

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.10.040

电场下乙醇对玉米醇溶蛋白膜性质的影响*

徐 慧^{1,2} 陈 野^{1,2}

(1. 天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457;
2. 天津科技大学教育部食品营养与安全重点实验室, 天津 300457)

摘要: 在浇铸法成膜过程中引入电场处理玉米醇溶蛋白溶液,在不同乙醇浓度溶剂下,得到了质地柔软、形状完整的玉米醇溶蛋白膜,克服了纯玉米醇溶蛋白膜易碎裂、耐水性差的缺点。通过对薄膜性质的测定,研究了乙醇浓度与电场协同作用对玉米醇溶蛋白膜性质的影响。结果表明:电场处理可改善玉米醇溶蛋白膜性质,在电场与乙醇浓度协同作用下,玉米醇溶蛋白分子有序排列形成均匀的网络状结构,提高了薄膜的均一性;随着乙醇浓度的增大,玉米醇溶蛋白膜表面疏水性增强;电场处理后薄膜热特性改变,变性温度增大。当乙醇体积分数为90%时,薄膜理化性质最佳,拉伸强度、断裂伸长率分别为73.41 MPa、9.54%;水蒸气透过率为 $2.54 \times 10^{-8} \text{ g}\cdot\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{Pa})$;SEM观察显示薄膜表面粗糙度明显降低,断面无孔隙;静态接触角测试为62.46°,变性温度为116.52℃,熔融热为56.61 J/g;Raman结果显示C=O双键断裂,β-折叠含量增加。通过调节溶剂浓度可得到具有一定机械强度,同时具有疏水特性的薄膜,为开发可食性食品包装材料提供了理论基础。

关键词: 玉米醇溶蛋白 电场 乙醇 机械性质 浇铸成型

中图分类号: TQ321.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)10-0298-06

Effects of Ethyl Alcohol Concentrations on Properties of Zein Films Produced by Casting under Electric Field

Xu Hui^{1,2} Chen Ye^{1,2}

(1. College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China
2. Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, Ministry of Education, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Coupled with the paralleled uniform electric field, the soft zein films with complete shape were obtained by casting. Effect of the electric field force on mechanical properties of zein film prepared for different alcohol concentrations was studied. As the tertiary structure of zein molecules was destroyed by electric field force, charged polar residues (amino groups and carboxyl groups, etc) exposed and directionally moved along the electric field lines. The stable state of micelle-like structured zein molecules was seesawed until the molecules found some new levels of equilibrium. It was demonstrated that at the initial phase, tensile strength, breaking elongation and contact angle of films were increased with the increase of the concentrations of ethanol solution, and reached the maximum value (73.41 MPa, 9.54% and 62.46°, respectively); water vapour permeability (WVP) reached the minimum value of $2.54 \times 10^{-8} \text{ g}\cdot\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{Pa})$. The changes of C=O and β-sheet vibrating peaks of Raman analysis indicated denaturation of protein partly. Observations under scanning electron microscope (SEM) of surface and cross section revealed that the presence of uniform electric field helped to improve the properties of zein films. In conclusion, the findings of the synergistic effect of ethanol and the paralleled uniform electric

收稿日期: 2015-01-21 修回日期: 2015-03-11

* 国家自然科学基金资助项目(31271974)

作者简介: 徐慧, 博士生, 主要从事蛋白质凝聚机理研究, E-mail: yukyhaoyidian@163.com

通讯作者: 陈野, 教授, 主要从事蛋白质凝聚机理、农副产品加工研究, E-mail: chenye@tust.edu.cn

field on zein films may contribute to develop edible food packaging material with ideal surface morphology and hydrophobicity.

