

改性玉米秸秆纤维素的制备及其对Pickering乳液稳定性的影响

邵添, 樊红秀, 刘炳莉, 滕旭, 刘婷婷, 张艳荣

Preparation of Modified Corn Straw Cellulose and Its Effect on the Stability of Pickering Emulsion

SHAO Tian, FAN Hongxiu, LIU Bingli, TENG Xu, LIU Tingting, and ZHANG Yanrong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023020144>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.07.057>

大豆磷脂对汉麻分离蛋白Pickering乳液的形成及其性质的影响

Effect of Soybean Phosphatidyl Ethanolamine on the Formation and Properties of Pickering Emulsion Stabilized by Hemp Protein Isolate

食品工业科技. 2021, 42(23): 66-72 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021020124>

菠萝皮渣羧甲基纤维素/海藻酸钠复合水凝胶珠固定化菠萝蛋白酶的制备及稳定性研究

Preparation and Stability of Bromelain Immobilization with Pineapple Peel Residue Carboxymethyl Cellulose/Sodium Alginate Composite Hydrogel Beads

食品工业科技. 2020, 41(6): 131-134,141 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.06.022>

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 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020020176>

盐离子对大豆乳清混合蛋白乳液的稳定性及界面特性的影响

Effect of Salt Ion on the Stability and Interfacial Adsorption Characteristics of Soybean-Whey Mixed Protein Emulsion

食品工业科技. 2021, 42(6): 22-28 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020060098>

高压均质黄桃果汁的响应面法优化及稳定性表征

Response surface method optimization and stability characterization of high-pressure homogeneous yellow peach juice

食品工业科技. 2017(13): 19-24 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.13.004>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

邵添, 樊红秀, 刘炳莉, 等. 改性玉米秸秆纤维素的制备及其对 Pickering 乳液稳定性的影响 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(15): 25–33. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023020144

SHAO Tian, FAN Hongxiu, LIU Bingli, et al. Preparation of Modified Corn Straw Cellulose and Its Effect on the Stability of Pickering Emulsion[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(15): 25–33. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023020144

· 青年编委专栏—食品营养素包埋与递送 (客座主编: 黄强、蔡杰、陈帅) ·

改性玉米秸秆纤维素的制备及其对 Pickering 乳液稳定性的影响

邵 添, 樊红秀, 刘炳莉, 滕 旭, 刘婷婷, 张艳荣*

(吉林农业大学食品科学与工程学院, 农业农村部食用菌加工技术集成科研基地, 吉林省
粮食精深加工与高效利用工程研究中心, 吉林省粮食精深加工与副产物高效利用
技术创新重点实验室, 吉林长春 130118)

摘 要: 以玉米秸秆为原料, 通过亚氯酸钠-醋酸-氢氧化钠法提取纤维素 (corn straw cellulose, CS), 分别用硫酸水解和硫酸水解-高压均质联用的方法对 CS 进行改性, 并以百里香精油作为油相制备 Pickering 乳液, 研究改性前后纤维素作为乳化剂对 Pickering 乳液稳定性的影响。分别对改性前后纤维素的结构与性质进行表征, 对所得乳液微观结构、粒径、电位、稳定性和流变特性进行测定。结果表明: 与 CS 和硫酸水解改性的纤维素 (cellulose precipitation, CP) 相比, 硫酸水解-高压均质联用改性的纤维素 (high pressure homogenization cellulose, HPC) 的粒径显著减小 ($P<0.05$), 为 $28.61\ \mu\text{m}$ 。活性基团数量增多, 静水接触角变大, 达到 76.1° , 约为 CS 的 2.4 倍。CP 的微观形貌呈现短棒状结构, 表面光滑; 而 HPC 呈现卷曲状, 表面由平滑变得疏松多孔。改性后的玉米秸秆纤维素均提高了 Pickering 乳液的稳定性, 其中由 HPC 稳定的乳液的稳定性最好, 乳液粒径最小, 为 $3.53\ \mu\text{m}$, 粒径分布也更均匀。在 21 d 的 $25\ ^\circ\text{C}$ 贮藏中, 液滴之间没有出现明显的絮凝等现象, TSI 值变化最小, 为 0.359, 表现出良好的贮藏稳定性。这些结果证明了与 CS、CP 相比, HPC 的乳化性增强, 这为玉米秸秆纤维素成为食品级固体乳化剂提供了理论基础, 为玉米的副产物实现了高值化利用。

关键词: 玉米秸秆纤维素, 硫酸水解-高压均质联用法, Pickering 乳液, 稳定性

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)15-0025-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023020144

本文网刊:



Preparation of Modified Corn Straw Cellulose and Its Effect on the Stability of Pickering Emulsion

SHAO Tian, FAN Hongxiu, LIU Bingli, TENG Xu, LIU Tingting, ZHANG Yanrong*

(College of Food Science and Engineering, Jilin Agricultural University, Scientific Research Base of Edible Mushroom Processing Technology Integration, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Engineering Research Center of Grain Deep-processing and High-efficiency Utilization of Jilin Province, Key Laboratory of Technological Innovations for Grain Deep Processing and High-efficiency Utilization of By-products of Jilin Province, Changchun 130118, China)

Abstract: The corn straw cellulose (CS) was extracted from corn straw by sodium chlorite-acetic acid-sodium hydroxide method, and modified by sulfuric acid hydrolysis and sulfuric acid hydrolysis-high pressure homogenization, respectively. Pickering emulsion was prepared by thyme essential oil as oil phase. The effect of cellulose as emulsifier on the stability of Pickering emulsion before and after modification was studied. The structure and properties of the cellulose before and after modification were characterized, and the microstructure, particle size, potential, stability and rheological properties of the emulsion were measured. The results showed that: Compared with CS and sulfuric acid hydrolyzed cellulose (CP), the

收稿日期: 2023-02-15

基金项目: 吉林省科技发展计划项目 (20230203183SF)。

作者简介: 邵添 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 谷物食品科学与副产物高值化利用, E-mail: st980329@126.com。

* 通信作者: 张艳荣 (1965-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 粮食、油脂及植物蛋白工程, E-mail: xcpyfzx@163.com。

particle size of the modified cellulose, which was hydrolyzed with sulfuric acid and homogenized under high pressure (HPC) was significantly decreased ($P<0.05$) to 28.61 μm . The number of active groups increased, and the hydrostatic contact angle increased to 76.1°, about 2.4 times of CS. The microstructure of CP showed short rod-like structure and smooth surface. On the other hand, HPC had a curly surface, which changed from smooth to loose and porous. The stability of Pickering emulsion was improved by modified corn straw cellulose. The emulsion stabilized by HPC had the best stability, with the smallest particle size (3.53 μm) and more uniform particle size distribution. Store at 25 °C for 21 days, there was no obvious flocculation between droplets, and the TSI value changed the least (0.359), showing good storage stability. These results proved that the emulsification property of HPC was enhanced compared with CS and CP, which provided a theoretical basis for corn straw cellulose to be used as food grade solid emulsifier and realized high value utilization of corn by-products.

