

植物基纳米纤维素在食品 3D 打印中的应用

徐博^{1,2,3}, 马涛^{1,2,3}, 卢昕娜^{1,2,3}, 卢舒瑜^{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 100193

³ 农业农村部果蔬加工重点实验室 北京 100193)

摘要 3D 打印技术通过逐层添加物料的方式实现特定结构物体的快速成型,可根据需求实现对原料组成和成品空间结构的个性化定制,在食品领域具有广阔发展潜力。大多数食品原料不具备可打印性,这制约了用于 3D 打印的食品原料的来源和种类,限制了 3D 打印技术在食品行业的应用规模。植物基纳米纤维素来源广泛,具有优异的机械性能和流变特性,能够增强物料的可打印性,是 3D 打印的理想原料。明确植物基纳米纤维素的功能特点,制备的 3D 打印墨水特性以及在食品 3D 打印中应用现状,对充分利用新兴加工技术和新食品原料尤为重要。本文重点介绍植物基纳米纤维素结构特点及与 3D 打印相适应的功能特性,包括高机械强度,易表面改性,适于打印的流变特性以及较好的生物安全性。在分析凝胶和乳液两种形式的植物基纳米纤维素打印墨水特性和用途的基础上,总结其在食品添加剂、食品包装材料、食品新鲜度指示器、功能物质载体等相关食品领域的应用现状,并展望未来制备新兴功能食品 and 智能食品包装的前景,以期对相关技术发展提供参考。

关键词 纳米纤维素; 3D 打印; 食品加工; 应用进展

文章编号 1009-7848(2024)02-0327-17 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.02.031

3D 打印是一种基于计算机辅助设计建立数字模型,运用可黏合材料,通过逐层添加物料的方式堆积制造三维物体的加工制造技术^[1],因其快速成型、高度定制、工艺简单的优点而在医学^[2]、生命科学^[3]、食品^[4]、建筑^[5]、纺织^[6]等领域得到广泛应用,被视为能够引发技术革命的下一代前沿科技。在食品领域,3D 打印技术由于逐层添加食物原料的加工方式,也被称为食品分层制造技术,可以用于生产传统制造方法难以实现的复杂结构,降低生产成本,扩大食品原料的使用范围,有助于节约时间成本,增强产品竞争力和针对需求实现个性化定制调控^[7]。

纤维素是自然界储量最为丰富、分布最为广泛的天然有机高分子材料,其作为细胞壁的主要组成成分存在于所有植物中,是最易获取的绿色可再生资源之一^[8]。将纤维素通过机械处理结合化学分解法得到的具有纳米尺度的纤维素材料称为纳米纤维素,纳米纤维素的理化特性因纳米尺寸

效应发生改变,其比表面积、机械性能、结晶度等特性相对纤维素更为出色^[9-11],是一种高性能的可再生纳米材料^[12]。此外,用于生产纳米纤维素的植物原料来源广泛、易得^[13],还可以充分利用秸秆等传统意义上的农业废弃资源,实现农副产物高效利用^[14]。

植物基纳米纤维素因优良的力学性能和流变学特性而适用于 3D 打印技术,可提高材料强度,增强可打印性,使更多原料可作为 3D 打印墨水使用。来源于植物的特点使其满足食品领域对原料安全性的要求,可广泛结合其它可食用或食品级材料,因此在食品 3D 打印领域具有良好的发展潜力和广阔的应用前景。目前相关领域尚处于起步阶段,有待深入研究。本文综述植物基纳米纤维素材料结合 3D 打印技术在食品领域的应用现状,并对未来发展方向进行展望。

1 植物基纳米纤维素

纤维素由 D-葡萄糖基通过 β -1,4-糖苷键链接而成,葡萄糖基在相互链接后仍保存了大量羟基,羟基通过分子间和分子内氢键作用影响纤维素的结晶程度,在纤维素中形成大量纳米级的结

收稿日期: 2023-02-12

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31871814)

第一作者: 徐博,男,硕士生

通信作者: 宋弋 E-mail: 587sy@163.com

晶区和无定形区^[15]。以纤维素为原料,通过不同提取方法可制得两种具有不同形貌的纳米纤维素,分别被称为纤维素纳米纤维(Cellulose nanofibril, CNF)和纤维素纳米晶(Cellulose nanocrystal, CNC)。

1.1 纤维素纳米纤维和纤维素纳米晶

通过剧烈的机械作用将植物纤维素原纤化,得到的纳米尺度纤维素被称为纤维素纳米纤维(图1)。CNF呈细长的丝状,同时包括纤维素的结晶区和无定形区,根据美国纸张与造纸工业技术协会(Technical association of the pulp and paper industry, TAPPI)的定义,其宽度通常为5~30 nm,长径比大于50。由于CNF较高的长径比,其柔韧性好,易纠缠形成网状结构;CNF包含纤维素的无定形区,其结晶度相对较低^[16]。通过化学方法除去纤维素无定形区,得到的纳米尺度纤维素晶体被称为纤维素纳米晶(图1)。CNC呈棒状或纺锤状,仅包含纤维素的结晶区,根据TAPPI的推荐定义,其宽度一般位于3~10 nm区间,长径比高于5。CNC由于仅包含纤维素的结晶区,长径比相对较低,柔韧性较差,而具有很高的强度和杨氏模量^[17]。相较于天然纤维素,这2种纳米纤维素都表现出更为优异的性能,虽然具体的结构尺寸有所差异,但都具有高比表面积^[18]、表面易改性、良好的机械性能^[19]以及生物安全性等特点^[20]。

1.2 植物基纳米纤维素的功能特性

纳米纤维素丰富的功能特性使其广泛适用于细胞组织培养、生物医学工程、先进装备制造在内等众多领域,考虑到其与食品3D打印技术的相适应性,对其机械强度、表面基团、流变学特性以及生物安全性相关的部分特性进行介绍。

1.2.1 机械强度 纤维素本身具有良好的机械强度,由其制备的纳米纤维素同样具备优良的机械性能,并且可作为增强材料使用。CNC由去除无定形区后的纤维素结晶区构成,结构高度有序,自身刚度高,其单位密度弹性模量能达到钢铁的4~5倍^[22]。将少量CNC添加至其它聚合物中,即可显著提高混合物的力学强度和杨氏模量^[23]。CNF虽未具备高度有序的结构,但其仍包含有大量纤维素结晶区,能表现出较好的力学性能,其强度是其它纤维素复合材料的3~15倍^[24]。将CNF加入其它

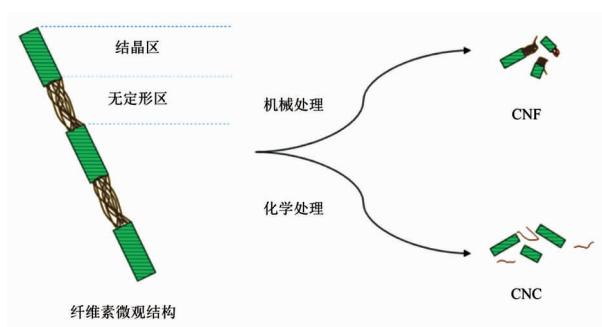


图1 植物基纳米纤维素的制备^[21]

Fig.1 Preparation of plant-based nanocellulose^[21]

聚合物构建的体系中,结构强度能够得到有效提高^[25-26]。

1.2.2 表面基团 由于纳米纤维素表面携带大量亲水羟基,这些羟基的存在能够被多种不同的取代基或小分子物质所利用,作为表面改性的结构化平台,赋予纳米纤维素更多优异的功能性质^[27]。在制备纳米纤维素过程中的化学处理是对纳米纤维素改性的最常见方式。在制备CNF预处理阶段使用2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy, TEMPO)对其氧化,通过机械处理后可得表面被羧基、醛基修饰的CNF,其形态和结晶度不会产生变化^[28]。CNC则常用酸水解法制备,这会在其表面修饰带负电荷的基团,例如使用硫酸水解制备的CNC表面会带有磺基^[29],使用TEMPO氧化CNC也会使其表面携带羧基^[30]。此外,物理吸附^[31]、羟基酯化^[32]、接枝其它聚合物^[33]等方式也是常见的纳米纤维素改性手段。

1.2.3 流变学特性 研究流体在外力作用下产生的变形和流动行为的力学被称为流变学,常用于描述高分子材料微观结构的复杂性质。水中的纳米纤维素可通过氢键作用结合周围水分子,提高体系黏度,使悬浮液黏度与其浓度呈正相关;在静态或低剪切速率条件下纳米纤维素排列无序,高剪切速率下则易沿流动方向产生相对滑动,使其黏度降低,因此纳米纤维素的稳态黏度随剪切速率的升高而降低,既呈剪切稀化现象^[34-35]。随着浓度的继续增加,纳米纤维素分子间相互连接形成空间网状结构,限制水分子运动形成水凝胶,此时流体的存储模量高于损耗模量,表现出类似固体

