

壳聚糖颗粒协同表面活性剂高效乳化分散海洋溢油*

杜杰^{1,2}, 陈大凡^{1,2}, 董丽美^{1,2}, 李一鸣^{1,2**}

(1. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100;

2. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘要: 化学分散作为一种快速处理溢油的有效方法,被广泛应用于全球海洋溢油污染事故中。然而,由于传统化学分散剂的毒性和难降解性,有必要开发环境友好型溢油分散剂作为替代品。本文采用离子凝胶技术合成壳聚糖微颗粒(CS-TPP),并将其与非离子表面活性剂 Tween 80、阴离子表面活性剂双(2-乙己基)磺基丁二酸钠(AOT)和有机溶剂二丙二醇丁基醚(DPNB)复配,开发出一种毒性更低、乳化分散性能更强的新型溢油分散剂。与模拟 Corexit 9500A 的乳化性能相比,该溢油分散剂具有更好的分散效果和更高的乳化效率,其分散的乳液静置 30 s 后的乳化率为 $72.3\% \pm 1.6\%$, 10 min 后为 $35.6\% \pm 2.6\%$ 。此外,本文阐述了海水温度和 NaCl 浓度对乳液稳定性的影响机制,揭示了 CS-TPP 颗粒和表面活性剂对溢油的协同乳化机理。这种环保型溢油分散剂可降低传统化学分散剂对环境和生物的危害,提高海洋溢油的乳化效率,有望成为溢油修复的可行替代品。

关键词: 壳聚糖; 表面活性剂; 分散剂; 乳化; 溢油; 修复

中图分类号: X55

文献标志码: A

文章编号: 1672-5174(2026)01-066-10

DOI: 10.16441/j.cnki.hdxh.20240396

引用格式: 杜杰, 陈大凡, 董丽美, 等. 壳聚糖颗粒协同表面活性剂高效乳化分散海洋溢油[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2026, 56(1): 66-75.

Du Jie, Chen Dafan, Dong Limei, et al. Chitosan particles synergized with surfactants for efficient emulsification and dispersion of marine oil spills[J]. Periodical of Ocean University of China, 2026, 56(1): 66-75.

随着石油开采、运输和使用需求的迅速增长,溢油污染事故频繁发生,导致数以吨计的石油及其相关产品排放到环境中,对海洋生态系统、人类健康和经济发展造成严重危害^[1]。目前,有效应对海洋溢油的方法主要包括物理收集、化学分散和生物降解。其中,化学分散主要通过飞机或船舶喷洒分散剂来处理距离远或海况差的溢油污染事故^[2-3],其所使用的常规型商业分散剂是达到亲水-亲油平衡(HLB: 9~11)的表面活性剂混合物,广泛使用的 Corexit 9500A 是典型代表之一^[4-5]。这种化学分散剂在溢油分散的初始阶段非常有效,但是其所含的烃类化合物和有机磺酸会影响海洋有机物的分解,并对海洋生物产生持续的毒性危害^[6-7]。后来,研究人员通过探索非表面活性剂型的乳液稳定剂,致力于开发用于溢油修复的环境友好型分散剂系统^[8]。

表面活性剂通过降低油水界面张力来稳定乳液,而固体颗粒则是通过在油水界面处聚集形成位阻屏

障,防止液滴聚结,从而实现乳液稳定^[9]。为了形成稳定性更高的理想乳液,引入表面活性剂来改变固体颗粒的润湿性^[10],鼠李糖脂改性的坡缕石黏土^[11]、海藻酸钠衍生物改性的二氧化硅纳米颗粒^[12]和多肽改性的高岭土纳米管^[13]等均被报道为有效的乳液稳定剂,可用于溢油分散。

最近,利用生物质基固体颗粒制备环境友好型分散剂较为热门^[14]。壳聚糖是一种由甲壳素脱乙酰化产生的线性多糖,由于其生物相容性和生物降解性,已被公认为是一种在组织工程、药物输送系统、食品和化妆品应用领域有前景的材料^[15-17]。壳聚糖基颗粒因其相对低廉的制备成本和简单的合成工艺,在低脱乙酰度、高浓度和低分子量的前提条件下,有利于制备稳定的生态友好型溢油分散剂^[18],如 Wang 等^[19]等通过调整乳液的界面特性,制备了由玉米蛋白/壳聚糖复合颗粒稳定的皮克林乳液;Li 等^[20]用麦胶蛋白-壳聚糖纳米颗粒分散的皮克林乳液,通过桥接分离的液滴并形成渗

* 基金项目:国家自然科学基金项目(22172149);山东省泰山学者基金项目(tsqn202211053)资助

Supported by the National Natural Science Foundation of China(22172149); the Taishan Scholars Foundation of Shandong Province (tsqn202211053)

收稿日期:2024-12-27; 修订日期:2025-02-18

作者简介:杜杰(2000—),女,硕士生。E-mail: dujie3612@stu.ouc.edu.cn

** 通信作者:李一鸣,女,教授。E-mail: liym@ouc.edu.cn

透网络结构来防止油滴凝聚,并可在 50 d 内保持稳定。

Tween 80 是一种著名的非离子型表面活性剂,具有良好的生物相容性和生物降解性。然而,非离子型表面活性剂无法将界面张力(IFIT)降至超低水平^[21],因此必须将其与其他类型的表面活性剂(如阴离子型、阳离子型和两性离子型等表面活性剂)结合使用,以提高油相分散的稳定性。McCormick 和 Riehm 通过调整表面活性剂的比例及用量,将 Tween 80、DOSS 和 Span 80 混合使用,显著提高乳液稳定性和油滴分散效能,但同时也导致配方毒性的增加^[22]。因此,有必要将非离子型表面活性剂、离子型表面活性剂和其他物质基的皮克林乳化剂结合制备新型溢油分散剂^[23],提升海洋溢油应急处理效率,减少环境污染,保护海洋生态系统。

在本文中,我们通过将 CS-TPP 颗粒与非离子表面活性剂 Tween 80、阴离子表面活性剂 AOT 和有机溶剂 DPNB 结合使用,开发一种低毒性且易生物降解的新型溢油分散剂。利用扫描电子显微镜、Zeta 电位测定和傅里叶变换红外光谱法研究壳聚糖颗粒的表面形貌及性质特征。通过测定乳化率、分析动态稳定性、研究海水温度和 NaCl 浓度的影响以及挡板烧瓶实验评估分散剂在人工海水环境下的乳化性能,揭示 CS-TPP 颗粒与表面活性剂协同乳化溢油的机理,指明生态友好型溢油分散剂作为传统化学分散剂的替代品的必要性。

1 材料和方法

1.1 材料

二丙二醇丁基醚(DPNB, ≥98%, 异构体混合物)、双(2-乙己基)磺基丁二酸钠(AOT, 96%)、三聚磷酸钠(TPP, AR, 98%)和壳聚糖(CS, 低黏度, <200 mPa·s)均购自阿拉丁(中国,上海)。吐温 80(Tween 80, CP)、氯化钠(NaCl, AR, ≥99.5%)、醋酸(冰醋酸)(AR, ≥99.5%)和二氯甲烷(DCM, AR, ≥99.5%)购自国药集团化学试剂有限公司(中国,上海)。尼罗红(95%, 用于荧光分析)购自上海吉至生化科技有限公司。异硫氰酸荧光素(FITC)购自深圳文乐生物科技有限公司。原油由中国山东东营胜利油田提供。原油黏度: 1 308.72 mPa·s (20 °C, 10 r·s⁻¹)。人工海水(ASW)是使用海水晶按照 30 g/L 的浓度配置得到。橄榄油购自当地超市。

