

# 壳聚糖-木糖美拉德反应产物乳化性能的研究

张慧慧, 肖军霞, 陈冠群, 王宝维, 孙京新, 黄国清  
(青岛农业大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266109)

**摘要:** 本研究首先以壳聚糖与木糖为原料制备美拉德反应产物(MRPs), 检测MRPs的粒径、电势及乳化性; 并以MRPs为乳化剂制备大豆油乳液, 以乳液稳定性为指标检测MRPs的乳化效果。分别研究了壳聚糖:木糖质量比、大豆油:MRPs体积比、乳化转速、乳化时间、乳化温度等因素对乳化效果的影响。结果表明, 在pH为4.0、壳聚糖-木糖的质量比为1:1、100℃条件下反应3h获得的MRPs, 明显提高了壳聚糖的溶解性和乳化性( $p < 0.05$ )。将得到的MRPs与大豆油进行混合乳化, 当大豆油与MRPs按体积比1:5混合、20℃、10000 r/min高速分散乳化20min时得到的乳液稳定性效果最好。本研究有望为拓展壳聚糖-木糖MRPs在新型乳化剂开发中的应用提供参考, 扩大其在食品领域的应用范围。

**关键词:** 壳聚糖; 木糖; 美拉德反应; 乳液

文章编号: 1673-9078(2019)08-42-47

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.8.007

## Study on the Emulsifying Performance of the Maillard Reaction Products between Chitosan and Xylose

ZHANG Hui-hui, XIAO Jun-xia, CHEN Guan-qun, WANG Bao-wei, SUN Jing-xin, HUANG Guo-qing  
(College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

**Abstract:** In this study, the Maillard reaction products (MRPs) were prepared by using chitosan and xylose as the raw materials, and their particle size, zeta potential and emulsifying properties of MRPs were measured. Soybean oil emulsions were prepared by using MRPs as the emulsifier, and the emulsion stability was used as the index for evaluating the emulsions made with MRPs. The effects of the chitosan: xylose mass ratio, soybean oil: MRPs volume ratio, emulsification speed, emulsification time and emulsification temperature on the emulsification were studied. The results showed that the MRPs obtained via the reaction at pH=4, chitosan-xylose mass ratio of 1:1 and 100℃ for 3 h significantly improved the solubility and emulsifying properties of chitosan ( $p < 0.05$ ). The obtained MRPs were mixed and emulsified with soybean oil. When the oil and MRPs were mixed at a volume ratio of 1:5, 20℃, 10000 r/min, and dispersed at a high speed for 20 min, the stability of the obtained emulsion was the highest. This study is expected to provide a reference for expanding the application of chitosan-xylose MRPs in the development of new emulsifiers and in the food field.

**Key words:** chitosan; xylose; Maillard reaction; emulsion

壳聚糖是一种弱阳性多糖, 由N-乙酰葡萄糖胺通过 $\beta$ -1,4-糖苷键连接而成。一般甲壳素的N-乙酰基脱去55%以上就可称之为壳聚糖<sup>[1,2]</sup>, 它是目前为止发现的唯一一种带正电的天然大分子<sup>[3,4]</sup>, 其自身具有良好的吸附性、抗菌性、成膜性, 且无毒无害、易于生物降解, 具有优良的生物相容性<sup>[5]</sup>, 已经被广泛的应用

收稿日期: 2019-01-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31571890); 山东省重点研发计划(医用食品)项目(2018YYSYSP013); 山东省自然科学基金重大基础研究项目(ZR2018ZC0945)

作者简介: 张慧慧(1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品组分及稳态化技术

通讯作者: 黄国清(1978-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品组分及稳态化技术

于医药、化工、食品、化妆品等领域。

壳聚糖只溶解于酸性水溶液, 而不溶于中性或碱性水溶液以及大多数有机溶剂, 这在一定程度上限制了它的应用<sup>[6]</sup>。因此, 对壳聚糖进行改性已成为国内外研究的重点。已报道的壳聚糖改性方法主要有: 物理法、化学法、生物法。物理法如超声波处理等能提高壳聚糖的溶解性及其它功能性质, 但成本高、能耗大<sup>[7]</sup>; 化学法如交联能改善壳聚糖的溶解性等性质, 但存在化学试剂残留风险<sup>[8,9]</sup>; 生物法如酶解可提高壳聚糖的溶解性, 但是反应程度不易控制, 这限制了它的应用<sup>[10,11]</sup>。

