

海鞘纤维素纳米纤维的结构表征及其稳定的皮克林乳液性质分析

李若曦¹, 易国辉¹, 杨涛^{1,2*}

(1. 海南医科大学药学院, 海南海口 571199) (2. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 该研究探讨了海鞘纤维素纳米纤维 (Tunicate Cellulose Nanofibers, *t*CNFs) 在皮克林乳液中的应用潜力。以海鞘被囊粉为原料, 经离子液体-球磨法成功制备了 *t*CNFs。通过透射电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、X射线衍射和热重分析等技术对 *t*CNFs 的形貌和结构特征进行分析; 再进一步制备乳液并表征乳液性质, 以期评估其乳化性能。结果表明, 所制备的高纵横比的丝状 *t*CNFs 具有出色的胶体稳定性、高结晶度 (76.48%) 和较高的热稳定性 (热降解峰值温度为 384.20 °C), 还具有利于乳化性能的亲疏水性。通过研究 *t*CNFs 的乳化性能, 发现 *t*CNFs 在稳定十二烷时, 表现出更好的乳化性能, 具有最小的油滴粒径为 7.39 μm。另外, 油相种类、颗粒质量分数 (*c*) 和油相比比例 (*φ*) 对 *t*CNFs 所稳定乳液性质具有可调控的影响。当 *c*>0.3 wt.% 或 *φ*<0.7 时, 乳液具有良好的稳定性且倾向于形成凝胶状乳液。综上可见, *t*CNFs 是一种具有良好乳化性能的颗粒稳定剂。这些发现为动物源纤维素基颗粒稳定剂的开发利用提供了理论参考。

关键词: 海鞘; 纤维素纳米纤维; 结构表征; 皮克林乳液; 乳化性质

文章编号: 1673-9078(2025)10-312-322

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.10.1095

Structural Characterization of Tunicate Cellulose Nanofibers and Their Potential Application in Pickering Emulsions

LI Ruoxi¹, YI Guohui¹, YANG Tao^{1,2*}

(1. School of Pharmacy, Hainan Medical University, Haikou 571199, China)

(2. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The potential application of tunicate cellulose nanofibers (*t*CNFs) as particle stabilizers for Pickering emulsions was explored. *t*CNFs were successfully prepared from ascidian tunic powder via mechanical ball milling with an ionic liquid as the milling medium. The morphology and structural characteristics of the *t*CNFs were examined by transmission electron microscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and thermogravimetric analysis. Furthermore, the emulsifying properties of the *t*CNFs were evaluated by preparing and analyzing emulsions. The *t*CNFs are filamentous with a high aspect ratio and possess excellent colloidal stability, high crystallinity (76.48%), and good thermal stability (with a maximum degradation temperature of 384.20 °C). The *t*CNFs are hydrophobic, making them favorable for emulsification. Investigation of the emulsifying properties of the *t*CNFs showed that the type of oil phase, particle concentration (*c*), and volume fraction of the oil phase (*φ*) can be tailored to

引文格式:

李若曦, 易国辉, 杨涛. 海鞘纤维素纳米纤维的结构表征及其稳定的皮克林乳液性质分析[J]. 现代食品科技, 2025, 41(10): 312-322.

LI Ruoxi, YI Guohui, YANG Tao. Structural characterization of tunicate cellulose nanofibers and their potential application in pickering emulsions [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(10): 312-322.

收稿日期: 2024-07-29; 修回日期: 2024-09-29; 接受日期: 2024-10-09

基金项目: 海南省自然科学基金青年基金项目 (821QN253); 海南省大学生创新创业训练计划项目 (X202211810101)

作者简介: 李若曦 (2004-), 女, 本科生, 研究方向: 海洋药学, E-mail: 2465517334@qq.com

通讯作者: 杨涛 (1986-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 食品胶体, E-mail: taoyang@hainmc.edu.cn

control the characteristics of the *t*CNF-stabilized emulsions. Notably, the *t*CNFs demonstrate superior emulsifying performance when used to stabilize dodecane, achieving a minimum oil droplet size of 7.39 μm . When the particle concentration (*c*) exceeds 0.3 wt.% or the volume fraction of the oil phase (ϕ) falls below 0.7, the emulsions display good stability and a tendency to form gel-like structures. In conclusion, these findings highlight the great potential of *t*CNFs as effective particle stabilizers with excellent emulsifying capabilities. These findings provide a theoretical basis for the development and utilization of cellulose-based particle stabilizers derived from animal sources.

Key words: tunicate; cellulose nanofibers; structural characterization; Pickering emulsion; emulsifying properties

海鞘（被囊动物）是一种在全世界海洋中广泛分布的海洋生物资源^[1]。有趣的是，海鞘也是迄今为止发现的唯一可以生产纤维素的动物，海鞘外被囊中纤维素含量高达 60%，因而其是一种极具开发价值的资源^[2]。世界上许多国家已开始养殖可食用的海鞘品种，如真海鞘（*Halocynthia roretzi*）和红海鞘（*Halocynthia aurantium*）^[2]。可食用的海鞘作为营养丰富的海鲜，其可食部位是内囊团，而占身体大部分的被囊经常当作废物丢弃，这不仅会污染环境而且造成资源浪费。目前，国内外对海鞘外被囊的利用主要局限于通过化学处理和 / 或机械处理来制备海鞘纳米纤维素，包括海鞘纤维素纳米晶（Tunicate Cellulose Nanocrystals, *t*CNCs）和海鞘纤维素纳米纤维（Tunicate Cellulose Nanofibers, *t*CNFs），并将它们作为功能材料应用于能源生产 / 存储、隔音隔热、传感器和吸附分离等领域^[3]。其中，海鞘纤维素纳米纤维具有令人难以置信的高纵横比（直径范围为 10~30 nm；长度范围通常为 100 nm 至几微米）和高结晶度（85%~100%），因此，其在机械强度、持水性、渗透性和热稳定性等方面的性能均优于植物基纤维素纳米纤维^[3]，具有广阔的应用前景。

近年来，鉴于皮克林乳液的高效开发及其在食品领域的扩大应用（缓释输送载体或 3D 打印等），颗粒稳定剂研究热点逐渐由无机态转向绿色安全且生物相容性良好的有机态固体颗粒^[4]。目前，最常用的食品级皮克林稳定剂多为多糖基和蛋白基的颗粒稳定剂。多糖基皮克林颗粒稳定剂主要包括纤维素基、淀粉基和几丁质基等三大主要类型^[5]。纤维素基稳定剂是一类最有前途的形成和稳定食品级皮克林乳液的优秀材料。它们不但为乳液提供良好的稳定作用，还作为膳食纤维发挥降胆固醇和改善人体肠道健康等有益作用^[5]。目前仅见植物基纳米纤维素（纤维素纳米晶和纤维素纳米纤维）作为皮克林颗粒稳定剂，未见关于海鞘纳米纤维素作为皮克林乳液稳定剂的相关研究。

因此，本文以真海鞘被囊为原料，首先，通过绿色的离子液体 - 球磨法制备 *t*CNFs；然后，表征了

*t*CNFs 的结构特征和部分性质；最后，将其用于稳定皮克林乳液，考察油相类型、颗粒浓度（*c*）和油相比例（ ϕ ）对乳液性质的影响，探讨 *t*CNFs 在皮克林乳液中应用的潜力。本文旨在为动物源纤维素基颗粒稳定剂的开发利用提供一定的理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

真海鞘（*Halocynthia roretzi*）被囊购买自山东省烟台市的海鲜市场，低温快递至实验室后清洗干净，冷冻干燥，粉碎过 80 目筛即得海鞘被囊粉，备用。

氢氧化钠和正十二烷（均为分析纯），广东西陇科学股份有限公司；盐酸（分析纯），天津大茂化学试剂厂；亚氯酸钠（分析纯）、1- 丁基 -3- 甲基咪唑氯盐（分析纯）、五氧化二磷（分析纯）和溴化钾（光谱纯），上海麦克林生化科技公司；尼罗红（光谱纯），西格玛奥德里奇（上海）贸易有限公司；十二烷基硫酸钠（分析纯），北京索莱宝科技有限公司；中链甘油三酯，上海源叶生物科技有限公司；大豆油，海南澳斯卡国际粮油有限公司生产，购自海南大润发商业有限公司（龙昆南路店）。

