

玉米秸秆纳米纤维素制备的工艺优化

宋亭¹, 张丽媛^{1,2*}, 于润众^{3*}

(1. 黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江大庆 163319) (2. 黑龙江省农产品加工与质量安全重点实验室, 黑龙江大庆 163319) (3. 黑龙江八一农垦大学信息与电气工程学院, 黑龙江大庆 163319)

摘要: 该研究采用弹射式蒸汽闪爆法 (High density steam flash-explosion, HDSF) 制备玉米秸秆纳米纤维素纤维, 研究蒸汽闪爆压力、蒸汽闪爆时间、NaOH 浓度对玉米秸秆中的半纤维素、纤维素、木质素含量的影响。以单因素试验为基础, 根据中心组合实验设计原理, 将纳米纤维素含量作为响应值, 通过响应面分析法进行试验设计与数据分析。试验发现: 弹射式蒸汽闪爆法制备纳米纤维素的工艺参数为: 蒸汽闪爆压力值为 1.5 MPa, 蒸汽闪爆时间为 285 s, 氢氧化钠浓度为 0.4 mol/L, 纳米纤维素含量预测值 46.02%, 实验验证值为 45.88%, 与预测值接近, 说明预测模型可靠性较高, 此时半纤维素含量 13.50%, 木质素含量 11.78%, 证明方法合理可行。影响纳米纤维素得率的因素依次为蒸汽闪爆压力值>蒸汽闪爆时间>氢氧化钠浓度。弹射式蒸汽闪爆法有利于分离相互缠绕的半纤维素、纤维素、木质素, 具有效率高、成本低、绿色无污染等优点。并且运用此方法制备的纳米纤维素具有较小粒径和良好的水溶性, 这使得玉米秸秆纳米纤维素拥有更好的应用前景。

关键词: 玉米秸秆; 纳米纤维素; 蒸汽闪爆; 响应面

文章编号: 1673-9078(2022)01-264-270

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.1.0459

Optimization of Preparation Process of Corn Stalk Nanofibrillated Cellulose

SONG Ting¹, ZHANG Liyuan^{1,2*}, YU Runzhong^{3*}

(1.College of Food Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

(2.Key Laboratory of Agro-Products Processing and Quality Safety of Heilongjiang Province, Daqing 163319, China)

(3.College of Information and Electrical, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

Abstract: The effects of steam-flash time, steam-flash pressure, and sodium-hydroxide concentrate on the hemicellulose, cellulose, and lignin contents of corn stalks were studied in this study using the high density steam flash-explosion (HDSF). Based on single-factor experiments and the central-combination-experiment principle of design, the nanofibrillated-cellulose content was taken as the response value, and the experiment's design and data analysis were carried out using response-surface analysis. The study found that the optimal process for preparing nanofibrillated cellulose was 1.5 MPa, 285 s, and a sodium-hydroxide concentration of 0.4 mol/L, the pentose yield was 45.88% under optimal conditions, close to the predicted value of 46.02%. The results indicated that the surface methodology was appropriate during this process, the hemicellulose content was 13.50% and the lignin content was 11.78%. The factors affecting the yield of nanocellulose were in order of steam-flash pressure> steam-flash time> sodium-hydroxide concentrate. HDSF aids the separation of the entwined hemicellulose, cellulose and lignin, which has advantages of high efficiency, low cost, green and non-pollution, etc. The nanofibrillated cellulose prepared using this method had a small particle size and good water solubility, giving corn nanofibrillated cellulose good prospects for application.

Key words: corn straw; nanofibrillated cellulose; high density steam flash-explosion; response-surface method

引文格式:

宋亭,张丽媛,于润众.玉米秸秆纳米纤维素制备的工艺优化[J].现代食品科技,2022,38(1):264-270

SONG Ting, ZHANG Liyuan, YU Runzhong. Optimization of preparation process of corn stalk nanofibrillated cellulose [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(1): 264-270

收稿日期: 2021-04-27

基金项目: 黑龙江省农垦总局重点研发项目 (HKKY190407); 黑龙江八一农垦大学三横三纵资助项目 (ZRCQC201906)

作者简介: 宋亭 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: 994558942@qq.com

通讯作者: 张丽媛 (1981-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品安全与质量溯源, E-mail: zly1981_2005@163.com; 于润众 (1981-), 男, 副教授, 研究方向: 数据挖掘与分析, E-mail: yrz0459@163.com

