袁玉芹, 迟涵蔚, 梁淑蕾, 等. 海藻酸钠-蛋清凝胶珠的结构表征及其对 Fe^{3+}的装载性能探究 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(11): 185−195. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025120146

YUAN Yuqin, CHI Hanwei, LIANG Shulei, et al. Structural Characterization of Sodium Alginate-Albumen Gel Beads and Their Fe^{3+} Loading Performance[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(11): 185−195. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025120146

·研究与探讨·

海藻酸钠-蛋清凝胶珠的结构表征及其对 Fe^{3+}的装载性能探究

袁玉芹[1], 迟涵蔚[2], 梁淑蕾[1], 李玲玉[1], 宫建泉[3], 张　斌[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, 山东泰安 271018;
2.北京中医药大学中医学院, 北京 100029;
3.烟台百脉山生物科技有限公司, 山东烟台 265200）

摘　要: 为构建新型矿物质元素递送载体，本文以海藻酸钠和蛋清为原料制备了海藻酸钠-蛋清复合凝胶珠（SA-A），并进一步合成了载铁型复合凝胶珠（SA-A-Fe），通过结构表征评估其理化性能及载铁能力。结果表明，海藻酸钠和蛋清之间主要通过非共价作用结合，SA-A 凝胶珠的粘弹性和热稳定性优于海藻酸钠凝胶珠（SA），装载铁后的凝胶珠粘弹性和热稳定性得到进一步加强。SA-A 凝胶珠对 Fe^{3+}的吸附更符合拟二阶动力学模型，表明化学吸附可视为 Fe^{3+}吸附的主要机制。颗粒内扩散模型的第（Ⅰ）吸附阶段中 Fe^{3+}从水中快速扩散至凝胶珠外表面，是 Fe^{3+}在凝胶珠吸附动力学中的限速步骤，随后逐渐发生颗粒内扩散最终达到平衡。整个过程主要发生在凝胶珠的非均质表面并显示多层吸附特征。体外模拟释放结果表明 SA-A 作为壁材可以延缓 Fe^{3+}在胃液中过早释放，同时在模拟肠消化过程中释放显著增加，证明 SA-A-Fe 凝胶珠具有独特的缓释特性与良好的稳定性。本研究证实 SA-A 凝胶珠具有良好的结构稳定性与 Fe^{3+}负载能力，并能在模拟胃肠液环境中实现铁离子的控释释放，有望作为新型补铁剂载体，为新型补铁剂的开发利用提供参考。

关键词: 海藻酸钠, 蛋清, 凝胶珠, 结构表征, 铁离子, 吸附动力学
中图分类号: TS201.7　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)11−0185−11
DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025120146
本文网刊:

Structural Characterization of Sodium Alginate-Albumen Gel Beads and Their Fe^{3+} Loading Performance

YUAN Yuqin[1], CHI Hanwei[2], LIANG Shulei[1], LI Lingyu[1], GONG Jianquan[3], ZHANG Bin[1], ZHENG Zhenjia[1,*]

（1.College of Food Science and Engineering, Key Laboratory of Food Nutrition and Health in Universities of Shandong, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China;
2.School of Traditional Chinese Medicine, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China;
3.Yantai Baimaishan Biotechnology Co., Ltd., Yantai 265200, China）

Abstract: To develop a novel carrier for mineral delivery, sodium alginate-albumen composite gel beads (SA-A) were prepared using sodium alginate and albumen as substrates, and further iron-loaded composite gel beads (SA-A-Fe) were synthesized. The physicochemical properties and Fe^{3+} loading capacity of the beads were evaluated through structural characterization. Results revealed that the binding between sodium alginate and albumen was governed by non-covalent interaction. Compared to pure sodium alginate beads (SA), the SA-A beads exhibited markedly enhanced viscoelasticity and ther-

收稿日期: 2025−12−11
基金项目: 山东省科技型中小企业创新能力提升工程（2025TSGCCZZB0452）。
作者简介: 袁玉芹（2001−）, 女, 硕士研究生, 研究方向: 果蔬加工, E-mail: 19963008917@163.com。
*** 通信作者:** 郑振佳（1985−）, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 果蔬加工, E-mail: zhengzhenjia@sdau.edu.cn。

mal stability, with both viscoelastic and thermal properties further improved upon Fe^{3+} loading. The adsorption of Fe^{3+} was more in line with the pseudo-second-order kinetic model, indicating that chemisorption could be considered as the dominant mechanisms of Fe^{3+} adsorption. In the first adsorption stage of the intraparticle diffusion model, the rapid diffusion of Fe^{3+} from the aqueous phase to the bead surface was identified as the rate-limiting step, followed by gradual intra-particle diffusion until equilibrium was attained. The adsorption process was characterized by heterogeneous surface sites and multilayer adsorption behavior. *In vitro* release studies demonstrated that the SA-A bead, as a wall material, effectively delayed premature Fe^{3+} release in simulated gastric fluid while promoting sustained release under simulated intestinal conditions, demonstrating that the SA-A-Fe gel beads possess unique sustained-release characteristics and good stability. Collectively, these findings demonstrate that SA-A beads possess excellent structural integrity and high Fe^{3+} loading efficiency, with controlled iron ion release under simulated gastric and intestinal fluid conditions, highlighting their promise as an effective carrier for iron delivery. This work provides a scientific foundation for the rational design and application of novel iron supplements.

Key words: sodium alginate; albumen; gel beads; structural characteristics; iron ion; adsorption kinetics

缺铁性贫血是全球范围内普遍存在的营养缺乏症，膳食补铁是其主要干预手段。但传统补铁剂存在不易储存、胃肠道刺激明显等问题[1]。近年来，以大分子物质（如多糖、蛋白质等）与铁离子形成螯合物的新型补铁剂成为研究热点[2]，这类新型补铁剂可以减少胃肠道刺激，还能通过缓释提高铁的吸收利用率[3]，具有广阔的应用前景。

海藻酸盐是一种从藻类中提取的天然阴离子多糖，能通过与二价或三价阳离子（如 Ca^{2+}、Cu^{2+}和 Fe^{3+}）交联形成具有三维交联结构的水凝胶[4−5]。由于海藻酸盐水凝胶具有易储存、生物安全性高、能够促进活性物质靶向递送等优势[6−7]，在食品和医药等领域中广泛应用。目前借助海藻酸钠水凝胶包封已实现对目标物质的肠道靶向递送[8]，提高了功能成分的稳定性和包封效率[9−11]。然而单独使用海藻酸钠制备的水凝胶珠存在机械强度不足、网络结构疏松等缺陷，包埋过程中活性物质易泄漏、包埋效率偏低，限制了其应用效果[12−13]。

海藻酸盐体系中引入多糖[14−15]或蛋白质[16]等可有效增强凝胶网络结构，提升其功能特性，减少活性成分的泄漏并显著提高包封效率。其中，卵清蛋白因其独特的亲和力，可以通过氢键、疏水相互作用等非共价键自发结合活性成分，适合作为稳定和传递功能性成分的重要载体[16]，由卵清蛋白与海藻酸钠制备的姜黄素纳米复合物可有效提高姜黄素的生物利用度与稳定性[17]。蛋清作为卵清蛋白的天然来源，不仅具有卵清蛋白的功能特性，还具有更好的食用安全性、加工适应性和经济性。加热可以诱导蛋清中的卵清蛋白变性和聚集，形成致密的空间凝胶网络结构，有效保留蛋白空间凝胶网络中的水分或功能性成分[18]，有望与海藻酸盐的凝胶网络互补，形成结构更致密、性能更优异的复合凝胶体系。

本文将全蛋清引入海藻酸钠凝胶体系，成功构建了兼具结构强化与活性成分装载性能的海藻酸钠-蛋清凝胶珠（SA-A），并以此为载体通过结构表征和吸附动力学分析探究了对 Fe^{3+}的负载性能，考察了凝胶珠中 Fe^{3+}在模拟胃肠环境中的释放情况，为开发安全、高效、新型补铁剂提供了新的材料设计与理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

鲜鸡蛋　购于泰安大润发超市；海藻酸钠、乳酸钙　食品级，青岛明月海藻集团有限公司；硫酸铁、邻菲啰啉　分析纯，天津市凯通化学试剂有限公司；硫酸亚铁铵　分析纯，上海广诺化学科技有限公司；抗坏血酸　分析纯，上海华蓝化学科技有限公司；R28616 人工胃液、R22156 人工小肠液　上海源叶生物科技有限公司；氢氧化钠　分析纯，天津市致远化学试剂有限公司。

LLS PLUS-B196 型蠕动泵　卡川尔流体科技（上海）有限公司；SAHJ-A6 型磁力搅拌水浴锅　常州市亿能试验仪器厂；SCIENTZ-12N 真空冷冻干燥机　宁波新芝生物科技股份有限公司；TA.XTC 型物性分析仪　上海保圣实业发展有限公司；7000S X-射线衍射仪　日本岛津公司；Nicolet iS20 傅里叶变换红外光谱仪　美国 Thermo Fisher 科技公司；D-09123 热重分析仪、S210 pH 计　梅特勒托利多国际有限公司；SUPRATM 55 扫描电子显微镜　德国蔡司公司；MCR102 模块化智能流变仪　奥地利安东帕公司；EPOCH2 单功能酶标仪　安捷伦科技公司。

