

源于食品加工副产物纳米纤维素晶体的 制备及其在食品中的应用

Preparation of Nanocrystalline Cellulose from Food By-products and its Applications in Food Industry

王 阳 赵国华 肖 丽 周思远

WANG Yang ZHAO Guo-hua XIAO Li ZHOU Si-yuan

(西南大学食品科学学院, 重庆 400715)

(College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

摘要:近年来,作为一种环境友好材料——纳米纤维素,其制备及在材料、食品、化工、医药等领域的应用备受人们关注,其中纳米纤维素晶体具有高长径比、高比表面积、高结晶度、高机械强度和良好的热稳定性等优良特性。在介绍纳米纤维素晶体制备方法的基础上,对源于食品加工副产物纳米纤维素晶体的理化特性(形貌、结晶度、稳定性等)及主要应用方面(作为食品包装材料增强剂、Pickering 乳液稳定剂、食品配料等)进行了全面综述,并对纳米纤维素晶体研究存在的问题及今后的发展方向进行了展望。

关键词:食品加工副产物;纳米纤维素晶体;食品包装;Pickering 乳液

Abstract: Nano cellulose material, as an environment-friendly material, has attracted much attention for applications in fields of material sciences, food, chemical engineering, and medicine due to its biocompatibility and biodegradability. Nanocrystalline cellulose (NCC) show a high aspect ratio, large surface-to-volume ratio, high crystallinity index, high tensile strength, and good thermal stability. Having reviewed the scientific literature on NCC during the last 5 years, aimed to provide an overview about morphology, crystallization, and stability properties of NCC as well as its major applications (as reinforcing agents for food packaging, as emulsion stabilizers and food ingredients). However, its future development and commercialization still necessitate the overcoming of numerous challenges.

Keywords: food by-products; nanocrystalline cellulose; food packaging

基金项目:国家重点研发计划项目(编号:2016YFD0400204-2);重庆市特色食品工程技术研究中心能力提升项目(编号:cstc2014pt-gc8001)

作者简介:王阳,女,西南大学在读硕士研究生。

通信作者:赵国华(1971—),男,西南大学教授,博士。

E-mail: zhaoguohua1971@163.com

收稿日期:2016—11—28

ging; Pickering emulsion

纤维素(cellulose)主要是由葡萄糖通过 β -(1,4)-糖苷键连接形成的高分子化合物,它是自然界最丰富的天然生物可降解材料。在植物生长过程中,约30~100个纤维素分子通过分子内或分子间氢键结合积聚在一起形成了纳米级结构单元——原纤维(fibril);2~4个结晶区域与非结晶区域并存的原纤维相互集聚到一起形成原纤维束(fibril bundle);原纤维束进一步通过与其它物质(木质素、半纤维素等)有序粘合形成长度一般为0.3~3.0 mm,宽度为20~40 μ m的纤维(cellulose fiber)。因此,通过一定的手段可将植物纤维中的纳米级纤维束或结晶片段分离出来,获得纳米纤维素(nanocellulose)。根据产品制备方法、形态及性能,可将纳米纤维素分为纳米纤化纤维素(nanofibrillated cellulose)和纳米纤维素晶体(nanocrystalline cellulose)^[1]。前者常通过机械方法生产,是同时含有结晶区与非结晶区的一定长度的纤维束,后者是将纤维束进一步水解去掉其非结晶区域而获得的结晶片段。两者在柔性、结晶度、形态等方面均存在显著差异^[2]。其中纳米纤维素晶体以其独特的性质得到广泛关注,并展现出巨大的应用前景。纵观国内外,中国在这个领域的研究还相对比较落后。本文在查阅相关文献的基础上,综述了以食品加工副产物为原料生产的纳米纤维素晶体的性能、应用及最新研究成果,以期推动中国在可食级纳米纤维素晶体方面的研究及应用。

1 纳米纤维素晶体的制备

由图1可知,制备纳米纤维素晶体的过程中有两个关键环节:①将原纤维束从植物纤维中游离出来,常称为预处理;②将原纤维中的结晶区游离出来,常称为降解^[1]。预处理常用碱液处理粉碎的植物纤维材料,水解除去黏附在原纤