中国在种植农作物方面具有悠久的历史。随着种植业发展势头迅猛, 秸秆的燃烧产生大量 $PM_{2.5}$, 造成严重的环境污染^[1]。但是由于玉米秸秆中含有丰富的纤维素, 半纤维素和木质素, 其中粗纤维的含量更是高达 31%~41%^[2,3], 因此可以利用玉米秸秆这一性质将其制作成纳米纤维素, 合理利用玉米秸秆资源。

纳米纤维素是指纳米材料中的纤维素至少有一维是处于纳米尺度(1~1000 nm), 并且将纳米材料分散在水中可以形成稳定悬浮液的纤维素晶体^[4]。以植物为原料制备纳米纤维素可根据晶型分为两类: 纳米纤维素纤维或微纤化纤维素(Nanofibrillated cellulose, NFC)和纳米晶体纤维素(Nanocrystalline cellulose, CNC)^[5]。与CNC短棒状的结构相比, NFC具有较大的长径比和比表面积、高结晶度、良好的亲水性、且空间膨胀性强、表面羟基被活化, 较容易进行表面化学改性^[6]。目前国内外制备纳米纤维素的方法主要是物理法、化学法和生物法。Shang等^[7]用3 mol/L盐酸水解牛皮纸浆制备出长度为481 nm的CNC, 其产率为61%。Ditzel等^[8]采用62%硫酸水解玉米芯纤维素制备CNC, 其长度为30~70 nm, 但产率较低, 仅有6.0%。孙海涛^[9]通过研究发现, 利用超声辅助酸法制备的玉米秸秆纳米纤维素NCSC, 直径为10~60 nm, 产率为38.29%。An等^[10]通过纤维素酶预处理结合硫酸水解牛皮纸浆制备出长度为481 nm的纳米纤维素, 产率为35.3%。胡建雪^[11]利用弹射式蒸汽闪爆联合酶解法制备NFC, 其直径为30~200 nm。但是这些方法普遍存在操作工艺复杂、产量少、成本高昂、样品中残留大量强酸等缺点。

本研究利用弹射式蒸汽闪爆(HDSF)联合高压均质法制备玉米秸秆纳米纤维素, 利用HDSF高强度的作用力破坏木质纤维素的结构, 使纤维素, 半纤维素, 木质素更好的分离。蒸汽闪爆法不仅效率高、纤维粒度小、环保高效, 还能够提高纤维素含量^[12]。与其他制备NFC的方法相比, 本研究没有采用酶解法制备NFC, 很大程度上简化实验步骤, 节约成本, 使实验更加高效有序的进行。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料和试剂

玉米秸秆: 科瑞 981, 大庆市农户; 乙二胺四乙酸(分析纯): 荣宏化工有限责任公司; 丙酮(分析纯): 富宇精细化工有限公司; 十二烷基磺酸钠, 十六烷基三甲基溴化铵(分析纯): 上海凯茵化工有限公司; 乙

二醇乙醚(分析纯): 华信化工公司; 十水四硼酸钠(分析纯): 上海抚生实业有限公司。

1.1.2 仪器与设备

PHS.2C 精密 pH 计, 美国 METTLER TOLEDO 公司; FZ102 型微型植物粉碎机, 天津泰斯特公司; AB204-N 分析天平, 上海梅特勒-托利多仪器有限公司; TDZ5-WS 多管架自动平衡离心机, 长沙湘仪离心机仪器有限公司; SENCO 恒温水浴锅, 上海申生科技有限公司; QBS-200B 蒸汽闪爆机, 鹤壁市汽爆工程技术研究中心; AS-15 高压均质机, 若凡工业系统有限公司; JEM-200 透射电子显微镜, 日本 JEOL 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米纤维素的制备

将玉米秸秆切断, 洗净后晾干, 粉碎并过筛至 80 目, 置于 100 mL 的氢氧化钠溶液(1.5%)中浸泡 24 h 后进行蒸汽闪爆, 过滤洗涤烘干后得到秸秆样品, 放置于高压均质机中进行处理, 可以使纤维细化, 利于下一步操作。

去除木质素: 取 2 g 秸秆残渣加入 130 mL 去离子水, 1.2 g 亚氯酸钠, 1 mL 醋酸摇匀, 密封好放于 75 °C 水浴锅中加热 1 h, 每隔 1 h 再加入 1.2 g 亚氯酸钠, 1 mL 醋酸直到溶液变白, 停止加热用去离子水洗至中性, 晾干^[13,14]。