壳聚糖与糖类及蛋白质均可发生美拉德反应, 该反应已被广泛应用于壳聚糖的改性。美拉德反应不需要化学试剂仅加热即可使反应自发进行, 是较为理想

的一种壳聚糖改性方法<sup>[12]</sup>。利用美拉德反应对壳聚糖进行改性的方法主要是干热法和湿热法<sup>[13]</sup>。孙涛等<sup>[14]</sup>人曾使用湿热法制备壳聚糖与葡萄糖的美拉德反应产物(Maillard reaction products, MRPs)并对其抗氧化性能进行了研究,发现反应产物与原来相比抗氧化性有所改善;王莹莹等人<sup>[15]</sup>用干热法制备ε-聚赖氨酸-壳聚糖的美拉德反应产物,研究了反应条件对复合物抑菌性的影响,发现其保留了壳聚糖的抑菌活性。这些研究主要关注的是美拉德反应对壳聚糖抑菌性和抗氧化性活性的影响<sup>[16,17]</sup>,而对壳聚糖其它性质变化的报道还比较少。

目前很多研究者利用蛋白质与多糖<sup>[18,19]</sup>、多糖与多糖<sup>[20]</sup>之间的相互作用来制备固体颗粒稳定乳液,但到目前为止利用壳聚糖与木糖的MRPs来稳定乳液的报道还比较少<sup>[21]</sup>。本文利用壳聚糖与木糖在湿热条件下制备MRPs并对其表征检测其是否具有乳化能力,然后利用该MRPs作为乳化剂来制备O/W乳液,以乳化稳定性检测乳化效果。本文有望为拓展壳聚糖-木糖MRPs在新型乳化剂开发中的应用提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 原料与试剂

木糖,天津滨海耐兰试剂公司;壳聚糖(脱乙酰度93.9%,黏度500 MPa·S),山东金湖甲壳制品有限公司;大豆油,山东益海嘉里集团有限公司;乙酸、氢氧化钠、盐酸、十二烷基磺酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS),天津市科密欧化学试剂有限公司。

### 1.2 仪器与设备

Mettler Toledo 分析天平,梅特勒-托利多公司;UV-2000 紫外分光光度计,上海尤尼科仪器有限公司;Mettler Toledo Delta 320 pH 计,梅特勒-托利多公司;HJ-3 数显恒温磁力搅拌器,上海双捷仪器公司;GZX-9240 型电热恒温鼓风干燥箱,上海博迅实业有限公司;XMTD-204 型电热水浴锅,上海博迅实业有限公司;ZEN3690 动态光散射仪,英国马尔文实验设备有限公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 壳聚糖-木糖 MRPs 的制备

用 1% 的乙酸溶解一定量的壳聚糖粉末,磁力搅拌器搅拌均匀配制成 1% (W/V) 的壳聚糖溶液,贮藏于 4 °C 冰箱中备用。准确称取 1 份木糖溶于上述壳聚糖溶液中,使其在溶液中的浓度达到 1% (W/V)。用

0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液将上述混合溶液的 pH 调至 4.0 后于 100 °C 烘箱中加热 3 h 得到壳聚糖-木糖 MRPs (CH-Xyl MRPs),冷却至室温待用,以按相同质量比 (1:1) 得到的壳聚糖-木糖简单混合溶液 (CH-Xyl M) 为对照。

#### 1.3.2 MRPs 的表征

##### 1.3.2.1 粒径

取 CH-Xyl M、CH-Xyl MRPs 各 1 mL,分别加入 9 mL 去离子水稀释 10 倍,摇匀后用动态光散射仪测定粒径大小。

##### 1.3.2.2 电势

取 CH-Xyl M、CH-Xyl MRPs 各 1 mL,用去离子水稀释到 10 mL,摇匀后用 Zeta 电位仪检测样品的电势。

##### 1.3.2.3 乳化活性与乳液稳定性

取 30 mL 一定质量浓度的待测样品,加入 10 mL 的大豆色拉油,以 10000 r/min 的速度均质 5 min 后,取 1 mL 乳液用 0.1% (W/V) 的 SDS 溶液稀释,以 0.1% 的 SDS 做空白对照,在 500 nm 处测吸光值,按下列公式计算乳化活性(emulsifying activity index, EAI):

$$EAI = 2 \times 2.303 \times \frac{A_0 \times N}{C \times B \times 10000}$$

式中: EAI: 乳化活性, mL/g;  $A_0$ : 乳化液的吸光值; N: 稀释倍数; C: 乳化液形成前壳聚糖的浓度, g/mL; B: 乳化液中油的体积分数。