Key words: Zein Electric field Ethyl alcohol Mechanical property Casting

引言

玉米醇溶蛋白是湿法生产玉米淀粉副产物玉米黄粉^[1]中的主要成分,占黄粉中蛋白总量的 68%,是天然可降解资源。目前玉米醇溶蛋白的应用研究主要集中于开发可降解性塑料、药物片剂包衣材料、生物医学组织支架材料和电纺纳米纤维等^[2-6],但几乎没有大规模商业应用。

由于玉米醇溶蛋白含有高比例的疏水基团,不溶于水,其溶解在乙醇或丙酮的水溶液中时,玉米醇溶蛋白分子在溶液中自由结合,呈现无规则线团结构^[7-8],成膜后玉米醇溶蛋白膜机械性质差,易碎裂,严重影响了其工业化生产和商业化进程。为了提高玉米醇溶蛋白膜性质,目前的研究主要集中在膜制备过程中添加高分子或小分子材料对玉米醇溶蛋白膜进行改性^[9-10],通过其与玉米醇溶蛋白侧链带有的巯基、羧基、氨基以及等活性基团^[11]反应,提高分子间键合作用,达到提高玉米醇溶蛋白膜机械性质或者亲/疏水性的目的,但这严重影响了玉米醇溶蛋白膜的食用性以及食品包装材料中的应用。

以电场处理蛋白溶液,对蛋白质进行改性研究,处理过程操作便捷、零污染。Li 等^[12]以脉冲电场处理大豆分离蛋白,拉曼分析显示蛋白 α -螺旋含量降低、 β -折叠和无规则卷曲增加,使蛋白分子内部疏水基团暴露,促进活性基团相互反应,最终使大豆分离蛋白凝集。吴新^[13]以脉冲电场处理牛乳蛋白,蛋白表面疏水性测试结果表明电场处理后亲水基团暴露,蛋白溶解性提高。以上研究证明,电场处理可改变蛋白二级结构,能影响蛋白质亲/疏水性。

本文在浇铸成膜过程中引入平行匀强电场,使带电玉米醇溶蛋白分子在电场力牵引下发生方向性位移,诱导玉米醇溶蛋白分子有序排列,促进双硫键、酰胺键的形成,使薄膜形成均匀的网络状结构,提高薄膜的形成,有目的地改变玉米醇溶蛋白膜表面亲/疏水性;同时以不同浓度乙醇溶液作为溶剂,研究电场及乙醇浓度协同作用对成型玉米醇溶蛋白膜性质的影响。以平行匀强电场处理玉米醇溶蛋白溶液,制备具有一定柔韧性、疏水性的形状完整的玉米醇溶蛋白薄膜,为开发以玉米醇溶蛋白为原材料的可食用蛋白薄膜提供理论数据,促进玉米醇溶蛋白大规模商业化应用,提高玉米淀粉副产物开发利用价值。

1 材料与方法

1.1 原料

玉米醇溶蛋白,江苏高邮日星药用辅料有限公司;无水乙醇(分析纯),天津市化学试剂一厂;聚乳酸(PLA)生物降解材料,东莞市海洲塑胶原料有限公司。

1.2 仪器与设备

WDW-20H 型微机控制电子式万能试验机,济南中路昌试验机制造有限公司;JY-82A 型视频接触角测定仪,承德鼎盛试验机检测设备有限公司;Quanta200 型扫描电子显微镜,捷克 FEI 公司;HR-800 型显微激光拉曼光谱仪,法国 HORIBA Jobin Yvon 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 玉米醇溶蛋白膜制备

自然干燥:采用浇铸法成膜。分别用不同体积分数乙醇(80%、85%、90%、95%)溶解玉米醇溶蛋白,质量浓度为 0.15 g/mL,水浴 60℃ 10 min 后取 15 mL 溶液倒入 PP 模具(20 cm × 20 cm × 0.1 cm)中,室温(20℃)下自然干燥成膜。薄膜置于相对湿度 50% 干燥器中平衡 7 d 备用。样品记为“Nature”。

匀强电场诱导法:将 ITO 导电玻璃(30 cm × 30 cm)联入电路中(图 1),电流密度为 3 A/m²。将 PP 模具放置在平行的 ITO 导电玻璃板中间位置,使玉米醇溶蛋白溶液平面与 ITO 玻璃垂直,处理时间 30 min。薄膜置于相对湿度 50% 干燥器中平衡 7 d 备用。样品记为“EF”。

