

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

改性没食子酸交联壳聚糖膜材料的制备与性能

郭林新^{1,2}, 李容³, 郭蕊¹, 张如苹¹, 张乐¹, 逯少妍¹

(¹安康学院秦巴中药资源开发与利用陕西省高校工程研究中心, 安康 725000; ²陕西理工大学陕南秦巴山区生物资源综合开发协同创新中心, 汉中 723001; ³西北农林科技大学生命科学院, 杨凌 712100)

摘要: 为提高壳聚糖膜材料的性能, 在保留没食子酸固有酚羟基的同时引入甲酰基, 得到改性没食子酸, 并以其为交联剂制备交联壳聚糖膜材料。通过条件优化, 改性产物的最高产率可以达到 55.3%, 并通过核磁共振谱确定了产物结构。将改性产物与壳聚糖交联后, 交联膜的拉伸强度达 19.7 MPa, 较壳聚糖膜提高了 91.3%。同时, 交联膜在 200~379 nm 紫外区的透过率小于 1%, 紫外屏蔽能力显著。醛基与氨基间产生共价交联作用, 使得材料的红外光谱氨基吸收峰红移且强度减弱。此外, 交联膜材料具有良好的抗氧化性能、抑菌性能及细胞相容性, 并对蓝莓的包装储藏具有较好的保鲜效果。改性没食子酸能有效提升壳聚糖膜材料的功能活性, 从而为生物质功能材料的开发提供参考。

关键词: 没食子酸; 壳聚糖; 合成; 制备; 复合材料

中图分类号: TQ28

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-13

Preparation and properties of modified gallic acid crosslinked chitosan membrane materials

GUO Linxin^{1,2}, LI Rong³, GUO Rui¹, ZHANG Ruping¹, ZHANG Le¹, LU Shaoyan¹

(¹Shaanxi Province Engineering and Technology Research Center for Development & Utilization of Qinba Traditional Chinese Medicine Resources, Ankang University, Ankang 725000, China; ²QinLing—Bashan Mountains Bioresources Comprehensive Development Collaborative Innovation Center, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China; ³College of Life Sciences, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

Abstract: In order to improve the performance of chitosan membrane materials, this study introduced formyl group while retaining the inherent phenolic hydroxyl group of gallic acid to obtain modified gallic acid, and used it as a cross-linking agent to prepare cross-linked chitosan membrane materials. By optimizing the conditions, the highest yield of the modified product can reach 55.3 %, and the structure of the product was determined by NMR spectroscopy. After cross-linking the modified product with chitosan, the tensile strength of the crosslinked film reached 19.7 MPa, which was 91.3 % higher than that of the chitosan film. At the same time, the transmittance of the crosslinked film in the ultraviolet region of 200 nm to 379 nm is less than 1 %, and the ultraviolet shielding ability is remarkable. The covalent cross-linking between the aldehyde group and the amino group causes the amino

收稿日期: 2026-03-20 修回日期: 2026-05-06

通信作者: 郭林新(1990—), 男, 博士, 副教授, glx@aku.edu.cn

第一作者: 郭林新(1990—), 男, 博士, 副教授, glx@aku.edu.cn

基金项目: 陕西省创新能力支撑计划项目(2025ZC-KJXX-14); 陕西省教育厅重点科学研究计划协同创新项目(23JY019); 陕西省高校第五批“青年杰出人才支持计划”(2022JCRC01); 陕西省大学生创新训练计划项目(S202411397079); 安康市创新人才攀登计划项目(AK2024PD-ZQN-01); 秦巴中药资源开发与利用陕西高校青年创新团队

引用本文: 郭林新, 李容, 郭蕊, 张如苹, 张乐, 逯少妍. 改性没食子酸交联壳聚糖膜材料的制备与性能[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1-13

Citation: GUO Linxin, LI Rong, GUO Rui, ZHANG Ruping, ZHANG Le, LU Shaoyan. Preparation and properties of modified gallic acid crosslinked chitosan membrane materials[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1-13

absorption peak of the infrared spectrum of the material to be red-shifted and the intensity to be weakened. In addition, the crosslinked membrane material had good antioxidant properties, antibacterial properties and cell compatibility, and has a good preservation effect on blueberries. Modified gallic acid can effectively improve the functional activity of chitosan membrane materials, thus providing a reference for the development of biomass functional materials.

Keywords: gallic acid; chitosan; synthesis; preparation; composites

引 言

壳聚糖是甲壳素的脱乙酰化产物,其来源广泛,并具有良好的生物相容性、可降解性及广谱抑菌活性等优势^[1],在食品保鲜^[2]、化工涂层^[3]、日化用品^[4]、可降解包装^[5]、医用敷料^[6]、介电材料等领域展现出广阔的应用前景^[7]。然而,传统的壳聚糖材料通常存在机械强度差、活性低等缺陷,从而制约了其在包装等领域的实际应用。通过材料掺杂或化学交联改性构建壳聚糖基复合材料,是克服上述不足、并赋予壳聚糖材料功能活性的有效策略^[8,9]。其中,以天然活性成分作为功能基团,对壳聚糖进行改性修饰,是提升其材料性能的重要途径^[10]。

没食子酸是一种广泛存在于植物中的多酚化合物,具有较强的抗氧化^[11]、抗菌等性能^[12],是重要的天然生物活性物质。近年来,已有研究将没食子酸等酚类物质^[13-14],通过物理共混、改性交联等方式与壳聚糖、明胶等生物质材料进行复合^[15-16],从而在一定程度上提升材料的机械性能及功能活性^[17]。物理共混过程中,没食子酸的酚羟基与壳聚糖、明胶等分子之间主要形成氢键相互作用。这种非共价作用力远弱于化学键,难以构建致密、稳定的交联网络结构^[18]。对没食子酸酚羟基进行接枝、转化等改性修饰,得到的改性产物交联作用强,可以有效提升材料的力学性能。然而,酚羟基的消耗将使得其反应活性及抗氧化性能等受到显著影响,从而限制了其功能活性的充分发挥。前期的研究发现,甲酰化没食子酸可以和明胶类多氨基材料,形成多点氢键交联及共价交联的双重交联作用,有益于提升材料的机械性能及功能活性^[19]。壳聚糖作为一种氨基多糖,其结构中含有大量的氨基基团,可以和甲酰化没食子酸形成稳定共价交联网络,从而提升壳聚糖膜材料的性能。

基于此,本研究以没食子酸为原料,通过优化甲酰化改性方法,在保留其固有酚羟基的基础上制备改性没食子酸;进一步以改性没食子酸为交联

剂,与壳聚糖交联制备膜材料;对材料的物理机械性能、透光性能、微观形貌、结构特征、抗氧化活性、抑菌性能及细胞相容性等进行表征。最后将制备的膜材料用于蓝莓的包装储藏,从而为多酚化合物的改性修饰及壳聚糖功能材料的开发与应用提供有益参考。

1 实验材料和方法

1.1 材料

实验所用没食子酸、壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 90\%$,分子量 10~20 kDa)、乙腈、三乙胺、甘油、冰乙酸,购买于上海泰坦科技股份有限公司;无水氯化镁、多聚甲醛,购买于上海泰坦科技股份有限公司;L929 测试细胞株,武汉普诺赛生命科技有限公司;MEM 培养基,美国康宁公司;CCK8,美国英克公司。以上试剂除特殊说明外,均为分析纯。

1.2 没食子酸改性工艺优化

采用无水氯化镁催化甲酰化法^[20],对没食子酸进行改性,引入甲酰基基团,从而增强没食子酸与壳聚糖分子的交联作用。为避免引入的甲酰基和羧基之间的缩合,在改性前对没食子酸的羧基进行钝化,得到没食子酸甲酯^[21]。进一步以没食子酸的酰化反应产率为目标,对反应过程中的无水氯化镁、三乙胺、多聚甲醛的用量,以及反应温度、反应时间等进行优化。酰化改性反应过程为:在冰水浴条件下,将 1 mmol 没食子酸甲酯溶解于 5 mL 乙腈中,依次加入 1.0~3.5 mmol 无水氯化镁与 1~6 mmol 三乙胺。随后,缓慢加入 1~6 mmol 多聚甲醛(以甲醛单元计),并持续搅拌使其充分混合后,在 40~90℃下反应 2~12 h。待反应结束后,立即停止加热,并向混合物中加入 5 mL 盐酸溶液(1 mol/L),继续搅拌 30 min。最后,用乙酸乙酯对反应液进行萃取,将萃取液经减压蒸馏除去溶剂,得到粗产物。将所得粗产物经硅胶柱色谱进行分离纯化,得到淡黄色的改性没食子酸,并通过公式(1)计算分离产率。

$$Y = \frac{W_1}{W_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中 Y 表示分离产率(%), W_1 为分离得到的改性没食子酸质量(mg), W_2 为投入的反应底物质量(mg)。

