

复凝聚反应及其应用研究进展

肖军霞, 杜艳丽, 李有栋, 黄国清*

(青岛农业大学食品科学与工程学院, 青岛 266109)

摘要: 复凝聚反应是指胶体溶液中的两种带不同电荷的聚电解质通过静电相互作用发生相分离而产生沉淀的一种现象, 目前研究和应用得最多的复凝聚体系是蛋白质-多糖体系和多糖-多糖体系。由于参与复凝聚反应的聚电解质来源广泛、安全性高、可生物降解、反应可控性强, 而且所得复合物有望获得新的功能性质, 因此复凝聚反应及复凝聚相在医药、化工、食品等领域具有极其广阔的应用前景。本文对常见的复凝聚反应体系、影响复凝聚反应的因素、复凝聚相的性质、复凝聚反应及其产物复凝聚相在食品工业中的应用等进行了综述, 以便为开发新型的复凝聚体系及拓展复凝聚反应的应用提供参考。

关键词: 复凝聚反应; 蛋白质-多糖; 多糖-多糖; 食品工业

Advances in complex coacervation reaction and its application

XIAO Jun-Xia, DU Yan-Li, LI You-Dong, HUANG Guo-Qing*

(College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

ABSTRACT: Complex coacervation refers to the electrostatically-driven liquid-liquid phase separation between two oppositely charged polyelectrolytes in colloid solutions. Protein-protein and protein-polysaccharide combinations are the most widely studied and utilized coacervation systems at the present. Due to the good availability, safety and biodegradability of the polyelectrolytes involved in coacervation, the good controllability of the reaction, and the possible new functional properties of the coacervates, the complex coacervation reaction and coacervates have gained wide applications in the medicine, chemistry and food industries. This paper reviewed the common complex coacervation systems, factors which influencing the coacervation reaction, properties of coacervates as well as the applications of the coacervation reaction and its resultant products in order to provide useful information for developing new coacervation systems and broadening the application of the reaction.

KEY WORDS: complex coacervation; protein-polysaccharide; polysaccharide-polysaccharide; food industry

1 引言

凝聚反应(coacervation)是指完全水化的生物大分子部分去溶剂化而导致出现相分离和沉淀的现象^[1]。根据参

与反应聚合物的种类多少可将凝聚反应分为单凝聚反应(single coacervation)和复凝聚反应(complex coacervation)。复凝聚是指 2 种带不同电荷的聚电解质通过静电相互作用发生相分离而产生沉淀的现象, 是最常见的一种凝聚方法^[2]。

基金项目: 国家自然科学基金项目(31571890)、山东省自然科学基金项目(ZR2015CM037)、校级博士基金项目(663-1114315)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31571890), the Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2015CM037) and the Doctoral Foundation of Qingdao Agricultural University (663-1114315)

*通讯作者: 黄国清, 博士, 讲师, 主要研究方向为食品组分稳态化技术。E-mail: hgqfood@qau.edu.cn

*Corresponding author: HUANG Guo-Qing, Lecturer, College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, No.700, Changcheng Road, Chengyang District, Qingdao 266109, China. E-mail: hgqfood@qau.edu.cn

复凝聚相的形成是一个缓慢的动力学过程,该过程可分为以下3个阶段:首先,2种带相反电荷的聚电解质之间相互吸引,自发聚集形成细小的可溶性复凝聚相;接着,可溶性复凝聚相在聚集过程中重新排列,形成具有低熵值构象的聚集体;最后,聚集体进一步凝聚形成电中性的不溶性复凝聚相,此时体系出现相分离,一种为溶剂相,另一种为复凝聚相^[3]。

复凝聚现象最早由美国人 Tiebackx 提出,之后 Bungenberg 和 Krut 系统的研究了明胶-阿拉伯胶的凝聚现象并命名为复凝聚反应。1954年,美国利用复凝聚反应成功研制出第一代无碳复写纸,开创了微囊化技术的新时代^[4]。到60年代,复凝聚反应开始被用于实现药物的缓释;随后,该技术被迅速应用于化工和食品领域。在食品行业中,采用复凝聚法对敏感成分进行包埋,不仅增加了这些成分的稳定性,而且还使其具有较好的分散性、流动性以及较高的生物相容性,从而解决了传统技术不可能解决的问题。作为一种食品加工的新方法,复凝聚技术在欧美的应用已十分普遍,但在我国大部分技术还处于试验阶段。目前,这项新技术在国内已愈来愈引起人们的兴趣和重视。

