

木质素包封槲皮素纳米颗粒/壳聚糖复合膜的性能表征及抗氧化活性

张伟*, 陈梦豪, 于浩翔, 马金龙, 苏钰婉, 闫莹雪, 郭玉琢
(郑州工程技术学院食品与健康工程学院, 河南郑州 450044)

摘要: 纯壳聚糖膜 (Chitosan film, CS) 存在脆性高、亲水性强、抗氧化性能不足等缺陷, 限制了其应用范围。为解决上述问题, 本研究采用反溶剂法分别制备了木质素纳米颗粒 (Lignin nanoparticles, LNPs) 及木质素包封槲皮素纳米颗粒 (Quercetin-encapsulated lignin nanoparticles, QT-LNPs) 悬浮液, 将两种悬浮液分别以 5% 和 10% 的体积分数与壳聚糖膜液共混, 制备系列纳米复合膜, 并系统表征复合膜的理化特性及抗氧化活性。结果表明, LNPs 和 QT-LNPs 的平均粒径分别为 125 nm 和 245 nm, 可均匀分散在壳聚糖基质中; 傅里叶变换红外光谱、X-射线衍射和热分析等结果证实, 纳米颗粒与壳聚糖分子链间形成的氢键网络, 降低了复合膜的结晶度, 并改善其热稳定性。此外, 复合膜的厚度、含水量和溶胀率均明显下降, 水溶性小幅提升, 水蒸气和氧气阻隔性显著改善; 其中, QT-LNPs-10% 膜拉伸强度较 CS 膜提升 147.08%, 达 39.83 MPa, 断裂伸长率增至 75.68%。抗氧化测试显示, QT-LNPs-10% 膜的 DPPH 和 ABTS 自由基清除率最高, 分别为 90.20% 和 93.43%。综上, QT-LNPs-10% 膜表现出最优综合性能, 可为活性绿色食品包装材料开发提供理论支撑。

关键词: 壳聚糖; 木质素; 槲皮素; 纳米颗粒; 性能表征; 抗氧化

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2027.8.0976

Performance Characterization and Antioxidant Activities of Chitosan Films Doped with Quercetin-encapsulated Lignin Nanoparticles

ZHANG Wei*, CHEN Menghao, YU Haoxiang, MA Jinlong, SU Yuwan, YAN Yingxue, GUO Yuzhuo
(School of Food and Health Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450044, China)

Abstract: The application of pure chitosan film (CS) is limited by its high brittleness, strong hydrophilicity, and inadequate antioxidant capacity. To address these drawbacks, aqueous suspensions of lignin nanoparticles (LNPs) and quercetin-encapsulated lignin nanoparticles (QT-LNPs) were prepared using the anti-solvent method. Subsequently, a series of nanocomposite films were fabricated by blending these suspensions with chitosan solution at volume ratios of 5% and 10%, separately. The physicochemical properties and antioxidant activities of the resulting films were systematically evaluated. The results demonstrated that LNPs and QT-LNPs with average particle sizes of 125 nm and 245 nm, respectively, were successfully obtained and well dispersed within the chitosan matrix. Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and thermal analysis confirmed the formation of hydrogen bonding interactions between the nanoparticles and the chitosan matrix. Such interactions reduced the crystallinity of composite films while improving their thermal stability. Additionally, the thickness, water content, and swelling degree of the composite films were significantly reduced, while a slight increase in water solubility was observed. Both water vapor and oxygen barrier properties of the composite films were remarkably improved. The tensile strength of the QT-LNPs-10% film increased by 147.08% of that of CS, reaching a maximum value of 39.83 MPa; meanwhile, the elongation at break of the film increased to 75.68%. Antioxidant measurements showed that the QT-LNPs-10% film achieved maximum DPPH and ABTS free radical scavenging rates of 90.20% and 93.43%, respectively. In summary, this film exhibited superior comprehensive performances and provides a theoretical basis for the modification of active green food packaging films.

Key words: chitosan; lignin; quercetin; nanoparticle; performance characterization; antioxidation

收稿日期: 2026-06-30; 修回日期: 2026-08-29; 接受日期: 2026-08-31

基金项目: 河南省科技攻关项目 (252102110129); 河南省青年科学基金项目 (262300422185); 河南省高等学校重点科研项目 (26A550025); 2025 年郑州地方高校大学生创新创业训练计划项目

作者简介: 张伟 (1989-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 食品智能包装与水产品贮藏保鲜, E-mail: zhangw_0228@163.com

传统的石油基合成塑料难以生物降解,极易引发白色污染,因此,开发生物基可降解包装材料成为行业的关注热点^[1]。天然多糖是绿色包装基材的重要候选材料,其中壳聚糖因具备优异的成膜性和广谱抑菌性而备受青睐^[2]。但纯壳聚糖膜亲水性强、水蒸气透过率偏高、韧性不足且缺乏抗氧化能力,严重制约了其实际应用性能。近年来,利用壳聚糖与天然活性物质协同构建功能性膜材料已成为主流研究方向^[3]。木质素作为自然界中储量仅次于纤维素的天然芳香族聚合物,具有来源广泛、可生物降解、成本低廉等显著优势。其分子骨架富含酚羟基、甲氧基、羰基和羟基等官能团,赋予其抗紫外、抗氧化、抗菌等独特功能,是制备生物基功能填料的理想原料^[4]。然而,木质素存在水溶性差、易团聚、加工性能不佳等固有缺陷,限制了其在食品包装领域的直接应用^[5]。

纳米技术为木质素的高效功能化改性提供了新思路。木质素纳米粒的比表面积大、分散性能优异,既可解决天然木质素团聚问题,还可包封活性物质实现长效缓释^[6]。其表面酚羟基既可中断氧化自由基链式反应,又能破坏大肠杆菌细胞结构和通透性,从而赋予薄膜抗氧化和抑菌性^[7]。例如, Lin^[8]等将木质素磺酸钠纳米颗粒添加到蛋清蛋白/海藻酸钠复合膜中,其机械特性、紫外线防护和热稳定性均得到增强,水蒸气渗透率降低了 44%, DPPH 和 ABTS 自由基清除率分别达 76.84%和 92.56%,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别达 98.25%和 97.13%,并将鲜番茄的保鲜期延长 8 天。值得关注的是,木质素纳米粒在自组装过程中可形成疏水胶体核和亲水胶体壳的核壳结构,具有粒径可调、形态易控及对 pH 智能响应的特性,在活性物质封装和控释方面展现出巨大潜力。Sun 等^[9]将阿维菌素负载到木质素修饰的环氧树脂纳米载体内制成纳米颗粒,包埋效率达到 92.90%,使阿维菌素的降解时间延长至原来的 5 倍。然而,现有木质素常用溶剂多为氯仿、DMSO 等有毒溶剂,存在环境污染与生物安全隐患,限制了木质素纳米粒在可接触食品包装领域的应用。为解决这一问题, Zhang 等^[10]采用乳酸/甜菜碱低共熔溶剂作为木质素的溶液,通过反溶剂法制备了木质素纳米粒,该绿色制备工艺安全无污染,为木质素在食品包装领域的应用提供了重要参考。