维束之间的半纤维素和木质素等杂质,使其游离,并通过漂洗去除杂质。对颜色较深的材料可在预处理之后通过氧化漂洗(NaClO_2 或 H_2O_2)改善产品的颜色^[3]。降解分为酸解法和酶解法,常用的是硫酸水解法。酸可破坏原纤维束的集聚结构并水解原纤维无定形区中纤维素分子链的糖苷键,使原纤维无定形区溶解从而得到其结晶区部分,即纳米纤维素晶体。非结晶区域的降解产物可通过透析去除,通过离心回收产品,再经适当超声或均质等机械处理而改善其分散性^[1]。但大量试验表明不同植物纤维材料制备纳米纤维素晶体的具体操作条件各不一样,利用常见食品加工副产物制备纳米纤维素晶体的操作参数见表1。

为提高酸水解法的效率,可在酸水解过程中使用催化剂,如磷酸铝^[23]、 FeCl_3 ^[24]等。这样可以减少酸的用量并大幅度提高生产效率。此外,也有学者^[25]直接利用离子液体(1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐)处理微晶纤维素获得了高结

晶度的纳米纤维素晶体,但有研究^[26]表明离子液体生产的纳米纤维素晶体的热稳定性相对较低。

2 纳米纤维素晶体的理化特性

纳米纤维素晶体的理化特性是决定其应用性能的关键,主要包括形态特征、结构特征、力学特性和热特性等。从形态来看,纳米纤维素晶体常呈棒状^[27]、球状^[28]、须状^[6]等。表2显示来源于食品加工副产物的纳米纤维素晶体多呈棒状,其长度一般为100~400 nm,直径大多在40 nm以内。从结构特征来看,这些纳米纤维素晶体的结晶度一般在60%~80%,其表面具有丰富的羟基,便于与食品其他组分之间相互作用。同时,纳米纤维素晶体表现出良好的热稳定性,其热降解温度通常在200℃以上(以 T_{max} 计)。纳米纤维素晶体的形态特征主要取决于制备方法及其条件,而其结构特征和热稳定性同时与其来源与生产方法相关。

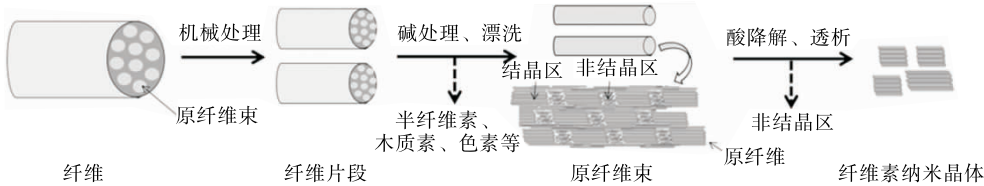


图1 纳米纤维素晶体制备过程示意图

Figure 1 Scheme of main steps needed to prepare nanocrystalline cellulose

表1 利用常见食品加工副产物制备纳米纤维素晶体的操作条件[†]

Table 1 Experimental conditions of nanocrystalline cellulose from food by-products

