

细菌纤维素的最新研究进展

朱晓东¹, 杜昀怡², 原续波¹, 赵 瑾¹, 侯 信^{1*}

(1. 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300350; 2. 天科院环境科技发展(天津)有限公司, 天津 300456)

摘要:纤维素是地球上含量最丰富的天然高分子材料,可分为植物纤维素和细菌纤维素两类。和植物纤维素相比,细菌纤维素具有更高的纯度和更好的性能。细菌纤维素具有多孔的纳米网状结构、高聚合度、高纯度、高结晶度、优异的力学性能和生物相容性等优点,作为一种天然可再生高分子材料,近年来备受关注。本综述介绍了制备细菌纤维素的主要方法,归纳总结了四种细菌纤维素的改性方法,并举例介绍了细菌纤维素的一些最新应用。希望本文能给相关的研究提供借鉴。

关键词:细菌纤维素; 制备; 改性; 应用

引言

细菌纤维素(BC)是微生物合成的纤维素,可由不同种类的细菌产生,包括气杆菌属、醋菌属、无色菌属、农杆菌属、产碱杆菌属、固氮菌属、假单胞菌属、根瘤菌属和八叠球菌属等^[1,2]。其中,研究最广泛的是醋菌属,尤其是木醋杆菌(*A. xylinum*)。由于生产率高,该菌种已用于生产商业 BC^[3]。

细菌纤维素是由良好排列的三维纳米纤维组成的原纤维网络^[4],具有优秀的生物相容性^[5]。细菌纤维素与植物纤维素具有相同的分子结构^[6],然而,植物纤维素中存在纤维素以外的杂质,通常需要用高污染化学品纯化^[7],且生产植物纤维素可通常涉及砍伐森林^[8]以及对切割木材进行化学密集、耗能和耗时的处理^[9]。细菌纤维素以纯净形式生产,不含木质素、半纤维素等其它化合物,纯度远高于植物纤维素^[10],BC由直径为20~100nm的超细纤维组成,比植物纤维素纤维细约100倍^[11]。与植物纤维素相比,BC具有更高的孔隙率、更高的机械性能^[12]、更高的结晶度^[13]和出色的保水性^[14],有望成为一种新型的工业材料^[15]。

BC在生物医学领域具有巨大的应用潜力,已广泛应用于伤口敷料、烧伤治疗、组织再生、人造皮肤、组织工程支架以及释放药物、激素和蛋白质的系列产品^[21]。除了在生物医学领域的应用外,干燥的BC膜还被用作扬声器的振膜^[22]、食品包装膜^[23]和用于存储和显示的柔软丝织物^[24]等。

BC是固定客体材料(如聚合物、金属纳米颗粒、导电材料和荧光分子等)的良好载体和模板^[16]。BC用作天然聚合物或复合材料时,具有许多优点^[17],但仍存在不足,如低韧性、较低的抗菌能力^[18]、导电性、光学透明性和疏水性^[19]等,这些都限制了其应用^[20]。因此,BC的改性具有重要意义。

综上所述,BC具有很大的应用潜力。本文将概述BC的主要制备方法,总结几种BC的改性方法,并介绍BC在一些领域的最新应用。

1 细菌纤维素的制备

细菌纤维素可通过多种方法由细菌生产合成,大致可分为静态培养和搅拌培养两种方法^[25]。不同的培养方法对BC的形态和性能有很大的影响。在静态培养条件下,在培养基表面产生凝胶状的BC膜^[26];在搅拌培养条件下,细菌纤维素在培养基中均匀分散,形成不规则的形状^[27]。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.05.003

收稿:2021-04-19;修回:2021-09-29;

作者简介:朱晓东(1998-),男,硕士研究生,目前研究领域为生物高分子材料;

* 通讯联系人:侯信,教授,E-mail:houxin@tju.edu.cn.

1.1 静态培养法

在静态培养中,细菌在空气和液体界面产生凝胶状薄膜形式的纤维素^[28]。细菌在细胞外分泌纤维素链,这些链形成基本的亚纤维,并通过氢键连接在一起形成微纤维,微纤维聚集在一起形成带状结构^[29]。细菌纤维素由致密的微米和纳米纤维素原纤维网络组成^[30],在空气与培养基的界面以水凝胶薄膜的形式产生^[31]。

静态培养法制备的 BC 具有优秀的结构和性能。大多数生物医学和药妆(例如人造皮肤、面膜等)应用都要求 BC 具有适当的形状,只能在静态培养下生产^[32]。通过设计特殊结构的细菌培养基,可以制备出具有独特宏观结构的 BC。Salinas 等^[33]制造了透气的聚二甲基硅氧烷(PDMS)管状发酵罐,并将其用于具有生物医学意义的 BC 管的生物合成,得到了长度为 90mm、外径为 11mm 的 BC 管。中空管状结构在生物医学应用,如人造血管、输尿管、尿道、气管、食道等领域具有潜在应用价值。

Gupte 等^[34]从有机废物和发酵茶中分离了三种醋杆菌菌株,并研究了它们在静态培养下生产纳米纤维素(BNC)的能力。尽管 BNC 的生产力因菌株而异,但纳米纤维素的微观结构是相同的。BNC 的模量在-50℃时为 800MPa,在 216℃时为 500MPa;具有较高的热性能,在 260℃下仅显示出约 5%的重量损失。

静态培养法的缺点是生产效率低和生产成本高^[35],很难扩大生产规模。尽管如此,由于培养方法简单、产品性能优异、产品形状可控等优点,静态培养法仍是细菌纤维素制备的首选方法^[36]。