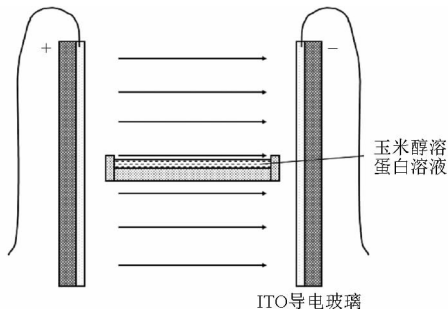


图 1 匀强平行电场示意图

Fig. 1 Schematic diagram of paralleled uniform electric field

1.3.2 膜的机械性质测定

取 1.3.1 节中制备的薄膜截取 1 cm × 10 cm 长条,采用万能试验机测定其拉伸强度和断裂伸长率,

拉伸速度为 10 mm/min,多次测量取平均值。

1.3.3 膜的水蒸气透过率测定

将膜裁成圆片并将其密封在测试杯上,有效测量区域为 $\Phi 30\text{ mm}$ 的圆,每个杯中放置 10 g 无水 CaCl_2 ,然后置于相对湿度 90%、温度 25°C 的环境中,每隔 24 h,测试杯子的质量。水蒸气透过率计算公式为

$$W = \frac{\Delta m L}{T A \Delta p}$$

式中 W ——水蒸气透过率, $\text{g}\cdot\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{Pa})$

Δm ——锥形瓶增加质量, g

L ——膜的厚度, m

T ——测试时间, h

A ——膜的测试面积, m^2

Δp ——膜的内外水蒸气压差, Pa

1.3.4 膜的表面疏水性测定

采用光学接触角测量仪测定玉米醇溶蛋白膜的静态接触角。量角法测定接触角,多次测量取平均值,用静态接触角的角度表征薄膜的表面疏水性。

1.3.5 玉米醇溶蛋白膜 SEM 分析

采用扫描电子显微镜观测玉米醇溶蛋白表面和断面,所有膜均以体积分数 90% 乙醇作为溶剂。

1.3.6 玉米醇溶蛋白膜 DSC 测定

称取处理过的玉米醇溶蛋白膜粉 3 ~ 5 mg 放置在坩埚中,采用岛津自动差示量热扫描仪进行测试。温度范围为: $25 \sim 200^\circ\text{C}$,升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.7 玉米醇溶蛋白膜 Raman 图谱

采用法国 HR - 800 型显微激光拉曼光谱仪,扫描频率范围 $200 \sim 3\,800\text{ cm}^{-1}$ 、波长 632.8 nm ,室温下测定。

2 结果与讨论

2.1 玉米醇溶蛋白膜机械性质

图 2、3 分别是不同体积分数乙醇 Nature、EF 玉米醇溶蛋白膜的拉伸强度和断裂伸长率。随着乙醇体积分数的增加,玉米醇溶蛋白膜拉伸强度和断裂伸长率均增大,在乙醇体积分数 90% 处有最大值(拉伸强度 73.41 MPa、断裂伸长率 9.54%);当乙醇体积分数继续增加至 95% 时,拉伸强度和断裂伸长率下降。EF 组玉米醇溶蛋白薄膜拉伸强度整体优于 Nature 组,电场对于不同浓度乙醇制备的玉米醇溶蛋白膜柔韧性有明显的促进作用。这是由于在电场力作用下,玉米醇溶蛋白成膜液中将发生一系列变化:胶束稳定结构被打破,胶束直径减小,比表面积急剧增大,有助于形成质地均匀的薄膜;成膜液中带电胶束随电场力方向发生位移,有利于形成具有

