DOI:10.12441/spyswjs.20230109003 [文章编号] 1673-1689(2024)09-0048-08

明胶对肉桂醛液芯凝胶珠物理特性的影响及作用机制

于春花[1,2] 徐 杰[1,2] 陈茂深[1,2,3,4] 徐菲菲[1,2,3] 刘 飞[1,2,3,4*] 钟 芳[1,2,3]

(1. 江南大学未来食品科学中心,江苏 无锡 214122; 2. 江南大学食品学院,江苏 无锡 214122; 3. 江苏省食品安全与质量控制协同创新中心,江苏 无锡 214122; 4. 嘉兴未来食品研究院,浙江 嘉兴 314015)

摘要: 肉桂醛易挥发、对光和热敏感、水溶性差,而明胶作为一种蛋白质,具有改善肉桂醛稳定性的作用,可以用于凝胶填充剂,从而提高肉桂醛的应用范围。将肉桂醛制备成水包油乳液,再通过离子交换反应制备成液芯凝胶珠,从表观黏度、粒径分布、Zeta电位等方面分析明胶质量浓度对肉桂醛液芯凝胶珠的影响。结果表明,添加少量明胶会降低复合凝固浴的表观黏度,增大芯液粒径,提高其稳定性。SEM图显示明胶与海藻酸钠间形成了三维螺旋结构,可以调控肉桂醛的释放。当明胶质量浓度为10 g/L时,肉桂醛液芯凝胶珠较为稳定,9 d内的释放量仅为未添加明胶组的15%。

关键词: 肉桂醛;液芯凝胶珠;明胶;物理特性

Effect of Gelatin on Physical Properties and Mechanism of Cinnamaldehyde Liquid-Core Gel Beads

YU Chunhua[1,2] *XU Jie*[1,2] *CHEN Maoshen*[1,2,3,4] *XU Feifei*[1,2,3] *LIU Fei*[1,2,3,4*] *ZHONG Fang*[1,2,3]

(1. Science Center for Future Foods, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. Collaborative Innovation Center of Food Safety and Quality Control in Jiangsu Province, Wuxi 214122, China; 4. Jiaxing Institute of Future Food, Jiaxing 314015, China)

Abstract: Cinnamaldehyde is volatile, sensitive to light and heat, and poorly soluble in water. Gelatin, as a protein, can be used as gel filling to improve the stability of cinnamaldehyde, thus expanding its range of applications. In this study, cinnamaldehyde was prepared into oil in water emulsion, which was then processed into liquid-core gel beads through ion exchange reaction. The effects of gelatin mass concentration on the cinnamaldehyde liquid-core gel beads were analyzed in terms of apparent viscosity, particle size distribution, zeta potential, and other factors. The results showed that a small addition of gelatin reduced the apparent viscosity of the composite coagulation bath, increased the particle size of the gel beads, and enhances their stability. Scanning electron microscopy (SEM) images showed that a three-dimensional spiral structure formed between gelatin and sodium alginate, which could regulate the release of cinnamaldehyde. When the mass concentration of gelatin was 10 g/L, the cinnamaldehyde liquid-core gel beads were highly stable, with the release amount within 9 d being only 15% of that in the group without gelatin.

Keywords: cinnamaldehyde; liquid-core gel bead; gelatin; physical characteristics

肉桂醛是芳香肉桂植物生产的肉桂精油的主要成分,具有广谱抑菌性,可以在不同的环境中抑制多种致病菌和腐败菌[1-2],已被批准为食品、饲料和制药行业的添加剂。然而其挥发性高、稳定性差(对光、热、氧等敏感)、水溶性差[2],限制了肉桂醛在各种体系中的直接应用。近年来,研究人员

基金项目: 国家自然科学基金项目(31871846);无锡市科协软科学研究项目(KX-22-C053)。

通信作者: 刘飞(1989—),男,博士,副研究员,硕士研究生导师,主要从事食品胶体研究。E-mail:feiliu@jiangnan.edu.cn

收稿日期: 2023-01-09 **修回日期:** 2023-05-20

使用不同的包埋技术来最大限度地拓展肉桂醛的应用范围，如采用乳液[3]、复合凝聚[4]、脂质体[5]等递送系统封装肉桂醛，但鲜有关于凝胶化包埋肉桂醛的研究。海藻酸钠（sodium alginate，SA）是从褐藻类的海带或马尾藻中提取而来的线性杂多糖，其主要由*β*-*D*-甘露糖醛酸（*β*-*D*-mannuronic，M）和*α*-*L*-古洛糖醛酸（*α*-*L*-guluronic，G）组成，当有Ca^{2+}等阳离子存在时，G单元上的Na^{+}与二价阳离子发生离子交换反应，G单元堆积形成交联网络结构，从而形成水凝胶[6-7]。正是由于SA具有将离子快速交联成凝胶的特性，使其成为制备实芯、液芯凝胶珠的首选凝胶剂。相比于实芯凝胶珠，液芯凝胶珠通常具有更多的包载空间。作者将肉桂醛进行液芯凝胶化，期望可减少肉桂醛挥发，降低光、氧等因素对肉桂醛的影响，并掩盖精油本身的强烈风味，提高肉桂醛的应用便捷性。

