

张关涛, 张东杰, 李娟, 等. 纳米纤维素的制备及其在食品包装材料中应用的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(3): 430-437.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020094

ZHANG Guantao, ZHANG Dongjie, LI Juan, et al. Research Progress of Fabrication of Nano-Cellulose and Its Application in Food Packaging Materials[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(3): 430-437. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020094

· 专题综述 ·

纳米纤维素的制备及其在食品包装材料中应用的研究进展

张关涛¹, 张东杰^{1,2,3,*}, 李娟^{1,*}, 李志江^{1,2,3,4}, 王洪江¹, 牟溪望¹, 陈国龙¹

(1. 黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江大庆 163319;

2. 黑龙江省杂粮加工及质量安全工程技术研究中心, 黑龙江大庆 163319;

3. 国家杂粮工程技术研究中心, 黑龙江大庆 163319;

4. 黑龙江省农产品加工与质量安全重点实验室, 黑龙江大庆 163319)

摘要: 纳米纤维素作为包装材料的填充成分, 可以提高材料的力学性能和阻隔性能, 并可改善复合材料的热学性能及降解性能。本文简要介绍了纤维素及纳米纤维素, 重点阐述了纳米纤维素的制备方法 (化学法、生物法和物理机械法等) 及其在食品包装材料中的应用 (保鲜及抗菌包装材料、活性包装材料和高阻隔包装材料等)。最后, 对纳米纤维素在食品包装材料领域的研究发展方向进行了展望, 以为食品包装材料的发展提供理论支持。

关键词: 纳米纤维素, 制备, 食品包装材料, 应用

中图分类号: TS209

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)03-0430-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020094



本文网刊:

Research Progress of Fabrication of Nano-Cellulose and Its Application in Food Packaging Materials

ZHANG Guantao¹, ZHANG Dongjie^{1,2,3,*}, LI Juan^{1,*}, LI Zhijiang^{1,2,3,4}, WANG Hongjiang¹, MU Xiwang¹, CHEN Guolong¹

(1. College of Food, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China;

2. Heilongjiang Engineering Research Center for Coarse Cereals Processing and Quality Safety, Daqing 163319, China;

3. National Coarse Cereals Engineering Research Center, Daqing 163319, China;

4. Key Laboratory of Agro-products Processing and Quality Safety of Heilongjiang Province, Daqing 163319, China)

Abstract: As a filling component of packaging materials, nano-cellulose can improve the mechanical properties and barrier properties of the materials, and can improve the thermal properties and degradation properties of composite materials. This article briefly introduces cellulose and nano-cellulose, focusing on the preparation methods of nano-cellulose (chemical method, biological method and physical mechanical method, etc.) and its application in food packaging materials (preservative and antibacterial packaging materials, active packaging materials and high barrier packaging materials, etc.). Finally, the research and development direction of nano-cellulose in the field of food packaging materials is prospected, with a view to provide theoretical support for the development of food packaging materials.

Key words: nano-cellulose; preparation; food packaging materials; application

收稿日期: 2021-02-18

基金项目: 国家重点研发计划项目 (项目编号: 2018YFE0206300-08); 国家级大学生创新创业训练计划项目 (项目编号: 202010223023); 黑龙江省“杂粮生产与加工”优势特色学科资助项目 (项目编号: 黑教联 [2018]4 号); 黑龙江省高等教育教学改革研究项目 (项目编号: SJGY20200499); 黑龙江八一农垦大学研究生创新科研项目 (项目编号: YJSCX2021-Y81)。

作者简介: 张关涛 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: 1051372489@qq.com。

*** 通信作者:** 李娟 (1980-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向: 食品包装材料, E-mail: 83038148@qq.com。

张东杰 (1966-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 农产品加工与质量安全, E-mail: byndzj@126.com。

随着人们生活水平的逐步提高,食物的种类越来越丰富,对各种食品包装材料也提出了更高的要求。当前市场上的大多数食品包装材料都来源于化石能源生产的塑料。迄今为止,中国每年生产塑料达 90 多亿吨,其生产过程不仅消耗大量的自然资源,而且由于其不可降解性,使用的塑料包装材料在处理和回收方面均面临着巨大的挑战。对于每年产生的万余吨废弃塑料,目前一般采取焚烧或填埋的方法处理,这对水质、土壤造成了严重的污染,且燃烧过程中还会产生一些强烈的致癌物质如二噁英等^[1]。此外,传统的塑料包装材料中着色剂、增塑剂等化学物质会分解渗透到食物中,对人类的健康造成了严重的威胁,作为食品包装材料具有极大的负面性^[2],同时也不符合我国当前的绿色可持续发展道路。2020 年 1 月,生态环境部及国家发展和改革委员会发布公告:到 2022 年底,全部地级以上城市建成区和沿海地区县城建成区的商场、超市等场所禁止使用不可降解塑料袋;到 2025 年底,这些地区的集贸市场禁止使用不可降解塑料袋。因此,研究开发天然可降解的绿色环保包装材料来代替化石能源生产的塑料包装材料已成为食品包装材料领域的前沿研究方向^[3-4]。

在众多的食品包装材料中,纳米纤维素基复合包装材料的优势越来越大,全球越来越多的研究者都投入到纳米纤维素的研究热潮中,同时纳米纤维素基功能性包装材料也不断被报道,利用纤维素作为绿色环保包装材料的可能性也越来越大^[5],本文简要介绍了纤维素及纳米纤维素,重点阐述了纳米纤维素的制备方法及其在食品包装材料中的研究进展。

1 纤维素及纳米纤维素介绍

1.1 纤维素

纤维素(Cellulose)为全球分布最广、含量最高的大分子多糖,化学通式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ^[6],它由多个 $\beta(1\rightarrow4)$ 连接的 D-葡萄糖单元的线性链(糖苷键)所组成,其中纤维素分子内与分子间氢键的形成必须通过葡萄糖单元上所包含的 3 个羟基,强大的氢键网络结构使得纤维素成为一种相当稳定的聚合物^[7]。据统计纤维素的平均年产量为 1.5×10^{12} t,它不仅可以从植物中获取,一些细菌如醋酸杆菌等^[8]也可以产生纤维素,同时它具有生物可降解、低成本、无毒无害、可回收等特性优势,因此越来越多的研究者对此产生了强烈的研究兴趣^[9]。纤维素的分子结构式见图 1。

