

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2019.04.004

# 重质碳酸钙稳定的 O/W 型 Pickering 乳液 及其粒度效应研究

## O/W Pickering emulsions stabilized by CaCO<sub>3</sub> and particle size effect

刘杏念 王凌 李斌 李晶 魏先领

LIU Xing-nian WANG Ling LI Bin LI Jing WEI Xian-ling

(华中农业大学食品科学技术学院, 湖北 武汉 430070)

(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan, Hubei 430070, China)

**摘要:**以重质碳酸钙作为颗粒稳定剂制备 O/W 型 Pickering 乳液,利用球磨法获得不同尺寸的碳酸钙,研究碳酸钙颗粒粒度、颗粒浓度、油相比对乳液类型、稳定性、微观形貌及流变学特性的影响。结果表明:球磨后不同粒度的碳酸钙均能稳定 Pickering 乳液,且该乳液具有一定的储存稳定性,固体颗粒粒径对乳液性质有一定的影响,乳液粒径随固体颗粒粒径的增大而增大;随固体颗粒浓度的增大,乳液的乳析指数、乳液粒径以及乳液黏度均减小,但当固体颗粒浓度达到 9 g/100 mL 以上时,增加颗粒浓度对乳液粒径影响不大;增大油相比例会使乳析指数减小、乳液粒径和黏度增大。

**关键词:**碳酸钙; Pickering 乳液; 粒度效应; 乳液稳定性

**Abstract:** CaCO<sub>3</sub> was used as stabilizer to prepare O/W Pickering emulsions. CaCO<sub>3</sub> of different particle size were obtained by ball milling method, and the effects were investigated from the particle size, particle concentration and ratio of water to oil on type, stability, micro-morphology and rheology property of the emulsions. The results indicated that Ball-milled CaCO<sub>3</sub> can stabilize Pickering emulsions, and the emulsion was stable after long-term storage. Particle size of CaCO<sub>3</sub> had effect on the stability of emulsions and drop size of the emulsion increased with expansion of the particle size. When particle concentration was increased, the creaming index, drop size of emulsions decreased, but the viscosity of the emulsions increased. However, when CaCO<sub>3</sub> concentration > 9 g/100 mL, there was little influence of particle concentration on drop size. Emulsion index, drop size and

viscosity of emulsions grew with the increase of the ratio of water to oil.

**Keywords:** Calcium carbonate; Pickering emulsion; particle size effect; emulsion stability

以固体颗粒吸附于油/水界面并形成固体颗粒单层/多层膜来稳定的乳液被称为 Pickering 乳液。Pickering 乳液因其卓越的稳定性和良好的生物相容性,而被广泛应用于医药、食品等领域<sup>[1-3]</sup>。

近年来,对生物源物质,如蛋白质<sup>[4]</sup>、多糖<sup>[5-6]</sup>等稳定的乳液研究颇多,如 Xiao 等<sup>[7]</sup>制备了高粱醇溶蛋白纳米粒子并用其制备 Pickering 乳液作为姜黄素的载体,提高了姜黄素的生物利用率;DE Folter 等<sup>[8]</sup>利用反溶剂法制备玉米醇溶蛋白,并以此制备 Pickering 乳液,研究了离子强度、pH、粒子浓度对乳液的影响,并得出高离子强度会使乳液聚集和絮凝,形成乳液凝胶的结论;Lu 等<sup>[9]</sup>利用玉米淀粉制备了 Pickering 乳液,研究玉米淀粉尺寸及直/支比对乳液稳定性的影响;也有研究者对于蒙脱土<sup>[10]</sup>、黏土<sup>[11]</sup>、二氧化硅<sup>[12-13]</sup>等无机粒子稳定的 Pickering 乳液进行了相关研究,如 Silva 等<sup>[14]</sup>对高岭土稳定的巴西坚果油乳液进行了研究,Panchal 等<sup>[15]</sup>研究了黏土纳米管稳定的 Pickering 乳液中的细菌增殖对原油泄漏治理的影响。

碳酸钙是一种广泛分布于大自然的无机化合物,存在于方解石、大理石等岩石内,也是骨骼及外壳的重要成分,其中重质碳酸钙可作为钙的补充剂添加于食品中。由于现在市场上钙补充剂主要是片剂,不太适用于幼儿及吞咽有困难的人群。而乳液体系方便吞咽,制备过程简单,此外,乳液中含有油相可以对脂溶性营养物质进行包载和递送。

目前,对碳酸钙制备的乳液的稳定性研究尚不多见,王莎等<sup>[16]</sup>对化学合成碳酸钙制备的乳液进行了研究,发

**基金项目:**国家自然科学基金项目(编号:31301451);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(编号:2662016PY121)

**作者简介:**刘杏念,女,华中农业大学在读硕士研究生。

**通信作者:**王凌(1976—),女,华中农业大学副教授,博士。

E-mail: wangling@mail.hzau.edu.cn

**收稿日期:**2019-01-07

现碳酸钙稳定的乳液对乙酸乙酯可起到控制释放的作用,但是该研究中碳酸钙制备过程中,须严格控制氯化钙和碳酸钠的浓度,须控制碳酸钠滴加速度为 10 滴/min,滴加完毕后还须用水和乙醇分别洗涤 3 次,制备过程复杂且产率低;崔晨芳等<sup>[17]</sup>利用原位活化法对碳酸钙进行改性,比较羧酸链的长短对改性碳酸钙稳定的乳液的影响,并作为农药水乳剂的稳定剂。

