

新型膳食纤维——纳米纤维素纤维的研究

胡建雪

(江南大学食品学院)



达能营养中心第十七届学术年会：膳食纤维与健康

新型膳食纤维——纳米纤维素纤维的研究

汇报人：胡建雪
指导老师：赵伟 教授

江南大学食品学院，江苏省无锡市

2014.11.08



主要内容

纳米纤维素纤维 (Nanofibrillated Cellulose, NFC)

1. 什么是NFC?

2. NFC如何制备?

3. NFC如何改性与功能强化?

4. NFC性能如何?

5. 结论



1、什么是NFC?

• Kiyoshi Ebihara et al (2001)发现当玉米纤维的粒度达到177 μm以下时，小鼠的血浆胆固醇含量、粪便湿重、粪便体积降低，但是盲肠的重量、盲肠内容物的湿重、盲肠中有机酸：乙酸、丁酸的含量升高。

膳食纤维颗粒大小与其功能性质的关系

• Fengmei Zhu et al (2014)发现超微粉碎的荞麦膳食纤维(平均粒径12.5 μm, 粉碎前222.41 μm)的持水力、保水力、吸油力、吸附NO₂的能力提高。

样品	WHC(g/g)	WRC(g/g)	SWC(mL/g)	OHC	NO ₂ -(μg/g)
IDF 粉碎前	1.23 ± 0.07	1.42 ± 0.03	5.09 ± 0.08	1.00 ± 0.04	4.56 ± 0.12
IDF 粉碎后	2.16 ± 0.02	2.24 ± 0.16	7.84 ± 0.08	1.43 ± 0.03	5.94 ± 0.01



纳米纤维素的定义

- 纳米纤维素是由天然纤维素经软化、活化和酶切等处理得到的微晶纤维素、纳米纤维素等一系列微细化纤维素。
- 纳米纤维素有许多优良性能，如高纯度、超精细结构和高透明性等特性，且其在材料合成上展示出了极高的杨氏模量和强度等性能，又具有生物材料的轻质、可降解、生物相容及可再生等特性。



纳米纤维素的分类

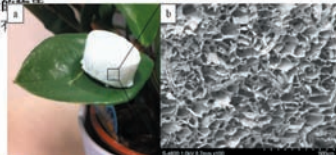
种类	文献来源及纳米纤维素的种类	典型原材料来源	方法及平均粒径
microfibrillated cellulose (MFC)	microfibrillated cellulose, nanofibrils, microfibrils, nanofibrillated cellulose	木材, 甜菜, 马铃薯, 薯块茎, 蔗, 亚麻	化学或酶法处理后经机械压力作用分解而成 直径: 5-40 nm 长度: 几微米
nanocrystalline cellulose (NCC)	cellulose nanocrystals, crystallites, whiskers, rodlike cellulose	木材, 棉花, 麻, 亚麻, 麦秸秆, 桑叶树皮, 亚麻, 蔗	酶水解 直径: 5-70nm 长度: 100-250nm(来源于植物纤维素); 100nm
bacterial nanocellulose (BNC)	bacterial cellulose, microbial cellulose, biocellulose	低分子量的糖和菌群	细菌合成 直径: 20-100nm; 不同类型的纳米纤维网状结构

• Datta K, Firdousi K, Saha S, Mandal M. Nanofibrillated Cellulose: A New Family of Fiber-Based Materials. *Angew Chem Int Ed Engl*. 2011; 50: 3412-3440.



NFC与CNC的区别

- **NFC**
 - 长纤维
 - 纤维中有结晶区和非结晶区
 - 可改性接枝其他的基因
 - 机械或机械与化学法结合
 - 冻干后形成气凝胶; 世上最轻的固体
 - 没有
- **CNC**
 - 短晶须
 - 只有纤维素的结晶区
 - 不能改性
 - 化学法: 主要酸水解
 - 冻干后呈现粉末状



透射电镜TEM: (A) 纳米纤维素纤维超微结构; (B) 为微晶纤维素超微结构

• Duggali, A., Henshorn, A. Effect of particle size on functional properties of dietary fiber prepared from sugarcane bagasse. *Food Chemistry*. 2003, 80, 221-229.

• Fengmei Zhu, Bin Du, Jianfeng Li, et al. Effect of microzonation technology on physicochemical and antioxidant properties of dietary fiber from buckwheat hulls. *Bioscience and Agricultural Biotechnology*. 2014, 2:30-34.

