

半纤维素基水凝胶的制备及应用研究进展

吴美燕^{1,2}, 余雪景^{1,2Δ}, 龚润竹^{1,2}, 于光², 刘超², 唐艳军^{1*}, 李滨^{2*}

(1. 浙江理工大学纺织科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 中国科学院青岛生物
能源与过程研究所中国科学院生物基材料重点实验室, 青岛 266101)

摘要:近年来,随着生物质精炼技术和材料科学的不断进步,利用可降解、可再生的木质纤维素资源构筑环境友好的水凝胶材料受到了广泛的关注。半纤维素是木质纤维原料的主要组分之一,是陆地上含量仅次于纤维素的可再生多糖。半纤维素来源广泛、成本低廉、生物相容性好,还含有大量亲水性的含氧基团,这种高度分支化和亲水性的特点,赋予其水凝胶材料许多优异的特性。半纤维素基水凝胶作为一种具有三维网络状结构的天然聚合物材料,具有良好的保水性、安全无毒、可生物降解、易于化学改性等优势;因此,其在生物医药、导电传感、环境保护等领域的应用前景十分广阔,有望代替传统的石油基水凝胶材料。笔者简要介绍了半纤维素的种类、结构、性质与提取方法,综述了近年来半纤维素基水凝胶的研究进展,包括从物理交联和化学交联两个方面介绍了半纤维素基水凝胶的制备方法、形成机理和应用性能,并重点阐述了半纤维素基水凝胶在高效吸附、药物控释、组织工程、导电传感、3D 打印等领域的应用进展。最后,总结了半纤维素基水凝胶的开发与应用领域所面临的挑战,并展望了该水凝胶材料的应用前景和未来的研究方向。

关键词:半纤维素;水凝胶;木聚糖;交联;生物降解

中图分类号:O613.71;O648.17

文献标志码:A

文章编号:2096-1359(2025)02-0001-12

State of the art in preparation and application of hemicellulose-based hydrogels

WU Meiyang^{1,2}, YU Xuejing^{1,2Δ}, GONG Runzhu^{1,2}, YU Guang², LIU Chao², TANG Yanjun^{1*}, LI Bin^{2*}

(1. School of Textile Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. CAS Key Laboratory of Bio-based Materials, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

Abstract: In recent years, with the continuous advancement of biomass refining technology and materials science, the use of biodegradable and renewable lignocellulosic resources to develop environmentally friendly hydrogel materials has gradually become a hot topic in both academic and industrial fields. Hemicellulose, one of the main components of lignocellulosic fibers, is a renewable polysaccharide, second only to cellulose on land. On the one hand, hemicellulose possesses the advantages of wide source, low cost, good biocompatibility, biodegradability, etc. On the other hand, it also contains a large number of hydrophilic oxygen-containing groups, which are highly branched, hydrophilic, easy to be modified, and endowed with many excellent properties of hydrogel materials. Thus, with the global targets of carbon emission peak reduction and carbon neutrality, hemicellulose is an ideal choice for the fabrication of advanced hydrogel materials. As natural polymer materials with a three-dimensional network structure, hemicellulose-based hydrogels have been attracting attention in the field of multifunctional materials due to the excellent water retention, safety, nontoxicity, biodegradability, ease of chemical modification and other unique properties. As a result, based on its structural characteristics, hemicellulose-based hydrogels have a broad application prospect in the fields of biomedicine, conductive sensor and environmental protection, and they are expected to replace the traditional petroleum-based hydrogels materials. This study primarily reviews research progress on hemicellulose-based hydrogels. It begins with an overview of the types, structures, properties and extraction methods of hemicellulose. Then, it systematically summarizes the preparation methods including both physical and chemical cross-linking, along with the formation mechanism and application properties of hemicellulose-based hydrogels.

收稿日期:2024-04-08

修回日期:2024-08-12

基金项目:国家自然科学基金项目(22378367, 22078306, U22A20423, 22208358);浙江省领雁科技计划项目(2023C03157, 2025C02204);宁波市重点研发计划项目(2022Z101, 2023Z142);青岛市科技惠民示范专项(24-1-8-smjk-18-nsh, 24-1-8-cspz-6-nsh)。

作者简介:吴美燕,女,副研究员,研究方向为木质纤维素高值化利用。余雪景为共同第一作者。**通信作者:**唐艳军,男,教授;李滨,男,研究员。E-mail: libin@qibebt.ac.cn

Moreover, the latest application progress of hemicellulose-based hydrogels in the fields of efficient adsorption and purification, controlled release of drugs, tissue engineering scaffolds, conductive sensor, and 3D printing is also highlighted. Finally, this study summarizes the challenges and issues in the development and application of hemicellulose-based hydrogels, while also discussing future development trends and research directions. In particular, further in-depth research is recommended on: clean and efficient methods for the extraction of hemicellulose; the development of environmentally friendly preparation processes for hemicellulose-based hydrogels; and the expansion of their application fields, all with the goal of facilitating industrial-scale utilization. It is expected that the summary and review will provide valuable theoretical insights for the design and development of advanced, multifunctional hemicellulose-based materials with excellent performance.

Keywords: hemicellulose; hydrogel; xylan; cross-linking; biodegradation

随着环境问题的日益严峻以及能源需求量的日益增加,传统化石资源的大规模使用已成为制约人类社会可持续发展的瓶颈。木质纤维素是地球上储量最丰富的可再生资源,储量约 18 000 亿 t,相当于 640 亿 t 石油,被认为是化石资源的潜在替代品^[1]。利用木质纤维素生物质逐步替代化石基原料制备新型可降解材料已成为促进我国经济社会可持续发展的重大举措。

纤维素、半纤维素和木质素是构成木质纤维素生物质植物细胞壁的主要部分。其中,半纤维素作为陆地上含量仅次于纤维素的天然多糖聚合物,因其来源广泛、成本低廉、生物相容性好,在储能、医药、包装等领域具有较好的应用前景。半纤维素是由几种不同类型的单糖构成的异质多聚糖,包括木糖、半乳糖、阿拉伯糖、甘露糖等。基于其结构和种类的多样性,半纤维素在水凝胶的制备及应用方面存在更多的可能性,进而拓宽了半纤维素基水凝胶材料化的应用领域和范围。此外,半纤维素含有大量亲水性的含氧基团(如羟基、羧基、乙酰基等),可以通过氧化、水解、还原、醚化、酯化、交联等方式进行改性^[2]。因此,这种高度分支化、亲水和易于改性的特点,也使其成为制备水凝胶材料的理想选择。

水凝胶是通过物理、化学或混合交联获得的具有三维亲水网络结构的功能高分子材料,不仅可以吸收和保留大量水分,还可以保持自身物理和机械的完整性^[3]。半纤维素基水凝胶作为天然聚合物水凝胶,具有优异的生物相容性和可降解性,越来越受到研究人员的关注。据报道,半纤维素基水凝胶可应用于农业、生物医学和传感、污染物吸附等领域,显示出巨大的应用潜力^[4]。随着对半纤维素水凝胶结构与性能研究的深入,其制备方法和应用范围也在不断扩大。笔者对半纤维素基水凝胶的制备方法、应用领域(图 1)^[5]和应用前景进行了综述,以期今后半纤维素基水凝胶的研发提供借鉴。

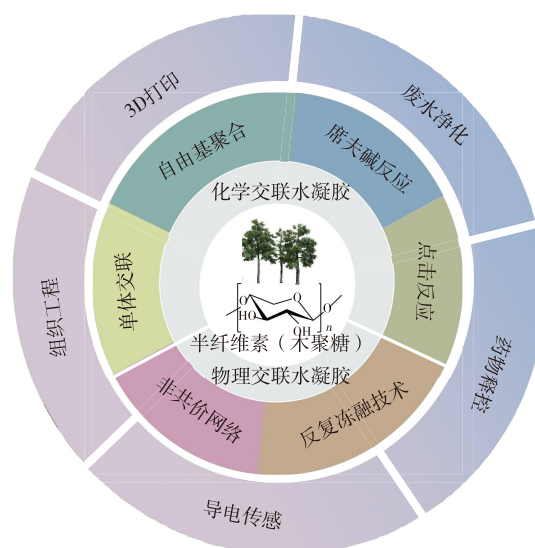


图 1 半纤维素基水凝胶的制备方法及其应用领域
Fig. 1 Preparation and application of hemicellulose-based hydrogels

