



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20230088

数字出版日期: 2023-09-27; 数字出版网址: <http://link.cnki.net/urlid/12.1355.N.20230927.1435.001>

纳米纤维素复合水凝胶的制备及其 在食品工业中的研究进展

刘鹏涛, 樊荣, 汪文雪

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 随着石油基聚合物的过度消耗、地球资源的日渐减少, 能源枯竭、环境污染等问题逐渐显现。为了解决这些问题, 寻求可持续资源、开发低成本材料的研究迫在眉睫。纳米纤维素复合水凝胶在兼具传统水凝胶良好的柔韧性、高比表面积的基础上结合了纳米纤维素具有的独特纳米级结构以及相容性好、可再生、可降解等优点, 同时表现出机械增强和许多其他理想的性能, 从而被广泛应用于生物医药、组织工程、药物递送等领域, 近年来其在食品工业中的研究也逐渐兴起。本文总结了纳米纤维素复合水凝胶的不同制备方法, 介绍其在食品活性包装、智能包装和食品安全传感等方面的应用, 并对纳米纤维素复合水凝胶未来的发展进行展望, 为纳米纤维素复合水凝胶在食品工业中的实际应用提供参考。

关键词: 纤维素; 水凝胶; 智能包装; 安全传感

中图分类号: TQ352; TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2024)03-0001-08

Preparation of Nanocellulose Composite Hydrogel and Its Research Progress in Food Industry

LIU Pengtao, FAN Rong, WANG Wenxue

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Light Industry Science and Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: With the excessive consumption of petroleum-based polymers and the decreased earth resources, problems such as energy depletion and environmental pollution have gradually emerged. In order to solve these problems, it is urgent to seek sustainable resources and develop low-cost materials. Nanocellulose composite hydrogel combine the advantages of nanocellulose's unique nanoscale structure, good compatibility, renewability and degradability on the basis of good flexibility and high specific surface area of traditional hydrogel. At the same time, they also show mechanical enhancement and many other ideal properties, so they are widely used in biomedicine, tissue engineering, drug delivery and other fields. In recent years, research on them in the food industry has gradually emerged. This review article starts with a summary of different preparation methods of nanocellulose composite hydrogel, followed by an introduction of their applications in food active packaging, intelligent packaging and food safety sensing. At the end of the article, we further predict the future development of nanocellulose composite hydrogel, in order to provide reference for the practical application of nanocellulose composite hydrogel in food industry.

Key words: cellulose; hydrogel; smart packaging; security sensing

引文格式:

刘鹏涛, 樊荣, 汪文雪. 纳米纤维素复合水凝胶的制备及其在食品工业中的研究进展[J]. 天津科技大学学报, 2024, 39(3): 1-8.

收稿日期: 2023-04-08; 修回日期: 2023-07-09

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFC2105503)

作者简介: 刘鹏涛(1979—), 女, 河北定州人, 副研究员, pengtaoliu@tust.edu.cn

LIU P T, FAN R, WANG W X. Preparation of nanocellulose composite hydrogel and its research progress in food industry[J]. Journal of Tianjin university of science & technology, 2024, 39(3): 1-8.

纤维素是自然界中分布最广、含量最多的一类多糖类有机化合物。纤维素经过化学、生化或机械的方法处理后,可得到纳米级纤维素,这可使纤维素的阻燃性、透明度和柔韧性等性能得以增强,扩展了纤维素生物质的应用范围。纳米级纤维素,即纳米纤维素,被定义为通过自上而下或自下而上的方法从可再生资源中获得的一类纳米材料,它具有密度低、无毒、可持续性和生物降解性好等突出特性。纤维素纳米材料在纤维素应用方面提供了一个新思路,其中纤维素纳米纤维(cellulose nanofibrils, CNF)、纤维素纳米晶体(cellulose nanocrystals, CNC)和细菌纤维素(bacterial cellulose, BC)成为近年来的研究热点。由于纤维间氢键的存在,纳米纤维可以形成纳米尺度的三维网络,因此具有强度高、结晶度高、热膨胀系数低等优点^[1],具有独特的化学和物理性能。

水凝胶是一种能够在溶胀时将大部分水保持在其三维网络结构中的聚合物材料^[2]。纤维素纳米纤维具有的独特性能使其成为制备高性能水凝胶的重要材料^[3-4]。纳米纤维素复合水凝胶具有较高的含水量和良好的生物相容性,是一种很有前途的功能性纳米材料。随着纤维素科学的发展以及水凝胶材料研究的不断深入,纤维素复合水凝胶材料的功能化应用已经成为一个研究热点。本文主要从不同类别纳米纤维素复合水凝胶的制备方法入手,浅析功能化纤维素复合水凝胶材料在食品领域的应用现状以及未来的发展方向。

