

皮克林乳液酶反应体系的构建与应用研究进展

徐刘佳 郑明明

(中国农业科学院油料作物研究所 油料脂质化学与营养湖北省重点实验室 农业农村部油料加工重点实验室, 武汉 430062)

摘要: 皮克林乳液是依靠固体颗粒稳定的乳液, 具有抗聚结性、稳定性好, 颗粒易于分离、成本低、毒性小等优点。研究表明将其应用于多相酶催化反应中, 可以大大提高体系中的界面反应面积, 加快传质速率。综述了皮克林乳液常用的稳定剂颗粒以及颗粒表面改性对乳液稳定的影响。在此基础上, 进一步详细论述了皮克林乳液在酶反应体系中应用以及具有“开关”调控的智能皮克林乳液酶反应体系, 并对皮克林乳液酶反应体系未来的发展进行了展望。旨在为构建更高效、绿色的酶催化反应提供更多的思路。

关键词: 皮克林乳液; 固体颗粒; 酶催化; 固定化酶; 智能调控

DOI: 10.13560/j.cnki.biotech.bull.1985.2020-0792

Research Progress on the Construction and Application of Pickering Emulsion Enzymatic Reaction System

XU Liu-jia ZHENG Ming-ming

(Oil Crops Research Institute of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition, Key Laboratory of Oilseeds Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430062)

Abstract: Pickering emulsion is stabilized by solid particles and possesses the advantages of anti-agglomeration, good stability, easy separation of particles, low cost and low toxicity. Studies have shown that its application in heterogeneous enzyme-catalyzed reactions may greatly increase the interface reaction area and accelerate the mass transfer rate. This article reviews the solid particles commonly used to stabilize Pickering emulsions and the effect of particle surface modification on emulsion stability. On this basis, the article further discusses the application of Pickering emulsion in the enzyme reaction system and the smart Pickering emulsion enzyme reaction system with “switch” regulation in detail, and prospects the development of Pickering emulsion enzyme catalytic reaction system. It aims to provide more ideas for constructing a more efficient and green enzyme-catalyzed reaction.

Key words: Pickering emulsion; solid particles; enzyme-catalyzed; immobilized enzyme; intelligent regulation

酶是一种高效的生物催化剂, 可用于多种化学反应, 由于具有较强的选择性、催化效率高、绿色环保等优点, 受到越来越多的关注^[1-3]。在酶反应体系中, 反应底物通常溶于有机溶剂, 酶则需要一定的水相环境才能发挥其催化活性^[4]。因此, 酶促反应往往发生在有机-水双相体系的界面上^[5]。然而, 双相体系中的酶促反应往往受到依赖于界面面

积的传质过程的限制^[6]。

皮克林乳液是 Pickering^[7] 于 1907 年第一次在公开出版物上描述的一种由固体颗粒稳定的乳状液。固体颗粒紧密排列在油水界面, 一旦进入界面就会形成不可逆吸附, 促使两相界面张力降低, 在液滴之间形成一定的静电斥力和空间位阻, 从而起到阻碍油滴合并变大的作用。皮克林乳液的类型由固体

收稿日期: 2020-06-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(31671820, 31972038), 武汉市应用基础研究计划项目(2019020701011474)

作者简介: 徐刘佳, 女, 硕士研究生, 研究方向: 脂质的修饰与改性; E-mail: xuliujia0525@163.com

通讯作者: 郑明明, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 油脂化学与构效关系; E-mail: zhengmingming@caas.cn

颗粒的湿润性来控制,而湿润性可通过油水界面上的三相接触角(θ)体现。如图1所示^[8],当 $\theta < 90^\circ$ 时,颗粒相对亲水,容易制得水包油(O/W)型乳液;当 θ 接近 90° 时,颗粒具有两亲性,既可以形成水包油乳液又可以形成油包水乳液;当 $\theta > 90^\circ$,颗粒相对亲油,容易制得油包水(W/O)乳液。皮克林乳液具有高的抗聚结性,并且颗粒易于分离、成本低、毒性小,因此皮克林乳液正逐渐成为设计高效双相生物催化反应体系的创新平台^[9-11]。

本文总结了常用于稳定皮克林乳液的固体颗粒,详细的举例了皮克林乳液在酶反应体系中的应用情况,并对此反应体系做了简单的展望,旨在为发展更高效、绿色的酶催化反应提供更多的思路。

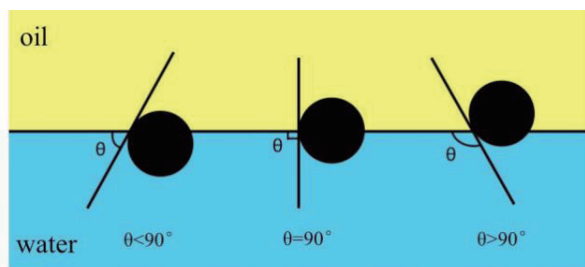


图1 固体颗粒在三相界面的接触角示意图^[8]

