

马尾藻多糖 / 海藻酸钠水凝胶球的制备及保湿性和抑菌性研究

陈尚戊¹, 吴凯璋¹, 张泽诚¹, 翟晓宁¹, 高洁¹, 郑杨^{2*}

(1. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁, 530004;

2. 中国农业科学院农产品加工研究所, 北京, 100193)

摘 要: 为了有效发挥马尾藻多糖 (sargassum polysaccharide, SP) 的保湿抑菌性能, 拓宽马尾藻多糖的开发应用。本研究以吸附乳酸链球菌素能力为指标, 通过单因素及响应面实验进行优化, 制备了一种高保湿性、强抑菌性的马尾藻多糖 / 海藻酸钠 (sodium alginate, SA) 复合水凝胶球, 并对其进行了扫描电镜、红外光谱和差式扫描量热等结构分析, 同时对凝胶球的保湿和抑菌性能进行了评定。实验结果发现: 交联剂浓度 3.5%、制备温度 33 °C, 配比 SP: SA=1:1 时为 SP/SA 水凝胶球制备的最佳条件, 此时凝胶球的内部结构疏松、SP 成功包埋在凝胶球中、48 h 保湿率为 $78.48 \pm 1.04\%$, 24 h 产生抑菌圈大小为 11 ± 0.5 mm。因此本研究制备的具有较高保湿性和较强抑菌性的 SP/SA 水凝胶球, 可作为一种绿色的保湿抑菌材料, 能为化妆品保湿和食品保鲜等领域提供参考。

关键词: 马尾藻多糖; 水凝胶球; 响应面法; 保湿性; 抑菌性

作者简介: 陈尚戊, 硕士研究生, 研究方向: 食品功能材料。E-mail: 3052142748@qq.com。

***通信作者简介:** 郑杨, 博士, 中国农业科学院农产品加工研究所副研究员, 研究方向: 食品功能材料、植物活性成分高效提取体系建立。E-mail: an2zhengyang@126.com。



郑杨

水凝胶是一种具有独特三维空间结构的高分子聚合材料, 因其具有良好的保水性, 可降解性和强吸附性而被广泛的运用于食品和生物医药等领域^[1]。随着对水凝胶的研究不断深入, 如何有效制备具有结构稳定、强保湿性能的水凝胶显现得十分关键。Mi 等^[2]将三聚磷酸酯和京尼平分别作为交联剂, 制备了壳聚糖凝胶微球网络, 结果发现在酸性条件下水凝胶结构易发生破坏。并且随着食品工业的不断发展, 抗菌水凝胶的研制也显得极为重要^[3], Hiba 等^[4]开发了一种运用于水果包装的纤维素抗菌水凝胶薄膜, 结果发现该水凝胶薄膜能够有效抑制大肠杆菌的生长, 展现了抗菌水凝胶的巨大应用潜力。

天然多糖中含有多种活性官能团, 能使得水凝胶的结构和性能具有多样性, 因此将天然多糖运用于水凝胶的制备成为了一种趋势^[5-6]。如 Lin 等^[7]将羧甲基壳聚糖与氧化羟乙基纤维素进行席夫碱反应, 制备了一种具有适宜水蒸发率的新型复合水凝胶。天然多糖中马尾藻多糖 (sargassum polysaccharide, SP) 是一种从马尾藻中提取的易溶于水且黏度较高的多糖复合物^[8], 其具有良好的成膜性, 较高的抑菌性和无毒无刺激性等特点而被广泛的运用于食品工业和化妆品等领域^[9]。王奋等^[10]使用低值马尾藻活性多糖对食品中常见致病菌大肠杆菌进行抑菌实验, 结果发现马尾藻多糖对大肠杆菌具有较强的抑菌效果, 开拓了马尾藻多糖作为防腐剂在食品行业中的新应用。但截至

目前, 对将马尾藻多糖运用于水凝胶制备的研究还相对缺乏, 因此具备良好抑菌保湿等性能的马尾藻多糖在水凝胶的制备中仍有较大潜力^[11-12]。

综上所述, 本研究以 SP 为研究对象, 将吸附乳酸链球菌素能力作为评定指标, 通过单因素及响应面实验进行优化, 旨在制备一种有较强保湿性和抑菌性的新型复合水凝胶球。本研究对制备的凝胶球进行了电镜扫描和红外光谱等结构分析, 发现其内部结构疏松、SP 充分的包埋于凝胶球中, 与此同时在凝胶球的保湿和抑菌性评定中, 凝胶球也展现了良好的抑菌性和保湿性, 因此其可作为一种绿色的保湿抑菌材料, 能为化妆品保湿和食品保鲜等领域提供参考。

1. 材料与方法

1.1 材料与仪器

马尾藻多糖, 实验室从马尾藻中提取; 乳酸链球菌素化学纯, 浙江新银象生物工程有限公司; 海藻酸钠分析纯, 天津登峰化学试剂厂; 无水氯化钙分析纯, 天津光复精细化工研究所; 95%乙醇分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 溴化钾分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司。

