

海藻酸钠没食子酸衍生物的制备及性能分析

Preparation and properties of sodium alginate-gallic acid derivative

杨洁钰

曾凡坤

钟金锋

覃小丽

YANG Jie-yu ZENG Fan-kun ZHONG Jin-feng QIN Xiao-li

(西南大学食品科学学院, 重庆 400715)

(College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

摘要:以抗坏血酸和过氧化氢为自由基引发剂,使没食子酸与海藻酸钠接枝,赋予海藻酸钠抗氧化性、抑菌性等新的特性。结果表明:当添加过氧化氢和抗坏血酸 5.54 mmol (摩尔比 3.5 : 1.0) 时,接枝度最高为 4.260 mg/g。衍生物的红外和拉曼光谱证实了没食子酸成功接枝到海藻酸钠上;差示扫描量热分析发现衍生物的热稳定性改变,扫描电子显微镜分析显示该衍生物表面变得粗糙。当海藻酸钠—没食子酸衍生物浓度为 4 mg/mL 时,对 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基的清除率达到 92.0%,远高于海藻酸钠的清除率,表明衍生物的抗氧化活性显著提高。相比海藻酸钠,该衍生物对车厘子的涂膜保鲜效果更好。

关键词:海藻酸钠;没食子酸;自由基;接枝度;抗氧化性

Abstract: Ascorbic acid and hydrogen peroxide were used as free radical initiators to induce the grafting of gallic acid onto sodium alginate, in order to enhance new properties of sodium alginate such as antioxidation and bacteriostasis, so that it could have potential in food preservation application. Folin-Ciocalteu method was used for determining the grafting degree of sodium alginate-gallic acid derivative. The results showed that the highest grafting degree was 4.260 mg/g when 5.54 mmol of hydrogen peroxide and ascorbic acid (molar ratio 3.5 : 1.0) was added. Infrared and Raman analysis showed that new peaks were appeared in the spectra of the derivative, indicating that gallic acid was successfully grafted onto sodium alginate. Differential scanning calorimetry showed that the thermal stability of the grafted sodium alginate was changed, and scanning electron microscopy showed that the surface of the derivative became rough. When sodium alginate-gallic acid derivative concentration was 4 mg/mL, the

scavenging rate of scavenging 1, 1-diphenyl-2-trinitrophenylhydrazine radical was 92.0%, which was close to that of gallic acid, far higher than that of sodium alginate. The results showed that the antioxidant activity of the sodium alginate-gallic acid derivative increased significantly. Better preservation of cherries was obtained by the coating of sodium alginate-gallic acid derivative than by the coating of sodium alginate.

Keywords: sodium alginate; gallic acid; free radical; grafting degree; antioxidant activity

海藻酸钠(sodium alginate, SA)主要从褐藻、海带中分离得到,是一种由 α -L 古罗糖醛酸和 β -D 甘露糖醛酸连接起来的天然多糖,具有良好的生物相容性和降解性^[1],常用作新鲜农产品的初步涂膜保鲜和复合膜封装保鲜,同时,也可作为食品增稠剂及部分食品营养因子的载体^[2-3],是一种非常有前景的多糖,但 SA 性能单一,在食品领域的应用存在一定的局限性。没食子酸(gallic acid, GA)是一种典型的酚类物质,具有多种有价值的生物活性,其结构中含有 3 个酚羟基,表现出强抗氧化^[4-5]、抑菌^[6]、抗炎、抗癌^[7-8]等特性。因此,研究 SA 的衍生化产物,赋予其新的性能,对拓展 SA 在食品领域应用具有重要指导意义。

目前,已有通过碳化二亚胺基化学偶联法、酶催化法、自由基引发法将 GA、咖啡酸和阿魏酸等酚酸接枝到壳聚糖上^[9-10],自由基引发法将儿茶素接枝到 SA 上等接枝改性多糖及其相关性能的研究报道^[11],接枝改性后的多糖理化性质和生物活性得到改善,具有更好的水溶性、抗氧化性和抑菌性等,现已有壳聚糖没食子酸衍生物应用于鲜切苹果、银鲈鱼保鲜的研究^[12-13],但关于海藻酸钠接枝没食子酸衍生物的性能及其应用还未见系统报道。因此,本试验拟采用自由基引发法,以抗坏血酸、过氧化氢为自由基引发剂,制备海藻酸钠—没食子酸衍生物(sodium alginate-gallic acid derivative, GA-SA),探索自

基金项目:国家自然科学基金(编号:31501446)

作者简介:杨洁钰,女,西南大学在读硕士研究生。

通信作者:曾凡坤(1963—),男,西南大学教授,硕士。

E-mail: zengfankun@swu.edu.cn

收稿日期:2018-09-29

由基引发剂添加总量对接枝度的影响,对 GA-SA 性能进行分析并研究其对车厘子的保鲜效果,为 GA-SA 在食品涂膜保鲜上的应用提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

