

玉米纳米淀粉/纤维素纳米晶复合膜制备工艺优化

Optimization on preparation process of composite film with corn nano-starch/cellulose nanocrystalline

陈启杰^{1,2} 周丽玲¹ 邹佳祁¹ 陈聪¹ 王建辉¹

CHEN Qi-jie^{1,2} ZHOU Li-ling¹ ZOU Jia-qi¹ CHEN Cong¹ WANG Jian-hui¹

(1. 长沙理工大学化学与生物工程学院, 湖南 长沙 410076;

2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

(1. School of Chemistry and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410076, China; 2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangdong, Guangzhou 510640, China)

摘要:以玉米纳米淀粉为基质,甘油为增塑剂、纤维素纳米晶(CNC)为增强剂采用流延成膜法制备玉米纳米淀粉/CNC复合膜,成膜基质和干燥温度对纳米淀粉成膜影响较大,聚氯乙烯基质板对纳米淀粉成膜较好,干燥温度25℃,成膜平整光滑;单因素探讨了玉米纳米淀粉、甘油和CNC含量对纳米淀粉/CNC复合膜强度性能的影响,在该基础上进行三因素三水平正交试验,正交优化研究表明,对玉米纳米淀粉/CNC复合膜的抗张强度影响为:CNC>甘油>玉米纳米淀粉,正交试验优化结果为CNC 2%,甘油 8%,玉米纳米淀粉 10%,制备的玉米纳米淀粉/CNC复合膜抗张强度达20.18 MPa;FTIR分析表明玉米纳米淀粉、甘油、CNC混合均匀,形成了均一稳定的纳米淀粉/CNC复合膜。该玉米纳米淀粉/CNC复合膜在食品药品可食性包装领域具有较好的应用前景。

关键词:玉米纳米淀粉;纤维素纳米晶;复合膜;工艺优化

Abstract: The corn nano-starch/cellulose nanocrystalline (CNC) composite film was prepared by casting method with corn nano-starch as substrate, glycerol as plasticizer and CNC as reinforcing agent. Film forming substrate and drying temperature have influences on film formation of nano-starch, and PVC matrix plate is better. When drying temperature is 25℃, the film forming is smooth and good. The effects of corn nano-starch, glycerol and CNC content on the strength properties of nano-starch/CNC composite film were investigated by single factor, and three factors and three levels orthog-

onal test were also carried out. Orthogonal optimization study showed that the tensile strength of composite film was: CNC > glycerol > corn nano-starch. The optimum results of orthogonal experiment were as followed: CNC 2%, glycerol 8% and corn nano-starch 10%, and the tensile strength of composite film can be reached 20.18 MPa. FTIR analysis also showed that corn nano-starch, glycerol, CNC were mixed evenly, and a homogeneous and stable nano-starch/CNC composite film was formed. The corn nano-starch/CNC composite film has a good application prospect in the field of edible packaging of food and drugs.

Keywords: Nano-starch; cellulose nanocrystalline; composited film; process optimization

传统塑料食品包装膜是以石油基为原料加工制成,大量使用塑料制品不仅危害身体健康,还造成环境污染^[1]。淀粉是自然界中除纤维素外的第二大可再生原料,因其来源广泛、可完全降解、可再生及价格低廉等优点引起广泛关注。纳米淀粉是由天然原淀粉通过物理、化学等方法制备出的结晶度较高、粒径小的淀粉纳米晶粒,粒径1~1 000 nm、比表面积大、安全无毒、可生物降解、生物相容性好,同时具有纳米粒子的特性,广泛应用于纳米复合材料、药物载体、食品、造纸等领域^[2];制备纳米淀粉的方法主要有:水解法、生物酶法、机械研磨法、高压匀质法和反应挤出法^[3]。

纤维素纳米晶(Cellulose nanocrystalline, CNC)是以植物纤维为原料通过酸水解制成^[4],直径10~50 nm,长度100~500 nm,结晶度高、具有一定长径比的纳米级高分子材料;CNC具有高强度、高结晶度、高比表面积、高抗张强度等特性,在纳米复合材料、医药、精细化工等领域具有广泛的应用前景。目前,国内外许多研究报道了以CNC作为增强剂来增强复合材料的强度。Corsello等^[5]用CNC增强壳聚糖

