DOI:10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.80886 [文章编号] 1003-5788(2022)12-0212-06

复合水凝胶在食品中的应用研究进展

Research progress on the application of composite hydrogel in food

王少卿[1] 牟鸣薇[1,2] 张 博[1,2] 邓 娜[1,2] 王建辉[1,2]

WANG Shao-qing[1] *MU Ming-wei*[1,2] *ZHANG Bo*[1,2] *DENG Na*[1,2] *WANG Jian-hui*[1,2]

(1. 长沙理工大学食品与生物工程学院,湖南 长沙 410114;
2. 湖南省湘味餐调智造与质量安全工程技术研究中心,湖南 长沙 410023)

(1. *School of Food and Bioengineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha, Hunan* 410114, *China*; 2. *Hunan Provincial Engineering Technology Research Center of Intelligent Manufacturing and Quality Safety of Xiang Flavoured Compound Seasoning for Chain Catering, Changsha, Hunan* 410023, *China*)

摘要:目前食品工业中所用水凝胶大多为天然聚合物,机械性能差,因水分含量高易被微生物污染,难以满足使用需求。近年来,由天然与合成聚合物复合或者改性天然聚合物制备的负载活性物质的新型复合水凝胶在食品领域中应用日益广泛。文章从复合水凝胶的制备方法入手,介绍了其在食品包装材料、脂肪和淀粉替代、生物活性分子递送、微生物的快速检测等方面的应用现状,并对复合水凝胶在食品行业中的发展趋势进行了展望。

关键词:复合水凝胶;包装;脂肪替代;递送;检测

Abstract: At present, most hydrogels used in the food industry are natural polymers, with poor mechanical properties and high moisture content, which is easy to be contaminated by microorganisms, making it difficult to meet the use needs. In recent years, new composite hydrogels loaded with active substances prepared from natural and synthetic polymers or modified natural polymers have been increasingly used in the food field.. Starting from the preparation method of composite hydrogels, this paper introduces its application status in food packaging materials, fat and starch substitution, bioactive molecule delivery, rapid detection of microorganisms, and prospects the development trend of composite hydrogels in the food industry.

Keywords: composite hydrogels; packaging; fat substitution; delivery; detection

基金项目:湖南省自然科学基金杰出青年科学基金项目(编号:2021JJ10007);湖南省科技重点研发项目(编号:2021NK2015,2019SK2121);湖南省教育厅科学研究项目(编号:20C0076)

作者简介:王少卿,男,长沙理工大学在读硕士研究生。

通信作者:王建辉(1980—),男,长沙理工大学教授,博士。E-mail:wangjh0909@csust.edu.cn

收稿日期:2022-09-08 **改回日期**:2022-11-26

水凝胶是一类以水作为分散介质,利用共价键、范德华力、氢键等作用将亲水性高分子聚合物交联而形成的具有三维网络结构的材料[1]。在食品工业中,种类丰富的天然聚合物是制备水凝胶的主要来源[2]。常见的天然聚合物包括蛋白质如胶原蛋白、明胶、酪蛋白、乳清蛋白和大豆蛋白,多糖如壳聚糖、纤维素及其衍生物、瓜尔胶、藻酸盐、卡拉胶、黄原胶、果胶和淀粉,脂类如脂质体[3]。虽然天然水凝胶具有良好的生物相容性,但与合成水凝胶相比,其机械性能和稳定性较差,易发生降解。

近年来,由天然与合成聚合物复合或者改性天然聚合物制备的新型复合水凝胶成为科研人员研究的热点。与传统天然水凝胶相比,复合水凝胶的机械性能良好,结构更加稳定。负载活性物质可以增强甚至增添水凝胶的性能,扩大其应用范围。文章拟总结负载活性物质的复合水凝胶的制备方法及其在食品领域的应用进展,以期为水凝胶在食品工业中的广泛应用提供依据。

1 复合水凝胶的制备

1.1 物理交联

由物理交联形成的水凝胶网络是通过聚合物链的物理(非共价)作用形成,与化学交联形成的水凝胶相比,其对环境条件如温度、pH 及离子组成等的变化更为敏感。物理交联制备的水凝胶是可逆的,凝胶网络中自由链端的存在可能使水凝胶结构不均匀[4],导致其稳定性变差,易受环境等因素的影响发生降解。