均匀网络状结构的薄膜,提高薄膜的机械强度,减少薄膜中无定型区域。由电场力提供能量,促使旧键断裂、新键形成,使薄膜热特性发生改变,熔融热发生明显变化。

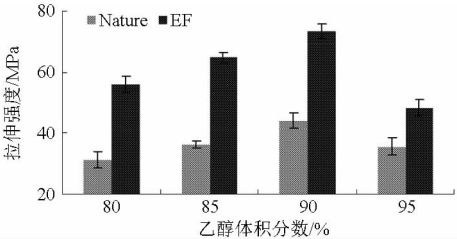


图 2 电场对不同体积分数乙醇制备的玉米醇溶蛋白膜拉伸强度的影响

Fig.2 Effect of electric treatment on tensile strength of films formulated with different concentrations of ethanol

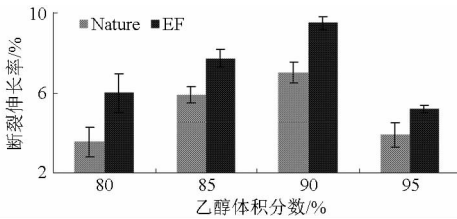


图 3 电场对不同体积分数乙醇制备的玉米醇溶蛋白膜断裂伸长率的影响

Fig.3 Effect of electric treatment on breaking elongation of films formulated with different concentrations of ethanol

玉米醇溶蛋白中极性氨基酸含量较少、非极性氨基酸含量较多。乙醇体积分数较低时,中极性氨基酸未能充分溶解,玉米醇溶蛋白分子在溶液中不能充分展开,致使分子间链接较弱,导致薄膜机械强度偏低;乙醇体积分数的增加促进了极性氨基酸与溶剂的作用,极性氨基酸充分溶解,促进玉米醇溶蛋白分子间相互结合,提高了网络状结构的完整性,薄膜机械强度增加。乙醇体积分数较高时,随着乙醇体积分数的增加,成膜液中水分子减少,玉米醇溶蛋白分子间相互作用几率增加,促进了分子亲疏水基团的倒置^[10]转变,更多氨基酸残基暴露,在电场作用下解离,有利于化学键形成,促进了薄膜机械性质的改变。经电场处理后,玉米醇溶蛋白成膜液中胶束粒径减小并达到稳定状态,胶束数量急剧增加,促进了玉米醇溶蛋白分子间化学键的形成,提高了薄膜的拉伸强度以及断裂伸长率;胶束表面的带电基团促进了胶束在溶液中的定向排列,胶束间彼此键合稳定,促进了薄膜机械性质的提高。

2.2 玉米醇溶蛋白膜水蒸气透过率

图 4 是不同体积分数乙醇 Nature、EF 玉米醇溶蛋白膜的水蒸气透过率。从图中可以看出, Nature 组随着乙醇体积分数的增加,水蒸气透过率略有下降,在 90% 有最小值,降幅为 15.70%;与之相比 EF

组变化明显,降幅为 50.87%。说明 EF 组薄膜结构中无定型区域减少。这是由于电场力诱导玉米醇溶蛋白分子有序排列,胶束粒径趋于一致,薄膜形成网络状结构,结构致密,质地均一。

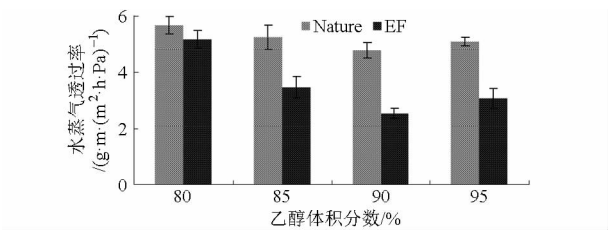


图 4 电场对不同体积分数乙醇制备的玉米醇溶蛋白膜水蒸气透过率的影响

Fig.4 Effect of electric treatment on water vapor transmission of films formulated with different concentrations of ethanol

2.3 玉米醇溶蛋白膜表面疏水性

图 5 是不同体积分数乙醇 Nature、EF 玉米醇溶蛋白膜的表面接触角。两组接触角测试结果变化趋势一致,在乙醇体积分数 90% 时接触角均达到最大值,Nature 组疏水性优于 EF 组。在电场力作用下,玉米醇溶蛋白胶束粒径减小,亲/疏水基团倒置,提高了薄膜表面疏水性。