经离子交换制备的水凝胶可以通过多种途径改变凝胶结构，从而调控其性能，如凝固浴种类及浓度、交联时间、离子类型等。其中，明胶是胶原部分水解得到的一类蛋白质，分子结构上含有大量羟基、氨基和羧基，吸水性极强，在合适条件下可以形成三螺旋结构，具有凝胶化、乳化性、起泡性等功能特性[8-10]。除蛋白质外，明胶可以与多糖类化合物发生美拉德反应，从而改变明胶性能。SA为多糖，明胶为蛋白质，二者可以通过分子间静电、氢键相互作用等物理交联形成复合凝胶，这种蛋白质-多糖复合凝胶可调控凝胶性能，同时可用于负载生物活性物质，提高其稳定性和生物利用度[11-12]。

选用明胶与SA复配，形成蛋白质-多糖复合凝胶，将物理交联网络与离子网络相结合，从而形成特性更佳的凝胶壳层，并将其用于包埋肉桂醛乳液。分析了明胶对肉桂醛液芯凝胶珠外形、芯液、肉桂醛释放量和交联的影响。并通过调节明胶质量浓度来调控肉桂醛液芯凝胶珠的释放特性，在解决肉桂醛易挥发、不稳定、水溶性差等问题基础上确定性能调控的规律及机制，为扩大肉桂醛在工业中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

明胶：法国罗赛洛公司；海藻酸钠：青岛南山生物技术有限公司；黄原胶：南通润丰石油化工有限公司；无水氯化钙：Sigma-Aldrich公司；肉桂醛、吐温80、无水乙醇：中国医药集团有限公司

1.2 仪器与设备

分析天平：ME104E/02型，梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司；超声波破碎仪：Q700型，美国Qsonica Misonix公司；高速分散机：T10型，德国IKA公司；纳米粒度及Zeta电位分析仪：Nano ZSE型，英国马尔文帕纳科公司；小型台式高速离心机：5430型，德国艾本德公司；物性分析仪：TA-XT plus型，英国Stable Micro Systems公司；流变仪：DHR3型，美国TA仪器公司；紫外分光光度计：A560型，翱艺仪器（上海）有限公司；冷场发射扫描电子显微镜：SU8100型，日本株式会社日立高新技术。

1.3 研究方法

1.3.1 凝固浴的制备及特性测定

1）凝固浴的制备：量取1 600 mL去离子水于烧杯中，边搅拌边缓慢加入12.80 g SA，待SA完全溶解后，得到质量浓度为8 g/L的SA溶液。将SA溶液均分为4份，分别加入质量浓度为0、5、10、30 g/L的明胶，60 ℃水浴加热搅拌2 h至完全溶解，即为凝固浴。

2）凝固浴流变特性测定：吸取少量溶液于测试平台上，选取40 mm的平板，设置间隙为1 050 μm（实际间隙为1 000 μm），在25 ℃测定其在0.1~200.0 s^{-1}剪切速率下的表观黏度。

1.3.2 芯液的制备

分别称取黄原胶、无水氯化钙于100 mL烧杯中，加水后于12 000 r/min下高速分散3 min，使黄原胶、氯化钙充分溶胀并溶解，混合溶液中黄原胶、氯化钙的质量浓度分别为20、40 g/L。

称取肉桂醛、吐温80、黄原胶混合溶液并调节质量浓度，使肉桂醛、吐温80、黄原胶、无水氯化钙的质量浓度分别为20、4、10、20 g/L，冰水浴超声破碎2 min，得到含肉桂醛乳液的芯液。

1.3.3 肉桂醛液芯凝胶珠的制备

将配有硅胶管（内径为0.3 mm，外径为0.6 mm）的蠕动泵流量调为4.01 mL/min，在此流量下，使芯液逐滴滴落。芯液垂直滴入具有一定转速的凝固浴溶液中，滴落时间为30 s，控制固定化反应时间为90 s[13]。反应结束后用尼龙滤网过滤，立刻用去离

子水洗去黏附在肉桂醛液芯凝胶珠表面的凝固浴溶液。

1.3.4 肉桂醛液芯凝胶珠的表征

1）芯液粒径和聚合物分散性指数（PDI）测定：使用多角度激光散射力度分析仪测定肉桂醛液芯凝胶珠的芯液粒径分布和PDI。设定温度为25 ℃，散射角为90°，样品平衡时间为2 min，检测时间为8 min。在分析之前将肉桂醛液芯凝胶珠剪碎，取内部芯液稀释100倍，避免测量前的多次散射效应。测定结果取25 ℃下3个及以上读数的平均值。

2）芯液Zeta电位测定：通过纳米粒度及Zeta电位分析仪测定肉桂醛液芯凝胶珠的芯液Zeta电位。测定温度为25 ℃，样品平衡时间为120 s，在分析之前将肉桂醛液芯凝胶珠剪碎，取内部芯液稀释100倍，每个样品测3次。