1 纳米纤维素复合水凝胶的制备

传统水凝胶可以通过本体聚合、溶液聚合及悬浮聚合等方法制备,但此类水凝胶存在热稳定性差、强

度低等不足,这些缺点在很大程度上限制了传统水凝胶的应用。因此,工程上应用的水凝胶通常是复合水凝胶。近年来,为了提高水凝胶的力学性能,克服其结构方面的缺陷,提高其自我修复能力,研究者通过多种改性方式制备了具有不同性能的水凝胶。按照交联方式,水凝胶可分为物理交联水凝胶和化学交联水凝胶。然而,合成机械性能更高、稳定性更好的水凝胶材料,以进一步扩大其应用范围,仍然是一个巨大的挑战。

1.1 物理方法

1.1.1 离子交联法

离子交联是基于分子间强烈的静电吸引而形成的物理交联,许多二价或高价金属离子可以与相应配体形成配位作用,这些金属离子-配体相互作用可以快速、可逆地结合与断裂,因此离子交联网络形成的水凝胶具备可恢复的特点^[5]。通过离子相互作用制备的水凝胶具有不使用有机溶剂、反应条件温和的特点。Liu等^[6]通过将CNF增强的共价聚-2-丙烯酸酰胺-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)-N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA)-纤维素纳米纤维(CNF)- Fe^{3+} (PADC- Fe^{3+})复合水凝胶浸泡在氯化铁水溶液中,合成了离子交联的PADC- Fe^{3+} 水凝胶,制备原理如图1^[6]所示。PADC- Fe^{3+} 水凝胶具有良好的耐盐、耐高温和耐剪切性能。Lu等^[7]以甘蔗渣纤维素纳米纤维为原料,采用2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)氧化工艺在CNF表面生成带负电荷的羧酸基团,与 Zn^{2+} 发生强交联反应,制备了一种自支撑纤维素基水凝胶。通过在pH敏感染料中浸泡,水凝胶能够在外部 CO_2 刺激下快速产生质子,从而产生颜色变化,该水凝胶可以作为智能食品包装中监测食品腐败状况的比色指示剂。

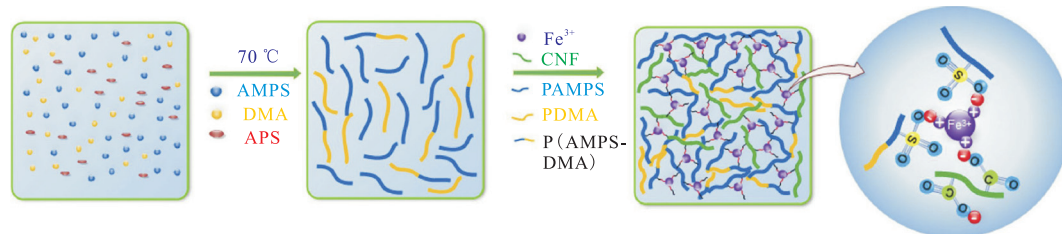


图1 离子PADC- Fe^{3+} 水凝胶的制备原理

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of ionic PADC- Fe^{3+} hydrogel

Basu等^[8]利用 Ca^{2+} 及 Cu^{2+} 交联纳米纤维化纤维素(NFC),制备得到 Ca^{2+} 交联水凝胶和 Cu^{2+} 交联水

凝胶。以表皮葡萄球菌和铜绿假单胞菌为模型细菌,分别研究上述水凝胶的抗菌性能。 Ca^{2+} 交联水凝胶可

以延缓表皮葡萄球菌的生长, 并抑制铜绿假单胞菌生物膜的形成, 而 Cu^{2+} 交联水凝胶能够阻止表皮葡萄球菌生长并对铜绿假单胞杆菌具有抑菌作用。

1.1.2 冻融法

冻融法是将聚合物溶液先在低温下冷冻、再在室温融化制备水凝胶的一种方法。通过冻融法制备水凝胶条件温和, 不需要使用有毒的交联剂, 且凝胶程度及所制备凝胶的稳定性主要取决于冷冻时间、冷冻温度等因素。Hu 等^[9]通过一种简单冻融法在低 ZnSO_4 浓度下制备了 CNF 和 ZnSO_4 增强的 PVA 基水凝胶, 制备时不需要任何浸泡过程。此外, 含有 0.4% CNF 的水凝胶表现出高达 0.79 MPa 的应力, 采用此水凝胶制备的水凝胶传感器具有高线性应变系数、出色的稳定性、耐用性和可靠性的特点。Lu 等^[10]在乙二胺/硫氰酸钾 (EDA/KSCN) 溶剂体系中, 采用循环冻融法制备了强度高、pH 敏感性强的明胶-纤维素超分子水凝胶, 制备工艺如图 2^[10]所示。反复的冻融循环在明胶和纤维素之间物理交联超分子网络结构的形成中起着重要作用, 该超分子水凝胶具有良好的 pH 响应性, 在生物医学领域具有潜在的应用价值。

