

多糖基气凝胶食品包装的研究进展

王谔阳^{1,2}, 王飞杰^{1,2}, 马淑凤³, 鲁晨辉^{3,4}, 王利强^{1,2,*}

(1.江南大学机械工程学院, 江苏 无锡 214122; 2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江苏 无锡 214122; 3.食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122; 4.江南大学食品学院, 分析食品安全学研究所, 江苏 无锡 214122)

摘要:近年来, 气凝胶因低密度、高孔隙率、高比表面积和低导热率等特性, 越来越受到研究人员的关注。多糖基气凝胶是指使用多糖作为前体材料, 通过一定的干燥方式将凝胶中的液相转换成气相而制备的一种具有三维网络结构的多孔纳米固态材料。多糖基气凝胶除了具有传统气凝胶材料的特点, 还具有无毒、原料易获得、生物相容性和可生物降解等优点。本文总结了多糖基气凝胶的制备方法, 根据前体材料的不同, 分类综述了不同类型的多糖基气凝胶的特性和应用, 为多糖基气凝胶材料在食品包装中的研究和应用提供参考。

关键词: 多糖基气凝胶; 特性; 制备; 食品包装; 应用

Research Progress on Polysaccharide-Based Aerogel Food Packaging

WANG Suyang^{1,2}, WANG Feijie^{1,2}, MA Shufeng³, LU Chenhui^{3,4}, WANG Liqiang^{1,2,*}

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;
2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment & Technology, Wuxi 214122, China;
3. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Wuxi 214122, China;
4. Institute of Analytical Food Safety, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In recent years, aerogels have received more and more attention from researchers due to their properties such as low density, high porosity, high specific surface area and low thermal conductivity. Polysaccharide-based aerogel is a solid porous nanomaterial with three-dimensional network structure prepared by using polysaccharide as the precursor material and transforming the liquid phase in the gel with gas phase through a drying method. In addition to the characteristics of traditional aerogel materials, polysaccharide-based aerogels also have the advantages of non-toxicity, easy availability of raw materials, biocompatibility and biodegradability. This article summarizes the preparation methods of polysaccharide-based aerogels, and reviews the properties and applications of different types of polysaccharide-based aerogels prepared with different precursor materials, so as to provide a reference for the research and application of polysaccharide-based aerogel materials in food packaging.

Keywords: polysaccharide-based aerogel; characteristic; preparation; food packaging; application

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221017-161

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2023)19-0340-10

引文格式:

王谔阳, 王飞杰, 马淑凤, 等. 多糖基气凝胶食品包装的研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(19): 340-349. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221017-161. <http://www.spkx.net.cn>

WANG Suyang, WANG Feijie, MA Shufeng, et al. Research progress on polysaccharide-based aerogel food packaging[J]. Food Science, 2023, 44(19): 340-349. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221017-161. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2022-10-17

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (JUSRP21115);

江苏省食品先进制造装备技术重点实验室自主研究课题 (FMZ201902);

江苏省研究生科研与实践创新计划项目 (1075212042230360; 1072050205238200)

第一作者简介: 王谔阳 (1998—) (ORCID: 0000-0002-7799-7991), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品包装技术。

E-mail: 6210808014@stu.jiangnan.edu.cn

*通信作者简介: 王利强 (1977—) (ORCID: 0000-0002-6491-9919), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品包装技术。

E-mail: wlqcom@163.com

如今,消费者对食品质量与安全越来越关注,新鲜、营养、美味的食品成为了消费者的第一选择。为满足消费者的需求,包装行业研究人员通过引用新技术,研发主动智能包装,达到保持食品质量、延长货架期、检测食品品质变化等目的。气凝胶作为新兴材料,具有低密度、高比表面积、低导热率等特点,已成为一种具有应用潜力的包装材料。

1931年,研究者首次使用溶剂交换和超临界干燥技术开发出气凝胶(以硅胶为前体材料制备的 SiO_2 气凝胶)^[1]。如今,研究人员根据前体材料的不同,已制备出无机、有机、复合等多种类型的气凝胶,可用于缓释^[2]、吸附^[3]、油水分离^[4]、保温隔热^[5]、包装^[6]等领域。其中,无机气凝胶使用无机材料(如二氧化硅、氧化物、氟化物和金属)作为三维结构骨架,因其导热率极低,在保温包装领域极具潜力^[7]。但因无机材料的特性,无机气凝胶缺乏机械强度而易坍塌碎裂,这也是限制无机气凝胶实际应用的一大因素。有机气凝胶使用聚合物或生物质材料作为前体材料制备,可以有效地克服无机气凝胶易碎的问题。此外,聚合物分子灵活的分子设计性和生物质材料丰富的改性方法,使有机气凝胶的性能更容易被调控,从而有效扩大气凝胶材料的应用范围。

多糖是由糖苷键组成的生物质材料,通常是植物(如纤维素)和动物外骨骼(如几丁质)的主要组成成分之一,或在植物能量储存(如淀粉)中起重要作用。多糖相比于传统的无机材料和聚合物来说,具有来源广、无污染、可生物降解、有一定营养价值、成本低等优点。多糖基气凝胶由于其高孔隙率、低密度、高比表面积和可生物降解性等卓越的特性,在食品包装领域表现出巨大的潜力,可作为吸湿剂、载体材料、防腐剂等。此外,多糖基气凝胶的高孔隙率和高比表面积使更多的官能团暴露于气凝胶表面,所以对生物活性化合物的吸收和负载能力也更优异,具有靶向传递载体的能力,可提高装载物的生物利用度,保护装载物免受环境的影响^[8]。但我国的气凝胶研究起步较晚,专利技术和产业化都处于初级阶段,其中关于多糖基气凝胶包装材料的研究更是仅限于高校和研究所等科研机构。国内外对于多糖基气凝胶材料的相关综述主要集中于总结分析其制备技术^[9],以及在作为运载工具^[8](生物活性化合物和营养保健品的载体)、传感材料^[10](检测农药残留、食品腐败等)中的应用,而针对食品包装材料领域的综述较少。因此,本文在介绍多糖基气凝胶的制备和性能的基础上,重点对不同类型的多糖基气凝胶的应用研究进行总结,以期促进多糖基气凝胶材料在食品包装行业中的发展。

1 多糖基气凝胶的制备

气凝胶是通过去除凝胶中的液体部分来制备的,保留凝胶中的溶质以使其形成三维网络结构固体材料。如图1所示,多糖基气凝胶的制备主要分为多糖的溶解、凝胶的制备、溶剂交换和凝胶干燥4个阶段。

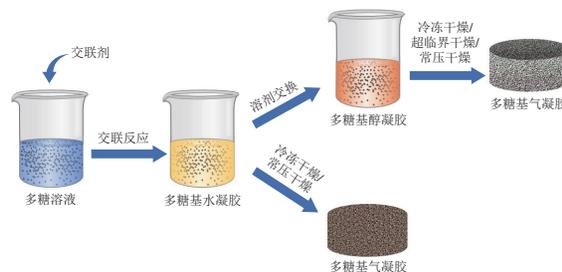


图1 多糖基气凝胶的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram for the preparation of polysaccharide-based aerogels

1.1 多糖的溶解

使用合适的溶剂将多糖溶解并使其均匀分散是制备多糖基气凝胶的第一步。水是最常用的溶剂,但对于一些难溶于水的多糖(如纤维素、壳聚糖等),可采用有机溶剂或离子液体进行溶解。*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物可用于溶解纤维素以制备气凝胶^[11]。Yin Fen等^[12]使用NaOH/尿素水溶液溶解纤维素并制备了多孔纤维素气凝胶。李瑞雪等^[13]将纳米纤维素晶体(nanocellulose crystals, CNC)和壳聚糖溶解在 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的NaOH/尿素/水混合溶液(体积比为7:12:81)中,并使用甲基三甲氧基硅烷进行疏水改性,获得了超疏水复合气凝胶。

