

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2026.80146

油茶果壳纤维素纳米晶制备及其对茶油 Pickering 乳液稳定性的影响

金 晟^{1,2} 谢淑婷² 肖志红² 李昌珠² 王建辉¹(1. 长沙理工大学食品与生物工程学院, 湖南 长沙 410114; 2. 湖南省林业科学院木本油料资源利用
全国重点实验室, 湖南 长沙 410004)

摘要: [目的] 制备油茶果壳纤维素纳米晶(SCOA-CNCs), 用于稳定茶油 Pickering 乳液, 探究茶油 Pickering 乳液贮藏稳定性和环境稳定性。[方法] 通过漂白和碱处理提取油茶果壳纤维素, 采用硫酸水解法制备 SCA-CNCs, 利用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱和 X 射线衍射等技术进行表征。将 SCA-CNCs 用于稳定茶油 Pickering 乳液, 考察油水比和颗粒浓度对乳液的影响, 并评估乳液在不同环境下的稳定性。[结果] 制备出棒状 SCA-CNCs, 平均长度(191.4±15.9) nm, 直径(19.4±1.4) nm, 结晶度达 73.46%。油水比<3:7 (mL/mL) 或颗粒质量浓度>10 mg/mL 时, 能够形成液滴均一、稳定性优异的茶油 Pickering 乳液。SCA-CNCs 稳定的茶油 Pickering 乳液在广泛的温度(20~100 ℃)、pH(3~11)和离子强度(≤500 mmol/L) 范围内均未发生破乳现象。[结论] 油茶果壳纤维素纳米晶稳定的茶油 Pickering 乳液表现出优异的贮藏稳定性和环境稳定性。

关键词: 油茶果壳; 纤维素纳米晶; 结构表征; 茶油; Pickering 乳液; 稳定性

Preparation of cellulose nanocrystals from the shells of *Camellia oleifera* Abel and their effect on the stability of camellia oil Pickering emulsions

JIN Sheng^{1,2} XIE Shuting² XIAO Zhihong² LI Changzhu² WANG Jianhui¹

(1. School of Food Science and Bioengineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China; 2. State Key Laboratory of Woody Oil Resources Utilization, Hunan Academy of Forestry, Changsha, Hunan 410004, China)

Abstract: [Objective] To prepare cellulose nanocrystals from the shells of *Camellia oleifera* Abel (SCOA-CNCs) for stabilizing camellia oil Pickering emulsions, and to investigate the storage stability and environmental stability of the resulting emulsions. [Methods] Cellulose is extracted from SCA through bleaching and alkali treatment, and SCA-CNCs are prepared by sulfuric acid hydrolysis and characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and X-ray diffraction (XRD). The SCA-CNCs are employed to stabilize camellia oil Pickering emulsions, the effects of the oil-to-water ratio and particle concentration on the emulsions are examined, and the stability of the emulsions under different environmental conditions is evaluated. [Results] Rod-shaped SCA-CNCs are successfully prepared, with an average length of (191.4±15.9) nm, an average diameter of (19.4±1.4) nm, and a crystallinity index of 73.46%. When the oil-to-water ratio is lower than 3:7 (mL/mL) or the particle mass concentration exceeds 10 mg/mL, camellia oil Pickering emulsions with uniform droplet size and excellent stability are formed. The camellia oil Pickering emulsions stabilized by SCA-CNCs

基金项目: 长沙市自然科学基金(编号:kq2402137); 长沙现代食品创新研究院科研项目(编号:2023ZSJYF001); 国家重点研发计划“可再生能源技术”重点专项(编号:2024YFB4205901)

通信作者: 肖志红(1974—), 男, 湖南省林业科学院研究员, 博士。E-mail: xzh1015@163.com

王建辉(1980—), 男, 长沙理工大学教授, 博士。E-mail: wangjh0909@163.com

收稿日期: 2026-02-16 **改回日期:** 2026-04-30

引用格式: 金晟, 谢淑婷, 肖志红, 等. 油茶果壳纤维素纳米晶制备及其对茶油 Pickering 乳液稳定性的影响[J]. 食品与机械, 2026, 42(6): 91-100.

Citation: JIN Sheng, XIE Shuting, XIAO Zhihong, et al. Preparation of cellulose nanocrystals from the shells of *Camellia oleifera* Abel and their effect on the stability of camellia oil Pickering emulsions[J]. Food & Machinery, 2026, 42(6): 91-100.

exhibit no demulsification over a wide range of temperatures (20~100 °C), pH(3~11), and ionic strengths (≤ 500 mmol/L). [Conclusion] Camellia oil Pickering emulsions stabilized by SCOA-CNCs demonstrate excellent storage stability and environmental stability.

Keywords: shell of *Camellia oleifera* Abel; cellulose nanocrystal; structural characterization; camellia oil; Pickering emulsion; stability

油茶(*Camellia oleifera* Abel, *C. oleifera*)是一种常绿乔木,与油棕、油橄榄和椰子并称为世界四大木本油料树种。它广泛分布在亚热带地区,特别是在中国南方,其中湖南、江西、广西三省的种植面积占全国总面积的76.2%^[1]。油茶籽是重要的食用油料作物,主要加工生产优质食用油。此外,所得到的油茶籽油因不饱和脂肪酸高且富含多种天然活性成分,已被广泛用于功能食品、保健食品中^[2]。然而,在油茶籽油的加工过程中,会产生大量副产物,其中油茶果壳(shell of *Camellia oleifera* Abel, SCOA)是主要的固体废弃物之一,其质量约占整个油茶果的54%^[3]。据统计,每年大约有300万t油茶果壳作为农林废弃物被随意处置和焚烧^[4],这不仅造成了生物质资源的浪费,还会对环境安全构成潜在威胁。在“双碳”目标和生物经济发展战略的背景下,实现可再生生物质资源的高值化利用已成为重要趋势。现有研究多聚焦于将油茶果壳用于制备生物炭、有机肥等功能材料^[5-6],或从中提取皂苷、多糖等活性成分^[7-8]。然而,作为果壳主要组成成分的纤维素,其系统性提取及深度功能化开发,特别是转化为纳米结构材料的相关研究仍较为有限。

相比于传统乳液,固体颗粒稳定的Pickering乳液体系具有更好的稳定性与绿色可持续性^[9-11]。近年来,关于Pickering乳液固体颗粒稳定剂的研究逐渐从无机颗粒转向有机颗粒,以制备多种用途的乳液^[12]。作为自然界中含量最丰富的天然高分子有机化合物之一,纤维素具有可再生、可生物降解且无污染的特点,受到广泛关注。与其他固体颗粒相比,纤维素颗粒具有更宽的粒径分布,对某些乳液体系展现出更优的稳定效果。纤维素纳米晶(cellulose nanocrystal, CNC)是一种通过物理、化学或生物方法从天然纤维素中分离制得的纳米级材料,通常其直径 <100 nm,长度 <500 nm。作为一种高度有序的纳米晶体材料,CNC不仅继承了纤维素的优良特性,还具备两亲性、表面易于改性、高机械强度和热稳定性等优势。目前,已成功地从农林废弃物(如玉米秸秆、甘蔗渣、枣核等)中制备出CNC^[13-15],并将其应用于稳定Pickering乳液。

