

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2020.03.038

# 不同结晶度几丁质纳米晶体制备皮克林乳液稳定性研究

李杨<sup>1</sup> 刘墨<sup>1</sup> 胡淼<sup>1</sup> 谢凤英<sup>1,2</sup> 王婵<sup>1</sup> 齐宝坤<sup>1</sup>

(1. 东北农业大学食品学院, 哈尔滨 150030; 2. 哈尔滨市食品产业研究院, 哈尔滨 150028)

**摘要:** 通过酸解的方法获得不同结晶度的几丁质纳米晶体(ChN),采用均质协同超声技术制备O/W型皮克林乳液。通过X射线衍射和傅里叶红外光谱计算分析了几丁质纳米颗粒的结晶度及官能团变化,进而对O/W乳液的微观结构、界面接触角、物理稳定性、热稳定性、乳析稳定性、储藏稳定性进行测定,分析了不同结晶度的ChN对乳液稳定性的影响。结果表明:酸解并不会破坏几丁质的官能团,但是酸解可以改变几丁质的结晶度,且酸解2.5 h时获得的ChN结晶度最大,为78.15%;结晶度高的ChN制备的乳液形成更稳定的网状结构,ChN更多地附着在油-水界面,使得乳液具有更小的界面接触角,提高了乳液的亲水性;研究还发现,结晶度高的ChN制备的乳液热稳定性指数和物理稳定性指数较高,分别为63%和69.52%;乳析稳定性好,乳析指数不足1%;另外,ChN稳定的乳液在常温下储藏30 d均不分层,具有良好的储藏稳定性,且结晶度最高的ChN制备的乳液粒径最小,储藏稳定性最好。因此,可以通过提高几丁质纳米晶体的结晶度制备稳定的O/W型皮克林乳液。

**关键词:** 几丁质纳米晶体(ChN); 皮克林乳液; 结晶度; 稳定性; 酸解; 超声处理

中图分类号: TS219 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2020)03-0334-07

OSID:



## Stability of Pickering Emulsions Prepared by Different Crystallinity Index Values Chitin Nanocrystals

LI Yang<sup>1</sup> LIU Zhao<sup>1</sup> HU Miao<sup>1</sup> XIE Fengying<sup>1,2</sup> WANG Chan<sup>1</sup> QI Baokun<sup>1</sup>

(1. College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China

2. Harbin Food Industry Research Institute, Harbin 150028, China)

**Abstract:** Chitin nanocrystals (ChN) with different crystallinity index values were obtained by acid hydrolysis method, and O/W type Pickering emulsion was prepared by homogeneous synergistic ultrasonic technology. The crystallinity index values and functional groups of chitin nanoparticles were calculated and analyzed by X-ray diffraction and Fourier infrared spectroscopy. The microstructure, interfacial contact angle, thermal stability, physical stability, creaming stability and storage stability of the emulsion were determined. The effect of different crystallinity index values of ChN on emulsion stability was analyzed. Result showed that acid hydrolysis did not destroy the chitin functional group, but acid hydrolysis can change the crystallinity index values of chitin, and the crystallinity index values of ChN obtained at the acid hydrolysis of 2.5 h was the largest, which was 78.15%; the emulsion prepared by ChN with high crystallinity index values formed a more stable network structure, and ChN was more attached to the oil-water interface, so that the emulsion had a smaller interface contact angle and increased the hydrophilicity of the emulsion; it was also found that the ChN stable emulsion with high crystallinity index values had good thermal stability index and physical stability index, which were 63% and 69.52%, respectively; the emulsion analysis stability was good, and the emulsification index was less than 1%. In addition, the ChN-stabilized emulsion did not stratify after storage for 30 days at room temperature, and had good storage stability, and the emulsion with the highest crystallinity index values had the smallest particle size. Therefore, a stable O/W Pickering emulsion can be prepared by increasing the crystallinity index values of the chitin nanocrystals.

**Key words:** chitin nanocrystals (ChN); Pickering emulsion; crystallinity index value; stability; acidolysis; ultrasonic treatment

收稿日期: 2019-04-25 修回日期: 2019-05-18

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目(LH2019C032)和东北农业大学青年才俊项目(18QC55)

作者简介: 李杨(1981—),男,教授,博士,主要从事粮食、油脂及植物蛋白工程研究,E-mail: yangli@neau.edu.cn

通信作者: 齐宝坤(1986—),男,讲师,博士,主要从事粮食、油脂及植物蛋白工程研究,E-mail: qibaokun22@163.com

## 0 引言

皮克林乳液是指由固态颗粒或固态胶体颗粒稳定的乳液<sup>[1]</sup>。前期主要研究利用无机粒子(例如二氧化硅等)稳定的皮克林乳液<sup>[2]</sup>,随着乳液在食品行业的发展,食品级颗粒越来越受到研究者的重视。目前,常用的食品级颗粒主要有纤维素、淀粉和几丁质<sup>[3-5]</sup>。几丁质作为一种线性多糖,含量丰富,来源广,成本低<sup>[6-7]</sup>。但天然几丁质分子量大,不溶于水、稀酸、碱及有机溶剂,因此需要对其进行改性。研究发现,改性几丁质比改性淀粉及纤维素具有更高的吸附活力,当颗粒不可逆地吸附在油-水界面时,液滴之间的空间位阻效应阻碍了液滴的聚集,使其稳定的皮克林乳液具有对聚结和奥氏熟化的优异稳定性<sup>[1-2]</sup>。pH值与温度对皮克林乳液的影响已经有相关研究<sup>[8]</sup>,而几丁质纳米晶体的结晶度与乳液稳定性之间的关系尚不明确。

