马海娜, 殷朝敏, 范俐红, 等. 钙离子诱导的裂褶菌碱溶性多糖-海藻酸钠复合水凝胶凝胶特性及其抗氧化性 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(18): 115−123. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025080316

MA Haina, YIN Chaomin, FAN Lihong, et al. Characteristics and Antioxidant Capacity of *Schizophyllum commune* Alkali-soluble Polysaccharide-Sodium Alginate Composite Hydrogel Induced by Calcium Ion[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(18): 115−123. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025080316

· 食品组分与品质机制 ·

钙离子诱导的裂褶菌碱溶性多糖-海藻酸钠复合水凝胶凝胶特性及其抗氧化性

马海娜[1], 殷朝敏[2,3,*], 范俐红[2], 文　静[2], 谢　芳[1], 高　虹[2,3], 范秀芝[2,3], 史德芳[2,3], 黄志成[2,3], 蔡　杰[1,*]

（1.武汉轻工大学硒科学与工程现代产业学院, 湖北武汉 430023;
2.湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所国家食用菌加工技术研发分中心, 湖北武汉 430064;
3.农业农村部农产品冷链物流技术重点实验室, 湖北武汉 430064）

摘　要: 为了改善海藻酸钠（sodium alginate，Alg）凝胶机械性能差和功能单一的问题，以 Alg 和裂褶菌碱溶性多糖（*Schizophyllum commune* alkali-soluble polysaccharide，SCAP）为原料，经 Ca^{2+}诱导制备 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶并探讨了其成胶机制以及不同 SCAP 添加量对复合水凝胶的凝胶特性、抗氧化活性的影响。结果表明：SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶主要通过离子键、氢键和疏水相互作用力形成，其中 SCAP 和 Ca^{2+}的加入有助于复合水凝胶形成高度有序的多孔网络结构。当 SCAP 添加量为 3% 时，复合水凝胶的持水力为 87.32%；在 pH7.4 时，其溶胀率分别为 45.56%（湿）和 2479.82%（冻干）。流变学测试显示，复合水凝胶的储存模量由纯 Alg 水凝胶的 455.33 Pa 提升至 17768.56 Pa，从而改善了水凝胶的流变学性能。SCAP 和 Ca^{2+}的添加未影响复合水凝胶的热稳定性，但有效提升了复合水凝胶的抗氧化能力，对 DPPH 自由基的清除率由纯 Alg 的 6.95% 提升至 26.65%，$ABTS^{+}$和羟基自由基清除率也提升了约 10%。此外，SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶可能还具有 pH 响应性，即在胃液中结构稳定，进入肠液后则迅速降解。本研究结果将为 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶在生物医药载体等领域的应用提供了科学依据和理论基础。

关键词: 裂褶菌碱溶性多糖, 海藻酸钠, Ca^{2+}诱导, 凝胶特性, pH 响应性, 抗氧化性

中图分类号: TS205.7　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)18−0115−09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025080316

本文网刊:

Characteristics and Antioxidant Capacity of *Schizophyllum commune* Alkali-soluble Polysaccharide-Sodium Alginate Composite Hydrogel Induced by Calcium Ion

MA Haina[1], YIN Chaomin[2,3,*], FAN Lihong[2], WEN Jing[2], XIE Fang[1], GAO Hong[2,3], FAN Xiuzhi[2,3], SHI Defang[2,3], HUANG Zhicheng[2,3], CAI Jie[1,*]

（1.School of Modern Industry for Selenium Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;
2.National Research and Development Center for Edible Fungi Processing, Institute of Agro-products Processing and Nuclear-Agricultural Technology, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430064, China;
3.Key Laboratory of Cold Chain Logistics Technology for Agro-product, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430064, China）

收稿日期: 2025−08−29

基金项目: “十四五”国家重点研发计划（2024YFD2100800）; 湖北省重点研发计划项目（2024BBB028）; 湖北省中央引导地方科技发展专项（2025EIA033）; 湖北省食用菌体系加工岗位（2025HBSTX4-09）。

作者简介: 马海娜（1999−）, 女, 硕士研究生, 研究方向: 食用菌生物活性物质及产业化应用, E-mail: 17865579213@163.com。

*** 通信作者:** 殷朝敏（1987−）, 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 食用菌生物活性物质及产业化应用, E-mail: yinchaomin@163.com。

蔡杰（1987−）, 男, 博士, 教授, 研究方向: 碳水化合物资源的开发与利用, E-mail: caijievip@whpu.edu.cn。

Abstract: To address the issue of the poor mechanical properties and limited functionality of sodium alginate (Alg) gels, a composite hydrogel SCAP/Alg/Ca^{2+} that uses Alg and *Schizophyllum commune* alkali-soluble polysaccharide (SCAP) as substrates was prepared by induction of Ca^{2+}. The gelation mechanism and the effects of SCAP addition amounts on the characteristics and antioxidant activity of the composite hydrogel were investigated. The results showed that the SCAP/Alg/Ca^{2+} composite hydrogel could be formed by the interactions of ionic bonds, hydrogen bonds and hydrophobic force. The composite hydrogel exhibited a highly ordered porous network structure with the addition of SCAP and Ca^{2+}. When the SCAP addition amount was 3%, the water holding capacity of the composite hydrogel achieved 87.32%. At pH7.4, its swelling ratios were 45.56% (wet) and 2479.82% (freeze-dried), respectively. Rheological analysis revealed a significant enhancement in the storage modulus, increasing from 455.33 Pa for pure Alg hydrogel to 17768.56 Pa for the composite hydrogel, indicating improved rheological properties. The incorporation of SCAP and Ca^{2+} did not affect the thermal stability of the composite hydrogel but effectively enhanced its antioxidant capacity. The scavenging rate of DPPH free radicals increased from 6.95% for pure Alg to 26.65%, while the scavenging rates of $ABTS^{+}$ and hydroxyl free radicals also improved by approximately 10%. Furthermore, the SCAP/Alg/Ca^{2+} composite hydrogel may also exhibit pH-responsiveness, maintaining structural integrity in gastric fluid while undergoing rapid degradation in intestinal fluid. The findings of this study provide a scientific basis and theoretical foundation for the biomedical carrier application of SCAP/Alg/Ca^{2+} composite hydrogels.