的性质^[36]。因此纳米纤维素可作为增稠剂或胶凝剂改良其它材料流变性能,提高复合物黏度或形成半固体凝胶。

1.2.4 生物安全性 天然纤维素广泛存在于食品中,微米尺度的纤维素及其衍生物也在食品加工中作为乳化剂和增稠剂使用,二者都得到了美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)一般公认安全(Generally regarded as safe, GRAS)认证^[37]。考虑到纳米尺度材料在生命系统中可能表现出与同类非纳米材料不同的性质,有必要对其生物安全性进行充分研究^[38]。目前关于纳米纤维素安全性的研究已从模拟消化道吸收、体外毒性以及对营养物质吸收影响等多方面展开,尚处于起步阶段,多以体外细胞试验为主,考虑到纤维素来源不同、表面修饰基团不同以及细胞种类之间的差异,尚无法得出确切结论。目前在体外研究中还没有发现纳米纤维素导致的严重细胞或遗传物质损伤^[39-41],而纳米纤维素的种类差异和修饰基团可能会引发炎症反应^[42-44]。此外,已有研究发现纳米纤维素能够影响包括脂肪和葡萄糖在内的体内吸收效果,这可能有助于治疗肥胖病^[45-46]。目前多数研究对纳米纤维素的安全性持乐观态度^[47-48],总体上认为纳米纤维素没有细胞毒性,其在胃肠道中的吸收可忽略不计^[45],而在此方面仍需要进行深入研究,以期得到明确的安全性评价。

2 植物基纳米纤维素与食品 3D 打印的适配性

应用于食品 3D 打印中的原料,需要综合考虑原料的物理化学特性、加工方式对其品质的影响,选择与原料相适应的具体打印条^[49]。目前基于挤出的 3D 打印技术在食品相关领域应用最为广泛,使用纳米纤维素可以构建出符合挤出技术对原料性质要求体系,从而作为打印墨水使用。

2.1 基于挤出的 3D 打印技术

基于挤出的 3D 打印技术主要包括熔融沉积成型(Fused deposition modeling, FDM)和直接挤出打印(Direct ink writing, DIW)2种(图 2)。FDM 是通过计算机程序控制喷头运动,将固体或半固体原料经过加热融化为液体挤出后,沉积在打印平台或打印截面上,通过层层堆积的方式完成整个打印操作^[50]。DIW 则是在熔融沉积成型方式的上去掉了加热融化这一步骤,原料依靠自身黏性实现连接,这对物流变特性提出了较高要求,需满足原料能够在打印过程中流畅挤出,既具有剪切稀化特性,同时还要求挤出后的材料能够维持原有的形状不发生流动^[51]。FDM 和 DIW 法的优点在于工艺简单、成本相对较低以及可用材料广泛,但必须考虑物流过喷嘴后固化或凝胶化的速度,这会影响到打印后的形状保真度以及打印层后续的自支持能力,绝大多数传统食品原料和相关材料仅依靠其自身的物理特性,难以实现较高的打印分辨率,需添加其它原料辅助实现^[52]。

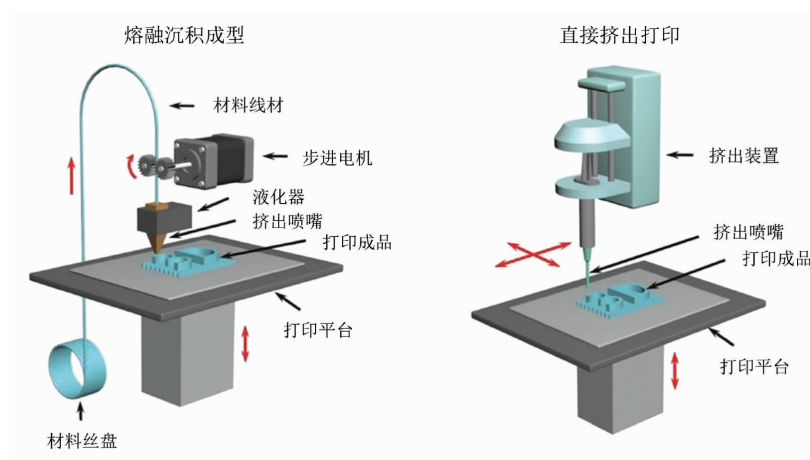


图 2 基于挤出的 3D 打印技术^[53]

Fig.2 Extrusion-based 3D printing^[53]

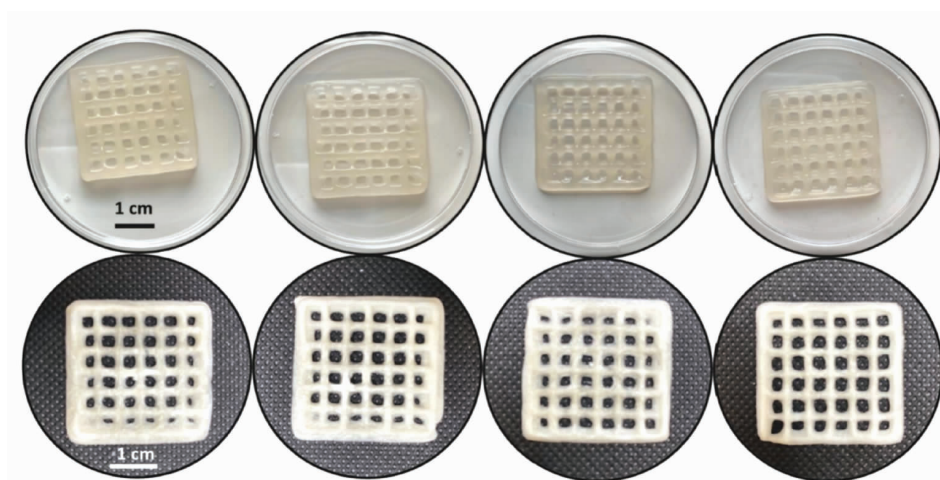
2.2 植物基纳米纤维素构建的3D打印墨水

纳米纤维素优良的机械性能可以为物料提供结构强度,同时考虑到其较好生物安全性,在食品领域具有广泛的应用前景。因此,纳米纤维素能够作为3D打印墨水的主要成分或增强性能的辅助成分。以其为基础可构建水凝胶、乳液等分散体系,能够应用于基于挤出的食品3D打印技术。

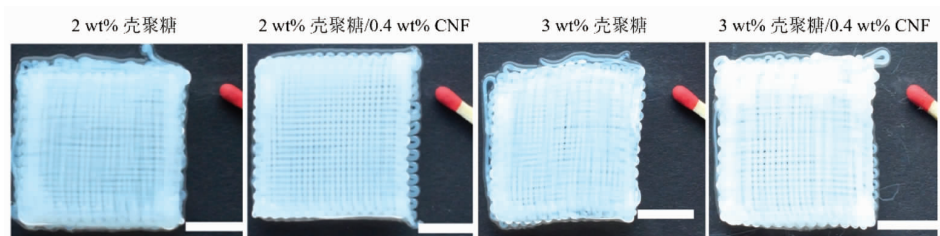
2.2.1 水凝胶 水凝胶是以聚合物结构为主体框架,内部由水相填充构成的复合体系,其具备剪切稀化特性,是应用于挤出成型的理想打印原料^[54]。CNF 相对较大的长径比和其自身的半结晶结构较容易形成相互缠绕的网状结构,有利于形成机械性能稳定的凝胶结构^[55]。然而,纯 CNF 墨水中纤维基本无法产生交联,其结构无法承受较大的机械力,3D 打印性能很差,一般通过化学交联手段增强 CNF 的可打印性或结合其它增稠剂制备复配凝胶^[56]。Torres-Rendon 等^[57]将 TEMPO 氧化改性的 CNF 水凝胶加工成中空圆筒状结构,确认了用 CNF 凝胶制造复杂形状的可行性。Mietner 等^[58]使用不同金属离子交联 TEMPO 氧化改性的 CNF 制备凝胶,对凝胶的流变学性能和打印性能测试后认为使用二价金属阳离子交联 CNF 制备的凝胶