本文通过酸解改性几丁质,探究酸解后得到的几丁质纳米晶体结晶度对乳液稳定性的影响。利用低温扫描电子显微镜观察乳液形貌,用接触角分析仪测量乳液的界面接触角,并从热稳定性和物理稳定性、乳析稳定性以及储藏稳定性4方面研究几丁质纳米晶体对皮克林乳液稳定性的影响。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料与试剂

几丁质(Chitin),上海源叶有限公司;葵花籽油,北京金世仓粮油贸易有限公司;透析袋(12~14 kDa),北京索莱宝科技有限公司;盐酸、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠,北京新光化工试剂厂;其他试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

Mastersizer 2000型粒度仪,英国马尔文仪器有限公司;GL-21M型高速冷冻离心机,上海市离心机械研究所;超声波细胞破碎仪,宁波新芝生物科技股份有限公司;UTL2000型乳化机,德国IKA仪器设备有限公司;冻干机,上海汇分电子科技有限公司;pHSJ-4A型实验室pH计,上海雷磁公司;Nicolet 6700型傅里叶红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司;锐影X射线衍射系统,荷兰帕纳科公司;OCA20型视频接触角测量仪,德国DATA PHYSICS仪器股份有限公司;低温扫描电子显微镜,日立高新技术公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 几丁质纳米晶体制备

用3 mol/L HCl水解几丁质,水解时间分别为

1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h,水解后去除无规则晶体得悬浮液,将悬浮液用4℃蒸馏水稀释10倍,停止水解反应,6000 g离心15 min,重复水洗两次离心除去多余的酸。析出物经透析膜(12~14 kDa)冲洗透析至pH值恒定(4 d)。然后,将悬浮液超声处理(300 W, 10 min, 超声10 s, 间隔2 s),得到分散均匀的几丁质纳米晶体(Chitin nanocrystals, ChN)悬浮液。采用冷冻干燥法制备不同结晶度的ChN粉末。

#### 1.3.2 X射线衍射测定

使用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)系统测定样品的X射线衍射图谱来确定不同酸解时间下纳米晶体的结晶度。其中CuK $\alpha$ 辐射参数设置如下:波长0.154 1 nm,电压40 kV,灯丝电流30 mA,扫描速率为1(°)/min,2 $\theta$ (衍射角)范围是5°~60°。结晶度(Crystallinity index value, CrI)计算公式为

$$C_{rl} = \frac{I_{110} - I_{am}}{I_{110}} \times 100\% \quad (1)$$

式中  $I_{110}$ ——在 $2\theta = 19^\circ$ 时衍射的最大强度

$I_{am}$ ——非结晶部分( $2\theta = 12.6^\circ$ )的强度

#### 1.3.3 傅里叶红外光谱测定

通过傅里叶红外光谱(Fourier infrared spectroscopy, FTIR)仪测定不同酸处理时间对几丁质颗粒官能团的影响。傅里叶红外光谱仪参数设置:分辨率为 $4 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描波长范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描频率32次/s。取2 mg待测样品与溴化钾按质量比1:100混合后压片,测定ChN的红外光谱。

#### 1.3.4 O/W型皮克林乳液制备

将不同结晶度的ChN粉末加入到pH值为3的去离子水中配制成1%的悬浊液,之后加入葵花籽油(体积分数10%),在10000 r/min下连续均质2 min,然后在400 W下冰水浴超声处理15 min(超声10 s,间隔2 s)制备成最终的O/W型皮克林乳液。

#### 1.3.5 低温扫描电子显微镜观察

参照文献[9-10]的方法通过低温扫描电子显微镜(Cryo-SEM)对乳液的界面结构进行观察。将所制备的乳液分别放入铜样品托上并浸泡于液氮中快速冷冻。在真空条件下,将样品转移到安装在扫描电镜样品舱端口上的制样舱中冷台上,进行冷冻断裂,在 $-95^\circ\text{C}$ 冷冻升华15 min并进行溅射镀膜处理。最后,将样品在真空条件下转移至样品舱中的冷台上在 $-130^\circ\text{C}$ 下进行超微结构观察。

#### 1.3.6 界面接触角测定

使用接触角分析仪测定水对乳液的界面接触角。将乳液涂于载玻片晾干,使其形成厚度为2 mm

的薄膜。使用高精度注射器将一滴水(5  $\mu\text{L}$ )滴入薄膜表面,立即用摄像机记录液滴图像。对液滴轮廓线用 Laplace-Young 方程拟合进行数值求解,每个样品作3次平行,每一个平行样品选取3处测量3个接触角,并对每个颗粒进行3次测量<sup>[4]</sup>。

