

水相pH和Na⁺对微晶纤维素与猪油的Pickering乳液稳定性的影响

杨凯麟, 康梦瑶, 耿宏庆, 陆今明, 彭松林, 赵紫悦, 尚永彪

Effect of Aqueous Phase pH and Na⁺ on the Stability of Microcrystalline Cellulose-Lard Pickering Emulsion

YANG Kailin, KANG Mengyao, GENG Hongqing, LU Jinming, PENG Songlin, ZHAO Ziyue, and SHANG Yongbiao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022010159>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米微晶纤维素-棕榈油的Pickering乳化液的制备及体外消化行为

Preparation and *in Vitro* Digestion of Nanocrystalline Cellulose-Palm Oil Pickering Emulsion

食品工业科技. 2019, 40(9): 18-23

基于粒子特性研究特殊医学用途配方食品全营养乳液的稳定性

Stability of Total Nutrient Emulsion of Food for Special Medical Purpose by Particle Analysis

食品工业科技. 2021, 42(1): 334-341,347

基于食品级胶体颗粒稳定Pickering乳液的研究进展

Research Progress of Stabilized Pickering Emulsion Based on Food Grade Colloidal Particles

食品工业科技. 2019, 40(4): 317-324

食品级皮克林乳液的稳定机制及稳定性研究进展

Advances in stabilization mechanism and stability control of food grade Pickering emulsion

食品工业科技. 2018, 39(7): 315-322

酶解辅助高压均质制备纳米纤维素及其性质表征

Preparation and characterization of cellulose nanocrystals by enzymatic hydrolysis combined high-pressure homogenization

食品工业科技. 2017(10): 76-80

枸杞色素微乳液的理化稳定性

Physicochemical Stability of *Lycium barbarum* Pigment-riched Microemulsion

食品工业科技. 2019, 40(23): 72-76



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

杨凯麟, 康梦瑶, 耿宏庆, 等. 水相 pH 和 Na^+ 对微晶纤维素与猪油的 Pickering 乳液稳定性的影响 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(20): 87–96. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022010159

YANG Kailin, KANG Mengyao, GENG Hongqing, et al. Effect of Aqueous Phase pH and Na^+ on the Stability of Microcrystalline Cellulose-Lard Pickering Emulsion[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(20): 87–96. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022010159

· 研究与探讨 ·

水相 pH 和 Na^+ 对微晶纤维素与猪油的 Pickering 乳液稳定性的影响

杨凯麟¹, 康梦瑶¹, 耿宏庆¹, 陆今明¹, 彭松林¹, 赵紫悦¹, 尚永彪^{1,2,3,*}

(1. 西南大学食品科学学院, 重庆 400715;

2. 农业部农产品贮藏保鲜质量安全评估实验室 (重庆), 重庆 400715;

3. 重庆市特色食品工程技术研究中心, 重庆 400715)

摘要: 考察水相 pH 和 Na^+ 浓度对微晶纤维素 (MCC) 和猪油形成的 Pickering 乳液稳定性的影响。分别将不同 pH 和含有 1% MCC 的不同 Na^+ 浓度的水相与等体积的油相混合、制备 MCC-猪油 Pickering 乳液, 分析不同水相 pH (pH4~9) 和不同 Na^+ 浓度 (0~500 mmol/L) 条件下, 乳液的外观结构、乳析指数、微观结构、粒径、Zeta 电位以及乳液流变特性的变化。结果表明, 在 pH5~8 条件下, MCC-猪油 Pickering 乳液均未出现明显分层现象, 且乳析指数未发生变化, 乳滴粒径小于 pH4 和 pH9 条件, 具有更好的黏度和抗剪切能力, 其中, 在 pH6 条件下表现出最好的稳定效果。当 Na^+ 浓度在 300 mmol/L 及以上时, 随着静置时间的延长, 乳液稳定性下降的越快; Na^+ 浓度为 400 mmol/L 时, 乳液静置 3 d 会出现分层现象。随着 Na^+ 浓度的升高, 静电屏蔽作用使得乳液颗粒粒径不断增大, Zeta 电位绝对值降低, 黏度和抗剪切能力下降。中低 pH (pH5~8) 水相及低 Na^+ 浓度 (≤ 300 mmol/L) 水相条件下 MCC-猪油 Pickering 乳液具良好的乳化稳定性, 但 pH4 和 pH9 及高 Na^+ 浓度 (>300 mmol/L) 水相条件下乳液的稳定性欠佳。探讨不同 pH 和 Na^+ 浓度条件对 MCC-猪油 Pickering 乳液乳化稳定性的影响及其原理, 为其在功能性预乳化肉制品的加工与应用提供一定参考。

关键词: 微晶纤维素, 猪油, Pickering 乳液, pH, Na^+ 浓度, 乳液稳定性

中图分类号: TS221

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)20-0087-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022010159



本文网刊:

Effect of Aqueous Phase pH and Na^+ on the Stability of Microcrystalline Cellulose-Lard Pickering Emulsion

YANG Kailin¹, KANG Mengyao¹, GENG Hongqing¹, LU Jinming¹, PENG Songlin¹, ZHAO Ziyue¹,
SHANG Yongbiao^{1,2,3,*}

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-Products on Storage and Preservation (Chongqing),
Ministry of Agriculture, Chongqing 400715, China;

3. Chongqing Engineering Research Center for Special Foods, Chongqing 400715, China)

Abstract: The effects of aqueous phase pH and Na^+ concentration on the stability of Pickering emulsions formed by microcrystalline cellulose (MCC) and lard were investigated. MCC-lard Pickering emulsions were prepared by mixing the aqueous phase containing 1% MCC with an equal volume of oil phase at different pH and Na^+ concentrations, and the changes in the appearance, emulsion index, microstructure, particle size, zeta potential and rheological properties of the emulsions were measured at different pH (pH4~9) and Na^+ concentrations (0~500 mmol/L). The results showed that the

收稿日期: 2022-01-18

基金项目: 丰都县优质畜禽产品产业化开发技术集成与应用 (cstc2020jsex-tpyzX0011)。

作者简介: 杨凯麟 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 肉类蛋白功能性性质研究, E-mail: 442882645@qq.com。

* 通信作者: 尚永彪 (1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品蛋白质功能性性质研究, E-mail: 252143819@qq.com。

MCC-lard Pickering emulsions did not show significant delamination at pH5~8, and the emulsion index did not change, and the particle size of the emulsion droplets was smaller than those at pH4 and pH9, with better viscosity and shear resistance, among which the best stabilization effect was achieved at pH6. When the Na^+ concentration was 300 mmol/L and above, the emulsion stability decreased more rapidly with increasing resting time. It was observed that at a Na^+ concentration of 400 mmol/L, the emulsions would delaminate after three days of standing. With the increasing of Na^+ concentration, the electrostatic shielding effect made the particle size of emulsion increased, the absolute value of zeta potential decreased, and the viscosity and shear resistance decreased. The MCC-lard Pickering emulsions had good emulsion stability at low to medium pH (pH5~8) and low Na^+ concentration (≤ 300 mmol/L) in aqueous phase, but the emulsions were less stable at pH4 and pH9 and high Na^+ concentration (>300 mmol/L) in aqueous phase. The effects of different pH and Na^+ concentrations on the emulsification stability of MCC-lard Pickering emulsions and their principles were investigated to provide some reference for the processing and application of functionalized pre-emulsified meat products.

