

纤维素纳米纤维复合膜的制备及其作为食品包装材料的优异性能研究进展

吴奇, 卢昕娜, 卢舒瑜, 崔然然, 马涛, 宋弋

Research Progress on Preparation of Composite Film Based on Cellulose Nanofibrils and Its Excellent Properties as Food Packaging Materials

WU Qi, HU Xinna, LU Shuyu, CUI Ranan, MA Tao, and SONG Yi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023090299>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米纤维素的制备及其在食品包装材料中应用的研究进展

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

食品工业科技. 2022, 43(3): 430-437 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021020094>

基于纤维素的食物包装材料的研究进展

Research Progress of Food Packaging Materials Based on Cellulose

食品工业科技. 2022, 43(5): 432-439 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021030077>

PLA/PBAT复合膜制备技术及其在食品包装中的应用前景

Study on Preparation Technology and Application Prospects of PLA/PBAT Composite Film in Food Packaging

食品工业科技. 2024, 45(6): 372-379 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023040156>

纳米纤维素的制备及其在食品领域中的应用研究进展

Preparation of Nano-cellulose and Its Application in Food Field

食品工业科技. 2021, 42(24): 434-444 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020110291>

改性玉米苞叶纤维素/纳米滑石粉/豌豆淀粉复合膜的制备及性能表征

Preparation and Characterization of Modified Corn Bract Cellulose/Nano Talcum Powder/Pea Starch Composite Film

食品工业科技. 2023, 44(4): 287-295 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022050019>

琼脂/魔芋葡甘聚糖/乙基纤维素复合膜的制备与性能分析

Preparation and Properties of Agar/Konjac Glucomannan/Ethyl Cellulose Composite Film

食品工业科技. 2022, 43(11): 260-266 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021090150>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

吴奇, 卢昕娜, 卢舒瑜, 等. 纤维素纳米纤维复合膜的制备及其作为食品包装材料的优异性能研究进展 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(17): 436–444. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023090299

WU Qi, HU Xinna, LU Shuyu, et al. Research Progress on Preparation of Composite Film Based on Cellulose Nanofibrils and Its Excellent Properties as Food Packaging Materials[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(17): 436–444. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023090299

· 专题综述 ·

纤维素纳米纤维复合膜的制备及其作为食品包装材料的优异性能研究进展

吴奇^{1,2,3}, 卢昕娜^{1,2,3}, 卢舒瑜^{1,2,3}, 崔然然⁴, 马涛^{1,2,3,*}, 宋弋^{1,2,3}

- (1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083;
2. 国家果蔬加工工程技术研究中心, 北京 100083;
3. 农业农村部果蔬加工重点实验室, 北京 100083;
4. 广西青轻生物科技有限公司, 广西防城港 538000)

摘要:近年来, 塑料包装的大量使用造成了严重的环境污染。随着人们环保意识的提升, 开发可生物降解的新型食品包装材料以替代传统石油基塑料已成为研究热点。纤维素纳米纤维 (cellulose nanofibrils, CNF) 因其高比表面积、高弹性模量、高强度和高气体阻隔性等优异性能而受到研究者们广泛青睐。本文总结了 CNF 及其相关复合膜的制备方法, 讨论了 CNF 复合膜作为食品包装材料的机械性能、阻隔性能、抑菌性能、可降解性及响应性能。最后, 提出 CNF 应用于食品包装领域所面临的挑战, 旨在为未来生产纳米纤维素食品包装材料代替传统石油基材料提供参考。

关键词:纤维素纳米纤维, 复合材料, 制备, 食品包装

中图分类号: TS206.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)17-0436-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023090299

本文网刊:



Research Progress on Preparation of Composite Film Based on Cellulose Nanofibrils and Its Excellent Properties as Food Packaging Materials

WU Qi^{1,2,3}, HU Xinna^{1,2,3}, LU Shuyu^{1,2,3}, CUI Ranan⁴, MA Tao^{1,2,3,*}, SONG Yi^{1,2,3}

- (1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;
2. National Engineering Research Center for Fruits and Vegetable Processing, Beijing 100083, China;
3. Key Laboratory of Fruits and Vegetable Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100083, China;
4. Guangxi Qingqing Biotech Co., Ltd., Fangchenggang 538000, China)

Abstract: In recent years, the extensive use of plastic packaging has caused serious environmental pollution problems. With the increase in people's environmental awareness, the development of new biodegradable food packaging materials to replace traditional petroleum-based plastics has become a hot research topic. Cellulose nanofibrils (CNF) are widely favored by researchers due to its excellent properties such as high specific surface area, elastic modulus, strength, and gas barrier properties. This paper summarizes the preparation methods of CNF and CNF composite films, discusses the mechanical property, barrier property, antibacterial property, degradable property, and responsive property as food packaging materials. Finally, the challenges faced by CNF in the field of food packaging are proposed, aiming to provide a reference for the future production of CNF food packaging materials to replace traditional petroleum-based materials.

收稿日期: 2023-09-27

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (32272343); 中国博士后科学基金 (2023M743794); 防城港市科技重点研发计划 (防科 AB21014011)。

作者简介: 吴奇 (2000–), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品功能材料, E-mail: 2717264856@qq.com。

* 通信作者: 马涛 (1993–), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 植物基食品功能材料, E-mail: mataogz@163.com。

Key words: cellulose nanofibrils; composite material; preparation; food package

过去十几年间,全球对石油基材料的依赖程度呈指数型上升。迄今为止,约有 40% 的石油基材料用于生产食品包装,全球每年约消耗 5000 亿个塑料袋^[1]。并且,大部分食品包装仅使用几天就被丢弃,但由于其化学性质稳定,耐腐蚀,可能经数百至数千年才能自然降解^[2]。目前,塑料包装废弃物主要还是通过焚烧、填埋和回收再利用三种方式处理,焚烧、填埋处理会造成严重的环境污染,回收再利用则存在耗费大量人工、回收成本高且回收效率低等问题。据统计,全球每年回收和处理塑料包装废弃物造成的经济损失高达 800 到 1200 亿美元^[3]。因此,随着人们环保和可持续发展意识的提升,开发利用可再生、可快速降解的天然材料以取代石油基材成为目前的研究热点。

纤维素是地球中含量最丰富的天然可再生聚合物,其来源十分广泛,可从植物、木材、农业废弃物、藻类、废纸和细菌中提取^[4-6]。通过化学、物理或二者相结合的技术手段,可将天然纤维素原料制备成纤维素纳米晶体(cellulose nanocrystal, CNC)和纤维素纳米纤维(cellulose nanofibrils, CNF)^[7]。其中, CNF 具有高比表面积、高力学强度、低密度、易修饰的表面多羟基结构等特性,被广泛应用于食品包装领域^[8]。本文聚焦于 CNF 及其复合膜的制备方法,重点关注 CNF 复合膜的机械性能、阻隔性能、抑菌性能、可降解性及智能响应特性,探讨 CNF 复合膜用作食品包装材料的潜力,以期为未来研究纤维素纳米纤维食品包装材料代替传统石油基材提供参考。