海藻酸钠(纯度 $\geq 98.0\%$)、没食子酸(纯度 $\geq 98.5\%$)、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl,DPPH):南京都莱生物技术有限公司;

车厘子:市购;

Folin-Ciocalteu:北京索莱宝科技有限公司;

溴化钾:光谱纯,天津市光复精细化工研究所;

30%过氧化氢溶液:分析纯,成都金山化学试剂有限公司;

抗坏血酸:分析纯,广东省化学试剂工程技术研究中心;

碳酸钠:分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

1.2 试验仪器

冷冻干燥机:FD-1A-50 型,北京博医康实验仪器有限公司;

紫外可见分光光度计:UV-6100 型,上海元仪器有限公司;

钨灯丝扫描电子显微镜:JSM-6510LV10800 型,日本 JEOL 公司;

红外光谱:Spectrum 100 型,美国 PerkinElmer 公司;

拉曼光谱仪:DXR2 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

差示扫描量热仪:DSC4000 型,美国 PerkinElmer 公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司。

1.3 试验方法

1.3.1 GA-SA 的制备 参考文献[14]的方法,修改如下:在 250 mL 三口烧瓶中,取 1.0 g SA 溶于 100 mL 超纯水,30 °C 水浴加热并搅拌使 SA 完全溶解。通氮气 5 min 以除去氧气,保持过氧化氢(hydrogen peroxide, H_2O_2)和抗坏血酸(ascorbic acid, AA)的摩尔比(3.5:1.0)不变,添加不同量的 H_2O_2 和 AA,然后继续通氮气并搅拌 30 min,加入 1.0 g GA,反应温度 25 °C 磁力搅拌 24 h。根据文献[14]的透析方法进行透析,以去掉游离的 GA,将混合物倒入透析袋(MWCO 3 500 Da)中,用去离子水长时间透析,每 8 h 更换一次去离子水。透析结束后,经真空冷冻干燥后得到最终产物,密封袋封装。对照样除不添加 GA 外,其他操作同上。

1.3.2 GA-SA 接枝度的测定 根据文献[15]报道的

Folin-Ciocalteu 法,修改如下:准确配制 3 mg/mL 的 GA-SA 溶液,取 2 mL 该溶液与 1 mL Folin-Ciocalteu 试剂(10 倍稀释)于 10 mL 容量瓶中,避光静置 5 min 后,加入 15% Na_2CO_3 溶液 2 mL,去离子水定容并摇匀,25 °C 避光静置 2 h,紫外可见分光光度计 750 nm 波长处测定其吸光度。以相同的方式制备不同浓度的 GA 标准品,绘制 GA 的标准曲线。GA-SA 的接枝度表示为每克 GA-SA 含有的 GA 的毫克量,按式(1)计算:

$$DG = \frac{m_1}{m_2}, \quad (1)$$

式中:

DG——接枝度,mg/g;

m_1 ——GA-SA 中 GA 质量,mg;

m_2 ——GA-SA 质量,g。

1.3.3 GA-SA 的性能分析

(1) 傅里叶红外光谱:采用溴化钾压片法[14]。

(2) 拉曼光谱:将样品均匀地铺在单凹载玻片的凹部,用 MPlan 20 $\times$ /0.40 物镜观察,选取成像清晰典型的区域进行拉曼激光散射。测量拉曼光谱范围 3 378~50 cm^{-1} ,曝光时间 10 s,曝光 30 次。光阑选用 50 μm 狭缝,激光波长 785 nm,激光能量 30.0 mW,采用拉曼光谱仪自带的操作软件采集及处理拉曼图谱。

(3) 差示扫描量热分析:使用差示扫描量热仪进行测试将样品置于 PE 铝盘内,盖上铝盖,固态压片机密封铝盒,热分析从 25 °C 升到 400 °C,加热速率 10 °C/min,氮气作为吹扫气和保护气,空白铝盒作为对照。

(4) 扫描电子显微镜观察:采用扫描电镜系统检测 SA 和 GA-SA 的微观表面形态特征变化。将样品固定在样品架上并喷射一层薄金,高真空条件及 20 kV 的加速电压下进行 SEM 检测并选取具有代表性的区域拍摄,放大倍数为 200 倍和 1 000 倍。

(5) GA-SA 的抗氧化活性测定:根据文献[11,16]中的测定方法,修改如下:取 5 mL 不同浓度的 GA-SA 溶液和 5 mL 无水乙醇配制的 80 $\mu g/mL$ DPPH 自由基溶液于具塞试管中,摇匀后 25 °C 避光静置 3 h,紫外可见分光光度计 517 nm 处测吸光度,按式(2)计算清除率。同时测定 SA 和 GA 对 DPPH 自由基的清除率。

$$R = (1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}) \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

R——清除率,%;