Key words: *Schizophyllum commune* alkali-soluble polysaccharide; sodium alginate; Ca^{2+}-induced; hydrogel characteristics; pH-responsiveness; antioxidant capacity

多糖水凝胶是一类由天然多糖分子通过物理或化学交联形成的,具有三维网络结构的亲水性高分子材料[1]。因其具有良好的生物降解性、高生物相容性、低毒性和优异的生物活性,在食品、生物医学和制药行业等各个领域引起了人们的极大关注。海藻酸钠(sodium alginate, Alg)作为一种由 β-D-甘露糖醛酸和 α-L-古洛糖醛酸通过 1,4-糖苷键连接而成的阴离子多糖,其水凝胶成胶条件温和且具有优异的生物相容性,已成为当前的研究热点。然而,Alg 水凝胶机械性能较差、功能单一,严重制约了其在食品和医药领域的应用[2]。为突破这一局限,将 Alg 与其他具有特定功能活性的天然物质进行复配,构建兼具增强机械性能和生物学功能的复合水凝胶体系已成为重要研究方向。

多个研究发现,在 Alg 中添加水溶性多糖可有效改善凝胶特性。如 Chu 等[3] 在 Alg 中添加水溶性银耳多糖,成功地将一个结构松散、机械性能较弱的纯 Alg 凝胶,转变为一个具有高强度、高模量的复合凝胶载体。Yang 等[4] 在 Alg 中添加水溶性黑木耳多糖,提高了复合水凝胶的储能模量(G')和损耗模量(G"),成功开发出适用于吞咽障碍患者的特殊膳食食品。Fan 等[5] 在 Alg 中添加水溶性白及多糖,可通过减小凝胶的孔径、增强其交联密度与结构完整性,进而实现药物的缓慢释放并提高其机械强度。但水溶性多糖得率低、价格昂贵。目前关于水溶性多糖改善 Alg 机械性能的研究较多,而碱溶性多糖相关研究较少,且成胶机制尚不明晰。

前期研究发现,裂褶菌碱溶性多糖(*Schizophyllum commune* alkali-soluble polysaccharide, SCAP)具有独特的三螺旋结构[6] 和优异的抗氧化、抗肿瘤及免疫调节等生物活性[7−8],展现出良好的凝胶性质。本研究将制备不同 SCAP 添加量的 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶,并对水凝胶微观结构、成胶机制、溶胀性、流变性、pH 响应性以及抗氧化性进行了表征,以期为 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶的应用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

裂褶菌子实体　武汉普天乐农业科技有限公司;ABTS 试剂　北京索莱宝科技有限公司;纤维素酶(400 U/mg)、果胶酶(50000 U/g)、木瓜蛋白酶(800 U/mg)、DPPH 试剂　上海源叶生物科技有限公司;氢氧化钠、无水氯化钙、海藻酸钠、过氧化氢、过硫酸钾、水杨酸、硫酸亚铁　国药集团化学试剂有限公司;所有实验用试剂纯度均为分析纯。

BRUKER ALPHA II 傅里叶变换红外光谱仪、D8 Advance X 射线衍射仪　德国布鲁克公司;MARS 40 旋转流变仪　德国 Thermo Fisher Scientific 公司;STA 449F5 差热热重同步热分析仪　德国耐驰科学仪器有限公司;MIRA LMS 扫描电子显微镜　捷克 TESCAN 公司;GL-21M 大容量高速冷冻离心机　湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;SPARK 多功能酶标仪　日本岛津有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 裂褶菌碱溶性多糖的提取　裂褶菌子实体 60 ℃ 烘干后粉碎过筛(80 目)。精准称取裂褶菌粉末 25.00 g,加入 750 mL 0.5 mol/L NaOH 溶液,磁力搅拌 30 min。随后 400 W 功率下超声提取 30 min,8000 r/min 离心 10 min,收集上清液。将上清液 pH 调至 7.0 后,静置过夜。次日 8000 r/min 离心 10 min,收集沉淀。用超纯水洗涤沉淀以除去水溶性杂质,8000 r/min 离心 10 min 收集沉淀并冷冻干燥(−50 ℃, 10 Pa, 48 h),最终获得裂褶菌碱溶性多糖(SCAP)。

1.2.2 复合水凝胶的制备　将 Alg（1 g）溶解于 100 mL 超纯水中，室温下磁力搅拌 60 min，得到 1% Alg 溶液。称取 SCAP（10、20 和 30 mg）溶解于 1 mL 0.5 mol/L NaOH 溶液中，室温下磁力搅拌60 min，制得不同浓度（1%、2% 和 3%）SCAP 溶液。将不同浓度 SCAP 溶液与 Alg 溶液按 1∶1 体积比混合后，注射至 1% $CaCl_2$ 溶液中，形成 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶（湿），并得到其外观图。不同浓度 SCAP 制备的水凝胶分别被命名为 SCAP/Alg/Ca^{2+}-1、SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}-3[3]。

1.2.3 扫描电镜观察微观形貌　参考 Li 等[9] 的方法，采用扫描电子显微镜，观察 Alg 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶微观结构。将冻干（−50 ℃，10 Pa，48 h）水凝胶样品喷金处理后，在 5 keV 加速电压下观察。

1.2.4 傅里叶变换红外光谱（fourier transform infrared spectroscopy，FTIR）分析　参考 Chen 等[10] 的方法，用 KBr 分别将 SCAP、Alg、SCAP/Alg 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 冻干的样品（−50 ℃，10 Pa，48 h）研磨成细粉，压成薄片，进行全波段（500~4000 cm^{-1}）扫描。

1.2.5 Zeta 电位的测定　参考 Li 等[9] 的方法，测定 SCAP、Alg、SCAP/Alg 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 的 Zeta 电位。将冻干样品（−50 ℃，10 Pa，48 h）5 mg 溶解于 1 mL 超纯水中，通过超声和涡旋进行均质化后室温下测定样品 Zeta 电位。

1.2.6 分子间作用力表征　为探究复合水凝胶形成中的相互作用力，参考 Li 等[11] 的方法进行评估。将不同量的尿素或十二烷基硫酸钠（sodium dodecyl sulfate，SDS）加入 SCAP/Alg 混合溶液中，使其终浓度分别为 0.1%、0.5%、5.0% 和 10.0%。随后，将混合溶液注射至 1% $CaCl_2$ 溶液中，观察复合水凝胶状态变化。

