低于纯水结果。

通过检测 Fe_3O_4 NPs-H_2O_2-TMB 体系单位时间内吸光度的变化, 绘制 Fe_3O_4 NPs 浓度与吸光度的标准曲线(图 5C), 二者呈现良好线性关系(决定系数 r^2=0.999), 表明其适用于 Fe_3O_4 NPs 迁移率的定量分析(图 5D)。海藻酸钠的定量测定采用苯酚-硫酸法, 其浓度与吸光度之间亦呈现良好线性关系(图 5E, r^2=0.994), 适用于海藻酸钠迁移率的定量分析。

由图 5D 和 5F 可以看出, 两种组分在水凝胶小球中均保持较高的稳定性, 其迁移率随时间推移略有增加, 但始终低于 1%。4 d 后 Fe_3O_4 NPs 和海藻酸钠的保留率分别为 99.18%和 99.05% (P>0.05), 说明该水凝胶小球具有良好的结构稳定性和组分固持能力。

2.3 水凝胶小球的重用性与保藏性分析

为提升水凝胶小球应用于 NFC 果汁灭菌的经济性, 需确保其在反复使用及长期储存下仍能保持稳定的灭菌活性。图 6A 和 6B 展示了水凝胶小球多次循环使用过程中对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的灭菌效果。随着循环次数的增加, 灭菌性能呈现一定程度的波动, 但整体下降趋势不明显。其中, 对大肠杆菌的灭菌活性在前 5 次重复使用中未出现显著差异, 第 6 次起才出现明显下降; 而对金黄色葡萄球菌则在第 7 次使用后才表现出显著性降低(P<0.05)。

图 7A 和 7B 分别展示了经(4 ℃)贮存不同时间的水凝胶小球处理后, 大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的平板菌落图像及对应的相对细菌生长量。随着贮存时间延长(最长至 30 d), 水凝胶小球的灭菌性能略有波动, 但各处理组间无显著差异(P>0.05), 基本保持稳定, 说明该水凝胶小球具有良好的贮存稳定性。

以上结果说明, 该水凝胶小球具有较好的重复使用潜力, 能够实现长时间多次重复灭菌, 为其在实际应用中的循环使用与长期保存提供依据。

2.4 水凝胶小球对鲜榨西瓜汁灭菌的应用

2.4.1 水凝胶小球对鲜榨西瓜汁的灭菌效果分析

依据 GB 4789.2—2022 方法, 对不同处理条件下西瓜汁中的菌落总数进行检测。GB 7101—2022 标准规定, 单个培

养皿的菌落总数不得超过 1000 CFU/mL；在 5 份平行样品中，允许不超过 3 份样品的菌落数处于 100~1000 CFU/mL 之间，其余样品菌落数均应低于 100 CFU/mL。

图 8 展示了各处理组中西瓜汁的微生物生长情况。空白组中，绝大多数培养皿的菌落数超过 100 CFU/mL，其中最高者达到约 206 CFU/mL，明显不符合上述国家标准要求。巴氏处理组菌落总数最低，完全符合国家食品安全标准。

经水凝胶小球处理后，西瓜汁样品中最高菌落数为 64 CFU/mL，其余样品的菌落数均低于 50 CFU/mL，平均菌落数为 44 CFU/mL。该结果虽略低于巴氏处理组(11 CFU/mL)的灭菌效果，但仍满足国家标准对菌落总数的规定(图 9)。

2.4.2　水凝胶小球处理后西瓜汁的理化指标分析

高温处理容易引起西瓜汁色泽和风味成分的变化，会破坏热敏性营养成分，如具有促进胶原蛋白合成及参与生物转化功能的 VC，进而显著降低西瓜汁的商品价值[31–33]。因此，本研究进一步考察了不同处理方法对西瓜汁成色及相关理化指标的影响。