### 1.3.7 热稳定性测定

参照文献[11-12]的离心分离法测定皮克林乳液的热稳定性。将制成的乳液于80℃水浴下30 min并立即放入冰水浴中保存15 min,用直尺准确测量乳液的总高度,最后在25℃下1300 g离心5 min,用直尺测量乳液离心后上层乳剂的高度。乳液的热稳定性(Emulsion thermal stability, ETS)指数计算公式为

$$E_{TS} = \frac{H_{Cen}}{H_{Int}} \times 100\% \quad (2)$$

式中  $H_{Int}$ ——离心前乳液的初始高度

$H_{Cen}$ ——离心后上层乳剂的高度

### 1.3.8 物理稳定性测定

采用离心分离法<sup>[11-12]</sup>测定。将新制备的乳液放入离心管中,直尺测量乳液初始高度,25℃下2500 g离心5 min,用直尺测量乳液离心后上层乳剂的高度。乳液物理稳定性(Emulsion physical stability, EPS)指数计算公式同 ETS 指数。

### 1.3.9 乳析稳定性测定

参照文献[13]的方法测定。将制备好的乳液分别置于10 mL的具塞比色管中,加入少量叠氮化钠以防止微生物生长,用玻璃塞密封并在25℃下放置7 d,每天用直尺对乳清层进行精确测量并记录。乳析稳定性通常采用乳析指数(Creaming index, CI)表示,计算公式为

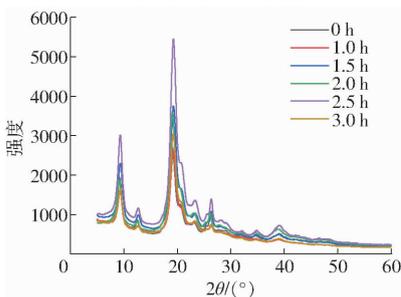
$$C_I = \frac{H_s}{H_T} \times 100\% \quad (3)$$

式中  $H_s$ ——乳清层的高度, cm

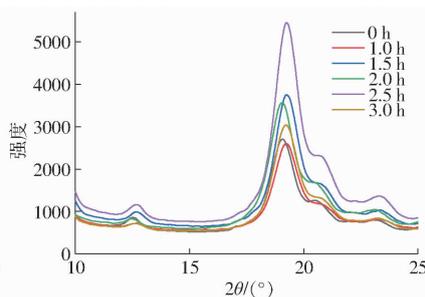
$H_T$ ——比色管中乳液的总高度, cm

### 1.3.10 储藏稳定性测定

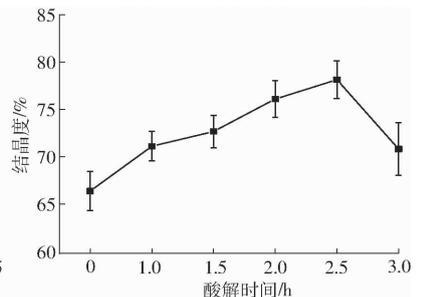
将 O/W 乳液常温储藏30 d测定其储藏稳定



(a) XRD图谱



(b) 图1a局部放大图



(c) 结晶度

图1 不同酸解时间下 ChN 的 X-射线衍射图及结晶度

Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) pattern and  $C_I$  of ChN at different acid hydrolysis times

性。乳液的平均粒径通过使用 Mastersizer 2000 型粒度仪测量得到。将0 d和30 d的皮克林乳液用0.01 mol/L的磷酸盐缓冲液(pH值为7)稀释1000倍进行测量并分析比较。参数设置如下:颗粒折射率为1.560,连续相折射率为1.330,吸收参数为0.010。测定温度为25℃,平衡时间为120 s。并对0 d和30 d的乳液进行拍摄对比。

## 1.4 数据分析

所有实验进行3次重复测定,结果用平均值±标准差表示,所有实验采用 Duncan's 单因素方差分析,采用 SPSS 20.0 软件对所测定的数据进行差异显著性分析,用 Origin 8.5 软件绘制趋势曲线图。

## 2 结果与分析

### 2.1 ChN 结晶度

XRD 是通过对材料进行 X 射线衍射分析其衍射图谱,可表征材料的结构或形态。文献[14]表明 ChN 在  $2\theta = 9.4^\circ, 12.7^\circ, 19.3^\circ, 23.1^\circ, 26.6^\circ$  处有衍射峰。由图 1a 可知,ChN 在经过 1.0 h ( $2\theta = 9.2^\circ, 12.8^\circ, 19.3^\circ, 23.4^\circ, 26.5^\circ$ )、1.5 h ( $2\theta = 9.3^\circ, 12.5^\circ, 19.1^\circ, 23.1^\circ, 26.2^\circ$ )、2.0 h ( $2\theta = 9.4^\circ, 12.7^\circ, 19.2^\circ, 23.2^\circ, 26.3^\circ$ )、2.5 h ( $2\theta = 9.3^\circ, 12.7^\circ, 19.2^\circ, 23.3^\circ, 26.4^\circ$ )、3.0 h ( $2\theta = 9.2^\circ, 12.5^\circ, 19.2^\circ, 23.1^\circ, 26.3^\circ$ ) 酸解处理后,也在相应的位置观察到衍射峰,说明这是 ChN 的典型特征峰。经计算得到 5 个酸解时间的 ChN 结晶度,如图 1c 所示。结果表明在 2.5 h 内结晶度随酸解时间的增加而增加,而过度的酸解会导致 ChN 的结晶度下降。因此,2.5 h 的酸解时间得到的 ChN 结晶度最高,为 78.15%,说明原料经过 2.5 h 的酸解后其中的无定形部分最大程度地被破坏;而之后随着酸解时间的增长,结晶度下降,可能是因为过度酸处理在破坏了无定形部分后继续破坏了有序结构,这与文献[5]的研究相似,但与其结果相比,本实验中 ChN 的结晶度略低,原因归结于原料及处理环境的不同。

