

食品微凝胶的类型、制备及应用研究进展

胡佳¹, 靳贺喜¹, 蒋淑慧¹, 苏霞², 李琪¹, 于修焯¹, 高媛¹

(1. 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 粮油功能化加工陕西省高校工程研究中心, 陕西杨凌 712100; 2. 石家庄市畜产品和兽药饲料质量检测中心, 石家庄 050041)

摘要:微凝胶是一种尺寸在 0.1 ~ 100 μm 之间的交联软颗粒, 以其多样的三维网状结构和优越的物化性质, 在食品、医药等领域展现出了广泛的应用潜力。为了全面了解微凝胶在食品领域的最新进展与实际应用, 重点探讨了多糖基、蛋白基和复配型食品微凝胶的类型, 分析总结了当前食品微凝胶的最新制备技术, 并详细总结了其在生物活性物质递送、食品风味物质保护、脂肪替代、食品乳化等方面的应用情况。此外, 还对食品微凝胶的未来发展趋势进行了分析与展望。微凝胶作为食品领域结构独特、性能优异的新型微纳粒子, 对食品加工、风味、质构、脂肪替代、营养等扩展应用意义深远。

关键词:微凝胶; 多糖; 蛋白质; 制备; 应用

中图分类号: TS201.7; O648.17 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2024)12-0083-09

Research on the type, preparation and application of food microgel

HU Jia¹, JIN Hexi¹, JIANG Yihui¹, SU Xia², LI Qi¹, YU Xiuzhu¹, GAO Yuan¹

(1. Engineering Research Center of Grain and Oil Functionalized Processing in Universities of Shaanxi Province, College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, Shaanxi, China; 2. Animal Products and Animal Medicine Feed Quality Inspection Center, Shijiazhuang 050041, China)

Abstract: Microgel is a kind of cross-linked soft particles with a size between 0.1 - 100 μm , is known for its diverse three-dimensional network structure and superior physical and chemical properties, and has shown a wide range of potential applications in foods, medicine and other fields. In order to comprehensively understand the latest progress and practical application of microgel in food field, the types of polysaccharides, protein and compound food microgel was focused on, the latest preparation technologies of food microgel were analyzed and summarized, and their applications in active ingredient delivery, food flavor substance protection, fat replacement, food emulsification, etc., were expounded. In addition, the future development trend of food microgel was analyzed and prospected. Microgels, as unique and high-performance micro-nano particles in the food field, have profound implications for the extension of applications in food processing, flavor, texture, fat substitution, and nutrition.

Key words: microgel; polysaccharide; protein; preparation; application

收稿日期: 2023-08-06; 修回日期: 2024-09-09

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(32201947); 陕西省重点产业链项目-一般项目-农业领域(2022-NY-003)

作者简介: 胡佳(2003), 女, 在读本科, 食品质量与安全专业(E-mail) 2631921898@qq.com。

通信作者: 高媛, 副教授, 博士(E-mail) yuangao@nwfau.edu.cn。

微凝胶是一种尺寸在 0.1 ~ 100 μm 之间交联的软颗粒, 其可由一种或多种化合物通过物理或化学作用形成。与普通的大颗粒凝胶相比, 微凝胶的尺寸和结构使得其对环境引发的溶胀、收缩或分子结合的响应更为迅速^[1], 促使其在功能物质的负载与递送领域有着得天独厚的优势。吴广升等^[2]采用壳聚糖/ β -甘油磷酸钠制备微凝胶, 发现其可同时负载富含血小板血浆和骨髓基质干细胞; 而徐杰

等^[3]利用黄原胶制备具有 pH/还原双重敏感型的纳米微凝胶,该微凝胶有望用作靶向释放抗癌药物载体。

食品微凝胶材料多为无毒、无害,且具有良好的生物相容性和可降解性,其可由生物大分子(多糖、蛋白质等)通过自上而下的方法由宏观凝胶转化而成,还可通过多相聚合、分子自组装等自下而上的方法制备而成。食品微凝胶被广泛用于食品乳化、功能物质的载荷与递送和塑性食品质构优化等。食品微凝胶的优势在于其凝胶程度随原料种类、浓度、交联剂类型和浓度以及制备条件等的改变而变化,便于形成质构可调、表面性质多样且具有特殊响应性的胶体粒子^[4]。另外,食品微凝胶多为高分子物质通过非共价键或共价键结合而成的微纳颗粒,质地柔软易变形,且颗粒表面具有大量悬浮的聚合物链,能显著提高其界面吸附能力和易在油水界面形成横向的连接作用,从而具有较好的乳化稳定性^[5]。如将葡萄糖敏感型微凝胶^[1]或鱼明胶^[6]用于稳定 Pickering 乳液,使 Pickering 乳液的凝胶结构、质构及流变特性较优。此外,对食品微凝胶进行改性或多组分复配,可以改善其凝胶特性。如:通过脂肪酸对鱼鳞明胶凝胶进行疏水性改性,可将其用于负载功能性营养物质^[7];而在对魔芋多糖和琼脂凝胶的复配研究中发现,魔芋多糖可显著降低琼脂凝胶的硬度和刚性,增大其柔韧性和凝胶包封率^[8]。这对于功能性设计开发新型食品微凝胶具有现实意义。

本文主要针对当前食品微凝胶的最新研究进展进行了总结分析,主要介绍食品微凝胶的类型、制备技术及其在食品领域内的应用情况,以期为新型食品微凝胶体系构建和扩大其在食品领域中的应用提供一定的参考。

1 食品微凝胶类型

食品微凝胶按基质不同主要分为单一多糖基或蛋白基微凝胶和复配型微凝胶,不同基质的微凝胶其成胶方式、品质特性均有差异。

1.1 多糖基食品微凝胶

1.1.1 海藻酸盐微凝胶

海藻酸盐是一种典型的二元线性多糖,由 β -D-甘露糖醛酸(M)和 α -L-古酪糖醛酸(G)交替连接形成,其来源广泛、安全无毒、可降解、生物相容性好,被认为是理想的“亲水性骨架”候选者,已在食品工业中被用作增稠剂、凝胶剂、稳定剂^[4]。海藻酸盐微凝胶的成胶机制和胶体特性与其体系离子