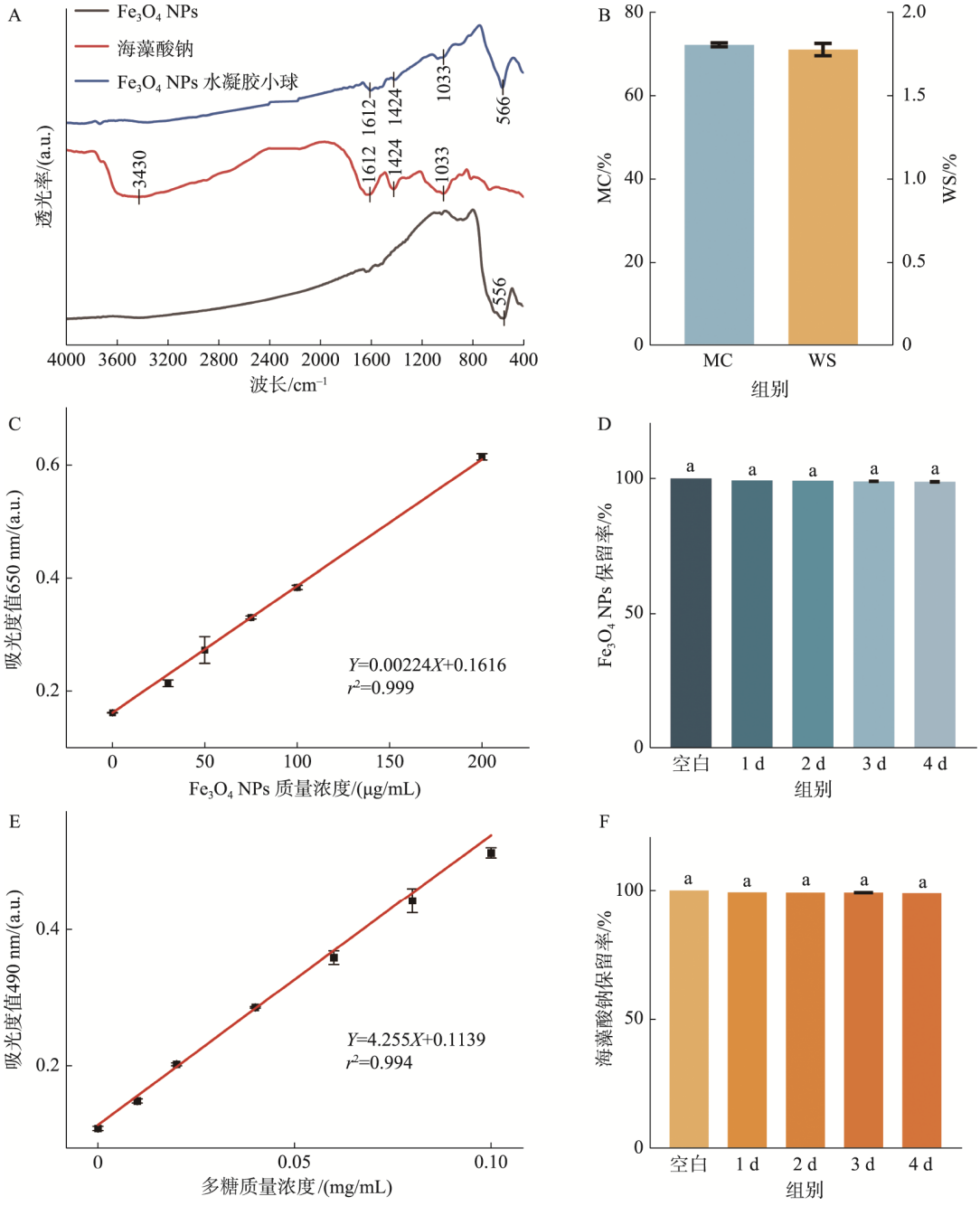
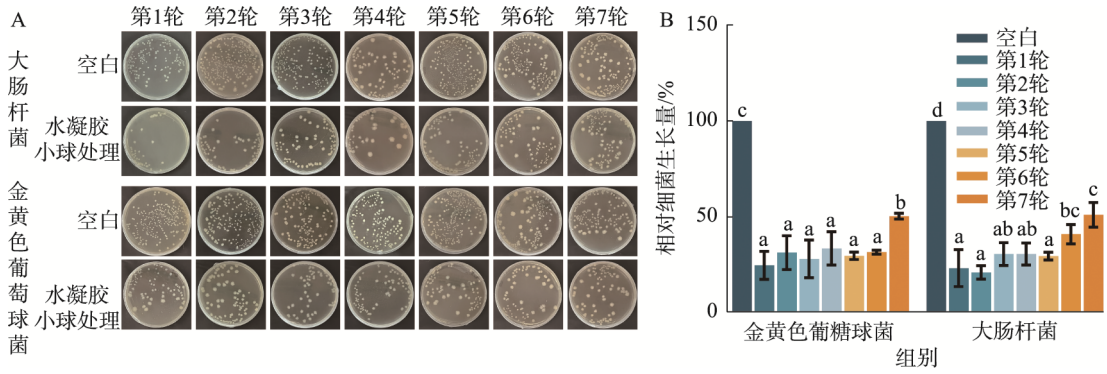


