DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2021.04.039

植物源纳米纤维对食品乳状液稳定性的影响

Effects of nanofiber from plant on stability of food emulsion

孙哲浩 李巧玲

SUN Zhe-hao LI Qiao-ling

(河北科技大学生物科学与工程学院,河北 石家庄 050018)

(College of Bioscience & Bioengineering , Hebei University of Science & Technology , Shijiazhuang , Hebei 050018 , China)

摘要:文章阐述了植物来源纳米纤维的制备及特性,分析 了纳米纤维对食品乳状液稳定性的影响,并对其制备与 改性技术的研究方向进行了展望。

关键词:植物;纳米纤维;食品乳状液;稳定性;空间阻隔; 静电排斥

Abstract: This paper elucidates the preparation and characteristics of nanofiber from plant, analyzes influence on food emulsion stability and the research direction of its preparation and modification technology is also prospected.

Keywords: plant; nanofibrils; food emulsion; stability; steric repulsion; electrostatic repulsion

食品乳状液是指将两种互不相溶的液体通过特定的 乳化技术制成的均一体系,且在一定的贮藏期内不会发 生分层及聚集等现象,其中乳化剂可以降低油水界面张 力,使油与水形成乳状液并趋于稳定。

纤维素是世界上最丰富的生物质资源,可以来源于植物、动物以及微生物,其中植物来源的纤维素在自然界中广泛存在,其与半纤维素、木质素一同构成植物细胞壁的结构性材料。植物纤维素在食品加工过程中多存在于末端,一般是加工其他产品的下脚料,用于饲料或返回到土壤中。近年来由于资源的短缺,纤维素受到了人们的广泛关注。然而,天然存在的纤维素在食品所需的功能特性上还有所欠缺,近年来由于技术的进步,人们开始探讨一些改性技术以赋予纤维素一些功能特性,从而扩大纤维素在食品工业中的应用。纳米技术应用至纤维素中赋予了纤维素一些独特的性质,其中乳化稳定能力是其重要的特性之一。植物纳米纤维分为纳米晶体纤维及微纤化纳米纤维,纳米晶体纤维主要通过酸水解而来,微纤

基金项目:石家庄市科技计划项目(编号:196170327A)

作者简介: 孙哲浩(1971一), 男,河北科技大学高级工程师,博

士。E-mail:1548936038@qq.com

收稿日期:2020-07-20

化纳米纤维主要通过机械力作用,再辅以一些前处理如 Tempo氧化及酶解等进行制备。两种类型纤维均能够稳 定乳状液,尤其作为固体颗粒稳定食品 Pickering 乳状液。 纳米纤维可以单独作为乳化稳定剂或与蛋白质交互作 用,紧密排列在乳状液液滴表面,通过立体阻隔作用或静 电排斥作用或纯粹的机械屏障(固体颗粒)防止乳状液液 滴聚集,也可与蛋白质形成多层结构稳定乳状液。文章 拟阐述植物来源纳米纤维的制备及特性,分析纳米纤维 对食品乳状液稳定性的影响,并对其制备与改性技术的 研究方向进行展望,旨在为植物源纳米纤维在乳状液类 食品中的广泛应用提供技术基础。

1 植物来源纳米纤维的制备

植物来源纤维素十分广泛,可以从禾本科植物、豆科植物、果蔬或木材中获得。其分子链是由 D-吡喃葡萄糖基以 β -1,4 糖苷键连接而成的线性高分子,葡萄糖的 C_1 位上的—CHO 和 C_5 位上的—OH 形成半缩醛吡喃环结构。吡喃环上有 3 个裸露的—OH,分别位于 2,3,6 位的 3 个碳原子,其酸性顺序为 $C_2 > C_3 > C_6$; C_6 位上的羟基酯化速度比其他两个位置上的快 10 倍; C_2 位上的羟基醚化反应速度比 C_3 位上的快 2 倍; 这些—OH 具备的反应性为纤维素的改性提供了可能性。同时由于游离—OH 的存在,纤维素分子通过链内和链间氢键的作用形成纤维素的结晶结构,包含结晶区、介晶区以及无定型区。无定型区内的纤维素分子之间以及结晶区的表面是吸附水的主要区域,分子链上的非极性氢键是纤维素能够水合的主要原因,纤维素经吸水后膨胀,分子链间距增大,为后续的改性提供了可能性[1-2]。