1.2 凝胶的制备

多糖在溶剂中溶解后,通过化学键或离子相互作用形成了三维网络结构,从而形成呈液态的凝胶。根据交联的性质,凝胶可分为物理凝胶和化学凝胶^[14]。在物理凝胶中,离子相互作用、氢键等相对较弱的作用力使多糖间形成可逆的交联。纳米纤维素纤维(nanocellulose fibers, CNF)作为骨架材料通过氢键与 MnO_2 交联形成复合气凝胶,从而实现高稳定性的臭氧转化^[15]。在化学凝胶中,通过添加交联剂使多糖间形成较强的共价键,以达到交联的目的。使用离子液体1-丁基-3-甲基咪唑氯化物作为溶剂制备壳聚糖气凝胶,羟基由环氧氯丙烷(epichlorohydrin, ECH)共价交联,使气凝胶具有优良的溶胀性能^[16]。

1.3 溶剂交换

在冷冻干燥前的预冷过程中,冰晶的生长速度不同可能会导致气凝胶出现孔隙不均匀的现象;在冷冻干燥时,水的升华可能导致前体材料的聚集、结构坍塌、比表面积减小^[8]。此外,对于超临界二氧化碳(supercritical

carbon dioxide, scCO₂)干燥, 由于水对scCO₂的亲合力较低, 丙酮或乙醇对scCO₂的溶解度较高而被用作水的代用品(通过溶剂交换)。溶剂交换是使用对溶质溶解度更高、与原溶剂互溶的另一种溶剂, 将溶质从原溶剂中析出并溶解的方法, 可通过一步或多步法进行。一步法是指将凝胶直接浸泡在目标溶剂中, 如Takeshita等^[17]使用对壳聚糖更具亲和力的有机溶剂(甲醇、乙醇、异丙醇、正庚烷)对壳聚糖水凝胶进行溶剂交换。多步法是指将凝胶依次浸泡于浓度阶梯式增加的目标溶剂-水混合物中, 有研究者将海藻酸钠水凝胶微球连续浸入一系列乙醇-水溶液(体积分数分别为10%、30%、50%、70%、90%和100%)中, 进而得到海藻酸钠醇凝胶^[18]。有研究评估scCO₂干燥和冷冻干燥对所得CNF气凝胶形貌、性能(密度、孔隙率、比表面积、孔径和孔体积)、结晶度和热稳定性的影响, 发现scCO₂干燥更有利于气凝胶的形成, 与冷冻干燥相比, 可以生产密度较低和表面积较高的气凝胶^[19]。由此可见, 水和有机溶剂都可以作为凝胶液相, 溶剂交换不是制备气凝胶必须的一个过程, 但对提升气凝胶性能有着积极作用。

1.4 凝胶干燥

凝胶的干燥是制备气凝胶最后也是最重要的一个阶段。干燥方式对气凝胶的三维网络结构、机械性能以及功能特性有着关键影响^[20]。因此, 选择正确的干燥方式至关重要。常用的干燥方式有冷冻干燥、超临界干燥、常压干燥3种。

冷冻干燥是最常用的气凝胶干燥方式, 主要分为两步: 第一步是将凝胶材料预冷冻至固态, 第二步是在真空条件下将冻结的溶液升华, 冷空气对流使气凝胶基质内部形成孔隙。有研究者采用冷冻干燥方式制备淀粉基气凝胶, 发现冰晶生长速度不同导致气凝胶空隙不均匀, 比表面积较小, 机械性能较差^[21]。冷冻干燥的过程简单, 但耗时较长、能源消耗较大, 并且易发生结块现象。

超临界干燥是一种主要用于干燥醇凝胶的技术, 在所有超临界流体中, scCO₂得益于其无毒、易得、成本低、易达到临界点、惰性等特性, 最常用于超临界干燥^[22]。在scCO₂干燥过程中, CO₂在溶剂中高度溶解而使液体膨胀, 并且由于液体体积膨胀, CO₂含量增加直至达到临界状态, 最终取代了溶剂。研究发现, 通过scCO₂干燥制备的交联壳聚糖气凝胶具有更加均匀的纳米纤维结构^[23]。超临界干燥所需时间较短, 但设备昂贵、工艺复杂, 不利于气凝胶的工业生产。

常压干燥是指在环境温度压力或烘箱中, 将水凝胶或醇凝胶自然干燥至恒定质量的一种干燥方式。为避免干燥过程中凝胶体积发生收缩, 使用有机催化剂三乙胺代替常用的催化剂Na₂CO₃, 通过常压干燥合成的活性炭气凝胶表现出较高的微孔密度, 在液氮温度下具有

高储氢能力^[24]。虽然常压干燥是最简单的制备气凝胶的方式, 但非常耗时。

2 多糖基气凝胶的结构表征及其性能

2.1 微观结构

多糖基气凝胶的微观结构在很大程度上取决于前体材料、干燥工艺和交联剂等因素, 可通过密度、孔隙率、比表面积等数据进行表征。

一般来说, 前体材料的初始浓度与气凝胶的密度成正比, 与孔隙率成反比。此外, 比表面积是表征气凝胶微观结构的关键参数。高孔隙率、高比表面积的气凝胶对生物活性成分的吸收和负载能力也更优异, 通过控制气凝胶的微观结构可以提高其吸附率和总负载率^[25]。

干燥工艺的不同会对孔径产生影响。通常情况下, 超临界干燥制备的气凝胶孔径较小; 对于冷冻干燥, 高冷却速率会使微观结构更均匀、孔径更小, 并减少因冰晶生长不均匀而导致的片状结构的出现^[26]。将凝胶置于定向热梯度条件下会导致冰晶模板化, 进而会影响传热和水结晶取向, 有利于晶体沿温度梯度方向平行生长, 从而控制气凝胶的取向结构与形态。Parikka等^[27]发现冰晶模板法会导致气凝胶孔隙变窄, 孔体积缩小, 并出现扁平状的孔, 呈现蜂窝结构。除了控制热梯度条件, 冰晶的各向异性生长还受到电磁场的影响^[26]。

交联作用会对气凝胶的微观结构产生变化, 并提供更加均匀的孔径分布和更小的孔径尺寸。海藻酸盐和壳聚糖通过静电相互作用和非共价交联, 形成具有紧密网络结构的凝胶, 孔径随着气凝胶中壳聚糖比例的增加而减小^[28]。但向海藻酸盐溶液中加入过量钙离子交联后, 海藻酸钠气凝胶的孔径甚至更低^[28]。由此可见, 添加交联剂是改善气凝胶结构的有效手段。

2.2 机械性能

气凝胶的机械性能与气凝胶网络的微观结构和形态密切相关, 含有较大孔径的气凝胶表现出较低的机械强度。此外, 机械性能也受前体材料特性的影响, 研究发现普鲁兰多糖气凝胶的抗压性能随着前体材料质量浓度的增大而提高^[29]。

交联是保持气凝胶形态的重要影响因素。Chen Han等^[30]以魔芋葡甘聚糖为原料, 通过静电纺丝和冷冻干燥技术制备了超轻、高孔隙率的纳米微纤丝气凝胶, 纳米微纤丝分子间通过氢键交联, 以无规和互穿的方式构成魔芋葡甘聚糖气凝胶的多孔网络结构, 从而使气凝胶具有较好的抗压性能。潘晶晶等^[31]采用静电纺丝与冷冻干燥相结合的新技术制备明胶/乙基纤维素气凝胶, 并添加海藻酸钠和氯化钙进行交联, 由于海藻酸钠与明胶间具有静电作用力, 使组织间紧密连接, Ca²⁺与海藻酸钠交