具备作为3D打印墨水的潜力。

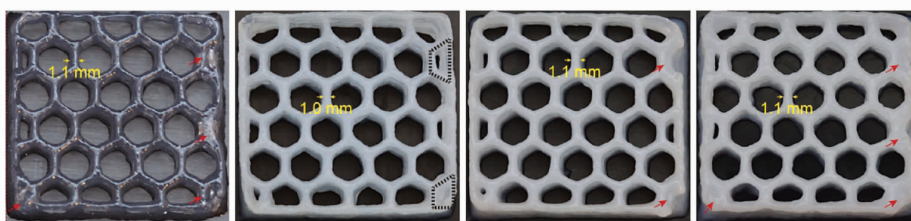
除以 CNF 为基础制备凝胶3D打印外,CNF 的加入也可增强其它聚合物形成的凝胶的打印性能。Baniasadi 等^[59]使用 TEMPO 氧化的 CNF 增强木瓜种子黏液的打印特性,CNF 的存在能够显著增强木瓜种子黏液凝胶的自支撑性,在适宜的比例范围下能够打印出分辨率良好的网格状立体结构,且冷冻干燥后仍能维持(图 3a)。使用未改性 CNF 与壳聚糖制备的水凝胶同样能应用于3D打印,Tamo 等^[60]制备的凝胶墨水未经任何化学改性或添加化学交联剂,仅依靠其自身的理化性质实现凝胶的形成且展现出良好的打印效果(图 3b)。其中 CNF 主要提供凝胶的可打印性和良好的打印分辨率,同时壳聚糖良好的生物相容性未因此受到影响。CNF 还可以用于修饰其它聚合物,改善打印性能较差物质的流变特性。Chen 等^[61]将 TEMPO 氧化的 CNF 原位聚合到水性聚氨酯上,降低了凝胶中聚氨酯颗粒的尺寸并改善凝胶的流变特性,聚合 CNF 的水性聚氨酯和 CNF 混合制备的凝胶仅需 2.7%~7.4% 添加量即可达到良好的3D打印效果,显著低于单独使用水性聚氨酯制备打印墨水所需的质量分数(图 3c)。



(a)木瓜种子黏液/CNF 复配凝胶(质量比 1:0.25,1:0.5,1:0.75,1:1)打印(上图)及冷冻干燥后(下图)实物图^[59]



(b)CNF 增强壳聚糖凝胶的打印性能^[60]



(c) CNF 修饰的水性聚氨酯/CNF 复配凝胶(质量比 0:1, 1:1, 2:1, 4:1)打印实物图^[61]

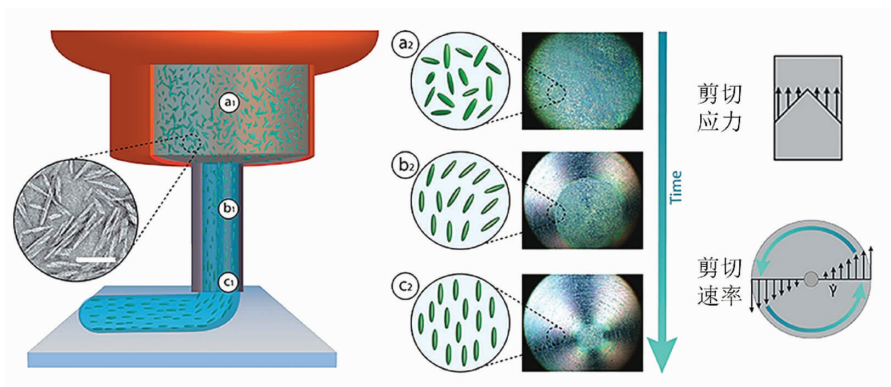
图 3 3D 打印 CNF 水凝胶^[59-61]

Fig.3 3D printing CNF hydrogels^[59-61]

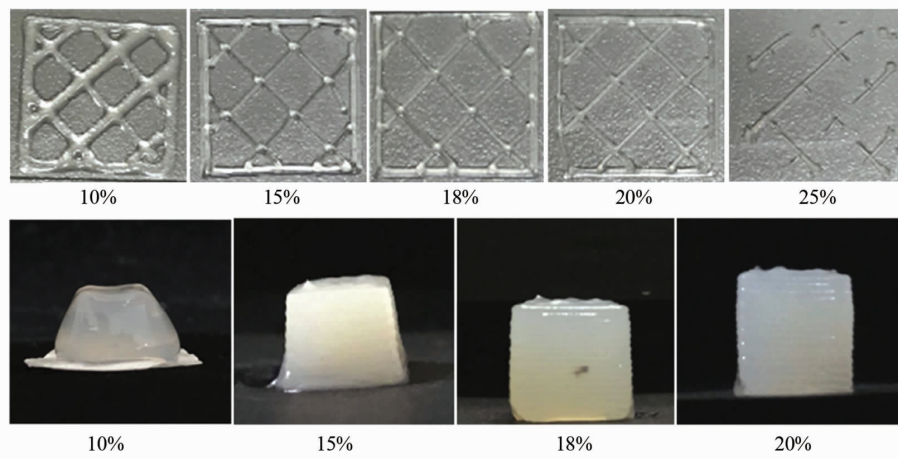
CNC 水凝胶在 3D 打印领域也得到了广泛应用, Siqueira 等^[62]发现 CNC 水凝胶在 6%质量分数以上就会表现出明显的类似固体性质, 在 8%质量分数以上就能够出现明显的剪切稀化现象, 这是其具备 3D 打印潜力的良好证明。不同于 CNF, CNC 相对较低的长径比不易发生缠绕, 而在 3D 打印时会出现由打印过程诱导的颗粒取向变化, 具体表现为 CNC 颗粒沿打印方向排布, 打印后材料在沿打印方向上的刚性也显著增强。Hausmann

等^[63]在此基础上深入分析了较高浓度的 CNC 凝胶墨水在 3D 打印过程中颗粒排布方式的变化规律, 当施加的剪切应力能够克服材料的屈服应力时, 在纯剪切流条件下就会出现 CNC 粒子对齐现象, 通过对具体打印参数调节可控制粒子沿打印方向的排布程度, 实现根据需求对特定方向上机械强度的定制, 这种充分利用 3D 打印技术制备的各向异性水凝胶具有较好的实用价值(图 4a)。

考虑到单独应用 CNC 制备凝胶进行 3D 打印



(a) 打印过程对 CNC 排布方式影响^[63]



(b) 不同含量 CNC 凝胶 3D 打印网格(上图)和立方体(下图)实物图^[64]

图 4 3D 打印 CNC 水凝胶^[63-64]

Fig.4 3D printing CNC hydrogels^[63-64]

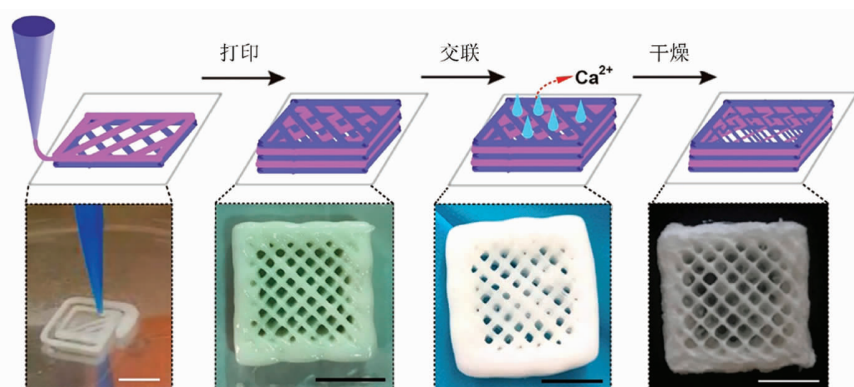
需要较高浓度,先前的研究^[64]使用 CNC 分别与高/低甲氧基果胶复配制备水凝胶,CNC 的加入能够替代低甲氧基果胶成胶所需的钙离子,调节高甲氧基果胶成胶时对蔗糖浓度以及 pH 值的要求,复配凝胶同样呈现了良好的打印效果(图 4b)。Baniasadi 等^[65]使用 CNC 与黄原胶复合制备具有良好挤出效果及结构稳定性的打印墨水,复合凝胶的可打印性主要由 CNC 提供,CNC 含量的增加能够显著增强框架结构的强度。打印后的结构具有良好的形状保真度和优良的分辨率,将其冷冻干燥后能够得到孔隙率高达 70% 以上的多孔框架,在组织工程等诸多领域都展现出了应用潜力。

2.2.2 乳液 由 2 种互不相溶的液体相构建的乳液分散系在食品领域十分常见,纳米纤维素自身的高机械强度和亲水性可大量存在于水相中,增强乳液的黏度,增强乳液的力学性能,提高乳液的可打印性。Huan 等^[66]利用 CNF、海藻酸钠、聚乳酸制备了内相体积分数在 10%~50% 的多相乳液,得到的乳液具有良好的打印效果以及打印保真度,能够作为 3D 打印墨水使用,同时打印成品干燥后收缩幅度很小,重新润湿后能恢复到原有的形状(图 5a)。CNF 的添加对乳液具备可打印性起关键作用,其存在于连续相中,能够提升乳液的弹性模量,改善乳液的流变特性。