乳液稳定性(emulsion stability, ES)用静置 10 min 后乳液浊度的变化程度来表示,计算公式如下:

$$ES = \frac{T_{10}}{T_0}$$

式中:  $T_0$  和  $T_{10}$  分别指静置 0 min 和 10 min 后乳液在 500 nm 下的吸光度。

#### 1.3.3 乳液的表征

##### 1.3.3.1 乳液稳定性的测定

在离心管中加入一定量的 O/W 乳液,在 4000 r/min 的转速下,离心 15 min,量取顶部析出的油相的体积<sup>[22]</sup>,用以下方程式计算乳液稳定性 ES:

$$ES = \frac{V - V_0}{V} \times 100\%$$

式中:  $V$  和  $V_0$  分别指总体积和油相体积。

##### 1.3.3.2 粒径

粒径与乳液的稳定性有很大关系,其反映的整个乳液的稳定性。粒径越小,体系越稳定。通过动态光散射仪来测定乳液的粒径。

#### 1.3.4 乳液稳定性的研究

##### 1.3.4.1 壳聚糖与木糖的比例对乳液稳定性的影响

准确称取 4 份木糖溶于 1% (W/V) 的壳聚糖溶液中, 使溶液中木糖浓度分别达到 1%、2%、3% 和 4% (W/V)。用 0.1 mol/L HCl 或 NaOH 将上述溶液的 pH 调至 4.0, 放入 100 °C 烘箱中, 反应 3 h 获得壳聚糖-木糖 MRP。按照大豆油: MRP 体积比 1:5 将两者混合后在 20 °C、10000 r/min 条件下高速分散 20 min 得到均匀的 O/W 乳液, 测定乳液稳定性和粒径。

#### 1.3.4.2 大豆油:MRPs 的比例对乳液稳定性的影响

将浓度为 1% (W/V) 的壳聚糖溶液与 1% (W/V) 的木糖溶液等体积混合, 用 0.1 mol/L HCl 或 NaOH 调节 pH 至 4.0, 放入 100 °C 烘箱中, 反应 3 h 获得的壳聚糖-木糖 MRP。将大豆油与 MRP 按体积比 1:5、1:4、1:3、1:2、1:1 混合后在 20 °C、10000 r/min 条件下高速分散 20 min 得到均匀的 O/W 乳液, 测定乳液稳定性和粒径。

#### 1.3.4.3 乳化转速对乳液稳定性的影响

将浓度为 1% (W/V) 的壳聚糖溶液与 1% (W/V) 的木糖溶液等体积混合, 用 0.1 mol/L HCl 或 NaOH 调节 pH 至 4.0, 放入 100 °C 烘箱中, 反应 3 h 获得的壳聚糖-木糖 MRP。将大豆油与 MRP 按体积比 1:5 混合, 于 20 °C 下分别在 6000 r/min、8000 r/min、10000 r/min、12000 r/min、14000 r/min 下高速分散 20 min 得到均匀的 O/W 乳液, 测定乳液稳定性和粒径。

#### 1.3.4.4 乳化时间对乳液稳定性的影响

将浓度为 1% (W/V) 的壳聚糖溶液与 1% (W/V) 的木糖溶液等体积混合, 用 0.1 mol/L HCl 或 NaOH 调节 pH 至 4.0, 放入 100 °C 烘箱中, 反应 3 h 获得的壳聚糖-木糖 MRP。将大豆油与 MRP 按体积比 1:5 混合, 于 20 °C 和 10000 r/min 下分别高速分散 10 min、15 min、20 min、25 min、30 min 得到均匀的 O/W 乳液, 测定乳液稳定性和粒径。

#### 1.3.4.5 乳化温度对乳液稳定性的影响

将浓度为 1% (W/V) 的壳聚糖溶液与 1% (W/V) 的木糖溶液等体积混合, 用 0.1 mol/L HCl 或 NaOH 调节 pH 至 4.0, 放入 100 °C 烘箱中, 反应 3 h 获得的壳聚糖-木糖 MRP。将大豆油与 MRP 按体积比 1:5 混合, 于 20 °C、30 °C、40 °C、50 °C、60 °C 和 10000 r/min 的条件下高速分散 20 min 得到均匀的 O/W 乳液, 测定乳液稳定性和粒径。