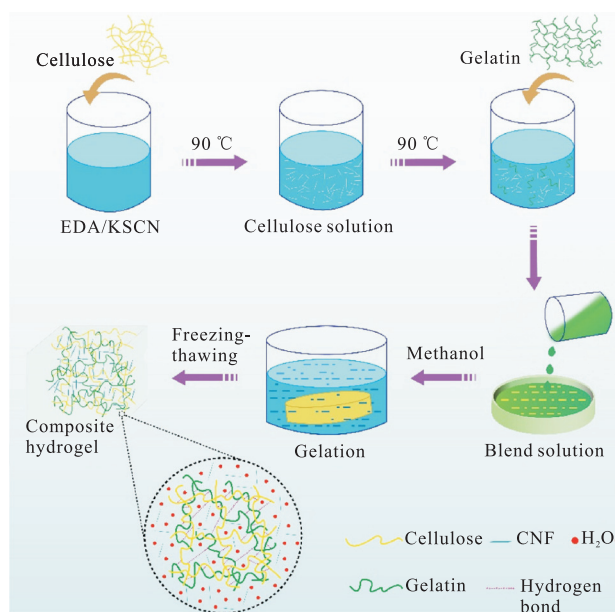


图 2 一锅串联反应制备明胶-纤维素超分子水凝胶的工艺示意图

Fig. 2 Schematic illustration of the construction process of gelatin-cellulose supramolecular hydrogel via one-pot tandem reaction

Song 等^[11]为了克服抗菌性能缺失对 BC 水凝胶在伤口敷料应用中的限制, 将银纳米颗粒作为抗菌剂引入聚乙烯醇 (PVA)/BC 溶液中。冻融法促进了

PVA/BC/Ag 水凝胶的形成并改善了其机械性能。该水凝胶包含多孔的三维网状结构, 并具有较高的机械性能、出色的抗菌性能和良好的生物相容性。Gonzalez 等^[12]通过冻融技术获得了用于伤口敷料的 PVA/纤维素纳米晶须 (CNW) 纳米复合水凝胶, 将 CNW 掺入 PVA 水凝胶基质后, 提高了样品的热稳定性, 改善了机械性能, 水蒸气透过率在伤口敷料应用的范围内。

1.1.3 氢键交联法

氢键是一种特殊的分子间或分子内相互作用力, 将具有高密度氢键交联的聚合物网络浸入水浴中会形成橡胶状水凝胶^[13]。Zhao 等^[14]使用水溶性原子级精确的银簇 ($\text{Ag}_9\text{-NCs}$) 和纤维素纳米晶体 (CNC) 通过自组装制备超分子水凝胶。 $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ 与 CNC 之间形成了强氢键, 强相互作用增强了纳米复合材料的力学性能、热稳定性和自修复能力。Wang 等^[15]制备了一种由 CNF 增强的水凝胶。与普通增强颗粒不同, 具有特殊纤维形状和丰富氢键的 CNF 可以与壳聚糖水凝胶形成相互连接的多孔结构, 在被压缩时可以分散应力并延缓永久性损伤。在添加 1.5% CNF 时, 材料的抗压强度提高近 20%, 溶胀能力达到 140%。CNFs 增强复合水凝胶有可能应用于抗菌生物和食品包装领域。

1.1.4 疏水相互作用

疏水相互作用是指聚合物的疏水结构单元在水环境中发生聚集, 产生分子间作用力而形成水凝胶网络的一种方法。为了利用疏水相互作用形成超分子和胶体网络, Nigmatullin 等^[16]通过结合疏水辛基基团修饰 CNC 的表面得到疏水改性的 CNC (Octyl-CNCs), 将 CNC 和 Octyl-CNCs 分别与羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 混合, 形成具有可调流变特性的热敏水凝胶。流变性能取决于反应温度以及聚合物与 CNC 的比例, 在较低温度下具有优越流变性能的组合, 在较高温度下可能表现出较差的性质。与 HPMC/CNC 水凝胶相比, HPMC/Octyl-CNCs 水凝胶的机械性能更好。

1.1.5 结晶化

结晶化是以聚合物链之间有序排列形成的微晶充当水凝胶网络的物理交联点的一种交联方式。Wei 等^[17]采用溶液退火和双交联相结合的方法制备了坚韧的纤维素 (SADC) 水凝胶。溶液退火诱导纤维素链之间的疏水堆积, 从而自发地加速化学交联反应和物理凝胶化过程。在随后的再生过程中, 这些疏水堆积

的纤维素链间发生强横向聚集和重结晶。基于此方法制备的 SADC 水凝胶在宏观上具有优异的力学性能,压缩条件下和拉伸条件下的机械应力分别为 (21.0 ± 3.1) MPa 和 (7.2 ± 0.5) MPa,而相同条件下的断裂功分别为 (2.6 ± 0.4) MJ/m³ 和 (5.7 ± 0.3) MJ/m³。