1.2 壳聚糖微颗粒的合成及表征

壳聚糖微颗粒是通过 CS 带正电荷的氨基与 TPP 带负电荷的磷酸根进行分子间键合而形成的^[24-25]。首先,将壳聚糖粉末加入到浓度为 1% 的醋酸水溶液中,在室温下磁力搅拌 24 h,以确保其完全溶解。然后,将

初始 pH 值为 3.2 的壳聚糖溶液与浓度为 5 mg/mL 的 TPP 水溶液(pH=8)滴加混合,接着将上述壳聚糖溶液以 10 139 r·min⁻¹ 的转速离心 20 min,收集凝胶状的壳聚糖颗粒沉淀,再用去离子水反复冲洗以去除多余的 TPP 和冰醋酸。最后,经过三天的冷冻干燥,得到 CS-TPP 颗粒。采用扫描电子显微镜(TESCAN MIRA LMS, 捷克共和国)观察 CS-TPP 颗粒的形貌特征和粒度分布。利用 Zetasizer 分析仪(马尔文仪器,英国)测量按 1:50 稀释的 CS-TPP 颗粒样品的 Zeta 电位。使用 Nano Measurer System (Nano Measurer System, 1.2)测量壳聚糖微颗粒的尺寸分布。采用衰减全反射傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet iS20, 美国)对 CS、TPP 和 CS-TPP 颗粒进行化学结构分析。

1.3 分散剂配方优化和乳液制备

将不同质量交联比(CS:TPP)的 CS-TPP 颗粒与 AOT、Tween 80 和 DPNB 按一定比例混合制备溢油分散剂,以筛选具有最佳乳化效果的 CS-TPP 颗粒。然后,用选定的 CS-TPP 颗粒(CS:TPP=4:1)制备质量浓度分别为 66、102、140、181 和 224 mg/mL 的溢油分散剂。此外,设计一种由 Tween 80(48%)、AOT(35%)和 DPNB(17%)组成的混合物,用于模拟化学分散剂 Corexit 9500A^[26]。制备乳液时,油与水的体积比为 1:50,油与分散剂的质量比为 5:1,并使用分液漏斗振荡器(RS-2S, 中国)以 280 r·min⁻¹ 的频率振荡 3 min。最后,快速取出并垂直转移到分液漏斗架上,即可获得测试乳液。

1.4 乳液的形貌表征和稳定性研究

测量制备的乳液的液滴大小。采用光学显微镜(Leica DM1000 LED, 德国)进行观察和拍照,然后使用 Nano Measurer System (Nano Measurer System, 1.2)测定乳液液滴的平均直径。利用激光共聚焦扫描显微镜(FV 1000-IX81, 奥林巴斯, 日本)获得乳液微观结构的荧光图像。混合荧光染料溶液由 FITC(0.1%, 质量体积浓度)和尼罗红(0.1%, 质量体积浓度)组成。每 1 mL 乳液使用 40 μL 混合染料溶液,尼罗红和 FITC 分别用于对橄榄油和 CS-TPP 颗粒进行染色。

根据溢油分散剂国家标准(GB/T 18188.1-2021)中的乳化率(T)测试方法确定产生最优乳化效果的分散剂。采用紫外可见分光光度计(Alpha-1860s, 普源仪器, 中国)在 650 nm 处测量萃取液的吸光度。根据测定乳化率的标准曲线计算原油浓度,然后按公式分别计算乳化率:

$$T = \frac{51.2 \times \rho \times a}{(m_1 - m_2) \times 10^6} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_1 - m_2$ (g) 为原油添加量; ρ (mg/L) 为原油浓度; a 为萃取液稀释倍数;51.2 为人工海水、原油和分

散剂体积总和的常数。每个样品的乳化率数据均测试三次。

乳液稳定性分析仪 TURBISCAN (LAB Expert, Formulation, 法国) 的原理是由液滴体积分数或平均粒径的波动引起的透射和背散射 (BS) 信号的变化^[27]。稳定性动力学参数 (TSI) 在 0~100 之间变化, 数值越小, 乳液越稳定^[28]。峰厚度是背散射曲线与阈值相交的宽度, 其中, 阈值指的是稳定性分析仪 Turbiscan LAB Expert 判断光强变化是否算作分层的临界值。峰厚度曲线代表样品分层高度的增长过程。另外, 将 20 mL 乳液置于不同环境温度下, 连续测定 2 h 内的 TSI; 类似地, 在相同条件下测试水环境中 NaCl 浓度对乳液稳定性的影响。采用改良的挡板烧瓶实验 (BFT) 方法来测定分散效能 (DE)^[29-30]。使用紫外可见分光光度计 (Alpha-1860s, 普源仪器, 中国) 在 240 nm 处测量原油的吸光度, 并使用标准曲线法计算油的浓度。为反映壳聚糖颗粒掺杂对原油乳化的积极作用, 进行乳化对比实验, 分别测定乳液的分散效能, 计算公式如下:

$$DE = M_{\text{dis}} / M_{\text{ini}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: M_{ini} (mg) 为最初引入的油量; M_{dis} (mg) 为样品分散的油量, 计算公式为

$$M_{\text{dis}} = \frac{A}{K} \times V_{\text{DCM}} \times \frac{V_{\text{tw}}}{V_{\text{ew}}} \quad (3)$$

式中: A 为采集样品的吸光度; K 为标准曲线斜率; V_{DCM} (mL) 为测量的萃取液体积; V_{tw} (mL) 为挡板烧瓶中海水的总体积; V_{ew} (mL) 为采集样品的海水体积。每个样品的分散效能数据均测试三次。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖微颗粒的表征

如 SEM 图像显示, 壳聚糖微颗粒 (CS: TPP=4:1) 是由三聚磷酸钠交联呈线性链状结构的壳聚糖获得^[31], 块状形貌类似不规则晶体 (见图 1(a)~(b)), 表面呈现黏连状态和沙滩堆叠样式 (见图 1(c))。由图 1(d) 可知, CS-TPP 颗粒基本分布在 2~8 μm 的范围内, 其尺寸跨度较大的原因是采用搅拌交联的制备方式。如图 1(e) 所示, 随着壳聚糖占比的增加, Zeta 电位由负转正, 其主要归因于 CS 在 TPP 交联作用下的重排模式以及中和氨基的数量多少^[32], 具备正电荷的 CS-TPP 颗粒会相互静电排斥并稳定存在于悬浮液中。壳聚糖的分子主链富含氨基, 在酸性条件下 ($\text{pH} < 6$), 氨基质子化获得正电荷, 壳聚糖可溶; 在中性或碱性条件下, 氨基去质子化呈现电中性, 以致于聚集和沉淀。选择质量交联比为 4:1 的壳聚糖颗粒用于后续分散剂的制备, 原因是颗粒可在水相中稳定分散, 并能提供最佳的原油分散效果。