Key words: corn straw cellulose; sulfuric acid hydrolysis and high pressure homogenization; Pickering emulsion; stability

纤维素是葡萄糖苷通过糖苷键连接而成的多糖类物质。由于其具有两亲性、稳定性好、无毒等优点,经常用来制备固体颗粒以作为 Pickering 乳液的乳化剂^[1]。其主要通过吸附行为不可逆地排列在液滴界面上,充当空间位阻,阻断界面间相互作用和液滴接触,以形成稳定的乳液^[2]。然而,由于天然纤维素颗粒的粒径相对较大且具有紧凑的聚合结构难以暴露官能团^[3],通常对其进行改性使其成为理想的固体乳化剂。其中酸解-机械联用的方法受到了广泛的关注。酸解-机械法改善了酸解过程难以控制和机械法能耗高的特点,同时使纤维素微观结构松散,暴露更多官能团,并且小颗粒纤维素具有更大的比表面积,可以更快的吸附在油水界面,有利于界面膜的形成,从而提高了纤维素的乳化能力^[4]。Lu 等^[5]通过盐酸水解-球磨的方式制备小颗粒纤维素,并以此稳定 Pickering 乳液。发现小颗粒纤维素稳定的乳液在 1 个月的贮藏期间表现出良好的稳定性。Luo 等^[4]利用草酸水解纤维素,再利用高压均质获得不同尺度的纤维素,将其用作水包油型乳液的乳化剂。结果表明,纤维素尺度大小显著影响其乳化能力,尺度较小的纤维素颗粒可以产生稳定的 Pickering 乳液。

玉米秸秆作为农业生产过程中的副产品,其年产量达 2.2 亿吨,多被用作畜牧饲料。随着粮食增产,秸秆过剩问题凸显,造成违规焚烧秸秆等现象^[6]。玉米秸秆纤维素含量约 40%,因此是良好的纤维素来源^[7]。玉米秸秆纤维素存在亲水性高和尺度较大的缺点,难以满足其作为固体乳化剂的要求,需要进一步改性,但其改性方法多为单一的改性方法^[8]。并且,目前玉米秸秆纤维素在 Pickering 乳液的应用研究还很少。由此可见,以硫酸水解-高压均质法改性玉米秸秆纤维素并使用其制备 Pickering 乳液,既能为玉米秸秆纤维素的改性提供新方法还可以为其拓展应用途径。

百里香精油是一种天然疏水抗氧化剂和广谱抗菌剂,因此在食品、包装、医药等领域有着广泛的应用^[9]。但是百里香精油的高挥发性、热分解性、低水溶性和不稳定性导致其在应用上有一定的局限性^[10]。制备 Pickering 乳液可以有效提高精油稳定性^[11]。纤维素因其具有无毒、成本低、可降解及良好的生物相

容性等特点常被用作 Pickering 乳液的固体乳化剂^[5]。但目前多数研究利用纤维素纳米晶制备 Pickering 乳液提高精油稳定性^[12],对于农产品加工副产物来源的纤维素制备 Pickering 乳液的相关研究鲜有报道。此外,很少有研究关注不同改性方法制备的固体乳化剂对 Pickering 乳液稳定性的影响。

因此,本文采用硫酸水解和硫酸水解-高压均质联用法对玉米秸秆纤维素改性。对改性前后纤维素进行表征与分析,探究改性处理对玉米秸秆纤维素结构与性质的影响,并探究改性前后纤维素稳定的 Pickering 乳液的稳定性差异,以期提高玉米秸秆的附加值和综合利用率,同时为后续百里香精油的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

玉米秸秆 购于长春市;百里香精油 吉安市绿源天然香料油有限公司;亚氯酸钠、氢氧化钠、硫酸、盐酸 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;冰醋酸 分析纯,北京化工厂;尼罗红、荧光增白 28 分析纯,美国 Sigma 试剂公司。

UV-2300 紫外分光光度计 北京普析通用仪器有限公司;TGL20M-II 高速冷冻离心机 盐城市凯特仪器公司;Malvern Mastersizer 3000E 激光粒度分析仪 英国马尔文仪器有限公司;Nicolet iS20 傅里叶变换红外光谱仪 美国赛默飞世尔公司;Tundra Cryo-TEM 扫描电镜 美国赛默飞世尔公司;TurbiScan AGS 多重光散射稳定性分析仪 法国 Formulaction 仪器公司;Discovery HR-1 流变仪 美国 TA 公司;ATS/AMF-5 高压均质机 苏州安托思纳米技术有限公司;LSM880 激光共聚焦显微镜 德国 Carl Zeiss 公司;Leica DMI600B 倒置显微镜 德国 Leica 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 纤维素的提取及改性 参考赵昊^[13]的方法并稍作修改。将玉米秸秆清洗干净,晾干,粉碎并过 80 目筛,以 1:15(g/mL)料液比,将秸秆粉末浸没在 5% 亚氯酸钠溶液中,用 10% 醋酸将溶液 pH 调节至 3,在 75 °C 的水浴中搅拌 3 h 除去木质素,随后

以 4000 r/min 离心 15 min, 洗涤至中性。将得到的沉淀物用 5% 氢氧化钠溶液 70 ℃ 浸泡 5 h 除去半纤维素, 然后用蒸馏水离心洗涤样品, 直至上清液为中性, 最后将得到的沉淀冷冻干燥, 即得到 CS。

参考郭艳等^[14]的方法并加以改进。配制 1 mol/L 的硫酸溶液, 按料液比 1:10(g/mL) 对上述得到的 CS 进行水解, 50 ℃ 水解 1.5 h。随后加入硫酸溶液 10 倍体积的蒸馏水以终止反应, 离心去除上清液, 得到沉淀即为 CP。用大量蒸馏水将沉淀至中性, 冷冻干燥, 研磨成粉末状备用。然后用蒸馏水将冻干后的沉淀配制成质量分数为 1% 的悬浮液, 超声分散后, 将高压均质机压力设置为 40 MPa, 均质时长为 5 min, 得到 HPC。

1.2.2 纤维素粒径分析 在室温下, 使用马尔文激光粒度仪对不同纤维素颗粒的粒径进行测定, 以蒸馏水为分散介质, 逐滴加入样品, 折光率达到 14%~15% 时开始测量, 设置分散介质折射率 1.330。

1.2.3 纤维素微观结构观察 在 50 ℃ 烘箱中将纤维素样品烘干至恒重。采用电子扫描显微镜观察纤维素微观结构的变化, 观察时采用高真空模式, 工作电压为 10 kV, 将样品粘至导电台并喷金后以 5000 倍的放大倍率观察制备的纤维素样品。