1.2 搅拌培养法

与静态培养法相比,搅培养法通过向培养基中不断输入氧气来提高 BC 的产量,能够降低生产成本^[37]。根据不同的培养条件,此过程会产生不同形状和纤维状的球体、颗粒悬浮液和原纤维团块等^[38]。Hu 等^[39]研究了两种不同纤维素生产菌 JCM 9730 和 NCIMB 合成球形纤维素与培养条件的关系。结果表明,产物的形状受细菌种类、搅拌转速以及培养基体积影响。培养条件与产品性质的关系如表 1 所示。

表 1 JCM 9730 菌株在不同培养条件下形成的球形纤维素颗粒的尺寸(mm)^[39]

Table 1 Size of spherical cellulose formed by JCM 9730 under different culture conditions(mm)^[39]

转速/(r/min)	锥形瓶容积/培养液体积(mL/mL)			
	250/200	250/100	150/100	150/50
50	无颗粒	无颗粒	无颗粒	无颗粒
100	无颗粒	无颗粒	无颗粒	无颗粒
150	无颗粒	3~4	10	7~8
200	3~4	0.5~1(相互连接)	7~8	1~1.5

Gao 等^[40]分别用静态和搅拌培养法制备了由 BCC529、P1 和 BCA263 三种菌株生产的细菌纳米纤维素(BNC)。在静态培养条件下,由三种菌株产生的 BNC 膜形状均匀,而在搅拌培养条件下,BNC 呈现出球形或不规则颗粒的形状。SEM 观测到,在静态培养条件下获得的 BNC 形成更致密的网络结构,搅拌条件下生产的 BNC 更疏松多孔。XRD 分析显示,在静态条件下生产的 BNC 表现出更高的结晶度。不同菌株最适用的培养方法也不同,如表 2 所示。

静态培养法细菌纤维素的生产一般需要 10 天以上^[41,42],而在搅拌培养下,细菌纤维素的生产时间最多仅需 7 天^[43]。但是,搅拌培养法的产量常常低于静态培养法,这是由于搅拌培养法经常诱导细菌向非纤维素生产突变体转化,导致产量降低^[44,45]。

为了提高 BC 产量、提高生产率以及降低生产成本,研究人员开发了一系列改进的反应器。例如 Wu 等^[46]使用了改良的气升式生物反应器来生产 BC 膜,仅 3 天即达到最大生产速度。这些改进的反应器,对于工业化、大规模地生产细菌纤维素具有重要意义。

表 2 三种细菌在静态和搅拌培养条件下产生的 BNC 的结晶度^[40]

Table 2 Crystallinity of BNC produced by three kinds of bacteria under static and stirring culture conditions ^[40]						
菌种	BCC529		BCA263		P1	
培养体系	静态	搅拌	静态	搅拌	静态	搅拌
产量/(g·L ⁻¹)	2.4768	1.6608	3.9744	1.6992	1.4016	1.7184
结晶度/%	47.41	22.07	73.56	29.73	81.86	58.18

近年来,大量的研究集中在菌株工程、操纵纤维素生物合成途径和改善 BC 的功能上。研究人员正通过合成生物学、代谢工程、生物过程工程和模型驱动等方法探索 BC 的合成新手段^[47]。

2 细菌纤维素的改性

2.1 原位改性法

原位改性法是在细菌纤维素的生物合成阶段^[48],通过引入添加剂或改变碳源来改变培养条件,从而产生具有不同化学、物理、机械或形态特征的功能化 BC 或基于 BC 的复合材料^[49]。例如,Wan 等^[50]将二维过渡金属碳化物(MXene)Ti₃C₂T_x 的悬浮液加入 BC 的培养基中,制造了用于高性能电磁干扰屏蔽的 Ti₃C₂T_x MXene/BC 复合膜。在 Ti₃C₂T_x MXene/BC 复合薄膜中,Ti₃C₂T_x 纳米片均匀地分散在 BC 基体中。复合膜厚度仅为 4μm,却表现出高达 24191dB·cm²·g⁻¹ 的特定电磁屏蔽效率,优于文献中报道的大多数 MXene 与碳基聚合物的复合材料。

原位改性法可以根据需要改变 BC 的结构,如孔隙率和孔径大小等。Zaborowska 等^[51]将石蜡微球掺入细菌发酵过程中,随后利用表面活性剂和乙醇除去石蜡微球,成功生产了孔径为 300~500μm 且具有孔连通性的微孔细菌纤维素支架。在微孔 BC 和普通 BC 对照组上接种 MC3T3-E1 骨祖细胞,细胞渗透到微孔 BC 支架中并在孔内形成簇,与对照组相比,形成了更密集的矿物质沉积。

Jia 等^[52]在培养基中添加壳聚糖氯化物,原位制备了 BC/壳聚糖生物水凝胶(CBC)。随着材料中壳聚糖含量的升高,CBC 对细菌生长的抑制作用显著增强。壳聚糖加入后,BC 膜含水量下降,呈黄色硬质形态。壳聚糖作为涂层覆盖了 CBC 膜的纤维网络,填充了纤维间的空隙。SEM 图像测得 BC 的平均纤维直径为 71nm。由于壳聚糖的黏附作用,CBC 的平均纤维直径增加到了 107nm。然而,壳聚糖在 BC 上黏附不均匀,导致 CBC 的密度和孔隙率不同,如图 1 所示。

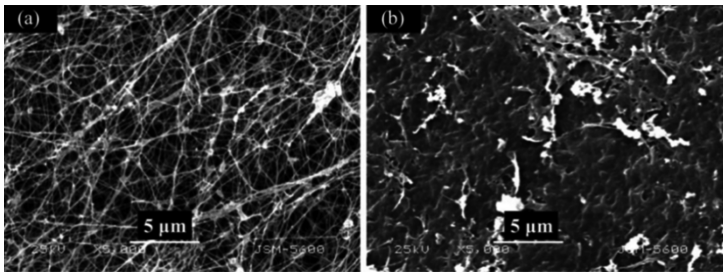


图 1 BC(a)和 CBC(b)的 SEM 照片^[52] (2017 InTech 出版社版权许可)

