

纳米豆渣纤维素的理化性质和表征特性

刘玲玲, 田云波, 刘 雄*

(西南大学食品科学学院, 国家食品科学与工程本科教学示范中心, 重庆 400715)

摘 要: 以富含纤维素的豆渣为原料, 探究纳米豆渣纤维素的理化性质, 并通过透射电镜、X 射线衍射仪、综合热分析仪对所制备纳米豆渣纤维素进行表征, 研究其结构与性质。所制备的纳米豆渣纤维素呈微球状, 颗粒尺寸为 15~50nm, 仍属于纤维素 I 型, 结晶度为 43.28%, 晶粒平均尺寸为 5.9nm, 其膨胀力、重金属离子吸附能力较超微粉碎豆渣纤维素大, 持水力、持油力较原料低。

关键词: 豆渣; 盐酸; 纳米豆渣纤维素; 性质; 表征

Physico-chemical Properties and Characterization of Nano-Crystalline Soybean Dregs Cellulose

LIU Ling-ling, TIAN Yun-bo, LIU Xiong*

(Experiment and Teaching Center of Food Science and Engineering, College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: In this study, nano-crystalline cellulose was prepared from soybean dregs (rich in cellulose) and used to investigate its physicochemical properties. Moreover, its structure was characterized using transmission electron microscope, X-ray diffractometer and comprehensive thermal analyzer. The prepared nano-crystalline cellulose was microspheres with particle size between 15 nm and 50 nm and still belonged to crystalline cellulose type I. The crystallinity and average grain size were 43.28% and 5.9 nm, respectively. The nano-crystalline soybean dregs cellulose had higher expansive force and heavy metal ion-adsorbing capacity but lower oil-holding and water-holding capacities than the superfine soybean dregs cellulose.

Key words: soybean dregs; hydrochloric acid; nano-crystalline cellulose; property; characterization

中图分类号: TS214.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)09-0041-06

纤维素是自然界中最丰富的天然高分子材料, 其作为膳食纤维的一部分, 作为功能性食品, 具有诸多的生理功能, 近年来成为世界各国研究的热门课题之一。研究表明膳食纤维在治疗习惯性便秘、解毒、降血糖、抑制机体对胆固醇的吸收、降低血脂及防治肠癌和其他肠道疾病等方面有显著的效果^[1]。膳食纤维的这些生理功能与其物理化学特性(如持水力、持油力、溶胀性等)相关联, 而物化特性除与原料来源、化学组成、加工工艺等有关外, 还与颗粒粒度、颗粒形状、结晶状态等有关^[2]。纳米豆渣纤维素不仅具有膳食纤维的生理功能性, 而且由于其小尺寸效应及在化学、物理性质方面表现出的特殊性能, 被广泛应用于医药、纺织、化妆品以及日用化工等行业^[3]。

木材^[4]、农业副产物^[5-7]、细菌纤维素^[8]、动物纤

维素^[9-10]和一些纯度较高的再生纤维素均可作为制备纳米豆渣纤维素晶体的原料, 目前已有较多学者将多种纤维素原料制得了纳米豆渣纤维素晶体。纳米豆渣纤维素晶体的大小、尺寸和形状在一定程度上由纤维素原料决定。不同物种、不同组织及不同细胞的细胞壁有着不同的分子和纳米结构。Elazzouzi-Hafraoui 等^[11]对由棉花、微晶纤维素和动物纤维素制得的纳米豆渣纤维素晶体的形貌与尺寸进行了分析比较, 发现不同来源纤维素对其形貌具有较大影响。国内学者也有对由竹纤维^[12]、桑枝纤维^[13]、香蕉茎纤维^[14-15]、剑麻纤维^[16]等长纤维为原料制备的纳米豆渣纤维素进行表征, 但是用豆渣、薯渣等食品纤维为原料制备的纳米豆渣纤维素的结构表征鲜有报道, 而以短纤维素为主体的食物纤维的结构和性质与长纤维素有较大的差别, 因此, 在纳米豆渣纤

收稿日期: 2011-04-19

基金项目: 国家大学生创新性实验计划项目(091063524)