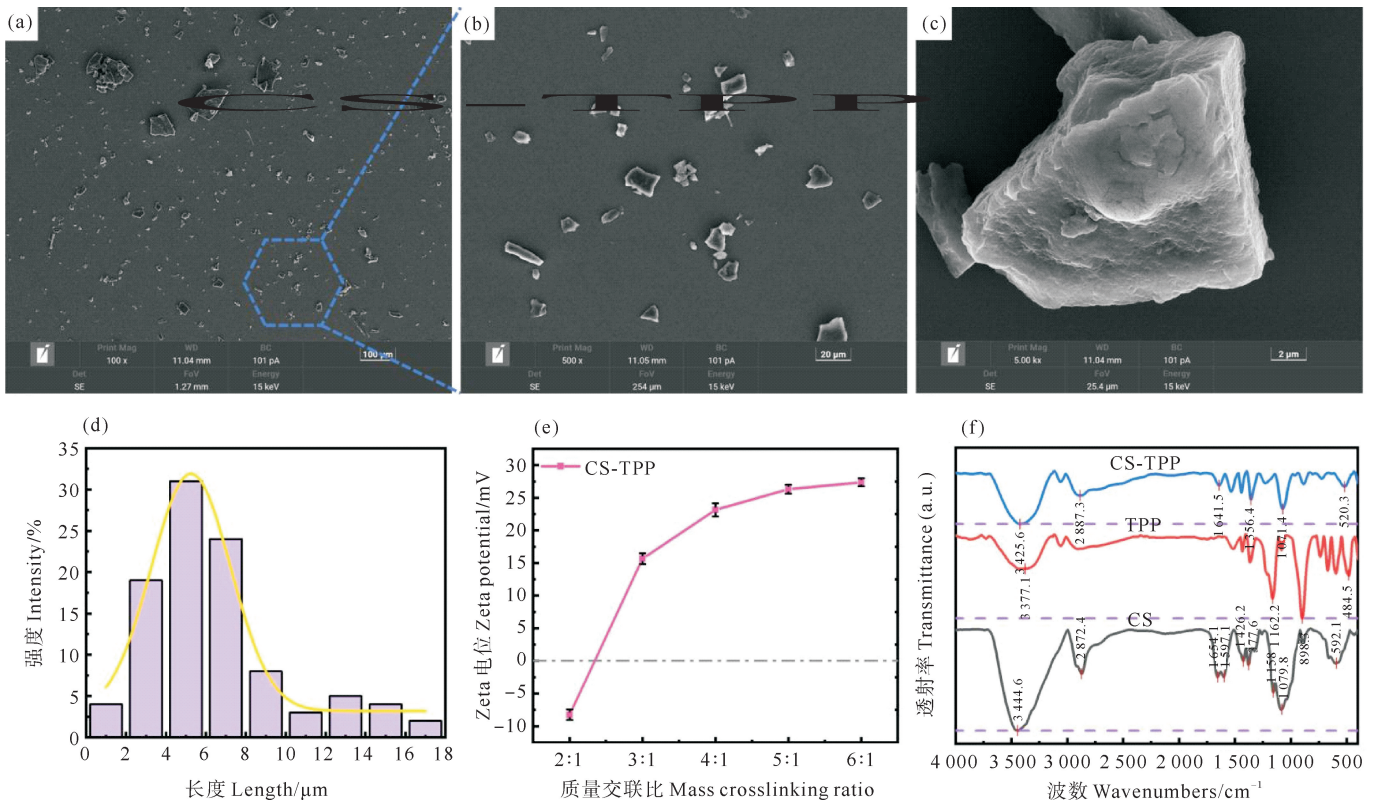


图 1 (a)~(c) CS-TPP 颗粒 (CS: TPP=4:1) 的 SEM 图像和 (d) 粒度分布; (e) 具有不同质量交联比的 CS-TPP 颗粒的 Zeta 电位; (f) CS-TPP、TPP 和 CS 的傅立叶变换红外光谱图

Fig. 1 (a)~(c) SEM images and (d) length distribution of CS-TPP particles (CS: TPP=4:1), (e) Zeta potential of CS-TPP particles at different mass cross-linking ratios and (f) FT-IR spectra of CS-TPP, TPP and CS

图 1(f) 展示的傅立叶变换红外光谱图的波长范围为 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 。TPP 光谱具有三个特征峰, 主峰 $1\ 162.2\ \text{cm}^{-1}$ 与 $\text{P}=\text{O}$ 基团的伸缩振动有关, $\text{P}-\text{O}$ 与 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 单键的振动则分别表现为 898.3 和 $484.5\ \text{cm}^{-1}$ 处的出峰^[33]。CS 具有典型的多糖峰谱, $3\ 444.6\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应 $-\text{NH}$ 和 $-\text{OH}$ 基团的伸缩振动; $1\ 426.2$ 和 $1\ 377.6\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应 $-\text{CH}_2$ 基团的弯曲振动和甲基 $\text{C}-\text{H}$ 键的对称弯曲振动; $1\ 654.1$ 和 $1\ 597.1\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰表明存在仲酰胺基 ($\text{C}=\text{O}$) 和仲氨基; 伯胺 ($\text{C}-\text{N}$) 的伸缩振动对应 $1\ 158$ 和 $1\ 079.8\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰^[34]。CS-TPP 颗粒在 $3\ 425.6\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的宽频吸收峰, 对应仲氨基 ($-\text{NH}$) 的伸缩振动; 一方面, $1\ 641.5$ 、 $1\ 356.4$ 和 $1\ 071.4\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰表明羟基离子和 NH_3^+ 的结合, 诱导了壳聚糖的自聚合; 另一方面, 壳聚糖酰胺 I 和酰胺 II 的峰值分别从 $1\ 654.1\ \text{cm}^{-1}$ 移至 $1\ 641.5\ \text{cm}^{-1}$ 和从 $1\ 079.8\ \text{cm}^{-1}$ 移至 $1\ 071.4\ \text{cm}^{-1}$, 这证明了壳聚糖的氨基阳离子与三聚磷酸钠的磷酸根阴离子存在相互作用^[35-36]。

2.2 乳液微观结构分析

光学显微镜图像显示, 在相同的实验条件下, 用

CS-TPP/A-T-DPNB 分散的乳液 (见图 2(a)–(b)) 与用 A-T-DPNB 乳化的乳液 (见图 2(c)–(d)) 相比, 油滴更小, 尺寸分布更集中。其中, 掺杂 CS-TPP 颗粒分散的乳液的油滴平均直径最大可达 $4.13\ \mu\text{m}$ (见图 2(b₁)), 但当 CS-TPP 颗粒的掺杂质量浓度为 $102\ \text{mg/mL}$ 时, 乳液液滴的平均直径小至 $2.66\ \mu\text{m}$ (见图 2(b₂))。值得注意的是, 壳聚糖颗粒的掺杂质量浓度过低或过高均会导致乳液稳定性降低, 其原因是壳聚糖颗粒分散能力存在局限或颗粒发生絮凝或沉降行为, 从而无法稳定悬浮在乳液中。此外, A-T-DPNB 乳化的乳液的平均油滴直径最高可达 $9.49\ \mu\text{m}$ (见图 2(d₅)), 并且所有乳液体系均出现较多聚并的油滴 (见图 2(c₅)), 这意味着原油分散效果显著下降, 乳液的稳定性降低。如 CLSM 图像 (见图 3) 所示, FITC (绿色) 和尼罗红 (红色) 分别用于对 CS-TPP 颗粒和橄榄油进行染色。结果表明, 壳聚糖颗粒可稳定分散在油滴周围, 能够有效增强空间位阻屏障, 阻碍油滴碰撞聚结, 实现原油的高效分散, 这证实了 CS-TPP 颗粒的掺杂对协同表面活性剂乳化分散原油具有至关重要的提升作用。

