

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2024.04.015

张一秀, 栾茜玉, 马蕴真, 等. 预凝胶化对豌豆蛋白-海藻酸钠复合凝胶 3D 打印及体外释放性能的影响[J]. 粮油食品科技, 2024, 32(4): 121-128.

ZHANG Y X, LUAN Q Y, MA Y Z, et al. Effect of pre-gelation on 3D printing and in vitro release properties of pea protein-sodium alginate composite gel[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2024, 32(4): 121-128.

# 预凝胶化对豌豆蛋白-海藻酸钠复合凝胶 3D 打印及体外释放性能的影响

张一秀<sup>1</sup>, 栾茜玉<sup>1</sup>, 马蕴真<sup>2</sup>, 王雨生<sup>1</sup>, 丁明钰<sup>1</sup>, 陈海华<sup>1,2</sup>✉

(1. 青岛农业大学 食品科学与工程学院, 山东 青岛 266109;

2. 青岛农业大学 巴瑟斯未来农业科技学院, 山东 青岛 266109)

**摘要:** 以海藻酸钠 (SA) 和豌豆蛋白 (PPI) 为原料, 探究了预凝胶化时间对 SA-PPI 复合凝胶的流变特性、3D 可打印性能、可吞咽性能的影响和 3D 打印产品对姜黄素 (Cur) 的缓释能力。结果表明, 调节预凝胶化时间能改善复合凝胶的流变学特性、3D 可打印性能和可吞咽性, 提高其对 Cur 的包封效率和缓释能力。预凝胶化 22 min 的 SA-PPI 复合凝胶 (SA-PPI22) 具有适宜的黏度和触变恢复性, 有助于复合凝胶在 3D 打印过程中的挤出和形状的维持。SA-PPI22 的 3D 打印图形表面光滑, 具有最好的自支撑能力和可吞咽性能, 符合 5 级细馅型食物标准。SA-PPI22 能延缓 Cur 的体外释放速率。有助于拓展水凝胶在 3D 打印领域的应用, 为 SA-PPI 复合凝胶在吞咽困难食品的开发提供理论支撑。

**关键词:** 海藻酸钠; 豌豆蛋白; 姜黄素; 预凝胶化; 3D 打印

中图分类号: TS209 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2024)04-0121-08

网络首发时间: 2024-07-02 09:33:23

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/11.3863.TS.20240701.1517.006>

## Effect of Pre-gelation on 3D Printing and in Vitro Release Properties of Pea Protein-sodium Alginate Composite Gel

ZHANG Yi-xiu<sup>1</sup>, LUAN Qian-yu<sup>1</sup>, MA Yun-zhen<sup>2</sup>, WANG Yu-sheng<sup>1</sup>,  
DING Ming-yu<sup>1</sup>, CHEN Hai-hua<sup>1,2</sup>✉

(1. College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao, Shandong 266109, China; 2. Barthurst Future Agri-Tech Institute, Qingdao Agriculture University, Qingdao, Shandong 266109, China)

收稿日期: 2024-05-03

基金项目: 日照市创新领军人才 (团队) (日政字[2021]64 号); 山东青少年教育科学规划项目大学生学术课题 (23BSH156); 青岛农业大学研究生创新项目 (QNYCX23082)

Supported by: Project of Rizhao Innovation Leading Talent (Team) (No. Rizheng[2021]-64); College Student Academic Project of Shandong Youth Education Science Planning Project (No.23BSH156); Qingdao Agricultural University Postgraduate Creative Education Program (No. QNYCX23082)

作者简介: 张一秀, 女, 1998 年出生, 在读硕士生, 研究方向为多糖结构与功能性质。E-mail: zhangyixiu0710@163.com

通信作者: 陈海华, 女, 1973 年出生, 博士, 教授, 研究方向为粮油精深加工。E-mail: haihchen@163.com

**Abstract:** The present research employed sodium alginate (SA) and pea protein isolate (PPI) as primary materials to explore the impact of pre-gelation time on the rheological properties, 3D printability, and swallowing properties of SA-PPI composite gel. Additionally, *in vitro* release capabilities of 3D printed products carrying curcumin (Cur) were studied. The results illustrated that adjusting the pre-gelation time could enhance the rheological properties, 3D printability, swallowing ability, encapsulation efficiency, and slow-release capabilities of the composite gel. Specifically, the SA-PPI composite gel (SA-PPI22) with pre-gelled for 22 min, displayed the optimal viscosity and recovery, which facilitated extrusion and shape retention during the 3D printing process. Moreover, SA-PPI22 exhibited a smooth surface quality in its 3D printed structures, along with exceptional self-supporting ability and swallowing performance meeting grade 5 fine filling food standards. Furthermore, SA-PPI22 delayed its release rate *in vitro*. This study could contribute to the advancement of hydrogel applications in the field of 3D printing and offer the theoretical groundwork for the development of SA-PPI composite gels in dysphagia-friendly food products.