1 皮克林乳液的稳定剂

作为皮克林乳液的稳定剂,固体颗粒的湿润性^[8]、粒径大小^[12]、表面电荷^[13]、颗粒的浓度^[14]对乳液的稳定性都会产生影响。因此,本节总结了一些常用来稳定皮克林乳液的固体颗粒的性质及表面改性对乳液稳定的影响。

1.1 硅纳米颗粒

纳米二氧化硅属于无机纳米材料,无毒、无味且无污染。1992年,Kresge^[15]首次提出了介孔二氧化硅纳米粒子概念,介孔二氧化硅纳米材料具有较大的比表面积、有序可调的介孔结构和稳定的理化性质^[16-18],而且它可以很容易的与多种官能团连接进行表面修饰。在药物输送、吸附、催化转化等领域具有良好的应用前景。大量实验表明,由于Si-OH基团在粒子表面的亲水性,未改性的二氧化硅倾向于稳定O/W皮克林乳液,而改性后的二氧化硅颗粒则优先稳定W/O皮克林乳液^[19]。Meng

等^[20]制备了具有可调节润湿性的载酶介孔二氧化硅颗粒(LMSPs),通过改变接枝硅烷的链长,可以对LMSPs的润湿性进行微调,从而优化皮克林乳液的界面面积。Ren等^[21]制备一种动态共价二氧化硅(SiO₂-B),仅通过改变溶液pH值即可实现皮克林乳液的形成与分离。在今后的研究中,二氧化硅纳米颗粒在改性方面仍然有巨大的发展空间,不仅是对其形态、尺寸、亲疏水性的改变,还有通过表面改性制备更多响应性质的功能基团,用于需要破乳的双相反应、石油回收、化妆品的油性去除等等。

1.2 碳纳米颗粒

碳元素是自然界中存在的最重要的元素之一,以碳为基础的纳米材料是多种多样的,包括常见的石墨和金刚石,还包括近几年比较热门的碳纳米管、碳纳米线、富勒烯和石墨烯等新型碳纳米材料。碳纳米材料因其化学稳定性高、导电性好、价格低廉等优点,已广泛应用于吸附、电化学、催化等领域中。Dong等^[22]制备了直径为350 nm、孔径分布有序的介孔碳球并成功稳定皮克林乳液,对此碳球进行硝酸化改性,结果显示硝酸化虽然会降低碳球的比表面积和孔容,但经过硝酸化的介孔碳球功能基团较多,改变了载体的微环境,更适合用于酶的固定化。Diaz de Tuesta等^[23]采用乙烯,乙烯/乙腈作为碳前体和碳/氮前体合成碳纳米管进行皮克林乳液界面催化,展示了两亲性碳纳米管的高催化性能。

1.3 磁性纳米颗粒

磁性纳米材料由于具有易分离的特点,受到了不少研究者的青睐。Zhou等^[24]以经典共沉淀法制备超顺磁Fe₃O₄纳米粒子,作为皮克林乳液的稳定剂,考察了粒子浓度、油/水体积比、油极性等因素对功能性乳剂的类型、稳定性、组成和形貌的影响。研究表明,对于亲水的Fe₃O₄纳米颗粒,非极性和弱极性油有利于形成稳定的O/W型乳液,液滴的平均尺寸随着油的体积分数增大和粒子浓度的降低而增大,乳液稳定性下降。Xie等^[25]制备了一种光磁双响应的皮克林乳液微反应器,利用二氧化钛(TiO₂)纳米粒子在紫外线照射下润湿性会改变的特点,将TiO₂纳米粒子和磁性Fe₃O₄纳米颗粒结合,预先包封不同反应物的液滴,在外加磁场的作用下,