联可以形成更加稳定的结构, 进一步提高整体结构的机械性能。

在聚合物基质中添加增强材料可有效提高气凝胶的机械强度。表面具有大量羟基的纳米纤维素是一种长径比高、生物相容性好的纤维增强材料, 可以与基质的强氢键相互作用构成互连的孔隙网络。Wang Yixiang等^[32]使用纳米纤维素作为增强材料, 通过反复的冷冻和解冻循环制备了玉米淀粉/聚乙烯醇气凝胶, 红外光谱分析结果表明纳米纤维素与基质间形成3D氢键网络, 进而获得具有更高强度的新型多孔材料。因此, 通过添加增强材料的方式可以用于食品包装的气凝胶具有理想的性能。

研究人员通过改进干燥技术以解决使用传统干燥方法制备的气凝胶机械性能较差的缺点。双向冷冻干燥是一种能够使气凝胶产生特殊的各向异性排列多孔结构的新方法。采用该方法制备的各向异性纤维素/石墨烯气凝胶在干燥状态下压缩60%应变时恢复率为99.8%, 压缩至90%应变时恢复率为96.3%, 表现出极高的压缩性和弹性^[33]。

2.3 吸水能力及稳定性

当干燥的气凝胶与水接触时, 水分子很容易被极性分子吸收使结构膨胀并发生水合作用, 随后水分子暴露于疏水分子, 水分子和疏水基团之间的相互作用力和共价力可维持气凝胶的结构并为其提供弹性, 此外, 当吸水性和保水力平衡时, 气凝胶吸水率将达到最大, 如继续吸水, 气凝胶的结构则会受到破坏, 发生溶解^[8]。使用过程中的形态变化是限制多糖基气凝胶实际应用的一个因素, 所以探究多糖基气凝胶的吸水能力及稳定性十分必要。干燥方式会对多糖基气凝胶在水中的稳定性产生影响。在相同条件下, 相比于传统冷冻干燥, 冰晶模板法制备的气凝胶在水中的稳定性更好^[27]。使用溶胶-凝胶及冷冻干燥法制备的魔芋葡甘聚糖基气凝胶表面光滑平整, 没有皱缩、裂纹和塌陷, 热稳定性良好, 并且在潮湿环境中形态稳定, 具有作为吸湿包装材料的应用潜力^[34]。

3 单一多糖基气凝胶及其在食品包装中的应用

3.1 纤维素基气凝胶

纤维素是最常见的多糖, 也是来源最丰富的多糖之一。纤维素作为一种可再生、可生物降解和可生物相容的前体材料, 可用于制备具有高孔隙率和高比表面积的气凝胶。王晓娟等^[35]探究了微纤化程度对微纤化纤维素(microfibrillated cellulose, MFC)气凝胶的性质和导热、保温、缓释等性能的影响, 发现随着均质次数的增加, 微纤化程度增大, 气凝胶的结晶度增大, 其中均质8次的MFC气凝胶具有更好的压缩性能和耐热性, 可用于精油的负载和缓释, 应用于保鲜包装。纤维素气凝胶质地柔软、可压缩, 能避免振动应力对产品的机械损伤。

使用银纳米粒子修饰的纤维素气凝胶除了具有抗菌和抗真菌能力外, 还能防止草莓在运输过程中的反复振动对其造成损伤^[36]。

纤维素衍生物因具有独特的理化特性, 在保鲜包装领域有着广阔的应用前景。Yang Jingwen等^[37]以细菌纤维素(bacterial cellulose, BC)为增强剂, 柠檬酸(citric acid, CA)为交联剂, 负载纳米银(silver nanoparticles, AgNPs)的羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose, CMC)为抗菌纳米材料, 制备出结构完整、吸水性优异的CMC@AgNPs/BC/CA抗菌复合气凝胶, 其显著延缓了鲜肉在7 d冷藏过程中的颜色变化和总活菌数的增长, 有效延长了鲜肉的保质期, 可作为生物活性吸附垫用于肉类包装。

此外, 使用化学或物理方法将纤维素的结构纳米化可制备纳米纤维素, 纳米纤维素有CNF和CNC两类。使用稻壳和燕麦壳作为原料通过酶促水解和高压机械处理获得CNC, 来自不同纤维素的CNC表现出不同的结构特性和结晶度, 制备的气凝胶呈多孔、均匀的结构, 25 °C时吸水量为气凝胶原质量的264.2%~402.8%, 可用作食品包装中的吸湿剂^[38]。

通过添加交联剂可改善纳米纤维素及其衍生物的机械性能。CA可作为交联剂与氧化体系2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(2,2,6,6-tetramethylpiperidoxo, TEMPO)氧化纤维素纳米纤维(TEMPO oxidated cellulose nanofiber, TOCNF)酯化交联, 也可作为增强剂提高机械性能和抗菌性能。以CA为交联剂, 基于TOCNF/ ϵ -聚-L-赖氨酸交联网络制备的气凝胶材料抗拉强度与未交联的TOCNF气凝胶相比提升1倍, 具有较高的抗菌效率(99.9%以上), 可以在土壤中生物降解, 在医疗环境和食品包装方面具有巨大的应用潜力^[39]。将苯乙烯丙烯酸乳液(styrene acrylic emulsion, SAE)添加到TOCNF中, TOCNF和SAE之间通过共价键交联, 然后进行冷冻干燥和烘箱加热, 可以简单地制备具有均匀多孔结构和良好抗压强度的纤维素气凝胶, 是一种潜在的缓冲包装材料^[40]。

纤维素及其衍生物表面具有大量的羟基, 使得纤维素基气凝胶具有较强的亲水性, 通常需要进行疏水改性以提升其实际应用能力。通过高碘酸钠氧化和亚硫酸钠磺化CNF, 制备的CNF气凝胶表现出超疏水性, 通过简单过滤可以达到较高的油水分离效率, 即使在20次循环后仍保持稳定的可回收性^[41]。但对于鲜肉等食品, 降低水分活度可以有效减少颜色损失和脂质氧化, 所以利用纤维素的亲水性制备的高吸水包装衬垫可以保持鲜肉品质, 延长货架期^[42]。纳米纤维素气凝胶具有高度多孔结构, 对油的吸附性能极佳, 但在水中极易溶解, 失去结构完整性。将聚乳酸涂层在纳米纤维素气凝胶上, 可以

使气凝胶具有疏水性,并且改善其机械性能,在食品包装应用中可作为吸油垫使用^[43]。

传统的纤维素气凝胶加工方法很难制备出结构完整的气凝胶。使用墨水直写3D打印和冷冻干燥技术可以制备具有受控3D结构和内孔结构的纯CNC气凝胶,将收缩率和结构塌陷降到最小,在组织支架模板、药物输送、包装等应用中有巨大潜力^[44]。

3.2 壳聚糖基气凝胶

壳聚糖是一种白色或灰白色半透明片状固体,是甲壳素脱乙酰作用的产物。甲壳素是地球上含量第二高的天然高分子,广泛分布于节肢动物、软体动物、环节动物和原生动物中。壳聚糖成本低、无毒、无污染,具有广谱抗菌性、良好的生物相容性和生物降解性,广泛用于现代食品、包装材料、医药、工业、农业等领域^[45]。