研究以油茶果壳为原料,制备油茶果壳纤维素纳米晶(SCOA-CNCs),并系统研究其结构特征、理化性质及其在稳定茶油Pickering乳液中的应用性能,旨在为油茶果壳的高值化利用提供新的技术路径。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

油茶果壳:湖南省林业科学院林场;

油茶籽油:食品级,湖南亚美茶油股份有限公司;

水:去离子水,用超纯水机自制;

盐酸、氢氧化钠、氯化钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 仪器与设备

超声波细胞粉碎机:JY92-IIN型,宁波新芝生物科技股份有限公司;

场发射扫描电子显微镜:GeminiSEM 500型,卡尔蔡司(上海)管理有限公司;

傅里叶变换红外光谱仪:Thermo Scientific Nicolet iS50型,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

X射线衍射仪:Smartlab SE型,深圳市蓝星宇电子科技有限公司;

接触角测量仪:SDC-350型,东莞市晟鼎精密仪器有限公司;

激光粒度分析仪:Mastersizer 3000+型,英国马尔文仪器有限公司;

光学显微镜:Olympus CKX53型,日本奥林巴斯株式会社;

Zeta电位及粒度分析仪:NanoBrook 90plus PALS型,美国布鲁克海文仪器公司。

1.2 试验方法

1.2.1 油茶果壳纤维素提取 将干燥的油茶果壳粉碎并过80目筛,称取一定量的油茶果壳粉,使用石油醚按照料液比1:10(g/mL)进行脱脂预处理;脱脂时使用磁力搅拌器,搅拌3h后抽滤,60℃干燥箱中干燥3h。按照料液比1:20(g/mL)将脱脂后的油茶果壳加入到去离子水中,缓慢滴入盐酸使体系pH保持在1.5~2.0,并将该体系置于85℃的恒温水浴锅中不断搅拌,提取2.5h后,加入适量去离子水洗涤,再利用高速离心机分离产物,洗涤离心交替重复3次,经70℃鼓风干燥,得到去除果胶的粗产物。将粗产物按料液比1:10(g/mL)加入到5g/100mL亚氯酸钠溶液中,调节溶液pH在3~4,75℃水浴中持续搅拌2h,抽滤,水洗涤滤渣至中性,重复漂白4~5次,直到获得白色产物,弃滤液(含木质素),保留滤渣,于60℃干燥箱中烘干。随后将滤渣按料液比1:30(g/mL)加入到10g/100mL氢氧化钠溶液中,在80℃条件下加热连续搅拌处理3h以去除油茶果壳中的半纤维素和残余木质素,洗涤至中性后在60℃烘箱干燥,得到化学纯化的油茶果壳纤维素。

1.2.2 油茶果壳纤维素纳米晶制备 所得到的化学纯化的油茶果壳纤维素按料液比1:20(g/mL)分散于

64 g/100 mL 的硫酸溶液中,于 45 °C 下水浴搅拌反应 60 min 后加入 10 倍体积 4 °C 预冷去离子水终止反应,静置 24 h,弃上清液,悬浮液离心(10 000 r/min, 15 min)收集沉淀,将沉淀分散在去离子水中,用透析袋(8 000~14 000)透析至 SCOA-CNCs 悬浮液的 pH 呈中性,然后将 SCOA-CNCs 悬浮液于冰浴下超声分散处理(超声功率 325 W,超声时间 5 min,工作时间和间隔时间分别为 8,2 s),取其部分样液真空冷冻干燥(温度 -50 °C,真空度 <10 Pa,干燥时间 48 h)即得 SCOA-CNCs 固体,剩余样液密封于 4 °C 下保存备用。

1.2.3 油茶果壳、油茶果壳纤维素和 SCOA-CNCs 表征

(1) 纤维素、半纤维素和木质素含量测定:采用 NREL 法。

(2) 扫描电子显微镜(SEM)观察:取适量干燥后的油茶果壳和油茶果壳纤维素,涂在双面胶黏剂上。取 10 μ L 稀释后的 SCOA-CNCs 水溶液(0.01 g/100 mL),将其滴在光滑的硅片上,并置于通风环境中自然干燥。用导电胶将上述样品固定在铜板上,对样品表面进行 300 s 喷金处理,采用场发射扫描电子显微镜在 10 kV 加速电压下观察样品的表面形貌特征。从 SEM 图片中随机选择超过 50 个纳米颗粒,使用 Nano Measurer 软件测量 SCOA-CNCs 的长度(L)和直径(D)。

(3) 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析:通过傅里叶变换红外光谱仪分析油茶果壳、油茶果壳纤维素和 SCOA-CNCs 的化学结构。每个样品按质量比 1:100 与溴化钾混合并压片。在 4 000~400 cm^{-1} 的频率范围内,以 4 cm^{-1} 的分辨率进行扫描。

(4) X 射线衍射(XRD)分析:取 1~2 g 干燥的油茶果壳、油茶果壳纤维素和 SCOA-CNCs 固体研磨成粉末,过 100 目筛。衍射角 2θ 的范围设定为 10°~40°,扫描速度 5 (°)/min,按文献[16]的方法计算样品的结晶度。

(5) Zeta 电位和粒径测定:以去离子水为分散剂,将 SCOA-CNCs 水溶液稀释至 0.01 g/100 mL,使用 Zeta 电位及粒度分析仪在室温下对稀释后的 SCOA-CNCs 水溶液进行 Zeta 电位和颗粒尺寸的测量。

(6) 水接触角测定:使用接触角测量仪通过座滴法测量 SCOA-CNCs 的水接触角。

1.2.4 茶油 Pickering 乳液制备 以 SCOA-CNCs 悬浮液为水相,油茶籽油为油相,与冰浴中使用超声波细胞粉碎机进行乳化,制备得到茶油 Pickering 乳液。超声功率设置为 50%(325 W),探头超声 on/off 时间设置为 8 s/2 s,超声时间为 3 min。

1.2.5 茶油 Pickering 乳液表征

(1) 乳析指数测定:将乳液置于室温环境存放,分别于存放 1,7,28 d 时对其乳析情况进行观察并记录。按文献[17]的方法计算乳析指数。

(2) 液滴尺寸测定:使用激光粒度分析仪分析液滴尺寸分布,乳液的粒径以体积加权平均直径($D_{[4,3]}$)表示。

(3) 光学显微镜(OM)观察:将 10 μ L 乳液用去离子水稀释 100 倍,取一滴置于载玻片中央,盖上盖玻片,于 10 倍目镜和 40 倍物镜下观察。

(4) Zeta 电位测定:采用 Zeta 电位分析仪,以去离子水为分散剂。

1.2.6 温度、pH 和离子强度对茶油 Pickering 乳液稳定性的影响 将 SCOA-CNCs 稳定的乳液(油:水=3:7 (mL/mL),颗粒质量浓度 10 mg/mL)置于不同温度、pH 和离子强度条件下。所有样品在室温下保存 24 h 后,进行光学显微观察、乳析指数测定、粒径及 Zeta 电位测量。将乳液置于样品瓶中,分别在 20,40,60,80,100 °C 水浴中孵育 30 min,随后自然冷却至室温。至于 pH 和离子强度,用 0.5 mol/L HCl 或 NaOH 分别调节乳液 pH 至 3,5,7,9,11,考察 pH 对乳液的影响;通过向乳液中加入不同质量的 NaCl,分别调节其离子强度至 100,200,300,400,500 mmol/L,考察离子强度变化对乳液的影响。