彼此靠得很近，由于液滴的聚结合并，使孤立的反应物接触，从而在紫外线照射下发生化学反应。实现了一种以非侵入性和良好控制的方式触发化学反应的方法。

1.4 天然稳定剂

1.4.1 淀粉 淀粉是一种可以从多种植物资源中提取的天然物质。淀粉颗粒具有可生物降解、无毒等优点，是食品工业、生物医药等领域的理想选择。然而，淀粉颗粒的粒径范围较大，并且天然淀粉颗粒不具有疏水性，因此在乳化过程中一般不适合吸附在油水界面上^[26]，需要对其进行表面改性才能更成功地稳定 O/W 皮克林乳液。Li 等^[27]用辛烯基琥珀酸对淀粉球晶，大米淀粉，蜡质玉米淀粉和蜡质马铃薯淀粉 4 种淀粉进行改性。如表 1 所示，淀粉颗粒经辛烯基琥珀酰化后，颗粒的接触角明显增大，颗粒粒径变小，乳化性能变好。Ge 等^[28]以不同大小的玉米、木薯、甘薯和糯玉米淀粉纳米粒子作为稳定剂制备了皮克林乳状液，研究发现木薯、红薯和玉米淀粉纳米颗粒近中性湿润，更适合皮克林乳液稳定。另外结果还显示甘薯和玉米淀粉纳米颗粒直径在 100–220 nm 范围内稳定的皮克林乳液，其稳定性要优于直径小于 100 nm 或大于 220 nm 颗粒所稳定的皮克林乳液，说明淀粉颗粒可能在一定的大小范围内才具有良好的稳定能力。

1.4.2 大豆蛋白 大豆蛋白是一种植物性蛋白质，来源广泛，营养丰富。其中，大豆分离蛋白是大豆蛋白最商业化的一种产品。在大豆分离蛋白的商业化生产过程中，大豆分离蛋白中的球蛋白很容易发生变性，因此大多数球蛋白以聚集体的形式存在。聚集体蛋白除了具有不溶性外，还表现出良好的表面活性^[29]。此外，它们适用于高压乳化形成更细小的液滴^[30]，这使大豆分离蛋白有望成为一种有效的皮克林乳液稳定剂。Liu 等^[29]首次报道了具有良好乳化性能的热诱导大豆蛋白聚集体。将大豆分离蛋白经 95℃加热 15 min, 然后加入 NaCl 进行静电筛选，形成纳米颗粒聚集体。所制备的纳米聚集体粒径为 100 nm，相较于未加热的大豆分离蛋白疏水性更强，并且乳液稳定性随油的比例增加而增加。乳化稳定性的提高主要与加热后凝胶状网状物的形成有关，

这种网状物可以将油滴圈闭在网状物中。在另一项研究中，Ju 等^[31]利用大豆分离蛋白和花青素制备新型皮克林乳状液。大豆分离蛋白纳米颗粒能够稳定乳液和泡沫，花青素可以降低颗粒直径，他们通过共价键复合可以减小大豆分离蛋白的粒径，提高乳液的稳定性和抗氧化活性。近年来，也有不少用多酚类等活性物质和蛋白质结合作为稳定皮克林乳液的稳定剂。另外，还有将蛋白与纤维素颗粒结合的稳定乳液的研究^[32–33]。这些研究可能对基于蛋白质的乳液配方的设计和制造，甚至对具有某些独特功能的大豆蛋白产品的开发具有重要意义。

1.4.3 纤维素 纤维素纳米颗粒（包括晶体和纤化纤维）可由可再生资源（如植物废料和木浆）持续生产，或由细菌乙氧基杆菌生物合成。纤维素可分散在水中，在乳液中起物理稳定剂的作用，吸附在油水界面。Li 等^[14]利用从芒草中提取的纤维素纳米纤维（CNFs）成功地制备了一种高稳定性的皮克林乳液。随着均质次数的增加，CNFs 的持水能力明显增强。此外，较高的 CNFs 含量也能显著提高乳液的稳定性。Li 等^[34]还利用细菌纤维素的乳化能力和茶多酚优秀的抗氧化能力，制备了茶多酚改性的细菌纤维素（TPs/BC）纳米纤维，并将其作为油水乳化液的皮克林乳化剂。TPs/BC 纳米纤维除了具有稳定乳剂的物理性质和对脂质氧化的保护作用外，还可以通过与自由基结合或减少自由基从而起到抗氧化的作用。

表 1 不同种类淀粉改性前后的颗粒尺寸与三相接触角^[27]

颗粒种类	改性前		改性后	
	直径 / μm	三相接触角 / $^\circ$	直径 / μm	三相接触角 / $^\circ$
淀粉球晶	3.97	39.5	3.88	74.4
大米淀粉	7.61	42.5	7.55	67.6
玉米淀粉	14.98	33.6	14.38	60.7
马铃薯淀粉	26.93	46.1	24.77	54.4

2 皮克林乳液在酶促反应中的应用

酶是具有高度选择性的生物催化剂，因其需要一定的水环境而在许多反应中受到了限制。皮克林乳液酶反应体系中应用的最多的酶是脂肪酶，大多数脂肪酶具有“界面效应”，只有在油相和水相的界

