

食品流通与包装

纤维素基可降解抑菌食品包装材料的研究及应用进展

陈璐¹, 王敬敬^{1,2}, 赵勇^{1,3,4}, 董庆丰¹, 刘海泉^{1,3,4}

(1.上海海洋大学 食品学院, 上海 201306; 2.佛山科学技术学院 食品科学与工程学院, 广东 佛山 528225; 3.上海水产品加工贮藏工程技术研究中心, 上海 201306; 4.农业农村部水产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室, 上海 201306)

摘要: **目的** 对纤维素在抑菌食品包装领域的研究进行综述, 分析纤维素在抑菌材料中的作用和抑菌效果。**方法** 归纳近几年国内外基于纤维素、纤维素衍生物以及纳米纤维素的抑菌包装材料的制备方法和抑菌效果, 对纤维素基可降解抑菌食品包装的发展方向提出展望。**结果** 天然高分子纤维素具有优异的生物相容性、可降解性、可再生性、无毒性等特点, 已成为开发现代食品包装材料的重要资源; 制备的纤维素基食品包装材料具有优异的力学性能和显著的抑菌效果, 且降低了传统化石包装材料有害物质对食品安全的潜在影响。**结论** 纤维素基食品包装材料有望取代化石包装材料, 最大程度地保障食品质量与安全, 是现代食品包装产业的发展方向, 具有较大前景。

关键词: 纤维素; 纳米纤维素; 抑菌; 可降解; 食品包装

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2021)05-0001-12

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.05.001

Research and Progress of Cellulose-based Biodegradable and Antibacterial Food Packaging Materials

CHEN Lu¹, WANG Jing-jing^{1,2}, ZHAO Yong^{1,3,4}, DONG Qing-feng¹, LIU Hai-quan^{1,3,4}

(1.School of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2.School of Food Science and Engineering, Foshan University of Science and Technology, Foshan 528225, China; 3.Shanghai Engineering Research Center of Aquatic-product Processing & Preservation, Shanghai 201306, China; 4.Quality & Safety Risk Assessment for Aquatic Products on Storage and Preservation, Ministry of Agriculture, Shanghai 201306, China)

ABSTRACT: The work aims to review the research of cellulose in the field of antibacterial food packaging and analyze the role of cellulose in antibacterial packaging materials and its antibacterial effects. The preparation methods and the antibacterial effects of antibacterial packaging materials based on cellulose, cellulose derivatives and nano-cellulose at home and abroad in recent years were summarized. Besides, the future development of cellulose-based degradable antibacterial food packaging was proposed. Due to the excellent biocompatibility, degradability, reproducibility, and non-toxicity characteristics, natural polymer cellulose became an important resource for developing modern food packaging materials. The cellulose-based food packaging showed excellent mechanical properties and good antibacterial effects and reduced the

收稿日期: 2020-07-27

基金项目: 国家自然科学基金(31671779, 31972188); 上海市科技兴农项目(沪农科推字2017第4-4号); 上海市教育委员会科研创新计划(2017-01-07-00-10-E00056)

作者简介: 陈璐(1996—), 女, 上海海洋大学硕士生, 主攻食品质量安全风险评估。

通信作者: 赵勇(1975—), 男, 博士, 上海海洋大学教授, 主要研究方向为食品微生物分子生态学、食品质量安全风险评估以及食品质量安全与系统生物学; 王敬敬(1986—), 男, 博士, 佛山科学技术学院特聘研究员, 主要研究方向为食品安全与质量控制、食品副产物高质化利用与食品蛋白质构效关系。

potential impact of harmful substances in traditional fossil packaging materials on food safety. The cellulose-based food packaging materials are expected to replace fossil packaging materials and ensure food quality and safety to the greatest extent, which is the development direction of modern food packaging industry and has great prospects.

KEY WORDS: cellulose; nano-cellulose; antibacterial; degradability; food packaging

目前,市场中的大多数食品包装材料源于不可降解的化石燃料。塑料的生产量已经超过 91 亿 t,中国每年平均产生 300 余万 t 的废弃塑料。目前,一般采用焚烧或填埋方法处理这些废弃包装材料,造成了严重的水质、土壤污染,燃烧产生的二噁英是强致癌物质^[1]。化石燃料是不可再生资源,终将面临资源枯竭的窘境。此外,传统塑料包装中的着色剂、增塑剂等化学物质会迁入食品中,存在安全隐患,因此,使用天然可降解生物聚合物替代不可降解化学材料成为食品包装领域的前沿研究方向。

纤维素(Cellulose)是一种广泛存在于植物和藻类中的大分子多糖,也是自然界中最丰富的物质之一。据统计,纤维素的平均年产量为 1500 亿 t,且具有生物可降解、无毒、可回收、低成本等优势,引起了广大研究者的高度关注^[2]。有研究表明,天然纤维素及其衍生物均具有良好的成膜特性,且含有活跃的羟基基团和特殊的网络结构,能够与抑菌剂高效结合,形成具有抑菌活性的复合膜材料。在此基础上,采用物理、化学、生物或其他相互结合的方法对天然纤维素进行处理,制备获得了纳米纤维素(Nanocellulose, NC)。纳米纤维素具有较大的比表面积,使得较多的活性羟基基团暴露出来^[3],因此能够与大量抑菌剂分子结合,进而提高包装膜的抗菌能力。同时,纳米纤维素的粒径较小,可以更好地填充在具有抑菌活性的大分子聚合物中,进而增强包装膜的力学性能。综上所述,使用天然纤维素制备的抑菌包装材料不仅抑制了病原菌和腐败微生物的生长,保障了流通和贮藏环节的食品安全,而且能够在自然环境中自行降解,减轻了环境净化负担,因此,纤维素基可降解抑菌包装材料是现代食品工业发展的方向。

Rhim 等^[4]指出,开发生物基聚合物包装材料可以降低对化石燃料的依赖,其原料为可持续材料。虽然纤维素衍生物、淀粉和聚乳酸等生物聚合物较适用于包装领域,但其力学性能和阻隔性能较差,限制了其大规模的工业化应用。Yang 等^[5]对纤维素基离子化合物的研究进行了概述,介绍了阴离子纤维素衍生物(纤维素硫酸盐、羧甲基纤维素等)和阳离子纤维素衍生物(氨基纤维素)的种类和合成方法,以及其在生物材料领域的应用情况;指出还需要进一步开展体内及体外研究来评价纤维素基离子化合物的细胞毒性。刘芯钥等^[6]综述了常用的抑菌剂以及可降解高分子材料(淀粉、壳聚糖、纤维素等)在食品包装领域中的应用,指出将可降解抑菌膜应用于采摘前果蔬的

田间防护时,可在源头保障食品的安全。Montazer 等^[7]认为,纳米颗粒涂层、纳米纤维和纳米复合材料是抑菌食品包装的未来发展方向。康晓鸥等^[8]基于 NC 报道了近年来纳米纤维素基抑菌复合材料的研究进展及其在食品中的应用。这些综述仅仅聚焦于纤维素复合化合物,未报道纤维素及其在复合体系中的作用,也未系统介绍纤维素复合杀菌剂、纤维素衍生物包埋体系、纳米纤维素晶体等作为可降解抑菌包装材料在食品领域的研究和应用。综上所述,文中基于不同种类、来源的纤维素在各类抑菌材料中的作用与功效,重点关注包装材料的可降解性、抑菌性、阻隔能力和力学性能,探讨纤维素基抑菌包装在食品领域的发展前景,为纤维素基抑菌包装的制备提供理论和技术支持,并对未来纤维素基抑菌包装的研究方向提出建议。