SPELTRUM BX 傅里叶红外变化光谱仪 美国 PE 公司; TA-XT plus 物性测定仪 英国 Stable Micro 公司; YXQ-50A

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目 2021B0707060001

立式压力蒸汽灭菌器 上海博迅医疗生物仪器有限公司；DSC200PC 差示扫描量热仪 德国耐驰仪器公司；HT7700 扫描电镜 日本株式会社日立高新技术公司。

1.2 实验方法

1.2.1 马尾藻多糖/海藻酸钠凝胶球的制备

将总质量为 0.5 g 的马尾藻多糖 (sargassum polysaccharide, SP) 和海藻酸钠 (sodium alginate, SA) 溶解在 20 mL 纯水中, 使用恒温磁力搅拌器在一定温度下搅拌使两者形成均匀混合溶液, 使用口径为 2 mm 注射器将溶液滴入到一定浓度的 CaCl_2 溶液中, 浸泡 24 h 后冻干制得 SP/SA 凝胶球。将总质量为 0.5 g 的 SA 按上述条件制备凝胶球, 获得的凝胶球为 SA 凝胶球, 作为测定时的对照。

1.2.2 SP/SA 凝胶球吸附乳酸链球菌素单因素实验

在溶剂 pH=4, SP: SA=1:1, 交联剂浓度为 3%, 制备温度分别为 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C 的条件下制备 SP/SA 凝胶球; 在制备温度 40 °C, SP: SA=1:1, 交联剂浓度为 3%, 溶剂 pH 分别为 3, 4, 5, 6 的条件下制备 SP/SA 凝胶球; 在制备温度 40 °C, 溶剂 pH=4, 交联剂浓度为 3%, 分别控制 SP 与 SA 配比为 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 的条件下制备 SP/SA 凝胶球; 在温度 40 °C, 溶剂 pH=4, SP: SA=1:1, 选用浓度分别为 2%, 3%, 4%, 5% 的 CaCl_2 作为交联剂的条件下制备 SP/SA 凝胶球; 探究制备温度、溶剂 pH 值、SP 与 SA 配比和氯化钙浓度四个因素对所制备 SP/SA 凝胶球吸附乳酸链球菌素 (Nisin) 能力的影响, 确定响应面优化单因素及优化范围。

1.2.3 SP/SA 吸附乳酸链球菌素响应面优化实验

在单因素实验的基础上, 选择交联剂浓度 (A)、制备温度 (B) 和配比 (C) 作为自变量, SP/SA 凝胶球对 Nisin 的吸附率 (Y) 为响应值, 使用 Design-Expert. V13 软件的 Box-Behnken 试验原理设计实验, 对 SP/SA 凝胶球的制备工艺条件进行优化。实验设计因素水平及编码见表 1。

表 1 Box-Behnken 试验设计的因素及水平

因素	编码	编码水平		
		-1	0	1
交联剂浓度 (%)	A	2	3	4
制备温度 (°C)	B	20	30	40
配比	C	0.27:0.23	1:1	0.23:0.27

1.2.4 SP/SA 凝胶球扫描电镜分析

取微量干燥后的凝胶球经液氮脆断处理获得截面后将

截面朝上粘贴至导电胶固定在铜体上, 进行喷金处理后, 使用 HT7700 扫描电镜观察 SP 样品微观形貌。

1.2.5 SP/SA 凝胶球红外光谱分析

取烘干后的凝胶球按一定配比与干燥溴化钾研磨混匀 (1:100 W/W), 经压缩机压片处理后, 通过 SPELTRUM BX 傅里叶红外光谱仪在扫描波长范围 4000–400 cm^{-1} , 在分辨率为 4 cm^{-1} 的条件下测定样品红外吸收光谱^[13]。

1.2.6 SP/SA 凝胶球差示扫描量热分析

称取 2–4 mg 干燥的 SP/SA 凝胶球于样品坩埚中, 载气为 N_2 , 升温速率为 25 °C/min, 测度范围 25–300 °C, 研究样品的热量变化与温度之间的关系以表征其结晶结构和相转变温度。

1.2.7 SP/SA 凝胶球质构分析

取一定量凝胶球放置于 50 mL 离心管中在纯水 25 °C 环境下溶胀 24 h, 所有凝胶样品的 TPA 分析均采用 0.05 N 的触发力, 经历两次压缩, 形变百分量为 75%, 压缩速度为 20 mm/min, 所采用的压缩探头为圆柱形不锈钢探头^[14]。每个样品测试重复六次, 导出参数进行分析。

1.2.8 SP/SA 凝胶球保湿性能研究

分别称取烘干后的 SP 和 SP/SA 凝胶球 100 mg 于培养皿内, 向培养皿中加入 2.5 g 纯水使样品均匀湿润后将样品移入盛有干燥硅胶的玻璃干燥皿中, 定时称量样品重量。根据下式计算样品在不同时间下的保湿率 (K_t)^[15]:

$$K_t = \frac{100 \times (m_t - m_0)}{m_w}$$

式中: m_t — t 时刻样品和水总重量, g; m_0 —样品初始质量, g; m_w —初始加入水质量, g。

1.2.9 SP/SA 凝胶球的抑菌性能研究

参照陈菲等^[16]方法并稍作修改, 将 *S. aureus* 用 LB 培养基连续活化 3 次 (每次活化时间为 12 h), 使用前使用无菌生理盐水将菌液浓度稀释至原浓度的 10^{-1} 后分别移取 100 μL 菌液于冷却的 LB 固体培养基上, 使用接种棒均匀涂布后通过无菌操作将三只牛津杯呈等边三角形垂直放置在培养基上, 向牛津杯内分别加入 5 mg SP/SA 凝胶球, 5 mg 饱和吸附 Nisin 的 SP/SA 凝胶球 (SP/SA-X), 后分别向上述两只牛津杯加入 200 μL 无菌水, 最后一只牛津杯加入同体积浓度为 25 mg/mL 的 Nisin 溶液, SP/SA 凝胶球和 Nisin 溶液组作为对照 (凝胶球和 Nisin 均在紫外光下照射灭菌 15 min)。将样品放置 37 °C 培养箱静置培养, 每 24 h 观察抑菌圈状况来评价样品的抑菌性能。