1.2 实验方法

1.2.1 海藻酸钠-蛋清凝胶珠制备　分别取超纯水 75 mL、海藻酸钠 1.8 g，50 ℃ 搅拌至海藻酸钠溶解，冷却，然后缓慢加入 125 mL 蛋清，搅拌均匀，超声排除气泡。用蠕动泵将混合溶液滴入 5%（w/v）的乳酸钙溶液中，静置固化 30 min 得凝胶珠，纯水洗涤 1~2 次，置于纯水中密封存放。将制备好的凝胶珠于 80 ℃ 水浴加热 20 min 至蛋白质变性，凝胶珠外观呈白色不透明状，得到海藻酸钠-蛋清凝胶珠（SA-A）。同样方法，以不含蛋清的纯海藻酸钠凝胶珠（SA）为对照。将凝胶珠于−80 ℃、10 Pa 条件下冷冻干燥 24 h，获得干燥凝胶珠。

1.2.2 海藻酸钠-蛋清-铁凝胶珠的构建　准确称取

15.0 g SA-A 凝胶珠与 1%(w/v)硫酸铁溶液混合，置于摇床中以 150 r/min 振荡 60 min 后将凝胶珠捞出，得到海藻酸钠-蛋清-铁凝胶珠(SA-A-Fe)，保留剩余硫酸铁溶液用于凝胶珠装载量和装载率测定。

1.2.3　SA-A-Fe 凝胶珠装载量和装载率的测定　根据邻菲罗啉比色法对残余硫酸铁溶液中铁含量进行测定[19]。

用 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ 配制浓度分别为 0%(w/v)、0.25%(w/v)、0.50%(w/v)、0.75%(w/v)、1.00%(w/v)、1.25%(w/v)、1.50%(w/v)的 Fe^{2+} 溶液，稀释 100 倍后冷藏备用。

分别取 1 mL Fe^{2+} 稀释溶液，加入 4 mL 0.2%(w/v)抗坏血酸溶液和 4 mL 0.1%(w/v)邻菲罗啉溶液，摇匀避光静置 20 min，于 510 nm 测溶液的吸光度值，以蒸馏水加试剂溶液为空白，抗坏血酸和邻菲罗啉溶液均现配现用并全程避光保存。以 Fe^{2+} 浓度为横坐标，吸光度值为纵坐标作标准曲线。得硫酸亚铁铵标准曲线回归方程为 y=0.0618x−0.0136，R^2=0.9993。

凝胶珠载铁量和载铁率的测定：取待测溶液稀释 100 倍，取稀释后待测溶液 1 mL，加入 4 mL 0.2%(w/v)抗坏血酸溶液，4 mL 0.1%(w/v)邻菲罗啉溶液，混匀静置 20 min，在 510 nm 测溶液的吸光度值。使用以下公式计算铁装载量和装载率[20]。

装载量计算公式：

$$A=\frac{(a-b)\times V}{m}$$

装载率计算公式：

$$B=\frac{a-b}{a}\times 100$$

式中：a 表示载铁前硫酸铁溶液中 Fe^{3+} 浓度，mg/mL；b 表示剩余硫酸铁溶液中 Fe^{3+} 浓度，mg/mL；m 表示鲜凝胶珠用量，g；V 表示溶液体积，mL；A 表示鲜凝胶珠装载量，mg/g；B 表示鲜凝胶珠装载率，%。

1.2.4　SA-A-Fe 凝胶珠装载铁的影响因素探究　准确称取 15 g 的凝胶珠，分别添加到浓度为 0.5%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%、5.0%(w/v)的硫酸铁溶液中于 25 ℃、150 r/min 下振荡 60 min。吸附平衡后，参照 1.2.3 的方法测定凝胶珠载铁量和载铁率。以相同操作步骤，配制浓度为 1.0%(w/v)的硫酸铁溶液，分别探究振荡时间(30、60、90、120、150、180 min)和凝胶珠用量(5、10、15、20、30、40、50、60 g)对凝胶珠载铁的影响。实验重复三次。

1.2.5　SA-A-Fe 凝胶珠的结构表征

1.2.5.1　凝胶珠的宏观形态分析　用数码相机对凝胶珠样品进行拍摄，观察冷冻干燥前后 SA-A 和 SA-A-Fe 的宏观形态。

1.2.5.2　扫描电子显微镜分析　利用扫描电子显微镜观察干燥后凝胶珠的表面和剖面形貌。取干燥凝胶珠样品固定在粘板上做喷金处理，在 5.0 kV 电压下放大观察样品结构[21]。

1.2.5.3　流变学性能分析　使用配有直径 40 mm、无倾斜角平板的流变仪在 0.1~100 rad/s 的范围内进行频率扫描，固定应变为 0.1%，样品测定的间隙均为 1 mm[22]。

1.2.5.4　X-射线衍射分析　采用 X-射线衍射仪对干燥凝胶珠样品进行分析[23]。扫描速度为 4(°)/min，扫描角度(2θ)的扫描范围为 5°~80°。

1.2.5.5　傅里叶变换红外光谱分析　通过红外光谱仪对干燥凝胶珠样品进行分析[24]。样品研磨后平铺于样品槽，室温下扫描范围 4000~500 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}，扫描次数 64 次。

1.2.5.6　热重分析　采用热重分析仪对干燥凝胶珠样品进行热重分析[25]。在 20 mL/min 的氮气流速、10 ℃/min 的升温速率条件下，温度从 30 ℃ 到 600 ℃ 对样品进行程序升温测试。

1.2.6　SA-A-Fe 凝胶珠装载过程的动力学分析

1.2.6.1　吸附动力学模型　在动力学实验中，Fe^{3+} 初始浓度为 1%(w/v)，凝胶珠的用量为 15 g，在 0~180 min 内连续测定 Fe^{3+} 浓度随时间的变化。采用 Lagergren 模型的拟一阶、拟二阶动力学模型进行拟合与分析[26]。

拟一阶动力学模型计算公式：

$$q_t=q_e(1-e^{-k_1t})$$

拟二阶动力学模型计算公式：

$$q_t=(k_2q_e^2t)/(1+k_2q_et)$$

式中：q_t 为时间 t(min)时的装载量，mg/g；q_e 为平衡时的装载量，mg/g；k_1 为拟一阶反应速率常数，min^{-1}；k_2 为拟二阶反应速率常数，$g\cdot(mg\cdot min)^{-1}$。

1.2.6.2　颗粒内扩散模型　在动力学实验中，Fe^{3+} 初始浓度为 1%(w/v)，凝胶珠的用量为 15 g，在 0~180 min 内连续测定 Fe^{3+} 浓度随时间的变化。采用颗粒内扩散模型来分析装载过程中 Fe^{3+} 在凝胶珠内部扩散对装载速率的影响。颗粒内扩散模型计算公式[26]：

$$q_t=K_i\times t^{0.5}+A_i$$

式中：q_t 为时间 t(min)时的装载量，mg/g；K_i 为速率常数，$mg/(g\cdot min^{0.5})$；A_i 为边界层特征常数，mg/g。

1.2.6.3　等温线模型　通过吸附等温线模型可以更好地探索吸附剂和吸附物之间的相互作用。在等温实验中，Fe^{3+} 初始浓度为 0.5%~5%(w/v)，凝胶珠的用量为 15 g，时间 60 min。采用 Freundlich 和 Langmuir 模型对海藻酸钠-蛋清凝胶珠装载 Fe^{3+} 的过程进行拟合分析，其计算公式分别为[27]：

$$Q_e=K_FC_e^{1/n}$$

$$Q_e=\frac{K_L q_{max} C_e}{1+K_L C_e}$$

式中：Q_e表示硫酸铁溶液浓度为C_e(%(w/v))时的装载量，mg/g；K_F表示 Freundlich 模型常数，L/mg；n 表示与装载过程的强度有关的指数；K_L表示 Langmuir 模型的吸附常数，L/mg；q_{max}表示饱和吸附量，mg/g。

1.2.7 SA-A-Fe 凝胶珠体外模拟释放 根据 1.2.2 的方法，结合 1.2.4 探究得到的 SA-A-Fe 凝胶珠最优载铁参数，制备 SA-A-Fe 凝胶珠用于 Fe^{3+}体外释放实验探究。

将 2.0 g SA-A-Fe 凝胶珠与 100 mL 人工胃液混合，在 37 ℃ 下振荡孵育 2 h，在第 30、60、90、120 min 评估凝胶珠中 Fe^{3+}的释放情况[28–29]。具体操作如下，每个时间点从胃液中取 0.5 mL 消化液，用 4.5 mL 蒸馏水稀释 10 倍，按照 1.2.3 的方法测定消化液中含铁量。