壳聚糖基气凝胶具有良好的生物相容性,在作为生物活性物质载体材料的同时,也为其提供包装保护。研究发现装载万古霉素的壳聚糖气凝胶颗粒具有细胞相容性,并且对金黄色葡萄球菌有优良的抗菌能力,可有效抑制细菌增殖^[46]。虽然以壳聚糖基气凝胶作为载体材料的研究主要集中于药物缓释领域,但可为使用壳聚糖基气凝胶作为保健食品载体包装材料的研究提供参考依据。乳清分离蛋白-羧甲基壳聚糖气凝胶表现出优异的抗氧化稳定性,可作为虾青素的营养物质递送载体^[47]。 α -淀粉酶抑制剂(α -amylase inhibitors, α -AIs)通过抑制肠道中的 α -淀粉酶来延迟膳食淀粉的消化,有益于肥胖和糖尿病患者降低餐后血糖,海藻酸钠/壳聚糖气凝胶作为载有 α -AIs的食品运输和保护基质,能够保护 α -AIs的活性不受胃酸的影响,从而更有效地抑制淀粉消化,是一种新颖、安全、经济的糖尿病食疗方法^[48]。

改性后的壳聚糖基气凝胶可作为多孔吸附剂使用,是一种通过吸附有害气体维持食品品质的内包装材料。有研究者使用层状蒙脱石、纳米管状埃洛石和微原纤维海泡石合成了壳聚糖-黏土多孔气凝胶微球,添加黏土可以维持气凝胶多孔特性的稳定,还可以维持酸性条件下机械性能的稳定,实验结果为制备高强度、可商业扩展的多孔生物基吸附剂提供参考^[49]。

此外,壳聚糖特有的广谱抗菌性为其制备抗菌气凝胶提供了基础。通过冷冻干燥法制备的海藻酸钠/壳聚糖复合气凝胶对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有较强的抗菌活性,因此,壳聚糖气凝胶作为抗菌活性食品包装材料具有广阔的应用前景^[28]。

工程形态难以控制是限制壳聚糖基气凝胶应用的一大挑战。壳聚糖气凝胶的形态强烈依赖于壳聚糖的氧化模式,使用过硫酸铵和高碘酸钠两种氧化剂对壳聚糖进行化学氧化,得到相应的氧化壳聚糖,随后与含有甲醛的壳聚糖溶液交联,获得氧化壳聚糖气凝胶,气凝胶的

结构纹理呈现纳米片状和纳米纤维状两种结构,为具有可控形态的壳聚糖气凝胶开辟了前景^[50]。

3.3 淀粉基气凝胶

淀粉是植物中贮藏最丰富的多糖,是一种可再生资源,其种类丰富、成本低、易于处理、可生物降解,并具有热塑性^[51]。淀粉主要分为直链淀粉和支链淀粉两类,主要来源于谷物(玉米、小麦、大米等)和植物块茎(马铃薯、木薯等)。淀粉基气凝胶是一类具有低密度和高比表面积先进生物材料,制备淀粉基气凝胶常用的方法是淀粉糊化、回生、有机溶剂置换和 scCO_2 干燥^[8]。目前,淀粉基气凝胶已用于生物活性物质的封存和控释、生物医学、组织工程和食品包装等领域。

淀粉的来源、支链/直链淀粉比例和加热温度等条件会对淀粉基气凝胶的特性产生影响。有研究表明,与使用未发芽小麦淀粉生产的气凝胶相比,使用发芽小麦淀粉生产的气凝胶结构更加完整^[52]。在不使用交联剂时,制备的淀粉基气凝胶呈微球状,具有高化学负载能力,可作为酮洛芬等化合物的生物载体^[53]。支链/直链淀粉比例对气凝胶的特性具有重要影响,直链淀粉含量越高,气凝胶的比表面积越大,体积收缩越严重^[54]。此外,加热温度对淀粉微球气凝胶的粒径影响较大,进而对吸附性能产生影响^[55]。

然而,淀粉基气凝胶缺乏机械强度,而交联剂可以为气凝胶提供结构稳定性。柠檬酸三钠与淀粉悬浮液交联增加了气凝胶硬度,使气凝胶内部微结构的空隙更均匀,而其黏附性、结晶度降低^[56]。有学者采用三偏磷酸钠、己二酸、六偏磷酸钠和ECH研究交联反应对玉米淀粉气凝胶理化性质和体外消化率的影响,发现糊化和交联剂破坏了玉米淀粉的短程分子秩序,交联的玉米淀粉气凝胶具有相对较低的结晶度和较高的膨胀力、溶解度,可用于封装和控制释放亲脂性生物活性化合物^[57]。

3.4 其他多糖基气凝胶

多糖作为天然的生物材料,种类丰富多样。普鲁兰多糖是一种线性、胞外水溶性黏质多糖,是以 α -1,4-糖苷键连接的麦芽三糖为重复单元经 α -1,6-糖苷键聚合而成的^[58]。通过溶胶-凝胶法和冷冻干燥工艺可制备普鲁兰多糖气凝胶,热重实验发现普鲁兰多糖气凝胶的耐高温性能优良,可用于食品保温包装,此外,该气凝胶具备高孔隙率、高机械强度、低吸湿率以及良好的茶树精油装载能力,是一种高负载率活性食品包装材料^[29]。

海藻酸钠在1983年被美国食品药品监督管理局批准作为食品添加成分用于食品行业,如今在食品、医药、环境、包装等领域有着丰富的应用,是目前世界上规模最大且用途极为广泛的添加剂之一^[59]。但纯海藻酸钠气凝胶的机械性能较差,一般需要与其他材料交联以提高性能。以海藻酸钠和羟基磷灰石纳米棒为前体材料,结合

硼酸交联和冷冻干燥,可以制备机械性能优异的保温气凝胶包装材料^[60]。海藻酸钠和壳聚糖可以通过静电相互作用和非共价交联,在海藻酸钠溶液中加入壳聚糖后,分子链缠结程度越高,网络越紧密,气凝胶在表现出更好热稳定性和更高机械性能的同时,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有更强的抗菌活性,在抗菌的活性食品包装材料领域具有广阔的应用前景^[28]。

魔芋葡甘聚糖是一种无毒、生物相容性好的多糖,在食品添加剂、食品包装、生物医药领域有着广泛的应用^[61]。以食品级材料木聚糖与魔芋葡甘聚糖为原料,采用冰晶模板法制备的多糖基气凝胶机械性能显著增强,并且在水溶液中浸泡24 h后仍能保留完整结构,在食品包装和药理学方面具有应用潜力^[27]。

4 复合多糖基气凝胶及其在食品包装中的应用

与单一材质多糖基气凝胶相比,使用两种或两种以上前体材料(多糖-多糖、多糖-蛋白质或多糖与其他组合)制备的复合气凝胶可以改善机械性能、保持多孔结构、降低亲水性和减缓体积收缩。

4.1 多糖-多糖复合气凝胶

将多糖与多糖复合可以有效改善多糖基气凝胶的机械性能。以柑橘果胶为前驱体,CNF为增强剂,可制备机械性能增强的复合气凝胶^[62]。含有木质素的纤维素纳米纤维(lignin-containing cellulosic nanofibrils, LCNF)用于增强淀粉基气凝胶的机械性能,随着LCNF负载量的增加,气凝胶的吸水能力降低,杨氏模量和屈服应力分别增加了44倍和66倍,该气凝胶显示出与聚苯乙烯泡沫塑料相似的力学性能,因此可能成为包装和绝缘材料的可持续绿色替代品^[63]。使用溶胶-凝胶法和冷冻干燥法制备的魔芋葡甘聚糖/淀粉基气凝胶具有较好的机械强度、低热导率、良好的热稳定性和均匀的孔径分布,在隔热应用方面具有很高的潜力^[64]。