图 5　Fe_3O_4 NPs-水凝胶小球的理化特征

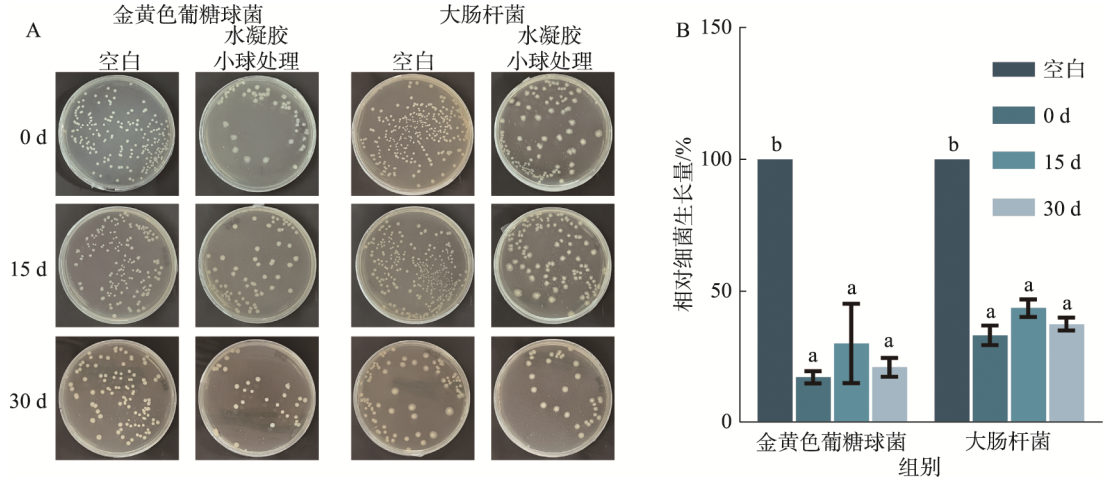
Fig.5　Physicochemical characteristics of Fe_3O_4 NPs-hydrogel microspheres



注: A. 不同重复使用次数处理后水凝胶小球的平板菌落分布; B. 重复使用次数对水凝胶小球抗菌活性的影响。为消除不同批次间的系统差异，每组实验均设置自身空白对照，并将其归一化为 100%基线；不同小写字母表明与自身空白对照相比菌落总数具有显著差异 (P<0.05)。

图 6 水凝胶小球的重复使用性能

Fig.6 Reusability performance of hydrogel microspheres



注: A. 不同储藏时间水凝胶小球处理后的平板菌落分布; B. 不同储藏时间对水凝胶小球抗菌活性的影响。

图 7 水凝胶小球的保藏性能

Fig.7 Storage performance of hydrogel microspheres

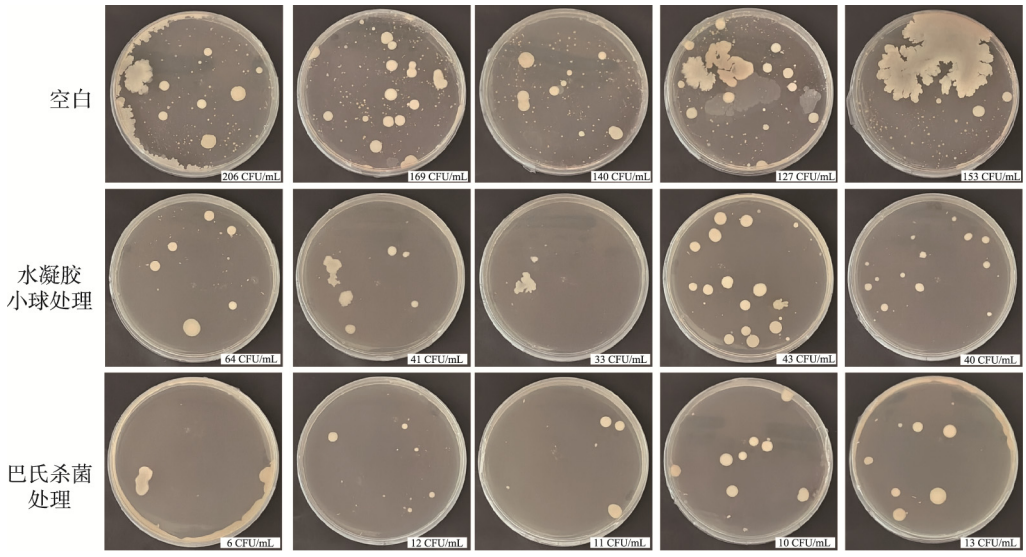


图 8 不同处理条件对西瓜汁中菌落总数的影响

Fig.8 Effects of different treatment conditions on total plate count in *Citrullus lanatus* juice

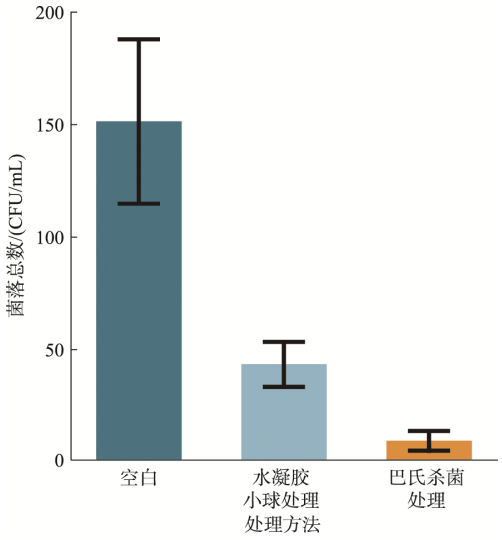


图 9　不同处理条件下西瓜汁中的菌落总数变化

Fig.9　Changes in total bacterial count in *Citrullus lanatus* juice under different treatment conditions