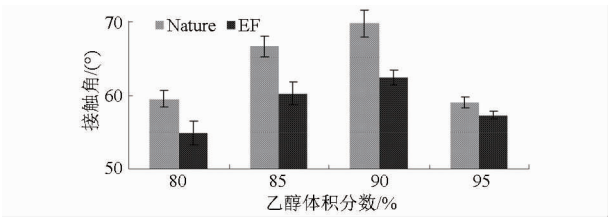


图 5 电场对不同体积分数乙醇制备的玉米醇溶蛋白膜表面接触角的影响

Fig.5 Effect of electric treatment on surface contact angle of films formulated with different concentrations of ethanol

2.4 玉米醇溶蛋白膜 SEM 分析

图 6 和图 7 分别是体积分数 90% 乙醇溶液制备的蛋白膜放大 5 000 倍得到的表面及断面 SEM 图。由图中可以看出 EF 组表面光滑,断面致密,说明玉米醇溶蛋白在电场作用下有序排列,明显降低了膜表面粗糙度,抑制了断面孔隙形成。

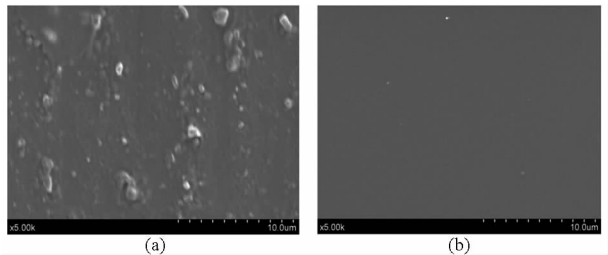


图 6 玉米醇溶蛋白表面 SEM 图

Fig.6 SEM micrographs of zein films

(a) Nature (b) EF

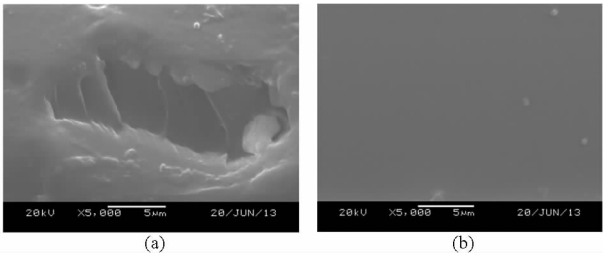


图 7 玉米醇溶蛋白断面 SEM 图

Fig.7 SEM micrographs of zein films

(a) Nature (b) EF

2.5 玉米醇溶蛋白膜 DSC 测定

图 8 是体积分数 90% 乙醇 Nature、EF 组玉米醇溶蛋白膜的 DSC(差示扫描量热)曲线图。软件 TA 60 对 DSC 曲线峰值分析表明,Nature 样品变性温度为 102.87℃,熔融热为 47.35 J/g;EF 样品变性温度增大至 116.52℃,熔融热提高到 56.61 J/g;这表明电场处理后的蛋白膜内部结合更加紧密。

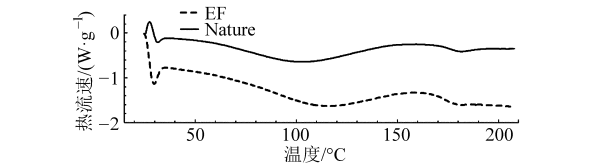


图 8 玉米醇溶蛋白膜 DSC 曲线

Fig.8 DSC curves of zein films

2.6 玉米醇溶蛋白膜 Raman 谱图分析

图 9 是体积分数 90% 乙醇 Nature、EF 组玉米醇溶蛋白膜的拉曼光谱。表 1 为拉曼光谱主要谱峰频率及其归属^[14-16]。经电场诱导处理后,频率 557、1 105 cm⁻¹ 处峰强度明显减弱,说明处理后 S—S、