基金项目:国家自然科学基金(编号:31500495);制浆造纸工程国家重点实验室开放基金(编号:201825)

作者简介:陈启杰,男,长沙理工大学副教授,博士。

通信作者:王建辉(1980—),男,长沙理工大学教授,博士。

E-mail: wangjh0909@163.com

收稿日期:2018-01-09

膜的抗张强度和耐水性能;El等^[6]以CNC为增强剂制备羟丙基纤维素/淀粉膜,研究了CNC对膜抗张强度的影响;Saralegi等^[7]用CNC与聚氨酯不同比例混合制备纳米复合材料,结果表明CNC对聚氨酯机械和拉伸强度都有明显的提高;Gazzotti等^[8]用CNC与聚乳酸(PLA)制备纳米复合材料,研究CNC对纳米复合材料的机械性能、热力学和表面形态结构的影响;Singh等^[9]用CNC与聚乙烯醇(PVA)制备生物复合膜,研究了CNC对生物复合膜的机械性能、抗菌性能和抗氧化性能的影响;Cui等^[10]用CNC分别与普通玉米淀粉(NMS)、蜡质玉米淀粉(WMS)和甘薯淀粉(PS)混合制备复合膜,研究CNC对NMS、WMS和SPS糊化和老化过程的影响。然而以纳米淀粉为基质,采用CNC为增强剂,制备高性能的纳米淀粉/CNC复合膜还未见报道。本试验拟以玉米纳米淀粉为基质,甘油为增塑剂,以辐射松针叶木浆通过浓硫酸水解制成的CNC为增强剂,采用流延成膜法制备玉米纳米淀粉/CNC复合膜,研究各因素对玉米纳米淀粉/CNC复合膜性能的影响,并设计 $L_9(3^4)$ 正交试验,优化玉米纳米淀粉/CNC复合膜的工艺条件,以期为开发利用可食性纳米淀粉基包装膜提供数据参考。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

玉米纳米淀粉:采用双螺杆挤压法自制;
针叶木浆:辐射松,湖南岳阳纸业业有限公司;
浓硫酸:分析纯,衡阳市凯信化工试剂有限公司;
氢氧化钠:分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司。

1.1.2 仪器与设备

超声波细胞粉碎机:UP400S型,宁波新芝生物科技股份有限公司;

卧式电脑拉力仪:WZL-3008型,杭州轻通博科自动化技术有限公司;

切割仪:KT-300型,杭州轻通博科自动化技术有限公司;

厚度仪:ZUS-4型,长春市小型试验机厂;

傅里叶变换红外光谱分析仪:Nicolet Avatar 360型,美国Thermo Fisher Scientific公司;

扫描电子显微镜:JSM-6490LV型,日本JEOL电子有限公司。

1.2 方法

1.2.1 CNC的制备 将针叶木浆用粉碎机疏解至棉花状,称取10.0 g于三口圆底烧瓶中,加入80 mL 60%的浓硫酸,在水浴45℃加热搅拌3 h后,加入蒸馏水进行洗涤,在4 000 r/min下重复离心3次至悬浮液完全沉淀,分离得到沉淀物,用截留分子量为8 000~14 000的透析袋透析72 h至pH值为中性,制得CNC保存备用^[11]。

1.2.2 纳米淀粉/CNC复合膜的制备 在70℃水浴加热条件下配制玉米纳米淀粉溶液,称取一定量的玉米淀粉于锥形瓶中,加入80 g蒸馏水,加热搅拌20 min至纳米淀粉完全溶

解,加入一定量的甘油、CNC至悬浮液中,继续加热搅拌30 min至溶液呈半透明,停止加热,并用超声波细胞粉碎机(100 W)超声分散2 min,混合液冷却至室温后,倒入聚氯乙稀表面皿成膜,在恒温恒湿(25℃、45% RH)条件下干燥48 h,揭膜,保存备用^[12]。