种类、浓度相关^[9-10]。

海藻酸钠具有钙敏感性和阴离子特性,这使其与 Ca^{2+} 可通过“临界拉链生长模式”交联形成海藻酸钙微凝胶,该凝胶具有热不可逆性,且品质特性不受温度影响,常被用于包埋、递送热敏性的药物、蛋白质等活性成分^[11]。海藻酸盐微凝胶的阴离子特性使其具有 pH 敏感性,当 pH 小于 3.4 时,低 pH 环境会限制其包埋物质的扩散;而当 pH 升高时,其又会发生溶胀现象。基于此,海藻酸盐微凝胶常被作为载体以增强功能因子在胃环境中的稳定性并实现在肠内的控释,在药物递送领域应用前景广阔^[10]。另外,海藻酸盐微凝胶网络具有高黏度特性^[4],该特性使其可以黏附在黏膜组织表面,有助于延长药物的停留时间,提高药物的生物利用率^[10]。

1.1.2 壳聚糖微凝胶

壳聚糖是自然界中唯一含有氨基的阳离子碱性多糖,生物相容性好、易降解且毒性低。壳聚糖富含氨基和羟基,极易形成分子内和分子间氢键,是一种应用较广泛的胶体原料。

壳聚糖微凝胶可用于负载药物或其他活性物质^[12],如负载胰岛素以降血糖^[1]、负载富含血小板血浆和骨髓基质干细胞以促进牙周再生^[2]。另有报道显示,当有磁场存在时,壳聚糖微凝胶的药物控释能力优于普通模式,这对于开发利用磁场协助治疗胃损伤意义重大^[13]。除此之外,可通过改性向壳聚糖中引入特定的基团,进一步扩大其在食品微凝胶中的应用范围^[14],如甜瓜醛可通过席夫碱反应接枝疏水壳聚糖气凝胶,进而用于姜黄素的缓释递送^[15]。此外,因壳聚糖结构易受 pH、温度、光照、磁场等刺激膨胀或收缩,使其可用于制备 pH 或温度敏感型微凝胶^[16]。后续可针对壳聚糖微凝胶温敏性进行深入研究,以满足组分缓释递送的精确性和靶向性需求。

1.1.3 黄原胶微凝胶

黄原胶主要是由 D-葡萄糖、D-甘露糖和 D-葡萄糖醛酸按 2:2:1 的比例组成的多糖类高分子化合物,具有良好的水溶性和热、酸、碱稳定性,且与多种盐类的相容性较好,可作为增稠剂、悬浮剂、乳化剂、稳定剂等。

黄原胶通过改性或复配其他物质形成的微凝胶体系的性能更优且应用更广。研究显示,通过化学修饰的黄原胶水微凝胶在负载头孢唑林时缓释性能较好,同时其对革兰氏阳性菌和阴性菌均显示出优异的抗菌活性^[17]。而黄原胶-氯酚(丙烯酸)基复配微凝胶则具有氧化还原性能,可用于吸附水溶液

中的亚甲基蓝和甲基紫^[18]。未来可着重研究黄原胶微凝胶的氧化还原性能及其对于食品行业发展的影响。

1.1.4 魔芋多糖微凝胶

魔芋多糖又名魔芋胶,代表成分是葡甘露聚糖,是已知植物多糖中黏度最大的天然高分子多糖之一。研究表明,魔芋葡甘露聚糖的高黏度可促进颗粒向界面吸附,减小凝胶粒径,提高乳液稳定性^[19]。魔芋多糖因具有独特的水溶性、流变性、凝胶性和成膜性,常被用作食品添加剂,如在肉制品加工中作为脂肪替代品^[20]。

单一的魔芋多糖凝胶稳定性差、黏稠性差,只能满足食品加工部分需求,故一般对其进行物理或化学改性以改善其品质,改性后的魔芋多糖可用于食品品质改善、食品保鲜及低脂食品中^[21]。如代佳佳等^[22]发现在一定条件下对魔芋多糖进行混改加热,可改变其内部氢键结构,从而与卡拉胶连接形成网络空间结构聚合物,再将玉米变性淀粉填充其中,可提高魔芋多糖凝胶体系的保水性。于加美等^[23]通过对魔芋葡甘露聚糖进行脱乙酰处理后将其加入鲢鱼鱼糜中制备复合凝胶,结果显示,高脱乙酰度魔芋葡甘露聚糖影响蛋白的热聚集行为,促使蛋白质分子相互交联,从而改善其凝胶网络结构,具体来说,复合凝胶的硬度、黏度、咀嚼性、弹性模量和储能模量均显著提高。

1.1.5 纤维素多糖微凝胶

纤维素多糖微凝胶具有良好的pH响应性、生物兼容性与可降解性,在负载、缓释等方面均有应用,如双网络结构羧甲基纤维素微凝胶因其水溶性良好用于药物的靶向运载^[24]。此外,马欣^[25]的研究表明,乙基纤维素微凝胶有一定抗氧化作用,能抑制大豆油的高温热氧化,这大大拓宽了纤维素多糖微凝胶的应用场景,如包埋煎炸易分解的物质、减缓煎炸油脂的氧化进程等。同时,纤维素微凝胶具有较好的成膜性,且成膜结构吸附效果显著^[26]。

纤维素本身价格低廉,其微凝胶包封能力显著,不易被人体消化吸收,在医药、食品等领域有着明显优势,应用前景广阔。同时,纤维素多糖微凝胶的成胶方式较多元(如不同种类的纤维素、不同交联剂、不同结构等),为满足多样化的需求提供了可能。

1.1.6 其他

除上述几种多糖外,还有其他多糖,如:卡拉胶、阿拉伯胶等可与 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 等三价金属离子通过配位作用和离子脱水缩合形成微凝胶^[11];榴莲果皮