槲皮素同多数疏水多酚一样,存在水溶性差、环境稳定性弱、生物利用率低等缺陷^[11]。现有研究中,疏水多酚包封载体大多以蛋白质和多糖为主。尽管木质素具备作为纳米载体的优良性能,但其在疏水多酚包封领域的应用研究仍十分有限。基于此,本研究构建木质素包封槲皮素纳米颗粒,将其作为功能填料改性壳聚糖膜,使复合膜具备抗氧化性活性,以期新型可降解食品活性包装材料的研发提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

木质素、过硫酸钾(99.5%)、氯化钡(99%)和变色硅胶(LR),均为上海麦克林生化科技股份有限公司;槲皮素(97%)、DPPH(96%)和 ABTS(99%),均为山东科源生化有限公司;冰乙酸,天津市天力化学有限公司;甘油(99.7%),深圳市佳禾旭日商贸有限公司;壳聚糖(AR),青岛弘海生物技术有限公司。

DF-1 型集热式磁力搅拌器,常州国宇仪器制造有限公司;KQ-600KDE 型高功率超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;BT100K 型蠕动泵驱动器,保定融柏恒流泵制造有限公司;LR-D09042B 型电热鼓风干燥箱,北京兰杰柯科技有限公司;Cary 60 型紫外可见分光光度计,安捷伦科技有限公司;Spectrum3 型傅里叶变换红外光谱仪,Perkin Elmer 珀金埃尔默;布鲁克 D8 ADVANCE 型粉末 X-射线衍射仪,上海滴冠实业有限公司;ZSU3100 纳米粒度电位仪,美国布鲁克海仪器公司;DSC 214 polyna 型差示扫描量热仪、TG 209 F3 热重分析仪、BPOOKFIELDCT 型多功能质构仪,均为耐驰上海机械有限公司;ZEISS Sigma 300 VP SEM,德国卡尔·蔡司股份公司。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米颗粒的制备

参考 Zhang 等^[10]报道的方法,采用反溶剂法制备 LNPs。首先,配制甜菜碱/乳酸摩尔比为 1:2 的低共熔溶剂(Deep eutectic solvents, DES)。以 DES 作为木质素的溶剂,制备质量浓度为 5 mg mL⁻¹的木质素溶液,置于 25 °C 恒温环境中,以 500 r min⁻¹磁力搅拌过夜,随后静置 12 h,保证木质素充分溶解。以去离子水作为反溶剂,去离子水与木质素溶液体积比为 4:1,通过恒流泵以 1 mL min⁻¹的恒定流量将去离子水缓慢滴加至木质素溶液中,使其自组装形成木质素纳米颗粒悬浮液。随后,将悬浮液置于截留分子量为 3 500 Da 透析袋内,分别放入含有磷酸盐

缓冲溶液 (PBS) 及去离子水的透析液中进行透析, 每隔 8 h 更换相同液体, 以除去 DES。透析期间定期取木质素纳米颗粒悬浮液, 采用纳米粒度仪测量其粒径。在纳米颗粒制备条件优化阶段, 将粒径作为首要评价指标, 调控颗粒尺寸, 为其在成膜基质中实现良好分散创造有利条件。制备 QT-LNPs 时, 按照槲皮素与木质素质量之比为 1:5 向木质素溶液中添加槲皮素, 搅拌均匀, 后续步骤同上。

1.2.2 纳米颗粒/壳聚糖复合膜的制备

参考李双健^[12]的方法适当修改。准确称取 2.0 g 壳聚糖, 加入 1% (V/V) 乙酸溶液中, 于 65 °C 水浴条件下磁力搅拌 30 min, 充分溶解后制得 2 wt.% 壳聚糖溶液。以壳聚糖干物质质量为基准, 按 50 wt.% 的比例添加甘油作为增塑剂加入上述壳聚糖溶液, 在 750 r min⁻¹ 下搅拌 15 min。随后, 将上述优化制备的 LNPs 或 QT-LNPs 悬浮液与壳聚糖溶液按照体积比 1:18、1:19 复配, 悬浮液在混合体系中的体积分数为 5%、10%。混合液持续搅拌均匀后, 经超声脱气 30 min, 缓慢倾倒入培养皿中, 置于恒温室中自然干燥 36 h。揭膜后置于干燥器平衡 48 h, 待测备用。纯壳聚糖膜记为 CS, 添加填料的复合膜依次标记为 LNPs-5%、LNPs-10%、QT-LNPs-5%、QT-LNPs-10%。

1.2.3 复合膜形貌特征

参考 Zhang 等^[13]报道的方法, 选取 CS、LNPs-10% 和 QT-LNPs-10% 进行扫描电子显微镜形貌观测, 定性分析填料对膜微观结构的影响。复合膜贴在双面导电胶片上, 并对样品进行喷金, 使用 3.0 kV 的加速电压观察图像。

1.2.4 复合膜傅里叶变换红外光谱测定

参考周奕奕等^[14]报道的方法, 通过傅里叶变换红外光谱仪对膜样品进行扫描。测试条件: 波数范围 4 000~650 cm⁻¹, 分辨率 2 cm⁻¹, 扫描次数 32 次。

1.2.5 复合膜 X-射线衍射测定

参考倪春蕾等^[15]的方法适当修改。采用 X-射线衍射仪对复合膜的晶体结构进行表征, 测试条件为: 电压 40 kV, 电流 20 mA, 以 4 °min⁻¹ 的速率扫描, 在 5~80 °的 2θ 范围内采集衍射图谱。

1.2.6 复合膜差示扫描量热测定

参考张伟^[16]的方法, 采用差示扫描量热分析仪对复合膜的热稳定性进行分析测定。准确称取 5~10 mg 的复合膜, 剪碎密封在铝坩埚中, 以空坩埚作为对照。测试条件为: 升温速度 10 °C min⁻¹, 温度范围 30~180 °C, 纯氮气以 20 mL min⁻¹ 的速度用于冷却和吹扫介质。

1.2.7 复合膜热重测定

参考 Zhang 等^[17]报道的方法, 取 5~10 mg 样品剪碎置于氧化铝坩埚内, 以氮气作为保护气体。测试参数为: 加热速率为 10 °C min⁻¹, 温度范围为 40~600 °C, 氮气流速为 20 mL min⁻¹。

1.2.8 复合膜厚度与色度测定

参考王一帆等^[18]的方法, 厚度通过螺旋测微器在薄膜的 5 个随机位置测量; 使用色差计测定薄膜颜色, 重复 3 次。

1.2.9 复合膜含水量、溶胀率和水溶性测定

参照 Yao 等^[19]的方法对薄膜的含水量 (Water content, WC)、溶胀度 (Swelling degree, SD) 与水溶性 (Water solubility, WS) 进行测定。将薄膜裁剪为 2 cm×2 cm 的正方形试样, 称量初始质量记为 m_0 ; 随后置于 105 °C 烘箱中干燥至恒重, 取出后称量记为 m_1 。将干燥后的试样浸入 30 mL 超纯水, 在 25 °C 条件下浸泡 24 h, 取出吸干表面游离水分后称量记为 m_2 ; 再将试样放回 105 °C 烘箱干燥至恒重, 冷却至室温后称重记为 m_3 。按照如下公式计算:

$$WC = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$SD = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

$$WS = \frac{m_1 - m_3}{m_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

WC——水分含量, %;

