

# 改性果胶水凝胶的构建及应用研究进展

陈金凤\*, 杨富民, 张盛贵, 崔彦利

(甘肃农业大学食品科学与工程学院, 甘肃兰州 730070)

**摘要:**天然果胶多以高酯果胶形式存在,在形成水凝胶时需要强酸性环境和高浓度的糖,且形成的水凝胶属于物理交联水凝胶,在应用过程中存在强度弱、韧性和稳定较差等缺陷。因此针对天然果胶的结构进行一定的修饰,以改善其固有的凝胶性能,从而制备凝胶性能良好的改性果胶水凝胶,使其能够更好地应用于食品和药品领域成为了近年来的研究热点。该研究首先总结了果胶的改性方法及改性果胶水凝胶的构建方法;其次阐述了改性果胶水凝胶在食品及药品领域的应用现状;最后指出了果胶改性及改性果胶水凝胶构建和应用研究中存在的一些问题,并对未来的发展方向进行了展望,以期为实现果胶水凝胶的进一步开发和利用提供参考依据。

**关键词:** 改性果胶; 水凝胶; 构建; 应用

文章编号: 1673-9078(2022)12-139-145

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.12.0413

## Research Progress in Fabrication and Application of Modified Pectin Hydrogel

CHEN Jinfeng\*, YANG Fumin, ZHANG Shengui, CUI Yanli

(College of Food Science and Engineering, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** Natural pectin mostly exists in the form of high-methoxyl pectin, and it requires a strong acidic environment and high concentration of sugar to form hydrogel. Moreover, the hydrogel formed belongs to physical crosslinking hydrogel, with defects such as weak strength, poor toughness, and poor stability in the application process. Therefore, the natural pectin structure has been modified to improve its intrinsic gel properties to prepare pectin hydrogels with good properties and make them more applicable to the fields of food and medicine, which have recently become a research hotspot. In this study, the modification methods of pectin and fabrication methods of modified pectin hydrogels are first summarized. Second, the application status of modified pectin hydrogels in food and pharmaceutical fields is expounded. Finally, some problems in pectin modification as well as the fabrication and application of modified pectin hydrogels are indicated, and future development directions are proposed to provide reference for the further development and utilization of pectin hydrogels.

**Key words:** modified pectin; hydrogel; fabrication; application

引文格式:

陈金凤,杨富民,张盛贵,等.改性果胶水凝胶的构建及应用研究进展[J].现代食品科技,2022,38(12):139-145

CHEN Jinfeng, YANG Fumin, ZHANG Shengui, et al. Research progress in fabrication and application of modified pectin hydrogel [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(12): 139-145

果胶是高等植物的初生细胞壁和胞间层的重要构成物质<sup>[1]</sup>,广泛存在于柑橘、苹果和其他果蔬中。目前,商品化果胶的原材料主要有柑橘皮和苹果渣等农副产品,近年来,也出现了利用甜菜根和向日葵盘等原材料提取果胶。果胶的相对分子质量在5~30万左右,主要是一类以D-半乳糖醛酸(D-Galacturonic Acids)通过 $\alpha$ -1,4-糖苷键连接构成的酸性杂多糖,还包含一些中性糖,比如L-鼠李糖、L-阿拉伯糖和D-半乳糖等<sup>[2]</sup>。

收稿日期: 2022-04-09

基金项目: 甘肃省教育科技创新专项(GSEDTC-2021-1-11)

作者简介: 陈金凤(1993-),女,讲师,研究方向:食品化学与营养学, E-mail:

chenjif@gsau.edu.cn

在食品工业中,果胶通常被作为重要的食品添加剂使用。果胶作为胶凝剂在果酱、果冻等产品的加工中起到不可或缺的作用<sup>[3]</sup>。同时,果胶还可以作为其他食品添加剂如增稠剂、稳定剂和乳化剂等使用<sup>[4]</sup>。此外,果胶作为可溶性膳食纤维有助于人体肠道健康,同时还表现出其他的多种生理活性,如降血压、改善胆固醇水平、抗癌细胞增长等。因此,果胶也被广泛地应用于医药领域<sup>[5]</sup>,现有的大量研究集中在利用果胶水凝胶载体对药物成分进行封装与递送<sup>[6]</sup>。

