

## 氧化纤维素纳米颗粒稳定的 Pickering 乳液延缓油脂消化的研究

梁爽, 白杰, 王启蒙, 刘斌, 李媛\*  
(中国农业大学营养与健康系 食品科学与营养工程学院 北京 100193)

**摘要** 近年来,纤维素胶体粒子稳定的 Pickering 乳液因极高的界面稳定性及良好的生物相容性而受到广泛关注。本文以农业废弃玉米芯为原材料,采用气爆处理从中提取纤维素,通过 2,2,6,6-四甲基哌啶氧自由基氧化法对玉米芯纤维素进行精准羧基化改性,以提高纤维素的溶解性降低纤维素的粒径。通过控制氧化工艺,制备纳米球和纳米棒两种形态的氧化纤维素纳米颗粒,这两种颗粒均能提高 Pickering 乳液的稳定性。与纤维素原料相比,氧化纤维素纳米颗粒构成的 Pickering 乳液均具有更好的稳定性,可缓解脂肪的体外消化。纳米棒比纳米球延缓乳液脂肪消化的能力强,这是因为纳米棒更易在油滴表面形成网状结构而阻碍脂肪酶的靠近。本文为构建低热量的水包油 Pickering 乳液提供一个新的解决方案,并为农业废弃物的高值化利用提供技术支持。

**关键词** 氧化纤维素; TEMPO 氧化; 纳米颗粒; Pickering 乳液; 油脂消化

**文章编号** 1009-7848(2022)04-0034-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.04.004

20 世纪初, Pickering<sup>[1]</sup>和 Ramsden<sup>[2]</sup>等科学家最早提出 Pickering 乳液的定义,即由固体颗粒代替小分子表面活性剂来稳定的乳状液,或称为颗粒型乳状液<sup>[3]</sup>。相较于传统小分子乳化剂稳定的乳状液,固体颗粒乳状液因具有较高的解吸附自由能和界面膜机械强度以及空间阻碍而更稳定。Pickering 乳液体系具有更高的黏度,有利于改善食品质构<sup>[4]</sup>。对于水包油型 Pickering 乳液,固体颗粒对于内相中油脂的消化具有明显的延缓作用,因此有人将高内相水包油 Pickering 乳液应用于低热量的人造奶油<sup>[5]</sup>。Pickering 乳液作为一个新型的食品乳液体系,在低热量食品的开发中具有广阔的应用前景<sup>[6-7]</sup>。

目前用来稳定 Pickering 乳液的食品来源的固体颗粒主要由蛋白<sup>[8-9]</sup>、多糖<sup>[10]</sup>及脂肪<sup>[11]</sup>等食品大分子构成,比如玉米醇溶蛋白、大豆蛋白,壳聚糖颗粒、纤维素颗粒和脂肪酸晶体等。纤维素是自然界存在最多的大分子多糖聚合物,由于其良好的生物相容性及安全性在食品中广泛应用<sup>[12]</sup>。通过强酸性气爆处理,去除玉米芯废料里的木质纤维素、木质素和半纤维素便可以得到纤维素。然而,

纤维素因具有较强的分子间氢键作用而高度结晶,粒径较大且不溶于水,难以形成稳定的 Pickering 乳液。以 2,2,6,6-四甲基哌啶氧自由基(2,2,6,6-Tetramylpiperidol oxygen radical, TEMPO)作为催化剂,能使纤维素的碳六位羟基氧化为羧基,实现氧化度的精确控制,从而改变晶体结构,获得亲水性相对增强且粒径减小的纤维素纳米颗粒,最终改善纤维素的结构与性能<sup>[13]</sup>。作者发现作为稳定剂,氧化纤维素能够更好地稳定油水界面。Kalashnikova 等<sup>[14]</sup>利用不同来源纤维素研究其稳定 Pickering 乳液的能力,结果表明,长度在 4~185 nm 范围的纤维素纳米颗粒均能不可逆地吸附在油水界面,形成非常稳定的乳液。Liu 等<sup>[15]</sup>探究氧化纤维素纳米颗粒形成 Pickering 乳液在模拟肠液中的消化特性,结果表明:纤维素纳米颗粒能够阻碍脂质的消化。有研究发现,不同形状的纳米颗粒稳定的 Pickering 乳液界面稳定性和界面膜机械强度不同<sup>[16]</sup>,推测不同形状纳米颗粒稳定的水包油型 Pickering 乳液的油脂消化特性也不同。

为更好地探究颗粒形貌对于 Pickering 乳液油脂消化的影响,以农业废弃物玉米芯为原材料提取纤维素,采用 TEMPO 法获得氧化纤维素纳米颗粒,通过调控氧化工艺获得氧化纤维素纳米球及纳米棒,并制备由氧化纤维素稳定的 Pickering 乳液。研究不同纤维素颗粒稳定 Pickering 乳液的稳定性差异,并探究其对乳液油脂消化的影响,以

收稿日期: 2021-08-09

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31972202)

作者简介: 梁爽(1996—),女,博士生

通信作者: 李媛 E-mail: yuanli@cau.edu.cn

期为纤维素的进一步开发利用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

选用的氧化纤维素和去离子水均为实验室自制。玉米芯,购自山东禹城,粉碎至 20 目。NaBr、NaBH<sub>4</sub> 均为分析纯级,麦克林公司;TEMPO,Sigma 公司;盐酸胍,Sigma 公司;罗丹明 B,Sigma 公司;醋酸双氧铀,兰博立德公司;KBr,Sigma 公司。

### 1.2 仪器与设备

激光共聚焦显微镜,日本尼康 A1;透射电子显微镜,日本日立 HT7700;原子力显微镜,德国布鲁克 RAMII;马尔文激光粒度仪,英国马尔文 Nano-series;稳定性分析仪,法国 Turbiscan MA2000;冷冻扫描电镜,英国 Quorum PP3010T;扫描电子显微镜,日本日立 SU9000;接触角测量仪,德国 DataPhysics OCA 25;自动电位滴定仪,瑞士 Metrohm 907 Titrando;磁力搅拌器,德国 Ika RCT B S25。