## 1.4 数据分析

结果以平均值±标准偏差表示, 采用 SPSS 17.0 (美国 SPSS 公司) 进行统计分析。组间差异显著性分析采用方差分析 (Analysis of Variance, ANOVA) 中的 Tukey HSD 测试,  $p < 0.05$  时认为差异显著。

## 2 结果与分析

### 2.1 MRPs 的表征

#### 2.1.1 粒径

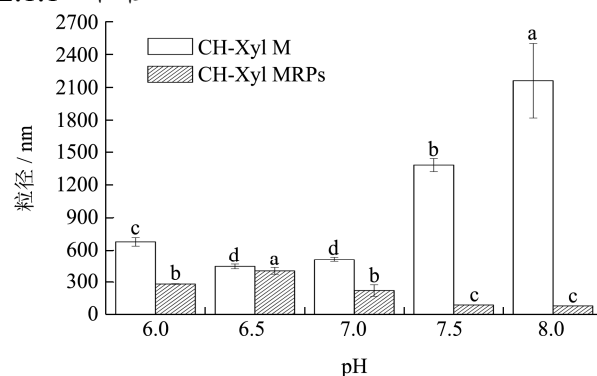


图 1 CH-Xyl M、CH-Xyl MRPs 在不同 pH 值溶液中的粒径

Fig.1 Size of CH-Xyl M and CH-Xyl MRPs in solutions of different pH

注: 比较在同一系列的数据(CH-Xyl M 或 CH-Xyl MRPs) 之间进行, 不带相同字母表示差异显著 ( $p < 0.05$ ), 下同。

壳聚糖在中性及碱性条件下的溶解性较差。当壳聚糖不溶时其粒径会明显增加, 因此可通过粒径的变化间接反应壳聚糖溶解度的变化。由图 1 可知, 在 pH 为 6.0~8.0 的范围内 CH-Xyl MRPs 粒径均小于 CH-Xyl M, 且该现象在 pH 7.5 和 pH 8.0 时尤为明显。这表明, 与木糖的美拉德反应可以显著提高壳聚糖在中性和碱性范围内的溶解度。赵希荣<sup>[23]</sup>曾利用壳聚糖与葡萄糖发生美拉德反应, 制备的产物同样具有良好的溶解性, 这非常有利于拓展壳聚糖在食品工业的应用。

#### 2.1.2 电势

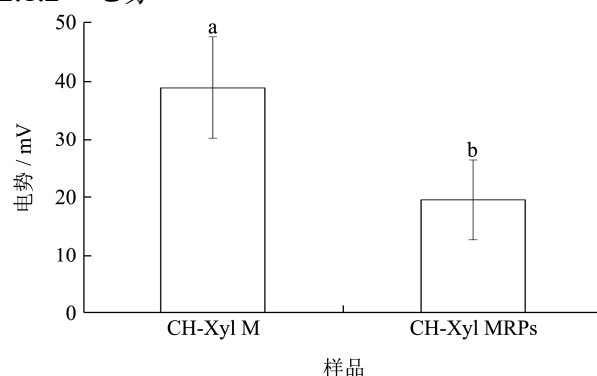


图 2 与木糖的美拉德反应对壳聚糖电势的影响

Fig.2 Effect of the Maillard reaction with xylose on the zeta potential of chitosan

壳聚糖是自然界中唯一一种带正电荷的天然多糖, 这一特性赋予了壳聚糖许多独特的性质如抗菌活性及作为一种聚电解质与其它带负电荷的分子形成复合物等。与木糖的美拉德反应对壳聚糖电势的影响如

图2所示。可以看出, CH-Xyl MRPs 仍然带正电荷, 但是与未发生反应时 (CH-Xyl M) 相比, 其电荷密度显著降低, 这表明壳聚糖通过其携带的-NH<sub>2</sub>与木糖发生了反应; 同时也说明可通过适当的美拉德反应修饰壳聚糖的荷电特征。