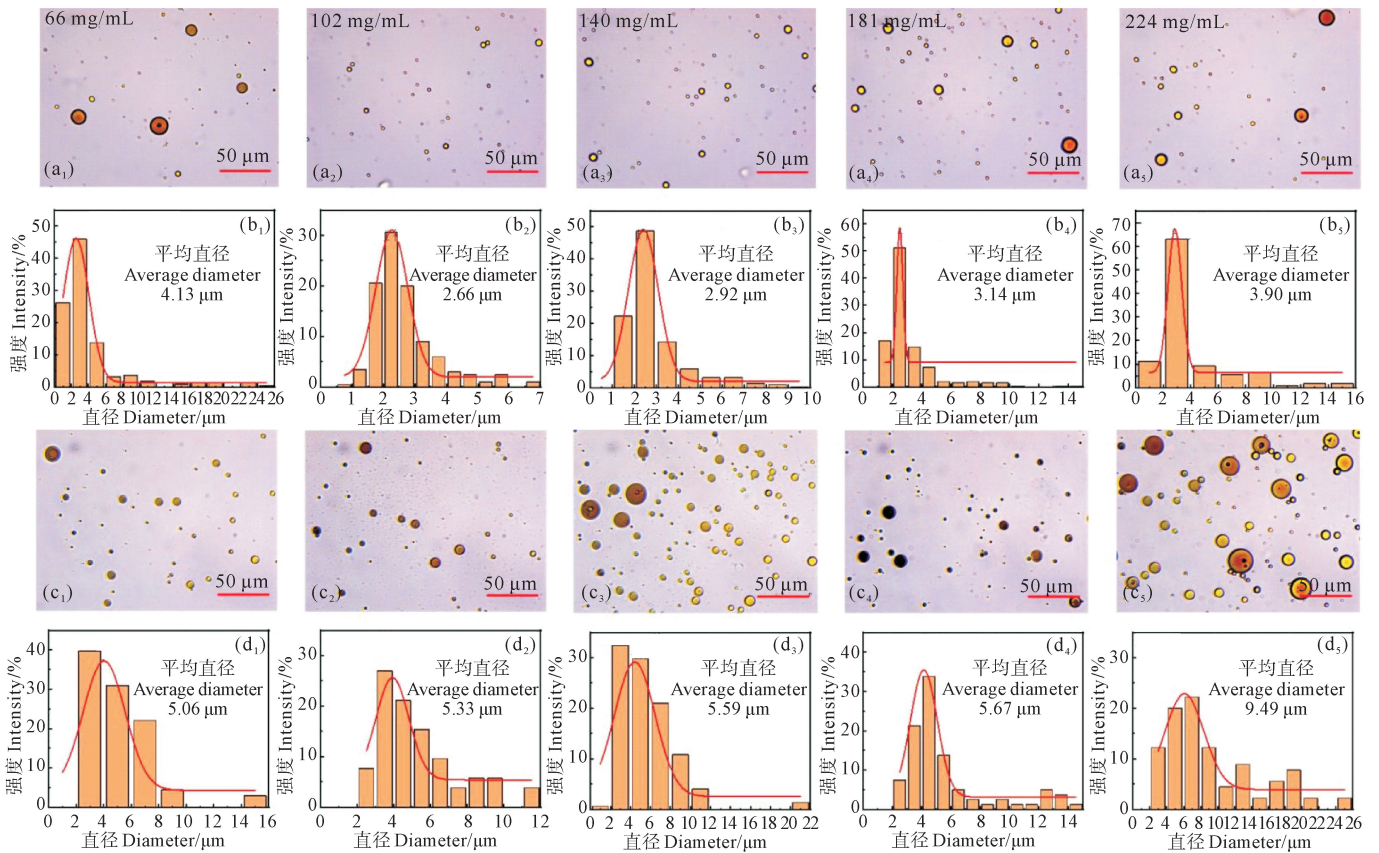
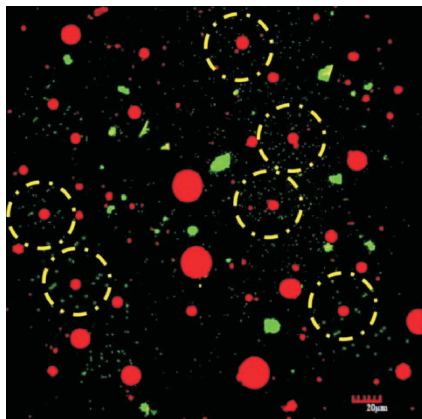


图 2 (a₁–a₅) 掺杂不同质量浓度的 CS-TPP 颗粒 (CS-TPP/A-T-DPNB) 分散的乳液的光学显微镜图像和 (b₁–b₅) 液滴粒径分布; (c₁–c₅) 不含 CS-TPP 颗粒 (A-T-DPNB) 乳化的乳液的光学显微镜图像和 (d₁–d₅) 液滴粒径分布
Fig. 2 Optical microscopy images of emulsions (a₁–a₅) dispersed with different mass concentrations of CS-TPP particles (CS-TPP/A-T-DPNB) and (b₁–b₅) particle size distribution of droplets, (c₁–c₅) emulsified without CS-TPP particles (A-T-DPNB) and (d₁–d₅) particle size distribution of droplets

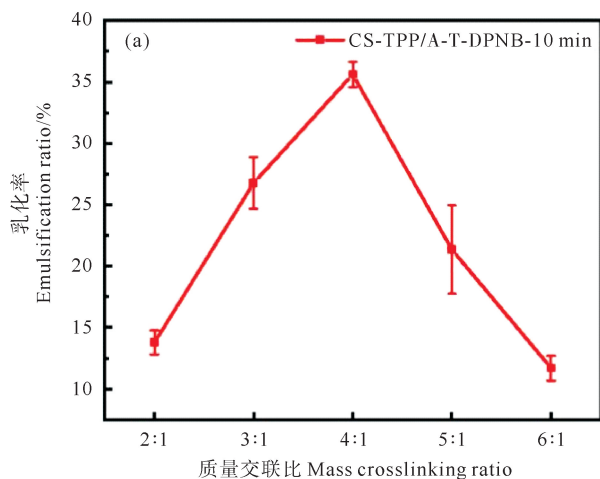


(CS-TPP 颗粒浓度为 102 mg/mL。Concentration of CS-TPP particles at 102 mg/mL.)