果胶水凝胶与果胶最基本的指标酯化度密切相关。根据酯化度可以将果胶分为低酯果胶和高酯果胶。低酯果胶可以在较宽的pH值范围(3.0~7.0)内形成凝

胶,但是必须添加二价或三价金属离子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 等)<sup>[7]</sup>。高酯果胶形成凝胶的条件是强酸性环境( $\text{pH}<3.5$ )且添加高浓度的糖( $>65\%$ ,  $m/V$ )<sup>[8]</sup>。这些形成凝胶的条件在一定程度上限制了果胶的应用。此外,无论是低酯果胶还是高酯果胶,在形成凝胶的过程中通常是依赖结合区形成凝胶网络结构,而稳定网络结构的作用力主要是非共价键,如,离子键、氢键和疏水相互作用等<sup>[9]</sup>。由此看出天然果胶形成的凝胶属于物理交联凝胶,在应用过程中存在一定的缺陷,如凝胶强度弱、韧性较差以及稳定性较弱等<sup>[10]</sup>。针对这些问题,对原果胶的结构进行一定的修饰,以改善其固有的凝胶性能,从而制备凝胶性能良好的改性果胶水凝胶,使其能够更好地应用于食品和药品领域成为了近年来的研究热点。本文有针对性地整理了果胶改性的方法,总结了改性果胶水凝胶的构建方式以及凝胶在食品药品领域的应用,以期为实现果胶水凝胶的进一步开发和利用提供参考依据。

## 1 果胶的改性方法

### 1.1 物理改性方法

物理改性方法主要是指利用压力、温度变化或者微波、超声波等方式修饰果胶结构的方法。相对于化学改性,物理改性具有无任何副作用的优势。孟凡磊等<sup>[11]</sup>发现热改性和化学改性对石榴皮果胶酯化度和半乳糖醛酸含量的影响效果相当,但化学改性果胶对DPPH自由基清除率略高于热改性果胶。Munarin等<sup>[12]</sup>研究表明湿热处理会降低果胶分子量,同时引起果胶自身流变学特性发生变化。Xie等<sup>[13]</sup>研究发现高压均质和高静水压处理均能增加马铃薯皮果胶黏度,提高半乳糖醛酸含量,改善果胶的乳化性能。Chen等<sup>[14]</sup>研究发现超声处理可以提高覆盆子果胶中半乳糖醛酸含量和总酚含量,同时降低果胶的酯化度和中性糖含量。此外,还有研究表明超声参数中单双频模式对果胶的流变学性能有很大的影响。相对于单频处理模式,双频模式可以弱化果胶的类液体性质和剪切变稀行为<sup>[15]</sup>。

### 1.2 化学改性方法

在果胶的不同改性方法中,化学改性方法是应用最早且最广泛的方法。常见的化学改性方法包括酸碱法、酰胺法和氧化法等。其中,酸碱法应用最为广泛,对改性机理的研究相对清楚。酸碱法机理主要包括 $\beta$ 消除反应、去酯反应和中性糖脱除反应<sup>[16]</sup>。吴莎极等<sup>[17]</sup>发现调节 $\text{pH}$ 值能够提高佛手果皮果胶游离羧基含量从而降低酯化度,所制备的低酯果胶表现出良好的隔离

子吸附能力。也有研究表明酸碱法预处理果胶能够大大提升果胶热降解的效率<sup>[18]</sup>。利用果胶羧基发生酰胺化反应可以制备酰胺化果胶,酰胺化改性通常需要添加能够提高羧基反应活性的催化剂,如碳二亚胺和N-羟基琥珀酰亚胺(EDC/NHS)的催化体系<sup>[19]</sup>。研究表明通过果胶半乳糖醛酸单元中羟基发生氧化反应可以制备RG-I富集型果胶<sup>[20]</sup>,且该改性果胶在无糖条件下表现出形成凝胶的潜力。

### 1.3 生物改性方法

果胶的生物改性主要指的是酶法改性,具有安全、反应条件温和以及专一性强等优点。酶法改性是改变果胶性质、提高果胶功能的重要方法,Kastner等<sup>[21]</sup>对比了酸法和酶法处理对天然柑橘高酯果胶吸水性能的影响,发现与酸法处理相比,酶处理能够显著提高果胶的吸水率。此外,酶法改性也可以改变果胶结构,如借助漆酶将咖啡酸引入柑橘低酯果胶分子<sup>[22]</sup>。Cameron等<sup>[23]</sup>利用果胶甲酯酶和限制性多聚半乳糖醛酸内切酶先后处理果胶,成功获取小分子量的寡聚果胶多糖。果胶的酶法脱酯主要是利用果胶甲酯酶通过水解或反式消去甲酯基和糖苷键来制备低酯果胶。大量研究表明,酶法脱酯不仅可以改善果胶的凝胶性能,还可以提高凝胶产品的品质,如凝胶强度、弹性等<sup>[24]</sup>。