### 2.1.3 MRPs 的乳化性及乳液稳定性

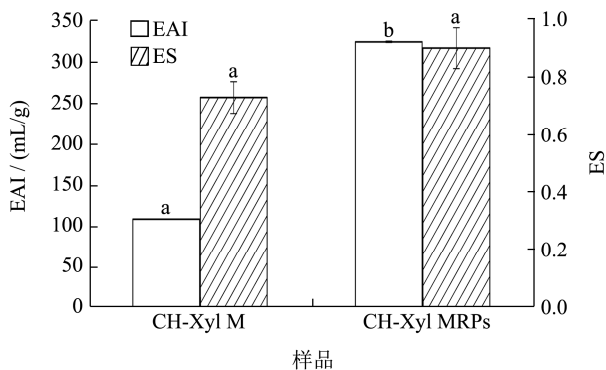


图3 CH-Xyl MRPs 的乳化活性及乳液稳定性

Fig.3 Emulsifying activity index (EAI) and emulsion stability (ES) of CH-Xyl MRPs

壳聚糖与木糖发生美拉德反应后乳化能力的变化如图3所示。可以看出, 在选定的条件下反应3h后, 壳聚糖的EAI和ES分别增加了1.96倍和0.23倍, 这表明美拉德反应对壳聚糖的EAI有显著的促进作用 ( $p < 0.05$ ), 对ES的影响不显著。为了进一步提高乳液的稳定性, 本文后续就各美拉德反应条件及乳化工艺对相应乳液稳定性的影响进行了研究。

## 2.2 MRPs 稳定乳液条件的优化

### 2.2.1 壳聚糖:木糖质量比对乳液稳定性和粒径的影响

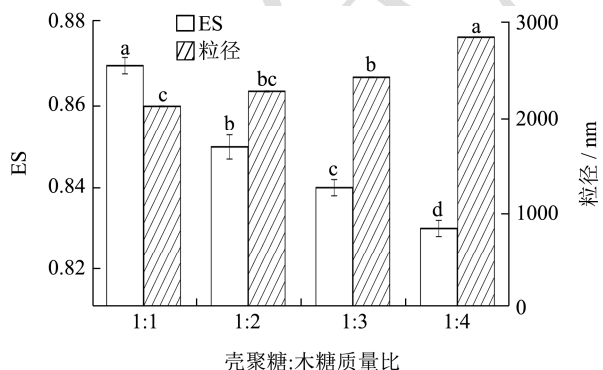


图4 壳聚糖与木糖质量比对O/W型乳液稳定性和粒径的影响

Fig.4 Effect of chitosan to xylose mass ratio on the stability and particle size of O/W emulsions

由图4可知乳液的稳定性受MRPs制备时壳聚糖与木糖比例的影响显著 ( $p < 0.05$ ), 当壳聚糖与木糖的比例从1:1减小到1:4时, 乳液的稳定性下降了4%、粒径增加了1.34倍。这可能是由于壳聚糖在MRPs的

乳化能力中起主导作用, 当木糖含量增加后相应MRPs中具有乳化能力的位点减少, 导致其乳化能力降低、ES下降、乳液粒径增加。因此, 确定壳聚糖与木糖质量比1:1为最佳比例。

### 2.2.2 大豆油:MRPs 体积比对乳液稳定性和粒径的影响

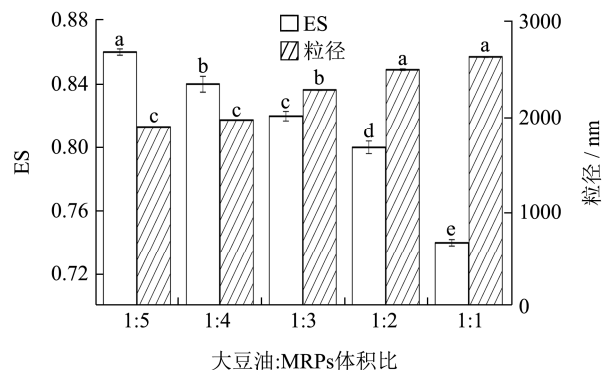


图5 大豆油与MRPs体积比对O/W型乳液稳定性和粒径的影响

Fig.5 Effect of soybean oil to MRPs volume ratio on the stability and particle size of O/W emulsions

由图5可知, 大豆油与MRPs的体积比显著影响乳液的稳定性及粒径 ( $p < 0.05$ ), 当大豆油与MRPs的比例从1:5增大到1:1时, 乳液的稳定性下降了12%、粒径增加了1.38倍。