高温作用导致西瓜汁中热敏性物质损失, 光学性质发生改变(表 1), 表现为亮度(L^*)升高。尤其经巴氏处理后, 西瓜汁出现明显固液分离现象。根据国际通用色差评价体系, 总色差(ΔE)可客观反映样品与参照之间的颜色偏离程度。一般认为, ΔE<1.5 时颜色差异人眼难以察觉, 1.5<ΔE<3.0 为可察觉微小差异, 而 ΔE>3.0 则视为明显差异[34]。本研究中, 水凝胶小球处理组的 ΔE 为 1.43, 属于微小色变范围, 仅经训练的专业人员可识别; 而巴氏处理组的 ΔE 为 3.40, 表明其颜色变化已达到肉眼明显可辨的程度, 与西瓜汁原有色泽存在较大偏离(图 10)。

此外, 表 1 列出了不同处理条件下西瓜汁的 pH、总酸含量、可溶性固形物含量、VC 含量及色差的变化情况。数据显示, 经水凝胶小球处理后, 西瓜汁的总酸含量和 VC 略有下降, 处理后指标仍维持在西瓜汁常规指标范围; 可溶性固形物含量和 pH 与空白组相比虽呈现显著差异(P<0.05), 但各测定值仍处于新鲜西瓜汁的常规范围之内。相比之下, 巴氏处理因高温导致 VC 大量损失, 其 VC 保留率仅为原液的 56%, 且与空白组差异显著(P<0.05)。

以上结果表明, 相较于巴氏杀菌, 水凝胶小球处理能更有效地保持西瓜汁的原有色泽与营养成分, 尤其对热敏性物质如 VC 具有较好的保护作用, 有利于维持西瓜汁的品质与商品价值。

2.4.3　水凝胶小球对鲜榨西瓜汁灭菌的重复使用能力分析

图 11 展示了水凝胶小球在不同使用次数下对西瓜汁的灭菌效果。由图 12 可见, 随着使用次数的增加, 水凝胶小球的灭菌能力逐渐下降。根据 GB 7101—2022 的规定, 前 6 次处理的西瓜汁样品均符合国家标准要求, 具备长期保存和后续加工的卫生条件。在第 4 次灭菌中, 由于鲜榨西瓜汁本身初始菌落数较低, 空白组亦符合 GB 7101—2022 要求, 同时经水凝胶小球处理后的样品中, 菌落总数进一步降低, 表明小球仍保持良好的灭菌活性。其余各批次实验中, 空白组菌落总数均超出国家标准限制, 无法满足后续加工要求。至第 7 次使用时, 尽管水凝胶小球处理组与空白组之间仍存在显著差异, 但其菌落总数已不符合国家标准, 表明小球可在实际应用中实现 6 次的重复有效灭菌。

表 2 汇总了不同灭菌次数下水凝胶小球对西瓜汁理化指标及 VC 含量的影响。在 1~7 轮使用过程中, 部分水凝胶小球处理对西瓜汁的 pH、总酸、可溶性固形物及 VC 含量等指标与空白组具有一定差异, 但结果依旧保持在正常范围, 并未对西瓜汁品质造成显著影响, 尤其是 VC 保存率与空白组无显著性差异(P>0.05)。这表明该水凝胶小球作为一种非热灭菌方式, 能有效维持果汁的营养品质与理化特性, 适用于热敏性食品(如果汁)的商业化灭菌处理。

表 1　不同处理条件对西瓜汁理化品质的影响

Table 1　Effects of different treatment conditions on physicochemical quality of *Citrullus lanatus* juice