去除半纤维素: 将残渣放入 300 mL 浓度为 6% 的 KOH 溶液中, 常温静置 8 h, 然后在 80 °C 水浴锅中加热 2 h, 用去离子水洗至中性, 晾干^[15]。

1.2.2 试剂的配置根据文献^[11]

半纤维素和纤维素的计算方法如下:

$$\text{半纤维素}/\% = (m_1 - m_2) / m \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{纤维素}/\% = (m_2 - m_3) / m \times 100\% \quad (2)$$

式中:

m_1 ——经过中性试剂洗涤后烘干得到的残渣的质量;

m_2 ——经过酸性试剂洗涤后烘干得到的残渣的质量;

m_3 ——经过硫酸水解后烘干得到的残渣的质量;

m ——原始秸秆粉末质量。

木质素含量的测定采用 Klason 法。

1.2.3 单因素实验

氢氧化钠浓度的确定。采用不同浓度的氢氧化钠 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 进行秸秆的浸泡处理, 将浸泡后的秸秆投入到爆腔中进行蒸汽闪爆, 压力维持在 2.0 MPa 维压 270 s 后进行爆破, 蒸汽闪爆后纤维素、半纤维素、木质素含量分析结果如图 1 所示。

蒸汽闪爆压力的确定。用 NaOH (1.5%) 浸泡过

后的秸秆投入到爆腔中进行蒸汽闪爆, 在 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 MPa 下维压 270 s 后进行爆破, 蒸汽闪爆后纤维素、半纤维素、木质素含量分析结果如图 1 所示。

蒸汽闪爆时间的确定。用 NaOH (1.5%) 浸泡过后的秸秆投入到爆腔中进行蒸汽闪爆, 压力维持在 2.0 MPa 条件下分别对秸秆原料进行 0、90、180、270、360 s 的处理, 蒸汽闪爆后纤维素、半纤维素、木质素含量分析结果如图 1 所示。

1.2.4 响应面条件的优化

根据 Box-Behnken 的中心组合实验设计原理, 基于单因素试验结果, 以蒸汽闪爆压力值 (A)、蒸汽闪爆时间 (B)、氢氧化钠浓度 (C) 为响应因素, 纤维素含量为 (Y) 为响应值, 采用 3 因素 3 水平的响应面分析法进行实验设计, 因素和编码水平见表 1。结果运用 Design- Expert.V8.0.6 软件进行数据处理和响应曲面分析。

表 1 响应面试验的因素与水平设计

Table 1 Factors and horizontal design of response surface test

水平	A 蒸汽闪爆压力值/MPa	B 蒸汽闪爆时间/s	C 氢氧化钠浓度/%
-1	1.0	180	1.0
0	1.5	270	1.5
1	2.0	360	2.0

1.2.5 微观形貌观察

将纳米纤维素超声处理 30 min, 使其均匀分散, 取适量样品放置于 400 目铜网上, 待样品干燥后置于透射电子显微镜下观察。

1.3 统计分析

所有指标均选取 3 次平均值, 所得数据采用 SPSS 25 软件进行数据分析。

2 结果与讨论

2.1 玉米秸秆纳米纤维素单因素条件研究

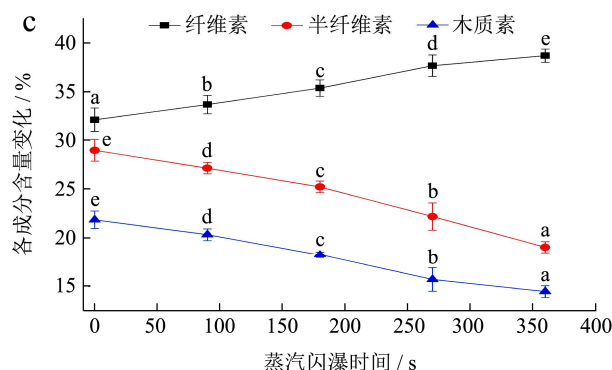
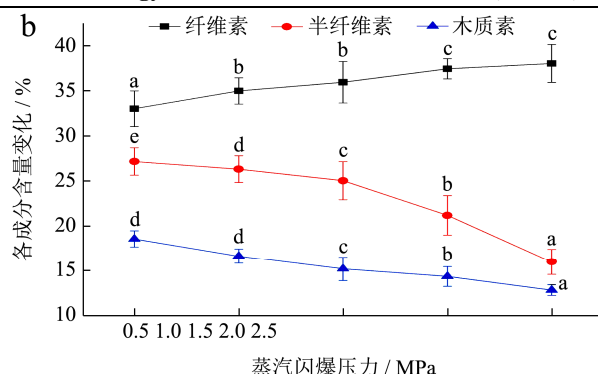
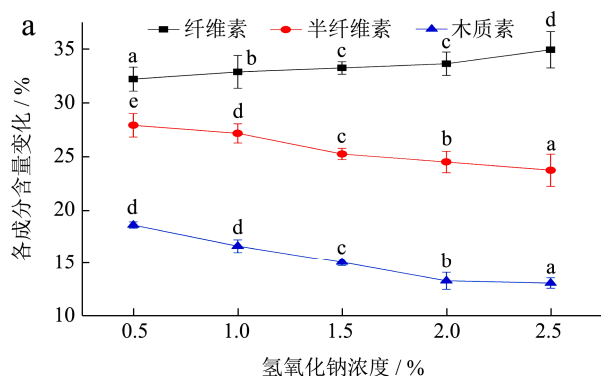