A_1 ——待测液与 DPPH 自由基溶液吸光度值;

A_0 ——5 mL DPPH 自由基溶液与 5 mL 去离子水的吸光度;

A_2 ——5 mL 待测液与 5 mL 无水乙醇的吸光度。

1.3.4 GA-SA 对车厘子保鲜作用研究 挑选色泽红润,大小均匀,无腐烂无损伤新鲜的车厘子果实,分为 3 组,每组 15 个。将各组车厘子分别置于浓度为 10 mg/mL GA-SA 溶液、SA 溶液中浸泡 10 min,以去离子水浸泡 10 min 的车厘子作为空白对照组,沥干、放在纸盘中,并用纸盘盖好,置阴凉通风处放置。每天观察称重并拍照记录,按式(3)计算车厘子的质量损失。

$$WR = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

WR——车厘子质量损失率,%;

m_0 ——贮藏前果实质量,g;

m_1 ——贮藏后果实质量,g。

车厘子的腐烂率按式(4)计算:

$$DR = \frac{N_1}{N_0} \times 100\%, \quad (4)$$

式中:

DR——车厘子腐烂率,%;

N_0 ——果实总个数;

N_1 ——腐烂果实个数。

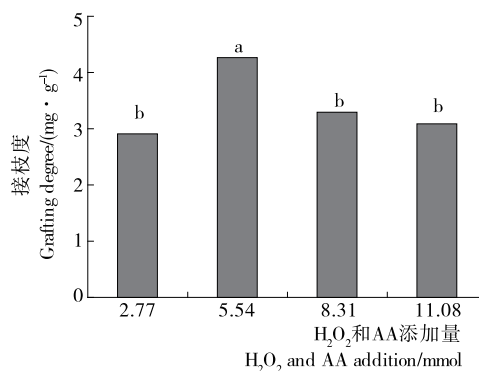
1.4 数据处理

各试验重复 2 次,各样品的指标平行测定 3 次,结果以平均值±标准偏差表示。使用 SPSS 22.0 软件对数据进行单因素方差分析($P < 0.05$ 时判断组间存在显著差异),用 Origin 8.0 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 GA-SA 的接枝度

Liu 等^[17-18]研究发现 H_2O_2 和 AA 添加量会影响最终的多糖分子自由基产生量,进而影响衍生物最终的接枝度,说明 H_2O_2 和 AA 的添加量对接枝度有重要影响。本研究固定 H_2O_2 和 AA 的添加比例,考察不同添加量 H_2O_2 和 AA 对 GA-SA 接枝度的影响。由图 1 可知,随着自由基引发剂添加量增多,接枝度先增高后降低。当自由基引发剂添加量为 5.54 mmol 时,接枝度最高,可能是随着 H_2O_2 和 AA 添加量增多,产生的羟基自由基和抗坏血酸自由基增多,促使 GA 与 SA 接枝反应机率升高,所以接枝度升高。然而,自由基引发剂添加量继续增多(≥ 8.31 mmol)时,接枝度呈下降趋势,可能是产生的羟基自由基和抗坏血酸自由基过多,且二者之间发生反应最终使 AA 降解为脱氢抗坏血酸^[17],产生的自由基因此而减少,导致 SA 与 GA 的接枝反应程度降低。综上所述,当固定 H_2O_2 和 AA 摩尔比为 3.5:1.0,添加 H_2O_2 和 AA 5.54 mmol 时,得到最高的接枝度(4.260 mg/g)。



不同字母表示差异显著($P < 0.05$)

图 1 H_2O_2 和 AA 添加量对 GA-SA 接枝度的影响

Figure 1 Effect of H_2O_2 and AA addition on the grafting degree of GA-SA

2.2 GA-SA 的性能分析

2.2.1 傅里叶红外光谱 图 2 是 SA、GA、GA 和 SA 的物理共混物和 GA-SA(接枝度 4.260 mg/g)的傅里叶红外光谱。SA 和 GA 在 $3400 \sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 波数处均有强而宽的吸收峰,这是由分子内或分子间 O—H 伸缩振动引起;SA 在 3020 cm^{-1} 波数处和 GA 在 2930 cm^{-1} 波数处的吸收峰均是 C—H 伸缩振动峰;可见在 $3400 \sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 的 O—H 和 C—H 伸缩非 2 种物质的特征结构^[19]。SA 是一种多糖,其特征峰包括在 1596 , 1404 cm^{-1} 附近的 COO—对称和不对称伸缩振动吸收峰;在 1150 cm^{-1} 波数处糖结构中吡喃糖环 C—O—C 桥的不对称伸缩振动吸收峰;以及在 1060 , 1024 , 900 cm^{-1} 波数处的 C—C 和 C—O 伸缩振动吸收峰^[19-21]。GA 是一种苯酚,其主要特征峰是 1028 cm^{-1} 波数处的苯环振动吸收峰^[19]。以上 SA 与 GA 的特征峰在 GA 和 SA 的物理共混物的红外光谱中均可见,而 GA-SA 的红外光谱与 SA 和 GA 的都不同,说明 GA-SA 中 2 物质非简单叠