1.2.7 持水力　参考 Jin 等[12] 的方法，将复合湿凝胶置于 10 mL 离心管中，于 8000 r/min 转速下离心 10 min。计算公式如下：

$$\text{持水力 (\%)}=\frac{M_2}{M_1}\times 100$$

式中：M_1 是离心前样品的重量，g；M_2 是离心后样品的重量，g。

1.2.8 溶胀性　参考 Wang 等[13] 的方法，分别测定 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶在湿与冻干（−50 ℃，10 Pa，48 h）状态下，于酸性和碱性条件中的溶胀率。将称重的样品置于 pH 为 1.2 和 7.4 的 PBS 溶液中，37 ℃ 下静置 24 h。取出后，用滤纸轻拭表面残留液体至无明显水滴后立即称重。计算公式如下：

$$\text{溶胀率 (\%)}=\frac{M_4-M_3}{M_3}\times 100$$

式中：M_3 是样品溶胀前的质量，g；M_4 是样品溶胀后的质量，g。

1.2.9 热稳定性　参考 El-Sayed 等[14] 的方法，在 N_2 条件下，将 10 mg 冻干凝胶样品（−50 ℃，10 Pa，48 h）以 10 ℃/min 的加热速率从室温加热到 600 ℃，测定样品的质量变化。

1.2.10 流变性

1.2.10.1 振幅扫描　参考 Meng 等[6] 的方法，使用配备 35 mm 平行板的旋转流变仪。在 1 Hz 频率下进行应变范围为 0.1% 至 100% 的振幅扫描，以确定湿凝胶样品的线性粘弹性区域和临界应变。

1.2.10.2 频率扫描　参考 Huang 等[15] 的方法，在 25 ℃ 和 1% 应变下测定 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶（湿）在 0.1 至 10 Hz 频率下的 G'和 G"。

1.2.10.3 应力松弛　参考 Chu 等[3] 的方法，在 25 ℃ 的恒定应变（10%）下进行应力松弛实验，以评估湿凝胶网络结构的变化。当松弛模量数值趋于稳定值时，立即停止数据的收集。

1.2.11 pH 响应性　参考 Chu 等[3] 的方法，吸取 SCAP/Alg 混合液至注射器中，分别使用 0.6、0.8、1.0、1.4 和 2.0 mm 内径的注射针头，将其注入含 1% $CaCl_2$ 的溶液中，制备不同尺寸的 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶。随后，将所得的湿凝胶样品置于人工胃液消化 2 h 后，转移到人工肠液消化 2 h，观察水凝胶外观的变化情况。

1.2.12 体外抗氧化活性的测定

1.2.12.1 DPPH 自由基清除率的测定　参考 Duan 等[16] 的方法，将 1 mL 湿凝胶样品直接制备于离心管中，并立即加入 1 mL（0.2 mmol/L）DPPH 溶液，摇匀，37 ℃ 避光静置反应 30 min。然后 8000 r/min 离心 10 min，取上清液检测 517 nm 吸光值。计算公式如下：

$$\text{DPPH 清除率(\%)}=\left(1-\frac{A_{样品}-A_{空白}}{A_{对照}}\right)\times 100$$

式中，$A_{样品}$为样品在 517 nm 的吸光值；$A_{空白}$为 DPPH 溶液换成无水乙醇溶液的吸光值；$A_{对照}$为将样品换成超纯水的吸光值。

1.2.12.2 $ABTS^+$自由基清除率的测定　参考 Yan 等[17] 的方法，将 7 mmol/L 的 ABTS 试剂与等体积的 2.45 mmol/L 的过硫酸钾溶液混合为 ABTS 母液，室温避光放置 12~16 h。将 ABTS 母液用乙醇稀释，直至 734 nm 吸光值为 0.70±0.02（工作液）。将 1 mL 湿凝胶样品直接制备于离心管中，并立即加入 1 mL ABTS 工作液，混匀后避光反应 6 min。然后 8000 r/min 离心 10 min，取上清液检测 734 nm 吸光值。计算公式如下：

$$ABTS^+\text{自由基清除率(\%)}=\left(1-\frac{A_{样品}-A_{空白}}{A_{对照}}\right)\times 100$$

式中，$A_{样品}$为样品在 734 nm 的吸光值；$A_{空白}$为 $ABTS^{+}$溶液换成无水乙醇溶液的吸光值；$A_{对照}$为将样品换成超纯水的吸光值。

1.2.12.3 羟自由基(·OH)清除率的测定 参考 Duan 等[16] 的方法，将 1 mL 湿凝胶样品直接制备于离心管中，依次添加 1 mL 的 $FeSO_4$(6 mmol/L)溶液和 1 mL 的 H_2O_2(6 mmol/L)溶液，摇匀，避光静置 10 min。最后加入 1 ml 的水杨酸-乙醇(6 mmol/L)溶液，摇匀，37 ℃ 避光静置 30 min。然后 8000 r/min 离心 10 min，于 510 nm 处测定吸光值。计算公式如下：

$$羟自由基清除率(\%)=\left(1-\frac{A_{样品}-A_{空白}}{A_{对照}}\right)\times 100$$

式中，$A_{样品}$为样品在 510 nm 的吸光值；$A_{空白}$为 H_2O_2 溶液换成超纯水的吸光值；$A_{对照}$为将样品换成超纯水的吸光值。

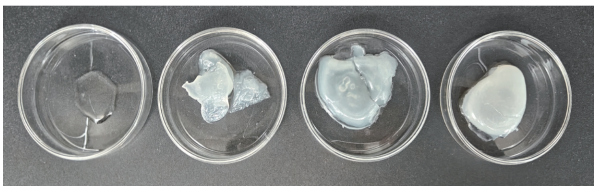
1.3 数据处理

实验数据用 3 次独立重复实验结果的平均值±标准差表示，采用 SPSS Statistics 27 软件进行方差分析，采用 OMNIC 软件处理红外数据，其他数据采用 Origin 2021 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 Alg 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶外观形态

如图 1 所示，Alg 为液体状态。加入 SCAP 和 Ca^{2+}后，样品从液体变为固体状态，结构变得坚固。随着 SCAP 浓度的增加，SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶颜色由半透明变为乳白色。实验结果表明，SCAP 与 Ca^{2+}的引入不仅改善了 Alg 的凝胶状态，还改变了其颜色。



Alg SCAP/Alg/Ca^{2+}-1 SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 SCAP/Alg/Ca^{2+}-3