作者简介: 刘玲玲(1989—), 女, 本科生, 研究方向为食品加工技术。E-mail: ball1600@163.com

* 通信作者: 刘雄(1970—), 男, 教授, 博士, 研究方向为碳水化合物资源开发与利用。E-mail: liuxiong848@hotmail.com

纤维素性质及结构方面可能存在差异。

我国是大豆食用大国,但对豆渣利用率极低,绝大部分用做饲料,附加值低,造成豆渣资源的极大浪费^[17]。然而豆渣中纤维素含量高达60%以上,因此,对豆渣纤维深度开发和加工利用,对推动我国大豆产业的发展具有重要意义。本研究以豆渣纤维素为原料,采用酸水解与高压均质相结合的方法制备出纳米豆渣纤维素晶体,并通过透射电镜、X射线衍射仪、综合热分析仪对超微粉碎豆渣纤维素和纳米豆渣纤维素的超微结构进行分析与表征,并对比两者的膨胀力、持水力、持油力、重金属离子吸附能力等理化性质,为进一步研究纳米豆渣纤维素的性能与应用提供基础数据与理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

豆渣 重庆奇爽有限公司;菜籽油 嘉里粮油(四川)有限公司。

HCl、氢氧化钠、硫酸铜、氯化铬、硝酸铅、无水乙醚均为分析纯 成都市科龙化工试剂厂。

1.2 仪器与设备

YSC-701超微粉碎机 北京燕山正德机械设备有限公司;GYB60-6S高压均质机 上海东华高压均质机厂;YC-015实验型喷雾干燥机 上海雅程仪器设备有限公司;TDZ5-WS多管架自动平衡离心机 湖南湘仪离心机仪器有限公司;H-7500透射电子显微镜 日本日立公司;D/MAX-III C型X射线衍射仪 日本理学电机株式会社;STA449C型综合热分析仪 德国耐驰仪器公司;78HW-3恒温磁力搅拌器 杭州仪表电机有限公司;TAS-990原子吸收分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司。

1.3 方法

1.3.1 纳米豆渣纤维素的制备

将豆渣用清水多次洗涤直至洗涤水澄清透明为止,将水洗后的豆渣于60℃烘箱烘干,用普通粉碎机将豆渣粉碎,再用无水乙醚将豆渣脱脂,再于60℃烘干,测定此时的水分含量为3.33%,再将此时的豆渣进行超微粉碎,平均粒度为41.205 μm。

称取5g超微粉碎后的豆渣倒入具塞磨口250mL锥形瓶中,加入225mL 3mol/L的盐酸,将锥形瓶放入100℃恒温水浴锅中水解120min,水解结束后,调节水解液pH7.0,4000r/min离心15min,倒出上清液后残渣再用蒸馏水洗涤,离心1次,收集残渣。重复实验,直至获得足够多的残渣,再把这些残渣加水搅匀后置于高压均质机中30MPa均质,再把均质后的残渣经过喷雾干燥,收集粉末,喷雾干燥参数为:进风口温度210℃,

出风口温度70℃,蠕动泵转速55r/min,所得粉末即为豆渣纳米豆渣纤维素晶体。

1.3.2 豆渣化学成分分析

蛋白质测定:参照GB 5009.5—2010《食品中蛋白质的测定》;淀粉含量测定:采用费林试剂热滴定定糖法^[18];纤维素含量测定:参照GB/T 5009.88—2008《食品中膳食纤维的测定》;灰分测定:参照GB 5009.4—2010《食品中灰分的测定》。

1.3.3 形貌表征

1.3.3.1 透射电镜检测

采用透射电子显微镜观察试样的形貌和晶体结构,用超声波分散器将需要观察的纤维素浆液在水中分散成悬浮液,用滴管滴几滴在电镜铜网上,待其干燥后,即进行电镜观察。

1.3.3.2 X射线衍射分析

采用X射线衍射仪,采用Cu靶($\lambda = 0.154\text{nm}$)射线,在40kV、150mA以及衍射角 $2\theta = 10^\circ \sim 40^\circ$ 的条件下测定试样的衍射谱图,用Jade软件计算其结晶度,按Scherrer公式(1)计算晶粒尺寸。

$$D_{hkl} = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

式中: D_{hkl} 为沿垂直于晶面(hkl)方向的晶粒直径/nm; k 为Scherrer常数(通常为0.89); λ 为入射X射线波长(在此为0.154nm); θ 为布拉格衍射角/ $^\circ$; β 为衍射峰的半高峰宽/rad。