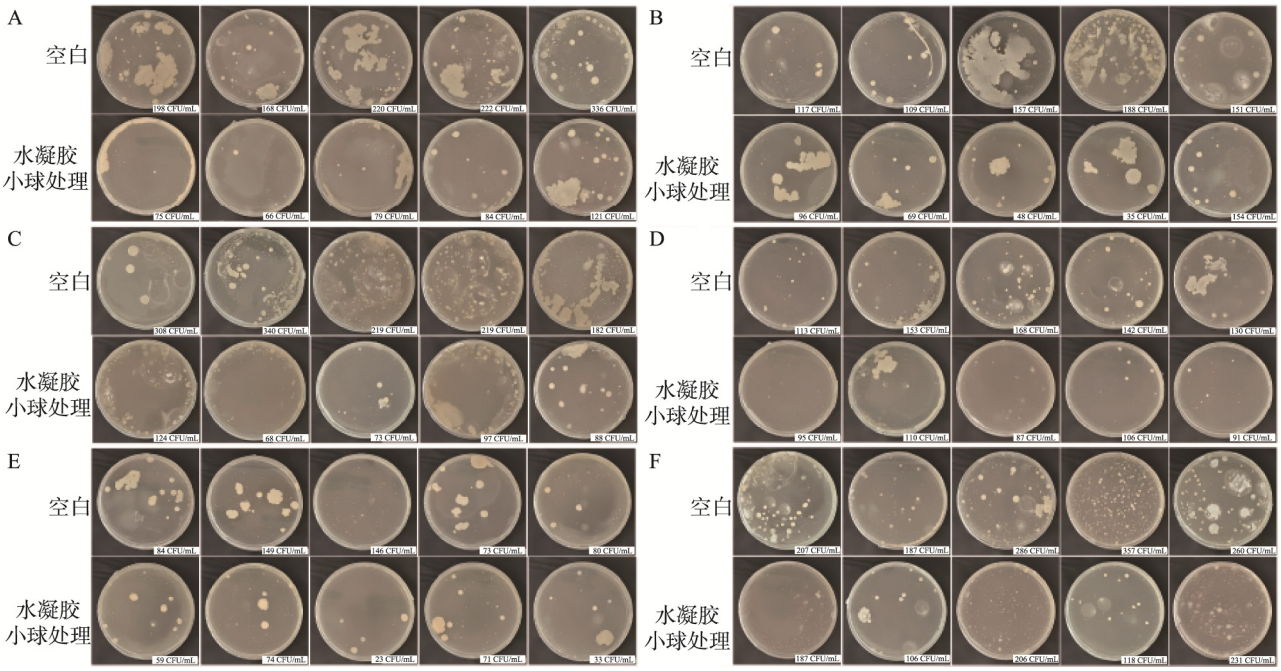
测定方法	色差				pH	总酸/(g/L)	VC/(mg/100 mL)	可溶性固形物/°Brix
	L^*	a	b	ΔE				
空白	24.12±1.46^a	7.65±0.18^a	2.64±0.03^a	0.98±0.10^a	5.84±0.02^a	0.65±0.10^b	21.13±1.14^c	9.03±0.06^b
水凝胶小球处理	23.68±0.69^a	8.58±0.99^b	4.10±0.89^b	1.43±0.52^a	5.98±0.02^b	0.53±0.05^a	19.15±1.14^b	8.83±0.06^a
巴氏杀菌处理	26.80±0.73^b	9.37±0.33^b	4.38±0.46^b	3.40±0.75^b	5.90±0.02^a	0.65±0.05^b	12.15±0.46^a	8.93±0.12^{ab}

注: 同列不同小写字母表示组间具有显著差异, P<0.05。



图 10　不同处理条件对西瓜汁中色泽的影响

Fig.10　Effects of different treatment conditions on the color of *Citrullus lanatus* juice



注：A~F 分别对应重复灭菌 2~7 次。

图 11 水凝胶小球重复使用次数对西瓜汁中菌落总数的影响

Fig.11 Effects of hydrogel microspheres reuse cycles on total plate count in *Citrullus lanatus* juice

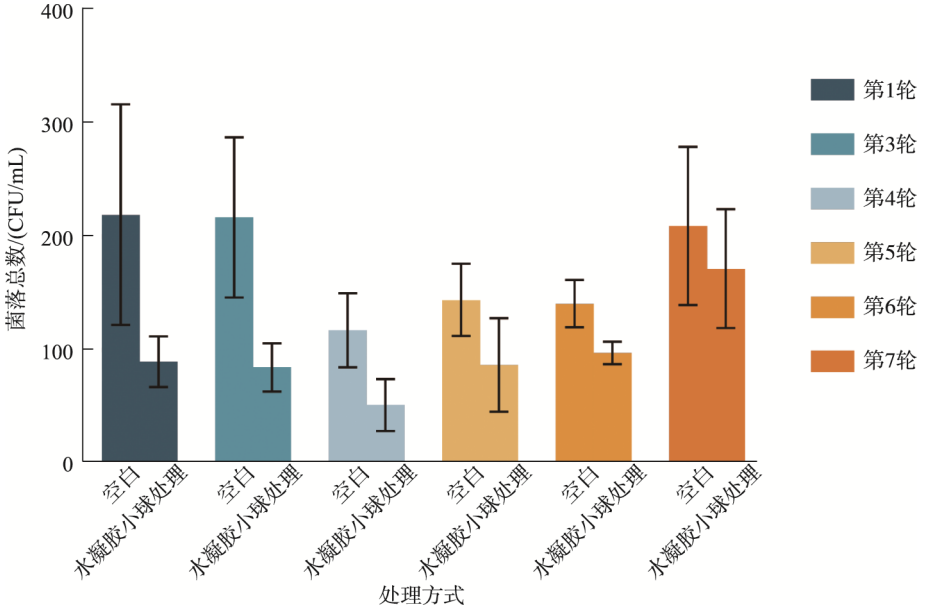


图 12 水凝胶小球在西瓜汁中的重复使用性能

Fig.12 Reusability performance of hydrogel microspheres in *Citrullus lanatus* juice