### 1.4 其他改性方法

随着辐照技术的发展,研究者们开始关注辐照处理对果胶结构及性质的影响。与其他改性方法相比,辐照改性具有快捷、便利以及节约能源等优势。Dogan等<sup>[25]</sup>研究了不同辐照剂量(0~10 kGy)对果胶流变学特性的影响,发现随着辐照剂量的增加,果胶的流动性降低,表明可以用辐照处理方法保存果胶。王培等<sup>[26]</sup>发现辐照剂量对果胶的凝胶性能有很大影响,辐照剂量为10 kGy时,随着频率的增加,果胶溶液能够从非凝胶状态转变为凝胶状态。辐照剂量达到40 kGy时,果胶不能形成凝胶。Zhang等<sup>[27]</sup>研究发现20 kHz超声处理可以明显降低果胶的分子量和粘度。

### 1.5 复合改性方法

近年来,研究学者不再局限于使用单一的方法处理果胶,而是尝试将不同的处理方法结合起来,研究复合方法对果胶性能、生物学活性等方面的影响。研究表明高静水压结合酶法改性可以明显改善果胶的乳化稳定性和吸附性能<sup>[28]</sup>。牟方婷等<sup>[29]</sup>研究发现利用微波或超声波结合酶法对果胶进行改性,能够使果胶主链和侧链发生不同程度的断裂,且复合改性方式可以

提高半乳糖醛酸含量,同时改善果胶的功能特性。因此,复合改性在改善果胶凝胶性能以及提高改性效率方面都优于单一方法改性,已经逐渐转变为今后改性果胶的重点研究方向。

## 2 改性果胶水凝胶的构建

### 2.1 物理交联构建水凝胶

物理水凝胶是指通过氢键、疏水相互作用和静电相互作用等交联形成的水凝胶。吴香芝等<sup>[30]</sup>以不同种类的氨基酸(赖氨酸、甘氨酸和谷氨酸)为修饰剂制备了氨基酸/柑橘低酯果胶复合物,并研究了对氨基酸种类及NaCl浓度对果胶/氨基酸凝胶强度的影响,结果表明果胶/赖氨酸复合物凝胶强度最大,且凝胶储能模量与NaCl浓度密切相关,说明静电相互作用在低酯果胶/氨基酸复合物形成凝胶过程中起到关键作用。Kunkit等<sup>[31]</sup>首先利用果胶和双(3-氨丙基)胺(APA)反应制备改性果胶,发现该改性果胶可以在物理静电作用下发生溶胶-凝胶相转变,通过调控改性果胶的取代度及浓度制备不同性能的水凝胶,该水凝胶具有控释庆大霉素的潜力,且所释放的庆大霉素的抗菌活性不受水凝胶的影响。Norcino等<sup>[32]</sup>研究发现利用铵根离子( $\text{NH}_3^+$ )和羧酸根离子( $\text{COO}^-$ )可以在固相条件下发生离子交联作用,动态力学热分析和流变分析证实壳聚糖与果胶比例为25:75时,果胶-壳聚糖混合液可以从牛顿流体转化为假塑性类凝胶体系,形成果胶-壳聚糖复合水凝胶。Jung等<sup>[33]</sup>首先利用酶法制备低酯果胶,随后对比了商业低酯果胶-钙离子凝胶和酶法低酯果胶-钙离子凝胶对吡啶美辛的荷载和控释,发现与商业低酯果胶相比,酶法低酯果胶对吡啶美辛的荷载效率更高,同时释放速率更低,表明酶法低酯果胶-钙离子凝胶更适合于结肠药物靶向控释。

### 2.2 化学交联构建水凝胶

化学交联构建水凝胶是改性果胶凝胶形成的主要方式。与物理方式相比,化学交联水凝胶的最大优势是基团之间共价键的形成使得水凝胶具有优良的化学稳定性<sup>[34]</sup>。研究表明,可以利用氧化果胶与丝素蛋白发生希夫碱反应(Schiff's Base Reaction)制备多糖-蛋白复合水凝胶,该复合凝胶呈现出致密的网络结构,可以用于盐酸万古霉素的持续释放<sup>[35]</sup>。Amirian等<sup>[36]</sup>利用水溶性酰胺化果胶和氧化壳聚糖发生希夫碱反应(Schiff's Base Reaction)制备原位可注射水凝胶。发现不同含量的酰胺化果胶制备的水凝胶均表现出良好的溶胀性和生物相容性。Mishra等<sup>[37]</sup>利用乙醇胺与果胶