面处才能发挥催化作用^[22]。将皮克林乳液应用到脂肪酶催化的反应中可提供更大的界面面积,加快界面传质,是建立高效催化的多相酶反应体系的绝佳方案。目前皮克林酶反应体系主要分为两大类:一是游离酶皮克林乳液反应体系;二是固定化酶皮克林乳液反应体系。

2.1 游离酶

游离酶皮克林乳液反应体系是先将游离酶溶解于一定量的水相中,加入稳定剂和有机相进行机械搅拌,得到一个在皮克林乳液体系中由游离酶催化的化学反应体系。Yu等^[35]用氨基修饰的二氧化硅颗粒作为皮克林乳液的稳定剂,并将其用于脂肪酶CRL催化的橄榄油水解等双相生物催化反应中,结果显示在皮克林乳液中橄榄油水解的转化率可达到91%,相较于机械搅拌的无溶剂体系中转化率提高了20%。另外,结果还显示在单独添加了表面活性剂与二氧化硅的反应体系中,转化率分别降低为58%和10%,这可能是因为脂肪酶与表面活性剂或二氧化硅纳米颗粒之间的某些相互作用导致酶的变性和催化活性的降低。在未均质仅仅使用机械搅拌的两相体系中,转化率也仅仅只有17%。在皮克林乳液中高的转化率说明表面活性剂的负面作用在皮克林乳状液中得到了明显抑制,而且皮克林乳液可以大大提高双相体系中界面催化的效率。虽然皮克林乳液在游离酶催化反应中可以大大提高多相体系中界面催化的效率,但同时存在着不易回收、酶容易失活等缺点,产物中若存在水溶性物质,就很难将游离酶分离出来,这使工业生产会付出较高的成本。这种方法更适用于较为便宜的商品化酶,仅仅只需要利用皮克林乳液来加快反应速度、提高转化率,在反应完成后,分离固体颗粒灭酶即可。

2.2 固定化酶

相较于游离酶皮克林乳液反应体系,固定化酶皮克林乳液体系具有更大的工业应用潜力。固定化酶皮克林乳液反应体系是将皮克林乳液的稳定剂同时作为酶的固定化载体,在这种情况下,酶在皮克林乳液界面的位置使油-酶-水界面面积最大化,不仅加快了反应速度,提高了转化率,同时酶的固

定化也可以一定程度上提高酶的稳定性,避免酶的失活,方便酶的回收再利用^[36-37]。近年来报道的固定化酶皮克林乳液反应体系如表2所示。

Dong等^[22]将脂肪酶AYS吸附固定在介孔碳球上制备了皮克林乳液,并成功应用于植物甾醇和 α -亚麻酸的酯化反应中,在此反应体系中转化率高达92%,反应时间只需1.5 h,催化效率是双相体系的5.6倍,并且固定化酶重复利用10次以后,转化率依旧高达90%以上,而游离酶在反应4次之后基本没有活力,该反应体系不仅具有高效快速的催化性能,而且还具有良好的操作稳定性和重复性。Wang等^[38]制备了一种用来稳定皮克林乳液的共聚物纳米颗粒,并构建了游离酶和固定化酶两种皮克林乳液反应体系。以甲苯为有机相,对1-己醇与己酸的酯化反应进行了研究。结果表明,在两种皮克林乳剂的平衡状态下,反应的转化率达到了80%-90%,并且固定化酶反应体系中脂肪酶显示出更高的比活性,这是由于固定在聚合体管腔内的脂肪酶全部分布在皮克林乳状液的界面上,与前者相比,酶的利用率得到了提高。Yang等^[39]考虑酶与载体之间吸附作用较弱,酶容易发生浸出或变性,用共价交联固定化酶时,酶的活性会不可避免的降低的问题,开发了一种具有表面活性的海藻酸盐粒子,将酶以绿色的方式包封在微粒中,通过调节接枝二氧化钛纳米粒子的碳链长度,可使高度亲水的海藻酸盐微粒子易于微调,具有适当的润湿性,从而稳定目标乳液。由于其微胶囊化条件温和、微环境生物相容性好、油水界面面积大、扩散距离短,将其用于以正己烷为油相,1-己醇与己酸的酯化反应,结果证实了在此反应体系中脂肪酶催化活性高、稳定性好。此外,通过重力沉降可以很容易地分离出含有产物/底物的有机相,从而使皮克林乳液可以被回收并重复使用多个循环。但以包封的方式固定化酶不利于酶活性中心的暴露,因此选择一个合适的固定化方法可以有效提高酶催化性能。

固定化酶皮克林乳液反应体系既发挥了皮克林乳液最大化了界面催化的反应面积的作用,又结合了固定化酶稳定性高,易于回收的优点。可以预见,此反应体系在绿色催化领域有巨大的应用潜力。

