黄寿恩, 曾桦. 壳聚糖与纳米纤维素水凝胶负载 EGCG 的互作及分子动力学模拟 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(16): 185−192. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2026050291

HUANG Shouen, ZENG Hua. Interactions and Molecular Dynamics Simulation of Chitosan/Nanocellulose Hydrogels Incorporating EGCG[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(16): 185−192. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2026050291

· 研究与探讨 ·

壳聚糖与纳米纤维素水凝胶负载 EGCG 的互作及分子动力学模拟

黄寿恩[1], 曾　桦[2]

（1.长沙理工大学期刊社, 湖南长沙 410000;
2.湖南农业大学食品科学技术学院, 湖南长沙 410000）

摘　要: 由壳聚糖（chitosan，CS）、纳米纤维素（cellulose nanocrystals，CN）和表没食子儿茶素没食子酸酯（epigallocatechin gallate，EGCG）制备活性包装材料的过程涉及多组分的复杂体系，易引发相分离或活性成分团聚，亟需开发多组分相容性匹配模型与新型界面调控策略。本研究以前期构建负载 EGCG 的 CS/CN 水凝胶（EGCG hydrogel）为研究对象，通过扫描电镜、X 射线衍射和傅里叶变换红外光谱表征其形貌及结构特征。接着通过设定力场，利用分子动力学模拟技术对水凝胶互作体系的构象、分子内和分子间作用力进行分析。结果表明，CS 和 CN 形成的水凝胶是 EGCG 的优良载体，且随着 EGCG 的添加，其表面变得粗糙，孔壁明显增厚，整体结构更加致密。此外，EGCG hydrogel 仅在 20.0°处保存了较宽的衍射峰，EGCG 特有的尖锐峰消失。同时，EGCG hydrogel 未出现明显的新共价键特征红外光谱峰，这表明 EGCG 主要是通过非共价相互作用被物理包裹在内部。分子动力学模拟则发现，随着 EGCG 的添加量逐渐增加，水凝胶体系的均方根偏差和溶剂可及表面积更稳定，且回转半径稳定在 7 nm 左右。此外，体系内 CN 与 CS 间的氢键数量较未加入之前更丰富。本研究将为控释活性包装材料的理性设计与精确制备提供理论依据。

关键词: 活性包装材料, 壳聚糖, 纳米纤维素, 表没食子儿茶素没食子酸酯, 分子动力学模拟
中图分类号: TS201.2　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)16−0185−08
DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2026050291　　本文网刊:

Interactions and Molecular Dynamics Simulation of Chitosan/ Nanocellulose Hydrogels Incorporating EGCG

HUANG Shouen[1], ZENG Hua[2]

（1.Journal Office, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410000, China;
2.College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410000, China）

Abstract: The preparation of active packaging materials from chitosan (CS), cellulose nanocrystals (CN), and epigallocatechin gallate (EGCG) involved a complex multi-component system that was highly susceptible to phase separation or aggregation of active components. This necessitated the urgent development of multi-component compatibility matching models and novel interfacial regulation strategies to stabilize the system and ensure homogeneous distribution of functional constituents. This study employed a pre-constructed EGCG-loaded CS/CN nanocrystal hydrogel (EGCG hydrogel) as the model system. The morphological and structural characteristics of the layer were systematically characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Subsequently, molecular dynamics (MD) simulations were conducted with parameterized force fields to analyze the conformational dynamics and intramolecular/intermolecular interactions within the composite hydrogel system. The results demonstrated that the CS/CN nanocrystal hydrogel serves as an effective carrier for EGCG. With EGCG incorporation, the material surface exhibited increased roughness, thicker pore walls, and a more compact overall structure compared to the pristine

收稿日期: 2026−05−26
作者简介: 黄寿恩（1967−）, 男, 博士, 副编审, 研究方向: 食品装备与智能制造, E-mail: zzs2617747@163.com。

hydrogel. Additionally, the EGCG hydrogel retained only a broad diffraction peak at 20.0° in XRD patterns, while the characteristic sharp peaks of pure EGCG disappeared, indicating the loss of crystalline EGCG domains within the matrix. Crucially, no new covalent bond-associated peaks emerged in the FT-IR spectra, confirming that EGCG was physically entrapped via non-covalent interactions rather than chemical bonding. MD simulations further revealed that increasing EGCG loading enhanced system stability, as evidenced by reduced fluctuations in root mean square deviation (RMSD) and solvent-accessible surface area (SASA). The radius of gyration stabilized at approximately 7 nm, suggesting a consolidated molecular conformation. Moreover, the number of hydrogen bonds between CN and CS increased significantly upon EGCG addition, implying that EGCG molecules reinforce interfacial interactions within the composite network through hydrogen-bond-mediated crosslinking. This study provides a theoretical foundation for the rational design and precise fabrication of controlled-release active packaging materials.