1.2.4 纤维素傅里叶红外光谱分析 将纤维素和干燥至恒重的溴化钾粉末按质量比为 1:100 放置于研钵中, 充分研磨后, 称取 20 mg 混合物压片。测定范围为 4000~400 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.2.5 纤维素静水接触角测定 参考 Liu 等^[15]的方法稍作修改, 使用压片机将纤维素压制成表面光滑的薄片。然后将这些薄片放在样品台上, 开始测量, 并通过高速摄像机记录图像, 使用停滴法和圆拟合法计算出静水接触角。

1.2.6 Pickering 乳液的制备 参考葛思彤等^[16]的方法, 将上述制备的纤维素用去离子水稀释, 与一定比例的百里香精油混合, 利用高速剪切机在 11000 r/min 条件下均质 2 min, 得到粗乳液, 再将粗乳液在 30 MPa 的压力条件下, 高压均质 3 min 得到新鲜乳液。根据前期预实验的结果, 确定纤维素质量浓度为 0.50%, 油相比比例为 10%, 制备不同纤维素颗粒稳定的 Pickering 乳液。将制备好的乳液密封在样品瓶中, 放置于室温(25 ℃)下避光贮藏 21 d, 供后续观察及分析使用。

1.2.7 乳液界面微观结构观察 取 10 μL 的尼罗红溶液(1 mg/mL)、10 μL 的荧光增白剂溶液与 1 mL 新鲜乳液混合均匀, 静止 30 min 后^[17], 吸取 5 μL 染色乳液滴至载玻片, 覆盖盖玻片后利用激光共聚焦扫描显微镜(CLSM)观察乳液液滴的界面微观结构。

1.2.8 乳液流变学分析 取 5 mL 新鲜乳液, 在 25 ℃ 条件下测定 0~100 s^{-1} 剪切速率范围内乳液黏弹性模量的变化^[18]。同时在 1 Pa 压力下, 测定 10~100 Hz 范围内乳液储能模量(G')与损耗模量(G'')的变化^[19]。

1.2.9 乳液 Zeta 电位和粒径分析 在室温下以蒸馏水为分散介质, 将新鲜制备的乳液和贮藏 21 d 后的乳液逐滴加入到样品池中, 直到折光率达到 14%~15%, 分别设置蒸馏水和百里香精油的分散介质折射率为 1.330 和 1.502, 进行 Zeta 电位和粒径的测量。

1.2.10 乳液微观结构观察 参考 Lu 等^[20]的方法, 吸取 10 μL 新鲜制备的乳液和贮藏 21 d 后的乳液分别置于载玻片上, 使用荧光倒置显微镜对乳液的微观形态进行观察, 并收集图像。

1.2.11 乳液物理稳定性测定 稳定指数(Turbiscan stability index, TSI)是指将样品在测试时间内扫描相同高度下透射光光强变化值, 直至累加到样品总高度的结果, 是评价样品稳定性的指标。参考邢琳琳等^[21]的方法并稍作修改。用多重光散射仪以 30 s 的间隔, 对新鲜制备的乳液和贮藏 21 d 后的乳液分别扫描 30 min。

1.3 数据处理

采用 IBM SPSS Statistics 24 软件对数据进行分析, 使用 Origin 2019 和 GraphPad Prism Version 8.02 绘制图像。每个实验至少进行 3 次平行实验, 实验结果以平均数±标准差表示。

2 结果与分析

2.1 纤维素结构与性质的结果分析

2.1.1 纤维素粒径分析 纤维素的粒径分析结果如图 1 所示, 三种纤维素均呈现单峰分布且粒径大小存在明显差异, 其中 CS 平均粒径为 110.17 μm 。CS 经硫酸水解后降解断裂, 同时引入了 SO_4^{2-} , 增加纤维素颗粒的表面电荷, 增大颗粒间的静电排斥作用和位阻效应, 从而减少颗粒的团聚^[14], 因此与 CS 相比, CP 的粒径均显著减小($P<0.05$), 平均粒径为 56.48 μm 。随后在高压均质的过程中纤维素受到多种力的作用, 包括粒子间的撞击力、剪切力, 以及由于物体流速的极端变化而产生的空化力等^[22]使得纤维素部分结晶区和非结晶区发生断裂, HPC 粒径分布曲线变窄, 向较小粒径方向移动, 表明粒径变小且粒径分布更均匀, HPC 的平均粒径为 28.61 μm 。

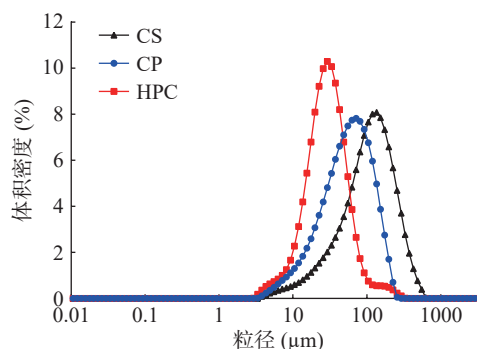


图 1 不同纤维素的粒径分布图

Fig.1 Particle size distribution of different cellulose samples

2.1.2 纤维素微观结构观察 由图 2 的扫描电镜结果可以清晰地观察到 CS 表面粗糙, 呈现为较大的无

规则片状颗粒,结构完整,但颗粒大小不均匀;而通过硫酸水解除去了结构中的无定形部分后^[23],CP的表面较为平整光滑,结构更为紧凑,呈现出短棒状形态;HPC的表面与CS和CP的差别很大,部分结构被破坏,多处呈卷翘形,表面粗糙,疏松多孔的结构可能会暴露出更多活性基团。张益嘉等^[24]研究表明,高压均质处理时纤维素与均质阀发生猛烈撞击,使得纤维素颗粒的形貌发生较大变化。以上微观结构结果表明,所制备的HPC相较于CS和CP具有更小的粒度,这有利于其暴露更多的活性基团,这些特点使得HPC在作为固体乳化剂方面具有优势,与Lu等^[5]的研究结果一致。

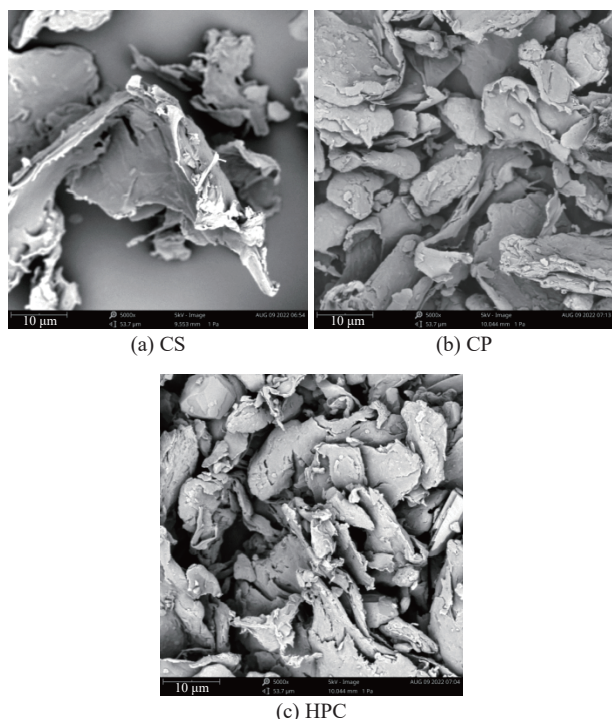


图2 不同纤维素的扫描电子显微镜图(5 k $\times$)