Key words: microcrystalline cellulose; lard; Pickering emulsion; pH; Na^+ concentration; emulsion stability

脂肪是肉糜类制品加工的重要原材料,对产品的风味及质地均有重要的贡献。但是,若其使用与添加方法不当,可能会造成加工及贮藏过程中肉糜类制品脂肪的流失。为防止脂肪的析出,近年来人们开展了脂肪的预乳化技术研究,即在添加脂肪之前先使用乳化剂将脂肪乳化,然后再与其它物料混合。猪脂肪是肉制品加工中最常用的油脂类原料,且其理化性质与大多数植物油脂有明显的区别。欧阳圆圆等^[1]研究乳化猪油和大豆油对蛋白凝胶的影响,发现添加预乳化油脂显著提高了蛋白的弹性、硬度等质构性能和持水性能。Wang 等^[2]制备了纳米纤维素稳定的 Pickering 乳液(棕榈油为油相),用来代替香肠中的脂肪,结果表明,实验组显著降低了脂肪含量和蒸煮损失率,并且赋予香肠更好的弹性、致密性和口感。因此,通过脂肪的预乳化技术,肉糜类产品的保油与保水等性能得到明显改善^[3-5]。

肉制品加工中常用的乳化剂是大豆蛋白、血清蛋白、酪蛋白酸钠等蛋白质类表面活性剂,故以往的脂肪预乳化方法研究也多采用蛋白质作为乳化剂^[6]。Pickering 乳液由固体颗粒(蛋白质、多糖、脂质、纤维素等食品级颗粒)来稳定两相界面,固体颗粒由热力学原因形成不可逆的吸附,在体系中通过空间位阻等作用使两相形成稳定均匀的乳液^[7-8]。经过多年的研究,人们发现了多种可作为 Pickering 乳液的固体颗粒,如一些无机颗粒石墨烯^[9]、二氧化硅颗粒^[10-11]、氟化二氧化钛颗粒^[12]等,再比如一些有机固体颗粒珍珠粉^[13]、淀粉颗粒^[14]、多糖^[15]、纤维素^[16]等。微晶纤维素(简称 MCC)是通过物理化学手段将大分子天然纤维素等水解到极限聚合度的产物,具有聚合度低、比表面积大、稳定性强等特点^[17-19]。韩备竞^[20]以 MCC-大豆油为原料,进行水解制备纳米纤维素 Pickering 乳液,发现纳米纤维素颗粒的添加提高了乳液对储存时间(1~7 d)、pH(3~7)和 Na^+ 浓度(50~150 mmol/L)等环境因素变化的稳定性。赵彤^[21]以乌龙茶渣 MCC 为稳定剂,研究 pH3~11、 Na^+ 浓度 0~100 mmol/L 体系下乳液的稳定性能,制备了稳定性较好的 Pickering 乳液。MCC 作为 Pickering 乳液的乳化剂不仅能起到良好的乳化作用,还能增加产品

的膳食纤维,应用前景广阔。

Pickering 乳液稳定性的影响因素主要包括两个方面:一方面是与乳液自身成分相关的,主要是乳化剂颗粒间的相互作用,颗粒的大小、浓度和油相的相关性质等^[22]。另一方面是乳化环境及条件的影响,主要是乳液 pH、 Na^+ 浓度和环境温度等^[11,23]。方芳等^[24]研究了改性纳米纤维素固体颗粒的质量浓度(0.05%~0.25%)、油水比例(10%~50%)等对 Pickering 乳液稳定性的影响,改良后的乳液具有更好的稳定效果。pH 与 NaCl 浓度不仅是影响乳液功能性质的影响因素,也是制备乳化型食品必不可少的工艺参数。Cheng 等^[25]研究了 pH2~7、 Na^+ 强度(0~600 mmol/L)对多糖混合物(魔芋葡甘聚糖-辛烯基琥珀酸酐淀粉)高内相乳液的形成和稳定性的影响,发现在 pH3~7、400 mmol/L NaCl 条件下,可以提高乳液的稳定性。王相甜等^[26]研究 NaCl(0~1.0%)和 pH(6~8)对马铃薯泥品质的影响,发现随着 NaCl 浓度和 pH 的增加,对马铃薯泥的弹性、硬度等品质特性造成影响。沈林园等^[27] pH 对猪鲜肉品质的影响,发现 pH 迅速下降将引起蛋白质的变性,从而影响猪肉的嫩度、肉色等。因此,在实际的肉制品加工中选择合适的 pH 和 Na^+ 浓度非常重要。

本研究分别将不同 pH 和含有 1% MCC 的不同 Na^+ 浓度的水相与等体积的油相混合,制备 MCC-猪油 Pickering 乳液,考察体系水相 pH、 Na^+ 浓度对 MCC-猪油 Pickering 乳液的外观结构、乳析指数、微观结构、粒径、Zeta 电位和流变特性的影响,旨在为 MCC-猪油 Pickering 乳液的开发利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

竹基微晶纤维素(食品级,纯度 99%、粒径 30~35 μm) 天津东辰区索罗门生物试剂销售中心;食用猪油(食品级,熔点 28~48 $^{\circ}\text{C}$) 四川绿岛油脂有限公司;纯水 美国密理博超纯水机;氢氧化钠、浓盐酸、氯化钠、十二烷基硫酸钠(SDS) 均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

XHF-D 内切式匀浆机 宁波新芝生物科技股份有限公司

有限公司;BX53 荧光正置显微镜 日本 OLYMPUS 公司;DW-25W518 冰箱 青岛海尔有限公司;FA2004A 电子天平 上海金天电子仪器有限公司;EOS 80D 数码相机 日本佳能株式会社;ZEN3690 马尔文激光粒度分析仪 英国马尔文仪器公司;MCR302 流变仪 奥地利安东帕公司;PHS-4C+酸度计 成都世纪方舟科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 MCC-猪油 Pickering 乳液的制备 乳液以竹基 MCC 颗粒为稳定剂,食用猪油作为油相。在 50 mL 烧杯中加入 20 mL 于 60 ℃ 水浴锅下融化的食用猪油,形成油相。添加 1% 的竹基 MCC 溶于 50 ℃ 下 20 mL 的纯水中,形成水相。水相和油相按 1:1 混合,采用高速均质剪切法在 10000 r/min 条件下乳化均质 1 min,使两相混合均匀制得 MCC-猪油 Pickering 乳液。

1.2.2 水相 pH 对乳液稳定性的影响 固定水相中 MCC 添加量为 1%,油相比比例为 50%,使用 0.1 mol/L HCl 溶液和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节水相中的 pH (分别为 pH4、5、6、7、8、9),在 10000 r/min 条件下乳化均质 1 min。每个处理组做 3 个重复。然后测定乳化液 4 ℃ 条件下储存的外观结构、乳析指数、微观结构、粒径、Zeta 电位以及乳液流变特性,以 1、3、5、7 d 作对比,评价 pH 对乳液乳化稳定性效果的影响。

1.2.3 体系 Na⁺浓度对乳液的影响 乳化型肉制品中的食盐含量通常为 2%~4%,因此本实验设计的水相 Na⁺浓度范围在 0~500 mmol/L,换算成水相中的食盐的质量浓度范围在 0~2.922 g/100 g。固定水相中 MCC 添加量为 1%,油相比比例为 50%,调节体系 Na⁺浓度(分别为 0、100、200、300、400、500 mmol/L),在 10000 r/min 条件下乳化均质 1 min。每个处理组做 3 个重复。然后测定乳化液的外观结构、乳析指数、微观结构、粒径、Zeta 电位以及乳液流变特性,以 1、3、5、7 d 作对比,评价 Na⁺对乳液乳化稳定性效果的影响。

1.2.4 指标测定

1.2.4.1 外观结构分析 将不同体系条件下制备的乳液置于 30 mL 透明的玻璃螺纹瓶中,用照相机拍摄乳液的外观状态。

1.2.4.2 乳液的乳析指数(CI)测定 参考 Soleimanpour 等^[28]的方法并稍作修改,将 10 mL 乳化好的乳液转移至螺纹样品瓶(透明)中,在 4 ℃ 条件下贮存一周,1、3、5 和 7 d 用千分尺测量乳液的分层情况。将下层分液层和总乳液层的高度表示为 H_S 和 H_L,乳液乳析指数通过下列方程求得。

$$CI(\%) = H_S/H_L \times 100$$

1.2.4.3 微观结构分析 参照 Lu 等^[29]的方法并稍作修改,用移液枪准确吸取乳液 3 μL 于没有盖玻片

的玻璃显微镜的载玻片上。选择视野清晰的区域对乳液进行拍照记录。

1.2.4.4 乳液粒径大小的测定 使用 Image J 软件对乳液液滴粒径大小进行测量和分析,参照 Ma 等^[30]的方法并稍作修改,每个样品共选取 300 个油滴进行测量,每张图片选取 50 个左右清晰均匀油滴进行统计,共选 3 张,并计算出平均值即为油滴平均粒径。