Key words: active packaging materials; chitosan; cellulose nanocrystals; epigallocatechin gallate; molecular dynamics simulation

包装材料是维系食品品质、保障供应链及推动食品工业发展的关键[1−2]。然而,传统石油基塑料包装材料存在不可再生特性,且降解周期漫长,不当处置将引发“白色污染”,加剧生态环境负荷[3−4]。此外,传统材料由于缺乏功能活性成分,导致其难以适配差异化的包装需求,且残存的有害成分在长期接触过程中易向食品基质迁移,对消费者健康构成潜在风险[5−7]。因此,随着消费者对高品质食品包装材料需求的稳步增长,兼具优良阻隔性、力学强度及功能性等优势的天然多糖基聚合物被视为传统包装材料的可行替代[8−9]。其中,壳聚糖因其有序的氢键网络和延展性分子链,以及优异的安全性、透明度和柔韧性,是包装材料的良好选择[10−11]。然而,单一的壳聚糖基质在湿态稳定性上存在局限性,因此经常利用机械性能强的纳米纤维素进行物理共混改进[12]。此外,依赖 CS 与 CN 形成的生物材料缺乏抗菌、抗氧化及风味改良等功能,难以长期维持食品品质。因此,通过将植物提取物的活性成分与其复合,可进一步构建控释活性包装系统,以实现活性物质的持续、可控释放,延长货架期的同时兼具多重保鲜功能。例如,以 CS 为基体,负载丁香精油与 CN 固定的铜纳米粒抗菌纤维,可构建兼具缓冲抗震与长效保鲜功能的气凝胶活性包装,将为浆果类采后运输减损与绿色保鲜提供全新材料与技术支撑[13];通过“膨胀-渗透”法制备的可食用 CN 和 CS 双组分包装材料可显著延缓苹果的软化和氧化过程,且材料中添加的乙基对香豆酸酯较好保持了苹果的色泽和质地[14]。此外,团队前期以 CS 和 CN 为基材,对表没食子儿茶素没食子酸酯进行高效负载,构筑了一种具有重金属吸附和抗氧化功能的水凝胶[15]。总之,由 CS、CN 和活性成分形成的生物塑料将为可持续替代传统包装塑料提供有效方案,应用前景广阔。

基于生物材料的活性包装制备过程是一种涉及三组分的复杂体系,其不同组分间的相容性与界面相互作用难以精准调控,易引发相分离或活性成分团聚[16]。因此,常规试验表征技术无法精准阐明组分间相互作用对食品包装材料的均一性与功能稳定性的影响,亟需开发新型界面调控策略与多组分相容性匹配模型,以解析动态互作过程的微观结构演变规律和机制[5,14]。分子动力学模拟是在原子、分子水平上模拟复杂多体系过程的重要计算机模拟手段,其采用力场的方法和经典力学方程,模拟出不同组分随时间的演化过程,通过体系的微观信息,借助统计学的策略获得体系的宏观性质[17]。相较于实际实验,利用分子模拟研究多组分复杂体系具有以下优点:成本较低;可靠性高,可以有效降低实验误差;有助于更充分的理解和呈现一些通过实际实验难以获得的分子级别的结构和动力学行为[18−19]。因此,本研究拟以前期构建负载 EGCG 的 CS/CN 水凝胶(EGCG hydrogel)为研究基础[15],通过扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)、X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和傅里叶变换红外光谱(fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)系统表征其形貌及结构特征。然后通过设定模拟力场,对水凝胶互作体系的构象、分子内和分子间作用力等进行重点分析,以期对 CS/CN 负载 EGCG 的行为进行科学的解释,并为控释活性包装材料的制备提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

漂白木浆　山东道欣新材料有限公司;溴化钠(99.0%)、乙基 [3-(二甲氨基)丙基] 碳二亚胺盐酸盐(EDC, 99.0%)、N-羟基琥珀酰亚胺(BR)　国药集团化学试剂有限公司;CS(BR)、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO, 98.0%)、乙醇、亚氯酸钠(80.0%)、氢氧化钠、过氧化氢(AR)、乙二胺(98.0%)、柠檬酸、戊二醛(AR)　上海阿拉丁试剂有限公司;EGCG(98.0%)　上海源叶生物科技有限公司。

LC-MSB-H 型磁力搅拌器　湖南力辰仪器科技有限公司;F-009SD 型超声波清洗器　深圳福洋科技集团有限公司;CY-03628 型聚四氟反应釜　西安常仪仪器设备有限公司;202-0B 型电热鼓风干燥箱　广东佰辉;Quanta 250 FEG 型扫描电镜　美国 FEI 公司;D8 Advance 型 X 射线衍射仪　德国布鲁克 AXS 公司;iS10 傅里叶变换红外光谱仪　美国赛

默飞世尔科技公司。

1.2　实验方法

1.2.1　水凝胶的制备

1.2.1.1　CN 的制备　依据文献 [15] 中的方法，首先，在 500 mL 烧杯中加入 2.0 g 绝干漂白木浆和 200 g 超纯水，搅拌均匀。然后，加入 0.2 g的溴化钠、6.0 mL 的 NaClO 和 0.04 g 的 TEMPO。添加氢氧化钠缓冲液，将混合物的 pH 调整至 10。在室温环境下持续搅拌 24 h，终止氧化反应。以超纯水洗涤，直至中性。接着，将氧化产物高压均质 6 次，获得 CN。将制备好的 CN 放入透析袋（14 kDa）中 4 d，去除未反应的小分子物质。最后，加入超纯水，将 CN 悬浊液的浓度调整至 1.0wt%。

1.2.1.2　CS/CN 水凝胶的制备　依据文献 [13−15] 中的方法，称取 2 g 的 CS 置于 98 g 的 2% 乙酸溶液中，超声反应 1 h，直至 CS 完全溶解。然后，向溶解液中添加 5.0 g 经 1.2.1.1 制备的 CN 悬浊液，并向混合体系中加入 25 mL 5% 的戊二醛，于室温连续搅拌 2 h。接着，将混合物在 60 ℃ 水浴里加热 2 h 以完成凝胶化的过程。最后，浸于超纯水中 4 d 以移除残留，即可得到水凝胶（Hydrogel）。