这可能是由于当MRPs所占比例增加时, 乳滴之间不易相互碰撞, 从而包油效果较好。同时经过后续的研究发现, 当继续增加MRPs的比例时, 会出现无法均匀分散的现象。因此, 确定大豆油与MRPs体积比1:5为最佳比例。

### 2.2.3 乳化转速对乳液稳定性和粒径的影响

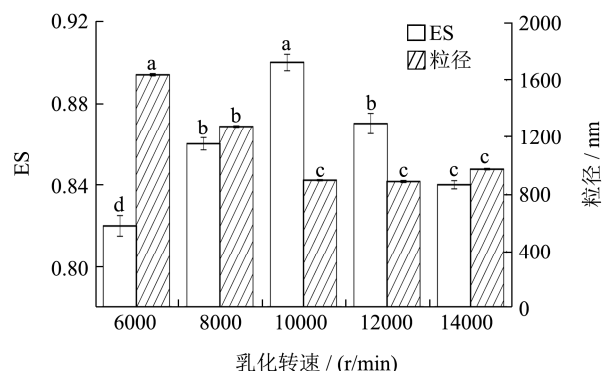


图6 乳化转速对O/W型乳液稳定性和粒径的影响

Fig.6 Effect of emulsifying speed on the stability and particle size of O/W emulsions

由图6可知乳液的稳定性及粒径受乳化转速的影响显著 ( $p < 0.05$ ), 当乳化转速增加至10000 r/min时乳液的稳定性达到最高值90%, 此后随着乳化转速的进一步增加ES随之显著降低 ( $p < 0.05$ ); 乳液粒径表现出了类似的变化规律, 即在转速为10000 r/min时最

小, 此后随着转速的进一步增加不再显著变化 ( $p < 0.05$ )。这表明, 随着乳化转速的增加, 乳液受到的剪切力增加, 使得油滴分子可以更加均匀的分散到 MRPs 中去, 形成更加稳定的乳液; 但是当乳化转速增加至 10000 r/min 以上时, 高剪切力破坏了乳液原本形成的稳定结构, 导致乳液的稳定性开始呈下降趋势。因此, 确定 10000 r/min 为最佳乳化转速。

#### 2.2.4 乳化时间对乳液稳定性和粒径的影响

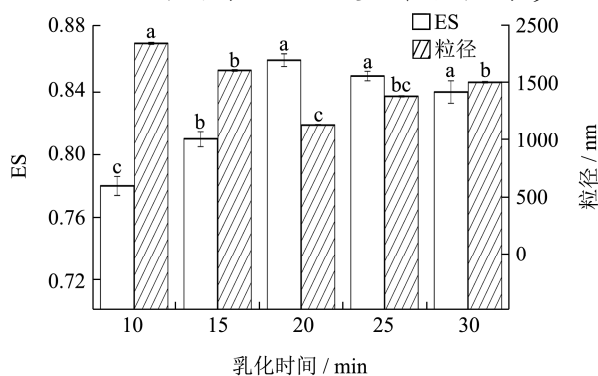


图 7 乳化时间对 O/W 型乳液稳定性和粒径的影响

Fig.7 Effect of emulsifying time on the stability and particle size of O/W emulsions

由图 7 可知, 当乳化时间增加时, 乳液的稳定性先增大后减小, 乳液的粒径则呈现先减小后增加的趋势, 且两个指标的拐点均出现在 20 min 时, 这一变化趋势与图 6 中乳化转速的影响一致。当乳化时间为 10 min 和 15 min 时, 由于乳化时间较短, 乳液中的油相不能完全分散, 导致了乳液稳定性不高; 当乳化时间延长到 20 min 时, 油与 MRPs 均匀分散, 乳液稳定性达到了最大值; 但随着乳化时间的继续增加, 即时间达到 25 min 至 30 min 时, 由于长时间的搅拌, 液滴之间彼此开始聚集, 导致乳液稳定性降低、粒径增大。因此在本研究所选取的时间范围内, 20 min 为最佳的乳化时间。