发生酰胺化反应制备酰胺化果胶,再利用戊二醛交联酰胺化果胶制备水凝胶,研究了水凝胶对水杨酸的控制释放性能。发现水凝胶对水杨酸的控制释放遵循Higuchian模型。Wang等<sup>[38]</sup>通过酰胺化反应将谷氨酸、甘氨酸和赖氨酸分别引入果胶制备三种酰胺化果胶,研究表明甘氨酸-果胶和赖氨酸-果胶可以在氯化钙的辅助下,其酰胺基团的氨基酸残基可以和其他活性基团相互作用形成水凝胶。Eliyahu等<sup>[39]</sup>首先分别制备了巯基化果胶和丙烯酸壳聚糖,创新性地利用巯基和丙烯酸酯发生迈克尔加成反应制备果胶-壳聚糖复合水凝胶,并对水凝胶的机械性能、溶胀性能和粘附性能进行了表征。发现该复合水凝胶的性能是可以控制的,表明该凝胶可以用于生物医药领域中某些特殊用途生物材料的开发。在我们课题组前期的研究中,利用柑橘果胶分子的羧基和半胱氨酸的氨基发生酰胺化反应可以将半胱氨酸巯基引入果胶分子,制备巯基化果胶,发现该果胶对过氧化氢具有极强的响应性,巯基可以在过氧化氢的氧化作用下交联形成二硫键,所形成果胶水凝胶可以在还原环境中降解<sup>[40]</sup>。

### 2.3 酶法交联构建水凝胶

与物理和化学交联方式相比,酶法交联具有特殊的优势,比如高专一性、高效率和无残留。酶法交联可以在相对温和的条件下使聚合物链之间形成强的共价键。此外,酶分子本身不会残留在形成的水凝胶产品中。常用于交联形成水凝胶的酶有辣根过氧化物酶<sup>[41]</sup>、谷氨酰胺转氨酶<sup>[42]</sup>和酪氨酸酶等<sup>[43]</sup>。这些酶可以用于交联多糖和蛋白质等。Ahmadian等<sup>[43]</sup>首先通过酪氨酸的氨基和果胶、明胶的羧基发生酰胺化反应合成酚羟基果胶和酚羟基明胶,再利用辣根过氧化物酶和过氧化氢能够催化酚羟基果胶或酚羟基明胶的酚羟基形成分子间交联,从而制备了酚羟基-果胶/酚羟基-明胶、酚羟基-果胶/胶原蛋白和酚羟基-果胶三种水凝胶,对比了三种水凝胶的凝胶形成时间、微观结构、酶降解性和溶胀性。发现由酚羟基-果胶混合酚羟基-明胶形成的复合水凝胶具有优良的力学性能,生物降解速率最低。该研究结果证实了酶法交联的果胶水凝胶具有应用于组织工程的巨大潜力。此外,Prokopijevic等<sup>[44]</sup>通过高碘酸钠氧化、酪胺和氰基硼氢化钠还原胺化制备酪胺-果胶,发现酪胺-果胶既能与钙离子交联形成水凝胶,还能在过氧化氢和过氧化物酶的催化作用下形成水凝胶,且该水凝胶能够对豆壳过氧化物酶进行有效地固定。

## 3 改性果胶水凝胶的应用

果胶通常在上消化道不被降解,能被结肠微生物

产生的果胶酶降解,不会对人体造成直接的影响。由于天然果胶具有良好的水溶性,必须经过胶凝化过程形成不溶于水的凝胶,利用凝胶基质保护和输送功能性成分<sup>[45]</sup>。但是天然果胶的凝胶网络主要是依靠离子键、氢键以及疏水相互作用等非共价作用稳定的,因此凝胶具有机械强度、稳定性及韧性差等缺陷。改性果胶通过修饰果胶分子,改变果胶形成凝胶的方式,能够形成机械强度和稳定性高的水凝胶。改性果胶水凝胶在药品领域已有广泛应用,近年来在食品领域也有一些相应的研究报道。

### 3.1 改性果胶水凝胶在医药领域的应用

目前,改性果胶水凝胶的应用研究主要集中在对果胶分子进行修饰,进而研究改性果胶水凝胶基质对药物的负载与释放特性。Amirian等<sup>[36]</sup>通过果胶与氨水反应制备酰胺化果胶,利用酰胺化果胶与氧化壳聚糖发生希夫碱反应形成水凝胶,体外试验表明该水凝胶安全无毒且能够促使细胞增值,可以作为水凝胶伤口敷料。Wang等<sup>[38]</sup>研究发现甘氨酸-果胶和赖氨酸-果胶两种酰胺化果胶可以在氯化钙辅助作用下形成水凝胶,利用氯化钙-苦参碱溶液代替氯化钙溶液制备包埋苦参碱的水凝胶,结果表明水凝胶对苦参碱具有明显的缓释效果,苦参碱的释放时间由包埋前的6 h延长至包埋后的20 h。Cheewatanakornkool等<sup>[46]</sup>利用低酯果胶与脲胺盐酸盐反应制备巯基化果胶,发现二硫键交换反应能够将阿霉素偶合到巯基化果胶,利用 $Zn^{2+}$ 诱导偶合物形成的凝胶珠,发现凝胶珠强度差且无规则,为了提高其强度,在原凝胶体系中添加天然低酯果胶