1.3 改性没食子酸的结构测定

采用核磁共振波谱(400 MHz,德国 Bruker),对改性没食子酸的结构进行测定。取5 mg的改性没食子酸,溶解于0.6 mL的氘代二甲基亚砷($\text{DMSO}-d_6$)试剂中,转移至核磁管后进行 ^1H NMR和 ^{13}C NMR扫描,从而分析改性没食子酸的结构。

1.4 壳聚糖膜材料的制备

称取1 g壳聚糖粉末原料,溶于40 mL质量分数为1%的乙酸水溶液中,于60℃恒温水浴条件下持

续搅拌至完全溶解。随后加入1 mL甘油作为增塑剂,继续在60℃下搅拌30 min,得到壳聚糖溶液^[22]。向上述溶液中加入0.01 g改性没食子酸(壳聚糖质量的1%),于60℃条件下搅拌反应1 h,使其与壳聚糖分子充分交联反应。反应结束后,将混合液超声30 min以脱除气泡。将消泡后的溶液均匀流延于培养皿中,室温静置48 h使其充分凝胶化,再转移至50℃烘箱中干燥24 h,最终制得改性没食子酸交联壳聚糖膜(aGA-CS)(平均厚度为0.135 mm),制备过程如图1所示。作为对照,在相同工艺条件下分别制备不含交联剂的空白壳聚糖膜(CS)(平均厚度为0.151 mm),以及直接添加未改性没食子酸的壳聚糖对照膜(GA-CS)(平均厚度为0.144 mm)。

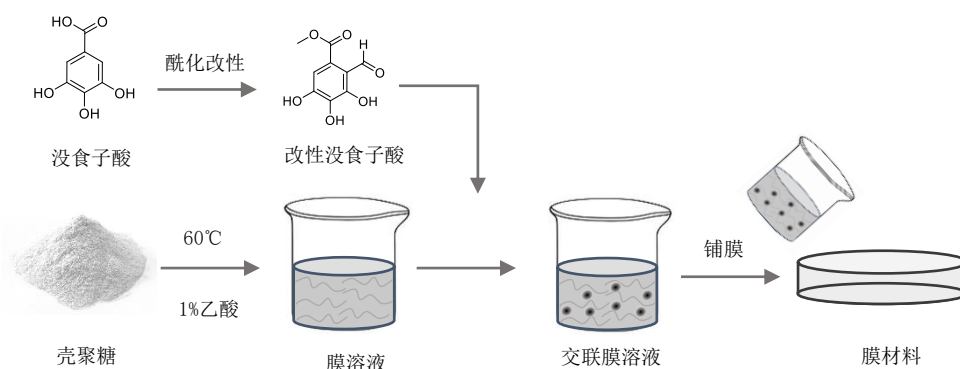


图1 壳聚糖膜材料的制备路线图

Fig.1 Preparation process diagram of chitosan membrane material

1.5 壳聚糖膜的机械性能测定

将壳聚糖膜样品用制样模具(15 mm×30 mm)进行裁剪,采用万能电子试验机(TV-8000,江苏天源设备实验有限公司)对壳聚糖膜材料的机械性能进行测定,根据公式(2)计算壳聚糖膜的拉伸强度,公式(3)计算壳聚糖膜的伸长率,绘制应力-应变曲线^[23]。

$$S = \frac{D}{t \times w} \quad (2)$$

式中 S 为膜的拉伸强度(MPa), D 为拉力(N), t 为膜的厚度(mm), w 为膜的宽度(mm)。

$$E = \frac{L_1}{L_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中 E 为膜的伸长率(%), L_1 为膜的拉伸长度(mm), L_2 为膜的初始长度(mm)。

1.6 壳聚糖膜的透光性能测定

采用紫外-可见分光光度计(UV2500,上海天美科学仪器有限公司)测试壳聚糖膜材料的透光性能,将壳聚糖膜裁剪为20 mm×15 mm的矩形待测样

品,置于测试样品台上,以空气为背景,在200~800 nm波长范围内,测定膜材料的透光率,并根据公式(4)计算透明度值^[24]。

$$T = \frac{-\log T_{600}}{t} \quad (4)$$

式中 T 表示膜材料的透明度, T_{600} 为材料在600 nm处的透光率(%), t 表示材料的厚度(mm)。

1.7 壳聚糖膜的红外光谱测定

采用衰减全反射傅里叶红外光谱仪(INVENIO-S,德国 Bruker)对壳聚糖膜材料的结构进行测定,设置扫描范围4000~500 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,重复测试次数为32次,记录并分析测试数据,比较不同膜材料的结构差异。

1.8 壳聚糖膜材料的微观形貌测定

采用扫描电子显微镜(Sigma 300,德国 ZEISS)对壳聚糖膜材料纵截面进行观测,将待测样品贴于导电胶上,并对样品截面进行喷金,在3.0 kV的加速电压下,放大2000倍观察不同膜材料的纵截面的

微观形貌差异。

1.9 壳聚糖膜材料的抗氧化活性测定

壳聚糖膜材料的抗氧化性能通过 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)自由基清除法进行测定^[25]。首先,将 10 mg 膜样品溶解于 10 mL 去离子水中,配制成浓度为 1.0 mg/mL 的待测溶液。取 2 mL 该样品溶液,加入等体积 DPPH 工作液(0.2 mg/mL),混匀后于 25℃ 下避光反应 30 min。反应结束后,在 517 nm 波长处使用紫外-可见分光光度计(UV2500,上海天美科学仪器有限公司)测定其吸光度。DPPH 自由基清除率(%)根据下式计算:

$$P = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}\right) \times 100\% \quad (5)$$

式中 P 表示自由基清除率, A_0 表示以去离子水代替膜溶液的吸光度, A_1 表示壳聚糖膜溶液的吸光度, A_2 表示以去离子水代替 DPPH 溶液的吸光度。

1.10 壳聚糖膜材料的抑菌活性测定

向 LB 培养基中添加质量分数为 1% 的不同类型壳聚糖膜溶液,制备待测琼脂平板。取 100 μ L 浓度为 1×10^7 CFU/mL 的金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)和大肠杆菌(*E. coli*)活化液均匀涂布于平板中,在 37℃ 恒温培养箱中培养 12 h 后观测^[26]。通过 ImageJ 软件分析不同培养基的菌落差异,根据下式计算抑菌率:

$$I = \frac{S_0 - S_1}{S_0} \times 100\% \quad (6)$$

式中 I 表示抑菌率, S_0 表示对照组的菌落占比, S_1 表示样品组的菌落占比。

1.11 壳聚糖膜材料的生物相容性测试

通过测定壳聚糖膜对 L929 细胞的毒性作用,评价膜材料的生物相容性^[27]。将膜材料经 1 h 的紫外灭菌后,用 1% 乙酸溶液配置成 25 mg/mL 的待测母液。进一步用 DMSO 对母液进行稀释,配置成 10 μ g/mL、100 μ g/mL、500 μ g/mL 的膜溶液。将对数生长期的 L929 细胞以 6×10^3 个/孔的密度接种于 96 孔板中,设置 6 个分组,空白组为不加细胞的完全培养基组,对照组为每孔加入 100 μ L 完全培养基培养的细胞组,实验组为添加 100 μ L 不同浓度梯度的膜溶液组。每组设置 3 个复孔,在 37℃ 及 5% CO_2 恒温培养箱(WIGGENS WCI-180,北京桑翌实验仪器研究所)中培养 24 h。培养完成后,移除培养基并用 PBS 清洗三次,在各孔中添加含 10% 浓度 CCK8 的培养基 100 μ L,于培养箱中继续孵育 2 h,然后用酶标仪(SPARK 10M,瑞士帝肯公司)在 450 nm 波长处测定

各孔的吸光度。通过公式(7)计算细胞相对存活率:

$$R = \frac{A_2 - A_0}{A_1 - A_0} \times 100\% \quad (7)$$

式中: R 表示细胞相对存活率(%), A_0 为空白组测得的吸光度, A_1 为对照组测得的吸光度, A_2 为实验样品组测得的吸光度。

1.12 壳聚糖膜材料在蓝莓保鲜中的应用

挑选大小相近、成熟度一致且无损伤的蓝莓,用去离子水清洗干净,室温下控干水分。将蓝莓样品分成 5 组,置于塑料杯中,每组 6 杯。实验组分别使用制备的 CS、GA-CS、Aga-CS 膜材料对杯口进行封口处理,并设置未封口组(Control)和市售的 PE 保鲜膜封口组进行对照。各组保鲜实验在室温下避光进行,于 0、2、4、6、8 及 10 天时测定各组蓝莓的质量变化。采用计数法,计算蓝莓在储藏过程中的腐烂率^[28];分析天平称重法,测定蓝莓的质量损失率^[28];采用酸碱滴定法,测定蓝莓的可滴定酸含量^[29];采用福林酚法,测定蓝莓的总酚含量^[28]。