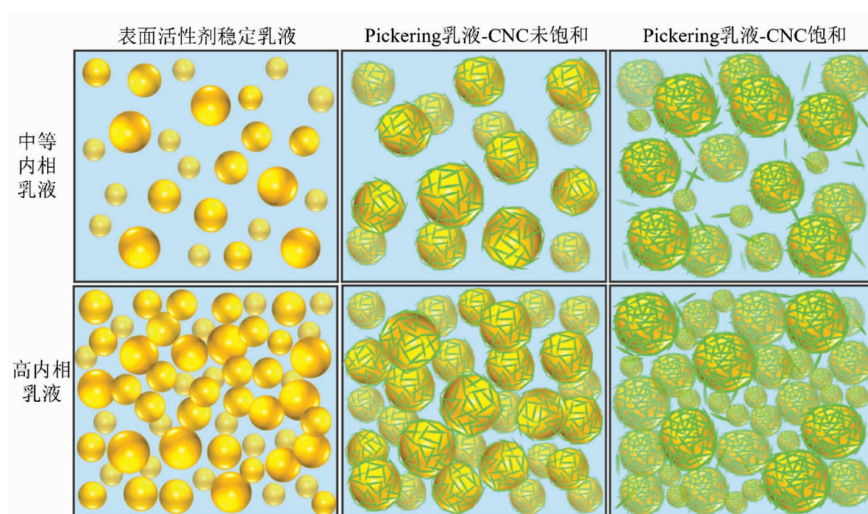
使用传统的小分子表面活性剂稳定乳液时,表面活性剂添加量会随内相体积增加而显著增加,且体系热力学稳定性差,易发生破乳现象。然而,当体系中具有互不相融的两相和胶体颗粒时,胶体颗粒分散到互不相融两相的界面上时体系的能量最低,通过此原理构造的乳液被称为 Pickering

乳液,能够有效防止乳液内相析出和液滴合并,显著增强乳液的稳定性^[67]。大量的胶体粒子还可在连续相中形成交联,乳液黏度和稳定性得到进一步增强^[68]。纳米纤维素可作为胶体颗粒稳定于油水两相界面上,以此稳定乳液。Souza 等^[69]将 CNF 用作不同油相的 Pickering 乳液稳定剂,通过对表面覆盖度的测定,证实了 CNF 能够在油滴周围形成网络结构,由此稳定乳液,且形成的乳液具有类似固体的假塑性和剪切稀化特点,这为将 CNF 稳定的乳液应用于 3D 打印提供了可能。

在乳液体系中,分散相以液滴形式分散于连续相中,当分散相的体积分数升高时,液滴间的距离逐渐缩短,当分散相的体积分数达到 74% 以上时的乳液被称为高内相乳液,此时密集的液滴会挤压产生形变,形状由较为分散时的球形转变为相互挤压导致的多面体形状,此时紧密的内部结构会使乳液的黏度和杨氏模量升高,乳液呈现出近似于固体的性质,表现为类似凝胶的自支撑性^[70]。Miao 等^[71]对未表面改性的 CNC 稳定的高内相(油相体积分数 80%)以及中等内相(油相体积分数 60%) Pickering 乳液的流变性能进行了深入研究,发现在中等内相乳液中,乳液性能主要由范德华力和氢键主导;高内相乳液中,性能则取决于内相的致密程度,因此高内相乳液具有更高的刚度、黏度以及储存稳定性。此外,较高的 CNC 添加量能够使其充分覆盖两相界面,有助于提高乳液的黏度和杨氏模量,这证实了利用 CNC 稳定的高内相乳液具备良好的力学性质,能够在 3D 打印技术应用(图 5b)。先前的研究^[72]成功通过高速离心法使制备了未改性 CNC 稳定的高内相 Pickering 乳液,



(a) CNF 增强传统乳液稳定性和可打印性^[66]

(b) CNC 稳定 Pickering 乳液示意图^[71](c) CNC 稳定高内相 Pickering 乳液打印实物图^[72]图 5 3D 打印纳米纤维素乳液^[66,71-72]Fig.5 3D printing nanocellulose emulsions^[66,71-72]

得到的乳液内相高达 80% 并能够成功用于 3D 打印，同时对乳液的 pH 值和离子强度条件进行了优化，为纳米纤维素稳定的高内相乳液打印高分辨率和高形状保真度的物体提供了理论依据（图 5c）。

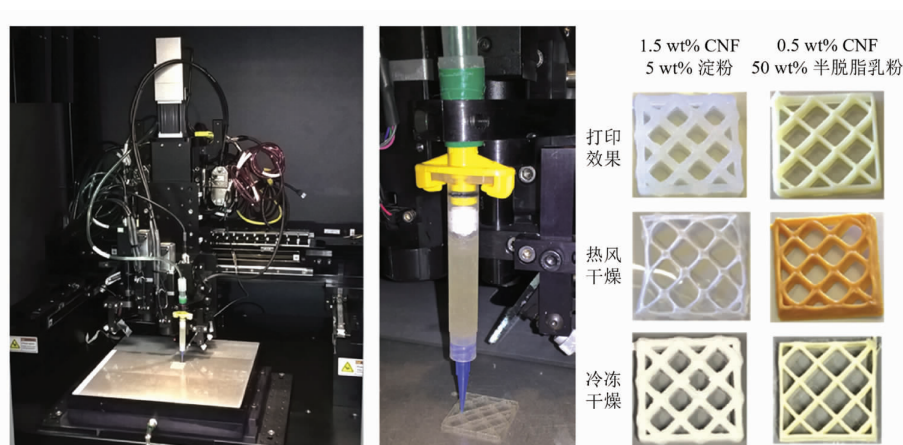
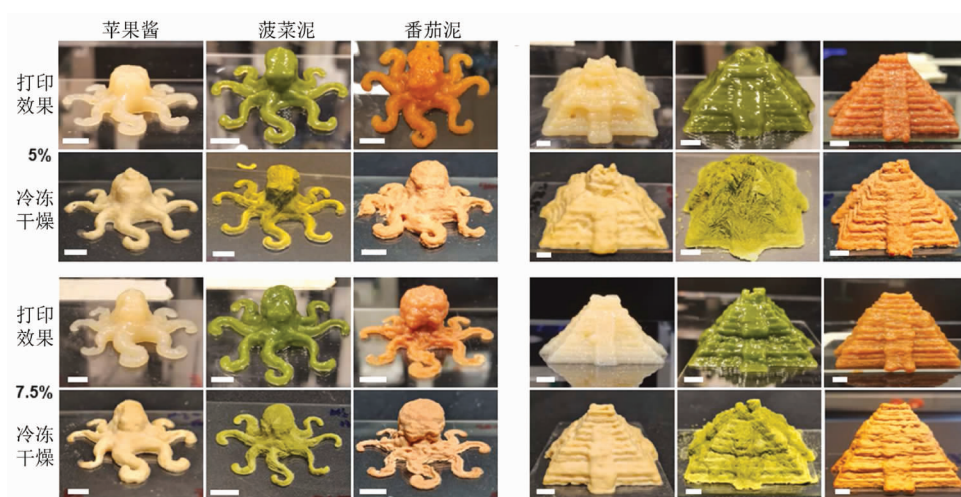
3 植物基纳米纤维素在食品 3D 打印领域应用

目前将纳米纤维素结合 3D 打印技术应用到食品产业中，主要包括下列 4 种形式。除直接将其作为食品添加剂用于 3D 打印食品中外，在食品包装材料、食品新鲜度指示器、功能物质载体等相关食品领域的应用研究也已开展。

3.1 食品添加剂

纳米纤维素可改善传统食品的 3D 打印性能，传统配方饼干能够应用 3D 打印技术加工，而由于脂肪含量较高，饼干的形态结构在后续处理会产生明显变化，严重影响饼干的观感。Lille 等^[73]用 CNC 分别与淀粉、脱脂乳粉、半脱脂乳粉混合物作为 3D 打印食品中的功能营养成分潜力进行研究，

以期得到一种高纤维、高蛋白、低脂肪的 3D 打印饼干配方。直接使用 CNF 凝胶进行打印效果相对较差，添加淀粉或脱脂乳粉后打印质量虽得以改善，但仍会出现针头堵塞情况，使用 CNF 和半脱脂乳粉混合进行打印，出丝连贯且能得到最优的打印效果（图 6a）。大多数泥糊状食品黏度较低，需流变改良剂辅助才能作为 3D 打印墨水使用，而常见的胶原蛋白类和淀粉类添加剂会改变食品的营养特性和风味。Armstrong 等^[74]使用 CNC 替代传统流变改良剂添加入苹果酱、菠菜泥以及番茄泥中赋予其可打印性，这些高含水量（88% 以上）的泥糊状食品在加入 CNC 后具备了 3D 打印能力，可用于生产各种复杂形状，冷冻干燥后形状也能够得到较好保留（图 6b）。此外 Shoseyov 等^[75]在其申报的国际专利中声称已开发出一种利用 3D 打印技术生产低热量的营养食品方法及配方，配方中的可食用非热量成分由纳米纤维素提供，能够通过打印制备汉堡、鸡块、披萨、蛋糕、意大利面、糖果等种类丰富的食品。

(a) 3D 打印 CNF 饼干制备过程及实物图^[73](b) 3D 打印添加 CNC 的泥糊类食品实物图^[74]图 6 纳米纤维素 3D 打印食品添加剂^[73-74]Fig.6 Nanocellulose 3D printing food additives^[73-74]

