

低分子量甲壳素纳米纤维的高效制备

冯彦洪, 罗洪伟, 雷波*

(华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东省高分子先进制造技术及装备重点实验室,
聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广东广州 510640)

摘要: 为探究分子量对甲壳素纳米纤维制备的影响, 选取不同分子量甲壳素为原料, 经化学漂白、高速剪切和超声处理等步骤制备了甲壳素纳米纤维。该研究探讨了使用不同分子量的甲壳素作为原料, 在相同的制备条件下制备纳米纤维, 并观察了这些条件下纳米纤维的产率及微观形貌的变化。SSHC 其中低分子量 SSHC 由于纤维较短, 缠结点较少, 更易于分纤, 可获得更高的纳米纤维产率。其次, 在处理过程中, SSHC 化学结构和晶型保持不变, 能够在较短超声处理时间内 (30 min) 制备出 50~125 nm 直径的甲壳素纳米纤维, 其中甲壳素纳米纤维的产率可达 32.07%。该研究揭示了低分子量甲壳素制备纳米纤维的高效性, 所制备的甲壳素纳米纤维在 Pickering 乳液体系中作为稳定剂有着较大的应用潜力, 为实现甲壳素的高值化利用提供了良好的技术支撑。

关键词: 甲壳素; 分子量; 连续闪爆; 超临界二氧化碳; 超声; 纳米纤维

文章编号: 1673-9078(2025)07-231-238

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.7.0814

Efficient Production of Low-molecular-weight Chitin Nanofibers

FENG Yanhong, LUO Hongwei, LEI Bo*

(School of Mechanical and Automotive Engineering, Guangdong Provincial Key Laboratory of Technique and Equipment for Macromolecular Advanced Manufacturing, National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: To investigate the influence of molecular weight on the production of chitin nanofibers, we used chitin of different molecular weights to produce nanofibers under identical chemical bleaching, high-speed shearing, and ultrasonication conditions. The yield and morphological characteristics of nanofibers produced under the same preparation conditions using chitin with different molecular weights were examined. Because low-molecular-weight chitin (SSHC) yields shorter fiber lengths and fewer entanglement points, SSHC facilitates fibrillation, resulting in a higher nanofiber yield. Processing does not alter the chemical structure and crystalline phase of SSHC, enabling efficient production of chitin nanofibers with diameters ranging from 50 to 125 nm with relatively short ultrasonication times (30 min), ultimately achieving yields of up to 32.07%. This research reveals the benefits of using low-molecular-weight chitin for nanofiber fabrication and highlights their promise as stabilizers in Pickering emulsion systems. These findings provide strong technical support for value added chitin utilization.

Key words: chitin; molecular weight; continuous steam explosion; supercritical carbon dioxide; ultrasonication; nanofibers

引文格式:

冯彦洪,罗洪伟,雷波.低分子量甲壳素纳米纤维的高效制备[J].现代食品科技,2025,41(7):231-238.

FENG Yanhong, LUO Hongwei, LEI Bo. Efficient production of low-molecular-weight chitin nanofibers [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(7): 231-238.

收稿日期: 2024-06-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52273088); 广东省重点领域研发计划项目 (2022A1515011561)

作者简介: 冯彦洪 (1976-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 高分子材料成型加工新技术新设备、高分子材料成型加工过程计算机建模与仿真,
E-mail: yhfeng@scut.edu.cn

通讯作者: 雷波 (1991-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 生物基高分子材料改性及应用, E-mail: leibo123@scut.edu.cn

甲壳素 ($C_8H_{13}O_5N_n$) 是一种广泛存在于甲壳类动物的外壳中的天然物质, 是由 N-乙酰基-d-氨基葡萄糖 (N-乙酰基-2-氨基-2-脱氧-d-葡萄糖) 单元构成的直链聚合物, 其结构与纤维素相似, 具有较高的应用价值。在虾蟹壳中, 甲壳素链通过氢键和范德华力紧密相连, 形成微纤维结构, 这些微纤维由纳米原纤维构成, 而这些纳米原纤维的直径介于 2~5 nm, 长度介于 0~300 nm^[1,2], 甲壳素可以转化为甲壳素纳米纤维 (Chitin Nano-Fibers, ChNFs)。与纤维素类似^[3,4], 甲壳素纳米纤维作为一种食品级颗粒, 也可用于制备食品级 Pickering 乳液。食品级的 Pickering 乳液应用范围广, 作为一种有效递送体系, 可以输送鱼油^[5]、虾青素^[6], 提高其生物可利用性。Pickering 乳液也可以代替黄油制作蛋糕, 可以在不改变其颜色和质地的情况下减少卡路里摄入并延长保质期^[7]。

