

曾俊, 魏健, 任小娜, 等. 农林副产品基纳米纤维素在食品工业中的应用 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(9): 431-436. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022060247

ZENG Jun, WEI Jian, REN Xiaona, et al. Application of Agroforestry By-product Based Nanocellulose in Food Industry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(9): 431-436. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022060247

· 专题综述 ·

农林副产品基纳米纤维素在食品工业中的应用

曾俊^{1,2,*}, 魏健², 任小娜^{1,2}, 吴江超^{1,2}

(1. 喀什大学生命与地理科学学院, 新疆喀什 844000;

2. 新疆帕米尔高原生物资源与生态重点实验室, 新疆喀什 844000)

摘要: 纤维素是自然界中含量丰富的天然聚合物之一, 具有可再生、环境友好和生物相容性等特性。纳米纤维素是以纤维素为原料通过物理或化学方式制备而来。不同的制备方式对纳米纤维素的形态特征、物理化学性质产生显著的影响, 使其呈现出不同的特性。纳米纤维素因具有较高的表面积和模量、两亲性、生物相容性和安全性等优异特性, 在食品工业中备受关注。本文重点对近年来国内外关于农林副产品制备的纳米纤维素在食品包装、乳化稳定剂、酶固定化和基于表面增强拉曼光谱 (SERS) 的食品污染物的无损快速检测方面的应用进行了总结, 分析了其在食品工业应用中的挑战, 对今后研究进行了展望。

关键词: 纳米纤维素, 食品包装, 乳液, 酶固定化, 表面增强拉曼光谱

中图分类号: TS225.1; TQ645.6 文献标识码: A 文章编号: 1002-0306(2023)09-0431-06

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022060247

本文网刊:



Application of Agroforestry By-product Based Nanocellulose in Food Industry

ZENG Jun^{1,2,*}, WEI Jian², REN Xiaona^{1,2}, WU Jiangchao^{1,2}

(1. College of Life and Geographic Sciences, Kashi University, Kashi 844000, China;

2. Key Laboratory of Biological Resources and Ecology of Pamirs Plateau in Xinjiang Uygur Autonomous Region, Kashi 844000, China)

Abstract: Cellulose is one of the abundant natural polymers in nature, which is renewable, environmentally friendly and biocompatible. Nanocellulose is prepared by physical or chemical method from cellulose. The morphology and physicochemical properties of nanocellulose are significantly affected by the different methods of preparation. Nanocellulose has attracted much attention in food industry due to its high surface area and modulus, amphiphilicity, biocompatibility and safety. In this paper, the application of nanocellulose prepared by agricultural and forestry by-products in food packaging, emulsifying stabilizer, enzyme immobilization and rapid nondestructive detection of food contaminants based on surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) are summarized. Challenges in the application of nanocellulose in food industry are analyzed, and the research development tendency is prospected.

Key words: nanocellulose; food packaging; emulsion; enzyme immobilization; SERS

纤维素是由葡萄糖单元以 β -1,4-糖苷键连接而成的高分子多糖, 其在自然界中分布广泛、含量丰富^[1], 可以从许多植物中分离获得, 是一种可再生和可生物

降解的天然聚合物。纳米纤维素是采用物理或化学方法打破纤维素的长链结构而形成至少有一维空间尺寸小于 100 nm 的纤维素晶体。农林废弃物是纤

收稿日期: 2022-06-27

基金项目: 新疆维吾尔自治区科技计划项目 (2021D01B07); 新疆维吾尔自治区喀什地区科技计划项目 (KS2022063); 喀什大学校内课题 (19-2645)。

作者简介/通信作者*: 曾俊 (1985-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向: 生物质资源高值利用及功能性油脂, E-mail: 273486237@qq.com。