1 CNF 制备

CNF 可通过超声、球磨、微流化及高压均质等方式加工制得,不同机械加工条件所制得纤维素纳米纤维的尺寸和性能也不同^[9]。表 1 简要总结了不同机械加工的原理以及优缺点。机械加工法制备 CNF

流程简单、高效,但也存在不足,如制备能耗高、原料残渣易造成设备堵塞等。在采用机械加工生产制备 CNF 前,通常会对纤维原料进行预处理。预处理可有效去除纤维原料中的木质素、半纤维素和果胶,破坏纤维间的氢键、引入带电基团增加纤维间的斥力以减弱结晶区与无定形区的结合,从而使原料更易加工,生产效率进一步提升,大幅降低制备过程中的能耗和生产成本。目前制备 CNF 最常用的预处理方式可分为三种:酸水解预处理、化学预处理和酶预处理。

1.1 酸水解预处理结合机械加工

酸水解预处理纤维原料可使用无机酸(盐酸、硫酸、磷酸等)、有机酸(甲酸、乙酸、草酸等)或者二者按一定比例混合制备的混合酸。预处理时采用酸的类型、浓度以及水解时的温度和时间均会影响最后制得 CNF 的特性。Neenu 等^[18]分别使用草酸和硫酸水解菠萝渣,通过蒸汽爆破法成功从菠萝渣中分离得到 CNF,且分离所得 CNF 具有良好的透明度和热稳定性。Niu 等^[19]将硫酸与盐酸按 3:1 比例混合得混合酸,通过混合酸水解及超声处理制备 CNF,且随着酸水解时间的增加,所得 CNF 直径逐渐减小,表面电位逐渐增大。Takagi 等^[20]以废弃报纸为原料,使用硫酸在 70 ℃ 条件下对漂白后的废报纸纸浆水解 1 h,水解产物经超声辅助后制得直径在 10~40 nm 的纳米纤维。Setyaningsih 等^[21]探究了不同硫酸水解时间及不同水解温度结合超声处理,对水解棕榈果空果串制得 CNF 产率的影响,结果表明,35 ℃ 条件下硫酸水解 6 h,纳米纤维产率最高。酸水解预处理优势在于操作简单且所需成本相对较低,但该预处理方式存在强酸易腐蚀设备,产后大量含酸废水难处理等问题,未来研究应采用腐蚀性更低的酸对原料进行预处理,同时应尝试回收废水中的酸对原料进行循环

表 1 不同机械加工方式制备 CNF 对比
Table 1 Comparison of different mechanical methods for preparing CNF

加工方式	工艺原理	优势	缺陷	参考文献
高压均质	通过高压往复泵将纤维原浆挤入狭缝中,纤维原浆在缝隙中受到高压作用,压力的急剧变化会产生强烈的空穴效应、撞击效应和剪切效应,从而使纤维分丝解裂,无定形区破坏	快速、高效,制得 CNF 有良好的分散性	高能耗、均质器易堵塞	[10-11]
高强度超声	纤维原浆在吸收超声能量后会产生空化效应,生成许多密集的小气泡,利用气泡炸裂时产生的强大能量破坏原纤维素结构,制得纳米级纤维素	操作简便,尤其适合实验室小规模制备	易引起温度的剧烈上升,无法大规模生产	[12-13]
精细研磨	研磨室中的纤维原浆与上下磨盘表面充分接触,经反复碾压、剪切、摩擦,以切断纤维长度,减小纤维尺寸,并可通过调整磨盘间隙、转速和研磨时间控制纳米纤维的尺寸	不会造成设备堵塞、成本较低	效率低、研磨不充分及研磨过程中杂质的引入会影响 CNF 纯度	[14-15]
高压微流射	在增压机作用下,纤维原浆迅速通过均质腔,由于高压和瞬时失压作用,原浆同时受剪切效应、高频振荡、空穴效应、撞击效应作用,最终达到纤维纳米化效果	制备时间较短、循环次数少,设备不易堵塞	目前无法进行大规模生产、制得 CNF 结晶度较低	[16]
蒸汽爆破	在高速释放的高压蒸汽作用下纤维间的横向连接强度减弱,当压力骤降时,原料孔隙中的气体急剧膨胀,产生“爆破”效果,由内而外破坏原纤维结构,将原料撕裂为更细小的纤维	可有效除去非纤维素部分、低能耗、制备过程绿色环保	难以分离纤维素原料中的各组分	[17]

水解,以减少酸的使用量和含酸废水的排放。

1.2 化学预处理结合机械加工

化学预处理法主要是指氧化处理、离子液体处理、磷酸化处理、磺乙基化处理、羧甲基化处理、低共熔溶剂处理等多种方法。表 2 列举了部分生产 CNF 的化学预处理方法和常结合的机械加工方式,以及各方法的原理、优势和不足。Liu 等^[22]使用 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)对玉米秸秆原浆进行氧化处理,将氧化后原浆于冰浴条件下经 500 W 超声处理 2 h,制备得到宽 4 nm、长 353 nm 的 CNF。Noguchi 等^[23]使用尿素和磷酸二氢铵预处理软木纸浆液,经热空气中干燥固化后,在 200 MPa 下经 3 次循环高压均化处理,制得平均直径为 3~5 nm 的 CNF。Serra-parareda 等^[24]采用 TEMPO 氧化结合高压均质技术,以三种非木质资源为原料,制得高长径比 CNF。Yu 等^[25]采用基于氯化胆碱-草酸二水合物的酸性低共熔溶剂对原苎麻纤维进行预处理,随后通过球磨制得纯度高达 90.3%、平均宽度为 14 nm 的 CNF,产物 CNF 还表现出高结晶度和高热稳定性。Naderi 等^[26]将漂白后的纸浆液与乙烯基磺酸钠溶液在 80 ℃ 下搅拌 1 h,随后采用高压微流射技术,制备得到长度大于 1 μm、平均直径约为 5 nm 的磺乙基化 CNF。化学预处理通过向纤维表面引入同种带电基团增加分子间斥力以减弱纤维间的相互作用,有效地降低了后续 CNF 制备过程中的能耗,但化学预处理耗时长,且所使用化学试剂一般有毒,残留的有毒化学试剂很大程度上限制了 CNF 的应用。

1.3 酶预处理结合机械加工

酶预处理则是利用内切葡聚糖酶、β-葡萄糖苷酶、外切型纤维素酶等对纤维素原料进行初步降解,以降低后续机械加工过程的能耗。Mariño 等^[30]利用从柑橘溃疡病菌中提取的对柑橘纤维具有特异性消化功能的酶结合超声处理,成功从柑橘废料中提取制备得结晶度约为 55%、平均直径 10 nm 左右的高纵横比 CNF。Tibolla 等^[31]使用木聚糖酶水解香蕉皮,经高速离心后得到直径在 9 nm 左右的香蕉皮纳米纤维。Ceaser 等^[32]使用纤维素酶和真菌 β-葡聚糖酶在 50 ℃ 醋酸盐缓冲液中对小麦秸秆进行酶解,离心后过滤得到平均直径 17 nm 的 CNF 悬浮液。Zeng