3）肉桂醛载量测定：称取0.8~1.0 g肉桂醛液芯凝胶珠于7 mL离心管中，加入3.5 g无水乙醇，将肉桂醛液芯凝胶珠剪碎，并于10 000 r/min离心10 min。离心结束后，取上清液稀释，在286 nm下测定吸光度[14]，同时利用肉桂醛替代肉桂醛液芯凝胶珠，获得标准曲线，见式（1）。

$$m=(A-0.011\,42)\times 0.150\,65\times n \quad (1)$$

式中：

m——肉桂醛载量，mg；

A——上清液在286 nm处的吸光度；

n——稀释倍数。

4）肉桂醛液芯凝胶珠机械性能测定：将单个肉桂醛液芯凝胶珠外部液体擦拭干净后，通过物性分析仪进行耐受强度测定。选用5 kg力量感应元，Cylinder Probe SMS P 0.5R探头。测试条件：测试前速度为1 mm/s，测试中速度为8 mm/s，测试后速度为10 mm/s，下压最大形变95%，触发力为3.0 g。当探头下压时受到肉桂醛液芯凝胶珠的反作用力为3.0 g时，记录此时的探头高度为触发高度，触发高度与肉桂醛液芯凝胶珠粒径的比值和弹性模量可反映肉桂醛液芯凝胶珠的耐受强度。启动测试程序后，下压距离为触发高度的5%时，探头受到肉桂醛液芯凝胶珠的反作用力与下压时间的比值记为肉桂醛液芯凝胶珠的弹性应变。以整个过程中记录到的最大压力为耐受强度，此时肉桂醛液芯凝胶珠下压高度的百分比为爆破应变[13]。

5）肉桂醛液芯凝胶珠双层壳厚度测定：将肉桂醛液芯凝胶珠压破使内部的芯液挤出，充分清洗后轻轻吸干凝胶膜中的水分，测量压破后肉桂醛液芯凝胶珠双层壳的厚度。

1.3.5 肉桂醛液芯凝胶珠释放曲线的测定

将12颗肉桂醛液芯凝胶珠擦干表面水分后放入100 mL的密封盒，将密封盒放入4 ℃冰箱储藏，分别在0、1、2、3、4、5、7、9 d随机取3盒样品进行释放曲线测定[15]。

将肉桂醛液芯凝胶珠转移至7 mL离心管，加入3.5 g无水乙醇后将肉桂醛液芯凝胶珠剪碎，并在10 000 r/min下高速离心10 min。离心结束后取上清液稀释，在286 nm处测定其吸光度。

1.3.6 肉桂醛液芯凝胶珠释放过程中的性质测定

将肉桂醛液芯凝胶珠剪碎，取芯液，然后进行粒度分布与Zeta电位测定。

1）粒度分布：按照1.3.4中芯液粒径的测定方法进行肉桂醛液芯凝胶珠释放过程中的粒度分布测定。

2）Zeta电位测定：按照1.3.4中芯液Zeta电位的测定方法进行肉桂醛液芯凝胶珠释放过程中的Zeta电位测定。

1.3.7 肉桂醛液芯凝胶珠微观结构观察

采用乙醇梯度洗脱对肉桂醛液芯凝胶珠进行脱水处理。将肉桂醛液芯凝胶珠对半切开，用去离子水洗涤，分别在体积分数50%乙醇中浸泡15 min、体积分数70%乙醇中浸泡15 min、体积分数95%乙醇中浸泡15 min、无水乙醇中浸泡30 min后，放入真空干燥箱于25 ℃干燥12 h。用导电胶带将干燥后的肉桂醛液芯凝胶珠粘在铝台上，通过真空镀膜法进行喷金，喷金时间为90 s，用扫描电子显微镜观察肉桂醛液芯凝胶珠内膜层结构并拍照。

1.3.8 数据处理与统计分析

各组样品均设3次重复，数据以平均值±标准差表示。使用Graph Prism 9软件制图。使用IBM SPSS Statistics 26软件对数据进行统计和差异性分析，$P<0.05$表示差异显著。

2 结果与讨论

2.1 凝固浴表观黏度分析

如图1所示，加入明胶后极大降低了凝固浴的表观黏度，而随着明胶质量浓度的提高，表观黏度

逐渐上升，呈现非牛顿假塑性流体剪切变稀的趋势。当明胶质量浓度由0 g/L增加到5 g/L时，凝固浴表观黏度由0.129 8 Pa·s降低为0.075 7 Pa·s，说明明胶的加入会降低SA的表观黏度。而随着明胶质量浓度增加，凝固浴表观黏度分别为0.086 3、0.137 2 Pa·s，即复合凝固浴的表观黏度呈上升趋势。Derkach等[16]研究表明，SA与明胶之间存在一个特殊的质量比，当SA与明胶质量比低于此特殊值时，SA与明胶之间形成的均匀结构会导致复合物的黏弹性随明胶添加量的增加而增加，这可能是随着明胶质量浓度的增加，复合物之间相邻蛋白质链和多糖链间的相互作用增强的原因[17]。