与其他研究相比,本研究选取重质碳酸钙为原料,利用物理球磨法获得不同粒度的碳酸钙,制备方式简单,可大规模生产。本试验旨在获得制备方式简单,可大规模生产的含钙乳液,并探究碳酸钙的尺寸、浓度及油相的比例对该乳液体系的影响,为开发一类新型的钙补充剂提供新的技术思路。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

重质碳酸钙:食品级,郑州瑞普生物工程有限公司;  
大豆油:金龙鱼,益海嘉里投资有限公司;  
尼罗红:AR 级,美国 Sigma-Aldrich 公司;  
超纯水:实验室自制。

#### 1.1.2 仪器与设备

扫描电子显微镜:SU8010 型,日本 Hitachi 公司;  
高能纳米球磨机:CJM-SY-B 型,秦皇岛太极环纳米制品有限公司;  
微生物显微镜:OD1400Y 型,宁波舜宇仪器有限公司;  
高速剪切机:Ultra-Turrax T25 型,德国 IKA 公司;  
分析天平:BAS1245-CW 型,德国 Sartorius 公司;  
电子天平:BL310 型,德国 Sartorius 公司;  
激光粒度分析仪:Mastersizer 2000 型,英国 Malvern 公司;  
流变仪:AR2000ex 型,美国 TA 公司。

### 1.2 试验方法

1.2.1 不同粒径碳酸钙的制备及粒径分析 将重质碳酸钙置于 60 °C 烘箱中干燥 24 h,随后将干燥的碳酸钙粉末置于高能球磨机中球磨粉碎。在球磨过程中,于 0.0、0.5、1.0、8.0 h 分别取出部分样品,依次命名为 C-0、C-0.5、C-1、C-8。本研究样品制备由秦皇岛太极环纳米制品有限公司完成。

各组粉末粒径使用激光粒度仪测定,取适量干粉于进样槽中进行测量,每组测量 3 次,取平均值。

将各组粉末超声分散于超纯水中,然后滴加在铝箔纸上并烘干<sup>[18]</sup>,经粒子溅射仪喷金,在 10 kV 下用扫描电镜观察样品的微观形貌。

1.2.2 碳酸钙稳定的 Pickering 乳液的制备 将一定量的碳酸钙分散于超纯水中,置于直径 3 cm,高 10 cm 的圆柱形玻璃杯中,再向其中加入一定量的大豆油,利用高速

剪切机以 10 000 r/min 的转速剪切 3 min,得到由碳酸钙稳定的 Pickering 乳液,将其转移至 35 mL 试剂瓶,于室温下储存。

1.2.3 碳酸钙粒度对乳液的影响 按 1.2.2 的方法制备乳液,选取油相比比例 20%,碳酸钙粒子浓度 9%,分别利用 C-0、C-0.5、C-1、C-8 制备乳液并于室温下储存观察。

1.2.4 碳酸钙浓度及加油量对乳液的影响 按 1.2.2 的方法制备乳液,称取不同质量的 C-8,分散于水中,得到不同浓度(0.1、0.5、1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、11.0 g/100 mL)的碳酸钙悬浮液作为水相,向其中加入一定量的大豆油,使整个体系中,水相体积占 60%~90%,相应的油相占 40%~10%。用以探究碳酸钙粒子浓度和油相比比例对由 CaCO<sub>3</sub> 稳定的 Pickering 乳液的影响。

1.2.5 粒径分析 使用激光粒度分析仪测定不同储存时间(1,7,14,30 d)的乳液的粒径及其粒径分布。选取湿样进样器进样,分散相选取大豆油(折射率为 1.475),连续相选取水(折射率为 1.333),泵速设定为 2 000 r/min,测定时利用胶头滴管吸取适量的乳液分散到水中,确保遮光率在 1%~10%,选取  $D[4,3]$ <sup>[19]</sup> 体积平均粒径表示乳液粒径,每个样品平行测 3 次。

1.2.6 乳析指数的测定 参考 Chen 等<sup>[20]</sup>并稍加改动如下:将 10 mL 新鲜制备的乳液立即倒入 10 mL 量筒中,利用封口膜密封,防止水分蒸发,置于室温下静置存放,48 h 后观察并记录其分层状况。该 Pickering 乳液分层后形成上下两部分,透明澄清的为清液层,乳白色部分为乳化层,通过式(1)来计算乳液的乳析指数。

$$CI = \frac{H_0}{H} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

CI——乳析指数,%;

$H_0$ ——清液层高度,cm;

H——乳液的总高度,cm。

1.2.7 微观结构观察 使用微生物显微镜观察乳液的微观结构,取少量乳液滴在载玻片上,盖上盖玻片,保证无气泡的前提下于 10×物镜下观察,选取普遍存在的结构进行捕捉拍照。