制备新凝胶珠输送阿霉素,结果表明阿霉素在模拟上消化道6 h累计释放率约为50%,作者推断是合成偶合物的同时形成了易在酸性条件下水解的离子键或酯键等,但没有进一步证实。凝胶珠二硫键会在模拟结肠肿瘤环境中断裂,8 h后阿霉素释放率高达90%。Li等<sup>[47]</sup>通过Schiff反应和制备了氧化果胶-壳聚糖复合水凝胶,发现该复合水凝胶的L929细胞增值率(MTT法)高于80%,凝胶在去离子水中的溶胀率随着交联密度的增大而增大,最高可达51.86%。还研究了该水凝胶对5-FU的控制释放。结果表明凝胶基质中5-FU的释放时间大于12 h,可以达到缓慢释放的效果。Günera等<sup>[48]</sup>利用在果胶-钙离子体系中添加硫代巴比妥酸(TBA)制备巯基化果胶水凝胶,发现TBA的添加使得水凝胶的崩解时间由4 h延长至4 d,该水凝胶可以对药物模型茶碱进行控制释放。

### 3.2 改性果胶水凝胶在食品领域的应用

相对于改性果胶水凝胶在医药领域的广泛应用,其在食品领域的应用研究报道目前相对较少。目前,已有报道主要表现在两个方面。其一是通过改性水凝胶作为载体对游离酶进行固定从而提高酶的稳定性<sup>[49]</sup>。Popović等<sup>[50]</sup>以多巴胺和氰基硼氢化钠为原料,经高碘酸氧化还原胺化合成了多巴胺-果胶,再利用多巴胺-果胶酚基与漆酶交联制备固定漆酶的多巴胺-果胶凝胶微球。研究发现与游离漆酶相比,凝胶微球固定的漆酶表现出极强的热稳定性和pH值稳定性。其二是参考改性果胶水凝胶对药物分子的负载,实现水凝胶对食品活性成分进行负载与递送。

表1 改性果胶水凝胶在医药领域和食品领域的应用

Table 1 Application of modified pectin hydrogel in medicine and food field

应用领域	生物活性成分	载体物质组成	载体状态	用途	文献
医药	苦参碱	甘氨酸-果胶/赖氨酸-果胶	水凝胶	缓慢释放	[38]
	阿霉素	巯基化果胶	凝胶珠	结肠肿瘤	[46]
	5-FU	果胶-壳聚糖	水凝胶	缓慢释放	[47]
	茶碱	巯基化果胶	水凝胶	伤口敷料	[48]
食品	漆酶	多巴胺-果胶	凝胶微球	生物催化剂	[50]
	豆壳过氧化物酶	酪胺-果胶	水凝胶	细胞和蛋白质固定化	[44]
	$\alpha$ -L-精氨酸	酰胺化果胶	水凝胶	伤口愈合,皮肤修复	[51]
	槲皮素	壳寡糖-果胶	水凝胶	结肠靶向给药	[52]
	姜黄素	卵磷脂-果胶	凝胶微球	结肠靶向给药	[53]

此外,Prokopijevic等<sup>[44]</sup>利用过氧化氢和过氧化物酶催化酪胺-果胶形成水凝胶对豆壳过氧化物酶进行固定,结果表明与游离态豆壳过氧化物酶相比,固定态豆壳过氧化物酶对高温和有机溶剂表现出更高的稳定性,且该固定酶在间歇反应器中反复使用7个循环后

用于催化邻苯三酚氧化反应,其酶活性还能保留原有活性的50%。Synytsya等<sup>[51]</sup>利用酰胺化低酯柑橘果胶制备水凝胶,发现该水凝胶可以对 $\alpha$ -L-精氨酸进行有效地包埋与递送。Lee等<sup>[52]</sup>首先通过果胶甲酯酶处理柑橘果胶得到低酯果胶,再利用低酯果胶羧基在 $Ca^{2+}$ 交联

