

研究进展

非石油基食品包装降解塑料的研发进展及应用

戴宏民, 戴佩华

(重庆工商大学, 重庆 400067)

摘要: **目的** 论述以天然高分子生物为原料的非石油基生物降解塑料的研究现状。**方法** 对从20世纪80年代以来, 研究人员采用改性、高分子设计、纳米技术、转基因技术发展非石油基生物降解塑料的研究进程、成果、应用和展望进行较系统的综述和探讨。**结论** 目前形成的天然高分子化学改性—纳米改性复合—转基因作物生产的研发链及成果呈现出美好前景, 在食品和医药包装上获得了越来越广泛的应用, 今后应进一步解决文中提出的关键技术和安全性评价。

关键词: 非石油基生物降解塑料; 天然高分子; 纳米复合材料; 转基因生物降解塑料

中图分类号: TB484.6; TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2016)03-0018-07

Research Progress and Application of Nonpetroleum-based Degradable Plastic Food Packaging

DAI Hong-min, DAI Pei-hua

(Industrial and Commercial University of Chongqing, Chongqing 400067, China)

ABSTRACT: This article aimed to review the current research status of nonpetroleum-based biodegradable plastics using natural biopolymers as materials. The research progresses, achievements, applications and prospects of developing nonpetroleum-based biodegradable plastics using modification, polymer design, nano technology and transgenic technology from 1980s onwards were systematically reviewed and discussed. The R & D chain consisting of chemical modification of natural polymer—nano modified composite—transgenic crop production formed showed a bright future, and has been more and more widely used in food and pharmaceutical packaging. In future, we must further solve the key technology and safety evaluation problems raised in this paper.

KEY WORDS: nonpetroleum-based biodegradable plastics; natural polymer; nanocomposites; transgenic biodegradable plastics

20世纪80年代以来, 以天然高分子材料为原料制作非石油基生物降解塑料取代石油基塑料具有重要战略意义, 已成为包装、食品等行业近年关注的热点。30多年来, 为了提高非石油基生物降解塑料的包装应用性能和可持续发展性, 研究人员通过不断完善改性、合成的高分子设计方法, 并将纳米技术、转基因技术应用于非石油基食品包装生物降解塑料上, 形成了化学改性—纳米复合—转基因作物生产三条研发链, 围绕着提高材料的力学和使用性能研发出不断升级的新成果^[1-2]。文中将对非石油基生物降解塑料的

研究进程、成果、应用及展望进行介绍和探讨。

1 化学改性天然高分子材料

天然高分子来源于植物中的淀粉、纤维素、蛋白质、天然橡胶和动物中的甲壳素、壳聚糖、蛋白质和核酸等, 均具有多种功能基团, 可以通过化学、物理方法改性塑化而成为塑料。与有限的石油资源比较, 天然高分子植物只要通过光合作用就可以合成, 因而具有资源的可持续获得性。同时, 其废弃物通过大自然中

收稿日期: 2015-06-15

作者简介: 戴宏民(1939—), 男, 重庆人, 重庆工商大学教授, 主要研究方向为绿色包装与食品包装。

广泛存在的淀粉酶介入,能最终分解成无污染的二氧化碳和水,具有可完全降解的优势,但其性脆、易发霉、耐高温性能差,故需通过进一步改性或合成,获得较好的柔韧性、抗拉抗冲击性和耐潮耐热等性能。天然高分子降解塑料合成有化学合成(含改性)和微生物合成2类,微生物合成降解塑料系通过微生物发酵、聚合,而成为一种能降解成 CO_2 和 H_2O 的脂肪聚酯,如聚羟基脂肪酸酯PHA等,但因强度还需提高,同时发酵法的生产成本也较高,故目前在包装上使用不多。目前常用的天然高分子生物降解塑料是通过化学改性和化学合成获得的,主要有淀粉基型和化学合成型2种^[3]。

1.1 淀粉基生物降解塑料

淀粉基生物降解塑料包括全淀粉型和共混型2种。全淀粉型指淀粉质量分数在90%及以上,其他加入物需无毒且可完全降解,通过“变构”方式使淀粉分子排列“无序化”,再辅以增塑剂等助剂加工而成。美国、意大利、日本和我国均已采用挤出、注塑、吹塑、流延等工艺制备出全淀粉型生物降解塑料。我国以氧化度 $\geq 40\%$ 的双醛淀粉为主要原料生产的全淀粉薄膜透明度高、成本低、使用后迅速降解,可应用于食品和一次性餐饮包装^[4]。美国以淀粉、蛋白质、纤维素、脂类等食品级天然高分子为原料,采用先进工艺生产的全降解可食性内包装膜及涂膜获得了广泛应用,2009年产值达到1亿美元^[5]。