1.1.1 氢键 氢键在稳定生物聚合物分子的内部结构以及交联不同生物聚合物方面起关键作用。在聚合物溶液中,由氢原子和其他原子上相反部分电荷之间相对强的偶极—偶极相互作用形成的氢键可作为交联点。虽然单独氢键的作用力相对较弱,但分子内和分子间大量的氢键可协同形成相对较强的交联键。Deng 等[5]以羧甲基

壳聚糖和单宁酸通过高密度氢键快速交联制备水凝胶膜,其高密度氢键相互作用由单宁酸的大量酚羟基与羧甲基壳聚糖的羧基、羟基和氨基交联形成。

1.1.2　静电相互作用　聚电解质可以通过静电相互作用与带相反电荷的多价离子交联。海藻酸盐是一种可通过静电相互作用进行交联形成水凝胶的多糖,其中,钙离子(Ca^{2+})在海藻酸盐链上的羧基(—COO—)之间充当盐桥。吴晓琳等[6]以酪蛋白和海藻酸钠为原料制备 β-胡萝卜素乳液水凝胶微粒,并加入不同浓度的 Ca^{2+} 进行交联。结果表明,随着 Ca^{2+} 浓度的增加,水凝胶微粒的黏度和凝胶强度增加。

1.1.3　疏水相互作用　疏水相互作用是两亲型聚合物的疏水基团在水环境下发生聚集,于大分子链发生分子内或分子间的缔合,形成网络结构的现象。疏水相互作用发生在高温下的两亲聚合物溶液中。此类聚合物在低温下可溶于水性介质;然而,随着温度的升高,疏水域开始聚集,以减少与水分子的接触。Ali 等[7]通过在壳聚糖溶液中添加 β-甘油磷酸酯可实现缓冲作用精确、疏水相互作用可控,从而使其在 22 ℃和中性 pH 值环境下保持液相,而在加热至 37 ℃时形成凝胶。

1.1.4　结晶化　结晶化是指在一定条件下(如高温),聚合物在水溶液中呈随机卷曲结构,但在另外的条件下(如低温)则排列呈有序结构并形成微晶。这些微晶可作为聚合物分子间的物理交联点,形成水凝胶网络。许多食品级聚合物可通过这种机制形成水凝胶,如琼脂糖、淀粉和纤维素衍生物等多糖分散在热的水溶液中时通常以随机卷曲的形式存在,但在冷却时形成螺旋结构,从而形成交联链的微晶区。Qi 等[8]采用冻融法将一种由农杆菌属菌株生产的新型胞外水溶性微生物多糖 Salecan 掺入聚乙烯醇中,合成了一种新型复合水凝胶,所得冷冻凝胶不含多功能交联剂和引发剂等潜在有毒物质。冷冻凝胶的结晶区域取决于 Salecan 含量,随着 Salecan/聚乙烯醇比值的增加,样品的结晶度急剧下降。

通过氢键、静电相互作用、疏水相互作用和结晶化等作用力以螺旋、胶束、缠绕、微晶等形式交联形成的水凝胶,其生物相容性和可降解性高,但因其机械强度低,稳定性差,在食品领域中的应用受到一定限制。因此,在实际应用中常需根据水凝胶对环境的敏感特性对其分子结构进行设计,使其具有理想的溶胀或降解特性。

1.2　化学交联

化学交联是通过在对高分子链进行化学修饰的过程中引入交联剂等将聚合物链相连接,使不同聚合物链上的官能团间形成共价键,从而形成水凝胶。化学交联所制备的水凝胶机械强度高,结构稳定,能防止水凝胶基质的稀释,并阻止水凝胶的扩散。

1.2.1　自由基聚合　自由基聚合法通常是单体在适当交联剂存在下通过自由基缩聚或共聚制备而成。该法制备水凝胶的主要成分包括单体、引发剂和交联剂。Tian 等[9]以壳聚糖为原料,采用自由基聚合法制备水凝胶膜,并以共价键将硅引入薄膜结构中,其抗紫外线的能力大幅提高。