1.2.1.3　负载 EGCG 水凝胶的制备　在 1.2.1.2 的凝胶化之前加入一定质量的 EGCG 来制备负载 EGCG 的水凝胶（EGCG hydrogel）。其中，根据吸附容量[13−15]，通过质量比换算即得 CS∶CN∶EGCG=0.26 g∶1.625 g∶20 mg。

1.2.2　形貌分析　将水凝胶（Hydrogel 和 EGCG hydrogel）在温度为−60 ℃ 的条件下进行 48 h 的冷冻干燥，制备相应的气凝胶样品，然后使用 10 μm 的扫描电镜观测。

1.2.3　X 射线衍射分析　利用 X 射线衍射仪分析 CS、CN、EGCG、Hydrogel 和 EGCG hydrogel 的晶型结构，射线源（Cu Kα，λ=0.15406 nm），管电流（40 mA）和管电压（40 kV）。

1.2.4　傅里叶变换红外光谱分析　通过傅里叶变换红外光谱分析仪（FT-IR）在 4000~650 cm^{-1} 范围内，以 4 cm^{-1} 的分辨率探究 CS、CN、EGCG、Hydrogel 和 EGCG hydrogel 的特征官能团。

1.2.5　分子动力学模拟

1.2.5.1　分子力场　采用全原子力场对 CS/CN 水凝胶负载 EGCG 的过程进行模拟，并进行轨迹分析[20−21]，包括均方根偏差（root mean square deviation, RMSD）、回转半径（radius of gyration, Rg）、径向分布函数（radial distribution function, RDF）、溶剂可及表面积（solvent accessible surface area, SASA）及氢键数变化。

1.2.5.2　初始模型　为确保微观模拟可以最真实反映 EGCG 的最佳环境负载状态，根据团队前期关于 CS/CN 水凝胶负载 EGCG 的最适条件，通过质量比换算（CS∶CN∶EGCG=0.26 g∶1.625 g∶20 mg）及适当调整[11,15]，本模拟将在 15×15×15 nm 的正方体盒子中分别放入了 8 个 CS、45 个 CN 和 2 个 EGCG 分子，对照组为在同样尺寸的盒子中放入 45 个 CN 和 8 个 CS，详见图 1。

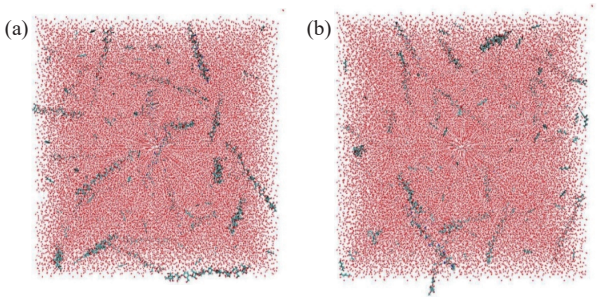


图 1　CS/CN 水凝胶与 EGCG 互作的初始构象

Fig.1　Initial conformation of CS/CN hydrogels loaded with EGCG

注：(a)Hydrogel 的初始构象；(b)EGCG hydrogel 的初始构象。

1.2.5.3　模拟过程　采用 Gromacs 2018.4 程序，选择 GAFF 全原子力场[21−23]，TIP3P 水模型[24−26]，在恒温恒压以及周期性边界条件下进行。模拟过程中，所有涉及氢原子的键均采用 LINCS 算法进行约束[27−29]，积分步长为 2 fs。静电相互作用均采用（Particle-mesh ewald）PME 方法计算[30]。非键相互作用的截断值定为 10 Å，并每 10 步更新 1 次。通过 V-rescale 温度耦合方法控制模拟温度为 300 K，并采用 Parrinello 方法[31] 控制压力为 1 bar，具体的模拟细节如下：a. 使用最陡下降法对体系在真空环境中优化 2500 步，紧接着以共轭梯度法优化 2500 步，每一步的截断值都设置为 10 Å，以消除原子间过近的接触，能量最小化的收敛值为 100 $kJ\cdot mol^{-1}\cdot nm^{-1}$；b. 当整个体系完成能量优化后，设置位置限制性动力学模拟，这一过程主要是为了限制分子中的原子位置，允许溶剂分子的运动[32]。溶剂分子的驰豫时间通常为 10 ps，因此设置的平衡时间是 1000 ps。由于在整个过程中，需要对体系进行一个 NVT 和 NPT 平衡。因此设置模拟温度条件，将体系温度从 0 K 上升到 300 K，在恒温恒容的条件下，给体系增加 1000 $kJ\cdot mol^{-1}\cdot nm^{-1}$ 的限制力，用于平衡溶剂分子；c. 对 CS/CN 水凝胶负载 EGCG 的体系进行 50 ns 的分子动力学模拟，每 10 ps 保存一次构象[33]，并呈现 0、20 和 50 ns 时的构象。其中，50 ns 符合当前生物大分子体系模拟的常规时间尺度，可确保复合体系完成结构驰豫并达到热力学平衡[31−33]。

1.3　数据处理

每组试验进行 3 次平行，结果以平均数±标准差表示。以 SPSS 25 软件为工具，采用最小显著性差异法进行显著性分析，P<0.05 表示差异显著。利用 Graphpad Prism 9.0 软件绘图，并应用 Gromacs 2018.4 程序执行动力学模拟。