Figure 1 The SEM images of BC(a)and CBC(b)(Reprinted with Permission From Ref. [52]; Copyright 2017 InTech)

Kim 等^[53]通过在培养基中加入磁性纳米粒子(MNP)和纤维素纳米纤维(CNF)制备了软球形铁凝胶。球形 BC 的产生是由于在高度疏水的表面形成了含有细菌的球形液滴,进而由细菌生产出球形 BC 薄膜。Saibuatong 等^[54]在木醋杆菌培养基中添加芦荟凝胶,制备了细菌纤维素-芦荟薄膜(BCA)。通过添加 0%至 30%(体积分数)的凝胶,BC 膜的拉伸强度从 5.32MPa 增加到 8.67MPa,提高约 1.6 倍;杨氏模量从 161.80MPa 增加到 190.20MPa,提高 1.2 倍;断裂伸长率提高 1.4 倍。但使用过量的凝胶补充剂

时,薄膜的形成速率显著降低,并且观察到薄膜出现其它结构。

原位改性法操作简单,实验步骤少,可以在 BC 的制备过程中实现改性和复合,还能根据需要制备特殊结构的 BC,但具有添加剂黏附不均匀,过量添加剂可能影响纤维的形成过程等缺点。

2.2 浸渍法

浸渍法是将 BC 膜浸入添加剂溶液中,通过简单的浸渍使 BC 与其它材料复合的方法^[55]。BC 膜的高表面积和高孔隙率是对其进行浸渍改性的良好条件^[56,57]。Feng 等^[58]培养乳酸菌并离心后制备了具有抗菌性能的无细胞上清液(CFS),然后将冻干 BC 膜浸泡在 CFS 溶液中,制备了一种新型抗菌材料(BC-E)。通过 SEM 观察到 BC-E 膜比 BC 膜表现出更低的孔隙率和更致密的结构,BC-E 的孔隙率为 $43.75\pm6.76\%$,显著低于 BC($83.05\pm7.07\%$),证明 CFS 和 BC 薄膜可以有效结合。在 BC 薄膜中加入 CFS 显示出显著改善的机械性能、优异的氧气和紫外可见光阻隔性能。对碎肉的抗菌评估实验表明,与对照组相比,在冷藏 8 天后,含 320AU/mL CFS 的 BC-E 薄膜使李斯特菌减少了 $3.16\log_{10}\text{CFU/g}$ 。研究结果表明,BC-E 是一种很有前途的新型抗菌包装材料。

BC 骨架上含有大量羟基,易于进行化学修饰^[59]。Cheng 等^[60]以 (3-氨丙基)三乙氧基硅烷(APTES)作为交联剂,乙二胺四乙酸(EDTA)修饰细菌纤维素膜(BCM),制备了用于去除 Sr^{2+} 的纳米吸附剂。首先通过甲硅烷基化反应,将 BCM 上的羟基转化为甲硅烷基;然后通过酰胺化反应将 EDTA 接枝到 BCM/APTES 上。由 FTIR 谱图得出,对于 BCM/APTES 的曲线,在 3347cm^{-1} 处的—OH 键峰强度比 BCM 曲线低,表明大量—OH 与— $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 反应。对于 BCM/APTES-EDTA 的曲线,可以在 1650cm^{-1} 处观察到仲酰胺中酯键的吸收带(RCONHR'),表明成功将 EDTA 接枝到 BCM/APTES 上。

Mirtalebi 等^[61]分别使用了物理方法和化学方法在 BC 网络内引入 MgO 纳米粒子(MgO NPs),合成了 MgO/BC 纳米杂化体。化学方法将 BC 浸泡在含 Mg 溶液中,通过化学反应使 MgO NPs 在 BC 的网络中形成并沉淀;而物理方法是将 BC 膜水平浸入含有 MgO 的悬浊液中,使用超声充分分散,直到 MgO NPs 被吸收并沉淀在 BC 膜中。实验表明,化学方法实现了纳米颗粒的良好分布而没有团聚,性能更好;物理方法得到的复合材料,纳米颗粒掺入量更多,抗菌能力更强。几种方法的产品性能总结如表 3。

表 3 通过两种化学方法和物理方法制备的 MgO-BC 纳米杂化体的性能^[61]
Table 3 Properties of MgO-BC nanohybrids prepared by two chemical methods and physical methods^[61]

	纯 BC	湿化学方法	声化学方法	物理共混
微晶尺寸/nm	1.85	1.62	1.23	1.21
结晶度/%	82.42	78.15	64.37	71.5
MgO NPs 分布情况		均匀分布在 BC 纤维上	聚集在 BC 表面	
$T_d/^\circ\text{C}$	242.5	213.7	205.5	232
杨氏模量/MPa	95.19 ± 1.65	112.12 ± 1.87	163.87 ± 2.43	89.23 ± 0.97
MgO NPs 掺入量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2})$		45.5 ± 1.21	37.7 ± 0.50	67.8 ± 3.00
MgO NPs 的释放率(蒸馏水浸泡 24h)		14.21%	17.76%	28.21%
抑制区范围/mm(金黄色葡萄球菌)	1.78 ± 0.65	18.21 ± 1.43	15.65 ± 0.98	25.11 ± 3.02