SD——溶胀率, %;

WS——溶解度, %;

m_0 ——薄膜的初始质量, g;

m_1 ——薄膜第一次烘干恒重, g;

m_2 ——薄膜浸泡后吸干游离水分称重, g;

m_3 ——薄膜第二次烘干恒重, g。

1.2.10 复合膜机械性能测定

参考 Rachtanapun 等^[20]的方法测定复合膜的机械性能。由质构仪测定拉伸强度 (Tensile strength, TS) 和断裂伸长率 (Elongation at break, EB), 将复合膜样品裁剪成 6 cm×1 cm 的矩形条并用夹具夹紧。初始距离为 30 mm, 拉伸速率为 0.5 mm s⁻¹, 直到复合膜断裂。根据公式 (4) 和 (5) 计算 TS 和 EB:

$$TS = \frac{F}{A} \quad (4)$$

$$EB = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

TS——拉伸强度, MPa;

EB——断裂伸长率, %;

F——拉伸的最大力, N;

A——复合膜的横截面积, m²;

L——复合膜样品断裂时的长度, mm;

L_0 ——复合膜矩形条的初始长度, mm。

1.2.11 复合膜水蒸气透过系数测定

参照 Liu 等^[21]的方法并适当修改, 水蒸气透过系数 (Water vapor permeability, WVP)。用待测膜密封装有 5 g 无水硅胶的 15 mL 离心管 (直径 1.5 cm) 管口, 然后将离心管放在内有蒸馏水的干燥器内。在 7 天内, 每隔 24 h 称重一次, 按如下公式 (6) 计算 WVP (g mm (m² h kPa)⁻¹):

$$WVP = \frac{\Delta W \times d}{t \times A \times \Delta P} \quad (6)$$

式中:

WVP——水蒸气透过系数, g mm (m² h kPa)⁻¹;

ΔW ——离心管的增重, g;

d——薄膜的厚度, mm;

t——储存时间, h;

A——渗透面积, m²;

ΔP ——25 °C 下纯水的饱和蒸汽压, 3.17 kPa。

1.2.12 复合膜氧气透过率测定

参照 Zhang 等^[22]的方法并进行适当修改, 复合膜的氧气透过率 (Oxygen transmission rate, OTR)。将由铁粉、活性炭和氯化钠按 1:2:3 的质量比组成的脱氧剂 (3.0 g) 置于 15 mL 离心管内, 用待测膜将管口密封。随后将离心管放入装有饱和氯化钡溶液的干燥器中, 放置 7 天, 每 24 h 称重。OTR (10⁻⁴ g m⁻² s⁻¹) 按如下公式 (7) 计算:

$$OTR = \frac{\Delta m}{A \times t} \quad (7)$$

式中:

OTR——氧气透过率, 10⁻⁴ g m⁻² s⁻¹;

Δm ——离心管的增量, g;

t ——平衡时间, s;

A ——暴露膜面积, m^2 。

1.2.13 复合膜抗氧化性能测定

参照 Li 等^[23]和 Sun 等^[24]的方法并适当改进。采用 DPPH 与 ABTS 自由基清除实验对复合膜的抗氧化性能进行评价。DPPH 自由基清除能力测定: 配制 0.1 mmol L^{-1} DPPH 乙醇溶液 (50%, V/V)。将 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 的膜样品剪碎与 4 mL DPPH 工作液充分混合, 室温避光反应 30 min , 采用紫外分光光度计在 517 nm 处测定吸光度。ABTS 自由基清除能力测定: 将 7 mmol L^{-1} ABTS 溶液与 2.45 mmol L^{-1} 过硫酸钾溶液等体积混合, 避光反应 16 h 制得 ABTS 母液, 使用 95%乙醇稀释至在 734 nm 处的吸光度为 0.70 ± 0.05 。取 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 剪碎的膜样品与 4 mL 稀释后 ABTS 工作液混合, 室温反应 10 min , 于 734 nm 处测定吸光度。自由基清除率按公式 (8) 计算:

$$R = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (8)$$

式中:

R ——自由基清除率, %;

A_0 ——空白组吸光度;

A_1 ——样品组吸光度。

1.2.14 数据分析

每组数据均进行至少 3 次平行测定, 采用 SPSS 21 软件对数据进行显著性分析, 结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示, 并用 Origin 2024 软件进行数据处理与绘制图形。

2 结果与讨论

2.1 纳米颗粒粒径分析

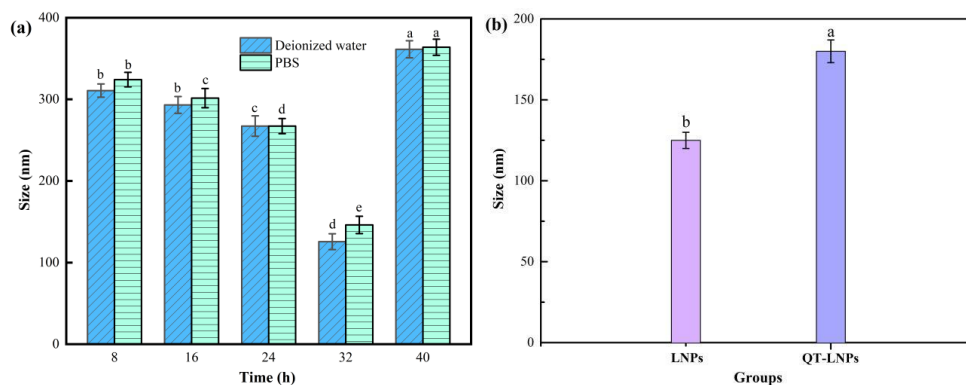


图 1 纳米颗粒在不同透析条件下的粒径

Fig.1 The size of nanoparticles under different dialysis conditions

注: (a) LNPs 在去离子水和 PBS 溶液中透析不同时间下的粒径变化, 不同小写字母表示组内差异显著 ($P < 0.05$); (b) LNPs 和 QT-LNPs 在去离子水透析 32 h 的粒径, 不同字母表示组间差异显著 ($P < 0.05$)。

图 1a 显示了去离子水和 PBS 作为透析溶剂对 LNPs 粒径的影响。随着透析时间的延长, 两组粒径均呈先下降后上升的趋势。透析时间 8~32 h 期间, 体系内残留的 DES 持续去除, LNPs 结构逐步收缩, 流体力学粒径显著降低; 透析时间 32 h 时, DES 基本脱除完全, 粒径达最低值, 分别为 125 nm (去离子水) 和 146 nm (PBS)。这是由于去离子水体系的离子强度比 PBS 体系的更低, LNPs 粒子间的静电排斥能有效抑制颗粒团聚, 可维持更小的粒径^[10]。在常大伟等^[25]研究中发现, 即盐离子引入会引起纳米颗粒的分散稳定性, 诱导颗粒发生团聚。超过 32 h 后纳米颗粒粒径增大, 归因于 DES 去除后, 体系失去其稳定作用, 颗粒胶体稳定性降低, 进而诱发团聚, 导致粒径增大。如图 1b 所示, QT-LNPs 在去离子水中透析 32 h 后的粒径为 245 nm , 显著高于 LNPs 粒径。这一方