#### 2.2.5 乳化温度对乳液稳定性和粒径的影响

由图 8 可知乳液的稳定性与粒径受乳化温度的影响显著 ( $p < 0.05$ )。当乳化温度由 10 °C 升高至 20 °C 和 30 °C 时, 乳液的稳定性随之增加, 但是当温度进一步升高时乳液的稳定性开始显著下降 ( $p < 0.05$ ); 乳液粒径变化显示出类似的规律, 即在 20 °C 和 30 °C 时最小, 然后随温度的升高或降低粒径随之增加。这一实验现象与杨豆<sup>[24]</sup>的研究结果一致。这可能是由于在温度低于 20 °C 时, 分子之间运动较慢, 使得一定时间的乳化后, 并未形成比较稳定的乳液; 随着温度的增加, 当温度到达 20 °C 和 30 °C 时, 乳液处于一个相对合适的温度下, 因此形成了较为稳定的乳液; 但随着乳化温度的逐渐增加, 乳滴运动加剧, 导致其聚集的趋势

增强, 因此出现了随温度升高乳液稳定性下降的现象。当乳化温度为 20 °C 和 30 °C 时乳液的稳定性与粒径之间无显著差异 ( $p > 0.05$ ), 由于相对较高的温度意味着更多的能源消耗, 因此本文认为 20 °C 为乳液的最佳乳化温度。

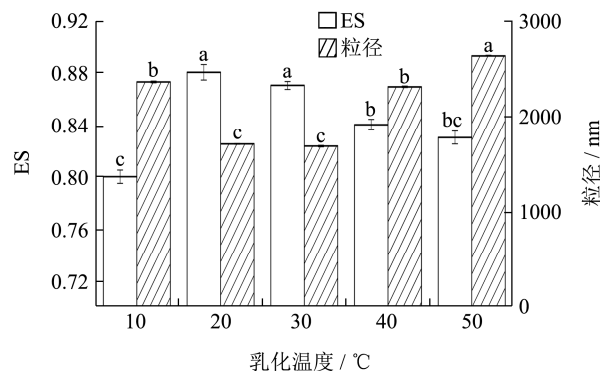


图 8 乳化温度对 O/W 型乳液稳定性和粒径的影响

Fig.8 Effect of emulsifying temperature on the stability and particle size of O/W emulsions

### 3 结论

与木糖的美拉德反应能够显著提高壳聚糖的溶解性和乳化活性 ( $p < 0.05$ ) 并降低壳聚糖的正荷电密度。壳聚糖-木糖 MRPs 对大豆油的乳化研究结果表明当壳聚糖与木糖的质量比为 1:1、大豆油与 MRPs 的体积比为 1:5、于 20 °C 和 10000 r/min 高速分散 20 min 时所得乳液的稳定性最好。本研究为扩大壳聚糖-木糖 MRPs 在食品领域中的应用提供了一定的参考。

#### 参考文献

- [1] 詹心瑜, 马艺超, 高彦祥. 壳聚糖在食品领域的应用研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2018, 12: 209-215  
ZHAN Xin-yu, MA Yi-chao, GAO Yan-xiang. Progress in the application of chitosan in food field [J]. China Food Additives, 2018, 12: 209-215
- [2] Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications [J]. Cheminform, 2007, 38(27): 603-632
- [3] Hamed I, Özogul F, Regenstein J M. Industrial applications of crus tacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): A review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 48: 40-50
- [4] Islam S, Bhuiyan M A R, Islam M N. Chitin and chitosan: structure, properties and applications in biomedical engineering [J]. Journal of Polymers & the Environment, 2016, 10: 1-13
- [5] 孙燕婷. 大豆分离蛋白-壳聚糖复凝聚相及其载油微胶囊的制备和表征[D]. 山东: 青岛农业大学, 2012