**Key words:** sodium alginate; pea protein; curcumin; pre-gelation; 3D printing

3D 打印产品具有柔软、湿润的质地,能负载生物活性成分,提高食品的营养和功能特性,被视为改善特殊需求消费者(如吞咽困难患者)的安全和营养需求的有效方法之一<sup>[1]</sup>。3D 打印油墨通常要具备较好的剪切稀化能力(高剪切速率下黏度较低)、较高的机械强度(无外力作用下黏度较高,支撑力强)和较强的剪切恢复性。水凝胶具有安全无毒、自修复性等优点,近几年在 3D 打印领域受到了较多的关注。但有些水凝胶的凝胶强度较低、3D 打印自支撑能力差;有些水凝胶刚性强、脆性大、高剪切下易断裂、易堵塞打印机的喷嘴等,这限制了其在 3D 打印中的应用<sup>[2]</sup>。改变聚合物浓度、3D 打印温度、凝胶化时间等,能改善水凝胶的机械性能和剪切恢复性,进而改善其 3D 可打印性能<sup>[3-4]</sup>。

$\text{Ca}^{2+}$ 是多糖、蛋白质等凝胶制备中常用的离子交联剂,EDTA-Ca、 $\text{CaCO}_3$ 等微溶或不溶的钙盐能随环境 pH 的降低缓慢释放  $\text{Ca}^{2+}$ ,调控凝胶的形成过程和凝胶网络结构的致密程度,影响凝胶强度、黏度等,进而影响凝胶的 3D 可打印性<sup>[5]</sup>。改变  $\text{Ca}^{2+}$ 浓度或控制凝胶化时间能调节复合凝胶的强度<sup>[6-8]</sup>。但是,通过控制凝胶化时间调控凝胶的 3D 打印性能、可吞咽性能、对活性物质保护及缓释效果的研究尚未见报道。

豌豆是世界主要的豆类作物之一,我国豌豆的年产量约为 1 200 万 t。豌豆中蛋白质含量约为

20%~25%,豌豆分离蛋白(Pea protein isolate, PPI)具有丰富氨基酸谱、低过敏性、非转基因等优点,可以作为大豆分离蛋白的替代品<sup>[9]</sup>。但是 PPI 的半胱氨酸含量低,二硫键的形成受到限制,导致 PPI 凝胶形成所需的最低临界浓度高、胶凝性差、形成凝胶的强度低,进而影响 PPI 的 3D 打印性能。海藻酸钠(SA)是一种来源于褐藻的线性阴离子多糖,具有良好的胶凝性,但 SA 凝胶刚性强、加工过程中易碎,限制了其在 3D 打印中的应用<sup>[2]</sup>。在酸性条件下,PPI 与 SA 之间可产生氢键和静电相互作用,形成 SA-PPI 复合物;二者还能与  $\text{Ca}^{2+}$ 通过氢键、离子和静电相互作用形成凝胶网络结构<sup>[10]</sup>。基于此,作者推测通过  $\text{Ca}^{2+}$ 的缓慢释放能够调节 SA-PPI 复合物的凝胶化时间,进而调控其凝胶网络结构的形成。

因此,本文以 SA 和 PPI 为原料,采用 GDL 与  $\text{CaCO}_3$ 调控  $\text{Ca}^{2+}$ 的释放,探究预凝胶化时间对 SA-PPI 复合凝胶的流变特性、3D 可打印性和可吞咽性能的影响,并以姜黄素(Curcumin, Cur)为活性物质模型,探究 SA-PPI 复合凝胶对姜黄素包封效率、体外释放能力等的影响。研究结果将为 SA-PPI 复合凝胶在 3D 打印吞咽困难食品的研究开发提供一定的理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

豌豆分离蛋白(PPI,蛋白质含量 $\geq 85\%$ ):

中国山东双塔食品有限公司；海藻酸钠 (SA)：青岛明月海藻集团有限公司；葡萄糖酸内酯 (GDL)、碳酸钙：天津市博迪化工有限公司；姜黄素 (Cur)：上海麦克林生化科技股份有限公司；其他所有试剂均为分析纯。

## 1.2 仪器与设备

动态流变仪 (Anton Paar MCR102)：奥地利安东帕公司；紫外-可见分光光度计 (UV-2000)：上海 UNIC 仪器有限公司；3D 打印机 (EFL-BP6601)：杭州时印科技有限公司。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 SA-PPI 复合凝胶的制备

1.3.1.1  $\text{CaCO}_3$  悬浊液的制备 称取 3.0 g 的  $\text{CaCO}_3$  粉末分散至 100 mL 蒸馏水，置于室温贮藏、备用。使用前，搅拌均匀。