Fig.2 Scanning electron microscope images of different cellulose samples (5 k $\times$)

2.1.3 纤维素傅里叶红外光谱分析 傅里叶红外光谱用于观察不同纤维素之间功能基团的差异。图3中,3条红外吸收谱带均在3000~3650 cm^{-1} 处和1600 cm^{-1} 处附近出现强宽吸收峰,它们分别对应羟基(-OH)的拉伸振动和弯曲振动^[25],是纤维素结构具有的特征吸收峰。这表明纤维素中存在大量分子内和分子间氢键。在3000~3650 cm^{-1} 处和1600 cm^{-1} 处,与CS相比,CP和HPC波数向低波数移动^[26],表明氢键数量增加。890 cm^{-1} 与1165 cm^{-1} 处为 β -1,4-糖苷键的特征吸收峰^[27]。890 cm^{-1} 处与1165 cm^{-1} 处,与CS相比,CP的峰减弱,HPC的峰甚至消失,代表着 β -1,4-糖苷键的断裂,说明纤维素聚合度减小,与上述粒径分析结果相一致。1353 cm^{-1} 处的吸收峰和纤维素中的C-H键的伸缩振动有关^[28-29]。其中与CS相比,CP与HPC在1353 cm^{-1} 处的峰面积均有所增大,代表纤维素极性增加。以上结果表明,CS经

过硫酸水解和高压均质处理后,其主要成分和结构未发生明显变化,聚合度减小,极性增强,更有利于纤维素在乳液液滴表面的吸附^[30]。

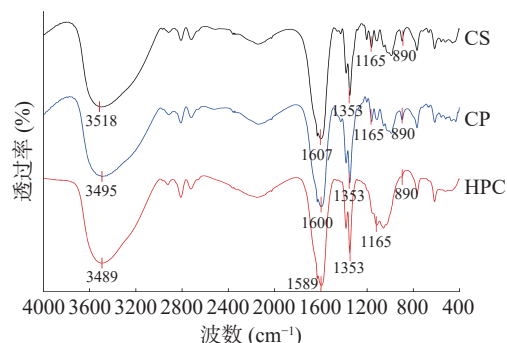


图3 不同纤维素的傅里叶红外图谱

Fig.3 Fourier transform infrared spectroscopy of different cellulose samples

2.1.4 纤维素静水接触角的测定 当接触角接近90°时,纤维素表现出两亲性,可增强颗粒的吸附能力,并在乳液体系中充当空间位阻,防止乳液液滴发生聚结现象,更适合作为皮克林乳液的固体乳化剂使用^[31]。结果如表1、图4所示,与CS相比,CP和HPC的静水接触角均显著性增大($P < 0.05$),且HPC达到了76.1°,约为CS的2.4倍。说明两种改性方法均使纤维素颗粒的疏水性提高。其原因是在机械力的作用下纤维素断裂,结晶区域会受到破坏,导致纤维素的结晶面((200)疏水平面和(200) β /(220) α 疏水平面)在结构上不等价^[32]。这与Costa等^[33]的研究结果类似,他们发现高压均质处理后的香蕉皮纤维素疏水性增加。

表1 改性前、后纤维素的接触角比较

Table 1 Comparison of contact angle between cellulose before and after modification

样品名称	接触角(°)
CS	32.1 $\pm$ 1.3 ^a
CP	46.0 $\pm$ 3.6 ^b
HPC	76.1 $\pm$ 3.8 ^a

注:表中同一列中不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。

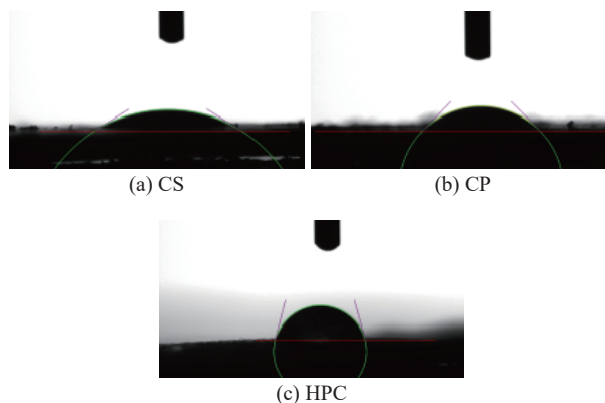


图4 不同纤维素的静水接触角

Fig.4 The static water contact angles of different cellulose samples

2.1.5 乳液界面微观结构观察 激光共聚焦法是一种常用来观测乳液界面微观结构的有效方法。如图 5 所示,乳液的油滴被激发为红色荧光,纤维素被激发为蓝色荧光。研究表明,固体颗粒不可逆地吸附在油水界面上,会在油滴周围形成一层屏障,防止油滴的聚结^[34]。在图 5 的所有图像中,观察到不规则的蓝色荧光分布在红色液滴的周围,证明该乳液是典型的 O/W 型乳液,与 Nomena 等^[35]的研究结果相一致。在图 5(a)中,CS 乳液液滴分布不均匀,且液滴较大;图 5(b)中,CP 乳液液滴粒径减小,但依然出现分布不均匀的情况,形成这种情况的可能原因是 SO_4^{2-} 的引入增加了纤维素的不可逆吸附作用^[36]。图 5(c)中,HPC 乳液液滴大小和分布相较于 CS 乳液和 CP 乳液更加均匀、致密,液滴之间没有发生明显聚集现象,这表明 HPC 吸附在液滴的油水界面上,紧密排列,形成致密的界面膜,充当空间位阻,防止乳油滴聚集,乳液稳定性较好^[37],进一步证实了 HPC 作为乳化剂稳定乳液的能力。