### 2.2 傅里叶红外光谱

通过傅里叶红外光谱 (FTIR) 分析 ChN 官能团

的变化情况,结果如图 2a 所示。所有样品均在酰胺 I 带( $1\ 655$ 、 $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ )和酰胺 II 带( $1\ 555\ \text{cm}^{-1}$ )出现吸收带(图 2b)。酰胺 I 带出现的两个吸收带与  $\alpha$ -几丁质 XRD 相同<sup>[15]</sup>,  $1\ 655\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收带对应乙酰胺基团间的分子间氢键和乙酰胺与羟基的分子内氢键,仅与  $\alpha$ -几丁质相关<sup>[16]</sup>,说明原料属于  $\alpha$ -几丁质。由于氢键结合或存在烯醇形式的酰胺部分<sup>[17-19]</sup>,酰胺 I 带在  $1\ 655\ \text{cm}^{-1}$ 和  $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 处分裂成两个组分。文献[12]的研究表明, $1\ 655\ \text{cm}^{-1}$

和  $1\ 560\ \text{cm}^{-1}$ 附近是 ChN 的特征吸收带,也对应了酰胺 I 带和酰胺 II 带; $2\ 800 \sim 2\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 对应  $\text{C}=\text{O}$  伸缩(图 2c),而未水解的 ChN 和不同酸解时间的 ChN 均在相应位置出现吸收峰,说明酸解不会破坏 ChN 的官能团,原因可能是几丁质具有强氢键和范德华力<sup>[20]</sup>,不易被破坏。并且从图 2b 中还可以看出,酸解 2.5 h 获得的 ChN 在  $1\ 655\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收强度最大,可能是因为它具有更高的结晶度<sup>[12]</sup>,这与 XRD 结果一致。

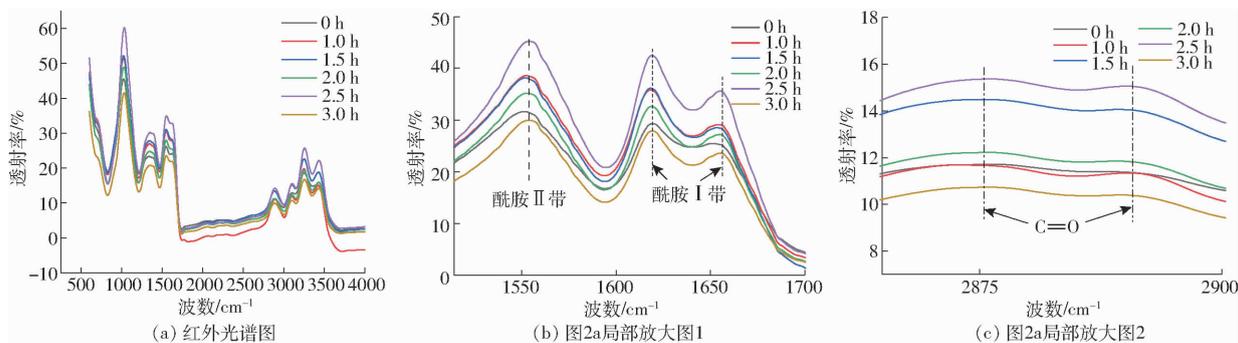


图 2 不同酸解时间下 ChN 傅里叶红外光谱图

Fig. 2 FTIR of ChN at different acid hydrolysis times

### 2.3 低温扫描电镜图像

低温扫描电镜是观察乳液界面结构最有利技术之一,可以观察到平均粒径小于  $100\ \text{nm}$  的颗粒界面处填充结构,这使它能够原位在乳液界面上原位表征纳米级颗粒<sup>[1]</sup>。从图 3 可以看出,未经酸解的几丁质不能形成纳米晶体,且聚集在一起,无法对乳液进行包裹,不能形成多糖皮克林乳液典型的网状结构。而经过酸解之后形成的 ChN 不同程度地附着在乳液表面,形成了典型的网状结构,说明几丁质必须改性破坏其无定形区域才能附着于乳液表面,形成稳定乳液。如图 3 所示,酸解 1.5、2.0、2.5 h 的 ChN 大量附着在乳液表面,充分包裹液滴,与不存在界面稳定剂

