

综述

# 天然固体颗粒稳定 Pickering 乳液的研究进展及其在化妆品中的应用

张倩洁<sup>1,2</sup>, 王平礼<sup>1,2</sup>, 张冬梅<sup>1,2</sup>, 蒋汶<sup>1,2</sup>, 张婉萍<sup>1,2\*</sup>

(1. 上海应用技术大学 香料香精技术与工程学院, 上海 201418; 2. 香料香精化妆品省部共建协同创新中心, 上海 201418)

**摘要:** 随着绿色可持续发展理念的深入人心, 人们开始追求安全、无害、无副作用的产品。天然来源的颗粒乳化剂因其无毒性、无刺激性、良好的生物相容性和优异的生物降解性而受到人们越来越多的关注。该文综述了天然来源的固体颗粒制备 Pickering 乳液的研究进展, 包括多糖基颗粒(如淀粉、壳聚糖、纤维素、环糊精等)、蛋白质基颗粒(如乳清分离蛋白、大豆分离蛋白、玉米醇溶蛋白等)及其他类型的颗粒(如黄酮类化合物、多酚类化合物、天然珍珠粉等)和复合型颗粒。此外, 综述了天然来源固体颗粒稳定的 Pickering 乳液在化妆品中的应用, 包括增强乳液体系稳定性、负载生物活性成分和功效协同增效作用等。最后, 对天然来源的固体颗粒稳定的 Pickering 乳液的应用前景进行了展望。

**关键词:** 天然来源固体颗粒; Pickering 乳液; 乳液稳定性; 化妆品应用

**中图分类号:** Q592.6; TQ658 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 12-2377-11

## Research progress and cosmetic applications of Pickering emulsion stabilized with natural solid particles

ZHANG Qianjie<sup>1,2</sup>, WANG Pingli<sup>1,2</sup>, ZHANG Dongmei<sup>1,2</sup>, JIANG Wen<sup>1,2</sup>, ZHANG Wanping<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. Engineering Research Center of Perfume & Aroma and Cosmetics, Ministry of Education, Shanghai 201418, China)

**Abstract:** Safe, harmless products with no side effects are the objects of pursuit as the concept of green and sustainable development becomes more popular. Therefore, particulate emulsifiers from natural sources have attracted more and more attention due to their non-toxicity, non-irritation, good biocompatibility and excellent biodegradability. Herein, the research progress of Pickering emulsions stabilized with naturally derived solid particles, including polysaccharide-based particles such as starch, chitosan, cellulose and cyclodextrin, protein-based particles such as whey protein, soy protein and zein, and other types of particles such as flavonoids, polyphenols and natural pearl powder was introduced. In addition, their cosmetic applications, such as for emulsion stability enhancement, bio-active ingredients loading and efficacy synergy was reviewed. Finally, the future application directions of Pickering emulsions stabilized with naturally derived solid particles was discussed.

**Key words:** natural solid particles; Pickering emulsion; stability of emulsion; application in cosmetics

Pickering 乳液是指由固体颗粒替代传统有机表面活性剂以稳定油水界面所形成的新型乳液体系。与传统表面活性剂相比, 固体颗粒具有低用量、低

刺激性、可重复利用等优点; 此外, 固体颗粒在油水界面的吸附是不可逆的, 因此, 形成的乳液具有高度的稳定性<sup>[1]</sup>。对于固体颗粒而言, 颗粒的表面

收稿日期: 2022-05-15; 定用日期: 2022-07-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220465

基金项目: 上海市科委地方能力建设项目(19090503600)

作者简介: 张倩洁(1987—), 女, 副教授, 博士, E-mail: zhangqj\_sit@126.com。联系人: 张婉萍(1970—), 教授, 博士, E-mail: zhangwanp@126.com。