图1以明胶-阿拉伯胶复凝聚体系在油状芯材包埋中的应用为例,阐述了利用复凝聚反应进行微囊化的基本原理及流程。

2 复凝聚反应体系

复凝聚反应所用的壁材多为天然高分子聚合物,根据所带电荷性质的不同可将壁材分为聚阴离子、聚阳离子和两性电解质。其中,聚阴离子高聚物包括阿拉伯胶、海藻酸钠、羧甲基纤维素钠等;聚阳离子高聚物有壳聚糖及羧甲基壳聚糖等;两性电解质有明胶、酪蛋白、大豆分离蛋白及乳清蛋白等。目前在食品领域研究最多的复凝聚体

系是蛋白质-多糖体系和多糖-多糖体系。

2.1 蛋白质-多糖复凝聚体系

自复凝聚技术问世以来,蛋白质-多糖复凝聚体系一直是研究得最多的一类体系。已报导的蛋白质-多糖复凝聚体系有明胶-阿拉伯胶、明胶-壳聚糖、蚕豆蛋白-壳聚糖、乳清蛋白-阿拉伯胶和大豆分离蛋白-壳聚糖等,已有大量学者对聚电解质之间的相互作用机制、反应过程中的相变、复凝聚相的形态及影响复凝聚反应的因素进行了较为系统的研究^[5-10]。蛋白质-多糖体系形成的复凝聚相具有独特的胶凝能力、乳化能力及稳定敏感成分的能力,因此在食品行业有着广泛的应用。复凝聚反应已被广泛用于风味物质、不饱和脂肪酸及类胡萝卜素等物质的包埋,其主要目的是改变物态、提高贮藏加工过程中的稳定性、控制风味释放及掩蔽不良风味等。但是蛋白质-多糖复凝聚体系存在一些诸如原料来源相对狭窄、生产成本较高、氧气阻隔能力较差以及宗教信仰等问题^[11],这在一定程度上限制了蛋白质-多糖复凝聚体系的应用。因此,越来越多的学者开始将目光转向多糖-多糖复凝聚体系。

2.2 多糖-多糖复凝聚体系

多糖-多糖复凝聚体系多采用天然多糖作为聚电解质,这些多糖来源相对广泛且具有天然无毒、可降解及生物相容性等优势,因此在复凝聚体系的构建中备受青睐。已报道的多糖-多糖复凝聚体系有壳聚糖-阿拉伯胶、壳聚糖-黄原胶和壳聚糖-海藻酸钠等,食品领域研究较多的是壳聚糖-海藻酸钠和壳聚糖-阿拉伯胶体系,其中壳聚糖-海藻酸钠体系已被广泛用于益生菌的包埋以及药物的肠道靶向释放^[12]。壳聚糖-阿拉伯胶是另一种目前研究得较为系统的多糖-多糖复凝聚体系, Espinosa-Andrews 等已对该体系的最适反应条件、复凝聚相的组成、表面结构、流变学性质及聚电解质之间的相互作用等进行了系统研究^[13-15]。

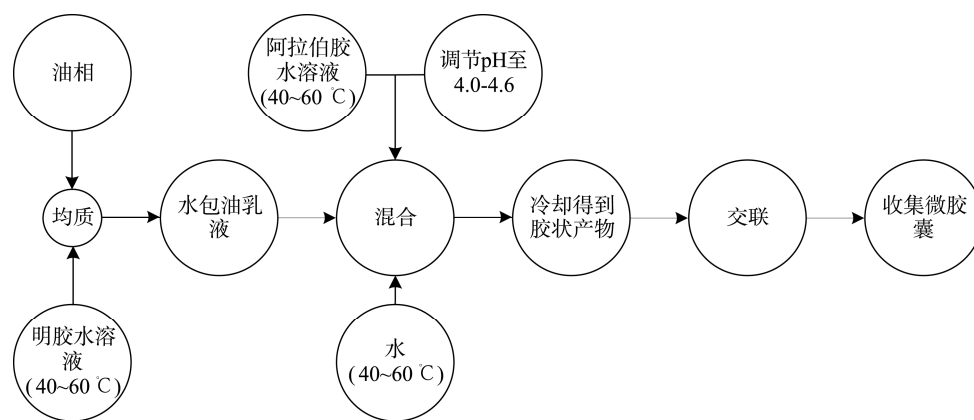


图1 明胶-阿拉伯胶复凝聚包埋油状芯材的工艺流程^[2]