来源	预处理	水洗/漂洗	降解	文献
葡萄皮	5% NaOH, 90℃, 5 h	5% H ₂ O ₂ , 70℃	64% H ₂ SO ₄ , 8.75 mL/g, 45℃, 30 min	[4]
马铃薯皮	0.5 mol/L NaOH, 80℃, 2.5 h	2.3% NaClO ₂ , 70℃, 2.5 h	64% H ₂ SO ₄ , 17.5 mL/g, 45℃, 90 min	[5]
椰壳	2% NaOH, 80℃, 2 h	1.5 g NaClO ₂ , 60~70℃, 1 h	64% H ₂ SO ₄ , 10 mL/g, 45℃, 120~180 min	[3]
海带渣	2% NaOH, 120℃, 2 h	0.7% NaClO ₂ , 80℃, 1.5 h	64% H ₂ SO ₄ , 50 mL/g, 70℃, 90~360 min	[6]
甘蔗渣	6% NaOH, 60℃, 4 h	30% NaClO ₂ , 24℃, 24 h	64% H ₂ SO ₄ , 40℃, 180 min	[7]
甘蔗渣	9% NaOH, 55℃	2.1% H ₂ O ₂ , 55℃, 90 min	6 mol/L H ₂ SO ₄ , 45℃, 30 min	[8]
米糠	4% NaOH, 2 h	1.7% NaClO ₂ , 100℃, 4 h	10 mol/L H ₂ SO ₄ , 50℃, 40 min	[9]
米糠	5% NaOH, 121℃, 30 min	2% H ₂ O ₂ , 70℃, 12 h	64% H ₂ SO ₄ , 8.75 mL/g, 25℃, 60 min	[10]
玉米芯	2% NaOH, 100℃, 4 h	1.7% NaClO ₂ , 80℃, 6 h	9.17 mol/L H ₂ SO ₄ , 15 mL/g, 45℃, 6 min	[11]
大豆皮	2% NaOH, 100℃, 4 h	1.7% NaClO ₂ , 80℃, 4 h	64% H ₂ SO ₄ , 30 mL/g, 40℃, 40 min	[12]
老蒜苗	2% NaOH	1.5 g NaClO ₂	65% H ₂ SO ₄ , 20 mL/g, 45℃, 40 min	[13]
姜渣	4% NaOH, 80℃, 2 h	—	90% HCOOH, 10% HCl, 50 mL/g, 80℃, 2~6 h	[14]
辣椒剩余物	17% NaOH, 170℃, 60 min	4% NaClO ₂ , 80℃, 90 min	64% H ₂ SO ₄ , 45℃, 45 min	[15]
大蒜皮	—	—	45% H ₂ SO ₄ , 20 mL/g, 60℃, 120 min	[16]
花生壳	—	—	64% H ₂ SO ₄ , 20 mL/g, 50℃, 30 min	[17]
花生壳	2% NaOH, 100℃, 4 h	1.7% NaClO ₂ , 80℃, 4 h	64% H ₂ SO ₄ , 20 mL/g, 50℃, 30 min	[18]
葵花籽	3% NaOH, 80℃, 4 h	料液比 1 : 10, 未提及浓度 NaClO ₂ , pH 4, 80℃, 2 h	60% H ₂ SO ₄ , 12.33 mL/g, 42℃, 84 min	[19]
绿豆皮	—	—	64% H ₂ SO ₄ , 10 mL/g, 50℃, 90 min	[20]
丝瓜络	2% KOH, 90℃, 2 h	7.5 g NaClO ₂ , 75℃, 1 h	60% H ₂ SO ₄ , 10 mL/g, 45℃, 45 min	[21]
丝瓜络	2% KOH, 90℃, 2 h	7.5 g NaClO ₂ , 75℃, 1 h	62% H ₂ SO ₄ , 10 mL/g, 51℃, 46 min	[22]

[†] 处理条件主要包括处理剂及浓度(%,mol/L)、处理温度(℃)和处理时间(h,min)。降解的参数还包括处理的液料比(mL/g)。—表示文献未具体报道操作条件。

表 2 源于食品加工副产物纳米纤维素晶体的理化特性[†]

Table 2 Physicochemical properties of nanocrystalline cellulose from food by-products

食品副产物	形状	长度/nm	直径/nm	长径比	结晶度/%	热解温度/℃	文献
马铃薯皮	棒状	410	41	10	85.0	—	[5]
大麦壳	棒状	329	10	32	66.0	$T_{\text{onset}}=217, T_{\text{max}}=281$	[29]
甘薯渣	球形	—	20~40	—	72.5	$T_{\text{onset}}=217, T_{\text{max}}=310$	[30]
甘蔗渣	球形	140~500	20~109	4.6~7.0	63.3	$T_{\text{onset}}=227$	[31]
甘蔗渣	—	96.7	7.5	13	89.0	$T_{\text{max}}=311$	[32]
甘蔗渣	—	247.5	10.11	24.5	—	—	[7]
甘蔗渣	棒状	—	30~160	—	74.5	$T_{\text{onset}}=300$	[8]
米糠	棒状	191.2	97.2	2	—	—	[29]
米糠	—	—	15~20	10~15	59.0	$T_{\text{max}}=400$	[9]
椰壳	—	194	5.5	39	—	—	[3]
玉米芯	棒状	287.3	4.9	63	79.8	$T_{\text{onset}}=200, T_{\text{max}}=300$	[11]
玉米芯	棒状	210.8	4.2	53.4	83.7	$T_{\text{onset}}=185, T_{\text{max}}=276$	[11]
玉米芯	棒状	195.9	4.0	52.4	78.0	$T_{\text{onset}}=180, T_{\text{max}}=332$	[33]
橄榄籽	须状	120~200	4~7	30	—	—	[34]
大豆皮	棒状	122.7	4.4	29.4	73.5	$T_{\text{onset}}=170, T_{\text{max}}=294$	[12]
大豆皮	棒状	103.4	4.4	24.4	64.4	—	[12]
大蒜皮	球形	—	59	—	63.0	—	[16]
姜渣	棒状	230.5	10.2	22.6	—	$T_{\text{onset}}=352, T_{\text{max}}=383$	[14]
辣椒剩余物	棒状	90~180	4~6	26	78.5	$T_{\text{onset}}=360$	[15]
老蒜苗	棒状	480	6	80	68.8	$T_{\text{onset}}=200$	[13]
海带渣	—	120~480	—	—	74.5	$T_{\text{onset}}=120, T_{\text{max}}=180$	[6]
花生壳	棒状	150	10~15	1.5~10.0	74.1	—	[17]
花生壳	棒状	90~210	5~25	42	74.7	$T_{\text{onset}}=206$	[18]
葵花籽	棒状	150~300	10~30	5~30	65.9	—	[19]
绿豆皮	棒状	100~300	10~20	30	75.8	—	[20]
丝瓜络	棒状	200~400	10	20~40	63.3	—	[21]