1.2 仪器与设备

LC-OB-5L 集热式磁力搅拌器，上海力辰邦西仪器科技有限公司；800A 中药粉碎机，永康市红太阳机电有限公司；S400-B 型 pH 计，梅特勒 - 托利多仪器（上海）有限公司；MITR-YXQM-2L 行星球磨机，长沙米淇仪器设备有限公司；5427R 台式低温高速离心机，德国 Eppendorf 日立公司；SCIENTZ-18N 冷冻干燥机，宁波新芝生物科技有限公司；HT7800 透射电子显微镜，日本电子株式会社；Vector 70 傅里叶红外光谱仪，德国布鲁克公司；Ultima IV 型 X- 射线粉末衍射仪，日本理学公司；TGA 550 热重分析仪，沃特世科技（上海）有限公司；OCA20 接触角测量仪，德国 Dataphysics 公司；T25 高速剪切机，德国艾卡公司；JY99-IIDN 超声波细胞破碎仪，宁波新芝生物

科技有限公司; LV100POL 偏光显微镜, 日本尼康公司; FV3000 激光共聚焦显微镜, 日本奥林巴斯公司; Discovery-HR-10 智能流变仪, 赛默飞世尔科技公司。

1.3 实验方法

1.3.1 海鞘粗纤维的制备

参考 Wang 等^[6]的方法, 稍作修改。称取适量的海鞘被囊粉置于 500 mL 的玻璃烧杯中, 按料液比 1:30 (m/V) 与 NaOH 溶液 (5.0 wt.%) 混合均匀, 置于 60 °C 的水浴锅中搅拌 24 h 进行除杂质处理, 重复此步骤 3 次后离心回收沉淀物。随后, 用去离子水将沉淀物冲洗至中性。然后, 按料液比 1:30 (m/V), 使用 NaClO₂ 溶液 (3.0 wt.%, pH 值 2.0) 在 70 °C 下对沉淀物进行漂白处理 4 h, 重复此过程 3 次, 直到沉淀物完全变白。最后, 将漂白的海鞘粗纤维用去离子水反复清洗至中性, 冷冻干燥后妥善保存备用。

1.3.2 海鞘纤维素纳米纤维的制备

参照张欢等^[7]的方法, 以干燥的海鞘粗纤维为原料, 经离子液体-球磨法对海鞘粗纤维进行球磨制备海鞘纤维素纳米纤维 (t CNFs)。首先, 用 50 wt.% 的 1-丁基-3-甲基咪唑氯化物 (1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride, [BMIM]Cl) 溶液 (去离子水配制) 将粗纤维配制成 2.0 wt.% 的悬浮液, 分散均匀后装入 500 mL 的聚四氟乙烯球磨罐中, 每个球磨罐装 200 mL 悬浮液; 然后, 向球磨罐中加入不同直径 (2、5 和 10 mm) 的氧化锆磨球, 罐内的所有填充物的总体积不能超过球磨罐体积的三分之二。球磨时的转速设置为 500 r/min, 球磨时间 72 h, 球磨旋转方向每隔 0.5 h 自动改变一次。球磨处理结束后, 对悬浮液多次离心洗涤收集不溶性沉淀; 随后, 加去离子水高速剪切分散后进行透析以便除去降解物和残留的离子液体。透析后的悬浮液, 一部保存于 4 °C 冰箱备用, 一部分冷冻干燥用于后续的结构表征。

1.3.3 海鞘纤维素纳米纤维的显微形貌观察

通过透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 观察 t CNFs 的显微形貌。将去离子水稀释好的 t CNFs 悬浮液 (50 μ g/mL, 质量浓度) 充分水浴超声处理达到良好的分散状态, 取 10 μ L 悬浮液沉积在纯碳膜的铜网格片上, 随后置于 P₂O₅ 干燥器中充分干燥后置于 TEM 的样品台中观察, 拍照记录。

1.3.4 海鞘纤维素纳米纤维的结构表征

1.3.4.1 XRD 分析

通过 X 射线衍射仪 (X-Ray Diffraction, XRD) 表征所有样品的晶体结构和相对结晶度。衍射角 (2θ)

在 3° 至 60° 范围内, 样品的相对结晶度 (CrI %) 根据 Segal 方程计算^[5]。

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

CrI ——相对结晶度, %;

I_{002} ——样品结晶区域的强度 ($2\theta=22.1^\circ$);

I_{am} ——样品非晶相区域的强度 ($2\theta=18.6^\circ$)。

1.3.4.2 傅里叶变换红外光谱分析

通过傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) 对所有样品的官能团进行表征^[5]。按照 1:99 (m/m) 的比例, 将样品与充分干燥后的溴化钾粉末混合, 充分研磨后压成直径为 10 mm 的薄片, 置于仪器样品台上在 400~4 000 cm^{-1} 的波长范围内扫描获取数据。

1.3.5 海鞘纤维素纳米纤维的热性质分析

通过热重分析仪 (Thermogravimetric Analysis, TGA) 对所有样品的热性质进行分析^[5]。准确称取 10.0 mg 样品置于样品盘上, 在惰性氮气氛 (氮气流速为 20 mL/min) 下以 10 °C/min 的升温速度从 20 °C 加热到 600 °C。

1.3.6 海鞘纤维素纳米纤维的亲疏水性分析

材料的亲疏水性通常用油-水-材料三相接触角 (θ_{ow}) 来表示^[5]。将所有的样品压成统一规格且表面光滑的薄片。通过接触角测量仪测量油相中水与样品表面的接触角。每个样品在五个随机位置进行测量。测试环境参数为: 温度为 25 °C, 相对湿度为 50% RH。

1.3.7 海鞘纤维素纳米纤维稳定的乳液制备及乳液性质表征

1.3.7.1 乳液的制备

在不同 t CNFs 质量分数 ($c=0.05$ wt.%~1.0 wt.%)、不同比例纯化大豆油 ($\phi=0.1\sim0.9$) 和不同类型的油相 (十二烷、中链甘油三酯和大豆油) 条件下制备乳液^[5]。混合 t CNFs 分散液和油相, 采用高速剪切协同超声技术制备 O/W 型皮克林乳液, 即先使用高速剪切机在 13 000 r/min 下剪切 60 s, 再在超声波细胞破碎仪中超声处理 (功率 40%) 60 s, 过程中辅以冰水浴防止过热。最终制成的乳液保存在 4 °C 的冰箱中备用。

1.3.7.2 乳液的性质表征

乳液的微观结构使用带偏振光的生物显微镜进行观察。取上述乳液, 用 1.0 wt.% 十二烷基磺酸钠 (Sodium Dodecyl Sulfate, SDS) 溶液稀释三倍后, 滴至双凹载玻片中观察, 拍摄正常光和偏振光下的乳液

微观形貌^[5]。

对于乳液的粒径,使用粒径分布计算软件(Nano Measurer 1.2)测量 1.0 wt.% SDS 溶液稀释三倍后约 200 个油滴的粒径,并计算体积平均粒径($d_{4,3}$)^[5]。

用激光共聚焦扫描显微镜(Confocal Laser Scanning Microscope, CLSM)观察乳液的微观结构。将 5 μ L 尼罗红溶液(1 mg/mL, 质量浓度)加入到新鲜制备的乳液中,充分涡旋混合。取 10 μ L 染色后的乳液放在显微镜载玻片上,并用盖玻片覆盖,然后拍照记录^[5]。

用带温控单元的旋转流变仪研究乳液的粘弹性质和表观粘度,该流变仪具有半径为 13.915 mm 的上下平行板,测试间隙设置为 1.0 mm,控制温度为 25 $^{\circ}$ C。粘弹性质测定时,频率扫描的范围设定为 0.1~10 Hz,扫描频率固定为 1.0 Hz,应变固定为 0.1%。表观粘度测定时,剪切速率设定为 0.1~100 s^{-1} 。所有流变学实验均重复三次^[5]。