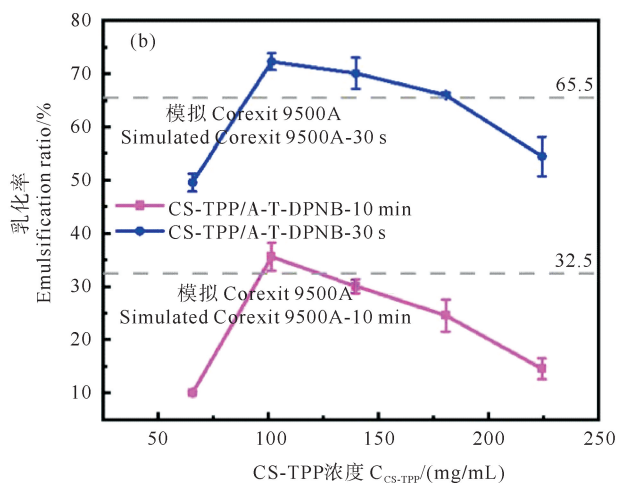
图 3 CS-TPP/A-T-DPNB 稳定的乳液的 CLSM 图像
Fig. 3 CLSM image of the emulsion stabilized by CS-TPP/A-T-DPNB

2.3 乳化率

图 4(a)总结了具备不同质量交联比(CS : TPP)的



CS-TPP/A-T-DPNB 分散的乳液的乳化率(T(%))。当 CS : TPP 为 4 : 1 时,乳液静置 10 min 后的乳化率最高(35.6%±2.6%),因此确定该交联比的壳聚糖颗粒作为制备分散剂的最佳固体颗粒。图 4(b)显示了掺杂不同质量浓度的 CS-TPP 颗粒的 CS-TPP/A-T-DPNB 分散的乳液在静置 30 s 和 10 min 后的乳化率。当 CS-TPP 颗粒的质量浓度为 102 mg/mL 时,静置 10 min(35.6%±2.6%)和 30 s(72.3%±1.6%)后乳液的乳化率要高于同一时间模拟 Corexit 9500A 乳化的乳液的乳化率。另外,在相同的实验条件下,A-T-DPNB 乳化的乳液静置 10 min 后的乳化率为 16.0%±2.0%,30 s 后的乳化率为 60.0%±1.9%。在掺杂其它壳聚糖颗粒浓度下分散的乳液,乳化率均出现不同程度的下降,当质量浓度为 140 mg/mL 时,10 min 时的乳化率接近模拟 Corexit 9500A 的乳化率,而后随着质量浓度的增大而下降,其原因是掺杂浓度过高,颗粒过度团聚沉降,从而无法建立有效的空间位阻屏障,导致油滴聚并,乳化分散效果变差。



(包括在相同实验条件下模拟 Corexit 9500A 分散的乳液的乳化率。Including emulsification ratio of emulsions emulsified by the simulated Corexit 9500A under the same experimental conditions.)

图 4 CS-TPP 颗粒的质量交联比对乳液乳化率的影响(a)及 CS-TPP 颗粒的质量浓度对 CS-TPP/A-T-DPNB 分散的乳液的乳化率的影响(b)

Fig. 4 Effect of mass cross-linking ratio of CS-TPP particles on emulsification ratio of emulsions(a) and effect of mass concentration of CS-TPP particles on emulsification ratio of emulsions dispersed with CS-TPP/A-T-DPNB(b)

2.4 乳液稳定性研究

水包油型乳液的失稳可通过使用稳定性分析仪 Turbiscan LAB Expert 检测光学特性来实时分辨^[37]。在 2 h 的连续测试过程中,乳液的稳定性动力学参数随着时间的推移以不同的增长速率增大(见图 5(a))。掺杂 102 mg/mL 壳聚糖颗粒的 CS-TPP/A-T-DPNB 分散的乳液的 TSI 仅为 1.0 左右,并且曲线趋于平缓,而用 A-T-DPNB 乳化的乳液的 TSI 可达 3.2,同时仍然呈现较大的上升趋势。另外,结合图 5(b)—(d)可知,

在 1 h 时 A-T-DPNB 乳化的乳液的 TSI 级别达到 B,但 CS-TPP/A-T-DPNB($C_{CS-TPP} = 102$ mg/mL)分散的乳液仍为 A。上述研究结果表明,壳聚糖颗粒的掺杂可显著提高乳液的稳定性水平,提升溢油分散剂的乳化分散性能。在掺杂低质量浓度 CS-TPP 颗粒的情况下,乳液稳定性的改善程度有限,但随着质量浓度增大,乳液稳定性达到最佳水平,而后 TSI 曲线趋于稳定,不再明显提高或降低。如图 5(e)所示,乳液底部、中部和顶部区域 TSI 的关系为:顶部<中部<底部,这

表明乳液底部区域是最不稳定的,可能主要是由颗粒下移沉降和油滴上浮聚结引起的絮凝与乳化的不稳定过程导致的。A-T-DPNB乳化的乳液顶部区域的 TSI 高达 3.0,但 $C_{CS-TPP} = 102 \text{ mg/mL}$ 的 CS-TPP/A-T-DPNB 分散的乳液顶部区域的 TSI 仅至 0.5 左右,TSI

级别达到 A+,同时乳液在测试过程中的三个时间节点 TSI 变化与上述数据分析结果一致。以上研究结果表明,掺杂 102 mg/mL 的 CS-TPP 颗粒的 CS-TPP/A-T-DPNB 分散的乳液的 TSI 最小,峰厚度为 0 mm,具有最高的乳液动力学稳定性(见图 5(f))。