Fig. 1 Procedure for the microencapsulation of oily core through gelatin-gum Arabic coacervation

3 复凝聚反应的影响因素

3.1 酸碱度(pH)

复凝聚反应是基于两种带有不同电荷的聚电解质之间的静电相互作用。pH 能影响聚电解质的荷电状态, 因此对复凝聚反应具有极其重要的影响。当调节溶液 pH 使聚电解质所带的正、负电荷达到相对理论平衡值时, 复凝聚反应最为强烈。Souza 等^[16]研究了 pH 对蛋黄脂蛋白分别与羧甲基纤维素钠、黄原胶、卡拉胶和果胶这 4 种多糖的复凝聚反应的影响, 发现 pH 对蛋黄脂蛋白与上述 4 种多糖的复凝聚反应均有显著的影响, pH 低于 4.0 时由于静电斥力使得可溶性复凝聚相的含量上升, 当 pH 等于 4.0 时静电相互作用最为强烈, 并形成不可溶的复凝聚相。

3.2 温度

除静电相互作用外, 氢键、疏水相互作用等在复凝聚相的形成中也起着重要作用, 因此温度也是复凝聚反应的重要因素之一^[17]。Souza 等^[16]在研究蛋黄脂蛋白分别与羧甲基纤维素、黄原胶、卡拉胶和果胶这 4 种多糖的复凝聚反应时发现, 当温度高于 30℃ 时, 由于静电斥力以及疏水相互作用使得复凝聚相解离, 部分不溶性复凝聚相转变为可溶性产物, 使得反应体系的浊度(A_{600})上升; Huang 等^[18]考察了温度对大豆分离蛋白-壳聚糖复凝聚反应的影响, 发现当反应温度为 25℃ 时复凝聚相产率最高, 进一步升高或降低温度均使复凝聚相产率降低。

3.3 离子强度

离子会屏蔽荷电活性基团, 因此对聚电解质之间的静电相互作用有不利影响^[19]。Espinosa-Andrews 等^[13]研究发现壳聚糖-阿拉伯胶复凝聚相产率与离子强度之间呈反比关系, 即随着离子强度的增强, 复凝聚相产率逐渐降低, 这与 Huang 等^[18]在大豆分离蛋白-壳聚糖复凝聚体系中的研究结果一致。但是对于某些复凝聚体系而言, 离子对复凝聚反应的影响取决于其浓度, 比如在低浓度范围内, NaCl 对壳聚糖-阿拉伯胶的复凝聚反应无显著影响, 但是当 NaCl 浓度超过一定数值时, 复凝聚相产率随着 NaCl 浓度的增加显著降低^[14], 有人认为这可能是由于壳聚糖上携带的电荷数量足够多, 即使离子强度较高, 聚电解质之间仍可发生静电相互作用^[20]。

3.4 聚合物比例及总固形物浓度

聚电解质的混合比例会影响复凝聚产物的电荷平衡, 因此对复凝聚反应也有重要影响^[20]。两种聚电解质的最佳配比与反应 pH 值有关, 当反应 pH 值和离子强度一定时, 两种聚电解质发生最强静电相互作用时的比例为一固定值。当其中一种聚合物过量时, 所带电荷也相对剩余, 由于静电斥力有可能使形成的复合物解离为水溶性而无法析出^[9]。

除了聚合物比例外, 总固形物浓度也会对复凝聚反应造成影响。当总固形物浓度过高时, 如果其中一种电解质过量, 两种聚电解质之间不会发生复凝聚反应。这是由于在高总固形物浓度下反离子得以释放, 聚电解质表面的电荷被屏蔽, 从而抑制了聚电解质之间的复凝聚反应^[21]。另外, 当总固形物浓度过高时, 大分子聚电解质会竞争溶剂, 从而由于热力学的不兼容性而出现相分离。