图 1 各因素对秸秆成分的影响

Fig.1 The influence of various factors on the composition of straw

注: 不同字母表示差异显著 ($p < 0.05$)。

由图 1 所示, 氢氧化钠处理后的半纤维素和木质素的含量发生了显著的改变, 是因为半纤维素与碱液发生剥皮反应, 纤维素苷键水解裂开, 半纤维素分子上的乙酰基也容易脱落下来, 木质素分子结构中的酚羟基在与 NaOH 反应时, 发生裂解, 从而增加了碱液的溶解度, 使反应高效、有序的进行^[16]。而蒸汽闪爆前进行了碱处理也使得纤维素在高温碱处理的条件下发生了溶胀作用, 这更利于半纤维素和木质素的脱离^[17,18]。蒸汽闪爆处理后纤维素的含量显著增加, 半纤维素和木质素的含量下降, 且随着压力的升高, 纤维素的含量呈现递增趋势, 而半纤维素和木质素的含量呈现下降趋势。孙芳芳等^[19]对秸秆皮纤维在不同压力下进行蒸汽闪爆处理的实验中也有同样的发现, 从 1.5 MPa 到 2.5 MPa, 随着蒸汽压力的升高, 半纤维素和木质素的含量逐渐下降; 但当爆破压力大于 2.5 MPa 时, 纤维素, 半纤维素, 木质素的相对含量百分数趋于稳定。造成这种结果的原因可是过高的温度使秸秆纤维更加软化, 高温分解了部分纤维素; 也可能是当蒸汽闪爆压力升高时, 爆腔中由于水蒸气温度的升高产生了更大的机械作用力, 半纤维素由于高温、高压的作用而水解为酸性物质溶于水, 部分木质素降解溶于水, 但仍有少量未完全分解的半纤维素和木质素细胞壁的杂质成分无法溶于水, 所以即使升高蒸汽压力

也无法继续降低半纤维素、木质素的含量^[20]。随着蒸汽闪爆时间的延长, 秸秆中纤维素含量逐渐增加, 半纤维素和木质素的含量逐渐降低。这是因为在蒸汽闪爆的过程中, 随着时间的延长, 半纤维素的水解时间更为充分, 而半纤维素水解后形成了酸性的环境有利于木质素的分解^[21]。因此选取氢氧化钠浓度为1%~2%, 蒸汽闪爆压力值为1 MPa~2 MPa, 蒸汽闪爆时间为180 s~360 s作为响应面试验参数, 进行响应面试验。

2.2 响应面优化条件

响应面优化条件及结果见表2、表3。

表2 响应面试验设计与结果

Table 2 Experimental designs and results for response surface

analysis				
实验号	A	B	C	Y/%
1	-1	-1	0	35.95
2	1	-1	0	39.22
3	-1	1	0	40.95
4	1	1	0	38.40
5	-1	0	-1	37.04
6	1	0	-1	42.81
7	-1	0	1	40.46
8	1	0	1	40.10
9	0	-1	-1	42.11
10	0	1	-1	39.80
11	0	-1	1	40.24
12	0	1	1	43.76
13	0	0	0	45.72
14	0	0	0	45.24
15	0	0	0	45.99
16	0	0	0	46.07
17	0	0	0	46.59

2.3 响应面优化试验结果分析

根据 Box-Behnken 原理设计出三因素三水平的17个试验组进行响应面优化分析试验, 响应面试验设计与结果见表2。用 Design-Expert.V8.0.6 软件对响应值和各因素的编码值进行回归拟合分析, 得到二次多元回归方程: $Y=45.92+0.7663A+0.6738B+0.3500C-1.46AB-1.53AC+1.46BC-4.33A^2-2.96B^2-1.49C^2$ 。