浸渍法不需要破坏细菌纤维素膜的形态,能够充分利用 BC 膜的物理化学性质。然而,根据 Yano 等^[62]的实验结果,使用原位改性法可以在 BC 中掺入最多 50%的 SiO_2 纳米粒子,而使用浸渍法掺入的 SiO_2 很难超过 10%,表明浸渍法在 BC 中掺入添加剂的量可能会低于其它方法。

2.3 均化法

均化法的主要步骤是将细菌纤维素制成粉末、糊状物或浆料,与其它材料在搅拌下混合后制膜。Xu 等^[63]采用均化法,使用壳聚糖(CS),细菌纤维素和姜黄素(Cur)制备了可生物降解的薄膜。选择了六种

不同分子量的壳聚糖进行实验,结果表明随着壳聚糖分子量的增加,复合膜的断裂伸率先增大后减小,断裂伸长率最大为 34.5%。由于壳聚糖和细菌纤维素的多糖结构相似,复合薄膜的性能良好。

均化使纤维素分子链上的羟基暴露出来,更容易形成氢键或参与化学反应^[64]。Wang 等^[65]利用均化制备了一种新型环保抗菌膜。首先将细菌纳米纤维素 BNC 浆液浸入 AgNO_3 溶液中,并在紫外线中照射, Ag^+ 被 BNC 上的羟基还原为银纳米粒子(AgNPs)。然后与聚乙烯醇(PVA)溶液搅拌混合,制成了 AgNP/BNC/PVA 薄膜。AgNPs 的引入为薄膜提供了抗菌能力,而 PVA 的加入改善了薄膜的韧性。尽管 AgNP/PVA/BNC 膜的拉伸强度下降到 BNC 膜的 44.3%,但复合膜的断裂伸长率为 241.78%,比纯 BNC(12.31%)提高了约 20 倍。

Farag 等^[66]使用细菌纤维素作为还原剂和封端剂制备了二氧化钛纳米粒子(TiO_2 NPs)。制备方法是使用均质机将 BC 均化后,加入四异丙醇钛与 BC 发生反应。 TiO_2 NPs 的氧原子与细菌纤维素链上的游离羟基形成氢键而固定在 BC 表面,BC 的网络结构起到阻塞和捕获 TiO_2 NP 的作用。合成的 BC/ TiO_2 纳米复合材料具有较大的表面积,二氧化钛纳米粒子的粒径为 1~8nm。

BC 已成为复合材料中的重要增强材料^[67]。BC 的高纯度和结晶性使其成为提取纤维素纳米晶体(BCNC)的潜在原料^[68],BCNC 无毒,生物相容性优秀,具有丰富的羟基以及适合与其它材料结合的高表面积^[69]。Salari 等^[70]以细菌纤维素纳米晶体和银纳米粒子(AgNPs)作为增强材料,合成了壳聚糖(CH)基纳米复合薄膜(CH/BCNC/AgNPs)。SEM 照片显示纳米复合膜具有均匀的结构,表明纳米晶体和纳米颗粒在壳聚糖基体中有良好的分散性。在壳聚糖膜中掺入高结晶度的 BCNC 明显增强了壳聚糖基质。AgNPs 能够抑制革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌和真菌的生长。在壳聚糖膜中掺入 BCNC 和 AgNPs,是开发具有高性能和抗菌性能复合膜的潜在方案。

均化法能更精确地控制薄膜成分的比例,可以通过连续方法(例如连续浇铸)生产薄膜,更适合工业用途^[71]。

3 细菌纤维素的应用

3.1 生物医药

近年来,细菌纤维素凭着优秀的物理化学性质和生物相容性,在生物医药领域的应用越来越广泛。由于 BC 在生理介质中的溶解度低,而人体中又缺乏纤维素酶,BC 能在人体内长时间存在^[72]。在生物医药领域,BC 有望用于伤口敷料、人造皮肤、血管移植物、组织工程支架、人造血液、医用垫和牙科植入物等^[73]。

由于高柔性、高保水能力和允许气体交换的微纤维结构,细菌纤维素膜是一种理想的伤口敷料材料^[74]。尽管 BC 具有伤口愈合能力,但它缺乏抗菌活性,这阻碍了其在该领域的广泛应用^[75]。为了解决这个问题,通常需要用抗菌材料对 BC 进行功能化^[76]。Khalid 等^[77]用 ZnO 纳米颗粒浸渍 BC 制备了 BC/ZnO 纳米复合材料。SEM 图像显示,纳米颗粒均匀分布在 BC 内部,并牢固地附着在 BC 纤维的表面上。复合材料结合了细菌纤维素固有的伤口愈合特性和 ZnO 纳米颗粒的抗菌特性,对大肠杆菌、铜绿假单胞菌、金黄色葡萄球菌和弗氏柠檬酸杆菌的抑制效果分别达到了药物效果的 90%、87.4%、94.3% 和 90.9%。BC/ZnO 复合材料的伤口愈合活性如表 4 所示。

由于生物相容性和多孔网络结构,细菌纤维素可作为组织工程的支架材料,促进细胞的粘附和增殖^[78,79]。Kirdponpattara 等^[80]采用均化法,用细菌纤维素和海藻酸钠(AL)制备了多孔且相互连接的 BC/AL 复合支架,用于组织工程应用。复合支架继承了 AL 的大孔结构和 BC 的柔韧性。纯 BC 膜仅存在约 53nm 的小孔,细胞无法附着在上面。支架材料由两组孔组成:聚合物基质中的中孔平均孔径为 40nm;大孔平均孔径为 158.1 μm 。具有生物相容性和相互连接的大孔结构的 BC/AL 复合支架有利于促进细胞增殖和组织生成。

表 4 BC、BC/ZnO 复合材料、阴性和药物对照组在治疗过程中的平均伤口面积^[77]