1 半纤维素的概述

半纤维素作为一种天然多糖,是木质纤维素生物质中仅次于纤维素的可再生多糖成分,其主要通过物理或共价作用与纤维素和木质素紧密连接在一起^[6]。半纤维素是植物细胞壁的主要成分之一,占 1 年生和多年生植物绝干质量的 15% ~ 35%,全球年产量约为 600 亿 t。与构成纤维素的高聚合度、线性均一的葡聚糖不同,半纤维素是一种结构复杂的多糖集合体,具有无定形结构、较短的链和较低的聚合度(80~200),易于吸水膨胀,易溶于稀碱溶液。同时,半纤维素具有不同的含极性羟基的分子结构,具有良好的加工性能,易水解、生物降解和化学修饰。半纤维素的分子链由吡喃糖和呋喃糖单元组成,包括 D-吡喃木糖、D-吡喃葡萄糖、L-阿拉伯呋喃糖、D-吡喃甘露糖、D-吡喃半乳糖和 D-葡萄糖醛酸^[5]。通常来说,半纤维素的类型取决于植物种类、细胞类型和位置及发育阶段等。在软木植物细胞壁中,半纤维素根据其结构可分为

3 类,分别是 O-乙酰基半乳糖葡甘露聚糖、葡萄糖醛酸木聚糖和阿拉伯半乳聚糖。其中,O-乙酰基半乳糖葡甘露聚糖作为主要成分,占软木植物细胞壁绝干质量的 10%~25%;葡萄糖醛酸木聚糖由 β -D-吡喃木糖单元通过(1 $\rightarrow$ 4)键连接组成,占细胞壁绝干质量的 5%~10%;阿拉伯半乳聚糖是一种水溶性支链多糖,它由物质的量比为 1:6 的 L-阿拉伯糖和 D-半乳糖组成,不到细胞壁绝干质量的 1%。在硬木植物细胞壁中,半纤维素由木葡聚糖、O-乙酰基-4-O-甲基葡萄糖醛酸木聚糖和葡甘露聚糖组成。其中,最主要的成分是 O-乙酰基-4-O-甲基葡糖醛酸木聚糖,占硬木植物细胞壁绝干质量的 15%~30%;线性葡甘露聚糖由 β -D-吡喃葡萄糖和 β -D-吡喃甘露糖单元通过(1 $\rightarrow$ 4)键连接组成,占细胞壁绝干质量的 2%~5%。此外,禾本科植物中的主要半纤维素是阿拉伯木聚糖,它由(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃木糖单元的线性主链组成^[2]。

由于半纤维素具有无毒性、生物相容性和可降

解的特点,可用于制备水凝胶、气凝胶、薄膜、药物载体和传感器等复合材料,也是工业戊糖的主要来源,已被广泛应用于造纸、食品、医药、化工等领域^[7]。例如,用于食品保健和功能饲料(木糖、低聚木糖、木糖醇、阿拉伯糖),作为鞣剂、脂肪食品的活性材料(木糖醇)、造纸添加剂或絮凝剂(阳离子半纤维素)、伤口敷料和药物输送(低聚木糖)、平台化合物(糠醛)等^[8-9]。然而,在传统的制浆工艺中,半纤维素常被降解为单糖或低聚糖进入黑液,与木质素共同作为燃料应用,导致其利用率较低;因此,从生物质中预提取和分离半纤维素是其高值化利用的前提。目前,从植物细胞壁中分离得到半纤维素主要通过破坏半纤维素与纤维素之间的氢键以及半纤维素与木质素之间的化学键实现,已有大量文献报道了分离半纤维素的预处理方法,如酸法^[10]、碱法^[11-13]、水热提取^[14]、蒸汽爆破^[15]、有机溶剂法^[16-17]、熔盐水合物^[9]等。提取半纤维素的方法及其优缺点总结于表 1^[9-24]。

表 1 半纤维素提取方法及其优缺点
Table 1 Methods of extracting hemicellulose and their advantages and disadvantages

预处理方法	优点	缺点	提取率/%	参考文献
酸法提取	应用广泛,提取率高	降解率高,副产物多,腐蚀性强,酸液回收成本高	70~85	[10]
碱法提取	条件温和,提取率,纯度和聚合度高	提取过程中乙酰基易脱除,木质素溶出增加,碱液回收成本高	50~90	[11-13]
水热提取	环境友好,纯度高,成本低	能耗高,降解率高	40~80	[14]
蒸汽爆破	高效绿色,成本低	设备要求高,部分降解,半纤维素结构破坏	50~80	[15]
有机溶剂	能耗低,条件温和,分子量高,结构完整	溶剂回收成本高	20~97	[16-17]
离子液体	环境友好,溶剂回收率高	工艺复杂,溶剂回收成本高	20~80	[18]
熔盐水合物	高效绿色,化学稳定性好,溶剂可回收	溶剂回收工艺要求高	30~85	[9]
高压 CO ₂ /H ₂ O	环境友好,无需额外催化剂	高温高压,易降解	45~80	[22]
低共熔溶剂	成本低,易于制备,绿色清洁,提取率高,结构完整	提取选择性和纯度低,溶剂回收成本高	40~70	[19-20]
超声辅助碱法提取	条件温和,提取率高,热稳定性高,乙酰基降解和损失少	半纤维素结构破坏	40~70	[10-11]
微波辅助碱/其他	高效,能耗低,环境友好,乙酰基降解和损失少	收率低,分子量低	20~80	[19,21,23]
冻融辅助碱法提取	温和高效,分子量高	工艺复杂	40~90	[12,24]

传统方法提取半纤维素所用的溶剂大多为强酸、强碱、有机溶剂等,仍然存在着环境污染、价格昂贵、经济适用性差等问题。新型绿色溶剂(如离子液体^[18]、低共熔溶剂^[19-20])绿色环保、易于制备,但其预处理过程通常是多组分同步溶解的,故对半纤维素提取的选择性差,所获半纤维素的纯度较低。因此,为了最大限度地提高半纤维素的提取率,可优选两种或多种提取技术的组合,如超声、微波或冻融与水热、酸碱、熔盐提取方法相结合^[21]。同时,需要针对半纤维素的应用领域选择最合适的

分离提取方法。

2 半纤维素基水凝胶的制备

半纤维素基水凝胶根据制备方法的不同,可分为化学交联和物理交联。化学交联水凝胶主要是聚合物通过单体交联、接枝共聚等强共价键连接而成的。目前,已报道了几种化学交联的方法,包括单体交联、自由基聚合诱导交联、席夫碱反应和点击反应等。物理交联水凝胶是指在冷冻、受热、照射、搅拌、高压、超声波等物理作用下,单体或聚合

物之间通过氢键、络合、离子间相互作用等形成的水凝胶。不同半纤维素基水凝胶的制备方法及其特点见表 2^[25-46]。

表 2 半纤维素基水凝胶的制备方法及其优缺点
Table 2 Preparation methods of hemicellulose-based hydrogels and their advantages and disadvantages

制备方法	优点	缺点	参考文献
单体交联	应用广泛,操作简单	污染环境,易降解	[25-28]
自由基聚合	材料来源广泛,生产成本低,绿色无毒	有化学残留,体系操作复杂	[29-36]
光诱导交联	操作简单,高效,条件温和,制备效率高	有化学残留,能耗高	[33,37]
辐射交联	高效,选择性好,无毒,条件温和	能耗高	[38]
辉光放电电解	绿色清洁,操作简单,成本低	安全性低	[39]
酶促交联	反应条件温和,操作简单,生物相容性好	反应体系不稳定,受环境影响大	[40]
点击反应	温和和高效,收率高,副产物少,特异性和选择性高	环境污染	[34,37]
非共价网络	低毒性	强度弱,稳定性差	[41-43]
反复冻融技术	操作简单,结构致密,稳定性高	制备工艺复杂,受环境影响大	[35,44-46]

