

大学生创新训练项目申请书

项目编号 S201910536028

项目名称 纳米淀粉基 pH 响应功能膜的制备及应用

项目负责人 谢琼华 联系电话 18374975885

所在学院 化学与食品工程学院

学 号 201636090101 专业班级 轻化工程 1601

指导教师 陈启杰

E-mail chenqijie@126.com

申请日期 2019 年 5 月 4 日

起止年月 2019 年 5 月—2021 年 5 月

长沙理工大学

填 写 说 明

1、本申请书所列各项内容均须实事求是，认真填写，表达明确严谨，简明扼要

2、申请人可以是个人，也可为创新团队，首页只填负责人。“项目编号”一栏不填。

3、本申请书为大 16 开本（A4），左侧装订成册。可网上下载、自行复印或加页，但格式、内容、大小均须与原件一致。

4、负责人所在学院认真审核，经初评和答辩，签署意见后，将申请书（一式两份）报送××××大学项目管理办公室。

一、基本情况

项目名称	纳米淀粉基 pH 响应功能膜的制备及应用						
所属学科	学科一级门:	08		学科二级类:	0817		
申请金额	2.0 元		起止年月	2019 年 5 月 至 2021 年 5 月			
负责人姓名	谢琼华	性别	女	民族	汉	出生年月	1996 年 11 月
学号	201636090101	联系电话	宅: 手机: 18374975885				
指导教师	陈启杰	联系电话	宅: 手机: 18908497698				
负责人曾经参与科研的情况	<ol style="list-style-type: none"> 1. 参加第九届大学生节能减排社会实践与科技竞赛作品“纳米淀粉在涂布纸中的应用研究”。 2. 参加大学生科技立项“纳米纤维素在绝缘纸板中的应用研究”。 						
指导教师承担科研课题情况	<ol style="list-style-type: none"> 1. 主持国家自然科学基金项目 1 项 2. 主持完成湖南省自然科学基金项目 1 项; 3. 主持完成教育部留学回国人员科研启动基金项目 1 项; 4. 主持“纳米淀粉的制备和应用研究”产学研合作项目。 						
指导教师对本项目的支持情况	<ol style="list-style-type: none"> 1. 全程对本项目的实施进行指导, 2. 提供本项目实施的实验场地和实验设备; 3. 全程对本项目成果如论文撰写, 专利申请提供指导。 						
项目组主要成员	姓 名	学号	专业班级	所在学院	项目中的分工		
	谢琼华	201636090101	轻化工程 1601	化学与食品学院	项目负责人, 功能膜的制备		
	袁 胤	201636090108	轻化工程 1601	化学与食品学院	pH 值响应功能膜的制备		
	于 倩	201833090307	化工与制药 1803	化学与食品学院	pH 值响应功能膜的表征		
	吴少彬	201833090333	化工与制药 1803	化学与食品学院	pH 值响应功能膜的应用		

二、 立项依据（可加页）

（一） 项目简介

本项目以采用自主知识产权技术制备出的不同纳米粒径的纳米淀粉为基材，通过与花青素、纳米纤维素等复合，制备不同特性的 pH 值响应的纳米淀粉基膜；基于响应面优化设计理论，优化制备工艺，构建机械强度、阻隔性能和 pH 值响应性都较好的 pH 值响应功能膜；并研究其在食品新鲜度的检测，评估其在检测肉类、鱼类食品新鲜度智能包装的应用性能，优化其响应特性，为纳米淀粉基 pH 值响应功能膜在食品新鲜度检测领域应用提供新思路和新方法。

（二） 研究目的

从发展新型高效生物基纳米功能膜技术的需求出发，充分利用淀粉可再生资源，围绕纳米淀粉独特的结构和理化性能，制备对 pH 值响应的纳米淀粉基功能膜，并将其应用于食品新鲜度的检测，构筑高质量纳米淀粉基 pH 值响应的功能膜，发展生物基纳米功能膜的新技术和新方法。

（三） 研究内容

1) 纳米淀粉基 pH 值响应功能膜的制备

研究纳米淀粉、花青素、甘油、纳米纤维素等的复配相容性，采用流延法制备纳米淀粉基 pH 值响应功能膜，并研究不同粒径纳米淀粉、不同用量花青素、不同用量塑化剂、不同的膜增强剂（纳米纤维素）等对膜性能的影响。基于响应面优化设计理论，优化制备工艺，构建机械强度、pH 值响应性都较好的纳米淀粉基膜。