多糖凝胶可用于包埋益生菌^[27],这为中药活性成分功能性食品的生产 and 开发提供了参考。

单一多糖体系往往难以满足食品加工的需要,因此在食品工业中需要将不同的多糖混合使用,以满足对食品质构特性的精细调控。

1.2 蛋白基食品微凝胶

蛋白基微凝胶是具有黏弹性的软颗粒,其凭借良好的凝胶性和乳化性,可在凝胶网络基质中起到稳定乳液液滴的作用^[9],又因蛋白安全性高且具有成膜性^[28],可延缓油滴的聚结^[9],在防止油滴絮凝和聚结方面也发挥着重要作用。目前常见的蛋白基微凝胶主要有明胶、肌原纤维蛋白、乳清蛋白和酪蛋白等动物蛋白基微凝胶和植物蛋白基微凝胶。

1.2.1 动物蛋白基微凝胶

1.2.1.1 明胶微凝胶

明胶是胶原蛋白的水解产物,是一种无脂肪的高蛋白质,不含胆固醇,常用作食品增稠剂和凝胶剂。如利用鱼明胶制备的微凝胶来稳定 Pickering 乳液,使体系形成了凝胶结构,提高了对环境的适应力,且该体系有望用于3D打印食品^[6]。明胶溶液浓度影响凝胶的质构特性与凝胶特性^[29],其在低浓度的情况下难以在室温下形成稳定凝胶^[30]。明胶由于其自身机械性能差,通常选择与其他添加剂复配后应用于食品工业中,如外接疏水基团(脂肪酸)来增加疏水性,使其成为“两亲性蛋白质”,从而实现良好的生物相容性和可降解性,进而用于营养物质的递送^[7]。

1.2.1.2 肌原纤维蛋白微凝胶

肌原纤维蛋白(MP)是肌肉中具有重要生物学功能的盐溶性蛋白,具有优异的水结合能力、凝胶性能和乳化性能,可提高食品的持水保油性能,改善质构,还具有极高的热诱导凝胶能力。研究发现,猪肉肌原纤维蛋白的 α -螺旋含量与其热诱导凝胶保水性呈正相关,且 α -螺旋含量较高时,凝胶的微观结构更有序^[31]。李苓等^[32]研究发现,加热温度(40~90℃)对鳊鱼肌原纤维蛋白微凝胶的凝胶特性有显著影响,且80℃热诱导的微凝胶综合特性最佳。除此之外,添加其他生物成分可以改善肌原纤维蛋白微凝胶的性质。例如,白藜芦醇的添加可显著改善鳊鱼肌原纤维蛋白的结构、流变性以及凝胶特性^[33]。

1.2.1.3 乳清蛋白微凝胶

乳清蛋白是奶酪生产过程中产生的球状蛋白质,具有极高的营养价值和多种功能特性(凝胶性、乳化性、起泡性等),在食品工业中应用较广。以乳清蛋白为基质制备的微凝胶在活性物质的负载上具

有一定优势,如与大豆蛋白微凝胶(77.1%、3.6%)相比,乳清蛋白微凝胶包封姜黄素的包封率和负载率可分别达到97.6%和9.6%^[34]。

1.2.1.4 酪蛋白微凝胶

酪蛋白是多种乳蛋白的统称,具有良好的凝胶性、分散性和表面活性,可用作凝胶剂和乳化剂,另外酪蛋白自身的多孔结构及两亲性使其具有优异的负载能力^[35]。酪蛋白微凝胶通常具备多种功能,如在酪蛋白胶束乳液凝胶中可作为乳化剂、凝胶剂,同时也是大黄的载体^[36]。

1.2.2 植物蛋白基微凝胶

有很多植物蛋白可用于食品微凝胶的制备,如大豆分离蛋白、花生蛋白等,且不同的处理方式会对蛋白的性能产生不同的影响,从而影响微凝胶的形

成和性质。如:500 W 超声辅助磷酸化处理的大豆分离蛋白溶液,在微凝胶体系中可形成更有序的网状结构^[37];而超声波协同膳食纤维添加可提高谷氨酰胺转氨酶诱导的花生蛋白微凝胶的强度和持水性,使其成为有效的缓释载体,用于封控缓释叶黄素^[38]。植物蛋白在成胶性能上与动物蛋白类似,在蛋白质来源较为稀缺的当下,植物蛋白有望成为传统动物蛋白的替代品。

1.3 复配型食品微凝胶

复配型食品微凝胶是基于多糖、蛋白与多糖、蛋白或脂质等以一定比例混合制备而成的微凝胶,兼具多糖和蛋白质的优良性质。不同原料复配制备的微凝胶具有不同的性质及特点,部分复配型微凝胶的研究情况见表1。

表1 复配型微凝胶研究现状

Table 1 Research progress on combined microgels

复配类型	原料	主要结论	参考文献
多糖/多糖	海藻酸盐/壳聚糖	复配可提高多糖凝胶的溶胀度,有望用于药物控释载体	[39]
	琼脂聚糖/魔芋多糖	魔芋多糖可显著降低琼脂凝胶的硬度和刚性,增大其柔韧性和凝胶包封率	[14]
多糖/蛋白	海藻酸盐/乳清蛋白	复配显著提高了凝胶的稳定性、分散性、抗氧化能力,包封率从3.6%提高到26.3%	[40]
	黄原胶/马铃薯蛋白	复配微凝胶具有核壳结构,相比于单一马铃薯蛋白乳液,其乳化稳定性更高	[8]
蛋白/蛋白	大豆分离蛋白/肌原纤维蛋白	添加肌原纤维蛋白酶解物可显著改善大豆分离蛋白凝胶的质构特性、凝胶强度及持水性,提高其溶解度和乳化性,且当添加量为8%时,乳化活性和乳化稳定性达到最高	[41]
	改性绿豆蛋白/小麦蛋白	改性绿豆蛋白的添加(6%)能够增强小麦蛋白凝胶的硬度、黏弹性、吸水性等性质,使凝胶的结构更加致密	[42]
脂质/多糖	纳米乳/海藻酸钠	采用自乳化和离子凝胶相结合的方法成功制备了乳液填充的海藻酸钠凝胶珠,并搭载了姜黄素,此种方式制备的凝胶珠具有递送疏水活性物质的潜力	[43]
脂质/蛋白	大豆油/大豆分离蛋白	大豆蛋白的添加能够显著提高乳液的稳定性,且高浓度大豆蛋白(4%)的乳化能力更强,对乳液进行加盐、加热预处理能提高凝胶稳定性	[44]
	磷脂/大豆分离蛋白	磷脂与大豆蛋白通过疏水作用形成的复合物对凝胶的弹性、硬度、胶着性、内聚性都有一定影响	[45]