1.3.8 数据处理

使用 Origin 2021 绘制图形,数据以平均值 $\pm$ 标准差表示。

2 结果与讨论

2.1 海鞘纤维素纳米纤维的显微形貌分析

利用 50 wt.% 的[BMIM]Cl 作为湿法球磨的介质,对海鞘被囊粗纤维进行球磨处理,以期从中分离出纤维素纳米纤维。海鞘被囊粗纤维球磨处理 72 h 后,多次离心水洗回收便可以获得海鞘粗纤维分散液的不溶性部分。紧接着将其再次分散于 5 mmol/L 磷酸盐缓冲液(pH 值 7.0)中,室温下储存 7 d,发现经球磨处理获得的分散液(pH 值 7.0, $c=0.1$ wt.%)出现了非常轻微的相分离现象;但轻微晃动分散液数秒,分散液又会变得均一(图 1a)。而对照组的海鞘被囊粉和海鞘粗纤维的分散液储存 7 d 后表现出严重的相分离,沉淀物集中在血清瓶底部(图 1a)。这表明,离子液体-球磨处理海鞘粗纤维可以显著提高其不溶性部分的水分散性和胶体稳定性。

经 TEM 技术表征了所获得的不溶性部分的微观形貌,如图 1b 所示。结果表明,分散液中不溶性的部分主要为长度超过 2 μ m 和直径约为 20~50 nm 不等的纳米纤维,这表明一定时间的离子液体-球磨处理海鞘粗纤维可以成功制备出海鞘纤维素纳米纤维(*t*CNFs)。在硫酸水解或 TEMPO 介导氧化预处理结合高能物理处理(高压均质和高能超声)制备海鞘纤维素纳米纤维的研究中也观察到 *t*CNFs 具有相同的尺

寸特征^[8,9]。然而这些纳米纤维在一定程度上相互缠绕形成了一定的网络结构,这可能归因于 TEM 样品制备干燥过程中纤维素分子之间强烈的氢键相互作用所导致的聚集^[7]。

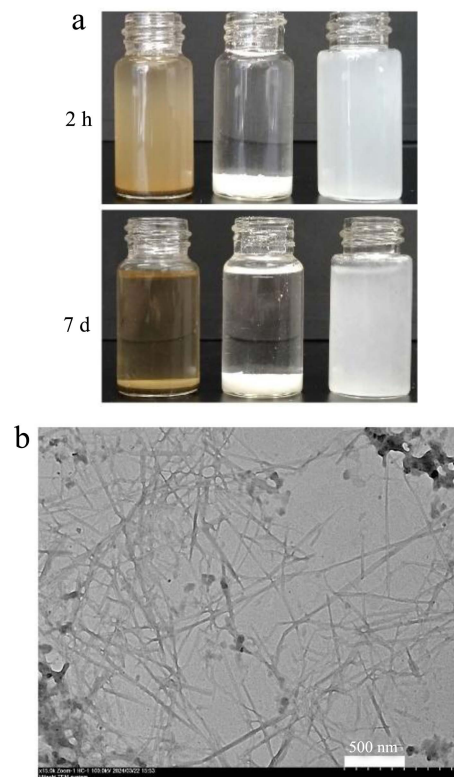


图 1 (a) 海鞘被囊粉(左)、海鞘粗纤维(中)和海鞘纤维素纳米纤维(*t*CNFs, 右)的分散液在 25 $^{\circ}$ C 下储存 2 h 和 7 d 的外观图; (b) 经离子液体-湿法球磨处理 72 h 后制备的 *t*CNFs 样品代表性的 TEM 图像

Fig.1 (a) Visual appearance of the dispersions of tunicate (left), tunicate crude fiber (middle) and tunicate cellulose nanofibers (*t*CNFs, right) at $c = 0.1$ wt.%, before or after a storage of 7 days at 25 $^{\circ}$ C; (b) Typical TEM images of *t*CNFs sample obtained after milling for 72 h

2.2 海鞘纤维素纳米纤维的结构及性质表征

2.2.1 XRD 分析

X-射线衍射技术通常用于分析纤维素及其衍生物的晶体结构和相对结晶度。原材料海鞘被囊粉、海鞘粗纤维及 *t*CNFs(海鞘粗纤维经湿法球磨处理 72 h 后制备获得的纳米纤维)的 XRD 分析结果,如图 2a 所示。所有样品中,在 2θ 约为 22.9 $^{\circ}$ 处显示一个明显的衍射峰,这是纤维素 I 的特征衍射峰,对应于(200)的晶体平面^[8,10],说明所有的样品中都含有纤维素。但是,原材料海鞘被囊粉的衍射峰强度比另外两个样品的明显较弱,这主要归因于其中非纤维素杂质较多。有趣的是,海鞘粗纤维和 *t*CNFs 均出现了三个新的衍

射峰,即分别为 15.1° 、 16.9° 和 34.9° 处的明显衍射峰, t CNFs 样品的衍射峰强度明显高于海鞘粗纤维。这说明,首先,NaOH 和 NaClO_2 处理后能够有效的去除原料中的非纤维素杂质而获得纤维素含量高的海鞘粗纤维;其次,对海鞘粗纤维进行离子液体-湿法球磨处理能进一步去除非纤维素成分获得 I 型纤维素纯度较高的 t CNFs。根据 XRD 光谱计算出的相对结晶度指数分别为 31.14%、65.62% 和 76.48%,分别对应海鞘被囊粉、海鞘粗纤维及 t CNFs。海鞘粗纤维和 t CNFs 的相对结晶度明显高于海鞘被囊粉(约 30%),表明通过离子液体-湿法球磨处理可以有效地将海鞘粗纤维转化为较高结晶度的 t CNFs。 t CNFs 比从其他来源的 CNFs 表现出更高的结晶指数,特别是香蕉皮(~60%)和木薯皮(46%~56%)等农产品加工副产物^[5]。

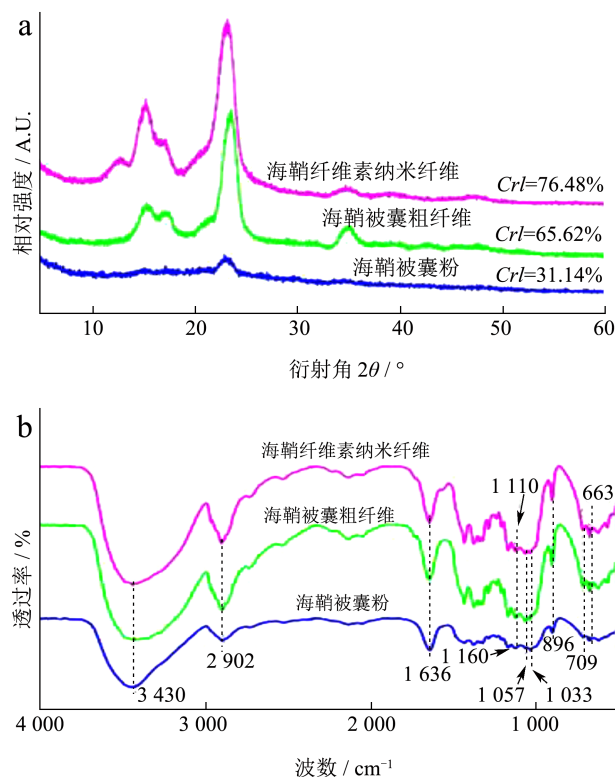


图2 不同样品的 XRD 图谱 (a) 和 FT-IR 图谱 (b)

Fig.2 XRD patterns (a) and FT-IR patterns (b) of different samples

2.2.2 傅里叶红外光谱分析

通常红外光谱技术可以解析纤维素分子中糖苷键类型和官能团的构成。海鞘被囊粉、海鞘粗纤维及 t CNFs 的红外光谱图,如图 2b 所示。三个样品表现出了相类似的红外光谱图。在以 3430 cm^{-1} 为峰值的较宽吸收峰,这对应的是纤维素葡萄糖链上羟基(-OH)的拉伸;在 2902 cm^{-1} 附近的吸收峰归属为纤维素葡萄糖链上亚甲基(-CH)的不对称和对称伸缩