Table 4 Average wound area during course of treatment in BC, BC/ZnO nanocomposites, negative and drug control groups^[77]

组名	平均伤口面积 (mm ²)			
	0 天	5 天	10 天	15 天
阴性对照	289.0	333.3	293.3	234.6
BC	289.0	344.0	279.3	143.0
BC/ZnO	289.0	269.3	195.6	98.3
药物对照	289.0	287.0	148.3	66.6

3.2 食品包装

BC 是一种高性能且高耐水性的食品级薄膜材料^[81],作为食品包装材料有其独特的优势^[82]:高表面积和孔隙率,可以通过异位修饰与抗菌剂进行物理和化学相互作用^[83]。BC 抗菌能力较差,一般通过添加抗菌剂提高 BC 的抗菌能力。Indriyati 等^[84]采用均化法,以 BC 悬浮液为基质,壳聚糖作为天然抗菌剂,羧甲基纤维素(CMC)作为均化剂,甘油作为增塑剂混合制备了抗菌膜。与未添加壳聚糖的对照膜相比,BC/壳聚糖膜在减少止细菌生长方面表现出更好的抗菌能力。

细菌纤维素水解后可以成为纳米级纤维素,高性能和纳米级的尺寸使细菌纳米纤维素可以作为优秀的复合材料增强体^[85]。为了改善明胶-聚乙烯醇(GL/PVA)薄膜的机械、隔热和防水性能,Haghighi 等^[86]使用硫酸水解细菌纤维素,得到细菌纤维素纳米晶须(BCNW),并掺入 GL/PVA 共混膜基体中,制成了复合材料薄膜。BCNW 具有针状形貌,平均长度为 600nm,平均宽度为 30nm,结晶度达 94.7%。在 GL/PVA 共混物中加入 7.5%的 BCNW 后,水蒸气透过率和水蒸气渗透性分别降低约 22%和 14%,拉伸强度从 21.8MPa 提高到 26.5MPa,断裂伸长率从 28.9%提高到 40.8%,弹性模量从 825.6MPa 提高到 983.3MPa,分别提高约 21.5%、41%和 19%。制得的薄膜可以作为环境友好食品包装材料。

当前大量研究集中在 BC 的生物学应用上,尽管 BC 具有适合食品包装的特性,但尚未充分探索。需要进一步的研究以评估其作为活性包装的潜在适用性^[87]。

3.3 电子元件

BC 在功能材料中的研究和应用一直是研究的热点,由于其低成本、高孔隙率、高机械强度、高柔性^[88]以及三维互连的纳米纤维网络结构而引起了广泛关注^[89]。BC 可以通过混合多种组分和利用协同效应制备具有改进或新性能,如电子、光学、磁性、催化性能和生物活性的材料^[90,91]。与传统纳米结构制造和表面改性的复杂过程相比,BC 的制备过程环保、可控、可扩展,适合大规模制造和应用^[92]。

Sriphan 等^[93]将二氧化钛纳米片(Ti_{0.91}O₂ NSs)加入细菌纤维素膜中,制备了一种柔性低成本的电容式 BC 复合纸。二氧化钛用于提高介电常数,BC 用于保持复合纸的柔韧性。所得二氧化钛/BC 复合材料可以作为电容传感器。掺入 50%体积分数的 Ti_{0.91}O₂ NSs,可以将 BC 复合材料的介电常数从 48 提高到 300。掺入 3%的 Ti_{0.91}O₂ NSs 时,在有限的感测范围(0~30N)下,柔性电容式触觉传感器的灵敏度达到最高,为 2.44×10⁻³ kPa⁻¹。制备高介电性能和传感性能的 BC 材料对于生物相容性、低成本和生态友好型可穿戴电子设备的未来发展具有重要意义。

Chashiro 等^[94]通过在 BC 凝胶中进行丙烯腈纳米粒子(PAN np)的乳液聚合,制造了一种复合材料(BC-PAN np),然后以 BC-PAN np 片材为原料,通过物理活化和化学活化制备了活性炭。制备的活性炭保持了 BC 的片状层次结构,具有多孔结构和高的表面积。测试了活化 BC-PAN np 作为双电层电容器(EDLC)电极的性能。在高扫描速度下,活化 BC-PAN np 的响应性提高了很多,伏安图在形状上接近矩形,曲线下面积更大,表现出优异的电容特性。

4 结论

本文总结了两种制备 BC 的方法。静态培养法虽然培养成本高,生产效率低,但可以稳定地制备性

能优良、厚度可控的 BC 膜,是目前最常用的 BC 制备方法。搅拌培养法可以制备出独特的球形细菌纤维素,制备过程比静态培养要快得多。然而所得 BC 粒料的聚合度、机械强度和结晶度要低于静态培养的产品。为了提高生产率,降低生产成本,研究人员开发了一系列改进的反应器,有望应用在 BC 的工业化生产中。

BC 有干燥后韧性低、抗菌性能较差等缺点,其特殊的结构使 BC 成为固定客体材料的良好载体和模板。为了应对复杂多样的应用环境,需要对细菌纤维素进行改性。原位改性法可以在 BC 膜的制备过程中实现改性,还能根据需要制备特殊结构的 BC。但具有添加剂黏附不均匀,过量添加剂可能影响纤维形成等缺点。浸渍法不需要破坏细菌纤维素膜的形态,充分利用 BC 膜的物理化学性质。但浸渍混合效率较低,在 BC 中掺入添加剂的量也低于其它方法。均化法需要将 BC 膜制成粉末、糊状物或浆料,混合效率高,参与化学反应能力强。均化后既可以与其它材料混合制膜,也可以作为增强体掺入其它材料中。不足的是,均化过程难免会降低 BC 的部分性能以及破坏原有的 3D 网络结构。