纤维素的主要来源,因此,纳米纤维素的开发和研究不仅拥有丰富的低成本的原料,而且还可以促进农林废物的回收,提升其利用率和附加值,减少环境污染。

近年来,以农林副产物为对象开展纳米纤维素的研究备受关注。纳米纤维素具有高比表面积、可持续性、高模量和对环境友好等优点,目前已被研究应用于复合材料、医药和食品等领域^[2-3]。在食品领域,纳米纤维素因其优越的力学性能、阻隔性、两亲性和多羟基官能团等特点拥有良好的应用前景。关于纳米纤维素的制备、改性及其在食品工业中的应用研究报道日趋高涨,也有相应的文献综述报道^[4-7],多集中在制备和改性研究,对其当前在食品工业中的热点应用领域的研究缺少全面的总结。随着大众对纳米材料安全性的关注,纳米纤维素在食品工业中的应用也面临着巨大的挑战。因此,本文对近年国内外由农林副产品制备的纳米纤维素在食品工业方面的研究进行梳理,重点对其在食品包装、乳化稳定剂、酶固定化材料和基于表面增强拉曼光谱(SERS)技术在食品污染物的无损快速检测方面的热点应用研究进行了总结,浅析了面临的挑战,并对纳米纤维素在食品领域今后的研究趋势进行了展望,以期为其在食品领域的进一步应用研究提供参考。

1 纳米纤维素分类及特征

根据来源、制备方法和制备的纳米纤维素特性上的差异,可以将其可以分为三类:一类是纤维素纳米纤维(CNFs),又称纳米纤丝化纤维素(NFCs);另一类是纤维素纳米晶(CNCs),也称作纳米结晶纤维素(NCCs)、纤维素纳米晶须(CNWs)^[4];除此之外,一些细菌也可以产生纤维素微纤维,称为细菌纳米纤维素(BNCs)。在本研究中主要针对农林副产品制备的纳米纤维素进行综述。

1.1 纤维素纳米纤维

CNFs 通常是使用高能机械剪切方法分解纤维获得,其制备需要使用到特定的设备,如高压均质机、超细摩擦研磨机、高强度超声波机、球磨机和精磨机等^[8]。CNFs 直径约为 5~7 nm,长度为数百纳米,是具有柔性长链结构的结晶态和非晶态交替的纳米纤维素。CNFs 比 CNCs 具有更大的长径比,由于含有非晶态组分,其结晶度比 CNCs 低^[9]。CNFs 的高长径比有利于分子内和分子间的缠结,加上氢键和静电作用^[10],容易在较低浓度形成水凝胶。此外,其水凝胶通常表现出强烈的剪切减薄行为^[11],这有益于拓宽其应用范围。

1.2 纤维素纳米晶

CNCs 的制备主要使用酸水解的方法,如硫酸、盐酸、磷酸或混合酸水解等,在酸水解过程中,水合氢离子可以穿透纤维素的非晶态链,促进糖苷键的裂解,释放出单个晶体产生纤维素纳米晶。为了降低酸污染,近年的研究报道中又结合了几种不同的机械处理,如超声、冷冻干燥后粉碎和胶体研磨等^[12-13]。由

于在水解过程中非晶态组分被去除,得到高结晶度的 CNCs 纳米颗粒,其呈现出棒状、针状或椭圆的形态。CNCs 的形貌受纤维素的来源、水解条件和离子强度等因素影响而不同,其表面化学性质取决于水解酸的性质。使用硫酸水解制备的 CNCs 分子表面生成硫酸酯基,呈负电性,由于静电排斥作用,增强了 CNCs 在水中的胶体稳定性^[6]。磷酸用于生产表面具有磷酸酯基的 CNCs^[14]。但使用盐酸水解会产生不带电的 CNCs,由于缺乏静电斥力,其容易发生聚集^[15]。近年来,研究发现 CNCs 具有的独特的功能,如优异的机械性能、自组装能力、触变性能、表面界面效应和光学特性等^[5],使其具有广阔的应用前景。

2 纳米纤维素在食品工业中的应用

2.1 食品包装材料

食品包装是用来保护食品不受环境的影响,从而延长保质期,提高质量和安全性。食品包装材料需在机械性能、阻隔性能、透光和抗菌性能方面满足一定的要求^[16]。阻隔特性对于控制食品与外界环境之间的(氧气、水和光照)交换至关重要,从而减少食品受物理、化学或微生物的影响。特别是包装材料的透气性对食品的氧化稳定性和微生物稳定性影响很大。食品包装材料还应具有抗水性,避免当它们与湿度较大的食品或大气接触时溶解。包装材料的光学性能,如透明度、颜色等影响产品的视觉外观,可满足消费者的视觉需求。理想的包装材料还应该是原料丰富的、经济的、可持续的、环保的和无毒的。当前用于食品包装的材料主要是化石基材料,由于其降解困难已造成严重的环境问题。目前在利用可再生、易降解的天然聚合物(纤维素、蛋白质、淀粉等)开发绿色食品包装材料已经开展了大量的研究工作^[17]。但天然包装材料还不能表现出合成材料所能达到的功能特性。