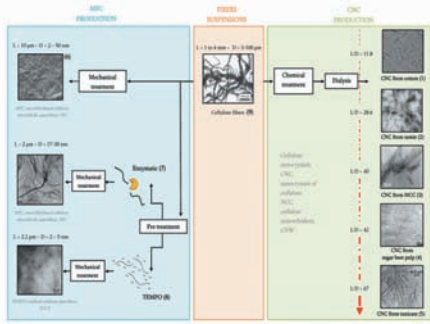


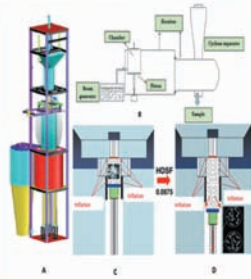
Fig. 3. Free fibers expressions for case/fibers with their various technologies. (1) Fleming, Gray, and Matthews (2005); (2) Hubli et al. (2005); (3) Davis, Savaris, and Okman (2005); (4) Aziz Sener et al. (2004); (5) Angles and Dubreucq (2005); (6) Sepiro et al. (2005); (7) Hasan, Hasan, and Okman (2011); (8) Iain, Nishiyama, et al. (2006); (9) Agudo-Llanusa et al. (2016)

Maldonado-Lorenzo, Isabelo Dominguez, Alicia Dubreucq, et al. Microfibrillated cellulose: Its future perspective and applications in reinforced materials. A review. Carbohydrate Polymers. 2012, 90, 736-764



蒸汽闪爆(high density steam flash-explosion)技术的原理与应用

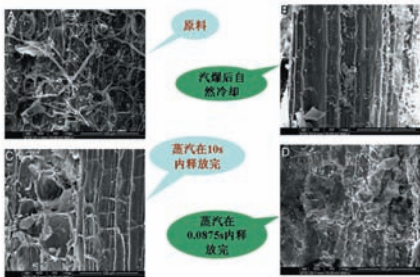
- 原理: 在传统蒸汽爆破(热喷放)基础上发展起来的、采用新型蒸汽喷射技术, 将热能转化为机械力的方式。在高压容器内迫使高压蒸汽进入物料分子空隙和细胞内部, 然后以超音速 (<0.0875 秒) 瞬间将容器内高密度压力释放, 以炸散的形式将物料爆破, 从而破坏、解离物料组分间紧密的结构。
- 特点:
 - 物料处于高温高压的时间短;
 - 高密度的蒸汽会提供巨大的冲击和膨胀力。



Wu, Zhao, Ruijin Yang, Yiqi Zhang et al. Sustainable and practical utilization of fiberless biomass by an innovative physicochemical pretreatment: high density steam flash-explosion. Open Chemistry. 2013, 14, 2022-2036

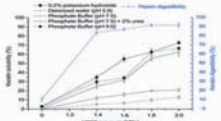


蒸汽闪爆技术处理与传统热喷放技术处理后玉米秸秆的表面形态图



HDSF技术的应用

HDSF在保证角蛋白链结构的稳定的前提下, 有效的破坏了蛋白的β折叠和分子间的二硫键, 有效的增加了羽毛蛋白提取率和在极性溶剂中的溶解性、酶的可及性。(Wei Zhao, et al. 2012)



HDSF处理羽毛蛋白的提取率、溶解性、酶的可及性

Table 1 Protein yield and protein content of SP from soybean meal and acid-soaking soybean meal with or without SFE treatment.

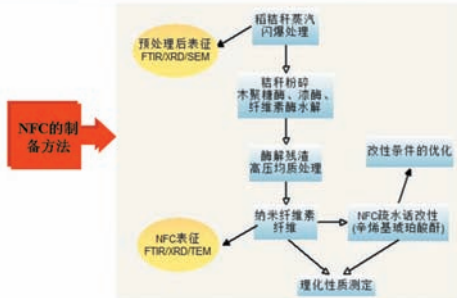
Sample	Protein yield (%)	Protein content (%)
Non-treated soybean meal	29.76 ± 1.51 ^a	87.4 ± 0.2 ^a
0.9% Acid-soaking	40.21 ± 1.04 ^b	85.6 ± 0.2 ^a
0.9% Acid-soaking + 1.8 MPa 8 min	47.18 ± 3.59 ^b	81.4 ± 1.1 ^b
0.9% Acid-soaking + 2.2 MPa 8 min	46.38 ± 0.91 ^b	81.5 ± 0.1 ^b
0.9% Acid-soaking + 2.2 MPa 8 min	49.73 ± 0.99 ^b	81.5 ± 0.2 ^b

Different letters in the same column indicate significant differences (P < 0.05)

Wu, Zhao, Ruijin Yang, Yiqi Zhang et al. Sustainable and practical utilization of fiberless biomass by an innovative physicochemical pretreatment: high density steam flash-explosion. Open Chemistry. 2013, 14, 2022-2036
Yanpeng Zhang, Ruijin Yang, Wu, Zhao, et al. Application of high density steam flash-explosion in protein extraction of soybean meal. Journal of Food Engineering. 2013, 116, 439-442
Yanpeng Zhang, Wu, Zhao, Ruijin Yang, et al. Preparation and functional properties of protein from heat-treated soybean meal assisted by steam flash-explosion with alkali and soaking. Journal of Food Engineering. 2013, 117, 36-44



2、NFC如何制备?