1.2 化学方法

1.2.1 化学交联法

化学交联法是通过共价键使高分子链间互相连接的一种方法。一般通过加入交联剂使化合物发生反应,从而形成稳定的水凝胶结构。化学交联法制备的水凝胶一般力学性能好,结构稳定。Yang 等^[18]以 BC、PVA 为原料,在硫酸钠凝固浴中与醛类交联剂(甲醛、乙醛、乙二醛和戊二醛)交联,制备了 BC/PVA 纳米复合水凝胶。对不同交联剂制备的水凝胶分别进行表征分析,结果表明:交联剂和 BC 含量对纳米复合水凝胶的力学性能有明显影响,乙二醛和戊二醛交联 BC/PVA 纳米复合水凝胶的拉伸强度和杨氏模量均高于甲醛和乙醛交联水凝胶。此外,乙醛交联后 BC/PVA 纳米复合水凝胶的热稳定性显著增强,但化学交联法需要破坏化学键,且大部分交联剂都有一定毒性,容易引发生物体的不良反应。辐照交联和酶促交联属于特殊的化学交联法。

辐照交联主要通过射线(电子束、 γ 射线和微波等)辐照引发自由基交联反应,通过此方法不需要加入引发剂及其他有毒交联剂,且辐照交联反应效率取决于高分子链结构以及所处的环境。Hiroki 等^[19]通过将电子束照射在含有羟丙基纳米纤维素(HPC)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(23G)和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)的高浓度水溶液上,制备了具有良好机械性能和透明度的 HPC 基水凝胶。通过进一步加入 HEMA 得到的 HPC/HEMA/23G 水凝胶的拉伸强度和断裂伸长率均得到提高,分别约为纯 HPC 水凝胶的 2.0 倍和 1.8 倍,此水凝胶具有作为改进机械性能的一种软接触材料的潜力。Mohamad 等^[20]在温和的条件(室温和生理 pH)下通过辐射诱导交联过程合成了丙烯酸(AA)/BC 基水凝胶,探究其在不同辐照剂量和 AA 质量分数下的生物相容性,在 AA 质量分数、BC 质量分数、辐照剂量、厚度分别为 40%、

60%、35 kGy、0.9 mm 时,水凝胶能保持所需的水分含量,表现出足够的机械性能,具有很好的弹性和柔韧性,是一种理想的烧伤创面敷料。

酶促交联能够使聚合物链在相对温和的条件下产生强共价键。酶促交联法与一般交联不同的是,酶分子本身并不成为交联分子的一部分。比较常用的酶有漆酶^[21]、转谷氨酰胺酶^[22-23]和酪氨酸酶^[24]等。Dong 等^[25]使用微生物转谷氨酰胺酶(mTG)作为交联催化剂,制备了明胶/CNC 复合水凝胶。所制备的凝胶具有良好的生物相容性和机械性能,断裂强度是纯明胶水凝胶的 30 倍,在生物医学领域具有潜在的应用价值。

1.2.2 表面接枝共聚法

表面接枝共聚法是在引发剂(有时与活化剂结合使用)和交联剂的作用下,在纳米纤维素表面引入合适的支链或功能性单体的一种方法^[26]。对纳米纤维素的接枝,改善了反应过程中团聚的情况,赋予纳米纤维素新的化学性质,提高了纳米纤维素的性能并扩大其应用范围。根据引发剂类型的差异,接枝主要分为化学接枝和辐射接枝。化学接枝通过纳米纤维素上的基团和聚合物链上的官能团发生反应实现表面接枝,而辐射接枝是由射线辐照在纳米纤维素表面产生活性位点,从而将聚合物接枝到这些活性位点上。车春波等^[27]利用从玉米秸秆中提取的纤维素,通过接枝共聚作用制备纤维素-丙烯酸复合水凝胶。Jiang 等^[28]将聚合的丙烯酸十八酯(PSA)和上转换纳米颗粒(UCNPs)通过 Cu^0 介导的自由基聚合(SET-LRP)接枝到 CNF 上,形成高度交联的 CNF 体系,制备了 CNF 基杂化凝胶材料。这种基于 CNF 的混合凝胶具备良好的黏弹性、剪切稀化行为和形状保持能力,并成功应用于各种三维打印模型的三维凝胶打印。Wang 等^[29]使用阳离子纳米纤维素(CCNC)分散/稳定石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$),形成 CCNC- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 配合物,并采用原位自由基聚合工艺制备了一种高韧性的导电水凝胶。CNCC 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间的离子相互作用作为牺牲键,使水凝胶具有高度拉伸性,水凝胶显示出高灵敏度,能够检测人体运动、言语和呼气。

不同方法制备水凝胶的优点见表 1。

表 1 不同方法制备水凝胶的优点

Tab. 1 Advantages of hydrogel prepared by different methods

水凝胶类型	制备方法	优点	参考文献
PADC- Fe^{3+} 水凝胶	离子交联法	良好的耐盐、耐高温、耐剪切性	[6]
甘蔗渣衍生的 CNF 水凝胶	离子交联法	良好的 CO_2 响应性	[7]
Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 交联 NFC 水凝胶	离子交联法	具有抑菌性	[8]