图 1 Alg 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶的外观图

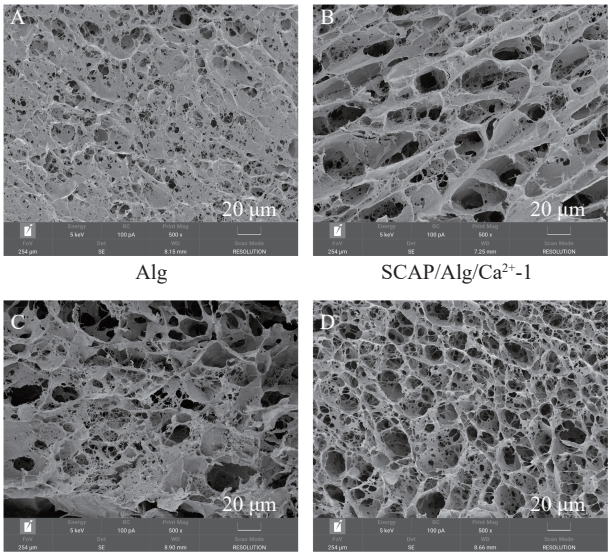
Fig.1 Apparent state of Alg and SCAP/Alg/Ca^{2+} composite hydrogels

2.2 Alg 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶微观结构

Alg 微观结构为片状(图 2A)，有不均匀的孔。SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶表现为蜂窝状多孔结构。SCAP/Alg/Ca^{2+}-1 的连接壁较厚且孔径较大(图 2B)。相比之下，SCAP/Alg/Ca^{2+}-3 的连接壁最薄，孔最小(图 2D)。随着 SCAP 浓度的提高，凝胶网络变得致密。因此，SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶可作为载体负载和保护活性物质。

2.3 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶成胶机制

为探究 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶的成胶机制，本研究选取具有代表性的 SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 进行深入分析。该中间浓度的选择基于前期实验发现制备的水凝胶均呈现相似变化规律，同时可避免极端浓度可能出现的边界效应。



Alg SCAP/Alg/Ca^{2+}-1

SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 SCAP/Alg/Ca^{2+}-3

图 2 Alg 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶的微观结构图

Fig.2 Microstructure of Alg and SCAP/Alg/Ca^{2+} composite hydrogels

对 SCAP、Alg、SCAP/Alg 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 进行 FTIR 分析(图 3A)。SCAP 的 FTIR 在 3290 和 2927 cm^{-1} 处分别显示出特征吸收峰，其中 3290 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 O-H 键的伸缩振动，而 2927 cm^{-1} 处的吸收峰则对应 C-H 键的伸缩振动[10]。根据 Alg 的 FTIR 可知，3265 cm^{-1} 的峰为 O-H伸缩振动峰[18]，1597 和 1408 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应羧基的不对称伸缩和对称伸缩振动峰[19]。与 SCAP 及 Alg 相比，SCAP/Alg 在 2908 cm^{-1} 的峰变宽，这可能是由于分子间氢键相互作用增强所致。与 SCAP/Alg 相比，SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 在 1418 cm^{-1} 的峰发生了蓝移，可能是由于 Alg 中羧酸根(-COO^{-})与 Ca^{2+}形成离子键[20]。在 3267 cm^{-1} 的峰发生轻微蓝移，可能是由于 Alg 的-COO^{-}与 Ca^{2+}发生离子配位作用，削弱了分子内和分子间的氢键的形成[21]。实验结果表明，SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶中可能存在离子键与氢键相互作用力。

为了进一步说明水凝胶中是否存在离子键，测定了 SCAP、Alg、SCAP/Alg 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 的 Zeta 电位。SCAP 的 Zeta 电位为−19.69 mV(图 3B)，表明其为酸性多糖。Alg 因含羧基也表现出负电位(−44.83 mV)。SCAP/Alg 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 的 Zeta 电位分别为−21.34 和−10.65 mV。与 SCAP/Alg 相比，SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 的 Zeta 电位的绝对值降低，可能是由于-COO^{-}与 Ca^{2+}形成离子键，中和了部分负电荷[22]。

为了进一步验证 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶体系中是否存在氢键和疏水相互作用力，将不同的解离试剂(尿素和 SDS)添加到水凝胶中[11]。随着尿素浓度的增加(图 3C)，复合水凝胶从凝胶变为半凝胶状

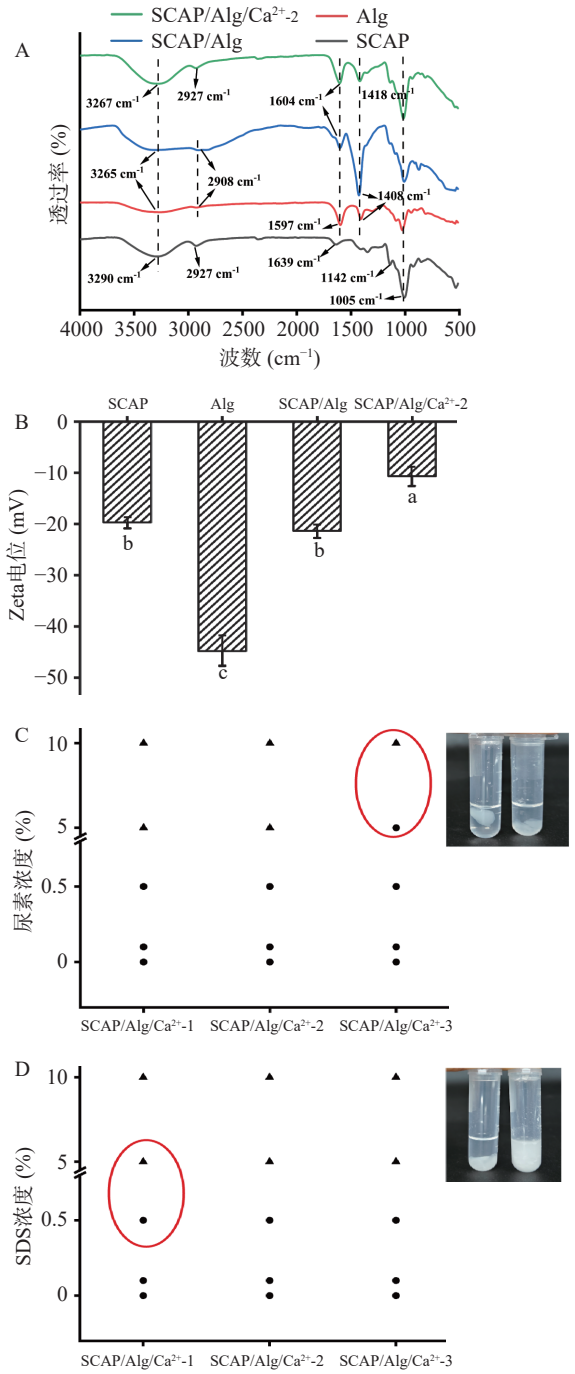


图 3　SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶成胶机制图

Fig.3　Gelation mechanism of Alg and SCAP/Alg/Ca^{2+} composite hydrogels

注：A：FTIR；B：Zeta 电位图；C：尿素的凝胶状态图；D：SDS 的凝胶状态图；C 和 D 图中圆形代表处于凝胶状态，三角形代表处于半凝胶状态；不同小写字母代表样品间 Zeta 电位差异显著（P<0.05）。