1 纤维素及纳米纤维素

1.1 纤维素的结构及特性

纤维素($(C_6H_{10}O_5)_n$)是一种广泛存在于自然界的天然高分子多糖,高纯度的纤维素为半结晶聚合物,植物细胞壁中纤维素的质量为其总质量的 35%^[9]。从化学结构上看,纤维素是由 D-葡萄糖单元以 β -(1,4)-糖苷键链接而成的线性大分子多糖,每个葡萄糖单元有 3 个羟基;在结晶区,2 个葡萄糖单元相互倒置,羟基和氢原子分布在葡萄糖环平面的两侧^[10],这一特殊结构有利于纤维素形成分子内和分子间氢键,从而增强纤维素分子的稳定性。纤维素分子之间存在大量氢键,很难与水分子等溶剂结合形成氢键,因此,常温下纤维素既不溶于水也不溶于一般的有机溶剂。此外,纤维素的低溶解度是阻碍纤维素应用的最大障碍,为了提高纤维素的溶解度,通过大量科学研究,探索了一系列溶剂对纤维素溶解性的影响,如早期采用粘胶法^[11]和铜氨法^[12]溶解纤维素。近年来,学者们开发了溶解纤维素的新型溶剂体系,包括 N-甲基吗啉-N-氧化物、离子液体 NaOH/尿素、二甲基乙酰胺/氯化锂等溶液体系^[13]。还有学者使用强氧化剂将纤维素氧化,破坏其结晶区域,在高温下搅拌制备了透明的纤维素溶液,如采用高碘酸钠为氧化剂,可以选择性地将 C₂ 和 C₃ 位的羟基氧化为醛基,形成 2,3-二醛纤维素(2,3-DAC),高碘酸盐氧化纤维素的具体化学流程见图 1。

使用酸、碱或者其他物理方法解离纤维素的无定

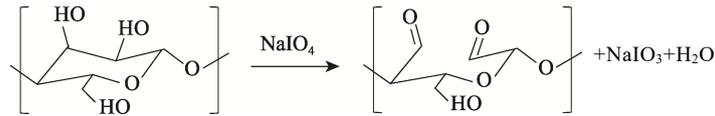


图 1 高碘酸盐氧化纤维素单元

Fig.1 Chemical structures of a cellulose unit oxidized by periodate

形区,对纤维素进行改性,获得纤维素的衍生物,可以提高纤维素的利用率。改性纤维素主要以葡萄糖单元中的 3 个羟基为作用靶点,通过酯化、醚化、接枝共聚等化学反应制备了一系列衍生物^[14]。纤维素衍生物按照反应类型和反应物结构可以分为纤维素醚、纤维素酯以及接枝纤维素。天然纤维素的刚性较强、成膜性好,是一种能够被生物降解的可再生、绿色天然多糖,常被用于农业、食品、医疗、化妆品等包装行业。对纤维素进行改性,不仅使得溶解度和综合性能得到提高,而且拓展了应用领域,赋予了其新功能。

1.2 纳米纤维素的特性和分类

纳米纤维素(NC)是纤维素经衍生化处理制得的一种粒径小于 100 nm 的纳米级纤维素。与普通纤维素相比,NC 的比表面积较大、密度较低、亲水性较好、结晶度较高、强度较大,且具有更多暴露的反应活性位点。NC 可以分为 3 类,即纤维素纳米晶体(Cellulose Nanocrystal, CNC)、纤维素纳米纤丝(Cellulose Nanofibrils, CNF)和细菌纳米纤维素(Bacterial Nanocellulose, BNC)^[15],CNC 的直径为 5 nm,长度约为 100~250 nm;CNF 的直径为 5~60 nm,长度一般是微米级;BNC 是一类由醋酸菌属、根瘤菌属、八叠球菌属、土壤杆菌属^[16]等微生物合成的纳米纤维素,其直径一般为 20~100 nm。此外,康晓鸥等^[8]已经对 CNC, CNF 和 BNC 的制备方法进行了详细报道。

纳米纤维素的制备一般采用酸水解法、氧化法和机械解离法。硫酸是酸水解法制备 NC 最常用的酸,Zhao 等^[17]利用硫酸分别从稻草和杨木中水解得到了 CNC 和 CNF,研究表明,硫酸水解得到的 CNF 热稳定性略强于 CNC,主要是 CNC 表面存在带负电荷的硫酸盐基团,导致纤维素发生脱水,使得热降解反应转移到低温区域,导致热稳定性下降。有研究表明,使用硫酸水解细菌纤维素获得的 CNC 可以改善丙交酯(PLA)的力学性能和阻隔性能^[18]。除了酸水解法外,氧化法也可以制备 NC,并且可以引入阴离子基团提高亲水性,如过硫酸铵氧化后获得的 CNC 表面带有羧酸基团,可应用于蛋白质/酶的固定^[19]。

近年来,纳米包装材料和纳米杀菌技术得到迅速发展,引起了大批科研工作者的关注(见表 1)。由于将强韧、可降解、高反应活性等理化性质和广泛的生物相容性集于一体,因此,纳米纤维素(NC)在制备抑菌包装材料方面具有较大的发展前景。

2 纤维素抑菌包装材料

纤维素作为天然可再生资源,在新型包装材料领域备受瞩目。研究表明,以纤维素为基体,复合抑菌剂制备的包装材料能够较好地杀灭食源性致病菌,具有替代传统食品包装材料的潜力。同时,纤维素易于改性制备大量不同性能的衍生物,更进一步拓展了纤维素的应用(见图 2)。

表 1 基于纤维素制备的抑菌包装材料
Tab.1 Antibacterial materials based on cellulose

种类	纤维素材料	抑菌剂	制备方法	材料类型	抑菌种类	食品应用
纤维素	天然纤维素	姜黄素	溶液浇铸	薄膜	大肠杆菌	
	氧化纤维素	壳聚糖	表面包覆	薄膜	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌	香肠
	再生纤维素	壳聚糖	表面包覆	薄膜	金黄色葡萄球菌	
	微晶纤维素	壳聚糖、姜黄素	气相诱导相转化	薄膜		
	再生纤维素	AgNPs	新型碱脲溶剂溶解-干燥	薄膜	大肠杆菌	
	纤维素纸	AgNPs	原位合成	纸	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌	
	微晶纤维素	MOF-5, HKUST-1	原位合成	固体颗粒	大肠杆菌	
	微晶纤维素	万古霉素、苯扎氯铵	溶液浇铸- γ 射线辐照	药物载体薄膜	铜绿假单胞菌、金黄色葡萄球菌	

续表 1

种类	纤维素材料	抑菌剂	制备方法	材料类型	抑菌种类	食品应用
纤维素衍生物	羧甲基纤维素	ZnO, 姜黄素	溶液浇铸-超声处理	薄膜	大肠杆菌、单增李斯特菌	
	羧甲基纤维素	dChNFs	溶液浇铸	薄膜	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌	
	羧甲基纤维素	MMT, ϵ -PL	溶液浇铸	薄膜、涂层	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、真菌、霉菌	草莓
	醋酸纤维素	溶菌酶	溶液浇铸	薄膜	大肠杆菌	
	醋酸纤维素	壳聚糖	非溶剂致相分离	薄膜	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌	
	醋酸纤维素	α -Fe ₂ O ₃	非溶剂致相分离	薄膜	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、铜绿假单胞菌	
	羟乙基纤维素	AgNPs	两步氧化法	气凝胶	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌	饮用水
	醋酸纤维素、羟乙基纤维素	ZnO	真空冷冻干燥	薄膜	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌	
	乙酰乙酸纤维素	HPCS	自发成胶	水凝胶	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌	
	接枝纤维素	PHMB		薄膜		猪肉
纳米纤维素	纤维素纳米晶体	BE	溶液浇铸	薄膜	蜡样芽孢杆菌、单增李斯特菌	
	纤维素纳米晶体	壳聚糖纳米纤维	辊涂法	涂层	黑曲霉、青霉	
	纤维素纳米晶体	AgNPs	静电纺丝	复合纤维	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌	
	羧基化纤维素纳米晶体	ZnO	一锅式合成法	薄膜	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌	
	季铵改性纤维素纳米晶体	季铵改性 CNC	超声处理-热搅拌	固体颗粒	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌	
	纤维素纳米纤丝	CCS	溶液浇铸	薄膜	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌	水果
	纤维素纳米纤丝、再生纤维素	MHNP	溶液浇铸	薄膜	大肠杆菌	
	纤维素纳米纤丝	OEO	溶液浇铸	薄膜	大肠杆菌、单增李斯特菌	
	纤维素纳米纤丝	Oryza Sativa, Giloy	超声处理-冷冻干燥	海绵	大肠杆菌、铜绿假单胞菌	
	羧化纤维素纳米纤丝	AgNPs	静电纺丝-UV辐照	纺丝膜	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、肺炎克雷伯氏菌、铜绿假单胞菌	
	细菌纳米纤维素	AgNPs	溶液浇铸-UV辐照	薄膜	大肠杆菌	牛肉
	细菌纳米纤维素	AgNPs	溶液浇铸-超声处理	薄膜	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、蜡样芽孢杆菌、铜绿假单胞菌、白色念珠菌	
	细菌纳米纤维素、羧甲基纤维素		溶液浇铸	水凝胶		葡萄、番茄、菠菜
	细菌纳米纤维素	姜黄素	溶液浇铸-表面吸附	薄膜		虾
	细菌纳米纤维素	茶多酚	浸渍-烘干	薄膜	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、铜绿假单胞菌	
	细菌纳米纤维素	Nisin	浸渍-烘干	薄膜	单增李斯特菌	奶酪
	细菌纳米纤维素	CDs	浸渍	薄膜	大肠杆菌、单增李斯特菌	