细菌纤维素以其独特的结构性质,在生物医药、食品包装、电子元件等领域都引起了广泛的关注。此外,3D 打印技术、细菌受控运动、基因工程、合成生物学^[95]等新技术^[96]为开发高性能细菌纤维素产品开辟了新的发展道路,具有很大的发展潜力。

参考文献:

- [1] Foresti M L, Vazquez A, Boury B. *Carbohydr Polym*, 2017, 157: 447~467.
- [2] Gea S, Reynolds C T, Roohpour N, Wirjosentono B, Soykeabkaew N, Bilotti E, Peijs T. *Bioresour Technol*, 2011, 102(19): 9105~9110.
- [3] Petersen N, Gatenholm P. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2011, 91(5): 1277~1286.
- [4] Liang H W, Guan Q F, Zhu Z, Song L T, Yao H B, Lei X, Yu S H. *NPG Asia Mater*, 2012, 4(6): e19.
- [5] Santaolalla A, Gutierrez J, Gallastegui G, Barona A, Rojo N. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(4): 105283.
- [6] Fu L, Zhang J, Yang G. *Carbohydr Polym*, 2013, 92(2): 1432~1442.
- [7] Forte A, Dourado F, Mota A, Neto B, Gama M, Ferreira E C. *Int J Life Cycle Assess*, 2021, 26(5): 864~878.
- [8] Nguyen H T, Ngwabebhoh F A, Saha N, Zandrea O, Saha T, Saha P. *J Appl Polym Sci*, 2021: e51433.
- [9] Knoller A, Widenmeyer M, Bill J, Burghard Z. *Materials*, 2020, 13(12): 2838.
- [10] Jozala A F, de Lencastre-Novaes L C, Lopes A M, Santos-Ebinuma V D, Mazzola P G, Pessoa A, Grotto D, Gerenutti M, Chaud M V. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2016, 100(5): 2063~2072.
- [11] Barja F. *J Biomed Res*, 2021, 35(4): 311~317.
- [12] Gu Y, Li H M, Ye M X, Zhang X, Zhang H M, Wang G Z, Zhang Y X. *Chem Commun*, 2021, 57(69): 8592~8595.
- [13] Jablonska J, Onyszko M, Konopacki M, Augustyniak A, Rakoczy R, Mijowska E. *Int J Mol Sci*, 2021, 22(14): 7383.
- [14] Wahid F, Hu X H, Chu L Q, Jia S R, Xie Y Y. *Int J Biol Macromol*, 2018, 122: 380~387.
- [15] Bi J C, Liu S X, Li C F, Li J, Liu L X, Deng J, Yang Y C. *J Appl Microbiol*, 2015, 117(5): 1305~1311.
- [16] Ma X T, Lou Y, Chen X B, Zhan S, Yan X. *Chem Eng J*, 2018, 356: 227~235.
- [17] Gullo M, Sola A, Zanichelli G, Montorsi M, Messori M, Giudici P. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2017, 101(22): 8115~8127.
- [18] Wu J, Zheng Y D, Song W H, Luan J B, Wen X X, Wu Z G, Chen X H, Wang Q, Guo S L. *Carbohydr Polym*, 2014, 102: 762~771.
- [19] Jamsheera C P, Pradeep B V. *J Pure Appl Microbiol*, 2021, 15(2): 544~555.
- [20] Cazon P, Vazquez M. *Food Hydrocolloids*, 2020, 113: 106514.
- [21] Shah N, Ul-Islam M, Khattak W A, Park J K. *Carbohydr Polym*, 2013, 98(2): 1585.
- [22] Huang Y, Zhu C L, Yang J Z, Nie Y, Chen C T, Sun D P. *Cellulose*, 2014, 21(1): 1~30.
- [23] Kazmierczak M, Olejnik T P, Kmiotek M. *Bioresources*, 2020, 15(4): 9569~9574.
- [24] de Amorim J, de Souza K C, Duarte C R, Duarte I D, Ribeiro F, Silva G S, de Farias P, Stingl A, Costa A, Vinhas G M, Sarubbo L A. *Environ Chem Lett*, 2020, 18(3): 851~869.
- [25] Fernandes I, Pedro A, Ribeiro V R, Bortolini D G, Ozaki M, Maciel G M, Haminiuk C. *Int J Biol Macromol*, 2020, 164: 2598~2611.
- [26] Villarreal-Soto S A, Bouajila J, Beaufort S, Bonneaud D, Souchard J P, Taillandier P. *J Vinyl Addit Technol*, 2020, 27(1): 183~