复配型微凝胶的性能在一定程度上优于单一微凝胶的,且不同的复配类型以及复配原料所得微凝胶的性能也不同。众所周知,植物蛋白在亲/疏水方面存在失衡,而多糖则具有高亲水性。因此,创制出多糖/蛋白的复合物意味着可能得到具有两亲性的乳化剂。据报道,与单纯的蛋白或多糖基微凝胶相比,蛋白-多糖凝胶可通过调节混合液pH使其携带相反电荷,再通过静电络合作用复合凝聚,从而制得蛋白/多糖复配型微凝胶。一般情况下,此类凝胶具有更强的界面活性,乳化活性也显著提高,可用于提高不同食品分散体系的稳定性^[11]。另有报道表

明,海藻酸盐与其他多糖(果胶、壳聚糖等)的复配使用可有效解决生物活性物质的浸出问题,降低凝胶的孔隙率,增强其机械稳定性^[10]。基于我国材料丰富这一优势,未来可着重开发复配型微凝胶,提高和拓宽不同基质微凝胶的性能和应用领域。

2 食品微凝胶制备方法

2.1 自上而下法

自上而下法是指采用改变温度(加热或冷却)或添加交联剂的方法促进多糖(蛋白)凝胶化形成宏观凝胶,再通过剪切或研磨等机械力分解得到微凝胶^[46]。Matalanis等^[47]发现通过剪切法得到的微

凝胶的尺寸和形状一般受到凝胶微粒本身性质、剪切速率、剪切时间、剪切温度等影响,且随着剪切速率的增大和剪切时间的延长,微凝胶的尺寸会变小,但到一定粒度后体系颗粒会因聚集而增大。通过剪切制得的微凝胶受胶凝剂浓度、溶剂条件和剪切载荷条件的影响,在不同条件下通过剪切可以获得几微米到几十微米的凝胶颗粒^[46]。因此,剪切法形成的微凝胶通常为多分散且形状不规则的胶体粒子。

2.2 自下而上法

自下而上法主要是在凝胶网络形成的阶段减小尺寸,从而得到微凝胶。常见的自下而上法有乳化法、微流控法、喷雾干燥法、沉淀聚合法等。

乳化法是目前实验室中常用的微凝胶制备方法之一。乳化法又称乳液聚合法,是将含有多糖的水相与含有疏水性表面活性剂的油相进行乳化,从而形成油包水型乳液凝胶^[48]。王善勇等^[4]采用乳化法成功制备了海藻酸盐微凝胶。这种方法一般对于乳化剂类型和乳化剂用量要求较高,但其具有制备的微凝胶粒子小,可控范围宽,易引入表面活性官能团等优点^[5]。

微流控法制备微凝胶主要是对聚合物或者单体水溶液的乳化,以及在微流控芯片内(外)进行液滴的凝胶化过程,这一过程通常采用物理/化学交联法,使微凝胶在芯片通道内形成网络结构^[48]。通过微流控技术制备的微凝胶主要有两种结构:均匀结构和核壳结构。前者是通过油包水乳液利用两相中的聚合物形成球形或非球形微凝胶,凝胶的形态取决于原位凝胶的液滴尺寸与微流控通道的高度(宽度)之比,若比值不大于1,则形成球形凝胶,反之则为非球形。其交联又分为离子交联和共价交联,其

中:离子交联又可细分为内/外部凝胶化、混沌平流、液滴合并以及竞争配体交换,常见于海藻酸盐凝胶;而共价交联又可分为酶交联、聚合物-聚合物交联以及光聚合。相比于离子交联,采用共价交联制备的微凝胶的力学性能、化学性质和稳定性更强。核壳结构则是通过中间相/内部相的凝胶作用转化成核壳粒子。核壳结构微凝胶常见的交联方法为带电聚合物的外部凝胶化、带电聚合物的内部凝胶化和光致交联。通过微流控技术制备的微凝胶被广泛应用于分子合成生物学、生物技术以及组成工程等领域^[14,16]。

喷雾干燥法是将原料液(溶液、乳液等)通过雾化器分散成极细的雾状液滴,然后雾状液滴与热空气混合均匀后,迅速进行热质交换使溶剂快速蒸发,再使用旋风将干燥的颗粒分离收集,得到微凝胶颗粒。该方法能直接使溶液、乳液等干燥成粉或颗粒^[14]。Benetti等^[49]采用喷雾干燥法将 Pickering 乳液制成凝胶微球。此法制备的微胶囊可用于包埋风味物质,以有效减少香气的挥发^[19],从而避免食品感官风味的损失,因此被广泛应用于微凝胶递送风味物质、益生菌和药物等。

沉淀聚合法是制备尺寸可调的单分散微凝胶颗粒最常用的方法之一,通常用来制备原位交联的亲水性微凝胶。通过调整单体比例、溶剂组成、交联剂含量、表面活性剂的添加量、反应温度、引发剂含量等调节微凝胶颗粒的大小。有学者采用回流沉淀聚合技术成功制备了形态可控、尺寸均一、水中分散性良好的聚甲基丙烯酸纳米水凝胶微球,该凝胶微球有望广泛应用于生物医学材料^[50]。本文对不同微凝胶制备方法的优缺点及影响因素进行了总结,如表2所示。