此外,多糖基复合气凝胶可以作为生物活性物质的载体,并将其控制释放到食品系统中。槲皮素是一种具有出色抗氧化和抗菌性能的类黄酮,通过scCO₂吸附在玉米淀粉气凝胶和海藻酸钙气凝胶上,该复合系统可用于食品保鲜包装^[65]。果胶/海藻酸气凝胶微球装载酮洛芬(抗炎药)和苯甲酸(用于治疗尿素循环障碍)的药物控释符合Gallagher-Corrigan释放模型^[66]。以果胶/CNF为基质的Pickering乳液作为形成气凝胶的模板材料,对百里酚进行包埋,制备的果胶/CNF复合气凝胶具有较大的孔径和较薄的孔壁,拉伸和压缩性能也得到了显著改善,吸湿量接近其自身质量的100%,应用于双孢蘑菇的缓释抗菌调湿包装,可将双孢蘑菇的保鲜期延长5 d^[62]。

多糖基复合气凝胶在吸附领域有着广泛的应用,这也为特异性吸附包装材料的研究提供了方向。以NaOH-尿素溶液为基础,向微晶纤维素(microcrystalline cellulose, MCC)中掺入不同含量的高直链玉米淀粉,采用真空冷冻干燥技术合成复合气凝胶,制备的气凝胶呈现出低密度和丰富的孔隙的特点,这使得气凝胶不仅对泵油和亚麻油的吸收率高,还具有较好的动态黏弹性^[67]。在纤维素和壳聚糖复合气凝胶的制备过程中,壳聚糖在气凝胶表面自组装成数微米直径的颗粒,类似于荷叶的微观形态,硬脂酸钠在粗糙表面的基础上,通过静电作用和离子交换对复合气凝胶进行超疏水改性,气凝胶可以去除水中的各种油类,吸油量为10 g/g^[68]。

复合多糖基气凝胶因具有可降解性受到了越来越多的关注,可作为一种潜在的绿色包装材料。以魔芋葡甘聚糖和可得然胶两种多糖为基材,使用溶胶-凝胶法和真空冷冻干燥法制备的复合气凝胶可被黑曲霉(*Aspergillus niger*)、扩展青霉(*P. expansum*)、意大利青霉(*P. italicum*)、芽孢杆菌(*Bacillus* spp.)降解^[69]。以魔芋葡甘聚糖、明胶、淀粉为基材,使用溶胶-凝胶法和冷冻干燥法制备出的复合气凝胶在第62天时生物降解率可达78.1%,极具作为绿色环保材料的潜能^[70]。

4.2 多糖-蛋白质复合气凝胶

蛋白质是一种重要的化合物,有助于构建和修复身体组织、提供能量和维持代谢反应。蛋白质可作为单独前体材料制备气凝胶,在气凝胶的生产过程中,蛋白质因热变性而形成不可逆的交联结构。通过调节pH值、离子强度、蛋白质类型和浓度可以有针对性地改变蛋白质气凝胶结构。在酸性环境中,气凝胶脆性较大,但具有较大的BET内表面积;在碱性环境中,气凝胶的机械稳定性较好,并具有较大的BET比表面积^[71]。但仅由蛋白质生产的气凝胶表现出较差的机械性能和较高的脆性。将乳清蛋白与海藻酸盐混合可以改善蛋白质气凝胶的机械性能,但热性能略有下降^[72]。对CNC和MCC共混的乳清蛋白水凝胶进行冷冻干燥以制备气凝胶,气凝胶的比表面积、孔隙体积、杨氏模量和弹性提高,并对鱼油有着较好的负载能力^[73]。

多糖-蛋白质复合气凝胶可作为制备油凝胶的模板材料。有研究者通过美拉德反应和冷冻干燥制备了具有良好乳化活性和乳化稳定性的海藻酸盐/大豆蛋白复合气凝胶模板,该气凝胶模板表现出高达10.89 g/g的良好吸油性和40%的持油能力^[74],是一种潜在的精油包装方案。

多糖-蛋白质复合气凝胶极易吸湿,会对其装载和缓释性能产生不利影响。使用硅烷偶联剂对乳清分离蛋白-普鲁兰多糖复合气凝胶进行表面接枝疏水改性,改性后的复合气凝胶吸湿率明显下降,可提高丁香精油的缓释性能,为缓释包装材料提供了应用方向^[75]。

4.3 多糖-无机物复合气凝胶

无机纳米颗粒可作为气凝胶的结构增强材料、功能性填料。研究表明, TiO_2 纳米颗粒的添加可使果胶气凝胶的抗张强度和杨氏模量分别提升5.3倍和4.2倍^[76]。顾明广等^[77]采用水热-冷冻干燥法制备壳聚糖/氧化石墨烯复合气凝胶, 在pH值为5的条件下, 该气凝胶在180 min内对油墨废水化学需氧量的去除率高达82.4%。以CMC为基质固定钴基金属有机框架, 制备的CMC复合气凝胶对椴柑酒中柠檬苦素和柚皮苷的吸附符合准二级动力学模型和Langmuir等温吸附模型, 吸附速率受化学吸附的控制, 为单分子层吸附, 保留了椴柑酒大部分的风味物质, 并且椴柑酒的理化品质得到改善^[78]。以羧基化纤维素纳米纤维、硅烷偶联剂和聚乙烯亚胺为原料制备的纳米纤维素基复合气凝胶具有良好的力学强度、低密度、隔热性和疏水性^[79]。 SiO_2 气凝胶具有极低的导热率, 在隔热保温领域应用广泛。通过 SiO_2 、明胶和羟乙基纤维素之间的氢键和化学交联制备的复合气凝胶, 表现出较低的导热率、较强的机械强度、较高的压缩模量、较低的体积密度和超疏水性, 在运输和隔热包装方面具有广阔的应用前景^[80]。

相分离是限制多糖-无机物复合气凝胶制备的一大阻碍。何飞等^[81]选用二甲基亚砷作为溶剂, 可同时实现氧化硅溶胶的形成和MCC的溶解, 从而抑制相分离的发生; 采用溶胶-凝胶法和超临界干燥技术制备了一种新的有机/无机复合氧化硅-纤维素气凝胶, 该气凝胶保持了氧化硅气凝胶的孔结构特征和疏水特性, 且随着纤维素含量的增加, 复合气凝胶的疏水特性降低。

缓冲和抗菌是水果和蔬菜贮存运输过程中的包装要求, 对于减少过程中不可逆转的质量损失至关重要。以羧甲基纳米纤维素、甘油和丙烯酰胺衍生物组成的复合物作为外壳, 将壳聚糖/AgNPs通过同轴3D打印技术固定在芯中, 制备具有壳芯结构的3D打印缓冲抗菌双功能包装气凝胶, 该气凝胶具有良好的缓冲和回弹性能, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有明显的抗菌作用, 为食品智能包装的发展提供了新的思路^[82]。

以淀粉、纤维素等多糖为前体材料的气凝胶具有较强的亲水性, 当与水接触时会影响负载化合物的受控释放, 所以通常情况下需要对气凝胶进行表面疏水改性。有研究者将CA作为交联剂, 并以十六烷基三甲基硅烷、甲基三甲氧基硅烷包覆疏水纳米 SiO_2 制备疏水溶液, 采用一步法将交联剂以及疏水溶液加入到淀粉溶液中, 制备可生物降解的疏水淀粉气凝胶, 水接触角可达 139.5° ^[83]。