1.2.3 单因素试验及正交优化 分别考察不同的淀粉种类、成膜基质、干燥温度、玉米纳米淀粉含量、甘油含量、CNC含量等因素对纳米淀粉/CNC复合膜抗张强度的影响,各因素设置:淀粉种类为原淀粉、氧化淀粉、阳离子淀粉、玉米纳米淀粉;成膜基质为玻璃板、抛光木板、抛光瓷砖、聚氯乙稀表面皿;干燥温度20,25,35,40,50℃;玉米纳米淀粉含量5%,7%,9%,11%,13%(绝干);甘油含量6%,8%,10%,12%,14%;CNC含量0%,2%,4%,6%,8%。进行某一单因素试验时,其他因素固定且分别取淀粉种类为玉米纳米淀粉、成膜基质为聚氯乙稀表面皿、干燥温度25℃、玉米纳米淀粉固含量9%、甘油用量10%、CNC用量4%。根据单因素试验结果,选取玉米纳米淀粉含量、甘油含量和CNC含量单因素下3个较优水平按照 $L_9(3^4)$ 正交优化得到纳米淀粉/CNC复合膜的最佳工艺。

1.3 复合膜性能测定

1.3.1 复合膜厚度测定 根据GB/T 6672—2001,每张膜对称称取5个点,用ZUS-4型厚度仪测定其厚度,以平均值作为膜的厚度。

1.3.2 复合膜抗张强度测定 参考GB 13022—91,并在此基础上进行修改。将复合膜用切割仪裁成50 mm×15 mm大小,在初始间距为85 mm,1 mm/s条件下测定复合膜断裂时的抗张强度,平行测试5次,取平均值。按式(1)计算抗张强度。

$$TS = \frac{F}{S}, \quad (1)$$

式中:

TS——抗张强度,MPa;

F——抗张力,N;

S——复合膜的横截面积,mm²。

1.4 复合膜 FTIR 分析

用Nicolet Avatar 360型傅里叶变换红外光谱分析仪对复合膜进行分析,波长为500~4 500 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹,累计扫描数为32。

1.5 复合膜 SEM 分析

采用扫描电子显微镜对复合膜进行SEM测试,将复合膜样品放入IB-5型离子溅射仪中进行喷金,将样品台安装于样品托上,然后固定在样品仓的马达台上,置于扫描电子显微镜进行扫描观察并拍照;加速电压20 kV,工作距离10~11 mm。

2 结果与分析

2.1 淀粉种类对成膜的影响

不同淀粉的性质不同,其成膜性也不一样,从图1可以看出,4种淀粉的成膜性差异很大,原淀粉膜破裂处较多,氧

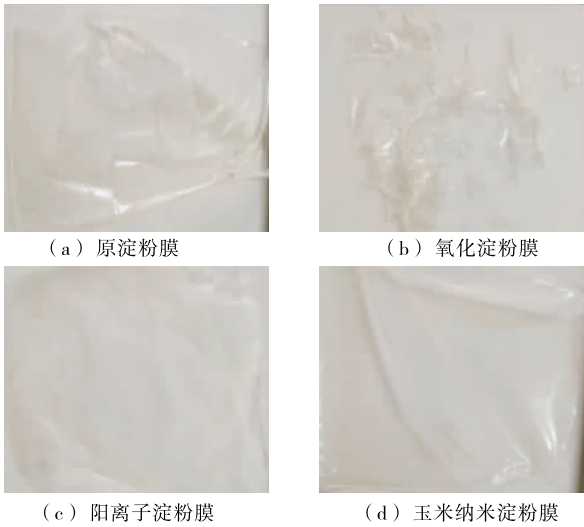


图 1 不同种类淀粉的成膜性

Figure 1 Film formation of different starch

化淀粉碎成粉末,阳离子淀粉和玉米纳米淀粉成膜性较好,膜较为完整,其中玉米纳米淀粉膜透明,揭膜容易,成膜性最好。

2.2 成膜基质对成膜的影响

不同的成膜基质对玉米纳米淀粉膜的成膜性有一定的影响,从表 1 可以看出,纳米淀粉糊液在玻璃板、抛光木板、抛光瓷砖基质成膜时,膜干燥后难以与基质分离,不利于纳米淀粉成膜;当采用聚氯乙烯表面皿作为成膜基质时,纳米淀粉膜平整光滑且揭膜容易,聚氯乙烯 PVC 基质板是纳米淀粉最佳的成膜基质。