2.1 化学交联

2.1.1 单体交联

在化学交联过程中直接引入小分子交联剂(如环氧氯丙烷^[25-26]、乙二醇二缩水甘油醚^[27]、二乙烯三胺五乙酸二酐^[28]等),可使聚合物之间形成强共价键,从而制备得到半纤维素基水凝胶。Wen 等^[26]以环氧氯丙烷为交联剂,将羧基封端的苯胺五聚体掺入半纤维素网络中,在常温下通过简单的一锅法反应得到导电的半纤维素基水凝胶。Elkihil 等^[28]也通过一锅法反应,将木聚糖与二乙烯三胺五乙酸二酐化学交联,制备了用于光动力抗菌化疗的功能性水凝胶。虽然小分子交联剂已广泛应用于半纤维素基水凝胶的制备,但是这些化学交联剂常常带有生物毒性,获得的水凝胶难以满足在生物医药领域的应用要求。

2.1.2 自由基聚合

自由基聚合是指在光、热、引发剂、辐射等的作用下,使小分子单体产生自由基,经共聚或缩聚反应形成高聚物的过程。此方法具有材料来源广泛、生产成本低、绿色无毒等优点。因此,自由基聚合也是化学法制备水凝胶最常用的方法^[47]。在化学交联中,常用单体有丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM),常用的交联剂为 N,N 亚甲基双丙烯酰胺(MBA)。Chen 等^[29]从桉树中分离出半纤维素,通过自由基聚合合成了由半纤维素/AA/AM 组成的智能水凝胶。结果表明,聚合物发生了交联、缠结,使得单体成功地接枝在半纤维素链上,进而形成了三维网络结构的水凝胶。Hu 等^[30]通过多次冷碱萃取工艺分离出高纯度半纤维素,然后使用过硫酸钾和硫代硫酸钠作为引发剂,同时加入单体 AM,合成了半纤维素基水凝胶。结果表明,所获得的生物基水凝胶对亚甲基蓝的去除率高达 90%。另

外,铁离子也被用作制备半纤维素基水凝胶的交联剂。Li 等^[31]通过自由基接枝共聚制备得到高吸水性和高导电率的复合水凝胶。随着铁离子的引入,铁离子和羧基之间通过金属-配体相互作用构建了物理网络,该网络增强了复合水凝胶的机械性能。Gong 等^[32]以单宁酸修饰的半纤维素纳米粒子作为填料,在过硫酸钠和 AA 的体系中添加铁离子,在室温下 30 s 内即可完成凝胶化过程,得到复合水凝胶。其中,铁离子/纳米填料/聚丙烯酸之间形成的配位及氢键作用,赋予了水凝胶的多功能性(包括导电性、自修复性、黏合性和抗紫外线性能)。

在自由基聚合过程中,常常需要一些引发体系(如紫外光、辐射、电解、酶等)。这类方法合成的水凝胶纯度较高,扩大了高端智能响应型半纤维素基水凝胶的应用范围。首先,光诱导交联是指在紫外光作用下产生自由基,使分子间形成共价键。Gao 等^[33]以 2,2 二甲氧基苯基苯乙酮和 MBA 分别作为光引发剂和交联剂,经自由基聚合制备得到温度/pH 双响应的木聚糖基水凝胶,可作为肠道靶向药物的载体应用。整个制备过程无污染、固化速度快、能耗低,因此,光诱导交联被认为是一种高效、环保的交联技术。其次,辐射交联是指聚合物在 γ 射线、电子束等高能射线的诱导下产生自由基,从而聚合形成三维网络的方法。该体系具有反应迅速、选择性好、安全无毒、条件温和等优点。Meena 等^[38]利用微波辐射将卡拉胶与木聚糖混合,以水溶性过硫酸钾为引发剂,聚乙烯吡咯烷酮为交联剂,制备得到复合水凝胶。研究发现,过硫酸钾与微波辐射相结合可以提高聚乙烯吡咯烷酮的掺入率。同时,聚乙烯吡咯烷酮的引入可以显著改善卡拉胶/木聚糖的理化性质和流变性能,进而改善所得水凝胶的性能。此外,辉光放电电解等离

子体(GDEP)触发系统凭借其反应温和可控、装置简单、成本能耗低等优点,应用于半纤维素水凝胶领域,有效避免了光诱导和辐射交联可能存在的能耗高等问题。例如,Zhang等^[39]采用GDEP法合成了具有温度/pH双重敏感性的芦苇半纤维素基水凝胶。酶促交联可促使聚合物在室温的强共价键下快速凝胶化,也被用于制备半纤维素基水凝胶。该体系既可以避免有毒化学交联剂的使用,也可以调节凝胶的机械强度,在生物医学领域的应用广泛^[48-49]。Markstedt等^[40]从云杉中制备得到半乳糖葡甘露聚糖水凝胶(GGM),并用2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物氧化GGM,通过酪胺偶联和酶促交联制备得到复合水凝胶。由于该水凝胶具有成本低、生物相容性好和机械性能可调等优点,可用于制备生物医用材料。

2.1.3 其他化学交联

席夫碱反应是指氨基和醛基缩合生成亚胺的一类反应,是制备多糖基水凝胶的最常见方法。Hu等^[50]通过席夫碱和还原反应合成了一种抗菌水凝胶:首先,通过引入氨基和醛基将纤维素和木聚糖分别化学改性为氨基纤维素和二醛木聚糖;随后,通过氨基纤维素和二醛木聚糖表面氨基与醛基之间的席夫碱反应制备了复合水凝胶。研究表明,该复合水凝胶对大肠杆菌表现出显著的抗菌活性,故在伤口敷料方面具有良好的应用前景。

此外,硫醇-烯的点击反应为半纤维素提供了一种温和、高效的改性途径,这种方法避免了传统酯化、醚化等改性方法的局限性,同时赋予材料特定的结构、性质和功能。Wang等^[37]提出了利用点击反应制备可注射的纳米复合水凝胶的方法,以硫醇化纤维素纳米晶体(CNC-SH)为交联剂,通过甲基丙烯酸酯改性的O-乙酰基半乳糖聚糖(GGMMA)和CNC-SH之间的光诱导硫醇-烯点击反应制备得到具有互穿网络的复合水凝胶(GGMMA/CNC-SH)。研究表明,该水凝胶的机械刚度主要取决于CNC-SH上的硫醇基团和GGMMA中的甲基丙烯酸酯基团之间的化学计量比。其中,硫醇-烯的加入使得水凝胶的内部网络更加均匀,进而具有良好的机械性能。Maleki等^[34]通过硫醇-烯的点击反应和自由基聚合制备了一种GGMMA合成的全互穿双网络结构的水凝胶。与相应的单网络水凝胶相比,该水凝胶的剪切模量显著增加,同时具有高度多孔结构和更快的溶胀速率。

2.2 物理交联水凝胶

经化学交联的水凝胶,因其使用的交联剂、引发剂大多具有潜在的细胞毒性,可能造成生物相容性、生物降解能力差等缺点。而物理交联可以通过可逆的相互作用来构筑三维网络^[51],进而可以避免化学交联剂的使用所带来的不利影响,有望扩大半纤维素基水凝胶在生物医学领域的应用。近年来,利用绿色、简便和可持续的物理交联制备水凝胶的方法得到了迅速发展,主要包括非共价网络和反复冻融技术。

2.2.1 非共价网络

通过氢键、链缠结、范德瓦尔斯力、结晶、静电力、离子键等物理相互作用构成的非共价网络是物理法凝胶化最常用的作用方式。基于非共价网络的交联来赋予水凝胶可逆的自修复能力,可在一定程度上延长材料的使用寿命,降低因损坏而导致的成本支出。Qi等^[41]利用氢键和分子间相互作用力制备了一种具有快速自修复能力的木聚糖水凝胶。首先将盐酸甲基胍接枝到木聚糖主链上,然后利用乙二醇和聚丙烯酸钠分别作为交联剂和分散剂,将改性木聚糖与层状阴离子蒙脱土纳米片缠结,形成了通过氢键连接的木聚糖水凝胶。该复合水凝胶具有良好的可塑性,待水凝胶成型后再将其切碎,破裂的碎片在几分钟内便能自动合并成一体。这表明在大量的可逆非共价键、氢键及静电吸附的作用下,木聚糖水凝胶具有快速的自愈能力和可逆的机械性能。此外,木聚糖和壳聚糖之间也能通过非共价作用力合成水凝胶。Schnell等^[42]通过阳离子壳聚糖和阴离子木聚糖之间的静电相互作用制备了木聚糖/壳聚糖复合水凝胶。此外,利用木聚糖的葡萄糖醛酸与壳聚糖氨基之间的物理络合作用也可以制备复合水凝胶^[43]。