润湿性是稳定乳液的决定性因素<sup>[2]</sup>，由于稳定油水界面颗粒的类型和来源不同，其表面性质有较大的差异，进而导致形成的 Pickering 乳液的稳定性有所差异。目前，人们发现有许多固体颗粒可用于制备 Pickering 乳液，包括无机颗粒（如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、高岭土、蒙脱土等）<sup>[3-7]</sup>、有机颗粒（如淀粉颗粒、蛋白质颗粒、纤维素纳米晶等）<sup>[8-10]</sup>和聚合物颗粒（如聚苯乙烯、双亲性嵌段共聚物、Janus 粒子等）<sup>[11-13]</sup>。无机纳米颗粒大多亲水性较强，通常需要对颗粒表面进行化学改性，但化学残留杂质限制了它们在食品、化妆品和医药领域中的应用，特别是许多无机纳米颗粒还存在潜在的健康风险，化妆品法规中对无机纳米颗粒的使用进行了诸多规定<sup>[14]</sup>。近年来，天然来源的颗粒由于其无刺激性、无毒性、具有较高的生物相容性和生物降解性等优点，受到人们越来越多的关注<sup>[15]</sup>。本文结合了近年来国内外天然来源的颗粒的研究成果，对天然来源固体颗粒稳定的 Pickering 乳液及其在化妆品中的应用进行归纳和总结，并对天然来源的固体颗粒稳定的 Pickering 乳液的发展前景进行展望。

## 1 不同天然来源的固体颗粒

天然来源的固体颗粒是指从植物、动物或微生物中提取或分离的物质制成的粒子，常见的固体颗粒包括多糖基颗粒和蛋白质基颗粒。相比于刚性的无机纳米颗粒，天然来源的固体颗粒具有一定的柔性，在流变界面上可以拉伸变形，增强颗粒在油水界面上的吸附作用，从而形成更为稳定的 Pickering 乳液<sup>[16]</sup>。

### 1.1 多糖基颗粒

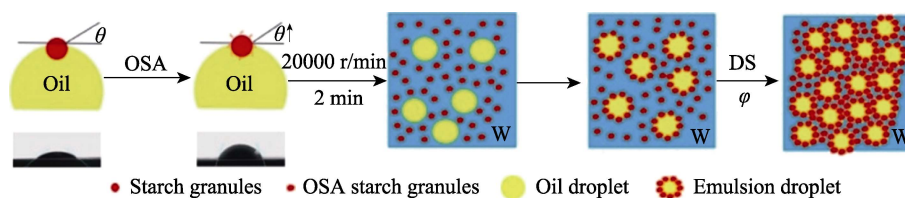
多糖是由多个单糖缩合而成的一类高分子化合

物，多糖在自然界中分布极为广泛，常见的多糖包括淀粉、纤维素、壳聚糖、环糊精等，与合成乳化剂相比，多糖基颗粒具有良好的生物降解性和生物相容性。

#### 1.1.1 淀粉

淀粉是由许多葡萄糖通过糖苷键连接而成的高分子碳水化合物，常存在于各类植物的块茎及籽实中。天然淀粉含有大量羟基，亲水性较强且粒径较大，一般为  $1\sim 100\ \mu\text{m}$ 。固体颗粒粒径越小，对提高乳液稳定性越有利，因此，颗粒粒径通常为  $10\sim 1\times 10^4\ \text{nm}$ <sup>[17]</sup>。

淀粉纳米晶（SNC）是通过水解支链淀粉的无定形部分和连接点，在淀粉颗粒的半晶体结构上经过处理得到的晶体纳米片。通常用物理法或化学法制备 SNC，粒径在  $30\sim 200\ \text{nm}$ ，可制备高效的 Pickering 乳化剂<sup>[18]</sup>。根据植物来源和处理条件的不同，所制备的 SNC 的形态、表面特性、溶胀能力和糊化温度也不同。LI 等<sup>[19]</sup>通过硫酸水解玉米淀粉制备了粒径为  $40\sim 100\ \text{nm}$  的 SNC，以 SNC 为乳化剂，制备出稳定的水包油乳液，其中油相体积分数可达 50%。但是通过化学法制备 SNC 的工艺耗时长，回收率低，不适用于工业生产。由于淀粉链上存在大量的羟基，可通过改性剂与淀粉表面羟基发生吸附、酯化、醚化等反应来改变其润湿性。LI 等<sup>[20]</sup>用辛烯基琥珀酸酐（OSA）对淀粉进行改性，制备 Pickering 乳液，过程示意图见图 1。淀粉分子结合长链疏水的辛烯基从而增加了改性淀粉的疏水性，改性后淀粉颗粒可以稳定地吸附在油水界面处，形成紧密的界面膜，同时形成的淀粉颗粒层也增加了液滴之间的相互作用，体系黏度升高，乳液稳定性增加。YU 等<sup>[21]</sup>用 OSA 对芋头淀粉进行改性，改性后淀粉的疏水性得到提高，并且制备的乳液稳定性随着取代度的增加而提高。