2 结果与分析

2.1 水凝胶的微观形貌观察

图 2 分别呈现 Hydrogel 和负载 EGCG hydrogel 的微观形貌。在图 2(a)中，出现典型的多孔海绵状结构，孔壁相对较薄且表面较为光滑，孔径分布均匀，可能是由于 CS 和 CN 通过物理缠结或氢键作用形成的三维网络骨架[13−15]。添加适量 EGCG 后(图 2(b))，Hydrogel 孔壁明显变厚，表面变得粗糙，部分孔隙似乎被填充或缩小，整体结构显得更加致密，这可能是由于 EGCG 含有的酚羟基与 CS 的氨基/羟基及 CN 的羟基形成强烈的氢键网络[13−15]。

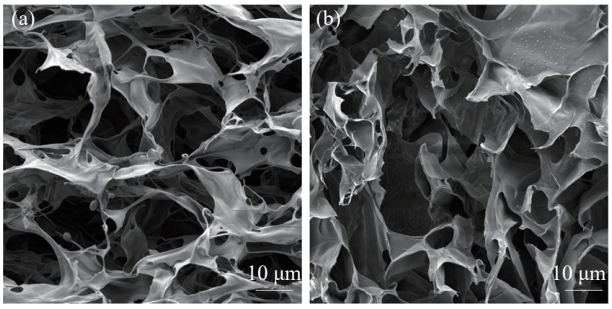


图 2 Hydrogel 和 EGCG hydrogel 的扫描电镜

Fig.2 SEM images of Hydrogel and EGCG hydrogel

注：(a)Hydrogel 的微观形貌；(b)EGCG hydrogel 的微观形貌。

2.2 水凝胶的晶型结构

Hydrogel 和负载 EGCG hydrogel 的晶型结构变化如图 3 所示。图 3 展示了 CN 具有的 3 个典型特征峰，分别位于 22.7°、16.2°与 14.9°，这 3 个特征峰归属于纤维素 I 的晶型结构[11−12,15]。CS 则在 20.0°处存在一个较宽的衍射峰，归属于 CS 的非晶型结构[13−15]。Hydrogel 则呈现无定形网络结构，这可能是由于 CN 和 CS 交联后，原有的结晶结构被破坏[13−15]。EGCG 具有多个尖锐且密集的特征峰[11−15]，分别位于 10.3°、12.1°、15.6°、21.5°、24.5°、25.9°与 28.2°。形成 EGCG hydrogel 后，其仅在 20.0°处保存较宽的衍射峰，上述的 EGCG 尖锐峰消失，这可能是由于形成了三维网状结构将 EGCG 完全包裹在水凝胶内部[13−15]。

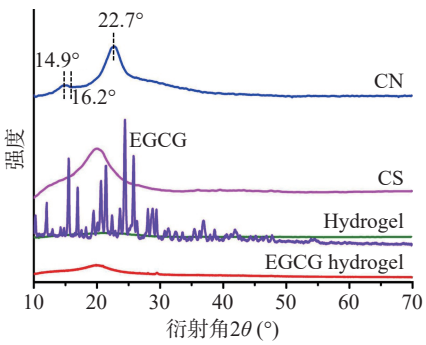


图 3 Hydrogel 和 EGCG hydrogel 的 XRD 光谱

Fig.3 XRD patterns of Hydrogel and EGCG hydrogel

2.3 水凝胶的官能团变化

Hydrogel 和负载 EGCG hydrogel 的官能团结构变化如图 4 所示。其中，CN 有位于 1048 cm^{-1} 的特征峰，归属于 CN 的碳氧伸缩与环振动模式[11−13]。CS 在 1646 cm^{-1} 出现新的谱峰，归属于-CH_3 的碳氢伸缩振动[12−13]。相较于 CN 或 CS，Hydrogel 的 O-H 或 N-H 峰(3300~3400 cm^{-1})发生了变宽或蓝移，暗示 CN 与 CS 之间形成新的氢键网络，导致原有的部分有序结构被破坏[13−15]。EGCG 则出现大量尖锐的峰，关键是在 1691 cm^{-1} 处的特征谱峰，归属于没食子酸中碳氧伸缩振动[13−15]。此外，EGCG 位于 3348 cm^{-1} 处有归属于 O-H 伸缩振动的峰[13−14]。形成 EGCG hydrogel 后，其在 1048、1646 和 1691 cm^{-1} 处的特征峰几乎不可见或极度减弱，且未出现明显的新共价键特征峰(如新的酯键或酰胺键)，这表明 EGCG 主要是通过非共价相互作用(主要是氢键和疏水相互作用)被物理包裹或吸附在水凝胶网络内，而不是发生了剧烈的化学反应[13−15]。