1.13 数据处理

采用 OriginPro 9.1 软件对实验数据进行绘图,SPSS 19.0 对数据进行统计分析,Chemdraw 软件进行化合物结构绘制。各组实验至少 3 次平行,实验结果以“平均值 $\pm$ 标准差”表示,讨论时用平均值。

2 实验结果与讨论

2.1 不同改性反应条件对反应产率的影响

2.1.1 无水氯化镁对改性反应产率的影响 在 1.0~3.5 mmol 无水氯化镁、2 mmol 三乙胺、3 mmol 多聚甲醛、反应温度 60℃、反应时间 4 h 的反应条件下,得到无水氯化镁添加量对反应产率的影响如图 2 所示。由图可知,反应产率随无水氯化镁添加量的增大而增大。在反应过程中,无水氯化镁一方面可以与底物中的酚羟基发生反应,生成酚镁盐中间体。另一方面,无水氯化镁作为 Lewis 酸,可以与体系中多聚甲醛解聚产生的甲醛络合,增强羰基碳的正电性,从而促进亲电取代反应的发生^[30]。当无水氯化镁的用量在 1~2 mmol 范围时,对反应产率的影响较为显著。在添加量为 2 mmol 时,反应产率为 40.7%,此时的底物基本被有效活化,继续向体系内增加无水氯化镁时,反应产率增加幅度趋缓。因此,改性反应过程中,无水氯化镁的最适添加量为 2 mmol。

2.1.2 三乙胺对改性反应产率的影响 在 2 mmol

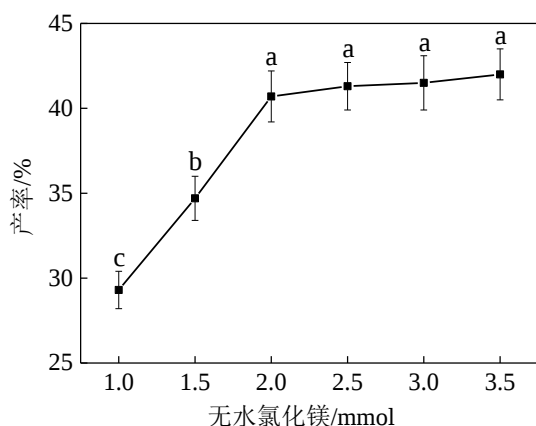


图2 无水氯化镁用量对反应产率的影响图

Fig.2 Effect of amount of anhydrous magnesium chloride on reaction yield

无水氯化镁、1~6 mmol 三乙胺、3 mmol 多聚甲醛、反应温度 60℃、反应时间 4 h 的反应条件下,得到不同三乙胺添加量对反应产率的影响如图 3 所示。由图可知,反应产率受三乙胺添加量的影响呈现正相关的趋势,当三乙胺的用量在 1~3 mmol 范围时,对反应产率的影响较为明显。三乙胺作为一种碱试剂,促使体系中形成的酚镁盐发生酮-烯醇互变,转化为酮式镁盐中间体^[30]。在添加量为 3 mmol 时,反应产率为 42.2%,继续向体系内加入三乙胺时,转化反应已有效进行,产率不再显著增加。因此,改性反应过程中,三乙胺的最适添加量为 3 mmol。

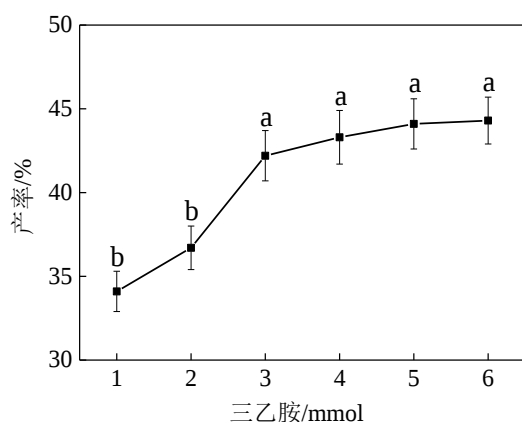


图3 三乙胺用量对反应产率的影响图

Fig.3 Effect of amount of triethylamine on reaction yield

2.1.3 多聚甲醛对改性反应产率的影响 在 2 mmol 无水氯化镁、3 mmol 三乙胺、1~6 mmol 多聚甲醛、反应温度 60℃、反应时间 4 h 的反应条件下,得到不同多聚甲醛添加量对反应产率的影响如图 4 所示。由图可知,反应产率受多聚甲醛添加量的影响

较明显,当多聚甲醛的用量在 1~4 mmol 范围时,反应产率随着用量的增加而显著增大。多聚甲醛在反应过程中解聚成甲醛(HCHO),提供醛基(-CHO)来源,充足的多聚甲醛添加量可有效提高改性产率^[30]。在添加量为 4 mmol 时,反应产率为 51.3%,继续向体系内加入多聚甲醛至 6 mmol 时,反应产率不再显著增加。因此,改性反应过程中,多聚甲醛的最适添加量为 4 mmol。

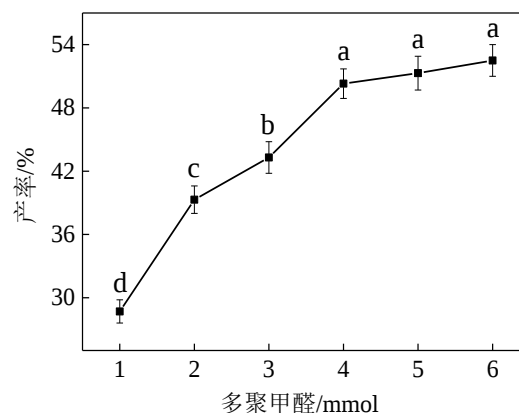


图4 多聚甲醛用量对反应产率的影响图

Fig.4 Effect of amount of paraformaldehyde on reaction yield

2.1.4 反应温度对改性反应产率的影响 在 2 mmol 无水氯化镁、3 mmol 三乙胺、4 mmol 多聚甲醛、反应温度 40~90℃、反应时间 4 h 的反应条件下,得到不同反应温度对反应产率的影响如图 5 所示。在改性反应过程中,当反应温度过低时,多聚甲醛解聚不完全,而反应温度过高时,可能导致底物的酚羟基氧化等副反应发生。从反应温度对产率的影响图可知,反应产率随反应温度的升高出现先增加后降低的趋势,在反应温度为 70℃时,酰化反应产率达到最大值 53.9%。因此,最佳改性反应温度为 70℃。

2.1.5 反应时间对改性反应产率的影响 在 2 mmol 无水氯化镁、3 mmol 三乙胺、4 mmol 多聚甲醛、反应温度 70℃、反应时间 2~12 h 的反应条件下,得到不同反应时间对产率的影响如图 6 所示。酰化改性反应过程中,有效的反应时间可以提高底物的转化率。从反应时间对产率的影响图可知,反应产率随反应时间延长出现先增加后降低的趋势,当反应时间为 6 h 时,酰化反应产率达到最大值 55.3%。因此,最佳改性反应时间为 6 h。

通过单因素优化实验可知,制备改性没食子酸的最佳酰化反应条件为:在冰水浴条件下,将 1

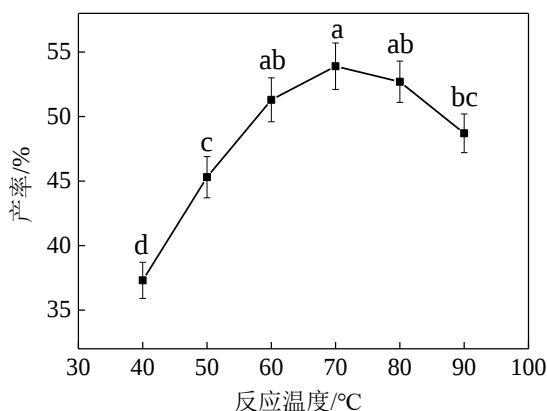


图5 反应温度对反应产率的影响图

Fig.5 Effect of reaction temperature on reaction yield

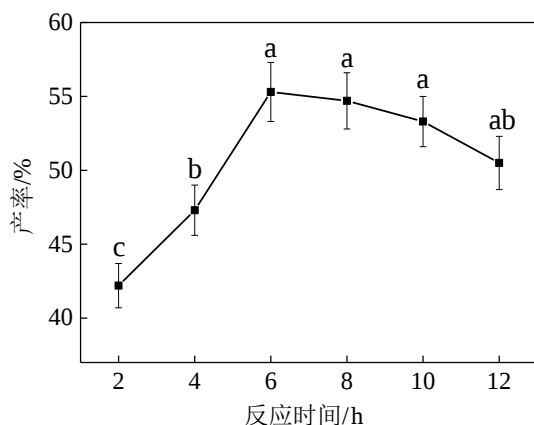


图6 反应时间对反应产率的影响图

Fig.6 Effect of reaction time on reaction yield

mmol 没食子酸甲酯溶解于 5 mL 乙腈中,依次加入 2 mmol 无水氯化镁与 3 mmol 三乙胺。随后,缓慢加入 4 mmol 多聚甲醛,并持续搅拌使其充分混合。随后将反应体系转移至 70℃油浴中反应 6 h。进一步对反应体系进行萃取和柱色谱分离,得到改性反应产率可达 55.3%。