DS 代表 OSA 的取代度； $\phi$  指油相体积分数（10%~90%）

图 1 辛烯基琥珀酸酐改性淀粉稳定 Pickering 乳液的机理<sup>[20]</sup>

Fig. 1 Stabilization mechanism of Pickering emulsions by starch modified with octenyl succinic anhydride<sup>[20]</sup>

除了用化学法对淀粉进行改性，也可通过物理法对淀粉进行改性。LU 等<sup>[22]</sup>用氧化钇稳定的四方氧化锆对玉米淀粉进行研磨，研磨后的淀粉颗粒结构和形态均发生了变化，以研磨后的淀粉为乳化剂，大豆油为油相，制备的乳液在 6 个月的储存期间表现出抗聚结的稳定性。此外，淀粉的乳化能力也取决于淀粉的来源，不同来源淀粉的粒径大小、直链/

支链结构比例、表面性质均存在差异<sup>[23]</sup>。LI 等<sup>[24]</sup>以液体石蜡为油相，研究了大米、糯玉米、小麦和马铃薯淀粉的乳化性能。结果表明，使用大米、糯玉米和小麦淀粉颗粒作为乳化剂可以制备乳液，而马铃薯淀粉没有乳化能力。

#### 1.1.2 纤维素

纤维素是由 D-葡萄糖以 1,4-糖苷键连接而成的

线型均多糖, 主要存在于植物的细胞壁中, 也可由某些细菌合成<sup>[25]</sup>。由于分子内氢键和分子链之间氢键的形成, 纤维素分子链是刚性的, 因此, 纤维素的润湿性较差, 通常采用化学处理、机械处理或酶处理将其制备成纳米纤维素以提升其乳化性能。

纳米纤维素颗粒可以吸附在油水界面并形成桥式结构, 未吸附的颗粒分散在水相, 增强连续相的黏度, 减缓了油滴的运动, 从而提高乳液的稳定性(图 2a)<sup>[26]</sup>。根据纳米纤维素颗粒长度的不同, 又可分为纤维素纳米纤维(CNF)和纤维素纳米晶体(CNC)。CNF 主要是通过机械处理破坏纤维素纤维的内部结构制得, 直径为 10~100 nm, 长度为几微米, 具有较大的纵横比。CNC 主要是通过酸水解或纤维素酶水解去除纤维素的无定形部分, 形成具有高比表面积和高结晶度的棒状粒子, 直径为 5~50 nm, 长度为几百纳米。纳米纤维素颗粒的来源、形态、表面电荷和结晶结构均会影响其乳化性能。不同植物来源的纤维素制备的 CNC 的长度和纵横比存在一定差异性, 从而影响制备乳液的稳定性(图 2b)<sup>[27]</sup>。