[†] T_{onset} 表示起始降解温度; T_{max} 表示最大降解速率对应的温度;—表示文献未具体报道该参数。

3 纳米纤维素晶体的应用

目前,纳米纤维素晶体的应用主要包括作为食品包装材料性能改良剂、乳状液稳定剂和食品配料。

3.1 作为食品包装材料性能改良剂的应用

纳米纤维素晶体可作为一种填充剂(filler)添加到聚乙烯醇^[35]、乳清蛋白^[20]、壳聚糖^[36]等高分子聚合物基质中,起到显著改善包装材料性能的作用。通常情况下,适量纳米纤维素晶体的添加能提升材料的抗拉强度、杨氏模量、阻隔性和热稳定性,但会使材料的柔性和断裂伸长率降低(见表 3)。纳米纤维素晶体对材料机械性能的影响主要是利用其表面丰富的羟基与基质分子发生界面黏附,产生机械渗透效应(mechanical percolation effect),二者共混形成连续、致密的网络结构,增加膜内基质分子之间的连接性^[37]。同时,在膜干燥过程中,随着成膜溶剂的排出,高度结晶的纳米纤维素晶体可作为晶核加速基质高分子链段的结晶。基质材料结晶度的提升以及纳米纤维素晶体本身的高结晶度,使材料透性阻隔单元数量急剧增加,膜的热稳定性提升,同时这也使水蒸气、氧气等在膜内的扩散路径更加曲折,表现为材料阻

隔性的提升^[36]。显然,合适的添加量是纳米纤维素晶体发挥其材料性能改善作用的关键。过高的添加量,会带来严重的纳米纤维素晶体聚沉,使成膜体系发生相分离,从而使材料的性能急剧恶化。表 3 中也出现一些异常的现象,如来自椰壳的纳米纤维素晶体使水蒸气透过率增加,来自豌豆壳和豆荚的纳米纤维素晶体使材料的断裂伸长率提升,可能是纳米纤维素晶体添加量过高所导致的。

3.2 作为 Pickering 乳液稳定剂的应用

具有润湿性的纳米级粒子(Pickering 粒子)自聚集地以单层或多层方式吸附在乳液液滴的油水界面上,通过形成稳固的空间壁垒,强烈的毛细管作用力而稳定的乳状液称为 Pickering 乳液^[41]。纳米纤维素晶体丰富的羟基使其具备良好的表面润湿性,是一种天然来源、性能良好的 Pickering 粒子^[42]。Wen 等^[43]研究发现利用 0.2%玉米芯纳米纤维素晶体系水悬液,以油/水质量比 10/90,通过均质可制备出稳定的 D-柠檬烯 Pickering 乳液。随着纳米纤维素晶体添加量的增加,乳滴粒径减小,乳液的稳定性提高。在该乳液中纳米纤维素晶体在乳滴表面自组装聚集成致密的界面膜,稳定乳滴