### 1.3 方法

**1.3.1 纤维素原料的提取** 纤维素原料的提取参考 Liu 等<sup>[17]</sup>的方法。用质量分数 0.5%的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在室温下浸泡玉米芯 10 h,然后用纱布过滤去除过量的酸溶液。过滤后的玉米芯用蒸汽进行爆破处理。爆破后的玉米芯样品,用水清洗。洗涤后的样品在 40 °C 烘箱中烘干,用于纤维素提取。将 5 g 气爆玉米芯溶于 50 mL 碱溶液中,将反应体系置于反应釜中 160 °C 下作用 2 h。待反应结束,反应釜冷却至室温后,用体积分数 80%的乙醇溶液洗涤抽滤产物,将所得样品置通风橱干燥,获得产物即为气爆玉米芯纤维素。

**1.3.2 氧化纤维素的制备** 将 8.1 g 在 1.3.1 节制得的纤维素分散于水中,将溶解好的 3.24 g NaBr 和 0.064 g TEMPO 加入纤维素悬浊液中,调节反应体系 pH 值至 10。在纤维素的氧化度达到 50 时,0.5 mol/L NaOH 溶液的使用量控制在 50 mL。当定量 NaOH 滴完后,加入无水乙醇(10 mL)终止反应。随后加入 3.24 g NaBr 充分搅拌 1 h。将反应体系 pH 值调节至 3,继续搅拌 1 h,除去多余的 NaBr。最终将反应溶液调节为中性,在搅拌状态下加入体系 1.5 倍体积的无水乙醇析出氧化纤维

素。抽滤得到氧化产物,用无水乙醇抽滤洗涤 3 次,将所得产物放入通风橱中挥发多余的乙醇,即得到氧化后纤维素<sup>[15]</sup>。氧化纤维素纳米棒及纳米棒的制备可参考 Liu 等<sup>[15,17]</sup>的方法。

### 1.3.3 纤维素纳米颗粒的表征

**1.3.3.1 透射电子显微镜表征产物形态** 用超纯水将氧化纤维素样品稀释到 1 mg/mL,涡旋振荡并超声 5 次。取样品 10 μL 滴于铜网上,静置 5 min 后,用滤纸将多余样品吸走并晾干。用透射电镜(Transmission electron microscope,TEM)观察样品形态。

**1.3.3.2 扫描电子显微镜观察产物表面形态** 将不同样品固定在有导电胶的样品台上,喷金处理后将样品置于扫描电子显微镜(Scan electron microscope,SEM)下观察样品形貌。

**1.3.3.3 原子力显微镜分析产物形态** 将纤维素纳米晶体用超纯水稀释至 0.002%(质量分数),取 10 μL 样品均匀滴加到云母片上,并将其固定在底座贴片上,自然晾干后,用原子力显微镜(Atomic force microscope,AFM)的 OMCL-AC160TS 标准硅探针针对样品进行扫描,设置扫描频率为 1 Hz。

**1.3.3.4 纤维素纳米晶体电势的测定** 用马尔文纳米激光粒径仪测定样品的电势。用去离子水将样品稀释至 0.05%(质量分数),以避免多次散射效应。每个样品平行测量 3 次,电势以“ $\bar{x} \pm s$ ”表示。

**1.3.3.5 傅里叶红外变换光谱** 利用傅里叶红外变换光谱测定不同处理纤维素样品中的化学键组成。用 KBr 压片法制备样品。分别取 2 mg 不同纤维素样品于研钵中,顺时针研磨至样品细致无结块,然后向样品中添加 200 mg KBr,混合均匀。用红外压片机压成厚度为 0.5 mm 的薄片,将压力维持在 60 kN 2 min。用傅里叶红外变换光谱(Fourier transform infrared spectrum,FT-IR)对样品薄片进行红外扫描,通过观察图谱分析氧化纤维素与原料纤维素之间的化学键组成差异,分析样品的氧化水平。

**1.3.3.6 X 射线衍射分析** 利用 X 射线衍射(X-ray diffraction,XRD)判断不同处理纤维素样品中晶体的含量及纯度。X 射线衍射仪测量参数为 Cu-K $\alpha$  的射线,扫描 2 周,扫描速率为 0.2 °C/min,

温度范围 5~60 ℃。测量过程在 40 kV 和 25 mA 条件下完成。用 XRD 仪比较氧化纤维素及原料纤维素的衍射图谱,分析不同样品间的晶体构成差异。

1.3.3.7 纤维素纳米颗粒接触角的测定 用压片法测定样品接触角,判断氧化纤维素的亲疏水性。分别称取 2 mg 纤维素原料、氧化纤维素纳米球及纳米棒固体粉末,用红外压片机按 1.3.3.5 节方法制成薄片。在玻璃皿内加入大豆油,将上述薄片浸入大豆油后固定,用注射器将水滴滴在压片上,用接触角测量仪采集图像。随后利用五点拟合法测定不同纤维素样品油-水界面的接触角  $\theta$ 。

1.3.3.8 纤维素纳米颗粒表面张力的测定 表面张力使用接触角测量仪测定。该仪器以空气-水界面的表面张力值进行校正,得到的表面张力值为 72.8 mN/m。单个分散的液滴从钢针端部(1.84 mm)以 200  $\mu$ L/min 的流速滴入玻璃皿的油相中,使用 CCD 相机记录图像液滴图像。在每个液滴出现在画面时开始测量( $t_0=0$ ),分析软件自动检测每一幅图像,形成表面张力值与时间的函数方程。将纤维素原料、氧化纤维素纳米球和纳米棒配成质量浓度为 1 mg/mL 的溶液,以测定各液滴表面张力随时间的变化<sup>[18]</sup>。