1.3 数据处理

所有实验至少设置三组平行实验 ($n=3$)，利用 Origin 2021 和 GraphPad Prism 9 对数据进行处理和作图，实验结果以平均值 \pm 标准差 (Mean \pm SD) 表示。

2. 结果与分析

2.1 单因素测定实验结果

2.1.1 制备温度对吸附效果的影响

由图1可知，吸附率在30℃达最高，20℃和50℃所制备的 SP/SA 凝胶球的吸附效果接近。其原因可能是制备温度较低时，凝胶球的结构不稳定，温度过高又会破坏凝胶球的内部结构^[17]，造成吸附效果较差，同时考虑到显著性分析结果，选用制备温度为20℃、30℃和40℃作为响应面优化分析实验条件。

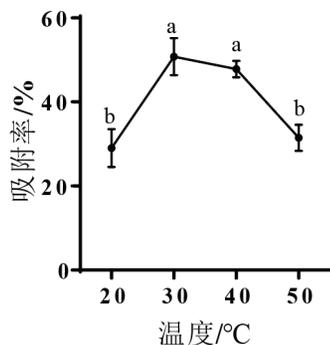


图1 制备温度对吸附效果影响

2.1.2 溶剂 pH 对吸附效果的影响

在制备温度40℃，SP: SA=1:1，交联剂浓度为3%条件下，选定溶剂 pH 分别为3, 4, 5, 6 考察溶剂 pH 对 SP/SA 凝胶球吸附 Nisin 效果影响。由图2可知，随着 pH 升高，吸附率先升高，在 pH=4 达到最佳吸附效果即吸附率36.58%。与此同时，pH=3 和 pH=5 时的吸附率与 pH=4 时的吸附率无显著性变化，溶剂 pH 对吸附效果影响较小，因此不将溶剂 pH 作为响应面优化因素。

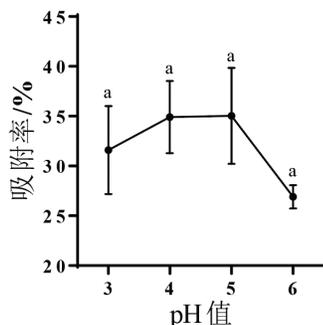


图2 溶剂 pH 对吸附效果影响

2.1.3 SP 与 SA 对比对吸附效果的影响

实验发现4:1和3:2因 SA 含量过少无法成球，因此只对照配比1:1, 2:3, 1:4 所制备的 SP/SA 凝胶球进行检测。由图3知随 SP 含量减少 SP/SA 凝胶球吸附效果下降明显，其原因可能是 SP 含量越高，能与 Ga^{2+} 结合的基团更多，使得凝胶球的内部网络结构更加致密，而呈现出更好的吸附性^[18]。最终选取配比0.27:0.23、1:1 和 0.23:0.27 作为响应面优化分析实验条件。

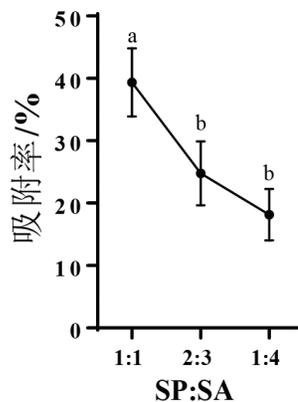


图3 SP 与 SA 对比对吸附效果影响

2.1.4 交联剂浓度对吸附效果的影响

由图4知，在浓度为3%时吸附率最高为39.66%，其原因可能是当 Ga^{2+} 浓度较低时，凝胶球外层疏松多孔，随 Ga^{2+} 浓度不断增大，-COOH 与 Ga^{2+} 的交联度增大，导致凝胶球的结构变得致密，而吸附性降低^[19]，因此后续选用2%、3%和4%作为响应面优化分析实验条件。

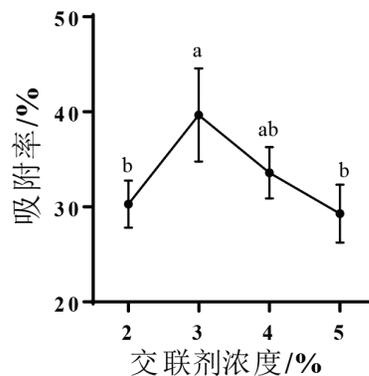


图4 交联剂浓度对吸附效果影响

2.2 SP/SA 凝胶球吸附乳酸链球菌素响应面结果分析

2.2.1 响应面设计与结果

根据单因素实验结果，选择交联剂浓度 (A)、制备温度 (B) 和配比 (C) 三因素作为自变量，以凝胶球对 Nisin 的吸附率 (Y) 为响应值采用 Design-Expert. V13 软件进行三因素三水平实验，优化 SP/SA 凝胶球的制备工艺条件，实验方案及结果见表2。