3.2 食品包装材料

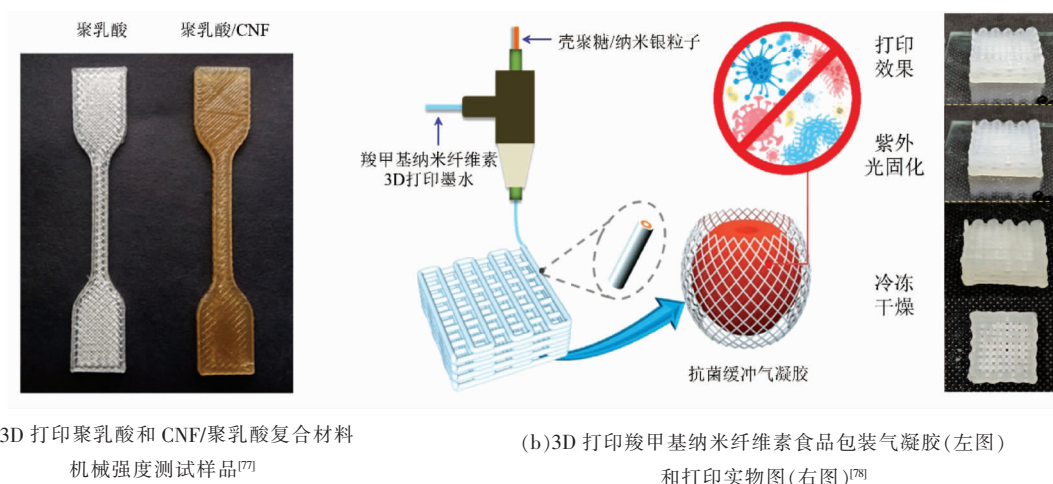
3D 打印在食品包材研发设计领域具有重要作用,能够显著降低设计验证过程中的成本和风险,精确快速实现复杂结构的包材制造^[76]。使用 3D 打印技术制备的常规包材机械性能有所下降,而添加纳米纤维素能够提高打印包材的性能。聚乳酸是一种可用于食品包装的生物材料,Ambone 等^[77]对比了压缩成型和 3D 打印两种方式制备薄膜的机械性能,发现 3D 打印聚乳酸薄膜的强度模量显著下降,而通过添加 CNF 的方式,能够使 3D 打印制备的薄膜具备和压缩成型薄膜相同的机械性能(图 7a)。

果蔬类农产品在储运过程中极易受到机械损伤,严重影响产品品质和运输效率,目前大多数果

蔬减震缓冲包装以发泡塑料为主,难以回收降解,环境友好性差。利用纳米纤维素机械性能好、可生物降解、安全性高的优点,可由此开发用于新鲜果蔬食品的减震缓冲包装材料。Zhou 等^[78]开发了一种具备良好的生物降解性,同时具备缓冲和抗菌功效的气凝胶食品包装,使用同轴 3D 打印技术将具有广谱抗菌性的纳米银粒子包裹在内层实现控制其添加量,外壳则由羧甲基纳米纤维素为主要基体构建。此气凝胶具有良好的缓冲和回弹能力,在食品减振缓冲包装领域展现出巨大的应用潜力,并且对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌展示出明显的抑菌作用(图 7b)。

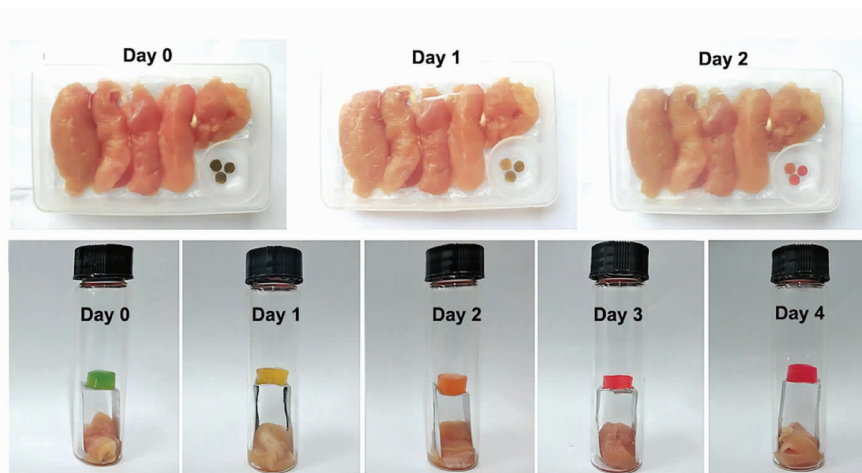
3.3 食品新鲜度指示器

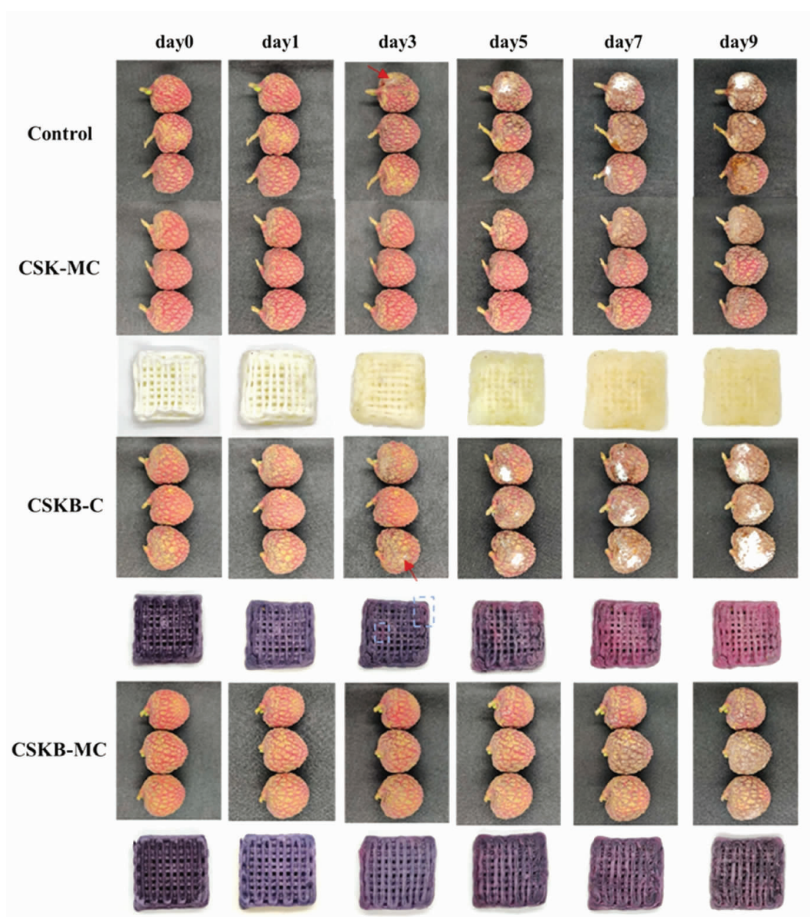
新鲜度作为食品品质的重要指标,对其进行

图 7 纳米纤维素 3D 打印食品包装^[77-78]Fig.7 Nanocellulose 3D printing food packaging^[77-78]

实时监测能够满足消费者对高品质食品的需求,可通过检测分析食品中由于微生物繁殖产生的代谢产物或与之发生反应,随后显示出颜色变化,反映食品质量。新鲜度指示器的检测分析功能主要通过指示剂实现,需要其它材料作为载体,且载体的吸湿性能直接影响指示剂的灵敏程度,这对载体的亲水性提出了较高要求^[79]。纳米纤维素良好的亲水性以及安全性可作为新鲜度指示剂的载体。Lu 等^[80]使用甘蔗渣提取 TEMPO 氧化改性的 CNF 制备水凝胶作为 pH 值和二氧化碳指示剂的载体,能够响应鸡胸肉微生物生长和气温变化程度,水凝胶较高的弹性模量说明其可通过 3D 打印技术加工成不同的形状,用以适应不同的包装方式(图 8a)。

3D 打印技术除赋予其特定形状结构外,还可以实现对过于敏感的化学物质保护以及可控释放。1-甲基环丙烯具有良好的保鲜性能且无毒性,虽可用于果蔬保鲜,但其易挥发且稳定性差,简单将其与指示剂混合可能会互相产生干扰。Zhou 等^[81]利用同轴 3D 打印技术,将含有 1-甲基环丙烯的壳聚糖包裹于不易受环境因素干扰的内层,外层以 CNF 为基础负载 pH 值指示剂花青素,实现了保鲜与新鲜度检测功能的一体化。具有保鲜功能的 1-甲基环丙烯成功表现出缓释行为,能够有效延长荔枝的保质期,同时其能够根据荔枝的新鲜程度变化产生颜色响应,实现反映新鲜度变化的功能(图 8b)。

(a) 3D 打印 CNF 水凝胶二氧化碳传感器载体响应包装鸡肉(上图)和玻璃容器中鸡肉(下图)新鲜度^[80]



(b)3D 打印基于 CNF 水凝胶传感器响应荔枝新鲜度和延长保质期^[81]

注:CSK-MC. CNF/海藻酸钠/卡拉胶-1-甲基环丙烯/壳聚糖,CSKB-C. CNF/海藻酸钠/卡拉胶/花青素-壳聚糖,CSKB-MC. CNF/海藻酸钠/卡拉胶/花青素-1-甲基环丙烯/壳聚糖。

