

海藻酸钙凝胶在可食性包装材料中的研究进展

王岱¹, 王利强^{1,2}, 韩恩泽¹, 李保强¹, 齐文斐¹

(1.江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122;

2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: **目的** 综述海藻酸钙凝胶在可食性包装材料中的研究进展, 为进一步扩大凝胶的应用领域提供参考。**方法** 通过对国内外研究现状和研究成果进行总结, 分析海藻酸钙凝胶的形成机理和制备方法, 提出海藻酸钙凝胶在可食性包装材料中的未来展望。**结果** 虽然海藻酸钙凝胶在可食性生物质包装材料、可食性药品包装材料、可食性食品包装材料、可食性固定化包装材料等中的应用较广泛, 但也有待进一步深入研究。**结论** 未来海藻酸钙凝胶在流体食品包装保健品包装, 以及生物质包装材料等领域的发展潜力较大。

关键词: 海藻酸钙凝胶; 可食性; 包装材料; 食品包装

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)15-0074-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.15.012

Research Progress of Calcium Alginate Gel in Edible Packaging Materials

WANG Dai¹, WANG Li-qiang^{1,2}, HAN En-ze¹, LI Bao-qiang¹, QI Wen-fei¹

(1.School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize the research progress of calcium alginate gel in edible packaging materials, and to provide reference for further expanding the application field of gel. By analyzing the research status and research results at home and abroad, the formation mechanism and preparation method of calcium alginate gel were analyzed. The future prospect of calcium alginate gel in edible packaging materials was proposed. Calcium alginate gel was widely applied in edible biomass packaging materials, edible pharmaceutical packaging materials, edible food packaging materials, and edible fixed packaging materials, but it should be further researched. The calcium alginate gel has great potential in the fields of fluid food packaging and health care packaging as well as biomass packaging materials in the future.

KEY WORDS: calcium alginate gel; edible; packaging materials; food packaging

凝胶是一种特殊的分散体系,是溶胶或溶液中的胶体粒子或高分子在一定条件下互相连接,形成空间网状结构,且结构空隙中充满分散介质的体系^[1]。海藻酸钙凝胶是海藻酸钠水溶液遇到二价金属离子

(Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} 等)螯合形成的凝胶^[2]。我国海洋资源丰富,海藻酸盐的产量位于世界前列。有研究表明,食用海藻可有效阻止人体对胆固醇的吸收^[3],可作用于肥胖和动脉硬化,是一种保健食品的优秀基

收稿日期: 2019-03-17

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP21115); 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室自主资助基金(FMZ201902)

作者简介: 王岱(1994—),女,江南大学硕士生,主攻包装工程。

通信作者: 王利强(1977—),男,江南大学教授,主要研究方向为包装技术与机械。

材^[4]。海藻酸盐是可食用且具有凝胶作用的多糖,易于修饰,其生物降解性与生物兼容性好,且无毒、抗菌性能良好,被广泛用于食品工业、医学、制药工业、化学、农业、环保等各个领域^[5]。