纳米纤维素因其来源丰富、高模量、环境友好,成为生产食品包装的理想材料。纳米纤维素自身具有成膜性,对于纯 CNCs 膜,其氧渗透性为 $17 \pm 1 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,厚度为 $21 \pm 1 \text{ mm}^3$ ^[18]。CNCs 表面含有大量的羟基和负电基团,可以通过氢键或静电作用增强包装材料的性能,也可通过改性处理赋予其其他功能特性。此外,纳米纤维素具有较大的比表面积、较高模量和良好的气体阻隔性能等固有特性^[7],也可以作为纳米填料添加到其他基质中提升包装材料功能性。纳米纤维素可与基质通过氢键等相互作用来提升包装材料的气体阻隔性能、机械性能、热稳定性和耐水性等性能^[19-22](见表 1)。但有研究发现过量的添加 CNCs 由于范德华力使其在基质内聚集,会相对降低包装材料的拉伸性能^[23]。此外,也有研究发现 CNCs 可以通过调控其自组装形成具有光学特性的结构,生产出呈现特定颜色的薄膜或粉末,可以用于可食用涂层,也可用于制备湿度、溶剂或机械压力的比色传感器^[24]。随着研究的不断深入,采用纳米纤

表 1 纳米纤维素添加对食品包装材料性能的影响
Table 1 Effects of nanocellulose addition on properties of food packaging

纳米纤维素类型	基质	提升性能	作用机制	引用文献
CNCs	大豆分离蛋白	机械性能、气体阻隔性能和耐水性	CNCs诱导蛋白分子的构象重排以及增强分子间的相互作用,与基质形成致密均匀的有序网络结构	[19]
羧基化CNCs	桂皮胶	热封性能、阻隔性能和机械性能	羧基化CNCs与桂皮胶形成氢键	[20]
CNFs	明胶	拉伸强度	CNFs与明胶的交联及形成氢键	[21]
CNCs	阳离子淀粉、包装纸	阻隔性能和机械性能	CNCs与阳离子淀粉形成氢键	[22]

纤维素开发优良性能、智能型的食品包装材料将成为研究的重点。

2.2 乳液稳定剂

纳米纤维素具有天然的亲水和疏水性,这意味着它们可以通过吸附在油水或空气-水界面上作为稳定剂来稳定乳液。因此,纳米纤维素经常被用作天然乳化剂和稳定剂。纳米纤维素的乳液稳定性取决于许多因素,如厚度、长度、表面化学性质和表面电荷等^[25],也会受到环境 pH 和离子强度的影响。纳米纤维素通常亲水多于疏水,因此常形成水包油型乳液。使用 CNCs 作为稳定剂所产生的油滴尺寸相对较大,最小的油滴在微米范围内,储存稳定性差。因此,可对 CNCs 进行改性处理,改性后的纳米纤维素不仅可以生成油包水型乳液,且可以有效地提高乳化液的稳定性。Le 等^[26]采用食品级辛烯基琥珀酸酐(OSA)改性 CNCs, OSA-CNC 形成的 Pickering 乳液具有很强的抗聚结能力。CNFs 也可用于稳定食品乳液。与 CNCs 稳定乳状液相比, CNFs 稳定乳状液形成的油滴更大。但 CNFs 稳定的乳液比 CNCs 的储存稳定性好,这是因为 CNFs 具有更高的长径比,形成稳定的凝胶网络结构。