的体系相比,颗粒的存在可以增强聚结<sup>[21]</sup>。比较发现高结晶度的 ChN 颗粒更小,液滴表面附着更多,乳液的网状结构更明显,这可能是结晶度越高,在高压均质处理时,巨大的压降使得液体颗粒从喷嘴喷出瞬间高度破碎,被分散成更小的颗粒<sup>[22]</sup>,进而更多地包裹在乳液表面(图 3),使其具有更高的稳定性。

### 2.4 界面接触角

界面接触角指在气、液、固三相交点处所作的气-液界面的切线,是表征颗粒乳化剂吸附行为的一个重要参数,与液-固交界线之间的夹角为  $\alpha$ ,用来表示润湿程度<sup>[8]</sup>。 $\alpha < 90^\circ$ 表示固体表面为亲水性,其值越小,则润湿性越好; $\alpha > 90^\circ$ 表示固体表面是疏

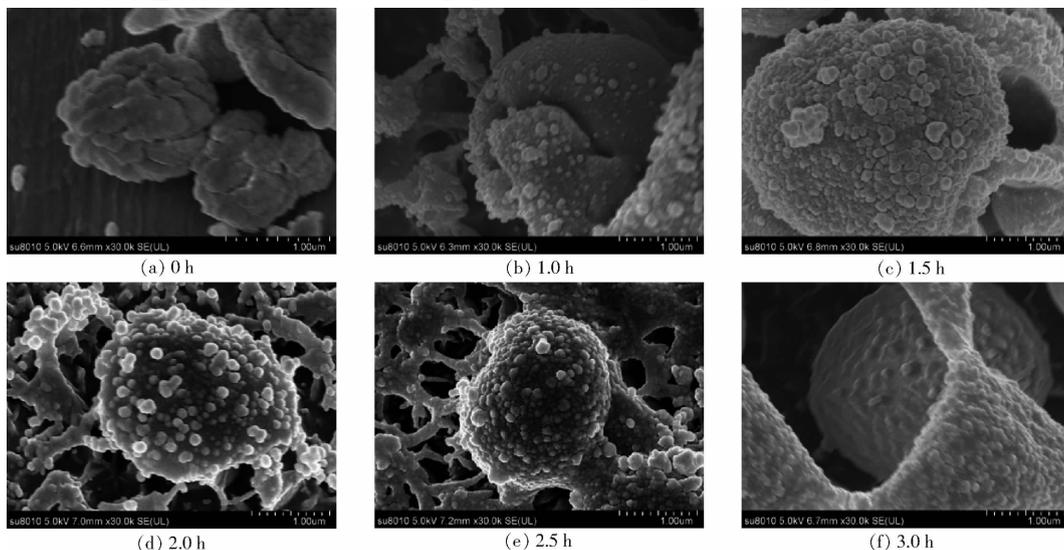


图 3 不同结晶度 ChN 稳定的皮克林乳液低温扫描电子显微镜图

Fig. 3 Cryo-SEM of Pickering emulsion prepared by ChN with different crystallinity index values

水性<sup>[23]</sup>。图4显示了不同结晶度 ChN 制备的乳液接触角,由图4可知,乳液均为亲水性,但亲水程度不同。原始几丁质稳定的乳液(图4a)  $\alpha$  最大,为  $71.1^\circ$ ,表明制备的乳液亲水性最差。经过酸解后几丁质稳定的乳液接触角变小,说明乳液的亲水性增加,并且可以看出,结晶度最高的 ChN 稳定的乳液(图4e)测得接触角最小,为  $36.6^\circ$ ,减小了一半左右,说明乳液的亲水性大大提高,原因可能是结晶度高的 ChN 经过均质及超声处理后具有更高的比表面积,能更多地吸附于乳液界面,使乳液与水之间有更多的接触<sup>[24]</sup>,形成更小的接触角,从而说明乳液表面附着更多纳米颗粒,稳定性更好。

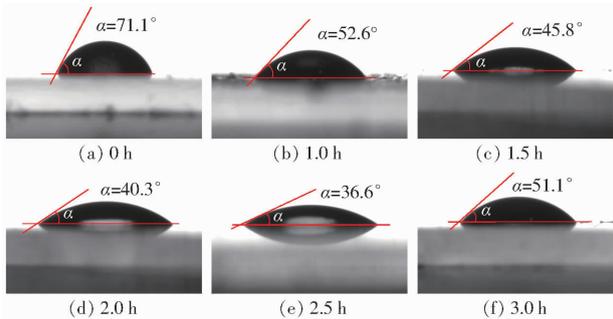


图4 不同结晶度 ChN 稳定的皮克林乳液界面接触角  
Fig.4 Interfacial contact angle of Pickering emulsion prepared by ChN with different crystallinity index values

## 2.5 O/W 型皮克林乳液的热稳定性及物理稳定性

采用离心分离法测定皮克林乳液的抗应力稳定性。由图5(图中同一参数的不同字母表示差异显著,  $P < 0.05$ )可知,结晶度低的 ChN 稳定的皮克林乳液的热稳定性较低,这与文献[12]研究相似;而结晶度最高的 ChN 制备的乳液热稳定性指数最高,为 63%;酸解 1.0、1.5、2.0 h 制备的 ChN 稳定的 O/W 乳液具有相近的物理稳定性,而酸解 2.5 h 制备的 ChN 稳定的 O/W 乳液物理稳定性指数最高,为 69.52%。综上,结晶度高的 ChN 稳定的乳液热稳定性及物理稳定性高,可能是因为结晶度高的 ChN 粒径更小,具有更大的比表面积,亲水性更高,能更充分紧密地吸附在界面上,使乳液不易被破坏<sup>[25]</sup>。