- 190.
- [27] Singhsa P, Narain R, Manuspiya H. *Cellulose*, 2018, 25(3): 1~11.
- [28] Cielecka I, Ryngajllo M, Maniukiewicz W, Bielecki S. *Int J Biol Macromol*, 2021, 187: 854~893.
- [29] Stumpf T R, Yang X Y, Zhang J C, Cao X D. *Mater Sci Eng C*, 2018, 82: 372~383.
- [30] Sayago U. *Sci Rep*, 2021, 11(1): 9326.
- [31] Dhar P, Sugimura K, Yoshioka M, Yoshinaga A, Kamitakahara H. *Carbohydr Polym*, 2021, 252: 117114.
- [32] Shezad O, Khan S, Khan T, Park J K. *Carbohydr Polym*, 2010, 82(1): 173~180.
- [33] Corzo S, Sordelli A, Martinez L A, Villoldo G, Bernal C, Perez M S, Cerrutti P, Foresti M L. *Int J Biol Macromol*, 2021, 189: 1~10.
- [34] Gupte Y, Kulkarni A, Raut B, Sarkar P, Choudhury R, Chawande A, Kumar G, Bhadra B, Satapathy A, Das G, Vishnupriya B, Dasgupta S. *Carbohydr Polym*, 2021, 266: 118176.
- [35] Ogrizek L, Lamovsek J, Cus F, Leskovsek M, Gorjanc M. *Processes*, 2021, 9(7): 1088.
- [36] Andriani D, Apriyana A Y, Karina M. *Cellulose*, 2020, 27(12): 6747~6766.
- [37] Choi S M, Shin E J. *Nanomaterials*, 2020, 10(3): 406.
- [38] Aydn Y A, Aksoy N D. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2013, 98(3): 1065~1075.
- [39] Hu Y, Catchmark J M. *Biomacromolecules*, 2010, 11(7): 1727~1734.
- [40] Gao H L, Sun Q, Han Z B, Li J H, Liao B W, Hu L L, Huang J, Zou C J, Jia C F, Huang J, Chang Z Y, Jiang D M, Jin M F. *Carbohydr Polym*, 2020, 227: 115323.
- [41] Photphisutthiphong Y, Vatanyoopaisarn S. *Curr Res Nutr Food Sci*, 2020, 8(1): 206~216.
- [42] Trevino-Garza M Z, Guerrero-Medina A S, Gonzalez-Sanchez R A, Garcia-Gomez C, Guzman-Velasco A, Baez-Gonzalez J G, Marquez-Reyes J M. *Coatings*, 2020, 10(11): 1132.
- [43] Lu T F, Gao H L, Liao B W, Wu J J, Zhang W, Huang J, Liu M Y, Huang J, Chang Z Y, Jin M F, Yi Z F, Jiang D M. *Carbohydr Polym*, 2020, 232: 115788.
- [44] Lee K Y, Buldum G, Mantalaris A, Bismarck A. *Macromol Biosci*, 2014, 14(1): 10~32.
- [45] Zhong C Y. *Front Bioeng Biotechnol*, 2020, 8: 605374.
- [46] Wu S, Li M. *J Biosci Bioeng*, 2015, 120(4): 444~449.
- [47] Buldum G, Mantalaris A. *Int J Mol Sci*, 2021, 22(13): 7192.
- [48] Piasecka-Zelga J, Zelga P, Gronkowska K, Madalski J, Szulc J, Wietecha J, Ciechanska D, Dziuba R. *Regener Eng Transl Med*, 2021, 7(2): 218~233.
- [49] Gregory D, Tripathi L, Fricker A, Asare E, Orlando I, Raghavendran V, Roy I. *Mater Sci Eng R*, 2021, 145: 100623.
- [50] Wan Y Z, Xiong P X, Liu J Z, Feng F F, Xun X W, Gama F M, Zhang Q C, Yao F L, Yang Z W, Luo H L, Xu Y H. *ACS Nano*, 2021, 15(5): 8439~8449.
- [51] Zaborowska M, Bodin A, Backdahl H, Popp J, Goldstein A, Gatenholm P. *Acta Biomater*, 2010, 6(7): 2540~2547.
- [52] Jia Y Y, Wang X H, Huo M M, Zhai X L, Li F, Zhong C. *Nanomater Nanotechnol*, 2017, 7: 1~8.
- [53] Kim J, Shin S, Hyun J. *J Ind Eng Chem*, 2021, 100: 260~269.
- [54] Saibuatong O A, Phisalaphong M. *Carbohydr Polym*, 2010, 79(2): 455~460.
- [55] Zou Q Q, Guo X J, Gao L, Hong F, Qiao J L. *Sep Purif Technol*, 2021, 272: 118910.
- [56] Qu X, Lin J B, Wei F, Sun D P. *Micro Nano Lett*, 2021, 16(7): 369~373.
- [57] Ul-Islam M, Khan T, Park J K. *Carbohydr Polym*, 2012, 89(4): 1189~1197.
- [58] Feng Y S, Yin N, Zhou Z J, Han Y. *Food Microbiol*, 2021, 99: 103828.
- [59] Li H M, Wang Y C, Ye M X, Zhang X, Zhang H M, Wang G Z, Zhang Y X. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 600: 752~763.
- [60] Cheng R, Kang M, Zhuang S T, Shi L, Zheng X, Wang J L. *J Hazard Mater*, 2018, 364.
- [61] Mirtalebi S S, Almasi H, Khaledabad M A. *Int J Biol Macromol*, 2019, 128: 848~851.
- [62] Yano S, Maeda H, Nakajima M, Hagiwara T, Sawaguchi T. *Cellulose*, 2008, 15(1): 111~120.
- [63] Xu Y X, Liu X L, Jiang Q X, Yu D W, Xu Y S, Wang B, Xia W S. *Carbohydr Polym*, 2021, 260: 117778.
- [64] Kalyoncu E E, Pesman E. *Bioresources*, 2020, 15(4): 8496~8514.
- [65] Wang W, Yu Z L, Alsammarraie F K, Kong F B, Lin M S, Mustapha A. *Food Hydrocolloid*, 2019, 100: 105411.
- [66] Farag S, Amr A, El-Shafei A, Asker M S, Ibrahim H M. *Cellulose*, 2021, 28(12): 7619~7632.
- [67] Belay M, Tyeb S, Rathore K, Kumar M, Verma V. *Int J Biol Macromol*, 2020, 165: 3115~3122.
- [68] Vasconcelos N F, Feitosa J P, da Gama F M, Morais J P, Andrade F K, de Souza M D, Rosa M D. *Carbohydr Polym*, 2017, 155:

- 425~431.
- [69] Usawattanakul N, Torgbo S, Sukyai P, Khantayanuwong S, Puangsin B, Srichola P. *Polymers*, 2021, 13(11): 1778.
- [70] Salari M, Khiabani M S, Mokarram R R, Ghanbarzadeh B, Kafil H S. *Food Hydrocolloid*, 2018, 84: 414~423.
- [71] Azeredo H M, Barud H, Farinas C S, Vasconcellos V M, Claro A M. *Front Sustain Food Syst*, 2019, 3(7): 1~14.
- [72] Cacicedo M L, Castro M C, Servetas I, Bosnea L, Boura K, Tsafrakidou P, Dima A, Terpou A, Koutinas A, Castro G R. *Bioresour Technol*, 2016, 213: 172~180.
- [73] Ul-Islam M, Khan T, Park J K. *Carbohydr Polym*, 2012, 88(2): 596~603.
- [74] Picheth G F, Pirich C L, Sierakowski M R, Woehl M A, Sakakibara C N, de Souza C F, Martin A A, da Silva R, de Freitas R A. *Int J Biol Macromol*, 2017, 104: 97~106.
- [75] Fu R R, Ren Y F, Fang K J, Sun Y N, Zhang Z C, Luo A Q. *Fiber Polym*, 2021, 22(7): 1790~1799.
- [76] Wahid F, Zhao X J, Zhao X Q, Ma X F, Xue N, Liu X Z, Wang F P, Jia S R, Zhong C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(28): 32716~32728.
- [77] Khalid A, Khan R, Ul-Islam M, Khan T, Wahid F. *Carbohydr Polym*, 2017, 164: 214~221.
- [78] Nimeskern L, Avila H M, Sundberg J, Gatenholm P, Muller R, Stok K S. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2013, 22: 12~21.
- [79] Nemati D, Ashjari M, Rashedi H, Yazdian F, Navaei-Nigjeh M. *Biotechnol Prog*, 2021, 37(6): e3200.
- [80] Kirdponpattara S, Khamkeaw A, Sanchavanakit N, Pavasant P, Phisalaphong M. *Carbohydr Polym*, 2015, 132: 146~155.
- [81] Xie Y X, Lei Y J, Rong J H, Zhang X Z, Li J, Chen Y J, Liang H S, Li Y, Li B, Fang Z C, Luo X G, Pei Y, Zhong C Y, Liu S L. *LWT Food Sci Technol*, 2021, 148: 111745.
- [82] Viana R M, Sa N M, Barros M O, Borges M D, Azeredo H M. *Carbohydr Polym*, 2018, 196: 27~32.
- [83] Fu Y Z, Dudley E G. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 2021, 20(4): 3404~3437.
- [84] Indriyati, Dara F, Primadona I, Srikandace Y, Karina M. *J Polym Res*, 2021, 28(3): 70.
- [85] Ajkidkarn P, Manuspiya H. *Int J Biol Macromol*, 2020, 164: 3580~3588.
- [86] Haghighi H, Gullo M, La China S, Pfeifer F, Siesler H W, Licciardello F, Pulvirenti A. *Food Hydrocolloid*, 2020, 113: 106454.
- [87] Patricia C, Manuel V. *Food Hydrocolloid*, 2021, 113: 106530.
- [88] Tan H J, Xiao D, Navik R, Zhao Y P. *ACS Omega*, 2021, 6(17): 11427~11435.
- [89] Wu X L, Wang Y H, Zhong R Q, Li B. *Diamond Relat Mater*, 2021, 116: 108447.
- [90] Hu W L, Chen S Y, Yang J X, Li Z, Wang H P. *Carbohydr Polym*, 2014, 101(1): 1043~1060.
- [91] Salidkul N, Mongkolthanaruk W, Faungnawakij K, Pinitsoontorn S. *Carbohydr Polym*, 2021, 264: 118016.
- [92] Zhou M F, Qi W Y, Hu Z M, Cheng M R, Zhao X X, Xiong P X, Su H, Li M J, Hu J M, Xu Y H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(15): 17629~17638.
- [93] Sriphan S, Charoonsuk T, Khaisaat S, Sawanakarn O, Pharino U, Phunpruch S, Maluangnont T, Vittayakorn N. *Nanotechnology*, 2021, 32(15): 155502.
- [94] Chashiro K, Iwasaki S, Hasegawa T, Maruyama J, Maruyama S, Pal A, Nandi M, Uyama H. *Micropor Mesopor Mater*, 2021, 323: 111209.
- [95] Singh A, Walker K T, Ledesma-Amaro R, Ellis T. *Int J Mol Sci*, 2020, 21(23): 9185.
- [96] Wang J, Tavakoli J, Tang Y. *Carbohydr Polym*, 2019, 219: 63~76.

Recent Progress on Bacterial Cellulose

ZHU Xiao-dong¹, DU Yun-yi², YUAN Xu-bo¹, ZHAO Jin¹, HOU Xin^{1*}

(1, *School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China;*

2, Environmental Technology Development of TIWTE, Tianjin 300456, China)

Abstract: Cellulose is one of the most abundant natural polymer materials on earth, which can be divided into two types: plant cellulose and bacterial cellulose. Bacterial cellulose has higher purity and better performance than plant cellulose. As a natural renewable polymer material, bacterial cellulose has attracted much attention in recent years due to its porous nano network structure, high degree of polymerization, high purity, high crystallinity, excellent mechanical properties and biocompatibility. This review will introduce the main methods of preparation of bacterial cellulose, summarize several modification methods of bacterial cellulose, and introduce some latest applications of bacterial cellulose with examples. Hope this article can provide reference for related research.

Key words: Bacterial cellulose; Preparation; Modification; Application