表1展示了具有代表性的复合多糖基气凝胶及其在食品包装中的应用。

表1 复合多糖基气凝胶及其在食品包装中的应用
Table 1 Composite polysaccharide-based aerogels and their application in food packaging

类别	气凝胶材料	干燥方式	应用	参考文献
多糖-多糖	柑橘果胶/CNF	冷冻干燥	双孢蘑菇保鲜包装	[62]
	淀粉/海藻酸钠	超临界干燥	食品保鲜的活性包装	[65]
	海藻酸钠/壳聚糖	冷冻干燥	抗菌活性食品包装	[28]
	魔芋葡甘聚糖/淀粉	冷冻干燥	吸湿包装	[34]
多糖-蛋白质	木聚糖/魔芋葡甘聚糖	冷冻干燥	食品包装和药理学领域	[27]
	普鲁兰多糖/血清分离蛋白	冷冻干燥	油脂类活性物质的装载与缓释	[75]
多糖-聚合物	淀粉/聚环氧乙烷	冷冻干燥	食品包装中的吸收剂基质	[52]
	纤维素/聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)	冷冻干燥	阻水包装	[12]
	SiO_2 /明胶/羟乙基纤维素	冷冻干燥	隔热包装	[80]
多糖-无机物	木薯淀粉/疏水纳米 SiO_2	冷冻干燥	食品保温包装	[83]
	壳聚糖/AgNPs	冷冻干燥	用于水果和蔬菜储运的缓冲包装	[82]
	葵花籽油/云杉半乳糖甘露聚糖/CNF	冷冻干燥	用于原位生产和释放己醛的新型活性食品包装	[84]
	TiO_2 /果胶	超临界干燥	抗菌包装	[76]
	壳聚糖/黄秋葵粉/纳米硅	常压干燥	抗菌活性包装	[85]

5 结语

多糖基气凝胶作为一种具有低密度、高孔隙率、无毒安全、生物相容性好和可生物降解等特点的新兴材料, 相比于传统的无机气凝胶材料, 具备结构灵活、改性方式多样和对生物活性物质的负载控释能力强的优点。目前, 多糖基气凝胶在食品和医药工业中的研究和应用正趋于成熟, 可作为输送载体、保护封装的功能材料, 但多糖基气凝胶在食品包装领域还存在很大的发展空间。如何利用或解决多糖基材料的亲水性, 以制备吸湿/疏水包装材料是多糖基气凝胶在包装应用中面对的首要问题。此外, 负载活性物质的气凝胶包装材料的稳定性、货架期和与食品间的相互理化作用仍需要深入研究。因此, 研究多糖基气凝胶的机理、制备工艺以及改性方法对食品包装材料的发展有着积极意义。

参考文献:

- [1] DOU L, SI Y, YU J, et al. Semi-template based, biomimetic-architected, and mechanically robust ceramic nanofibrous aerogels for thermal insulation[J]. Nano Research, 2022, 15(6): 5581-5589. DOI:10.1007/s12274-022-4194-9.
- [2] QIN L, HE Y, ZHAO X, et al. Preparation, characterization, and *in vitro* sustained release profile of resveratrol-loaded silica aerogel[J]. Molecules, 2020, 25(12): 2752. DOI:10.3390/molecules25122752.
- [3] MOHAMMADI A, MOGHADDAS J. Synthesis, adsorption and regeneration of nanoporous silica aerogel and silica aerogel-activated carbon composites[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2015, 94: 475-484. DOI:10.1016/j.cherd.2014.09.003.
- [4] LANG X H, ZHU T Y, ZOU L, et al. Fabrication and characterization of polypropylene aerogel material and aerogel coated hybrid materials for oil-water separation applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 137: 105370. DOI:10.1016/j.porgcoat.2019.105370.

- [5] LASKOWSKI J, MILOW B, RATKE L. Aerogel-aerogel composites for normal temperature range thermal insulations[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2016, 441: 42-48. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2016.03.020.
- [6] FONSECA L M, DA SILVA F T, BRUNI G P, et al. Aerogels based on corn starch as carriers for pinhao coat extract (*Araucaria angustifolia*) rich in phenolic compounds for active packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 169: 362-370. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2020.12.110.
- [7] 张帆, 余立, 朱东红. 气凝胶/硅酸铝纤维保温包装材料导热性能研究[J]. 包装工程, 2017, 38(17): 82-86. DOI:10.19554/j.cnki.1001-3563.2017.17.017.
- [8] DHUA S, GUPTA A K, MISHRA P. Aerogel: functional emerging material for potential application in food: a review[J]. Food and Bioprocess Technology, 2022, 15(11): 2396-2421. DOI:10.1007/s11947-022-02829-w.
- [9] ZHENG Q, TIAN Y, YE F, et al. Fabrication and application of starch-based aerogel: technical strategies[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 99: 608-620. DOI:10.1016/j.tifs.2020.03.038.
- [10] NESIC A, CABRERA-BARJAS G, DIMITRIJEVIC-BRANKOVIC S, et al. Prospect of polysaccharide-based materials as advanced food packaging[J]. Molecules, 2020, 25(1): 135. DOI:10.3390/molecules25010135.
- [11] 魏鸣, 张玉清, 刘以凡. 不同溶解体系纤维素基气凝胶的研究进展[J]. 中华纸业, 2017, 38(22): 29-34.
- [12] YIN Fen, ZHANG Xuejiao, LI Dongna, et al. Preparation and characterization of poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/porous cellulose aerogel biocomposites[J]. Bioresources, 2019, 14(2): 4748-4759. DOI:10.15376/biores.14.2.4748-4759.
- [13] 李瑞雪, 冯馨心, 李婷婷, 等. 冻融法构建超疏水纤维素/壳聚糖气凝胶及其吸油性[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(4): 119-125; 133. DOI:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0081.
- [14] 周丽舒, 唐嘉忆, 范博欢, 等. 天然多糖气凝胶制备及应用研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(10): 2960-2964. DOI:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20210722.001.
- [15] CAO R, LI L, ZHANG P. Macroporous MnO₂-based aerogel crosslinked with cellulose nanofibers for efficient ozone removal under humid condition[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 407: 124793. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.124793.
- [16] KO E, KIM H. Preparation of chitosan aerogel crosslinked in chemical and ionic ways by non-acid condition for wound dressing[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 2177-2185. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2020.08.008.
- [17] TAKESHITA S, SADEGHPOUR A, SIVARAMAN D, et al. Solvents, CO₂ and biopolymers: structure formation in chitosan aerogel[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 247: 116680. DOI:10.1016/j.carbpol.2020.116680.
- [18] ROBITZER M, DAVID L, ROCHAS C, et al. Nanostructure of calcium alginate aerogels obtained from multistep solvent exchange route[J]. Langmuir, 2008, 24(21): 12547-12552. DOI:10.1021/la802103t.
- [19] CIFTCI D, UBEYITOGULLARI A, HUERTA R R, et al. Lupin hull cellulose nanofiber aerogel preparation by supercritical CO₂ and freeze drying[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2017, 127: 137-145. DOI:10.1016/j.supflu.2017.04.002.
- [20] 章婷, 赵春林, 乐弦, 等. 气凝胶研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2018, 39(1): 1-39. DOI:10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.12.001.
- [21] BAUDRON V, GURIKOV P, SMIRNOVA I, et al. Porous starch materials via supercritical- and freeze-drying[J]. Gels, 2019, 5(1): 12. DOI:10.3390/gels5010012.
- [22] UBEYITOGULLARI A, CIFTCI O N. Generating phytosterol nanoparticles in nanoporous bioaerogels via supercritical carbon dioxide impregnation: effect of impregnation conditions[J]. Journal of Food Engineering, 2017, 207: 99-107. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2017.03.022.
- [23] TAKESHITA S, AKASAKA S, YODA S. Structural and acoustic properties of transparent chitosan aerogel[J]. Materials Letters, 2019, 254: 258-261. DOI:10.1016/j.matlet.2019.07.064.
- [24] PANDEY A P, BHATNAGAR A, SHUKLA V, et al. Hydrogen storage properties of carbon aerogel synthesized by ambient pressure drying using new catalyst triethylamine[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(55): 30818-30827. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.08.145.
- [25] LIM M B, GANAS A S, HANSON J L, et al. Crystalline loading of lipophilic Coenzyme Q₁₀ pharmaceuticals within conjugated carbon aerogel derivatives[J]. Carbon, 2020, 164: 451-458. DOI:10.1016/j.carbon.2020.02.028.
- [26] LAVOINE N, BERGSTROM L. Nanocellulose-based foams and aerogels: processing, properties, and applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(31): 16105-16117. DOI:10.1039/c7ta02807e.
- [27] PARIKKA K, NIKKILA I, PITKANEN L, et al. Laccase/TEMPO oxidation in the production of mechanically strong arabinoxylan and glucomannan aerogels[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 175: 377-386. DOI:10.1016/j.carbpol.2017.07.074.
- [28] PAN J, LI Y, CHEN K, et al. Enhanced physical and antimicrobial properties of alginate/chitosan composite aerogels based on electrostatic interactions and noncovalent crosslinking[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 266: 118102. DOI:10.1016/j.carbpol.2021.118102.
- [29] 曹庆龙, 雷桥, 吴浩, 等. 影响普鲁兰多糖气凝胶性能的工艺参数[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(23): 108-115. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.024855.
- [30] CHEN Han, MU Ruojun, PANG Jie, et al. Structure and potential application of konjac glucomannan nano microfibril aerogel[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2016, 35(1): 166-168. DOI:10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-1077.
- [31] 潘晶晶, 张宠, 刘雨雨, 等. 负载纳米氧化锌的明胶/乙基纤维素气凝胶的制备及抑菌能力分析[J]. 食品科学, 2021, 42(1): 1-7. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191214-156.
- [32] WANG Yixiang, CHANG Chunyu, ZHANG Lina. Effects of freezing/thawing cycles and cellulose nanowhiskers on structure and properties of biocompatible starch/PVA sponges[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2010, 295(2): 137-145. DOI:10.1002/mame.200900212.
- [33] MI H Y, JING X, POLITOWICZ A L, et al. Highly compressible ultra-light anisotropic cellulose/graphene aerogel fabricated by bidirectional freeze drying for selective oil absorption[J]. Carbon, 2018, 132: 199-209. DOI:10.1016/j.carbon.2018.02.033.
- [34] 周丹, 柯炜昌, 陈义坤, 等. 魔芋葡甘聚糖干凝胶的制备与性能表征[J]. 功能材料, 2013, 44(增刊1): 161-165.
- [35] 王晓娟, 孟唯娟, 陈磊, 等. 微纤化程度对MFC气凝胶的性质和包装性能的影响[J]. 包装工程, 2022, 43(5): 39-46. DOI:10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.05.006.
- [36] ZHANG D Y, YANG J X, LIU E J, et al. Soft and elastic silver nanoparticle-cellulose sponge as fresh-keeping packaging to protect strawberries from physical damage and microbial invasion[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 211: 470-480. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2022.05.092.