## 2.6 乳析稳定性

图6为皮克林乳液贮藏7d的乳析指数  $C_l$  变化。如图所示,未经酸解的 ChN 形成的皮克林乳液乳析指数最大,说明乳液分层最明显,乳析稳定性最差。而经过酸水解 ChN 制备的皮克林乳液  $C_l$  显著低于未经酸解的 ChN 制备的乳液 ( $P < 0.05$ ),并且乳液在贮藏4d之后  $C_l$  几乎保持不变。结果显示酸解 2.0 h 和 2.5 h 形成的纳米晶体制备的乳液  $C_l$  最低,不足 1%,说明这两种乳液的乳析稳定性最好。文献[26]测定了大豆分离蛋白与壳聚糖复合物稳

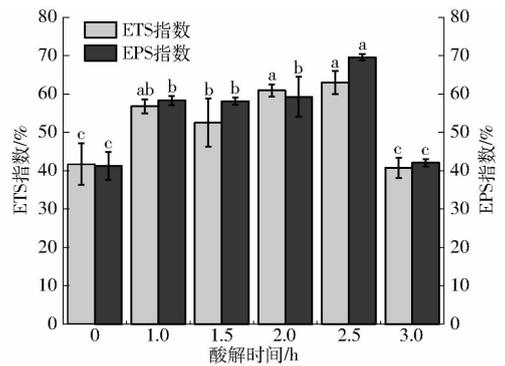


图5 不同结晶度 ChN 稳定的皮克林乳液 ETS 指数和 EPS 指数

Fig.5 ETS index and EPS index of Pickering emulsion prepared by ChN with different crystallinity index values

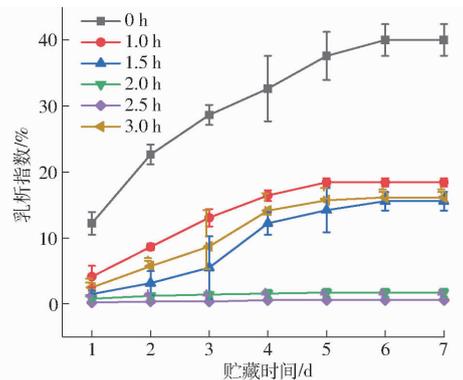


图6 不同结晶度 ChN 稳定的皮克林乳液乳析指数  
Fig.6  $C_l$  of Pickering emulsion prepared by ChN with different crystallinity index values

定的乳液乳析指数,最低为 45.8%,而本研究乳液的乳析指数大大减小,可能是因为当颗粒达到一定的结晶度,具有了更小的界面接触角,一旦它们附着到油-水界面,就被有效且不可逆地吸附<sup>[27]</sup>。冷冻扫描电镜图像也观察到颗粒不同程度地吸附在液滴表面,且结晶度高的纳米晶体能更多地附着在表面以更好地稳定乳液,使乳液具有更高的乳析稳定性。

## 2.7 储藏稳定性

通过粒度仪测定了乳液制备 0 d 和常温储藏 30 d 的平均粒径,如图7(图中同一储藏时间不同字

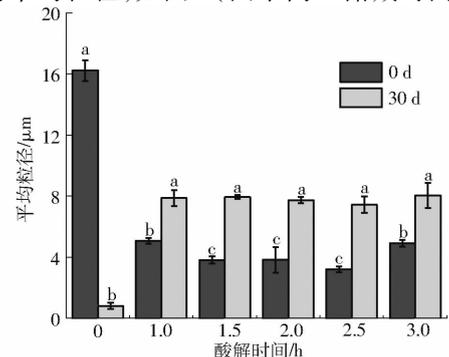


图7 不同结晶度 ChN 稳定的皮克林乳液平均粒径  
Fig.7 Average particle size of Pickering emulsion prepared by ChN with different crystallinity index values

母表示差异显著,  $P < 0.05$ ) 所示。ChN 稳定的皮克林乳液 0 d 时平均粒径高达  $16 \mu\text{m}$ , 而经过酸水解的 ChN 稳定的皮克林乳液平均粒径不足  $5 \mu\text{m}$ , 粒径明显减小; 文献 [28] 的研究表明, 酸解 1.5 h 获得的 ChN 制备的质量分数为 0.05% 的乳液平均粒径最小约  $10 \mu\text{m}$ , 而本实验酸解 2.5 h 获得的结晶度最高的 ChN 稳定的乳液粒径小于  $5 \mu\text{m}$ , 粒径减小近 1/2, 可能是因为高结晶度的纳米晶体中无定形区域被更大地破坏, 在高剪切、空穴爆炸、超声破碎等力学作用下, 形成更小更分散的纳米晶体 [22], 使得制备的乳液粒径也更小。此外, 30 d 后的平均粒径变化明显, 未经酸解的几丁质稳定的乳液粒径显著减小, 仅纳米级, 从图 8g 可以看出, 原始几丁质形成的乳液中间部分已经呈透明状, 下层出现絮状沉淀, 这已经