共混型指由天然高分子(淀粉、纤维素、甲壳素等)经过改性、接枝反应后与可降解的合成高分子材料(如聚己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)、聚乙烯醇(PVA)等)混合,并加入化学联结剂等助剂进行共混而得。获得的生物质复合材料强度高,生物降解性能较原合成高分子更好,故成为复合材料研究领域的新热点。北京奥运会采用淀粉/聚乙烯醇共混型生物降解塑料作为食品和生活垃圾袋,取得了很好的保洁效果^[6]。单纯的聚乳酸较脆,若将聚乳酸和纤维素通过挤出-注射模塑工艺共混,则获得的制品与未共混的PLA相比,弹性模量和弯曲弹性模量均增大,适用于制作饮料包装盒。又如将无毒、可生物降解的聚己内酯与纤维素进行共混,其制品可作为食品包装材料和药物缓释包装^[7-8]。

德国Bioplast塑料、美国Novon系列产品和意大利Mater-Bi塑料,是当今国际市场上占有率最高的3种淀粉基生物降解塑料。我国生产的淀粉基生物降解塑料总产量已占生物降解塑料产量的60%以上,并出

口欧、美、日、韩等国^[9-10]。

1.2 化学合成生物降解塑料

采用化学(人工)合成的方法开发高分子生物降解塑料,既具有较好的力学和使用性能,又能在废弃后快速生物降解。原来需通过大量实验才能人工合成所要求的聚合物,现在利用高分子设计原理,建立数理统计模型,按新的物性—结构—合成的现代高分子设计模式合成指定性能的聚合物,大大加快了新聚合物的合成速度^[11]。目前使用较多的化学合成生物降解塑料有聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和聚己内酯(PCL)等,最具发展前景的是用天然高分子淀粉生产的聚乳酸(PLA)。聚乳酸以玉米为主要原料,通过磨粉、分离淀粉、提取葡萄糖、发酵等过程,使葡萄糖转化成乳酸,再经聚合反应制成聚乳酸。聚乳酸具有良好的抗拉及延展性能,优良的抗霉性、光泽性和透明度,可作食品及快餐包装盒、医用输液用具及药物缓释包装剂等。聚乳酸制造的食品包装材料经堆肥60 d后可完全降解,降解产物经光合作用又能再生为淀粉原料,故被誉为“21世纪的环境循环材料”。目前美、法、日和我国均已开发出较完善的聚乳酸生产工艺。美国已建成年产14万t以玉米为原料的聚乳酸大型合成生产线,成本可下降到具有包装实用价值^[12]。我国长春经开区一家吸塑类聚乳酸制品的企业,通过对聚乳酸进行生物改性,也使其具有更好的延展性、柔韧性、耐温性,从而可全面取代应用于食品包装、购物袋、餐具、农业地膜的传统石化塑料。该经开区拟以聚乳酸高端制品为主攻方向,5年建成国内生物制造产业核心区^[13]。

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)也是一种能快速生物降解的生物降解塑料,作为其原料的脂肪族二元酸既可通过石油化工路线生产,也可通过纤维素、糖类等可再生农作物发酵生产。PBS的抗拉、抗冲击、耐热性能优良,热变形温度接近 $100\text{ }^\circ\text{C}$,可用于制备餐盒和冷热饮料包装盒,生产时还可共混碳酸钙或淀粉作为填充料,从而使制品成本降低。我国已建成世界上最大的万吨级PBS生产线。日本和美国的PBS生产已实现全球产业化和市场化^[9,12]。

天然高分子生物降解塑料近年获得快速发展。德国赫尔姆特凯瑟咨询公司预计,全球生物塑料市场的年增速将达到20%~30%,生产规模将在2015年达到54万t,销售额2015年将扩大到100亿英镑^[8]。其中,淀粉基,PLA,PBS是市场上技术最成熟、消费量最多、产业规模最大、发展前景最好的三大主流生物降

解塑料。包装行业2009年占天然高分子生物降解塑料市场总容量的38%,其中以食品包装材料发展最快。据有关专家预测,在今后5~10年内,我国将形成一个以淀粉基,PLA,PBS生物降解塑料为主的销售大市场,年产值将高达几百亿元^[9]。

2 使用纳米改性获得天然高分子纳米复合材料

2.1 天然高分子纳米复合材料

将纳米颗粒(最常用蒙脱石或高岭土纳米颗粒作为填料)与天然高分子(淀粉、纤维素、蛋白质、多糖)或其合成高聚物(聚乳酸等酯类物质)经过添加、改性、合成,形成纳米填料分散于天然高分子基质中的天然高分子纳米复合材料。由于纳米的“微粒特性”,天然高分子纳米复合材料能比未复合的材料能显著地提高其机械强度、柔韧性、耐热性、阻隔性和杀菌等性能,使其作为食品包装材料使用时具有更好的力学性能^[14]。