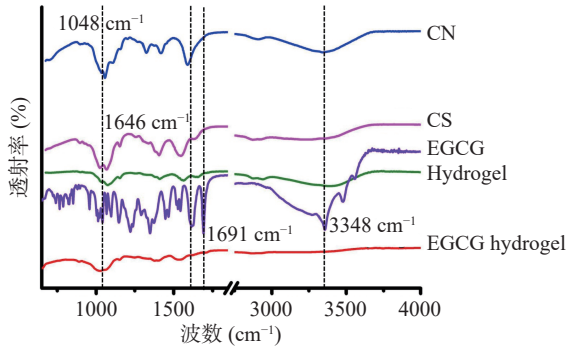


图 4 Hydrogel 和 EGCG hydrogel 的 FT-IR 光谱

Fig.4 FT-IR spectra of hydrogel and EGCG hydrogel

2.4 水凝胶随时间的变化

图 5 分别表示了 Hydrogel(a)和负载 EGCG hydrogel(b)在模拟过程中不同时间点的构象变化。CS 具有复杂的双螺旋结构并且含有大量氨基、羟基和 N-乙酰胺基[34]。同样的，CN 表面也附有大量的带电官能团，如磺酸基和羧基[34]。两者在交联剂的作用下，通过化学键形成了具有三维孔洞结构的水凝胶(图 5(a))。随着 EGCG 的加入，该水凝胶原有的聚集状态发生了改变。如图 5(b)所示，在最初的状态下，包括 EGCG、CN 和 CS 在内的分子都呈现着相对均匀的分布，未出现聚集的状态。随着模拟时长的增加，逐渐发生了团聚现象，最初形成多个小型聚集体，然后进一步的聚集直至最终形成稳定的水凝胶结构，并达到平衡状态。值得注意的是，与不含 EGCG 的体系(图 5(a))相比，添加适量 EGCG 后(图 5(b))，CS/CN 水凝胶聚集密度明显提升。

2.5 均方根偏差分析

均方根偏差(root mean square deviation，RMSD)是用来计算不同构象之间的平均原子位移。图 6 分别表示了 Hydrogel 和 EGCG Hydrogel 轨迹的 RMSD

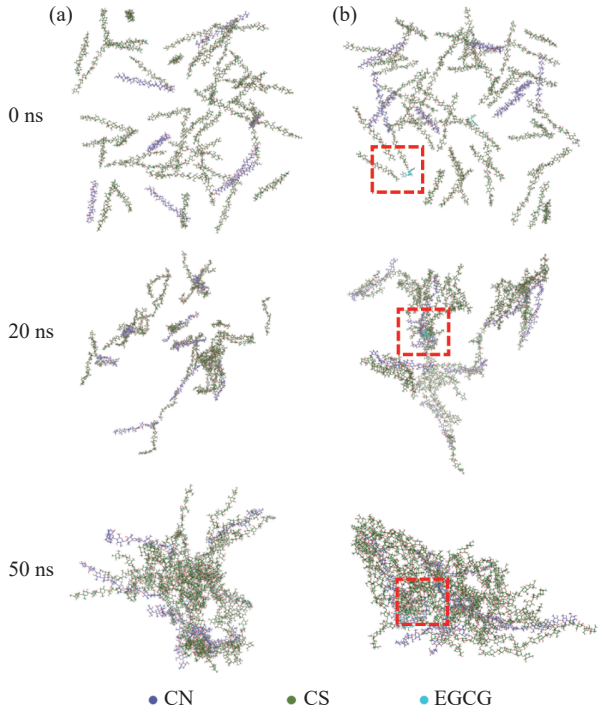


图 5　水凝胶(a)和负载 EGCG 的水凝胶(b)在模拟轨迹中不同时间的构象

Fig.5　Hydrogel (a) and hydrogels loaded with EGCG (b) of conformation at different times in the simulated trajectories

注：(a)Hydrogel 的不同时间构象；(b)EGCG hydrogel 的不同时间构象。

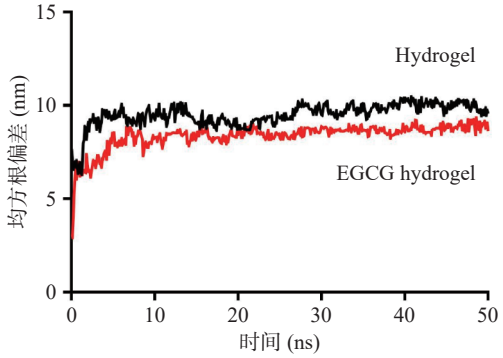


图 6　Hydrogel 和 EGCG hydrogel 的均方根偏差

Fig.6　Root mean square deviation of the hydrogel and the EGCG hydrogel

值随模拟时间的变化。相较于 Hydrogel，EGCG hydrogel 中的 RMSD 变化更为集中，除初始 10 ns 内波动较大外，后续稳定维持在 8.5 nm 左右。此外，在整个模拟过程中，EGCG hydrogel 中的 RMSD 值均要小于 Hydrogel。说明在没有 EGCG存在的情况下，Hydrogel 的结构并不稳定，更容易散开，而 EGCG 的存在则更有利于 Hydrogel 的稳定，这可能与 EGCG 的酚羟基结构有关[15,17]。

2.6　回转半径的变化

回转半径(radius of gyration, Rg)被用于衡量单链分子的尺寸和结构的聚合物物理学使用的量。Rg 可以反映分子的整体结构的密实度，如果分子的结构很稳定，其 Rg 将保持一个相对稳定的值，Rg 变化越大表明分子体系越膨胀[35]。图 7 分别反映了加入 EGCG 前后，水凝胶 Rg 的变化。由图 7(a)可知，不含 EGCG 的体系中 CN 与 CS 的 Rg 存在明显差异，表明体系结构疏松、膨胀度高[17,20]。加入 EGCG 后，体系中的 CN 和 CS 分子的 Rg 值均稳定在 7 nm 左右。这说明，EGCG 能够使原有的 CN 和 CS 体系更稳定。这一结果也验证了 2.5 中 RMSD 的计算结果。