4 复凝聚相的性质

生物大分子之间的相互作用影响其所在体系的微观结构, 在很大程度上决定了该体系的质构、机械强度和流变学性质, 并最终影响着体系的功能性质^[15]。因此, 研究复凝聚相的性质有重要意义。

4.1 微观结构

两种带相反电荷的聚电解质混合后, 在静电相互作用的驱使下会相互交联形成具有新网络结构的复凝聚相。由于静电相互作用受聚电解质种类和外界环境(包括溶液 pH、温度等)的影响, 形成的复凝聚相的微观结构及致密性会随之改变。孙燕婷等^[22]研究了壳聚糖-阿拉伯胶复凝聚相的微观结构, 结果表明, 该复凝聚相呈疏松多孔的网状结构, 且该结构已被证实可作为食品、药品及化妆品等行业中敏感成分的新型传输体系。Devi 等^[23]利用明胶 A-海藻酸钠复凝聚体系制备橄榄油微胶囊, 发现未包埋橄榄油的明胶 A-海藻酸钠复凝聚相的微观结构为片状, 这与明胶 A 和海藻酸钠的最初结构不同, 表明在这两者之间发生了反应并形成了新的结构。

4.2 流变学性质

复凝聚体系因壁材不同而具有特殊的流变学性质, 同一复凝聚体系在不同条件下得到的复凝聚相的粘弹性及触变性能也会有差别。流变学性质在很大程度上决定了复凝聚相的实际应用, 如可用于乳状液的稳定^[24]以及作为脂肪替代品用于保健食品中等。Weinbreck 等^[17]以乳清蛋白-阿拉伯胶体系为模型系统研究了影响复凝聚相流变学性质的因素, 发现复凝聚相的高黏度主要是由于聚电解质之间的静电相互作用形成的, 当聚电解质之间的静电相互作用最强时复凝聚相的黏度和粘弹性最强。到目前为止, 已有大量研究人员对复凝聚相的流变学性质进行了研究, 这些报道的复凝聚相既有粘性流体^[15,25], 也有弹性流体^[26,27]。制备复凝聚相时的 pH 值、聚电解质混合比例和盐浓度对复凝聚相流变学性质都有重要影响。

4.3 热性能

因静电相互作用形成的交联结构的密度对复凝聚相的热性能有重要影响。Huang 等^[18]对大豆分离蛋白-壳聚糖复凝聚相的热性能进行了研究, 发现静电相互作用能增强

复凝聚相网络结构的热稳定性。

4.4 溶胀性能

复凝聚相在酸性或者碱性环境中会发生解离,这是因为两种聚电解质之间的电荷平衡被破坏,表现为正、负电荷的相对富余,由于静电斥力,使得复凝聚相溶胀并解离,因此通过静电作用形成的复凝聚相呈现明显的 pH 敏感性,可用于食品及药品中敏感成分的靶向释放体系的建立^[28-30]。贾琳^[31]对 O-羧甲基壳聚糖-阿拉伯胶复凝聚相在模拟胃液和模拟肠液中的溶胀性能进行了系统研究,发现 O-羧甲基壳聚糖的取代度以及制备复凝聚相时的 pH 值对复凝聚相的溶胀性均有重要影响,可通过控制上述两个因素获得具有 pH 敏感性的复凝聚相。交联可增强复凝聚相对溶胀的稳定性。京尼平交联提高了 O-羧甲基壳聚糖-阿拉伯胶复凝聚体系的结构稳定性,并改善了其 pH 敏感性^[32]。包埋了香根草精油的明胶-阿拉伯胶微胶囊,利用戊二醛交联后,其在乙醇和十二烷基磺酸钠水溶液中的稳定性显著增强^[33]。