续表

水凝胶类型	制备方法	优点	参考文献
PVA/CNF 水凝胶	冻融法	高应变系数、高稳定性	[9]
明胶-CNF 水凝胶	冻融法	高强度、pH 敏感性	[10]
PVA/BC/Ag 水凝胶	冻融法	良好的机械性能、抗菌性能、生物相容性	[11]
PVA/CNW 纳米复合水凝胶	冻融法	高热稳定性、高机械性能	[12]
Ag ₉ -NCs/CNCs 水凝胶	氢键交联	低密度、高压缩应力	[14]
CNFs 增强复合水凝胶	氢键交联	高抗压强度、抗菌性	[15]
HPMC/Octyl-CNC 水凝胶	疏水相互作用	优越流变性能、高机械性能	[16]
SADC 水凝胶	结晶化	高机械性能、高韧性	[17]
BC/PVA 水凝胶	交联剂交联	高拉伸强度、高热稳定性	[18]
HPC/HEMA/23G 水凝胶	辐照交联	高机械性能、高透明度	[19]
AA/BC 水凝胶	辐照交联	良好的力学性能、生物黏附性	[20]
Gel-TG-CNC 水凝胶	酶促交联	良好的力学性能和生物相容性	[25]
CMC/AA 复合水凝胶	接枝共聚	溶胀稳定性	[27]
基于 CNF 的混合凝胶	接枝共聚	良好的黏弹性、剪切稀化行为和形状保持能力	[28]
CCNC-C ₃ N ₄ -PAM 纳米复合水凝胶	接枝共聚	高拉伸性、韧性	[29]

2 纳米纤维素复合水凝胶在食品工业的应用

2.1 食品包装

纤维素纤维作为填料和阻隔层在提高食品包装材料的机械强度及阻隔性等方面具有许多优点,但也存在一些缺点,比如与大多数塑料的相容性差、热稳定性低等^[30]。纤维素纤维和疏水性基体之间的低相容性限制了它们在聚合物基体中的分散,并降低了合成复合材料的机械强度和阻隔性能。将纳米纤维素复合水凝胶用于食品包装,可有效提高纤维素纳米材料的吸水性、耐盐性及凝胶强度。因此,用于食品包装的纳米纤维素复合水凝胶的发展为开发可持续、绿色和可生物降解的材料提供了新的方向,并可能成为建设无塑料废弃物环境的里程碑。

2.1.1 活性包装

活性包装是通过改变包装袋内环境(如控制包装袋内水分、气体含量等)延长食品的保鲜期,提高食品的感官品质,满足人们日常生活需要的一种新型包装方法^[31]。水凝胶由于其可降解性、成本低等特点逐渐成为很有前景的塑料替代品,利用水凝胶生产的活性包装材料已被越来越多的消费者所接受。水凝胶自身的网状及多孔结构能够与部分官能团(如羟基、羧基等)产生分子间相互作用,从而负载各种生物活性物质。Dai 等^[32]采用 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维(TOCNF)/阳离子瓜尔胶(CGG)水凝胶膜改性传统纸张制备纸质包装材料。水凝胶膜改性显著提高了纸张的机械性能和阻隔性能,同时纸张的印刷适性也因改性后其表面平滑度的提高而改善。通过新鲜月饼

包装实验,验证了水凝胶膜改性纸在月饼贮存中具有良好的抗油脂渗漏和抗脂质氧化的性能。Shaghaleh 等^[33]以小麦秸秆 TEMPO 氧化纳米纤维化纤维素(TOCNF)和食品级阳离子改性聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸酰胺)(CPNIPAM-AM)为原料,研制一种新型水凝胶薄膜。通过释放纳他霉素,水凝胶膜显示出对呼吸跃变型水果环境刺激的有效腐烂控制,可以将其作为一种可替代的可持续材料,用于呼吸跃变型水果包装中刺激引发的防腐剂递送。

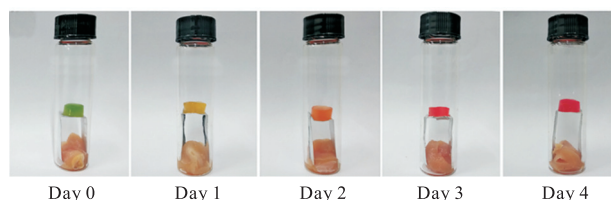
2.1.2 智能包装

智能包装材料能够及时监测食物状况并向消费者反映其在贮藏期内的质量和安全性。近年来,能够对外界刺激(例如 pH、光、温度、酶)作出反应的“智能”水凝胶引起了不同领域研究人员的广泛关注。刺激响应效应的引入可以增强水凝胶的功能,增加水凝胶的应用范围^[34]。此前,刺激响应水凝胶的应用主要集中在生物传感、制药行业^[35]。这些先进材料在食品安全传感中的应用研究还很少。一些研究已经表明,刺激响应水凝胶可以用来制造智能食品包装。Pirayesh 等^[36]开发了基于 TOCNF 的绿色可持续智能水凝胶,该水凝胶含有不同的交联剂和不同来源的花青素(ACN),可用于监测猪肉新鲜度。Al³⁺是基于 TOCNF 的比色新鲜度指示剂(CFI)的最佳交联剂。由于非常新鲜的猪肉也含有一定数量的氨,因此该价格低廉、环境友好的 CFI 可以定性和定量地检测猪肉预警期和中鲜期。为了监测鸡胸肉的新鲜程度,Lu 等^[37]以甘蔗渣纤维素丝为原料,采用 TEMPO 氧化法制备纳米纤维素,并通过 Zn²⁺交联制备了强自立型水凝胶基质。该水凝胶可作为 pH 响应型染料(溴百