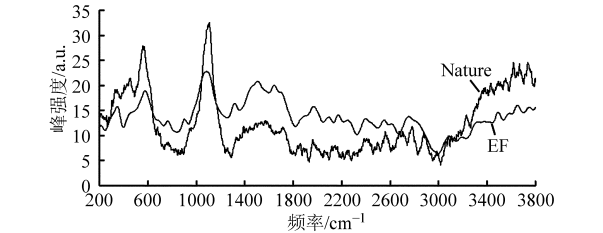


图 9 玉米醇溶蛋白膜拉曼光谱

Fig.9 Raman spectra of zein films

表 1 拉曼光谱峰频率及归属		
Tab.1 Raman frequencies and band assignments		
谱峰频率/cm ⁻¹	振动来源	具体描述
557	S—S	半胱氨酸残基
777	C—S	半胱氨酸残基
911	C—C	α-螺旋
1 105	Phe	苯丙氨酸残基
1 325	酰胺-Ⅲ	β-折叠
1 654	酰胺-Ⅰ	β-折叠
2 600 ~ 3 100	N—H	苯丙氨酸残基

C=O 键断裂。在酰胺 I 带的拉曼特征峰相对强度有所增加,说明处理后 β -折叠结构含量增加。在酰胺 III 带的拉曼特征峰的频率向左移动,并且相对强度也有所增加,说明 β -折叠和无规则卷曲结构增加。电场作用下, α -螺旋发生解螺旋,S—S 断裂形成自由巯基,C=O 双键断裂促进了羟基基团增加;无规则卷曲结构增加促进了薄膜拉伸强度的增大,在外力作用下,分子在水平范围内弹性伸展,宏观表现为薄膜断裂伸长率增大,拉伸强度增加。 β -折叠的片层结构增加促使 C=O 与 N—H 间氢键形成,有利于玉米醇溶蛋白分子聚集,促

进网络状结构形成。

2.7 与其他食品包装材料性能比较

作为食品包装材料,PE、PS、PVC 仅能作为外包装;PLA 作为生物可降解材料,具有良好的延展性和成膜性,在食品包装、医疗卫生领域应用广泛。从表 2 可看出,玉米醇溶蛋白薄膜拉伸强度和断裂伸长率与 PLA 接近,阻湿性较好。数据对比说明,玉米醇溶蛋白薄膜致密性良好,抗拉强度大,并且电场处理降低了薄膜水蒸气透过率,玉米醇溶蛋白有作为可食用食品包装材料的潜在利用价值,可用于制备阻湿性食品包装材料。

表 2 玉米醇溶蛋白薄膜与其他食品包装材料性能比较

Tab.2 Property comparison between zein films and other food packaging materials					
材料名称	来源	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	水蒸气透过率 /(g·m·(m ² ·h·Pa) ⁻¹)	接触角/(°)
高密度聚乙烯(PE)	文献[17]	22~29	700~1 000	0.01	
聚苯乙烯(PS)	文献[17]	34~70	1~2.3	0.03~0.20	
聚氯乙烯(PVC)	文献[18]	200~250	330~390	0.15~0.75	
聚乳酸(PLA)	文献[19]	40~60	4~10	30.27	75.00±0.99
Zein-Nature	本文	44.13±2.56	7.03±0.53	4.78±0.27	69.85±1.84
Zein-EF	本文	73.41±2.28	9.54±0.32	2.54±0.17	62.46±1.04

3 结束语

在玉米醇溶蛋白薄膜制备过程中引入匀强电场,提高了薄膜的机械强度和韧性,薄膜表面粗糙度明显下降,截面空隙减少,扫描电镜及差示扫描量热结果均支持以上结论。当乙醇体积分数小于 90% 时,随着乙醇体积分数的增大,薄膜机械性质提高,水蒸气透过率减小,薄膜疏水性提高。拉曼结果显示,电场处理促使玉米醇溶蛋白分子二级结构改变,有利于玉米醇溶蛋白分子聚集形成网络状结构。玉