近年国内外的研究表明,在淀粉中添加纳米蒙脱土,制备成淀粉/蒙脱土纳米复合薄膜,可以改善淀粉的耐水性,提高弹性模量和拉伸强度,同时提高用于食品包装的阻隔性能^[15-16]。在玉米淀粉中添加纳米二氧化钛,制备成二氧化钛/玉米淀粉复合涂膜剂,经涂膜处理后的圣女果在室温贮藏11 d,其失重率和腐烂率均有降低,表明该复合涂膜剂具有较高的耐水性^[17]。在由芒果制备的可食性膜中加入纳米纤维,当加入质量分数达到10%时,其复合膜的水蒸气阻隔能力有明显提高,水气透过性显著降低;当加入质量分数达到36%时,该复合膜的拉伸强度提高了114%,水气渗透能力下降了37%,从而使原芒果可食性膜的拉伸强度和水气阻隔性能获得提高^[18]。在乳清蛋白透明薄膜中加入二氧化钛纳米颗粒,形成纳米复合膜,能够提高其阻氧灭菌性能;如再加入质量分数小于1%的二氧化钛纳米颗粒,则乳清蛋白膜的拉伸强度可显著提高,从1.69 MPa提高到2.38 MPa^[19]。聚乳酸作为包装材料使用,受限于其高成本和性脆以及低气体阻隔性,可在聚乳酸中加入高岭土纳米颗粒对其进行改性,改性后能提高50%的氧气阻隔性,并能抵消聚乳酸因使用塑化剂而降低的阻氧性,从而使改性后的聚乳酸更具有包装实用价值^[20]。

2.2 纳米可食性高分子复合保鲜膜

纳米可食性保鲜膜近年在果蔬食品保鲜领域获

得快速发展。它是将无机纳米粒子与可食性有机高分子复合成膜,这类纳米复合材料不仅解决了传统塑料保鲜膜难以降解和对CO₂,H₂O,O₂阻隔性差的问题,而且也提高了以天然高分子为原料的可食性保鲜膜的抗拉伸性、通透性、抗菌性等性能,使其更易推广应用^[21-22]。研究人员将纳米甘薯渣纤维素溶液,辅以甘油添加入玉米淀粉中,制备成纳米甘薯渣纤维素可食性玉米淀粉膜,通过测试发现该膜的水蒸气透过性、吸湿性、溶解性和断裂伸长率均随着纳米甘薯渣纤维素溶液的增加而逐渐减小,膜的最大抗拉强度则逐渐增大,最高可达到原来的3倍^[23-24]。为提高纤维素可食膜的阻隔和抗菌等性能,研究人员向膜液中添加无机纳米材料(如纳米SiO₂、介孔SiO₂、纳米TiO₂等)制成纤维素/纳米复合保鲜包装膜^[25]。通过测试发现:当改性纳米SiO₂的质量分数为2%时,保鲜膜的拉伸强度由8.95 MPa显著升高到17.37 MPa,断裂伸长率提升17%;在热稳定性性能方面,当SiO₂的质量分数为5%时,材料的热稳定性从17%提高到21%;在改善薄膜力学性能方面,纳米SiO₂的效果优于其他粒子,而介孔SiO₂的改善效果最差;在改善抗菌性能方面,纳米TiO₂和介孔TiO₂最有优势^[26-27]。魔芋葡甘聚糖保鲜膜可以抑制果蔬的呼吸作用,减少水分流失,抑制衰老和变质^[28],但强度较低,抗水、抗菌性差。将魔芋葡甘聚糖与纳米TiO₂共混后,所制得的保鲜膜在拉伸强度以及抗菌性上均得到了改善,将此混合溶液涂膜于金针菇,7 d内菇盖没有开伞现象,亦无色斑、霉变和自溶斑块^[28-29]。

2.3 天然高分子纳米复合材料的安全性

纳米技术用于食品,可提高食品の色香味和对营养成分的吸收率,但其应用远低于在食品包装上的应用,其原因是人们对直接添加在食品中的纳米颗粒的安全性心存疑虑,而对用于食品包装材料,则认为纳米颗粒不是食品本身的成分,只会在较高温度、较长时间条件下向食品迁移,所以认为纳米包装材料不会像食品中的纳米成分那样直接影响食品安全^[30]。意大利一研究小组用淀粉-纳米蒙脱石复合薄膜包装莴苣和菠菜进行迁移的试验和理论研究,其结果表明纳米颗粒在聚合物中的迁移量非常小,但仍有向食品迁移的趋势。欧美等国通过对动物体内和体外试验证明二氧化硅、二氧化钛等纳米颗粒对动物内脏器官、呼吸和心血管系统有一定的毒性,会造成一定的伤害。为此,欧盟于2008年11月在比利时首都布鲁塞尔召开的《化学品注册、评估、许可和