1.2.2　互穿聚合物网络　互穿聚合物网络是两种聚合物通过网络相互贯穿而形成的聚集态结构,每个单一网络中的聚合物间存在共价键,而不同网络中的聚合物间没有共价键。Zhang 等[10]在酸性条件下采用戊二醛交联魔芋葡甘聚糖和聚乙烯醇得到一种互穿双网络聚合物膜,将聚乙烯醇作为硬骨架引入水凝胶体系,不仅可保持戊二醛交联魔芋葡甘聚糖的生物相容性,而且赋予水凝胶优异的机械性能和耐溶剂性。

1.2.3　辐射聚合　辐射聚合是由聚合物暴露在高能辐射下产生的自由基所引发,不含双键的水溶性聚合物也可在辐射作用下形成水凝胶,这是因为产生的自由基能促进不同高分子链上的官能团间的键相互连接,从而形成网络结构。辐射聚合具有反应条件可控性高、单体选择范围广、加工操作简单等优点。Abdullah 等[11]将从火龙果皮中提取的果胶与丙烯酸一起通过伽马射线和微波辐射生产聚合水凝胶,两种水凝胶样品吸收碱性水溶液和亚甲蓝的性能优异,使用伽马辐射制备的水凝胶性能更好,当使用质量为 20 mg 时吸收率约为 45%。

1.2.4　接枝　接枝通常是指在预制聚合物(如多糖)的主链上添加功能性单体,再与交联剂反应合成水凝胶。根据活化引发剂的类型,接枝主要分为化学接枝和辐射接枝。化学接枝是由与聚合物链上的官能团反应的化学试剂所引发,而辐射接枝是由高能辐射所引发的。通过接枝对可食用聚合物进行化学改性是提高其性能和扩大其应用范围的重要方法之一。淀粉和纤维素作为食品中常见的多糖已被用于改性水凝胶的制备。淀粉接枝亲水性单体如丙烯酸、丙烯酰胺和丙烯腈,可以制备高吸水性水凝胶。高凤苑等[12]以木薯淀粉为水凝胶基质,负载有姜黄素的丙烯酰胺为单体,过硫酸钾为引发剂,*N*,*N*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂采用自由基接枝方式合成了具有良好缓释效果的水凝胶。

通过单体聚合、纳米粒子或高分子交联制备的水凝胶虽然具有良好的力学性能、结构稳定性和均一性,但不易降解和回收,使用前还需纯化去除交联剂及其他有毒化合物残留。此外,与单一物理交联和化学交联水凝胶相比,物理交联与化学交联相结合形成的复合水凝胶具有更高的机械强度及低毒性,已成为近年来的研究热点。

2　复合水凝胶在食品工业中的应用

复合水凝胶可用于制造智能包装材料、向消费者传达食品质量和安全信息、代替脂肪和淀粉开发新型食品、

控制食品风味物质及营养物质的释放、检测食品中的微生物污染物等以确保食品安全。各种负载生物活性化合物的水凝胶在食品中的应用见表 1。

2.1 在食品包装领域中的应用

水凝胶可以吸收包装内因食品物理变化产生的水分，减缓食物中霉菌、酵母菌和腐败细菌的生长，可用于鲜切蔬菜、粉体食品（奶粉、咖啡粉、辣椒粉）和干脆食品（薯条、饼干）的包装。由天然生物聚合物制成的水凝胶可确保食物所需的厌氧条件，同时具有优良的可生物降解特性[1]，而由合成聚合物制备的水凝胶具有良好的机械性能和化学性能。由天然和合成聚合物的混合物制成的复合水凝胶可兼具以上两种优良特性，因此在活性包装和智能包装中具有极大的应用前景。

2.1.1 活性包装　活性包装材料可通过改变包装的条件（如抑制微生物生长）来延长食品保质期，保障食品安全，提高食品感官特性。常用的包装材料为塑料，其机械强度和柔韧性良好，但具有不可生物降解特性。而水凝胶成本低、对环境影响小，是很有前景的塑料替代品。利用低成本、可再生天然化合物（多糖、蛋白质）开发的活性包装系统已被越来越多的消费者接受。Wang 等[13]以琼脂/海藻酸盐/胶原蛋白为水凝胶基质，掺入银纳米粒子和葡萄柚籽提取物，用于新鲜马铃薯包装可防止马铃薯在贮藏过程中变绿和包装膜表面结雾；所开发的水凝胶膜在掺入银纳米粒子后对大肠杆菌的抑制作用更强，葡萄柚籽提取物的掺入对单核细胞增生李斯特菌的抗菌效果更好，两种活性物质的组合对目标微生物具有协同抑制作用。Oun 等[14]研发了抗菌性能较好的卡拉胶/KCl 与 ZnO 和 CuO 纳米颗粒的水凝胶膜，发现金属纳米粒子的抗菌活性主要是由存在的带正电荷的离子与带负电荷的细菌膜表面发生反应所产生的。此外，分子印迹水凝胶在食品工业中的抗氧化活性包装材料方面显示出巨大潜能，基于天然抗氧化剂（阿魏酸）的水凝胶膜可防止黄油中脂质的氧化，延长黄油的保质期[33]。