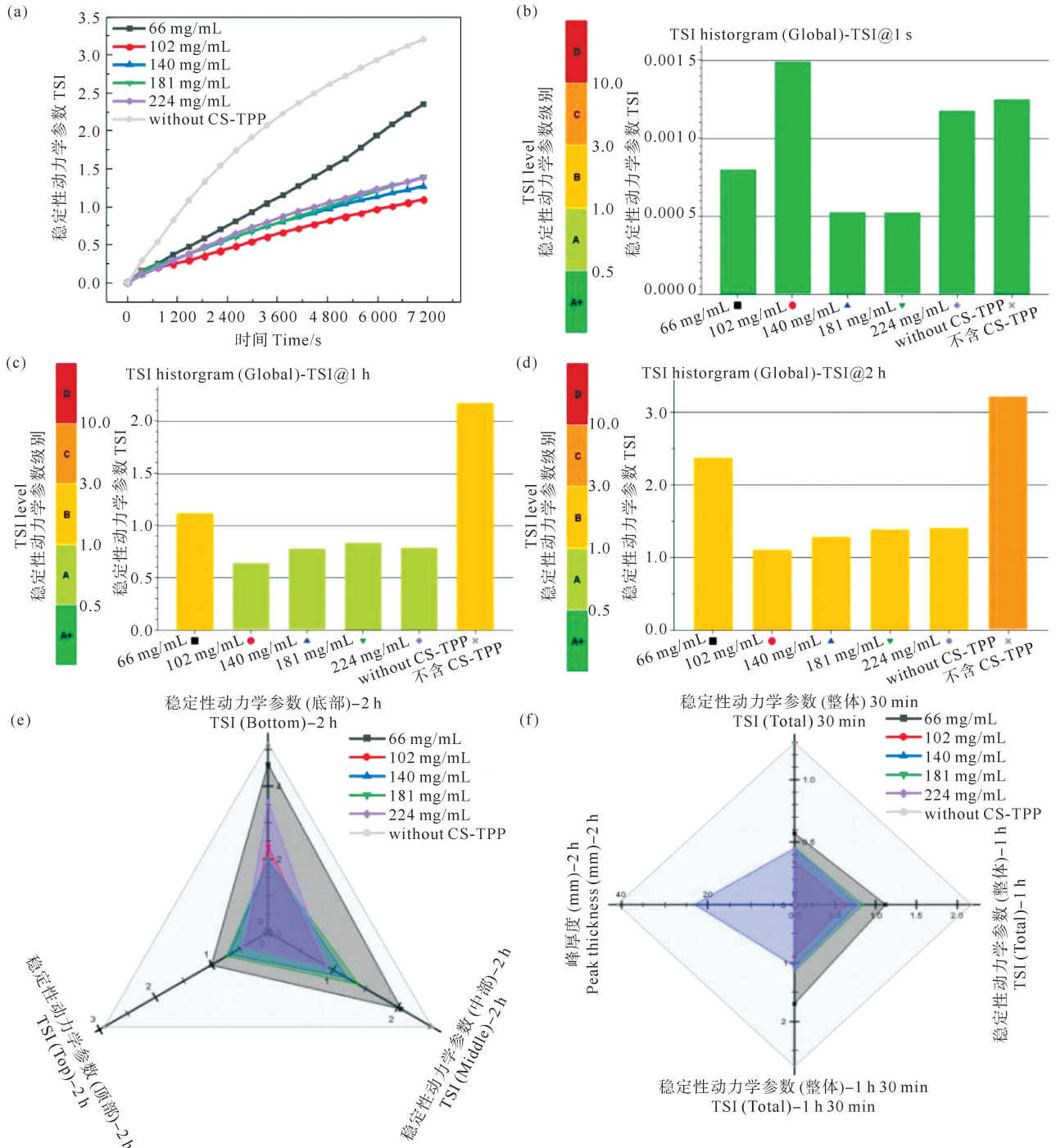


图5 (a) CS-TPP/A-T-DPNB 和 A-T-DPNB 分散的乳液的 TSI;(b—d) 三个时间节点 TSI 级别示意图(1 s、1 h 和 2 h); (e) CS-TPP/A-T-DPNB 和 A-T-DPNB 分散的乳液的底部(0~10 mm)、中部(10~30 mm)和顶部(30~42 mm)的 TSI 对比图;(f) 2 h 时的峰厚度和三个时间节点的 TSI 对比图(30 min、1 h 和 1 h 30 min)

Fig. 5 (a) TSI values of emulsions dispersed by CS-TPP/A-T-DPNB and A-T-DPNB; (b—d) Diagrams of TSI levels at three time points(1 s, 1 h and 2 h); (e) Comparison of TSI values at the bottom (0~10 mm), middle (10~30 mm) and top (30~42 mm) of the emulsions dispersed by CS-TPP/A-T-DPNB and A-T-DPNB; (f) Comparison of peak thickness at 2 h and total TSI values for three time points(30 min, 1 h and 1 h 30 min)

2.5 温度和氯化钠浓度的影响

此外,考察了海水温度(20、25 和 30 °C)对乳液稳定性的影响(见图 6(a))。结果表明,环境温度越高,乳液稳定性越差^[38],原因是温度升高,CS-TPP 颗粒和液滴的动能增大,布朗运动加快,同时 CS-TPP 颗粒表面电荷增加,亲水性增强,导致颗粒趋近水相并重新分布^[39-40]。盐离子的存在会影响乳液的稳定性。如图 6(b)所示,随着 NaCl 浓度的增大,TSI 曲线表明乳液

先愈加稳定,当达到人工海水的浓度时,乳液的稳定性最高,之后乳液的稳定性呈下降趋势,原因是水环境中离子强度的增加导致分散剂在连续相中的溶解度增大,发生盐化现象,表面活性剂不会停留在 O/W 界面与油相互作用^[41]。此外,高盐度会导致微粒子之间的静电斥力屏蔽,这将提高颗粒吸附的热力学驱动力^[42],形成的稳固位阻屏障崩塌,导致油滴聚结,乳液稳定性降低^[43]。

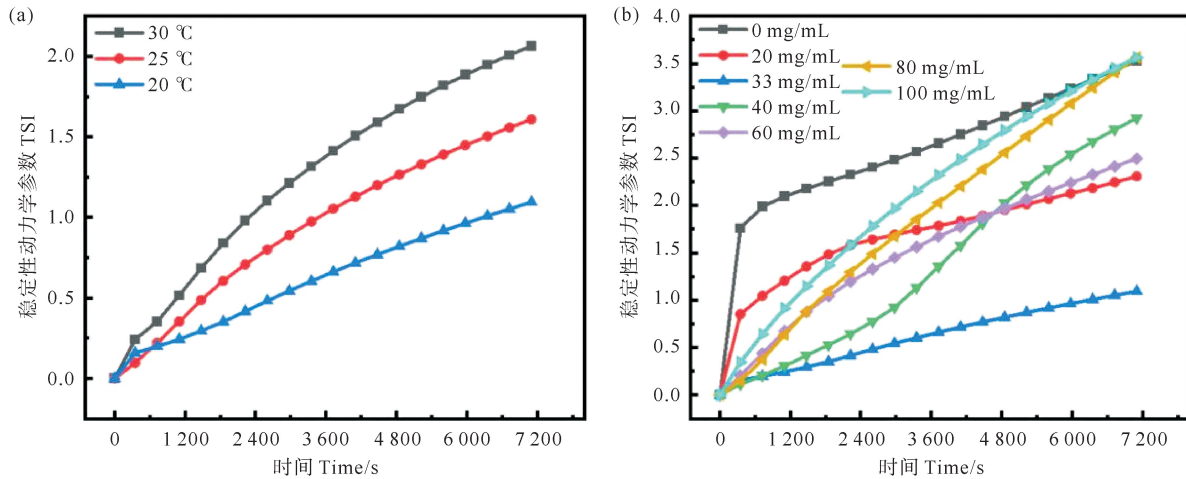


图 6 在不同环境温度(a)和氯化钠浓度(b)下,CS-TPP/A-T-DPNB(CS-TPP 颗粒浓度为 102 mg/mL)分散的乳液的 TSI
Fig. 6 TSI values of emulsions dispersed with CS-TPP/A-T-DPNB (concentration of CS-TPP particles at 102 mg/mL) at different ambient temperatures(a) and NaCl concentrations(b)

2.6 最佳配方的分散效能

影响分散剂效果的最重要因素是分散剂与油的比例^[44]。在分散剂与原油比率(DOR)从 1 : 5 增大到 1 : 1 的过程中,CS-TPP/A-T-DPNB 分散的乳液的分散效能也从 54.70%±0.92%增大到 98.29%±0.68% (见图 7(a)),这说明对于高黏度原油而言,适量的分散

剂对分散效能的显著提高至关重要。此外,相应 A-T-DPNB 分散的乳液的分散效能随 DOR 的增大而增大,但在 DOR=1 : 1 时仅达 70.51%±2.20% (见图 7(b)),以上结果证实壳聚糖颗粒的掺杂可有效促进原油分散,增强 SEAT 乳化分散性能。

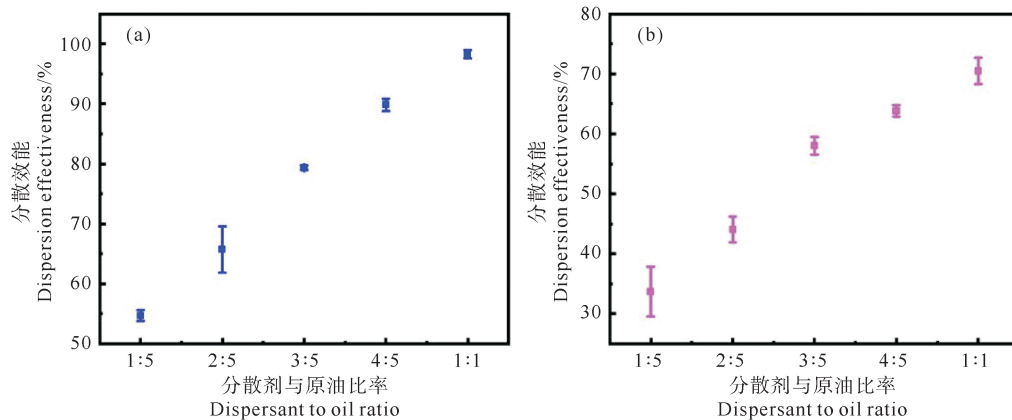


图 7 在不同分散剂与原油比率下 CS-TPP/A-T-DPNB(CS-TPP 颗粒浓度为 102 mg/mL)(a)
和 A-T-DPNB 稳定的乳液的分散效能(b)