对回归方程的方差分析结果见表3。从表3中可以看出, 对玉米秸秆纳米纤维素建立的回归方程模型的显著性 ($p=0.0001$) 极高, 失拟项 ($p=0.0652>0.05$) 不显著, 模型的调整系数 $R^2=0.9715$, $R^2_{Adj}=0.9348$ 表

明该模型与实际实验的拟合较好, 自变量与响应面之间的线性关系较为显著, 试验的误差较小, 因此可以运用该回归模型来分析和预测玉米秸秆纳米纤维素中纤维素含量最高工艺参数。

表3 回归模型的方差分析

Table 3 Analysis of variance for the fitted regression model

因素	平方和	自由度	均方	F值	p值
模型	172.76	9	19.20	26.51	0.0001
A	4.70	1	4.70	6.49	0.0383
B	3.63	1	3.63	5.02	0.0601
C	0.98	1	0.98	1.35	0.2828
AB	8.47	1	8.47	11.69	0.0111
AC	9.39	1	9.39	12.97	0.0087
BC	8.50	1	8.50	11.73	0.0111
A ²	79.07	1	79.07	109.19	<0.0001
B ²	36.85	1	36.85	50.89	0.0002
C ²	9.30	1	9.30	12.84	0.0089
残差	5.07	7	0.72		
失拟项	4.09	3	1.36	5.57	0.0652
净误差	0.98	4	0.24		
总误差	177.83	16			

由表3的回归方程系数显著性检验可知, 模型中的AC、A²、B²、C²对响应面影响极显著 ($p<0.01$), A、C、AB、BC对响应面的影响显著 ($p<0.05$), B、C对响应面的影响不显著 ($p>0.05$)。在回归方程中, 各因素的系数值是直接反映每个试验因子与指标值的影响效果。由各因素的均方值可知, 各因素对玉米秸秆纳米纤维素中纤维素含量的影响顺序如下(蒸汽闪爆压力值(A)、蒸汽闪爆时间(B)、氢氧化钠浓度(C)): 蒸汽闪爆压力值(A)>蒸汽闪爆时间(B)>氢氧化钠浓度(C), 3个因素之间相互影响的主次顺序为: AC>BC>AB。蒸汽闪爆压力值, 蒸汽闪爆时间, 氢氧化钠浓度3个因素在反应过程中的相互作用见图。如果响应面中曲线的走势越来越陡, 就表明两个因素相互作用越显著, 如果响应面曲线走势越平滑, 则表明两个因素的相互作用影响越小; 等高线为椭圆形表示两因素交互作用显著, 而圆形则表明交互作用不显著^[22]。

由图2可以看出, 等高线呈现椭圆形, 表明蒸汽闪爆压力与蒸汽闪爆时间两者交互作用显著。当蒸汽闪爆压力小于1.5 MPa时等高线密集, 表明蒸汽闪爆压力对玉米秸秆纤维素含量影响显著 ($p<0.05$); 蒸汽闪爆压力在1.5~2 MPa时, 曲线较为平稳, 此时的高线稀疏, 说明随着蒸汽闪爆压力的不断增加, 影响纤维素含量的值越来越小^[23-25]。

由图 3 可以看出,随着 3D 图变化趋势的增加,其颜色逐渐加深坡度变陡,表现蒸汽闪爆压力与氢氧化钠浓度的交互作用显著 ($p < 0.01$)。蒸汽闪爆压力和氢氧化钠浓度在 0 水平时,纤维素含量为较大值,并且保持不变;当蒸汽闪爆压力与氢氧化钠浓度低于 0 水平时,纤维素的含量随着两者的增加而增加,且呈现较明显的上升趋势^[26,27]。

由图 4 可以看出,蒸汽闪爆时间与氢氧化钠浓度之间存在显著交互作用,固定氢氧化钠浓度,纤维素含量随着蒸汽闪爆时间的增加呈现先快速升高后缓慢下降的趋势,在同一蒸汽闪爆时间下,纤维素含量随着氢氧化钠浓度的增加而一直下降^[28,29]。