表2 不同微凝胶制备方法的优缺点及影响因素

Table 2 Advantages and disadvantages of various microgel preparation methods

制备方法	优缺点	影响因素	相关研究	参考文献
乳化法	操作简单、油与表面活性剂不易去除	搅拌速率、乳化剂类型、油的比例、油的黏度	可注射性壳聚糖/ β -甘油磷酸钠凝胶的制备	[2]
微流控法	微凝胶尺寸可控且均一,产量较低,无法用于工业生产	流体速度、通道尺寸	用金属离子调节的海藻酸钠溶液得到不同尺寸的液滴,并在液滴收集处使其凝胶化	[51]
喷雾干燥法	微凝胶尺寸可控,操作稍复杂	溶液浓度、温度、压力、进风比、雾化方法	利用喷雾干燥法制备海藻酸钙微凝胶颗粒	[52]
沉淀聚合法	制备可间歇或连续;微凝胶尺寸和粒径分布可控;制备的微凝胶具有核壳结构	单体比例、溶剂组成、交联剂含量、表面活性剂的添加量、反应温度、引发剂含量	以微凝胶为核,二氧化硅为壳形成聚合颗粒,热敏性有所降低,在特定环境下更具有作为药物载体的潜力	[53]

由表2可知,乳化法制备的微凝胶易受乳化剂等因素的影响,其具有操作简便的优点,常用于实验

室制备微凝胶。微流控法制备的微凝胶尺寸均一且可控,受通道尺寸、流体速度的影响,不适用于工业

生产。喷雾干燥法制备的微凝胶尺寸可控,但操作复杂,影响因素较多,考虑到成本不适宜精制备大量微凝胶。沉淀聚合法制备微凝胶时可间歇或连续,操作时间宽泛,且制备的微凝胶尺寸和粒径分布可控,具有核壳结构。

2.3 其他方法

除上述制备方法外,部分复配型微凝胶体系构建也可采用酶促偶联、静电复合、美拉德反应、反溶剂沉淀、热力学不相容等方法,这些方法的优缺点见表3。

表3 其他微凝胶制备方法的优缺点

Table 3 Advantages and disadvantages of other microgel preparation methods

制备方法	优缺点	相关研究	参考文献
酶促偶联法	操作简便,粒子直径较小,过程相对可控	豆腐凝胶的形成	[54]
静电复合法	可增强疏水物质的溶解度,当前研究主要集中于合成聚合物	通过果胶静电复合修饰米谷蛋白	[55]
美拉德反应法	可增加凝胶的强度与稳定性,须严格控制反应时间	优化大豆分离蛋白的性能	[56]
反溶剂沉淀法	粒径较小且分布均匀,专业设备要求高	乳剂型药物制备	[57]
热力学不相容法	有望成为多相聚合物共混物,性能不够稳定,食品领域的研究较少	制备兼具各组分优点且性能相对均衡的聚合物凝胶	[58]

由表3可知:酶促偶联法与美拉德反应法是比较常用的制备食品微凝胶的方法,前者制备的微凝胶粒子直径小、体系稳定,反应条件相对可控,广泛应用于人们的日常生活中,后者对反应条件的要求略为苛刻;静电复合法与热力学不相容法目前在食品领域的研究较少;而反溶剂沉淀法可能因为其设备要求较高,国内鲜有研究。

3 食品微凝胶的应用

3.1 作为生物活性物质递送的载体

食品微凝胶具有粒径较小,孔隙较多,含水量高,亲水性和生物相容性强^[5]的特点,易受到外界环境干扰,通过响应外部刺激从而实现生物活性物质的缓释递送,同时还能有效地保护生物活性物质。已有研究者利用微凝胶负载胰岛素^[1]、富含血小板血浆和骨髓基质干细胞^[2]、姜黄素^[15,34]、 β -胡萝卜素^[6]等生物活性物质。不同基质的微凝胶具有不同的凝胶特性,从而可应用于不同场景。如环境响应性微凝胶不但可作为口服制剂的载体,还可用于注射给药^[5]。有学者利用具有pH和还原双重敏感型的壳聚糖纳米微凝胶负载抗癌药物喜树碱,发现其载药率可达14.2%,包封率达70.8%,同时降低了负载药物的细胞毒性,有望作为注射剂型抗癌药物载体^[12]。

3.2 作为保护、递送风味物质的载体

微凝胶颗粒具有独特的多孔结构,因此采用其进行风味物质的包埋可有效抑制风味物质在储藏期间的释放。例如,利用海藻酸钙/壳聚糖微凝胶包封烟用液体香精,液体烟雾在低温时被包埋在粒子内部,而当它们被加热到一定温度时就会释放出

来^[4]。由此可知,微凝胶的缓释作用可使风味物质在产品中保持更长时间,或对减缓产品风味损失具有积极意义。另外,有学者在研制复合型微凝胶用于包埋风味物质时发现,复配组分之间可能会发生化学作用,从而提高包埋率,且温度、pH、湿度均会影响风味物质的释放速率^[52]。

3.3 作为食品乳化剂

Pickering乳液的稳定性与固体颗粒和油相的性质密切相关^[1]。微凝胶颗粒(有机颗粒)作为食品乳化剂在稳定和乳化Pickering乳液中应用较广。

蛋白质作为一种双亲性分子,其聚集颗粒仍然具有两亲性,是构建食品级Pickering乳液的良好材料^[28]。Zhang等^[6]以海鲈鱼蛋白微凝胶为乳化剂稳定Pickering乳液。Li等^[59]用豌豆分离蛋白微凝胶颗粒制备Pickering乳液,选择3种不同电荷性质乳化剂对其进行乳化,发现不同电荷性质的表面活性剂会影响乳化剂的抗氧化性能。Chu等^[60]研究了蛋白质微凝胶、蛋白质分子和多糖及其组合对乳状液性质和质地的贡献,发现海藻酸盐的存在降低了蛋白质微凝胶的水接触角,使蛋白质微凝胶吸附在水/油界面形成稳定的Pickering乳液。