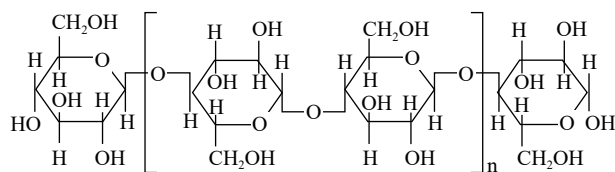


图 1 纤维素分子式^[10]

Fig.1 The molecular formula of cellulose^[10]

1.2 纳米纤维素

纳米纤维素(Nano-cellulose, NC)是以天然纤维素为原料制备的直径<100 nm 的超微细纤维^[11],其长径比大且羟基含量较为丰富^[12]。NC 具有优良的机械性能、光学性能和生物降解性能,即高聚合度、高结晶度^[13]、高亲水性等特性优势^[14-15],使其在功能材料、食品行业等领域都有非常高的应用价值。用 NC 制备高端复合材料已成为纤维素领域研究的重点和难点^[16],目前 NC 在食品包装材料中的应用研究较少^[17],深入 NC 基复合包装材料的研究具有广阔的发展前景。NC 的分类见表 1。

2 NC 的制备方法

2.1 化学法制备 NC

2.1.1 酸水解法 酸水解法制备 NC 的一般流程见图 2。

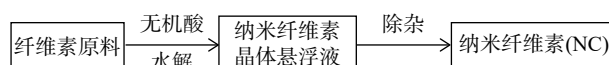


图 2 酸水解法制备 NC

Fig.2 Preparation of NC by acid hydrolysis

酸水解法是一种工艺技术较为成熟的 NC 制备方法,通常利用 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 HCl 及 $H_3PW_{12}O_{40}$ 等强酸催化水解去除纤维素的无定型区,但致密排列的结晶区不易被水解得以保留,从而制得 NC。HABI-BI 等^[25]以木质纤维素为原料,加入 H_2SO_4 ,成功制备出 CNC。MOHAMMAD 等^[26]对不同原料通过酸水解法制备的 NC 晶体的形貌特征进行研究,发现制备的 NC 晶体均具有针状晶须结构。LIU 等^[27]在纤维素中加入 $H_3PW_{12}O_{40}$,成功制备出 NC,并且得率为 60% 左右,但在水解过程中 $H_3PW_{12}O_{40}$ 的用量很大,成本较高,效率低,因此不适合用来工业化生产 NC。马海珠等^[28]使用低浓度 H_2SO_4 对漂白阔叶木浆进行水解得到热稳定性较高的纤维素纳米纤丝。王文波等^[29]使用酸水解纤维浆料,并采用机械对纤维粉末进行处理,成功制备出了得率较高的 NC,适

表 1 纳米纤维素的分类

Table 1 Classification of nano-celluloses

种类	来源	特点	参考文献
纳米纤维素晶体、纳米微晶纤维素(CNC)	微晶纤维素、棉花、木材等	直径约为 5 nm,长度约为 100~250 nm	[18-19]
微纤化纤维素、纳米纤丝纤维素(CNF)	木材、甜菜、棉花等	直径 5~60 nm,长度为几微米	[20]
细菌纤维素、微生物纤维素(BNC)	木醋杆菌、巴氏醋杆菌、固氮菌等	直径 20~100 nm,长度不定	[21]
ESC	木材、棉花等	直径较小	[22-24]

合工业化生产 NC。李彩新等^[30]以蔗渣为原料,加入 NaOH 和 H_2O_2 , 成功制备出了 NC。酸水解法可同时表面改性 NC, 赋予 NC 新的抗拉伸强度、杨氏模量、结晶度等功能特性。但是酸水解法制备 NC 对实验设备要求较高, 成本高昂且残留大量强酸, 在对环境造成污染的同时也限制了 NC 的应用领域。

2.1.2 TEMPO 法 TEMPO 法制备 NC 的一般流程见图 3。

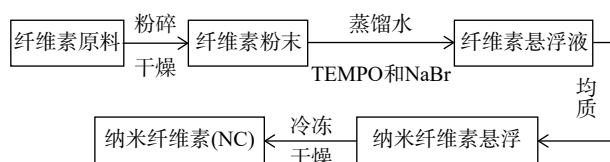


图3 TEMPO 法制备 NC
Fig.3 Preparation of NC by TEMPO

TEMPO 是 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧化物, 具有弱氧化性, 媒介氧化体系可分为中性和碱性两种。TEMPO 能够选择性的将纤维素的 C6 伯羟基催化氧化成羧基基团, 再经过适当的机械处理便能将 TEMPO 氧化纤维素制备为 NC。SAITO 等^[31]对木材纤维素进行 TEMPO 氧化, 通过机械处理成功制备出具有良好特性 NC。杨建校等^[32]对漂白针叶木浆进行 TEMPO 氧化, 成功制备出了 NC。王文庆^[33]将干燥粉碎的竹浆纸粉溶解在蒸馏水中, 并添加 TEMPO 及 NaBr 试剂, 然后通过机械处理制备 NC 悬浮液, 最后加入铁盐并冷冻干燥, 然后在室温下保存, 最终获得改性的 NC。郜梦茜等^[34]使用 TEMPO 氧化纤维素纳米纤丝, 成功制备出了极低密度、高空隙率等良好特性的疏水纤维素纳米纤丝气凝胶。采用 TEMPO 法制备 NC 反应过程相对温和、操作简单、污染小, 且制得的 NC 具有高弹性模量、低密度、高结晶度等优良的功能特性, 是一种极具发展潜力的 NC 制备方法。但 TEMPO 在反应过程中容易氧化不完全, 残留的金属离子会影响 NC 的稳定性和吸附性。