表 1 成膜基质对成膜的影响

Table 1 Effect of film-forming matrix on film-forming

成膜基质	现象
玻璃板	膜表面出现裂纹,膜和玻璃板相互粘连
抛光木板	膜表面出现细密纹路,粘连在木板上难以揭下
抛光瓷砖	膜较为完整透明,粘连在瓷砖上难以揭下
聚氯乙烯表面皿	膜表面平整光滑均匀,膜容易揭下

2.3 干燥温度对成膜的影响

干燥温度对成膜影响较大。从表 2 可以看出,淀粉膜在常温下干燥时间太长,制膜效率低,在烘箱干燥,从 35℃升高到 50℃,膜干燥时间减少,但温度高,淀粉膜表面失水过快,膜表面裂纹增多,成膜性差,恒温 25℃膜干燥 48 h,制备的膜表面平整光滑透明,质量好。

2.4 玉米纳米淀粉含量对复合膜抗张强度的影响

抗张强度是膜的重要力学性能指标,由图 2 可以看出,随着玉米纳米淀粉含量增加,复合膜抗张强度先增加后下降,在玉米纳米淀粉含量在 9%~11%时,复合膜抗张强度较高;当玉米纳米淀粉含量低时,体系内的分子间作用力弱,膜的强度低。纳米淀粉表面羟基丰富,纳米淀粉链中大量的羟基以氢键连接,随着玉米纳米淀粉含量的增加,膜分子间作用力增强,强度增加,但当玉米纳米淀粉含量过高时,纳米淀

表 2 干燥温度对成膜的影响

Table 2 Effect of drying temperature on film forming

温度/℃	现象
20	膜常温干燥需要 72 h,膜表面平整透明均匀
25	膜干燥需要 48 h,膜表面平整透明均匀
35	膜干燥需 8 h,膜较为透明均匀,略有起皱
40	膜干燥需要 6 h,膜表面出现少量裂纹
50	膜干燥需要 3 h,膜表面出现大量裂纹,局部成碎屑状

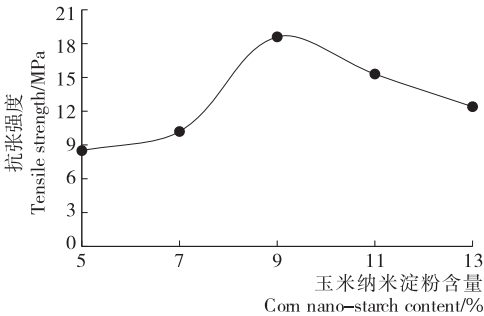


图 2 玉米纳米淀粉含量对复合膜抗张强度的影响 (甘油 10%,CNC 4%)

Figure 2 Effect of corn nano-starch content on tensile strength of composite film (Glycerol 10%, CNC 4%)

粉表面自由能高易聚集,使复合膜的相位分离增加,抗张强度降低^[13]。

2.5 甘油含量对复合膜抗张强度的影响

甘油是常用的成膜塑化剂,从图 3 可以看出,随着甘油含量增加,复合膜抗张强度先增加后下降,甘油分子中有较多羟基能够塑化玉米纳米淀粉,使淀粉分子排列更有序;当甘油含量为 8%~10%时,复合膜抗张强度较高,膜性能好。当甘油含量超过 12%时,甘油分子进入淀粉内部破坏淀粉链间的分子间作用力,分子间间距增大^[14],使复合膜的抗张强度降低。当甘油含量低于 8%时,复合膜有少量裂纹,膜强度低;当甘油含量达 14%时,复合膜易吸潮,在相同的成膜条件下难以揭膜^[15]。