表 2 水凝胶小球重复使用次数对西瓜汁理化品质的影响

Table 2 Effects of hydrogel microspheres reuse cycles on physicochemical quality of *Citrullus lanatus* juice

测定方法	色差				pH	总酸/(g/L)	VC/(mg/100mL)	可溶性固形物/°Brix
	L^*	a	b	ΔE				
空白(2)	26.12±1.38^a	4.38±0.11^a	1.72±0.27^a	1.00±0.67^a	5.39±0.01^a	0.73±0.04^b	7.63±0.62^a	9.16±0.06^a
小球处理(2)	25.44±1.34^a	4.41±0.16^a	1.52±0.53^a	1.35±0.33^a	5.46±0.01^b	0.63±0.04^a	7.16±0.10^a	9.30±0.20^a
空白(3)	24.57±1.28^a	4.37±0.25^a	2.14±0.46^a	1.04±0.55^a	5.41±0.01^a	0.65±0.04^a	7.10±0.27^a	9.10±0.10^b

表 2(续)

测定方法	色差				pH	总酸/(g/L)	VC/(mg/100mL)	可溶性固形物/°Brix
	L^*	a	b	ΔE				
小球处理(3)	25.39±1.93[a]	4.02±0.07[a]	1.50±0.47[a]	1.82±0.87[a]	5.48±0.01[b]	0.63±0.04[a]	7.28±0.27[a]	8.83±0.12[a]
空白(4)	24.34±0.69[a]	4.59±0.17[a]	1.37±0.18[a]	0.54±0.27[a]	5.47±0.02[a]	0.65±0.04[a]	7.57±0.81[a]	9.03±0.06[a]
小球处理(4)	24.75±0.96[a]	4.40±0.24[a]	1.15±0.09[a]	0.71±0.77[a]	5.50±0.01[a]	0.65±0.04[a]	7.40±0.47[a]	8.96±0.06[a]
空白(5)	25.15±0.88[a]	4.23±0.11[a]	1.51±0.10[a]	0.67±0.35[a]	5.43±0.01[a]	0.70±0.04[a]	6.81±0.20[a]	9.07±0.06[b]
小球处理(5)	24.68±0.56[a]	4.14±0.04[a]	1.39±0.36[a]	0.67±0.36[a]	5.56±0.01[b]	0.58±0.09[a]	6.63±0.12[a]	8.93±0.06[a]
空白(6)	24.54±0.43[a]	4.28±0.06[a]	1.13±0.27[a]	0.39±0.17[a]	5.63±0.01[a]	0.63±0.04[a]	13.56±1.15[a]	9.03±0.06[b]
小球处理(6)	24.46±0.45[a]	4.15±0.25[a]	1.29±0.46[a]	0.58±0.18[a]	5.64±0.01[a]	0.63±0.04[a]	12.51±0.18[a]	8.87±0.06[a]
空白(7)	24.95±1.18[a]	4.68±0.15[a]	1.21±0.11[b]	0.85±0.58[a]	5.60±0.02[b]	0.60±0.08[a]	12.62±0.27[a]	9.03±0.06[b]
小球处理(7)	24.82±0.56[a]	4.42±0.17[a]	0.97±0.03[a]	0.60±0.14[a]	5.37±0.01[a]	0.55±0.04[a]	13.09±0.90[a]	8.77±0.15[a]

注: 括号内数字为水凝胶微球使用轮次。不同小写字母表示同一使用轮次不同处理组间具有显著差异(P<0.05)。

3　结　论

本研究基于 Fe_3O_4 NPs 的抗菌性能, 将其以物理包埋的形式均匀分布于海藻酸钠三维网络结构中, 成功构建了一种高效、安全且易于分离回收的水凝胶抗菌小球。该水凝胶小球对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均具有显著的抑制效果, 具有良好的机械强度(MC 72%)与结构稳定性(24 h WS 仅 1.77%)。在贮藏过程中, Fe_3O_4 NPs 与海藻酸钠保留率均高于 99%。

将水凝胶小球应用于鲜榨西瓜汁中, 可有效控制微生物总数, 使其符合 GB 7101—2022 规定的食品安全标准, 且重复使用 6 次后仍保持良好抗菌效果。相较于巴氏杀菌, 该处理方式能显著减少对西瓜汁色泽、VC 等热敏性成分的破坏, 总色差变化(ΔE=1.43)远低于热处理组(ΔE=3.40), 更有利于保持果汁原有品质。