表 3 纳米纤维素晶体作为食品包装材料增强剂的应用[†]

Table 3 Application of nanocrystalline cellulose as reinforcing agents in food packaging

纳米纤维素晶体		基质	膜特性变化幅度/%					文献
来源	添加量/%		拉伸强度	杨氏模量	断裂伸长率	水蒸汽透过率	热解温度	
椰壳	15	海藻酸针叶泥	↑ 48.0	↑ 70	↓ 36	↑ 37.00	—	[38]
马铃薯皮	2	聚乙烯醇	↑ 33.0	—	—	↓ 9.00	↑ 8	[5]
马铃薯皮	2	热塑性淀粉	↑ 49.0	—	—	不变	↑ 10	[5]
玉米芯	6	聚乙烯醇	↑ 95.6	—	—	↓ 20.02	—	[11]
橄榄籽	5	壳聚糖	↑ 59.0	↑ 35	↓ 82	—	—	[34]
甘蔗渣	3	玉米淀粉	↑ 84.0	↑ 78	↓ 80	—	—	[7]
姜渣	10	聚乳酸	↑ 63.3	—	—	—	↑ 5	[14]
辣椒剩余物	6	天然橡胶	—	↑ 80.0	↓ 59	—	—	[15]
豌豆壳	10	豌豆淀粉	↑ 48.0	—	↑ 52	—	不变	[39]
豆荚	10	聚乙烯醇	↑ 20.0	—	↑ 40	—	—	[40]
豆荚	5	聚乙烯	↑ 19.0	—	↓ 4	—	—	[40]
豆荚	5	聚丙烯	↑ 59.0	—	↓ 9	—	—	[40]

† —表示文献未报道具体数据;↑表示添加纳米纤维素晶体后该指标提升;↓表示添加纳米纤维素晶体后该指标降低。

并阻止 *D*-柠檬烯氧化,同时有效减少柠檬气味的散失。Wang 等^[44]以 1%芦笋茎纳米纤维素晶体水悬液为水相,在油/水质量比 30/70 时,通过超声处理制备出稳定的棕榈油 Pickering 乳液。研究发现,纳米纤维素晶体浓度增加时,乳滴粒径变小,但乳液体积显著增加;随着纳米纤维素晶体粒径的减小,乳液的稳定性显著提高。有研究^[45-46]表明,对纳米纤维素晶体进行改性(烷基化等)增强其疏水性后可用于稳定 W/O 型乳液。

3.3 作为食品配料的应用

理论上,源于食品加工副产物的纳米纤维素晶体较其它来源的纳米纤维素晶体有更高的安全性,更易于开发成为各种食品配料。类似于微晶纤维素,纳米纤维素晶体亦可作为膳食纤维、脂肪替代品及质构稳定剂在食品中应用^[47]。首先,纳米纤维素晶体的本质属于非消化性碳水化合物,应归属于水不溶性膳食纤维,其内含热量低,且有益于糖尿病、肥胖、心血管疾病等的改善,并能起到调节胃肠道,改善肠道菌群的作用^[48]。其次,纳米纤维素晶体具有优良的润湿性、乳化性和触变性,经特定方式处理后可得到类似于脂肪的滑腻感,可作为脂肪替代品使用^[49]。但可惜的是目前有关将纳米纤维素晶体作为食品配料的研究较少,可供参考的资料比较稀缺。

4 结论

纤维素纳米晶体在食品领域的应用有着巨大的潜力。利用食品加工副产物来源制备纳米纤维素晶体的方法已基本成熟,同时,纳米纤维素晶体在制备食品包装材料、稳定 Pickering 乳液中的应用已得到广泛证实。后续有关纳米纤维素晶体的研究可从以下几个方面加强或深入:① 优化纤维素纳米晶体的制备方法使其更加环保;② 纳米纤维素晶体作为食品配料的可行性和安全性需要科学支撑;③ 通过物理或化学等手段改性纳米纤维素晶体,使其具备更优良的性能和更广泛的应用。

参考文献

[1] BRINCHI L, COTANA F, FORTUNATI E, et al. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94 (1): 154-169.

[2] BRITO B S L, PEREIRA F V, PUTAUX J L, et al. Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers[J]. Cellulose, 2012, 19(5): 1 527-1 536.

[3] ROSA M F, MEDEIROS E S, MALMONGE J A, et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 81(1): 83-92.