和壳寡糖氨基静电吸附的共同作用下形成壳寡糖-果胶凝胶输送槲皮素,发现槲皮素在结肠的释放受低酯果胶添加量(1%~2%)的影响,12 h 释放率可达65.37%~99.54%。赵远航等<sup>[53]</sup>首先利用氢氧化钠溶液对高酯果胶进行降酯,再选择选择钙离子为交联剂、卵磷脂为低酯果胶改性剂制备卵磷脂/果胶钙凝胶微球包载姜黄素,结果表明该凝胶微球对姜黄素的荷载量能达到27.31%,载荷姜黄素的凝胶微球在模拟胃液2 h 基本不释放姜黄素,在模拟肠液中8 h 累积释药率小于2%,表明该凝胶微球具有姜黄素结肠靶向输送的潜质。

#### 4 结语

果胶具有一些其他天然多糖不具备的优势,如,果胶自身具有生物活性,有利于人体健康;果胶可以通过上消化道不被降解,而在结肠中被微生物产生的果胶酶降解,有利于肠道健康等。此外,果胶来源丰富,可以从柑橘皮、苹果渣以及甜菜根等农副产品废弃物中大量提取,果胶的合理开发及利用对于有效提高农副产品附加值、助力乡村振兴具有重要意义。但是,天然果胶以高酯果胶为主,高酯果胶苛刻的糖酸凝胶机制大大限制了果胶的开发与利用。针对如何脱酯并降低分子量或者对果胶分子进行修饰,进而开发果胶水凝胶形成的新途径,研究者们利用物理、化学和生物方法开展了大量的研究,为改性果胶水凝胶的构建及其医药和食品领域的应用提供了可能性。鉴于此,本文总结了针对天然果胶的不同改性方法及改性果胶水凝胶的构建,在此基础上阐述了改性果胶水凝胶在医药及食品领域的应用实例。

在总结大量研究的过程中发现,果胶改性及改性果胶水凝胶构建和应用的研究中仍然存在一些不可忽视的问题:(1)物理方法改性果胶及构建水凝胶操作简便、产品安全,但是凝胶的性能较差。(2)化学方法改性果胶中,会存在化学药品的安全性,而在水凝胶的构建中,水凝胶的性能确实大幅度得到提升,但是,绝大多数研究都用到化学交联剂,会有残留问题,同时整个制备过程也不符合绿色化学发展理念。(3)生物方法改性安全、无毒、高效率,但是由于酶的价格高昂,是制约工业化生产的关键问题。(4)截至目前,改性水凝胶在医药领域已有广泛而良好的应用,但是在食品领域的应用相对较少,因此,还需要食品领域的科学家们针对改性果胶水凝胶开展大量相关研究,以期拓展其在食品领域的应用。综上所述,研究者们应该在熟悉果胶结构特征的基础上,有针对性地选择果胶改性手段以及改性果胶水凝胶构建方式,以期改性果胶水凝胶在食品领域的应用提供理论参考。

#### 参考文献

- [1] Christiaens S, Van Buggenhout S, Houben K, et al. Process-structure-function relations of pectin in food [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2015, 56: 1021-1042
- [2] Mohnen D. Pectin structure and biosynthesis [J]. *Current Opinion in Plant Biology*, 2008, 11(3): 266-277
- [3] Wan L, Wang H Y, Zhu Y, et al. Comparative study on gelling properties of low methoxyl pectin prepared by high hydrostatic pressure-assisted enzymatic, atmospheric enzymatic, and alkaline de-esterification [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 226: 115285
- [4] Moslemi M. Reviewing the recent advances in application of pectin for technical and health promotion purposes: from laboratory to market [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 254: 117324
- [5] Elshahed M S, Miron A, Aprotosoiaie A C, et al. Pectin in diet: interactions with the human microbiome, role in gut homeostasis, and nutrient-drug interactions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 255: 117388
- [6] Ali A, Ahmed S. Recent advances in edible polymer based hydrogels as a sustainable alternative to conventional polymers [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66: 6940-6967
- [7] Kakino Y, Hishikawa Y, Onodera R, et al. Gelation factors of pectin for development of a powder form of gel, dry jelly, as a novel dosage form [J]. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 2017, 65(11): 1035-1044
- [8] Giacomazza D, Bulone D, Biagio P L S, et al. The role of sucrose concentration in self-assembly kinetics of high methoxyl pectin [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 112: 1183-1190
- [9] Kyomugasho C, Christiaens S, Van De Walle D, et al. Evaluation of cation-facilitated pectin-gel properties: Cryo-SEM visualisation and rheological properties [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 61: 172-182
- [10] Li D Q, Li J, Dong H L, et al. Pectin in biomedical and drug delivery applications: a review [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 185: 49-65
- [11] 孟凡磊,褚智慧,宋凤玲,等.改性石榴皮果胶性质及抗氧化活性[J].*食品科技*,2020,45(1):326-329,337
- [12] Munarin F, Bozzini S, Visai L, et al. Sterilization treatments on polysaccharides: Effects and side effects on pectin [J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 31: 74-84