2) 纳米淀粉基 pH 值响应功能膜的表征

对制备的纳米淀粉基膜，采用傅里叶红外光谱、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X-射线衍射分析等进行表征，探讨成膜性质和机理。

3) 纳米淀粉基 pH 值响应功能膜的应用

将制备的纳米淀粉基 pH 值响应功能膜应用于猪肉、鱼的新鲜度的检测，评估其在检测肉类、鱼类食品新鲜度智能包装的应用性能，优化其响应特性。

（四） 国、内外研究现状和发展动态

淀粉是一种取之不尽、用之不竭的可再生资源，淀粉基膜材料绿色环保、生物可降解，可缓解合成材料的不可降解性对环境的污染及原料日益枯竭的压力，有益于资源的可持续发展，是生物基多功能膜的主要基材^[1]。纳米淀粉是指采用化学、机械或生物等方法将淀粉的粒度降至纳米量级，粒径在 1-1000nm^[2]，纳米淀粉因其非凡的超分子结构和特殊的特点，如高纯度、高分子量、高结晶度、颗粒粒径小、比表面积大、表面羟基丰富、成膜性能好等^[3]，已应用在纳米复合材料、纳米膜、药物载体、造纸等领域^[4]。纳米淀粉可分为淀粉纳米晶（starch nanocrystal, SNC）和淀粉纳米颗粒（starch nanoparticle, SNP），制备纳米淀粉的方法主要有：酸水解法、机械研磨法、高压均质法、超声分散法、化学沉淀法、反相微乳液法、反应挤出法等^[5-8]。Angellier 等^[9]通过添加纳米淀粉提高了热塑性淀粉基膜的强度和阻隔性能；González 等^[10]研究大豆分离蛋白和纳米淀粉混合制备的纳米淀粉基膜的透明度、均匀性、机械强度和阻水性能均有很大改善；Mukurumbira 等^[11]研究淀粉膜中添加芋头淀粉纳米晶可显著改善膜的水蒸气透过性和抗张强度；Condés 等^[12]研究了玉米淀粉纳米晶对苜蓿蛋白质膜的增强作用，添加淀粉纳米晶后膜的水蒸气透过性、表面疏水性和力学性能得到了显著改善；Li 等^[13]研究向豌豆淀粉膜中添加蜡质玉米淀粉纳米晶能显著增强膜的抗张强度；Abreu 等^[14]用纳米银颗粒、季铵酸盐和淀粉制备纳米银淀粉基复合膜，该复合膜包装袋抗菌抑菌效果显著；Silva-Pereira 等^[15]用壳聚糖、玉米淀粉、苔藓提取物制备环境感应型淀粉基复合膜，该膜能根据 pH 的变化推测出被包装鱼肉的腐败程度；Liu 等^[16]利用聚乙烯醇、淀粉、花青素、柠檬酸制备淀粉基智能复合膜，该包装膜能智能检测巴氏消毒牛奶的腐败程度，抑制枯草芽孢杆菌、黑曲霉和金黄色酿脓葡萄球菌的生长。

近年来，pH 值响应功能膜对环境的响应特性成为膜材料领域研究的热点，在现代食品、药品包装等传统和新兴产业中发挥越来越大的作用^[17]。智能包装是一个新兴的食品技术领域，因为受天气，温度等外在条件的影响，食物会变质，而食物变质主要是因为食品 pH 值发生了变化。pH 响应膜的颜色变化可以为检测食品质量变化提供一种简便、直观的方法，智能食品包装膜方面的应用也越来越引起人们的关注。Cláudia Leites Luchese 等^[18]通过浇铸法用玉米淀粉、甘油和蓝莓粉