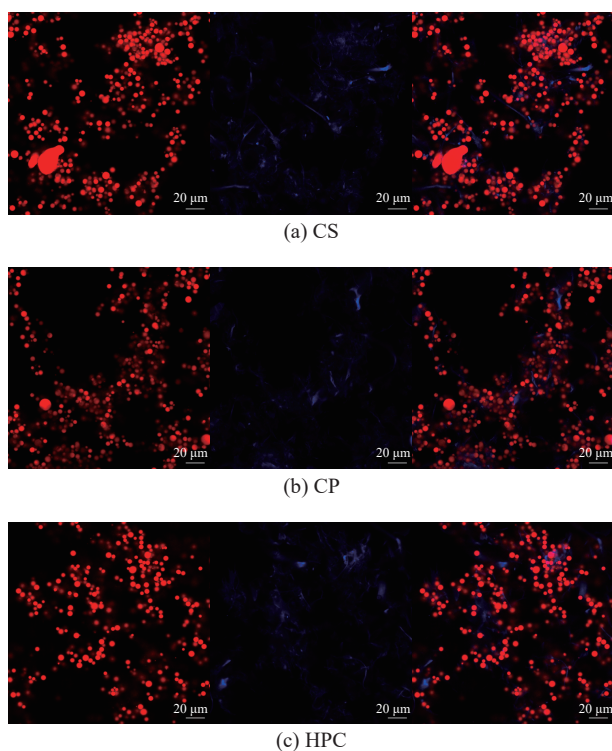


图 5 不同纤维素乳液的 CLSM 图
Fig.5 CLSM images of different cellulose emulsion

2.1.6 乳液流变特性分析 流变特性是反映乳液的物理稳定性的重要指标之一。为进一步验证玉米秸秆纤维素在乳液体系中的作用,测定了由三种纤维素稳定的 Pickering 乳液随剪切频率的改变,其表观黏度的变化。如图 6(a)所示,所有乳液均随着剪切速率的增大,表观黏度值减小,这是典型的剪切稀化现象,证明三种 Pickering 乳液均属于非牛顿流体^[38-39]。在相同剪切速率条件下,随着纤维素颗粒粒径的减小,乳液表观黏度逐渐增加。这可能是因为 CS 乳液的液滴分散不均一,液滴间网络断裂,导致分子间作

用力降低,进而使黏度降低;而由 CP 和 HPC 稳定的乳液液滴粒径更小,分散性变好,形成的网络结构更稳定,乳液的黏度增大从而限制了液滴的移动,提高了乳液的抗剪切能力。

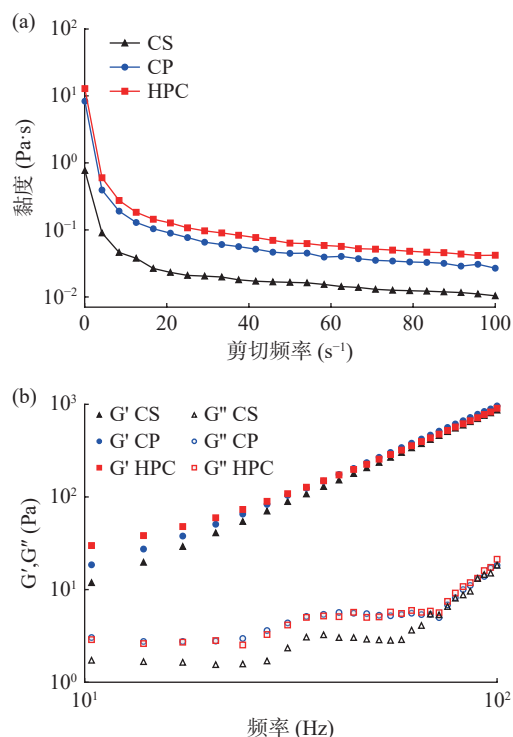


图 6 不同纤维素乳液的黏度(a)、储能模量 G' 和损耗模量 G'' (b)

Fig.6 Viscosity (a), storage modulus G' and loss modulus G'' (b) of different cellulose emulsion

储能模量(G')和损耗模量(G'')的变化如图 6(b)所示,在整个频率范围内所有样品的储能模量(G')始终高于损耗模量(G''), G' 及 G'' 都随频率增加而增加,表现出频率依赖性^[40],这种结构有利于提高乳液的稳定性^[41]。Ortiz 等^[42]的研究表明, Pickering 乳液的 G' 值越高,在外力作用下产生形变的可能性就越低,从而显示出较好的高频稳定性。因此可以证明 HPC 乳液具有较强的物理稳定性。

2.2 不同纤维素乳液贮藏稳定性的结果分析

2.2.1 乳液 Zeta 电位及粒径分析 Zeta 电位绝对值代表乳液所带电荷数量^[43],当 Zeta 电位绝对值大于 30 mV 时,液滴以及颗粒间的斥力具有抵抗聚结的能力^[44]。图 7 中,三种乳液中 HPC 乳液的 Zeta 电位绝对值最大。由表 2 可知,在贮藏 21 d 后,CS 乳液的平均粒径显著增大($P < 0.05$),达到 11.43 μm ,这有可能是液滴之间斥力变小,发生聚集或絮凝所致^[45],这与 Li 等^[46]研究的结果一致。CP 乳液的粒径变化和液滴聚集现象有所减弱,这可能是由于强静电和空间斥力共同作用导致粒子难以聚集,液滴之间的静电斥力增加,可以保持液滴之间的平衡,从而减小粒径。HPC 乳液贮藏 21 d 后平均粒径变化较小,粒径分布仅出现轻微移动并十分稳定。三种纤维素乳液的贮藏稳定性出现这种差异是因为纤维素中含有羧

基等极性基团,溶于水后发生解离,带有负电荷,而 HPC 经过硫酸水解和高压均质的剪切力,分子链之间的氢键发生断裂,使得极性基团增加,电负性随之增强^[47],液滴之间表现出相对抗聚集的能力,液滴分散性变好,絮凝现象逐渐减弱。这一现象与 2.1.3 中傅立叶红外光谱分析结果一致。

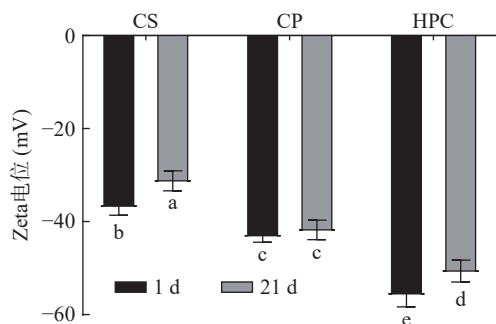


图 7 不同纤维素乳液在第 1 d 和贮藏 21 d 后 Zeta 电位变化

Fig.7 The change of Zeta potential of different cellulose emulsion on the first day and after storage for 21 days

注:图中不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

表 2 不同纤维素乳液在第 1 d 和贮藏 21 d 后平均粒径变化

Table 2 The change of average particle size of different cellulose emulsion on the first day and after storage for 21 days

样品名称	1 d(μm)	21 d(μm)
CS	4.90 $\pm$ 0.19 ^d	11.43 $\pm$ 0.63 ^a
CP	3.67 $\pm$ 0.15 ^{de}	7.26 $\pm$ 0.57 ^b
HPC	3.53 $\pm$ 0.11 ^e	5.47 $\pm$ 0.19 ^c