2.1.3 H_2O_2 与 TEMPO 联合法 H_2O_2 与 TEMPO 联合法制备 NC 的一般流程见图 4。

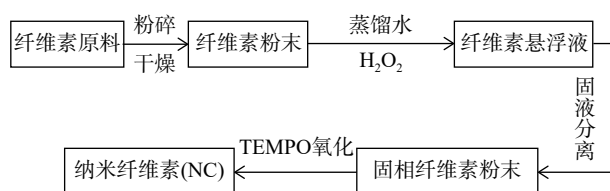


图4 H_2O_2 与 TEMPO 联合法制备 NC
Fig.4 Preparation of NC by the combined method of H_2O_2 and TEMPO

H_2O_2 是一种强氧化剂, 与 TEMPO 联合使用能够将纤维素催化氧化成羧基基团, 以便于 NC 的制备。ISOGAI 等^[35]使用 TEMPO/NaClO/NaBr 体系

在 pH10 的条件下氧化木质纤维素制备出多种形态的 NC。智云霞等^[36]将 TEMPO 与 H_2O_2 联合使用进行 NC 的制备, 制备出得率和纯度较高的 NC。李银勇等^[37]加热纤维素原材料、水、溴盐、碱混合形成的分散液, 并添加氧化剂, 通过机械处理并分散在水中, 制备出稳定的 NC 分散液。 H_2O_2 与 TEMPO 联合法制备 NC 时氧化过程复杂, 难以较好的控制, 但反应条件温和、高效低成本及污染小, 适合工业化生产 NC。

2.2 生物法制备 NC

2.2.1 生物合成法 生物合成法制备 NC 的一般流程见图 5。

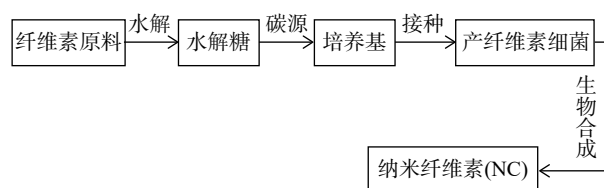


图5 生物合成法制备 NC
Fig.5 Preparation of NC by biosynthesis

生物合成法是在一定条件下培养特定的微生物, 通过控制微生物的代谢来产生 NC。BROWN 等^[38]以木醋杆菌成功制备出细菌 NC, 之后越来越多的学者对细菌 NC 产生了强烈的研究兴趣。PAXIMADA 等^[39]对细菌 NC 进行超声波处理, 制备了改性的细菌 NC, 并研究了超声时间对细菌 NC 结构的影响。SATYAMURTHY 等^[40]利用瑞氏木霉对微晶纤维素原料进行处理得到了 NC。程峥^[41]将玉米秸秆进行预水解以获得水解糖作为 C 源, 然后将木醋杆菌用于初始生物合成, 成功制备含量较高的细菌纤维素。李宣江^[42]使用不同浓度的葡萄糖为 C 源, 通过定期静置, 间歇摇动及间歇取膜的培养方式制备 NC。李国辉^[43]通过优化多种天然产纤维素的微生物菌株所需的 C、N 源浓度、pH 等条件, 制备出的 NC 表现出较好的力学性能且能被纤维素酶完全分解。生物合成法制备 NC 反应条件温和, 环境友好并且制备的 NC 没有半纤维素、木素和果胶等伴生纤维素, 具有较高的结晶度以及良好的生物可降解性等特点。但生产周期长、加工工艺不成熟、成本不符合经济效益以及制备出的 NC 性能较为单一, 限制了 NC 的发展。

2.2.2 酶解法 酶解法制备 NC 的一般流程见图 6。

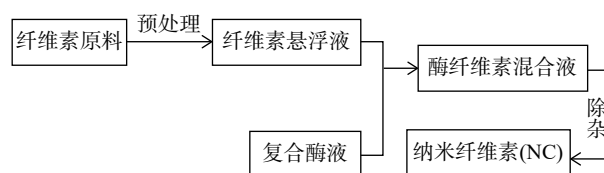


图6 酶解法制备 NC
Fig.6 Preparation of NC by enzymatic hydrolysis

酶解法是利用纤维素酶或者混合纤维素酶催化水解去除纤维素的无定形区, 保留致密而且有一定长

径比的结晶区,达到制备 NC 的目的。HAYASHI 等^[44]用纤维素酶对刚毛藻类进行水解,制备出 NC 晶体。陈媛等^[45]将酶解法与机械处理相结合,制得半透明的 NC 溶液。所得 NC 表现出较大的机械强度以及较大的比表面积。卓治非等^[46]对竹子溶解浆进行机械处理,然后用纤维素酶水解制得 NC 晶体。王晓宇等^[47]用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对纸浆进行氧化降解,然后用纤维素酶进行水解最后进行机械研磨成功制得 NC,结果显示, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化法制得的 NC 尺寸更小、聚集度更高且多为短棒状。酶解法制备 NC 的工艺条件温和、专一性强、制备的 NC 晶体纯度高。但在酶解反应过程中对温度、pH、酶解底物等都有严格的要求,反应条件太强或太弱都会影响酶的活性,从而使 NC 受到损伤或被破坏。

2.3 物理机械法制备 NC

物理机械法制备 NC 的一般流程见图 7。

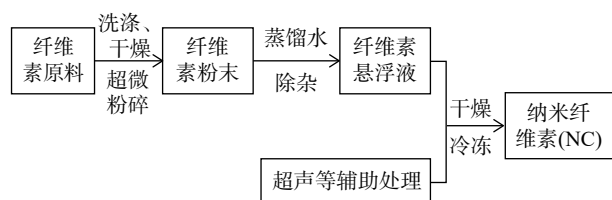


图 7 物理机械法制备 NC

Fig.7 Preparation of NC by physical mechanical method

物理机械法主要是依靠高压均质、精细研磨及高强度超声等物理作用产生强烈的冲击力和剪切力,达到分丝裂解纤维素的目的,进一步超微细化得到 NC。TIAN 等^[48]以漂白桉木浆为原料,采用强酸酸解进行预处理并用均质机进行机械处理,成功制备出表面带电的 NC 纤维。MARIMUTHU 等^[49]以凤眼兰为原料,除去非纤维素成分后,用离心球磨机将得到的纯纤维素充分研磨,最后将样品进行冷冻粉碎和超声波处理,成功制备出 NC。KHAWAS 等^[50]以香蕉皮为原料,通过不同的化学处理去除原料中的纤维素和半纤维素成分,然后对得到的纯纤维素进行超声处理,成功制备出 NC。孙海涛等^[51]使用超声波协同硫酸水解制备出的玉米秸秆 NC 细腻白净,结晶度和热分解温度较高并具有良好的吸水膨胀性。于伟东等^[52]在棉麻纤维晶须的氧化法分离过程中,使用超声波同步处理,成功制备出 NC。熊明诚等^[53]使用超声波辅助法成功制备出了得率较高的 NC 晶体。采用物理机械法制备出的 NC 热稳定性、强度及比表面积都有较大的改善。但该法在实际操作过程中存在能耗大、机械设备破损严重等问题,因此采用该法往往需对原材料进行预处理以提高制备效率。