2.2 改性没食子酸的结构解析

采用核磁共振波谱,对分离得到的甲酰化没食子酸的结构进行测定,得到结果如图 7 所示。核磁共振波谱解析如下: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 10.32 (s, 1H, $-\text{CHO}$), 6.96 (s, 1H, ArOH), 3.81 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 195.96 ($-\text{CHO}$), 166.54 ($-\text{CO}-$), 153.00 (C-3), 151.34 (C-5), 136.29 (C-4), 124.76 (C-1), 113.25 (C-2), 112.12 (C-6), 52.95 ($-\text{OCH}_3$),产物核磁检测结果与前期研究报道一致^[19]。

2.3 壳聚糖膜的机械性能分析

壳聚糖膜材料的应力-应变曲线如图 8 所示,由

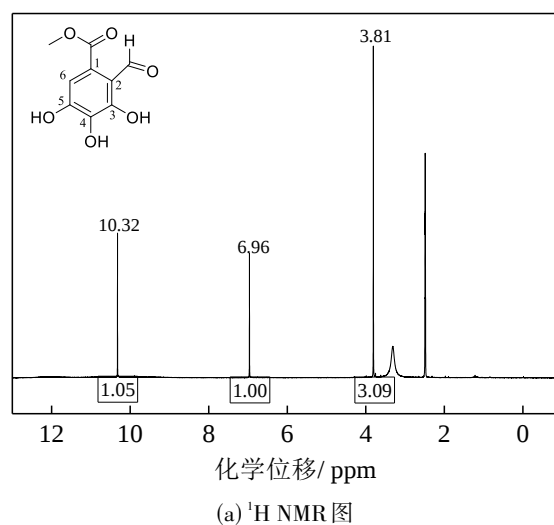
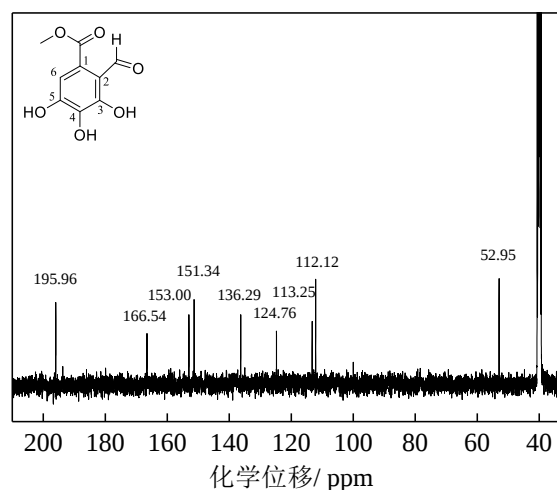
(a) ^1H NMR 图(b) ^{13}C NMR 图

图7 甲酰化没食子酸的NMR图

Fig.7 NMR spectra of formylated gallic acid

图可知,不同膜材料的力学性能呈现显著差异,CS膜的最大拉伸强度为 10.3 MPa,断裂伸长率为 82.9%。与CS膜相比,GA-CS膜的最大拉伸强度提高至 14.2 MPa,提高了 37.9%,断裂伸长率略微上升至 89.2%。这一变化表明,未改性没食子酸的加入通过分子间氢键等相互作用,在一定程度上增强膜材料的机械强度,同时保持了较好的延展性^[31]。值得注意的是,经改性没食子酸交联后,制备的 aGA-CS膜力学性能得到最为显著的提升。其最大拉伸强度高达 19.7 MPa,较CS膜提高了 91.3%,较GA-CS膜亦提高了 38.7%。同时,其断裂伸长率为 84.7%,与CS膜相近。这表明,改性没食子酸中的甲酰基与壳聚糖分子链上的功能基团形成了稳定共价交联网络,使得材料拉伸强度得到大幅增强。该

网络结构在有效承载外力的同时,并未对材料的延展性造成明显损害,从而实现了强度与韧性的协同优化。

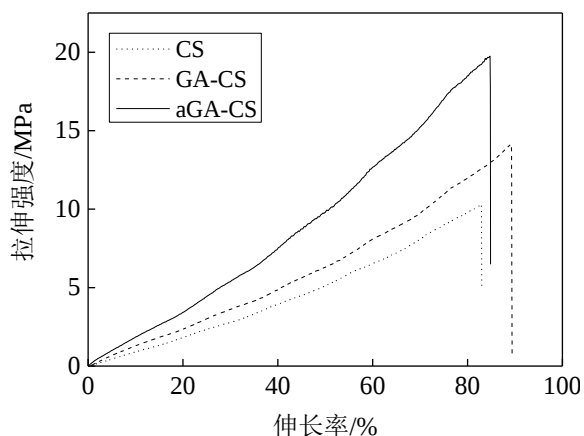


图8 壳聚糖膜的应力应变曲线

Fig.8 Stress-strain curve of chitosan membrane

2.4 壳聚糖膜的透光性能分析

不同壳聚糖膜的紫外-可见光透过曲线如图9所示。CS膜因其多糖基质特性,仅在200~228 nm紫外区表现出一定的吸收,透过率(T)低于1%。没食子酸作为一种具有紫外吸收特性的天然多酚,其引入能有效改善膜材料的紫外屏蔽性能^[32]。GA-CS膜在200~313 nm范围内的紫外透过率均低于1%,表明没食子酸的加入使得该膜材料产生更宽波段的紫外屏蔽效果。经改性没食子酸交联的aGA-CS膜材料,其紫外吸收性能进一步显著提升。改性后结构中不仅保留了没食子酸具有紫外吸收能力的芳环骨架,而且通过引入醛基扩展了共轭体系。在交联过程中,改性没食子酸与壳聚糖分子形成化学交联,进一步增强了材料的紫外吸收能力。交联膜在200~379 nm波长范围内的透过率均维持在1%以下,说明其在紫外区乃至部分可见光区均具备优异的屏蔽性能。该结果表明,通过化学改性增强没食子酸的共轭结构,可有效拓宽壳聚糖基材料的紫外防护范围。在400~800 nm波长的可见光范围内,CS膜的透明度为 0.66 mm^{-1} ,GA-CS膜为 1.46 mm^{-1} ,aGA-CS膜为 1.93 mm^{-1} ,交联后的膜材料的可见光透过性能减弱。

2.5 壳聚糖膜的红外光谱分析

采用傅里叶红外光谱测定了壳聚糖膜在添加没食子酸及改性没食子酸后的差异,所得结果如图10所示。CS膜在 3280 cm^{-1} 处呈现一个宽峰,归属于壳聚糖分子中O-H与N-H伸缩振动的重叠吸收;

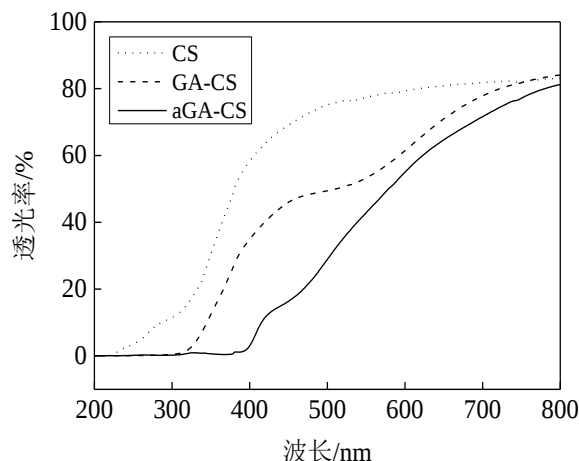


图9 壳聚糖膜的透光性能

Fig.9 Transparency of chitosan membrane

2921 cm^{-1} 处的吸收峰对应于结构中C-H的伸缩振动; 1563 cm^{-1} 处的特征峰为氨基($-\text{NH}_2$)的弯曲振动峰; 1412 cm^{-1} 附近为C=N伸缩振动峰; 1028 cm^{-1} 处为C-O伸缩振动多重峰; 651 cm^{-1} 附近则为C-H面外弯曲振动峰^[33]。与CS膜相比,GA-CS膜在 3280 cm^{-1} 处的O-H/N-H宽峰向低波数方向轻微移动至 3278 cm^{-1} 。这表明没食子酸中的酚羟基与壳聚糖分子链上的氨基或羟基之间形成了分子间氢键,导致相应化学键的振动频率降低^[34]。对于aGA-CS膜,其O-H/N-H伸缩振动吸收进一步位移至 3274 cm^{-1} ,位移幅度更为明显。改性没食子酸在保留酚羟基的同时引入了醛基,后者能与壳聚糖的氨基形成希夫碱共价键,并进一步增强整个体系的氢键网络,导致相关吸收峰发生红移^[35]。此外,交联膜在 1563 cm^{-1} 附近归属于 $-\text{NH}_2$ 弯曲振动的吸收带强度明显减弱,这是由于壳聚糖链上的部分氨基参与了与醛基的交联反应,导致自由氨基数量减少^[36]。