1.3 数据统计与分析

所有试验均重复测试 3 次,结果以平均值±标准差表示。采用 Origin 2024 和 Microsoft Office PowerPoint 进行数据处理与图表绘制。通过 IBM SPSS Statistics 27 软件进行单因素方差分析,以 $P < 0.05$ 为显著性差异。

2 结果与分析

2.1 油茶果壳纤维素的提取与分析

使用扫描电子显微镜观察了不同处理后油茶果壳的微观形貌特征,结果如图 1 所示。未处理的油茶果壳表面光滑且结构致密,这是由于一些非纤维素成分作为黏结剂紧密地包裹在纤维素微纤束周围所致;漂白处理后,纤维得以显露,但部分区域仍存在轻微的粘连现象;碱处理后,纤维充分显露,形成相互交织的网络结构。上述微观形貌的变化主要归因于纯化过程中木质素、半纤维素以及其他非纤维素成分(如蜡、油脂、果胶和色素等)的去除。

研究所用的油茶果壳含有(15.4±0.4)%的纤维素、(27.3±0.6)%的木质素和(20.4±0.5)%的半纤维素,表明油茶果壳是天然纤维素的良好来源。木质素被认为是最

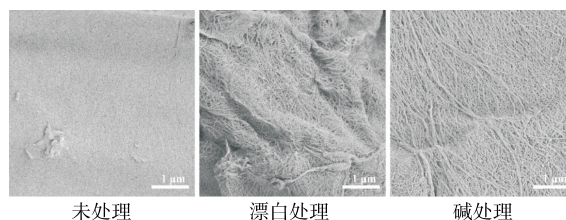
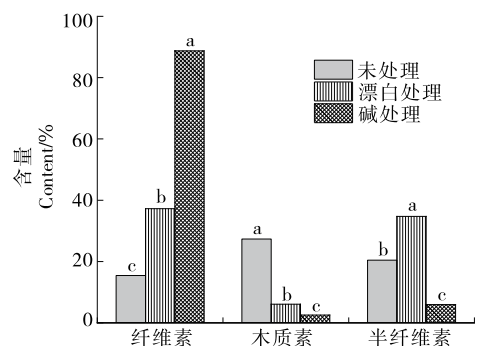


图 1 不同处理后油茶果壳的扫描电镜图

Figure 1 SEM images of SCOA following different treatments

难从木质纤维生物物质中去除的化学成分。由图 2 可以看出,漂白处理能有效去除大部分的木质素成分,而半纤维素以及残留的木质素主要通过后续的碱处理被逐渐移除。在整个纯化阶段,纤维素含量显著增加,最终提升至 $(88.7 \pm 0.5)\%$ 。因此,研究采用的处理方法适用于提取油茶果壳中的纤维素成分。



字母不同表示处理效果之间有显著性差异 ($P < 0.05$)

图 2 不同处理后油茶果壳的化学成分含量

Figure 2 Chemical ingredient content of SCOA following different treatments

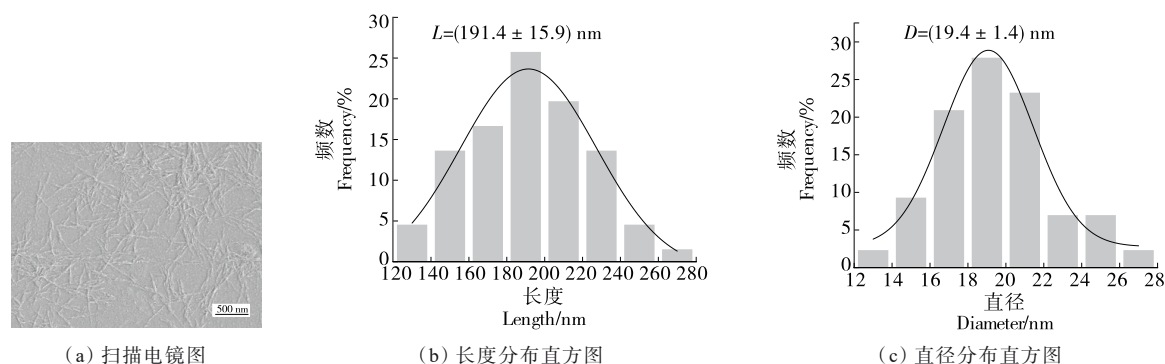


图 3 SCOA-CNCs 的扫描电镜图以及长度和直径分布直方图

Figure 3 SEM image of SCOA-CNCs and histograms of their length and diameter distributions

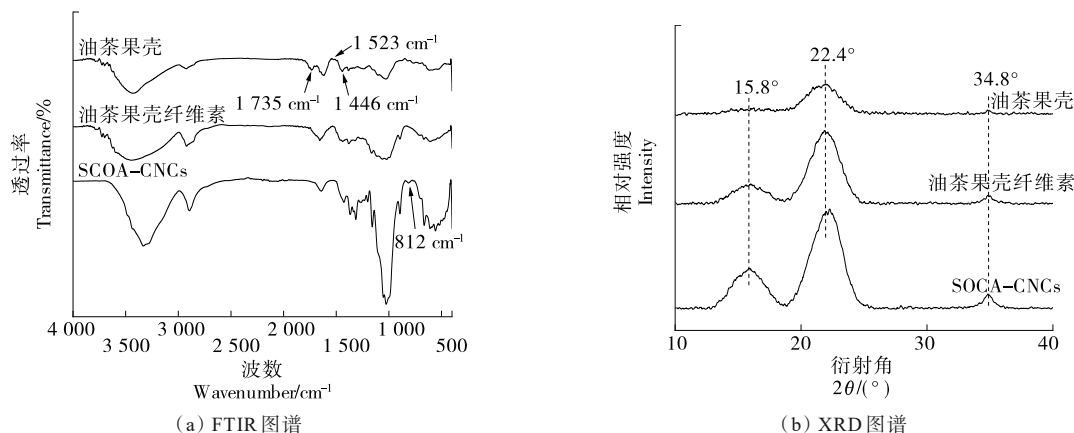


图 4 不同样品的 FTIR 图谱和 XRD 图谱

Figure 4 FTIR spectra and XRD spectra of different samples

2.2 油茶果壳纤维素纳米晶的显微形貌

硫酸优先水解纤维素中的无定形区,而结晶区因其规整结构对酸解具有更高抵抗力,从而得以保留。通过这一选择性水解过程,纤维素被解离成纳米尺度的晶体结构。使用 SEM 对其形貌进行观察,结果如图 3(a)所示,可观察到 SCOA-CNCs 呈现棒状,具有典型的纳米晶体特征。然而部分纳米晶出现了相互堆叠,可能归因于 SEM 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^[18]。利用 Nano-Measurer 软件对 SEM 图像中的 SCOA-CNCs 进行测量,由图 3(b)和图 3(c)可知,其平均长度为 (191.4 ± 15.9) nm,平均直径为 (19.4 ± 1.4) nm,长径比约为 9.9。尺寸分布直方图可通过高斯函数较好拟合 ($R^2 > 0.96$),说明 SCOA-CNCs 的长度与直径均近似服从正态分布。