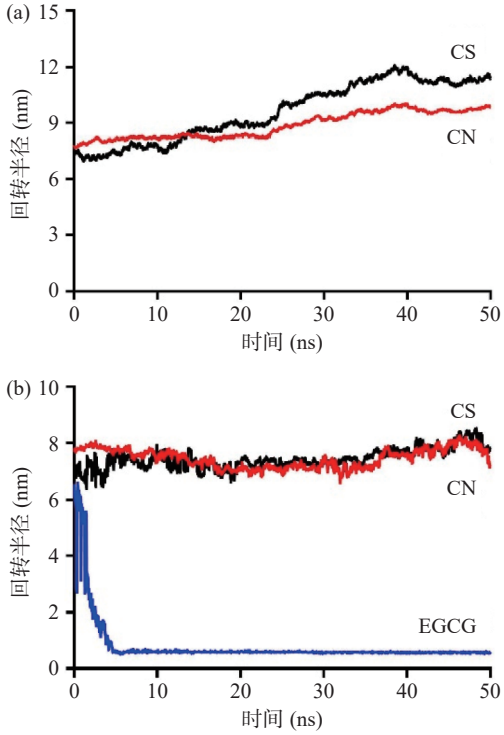


图 7　水凝胶(a)和负载 EGCG 的水凝胶(b)的 Rg

Fig.7　Rg of hydrogel (a) and hydrogels loaded with EGCG (b)

注：(a)Hydrogel 的 Rg；(b)EGCG Hydrogel 的 Rg。

2.7　径向分布函数分析

径向分布函数(radial distribution function, RDF)是用来描述物质的密度随着与参照物距离的变化而改变的情况[36]。RDF 可以很好的反应水凝胶体系中某一分子周围其他分子随距离变化的分布情况。在 EGCG hydrogel 中，EGCG 相对 CN、CS 的径向分布

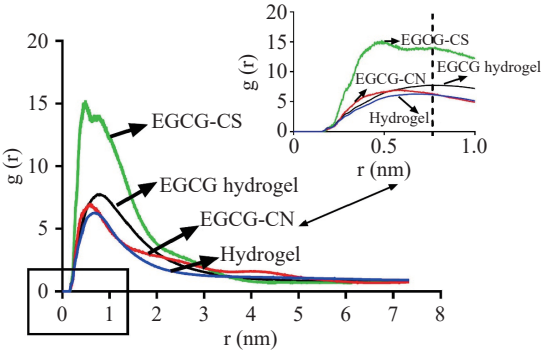


图 8　水凝胶和负载 EGCG 的水凝胶的径向分布

Fig.8　RDF of hydrogels and hydrogels loaded with EGCG

分别对应图 8 中由上向下出现的第三波峰和第一波峰的曲线。由图 8 可知，在 EGCG 分子周围 0.5 nm 左右有较大数量的 CN 和 CS 分子聚集。由上向下出现的第四波峰和第二波峰曲线分别表示 Hydrogel 和 EGCG hydrogel 体系内 CS 分子周围 CN 分子的径向分布，两个体系中的峰值几乎都出现在 0.8 nm 左右，但在加入了 EGCG 的体系中，峰值更大，表明加入了 EGCG 分子的体系中整个体系组装的更好，CS 分子周围同样距离范围内聚集的 CN 分子更多[27−29]。

2.8 溶剂可及表面积分析

混合分子体系组装形成的驱动力之一是水和疏水基团之间的不利接触，不利接触的数量可以近似于与溶剂可及表面积（solvent accessible surface area，SASA）成正比，SASA 的主要计量方法是通过半径为 1.4 Å的小分子探针计算整个分子的溶剂可及性表面积[37]。因此，本研究对比分析了 2 个水凝胶体系模拟过程中的 SASA，以此来表征两个聚集体系最终形成的凝胶的紧密程度。由图 9 可知，Hydrogel 体系中的 SASA 均值要大于 EGCG hydrogel 体系中的 SASA 均值。这说明 EGCG 的加入能够减少体系中的水和疏水基团之间的不利接触，这可能与 EGCG 分子占据更多空间、减少疏水基团暴露有关[20,25−26]。

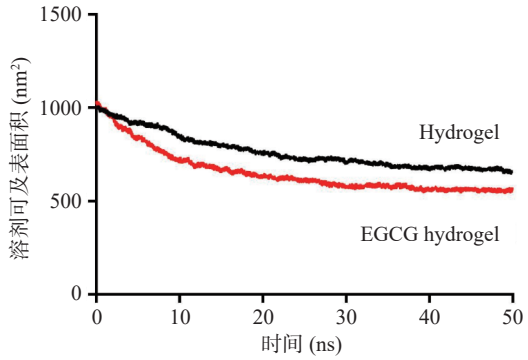


图 9 水凝胶和负载 EGCG 水凝胶的溶剂可及表面积

Fig.9 SASA of hydrogels and hydrogels loaded with EGCG

2.9 氢键数的变化

在 CN 的表面附有大量的带电官能团，如磺酸基、羧基等，这使得纳米纤维素可以均匀稳定的分散在水中。CS 分子上也分布着大量的活性氨基和羟基，能发生水解、取代和缩合等化学反应。因此，CN 和 CS 形成水凝胶的主要驱动力就是它们分子内和分子之间氢键的相互作用[37]。本研究中分别计算了 Hydrogel 和 EGCG hydrogel 体系中的氢键数目，见图 10。由图 10 可知，EGCG hydrogel 中的氢键数目始终要大于 Hydrogel 的氢键数目，这说明在 EGCG hydrogel 分子内和分子之间存在更强的相互作用，但也不能完全排除加入的 EGCG 本身的结构对计算体系造成的影响。