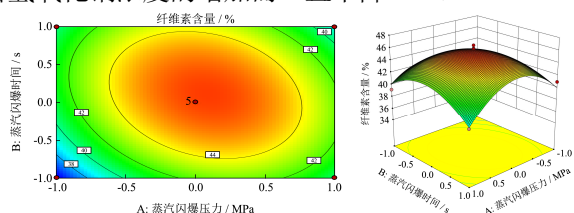


图 2 蒸汽闪爆压力和蒸汽闪爆时间对纤维素含量影响的三维曲面图和等高线图

Fig.2 Response surface plot and contour plot of influence of steam flash explosion pressure and steam flash explosion time on cellulose content

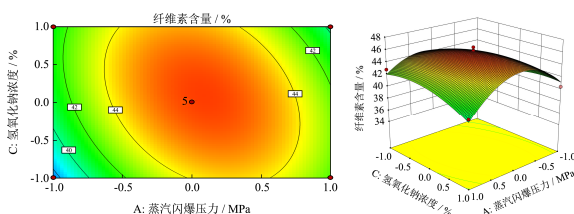


图 3 蒸汽闪爆压力和氢氧化钠浓度对纤维素含量影响的三维曲面图和等高线图

Fig.3 Response surface plot and contour plot of influence of steam flash explosion pressure and sodium hydroxide concentration on cellulose content

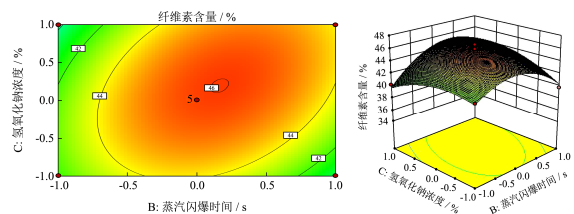


图 4 蒸汽闪爆时间和氢氧化钠浓度对纤维素含量影响的三维曲面图和等高线图

Fig.4 Response surface plot and contour plot of influence of steam flash explosion time and sodium hydroxide concentration on cellulose content

2.4 响应面模型最佳条件的验证

通过 Box-Behnken 实验的所得数据,利用

Design-Expert.V8.0.6 软件进行处理,获得了最佳的蒸汽闪爆条件为:蒸汽闪爆压力值为:1.52 MPa,蒸汽闪爆时间为:283.31 s,氢氧化钠浓度为:1.59%,在此条件下得到的纳米纤维素含量为:46.02%。为去验证响应面法的可行性,并考虑到操作过程中实验的具体可实施性,在蒸汽闪爆压力值为 1.5 MPa,蒸汽闪爆时间为:285 s,氢氧化钠浓度为:0.4 mol/L,条件下进行验证性实验,通过重复 3 组平行实验,得到半纤维素含量 13.50%,木质素含量 11.78%,纳米纤维素的含量为 45.88%,与预测值 46.02%的误差在 1.5% 以内,表明采用该响应面优化得到的工艺参数模型可靠,对提高纳米纤维素得率具有一定意义。

2.5 微观形貌分析

纳米纤维素的 TEM 图如图 5 所示。由图 5 可知,HDSF 联合高压均质法制备出的 NFC 呈现纤丝状,直径为 20~220 nm,这也说明了经过 0.4 mol/L 氢氧化钠溶液浸泡后,进行压力值为 1.5 MPa,时间为 285 s 的弹射式蒸汽闪爆和高压均值 15 次处理后形成了具有纳米径级的纤维素,而较小的直径使得纳米纤维素的水溶性能更好,应用范围更广泛。图中的纤维素出现团聚现象,这是因为纳米纤维素以较粗的纤丝聚集体的形式存在,纳米纤维素与聚集体相互缠绕构建成了三维网络结构。

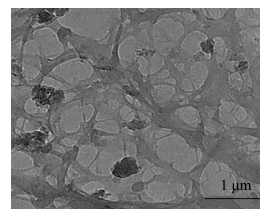


图 5 纳米纤维素透射电镜图

Fig.5 Transmission Electron micrograph of nano-cellulose

3 结论

应用响应面法优化蒸汽闪爆工艺参数提高纳米纤维素含量,结果显示,模型拟合度较高,可用于纳米纤维素含量的预测与优化。氢氧化钠浓度、蒸汽闪爆压力、蒸汽闪爆时间、均对纳米纤维素得率产生显著影响。制备纳米纤维素的工艺参数条件为:蒸汽闪爆压力值为:1.5 MPa,蒸汽闪爆时间为:285 s,氢氧化钠浓度为:0.4 mol/L,在此条件下纳米纤维素得率为 45.88%,与预测值 46.02%的误差在 0.5% 以内。对比其他制备纳米纤维素的方法,弹射式蒸汽闪爆法不仅成本低廉、快捷高效、无污染,而且本研究为优化蒸汽闪爆工艺参数提高纳米纤维素得率提供了参考,为纳米纤维素进一步在食品领域的开发利用奠定了基础。