2.4 其他技术制备 NC

2.4.1 静电纺丝技术 静电纺丝技术制备 NC 的一般流程见图 8。

静电纺丝技术是将溶液调制成合适黏度,利用高压装置、喷丝装置和接受装置的配合使用制得

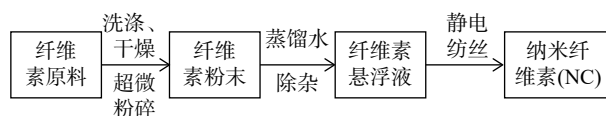


图 8 静电纺丝技术制备 NC

Fig.8 Preparation of NC by electrospinning technology method

NC。KULPINSKI 等^[54]将纤维素溶解于 NMMO,利用该技术制备出 NC。贾建茹^[55]使用静电纺丝技术制备氨基化、碳纳米管修饰的醋酸 NC 膜。赵璿云等^[56]用丙酮/二氯甲烷为溶剂,以静电纺丝的方法制备了醋酸 NC。关晓辉等^[57]以 AMIMCL 为溶解体系,成功制备出细菌 NC。采用静电纺丝技术可制备出多孔、比表面积大及孔隙大的 NC。但在制备过程中溶液的黏度、电导率、纺丝电压及喷丝距离等因素都会影响 NC 的制备效率,能耗大、有机溶剂回收困难也是该法所面临的挑战。

2.4.2 低共溶剂技术 低共溶剂技术制备 NC 的一般流程见图 9。

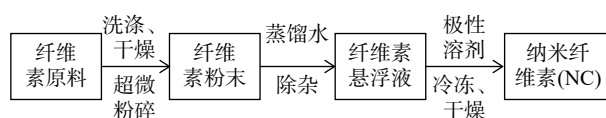


图 9 低共溶剂技术制备 NC

Fig.9 Preparation of NC by low co-solvent technology method

低共溶剂制备技术是近年来兴起的 NC 的制备方法,该溶剂由氢键受体和氢键供体混合形成低共熔溶剂(DES)可破坏纤维素内部氢键。张金柱等^[58]在研磨纤维素水溶液时加入石墨烯、制得的纳米微晶纤维素表现出性能稳定等特点,并且该制备过程能耗低,绿色无污染。赵峥^[59]将低共溶剂技术应用到麦秸的预处理中。结果表明通过该预处理去除木聚糖和木质素对酶水解效果有积极作用。采用该技术制备时对 NC 结晶度和热稳定性有一定影响,但可回收清洁无污染的绿色溶剂,对环境污染小,是一种绿色制备技术,符合我国的绿色可持续发展要求^[60]。

3 NC 在食品包装材料中的应用

食品包装材料不仅要求保护食品、保持食品质量稳定,还应该具有增加食品商业价值、促进销售以及便于储藏物流等功能^[61]。

3.1 NC 在保鲜包装材料中的应用

对于食品包装材料而言,维持食物的新鲜度是对包装材料最基本的要求之一。NC 由于其独特的特性优势,以 NC 为基体制备的包装材料具有较好的保鲜特性。余易琳等^[62]将壳聚糖-NC 两种材料进行复合,对红桔进行涂膜保鲜。研究发现,经涂膜处理的红桔样品保鲜效果较好。何依瑶等^[63]以纳米纤维素为改性剂,聚乳酸为底物,聚乙二醇为界面增容剂,成功制备出复合绿色包装薄膜。研究发现该包装薄膜极大的保持了花椰菜的感官特性,并减缓了氧化降解过程。孙海涛^[51]以玉米秸秆为原料,将磷酸玉米

淀粉基可食用膜应用于白桃的涂膜保鲜中。研究发现,经涂膜处理的白桃品质指标优于未经涂膜处理的白桃。

3.2 NC 在抗菌包装材料中的应用

以 NC 为基体复合抑菌剂制备的包装材料,对食源性致病菌具有较好的抑制作用,在取代传统食品包装材料方面具有较好的发展前景。DEHNAD 等^[64]制备出 NC-壳聚糖纳米复合薄膜材料,并将其用于绞肉表面上,检测复合材料在抑制微生物生长方面的特殊作用。研究发现,复合薄膜材料区域能有效抑制金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和肠炎沙门氏菌的生长。FORTUNATI 等^[65]同样检测到纤维素纳米晶/PLA 掺杂纳米银复合材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有抑制作用。李杨等^[66]以 PHMB 接枝改性纤维素,制备 AA-PHMB-g-纤维素膜来并用来包装猪肉,研究发现,菌落总数增长缓慢并趋于稳定,最终大大延长了猪肉的货架期。

3.3 NC 在可食性包装材料中的应用

NC 属于天然多糖类物质,安全无毒,目前在许多食品行业都开始应用。王亚静等^[67]以绿豆皮为原料,采用超声-微波联合辅助法制得绿豆皮 NC,并将其与浓缩乳清蛋白混合,成功制备出 NC 可食性膜。该研究为农作物废弃物的可回收利用以及可食性包装材料的进一步研究奠定了基础。李帅等^[68]以玉米秸秆为原料,采用酸水解法制备出玉米秸秆微晶纤维素并将其添加到大豆分离蛋白可食性膜中,研究发现 NC 的添加对可食膜的特性具有积极的作用。陈珊珊^[69]以葵花籽壳为原料,采用酸水解法制备出葵花籽壳 NC 并将 NC 作为填充物与 CS、SPI 共混制备可食性膜。研究发现,成膜材料之间具有较好的相容性。