面是由于槲皮素通过疏水、 π - π 相互作用嵌入木质素纳米骨架内部, 扩充颗粒内核体积; 另一方面槲皮素消耗木质素表面酚羟基, 降低颗粒表面电荷, 削弱静电稳定作用, 引发轻微团聚, 同时表面水化膜增厚, 造成水合粒径上升^[26]。Isadora 等^[27]发现, 乌瓦亚多酚提取物和槲皮素能够与木质素形成不同结合作用力, 并提供多种作用位点, 进而造成颗粒粒径增大, 该结论与本研究实验现象一致。

2.2 薄膜扫描电子显微镜分析

图 2 显示了薄膜在不同放大倍数 (5 000 $\times$ 、20 000 $\times$) 下的扫描电子显微镜图。如图 2a、b 所示, CS 膜的表面整体比较平整致密, 无明显的孔洞、裂纹或相分离现象。加入 10% 填料后, LNPs-10% (图 2c、d) 和 QT-LNPs-10% (图 2e、f) 膜表面形成均匀分布的凹凸纹理和颗粒状结构, 表面粗糙度显著增大, 但均未出现填料团聚、孔洞及相分离现象。这表明填料在壳聚糖基质中实现了良好分散, 并通过分子间氢键与基体形成良好界面结合。Zhang 等^[13]研究表明, 加入马尾藻纳米颗粒到壳聚糖膜中可显著提升薄膜粗糙度, 进一步支撑了本研究的阐释。此外, 复合膜表面粗糙度有利于改善薄膜疏水性, 提高水蒸气和氧气的阻隔性能。

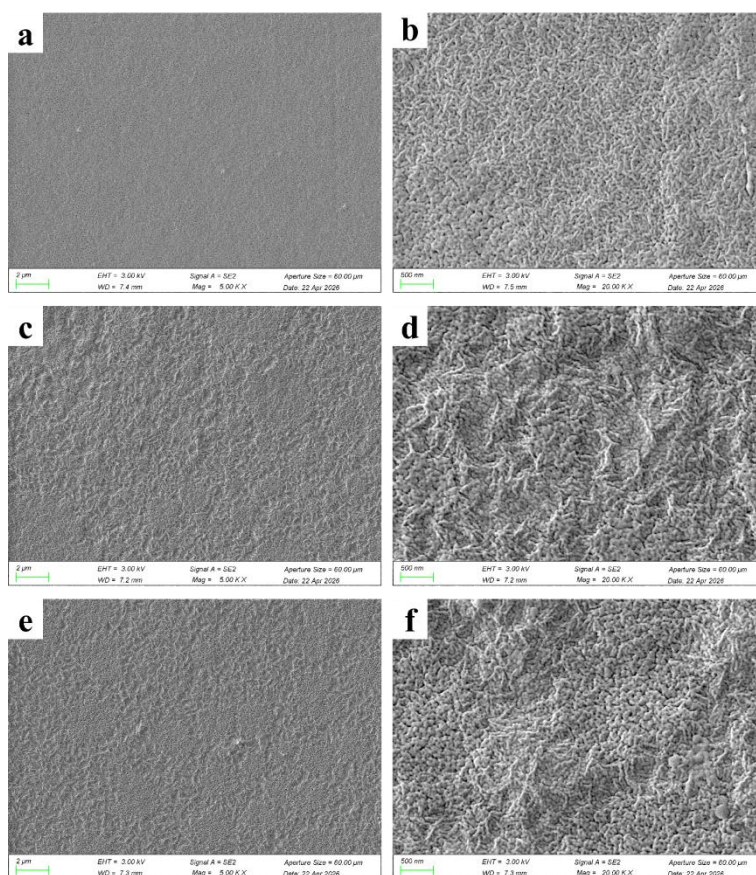


图 2 薄膜表面扫描电子显微镜图

Fig.2 Scanning electron microscope graph of film surfaces

注: (a) CS 5 000 $\times$; (b) CS 20 000 $\times$; (c) LNPs-10% 5 000 $\times$; (d) LNPs-10% 20 000 $\times$; (e) QT-LNPs-10% 5 000 $\times$; (f) QT-LNPs-10% 20 000 $\times$ 。

2.3 薄膜傅里叶变换红外光谱分析

薄膜的傅里叶变换红外光谱如图 3 所示。CS 膜在 3 252.43 cm^{-1} 处为 O-H 与 N-H 的伸缩振动宽峰, 对应分子间与分子内氢键作用; 2 923.15 cm^{-1} 和 2 878.79 cm^{-1} 处为 C-H 伸缩振动峰; 1 539.28 cm^{-1} 处为酰胺 II 带 (N-H 弯曲与 C-N 伸缩耦合振动) 特征峰; 1 409.22 cm^{-1} 处为 C-H 弯曲与 -OH 面内弯曲振动峰; 1 020.78 cm^{-1} 处为糖环 C-O-C 伸缩振动峰, 上述均为壳聚糖的特征吸收峰^[16]。引入 LNPs 及 QT-LNPs 后, 复合膜的红外光谱中酰胺 II 带峰与 C-O-C 特征峰稳定存在, 表明壳聚糖的氨基结构与糖环骨架未受填料影响; 谱图中未出现新的特征峰, 证实填料的加入未改变壳聚糖的主体化学结构。随着填料比例增加, CS 膜在 3 252.43 cm^{-1} 处的特征峰向低波数移动, 反映体系分

子间非共价相互作用增强,说明纳米颗粒表面的羟基、酚羟基与壳聚糖的-OH、-NH₂的氢键作用加剧,降低了 O-H 键的振动频率。类似的光谱变化规律已有报道,Dong 等^[28]发现引入二氧化硅纳米颗粒并提升填料含量,复合膜 N-H/O-H 伸缩振动峰与 N-H 弯曲振动峰向低波数方向移动,归因于填料与壳聚糖形成分子间氢键,为本文分析提供参考。后续将进一步探究氢键形成对复合膜物理性能的影响。

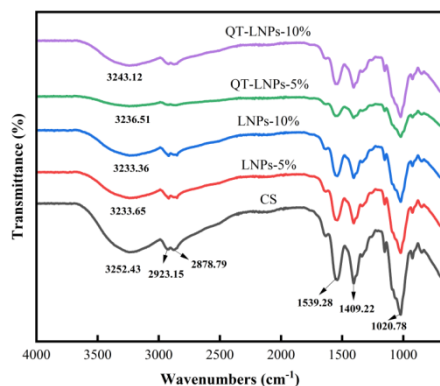


图3 薄膜傅里叶变换红外光谱图

Fig.3 Fourier transform infrared spectroscopy of films

2.4 薄膜 X-射线衍射分析

由图 4 可知,CS 膜在 $2\theta \sim 20^\circ$ 出现典型的宽弥散衍射峰,表明壳聚糖基体以无定形区域为主。引入 LNPs 及 QT-LNPs 后,壳聚糖特征衍射峰位置无明显偏移,说明纳米颗粒未诱导壳聚糖发生晶型转变。填料添加比例为 5% 时,复合膜在 2θ 约 $8 \sim 12^\circ$ 区域出现弱弥散隆起,源于均匀分散的纳米颗粒通过表面丰富的酚羟基与壳聚糖形成氢键,诱导分子链在纳米颗粒界面形成局部短程有序聚集结构。当添加量提升至 10% 后,该衍射峰减弱,曲线趋于平缓,这是由于高添加量下纳米颗粒会破坏壳聚糖分子链原有的有序排列,使复合膜整体结晶度进一步降低。张伟^[16]在木质素纳米粒/壳聚糖复合体系中同样发现,提高纳米颗粒添加量会降低薄膜结晶度,进而改善复合膜的柔韧性和阻隔性能,佐证了 LNPs 扰乱壳聚糖有序结构的作用机制。此外,图谱中未观察到槲皮素的特征结晶峰,证实槲皮素被包封在 LNPs 中并以无定形态分散。倪春雷等^[15]发现槲皮素经微颗粒包封后自身晶体特征峰消失,同时削弱基质衍射峰强度,与本研究 QT-LNPs 调控壳聚糖膜结晶行为的变化趋势相吻合。