- [37] YANG Jingwen, ZHANG Xianhao, CHEN Lin, et al. Antibacterial aerogels with nano-silver reduced in situ by carboxymethyl cellulose for fresh meat preservation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 213: 621-630. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2022.05.145.
- [38] DE OLIVEIRA J P, BRUNI G P, MELLO EL HALAL S L, et al. Cellulose nanocrystals from rice and oat husks and their application in aerogels for food packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 124: 175-184. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2018.11.205.
- [39] WANG C, CAO H, JIA L, et al. Characterization of antibacterial aerogel based on epsilon-poly-L-lysine/nanocellulose by using citric acid as crosslinker[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 291: 119568. DOI:10.1016/j.carbpol.2022.119568.
- [40] GONG C, NI J P, TIAN C, et al. Research in porous structure of cellulose aerogel made from cellulose nanofibrils[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 172: 573-579. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2021.01.080.
- [41] SUN F, LIU W, DONG Z, et al. Underwater superoleophobicity cellulose nanofibril aerogel through regioselective sulfonation for oil/water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 774-782. DOI:10.1016/j.cej.2017.07.142.
- [42] FONTES-CANDIA C, ERBOZ E, MARTINEZ-ABAD A, et al. Superabsorbent food packaging bioactive cellulose-based aerogels from *Arundo donax* waste biomass[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 96: 151-160. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.05.011.
- [43] BENITO-GONZALEZ I, LOPEZ-RUBIO A, GOMEZ-MASCARAQUE L G, et al. PLA coating improves the performance of renewable adsorbent pads based on cellulosic aerogels from aquatic waste biomass[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124607. DOI:10.1016/j.cej.2020.124607.
- [44] LI V C F, DUNN C K, ZHANG Z, et al. Direct ink write (DIW) 3D printed cellulose nanocrystal aerogel structures[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 8018. DOI:10.1038/s41598-017-07771-y.
- [45] 秦秋香, 郭祀远. 壳聚糖的成膜性及其工业应用进展[J]. *现代食品科技*, 2007, 23(4): 93-96. DOI:10.3969/j.issn.1673-9078.2007.04.027.
- [46] LOPEZ-IGLESIAS C, BARROS J, ARDAO I, et al. Vancomycin-loaded chitosan aerogel particles for chronic wound applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 204: 223-231. DOI:10.1016/j.carbpol.2018.10.012.
- [47] ZHAO W, WEI Z, XUE C, et al. Development of food-grade oleogel via the aerogel-templated method: oxidation stability, astaxanthin delivery and emulsifying application[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 134: 108058. DOI:10.1016/j.foodhyd.2022.108058.
- [48] GUO L, XIA J, YU S, et al. Natural edible materials made of protein-functionalized aerogel particles for postprandial hyperglycemia management[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 167: 279-288. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2020.11.186.
- [49] FRINDY S, PRIMO A, QAISS A E K, et al. Insightful understanding of the role of clay topology on the stability of biomimetic hybrid chitosan-clay thin films and CO₂-dried porous aerogel microspheres[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 146: 353-361. DOI:10.1016/j.carbpol.2016.03.077.
- [50] ZHANG S, FENG J, FENG J, et al. Oxidation-mediated chitosan as additives for creation of chitosan aerogels with diverse three-dimensional interconnected skeletons[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 1220-1225. DOI:10.1016/j.apsusc.2016.11.116.
- [51] JIMENEZ A, JOSE FABRA M, TALENS P, et al. Effect of sodium caseinate on properties and ageing behaviour of corn starch based films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 29(2): 265-271. DOI:10.1016/j.foodhyd.2012.03.014.
- [52] DA SILVA F T, DE OLIVEIRA J P, FONSECA L M, et al. Physically cross-linked aerogels based on germinated and non-germinated wheat starch and PEO for application as water absorbers for food packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 155: 6-13. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2020.03.123.
- [53] GARCIA-GONZALEZ C A, UY J J, ALNAIEF M, et al. Preparation of tailor-made starch-based aerogel microspheres by the emulsion-gelation method[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(4): 1378-1386. DOI:10.1016/j.carbpol.2012.02.023.
- [54] DRUEL L, BARDL R, VORWERG W, et al. Starch aerogels: a member of the family of thermal superinsulating materials[J]. *Biomacromolecules*, 2017, 18(12): 4232-4239. DOI:10.1021/acs.biomac.7b01272.
- [55] 谢静, 黄靓澳, 曹雅琪, 等. 淀粉微球气凝胶的制备及吸附性能与形态研究[J]. *中国粮油学报*, 2022, 37(12): 113-119.
- [56] ABHARI N, MADADLOU A, DINI A. Structure of starch aerogel as affected by crosslinking and feasibility assessment of the aerogel for an anti-fungal volatile release[J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 147-152. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.10.072.
- [57] WANG Y, HE M, WU Y, et al. Effect of crosslinking agents on the physicochemical and digestive properties of corn starch aerogel[J]. *Starch-Stärke*, 2021, 73(3/4): 2000161. DOI:10.1002/star.202000161.
- [58] SINGH R S, KAUR N, KENNEDY J F. Pullulan and pullulan derivatives as promising biomolecules for drug and gene targeting[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 123: 190-207. DOI:10.1016/j.carbpol.2015.01.032.
- [59] 詹璞璞, 吴广辉. 海藻酸钠的特性及其在食品中的应用[J]. *食品工程*, 2011(1): 7-9.
- [60] ZHU J, LI X, LI D, et al. Thermal insulation and flame retardancy of the hydroxyapatite nanorods/sodium alginate composite aerogel with a double-crosslinked structure[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(40): 45822-45831. DOI:10.1021/acsami.2c12254.
- [61] JIANG L, CHEN Q, LIU J, et al. Antibacterial performance of Berberine loaded carrageenan/konjac glucomannan hydrogels[J]. *Materials Express*, 2021, 11(9): 1516-1522. DOI:10.1166/mex.2021.2049.
- [62] WU W, WU Y, LIN Y, et al. Facile fabrication of multifunctional citrus pectin aerogel fortified with cellulose nanofiber as controlled packaging of edible fungi[J]. *Food Chemistry*, 2022, 374: 131763. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131763.
- [63] AGO M, FERRER A, ROJAS O J. Starch-based biofoams reinforced with lignocellulose nanofibrils from residual palm empty fruit bunches: water sorption and mechanical strength[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(10): 5546-5552. DOI:10.1021/acssuschemeng.6b01279.
- [64] WANG Y, WU K, XIAO M, et al. Thermal conductivity, structure and mechanical properties of konjac glucomannan/starch based aerogel strengthened by wheat straw[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 197: 284-291. DOI:10.1016/j.carbpol.2018.06.009.
- [65] FRANCO P, ALIAKBARIAN B, PEREGO P, et al. Supercritical adsorption of quercetin on aerogels for active packaging applications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(44): 15105-15113. DOI:10.1021/acs.iecr.8b03666.
- [66] GARCIA-GONZALEZ C A, JIN M, GERTH J, et al. Polysaccharide-based aerogel microspheres for oral drug delivery[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 117: 797-806. DOI:10.1016/j.carbpol.2014.10.045.
- [67] LUO Q, HUANG X, GAO F, et al. Preparation and characterization of high amylose corn starch-microcrystalline cellulose aerogel with