表2 SP/SA 凝胶球吸附效果的实验方案及结果

实验号	A 交联剂浓度 (%)	B 制备温度 (°C)	C 配比	吸附率 (%)
1	4	20	1:1	55.32
2	2	20	1:1	35.38
3	3	30	1:1	59.07
4	3	30	1:1	56.00
5	3	20	0.27:0.23	31.81
6	4	30	0.27:0.23	49.33
7	3	40	0.27:0.23	57.14
8	4	40	1:1	54.03
9	3	40	0.23:0.27	48.74
10	2	30	0.27:0.23	28.37
11	3	20	0.23:0.27	50.77
12	2	40	1:1	47.50
13	4	30	0.23:0.27	53.46
14	3	30	1:1	54.39
15	2	30	0.23:0.27	54.73

采用 Design-Expert.V13 软件对试验所得数据进行 ANOVA 方差分析, 结果如表3所示, 由实验数据可得实验模型的 P 值 < 0.05 , 表明模型显著; P 失拟项 $=0.1903 > 0.05$ 表明实验以外因素对实验影响小; 模型的 R^2 为 93.25%, 自变量与响应值之间的关系显著。交联剂浓度 (A)、温度 (B)、配比 (C), 交联剂与配比 (AC) 和温度与配比 (BC) 均为显著, 且由各因素一次项的 F 值可知: 交联剂浓度对所制备的 SP/SA 凝胶球吸附 *Nisin* 效果影响最大, 其次为配比和温度, 对各因素进行回归拟合, 得到二次多项式回归模型:

$$Y=56.49+5.77*A+4.27*B+5.13*C-3.35*AB-5.56*AC-6.84*BC-4.54*A^2-3.89*B^2-5.48*C^2$$

2.2.2 双因素交互作用分析

采用 Design-Expert.V13 软件对试验所得数据进行二次回归方程的响应面图, 各因素间两两交互作用如图5所示, 在两因素共同影响下, 吸附率均呈现出先升高后下降的趋势, 同时存在一个最高值, 为最高吸附率。由 Design-Expert.V13 软件分析和实验验证出工艺参数为交联剂浓度 3.5%、制备温度 33 °C, 配比 SP: SA=1:1 时, 吸附效果最佳。

表3 SP/SA 凝胶球吸附效果回归模型的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	1189.63	9	132.18	7.67	0.0186	*
A- 交联剂浓度	266.34	1	266.34	15.46	0.0110	*
B- 制备温度	145.61	1	145.61	8.45	0.0335	*
C- 配比	210.64	1	210.64	12.23	0.0173	*
AB	44.96	1	44.96	2.61	0.1671	
AC	123.54	1	123.54	7.17	0.0439	*
BC	187.14	1	187.14	10.86	0.0216	*
A ²	75.96	1	75.96	4.41	0.0898	
B ²	55.97	1	55.97	3.25	0.1314	
C ²	110.81	1	110.81	6.43	0.0521	
残差误差	86.14	5	17.23			
失拟项	74.83	3	24.94	4.41	0.1903	
纯误差	11.31	2	5.65			

注: *表示差异显著 ($P < 0.05$)

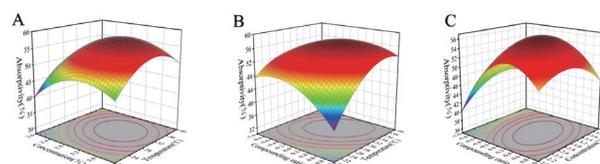


图5 交联剂浓度与温度 (A)、配比与温度 (B) 和配比与交联剂浓度 (C) 对凝胶球吸附率的影响

2.3 凝胶球的扫描电镜分析

扫描电镜图可以直观看出样品内部结构, 其是表征样品的形貌和微观结构的有效方式^[20]。由图6A可知, 在200倍放大下所观察的 SP/SA 凝胶球的内部为松散的网孔状结构, 相较于 SA 凝胶球的内部层状结构其更有利于与外部溶液进行物质交换促进吸附与脱附进行^[14]。同时, 如图6B所示, 在500倍放大倍数条件下观察凝胶球的内部微观形貌可以看出 SP/SA 凝胶球的内部存在沟壑且截面粗糙而 SA 凝胶球则更为平滑, 粗糙的内部截面更有利于截留分子使其更快吸附溶液中的小分子物质^[21]。由图6C可知, 在1000倍放大下可以观察到 SP/SA 凝胶球的内部沟壑中存在大量突起结合位点, 有利于结合进行, 同时通过对 SA 凝胶球的内部结构可以看出未引入 SP 的 SA 凝胶球内部更为光滑几乎无褶皱结合位点, 不利于吸附进行, 进一步验证了单因素结果 SP 含量越高吸附效果越好的结论^[22]。同时通

过进一步观察,可以看出 SA 凝胶球在两夹层结构之内仍然是紧密的层状结构,该结构有利于凝胶球硬度提升,这一结论在后续的质构分析中也得到验证。

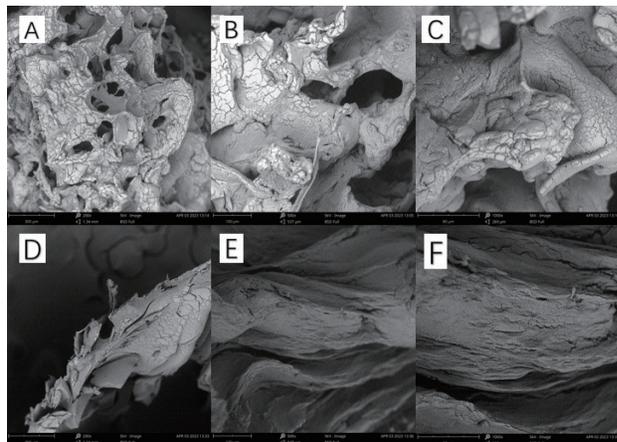


图6 凝胶球 SP/SA 与凝胶球 SA 内部结构扫描电镜图 SP/SA:(200×(A), 500×(B)和 1000×(C)) SA:(200×(D), 500×(E)和 1000×(F))