1.2.8 乳液黏度特性的测定 采用 AR2000ex 型流变仪进行试验,选用直径为 60 mm 的钢板(平板),测量间距设定为 1 mm,进行稳态剪切扫描;选取稳态剪切扫描模式,设定温度 25 °C,剪切速率 0.01~100 s<sup>-1</sup>。

### 1.3 数据处理方法

采用 Origin 8.5 数据处理软件对上述数据进行处理和分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 碳酸钙微粒的表征

由图 1 可见:所有碳酸钙呈现出 不规则片状,且存在

团聚现象。随着球磨时间的改变,碳酸钙颗粒的尺寸也在发生变化,球磨时间越长,碳酸钙颗粒越小,团聚程度也逐渐减弱。

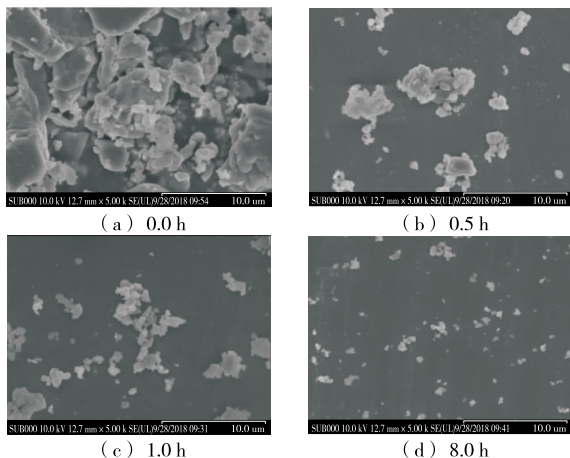


图 1 不同球磨时间碳酸钙的扫描电子显微镜图像  
Figure 1 SEM image of CaCO<sub>3</sub> prepared by different ball milling (5 000×)

### 2.2 碳酸钙粒度对乳液的影响

以前期试验结果为基础,本研究控制固体颗粒浓度 9 g/100 mL,油相比例 20%,以探究固体颗粒尺寸对其稳定的 Pickering 的影响。未经球磨的碳酸钙(即 C-0)无法形成乳液,故不参与讨论。由图 2 可知:由不同球磨时间的碳酸钙 C-0.5,C-1,C-8,稳定的乳液的粒径及粒径分布均存在差异,乳液粒径随碳酸钙尺寸的减小而减小,光学显微镜图像(图 3)很好地印证了该结果,且与 Binks 等<sup>[21]</sup>的结论一致。这一现象可用最大表面覆盖理论来解释<sup>[22]</sup>,式(2)体现了乳液粒径与油相体积及固体颗粒粒度的关系。

$$C_{p/o} = 4\rho_p\phi \frac{d_p}{d_{32}} \quad (2)$$

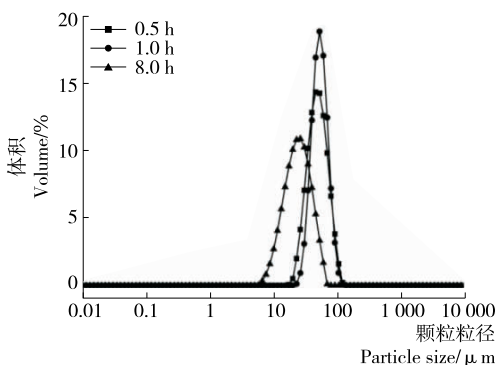


图 2 球磨时间碳酸钙对乳液粒径的影响

Figure 2 Effect of CaCO<sub>3</sub> prepared by different ball milling time on particle size distribution of fresh emulsions

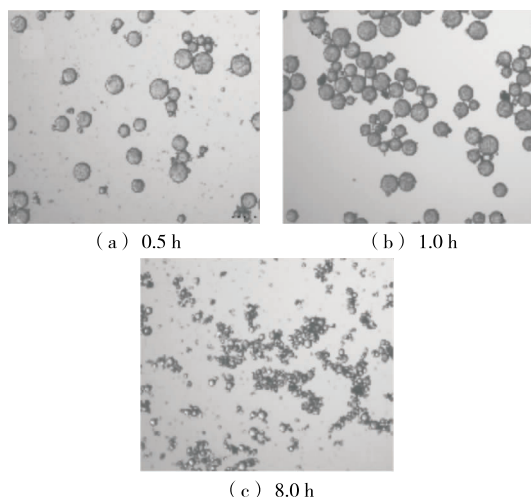


图 3 不同球磨时间碳酸钙稳定的乳液的显微镜图像  
Figure 3 Microscope image of emulsions stabilized by CaCO<sub>3</sub> of different ball milling time (20×)

式中:

- $C_{p/o}$ ——碳酸钙和油相的比值,g/mL;
- $\rho_p$ ——碳酸钙的密度,g/cm<sup>3</sup>;
- $d_p$ ——碳酸钙的粒度,μm;
- $d_{32}$ ——乳液的表面积平均粒径,μm。