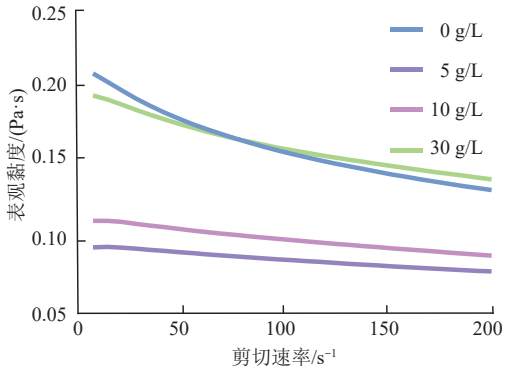


图1　明胶复配溶液的表观黏度

Fig. 1　Apparent viscosity of gelatin compound solution

2.2　明胶对肉桂醛液芯凝胶珠芯液性质的影响

相同肉桂醛乳液制备成肉桂醛液芯凝胶珠的粒径和Zeta电位见图2。明胶的添加显著增大了芯液粒径，而PDI和Zeta电位的绝对值则呈现先升后降的趋势。

粒径及其分布是评价聚合物乳液性能的重要指标。图2(a)显示，加入明胶后，肉桂醛液芯凝胶珠芯液的粒径显著增加，而组间没有显著性差异，说明明胶的加入会影响芯液的稳定性。未添加明胶的肉桂醛液芯凝胶珠芯液的粒径为(149.27±4.88) nm，小于200 nm，属于纳米乳液范畴；而加入明胶后，粒径增大至516~538 nm，属于微米级范畴。

PDI是描述聚合物相对分子质量分布的一个参数，数值越低表明体系分散性越好，越不容易发生凝聚[18]。如图2(b)所示，随着明胶质量浓度的增加，肉桂醛液芯凝胶珠芯液的PDI呈现先增后降趋势，组间差异十分显著。未添加明胶的凝胶珠芯液的PDI为0.392±0.001，说明芯液均匀分布在较小的区间范围内；而添加明胶的凝胶珠芯液的PDI虽然都高于0.5，但小于1，说明其分散性尚可。

Zeta电位是对颗粒之间相互排斥力或吸引力强度的度量，是表征胶体分散体系稳定性的重要指标，分子或分散粒子越小，Zeta电位的绝对值越高，体系越稳定，即可以抵抗聚集。如图2(c)所示，作者在芯液里加入了黄原胶对肉桂醛乳液进行增稠，黄原胶为阴离子多糖，复合物的总体Zeta电位由连续相表面暴露的带电基团主导[19]，因而肉桂醛液芯凝胶珠芯液的Zeta电位为负数。

2.3　明胶对肉桂醛液芯凝胶珠中肉桂醛载量的影响

肉桂醛液芯凝胶珠的外观如图3所示，凝胶珠整体外观为乳白色的球体，表面较为光滑。随着明胶质量浓度的提高，凝胶珠由球体逐渐向椭球体变化，当明胶质量浓度为30 g/L时，凝胶珠为扁

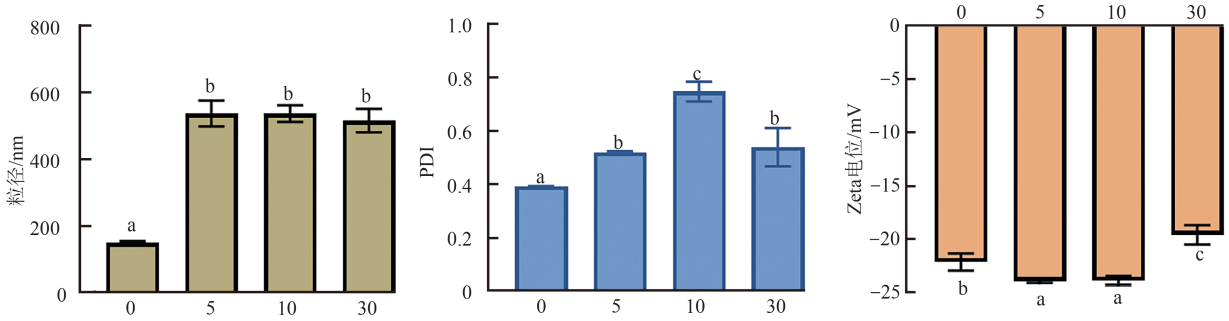
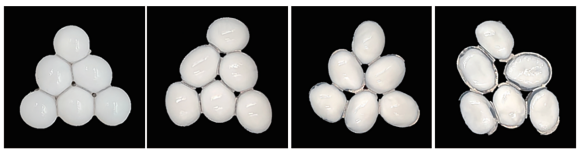


图2　明胶质量浓度对肉桂醛液芯凝胶珠芯液性质的影响

Fig. 2　Effect of gelatin mass concentration on the properties of the core liquid in cinnamaldehyde liquid-core gel beads