2.6 壳聚糖膜的微观形貌分析

采用SEM对不同膜材料的微观形貌进行观测,结果如图11所示图。CS膜(图11a)截面呈现粗糙、颗粒团聚状,分布不均匀,断面有少量无规则微裂纹,未形成贯穿网络。这表明其分子链间缺乏有效交联,在脆断过程中断裂优先沿颗粒界面扩展,断面起伏大。宏观表现为材料脆性大、拉伸强度低。GA-CS膜(图11b)截面更为平整、致密,颗粒团聚形貌显著减少,整体结构均匀,未出现可见裂纹。由于没食子酸分子通过氢键等作用方式嵌入壳聚糖基体中,增强了分子链间的相互作用力,从而在一定程度上提升了材料的强度与韧性^[37]。aGA-CS膜

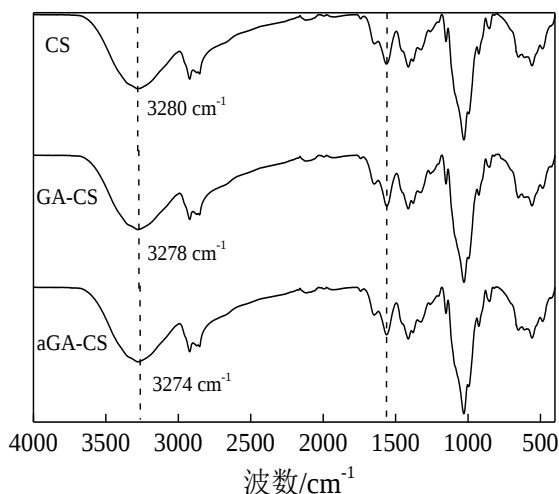


图 10 壳聚糖膜的红外光谱

Fig.10 Infrared spectra of chitosan membrane

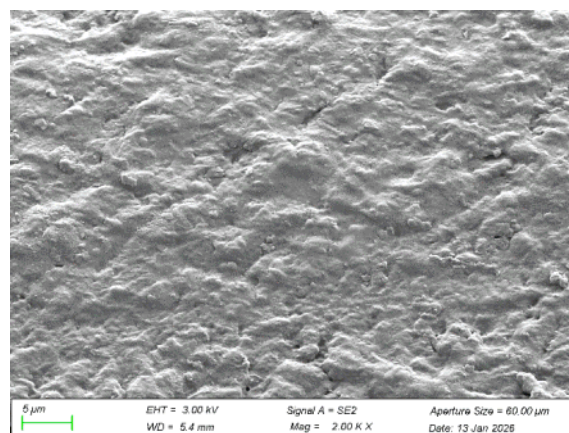
(图 11c)表现出明显的层状褶皱交联结构,膜材料截面相互交织形成起伏紧密的表面轮廓。改性没食子酸是在保留固有酚羟基的基础上引入了甲酰基基团,其可与壳聚糖分子形成氢键和共价键交联的协同交联网络^[19]。这种协同交联作用使得分子链间更加紧密,形成了稳固的空间结构,从而使其表现出优异的力学性能,这也与材料的机械性能测试结果相一致。

2.7 壳聚糖膜材料的抗氧化活性

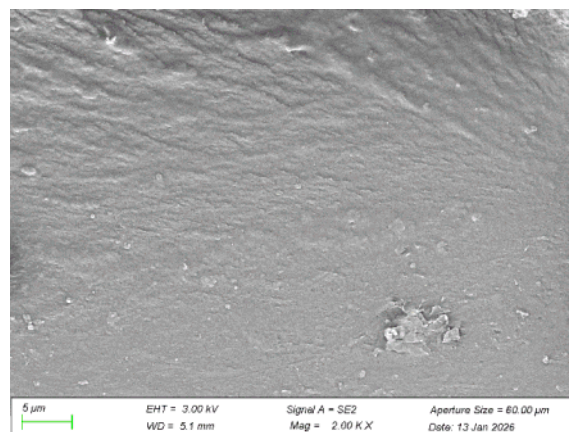
通过 DPPH 自由基清除实验对不同壳聚糖膜的抗氧化性能进行评价,结果如图 12 所示。CS 膜表现出一定的自由基清除能力,抑制率为 41.7%,这主要源于壳聚糖分子链上氨基与羟基的弱还原作用^[38]。当引入没食子酸后,GA-CS 膜的抑制率显著提升至 68.3%,相比于 CS 膜提高了 63.8%。这归因于没食子酸分子中多个酚羟基,能够有效清除自由基,从而显著增强材料的抗氧化活性^[39]。进一步采用改性没食子酸交联后,所得 aGA-CS 膜的抑制率进一步提高至 72.9%,相比于 CS 膜提高了 74.8%。在对没食子酸进行改性修饰过程中,保留了固有的活性酚羟基,甲酰基的引入在一定程度上增强了酚羟基的活性,从而提升了其清除自由基的效率,使得改性没食子酸交联后的壳聚糖膜材料抗氧化活性增强^[34]。

2.8 壳聚糖膜材料的抑菌活性

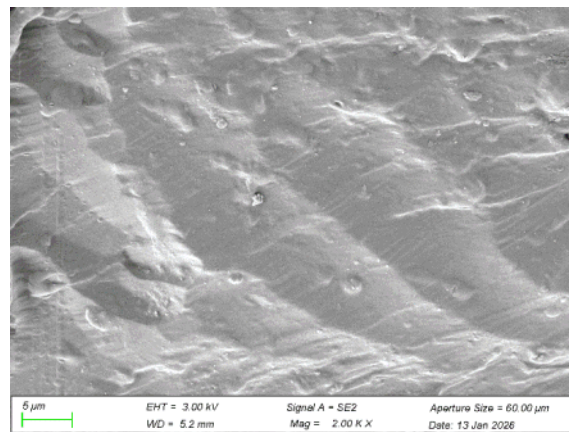
添加不同壳聚糖膜溶液的平板在培养后金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)和大肠杆菌(*E. coli*)生长情况如图 13 所示。对照组(Control)是未添加壳聚糖



(a) CS 膜



(b) GA-CS 膜



(c) aGA-CS 膜

图 11 壳聚糖膜的断面SEM图

Fig.11 SEM micrographs of cross-sections of chitosan membrane

膜溶液的琼脂平板,在实验条件下两种微生物生长良好。添加 1% 的 CS 膜液后,其对 *S. aureus* 的抑制率为 46.0%,*E. coli* 的抑制率为 23.3%,壳聚糖作为一种具有抑菌作用的活性多糖,可有效抑制测试菌

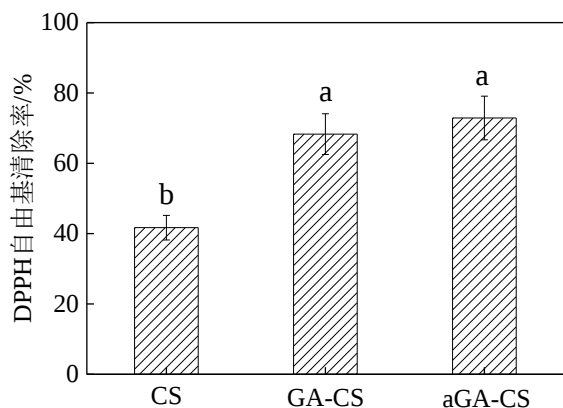


图 12 壳聚糖膜的 DPPH 自由基清除率

Fig.12 DPPH free radical scavenging rate of chitosan membrane

株的生长^[40]。GA-CS 膜中含有抗菌活性物质没食子酸,添加 1% 的对照壳聚糖膜液后,其对 *S. aureus* 的抑制率为 51.1%,*E. coli* 的抑制率为 34.6%。aGA-CS 膜中添加的改性没食子酸是在保留固有活性基团基础上引入了甲酰基,增强了对测试菌株的生长抑制作用,添加 1% 的 aGA-CS 膜液后,对 *S. aureus* 的抑制率为 59.5%,*E. coli* 的抑制率为 37.9%。

2.9 壳聚糖膜材料的细胞相容性

生物相容性是评判生物安全性的重要指标之一,通过 CCK8 法测定不同壳聚糖膜材料对的 L929 细胞的相容性实验结果如图 14 所示。在 10 $\mu\text{g/mL}$ 的低测试样品浓度下,CS 膜的细胞相对存活率为 102.7%,GA-CS 膜的细胞相对存活率为 105.3%,aGA-CS 膜的细胞相对存活率为 101.9%。测试结果表明,三种膜材料在此测试浓度下,均表现出较好的生物相容性。随着细胞培养液中样品浓度的增加,细胞活性出现降低的趋势。在测试样品浓度增加至 500 $\mu\text{g/mL}$ 时,CS 膜的细胞相对存活率为 90.7%,GA-CS 膜的细胞相对存活率为 92.2%,aGA-CS 膜的细胞相对存活率为 92.4%。壳聚糖材料被报道具有良好的生物相容性^[27],通过不同测试浓度下的细胞相对存活率对比可发现,虽然在测试的最大浓度下,呈现出轻微的细胞抑制效应,但整体的存活率仍高于 90%。由此可以说明,交联改性后的壳聚糖膜材料具有良好的生物相容性。