2.3 油茶果壳纤维素纳米晶的结构与性质

2.3.1 FTIR 分析 图 4(a)为油茶果壳、油茶果壳纤维素以及 SCOA-CNCs 的 FTIR 图谱。在 $3\ 400, 2\ 900\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰分别对应纤维素分子中的 O—H 拉伸振动和 C—H 拉伸振动。 $1\ 642\text{ cm}^{-1}$ 处的峰与吸收水的 O—H 有关,表明纤维素与水之间存在强相互作用。 $1\ 370, 1\ 030,$

895 cm^{-1} 处的峰分别归因于纤维素葡萄糖单元中的环 C—O、C—O—C 和 β -糖苷键的拉伸振动。3 个样品在上述波数处的出峰情况一致,均对应纤维素分子的特征峰,表明样品的官能团结构在处理前后并未发生改变。同时,与油茶果壳相比,油茶果壳纤维素和 SCOA-CNCs 样品的这些特征峰变得更加尖锐,表明预处理和酸解过程提高了纤维素的纯度。在油茶果壳的图谱中,1 735 cm^{-1} 处的峰归因于半纤维素和/或木质素中 C=O 的拉伸振动,1 523, 1 446 cm^{-1} 处的小峰则与木质素中芳香环的拉伸振动有关。然而,在经预处理后的油茶果壳纤维素图谱中,相应波数处的峰值强度消失,证明预处理成功去除了油茶果壳中的半纤维素和木质素杂质。在 SCOA-CNCs 图谱中,812 cm^{-1} 附近出现了一个新的吸收峰,这是硫酸酯基团($-\text{OSO}_3\text{H}$)的特征峰。结果表明,从油茶果壳中可成功提取出杂质少且结构保持完整的油茶果壳纤维素和 SCOA-CNCs。

2.3.2 XRD 分析 样品在纯化处理及酸解过程中,其结晶度发生了显著变化,结果如图 4(b)所示。15.8°, 22.4°, 34.8° 处均出现了特征结晶峰,这些峰与纤维素 I 晶型结构相符。由于天然纤维素通常为 I 型,且油茶果壳与处理后的样品在 22.4° 附近的主结晶峰未出现双峰或峰位偏移,表明整个制备过程未引起纤维素晶型的改变或破坏,最终获得的 SCOA-CNCs 仍保持纤维素 I 晶型。油茶果壳去

除木质素与半纤维素等杂质后,其在 15.8°, 22.4° 处的结晶峰强度明显增加,计算其结晶度可知,从油茶果壳的 20.79% 提高至油茶果壳纤维素的 42.51%。经硫酸水解制备的 SCOA-CNCs,在 22.4° 处的主结晶峰强度进一步增强,结晶度提高至 73.46%,上述结果表明,从油茶果壳中可成功提取并制备出高结晶度的纤维素 I 型 SCOA-CNCs。

2.3.3 粒径、电位以及亲疏水性分析 如图 5(a)所示,通过动态光散射(DLS)技术测得 SCOA-CNCs 的平均流体动力学直径为 (56.48 ± 0.61) nm,粒径呈单峰正态分布,其多分散性指数(PDI)为 0.29 ± 0.01 ,表明样品粒径分布较为均一。值得注意的是,该直径显著小于 SEM 观测到的长度。这一差异主要归因于 SCOA-CNCs 的高长径比形态特征。由于 Zeta 电位及粒度分析仪的测量模型是基于球形纳米粒子,对于 SCOA-CNCs 这种非球形纳米粒子,软件会将其模拟成球形,给出等效粒径。同时,测得 SCOA-CNCs 的 Zeta 电位为 (-33.04 ± 2.21) mV。通常认为,当颗粒的 Zeta 电位绝对值高于 30 mV 时,其悬浮液会因颗粒间较强的静电排斥作用而保持稳定^[19]。研究中 SCOA-CNCs 所带的高负电荷源于其制备过程中硫酸水解引入的大量硫酸酯基团,这些基团产生的静电排斥力有效防止了纳米颗粒的团聚,从而赋予了 SCOA-CNCs 悬浮液良好的稳定性^[20]。

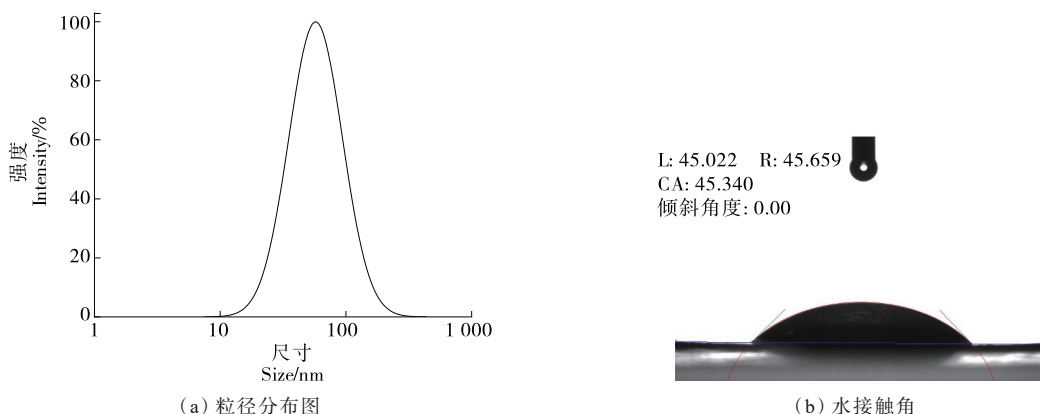


图 5 SCOA-CNCs 的粒径分布图和水接触角

Figure 5 Particle size distribution and water contact angle of SCOA-CNCs

此外,通过水接触角测试评估了 SCOA-CNCs 的亲疏水性,结果如图 5(b)所示。如果一种材料的水接触角 $> 90^\circ$,则可归类为疏水材料,表明其耐水性。反之,如果与水的接触角 $< 90^\circ$,则认为该材料亲水,表明其对水的亲和性。SCOA-CNCs 与水的接触角为 $(45.34 \pm 0.45)^\circ$,表明其具有良好的亲水性,适合用于稳定水包油型的乳液。

2.4 油水比对乳液性质的影响

新鲜制备的茶油 Pickering 乳液色泽呈乳白色,放置 15 min 后,油水比 $> 1:1$ (mL/mL) 的乳液开始出现油水

分层,并且随着放置时间延长,分层更加严重。说明当油相体积大于水相体积时,SCOA-CNCs 无法稳定所有油茶籽油,油滴因此发生碰撞并聚集成更大的液滴。图 6 显示了不同油水比制得的乳液在贮藏期间内(1, 7, 28 d)的乳析指数变化。低油相乳液的乳析指数较大,主要是由于油相比比较低,导致液滴间距较大,从而容易发生聚集并上浮。但随着贮藏时间的延长,高油相比例的乳液乳析指数的变化也会提高,表明乳液的贮藏稳定性下降。