1.3.4 热性能分析

采用综合热分析仪对纳米豆渣纤维素纤维进行差示扫描量热分析(DSC)和热重分析(TG)。仪器参数为氩气保护;流速为50mL/min;扫描温度范围从室温至900℃,升温速率为10℃/min。

1.3.5 理化性质测定

1.3.5.1 膨胀力的测定^[19]

准确称取纤维素干样0.5g(精确至0.001g),置于25mL刻度试管,读取干品体积,加入20mL蒸馏水,振荡摇匀,于室温条件下放置24h,观察其自由膨胀体积。

$$\text{膨胀力}/(\text{mL/g}) = \frac{V_1 - V_0}{m} \quad (2)$$

式中: V_0 为干品体积/mL; V_1 为膨胀后体积/mL; m 为样品干质量/g。

1.3.5.2 持油性的测定^[20]

称量离心管质量,再准确称取纤维素干样0.1g(精确至0.001g),置于50mL离心管中,加菜籽油10mL,振荡摇匀,室温放置1h,5000r/min离心20min,小心除去上清液,称质量。

$$\text{持油性}/(\text{g/g}) = \frac{m_1 - m_0}{m} \quad (3)$$

式中： m_1 为吸附油脂后质量/g； m_0 为离心管质量/g； m 为样品干质量/g。

1.3.5.3 持水力的测定^[21-22]

称量离心管质量，再准确称取纤维素干样 0.1g(精确至 0.001g)，置于 50mL 离心管中，加蒸馏水 10mL，振荡摇匀，室温放置 1h，5000r/min 离心 20min，小心弃去上清液，称质量。

$$\text{持水力}/(\text{g/g}) = \frac{m_1 - m_0}{m} \quad (4)$$

式中： m_1 为吸水后质量/g； m_0 为离心管质量/g； m 为样品干质量/g。

1.3.5.4 吸附重金属离子能力的测定^[23-24]

取样品 0.1g，分别加到 100mL 硫酸铜、氯化铬和硝酸铅(Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 反应质量浓度均设为 $4\mu\text{g/mL}$ ， Pb^{2+} 为 $16\mu\text{g/mL}$)溶液的三角瓶中，反应温度 37°C ，采用磁力搅拌器不断搅拌，4h 后将溶液离心，取上清液用原子吸收分光光度计测定各重金属离子的浓度，根据反应前后浓度之差求出最大束缚量($M_{\max}$)。

2 结果与分析

2.1 豆渣的干基成分分析

表 1 脱脂豆渣的干基成分

Table 1 Components of dried degreased soybean dregs %

干基成分	蛋白质	淀粉	灰分	纤维素
超微粉碎豆渣纤维素(酸处理前)	25.4	4.3	5.6	64.5
纳米豆渣纤维素(酸处理后)	3.1	4.0	4.6	88.3

由表 1 可知，酸解处理前后脱脂豆渣纤维样品中蛋白质含量由 25.4% 降到 3.1%，纤维素含量由 64.5% 提高到 88.3%。可见，通过酸解处理能提高制品中纤维素含量。

2.2 纳米豆渣纤维素的透射电镜结果

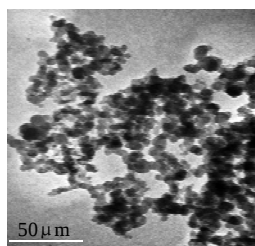
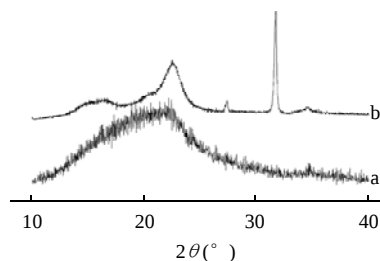


图 1 纳米豆渣纤维素的透射电镜图($\times 100000$)

Fig.1 TEM of nano-sized soybean dregs cellulose ($\times 100000$)

通过透射电镜观察，纳米豆渣纤维素团聚在一起，但能较清楚地看到每一个粒子。由图 1 可知，纳米豆渣纤维素晶体的粒径在 $15\sim 50\text{nm}$ 之间，呈微球状。