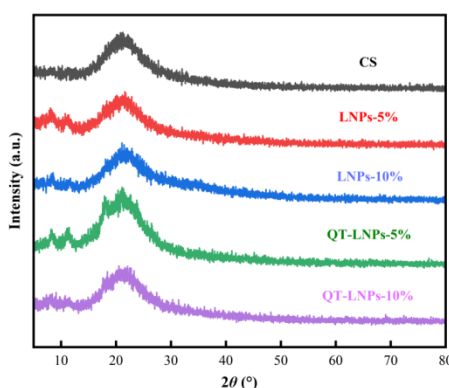


图4 薄膜 X-射线衍射图

Fig.4 X-ray diffraction pattern of films

2.5 薄膜差示扫描量热分析

薄膜的 DSC 热流曲线由图 5 可知,CS 膜水分脱除吸热峰值位于 85°C ,热流强度为 1.40 mW mg^{-1} 。引入 LNPs 与 QT-LNPs 后,吸热峰热流强度随填料添加比例增加而提高,这是由于纳米颗粒与基体通过氢键强化对水分子束缚,提高水分脱除所需的热量。含 5% 填料的复合膜吸热峰峰值小幅降低,源于纳米颗粒界面形成局部有序区结构更易容纳弱结合水,水分脱除所需温度更低;添加量增至 10% 时,吸热峰向高温方向偏移,其中 LNPs-10% 膜

的吸热峰值达 95 °C, 较 CS 膜升高 10 °C, 热流强度升至 1.80 mW mg⁻¹, 归因于复合膜内分子链高度无序, 形成强氢键束缚的结合水, 提高水分脱除温度。同等添加比例下, 含 QT-LNPs 复合膜吸热峰强度略低于含 LNPs 复合膜, 推测槲皮素修饰改变纳米颗粒氢键位点, 削弱纳米颗粒与基体间的界面结合作用, 促使壳聚糖无定形区的分子链松弛。当温度高于 110 °C 时, 膜内部水分基本脱除完全, 热流曲线趋于平缓。CS 膜的熔融温度为 142.73 °C, LNPs-10% 和 QT-LNPs-10% 熔融温度分别为 152.34 °C 和 147.36 °C, 表明纳米颗粒可改善壳聚糖膜的热稳定性。类似规律也在 Jalal 等^[29]研究中观察到, 即将纤维素纳米纤维与银纳米颗粒添加到壳聚糖基质中, 促使壳聚糖膜的熔融温度从 138.96 °C 提升至 169.12 °C。

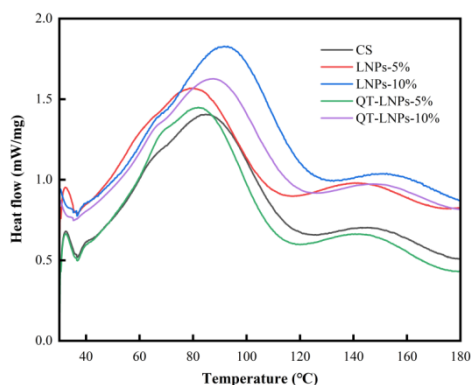


图5 薄膜 DSC 热流曲线

Fig.5 The DSC heat flow curves of films

2.6 薄膜热重分析

薄膜的热分解行为通过 TG 与 DTG 曲线直观表征 (图 6)。由图 6a 可知, CS 膜的热失重过程主要分为三个阶段, 第一阶段 (50~150 °C) 失重归因于膜内自由水、结合水的蒸发以及残留乙酸的脱除; 第二阶段 (200~350 °C) 为主要热失重阶段, 对应壳聚糖糖环断裂、分子链降解以及甘油热分解; 第三阶段 (400~600 °C) 质量损失则源于前期热解生成的碳质残留物进一步氧化降解。相较于 CS 膜, LNPs-10% 和 QT-LNPs-10% 膜的残炭率明显高于其他膜, 这是由于高温下膜中的高含量纳米颗粒可形成致密炭层, 发挥隔热屏障的作用, 有效抑制基体的进一步热分解。DTG 曲线图 6b 进一步验证了纳米颗粒对复合膜热稳定性提升效果。纯 CS 膜的最大热分解峰值为 153.47 °C, 除 LNPs-5% 膜 (147 °C) 峰值温度略有降低外, 其他复合膜均高于 CS 膜, 其中 QT-LNP-10% 膜峰值温度最高, 可达 160.23 °C。这表明适宜的纳米颗粒添加量可有效延缓壳聚糖的热分解过程, 提升复合膜热稳定性, 归因于纳米颗粒与壳聚糖基质间构建的强氢键网络, 限制壳聚糖分子链热运动, 延缓高温降解; 同时, 槲皮素的负载可进一步优化薄膜热稳定性。鞠阳等^[30]研究也证实了添加槲皮素类功能填料会进一步提高大豆分离蛋白膜的热稳定性, 与本研究结果一致。