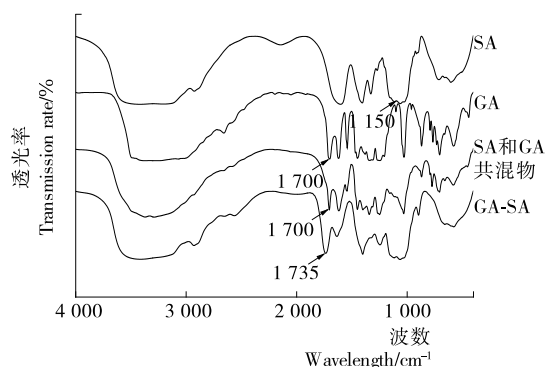


图 2 SA、GA、GA 和 SA 物理共混物和 GA-SA (接枝度 4.260 mg/g) 红外光谱

Figure 2 Infrared spectra of SA, GA, GA and SA physical mixture and GA-SA(grafting degree 4.260 mg/g)

加,而是存在强的相互作用。其中 GA 和 SA 的物理共混物、GA 在 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 波数处的吸收峰,是由 GA 中的羧基振动引起,而此峰在 GA-SA 红外光谱中未出现,说明 GA 中的羧基全部参与了接枝反应;此外,相比 SA,GA-SA 在 $1\,735\text{ cm}^{-1}$ 波数处可观察到一个新的吸收峰,它是由酯基振动引起,表明 GA 与 SA 发生了酯化反应,GA 与 SA 之间形成酯键,GA 已有效接枝到 SA 上,与 Hu 等^[14]报道的壳聚糖没食子酸衍生物出现酯键类似。

2.2.2 拉曼光谱 图 3 是 GA、GA-SA(接枝度 4.260 mg/g) 和 SA 的拉曼光谱。SA 中特征峰包括 $1\,612\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,415\text{ cm}^{-1}$ 附近的 COO^- 不对称和对称伸缩振动吸收峰; $1\,200\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 的 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 变形、 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰; 700 cm^{-1} 处及以下糖结构中的吡喃糖环变形和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 糖苷键振动吸收峰^[22-23]。GA 的特征峰包括 $1\,691\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, $1\,621\text{ cm}^{-1}$ 处芳环的 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰, $1\,399\sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{C}-\text{H}$ 基团拉伸和 $-\text{OH}$ 弯曲振动吸收峰,以及 200 cm^{-1} 以下由 GA 中的晶格振动引起的强烈吸收峰^[24]。GA-SA 与 SA 拉曼光谱差异不明显,GA 中的特征峰并非都在 GA-SA 中出现,说明 GA 与 SA 之间有较强的相互作用。相比 SA,GA-SA 在 $1\,726\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰,它是拉曼光谱中代表酯基的特征峰,表明 GA 与 SA 发生酯化反应形成了酯键,GA 接枝到了 SA 上,与 Cadilia 等^[25]报道的海藻酸钠壳聚糖微胶囊中出现的酯键类似。

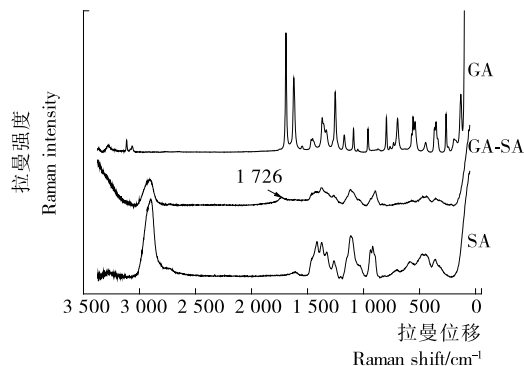


图 3 GA、GA-SA(接枝度 4.260 mg/g) 和 SA 拉曼光谱
Figure 3 Raman spectra of GA, GA-SA(grafting degree 4.260 mg/g) and SA

2.2.3 差示扫描量热分析 由图 4 可看出,GA-SA(接枝度 4.260 mg/g) 与 SA 的热分析图差异明显。SA 在 $98\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现吸热峰,而 GA-SA 的吸热峰降低到 $82\text{ }^{\circ}\text{C}$,该吸热峰是因为多糖主链中水分的损失。通常,与水分蒸发相关的吸热现象可一定程度反映接枝过程中的物理和分子变化;GA-SA 的吸热峰温度降低,可能是 GA 进入 SA 骨架导致其保水能力下降所致。SA 在 $295,322\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近出现 2