1.3.1.2 不同预凝胶化时间的 SA-PPI 复合凝胶的制备 称取 2.0 g PPI 分散至 100 mL 蒸馏水，搅拌均匀，用 2 mol/L 的 NaOH 调节 pH 为 12，搅拌 30 min 后，置于 85 °C 水浴加热处理 30 min，取出后立即用冰水浴冷却至室温，用 2 mol/L 的 HCl 调节 pH 为 7，制备 PPI 储备液，浓度分别为 2.0% (w/v)。

称取 2.0 g 的 SA 分散至 100 mL 蒸馏水中，充分搅拌使之完全水化，制备出 SA 储备液，浓度为 2.0% (w/v)。

2.0% 的 PPI 储备液 (w/v) 和 2.0% 的 SA 储备液 (w/v) 以 1 : 1 (v/v) 的比例混合均匀，4 °C 过夜。取 30 mL 的 SA-PPI 复合物溶液，加入 0.3 g 的 GDL 混合均匀，再加入 0.6 mL 的  $\text{CaCO}_3$  悬浊液混合均匀，常温下分别预凝胶化 0、12、22、32、42 min 后进行高速剪切。样品分为两组，一组用于 3D 打印，一组用于流变学性质的测定，将样品记为 SA-PPIX (X 代表预凝胶化时间)。

### 1.3.2 流变学特性

参照 Cui 等<sup>[3]</sup>的方法稍作修改，平行板直径 50 mm，间隙 1 mm。测量前，样品平衡 1 min。

1.3.2.1 黏度测定 所有样品在 25 °C、剪切速率为 0.1~300  $\text{s}^{-1}$  的条件下进行稳态剪切黏度测试，记录黏度随剪切速率变化的曲线。

1.3.2.2 动态振荡流变分析 所有样品在 0.1%~1 000% 范围内容进行应变扫描。测试温度 25 °C，振荡频率 1 Hz。记录  $G'$  和  $G''$ ，确定样品线性黏弹区 (LVR) 范围。

1.3.2.3 交替应变扫描 用低应变 (0.1%) 和高应变 (50%) 交替进行扫描，应变间隔为 500 s，共进行 3 个周期，记录  $G'$ 。

### 1.3.3 3D 打印特性

使用 3D 打印软件分别设计三维形状 A 型和长方体 ( $15 \times 15 \times 10 \text{ mm}^3$ )，对样品进行 3D 打印。打印参数如下：填充密度 100%，喷嘴直径 1.2 mm，层高 1.5 mm，打印速度 30 mm/s，收缩速度 50 mm/s，平台温度 25 °C，打印温度 25 °C。A 型打印样品直接用于外观表征。长方体打印样品置于 4 °C 过夜进行后凝胶化处理，用于国际吞咽障碍食物标准 (IDDSI) 测试，测定前置置于室温平衡 1 h。

### 1.3.4 IDDSI 测试

根据 Liu 等<sup>[10]</sup>进行叉子压力、叉子滴落和勺子倾斜测试。

### 1.3.5 负载姜黄素 (Cur) 的不同预凝胶化时间 SA-PPI 复合凝胶的制备

1.3.5.1 姜黄素 (Cur) 溶液的制备 将 Cur 溶于 60% 乙醇中，制备 Cur 储备液 (30 mg/mL)，使用铝箔覆盖，避光保存，备用。

1.3.5.2 负载姜黄素 (Cur) 海藻酸钠-豌豆蛋白复合凝胶的制备 移取 29 mL 的 SA-PPI 复合物溶液，加入 1 mL 的 Cur 溶液 (30 mg/mL) 和 0.3 g 的 GDL 搅拌均匀，再加入 0.6 mL 的  $\text{CaCO}_3$  悬浊液混合均匀，常温下分别预凝胶化 0、12、22、32、42 min。预凝胶化样品经高速剪切后进行 3D 打印，再置于 4 °C 冰箱中过夜进行后凝胶化处理，样品分别记为 SA-PPIX-C (X 代表预凝胶化时间)。

### 1.3.6 姜黄素 (Cur) 包封效率

参照 Chen 等<sup>[11]</sup>的方法测定并稍作修改。首先绘制 Cur 标准曲线 ( $y=161.76x+0.004$ ,  $R^2=0.996$ )，然后根据标准曲线计算 Cur 包封效率。

### 1.3.7 体外模拟消化

模拟消化实验及姜黄素 (Cur) 累计释放率的测定参照 Li 等<sup>[12]</sup>的方法测定并稍作修改。根据 Cur 的标准曲线，计算样品中 Cur 的释放量，并