参考文献

- [1] 梁武, 聂英. 农作物秸秆综合利用: 国外经验与中国对策[J]. 世界农业, 2017, 9: 34-38
LIANG Wu, NIE Ying. Comprehensive utilization of crop straw: foreign experience and China's countermeasures [J]. World Agriculture, 2017, 9: 34-38
- [2] 王金武, 唐汉, 王金峰. 东北地区作物秸秆资源综合利用现状与发展分析[J]. 农业机械学报, 2017, 48(5): 1-21
WANG Jinwu, TANG Han, WANG Jinfeng. Current situation and development analysis of comprehensive utilization of crop straw resources in northeast China [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(5): 1-21
- [3] 宋大利, 侯胜鹏, 王秀斌, 等. 中国秸秆养分资源数量及替代化肥潜力[J]. 植物营养与肥料学报, 2018, 24(1): 1-21
SONG Dali, HOU Shengpeng, WANG Xiubin, et al. The amount of straw nutrient resources and the potential of replacing chemical fertilizers in China [J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizers, 2018, 24(1): 1-21
- [4] Boschetti Walter Torezani Neto, Carvalho Ana Márcia Macedo Ladeira, Carneiro Angélica de Cássia Oliveira, et al. Effect of mechanical treatment of eucalyptus pulp on the production of nanocrystalline and microcrystalline cellulose [J]. Sustainability, 2021, 13(11): 5888
- [5] Fardioum M, Stambouli A, Gueddira T, et al. Extraction and characterization of nanocrystalline cellulose from doum (*Chamaerops humilis*) leaves: a potential reinforcing biomaterial [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2016, 24(4): 356-362
- [6] 杨陈, 林燕萍, 李永贵. 纳米纤维素材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(10): 232-235
YANG Chen, LIN Yanping, LI Yonggui. Research progress of nano-cellulose materials [J]. New Chemical Materials, 2020, 48(10): 232-235
- [7] Shang Z, An X, Seta F T, et al. Improving dispersion stability of hydrochloric acid hydrolyzed cellulose nano-crystals [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 222: 115037
- [8] 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
- [9] 孙海涛. 玉米秸秆纤维素及玉米磷酸酯淀粉基可食膜的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017
SUN Haitao. Study on corn straw cellulose and corn phosphate starch-based edible film [D]. Changchun: Jilin University, 2017
- [10] An X, Wen Y, Cheng D, et al. Preparation of cellulose nano-crystals through a sequential process of cellulase pretreatment and acid hydrolysis [J]. Cellulose, 2016, 23(4): 2409-2420
- [11] 胡建雪. 纳米纤维素纤维的制备及其在食品中的应用[D]. 无锡: 江南大学, 2015
HU Jianxue. Preparation of nano-cellulose fiber and its application in food [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015
- [12] 袁本振. 蒸汽闪爆预处理制备莲纳米纤维及其结构与性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2014
YUAN Benzhen. Preparation of lotus nanofibers by steam flash explosion pretreatment and their structure and properties [D]. Qingdao: Qingdao University, 2014
- [13] 王思. 甘草渣纤维素基抗菌材料的制备及其性能研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2019
WANG Si. Preparation and performance of cellulose-based antibacterial materials from licorice residue [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2019
- [14] Granda L A, Oliverortega H. Improved process to obtain nanofibrillated cellulose (CNF) reinforced starch films with upgraded mechanical properties and barrier character [J]. Polymers, 2020, 12(5): 1071
- [15] 韩丽娜. 改性微米/纳米纤维素的制备及其对淀粉膜性能的影响[D]. 泰安: 山东农业大学, 2020
HAN Lina. Preparation of modified micro/nanocellulose and its effect on starch film properties [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2020
- [16] 王丽丽. 竹纳米微晶纤维素的制备、表征及应用研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2014
WANG Lili. Preparation, characterization and application of bamboo nanocrystalline cellulose [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2014
- [17] 陈珊珊. 葵花籽壳纳米纤维素的制备及其在大豆分离蛋白基可食膜中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2016
CHEN Shanshan. Preparation of sunflower seed hull nanocellulose and its application in soybean protein isolate-based edible film [D]. Changchun: Jilin University, 2016
- [18] 尹园园. 纳米纤维素的改性及其聚乳酸复合材料的性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018
YIN Yuanyuan. Modification of nano-cellulose and properties of polylactic acid composites [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018
- [19] 孙芳芳. 蒸汽闪爆法制备棉秆皮纤维及其应用研究[D]. 无