1.2.4.5 乳液 Zeta 电位测定 采用马尔文激光粒度仪测定 MCC 颗粒悬浮液及乳液表观电位。参照 Cruden 等^[31]的方法并稍作修改,测定温度为 25 ℃,稳定时间 60 s,每组做三次平行试验,结果取三次的平均值。

1.2.4.6 乳液的流变学分析 采用流变仪测定乳液的黏度及乳液的储能模量 G'和损耗模量 G'',具体参数设置参考 Mao 等^[32]的方法。取 2.5 mL 样品均匀放置于两个 40 mm 大小的平板之间,使其均匀分布并防止气泡产生,间隙高度设置为 1000 μm,用振幅扫描法测定样品的线性黏弹性区(LVR)。在 1%(LVR 内)的固定应变下,在 0.1~10 Hz 进行频率扫描,以确定样品的存储模量 G'和损耗模量 G''。设置剪切速率从 1 rad·s⁻¹ 到 100 rad·s⁻¹,以确定样品的表观粘度随剪切速率的变化。所有样品均在 25 ℃ 下测量。

1.3 数据处理

所有试验数据均用 Origin 9.0 和 SPSS 22 软件进行处理,每组样品进行三次平行重复试验,结果以测定数据的平均值±标准偏差表示,并对试验结果进行显著性分析取 P<0.05 为显著性差异。

2 结果与分析

2.1 水相 pH 对 MCC-猪油 Pickering 乳液稳定性的影响

2.1.1 pH 对 MCC-猪油 Pickering 乳液外观结构的影响 食品中的 pH 对食品的口感及品质有较大影响,因此 pH 是食品加工生产中需要调控的重要参数。MCC 颗粒中可能含有对 pH 敏感的基团,改变 pH 易改变 MCC 颗粒理化性质和带电特性^[33]。乳液是热力学不稳定体系,在制备和储藏过程中可能会发生聚集、絮凝等现象,外观结构可以直观的观察乳液的稳定性^[34]。不同 pH4、5、6、7、8、9 处理 MCC-猪油 Pickering 乳液及静置 7 d 后的外观结构如图 1 所示,在不同水相 pH4~9 下的 MCC-猪肉 Pickering 新鲜乳液均具有较高的稳定性,其表面呈奶油状,细腻均一,较为黏稠。乳液静置 7 d 后,pH4~8 的试样均未出现明显的分层现象,表明具有较高的稳定性,而 pH9 的试样出现了轻微的分层现象、液面出现水层,表明 pH9 时 MCC-猪油 Pickering 乳液的稳定性欠佳。

2.1.2 pH 对 MCC-猪油 Pickering 乳液乳析指数的影响 乳析指数(CI)是根据乳液连续相和分散相密度的变化来判断乳液稳定性的指标,通常 CI 值越大,乳液液滴移动的越快、更多的乳液液滴容易发生聚集,因此乳液的物理稳定性会变差。不同 pH 条



图1 不同 pH MCC-猪油 Pickering 乳液的外观结构

Fig.1 Appearance structure of MCC-Lard Pickering emulsions with different pH

件 MCC-猪油 Pickering 乳液的乳析指数变化情况如表 1 所示,乳液经过一周的贮藏, pH 为 4~8 时的 CI 值基本未发生变化,乳液的稳定性较好。pH 为 9 时,乳液的 CI 值略有变小,表明乳液在 pH4~8 条件下, MCC 颗粒形成的乳液具有较强的稳定性。纤维素晶体可促进乳液体系中网络结构的形成,网络结构可作为物理屏障来增强乳液的稳定性^[35]。在 pH4~8 条件下,有利于 MCC 形成稳定三维网络的结构,增加乳液的黏度,限制了液滴的相互作用,可以将乳滴牢牢地包裹在 MCC 颗粒当中,从而降低了乳液的流动性^[23],这与上述乳液外观结构观察的结果一致。

表 1 不同 pH MCC-猪油 Pickering 乳液的乳析指数变化
Table 1 Changes in emulsion index of MCC-Lard Pickering emulsion at different pH

pH	CI			
	1 d	3 d	5 d	7 d
4	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a
5	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a
6	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a
7	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a
8	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a
9	0.99±0.01 ^b	0.98±0.02 ^b	0.96±0.01 ^b	0.96±0.02 ^b

注: 同列不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$); 表 3 同。

2.1.3 pH 对 MCC-猪油 Pickering 乳液粒径大小及微观结构的影响

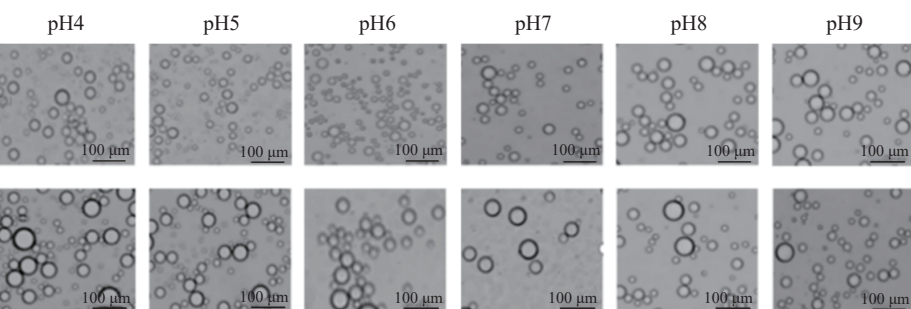


图2 不同 pH MCC-猪油 Pickering 乳液的微观结构

Fig.2 Microstructure of MCC-lard Pickering emulsions with different pH

性。通常颗粒粒径越小,乳液越稳定^[33]。不同 pH 条件下 MCC-猪油 Pickering 乳液的微观结构和粒径大小如图 2 和表 2 所示,不同水相 pH4~9 下的 MCC-猪肉 Pickering 新鲜乳液在储藏初期乳液液滴较小,呈现均匀致密的球形分布,储存后的乳滴由于相互聚集而不断增大。相比于 pH4 和 pH7~9, pH5~6 下乳液分布更均匀,乳滴粒径更小。乳滴平均粒径随 pH 的增大呈现先减小后增大的趋势,当 pH 为 6 时,乳液粒径最小为 28.22 μm ,表明此时的乳液较稳定。这可能是 pH6 时带负电荷的 MCC 颗粒在乳液表面可形成强大的静电斥力以防止乳滴聚集;当 pH 偏小,较多的 H^+ 中和乳液表面的负电荷,使乳液表面静电斥力减弱、乳滴之间相互靠近,乳液稳定性下降;当 pH 偏大,颗粒本身带有负电荷,随着水相中 OH^- 的增多,颗粒所带负电荷密度会增加,使得颗粒阴离子间的静电斥力增大, MCC 颗粒形成的稳定网络结构强度降低^[36]。不同微晶纤维素颗粒对 pH 的敏感程度不同,例如,王曼等^[37]研究了利用麦麸纤维素稳定低脂 Pickering 乳液,结果表明, pH 为 3 时乳液稳定性好,乳液稳定性随着 pH 的增大而降低。Le 等^[38]利用改性过后的纤维素晶体,提高可纤维素纳米晶体颗粒的润湿性,在 $5 < \text{pH} < 7$ 条件下形成更稳定的乳液。

表 2 不同 pH MCC-猪油 Pickering 乳液的粒径变化
Table 2 Particle size variation of MCC-Lard Pickering emulsion at different pH

pH	粒径(μm)			
	1 d	3 d	5 d	7 d
4	29.88±0.32 ^{bA}	32.93±0.42 ^{aB}	35.99±0.45 ^{aC}	37.12±0.35 ^{aD}
5	28.74±0.37 ^{aA}	31.78±0.42 ^{aB}	36.26±0.32 ^{aC}	37.10±0.50 ^{aC}
6	28.22±0.42 ^{aA}	32.70±0.79 ^{aB}	37.01±0.46 ^{aB}	37.91±0.07 ^{aB}
7	29.65±0.33 ^{bA}	34.18±0.54 ^{aB}	36.99±0.43 ^{aB}	37.74±0.85 ^{aB}
8	30.35±0.57 ^{bA}	34.64±0.83 ^{bB}	37.05±0.52 ^{aB}	38.24±0.47 ^{aB}
9	31.95±0.61 ^{cA}	35.06±0.43 ^{bB}	37.73±0.14 ^{bC}	38.57±0.26 ^{bC}