纤维素的制备及改性通常能耗高且可能产生化学污染,因此需对其相应方法的先进性进行评判,一般依据3个原则:获得改性纤维素的质量、预处理方法的先进性以及工业化的潜在的可能性[3]。植物来源纳米纤维的制备一般有两个方向:①通过酸水解,将纤维素无定型区去

除,变为结晶度更高的纤维素,获得的产品为纳米晶体纤维,这类型产品一般直径为几纳米到几十纳米,长度<350 nm;②通过机械力作用尽量打开纤维的结晶区,使更多的基团暴露出来,增强水合及反应性,获得的产品为

微纤化纳米纤维,其直径为纳米级,而长度为微米级^[4-6]。从减少能耗和环保角度出发,纳米纤维的制备一般会通过物理、化学及生物相结合的方法进行制备,其制备路线图如图1所示。

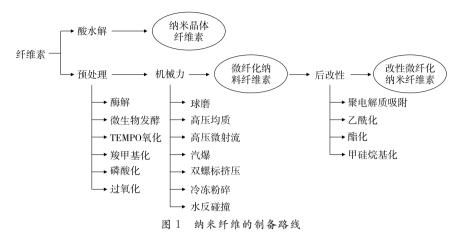


Figure 1 Manufacturing roadmap for nanofibrils

纳米晶体纤维的制备工艺较简单,通过酸的水解使纤维的无定型区去掉,制备的产品性质与酸的类型、浓度及反应时间有关,通常使用的酸为 H_2 SO_4 或 HCl,但也有使用有机酸的报道。纳米晶体纤维一般为杆状或针状[7-15]。

微纤化纳米纤维的制备一般通过机械力的作用,打 开纤维素的结晶结构,其制备过程中的能耗比较高。为 减少力学处理过程的能耗,一些预处理方法如酶切、 TEMPO 氧化等已被应用至其制备过程中,这些预处理 的方式同时也赋予了微纤化纳米纤维一些独特的功能特 性[16-17]。Khadija 等[18]研究了桉木浆经 TEMPO 氧化以 及羧甲基化后,再利用双螺杆挤压制造纳米纤维素,表明 预处理会导致纤维素膨胀,减弱链内氢键,有利于纤维素 变为纳米微纤丝。预处理也会增加纳米微纤丝的拉伸强 度及坚韧度。与其他的机械力方法相比,双螺杆挤压是 一种能耗较低的生产纳米微纤丝的方法。纤维素在经机 械力处理后,链间和链内部分氢键断裂,纤维素的部分结 晶结构被打开,一般会加入一些生物高分子,并与纤维素 打开的单链发生相互作用,从而防止后期干燥过程导致 的重新结晶或聚集。Deepa 等[19]研究了添加 CMC-Na 对 微纤化云杉纤维的流变及结构特性的影响,由于 CMC-Na 的加入,增加了微纤化纤维的黏度及干燥后其在水中 的重新分散性。这可能是由于 CMC-Na 的带电性质,及 其与微纤化纤维作用,使打开的分子链不能够重新聚集, 从而改善了纳米纤维的分散性。

微纤化纤维的后期改性也可以制造性质独特的纤维素。这些后期改性技术利用吡喃糖上游离—OH的反应性,通过接枝共聚,包含酯化、醚化及电解质吸附等,使纤

维素的亲水性减弱,亲油性加强,以制备不同内相比的乳状液,同时后期的改性处理也使纤维凝胶性能得以加强。一般纤维素达到纳米级时,会具有高强度和高硬度、长径比大、比表面积大、热稳定性强、密度低等特点。纳米纤维水吸收能力强,在水溶液中具有良好的流变性质。这些特点有利于其吸附或缠绕在乳状液液滴表面,防止液滴聚集,从而稳定乳状液。图 2 总结了植物纳米纤维的特性,由于这些特性,使其在食品工业中有良好的应用前景。