3.4 作为脂肪替代物

常用的脂肪替代物主要有糖基凝胶、蛋白基凝胶与油基凝胶。微凝胶作为食品原料时,不仅可以提升产品稳定性,还能改善风味,提高营养价值。在乳制品、肉制品等中用适量的油凝胶代替原有的动物脂肪,可有效改善食物的营养结构^[61];微凝胶还可增加巧克力的储藏稳定性,减少其表面起霜,保持美观的同时可延长产品的货架期;在冰淇淋的制作

中,适量微凝胶可以抑制油脂凝集,改善外观,丰富口感^[62];有学者将菜籽油和棕榈油制成的油凝胶加入蛋糕中,发现其稳定性有所增加,且质构等性质与用起酥油制备的产品无明显差异^[63];还有研究发现微凝胶制得的面团比氢化油更为柔软^[62]。

3.5 在其他方面的应用

微凝胶除了良好的乳化性、载荷性等受学界关注外,其独特的流变性也颇受重视。各类微凝胶因组成成分不同导致流变性质差异巨大,致使产品口感参差不齐。研究表明,微凝胶可在极低的浓度(质量分数低于0.5%)下表现出较为明显的“弱凝胶”特性与较高的假塑性,说明即使对微凝胶进行高强度加工也不必担心其发生变性。此外,在食品工业中微凝胶还可以作为营养补充剂使用。对于那些成分过于单一的食物可适当添加由其欠缺营养素制成的微凝胶,以提高产品的营养价值。

微凝胶除了应用在上述领域外,还可以应用于农业、生态环保等领域。已有研究者将海藻酸盐微凝胶用于农用化学品的控释,如 Tang 等^[64]制备的具有温度敏感特性的海藻酸盐调理剂凝胶微球有利于肥料的持续释放(63.5%,持续368 h),并表现出优异的生物降解性(31.3%,持续90 d)。除此之外,Li 等^[65]利用铜离子介导的微凝胶与有机硅协同实现了优异的防污性能,有助于改善海洋环境。

4 展望

微凝胶作为食品领域结构独特、性能优异的新型微纳粒子,对食品加工、风味、质构、脂肪替代、营养等扩展应用意义深远。随着食品科技的发展和食品材料的不断创新,食品微凝胶的应用也必将更加广泛。多糖基微凝胶已被用于包埋、载荷、药物缓释、凝胶剂、乳化剂、延缓氧化等。尽管复配型微凝胶性能更优,可制备不同响应型凝胶(温敏型、pH响应型、离子响应型等),但目前关于多糖的研究尚处于“开发新材料”阶段,研究重点集中在探索不同复配多糖的凝胶性能,而关于多糖的成胶机制研究尚不够深入且不全面。未来可重点着眼于多糖凝胶的成胶机制,以便更好地指导其实际应用。对于蛋白基食品微凝胶而言,单一蛋白基微凝胶较为少见,主要以复配形式存在。目前研究主要集中于蛋白复配物质的种类以及改善食品口感、增强稳定性、提升营养价值等方面,而对蛋白质自身进行修饰改造方面考虑很少。建议研究者打破学科限制,结合生物方面相关技术,从蛋白质结构的角度出发提高蛋白基微凝胶的性能,以进一步拓宽其应用范围。此外,蛋白质的成膜性能也值得深入挖掘,以促进新型食

品保鲜技术的发展。与此同时,微凝胶的制备技术也在不断发展变化,制备手段日新月异。但总体技术产业化应用程度较低。目前,应用最广泛的方法为乳化法,后续可加强对美拉德反应等方法的深入研究,以降低制备成本,适用于不同基质体系微凝胶的制备,进一步促进微凝胶的产业化应用。

参考文献:

- [1] 秦艳琼. 葡萄糖敏感微凝胶稳定的 Pickering 乳液制备及性能研究[D]. 西安: 西北大学, 2022.
- [2] 吴广升, 惠光艳, 关继东, 等. 可注射性壳聚糖/ β -甘油磷酸钠凝胶负载富含血小板血浆和骨髓基质干细胞促进牙周再生的研究[J]. 实用口腔医学杂志, 2013, 29(4): 468-471.
- [3] 徐杰, 桑欣欣, 石刚, 等. 黄原胶纳米微凝胶的制备及其 pH/还原响应性能[J]. 功能高分子学报, 2018, 31(1): 57-62.
- [4] 王善勇, 祁海松, 项舟洋. 两亲性海藻多糖在乳化和分散中应用的研究进展[J]. 生物质化学工程, 2022, 56(1): 37-46.
- [5] 李佩瑶, 黄月英, 李传灵, 等. 微凝胶的制备及其在药物缓释系统中的应用[J]. 药学实践杂志, 2019, 37(3): 212-215, 221.
- [6] ZHANG L, ZAKY A A, ZHOU C, et al. High internal phase Pickering emulsion stabilized by sea bass protein microgel particles: Food 3D printing application[J/OL]. Food Hydrocolloid, 2022, 131: 107744 [2023-08-06]. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107744>.
- [7] 龙道崎, 董楠, 田桂林, 等. 鱼鳞明胶-脂肪酸偶联物负载 β -胡萝卜素制备饮料的储藏及模拟消化稳定性[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(15): 9-17, 79.
- [8] 刘兴丽, 杨龙松, 赵双丽, 等. 马铃薯蛋白-黄原胶微凝胶的制备及其乳化特性研究[J]. 轻工学报, 2021, 36(1): 1-8.
- [9] 冯扬扬, 王辉, 康辉, 等. 乳液凝胶的基质及质构特性对风味物质释放效果的影响研究进展[J]. 食品工业科技, 2020, 41(7): 325-331.
- [10] 杨静怡, 郑红霞, 高彦祥, 等. 复配海藻酸盐凝胶作为传递体系的研究进展[J]. 食品科学, 2022, 43(3): 227-238.
- [11] 方亚鹏, 赵一果, 孙翠霞, 等. 食品胶体研究进展与未来趋势: 组分互作、未来食品结构设计及胶体营养学视角[J]. 食品科学, 2022, 43(15): 1-20.
- [12] 奚林, 杨期颐, 陶蕾, 等. 具有 pH 和还原双重敏感性壳聚糖纳米微凝胶的制备及其控释性能[J]. 功能高分子学报, 2015, 28(2): 159-164.
- [13] PELLÁ M C G, SIMÃO A R, LIMA - TENÓRIO M K, et al. Magnetic chitosan microgels: Synthesis, characterization, and evaluation of magnetic field effect