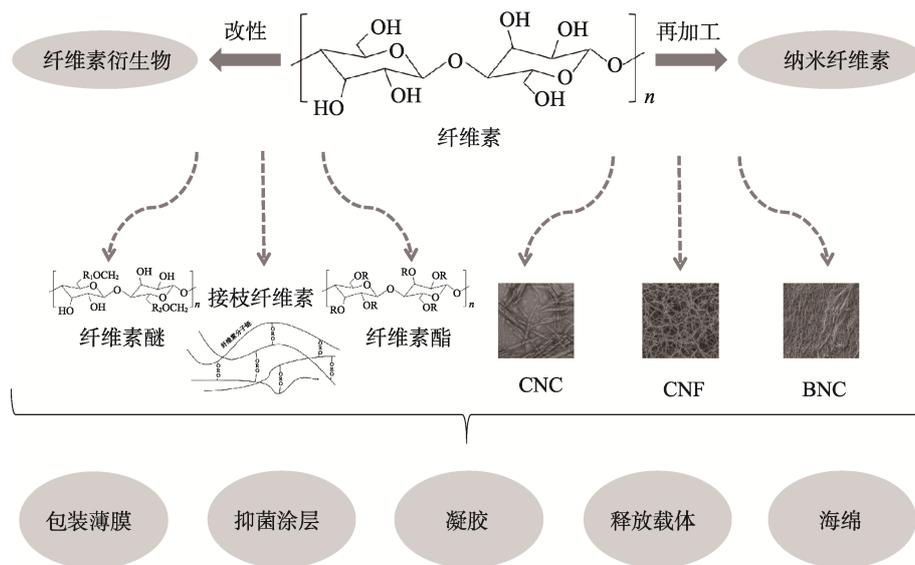


图 2 纤维素、纤维素衍生物、纳米纤维素的结构形态及其在抑菌包装领域的应用

Fig.2 Structure and morphology of cellulose, cellulose derivatives, nano-cellulose and their application in antibacterial packaging field

2.1 纤维素基抑菌包装材料

使用纤维素制备纺织品、纸张、薄膜等已有近千年的历史，虽然天然纤维素可再生、可生物降解，且成膜性好，但不具备有效的抑菌能力。科研工作者将天然纤维素与具有抑菌效果的天然物质、合成物复合，获得了具备绿色安全、高效抗菌特性的薄膜材料。姜黄素 (Curcumin) 是一种源于姜科等植物根茎中的天然化合物，在临床上，服用 12 g 姜黄素对人体无毒害作用^[20]，其具有抗氧化、抗肿瘤功效，被应用于肿瘤/癌症的治疗。此外，姜黄素还具有抑菌作用，在特定波长光照下能够对单增李斯特菌^[21]和副溶血性弧菌^[22]进行光动力灭活 (Photodynamic Inactivation, PDI)，因此，姜黄素和纤维素复合制备的生物膜可以获得良好的杀菌效果。由于姜黄素是脂溶性物质，可以大量溶于脂溶性有机溶剂；较低溶解度的纤维素很难溶于一般有机溶剂，因此，选择合适的溶剂促使姜黄素和纤维素有机结合是制备抑菌薄膜的关键。针对此问题，学者们研究开发了离子液体 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯化物 (1-Allyl-3-methyl Imidazolium Chloride, AmimCl)^[23]和 1-乙基-3-甲基咪唑二乙基磷酸酯 (1-Ethyl 3-methyl Imidazolium Diethyl Phosphate, Emim DEP)^[24]，实现了姜黄素和纤维素的高效溶解，很大程度地解决了纤维素的溶解性问题。基于此方法制备的复合膜高度透明，具有良好的力学性能和热稳定性。抑菌实验表明，纤维素-姜黄素复合膜对大肠杆菌具有明显的杀灭作用。虽然姜黄素的半衰期短、易失活，但在贮藏 50 d 后，此复合膜仍然具有抑菌功效，这说明将姜黄素添加到纤维素中，大大延长了姜黄素的失活时间，在一定程度上解决了姜

黄素遇光易分解失活的问题。

与纤维素一样，壳聚糖 (Chitosan) 广泛存在于自然界中，且对细菌、真菌和酵母都有抑制作用。此外，通过席夫碱反应，纤维素携带的醛基可以与壳聚糖骨架中的氨基相连接，制备的纤维素/壳聚糖膜材料不仅具备壳聚糖的抑菌性，而且表现出了较优异的力学性能和阻隔性能。以纤维素为基体，添加壳聚糖制备抑菌包装膜材料时，其性能受壳聚糖含量的影响较大。一般情况下，当壳聚糖含量过低时，包装膜材料的抑菌效果较差；当壳聚糖含量过高时，会导致混合溶液分层，很难制备出包装膜材料，严重影响了纤维素/壳聚糖膜材料的质量^[25]。

通过表面包覆法将壳聚糖接枝到纤维素上，可以较好地改善纤维素/壳聚糖膜材料中的上述问题。Wu 等^[26]采用冻融法溶解纤维素，然后经硫酸凝固浴和氧化处理获得了氧化纤维素，并将其与壳聚糖混合制得了含有不同壳聚糖含量的纤维素/壳聚糖复合膜。扫描电镜结果显示，接枝 2.5% (质量分数) 壳聚糖制备的纤维素/壳聚糖复合膜表面平滑，这是纤维素和壳聚糖充分结合，使膜表面的孔隙变小，增强了该复合膜对氧气和水蒸气的阻隔能力所致；此膜还具有良好的力学性能。抑菌实验结果表明，纯纤维素膜不具备抑菌活性，纤维素/壳聚糖复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的杀灭率达到了 99%；将该抑菌膜应用于香肠的保鲜包装时，发现香肠的 pH 值和菌落总数变化缓慢，保质期至少延长了 6 d。

鲍文毅等^[27]采用包覆法和 AmimCl 离子液体制备了再生纤维素 (Regenerated Cellulose, RC)/壳聚糖复合抑菌膜，分析发现，复合膜中的 RC 和壳聚糖之间形成了大量氢键，进而提高了抑菌膜的稳定性和

机械强度;复合膜对金黄色葡萄球菌表现出了有效的抑制作用,且抑菌功效随着壳聚糖含量的增加而增强,这说明 RC/壳聚糖抑菌膜在食品包装行业具有潜在的应用能力。

气相诱导相转化(Vapor Induced Phase Inversion, VIPI)是一种将微晶纤维素(Microcrystalline Cellulose, MCC)均匀地分散在壳聚糖中的新方法,可以避免使用有毒的传统化学交联剂制备复合膜材料^[28],并赋予了壳聚糖可控的理化性质。VIPI作用机制:在氮气环境中, pH 变化诱导壳聚糖沉淀,随后将溶液烘干成为多孔膜,此时纤维素微晶颗粒可以均匀分布在这些孔隙中,不仅增强了膜的力学性能和阻隔性能,还可控制抑菌剂的释放。Bajpai 等^[29]利用 VIPI 制备了负载纤维素微晶的壳聚糖复合膜材料,并将其用于姜黄素的包埋。结果发现,负载纤维素微晶的壳聚糖复合膜可以缓释姜黄素,这表明纤维素微晶具有扩散屏障的作用,可以延缓抑菌成分的释放,从而延长复合膜抑菌功效的作用时间。