人工胃液孵育 2 h 后加入 100 mL 人工小肠液，用 2.0 mol/L 氢氧化钠溶液将消化液中和至 pH7.2，继续在 37 ℃ 下进行消化，在第 30、60、90、120、150、180、210、240 min 探究 Fe^{3+}从 SA-A-Fe 中的释放情况。具体操作如下：每个时间点取 1.0 mL 消化液，直接加入 4 mL 0.2%(w/v)抗坏血酸溶液和 4 mL 0.1%(w/v)邻菲罗啉溶液，参照 1.2.3 的方法测定消化液中含铁量。SA-A-Fe 凝胶珠的铁释放率计算如下：

$$\text{铁释放率}(\%)=\frac{\text{消化液中含铁量}(mg/g)}{\text{SA-A-Fe 凝胶珠中铁装载量}\ (mg/g)}\times 100$$

1.3 数据处理

实验数据以平均值±标准差表示，所有实验重复三次。采用 Microsoft Excel 2010 对实验数据进行处理，SPSS 25 软件进行单因素方差分析(ANOVA)，$P<0.05$ 视为差异具有统计学意义。采用 Origin 2018 软件作图。

2 结果与分析

2.1 海藻酸钠-蛋清-铁凝胶珠装载铁的影响因素

2.1.1 硫酸铁浓度对凝胶珠装载铁的影响 载铁凝胶珠主要用于改善缺铁性贫血，单位质量凝胶珠的铁装载量直接影响了其改善效果，因此需要探究各因素对凝胶珠铁装载量的影响，为避免造成硫酸铁溶液浪费，应同时考察铁装载率。如图 1a 所示，硫酸铁浓度在 0.5%~2%(w/v)时，凝胶珠的铁装载量由 3.06±0.10 mg/g 增至 18.63±0.12 mg/g，对应装载率从 24.05%±0.75% 提高至 32.84%±0.43%。凝胶珠对 Fe^{3+}的装载量呈现显著上升趋势($P<0.05$)，推测原因为当硫酸铁溶液浓度较低时，Fe^{3+}会迅速附着在凝胶珠表面，随着硫酸铁溶液浓度的增加，Fe^{3+}逐渐向凝胶网络内部扩散，从而提升整体负载能力[30]。当硫酸铁浓度为 2%(w/v)时，此时装载量较大为 18.63±0.12 mg/g。当硫酸铁溶液浓度大于 2% 时，装载量仍上升，但装载率呈下降趋势，这一现象可能是由于高浓度 Fe^{3+}在凝胶珠表面迅速交联形成一层致密且机械强度较高的胶体膜，阻碍了 Fe^{3+}进一步向凝胶内部扩散，从而限制了整体装载效率[31]。因此综合考虑装载量与装载率的变化趋势，确定硫酸铁溶液浓度最佳为 2%(w/v)。

2.1.2 时间对凝胶珠装载铁的影响 为了确定海藻酸钠-蛋清凝胶珠装载 Fe^{3+}的平衡时间，考察 30~180 min 内装载时间对 Fe^{3+}装载的影响(图 1b)。结

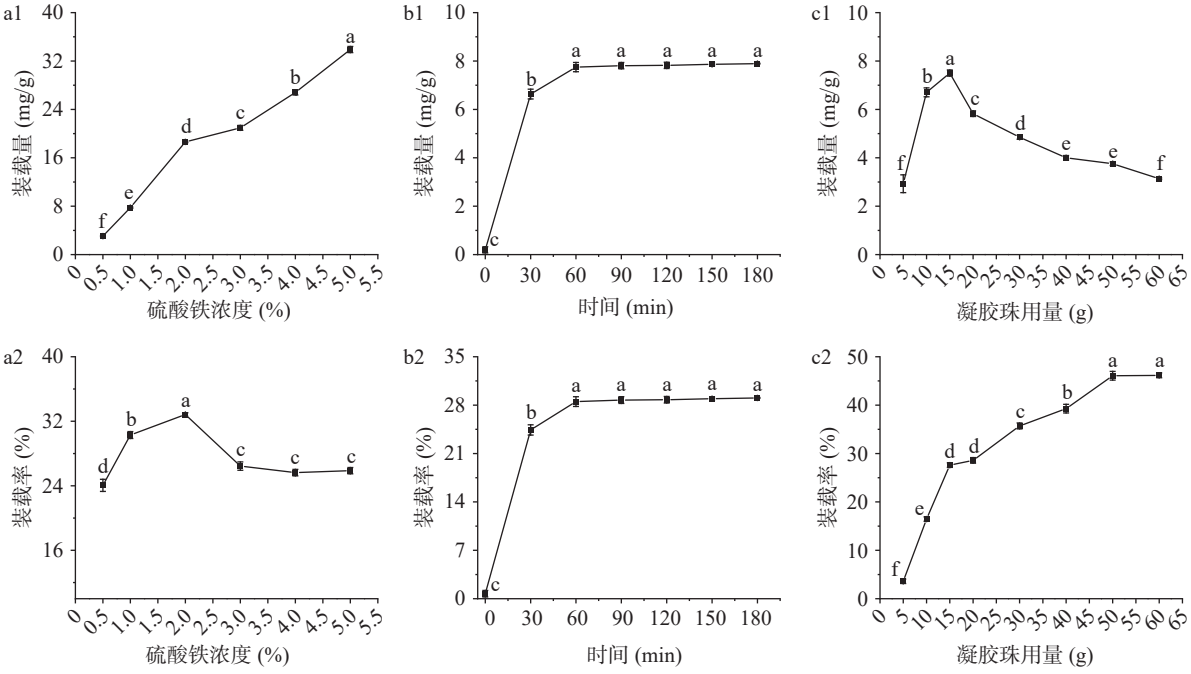


图 1 不同因素对凝胶珠装载量和装载率的影响

Fig.1 Effect of different factors on the loading capacity and loading rate

注：不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

果表明，装载量与装载率随时间的变化趋势高度一致，整体过程可分为三个阶段：0~30 min 第一阶段、30~60 min 第二阶段和 60~180 min 第三阶段。首先，初始 30 min 内 Fe^{3+}的装载快速增加，凝胶珠装载量为 6.63±0.20 mg/g，约占最终装载量的 84.03%，此时装载率为 24.41%±0.75%；其次，30~60 min 时 Fe^{3+}的装载变得缓慢，直到 60 min 后达到平衡，装载量基本保持在 7.8±0.06 mg/g，装载率为 28.8%±0.2%，60~180 min 期间装载量仅增加了 0.14 mg/g。该现象归因于初期 Fe^{3+}主要通过表面快速吸附实现高效负载；随着时间推移，表面位点被占据，离子需克服扩散阻力进入凝胶内部，导致负载速率下降，最终趋于动态平衡[32]。综合考虑负载效率与时间成本，确定 60 min 为 Fe^{3+}的最佳负载时间（装载量为 7.75±0.19 mg/g），在此条件下凝胶珠可实现较高的装载量与装载率。

2.1.3　凝胶珠用量对凝胶珠装载铁的影响　凝胶珠用量对铁装载量和装载率的影响见图 1c。随着凝胶珠用量的增加，装载率逐渐升高直至平稳，而装载量从 2.93±0.37 mg/g 增加至 7.50±0.18 mg/g 后又下降到 3.14±0.03 mg/g，当凝胶珠用量为 15 g 时装载量达到最大，凝胶珠用量继续增加，装载量开始下降，这说明在 Fe^{3+}初始浓度恒定的条件下，增加凝胶珠用量意味着体系中总结合位点数量增多，从而提高了 Fe^{3+}的装载率；但由于单位质量凝胶珠所分配到的 Fe^{3+}减少，导致其单位装载量下降[33]。凝胶珠用量的临界点为 15 g，凝胶珠用量增加时装载率增大但装载量降低，过量的凝胶珠引入了大量未被 Fe^{3+}占据的结合位点，不仅降低了材料利用率，还增加了制备成本，因此确定凝胶珠最佳用量为 15 g。

2.2　凝胶珠的结构表征

2.2.1　凝胶珠的宏观形态　图 2 为凝胶珠的宏观形态图。未加热处理的 SA-A 凝胶珠颗粒呈现圆润的半透明状，具有典型的水凝胶外观。经加热处理，蛋清变性使凝胶珠呈现熟蛋清的白色，表明蛋白质网络结构已成功构建。装载铁的凝胶珠呈现 Fe^{3+}的锈红色，证实 Fe^{3+}吸附于凝胶珠。经冻干处理制备得到 SA-A 凝胶珠和 SA-A-Fe 凝胶珠颗粒，冻干后的 SA-A 凝胶珠外观呈现不透明白色，SA-A-Fe 凝胶珠外观呈橘黄色，颜色变化进一步佐证了铁离子的存在。与未冻干的凝胶珠相比，冻干过程中水分的去除导致凝胶珠发生不同程度的体积收缩和表面皱缩，这是多孔干燥凝胶材料的典型特征，也反映了其三维网络结构在脱水后的塌陷行为[34]。