注: 不同小写字母表示同列数据差异显著 ($P < 0.05$); 不同大写字母表示同行数据差异显著 ($P < 0.05$); 表 4 同。

2.1.4 pH 对 MCC-猪油 Pickering 乳液 Zeta 电位的影响 Zeta 电位反映胶体微粒之间的静电作用情况,可判断胶体体系的稳定性^[39], Zeta 电位绝对值代表乳液所带静电荷数量,一般乳液的稳定性与 Zeta 电位的绝对值成正比^[40-42]。不同 pH 条件下乳液的

Zeta 电位变化情况如图 3 所示, MCC 没有阳离子基团, 因此在任何 pH 下都不会带正电荷。乳液电位绝对值随储藏时间的延长而降低, 这可能是由于乳液表面静电排斥力降低, 乳滴之间易聚集, 导致乳液 Zeta 电位绝对值降低。在 pH4 条件下, 储存后乳液电位的绝对值均低于 30 mV, 这主要是由于 MCC 颗粒本身带负电荷, 酸性条件下较多的 H⁺中和乳液界面的部分负电基团, 导致乳液 Zeta 电位绝对值较低。乳液电位的绝对值随 pH 的增加先呈现增大的趋势, pH 从 4 增加到 9 导致液滴上的负电荷量从 -30.3 mV 增加到 -41.1 mV, 这可能时 MCC 颗粒上带有负电的(-COO⁻)基团, 一些质子化羧基的去质子化(COOH→COO⁻+H⁺)所导致的, 在 pH6~9 的范围内趋于平缓($P>0.05$), 储存过程中无明显变化且电位的绝对值均大于 35 mV, 证明该 pH 范围内所有处理组经过一周的储存仍具有较好的稳定性。沈小倩等^[43]研究 pH5~11 对甘蔗渣纳米纤维 Pickering 乳液稳定性的影响时, 发现在 pH7~9 时, 该乳液 Zeta 电位值趋于平缓。这可能是由于此时乳滴表面的质子化羧基的去质子化完全解离, 表现出稳定的负电荷^[39,44]。因此, 当 pH 增加到一定范围, 不会再成为影响 Zeta 电位的绝对因素。虽然从 Zeta 电位上看, 相比于酸性环境, 中性和碱性条件下的 Zeta 电位绝对值增加, 但从其他指标的结果来看, 在 pH9 条件下, 乳液的稳定性有所下降, 从而可以推测乳液在 pH9 条件下 OH⁻的增多, 使颗粒阴离子间的静电斥力增大, 但减弱了 MCC 颗粒之间形成的稳定网络结构^[36,45], 从而影响 MCC 颗粒稳定的吸附在两相界面上。

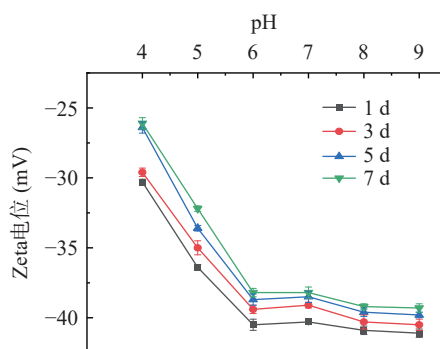


图 3 不同 pH MCC-猪油 Pickering 乳液的电位变化
Fig.3 Potential variation of MCC-Lard Pickering emulsion at different pH

2.1.5 pH 对 MCC-猪油 Pickering 乳液流变特性的影响 流变学特性是物体在外力作用下发生的应变与其应力之间的定量关系, 乳液的流变学特性即乳液体系流动或变形的特征, 如黏弹性等, 乳液的流变学特性与乳液体系的稳定性密切相关^[46]。图 4A~图 4B 为不同 pH 条件下乳液的流变学行为。

2.1.5.1 pH 对 MCC-猪油 Pickering 乳液黏度的影响 图 4A 为不同 pH 条件下乳液的黏度情况。随着剪切速率的增加, 乳液的黏度先大幅度降低后趋于平

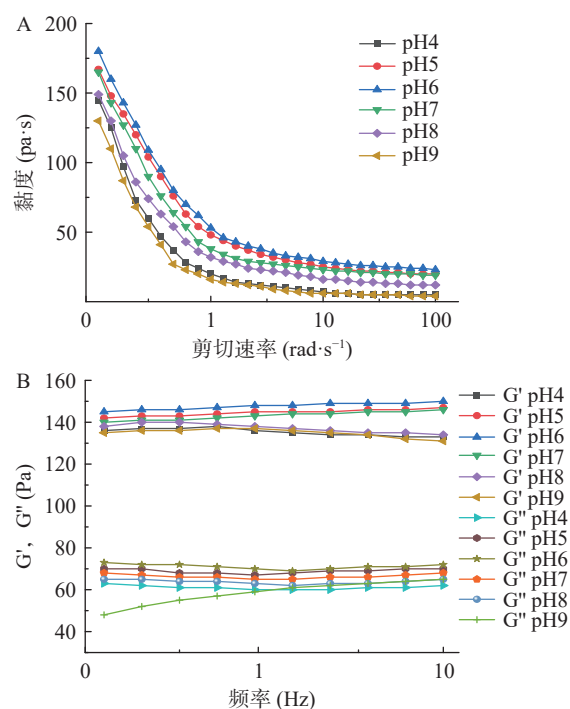


图 4 不同 pH MCC-猪油 Pickering 乳液的黏度(A)、储能模量 G', 损耗模量 G''(B)

Fig.4 Viscosity (A), storage modulus G', loss modulus G''(B) of MCC-Lard Pickering emulsions at different pH

缓, 表明 pH4 至 pH9 之间的 MCC-猪油 Pickering 乳液是剪切稀化假塑性流体^[47-48]。在相同剪切速率下, pH4~9 的黏度先升高后降低。当剪切速率为 1 rad/s 时, 乳液的 pH 从 4 升高至 6, 其初始表观黏度从 20 mPa 增加至 53 mPa, 乳液在 pH6 时初始表观黏度达到最大值且抗剪切能力最好; 当乳液的 pH 从 7 升高至 9, 其初始表观黏度从 38 mPa 降低至 16 mPa, 其中 pH4 和 pH9 具有较小的初始表观黏度和抗剪切能力。这可能是因为 pH6 下的乳滴之间形成了相对稳定的聚集体和结构, 增加了乳液的黏度, 限制了油滴的移动, 从而提高了剪切过程中的阻力; pH 为 4 时, 可能是因为溶液的 H⁺较多, 环境出现静电屏蔽现象, 乳滴之间容易聚集; pH 为 9 时, 碱性环境导致更多的负电荷中和乳液中的 H⁺, 阴离子间的静电斥力增大, 不利于 MCC 颗粒之间形成稳定的网络结构, 颗粒不规则的聚集在一起, 降低了乳液的表观黏度和抗剪切能力, 剪切稀化的现象较于其他几组样品更为明显。在 pH6 条件下, 乳液的具有最好的表观黏度和抗剪切能力, 呈现的稳定性较好。

2.1.5.2 pH 对 MCC-猪油 Pickering 乳液储能模量 G'、损耗模量 G''的影响 图 4B 所示, 不同 pH 条件下乳液的储能模量 G'均明显高于损耗模量 G'', 表明乳液均表现出以弹性为主的黏弹性特征的结构。在较低频率下, 乳液对频率的依赖性较低, 可以承受这个范围内的应变刺激。在同一频率下, pH6 时的 G'和 G''高于 pH9 和 pH4, 可能的原因是 pH6 下的乳滴具有最小的粒径, 乳滴之间形成了稳定的结构,