等^[33]使用内切葡聚糖酶在 50 ℃ 条件下对漂白针叶木牛皮纸浆酶解 3 h,再经球磨加工制得平均直径 26 nm,长达几微米的 CNF,且随着球磨时间和次数的增加,CNF 的直径逐渐减小,结晶度降低。Banvillet 等^[34]以桉木为原料,通过内切葡聚糖酶预处理结合研磨机研磨加工,从桉木纤维中提取出直径在 10~20 nm,长度在 150~350 nm 的 CNF。然而,酶预处理成本较高,酶的剂量和处理时间需要精细控制,所得纳米纤维的尺寸分布不均匀、产量低,可考虑采用固定化酶技术以降低成本,与其他预处理方式结合以减少酶用量。

2 CNF 复合材料制备

CNF 不仅保留了天然纤维素的可再生和可生物降解特性,而且具有大比表面积、高透明度、高强度和高生物相容性等优点,是制备功能性复合膜材料的优异原料。通常,制备 CNF 复合膜的主要方法有:溶液浇铸法、浸涂法、旋涂法、层层自组装法、真空过滤法和喷涂沉积法。

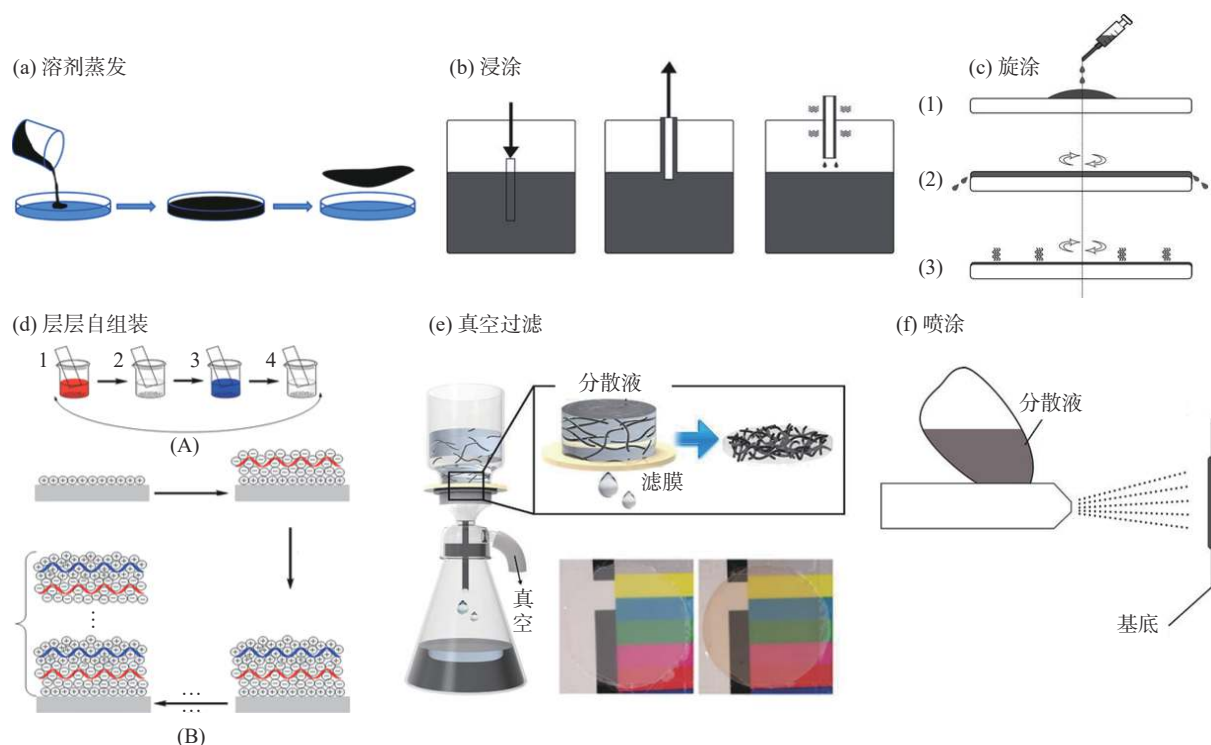
2.1 溶液浇铸法

溶液浇铸法是最为常用的一种薄膜制备方法,具体操作如图 1(a)所示:将均匀分散的成膜液浇铸于平板上,通过溶剂蒸发诱导溶质自组装于平板表面形成薄膜。通过溶液浇铸法制得的 CNF 薄膜通常具有良好的阻隔性和机械性能。Oun 等^[35]使用溶液浇铸法制得 CNF 薄膜,该膜表现出优异的杨氏模量和抗拉伸强度。Cindradewi 等^[36]将 CNF 添加至醋酸纤维素(cellulose acetate, CA)溶液中,采用溶液浇铸法制得 CNF/CA 复合薄膜,与纯 CA 膜相比,复合膜的拉伸强度和弹性模量分别提高了 38% 和 65%。Fernández-Santos 等^[37]以 CNF 和 CNC 为原料浇铸成膜,并对复合膜的阻隔性进行了测定,结果表明 CNF 的添加显著降低了纯 CNC 薄膜的水蒸气透过率和透氧性,有效提升了薄膜的阻隔性能。Wang 等^[38]将抗菌木质素纳米颗粒添加至 CNF 薄膜当中,该膜显著抑制大肠杆菌和单核增生李斯特菌的生长,展现出优异的抗菌特性。然而,溶液浇铸法也存在一定缺陷,如制得薄膜表面粗糙、容易起皱甚至可能出现裂纹,难以保证薄膜的均匀性和平整度,且制膜时间较长、CNF 载量低、不适合大规模生产等。

表 2 不同化学预处理方法对比

Table 2 Comparison of different chemical pretreatments for preparing CNF

化学预处理	原理	优势	后续机械加工	不足	参考文献
TEMPO氧化	纤维素C6位的伯羟基氧化为羧基,羧基的生成导致纤维分子带负电,纤维之间的静电排斥提高了纤维素纳米纤维的胶体稳定性	氧化处理过程快速;结合机械加工,能制得透明且高稳定性的纳米纤维悬浮液	高压均质 高声度场强 高压微流射 蒸汽爆破	TEMPO试剂昂贵且有毒,有毒试剂的残留限制了其产物在食品等领域的应用	[27]
羧甲基化	将纤维素分子的羟基氧化为羧甲基,从而引起纤维分子间发生静电排斥	能耗低;可大幅提升后续机械加工效率和产率	高压均质 精细研磨 高压微流射	设备成本高;有机试剂难以回收再利用	[28]
高碘酸盐-亚氯酸盐氧化	将纤维素的相邻羟基氧化为醛基,并裂解相应的C2C3键,产生稳定的二羧酸纤维素	产率高且可避免机械加工时设备堵塞	高压均质 蒸汽爆破	氧化过程耗时较长	[29]

图 1 不同工艺制备纤维素纳米纤维复合材料^[36,39,45,47]Fig.1 Different fabrication strategies of CNF composites^[36,39,45,47]