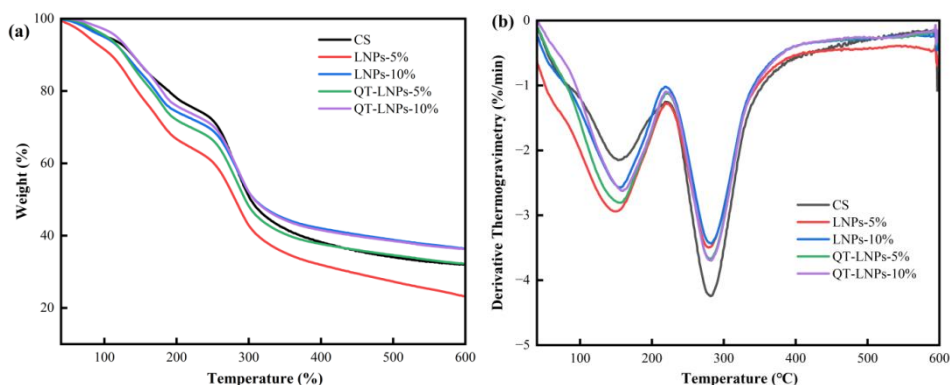


图6 薄膜的热重分析

Fig.6 Thermogravimetric analysis of films

注: (a) TG; (b) DTG。

2.7 薄膜厚度与色度分析

薄膜的厚度与颜色参数如表 1 所示。厚度测试结果表明,相较于 CS 膜 (0.047 mm),添加 LNP 与 QT-LNP 复合膜的厚度随填料添加比例的增加呈递减趋势。其中 QT-LNP-10%膜厚度最低,仅为 0.032 mm。结合微观形貌分析可知,LNP 和 QT-LNP 在壳聚糖基体中分散均匀,可有效穿插于壳聚糖分子链间,通过表面极性基团与基体构建分子间氢键,有效削弱高分子链的自身缠结,抑制分子链的无序聚集与过度堆叠。同时,纳米颗粒的均匀掺杂改善铸膜液的流变均匀性,使薄膜干燥固化阶段收缩行为更稳定、微观堆积更规整,宏观表现为膜厚度降低。相较于 LNP,QT-LNP 粒径相对较大,对分子链缠结的阻隔效果更显著,因此同等添加量下 QT-LNP 复合膜厚度更低。总体而言,纳米颗粒的分散调控效应与界面氢键协同作用是复合膜厚度减小的主要诱因。

颜色参数方面,CS 膜具有最高 L^* 值 (89.04) 与最低 b^* 值 (2.23),呈现良好的光学透明性;引入填料后,复合膜的 L^* 值下降, b^* 显著升高,且呈现明显的剂量依赖性。QT-LNP-10%膜 L^* 值降至最低 (83.99),且同等添加量下 QT-LNP 组亮度普遍低于 LNP 组,说明槲皮素负载可进一步降低薄膜亮度。该光学行为源于木质素纳米粒本身的棕黄色泽与槲皮素为黄色黄酮类化合物,二者协同提升薄膜的黄色;所有薄膜 a 值均为负值,且变化幅度较小,说明填料对薄膜红绿色度影响微弱。此外,复合膜的 ΔE 值随纳米填料添加比例升高而显著增大,QT-LNP-10%膜 ΔE 值最高 (13.74),证实纳米颗粒引入可显著改变膜的外观色泽,且槲皮素的负载进一步强化颜色的改变。Roy 等^[31]也发现添加槲皮素使壳聚糖膜的颜色呈淡黄色,透光率>83%,与本研究结果一致。上述分析表明,纳米颗粒的引入可同步调控壳聚糖膜的厚度和光学性能。厚度降低有利于提升膜的加工性能,而适当的颜色变化也可赋予复合膜一定的遮光性,对保护食品免受光照氧化具有积极作用。

表 1 薄膜的厚度和颜色参数

Table 1 Thickness and color parameters of films

Groups	Thickness/mm	L^*	a^*	b^*	ΔE
CS	0.047±0.002 ^a	89.04±0.17 ^a	-0.42±0.08 ^a	2.23±0.33 ^e	2.30±0.39 ^e
LNP-5%	0.039±0.001 ^b	86.54±0.64 ^b	-0.53±0.06 ^{ab}	4.52±0.45 ^d	4.47±0.58 ^d
LNP-10%	0.034±0.002 ^c	84.78±0.94 ^c	-0.62±0.07 ^b	8.64±0.44 ^b	9.72±1.00 ^b
QT-LNP-5%	0.038±0.002 ^b	87.27±0.86 ^b	-0.57±0.07 ^b	7.22±0.31 ^c	6.94±0.98 ^c
QT-LNP-10%	0.032±0.002 ^c	83.99±0.78 ^c	-0.65±0.06 ^b	10.82±0.48 ^a	13.74±1.01 ^a

注: 同列字母不同表示差异显著 ($P<0.05$), 下同。

2.8 薄膜含水量、溶胀率和水溶性分析

薄膜的水相关特性如表 2 所示。薄膜的溶胀率与水分含量变化趋势基本一致,均随填料比例增加而显著降低。CS 膜含水量和溶胀率最高,分别为 45.36%和 19.67%;QT-LNP-10%膜的两项值最低,仅为 38.24%和 15.74%。总体来看,膜厚度越低,结构越致密,膜的水分吸附与溶胀程度越弱。一方面是由于薄膜厚度下降减少了可吸附水分的基质总量,同时高添加比例填料产生的物理屏障效应阻碍水分子吸附与渗透;另一方面,稳定的界面氢键网络可束缚壳聚糖分子链的舒展与迁移,有效抑制水分子浸润引发的基体溶胀松弛^[32]。值得关注的是,添加纳米颗粒后复合膜的水溶性随之升高,QT-LNP-10%膜水溶性最高值达 22.84%。该现象与王宇凡^[33]研究相一致,即柠檬精油纳米乳液改性壳聚糖膜时同样出现水溶性显著升高现象,证实了改变膜内亲水性组分占比可增加复合膜水溶性。

表 2 薄膜含水量、溶胀率和水溶性

Table 2 Water content, swelling degree, and water solubility of films

Groups	Water content/%	Swelling degree/%	Water solubility/%
CS	45.36±0.86 ^a	19.67±1.59 ^a	14.83±0.19 ^c
LNP-5%	40.50±0.59 ^b	18.43±0.99 ^{ab}	18.54±0.54 ^b
LNP-10%	38.30±0.83 ^c	16.67±0.78 ^{bc}	22.15±0.98 ^a
QT-LNP-5%	40.38±1.07 ^b	17.89±1.23 ^{ab}	19.03±0.79 ^b
QT-LNP-10%	38.24±0.98 ^c	15.74±0.84 ^c	22.84±0.33 ^a

2.9 薄膜机械性能分析

薄膜的拉伸强度 (TS) 与断裂伸长率 (EB) 如图 7 所示。由图 7a 可知, 与 CS 膜相比, 所有复合膜的拉伸强度均显著提高, 且随纳米颗粒添加比例的增加呈上升趋势。QT-LNPs-10%膜的拉伸强度最高, 达到 39.83 MPa, 较 CS 膜提升超过 147.08%。这是由于纳米颗粒表面的羟基、酚羟基与壳聚糖分子间形成了大量氢键, 增强了界面相互作用, 同时纳米颗粒均匀分散于壳聚糖基质中, 起到了物理交联作用, 从而提升了膜的机械强度^[34]。断裂伸长率的变化趋势与拉伸强度一致 (图 7b), CS 膜的断裂伸长率最低 (30.28%), QT-LNPs-10%膜的断裂伸长率最高, 达到 73.53%, 表明复合膜的柔韧性也得到了显著改善。这说明纳米颗粒的引入不仅增强了膜的刚性, 也改善了壳聚糖分子链的延展能力, 使膜在受力时能承受更大的形变而不发生断裂^[35]。类似的结果也在 Zhang 等^[10]研究中观察到, 即添加木质素纳米颗粒能显著提升壳聚糖膜的整体力学性能, 但只有适当的添加量才能使基质中的空隙得到最佳的填充效果。