2.4 凝胶球的红外光谱分析

图7为 SP, SA 和 SP/SA 凝胶球的红外光谱图,其中在 3410.08 cm^{-1} 附近各样品均出现由 O-H 伸缩振动所致的宽阔吸收峰,表明样品内存在氢键,在 2924.73 cm^{-1} 处出现了甲基 C-H 伸缩振动的信号, 1631.67 cm^{-1} 处出现了 C=O 的伸缩振动,说明样品中含有一定量的糖醛酸^[23]。 1028.55 cm^{-1} 是吡喃环结构中所含有的宽吸收 C-O-C 伸缩振动峰, 824.38 cm^{-1} 是甘露糖所含有的特征吸收峰,说明 SA、SP 以及所制备的 SP/SA 凝胶球中含具有一定量的甘露糖成分^[24]。 1249.31 cm^{-1} 左右存在 SP 和凝胶球所特有的吸收峰,为 SO_3H 中的 S=O 伸缩震动峰,说明样品中含有硫酸基且 SP 成功负载到 SP/SA 凝胶球中,同时 1322.29 cm^{-1} 存在 SA 和 SP/SA 凝胶球所特有的吸收峰,为 O-H 面内变形震动产生,说明 SA 成功负载到 SP/SA 凝胶球中^[25]。

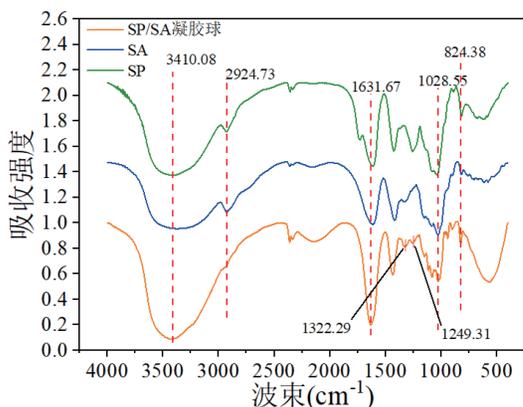


图7 SP、SA 和 SP/SA 凝胶球红外光谱图

2.5 凝胶球的差式扫描热分析

SP、SA 和 SP/SA 凝胶球的结构和官能团的差异可能

会影响其热行为和转变温度^[26]。由图8可知 SA、SP 和 SP/SA 凝胶球的熔融放热峰分别出现在 $83.03\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $110.43\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $136.04\text{ }^\circ\text{C}$, 标志着样品内部结晶结构被破坏,由此知使用 SP 和 SA 所制备的 SP/SA 凝胶球的内部结构稳定性具有很大提升^[27]。SA、SP 和 SP/SA 凝胶球的吸热峰分别出现在 $261.02\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $221.96\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $190.55\text{ }^\circ\text{C}$, 该峰出现标志着样品受热分解吸收热量,可以看出 SP/SA 凝胶球相较 SP 和 SA 更早到达受热分解温度。SA、SP 和 SP/SA 出现进一步结构破坏产生小型放热峰的温度分别为 $281.05\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $226.28\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $206.94\text{ }^\circ\text{C}$ 。综上,SP/SA 凝胶球保持结晶结构能力强于其制备原料,热耐受能力弱于其制备原料。

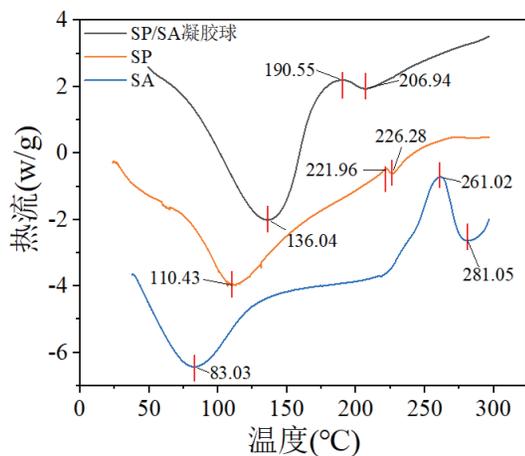


图8 SA、SP 和 SP/SA 凝胶球差示扫描量热分析

2.6 凝胶球的质构分析

由表4可知,无论是一次硬度测定还是二次硬度测定,SA 凝胶球总是强于 SP/SA 凝胶球,进一步验证了 SEM 分析中所得出的 SA 凝胶球为层状紧密结构,SP/SA 凝胶球为疏松网孔状结构的结论,同时 SA 凝胶球对其他物质的粘附性和自身胶粘性都略强于 SP/SA 凝胶球。SP/SA 凝胶球的内聚性和弹性均强于 SA 凝胶球,这主要是因为其内部的网孔状的结构特点以及其表面的所含有的多个结合位点导致的^[21],进一步验证了 SEM 分析中所得结论,为 SP/SA 凝胶球的吸附机理以及物理性质提供了理论依据。