1.3.4 Pickering 乳液的制备及观察 将 15 mg 氧化纤维素纳米球和纳米棒粉末通过涡旋振荡分散于 15 mL 去离子水中。冰浴条件下,用超声破碎仪将颗粒破碎为纳米级。添加 0.05 mol/L NaCl 到水相并充分混匀,加入 1.5 mL 大豆油,混匀后超声 90 s,功率为 160 W,交替开关周期为开 4 s 关 3 s。超声结束后得到稳定的 Pickering 乳液。在大豆油中加入尼罗红染料可制得用荧光显微镜观察的样品。为了进一步利用超低温冷冻电镜(Cryo-SEM)观察 Pickering 乳液的形态,必须迅速冷冻乳液,之后在超低温的真空环境中切开断面,观察乳滴的表面形态。用带正电荷的罗丹明 B 静电吸附负电荷的氧化纤维素来荧光标记氧化纤维素,通过激光共聚焦显微镜可观察氧化纤维素在乳液液滴的分布情况。分别吸取 10  $\mu$ L 吸附罗丹明 B 的氧化纤维素纳米球和纳米棒滴于载玻片上,在激发光波长 570 nm、发射光波长 590 nm 的条件下观察样品。

1.3.5 Pickering 乳液稳定性的测定 用 Turbiscan 稳定分析仪测定乳液稳定性。通过测定激光得到样品散射强度,得到时间函数,分析各 Pickering 乳液在乳化过程中的动态变化。通过测量透射光和反向散射的变化强度,间接反映乳液的体积分数和平均直径,从而得到稳定性指数(Turbiscan stability index, TSI)。将不同原料制备的 Pickering 乳液样品放入样品管中,25 ℃下监测 24 h。

1.3.6 体外模拟 pH-Stat 滴定法测量游离脂肪酸的释放消化 体外模拟测定游离脂肪酸的方法参考 Mat 等<sup>[19]</sup>的试验方法完成。Pickering 乳液的体外脂肪消化率主要通过自动电位滴定仪测定。在脂质消化过程中,用 0.1 mol/L NaOH 溶液进行中和滴定,使溶液 pH 值保持在 7.0,中和脂肪消化产生的游离脂肪酸(Free fatty acid, FFA)。消化池中反应体系的配制方法:将 5 mL 胆汁盐溶液、1 mL 60 mg/mL 的 CaCl<sub>2</sub> 溶液及 1.5 mL 脂肪酶溶液加入 30 mL Pickering 乳液中。消化结束后,比较不同乳液 NaOH 的消耗速率及体积,测定体外消化过程中释放的 FFA。将不添加稳定剂的油水混合物和胆盐稳定乳液作为试验对照组。

FFA 的释放曲线通过公式(1)计算,通过 GraphPad Prism 6 与双曲线公式(2)拟合;

$$\text{FFA}\% = \frac{V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}} \times C_{\text{Lipid}}}{2 \times w_{\text{Lipid}}} \times 100 \quad (1)$$

式中, $V_{\text{NaOH}}$ ——中和消化产生的 FFA 所需的 NaOH 体积 (mL); $C_{\text{NaOH}}$ ——中和反应完成所用 NaOH 溶液的浓度(mol/L); $w_{\text{Lipid}}$ ——消化池中最初存在的油的总质量 (g); $M_{\text{Lipid}}$ ——油的分子质量(880 g/mol)。

$$\text{FFA}\% = \frac{R_{\text{max}} \times t}{t + K_m} \quad (2)$$

式中, $R_{\text{max}}$ 和  $K_m$  是拟合参数; $R_{\text{max}}$ ——最大降解速率; $K_m$ ——反应速度(min)。

1.3.7 数据处理 试验数据以平均数 $\pm$ 标准差( $\bar{x} \pm s$ )表示,用 SPSS 23.0 进行统计学分析,组间差异分析用单因素方差分析(One-way ANOVA)及 Bonferroni 检验。以 \* $P < 0.05$  为显著性差异,以 \*\* $P < 0.01$  和 \*\*\* $P < 0.001$  为极显著差异。

## 2 结果与分析

### 2.1 氧化纤维素纳米颗粒的形态表征

如图 1a 所示, 纤维素原料结构较为致密, 排列整齐。经 NaOH 溶胀处理的纤维素原料在 TEMPO 氧化发生后, 其纤维素葡萄糖上 C6 位上羟基被氧化成羧基, 形成亲水性提高的改性纤维素, 在此基础上用超声破碎仪破碎材料, 得到氧化

纤维素纳米球。若纤维素原料不进行溶胀处理, 而是直接进行 TEMPO 氧化反应并超声处理, 得到氧化纤维素纳米棒。氧化纤维素纳米球及纳米棒的 TEM、SEM 及 AFM 形貌图像如图 2 所示。在 TEMPO 发生过程中, NaClO 将纤维素的羟基氧化为羧基, NaOH 的处理程度也会影响羟基的氧化效率。Zeta-电势结果显示(图 1b), 未经 NaOH 溶