限制》法规监管第六次会议上将纳米材料作为工业原料纳入监管范围^[31-32]。

迄今为止,对纳米材料毒理学的实验方法和获取毒理学数据的研究还较少,对聚合物纳米复合材料中纳米颗粒如何向食品迁移的试验研究则更少,故尚无法对天然高分子纳米复合食品包装材料的安全性作出科学的评价,有待于今后进一步的实验研究。

3 应用基因工程技术生产转基因生物降解塑料

基因工程又称为DNA(脱氧核糖核酸,是组成基因的材料,被称为“遗传微粒”)重组技术。通过转基因技术可较好地解决世界人口快速增长与全球耕地面积有限的矛盾,目前已有效提高了大豆、玉米、棉花、油菜等农作物的品质和产量^[33]。2015年我国“一号文件”中提出,要加强农业转基因生物技术研究、安全管理及科学普及,要支持科学家抢占农业转基因生物技术的制高点^[34-35]。转基因技术也可将转基因作物作为植物生物反应器,利用二氧化碳为碳源,太阳能为能源,合成生物可降解塑料,与利用微生物发酵生产的生物可降解塑料聚羟基丁酸酯(PHB)相比大大降低了生产成本。如果转基因植物生产的PHB的质量能达到植物干重的20%~40%,则其价格就可降低到每千克0.5美元左右,较目前世界市场石化降解塑料价格每千克1.2美元低得多,从而为生产生物可降解塑料开辟了一条新途径^[36]。

3.1 转基因可降解塑料的作物培养

生产转基因可降解塑料,关键是转基因作物的培养。转基因作物就是利用重组DNA技术和植物基因工程,将细菌生物合成PHB的外源基因导入到作为植物生物反应器的合适农作物。它在外表上同普通植物没有什么区别,只是多了能使它产生额外特性,并能稳定遗传的基因。

美国Monsanto公司1996年首先选择油菜作为转基因作物,将从真养产碱杆菌等微生物中分离出用以合成PHB的3种关键酶基因phbA, phbB和phbC导入到油菜中,利用油菜作为植物生物反应器来生产PHB生物降解塑料。为使作物能够高效合成PHB,作物体内必须要有足够的乙酰辅酶和丙酰辅酶,油菜种子在发育期间富含乙酰辅酶,但是丙酰辅酶的含量却较低,而合成丙酰辅酶需要合成异亮氨酸的中间产物即 β -丁酮酸盐,阻碍异亮氨酸生物合成的关键酶是苏氨酸脱氨酶,该酶受异亮氨酸负调控。为此,Monsanto

公司采用了大肠杆菌突变体来减少苏氨酸脱氨酶,使转基因油菜中 β -丁酮酸盐的含量提高,从而提高了丙酰辅酶的含量,使转基因油菜成熟种子中积累的PHB质量达到植株干重的7.7%^[37]。

1992年,美国Nawrath等人采用农杆菌介导法将phbA, phbB和phbC等3个外源基因导入到一种小小的有花植物拟南芥中,使转基因拟南芥植株中PHB的质量达到植株干重的14%,且对植株的生长发育未产生不良影响。此后又有人将上述3个关键酶基因导入拟南芥,获得转基因拟南芥植株叶片中PHB的总积累质量达到植株干重的40%,但是植株生长发育却受到严重影响^[38]。生产PHB生物降解塑料的转基因作物除油菜和拟南芥外,科学家还先后寻找多年生苜蓿、甜菜、亚麻等高等农作物,它们也均能作为植物生物反应器,用以转基因合成生产PHB生物降解塑料^[38-39]。

利用基因工程技术生产转基因生物降解塑料的优势是具有完全的生物降解性,可重复利用,且能显著降低生物降解塑料的生产成本。利用转基因作物要实现生物降解塑料的商业化生产,农作物组织中合成积累的PHB聚合物质量至少要达到农作物干重的15%,同时还不影响植株的正常生长发育。目前的研发情况表明实现这一目标已为时不远。