2.10 交联作用机理分析

壳聚糖膜的性能与其分子间相互作用网络的强度密切相关。CS 膜仅依赖分子链间的弱相互作用,致使其力学强度等相对有限。如图 15 所示,在引入没食子酸后,其分子中的多个酚羟基可与壳聚

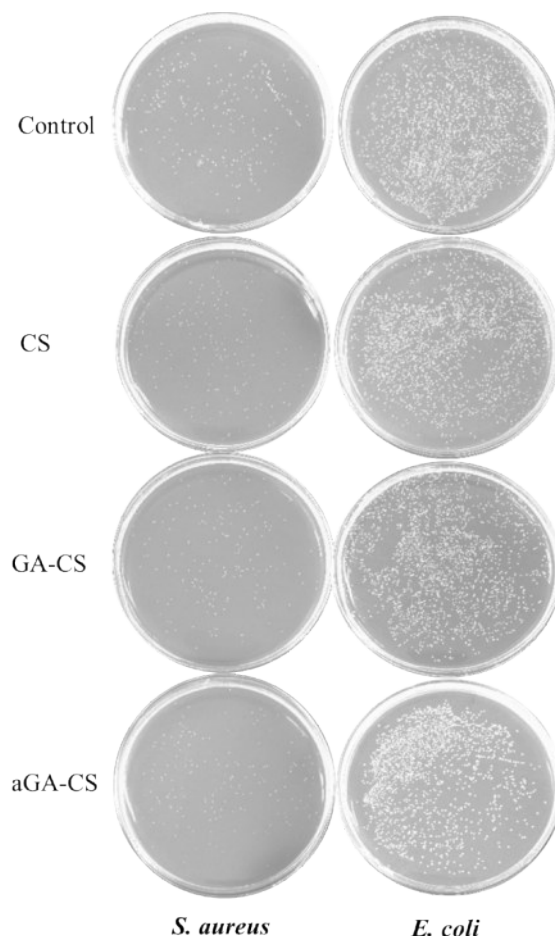


图 13 壳聚糖膜的抑菌测试图

Fig.13 Antibacterial test diagram of chitosan membrane

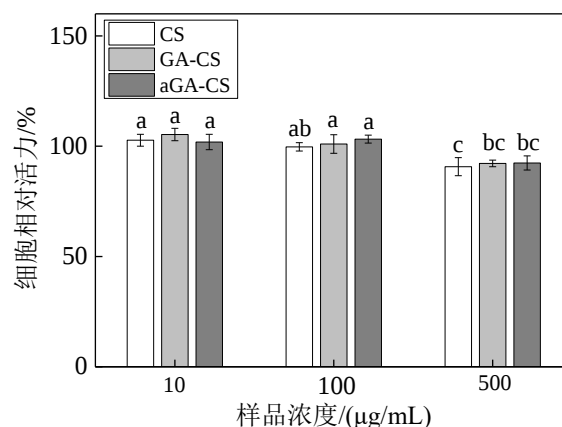


图 14 壳聚糖膜的细胞相对活力图

Fig.14 Relative cell viability of chitosan membrane

糖链上的氨基、羟基等基团形成多点氢键网络,从而在一定程度上增强了 GA-CS 膜的力学性能,并赋予其抗氧化活性。为进一步提升壳聚糖膜材料的综合性能,在完整保留没食子酸活性酚羟基的基础上,对其进行了化学修饰,定向引入了活性甲酰基。

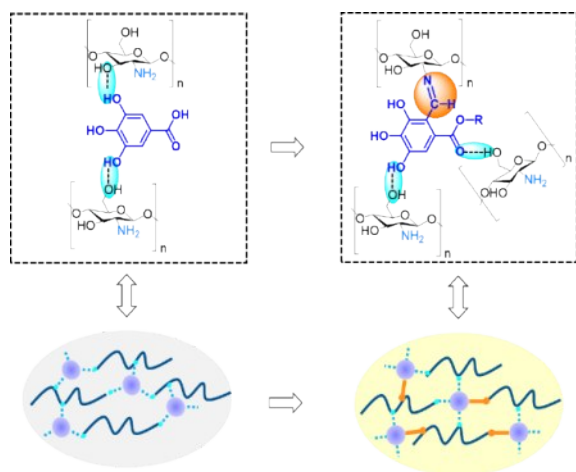


图 15 改性没食子酸交联壳聚糖的机理图

Fig.15 Mechanism diagram of modified gallic acid cross-linked chitosan

在交联过程中,改性没食子酸通过双重机制与壳聚糖结合:一方面,保留的酚羟基仍可与壳聚糖分子形成氢键作用;另一方面,新引入的甲酰基与壳聚糖链上的氨基发生高效的希夫碱反应,生成稳定的共价键^[19]。这种氢键与共价键协同构建的三维交联网络,显著增强了分子链间的连接强度与稳定性,从而使得aGA-CS膜的性能得到大幅提升。

2.11 壳聚糖膜材料对蓝莓的保鲜效果

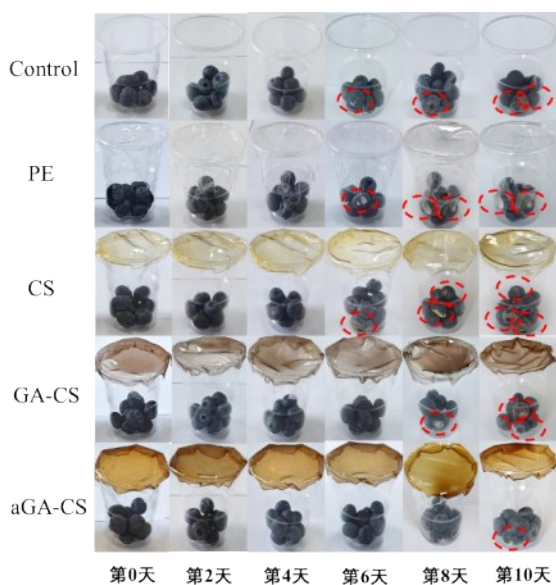


图 16 蓝莓的储存表现图

Fig.16 Storage appearance of blueberries

2.11.1 蓝莓的腐烂率 在果蔬储存过程中,常会因微生物感染、失水等原因导致腐烂的发生,不同实验组蓝莓储存的表观情况如图16所示,各实验组的蓝莓腐烂率如图17所示。在保存条件下,各实验

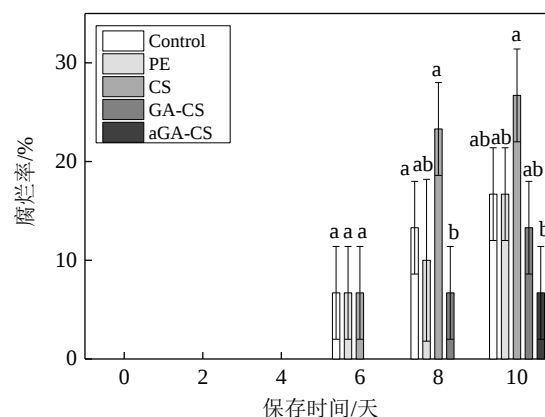


图 17 贮藏时间对各组蓝莓腐烂率的影响

Fig.17 Effect of storage duration on the decay rate of blueberry in each group

组在前4天均为出现腐烂的情况。随着储存过程中的水分流失及微生物感染等的影响,在保存至第6天时,Control、PE和CS组的蓝莓出现了部分腐烂。GA-CS组在储存至第8天时,出现蓝莓腐烂的情况。GA-CS材料具有一定的抗氧化和抑菌效果,可在一定程度上延长蓝莓的保鲜期。相比而言,aGA-CS组的表现最佳,在保存至第10天时,蓝莓出现了6.7%的腐烂率。没食子酸在改性修饰过程中,保留了固有的活性基团,使得aGA-CS仍具有较强保鲜作用。此外,aGA-CS材料具有更加紧实的微观结构,可减少蓝莓在储存过程中的水分流失,从而增强了保鲜效果。

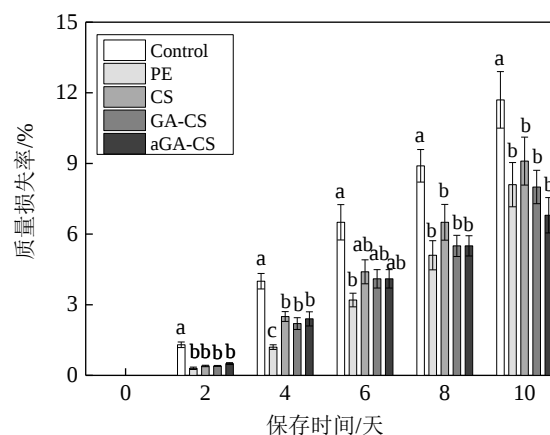


图 18 贮藏时间对各组蓝莓质量损失率的影响

Fig.18 Effect of storage duration on the weight loss rate of blueberry in each group

