

# 纳米木质素/壳聚糖复合膜的制备及其光热抗菌性能研究

叶志雄<sup>a</sup>, 余静<sup>a</sup>, 邓超<sup>b</sup>, 谭嘉雯<sup>a</sup>, 庄子晨<sup>a</sup>, 赖坤杰<sup>a</sup>, 刘涛<sup>a\*</sup>

(华南农业大学 a.食品学院, 广东省食品质量安全重点实验室; b.材料与能源学院, 生物质工程研究院, 广州 510642)

**摘要:** **目的** 研究纳米木质素对壳聚糖基薄膜性能和抗菌效果的影响, 旨在推动功能生物基薄膜的发展应用。**方法** 以植酸改性酶解木质素为纳米功能相, 羧甲基壳聚糖 (CMCh) 为成膜基材, 通过静电作用制备不同浓度纳米木质素的复合薄膜, 并测试复合薄膜的微观结构、机械性能、抗氧化性能、光学性能、热性能和光热杀菌性能。**结果** 木质素纳米颗粒在 CMCh 膜中均匀分布。随着纳米木质素添加量的增加, 复合薄膜的断裂伸长率和拉伸强度先升高后降低, 当纳米木质素质量分数为 10% 时, 复合薄膜的拉伸强度提高约 145%, 断裂伸长率提高约 30%。此外, 纳米木质素的引入赋予复合薄膜优异的抗紫外 (UV)、抗氧化和光热抗菌性能。**结论** 该纳米复合薄膜表现出优异的机械性能和光热抗菌性能, 为开发功能型生物基塑料包装材料及抗菌食品包装提供了新思路。

**关键词:** 壳聚糖; 生物基; 木质素; 绿色包装

中图分类号: 文献标志码: A 文章编号: 1001-3563(2024)23-0038-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.23.005

## Preparation of Lignin/Chitosan Nanocomposite Film and Its Photothermal Antimicrobial Properties

YE Zhixiong<sup>a</sup>, YU Jing<sup>a</sup>, DENG Chao<sup>b</sup>, TAN Jiawen<sup>a</sup>, ZHUANG Zichen<sup>a</sup>, LAI Kunjie<sup>a</sup>, LIU Tao<sup>a\*</sup>

(a. Guangdong Provincial Key Laboratory of Food Quality and Safety, College of Food Science, b. Institute of Biomass Engineering, College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**ABSTRACT:** The work aims to investigate the effects of nanolignin on the properties and antibacterial activity of chitosan-based films, with the aim of advancing the development and application of functional bio-based films. With phytic acid-modified enzymatically hydrolyzed lignin as the nanoscale functional phase, and carboxymethyl chitosan (CMCh) as the film-forming matrix, the composite films with varying concentrations of nanolignin were prepared via electrostatic interactions. The microstructure, mechanical properties, antioxidant capacity, optical properties, thermal stability, and photothermal antibacterial performance of the films were systematically evaluated. The lignin nanoparticles were uniformly dispersed within the CMCh matrix. As the nanolignin content increased, the tensile strength and elongation at break of the composite films initially increased and then decreased. At a nanolignin content of 10%, the tensile strength increased by approximately 145%, and the elongation at break increased by about 30%. Moreover, the incorporation of nanolignin endowed the composite films with excellent UV resistance, antioxidant capacity, and photothermal antibacterial activity. These nanocomposite films exhibit superior mechanical and photothermal antibacterial

收稿日期: 2024-10-25

基金项目: 华南农业大学大学生创新创业训练计划国家级项目 (202310564052, 202210564052)

\*通信作者

properties, providing new insights for the development of functional bio-based plastic packaging materials and antibacterial food packaging.

**KEY WORDS:** chitosan; bio-based; lignin; green packaging

塑料包装材料广泛应用于食品、医药等领域, 为人们的生活带来极大便利。然而, 传统食品包装材料主要依赖不可降解的石油基塑料, 不仅在使用过程中产生微塑料, 还对环境造成严重污染, 不符合绿色可持续发展理念<sup>[1]</sup>。因此, 利用来源广泛、绿色可再生的生物质资源如纤维素、淀粉、壳聚糖、果胶等可再生天然多糖作为原料, 并添加酚酸、类黄酮、多酚酰胺、木质素等植物多酚作为功能相, 开发功能型生物基薄膜, 成为当前食品包装领域的重要研究方向<sup>[2-3]</sup>。

壳聚糖 (CS) 是一种源自几丁质的天然碱性多糖, 具有无毒、可生物降解、生物相容性高、成膜性好等优点, 废弃壳聚糖基产品也能够实现自然降解, 是构建抗菌可降解生物基塑料的理想基材之一<sup>[4-5]</sup>。然而, 壳聚糖难溶于水, 通常采用乙酸作为溶剂制备薄膜, 这会导致薄膜脆性大且有异味。羧甲基壳聚糖 (CMCh) 是 CS 的两性衍生物, 通过在氨基葡萄糖单元的氨基、伯羟基和仲羟基位点引入羧甲基制备而成。与 CS 相比, CMCh 具有相似的生物相容性、低毒性以及更好的水溶性<sup>[6]</sup>。但纯 CMCh 薄膜存在阻隔性差、抗氧化活性不足等缺点, 需通过复合改性以提升性能, 通常采用添加增塑剂、化学交联或枝接的方式改善薄膜的阻隔性、机械性和抗氧化性<sup>[7-8]</sup>。

木质素是地球上最丰富的天然芳香族生物聚合物, 主要从造纸工业或农林废弃物中提取。然而, 制浆工业产生的木质素大多被焚烧处理, 商业利用率不足 2%, 不仅浪费资源, 还加剧了环境污染<sup>[9]</sup>。木质素具有三维无定形结构, 由苯丙烷基单元构成骨架, 含有酚羟基、甲氧基、羰基和羟基等官能团, 具有分子刚性大、抗紫外 (UV)、抗氧化、光热转换等独特性质<sup>[10]</sup>。这些特性使木质素能作为功能组分, 提升复合薄膜的机械性能、紫外阻隔性、水溶性和抗老化性能, 但其反应活性和溶解性仍需通过改性加以改善。