态。这可能是由于尿素会竞争性地与羟基和羧基基团形成新的氢键，打破水凝胶中原有的氢键，导致凝胶的三维网络结构瓦解。因此，SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶中可能存在氢键相互作用力。SDS 具有两亲性，可以破坏凝胶结构中的疏水交联点，导致三维空间结构崩溃[23]。在 SDS 浓度为 5% 时，SCAP/Alg/Ca^{2+}-1、SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}-3 均变为半凝胶状态（图 3D），表明 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶中可能存在疏水相互作用力。因此，推测离子键、氢键和疏水相互作用可能是 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶形成的决定性因素。

图 4 展示了 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶形成过程示意图。首先，SCAP 在 NaOH 溶液中变为结构松散的聚集体[24]。随后加入 Alg，由于 SCAP 和 Alg 均含有羟基，且 Alg 还具有羧基，两者之间会通过氢键结合；同时，多糖聚集体间会形成疏水区域，从而诱导疏水相互作用力的形成[11]。将 SCAP/Alg 注射至 1% $CaCl_2$ 溶液后，Alg 的羧基去质子化与 Ca^{2+} 形成离子键，表现为“蛋盒”结构[25]。最后，由于离子键、氢键和疏水相互作用力的存在形成了多孔的三维网络结构。随着 SCAP 浓度增加，体系中羟基的数量相应增加，水凝胶会形成更多的交联点，从而形成更加致密的凝胶网络结构。

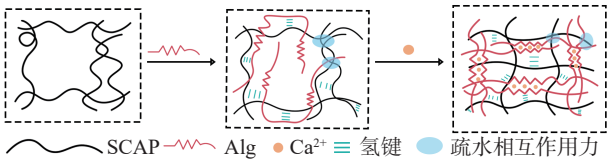


图 4　SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶形成示意图

Fig.4　Schematic illustration of SCAP/Alg/Ca^{2+} composite hydrogel formation

2.4　SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶持水力

SCAP/Alg/Ca^{2+}-1、SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 和SCAP/Alg/Ca^{2+}-3 的持水力分别为 75.09%、85.80% 和 87.32%（图 5）。随着 SCAP 浓度的增加，复合水凝胶持水力显著增强（P<0.05）。一方面，这可能是由于 SCAP 浓度的增加，水凝胶交联度增加，形成更致密的网络结构，可以更好地锁住水分[12]；另一方面，SCAP 含有大量的亲水基团（-OH、-COOH），可通过氢键作用结合水分子，提高复合水凝胶持水力[26]。

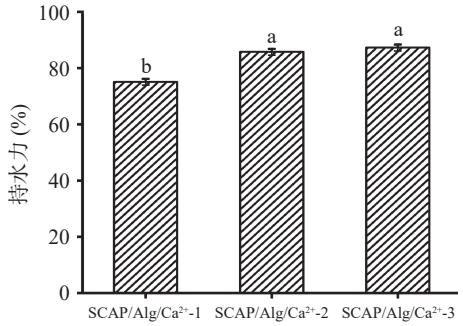


图 5　SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶持水力

Fig.5　Water holding capacity of SCAP/Alg/Ca^{2+} composite hydrogels

注：不同小写字母代表样品间持水力差异显著（P<0.05）。

2.5　SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶溶胀性

图 6A 为湿 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶的溶胀情况。在酸性条件下，SCAP/Alg/Ca^{2+}-1、SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}-3 的溶胀率分别为 0.84%、

1.95% 和 3.08%; 而在碱性条件下, 溶胀率分别为 9.58%、23.58% 和 45.56%。冻干的 SCAP/Alg/Ca^{2+} 复合水凝胶溶胀性如图 6B 所示。在 pH 为 1.2 和 7.4 时, SCAP/Alg/Ca^{2+}-3 表现出最高的溶胀率, 分别为 1677.55% 和 2479.82%。碱性条件 SCAP/Alg/Ca^{2+}-1、SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}-3 的溶胀率分别是酸性条件下的 1.85 倍、1.74 倍和 1.48 倍。

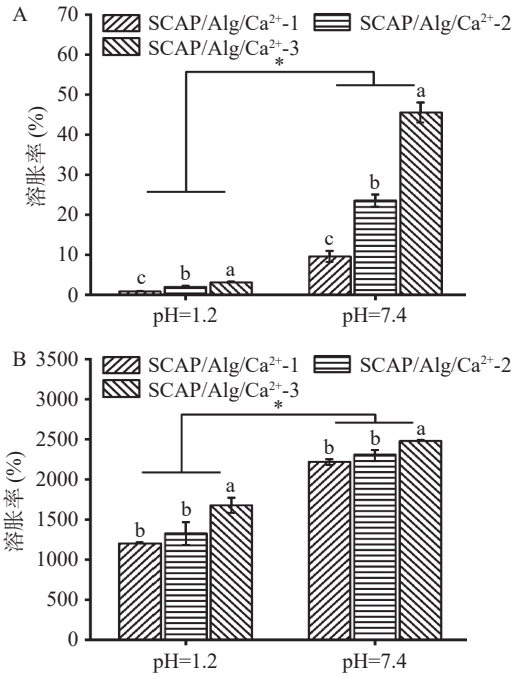


图 6 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶溶胀性

Fig.6 Swelling properties of SCAP/Alg/Ca^{2+} composite hydrogels

注: A: 湿水凝胶溶胀率; B: 冻干水凝胶溶胀率; 不同小写字母代表不同 SCAP 添加量样品在相同 pH 条件下溶胀率差异显著(P<0.05); *代表样品在不同 pH 条件下溶胀率差异显著(P<0.05)。

实验表明, 随着 SCAP 浓度的增加, SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶的溶胀性显著增强(P<0.05)。这一趋势与 Chu 等[3] 和 Cai 等[27] 结果一致。此外, SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶碱性条件的溶胀性显著高于酸性条件(P<0.05)。这是由于水凝胶体系中存在羧基, 其在酸性条件下质子化, 导致凝胶结构收缩; 而在碱性条件下电离产生静电排斥, 导致凝胶结构膨胀[13]。因此, SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶具有 pH 溶胀响应性。