表 2 近年来报道的固定化酶皮克林乳液反应体系

酶的种类	稳定剂 / 载体	酶促反应	有机溶剂	转化率	参考文献
脂肪酶 AYS	介孔碳球	植物甾醇和 α - 亚麻酸的酯化反应	-	1.5 h, 92%	[22]
脂肪酶 CALB	纳米聚合物 PEG-b-P (S-co-TMI)	1- 己醇与己酸的酯化反应	甲苯	24 h, 80%	[38]
脂肪酶	海藻酸盐复合粒子 E@Alg@s-TiO ₂	1- 己醇与己酸的酯化反应	正己烷	4 h, 85–95%	[39]
脂肪酶 CALB	纳米共聚物 P (St-co-GMA)	己醇和己酸的酯化反应	庚烷	24 h, 96.5%	[40]
脂肪酶 CALB	二氧化硅纳米花	甲醇和废弃油生产生物柴油	环己烷	8.11 h, 98.5%	[41]
脂肪酶 CALB	功能化多壁碳纳米管 MWCNTs-NH ₂	马齿苋种子油和甲醇生产生物柴油	正庚烷	11.06 h, 95.2%	[42]
脂肪酶 CALB	介孔纳米二氧化硅	1- 己醇与己酸的酯化反应	甲苯	20 min, 88%	[43]

3 “开关”调控皮克林乳液酶反应体系

在介绍皮克林乳液稳定剂时已简单提到了一些具有环境响应能力的乳液。在这里我们称之为开关型皮克林乳液。当受到一定的环境刺激时，稳定皮克林乳液的固体颗粒显示出一定表面活性（开），当撤去或改变外部环境的刺激，固体颗粒失去表面活性（关）。开关型皮克林乳液在催化反应中有很大的优势，在这种智能体系中，粒子的表面湿润性很容易受到外部环境刺激的调节。因此，开关型皮克林乳液可以以一种简单、绿色的方式达到破乳效果。将开关型皮克林乳液用于酶促反应，可以控制反应进行，解决过于稳定的皮克林乳液反应体系中产物的分离和酶的回收。近些年，关于开关型的皮克林乳液也有不少的研究，根据调控手段的类型可大概分为 CO₂/N₂、电化学、磁场、pH、温度、光调控等。

3.1 CO₂/N₂调控

CO₂/N₂ 由于便宜，且对环境无害的特点，在生物催化中特别有吸引力。此外，CO₂ 和 N₂ 对酶几乎没有损伤，而且可以通过简单的操作很容易的将他们从反应体系中除去。Yu 等^[35] 在 DMA-CO₂ 疏水氧化硅纳米颗粒稳定的水包油皮克林乳液中进行橄榄油的水解反应。在反应时，向溶液中通入 CO₂，乳液中的 N,N- 二甲基十二胺（DMA）发生质子化，转变成碳酸氢盐结构，形成颗粒具有一定的表面活性。在反应结束时，室温下通过鼓泡 N₂，溶解的 CO₂ 被鼓出，碳酸氢盐结构被破坏，使 DMA-CO₂ 变为 DMA（中性），颗粒失去表面活性从而达到破乳的效果。此时含有产物的油相可以很容易地分离，而水相中的脂肪酶 CRL 和二氧化硅纳米颗粒可以循环利用。与离心或超滤等其他分离乳剂的方法相比，

使用 N₂/CO₂ 的方法可以使工业化生产中的大规模操作变得容易，不需要特殊或昂贵的设备。酶和颗粒的破乳和回收可以通过在室温下鼓泡 N₂ 来实现。

3.2 电化学调控

电化学调控作用的皮克林乳液固体颗粒中常含有氧化还原活性中心，在电化学刺激或外加氧化剂、还原剂作用下，其氧化还原活性中心可在氧化态和还原态之间发生可逆转换，从而实现该物质在“有表面活性”和“无表面活性”之间的切换。Peng 等^[44] 利用二茂铁基团和 β - 环糊精的功能化聚合物自组装制备得到具有氧化还原响应性的微凝胶，微凝胶的形成和变形可以通过外部电位来调节，从而使皮克林乳液具有电化学控制的可逆性。以脂肪酶 PCL 催化三乙酸乙酯水解，动力学拆分（R,S）-1- 苯乙醇为模型。在三乙酸乙酯的水解反应中，PCL 在乳液体系中的比活性是在简单的两相体系中的两倍多。在（R,S）-1- 苯乙醇的动力拆分中，乳液体系中的转化率也远远高于两相体系中的转化率。并且反应结束后，通过施加一个 0.8 V 的电压，微凝胶颗粒被解体，乳液被破坏，这是因为二茂铁基团在电化学作用下发生氧化还原反应，电子的得失影响颗粒的亲疏水性。此时水相和有机相分离，产物分散在有机相中，酶分散在水相中，当重新向水相中加入溶剂和底物，再施加一个 0.2 V 的电压时，经过均质，又重新形成皮克林乳液，进行下一个反应循环。三次循环后的脂肪酶的反应活性仍然高于两相体系。