2.3 纳米豆渣纤维素和超微粉碎豆渣纤维素的 X 射线衍射分析结果



a. 超微粉碎豆渣纤维素；b. 纳米豆渣纤维素。

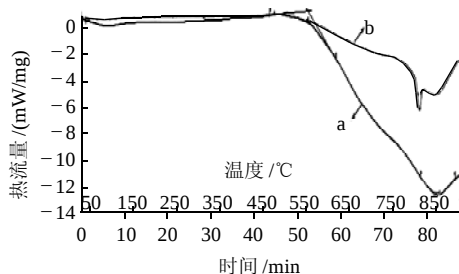
图 2 超微粉碎豆渣纤维素和纳米豆渣纤维素的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of nano-crystalline cellulose and superfine cellulose from soybean dregs

由图 2 可知，纳米豆渣纤维素的衍射曲线具有很高的分辨率，衍射峰的 2θ 角分别为 15.4° 、 22.2° 、 27.4° 、 31.7° ，在 22.2° 处的衍射峰较尖锐，对应于纤维素晶体的 $\{002\}$ 面；在 34.5° 处存在小的结晶信号峰，对应于纤维素晶体的 $\{004\}$ 面，这都是纤维素 I 型结构的典型信号峰，而超微粉碎豆渣纤维素的衍射曲线分辨率不明显，只有一个较大的衍射峰，其 2θ 角为 21.2° ，表明这是膳食纤维固有的特征峰。通过 Jade 软件计算出纳米豆渣纤维素的结晶度为 43.28%，超微粉碎豆渣纤维素的结晶度为 5.79%。按 Scherrer 公式计算，纳米豆渣纤维素的晶粒尺寸为 5.9nm ，超微粉碎豆渣纤维素的晶粒尺寸为 1.5nm 。纳米豆渣纤维素的晶粒尺寸比超微粉碎豆渣纤维素的较大，这可能是由于纳米豆渣纤维素的团聚现象而导致的。经 X 射线研究，纤维素是由结晶区和无定形区连接而成的二相体系，结晶区占纤维素整体的百分率称为纤维素的结晶度。通过 X 衍射图谱可知，纳米豆渣纤维素的结晶度比超微粉碎豆渣纤维素的的大，这说明超微粉碎豆渣纤维素在盐酸水解过程中，氢离子进入到纤维素非结晶区，加速糖苷键的水解分裂，纤维素的无定形区及结晶区表面部分被破坏，形成纤维素晶体，从而使得纳米豆渣纤维素的结晶度较超微粉碎豆渣纤维素高，另一方面部分纤维素单晶发生重排，使得纳米豆渣纤维素结晶度进一步提高。但由于纤维素结构本身的复杂性，在本实验条件下，在纤维素的晶体以及在纤维素晶体基本单元之间仍有一些无定形成分，所以纳米豆渣纤维素的结晶度达不到百分之百。

2.4 纳米豆渣纤维素和超微粉碎豆渣纤维素的热性能分析

2.4.1 差热分析



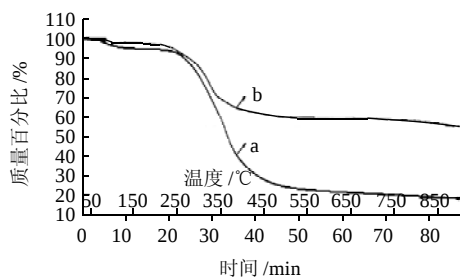
a.超微粉碎豆渣纤维素; b.纳米豆渣纤维素。

图3 超微粉碎豆渣纤维素和纳米豆渣纤维素的DSC曲线
Fig.3 DSC curves of nano-crystalline cellulose and superfine cellulose from soybean dregs

DSC基线反应的是物质热容量的变化,基线的这些变化是由于样品分子结构及聚集态结构的变化所引起的。由图3可知,超微粉碎豆渣纤维素在高温区只有一个大而宽的吸热峰,而纳米豆渣纤维素则有两个尖而窄的吸热峰;它们在480°C前的DSC基线都比较平稳,在500°C左右开始吸热降解;超微粉碎豆渣纤维素的吸热峰极值温度为847°C,而纳米豆渣纤维素的两个峰温分别为804°C和850°C左右(利用线形外推计算得到的超微粉碎豆渣纤维素和纳米豆渣纤维素的峰温分别为840°C和803°C)。两者的DSC曲线的差异,说明经过酸处理后超微粉碎豆渣纤维素的聚集态或化学结构已经发生了变化。