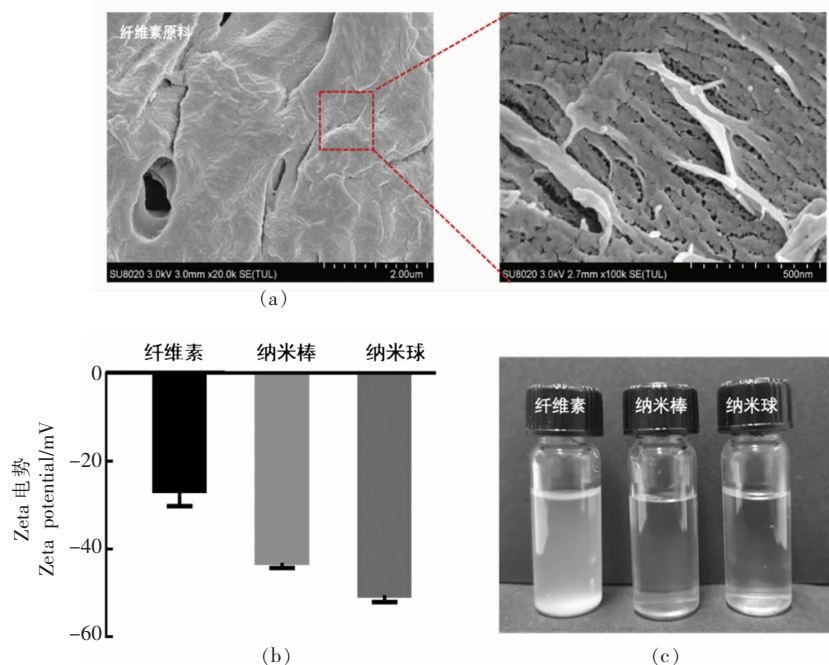


图 1 纤维素原料扫描电镜照片及氧化纤维素纳米颗粒的电势和水溶液照片  
Fig.1 Morphological pictures of cellulose raw materials, zeta-potential and aqueous solution of oxidized cellulose nanoparticles

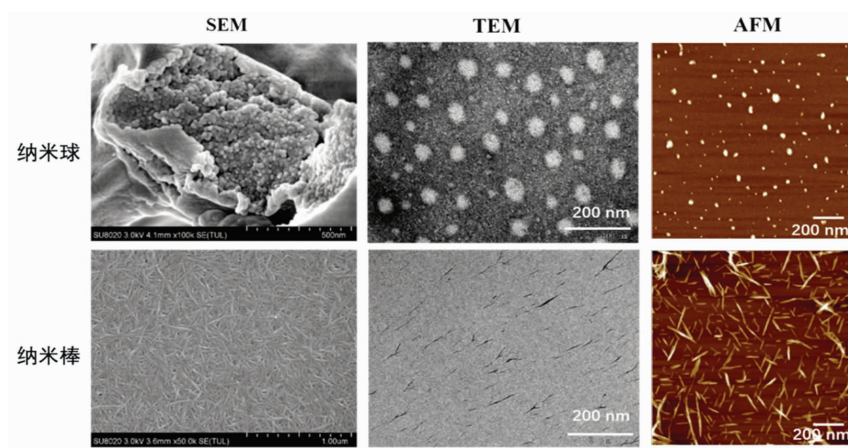


图 2 氧化纤维素纳米颗粒的扫描电子显微镜、透射电子显微镜、原子力显微镜形貌图像  
Fig.2 Morphological pictures of scan electron microscope, transmission electron microscope, and atomic force microscope of oxidized cellulose nanoparticles

胀的纤维素(-26.8 mV)经 TEMPO 氧化和超声破碎后氧化纤维素纳米棒电势降低(-43.1 mV),说明羟基成功氧化形成羧基,而用 NaOH 溶胀的纤维素经 TEMPO 氧化和超声破碎处理形成氧化纤维素纳米球,其电势降至-50.4 mV。由此可见,TEMPO 氧化使纤维素中羧基含量升高,负电荷增多,电势降低。氧化纤维素在水溶液中的分散性得到显著提高(图 1c),这是由于氧化产生的负电荷和减小的粒径增强了氧化纤维素的水溶液分散性。

## 2.2 氧化纤维素纳米颗粒的化学和物理结构表征

由 FT-IR 分析纤维素原料及两种氧化纤维素纳米颗粒的化学键组成。如图 3a 所示,与纤维素

原料相比,氧化纤维素纳米棒及纳米球的 FT-IR 图谱显示碳氧双键吸收峰( $1600\text{ cm}^{-1}$ ),以及羧基的碳氧单键吸收峰( $1390\text{ cm}^{-1}$ ),这表明 TEMPO 氧化使得纤维素羟基转化为羧基,且羧基亲水性较强,因此 TEMPO 氧化后显著提高了纤维素原料的亲水性,同时改变了纤维素的界面活性。

通过 X 射线衍射图谱可以判断晶体结晶度、结晶含量及纯度。如图 3b 所示, $2\theta$  为  $22.5^\circ$  处出现纤维素原料结晶的特征衍射峰,而改性得到的氧化纤维素纳米球和纳米棒特征衍射峰显著减弱。由此可见 TEMPO 氧化过程在一定程度上破坏了纤维素材料的结晶区。羟基氧化得到的羧基带负电荷,这可以削弱分子间的氢键作用,打开纤维素链之间的联接,从而形成球状结构。

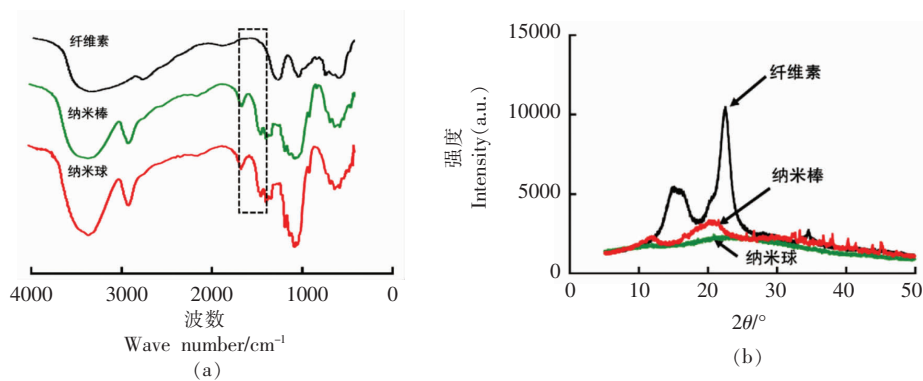


图 3 氧化纤维素纳米颗粒红外光谱图像和 X 射线衍射图谱

Fig.3 Fourier transform infrared spectrum image and X-ray diffraction pattern of oxidized cellulose nanoparticles