1 海藻酸钙凝胶的形成机理

海藻酸钠是一种特殊的水溶性膳食纤维^[6],由古洛糖醛酸(G片段)与甘露糖醛酸(M片段)组成的嵌段聚合物^[7],具有直链型结构^[8-9]。作为高分子酸的藻酸盐与一价金属离子,如钠和钾,反应形成的水溶性盐,海藻酸钠具有生物相容和生物降解性,且成本较低^[10]。海藻酸钠水溶液遇到二价金属离子会螯合形成凝胶^[11],将海藻酸钠加入不同浓度的氯化钙溶液中,钙离子置换海藻酸钠大分子中的部分氢离子和钠离子进而转化为海藻酸钙分子,形成的凝胶体中同时存在海藻酸钠,海藻酸和海藻酸钙等3种结合力不同的结构,相互交错连接。 Ca^{2+} 在整个体系结构中起主导作用,将分子连接在一起,从而形成抑制水分流动的的稳定三维结构^[13]。王康^[14]等研究指出钙离子只与海藻酸钠的G段结合且结合能力较强,此外,海藻酸钠与氯化钙的浓度是制备凝胶的关键,当钙离子浓度与海藻酸钠浓度匹配时,即可生成稳定的海藻酸钙凝胶体。鲁冬雪^[15]等研究表明海藻酸钙凝胶网络结构的形成是以分子中间的2个G片段与1个 Ca^{2+} 结合形成配位结构,最终形成“蛋盒模型”,致使海藻酸片段链之间结合得更加紧密。通过微观分析得出,在凝胶形成过程中起主要作用的是古洛糖醛酸上的羧基氧原子,链柔韧性随着古洛糖醛酸残基含量而降低,聚古洛糖醛酸酯嵌段形成,进而使凝胶硬度提高^[16-17]。海藻酸钙凝胶的粘度取决于藻酸盐的组成和浓度比^[18];凝胶的形成、机械强度和结构性质取决于不同的参数,多糖中杂质的存在、胶凝离子的性质、浓度及凝胶化的方法等都是影响因素^[19]。

2 海藻酸钙凝胶的制备及表征方法

2.1 海藻酸钙凝胶的制备

海藻酸钙凝胶的制备方法主要有4种,即滴制法、浸渍法、反滴法和复合凝聚法。

2.1.1 滴制法

在4种主要方法中,滴制法应用最为广泛^[20],先将被包装产品悬于海藻酸钠溶液中,再滴入氯化钙溶液,进行交联。冯仁蕊^[21]等利用滴制法制备了二氢吡啶海藻酸钙凝胶小球,先将海藻酸钠与二氢吡啶混合放入容器中,再滴入 CaCl_2 溶液,以二氢吡啶的封装率和载药量来优化制备工艺和最佳处方;邹小兵等^[22]先将聚乙烯醇溶液与海藻酸钠混合,再进行冷冻解冻

循环,然后滴入氯化钙溶液进行快速充分交联,形成了硬度不同,且满足细胞体外培养环境的PVA/ALg-Ca互穿网络水凝胶。何帆^[5]等制备的超薄壁结构海藻酸钙胶囊膜,利用共挤装置,将被包装溶液与海藻酸钠溶液混合,把含有钙离子的溶液滴入混合均匀的溶液进行交联,再通过接枝共聚等方法对膜进行功能化改性。刘丽英^[23]等采用滴制法制备凝胶,避免引入有机溶剂对被包蛋白质的活性产生影响。秦承玲^[24]等制备了生物相容性好、机械强度高,且具有优良保湿性的海藻酸钙-聚乙烯醇水凝胶。

2.1.2 浸渍法

浸渍法是将一定浓度的氯化钙溶液滴入配置好的海藻酸钠溶液中,成为空白凝胶小球后再放入到包装溶液中振荡^[25]形成海藻酸钙凝胶。熊富良^[26]等用浸渍法制备了携带黄连素的海藻酸钙凝胶小球,通过实验考察黄连素与海藻酸钠溶液的浓度与交联时间这3个因素来优化凝胶小球的制备工艺,并在模拟胃液和肠液pH环境下,测试黄连素的释放行为。结果表明,该法载药量较高、控释效果良好。

2.1.3 反滴法

反滴法制备凝胶的过程与滴制法相反^[27],有2种制备方式。

1) 将被包装产品先与氯化钙溶液混合,再滴入海藻酸钠溶液,待钙离子与海藻酸钠结合后进行干燥,最终形成凝胶。

2) 将被包装产品先与海藻酸钠配合均匀形成混合液,再滴入到 CaCl_2 溶液中形成凝胶。孙青^[28]等将埃洛石与二甲双胍溶液混合,再加入 CaCl_2 溶液形成混合溶液,随后将海藻酸钠溶液滴入混合溶液中,形成海藻酸钙/埃洛石载药微球。陈国^[29]等利用新型增粘剂-纤维素硫酸钠,通过反滴法制备了中空海藻酸钙凝胶,研究发现钙离子和海藻酸钠的浓度决定了胶囊的直径、膜厚和强度,为以后制备用于发酵生产的胶囊提供了技术基础。