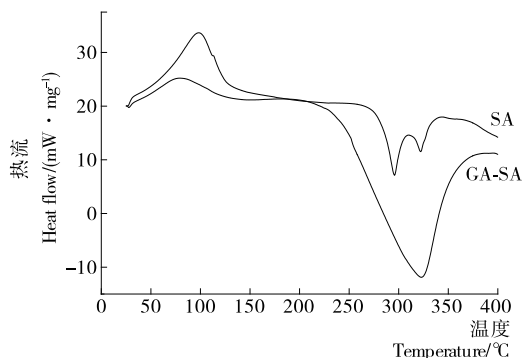
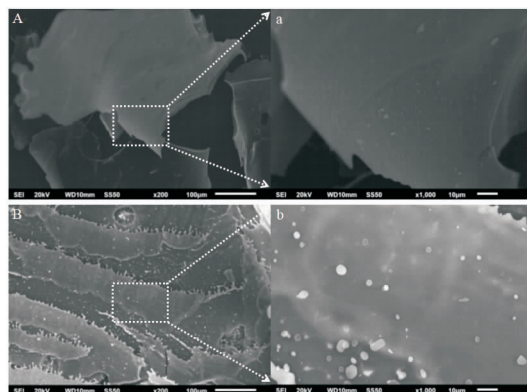


图 4 SA 和 GA-SA(接枝度 4.260 mg/g) 的 DSC 热分析图

Figure 4 DSC thermal analysis of SA and GA-SA (grafting degree 4.260 mg/g)

个小的放热峰,GA-SA 仅在 $322\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近有一个宽而明显的放热峰,该放热峰是由多糖链的降解引起^[26]。GA-SA 的降解温度升高表明其热稳定性升高;放热峰的变化可能是 GA 接枝在 SA 上,使 SA 链上增加了新的基团,对衍生物的分子结构和分子排列产生影响^[11]。

2.2.4 扫描电子显微镜观察 在扫描电镜下观察冷冻干燥的 SA 和 GA-SA(接枝度 4.260 mg/g) 的表面形态,可以看到明显的差异。由图 5 可知,真空冷冻干燥的 SA 呈薄片状且表面平滑,片块连续均匀,边缘较为光滑,结构致密,可能是 SA 中存在强的分子间和分子内氢键^[14]。冷冻干燥后的 GA-SA 与 SA 相比,并非呈连续致密的光滑薄片状,其均匀性较差,结构较为松散,表面粗糙并出现明显空隙,有较为明显的颗粒状物质,边缘呈锯齿状,可能是接枝改性后 GA-SA 短链较多,分子间氢键减少,分子间作用不强,不易形成紧密网络结构,因而呈现出粗糙的表面结构^[19];也可能是 GA-SA 比 SA 具有更好的溶



A. a 分别是 SA 放大 200,1 000 倍 B. b 分别是 GA-SA 放大 200,1 000 倍

图 5 SA 和 GA-SA(接枝度 4.260 mg/g) 的扫描电镜图
Figure 5 SEM images of SA and GA-SA(grafting degree 4.260 mg/g)

解性和较小的黏度。

2.2.5 GA-SA 的抗氧化活性 图 6 是不同质量浓度的 GA、GA-SA(接枝度 4.260 mg/g)和 SA 对 DPPH 自由基的清除率。当 SA 浓度在 0.25~4.00 mg/mL 时,SA 对 DPPH 自由基清除率始终不超过 5.2%;清除率不随 SA 浓度增加而增加,表明 SA 的抗氧化性极低,可能是 SA 分子间和分子内氢键网络结构及较差的供氢能力抑制了对自由基的清除能力^[27-28]。GA 作为一种天然抗氧化剂分子,在浓度低至 0.25 mg/mL 时仍然有较高的 DPPH 自由基清除率,且明显高于 GA-SA 和 SA。随着浓度的增加,GA-SA 对 DPPH 自由基的清除率逐渐增加,当浓度达到 4 mg/mL 时,清除率达到 92.0%,接近 GA 的清除率(95.0%),表明 GA 与 SA 接枝极大地提高了 GA-SA 的 DPPH 自由基清除活性,可能是改性后 GA-SA 的活性羟基增多,能提供更多质子与 DPPH 自由基结合生成稳态的 DPPH₂,进而有效地清除 DPPH 自由基^[28]。图 7 是添加不同量 H₂O₂ 和 AA 时,GA-SA 的接枝度及其对 DPPH 自由基的清除率(GA-SA 浓度均为 1 mg/mL),GA-SA 接枝度为 2.905,4.260,3.290,3.083 mg/g 时,DPPH 清除率分别为 60.59%,76.04%,68.00%,65.10%,且清除率存在显著差异,表明 SA 链上的 GA 在 GA-SA 的抗氧化活性中起着至关重要的作用。