因而黏弹性强于相对不稳定的体系。随着频率的增加, pH4 和 pH9 时乳液的 G' 降低的更快, 可能是该条件下破坏了乳液界面膜的结构。而 pH5~7 时乳液的 G' 和 G'' 随着频率的增加而增加, 可能是较高的频率改善了疏水相互作用等的逐渐发展。乳液 pH 从中性到弱碱性过程中模量逐渐降低, 说明乳液承受外界刺激的应变能力降低^[49]。

2.2 Na^+ 浓度对乳液的影响

2.2.1 Na^+ 浓度对 MCC-猪油 Pickering 乳液外观结构的影响

氯化钠是肉糜类制品不可或缺的配料, 因此研究氯化钠对乳液的影响具有实际意义。 Na^+ 强度对乳液的影响主要是改变 MCC 颗粒之间的静电作用, 乳滴之间的相互作用发生改变, 从而使乳液更加稳定或者产生絮凝现象^[50]。不同 Na^+ 浓度 (0、100、200、300、400、500 mmol/L) 处理 MCC-猪油 Pickering 乳液及静置 7 d 后的宏观结构如图 5 所示, 乳液在低 Na^+ 体系环境中具有较好的稳定性, 未发生油水分离现象。但 Na^+ 浓度为 400 和 500 mmol/L 条件下乳液出现了较明显的分层现象, 体系的水层比例略微增加。乳液体系中液滴的上升迁移主要是由于静电屏蔽作用使乳滴之间的静电排斥力减弱, 以及乳滴在体系中所受的浮力共同作用。一般情况下, 乳液中较小的乳滴所受的静电排斥力可以抵消乳滴在体系中受到的浮力, 使得具有较小尺寸的乳滴仍然处于下清液, 从而保持乳液的稳定性。尺寸较大的乳滴所受的浮力较大, 乳滴间的静电排斥力不能抵消其自身所受的浮力, 从而使尺寸较大的液滴受浮力影响向

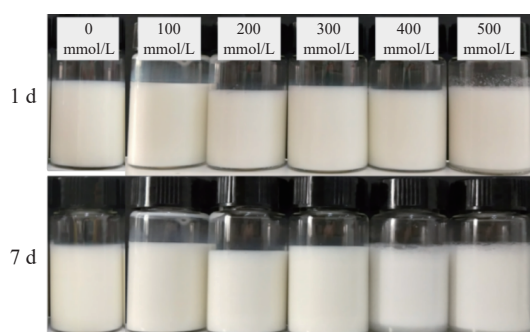


图 5 不同 Na^+ 浓度 MCC-猪油 Pickering 乳液的外观结构
Fig.5 Appearance structure of MCC-Lard Pickering emulsions with different Na^+ concentrations

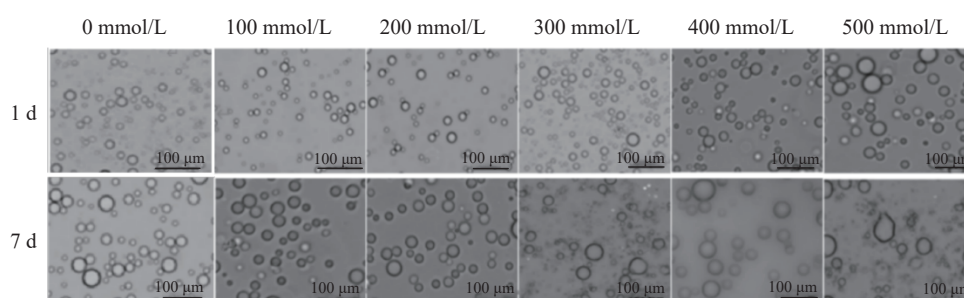


图 6 不同 Na^+ 浓度 MCC-猪油 Pickering 乳液的微观结构

Fig.6 Microstructure of MCC-Lard Pickering emulsions with different Na^+ concentrations

上运动形成乳液层^[51]。

2.2.2 Na^+ 浓度对 MCC-猪油 Pickering 乳液乳析指数的影响

表 3 为不同 Na^+ 浓度的乳液储存过程中乳析指数的变化情况。 Na^+ 浓度为 0~300 mmol/L 条件下经过一周的贮藏, CI 值均没有发生变化; Na^+ 浓度为 400 mmol/L 时, 乳液 CI 值在第五天开始降低; Na^+ 浓度为 500 mmol/L 时, CI 值从第 1 d 开始就低于其它试样, 且随贮藏时间的延长进一步下降。这是因为 Na^+ 的添加会导致 MCC 颗粒表面带负电荷的基团与 Na^+ 产生静电吸附, 由于静电斥力促进颗粒的聚集, 影响颗粒在油滴表面的吸附及重排, 从而降低乳液及其储存的稳定性。

表 3 不同 Na^+ 浓度 MCC-猪油 Pickering 乳液乳析指数(CI)变化

Table 3 Variation of emulsion index (CI) of MCC-Lard Pickering emulsion with different Na^+ concentration

离子浓度 (mmol/L)	CI			
	1 d	3 d	5 d	7 d
0	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a
100	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a
200	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a
300	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a
400	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	0.98±0.01 ^b	0.97±0.01 ^b
500	0.99±0.02 ^b	0.98±0.01 ^b	0.97±0.02 ^b	0.97±0.02 ^b

2.2.3 Na^+ 浓度对 MCC-猪油 Pickering 乳液粒径大小及微观结构的影响

图 6 为不同 Na^+ 浓度条件下乳液微观结构。不同 Na^+ 浓度下的 MCC-猪肉 Pickering 新鲜乳液在储藏一周后, 由于聚集而逐渐形成更大的乳液液滴, 随着 Na^+ 浓度增大, 乳滴分布变得不均匀, 其轮廓逐渐变得模糊。表 4 为不同 Na^+ 浓度条件下乳液粒径的变化, 乳滴直径随着 Na^+ 浓度的增大而增大。 Na^+ 浓度为 0 mmol/L 时乳滴直径达到最小为 31.36 μm , 500 mmol/L 时乳滴直径达到最大为 34.74 μm 。这可能是由于 Na^+ 对 MCC 颗粒具有静电屏蔽作用, 颗粒间的静电斥力减弱, 颗粒易聚集而增大粒径^[52]。尽管从外观结构观察到乳液在 Na^+ 为 400 和 500 mmol/L 条件下发生了分层现象, 但从乳液的微观结构看, 乳滴并没有出现破乳的现象, 这说明油滴表面的 MCC 颗粒所形成的稳定结构, 有一定

表 4 不同 Na⁺浓度 MCC-猪油 Pickering 乳液粒径变化
Table 4 Particle size variation of MCC-Lard Pickering emulsion with different Na⁺ concentration

盐离子浓度(mmol/L)	粒径(μm)			
	1 d	3 d	5 d	7 d
0	31.36±0.41 ^{aA}	35.86±1.70 ^{aB}	36.36±1.05 ^{aB}	37.70±0.45 ^{aB}
100	31.40±0.66 ^{aA}	36.55±1.73 ^{abB}	37.20±1.11 ^{aB}	39.03±0.82 ^{abB}
200	31.65±0.70 ^{aA}	37.31±0.40 ^{abB}	38.44±0.48 ^{bbC}	39.49±0.47 ^{bcC}
300	32.75±0.34 ^{abA}	38.31±0.34 ^{bcB}	39.31±0.47 ^{bcBC}	40.31±0.92 ^{bcC}
400	33.65±0.41 ^{bcA}	39.09±0.37 ^{cdB}	40.04±0.33 ^{cdC}	40.54±0.76 ^{bcC}
500	34.74±0.58 ^{cA}	40.20±0.43 ^{dB}	40.68±0.46 ^{dB}	40.88±0.40 ^{cB}