## 2.3 氧化纤维素纳米颗粒的接触角表征

纤维素在油水界面的接触角为  $\theta$ , 该值可直观表征被测材料的亲、疏水性。若  $\theta$  小于  $90^\circ$ , 则该物质具有亲水性, 且  $\theta$  越小, 亲水性越强; 若  $\theta$  大于  $90^\circ$ , 则该物质的疏水性强。如表 1 所示, 氧化前纤维素的  $\theta$  为  $130.5^\circ$ , 材料具有疏水性。而氧化后纤维素的  $\theta$  小于  $90^\circ$ , 这是由于氧化过程中羧基含量增加使材料亲水性显著增强, 且氧化纤维素纳米球的  $\theta(55.5^\circ)$  与氧化纤维素纳米棒的  $\theta(65.1^\circ)$  相比较小, 这是由于 NaOH 溶胀处理使 TEMPO 氧化的发生效率高, 因此氧化纤维素纳米球的羧基含量高, 即亲水性强。固体颗粒在乳液界面的稳定性是由多重因素共同影响, 为进一步了解材料的表面性质, 需分析氧化纤维素纳米颗粒的表面

表 1 氧化前、后纤维素的接触角比较

Table 1 Comparison of contact angle of oxidized cellulose and cellulose raw material

材料	接触角 $\theta^\circ(\bar{x} \pm s)$
纤维素	$130.5 \pm 5.7$
纳米棒	$65.1 \pm 4.2$
纳米球	$55.5 \pm 3.1$

张力。

固体颗粒在油-水界面的吸附会使表面张力值下降, 表面张力的平衡值随界面吸附颗粒的增加而降低。如图 4b 所示, 纤维素原料质量浓度为  $1\text{ mg/mL}$  时, 其表面张力随测定时间延长先迅速下降, 而后达到  $17.9\text{ mN/m}$  的平衡值。材料氧化度

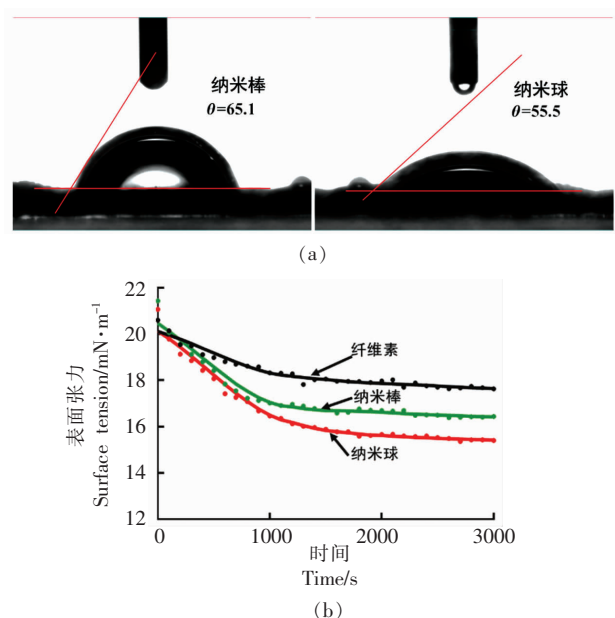


图 4 氧化纤维素的接触角示意图(a)及表面张力动态平衡图(b)

Fig.4 Contact angle figure (a) and dynamic equilibrium diagram (b) of surface tension of oxidized cellulose

升高,亲水性增加,其表面张力相应降低,即制备的氧化纤维素纳米球及纳米棒的平衡表面张力均

有所降低(氧化纤维素纳米球:15.4 mN/m;氧化纤维素纳米棒:16.4 mN/m)。

#### 2.4 纤维素浓度对 Pickering 乳液稳定性的影响

形成 Pickering 乳液时,固体颗粒的尺寸是影响乳液稳定性的重要因素,这是由于乳化能量壁垒和固体颗粒半径的平方成正比,因此固体颗粒尺寸越小,形成乳液所需克服的能量壁垒越小。经氧化改性纤维素的尺寸从微米级降到纳米级,乳化能量壁垒缩小近 100 万倍,有效增强了乳液的稳定性<sup>[20-21]</sup>。

探究不同浓度纤维素纳米颗粒对 Pickering 乳液稳定性的影响。如图 5 所示,增加氧化纤维素纳米球或纳米棒的浓度, Pickering 乳液的稳定性均得到提高,而当纳米球或纳米棒的质量浓度提高到 3 mg/mL 时,两种乳液出现浮沫,乳液中出现油滴析出、油滴变大的现象。当纤维素含量过高时,界面上分布的纤维素含量增加,导致排斥絮凝(Depletion interaction)发生。最终选择 1 mg/mL 氧化纤维素纳米颗粒制备 Pickering 乳液,在此质量浓度下纤维素比较均匀且充分地分布在界面上形成相对稳定的界面膜,溶液中散布的氧化纤维素较少,不会导致排斥絮凝。

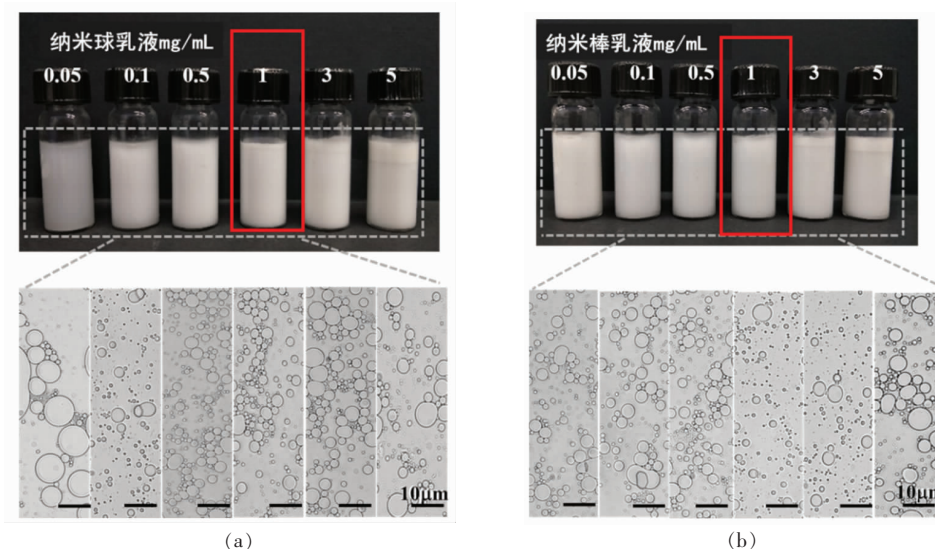


图 5 不同浓度纤维素纳米晶体对 Pickering 乳液稳定性的影响

Fig.5 Effect of various concentration of cellulose nanocrystal on the stability of emulsion