表4 凝胶球质构测定结果

结果	硬度1	硬度2	粘附性	内聚性	弹性	胶粘性
单位	N	N	N.mm		mm	N
SP/SA	2.98 ± 0.428^a	2.68 ± 0.377^a	0.02 ± 0.006^a	0.35 ± 0.066^a	0.49 ± 0.248^a	1.05 ± 0.256^a
SA	4.9 ± 0.924^b	4.61 ± 0.805^b	0.04 ± 0.004^b	0.25 ± 0.056^b	0.37 ± 0.064^a	1.17 ± 0.129^a

注:同组不同字母表示显著性差异 ($P < 0.05$)。

2.7 凝胶球的保湿性结果分析

图9为SP和SP/SA凝胶球的保湿性能测定结果图,随时间延长二者的保湿率均在下降且保湿率与时间呈稳定的线性关系,说明48 h内二者的保水能力稳定^[28],截止48 h时SP和SP/SA凝胶球的保湿率分别下降为 $77.85 \pm 0.89\%$ 和 $78.48 \pm 1.04\%$ 且所有样品保湿率均在75%以上。制备成凝胶球后样品的保湿性有所提升,可能是由于SP/SA凝胶球的内部结构疏松,粗糙的内部截面更有利于截留分子使其更快吸附溶液中的小分子物质^[29]。综上所述,制备的SP/SA凝胶球具有较强的保湿性,能为应用在食品保鲜,化妆品保湿等领域提供思路。

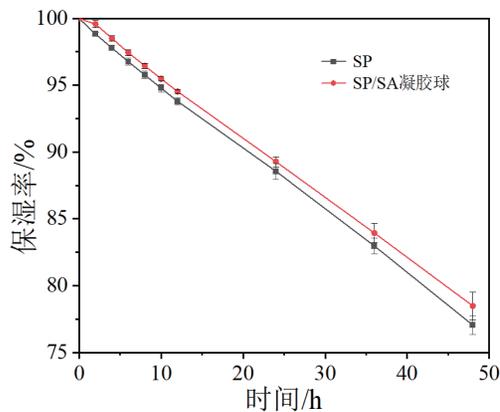


图9 保湿性能测定结果

2.8 凝胶球的抑菌性结果分析

常见食品病原菌以 *S. aureus* (G^+) 为典型,其严重危害着食品的质量和人体的健康^[30]。本实验选用 *S. aureus* (G^+) 作为实验菌,检验SP/SA凝胶球,SP/SA-X凝胶球的抑菌效果,以Nisin作为对照。对于 *S. aureus* (G^+) 经实验测定由图10(a)知在24 h时未吸附Nisin的SP/SA凝胶球无抑菌圈产生,SP/SA-X凝胶球和对照组Nisin产生了明显的抑菌圈,大小分别为 11 ± 0.5 mm和 14 ± 0.5 mm,对照组Nisin

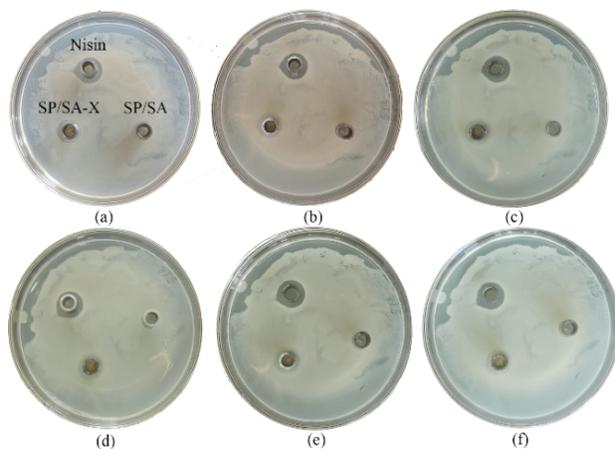


图10 *S. aureus* 抑菌效果 ((a)24 h, (b)48 h, (c)72 h, (d)96 h, (e)120 h, (f)144 h)

更为明显,主要原因为凝胶球的缓释作用使Nisin无法短时间内大量排出^[31]。根据吸附实验结论可知每5 mg SP/SA-X凝胶球中含有1.5 mg Nisin,其抑菌效果却接近对照组(含5 mg Nisin),且有图在144 h时,SP/SA凝胶球仍具有较强抑菌性。综上所述,实验制备的凝胶球对 *S. aureus* (G^+) 菌有较强的抑制效果,其可作为一种抑菌材料。

3. 结论

本研究以SP为研究对象,并将吸附乳酸链球菌素能力作为评定指标,通过单因素及响应面实验进行工艺优化,得到制备SP/SA水凝胶球的最佳工艺条件为:交联剂浓度3.5%、制备温度33℃,配比SP:SA=1:1。在此条件下,通过扫描电镜、红外光谱等结构分析,发现所制备的水凝胶球的内部结构疏松,SP成功包埋于凝胶球中,在保湿性和抑菌性评价中也发现所制备的凝胶球具有良好的保湿性和抑菌性,48 h保湿率为 $78.48 \pm 1.04\%$,24 h产生抑菌圈大小为 11 ± 0.5 mm。该研究制备的SP/SA水凝胶球,不仅实现了对SP的开发应用,同时制备的凝胶球可作为一种绿色的保湿抑菌材料,能为化妆品保湿和食品保鲜等领域提供参考。