2.6 CNC 含量对复合膜抗张强度的影响

图 4 可以看出,CNC 的加入对淀粉膜抗张强度有显著的

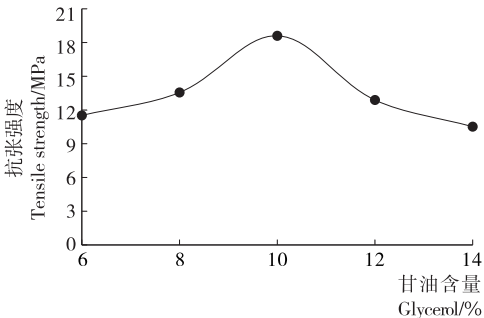


图 3 甘油含量对复合膜抗张强度的影响 (玉米纳米淀粉 9%,CNC 4%)

Figure 3 Effect of glycerol content on tensile strength of composite film (Corn nano-starch 9%, CNC 4%)

增强效果,当 CNC 用量 2%,膜的抗张强度增加 1.32 倍,随着 CNC 含量的增加,复合膜抗张强度先增加后下降,CNC 表面羟基丰富,表面自由能和纵横比高,具有较强刚性网状结构,与玉米纳米淀粉有较强的表面结合力。当 CNC 含量为 2%~4%时,复合膜抗张强度较高,CNC 通过内部和分子间作用力与玉米纳米淀粉基质相互缠绕使复合膜的抗张强度增强^[16]。当 CNC 的含量超过 6%时,复合膜的抗张强度显著下降,主要由于 CNC 用量过多时,其在玉米纳米淀粉基质中分布不均,容易引起团聚,而使复合膜的抗张强度降低^[17]。

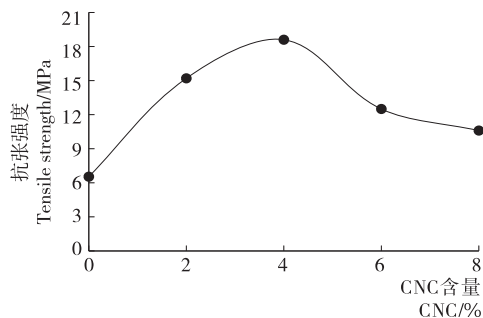


图 4 CNC 含量对复合膜抗张强度的影响(玉米纳米淀粉 9%,甘油 10%)

Figure 4 Effect of CNC content on tensile strength of composite film(Corn nano-starch 9%,Glycerol 10%)

2.7 正交试验设计与结果分析

通过单因素试验,在此基础上进行三因素三水平正交试验,以玉米纳米淀粉含量、甘油含量、CNC 含量为试验因素,以抗张强度为评价指标,优化制备玉米纳米淀粉/CNC 复合膜的最佳工艺条件。以 $L_9(3^1)$ 表头(表 3)设计正交试验,表 4 为三因素对玉米纳米淀粉/CNC 复合膜性能的优化结果分析,表中极差越大表明对复合膜性能的影响越大。从表 4 中可看出,各个因素对复合膜抗张强度的影响为:CNC>甘油>玉米纳米淀粉,最优方案为 $C_1B_1A_2$ 。玉米纳米淀粉和 CNC 表面有大量的羟基以氢键互相相连,适量的 CNC 能有效增强复合膜内分子间作用力,提高复合膜抗张强度,正交试验优化结果为玉米纳米淀粉含量 10%、甘油含量 8%和 CNC 含量 2%;在此条件下制备的玉米纳米淀粉/CNC 复合膜抗张强度达 20.18 MPa。该膜主要基材淀粉和纤维素均为可再生无毒环保材料,采用双螺杆挤压法制备的纳米淀粉及采用酸水解制备的 CNC 均属无毒可食用材料,甘油为食品级,纳米淀粉/CNC 复合膜是一种安全环保可食性膜,可用作接触性食品包装材料。