绘制 Cur 的累计释放量随消化时间变化的曲线。

#### 1.4 数据处理

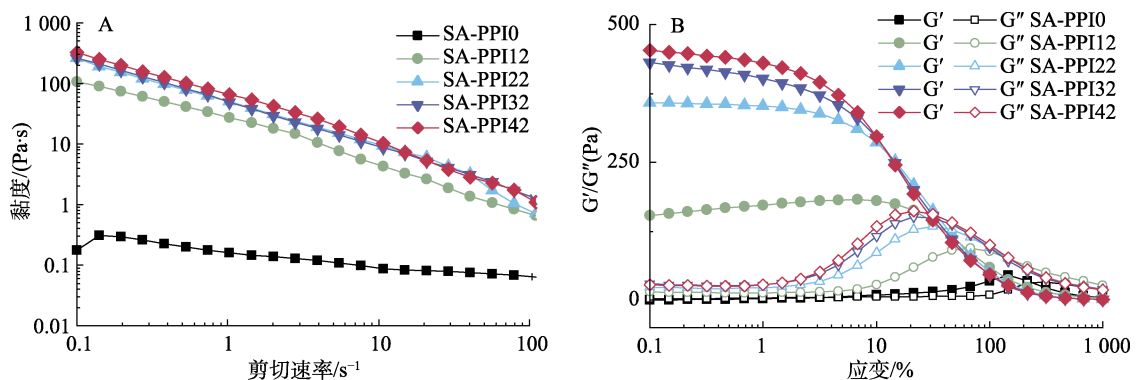
所有实验至少重复 3 次, 结果以平均值±标准差表示。采用 SPSS 25.0 软件中 Duncan's 多重比较法对数据进行差异显著性分析( $P < 0.05$  为显著差异), 使用 Origin 2021 软件绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 流变学特性

如图 1A 所示, 随着剪切速率增加, 所有样品的黏度均降低, 表现出剪切稀化行为, 这将有利于样品从 3D 打印机的狭窄喷嘴中被平稳地挤出。剪切速率相同时, 随着预凝胶化时间的延长, 样品的黏度显著上升, 适当的高黏度有利于提高 3D 打印挤出过程中油墨的可控性。Xiong 等<sup>[13]</sup>发现随着凝胶化时间的延长 (0~20 min), 羟丙基瓜尔豆胶凝胶的黏度呈上升的趋势, 显著减少了凝胶的流动性, 提高了凝胶的支撑能力。如图 1B

所示, SA-PPI0 具有最大的线性黏弹区 (LVR) 为 0.1%~46%, 随着预凝胶化时间延长, 样品的 LVR 范围变窄。在 LVR 范围内, SA-PPI0 的  $G'$  小于  $G''$ , 表明 SA-PPI0 呈类液体状态, 易于被挤出打印喷嘴。但预凝胶化时间  $\geq 12$  min 时, 样品的  $G'$  均大于  $G''$ , 表现出典型的类固体特征。随预凝胶化时间的延长, 样品的  $G'$  与  $G''$  之间差值增加, 意味着样品的凝胶网络结构增强, 在 3D 打印中具有更高的自支撑能力<sup>[14]</sup>。Hou 等<sup>[14]</sup>也发现了类似的现象。这可能是预凝胶化时间较短时, GDL 水解程度低, 体系释放的  $Ca^{2+}$  较少, SA、PPI 与  $Ca^{2+}$  之间的交联程度低, 形成网络结构较为疏松, 抗变形能力较弱, 同时重力作用影响较大, 3D 打印时样品挤出更流畅, 但不易控制<sup>[15]</sup>。预凝胶化时间较长时, 体系释放的  $Ca^{2+}$  增加, SA、PPI 和  $Ca^{2+}$  三者之间能形成更加致密的凝胶网络结构, 抗变形能力增强, 样品通过 3D 打印机喷嘴需要更强的外力, 挤出过程容易被控制<sup>[16]</sup>。



注: A: 黏度曲线; B: 应变扫描曲线。

Note: A: Viscosity curve; B: strain sweep curve.

图 1 不同预凝胶化时间 SA-PPI 的流变学特性

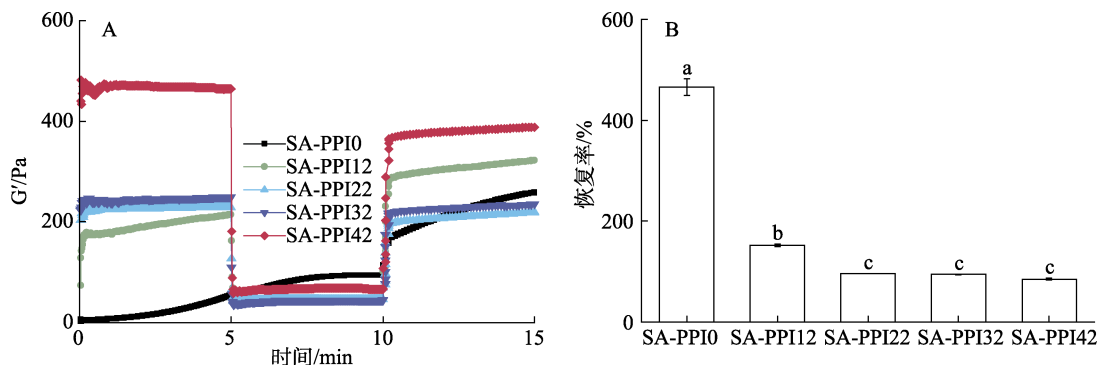
Fig.1 Rheological property of SA-PPI at different pre-gelation times