银纳米颗粒(Silver Nanoparticles, AgNPs)以天然抑菌性闻名,其抑菌效果与纳米颗粒的大小、形状、聚集度、溶解度等有关。一般情况下,银纳米颗粒越小,其比表面积越大,就越容易穿透细菌细胞灭杀微生物。为了防止 AgNPs 在纤维素中聚集,冯智莹等^[30]向成膜溶液中添加了聚乙烯吡咯烷酮(PVP),将其作为保护剂和分散剂,可以与 RC 分子形成氢键,有效避免了纳米颗粒的聚集,增强了复合膜的抑菌效果。当 AgNPs 的质量分数为 0.05%时,复合膜对大肠杆菌的杀灭率达到了 99.9%。Handayani 等^[31]将纤维素纸浸入 AgNO₃ 溶液,原位合成了直径小于 10 nm 的 AgNPs,烘干后得到嵌有 AgNPs 的纤维素抑菌膜,该膜对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌均表现出较好的抑制作用。此外,该方法可用于制备纳米颗粒大小和分布可控的抑菌纤维素膜。

原位生长法可以将多种抑菌物质复合到纤维素基质中,形成多元复合材料,如 MCC/MOF-5 二元复合物、MCC/HKUST-1 二元复合物和 MCC/MOF-5/HKUST-1 三元复合物。三元复合物因存在金属离子的协同作用,因此,其杀菌效果较二元复合物更优^[32]。

利用 γ 射线辐照辅助溶液浇铸法可以将 N-乙烯基己内酰胺(N-vinylcaprolactam, NVCL)接枝到纤维素@聚酰胺-6(Polyamide-6, N6)复合膜上。接枝的 NVCL 赋予了纤维素复合膜药物控制释放能力,主要利用 NVCL 的温度敏感性实现对抑菌药物的控制。在温度低于 33 °C时, NVCL 为亲水性溶液;当温度高于 33 °C时, NVCL 为疏水性聚合物。使用 CE@N6-g-NVCL 膜负载万古霉素(Vancomycin)和苯扎氯铵(Benzalkonium Chloride),可以调节药物的释放时间,万古霉素的释放在 30 min 内完成,对苯

扎氯铵有延缓释放的效果(140 min),万古霉素和苯扎氯铵均能抑制金黄色葡萄球菌和铜绿假单胞菌病原微生物的生长^[33]。该膜是一种亲水、可降解、具有细胞亲和力的生物膜,纤维素基质显著增强了膜的拉伸强度和弯曲性能。

由天然纤维素和抑菌化合物制备成的复合材料的力学性能和阻隔性能均较好。抑菌实验表明,天然纤维素不具备抑菌功效,当使其与不同的抑菌物质复合后,实现了对各类食源性致病菌的显著抑制。此外,通过不同制备方法制得复合材料的力学性能和功能特性也存在一定差异。

2.2 纤维素衍生物制备抑菌包装材料

纤维素的衍生物主要包括纤维素醚、纤维素酯以及接枝纤维素,工业中常用的有醋酸纤维素和羧甲基纤维素等。对纤维素进行改性,引入的新型基团可赋予纤维素衍生物优异的性质,使其更易于加工应用。

纤维素衍生物溶液的粘度较低,将制备好的成膜溶液浇铸至平滑模具中,溶液可自然延流。溶液浇铸法具有操作简便、成膜效果好等优点。在食品包装、食品加工领域,羧甲基纤维素(Carboxymethyl Cellulose, CMC)是应用最广泛的一类纤维素衍生物,CMC 具有优良的成膜性能、良好的气体阻隔性与亲水性以及稳定的内部网络结构,适用于改善食品包装膜的综合性能,进而延长食品货架期。Roy 等^[34]将超声处理后的氧化锌颗粒(ZnO)和姜黄素溶液添加到 CMC 中,然后将成膜溶液浇铸在玻璃板上,室温干燥 2 d 后获得了兼具抗氧化和抗菌双重功效的包装膜。此包装膜对食源性致病菌有较强的抑菌性,且在紫外区域的透光率较低,这说明复合膜对紫外线有一定的阻隔性,可应用于抗紫外线防护包装材料领域。CMC 基质与填充剂形成了更强的分子间相互作用,导致复合膜的拉伸强度上升为 49.3 MPa。Li 等^[35]将 CMC 与从蟹壳中提取出的部分脱乙酰化甲壳素纳米纤维素(d-Chitin Nanofibers, dChNFs)混合,并高速搅拌,在室温下干燥 7 d,随后剥离模具获得了厚度为 80~100 μm 的 CMC/dChNFs 复合膜。进一步研究发现,低分子量 dChNFs 进入了细胞核,阻碍了 RNA 和蛋白质的合成^[36];dChNFs 作为螯合剂能够与功能性金属离子结合,从而抑制微生物的生长和毒素的产生^[37],有效抑制了大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长。

溶液浇铸法还可用于制备 CMC、蒙脱土(Montmorillonite, MMT)与 ϵ -聚-(L-赖氨酸)(ϵ -poly-(L-lysine), ϵ -PL)的三元复合材料,其对革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌、真菌和霉菌都表现出了良好的抗菌活性^[38]。

Seyhun 等^[39]使用浇铸法首次实现了醋酸纤维素(Cellulose Acetate, CA)对溶菌酶的控制释放。CA

是纤维素乙酰化的衍生物, 由于引入了乙酰基团, 削弱了纤维素分子间的氢键, 使得分子间距增大, 进而赋予了 CA 优异的力学性能和选择透过性。扫描电镜观测可知, CA 膜是不对称多孔薄膜, 由表面致密层和多孔支撑层构成^[40]; 在 4 °C 时, CA 膜致密层对溶菌酶的释放量为 1326 U/cm², 多孔层的释放量达到了 1752 U/cm², 且随着时间推移, 溶菌酶在膜中累积, 导致其对大肠杆菌的抑菌活性得到增强。

溶液浇铸法的成膜时间较长、工业生产效率较低。非溶剂致相分离技术 (NIPS) 主要通过向体系中加入与成膜溶液互溶性更强的试剂, 将溶剂萃取出来, 使溶质即可聚合成膜。与溶液浇铸法相比, NIPS 法的成膜时间大大缩短。利用 NIPS 法将壳聚糖引入 CA 膜中, 壳聚糖分子会填充在 CA 的支撑层孔隙, 使 CA 膜表面变得光滑平整, 膜的抗拉强度随之增加到 81.72 MPa, 力学性能稳定。进一步实验发现, 此 CA/壳聚糖复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别达到了 73.9% 和 54.6%^[41]。 α -Fe₂O₃ 是一种具有良好光学性能、抗菌性和催化性的聚合物纳米粒子。Silva 等^[42]将 CA 与 α -Fe₂O₃ 共混溶解在 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂中, 制备了 CA/ α -Fe₂O₃ 纳米复合膜, 此膜具有半导体特性和高效的质子捐赠能力, 可用于光催化灭菌, 对金黄色葡萄球菌、铜绿假单胞菌、大肠杆菌均有显著的抑制能力。

除了 CMC 和 CA 外, 其他纤维素衍生物也在抑菌包装膜中得到了应用。吴慧等^[43]通过两步氧化制备了含有高含量羧基的 TEMPO 氧化纤维素。羟乙基纤维素 (Hydroxyethyl Cellulose, HEC) 是美国食品药品监督管理局 (FDA) 批准使用的重要纤维素醚衍生物之一, 其具有无免疫原性、生物相容性, 因此, 常作为增稠剂和稳定剂被广泛应用于涂层和食品领域^[44]。张盼等^[45]采用真空冷冻干燥技术, 将 HEC 与 PVP 复合制备了结构紧密的多孔气凝胶, 该结构可以保证 AgNPs 颗粒在气凝胶中均匀分布, 从而实现了对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的较佳杀灭效果。以柠檬酸为交联剂制备的 HEC/柠檬酸/ZnO 聚合膜抑制了 91.4% 的金黄色葡萄球菌和 61.7% 的大肠杆菌生长^[46]。乙酰乙酸纤维素 (Cellulose Acetoacetate, CAA) 是一种天然活性高分子乳化剂, 可以较好地稳定油包水 (O/W) 乳液体系。研究表明, 将羟丙基壳聚糖 (Hydroxypropyl Chitosan, HPCS) 添加到 CAA/百里香乳液的连续相中, 制备的有机水凝胶可以较好地抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长^[47]。李杨等^[48]使用聚六亚甲基双胍盐酸盐 (PHMB) 接枝改性纤维素, 制备了 AA-PHMB-g-纤维素膜, 将其用来包装猪肉。研究发现, 在低温下储存 240 h 时, 菌落总数增长缓慢并趋于稳定, 猪肉的货架期延长了 1 倍。