参考文献

- [1] LIU Z, LIU C, SUN X, et al. Fabrication and characterization of cold-gelation whey protein-chitosan complex hydrogels for the controlled release of curcumin [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 43(22):103-115.
- [2] MI F L, SUNG H W, SHYU S S, et al. Synthesis and characterization of biodegradable TPP/genipin co-crosslinked chitosan gel beads [J]. Polymer, 2003, 44(21): 6521-6530.
- [3] KANG X, DENG L, YI L, et al. A facile method for preparation of green and antibacterial hydrogel based on chitosan and water-soluble 2,3-dialdehyde cellulose [J]. Cellulose, 2021, 28(10):104-115.
- [4] HIBA S, ALHAJ H Y, 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, 56(12):183-192.
- [5] 史超. 天然多糖基物理交联双网络水凝胶的制备及其性能研究 [D]; 山东大学, 2022. [SHI C. Preparation and properties of natural polysaccharide-based physical crosslinking double network hydrogels [D]; Shandong University, 2022.]
- [6] 章紫英, 邓利珍, 戴涛涛, 等. 多糖基水凝胶载体及其干燥方式研究进展 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(23): 438-446. [ZHANG Z Y, DENG L Z, DAI T T, et al. Research progress of polysaccharide-

based hydrogel carriers and their drying methods [J]. Science and technology in the food industry, 2021, 42(23): 438–446.]

[7] LIN P, LIU L, HE G, et al. Preparation and properties of carboxymethyl chitosan/oxidized hydroxyethyl cellulose hydrogel [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 162(53): 1692–1708.

[8] SANJEEVA K K A, KANG N, AHN G, et al. Bioactive potentials of sulfated polysaccharides isolated from brown seaweed *Sargassum* spp in related to human health applications: A review [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 81(79): 200–208.

[9] KE Z, QING C, JIE X, et al. Physicochemical and functional properties of chitosan-based edible film incorporated with *Sargassum pallidum* polysaccharide nanoparticles [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 67(28):138–149.

[10] 王奋芬, 霍健聪. 低值马尾藻活性多糖的提取工艺及抑菌特性研究 [J]. 食品工业, 2013, 34(02): 29–32. [WANG F F, HUO J C. Study on the extraction technology and antimicrobial activity of low-value sargassum polysaccharide [J]. The food industry, 2013, 34(02): 29–32.]

[11] CHENG W, HUI J, MENGTING T, et al. Purification, physico-chemical properties and antioxidant activity of polysaccharides from *Sargassum fusiforme* by hydrogen peroxide/ascorbic acid-assisted extraction [J]. International journal of biological macromolecules, 2022, 78(35):223–236.

[12] 陆星宇, 刘登鸿, 庞聪, 等. 马尾藻功能低聚糖的制备及酶解工艺优化 [J]. 中国酿造, 2022, 41(10): 194–200. [LU X Y, LIU D H, PANG C, et al. Preparation of sargassum functional oligosaccharides and optimization of enzymatic hydrolysis process [J]. Made in China, 2022, 41(10): 194–200.]

[13] 冯华伟. 海藻酸钠基双网络复合水凝胶的制备及吸附性能研究 [D]; 安徽理工大学, 2020. [FENG H W. Preparation and adsorption properties of sodium alginate-based double network composite hydrogels[D]; Anhui University of Science and Technology, 2020.]

[14] 陈芳, 张悦, 唐静, 等. 紫薯花色苷果胶/海藻酸钙复合凝胶球的制备及性能研究 [J]. 应用化工, 2020, 49(09): 2298–2302. [CHEN F, ZHANG Y, TANG J, et al. Preparation and properties of purple sweet potato anthocyanin pectin/calcium alginate composite gel spheres[J]. Applied Chemical Engineering, 2020, 49(09): 2298–2302.]

[15] 张明. 维生素C多重乳液水凝胶球的制备与评价 [D]; 东南大学, 2020. [ZHANG M. Preparation and evaluation of Vitamin C multi-emulsion hydrogel spheres[D]; Southeast University, 2020.]

[16] 陈菲, 武若飞, 萨日娜, 等. 酯化大豆蛋白的制备及抑菌性研究 [J]. 现代食品, 2022, 28(06): 75–82. [CHEN F, WU R F, SA R N, et al. Study on preparation and antibacterial activity of esterified soy protein[J]. Modern food, 2022, 28(06): 75–82.]

[17] 钟启明, 张佳雨, 郭城, 等. 海藻酸钠水凝胶3D打印效果和流变特征及其相关性分析 [J]. 食品工业科技, 2020,162(34): 1–14. [ZHONG Q M, ZHANG J Y, GUO C, et al. 3D printing effect and rheological characteristics of sodium alginate hydrogel and their correlation analysis[J]. Technology in the food industry, 2020,162(34):

1–14.]

[18] 倪芳芳. 海藻酸钠—明胶水凝胶珠对植物乳杆菌和姜黄素的共包埋机制研究 [D]; 浙江工商大学, 2022. [NI F F. Co-encapsulation mechanism of sodium alginate–gelatin hydrogel beads on *Lactobacillus plantarum* and curcumin [D]; Zhejiang Gongshang University, 2022.]

[19] 邵志颖. 壳聚糖基凝胶珠对液体食品中重金属的吸附去除研究 [D]; 南京财经大学, 2021. [SHAO Z Y. Adsorption and removal of heavy metals in liquid food by chitosan-based gel beads[D]; Nanjing University of Finance and Economics, 2021.]