里酚蓝/甲基红)的载体,这些染料能够根据鸡肉样品的新鲜度而变色。当 CO_2 浓度升高、微生物水平超过可接受极限时,指示剂水凝胶的光学颜色在第 3 天变为红色,如图 3^[37]所示。由纳米纤维素水凝胶制成的比色新鲜度指示剂可快速响应鸡肉变质,这一结果有望促进甘蔗渣纳米纤维素在智能包装中的增值利用。



(a) 用于智能食品包装的指示水凝胶



(b) 鸡胸肉新鲜度指示水凝胶的颜色变化(4 °C 储存)

图 3 纳米纤维素复合水凝胶在比色传感中的应用

Fig. 3 Application of nanocellulose composite hydrogel in colorimetric sensing

2.2 食品安全传感

食品污染问题是导致食品不安全、食物浪费的重要原因之一。因此,对食品中污染物的检测变得至关重要。水凝胶具备多孔结构且化学兼容性好,能够结合各种生物活性物质、导电材料、荧光材料等,从而可以检测不同的污染物。近年来,水凝胶材料为传感膜的构建提供了新的思路,在食品安全传感方面显示出良好的潜力和应用前景。

2.2.1 表面增强拉曼散射传感

具备超高灵敏度的表面增强拉曼散射(SERS)^[38]是最具前景的无损检测技术,甚至可以实现单分子水平的痕量分析物的测定,被称为最强大的检测技术之一。由于传统 SERS 基底难以实现功能化,所以越来越多的研究更倾向于制备复合功能化的 SERS 基底,用来检测食品中农药残留、非法食品添加剂等含量低、毒性高的物质。Kim 等^[39]开发了一种在再生纤维素(RC)水凝胶膜上制备高效 SERS 活性金纳米棒(AuNR)阵列的有效方法,通过将硅橡胶掩膜与真空过滤方法相结合,在 RC 水凝胶上构建 AuNR 阵列。制备的 SERS 阵列衬底成功地应用于 9 种不同类型的农药及其他危险化学品的同时测量,每个 AuNR 阵列都对 SERS 分析具有高灵敏度和良好的再现性。

2.2.2 荧光传感

近年来,基于荧光的检测技术由于其灵敏度高、响应时间短和使用仪器简单等优点引起了越来越多的关注。水凝胶的多孔结构为封装荧光探针提供了合适的基质,通过适当的分子修饰进行微调,能产生更高质量的信号。 Hg^{2+} 是一种有毒的重金属离子,它可以通过食物链传递并能在生物体内蓄积。为了有效地检测和去除污染水中的 Hg^{2+} ,Li 等^[40]使用比例探针制造了一种新的基于纤维素的荧光水凝胶,其中碳点部分作为能量供体,罗丹明部分作为能量受体。该探针在一定范围内对 Hg^{2+} 表现出高选择性及灵敏的线性响应。此外,使用水凝胶切片连续制备了一系列含有碳点-罗丹明(CDs-Rho)的纤维素基荧光水凝胶切片,便于大规模生产具有可控厚度的功能化水凝胶切片。四环素类兽药是一类广谱抗菌药,广泛应用在水产养殖、禽兽养殖等方面。Luo 等^[41]使用纤维素纳米晶体和碳点开发了一种无毒的壳聚糖基水凝胶,用于测定四环素含量。在所开发的荧光传感器中,纤维素纳米晶体提供了骨架结构,防止碳点的聚集,而碳点作为高效的荧光探针用于四环素的测定。结果表明,所制备的荧光传感器具有较强的吸附能力和灵敏的检测性能。

3 结语与展望

纳米纤维素因其机械强度高、比表面积大及独特的纳米结构,已被证明是应用前景广阔的水凝胶原料。纳米纤维素复合水凝胶的多孔性和良好的生物相容性使其在组织工程、医药和食品等领域具有潜在的应用价值。本文主要总结了纳米纤维素复合水凝胶的制备方法及其在食品工业方面,特别是智能包装和食品安全传感等方面的应用。随着科技的进步,纳米纤维素复合水凝胶的制备方法在不断优化,但是目前大部分纤维素复合水凝胶的工业化生产仍不成熟,还处于实验室研究阶段。因此,还需要确定合适的制造方法,降低生产成本,从而适合商业应用。此外,纤维素复合水凝胶在食品包装方面的研究相对较少,尤其是被称为“智能材料”的刺激响应水凝胶。综上所述,纳米纤维素复合水凝胶在食品工业的广泛应用仍然有相当大的研究空间。