- over the drug release behavior[J/OL]. *Carbohydr Polym*, 2020, 250: 116879 [2023-08-06]. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116879>.
- [14] 高雅馨, 于有强, 朱巧莎, 等. 天然生物大分子及其复合物在食品微凝胶传递体系中的应用研究进展[J]. *食品科学*, 2019, 40(15): 323-329.
- [15] 许丁予, 焦思宇, 姚先超, 等. 疏水壳聚糖气凝胶的制备和负载姜黄素及缓释性能[J]. *食品科学*, 2023, 44(18): 18-25.
- [16] CHEN M, BOLOGNESI G, VLADISAVLJEVIĆ G T. Crosslinking strategies for the microfluidic production of microgels[J/OL]. *Molecules*, 2021, 26(12): 3752 [2023-08-06]. <https://doi.org/10.3390/molecules26123752>.
- [17] AŞIK M, AKBAY İ K, ÖZDEMİR S, et al. pH-responsive self-healing of chemically modified tragacanth gum hydrogels as antibiotic release system[J]. *Int J Polym Mater Polym Biomater*, 2023, 72(4): 308-318.
- [18] MAKHADO E, PANDEY S, RAMONTJA J. Microwave assisted synthesis of xanthan gum-cl-poly(acrylic acid) based-reduced graphene oxide hydrogel composite for adsorption of methylene blue and methyl violet from aqueous solution[J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 119: 255-269.
- [19] XU W, SUN H, JIA Y, et al. Pickering emulsions synergistic stabilized with konjac glucomannan and xanthan gum/lysozyme nanoparticles: Structure, protection and gastrointestinal digestion[J/OL]. *Carbohydr Polym*, 2023, 305: 120507 [2023-08-06]. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120507>.
- [20] 朱丹, 麻秀萍, 杨菁, 等. 响应面优化微波辅助提取魔芋多糖的工艺[J]. *食品工业*, 2021, 42(9): 15-19.
- [21] 王勇, 裴晶莹, 许敏, 等. 魔芋胶和玉米淀粉混合物黏弹特性的研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(20): 6788-6792.
- [22] 代佳佳, 高娃, 李艳, 等. 混改魔芋多糖胶凝胶特性的研究[J]. *沈阳医学院学报*, 2019, 21(1): 48-52.
- [23] 于加美, 高瑞昌, 石彤, 等. 高脱乙酰度魔芋葡甘聚糖对鲢鱼鱼糜凝胶特性的影响[J]. *现代食品科技*, 2019, 35(8): 48-54.
- [24] 曹芳语, 黄可欣, 石凤娜, 等. 天然多糖聚合物在载药水凝胶中的应用研究进展[J]. *高分子通报*, 2023, 36(2): 158-171.
- [25] 马欣. 负载生育酚的乙基纤维素颗粒在高温油脂中的抗氧化作用[D]. 江苏无锡: 江南大学, 2021.
- [26] 姚一军. 纤维素/明胶交联聚合物微凝胶的可控制备及结构与成膜性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2019.
- [27] SNEGA PRIYA P, ASHWITHA A, THAMIZHARASAN K, et al. Synergistic effect of durian fruit rind polysaccharide gel encapsulated prebiotic and probiotic dietary supplements on growth performance, immune-related gene expression, and disease resistance in Zebrafish (*Danio rerio*) [J/OL]. *Heliyon*, 2021, 7(4): e06669 [2023-08-06]. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06669>.
- [28] 常翠华. 蛋清蛋白界面吸附、聚集行为及应用特性研究[D]. 江苏无锡: 江南大学, 2018.
- [29] 吴伟都, 李菊生, 邓颖颖, 等. 明胶溶液浓度对凝胶体质构特性与凝胶特性的影响研究[J]. *食品科技*, 2023, 48(2): 253-257, 267.
- [30] 郭元博, 王思婷, 张成, 等. 明胶用量及其与卡拉胶复配对奶冻品质的影响[J]. *中国乳业*, 2023(2): 97-103.
- [31] 费英, 韩敏义, 杨凌寒, 等. pH对肌原纤维蛋白二级结构及其热诱导凝胶特性的影响[J]. *中国农业科学*, 2010, 43(1): 164-170.
- [32] 李苓, 杨明柳, 周迎芹, 等. 加热温度对鳊鱼肌原纤维蛋白凝胶特性的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(19): 242-248.
- [33] 王悦松, 刘香玲, 李学鹏, 等. 白藜芦醇对鲢鱼肌原纤维蛋白凝胶特性的影响[J]. *食品科学*, 2023, 44(12): 42-49.
- [34] WANG L, WU P, HU Z, et al. Curcumin-loaded microcapsules with soy and whey protein as wall material: *In vitro* release, and *ex vivo* absorption based on the rat small intestine[J/OL]. *J Food Eng*, 2024, 383: 112254 [2023-08-06]. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2024.112254>.
- [35] 范金波, 王鹏杰, 周素珍, 等. 酪蛋白胶束结构和理化性质的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(3): 396-400.
- [36] 瓦文强, 秦娟娟, 杨敏, 等. 酪蛋白胶束乳液凝胶性质及其在大黄素负载中的应用[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(1): 132-139.
- [37] 王欢, 贾强, 江津津, 等. 超声辅助磷酸化对大豆分离蛋白分子及凝胶特性的影响[J]. *中国食品添加剂*, 2023, 34(1): 233-238.
- [38] ZHAO C, WANG F, YANG X, et al. Synergistic influence of ultrasound and dietary fiber addition on transglutaminase-induced peanut protein gel and its application for encapsulation of lutein[J/OL]. *Food Hydrocolloid*, 2023, 137: 108374 [2023-08-06]. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108374>.
- [39] 王娟, 张保华, 崔晓翠, 等. 温度/pH双敏型羧甲基壳聚糖/海藻酸钠凝胶微球的制备[J]. *应用化工*, 2015, 44(8): 1464-1467.
- [40] FLAMMINI F, DI MATTIA C D, NARDELLA M, et al.