注:表中不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

2.2.2 乳液微观结构分析 乳液的微观结构观察结果如图 8 所示。CS 乳液液滴粒径分布不均匀且液滴絮凝状明显,这可能是 CS 不足以在油水界面形成

完整的膜,继而发生乳液失稳现象;CP 乳液液滴粘连现象减弱,但依旧出现了部分絮凝;新鲜制备的 HPC 乳液液滴边缘清晰,结构完整,大小均一,没有出现液滴塌陷和液滴聚集现象,呈现均匀致密的球形分布,分散性最好。CS 乳液在贮藏 21 d 后粒径增大,液滴粘连现象加剧。CP 乳液液滴之间表现出相对抗聚集的能力,絮凝现象逐渐减弱。对于 HPC 乳液来说,在贮藏 21 d 后没有明显的液滴粘连现象发生,乳液的分散性最好。这些观察结果表明 HPC 乳液液滴表面被 HPC 逐渐覆盖,与油相、水相形成了致密且稳定的网络结构^[48],阻止液滴的聚集或絮凝。这与表 2 中贮藏期间粒径变化的趋势相一致,再次证明了 HPC 可以有效增强乳液在贮藏期间的稳定性,防止乳液在贮藏期间发生失稳现象。

2.2.3 乳液 TSI 及外观形貌分析 TSI 值代表乳液体系的稳定性^[49],TSI 值越小,说明液滴的吸附层稳定性更好,其在贮藏过程中发生液滴絮凝的几率越小。乳液 TSI 值越大,其曲线斜率越大,表明乳液越不稳定^[50]。图 9(a)中,新鲜制备的乳液均具有较低的 TSI 值,CS、CP 和 HPC 乳液分别为 0.408、0.317、0.199。贮藏 21 d 后的 TSI 分别为 0.936、0.496、0.359,CS 乳液在 900 s 时 TSI 曲线还处于上升阶段,CP 乳液和 HPC 乳液在 900 s 后,TSI 值升高的趋势平稳,乳液体系逐渐稳定。贮藏前后 CS 乳液的 TSI 值显著增大,表明 CS 乳液在长期贮藏的过程中发生了结构崩塌的现象,而 HPC 乳液在静置 21 d 内 TSI 值波动最小,说明乳液储藏稳定性最好。

乳液是热力学不稳定体系,在制备和储藏过程中可能出现聚集、絮凝等现象,外观形貌可以直观地反映出乳液的稳定性^[51]。三种纤维素稳定的 Pickering

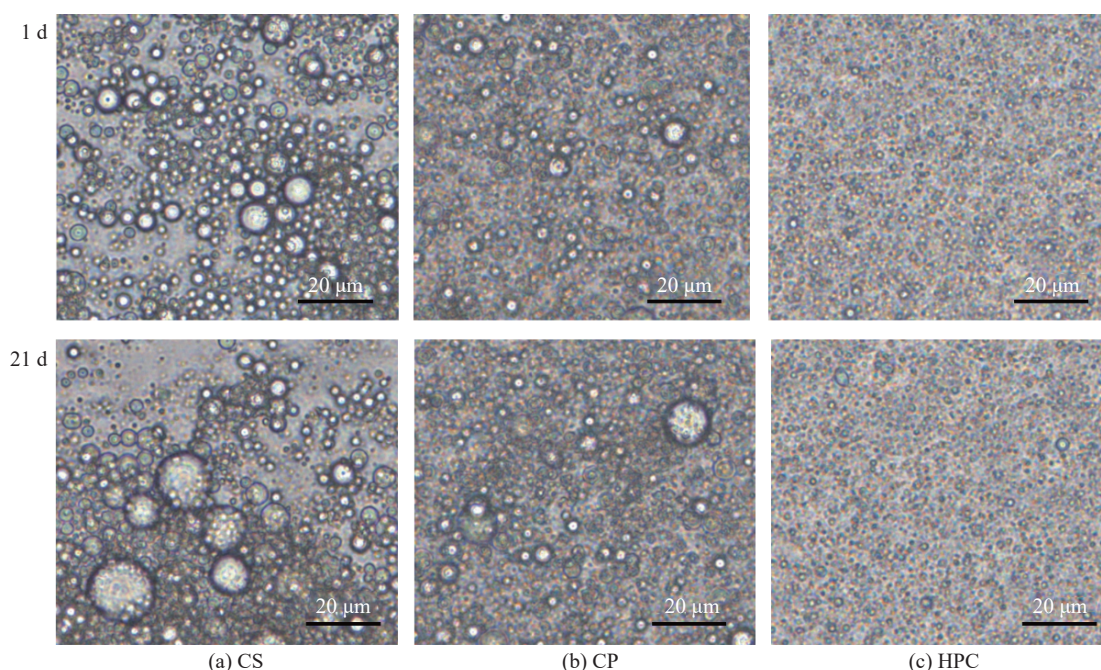


图 8 不同纤维素乳液在第 1 d 和贮藏 21 d 后微观结构观察图像

Fig.8 The microstructure observation figures of different cellulose emulsion on the first day and after storage for 21 days

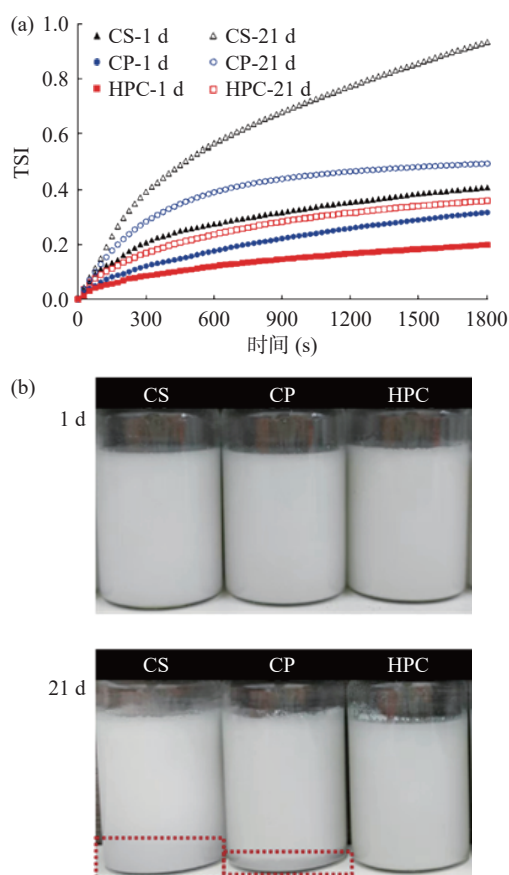


图 9 不同纤维素乳液在第 1 d 和贮藏 21 d 后 TSI 变化(a) 和外观形貌图像(b)

Fig.9 The change of TSI (a) and appearance (b) of different cellulose emulsion on the first day and after storage for 21 days

乳液及贮藏 21 d 后的外观形貌如图 9(b)所示, 图中新鲜乳液均具有较高的稳定性, 其质地均一细腻, 未发生油水分离现象。静置 21 d 后, CS 乳液出现了油水分离现象, 这是由于 CS 乳液液滴粒径不均一, 液滴间的网络结构不稳定, 乳液流动性增加, 乳液液滴间相互碰撞的频率增加, 更容易发生聚集, 因此乳液的物理稳定性变差; CP 乳液发生了轻微的乳析现象, 表明乳液稳定性欠佳; HPC 乳液外观未发生分层现象, 说明油滴被 HPC 紧密包裹, 形成了完整的界面屏障, 乳液表现出更稳定的状态。这与上述 TSI 测试结果相符。