#### 2.5 氧化纤维素 Pickering 乳液的界面特性

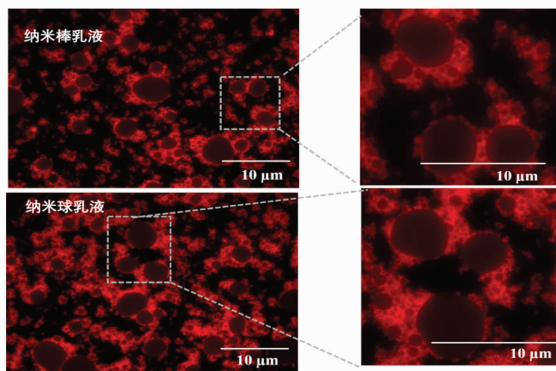
采用罗丹明 B 荧光标记氧化纤维素纳米颗

粒,通过激光共聚焦显微镜观察乳液中氧化纤维素的分布情况(图 6a),结果可清楚观察到红色荧

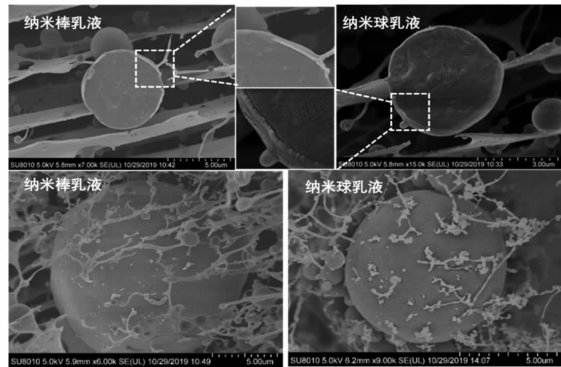
光的氧化纤维素被吸附在油滴周围以稳定 Pickering 乳液。在某些区域氧化纤维素纳米颗粒 Pickering 乳液出现聚集现象,这可能是因为在观察期间乳液间产生并聚现象。

用液氮将氧化纤维素纳米颗粒稳定的 Pickering 乳液直接冷冻后,用低温恒温器切割样品,通过 Cryo-SEM 观察样品横截面,结果如图 6b 所示。当温度降至-80℃时,水分子通过升华去除,乳

液中的油相以球状存在,球状周围存在的颗粒即氧化纤维素纳米颗粒。如图 6b 所示,氧化纤维素纳米球在乳液界面上紧密排布,且覆盖率高;纳米棒虽将油滴包裹起来,但仍有长纤维。这些结果表明氧化纤维素可吸附在油滴表面,与图 6a 结果一致,氧化纤维素纳米球和纳米棒均能吸附在油水界面以稳定 Pickering 乳液。



(a) 罗丹明 B 标记的氧化纤维素稳定的 Pickering 乳液的荧光显微镜图像



(b) 氧化纤维素稳定乳液的冷冻电镜图像

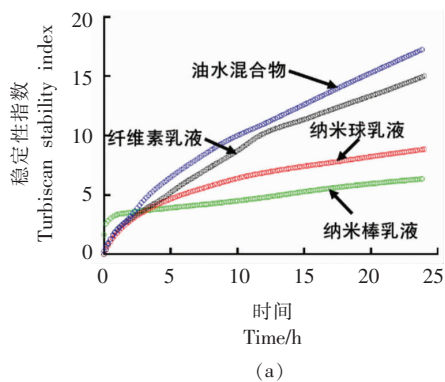
图 6 Pickering 乳液的界面特性

Fig.6 Interface property of Pickering emulsion

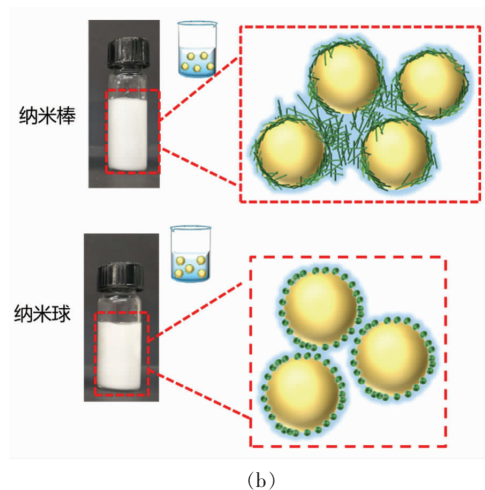
### 2.6 不同纤维素颗粒 Pickering 乳液的稳定性比较

Turbiscan 静态稳定性分析仪能在不破坏样品初始状态的情况下判断乳液是否发生沉淀、分相、絮凝的现象,其依据散射光强度与分散相浓度及

粒子平均直径的定量关系,Turbiscan 稳定性指数 TSI 越大体系越不稳定。图 7a 表明不同纳米颗粒制备的乳液在 24 h 内稳定状态的变化。油水混合物及添加纤维素原料制备的乳液,其稳定性指数 TSI 在短时间内迅速增大。而由氧化纤维素纳米颗



(a)



(b)

图 7 Pickering 水包油乳液稳定性指数 TSI 变化(a)及界面稳定示意图 (b)