由式(2)可知:当碳酸钙质量与油相体积的比值一定时,碳酸钙粒度越大,乳液粒径越大。球磨时间越长,所得碳酸钙粒度越小,乳液粒径呈现出 C-0.5>C-1>C-8 的规律。

### 2.3 碳酸钙浓度及油相比例对乳液宏观稳定性的影响

根据上述结果,本研究选用乳化效果最好的 C-8 制备 Pickering 乳液,以探究碳酸钙浓度及油相比例对乳液的影响。通过稀释法,即吸取部分乳液,滴加到蒸馏水中,若分散开来,乳液为 O/W 型,若未分散,则为 W/O 型,可判断出本研究中所制得的 Pickering 乳液均为 O/W 型,这是因为碳酸钙具有极强的亲水性,且其亲水性强于亲油性,故利于形成稳定的 O/W 乳液。

乳析指数常用以分析乳液的宏观稳定性<sup>[21]</sup>。观察储存 1 周的乳液宏观形貌(图 4)并记录乳液稳定时的乳析指数(表 1)可知,当油相比例一定时,在一定的碳酸钙浓度范围内乳化层的高度随粒子浓度的增加而增大,当粒子浓度>9 g/100 mL 时,乳化层的高度随粒子浓度的变化不明显;当碳酸钙浓度一定时,乳化层的高度随油相比例的增加而增大。图 4 中,不同颗粒浓度乳液的乳化层位置也有所不同,同一油水比(以 10%油相的乳液为例),当粒子浓度≥7 g/100 mL,乳化层的密度增加,大于水相的密度,故而乳化层位于下层。

通过图 4 还可发现:当油相比例为 10%时,固体颗粒浓度>0.5 g/100 mL 即可稳定乳液;每一油相比例,均存

表 1 新鲜制备的碳酸钙乳液的  $D[4,3]$  及乳析指数<sup>†</sup>Table 1  $D[4,3]$  and creaming index of fresh emulsions prepared by  $\text{CaCO}_3$ 

碳酸钙浓度/ ( $10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	10%油相		20%油相		30%油相		40%油相		50%油相	
	$D[4,3]/\mu\text{m}$	CI/%	$D[4,3]/\mu\text{m}$	CI/%	$D[4,3]/\mu\text{m}$	CI/%	$D[4,3]/\mu\text{m}$	CI/%	$D[4,3]/\mu\text{m}$	CI/%
0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1.0	172.4±11.7 <sup>a</sup>	76.5 <sup>a</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
3.0	49.2±0.7 <sup>b</sup>	67.0 <sup>b</sup>	116.5±1.7 <sup>a</sup>	54.7 <sup>a</sup>	—	—	—	—	—	—
5.0	33.1±2.8 <sup>c</sup>	51.6 <sup>c</sup>	46.9±0.2 <sup>b</sup>	43.7 <sup>b</sup>	117.1±2.9 <sup>a</sup>	36.3 <sup>a</sup>	141.8±12.0 <sup>a</sup>	30.7 <sup>a</sup>	—	—
7.0	23.6±0.1 <sup>d</sup>	60.0 <sup>c</sup>	34.6±0.9 <sup>c</sup>	25.2 <sup>d</sup>	54.4±0.3 <sup>b</sup>	28.4 <sup>b</sup>	80.1±13.4 <sup>b</sup>	23.3 <sup>b</sup>	—	—
9.0	22.4±0.3 <sup>d</sup>	56.7 <sup>d</sup>	27.9±0.3 <sup>d</sup>	23.0 <sup>d</sup>	52.7±11.3 <sup>b</sup>	22.5 <sup>c</sup>	53.0±0.8 <sup>c</sup>	14.8 <sup>c</sup>	128.1±8.3 <sup>a</sup>	11.3 <sup>a</sup>
11.0	17.7±1.6 <sup>d</sup>	60.2 <sup>c</sup>	27.5±0.4 <sup>d</sup>	32.6 <sup>c</sup>	32.3±0.3 <sup>c</sup>	16.5 <sup>d</sup>	47.8±0.9 <sup>c</sup>	11.6 <sup>d</sup>	100.4±5.2 <sup>b</sup>	9.5 <sup>b</sup>

† 同列不同字母表示有显著性差异( $P < 0.05$ )。

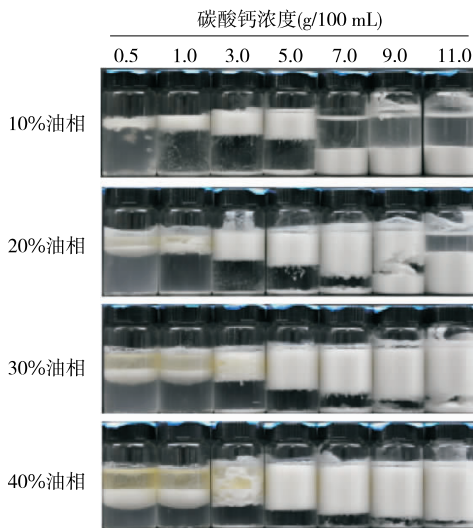


图 4 碳酸钙稳定的 Pickering 乳液储存 1 周后的宏观形貌

Figure 4 Visual observation of Pickering emulsions stabilized by  $\text{CaCO}_3$  after storage for 1 week