2.2.2 反复冻融技术

物理法制备水凝胶时除了利用共价键作用促进形成交联网络结构,还可以通过反复冻融技术促进水凝胶中氢键的形成,进而增强水凝胶的机械性能。反复冻融技术是将聚合物溶液冷冻一段时间,再在室温下解冻,使聚合物在物理作用下交联成胶。反复冻融引起聚合物之间的物理交联链堆积,以及由氢键引起在溶液冷冻过程中聚合物与溶剂发生的相分离,均会使得分子运动速度减慢,聚合物间接触时间延长,进而促进了分子间氢键的形成。在聚合物浓度较低处形成冰晶,随冻融次数的增加,冰晶尺寸逐渐增大,冰晶周围聚合物浓度增加;冰晶溶解后,在原位置则会形成孔结构。整个

冻融过程中,水起到致孔剂的作用,较大的孔隙会导致高溶胀度,经多次冻融循环后形成的多孔结构使得水凝胶具有高机械强度和热稳定性^[52]。基于此,Guan 等^[44-45]首次采用反复冻融技术制备了高强度的半纤维素/聚乙烯醇/甲壳素纳米晶杂化水凝胶。研究表明,通过反复冻融形成的分子间氢键会诱导物理交联链间的堆积,使得氢键作用力增强,材料结构更加坚韧,9次冻融循环后可达到最高抗压强度(压缩强度 10.5 MPa)。

通常来说,反复冻融技术会与其他方法相结合以制备水凝胶。例如,利用物理氢键作用和多重复合交联来制备半纤维素/聚吡咯复合水凝胶^[46]。Liu 等^[35]通过自由基聚合辅助反复冻融技术制备了具有优异机械性能的本聚糖/纤维素纳米晶/聚乙烯醇/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸复合水凝胶。由于复合水凝胶中非交联的羟基在解冻后会通过氢键形成可逆的交联,因此,在室温下该水凝胶无须任何外部刺激,仅借助于氢键和长聚合物链的缠结即可表现出优异的自修复能力(48 h 的修复率达 37.03%)。

3 半纤维素基水凝胶的应用

半纤维素基水凝胶具有高比表面积、优异的生物相容性和可降解性等优点,因此,其在废水净化、药物释控、组织工程、导电传感、3D 打印等领域具有广阔的应用前景。

3.1 废水净化

由于制造业的加速发展,含有有毒重金属离子和染料的工业废水被大量排放至湖泊、海洋中,导致水污染,对生态环境和人类健康构成了巨大的威

胁。物理吸附是净化水域环境最有效的方式之一^[53]。半纤维素基水凝胶的多孔结构和其含有的羟基、羧基等功能性基团使其可以作为吸附材料,用于废水处理中,因此,其在环境保护和海水淡化等方面具有应用前景^[54]。

3.1.1 吸附重金属离子

近年来,用于吸附重金属离子的半纤维素基水凝胶如表 3 所示^[36,55-58]。半纤维素基水凝胶对重金属离子的吸附主要依赖于其所含的功能性基团。首先,增加羧基含量是提升半纤维素基水凝胶吸附能力最常用的方法。例如,在半纤维素基水凝胶中加入 AA,能增加水凝胶的吸附性能。Peng 等^[55]将 AA 与本聚糖接枝共聚制备了一种新型多孔的半纤维素基水凝胶。结果表明,该水凝胶的吸附平衡时间约为 60 min,对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的最大吸附量分别为 859,495 和 274 mg/g。其中,羧基对金属离子的吸附起到关键作用,且吸附能力随接枝率的增加而增加。但过度修饰会导致水凝胶的密度升高,进而对离子的吸附产生负面影响。此外,由于羟基对重金属离子也具有很强的亲和力,因此,可以通过增加复合水凝胶中的羟基含量来提高其对金属离子的吸附性能。Kong 等^[36]通过本聚糖链上的羟基与过硫酸铵反应产生了大量自由基,引发本聚糖与 AA、AM 和氧化石墨烯的聚合,并在交联剂的作用下形成复合水凝胶。该水凝胶中丰富的活性基团可与金属离子(Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+})螯合,从而具有较好的吸附性能。此外,在半纤维素基水凝胶中引入其他吸附材料,如壳聚糖、 TiO_2 纳米粒子等,也可以提高水凝胶对金属离子的吸附效率。

表 3 半纤维素基水凝胶对重金属离子的吸附性能

Table 3 Adsorption properties of hemicellulose-based hydrogels on heavy metal ions

水凝胶类型	制备方法	重金属离子	最大吸附量/ ($mg \cdot g^{-1}$)	参考文献
木聚糖/AA	AA 与本聚糖进行接枝共聚	Pb^{2+}	859	[55]
		Cd^{2+}	495	
		Zn^{2+}	274	
木聚糖/MBA/AA/AM/氧化石墨烯	在 MBA 的交联下,木聚糖与过硫酸铵自由基聚合	Pb^{2+}	683	[36]
		Cd^{2+}	341	
		Zn^{2+}	142	
半纤维素/羧甲基壳聚糖/ TiO_2	羧甲基壳聚糖与半纤维素交联,然后将 TiO_2 引入水凝胶	Ni^{2+}	370	[56]
		Cd^{2+}	556	
		Cu^{2+}	526	
半纤维素/聚丙烯酸	使用聚丙烯酸作为交联剂,将甲基丙烯酸接枝聚合到 GGMA 主链上	Cu^{2+}	76	[57]
		Pb^{2+}	75	
		Co^{2+}	58	
		Ni^{2+}	55	
木聚糖/羧甲基纤维素/微晶纤维素/ β -环糊精	以乙二醇二缩水甘油醚为交联剂,将木聚糖与 β -环糊精交联	Cd^{2+}	40	[58]
		Ni^{2+}	16	

Wu 等^[56]首先将羧甲基壳聚糖与半纤维素交联,再将 TiO₂引入多糖网络中获得了复合水凝胶。TiO₂的引入促进了三维网络的形成,增加了材料的比表面积。研究显示,由于三元复合水凝胶中羟基、羧基和氨基等活性官能团具有与金属离子螯合的能力,这种复合水凝胶可以高效吸附 Ni²⁺、Cd²⁺和 Cu²⁺。

3.1.2 吸附染料

偶氮染料、亚甲基蓝和刚果红等有机染料在工业废水中广泛存在,是废水中另一类破坏水生生态系统的污染物,并且部分有机染料具有致癌作用。大量文献报道了利用半纤维素基水凝胶吸附废水中的有机染料,进而起到净化水体的作用。Wang

等^[59]将木聚糖与[2(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵共聚得到了阳离子木聚糖共聚物,用于去除纺织工业废水中的阴离子偶氮染料。由于水溶液中的亚甲基蓝通常以阳离子形式存在,因此,其可以被含有阴离子官能团的半纤维素基生物吸附剂通过静电作用吸附。常见的用于吸附亚甲基蓝的半纤维素基水凝胶制备方法及其吸附量见表 4^[27,30,60-62]。Seera 等^[27]合成了木聚糖/明胶复合水凝胶,当水凝胶中木聚糖与明胶的物质的量比为 87:13 时,对亚甲基蓝的吸附效率最高;同时,该水凝胶的吸附动力学遵循伪二级模型,在 pH 5.8 及温度 25 ℃ 条件下吸附量最高,达 26.0 mg/g。

表 4 半纤维素基水凝胶对亚甲基蓝的吸附性能
Table 4 Adsorption properties of hemicellulose-based hydrogels for methylene blue

水凝胶类型	制备方法	最大吸附量/(mg·g ⁻¹)	参考文献
木聚糖/明胶	将木聚糖与明胶混合,使用乙二醇二缩水甘油醚作为交联剂	26	[27]
半纤维素/AM	将半纤维素与 AM 接枝共聚,再添加引发剂	600	[30]
半纤维素/AA/膨润土	将半纤维素与 AA 进行接枝共聚,再添加膨润土	141	[60]
半纤维素/黏土	将黏土添加到半纤维素溶液中,再滴加乙二醇二缩水甘油醚	149	[61]
木聚糖/AA/Fe ₃ O ₄	将木聚糖、AA、Fe ₃ O ₄ 和交联剂混合,再添加引发剂	439	[62]