甲壳素纳米纤维在 Pickering 乳液应用中更具优势, 与纳米纤维素相比, 它能使乳液液滴更小并提升存储稳定性^[8], 而且低长径比的纳米颗粒更有助于油滴稳定^[9], 这是因为高长径比纳米纤维在相同质量浓度下, 数密度低, 导致稳定油相的纤维粒子较少, 液滴表面覆盖率较低。甲壳素纳米纤维稳定的 Pickering 乳液可以有效地输送抗菌精油, 降低精油在加工过程中的释放, 制备出含有较少或不含合成防腐剂的食品^[10]。除此之外, 甲壳素纳米纤维的阳离子特性使其适合与人体胃肠道阴离子成分相互作用, 形成物理屏障, 阻止消化酶到达脂质并降低消化酶、胆汁酸或其他胃肠道成分的活性^[11]。甲壳素纳米纤维稳定的 Pickering 乳液能产生具有完全界面覆盖的高稳定性脂质液滴, 可以降低脂质消化率, 制备诱导饱腹感的食物^[12]。

超声分散法是实验室中常用的机械处理方法, 在处理甲壳素悬浮液时, 空腔内爆产生的高压和冲击波^[13], 能够有效打破甲壳素原纤维之间的氢键和范德华力, 进而将微尺度的甲壳素原纤维逐步分解成纳米尺度。近年来的大量研究表明, 超声以高效环保等优势, 在纳米材料制备领域备受科研工作者的青睐^[14-17]。然而, 分子量的大小影响着超声法制备甲壳素纳米纤维的效率, 但目前缺乏对不同分子量在甲壳素纳米纤维中的制备差异研究。

基于此, 本研究以不同方法制备的不同分子量的甲壳素作为原料, 结合化学漂白以及高速剪切和超声分散对其处理, 制备高质量的甲壳素纳米纤维,

探究分子量对甲壳素纳米纤维制备的影响, 分析甲壳素在不同处理阶段的化学结构和组成, 揭示其微观形貌和晶体结构的变化, 以阐明本研究制备的甲壳素纳米纤维对 Pickering 乳液的应用潜力。

1 材料与方法

1.1 原料

三种甲壳素由实验室自制: 经过连续闪爆处理 (Continuous Steam Explosion, CSE) 后, 在超临界二氧化碳条件下碳酸脱除碳酸钙、高温水热法脱除蛋白质制备的甲壳素 (Continuous Steam Exploded Shrimp Shells-SSHCO₂ Demineralization-Hot Water Deproteinization Chitin, SSHC)。经过连续闪爆处理后, 在 HCl 脱除碳酸钙、NaOH 脱除蛋白质制备的甲壳素 (Continuous Steam Exploded Shrimp Shells-Acid-Alkali Chitin, CSE-AAC)。以及未经连续闪爆处理, 在 HCl 脱除碳酸钙、NaOH 脱除蛋白质制备的甲壳素 (Acid-Alkali Chitin, AAC); H₂O₂ 购于国药集团化学试剂有限公司, 所有实验用水均为去离子水。

1.2 主要仪器设备

VK-6001 高速破壁机, 德国欧诺华仪器有限公司; XO-1200D 超声波细胞破碎仪, 南京先欧仪器制造有限公司; Nexus 670 傅里叶红外光谱仪, 美国 Thermo Nicolet 公司; XPert powder X 射线衍射仪, 荷兰帕纳科公司; Dimension Icon AFM 原子力显微镜, 德国布鲁克公司; TG 209 F3 热重分析仪, 德国 NETCH 仪器公司; Quanta FEG 250 场发射扫描电子显微镜, 美国 FEI 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 甲壳素的漂白

将甲壳素与体积分数为 5% 的 H₂O₂ 溶液按照固液比 1:20 混合。在 80 °C 条件下搅拌 0.5 h。处理完成后, 用超纯水对物料进行反复洗涤, 以去除残留的 H₂O₂ 和其他杂质, 将物料烘干后分别得到漂白甲壳素 (SSHC-Bleach, SSHC-B; ACC-Bleach, AAC-B)。

1.3.2 甲壳素的高速剪切和超声分散

将 SSHC-B 配制成 150 mL 质量分数为 0.5% 的水悬浮液, 然后使用高速破壁机以 20 000 r/min

的转速高速剪切处理 5 min, 得到高速剪切甲壳素 (SSHC-B+High-Speed shear, SSHC-BH)。采用超声细胞破碎仪以 1 000 W 的功率对 SSHC-BH 分别进行 10、20 和 30 min 的超声分散处理得到甲壳素纳米纤维 (SSHC-B+High-Speed shear+Ultrasound, SSHC-BHU), 以探究超声分散时间对甲壳素纳米纤维制备的影响规律, 根据超声分散时间将样品分别命名为 SSHC-BHU-10 min、SSHC-BHU-20 min 和 SSHC-BHU-30 min。采用 AAC-B 作为原料, 重复经过高速剪切和不同超声时间制备样品, 分别标记为 (AAC-B+High-Speed shear, AAC-BH; AAC-B+High-Speed shear+Ultrasound, SSHC-BHU; AAC-BHU-10 min、AAC-BHU-20 min 和 AAC-BHU-30 min)。