制成指示膜，在不同 pH 值的缓冲溶液中浸泡后，发现薄膜的颜色从粉红色(酸性 pH)到蓝绿色(中性 pH)到黄色(碱性 pH)，最后得到指示膜的颜色是受 pH 影响的；邹小波等^[19]利用玫瑰花青素提取物制备可以检测猪肉新鲜度的智能指示膜，采用流延干燥法用淀粉，聚乙烯醇和花青素制成指示膜，通过对指示膜的颜色和猪肉新鲜度的测量，发现随着猪肉的变坏，指示膜的颜色也相应的发生变化，到最后指示膜变成褐色，发现此时猪肉已经完全变坏。说明指示膜在检测肉类食品新鲜度的智能包装上具有比较好的应用潜力；Xiaodong Zhai 等^[20]利用浇铸/溶剂蒸发法将淀粉，玫瑰花青素和聚乙烯醇制成指示膜，通过用 X 射线衍射和扫描电镜发现淀粉，聚乙烯醇和玫瑰花青素的相容性好，通过对指示膜的稳定性测量和鱼类新鲜度的测量发现，随着鱼类的变坏，指示膜发生颜色变化，主要是因为鱼类在变坏过程中会不断释放出氨蒸汽，导致指示膜发生颜色变化；Inyoung Choi 等^[21]用琼脂、马铃薯淀粉和从紫薯、甘薯中提取的天然染料花青素，研制了一种比色 pH 指示剂膜，通过傅里叶变换红外(FT-IR)和紫外-可见区光谱发现琼脂、淀粉和花青素提取物之间的相容性比较好，通过 pH 指示膜颜色变化显示猪肉样品的 pH 变化和腐败点，即 pH 指示膜的颜色由红色变为绿色，说明研制的这种 pH 指示剂膜可作为检测食品腐败的诊断工具；Claudia Leites Luchese 等^[22]利用木薯淀粉、甘油、蓝莓渣和蒸馏水为原料，研制出可生物降解的智能型薄膜，通过在不同 pH 值的缓冲溶液、模拟物和食品中建立样品浸没后的颜色变化，发现粒径较小的蓝莓渣粉的薄膜比粒径较大的具有更好的变色性能和力学性能，说明研制含农业工业废渣的可生物降解材料作为 pH 指示剂具有潜在的应用前景。

新型高效生物基纳米功能膜技术及应用是当今功能膜领域研究的热点。本课题采用双螺杆挤压技术成功制备出纳米淀粉，并已获国家发明专利 4 项（专利号 201310468623.7，201310398219.7，201310468497.5，201310398145.7），性能独特，国内首创，以可再生的纳米淀粉生物基材料为基点，制备不同特性的 pH 值响应的纳米淀粉膜；基于响应面优化设计理论，优化制备工艺，构建机械强度、阻隔性能和 pH 值响应性都较好的 pH 值响应功能膜；并研究其在食品的新鲜度的检测，评估其在检测肉类、鱼类食品新鲜度智能包装的应用性能，优化其响应特性，为纳米淀粉基 pH 值响应功能膜在食品新鲜度检测领域应用提供新思路和新方法。

【参考文献】

- [1] Wang X, Chen H, Luo Z, et al. Preparation of starch nanoparticles in water in oil microemulsion system and their drug delivery properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 138:192-200.
- [2] Lin N, Huang J, Chang P R, et al. Preparation, modification, and application of starch nanocrystals in nanomaterials: a review [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2011, 20:1687-1700.
- [3] Herrera M P, Vasanthan T, Chen L. Rheology of starch nanoparticles as influenced by particle size, concentration and temperature [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 66: 237-245.
- [4] Liu G, Gu Z, Hong Y, et al. Electrospun starch nanofibers: Recent advances, challenges, and strategies for potential pharmaceutical applications [J]. *Journal of Controlled Release*, 2017, 252:95-107.
- [5] Kim J H, Kim J, Park E Y, et al. Starch nanoparticles resulting from combination of dry heating under mildly acidic conditions and homogenization [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 168:70-78.
- [6] Chang Y, Yan X, Wang Q, et al. High efficiency and low cost preparation of size controlled starch nanoparticles through ultrasonic treatment and precipitation [J]. *Food Chemistry*, 2017, 227:369-375.
- [7] Liu C, Qin Y, Li X, et al. Preparation and characterization of starch nanoparticles via self-assembly at moderate temperature [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 84:354-360.
- [8] 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.
- [9] Angellier H, Putaux J L, Molina-Boisseau S, et al. Starch Nanocrystal Fillers in an Acrylic Polymer Matrix [J]. *Macromolecular Symposia*, 2005, 221(1):95-104.
- [10] González A, Igarzabal C I A. Nanocrystal-reinforced soy protein films and their application as active packaging [J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 43:777-784.
- [11] Mukurumbira A R, Mellem J J, Amonsou E O. Effects of amadumbe starch nanocrystals on the physicochemical properties of starch biocomposite films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 165:142-148.
- [12] Condés M C, Añón M C, Mauri A N, et al. Amaranth protein films reinforced with maize starch nanocrystals [J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 47:146-157.
- [13] Li X, Qiu C, Ji N, et al. Mechanical, barrier and morphological properties of starch nanocrystals-reinforced pea starch films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 121:155-162.
- [14] Abreu A S, Oliveira M, De S A, et al. Antimicrobial nanostructured starch based films for packaging [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 129:127-134.
- [15] Silva-Pereira M C, Teixeira J A, Pereira-Júnior V A, et al. Chitosan/corn starch blend films with extract from *Brassica oleracea*, (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2015, 61(1):258-262.
- [16] Liu B, Xu H, Zhao H, et al. Preparation and characterization of intelligent starch/PVA films for simultaneous colorimetric indication and antimicrobial activity for food packaging applications [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157:842-849.