2.2 浸涂法

浸涂法是一种工艺简单、成本低廉的制膜方法,其主要包括图 1(b)中所示的四个步骤:浸入、停留、取出和干燥。首先将基底全部浸入成膜液,基底于成膜液中浸没一段时间后取出干燥,溶质便于基底表面沉积成膜^[39]。CNF 良好的水分散特性有利于其单独或与其他聚合物混合,通过浸涂法形成纯 CNF 膜或 CNF 复合膜。Nguyen 等^[40]以聚丙烯(polypropylene, PP)薄膜为基底,使用浸涂法制得 CNF/PP 复合薄膜, CNF 涂层显著降低了 PP 膜的氧气和水蒸气透过率。Jin 等^[41]使用浸涂法将 CNF 涂附在纸基材料上,并研究了该复合材料的功能特性,结果表明 CNF 的添加可显著提升纸基材料的机械强度和阻隔特性。Maresca 等^[42]将乳酸链球菌素(Nis)与 CNF 混合涂覆于聚乳酸薄膜表面制得复合膜,该膜在抗菌包装领域展现出良好的应用前景。但通过浸涂法制得薄膜在高湿条件下,表现出较低的氧气和水蒸气阻隔性能,限制了薄膜的应用。

2.3 旋涂法

旋涂法主要包括三个步骤:溶液倾注、基底旋转及溶剂蒸发。图 1(c)中基底高速旋转使成膜液均匀平铺于基底表面,旋转过程中溶剂的旋出以及蒸发促使溶质在基底沉积成膜。该方法的优点是操作简单、易于制备平整均匀的薄膜,且此法制得薄膜的厚度、粗糙度及膜的平整性等可通过改变旋转速度和悬浮液浓度控制^[39]。Yang 等^[43]以 TEMPO 氧化 CNF 为原料,通过旋涂法制得抗拉伸强度达 80 MPa 且具备优异的热稳定性的薄膜。Yuan 等^[44]通过旋

涂法,将石墨碳氮化物纳米片(gCNNS)分散于 CNF 中,开发得到一种集高透明度、高紫外线屏蔽和高疏水性于一体的绿色环保涂层。在成膜液中添加具有抗菌功能的物质经旋涂后也可制得具备抗菌性能的复合薄膜。旋涂的主要局限在于仅适用制备小尺寸膜,旋涂过程中还会造成大量浪费,因此旋涂法并不适合大规模生产。

2.4 层层自组合法

层层自组合法是制备复合薄膜最为常见的方法,图 1(d)简要阐明该方法成膜原理:利用具有相反电荷的物质通过分子间的相互作用,如静电力、氢键、化学键等,在基底上交替沉积形成紧密结合的多层级结构复合膜^[45]。层层自组合法最突出的特点在于成膜材料选择上的多元化,选用不同成膜材料制得的复合薄膜具备不同特性。通过层层自组合法,可将 CNF 与其他材料复合制备具有优异机械强度、阻隔性能和抗菌性能的食品包装。Dai 等^[46]以表面带正电的瓜尔胶(guar gum, GG)和表面带负电的 CNF 为原料,采用层层自组合法制得 GG/CNF 复合膜,该复合膜不仅具有优异的气体阻隔性和隔油性,且对甲醇、丙酮等机溶剂表现出良好的耐受性。层层自组合法目前仍不成熟,工艺步骤较为繁琐、成膜较慢,距工业化大规模生产还存在一定距离。

2.5 真空过滤法

真空过滤是实验室制备薄膜的常用方法。成膜液在图 1(e)中真空过滤装置的促使下快速流动,溶剂经滤膜滤出,溶质则被阻隔沉积于滤膜上,干燥后可将制得的膜从滤膜剥离^[47]。通过此方法制得 CNF

薄膜具有优异的机械性能、阻隔性能、热稳定性和防潮性能。Kwon 等^[48]通过真空过滤法制得 CNC-CNF-CNC 三层结构复合膜,该膜表现出 114 MPa 的高抗拉伸强度和 19 g·mm/m²·day 的低水蒸气透过率。Silva 等^[49]以 CNF 和溶菌酶纳米纤维(LNF)为原料,使用真空过滤法制得杨氏模量高达 3.7 GPa 且具有优异的紫外线阻隔性和抗金黄色葡萄球菌性能的复合薄膜。真空过滤法同样存在不足,如真空过滤器的大小限制薄膜的尺寸,制得的薄膜难以从滤膜上完整剥离等。

2.6 喷涂沉积法

喷涂沉积法则是一种通过喷嘴或雾化器,借助压力或离心力,将成膜液分散成均匀而微细的雾滴,喷涂于基材表面,经干燥后在基材表面沉积成膜的制膜工艺,制备流程如图 1(f)所示^[39]。目前以 CNF 为原料的喷涂沉积法制膜主要有两种应用场景:一种是将 CNF 喷洒于其他基底材料上形成 CNF 涂层,以改善基底材料的机械性能和阻隔性;另一种则是通过喷涂直接制得 CNF 薄膜。Shanmugam 等^[50]将无机纳米颗粒蒙脱石纳米粘土(MMT)添加至 CNF 悬浮液中,均质后经喷涂沉积制膜,该膜具有良好的水蒸气阻隔性和优异的机械强度。Maliha 等^[51]使用喷涂沉积法制备了含磷酸铋的 CNF 薄膜,该膜能够显著抑制细菌和真菌的生长,有望开发成为可再生、可生物降解的新型抗菌食品包装材料。相较于其它制膜工艺,喷涂沉积法所制薄膜的防潮性能较弱,且对悬浮液分散性要求较高,薄膜的均匀性、厚度难以精确控制。

3 CNF 基复合材料在食品包装领域的特性

食品包装在食品工业体系中的重要性不言而喻,理想的食品包装材料不仅能防止食品在储藏、流通等过程中受到物理、化学或生物性等外来因素的损害,从而延长食品保质期,还可以增加食品的商业价值,提高人们的购买欲;同时具备可回收、可降解等环境友好型材料特性。目前市面上的食品包装材料多为石油基塑料制品,难以降解的塑料会造成严重的环境污染问题。随着人们对可持续材料的深入挖掘,绿色可降解的 CNF 基材被认为是石油基材料的理想替代物。许多研究工作已经证明,CNF 复合基材具备优良的机械性能、阻隔性能、抑菌性能和可降解性能等。

3.1 机械性能

食品在储存和运输过程中,可能受到外部压力的损坏,故合格食品包装应当具备优良的机械性能以保护食品不受外力影响。Ilyas 等^[52]探究不同糖棕榈 CNF 添加浓度对糖棕榈淀粉(SPS)膜机械性能的影响,添加了 1%CNF 的 SPS 膜相较于纯 SPS 膜,拉伸强度从 4.80 MPa 增加到 10.68 MPa,杨氏模量由 53.97 MPa 增加到 121.26 MPa。Gond 等^[53]将从甘蔗渣中提取的 CNF 添加至聚乳酸(PLA)中,并测