米醇溶蛋白薄膜性质接近聚乳酸,具有良好的阻湿性,机械性质较好,具备开发可食用性食品包装材料的研究价值,潜在利用价值较大。

本文提出了在玉米醇溶蛋白膜制备过程中引入电场,利用电场诱导玉米醇溶蛋白分子有序排列,从而得到具有一定机械性质和亲/疏水性的蛋白膜,这对于利用玉米醇溶蛋白开发可降解性高耐水性膜、电纺生产高耐水性纤维、特异性亲/疏水性细胞组织支架等具有实际意义。

参 考 文 献

1 Rishi Shukla, Munir Cheryan. Zein; the industrial protein from corn[J]. Industrial Crops Products, 2001, 13: 171-192.

2 陈野. 玉米黄粉/豆渣挤压成型制作可降解塑料的研究[J]. 农业机械学报, 2007, 38(7): 75-77.

Chen Ye. Preparation and properties of the corn gluten meal/soybean dreg biodegradable plastics by extrusion[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2007, 38(7): 75-77. (in Chinese)

3 Luo Yangchao, Wang Qin. Zein-based micro- and nano-particles for drug and nutrient delivery; a review[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(16): 40696.

4 徐慧,陈野. 电场处理改善玉米醇溶蛋白膜理化性质[J]. 农业工程学报, 2015, 31(8): 272-276.

Xu Hui, Chen Ye. Electric field treatment improving physicochemical properties of zein film produced by casting[J]. Transactions of the CSAE, 2015, 31(8): 272-276. (in Chinese)

5 刘永佳. 静电纺丝法制备系列玉米醇溶蛋白纳米纤维及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2010.

Liu Yongjia. Preparation and characterization of serial electrospun zein nanofibers[D]. Changchun: Jilin University, 2010. (in Chinese)

6 Matsushima N, Danno G L, Takezawa H, et al. Three-dimensional structure of maize alpha-zein proteins studied by small-angle X-ray scattering[J]. Biochimica et Biophysica Acta, 1997, 1339(12): 14-22.

7 吴磊燕. 玉米醇溶蛋白改性、界面特性及成膜性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.

Wu Leiyan. Study on modification, surface properties and film forming properties of zein[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010. (in Chinese)

8 Lee Myongsuk, Lee Sehee, Ma Yuhyun, et al. Effect of plasticizer and cross-linking agent on the physical properties of protein films[J]. Journal of Food Science and Nutrition,2005,10(1): 88 – 91.

9 Yamada K, Noguchi A, Takahashi H, et al. Effects of the solvents on properties of zein[J]. Nippon Shokuhin Kagaku Kaishi, 1996,43(3): 306 – 312.

10 刘君, 陈野,周淑红,等. 异丙醇浓度对流延法成型玉米醇溶蛋白膜性质的影响[J]. 现代食品科技, 2013, 29(5): 961 – 964.
Liu Jun, Chen Ye, Zhou Shuhong, et al. Effects of isopropanol concentrations on properties of zein film produced by casting[J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(5): 961 – 964. (in Chinese)

11 Atanu Biswasa, Gordon W Selling, Kristen Kruger Woods, et al. Surface modification of zein films[J]. Industrial Crops and Products, 2009, 30: 168 – 171.

12 Li Yingqiu. Structure changes of soybean protein isolates by pulsed electric fields[J]. Physics Procedia, 2012,33:132 – 137.

13 吴新. 脉冲电场对牛乳蛋白功能性质和结构的影响[D]. 无锡:江南大学, 2009.
Wu Xin. Effect of pulsed electric fields on the functional properties and structure of milk proteins [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009. (in Chinese)

14 Beatrice Sjoberg, Saral Foley, Bruno Cardey, et al. An experimental and theoretical study of the amino acid side chain Raman bands in proteins[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014,128: 300 – 311.