的机械强度,可以有效的阻止油滴聚集而发生破乳。Kambli 等^[19]研究了利用化学提取的方法从玉米壳中制备 MCC,发现 MCC 悬浮液中盐离子浓度小于 100 mmol/L 时没有明显的絮凝现象,当 Na⁺添加量为 10000 mmol/L 时乳液出现破乳现象,乳液上层出现透明的油相。沈小倩等^[43]研究在 Na⁺浓度(0~100 mmol/L)对甘蔗渣 CNCs 颗粒 pickering 乳液的影响,发现在 10 mmol/L 时,呈现小液滴状态,而在 100 mmol/L 时,乳液液滴间发生了明显聚集,甚至破乳。因此,乳滴的大小会随着 Na⁺浓度的增加而逐渐聚集而变大,不利于 MCC-猪油 Pickering 乳液的稳定性。

2.2.4 Na⁺浓度对 MCC-猪油 Pickering 乳液 Zeta 电位的影响 Na⁺浓度对乳液 Zeta 电位的影响结果如图 7 所示,随着 Na⁺浓度的增加,乳液的电位的绝对值不断减小,由 0 mmol/L Na⁺浓度条件下的 40.7 mV 下降到 500 mmol/L 条件下的 33.4 mV,表明乳液的稳定性随 Na⁺浓度的增加而降低。当 Na⁺浓度大于 300 mmol/L 时,单位浓度乳液电位的绝对值下降得更快,当 Na⁺浓度大于 400 mmol/L 时,所有处理组的电位绝对值均小于 35 mV。Liu 等^[53]也发现鱼糜粒子 Pickering 乳液的 Zeta 电位绝对值在 NaCl 浓度(0.5%~3.5%)中变化很大,范围从 18.16 mV 下到 5.57 mV。Na⁺的添加导致乳液 Zeta 电位的下降,可能是因为 Na⁺中和了 MCC 颗粒所带的负电荷,降低颗粒之间的排斥力而发生部分聚集,随着 Na⁺浓度增大,乳液越不稳定,当 Na⁺浓度足够大时,乳液相和水相就会发生彻底的分离^[54]。因此,Na⁺浓度在 0~

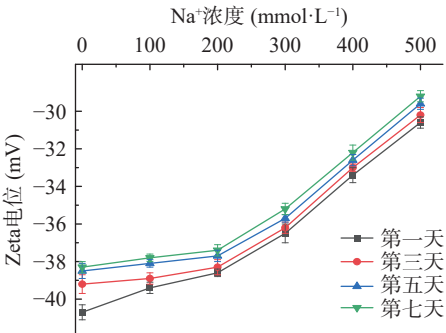


图 7 不同 Na⁺浓度 MCC-猪油 Pickering 乳液电位变化
Fig.7 Potential changes of MCC-Lard Pickering emulsion with different Na⁺ concentrations

300 mmol/L 时,乳液及其储存稳定性更好。
2.2.5 Na⁺浓度对 MCC-猪油 Pickering 乳液流变特性的影响
2.2.5.1 Na⁺浓度对 MCC-猪油 Pickering 乳液黏度的影响 图 8 为不同 Na⁺浓度乳液的流变学行为分析,在测量剪切速率范围内,观察到该乳液是一种剪切稀化的假塑性流体。随着剪切速率的增加,乳液的黏度先大幅度降低后趋于平缓。乳液在未受到剪切力时,分子间紧密结合,在剪切力作用下,分子间结合的阻力降低,黏度下降,当剪切速率增加到一定值后,分子间排列完成,黏度不再变化。在相同剪切速率条件下,随着离子浓度的增加(0~100 mmol/L),乳液在 100 mmol/L 时,具有最大的初始表观黏度且抗剪切能力最好,这是因为 Na⁺的加入,屏蔽了乳滴表面的电子层,乳滴间的静电排斥力减弱,导致乳液有轻微

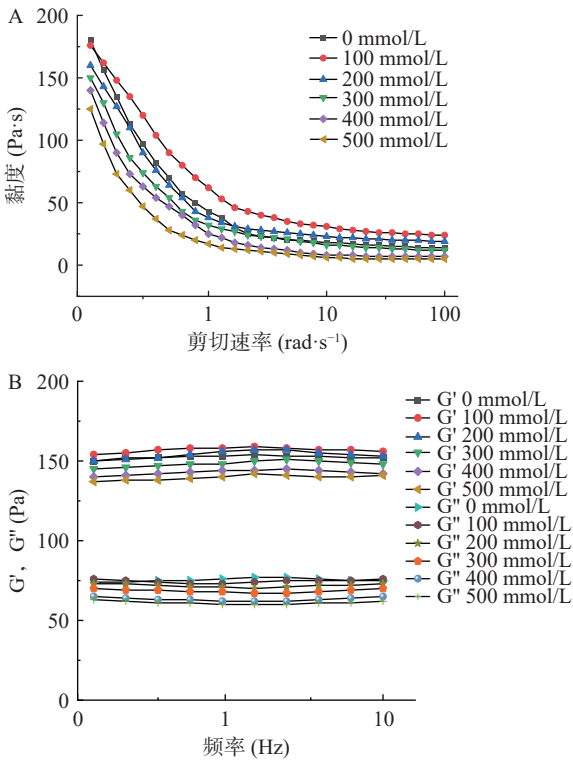


图 8 不同 Na⁺浓度 MCC-猪油 Pickering 乳液的黏度(A)、储能模量 G', 损耗模量 G''(B)
Fig.8 Viscosity (A), storage modulus G', loss modulus G'' (B) of MCC-Lard Pickering emulsion with different Na⁺ concentrations

的絮凝,乳液轻微的絮凝有助于增加乳液的黏度^[55]。随着 Na^+ 浓度的进一步增加(100~500 mmol/L),乳液的黏度开始减小,这可能是因为 Na^+ 添加产生静电屏蔽作用使乳滴静电排斥力进一步减弱,乳滴之间不断聚集而发生强絮凝现象,这不利于乳液形成较好的表观黏度。Huang 等^[56]在研究离子强度对辣木种子蛋白质稳定的 Pickering 乳液时,也发现盐离子在一定范围(0~200 mmol/L)内增加可以提高 Pickering 乳液的表观黏度,随着盐离子进一步增加(200~400 mmol/L),乳液的黏度下降,稳定性也随之下降。

2.2.5.2 Na^+ 浓度对 MCC-猪油 Pickering 乳液储能模量 G' 、损耗模量 G'' 的影响 如图 8 所示,在较低频率范围内所有乳液的储能模量 G' 均大于损耗模量 G'' ,且 G' 和 G'' 对频率的依赖性不高,表明乳液均表现出以弹性为主的黏弹性特征的结构^[32]。随着频率的继续增加,储能模量 G' 出现了略微下降,这可能是因为频率的提高改变了乳液结构,从而使模量下降。在同一频率下,随着 Na^+ 浓度的增加(0~200 mmol/L),乳液的 G' 和 G'' 增加,随着 Na^+ 浓度的进一步增加(200~500 mmol/L),乳液的 G' 和 G'' 也相应降低。Xia 等^[57]研究不同离子强度下肌原纤维蛋白和卵磷脂制备复合凝胶的理化和结构特性,也发现随着盐浓度的增加, G' 值先增加然后减少。这可能是随着 Na^+ 浓度的增加,MCC 的溶解度会随着 Na^+ 浓度的增加而增加,从而改善乳液网络结构以增加 G' 值,而当 Na^+ 浓度过高时,乳液的静电屏蔽作用增强,促进了乳滴间的相互作用,减小乳滴之间的距离,导致乳液絮凝,因此乳液的弹性和黏性下降^[55-56]。