本研究研发的水凝胶小球兼具高效抗菌、结构稳定、操作简便及可重复利用等优点, 在果汁等热敏性食品的非热灭菌领域具有较好的应用潜力。

参考文献

[1] 李国林, 李丹丹, 王成有, 等. 两种不同加工方式杨梅汤抗氧化及风味品质比较[J]. 现代食品科技, 2024, 40(5): 212–220.
Li Guolin, Li Dandan, Wang Chengyou, et al. Comparison of antioxidant and flavor quality of bayberry soup produced by two different processing methods [J]. Modern Food Science & Technology, 2024, 40(5): 212–220.

[2] 易心杨, 李卫丽, 郑薇, 等. 多种抑制剂对热加工荔枝汁风味及营养品质的影响研究[J]. 食品工业科技, 2026, 47(1): 177–188.
Yi Xinyang, Li Weili, Zheng Wei, et al. Effects of various inhibitors on the flavor and nutritional quality of heat-treated lychee juice [J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(1): 177–188.

[3] Huang Yanyan, Yao Qingbo, Ye Tingting, et al. Recent developments in the application of alternative sterilisation technologies to meat products: a review [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2024, 59(9): 5926–5937.

[4] Leadley C, Tucker G, Fryer P A comparative study of high pressure sterilisation and conventional thermal sterilisation: quality effects in green beans [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2008, 9(1): 70–79.

[5] Zhang Yaxin, Wang Fan, Wu Han, et al. Sterilising effect of high power pulse microwave on *Listeria monocytogenes* [J]. International Food Research Journal, 2022, 29(5): 1168–1178.

[6] Chen Chenwei, Tang Shuwen, Zhu Kexin, et al. Enhanced antibacterial mechanism of antifogging and antibacterial polyethylene film containing nano-ZnO against *Pseudomonas fluorescens* in lettuce [J]. Food Bioscience, 2025, 65: 106080.

[7] Gudkov S V, Sarimov R M, Astashev M E, et al. Modern physical methods and technologies in agriculture [J]. Physics-Uspekhi, 2024, 67(2): 194–210.

[8] Mendes C R, Dilarri G, Forsan C F, et al. Antibacterial action and target mechanisms of zinc oxide nanoparticles against bacterial pathogens [J]. Scientific Reports, 2022, 12(1): 2658.

[9] Niño-Martínez N, Salas Orozco M F, Martínez-Castañón G A, et al. Molecular mechanisms of bacterial resistance to metal and metal oxide nanoparticles [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2019, 20(11): 2808.

[10] Chen Dan, Lin Shiyu, Cao Liming, et al. Bio-templated nanocellulose/ZnO hybrids reinforced PVA/chitosan films with synergistic antibacterial activity for enhanced food preservation [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2025, 52: 101616.

[11] Ning Yingying, Shi Jingjun, Yu Shan, et al. Characterization of exopolysaccharide/starch composite film incorporated with TiO_2 nanoparticles and its application in chilled meat preservation [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 281(Pt1): 136270.

[12] Gangadharan G, Puttaiahgowda Y M, Gupta S, et al. Antimicrobial and biodegradable PVA/rutin/CuO nanocomposite film for garlic preservation [J]. Scientific Reports, 2025, 15(1): 33603.

[13] Ngoepe M P, Schoeman S, Roux S. Challenges associated with the use of metal and metal oxide nanoparticles as antimicrobial agents: a review of resistance mechanisms and environmental implications [J]. Biotechnology Journal, 2025, 20(7): e70066.

[14] Sathishkumar G, Logeshwaran V, Sarathbabu S, et al. Green synthesis of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles using *Couroupita* guianensis Aubl. fruit extract for their antibacterial and cytotoxicity activities [J]. Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology, 2018, 46(3): 589–598.

[15] Zarandona I, Correia D M, Moreira J, et al. Magnetically responsive chitosan-pectin films incorporating Fe_3O_4 nanoparticles with enhanced antimicrobial activity [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 227: 1070–1077.

[16] Sharif M S, Hameed H, Waheed A, et al. Biofabrication of Fe_3O_4 nanoparticles from *Spirogyra hyalina* and *Ajuga bracteosa* and their antibacterial applications [J]. Molecules, 2023, 28(8): 3403.

[17] Shanmugam P, Boonyuen S, Tangjaideborisu Y, et al. Anthocyanin Rich-Berry extracts coated magnetic Fe_3O_4 bionanocomposites and their antibacterial activity [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2023, 156: 111291.

[18] Al-Sahlany S T G, Niamah A K, Verma D K, et al. Applications of green synthesis of nanoparticles using microorganisms in food and dairy products: review [J]. Processes, 2025, 13(5): 1560.