如图 2 所示, 交替应变扫描过程中, SA-PPI0 的  $G'$  呈升高趋势, 可能是扫描过程中  $Ca^{2+}$  的持续释放促进了网络结构的形成。除 SA-PPI0 外, 当由低应变转变为高应变时, 样品的  $G'$  迅速降低, 当由高应变恢复至低应变时,  $G'$  又迅速升高, 意味着 3D 打印过程中样品具有一定结构恢复能力。这可能是交替应变扫描过程中,  $Ca^{2+}$  的持续释放, 能促进 SA 与  $Ca^{2+}$  (离子交联)、SA 与 PPI (氢键和静电)、PPI 与  $Ca^{2+}$  (氢键) 的相互作

用, 有利于促进高应变破坏的凝胶结构的部分重排和恢复, 提高了样品的结构稳定性<sup>[17]</sup>。随着预凝胶化时间的延长, 样品的恢复率显著降低。这可能是预凝胶化时间过短 (0~12 min) 时, 实验前  $Ca^{2+}$  释放数量较少,  $Ca^{2+}$ 、SA、PPI 之间的相互作用较弱, 形成的网络结构较少; 但实验过程中, 随着  $Ca^{2+}$  的释放, 体系会发生后凝胶化现象, 形成较为致密的凝胶网络, 导致恢复率较高; 随着预凝胶化时间的延长, 试验前已经释放了较

多的  $\text{Ca}^{2+}$ ，并与 SA、PPI 形成较致密的网络结构，高应变易导致部分网络结构发生不可逆的破

坏，被破坏的网络结构恢复程度较低，导致恢复率降低<sup>[18]</sup>。



注：A：交替应变扫描曲线；B：恢复率。小写字母不同表示不同凝胶化时间的样品差异显著，下同。

Note: A: Alternate strain sweep curve; B: recovery rate. Different lowercase letters indicate significant differences between samples with different gelation times, the same below.

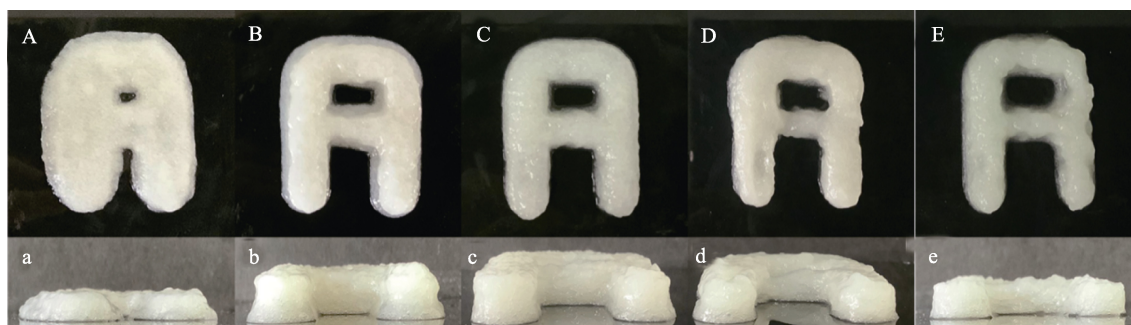
图 2 不同预凝胶化时间 SA-PPI 的应变恢复性

Fig.2 Strain recovery of SA-PPI at different pre-gelation times

## 2.2 3D 打印外观

如图 3 所示，SA-PPI0 打印的 A 型图形整体结构发生严重坍塌，边界层次不清晰，并出现不良扩散现象，图形高度远低于预设高度。SA-PPI12 打印的 A 型表面光滑，但打印图形发生部分坍塌，侧面呈明显的“梯形”。SA-PPI22 打印的 A 型图形表面光滑，边界层清晰，图形高度与预设高度较为一致，表明 SA-PPI22 具有良好的自支撑能力。预凝胶化时间延长至 32 min 以上时，SA-PPI32 和 SA-PPI42 打印的 A 型表面粗糙度增加，尽管