1.3.3 甲壳素分子量测试

甲壳素的分子量是通过乌氏黏度计测量特性粘度来确定的。将不同来源的甲壳素样品加入 LiCl 和 N,N-二甲基乙酰胺 (质量分数 5%) 溶液中直至完全溶解。根据 Mark-Houwink^[18] 方程 1 计算黏均分子量 (M_η)。

$$[\eta]=KM_\eta^\alpha \quad (1)$$

式中:

$[\eta]$ ——特性粘度,

K 和 α ——常数。对于甲壳素 (25 °C), $K=0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$, $\alpha=0.69$ 。

1.3.4 甲壳素纳米纤维产率计算

为计算甲壳素纳米纤维的产率, 将经超声分散处理后的样品置于离心机中, 以 10 000 r/min 的转速进行离心, 实现上层清液与底层固体未溶物的有效分离, 上层清液即甲壳素纳米纤维分散液。通过 24 h 的冷冻干燥处理, 将上层清液转化为固态的甲壳素纳米纤维粉末。产率 (Y) 测定依据公式 (2)。为确保数据的准确性, 每组样品进行三次测试, 并取平均值作为最终产率结果。

$$Y=\frac{M_2}{M_1}\times 100\% \quad (2)$$

式中:

Y ——产率, %;

M_1 ——高速剪切甲壳素的质量, g;

M_2 ——甲壳素纳米纤维粉末的质量, g。

1.3.5 微观形貌分析

使用 Quanta FEG 250 场发射扫描电子显微镜

(FEI, Quanta FEG 250 USA) 观察样品的微观形貌以及片材的断面形貌, 加速电压为 5 kV。

1.3.6 AFM测试

将甲壳素悬浮液稀至质量分数为 0.01%, 随后使用胶头滴管将稀释后的悬浮液转移到硅片上, 待自然干燥后采用 Dimension Icon AFM 原子力显微镜的 Tapping 模式进行形貌扫描。

1.3.7 傅里叶红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪 (型号为 VERTEX-70, Bruker 制造) 进行光谱扫描, 波数设定为 400~4 000 cm^{-1} , 进行 32 次扫描。

1.3.8 X射线衍射分析

使用 X 射线衍射仪 (Panalytical X' pert Powder) 进行 X 射线衍射分析。工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描角度范围 10 °~50 °, 扫描速度为 38.4 秒/步, 扫描步 0.04 °。甲壳素的结晶度指数 (CrI) 测定依据公式 (3) 完成^[19]。

$$\text{CrI}_{110}=\frac{I_{110}-I_{\text{am}}}{I_{110}}\times 100\% \quad (3)$$

式中:

CrI_{110} ——结晶度, %;

I_{am} ——16 °的强度;

I_{110} ——19.3 °的强度。

1.4 数据分析

本研究中, 除特殊声明外, 每个实验均进行了 3 次重复, 数据以均值 ± 标准差的形式表示。使用 IBM SPSS Statistics 27.0 软件进行单因素方差分析, DUNCAN 事后检验, $P<0.05$ 时被认为具有统计学意义。Origin 2021、Excel 2019 和进行数据统计分析与图表制作。

2 结果与讨论

2.1 甲壳素分子量分析

由公式 (2) 计算甲壳素的分子量结果如表 1 所示, 由表 1 可知, 经过连续闪爆处理后, 在超临界二氧化碳条件下碳酸脱除碳酸钙、高温水热法脱除蛋白质制备的甲壳素 (SSHC) 分子量较低 (9 790)。甲壳素的分子量分布广泛, 其中 10~150 kDa 的区间被归类为中低分子量范围。而分子量低于 10 kDa 的甲壳素, 则被视为低分子量甲壳素^[20,21], SSHC 的分子量处于低分子量范畴。而

经过连续闪爆预处理，在 HCl 脱除碳酸钙、NaOH 脱除蛋白质制备的甲壳素（CSE-AAC）分子量更高（13 063）。这因为在高温水环境中，氢离子和氢氧化物的产生促进了甲壳素的解聚，导致了其分子量的降低^[22]。而未经连续闪爆处理，在 HCl 脱除碳酸钙、NaOH 脱除蛋白质制备的甲壳素（AAC）分子量最高（14271）。表明连续闪爆过程所形成的高温高压环境同样会导致甲壳素的解聚，使其分子量降低^[23]。但是，相比水热法脱除蛋白质过程，连续闪爆在降低分子量的效果较弱。

表 1 甲壳素的分子量
Table 1 Molecular of chitin

名称	黏均分子量 (M_n)
SSHC	$9\,790 \pm 50.51^c$
CSE-AAC	$13\,037.33 \pm 216.64^b$
AAC	$14\,278 \pm 250.57^a$