图 8 纳米纤维素基 3D 打印食品新鲜度指示器^[80-81]

Fig.8 Nanocellulose-based 3D printing food freshness indicators^[80-81]

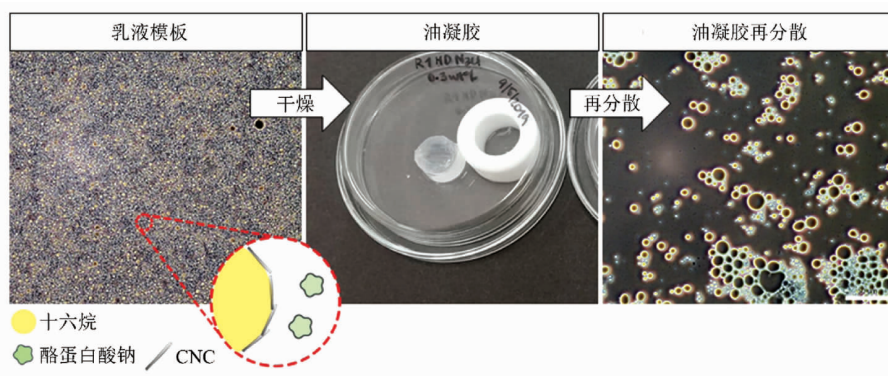
3.4 功能物质载体

不同人群对功能性物质的种类和需求程度存在特异性,通过 3D 打印能够根据需求实现功能性物质组成和含量的个性化定制,有助于开发新型功能食品。以纳米纤维素构建的凝胶或乳液体系为基础能够作为部分营养物质的有效负载形式,改善生物利用度^[82-83]。

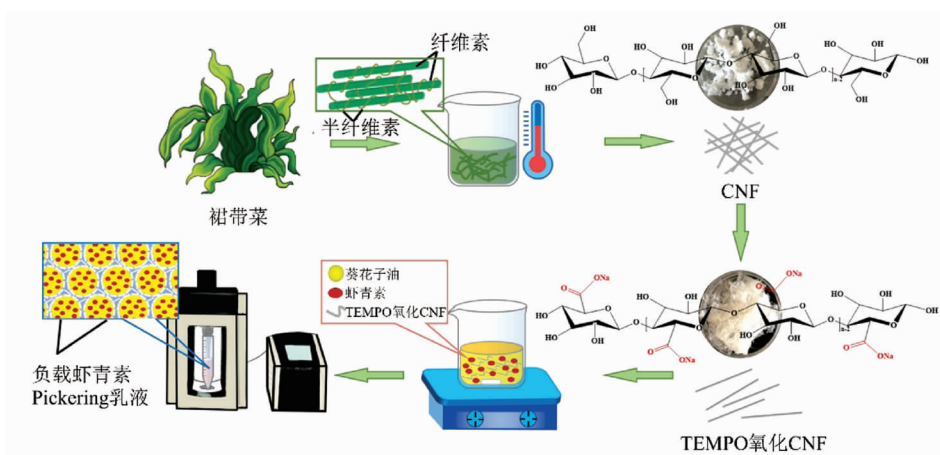
纳米纤维素制备的乳液及以此为模板的功能活性物质载体系统最为常见。Urbánková 等^[84]使用 CNC 和酪蛋白酸钠结合制备了稳定的 Pickering 乳液,酯化除去水相得到含十六烷和橄榄油的油凝胶,二者均为脂溶性营养物质的常见载体(图 9a)。虾青素是一种人体内不能合成的天然类胡萝卜素,对光照、温度等环境条件敏感。Li 等^[85]使用

TEMPO 氧化的 CNF 稳定的 Pickering 乳液负载溶解于葵花子油中的虾青素,能够在高温下有效保护虾青素并表现出良好的储存稳定性,使其在体外消化过程中也表现出较高的生物利用度(图 9b)。

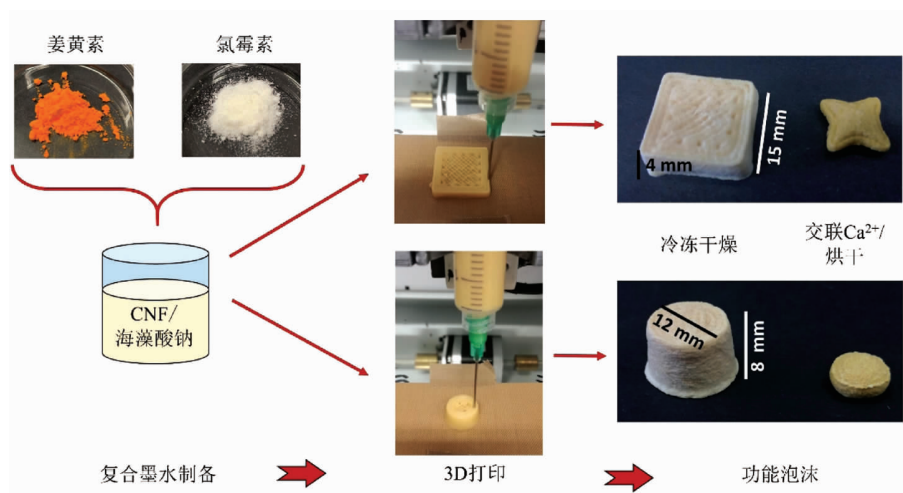
基于纳米纤维素的凝胶同样能作为负载传递功能活性物质的载体。Olmos-Juste 等^[86]使用 CNF 和海藻酸钠为原料的水凝胶进行流变学表征,在制得能用于 3D 打印的墨水后负载姜黄素并测试其体外释放效果,证实了 CNF 的添加对姜黄素稳定性及释放效率至关重要。在此基础上,其团队继续对 CNF 和海藻酸钠复配凝胶负载功能物质的能力进行探究,复配凝胶能够有效负载亲水性和疏水性小分子物质,3D 打印后采取不同干燥方式



(a)CNC/酪蛋白酸钠稳定的 Pickering 乳液模板法制备油凝胶^[84]



(b)TEMPO 氧化 CNF 稳定 Pickering 乳液负载虾青素^[85]



(c)CNF/海藻酸钠复配凝胶负载姜黄素/氯霉素^[87]

图 9 纳米纤维素负载功能物质^[84-85,87]

Fig.9 Nanocellulose load functional substances^[84-85,87]

得到孔隙度各异的固体材料，可实现对功能物质释放速率的调节(图 9c)^[87]。

4 总结与展望

3D 打印颠覆了传统食品加工成型技术,为食品行业高质量发展提供新技术模式,是目前食品

领域的研究热点之一。植物基纳米纤维素绿色天然、储量丰富、性能优越,作为新食品原料在新兴功能食品以及智能食品包装领域具有良好的应用前景和广阔的发展空间。在未来的应用中可重点突出纳米纤维素的特色优势,包括但不限于直接借助纳米纤维素表面基团负载功能物质,借助3D打印实现对特定环境条件下释放速率的控制,实现功能物质的高效利用;结合现有在食品包装和新鲜度检测的相关应用,使用纳米纤维素3D打印包装实现负载环境响应物质检测食品新鲜度、缓释保鲜剂延长保质期的目的,实现食品包装的智能化、功能化。

使用植物基纳米纤维素高效结合3D打印这一面向未来的加工技术,并充分利用纳米纤维素的功能特点发挥3D打印的技术优势,可为食品行业的发展和产业升级提供技术驱动力。

参 考 文 献

- [1] NACHAL N, MOSES J A, KARTHIK P, et al. Applications of 3D printing in food processing[J]. *Food Engineering Reviews*, 2019, 11(3): 123-141.
- [2] HUANG J G, WARE H O T, HAI R H, et al. Conformal geometry and multimaterial additive manufacturing through freeform transformation of building layers[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(11): 2005672.
- [3] DECANTE G, COSTA J B, SILVA-CORREIA J, et al. Engineering bioinks for 3D bioprinting[J]. *Biofabrication*, 2021, 13(3): 32001.
- [4] GUO C F, ZHANG M, BHANDARI B. Model building and slicing in food 3D printing processes: A review[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2019, 18(4): 1052-1069.
- [5] PAOLINI A, KOLLMANNBERGER S, RANK E. Additive manufacturing in construction: A review on processes, applications, and digital planning methods[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 30: 100894.
- [6] SCHMIDT A M, SCHMELZEISEN D, GRIES T. 4D-textiles: Development of bistable textile structures using rapid prototyping and the bionic approach[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2022, 28(8): 1589-1597.
- [7] JIANG H, ZHENG L Y, ZOU Y H, et al. 3D food printing: Main components selection by considering rheological properties[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2019, 59(14): 2335-2347.
- [8] 孙哲浩, 李巧玲. 植物源纳米纤维对食品乳液稳定性的影响[J]. *食品与机械*, 2021, 37(4): 212-216.
- [9] SUN Z H, LI Q L. Effects of nanofiber from plant on stability of food emulsion[J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(4): 212-216.
- [10] ZENG Z H, WU T T, HAN D X, et al. Ultra-light, flexible, and biomimetic nanocellulose/silver nanowire aerogels for electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(3): 2927-2938.
- [11] KHOSHKAVA V, KAMAL M R. Effect of cellulose nanocrystals (CNC) particle morphology on dispersion and rheological and mechanical properties of polypropylene/CNC nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(11): 8146-8157.
- [12] SALIMI S, SOTUDEH-GHAREBAGH R, ZARGHAMI R, et al. Production of nanocellulose and its applications in drug delivery: A critical review[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(19): 15800-15827.
- [13] LI T, CHEN C J, BROZENA A H, et al. Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material[J]. *Nature*, 2021, 590(7844): 47-56.
- [14] DITZEL F I, PRESTES E, CARVALHO B M, et al. Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 1577-1585.
- [15] LU S Y, MA T, HU X N, et al. Facile extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agricultural waste sugarcane straw[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2022, 102(1): 312-321.
- [16] MA T, HU X N, LU S Y, et al. Nanocellulose: A promising green treasure from food wastes to available food materials[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(4): 989-1002.
- [17] ZAABA N F, JAAFAR M, ISMAIL H. Tensile and morphological properties of nanocrystalline cellulose and nanofibrillated cellulose reinforced PLA bio-nanocomposites: A review[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2021, 61(1): 22-38.