3 结论与讨论

对不同水相 pH 条件下制备的竹基微晶纤维素-猪油 Pickering 乳液的特性分析表明,在 pH5~8 的条件下,该乳液静置一周后未发生明显分层的现象且乳析指数不变,乳液液滴粒径相对较小、大小基本一致且分布均匀,具有较好的表观黏度和抗剪切能力,pH 提高到 9 时乳液的稳定性有所下降。对不同水相 Na^+ 浓度条件下制备的竹基微晶纤维素-猪油 Pickering 乳液的特性分析表明,随着 Na^+ 浓度的增大,乳液的粒径、黏度也逐渐增大,Zeta 电位绝对值减小,但乳液 Na^+ 浓度增加到 300 mmol/L 以上时,随着静置时间的增加,稳定性下降的越快。说明乳液添加 Na^+ 后,静电屏蔽作用使静电排斥力减小,增强乳滴间的相互吸引作用,因而降低了乳液稳定性。综上所述,以中低 pH5~8 范围、低 Na^+ 浓度(0~300 mmol/L)的水相制备出的 MCC-猪油 Pickering 乳液具有较好的乳化稳定性。本实验对 pH 和 Na^+ 浓度影响竹基微晶纤维素-猪油 Pickering 乳液的稳定性进行了初探,但 Pickering 乳液的稳定性受多种因素的影响,例如在实际加工中的肉制品需要加热杀菌,因此温度等因素对乳液的影响需要做详细的研究,以更好地拓展竹基微晶纤维素-猪油 Pickering 乳液在功能食品领

域的应用。

参考文献

- [1] 欧阳国园,郑志. 乳化大豆油与乳化猪油对肌原纤维蛋白/肌球蛋白凝胶的影响[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(3): 7. [OUYANG Y Y, ZHENG Z. Effect of emulsified soybean oil and emulsified lard on myofibrillary protein/gluten gel[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2022, 37(3): 7.]
- [2] WANG Y, WANG W, JIA H, et al. Using cellulose nanofibers and its palm oil pickering emulsion as fat substitutes in emulsified sausage[J]. Journal of Food Science, 2018, 83(6): 1740-1747.
- [3] 宋春勇,洪鹏志,周春霞,等. 大豆油和预乳化大豆油对金线鱼鱼糜凝胶品质的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(8): 90-97. [SONG C Y, HONG P Z, ZHOU C X, et al. Effect of soybean oil and pre-emulsified soybean oil on the quality of nemipterus virgatus surimi gel[J]. Food Science, 2021, 42(8): 90-97.]
- [4] 张伊依. 体系条件及超声波处理对大豆油预乳化效果的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2020. [ZHANG Y Y. Effect of system conditions and ultrasonic treatment on pre-emulsion soybean oil[D]. Chongqing: Southwest University, 2020.]
- [5] 陈林,陈维,ETTELAIE R,等. 油脂预乳化提高大豆拉丝蛋白素食香肠品质[J]. 农业工程学报, 2021, 37(13): 291-298. [CHEN L, CHEN W, ETELAIE R, et al. Improving the quality of vegetarian sausage prepared with textured fibril soy protein using oil pre-emulsification[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021, 37(13): 291-298.]
- [6] 徐宝财,王瑞,张桂菊,等. 国内外食品乳化剂研究现状与发展趋势[J]. 食品科学技术学报, 2017, 35(4): 1-7. [XU B C, WANG R, ZHANG G J, et al. Improving the quality of vegetarian sausage prepare with textured fibril protein using oil pre-emulsification[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2017, 35(4): 1-7.]
- [7] 高健强. 固体粒子稳定的多相体系制备及其性能研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2020. [GAO J Q. Study on preparation and properties of solid particle stabled multiphase system[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2020.]
- [8] LI M T, MCCLEMENTS D J, LIU X B, et al. Design principles of oil-in-water emulsions with functionalized interfaces: Mixed, multilayer, and covalent complex structures[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2020, 19(6): 3159-3190.
- [9] 王艺晨,罗静,刘仁,等. 石墨烯空心微球制备方法的研究进展[J]. 应用化学, 2020, 37(12): 1374-1383. [WANG Y C, LUO J, LIU R, et al. Progress in preparation of graphene hollow microspheres[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2020, 37(12): 1374-1383.]
- [10] WANG H, ZHAO L, SONG G, et al. Organic-inorganic hybrid shell microencapsulated phase change materials prepared from SiO_2/TiC -stabilized pickering emulsion polymerization[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 175: 102-110.
- [11] CHEN Z W, HUANG Y D. Preparation and performance of fumed silica-stabilized epoxy resin pickering emulsion for basalt fiber-sizing agents[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 4(4): 1205-1214.

- [12] FESSI N, NSIB M F, CHEVALIER Y, et al. Pickering emulsions of fluorinated TiO₂: A new route for intensification of photocatalytic degradation of nitrobenzene[J]. *Langmuir*, 2020, 36(45): 13545–13554.
- [13] 张倩洁, 沈兴亮, 张婉萍. 超细珍珠粉制备 Pickering 乳液的影响因素研究[J]. *日用化学工业*, 2021, 51(1): 1–9. [ZHANG Q J, SHEN X L, ZHANG W P. Study on the influence factors of pickering emulsion stabilized by ultrafine pearl powder[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2021, 51(1): 1–9.]
- [14] 刘灿灿, 孙潇鹏, 李坚斌, 等. 球磨-酯化复合改性槟榔芋淀粉对 Pickering 乳液形成的影响[J]. *食品科学技术学报*, 2021, 39(3): 101–110. [LIU C C, SUN X P, LI J B, et al. Effect of compound modified areca taro starch with ball milling and esterification on the formation of pickering emulsion[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2021, 39(3): 101–110.]
- [15] 汤洋, 高成成, 张岩, 等. 多糖基颗粒稳定的 Pickering 乳液凝胶研究进展[J]. *食品科学*: 1–15[2021-10-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210108.1510.006.html>. [TANG Y, GAO C C, ZHANG Y, et al. Research progress on Pickering emulsion gel stabilized by polysaccharide based particles[J/OL]. *Food Science*: 1–15[2021-10-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210108.1510.006.html>.]
- [16] TORLOPOV M A, VASENEVA I N, MIKHAYLOV V I, et al. Pickering emulsions stabilized by partially acetylated cellulose nanocrystals for oral administration: Oils effect and *in vivo* toxicity[J]. *Cellulose*, 2021, 28(4): 2365–2385.
- [17] MA Z, LI Q, WANG B, et al. Synthetic semicrystalline cellulose oligomers as efficient Pickering emulsion stabilizers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021: 254.
- [18] GUBITOSI M, ASAADI S, SIXTA H, et al. The colloidal structure of a cellulose fiber[J]. *Cellulose*, 2021, 28(5): 2779–2789.
- [19] KAMBLI N D, MAGESHWARAN V, PATIL P G, et al. Synthesis and characterization of microcrystalline cellulose powder from corn husk fibres using bio-chemical route[J]. *Cellulose*, 2017, 24(12): 5355–5369.
- [20] 韩备竞. 纳米纤维素颗粒制备及其乳液特性的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2019. [HAN B J. Preparation of nanocellulose particles and study on characteristics of emulsions[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2019.]
- [21] 赵彤. 茶渣微晶纤维素 Pickering 乳液的构建、表征及应用[D]. 广州: 华南农业大学, 2018. [ZHAO T. Fabrication, characterization and application of Pickering emulsion stabilized by tea waste microcrystalline cellulose[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2018.]
- [22] ZHANG K, MAO Z, HUANG Y, et al. Ultrasonic assisted water-in-oil emulsions encapsulating macro-molecular polysaccharide chitosan: Influence of molecular properties, emulsion viscosity and their stability[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 64: 105018.
- [23] FILHO A S, PARVEEN S, RANA S, et al. Micro-structure and mechanical properties of microcrystalline cellulose-sisal fiber reinforced cementitious composites developed using cetyltrimethylammonium bromide as the dispersing agent[J]. *Cellulose*, 2021, 28(3): 1663–1686.
- [24] 方芳, 杨丹, 文焱炳, 等. 改性纳米纤维素稳定 Pickering 乳液制备与性能的研究[J]. *中国粮油学报*: 1–12[2021-10-18]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2864.TS.20211015.2154.010.html>. [FANG F, YANG D, WEN Y B, et al. Preparation and properties of Pickering emulsion stabilized by modified cellulose[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*: 1–12[2021-10-18]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2864.TS.20211015.2154.010.html>.]
- [25] CHENG C, GAO H, MCCLEMENTS D J, et al. Impact of polysaccharide mixtures on the formation, stability and EGCG loading of water-in-oil high internal phase emulsions[J]. *Food Chemistry*, 2022, 372: 131225.
- [26] 王相甜, 木泰华, 马梦梅. NaCl 添加量及 pH 对马铃薯泥品质特性的影响[J]. *现代食品科技*, 2021, 37(11): 250–260. [WANG X T, MU T H, MA M M. Effects of NaCl addition and pH on quality characteristics of mashed potatoes[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2021, 37(11): 250–260.]
- [27] 沈林园, 郑梦月, 张顺华, 等. 猪屠宰后 pH 变化对肉品质的影响[J]. *猪业科学*, 2013, 30(4): 114–115. [SHEN L Y, ZHENG M Y, ZHANG S H, et al. Effect of pH change on meat quality of pigs after slaughter[J]. *Swine Industry Science*, 2013, 30(4): 114–115.]
- [28] SOLEIMANPOUR M, KOOCHKEI A, KADKHODAEI R. Influence of main emulsion components on the physical properties of corn oil in water emulsion: Effect of oil volume fraction, whey protein concentrate and *Lepidium perfoliatum* seed gum[J]. *Food Research International*, 2013, 50(1): 457–466.
- [29] LU X, XIAO J, HUANG Q. Pickering emulsions stabilized by media-milled starch particles[J]. *Food Research International*, 2018, 105: 140–149.
- [30] MA C, JIANG W, CHEN G, et al. Sonochemical effects on formation and emulsifying properties of zein-gum arabic complexes[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021: 114.
- [31] CRUDDEN A, AFOUFA-BASTIEN D, FOX P F, et al. Effect of hydrolysis of casein by plasmin on the heat stability of milk[J]. *International Dairy Journal*, 2005, 15(10): 1017–1025.
- [32] MAO L, MIAO S, YUAN F, et al. Study on the textural and volatile characteristics of emulsion filled protein gels as influenced by different fat substitutes[J]. *Food Research International*, 2018, 103: 1–7.
- [33] 卢烁. 可控 pH 响应型木质素基 Pickering 乳液的制备及稳定机理[D]. 广州: 华南理工大学, 2020. [LU S. Preparation and stabilization mechanism of pH controllable lignin-based Pickering emulsion[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.]
- [34] ZOU H, ZHAO N, SUN S, et al. High-intensity ultrasonication treatment improved physicochemical and functional properties of mussel sarcoplasmic proteins and enhanced the stability of oil-in-water emulsion[J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 589: 124463.
- [35] KALASHNIKOVA I, BIZOT H, CATHALA B, et al. New Pickering emulsions stabilized by bacterial cellulose nanocrystals[J]. *Langmuir*, 2011, 27(12): 7471–7479.