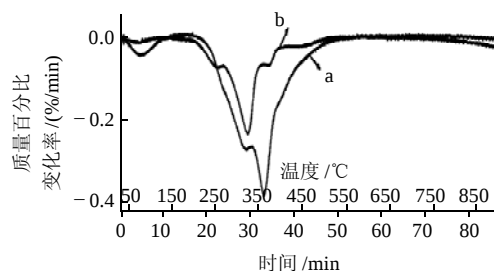
纳米豆渣纤维素的吸热降解温度较超微粉碎豆渣纤维素的低,可能是由于超微粉碎豆渣纤维素通过强酸降解为纳米豆渣纤维素后,聚合度减小,粒径减小,其比表面积增大,因此,表面上的末端碳和外露的反应活性基团增加,导致其热稳定性降低。

2.4.2 热重分析(TG)



a.超微粉碎豆渣纤维素; b.纳米豆渣纤维素。

图4 超微粉碎豆渣纤维素和纳米豆渣纤维素的TG曲线
Fig.4 TG curves of nano-crystalline cellulose and superfine cellulose from soybean dregs



a.超微粉碎豆渣纤维素; b.纳米豆渣纤维素。

图5 超微粉碎豆渣纤维素和纳米豆渣纤维素的导热热得分析DTG曲线
Fig.5 DTG curves of nano-crystalline cellulose and superfine cellulose from soybean dregs

热失重曲线表征的是样品的热稳定性,由图4、5可知,两个样品的热分解都分3步进行。其中第一步都发生在30~130°C之间,这是由于各种形式吸附水的解吸附有少量失重。从DTG曲线看出,纳米豆渣纤维素在此阶段有明显的水蒸发失重造成的微分曲线峰,这是由于纳米豆渣纤维素比表面积较大,表面裸露更多的一OH,更易吸收水分所致。第二步热分解发生在200~500°C之间,此阶段为纤维素热分解的主要阶段,在此过程中纤维发生了各种复杂的物理化学反应,发生化学键的断裂与重排,伴随着各种挥发性化合物和高沸点产物的生成,放出大量的热^[25]。第三步发生在500°C以后,样品质量下降缓慢,进入平稳期,到升温终点900°C附近,超微粉碎豆渣纤维素的残渣剩余率为18.98%,而纳米豆渣纤维素的残渣剩余率为55.67%,此阶段为纤维素高温热解阶段,纤维素的糖基结构碳碳键和碳氧键断裂而生成大量低分子量产物,纤维素结构的残余部分进行芳环化反应^[26]。超微粉碎豆渣纤维素的热重微分曲线在80、320、360°C处各有一个极值。而纳米豆渣纤维素的热重微分曲线在70、255、325、375°C处各有一个极值。两个样品的最大失重速率点分别为360°C和325°C。

对比的结果看出纳米豆渣纤维素的开始失重温度比超微粉碎豆渣纤维素低,失重的速率也较低。这是由于纳米豆渣纤维素样品颗粒粒径小,比表面积增加,反应活性增加,从而热稳定性降低(开始发生降解的温度明显降低)。另外,TG曲线还表明纳米豆渣纤维素的热分解残余率明显较大,表明超微粉碎豆渣纤维素经水解降解形成纳米豆渣纤维素后,热分解成炭量增加,说明该材料经过特殊处理后可能成为一种多孔碳素纳米微纤,从而应用于增强或吸附材料^[27]。

2.5 纳米豆渣纤维素和超微粉碎豆渣纤维素的理化性质测定

2.5.1 膨胀力

表2 超微粉碎豆渣纤维素和纳米豆渣纤维素的膨胀力
Table 2 Expansive force of nano-crystalline cellulose and superfine cellulose from soybean dregs

指标	超微粉碎豆渣纤维素	纳米豆渣纤维素
膨胀力/(mL/g)	3.48	4.33

由表2可知,纳米豆渣纤维素的膨胀力比超微粉碎豆渣纤维素的大,一方面是由于纳米豆渣纤维素的粒度较小,孔隙率相对增加,更多的亲水性基团暴露,溶于水后颗粒膨胀伸展产生更大的容积,使纤维素的溶胀性显著增大^[28];另一方面是由于纳米豆渣纤维素是通过酸解均质处理后喷雾干燥得到,高压均质会使纤维素长链断裂,可溶性成分增加,而这些可溶性成分比不溶性成分在水中的膨胀力更大。