2 纳米纤维对食品乳状液稳定性的影响

许多食品以乳状液的形式存在,赋予了食品一定的外观、质构、风味、滋味和口感。乳状液是热力学不稳定

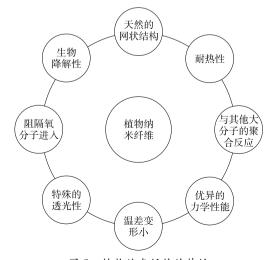


图 2 植物纳米纤维的特性

Figure 2 Characteristics of nanofiber from plant

体系,在运输和贮藏过程中会发生分层及聚集,导致油水分离,因此需要在体系中加入乳化剂或固体颗粒,降低乳状液滴的表面张力,从而使其稳定。其中,通过固体颗粒稳定的乳状液——Pickering 乳状液受到了人们的关注,与常规的乳化剂稳定机理不同,Pickering 乳状液是通过固体颗粒在水相和油相的部分润湿性,强烈地吸附并紧密排列在液滴表面,通过空间排斥作用实现乳状液的稳定,因此寻找合适的材料满足固体颗粒的性质,同时又能够满足食品安全的要求是目前食品乳状液研究的焦点[20-22]。植物来源纤维作为固体颗粒有其自身的优势,如自然界中含量丰富、植物基的、可降解、生物相容性以及低成本,因此有众多的研究报道了植物基的纳米纤维在乳状液中的应用[23-25]。

2.1 植物纳米纤维稳定乳状液的机理

2.1.1 植物纳米纤维在油水界面上的特性 纳米纤维能够在乳状液制备中快速吸附到油一水界面上,降低界面的自由能,是生物固体颗粒的良好材料。通常固体颗粒接近角 θ 反映了其在水相和油相的润湿性,当 θ <90°时,形成水包油型乳状液,当 θ >90°时,形成油包水型乳状液。纳米纤维因为含有大量的一OH,因此是更加亲水的,其 θ 值一般小于90°,通常形成O/W型乳状液。纳米纤维能够在水相和油相部分润湿,但更多的是亲水的,能够紧密排列在乳状液液滴表面,形成O/W型乳状液,通过立体排斥作用防止液滴的聚集,另外多数的纳米纤维素在制备过程中,带有硫酸基和羧基,使纳米纤维素带有大量的负电荷,因此又可以通过静电排斥作用,防止液滴的聚集,从而稳定乳状液[26-28]。

(1)油的浓度与纳米晶体纤维添加量的比例均影响 乳状液的稳定性,过多的纳米晶体纤维的添加会带来乳状液的不稳定性。Aureliano 等^[29-30]研究了由纳米晶体纤维稳定的 Pickering 乳状液的稳定性,纳米晶体纤维由酸水解而来,然后透析并经超声波处理,因超声波的机械力作用使油滴分散成更小的油滴,纳米晶体纤维能够通过立体阻隔作用和静电排斥作用稳定形成的 O/W 型乳状液。0.5%的纳米晶体纤维添加在 2.5%,5.0%,7.5%的油含量下都表现出良好的稳定性。

(2)不同的纳米纤维形状产生了不同的稳定性。通常由纳米晶体纤维形成的乳状液液滴要小于由微纤化纳米纤维形成的液滴,纳米晶体纤维由于高度的结晶结构,能够致密地排列在液滴表面,微纤化纳米纤维因含有无定型区,这些松散的纤维素链可以缠绕在液滴的周围,防止液滴聚集。在液滴表面,长径比大的杆状固体颗粒比球形的固体颗粒更能致密稳定地排列在液滴表面,所需的解吸能更大,纳米纤维素的颗粒尺寸满足这一条件,因此较一般的球形颗粒具有更好的乳化稳定性。

(3) 颗粒表面的电荷密度影响了纳米纤维对乳状液

的影响。当 ε 电位高于 30 mV 时,由于在界面上的静电排斥作用可以形成稳定的乳状液,因此一般纤维素都需进行表面改性接入更多的离子基团,如硫酸基、羧基以及磷酸根,从而改善纳米纤维的带电性质。但硫酸基的引入减弱了纤维的结晶结构,从而导致纤维的热稳定性降低。

2.1.2 植物纳米纤维改善了连续相的流变特性 纳米纤维能够改善连续相的黏度,同时可以形成架桥作用,减弱液滴的布朗运动,从而稳定乳状液。Ellinor等[31]发现纳米纤维可以改善蛋黄酱的流变特性,从而稳定蛋黄酱乳状液。当蛋黄酱体系中油含量从 79%降低至 70%时,蛋黄酱的黏度和贮能模量降低,导致液滴的聚结,使体系变得不稳定。通过在体系中添加 0.42%的纳米纤维,可以弥补因油脂降低带来的体系流变特性的劣变,这可能是由于纳米纤维可以在连续相中形成一定的网络结构加之与液滴的相互作用,提高了体系的黏度及贮能模量,从而稳定了蛋黄酱乳状液。