2.1.4 复合凝聚法

复合凝聚法是利用2种带相反电荷的高分子电解质发生相互作用形成的复合凝聚物。海藻酸钠为阴离子聚合物,可与阳离子结合形成聚合物,通常加入壳聚糖来形成复凝聚物^[30]。王津^[31]等采用此方法制备的布洛芬-壳聚糖海藻酸钠缓释微球具有粒径小包封率高的特点,有较好的稳定性和明显的缓释作用。

2.2 海藻酸钙凝胶的表征

一般通过扫描电镜(SEM)观察制备凝胶的外表面形貌,通过傅里叶红外光谱仪(FTIR)、示差扫描热分析仪(DSC)、X-衍射、固体核磁共振等分析其内部结构^[32-33]。傅轶凡^[34]等利用红外光谱分别对 TiO_2

膜、海藻酸钙膜以及 TiO_2 /海藻酸钙复合膜进行了结构分析,发现有的吸收峰变宽,这表明 TiO_2 上的羟基与海藻酸钙分子上的羟基、醚键和羰基发生了反应;利用扫描电镜对其表面形貌进行了观测,结果表明海藻酸钙膜较为光滑,而添加了 TiO_2 的膜表面虽然较为粗糙,但分散较为均匀。刘东^[35]等利用扫描电镜对海藻酸钙-硅酸钙复合膜表面形貌进行了观测,利用 FTIR 对复合膜进行红外表征,利用 X-衍射观察复合膜的晶体结构,分析得出硅酸钙与海藻酸钙的相容性较好且制备方法简单,为其批量生产打下了基础。吴宏^[36]等通过 FTIR 谱图分析了 VAc 与海藻酸钙凝胶反应生成的接枝共聚物。张丽丽^[37]等通过 DSC 图谱分析得出氨苯矾与海藻酸钙球发生了反应,不同浓度的海藻酸钠参与反应使含药微球的熔点峰值出现略微偏移。

3 海藻酸钙凝胶在可食性包装材料方面的应用

3.1 可食性生物包装材料

使用海藻酸钙凝胶与聚阳离子(例如壳聚糖、聚赖氨酸等)制备微胶囊,在医学方面可以有广阔的应用前景,微囊化动物细胞克服了免疫排斥反应,用来包埋动物器官,进而达到治疗疾病的目的^[38—39]。以海藻酸钠和氯化钙为基料制备的二氢吡啶凝胶小球,其重现性、溶胀性、体外释药性都较好,具有良好的产业化前景^[21]。以海藻酸钙球为核心的 SA/CS 微载体利用 pH 敏感性,可使其所载药物进行靶向地、可控地、稳定地释放,因此将广泛应用于药物控释、细胞培养和组织工程^[40]。Lin^[41]等将虾青素包裹在凝胶中,研究结果表明,在 25 °C 下储存 21 d 后,包封在凝胶中的虾青素含量仍保持在原始量的 90% 以上,这为其他敏感化合物稳定性的研发提供了有效思路。

3.2 可食性药品包装材料

利用凝胶的强吸水性,可将海藻酸钙凝胶作为载体包埋药品等。凝胶干燥处理后会缩水变形,而在湿润环境中,便会吸水溶胀,恢复成球状,进而将被包埋药品释放出来。吴宏^[36]等利用丙烯腈与海藻酸钙凝胶进行接枝共聚,降低了海藻酸钙凝胶的强亲水性,凝胶的致密程度增强,含水率也大大降低,用水杨酸模拟药物进行不同介质下包埋测试药物的释放实验,扩展了凝胶在药物释放领域的应用。黄连素与海藻酸钙结合制得的凝胶球具有较好的缓控释效果,降低了黄连素对胃部的刺激,可应用于黄连素对溃疡性结肠炎的治疗^[26]。张丽丽^[37]等通过滴制法制备的氨苯矾海藻酸钙微球缓释效果良好,为以后局部使用氨苯矾制剂提供了思路。