2.11.2 蓝莓的质量损失率 质量损失率的高低是评价果蔬在储存过程中品质变化的重要指标,不同实验组蓝莓的质量损失率如图18所示。随着储存时间的延长,各组蓝莓的质量损失率逐渐升高,

其中Control组的蓝莓因暴露在环境中,质量损失最快。在储存10天时,Control、PE、CS、GA-CS、aGA-CS组的质量损失率分别为11.7%、8.1%、9.1%、8.0%和6.8%。相比而言,覆膜能有效地减少蓝莓的质量损失。进一步对比不同的壳聚糖膜材料组可以发现,aGA-CS组蓝莓的质量损失最小,GA-CS组次之,CS组的较大。随着交联作用的增强,膜材料变得更加紧实,从而有效的减少蓝莓在储存过程中的质量损失。

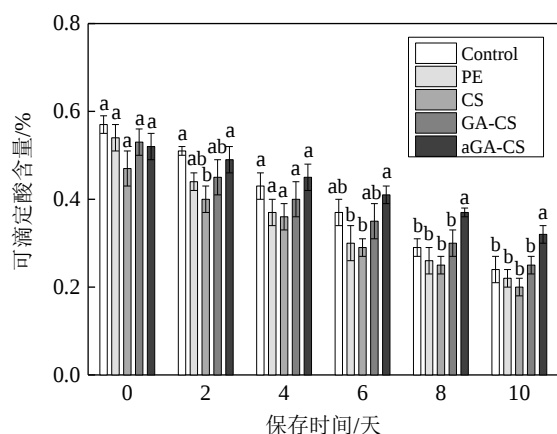


图 19 贮藏时间对各组蓝莓可滴定酸含量的影响

Fig.19 Effect of storage duration on the titratable acidity content of blueberry in each group

2.11.3 蓝莓的可滴定酸含量 可滴定酸含量是评价蓝莓在储存过程中的代谢活性变化的重要指标,不同实验组蓝莓的可滴定酸含量如图19所示。在贮藏过程中蓝莓的呼吸作用以及其他的生理过程都会消耗柠檬酸、苹果酸等有机酸类成分,从而导致蓝莓中的可滴定酸含量逐渐降低^[41]。基于上述原因,各组蓝莓随着储存时间的延长,果实中的可滴定酸含量逐渐降低。对比不同实验组可以发现,aGA-CS组蓝莓可滴定的酸类成分损失较少,在储存10天时,可滴定酸含量为0.32%,从而表现出一定的保鲜效果。

2.11.4 蓝莓的总酚含量 蓝莓的果实中含有花色苷、绿原酸、咖啡酸等酚类物质,是其重要的活性指标类成分^[42]。不同实验组蓝莓的多酚含量如图20所示,随着储存时间的延长,蓝莓的多酚含量逐渐降低。在储存至第10天时,Control、PE、CS、GA-CS、aGA-CS组的多酚含量分别为1.5 mg/g、1.0 mg/g、1.1 mg/g、1.3 mg/g、1.8 mg/g。在储存过程中,蓝莓的酚类物质会在褐变反应等过程中被消耗而逐渐降低^[28]。相比而言,aGA-CS能有效的减少酚类物质的

损失,这得益于膜材料所具有的抗氧化活性,从而抑制了蓝莓的褐变过程,减缓了酚类物质的消耗。

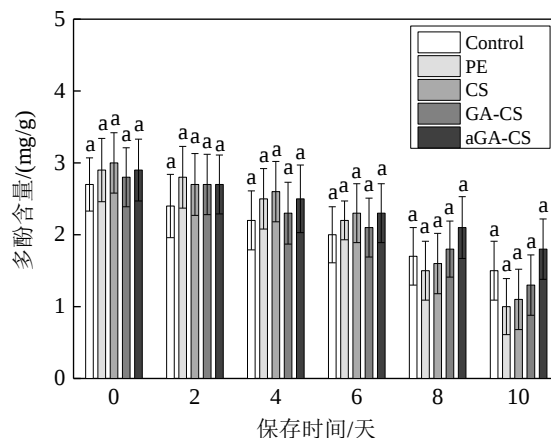


图 20 贮藏时间对各组蓝莓总酚含量的影响

Fig.20 Effect of storage duration on the polyphenol content of blueberry in each group

3 结论

本研究通过制备甲酰化改性没食子酸,并以其作为交联剂,与壳聚糖分子进行交联,制备了交联壳聚糖膜材料,得到以下结论:

(1)通过条件优化确定了改性没食子酸的最佳合成工艺,在优化条件下,产率达55.3%。核磁共振检测表明,其在保留固有酚羟基的同时成功引入甲酰基。

(2)交联膜的拉伸强度显著提高,分别提升了91.3%和38.7%。红外光谱中氨基特征峰的红移与强度减弱,表明甲酰基与壳聚糖分子链上氨基之间形成了稳定的共价键,通过化学交联增强材料力学性能。

(3)改性没食子酸交联壳聚糖膜具有良好的紫外屏蔽性能、抗氧化活性、抑菌活性及细胞相容性,并对蓝莓表现出较好的保鲜效果,实现了壳聚糖材料功能与活性的协同提升及包装应用。

参考文献

- [1] Zhou J L, Zheng X F, Zhang P P, et al. Lysine-derived carbon dots/chitosan synergistic antibacterial composite films for enhanced grape preservation[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 525: 170652.
- [2] Rolińska K, Jakubowska E, Łęczycka-Wilk K, et al. Chitosan-based films embedded with deep eutectic solvent and fruit peel extract for food packaging applications[J]. Industrial Crops and Products, 2025, 236: 121895.
- [3] 陈子汉, 刘晓阳, 杨天祥, 等. 生物基防腐涂层的研究进展[J].