2.2 不同改性方法生产的纳米纤维对食品乳状液的影响

通过不同的改性方法改善纳米纤维的亲水、亲油及 机械障碍能力,可以使乳状液更加稳定。一般经 Tempo 氧化后,纳米纤维表面带有较多的负电荷。而经酶处理 及机械力处理的纳米纤维带电荷量要少很多,因此导致 该制造路线的产品在乳状液中的表现也不同。Lu 等[32] 研究了水磨纤维的性质及其对 Pickering 乳状液的影响, 将微晶纤维素水磨 15 h后,纤维素的溶解性增强,研磨后 的纤维素长度为(855 ± 215) nm $\sim 4 \mu$ m,由其制得的 Pickering 乳状液能够在 0.1 mol/L 离子强度下及广泛的 pH 值条件下(pH 3~9)保持乳状液的稳定。这是由于研 磨的作用,微晶纤维素的晶体结构被打开,暴露出更多的 羟基,静电排斥作用加强防止了颗粒的聚集,同时由于纤 维素分子的长链特性缠绕在颗粒的表面也可防止聚集; 另外当纤维素的添加量足够多时,一些未在界面吸附的 纤维素分子溶解在水溶液中,通过形成弱的凝胶结构,阻 止了乳状液液滴的聚集,有利于乳状液的稳定。将经高 压均质处理后的柑橘纤维应用至酸奶中,与常规的淀 粉一果胶体系相比,添加均质的柑橘纤维在酸奶二次均 质过程中,其黏度降低较小,表现出良好的保水性,酸奶 乳状液体系在 30 d 内保持稳定,且优于常规的稳定体系。

在制备高内相比(>40%)乳状液时,可以通过对纳米纤维素的亲水—亲油性进行校正,常用的方法是通过接枝共聚,将一些亲脂的基团引入至纤维素中,以使纳米纤维素达到亲水—亲油的平衡,形成不同内相比的乳状液。Hoang^[33]通过辛烯基琥珀酸酐(OSA)改性纳米晶体纤维,由于 OSA的引入,纳米晶体纤维素的疏水性得到提高,θ从56.0°增加至80.2°,改性后的纳米纤维素能够在一定的pH值及离子强度下形成稳定的 Pickering 乳状

液,但当pH<4时,Pickering 乳状液呈凝胶状;当离子强度>0.02 mol/L时,乳状液开始变得不稳定,可能是体系的高离子强度削弱了纳米晶体静电排斥作用,范德华力作用增强,导致了乳状液的絮凝。低内相比的 Pickering乳状液可以用来包埋生物活性物质,进行靶向输送,开发一些足够稳定的乳状液作为包埋生物活性物质的载体是目前的研究热点之一[34-37]。生物质颗粒研究主要集中于蛋白质和淀粉方面,但蛋白质与淀粉颗粒对于人体胃肠内酶的耐受性较差,而纤维素对于人体胃肠内酶类具有一定的耐受性受到了人们的关注,但还是存在不稳定性,因此需要更细小的颗粒来稳定乳状液,纳米纤维包裹在液滴表面形成黏弹性的结构,这种结构可以进行微胶囊包埋脂溶性维生素、风味物质、不饱和脂肪酸等活性成分,以达到延迟脂质消化、风味物质保持等目的,因此其在饮料、保健食品的开发中具有广阔的应用前景。

2.3 通过与蛋白质的交互作用稳定食品乳状液

在复杂的食品体系中,一般是多种成分并存的。从亲水亲油性质方面,蛋白质是偏向于亲油的,多存在于油的一端,而纳米纤维素是偏向于亲水的,多存在于水相一端,因此蛋白质与纳米纤维通过交互作用可以形成既亲油又亲水的生物高分子,达到亲水与亲油的平衡,校正纳米纤维在界面上的润湿性,从而稳定不同内相比及不同极性油相乳状液。纳米纤维素与蛋白质可以形成3种界面结构,即复合体(composite)、复杂的团聚体(complex coacervates)和多层结构乳状液(multilayer emulsions)[38-39]。