表 3 正交试验因素水平表

Table 3 Orthogonal test design

水平	A 玉米纳米淀粉含量/%	B 甘油含量/%	C CNC 含量/%
1	9	8	2
2	10	9	3
3	11	10	4

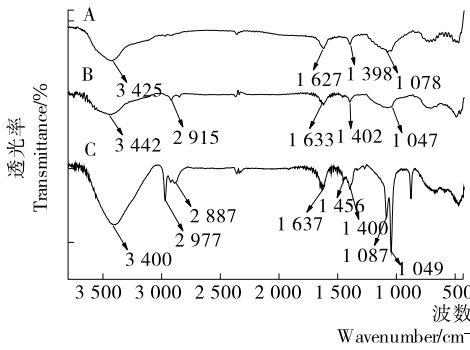
表 4 正交试验结果

Table 4 Results of orthogonal test

试验号	A	空列	B	C	TS/MPa
1	1	1	1	1	18.23
2	1	2	2	2	10.87
3	1	3	3	3	15.64
4	2	1	2	3	13.48
5	2	2	3	1	15.59
6	2	3	1	2	15.75
7	3	1	3	2	11.20
8	3	2	1	3	12.57
9	3	3	2	1	13.81
K_1	44.740 0	42.910 0	46.550 0	47.630 0	
K_2	44.820 0	39.030 0	38.160 0	37.820 0	
K_3	37.580 0	45.200 0	42.430 0	41.690 0	
极差 R	2.413 3	2.056 7	2.796 7	3.270 0	

2.8 复合膜的 FTIR 分析

图 5 为玉米纳米淀粉、玉米纳米淀粉/甘油成膜、玉米纳米淀粉/CNC 复合膜的 FTIR 图。由图 5 可以看出,3 400 cm^{-1} 为分子内羟基伸缩振动峰^[18],表明加入 CNC 后,羟基峰得到有效加强,这是由于 CNC 本身含有大量羟基;图 5 中 B 线出现新吸收峰 2 915 cm^{-1} 为烷基 C—H 的反对称峰,是热塑性玉米纳米淀粉膜中甘油的特征吸收峰,表明甘油成功嵌入玉米纳米淀粉分子中;图 5 中 C 线出现新吸收峰 1 456 cm^{-1} 为 CNC 中—CH₂—的剪切振动峰;1 087 cm^{-1} 为 C—O—H 中 C—O 的伸缩振动峰,1 049 cm^{-1} 为 C—O—C 中 C—O 的振动吸收峰。FTIR 分析表明甘油和 CNC 分子都已成功进入玉米纳米淀粉基质中,形成了均一稳定的纳米淀粉基膜。



A. 玉米纳米淀粉 B. 玉米纳米淀粉/甘油成膜 C. 玉米纳米淀粉/CNC 复合膜

图 5 纳米淀粉复合膜的 FTIR

Figure 5 FTIR of nano-starch composite film

3 结论

采用流延成膜法成功制备玉米纳米淀粉/CNC 纳米晶复合膜,CNC 能有效增强复合膜内分子间作用力,提高复合膜抗张强度,正交试验优化结果表明,玉米纳米淀粉含量 10%、甘油含量 8%和 CNC 含量 2%时,制备的玉米纳米淀粉/CNC 复合膜抗张强度达 20.18 MPa;FTIR 表明甘油和