3.3 可食性食品包装材料

以“食品”包装食品,是未来食品包装行业发展的热点^[42]。海藻酸钙凝胶作为可食性包装材料,其具有良好的物理性能,在各类食品工业中引起了广泛的关注。Comaposada^[43—44]等研究表明海藻酸钙薄膜的水渗透性高于天然猪肠衣,因此,在干燥过程中使用海藻酸钙薄膜涂覆肉砧不会限制水的流失。机械性能和渗透性研究结果表明,海藻酸钙适合作为天然肠衣的替代品。Noor 等^[45]将芦笋添加到海藻酸钙中,制得的凝胶具有抗氧化和抗菌性能,改善了肉制品的脂质氧化稳定性和储存质量。Siragusa^[46]等将凝胶覆盖于牛肉的表面,可以有效控制牛肉被细菌污染,延长牛肉的货架期,确保了牛肉在被食用之前的安全性。纪秀凤^[47]等将海藻酸钙凝胶与红树莓结合,通过响应面分析优化了凝胶硬化工艺,检测结果表明优化后可以更好地保留红树莓果粒的营养成分。

3.4 可食性固定化包装材料

将酶或细胞结合到海藻酸钙凝胶中是一种有效固定和保存方法,酶或细胞的催化活性并不会降低,故其适合作为生物载体来控制释放^[19]。以海藻酸钙凝胶包裹丝瓜瓢,作为酵母的固定化载体,发酵制备火龙果酒,与游离酵母发酵相比,其效率更高,酸味、苦涩味更轻^[48]。由 Guillermo 与 Encarnación^[49]合作创建的菌株实现了固定化酵母的工业应用,将该酵母包封在双层海藻酸钙凝胶中并进行谷氨酸发酵,使苹果酸转化为乙醇,替代了葡萄酒中传统的乳酸菌发酵。将热带假丝酵母细胞固定在凝胶中发酵,水解液无需经脱色与离子交换便可有效地利用玉米芯半纤维素水解液生产木糖醇^[50]。公亮亮^[51]等采取中空海藻酸钙固定化白色链霉菌的方式对 DHEA 进行转化,节约了成本、降低了转化周期,为工业上的连续发酵过程奠定了基础。将细胞固定在聚合物凝胶内,以保持其代谢活性,蒋莹子^[52]等将双歧杆菌固定在羧甲基甲壳素-海藻酸钙凝胶中,研究结果表明双歧杆菌在胃液中不会被溶解,达到了将益生菌定向送到肠道的效果。

4 结语

随着对海藻酸钙凝胶的深入研究与优化,凝胶的应用范围将扩大,除了在医药生物等行业的应用外,还可向食品行业深入发展,同时也可以大力发展其在包装方面的应用。将凝胶用作食品内包装,方便可食用,且不会对环境带来压力;或是用来包装液体饮料流体食物等,可对传统饮品的包装方式进行创新探索,进而改变人们对某些食物的传统食用方式,让饮用或使用更加方便。随着人们对养生需求的增加和生

活节奏的加快,该物质在即食性保健品中的应用潜力也值得挖掘,未来有着广阔的发展前景。

参考文献:

- [1] LEE B B, BHANDARI B R, HOWES T. Quantification of Calcium Alginate Gel Formation during Ionic Cross-linking by a Novel Colourimetric Technique[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2017, 533: 116—124.
- [2] XU Y, XIE J, GAO H, et al. Interpenetration Enhancing of Chitosan-PEGLM Double Network (DN) Hydrogel and Its Properties[J]. *Macromolecular Research*, 2015, 23(1): 2—12.
- [3] LUNDQVIST L C, JAM M, BARBEYRON T, et al. Substrate Specificity of the Recombinant Alginate Lyase from the Marine Bacteria *Pseudomonas Alginovora*[J]. *Carbohydr Res*, 2012, 352(5): 44—50.
- [4] DEY K, KHAN R A, CHOWDHURY A M S. Study on the Mechanical, Degradation, and Interfacial Properties of Calcium Alginate Fiber-reinforced Polyethylene Oxide Composites[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2011, 25(25): 807—819.
- [5] 何帆, 谢锐, 巨晓洁, 等. 超薄壁结构海藻酸钙胶囊膜制备及其功能化研究新进展[J]. *化工学报*, 2015, 66(8): 2817—2823.
HE Fan, XIE Rui, JU Xiao-jie, et al. New Progress in Preparation and Functionalization of Ultra-thin Wall Structure Calcium Alginate Capsules[J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(8): 2817—2823.
- [6] 曹丽. 酵母细胞固定化实验的深度解析[J]. *中学生物学*, 2012, 28(5): 47—48.
CAO Li. In-depth Analysis of Yeast Cell Immobilization Experiment[J]. *Secondary Biology*, 2012, 28(5): 47—48.
- [7] ZHANG Q, VAN RIJSESEL E R, WALVOORT M T C, et al. Acceptor Reactivity in the Total Synthesis of Alginate Fragments Containing α -L, L-L, -Guluronic Acid and β -L, D-L, -Mannuronic Acid[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(26): 7670—7673.
- [8] XU F L, LI Y B, DENG Y P, et al. Porous Nano-hydroxyapatite/poly (Vinyl Alcohol) Composite Hydrogel as Artificial Cornea Fringe: Characterization and Evaluation in Vitro[J]. *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition*, 2008, 19(4): 431—439.
- [9] AUGST A D, KONG H J, MOONEY D J. Alginate Hydrogels as Biomaterials[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2010, 6(8): 623—633.
- [10] HUSSAIN T, MASOOD R, UMAR M, et al. Development and Characterization of Alginate-chitosan-hyaluronic acid (ACH) Composite Fibers for Medical Applications[J]. *Fibers & Polymers*, 2016, 17(11): 1749—1756.
- [11] LUNDQVIST L C, JAM M, BARBEYRON T, et al. Substrate Specificity of the Recombinant Alginate Lyase from the Marine Bacteria *Pseudomonas Alginovora*[J]. *Carbohydr Res*, 2012, 352(5): 44—50.
- [12] PENG Q, ZHANG M, GAO L, et al. Effects of Alginate Oligosaccharides with Different Molecular Weights and Guluronic to Mannuronic Acid Ratios on Glyceollin Induction and Accumulation in Soybeans[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2018, 55: 1850—1858.
- [13] VICINI S, MAURI M, WICHERT J, et al. Alginate Gelling Process: Use of Bivalent Ions Rich Microspheres[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2017, 24(552): 532—536.
- [14] 王康, 何志敏. 海藻酸钠与钙或锌离子吸附平衡过程研究[J]. *化学工程*, 2004, 32(4): 5—7.
WANG Kang, HE Zhi-min. Study on Adsorption Equilibrium Process of Sodium Alginate with Calcium or Zinc Ion[J]. *Chemical Engineering*, 2004, 32(4): 5—7.
- [15] 鲁冬雪, 徐倩倩, 王稳航. 海藻酸钠凝胶机制及其在食品中的应用研究进展[J]. *中国食物与营养*, 2014, 20(10): 43—46.
LU Dong-xue, XU Qian-qian, WANG Wen-hang. Advances in the Mechanism of Sodium Alginate Gelation and Its Application in Food[J]. *Chinese Food and Nutrition*, 2014, 20(10): 43—46.
- [16] HECHT H, SREBNIK S. Structural Characterization of Sodium Alginate and Calcium Alginate[J]. *Biomacromolecules*, 2016, 17(6): 2160.
- [17] 覃小丽, 杨溶, 刘雄, 等. 两种海藻酸钠基凝胶的溶胀和质构性能[J]. *食品科学*, 2017, 38(19): 7—11.
QIN Xiao-li, YANG Rong, LIU Xiong, et al. Swelling and Texture Properties of Two Sodium Alginate-based Gels[J]. *Food Science*, 2017, 38(19): 7—11.
- [18] DAVARC F, TURAN D, OZCELIK B, et al. The Influence of Solution Viscosities and Surface Tension on Calcium-alginate Microbead Formation Using Dripping Technique[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 62: 119—127.
- [19] LAROSA C, SALERNO M, DE LIMA J S, et al. Characterisation of Bare and Tannase-loaded Calcium Alginate Beads by Microscopic, Thermogravimetric, FTIR and XRD Analyses[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 115: 900—906.
- [20] LIM G P, ONG H Y, LEE B B, et al. Effects of Process Variables on Size of Chitosan-alginate Capsules through Extrusion-dripping Method[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 925: 8—12.
- [21] 冯仁蕊, 欧阳五庆, 赵元. 二氢吡啶海藻酸钙凝胶小球的制备工艺[J]. *西北农业学报*, 2009, 18(4): 81—84.
FENG Ren-rui, OUYANG Wu-qing, ZHAO Yuan. Preparation of Dihydropyridine Alginate Calcium Gel Pellets[J]. *Northwest Agricultural Journal*, 2009, 18(4): 81—84.
- [22] 邹小兵, 郑丹, 于光磊, 等. 聚乙烯醇/海藻酸钙水