振动^[8,9]。 1160 cm^{-1} 和 1110 cm^{-1} 处的吸收峰归因于是样品中存在 -C-O- 的不对称拉伸振动和 C-OH 弯曲振动。另外,样品中吡喃糖环糖(C-O-C)在 1057 cm^{-1} 和 1033 cm^{-1} 处产生明显的伸缩振动^[9,11]。而 896 cm^{-1} 处的特征峰对应的是纤维素中葡萄糖分子之间的 β -糖苷键的环振动^[12]。 664 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 C-H 官能团的平面外变形。以上都是纤维素 I 型结构的特征峰,说明化学处理结合离子液体-湿法球磨的整个过程并不会破坏纤维素的基本结构。 705 cm^{-1} 处的吸收峰值对应的是海鞘纤维素(I β 晶型)平面外弯曲振动^[13]。纤维素通常存在两种晶型(I α 和I β),以海鞘为代表的海洋无脊椎动物是自然界中唯一能合成纤维素的动物,它产生的几乎都是纯的纤维素 I β ^[14]。值得注意的是,离子液体-球磨处理后 1636 cm^{-1} 处的峰强度明显增加,这主要是归因于球磨过程中导致更多的氢键暴露^[7]。此外,红外光谱光谱中没有出现离子液体([BMIM]Cl)的吸收峰,说明球磨处理后的离心洗涤和透析过程可以完全的去离子液体,而得到高纯度的 t CNFs。

2.2.3 热性质分析

海鞘被囊粉、海鞘粗纤维及 t CNFs 的热重和微分热重曲线如图 3 所示,其相应的残渣率和热降解峰温度(T_p)也标记在图中。如图 3a 所示,所有样品的热降解行为分为三个阶段。第一阶段的变化发生在低于 200°C 温度下,这主要是因为水分的快速蒸发所致,海鞘被囊粉的质量损失率约为 10%,而海鞘粗纤维及 t CNFs 的质量损失低于 5%,这可能归因于样品中含水量的差异^[5]。随后,在 $230\sim430^\circ\text{C}$ 的温度范围内观察非常明显的质量损失,这主要归因于纤维素成分的降解^[15,16]。最后阶段发生在 $430\sim600^\circ\text{C}$ 之间,这是由纤维素中碳骨架的降解以及残留物的形成引起的^[16]。不同样品的失重率不同,与海鞘粗纤维和 t CNFs 相比,海鞘被囊粉的残留率最高(图 3a),这可能归因于原料中无机物杂质较多。其他两个样品加热后最终的残渣仅为 16.28 和 12.83%,表明样品中纤维素占主导地位。

一般来说,纤维素及其衍生物样品的热降解峰值温度(T_p)越大,其热稳定性越好。相比较于原料海鞘被囊粉及海鞘粗纤维,所制备的 t CNFs 表现出更高的热稳定性,其最高降解温度(384.20°C),显著地高于海藻 CNFs(约 358°C)、小麦 CNFs(367°C)、水葫芦 CNFs(330°C)和香蕉皮 CNFs(约 320°C)的 T_p 值^[5]。同时,本研究中采用离子液体-湿法球磨制备的 t CNFs 的热降解峰值温度(T_p)也高于酶法

和 TEMPO 氧化法制备的海鞘纤维素纳米纤维的热降解峰值温度 (359 和 315 °C)^[9]。这也说明本研究中所采用的方法适用于高纯度海鞘纤维素纳米纤维的生产。

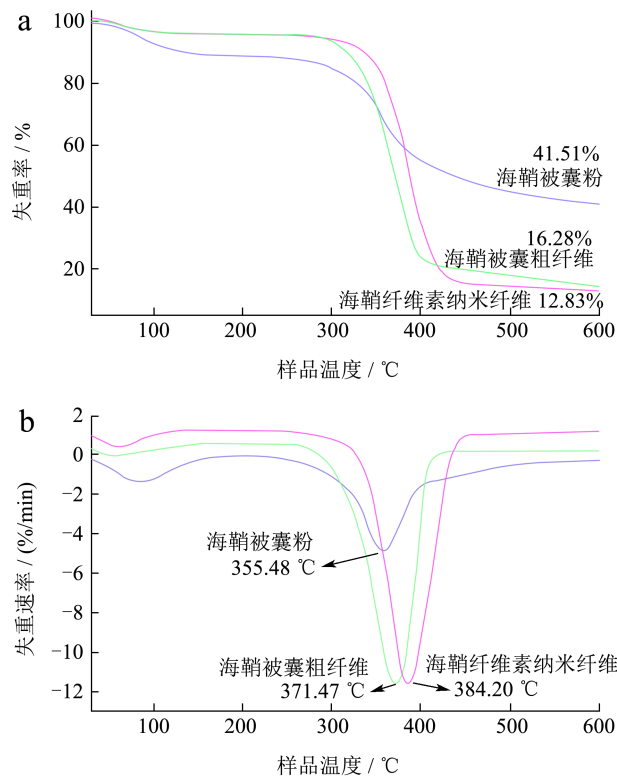


图 3 不同样品的热重图 (a) 和微分热重图 (b)
Fig.3 Thermogravimetric (a) and derivative thermogravimetric (b) profiles of different samples

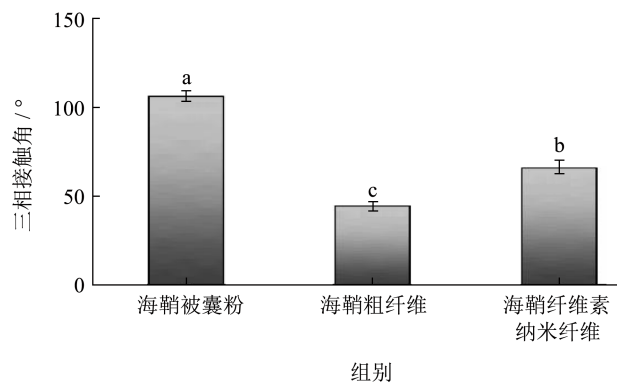


图 4 不同样品的三相接触角
Fig.4 The three-phase contact angles of different samples
注：柱状图上不同的小写字母表示具有显著差异 ($P<0.05$)。

2.2.4 亲疏水性分析

纤维素及其纤维素纳米纤维的表面性质与其乳化性能具有一定的相关性。通常以三相接触角 (CA)

来评价拟用作皮克林稳定剂的纤维素纳米纤维的表面性质^[17]。海鞘被囊粉、海鞘粗纤维及 *t*CNFs 的 CA 值, 如图 4 所示。通常情况下, 皮克林颗粒的 CA 值越大, 则表明其表面疏水性越强。海鞘被囊粉的 CA 值为 106.2°, 这可能这主要归因于海鞘被囊中丰富的油脂和蛋白质。以海鞘被囊粉为原料, 经 NaOH 和 NaClO₂ 处理脱除大量的蛋白质和油脂后获得海鞘粗纤维的 CA 值为 44.4°, 这与纤维素中丰富的羟基导致其高度的亲水性这一事实相符合。而离子液体-湿法球磨制备的 *t*CNFs 的 CA 值为 65.9°, 显著高于商业 CNF 的 CA 值 (57.1°)^[17] 和商品化纤维素纳米晶的 CA 值 (51.7°)^[18], 与温和碱性球磨法制备的具有良好乳化性质的豆渣全纤维纳米纤维的 CA 值 (59°~70°) 相当^[17]。因此, 初步推断本研究中采用离子液体-湿法球磨制备的 *t*CNFs 具有良好的乳化性能。