本研究以生物质来源的植酸和木质素为原料, 通过酸性诱导共沉淀策略, 制备高分散性的植酸/木质素纳米粒子 (PEL), 将其作为羧甲基壳聚糖膜材的功能相, 开发了功能型全生物基复合膜。通过静电作用提升了复合薄膜机械性, 实现了优异的抗 UV、抗氧化和光热抗菌性能, 该复合薄膜在食品抗菌包装领域具有较大的应用潜力。

## 1 实验

### 1.1 材料和仪器

主要材料: 羧甲基壳聚糖 (CMCh, 取代度  $\geq 80\%$ ), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 植酸 (PA,

50%水溶液), 上海阿达玛斯试剂有限公司; 酶解木质素 (EHL, 纯度为 92.5%), 山东龙力生物科技股份有限公司; 甘油, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 2,2-二苯基-1-苦肼基 (DPPH), 国药集团化学试剂上海有限公司。

主要仪器: Zetasizer Nano ZS 90 纳米粒度仪及 Zeta 电位分析仪, 上海思百吉仪器系统有限公司; CR-400 色彩色差仪, 日本柯尼卡美能达公司; Evolution 220 紫外-可见分光光度计, 美国赛默飞世尔科技公司; CMT1000 系列电子万能力学试验机, 珠海三思测试技术有限公司; STA 449 F3/F5 热重分析仪, 德国耐驰 (Netzsch) 公司; SU8010 高分辨场发射扫描电镜, 日本日立 (Hitachi) 公司; Ulitma IV X 射线衍射仪, 日本理学 (Rigaku) 公司; Nicolet iS10 傅里叶红外光谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; DSA100 接触角测角仪, 德国克吕士 (Krüss) 公司。

### 1.2 植酸/木质素纳米颗粒 (PEL) 制备

通过酸沉淀法制备植酸/木质素纳米颗粒 (PEL)。将 8.0 g 酶解木质素溶解于 20 mL 5 mol/L NaOH 溶液中, 搅拌溶解后过滤除去不溶物; 滤液中滴加 32.5 mL 50%植酸溶液以沉淀木质素纳米颗粒, 搅拌均匀后加入体积比 1:15 的 50%植酸溶液与去离子水的混合溶液将木质素浊液稀释为质量浓度 0.25 g/mL 的混合液, 遮光密封保存, 使用前摇匀。

### 1.3 纳米木质素/羧甲基壳聚糖复合薄膜 (PEC) 制备

将 3.0 g CMCh 粉末溶解于蒸馏水制备成 60 mL 溶液 (质量浓度 0.05 g/mL)。随后, 按照 CMCh 质量的 15%添加甘油作为增塑剂, 并按表 1 配方分别加入不同浓度的 PEL (固体质量分数分别为 0%、1%、5%、10%、15%和 20%)。将上述混合溶液以转速 450 r/min 搅拌均匀, 离心去除气泡。将溶液倒入培养皿, 在 65 °C 干燥 8 h, 制得不同 PEL 含量的复合薄膜。所得薄膜标记为 PEC-X (X 表示 PEL 纳米颗粒的质量分数, 分别为 0%、1%、5%、10%、15%和 20%)。所有薄膜在相对温度 24 °C $\pm$ 2 °C 和相对湿度 57% $\pm$ 1% 条件平衡 1 周, 再进行后续测试。

### 1.4 性能测试与结构表征

#### 1.4.1 粒径测试

利用纳米粒度仪及 Zeta 电位分析仪 (DLS) 测试木质素 PEL 在复合薄膜溶液中的粒径分布情况。

表1 木质素/羧甲基壳聚糖复合薄膜配方  
Tab.1 Formula of lignin/carboxymethyl chitosan composite films

样品	$m_{\text{CMCh}}/\text{g}$	$m_{\text{甘油}}/\text{g}$	$V_{\text{PEL}}/\text{mL}$
CMCh	3.0	0.0	0.0
PEC-0	3.0	0.45	0.0
PEC-1	3.0	0.45	1.2
PEC-5	3.0	0.45	6.0
PEC-10	3.0	0.45	12.0
PEC-15	3.0	0.45	18.0
PEC-20	3.0	0.45	24.0

#### 1.4.2 薄膜色差测试

使用色彩色差仪测量薄膜色差。测量之前,采用白色标准板 ( $L^*=94.03$ ,  $a^*=3.24$ ,  $b^*=-18.92$ ) 校准色差仪。样品平行测量3次。使用式(1)计算总色差( $\Delta E$ ):

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

式中:  $L^*$ 为薄膜亮度,  $a^*$ 为色度参数绿红色,  $b^*$ 为色度参数蓝黄色。

#### 1.4.3 光学性能测试

采用紫外-可见分光光度计测量 PEC-X 薄膜在 200~800 nm 的透光率。

#### 1.4.4 机械性能测试

薄膜的拉伸强度根据 GB/T 1040.3—2006《塑料拉伸性能测定 第3部分 薄膜/薄片试验条件》进行测试,采用万能力学试验机测试,拉伸速度为 10 mm/min。每组样品试验结果取 5 个重复样本的平均值。

#### 1.4.5 热重分析测试 (TGA)

通过热重分析仪评估薄膜的热稳定性。在  $\text{N}_2$  气氛中,以 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率进行测试,温度范围为室温至 800  $^\circ\text{C}$ 。

#### 1.4.6 扫描电镜测试 (SEM)

采用扫描电子显微镜在 3.0 kV 加速电压下观察薄膜的表面形貌。

#### 1.4.7 X射线衍射测试 (XRD)

用 Cu K $\alpha$  辐射 (波长  $\lambda=0.154$  nm) X 射线衍射仪测定薄膜的结晶性,衍射角度为  $2\theta=0\sim 60^\circ$ ,步长为  $0.05^\circ$ ,每步 15 s,电压为 40 kV,电流为 10 mA。

#### 1.4.8 傅里叶变换红外光谱测试 (FTIR)

薄膜采用 ATR 附件进行测试,测试范围为 500~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为 32 次,光谱分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 1.4.9 薄膜表面润湿性测试