[17] Arora A, Padua G W. Review: Nanocomposites in Food Packaging [J]. Journal of Food Science, 2010, 75(1):43-49.

[18] Luchese, Cláudia Leites, Sperotto N , Spada J C , et al. Effect of blueberry agro-industrial waste addition to cornstarch-based films for the production of a pH-indicator film[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017,104:11-18.

[19] 邹小波, 张俊俊, 石吉勇, et al. 基于玫瑰茄花青素的猪肉新鲜度智能指示膜研究[J]. 食品科学, 2017, 38(23):243-248.

[20] Zhai X , Shi J , Zou X , et al. Novel colorimetric films based on starch/polyvinyl alcohol incorporated with roselle anthocyanins for fish freshness monitoring[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69:308-317.

[21] Choi I , Lee J Y , Lacroix M , et al. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato.[J]. Food Chemistry, 2017, 218:122-128.

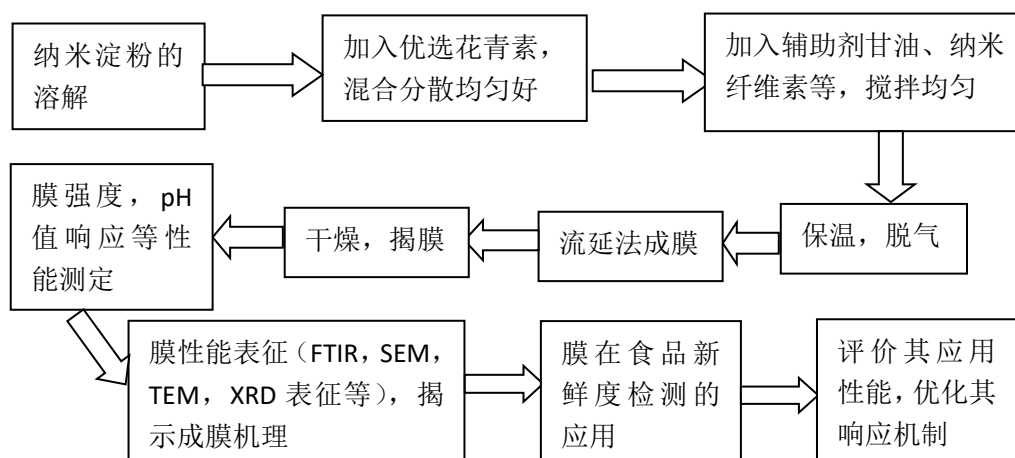
[22] Luchese, Cláudia Leites, Abdalla V F , Spada J C , et al. Evaluation of blueberry residue incorporated cassava starch film as pH indicator in different simulants and foodstuffs[J]. Food Hydrocolloids, 2018,82:209-218.