试了该复合材料各项性能,结果表明,与纯 PL 膜相比,添加 2% 的 CNF 后所得复合材料的抗拉伸强度和韧性分别提高了 41.44% 和 89.79%。Huang 等^[54]使用苹果酸和硅烷偶联剂对木薯 CNF 进行改性,随后将改性 CNF 与木薯淀粉溶液混合,经溶液浇铸制得复合薄膜。复合膜的拉伸强度因 CNF 的添加提高了 1034%。Chou 等^[55]向聚乙烯醇(PVA)中添加 1%CNF,通过溶液浇铸法,开发了一种 CNF/PVA 食品密封膜。CNF/PVA 复合膜表现出优异的透明度和机械性能,杨氏模量为 2.5 GPa,抗拉伸强度可达 80 MPa,该膜有望取代目前市售的不可生物降解食品保鲜膜。CNF 可显著增强复合材料的机械性能,保护食品免受外界压力造成的损伤,但仍需探索不同复合膜组成体系中 CNF 的最适添加量。

3.2 阻隔性能

氧气、水蒸气的渗入以及紫外线辐射均会在一定程度上影响食品品质,因此合格的包装材料也应具备良好的气体阻隔性和紫外线阻隔性。CNF 的高结晶区域以及 CNF 膜内部致密的氢键网络,增大了气体分子渗入包装的难度,提升包装材料的气体阻隔性。Gars 等^[56]通过使用热压工艺,制得 PLA/松香改性 CNF/PLA 三层复合包装材料。松香是一种疏水性的天然化合物,在膜中添加经松香改性 CNF 可显著降低复合膜的透氧性和水蒸气通过性。Trifol 等^[57]将 CNF 和木质纳米纤维素(lignocellulose nanofibrils, LCNF)以不同的比例混合获得双组分薄膜,与纯 CNF 膜相比,如图 2 所示,由于 LCNF 的存在,为气体分子穿透复合膜创造了更曲折的路径,复合膜的水蒸气和氧气透过率分别降低了 16%、53%。Zhao 等^[58]将 CNF 和木质素引入淀粉基薄膜中,显著增强了复合膜的紫外线阻隔能力和气体阻隔能力。Qin 等^[59]以辣椒叶蛋白(CLP)和 CNF 为原料制得复合薄膜。CNF 本身的防紫外线能力,及 CLP 上丰富羰基对紫外线的吸收,赋予复合膜优异的紫外线阻隔性能,可有效防止包装中食品脂质氧化。CNF 的高结晶度和长径比赋予复合材料优异的阻隔特性,复合材料能够有效阻止因氧气、水蒸气渗入和紫外辐射而导致食品品质的下降。但由于 CNF 的强亲水性的吸湿性,CNF 基材在湿态环境下的阻隔性能会降低,可考虑

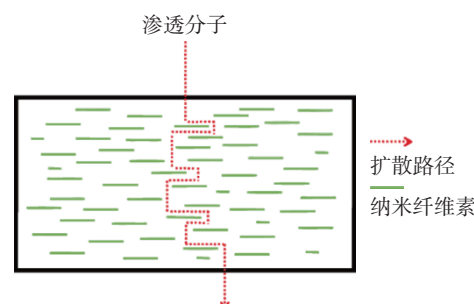


图 2 纤维素纳米纤维材料气体阻隔示意^[60]

Fig.2 Schematic representation of gas barrier of CNF materials^[60]

对 CNF 改性以提升复合材料的疏水性。

3.3 抑菌性能

富含营养物质和水分的食物十分容易滋生细菌,故食品包装材料的抑菌性能是保证食品货架期的关键。Madivoli 等^[61]开发了一种包埋纳米银颗粒(AgNPs)的 TEMPO 氧化 CNF 与 PP 复合膜,AgNPs 会附着在微生物表面上形成簇,从而破坏微生物细胞完整性,使该复合材料能显著抑制革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌和真菌的生长。Ezati 等^[62]以葡萄糖为碳源(GCD)采用水热法合成碳点,并用氮对碳点进行功能化处理,随后将 CNF 与含氮碳点(NGCD)混合制备复合膜。NGCD 的引入在不改变膜透明度的

情况下,使复合膜表现出较高的抗氧化活性和抗菌特性。图 3 对比了不同材料对延长鲜果货架期的效果,结果表明 CNF/NGCD 复合膜能够有效抑制柑橘和草莓表面真菌的生长,二者货架期分别可延长 10 d 和 2 d 以上。Maresca 等^[42]将 Nis 与 CNF 混合,涂覆在 PLA 膜上,制备了一种新型抗菌包装膜,该膜能够显著抑制肉制品的储存过程中单核增生李斯特菌的生长,这类可降解食品包装的抑菌特性对保证食品安全具有重要意义。纤维间相互纠缠形成的致密网络及表面大量羟基基团有利于结合各类抑菌物质,制备高效抑菌的 CNF 包装薄膜,这对保障食品安全延长食品货架期具有重大意义。

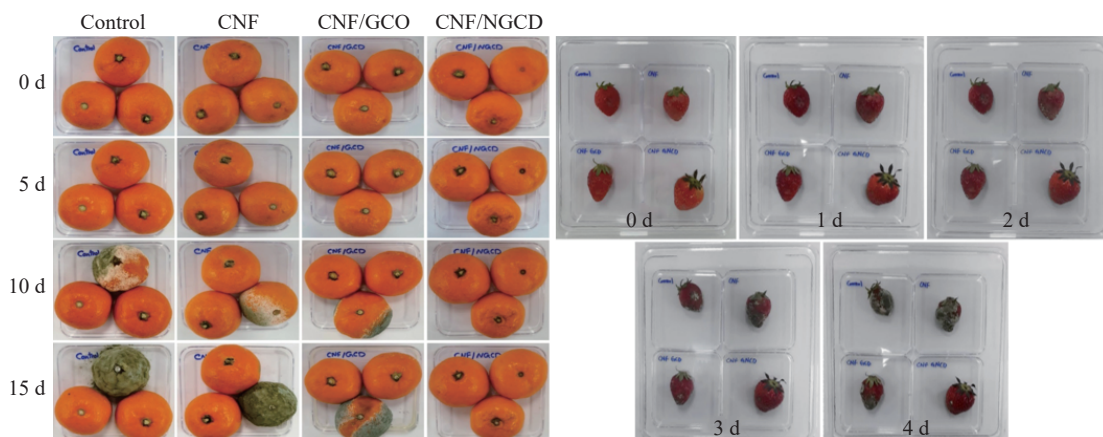


图 3 纤维素纳米纤维抗菌膜在水果保鲜中的应用^[62]

Fig.3 Application of CNF antibacterial films in fruit preservation^[62]