注：同列右肩不同的小写字母表示具有显著差异 ($P<0.05$)。

2.2 甲壳素纳米纤维产率分析

超声处理时间和原料类型对甲壳素纳米纤维产率的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出，随着超声处理时间延长，两种原料（SSHC 和 AAC）制备的甲壳素纳米纤维产率均显著增加。然而，当超声时间从 30 min 增加至 40 min 时，甲壳素纳米纤维产率的提升不明显。基于超声诱导的空化效应^[24]，过长的超声时间可能引发空化区周围温度的急剧升高，进而破坏甲壳素的糖苷环结构和分子链完整性。因此，为了保持纤维质量并降低能耗，超声处理时间不宜超过 30 min。此外，使用分子量较低的 SSHC 作为原料，在相同产率下可缩短超声处理时间，进一步提高了生产效率。这是由于分子量与缠结密切相关：高分子量的甲壳素纤维因其较长的分子链而缠结更多，导致分纤过程困难，需要更多的能量和时间来克服缠结力。相反，低分子量的纤维因缠结较少，在分纤过程中更易于分散成单根纤维，能耗和时间较投入较少。因此，选择低分子量原料有助于简化分纤过程，提高效率，相对于 AAC，SSHC 作为 Pickering 乳液的稳定剂的原料更有优势。且相较于 Cheng 等^[13]在达到 31% 产率时所需

的 2 h 超声处理时间，本研究能够显著缩短超声处理时间。

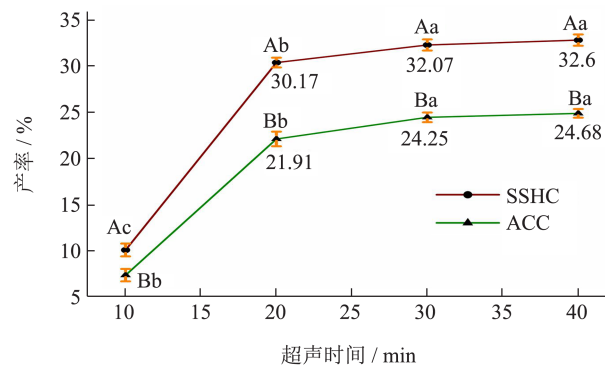


图 1 不同原料制备甲壳素纳米纤维产率随超声时间的变化
Fig.1 The yield of chitin nanofibers prepared from different raw materials varies with the ultrasonic time

注：图中的大写字母不同表示组间显著差异，小写字母不同表示组内显著差异 ($P<0.05$)。

2.3 微观形貌分析

不同处理过程对甲壳素微观形貌变化的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出，原始的 SSHC 和 AAC 原料中，甲壳素纤维呈螺旋堆叠的蜂窝状结构，这种形态即为甲壳素纤维的典型结构^[25]。经 H₂O₂ 漂白处理后（SSHC-B 和 AAC-B），甲壳素纤维形态变得更为清晰，但蜂窝状结构基本保持不变。高速剪切处理（SSHC-BH 和 AAC-BH）则明显破坏纤维之间的结合，但 AAC-BH 中仍有部分蜂窝状结构未被破坏，纤维间保持紧密团聚状态，表明高速剪切虽有效但不足以完全分散纤维。进一步采用超声处理，超声 10 min 后，甲壳素微纤维开始细化，表明超声处理能有效促进纤维的分散和细化。随着超声时间的延长至 20 min 和 30 min，分离的甲壳素纳米纤维变得更加细长，显示出超声时间对纤维细化程度的显著影响。值得注意的是，使用分子量更高的 AAC 作为原料时，甲壳素缠结更多，导致分纤过程困难，需要更多的能量和时间来克服缠结力，纤维更难以分散，即使超声时间增加，其尺寸变化也不明显，因此后续主要分析使用低分子量 SSHC 作为原料的样品。SSHC 制备的甲壳素纳米纤维相对于 AAC 长径比更低，由 Bai 等^[9]的研究可知，低长径比的纳米颗粒更有利于稳定油滴。