[4] LU Ping, HSIEH Y L. Cellulose isolation and core-shell nanostructures of cellulose nanocrystals from chardonnay grape skins [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(4): 2 546-2 553.

[5] CHEN D, LAWTON D, THOMPSON M R, et al. Biocomposites reinforced with cellulose nanocrystals derived from potato peel waste[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(1): 709-716.

[6] FENG Xin, MENG Xiang-hao, ZHAO Jing-peng, et al. Extraction and preparation of cellulose nanocrystals from dealginate kelp residue: structures and morphological characterization[J]. Cellulose, 2015, 22(3): 1 763-1 772.

[7] SLAVUTSKY A M, BERTUZZI M A. Water barrier properties of starch films reinforced with cellulose nanocrystals obtained from sugarcane bagasse[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 110 (18): 53-61.

[8] 刘卫国,何方,黄振,等. 甘蔗渣纳米纤维素的制备研究[J]. 现代化工, 2015, 35(5): 56-59.

[9] JOHAR N, AHMAD I, DUFRESNE A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk[J]. Industrial Crops & Products, 2012, 37 (1): 93-99.

[10] ROSA S M L, REHMAN N, MIRANDA M I G D, et al. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker iso-

- lation[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 1 131-1 138.
- [11] SILVERIO H A, NETO W P F, DANTAS N O, et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites[J]. Industrial Crops & Products, 2013, 44(2): 427-436.
- [12] NETO W P F, SILVERIO H A, DANTAS N O, et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue-Soy hulls[J]. Industrial Crops & Products, 2013, 42(1): 480-488.
- [13] KALLEL F, BETTAIEB F, KHIARI R, et al. Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues[J]. Industrial Crops & Products, 2016, 87: 287-296.
- [14] CHEN Guo-yin, YU Hou-yong, ZHANG Cai-hong, et al. A universal route for the simultaneous extraction and functionalization of cellulose nanocrystals from industrial and agricultural celluloses[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2016, 18(2): 1-14.
- [15] NAGALAKSHMAIAH M, KISSI N E, MORTHA G, et al. Structural investigation of cellulose nanocrystals extracted from chili leftover and their reinforcement in cariflex-IR rubber latex[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 945-954.
- [16] REDDY J P, RHIM J W. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from garlic skin[J]. Canadian Journal of Microbiology, 2000, 46(7): 633-642.
- [17] 刘潇, 董海洲, 侯汉学. 花生壳纳米纤维素的制备及其对淀粉膜性能的影响[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(1): 112-116.
- [18] 刘潇, 董海洲, 侯汉学. 花生壳纳米纤维素的制备与表征[J]. 现代食品科技, 2015, 31(3): 172-176.
- [19] 陈珊珊, 陶宏江, 王亚静, 等. 葵花籽壳纳米纤维素制备工艺优化及其表征[J]. 农业工程学报, 2015, 31(15): 302-308.
- [20] 马中苏, 王亚静, 陈珊珊, 等. 绿豆皮纳米纤维素对浓缩乳清蛋白可食膜性能的影响[J]. 现代食品科技, 2016, 32(5): 40-46.
- [21] 吴巧妹, 陈思源, 陈燕丹. 丝瓜络纳米纤维素晶体的制备与表征[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2014, 42(4): 229-234.
- [22] 吴巧妹, 王嘉伦, 刘晓泽, 等. 丝瓜络纳米纤维素晶体制备工艺的优化[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2015, 43(4): 179-184.
- [23] 庄森场, 唐丽荣, 卢麒麟, 等. 磷酸铝辅助催化水解菌糠制备纳米纤维素晶体的性能[J]. 化工进展, 2016, 35(3): 866-871.
- [24] LU Qi-lin, TANG Li-rong, LIN Feng-cai, et al. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals via ultrasonication-assisted FeCl_3 -catalyzed hydrolysis[J]. Cellulose, 2014, 21(5): 3 497-3 506.
- [25] TAN Xiao-yun, SHARIFAH BEE A H, LAI C W. Preparation of high crystallinity cellulose nanocrystals (CNCs) by ionic liquid solvolysis[J]. Biomass & Bioenergy, 2015, 81: 584-591.
- [26] MAN Z, MUHAMMAD N, SARWONO A, et al. Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19(3): 726-731.
- [27] HABIBI Y, LUCIA L A, ROJAS O J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(6): 3 479-3 500.
- [28] WANG Neng, DING En-yong, CHENG Rong-shi. Preparation and liquid crystalline properties of spherical cellulose nanocrystals[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2008, 24(1): 5-8.
- [29] ESPINO E, CAKIR M, DOMENEK S, et al. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from industrial by-products of *Agave tequilana*, and barley[J]. Industrial Crops & Products, 2014, 62: 552-559.
- [30] LU Hong-jia, GUI Yu, ZHENG Long-hui, et al. Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue[J]. Food Research International, 2013, 50(1): 121-128.
- [31] ZHANG Kai-tao, SUN Pei-pe, LIU He, et al. Extraction and comparison of carboxylated cellulose nanocrystals from bleached sugarcane bagasse pulp using two different oxidation methods[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 138: 237-243.
- [32] MANDAL A, CHAKRABARTY D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 3(3): 1 291-1 299.
- [33] SILVERIO H A, NETO W P F, PASQUINI D. Effect of incorporating cellulose nanocrystals from corncob on the tensile, thermal and barrier properties of poly(vinyl alcohol) nanocomposites[J]. Journal of Nanomaterials, 2013, 2013: 11 473-11 482.
- [34] ABOU-ZEID R E, HASSAN E A, BETTAIEB F, et al. Use of cellulose and oxidized cellulose nanocrystals from olive stones in chitosan bionanocomposites[J]. Journal of Nanomaterials, 2015, 2015: 1-9.
- [35] LI Wei, YUE Jin-quan, LIU Shou-xin. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly(vinyl alcohol) composites[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012, 19(3): 479-485.
- [36] KHAN A, KHAN R A, SALMIERI S, et al. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(4): 1 601-1 608.
- [37] AZEREDO H M C, ROSA M F, MATTOSO L H C. Nanocellulose in bio-based food packaging applications[J]. Industrial Crops & Products, 2016, 97: 664-671.
- [38] AZEREDO H M C, MIRANDA K W E, ROSA M F, et al. Edible films from alginate-acerola puree reinforced with cellulose whiskers[J]. LWT - Food Science and Technology, 2012, 46(1): 294-297.
- [39] CHEN Yun, LIU Chang-hua, CHANG P R, et al. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76(4): 607-615.
- [40] WANG Bei, SAIN M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers[J]. Composites Science & Technology, 2007, 67(11/12): 2 521-2 527.
- [41] HU Zhen, MARWAY H S, KASEM H, et al. Dried and redispersible cellulose nanocrystal Pickering emulsions[J]. ACS Macro Letters, 2016, 5(2): 185-189.