CNC 都均匀进入玉米纳米淀粉基质中,形成了均一稳定的纳米淀粉基膜,成膜平整光滑,玉米纳米淀粉/CNC 复合膜安全环保可食用,在食品及医药胶囊包装领域具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 翟美玉, 彭茜. 生物可降解高分子材料[J]. 化学与粘合, 2008, 30(5): 66-69.
- [2] 陈启杰, 郑学铭, 周丽玲, 等. 纳米淀粉的研究及其在食品工业中的应用[J]. 食品与机械, 2017, 33(7): 210-214.
- [3] 陈启杰, 董徐芳, 周丽玲, 等. 挤压法制备玉米纳米淀粉及其表征[J]. 食品与机械, 2017, 33(5): 40-44.
- [4] 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): 53-58.
- [5] CORSELLO F A, BOLLA P A, ANBINDER P S, et al. Morphology and properties of neutralized chitosan-cellulose nanocrystals biocomposite films[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 156: 452-459.
- [6] EI M N, ABDELOUAHDI K, BARAKAT A, et al. Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals: Rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 129: 156-167.
- [7] SARALEGI A, RUEDA L, MARTIN L, et al. From elastomeric to rigid polyurethane/cellulose nanocrystal bionanocomposites[J]. Composites Science & Technology, 2013, 88(10): 39-47.
- [8] GAZZOTTI S, FARINA H, LESMA G, et al. Polylactide/cellulose nanocrystals: the in situ, polymerization approach to improved nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2017, 94: 173-184.
- [9] SINGH S, GAIKWAD K K, LEE Y S. Antimicrobial and antioxidant properties of polyvinyl alcohol bio composite films containing seaweed extracted cellulose nano-crystal and basil leaves extract[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 107: 1 879-1 887.
- [10] CUI Shao-ning, LI Man, ZHANG Shuang-ling, et al. Physico-chemical properties of maize and sweet potato starches in the presence of cellulose nanocrystals[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 77: 220-227.
- [11] SAVADEKAR N R, MHASKE S T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(1): 146-151.
- [12] 田莉雯, 陈复生, 宋小勇, 等. 玉米淀粉与小麦淀粉复合可食用膜工艺研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(20): 290-294.
- [13] DAI Lei, QIU Chao, XIONG Liu, et al. Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles[J]. Food Chemistry, 2015, 174: 82-88.
- [14] KAUSHIK A, SINGH M, VERMA G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(2): 337-345.
- [15] MONTERO B, RICO M, RODRÍGUEZ LLAMAZARES S, et al. Effect of nanocellulose as a filler on biodegradable thermoplastic starch films from tuber, cereal and legume[J]. Carbohydr Polym, 2016, 157: 1 094-1 104.
- [16] ABU-DANSO E, SRIVASTAVA V, SILLANPÄÄ M, et al. Pretreatment assisted synthesis and characterization of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers from absorbent cotton[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 102: 248-259.
- [17] KARGARZADEH H, SHELTAMI R M, AHMAD I, et al. Cellulose nanocrystal: A promising toughening agent for unsaturated polyester nanocomposite[J]. Polymer, 2015, 56: 346-357.
- [18] 金巧燕, 邢丽丽, 王楠, 等. 木薯淀粉基可食用膜制备及膜阻隔性能研究[J]. 浙江树人大学学报: 自然科学版, 2015(1): 29-34.
- [19] 刘燕燕. 脉冲电场对氨基酸的极化影响及其制备蛋白质纳米管研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [20] WEI Jing-ni, ZENG Xin-an, TANG Ting, et al. Unfolding and nanotube formation of ovalbumin induced by pulsed electric field[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2018, 45: 249-254.
- [21] GRAVELAND B, SCHAAP I A, SCHMIDT C F, et al. Structural and mechanical study of a self-assembling protein nanotube[J]. Nano Letters, 2006, 6(4): 616-621.
- [22] CHEN Chen, ZHAO Wei, YANG Rui-jin, et al. Effects of pulsed electric field on colloidal properties and storage stability of carrot juice[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2012, 47(10): 2 079-2 085.
- [23] 马理娇. 脉冲电场钝化 PPO 对苹果制品影响及酶钝化机理的探究[D]. 扬州: 扬州大学, 2015: 13-14.
- [24] 石磊, 曾祥盛, 彭冬英, 等. 生乳、巴氏乳与酸败乳的电化学识别研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(12): 468-472.

(上接第 10 页)

- [15] WANG Bei, ZHANG Yan-yan, VENKITASAMY C, et al. Effect of pulsed light on activity and structural changes of horseradish peroxidase[J]. Food Chemistry, 2017, 234: 20-25.
- [16] PÉREZ-MUNUERA I, MARCO-MOLÉS R, HERNANDO A, et al. Microstructural changes produced by Pulsed Electric Fields in liquid whole egg studied by Transmission Electron Microscopy (TEM)[C]// Anke Aretz. EMC 2008 14th European Microscopy Congress 1-5 September 2008, Aachen, Germany. Aachen: Life Science, 2008: 275-276.
- [17] LIU Yan-yan, ZENG Xin-an. Effect of pulsed electric field on the secondary structure and thermal properties of soy protein isolate[J]. European Food Research, 2011, 233(5): 841-850.
- [18] KING N P, SHEFFLER W, SAWAYA M R, et al. Computational design of self-assembling protein nanomaterials with atomic level accuracy[J]. Science, 2012, 336(6 085): 1 171-1 174.