3 结论

本研究以玉米秸秆为原料, 采用亚氯酸钠-醋酸-氢氧化钠法提取纤维素, 并通过硫酸水解和硫酸水解-高压均质联用改性方法制备了三种不同的纤维素颗粒, 与 CS、CP 相比, HPC 的粒径更小。扫描电镜结果和傅里叶红外光谱结果表明三种纤维素颗粒微观形态差异较大, HPC 的尺度更小, 表面疏松多孔, 暴露了更多活性基团, 从而提升了其乳化性。此外, HPC 的静水接触角达到了 76.1° , 大大改善了 CS 亲水性, 这为提高 Pickering 乳液的稳定性提供了结构基础。对不同乳液的乳化特性及稳定性进行分析发现, 与 CS 相比, CP、HPC 均能有效提高 Pickering 乳液稳定性, 其中 HPC 乳液粒径最小、分布均一、储能

模量最高且乳液在 21 d 的贮藏中 TSI 值变化最小, 具有更高的抗聚结能力, 且随着贮藏时间的延长乳液体系未发生明显变化。因此, 硫酸水解-高压均质法可以提高玉米秸秆纤维素的乳化性, 为其在 Pickering 乳液体系中的应用提供一定的理论基础, 拓宽了玉米秸秆高值化利用的应用范围。

参考文献

- [1] BAI L, XIANG W C, HUAN S Q, et al. Formulation and stabilization of concentrated edible oil-in-water emulsions based on electrostatic complexes of a food-grade cationic surfactant (ethyl lauroyl arginate) and cellulose nanocrystals[J]. *Biomacromolecules*, 2018, 19(5): 1674–1685.
- [2] ZHANG T, LIU F, WU J, et al. Pickering emulsions stabilized by biocompatible particles: A review of preparation, bioapplication, and perspective[J]. *Particuology*, 2021, 64(5): 110–120.
- [3] CHEN Q H, ZHENG J, XU Y T, et al. Surface modification improves fabrication of Pickering high internal phase emulsions stabilized by cellulose nanocrystals[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 19(5): 1674–1685.
- [4] LUO J, HUANG K, ZHOU X, et al. Elucidation of oil-in-water emulsions stabilized with celery cellulose[J]. *Fuel*, 2021, 291(5): 120210.
- [5] LU X X, ZHANG H W, LI Y Q, et al. Fabrication of milled cellulose particles-stabilized Pickering emulsions[J]. *Food Hydrocolloid*, 2018, 77: 427–435.
- [6] 苏柳方, 冯晓龙, 张祎彤, 等. 秸秆还田: 技术模式、成本收益与补贴政策优化[J]. *农业经济问题*, 2021(6): 100–110. [SU L F, FENG X L, ZHANG Y T, et al. Straw returning: Technical model, cost-benefit and subsidy policy optimization[J]. *Issues in Agricultural Economy*, 2021(6): 100–110.]
- [7] 张冬丽, 程力, 顾正彪, 等. 玉米秸秆微晶纤维素的制备及其性质[J]. *食品与生物技术学报*, 2016, 35(10): 1113–1119. [ZHANG D L, CHENG L, GU Z B, et al. Preparation and properties of microcrystalline cellulose from corn straw[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2016, 35(10): 1113–1119.]
- [8] 王磊, 常乃丹, 张笑影, 等. 碱化处理对玉米秸秆纤维素结构的影响[J]. *现代畜牧科技*, 2023(2): 56–59. [WANG L, CHANG N D, ZHANG X Y, et al. The influence of alkaline treatment on corn straw stalk fiber structure[J]. *Modern Animal Husbandry Science & Technology*, 2023(2): 56–59.]
- [9] ZELJKOVIC S C, MAKSIMOVIC M. Chemical composition and bioactivity of essential oil from thymus species in Balkan Peninsula[J]. *Phytochem Rev*, 2015, 14(3): 335–352.
- [10] AL-MOGHAZY M, NADA A A. Edible packaging coating of encapsulated thyme essential oil in liposomal chitosan emulsions to improve the shelf life of Karish cheese[J]. *Food Bioscience*, 2021, 43(10): 101230.
- [11] SOUZA A G, FERREIRA R R, PAULA L C, et al. The effect of essential oil chemical structures on Pickering emulsion stabilized with cellulose nanofibrils[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 320: 114458.
- [12] ZHOU Y, SUN S S, BEI W Y, et al. Preparation and antimicrobial activity of oregano essential oil Pickering emulsion stabilized by cellulose nanocrystals[J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 112: 7–13.
- [13] 赵昊. 玉米秸秆纤维素膜的制备、结构表征及在茶叶包装中的应用[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2018. [ZHAO H. Preparation, characterization and application of corn straw cellulose film in