图形未发生坍塌，但存在明显凸起、打印线条断续等现象。这与 Zhu 等<sup>[4]</sup>研究结果一致。这可能是预凝胶化时间较短时，样品中凝胶结构还未形成，样品的自支撑能力差，打印后图形容易塌陷。预凝胶化时间适宜有助于样品形成较致密的凝胶网络，增强其机械性能，提高打印图形的完整性和边界的清晰性。预凝胶化时间过长，样品的凝胶结构形成充分，流动性较差，较难被挤出喷嘴，3D 打印过程中凝胶网络容易被破坏，形成凝胶小颗粒，降低打印样品的光滑度和均匀性<sup>[5]</sup>。



注：A 和 a：SA-PPI0；B 和 b：SA-PPI12；C 和 c：SA-PPI22；D 和 d：SA-PPI32；E 和 e：SA-PPI42。大写字母代表 3D 打印样品的俯视图，小写字母代表 3D 打印样品的正视图。

Note: A and a: SA-PPI0; B and b: SA-PPI12; C and c: SA-PPI22; D and d: SA-PPI32; E and e: SA-PPI42. Upper case letters represent top views of 3D printed samples, lower case letters represent front views of 3D printed samples.

图 3 不同预凝胶化时间 SA-PPI 的 3D 打印图形

Fig.3 3D printed graphics of SA-PPI at different pre-gelation times

## 2.3 吞咽试验

IDDSI 是用以评估吞咽困难患者设计食品的





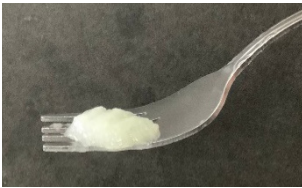


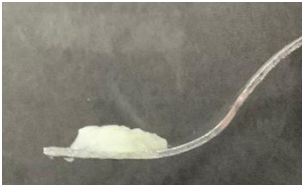







测试方法<sup>[10]</sup>。如表 1 所示，所有 3D 打印样品均可轻易被叉子压碎。SA-PPI0 叉子压碎时所用压力使



指甲部分变白，撤去叉子后部分凝胶能缓慢回弹。除 SA-PPI0 外，其余 3D 打印样品压碎时所用压力不会使指甲变白，移除叉子后样品不能恢复至原有状态，并留下叉子相对应的清晰图案，其中 SA-PPI32 和 SA-PPI42 在测试时易被压碎，且压痕边缘粗糙。叉子滴落实验可以表征 3D 打印样品的流动性能。SA-PPI0、SA-PPI12 和 SA-PPI22 均堆积在叉子上方，未从叉子缝隙滴落；SA-PPI32 和

SA-PPI42 在叉子下方形成短尾。勺子倾斜实验可直观地评估食物的内聚力。当勺子倾斜后，预凝胶化时间  $\leq 22$  min 的样品可轻易滑落，勺子内几乎未有残留；预凝胶化时间超过 22 min 的样品较黏，样品无法完全从勺子上滑落，留下部分颗粒。对照 IDDSI，SA-PPI12 和 SA-PPI22 与 5 级细馅型食物描述一致，能减少食物黏在喉咙或舌头上的可能性，更容易吞咽，适用于吞咽困难患者<sup>[10]</sup>。

表 1 不同预凝胶化时间的 3D 打印图形的 IDDSI 测试  
Table 1 IDDSI tests of 3D printed figures at different pre-gelation times

样品名称	叉子压力	叉子滴落	勺子倾斜
SA-PPI0			
SA-PPI12			
SA-PPI22			
SA-PPI32			
SA-PPI42			

## 2.4 姜黄素包封效率

如图 4 所示，随预凝胶化时间延长，Cur 包封效率呈先上升后下降的趋势。SA-PPI22-C 具有最高的 Cur 包封效率，为 84%。但进一步延长预凝胶化时间，Cur 包封效率明显降低。Liu 等<sup>[19]</sup>也发现相似的结果。这可能与 3D 打印前样品网络结构的形成程度有关。预凝胶化时间过短时，

样品的网络结构疏松，仅部分 Cur 被固定在网络中，而 3D 打印能破坏凝胶结构，使部分 Cur 游离至凝胶表面，即使经过后凝胶化处理也只能固定部分游离的 Cur，导致 Cur 包封效率较低。预凝胶化时间适宜时，样品能形成较致密的凝胶网络，固定更多的 Cur，且 3D 打印对凝胶结构的破坏程度较低，再经过后凝胶化处理，能显著提升

凝胶网络的致密性,有效减少了暴露在凝胶网络外的 Cur 含量,显著提高了 Cur 包封效率<sup>[19]</sup>。但是,预凝胶化时间过长能使大部分的  $\text{Ca}^{2+}$  在 3D 打印前被释放,导致 3D 打印后  $\text{Ca}^{2+}$  浓度低,被破坏的凝胶结构重排程度差,网络较松散,使部分 Cur 暴露在凝胶网络外, Cur 的包封效率降低。