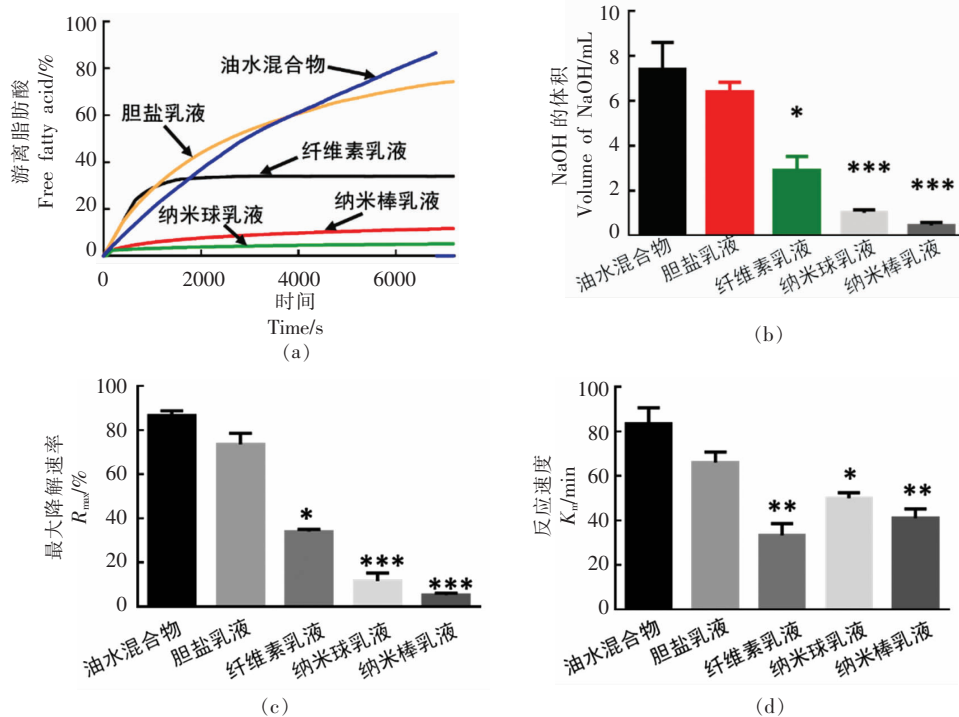
Fig.7 Turbiscan stability index (a) and interface stability diagram of Pickering oil-in-water emulsion (b)

粒制得的乳液稳定性有很大提升,24 h 内稳定性指数仅小幅度提升,且由氧化纤维素纳米棒稳定的乳液具有更高的稳定性,这可能是由于纤维状结构更易在油滴表面形成界面网络结构,形成机械强度较高的界面膜,从而使乳液具有更高的稳定性<sup>[22-23]</sup>。

## 2.7 不同形貌氧化纤维素稳定的 Pickering 乳液对脂肪消化的影响

为了明确不同形貌的氧化纤维素稳定的水包油型 Pickering 乳液是否能延缓内油相中甘油三酯的消化,通过 NaOH 滴定法测定甘油三酯水解时产生的脂肪酸含量,探究不同纤维素纳米颗粒稳定的水包油乳液在模拟肠液中 2 h 内所消化产生的脂肪酸(FFA)的释放动力学,并与油水混合物、胆酸盐和氧化纤维素稳定乳液等不同组之间的油脂消化能力相比较。油水混合物和胆盐稳定的乳液呈现出较快速的脂肪消化,而纤维素 Pickering 乳液明显延缓了脂肪的消化(图 8a,8b)。如

图 8c 所示,油水混合物的最大降解率  $R_{\max}$  在肠液消化结束后可达到 90%,胆盐稳定乳液的脂肪酸释放率与油水混合物相比有所降低,达 70%。经肠液消化后,未改性纤维素乳液的  $R_{\max}$  达 32%,可以看到纤维素本身就具有降低油脂消化的特性。值得注意的是,氧化纤维素纳米球及纳米棒能更加显著地降低油脂的消化( $P < 0.001$ ),纳米球乳液最终的  $R_{\max}$  可达 9.2%,而纳米棒仅为 4.5%(图 8c)。图 8d 表明纤维素乳液具有比油水混合、胆盐乳液更低的反应速率  $K_m$ ,这是因为纤维素对脂肪酶产生较强的空间位阻作用,因而降低了其消化速率。Bai 等<sup>[24]</sup>研究证明纤维素通过置换胆盐及限制脂肪酶吸附来维持 Pickering 乳液稳定。脂肪酶发挥作用需吸附在油滴表面,而纤维素在油水界面上形成的固体颗粒界面膜可阻止脂肪酶在油滴上的附着。纤维素纳米棒更易形成网络结构,其对脂肪酶的阻滞效果强于纤维素纳米球颗粒。



注:\*.  $P < 0.05$  表示与油水混合物组相比有显著差异;\*\*  $P < 0.01$ ;\*\*\*  $P < 0.001$  表示与油水混合物组相比有极显著差异。

图 8 不同颗粒 Pickering 乳液的脂肪消化能力比较

Fig.8 Comparison of fat digestibility of different particle Pickering emulsions

## 3 结论

采用 TEMPO 氧化法对农业废弃物玉米

芯中提取的纤维素进行羧基化改性,将其碳六位伯醇基氧化为羧基,并采用不同的处理方法制得



氧化纤维素纳米球及纳米棒。氧化纤维素纳米球和纳米棒的尺寸比纤维素原料的尺寸降低了1 000倍,使得乳液的乳化能量壁垒降低了100万倍。此外,氧化度提高,使改性后纤维素的亲水性得到改善,这为提高Pickering乳液的稳定性提供了结构基础。在纳米颗粒质量浓度为1 mg/mL,乳液体系pH 7, CaCl<sub>2</sub>浓度为0.05 mol/L的条件下,较纤维素原料而言,氧化纤维素纳米球和纳米棒均能有效提高Pickering乳液稳定性。体外脂肪消化研究表明,氧化纤维素纳米球及纳米棒均可在油水界面上形成致密固体颗粒膜阻止脂肪酶分解油脂,推测氧化纤维素纳米棒更易形成网络结构,防止脂肪消化的能力更强。该研究成果表明纤维素Pickering乳液在开发低热量食品中具有广阔的应用前景,且为农业废弃生物质玉米芯的高值化利用提供了理论基础。