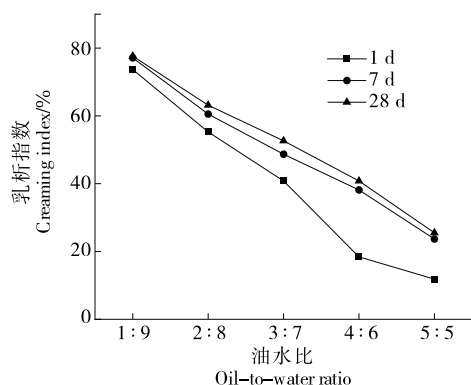
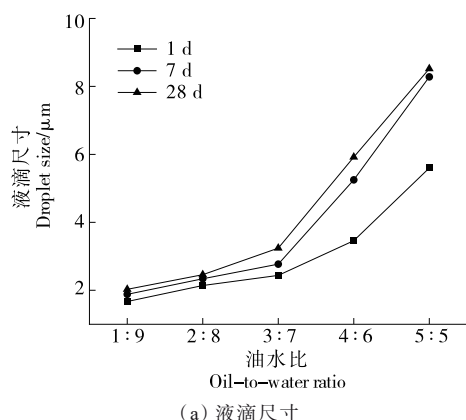
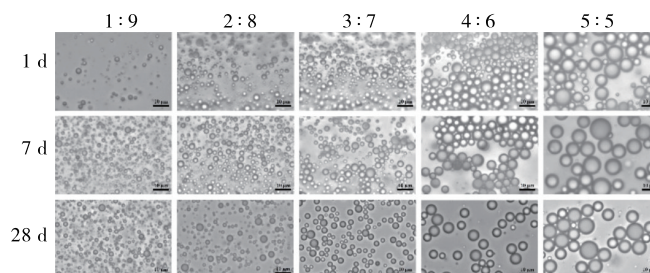


图 6 不同油水比的茶油 Pickering 乳液在贮藏期间内的乳析指数

Figure 6 Creaming index of camellia oil Pickering emulsions with different oil-to-water ratios during storage



(a) 液滴尺寸



(b) 显微图像

图 7 不同油水比的茶油 Pickering 乳液在贮藏期间的液滴尺寸和显微图像

Figure 7 Droplet size and microscopic images of camellia oil Pickering emulsions with different oil-to-water ratios during storage

2.5 颗粒质量浓度对乳液性质的影响

由图 8 可知,随着乳液中颗粒质量浓度的提高,乳液的乳析指数降低。颗粒浓度低的乳液组中乳析现象明显,归因于体系中 SCOA-CNCs 数量较少,不足以完全包裹油滴表面而形成较大的液滴,大尺寸液滴受浮力作用影响而向上运动聚集成乳化层。但随着乳液中 SCOA-CNCs 含量增加,液滴尺寸逐渐均一,大量的固体颗粒使得液滴之间的空间位阻效应与静电排斥作用增强,从而能显著改善乳液液滴间的聚集现象。

由图 9(a)可知,乳液的液滴粒径随颗粒质量浓度的增加而逐渐减小,与 Yuan 等^[21]的研究结果一致。对于第 1 天的乳液,当 SCOA-CNCs 质量浓度从 4 mg/mL 增加至 10 mg/mL,乳液液滴粒径从 $(5.81 \pm 0.32) \mu\text{m}$ 逐渐减小至 $(3.31 \pm 0.09) \mu\text{m}$,该变化趋势与图 9(b)中液滴的显微观察结果一致。与此同时,SCOA-CNCs 质量浓度达到 10 mg/mL 时,乳液的平均粒径不再随颗粒质量浓度的提高发生显著变化 ($P > 0.05$)。这可能是因为对于第 1 天的乳液而言,质量浓度为 10 mg/mL 的 SCOA-CNCs 能在油

乳液液滴粒径和显微形貌的变化与其稳定性密切相关,因此,需在贮藏期间监测其变化情况。由不同油水比制得的乳液在贮藏期间其液滴粒径以及 OM 形貌变化情况如图 7 所示。油水比 $< 3:7$ (mL/mL) 的乳液其液滴平均粒径较小 ($< 2.5 \mu\text{m}$),显微观察时,乳液的液滴大小均一,分散性良好。这可能是由于数量充足的 SCOA-CNCs 稳定了所有的油滴,在油滴表面形成稳定的界面层,可以有效防止相邻油滴之间的聚集。当乳液油相含量进一步提高时,乳液液滴尺寸明显增大,特别是当油水比达到 1:1 (mL/mL) 时,液滴的平均粒径增加至 $(5.60 \pm 0.29) \mu\text{m}$ (第 1 天乳液)。此外,乳液的贮藏稳定性与油相含量呈负相关,即油含量越高,液滴粒径变化幅度更为显著。这一现象归因于体系中有有限的 SCOA-CNCs 不能完全稳定所有的油滴并在其表面形成稳定的界面层。

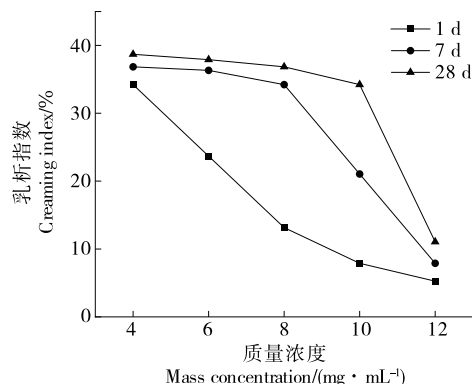


图 8 不同颗粒质量浓度的茶油 Pickering 乳液在贮藏期间的乳析指数

Figure 8 Creaming index of camellia oil Pickering emulsions with different particle mass concentrations during storage

滴表面达到饱和和吸附,而额外的颗粒则分散在水相中。然而,经过长时间 (28 d) 的贮藏,颗粒质量浓度为 10 mg/mL

的乳液出现了较多的析水现象,并且平均粒径也显著增加 ($P<0.05$)。此时,具有更高质量浓度 SCOA-CNCs (12 mg/mL) 稳定的乳液拥有更优越的贮藏稳定性。这可能是由于较高质量浓度的 SCOA-CNCs 有利于形成更稳定的界面层,从而有效抑制液滴的聚集。此外,水相中的游离 SCOA-CNCs 可以通过静电排斥作用阻碍液滴之间的聚集,从而提高乳液的稳定性。

2.6 环境因素对乳液稳定性的影响

2.6.1 温度稳定性

如图 10 所示,不同温度条件下,乳液液滴均保持规则的球形,尺寸均一旦分散均匀。随着温

度升高,乳液粒径增大,这可能是由于温度升高增强了液滴的动能,促进了液滴间的碰撞与聚结。高温环境使得一些质量较轻的液滴上浮,所以乳析指数略有上升。所有乳液均未出现分层或破乳现象,表明 SCOA-CNCs 稳定的乳液具有良好的温度稳定性。这一特性可能归因于液滴间较强的位阻或静电排斥作用,在所有温度条件下,乳液的 Zeta 电位绝对值始终保持在 30~40 mV,与稳定剂 SCOA-CNCs 自身的 Zeta 电位相近。综上所述,SCOA-CNCs 稳定的茶油 Pickering 乳液在较宽温度范围内表现出良好的稳定性,符合食品加工过程中的应用需求。