5 复凝聚体系的应用

复凝聚反应因包埋率高(高达 99%)、所用的聚电解质安全性强以及可通过控制反应条件而得到不同缓释性能等原因已在医药、化工、食品领域得到广泛应用^[34]。

5.1 在制药领域中的应用

复凝聚反应在医学领域的应用主要包括组织细胞或者重组细胞的移植、动植物细胞培养、细胞和酶的固定化、生物物质的分离以及药物控制释放等。其中复凝聚反应在药物控制释放体系的构建方面应用最为广泛。由于蛋白质和多肽类大分子物质易被酶解或某些药物化学性质不稳定,在未达到靶向器官或组织时就已失去活性。因此,开发适用于这类药物的释放体系已成为一个重要的研究方向。采用复凝聚反应制备药物载体,不仅方法简便、条件温和,而且能最大程度地保持囊内物质的活性,并可通过控制制备条件来获得所需的囊膜厚度和孔径,从而实现囊内药物的控释或缓释。例如 Li 等^[35]将蛋白质通过壳聚糖-海藻酸钠包埋后可有效控制蛋白质的释放速率; Zhao 等^[36]以壳聚糖-海藻酸钠为壁材包裹抗肿瘤药物阿霉素使之在体内的缓释性能明显提高。

5.2 在化工领域中的应用

5.2.1 在印染加工中的应用

复凝聚反应可用于染色和印花以及香味整理方面。传统的香精易挥发、保香期较短,而微囊化技术能有效克服这些缺点。有研究表明,微胶囊粒径的大小与香精的持久时间有一定的关系,胶囊粒径越小越容易被固着剂包覆,能更轻易地渗透到纤维间隙和织物内部,且在使用过程中被压破的数量更少,因此缓释时间更长^[37]。李志诚等^[38]以

壳聚糖和海藻酸钠为壁材,以戊二醛和 CaCl_2 为交联剂制备出纳米级古龙香精,不仅性能稳定,而且包埋率和载重量都比其他同尺寸的香精胶囊高,这为织物的加香整理提供了更优质的香精胶囊产品。

5.2.2 在化妆品中的应用

随着我国消费者对化妆品品质要求的提高,化妆品生产商为提高化妆品竞争力,已开始引进、研究和开发微胶囊技术。该技术能延缓活性成分的释放,有效增加成分的稳定性,同时还能掩盖不良气味等,在化妆品行业具有不可估量的发展潜力。宋春津等^[39]以明胶和壳聚糖为壁材,以 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮为芯材,通过复凝聚反应后再固化得到微胶囊,该微胶囊能很好地保护紫外吸收剂,因此具有较好的防紫外线作用。

5.2.3 在保护环境方面的应用

采用复凝聚反应制备的微囊化农药不仅可最大程度地保留现有化学农药的作用,而且其残效期更长且对环境的危害更小。王广远等^[40]以明胶和阿拉伯树胶为包囊材料,采用复凝聚法制备甲拌磷微胶囊,并对甲拌磷微胶囊与常规乳油进行了田间药效对比试验,结果表明,甲拌磷微胶囊具有良好的杀虫效果,并具有缓释作用,其残效期比常规乳油延长 10 天以上。Charpentier 等^[41]采用明胶和多磷酸盐为壁材,以复凝聚法包埋根瘤菌,然后将其接种到植物种子的表皮中,实验结果表明,在相对湿度为 35%~55%,温度为 4~15℃条件下,微囊中的根瘤菌能长时间的保持生物活性。

5.3 在食品领域中的应用

微胶囊技术在食品工业中的应用始于 20 世纪 80 年代中期。目前,该技术主要用于精油及树脂、维生素、油脂、色素、氨基酸及食物中的天然活性成分等物质的包埋,不仅能起到隔离和有效保护敏感芯材的作用,还能控制芯材的释放速度及掩盖不良气味等。Zhang 等^[42]以转谷氨酰胺酶(transglutaminase, TG)为交联剂,以明胶和阿拉伯胶作为壁材,采用复凝聚法制备微藻油微胶囊,研究了交联时间、温度、pH 及交联剂用量对微藻油的释放性能的影响。结果表明,在 pH6.0 条件下、TG 添加量为 15U/g、15℃固化 6h 时制备得到的微藻油微胶囊的释放率最低; Devi 等^[23]以明胶 A 和羧甲基纤维素钠为壁材包埋橄榄油,发现包埋效率随着橄榄油、交联剂戊二醛及明胶 A 和羧甲基纤维素钠浓度的增加而增加;肖军霞等^[43]采用大豆分离蛋白-壳聚糖复凝聚体系制备的大蒜油微胶囊可作为调味料添加到肉制品、方便食品和调理食品等中,在加工过程中大蒜油具有良好的稳定性,可弥补直接添加大蒜泥或大蒜油工艺的不足。