使用接触角测角仪研究了薄膜的水接触角 (WCA)。使用高速相机连续拍摄 60 s 内的图像。

WCA 平均值是根据至少 3 个不同区域表面结果计算得出的。

#### 1.4.10 抗氧化活性测试

参考 Khan 等<sup>[11]</sup>方法进行 DPPH 自由基清除试验,以评价薄膜的抗氧化活性。将 2.5 mg DPPH 溶于 100 mL 无水乙醇得到溶液。取 0.2 g 薄膜放进 10 mL DPPH 溶液中,黑暗中 37  $^\circ\text{C}$  摇床培育 12 h。使用紫外-可见分光光度计检测溶液在 517 nm 处的吸光度,以未加入样品溶液作为对照。通过式(2)计算样品抗氧化活性:

$$\text{抗氧化活性 (\%)} = \frac{A_c - A_s}{A_c} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $A_c$  为对照样品的吸光度,  $A_s$  为样品的吸光度。

#### 1.4.11 光热性能及抗菌测试

将纯 CMCh、PEC-0 和 PEC-10 薄膜统一裁剪规格 3 cm $\times$ 4 cm 的样品,采用 808 nm 激光照射样品,同时使用红外热成像仪记录温度变化,考察薄膜光热性能。

光热杀菌试验菌种选取金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*, ATCC29213) 和大肠杆菌 (*E. coli*, ATCC25922),由上海保藏微生物中心提供。2 种菌液取适量于薄膜,使用 808 nm 激光照射 10 min,将菌液转移至带有 LB 培养基的器皿涂布培养,在 37  $^\circ\text{C}$  培养 24 h 观察抗菌结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米木质素的尺寸分析

通过纳米粒度仪测定 PEC-10 成膜溶液中的粒度分布情况。如图 1a 所示,植酸沉淀木质素纳米颗粒 PEL 的粒径分布主要集中在 142 nm 左右, PDI 值等于 0.205,说明木质素纳米颗粒的尺寸均匀,并且分散性好。以上结果证明酸性 PEL 溶液在碱性 CMCh 水溶液 (pH=10.2) 中形成了纳米级木质素。

### 2.2 复合薄膜的色差和透光率分析

对 CMCh 和 PEC 复合薄膜进行色差分析,以观察引入不同含量 PEL 后薄膜颜色变化情况。主要考察了 CMCh 薄膜和不同 PEL 添加量的 CMCh 混合薄膜的颜色参数,包括  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  和总色差 ( $\Delta E$ )。结果显示,纯 CMCh 薄膜视觉呈现透明状,随着 PEL 添加量的提高,PEC 复合薄膜的  $L^*$  逐渐降低,而  $a^*$  和  $b^*$  先升高后降低 (表 2),但较于 CMCh 薄膜始终偏黄;从视觉效果上看,由于木质素的发色官能团及其数量的影响,薄膜总体上呈现从无色透明到黄色再到深棕色的颜色变化趋势 (图 1e)。 $\Delta E$  值显示纯 CMCh 薄膜相对于其他薄膜的总颜色差异,共混薄膜的  $\Delta E$  随着 PEL 的掺入而增大 (图 1b)。