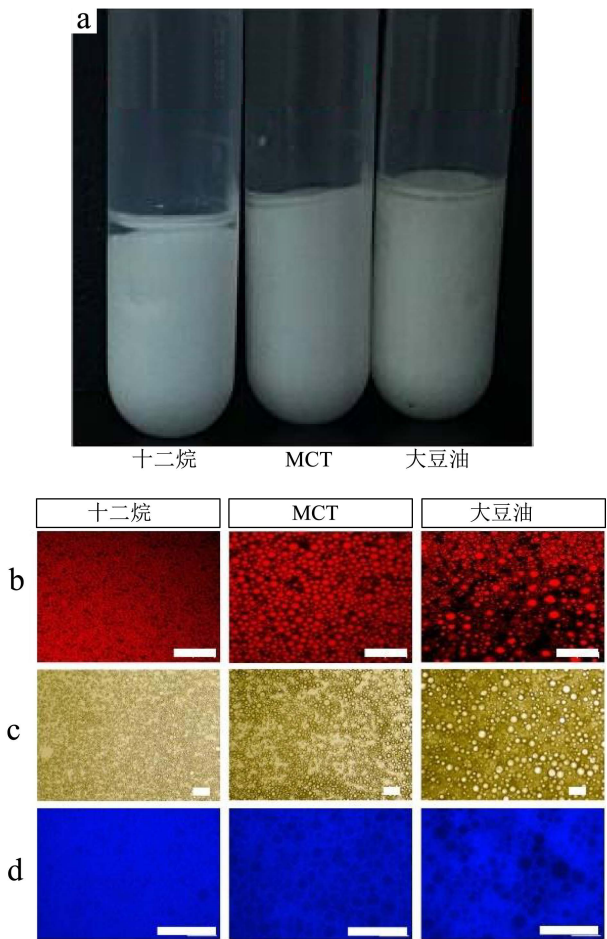


图 5 *t*CNFs 稳定的不同油相乳液
Fig.5 Characterization of *t*CNFs stabilized emulsion prepared from different oil phases
注：(a) 外观图, (b) 激光共聚焦显微镜图, (c) 光学显微镜图, (d) 偏光显微镜图。比例尺为 100 μm。

2.3 海鞘纤维素纳米纤维(*t*CNFs)稳定的皮克林乳液的性质

2.3.1 油相种类对*t*CNFs稳定皮克林乳液的影响

图5a为1.0 wt.%浓度*t*CNFs分散液分别与十二烷、中链甘油三酯(Medium Chain Triglycerides, MCT)和大豆油(分别为短、中、长链脂肪酸的代表)在油水体积比1:1的条件下两步法(高速剪切+超声)制备的皮克林乳液的外观图。首先,很明显在选定的浓度(1.0 wt.%)下,*t*CNFs与不同链长的三种油相均能形成稳定的乳液。值得注意的是,当十二烷为油相时,有少量未被乳化的十二烷游离在乳液层之上。Noriko Kanai等发现低浓度啤酒花废弃物源纤维素纳米纤维稳定的水包油十二烷皮克林乳液时也观察到未被乳液的油相游离于乳液层上^[19]。图5b为*t*CNFs分别稳定三种链长油相形成的乳液 CLSM 图。其中,油相被亲脂性尼罗红染色,并标记为红色。很明显,三种乳液均为O/W型乳液。大豆油乳液的油滴大小不一($d_{4,3}$ 为15.33 μm),MCT乳液粒径与大豆油乳液的粒径相当($d_{4,3}$ 为14.07 μm),而十二烷乳液具有最小的油滴粒径($d_{4,3}$ 为7.39 μm),油滴排列紧密,具有较好的分散性,没有明显的聚集。这一结果和图5c中乳液油滴的光学显微镜结果一致。然而,温馨等^[20]发现以大豆油为油相制备的玉米黄素双棕榈酸酯乳液油滴粒径显著小于MCT为油相的乳液。这种差异可能是因为油脂结构、粘度、极性和乳化剂类型以及乳化剂与油脂相容性等多方面因素都会影响最终乳液的乳化效果^[21]。此外,如图5d所示,在偏光显微镜下依旧可以看到球形的油滴,但未发现油相结晶的马耳他十字现象。

乳液的流变特性通常取决于分散相和连续相的性质,因此,可以通过乳液的流变性质来反映乳液的微观结构。进一步研究了乳液的粘弹性质和表观粘度。如图6a所示,在测试的频率范围内(0.1~10 Hz),三种乳液的 G' 均高于相应的 G'' ,且不随频率的变化而改变,表现出以弹性为主的凝胶性质。在特定的频率1.0 Hz时,MCT乳液和大豆油乳液的 G' 相近(分别为400.2和371.7 Pa),明显低于十二烷乳液的 G' 值(1 120.0 Pa),表明十二烷乳液具有最高的凝胶强度。这可能是因为十二烷乳液的油滴粒径较小,油水界面上的*t*CNFs分布更均匀,相互作用更强,形成了致密且刚性的界面^[22]。

随着剪切速率从0.1 s^{-1} 增加至100 s^{-1} ,*t*CNFs稳定三种乳液的表观粘度呈下降趋势(图6b),这可能是单个油滴或者油滴簇发生变形和重排造成的,这也就

明所形成的乳液均为假塑性流体^[23]。此外,三种乳液的表观粘度大小顺序为:十二烷>MCT>大豆油。较高的乳液表观粘度可以削弱油滴的布朗运动,减少相邻油滴的碰撞机率,抑制油滴的絮凝^[24]。因此,结合图5中CLSM图像和显微镜的结果可以看出,十二烷作为油相可以减小*t*CNFs乳液的油滴大小,增强乳液的粘弹性和凝胶强度,使乳液具有较强的稳定性。

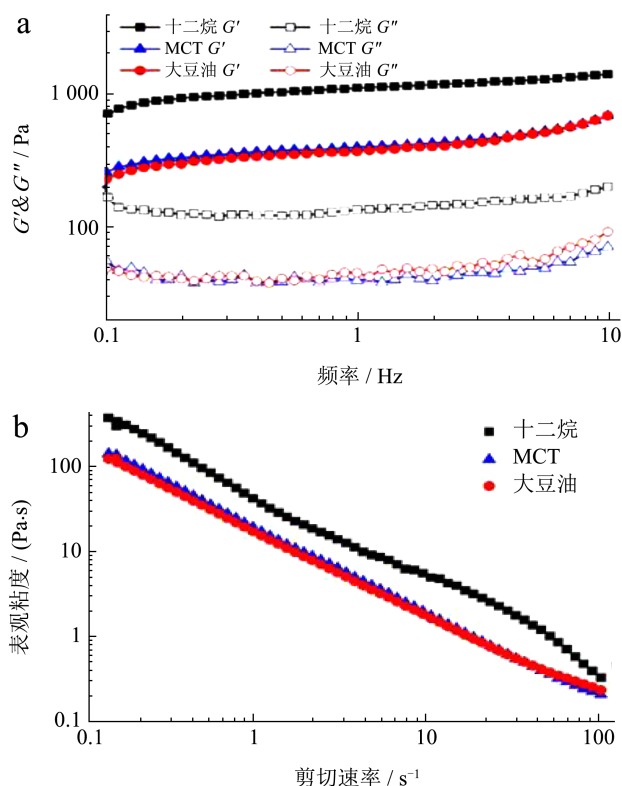


图6 *t*CNFs稳定的不同油相乳液的流变性质

Fig.6 Rheological characteristics of *t*CNFs stabilized emulsion prepared from different oil phases

注:(a)粘弹性随频率的变化关系图,(b)表观粘度随剪切速率的变化关系图。

2.3.2 颗粒浓度对乳液性质的影响

图7a呈现了不同*t*CNFs质量分数(0.05 wt.%~1.0 wt.%)下稳定的乳液(形成乳液的大豆油油相比比例为 $\phi=0.5$)分别储藏2 h和7 d的外观图。当*t*CNFs质量分数为0.05 wt.%~0.30 wt.%时,其稳定的新鲜乳液(储藏2 h)有较为明显的析油现象,说明这些情况下颗粒浓度不足以稳定所有的油滴界面面积,从而出现大量油滴聚集,从而导致相分离。当*t*CNFs质量分数为0.5 wt.%~1.0 wt.%时,并见乳析现象,形成了均一稳定不分层的凝胶状乳液。值得注意的是,当颗粒质量分数为0.5 wt.%时,所制备的凝胶状乳液倒置后部分掉落,7 d后完全掉落,这可能是质量

分数为 0.5 wt.% 的 *t*CNFs 所制备的乳液粘度及其凝胶强度有限。但是, 当 *t*CNFs 质量分数高于 0.7 wt.% 时, 所制备的乳液凝胶可倒置不流动。即使 7 d 后, 该状态依旧保持良好。此外, 当质量分数大于 0.9 wt.% 时, 乳液具有最高的乳化层。以上结果说明, 随着 *t*CNFs 质量分数的增加, 乳液的稳定性显著提高。这可能是因为质量分数的增加, 促进了更多纳米纤维在油水界面的吸附, 形成致密的界面膜, 从而一定程度上抑制油滴的凝聚, 从而提高了乳液的稳定性^[25,26]。