2.2 数值化分析

计算从图像中获取的籽粒胚部面积以及周长:从图像中提取出的胚部区域的像素个数为自动获取的面积;胚部区域边缘的像素个数作为自动获取的周长。手工测量实际的玉米籽粒胚部形态参数:使用网格测量法得到面积参数,也就是在画满网格(单个网格的面积为 1 mm²)的白纸上描绘出玉米籽粒的轮廓,对网格计数,如此进行 10 次,取平均值作为面积值;采用细线的拟合法测量胚部周长,将细线沿胚部的边缘一周,测量细线的长度,如此进行 10 次,取平均值作为周长值。将自动测量值与手工测量值进行分析比较。

由图 4、5 可知,自动测量值与手工测量值有较高的相关性, R^2 分别为 0.962 0、0.985 2。通过分析可知,采用本试验提出的方法可以检测出玉米籽粒的胚部,提取出的胚部形态参数值有很高的借鉴价值。

3 结语

(1) 本试验基于双边滤波的区域生长法提取玉米籽粒胚部区域,不仅解决了区域生长种子点的选取以及生长规则问题,并且降低了玉米籽粒胚部噪声对分割的影响。

(2) 通过试验验证本试验所提出的方法,提取的目标区域与人的眼睛观测到的种子胚部基本一致。所得目标区域的形状参数与实际测量的非常接近, R^2 分别达到 0.962 0,