3.4 降解性能

相较于传统石油基包装,CNF 基包装材料因可降解特性而备受青睐。Malekzadeh 等^[63]以玉米淀粉(CS)和 CNF 为原料,通过溶液浇铸制备复合薄膜,并评估了薄膜的生物降解性。结果表明,复合膜在暴露于土壤环境中 30 d 后,膜的重量可减轻 79.5%;60 d 后,膜在土壤中完全降解。Bian 等^[64]将两种由甲苯磺酸水解和马来酸水解的纳米木质素颗粒(P1、M1)分别与纤维素纳米纤维(CNFs)制备 CNF/P1、CNF/M1 复合膜,该膜可以在土壤和海水中快速降解,相较于传统石化基包装,对环境更为友好。Arun 等^[65]选用废弃椰壳制备的 CNF 与亚麻籽油和柠檬油混合后加入 PVA 基质中制备 PVA/CNF/OIL 复合膜,对该膜进行为期 45 d 的生物降解性实验后,发现复合膜的降解率可接近 90%。天然 CNF 具备良好的生物降解性能,CNF 基材的降解性主要取决于复合膜的另外组分,应加大力度开发纯天然复合薄膜以替代传统石油材料,实现绿色可持续发展。

3.5 智能响应特性

常用的食品智能包装形式主要包括时间-温度型、气体指示型和新鲜度指示型 3 种。本文主要聚焦于 CNF 基新鲜度指示型包装材料。食物变质时,

微生物生长繁殖时产生酸或胺化合物导致食物及包装内环境 pH 发生改变,将纤维素纳米纤维与 pH 敏感材料复合,可制备出 pH 响应(颜色变化)传感食品新鲜度的智能包装^[66]。Jang 等^[67]将 CNF 与红萝卜色素提取物(RRCE)混合,开发了一种可用于监测猪肉新鲜度的 CNF 基 pH 响应薄膜。如图 4 所示随着冷藏储存时间延长,复合膜颜色也由红色(新鲜)逐渐变为紫色(变质)。

Yang 等^[68]为监测南美白对虾在贮藏过程中品质的变化,制备了一种海藻酸钠、CMC 与玫瑰花青

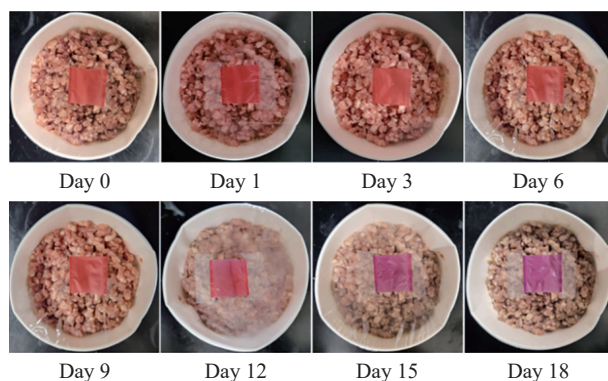


图 4 纤维素纳米纤维薄膜在监测猪肉新鲜度中的应用^[67]

Fig.4 Application of CNF films in monitoring pork freshness^[67]

素提取物复合比色膜,该比色膜在 2.0~12.0 的 pH 范围内表现出明显的颜色变化,并且对挥发性氨敏感。Zabidi 等^[69]通过溶剂浇铸法制备了含花青素且负载不同类型精油(EO)的 PLA/CNF 复合膜,花青素赋予薄膜 pH 响应性,如图 5 所示随着 pH 升高,复合膜逐渐由粉红色变为亮黄色,消费者可通过这种肉眼可见的颜色变化来评估食品的新鲜度。智能包装因能实时反映包装内部环境、包装食物新鲜度和安全性等信息而逐步成为人们关注热点,CNF 的高力学性能、阻隔性能及纤维间纠缠网络可以有效负载并保护复合膜中 pH 敏感材料,但 CNF 基智能包装材料的灵敏性和温湿条件适应性需进一步提升。

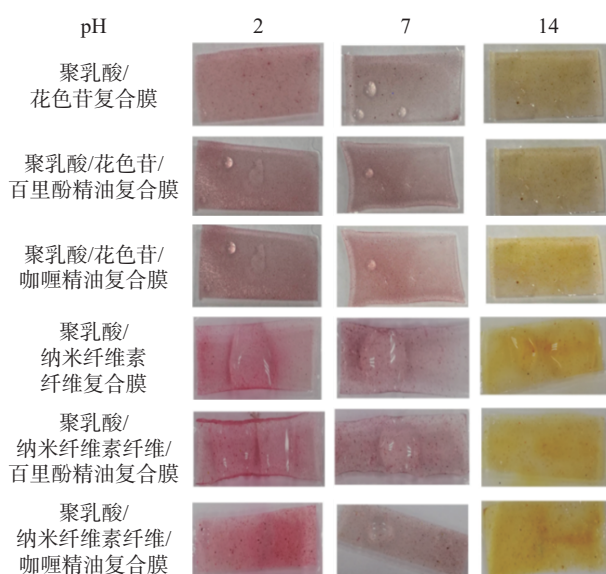


图 5 纤维素纳米纤维薄膜对 pH 变化的颜色响应^[69]

Fig.5 Color response of CNF films to pH change^[69]

4 结语

传统的石油基塑料包装已不能满足人们对于绿色可持续发展的需求,因此开发可再生、可降解新型包装材料以替代石油基制品拥有广阔的研究前景。CNF 是一种含量丰富的可持续绿色材料,但目前其制备方法仍以化学预处理结合机械加工为主,该方法存在能耗高、产率低、制备过程中会产生大量废水且产物可能存在有毒化学物质残留等问题,故应加大力度开发低能耗、高产率、环境友好且可持续的纤维纳米化技术。利用 CNF 制备的复合膜材料具有强度高、比表面积大、阻隔性好及可降解等特性,已逐渐成为绿色包材领域的研究热点。但 CNF 基复合膜材料的制备方法也面临制备时间较长、制得材料表面粗糙易裂、膜厚度和均匀性难以精确控制等挑战,未来需进一步探索更加经济高效的膜制备技术以实现工业化大规模生产。纳米纤维素的强亲水性不利于 CNF 基材料在湿态环境下的应用,对 CNF 进行疏水改性或于 CNF 材料表面涂覆天然蜡层有助于提升 CNF 基材的耐水性,促进其在食品包装领域的应用。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] SULEMAN R, AMJAD A, ISMAIL A, et al. Impact of plastic bags usage in food commodities: An irreversible loss to environment[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2022, 29(33): 49483–49489.
- [2] SHEN M C, ZHU Y, ZHANG Y X, et al. Micro(nano)plastics: Unignorable vectors for organisms[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 139: 328–331.
- [3] LI J W, ZHANG F F, ZHONG Y Q, et al. Emerging food packaging applications of cellulose nanocomposites: A review[J]. *Polymers*, 2022, 14(19): 4025.
- [4] 杨晨曦,王健,张海欧,等.纤维素纳米纤维的制备及其功能化技术进展[J]. *中国造纸学报*, 2023, 38(1): 128–133. [YANG C X, WANG J, ZHANG H O, et al. Progress in preparation and functionalization of cellulose nanofibers[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2023, 38(1): 128–133.]
- [5] KHORAIIRI A N S A, SOFIAN-SENG N S, OTHAMAN R, et al. A review on agro-industrial waste as cellulose and nanocellulose source and their potentials in food applications[J]. *Food Reviews International*, 2023, 39(2): 663–688.
- [6] MANAN S, ULLAH M W, UL-ISLAM M, et al. Bacterial cellulose: Molecular regulation of biosynthesis, supramolecular assembly, and tailored structural and functional properties[J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 129: 100972.
- [7] 白辰雨,王天卉,户昕娜,等.纤维素纳米化处理技术研究现状[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(14): 468–476. [BAI C Y, WANG T H, HU X N, et al. Research progress on preparation of nanocellulose[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(14): 465–473.]
- [8] AHANKARI S S, SUBHEDAR A R, BHADAURIA S S, et al. Nanocellulose in food packaging: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 255: 117479.
- [9] KHALIL H P S A, DAVOUDPOUR Y, ISLAM M N, et al. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 99: 649–665.
- [10] DAVOUDPOUR Y, HOSSAIN S, KHALIL H P S A, et al. Optimization of high pressure homogenization parameters for the isolation of cellulosic nanofibers using response surface methodology[J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 74: 381–387.
- [11] XU J Y, KRIETEMEYER E F, BODDU V M, et al. Production and characterization of cellulose nanofibril (CNF) from agricultural waste corn stover[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 192: 202–207.
- [12] 姜亚妮,周骥平,张琦,等.4种方法从葎草中制备的纳米纤维素性能[J]. *草业科学*, 2017, 11(8): 1748–1754. [JIANG Y N, ZHOU J P, ZHANG Q, et al. Comparative analysis of nanocellulose from *Humulus scandens* stems using four isolation methods[J]. *Pratacultural Science*, 2017, 11(8): 1748–1754.]
- [13] YI T, ZHAO H Y, MO Q, et al. From cellulose to cellulose nanofibrils—a comprehensive review of the preparation and modification of cellulose nanofibrils[J]. *Materials*, 2020, 13(22): 5062.
- [14] YADAV C, SAINI A, ZHANG W B, et al. Plant-based nanocellulose: A review of routine and recent preparation methods