- 凝胶的制备及其力学性能研究[J]. 化工新型材料, 2015(6): 118—120.
- ZOU Xiao-bing, ZHENG Dan, YU Guang-lei, et al. Preparation and Mechanical Properties of Polyvinyl Alcohol/Calcium Alginate Hydrogel[J]. New Chemical Materials, 2015(6): 118—120.
- [23] 刘丽英, 王圣洁. 海藻酸钙凝胶微球的制备和 pH 敏感释放[J]. 中国组织工程研究, 2009, 13(42): 8303—8306.
- LIU Li-ying, WANG Sheng-jie. Preparation and PH-sensitive Release of Calcium Alginate Gel Microspheres[J]. China Tissue Engineering Research, 2009, 13(42): 8303—8306.
- [24] 秦承玲, 欧康康, 董霞, 等. 海藻酸钙/聚乙烯醇水凝胶的制备及其性能[J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36(5): 55—60.
- QIN Cheng-ling, OU Kang-kang, DONG Xia, et al. Preparation and Properties of Calcium Alginate/Polyvinyl Alcohol Hydrogel[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2018, 36(5): 55—60.
- [25] WANG B, GAO B, ZIMMERMAN A R, et al. Novel Biochar-impregnated Calcium Alginate Beads with Improved Water Holding and Nutrient Retention Properties[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 209: 105—111.
- [26] 熊富良, 靳文运, 何广华, 等. 黄连素海藻酸钙凝胶小球制备工艺及释药特性研究[J]. 中成药, 2010, 32(4): 573—576.
- XIONG Fu-liang, JIN Wen-yun, HE Guang-hua, et al. Preparation and Release Characteristics of Berberine Calcium Alginate Gel Pellets[J]. Chinese Patent Medicine, 2010, 32(4): 573—576.
- [27] CELLI G B, TEIXEIRA A G, DUKE T G, et al. Encapsulation of Lycopene from Watermelon in Calcium-alginate Microparticles Using an Optimised Inverse-gelation Method by Response Surface Methodology[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2016, 51(6): 1523—1529.
- [28] 孙青, 罗威, 张俭, 等. 海藻酸钙/埃洛石载药微球的制备与缓释盐酸二甲双胍性能[J]. 化工进展, 2018, 323(8): 270—277.
- SUN Qing, LUO Wei, ZHANG Jian, et al. Preparation of Calcium Alginate/Allotite-loaded Microspheres and Sustained Release of Metformin Hydrochloride[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 323(8): 270—277.
- [29] 陈国, 黄世丰. 制备中空海藻酸钙胶囊新方法的研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2008, 31(1): 119—123.
- CHEN Guo, HUANG Shi-feng. Study on a New Method for Preparing Hollow Calcium Alginate Capsules[J]. Journal of Shanxi University (Natural Science), 2008, 31(1): 119—123.
- [30] LI X. The Use of Chitosan to Increase the Stability of Calcium Alginate Beads with Entrapped Yeast Cells[J]. Biotechnology and Applied Biochemistry, 1996, 23(3): 269—272.