秸秆蒸汽闪爆后的特征

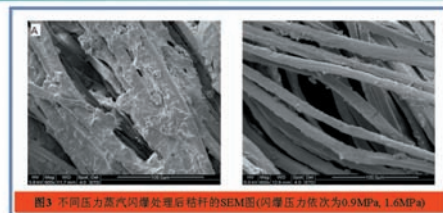
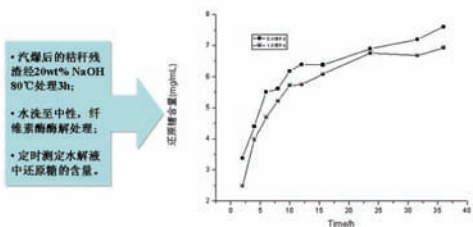


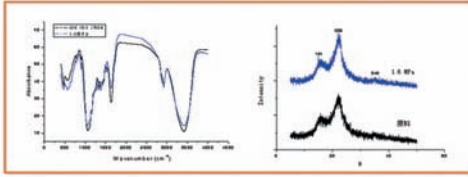
图3 不同压力蒸汽闪爆处理后秸秆的SEM图(闪爆压力依次为0.9MPa, 1.6MPa)

表1 蒸汽闪爆预处理前后秸秆主要成分的含量

压力 (MPa)	纤维素(w%)	半纤维素(w%)	木质素(w%)
0	34.76 ± 0.49	27.69 ± 2.34	21.78 ± 1.26
1.6	38.31 ± 0.48	18.6 ± 4.59	10.60 ± 2.50



- 汽爆后的秸秆残渣经20wt% NaOH 80℃处理3h;
- 水洗至中性, 纤维素酶酶解处理;
- 定时测定水解液中还原糖的含量。

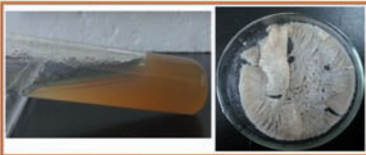


蒸汽闪爆处理后:

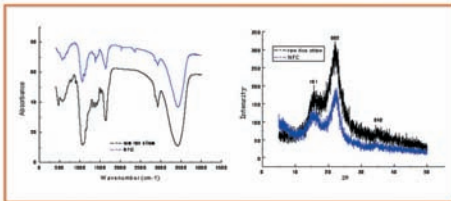
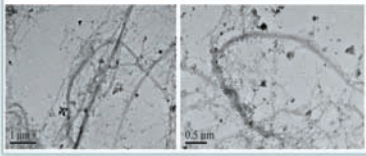
1. 闪爆以后粉的特征峰与原粉相比, 峰形、位置、数目没有发生明显变化, 但是 1628cm⁻¹、1515cm⁻¹处亚环双键的吸收峰, 1322处-CH₂的弯曲震动, 1233处亚环C-O震动和783处亚环的弯曲震动强度减小, 说明闪爆以后粉中半纤维素、木质素含量减小。
2. 闪爆处理除去粉中的易水解物质, 这使其相对结晶度由52.7%上升到60.57%。



NFC的形态特征如何?



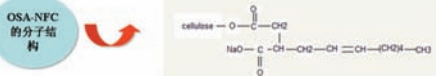
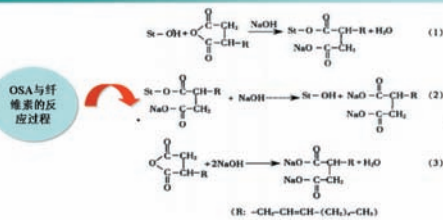
1. 一定浓度的NFC水溶液可保持凝胶状态;
2. 冷冻干燥后形成气凝胶, 疏松多孔;
3. NFC的索长在几纳米到500纳米不等, 长度可以达到几微米, 这使其长径比很高, 从而使其比表面积大。



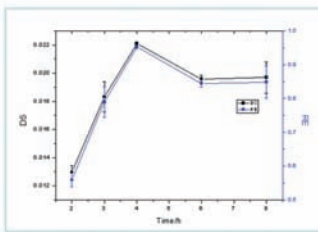
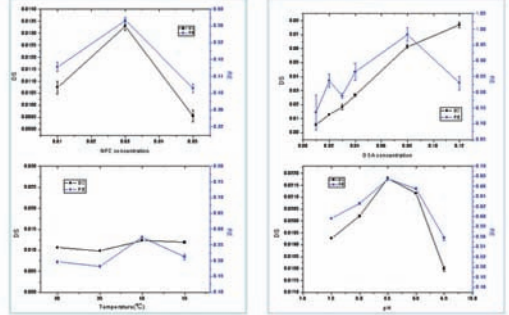
1. 制得的NFC样品的特征吸收峰与粉原料的特征峰相比, 峰形、位置及数目也没有明显的变化, 这说明膳食纤维的有效成分没有被破坏。
2. NFC是天然的1型纤维索结构, 只是酶解和高压均质后非结晶区纤维素和其他物质的除去, 或者结晶区纤维素的破坏及重组, 使NFC的相对结晶度升高到60.94%。



3、NFC如何改性与功能强化?