营养物质流失和活性成分失活一直是食品领域的巨大挑战。在食品加工过程中,由于受到高温、pH 和机械力的作用,容易造成营养物质和活性成分的损失。此外,一些营养物质(水溶性维生素)和活性成分(益生菌)在消化道中会被胃液和胆汁破坏,到达肠道的数量急剧下降。纳米纤维素具有良好的生物相容性,且属于不可消化的食品级材料,可以在消化道内形成物理屏障阻止消化酶与营养物质的接触,或者通过与胃肠道内消化成分相互作用^[27],降低其活性,从而保护营养物质被送达目标区域。Bai 等^[28]制备了 CNCs 稳定的玉米油 Pickering 乳液,采用体外消化模型试验研究了乳液的消化过程,由于 CNCs 在脂滴表面的不可逆吸附抑制了胆盐和脂肪酶的吸附,形成物理屏障抑制消化分解,在较高的 CNCs 用量下,脂质经过小肠后其消化程度可降低 40%。经疏水改性的 CNCs 稳定的 Pickering 乳液也被用作短链脂肪酸的传递系统, CNCs 涂层抑制了脂质在胃肠中的消化,使更高浓度的短链脂肪酸到达结肠,对结肠健康产生有利的影响^[29]。目前,纳米纤维素稳定乳液的研究主要集中在提高乳液的稳定性和作为活性物质的递送载体等方面^[30],对于其稳定的乳液在食

品工业中的具体应用和制备响应型 Pickering 乳液的研究报道相对较少。

2.3 酶固定化材料

酶催化在食品加工领域发挥着越来越重要的作用,可为食品提供更高的消化率和营养价值,以及改善加工技术和感官特性。但是,酶对反应介质中的 pH 和温度变化很敏感,容易降低或失去活性。此外,成本高、难以从反应介质中分离以及不可重复使用等因素也限制了酶的应用。酶固定化技术可以克服这些缺陷和局限性。目前,天然聚合物已用于酶的固定化研究,如海藻酸盐、壳聚糖、琼脂糖、纤维素等。海藻酸盐和壳聚糖是酶包封中最常用的载体,在不同 pH 和温度下具有良好的稳定性。然而,较难控制其形成的孔径大小,且这些材料的机械强度低^[31-32]。纤维素因具有低成本、可持续性、高模量等优势而受到高度关注。同时,纤维素也具有固定化材料的重要特征,如生物相容性、两亲性和化学惰性^[33]。纳米纤维素还因其较高的表面积而具有极大的固定应用优势。Elias 等^[34]从油棕榈叶中提取纤维素纳米晶,与二氧化硅(SiO₂)、聚醚砜复合用于固定化念珠菌脂肪酶(CRL),固定化提高了 CRL 的活性,使戊酸戊酯转化率为 91.3%。Huang 等^[35]研究发现磁性纤维素纳米晶既具有磁性颗粒特征又具有聚合物的性质。将其作为载体固定青霉素酰化酶(PA)获得了较高的固定化负载率(172 mg 蛋白/g 载体),显著提高了稳定性,固定化也增加了酶与底物的亲和力。当前纳米纤维素在酶的固定化研究取得了一定的成效,但是,若单一使用纳米纤维素作为酶的固定化载体仍然相对较难实现将固定化酶从反应介质中分离和重复利用。为了克服这一局限性通常首先将磁性纳米颗粒与纤维素或纳米纤维素结合,然后再进行酶固定化,这无形中增加了固定化工艺的复杂性。因此,研究简便易分离和可重复使用的纳米纤维素固定化酶技术对食品工业的发展有着重要的意义。

2.4 SERS 衬底的制备及在无损快速检测中的应用

食品供应链由食品生产、加工、保存、包装、运输和消费在内的多个阶段组成。污染物可以在不同的阶段进入食品,如农药、毒素、抗生素、兽药残留、细菌病原体、重金属和非法添加的物质等,如果在消费之前没有被检测出来,就造成食品的安全问题^[36]。SERS 技术在快速定性和定量检测食品中污染物的应用中有着很大的应用潜力。SERS 检测的灵敏度

和有效性显著依赖于使用纳米级粗糙贵金属(如银和金)作为 SERS 的衬底^[37]。虽然 SERS 衬底的制备已经取得了重大进展,但仍有一些困境(如,衬底的稳定性、经济问题、干扰性等问题)阻碍了 SERS 技术在现实中的进一步应用。探究和制备灵敏度高、经济稳定和干扰低的衬底成为当前研究的方向之一。