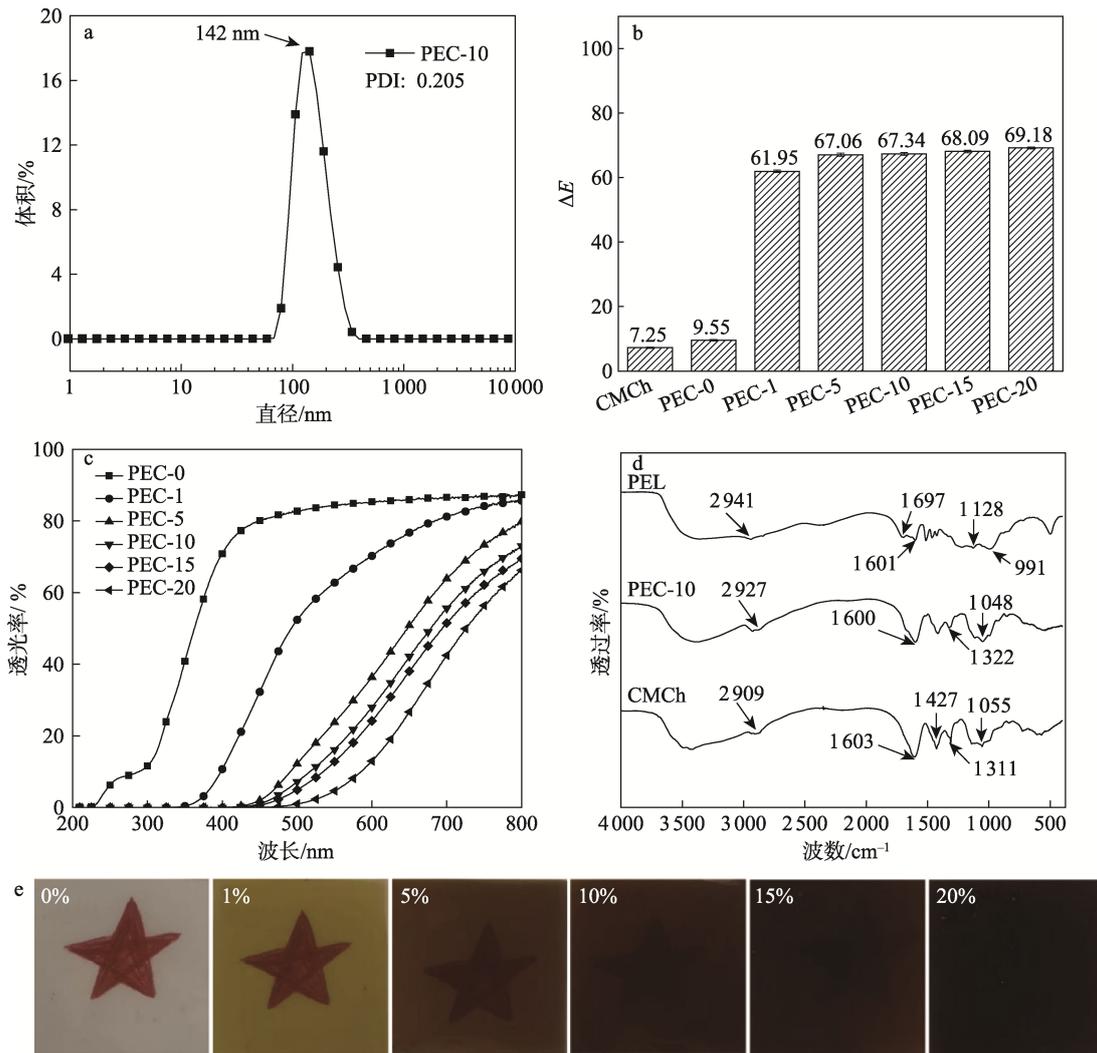


图 1 PEC-10 溶液中的粒径分布 (a); CMCh 和 PEC 薄膜的色差值 (b); PEC-X 薄膜的紫外-可见光谱 (c); CMCh、PEC-0 和 PEC-10 薄膜 FTIR 光谱 (d); PEC 薄膜外观图 (e)  
 Fig.1 Particle size distribution of PEC-10 solution (a), color difference values of CMCh and PEC films (b), UV-Vis spectra of CMCh and PEC films (c), FTIR spectra of CMCh, PEC-0, and PEC-10 films (d) and appearance of PEC films (e)

表 2 CMCh 和不同 PEL 添加量薄膜的 Lab 值  
 Tab.2 Lab values for CMCh and films with different PEL addition levels

样品	$\Delta E^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	颜色
CMCh	7.25	-1.58	-1.59	6.89	透明
PEC-0	9.55	-1.90	-2.13	9.11	透明
PEC-1	61.95	-27.11	3.02	55.58	黄色
PEC-5	67.06	-46.66	12.51	46.47	棕色
PEC-10	67.34	-60.34	12.89	26.96	深棕色
PEC-15	68.06	-65.11	7.33	18.49	深棕色
PEC-20	70.99	-67.47	2.25	15.10	深棕色

此外,研究了 PEC-X 复合薄膜的透光率(图 1c)。与仅添加 CMCh 的薄膜相比, PEC 复合薄膜能够显著降低紫外区域的透射率,当 PEL 质量分数 > 5%,

复合薄膜在 200~400 nm 完全不透光,表现出优异的紫外光阻隔性能。此现象归因于 PEL 中纳米木质素含有芳香环和酚类结构等发色官能团,可以吸收 200~400 nm 波长的紫外光<sup>[12]</sup>。

### 2.3 薄膜红外光谱分析

采用 FTIR 光谱分析 PEC 复合薄膜中基团的变化。如图 1d 所示, PEL 在  $3\ 365\ \text{cm}^{-1}$  处的宽带对应脂肪族和酚类的 O-H 拉伸,  $1\ 697\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应 C=O 拉伸,  $1\ 601\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 513\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应芳香骨架的 C-C 拉伸<sup>[13]</sup>。对于 CMCh 薄膜,位于  $3\ 417\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收带对应 CMCh 的 -OH 基团和 -NH<sub>2</sub> 基团,在  $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$  附近的峰为甲基上的 C-H 伸缩振动峰,  $1\ 055\ \text{cm}^{-1}$  处的峰值对应 C-O-C 的拉伸振动<sup>[14-16]</sup>,位于  $1\ 603\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 427\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应 C=O 的反对称峰和对称峰的拉伸振动<sup>[17]</sup>。当 PEL

加入薄膜基质时, PEC-10 共混薄膜的光谱中没有出现新峰, 这意味着 PEC 薄膜中没有形成新化学键<sup>[18]</sup>。但所有敏感吸收峰和宽带均略有蓝移, 归因于 PEC 复合薄膜中的木质素影响了 CMCh 分子间氢键, 导致氢键数量减少和强度降低。

## 2.4 复合薄膜机械性能分析

机械性能指标是评估薄膜材料质量的重要标准, 也是掌握薄膜材料性质的重要依据。鉴于此, 如图 2 所示测量了 CMCh 薄膜及 PEC 复合薄膜的拉伸强度 (TS)、断裂伸长率 (EB)、韧性 (图 2b) 和弹性模量 (图 2c)。图 2a 为薄膜的特征应力-应变曲线, CMCh 薄膜的 TS 为  $16.5 \text{ MPa} \pm 1.6 \text{ MPa}$ , 但 EB 仅有  $13.8\% \pm 4.68\%$ , 弹性模量为  $671.6 \text{ MPa}$ , 存在刚性高、脆性大和韧性差 ( $1.6 \text{ MJ/m}^3$ ) 的问题。引入甘油作为增塑剂后, PEC-0 的 TS 下降了  $70.30\%$ , EB 增加了  $276.08\%$ , 韧性降低至  $1.4 \text{ MJ/m}^3$ , 弹性模量降至  $18.4 \text{ MPa}$ , 说明甘油对 CMCh 具有较好的塑化作用。随着 PEL 添加量的上升, PEC 复合薄膜的 TS 值、EB 值和韧性均呈先上升后下降的趋势, 弹性模量呈现上升趋势。与 PEC-0 薄膜相比, PEC-10 的 TS、EB 和韧性达到了最大值, 分别为  $12.1 \text{ MPa}$ ,  $67.4\%$  和  $4.4 \text{ MJ/m}^3$ , 归因

于纳米木质素在 CMCh 基材中的均匀分散, 作为物理交联点增强了薄膜的机械性能<sup>[19]</sup>。如图 2d 所示,  $2 \text{ mm}$  宽的 PEC-10 薄膜可以承载  $4 \text{ kg}$  的物质, 薄膜具有较好的机械性能。然而, 当 PEL 质量分数接近  $15\%$  时, 薄膜的机械性能降低, 表明过量的木质素会降低薄膜的机械性能。

## 2.5 复合薄膜热稳定性分析

综合考虑抗紫外和机械性能, 选择 PEC-0 为代表进行后续测试和分析。采用热重分析考察 CMCh、PEC-0 和 PEC-10 薄膜的热稳定性。如图 3a 为薄膜 TGA 曲线, 3 种薄膜热分解主要存在 3 个阶段, 第 1 阶段发生在  $30 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 此阶段的热失重归因于薄膜中水分的损失; 第 2 阶段在  $220 \sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$  发生显著失重, 造成此现象的主要原因与 CMCh 的热分解、无定形结构以及木质素纳米颗粒的芳基醚键和侧羟基的去除有关<sup>[13]</sup>, 其中  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  出现的最大失重归因于 CMCh 的分解<sup>[5]</sup>。第 3 阶段发生于  $350 \sim 480 \text{ }^\circ\text{C}$ , 此阶段的失重主要归因于纳米木质素的  $\beta\text{-O-4}$  醚键的裂解、羧甲基壳聚糖的糖苷键断裂, 并和溶剂脱水相关<sup>[18]</sup>。在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  下, CMCh、PEC-0 和 PEC-10 薄膜的残余质量分别为  $33\%$ 、 $29\%$  和  $37\%$ ,  $T_{\text{max}}$  分别为  $273$ 、 $258$  和  $265 \text{ }^\circ\text{C}$