在一个能够稳定乳液的最低固体颗粒浓度,这个最低浓度随油相比例的增大而增大。这是由于当油相增加,固体颗粒浓度低时,能够吸附于单位面积油滴表面的固体颗粒的量少,以至于无法完全覆盖,固体颗粒间间隙大,使油滴易于聚集,因此乳化过程结束后,油相便立即聚集析出,使之无法形成乳液。

#### 2.4 碳酸钙浓度及油相比例对乳液粒径分布的影响

由表 1 可以看出:当固定油相比例时,随着碳酸钙粒子浓度的增大,新鲜制备乳液液滴的平均粒径逐渐减小。控制油相比例为 10% 时,乳液粒径随粒子浓度的变化趋势随碳酸钙浓度的增加而趋于平缓,当粒子浓度  $> 9 \text{ g}/100 \text{ mL}$  时,粒子浓度的增加对乳液粒径的影响不大;乳液的粒径分布图(图 5)则显示粒子浓度增大时,乳液的粒径分布范围也会变窄。这是由于,当油相比例一定,在乳化过程

中,乳化剂浓度高,其所能稳定的总的界面面积大,而低浓度的乳化剂能稳定的总界面面积小,因此会造成液滴的聚结,直到界面面积降低到与其所能乳化面积相当,最终导致乳液粒径增大;当颗粒浓度增大到一定程度时,多余的粒子不再吸附于油水界面稳定液滴,而是分散于连续相中<sup>[22]</sup>,起到填充乳液间隙的作用,因而对乳液粒径的影响不大,且进入连续相的固体颗粒可以对液滴起到阻隔,从而阻止油滴的聚集,提高乳液的稳定性。Yang 等<sup>[23-24]</sup> 对片状双亲氧化物粒子(LDHs)稳定的 O/W 乳液的研究也有类似的发现。

当固体颗粒浓度不变,改变油相比例时,随着油相比例的增大,乳液粒径随之变大,由于碳酸钙固体颗粒具有强的亲水性,当油相比例低时,更易于制备和稳定 O/W 型乳液,当油相比例增加,固体颗粒一定,则单位面积所吸附的固体颗粒的量会减少,若油滴表面未被固体颗粒完全覆盖形成稳定的膜,则液滴会因为范德华力等作用力相互吸引,发生一定程度的聚集或絮凝,过度聚集则会使乳液分层和沉淀,降低乳化效率,以至于影响乳液的稳定性<sup>[25-26]</sup>。

#### 2.5 碳酸钙浓度及油相比例对乳液微观形貌的影响

通过不同油相比例及不同碳酸钙浓度所制得的 Pickering 乳液的光学显微镜图像(图 6)可知,碳酸钙固体颗粒以单层的形式分布于油水界面上,固体颗粒之间的范德华力使碳酸钙粒子互相吸引,形成一定程度的絮凝,这种弱的絮凝在一定程度上可以增加乳液的稳定性<sup>[27]</sup>。当油相比例一定时,增大碳酸钙浓度,乳液的粒径会随之减小,且粒径分布的更均匀;当固体颗粒浓度一定时,增大油相比例,乳液粒径随之增大。

#### 2.6 碳酸钙浓度及油相比例对乳液黏度的影响

图 7 展示了固体颗粒浓度及油相比例对乳液黏度的影响。由图 7 可知,所有新鲜制备的乳液均存在剪切稀化的行为,且具有很好的流动性,说明该乳液是非牛顿假塑性流体,这主要反映了乳液液滴间的反絮凝作用<sup>[28-29]</sup>。