- [36] GAO Z, ZHAO J, HUANG Y, et al. Edible Pickering emulsion stabilized by protein fibrils. Part 1: Effects of pH and fibrils concentration[J]. *Lwt-Food Science and Technology*, 2017, 76: 1–8.
- [37] 王曼, 张坤, 翟晓利, 等. 利用麦麸纤维素稳定低脂 Pickering 乳液[J]. *现代化工*, 2016, 36(8): 80–83, 85. [WANG M, ZHANG K, ZHAI X L, et al. Preparation of low-fat Pickering emulsion using wheat bran cellulose[J]. *Modern Chemical Industry*, 2016, 36(8): 80–83, 85.]
- [38] LE H D, LOVEDAY S M, SINGH H, et al. Pickering emulsions stabilised by hydrophobically modified cellulose nanocrystals: Responsiveness to pH and ionic strength[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 99: 105344.
- [39] 叶进富. 蛋白质 zeta 电位与离子交换层析分离的相关性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006. [YE J F. Zeta potential of protein and its correlation to separation behavior of ion exchange chromatography[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.]
- [40] 刘丽娅, 赵强忠, 孔静, 等. 黄原胶对酪蛋白酸钠乳状液稳定性的影响[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(5): 83–86. [LIU L Y, ZHAO Q Z, KONG J, et al. Effect of xanthan gum on the stability of sodium caseinate emulsion[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(5): 83–86.]
- [41] MOMEN S, SALAMI M, ALAVI F, et al. The techno-functional properties of camel whey protein compared to bovine whey protein for fabrication a model high protein emulsion[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 101: 543–550.
- [42] 郭荣, 黄建滨, 陈晓. 胶体与界面化学的研究进展[J]. *化学通报*, 2014, 77(7): 677–691. [GUO R, HUANG J B, CHEN X. Progress of colloids and interface chemistry[J]. *Chemistry*, 2014, 77(7): 677–691.]
- [43] 沈小倩, 张梦, 周伟, 等. pH 和离子强度对甘蔗渣纳米纤维 Pickering 乳液稳定性的影响[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(6): 7. [SHEN X Q, ZHANG M, ZHOU W, et al. Effect of pH and ionic strength on the Pickering emulsion stability of bagasse nanocellulose[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(6): 7.]
- [44] WINUPRASITH T, SUPHANTHARIKA M. Microfibrillated cellulose from mangosteen (*Garcinia mangostana* L.) rind: Preparation, characterization, and evaluation as an emulsion stabilizer[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 32(2): 383–394.
- [45] 王宗乾, 杨海伟. pH 值对海藻酸钠溶液黏度及体系中氢键的影响规律[J]. *材料导报*, 2019, 33(8): 1289–1292, 1306. [WANG Z Q, YANG H W. Impact of pH values on viscosity of sodium alginate solution and hydrogen bonds in the system[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(8): 1289–1292, 1306.]
- [46] KOOCHKEI A, KADKHODAEI R. Effect of *Alyssum homolocarpum* seed gum, Tween 80 and NaCl on droplets characteristics, flow properties and physical stability of ultrasonically prepared corn oil-in-water emulsions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(5): 1149–1157.
- [47] XU L, GU L, SU Y, et al. Impact of thermal treatment on the rheological, microstructural, protein structures and extrusion 3D printing characteristics of egg yolk[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 100: 105399.
- [48] GAO L-L, LI Y Q, WANG Z S, et al. Physicochemical characteristics and functionality of tree peony (*Paeonia suffruticosa* Andr.) seed protein[J]. *Food Chemistry*, 2018, 240: 980–988.
- [49] LIU F F, LI Y Q, WANG C Y, et al. Impact of pH on the physicochemical and rheological properties of mung bean (*Vigna radiata* L.) protein[J]. *Process Biochemistry*, 2021, 111: 274–284.
- [50] 黄婧. 基于纤维素纳米晶的 Pickering 乳液的研究及应用[D]. 扬州: 扬州大学, 2018. [HUANG J. Study and application of Pickering emulsion based on cellulose nanocrystals[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2018.]
- [51] 曹小妹. 金属离子对 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯钠盐微乳体系的影响研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2003. [CAO X M. Effect of metal ions on sodium microemulsion system of 2-ethylhexyl phosphonate monosodium (2-ethylhexyl) ester[D]. Changsha: Hunan University, 2003.]
- [52] 刘洋. 大豆蛋白纳米颗粒稳定的乳液及其油凝胶性质[D]. 无锡: 江南大学, 2016. [LIU Y. Properties of emulsions stabilized with soy protein nanoparticles and their oleogels[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016.]
- [53] LIU C, FAN L, YANG Y, et al. Characterization of surimi particles stabilized novel pickering emulsions: Effect of particles concentration, pH and NaCl levels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 117: 106731.
- [54] DICKINSON E. Food emulsions and foams: Stabilization by particles[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2010, 15(1–2): 40–49.
- [55] 陆宇. 基于纳米纤维素的 Pickering 乳液的制备与研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2020. [LU Y. Preparation and study of Pickering emulsion based on nanocellulose[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2020.]
- [56] HUANG Z, HUANG X, ZHOU W, et al. Fabrication and stability of Pickering emulsions using moringa seed residue protein: Effect of pH and ionic strength[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2021, 56(7): 3484–3494.
- [57] XIA W, MA L, CHEN X, et al. Physicochemical and structural properties of composite gels prepared with myofibrillar protein and lecithin at various ionic strengths[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 82: 135–143.