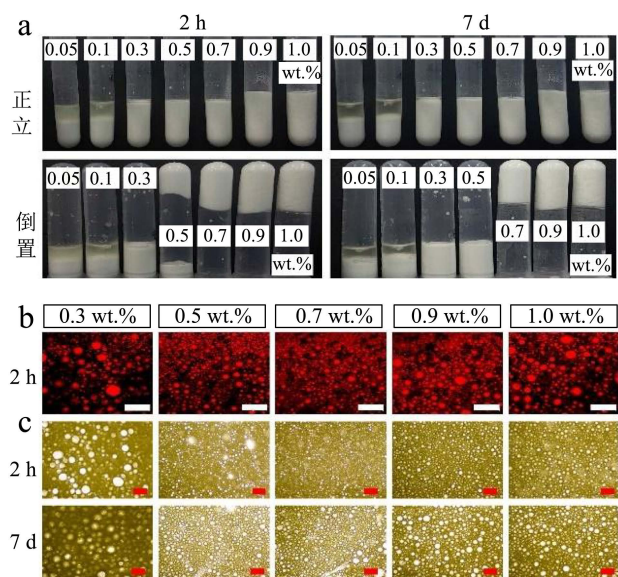


图 7 皮克林乳液的 (a) 外观图、(b) 激光共聚焦显微镜图和 (c) 光学显微镜图

Fig.7 (a) The visual appearance, (b) confocal laser scanning microscopy images, (c) optical micrographs of Pickering emulsion stabilized by *t*CNFs

注: 形成乳液的 ϕ 为 0.5, 质量分数分别为 0.05 wt.%~1.0 wt.%. 比例尺为 100 μm 。

新鲜制备的由不同 *t*CNFs 质量分数 (0.3 wt.%~1.0 wt.%) 稳定乳液的激光共聚焦图, 如图 7b 所示。随着颗粒质量分数的增加, 乳液油滴粒径先下降后稍微增加。颗粒质量分数为 0.3 wt.% 时, 乳液油滴的平均粒径最大约为 19.52 μm ($d_{4,3}$); 颗粒质量分数为 0.5 wt.% 和 0.7 wt.% 时呈现出较小的油滴平均粒径, 分别为 12.16 和 10.83 μm ($d_{4,3}$); 可能是因为在此质量分数范围内 (0.3 wt.%~0.7 wt.%), 随着 *t*CNFs 浓度的增加, 能够稳定在油水界面的纳米纤维含量随比表面积的增加而增加, 乳液的平均粒径明显下降^[27]。但当颗粒质量分数增加到 0.7 wt.% 时, 油滴表面 *t*CNFs 覆盖率达到饱和, 因此, 界面面积增大的效应变小, 粒径的下降速度变缓, 达到临界值。但随着 *t*CNFs 质量分数继续增加至 0.9 wt.% 以上, 油

水界面的 *t*CNFs 颗粒过量, 富余的 *t*CNFs 分散在水相中, 而 *t*CNFs 颗粒的疏水部分倾向于在水相中聚集, 导致油滴尺寸略有增大^[28]。这一结果和图 7c 中乳液油滴的光学显微镜结果一致。Wen 等^[26]的研究柚子海绵组织的纤维素纳米纤维的乳化性质时发现相似的结果, 即在特定的油相比比例 ($\phi=0.2$) 条件下, 当纤维素纳米纤维的质量分数 (c) 从 0.05 wt.% 增加到 0.4 wt.%, 稳定的乳液的平均粒径从 20 μm 逐渐下降到 6 μm 。特定的油相比比例 ($\phi=0.3$) 条件下, 当荔枝皮纤维素纳米纤维的质量分数 (c) 从 0.5 wt.% 增加到 1.1 wt.%, 稳定的乳液的平均粒径从 7 μm 逐渐下降到 3 μm ^[16]。在一定的颗粒质量分数范围内, 皮克林乳液的油滴粒径取决于颗粒质量分数, 该现象称为“限制性凝聚”, 这是皮克林乳液的典型特征^[5]。

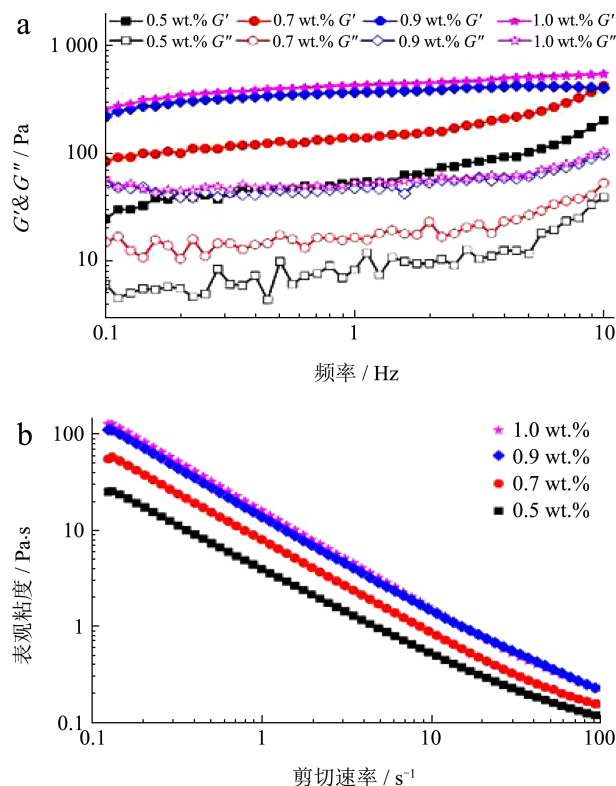


图 8 不同质量分数 *t*CNFs 稳定的皮克林乳液的流变性质
Fig.8 Rheological characteristics of Pickering emulsion stabilized by *t*CNFs

注: (a) 粘弹性随频率的变化关系图, (b) 表观粘度随剪切速率的变化关系图。形成乳液的 ϕ 为 0.5, 质量分数分别为 0.5 wt.%~1.0 wt.%。

为进一步探究 *t*CNFs 乳液的储藏稳定性, 通过光学显微镜分别观察了 *t*CNFs 乳液储藏 7 d 前后的微观形貌特征。如图 7b 所示, 新鲜的乳液 (2 h), 各乳液油滴的形貌随 *t*CNFs 质量分数而变化的趋势与 CLSM 结果相一致。随着储存时间的增加, 各乳液样品的油

滴粒径略有增大,但依旧保持较好的尺寸均一性和球状形态。储存7 d后,0.3 wt.%质量分数*t*CNFs乳液的较大粒径油滴逐渐减少,油滴尺寸趋于均一;当质量分数大于0.5 wt.%时,*t*CNFs乳液的油滴粒径变化相对较小,表现出优异的储存稳定性。由*t*CNFs稳定的乳液具有较小的油滴粒径,乳液储藏7 d后粒径未发生显著变化,表明来自海鞘被囊的*t*CNFs具有优异的皮克林乳液形成和稳定能力。

随后对不同*t*CNFs质量分数(0.5 wt.%~1.0 wt.%)条件下形成的乳液进行频率扫描和剪切速率扫描,以研究其流变特性。如图8所示,随着*t*CNFs浓度的增加,乳液的 G' 、 G'' 和表观粘度均逐渐增加,表明提高颗粒质量分数能有效增强乳液的凝胶强度和表观粘度。另外,所测试乳液的 G' 均高于相应的 G'' ,且不随频率的变化而改变,表现出以弹性为主的性质。在特定的频率1.0 Hz时,随着 c 从0.5 wt.%增加到1.0 wt.%, G' 值从53.4 Pa增加到427.5 Pa,即颗粒质量分数增加1倍,所形成乳液的 G' 值增加了8倍。这是因为一方面,随着颗粒质量分数的增加,油水界面上的吸附的*t*CNFs越多,形成更稳定的界面层;另一方面足量的*t*CNFs分散在水相中充当增稠剂,使乳液的粘度增加^[24]。此外,0.9 wt.%和1.0 wt.%质量分数的乳液具有相近的 G' 、 G'' 和表观粘度,这是因为颗粒质量分数过量,界面作用和增稠作用的有限性引起的。以柚子海绵组织和荔枝皮来源的纤维素纳米纤维为颗粒稳定剂的乳液中也发现,随着颗粒浓度的增加,对应乳液的 G' 、 G'' 和表观粘度均逐渐增加^[16,26,29]。