- [31] 王津, 李柱来, 陈莉敏, 等. 壳聚糖-海藻酸钠布洛芬缓释微球的制备工艺及性能[J]. 福建医科大学学报, 2008, 42(1): 56—59.
- WANG Jin, LI Zhu-lai, CHEN Li-min, et al. Preparation and Properties of Chitosan-sodium Alginate Ibuprofen Sustained-release Microspheres[J]. Journal of Fujian Medical University, 2008, 42(1): 56—59.
- [32] 刘晓伟, 王利强, 廖祝胜, 等. 微胶囊技术在食品包装中的研究进展[J]. 包装工程, 2017, 38(1): 149—155.
- LIU Xiao-wei, WANG Li-qiang, LIAO Zhu-sheng, et al. Research Progress of Microcapsule Technology in Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(1): 149—155.
- [33] WANG X W, GUO C, YUAN Z H. The Stability of Superhydrophobic Cotton Fabrics Prepared by Sol-gel Coating of SiO₂ and TiO₂[J]. Surface Review and Letters, 2013, 20(6): 585—592.
- [34] 傅轶凡, 冯灵智, 赵孔银, 等. TiO₂/海藻酸钙复合膜的制备表征及力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(4): 87—91.
- FU Yi-fan, FENG Ling-zhi, ZHAO Kong-yin, et al. Preparation, Characterization and Mechanical Properties of TiO₂/Calcium Alginate Composite Membrane[J]. Polymer Science and Engineering, 2015, 31(4): 87—91.
- [35] 刘东, 赵孔银, 宋欢语, 等. 硅酸钙-海藻酸钙复合水凝胶膜的制备及表征[J]. 复合材料学报, 2017, 34(11): 2401—2406.
- LIU Dong, ZHAO Kong-yin, SONG Huan-yu, et al. Preparation and Characterization of Calcium Silicate-alginate Calcium Composite Hydrogel Film[J]. Journal of Composite Materials, 2017, 34(11): 2401—2406.
- [36] 吴宏, 萧聪明, 林小东, 等. 丙烯酸接枝改性海藻酸钙水凝胶中水杨酸的释放行为[J]. 化工科技, 2004, 12(5): 11—13.
- WU Hong, XIAO Cong-ming, LIN Xiao-dong, et al. Release Behavior of Salicylic Acid in Acrylonitrile Graft Modified Calcium Alginate Hydrogel[J]. Chemical Technology, 2004, 12(5): 11—13.
- [37] 张丽丽. 氨苯砒海藻酸钙缓释微球的制备与表征[J]. 现代化工, 2017(4): 102—105.
- ZHANG Li-li. Preparation and Characterization of Ammonia Sulfate Calcium Alginate Sustained Release Microspheres[J]. Modern Chemicals, 2017(4): 102—105.
- [38] ATCHARA P, SUPHITCHAYA C, SUPAYANG V. Preparation of Eleutherine Americana-alginate Complex Microcapsules and Application in Bifidobacterium Longum[J]. Nutrients, 2015, 7(2): 831—848.
- [39] LIU Z, TAKEUCHI M, NAKAJIMA M, et al. Shape-controlled Production of Alginate Hydrogel-poly-L-lysine Microcapsules Based on Electrodeposition