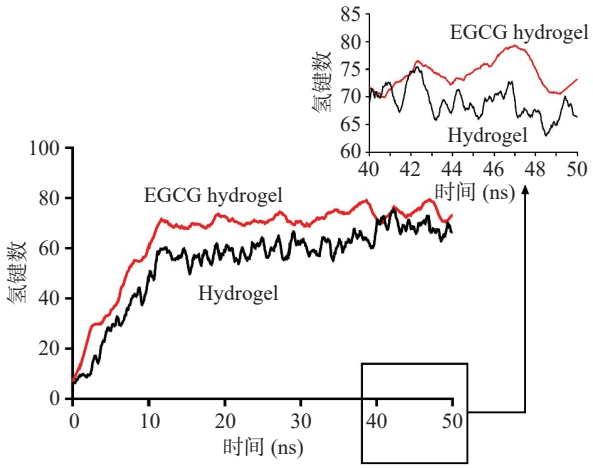


图 10 水凝胶和负载 EGCG 的水凝胶的氢键数

Fig.10 Hydrogen bond numbers of hydrogels and hydrogels loaded with EGCG

3 讨论与结论

本研究以 CS 和 CN 形成的水凝胶作为 EGCG 的优良载体，制备出了负载植物功能活性成分 EGCG 的水凝胶。微观形貌观察表明，添加适量 EGCG 后，Hydrogel 孔壁明显变厚，表面变得粗糙，部分孔隙被填充或缩小，整体结构显得更加致密。此外，傅里叶变换红外和 X 射线衍射的结构表征结果证实，该水凝胶具有网状结构，且 EGCG 被负载进入网络结构内。这种致密化的网络结构可显著提升包装材料对氧气、水蒸气的阻隔性能，减少食品氧化变质与水分迁移，延长货架期[10−13]。采用力场方法和经典力学方程，模拟了这种涉及三组分复杂体系的微观结构演变规律和机制。匹配模型结果表明，加入 EGCG 分子后，水凝胶体系的 RMSD 更稳定。同时，体系内 CN 与 CS 间的氢键数量较未加入之前更丰富，更加证实 EGCG 分子有助于 CN 与 CS 分子之间更紧密的结合。此外，SASA 的结果也揭示，加入 EGCG 分子聚集形成的体系更加紧密和稳定。径向分布分析结果则显示，不同体系中的峰值几乎都出现在 0.8 nm 左右，但在添加了 EGCG 的体系中，峰值更大，暗示 EGCG 将促使 CS 分子周围同样距离范围内聚集更丰富的 CN 分子。总之，EGCG 将促使水凝胶体系内氢键数量的显著增加，并强化 CS 与 CN 之间的分子间相互作用，确保分子链排列更规整、聚集更紧密，并实现 EGCG 等功能成分的可控缓释，避免不稳定的突释、延长其有效性[14−15]。研究结果将为生鲜食品保鲜、功能性包装的 CS/CN/EGCG 复合水凝胶理性设计与精准制备提供明确的结构-性能关联依据。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] DURAISAMY A, ALAGUTHEVAR R, MURUGESAN B, et