2.3.3 油相比对乳液性质的影响

图9a为*t*CNFs质量分数为1.0 wt.%,大豆油油相比例从0.1增加到0.9条件下所制备乳液储藏7 d前后的外观图。新鲜的乳液(储藏2 h),油相比例在0.1~0.6的范围内,均能形成倒立不流动的凝胶状乳液,且该状态在7 d后依旧保持稳定。而当油相比例大于0.7时,乳液出现明显的破乳现象。静止7 d后,油析现象更明显,说明在1.0 wt.%的颗粒质量分数下,*t*CNFs无法稳定过量的油相的界面。这是因为油相的增加会导致*t*CNFs的相对比例降低,乳液中*t*CNFs在油水界面形成的界面层会相对松散,油滴之间碰撞的几率也会增加,必然发生絮凝和聚集现象。所以,油相比比例过高时,颗粒无法稳定过量的油,从而出现破乳。这一结果也可以由图9a的光学显微镜结果进一步验证。新鲜的乳液,随着油相体积分数的增加,乳液团聚情况逐渐明显。当油相体积分数为0.6时,

*t*CNFs颗粒不足以完全覆盖在油水界面,导致形成了较大的油滴。

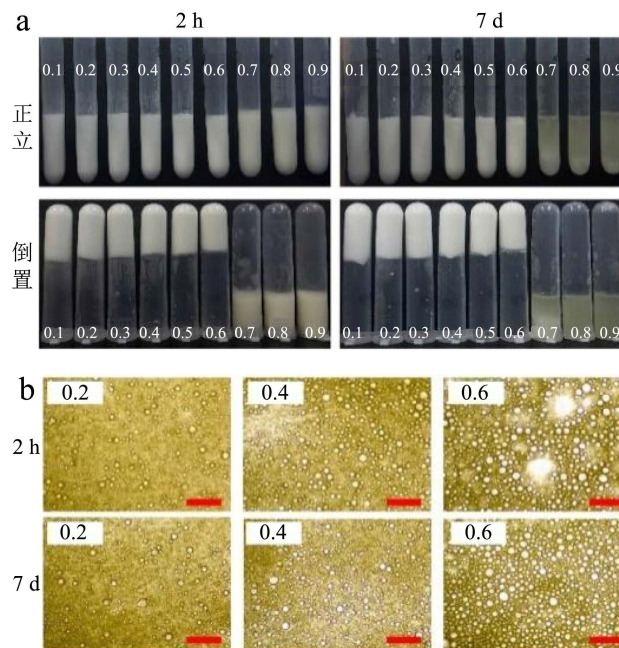
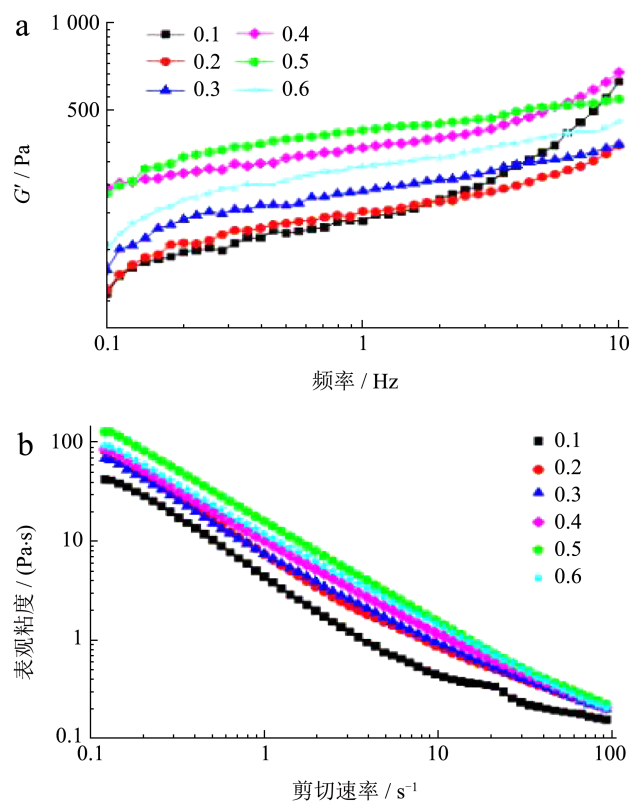


图9 不同油相比对乳液性质的影响

Fig.9 The influence of different oil phase ratios on the properties of Pickering emulsion

注: a 为外观图, b 为光学显微镜图。形成乳液的 c 为1.0 wt.%, ϕ 分别为0.1~0.9, 比例尺为100 μm 。



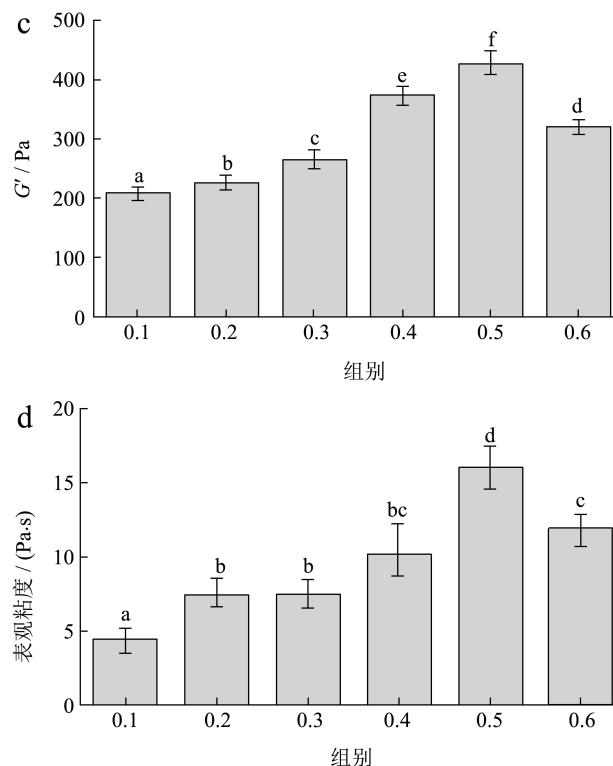


图 10 tCNFs 稳定的不同油相比率的皮克林乳液的流变性质

Fig.10 Rheological characteristics of Pickering emulsion stabilized by tCNFs

注：形成乳液的 c 为 1.0 wt.%, ϕ 分别为 0.1~0.6。(a) 弹性模量随频率的变化关系图, (b) 表观粘度随剪切速率的变化关系图, (c) 频率为 1.0 Hz 时, 各样品的弹性模量值柱状图, (d) 剪切速率为 1.0 s^{-1} 时, 各样品的表观粘度值柱状图。柱状图上不同的小写字母表示具有显著差异 ($P < 0.05$)。

对于乳液的粒径而言, c 为 1.0 wt.%, 随着 ϕ 从 0.1 增加到 0.6, 乳液的平均粒径 ($d_{4,3}$) 从 $4.32 \mu\text{m}$ 增加到 $16.57 \mu\text{m}$ 。这主要归因于一定的颗粒质量分数下, 油相比率 (ϕ) 增加, 覆盖单位界面面积的纤维素纳米纤维的数量减少, 乳液在形成过程中容易发生凝聚现象, 油滴粒径变大。Wen 等^[26]在研究柚子海绵组织来源的纤维素纳米纤维的乳化性质时发现, 即在特定的纤维素纳米纤维质量分数 ($c=0.3 \text{ wt.}\%$) 条件下, 当油相比率 (ϕ) 从 0.1 增加到 0.5, 乳液的平均粒径 ($d_{4,3}$) 从约 $4 \mu\text{m}$ 逐渐增加到约 $19 \mu\text{m}$ 。另外, 在特定的荔枝皮纤维素纳米纤维质量分数 ($c=1.0 \text{ wt.}\%$) 条件下, 当油相比率 (ϕ) 从 0.3 增加到 0.7, 乳液的平均粒径 ($d_{4,3}$) 从约 $4 \mu\text{m}$ 逐渐增加到约 $13.28 \mu\text{m}$ ^[16]。综上, 表明来自海鞘被囊的 tCNFs 具有优异的皮克林乳液形成和稳定能力。值得注意的是, 7 d 后所选定的凝胶状乳液的油滴分布均匀, 油滴粒径未发生明显的变化, 说明在油相比率 (ϕ) 为 0.1~0.6 的范围内, 所制备由 tCNFs 稳定的凝胶状乳液均具有优异的稳定性。