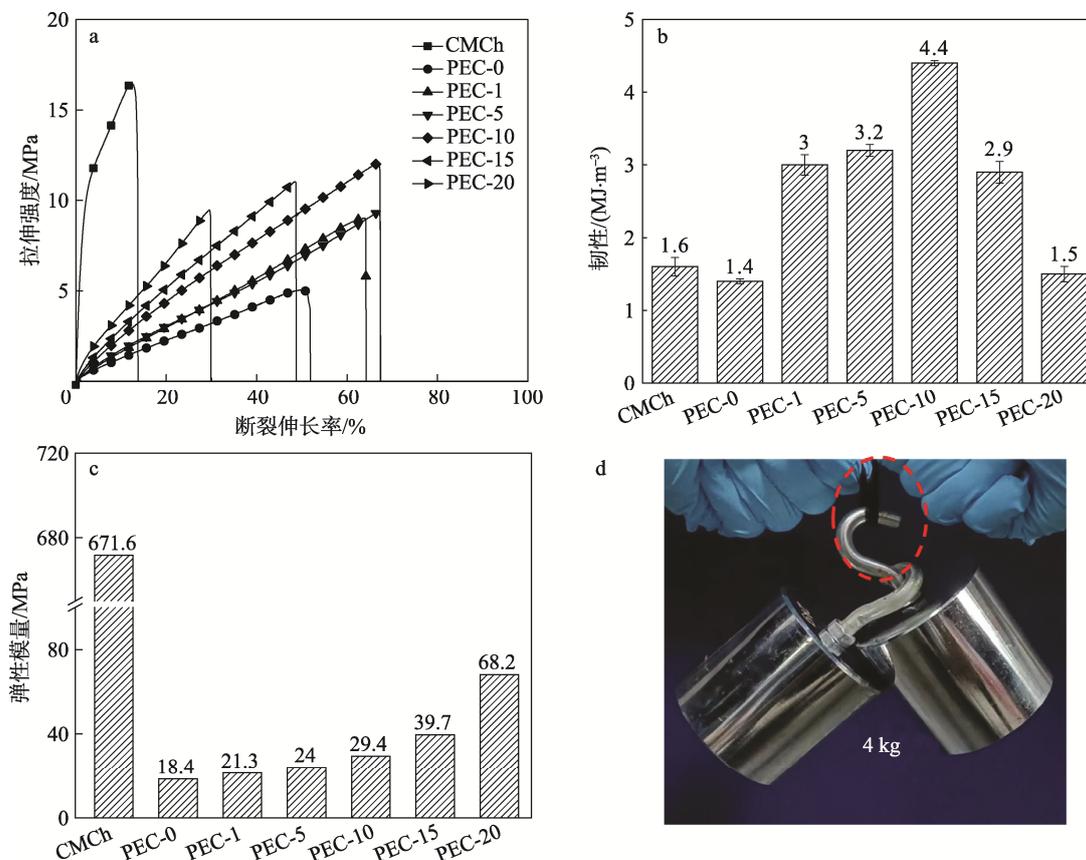


图 2 CMCh 和 PEC 薄膜的应力-应变曲线 (a); CMCh 和 PEC 薄膜的韧性图 (b); CMCh 和 PEC 薄膜的弹性模量图 (c); PEC-10 的承重可达  $4 \text{ kg}$  (d)

Fig.2 Stress-strain curves of CMCh and PEC films (a), toughness of CMCh and PEC films (b), elastic modulus of CMCh and PEC films (c) and load-bearing capacity of PEC-10 up to  $4 \text{ kg}$  (d)

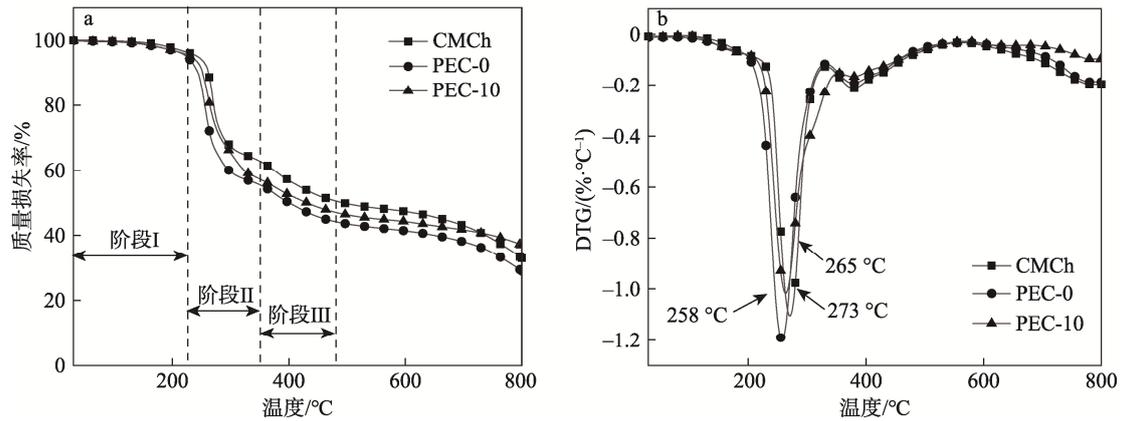


图 3 CMCh、PEC-0 和 PEC-10 薄膜的 TG 曲线 (a) 和 DTG 曲线 (b)  
Fig.3 TG curves (a) and DTG curves (b) of CMCh, PEC-0, and PEC-10 films

表 3 CMCh、PEC-0 和 PEC-10 薄膜的 TGA 数据  
Tab.3 TGA data for CMCh, PEC-0 and PEC-10 films