- 化工学报, 2026, **77**(1): 96–113.
- Chen Z H, Liu X Y, Yang T X, et al. Research progress on bio-based anti-corrosion coating[J]. CIESC Journal, 2026, **77**(1): 96–113.
- [4] Ouyang Q Q, Qu H J, Quan W Y, et al. An adhesive chitosan microneedle patch incorporating a Sargassum-derived polysaccharide for skin repair[J]. Carbohydrate Polymers, 2026, **381**: 125135.
- [5] Zeng J, Ren X N, Li X P, et al. Development of pH-responsive active intelligent chitosan film incorporated with pomegranate cellulose nanocrystals and curcumin nanoparticles[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, **309**: 142051.
- [6] 贾娟, 杨扬, 朱恂, 等. 用于伤口敷料的水凝胶电刺激释药性能[J]. 化工学报, 2024, **75**(7): 2700–2708.
- Jia J, Yang Y, Zhu X, et al. Hydrogel-based drug releasing system with external electricity stimulation for wound dressing[J]. CIESC Journal, 2024, **75**(7): 2700–2708.
- [7] Wang R Y, Wang W Q, Sun M, et al. Long-lifespan zinc-ion capacitors enabled by anodes integrated with interconnected mesoporous chitosan membranes through electrophoresis-driven phase separation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, **63**(10): e202317154.
- [8] 邓璐, 巨晓洁, 张文杰, 等. 微流控法可控制备放射性壳聚糖栓塞微球[J]. 化工学报, 2023, **74**(4): 1781–1794.
- Deng L, Ju X J, Zhang W J, et al. Controllable preparation of radioactive chitosan embolic microspheres by microfluidic method[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(4): 1781–1794.
- [9] Yu M T, Sun Y J, Ji N, et al. Superhydrophobic chitosan films *via* SiO₂/PDMS coating for reducing liquid food residue[J]. Industrial Crops and Products, 2025, **236**: 122003.
- [10] Nguyen M T P, Escribà-Gelonch M, Hessel V, et al. A review of the current and future prospects for producing bioplastic films made from starch and chitosan[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, **12**(5): 1750–1768.
- [11] Gangadharan G, Gupta S, Kudipady M L, et al. Gallic acid based polymers for food preservation: a review[J]. ACS Omega, 2024, **9** (36): 37530–37547.
- [12] Khalil A, Moya Lopez C, Pérez-Martínez F C, et al. Polymers with one free Gallic acid per monomer unit. Controlled synthesis and intrinsic antioxidant/antibacterial properties[J]. European Polymer Journal, 2024, **211**: 113022.
- [13] Bhowmik S, Agyei D, Ali A. Enhancement of mechanical, barrier, and functional properties of chitosan film reinforced with glycerol, COS, and Gallic acid for active food packaging[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2024, **41**: e01092.
- [14] Qiu C, Chen B C, Yin W Q, et al. Effect of cinnamaldehyde – tannic acid–zinc acetate nanoparticles and aldehyde crosslinking on properties of chitosan films and their application for beef preservation[J]. Food Hydrocolloids, 2025, **161**: 110881.
- [15] Ma J Z, Huang X D, Jin L Q, et al. Effect of dialdehyde nanocellulose–tannin fillers on antioxidant, antibacterial, mechanical and barrier properties of chitosan films for cherry tomato preservation[J]. Food Chemistry, 2025, **463**: 141274.
- [16] Zhao Z, Hurren C, Zhou L M, et al. Effects of Gallic acid grafted chitosan on improving light fastness of cotton fabric dyed with gardenia yellow[J]. The Journal of the Textile Institute, 2021, **112** (12): 1954–1964.
- [17] Fang Z H, Guan X F, He J J. Effectively altering the triboelectric charging behavior of chitosan films *via* tannic acid surface modification[J]. Nano Energy, 2025, **133**: 110498.
- [18] Janik W, Kluska D, Staniek N, et al. Advantageous effect of calcium carbonate and chestnut extract on the performance of chitosan-based food packaging materials[J]. Industrial Crops and Products, 2024, **219**: 119088.
- [19] Guo L X, Qiang T T, Ma Y M, et al. Biodegradable anti-ultraviolet film from modified Gallic acid cross-linked gelatin[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, **9**(25): 8393–8401.
- [20] 王志强, 王博. 双功能希夫碱钴络合物的制备及催化性能研究[J]. 当代化工, 2020, **49**(3): 609–611, 659.
- Wang Z Q, Wang B. Preparation and catalytic properties of bifunctional schiff base co iii (acetate) complexes[J]. Contemporary Chemical Industry, 2020, **49**(3): 609–611, 659.
- [21] Bonnenfant C, Gontard N, Aouf C. Biobased and biodegradable polymers in a circular economy context: Understanding quercetin and Gallic acid impacts on PHBV thermal properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, **201**: 109975.
- [22] 王英洋, 洪大卫, 董硕, 等. pH响应壳聚糖薄膜的制备及抗菌性能[J]. 精细化工, 2025, **42**(5): 1037–1044.
- Wang Y F, Hong D W, Dong S, et al. Preparation and antibacterial properties of pH-responsive chitosan films[J]. Fine Chemicals, 2025, **42**(5): 1037–1044.
- [23] 王琦铭, 陈凯凯, 岳征杰, 等. 无溶剂法制备PVDF/GE中空纤维膜与性能分析[J]. 化工进展, 2024, **43**(11): 6524–6532.
- Wang Q M, Chen K K, Yue Z J, et al. Preparation of PVDF/GE hollow fiber membranes with solvent-free method and performance analysis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, **43**(11): 6524–6532.
- [24] 黄燃, 鲍士宝. 花色苷-壳聚糖微粒对明胶膜结构和性能的影响[J]. 食品科技, 2024, **49**(9): 242–249.
- Huang R, Bao S B. Effect of chitosan particles loaded with anthocyanin on the structure and properties of gelatin films[J]. Food Science and Technology, 2024, **49**(9): 242–249.
- [25] Guo L X, Qiang T T, Ma Y M, et al. Purification and characterization of hydrolysable tannins extracted from Coriaria nepalensis bark using macroporous resin and their application in Gallic acid production[J]. Industrial Crops and Products, 2021, **162**: 113302.
- [26] 邓明慧, 邓宇超, 汪伟. 左氧氟沙星/壳聚糖冷冻凝胶的止血-抗菌双功能协同研究[J]. 现代化工, 2026, **46**(1): 95–100.
- Deng M H, Deng Y C, Wang W. Dual-functional synergy of hemostasis and antibacterial activity in levofloxacin/chitosan cryogel[J]. Modern Chemical Industry, 2026, **46**(1): 95–100.
- [27] 杨水艳, 盛扬, 孙一新, 等. 基于丙烯酸-N-琥珀酰亚胺酯共聚物交联剂的壳聚糖水凝胶的生物相容性研究[J]. 材料导报, 2024, **38**(12): 238–247.
- Yang S Y, Sheng Y, Sun Y X, et al. Biocompatibility of chitosan hydrogels based on acrylic-N-succinimidyl ester copolymer crosslinker[J]. Materials Reports, 2024, **38**(12): 238–247.
- [28] 邹小波, 杨志坤, 石吉勇, 等. 阿拉伯胶/白色玫瑰茄提取物复合涂膜对低温贮藏蓝莓保鲜效果的影响[J]. 食品科学, 2019, **40**(7): 204–211.
- Zou X B, Yang Z K, Shi J Y, et al. Preservation effect of gum Arabic edible coating incorporated with white Roselle extract

- (hibiscus sabdariffa L.) on cold-stored blueberries[J]. Food Science, 2019, **40**(7): 204–211.
- [29] 谷芳, 马嘉欣, 吕美琪, 等. 改性羧甲基纤维素复合膜的制备及其对蓝莓保鲜性能的研究[J]. 中国粮油学报, 2024, **39**(11): 181–188.
- Gu F, Ma J X, Lü M Q, et al. Preparation of modified carboxymethyl cellulose composite membrane and its preservation properties for blueberry[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2024, **39**(11): 181–188.
- [30] 韩思宇. 以邻苯二酚为原料合成邻位香兰素[D]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2020.
- Han S Y. The synthesis of ortho-vanillin by ortho-formylation of guaiacol[D]. Shenyang: Shenyang University of Chemical Technology, 2020.
- [31] Zarandona I, Puertas A I, Dueñas M T, et al. Assessment of active chitosan films incorporated with Gallic acid[J]. Food Hydrocolloids, 2020, **101**: 105486.
- [32] Zheng G L, Cui Y F, Jiang Z, et al. Fiber-based photothermal, UV-resistant, and self-cleaning coatings fabricated by silicon grafted copolymers of chitosan derivatives and Gallic acid[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, **222**: 1560–1577.
- [33] Jakubska J, Wawoczny A, Kluska D, et al. Dual functionality of deep eutectic solvents in chitosan-based biodegradable films for food packaging applications[J]. Industrial Crops and Products, 2025, **232**: 121268.
- [34] Huang L H, Cui X Y, Fan K H, et al. Enhanced UV resistance and antioxidant efficacy of chitosan films through synergistic Schiff base crosslinking of dialdehyde cellulose and Gallic acid[J]. Reactive and Functional Polymers, 2025, **217**: 106505.
- [35] 刘荣钦. 高强度壳聚糖茶多酚-肉桂醛复合膜的制备及其在冷鲜猪肉保鲜中的应用[D]. 郑州: 郑州轻工业大学, 2024.
- Liu R Q. Preparation of high strength chitosan tea polyphenol-cinnamaldehyde composite films and their application in chilled pork[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University of Light Industry, 2024.
- [36] Moshayedi S, Sarpoolaky H, Khavandi A. Fabrication, swelling behavior, and water absorption kinetics of genipin-crosslinked gelatin - chitosan hydrogels[J]. Polymer Engineering & Science, 2021, **61**(12): 3094–3103.
- [37] 杨思蕊, 田博, 郭睿, 等. 聚乙烯/壳聚糖/没食子酸活性膜的制备及性能研究[J]. 中国塑料, 2026, **40**(4): 20–25.
- Yang S R, Tian B, Guo R, et al. Preparation and performance evaluation of polyethylene/chitosan/Gallic acid active packaging films[J]. China Plastics, 2026, **40**(4): 20–25.
- [38] Bahndral A, Shams R, Dash K K, et al. Microwave assisted extraction of chitosan from Agaricus bisporus: techno-functional and microstructural properties[J]. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2025, **9**: 100730.
- [39] Zhang X, Liu J, Qian C L, et al. Effect of grafting method on the physical property and antioxidant potential of chitosan film functionalized with Gallic acid[J]. Food Hydrocolloids, 2019, **89**: 1–10.
- [40] Demircan B, Velioglu Y S. The effect of phenolics from bergamot juice powder extracted with different solvents on the physicochemical and antibacterial properties of chitosan films[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2024, **42**: 101265.
- [41] 李雪, 严雨欣, 李徐辉, 等. 玉米淀粉/壳聚糖/纳米TiO₂复合膜在蓝莓保鲜中的应用研究[J]. 中国食品添加剂, 2025, **36**(3): 165–172.
- Li X, Yan Y X, Li X H, et al. Application analysis of corn starch/chitosan/nano-TiO₂ composite film in blueberry preservation[J]. China Food Additives, 2025, **36**(3): 165–172.
- [42] 严红光, 阳志锐, 林莉, 等. 蓝莓果实多酚和抗氧化研究[J]. 食品科技, 2020, **45**(2): 272–277.
- Yan H G, Yang Z R, Lin L, et al. Phenolic compounds and antioxidant activity of blueberry fruit[J]. Food Science and Technology, 2020, **45**(2): 272–277.