2.6 Alg 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶热稳定性

如图 7A 所示, 随着温度升高, SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶质量呈下降趋势。最终在 600 ℃ 时, SCAP/Alg/Ca^{2+}-1、SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}-3 残余质量分别为 66.24%、60.28% 和 51.82%, 残留物可能是由无机盐和碳组成的[20]。SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶首次质量损失发生在 88~90 ℃ (图 7B), 这可能是由于水凝胶中游离水的蒸发所致[14]。SCAP/Alg/Ca^{2+}-1、SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}-3 的第二次质量损失分别在 270、250 和 240 ℃。这种现象可能是由于 SCAP 和 Alg 的分解和解聚[14]。400 ℃ 附近的质量损失则可能与热解产物进一步分解有关[28]。因此, SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶具有较好的热稳定性。

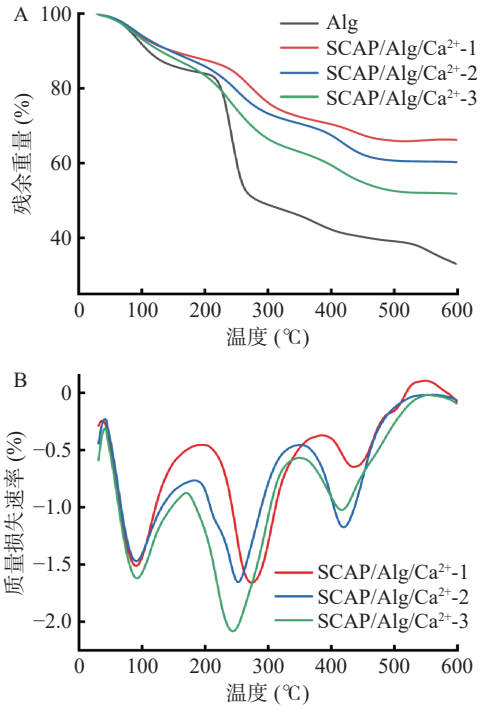


图 7 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶热稳定性

Fig.7 Thermal stability of SCAP/Alg/Ca^{2+} composite hydrogels

注: A: 热失重曲线; B: 热失重速率曲线。

2.7 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶流变性

实验结果显示, Alg 与 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶的线性粘弹区应变上限均超过 1%(图 8A)。因此, 选择 1% 应变进行振荡频率扫描实验, 以确保振荡变形期间的结构完整性[6]。G'和 G"分别代表水凝胶的弹性和粘性特性。在 0.1~10 Hz 时, Alg 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶(图 8B 和图 8C)的 G'均大于 G", 说明水凝胶的弹性性能占主导[29]。与 Alg 相比, 添加 SCAP 和 Ca^{2+}的水凝胶表现出更强的流变性能。在 10 Hz 时, Alg、SCAP/Alg/Ca^{2+}-1、SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}-3 的 G'分别为 455.33、11868.36、14717.18 和 17768.56 Pa。复合水凝胶的流变性随 SCAP 浓度增加而增强, 这可能是由于高浓度的 SCAP 能够强化内部网络结构[15] 并增加其抵抗形变的能力[30]。与文献 [11] 报道中碱溶性茯苓多糖水凝胶相比, 本研究中水凝胶具有更优异的流变性。

如图 8D 所示, Alg 在施加应变后其松弛模量由 3.28 Pa 迅速降低至 0.83 Pa, 而 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶在 0~200 s 内松弛模量由 112.27 Pa 降低至 48.38 Pa, 这可能是由于 SCAP 和 Ca^{2+}的引入增强了其凝胶网络结构, 该结果与动态流变实验一致。此外, 随着 SCAP 的浓度增加, SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶的松弛模量由 26.50 Pa 增加到 48.37 Pa (200 s 时), 呈现明显上升趋势。

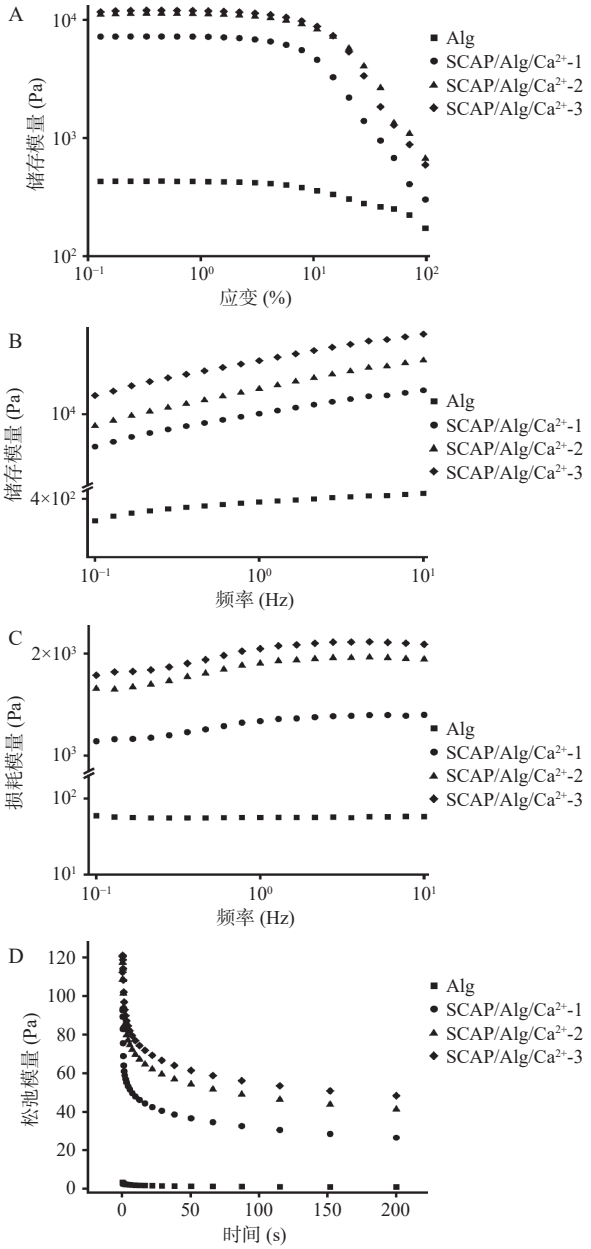


图 8　Alg 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶流变性图

Fig.8　Rheological properties of Alg and SCAP/Alg/Ca^{2+} composite hydrogels

注：A：G'随应变变化曲线；B：G'随频率变化曲线；C：G"随频率变化曲线；D：松弛模量随时间变化曲线。

2.8　SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶 pH 响应性

SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶在人工胃液中消化 2 h 后，复合水凝胶结构保持完整，未见明显变化，且人工胃液始终保持澄清状态（图 9），这种结构稳定性具有保护负载活性物质免受胃液影响的潜能。然而，将复合水凝胶转移至肠液消化 2 h 后，凝胶结构发生明显降解，同时人工肠液呈现浑浊现象，且随着制备内径（0.6~2.0 mm）的增加更为明显。该现象主要源于凝胶体系中富含 pH 响应基团（-COOH）[8]，表明复合水凝胶在胃肠道环境中具有 pH 响应性。因此，SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶可作为在胃肠道条件下响应性递送活性物质的载体，在食品工业中具有广阔的应用前景。