3.2 转基因可降解塑料在包装上应用的安全性

由转基因技术制作的转基因生物产品及农产品对人类健康的潜在危害,长期以来在全球范围内形成以美国和欧盟为代表的2种对立意见:美国公众接受转基因食品的程度最高,转基因技术发展最快;欧盟公众抗议和抵制转基因食品最强烈,质疑和反对政府批准转基因的政策也最激烈^[40]。争论最激烈的问题是转基因食品的安全性。美国对转基因大豆与普通大豆进行了对比分析,未发现含油量、灰分、碳水化合物、纤维、蛋白质和氨基酸等方面有明显变化。我国研制的转基因水稻,经小鼠喂养实验未发现有致突变作用,大鼠喂养实验也未发现生育、体重、食物利用率、血常规和病理组织学等指标有显著变化。欧盟苏格兰在1998年却发现经转基因马铃薯喂养实验后的大鼠器官生长异常,体重和器官质量均减轻,免疫系统被破坏^[40-41]。

由于转基因技术存在一定的风险性,世界各国均高度重视,并对其进行严格的评估和监控,依据“实质等同”等原则,从营养学、毒理学和过敏性等方面对其进行严格的食用安全性评价,也只有这样才能促进转

基因技术和转基因食品的健康发展。转基因包装材料中的转基因成分因不是食品本身的成分,只会在较高温度、较长时间条件下向食品迁移,所以转基因食品包装材料不会像转基因食品那样直接影响人类的食品安全,但对转基因成分可能向食品迁移而引起对人类的伤害仍应予高度重视,对可能向食品迁移的成分和质量应进行认真的试验和理论研究。

4 结语

1) 发展非石油基生物降解塑料对于节约宝贵的石油资源、保护生态环境、开发利用天然高分子资源、减少碳排放具有重要意义,是必须坚持的研发方向。当前已经形成的天然高分子化学改性—纳米改性复合—转基因作物生产的研发链及其成果已呈现出美好前景,应予大力支持。

2) 食品包装是以天然高分子生物为主要原料的非石油基生物降解塑料的最大应用市场。今后应进一步攻克的技术难题是:天然高分子材料的绿色改性技术,在对环境无害、对人体无毒的前提下,努力提高材料的力学性能,尽量降低生产成本;完善现代高分子设计方法,关键是积累高分子材料改性的结构和食品包装材料性能的相关性数据,建立包括材料组成、结构形态与性能相关的各种数理模型,以及与分子结构有关的数据库及相关软件;完善天然高分子纳米复合材料的制备方法,其关键是改善填料在生物高聚物的相容性和分散程度,使之宏观分布均匀和微观呈相分离状态,扩大纳米可食性保鲜膜的成膜基材和深化抑菌性能的广谱性和长效性的研究;实现转基因农作物组织中合成积累的PHB聚合物质量至少达到农作物干重的15%,同时不影响农作物植株正常生长发育的目标。

3) 关于纳米复合材料和转基因可降解塑料在包装上应用的安全性应认真对待,开展实验和理论研究,完善评价方法,但不能为此影响对它们进一步研发和在包装上的应用。

参考文献:

- [1] 王鹏. 生物可降解塑料发展现状研究[J]. 化工管理, 2014, 38(12): 34—36.
WANG Peng. Research on the Development of Biodegradable Plastics[J]. The Chemical Management, 2014, 38(12): 34—36.
- [2] 钱伯章, 朱建芳. 生物可降解塑料发展现状与前景[J]. 现代化工, 2008, 32(1): 23—25.
QIAN Bo-zhang, ZHU Jian-fang. Current Situation and Development Prospect of Biodegradable Plastics[J]. Modern Chemical Industry, 2008, 32(1): 23—25.
- [3] 戴宏民, 戴佩燕. 食品包装材料生态化发展下的非石油基降解塑料[J]. 包装学报, 2015, 7(1): 1—6.
DAI Hong-min, DAI Pei-yan. Non-petroleum Based Biodegradable Plastic with the Development of Ecologicalization in Food Packaging Materials[J]. Packaging Journal, 2015, 7(1): 1—6.