椭球体。如2.1所述，随着明胶质量浓度的增加，溶液表观黏度先降后升，阳离子溶液液滴与凝固浴表面碰撞后理应更难变形[20]，然而，明胶的加入减少了Ca^{2+}与SA的结合位点，使凝胶化反应变慢，从而导致阳离子溶液液滴扩散[21]，因此凝胶珠逐渐由球体变为扁椭球体。



(a) 0 g/L明胶 (b) 5 g/L明胶 (c) 10 g/L明胶 (d) 30 g/L明胶

图3 肉桂醛液芯凝胶珠的外观形貌

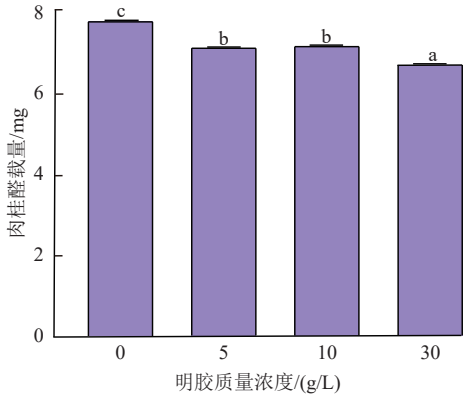
Fig. 3 Appearance of cinnamaldehyde liquid-core gel beads

相同肉桂醛乳液滴入凝固浴时，由于两相存在浓度差异，肉桂醛会部分扩散至凝固浴中，造成肉桂醛损失。如图4所示，明胶的加入显著降低了肉桂醛液芯凝胶珠中肉桂醛的载量，并且随着凝固浴中明胶质量浓度的提高，肉桂醛载量逐渐降低。这可能是因为明胶影响了SA和钙离子的反应，进而导致肉桂醛扩散程度增大。

2.4 明胶对肉桂醛液芯凝胶珠机械性能的影响

如表1所示，当复合凝固浴中明胶质量浓度为5 g/L时，肉桂醛液芯凝胶珠的耐受强度与应变显著上升，而触发高度几乎不变，随着明胶质量浓度的增加，肉桂醛液芯凝胶珠的耐受强度与触发高度显著降低，而应变的变化较小。

加入微量明胶时，明胶对SA与Ca^{2+}之间的离子交换反应影响较小，在不影响原有凝胶化反应的同时，少量明胶增强了凝胶膜的强度，呈现出凝胶耐受强度明显增加而触发高度几乎不变的情况。随着明胶质量浓度的提高，更多的明胶阻止了SA与Ca^{2+}之间的离子交换反应，使肉桂醛液芯凝胶珠的球形状态急剧变化，胶囊长径比增加，直观表现为越来越扁，椭球体由于受力不均，易在长径顶点附近破裂，故呈现耐受强度与触发高度下降的趋势[13]。综上所述，明胶的添加可以显著影响肉桂醛液芯凝胶珠的耐受强度与触发高度，对应变的影响较小。



不同字母表示差异显著（P<0.05）。

图4 肉桂醛液芯凝胶珠中肉桂醛载量

Fig. 4 Cinnamaldehyde loading capacity in cinnamaldehyde liquid-core gel beads

2.5 明胶对肉桂醛液芯凝胶珠双层壳厚度的影响

通过测定肉桂醛液芯凝胶珠的双层壳厚度，可以在宏观上直观体现明胶对于复合凝胶珠的影响。由表1可知，在添加明胶的处理组中，随着明胶质量浓度的提高，肉桂醛液芯凝胶珠双层壳的厚度逐渐增大。明胶质量浓度逐渐增大时，肉桂醛乳液周围单位体积内SA质量浓度虽然几乎不变，但明胶分子阻隔了二者的交联速度，与Ca^{2+}结合的位点也相应减少，进而在相同时间内（反应程度不饱和条件下），交联层致密度下降，使凝胶珠双层壳厚度增加。由于明胶与SA之间存在相互作用力[11]，因而当明胶质量浓度较低时，凝胶珠双层壳厚度存在轻微降低。

表1 肉桂醛液芯凝胶珠的机械性能

Table 1 Mechanical properties of cinnamaldehyde liquid-core gel beads

明胶质量浓度/（g/L）	耐受强度/g	触发高度/mm	应变/%	双层壳厚度/mm
0	1 822.03±74.35^{b}	3.58±0.11^{b}	85.75±0.10^{b}	0.096±0.002^{b}
5	2 135.49±179.05^{a}	3.43±0.22^{b}	92.79±1.27^{c}	0.089±0.003^{a}
10	1 129.48±102.30^{c}	2.74±0.44^{a}	85.70±0.97^{b}	0.115±0.004^{c}
30	876.82±96.54^{d}	2.53±0.09^{a}	80.12±1.79^{a}	0.140±0.005^{d}