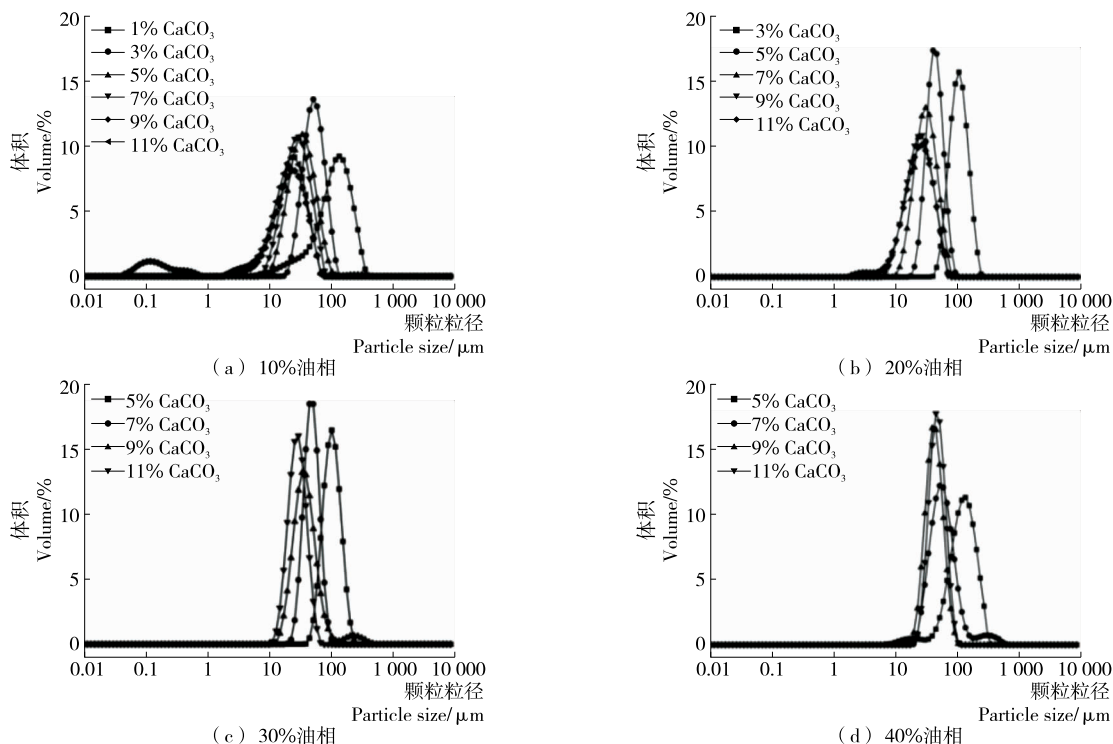


图 5 新鲜制备乳液的粒径分布图  
Figure 5 Particle size distribution of fresh prepared emulsion

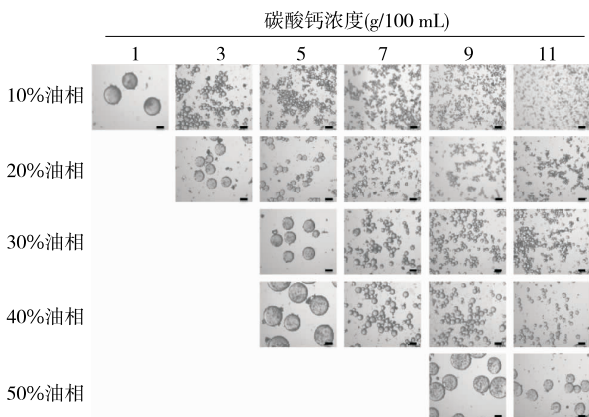


图 6 新鲜制备乳液的显微镜图像  
Figure 6 Microscope image of fresh emulsions

乳液粒径对黏度的影响与液滴间的水动力作用以及液滴的布朗运动有关,前者会造成体系黏度的降低,而后者则会增加体系的黏度。因此,当液滴粒径增加时,液滴间水动力的作用强于其布朗运动的作用,故而体系黏度降低<sup>[30-31]</sup>。由图 7(a)可知:乳液黏度随固体颗粒浓度的降低而减小,这是因为随碳酸钙粒子浓度降低,乳液粒径增大,水动力的作用克服了液滴自身的布朗运动,导致乳液黏度的减小;图 7(b)显示,乳液黏度随油相比例的增加而增加,这是由于油相本身具有一定的黏度,当增加油相比例,乳液变稠,故而黏度有所增加。

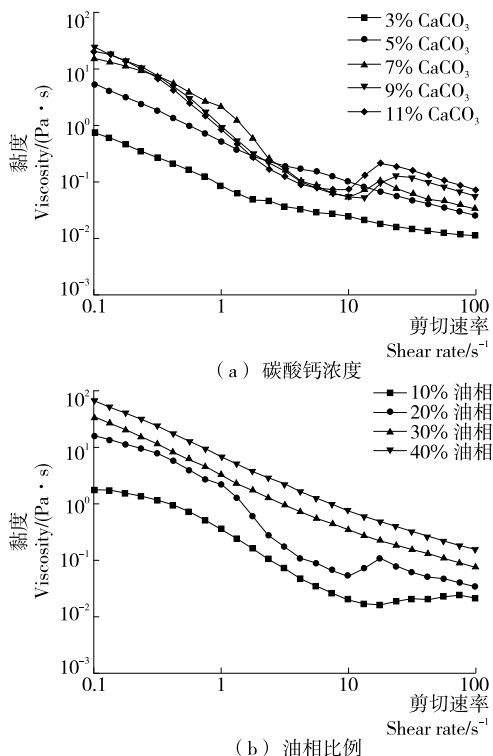


图 7 碳酸钙浓度及油相比例对新鲜制备的乳液黏度的影响  
Figure 7 Effects of CaCO<sub>3</sub> concentration and ratio of oil to water on the viscosity of fresh emulsion

### 3 结论

采用食品级碳酸钙作为 Pickering 乳液的稳定剂,研究多方面因素对其乳液稳定性的影响,证实碳酸钙粒度对乳液性质有一定的影响,碳酸钙粒度越小,所得乳液粒径越小,乳液越稳定;碳酸钙颗粒浓度及油相比对 Pickering 乳液有一定的影响,同一油相比的 Pickering 乳液,碳酸钙浓度越高,所得乳液粒径越小,乳析指数也越小,乳液越稳定;当碳酸钙浓度达到一定数值后,增加颗粒浓度,乳液粒径无显著性差异,过量的颗粒会填充于液滴之间的缝隙中,对乳液起到一定的稳定作用;当油相比增加时,稳定乳液所需的最低碳酸钙浓度也会随之增大;同一固体颗粒浓度下,乳液油相比越高,所得乳液的粒径越大。