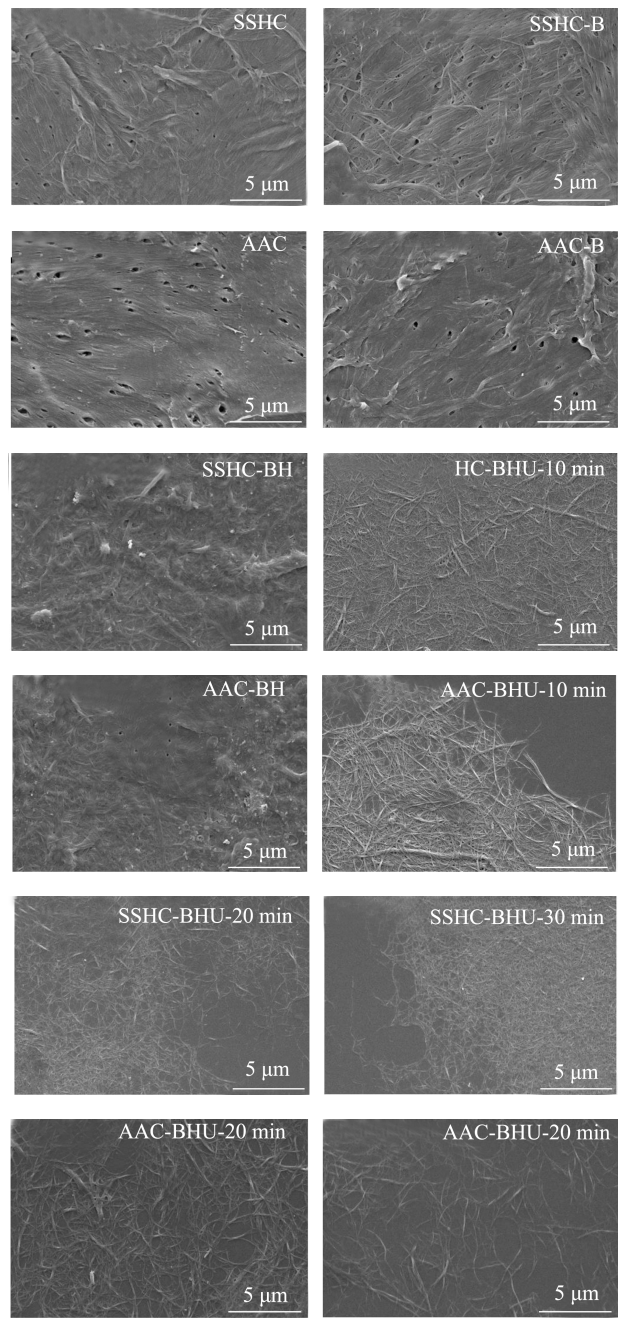


图 2 不同样品的微观形貌

Fig.2 Scanning electron microscope (SEM) image of different samples

2.4 尺寸分析

不同超声处理时间后甲壳素的 AFM 图如图 3 所示。根据图 3 的 AFM 图可以看出，超声处理 10 min 时，甲壳素纤维尺寸大且分布不均匀，其松散的结构与 SEM 观察到的团聚现象相吻合。随着超声处理时间延长，甲壳素纤维直径呈现出明显减小的变化趋势。当超声处理时间延长至 30 min，大尺寸纤维逐渐消失，出现更为细小且均匀的纳米纤维。这一结果表明，超声处理能有效破坏甲壳素纤维

的团聚结构，促进纤维细化以及纤维尺寸的均匀分布。

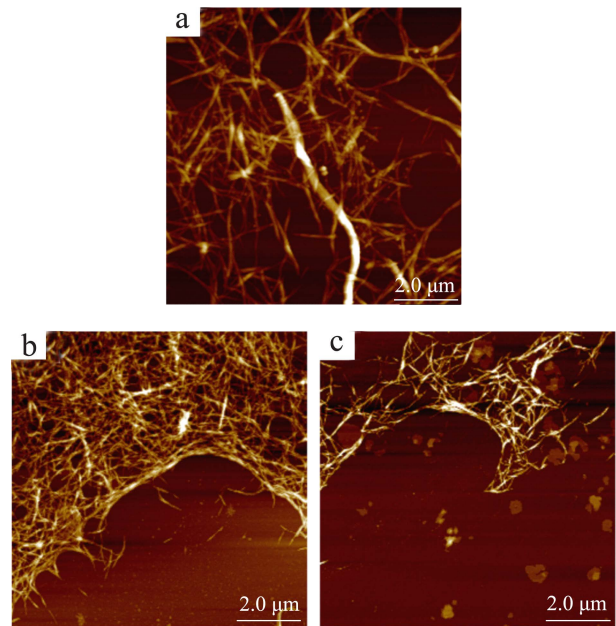


图 3 不同样品的 AFM 图像

Fig.3 Atomic Force Microscope (AFM) image of different samples

注：(a) SSHC-BHU-10 min；(b) SSHC-BHU-20 min；(c) SSHC-BHU-30 min。图 4 同。

根据 AFM 结果对甲壳素纳米纤维直径分布进行分析，其结果如图 4 所示。结果表明，经超声处理 10 min 后，甲壳素纳米纤维直径主要在 100~350 nm 范围内，在 150 nm 和 325 nm 出呈现明显峰值。其尺寸分布范围较宽，表明在较短的超声时间内，纤维的纳米化程度有限，仍有较大直径的纤维存在。随着超声时间增加至 20 min（图 4b），甲壳素纳米纤维的直径分布范围明显变窄，主要集中在 100~150 nm 之间，仅在 130 nm 处出现峰值，显示出更均匀的尺寸分布。这表明延长超声时间有助于纤维的尺寸进一步细化。通过曲线拟合，当超声时间进一步延长至 30 min 时（图 4c），甲壳素纳米纤维的直径分布范围进一步缩小至 50~125 nm，主要集中在 70 nm 和 120 nm 两个峰值。这一结果表明，随着超声处理时间的延长，纤维的细化程度显著提高，尺寸明显减小。综上可知，随着超声处理时间的增加，纤维的尺寸范围逐渐减小，细化程度逐渐提高。这是因为超声处理时间的延长增强了空化作用的效果，使得更多的超声波能量被传递到甲壳素纤维中，有效破坏纤维之间的氢键和范德华力，促进了纤维的细化与分散。