此外,纳米级无机材料,由于其层状结构和表面电负性的特点,能够提供高比表面积和丰富的活性位点,进而增强阳离子染料分子与水凝胶之间的相互作用。因此,添加无机材料可以提高半纤维素基水凝胶对有机染料的吸附效率,还可以提高其机械性能。Rodríguez-Ramírez 等^[60]将半纤维素与 AA 接枝共聚,并在溶液中添加膨润土,可获得有机-无机复合水凝胶,在初始质量浓度为 10~400 mg/L 时,该水凝胶可用于去除染料(包括罗丹明、亚甲基蓝和亚甲基红),并在 60 min 内可去除近 100%的亚甲基蓝,最大吸附量为 140.66 mg/g。同时,Cheng 等^[61]在弱碱性条件下用玉米秸秆中的半纤维素制备了复合水凝胶,并引入了黏土纳米片。黏土表面的负电荷提供了更多的活性位点,进而提高了半纤维素水凝胶的机械强度和吸附能力。此外,Fe₃O₄也可以作为吸附材料,提高水凝胶对染料的吸附效率。Sun 等^[62]以麦秆木聚糖和 Fe₃O₄为原料,制备了磁性纳米复合水凝胶吸附剂。Fe₃O₄的引入增加了吸附位点,使其对亚甲基蓝溶液表现出良好的吸附性能。这种水凝胶材料在工业染料废水处理领域具有广阔的应用前景。

3.2 药物释放

药物输送系统能够将治疗药物直接递送至目标部位,同时具有较小的毒性和较高的药效。半纤维素基水凝胶凭借其优异的生物相容性、可降解

性,并且在特定条件下具有一定的生物活性,能够随温度、光照、pH、磁场、盐等外部条件的变化而产生智能响应,因此,其有潜力作为药物载体来控制药物释放。已报道的智能响应型半纤维素基水凝胶药物载体如表 5 所示。Shen 等^[63]合成了一种生物相容性良好的复合水凝胶,可用于姜黄素的药物输送系统。结果表明,负载姜黄素的复合水凝胶能够在模拟体液中持续释放姜黄素,并且,在乙二醇四乙酸/谷胱甘肽的联合作用下,姜黄素的释放率进一步增加(在 8 h 达 28.03%,在 20 h 达 67.11%)。这说明乙二醇四乙酸/谷胱甘肽的刺激破坏了复合水凝胶的双网络结构,从而能快速释放出姜黄素。Ge 等^[64]将甘蔗渣中的半纤维素与聚多巴胺微球混合制备水凝胶,模拟了其在 37 ℃ (pH 7.4)肠液中的药物释放行为。结果表明,复合水凝胶的累计释放率为 62.82%(2 h 内的释放率为 29.97%),显著高于不含聚多巴胺的半纤维素基水凝胶(释放率达 50%)。因此,该复合水凝胶展示了优异的药物缓释效果;同时,复合水凝胶还具有优异的 pH 响应性,在酸性条件下可以减轻水凝胶的润胀行为,进而抑制药物的释放。

据报道,木聚糖具有抑制细胞突变、解毒和抗炎的功效,这些功效拓宽了其在生物医药领域的应用^[65]。例如,Gami 等^[66]合成的木聚糖/环糊精复合水凝胶,对 5-氟尿嘧啶和姜黄素的载药量分别

为98%和26%,而且24 h后水凝胶累积释放量最高(分别为56%和37%),可用于药物的体外输送。此外,将木聚糖和壳聚糖共混的水凝胶具有优异的生物相容性。Schnell等^[42]发现木聚糖/壳聚糖复合水凝胶可用于双氯芬酸钠的释控。在pH 7.4时,与未经柠檬酸钠处理的水凝胶相比,处理后的水凝胶对双氯芬酸钠的载药量更高(255 mg/g),并且释放时间更长。半纤维素基水凝胶也可以用于尿素的缓释系统,为土壤提供持续的氮肥和水分,提高作物的产量和品质。Hou等^[67]开发的半纤维素/AA/壳聚糖/氯化铁/海藻酸钠复合水凝胶,具有优异的力学性能、保水性能(5 d后土壤保水率为93.8%)、抗氧化性能(76.76%)和抗紫外线性能(92.2%)。该水凝胶负载的尿素在12 h后的水溶液和土壤中的累积释放比分别为27.42%和11.38%,释放动力学常数分别为0.097 3和0.028 8。

表5 半纤维素基水凝胶药物载体

Table 5 Hemicellulose-based hydrogel drug carriers

水凝胶类型	智能响应机制	药物释放	参考文献
水不溶性半纤维素	pH	胰岛素和茶碱	[25]
木聚糖/壳聚糖	pH	双氯芬酸钠	[42]
木聚糖/海藻酸盐/钙离子	盐	姜黄素	[63]
半纤维素/聚多巴胺	温度和pH	药物载体	[64]
木聚糖/环糊精	温度和pH	5-氟尿嘧啶和姜黄素	[66]
半纤维素/海藻酸钠	光照	尿素	[67]
半纤维素/Fe ₃ O ₄	磁场	牛血清蛋白	[68]

3.3 组织工程

据报道,木聚糖基水凝胶与细胞外基质在结构方面具有相似性。同时,其具备三维网络结构、良好的生物相容性及低毒性等优点,可以作为组织工程支架,有助于骨组织愈合。Han等^[69]合成的木聚糖基水凝胶表现出优异的抗压强度(在90%断裂应变下高达84.2 MPa)、热稳定性(降解温度350~370 ℃)和压缩回弹性(30%的应变下循环1 000次,其高度和应力恢复率分别超过94%和73%)。这种绿色无毒、性能优异的复合水凝胶有望应用于软组织工程领域。此外,在木聚糖基半纤维素水凝胶中引入活性填料可以进一步调节材料的性能^[70]。Ai等^[71]采用一锅法合成了木聚糖/聚乙烯醇/硼砂的双网络水凝胶。由于硼酸根离子与聚乙烯醇羟基之间独特的可逆络合结构,使得材料能够自由变形及回收利用,具有高强度(81 kPa)、高韧性(1 652.42 kJ/m³)、良好的自修复性(30 s自愈效率达85.8%)及自恢复性(79%恢复率)。因

此,该复合水凝胶在组织工程和生物智能自愈设备中具有一定应用潜力。García-Urriostegui等^[72]开发的生物相容性的木聚糖/甲基丙烯酸2-羟乙酯/介孔二氧化硅混合水凝胶,可附着于成纤维细胞并促进其增殖,故该复合水凝胶有望作为成纤维细胞附着和生长的支架。Ali等^[73]将可增强细胞反应、调节蛋白质吸附和细胞行为的氧化石墨烯/还原氧化石墨烯作为纳米填料,引入木聚糖/壳聚糖/纳米羟基磷灰石复合水凝胶中。结果表明,纳米填料均匀地分布在水凝胶支架中,形成了多孔的三维网络,使其具有良好的力学性能。同时,纳米羟基磷灰石和氧化石墨烯的协同作用提高了复合水凝胶的碱性磷酸酶活性。因此,该水凝胶表现出优良的细胞活性和蛋白质亲和力,有助于骨修复和再生,可作为潜在的骨组织工程材料。

3.4 导电传感

当前,人们对灵活、智能及可穿戴的应变传感器等电子产品的需求量不断增大。半纤维素可以用作水凝胶的骨架或添加剂,进而制备得到绿色、环保、无毒的生物传感器,并在个性化医疗保健监测、人机交互和电子皮肤中功能化应用。然而,由于半纤维素本身不具备导电性,故需要对其进行功能化修饰。Gong等^[74]利用单宁酸修饰的半纤维素纳米粒子(TA@HC)制备了高强度离子水凝胶。这种离子水凝胶具备高应变灵敏度,作为可穿戴应变传感器可以检测拉伸、手指弯曲、手腕微弱脉搏、喉咙振动等运动,还可以识别不同频率的呼吸、短语等。Li等^[75]开发了一种由木质素磺酸钠/铁离子组成的动态植物儿茶酚金属离子系统,用于制造多功能木聚糖衍生水凝胶。在该体系中,Fe³⁺与羧甲基木聚糖之间形成的配位键,促进了水凝胶的双网络结构,进而提高其力学性能(伸长率达460%,拉伸应力达23 kPa)、抗紫外线能力和导电性能。Ling等^[76]开发了以半乳葡甘露聚糖为骨架的新型双网络水凝胶,具有优异的机械强度和抗疲劳性能,有潜力应用于可穿戴的抗疲劳/导电应变传感器。Chang等^[77]制备了一种在潮湿或水下环境中具有黏合性的木聚糖基水凝胶,可以直接附着在人体表面,无须额外的固定。当复合水凝胶贴在手指、肘部和手腕上进行周期性弯曲和伸展运动时,传感器的较高敏感度能够区分不同的弯曲角度,且具有良好的重复性,有望用作监测人体运动的可穿戴应变传感器。此外,将导电聚合物、金属离子等导电材料引入水凝胶中,也能提高其传感性能。Li等^[78]制备了纳米聚多巴胺/半纤维素复合水凝胶。