15 黄群,金永国,马美湖,等. 超高压处理对 S-卵蛋白构象与功能特性的影响[J]. 农业机械学报,2013,44(3): 161 – 166.
Huang Qun, Jin Yongguo, Ma Meihu, et al. Effect of ultra high prossure on conformation and functional properties of S-ovalbumin [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013,44(3): 161 – 166. (in Chinese)

16 Julien Huen, Christian Weikusat, Maddalena Bayer-Giraldi, et al. Confocal Raman microscopy of frozen bread dough [J]. Journal of Cereal Science, 2014,60: 555 – 560.

17 Kris E Spence, Jaylin Jane, Anthony L Pometto Jr. Dialdehyde starch and zein plastic: mechanical properties and biodegradability[J]. Environmental Polymer Degradation, 1995, 3(2): 69 – 74.

18 Chen Ye, Zhang Z Y, Ishikawa Y, et al. Mechanical properties and water resistance of an acetylated starch-based plastic[J]. Transactions of the ASAE,2002,45(4): 1051 – 1056.

19 邵磊磊. 聚乳酸涂布-热压复合纸的制备及其水蒸汽渗透行为的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
Tai Jinglei. The preparation of polylactic acid coating-hot pressing composite paper and its water vapor permeability behavior research [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014. (in Chinese)

(上接第 234 页)

8 彭军霞,赵增立,潘守聚,等. 生物质焦催化裂解萘和苯酚的实验[J]. 农业机械学报,2010,41(5):76 – 81.
Peng Junxia, Zhao Zengli, Pan Shouju, et al. Catalytic decomposition of naphthalene and phenol over biomass char [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(5):76 – 81. (in Chinese)

9 Wang Yi, Hu Xun, Song Yao, et al. Catalytic steam reforming of cellulose-derived compounds using a char-supported iron catalyst [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 116:234 – 240.

10 Abu R Z, Bramer E A, Brem G. Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction[J]. Fuel, 2008, 87(10): 2243 – 2252.

11 Min Zhenhua, Zhang Shu, Yimsiri P, et al. Catalytic reforming of tar during gasification. Part IV. Changes in the structure of char in the char-supported iron catalyst during reforming[J]. Fuel, 2013, 106:858 – 863.

12 柳宇,许桂英,宋健斐,等. 石油焦对生物质气中焦油裂解的影响[J]. 化工学报,2010, 61(9): 2494 – 2498.
Liu Yu, Xu Guiying, Song Jianfei, et al. Effect of petroleum coke on tar cracking in biomass gasification process[J]. CIESC Journal, 2010, 61(9): 2494 – 2498. (in Chinese)

13 米铁,唐宁路,吴正舜,等. 焦炭灰焦油模型化合物的催化裂解实验研究[J]. 太阳能学报,2013,34(1):82 – 85.
Mi Tie, Tang Ninglu, Wu Zhengshun, et al. Experimental studies on coke catalyst for cracking of biomass char model compound [J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2013, 34(1):82 – 85. (in Chinese)

14 Kong Meng, Yang Qi, Fei Jinhua, et al. Experimental study of Ni/MgO catalyst in carbon dioxide reforming of toluene, a model compound of tar from biomass gasification[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(18):13355 – 13364.

15 孔猛. 基于生物质合成气的焦油模型组分甲苯二氧化碳催化重整转化研究[D]. 杭州:浙江大学,2012.
Kong Meng. Carbon dioxide reforming of toluene as a model compound of tar from biomass-derived syngas over Ni catalyst[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012. (in Chinese)

16 孙海权. 生物质焦油催化转化实验研究[D]. 淄博:山东理工大学,2009.
Sun Haiquan. Catalytic conversion of biomass pyrolysis tar[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2009. (in Chinese)

17 Domínguez A, Fidalgo B, Fernández Y, et al. Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO₂-free hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(18):4792 – 4799.

18 Fagbemi L, Khezami L, Capart R. Pyrolysis products from different biomasses[J]. Applied Energy, 2001, 69(4):293 – 306.