3.3 其他调控

目前还有许多以 pH^[45–46]、光^[47–48]、热^[49–50] 等为触发器的开关型皮克林乳液。其中以 pH 的应用最为广泛，在这种皮克林乳化剂的分子结构中，

通常含有可离子化的基团,如氨基、羧基等,通过调节体系的 pH,上述基团可结合或失去质子,从而使结构发生改变,进而调控颗粒表面的亲疏水性^[46]。Huang 等^[51]使用适当的 pH 响应的纳米颗粒作为催化剂和乳化剂用于皮克林乳液中的加氢反应,在反应开始时将常规的双相体系转化为油包水皮克林乳液体系。反应结束后,通过加入酸来破乳,从而发生宏观相分离。但是少有文献记载将 pH 调控的开关型皮克林乳液用于酶促反应中,因为大多数酶对 pH 敏感,容易发生构象变化引起酶的失活。同样的,对于通过光和温度调控的开关型皮克林乳液,由于这些因素都容易引起酶的失活,因此目前几乎没有文献报道这种开关型皮克林乳液在酶反应体系中的应用,在这里不再做详细介绍。对于磁响应的皮克林乳液,单一的磁响应在束缚能的限制下无法达到颗粒快速回收的目的^[52],而且对于反应中如何通过给予合适的磁场破乳及破乳后再形成皮克林乳液,目前尚未有过明确的报道。现有的技术通常是将磁响应与其他响应相结合以形成开关型皮克林乳液^[25]。因此如何解决这些环境刺激对酶结构的影响有待研究者们进一步研究。

4 总结与展望

皮克林乳液酶反应体系克服了双相体系中酶的界面催化传质阻力大、反应效率低、酶容易失活等缺点,为绿色化学领域的发展提供了一个新的方向,具有广阔的工业应用前景。然而,皮克林乳液酶反应体系目前还处于初步探索阶段,仍有许多的问题亟待解决。(1)大多数天然稳定剂来源有限,且在油水界面不具有良好的润湿性,需要通过一定的化学改性才能使乳液稳定,因此寻求具有油相和水相都具有良好的润湿性的天然稳定剂将是未来的发展趋势。(2)酶固定化载体具有严格的限制条件,因此制备的稳定剂同时也要具备良好的固载能力,使乳剂同时发挥稳定剂和催化剂的作用,减轻反应体系的“负担”。(3)开关型皮克林乳液可以有效的控制破乳,但在酶反应体系中由于酶易受到环境的影响而限制了其应用,如何发展具有环境响应的皮克林乳液酶反应体系有待研究者们进一步探究。

参考文献

- [1] Reetz MT. Biocatalysis in organic chemistry and biotechnology : past, present, and future [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (34) : 12480-12496.
- [2] Park ES, Shin JS. Biocatalytic cascade reactions for asymmetric synthesis of aliphatic amino acids in a biphasic reaction system [J]. *Journal of Molecular Catalysis B : Enzymatic*, 2015, 121 : 9-14.
- [3] Liese A, Hilterhaus L. Evaluation of immobilized enzymes for industrial applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42 (15) : 6236-6249.
- [4] Adlercreutz P. Immobilisation and application of lipases in organic media [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42 (15) : 6406-6436.
- [5] Piradashvili K, Alexandrino EM, Wurm FR, et al. Reactions and polymerizations at the liquid-liquid interface [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 116 (4) : 2141-2169.
- [6] Wittenboer AVD, Niemeijer B, Karmee SK, et al. Systematic assessment of the stability of benzaldehyde lyase in aqueous-organic biphasic systems and its stabilization by modification with methoxy-poly (ethylene) glycol [J]. *Journal of Molecular Catalysis B : Enzymatic*, 2010, 67 (3-4) : 208-213.
- [7] Pickering SU. CXCVI. -Emulsions [J]. *Journal of the Chemical Society Transactions*, 1907, 91 : 2001-2021.
- [8] Berton-Carabin CC, Schroen K. Pickering emulsions for food applications : background, trends, and challenges [J]. *Annual Review of Food Science & Technology*, 2015, 6 : 263-297.
- [9] Zhou W, Fang L, Fan Z, et al. Tunable catalysts for solvent-free biphasic systems : pickering interfacial catalysts over amphiphilic silica nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136 (13) : 4869-4872.
- [10] Wei L, Zhang M, Zhang X, et al. Pickering emulsion as an efficient platform for enzymatic reactions without stirring [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4 (12) : 6838-6843.
- [11] Pera-Titus M, Leclercq L, Clacens JM, et al. Pickering interfacial catalysis for biphasic systems : from emulsion design to green reactions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54 (7) : 2006-2021.
- [12] Binks B, Lumsdon S. Pickering emulsions stabilized by mono-disperse latex particles : effects of particle size [J]. *Langmuir*,