- [17] NOREMYLIA M B, HASSAN M Z, ISMAIL Z. Recent advancement in isolation, processing, characterization and applications of emerging nanocellulose: A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 206: 954–976.
- [18] LI K, WANG S N, CHEN H, et al. Self-densification of highly mesoporous wood structure into a strong and transparent film[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(42): 2003653.
- [19] CHENG Q Z, WANG S Q. A method for testing the elastic modulus of single cellulose fibrils via atomic force microscopy[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, 39(12): 1838–1843.
- [20] ABITBOL T, RIVKIN A, CAO Y F, et al. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2016, 39: 76–88.
- [21] SHAK K P Y, PANG Y L, MAH S K. Nanocellulose: Recent advances and its prospects in environmental remediation[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2018, 9: 2479–2498.
- [22] DUFRESNE A. Nanocellulose: A new ageless bio nanomaterial[J]. *Materials Today*, 2013, 16(6): 220–227.
- [23] DUMANLI A G, VAN DER KOOIJ H M, KAMITA G, et al. Digital color in cellulose nanocrystal films [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15): 12302–12306.
- [24] MITTAL N, ANSARI F, GOWDA V K, et al. Multiscale control of nanocellulose assembly: Transferring remarkable nanoscale fibril mechanics to macroscale fibers [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(7): 6378–6388.
- [25] ABE K, TOMOBE Y, YANO H. The reinforcement effect of cellulose nanofiber on Young's modulus of polyvinyl alcohol gel produced through the freeze/thaw method[J]. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27(8): 241.
- [26] 黄笑, 陈海莹, 陈家铭, 等. 纤维素增强材料的研究进展[J]. *合成材料老化与应用*, 2021, 50(5): 123–126.
- HUANG X, CHEN H Y, CHEN J M, et al. Research progress of cellulose reinforced materials [J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2021, 50(5): 123–126.
- [27] HABIBI Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(5): 1519–1542.
- [28] 戴磊, 龙柱, 张丹. TEMPO 氧化纤维素纳米纤维的制备及应用研究进展[J]. *材料工程*, 2015, 43(8): 84–91.
- DAI L, LONG Z, ZHANG D. Research progress in preparation and application of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, 43(8): 84–91.
- [29] MA T, HU X N, LU S Y, et al. Cellulose nanocrystals produced using recyclable sulfuric acid as hydrolysis media and their wetting molecular dynamics simulation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 184: 405–414.
- [30] GEORGIOUVELAS D, ABDELHAMID H N, LI J, et al. All-cellulose functional membranes for water treatment: Adsorption of metal ions and catalytic decolorization of dyes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 264: 118044.
- [31] VERMA N K, RAGHAV N. Comparative study of covalent and hydrophobic interactions for α -amylase immobilization on cellulose derivatives[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 174: 134–143.
- [32] 周静, 沈葵忠, 房桂干, 等. 漂白竹浆疏水改性纳米纤丝化纤维素的制备和表征[J]. *林业工程学报*, 2017, 2(2): 101–106.
- ZHOU J, SHEN K Z, FANG G G, et al. Preparation and characterization of hydrophobic nanofibrillated cellulose fiber from bleached bamboo pulp[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2017, 2(2): 101–106.
- [33] 曹松, 吴仲岩, 殷俊, 等. 接枝改性纤维素纳米晶(CNC)增强水性聚氨酯(WPU)制备 CNC/WPU 复合涂膜[J]. *材料科学与工程学报*, 2020, 38(6): 912–916.
- CAO S, WU Z K, YIN J, et al. Reinforcing waterborne polyurethanes with grafting modified cellulose nanocrystals for CNC/WPU composite coating[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2020, 38(6): 912–916.
- [34] 王楠. 纳米纤维素形貌调控及其纳米纸光学雾度和悬浮液流变性能的研究[D]. 西安: 陕西科技大学,

- 2020.
- WANG N. Study on the morphological regulation of nanocellulose and its optical haze of nanopaper and rheological properties of suspension[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2020.
- [35] 刘英梅, 白建忠, 罗润芝, 等. 增稠剂研究进展[J]. 山东化工, 2017, 46(4): 59-60.
- LIU Y M, BAI J Z, LUO R Z, et al. Recent advances of thickener[J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(4): 59-60.
- [36] KLEMM D, CRANSTON E D, FISCHER D, et al. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state[J]. Materials Today, 2018, 21(7): 720-748.
- [37] DELOID G M, CAO X Q, MOLINA R M, et al. Toxicological effects of ingested nanocellulose in *in vitro* intestinal epithelium and *in vivo* rat models[J]. Environmental Science: Nano, 2019, 6(7): 2105-2115.
- [38] PRASAD R, BHATTACHARYYA A, NGUYEN Q D. Nanotechnology in sustainable agriculture: Recent developments, challenges, and perspectives[J]. Frontiers in Microbiology, 2017, 8: 1014.
- [39] COELHO C C S, MICHELIN M, CERQUEIRA M A, et al. Cellulose nanocrystals from grape pomace: Production, properties and cytotoxicity assessment[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 192: 327-336.
- [40] SHAZALI N, ZAIDI N, ARIFFIN H, et al. Characterization and cellular internalization of spherical cellulose nanocrystals (CNC) into normal and cancerous fibroblasts [J]. Materials, 2019, 12 (19): 3251.
- [41] ANDRADE-MAHECHA M M, PELISSARI F M, TAPIA-BLÁCIDO D R, et al. Achira as a source of biodegradable materials: Isolation and characterization of nanofibers [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 123: 406-415.
- [42] BHATTACHARYA K, KILIC G, COSTA P M, et al. Cytotoxicity screening and cytokine profiling of nineteen nanomaterials enables hazard ranking and grouping based on inflammogenic potential[J]. Nanotoxicology, 2017, 11(6): 809-826.
- [43] WEISS A M, MACKE N, ZHANG Y, et al. *In vitro* and *in vivo* analyses of the effects of source, length, and charge on the cytotoxicity and immunocompatibility of cellulose nanocrystals[J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2021, 7 (4): 1450-1461.
- [44] HARPER B J, CLENDANIEL A, SINCHÉ F, et al. Impacts of chemical modification on the toxicity of diverse nanocellulose materials to developing zebrafish[J]. Cellulose, 2016, 23(3): 1763-1775.
- [45] LIU L L, KONG F B. The behavior of nanocellulose in gastrointestinal tract and its influence on food digestion[J]. Journal of Food Engineering, 2021, 292: 110346.
- [46] DELOID G M, SOHAL I S, LORENTE L R, et al. Reducing intestinal digestion and absorption of fat using a nature-derived biopolymer: Interference of triglyceride hydrolysis by nanocellulose[J]. ACS Nano, 2018, 12(7): 6469-6479.
- [47] XIAO Y Q, LIU Y N, WANG X J, et al. Cellulose nanocrystals prepared from wheat bran: Characterization and cytotoxicity assessment[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 140: 225-233.
- [48] LOPES V R, STRØMME M, FERRAZ N. *In vitro* biological impact of nanocellulose fibers on human gut bacteria and gastrointestinal cells[J]. Nanomaterials, 2020, 10(6): 1159.
- [49] GODOI F C, PRAKASH S, BHANDARI B R. 3D printing technologies applied for food design: Status and prospects[J]. Journal of Food Engineering, 2016, 179: 44-54.
- [50] AHLFELD T, SCHUSTER F P, FÜRSTER Y, et al. 3D plotted biphasic bone scaffolds for growth factor delivery: Biological characterization *in vitro* and *in vivo*[J]. Advanced Healthcare Materials, 2019, 8(7): 1801512.
- [51] 杨来侠, 杨繁荣, 桂玉莲, 等. 基于可食用材料的3D打印技术应用进展[J]. 食品与机械, 2018, 34(12): 147-151.
- YANG L X, YANG F R, GUI Y L, et al. Development of 3D printing technology based on edible materials[J]. Food & Machinery, 2018, 34(12): 147-151.
- [52] MARKSTEDT K, ESCALANTE A, TORIZ G, et al. Biomimetic inks based on cellulose nanofibrils and cross-linkable xylans for 3D printing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(46): 40878-40886.