- 锡:江南大学,2014
- SUN Fangfang. Preparation of cotton stalk bark fiber by steam flash explosion and its application [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014
- [20] D Haldar, Purkait M K. Micro and nanocrystalline cellulose derivatives of lignocellulosic biomass: a review on synthesis, applications and advancements [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 250(15): 116937
- [21] Karakehya N, Bilgi C. Preparation of nanocrystalline cellulose from tomato stem and commercial microcrystalline cellulose: a comparison between two starting materials [J]. Cellulose Chemistry and Technology, 2019, 53(9-10): 993-1000
- [22] Harini K, Mohan C C. Isolation and characterization of micro and nanocrystalline cellulose fibers from the walnut shell, corncob and sugarcane bagasse [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 163: 1375-1383
- [23] Abd Hamid S B, Chowdhury Z Z, Karim M Z, et al. Catalytic isolation and physicochemical properties of nanocrystalline cellulose (NCC) using HCl-FeCl₃ system combined with ultrasonication [J]. Bioresources, 2016, 11(2): 3840-3855
- [24] 李萌. 纳米纤维素纤维的制备及其应用的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2015
- LI Meng. Research on the preparation and application of nano-cellulose fibers [D]. Beijing: China Agricultural University, 2015
- [25] 王亚静. 绿豆皮纳米纤维素的制备及其在可食膜中的应用 [D]. 长春: 吉林大学, 2016
- WANG Yajing. Preparation of nanocellulose from mung bean hull and its application in edible film [D]. Changchun: Jilin University, 2016
- [26] 陈理恒. 基于酸处理的木质纤维酶水解及纳米纤维素特性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016
- CHEN Liheng. Study on the enzymatic hydrolysis of lignocellulose and the properties of nanocellulose based on acid treatment [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016
- [27] Ishak N, Khalil I, Abdullah F Z, et al. A correlation on ultrasonication with nanocrystalline cellulose characteristics [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 246: 116553
- [28] Malucelli L C, Matos M, Jord O C, et al. Grinding severity influences the viscosity of cellulose nanofiber (CNF) suspensions and mechanical properties of nanopaper [J]. Cellulose, 2018, 25(11): 6581-6589
- [29] Akbar D A, Kusmono, Wildan M W, et al. Extraction and characterization of nanocrystalline cellulose (NCC) from ramie fiber by hydrochloric acid hydrolysis [J]. Key Engineering Materials, 2020, 867: 109-116

(上接第 370 页)

- [8] Moghadas S M, Rabbani N. Detection and classification of foreign substances in medical vials using MLP neural network and SVM [C]// Iranian Conference on Machine Vision and Image Processing. IEEE, 2010: 1-5
- [9] Zhou F, Su Z, Chai X, et al. Detection of foreign matter in transfusion solution based on Gaussian background modeling and an optimized BP neural network [J]. Sensors, 2014, 14(11): 19945-19962
- [10] Kim K J, Kim P K, Chung Y S, et al. Performance enhancement of YOLOv3 by adding prediction layers with spatial pyramid pooling for vehicle detection [C]// 2018 15th IEEE International Conference on Advanced Video and Signal Based Surveillance (AVSS). IEEE, 2018: 1-6
- [11] Peng C, Zhang X, Yu G, et al. Large kernel matters - improve semantic segmentation by global convolutional network [C]// Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition, 2017: 4353-4361
- [12] Long J, Shelhamer E, Darrell T. Fully convolutional networks for semantic segmentation [C]// Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition. 2015: 3431-3440
- [13] Zhang Z, Zhang X, Peng C, et al. ExFuse: enhancing feature fusion for semantic segmentation [C]// Proceedings of the European Conference on Computer Vision (ECCV). 2018: 269-284
- [14] Cho K, Van Merriënboer B, Gulcehre C, et al. Learning phrase representations using RNN encoder-decoder for statistical machine translation [J]. Computer Science, 2014: 1-13
- [15] 盛子夜, 张云伟. 基于机器视觉的瓶装矿泉水悬浮物自动检测方法[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(14): 260-270
- SHENG Ziyue, ZHANG Yunwei. A method for automatic detection of suspended matter in bottled mineral water based on vision [J]. Laser and Optoelectronics Progress, 2020, 57(14): 260-270