纤维素是绿色合成纳米颗粒和制造 SERS 衬底极具竞争力的候选材料,具有来源广泛、环境友好、生物相容性以及柔韧性等优点^[38-39]。此外,纤维素具有较弱的 SERS 响应,检测时背景和干扰信号较低。由于表面富含羟基,纤维素不仅可以作为固体或柔性的载体平台,还可以以胶体或纳米纤维素形式作为还原剂和稳定剂用于制造 SERS 衬底^[40]。纳米纤维素不仅保留了原始纤维素的结构和特性,而且还含有更多的活性基团,使其能够通过共价键、物理吸附和表面接枝聚合等反应进行改性,进一步提高其性能^[39]。因此,纳米纤维素基衬底在 SERS 技术应用于食品安全检测方面得到了广泛的研究。目前,以纳米纤维素或其作为还原稳定剂制造 SERS 衬底,对食品中污染物的定性定量检测的研究取得了积极的效果,且检测结果再现性良好,在食品污染物的快速无损检测方面显示出巨大应用的潜力^[41-47](见表 2)。纳米纤维素基质的孔径以及其作为还原剂形成金属离子的位置及大小等都会影响到 SERS 的信号强度变化和再现性,因此,努力提高纳米纤维素基衬底的均匀性,实现检测结果的再现性尤为重要。

表 2 纳米纤维素制备的 SERS 衬底在检测食品污染物中的应用

Table 2 Application of SERS substrate prepared from nanocellulose in the detection of food contaminants

纳米纤维素类型	金属颗粒	食品	污染物	检测限	引用文献
CNFs	金、银	甘蓝	福美特	50 µg/kg	[41]
CNFs	银	苹果、卷心菜	福美双 噻菌灵	0.5 ng/cm ² 0.5 ng/cm ²	[42]
CNFs	金	苹果汁	福美双	52 ppb	[43]
CNFs	金	苹果	福美双	60 ng/cm ²	[44]
CNFs	金	苹果	福美双 三环唑 甲萘威	6 ng/cm ² 60 ng/cm ² 600 ng/cm ²	[45]
CNCs	银	—	苯乙醇胺A 甲硝唑	5×10 ⁻⁹ mol/L 2×10 ⁻⁷ mol/L	[46]
CNFs	银	乌龙茶	氟硅唑	0.5 mg/kg	[47]

注:“—”指水溶液或食品污染物溶液。

3 纳米纤维素在食品工业应用中的挑战

3.1 制备工艺的环保和经济性有待提升

纳米纤维素的常规制备方法主要是酸解法和机械法。虽然在工艺设计中考考虑到回收再利用,但在酸水解时由于强酸的腐蚀性和产生大量化学废物限制了此方法的广泛应用;机械处理时由于纤维素高度有序的氢键网络,从天然纤维中释放纳米纤维素需要大量的能量,造成能耗大、生产成本低^[48]。有研究使用

酶法、酶预处理再与机械或化学处理相结合的方法,以探究环保节能的方式生产纳米纤维素^[49-50],但若单一使用生物酶法会提高成本,混合法的工艺和效果有待深入研究。因此,探寻经济和环保的纳米纤维素生产方法将是研究者们持续努力的方向。

3.2 应用性能需改性拓展

纳米纤维素不溶于水和普通有机溶剂,性质稳定。纳米纤维素表面含有大量的羟基,使其显示出良好的亲水性,然而这使其在非极性溶剂中的分散性差,呈现出与疏水基质的不相容性和较差的界面粘附性。表面多羟基性为纳米纤维素的改性提供了丰富的活性基团。主要利用其表面的伯羟基进行改性,可采用引入带电离离子基团、乙酰化或接枝等方法改性,改变其表面疏水性,从而改善纳米纤维素在特定溶剂中的相容性和分散性^[48]。因此,今后研究中可探寻安全多样的改性方法,以进一步拓展其应用范围。