- tea packaging [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2018.]
- [14] 郭艳, 王悦, 张依, 等. 不同方法提取的橄榄果渣纤维素的性质表征[J]. *中国食品学报*, 2022, 22(1): 306–313. [GUO Y, WANG Y, ZHANG Y, et al. Characterization of cellulose from olive residue extracted by different methods[J]. *Acta Food Sinica*, 2022, 22(1): 306–313.]
- [15] 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(23): 106731.
- [16] 葛思彤, 李琦, 贾睿, 等. 基于玉米醇溶蛋白/没食子酸复合纳米颗粒提升玉米油 Pickering 乳液的氧化稳定性[J]. *食品科学*, 2022, 43(20): 78–85. [GE S T, LI Q, JIA R, et al. Improvement of oxidation stability of corn oil Pickering emulsion based on zein/gallic acid composite nanoparticles[J]. *Food Science*, 2022, 43(20): 78–85.]
- [17] DAI H, ZHANG H, CHEN Y, et al. Co-stabilization and properties regulation of Pickering emulsions by cellulose nanocrystals and nanofibrils from lemon seeds[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 120: 106884.
- [18] IQBAL S, HAMEED G, BALOCH M K, et al. Formation of semi-solid lipid phases by aggregation of protein microspheres in water-in-oil emulsions[J]. *Food Res Int*, 2012, 48(2): 544–550.
- [19] MAO L K, 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 Res Int*, 2018, 103: 1–7.
- [20] LU X X, XIAO J, HUANG Q R. Pickering emulsions stabilized by media-milled starch particles[J]. *Food Res Int*, 2018, 105: 140–9.
- [21] 邢琳琳, 朱力杰. 大豆分离蛋白-多糖体系对甜菊糖苷苦味的抑制作用及复合乳液稳定性研究[J]. *中国食品学报*, 2022, 22(9): 153–162. [XING L L, ZHU L J. Inhibitory effect of soybean protein-polysaccharide system on the bitterness of stevia glycoside and stability of complex emulsion[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2022, 22(9): 153–162.]
- [22] SAELEE K, YINGKAMHAENG N, NIMCHUA T, et al. An environmentally friendly xylanase-assisted pretreatment for cellulose nanofibrils isolation from sugarcane bagasse by high-pressure homogenization[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 82: 149–160.
- [23] 王硕, 李森, 李嘉怡, 等. 咖啡果壳微晶纤维素制备及其吸附性能研究[J]. *食品与机械*, 2021, 37(10): 150–154. [WANG S, LI S, LI J Y, et al. Preparation and adsorption properties of microcrystalline cellulose from coffee shell[J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(10): 150–154.]
- [24] 张益嘉, 张甫生, 李彬, 等. 单甘酯对高压均质处理竹笋膳食纤维理化及结构特性的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 22(8): 1–9. [ZHANG Y J, ZHANG F S, LI B, et al. Effects of single ester on physicochemical and structural properties of dietary fibers of bamboo shoots treated with high pressure homogenization[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 22(8): 1–9.]
- [25] MA M M, MU T H. Modification of deoiled cumin dietary fiber with laccase and cellulase under high hydrostatic pressure[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136: 87–94.
- [26] 姚远, 张洋, 赵华, 等. 酸法制备纳米纤维素特性及其气凝胶的制备[J]. *纤维素科学与技术*, 2017, 25(2): 38–44. [YAO Y, ZHANG Y, ZHAO H, et al. Preparation of nanocellulose by acid method and preparation of aerogel[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2017, 25(2): 38–44.]
- [27] WANG Q H, SHU Z P, XU B Q, et al. Structural characterization and antioxidant activities of polysaccharides from *Citrus aurantium* L.[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 67: 112–123.
- [28] AHMADI M, MADADLOU A, SABOURI A A. Isolation of micro- and nano-crystalline cellulose particles and fabrication of crystalline particles-loaded whey protein cold-set gel[J]. *Food Chemistry*, 2015, 174(1): 97–103.
- [29] MKMHA B, AZMAN A, ZAKARIA C, et al. Physicochemical characterization of cellulose nanowhiskers extracted from oil palm biomass microcrystalline cellulose[J]. *Materials Letters*, 2013, 113(15): 87–89.
- [30] NI Y, LI J, FAN L P. Production of nanocellulose with different length from ginkgo seed shells and applications for oil in water Pickering emulsions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules: Structure, Function and Interactions*, 2020, 149: 617–626.
- [31] SAELICES C J, CAPRON I. Design of pickering micro- and nanoemulsions based on the structural characteristics of nanocelluloses[J]. *Biomacromolecules*, 2018, 19(2): 460–469.
- [32] BAI L, GRECA L, XIANG W, et al. Adsorption and assembly of cellulosic and lignin colloids at oil/water interfaces[J]. *Langmuir*, 2019, 35(3): 571–588.
- [33] COSTA A L R, GOMES A, TIBOLLA H, et al. Cellulose nanofibers from banana peels as a Pickering emulsifier: High-energy emulsification processes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 194(15): 122–131.
- [34] XIE B, ZHANG X, LUO X, et al. Edible coating based on beeswax-in-water Pickering emulsion stabilized by cellulose nanofibrils and carboxymethyl chitosan[J]. *Food Chem*, 2020, 331: 108–127.
- [35] NOMENA E M, REMIJN C, ROGIER F, et al. Unravelling the mechanism of stabilization and microstructure of oil-in-water emulsions by native cellulose microfibrils in primary plant cells dispersions[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2018, 1(5): 1440–1447.
- [36] KALE R D, BANSAL P S, GORADE V G, et al. Extraction of microcrystalline cellulose from cotton sliver and its comparison with commercial microcrystalline cellulose[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(1): 355–364.
- [37] BAI L, LÜ S, XIANG W, et al. Oil-in-water Pickering emulsions via microfluidization with cellulose nanocrystals: 1. Formation and stability[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 96(11): 699–708.
- [38] UMANA M, TURCHIULI C, EIM V, et al. Stabilization of oil-in-water emulsions with a mushroom (*Agaricus bisporus*) by-product[J]. *Food Eng*, 2021, 307: 110667.
- [39] LI F F, LI X H, HUANG K L, et al. Preparation and characterization of pickering emulsion stabilized by hordein-chitosan complex particles[J]. *Food Eng*, 2021, 292: 110275.
- [40] 李杨, 李礼佳, 和铭钰, 等. 大豆亲脂蛋白-甲基纤维素 W/O/W 乳液稳定性研究[J]. *农业机械学报*, 2022, 53(7): 395–403. [LI Y, LI L J, HE M Y, et al. Study on stability of W/O/W emulsion of soybean propoprotein-methyl cellulose[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2022, 53(7): 395–403.]
- [41] SUN J, LIU W Y, FENG M Q, et al. Characterization of olive oil emulsions stabilized by flaxseed gum[J]. *Food Eng*, 2019, 247: 74–79.
- [42] ORTIZ D G, POCHAT-BOHATIER C, CAMBEDOUZOU J, et al. Current trends in Pickering emulsions: Particle morphology and applications[J]. *Engineering*, 2020, 6(4): 468–482.
- [43] MOMEN S, SALAMI M, ALAVI F, et al. The techno-func-

tional properties of camel whey protein compared to bovine whey protein for fabrication a model high protein emulsion[J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2019, 101: 543–550.

[44] ZHAI X C, LIN D H, LIU D J, et al. Emulsions stabilized by nanofibers from bacterial cellulose: New potential food-grade Pickering emulsions[J]. *Food Res Int*, 2018, 103: 12–20.

[45] SANDOVAL-CUELLAR C E, PEREA-FLORES M, QUINTANILLA-CARVAJAL M X. *In-vitro* digestion of whey protein- and soy lecithin-stabilized high oleic palm oil emulsions[J]. *Journal of Food Engineering*, 2020, 278: 109918.

[46] LI X M, ZHU J, PAN Y, et al. Fabrication and characterization of pickering emulsions stabilized by octenyl succinic anhydride -modified gliadin nanoparticle[J]. *Food Hydrocolloid*, 2019, 90: 19–27.

[47] ELLIOTT P J, JIROUSEK M. Novel targets for metabolic disease[J]. *Curr Opin Invest*, 2008, 9(4): 371–378.

[48] WINUPRASITH T, SUPHANTHARIKA M. Properties and stability of oil-in-water emulsions stabilized by microfibrillated cellulose from mangosteen rind[J]. *Food Hydrocolloid*, 2015, 43: 690–699.

[49] HUANG K, LIU R N, ZHANG Y, et al. Characteristics of two cedarwood essential oil emulsions and their antioxidant and antibacterial activities[J]. *Food Chem*, 2021, 346: 128970.

[50] XU D X, ZHANG J J, CAO Y P, et al. Influence of microcrystalline cellulose on the microrheological property and freeze-thaw stability of soybean protein hydrolysate stabilized curcumin emulsion[J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2016, 66: 590–597.

[51] 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.