改性条件的优化



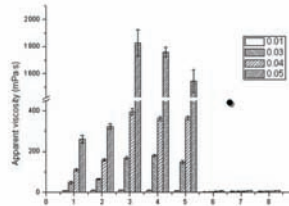
1. 以取代度和反应效率的大小做为评价改性条件的好坏, 则最佳条件为: 反应时间4h, 温度40°C, OSA浓度为3wt%, pH=6, 反应效率可以达到90%以上。
2. 国际上规定OSA占OSA淀粉的比例不超过3wt%。



4、NFC性能如何?

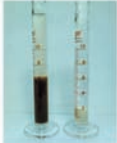
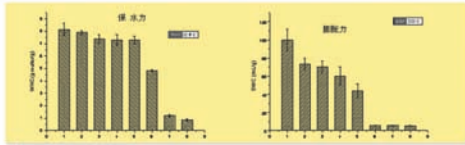
表2 不同取代度样品性质稳定性列表

样品	NFC/NFC-OSA				诺维纤小麦不溶性膳食纤维(WDF)及OSA-WDF			
序列号	1	2	3	4	5	6	7	8
OSA浓度	0	1wt%	3wt%	8wt%	6wt%	0	3wt%	6wt%
DS	0	0.0071	0.0133	0.0180	0.0344	0	0.0129	0.0346



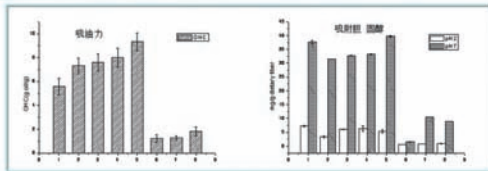
1. 文献报道的小麦不溶性膳食纤维的表现粘度: 2.0-4.7mPa.s (浓度5wt%)。

不同质量分数的NFC、小麦膳食纤维及改性后样品的表现粘度值



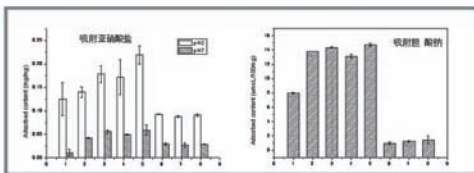
1. 改性前后NFC的膨涨力和保水力远大于商品小麦膳食纤维的能力。
2. 改性后NFC的SWC、WRC降低，并与DS的变化成反比。
3. 文献报道的小麦麸皮、花生壳中提取的膳食纤维的WRC为3.0-4.7 g/g, 3.5-4.6 g/g, SWC为4.4-5.8 mL/g, 4.9-5.7 mL/g。

—黄真, 王亚娟等. 小麦麸皮不同改性膳食纤维的研究. 江苏大学学报. 2012.
—李曼. 改性小麦膳食纤维的吸附性能及其特性研究. 河南工业大学



1. OSA改性后NFC吸附油脂的能力提高，并随DS的增大而升高；
2. 但是吸附胆固醇的能力并不随DS的增大而增大，但在取代度达到0.034时吸附胆固醇的能力达到NFC的水平。
3. 在pH7时的吸附能力远远高于pH2的吸附能力，且远远高于小麦膳食纤维的吸附能力。

1. 文献报道中小麦IDF的OHC为：0.8-4.9 g/g。
2. 豆渣TDF和柑橘DF在pH7下吸附胆固醇的量为：8-10mg/g, 10-21.41mg/g。



1. 改性以后NFC吸附亚硝酸盐和胆盐的能力升高；
2. 在pH2时吸附亚硝酸盐的量明显高于pH7时。

1. 文献中报道竹笋DF吸附NO₂⁻的量为1.12-1.42mg/g；
2. 豆渣DF吸附胆酸钠的量为2.611-6.44 μmol/100mg。



5、结论

1. 蒸汽闪爆活化预处理技术将秸秆各组分进行了有效的分离，在不改变纤维素化学成分的前提下，秸秆中纤维素的含量相对提高；但由于非结晶区部分和其他杂质的去除，秸秆的相对结晶度提高。
2. 秸秆经酶解和高压均质处理后制得NFC，且结晶度提高，呈现高长径比的结构，这使其比表面积很大。
3. 经改性后，OSA-NFC的疏水能力增强，这使NFC和OSA-NFC的粘度和吸附油脂、胆固醇、胆盐的能力增强。



谢谢！

请各位专家予以批评指正