Fig. 7 Dispersion effectiveness of emulsions stabilized with CS-TPP/A-T-DPNB (concentration of CS-TPP particles at 102 mg/mL) (a) and A-T-DPNB under the different dispersant-to-crude oil ratios(b)

2.7 乳化机理

在多种因素的协同作用下,由 CS-TPP 颗粒与表面活性剂及有机醚制备的溢油分散剂是一种有效的乳化剂:(1)具有较高 Zeta 电位的 CS-TPP 颗粒通过库仑力吸引分散相中一定数量的阴离子表面活性剂 AOT,形成吸附双电层结构^[45-46],其产生的静电斥力有效促进颗粒在连续相中的稳定分散,从而为液滴聚集提供显著的空间位阻效应;(2)具备小分子尺寸的 Tween 80 能够快速、紧密地吸附在油水界面,可有效降低界面张力,并且其分子结构中存在较大的水溶性末端氧乙烯基^[47],可进一步加强油滴表面的保护屏障,从而抑制油滴聚并以减小液滴尺寸;(3)AOT 除了吸附在油水界面以降低界面张力外^[48],还能将高度亲水的表面活性剂 Tween 80 增溶至界面处的油相中,从而不会因大量溶解于水相中而降低乳化效能;(4)基于相似相溶原理^[49],有机醚 DPNB 可有效分散原油油滴,通过增强油相流动性来延缓油滴聚并过程,从而维持乳液的稳定性。

3 结语

综上所述,本文提供了一种新型的由壳聚糖微颗粒与非离子表面活性剂 Tween 80、阴离子表面活性剂 AOT 和有机溶剂 DPNB 协同修复海洋溢油的环保型分散剂。我们证实了具有类似不规则晶体结构的呈正电荷的 CS-TPP 颗粒的成功制备。CS-TPP/A-T-DPNB 稳定的乳液($C_{CS-TPP} = 102 \text{ mg/mL}$)在静置 30 s 和 10 min 后的乳化率分别达到 $72.3\% \pm 1.6\%$ 和 $35.6\% \pm 2.6\%$,并且在 $DOR = 1:1$ 时,乳液的分散效能达到 $98.29\% \pm 0.68\%$;同时,乳液稳定性动力学参数和背散射参比值表明乳液所处温度越高,乳液稳定性越差,并在 NaCl 浓度为 20~60 mg/mL 范围内保持相对稳定,以上研究结果证实 CS-TPP 颗粒的掺杂可显著提高分散剂的溢油乳化性能和乳液稳定性能。此外,与模拟 Corexit 9500A 的乳化性能相比,改良分散剂更高效、更环保,这主要归功于 CS-TPP 颗粒对溢油的高效分散和表面活性剂对油水界面张力的有效降低的协同乳化效应。因此,这项研究为利用天然丰富且与环境兼容的生物基材料与表面活性剂相结合进行溢油修复提供了新的可能。

参考文献:

- [1] Li H, He W, Qu Y, et al. Pilot-scale benthic microbial electrochemical system (BMES) for the bioremediation of polluted river sediment[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 356: 430-437.
- [2] Zhu Z, Merlin F, Yang M, et al. Recent advances in chemical and biological degradation of spilled oil: A review of dispersants application in the marine environment[J]. *Journal of Hazardous Mate-*
- [3] rials, 2022, 436: 129260.
- [3] Yan B, Wang X, Zhang X, et al. Novel dispersant based on the synergy of nickel hydroxide and sulfonated lignin for applications in oil spill remediation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106607.
- [4] Pi Y, Bao M, Liu Y, et al. The contribution of chemical dispersants and biosurfactants on crude oil biodegradation by *Pseudomonas* sp. LSH-7[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 153: 74-82.
- [5] Tansel B, Lee M. Removal of crude oil from highly contaminated natural surfaces with corexit dispersants[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 247: 363-370.
- [6] Doshi B, Sillanpää M, Kalliola S. A review of bio-based materials for oil spill treatment[J]. *Water Research*, 2018, 135: 262-277.
- [7] Lewis A, Prince R C. Integrating dispersants in oil spill response in Arctic and other icy environments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(11): 6098-6112.
- [8] Rehman A, Liang Q, Karim A, et al. Pickering high internal phase emulsions stabilized by biopolymeric particles: From production to high-performance applications[J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 150: 109751.
- [9] Chang Y, Xiao S, Ma R, et al. Deformation and rupture of Janus nanoparticle-stabilized Pickering emulsion in confined channel[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 486: 150355.
- [10] Liu W, Pang B, Zhang M, et al. Pickering multiphase materials using plant-based cellulosic micro/nanoparticles[J]. *Aggregate*, 2024, 5(2): e486.
- [11] Chen D, Wang A, Li Y, et al. Biosurfactant-modified palygorskite clay as solid-stabilizers for effective oil spill dispersion[J]. *Chemosphere*, 2019, 226: 1-7.
- [12] Zhao X, He F, Yu G, et al. High-viscosity Pickering emulsion stabilized by amphiphilic alginate/SiO₂ via multiscale methodology for crude oil-spill remediation[J]. *Carbohydr Polymers*, 2021, 273: 118492.
- [13] Yu T, Swientoniewski L T, Omarova M, et al. Investigation of amphiphilic polypeptoid-functionalized Halloysite nanotubes as emulsion stabilizer for oil spill remediation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(31): 27944-27953.
- [14] Zhao Q, Fan L, Li J, et al. Pickering emulsions stabilized by biopolymer-based nanoparticles or hybrid particles for the development of food packaging films: A review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 146: 109185.
- [15] Brakstad O G, Storseth T R, Brunsvik A, et al. Biodegradation of oil spill dispersant surfactants in cold seawater[J]. *Chemosphere*, 2018, 204: 290-293.
- [16] Rashki S, Asgarpour K, Tarrahimofrad H, et al. Chitosan-based nanoparticles against bacterial infections[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 251: 117108.
- [17] Tong Q, Yi Z, Ma L, et al. Influences of carboxymethyl chitosan upon stabilization and gelation of O/W Pickering emulsions in the presence of inorganic salts[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 331: 121902.
- [18] Ding L, Huang Y, Cai X, et al. Impact of pH, ionic strength and chitosan charge density on chitosan/casein complexation and phase behavior[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 208: 133-141.