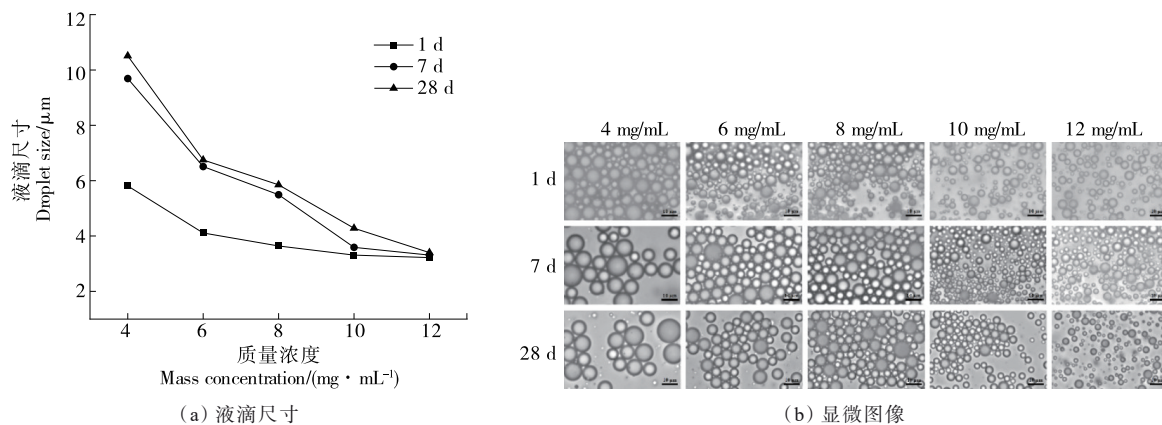
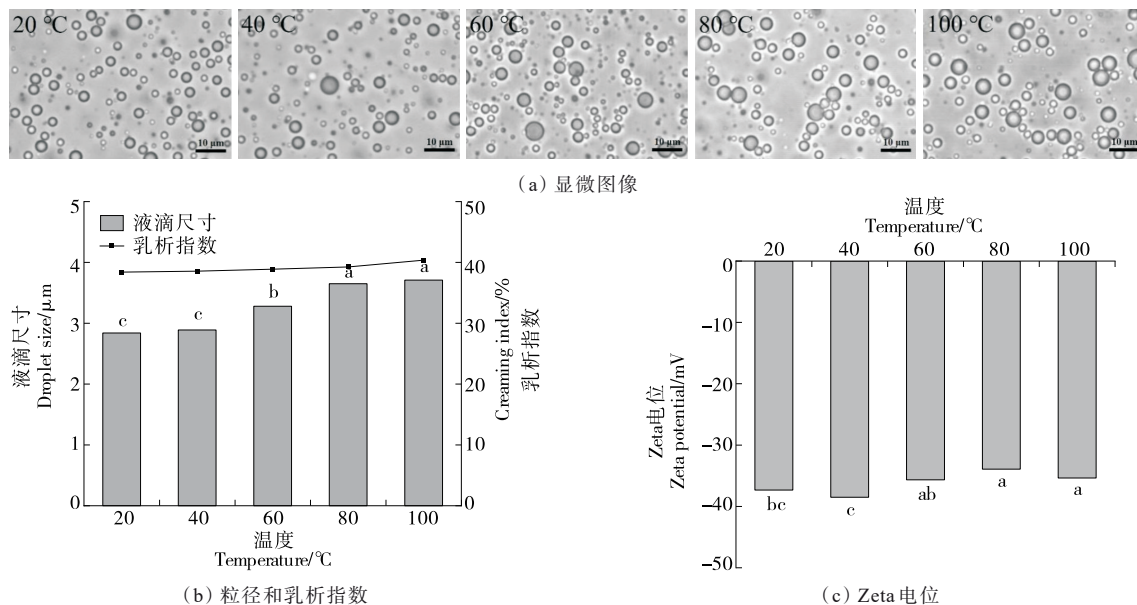


图 9 不同颗粒质量浓度的茶油 Pickering 乳液在贮藏期间的液滴尺寸和显微图像

Figure 9 Droplet size and microscopic images of camellia oil Pickering emulsions with different particle mass concentrations during storage



字母不同表示液滴之间有显著性差异 ($P<0.05$)

图 10 不同温度下茶油 Pickering 乳液的显微图像、粒径、乳析指数及 Zeta 电位

Figure 10 Microscopic images, droplet size, creaming index, and zeta potential of camellia oil Pickering emulsions at different temperatures

2.6.2 pH 稳定性 由于 CNC 的羟基具有两性性,同时其晶体结构和聚合物链间存在广泛的氢键作用,pH 和离子强度的变化可能会改变 CNC 的电荷密度和尺寸,从而会影响其表面润湿性^[22]。因此,制备稳定的茶油 Pickering 乳液时必须考虑 pH 和离子强度的影响。图 11 显示了不同 pH 条件对乳液稳定性的影响。光学显微镜观察显示,在测试 pH 范围内,乳液液滴均呈规则球形且分散良好,液滴大小未发生明显变化。粒径测量结果显示,在强酸条件(pH 3)下,乳液粒径略有增大。Zeta 电位分析显示,当 pH 处于 5~11 时,电位值无明显变化($P>0.05$);而在 pH 3 时,Zeta 电位绝对值下降。这是由于 SCOA-CNCs 通过硫酸水解制备,表面富含带负电的硫

酸酯基团;在强酸环境中,大量 H^+ 与磺酸基团发生中和,降低了颗粒表面电荷量,导致 Zeta 电位绝对值减小。静电排斥作用的减弱可能影响固体颗粒在油水界面的吸附,从而引起液滴不稳定^[23]。然而,该条件下乳液并未出现分层或破乳,反而转变为凝胶状。这是由于强酸环境中高浓度 H^+ 强烈压缩颗粒表面双电层,产生显著的“静电屏蔽”效应,使颗粒间静电斥力大幅减弱^[24]。颗粒通过氢键和疏水作用相互聚集,并在水相中形成三维网络结构,将油滴包裹固定,限制其运动,从而使体系呈现高黏度、类凝胶状态。结果表明,SCOA-CNCs 稳定的茶油 Pickering 乳液在酸性和碱性环境中均具有较好的稳定性。