Pind'áková 等^[40]研究了酪酛酸钠与纳米晶体纤维在界面上的相互作用,pH值、添加顺序影响了两种稳定剂在界面上的相互作用,当pH为7时,纳米晶体纤维素平衡了酪酛酸钠在界面上的吸附;当pH为3时,同时添加酪酛酸钠和纳米晶体纤维比单独顺序添加酪酛酸钠和纳米晶体纤维比单独顺序添加酪面酸钠和纳米晶体纤维素表现出更好的稳定性,说明两种分子产生了协同增效作用,当pH为3,低于酪酛酸钠的等电点时,带正电荷,带负电荷的纳米晶体纤维可与其发生静电交互作用,形成络合体,从而稳定乳状液。在乳状液制备过程中,若先加入酪酛酸钠后加入纳米晶体纤维素,可以形成多层的乳状液稳定结构。因此通过蛋白质和纳米纤维的作用可以部分替代小分子乳化剂的功能。

3 总结

食品乳状液尤其 Pickering 乳状液研究是目前食品研究的热点之一,高内相比的乳状液用于食品结构构建,低内相比乳状液用作微胶囊包埋生物活性成分,其中寻找能够符合食品要求的固体颗粒是最重要的。纳米纤维由于其结构特性及改性后所具备的功能特性符合固体颗粒的要求,必将具有广阔的应用前景,但制备及改性技术仍

需深入探究,寻找一整套耗能低及环境污染少的方法仍 是食品研究者们未来的主攻方向,纳米纤维稳定乳状液 的机理也仍需进行更加深入的探讨。

参考文献

- [1] 裴继诚,杨淑蕙,平清伟,等. 植物纤维化学[M]. 4 版. 北京:中国轻工业出版社,2017.
- [2] MARCO U. Impact of high pressure homogenization modification of a cellulose based fiber product on water binding properties[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 41: 281-289.
- [3] SHINGO Y, KEITA K, AKI S. Pickering emulsion stabilization by using amphiphilic cellulose nanofibrils prepared by aqueous counter collision[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 226: 115293.
- [4] XIAO Jie, LI Yun-qi, HUANG Qing-rong. Recent advances on food-grade particles stabilized Pickering emulsions: Fabrication, characterization and research trends [J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 55: 48-60.
- [5] CAROLINA C, ISABEL M, JAN-WILLEM B. Interfacial activity and emulsion stabilization of dissolved cellulose[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 292; 111325.
- [6] KIAN L K, SABA N, JAWAID M. Characterization of microcrystalline cellulose extracted from olive fiber[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 156: 347-353.
- [7] SYED F A, VANITA S B, KHALID M B, et al. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from flaxseed Hull: A future onco-drug delivery agent[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2020, 24: 374-379.
- [8] ADRIANA N F, IOANA C, DENIS M P, et al. Isolation of cellulose nanocrystals from plum seed shells, structural and morphological characterization[J]. Materials Letters, 2017, 194; 160-163.
- [9] KIAN L K, SABA N, JAWAID M, et al. Properties and characteristics of nanocrystalline cellulose isolated from olive fiber[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 241; 116423.
- [10] LUCAS O S, OZANA A L, MATHEUS C D. Study of morphological properties and rheological parameters of cellulose nanofibrils of cocoa shell (*Theobroma cacao* L.)[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 214: 152-158.
- [11] JOSH M, ALEX A, JOHAN F E. The isolation of cellulose nanocrystals from pistachio shells via acid hydrolysis[J]. Industrial Crops & Products, 2017, 109: 869-874.
- [12] FARSHAD H, SEID M J, MAHDI K. Synthesis and characterization of cellulose nanocrystals derived fromwalnut shell agricultural residues[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 120: 1 216-1 224.
- [13] HANSOL D, MIN H L, WILLIAM S W. Physicochemical characteristics of cellulose nanocrystals isolated fromseaweed biomass[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 102; 105542.