3.3 安全性需深入探索

纳米纤维素是一种纳米尺度的纤维素衍生物,其安全性目前仍然未彻底确认,因此可能会给人类或环境带来未知的风险。通常情况下纳米纤维素被普遍认为是安全的(GRAS),可作为食品成分使用,且纳米纤维素还可以通过调控技术递送营养物质,降低营养成分的消化率和提高生物利用度。采用细胞培养和动物实验模型进行的研究发现纳米纤维素几乎没有细胞毒性或有潜在的较低的细胞毒性,但也有报道指出 CNFs 的长期摄入改变了大鼠胃肠的微生物多样性,选择性地减少了某些物种;此外, CNFs 改变了上皮细胞连接基因的表达,增加了细胞因子的产生^[5-6]。CNFs 与 CNCs 相比,在细胞毒性和氧化应激反应方面相对更具有潜在的风险,这可能是由于 CNFs 的形貌相对较长,巨噬细胞无法完全吞噬^[51]。这些结果说明纳米纤维素在食品工业中广泛使用有可能存在潜在风险,其安全性还需更深入的探究。

4 结论

纳米纤维素是一种经济的、可再生的、对环境有好的天然生物材料,根据其来源和制备方式的不同可以得到不同特性的纳米纤维素。纳米纤维素具有较大的比表面积、两亲性和高模量等优异特性,使其在食品包装材料、乳化稳定剂、营养物质的递送、酶固定化和基于 SERS 的食品污染物快速检测方面显示出可观的应用潜力。但是,仍然存在许多困境限制了其在食品工业中的广泛应用。因此,需要进行更深入的研究来应对这些挑战:a.研究绿色低碳的纳米纤维素生产方法并寻找新型有独特性能的天然纳米纤维素;b.探究简便安全多样的改性方法以满足并拓宽纳米纤维素的在食品工业中的应用范围;c.完善纳米纤维素的安全性评价并制定相应的使用规范。

参考文献

- [1] KLEMM D. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material[J]. *Angewandte Chemis-international Edition*,

2005, 44(22): 3358–3393.

[2] 陈欢, 钟洪浩, 王鲁峰. TEMPO 氧化-高压均质联用制备柑橘纳米纤维素及其性质表征[J]. 食品科学技术学报, 2022, 40(4): 35–44. [CHEN H, ZHONG H H, WANG L F. Preparation and characterization of citrus canofibers using TEMPO-oxidation and high-pressure homogenization treatment[J]. Journal of Food Science and Technology, 2022, 40(4): 35–44.]

[3] 吴海燕, 袁秋梅. 纳米纤维素在食品工业中的应用研究进展[J]. 食品工业, 2020, 41(5): 276–279. [WU H Y, YUAN Q M. Research progress of the application of nanocrystalline cellulose in food industry[J]. Food Industry, 2020, 41(5): 276–279.]

[4] 董秀瑜, 唐世英, 杨贺棋, 等. 纳米纤维素的制备及其在食品领域中的应用研究进展[J]. 食品工业科技, 2021, 42(24): 434–444. [DONG X Y, TANG S Y, YANG H Q, et al. Preparation of nano-cellulose and its application in food field[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(24): 434–444.]

[5] MU R, HONG X, NI Y, et al. Recent trends and applications of cellulose nanocrystals in food industry[J]. Trends in Food Science and Technology, 2019, 93: 136–144.

[6] BAI L, HUAN S Q, ZHU Y, et al. Recent advances in food emulsions and engineering foodstuffs using plant-based nanocelluloses[J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2021, 12(1): 383–406.

[7] 赵冬梅, 初小宇, 魏丽娜, 等. 纳米纤维素在食品包装材料中的应用研究进展[J]. 高分子通报, 2021(11): 11–20. [ZHAO D M, CHU X Y, WEI L N, et al. Application and research progress of nano cellulose in food packaging materials[J]. Polymer Bulletin, 2021(11): 11–20.]

[8] DUFRESNE A. Nanocellulose processing properties and potential applications[J]. Current Forestry Reports, 2019, 5(2): 76–89.

[9] KONTTURI E, LAAKSONEN P, LINDER M B, et al. Advanced materials through assembly of nanocelluloses[J]. Advanced Materials, 2018, 30(24): 1703779.

[10] LING S, CHEN W, FAN Y, et al. Biopolymer nanofibrils: Structure, modeling, preparation, and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 85: 1–56.

[11] NECHYPORCHUK O, BELGACEM M N, PIGNON F. Current progress in rheology of cellulose nanofibril suspensions[J]. Biomacromolecules, 2016, 17(7): 2311–2320.