- [19] Wang L J, Yin S W, Wu L Y, et al. Fabrication and characterization of Pickering emulsions and oil gels stabilized by highly charged zein/chitosan complex particles (ZCCPs)[J]. *Food Chemistry*, 2016, 213: 462-469.
- [20] Li M F, He Z Y, Li G Y, et al. The formation and characterization of antioxidant pickering emulsions; Effect of the interactions between gliadin and chitosan[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 90: 482-489.
- [21] Riehm D A, Rokke D J, Paul P G, et al. Dispersion of oil into water using lecithin-Tween 80 blends; The role of spontaneous emulsification[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 487: 52-59.
- [22] Riehm D A, McCormick A V. The role of dispersants' dynamic interfacial tension in effective crude oil spill dispersion[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 84(1-2): 155-163.
- [23] Nazar M, Ahmad A, Hussain S M S, et al. Formulation and optimization of effective oil spill dispersants composed of surface-active ionic liquids and nonionic surfactants[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(28): 30636-30644.
- [24] Ribeiro E F, De Barros-Alexandrino T T, Assis O B G, et al. Chitosan and crosslinked chitosan nanoparticles; Synthesis, characterization and their role as Pickering emulsifiers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 250: 116878.
- [25] Yanat M, Schroën K. Preparation methods and applications of chitosan nanoparticles; with an outlook toward reinforcement of biodegradable packaging[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2021, 161: 104849.
- [26] Wang A, Li Y, Yang X, et al. The enhanced stability and biodegradation of dispersed crude oil droplets by xanthan gum as an additive of chemical dispersant[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 118(1-2): 275-280.
- [27] Li Z, Wu H, Yang M, et al. Stability mechanism of O/W Pickering emulsions stabilized with regenerated cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 181: 224-233.
- [28] Zhang X, Sarsenbekuly B, Yang H, et al. Effect of polyacid on crude oil emulsifying properties of amphiphilic polymer supramolecular system [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 370: 120998.
- [29] Suhring R, Smith A, Emerson H, et al. Qualification of oil-spill treatment products—Adopting the baffled flask test for testing of dispersant efficacy in the UK [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 129(2): 609-614.
- [30] Fu H, Kang Q, Sun X, et al. Mechanism of nearshore sediment-facilitated oil transport; New insights from causal inference analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 465: 133187.
- [31] Elemike E E, Onwudiwe D C, Mbonu J I. Green synthesis, structural characterization and photocatalytic activities of chitosan-ZnO nano-composite[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, 31(8): 3356-3367.
- [32] Skorik Y A, Golyshev A A, Kritchenkov A S, et al. Development of drug delivery systems for taxanes using ionic gelation of carboxyacyl derivatives of chitosan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 162: 49-55.
- [33] Antoniou J, Liu F, Majeed H, et al. Physicochemical and morphological properties of size-controlled chitosan-tripolyphosphate nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 465: 137-146.
- [34] Mwangi W W, Ho K W, Ooi C W, et al. Facile method for forming ionically cross-linked chitosan microcapsules from Pickering emulsion templates[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 55: 26-33.
- [35] Luo Y, Zhang B, Cheng W-H, et al. Preparation, characterization and evaluation of selenite-loaded chitosan/TPP nanoparticles with or without zein coating[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(3): 942-951.
- [36] Perez J J, Francois N J. Chitosan-starch beads prepared by ionic gelation as potential matrices for controlled release of fertilizers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 148: 134-142.
- [37] Yang D, Wang X Y, Gan L J, et al. Effects of flavonoid glycosides obtained from a Ginkgo biloba extract fraction on the physical and oxidative stabilities of oil-in-water emulsions prepared from a stripped structured lipid with a low omega-6 to omega-3 ratio[J]. *Food Chemistry*, 2015, 174: 124-131.
- [38] Liu B, Zhang Z, Huang K, et al. Efficient conversion of carbohydrates into 5-ethoxymethylfurfural in ethanol catalyzed by $AlCl_3$ [J]. *Fuel*, 2013, 113: 625-631.
- [39] Mwangi W W, Ho K W, Tey B T, et al. Effects of environmental factors on the physical stability of pickering-emulsions stabilized by chitosan particles [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 60: 543-550.
- [40] Meng W, Sun H, Mu T, et al. Pickering emulsions with chitosan and macroalgal polyphenols stabilized by layer-by-layer electrostatic deposition[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 300: 120256.
- [41] Tanpichai S, Phoonthong F, Boonmahitthisud A. Superabsorbent cellulose-based hydrogels cross-liked with borax[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 8920.
- [42] Albert C, Beladjine M, Tsapis N, et al. Pickering emulsions; Preparation processes, key parameters governing their properties and potential for pharmaceutical applications[J]. *Journal of Controlled Release*, 2019, 309: 302-332.
- [43] Hatchell D, Song W, Daigle H. Examining the role of salinity on the dynamic stability of Pickering emulsions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608(3): 2321-2329.
- [44] Li W, Wang W, Qi Y, et al. Combined effects of chemical dispersant and suspended minerals on the dispersion process of spilled oil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 341: 118110.
- [45] Hu Z, Marway H S, Kasem H, et al. Dried and redispersible cellulose nanocrystal Pickering emulsions[J]. *ACS Macro Letters*, 2016, 5(2): 185-189.
- [46] Huang P, Huang C, Ma X, et al. Effect of pH on the mechanical, interfacial, and emulsification properties of chitosan microgels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 121: 106972.
- [47] Pi G, Mao L, Bao M, et al. Preparation of oil-in-seawater emulsions based on environmentally benign nanoparticles and biosurfactant for oil spill remediation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(11): 2686-2693.
- [48] Jin J, Wang H, Jing Y, et al. An efficient and environmental-friendly dispersant based on the synergy of amphiphilic surfactants for oil spill remediation[J]. *Chemosphere*, 2019, 215:

241-247.

[49] Tian Y, Xu Z, Yang Y, et al. Magnetic solid phase extraction based on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CTS}$ nano adsorbent for the sensitive de-

tection of trace polychlorinated biphenyls in environmental water samples[J]. *Microchemical Journal*, 2022, 172: 106947.

Chitosan Particles Synergized with Surfactants for Efficient Emulsification and Dispersion of Marine Oil Spills

Du Jie^{1,2}, Chen Dafan^{1,2}, Dong Limei^{1,2}, Li Yiming^{1,2}

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Engineering, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: As an effective approach to quickly respond to oil spills, chemical dispersion is applied in the marine environment worldwide. However, due to the toxicity and limited biodegradation of traditional chemical dispersants, it is necessary to develop environmental-friendly oil spill dispersants as substitutes. In this research, chitosan microparticles (CS-TPP) were synthesized by ionic gel technology and compounded with nonionic surfactant Tween 80, anionic surfactant bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt (AOT) and organic solvent dipropylene glycol butyl ether (DPNB) to develop a novel oil spill dispersant with lower toxicity and greater biodegradability. Compared with the emulsification performance of the simulated Corexit 9500A, this oil spill dispersant exhibited better emulsification effect and higher emulsion stability, with emulsification ratios of $72.3\% \pm 1.6\%$ after 30 s and $35.6\% \pm 2.6\%$ after 10 min of the dispersed emulsion. Furthermore, the mechanism by which seawater temperature and NaCl concentration affect emulsion stability was elaborated. And the mechanism of the synergistic emulsification of CS-TPP particles and surfactants on the oil spill was revealed. This novel oil spill dispersant can significantly reduce the environmental and biological hazards of pure chemical dispersants. It is expected to be a feasible alternative for oil spill remediation.

Key words: chitosan; surfactants; dispersants; emulsification; oil spill; remediation

责任编辑 徐 环