3.4 NC 在活性包装材料中的应用

NC 表面具有大量的亲水性基团,当用作涂膜保鲜填充剂时,NC 对提高涂料的润湿性具有积极的作用。另外,NC 强大的氢键网络结构,对活性包装材料的性能具有积极的作用。ANDRADE 等^[70]将 NC 明胶涂料涂布在香蕉和茄子的果皮上,研究结果表明涂布有 NC 明胶涂料的果皮湿润度较高。LAVOINE 等^[71]研究微晶纤维素在控制咖啡因分子的释放过程中所起的作用。研究发现,涂有微晶纤维素的纸张可以增加咖啡因的扩散和释放时间。该研究为活性包装材料的进一步研究奠定了基础。

3.5 NC 在高阻隔包装材料中的应用

从安全角度来看,NC 颗粒属于天然产物,对消费者安全的风险较小^[72]。NC 晶体可作为一种增强剂添加到高分子聚合物基质中,制备成机械强度较好的复合包装材料。KHAN 等^[73]证明了纳米晶纤维素(NCC)在壳聚糖膜中的良好的增强作用和阻隔性能。史军华等^[74]以油茶果壳为原料,提取出 NC,用丁酸酐作为表面修饰剂,成功制备出拉伸强度较好的

丁酸酯化 NC/聚乳酸复合材料。欧华杰等^[75]使用 NMMO 制备 NC,并添加至漂白针叶木浆中制备出结构更紧密、抗张强度更大的微 NC 混合包装材料。SILVA 等^[76]将极少量的桉木 NC 添加到木薯淀粉生物纳米复合膜中,结果显示,NC 的添加提高了复合膜机械性能,降低了膜的膨润性能,延长了食品的保质期。KAI 等^[77]制备的三元多聚糖聚电解质复合物薄膜均匀致密,对油脂、水具有良好的阻隔作用。HERRERA 等^[78]制备了 PLA/CNC/ChNC 的纳米复合材料,发现 NC 晶体对复合材料的理化性能以及机械性能均有积极的作用。

4 结语与展望

植物纤维作为自然界中丰富的可再生资源,除少部分用于工业生产外,大部分作为废弃物燃烧或自然降解。在这种情况下,以天然纤维素为原料制备的 NC 基环保包装新材料应运而生,NC 具有高强度、大比表面积、无毒害及绿色可降解等优越特性,在食品包装材料领域是一种具有极大应用潜能的可再生生物材料。迄今为止,NC 的制备方法主要通过化学法与物理机械法完成,此外生物合成法、静电纺丝技术以及低共溶剂等新技术也不断应用到 NC 的制备当中。在食品包装材料中,NC 可应用于保鲜及抗菌包装材料、活性包装材料以及高阻隔包装材料中,展示出了 NC 高度的应用潜能。由此可见,可再生的环保包装材料作为包装领域的前沿研究方向,是未来食品包装材料领域实现向“环境友好型产业”发展的重要方向之一。

参考文献

- [1] 李雁,郭昌胜,侯嵩,等. 固体废物焚烧过程中二噁英的排放和生成机理研究进展[J]. *环境化学*, 2019, 38(4): 746-759. [LI Yan, GUO Changsheng, HOU Song, et al. Research progress on the emission and generation mechanism of dioxins during solid waste incineration[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(4): 746-759.]
- [2] 戴宏民,戴佩燕. 食品包装材料生态化发展下的非石油基降解塑料[J]. *包装学报*, 2015, 7(1): 1-6. [DAI Hongmin, DAI Peiyan. Non-petroleum-based degradable plastics under the ecological development of food packaging materials[J]. *Packaging Journal*, 2015, 7(1): 1-6.]
- [3] MISHRA R K, SABU A, TIWARI S K. Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2018, 22(8): 949-978.
- [4] 陈启杰,康美存,郑学铭,等. 纳米纤维素在纸基功能材料中的应用进展[J]. *林产化学与工业*, 2018, 38(4): 1-8. [CHEN Qijie, KANG Meicun, ZHENG Xueming, et al. Application progress of nanocellulose in paper-based functional materials[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2018, 38(4): 1-8.]
- [5] NAIR S, ZHU J, DENG Y, et al. High performance green barriers based on nanocellulose[J]. *Sustainable Chemical Processes*, 2014, 2(1): 1-7.
- [6] 白二雷. 基于废旧棉纤维的微晶纤维素的制备/改性及其在丁