2.1.2 智能包装　智能包装材料能够监测并向消费者反映食品在贮藏期间的质量和安全性。在水凝胶中加入一些对 pH 敏感的花青素、姜黄素等，可响应 pH 值并通过改变包装的颜色，指示贮藏过程中食品新鲜度的变化。Zhang 等[16]以淀粉、聚乙烯醇和壳聚糖3种成膜基质两

表 1　复合水凝胶在食品中的应用

Table 1　Application of composite hydrogel in food

水凝胶基质	活性物质	应用	类型	参考文献
琼脂、海藻酸盐、胶原蛋白	银纳米粒子、葡萄柚籽提取物	保持马铃薯新鲜度		[13]
卡拉胶、氯化钾	锌、铜纳米粒子	抗菌包装		[14]
氧化纳米纤维素、阳离子瓜尔胶		保持月饼新鲜度	食品包装	[15]
淀粉、壳聚糖	洛神花花青素	监测猪肉新鲜度		[16]
琼脂、聚乙烯醇	姜黄素	监测虾的新鲜度		[17]
饱和单酸甘油酯、棕榈酸和硬脂酸		制备低脂糕点		[18]
海藻酸钠、羧甲基纤维素		饼干脂肪替代	脂质淀粉	[19]
魔芋粉、海藻酸钠	巴西莓油	制备牛肉汉堡	替代	[20]
黄原胶、没食子酸		改善米粉质地		[21]
蔗糖、海藻糖、黄原胶、瓜尔胶	芳樟醇、丁香酚	控制香味释放		[22]
明胶、果胶、阿拉伯胶、黄原胶	大蒜油	大蒜风味缓释		[23]
明胶、果胶、淀粉、糖、柠檬酸	草莓香料	软糖风味控制	生物活性	[24]
明胶、壳聚糖	卵磷脂	递送脂质体	分子递送	[25]
卡拉胶	β-半乳糖苷酶	封装乳糖酶		[26]
羧甲基壳聚糖、N-乙酰神经氨酸	戊糖片球菌	输送益生菌		[27]
氧化石墨烯、γ-聚谷氨酸	金纳米颗粒	黄曲霉毒素 B_1 检测		[28]
寡核苷酸、透明质酸	金属有机框架纳米酶	玉米赤霉烯酮检测		[29]
DNA 适体链、4-巯基苄腈	脱氧核酶	链霉素检测		[30]
海藻酸钠	金纳米颗粒、二氧化锰	监测大白菜中对氧磷的残留和降解	食品安全检测	[31] [32]
壳聚糖	4-甲基伞形酮基-β-D-吡喃半乳糖苷	鉴别大肠杆菌		

两结合制备了 3 种不同的水凝胶薄膜,其中通过加入洛神花花青素以监测猪肉新鲜度的变化,洛神花花青素/淀粉/聚乙烯醇复合膜颜色在 25 ℃时随猪肉新鲜度的变化呈现从红色到绿色的变化。Shaghaleh 等[34]以小麦秸秆氧化纳米纤维素与食品级阳离子改性聚 *N*-异丙基丙烯酰胺—共聚—丙烯酰胺制备了 pH/温度响应性水凝胶薄膜,研究发现,水凝胶薄膜对更年性果实的腐烂衰败表现出有效的控制,可作为跃变期水果包装的保鲜剂。