参考文献:

- [1] GUAN Q F, YANG H B, HAN Z M, et al. Lightweight, tough, and sustainable cellulose nanofiber-derived bulk

- structural materials with low thermal expansion coefficient[J]. *Science advances*, 2020, 6(18): eaaz1114.
- [2] FENG X L, WU H R, SUI X F, et al. Thin film hydrogels from redox responsive poly(ferrocenylsilanes): preparation, properties, and applications in electrocatalysis[J]. *European polymer journal*, 2015, 72: 535–542.
- [3] 黄彪, 林凤采, 唐丽荣, 等. 功能性纤维素基水凝胶材料及其应用研究进展[J]. *林业工程学报*, 2022, 7(2): 1–13.
- [4] YE D D, CHENG Q Y, ZHANG Q L, et al. Deformation drives alignment of nanofibers in framework for inducing anisotropic cellulose hydrogels with high toughness[J]. *ACS Applied materials & interfaces*, 2017, 9(49): 43154–43162.
- [5] 饶涛, 何显儒. 高强度物理交联水凝胶综述[J]. *塑料工业*, 2022, 50(7): 6–11.
- [6] LIU X L, QU J L, WANG A, et al. Hydrogels prepared from cellulose nanofibrils via ferric ion-mediated crosslinking reaction for protecting drilling fluid[J]. *Carbohydrate polymers*, 2019, 212: 67–74.
- [7] LU P, LIU R, LIU X, et al. Preparation of self-supporting bagasse cellulose nanofibrils hydrogels induced by zinc ions[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(10): 800.
- [8] BASU A, HEITZ K, STRØMME M, et al. Ion-crosslinked wood-derived nanocellulose hydrogels with tunable antibacterial properties: candidate materials for advanced wound care applications[J]. *Carbohydrate polymers*, 2018, 181: 345–350.
- [9] HU J Q, WU Y L, YANG Q, et al. One-pot freezing-thawing preparation of cellulose nanofibrils reinforced polyvinyl alcohol based ionic hydrogel strain sensor for human motion monitoring[J]. *Carbohydrate polymers*, 2022, 275: 118697.
- [10] LU Q L, ZHANG S H, XIONG M C, et al. One-pot construction of cellulose-gelatin supramolecular hydrogels with high strength and pH-responsive properties[J]. *Carbohydrate polymers*, 2018, 196: 225–232.
- [11] SONG S, LIU Z, ABUBAKER M A, et al. Antibacterial polyvinyl alcohol/bacterial cellulose/nano-silver hydrogels that effectively promote wound healing[J]. *Materials science and engineering: C*, 2021, 126: 112171.
- [12] GONZALEZ J S, LUDUEÑA L N, PONCE A, et al. Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanowhiskers nanocomposite hydrogels for potential wound dressings[J]. *Materials science and engineering: C*, 2014, 34: 54–61.
- [13] 王少卿, 牟鸣薇, 张博, 等. 复合水凝胶在食品中的应用研究进展[J]. *食品与机械*, 2022, 38(12): 212–217.
- [14] ZHAO T, ZHANG S S, BI Y T, et al. Development and characterisation of multi-form composite materials based on silver nanoclusters and cellulose nanocrystals[J]. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2020, 603: 125257.
- [15] WANG C M Z, WANG L, ZHANG Q L, et al. Preparation and characterization of apocynum venetum cellulose nanofibers reinforced chitosan-based composite hydrogels[J]. *Colloids and surfaces B: biointerfaces*, 2021, 199: 111441.
- [16] NIGMATULLIN R, GABRIELLI V, MUÑOZ-GARCÍA J C, et al. Thermosensitive supramolecular and colloidal hydrogels via self-assembly modulated by hydrophobized cellulose nanocrystals[J]. *Cellulose*, 2019, 26: 529–542.
- [17] WEI P D, YU X J, FANG Y J, et al. Strong and tough cellulose hydrogels via solution annealing and dual cross-linking[J]. *Small*, 2023, 19(28): 2301204.
- [18] YANG L, WANG C F, CHEN L P, et al. Effect of aldehydes crosslinkers on properties of bacterial cellulose-poly(vinyl alcohol) (BC/PVA) nanocomposite hydrogels[J]. *Fibers and polymers*, 2017, 18(1): 33–40.
- [19] HIROKI A, TAGUCHI M. Development of environmentally friendly cellulose derivative-based hydrogels for contact lenses using a radiation crosslinking technique[J]. *Applied sciences*, 2021, 11(19): 9168.
- [20] MOHAMAD N, BUANG F, LAZIM A M, et al. Characterization and biocompatibility evaluation of bacterial cellulose based wound dressing hydrogel: effect of electron beam irradiation doses and concentration of acrylic acid[J]. *Journal of biomedical materials research part B: applied biomaterials*, 2017, 105(8): 2553–2564.
- [21] CHEN H, GAN J, JI A, et al. Development of double network gels based on soy protein isolate and sugar beet pectin induced by thermal treatment and laccase catalysis[J]. *Food chemistry*, 2019, 292: 188–196.
- [22] TSAI C C, HONG Y J, LEE R J, et al. Enhancement of human adipose-derived stem cell spheroid differentiation in an in situ enzyme-crosslinked gelatin hydrogel[J]. *Journal of materials chemistry B*, 2019, 7(7): 1064–1075.
- [23] GUO J, JIN Y C, YANG X Q, et al. Computed microtomography and mechanical property analysis of soy protein porous hydrogel prepared by homogenizing and