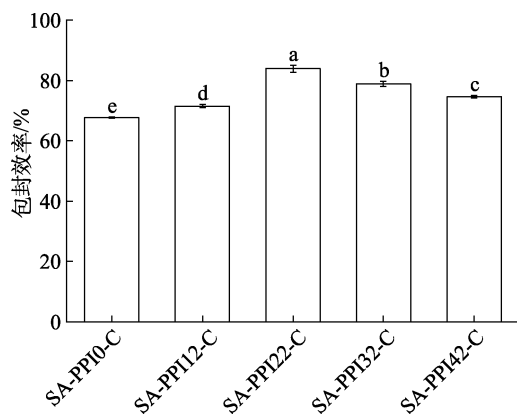


图 4 不同预凝胶化时间 SA-PPI-C 的 Cur 包封效率

Fig.4 Cur encapsulation efficiency of SA-PPI-C at different pre-gelation times

## 2.5 体外模拟释放

如图 5 所示,随着消化时间的延长,样品中 Cur 的累计释放率逐渐增加。模拟口腔消化过程 (0~10 min) 中,样品的 Cur 释放率较低;模拟胃部 (10~130 min) 和模拟肠部消化 (130~250 min) 过程中, Cur 的释放率均呈先升高后减缓的趋势。肠部为 Cur 主要释放阶段,与胃部阶段 Cur 累计释放率 (9.8%) 相比,肠部阶段 Cur 累计释放率较高,最高可达到 56%。这与 Liu 等<sup>[20]</sup>的研究结果一致。这可能是在胃部消化初期,样品表面游离的 Cur 释放至消化液中,使 Cur 释放率上升。但在胃部消化后期,受强酸性条件影响,样品中 SA 未交联的羧基发生质子化, SA 与 PPI 之间的氢键相互作用增强,凝胶结构变致密,阻碍了胃蛋白酶对凝胶内部 PPI 的酶解作用,维持了样品网络结构的完整性,抑制了 Cur 的释放。肠部环境的 pH 接近中性, SA 羧基发生去质子化,增加了 SA 之间的静电斥力,样品网络结构变松散,胰蛋白酶和胆盐容易渗透至复合凝胶内部促进 PPI 酶解,凝胶结构进一步被破坏,同时 PPI 的酶解降低了 PPI 与 Cur 的疏水相互作用,使凝胶包封的 Cur 被释放至消化液中,导致 Cur 累计释

放率迅速上升;而肠部消化后期,凝胶内部 Cur 数量减少, Cur 累计释放率上升速率减缓<sup>[21]</sup>。

随着预凝胶化时间的延长,样品的 Cur 累计释放率呈先降低后增加的趋势,肠道消化后 SA-PPI22-C 的 Cur 累计释放率最低,为 45%。这可能是预凝胶化时间较短时, Cur 主要存在于样品凝胶表面及网络外层,易受到外界影响而释放;预凝胶化时间适宜时,样品能固定更多 Cur,阻碍消化液渗透到凝胶内部, Cur 释放减缓;而预凝胶化时间过长,导致 3D 打印后凝胶网络疏松,消化液易渗透至凝胶内部,促进 PPI 酶解和 Cur 释放<sup>[21]</sup>。

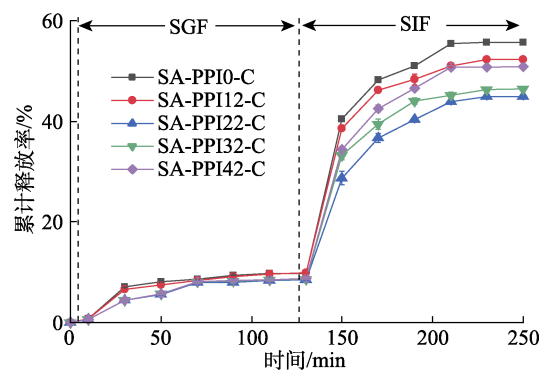


图 5 SA-PPI 的 3D 图形体外模拟释放

Fig.5 3D graphics in vitro simulated release of SA-PPI at different pre-gelation times

## 3 结论

本文探究了预凝胶化时间对 SA-PPI 复合凝胶流变特性、3D 可打印性能、可吞咽性能及对 Cur 缓释和保护效果的影响。结果表明,随着预凝胶化时间的延长和  $\text{Ca}^{2+}$  缓慢释放,  $\text{Ca}^{2+}$ 、SA、PPI 三者之间的氢键、静电和离子相互作用逐渐增强,网状结构更致密,增强了 SA-PPI 复合凝胶的黏度和 3D 打印自支撑力。预凝胶化时间为 22 min 的 SA-PPI 复合凝胶最适宜作为 3D 打印油墨。SA-PPI22 的 3D 打印产品具有优秀的可吞咽性能、Cur 包封效率和体外缓释效果。本研究为 SA-PPI 复合凝胶在 3D 打印应用中提供参考依据。