2.2 对脂质和淀粉的替代

因预防与饮食相关的许多慢性疾病,如糖尿病、肥胖症、癌症和心脏病等,人们越来越关注低热量食品的开发。易消化的脂肪和碳水化合物(如淀粉)被广泛用于食品中以提供理想的物理化学和感官属性,如奶油质地、口感和外观。因此,开发与脂肪滴、淀粉颗粒具有相似功能的模拟物具有重要意义。天然水凝胶微球通常是由蛋白质和膳食纤维简单组装而成,能够替代脂肪和淀粉颗粒。David 等[35]使用生物聚合物微凝胶替代液态食品(如调味品和酱汁)中的脂肪,这些水凝胶微球是阳离子蛋白质和阴离子多糖通过静电吸引力络合而成,可简单地与许多食品或饮料产品混合。Lara 等[18]在短面团糕点中用单酸甘油酯—油—水凝胶代替棕榈油,发现使用水凝胶可降低其脂质含量,且对糕点品质的影响较小。Huang 等[21]在米粉中添加黄原胶和没食子酸得到黄原胶/淀粉水凝胶,淀粉的消化率显著降低,且米粉表现出理想的质地和风味特征,为水凝胶部分替代淀粉提供了方向。

此外,使用水凝胶乳液替代动物脂肪,不仅可改善脂质组成,还可有效减少总脂肪含量[36]。同时,亲水性和亲油性抗氧化剂均可掺入乳液水凝胶中以提高体系的氧化稳定性。除可优化脂肪酸组成外,水凝胶乳液还能提高产品的烹饪产量、氧化稳定性和感官特性。肉制品加工过程中常利用水凝胶乳液特性以不同的植物油代替动物脂肪,从而提升产品品质,降低饱和脂肪酸含量,为水凝胶乳液在食品工业的应用提供了新思路。Mirian 等[37]以猪皮为乳液基质,用菜籽油、竹纤维和菊粉替代猪背脂制备香肠,提高了 ω-3 多不饱和脂肪酸和膳食纤维的含量。

2.3 对生物活性分子的递送

水凝胶也可用于封装和控制风味物质和营养物质的释放[2]。水凝胶的网状及多孔结构与部分官能团(如羟基、羧基等)能够促进氢键、范德华力及疏水键等相互作用,从而负载生物活性物质。由天然聚合物制备的水凝胶具有生物相容性好、安全性高、易降解等特点,在生物活性物质的递送研究中备受青睐。

2.3.1 对食品风味的保留 水凝胶对系统香气成分的影响主要通过质地特异性效应(以物理法包埋于基质中)与试剂特异性效应(与基质的胶凝剂结合)实现,其效果取决于水凝胶微观结构、物理性能及与风味分子相互作用。Mirela 等[22]研究了两种水胶体(黄原胶和瓜尔胶)和两种糖(蔗糖和海藻糖)制备所得水凝胶对芳樟醇和丁香酚保留的影响,发现影响风味保留的主要因素是挥发性化合物的结构和性质以及水凝胶基质组成和组分间的相互作用。徐永霞等[23]发现不同凝胶体系对大蒜油中主要挥发性物质均有明显的束缚能力与缓释效果,且复配凝胶体系对风味物质的控释效果更显著。Zhang 等[25]以明胶、果胶和淀粉为水凝胶基质,加入糖、柠檬酸及草莓香料制备软糖,结果表明,水凝胶的基质、糖和酸的浓度影响草莓软糖凝胶中挥发性化合物释放;3 种基质制备的水凝胶均可显著降低挥发性化合物的释放,其中明胶水凝胶的抑制作用最大。

2.3.2 对营养物质的输送 天然和加工食品中含有类胡萝卜素、类黄酮、植物甾醇和酚类化合物等许多不同类别的营养素[38]。然而,食品加工会影响其稳定性,导致大多数营养素的生物利用度降低。通过物理或化学的方式结合,可将酚类化合物掺入薄膜、涂层或其他形式的水凝胶中,从而避免多酚被破坏,且能够提高多酚的溶解度、抗氧化性和稳定性,进而提高其生物溶解度。Demisli 等[39]制备了可用于递送姜黄素的纳米乳液基水凝胶,发现纳米级封装是改善溶解度、靶向传递的可行方法。此外,水凝胶已被开发为益生菌和酶的递送系统。将 β-半乳糖苷酶包埋在以卡拉胶制备的水凝胶微球中,利用卡拉胶微球中 K^+ 交联多糖链的能力,可提高 β-半乳糖苷酶的稳定性和活性,保护酶在胃中免受酸诱导而失活[25]。刘玮琳等[25]以明胶和壳聚糖为水凝胶基质将脂质体包埋进水凝胶后合成脂质体水凝胶,为开发食品营养物包埋、缓释的新型脂质体和脂质体水凝胶等运载体系提供了新思路。