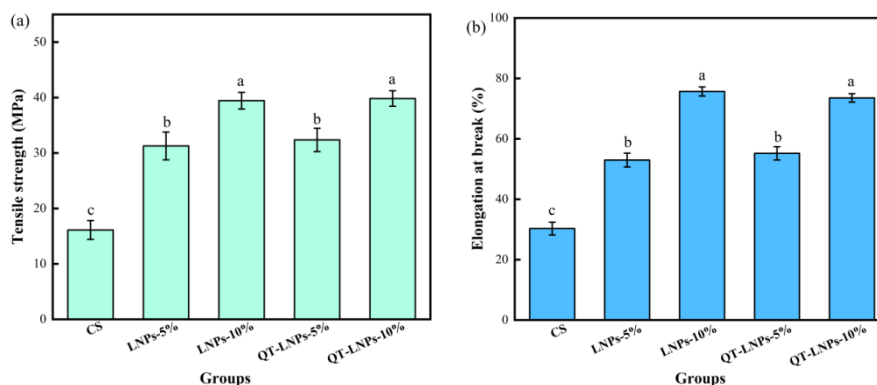


图 7 薄膜力学性能

Fig.7 Mechanical properties of films

注: (a) 拉伸强度; (b) 断裂伸长率, 不同小写字母表示组间差异显著 ($P < 0.05$), 下同。

2.10 薄膜水蒸气和氧气阻隔性能分析

薄膜的水蒸气透过系数 (WVP) 与氧气透过率 (OTR) 见图 8。CS 膜的 WVP 与 OTR 值最高, 分别为 $0.56 \text{ g mm (m}^2 \text{ h kPa)}^{-1}$ 和 $5.4 \times 10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。引入 LNPs 及 QT-LNPs 后, 复合膜的 WVP 与 OTR 值均显著降低, 且随着填料的添加比例增加呈下降趋势。QT-LNPs-10%膜的 WVP 和 OTR 值达到最低, 分别低至 $0.15 \text{ g mm (m}^2 \text{ h kPa)}^{-1}$ 和 $2.1 \times 10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 表明壳聚糖膜的阻隔性能显著提升。这种现象一方面源于纳米颗粒在壳聚糖基质中均匀分散, 形成了致密的微观结构, 延长了水蒸气和氧气分子在膜内的扩散路径, 从而降低了透过率; 另一方面是纳米颗粒与壳聚糖分子链间形成的氢键增强作用, 减少了体系中游离羟基的数量, 降低了复合膜的亲水性, 进一步阻碍了气体分子的渗透^[36]。纳米颗粒的引入改善了壳聚糖膜的阻隔性能, 可抑制食品水分迁移及氧化变质, 对于延长货架期具有重要意义。

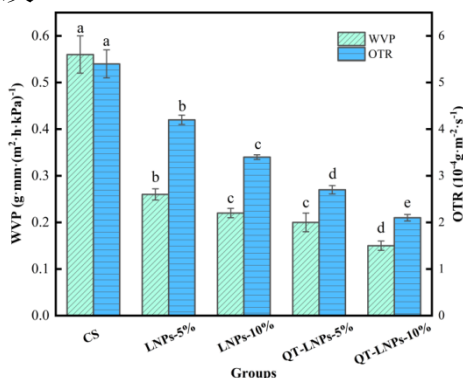


图 8 薄膜水蒸气透过系数和氧气透过率

Fig.8 Water vapor permeability and oxygen transmission rate of films

2.11 薄膜抗氧化性能分析

薄膜的 DPPH 与 ABTS 自由基清除率见图 9。纯壳聚糖膜的自身抗氧化活性有限, 自由基清除率最低。加入纳米颗粒以后, 复合膜的自由基清除率明显提升, 并且随着添加比例的增加呈上升趋势: LNP-10%膜的 DPPH 和 ABTS 清除率分别达到了 71.19%和 85.34%, QT-LNPs-10%膜分别为 90.20%和 93.43%, 说明木质素纳米颗粒本身就有良好的抗氧化活性。Capecchi 等^[37]利用木质素与壳聚糖制备纳米颗粒作为抗氧化和紫外屏蔽填料, 赋予材料优异的功能性特性。此外, 槲皮素分子中含有大量酚羟基, 可以通过提供电子或氢原子以清除自由基, 在与木质素的协同下进一步增强复合膜的抗氧化活性。Yu 等^[38]研究表明, 与游离槲皮素相比, 负载槲皮素的玉米醇溶蛋白/羧甲基壳聚糖纳米粒表现出卓越的抗氧化能力, 与本研究结果一致。

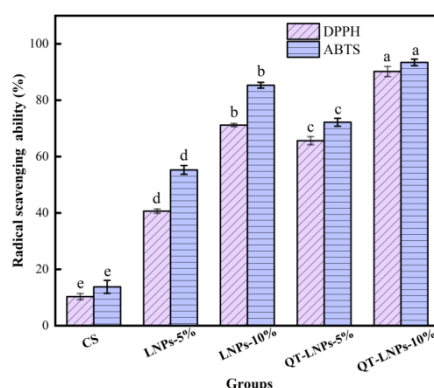


图 9 薄膜的 DPPH 和 ABTS 自由基清除能力

Fig.9 DPPH and ABTS free radical scavenging abilities of films

3 结论

本研究采用反溶剂法制备了 LNP 与 QT-LNP 悬浮液, 并将其作为功能填料与壳聚糖共混制备复合膜, 系统探究了纳米颗粒悬浮液添加比例对壳聚糖膜微观结构、理化及抗氧化性能的调控规律。结果表明, 在去离子水中透析 32 h 可获得粒径更小的 LNP; 两种纳米颗粒均能在壳聚糖基体中均匀分散, 并通过界面相互作用改善薄膜的致密性与柔韧性能。随着纳米填料添加比例增加, 复合膜的厚度、含水量、溶胀率、水蒸气透过系数与氧气透过率均呈下降趋势, 溶解度则小幅提高, 拉伸强度与断裂伸长率实现同步改善。此外, 木质素与槲皮素可产生协同效应, 进一步增强复合膜对 DPPH、ABTS 抗氧化活性。综上可知, QT-LNP-10%膜的综合性能最优, 实现了强韧性、高阻隔性和抗氧化性能的协同提升。本研究构筑的木质素基纳米颗粒有效改善壳聚糖膜性能缺陷, 后续将开展食品保鲜实验, 完善该复合膜的实际应用评价。

参考文献

- [1] VETHAAK A D, LEGLER J. Microplastics and human health [J]. Science, 2021, 371(6530): 672-674.
- [2] 黄宸, 刘伟佳, 谢晶, 等. 酚酸接枝壳聚糖对壳聚糖膜性能的影响及其保鲜应用[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(19): 162-168.
- [3] ZHU F. Polysaccharide based films and coatings for food packaging: Effect of added polyphenols [J]. Food Chemistry, 2021, 359: 129871.
- [4] SUBHASHREE R, DEEPAK P, HAISHUN D, et al. Transforming lignin into value-added products: Perspectives on lignin chemistry, lignin-based biocomposites, and pathways for augmenting ligninolytic enzyme production [J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2024, 7(1): 1-29.
- [5] CHEN M J, LI Y, LIU H M, et al. Lignin hydrogenolysis: Tuning the reaction by lignin chemistry [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 279(2): 135169.
- [6] ZHAO S P, WANG S M, LI X Y, et al. Lignin nanoparticles: Preparation strategies, surface engineering, and emerging applications-A review [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2026, 371: 153012.
- [7] LI Z C, SU M Y, YUAN X Y, et al. Green fabrication of modified lignin/zeolite/chitosan-based composite membranes for preservation of