[20] SATHIYA R, JAYARAMAN A, KALIAPERUMAL K. Therapeutic potential of fucoidan derived from *Sargassum wightii* greville in diabetic encephalopathy – behavioural, biochemical, histopathological and histochemical evidences [J]. Phytomedicine Plus, 2021, 1(01):1–12.

[21] 白菲菲, 黄金, 王冠华, 等. 叶黄素-海藻酸钠微球的制备及质量评价 [J]. 中国食品添加剂, 2018, (04): 93–98. [BAI F F, HAUNG J, WANG G H, et al. Preparation and quality evaluation of lutein–sodium alginate microspheres [J]. Chinese food additives, 2018, (04): 93–98.]

[22] IASMIN F, LIA V, ANA L, et al. Use of Olive and Sunflower Oil Hydrogel Emulsions as Pork Fat Replacers in Goat Meat Burgers: Fat Reduction and Effects in Lipidic Quality [J]. Biomolecules, 2022, 12(10):45–54.

[23] 蔡璐. 不同分子量马尾藻岩藻聚糖硫酸酯的制备及降血脂机理的初步研究 [D]; 广东海洋大学, 2014. [CAI L. Preparation of *Sargassum* fucoidan sulfates with different molecular weights and preliminary studies on the mechanism of lipid lowering[D]; Guangdong Ocean University, 2014.]

[24] 宋伟康. 叶托马尾藻及海葡萄多糖的提取、结构、抗氧化性以及藻渣吸附性能研究 [D]; 海南大学, 2018. [SONG W K. Studies on the extraction, structure, antioxidation and adsorption properties of *sargassum platensis* and glucosinolates[D]; Hainan University, 2018.]

[25] YIN Y, JINLIN S, DI M, et al. Effects of calcium salts on experimental characterizations of sodium alginate hydrogels and the drug release of electrospun naringin–loaded microspheres hybrid hydrogel scaffolds [J]. Materials Letters, 2023,23(34): 333–346.

[26] SLAVUTSKY A M, BERTUZZI M A. Formulation and characterization of hydrogel based on pectin and brea gum [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 36(15): 123–136.

[27] 章紫英. 载姜黄素干凝胶珠的制备研究 [D]; 南昌大学, 2021. [ZHANG Z Y. Preparation of curcumin–loaded dry gel beads[D]; Nanchang University, 2021.]

[28] 张予心, 蔡丹, 宋秋梅, 等. 乳清蛋白与海藻酸钠复合物凝胶特性的影响因素 [J]. 中国食品学报, 2017, 17(05): 40–48. [ZHANG Y X, CAI D, SONG Q M, et al. Factors influencing gel properties of whey protein–sodium alginate complex[J]. Chinese Journal of food, 2017, 17(05): 40–48.]

[29] XIANGQUAN Z, WEIBO J, HE L, et al. Interactions of *Mesona chinensis* Benth polysaccharides with different polysaccharides

to fabricate food hydrogels: A review [J]. *Food Hydrocolloids*, 2023,47(34): 139–152.

[30] PEIYUAN L, FANGZHOU W, HONGJUN Y, et al. Antimicrobial activity of Emodin in combination with visible light against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*: Applications for food safety technology [J]. *LWT*, 2023,24(46): 181–195.

[31] 黄可榆, 谢彩锋, 杭方学, 等. 乳酸链球菌素抗菌活性的改善及在食品保鲜中的研究进展 [J]. *中国食品添加剂*, 2021, 32(12): 208–213. [HUANG K Y, XIE C F, HANG X F, et al. Improvement of antimicrobial activity of Nisin and its application in food preservation[J]. *Chinese food additives*, 2021, 32(12): 208–213.]

Preparation of Sargassum Polysaccharide/Sodium Alginate Hydrogel Spheres and Study on Their Moisture Retention and Bacteriostasis

Chen Shang-wu¹, Wu Kai-zhang¹, Zhang Ze-cheng¹, Zhai Xiao-ning¹, Gao Jie¹, Zheng Yang^{2*}

(1. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004;

2. Institute of Agricultural Product Processing, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing, 100193)

Abstract : In order to effectively exert the moisturizing and bacteriostatic properties of sargassum polysaccharides (SP), the development and application of sargassum polysaccharides can be broadened. In this study, a composite hydrogel sphere of Sargassum polysaccharide/sodium alginate (SA) with high moisturizing property and strong bacterial inhibition was prepared by using the adsorption capacity of *Streptococcus lactis* as an indicator, and optimized by one-way and response surface experiments. The hydrogel spheres were structurally analyzed by scanning electron microscopy, infrared broad-spectrum and differential scanning calorimetry, the moisturizing and bacteriostatic properties of the gel spheres were also evaluated. The optimal conditions for the preparation of SP/SA hydrogel spheres were found to be 3.5% cross-linker concentration, 33 °C, and SP: SA=1:1. The prepared hydrogel spheres had a loose internal structure, the SP was successfully embedded in the gel spheres, the 48 h humidity retention rate was 78.48±1.04%, and the size of the inhibition circle produced was 11±0.5 mm at 24 h. The results showed that the SP was successfully embedded in the gel spheres. Therefore, the SP/SA hydrogel spheres with high moisturizing and strong bacteriostatic properties prepared could be used as a green moisturizing and bacteriostatic material for cosmetic moisturizing, food preservation and other fields.

Keywords : sargassum polysaccharides; hydrogel spheres; response surface methodology; moisturizing properties; bacteriostatic properties