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	800 °C 下残余质量分数/%
CMCh	243	273	32.87
PEC-0	224	258	28.98
PEC-10	232	265	37.08

(图 3b、表 3)。研究结果显示, 甘油的加入会略微降低 CMCh 的热稳定性; 而相较于仅添加甘油的 CMCh 薄膜, 木质素的加入能够提高复合膜的热稳定性。

### 2.6 复合薄膜的 XRD 和微观结构分析

采用 XRD 研究复合薄膜的结晶程度。由图 4a 可知, CMCh 薄膜在  $2\theta=11.4^{\circ}$  和  $21.78^{\circ}$  附近有 2 个小宽峰, 表明薄膜大部分是无定形结构<sup>[20]</sup>,  $2\theta=41.94^{\circ}$  的宽峰对应 CMCh 薄膜的半结晶特征结构。加入甘油后, 衍射峰强度降低, 而 PEL 的引入则进一步降低了衍射峰强度, 表明甘油和纳米木质素的引入降低

了 CMCh 的结晶。这可归因于 PEL 的加入减少了 CMCh 分子间氢键, 导致结晶度降低<sup>[21]</sup>。

图 4b 为复合薄膜的表面 SEM 形貌图, 观察可知 CMCh、PEC-0 和 PEC-10 薄膜均具有光滑的表面, 表明 PEL 在薄膜中分布均匀。进一步放大发现, 与 CMCh 和 PEC-0 相比, PEC-10 表面更加致密, 有短纤维结构, 此形貌变化归因于 PEL 和 CMCh 基材之间通过静电作用形成强相互作用, 提升了薄膜的机械性能<sup>[22]</sup>。

### 2.7 复合薄膜的表面润湿性能和抗氧化活性分析

复合薄膜表面润湿性能测试结果如图 5a 所示, 其中, PEC-0 的水接触角为  $51.2^{\circ}\pm 0.76^{\circ}$ , 而随着 PEL 添加量的增加, 复合薄膜吸水溶胀导致水接触角逐渐减小。这种现象归因于 CMCh 基材本身具有一定的亲水性, 同时木质素含有活性甲氧基、羟基、羰基和酚类基团等亲水性基团, PA 也含有较多极性基团, 这些结构都有利于增加薄膜的亲水性。

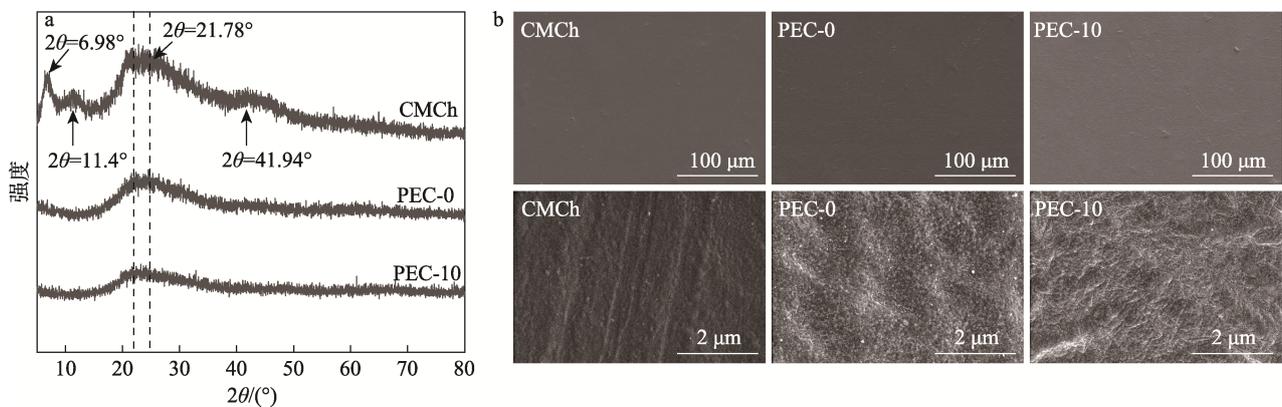


图 4 CMCh、PEC-0 和 PEC-10 薄膜的 XRD 谱图 (a); CMCh、PEC-0 和 PEC-10 薄膜的表面 SEM 图像 (5 000 倍和 20 000 倍放大) (b)  
Fig.4 XRD spectra of CMCh, PEC-0, and PEC-10 films (a) and surface SEM images of CMCh, PEC-0, and PEC-10 films (magnified at 5 000 and 20 000) (b)

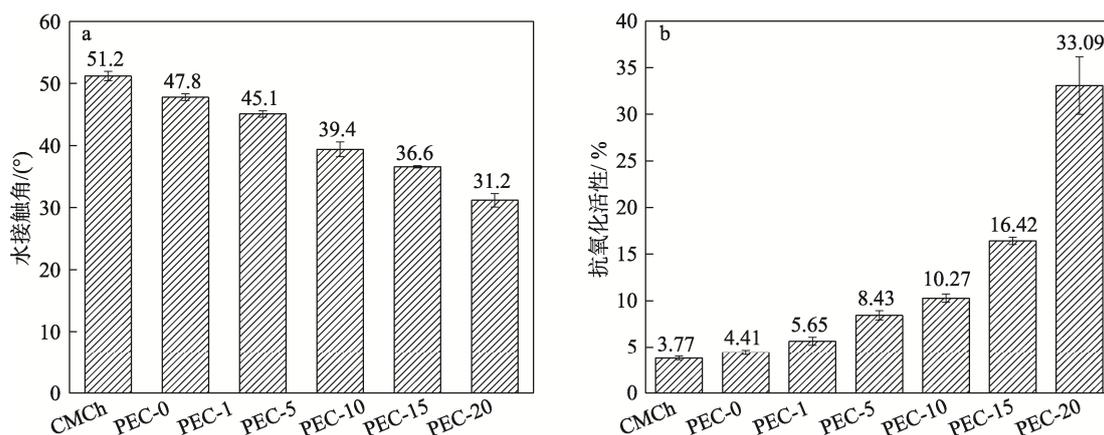


图5 CMCh和PEC薄膜的水接触角(a); CMCh和PEC薄膜的抗氧化活性(b)  
Fig.5 Water contact angle of CMCh and PEC films (a) and antioxidant activity of CMCh and PEC films (b)