- 苯橡胶中的应用研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2013. [BAI Erlei. Preparation/modification of microcrystalline cellulose based on waste cotton fiber and its application in styrene butadiene rubber[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2013.]
- [7] 付冉冉. 纤维素基复合材料的制备与抗菌性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2018. [FU Ranran. Preparation and antibacterial properties of cellulose-based composite materials[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2018.]
- [8] HUANG Y, CHEN Y M. An overview of fermentation production and application of bacterial cellulose[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 627: 878–884.
- [9] UYAMA H. Functional polymers from renewable plant oils[J]. *Polymer Journal*, 2018, 50(11): 1003–1011.
- [10] 赵高杰, 张纪娟. 纤维素及其衍生物在食品中的应用[J]. 山东食品发酵, 2015(4): 43–45. [ZHAO Gaojie, ZHANG Jijuan. Application of cellulose and its derivatives in food[J]. *Shandong Food Fermentation*, 2015(4): 43–45.]
- [11] ETZAELE P, SANDRA D, NACEUR B, et al. Green process for chemical functionalization of nanocellulose with carboxylic acids[J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(12): 4551–4560.
- [12] 王瑞平, 余煌, 袁长龙, 等. 纳米纤维素/环氧树脂复合物用作柔性有机太阳能电池基底[J]. 精细化工, 2019, 36(3): 499–505. [WANG Ruiping, YU Huang, YUAN Changlong, et al. Nano-cellulose/epoxy resin composites used as flexible organic solar cell substrates[J]. *Fine Chemicals*, 2019, 36(3): 499–505.]
- [13] 王阳, 赵国华, 肖丽, 等. 源于食品加工副产物纳米纤维素晶体的制备及其在食品中的应用[J]. 食品与机械, 2017, 33(2): 1–5. [WANG Yang, ZHAO Guohua, XIAO Li, et al. Preparation of nanocellulose crystals from food processing by-products and their application in food[J]. *Food & Machinery*, 2017, 33(2): 1–5.]
- [14] 叶代勇. 纳米纤维素的制备[J]. 化学进展, 2017(10): 1568–1575. [YE Daiyong. Preparation of nanocellulose[J]. *Progress in Chemistry*, 2017(10): 1568–1575.]
- [15] NG H M, LEE T S, TEE T T, et al. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers[J]. *Composites Part B-engineering*, 2015, 75: 176–200.
- [16] 林凤采, 卢麒麟, 卢贝丽, 等. 纳米纤维素及其聚合物纳米复合材料的研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(9): 3454–3470. [LIN Fengcai, LU Qilin, LU Beili, et al. Research progress of nanocellulose and its polymer nanocomposites[J]. *Progress in Chemical Industry*, 2018, 37(9): 3454–3470.]
- [17] 胡云峰, 魏增宇, 李飞, 等. 纳米纤维素涂层软包装材料的制备及其阻隔性能评价[J]. 农业工程学报, 2018, 34(15): 298–303. [HU Yunfeng, WEI Zengyu, LI Fei, et al. Preparation of nanocellulose coated flexible packaging material and evaluation of its oxygen barrier properties[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(15): 298–303.]
- [18] 饶泽通, 刘慰, 张筱仪, 等. 纤维素纳米晶体的制备及性能[J]. 天津造纸, 2018, 40(4): 2–8. [RAO Zetong, LIU Wei, ZHANG Xiaoyi, et al. Preparation and properties of cellulose nanocrystals[J]. *Tianjin Paper*, 2018, 40(4): 2–8.]
- [19] GAN I, CHOW W S. Antimicrobial poly (lactic acid)/cellulose bionanocomposite for food packaging application: A review[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2018, 17: 150–161.
- [20] IFUKU S, YANO H. Effect of a silane coupling agent on the mechanical properties of a microfibrillated cellulose composite[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 74: 428–432.
- [21] SANI A, DAHMAN Y. Improvements in the production of bacterial synthesized biocellulosenanofibres using different culture methods[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2015, 85(2): 151–164.
- [22] 侯晓晨. 静电纺丝制备醋酸纤维素/ γ -聚谷氨酸共混纤维膜及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018. [HOU Xiaochen. Preparation and properties of cellulose acetate/ γ -polyglutamic acid blend fiber membrane by electrospinning[D]. Changchun: Jilin University, 2018.]
- [23] 任素霞, 陈洪, 董莉莉, 等. 静电纺丝制备复合纳米纤维聚丙烯腈/纳米纤维素晶体/银及其性能[J]. 吉林大学学报(理学版), 2019, 57(2): 428–432. [REN Suxia, CHEN Hong, DONG Lili, et al. Preparation and properties of composite nanofiberpolyacrylonitrile/nanocellulose crystal/silver by electrospinning[J]. *Journal of Jilin University(Science Edition)*, 2019, 57(2): 428–432.]
- [24] 史杏娟, 蔡志江. 静电纺丝法制备纤维素纳米纤维的研究进展[J]. 高分子通报, 2015(8): 45–50. [SHI Xingjuan, CAI Zhijiang. Research progress in preparation of cellulose nanofibers by electrospinning[J]. *Polymer Bulletin*, 2015(8): 45–50.]
- [25] HABIBI Y, LUCIA L A, ROJAS O J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6): 3479–3500.
- [26] ISLAM M T, ALAM M M, PATRUCCO A, et al. Preparation of nanocellulose: A review[J]. *Aatcc Review*, 2014, 1(5): 17.
- [27] LIU Y F, WANG H S, YU G, et al. A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 110: 415–422.
- [28] 马海珠, 周天文, 薛国新, 等. 超低浓度酸水解制备纤维素纳米纤丝的初步研究[J]. 中国造纸, 2020, 39(1): 17–25. [MA Haizhu, ZHOU Tianwen, XUE Guoxin, et al. Preliminary study on preparation of cellulose nanofibrils by acid hydrolysis at ultra-low concentration[J]. *China Paper*, 2020, 39(1): 17–25.]
- [29] 王文波, 孔凡功, 王守娟, 等. 一种纤维浆料制备纳米纤维素的方法: 中国, 110656526A[P]. 2020-01-07. [WANG Wenbo, KONG Fangong, WANG Shoujuan, et al. A method for preparing nanocellulose from fiber slurry: China, 110656526A[P]. 2020-01-07.]
- [30] 李彩新, 梁小容, 古菊. 蔗渣纳米纤维素的制备与表征[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(7): 1286–1294. [LI Caixin, LIANG Xiaorong, GU Ju. Preparation and characterization of bagasse nanocellulose[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2017, 38(7): 1286–1294.]
- [31] SAITO T, KIMURA S, NISHIYAMA Y, et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(8): 2485.
- [32] 杨建校, 章丽萍, 左宋林, 等. TEMPO 氧化法制备氧化纤维素纳米纤维[J]. 东北林业大学学报, 2011, 39(3): 96. [YANG Jianxiao, ZHANG Liping, ZUO Songlin, et al. Preparation of oxid-