## 参考文献:

- [1] ZHANG C, WANG C S, GIRARD M, et al. 3D printed protein/polysaccharide food simulant for dysphagia diet: Impact

- of cellulose nanocrystals[J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 148: 109455.
- [2] ARIF Z U, KHALID M Y, TARIQ A, et al. 3D printing of stimuli-responsive hydrogel materials: Literature review and emerging applications[J]. *Giant*, 2024, 17: 100209.
- [3] CUI X R, WANG Y S, CHEN Y, et al. Effects of wheat protein on hot-extrusion 3D-printing performance and the release behaviours of caffeic acid-loaded wheat starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 258: 129097.
- [4] ZHU Y, DI W, SONG M, et al. Correlating 3D printing performance with sol-gel transition based on thermo-responsive k-carrageenan affected by fructose[J]. *Journal of Food Engineering*, 2023, 340: 111316.
- [5] ZHANG X, YANG L, WANG W, et al. Sodium alginate/sodium lignosulfonate hydrogel based on inert  $\text{Ca}^{2+}$  activation for water conservation and growth promotion[J]. *Environmental Research*, 2024, 246: 118144.
- [6] SU C Y, LI D, WANG L J, et al. Green double crosslinked starch-alginate hydrogel regulated by sustained calcium ion-gluconolactone release for human motion monitoring[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140653.
- [7] PEÑA-CHÁIDEZ J E, ROSAS-FLORES W, SALAZAR-MONTOYA J A, et al. Rheological and thermal characterization of pinto saltillo bean (*Phaseolus vulgaris* L.) protein isolates/sodium alginate gels[J]. *LWT*, 2021, 146: 111419.
- [8] STRACCIA M C, D'AYALA G G, ROMANO I, et al. Novel zinc alginate hydrogels prepared by internal setting method with intrinsic antibacterial activity[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 125: 103-112.
- [9] 仪登霞, 庞永珍. 世界豌豆蛋白生产现状与发展对策[J]. *中国种业*, 2022, 11: 14-16.
- YI D X, PANG Y Z. Production status and development countermeasures of pea protein in the world[J]. *China Seed Industry*, 2022, 11: 14-16.
- [10] LIU Z, CHEN X, DAI Q, et al. Pea protein-xanthan gum interaction driving the development of 3D printed dysphagia diet[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 139: 108497.
- [11] CHEN Y, WANG Y S, LI Y H, et al. Extrusion-based 3D printing of pickering high internal phase emulsions stabilized by flaxseed protein-sodium alginate complexes for encapsulating curcumin [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 673: 131863.
- [12] LI Y H, WANG Y S, ZHAO J S, et al. A pH-sensitive curcumin loaded microemulsion-filled alginate and porous starch composite gels: Characterization, in vitro release kinetics and biological activity[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 182: 1863-1873.
- [13] XIONG Z, FU F, ZOU Z, et al. Development and application of guar gum crosslinked gel with adjustable gelation time for total loss treatment[J]. *Petroleum*, 2023, 9(4): 621-628.
- [14] HOU Y, SUN Y, ZHANG P, et al. Development and characterization of emulsion gels prepared via gliadin-based colloidal particles and gellan gum with tunable rheological properties for 3D printed dysphagia diet[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 126839.
- [15] WANG Y, LIU Q, YANG Y, et al. Impact of pH on pea protein-hydroxypropyl starch hydrogel based on interpenetrating network and its application in 3D-printing[J]. *Food Research International*, 2023, 170: 112966.
- [16] CARVAJAL-MENA N, TABILO-MUNIZAGA G, PÉREZ-WON M, et al. Evaluation of physicochemical properties of starch-protein gels: Printability and postprocessing[J]. *LWT*, 2023, 182: 114797.
- [17] SRIDHARAN S, MEINDERS M B J, SAGIS L M, et al. Jammed emulsions with adhesive pea protein particles for elastoplastic edible 3D printed materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(45): 2101749.
- [18] SHU J, MCCLEMENTS D J, LUO S, et al. Effect of internal and external gelation on the physical properties, water distribution, and lycopene encapsulation properties of alginate-based emulsion gels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 139: 108499.
- [19] LIU K, HUANG R L, ZHA X Q, et al. Encapsulation and sustained release of curcumin by a composite hydrogel of lotus root amylopectin and chitosan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 232: 115810.
- [20] LIU J, CHAI J, YUAN Y, et al. Designation and characterization of cold-set egg white protein/dextran sulfate hydrogel for curcumin entrapment[J]. *Food Chemistry*, 2023, 419: 136038.
- [21] YAN J N, DU Y N, JIANG X Y, et al. Curcumin-loaded composite hydrogel based on scallop (*Patinopecten yessoensis*) male gonad hydrolysates and  $\kappa$ -carrageenan: Characterization and in vitro digestibility[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 125: 107398. 完
- 备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lyspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。