with current progress in its applications as rheology modifier and 3D bioprinting[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 166: 1586–1616.

[15] YANG Y, LIU H D, WU M, et al. Bio-based antimicrobial packaging from sugarcane bagasse nanocellulose/nisin hybrid films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 161: 627–635.

[16] KASSAB Z, MANSOURI S, TAMRAOUI Y, et al. Identifying *Juncus* plant as viable source for the production of micro- and nano-cellulose fibers; Application for PVA composite materials development[J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 144: 112035.

[17] YANG W G, CHENG T Y, FENG Y H, et al. Isolating cellulose nanofibers from steam-explosion pretreated corncobs using mild mechanochemical treatments[J]. *BioRes*, 2017, 12(4): 9183–9197.

[18] NEENU K V, DOMINIC M C D, BEGUM P M S, et al. Effect of oxalic acid and sulphuric acid hydrolysis on the preparation and properties of pineapple pomace derived cellulose nanofibers and nanopapers[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 209: 1745–1759.

[19] NIU F G, LI M Y, HUANG Q, et al. The characteristic and dispersion stability of nanocellulose produced by mixed acid hydrolysis and ultrasonic assistance[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 165: 197–204.

[20] TAKAGI H, NAKAGAITO A N, BISTAMAM M S A. Extraction of cellulose nanofiber from waste papers and application to reinforcement in biodegradable composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2013, 32(20): 1542–1546.

[21] SETYANINGSIH D, UJU S, MUNA N, et al. Cellulose nanofiber isolation from palm oil empty fruit bunches (EFB) through strong acid hydrolysis[J]. *IOP Conf Ser: Earth Environ Sci*, 2018, 141: 012027.

[22] LIU L L, GERARD G, PENG Z M, et al. The use of corn stover-derived nanocellulose as a stabilizer of oil-in-water emulsion[J]. *Polymers*, 2023, 15(3): 757.

[23] NOGUCHI Y, HOMMA I, MATSUBARA Y. Complete nanofibrillation of cellulose prepared by phosphorylation[J]. *Cellulose*, 2017, 24(3): 1295–1305.

[24] SERRA-PARAREDA F, TARRÉS Q, SANCHEZ-SALVADOR J L, et al. Tuning morphology and structure of non-woody nanocellulose: Ranging between nanofibers and nanocrystals[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 171(1): 113877.

[25] YU W, WANG C Y, YI Y J, et al. Direct pretreatment of raw ramie fibers using an acidic deep eutectic solvent to produce cellulose nanofibrils in high purity[J]. *Cellulose*, 2021, 28(1): 175–188.

[26] NADERI A, KOSCHELLA A, HEINZE T, et al. Sulfoethylated nanofibrillated cellulose; Production and properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 169: 515–523.

[27] SERRA-PARAREDA F, TARRÉS Q, SANCHEZ-SALVADOR J L, et al. Tuning morphology and structure of non-woody nanocellulose: Ranging between nanofibers and nanocrystals[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 171: 113877.

[28] PINTO E, AGGREY W N, BOAKYE P, et al. Cellulose processing from biomass and its derivatization into carboxymethylcellulose: A review[J]. *Scientific African*, 2022, 15: e01078.

[29] LIIMATAINEN H, VISANKO M, SIRVIÖ J A, et al. Enhancement of the nanofibrillation of wood cellulose through sequential periodate–chlorite oxidation[J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(5): 1592–1597.

[30] MARIÑO M, SILVA L L, DURÁN N, et al. Enhanced mate-

rials from nature: Nanocellulose from citrus waste[J]. *Molecules*, 2015, 20(4): 5908–5923.

[31] TIBOLLA H, PELISSARI F M, MARTINS J T, et al. Banana starch nanocomposite with cellulose nanofibers isolated from banana peel by enzymatic treatment; *In vitro* cytotoxicity assessment[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 207.

[32] CEASER R, CHIMPHANGO A F A. Comparative analysis of physical and functional properties of cellulose nanofibers isolated from alkaline pre-treated wheat straw in optimized hydrochloric acid and enzymatic processes[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 171: 331–342.

[33] ZENG J S, LIU L, LI J P, et al. Properties of cellulose nanofibril produced from wet ball milling after enzymatic treatment vs. mechanical grinding of bleached softwood kraft fibers[J]. *BioRes*, 2020, 15(2): 3809–3820.

[34] BANVILLE G, DEPRES G, BELGACEM N, et al. Alkaline treatment combined with enzymatic hydrolysis for efficient cellulose nanofibrils production[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 255: 117383.

[35] OUN A A, RHIM J W. Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose/cotton linter cellulose nanofibril composite films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 127: 101–109.

[36] CINDRADEWI A W, BANDI R, PARK C W, et al. Preparation and characterization of cellulose acetate film reinforced with cellulose nanofibril[J]. *Polymers*, 2021, 13(17): 2990.

[37] FERNÁNDEZ-SANTOS J, VALLS C, CUSOLA O, et al. Composites of cellulose nanocrystals in combination with either cellulose nanofibril or carboxymethylcellulose as functional packaging films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 211: 218–229.