[19] Paltrinieri L, Min W, Sachdeva S, et al. Fe_3 O_4 nanoparticles coated with a guanidinium-functionalized polyelectrolyte extend the pH range for phosphate binding [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(35): 18476–18485.

[20] 吕亭亭, 杨志华, 韩永红, 等. 响应面法优化苯酚-硫酸法测定泡桐花多糖含量[J]. 化学与生物工程, 2020, 37(7): 62–68.
Lyu Tingting, Yang Zhihua, Han Yonghong, et al. Optimization in phenol-sulfuric acid method for determination of content of paulowniae *Flos* polysaccharide by response surface methodology [J]. Chemistry & Bioengineering, 2020, 37(7): 62–68.

[21] Alfinaikh R S, Alamry K A, Hussein M A. Sustainable and biocompatible hybrid materials-based sulfated polysaccharides for biomedical applications: a review [J]. RSC Advances, 2025, 15(6): 4708–4767.

[22] 高尚欣, 周冰如, 周锦丝, 等. 海藻酸钠-壳聚糖共固定化菠萝茎蛋白酶的研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(5): 209–211.
Gao Shangxin, Zhou Bingru, Zhou Jinsi, et al. Study on sodium alginate-chitosan immobilization of stem bromelain [J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(5): 209–211.

[23] 王意涵, 魏书林, 王平, 等. 智能水凝胶技术在农产品安全检测中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(13): 170–179.
Wang Yihan, Wei Shulin, Wang Ping, et al. Research progress on the application of smart hydrogel technology in agro-product safety detection [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(13): 170–179.

[24] 马成浩, 于丽娟, 张义明, 等. 热和紫外光对海藻酸钠降解影响[J]. 食品科学, 2004, 25(7): 90–92.
Ma Chenghao, Yu Lijuan, Zhang Yiming, et al. Effects of heat and ultraviolet radiation on sodium alginate'degradation [J]. Food Science, 2004, 25(7): 90–92.

[25] Guo Ning, Xia Yu, Zeng Weishen, et al. Alginate-based aerogels as wound dressings for efficient bacterial capture and enhanced antibacterial photodynamic therapy [J]. Drug Delivery, 2022, 29(1): 1086–1099.

[26] Taha A G, Hezma A M. Synthesis and characterization of glyoxal-crosslinked chitosan with N-amino anthracene succinimide polymers for antimicrobial applications [J]. BMC Chemistry, 2025, 19(1): 139.

[27] Lin J D, Lemay M A, Parfrey L W. Diverse bacteria utilize alginate within the microbiome of the giant kelp *Macrocystis pyrifera* [J]. Frontiers in Microbiology, 2018, 9: 1914.

[28] Fertah M, Belfkira A, Dahmane E M, et al. Extraction and characterization of sodium alginate from Moroccan *Laminaria* digitata brown seaweed [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2017, 10: S3707–S3714.

[29] Egbeyemi O I, Hatem W A, Kober U A, et al. Transforming the stability, encapsulation, and sustained release properties of calcium alginate beads through gel-confined coacervation [J]. Langmuir, 2024, 40(23): 11947–11958.

[30] 杨镕, 臧一宇, 吴鹏, 等. 多糖类食品胶体的功能特性及其在食品加工中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2024, 45(5): 283–292.
Yang Rong, Zang Yiyu, Wu Peng, et al. Research progress on functional properties of polysaccharide-based food colloids and their application in food processing [J]. Food Science, 2024, 45(5): 283–292.

[31] 刘野, 赵晓燕, 胡小松, 等. 超高压对鲜榨西瓜汁杀菌效果和风味的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(7): 370–376.
Liu Ye, Zhao Xiaoyan, Hu Xiaosong, et al. Effect of high hydrostatic pressure on microorganism and flavor of fresh watermelon juice [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2011, 27(7): 370–376.

[32] 王典, 周克, 李颖丽, 等. 维生素C的功能及其在奶牛养殖中的应用[J]. 中国奶牛, 2023(5): 4–8.
Wang Dian, Zhou Ke, Li Yingli, et al. The function of vitamin C and its application in dairy breeding [J]. China Dairy Cattle, 2023(5): 4–8.

[33] 杨潇, 刘野, 胡蝶, 等. 热加工西瓜汁关键异味成分的初步鉴定[J]. 食品工业科技, 2019, 40(5): 219–224.
Yang Xiao, Liu Ye, Hu Die, et al. Preliminary identification of key off-flavor in thermal treatment watermelon juice [J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(5): 219–224.

[34] Wang Yichen, Reng Xiujuan, Wang Dong, et al. Minimizing color difference in AAO-based coatings for urban camouflage [J]. Nanomaterials, 2025, 15(12): 890.

(责任编辑: 曹岱琳 安香玉)