6 展望

复凝聚由于反应条件温和、所用聚电解质安全性高、

来源广泛、廉价易得且可通过控制反应条件来获得具有不同功能性质的复凝聚相或复凝聚微胶囊, 因此在食品领域具有广泛的应用前景。目前尚需开发更多新型的、具有不同功能性质的复凝聚体系, 并对影响复凝聚相流变学、控释性及缓释性的因素及其机制进行深入系统的研究, 以便为复凝聚反应及复凝聚相在食品工业中的应用奠定更加坚实的理论基础。

参考文献

- [1] Lv Y, Zhang X, Zhang H, *et al.* The study of pH-dependent complexation between gelatin and gum arabic by morphology evolution and conformational transition [J]. *Food Hyd*, 2013, 30(1): 323–332.
- [2] Lamprecht A, Schäfer UF, Lehr CM. Characterization of microcapsules by confocal laser scanning microscopy: structure, capsule wall composition and encapsulation rate [J]. *Eu J Pharm Biopharm*, 2000, 49(1): 1–9.
- [3] Milanović J, Petrović L, Sovilj V, *et al.* Complex coacervation in gelatin/sodium caseinate mixtures [J]. *Food Hyd*, 2014, 37: 196–202.
- [4] Lv Y, Zhang X, Abbas S, *et al.* Simplified optimization for microcapsule preparation by complex coacervation based on the correlation between coacervates and the corresponding microcapsule [J]. *J Food Eng*, 2012, 111(2): 225–233.
- [5] Gbassi GK, Vandamme T, Ennahar S, *et al.* Microencapsulation of *Lactobacillus plantarum* spp in an alginate matrix coated with whey proteins [J]. *Int J Food Microbiol*, 2009, 129(1): 103–105.
- [6] Sefton MV, Broughton RL, Sugamori ME, *et al.* Hydrophilic polyacrylates for the microencapsulation of fibroblasts or pancreatic islets [J]. *J Cont Rel*, 1987, 6(1): 177–187.
- [7] Xiao JX, Yu HY, Yang J. Microencapsulation of sweet orange oil by complex coacervation with soybean protein isolate/gum Arabic [J]. *Food Chem*, 2011, 125(4): 1267–1272.
- [8] Yang J, Xiao JX, Ding LZ. An investigation into the application of konjac glucomannan as a flavor encapsulant [J]. *Eur Food Res Technol*, 2009, 229(3): 467–474.
- [9] Krishnan S, Kshirsagar AC, Singhal RS. The use of gum Arabic and modified starch in the microencapsulation of a food flavoring agent [J]. *Carbohydr Polym*, 2005, 62(4): 309–315.
- [10] Wikström J, Elomaa M, Syväjärvi H, *et al.* Alginate-based microencapsulation of retinal pigment epithelial cell line for cell therapy [J]. *Biomaterials*, 2008, 29(7): 869–876.
- [11] Chourpa I, Duce V, Richard J, *et al.* Conformational modifications of alpha gliadin and globulin proteins upon complex coacervates formation with gum arabic as studied by Raman microspectroscopy [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(9): 2616–2623.
- [12] Lucinda-Silva RM, Salgado HRN, Evangelista RC. Alginate-chitosan systems: In vitro controlled release of triamcinolone and *in vivo* gastrointestinal transit [J]. *Carbohydr Polym*, 2010, 81(2): 260–268.
- [13] Espinosa-Andrews H, Sandoval-Castilla O, Vázquez-Torres H, *et al.* Determination of the gum Arabic-chitosan interactions by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and characterization of the microstructure and rheological features of their coacervates [J]. *Carbohydr Polym*, 2010, 79(3): 541–546.
- [14] Espinosa-Andrews H, Baez-Gonzalez JG, Cruz-Sosa F, *et al.* Gum arabic-chitosan complex coacervation [J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(4): 1313–1318.