- high absorption[J]. *Materials*, 2019, 12(9): 1420. DOI:10.3390/ma12091420.
- [68] MENG G, PENG H, WU J, et al. Fabrication of superhydrophobic cellulose/chitosan composite aerogel for oil/water separation[J]. *Fibers and Polymers*, 2017, 18(4): 706-712. DOI:10.1007/s12221-017-1099-4.
- [69] 田润苗, 罗晓宇, 许国娟, 等. 魔芋葡甘聚糖/可得然胶复合气凝胶的生物降解性研究[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(7): 143-151. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2022060095.
- [70] 王唯, 王浩, 匡映, 等. 魔芋葡甘聚糖-明胶-淀粉气凝胶过滤材料的结构与性能研究[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(15): 48-55. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2020110163.
- [71] KLEEMANN C, SELMER I, SMIRNOVA I, et al. Tailor made protein based aerogel particles from egg white protein, whey protein isolate and sodium caseinate: influence of the preceding hydrogel characteristics[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 83: 365-374. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.05.021.
- [72] CHEN H B, WANG Y Z, SCHIRALDI D A. Foam-like materials based on whey protein isolate[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(10): 3387-3391. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2013.07.019.
- [73] AHMADI M, MADADLOU A, SABOURY A A. Whey protein aerogel as blended with cellulose crystalline particles or loaded with fish oil[J]. *Food Chemistry*, 2016, 196: 1016-1022. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.10.031.
- [74] CHEN K, ZHANG H. Fabrication of oleogels via a facile method by oil absorption in the aerogel templates of protein-polysaccharide conjugates[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(6): 7795-7804. DOI:10.1021/acsami.9b21435.
- [75] 曹庆龙, 吴浩, 高文婧, 等. 疏水改性乳清分离蛋白-普鲁兰多糖复合气凝胶的制备及性能研究[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(1): 127-133. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2021040023.
- [76] 李菲菲. TiO₂-果胶复合气凝胶的制备及应用[J]. *数字印刷*, 2020(4): 75-80. DOI:10.19370/j.cnki.cn10-1304/ts.2020.04.010.
- [77] 顾明广, 苏芳. CS/GO复合气凝胶的制备及对油墨废水的吸附性能研究[J]. *数字印刷*, 2021(5): 61-66; 72. DOI:10.19370/j.cnki.cn10-1304/ts.2021.05.009.
- [78] 陈秀梅, 盛盈颖, 陶能国, 等. 羧甲基纤维素/锆基金属有机框架复合气凝胶脱除橙柑酒苦味物质[J]. *食品科学*, 2022, 43(22): 317-324. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20211220-223.
- [79] 丁伟, 李硕琳, 陈永芳, 等. 纳米纤维素基复合气凝胶的制备及性质研究[J]. *中国皮革*, 2022, 51(10): 1-8; 12. DOI:10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2022-010-001.
- [80] PENG T, ZHU J, HUANG T, et al. Facile preparation for gelatin/hydroxyethyl cellulose-SiO₂ composite aerogel with good mechanical strength, heat insulation, and water resistance[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(23): e50539. DOI:10.1002/app.50539.
- [81] 何飞, 赵淑媛, 宋广平, 等. 柔性有机/无机杂化氧化硅-纤维素气凝胶的结构分析与疏水特性[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016(增刊1): 392-395.
- [82] ZHOU Wei, FANG Jiawei, TANG Shuwei, et al. 3D-printed nanocellulose-based cushioning-antibacterial dual-function food packaging aerogel[J]. *Molecules*, 2021, 26(12): 3543. DOI:10.3390/molecules26123543.
- [83] 段真利, 陈景华, 林旻. 冷冻干燥法制备淀粉气凝胶及其疏水改性研究[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(18): 266-274. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.032561.
- [84] LEHTONEN M, KEKALAINEN S, NIKKILA I, et al. Active food packaging through controlled in situ production and release of hexanal[J]. *Food Chemistry: X*, 2020, 5: 100074. DOI:10.1016/j.fochx.2019.100074.
- [85] LIN D, ZHENG Y, HUANG Y, et al. Investigation of the structural, physical properties, antioxidant, and antimicrobial activity of chitosan-nano-silicon aerogel composite edible films incorporated with okara powder[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 250: 116842. DOI:10.1016/j.carbpol.2020.116842.