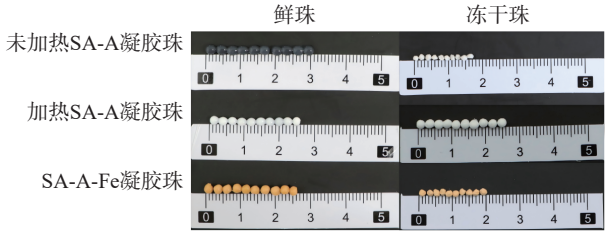


图 2　经不同处理的凝胶珠宏观形态

Fig.2　Macroscopic morphology of gel beads under different treatments

2.2.2　凝胶珠的扫描电子显微镜分析　图 3 为各凝胶珠的表面形貌和内部横截面结构。在较低放大倍数下，所有凝胶珠均呈现球形，表明经 Ca^{2+}交联的海藻酸钠-蛋清成功形成了结构完整的珠体，凝胶珠表面有一定程度的萎缩和褶皱，可能是冷冻干燥过程中水分流失导致的结构塌陷。在较高放大倍数下（500 倍），SA 和 SA-A 的表面有明显的“脉络”状结构，这是多糖链中 Ca^{2+}与羧酸基团之间离子交联的特征[35]。蛋清的加入会减少凝胶珠表面褶皱和突起，表明蛋清已成功融入海藻酸钠网络中并均匀分散，提高了凝胶珠表面的光滑度。内部横截面结构的研究显示，SA 和 SA-A 凝胶珠均具有不规则空腔的层状结构，可能是冷冻干燥过程中的结构收缩和变形[36]。含蛋清的凝胶珠的孔状结构更均匀，其孔隙较小且紧密排列，表明海藻酸钠、蛋清和 Ca^{2+}之间的交联作用增强，体现了蛋清对海藻酸钠结构的修饰作用，形成了致密的凝胶网络。发达的多孔结构也与凝胶系统的水合行为相关。内部空腔改善了海藻酸钠基质中水的渗透和保持能力，从而有助于增强持水性能[37]。与 SA 凝胶珠和 SA-A 凝胶珠相比，虽然 SA-A-Fe 凝胶珠的剖面有裂纹和气孔，但其剖面结构明显更均一致密，推测原因为海藻酸钠中未被 Ca^{2+}交联的部分羧基能够与 Fe^{3+}发生交联反应，增强了凝胶珠内部结构的刚性，从而形成了更致密的凝胶体系[38]。

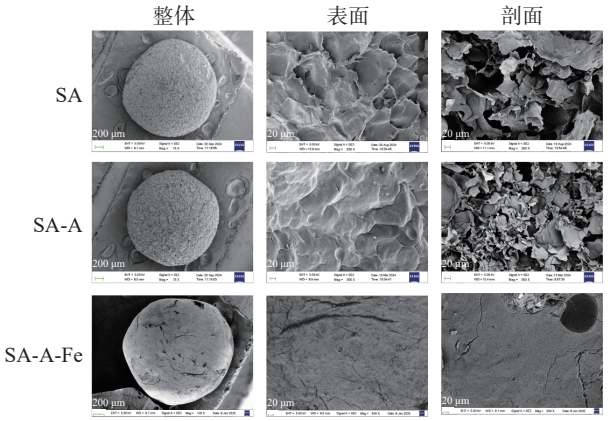


图 3　SA、SA-A 和 SA-A-Fe 冻干凝胶珠的微观形貌

Fig.3　Microscopic morphology of SA, SA-A, and SA-A-Fe freezing-dried hydrogel beads

2.2.3　凝胶珠流变学性能分析　凝胶珠的储能模量（G′）和损耗模量（G″）如图 4a 所示。G'是在正弦剪切变形期间每个循环回收的能量的尺度，而 G″是在每个循环期间对热耗散能量的估计[39]。结果表明，随着角频率的增加，储能模量（G′）呈现先增加后趋于平稳的趋势，这表明凝胶珠在低频时表现出较强的弹性，随着频率增加，弹性逐渐增加并趋于稳定；损耗模量（G″）随着角频率增加呈现先下降后平稳的趋势，表明凝胶珠在低频时呈现较高的粘性，随着频率增加，粘性逐渐减弱最终趋于稳定。此外，G′始终高于 G″，表

明该凝胶体系呈弱凝胶形态，以弹性为主导[40]，说明该凝胶珠有固态弹性行为[41]和良好稳定性。SA 凝胶珠表现出最低的 G′和 G″值，其凝胶网络相对较弱，原因是 SA 凝胶体系仅依赖海藻酸钠分子与钙离子产生交联，导致其网络密度较低且结构较弱[42]。加入蛋清后提高了 G′和 G″，反映出结构刚性和粘弹性性能的改善，形成了更致密有序的凝胶基质。SEM 的剖面结构也证实了此推论，共同表明复合凝胶珠相比纯海藻酸钠基凝胶系统具有更优异的结构性能。载铁凝胶珠的 G′和 G″值明显高于其他两凝胶珠，这可能是由于 Fe^{3+}的加入进一步促进了海藻酸钠凝胶化、降低了蛋白质分子之间的静电斥力[22]，形成了更致密的凝胶体系。

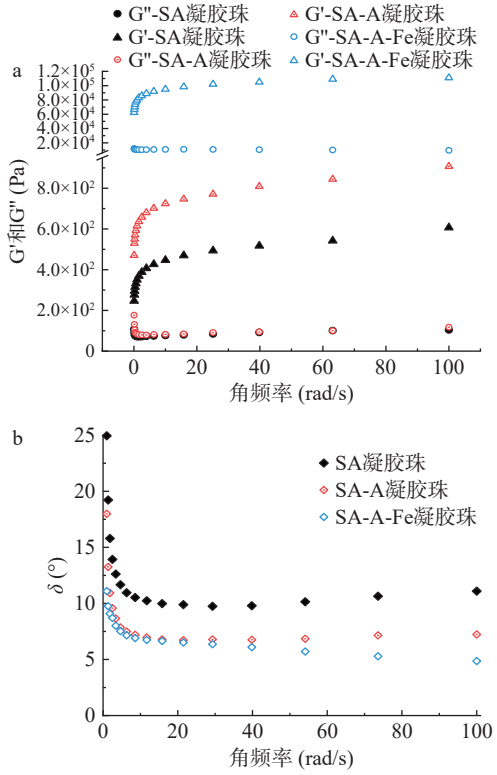


图 4 凝胶珠的储能模量(G′)、损耗模量(G″)(a)、相角(δ)(b)与角频率的关系

Fig.4 Relationship between the energy storage modulus (G′), loss modulus (G″) (a), phase angle (δ) (b) and angular frequency of gel beads

图 4b 显示了 δ 值随频率扫描的变化，tanδ 的定义是 G″与 G′的比值，反映了表观粘度和弹性的相对贡献[43]。tanδ 值用于定义材料是固体还是液体[44]，如果 δ=90°，说明材料具有真正的液态性质；而如果 δ=0°，说明材料具有真正的固态性质；如果 δ 值介于 0°~90°之间，则说明材料是粘弹性的。本文的 δ 值集中在 0°~90°之间，说明本文制备的 SA-A 凝胶珠和 SA-A-Fe 凝胶珠均具有粘弹性。SA-A-Fe 凝胶珠的 G′值最大、δ 值最小，说明该凝胶珠的粘弹性最好、稳定性更强。

2.2.4 凝胶珠 X-射线衍射分析 图 5 可见凝胶珠均有两个宽衍射峰，表明海藻酸钠基凝胶珠为非晶体结构[45]。SA 凝胶珠在 8.74°处有一个强衍射峰，而 SA-A 凝胶珠的第一个衍射峰在 8.64°处，加入蛋清之后，凝胶珠的衍射峰发生了偏移，说明蛋清与海藻酸钠形成了弱氢键[46]。SA 凝胶珠(21.64°处)和 SA-A 凝胶珠(19.11°处)的第二个衍射峰出现在不同的位置，可能是蛋清中蛋白质(主要是卵清蛋白)与海藻酸钠中的羧基(-COOH)形成了氢键。同时 SA-A-Fe 凝胶珠的两个衍射峰(6.72°和 18.4°处)也发生了偏移，说明 Fe^{3+}与海藻酸钠交联也形成了氢键[47]，这些氢键的形成可能会改变复合材料的晶格结构，从而导致衍射峰的偏移，这表明海藻酸钠与蛋清的结合、与金属离子的交联不仅影响了海藻酸钠的晶体结构，还影响了海藻酸钠的无定形结构[48]。通常情况下，衍射峰的强度反映了晶体内部结晶结构的尺寸，晶体尺寸越小，峰强度越低。蛋清的加入、海藻酸钠与金属离子交联均可增大凝胶珠的晶体尺寸，说明海藻酸钠可能与卵清蛋白重排形成了更大的颗粒[49]。SA 凝胶珠和 SA-A 凝胶珠均趋向于非晶体结构[50]，表明 SA-A 凝胶珠可有效包封递送成分。