纳米聚多巴胺具有良好的导电性和均匀的分散性,所制备的水凝胶具有优异的机械性能、稳定的导电性能和自黏性能,能够作为运动传感器实时地监测身体的各种运动,甚至喉咙振动。特别地,传感器对外界刺激的响应时间达到 150 ms,接近人体皮肤的响应时间,保证了检测人体运动的快速性、准确性和实时性。此外,Zhang 等^[46]通过冻融法制备了具有优异生物相容性的多功能半纤维素/聚吡咯复合水凝胶。该复合水凝胶的应变、应力、压强和韧性分别达到 1 094.9%、480.6 kPa、1 790.2 kPa 和 2.82 MJ/m³。同时,该水凝胶表现出优异的可塑性和耐久性,由该水凝胶组装而成的传感器可以快速准确地检测运动信号,有望应用于智能穿戴领域。

3.5 3D 打印

在细胞壁中,半纤维素充当交联基质在纤维素和木质素之间发挥作用,以保持细胞壁结构的完整性。由于半纤维素的这种天然亲和力,其可作为增塑剂或交联组分用于制备 3D 生物原料,进而提高材料的 3D 打印性能,尤其是基于半纤维素和纳米纤维素的多组分生物原料用于 3D 打印受到了越来越多研究者的关注。Markstedt 等^[79]将木聚糖与纤维素纳米纤维(CNF)混合,开发了一种可用于 3D 打印的新型墨水,该墨水中酪胺的取代程度和 CNF 与木聚糖-酪胺的比例均会影响材料的印刷适性和交联密度。此外,该水凝胶由全生物质组成,具有良好的溶胀性及生物相容性,拓宽了半纤维素材料的应用范围。Xu 等^[80]采用紫外光诱导交联法,将 GGMMA 和 CNF(质量分数 1%)共混制备了 3D 打印生物原料。通过调整 GGMMA 的取代度以及 CNF 和 GGMMA 的比例,其压缩模量在一定范围内(2.5 ~ 22.5 kPa)可调。同时,基于 CNF/GGMMA 打印的支架显示出高分辨率、良好的细胞相容性及形状保真度,可作为人成纤维细胞和胰腺肿瘤细胞的培养基质。因此,该支架在组织工程和癌细胞研究中具有应用前景。

4 展 望

半纤维素是陆地上含量仅次于纤维素的第二大可再生天然聚糖,是有望部分代替传统石油基材料的可再生资源。虽然半纤维素基水凝胶凭借其高比表面积、良好的可加工性、可控膨胀性、对外界刺激(如 pH、温度等)的响应性等优点,在吸附净化、药物控释、导电传感等领域显示出广阔的应用前景,但仍存在许多亟待解决的问题。因此,后续

需要在充分发挥半纤维素基水凝胶特性的基础上,进一步加强以下 5 个方面的研究工作:

1)在木质纤维组分分离过程中,需要开发更加绿色高效的半纤维素分离技术,同时需要系统研究半纤维素的分离方法与其水凝胶材料应用场景的匹配性,为半纤维素基水凝胶的高值化、功能化利用奠定基础;

2)半纤维素基水凝胶正朝着低能耗、环保(绿色原料、无毒交联剂)的方向发展,探索新型半纤维素水凝胶的制备路线具有重要意义;

3)在半纤维素基智能响应水凝胶的制备和应用过程中,如何实现兼具优异的保水性和良好的传感性(高灵敏度、信号稳定、快速响应等)及舒适的佩戴体验(轻质、耐久、黏附、抗冻、柔韧等),还需深入研究;

4)3D 打印技术为半纤维素基水凝胶的应用提供了新途径,但其成型机制和稳定性仍需要进一步研究;

5)半纤维素基水凝胶的研究还处于实验室阶段,需要在未来的研究中加强其在生物医药、废水处理、环境保护、健康监测等领域的规模化应用,以实现真正的产业化。

参考文献(References):

- [1] LU Y C, HE Q, FAN G Z, et al. Extraction and modification of hemicellulose from lignocellulosic biomass: a review[J]. *Green Processing and Synthesis*, 2021, 10(1): 779–804. DOI: 10.1515/gps-2021-0065.
- [2] TANG N, CAI Y, MA J L, et al. Structural elucidation of hemicelluloses from oil-tea camellia fruit shell[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 246: 125643. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125643.
- [3] 陈敏智,董玥,周晓燕.各向异性纳米纤维素基水凝胶的制备及应用进展[J]. *林业工程学报*, 2022, 7(3): 20–30. DOI: 10.13360/j.issn.2096-1359.202107004.
CHEN M Z, DONG Y, ZHOU X Y. Progress in preparation and application of anisotropic cellulose-based hydrogels[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2022, 7(3): 20–30.
- [4] XU Y, LIU K, YANG Y F, et al. Hemicellulose-based hydrogels for advanced applications[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2023, 10: 1110004. DOI: 10.3389/fbioe.2022.1110004.
- [5] RAO J, LYU Z W, CHEN G G, et al. Hemicellulose: structure, chemical modification, and application[J]. *Progress in Polymer Science*, 2023, 140: 101675. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2023.101675.
- [6] LI Z Q, PAN X J. Strategies to modify physicochemical properties of hemicelluloses from biorefinery and paper industry for packaging material[J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2018, 17(1): 47–69. DOI: 10.1007/s11157-018-9460-7.