2.3 GA-SA 对车厘子的保鲜作用

车厘子是一种营养价值较高的鲜食水果,但其皮较薄,耐贮藏稳定性差,易败坏,因此,本研究拟探索 SA 衍生物对车厘子贮藏过程中的保鲜效果。车厘子贮藏过程中的质量损失率和果实腐烂率是检验其是否耐贮藏的重要指标^[29]。图 8 是空白组、SA 组和 GA-SA(接枝度 4.260 mg/g)组车厘子贮藏过程果实腐烂率折线图。随着贮藏时间的延长,各组车厘子的腐烂率均呈逐渐上升

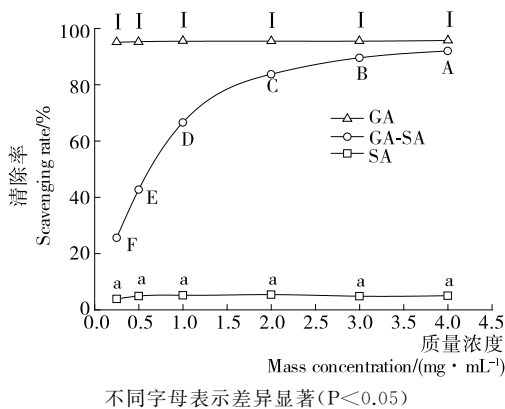


图 6 GA、GA-SA(接枝度 4.260 mg/g)和 SA 清除 DPPH 自由基的能力

Figure 6 DPPH scavenging capacity of GA, GA-SA (grafting degree 4.260 mg/g) and SA

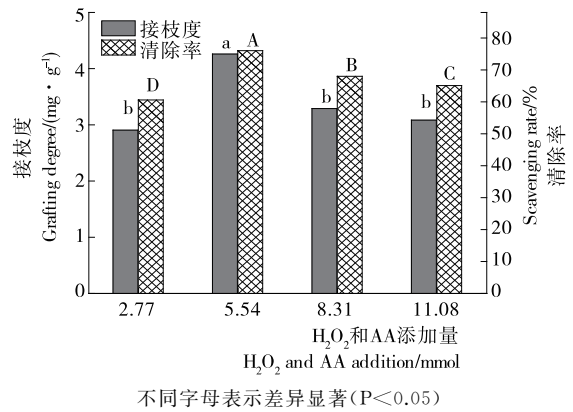


图 7 H₂O₂ 和 AA 添加量对 GA-SA 接枝度和清除 DPPH 自由基能力的影响

Figure 7 Effect of H₂O₂ and AA addition on GA-SA grafting degree and scavenging DPPH free radical

趋势。与空白组和 SA 组相比,GA-SA 组车厘子腐烂率明显较低。空白组和 SA 组贮藏 3 d 以上腐烂率均急剧上升,而 GA-SA 组腐烂率上升缓慢。第 6 天时,空白组和 SA 组腐烂率已有 20.00%,而 GA-SA 组腐烂率仍为 0%。第 12 天时,空白组腐烂率 76.67%,SA 组腐烂率 53.33%,GA-SA 组腐烂率 20.00%。相比于 SA,GA-SA 的抗氧化性和抑菌性均有所提高,可能是 GA-SA 中的酚类物质起到了作用,在车厘子果实表面形成一层抗氧化且抑菌的保护膜,避免了空气中氧气的氧化作用和微生物的入侵。图 9 是空白组、SA 组和 GA-SA 组的果实质量损失率折线图。随着贮藏时间的延长,3 组果实均有质量的损失,但 GA-SA 组的车厘子质量损失率明显低于空白组和 SA 组。从第 6 天开始,空白组、SA 组和 GA-SA 组的质量损失率分别为 18.74%,14.95%,10.77%,3 组的质量损失率存在显著差异;表明 GA-SA 涂膜处理可有效地减少车厘子在贮藏期间的水分散失,大大降低其质量

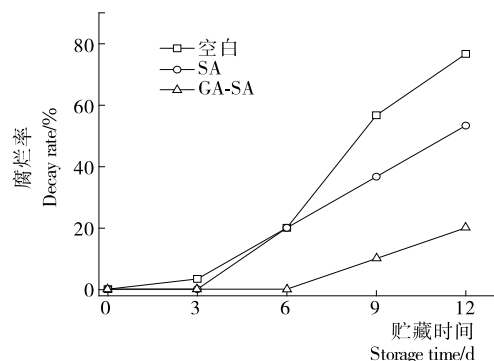


图 8 不同处理对车厘子腐烂率的影响

Figure 8 Effect of different treatments on decay incidence of cherries

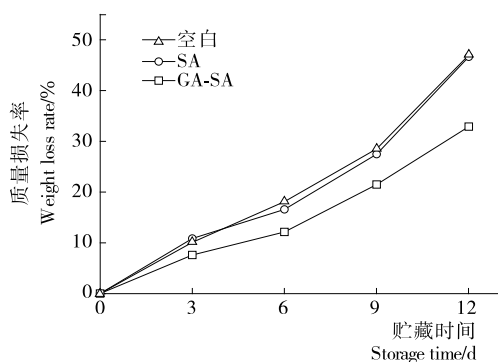


图 9 SA 和 GA-SA(接枝度 4.260 mg/g)对车厘子质量损失率的影响

Figure 9 Effect of SA and GA-SA (grafting degree 4.260 mg/g) on the weight loss rate of cherries