- [4] 全淀粉型生物降解塑料[EB/OL]. [2015-04-22]. <http://www.chemdrug.com/>.
Whole Starch Type Biodegradable Plastics[EB/OL]. [2015-04-22]. <http://www.chemdrug.com/>.
- [5] 詹茂盛. 绿色高分子材料的研究现状和发展[J]. 塑料助剂, 2003, 34(1): 67—69.
ZHAN Mao-sheng. Research Status and Development of Green Polymer Materials[J]. Plastic Additives, 2003, 34(1): 67—69.
- [6] 戴宏民, 杨祖彬, 戴佩华. 包装管理[M]. 第三版. 北京: 印刷工业出版社, 2013.
DAI Hong-min, YANG Zu-bin, DAI Pei-hua. Packaging Management[M]. Third Edition. Beijing: Printing Industry Press, 2013.
- [7] 段丽艳, 王春鹏, 储富祥. 纤维素基可生物降解共混高分子材料的制备和性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(9): 32—35.
DUAN Li-yan, WANG Chun-peng, CHU Fu-xiang. Extrusion Swell and Melting Fracture of Polymer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(9): 32—35.
- [8] DUAN Li-yan, WANG Chun-peng, CHU Kong. Biodegradable Polymer Blends Based on Cellulose Preparation and Performance of Polymer[J]. Materials Science and Engineering, 2008, 28(9): 37—39.
- [9] 三大生物降解塑料未来5年市场需求预测[EB/OL]. (2010-08-04) [2015-03-13]. <http://www.gotoread.com/mag/11159/contribution144337>.
Three Bio Degradable Plastics in the Future Market Demand Forecast for 5 Years[EB/OL]. (2010-08-04) [2015-03-13]. <http://www.gotoread.com/mag/11159/contribution144337>.
- [10] 王敏辉. 天然高分子改性材料的发展及应用[J]. 新疆化工, 2011, 17(3): 4—6.
WANG Min-hui. Development and Application of Natural Polymer Modified Materials[J]. Xinjiang Chemical Industry, 2011, 17(3): 4—6.
- [11] 戴宏民, 戴佩燕. 非石油基食品包装生物降解塑料的研制方法及关键技术[J]. 包装学报, 2015, 7(2): 1—4.
DAI Hong-min, DAI Pei-yan. Development and Key Technologies of Biodegradable Plastics for Non Petroleum Based Food Packaging[J]. Packaging Journal, 2015, 7(2): 1—4.