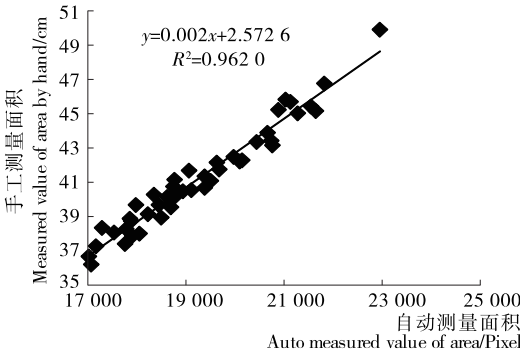


图 5 从图像中获取的胚部面积与手工测量值
Figure 5 Areas from image and measured values by hand

0.985 2。验证了方法的可行性。

此外,假如玉米种子由于存储不当等原因导致丧失活力,胚部颜色变得发黄、发暗或发灰,那么分割胚部的效果就会受到一定的影响。

参考文献

[1] 王玺,张宝石.玉米种子纯度鉴定技术研究进展[J].种子,2002(1): 43-45.
[2] 赵欣欣,于运国,崔克艳.玉米种子纯度室内检验方法的研究现状与应用展望[J].种子科技,2010,28(1): 24-27.
[3] 张守润.利用幼苗及籽粒形态鉴定玉米品种真实性和纯度研究[J].甘肃农业科技,2010(4): 11-14.
[4] JIANG Jing-tao, WANG Yan-yao, YANG Ran-bing. Variety identification of corn seed based on Bregman Split method [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(Supp.2): 248-252.
[5] 陈新亮,王徽蓉,李卫军,等.一种用于玉米品种鉴别的近红外光谱频率选择方法[J].光谱学与光谱分析,2010,30(11): 2 919-2 922.
[6] 程洪,史智兴,么炜,等.基于支持向量机的玉米品种识别[J].农业机械学报,2009,40(3): 180-183.
[7] 宁纪锋,何东健,杨蜀秦.玉米籽粒的尖端和胚部的计算机视觉识别[J].农业工程学报,2004,20(3): 117-119.
[8] 韩仲志,赵友刚,杨锦忠.基于籽粒 RGB 图像独立分量的玉米胚部特征检测[J].农业工程学报,2010,26(3): 222-226.

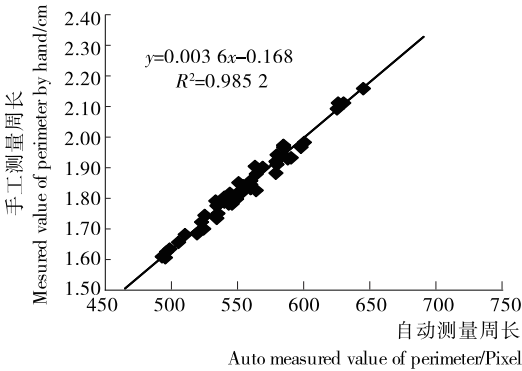


图 4 从图像中获取的胚部周长与手工测量值
Figure 4 Perimeters from image and measured values by hand

(上接第 5 页)

[42] SALAS C, NYPELO T, RODRIGUEZ-ABREU C, et al. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2014, 19(5): 383-396.
[43] WEN Chun-xia, YUAN Qi-peng, LIANG Hao, et al. Preparation and stabilization of d -limonene Pickering emulsions by cellulose nanocrystals[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 112(2): 695-700.
[44] WANG Wen-hang, DU Guan-hua, LI Cong, et al. Preparation of cellulose nanocrystals from asparagus (Asparagus officinalis, L.) and their applications to palm oil/water Pickering emulsion [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 1-8.
[45] ZOPPE J O, VENDITTI R A, ROJAS O J, et al. Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals grafted with

thermo-responsive polymer brushes[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2011, 369(1): 202-209.
[46] LAM S, VELIKOV K P, VELEV O D. Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2014, 19(5): 490-500.
[47] WINUPRASITH T, SUPHANTHARIKA M. Properties and stability of oil-in-water emulsions stabilized by microfibrillated cellulose from mangosteen rind[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 43: 690-699.
[48] GÓMEZ HC, SERPA A, VELASQUEZ-COCK J, et al. Vegetable nanocellulose in food science: A review[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 57: 178-186.
[49] 刘涛,刘宁,方桂珍.纤维素及其衍生物在食品及医药行业的开发与应用[J].食品科学,2009,30(15): 276-280.