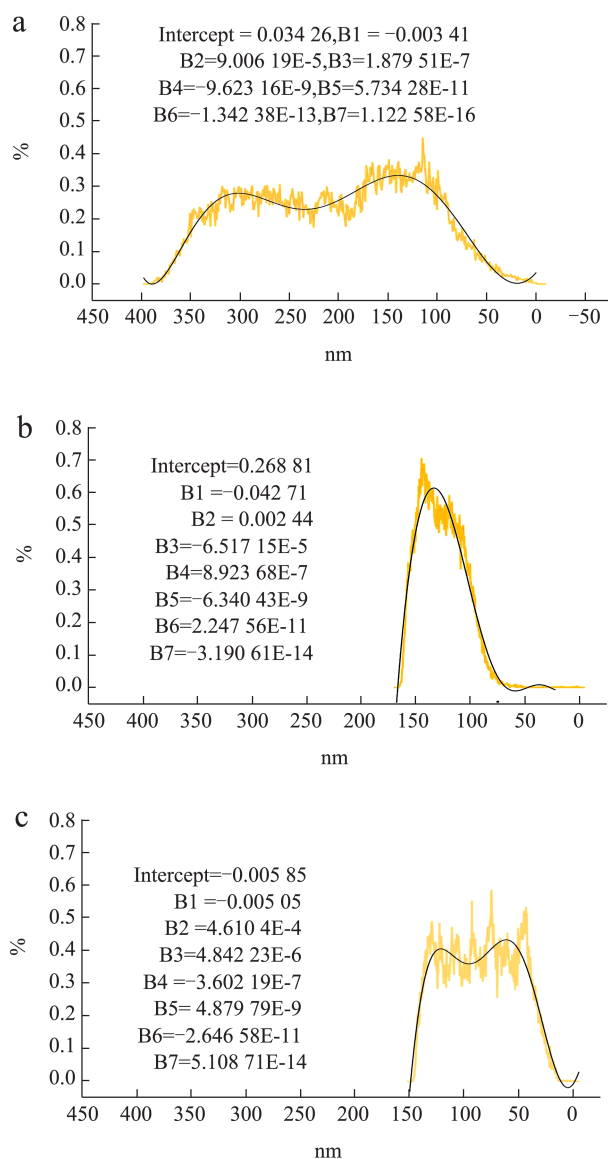


图4 不同样品的直径分布

Fig.4 Particle size distribution of different samples

2.5 傅里叶红外光谱分析

不同条件处理后甲壳素的傅里叶红外光谱由图5所示。从样品的红外光谱图5中,在 $1\,662\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,631\text{ cm}^{-1}$ 处出现的两个特征峰,归属于酰胺I区,这是 α 甲壳素的标志性特征^[26]。 $3\,300\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应于羟基($-\text{OH}$, $3\,450\text{ cm}^{-1}$)和氨基($-\text{NH}$, $3\,268\text{ cm}^{-1}$)的伸缩振动。这些峰的存在证明甲壳素中羟基和氨基的存在。位于 $1\,500\sim 1\,750\text{ cm}^{-1}$ 区间的峰被识别为 $\text{C}=\text{O}$ 基团以及酰胺I带的 N-H 伸缩振动峰^[27],证明了高速剪切以及超声分散处理过程并未对甲壳素分子单元的结构造成破坏。

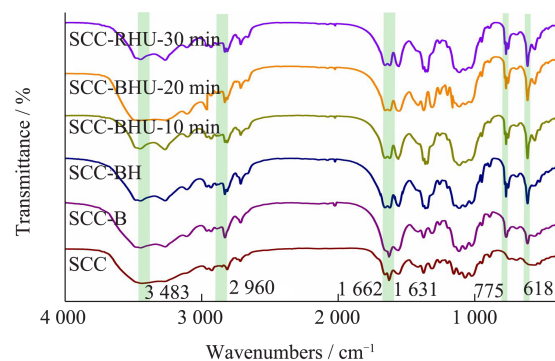


图5 样品的傅里叶变换红外光谱图

Fig.5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) spectra of the samples