- SUN Yan-ting. Preparation and characterization of soy protein isolate-chitosan complex condensate phase and its oil-bearing microcapsules [D]. Shandong Qingdao Agricultural University, 2012
- [6] Kumar M N, Muzzarelli R A, Muzzarelli C, et al. Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives [J]. Chemical Reviews, 2005, 36(11): 6017-6084
- [7] 陈建,左武松.壳聚糖的应用研究综述[J].淮北煤炭师范学院学报(自然科学版),2004,25(2):42-46  
CHEN Jian, ZUO Wu-song. Summary of application research of chitosan [J]. Journal of Huaibei Coal Industry Teachers College (Natural Science Edition), 2004, 25(2): 42-46
- [8] Catalina Natalia, Sinem Yaprak, OnurYilmaz. Functional-ized chitosan for pharmaceutical applications [J]. Current Organic Synthesis, 2017, 14(6): 785-797
- [9] George Z, Kyzas, Dimitrios N. Bikiaris. Recent modifications of chitosan for adsorption applications: A critical and systematic review [J]. Marine Drugs, 2015,13(1):312-337
- [10] 俞崑崑,陈笃慧.甲壳素\壳聚糖的发展历史及改性方法[J].嘉兴学院报,2003,8(3):129-132  
YU Wai-wei, CHEN Du-hui. Development history and modification method of Chitin\Chitosan [J]. Jiaying College Journal, 2003,8(3):129-132
- [11] 杨生桂.甲壳素壳聚糖的发展历史及改性方法[J].城市建设理论研究(电子版),2015,25:774-775  
YANG Sheng-gui. The development history and modification method of chitin chitosan [J]. Theory of Urban Construction (Electronic Edition), 2015, 25: 774-775
- [12] 徐真真,黄国清,肖军霞.干热条件下大豆分离蛋白-木糖美拉德反应研究[J].粮油食品科技,2015,23(2): 26-30  
XU Zhen-zhen, HUANG Guo-qing, XIAO Jun-xia. Study on soy protein isolate-xylose Maillard reaction under dry heat [J]. Cereals, Oils and Foods Technology, 2015, 23(2): 26-30
- [13] 李艳龙,黄国清,肖军霞.干热条件下壳聚糖-木糖的美拉德反应[J].食品科学,2015,36(12):1-6  
LI Yan-long, HUANG Guo-qing, XIAO Jun-xia. The maillard reaction of chitosan-xylose under dry heat [J]. Food Science, 2015, 36 (12): 1-6
- [14] 孙涛,陈春红,谢晶等.低聚壳聚糖与葡萄糖和麦芽糖的美拉德反应及其衍生物的抗氧化性能[J].食品与生物技术学报,2011,30(4):556-560  
SUN Tao, CHEN Chun-hong, XIE Jing, et al. Maillard reaction of oligochitosan with glucose and maltose and its antioxidant properties [J]. Food and Biotechnology, 2011, 30 (4): 556-560
- [15] 王莹莹.美拉德反应条件对  $\epsilon$ -聚赖氨酸碗聚糖复合物乳化性及抑菌性的影响[J].食品工业科技,2012,33(17): 134-138  
WANG Ying-ying. Effects of Maillard reaction conditions on emulsification and bacteriostasis of  $\epsilon$ -polylysine- ganolin complex [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(17): 134-138
- [16] Chang H L, Chen Y J, Tan F J. Antioxidative properties of a chitosan-glucose maillard reaction product and its effect on pork qualities during refrigerated storage [J]. Food Chemistry, 2011, 124(2): 589-595
- [17] LI Xiaoxia, SHI Xiaowen, JIN Yong, et al. Controllable antioxidative xylan-chitosan maillard reaction products used for lipid food storage [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 91(1): 428-433
- [18] 丁俭,隋晓楠,王婧等.超声处理大豆分离蛋白与壳聚糖复合物对 O/W 型乳液稳定性的影响[J].食品科学,2018, 39(13):74-80  
DING Jian, SUI Xiao-nan, Wang Jing, et al. Effect of ultrasonic treatment of soy protein isolate and chitosan complex on stability of O/W emulsion [J]. Food Science, 2018, 39 (13): 74-80
- [19] 吴滋灵.玉米醇溶蛋白胶体颗粒稳定的高内相 Pickering 乳液制备及其营养输送特性研究[D].广州:华南理工大学, 2018  
WU Zi-ling. Preparation of high internal phase Pickering emulsion with stable zein colloidal particles and its nutrient transport characteristics [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018
- [20] Phui Yee Tan, Tai Boon Tan, Hon Weng Chang, et al. Effects of storage and yogurt matrix on the stability of tocotrienols encapsulated in chitosan-alginate micro- capsules [J]. Food Chemistry, 2018, 241: 79-85
- [21] Zhu K X , Li J , Li M , et al. Functional properties of chitosan-xylose maillard reaction products and their application to semi-dried noodle [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92 (2): 1972-1977
- [22] 安秀林,李庆忠.乳液稳定性的影响因素和表达[J].张家口农专报,2003,19(3):65-67  
AN Xiu-lin, LI Qing-zhong. Influencing factors and expression of emulsion stability [J]. Zhangjiakou Agricultural Special Report, 2003, 19 (3): 65-67