- [13] Xie F, Zhang W, Lan X H, et al. Effects of high hydrostatic pressure and high pressure homogenization processing on characteristics of potato peel waste pectin [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 196: 474-482
- [14] Chen Y, Wang Y J, Xu L L, et al. Ultrasound- assisted modified pectin from unripe fruit pomace of raspberry (*Rubus chingii* Hu): Structural characterization and antioxidant activities [J]. LWT - Food Science and Technology, 2020, 134(12): 110007
- [15] Chen T T, Zhang Z H, Wang Z W, et al. Effects of ultrasound modification at different frequency modes on physicochemical, structural, functional, and biological properties of citrus pectin [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 113: 106484
- [16] Morris V J, Belshaw N J, Waldron K W, et al. The bioactivity of modified pectin fragments [J]. Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre, 2013, 1(1): 21-37
- [17] 吴莎极,寇兴然,丁寅翼,等.佛手皮渣果胶改性及其对镉诱导肝肾损伤的预防作用[J].食品科学,2019,40(13):177-186
- [18] Round A N, Rigby N M, Macdougall A J, et al. A new view of pectin structure revealed by acid hydrolysis and atomic force microscopy [J]. Carbohydrate Research, 2010, 345(4): 487-497
- [19] Arora V, Sood A, Shah J, et al. Synthesis and characterization of pectin-6-aminohexanoic acid-magnetite nanoparticles for drug delivery [J]. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2017, 80: 243-251
- [20] Zhang S K, He Z Y, Cheng Y, et al. Physicochemical characterization and emulsifying properties evaluation of RG-I enriched pectic polysaccharides from *Cerasus humilis* [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 260: 117824
- [21] Kastner H, Einhorn-Stoll U, Drusch S. Influence of enzymatic and acidic demethoxylation on structure formation in sugar containing citrus pectin gels [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89(4): 207-215
- [22] 高凡,艾莲中,吴艳,等.低酯果胶-咖啡酸交联物的构成机理与抗氧化活性的构效关系[J].食品科学,2022,43(9):19-29
- [23] Cameron R G, Luzio G A, Vasu P, et al. Enzymatic modification of a model homogalacturonan with the thermally tolerant pectin methyltransferase from citrus: 1. Nanostructural characterization, enzyme mode of action, and effect of pH [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(6): 2717-2724
- [24] Einhorn-Stoll U, Kastner H, Hecht T, et al. Modification and physico-chemical properties of citrus pectin-influence of enzymatic and acidic demethoxylation [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 51: 338-345
- [25] Dogan M, Kayacier A, Ic E. Rheological characteristics of some food hydrocolloids processed with gamma irradiation [J]. Food Hydrocolloids, 2006, 21(3): 392-396
- [26] 王培,张丽芬,陈复生,等.辐照对果胶多糖结构与流变学特性的影响研究[J].食品工业,2018,39(6):192-196
- [27] Zhang L F, Ye X Q, Ding T, et al. Ultrasound effects on the degradation kinetics, structure and rheological properties of apple pectin [J]. Ultrasonics-Sonochemistry, 2013, 20(1): 222-231
- [28] Arachchige M P M, Mu T H, Ma M M. Effect of high hydrostatic pressure-assisted pectinase modification on the Pb<sup>2+</sup> adsorption capacity of pectin isolated from sweet potato residue [J]. Chemosphere, 2021, 262: 128102
- [29] 牟方婷,袁美,石黎琳,等.超声和微波辅助果胶酶处理对果胶结构的影响[J].食品与发酵工业,2021,47(4):215-221,236
- [30] 吴香芝,张浩宇,何红影,等.低酯果胶的氨基酸修饰及修饰物凝胶特性研究[J].发酵科技通讯,2019,48(4):197-203
- [31] Kunkit N, Deekaikam T, Chaimuang S, et al. Physical hydrogels prepared from cationically modified pectin with tunable sol-gel phase transition behaviors [J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2019, 70(2): 131-141
- [32] Norcino L B, De Oliveira J E, Moreira F K V, et al. Rheological and thermo-mechanical evaluation of bio-based chitosan/pectin blends with tunable ionic cross-linking [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 118: 1817-1823
- [33] Jung J Y, Arnold R D, Wicker L. Pectin and charge modified pectin hydrogel beads as a colon-targeted drug delivery carrier [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 104: 116-121
- [34] Yang Z Y, Chen L, McClements D J, et al. Stimulus-responsive hydrogels in food science: A review [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107218
- [35] Khorshidi S, Karkhaneh A, Bonakdar A, et al. High-strength functionalized pectin/fibroin hydrogel with tunable properties: A structure-property relationship study [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 137: 48859
- [36] Amirian J, Zeng Y, Shekh M I, et al. *In-situ* crosslinked hydrogel based on amidated pectin/oxidized chitosan as potential wound dressing for skin repairing [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 251: 117005
- [37] Mishra R K, Datt M, Pal K, et al. Preparation and characterization of amidated pectin based hydrogels for drug