- ized cellulose nanofibers by TEMPO oxidation method[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2011, 39(3): 96.]
- [33] 王文庆. 一种改性纳米纤维素及其纤维的制备方法和应用: 中国, 106423077A[P]. 2017-02-22. [WANG Wenqing. Preparation method and application of a modified nano cellulose and its fibers: China, 106423077A[P]. 2017-02-22.]
- [34] 郝梦茜, 张慧, 陈甜甜, 等. 疏水性纤维素纳米纤维气凝胶的制备及性能研究[J]. *功能材料*, 2020, 51(2): 2107-2112. [GAO Mengqian, ZHANG Hui, CHEN Tiantian, et al. Preparation and properties of hydrophobic cellulose nanofibril aerogels[J]. *Functional Materials*, 2020, 51(2): 2107-2112.]
- [35] ISOGAI A, ZHOU Y. Diverse nanocelluloses prepared from TEMPO oxidized wood cellulose fibers: Nanonetworks, nanofibers, and nanocrystals[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2019, 23(2).
- [36] 智云霞, 高鹏辉, 赵珍, 等. 一种纳米纤维素的制备方法: 中国, 107286259A[P]. 2017-10-24. [ZHI Yunxia, GAO Penghui, ZHAO Zhen, et al. A preparation method of nanocellulose: China, 107286259A[P]. 2017-10-24.]
- [37] 李银勇, 蔡建锋, 谭少青. 一种纳米纤维素的制备方法: 中国, 110627914A[P]. 2019-12-31. [LI Yinyong, CAI Jianfeng, TAN Shaoqing. A preparation method of nanocellulose: China, 110627914A[P]. 2019-12-31.]
- [38] BROWN A J. XLIII. On an acetic ferment which forms cellulose[J]. *Journal of the Chemical Society Transactions*, 1986, 49: 432.
- [39] PAXIMADA P, DIMITRAKOPOULOU E A, TSOUKO E, et al. Structural modification of bacterial cellulose fibrils under ultrasonic irradiation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 150: 5.
- [40] SATYAMURTHY P, JAIN P, BALASUBRAMANYA R H, et al. Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(1): 122-129.
- [41] 程峥. 细菌纤维素的合成及其高值化应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019. [CHENG Zheng. Research on the synthesis of bacterial cellulose and its high-value application[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.]
- [42] 李宣江. 载纳米铜细菌纤维素复合材料的制备及其电导性能的评价[D]. 上海: 东华大学, 2019. [LI Xuanjiang. Preparation of nano-copper bacterial cellulose composite material and evaluation of its conductivity[D]. Shanghai: Donghua University, 2019.]
- [43] 李国辉. 细菌纤维素纤维复合材料的制备及其应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017. [LI Guohui. Preparation and application of bacterial cellulose fiber composite materials[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.]
- [44] HAYASHI N, KONDO T, ISHIHARA M. Enzymatically produced nano-ordered short elements containing cellulose I β crystalline domains[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 61(2): 191.
- [45] 陈媛, 李改云, 何玉婵. 一种酶预处理结合机械研磨制备纳米纤维素的方法: 中国, 107287956A[P]. 2017-10-24. [CHEN Yuan, LI Gaiyun, HE Yuchan. A method for preparing nanocellulose by enzyme pretreatment combined with mechanical grinding: China, 107287956A[P]. 2017-10-24.]
- [46] 卓治非, 房桂干, 沈葵忠, 等. 酶解竹子溶解浆制备纳米纤维素晶体及其性能表征[J]. *江苏造纸*, 2015(1): 14-17, 11. [ZHUO Zhifei, FANG Guigan, SHEN Kuizhong, et al. Preparation of nano-cellulose crystals by enzymatic hydrolysis of bamboo dissolving pulp and its performance characterization[J]. *Jiangsu Paper*, 2015(1): 14-17, 11.]
- [47] 王晓宇, 张洋, 江华, 等. 两种方法制备纳米纤维素的特性对比[J]. *林业科技开发*, 2015, 29(6): 95-99. [WANG Xiaoyu, ZHANG Yang, JIANG Hua, et al. Comparison of the characteristics of nano-cellulose prepared by two methods[J]. *Forestry Science and Technology Development*, 2015, 29(6): 95-99.]
- [48] TIAN C, YI J, WU Y, et al. Preparation of highly charged cellulose nanofibrils using high-pressure homogenization coupled with strong acid hydrolysis pretreatments[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136: 485-492.
- [49] MARIMUTHU T S, ATMAKURU R. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from the aquatic weed water hyacinth: *Eichhornia crassipes*[M]. Springer Berlin Heidelberg, 2015: 1701-1705.
- [50] KHAWAS P, DEKA S C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from culinary banana peel using high intensity-ultrasonication combined with chemical treatment[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137: 608.
- [51] 孙海涛, 邵信儒, 瞿照婷, 等. 玉米秸秆纳米纤维素的制备及表征[J]. *食品科学*, 2018, 39(8): 205-211. [SUN Haitao, SHAO Xinru, QU Zhaoting, et al. Preparation and characterization of corn stover nanocellulose[J]. *Food Science*, 2018, 39(8): 205-211.]
- [52] 于伟东, 刘洪玲, 谢文雅. 利用天然纤维素纤维制备纳米纤维素原纤的方法及用途: 中国, 106279444A[P]. 2017-01-04. [YU Weidong, LIU Hongling, XIE Wenya. Method and use of preparing nano-cellulose fibrils from natural cellulose fibers: China, 106279444A[P]. 2017-01-04.]
- [53] 熊明诚, 王梓, 鄢雨欣, 等. 超声波辅助对甲苯磺酸催化水解纸浆制纳米纤维素晶体[J]. *林产化学与工业*, 2019, 39(4): 72-76. [XIONG Mingcheng, WANG Zi, YAN Yuxin, et al. Ultrasonic-assisted catalytic hydrolysis of p-toluenesulfonic acid to produce nano-cellulose crystals[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2019, 39(4): 72-76.]
- [54] KULPINSKI P. Cellulose nanofibers prepared by the N-methylmorpholine-N-oxide method[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98(4): 1855.
- [55] 贾建茹. 醋酸纤维素纳米纤维膜的改性及性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2017. [JIA Jianru. Modification and performance of cellulose acetate nanofiber membrane[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2017.]
- [56] 赵瑞云, 江慧华, 陈良璧. 醋酸纤维素多孔纳米纤维的制备及其吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2015(12): 5801-5806. [ZHAO Zhenyun, JIANG Huihua, CHEN Liangbi. Preparation and adsorption properties of porous cellulose acetate nanofibers[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2015(12): 5801-5806.]
- [57] 关晓辉, 于磊, 鲁敏, 等. 静电纺丝法制备细菌纤维素纳米纤维[J]. *材料导报*, 2013, 27(14): 82-85. [GUAN Xiaohui, YU