- 2001, 17 (15) : 4540-4547.
- [13] Soltani S, Madadlou A. Two-step sequential cross-linking of sugar beet pectin for transforming zein nanoparticle-based Pickering emulsions to emulgels [J] . Carbohydrate Polymers, 2015, 136 : 738-743.
- [14] Li Q, Xie B, Wang Y, et al. Cellulose nanofibrils from Miscanthus floridulus straw as green particle emulsifier for O/W Pickering emulsion [J] . Food Hydrocolloids, 2019, 97 : 105214.
- [15] Kresge C, Leonowicz M, Roth WJ, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J] . Nature, 1992, 359 (6397) : 710.
- [16] Zhu G, Li X, Fu X, et al. Electrospinning-based synthesis of highly ordered mesoporous silica fiber for lab-in-syringe enrichment of plasma peptides [J] . Chemical Communications, 2012, 48 (80) : 9980-9982.
- [17] Ding J, Wu JH, Liu JF, et al. Improved methodology for assaying brassinosteroids in plant tissues using magnetic hydrophilic material for both extraction and derivatization [J] . Plant Methods, 2014, 10 (1) : 39.
- [18] Zhu G, He X, Cai B, et al. In-syringe dispersive solid phase extraction : a novel format for electrospun fiber based microextraction [J] . Analyst, 2014, 139 (23) : 6266-6271.
- [19] Binks B, Lumsdon S. Transitional phase inversion of solid-stabilized emulsions using particle mixtures [J] . Langmuir, 2000, 16 (8) : 3748-3756.
- [20] Meng T, Bai R, Wang W, et al. Enzyme-loaded mesoporous silica particles with tuning wettability as a Pickering catalyst for enhancing biocatalysis [J] . Catalysts, 2019, 9 (1) : 78.
- [21] Ren G, Wang M, Wang L, et al. Dynamic covalent silica nanoparticles for pH-switchable Pickering emulsions [J] . Langmuir, 2018, 34 (20) : 5798-5806.
- [22] Dong Z, Liu ZS, Shi J, et al. Carbon nanoparticle-stabilized Pickering emulsion as a sustainable and high-performance interfacial catalysis platform for enzymatic esterification/transesterification [J] . Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7 (8) : 7619-7629.
- [23] Diaz de Tuesta JL, Machado BF, Serp P, et al. Janus amphiphilic carbon nanotubes as Pickering interfacial catalysts for the treatment of oily wastewater by selective oxidation with hydrogen peroxide [J] . Catalysis Today, 2019, 356 : 205-215.
- [24] Zhou J, Qiao X, Binks BP, et al. Magnetic Pickering emulsions stabilized by Fe₃O₄ nanoparticles [J] . Langmuir, 2011, 27 (7) : 3308-3316.
- [25] Xie C, Meng S, Xue L, et al. Light and magnetic dual-responsive Pickering emulsion micro-reactors [J] . Langmuir, 2017, 33 (49) : 14139-14148.
- [26] Timgren A, Rayner M, Sjöö M, et al. Starch particles for food based Pickering emulsions [J] . Procedia Food Science, 2011, 1 : 95-103.
- [27] Li SN, Li C, Yang YZ, et al. Starch granules as Pickering emulsifiers : Role of octenylsuccinylation and particle size [J] . Food Chemistry, 2019, 283 : 437-444.
- [28] Ge S, Xiong L, Li M, et al. Characterizations of Pickering emulsions stabilized by starch nanoparticles : Influence of starch variety and particle size [J] . Food Chemistry, 2017, 234 : 339-347.
- [29] Liu F, Tang CH. Soy protein nanoparticle aggregates as Pickering stabilizers for Oil-in-Water Emulsions [J] . Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61 (37) : 8888-8898.
- [30] Liu F, Tang CH. Soy glycinin as food-grade Pickering stabilizers : Part. I. Structural characteristics, emulsifying properties and adsorption/arrangement at interface [J] . Food Hydrocolloids, 2016, 60 : 606-619.
- [31] Ju M, Zhu G, Huang G, et al. A novel pickering emulsion produced using soy protein-anthocyanin complex nanoparticles [J] . Food Hydrocolloids, 2019, 99 : 105329.
- [32] Zhang X, Zhou J, Chen J, et al. Edible foam based on pickering effect of bacterial cellulose nanofibrils and soy protein isolates featuring interfacial network stabilization [J] . Food Hydrocolloids, 2020, 100 : 105440.
- [33] Zhang X, Liu Y, Wang Y, et al. Surface modification of cellulose nanofibrils with protein nanoparticles for enhancing the stabilization of O/W pickering emulsions [J] . Food Hydrocolloids, 2019, 97 : 105180.
- [34] Li Q, Chen P, Li Y, et al. Construction of cellulose-based Pickering stabilizer as a novel interfacial antioxidant : A bioinspired oxygen protection strategy [J] . Carbohydrate Polymers, 2020, 229 : 115395.
- [35] Yu S, Zhang D, Jiang J, et al. Biphasic biocatalysis using a CO₂-switchable Pickering emulsion [J] . Green Chemistry, 2019, 21 (15) : 4062-4068.