- [7] WAN AZELEE N I, MAHDI H I, CHENG Y S, et al. Biomass degradation: challenges and strategies in extraction and fractionation of hemicellulose [J]. *Fuel*, 2023, 339: 126982. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126982.
- [8] MINJARES-FUENTES R, FEMENIA A, GARAU M C, et al. Ultrasound-assisted extraction of hemicelluloses from grape pomace using response surface methodology [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 138: 180–191. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.11.045.
- [9] GONG R Z, LIU C, WU M Y, et al. Efficient fractionation of pure hemicellulose with high DP from bleached hardwood pulp using LiBr·3H₂O and co-production of dissolving pulp [J]. *Green Chemistry*, 2024, 26 (8): 4622 – 4632. DOI: 10.1039/D4GC00335G.
- [10] ZHANG L T, SHAO G Q, JIN Y M, et al. Efficient hemicellulose removal from lignocellulose by induced electric field-aided dilute acid pretreatment [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 261 (Pt 2): 129839. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.129839.
- [11] LOZANO-CALVO S, LOAIZA J M, GARCÍA J C, et al. Ultrasound-assisted cold alkaline extraction: increasing hemicellulose extraction and energy production from *Populus* wood [J]. *Forests*, 2024, 15(1): 109. DOI: 10.3390/f15010109.
- [12] GUO X, XIE Y T, XIAO P Y, et al. Life cycle and environmental cost assessment of ultrasound-assisted alkaline extraction of hemicellulose by sugarcane bagasse pith [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 412: 137420. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.137420.
- [13] LI J, LIU Z M, FENG C Q, et al. Green, efficient extraction of bamboo hemicellulose using freeze-thaw assisted alkali treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 333: 125107. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125107.
- [14] DAFCHAH M N, ACHARYA B. Green extraction of xylan hemicellulose from wheat straw [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024, 14: 21229–21243. DOI: 10.1007/s13399-023-04383-7.
- [15] TIAPPI D M F, JACQUET N, VANDERGHEM C, et al. Fractionation and structural characterization of hemicellulose from steam-exploded banana *Rachis* [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2020, 11(5): 2183–2192. DOI: 10.1007/s12649-018-0457-9.
- [16] DAS A, MOHANTY K. Optimization of lignin extraction from bamboo by ultrasound-assisted organosolv pretreatment [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 376: 128884. DOI: 10.1016/j.biortech.2023.128884.
- [17] LI J, LIU B J, LIU L, et al. Pretreatment of poplar with eco-friendly levulinic acid to achieve efficient utilization of biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 376: 128855. DOI: 10.1016/j.biortech.2023.128855.
- [18] YANG B, QIN X Y, HU H C, et al. Using ionic liquid (EmimAc)-water mixture in selective removal of hemicelluloses from a paper-grade bleached hardwood kraft pulp [J]. *Cellulose*, 2020, 27 (16): 9653 – 9661. DOI: 10.1007/s10570-020-03423-z.
- [19] WANG Y, ZHANG W J, YANG J Y, et al. Efficient fractionation of woody biomass hemicelluloses using cholinium amino acids-based deep eutectic solvents and their aqueous mixtures [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 354: 127139. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127139.
- [20] 黄敏, 戴妙琪, 曾朝喜, 等. 天然低共熔溶剂在天然聚多糖加工中的应用研究进展 [J]. *生物加工过程*, 2023, 21 (6): 608–615. DOI: 10.3969/j.issn.1672-3678.2023.06.003.
- HUANG M, DAI M Q, ZENG Z X, et al. Progress on the application of natural deep eutectic solvents in natural polysaccharide processing [J]. *Chinese Journal of Bioprocess Engineering*, 2023, 21(6): 608–615.
- [21] 曹玉连, 庄伟, 唐成伦, 等. 木质纤维素预处理实现组分综合利用 [J]. *生物加工过程*, 2024, 22(2): 119–130. DOI: 10.3969/j.issn.1672-3678.2024.02.001.
- CAO Y L, ZHUANG W, TANG C L, et al. Advances on comprehensive utilization of lignocellulose through pretreatment technology [J]. *Chinese Journal of Bioprocess Engineering*, 2024, 22(2): 119–130.
- [22] HAZAL F, ÖZBEK H N, GÖĞÜŞ F, et al. The green novel approach in hydrolysis of pistachio shell into xylose by microwave-assisted high-pressure CO₂/H₂O [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2024, 104 (1): 116 – 124. DOI: 10.1002/jsfa.12904.
- [23] YANG W J, CHEN Y, LI K, et al. Optimization of microwave-expanding pretreatment and microwave-assisted extraction of hemicellulose from bagasse cells with the exploration of the extracting mechanism [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 330: 121814. DOI: 10.1016/j.carbpol.2024.121814.
- [24] WANG X, HE J H, PANG S Y, et al. High-efficiency and high-quality extraction of hemicellulose of bamboo by freeze-thaw assisted two-step alkali treatment [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23 (15): 8612. DOI: 10.3390/ijms23158612.
- [25] ZHOU X S, LI W B, SI J H. Development of pH sensitive polyacrylic acid grafted hemicellulose hydrogels for colon-specific controlled drug delivery [J]. *Journal of Controlled Release*, 2017, 259: 161. DOI: 10.1016/j.jconrel.2017.03.322.
- [26] WEN J Y, YANG J Y, WANG W Y, et al. Synthesis of hemicellulose hydrogels with tunable conductivity and swelling behavior through facile one-pot reaction [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 154: 1528–1536. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.11.035.
- [27] SEERA S D K, KUNDU D, GAMI P, et al. Synthesis and characterization of xylan-gelatin cross-linked reusable hydrogel for the adsorption of methylene blue [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 256: 117520. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117520.
- [28] ELKIHIL A, CHRISTIE C, VERNISSE C, et al. Xylan-based cross-linked hydrogel for photodynamic antimicrobial chemotherapy [J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2021, 4 (9): 7204–7212. DOI: 10.1021/acsabm.1c00760.
- [29] CHEN T, LIU H T, DONG C H, et al. Synthesis and characterization of temperature/pH dual sensitive hemicellulose-based hydrogels from eucalyptus APMP waste liquor [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 247: 116717. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116717.
- [30] HU N M, CHEN D, GUAN Q Q, et al. Preparation of hemicellulose-based hydrogels from biomass refining industrial effluent for effective removal of methylene blue dye [J]. *Environmental Technology*, 2022, 43 (4): 489–499. DOI: 10.1080/09593330.2020.1795930.
- [31] LI N, HU Y J, BIAN J, et al. Enhanced mechanical performance

- of xylan-based composite hydrogel via chain extension and semi-interpenetrating networks[J]. *Cellulose*, 2020, 27(8): 4407–4416. DOI: 10.1007/s10570-020-03080-2.
- [32] GONG X Q, FU C L, ALAM N, et al. Preparation of hemicellulose nanoparticle-containing ionic hydrogels with high strength, self-healing, and UV resistance and their applications as strain sensors and asymmetric pressure sensors[J]. *Biomacromolecules*, 2022, 23(6): 2272–2279. DOI: 10.1021/acs.biomac.1c01640.
- [33] GAO C D, REN J L, ZHAO C, et al. Xylan-based temperature/pH sensitive hydrogels for drug controlled release[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151: 189–197. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.05.075.
- [34] MALEKI L, EDLUND U, ALBERTSSON A C. Synthesis of full interpenetrating hemicellulose hydrogel networks[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 170: 254–263. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.04.091.
- [35] LIU X X, YANG K X, CHANG M M, et al. Fabrication of cellulose nanocrystal reinforced nanocomposite hydrogel with self-healing properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 240: 116289. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116289.
- [36] KONG W Q, CHANG M M, ZHANG C H, et al. Preparation of xylan-g-P(AA-co-AM)/GO nanocomposite hydrogel and its adsorption for heavy metal ions[J]. *Polymers*, 2019, 11(4): 621. DOI: 10.3390/polym11040621.
- [37] WANG Q B, XU W Y, KOPPOLU R, et al. Injectable thiolene hydrogel of galactoglucan and cellulose nanocrystals in delivery of therapeutic inorganic ions with embedded bioactive glass nanoparticles[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 276: 118780. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118780.
- [38] MEENA R, LEHNEN R, SAAKE B. Microwave-assisted synthesis of kC/Xylan/PVP-based blend hydrogel materials: physicochemical and rheological studies[J]. *Cellulose*, 2014, 21(1): 553–568. DOI: 10.1007/s10570-013-0155-5.
- [39] ZHANG W M, ZHU S, BAI Y P, et al. Glow discharge electrolysis plasma initiated preparation of temperature/pH dual sensitivity reed hemicellulose-based hydrogels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 122: 11–17. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.01.007.
- [40] MARKSTEDT K, XU W Y, LIU J, et al. Synthesis of tunable hydrogels based on O-acetyl-galactoglucanmannans from spruce[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 1349–1357. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.11.009.
- [41] QI X M, GUAN Y, CHEN G G, et al. A non-covalent strategy for montmorillonite/xylose self-healing hydrogels[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(51): 41006–41012. DOI: 10.1039/C5RA04115E.
- [42] SCHNELL C N, GALVÁN M V, ZANUTTINI M A, et al. Hydrogels from xylan/chitosan complexes for the controlled release of diclofenac sodium[J]. *Cellulose*, 2020, 27(3): 1465–1481. DOI: 10.1007/s10570-019-02850-x.
- [43] GABRIELI I, GATENHOLM P. Preparation and properties of hydrogels based on hemicellulose[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 69(8): 1661–1667. DOI: 10.1002/(sici)1097-4628(19980822)69:8<1661::aid-app19>3.0.co;2-x.
- [44] GUAN Y, BIAN J, PENG F, et al. High strength of hemicelluloses based hydrogels by freeze/thaw technique[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101: 272–280. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.08.085.
- [45] GUAN Y, ZHANG B, BIAN J, et al. Nanoreinforced hemicellulose-based hydrogels prepared by freeze-thaw treatment[J]. *Cellulose*, 2014, 21(3): 1709–1721. DOI: 10.1007/s10570-014-0211-9.
- [46] ZHANG W, WEN J Y, MA M G, et al. Anti-freezing, water-retaining, conductive, and strain-sensitive hemicellulose/polypyrrole composite hydrogels for flexible sensors[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14: 555–566. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.06.088.
- [47] 温敬运, 邱晓宇, 李明飞, 等. 半纤维素基水凝胶制备及应用研究进展[J]. *材料工程*, 2020, 48(2): 1–10. DOI: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000500.
- WEN J Y, QIU X Y, LI M F, et al. Research progress in preparation and application of hemicellulose-based hydrogels[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(2): 1–10.
- [48] WANG R, HUANG X B, ZOETEBIER B, et al. Enzymatic co-crosslinking of star-shaped poly(ethylene glycol) tyramine and hyaluronic acid tyramine conjugates provides elastic biocompatible and biodegradable hydrogels[J]. *Bioactive Materials*, 2022, 20: 53–63. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2022.05.020.
- [49] JAFARI H, GHAFARI-BOHLOULI P, PODSTAWCZYK D, et al. Tannic acid post-treatment of enzymatically crosslinked chitosan-alginate hydrogels for biomedical applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 295: 119844. DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119844.
- [50] HU Y J, LI N, YUE P P, et al. Highly antibacterial hydrogels prepared from amino cellulose, dialdehyde xylan, and Ag nanoparticles by a green reduction method[J]. *Cellulose*, 2022, 29(2): 1055–1067. DOI: 10.1007/s10570-021-04359-8.
- [51] 刘慰, 司传领, 杜海顺, 等. 纳米纤维素基水凝胶的制备及其在生物医学领域的应用进展[J]. *林业工程学报*, 2019, 4(5): 11–19. DOI: 10.13360/j.issn.2096-1359.2019.05.002.
- LIU W, SI C L, DU H S, et al. Advance in preparation of nanocellulose-based hydrogels and their biomedical applications[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2019, 4(5): 11–19.
- [52] HASSAN C M, WARD J H, PEPPAS N A. Modeling of crystal dissolution of poly(vinyl alcohol) gels produced by freezing/thawing processes[J]. *Polymer*, 2000, 41(18): 6729–6739. DOI: 10.1016/s0032-3861(00)00031-8.
- [53] SHALLA A H, YASEEN Z, BHAT M A, et al. Recent review for removal of metal ions by hydrogels[J]. *Separation Science and Technology*, 2019, 54(1): 89–100. DOI: 10.1080/01496395.2018.1503307.
- [54] TANG C Y, YU P, TANG L S, et al. Tannic acid functionalized graphene hydrogel for organic dye adsorption[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 165: 299–306. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.09.009.
- [55] PENG X W, ZHONG L X, REN J L, et al. Highly effective adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by macroporous xylan-rich hemicelluloses-based hydrogel[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(15): 3909–3916. DOI: 10.1021/jf300387q.
- [56] WU S P, KAN J R, DAI X Z, et al. Ternary carboxymethyl chitosan-hemicellulose-nanosized TiO₂ composite as effective adsorbent for removal of heavy metal contaminants from water[J]. *Fibers and Polymers*, 2017, 18(1): 22–32. DOI: 10.1007/s12221-017-6928-y.