2.4 在食品安全检测领域中的应用

食品被微生物污染会导致保质期缩短、食物浪费增加和食品安全问题。用于检测细菌的传统平板计数方法准确但耗时,因此,食品微生物的快速检测显得尤为重要。水凝胶具有 3D 多孔纳米结构,可根据细菌的特性选择不同的凝胶类型,提高生物识别分子(酶、抗体、抗原等)的生物活性和稳定性,且化学兼容性好,可与荧光材料、导电材料等结合。近年来,水凝胶材料为敏感膜的构建提供了新的途径,在智能细菌传感器方面显示出良好的潜力和应用前景。水凝胶一般是通过间接影响传感器对其特征变量如酸碱度的测定,进而影响传感器系统的输出[40]。细菌与水凝胶主要是通过静电作用、疏水键和氢键等方式相互作用,但这些作用并不具有靶向性和特异性。因此,通常将酶、抗体和多糖等成分添加到水凝胶基质中以增强其选择性和灵敏度。Lin 等[41]制备了一种具有吸附、释放、分离、限制和自清洁功能的纳米多孔控释水凝胶,能够对生食样品中的单一核酸和单一病原菌进行快速、精确和无抑制的分析,制备所得的多功能水凝

胶可以在 20 min 内直接对新鲜水果和蔬菜中的大肠杆菌和伤寒沙门氏菌进行绝对定量，且精度和灵敏度均较高。随着结合高度敏感的荧光试剂和生物活性酶的复合水凝胶的深入发展，酶响应水凝胶在细菌检测和鉴定上的应用越来越广泛。Sadat 等[32]基于细菌菌株产生酶的差异，利用与壳聚糖水凝胶结合的染料荧光底物的酶切反应选择性检测致病性大肠杆菌，实现了致病性与非致病性大肠杆菌的有效区分。

3 展望

虽然负载活性物质的复合水凝胶以其良好生物相容性和生物降解性被广泛用于食品包装材料的开发、营养物质的替代与控释以及有害微生物的检测，但其稳定性、溶胀性、机械强度和热性能仍是制约其在食品中应用的主要因素。随着环境友好型生物降解材料的使用，采用有机与无机聚合物作为水凝胶基质材料并利用其共聚作用来增添复合材料的性能是食品包装的研究热点，其中，利用纤维素纳米晶和淀粉纳米晶等纳米材料开发纳米级复合水凝胶薄膜具有很大的应用潜力。可指示食品新鲜度信息的智能包装目前还无法大规模工业化生产，其安全性和稳定性仍待提高。利用水凝胶替代淀粉和脂肪来开发低热量食品仍处于实验室阶段，其口感和营养价值需进一步提升才能进行商业应用。能保护食物中的生物活性分子并将其释放至人体胃肠道特定位置的水凝胶递送系统的创建对促进其在食品工业中的应用尤为重要，但如何控制生物活性分子释放的时间、数量及速率有待进一步探索。尽管水凝胶传感器已被用于细菌检测，但如何实现二者的有效响应，如何搭建高稳定性的分析检测系统亟待深入研究。

参考文献

[1] REJANE A B, PAULA J P E, JULLYANA S S Q, et al. Hydrogel as an alternative structure for food packaging systems[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 205: 106-116.

[2] YANG Z Y, CHEN L, DAVID J M, et al. Stimulus-responsive hydrogels in food science: A review[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107 218-107 230.

[3] 太敏瑞, 蔡泓滢, 李瑞, 等. 多糖—蛋白质复合水凝胶研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(3): 291-297.
TAI M R, CAI H Y, LI R, et al. Research progress of polysaccharide-protein composite hydrogels [J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(3): 291-297.

[4] 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(27): 6 940-6 967.

[5] DENG Y F, HUANG G H, ZHAO W X, et al. A self-matching, ultra-fast film forming and washable removal bio-crosslinked hydrogel films for perishable fruits [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 267: 118 177-118 188.