[38] WANG W, QIN C, LI W, et al. Design of antibacterial cellulose nanofibril film by the incorporation of guanidine-attached lignin nanoparticles[J]. *Cellulose*, 2022(29): 3439–3451.

[39] CHAUDHARY K T. Thin film deposition: Solution based approach[M]. In: Esther Ares A, ed. *Thin Films*. IntechOpen, 2021.

[40] NGUYEN H L, TRAN T H, HAO L T, et al. Biorenewable, transparent, and oxygen/moisture barrier nanocellulose/nanochitin-based coating on polypropylene for food packaging applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 271: 118421.

[41] JIN K Y, TANG Y J, LIU J C, et al. Nanofibrillated cellulose as coating agent for food packaging paper[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 168: 331–338.

[42] MARESCA D, MAURIELLO G. Development of antimicrobial cellulose nanofiber-based films activated with nisin for food packaging applications[J]. *Foods*, 2022, 11(19): 3051.

[43] YANG W S, JIAO L, LIU W, et al. Manufacture of highly transparent and hazy cellulose nanofibril films via coating TEMPO-Oxidized wood fibers[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(1): 107.

[44] YUAN B G, GUO M H, HUANG Z H, et al. A UV-shielding and hydrophobic graphitic carbon nitride nanosheets/cellulose nanofibril (gCNNS/CNF) transparent coating on wood surface for weathering resistance[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 159: 106440.

[45] BORGES J, MANO J F. Molecular interactions driving the layer-by-layer assembly of multilayers[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(18): 8883–8942.

[46] DAI L, LONG Z, CHEN J, et al. Robust guar gum/cellulose nanofibrils multilayer films with good barrier properties[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(6): 5477–5485.

- [47] HWANG H, JANG S, JIN J. Large-area transparent biocomposite films based on nanocellulose and nanochitin via horizontal centrifugal casting[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 281: 119051.
- [48] KWON G, LEE K, KIM D, et al. Cellulose nanocrystal-coated TEMPO-oxidized cellulose nanofiber films for high performance all-cellulose nanocomposites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398: 123100.
- [49] SILVA N H C S, GARRIDO-PASCUAL P, MOREIRINHA C, et al. Multifunctional nanofibrous patches composed of nanocellulose and lysozyme nanofibers for cutaneous wound healing[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 165: 1198–1210.
- [50] SHANMUGAM K, ANG S, MALIHA M, et al. High-performance homogenized and spray coated nanofibrillated cellulose-montmorillonite barriers[J]. *Cellulose*, 2021, 28(1): 405–416.
- [51] MALIHA M, HERDMAN M, BRAMMANANTH R, et al. Bismuth phosphinate incorporated nanocellulose sheets with antimicrobial and barrier properties for packaging applications[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 246: 119016.
- [52] ILYAS R A, SAPUAN S M, IBRAHIM R, et al. Effect of sugar palm nanofibrillated cellulose concentrations on morphological, mechanical and physical properties of biodegradable films based on agro-waste sugar palm (*Arenga pinnata* (Wurmb.) Merr) starch[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(5): 4819–4830.
- [53] GOND R K, NAIK T P, GUPTA M K, et al. Development and characterisation of sugarcane bagasse nanocellulose/PLA composites[J]. *Materials Technology*, 2022, 37(14): 2942–2954.
- [54] HUANG L J, ZHAO H Y, YI T, et al. Preparation and properties of cassava residue cellulose nanofibril/cassava starch composite films[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(4): 755.
- [55] CHOU C T, SHI S C, CHEN T H, et al. Nanocellulose-reinforced, multilayered poly(vinyl alcohol)-based hydrophobic composites as an alternative sealing film[J]. *Science Progress*, 2023, 106(1): 003685042311571.
- [56] GARS M L, DHUIÈGE B, DELVART A, et al. High-barrier and antioxidant poly(lactic acid)/nanocellulose multilayered materials for packaging[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(36): 22816–22826.
- [57] TRIFOL J, MORIANA R. Barrier packaging solutions from residual biomass: Synergetic properties of CNF and LCNF in films[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 177: 114493.
- [58] ZHAO Y D, TROEDSSON C, BOUQUET J M, et al. Mechanically reinforced, flexible, hydrophobic and UV impermeable starch-cellulose nanofibers (CNF)-lignin composites with good barrier and thermal properties[J]. *Polymers*, 2021, 13(24): 4346.
- [59] QIN Q Y, LI W H, ZHANG X Y, et al. Feasibility of bio-nanocomposite films fabricated using capsicum leaf protein and cellulose nanofibers[J]. *Food Chemistry*, 2022, 387: 132769.
- [60] 刘仁, 鲁鹏, 吴敏, 等. 纳米纤维素在气体阻隔包装材料中的应用进展[J]. *包装工程*, 2019, 40(7): 51–59. [LIU R, LU P, WU M, et al. Application progress of nano-cellulose in gas barrier packaging materials[J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(7): 51–59.]
- [61] MADIVOLI E S, KARERU P G, GICHUKI J, et al. Cellulose nanofibrils and silver nanoparticles enhances the mechanical and antimicrobial properties of polyvinyl alcohol nanocomposite film[J]. *Sci Rep*, 2022, 12(1): 19005.
- [62] EZATI P, RHIM J W, MOLAEI R, et al. Cellulose nanofiber-based coating film integrated with nitrogen-functionalized carbon dots for active packaging applications of fresh fruit[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2022, 186: 111845.
- [63] MALEKZADEH E, TATARI A, FIROUZABADI M D. Preparation, characteristics, and soil-biodegradable analysis of corn starch/nanofibrillated cellulose (CS/NFC) and corn starch/nanofibrillated lignocellulose (CS/NFLC) films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 309: 120699.
- [64] BIAN H Y, SHU X, SU W H, et al. Biodegradable, flexible and ultraviolet blocking nanocellulose composite film incorporated with lignin nanoparticles[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(23): 14863.
- [65] ARUN R, SHRUTHY R, PREETHA R, et al. Biodegradable nano composite reinforced with cellulose nano fiber from coconut industry waste for replacing synthetic plastic food packaging[J]. *Chemosphere*, 2022, 291: 132786.
- [66] REZAEI A, RAFIEIAN F, AKBARI-ALAVIJEH S, et al. Release of bioactive compounds from delivery systems by stimuli-responsive approaches; triggering factors, mechanisms, and applications[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022, 307: 102728.
- [67] JANG J H, KANG H J, ADEDEJI O E, et al. Development of a pH indicator for monitoring the freshness of minced pork using a cellulose nanofiber[J]. *Food Chemistry*, 2023, 403: 134366.
- [68] YANG Y, YU X N, ZHU Y L, et al. Preparation and application of a colorimetric film based on sodium alginate/sodium carboxymethyl cellulose incorporated with rose anthocyanins[J]. *Food Chemistry*, 2022, 393: 133342.
- [69] ZABIDI N A, NAZRI F, TAWAKKAL I S M A, et al. Characterization of active and pH-sensitive poly(lactic acid) (PLA)/nanofibrillated cellulose (NFC) films containing essential oils and anthocyanin for food packaging application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 212: 220–231.