- [14] TAMAYO T A, GIETELING J, NIKIFORIDIS C V. Interfacial properties of green leaf cellulosic particles[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 71: 8-16.
- [15] HE Kang-hui. Water-insoluble dietary fibers from bamboo shoot used as plant food particles for the stabilization of O/W pickering emulsion [J]. Food Chemistry, 2020, 310: 125925.
- [16] MUHAMMAD A F S, KHAIRATUN N M A, SAIDATUL S J. Production of cellulose nanofiber (CNF) from empty fruit bunch (EFB) via mechanical method[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8: 103024.
- [17] ONUR K. Effects of microfluidized dietary fibers on stability properties of emulsion [J]. Journal of Texture Studies, 2014, 45: 295-306.
- [18] KHADIJA T, CLÉMENT DE L, ALBERT M, et al. Cellulose nanofibrils prepared by twin-screw extrusion: Effect of the fiber pretreatment on the fibrillation efficiency [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 240; 116342.
- [19] DEEPA A, WILLIAM M N, TIM J F. Interactions between microfibrillar cellulose and carboxymethyl cellulose in an aqueous suspension [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 185; 112-119.
- [20] LEAL-CALFERON F. Structured emulsion[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2007, 12: 206-212.
- [21] DANAE G O, CELINE P B, JULIEN C. Current trends in pickering emulsions: Particle morphology and applications[J]. Engineering, 2020, 6(4): 462-482.
- [22] VINCENZO C, JAMES C C, KAREN J. Pickering emulsions stabilized by naturally derived or biodegradable particles [J]. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2018, 12: 83-90.
- [23] AMITA S, MANISHA T, MUNNA B. Commercial application of cellulose nano-composites: A review[J]. Biotechnology Reports, 2019, 21: e00316.
- [24] HAFIZ Muhammad Ahsan, ZHANG Xing-zhong, LIU Ying-li. Stable cellular foams and oil powders derived from methylated microcrystalline cellulose stabilized pickering emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 104: 105742.
- [25] NEGAR K, MILAD F. Production of cellulose nanocrystals from pistachio shells and their application for stabilizing Pickering emulsions[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 106: 1 023-1 031.
- [26] ISABELLE C, ORLANDO J R, ROMAIN B. Behavior of nanocelluloses at interfaces[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2017, 29: 83-95.
- [27] CHEN Qiu-hong. Tuning the stability and microstructure of fine Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals[J]. Industrial Crops & Products, 2019, 141: 111733.
- [28] NIU Fu-ge, HAN Bei-jing, FAN Jia-mei, et al. Character-

- ization of structure and stability of emulsions stabilized with cellulose macro/nano particles[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 199; 314-319.
- [29] AURELIANO Agostinho Dias Meirelles. Cellulose nanocrystals from ultrasound process stabilizing O/W Pickering emulsion[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 158; 75-84.
- [30] AURELIANO A D M, ANA L R C, ROSIANE L C. The stabilizing effect of cellulose crystals in O/W emulsions obtained by ultrasound process[J]. Food Research International, 2020, 128; 108746.
- [31] ELLINOR B H, RAGNHILD A, TRINELISE V, et al. Cellulose nanofibrils as rheology modifier in mayonnaise: A pilot scale demonstration [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 108; 106084.
- [32] LU Xuan-xuan, ZHANG Hong-wei, LI Yun-qi. Fabrication of milled cellulose particles-stabilized Pickering emulsions [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 427-435.
- [33] HOANG D L. Pickering emulsions stabilised by hydrophobically modified cellulose nanocrystals: Responsiveness to pH and ionic strength [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 99: 105344.
- [34] LI Qi, CHEN Pan, LI Yan. Construction of cellulose-based Pickering stabilizer as a novel interfacial antioxidant: A bioinspired oxygen protection strategy [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 229: 115395.
- [35] FLEUR R, MOHAMED N B, ALESSANDRO G. Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 88: 241-264.
- [36] KOHLER K, ALINE SS, BRIGITTE B. High pressure e-mulsification with nano-particles as stabilizing agents [J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65: 2 957-2 964.
- [37] MANIKANDAN I, VIJAYKUMAR G, PRAJWAL B, et al. Extraction and characterisation of natural cellulose fibers from *Kigelia Africana* [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 236: 115996.
- [38] ZHANG Xing-zhong, LIU Ying-li, WANG Yi-xiang. Surface modification of cellulose nanofibrils with protein nanoparticles for enhancing the stabilization of O/W pickering emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 97: 105180.
- [39] LI Xiu-feng, RENKO DE Vries. Interfacial stabilization using complexes of plant proteins and polysaccharides [J]. Current Opinion in Food Science, 2018, 21: 51-56.
- [40] PIND'ÁKOVÁ L, KAŠPÁRKOVÁ V, BORDES R. Role of protein-cellulose nanocrystal interactions in the stabilization of emulsion [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 557: 196-206.