- [15] Espinosa-Andrews H, Enriquez-Ramírez KE, García-Márquez E, *et al.* Interrelationship between the zeta potential and viscoelastic properties in coacervates complexes [J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 95(1): 161–166.
- [16] Souza CJF, Garcia Rojas EE, Melo NR, *et al.* Complex coacervates obtained from interaction egg yolk lipoprotein and polysaccharides [J]. *Food Hyd*, 2013, 30(1): 375–381.
- [17] Weinbreck F, Wientjes RHW, Nieuwenhuijse H, *et al.* Rheological properties of whey protein/gum arabic coacervates [J]. *J Rheol*, 2004, 48(6): 1215–1228.
- [18] Huang GQ, Sun YT, Xiao JX, *et al.* Complex coacervation of soybean protein isolate and chitosan [J]. *Food Chem*, 2012, 135(2): 534–539.
- [19] de Kruif CG, Weinbreck F, de Vries R. Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides [J]. *Curr Opin Coll Int Sci*, 2004, 9(5): 340–349.
- [20] Ye AQ. Complexation between milk proteins and polysaccharides via electrostatic interaction: principles and applications—a review [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2008, 43(3): 406–415.
- [21] Krishnan S, Bhosale R, Singhal RS. Microencapsulation of cardamom oleoresin: Evaluation of blends of gum arabic, maltodextrin and a modified starch as wall materials [J]. *Carbohydr Polym*, 2005, 61(1): 95–102.
- [22] 孙燕婷, 黄国清, 肖军霞, 等. 阿拉伯胶/壳聚糖复凝聚相的制备及表征 [J]. *中国食品学报*, 2013, 13(2): 43–49.
- [22] Sun YT, Huang GQ, Xiao JX, *et al.* Preparation and characterization of gum Arabic/chitosan complex coacervate [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2013, 13(2): 43–49.
- [23] Devi N, Hazarika D, Deka C, *et al.* Study of complex coacervation of Gelatin A and sodium alginate for microencapsulation of olive oil [J]. *J Macromol Sci A*, 2012, 49(11): 936–945.
- [24] Ramírez-Santiago C, Lobato-Calleros C, Espinosa-Andrews H, *et al.* Viscoelastic properties and overall sensory acceptability of reduced-fat Petit-Suisse cheese made by replacing milk fat with complex coacervate [J]. *Dairy Sci Technol*, 2012, 92(4): 383–398.
- [25] Bohidar H, Dubin PL, Majhi PR, *et al.* Effects of protein-polyelectrolyte affinity and polyelectrolyte molecular weight on dynamic properties of bovine serum albumin-poly(diallyldimethylammonium chloride) coacervates [J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6(3): 1573–1585.
- [26] Ru Q, Wang Y, Lee J, *et al.* Turbidity and rheological properties of bovine serum albumin/pectin coacervates: Effect of salt concentration and initial protein/polysaccharide ratio [J]. *Carbohydr Polym*, 2012, 88(3): 838–846.
- [27] Wang X, Lee J, Wang YW, *et al.* Composition and rheological properties of β -lactoglobulin/pectin coacervates: effects of salt concentration and initial protein/polysaccharide ratio [J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(3): 992–997.
- [28] Chen SC, Wu YC, Mi FL, *et al.* A novel pH-sensitive hydrogel composed of N,O-carboxymethyl chitosan and alginate cross-linked by genipin for protein drug delivery [J]. *J Cont Rel*, 2004, 96(2): 285–300.
- [29] Yeo Y, Bellas E, Firestone W, *et al.* Complex coacervates for thermally sensitive controlled release of flavor compounds [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(19): 7518–7525.
- [30] Risbud MV, Hardikar AA, Bhat SV, *et al.* pH-sensitive freeze-dried