损失率。结果表明 GA-SA 涂膜处理对车厘子具有较好的保鲜效果,能有效保持车厘子果实的新鲜度,延缓果实腐败变质和水分散失。

3 结论

本研究采用 H_2O_2 -AA 自由基引发接枝的方法,合成 GA-SA。自由基引发剂 H_2O_2 和 AA 最适添加量为 5.54 mmol,此时接枝度为 4.260 mg/g。GA-SA 的红外光谱和拉曼光谱中均有酯基特征峰出现,表明 GA 与 SA 通过酯化反应接枝;接枝后 GA-SA 热稳定性、分子结构和分子排列产生变化,其抗氧化活性明显高于 SA。应用研究表明,GA-SA 对车厘子的涂膜保鲜效果良好。综上所述,GA-SA 有较好的抗氧化、抑菌性,可作为一些食品的涂膜保鲜材料。本试验对 GA-SA 的合成、性能及在鲜果保鲜中的应用进行了研究,其工艺优化及对鲜果品质的影响有待进一步探索。

参考文献

[1] 胡晓亮,周国燕,王春霞,等.海藻酸钠在水果贮藏保鲜中的应用[J].食品与发酵工业,2012,38(1):143-146.

[2] OMS-OLIU G, SOLIVA-FORTUNY R, MARTIN-BELLOSO O. Using polysaccharide-based edible coatings to enhance quality and antioxidant properties of fresh-cut melon[J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 41(10): 1862-1870.

[3] KUMAR J N, PANG V Y T, AIK S X L. Calcium triggered self-assembly of alginate-graft-POEGMA via RAFT for the encapsulation of lipophilic actives[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2017, 5: 8254-8263.

[4] OROIAN M, ESCRICHE I. Antioxidants: characterization, natural sources, extraction and analysis[J]. Food Research

International, 2015, 74: 10-36.

[5] KRISHNAMOORTHY G, SELVAKUMAR R, SASTRY T P, et al. Experimental and theoretical studies on gallic acid assisted EDC/NHS initiated crosslinked collagen scaffolds[J]. Materials Science & Engineering C, 2014, 43: 164-171.

[6] HU Qiao-bin, LUO Yang-chao. Polyphenol-chitosan conjugates: synthesis, characterization, and applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 624-639.

[7] ASGAR M A. Anti-diabetic potential of phenolic compounds: a review[J]. International Journal of Food Properties, 2013, 16(1): 91-103.

[8] ROLEIRA F M, TAVARES-DA-SILVA E J, VARELA C L, et al. Plant derived and dietary phenolic antioxidants: anticancer properties [J]. Food Chemistry, 2015, 183: 235-258.

[9] AYTEKIN A O, MORIMURA S, KIDA K. Synthesis of chitosan-cafeic acid derivatives and evaluation of their antioxidant activities[J]. Journal of Bioscience & Bioengineering, 2011, 111(2): 212-216.

[10] WORANUCH S, YOKSAN R. Preparation, characterization and antioxidant property of water-soluble ferulic acid grafted chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 96(2): 495-502.

[11] SPIZZIRRI U G, PARISI O I, IEMMA F, et al. Antioxidant-polysaccharide conjugates for food application by eco-friendly grafting procedure[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(2): 333-340.

[12] 吴昊,甄天元,陈存坤,等.壳聚糖没食子酸衍生物酶法制备及对鲜切苹果的保鲜效果[J].农业工程学报,2017,33(4):285-292.

[13] 吴春华.壳聚糖衍生物分子修饰机理及其在银鲳鱼保鲜中的应用研究[D].杭州:浙江大学,2017:54-71.

[14] HU Qiao-bin, WANG Tao-ran, ZHOU Ming-yong, et al. In vitro antioxidant-activity evaluation of gallic acid grafted chitosan conjugate synthesized by free radical induced grafting method[J]. J Agric Food Chem, 2016, 64(29): 5893-5900.

[15] GUO Ping, ANDERSSON J D, BOZELL J J, et al. The effect of solvent composition on grafting gallic acid onto chitosan via carbodiimide[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 140: 171-180.

[16] XIE Min-hao, HU Bing, WANG Yan, et al. Grafting of gallic acid onto chitosan enhances antioxidant activities and alters rheological properties of the copolymer[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2014, 62(37): 9128-9136.