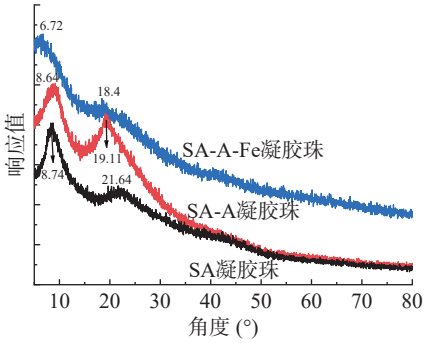


图 5 凝胶珠的 XRD 扫描曲线图

Fig.5 XRD scanning curves of gel beads

2.2.5 凝胶珠傅里叶变换红外光谱分析 凝胶珠的红外光谱分析结果见图 6。海藻酸钠粉和 SA 凝胶珠在 3230 cm^{-1} 处出现了吸收峰，这个吸收峰为亲水性的 O-H 拉伸振动产生的特征峰[51]，而冻干蛋清粉、SA-A 凝胶珠和 SA-A-Fe 凝胶珠的吸收峰均在 3280 cm^{-1} 处，与 SA 凝胶珠相比，SA-A 凝胶珠和 SA-A-Fe 凝胶珠的 O-H 特征峰发生偏移，表明海藻酸钠与蛋清之间有氢键形成[52]。五种样品均在 2930 cm^{-1} 处出现吸收峰，是因为疏水基团-CH_2 的-C-H 不对称拉伸振动产生了特征峰，在 1410 cm^{-1} 处的特征峰代表了-COO^-对称拉伸振动[53]。蛋清粉和含蛋清凝胶珠(SA-A、SA-A-Fe)在 1630 cm^{-1} 和 1510 cm^{-1} 处的特征峰分别代表了酰胺Ⅰ带的-C=O 伸缩振动、酰胺Ⅱ带中-N-H 的弯曲振动和-C-N 的伸缩振动，这些是蛋白质的主要特征吸收峰[54]。海藻酸钠粉末在 1020 cm^{-1} 处、三种凝胶珠在 1040 cm^{-1} 处的特征吸收峰代表了-C-O-C 和-C-O 基团的伸缩振动，是海藻酸钠的特征吸收峰[55]，也是碳水化合物骨架的典型结构，海藻酸钠在与 Ca^{2+}交联形成凝胶珠后特征峰发生偏移，证明海藻酸钠和 Ca^{2+}之间产生

了静电相互作用[56]。海藻酸钠粉末在 1590 cm^{-1} 处的特征峰、SA 凝胶珠在 1570 cm^{-1} 处的特征峰代表了-COO^-的不对称伸缩振动[57]。加入蛋清之后，此特征吸收峰消失，说明海藻酸钠与蛋清混合之后，部分海藻酸钠基团被蛋清包埋并产生相互作用。此外，通过与 SA 凝胶珠和 SA-A 凝胶珠比较，在 SA-A-Fe 凝胶珠中没有发现新的特征峰，表明铁离子的引入并未引起海藻酸钠和蛋清结构的修饰和改变，意味着凝胶珠的海藻酸钠和蛋清主体结构在消化过程中具有易降解性[58]。

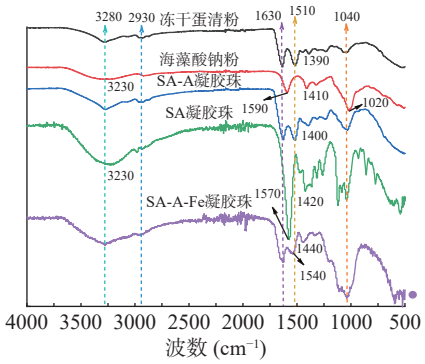


图 6　凝胶珠的红外光谱图

Fig.6　Fourier transform infrared spectrum of gel beads

2.2.6　凝胶珠热重分析　凝胶珠的失重(TG)和失重速率(DTG)曲线如图 7a、图 7b 所示。由 TG 曲线图可知，蛋清粉、SA-A 凝胶珠、SA-A-Fe 凝胶珠的热重曲线均表现为两次失重阶段，相比之下，SA 凝胶珠的失重略微复杂。除 SA-A-Fe 凝胶珠外，其余三种样品第一次失重都发生在 30~200 ℃ 之间，可能

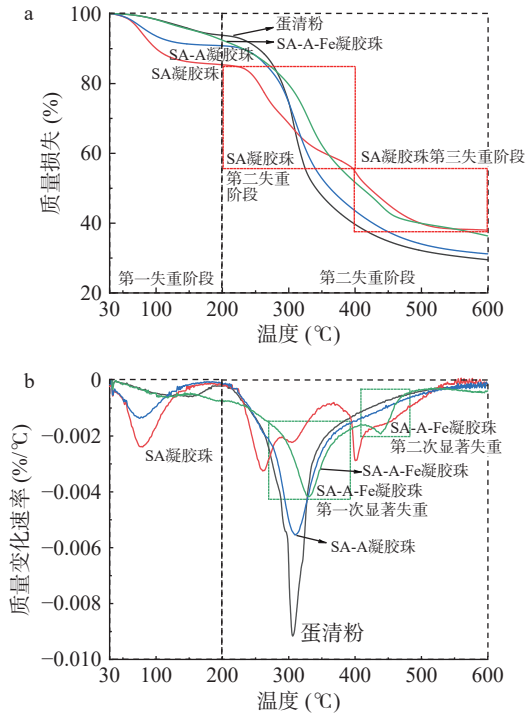


图 7　凝胶珠的 TG 曲线(a)和 DTG 曲线(b)

Fig.7　TG scanning curve (a) and DTG scanning curve (b) of gel beads

是由于凝胶珠中物理吸附水的蒸发以及结合水或凝胶网络中的水分子释放[51]，这三种样品的失重率依次为蛋清粉(6.2%)、SA-A 凝胶珠(9.2%)和 SA 凝胶珠(14.6%)，在第 1 失重阶段蛋清粉的重量损失最少，进而使 SA-A 凝胶珠的热稳定性优于 SA 凝胶珠。200 ℃ 后，蛋清粉和 SA-A 凝胶珠发生了第二次失重，此次质量损失可能是蛋白质在加热过程中变性和分解，导致样品显著失重，在此阶段，蛋清粉有 64.3% 的失重，SA-A 凝胶珠约有 59.6% 的失重，表明加入海藻酸钠也可以改善蛋清粉的热稳定性。结合图 7b 可以看出，SA-A-Fe 凝胶珠发生第一次显著失重的温度可达 300 ℃，失重率为 30%；440 ℃ 时 SA-A-Fe 凝胶珠发生第二次重量损失，此阶段约有 33.5% 的失重，SA-A-Fe 凝胶珠产生重量损失的温度范围提高，表明海藻酸钠与 Fe^{3+}交联使凝胶珠的热稳定性进一步增强。SA 凝胶珠在 200~600 ℃ 之间有两次明显失重，重量损失约为 47.4%，这两次失重主要与海藻酸钠网络结构降解有关[51]。SA-A 凝胶珠失重阶段比 SA 凝胶珠少，一方面原因可能是蛋清中的蛋白质与海藻酸钠形成了氢键，导致复合材料的结构更加稳定，减少了凝胶珠分解阶段，另一方面可能是因为复合凝胶珠中蛋清占比更多，导致复合凝胶珠的热降解曲线更接近于蛋清的两步分解曲线[59]。此外，从图 7a 中可以看出，SA-A-Fe 凝胶珠的热稳定性优于 SA-A 凝胶珠，证明 Fe^{3+}对凝胶珠的热稳定性也有积极影响。

2.3　吸附动力学

2.3.1　吸附动力学模型　分别采用拟一阶动力学模型、拟二阶动力学模型对实验数据进行拟合。吸

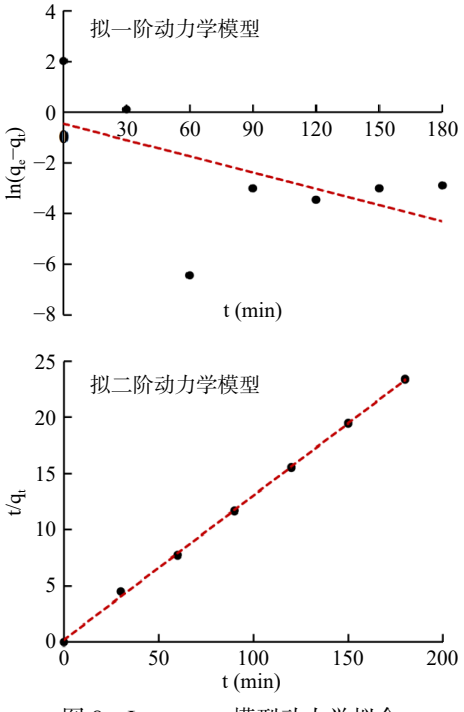


图 8　Lagergren 模型动力学拟合

Fig.8　Lagergren model kinetics fitting

表 1 Lagergren 模型动力学拟合参数

Table 1 Lagergren model kinetics fitting parameters

拟一阶动力学模型				拟二阶动力学模型		
q_e(mg/g)	q_t(mg/g)	k_1(min^{-1})	R^2	q_t(mg/g)	k_2(g·(mg·min)$^{-1}$)	R^2
7.75	7.1912	0.0214	0.2611	7.58	0.07	0.9993