通过调节以上影响因素,可获得油相比、粒径大小可控的食品级碳酸钙乳液以满足不同的商业需求,且该乳液制备方法简单,可实现大规模生产和应用,这也将是本题接下来的研究方向:以碳酸钙稳定的 Pickering 乳液为基础,利用该体系实现对脂溶性营养素  $V_D$  的递送,以提高人体钙和  $V_D$  的吸收,为碳酸钙在食品领域的应用提供新的思路。

#### 参考文献

- [1] PICKERING S U. CXCVI: Emulsions[J]. Journal of Chemical Society, Transactions, 1907, 91: 2 001-2 021.
- [2] DICKINSON E. Use of nanoparticles and microparticles in the formation and stabilization of food emulsions[J]. Trends in Food Science & Technology, 2012, 24(1): 4-12.
- [3] 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.
- [4] DESTRI BATS M, ROUVET M, GEHIN-DELVAL C, et al. Emulsions stabilised by whey protein microgel particles: towards food-grade Pickering emulsions[J]. Soft Matter, 2014, 10(36): 6 941-6 954.
- [5] TAN Ying, XU Kun, NIU Cheng, et al. Triglyceride-water emulsions stabilised by starch-based nanoparticles[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 36: 70-75.
- [6] ROUSSEAU D. Trends in structuring edible emulsions with Pickering fat crystals[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2013, 18(4): 283-291.
- [7] 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.
- [8] DE FOLTER J W J, VAN RUIJVEN M W M, VELIKOV K P. Oil-in-water Pickering emulsions stabilized by colloidal particles from the water-insoluble protein zein[J]. Soft Matter, 2012, 8(25): 6 807-6 815.
- [9] LU Xuan-xuan, WANG Yin, LI Yun-qi, et al. Assembly of Pickering emulsions using milled starch particles with different amylose/amylopectin ratios[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 84: 47-57.
- [10] TORRES L G, ITURBE R, SNOWDEN M J, et al. Preparation of O/W emulsions stabilized by solid particles and their characterization by oscillatory rheology[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 302(1/2/3): 439-448.
- [11] WHITBY C P, FORNASIERO D, RALSTON J. Effect of oil soluble surfactant in emulsions stabilised by clay particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 323(2): 410-419.
- [12] ALISON L, DEMIRORS A F, TERVOORT E, et al. Emulsions stabilized by chitosan-modified silica nanoparticles: pH control of structure-property relations[J]. Langmuir, 2018, 34(21): 6 147-6 160.
- [13] ALISON L, RUHS P A, TERVOORT E, et al. Pickering and network stabilization of biocompatible emulsions using chitosan-modified silica nanoparticles[J]. Langmuir, 2016, 32(50): 13 446-13 457.
- [14] SILVA R, KUCZERA T, PICHETH G, et al. Pickering emulsions formation using kaolinite and Brazil nut oil: particle hydrophobicity and oil self emulsion effect[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2018, 39(6): 901-910.
- [15] PANCHAL A, SWIENTONIEWSKI L T, OMAROVA M, et al. Bacterial proliferation on clay nanotube Pickering emulsions for oil spill bioremediation[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2018, 164: 27-33.
- [16] 王莎, 贺拥军, 李冬. 碳酸钙微粒稳定的橄榄油/水乳液及其缓释性能[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(2): 218-221.
- [17] CUI Zheng-gang, CUI Chen-fang, ZHU Yue, et al. Multiple phase inversion of emulsions stabilized by in situ surface activation of  $CaCO_3$  nanoparticles via adsorption of fatty acids[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2012, 28(1): 314-320.
- [18] 吴国华, 张恒, 纪晓寰, 等. 海藻酸钠/ $CaCO_3$  医用封闭剂凝胶化时间的调控[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2016, 42(1): 67-72.
- [19] LI Ling A Koh, CHANDRAPALA J, ZISU B, et al. A comparison of the effectiveness of sonication, high shear mixing and homogenisation on improving the heat stability of whey protein solutions[J]. Food & Bioprocess Technology, 2014, 7(2): 556-566.
- [20] CHEN Lin, CHEN Jian-she, REN Jiao-yan, et al. Modifications of soy protein isolates using combined extrusion pretreatment and controlled enzymatic hydrolysis for improved emulsifying properties[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(5): 887-897.