改性后的纤维素衍生物引入了新型功能基团, 导致纤维素分子内和分子间的作用力发生改变, 使得纤

维素更容易与大量不同种类的抑菌剂相互作用, 以此制备的纤维素衍生物为新型食品抑菌包装材料的研究开发提供了较大帮助。

3 纳米纤维素抑菌包装材料

NC 粒子尺寸小、比表面积大, 易填充在大分子聚合物孔隙中, 可改善膜的力学性能、光透过性、氧透过性以及水蒸气透过性等。与作为膜基体的大分子纤维素不同, NC 常作为一种强化填料添加到其他膜基质中, 以提升包装膜的力学性能和阻隔性能。根据粒径、来源, 可以将 NC 分为 3 类, 即纤维素纳米晶体 (Cellulose Nanocrystal, CNC)、纤维素纳米纤丝 (Cellulose Nanofibrils, CNF) 和细菌纳米纤维素 (Bacterial Nanocellulose, BNC)。

3.1 纤维素纳米晶体抑菌包装材料

CNC 为棒状结构, 直径为 1~50 nm, 长度为几百纳米, 具有密度小、强度高等特点。天然纤维素的无定形区域被破坏后, 保留下来的结晶区域为 CNC。研究发现, CNC 携带的羧基可以和聚乙烯醇 (Polyvinyl Alcohol, PVA) 的羟基通过氢键形成高界面线, 增强了膜的拉伸强度和水蒸气透过性。此外, 罗勒叶提取物 (Basil Leaves Extract, BE) 的添加赋予了复合膜抗氧化性和抑菌性, 且随着 BE 含量的增加, 复合膜对蜡样芽孢杆菌和单增李斯特菌的抗性得到显著提高^[49]。

除了与大分子物质作用外, CNC 还可与纳米材料结合, 制备纳米级抑菌包装材料。Leila 等^[50]采用辊涂法将 CNC 和壳聚糖纳米纤维 (Chitosan Nanofibers) 制成了稳定的纳米涂层, 并探究了涂层对不同来源真菌 (黑曲霉和青霉) 的抑制效果。结果表明, 单一 CNC 虽然未表现出抗真菌性, 但可以提高壳聚糖纳米纤维的附着力和稳定性, 进而增强纳米涂层的抗菌作用。此外, 通过静电纺丝技术将 CNC, AgNPs 纳米颗粒与 PVP 复合, 复合纤维的平均直径随着纳米颗粒含量的增加而减小; CNC 可增强复合材料的热稳定性和拉伸强度, 且该复合纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出显著的抑制性, 在纳米抗菌材料领域具有较大的应用潜力^[51]。

CNC 表面含有大量羟基, 引入新的功能基团对其进行改性, 能够改善 CNC 的热稳定性、力学性能以及生物相容性。Yu 等^[52]开发了一种将 MCC 制备成羧化改性 CNC 的一锅式合成法, 并将其用于稳定 ZnO 纳米颗粒。用柠檬酸/盐酸共混液处理 MCC, 使水解和羟基酯化过程同时进行, 获得了富含羧基 (COO⁻) 的功能化 CNC; 通过静电作用, 功能化 CNC 可通过形成骨架结构复合 ZnO, 进而成为稳定的抑菌体系, ZnO 粒径越小, 其抑菌效果越强。Yulia 等^[53]

结合超声处理与热搅拌方法,对 CNC 进行乙酰化和季铵改性,提高了 CNC 基体的分散性和力学性能。由于季铵改性的 CNC 表面带正电荷,细菌的细胞表面带负电荷,因此,季铵化 CNC 可作为阳离子抑菌剂控制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌等致病微生物的生长。

3.2 纤维素纳米纤丝抑菌包装材料

CNF 是将天然纤维素预处理,再经高速机械剪切获得的纳米级物质,其比表面积大、易降解、亲水性好,且凝胶溶液具有良好的流变性等,常被应用在食品包装、生物医疗等领域^[54]。

溶液浇铸法同样也适用于 CNF 基包装材料的制备。Xie 等^[55]将 CNF 作为羧甲基壳聚糖(Carboxymethyl Chitosan, CCS)基 Pickering 乳液的稳定剂,然后将获得的乳液浇铸在塑料模具上,在室温下干燥制备了稳定的抑菌薄膜。研究发现,当压力达到 5.0 MPa 时, CNF 抑菌膜的应变为 2.2%,表明具有较好的力学性能。利用此膜材料包装食品,可显著抑制浆果中腐败微生物的生长,在果蔬保鲜领域有广阔的应用前景。Zhao 等^[56]将 CNF 溶液加入 RC 溶液中,以氢氧化镁纳米片(Magnesium Hydroxide Nanoplatelets, MHNPs)为抑菌剂,浇铸干燥制备了 CNF/MHNPs/RC 纳米复合膜。实验表明, MHNPs 虽然增强了纳米膜对大肠杆菌的抑制能力,但降低了纳米膜的力学性能。加入 CNF 可以显著改善由 MHNPs 引起的性能降低,这是因为 CNF 分散在 RC 基质中,将 MHNPs 缠绕,形成了纤维网络包围结构,当纳米复合膜受到应力时,应力从 RC 基质转移到 CNF 分子上,从而使复合膜的抗拉强度增加 2 倍以上。

以 CNF 为膜基质,紫甘薯花青素为天然染料,牛至精油(Oregano Essential Oil, OEO)为抗菌剂,并采用溶液浇铸法制备了具有抗菌性能的 pH 指示纳米纤维智能膜。当 pH 值从 2 升高至 12 时,纳米智能膜的颜色由红色逐渐变成黄色;含有 4% (质量分数) OEO 的 CNF 智能膜对大肠杆菌和单增李斯特菌的抑制率达到了 99.99%。综上所述,该智能膜不仅可以直观指示包装食品的质量变化,而且还可以杀灭病原微生物,最大程度地确保食品安全^[57]。

将超声技术或者紫外线(UV)辐照技术与传统制膜工艺相结合,并将此方法应用于抑菌包装材料的生产,拓展了 CNF 的复合载体范围,提高了包装材料的综合性能。Juho 等^[58]分别将 DCC(Nanofibrillated Anionic Dicarboxylic Acid Cellulose, DCC), MFC(Microfibrillated Cellulose, MFC), NFC 与海藻酸钠(Sodium Alginate, SA)共混,随后借助循环水真空泵装置,并采用超声波辅助技术除去了溶液中的气泡,获得了分散均匀的成膜溶液;最后浇铸至模具,在室温下干燥 3~5 d 制备成膜。研究表明, DCC 和

SA 之间建立了高度致密的交联网络,有望制备出高强度包装材料。CNF 的结构与亲水性和 SA 的结构与亲水性高度相似,且 SA 溶液的粘性有助于提高 CNF 的分散性和稳定性,为两者复合制备性能优异的包装材料提供了良好基础^[59]。Chandravati 等^[60]分别以稻米水(Oryza Sativa)和心叶青牛胆(Giloy)的提取物为介质,溶解了 CNF 和 SA 的混合物;再经超声波辅助溶解,获得了混合溶液,将其置于-40℃下冷冻干燥,制得了多孔海绵(CNF-SA-Oryza Sativa/Giloy);其对大肠杆菌和铜绿假单胞菌的抑菌效率分别达到了 98%和 90%,这进一步证实了 CNF 与 Sativa/Giloy 具有协同抑菌效应。

Won 等^[61]首次尝试将静电纺丝技术与 UV 结合,还原醋酸纤维素纳米纤丝(Cellulose Acetate Nanofibers)中的银离子,获得了含有 AgNPs 的聚合物纳米纤丝。分布在膜表面的 AgNPs 对革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌、肺炎克雷伯氏菌和铜绿假单胞菌的杀灭率达到了 99.9%。