注：不同字母表示差异显著（P<0.05）。

2.6　明胶对肉桂醛液芯凝胶珠释放的影响

2.6.1　明胶对肉桂醛液芯凝胶珠释放曲线的影响

明胶的加入极大影响了凝胶中肉桂醛的释放。如图5所示，随着时间的延长，肉桂醛液芯凝胶珠整体呈现不断释放的趋势，逸散出的肉桂醛分布于保鲜盒中。其中，未添加明胶的肉桂醛液芯凝胶珠释放较快，主要集中在3~5 d和7~9 d。在0~3 d，肉桂醛释放量仅为0.36 mg/dL；在3~5 d，肉桂醛释放量达到0.72 mg/dL；在7~9 d，肉桂醛释放量为0.53 mg/dL。随着明胶质量浓度的增加，肉桂醛的释放量呈现先降后升的趋势，当明胶质量浓度为5 g/L时，肉桂醛释放规律与未添加明胶组较为一致，即在3~5 d与7~9 d释放量较多；当明胶质量浓度为10 g/L和30 g/L时，肉桂醛释放量较为平稳，其中明胶质量浓度为10 g/L时，试验组9 d内释放量仅有0.23 mg/dL。

2.6.2　释放过程中肉桂醛液芯凝胶珠芯液粒径的变化

如图6(a)所示，未添加明胶的肉桂醛液芯凝胶珠的粒径变化较为稳定，维持在200 nm左右。而添加明胶之后，在肉桂醛液芯凝胶珠释放的前2 d内，凝胶珠芯液的粒径逐渐增加，而在第3天时，均降至200 nm左右。李玉洁等[22]的研究表明，水包油乳液经过高压均质后，多糖链会断裂，

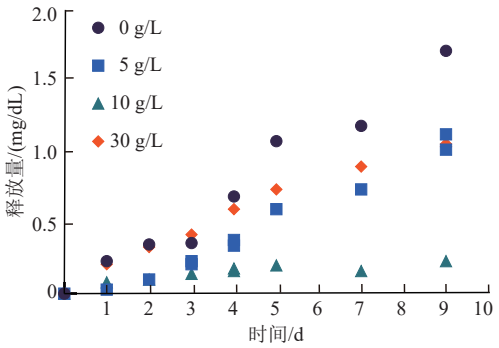


图5　肉桂醛液芯凝胶珠的释放曲线

Fig. 5　Release curve of cinnamaldehyde liquid-core gel beads

从而使表观黏度降低。因此，随着时间的延长，水包油乳液内会出现聚集现象，乳液的平均粒径变大。随着肉桂醛的逐渐释放，油相减少，凝胶内部芯液重组，使水包油乳液更加稳定，从而产生粒径降低的现象。

2.6.3　释放过程中肉桂醛液芯凝胶珠芯液Zeta电位的变化

如图6(b)所示，肉桂醛液芯凝胶珠芯液的Zeta电位在前期波动幅度较小，后期较大。随着明胶质量浓度的提高，Zeta电位整体呈现波动增大趋势，说明随着肉桂醛的释放，凝胶珠芯液发生结构重组，抗聚集性增强，逐渐趋于稳定。5 d后各组几乎都达到了Zeta电位峰值。

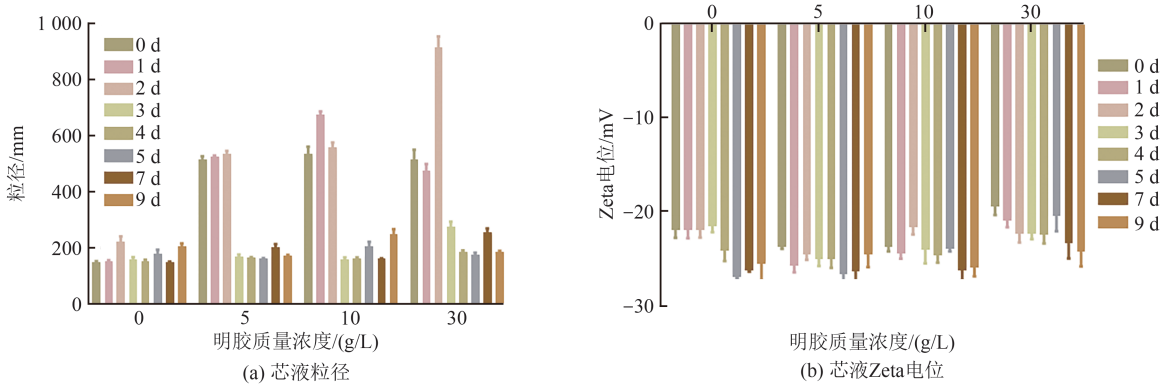


图6　释放过程中肉桂醛液芯凝胶珠芯液性质的变化

Fig. 6　Property changes of the core liquid in cinnamaldehyde liquid-core gel beads during release

2.7　明胶对肉桂醛液芯凝胶珠双壳层结构的影响

为进一步观察肉桂醛液芯凝胶珠双壳层结构，将液芯凝胶珠梯度脱水后真空干燥，采用扫描电子显微镜进行观察，见图7。随着明胶质量浓度的增大，凝胶珠双壳层厚度逐渐增大，与2.5中双层壳厚度的测定结果一致，凝胶珠壳层外表面由平整光滑逐渐变为凹凸不平，内表面逐渐规则化，整体呈现孔隙状态。