2.5.2 持油力和持水力

表3 超微粉碎豆渣纤维素和纳米豆渣纤维素的持油力、持水力
Table 3 Oil-holding and water-holding capacities of nano-crystalline cellulose and superfine cellulose from soybean dregs

指标	超微粉碎豆渣纤维素	纳米豆渣纤维素
持油力/(g/g)	2.61	2.58
持水力/(g/g)	4.70	3.06

由表3可知,超微粉碎豆渣纤维素的持油力比纳米豆渣纤维素的稍大,而持水力比纳米豆渣纤维素的大得多,这可能是由于纳米豆渣纤维素粒度较小,虽然表面积的增长有助于提高其水合作用,但纤维基质和致密的多孔网状结构破坏,对水分和油的束缚减小,抵御离心力的作用减弱,最终导致持水力和持油力下降^[29-30]。

2.5.3 重金属离子吸附能力

表4 超微粉碎豆渣纤维素和纳米豆渣纤维素的重金属离子吸附能力
Table 4 Heavy metal ion-adsorbing capacities of nano-crystalline cellulose and superfine cellulose from soybean dregs

名称	Cu ²⁺ 含量/ (μmol/g)	Pb ²⁺ 含量/ (μmol/g)	Cr ³⁺ 含量/ (μmol/g)
超微粉碎豆渣纤维素	9.080	9.267	5.768
纳米豆渣纤维素	9.560	11.892	11.344

膳食纤维对重金属离子的吸附是化学吸附和物理吸附的综合结果。由表4可知,纳米豆渣纤维素对Cu²⁺、Pb²⁺、Cr³⁺的吸附能力都较超微粉碎豆渣纤维素强。这是由于纳米豆渣纤维素粒度较小,比表面积较大,物理吸附能力较强;另外,纳米豆渣纤维素粒度较小,埋藏在其内部的化学基团暴露出来更多,而化学吸附主

要依靠膳食纤维中的羧基如糖醛酸、羟基及结合于膳食纤维上的酚酸和氨基酸,这些基团的解离状况对膳食纤维吸附金属离子影响很大^[23],因此纳米豆渣纤维素化学吸附能力较大。纳米豆渣纤维素对重金属具有较强吸附性,显示其在污水处理以及清除生物体内有害重金属离子方面的应用潜能。

3 结 论

3.1 由透射电镜观察可知,所制备的纳米豆渣纤维素呈微球状,颗粒尺寸为15~50nm,由X衍射图谱可知,纳米豆渣纤维素仍属于纤维素I型,结晶度为43.28%,晶粒平均尺寸为5.9nm,而超微粉碎豆渣纤维素的晶粒尺寸为1.5nm,这是由于纳米豆渣纤维素的团聚现象而导致的。

3.2 通过差热分析和热重分析图可知,纳米豆渣纤维素的吸热降解温度较超微粉碎豆渣纤维素的低,开始失重温度也较低,失重的速率也较低。这是由于纳米豆渣纤维素样品聚合度小,颗粒粒径小,比表面积增加,反应活性增加,因此表面上的末端碳和外露的反应活性基团显著增加,导致其热稳定性降低。

3.3 纳米豆渣纤维素的膨胀力、重金属离子吸附能力比超微粉碎豆渣纤维素大,持水力、持油力较低。

参考文献:

- [1] 吴晖,侯萍,李晓凤,等.不同原料中膳食纤维的提取及其特性研究进展[J].现代食品科技,2008,24(1):91-95.
- [2] 盖春慧,林炜创,钟振声.粒度对马铃薯渣膳食纤维功能特性的影响[J].现代食品科技,2009,25(8):896-899.
- [3] 刘玲玲,钟丽,刘雄.纤维微细化技术研究进展[J].包装与食品机械,2010,28(5):39-43.
- [4] ARAKI J, WADA M, KUGA S, et al. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose[J]. Colloids and Surfaces, 1998, 142(1): 75-82.
- [5] de RODRIGUEZ N L G, THIELEMANS W, DUFRESNE A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites[J]. Cellulose, 2006, 13(3): 261-270.
- [6] EL-SAKHAWY M, HASSAN M L. Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from local agricultural residues[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67(1): 1-10.
- [7] ALEMDAR A, SAIN M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(2): 557-565.
- [8] YANO S, MAEDA H, NAKAJIMA M, et al. Preparation and mechanical properties of bacterial cellulose nanocomposites loaded with silica nanoparticles[J]. Cellulose, 2008, 15(1): 111-120.
- [9] HEUX L, CHAUVE G, BONINI C. Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents[J]. Langmuir, 2000, 16(21): 8210-8212.
- [10] FAVIER V, DENDIEVEL R, CANOVA G, et al. Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers[J]. Acta Materialia, 1997, 45

- (4): 1557-1565.
- [11] ELAZZOUI-HAFRAOUI S, NISHIYAMA Y, PUTAUX J, et al. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(1): 57-65.
- [12] ZHANG Junhua, SONG Hainong, LIN Lu, et al. Microfibrillated cellulose from bamboo pulp and its properties[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2010, 34(6): 1-6.
- [13] 刘琳, 费建明, 占鹏飞, 等. 用桑枝皮提取果胶及制备的纳米纤维素晶须在丝素复合膜中的应用[J]. *蚕业科学*, 2010, 36(1): 20-24.
- [14] ELANTHIKKAL S, GOPALAKRISHNANAPANICKER U, VARGHESE S, et al. Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: isolation and characterization[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80(3): 852-859.
- [15] DEEPA B, ABRAHAM E, CHERIAN B M, et al. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nanofibers obtained by steam explosion[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 1988-1997.
- [16] 桂红星. 纳米纤维素微晶制备新方法及其应用研究[D]. 广州: 中山大学, 2006.
- [17] 张振山, 叶素萍, 李泉, 等. 豆渣的处理与加工利用[J]. *食品科学*, 2004, 25(10): 400-405.
- [18] 王叔淳. 食品卫生检验技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [19] CHAU C F, HUANG Y L. Characterization of passion fruit seed fibers-a potential fiber source[J]. *Food Chemistry*, 2004, 85(2): 189-194.
- [20] SANGNARK A, NOOMHORM A. Effect of particle sizes on functional properties of dietary fibre prepared from sugarcane bagasse[J]. *Food Chemistry*, 2003, 80(2): 221-229.
- [21] RUPEREZ P, SAURA-CALIXTO F. Dietary fiber and physicochemical properties of edible seaweeds[J]. *Eur Food Res Technol*, 2001, 212(3): 349-354.
- [22] HELLENDORF E W, NOORDHOFF M G, SLAGMAN J. Enzymatic determination of the indigestible residue(dietary fiber) content of human food[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1975, 26(10): 1461-1468.
- [23] 欧仕益, 高孔荣. 麦麸膳食纤维清楚重金属离子的研究[J]. *食品科学*, 1998, 19(5): 7-10.
- [24] 王庆忠. 绿色木霉发酵制取柑桔皮膳食纤维及理化特性研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2004.
- [25] 沈悦, 赵晓霞, 朱平. 细菌纤维素纤维成形工艺与性质研究[J]. *中国纤检*, 2010(12): 72-75.
- [26] 唐丽荣, 黄彪, 廖益强, 等. 纤维素热解反应研究进展[J]. *广州化工*, 2009, 37(9): 8-21.
- [27] 石光, 孙林, 陈锦龙, 等. 天然纤维素纳米粒子的制备及性质[J]. *华南师范大学学报: 自然科学版*, 2008(4): 68-73.
- [28] 黄晟, 朱科学, 钱海峰, 等. 超微及冷冻粉碎对麦麸膳食纤维理化性质的影响[J]. *食品科学*, 2009, 30(15): 40-44.
- [29] 李安平, 谢碧霞, 钟秋平, 等. 不同粒度竹笋膳食纤维功能特性研究[J]. *食品工业科技*, 2008, 29(3): 83-85.
- [30] 郑慧, 王敏, 吴丹. 超微处理对苦荞麸理化及功能性质影响的研究[J]. *食品与发酵工业*, 2006, 32(8): 5-9.