2.6 X射线衍射分析

通过XRD表征对甲壳素结晶度以及晶体结构变化进行分析,结果如图6所示。从图中可以看出,所有样品在 9.2° 、 19.2° 和 23.4° 的位置均出现显著的衍射峰,分别对应于甲壳素的(020)晶面、(110)晶面和(130)晶面。这表明经过不同条件处理,甲壳素的晶体结构依然保持完好,且为 α 晶型^[28]。所有样品的X射线衍射图中完全没有方解石(29.6°)和球霏石(31.7°)的衍射峰^[29],表明碳酸钙已被彻底去除。经过漂白、高速剪切以及超声分散后的甲壳素样品,其XRD图谱中未出现任何额外的峰,证实所获得的甲壳素结构完整,晶体结构没有发生变化,且未引入其他杂质。

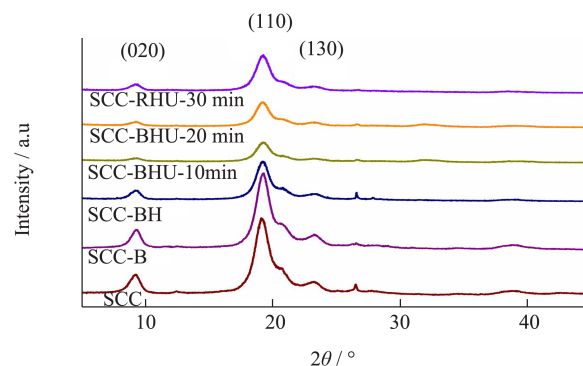


图6 不同样品的X射线衍射谱图

Fig.6 X-ray diffraction patterns of different samples

由公式(3)对样品的结晶度进行计算,结果如表2所示。由表2可知,原始甲壳素(SSHC)、漂白甲壳素(SSHC-B)以及高速剪切甲壳素(SSHC-BH)的结晶度相差不大,晶区和非晶区受到的影响较小。经过超声处理后,结晶区被破坏,结晶度下降。

但随着超声时间的延长, 甲壳素纳米纤维的结晶度反而呈现增加的趋势, 在超声分散过程中, 能量主要集中在与氢键能量相当的尺度内, 主要作用于水分子可以更有效地渗透的非晶区域。尽管纤维的分纤化过程主要沿轴向发生, 但超声能量使得相邻的带状物表面发生融合, 从而将原本的无定形区转变为结晶区^[30]。

表 2 不同样品的结晶度
Table 2 Crystallinity of different samples

样品名称	结晶度/%
SSHC-BHU-30 min	88.64 ± 0.38 ^e
SSHC-BHU-20 min	88.48 ± 0.15 ^e
SSHC-BHU-10 min	86.34 ± 0.35 ^d
SSHC-BH	89.75 ± 0.15 ^b
SSHC-B	90.34 ± 0.12 ^a
SSHC	89.47 ± 0.1 ^b

注: 同列右肩不同的小写字母表示具有显著差异 ($P<0.05$)。

3 结论

为了研究低分子量甲壳素对纳米纤维制备的影响, 本文对比了 AAC 的分子量对制备甲壳素纳米纤维产率以及形貌的影响。实验结果表明, 低分子量的 SSHC 纤维较短, 更易于分散成纳米纤维, 产率更高, 且 SSHC 在制备过程中化学结构和晶型保持不变。经 30 min 超声处理, SSHC 能制备出直径为 50~125 nm 的甲壳素纳米纤维, 且甲壳素纳米纤维的产率可达 32.07%, 展示了其在甲壳素高值化利用中的潜力。由于 SSHC 制备甲壳素纳米纤维具有低长径比以及高产率, 非常适合作为 Pickering 乳液的稳定剂, 具有较好的应用前景。

参考文献

[1] ZHAO H P, FENG X Q, GAO H. Ultrasonic technique for extracting nanofibers from nature materials [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(7): 1-3.

[2] GIRAUD-GUILLE M M. Fine structure of the chitin-protein system in the crab cuticle [J]. Tissue and Cell, 1984, 16(1): 75-92.

[3] 傅亮,李雪影,杨涛,等.三种蛋白包覆纤维素纳米晶稳定皮克林乳液的构建及体外消化特性[J].现代食品科技, 2024,12(8):1-12.

[4] 赵强忠,周海媚.大豆纤维稳定水包油型皮克林乳液的研究[J].现代食品科技,2016,32(10):39-44.

[5] JI Y, HAN C, LIU E, et al. Pickering emulsions stabilized by pea protein isolate-chitosan nanoparticles: fabrication, characterization and delivery EPA for digestion *in vitro* and *in vivo* [J]. Food Chemistry, 2022, 378: 132090.

[6] ZHANG Y, WANG H, HOU Y, et al. Pickering emulsion stabilized by gliadin nanoparticles for astaxanthin delivery [J]. Journal of Food Engineering, 2023, 345: 111417.

[7] FENG X, SUN Y, YANG Y, et al. Zein nanoparticle stabilized pickering emulsion enriched with cinnamon oil and its effects on pound cakes [J]. LWT, 2020, 122: 109025.