- perishable foods [J]. Food Chemistry, 2024, 460(3): 140713.
- [8] LIN J L, CUI M L, ZHANG X Y, et al. Fabricating active egg albumin/sodium alginate/sodium lignosulfonate nanoparticles film with significantly improved multifunctional characteristics for food packing [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 273(2): 133110.
- [9] SUN H Z, ZHUANG K, DU J, et al. Sustainable lignin-modified epoxy nanocarriers for enhanced foliar insecticide efficacy and food safety [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 279(2): 135262.
- [10] ZHANG W, SHEN J D, GAO P, et al. An eco-friendly strategy for preparing lignin nanoparticles by self-assembly: Characterization, stability, bioactivity, and Pickering emulsion [J]. Industrial Crops and Products, 2022, 188: 115651.
- [11] NABIL A, FATMA D C, ESRA C. Hazelnut protein and sodium alginate complex coacervates: An effective tool for the encapsulation of the hydrophobic polyphenol quercetin [J]. ACS Omega, 2024, 9(35): 37243-37252.
- [12] 李双健.负载玉米醇溶蛋白基纳米颗粒的壳聚糖膜制备及其在沙糖桔保鲜中的应用[D].上海:上海海洋大学,2023.
- [13] ZHANG K, CHEN Q, XIAO J, et al. Physicochemical and functional properties of chitosan-based edible film incorporated with *Sargassum pallidum* polysaccharide nanoparticles [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 138: 1084776.
- [14] 周奕奕,孙海燕,王阳光,等.乌贼墨碳点增强的聚乙烯醇/羧甲基纤维素复合膜制备及保鲜性能[J].食品科学,2026,47(4):265-275.
- [15] 倪春蕾,李卓修,彭芳,等.以聚合乳清蛋白为壁材的槲皮素微胶囊制备及其性质研究[J].食品工业科技,2026,47(17):166-175.
- [16] 张伟.基于溶剂和自组装策略的木质素/壳聚糖生物活性膜的构建及在鱼肉保鲜中的应用研究[D].无锡:江南大学,2023.
- [17] ZHANG W, GAO P, JIANG Q X, et al. Green fabrication of lignin nanoparticles/chitosan films for refrigerated fish preservation application [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 139: 108548.
- [18] 王一帆,刘英健,玉万国,等.明胶/紫甘蓝花青素/纳米二氧化钛指示膜的制备及其在鲜虾保鲜中的应用[J].食品研究与开发,2024,45(11):115-124.
- [19] YAO S, WANG B J, WENG Y M. Preparation and characterization of mung bean starch edible films using citric acid as cross-linking agent [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 32: 100845.
- [20] RACHTANAPUN P, KLUNKLIN W, JANTRAWUT P, et al. Characterization of chitosan film incorporated with curcumin extract [J]. Polymers, 2021, 13(6): 963.
- [21] LIU Y P, ZHANG X M, LI C C, et al. Comparison of the structural, physical and functional properties of kappa-carrageenan films incorporated with pomegranate flesh and peel extracts [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 147: 1076-1088.
- [22] ZHANG P, ZHAO Y, SHI Q. Characterization of a novel edible film based on gum ghatti: Effect of plasticizer type and concentration [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 153: 345-355.
- [23] LI Q, WANG X, CHEN J, et al. Antioxidant activity of proanthocyanidins-rich fractions from choerospondias axillaris peels using a combination of chemical-based methods and cellular-based assay [J]. Food Chemistry, 2016, 208: 309-317.
- [24] SUN X B, WU X J, CHEN X Y, et al. Casein-maltodextrin maillard conjugates encapsulation enhances the antioxidative potential of proanthocyanidins: An in vitro and in vivo evaluation [J]. Food Chemistry, 2021, 346: 128952.
- [25] 常大伟,曹佳怡,任娜,等.负载二氢杨梅素的玉米醇溶蛋白-阿拉伯胶纳米粒子的制备及分析[J].食品工业科技,2025,46(12):30-40.
- [26] PAJER N, CESTARI C, ARGYROPOULOS D S, et al. From lignin self assembly to nanoparticles nucleation and growth: A critical perspective [J]. NPJ Materials Sustainability, 2024, 2: 31.
- [27] ISADORA DE S L, BRUNO D M, ANTONIO J G, et al. Co-precipitation of quercetin and lignin: unveiling phenolic fruit-derived extracts encapsulation [J]. Chemical Engineering Journal, 2026, 537: 176172.
- [28] DONG W X, SU J Q, CHEN Y L, et al. Characterization and antioxidant properties of chitosan film incorporated with modified silica nanoparticles as an active food packaging [J]. Food Chemistry, 2022, 373(Pt A): 131414.
- [29] JALAL S Y, MAHDIEH S, MOHAMMAD H E, et al. Development of active chitosan film containing bacterial cellulose nanofibers and silver nanoparticles for bread packaging [J]. Food Science & Nutrition, 2024, 12: 8186-8199.
- [30] 鞠阳,郑秀霞,段嘉婧,等.淀粉醛强化大豆分离蛋白/槲皮素复合膜制备及性能研究[J].食品安全质量检测学报,2024,15(1):135-145.
- [31] ROY S, RHIM J W. Fabrication of chitosan-based functional nanocomposite films: Effect of quercetin-loaded chitosan nanoparticles [J]. Food Hydrocolloids, 2021,121: 107065.
- [32] YADAV S, MEHROTRA G K, DUTTA P K. Chitosan based ZnO nanoparticles loaded gallic-acid films for active food packaging [J].

Food Chemistry, 2021, 334: 127605.

- [33] 王宇凡.柠檬精油纳米乳液/壳聚糖活性膜的构建及其在冷鲜猪肉贮藏中的应用[D].保定:河北农业大学,2024.
- [34] ZHANG S K, HE Z Y, XU F Z, et al. Enhancing the performance of konjac glucomannan films through incorporating zein-pectin nanoparticle-stabilized oregano essential oil pickering emulsions [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107222.
- [35] GASTI T, DIXIT S, HIREMANI V D, et al. Chitosan/pullulan based films incorporated with clove essential oil loaded chitosan-ZnO hybrid nanoparticles for active food packaging [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 277: 118866.
- [36] LIU Q G, LIU P Y, BAN Q F. Green development strategy for efficient quercetin-loaded whey protein complex: Focus on quercetin loading characteristics, component interactions, stability, antioxidant, and in vitro digestive properties [J]. Food Chemistry, 2025, 472: 142939.
- [37] CAPECCHI E, TOMAINO E, PICCININO D, et al. Nanoparticles of lignins and saccharides from fishery wastes as sustainable UV-Shielding, antioxidant, and antimicrobial Biofillers [J]. Biomacromolecules, 2022, 23(8): 3154-3164.
- [38] YU H, CHEN W, SU Y, et al. Quercetin-loaded zein/carboxymethyl chitosan nanoparticles: Preparation, characterization and evaluation for enhanced stability and antioxidant activity [J]. Molecules, 2026, 31(2): 288.