[6] 吴晓琳, 王健, 邹立强, 等. 钙离子交联对 β-胡萝卜素乳液水凝胶微粒的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(14): 15-22.
WU X L, WANG J, ZOU L Q, et al. Impact of Ca^{2+} cross-linking on β-carotene-loaded hydrogel microparticles [J]. Food Science, 2019, 40(14): 15-22.

[7] ALI R T, PIERRE L, BARBARA B, et al. Rheological and thermogelling properties of commercials chitosan/β-glycerophosphate: Retention of hydrogel in water, milk and UF-milk[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 63: 635-645.

[8] QI X L, HU X Y, WEI W, et al. Investigation of Salecan/poly(vinyl alcohol) hydrogels prepared by freeze/thaw method [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 118: 60-69.

[9] TIAN B R, WANG J, LIU Q, et al. Formation chitosan-based hydrogel film containing silicon for hops β-acids release as potential food packaging material [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 191: 288-298.

[10] ZHANG W X, XUE M, KENNETH J S, et al. A biomass based photonic crystal made of "konjac tofu" [J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 32(1): 587-590.

[11] ABDULLAH M F, AZZZFARALARIFF A, LAZIM A M. Methylene blue removal by using pectin-based hydrogels extracted from dragon fruit peel waste using gamma and microwave radiation polymerization techniques [J]. Journal of Biomaterials Science Polymer Edition, 2018, 29(14): 1 745-1 763.

[12] 高凤苑, 关欣, 韩良亮, 等. 木薯淀粉水凝胶负载姜黄素及缓释性能研究[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(11): 204-210.
GAO F Y, GUAN X, HAN LL, et al. Curcumin loaded tapioca starch hydrogel and its sustained release[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(11): 204-210.

[13] WANG L F, RHIM J W. Preparation and application of agar/alginate/collagen ternary blend functional food packaging films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 80: 460-468.

[14] OUN A A, RHIM J W. Carrageenan-based hydrogels and films: Effect of ZnO and CuO nanoparticles on the physical, mechanical, and antimicrobial properties [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 67: 45-53.

[15] DAI L, XI X J, LI X Y, et al. Self-assembled all-polysaccharide hydrogel film for versatile paper-based food packaging [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 271: 118 425-118 434.

[16] ZHANG J J, ZOU X B, ZHAI X D, et al. Preparation of an intelligent pH film based on biodegradable polymers and roselle anthocyanins for monitoring pork freshness [J]. Food Chemistry, 2019, 272: 306-312.

[17] ZHANG J J, HUANG X W, ZOU X B, et al. A visual indicator based on curcumin with high stability for monitoring the freshness of freshwater shrimp, Macrobrachium rosenbergii [J]. Journal of Food Engineering, 2021, 292: 110 290-110 299.

[18] LARA M, MONICA A, SONIA C, et al. Use of monoglyceride hydrogel for the production of low fat short dough pastry[J]. Food Chemistry, 2012, 132(1): 175-180.

[19] QUILAQUEO M, ITURRA N, CONTARDO I, et al. Food-grade bigels with potential to replace saturated and trans fats in cookies[J]. Gels, 2022, 8(7): 445-462.

[20] HANULA M, SZPICER A, GÓRSKA-HORCZYCZAK E G, et al. Quality of beef burgers formulated with fat substitute in a form of freeze-dried hydrogel enriched with Açai oil[J]. Molecules (Basel, Switzerland), 2022, 27(12): 3 700-3 720.

[21] HUANG S X, CHI C D, LI XX, et al. Understanding the structure, digestibility, texture and flavor attributes of rice noodles complexation with xanthan and dodecyl gallate [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 127: 107 538-107 550.

[22] MIRELA K, IVANA I, JOSIPA V, et al. Retention of linalool and eugenol in hydrogels[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2020, 55(4): 1 416-1 425.

[23] 徐永霞, 赵佳美, 李涛, 等. 不同凝胶体系对大蒜油挥发性风味成分的缓释作用[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(7): 76-80.
XU Y X, ZHAO J M, LI T, et al. Effect of different gel complex on garlic oil flavor release[J]. Food and Fermentation Industries, 2017, 43(7): 76-80.

[24] ZHANG Y C, SHERYL B. Effect of hydrocolloids, sugar, and citric acid on strawberry volatiles in a gummy candy[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2018, 42(1): 13 327-13 335.