附动力学模型拟合趋势线见图 8，拟合结果见表 1。由 2.1.2 可知，凝胶珠的装载量趋于平稳时约为 7.75 mg/g，即 q_e=7.75。拟二阶动力学方程的决定系数(R^2=0.9993)高于拟一阶动力学方程的决定系数(R^2=0.2611)，由拟二阶动力学方程得到 Fe^{3+}的平衡时的装载量为 7.58 mg/g，与实验结果(q_e)7.75 mg/g 的差距更小，因此 SA-A 凝胶珠对 Fe^{3+}的装载行为更符合拟二阶动力学模型。以上表明，SA-A 凝胶珠对 Fe^{3+}的装载以化学吸附作用为主[26]，即 Fe^{3+}与 SA-A 凝胶珠之间可能通过电子共用作用或离子交换作用形成化学键[60]。为了深入了解影响吸附动力学的机制和速率控制步骤，采用了颗粒内扩散模型来进一步探究吸附过程。

2.3.2 颗粒内扩散模型 颗粒内扩散模型的拟合结果如图 9 和表 2 所示。通常吸附剂的吸附过程需要经历多个步骤才能完成，因此拟合曲线呈非线性[61]。吸附过程主要分为三个阶段：(Ⅰ)$t^{0.5}$ 为 0~5.48 时的快速吸附阶段(0~30 min)，Fe^{3+}快速吸附在凝胶珠表面；(Ⅱ)$t^{0.5}$ 为 5.48~7.75 时的慢速吸附阶段(30~60 min)，Fe^{3+}从表面逐渐向凝胶珠内部渗透；(Ⅲ)$t^{0.5}$ 为 7.75~13.42 时的平衡阶段(60~180 min)，与 2.1.2 中的分析一致。(Ⅰ)阶段的拟合曲线斜率最大，表面吸附更可能是动力学过程中的限速因素，这是因为凝胶珠表面含有大量活性位点，能够有效吸引 Fe^{3+}并促使其聚集[62]。(Ⅱ)和(Ⅲ)阶段的拟合曲线斜率较大，表示 Fe^{3+}在 SA-A 材料内部的扩散及其与吸附位点的结合，同时这两个阶段的拟合曲线截距较大，表明整个吸附过程也受到边界层扩散的影响[26]。本实验中拟二阶动力学模型与实验数据拟合度更高，证明吸附过程中发生了化学吸附，内扩散模型证明第(Ⅰ)吸附阶段很可能是 Fe^{3+}在凝胶珠吸附动力学中的限速步骤。

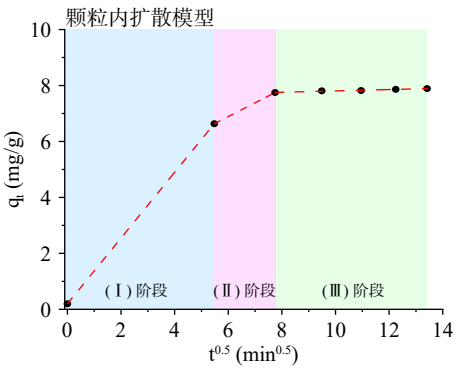


图 9 颗粒内扩散模型动力学拟合

Fig.9 Intraparticle diffusion model kinetics fitting

表 2 颗粒内扩散模型动力学拟合参数

Table 2 Intraparticle diffusion model kinetics fitting parameters

第一阶段	第二阶段	第三阶段
K_i(mg/(g·$min^{0.5}$))=1.1751	K_i(mg/(g·$min^{0.5}$))=0.4913	K_i(mg/(g·$min^{0.5}$))=0.0242
A_i(mg/g)=0.1972	A_i(mg/g)=3.9426	A_i(mg/g)=7.5652

2.3.3 等温线模型 吸附等温线能揭示吸附剂的最大吸附容量并探究吸附质与吸附剂之间的相互作用。图 10 展示了 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温线随硫酸铁溶液初始浓度(0.5%~5%(w/v))的变化关系，拟合参数列于表 3。Langmuir 等温模型基于吸附发生在吸附剂内部特定均质位点的假设建立，Freundlich 等温模型则描述结合位点不均一，吸附过程通过非均质表面进行[63]。Freundlich 等温线模型的

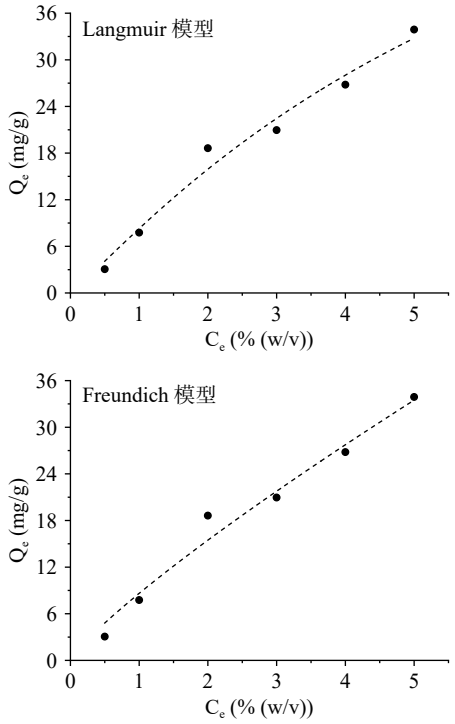


图 10 Langmuir 等温线模型和 Freundich 等温线模型的拟合

Fig.10 Fitting of Langmuir isotherm model and Freundlich isotherm model

表 3 等温线模型的拟合参数

Table 3 Fitting parameters for isotherm model

Freundlich模型			Langmuir模型		
K_F(L/mg)	n	Adj R^2	K_L(L/mg)	q_{max}	Adj R^2
7.135	0.9854	0.9713	0.0095	769.23	0.9660

调整 R^2(0.9713)高于 Langmuir 等温线模型(0.9660)，从 R^2 值看，Fe^{3+}的等温装载更符合 Freundlich 模型，表明 Fe^{3+}的主要吸附在凝胶珠的非均质表面[64]，与 SEM 中 SA-A 的表面图像呈现的结果一致。同时 Fe^{3+}的等温装载更符合 Freundlich 模型也证明 Fe^{3+}的吸附过程具有多层特性[65]。当硫酸铁浓度为 1%(w/v)、SA-A 凝胶珠用量为 15 g 时，对 Fe^{3+}的最大装载量为 7.135 mg(K_F)，与本实验结果(q_e)(7.75 mg/g)基本一致。此外，吸附系统的特征可通过 Freundlich 模型的指数 n 进行表征。当 n 值处于 0~1 范围时，表明吸附剂对被吸附物质(Fe^{3+})的吸附过程具有较强的亲和力和良好的可行性[65]。本研究中 Fe^{3+}的 n 值为 0.9854，证实了吸附过程的优越性，凝胶珠与 Fe^{3+}之间存在较强的相互作用，吸附效果显著。

2.4　体外模拟消化

经 1.2.4 凝胶珠载铁影响因素探究分析与优化，选择硫酸铁溶液浓度 2%(w/v)、装载时间 60 min、凝胶珠用量 15 g 作为最佳制备条件，最终制备得到 SA-A-Fe 凝胶珠的 Fe^{3+}装载量为 22.47±2.18 mg/g，装载率为 28.05%±2.49%。

如图 11 所示，在模拟胃肠液条件下评估了 SA-A-Fe 凝胶珠中 Fe^{3+}的释放情况。在模拟胃液消化阶段，随着消化时间延长，Fe^{3+}的释放趋势平缓，胃阶段结束时 Fe^{3+}的累计释放率为 18.6%±1.4%。$FeSO_4$ 和葡萄糖酸亚铁在胃消化初期即大量释放铁离子(释放率分别为 93.07% 和 87.45%)，对胃的刺激很大[28]，本研究制备的含铁凝胶珠在胃消化过程中的 Fe^{3+}释放率比 $FeSO_4$ 和葡萄糖酸亚铁的释放率分别低 80% 和 78.7%，主要是由于 SA-A 复合材料在胃消化过程中需要经过胃蛋白酶的逐步降解，才能释放出铁离子[58]，由此证明 SA-A 作为壁材通过提供物理屏障对延缓 Fe^{3+}在胃液中过早释放起到了一定保护作用，显示出胃消化稳定性。

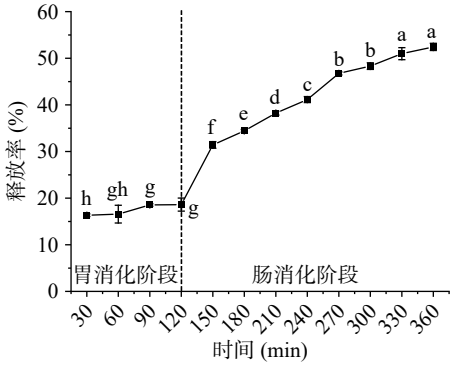


图 11　SA-A-Fe 凝胶珠在模拟胃肠液中 Fe^{3+}的释放率

Fig.11　Release rate of Fe^{3+} from SA-A-Fe gel beads in simulated gastric and intestinal fluids