- [12] 了解人工合成生物降解高分子方面的研究情况[EB/OL]. (2011-05-22)[2015-03-13]. <http://blog.sina.com.cn>.
Understanding the Researches on Synthetic Biodegradable Polymer[EB/OL]. (2011-05-22) [2015-03-13]. <http://blog.sina.com.cn>.
- [13] 长春经开区倾力发展以聚乳酸为主的生物制造产业(四)[N]. 长春日报, 2015-02-12(6).
Changchun Economic Development Zone Development Effort to Poly Lactic Acid as Main Biological Manufacturing Industry (4)[N]. Changchun Daily, 2015-02-12(6).
- [14] 李倩, 刘晨光. 纳米技术在食品科学中的应用研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2009, 32(6): 24—29.
LI Qian, LIU Chen-guang. Application of Nanotechnology in Food Science Progress[J]. Review of China Agricultural Science and Technology, 2009, 32(6): 24—29.
- [15] 张宏康. 纳米复合食品包装材料研究进展[J]. 食品工业, 2011, 36(5): 67—70.
ZHANG Hong-kang. Research Progress of Nano Composite Food Packaging Materials[J]. Food Industry, 2011, 36(5): 67—70.
- [16] AVELLA M, DE VIEGERJ J, ERRICO M E, et al. Biodegradable Starch/Clay Nanocomposite Films for Food Packaging Applications[J]. Food Chem, 2005, 93(5): 467—474.
- [17] 宋贤良, 叶盛英, 黄苇, 等. 纳米TiO₂/玉米淀粉复合涂膜对圣女果保鲜效果的研究[J]. 食品科学, 2010, 31(12): 255—259.
SONG Xian-liang, YE Sheng-ying, HUANG Wei, et al. TiO₂/Corn Starch Composite Coating on Cherry Tomato Fresh-keeping Effect[J]. Food Science, 2010, 31(12): 255—259.
- [18] AZEREDO H M C, MATTOSO L H C, WOOD D, et al. Nanocomposite Edible Films from Mango Puree Reinforced with Cellulose Nanofibers[J]. J Food Sci, 2009, 74(5): 31—35.
- [19] ZHOU J J, WANG S Y, GUNASEKARAN S. Preparation and Characterization of Whey Protein Film Incorporated with TiO₂ Nanoparticles[J]. J Food Sci, 2009, 74(7): 50—56.
- [20] CABEDO L, FEIJOO J L, VILLANUEVA M P, et al. Optimization of Biodegradable Nanocomposites Based on a PLA/PCL Blends for Food Packaging Applications[J]. Macromol Symp, 2006, 233(1): 191—197.
- [21] 孙中琦. 多糖类纳米可食性保鲜膜的研究进展[J]. 包装与食品机械, 2015, 33(2): 54—56.
SUN Zhong-qi. Research Progress of Edible Fresh Keeping Film for Polysaccharide[J]. Packaging and Food Machinery, 2015, 33(2): 54—56.
- [22] 王雅立, 孙中琦, 庞杰, 等. 纳米技术在食品科学中的应用研究[J]. 安徽农学通报, 2014(10): 20—22.
WANG Ya-li, SUN Zhong-qi, PANG Jie, et al. Research on the Application of Nanotechnology in Food Science[J]. Anhui Agricultural Sciences, 2014(10): 20—22.
- [23] 侯汉学, 董海洲, 王兆升, 等. 国内外可食性与全降解食品包装材料发展现状与趋势[J]. 中国农业科技导报, 2011, 13(5): 79—87.
HOU Han-xue, DONG Hai-zhou, WANG Zhao-sheng, et al. At Home and Abroad Can be Feeding and Biodegradable Food Packaging Materials Development Status and Trends[J]. Review of China Agricultural Science and Technology, 2011, 13(5): 79—87.
- [24] 贾云芝, 陈志周, 迟建. 纳米SiO₂改性玉米淀粉/聚乙烯醇复合薄膜研究[J]. 中国食品学报, 2012(1): 59—64.
JIA Yun-zhi, CHEN Zhi-zhou, CHI Jian. Research on the Modified Corn Starch/Polyvinyl Alcohol Composite Film[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2012(1): 59—64.
- [25] 陆红佳, 郑龙辉, 陈厚荣, 等. 纳米甘薯渣纤维素的添加对玉米淀粉可食性膜性能的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(23): 88—92.
LU Hong-jia, ZHENG Long-hui, CHEN Hou-rong, et al. Effect of Nano-sweet Potato Residue Cellulose on Edible Film Properties of Corn Starch[J]. Food Science, 2012, 33(23): 88—92.
- [21] 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.
LIU Ling-ling, ZHONG Li, LIU Xiong. Research Progress of Fiber Micro Refinement[J]. Packaging and Food Machinery, 2010, 28(5): 39—43.
- [26] 徐梅. 无机纳米材料改善纤维素保鲜膜性能研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2010.
XU Mei. Study on the Improvement of the Properties of Cellulose Film by Inorganic Nano Materials[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2010.
- [27] 庄荣玉. 纤维素可食性膜对番茄保鲜贮藏中硬度和色泽的影响[J]. 食品与发酵工业, 2002, 28(5): 49—53.
ZHUANG Rong-yu. Effects of Cellulose on the Hardness and Color of Tomato in Tomato Preservation[J]. Food and Fermentation Industry, 2002, 28(5): 49—53.
- [28] 李耀玲, 林立, 王富聚, 等. 魔芋葡甘聚糖物理改性研究进展[J]. 包装与食品机械, 2010, 28(5): 39—43.
LI Yao-ling, LIN Li, WANG Fu-ju, et al. Glucomannan Physical Research Progress[J]. Packaging and Food Machinery, 2010, 28(5): 39—43.
- [29] 郭义明. 植物纤维化学[M]. 北京: 轻工业出版社, 1991.
WU Yi-ming. Lignocellulosic Chemistry[M]. Beijing: Light Industry Press, 1991.
- [30] 庞小峰, 张怀武, 邓波, 等. 纳米尺度物质的生物效应和安全性[J]. 物理, 2006, 35(4): 287—293.
PANG Xiao-feng, ZHANG Huai-wu, DENG Bo, et al. Biological Effects and Safety of Nano Scale Materials[J]. Physics,