al. Microbial metabolites for food packaging applications[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2025, 47: 101443.
[2] LI J X, LI T T, WU C E, et al. Multipurpose liposome-based food active packaging: carrier characteristics, preparation methods, and applications in freshness preservation[J]. Trends in Food Science & Technology, 2025, 168: 105470.
[3] LI M, ZHANG Y G, JU J, et al. Recent advances: How bioactive agents combine with packaging systems to impact preservation effects[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2025, 255: 114946.
[4] SOLEIMANZADEH A, MIZANI S, MIRZAEI G, et al. Recent advances in characterizing the physical and functional properties of active packaging films containing pomegranate peel[J]. Food Chemistry: X, 2024, 22: 101416.
[5] JIN C M, ZHU L, ZHANG H J, et al. Electrospun wheat gluten/zein nanofibers co-loaded with ferulic acid and TiO_2 as potential food active packaging[J]. Food Research International, 2025, 221: 117285.
[6] CHEN C, ZHANG Y J, CUI H J, et al. Aerogels in active packaging for food preservation: A comprehensive review of applications[J]. Trends in Food Science & Technology, 2026, 169: 105549.
[7] HOU M X, XIA B H, QU R Y, et al. Preparation of the double cross-linking carbon dots-polyvinyl alcohol-carboxymethyl cellulose composite film for food active packaging application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 273: 132939.
[8] 陈晨伟, 王佳熙, 杨福馨, 等. 活性包装薄膜中活性物质缓释技术研究进展[J]. 食品与机械, 2022, 35(1): 6-11. [CHEN C W, WANG J X, YANG F X, et al. Research progress on the controlled release technology of active compounds from active packaging film[J]. Food & Machinery, 2019, 35(1): 6-11.]
[9] 刘宝安, 利莹, 陈尧, 等. 控释抗菌涂膜活性包装对采后樱桃番茄果实品质的影响[J]. 食品工业科技, 2024, 46(10): 332-341. [LIU B A, LI Y, CHEN Y, et al. Effect of controlled release antimicrobial-coated active packaging on postharvest quality of cherry tomato fruit[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(10): 332-341.]
[10] JOGAIAH S, MUJTABA A G, MUJTABA M, et al. Chitosan-metal and metal oxide nanocomposites for active and intelligent food packaging; a comprehensive review of emerging trends and associated challenges[J]. Carbohydrate Polymers, 2025, 357: 123459.
[11] 曾桦. 吸附 Cr(Ⅵ)水凝胶的构筑及其在金银花中的应用[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2022. [ZENG H. Construction of hydrogel for adsorption of Cr(Ⅵ) and its application in *Lonicera japonica*[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2022.]
[12] YAN X X, LI Z W, CHENG W H, et al. Cellulose nanocrystals for functional food packaging: Enhancing performance and enabling intelligence[J]. Trends in Food Science & Technology, 2025, 163: 105163.
[13] WANG X T, GUO J, ZHOU H, et al. Chitosan-based aerogel food active packaging with integrated preservation and buffering functions[J]. Journal of Advanced Research, 2026, 83: 165−181.
[14] ZHANG X C, JIAN J H, LUO Z S, et al. Fabrication of edible nanocellulose chitosan bi-component film based on a novel "swell-permeate" approach[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 346: 122632.
[15] ZENG H, HU Z Y, PENG C, et al. Effective adsorption and sensitive detection of Cr (VI) by chitosan/cellulose nanocrystals grafted with carbon dots composite hydrogel[J]. Polymers, 2021, 13(21): 3788.
[16] YILDIRIM S, RÖCKER B, PETTERSEN M K, et al. Active packaging applications for food[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2018, 17(1): 165−199.
[17] HU Y, QIU C, QIN Y, et al. Cyclodextrin–phytochemical inclusion complexes: Promising food materials with targeted nutrition and functionality[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 109: 398−412.
[18] WANG Y Y, LAN L, KANG K, et al. Mechanism of relative humidity-driven cinnamaldehyde from *β*-cyclodextrin inclusion complexes for antimicrobial packaging[J]. Carbohydrate Polymers, 2025, 367: 124034.
[19] SUN M Y, YANG Y Q, GAO Q, et al. Fabrication of sweet potato leaf-derived nanocellulose and its influence on the properties and interactions in peanut protein films[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 163: 111062.
[20] LEI Y H, ZHU J F, CHEN N, et al. Molecular-level studying on the dispersion mechanism of surfactants in coal-water slurry by molecular dynamics simulation: A comprehensive review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2025, 347: 103692.
[21] HE L, HUANG H T, ZHANG W T, et al. Coarse-grained molecular dynamics reveals rejuvenation behavior in aged asphalt [J]. Computer-Aided Civil and Infrastructure Engineering, 2025, 40(28): 5351−5373.
[22] VENKATRAMAN A, WILSON M A, MONTES DE OCA ZAPIAIN D. Accelerating charge estimation in molecular dynamics simulations using physics-informed neural networks: corrosion applications[J]. npj Computational Materials, 2025, 11(1): 24.
[23] LEE J H, LEE G H, WANG H L, et al. Understanding the enhancement mechanisms of thermal ablation resistance of CNT/epoxy nanocomposites: A molecular dynamics simulation[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2025, 197: 109034.
[24] ELAHI A, YAN X L, CHAUDHURI S. Enhancing the OPLS-AA force field for cellulose I*β*: Structural stability and surface functionalization capability with the CM5 charge model[J]. Carbohydrate Polymers, 2025, 360: 123572.
[25] KEMPPAINEN J, HEINZ H, ODEGARD G M. Integrating complete bond dissociation in Class II force fields[J]. npj Computational Materials, 2025, 11(1): 341.
[26] JIAO Q B, REN G R, LV N, et al. Enhancing protein interactions in zein-*β*-lactoglobulin complexes by (-)-epigallocatechin-3-gallate: Expanding the potential of molecular glues in food application[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 167: 111398.
[27] HAO Z W, LI Z F, MA Z N, et al. Spectral analysis and computational simulation to investigate the synergistic mechanism of L-theanine and epigallocatechin gallate in inhibiting *α*-glucosidase activity[J]. Food Chemistry, 2025, 488: 144858.
[28] ZHANG J Y, ZHAI X Y, YU X X, et al. Exploration of interaction mechanisms and functional properties of coffee flavonoids and *β*-casein via multispectroscopy and molecular dynamics simulation[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 166: 111359.
[29] JORGENSEN W L, CHANDRASEKHAR J, MADURA J D, et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water[J]. The Journal of Chemical Physics, 1983, 79(2): 926−935.
[30] DARDEN T, YORK D, PEDERSEN L. Particle mesh Ewald: An $N\cdot\log_{(N)}$ method for Ewald sums in large systems[J]. Journal of Chemical Physics, 1993, 98(12): 10089−10092.

[31] MARTOŇÁK R, LAIO A, PARRINELLO M. Predicting crystal structures: the Parrinello-Rahman method revisited[J]. Physical Review Letters, 2003, 90(7): 075503.
[32] YANG X D, WANG B B, QIAO C D, et al. Molecular interactions in N-[(2-hydroxyl)-propyl-3-trimethyl ammonium] chitosan chloride-sodium alginate polyelectrolyte complexes[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 100: 105400.
[33] BERENDSEN H J C, POSTMA J P M, VAN GUNSTEREN W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. The Journal of Chemical Physics, 1984, 81(8): 3684−3690.
[34] YUVARAJA G, YARRAMUTHI V, MUNAGAPATI V S, et al. Bioinspired chitosan magnetic nanocomposites for advanced oil–water separation: bridging experiments with machine learning and molecular dynamics[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2026, 559: 217839.
[35] ZHU W K, CHEN T, HE R, et al. Understanding the interfacial interactions of bioinspired chitosan-calcite nanocomposites by first principles molecular dynamics simulations and experimental FT-IR spectroscopy[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 223: 115054.
[36] CHENG L L, FENG T, ZHANG B Y, et al. A molecular dynamics simulation study on the conformational stability of amylose-linoleic acid complex in water[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 196: 56−65.
[37] SOUILEM S, TREESUWAN W, KOBAYASHI I, et al. Simulation of oleuropein structural conformation in vacuum, water and triolein–water systems using molecular dynamics[J]. Food Research International, 2016, 88: 79−90.