- Method: Shape-controlled Microcapsules[C]// Conference of the IEEE Industrial Electronics Society, IEEE, 2016.
- [40] 徐一驰, 赵楚翘. 海藻酸钠/壳聚糖微载体的研究进展[J]. 中国生物制品学杂志, 2018, 31(3): 332—335.
- XU Yi-chi, ZHAO Chu-qiao. Research Progress of Sodium Alginate/Chitosan Microcarriers[J]. Chinese Journal of Biological Products, 2018, 31(3): 332—335.
- [41] LIN S F, CHEN Y C, CHEN R N, et al. Improving the Stability of Astaxanthin by Microencapsulation in Calcium Alginate Beads[J]. PLOS ONE, 2016, 11(4): 61—70.
- [42] MLALILA N, KADAM D M, SWAI H, et al. Transformation of Food Packaging from Passive to Innovative via Nanotechnology: Concepts and Critiques[J]. Journal of Food Science & Technology, 2016, 53(9): 1—13.
- [43] COMAPOSADA J, GOU P, MARCOS B, et al. Physical Properties of Sodium Alginate Solutions and Edible Wet Calcium Alginate Coatings[J]. LWT-food Science and Technology, 2015, 64(1): 212—219.
- [44] COMAPOSADA J, MARCOS B, BOU R, et al. Influence of Surfactants and Proteins on the Properties of Wet Edible Calcium Alginate Meat Coatings[J]. Food Research International, 2018, 108: 539—550.
- [45] NOOR S, BHAT Z F, KUMAR S, et al. Preservative Effect of Asparagus Racemosus: a Novel Additive for Bioactive Edible Films for Improved Lipid Oxidative Stability and Storage Quality of Meat Products[J]. Meat Science, 2018, 139: 207—212.
- [46] SIRAGUSA G R, DICKSON J S. Use of Calcium Alginate to Immobilize Antimicrobial Agents on Beef Tissue[J]. Ars, 1993, 4(1): 123—124.
- [47] 纪秀凤, 吕长鑫, 焦天慧, 等. 红树莓海藻酸钙凝胶硬化工艺优化及其罐头品质分析[J]. 食品工业科技, 2018, 39(11): 166—172.
- JI Xiu-feng, LYU Chang-xin, JIAO Tian-hui, et al. Optimization of Hardening Process of Red Raspberry Alginate Gel and Its Can Quality Analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(11): 166—172.
- [48] 韦伟. 固定化酵母生产火龙果酒的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014.
- WEI Wei. Study on the Production of Dragon Fruit Wine by Immobilized Yeast[D]. Nanning: Guangxi University, 2014.
- [49] GUILLERMO S, ENCARNACIÓN F F, JOSEFINA V C, et al. Research Progress in Coating Techniques of Alginate Gel Polymer for Cell Encapsulation[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 170: 1—14.
- [50] 黄炜, 方祥年, 夏黎明. 固定化细胞发酵半纤维素水解液产木糖醇的研究[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(1): 29—33.
- HUANG Wei, FANG Xiang-nian, XIA Li-ming. Study on Xylitol Production by Immobilized Cell Fermentation Hemicellulose Hydrolysate[J]. Chemical Industry and Industry, 2004, 24(1): 29—33.
- [51] 公亮亮. 白色链霉菌转化去氢表雄酮的诱导及固定化研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2013.
- GONG Liang-liang. Induction and Immobilization of Dehydroepiandrosterone by Streptomyces Lividans[D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2013.
- [52] 蒋莹子, 韦欢芯, 花鹏, 等. 羧甲基甲壳素/海藻酸钙固定化双歧杆菌的研究与应用[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(11): 37—43.
- JIANG Ying-zi, WEI Huan-xin, HUA Peng, et al. Research and Application of Immobilized Bifidobacterium Carboxymethyl Chitin/Calcium Alginate[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(11): 37—43.