- [36] Sheldon RA, van Pelt S. Enzyme immobilisation in biocatalysis : why, what and how[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(15): 6223-6235.
- [37] Wang M, Qi W, Su R, et al. Advances in carrier-bound and carrier-free immobilized nanobiocatalysts [J]. Chemical Engineering Science, 2015, 135 : 21-32.
- [38] Wang Z, van Oers MC, Rutjes FP, et al. Polymersome colloidosomes for enzyme catalysis in a biphasic system [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51 (43) : 10746-10750.
- [39] Yang X, Wang Y, Bai R, et al. Pickering emulsion-enhanced interfacial biocatalysis : tailored alginate microparticles act as particulate emulsifier and enzyme carrier [J]. Green Chemistry, 2019, 21 (9) : 2229-2233.
- [40] Wang M, Wang MJ, Zhang SM, et al. Pickering gel emulsion stabilized by enzyme immobilized polymeric nanoparticles : a robust and recyclable biocatalyst system for biphasic catalysis [J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2019, 4 (8) : 1459-1465.
- [41] Wang L, Liu X, Jiang Y, et al. Silica nanoflowers-stabilized Pickering emulsion as a robust biocatalysis platform for enzymatic production of biodiesel [J]. Catalysts, 2019, 9 (12) : 1026.
- [42] Wang L, Liu X, Jiang Y, et al. Biocatalytic Pickering emulsions stabilized by lipase-immobilized carbon nanotubes for biodiesel production [J]. Catalysts, 2018, 8 (12) : 587.
- [43] Jiang H, Li Y, Hong L, et al. Submicron inverse Pickering emulsions for highly efficient and recyclable enzymatic catalysis [J]. Chemistry-An Asian Journal, 2018, 13 (22) : 3533-3539.
- [44] Peng L, Feng A, Liu S, et al. Electrochemical stimulated Pickering emulsion for recycling of enzyme in biocatalysis [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (43) : 29203-29207.
- [45] Jiang Z, Li X, Yang G, et al. pH-responsive surface activity and solubilization with novel pyrrolidone-based Gemini surfactants [J]. Langmuir, 2012, 28 (18) : 7174-7181.
- [46] Liu M, Chen X, Yang Z, et al. Tunable pickering emulsions with environmentally responsive hairy silica nanoparticles [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (47) : 32250-32258.
- [47] Chen Z, Zhou L, Bing W, et al. Light controlled reversible inversion of nanophosphor-stabilized Pickering emulsions for biphasic enantioselective biocatalysis [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136 (20) : 7498-7504.
- [48] Zhang Q, Bai RX, Guo T, et al. Switchable Pickering emulsions stabilized by awakened TiO₂ nanoparticle emulsifiers using UV/ dark actuation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7 (33) : 18240-18246.
- [49] Chen J, Zhu C, Yang Z, et al. Thermally tunable Pickering emulsions stabilized by carbon-dot-incorporated core-shell nanospheres with fluorescence “On-Off” behavior [J]. Langmuir, 2017, 34 (1) : 273-283.
- [50] Zhu Y, Fu T, Liu K, et al. Thermoresponsive Pickering emulsions stabilized by silica nanoparticles in combination with alkyl polyoxyethylene ether nonionic surfactant [J]. Langmuir, 2017, 33 (23) : 5724-5733.
- [51] Huang J, Yang H. A pH-switched Pickering emulsion catalytic system : high reaction efficiency and facile catalyst recycling [J]. Chem Commun, 2015, 51 (34) : 7333-7336.
- [52] Tang J, Zhou X, Cao S, et al. Pickering interfacial catalysts with CO₂ and magnetic dual response for fast recovering in biphasic reaction [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11 (17) : 16156-16163.

(责任编辑 朱琳峰)