通过 DPPH 自由基清除试验评估复合薄膜的抗氧化性指标。如图 5b 所示, 纯 CMCh 薄膜对 DPPH 自由基的清除率较低 (仅 3.77%)。得益于木质素的多酚结构优异的自由基清除能力<sup>[23]</sup>, 随着 PEL 的加入, 薄膜在 517 nm 处的吸光度随木质素添加量的增加而降低, 表明 PEC 薄膜的自由基清除能力逐渐提升。PEL 质量分数为 10% 的薄膜最大自由基清除率为 10.27%, 相较 PEC-0 提升了 172.41%, 木质素含量最高的 PEC-20 的自由基清除率达到了 33.09%。以上实验结果证明, PEC 薄膜的自由基清除能力主要受到木质素含量的影响。

## 2.8 复合薄膜光热抗菌活性分析

得益于木质素本身丰富的酚羟基和  $\pi-\pi$  共轭结构, 木质素具有优异的光热转换性能, 可以代替无机或合成的有机光热转换材料, 并且更加安全绿色和环保<sup>[24]</sup>。首先通过红外热成像仪测得 PEC-10 薄膜的光热转换温度约为  $102.2\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 而 CMCh 和 PEC-0 薄膜的光照后温度没有上升, 基本维持在室温 (图 6a), 以上实验结果证明 PA 酸沉淀纳米木质素 PEL 具有优异的光热转换性能。

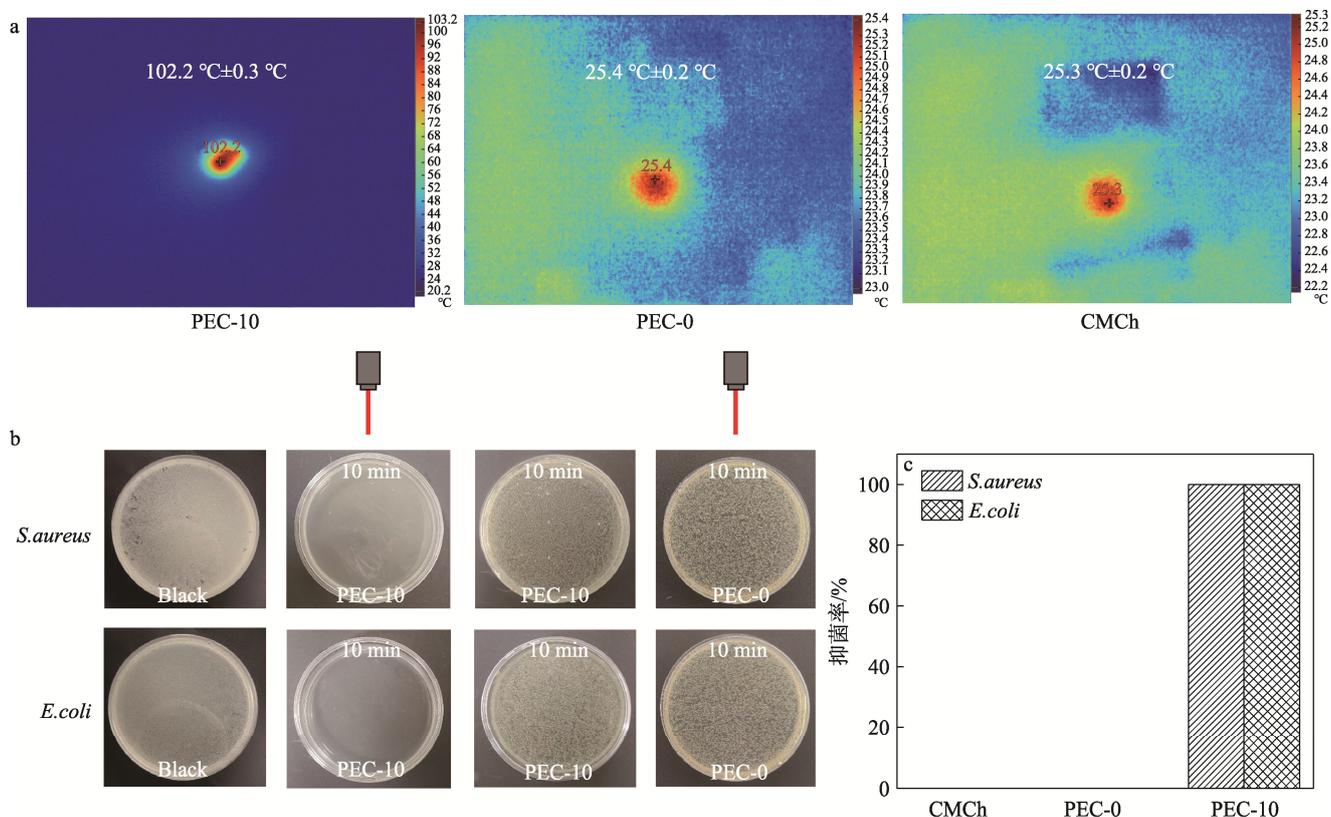


图6 CMCh、PEC-0和PEC-10薄膜的光热转换温度(a); 光热杀菌效果(b); 抑菌率(c)  
Fig.6 Photothermal conversion temperature (a), photothermal antibacterial effect (b) and antibacterial rate (c) for CMCh, PEC-0 and PEC-10 films

采用光热杀菌实验进一步评价了 PEC-0 和 PEC-10 薄膜的抗菌性能, 设置原液为空白对照组。将金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的菌液置于薄膜上并进行 10 min 照射, 之后进行涂布培养。如图 6b 所示, 空白组和 PEC-0 组分别经光照后进行涂布培养仍长满细菌, 抑菌率基本为 0, 没有抗菌性能。而 PEC-10 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的杀菌率都达到 100% (图 6c)。以上实验结果证明, PEC 复合薄膜具有优异的光热转换性能, 可以用于高效光热杀菌。