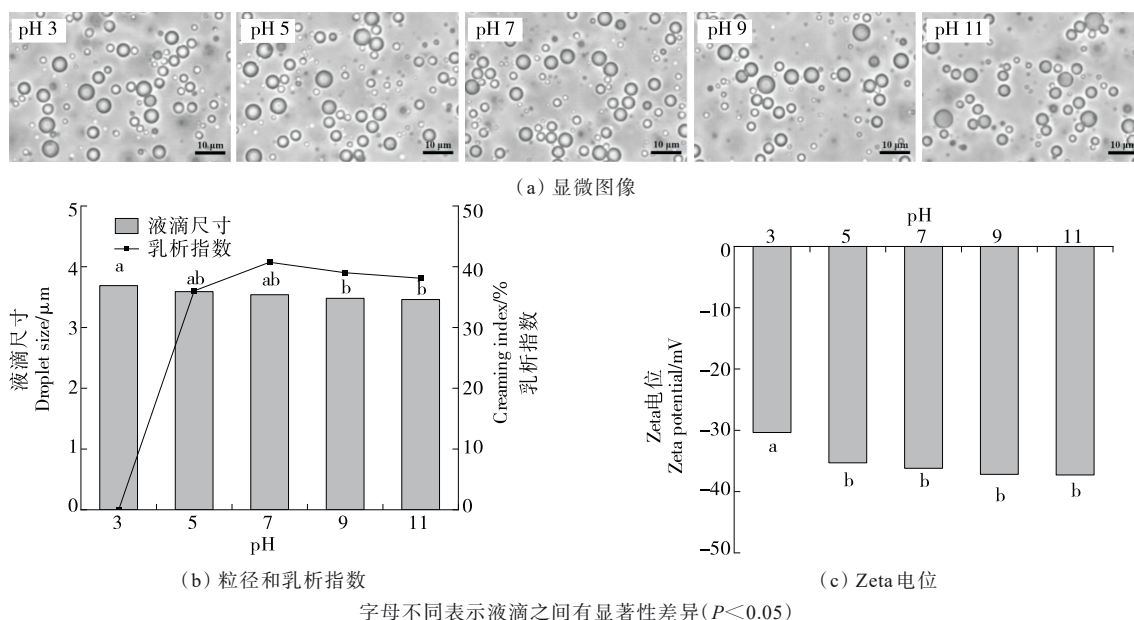


图 11 不同 pH 下茶油 Pickering 乳液的显微图像、粒径、乳析指数及 Zeta 电位

Figure 11 Microscopic images, droplet size, creaming index, and zeta potential of camellia oil Pickering emulsions at different pH values

2.6.3 离子强度稳定性 如图 12 所示,在不同离子强度下,乳液液滴均保持规则球形且分散均匀,但液滴随离子强度增加有变大的趋势。粒径测定结果与此一致,表明离子强度升高使得液滴尺寸增加。同时,乳液的 Zeta 电位绝对值随着离子强度增加而持续下降。电位降低导致液滴间静电排斥力减弱,引起轻微凝聚,乳液粒径增大,但并未破坏乳液整体稳定性。所有乳液均未出现析水现象且均转变为凝胶状,这与 pH 3 时的现象一致。这是由于 NaCl 的加入通过“静电屏蔽”效应改变了 SCOA-CNCs 颗粒间的相互作用,使体系从以独立液滴稳定为主的状态转变为由颗粒网络结构主导的黏弹性凝胶。这一特性使 SCOA-CNCs 稳定的乳液在食品领域中具有潜在应用价值。

2.7 SCOA-CNCs 稳定 Pickering 乳液的独特机制分析

与传统的表面活性剂相比,SCOA-CNCs 稳定的 Pickering 乳液展现出独特的界面稳定机制。首先,不同于小分子表面活性剂的动态吸附/解吸平衡,SCOA-CNCs 凭借其高长径比的棒状结构,可在油水界面发生不可逆吸附并相互交叠,形成刚性的空间位阻屏障,为乳液的长期贮藏稳定性提供了结构基础。其次,SCOA-CNCs 表面因硫酸酯基团而带有高密度负电荷(Zeta 电位 $-33.04 mV$),这不仅保证了纳米颗粒在水相中的胶体稳定性,也使乳液液滴表面携带强负电,通过静电排斥作用有效抑制液滴聚并。同时,其较高的结晶度(73.46%)赋予了 CNCs 颗粒足够的刚性,使其能够在油水界面形成坚固的固体屏障,抵御外部干扰。此外,在极端 pH 或高离子强度条件下,尽管静电屏蔽效应导致 Zeta 电位下降,但颗粒间通过

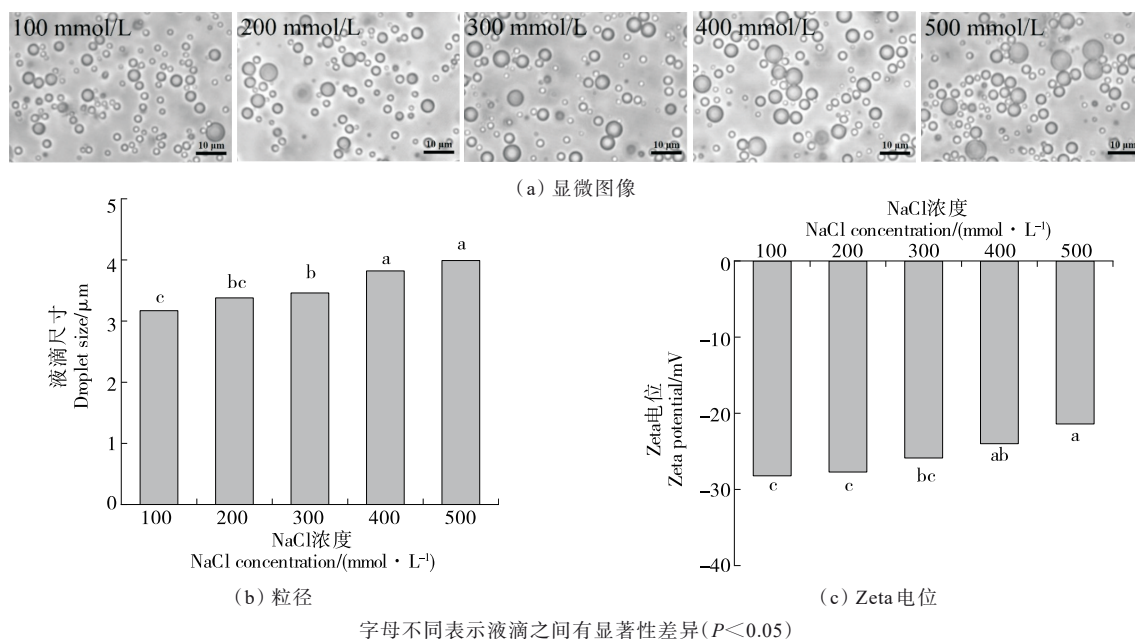


图 12 不同离子强度下茶油 Pickering 乳液的显微图像、粒径及 Zeta 电位

Figure 12 Microscopic images, droplet size, and zeta potential of camellia oil Pickering emulsions at different ionic strengths

氢键和疏水相互作用构筑成三维网络结构,将油滴固定于其中,使体系由液态转变为凝胶态,从而有效防止破乳。这一特性使其相较于传统乳化剂在极端环境下易失稳的缺点,展现出更宽泛的环境适应性。综上所述,SCOA-CNCs 不仅继承了纤维素基纳米颗粒的绿色可持续属性,更因其源自油茶果壳的独特物理化学性质,通过空间位阻、静电排斥、刚性界面与凝胶网络的多重协同机制实现对乳液的高效稳定,具有广阔的应用前景。

3 结论

该研究成功从油茶果壳中提取了纤维素纳米晶,并用于制备茶油 Pickering 乳液。通过一系列物理化学表征,证实了所采用的纯化工艺能有效提取纤维素,去除木质素和半纤维素等非纤维素组分。经酸解制备的油茶果壳纤维素纳米晶呈现典型的棒状形貌,其平均长度为 (191.4 ± 15.9) nm,平均直径为 (19.4 ± 1.4) nm。油茶果壳纤维素纳米晶官能团结构完整,并具有较高的结晶度 (73.46%)。Zeta 电位为 (-33.04 ± 2.21) mV,表明油茶果壳纤维素纳米晶悬浮液具有良好的稳定性。水接触角测量结果显示其亲水特性,适合用于稳定水包油型乳液。进一步研究油茶果壳纤维素纳米晶的乳化性能,发现油水比和油茶果壳纤维素纳米晶质量浓度对茶油 Pickering 乳液性质具有可调控的影响。当油水比 $< 3:7$ (mL/mL) 或油茶果壳纤维素纳米晶质量浓度 > 10 mg/mL 时,能够形成粒径小且均匀、乳析指数变化较小的茶油 Pickering 乳液。此外,由油茶果壳纤维素纳米晶稳定的茶油