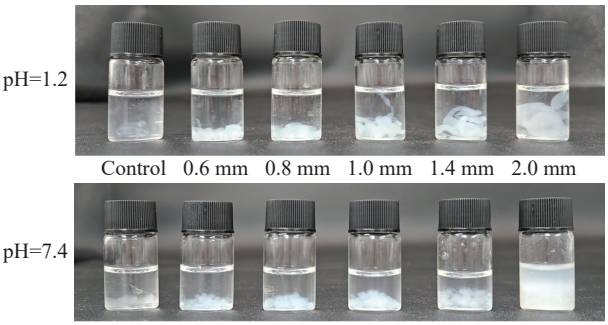


图 9　SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶 pH 响应性

Fig.9　pH responsiveness of SCAP/Alg/Ca^{2+} composite hydrogels

2.9　SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶体外抗氧化性

Alg、SCAP/Alg/Ca^{2+}-1、SCAP/Alg/Ca^{2+}-2 和SCAP/Alg/Ca^{2+}-3 的 DPPH 自由基清除率分别为 6.95%、22.26%、22.65% 和 26.65%（图 10A）。Alg 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶都表现出对 $ABTS^{+}$自由基清除作用，其清除率都超过 90%，其中 SCAP/Alg/Ca^{2+}-3 的 $ABTS^{+}$清除率为 99.85%（图 10B）。这可能是由于 SCAP、Alg 与 Ca^{2+}交联网络三者间显著的协同增效作用，从而实现了近乎完全的自由基捕获效率。如图 10C 所示，随着 SCAP 浓度的增加，SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶的·OH 的清除能力略有增强但均无显著

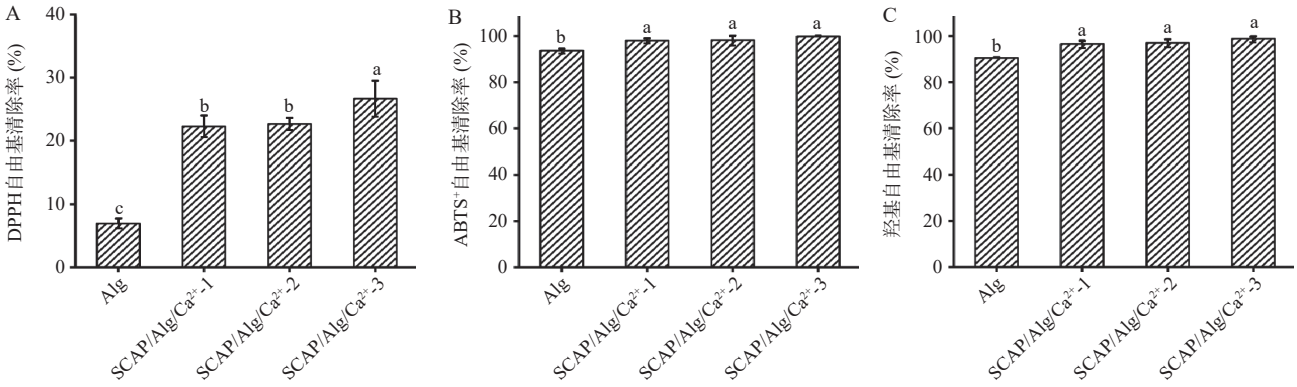


图 10　Alg 和 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶抗氧化性图

Fig.10　Antioxidant activities of Alg and SCAP/Alg/Ca^{2+} composite hydrogels

注：不同小写字母代表样品间抗氧化性差异显著（P<0.05）。

性差异，SCAP 的浓度为 3% 时达到最高(98.88%)。

实验表明，Alg 具有一定的抗氧化性，SCAP 和 Ca^{2+}增强了复合水凝胶的抗氧化能力[30]。这可能是由于 SCAP 的羟基可作为氢供体，从而阻碍自由基链式反应[31]。因此，SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶具有良好的抗氧化能力，为活性物质提供了理想的载体环境[32]。

3 结论

本文探究了 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶成胶机制以及不同 SCAP 添加量对复合水凝胶的凝胶特性与抗氧化活性的影响。研究发现，Alg 中引入的 SCAP 和 Ca^{2+}有效改善了 SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶的外观和微观形貌，该复合水凝胶可能通过离子键、氢键和疏水相互作用力等作用力形成凝胶三维空间网络结构。随着 SCAP 浓度的增加，SCAP/Alg/Ca^{2+}复合水凝胶的持水力、溶胀性、流变性和体外抗氧化性显著提升并表现出明显的 pH 响应行为。当前 Alg 复合水凝胶体系主要聚焦于机械性能的改善，功能相对单一。本研究通过 Ca^{2+}诱导 Alg 与 SCAP 复配，成功构建了兼具增强机械性能与优异抗氧化活性的复合水凝胶体系，为开发新型生物医学载体提供了新思路。然而，本研究对水凝胶的负载与控制释放性能及其在体内的实际效果尚未深入探讨，后续研究应着重考察其活性物质负载与控释行为，以推动该材料的实际应用转化。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] NIE Jingyi, PEI Boying, WANG Zhengke, et al. Construction of ordered structure in polysaccharide hydrogel: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 205: 225−235.

[2] YANG Peijing, SONG Qinghua, ZHANG Lujie, et al. Dual cross-linking mechanism of sodium alginate composite hydrogel for adhesive microneedle patch preparation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 700: 134777.

[3] CHU Lulu, DENG Youjin, ZHANG Min, et al. The characteristics of sodium alginate-*Tremella* polysaccharide assembled hydrogel induced by calcium ion and its protective effect on *Lactobacillus* rhamnosus[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 160: 110732.