- microbial transglutaminase cross-linking[J]. Food hydrocolloids, 2013, 31 (2) : 220–226.
- [24] CHOI Y R, KIM E H, LIM S, et al. Efficient preparation of a permanent chitosan/gelatin hydrogel using an acid-tolerant tyrosinase[J]. Biochemical engineering journal, 2018, 129: 50–56.
- [25] DONG Y Q, ZHAO S W, LU W H, et al. Preparation and characterization of enzymatically cross-linked gelatin/cellulose nanocrystal composite hydrogels[J]. RSC Advances, 2021, 11 (18) : 10794–10803.
- [26] 杨帆, 马建中, 鲍艳. 纳米纤维素及其在水凝胶中的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33 (7) : 1227–1233.
- [27] 车春波, 李思航, 刘双易, 等. 纤维素基水凝胶的制备及其溶胀性能研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2022, 38 (6) : 668–673.
- [28] JIANG X H, MIETNER J B, HARDER C, et al. 3D printable hybrid gel made of polymer surface-modified cellulose nanofibrils prepared by surface-initiated controlled radical polymerization (si-set-lrp) and upconversion luminescent nanoparticles[J]. ACS Applied materials & interfaces, 2023, 15 (4) : 5687–5700.
- [29] WANG B B, DAI L, HUNTER L A, et al. A multifunctional nanocellulose-based hydrogel for strain sensing and self-powering applications[J]. Carbohydrate polymers, 2021, 268: 118210.
- [30] VILARINHO F, SILVA A S, VAZ M F, et al. Nanocellulose in green food packaging[J]. Critical reviews in food science and nutrition, 2018, 58 (9) : 1526–1537.
- [31] 姜尚洁, 黄俊彦. 现代食品包装新技术: 活性包装[J]. 包装工程, 2015, 36 (21) : 150–154.
- [32] DAI L, XI X J, LI X Y, et al. Self-assembled all-polysaccharide hydrogel film for versatile paper-based food packaging[J]. Carbohydrate polymers, 2021, 271: 118425.
- [33] SHAGHALEH H, HAMOUD Y A, XU X, et al. Thermo-/pH-responsive preservative delivery based on TEMPO cellulose nanofiber/cationic copolymer hydrogel film in fruit packaging[J]. International journal of biological macromolecules, 2021, 183: 1911–1924.
- [34] 许如梦, 张金明, 张军. 纤维素基刺激响应高分子材料研究进展[J]. 高分子通报, 2018 (8) : 119–124.
- [35] KOETTING M C, PETERS J T, STEICHEN S D, et al. Stimulus-responsive hydrogels: theory, modern advances, and applications[J]. Materials science and engineering R: reports, 2015, 93: 1–49.
- [36] PIRAYESH H, PARK B D, KHANJANZADEH H, et al. Nanocellulose-based ammonia sensitive smart colorimetric hydrogels integrated with anthocyanins to monitor pork freshness[J]. Food control, 2023, 147: 109595.
- [37] LU P, YANG Y, LIU R, et al. Preparation of sugarcane bagasse nanocellulose hydrogel as a colourimetric freshness indicator for intelligent food packaging[J]. Carbohydrate polymers, 2020, 249: 116831.
- [38] KAHRAMAN M, MULLEN E R, KORKMAZ A, et al. Fundamentals and applications of SERS-based bioanalytical sensing[J]. Nanophotonics, 2017, 6 (5) : 831–852.
- [39] KIM D, GWON G, LEE G, et al. Surface-enhanced Raman scattering-active AuNR array cellulose films for multi-hazard detection[J]. Journal of hazardous materials, 2021, 402: 123505.
- [40] LI M, LI X N, XU M W, et al. A ratiometric fluorescent hydrogel of controlled thickness prepared continuously using microtomy for the detection and removal of Hg(II)[J]. Chemical engineering journal, 2021, 426: 131296.
- [41] LUO Q Y, REN T T, LEI Z H, et al. Non-toxic chitosan-based hydrogel with strong adsorption and sensitive detection abilities for tetracycline[J]. Chemical engineering journal, 2022, 427: 131738.

责任编辑: 周建军