不再是常规意义上的乳液, 因此导致测定的粒径变化极大; 而 ChN 稳定的皮克林乳液经过 30 d 的常温储藏, 仅上层不同程度地出现分层, 下层并未发生絮凝, 但是平均粒径也有增加, 说明乳液的稳定性随着时间的延长会发生改变。由图 7 可以看到, 结晶度最高的 ChN 制备的乳液 0 d 和 30 d 的平均粒径最小, 且分层最不明显, 说明随着时间的增加, 结晶度越高的几丁质纳米晶体稳定的皮克林乳液储藏稳定性越好。最重要的是, 所有 ChN 稳定的乳液在经过 30 d 的常温储藏后均未出现透明部分, 且没有絮状沉淀, 这在常规表面活性剂稳定的乳液中是不常见的 [29], 可能是吸附在油-水界面的颗粒可以在空间上阻碍液滴的紧密接近, 从而减小聚结程度 [27]。由此可得, 酸解之后的几丁质极大地提高了乳液的储藏稳定性。

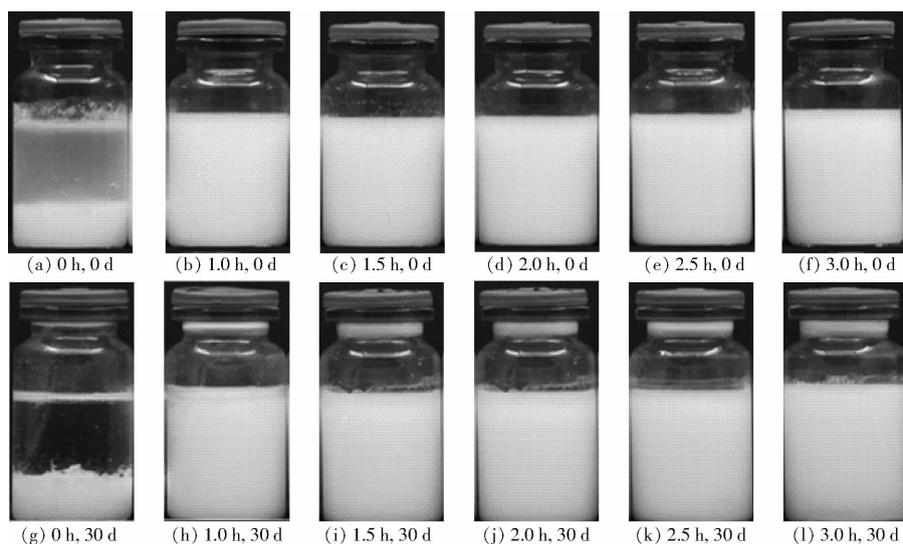


图 8 皮克林乳液储藏图像

Fig. 8 Storage photos of Pickering emulsion

### 3 结束语

酸解时间会影响 ChN 的结晶度, 在 2.5 h 内 ChN 的结晶度随着时间的延长而增加, 过度酸解会破坏结晶区, 导致结晶度下降; 高结晶度的 ChN 颗粒小、亲水性

好, 能更充分地包裹于乳液表面, 使乳液抗应力热稳定性、物理稳定性、乳析稳定性提高; 常温储藏 30 d 后, ChN 稳定的乳液不会出现絮状沉淀, 且分层不明显, 具有良好的储藏稳定性。由此可得, 酸解改性后结晶度越高的几丁质纳米晶体制备的皮克林乳液越稳定。

### 参 考 文 献

- [1] XIAO J, LI Y, HUANG Q. Recent advances on food-grade particles stabilized Pickering emulsions: fabrication, characterization and research trends[J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 55: 48-60.
- [2] FOLTER J W J D, RUIJVEN M W M V, VELIKOV K P. Oil-in-water pickering emulsions stabilized by colloidal particles from the water-insoluble protein zein[J]. Soft Matter, 2012, 8(25):6807-6815.
- [3] LU X, ZHANG H, LI Y, et al. Fabrication of milled cellulose particles-stabilized Pickering emulsions [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 427-435.
- [4] YANG T, ZHENG J, ZHENG B S, et al. High internal phase emulsions stabilized by starch nanocrystals [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 82: 230-238.
- [5] BARKHORDARI M R, FATHI M. Production and characterization of chitin nanocrystals from prawn shell and their application for stabilization of Pickering emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 82: 338-345.
- [6] SALABERRIA A M, FERNANDES S C M, DIAZ R H, et al. Processing of  $\alpha$ -chitin nanofibers by dynamic high pressure homogenization: characterization and antifungal activity against *A. niger*[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 116: 286-291.