#### 参 考 文 献

- [1] HARMAN C L G, PATEL M A, GULDIN S, et al. Recent developments in Pickering emulsions for biomedical applications[J]. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2019, 39: 173-189.
- [2] RAMSDEN W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation). - Preliminary account [J]. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1903, 72: 156-164.
- [3] PICKERING S U. Emulsions[J]. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1907, 91: 2001-2011.
- [4] AVEYARD R. Can Janus particles give thermodynamically stable Pickering emulsions[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(19): 5233-5240.
- [5] JIAO B, SHI A, WANG Q, et al. High-internal-phase pickering emulsions stabilized solely by peanut-protein-isolate microgel particles with multiple potential applications[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(30): 9274-9278.
- [6] DICKINSON E. Use of nanoparticles and microparticles in the formation and stabilization of food emulsions[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2012, 24(1): 4-12.
- [7] PAWLIK A, KURUKJI D, NORTON I, et al. Food-grade Pickering emulsions stabilised with solid lipid particles[J]. *Food Function*, 2016, 7(6): 2712-2721.
- [8] RIJN P V, MOUGIN N C, FRANKE D, et al. Pickering emulsion templated soft capsules by self-assembling cross-linkable ferritin-polymer conjugates [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(29): 8376-8378.
- [9] DE FOLTER J W J, VAN RUIJVEN M W M, VE-LIKOV 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.
- [10] RAYNER M, TIMGREN A, SJ M, et al. Quinoa starch granules: A candidate for stabilising food-grade Pickering emulsions[J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2012, 92(9): 1841-1847.
- [11] GUPTA R, ROUSSEAU D. Surface-active solid lipid nanoparticles as Pickering stabilizers for oil-in-water emulsions[J]. *Food and Function*, 2012, 3(3): 302-311.
- [12] ABITBOL T, RIVKIN A, CAO Y F, et al. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2016, 39: 76-88.
- [13] ANGELIN M, HERMANSSON M, HAI D, et al. Direct, mild, and selective synthesis of unprotected dialdo-glycosides[J]. *ChemInform*, 2007, 38: 4323-4326.
- [14] KALASHNIKOVA I, BIZOT H, BERTONCINI P, et al. Cellulosic nanorods of various aspect ratios for oil in water Pickering emulsions[J]. *Soft Matter*, 2012, 9(3): 952-959.
- [15] LIU B, ZHU Y, TIAN J, et al. Inhibition of oil digestion in Pickering emulsions stabilized by oxidized cellulose nanofibrils for low-calorie food design[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(26): 14966-14973.
- [16] LIU B, LIU B, WANG R, et al.  $\alpha$ -Lactalbumin self-assembled nanoparticles with various morphologies, stiffnesses, and sizes as pickering stabilizers for oil-in-water emulsions and delivery of curcumin [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(8): 2485-2492.
- [17] LIU B, LI T, WANG W, et al. Corn cob cellulose nanosphere as an eco-friendly detergent[J]. *Nature Sustainability*, 2020, 3: 448-458.

- [18] BINKS B P, LUMSDON S O. Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, 2(13): 2959-2967.
- [19] MAT D J L, CATTENOZ T, SOUCHON I, et al. Monitoring protein hydrolysis by pepsin using pH-stat: *In vitro* gastric digestions in static and dynamic pH conditions[J]. *Food Chemistry*, 2018, 239(8): 268-275.
- [20] BINKS B P, LUMSDON S O. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions[J]. *Langmuir*, 2000, 16(23): 8622-8631.
- [21] ZAIMI N S M, MOHD SALLEH M A A, AL BAKRI M M A, et al. Influence of non-metallic particles addition on wettability, intermetallic compound formation and microhardness of Sn-0.7Cu lead free solder paste[J]. *Solid State Phenomena*, 2018, 280: 169-174.
- [22] GUO Q, YE A, LAD M, et al. Impact of colloidal structure of gastric digesta on *in-vitro* intestinal digestion of whey protein emulsion gels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 54: 255-265.
- [23] YE A. Gastric colloidal behaviour of milk protein as a tool for manipulating nutrient digestion in dairy products and protein emulsions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 115(1): 106599-106604.
- [24] 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): 2112-2227.

### Studies on Pickering Emulsion Stabilized by Oxidized Cellulose Nanoparticles Inhibited the Oil Digestion

Liang Shuang, Bai Jie, Wang Qimeng, Liu Bin, Li Yuan\*

(College of Food Science and Nutrition Engineering, Department of Nutrition and Health, China Agricultural University, Beijing 100193)

**Abstract** Recently, Pickering emulsions stabilized by cellulose colloidal particles have attracted extensive attention due to their high stability and biocompatibility. In this paper, cellulose was extracted from the corncob waste by gas explosion treatment, and then the TEMPO oxidation method was utilized to accurately oxidize the corncob cellulose, which improved the solubility and reduced the particle size of cellulose. By controlling the oxidation process, two kinds of oxidized cellulose nanoparticles in the forms of nanospheres and nanorods were prepared, and both of them could effectively improve the stability of Pickering emulsion. Compared with cellulose raw materials, the Pickering emulsion composed of oxidized cellulose nanoparticles have higher stability and can inhibit the digestion of oil *in vitro*. Compared with oxidized cellulose nanospheres, nanorods can delay oil digestion of emulsion better, this may be due to nanorods are more likely to form a network structure on the surface of oil droplets to prevent lipase approaching to oil. This paper provides a new solution for low calorie oil-in-water emulsion foods, and provides technical support for the high value utilization of agricultural waste.

**Keywords** oxidized cellulose; TEMPO oxidation; nanoparticles; Pickering emulsion; oil digestion