Pickering 乳液在广泛的温度 (20~100 °C)、pH (3~11) 和离子强度 (≤ 500 mmol/L) 范围内,液滴保持良好的球形且分散良好,未发生破乳现象。由油茶果壳纤维素纳米晶稳定的茶油 Pickering 乳液具有较好的稳定性,但仍存在析水现象,后续可通过 CNC 改性或与其他物质复配的方式进一步改善。此外,研究尚未考察茶油 Pickering 乳液在低温环境下的稳定性。为更贴近实际应用场景 (如冬季贮藏与使用),后续研究可进一步探索茶油 Pickering 乳液在 0, -4, -10 °C 等低温条件下的稳定性能。

参考文献

- [1] ZHANG J P, YING Y, LI X B, et al. Changes in tannin and saponin components during co-composting of *Camellia oleifera* Abel shell and seed cake[J]. PLoS One, 2020, 15(3): e0230602.
- [2] 韩颖, 刘佳保, 李航, 等. 负载葡萄籽多酚油茶籽油纳米乳液的制备及表征[J]. 食品与机械, 2025, 41(12): 37-44.
HAN Y, LIU J B, LI H, et al. Preparation and characterization of nanoemulsions of grape seed polyphenol-loaded camellia oil[J]. Food & Machinery, 2025, 41(12): 37-44.
- [3] ZHU J J, ZHU Y Y, JIANG F X, et al. An integrated process to produce ethanol, vanillin, and xylooligosaccharides from *Camellia oleifera* shell[J]. Carbohydrate Research, 2013, 382: 52-57.
- [4] SUN F F, TANG S, LIU R K, et al. Biorefining fractionation of the *Camellia oleifera* Abel. hull into diverse bioproducts with a two-stage organosolv extraction[J]. Industrial Crops and

- Products, 2016, 94: 790-799.
- [5] YANG Z M, WANG Y, WU X C, et al. Efficient preparation of biodiesel using sulfonated *Camellia oleifera* shell biochar as a catalyst[J]. Molecules, 2024, 29(12): 2 752.
- [6] HUANG A X, WANG Z W, YANG D Y, et al. Effects of tea oil camellia (*Camellia oleifera* Abel.) shell-based organic fertilizers on the physicochemical property and microbial community structure of the rhizosphere soil[J]. Frontiers in Microbiology, 2023, 14: 1231978.
- [7] NING R X, CHENG X C, ZHANG F L, et al. Comparative study on potentials of *Camellia oleifera* shell saponins as foam cleaning agents in the late growth stage[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 420: 138326.
- [8] XIN J H, WANG T, OU Y H, et al. Structural characterization and protective effects of *Camellia oleifera* fruit shell polysaccharides against DSS-induced ulcerative colitis in mice[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2025, 73(27): 16 860-16 878.
- [9] 蒲龙林, 吴雯雯, 易先德, 等. 黄原胶—皂角米多糖 Pickering 乳液超声辅助制备工艺优化及稳定性分析[J]. 食品与机械, 2025, 41(10): 174-185.
- PU L L, WU W W, YI X D, et al. Optimization of ultrasonic-assisted preparation process and stability analysis of xanthan gum and *Gleditsia sinensis* seed polysaccharide Pickering emulsion[J]. Food & Machinery, 2025, 41(10): 174-185.
- [10] 刘冬雪, 肖茜, 刘成国, 等. 基于熊果酸的 W/O/W 型 Pickering 乳液制备方法[J]. 食品与机械, 2023, 39(2): 176-181.
- LIU D X, XIAO Q, LIU C G, et al. Preparation of W/O/W Pickering emulsion based on ursolic acid[J]. Food & Machinery, 2023, 39(2): 176-181.
- [11] 刘杏念, 王凌, 李斌, 等. 重质碳酸钙稳定的 O/W 型 Pickering 乳液及其粒度效应研究[J]. 食品与机械, 2019, 35(4): 20-25, 112.
- LIU X N, WANG L, LI B, et al. O/W Pickering emulsions stabilized by CaCO_3 and particle size effect[J]. Food & Machinery, 2019, 35(4): 20-25, 112.
- [12] TZOUMAKI M V, MOSCHAKIS T, KIOSSEOGLOU V, et al. Oil-in-water emulsions stabilized by chitin nanocrystal particles[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(6): 1 521-1 529.
- [13] WU X L, ZHANG Q, ZHOU D Y, et al. Corn Stover-derived nanocellulose and lignin-modified particles: pickering emulsion stabilizers and potential quercetin sustained-release carriers[J]. Food Chemistry, 2025, 465: 142021.
- [14] HU H, SHEN X Q, ZOU Y, et al. Carboxylated cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse as stabilizers for Pickering emulsions[J]. LWT-Food Science and Technology, 2025, 215: 117225.
- [15] GAO X C, HOU Y K, DENG Y J, et al. From agro-waste to functional emulsifiers: length-optimized cellulose nanocrystals from jujube seeds enhance curcumin delivery in Pickering emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2026, 170: 111704.
- [16] 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: 1 023-1 031.
- [17] DAI H J, ZHANG H, CHEN Y, et al. Co-stabilization and properties regulation of Pickering emulsions by cellulose nanocrystals and nanofibrils from lemon seeds[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 120: 106884.
- [18] 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 R X, YI G H, YANG T. Structural characterization of tunicate cellulose nanofibers and their potential application in Pickering emulsions[J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(10): 312-322.
- [19] ABD HAMID S B, ZAIN S K, DAS R, et al. Synergic effect of tungstophosphoric acid and sonication for rapid synthesis of crystalline nanocellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 138: 349-355.
- [20] PEREIRA P H F, ORNAGHI JÚNIOR H L, COUTINHO L V, et al. Obtaining cellulose nanocrystals from pineapple crown fibers by free-chlorite hydrolysis with sulfuric acid: physical, chemical and structural characterization[J]. Cellulose, 2020, 27(10): 5 745-5 756.
- [21] YUAN T Z, ZENG J S, WANG B, et al. Pickering emulsion stabilized by cellulosic fibers: morphological properties-interfacial stabilization-rheological behavior relationships[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 269: 118339.
- [22] EBRAHIMI R, FATHI M, GHODDUSI H B. Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals extracted from hazelnut shells: production and stability under different harsh conditions[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 258(2): 128982.
- [23] MIKULCOVÁ V, BORDES R, MINAŘÍK A, et al. Pickering oil-in-water emulsions stabilized by carboxylated cellulose nanocrystals-effect of the pH[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 80: 60-67.
- [24] BAI L, LV S S, XIANG W C, et al. Oil-in-water Pickering emulsions *via* microfluidization with cellulose nanocrystals: 1. formation and stability[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 96: 699-708.