3.3 细菌纳米纤维素抑菌包装材料

BNC 是一类由微生物产生的凝胶状物质,本质为纤维素。为了与植物纤维素区分开,英国科学家 Brown 将其命名为细菌纤维素。BNC 易于分离提纯,其弹性模量是普通纤维素的 10 倍以上,具有持水力强、生物相容性高、可降解等特点,被广泛应用于造纸、食品、医学等领域。

BNC 为凝胶态,一般采用溶液浇铸法或浸渍-烘干相结合的方法制备 BNF 复合包装材料。Wang 等^[62]将 BNC 分别与利用还原法和 UV 辐照法制备的 AgNPs 加热共混,经浇铸干燥,获得了 BNC/AgNP/PVA 膜(R 膜)和 BNC/AgNP/PVA 膜(UV 膜)。研究表明,UV 膜的抗菌功效比 R 膜更强,可以将牛肉中大肠杆菌的数量降低 3 个数量级,进而使牛肉的货架期至少延长 10 d。此外,对 BNC 和 AgNPs 纳米颗粒进行超声处理,随后与壳聚糖溶液共混,干燥得到的 BNC/AgNPs/壳聚糖复合膜不仅力学性能较强,而且对革兰氏阳性菌(金黄色葡萄球菌、蜡样芽孢杆菌)、革兰氏阴性菌(大肠杆菌、铜绿假单胞菌)、真菌(白色念珠菌)均有抑制作用^[63]。Saha 等^[64]将质量分数为 0.1%的 BNC 添加到 PVP 和 CMC 混合体系,热搅拌 1 h 后获得了凝胶混合溶液;随后在室温干燥 1 h,制备了 BNC-PVP-CMC 水凝胶膜。水凝胶膜的多孔性有利于果蔬中水分的扩散,因此,这种凝胶膜可被用于热封包装葡萄、番茄和菠菜等;在贮藏 21 d 后,这些水果和蔬菜仍然保持着较高的新鲜度。

将浇铸后的 BNC 膜浸入姜黄素溶液中放置 12 h,使姜黄素充分吸附在 BNC 膜上,最终制备了 BNC-姜黄素膜。此膜材料可用作检测虾类产品腐败变质程度的指示膜,一般情况下,包装膜颜色会随着虾腐

败过程中产生的总挥发性盐基氮 (Total Volatile Basic Nitrogen, TVBN) 含量的变化而改变, 从最初的黄色变为橙色 (表示腐败, 不可食用) [65]。

浸渍-烘干结合法是另一种制备 BNC 复合材料的常用方法。王博 [66] 等从木醋杆菌中合成了 BNC 水凝胶, 随后将 BNC 先后浸入茶多酚和甘油溶液, 并恒温烘干, 最终获得了 BNC-茶多酚抑菌膜。研究发现, BNC 与茶多酚紧密复合, 当茶多酚质量分数大于 0.2% 时, 复合膜的抑菌效果随着茶多酚含量的增加而显著增强。乳链菌肽 (Nisin) 是乳酸乳球菌产生的细菌素, 被广泛应用于乳制品中, 以防止单增李斯特菌污染。基于此, 将 BNC 浸入 Nisin 和甘油溶液, 制备了复合膜材料; 然后将复合膜应用于奶酪包装, 发现在储存 7 d 后, 奶酪中单增李斯特菌的数量降低了 1 个数量级, 这表明 BNC-Nisin 复合膜材料具有强抑菌性 [67]。碳量子点 (Carbon Dots, CDs) 具有独特的光稳定性、抗菌性和抗氧化性等, 因此, Kousheh 等 [68] 以 BNC 为基质制备了膜材料, 并将其浸入 CDs 溶液, 最终形成了兼具抗菌、抗氧化、防紫外等多重功效的复合包装膜材料。结果表明, BNC-CDs 复合膜对革兰氏阳性菌的灭活功效更强。

将纳米纤维素填充在包装材料的基质中, 使得复合材料更加平整致密, 有效增强了拉伸强度。由于纳米纤维素与复合膜各成分之间相互交联, 形成了更加曲折的扩散路径, 因而可以阻碍水蒸气和氧气的穿透, 在很大程度上提高了复合材料的阻隔性。与 CNC 和 CNF 不同, BNC 虽然具有独特的三维网络结构, 有很高的实用价值, 但吸水性较强, 吸水膨胀后会破坏网络结构, 进而失去阻隔能力。综上所述, 开发新技术、制备阻隔性强和力学性能好的食品包装材料是目前主要的研究方向。

4 结语

高分子纤维素携带大量的羟基基团, 有利于系列化学改性的开展, 以此制备的各种衍生物进一步拓宽了纤维素在食品包装领域的应用。在现阶段的国内外研究中, 纤维素基抑菌包装材料主要通过制备成复合抑菌薄膜、抑菌涂层、凝胶、透气性海绵或者纤维素-抑菌剂复合缓释载体等方式实现对致病微生物的杀灭。以纤维素为基体, 或者添加 NC 填料与抑菌剂复合制备的食品包装膜不仅具有优良的力学性能和阻隔性能, 而且具有无毒性、可降解以及良好的生物相容性。与传统包装膜相比, 纤维素基抑菌复合材料表现出优异的抗菌性能, 从而延长了食品货架期, 降低了防腐剂的添加量与生产成本, 简化了相应的灭菌处理程序, 提高了食品的安全品质, 是未来食品包装领域的发展方向。

目前, 纤维素可降解抑菌材料未在食品工业中大

规模应用, 主要有 4 个问题亟待解决。

1) 加强对纤维素溶解方法的探究。纤维素不溶于水及一般有机溶剂, 其溶剂体系和溶解方法较为复杂, 提高纤维素的溶解性是拓展纤维素在抑菌包装领域应用的关键。传统溶剂 (如 N-甲基吗啉-N-氧化物) 有皮肤刺激性, 且大多离子液体的毒性尚不明确, 因此, 进一步探究纤维素溶剂的毒性以及对人体健康的影响, 开发新型绿色溶剂和溶解技术, 或者降低纤维素分子的聚合度和氢键作用力是纤维素基包装材料未来发展的方向。

2) 纤维素基包装材料的综合机械强度有待进一步改善。虽然纤维素材料的刚性较强, 但韧性不足, 因此, 需要深入开展纤维素结构的靶向改性或者发掘绿色添加剂使包装膜各向受力均匀等研究, 以持续改善包装材料的柔韧性和延伸性, 是未来应该深入研究的前沿领域。

3) 纤维素基包装材料的抑菌广谱性评价有待大幅提升。目前, 对纤维素基抑菌包装的抑菌功效评价仅仅局限于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌等少数菌种, 对肉制品中常见的食源性致病菌 (沙门氏菌、副溶血性弧菌、霍乱弧菌等) 和乳制品中常见的食源性致病菌 (志贺氏菌、蜡样芽孢杆菌等) 研究较少, 且在实际应用中的评价研究更少, 因此, 应加强其在实际食品样品中的杀菌保鲜研究, 以提高纤维素基包装材料的抑菌广谱性评价。

4) 纤维素基包装材料应结合新型杀菌技术以增强抑菌效果。目前, 关于不同灭菌技术作用于纤维素基包装材料的抑菌效果研究鲜有报道, 除了传统的热杀菌技术外, 市场上的各类新型杀菌技术, 如辐照杀菌、射频杀菌、脉冲电场杀菌、电解水杀菌、光动力杀菌技术等, 已被证实具有理想的杀菌效果, 且对食品品质无影响。未来的研究可以将纤维素基包装材料与这些新型杀菌技术相结合, 以期实现产品包装和产品灭菌的绿色化和灭菌高效化。

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): 38—51.
LI Yan, GUO Chang-sheng, HOU Song, et al. Advances in Research on the Emission and Formation Mechanism of Dioxin in Solid Waste Incineration[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(4): 38—51.
- [2] UYAMA H. Functional Polymers from Renewable Plant Oils[J]. Polymer Journal, 2018, 50(11): 1003—1011.
- [3] 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 Car-