- [53] ZHOU X T, LIU C J. Three-dimensional printing for catalytic applications: Current status and perspectives[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(30): 1701134.
- [54] CHEN Y Y, ZHANG M, SUN Y N, et al. Improving 3D/4D printing characteristics of natural food gels by novel additives: A review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 123: 107160.
- [55] DE FRANCE K J, HOARE T, CRANSTON E D. Review of hydrogels and aerogels containing nanocellulose[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(11): 4609–4631.
- [56] FINNY A S, POPOOLA O, ANDREESCU S. 3D-printable nanocellulose-based functional materials: Fundamentals and applications[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(9): 2358.
- [57] TORRES-RENDON J G, KÖPF M, GEHLEN D, et al. Cellulose nanofibril hydrogel tubes as sacrificial templates for freestanding tubular cell constructs[J]. *Biomacromolecules*, 2016, 17(3): 905–913.
- [58] MIETNER J B, JIANG X H, EDLUND U, et al. 3D printing of a bio-based ink made of cross-linked cellulose nanofibrils with various metal cations[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 6461.
- [59] BANIASADI H, POLEZ R T, KIMIAEI E, et al. 3D printing and properties of cellulose nanofibrils-reinforced quince seed mucilage bio-inks[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 192: 1098–1107.
- [60] TAMO A K, DOENCH I, WALTER L, et al. Development of bioinspired functional chitosan/cellulose nanofiber 3D hydrogel constructs by 3D printing for application in the engineering of mechanically demanding tissues[J]. *Polymers*, 2021, 13(10): 1663.
- [61] CHEN Y, YU Z Y, OGUZLU H, et al. Superelastic and flexible 3D printed waterborne polyurethane/cellulose nanofibrils structures[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 46: 102107.
- [62] SIQUEIRA G, KOKKINIS D, LIBANORI R, et al. Cellulose nanocrystal inks for 3D printing of textured cellular architectures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(12): 1604619.
- [63] HAUSMANN M K, RÜHS P A, SIQUEIRA G, et al. Dynamics of cellulose nanocrystal alignment during 3D printing[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(7): 6926–6937.
- [64] MA T, LV L X, OUYANG C Z, et al. Rheological behavior and particle alignment of cellulose nanocrystal and its composite hydrogels during 3D printing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 253: 117217.
- [65] BANIASADI H, KIMIAEI E, POLEZ R T, et al. High-resolution 3D printing of xanthan gum/nanocellulose bio-inks[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 209(B): 2020–2031.
- [66] HUAN S, AJDARY R, BAI L, et al. Low solids emulsion gels based on nanocellulose for 3D-printing[J]. *Biomacromolecules*, 2019, 20(2): 635–644.
- [67] HU Y, WANG J G, LI X, et al. Facile preparation of bioactive nanoparticle/poly (ϵ -caprolactone) hierarchical porous scaffolds via 3D printing of high internal phase Pickering emulsions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 545: 104–115.
- [68] SARKAR A, DICKINSON E. Sustainable food-grade Pickering emulsions stabilized by plant-based particles[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2020, 49: 69–81.
- [69] SOUZA A G, FERREIRA R R, PAULA L C, et al. The effect of essential oil chemical structures on Pickering emulsion stabilized with cellulose nanofibrils[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 320(B): 114458.
- [70] YADAV A, GHOSH S, SAMANTA A, et al. Emulsion templated scaffolds of poly (ϵ -caprolactone) – A review[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(10): 1468–1480.
- [71] MIAO C W, MIRVAKILI M, HAMAD W Y. A rheological investigation of oil-in-water Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608(3): 2820–2829.
- [72] MA T, CUI R R, LU S Y, et al. High internal phase Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals for 3D printing[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 125: 107418.
- [73] LILLE M, NURMELA A, NORDLUND E, et al. Applicability of protein and fiber-rich food materials in extrusion-based 3D printing[J]. *Journal of Food Engineering*, 2018, 220: 20–27.
- [74] ARMSTRONG C D, YUE L, DENG Y, L et al.

- Enabling direct ink write edible 3D printing of food purees with cellulose nanocrystals[J]. *Journal of Food Engineering*, 2022, 330: 111086.
- [75] SHOSEYOV O, BRASLAVSKY I, YASHUNSKY V, et al. 3-Dimensional printing of food: WO2017006330 [P]. 2017-01-12[2022-07-11].
- [76] 王毅豪. 壳聚糖-埃洛石-茶多酚复合膜制备及其3D打印对蓝莓保鲜研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2020.
- WANG Y H. Preparation of chitosan-halloysite-tea polyphenol composite film and its 3D printing for blueberry preservation[D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2020.
- [77] AMBONE T, TORRIS A, SHANMUGANATHAN K. Enhancing the mechanical properties of 3D printed polylactic acid using nanocellulose[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2020, 60(8): 1842-1855.
- [78] ZHOU W, FANG J W, TANG S W, et al. 3D-Printed nanocellulose-based cushioning-antibacterial dual-function food packaging aerogel[J]. *Molecules*, 2021, 26(12): 3543.
- [79] MILLS A, SKINNER G A. Water-based colourimetric optical indicators for the detection of carbon dioxide[J]. *The Analyst*, 2010, 135(8): 1912.
- [80] LU P, YANG Y, LIU R, et al. Preparation of sugarcane bagasse nanocellulose hydrogel as a colourimetric freshness indicator for intelligent food packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 249: 116831.
- [81] ZHOU W, WU Z G, XIE F W, et al. 3D printed nanocellulose-based label for fruit freshness keeping and visual monitoring [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 273: 118545.
- [82] SULTAN S, ABDELHAMID H N, ZOU X, et al. CelloMOF: Nanocellulose enabled 3D printing of metal-organic frameworks [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(2): 1805372.
- [83] HU X N, MA T, LU S Y, et al. Studies into interactions and interfacial characteristics between cellulose nanocrystals and bovine serum albumin [J]. *Food Chemistry: X*, 2022, 13: 100194.
- [84] URBÁNKOVÁ L, SEDLÁČEK T, KAŠPÁRKOVÁ V, et al. Formation of oleogels based on emulsions stabilized with cellulose nanocrystals and sodium caseinate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 596: 245-256.
- [85] LI Y, FEI S Y, YU D Y, et al. Preparation and evaluation of undaria pinnatifida nanocellulose in fabricating Pickering emulsions for protection of astaxanthin[J]. *Foods*, 2022, 11(6): 876.
- [86] OLMOS-JUSTE R, ALONSO-LERMA B, PÉREZ-JIMÉNEZ R, et al. 3D printed alginate-cellulose nanofibers based patches for local curcumin administration [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 264: 118026.
- [87] OLMOS-JUSTE R, GUARESTI O, CALVO-CORREAS T, et al. Design of drug-loaded 3D printing biomaterial inks and tailor-made pharmaceutical forms for controlled release[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2021, 609: 121124.

Application of Plant-based Nanocellulose in Food 3D Printing

Xu Bo^{1,2,3}, Ma Tao^{1,2,3}, Hu Xinna^{1,2,3}, Lu Shuyu^{1,2,3}, Song Yi^{1,2,3*}

¹College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083

²National Engineering Research Center for Fruits and Vegetables Processing, Beijing 100193

³Key Laboratory of Fruits and Vegetables Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100193)

Abstract 3D printing technology achieves rapid molding of specific structural objects by adding materials layer by layer, allowing personalization of the composition of raw materials and the spatial structure of finished products according to demand, which has broad development potential in the food industry. Most food ingredients are not printable, which restricts the sources and types of food ingredients used for 3D printing and limits the application scales of 3D printing technology in the food industry. Plant-based nanocellulose is widely sourced and has excellent mechanical and rheological properties that enhance the printability of materials, making it an ideal ingredient for 3D printing. Defining the functional characteristics of plant-based nanocellulose, the properties of prepared 3D printing inks, and the application status in

food 3D printing is particularly important to take adequate advantage of emerging processing technologies and food ingredients. This paper introduced the structural characteristics of plant-based nanocellulose and its functional properties compatible with 3D printing, including high mechanical strength, convenient surface modification, suitability for printing rheological properties, and favorable biosafety, analyzed the properties and uses of both types of two types of plant-based nanocellulose printing inks, hydrogels and emulsions, summarized its application status in food additives, food packaging, food freshness indicators, functional substance carrier, provided an outlook for the future of preparing emerging functional foods and smart food packaging, and made a prospect in order to provide a referential for future development.

Keywords nanocellulose; 3D printing; food processing; application progress