注：不同小写字母表示差异显著(P<0.05)。

在模拟肠消化阶段，Fe^{3+}在最初 30 min 内从 SA-A-Fe 凝胶珠中释放最快，随后 3.5 h 释放速率逐渐减缓，消化结束时，SA-A-Fe 凝胶珠中 Fe^{3+}释放率为 52.43%±0.77%。凝胶珠进入肠道后被胰蛋白酶消化分解，凝胶网络结构被破坏，负载的 Fe^{3+}被游离出来，进而被肠道吸收[66]。相较于胃消化阶段，Fe^{3+}在模拟肠消化过程中释放显著增加(P<0.05)，这反映了 SA-A-Fe 凝胶珠独特的缓释特性与良好的稳定性。因此，本研究基于海藻酸钠和蛋清制备的载铁凝胶珠，不仅能有效地封装 Fe^{3+}，还能在适宜的条件下控制铁离子的释放，是制备口服补铁剂的良好材料。

3　结论

本研究以海藻酸钠和蛋清为原料制备了一种新型凝胶珠，并对其作为 Fe^{3+}载体的潜力进行了评估。通过系统优化硫酸铁浓度 2%(w/v)、装载时间 60 min 和凝胶珠用量 15 g，实现了对 Fe^{3+}的高效负载，Fe^{3+}装载量和装载率分别为 22.47±2.18 mg/g 和 28.05%±2.49%。凝胶珠宏观形态观察显示，SA-A 凝胶珠圆润均匀，凝胶珠颜色变化证明了铁被成功地包埋在 SA-A 凝胶珠中；扫描电子显微镜结果表明 Fe^{3+}与海藻酸钠交联能使凝胶珠内部结构更致密；流变学结果显示 SA-A-Fe 凝胶珠粘弹性优于 SA 凝胶珠和 SA-A 凝胶珠；X-射线衍射和傅里叶变换-红外光谱分析证实海藻酸钠、蛋清与 Fe^{3+}之间主要通过氢键等非共价作用结合；热重分析进一步揭示蛋清的引入提升了热稳定性，而 Fe^{3+}的负载使其热稳定性进一步增强。吸附动力学研究表明，Fe^{3+}在 SA-A 凝胶珠上的装载以化学吸附为主，发生在非均质表面并呈现多层吸附特征，表面吸附是 Fe^{3+}在凝胶珠吸附动力学中的限速步骤。综上，本研究开发的 SA-A-Fe 凝胶珠兼具良好的结构稳定性、载铁能力和可控释放潜力，为新型多糖—蛋白基补铁剂及活性物质递送载体的设计提供了理论依据与应用前景。

© 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] 田月，徐蓓，余克富，等. 铁剂的药学特性与药学监护[J]. 临床药物治疗杂志，2022，20(12)：13−18. [TIAN Yue, XU Bei, YU Kefu, et al. Pharmaceutical properties and pharmaceutical care of iron agents[J]. Clinical Medication Journal, 2022, 20(12): 13−18.]

[2] 钟丽雯，鲁迎瑞，张卫兵，等. 补铁剂及多肽铁复合物的研究进展[J]. 乳业科学与技术，2022，45(4)：63−69. [ZHONG Liwen, LU Yingrui, ZHANG Weibing, et al. Progress in research on iron supplements and polypeptide-iron complexes[J]. Journal of Dairy Science and Technology, 2022, 45(4): 63−69.]

[3] WATT A, EATON H, EASTWICK-JONES K, et al. The benefits and harms of oral iron supplementation in non-anaemic pregnant women: A systematic review and meta-analysis[J]. Family Practice, 2025, 42(1): cmae079.

[4] LI Jia, WANG Boxiang, CHENG Dehong, et al. An eco-friendly *Antheraea pernyi* silk gland protein/sodium alginate multiple network hydrogel as potential drug release systems[J]. Gels, 2022, 9(1): 4.

[5] YAN X J, HUANG H C, BAKRY A M, et al. Advances in enhancing the mechanical properties of biopolymer hydrogels via