[8] BAI L, HUAN S Q, XIANG W C, et al. Pickering emulsions by combining cellulose nanofibrils and nanocrystals: phase behavior and depletion stabilization [J]. Green Chemistry, 2018, 20(7): 1571-1582.

[9] BAI L, HUAN S Q, XIANG W C, et al. Self-assembled networks of short and long chitin nanoparticles for oil/water interfacial superstabilization [J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(7): 6497-6511.

[10] KAVETSOU E, KOUTSOUKOS S, DAFERERA D, et al. Encapsulation of mentha pulegium essential oil in yeast cell microcarriers: an approach to environmentally friendly pesticides [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(17): 4746-4753.

[11] ZHOU H L, LIU J N, DAI T T, et al. The gastrointestinal fate of inorganic and organic nanoparticles in vitamin D-fortified plant-based milks [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 112: 1-10.

[12] ZHOU H L, TAN Y B, LV S S, et al. Nanochitin-stabilized pickering emulsions: Influence of nanochitin on lipid digestibility and vitamin bioaccessibility [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 106: 1-10.

[13] CHENG T, JI Y L, LIANG K. The effects of partial deacetylation on the ultrasonic mechanical treatment to prepare chitin nanofibrils [J]. Journal of Macromolecular Science Part B-Physics, 2023, 62(1): 28-37.

[14] KOU L, HU Z Q, ZHANG L, et al. Preparation of chitin nanofibers through esterification and partial deacetylation followed ultrasonic treatment and their application for antireflective coating [J]. Materials Today Communications, 2023, 36: 11.

[15] ZEWADE D A, IZAWA H, IFUKU S. Optimum preparation conditions for highly individualized chitin nanofibers using ultrasonic generator [J]. Polymers, 2021, 13(15): 1-10.

[16] MA H Z, LIU L, YU J, et al. One-step preparation of chitin nanofiber dispersion in full pH surroundings using recyclable solid oxalic acid and evaluation of redispersed performance [J]. Biomacromolecules, 2021, 22(10): 4373-4382.

[17] CHAIWARIT T, SOMMANO S R, RACHTANAPUN P, et al. Development of carboxymethyl chitosan nanoparticles prepared by ultrasound-assisted technique for a clindamycin

- HCl carrier [J]. *Polymers*, 2022, 14(9): 20.
- [18] SUN C, FU D, JIN L, et al. Chitin isolated from yeast cell wall induces the resistance of tomato fruit to *botrytis cinerea* [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 199(3): 341-352.
- [19] TAN T S, CHIN H Y, LIU C L, et al. Structural alterations, pore generation, and deacetylation of α - and β -chitin submitted to steam explosion [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 122(9): 321-328.
- [20] LAVERTU M, MÉTHOT S, TRAN N, et al. High efficiency gene transfer using chitosan/DNA nanoparticles with specific combinations of molecular weight and degree of deacetylation [J]. *Biomaterials*, 2006, 27(27): 4815-4824.
- [21] KHAJAVIAN M, VATANPOUR V, CASTRO R, et al. Chitin and derivative chitosan-based structures-preparation strategies aided by deep eutectic solvents: A review [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 275: 22.
- [22] YANG H, GÖZAYDIN G K, NASARUDDIN R R, et al. Toward the shell biorefinery: processing crustacean shell waste using hot water and carbonic acid [J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2019, 7(5): 5532-5542.
- [23] TIAN Z, WANG S, HU X, et al. Crystalline reduction, surface area enlargement and pore generation of chitin by instant catapult steam explosion [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 200(11): 255-261.
- [24] KODOLOVA-CHUKHONTSEVA V V, DRESVYANINA E N, MAEVSKAIA E N, et al. Influence of chitin nanofibrils ultrasonic treatment on structure and properties of chitosan-based composite materials [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 285(6): 119-128.
- [25] ROMANO P, FABRITIUS H, RAABE D. The exoskeleton of the lobster *homarus americanus* as an example of a smart anisotropic biological material [J]. *Acta Biomaterialia*, 2007, 3(3): 301-309.
- [26] CÁRDENAS G, CABRERA G, TABOADA E, et al. Chitin characterization by SEM, FTIR, XRD, and ^{13}C cross polarization/magic angle spinning NMR [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93(4): 1876-1885.
- [27] KLAPISZEWSKI Ł, WYSOKOWSKI M, MAJCHRZAK I, et al. Preparation and characterization of multifunctional chitin/lignin materials [J]. *Journal of Nanomaterials Volume*, 2013, 13(1): 425726.
- [28] 张文昌.基于超微研磨诱导的甲壳素非晶化及其应用研究[D].合肥:中国科学技术大学,2020.
- [29] 王倩倩.碳酸钙矿物的晶型调控试验研究[D].包头:内蒙古科技大学,2021.
- [30] SHCHUKIN D G, SKORB E, BELOVA V, et al. Ultrasonic cavitation at solid surfaces [J]. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2011, 23(17): 1922-1934.