(五) 创新点与项目特色

以采用自主知识产权的双螺杆挤压技术制备出的不同纳米粒径的纳米淀粉为基材，通过与花青素、纳米纤维素等复合，制备出成膜性好、强度好、具有 pH 值响应的功能性膜材料，应用在食品的新鲜度的检测，为纳米淀粉基 pH 值响应功能膜在食品新鲜度检测领域应用提供新思路和新方法。

(六) 技术路线、拟解决的问题及预期成果

技术路线：



拟解决的主要问题:

(1) 如何有效优化各种工艺, 制备出强度好, 阻隔性好, pH 值响应的纳米淀粉基功能膜, 是拟解决的主要问题之一。

(2) 如何调控纳米淀粉基 pH 值功能膜的响应机制, 使其成功用于猪肉、鱼的新鲜度的检测, 是拟解决的主要问题之二。

预期成果:

(1) 公开发表学术论文至少 1 篇。

(2) 申请国家发明专利 1 项。

(3) 本实验研究项目涉及纳米淀粉、复合成膜及相关的现代仪器分析表征, 能够进一步巩固加深学生所学的基础知识, 在此基础上进行创新性实验, 进一步培养了学生思考问题、解决问题的能力 and 提高其创新和实践能力。

(七) 项目研究进度安排

- 1) 2019.05-2020.04 研究纳米淀粉基 pH 响应功能膜的制备, 并对其表征, 优化各种工艺条件。
- 2) 2020.05-2021.05 纳米淀粉基 pH 值响应功能膜在食品新鲜度检测的应用, 公开发表论文一篇, 进行项目结题验收。

(八) 已有基础

1. 与本项目有关的研究积累和已取得的成绩

本项目学生积极参加老师的助研项目, 有较好的实验技能基础, 并积极参加挑战杯和节能减排大赛, 具有一定的创新能力。

本项目学生积极参加“纳米淀粉在涂布纸中的应用研究”“纳米纤维素在绝缘纸板中的应用”, 对纳米淀粉性质有较好的理解和掌握, 一直在陈启杰老师的课题组开展实验研究, 为本实验研究的顺利进行奠定了很好的基础。

2. 已具备的条件, 尚缺少条件及解决方法

长沙理工大学拥有湖南省特种纸及纸板工程技术研究中心, 湖南省水生资源食品加工工程技术研究中心, 实验室拥有先进的实验设备和实验条件, 如元素分析仪 (德国)、电子显微镜、傅立叶红外光谱仪 (日本岛津)、原子力显微镜、高

效液相色谱仪、气相色谱仪、凝胶渗透色谱仪、X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱等大型分析检测设备。UV-2550 紫外-可见分光光度计（日本岛津）、Mütek Zeta 电位仪（德国 AFG）、Mütek 胶体电荷测定仪（德国 AFG）、恒温恒湿检测室、激光粒度测定仪（济南微纳）、抗张强度测定仪（日本）、水蒸气透过率测定仪、透氧率测定仪、透光率测定仪等实验仪器。为本项目的研究将提供了有利的条件，具备了开展该项目研究的工作条件。

三、 经费预算

开支科目	预算经费 (元)	主要用途	阶段下达经费计划(元)	
			前半阶段	后半阶段
预算经费总额	20000		10000	10000
1. 业务费	17000		8500	8500
(1) 计算、分析、测试费	2000	XRD 等分析	1000	1000
(2) 能源动力费				
(3) 会议、差旅费	6000	参加会议交流	3000	3000
(4) 文献检索费	2000	资料检索	1000	1000
(5) 论文出版费	7000	论文版面费，专利申请	3500	3500
2. 仪器设备购置费				
3. 实验装置试制费				
4. 材料费	3000	NCC 等购买	1500	1500
学校批准经费	20000		10000	10000

四、 指导教师意见

本项目以纳米淀粉为基材，通过与花青素、纳米纤维素等复合，制备出成膜性好、强度好、具有 pH 响应的功能性膜材料，并将其应用于食品新鲜度的检测。选题思路新颖、目标明确、具有创新性和探索性，项目的实施对学生研究性学习方法和创新思维的训练有很强的针对性；研究方案技术路线合理、方案可行，项目实施工作条件有保障。项目组成员有着浓厚的科研兴趣，对本研究项目充满信心，在项目研究期间，我将以高度的责任心认真指导该项目研究，圆满完成预期的研究目标。

导师（签章）：

年 月 日

五、 院系大学生创新创业训练计划专家组意见

<p>专家组组长（签章）： 年 月 日</p>

六、 学校大学生创新创业训练计划专家组意见

<p>负责人（签章）： 年 月 日</p>

七、 大学生创新创业训练计划领导小组审批意见

<p>负责人（签章）： 年 月 日</p>