### 3 结语

本研究采用植酸沉淀酶解木质素, 制备带有负电荷的纳米木质素 PEL, 并与带正电荷的 CMCh 通过静电作用制备一种全生物基、兼具强度和韧性的 PEC 复合薄膜。系统研究了纳米木质素对薄膜的机械性能、热稳定性、抗 UV、抗氧化性和光热转换性能等的影响规律。实验结果表明, 得益于纳米木质素在薄膜中的均匀分布, 显著改善了薄膜机械性能, 当添加 PEL 质量分数为 10% 时, 薄膜的拉伸强度和断裂伸长率分别达到了 12.0 MPa 和 67.4%; 得益于木质素的天然多酚结构, 赋予了复合薄膜优异的抗 UV、抗氧化和光热抗菌性能。因此, 本研究开发了一种全生物基复合薄膜制备策略, 在生物基绿色包装和抗菌食品包装等领域具有极大的应用潜力。

#### 参考文献:

- [1] VETHAAK A D, LEGLER J. Microplastics and Human Health[J]. *Science*, 2021, 371(6530): 672-674.
- [2] ZHU F. Polysaccharide Based Films and Coatings for Food Packaging: Effect of Added Polyphenols[J]. *Food Chemistry*, 2021, 359: 129871.
- [3] 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.  
HUANG C, LIU W J, XIE J, et al. Effects of Phenolic Acid-Grafted-Chitosan on the Properties and Preservation of Chitosan Film[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(19): 162-168.
- [4] WANG H X, QIAN J, DING F Y. Emerging Chitosan-Based Films for Food Packaging Applications[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(2): 395-413.
- [5] 张立挺, 蒋子文, 高磊, 等. 壳聚糖明胶可食用复合膜的制备与抗菌性能研究[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(6): 106-111.  
ZHANG L T, JIANG Z W, GAO L, et al. Preparation and Antimicrobial Properties of the Edible Food Packaging Film Composed by Chitosan and Gelatin[J]. *Food Research And Development*, 2020, 41(6): 106-111.
- [6] SURIYATEM R, AURAS R A, RACHTANAPUN P. Improvement of Mechanical Properties and Thermal Stability of Biodegradable Rice Starch-Based Films Blended with Carboxymethyl Chitosan[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 122: 37-48.
- [7] WANG Y Y, DU H J, XIE M H, et al. Characterization of the Physical Properties and Biological Activity of Chitosan Films Grafted with Gallic Acid and Caffeic Acid: A Comparison Study[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, 22: 100401.
- [8] 董俊丽, 余达威, 张利铭, 等. 茶多酚对壳聚糖/肉桂醛复合膜性能及鱼肉保鲜效果比较[J]. *现代食品科技*, 2024, 40(7): 1-12.  
DONG J L, YU D W, ZHANG L M, et al. Effects of Tea Polyphenol on the Properties and Fish Preservation of the Chitosan/Cinnamaldehyde Composite Films[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2024, 40(7): 1-12.
- [9] LI M F, SUN S N, XU F, et al. Sequential Solvent Fractionation of Heterogeneous Bamboo Organosolv Lignin for Value-Added Application[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 101: 18-25.
- [10] AYYACHAMY M, CLIFFE F E, COYNE J M, et al. Lignin: Untapped Biopolymers in Biomass Conversion Technologies[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2013, 3(3): 255-269.
- [11] KHAN M R, FADLALLAH S, GALLOS A, et al. Effect of Ferulic Acid Derivative Concentration on the Release Kinetics, Antioxidant Capacity, and Thermal Behaviour of Different Polymeric Films[J]. *Food Chemistry*, 2023, 410: 135395.
- [12] VIJAYAKUMAR R, SIVARAMAN Y, PAVAGADA S K M, et al. Synthesis of Lignin Nanoparticles Employing Acid Precipitation Method and Its Application to Enhance the Mechanical, UV-Barrier and Antioxidant Properties of Chitosan Films[J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2022, 27(2): 99-110.
- [13] 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.
- [14] LIU Q, TAN Z R, ZHENG D F, et al. PH-Responsive Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Carboxymethyl Chitosan/Aminated Lignosulfonate Nanoparticles with Uniform Size for Targeted Drug Loading[J]. *International Journal of Biological Ma-*

- cromolecules, 2023, 225: 1182-1192.
- [15] 石洁, 王雪嵘, 徐朝阳. 壳聚糖/明胶/苹果多酚复合膜的制备及性能研究[J]. 包装工程, 2023, 44(1): 1-6.  
SHI J, WANG X R, XU C Y. Preparation and Properties of Chitosan/Gelatin/Apple Polyphenol Composite Films[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(1): 1-6.
- [16] 郑家辉, 杨梅, 祖煦, 等. 羧甲基壳聚糖/壳聚糖涂膜保鲜干禧果[J]. 包装工程, 2022, 43(11): 107-114.  
ZHENG J H, YANG M, ZU X, et al. Effect of Carboxymethyl Chitosan/Chitosan Layer by Layer Self-Assembly Coating on Preservation of Millennium Fruit[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(11): 107-114.
- [17] WU J, ZHONG F, LI Y, et al. Preparation and Characterization of Pullulan-Chitosan and Pullulan-Carboxymethyl Chitosan Blended Films[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 30(1): 82-91.
- [18] 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.
- [19] LIU J R, MORENO A, CHANG J, et al. Fully Biobased Photothermal Films and Coatings for Indoor Ultraviolet Radiation and Heat Management[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(10): 12693-12702.
- [20] FAN L H, DU Y M, ZHANG B Z, et al. Preparation and Properties of Alginate/Carboxymethyl Chitosan Blend Fibers[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(4): 447-452.
- [21] LI C C, ZHENG C J, HUANG H H, et al. Preparation and Plasticizing Mechanism of Deep Eutectic Solvent/Lignin Plasticized Chitosan Films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 240: 124473.
- [22] XU K M, LI Q S, XIE L K, et al. Novel Flexible, Strong, Thermal-Stable, and High-Barrier Switchgrass-Based Lignin-Containing Cellulose Nanofibrils/Chitosan Biocomposites for Food Packaging[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 179: 114661.
- [23] LU X Y, GU X L, SHI Y J. A Review on Lignin Antioxidants: Their Sources, Isolations, Antioxidant Activities and Various Applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 210: 716-741.
- [24] WANG H X, ZHU D Y, LIU W F, et al. Strong and Tough Lignin-Containing Waterborne Polyurethane Nanocomposites with Multiple Hydrogen Bonds as Photothermal Power Generation Coatings[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(48): 17142-17156.