- boxylated Cellulose Nano Crystal Whisker[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 98: 105251.
- [4] RHIM J W, PARK H M, HA C S. Bio-nanocomposites for Food Packaging Applications[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(10): 1629—1652.
- [5] YANG Y, LU Y T, ZENG K, et al. Recent Progress on Cellulose-based Ionic Compounds for Biomaterials[J]. Advanced Materials, 2020, 7(17): 1—45.
- [6] 刘芯钥, 林琼, 陈云堂, 等. 可降解抑菌食品包装膜的研究进展[J]. 包装工程, 2019, 40(19): 151—157.
LIU Xin-yue, LIN Qiong, CHEN Yun-tang, et al. Advances in the Study of Durable and Bacteriostatic Food Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(19): 151—157.
- [7] MONTAZER M, HARIFI T. New Approaches and Future Aspects of Antibacterial Food Packaging: from Nanoparticles Coating to Nanofibers and Nanocomposites[J]. Food Packaging, 2017, 16: 533—565.
- [8] 康晓鸥, 易兰花, 邓丽莉, 等. 纳米纤维素基抗菌复合材料及其在食品包装中的研究进展[J]. 食品科学, 2019, 41(11): 317—326.
KANG Xiao-ou, YI Lan-hua, DENG Li-li, et al. Advances in Nano-cellulose-based Antibacterial Composites and Application in Food Packaging[J]. Food Science, 2019, 41(11): 317—326.
- [9] BHAT A H, KHAN I, USMARI M A, et al. Cellulose an Ageless Renewable Green Nanomaterial for Medical Applications: an Overview of Ionic Liquids in Extraction, Separation and Dissolution of Cellulose[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 129: 750—777.
- [10] WANG S, LU A, ZHANG L N. Recent Advances in Regenerated Cellulose Materials[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 53: 169—206.
- [11] ZHAO R N, TANG Y J, HEN X C, et al. Electro-conductive Nanocrystalline Cellulose Film Filled with TiO₂-reduced Graphene Oxide Nanocomposite[J]. Paper and Biomaterials, 2018, 3(4): 26.
- [12] THAKUR V K, VOICU S I. Recent Advances in Cellulose and Chitosan Based Membranes for Water Purification: a Concise Review[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 146: 148—165.
- [13] 程雨桐, 汪东, 袁红梅, 等. 不同溶剂溶解制备纤维素溶液及其流变性能[J]. 中国造纸学报, 2020, 35(1): 1—6.
CHENG Yu-tong, WANG Dong, YUAN Hong-mei, et al. Preparation of Cellulose Solution by Dissolution of Different Solvents[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2020, 35(1): 1—6.
- [14] 洪康进, 王倩, 陈俊柳, 等. 纤维素改性及其应用研究进展[J]. 食品工业科技, 2020, 41(10): 332—338.
HONG Kang-jin, WANG Qian, CHEN Jun-liu, et al. Advances in Cellulose Modification and Application[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(10): 332—338.
- [15] NECHYPORCHUK O, BELGACEM M N, BRAS J. Production of Cellulose Nanofibrils: a Review of Recent Advances[J]. Industrial Crops and Products, 2016, 93: 2—25.
- [16] SANI A, DAHMAN Y. Improvements in the Production of Bacterial Synthesized Biocellulose Nanofibres Using Different Culture Methods[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2010, 85(2): 151—164.
- [17] ZHAO G M, DU J, CHEN W M, et al. Preparation and Thermostability of Cellulose Nanocrystals and Nanofibrils from Two Sources of Biomass: Rice Straw and Poplar Wood[J]. Cellulose, 2019, 26(5): 8625—8643.
- [18] AMBROSIO M J, FABRA M J, LOPEZ R A, et al. Melt Polycondensation to Improve the Dispersion of Bacterial Cellulose into Polylactide via Melt Compounding: Enhanced Barrier and Mechanical Properties[J]. Cellulose, 2015, 22(2): 1201—1226.
- [19] LEUNG A C W, HRAPOVIC S, LAM E, et al. Characteristics and Properties of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Prepared from a Novel One-step Procedure[J]. Small, 2011, 7: 302—305.
- [20] GOEL A, KUNNUMAKKARA A B, AGGARWAL B B. Curcumin as “Curecumin”: from Kitchen to Clinic[J]. Biochemical Pharmacology, 2008, 75(4): 787—809.
- [21] HUANG J M, CHEN B W, LI H H, et al. Enhanced Antibacterial and Antibiofilm Functions of the Curcumin-mediated Photodynamic Inactivation Against *Listeria Monocytogenes*[J]. Food Control, 2020, 108: 106886.
- [22] CHEN B W, HUANG J M, LI H H, et al. Eradication of Planktonic *Vibrio Parahaemolyticus* and Its Sessile Biofilm by Curcumin-mediated Photodynamic Inactivation[J]. Food Control, 2020, 113: 107181.
- [23] LUO N, VARAPRASAD K, VENKATA S R G, et al. Preparation and Characterization of Cellulose/Curcumin Composite Films[J]. RSC Advances, 2012, 2: 8483—8488.
- [24] COSCIA M G, BHARDWAJ J, SINGH N, et al. Manufacturing & Characterization of Regenerated Cellulose/Curcumin Based Sustainable Composites Fibers Spun from Environmentally Benign Solvents[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 111: 536—543.
- [25] STEFANESCU C, DALY W H, NEGULESCU I I. Biocomposite Films Prepared from Ionic Liquid Solutions of Chitosan and Cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(1): 435—443.
- [26] WU Y H, LUO X G, LI W, et al. Green and Biodegradable Composite Films with Novel Antimicrobial Performance Based on Cellulose[J]. Food Chemistry, 2016, 197(A): 250—256.
- [27] 鲍文毅, 徐晨, 宋飞, 等. 纤维素/壳聚糖共混透明膜的制备及阻隔抗菌性能研究[J]. 高分子学报,