- [7] GOPALAN N K, DUFRESNE A. Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanocomposites. 2. Mechanical behavior [J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4(3): 666–674.
- [8] 魏本喜. 淀粉纳米晶的制备, 分散, 改性及乳化性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.  
WEI Benxi. Starch nanocrystal: preparation, dispersion, modification and its emulsifying property [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015. (in Chinese)
- [9] XIAO J, WANG X, GONZALEZ A J P, et al. Kafirin nanoparticles-stabilized pickering emulsions: microstructure and rheological behavior[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 54: 30–39.
- [10] 肖媛, 李婷婷, 周芳, 等. 冷冻扫描电镜及其在生命科学中的应用[J]. *电子显微学报*, 2015, 34(5): 447–451.  
XIAO Yuan, LI Tingting, ZHOU Fang, et al. Cryo-scanning electron microscopy and its application in the research of life science[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2015, 34(5): 447–451. (in Chinese)
- [11] HOSSEINI A, JAFARI S M, MIRZAEI H, et al. Application of image processing to assess emulsion stability and emulsification properties of Arabic gum[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 126: 1–8.
- [12] KASIRI N, FATHI M. Production of cellulose nanocrystals from pistachio shells and their application for stabilizing Pickering emulsions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 106: 1023–1031.
- [13] MOSCHAKIS T, MURRAY B S, DICKINSON E. Microstructural evolution of viscoelastic emulsions stabilised by sodium caseinate and xanthan gum[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284(2): 714–728.
- [14] FENG F, LIU Y, HU K. Influence of alkali-freezing treatment on the solid state structure of chitin [J]. *Carbohydrate Research*, 2004, 339(13): 2321–2324.
- [15] AKLOG Y F, NAGAE T, IZAWA H, et al. Preparation of chitin nanofibers by surface esterification of chitin with maleic anhydride and mechanical treatment[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 153: 55–59.
- [16] PEREIRA A G B, MUNIZ E C, HSIEH Y L. Chitosan-sheath and chitin-core nanowhiskers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 107: 158–166.
- [17] BRUNNER E, EHRlich H, SCHUPP P, et al. Chitin-based scaffolds are an integral part of the skeleton of the marine demosponge *Ianthella basta*[J]. *Journal of Structural Biology*, 2009, 168(3): 539–547.
- [18] MARCHESSAULT R H, PEARSON F G, LIANG C Y. Infrared spectra of crystalline polysaccharides: VI. Effect of orientation on the tilting spectra of chitin films[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1960, 45: 499–507.
- [19] FOCHER B, NAGGI A, TORRI G, et al. Structural differences between chitin polymorphs and their precipitates from solutions—evidence from CP–MAS 13C–NMR, FT–IR and FT–Raman spectroscopy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1992, 17(2): 97–102.
- [20] WANG Q, YAN X, CHANG Y, et al. Fabrication and characterization of chitin nanofibers through esterification and ultrasound treatment[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 180: 81–87.
- [21] SCHRÖDER A, SPRAKEL J, SCHROËN K, et al. Coalescence stability of Pickering emulsions produced with lipid particles: a microfluidic study[J]. *Journal of Food Engineering*, 2018, 234: 63–72.
- [22] 万红霞, 孙海燕, 刘冬. 动态超高压微射流均质对大米蛋白功能特性的影响[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(16): 155–161.  
WAN Hongxia, SUN Haiyan, LIU Dong. Effects of dynamic high-pressure microfluidization on functional properties of rice protein[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2015, 36(16): 155–161. (in Chinese)
- [23] 彭长敏. 微液滴在均匀性和非均匀润湿性表面上的动力学与热力学特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.  
PENG Changmin. Research on dynamics thermodynamic characteristics of droplets on surfaces with uniform/non-uniform wettability[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015. (in Chinese)
- [24] GOODRICH J D, WINTER W T.  $\alpha$ -chitin nanocrystals prepared from shrimp shells and their specific surface area measurement[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(1): 252–257.
- [25] BINKS B P, CLINT J H, WHITBY C P. Rheological behavior of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic bentonite particles[J]. *Langmuir*, 2005, 21(12): 5307–5316.
- [26] 丁俭, 隋晓楠, 王婧, 等. 超声处理大豆分离蛋白与壳聚糖复合物对 O/W 型乳液稳定性的影响[J]. *食品科学*, 2018, 39(13): 74–80.  
DING Jian, SUI Xiaonan, WANG Jing, et al. Effect of ultrasonic treatment on stability of oil-in-water (O/W) emulsion containing soybean protein isolate-chitosan complex[J]. *Food Science*, 2018, 39(13): 74–80. (in Chinese)
- [27] BINKS B P, DYAB A K F, FLETCHER P D I. Contact angles in relation to emulsions stabilised solely by silica nanoparticles including systems containing room temperature ionic liquids[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(48): 6391–6397.
- [28] TZOUMAKI M V, MOSCHAKIS T, KIOSSEOGLU V, et al. Oil-in-water emulsions stabilized by chitin nanocrystal particles [J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(6): 1521–1529.
- [29] 李杨, 胡森, 谢凤英, 等. 超高压均质对紫苏油纳米乳液稳定性的影响[J/OL]. *农业机械学报*, 2018, 49(8): 381–387.  
LI Yang, HU Miao, XIE Fengying, et al. Effect of ultrahigh pressure homogenization on stability of perilla oil nanoemulsion [J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2018, 49(8): 381–387. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?file\\_no=20180846&flag=1](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20180846&flag=1). DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2018.08.046. (in Chinese)