[12] ABDALLAH W, KAMAL M R. Influence of process variables on physical characteristics of spray freeze dried cellulose nanocrystals[J]. Cellulose, 2018, 25(10): 5711–5730.

[13] LEE M H, SHIN G H, PARK H J. Solid lipid nanoparticles loaded thermoresponsive pluronic-xanthan gum hydrogel as a transdermal delivery system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(11): 46004.

[14] ESPINOSA S C, KUHN T, FOSTER E J, et al. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis[J]. Biomacromolecules, 2013, 14(4): 1223–1230.

[15] ARAKI J, WADA M, KUGA S. Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly (ethylene glycol) grafting[J]. Langmuir, 2001, 17(1): 21–27.

[16] KHAN A, HUQ T, KHAN R A, et al. Nanocellulose-based

composites and bioactive agents for food packaging[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2014, 54(2): 163–174.

[17] MOHAMED S A A, EL-SAKHAWY M, EL-SAKHAWY M A M. Polysaccharides, protein and lipid -based natural edible films in food packaging: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 238: 116178.

[18] NAIR S S, ZHU J Y, DENG Y L, et al. High performance green barriers based on nanocellulose[J]. Sustainable Chemical Processes, 2014, 2: 23.

[19] 肖亚庆. 麦麸纤维素纳米晶-大豆分离蛋白复合包装膜的制备及性能研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2021. [XIAO Y Q. Preparation and performance study of wheat bran cellulose nanocrystals soy protein isolate composite packaging film[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2021.]

[20] CAO L L, GE T T, MENG F S, et al. An edible oil packaging film with improved barrier properties and heat sealability from cassia gum incorporating carboxylated cellulose nano crystal whisker[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 98: 105251.

[21] KRIECHBAUM K, BERGSTROM L. Antioxidant and UV-blocking leather-inspired nanocellulose-based films with high wet strength[J]. Biomacromolecules, 2020, 21(5): 1720–1728.

[22] 宋振源, 贾智. 纳米微晶纤维素/阳离子淀粉涂布对食品包装用纸性能影响的研究[J]. 中国造纸, 2022, 41(1): 56–61. [SONG Z Y, JIA Z. Study on effect of nanocrystalline cellulose/cationic starch coating on properties of food packaging paper[J]. Chinese Paper, 2022, 41(1): 56–61.]

[23] DAI H, OU S, YUE H, et al. Utilization of pineapple peel for production of nanocellulose and film application[J]. Cellulose, 2018, 25(3): 1743–1756.

[24] PARKER R M, GUIDETTI G, WILLIAMS C A, et al. The self-assembly of cellulose nanocrystals: Hierarchical design of visual appearance[J]. Advanced Materials, 2018, 30(19): 1704477.

[25] BAI L, GRECA L G, XIANG W C, et al. Adsorption and assembly of cellulosic and lignin colloids at oil/water interfaces[J]. Langmuir, 2019, 35(3): 571–588.

[26] LE H D, LOVEDAY S M, SINGH H, et al. Pickering emulsions stabilised by hydrophobically modified cellulose nanocrystals: Responsiveness to pH and ionic strength[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 99: 105344.

[27] SARKAR A, LI H C, CRAY D, et al. Composite whey protein-cellulose nanocrystals at oil-water interface: Towards delaying lipid digestion[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 436–444.

[28] BAI L, LV S S, XIANG W C, et al. Oil-in-water Pickering emulsions via microfluidization with cellulose nanocrystals: 2. In vitro lipid digestion[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 96: 709–716.

[29] DU L H, LOVEDAY S M, SINGH H, et al. Gastrointestinal digestion of Pickering emulsions stabilised by hydrophobically modified cellulose nanocrystals: Release of short-chain fatty acids[J]. Food Chemistry, 2020, 320: 126650.