- 2015(1): 49—56.
BAO Wen-yi, XU Chen, SONG Fei, et al. Fabrication of Cellulose/Chitosan Hybrid Transparent Membrane and Study on Blocking Antibacterial Properties[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015(1): 49—56.
- [28] UMASHANKAR P R, MOHANAN P V, KUMARI T V. Glutaraldehyde Treatment Elicits Toxic Response Compared to Decellularization in Bovine Pericardium[J]. *Toxicology International*, 2012, 19(1): 51—60.
- [29] BAJPAI S K, CHAND N, AHUJA S, et al. Curcumin/Cellulose Micro Crystals/Chitosan Films: Water Absorption Behavior and in Vitro Cytotoxicity[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 75: 239—247.
- [30] 冯智莹, 王忠, 葛昊, 等. 抗菌性纤维素/纳米银复合膜的制备及表征[J]. *塑料工业*, 2015, 43(6): 13—17.
FENG Zhi-ying, WANG Zhong, GE Hao, et al. Preparation and Characterization of Antibacterial Cellulose/Nano-silver Composite Film[J]. *China Plastics Industry*, 2015, 43(6): 13—17.
- [31] HANDAYANI W, LISTYARINI A, YASMA N, et al. A Simple Synthesis of Silver Nanoparticles on Cellulose Paper for Antimicrobial Applications[J]. *Materials Science Forum*, 2020, 990: 191—196.
- [32] 赵梦雅, 张美云, 杨强, 等. MCC/MOFs 抗菌复合材料的制备及表征[J]. *中国造纸学报*, 2019(4): 1—6.
ZHAO Meng-ya, ZHANG Mei-yun, YANG Qiang, et al. Preparation and Characterization of MCC/MOFs Antibacterial Composites[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2019(4): 1—6.
- [33] ERBAS K E, YANG H S, KIZILTAS A, et al. Thermal Analysis of Polyamide 6 Composites Filled by Natural Fiber Blend[J]. *Bioresources*, 2016, 11(2): 4758—4769.
- [34] ROY S, RHIM J W. Carboxymethyl Cellulose-based Antioxidant and Antimicrobial Active Packaging Film Incorporated with Curcumin and Zinc Oxide[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 148: 666—676.
- [35] LI M C, WU Q L, SONG K L, et al. Chitin Nanofibers as Reinforcing and Antimicrobial Agents in Carboxymethyl Cellulose Films: Influence of Partial Deacetylation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(8): 4385—4395.
- [36] LIU X F, GUAN Y L, YANG D Z, et al. Antibacterial Action of Chitosan and Carboxymethylated Chitosan[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 79(7): 1324—1335.
- [37] CUERO R G, OSUJI G, WASHINGTON A. N-carboxymethylchitosan Inhibition of Aflatoxin Production: Role of Zinc[J]. *Biotechnology Letters*, 1991, 13(6): 441—444.
- [38] HE Y Q, FEI X, LI H. Carboxymethyl Cellulose-based Nanocomposites Reinforced with Montmorillonite and ϵ -Poly-L-lysine for Antimicrobial Active Food Packaging[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 48: 782—794.
- [39] SEYHUN G, AHMET Y, SACIDE A A. Development of Cellulose Acetate Based Antimicrobial Food Packaging Materials for Controlled Release of Lysozyme[J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 90(4): 453—462.
- [40] COROBEA M C, MUHULET O, MICULESCU F, et al. Novel Nanocomposite Membranes from Cellulose Acetate and Clay-silica Nanowires[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 27(12): 1586—1595.
- [41] 刘莹, 孟凡浩, 刘井来, 等. 醋酸纤维素/壳聚糖复合膜制备与性能优化[J]. *塑料*, 2020, 49(2): 23—27.
LIU Ying, MENG Fan-hao, LIU Jing-lai, et al. Preparation and Properties Optimization of Cellulose Acetate/Chitosan Composite Film[J]. *Plastics*, 2020, 49(2): 23—27.
- [42] SILVA M A, ROCHA C V, GALLO J. Porous Composites Based on Cellulose Acetate and Alfa-hematite with Optical and Antimicrobial Properties[J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 241: 116362.
- [43] 吴慧, 汤祖武, 卢生昌, 等. 高羧基含量 TEMPO 氧化纤维素的制备与表征[J]. *森林与环境学报*, 2019, 39(1): 88—94.
WU Hui, TANG Zu-wu, LU Sheng-chang, et al. Preparation and Characterization TEMPO Oxidized Cellulose with High Carboxyl Content[J]. *Journal of Forest and Environment*, 2019, 39(1): 88—94.
- [44] NOREEN A, ZIA K M, TABASUM S, et al. Hydroxyethylcellulose-g-poly (Lactic Acid) Blended Polyurethanes: Preparation, Characterization and Biological Studies[J]. *International Journal of Biological Macromolecules In Press*, 2020, 151: 993—1003.
- [45] 张盼, 熊佳庆, 陶金, 等. 羟乙基纤维素基载银复合气凝胶的制备及性能[J]. *纺织导报*, 2017(3): 50—52.
ZHANG Pan, XIONG Jia-qing, TAO Jin, et al. Preparation and Properties of Hydroxyethyl Cellulose-based Silver-loaded Composite Aerogel[J]. *China Textile Leader*, 2017(3): 50—52.
- [46] FAWAL G E, HONG H, SONG X, et al. Fabrication of Antimicrobial Films Based on Hydroxyethylcellulose and ZnO for Food Packaging Application[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 23: 100462.
- [47] RONG L D, SHEN X, WANG B J, et al. Antibacterial Thyme Oil-loaded Organo-hydrogels Utilizing Cellulose Acetoacetate as Reactive Polymer Emulsifier[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 147: 18—23.
- [48] 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 Shan-shan, LIU Guang-fa, et al. Effect of Bacteriostatic Cellulose Film Packaging on Fresh Pork Quality[J]. *Packaging Engineering*, 2012, 32(11): 5—9.
- [49] SINGH S, GAIKWAD K K, LEE Y S. Antimicrobial and Antioxidant Properties of Polyvinyl Alcohol Biocomposite Films Containing Seaweed Extracted Cellulose Nano-crystal and Basil Leaves Extract[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 107: 1879—1887.
- [50] LEILA M A, MEHDI J, NARGES S M, et al. Improved Antifungal Activity and Stability of Chitosan Nanofibers Using Cellulose Nanocrystal on Banknote Papers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 189: 229—237.
- [51] HUANG S W, ZHOU L, LI M C, et al. Preparation and Properties of Electrospun Poly (Vinyl Pyrrolidone)/Cellulose Nanocrystal/Silver Nanoparticle Composite Fibers[J]. *Materials*, 2016, 9(7): 523—537.
- [52] YU H Y, CHEN G Y, WANG Y B, et al. A Facile One-pot Route for Preparing Cellulose Nanocrystal/Zinc Oxide Nanohybrids with High Antibacterial and Photocatalytic Activity[J]. *Cellulose*, 2014, 22(1): 261—273.
- [53] YULIA B, DONG K, NADARAJAH V. Surface Modification and Antimicrobial Properties of Cellulose Nanocrystals[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134: 44789.
- [54] 刘雄利, 王安, 王春平, 等. 纤维素纳米纤丝的制备和改性研究进展[J]. *中国造纸*, 2020, 39(4): 74—83.
LIU Xiong-li, WANG An, WANG Chun-ping, et al. Advances in Preparation and Modification of Cellulose Nanofilament[J]. *China Pulp and Paper*, 2020, 39(4): 74—83.
- [55] XIE B, ZHANG X Z, LUO X G, et al. Edible Coating Based on Beeswax-in-water Pickering Emulsion Stabilized by Cellulose Nanofibrils and Carboxymethyl Chitosan[J]. *Food Chemistry*, 2020, 331: 127108.
- [56] ZHAO J Q, ZHANG X M, TU R, et al. Mechanically Robust, Flame-retardant and Anti-bacterial Nanocomposite Films Comprised of Cellulose Nanofibrils and Magnesium Hydroxide Nanoplatelets in a Regenerated Cellulose Matrix[J]. *Cellulose*, 2014, 21(3): 1859—1872.
- [57] CHEN S L, WU M, LU P, et al. Development of pH Indicator and Antimicrobial Cellulose Nanofibre Packaging Film Based on Purple Sweet Potato Anthocyanin and Oregano Essential Oil[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 149: 271—280.
- [58] JUHO A S, ALEKSI K, HENRIKKI L, et al. Biocomposite Cellulose-alginate Films: Promising Packaging Materials[J]. *Food Chemistry*, 2014, 151: 343—351.
- [59] MA X M, LI R, ZHAO X H, et al. Biopolymer Composite Fibres Composed of Calcium Alginate Reinforced with Nanocrystalline Cellulose[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 96: 155—163.
- [60] CHANDRAVATI Y, PRADIP K M. Synergistic Effect of Cellulose Nanofibres and Bioextracts for Fabricating High Strength Sodium Alginate Based Composite Bio-sponges with Antibacterial Properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 203: 396—408.
- [61] WON K S, JI H Y, WON H P, et al. Antimicrobial Cellulose Acetate Nanofibers Containing Silver Nanoparticles[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 65: 430—434.
- [62] WANG W, YU Z L, FOUAD K A, et al. Properties and Antimicrobial Activity of Polyvinyl Alcohol-modified Bacterial Nanocellulose Packaging Films Incorporated with Silver Nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 100: 105411.
- [63] SALARI M, KHIABANI M S, MOKARRAM R R, et al. Development and Evaluation of Chitosan Based Active Nanocomposite Films Containing Bacterial Cellulose Nanocrystals and Silver Nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 84: 414—423.
- [64] SAHA N, REDDY P R, BANDYOPADHYAY S, et al. Bioadditive Filled Hydrogel Food Package: Before and after Biodegradation[C]// *International Conference on Biobased and Biodegradable Polymers*, 2017: 1—2.
- [65] BAMBANG K, JAYUS, LARASATI T S, et al. Real-time Monitoring of Shrimp Spoilage Using On-package Sticker Sensor Based on Natural Dye of Curcumin[J]. *Food Analytical Methods*, 2011, 5(4): 881—889.
- [66] 王博, 巩涵, 畅鹏, 等. 细菌纤维素-茶多酚复合膜的特性及结构[J]. *食品科学*, 2018, 39(17): 229—235.
WANG Bo, GONG Han, CHANG Peng, et al. Characteristics and Structure of Bacterial Cellulose-tea Polyphenol Composite Film[J]. *Food Science*, 2018, 39(17): 229—235.
- [67] SILVA J P L, SOUZA E F, COSTA S D D O, et al. Use of Bacterial Cellulose Incorporated with the Antimicrobial Nisin for Cheese Packaging[J]. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 2020, 11(2): 50—59.
- [68] KOUSHEH S A, MORADI M, TAJIK H, et al. Preparation of Antimicrobial/Ultraviolet Protective Bacterial Nanocellulose Film with Carbon Dots Synthesized from Lactic Acid Bacteria[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 155: 216—225.