- Structuring alginate beads with different biopolymers for the development of functional ingredients loaded with olive leaves phenolic extract [J/OL]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 108: 105849 [2023-08-06]. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105849>.
- [41] 耿亚鑫. 大豆分离蛋白及其酶解物对肌原纤维蛋白凝胶特性的影响[D]. 天津: 天津商业大学, 2021.
- [42] 陶阳, 陈洪生, 王长远, 等. 改性绿豆蛋白与小麦蛋白相互作用对其凝胶特性的影响[J]. *中国粮油学报*, 2023, 38(6): 60-69.
- [43] XU W, HUANG L, JIN W, et al. Encapsulation and release behavior of curcumin based on nanoemulsions - filled alginate hydrogel beads[J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 134: 210-215.
- [44] 邵云. 大豆蛋白稳定乳液的物化性质及油脂氧化稳定性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [45] 李菊芳. 磷脂-大豆蛋白复合物形成机理及其理化、功能特性研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2014.
- [46] KANEDA I. Edible microgel as a texture modifier[J]. *Food Sci Technol Res*, 2021, 27(5): 687-693.
- [47] MATALANIS A, MCCLEMENTS D J. Impact of encapsulation within hydrogel microspheres on lipid digestion: An *in vitro* study[J]. *Food Biophys*, 2012, 7(2): 145-154.
- [48] 陈芳芳, 胡猛, 张超, 等. 天然多糖微凝胶的制备与应用研究进展[J]. *食品科学*, 2022, 43(1): 240-249.
- [49] BENETTI J V M, DO PRADO SILVA J T, NICOLETTI V R. SPI microgels applied to Pickering stabilization of O/W emulsions by ultrasound and high - pressure homogenization: Rheology and spray drying[J]. *Food Res Int*, 2019, 122: 383-391.
- [50] JIN S, PAN Y, WANG C. Reflux precipitation polymerization: A new technology for preparation of monodisperse polymer nanohydrogels [J]. *Acta Chim Sinica*, 2013, 71(11): 1500-1504.
- [51] MADRIGAL J L, STILHANO R S, SILTANEN C, et al. Microfluidic generation of alginate microgels for the controlled delivery of lentivectors[J]. *J Mater Chem B*, 2016, 4(43): 6989-6999.
- [52] STROBEL S A, SCHER H B, NITIN N, et al. *In situ* cross - linking of alginate during spray - drying to microencapsulate lipids in powder [J]. *Food Hydrocolloid*, 2016, 58: 141-149.
- [53] 吴青青. 基于透明质酸和羧甲基壳聚糖的动态微凝胶设计及其应用[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2022.
- [54] 王宸之, 陈宇, 万重, 等. 豆腐凝胶成型机理研究进展[J]. *东北农业大学学报*, 2017, 48(10): 88-96.
- [55] 张佳雨, 周际松, 付青璇, 等. 果胶复合提升米谷蛋白界面特性及 Pickering 乳液的贮藏稳定性[J]. *现代食品科技*, 2024, 40(8): 50-60.
- [56] 张云, 谢晶, 邵则准, 等. 大豆分离蛋白美拉德反应研究进展[J]. *中国粮油学报*, 2020, 35(10): 196-202.
- [57] 董振锋, 刘雪丹, 张建军. 超重力反溶剂沉淀法制备阿霉素纳米药物及其性能研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2016, 43(5): 8-13.
- [58] 王平, 宋杰, 刘佳佳, 等. 羧基化多壁碳纳米管对 PBAT/PLA 反应性增容体系界面状态及性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(10): 5772-5781.
- [59] LI S, JIAO B, FAISAL S, et al. 50/50 oil/water emulsion stabilized by pea protein isolate microgel particles/xanthan gum complexes and co - emulsifiers[J/OL]. *Food Hydrocolloid*, 2023, 134: 108078 [2023-08-06]. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108078>.
- [60] CHU Y, WISMER W, ZENG H, et al. Contribution of protein microgels, protein molecules, and polysaccharides to the emulsifying behaviors of core/shell whey protein - alginate microgel systems [J/OL]. *Food Hydrocolloid*, 2022, 129: 107670 [2023-08-06]. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107670>.
- [61] 袁冬雪, 常婧瑶, 殷永超, 等. 油凝胶替代动物脂肪在肉制品中应用的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(14): 467-474.
- [62] 张若宁, 张彦慧, 刘楠, 等. 油凝胶作为氢化油脂替代物的研究进展[J]. *中国食品添加剂*, 2022, 33(8): 222-234.
- [63] KIM J Y, LIM J, LEE J, et al. Utilization of oleogels as a replacement for solid fat in aerated baked goods: Physicochemical, rheological, and tomographic characterization[J]. *J Food Sci*, 2017, 82(2): 445-452.
- [64] TANG H, WANG X, WANG J, et al. Preparation and properties of potassium alginate soil conditioner microspheres coated with poly(N - isopropyl acrylamide) microgel membrane[J/OL]. *Colloid Surface*, 2023, 658: 130709 [2023-08-06]. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130709>.
- [65] LI H, ZHANG L, ZHANG X, et al. Copper ions - mediated dynamic redox - responsive microgels synergize with silicone for efficient and sustainable antibacterial properties[J]. *J Mater Sci Technol*, 2023, 143: 253-267.