从凝胶珠双壳层外表面的SEM图中可以观察到，随着明胶质量浓度的提高，凝胶珠双壳层外表面由大小均匀的颗粒感逐渐转变为凹凸不平的膜状。在明胶质量浓度为0 g/L和5 g/L时，肉桂醛液

芯凝胶珠膜外表面十分规则和均匀；当明胶质量浓度提高至10 g/L时，凝胶珠双壳层变得凹凸不平。

在未添加明胶的液芯凝胶珠中，双壳层致密，孔隙小而密集。加入明胶后，凝胶结构变得有序，网络结构由二维转化为三维立体结构，形成了三重螺旋的复合凝胶，且随着明胶质量浓度的增加，凝胶珠双壳层结构逐渐变得松散，孔隙增大。Razzak等[23]用鱼皮明胶与SA制备复合凝胶，形成了复杂的耦合网络系统，这与该研究结果一致。随着明胶质量浓度的增大，凝胶珠双壳层逐渐变得不规则，说明大量的明胶可以与SA形成三重网络结构，从而调控芯液的释放效率。

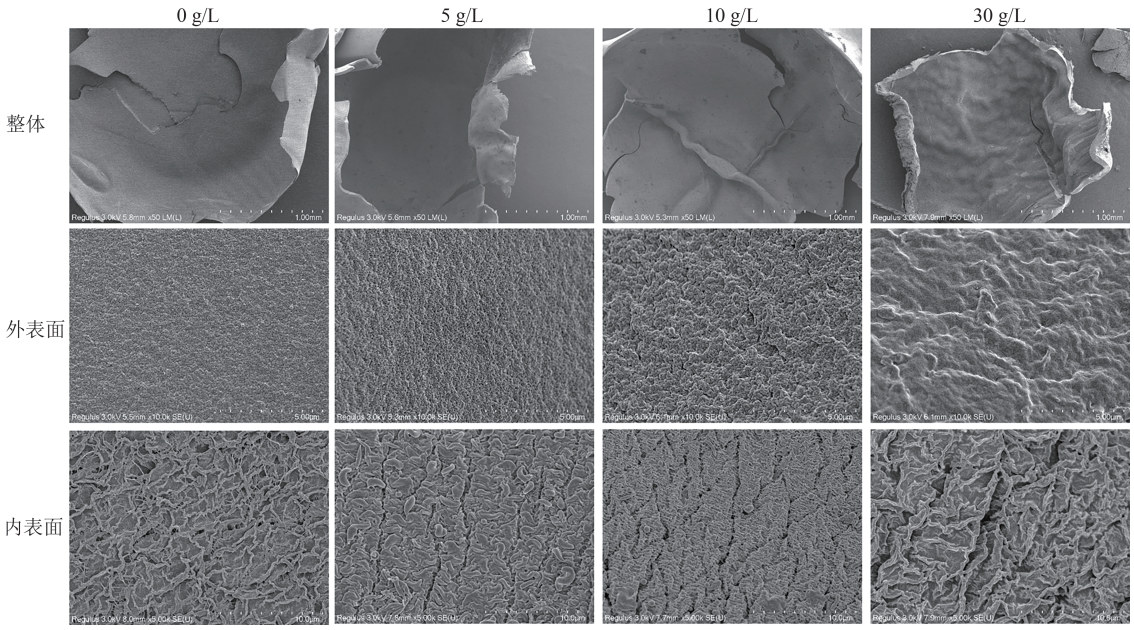


图7 肉桂醛液芯凝胶珠的SEM图

Fig. 7 SEM images of cinnamaldehyde liquid-core gel beads

3 结论

探究了明胶质量浓度对SA溶液的影响，表明随着明胶质量浓度的增加，表观黏度呈现先降后升趋势。采用反滴法，用明胶、SA制备了肉桂醛液芯凝胶珠。结果表明，微量的明胶可以有效增强肉桂醛液芯凝胶珠的机械性能，并提高凝胶珠芯液的稳定性。随着明胶质量浓度的大幅提高，肉桂醛液芯凝胶珠的性能急剧下降，具体表现为机械性能降低、粒径增大。质量浓度为10 g/L的明胶与8 g/L SA复配后，极大降低了肉桂醛的释放。此外，SEM图显示，明胶使肉桂醛液芯凝胶珠双壳层的外表面结构更加不平整，而内部结构更加立体、松散、有规则。该研究为今后生物活性成分在水凝胶中的调控释放提供了依据。

参考文献

[1] FRIEDMAN M. Chemistry, antimicrobial mechanisms, and antibiotic activities of cinnamaldehyde against pathogenic bacteria in animal feeds and human foods[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(48): 10406-10423.

[2] LI Y S, LIU K L, BEIER R C, et al. Simultaneous determination of mequindox, quinocetone, and their major metabolites in chicken and pork by UPLC-MS/MS[J]. Food Chemistry, 2014, 160: 171-179.