- [57] FERRARI E, RANUCCI E, EDLUND U, et al. Design of renewable poly (amidoamine)/hemicellulose hydrogels for heavy metal adsorption[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(12): 41695. DOI: 10.1002/app.41695.
- [58] KUNDU D, MONDAL S K, BANERJEE T. Development of β -cyclodextrin-cellulose/hemicellulose-based hydrogels for the removal of Cd (II) and Ni (II): synthesis, kinetics, and adsorption aspects[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64(6): 2601–2617. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00088.
- [59] WANG S J, HOU Q X, KONG F G, et al. Production of cationic xylan-METAC copolymer as a flocculant for textile industry[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 124: 229–236. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.02.015.
- [60] RODRÍGUEZ-RAMÍREZ C A, TASQUÉ J E, GARCIA N L, et al. Hemicelluloses hydrogel: synthesis, characterization, and application in dye removal[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253(Pt 4): 127010. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127010.
- [61] CHENG H L, FENG Q H, LIAO C A, et al. Removal of methylene blue with hemicellulose/clay hybrid hydrogels[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2016, 34(6): 709–719. DOI: 10.1007/s10118-016-1788-2.
- [62] SUN X F, LIU B C, JING Z X, et al. Preparation and adsorption property of xylan/poly (acrylic acid) magnetic nanocomposite hydrogel adsorbent[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 118: 16–23. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.11.013.
- [63] SHEN F, GE W J, LING H, et al. Hemicellulose-based nanoaggregate-incorporated biocompatible hydrogels with enhanced mechanical properties and sustained controlled curcumin release behaviors[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 259(2): 129445. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.129445.
- [64] GE J Y, GU K Q, SUN K W, et al. Preparation and swelling behaviors of high-strength hemicellulose-g-polydopamine composite hydrogels[J]. *Materials*, 2021, 14(1): 186. DOI: 10.3390/ma14010186.
- [65] CHANG M M, LIU X X, WANG X H, et al. Mussel-inspired adhesive hydrogels based on biomass-derived xylan and tannic acid cross-linked with acrylic acid with antioxidant and antibacterial properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(26): 14729–14740. DOI: 10.1007/s10853-021-06228-y.
- [66] GAMI P, KUNDU D, SEERA S D K, et al. Chemically crosslinked xylan- β -Cyclodextrin hydrogel for the *in vitro* delivery of curcumin and 5-fluorouracil[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 158: 18–31. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.237.
- [67] HOU Y J, DENG B J, WANG S S, et al. High-strength, high-water-retention hemicellulose-based hydrogel and its application in urea slow release[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24(11): 9208. DOI: 10.3390/ijms24119208.
- [68] ZHAO W F, ODELIUS K, EDLUND U, et al. *In situ* synthesis of magnetic field-responsive hemicellulose hydrogels for drug delivery[J]. *Biomacromolecules*, 2015, 16(8): 2522–2528. DOI: 10.1021/acs.biomac.5b00801.
- [69] HAN T T, SONG T, PRANOVICH A, et al. Engineering a semi-interpenetrating constructed xylan-based hydrogel with superior compressive strength, resilience, and creep recovery abilities[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 294: 119772. DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119772.
- [70] ALI A, PANDEY A, RAM P N, et al. Effect of bioactive ceramics on xylan/chitosan conjugate scaffold for bone tissue engineering[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 33: A1–A7. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.1173.
- [71] AI J Y, LI K, LI J B, et al. Super flexible, fatigue resistant, self-healing PVA/xylan/borax hydrogel with dual-crosslinked network[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 172: 66–73. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.01.038.
- [72] GARCÍA-URIOTEGUI L, DELGADO E, MELÉNDEZ-ORTIZ H I, et al. Spruce xylan/HEMA-SBA15 hybrid hydrogels as a potential scaffold for fibroblast growth and attachment[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 201: 490–499. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.08.066.
- [73] ALI A, HASAN A, NEGI Y S. Effect of carbon based fillers on xylan/chitosan/nano-HAp composite matrix for bone tissue engineering application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 197: 1–11. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.12.012.
- [74] GONG X Q, FU C L, ALAM N, et al. Tannic acid modified hemicellulose nanoparticle reinforced ionic hydrogels with multi-functions for human motion strain sensor applications[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 176: 114412. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114412.
- [75] LI N, SUN D, SU Z H, et al. Rapid fabrication of xylan-based hydrogel by graft polymerization via a dynamic lignin-Fe³⁺ plant catechol system[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 269: 118306. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118306.
- [76] LING Z, MA J M, ZHANG S, et al. Stretchable and fatigue resistant hydrogels constructed by natural galactomannan for flexible sensing application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 216: 193–202. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.06.185.
- [77] CHANG M M, LIU X X, LIN Q X, et al. A highly stretchable, UV resistant and underwater adhesive hydrogel based on xylan derivative for sensing[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 220: 1084–1094. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.08.077.
- [78] LI Y, YAO M Z, LUO Y D, et al. Polydopamine-reinforced hemicellulose-based multifunctional flexible hydrogels for human movement sensing and self-powered transdermal drug delivery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(4): 5883–5896. DOI: 10.1021/acsami.2c19949.
- [79] MARKSTEDT K, ESCALANTE A, TORIZ G, et al. Biomimetic inks based on cellulose nanofibrils and cross-linkable xylans for 3D printing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(46): 40878–40886. DOI: 10.1021/acsami.7b13400.
- [80] XU W Y, ZHANG X, YANG P R, et al. Surface engineered biomimetic inks based on UV cross-linkable wood biopolymers for 3D printing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(13): 12389–12400. DOI: 10.1021/acsami.9b03442.

(责任编辑 李琦)