- [17] ARIZMENDICOTERO D, GOMEZESPINOSA R M, DUBLAN G O, et al. Electron paramagnetic resonance study of hydrogen peroxide/ascorbic acid ratio as initiator redox pair in the inulin-gallic acid molecular grafting reaction[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 350-357.
- [18] LIU Jun, LU Jian-feng, KAN Juan, et al. Synthesis of chitosan-gallic acid conjugate: structure characterization and in vitro anti-diabetic potential[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 62(11): 321-329.
- [19] LIU Jun, MENG Cheng-guang, YAN Ye-hua, et al. Protocatechuic acid grafted onto chitosan: characterization and antioxidant activity[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 89(1): 518-526.
- [20] ARIZMENDICOTERO D, VILANUEVA-CARVAJAL A, GOMEZESPINOSA R M, et al. Radical scavenging activity of an inulin-gallic acid graft and its prebiotic effect on Lactobacillus acidophilus in vitro growth [J]. Journal of Functional Foods, 2017, 29: 135-142.
- [21] LI Jing-lei, SU Y K, CHEN Xi-guang, et al. Calcium-alginate beads loaded with gallic acid: preparation and characterization[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 68(132): 667-673.
- [22] CHENG Yi, LUO Xiao-long, BETZ J, et al. Mechanism of anodic electrodeposition of calcium alginate [J]. Soft Matter, 2011, 7(12): 5 677-5 684.
- [23] CAMPOS-VALLETTE M M, CHANDIA N P, CLABIJO E, et al. Characterization of sodium alginate and its block fractions by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2010, 41(7): 758-763.
- [24] POMPEU D R, LARONDELLE Y, ROGEZ H, et al. Characterization and discrimination of phenolic compounds using Fourier transform Raman spectroscopy and chemometric tools[J]. Biotechnology Agronomy & Society & Environment, 2018, 22(1): 13-28.
- [25] CADILLA C L, HARP J, FLANAGAN J M, et al. Preparation and characterization of microcapsules of Pterodon pubescens Benth. By using natural polymers [J]. Brazilian Journal of Pharmaceutical Science, 2014, 50(4): 919-930.
- [26] GONIL P, SAJOMSANG W, RUKTANONCHAI U R, et al. Novel quaternized chitosan containing β -cyclodextrin moiety: synthesis, characterization and antimicrobial activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 905-913.
- [27] PASANPHAN W, BUETTNER G R, CHIRACHANCHAI S. Chitosan gallate as a novel potential polysaccharide antioxidant: an EPR study [J]. Carbohydrate Research, 2010, 345(1): 132-140.
- [28] 吴昊, 王艺颖, 甄天元, 等. 壳聚糖没食子酸衍生物酶法催化条件优化及抗氧化活性和细胞毒性[J]. 食品科学, 2017, 38(2): 227-232.
- [29] 赵珊, 贡汉生, 田亚晨, 等. 苯乳酸-海藻酸钠涂膜保鲜剂的制备及其在甜樱桃保鲜中的应用[J]. 食品科学, 2018, 39(11): 221-226.

(上接第 57 页)

- [15] EZQUERRO Ó, PONS B, TENA M T. Development of a headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry method for the identification of odour-causing volatile compounds in packaging materials[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 963(1): 381-392.
- [16] 魏长庆, 周琦, 刘文玉. HS-SPME-GC-MS 分析新疆胡麻油挥发性成分的技术优化[J]. 食品科学, 2017, 38(14): 151-157.
- [17] 艾对, 张富新, 于玲玲, 等. 羊奶中挥发性成分顶空固相微萃取条件的优化[J]. 食品与生物技术学报, 2015, 34(1): 40-46.
- [18] 薛妍君, 张丽, 冯莉, 等. 芥菜芳香成分的固相微萃取条件优化与分析[J]. 食品工业科技, 2015, 36(1): 328-333.
- [19] 王双. 利用全二维气质联用仪对剑南春白酒中吡嗪类生理活性物质的研究[J]. 酿酒, 2016, 43(5): 49-50.
- [20] 孙惜时, 李文华, 李荣, 等. 芝麻香型白酒中硫化物和吡嗪类成分的抗氧化活性[J]. 酿酒, 2013, 40(4): 57-60.

(上接第 93 页)

- [9] NUBIOLA A, SLAMANI M, BONEV A. A new method for measuring a large set of poses with a single telescoping ballbar[J]. Precision Engineering, 2013, 2(37): 451-460.
- [10] RADKHAH K, HEMKER T, STRYK O. Self-calibration for industrial robots with rotational joints[J]. International Journal of Mechatronics and Manufacturing Systems, 2010, 3(4): 187-209.
- [11] VUOLA A, TUOKKO R. Accuracy measurements of miniature robot using optical CMM [J]. Precision Assembly Technologies and Systems, 2012(371): 126-133.
- [12] 时定兵. 基于点约束的机器人运动学参数标定技术[D]. 南京: 南京理工大学, 2014: 10-24.
- [13] 丁吉祥. 工业机器人运动学参数标定技术研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015: 17-26.