[25] 刘玮琳, 孔有余, 许贤康, 等. 脂质体水凝胶结构变化与形成机理[J]. 食品科学, 2019, 40(20): 81-86.
LIU W L, KONG YY, XU X K, et al. Structure and cross-linking mechanism of liposomes embedded in hydrogels[J]. Food Science, 2019, 40(20): 81-86.

[26] ZHANG Z P, ZHANG R J, DAVID J M. Lactase (β-galactosidase) encapsulation in hydrogel beads with controlled internal pH microenvironments: Impact of bead characteristics on enzyme activity[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 67: 85-93.

[27] GE Y F, WU J Y, PANG M, et al. Novelcarboxymethyl chitosan/N-acetylneuraminic acid hydrogel for the protection of Pediococcus pentosaceus[J]. Food Research International, 2022, 156: 111 355-111 366.

[28] XIA M K, YANG X, JIAO T H, et al. Self-enhanced electrochemiluminescence of luminol induced by palladium-graphene oxide for ultrasensitive detection of aflatoxin B_1 in food samples[J]. Food Chemistry, 2022, 381: 132 276-132 285.

[29] SUN Y H, QI S, DONG X Z, et al. Colorimetric aptasensor targeting zearalenone developed based on the hyaluronic Acid-DNA hydrogel and bimetallic MOFzyme [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2022, 212: 114 366-114 375.

[30] WANG X M, CHEN C, WATERHOUSE G I N, et al. Ultra-sensitive detection of streptomycin in foods using a novel SERS switch sensor fabricated by AuNRs array and DNA hydrogel embedded with DNAzyme[J]. Food Chemistry, 2022, 393: 133 413-133 421.

[31] LI H X, ZOU R Q, SU C S, et al. Ratiometric fluorescent hydrogel for point-of-care monitoring of organophosphorus pesticide degradation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 432: 128 660-128 670.

[32] SADAT E M, NINA D, MARIKE M, et al. Self-reporting hydrogels rapidly differentiate among enterohemorrhagic Escherichia coli (EHEC) and non-virulent Escherichia coli (K12) [J]. European Polymer Journal, 2016, 81: 257-265.

[33] KHALESI H, LU W, NISHINARI K, et al. Fundamentals of composites containing fibrous materials and hydrogels: A review on design and development for food applications [J]. Food Chemistry, 2021, 364: 130 329-130 342.

[34] SHAGHALEH H, HAMOUD Y A, XU X, et al. Thermo-/pH-responsive preservative delivery based on TEMPO cellulose nanofiber/cationic copolymer hydrogel film in fruit packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 183: 1 911-1 924.

[35] DAVID J M, CHUNG C, WU B C. Structural design approaches for creating fat droplet and starch granule mimetics [J]. Food Function, 2017, 8(2): 498-510.

[36] BADAR I H, LIU H T, CHEN Q,et al. Future trends of processed meat products concerning perceived healthiness: A review [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2021, 20(5): 4 739-4 778.

[37] MIRIAN S, PAULO E S M, MIRIAN P, et al. Pork skin-based emulsion gels as animal fat replacers in hot-dog style sausages[J]. LWT, 2020, 132: 109 845-109 852.

[38] 饶哲楠, 陈媛媛, 王启明, 等. 食品水凝胶—多酚递送体系构建及其提高多酚生物利用度研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(7): 304-311.
RAO Z N, CHEN YY, WANG Q M, et al. Construction of food hydrogel-polyphenol delivery system and their enhancement of polyphenol bioavailability: A review[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(7): 304-311.

[39] DEMISLI S, MITSOU E, PLETSA V, et al. Development and study of nanoemulsions and nanoemulsion-based hydrogels for the encapsulation of lipophilic compounds[J]. Nanomaterials (Basel, Switzerland), 2020, 10(12): 2 464-2 483.

[40] 苏喜, 葛闯, 陈李, 等. 基于水凝胶的细菌传感检测[J]. 化学进展, 2020, 32(12): 1 908-1 916.
SU X, GE C, CHEN L, et al. Bacterial sensing detection based on hydrogel[J]. Progress in Chemistry, 2020, 32(12): 1 908-1 916.

[41] LIN X Y, FANG M, YI C Y, et al. Functional hydrogel for fast, precise and inhibition-free point-of-care bacteria analysis in crude food samples[J]. Biomaterials, 2022, 280: 121 278-121 287.