- chitosan-polyvinyl pyrrolidone hydrogels as controlled release system for antibiotic delivery [J]. *J Cont Rel*, 2000, 68(1): 23–30.
- [31] 贾琳. O-羧甲基壳聚糖-阿拉伯胶复凝聚反应及复凝聚相表征[D]. 青岛: 青岛农业大学, 2013.
- Jia L. Complex coacervation between O-carboxymethylchitosan- gum Arabic and coacervate characterization [D]. Qingdao: Qingdao Agricultural University, 2013.
- [32] 韩晓娜. 交联对 O-羧甲基壳聚糖/阿拉伯胶复凝聚相 pH 敏感性及性质的影响[D]. 青岛: 青岛农业大学, 2015.
- Han XN. Construction and characterization of pH sensitive O-carboxymethyl chitosan-gum Arabic complex coacervation [D]. Qingdao: Qingdao Agricultural University, 2015.
- [33] Prata AS, Zanin MH, Ré MI, *et al.* Release properties of chemical and enzymatic crosslinked gelatin-gum Arabic microparticles containing a fluorescent probe plus vetiver essential oil [J]. *Coll Surf B Bioint*, 2008, 67(2): 171–178.
- [34] Gouin S. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2004, 15(7–8): 330–347.
- [35] Li Y, McClements DJ. Controlling lipid digestion by encapsulation of protein-stabilized lipid droplets within alginate-chitosan complex coacervates[J]. *Food Hyd*, 2011, 25(5): 1025–1033.
- [36] Zhao Q, Han B, Wang Z, *et al.* Hollow chitosan-alginate multilayer microcapsules as drug delivery vehicle: doxorubicin loading and in vitro and in vivo studies[J]. *Nanomedicine*, 2007, 3(1): 63–74.
- [37] Vandiviere MM, Evangelou VP. Comparative testing between conventional and microencapsulation approaches in controlling pyrite oxidation [J]. *J Geochem Explor*, 1998, 64(1–3): 161–176.
- [38] 李志诚, 石光, 黄杨, 等. 复凝聚法制备壳聚糖/海藻酸钠纳米香精胶囊[J]. *精细化工*, 2012, 29(4): 378–382.
- Li ZC, Shi G, Huang Y, *et al.* Preparation of essence-loaded chitosan-alginate nanocapsules by complex coacervation [J]. *FineChem Ind*, 2012, 29(4): 378–382.
- [39] 宋春津, 贾爱忠, 刘双喜. 海藻酸钠和壳聚糖反应包裹化学紫外吸收剂的应用[J]. *天津化工*, 2007, 21(4): 22–24.
- Song CJ, Jia AZ, Liu SX. Application of sodium alginate and chitosan to embed chemical ultraviolet absorber [J]. *TianjinChem Ind*, 2007, 21(4): 22–24.
- [40] 王广远, 罗明科, 王晓磊. 复合凝聚法制备甲拌磷微胶囊剂的研究[J]. *离子交换与吸附*, 1998, 14(6): 554–559.
- Wang GY, Luo MK, Wang XL. Study on phorate microencapsules prepared by complex coacervation process [J]. *Ion Exch Adsorp*, 1998, 14(6): 554–559.
- [41] Amiet-Charpentier C, Benoit JP, Gadille P, *et al.* Preparation of rhizobacteria-containing polymer microparticles using a complex coacervation method [J]. *CollSurf A Physicochem Eng Asp*, 1998, 144(1–3): 179–190.
- [42] Zhang K, Zhang H, Hu X, *et al.* Synthesis and release studies of microalgal oil-containing microcapsules prepared by complex coacervation [J]. *CollSurf B Bioint*, 2012, 89: 61–66.
- [43] 肖军霞, 黄国清, 孙燕婷, 等. 一种以大豆分离蛋白和壳聚糖为壁材的大蒜油微胶囊及其制备方法和应用: 中国, ZL201210249889.8 [P]. 2013–11.
- Xiao JX, Huang GQ, Sun YT, *et al.* A method for the preparation of garlic oil microcapsules by using soybean protein isolate and chitosan as wall materials and its application: China, ZL201210249889.8 [P]. 2013–11.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



肖军霞, 博士, 教授, 主要研究方向为食品添加剂与配料稳态化技术。

E-mail: xjxfood@qau.edu.cn



黄国清, 博士, 讲师, 主要研究方向为食品添加剂与配料稳态化技术。

E-mail: hgqfood@qau.edu.cn