- 2006, 35(4):287—293.
- [31] 韩伟, 于艳军, 李宁涛, 等. 纳米复合材料在食品包装中的应用及其安全评价[J]. 科学通报, 2011, 32(3):79—83.
HAN Wei, YU Yan-jun, LI Ning-tao, et al. Application of Nano Composite Material in Food Packaging and Safety Evaluation[J]. Bulletin of Science, 2011, 32(3):79—83.
- [32] 蒋林惠, 王诗仕, 顾青莹, 等. 食品纳米包装材料的应用与安全性评价[J]. 江苏农业学报, 2012, 28(1):210—213.
JIANG Lin-hui, WANG Shi-shi, GU Qing-ying, et al. Application and Safety of Food Nano Packaging Materials[J]. Jiangsu Agricultural Journal, 2012, 28(1):210—213.
- [33] 黄传宏, 赵黎立. 浅谈基因工程和转基因作物[J]. 湖北植保, 2013, 34(6):34—36.
HUANG Chuan-hong, ZHAO Li-li. Discussion on Gene Engineering and Transgenic Crops[J]. Hubei Plant Protection, 2013(6):34—36.
- [34] 官员: 中国去年进口大豆大部分是转基因[EB/OL]. (2014-03-24)[2015-03-13]. <http://www.ce.cn>.
Officials: Most of Imported Soybean of China Last Year Were Transgenic[EB/OL]. (2014-03-24)[2015-03-13]. <http://www.ce.cn>.
- [35] 袁隆平: 我对转基因的态度没有变[EB/OL]. (2014-03-24)[2015-03-13]. <http://www.ce.cn>.
YUAN Long-ping: I'm Not Change My Attitude to Transgene[EB/OL]. (2014-03-24)[2015-03-13]. <http://www.ce.cn>.
- [36] 张莉, 李润植. 应用转基因植物生产生物降解塑料[J]. 生物技术 2002(2):37—39.
ZHANG Li, LI Run-zhi. Application of Transgenic Plants to Produce Biodegradable Plastics[J]. The Biological Technology, 2002(2):37—39.
- [37] 王爱苹, 毛雪, 李润植. 转基因培育可合成生物降解塑料的农作物[J]. 核农学报, 2007, 18(2):152—155.
WANG Ai-ping, MAO Xue, LI Run-zhi. The Crops of Biodegradable Plastics[J]. Nuclear Agriculture Sinica, 2007, 18(2):152—155.
- [38] 王述彬, 邢贞琦, 刘均洪. 用转基因植物生产生物可降解塑料的研究进展[J]. 化工科技市场, 2005(5):32—35.
WANG Shu-bin, XING Zhen-qi, LIU Jun-hong. Using Transgenic Plants to Produce Biodegradable Plastics Research Progress[J]. Chemical Market of Science and Technology, 2005(5):32—35.
- [39] BOHMERT K, BALBO I, et al. Constitutive Expression of the Ketothiolase Gene in Transgenic Plants. A Major Obstacle for Obtaining polyhydroxybutyrate-producing Plants[J]. Plant Physiol, 2002, 128:1282—1290.
- [40] 左娇, 郭运玲, 孔华, 等. 转基因玉米安全性评价研究进展[J]. 玉米科学, 2014, 36(1):73—78.
ZHO Jiao, GUO Yun-ling, KONG Hua, et al. Research Progress of Safety Assessment for Transgenic Maize[J]. Journal of Maize Sciences, 2014, 36(1):73—78.
- [41] 孟书燕. 转基因食品及其安全性评价研究现状[J]. 农学学报, 2015, 5(5):89—93.
MENG Shu-yan. Research Status of Genetically Modified Food and Its Safety Assessment[J]. Journal of Agricultural, 2015, 5(5):89—93.
-
- (上接第12页)
- [J]. Pipeline Technique and Equipment, 2007(4):15—18.
- [10] 程浩力, 刘德俊, 龙世华, 等. 城市燃气管道泄漏的CFD模拟[J]. 油气储运, 2011, 30(8):647—651.
CHENG Hao-li, LIU De-jun, LONG Shi-hua, et al. CFD Simulation of Urban Gas Pipeline Leakage[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2011, 30(8):647—651.
- [11] 王新. 基于CFX软件的瓦斯爆炸灾害气体扩散模拟[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2011, 30(1):25—31.
WANG Xin. Numerical Simulation on Gas Diffusion in Gas Explosion Based on CFX Software[J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science), 2011, 30(1):25—31.
- [12] 邓金华, 沈贤明, 张保平, 等. Matlab在化学危险气体扩散模拟分析中的应用[J]. 中国安全生产科学技术, 2005, 1(5):94—96.
DENG Jin-hua, SHEN Xian-ming, ZHANG Bao-ping, et al. Matlab Applied in Analysis of Dispersion of Chemical Dangerous Gases[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2005, 1(5):94—96.
- [13] 高本辉, 崔素言. 真空物理[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
GAO Ben-hui, CUI Su-yan. Vacuum Physics[M]. Beijing: Scientific Press, 1983.
- [14] 达道安. 真空设计手册[M]. 第3版. 北京: 国防工业出版社, 2006.
DA Dao-an. Handbook of Vacuum Design: Version III[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2006.
- [15] 吴华强, 丁鑫, 王海波. 橡胶密封件工作特性数值模拟及分析[J]. 船舶工程, 2014, 36(S1):91—94.
WU Hua-qiang, DING Xin, WANG Hai-bo. Simulation and Analysis of Working Characteristics Parameters Digital of Rubber Seals[J]. Ship Engineering, 2014, 36(S1):91—94.
- [16] KEENAN M R. Moisture Control in Sealed Electronic Packages. SAND 89-2106[R]. Livermore, USA: Sandia National Laboratory, 1989.
- [17] 柯斯乐 E L. 扩散: 流体系统中的传质[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2002.
CUSSLER E L. Diffusion: Mass Transfer in Fluid System (version II)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.