(下转第 112 页)

- [3] Caner C, Sorption phenomena in packaged food: Factors affecting sorption processes in package-product systems[J]. *Packaging Technology and Science*, 2011, 24(5): 259-270.
- [4] 邓理, 郭松晴. 食品无菌包装中包装材料的灭菌方法[J]. *农机化研究*, 2001(1): 67-70.
- [5] 刘凤臣, 叶鹏, 尤晨, 等. 新型 PET 瓶盖杀菌系统的研究与开发[J]. *轻工机械*, 2011, 29(3): 76-78.
- [6] 邹平, 李娟, 李忠海. PET 包装材料中紫外吸收剂迁移研究进展[J]. *食品与机械*, 2016, 32(3): 231-234, 252.
- [7] 张志强. 冷杀菌技术在食品工业中应用的研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2011, 32(11): 141-143.
- [8] 赖红娟, 赖红霞, 谢永萍, 等. 金属食品包装容器内涂层在高温条件下的潜在风险[J]. *涂料工业*, 2017, 47(7): 66-70.
- [9] 丁有生. 紫外杀菌等技术与应用的发展[J]. *灯与照明*, 2015, 39(2): 1-4.
- [10] KIYOSHI Y S, 姜伟. 紫外线杀菌的原理和最新应用[J]. *中国照明电器*, 2005(4): 28-31.
- [11] 孔繁贞, 冯建萍, 魏绍振, 等. 紫外线对微生物消毒效果的影响因素及质控措施[J]. *青海畜牧兽医*, 2017, 47(2): 64-66.
- [12] 陈敏, 兰维杰, 罗惟. 双面紫外照射对鲜切苹果表面微生物及品质的影响[J]. *分子植物育种*, 2017, 15(9): 3 660-3 666.
- [13] 李同, 董红敏, 陶秀萍. 猪场沼液絮凝上清液的紫外线杀菌效果[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(6): 165-171.
- [14] 郑荣进, 向坤, 朱松明. 紫外线对水产养殖循环水的杀菌效果[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(11): 257-261.
- [15] 严雅丽, 刘福权, 赵志峰, 等. 花椒羟基- $\alpha$ -山椒素在紫外照射下的降解动力学[J]. *食品与机械*, 2017, 33(9): 26-29.
- [16] 吴永祥, 吴丽萍, 王卫东, 等. 桑白皮多酚的抗氧化和对 UV 辐射致成纤维细胞光老化的修复作用[J]. *食品与机械*, 2018, 34(2): 15-18.
- [17] 吴雅静. 非热杀菌技术在食品加工中的应用研究[J]. *安徽农业科学*, 2015, 43(1): 242-243.
- [18] 胡顺爽, 邵海燕, 吴伟杰, 等. 响应面法优化草莓鲜榨汁紫外杀菌工艺[J]. *食品科学*, 2018, 39(22): 227-234.
- [19] 刘晓燕, 兰维杰, 黄文部, 等. 鲜切果蔬非氯杀菌技术研究进展[J]. *基因组学与应用生物学*, 2017, 36(9): 3 912-3 918.
- [20] BIRMPA A, SFIKA V, VANTARAKIS A. Ultraviolet light and Ultrasound as non-thermal treatments for the inactivation of microorganisms in fresh ready-to-eat foods[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2013, 167(1): 96-102.
- [21] 郭晓峰. 杀菌及包装对烤全羊贮藏期品质的影响及安全评价体系的研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2016: 9-13.
- [22] 余永涛, 卢立新, 姜权. 基于喷淋热杀菌的 PET 瓶装饮料温度场模拟分析[J]. *包装工程*, 2015, 36(13): 52-55.

(上接第 25 页)

- [21] BINKS B P, LUMSDON S O. Transitional phase inversion of solid-stabilized emulsions using particle mixtures [J]. *Langmuir*, 2000, 16(8): 3 748-3 756.
- [22] RAYNER M, MARKU D, ERIKSSON M, et al. Biomass-based particles for the formulation of Pickering type emulsions in food and topical applications[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 458: 48-62.
- [23] 赵谋明, 孔静, 刘丽娅, 等. 离子强度对亚麻籽胶-酪蛋白乳液稳定性影响[J]. *四川大学学报: 工程科学版*, 2012, 44(5): 173-178.
- [24] AVEYARD R, BINKS B P, CLINT J H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 100: 503-546.
- [25] YANG Fei, LIU Shang-ying, XU Jian, et al. Pickering emulsions stabilized solely by layered double hydroxides particles: The effect of salt on emulsion formation and stability[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 302(1): 159-169.
- [26] YANG Fei, NIU Quan, LAN Qiang, et al. Effect of dispersion pH on the formation and stability of Pickering emulsions stabilized by layered double hydroxides particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 306(2): 285-295.
- [27] FRELICHOWSKA J, BOLZINGER M A, CHEVALIER Y. Effects of solid particle content on properties of O/W Pickering emulsions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 351(2): 348-356.
- [28] VIGNATI E, PIAZZA R, LOCKHART T P. Pickering emulsions: interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion[J]. *Langmuir*, 2003, 19(17): 6 650-6 656.
- [29] JUÁREZ J A, WHITBY C P. Oil-in-water Pickering emulsion destabilisation at low particle concentrations [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 368(1): 319-325.
- [30] TANG Chuan-he, LIU Fu. Cold, gel-like soy protein emulsions by microfluidization: emulsion characteristics, rheological and microstructural properties, and gelling mechanism[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 30(1): 61-72.
- [31] WANG Jin-mei, XIA Ning, YANG Xiao-quan, et al. Adsorption and dilatational rheology of heat-treated soy protein at the oil-water interface: Relationship to structural properties[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(12): 3 302-3 310.