- Lei, LU Min, et al. Preparation of bacterial cellulose nanofibers by electrospinning[J]. *Materials Review*, 2013, 27(14): 82–85.]
- [58] 张金柱, 刘顶, 王鹏辉, 等. 一种制备纳米纤维素的方法及所得纳米纤维素: 中国, 106832426A[P]. 2017-06-13. [ZHANG Jinzhu, LIU Ding, WANG Penghui, et al. A method for preparing nanocellulose and the resulting nanocellulose: China, 106832426A[P]. 2017-06-13.]
- [59] 赵峥. 离子液体及低共熔溶剂用于麦秸预处理的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018. [ZHAO Zheng. Research on ionic liquids and eutectic solvents used in wheat straw pretreatment[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.]
- [60] 廖可瑜, 吴美燕, 刘超, 等. 低共熔溶剂在纳米纤维素制备中的应用和研究进展[J]. 中国造纸, 2020, 39(2): 65–72. [LIAO Keyu, WU Meiyun, LIU Chao, et al. Application and research progress of eutectic solvents in the preparation of nanocellulose[J]. China Paper, 2020, 39(2): 65–72.]
- [61] 赵娜, 程茜, 徐晓云, 等. 食品轻质包装材料的发展现状与前景[J]. 食品工业科技, 2014, 35(1): 363–366. [ZHAO Na, CHENG Qian, XU Xiaoyun, et al. Development status and prospects of lightweight food packaging materials[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(1): 363–366.]
- [62] 余易琳, 徐丹, 任丹, 等. 纳米纤维素/壳聚糖复合涂膜在红桔保鲜中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(2): 135–141. [YU Yilin, XU Dan, REN Dan, et al. Application of nano-cellulose/chitosan composite coating in the preservation of oranges[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(2): 135–141.]
- [63] 何依瑶. 聚乳酸/纳米纤维素可降解食品包装薄膜的研究及其在西兰花保鲜中的应用[J]. 杭州: 浙江大学, 2018. [HE Yiyao. Research on polylactic acid/nanocellulose degradable food packaging film and its application in broccoli preservation[J]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.]
- [64] DEHNAD D, MIRZAEI H, EMAM-DJOMEH J, et al. Thermal and antimicrobial properties of chitosan-nanocellulose films for extending shelf life of ground meat[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014(109): 148–154.
- [65] FORTUNATI E, ARMENTANO I, ZHOU Q, et al. Multi-functional bionanocomposite films of poly (lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(2): 1596–1605.
- [66] 李杨, 高珊珊, 刘光发, 等. 抑菌纤维素膜包装对鲜猪肉品质的影响研究[J]. 包装工程, 2012, 32(11): 5–9. [LI Yang, GAO Shanshan, LIU Guangfa, et al. The effect of antibacterial cellulose film packaging on the quality of fresh pork[J]. Packaging Engineering, 2012, 32(11): 5–9.]
- [67] 王亚静. 绿豆皮纳米纤维素的制备及其在可食膜中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2016. [WANG Yajing. Preparation of mung bean hull nanocellulose and its application in edible film[D]. Changchun: Jilin University, 2016.]
- [68] 李帅, 谷雨, 魏登. 玉米秸秆微晶纤维素制备及其在可食膜中的应用[J]. *食品研究与开发*, 2019, 40(11): 123–128. [LI Shuai, GU Yu, WEI Deng. Preparation of corn stalk microcrystalline cellulose and its application in edible film[J]. *Food Research and Development*, 2019, 40(11): 123–128.]
- [69] 陈珊珊. 葵花籽壳纳米纤维素的制备及其在大豆分离蛋白基可食膜中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2016. [CHEN Shanshan. Preparation of sunflower seed hull nanocellulose and its application in soy protein isolate-based edible film[D]. Changchun: Jilin University, 2016.]
- [70] ANDRADE R, SKURTYS O, OSORIO F, et al. Wettability of gelatin coating formulations containing cellulose nanofibers on banana and eggplant epicarps[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 58(1): 158–165.
- [71] LAVOINE N, DESLOGES I, BRAS J. Microfibrillated cellulose coatings as new release systems for active packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 103(15): 528–537.
- [72] FARHOODI M. Nanocomposite materials for food packaging applications: Characterization and safety evaluation[J]. *Food Engineering Reviews*, 2015, 8(1): 35–51.
- [73] KHAN A, KHAN R A, SALMIERI S, et al. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(4): 1601–1608.
- [74] 史军华, 姚进, 李知函, 等. 改性纳米纤维素/聚乳酸复合材料的制备及性能[J]. 精细化工, 2020, 37(1): 45–50, 79. [SHI Junhua, YAO Jin, LI Zhihan, et al. Preparation and properties of modified nano-cellulose/polylactic acid composites[J]. *Fine Chemicals*, 2020, 37(1): 45–50, 79.]
- [75] 欧华杰, 陈港, 蒋晨颖, 等. NMMO 预处理制备微纳米纤维素及其在纸页增强中的应用[J]. 造纸科学与技术, 2017, 36(6): 57–60. [OU Huajie, CHEN Gang, JIANG Chenying, et al. Preparation of micro-nanocellulose by NMMO pretreatment and its application in paper reinforcement[J]. *Paper Science and Technology*, 2017, 36(6): 57–60.]
- [76] SILVA J, PEREIRA F, Druzian J. Cassava starch-based films plasticized with sucrose and inverted sugar and reinforced with cellulose nanocrystals[J]. *Journal of Food Science*, 2012, 77(6): 14–19.
- [77] KAI C, CATCHMARK J M. Improved eco-friendly barrier materials based on crystalline nanocellulose/chitosan/carboxymethyl cellulose polyelectrolyte complexes[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 80: S268005X–S17319987X.
- [78] HERRERA N, SALABERRIA A M, MATHEW A P, et al. Plasticized poly lactic acid nanocomposite films with cellulose and chitin nanocrystals prepared using extrusion and compression molding with two cooling rates: Effects on mechanical, thermal and films[J]. *Packaging Technology and Science*, 2017, 30(10): 645–661.