[4] YANG Yuhua, WANG Jiarong, WANG Xuemei, et al. Effect of deproteinization of polysaccharides from *Auricularia auricula* judae on the gel properties of sodium alginate[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2025, 19(3): 1707−1723.

[5] FAN Yilin, HONG Ran, SUN Xiaoli, et al. Gastric acid-responsive deformable sodium alginate/*Bletilla striata* polysaccharide *in situ* gel for the protection and treatment of alcohol-induced peptic ulcers[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 258: 128815.

[6] MENG Qi, WANG Qiong, CUI Jiahao, et al. Utilization of mycelial polysaccharide from *Schizophyllum commune* for the formation of highly stable o/w emulsion[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 157: 110468.

[7] LI Chen, ZHANG Qi, YIN Chaomin, et al. *γ*-Irradiation effects on the physicochemical properties and biological activities of *Schizophyllum commune* polysaccharides[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2024, 221: 111734.

[8] SAETANG N, RAMARAJ R, UNPAPROM Y. Optimization of ethanol precipitation of schizophyllan from *Schizophyllum commune* by applied statistical modelling[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2024, 14(2): 2707−2719.

[9] LI Wenjun, QI Qi, YANG Yuhong, et al. Regulated release of anthocyanins via gelatin/pectin composite gels in simulated digestion[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 166: 111390.

[10] CHEN Zheya, YIN Chaomin, FAN Xiuzhi, et al. Characterization of physicochemical and biological properties of *Schizophyllum commune* polysaccharide extracted with different methods[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 156: 1425−1434.

[11] LI Wan, FANG Kexin, YUAN Hao, et al. Acid-induced *Poria cocos* alkali-soluble polysaccharide hydrogel: Gelation behaviour, characteristics, and potential application in drug delivery[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 242: 124383.

[12] JIN Guoguo, ZHANG Man, WANG Xinran, et al. Characteristics of exopolysaccharides - egg white protein composite gel and its application in low - fat sausage[J]. Food Chemistry: X, 2025, 26: 102290.

[13] WANG Yuxin, YANG Xiaoyu, LI Liang. Formation of pH-responsive hydrogel beads and their gel properties: Soybean protein nanofibers and sodium alginate[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 329: 121748.

[14] EL-SAYED N S, HASHEM A H, KHATTAB T A, et al. New antibacterial hydrogels based on sodium alginate[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 248: 125872.

[15] HUANG Siyuan, HUANG Weijuan, GU Qiantong, et al. Thermally reversible *Mesona* chinensis polysaccharide hydrogel[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 134: 108087.

[16] DUAN Cuicui, HU Shunan, WANG Ran, et al. An emulsion gel made by waxy maize starch hydrogel incorporated with tea polyphenols/exopolysaccharides: Structure and stability properties, antioxidant and delivery function[J]. Food Bioscience, 2025, 68: 106533.

[17] YAN Shizhang, WANG Qi, LI Yang, et al. Gallic acid-functionalized soy protein-based multiple cross-linked hydrogel: Mechanism analysis, physicochemical properties, and digestive characteristics[J]. Food Chemistry, 2024, 433: 137290.

[18] KOWALSKI G, WITCZAK M, KUTERASIŃSKI Ł. Structure effects on swelling properties of hydrogels based on sodium alginate and acrylic polymers[J]. Molecules, 2024, 29(9): 1937.

[19] LU Deli, LIU Chen, ZHU Fengtian, et al. Fabrication and performance of novel multifunctional sodium alginate/polyvinylpyrrolidone hydrogels[J]. Chemosphere, 2024, 348: 140758.

[20] WANG Chao, FENG Xuezhen, SHANG Shibin, et al. Lignin/sodium alginate hydrogel for efficient removal of methylene blue[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 237: 124200.

[21] LI Z J, SREBNIK S, ROJAS O J. Revisiting cation complexation and hydrogen bonding of single-chain polyguluronate alginate[J]. Biomacromolecules, 2021, 22(9): 4027−4036.

[22] YANG Lina, WU Xinghui, LUO Mingshuo, et al. Na^{+}/Ca^{2+}

induced the migration of soy hull polysaccharides in the mucus layer *in vitro*[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 199: 331−340.

[23] MIHAJLOVIC M, WYSS H M, SIJBESMA R P. Effects of surfactant and urea on dynamics and viscoelastic properties of hydrophobically assembled supramolecular hydrogel[J]. Macromolecules, 2018, 51(13): 4813−4820.

[24] YAN Jingkun, CAI Wudan, WANG Chun, et al. Macromolecular behavior, structural characteristics and rheological properties of alkali-neutralization curdlan at different concentrations[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 105: 105785.

[25] CAO Lianqi, LU Wei, MATA A, et al. Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 242: 116389.

[26] YUAN Y, ZHANG Q, LIN S, et al. Water: The soul of hydrogels[J]. Progress in Materials Science, 2025, 148: 101378.

[27] CAI Zheng, ZHOU Wei, CHEN Wenjing, et al. Preparation and properties of cationic starch-carrageenan-sodium alginate hydrogels with pH and temperature sensitivity[J]. Food Chemistry, 2024, 459: 140272.

[28] ZHANG Linyu, SHEN Bihua, ZHENG Chenmin, et al. Chitosan/oxidized sodium alginate/Ca^{2+} hydrogels: Synthesis, characterization and adsorption properties[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 156: 110368.

[29] 宋苗苗, 王军辉. 乳液浓度对豆腐柴果胶/乳清浓缩蛋白冷固型乳液填充凝胶理化性质的影响[J]. 食品工业科技, 2025, 46(10): 84−92. [SONG Miaomiao, WANG Junhui. Effects of emulsion concentration on physicochemical properties of AOP/WPC cold set emulsion filled hydrogels[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(10): 84−92.]

[30] WU Xiaoyu, WANG Yulai, LIU Xinglong, et al. Carboxymethyl chitosan and sodium alginate oxide pH-sensitive dual-release hydrogel for diabetes wound healing: The combination of astilbin liposomes and diclofenac sodium[J]. Carbohydrate Polymers, 2025, 349: 122960.

[31] WEI Linli, LI Jinsong, QIN Xiaoli, et al. Enhancing the antioxidant properties and compatibility of protein/sodium alginate film by incorporating *Zanthoxylum bungeanum* essential oil Pickering emulsion[J]. Food Chemistry, 2024, 445: 138771.

[32] LI Ziao, JIANG Longwei, LIU Tiantian, et al. Fabrication of pH-responsive chitosan-based hydrogel beads via electrostatic layer-by-layer assembly for visual monitoring of pork freshness[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 166: 111356.