[3] MOGHIMI R, ALIAHMADI A, RAFATI H. Ultrasonic nanoemulsification of food grade *trans*-cinnamaldehyde: 1, 8-cineol and investigation of the mechanism of antibacterial activity[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 35(Pt A): 415-421.

[4] MUHOZA B, XIA S Q, CAI J B, et al. Gelatin and pectin complex coacervates as carriers for cinnamaldehyde: effect of pectin esterification degree on coacervate formation, and enhanced thermal stability[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 712-722.

[5] WANG X J, SWING C J, FENG T T, et al. Effects of environmental pH and ionic strength on the physical stability of cinnamaldehyde-loaded liposomes[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2020, 41(10): 1568-1575.

[6] LI L Q，ZHAO J H，SUN Y R，et al. Ionically cross-linked sodium alginate/κ -carrageenan double-network gel beads with low-swelling，enhanced mechanical properties，and excellent adsorption performance[J]. Chemical Engineering Journal，2019，372：1091-1103.

[7] AUGST A D，KONG H J，MOONEY D J. Alginate hydrogels as biomaterials[J]. Macromolecular Bioscience，2006，6(8)：623-633.

[8] PAN J F，LIAN H L，SHANG M J，et al. Physicochemical properties of Chinese giant salamander (*Andrias davidianus*) skin gelatin as affected by extraction temperature and in comparison with fish and bovine gelatin [J]. Journal of Food Measurement and Characterization，2020，14(5)：2656-2666.

[9] AHMED M A，AL-KAHTANI H A，JASWIR I，et al. Extraction and characterization of gelatin from camel skin (potential halal gelatin) and production of gelatin nanoparticles[J]. Saudi Journal of Biological Sciences，2020，27(6)：1596-1601.

[10] 张莹，刘圣聪，周婧，等. 鱼皮明胶：凝胶特性的影响因素及其改善方法[J]. 食品科技，2022，47(10)：164-170.
ZHANG Y，LIU S C，ZHOU J，et al. Fish skin gelatin：factors influencing gel characteristics and its improvement method [J]. Food Science and Technology，2022，47 (10)：164-170.(in Chinese)

[11] 倪芳芳. 海藻酸钠-明胶水凝胶珠对植物乳杆菌和姜黄素的共包埋机制研究[D]. 杭州：浙江工商大学，2022.

[12] LI Q，LIN H Y，LI J，et al. Improving probiotic (*Lactobacillus casei*) viability by encapsulation in alginate-based microgels：impact of polymeric and colloidal fillers[J]. Food Hydrocolloids，2023，134：108028.

[13] 刘洪祥. 以改善机械及渗漏特性为目标的海藻酸钠凝胶液芯球的工艺研究[D]. 无锡：江南大学，2020.

[14] LIU X，LI X，HUANG Z J，et al. Interaction mechanism of collagen peptides with four phenolic compounds in the ethanol-water solution[J]. Journal of Leather Science and Engineering，2021，3(1)：24.

[15] LI Z，JIANG X X，LIU H N，et al. Evaluation of hydrophilic and hydrophobic silica particles on the release kinetics of essential oil Pickering emulsions[J]. ACS Omega，2022，7(10)：8651-8664.

[16] DERKACH S R，KUCHINA Y A，KOLOTOVA D S，et al. Polyelectrolyte polysaccharide-gelatin complexes：rheology and structure[J]. Polymers，2020，12(2)：266.

[17] MIRARAB RAZI S，MOTAMEDZADEGAN A，SHAHIDI A，et al. The effect of basil seed gum (BSG) on the rheological and physicochemical properties of heat-induced egg albumin gels[J]. Food Hydrocolloids，2018，82：268-277.

[18] 郭庆. 毫米级海藻酸钙基大胶囊的可控制备、囊壁改性及其性能[D]. 武汉：武汉纺织大学，2018.

[19] JOST V，REINELT M. Effect of Ca^{2+} induced crosslinking on the mechanical and barrier properties of cast alginate films[J]. Journal of Applied Polymer Science，2018，135(5)：e45754.

[20] 方森苗. 肉桂醛壳聚糖乳液木材真菌抑制剂制备及抑菌机理研究[D]. 杨凌：西北农林科技大学，2021.

[21] HAN S，CUI F Z，MCCLEMENTS D J，et al. Enhancing emulsion stability and performance using dual-fibrous complexes：whey protein fibrils and cellulose nanocrystals [J]. Carbohydrate Polymers，2022，298：120067.

[22] 李玉洁，向东，王波，等. 藻酸丙二醇酯与黄原胶乳化稳定水包油乳液[J]. 食品工业，2019，40(6)：25-29.
LI Y J，XIANG D，WANG B，et al. Using the mixture of propylene glycol alginate and xanthan gum to emulsify and stable the oil-in-water emulsion [J]. The Food Industry，2019，40(6)：25-29.(in Chinese)

[23] RAZZAK M A，KIM M，CHUNG D. Elucidation of aqueous interactions between fish gelatin and sodium alginate[J]. Carbohydrate Polymers，2016，148：181-188.

（责任编辑：史润东东）