[30] N A MICHAEL ESKIN, 倪洋, 段慧, 等. 纤维素纳米晶体颗粒稳定剂在食品 Pickering 乳液中的应用[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(3): 39–46. [ESKIN N A M, NI Y, DUAN H, et al. The application of cellulose nanocrystals in Pickering emulsion as the

- particle stabilizer[J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2021, 29(3): 39–46.]
- [31] SHIKHA D, BINTI S, GURSHARAN S, et al. Immobilization of mannanase on sodium alginate-grafted- β -cyclodextrin: An easy and cost effective approach for the improvement of enzyme properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 156: 1347–1358.
- [32] MOHAPATRA B R. Biocatalytic characteristics of chitosan nanoparticle-immobilized alginate lyase extracted from a novel *Arthrobacter* species AD-10[J]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2020, 23: 101458.
- [33] GENNARI A, FUHR A J, VOLPATO G, et al. Magnetic cellulose: Versatile support for enzyme immobilization-a review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 246: 116646.
- [34] ELIAS N, WAHAB R A, CHANDREN S, et al. Structure and properties of lipase activated by cellulose-silica polyethersulfone membrane for production of pentyl valerate[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 245: 116549.
- [35] HUANG Z X, CAO S L, XU P, et al. Preparation of a novel nanobiocatalyst by immobilizing penicillin acylase onto magnetic nanocrystalline cellulose and its use for efficient synthesis of cefaclor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346: 361–368.
- [36] GILLIBERT R, HUANG J Q, ZHANG Y, et al. Food quality control by surface enhanced raman scattering[J]. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 105: 185–190.
- [37] ZONG C, XU M X, XU L J, et al. Surface-enhanced raman spectroscopy for bioanalysis: Reliability and challenges[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(10): 4946–4980.
- [38] BETTINI S, PAL S, SAWALHA S, et al. Cellulose-based substrate for SERS-promoted histamine picomolar detection in beverages[J]. *Chemistry Select*, 2019, 4(11): 2968–2975.
- [39] ZHANG Q, ZHANG L, WU W B, et al. Methods and applications of nanocellulose loaded with inorganic nanomaterials: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 229: 115454.
- [40] HU B X, PU H B, SUN D W. Multifunctional cellulose based substrates for SERS smart sensing: Principles, applications and emerging trends for food safety detection[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2021, 110: 304–320.
- [41] SUN L, YU Z, ALSAMMARRAIE F K, et al. Development of cellulose nanofiber-based substrates for rapid detection of ferbam in kale by surface-enhanced raman spectroscopy[J]. *Food Chemistry*, 2021, 347: 129023.
- [42] CHEN J, HUANG M Z, KONG L L, et al. Jellylike flexible nanocellulose SERS substrate for rapid in-situ non-invasive pesticide detection in fruits/vegetables[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 205: 596–600.
- [43] XIONG Z Y, LIN M S, LIN H T, et al. Facile synthesis of cellulose nanofiber nanocomposite as a SERS substrate for detection of thiram in juice[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 189: 79–86.
- [44] KIM D, KO Y, KWON G, et al. 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxy-oxidized cellulose nanofiber-based nanocomposite papers for facile in situ surface-enhanced raman scattering detection[J]. *Acs Sustainable Chemistry and Engineering*, 2019, 7(18): 15640–15647.
- [45] KWON G, KIM J, KIM D, et al. Nanoporous cellulose paper-based SERS platform for multiplex detection of hazardous pesticides[J]. *Cellulose*, 2019, 26(8): 4935–4944.
- [46] XIAN L, YOU R Y, LU D C, et al. Surface-modified paper-based SERS substrates for direct-droplet quantitative determination of trace substances[J]. *Cellulose*, 2020, 27(3): 1483–1495.
- [47] CHEN X, LIN H, XU T, et al. Cellulose nanofibers coated with silver nanoparticles as a flexible nanocomposite for measurement of flusilazole residues in Oolong tea by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Food Chemistry*, 2020, 315: 126276.
- [48] THOMAS B, RAJ M C, ATHIRA K B, et al. Nanocellulose, a versatile green platform: From biosources to materials and their applications[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(24): 11575–11625.
- [49] NIE S, ZHANG C, QI Z, et al. Enzymatic and cold alkaline pretreatments of sugarcane bagasse pulp to produce cellulose nanofibrils using a mechanical method[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 124: 435–441.
- [50] NIE S, ZHANG K, LIN X, et al. Enzymatic pretreatment for the improvement of dispersion and film properties of cellulose nanofibrils[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 181: 1136–1142.
- [51] ENDES C, CAMARERO-ESPINOSA S, MUELLER S, et al. A critical review of the current knowledge regarding the biological impact of nanocellulose[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2016, 14: 78.