随后, 进一步考察了油相比率 (ϕ) 对乳液凝胶的流变性质 (粘弹性质和表观粘度) 的影响。在测试的频率范围内 (0.1~10 Hz), 所有乳液的 G' 都大于 G'' (G'' 数据未展示), 表明所测试的乳液均为以弹性为主的乳液凝胶。在特定的频率 (1.0 Hz) 时, 随着油相比率 (ϕ) 从 0.1 增加到 0.6, 乳液凝胶的 G' 呈现出先逐渐增加然后下降的趋势, 当油相比率 (ϕ) 为 0.5 时, 乳液凝胶具有最大的 G' 值 (427.5 Pa), 说明此时乳液凝胶具有最大的凝胶强度和稳定性。这主要是因为在一一定的油相比率 (ϕ) 范围内, ϕ 越高, 乳液中的油滴会以更精密和更密集的方式结合, 促进油滴之间的相互作用增加^[5]。柚子海绵组织纤维素纳米纤维、荔枝皮纤维素纳米纤维及大豆全纤维素纳米纤维稳定的皮克林乳液中也存在类似的表观粘度和弹性模量 (G') 与油相比率 (ϕ) 间的依赖行为^[16,26,29]。上述结果表明, 本研究所制备的 tCNFs 具有良好的乳化性能。

3 结论

本研究以海鞘被囊粉为原料, 经离子液体-球磨法制备海鞘纤维素纳米纤维 (tCNFs), 表征了 tCNFs 的结构特征和部分性质, 进而探讨了 tCNFs 在皮克林乳液中应用的潜力, 考察油相类型、颗粒质量分数 (c) 和油相比率 (ϕ) 对乳液性质的影响。结果表明, 所制备的 tCNFs 具有出色的胶体稳定性、高纵横比、高结晶度 (76.48%) 和高的热稳定性 (热降解峰值温度为 $384.20 \text{ }^\circ\text{C}$), 还具有利于乳化性能的亲疏水性。通过研究 tCNFs 的乳化性能, 发现油相类型、颗粒质量分数和油相比率对 tCNFs 所稳定乳液性质具有可调控的影响。tCNFs 在稳定十二烷时, 表现出更好的乳化性能。当 tCNFs 质量分数 $> 0.3 \text{ wt.}\%$ 或油相比率 < 0.7 时, 可以得到稳定性较好的皮克林乳液, tCNFs 可在油滴表面形成坚固的界面层, 抑制乳液油滴之间的聚集和絮凝。此外, 流变学结果表明, 这些稳定的乳液表现出典型的剪切稀化现象, 乳液的弹性占主导地位, 通过调节 tCNFs 浓度和油相比率可以提高乳液的凝胶强度。本研究为海鞘纤维素的开发利用提供了一个新的方向 (作为皮克林颗粒稳定剂), 对海洋生物资源的开发具有重要意义。

参考文献

- [1] GOVINDHARAJ M, AL HASHEMI N S, SOMAN S S, et al. Bioprinting of bioactive tissue scaffolds from ecologically-destructive fouling tunicates [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 330: 129923.
- [2] CHANTHATHAMRONGSIRI N, PETCHSOMRIT A,

- LEELAKANOK N, et al. The comparison of the properties of nanocellulose isolated from colonial and solitary marine tunicates [J]. *Heliyon*, 2021, 7(8): 7819.
- [3] 程巧云,常春雨,张俐娜.基于海鞘纤维素的先进功能材料研究进展[J].*中国科学:化学*,2016,46(5):438-451.
- [4] MENG W, SUN H, MU T, et al. Future trends in the field of Pickering emulsions: Stabilizers, spray-dried microencapsulation and rehydration for food applications [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2024, 150: 104610.
- [5] 杨涛.豆渣转化为食品级高效皮克林稳定剂的途径及机理[D].广州:华南理工大学,2020.
- [6] WANG S, LI X, LI Q, et al. Preparation and characterization of a novel high barrier mulching film with tunicate cellulose nanocrystals/sodium alginate/alkali lignin [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 262: 129588.
- [7] 张欢,戴宏杰,陈媛,等.离子液体-球磨法制备柠檬籽纤维素纳米纤丝及其结构表征[J].*食品科学*,2016,42(7):120-127.
- [8] MOON S M, HEO J E, JEON J, et al. High crystallinity of tunicate cellulose nanofibers for high-performance engineering films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 254: 117470.
- [9] ZHAO Y, MOSER C, LINDSTRÖM M E, et al. Cellulose nanofibers from softwood, hardwood, and tunicate: Preparation-structure-film performance interrelation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(15): 13508-13519.
- [10] ZHAO Y, ZHANG Y, LINDSTRÖM M E, et al. Tunicate cellulose nanocrystals: Preparation, neat films and nanocomposite films with glucomannans [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 117: 286-296.
- [11] SCHWANNINGER M, RODRIGUES J C, PEREIRA H, et al. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2004, 36(1): 23-40.
- [12] SUN J X, SUN X F, ZHAO H, et al. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 84(2): 331-339.
- [13] LU P, HSIEH Y L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(2): 329-336.
- [14] BROUWER D H, MIKOLAJEWSKI J G. Solid-state NMR reveals a structural variation from the $I\beta$ polymorphic form in bacterial cellulose [J]. *Cellulose*, 2023, 30(18): 11341-11356.
- [15] SYAFRI E., JAMALUDDIN, SARI N H, et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from *Agave gigantea* by chemical-mechanical treatment [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 200: 25-33.
- [16] MA Q, NIE C, BU X, et al. Properties of Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals extracted from litchi peels [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 242: 124879.
- [17] YANG T, TANG C H. Holocellulose nanofibers from insoluble polysaccharides of okara by mild alkali planetary ball milling: Structural characteristics and emulsifying properties [J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 115: 106625.
- [18] 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, 75: 125-130.
- [19] KANAI N, SAKAI T, YAMADA K, et al. Using cellulose nanofibers isolated from waste hop stems to stabilize dodecane or olive oil-in-water Pickering emulsions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 653: 129956.
- [20] 温馨,李荣,SEVCAN E,等.玉米黄素双棕榈酸酯乳液制备及其稳定性研究[J].*农业机械学报*,2018,49(6):354-361.
- [21] 张倩洁,段国兰,张婉萍.乳化剂及油脂结构对O/W/O多重乳液形成及稳定的影响[J].*日用化学工业*,2020,50(11):735-742.
- [22] ANVARI M, TABARSA M, CAO R, et al. Compositional characterization and rheological properties of an anionic gum from *Alyssum homolocarpum* seeds [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 52: 766-773.
- [23] KATEPALLI H, JOHN V T, TRIPATHI A, et al. Microstructure and rheology of particle stabilized emulsions: Effects of particle shape and inter-particle interactions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 485: 11-17.
- [24] TEA L, NICOLAI T, BENYAHIA L, et al. Viscosity and morphology of water-in-water emulsions: The effect of different biopolymer stabilizers [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(10): 3914-3922.
- [25] ANGKURATIPAKORN T, SRIPRAI A, TANTRAWONG S, et al. Fabrication and characterization of rice bran oil-in-water Pickering emulsion stabilized by cellulose nanocrystals [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 522: 310-319.
- [26] WEN J, ZHANG W, XU Y, et al. Cellulose nanofiber from pomelo spongy tissue as a novel particle stabilizer for Pickering emulsion [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 224: 1439-1449.
- [27] CHEN Y, ZHANG H, FENG X, et al. Lignocellulose nanocrystals from pineapple peel: Preparation, characterization and application as efficient Pickering emulsion stabilizers [J]. *Food Research International*, 2021, 150: 110738.
- [28] CHEVALIER Y, BOLZINGER M A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 439: 23-34.
- [29] YANG T, LI X T, TANG C H. Novel edible Pickering high-internal-phase-emulsion gels efficiently stabilized by unique polysaccharide-protein hybrid nanoparticles from okara [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 98: 105285.