- delivery system[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2008, 19(6): 2275-2280
- [38] Wang P K, Gao Y F, Wang D Q, et al. Amidated pectin with amino acids: Preparation, characterization and potential application in Hydrocolloids [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 129: 107662
- [39] Eliyahu S, Galitsky A, Ritov E, et al. Hybrid acrylated chitosan and thiolated pectin cross-linked hydrogels with tunable properties [J]. Polymers, 2021, 13(2): 266
- [40] Chen J F, Ye F Y, Zhou Y, et al. Thiolated citrus low-methoxyl pectin: synthesis, characterization and rheological and oxidation-responsive gelling properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 181: 964-973
- [41] Tsai C C, Hong Y J, Lee R J, et al. Enhancement of human adipose-derived stem cell spheroid differentiation in an in situ enzyme-crosslinked gelatin hydrogel [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2019, 7: 1064-1075
- [42] Kim S H, Lee S H, Lee J E, et al. Tissue adhesive, rapid forming, and sprayable ECM hydrogel via recombinant tyrosinase crosslinking [J]. Biomaterials, 2018, 178: 401-412
- [43] Ahmadian M, Khoshfetrat A B, Khatami N, et al. Influence of gelatin and collagen incorporation on peroxidase-mediated injectable pectin-based hydrogel and bioactivity of fibroblasts [J]. Journal of Biomaterials Applications, 2020, 36(1): 179-190
- [44] Prokopijevic M, Prodanovic O, Spasojevic D, et al. Tyramine-modified pectins via periodate oxidation for soybean hull peroxidase induced hydrogel formation and immobilization [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2017, 101(6): 2281-2290
- [45] Gautam M, Santhiya D. Pectin/PEG food grade hydrogel blend for the targeted oral co-delivery of nutrients [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 577: 637-644
- [46] Cheewatanakornkool K, Niratisai S, Manchun S, et al. Characterization and *in vitro* release studies of oral microbeads containing thiolated pectin-doxorubicin conjugates for colorectal cancer treatment [J]. Asian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2017, 12(6): 509-520
- [47] Li D Q, Wang S Y, Meng Y J, et al. Fabrication of self-healing pectin/chitosan hybrid hydrogel via Diels-Alder reactions for drug delivery with high swelling property, pH-responsiveness, and cytocompatibility [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 268: 118244
- [48] Günera O Z, Kocaaga B, Batirel S, et al. 2-Thiobarbituric acid addition improves structural integrity and controlled drug delivery of biocompatible pectin hydrogels [J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2020, 70(10): 703-711
- [49] Cargin M A, De Souza A G, De Lima G F, et al. Pinus residue/pectin-based composite hydrogels for the immobilization of  $\beta$ -D-galactosidase [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 149: 773-782
- [50] Popović N, Stanišić M, Đurđić K I, et al. Dopamine-modified pectin for a *Streptomyces cyaneus* laccase induced microbeads formation, immobilization, and textile dyes decolorization [J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 22: 101399
- [51] Synytsya A, Poučková P, Zadinová M, et al. Hydrogels based on low-methoxyl amidated citrus pectin and flaxseed gum formulated with tripeptide glycyl-L-histidyl-L-lysine improve the healing of experimental cutting wounds in rats [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 165: 3156-3168
- [52] Lee T, Chang Y H. Structural, physicochemical, and *in-vitro* release properties of hydrogel beads produced by oligochitosan and de-esterified pectin from yuzu (*Citrus junos*) peel as a quercetin delivery system for colon target [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 108: 106086
- [53] 赵远航, 盛林杰, 谌晨, 等. 卵磷脂/果胶钙凝胶球的制备及性能研究[J]. 中国新药杂志, 2015, 24(6): 713-720