multi-strategic approaches[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 272: 132583.
[6] SIDDIQUI S A, ALVI T, BISWAS A, et al. Food gels: Principles, interaction mechanisms and its microstructure[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2023, 63(33): 12530−12551.
[7] YIN Bangfeng, QIU Zhichang, CHI Hanwei, et al. Turmeric pomace-derived polysaccharides: Extraction, structural insights, and anti-aging potential[J]. Food Bioscience, 2025, 63: 105717.
[8] 陈思璇, 朱静雯, 杨丛浩, 等. 海藻酸钠基复合水凝胶对蓝莓花色苷的包埋与控释[J/OL]. 食品科学, 1−17 [2026-03-20]. https://link.cnki.net/urlid/11.2206.TS.20251128.0918.003. [CHEN S X, ZHU J W, YANG C H, et al. Embedding and controlled release of anthocyanins in blueberry with sodium alginate-based hydrogel[J/OL]. Food Science, 1−17 [2026-03-20]. https://link.cnki.net/urlid/11.2206.TS.20251128.0918.003.]
[9] 李欣然, 肖钰航, 栾文莉, 等. 乳清分离蛋白-海藻酸钠基乳液凝胶球的性质及其用于紫苏籽油包封的研究[J]. 食品与发酵工业, 2025, 51(22): 68−78. [LI Xinran, XIAO Yuhang, LUAN Wenli, et al. Study on properties of emulsion gel spheres based on whey protein isolate-sodium alginate and application in encapsulating *Perilla* oil[J]. Food and Fermentation Industries, 2025, 51(22): 68−78.]
[10] MAZZA K E L, COSTA A M M, da SILVA J P L, et al. Microencapsulation of marjoram essential oil as a food additive using sodium alginate and whey protein isolate[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 233: 123478.
[11] HAN L Y, ZHAI R Y, WILLIAMS P A, et al. Hydrophobically-modified sodium alginate for the encapsulation and controlled release of lutein[J]. Food Hydrocolloids, 2026, 172: 112109.
[12] BENNACEF C, DESOBRY-BANON S, PROBST L, et al. Advances on alginate use for spherification to encapsulate biomolecules[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 118: 106782.
[13] OMER A M, TAMER T M, HASSAN M A, et al. Development of amphoteric alginate/aminated chitosan coated microbeads for oral protein delivery[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 92: 362−370.
[14] NÁJERA-MARTÍNEZ E F, FLORES-CONTRERAS E A, ARAÚJO R G, et al. Microencapsulation of Gallic acid based on a polymeric and pH-sensitive matrix of pectin/alginate[J]. Polymers, 2023, 15(14): 3014.
[15] LIU Xinxin, LIU Longhai, HUANG Fang, et al. pH-Sensitive chitosan/sodium alginate/calcium chloride hydrogel beads for potential oral delivery of rice bran bioactive peptides[J]. Food Chemistry, 2025, 470: 142618.
[16] YI Jiang, PENG Gaofei, ZHENG Shujuan, et al. Fabrication of whey protein isolate-sodium alginate nano complex for curcumin solubilization and stabilization in a model fat-free beverage[J]. Food Chemistry, 2021, 348: 129102.
[17] FENG Jin, XU Huiqing, ZHANG Lixia, et al. Development of nano complexes for curcumin vehiculization using ovalbumin and sodium alginate as building blocks: Improved stability, bioaccessibility, and antioxidant activity[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(1): 379−390.
[18] IKEDA S, NISHINARI K. Solid-like mechanical behaviors of ovalbumin aqueous solutions[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2001, 28(4): 315−320.
[19] 刘梁, 余熙前, 陈彬, 等. 米糠多糖铁的制备及其与ctDNA的相互作用[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(14): 149−153. [LIU Liang, YU Xiqian, CHEN Bin, et al. The interaction of rice bran polysaccharide iron complex and ctDNA[J]. Food Research and Development, 2016, 37(14): 149−153.]
[20] 庞忠莉. 牡蛎肽亚铁螯合物的制备及性质研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020. [PANG Zhongli. Study on preparation and properties of oyster peptide ferrous chelate[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.]
[21] LIU Qi, LI Yao, HAN Rui, et al. Sodium alginate/gelatin hydrogel spheres loaded with Fructus Ligustri Lucidi essential oil: Preparation, characterization and biological activity[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 272: 132726.
[22] LIU W, GAO H X, MCCLEMENTS D J, et al. Stability, rheology, and β-carotene bioaccessibility of high internal phase emulsion gels[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 88: 210−217.
[23] 尹立媛, 刘阳, 赵瑞璇, 等. 糊化马铃薯淀粉凝胶珠的制备与结构表征[J]. 食品工业科技, 2025, 46(20): 100−106. [YIN Liyuan, LIU Yang, ZHAO Ruixuan, et al. Prepareration and structural characterization of gelatinized potato starch gel beads[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(20): 100−106.]
[24] 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 Jiaxin, ZHU Wenqing, LIU Yang, 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.]
[25] LI Na, ZHANG Zhijun, LI Xiaojun, et al. Microcapsules biologically prepared using *Perilla frutescens* (L.) Britt. essential oil and their use for extension of fruit shelf life[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, 98(3): 1033−1041.
[26] ZHOU Yaoyu, LIU Xiaocheng, XIANG Yujia, et al. Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: Adsorption mechanism and modelling[J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 266−273.
[27] WEN Ruiting, TU Biyang, GUO Xiaohong, et al. An ion release controlled Cr(VI) treatment agent: Nano zero-valent iron/carbon/alginate composite gel[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 146: 692−704.
[28] 王亮. Fe^{2+}-燕麦麸皮肽螯合物的微胶囊制备及其生物利用度研究[D]. 银川: 宁夏大学, 2023. [WANG Liang. Study on preparation and bioavailability of Fe^{2+}-oat bran peptide chelate in microcapsules[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2023.]
[29] CHEN Panting, LIU Jia, LIU Lulu, et al. Cocoa butter-sodium caseinate-gum Arabic ternary complex enhances spray-drying survival and digestive tolerance of *Lactiplantibacillus plantarum*[J]. Food Chemistry, 2025, 496: 146772.
[30] ZHOU Peng, ZHENG Min, LI Xiangzhou, et al. Load mechanism and release behaviour of synephrine-loaded calcium pectinate beads: Experiments characterizations, theoretical calculations and mathematical modeling[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 242: 125042.
[31] SHANNON D P, MOON J D, BARNEY C W, et al. Modular synthesis and patterning of high-stiffness networks by postpolymerization functionalization with iron-catechol complexes[J]. Macromolecules, 2023, 56(6): 2268−2276.
[32] DONG Kaiqiang, JIANG Yanling, ZHANG Yidan, et al. Tannic acid-assisted fabrication of antibacterial sodium alginate-based gel beads for the multifunctional adsorption of heavy metal ions and dyes[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 252: 126249.
[33] DU Qing, ZHANG Shuaishuai, SONG Jingpeng, et al. Activation of porous magnetized biochar by artificial humic acid for effective removal of lead ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 389: 122115.
[34] TANIMOTO Y, WITONO A I, ZHENG X, et al. Simultaneous macroscopic structuring and microscopic structure tuning of a metal-organic framework using alginate bead and different drying conditions[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, 360: 112715.
[35] QI X X, SIMSEK S, CHEN B C, 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.
[36] LI Qian, DUAN Mengran, HOU Dan, et al. Fabrication and characterization of Ca(II)-alginate-based beads combined with different polysaccharides as vehicles for delivery, release and storage of tea polyphenols[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 112: 106274.
[37] ZHU Wenqing, BAI Ruoxi, LIANG Shulei, et al. Enhanced structural properties of calcium cross-linked pectin gel beads incorporated with starch derivatives: Preparation, characterization, and *in vitro* prebiotic activity[J]. Food Hydrocolloids, 2026, 172: 112186.
[38] DUFFY C, O'SULLIVAN M, JACQUIER J C. Preparation of novel chitosan iron microgel beads for fortification applications[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 84: 608−615.
[39] KOO S Y, CHA K H, SONG D G, et al. Microencapsulation of peppermint oil in an alginate-pectin matrix using a coaxial electrospray system[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2014, 49(3): 733−739.
[40] REICHEMBACH L H, de OLIVEIRA PETKOWICZ C L, GUERRERO P, et al. Pectin and pectin/chitosan hydrogel beads as coffee essential oils carrier systems[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 151: 109814.
[41] ZHANG Yao, GUO Lunan, XU Dan, et al. Effects of dextran with different molecular weights on the quality of wheat sourdough breads[J]. Food Chemistry, 2018, 256: 373−379.
[42] SOUZA A F, GUEDES S C, MATIAS N de T A, et al. Modulating porosity and mechanical properties of pectin hydrogels by starch addition[J]. Journal of Food Science and Technology, 2021, 58(1): 302−310.
[43] LI Ziao, JIANG Longwei, WANG Yanyan, et al. Chitosan-gellan gum polyelectrolyte hydrogel beads containing tea tree oil microcapsules: Preparation, characterization and application[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 157: 110464.
[44] XIAO Wenhao, SHEN Mingyue, LI Jinwang, et al. Preparation and characterization of curcumin-loaded debranched starch/*Mesona chinensis* polysaccharide microcapsules: Loading levels and *in vitro* release[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 141: 108697.
[45] GAO Ruichang, HU Huiling, SHI Tong, et al. Incorporation of gelatin and Fe^{2+} increases the pH-sensitivity of zein-anthocyanin complex films used for milk spoilage detection[J]. Current Research in Food Science, 2022, 5: 677−686.
[46] TIAN Yuqing, ZHOU Lei, LIU Junping, et al. Effect of sustained-release tea tree essential oil solid preservative on fresh-cut pineapple storage quality in modified atmospheres packaging[J]. Food Chemistry, 2023, 417: 135898.
[47] LOPES M M, de OLIVEIRA-PAIVA C A, FARINAS C S. Modification of pectin/starch-based beads with additives to improve *Bacillus subtilis* encapsulation for agricultural applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 246: 125646.
[48] LIU Yujia, YING Danyang, CAI Yanxue, et al. Improved antioxidant activity and physicochemical properties of curcumin by adding ovalbumin and its structural characterization[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 72: 304−311.
[49] NIU Fuge, KOU Mengxuan, FAN Jiamei, et al. Structural characteristics and rheological properties of ovalbumin-gum Arabic complex coacervates[J]. Food Chemistry, 2018, 260: 1−6.
[50] TIAN Yuqing, ZHOU Lei, LIU Junping, et al. Metal-organic frameworks-based moisture responsive essential oil hydrogel beads for fresh-cut pineapple preservation[J]. Food Chemistry, 2024, 451: 139440.
[51] DASH K K, ALI N A, DAS D, et al. Thorough evaluation of sweet potato starch and lemon-waste pectin based-edible films with nano-titania inclusions for food packaging applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 139: 449−458.
[52] ZHAN Yiling, QIN Siyu, ZENG Yan, et al. Pickering emulsions stabilized by egg white protein-alginate nanoparticles: Freeze-thaw stability after heating[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 150: 109675.
[53] WANG C Y, BABITT J L. Liver iron sensing and body iron homeostasis[J]. Blood, 2019, 133(1): 18−29.
[54] LIU Li, FAN Shisuo. Removal of cadmium in aqueous solution using wheat straw biochar: Effect of minerals and mechanism [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(9): 8688−8700.
[55] ABDOLLAHI K, CONDICT L, HUNG A, et al. Binding parameters and molecular dynamics of *β*-lactoglobulin-vanillic acid complexation as a function of pH-part B: Neutral pH[J]. Food Chemistry, 2022, 367: 130655.
[56] WU Xuli, LU Yuqin, XU Haoxie, et al. Reducing the allergenic capacity of *β*-lactoglobulin by covalent conjugation with dietary polyphenols[J]. Food Chemistry, 2018, 256: 427−434.
[57] PENG Feiyue, HU Shisen, WANG Wenjun, et al. Preparation and characterization of 2,4-decadienal-loaded sodium alginate/egg white hydrogel beads and its application in green mold control of *Citrus*[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 304: 140708.
[58] 向聪, 韦帅帅, 马璐璐, 等. 海藻酸钠/马铃薯淀粉复合水凝胶珠对蛋黄肽铁螯合物胃消化稳定性的影响[J]. 食品科学技术学报, 2025, 43(3): 46−56,66. [XIANG Cong, WEI Shuaishuai, MA Lulu, et al. Effect of sodium alginate/potato starch composite hydrogel beads on gastric digestion stability of yolk peptide-iron chelate[J]. Journal of Food Science and Technology, 2025, 43(3): 46−56,66.]
[59] ZHANG Chenxi, PAN Lin, MA Junning, et al. Microencapsulation enhances the antifungal activity of cinnamaldehyde during the period of peanut storage[J]. LWT, 2023, 180: 114657.
[60] 柴敏, 方春姗, 于雪娜, 等. 虾蛄壳生物炭吸附 Pb^{2+} 的特性及机理研究[J]. 环境化学, 2023, 42(11): 3834−3848. [CHAI Min, FANG Chunshan, YU Xuena, et al. Study on the adsorption properties and mechanism of Pb^{2+} by the biochar prepared from mantis shrimp shells[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(11): 3834−3848.]
[61] YANG Zijun, HOU Jun, WU Jun, et al. The effect of carbonization temperature on the capacity and mechanisms of Pb(II) adsorption by microalgae residue-derived biochar[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 225: 112750.
[62] ZHAO Yumeng, GAI Lixue, LIU Hao, et al. Network interior and surface engineering of alginate-based beads using sorption affinity component for enhanced phosphate capture[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 162: 301−309.
[63] GÜNAY A, ARSLANKAYA E, TOSUN İ. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1-2): 362−371.
[64] ZHANG Zhenyu, GAO Tingting, SI Shuxian, et al. One-pot preparation of P(TA-TEPA)-PAM-RGO ternary composite for high efficient Cr(VI) removal from aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343: 207−216.
[65] TENG Dongye, ZHANG Bingbing, XU Guomin, et al. Efficient removal of Cd(II) from aqueous solution by pinecone biochar: Sorption performance and governing mechanisms[J]. Environmental Pollution, 2020, 265: 115001.
[66] 王锐, 余平莲, 李浪, 等. 天麻多糖铁复合物的制备及体外模拟消化研究[J/OL]. 食品工业科技, 1−14 [2026-03-20]. https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2025080077. [WANG R, YU P L, LI L, et al. Preparation and simulated *in vitro* digestion study of *Gastrodia elata* polysaccharide-iron complex[J/OL]. Science and Technology of Food Industry, 1−14 [2026-03-20]. https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2025080077.]