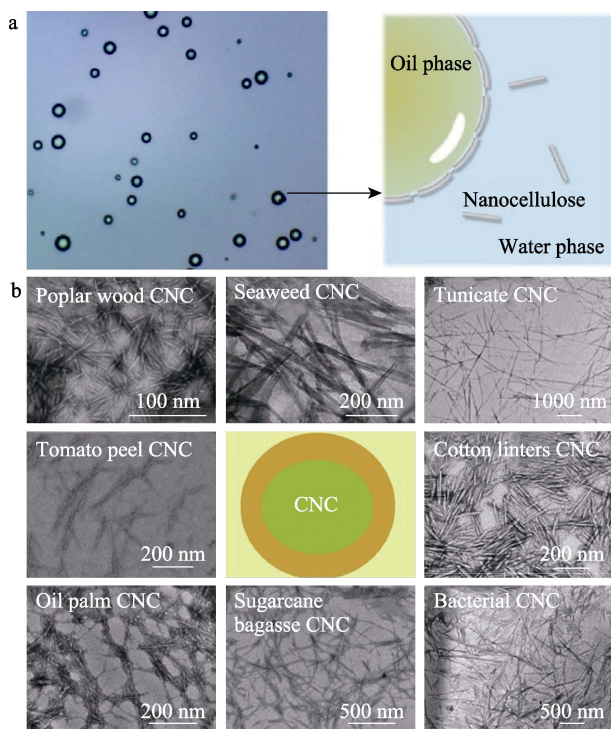


图 2 纳米纤维素颗粒稳定乳液的机理 (a)<sup>[26]</sup>; 不同植物来源提取的纤维素纳米晶体的 TEM 图 (b)<sup>[27]</sup>  
Fig. 2 Mechanism of emulsion stabilized with nanofiber particles (a)<sup>[26]</sup>; TEM images of cellulose nanocrystals extracted from different plants (b)<sup>[27]</sup>

KALASHNIKOVA 等<sup>[28]</sup>的研究表明, 纵横比较大的 CNC 在油水界面吸附后会产生较大的空间位阻, 阻碍部分颗粒的吸附, 而纵横比较小的颗粒则更容易形成致密的界面膜结构。此外, 用化学法制备 CNC 的过程中, 颗粒表面引入带负电的基团, 当

颗粒的表面电荷过高时, 静电排斥力较大, CNC 无法制备稳定的乳液, 通常会向体系中加入氯化钠起到静电屏蔽效应<sup>[29]</sup>。LI 等<sup>[30]</sup>通过酸水解法制备了两种不同晶体结构的 CNC (CNC-I 为针状颗粒, 长约 200 nm, 宽约 16.4 nm; CNC-II 为椭圆形颗粒, 长约 18.8 nm, 宽约 10.9 nm), 以正十六烷为油相, 评估了不同晶型 CNC 的乳化能力, 结果发现, 相同用量下, CNC-II 稳定的乳液粒径约为 58  $\mu\text{m}$ , CNC-I 稳定的乳液粒径约为 30  $\mu\text{m}$ , 因而后者具有更高的离心稳定性。在 CNC-I 的晶体结构中, 纤维素分子链以层状的方式堆叠在一起, 不同层的分子链之间没有氢键的存在, 而在 CNC-II 的晶体结构中, 中心链与角链呈反向平行排布, 纤维素链之间存在分子内氢键, 分子链片之间也存在氢键结合。因此, 不同晶体结构的 CNC 其晶面间距不同, 晶面间距较大的颗粒具有更强的亲水性, 从而导致制备乳液的稳定性下降。

纤维素作为丰度最高的生物聚合物, 具有良好的生物相容性和可再生性, 而 CNC 多从农业废弃物中制备, 有利于材料、环境和社会的可持续发展, 是食品、药品和化妆品领域的理想材料<sup>[31]</sup>。

### 1.1.3 壳聚糖

壳聚糖(CS)是由  $\beta$ -D-氨基葡萄糖和 *N*-乙酰基-D-氨基葡萄糖通过糖苷键重复相连而成的线型多糖, 存在于甲壳类动物的外骨骼和一些真菌的细胞壁中<sup>[32]</sup>。壳聚糖是自然界中惟一的阳离子多糖, 其结构特性可能是具有乳化能力的原因。在碱性条件下, 壳聚糖的氨基基团去质子化, 表面电荷降低, 使壳聚糖自组装成胶体颗粒, 吸附在油水界面, 阻止液滴聚集, 而氨基的存在也使其成为一种 pH 响应性颗粒<sup>[33]</sup>。

REN 等<sup>[34]</sup>用 11-(丁基硒基)十一烷基硫酸钠 ( $\text{C}_4\text{SeC}_{11}\text{S}$ ) 对 CS 进行改性, 制备了  $\text{C}_4\text{SeC}_{11}\text{S}$ -CS 复合颗粒, 以液体石蜡为油相, 制备了具有离子/氧化-还原/pH 三重刺激响应的 Pickering 乳液(图 3)。CS 和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)均可通过静电作用与  $\text{C}_4\text{SeC}_{11}\text{S}$  形成复合颗粒, 当体系中加入 CTAB 时, 由于 CTAB 与  $\text{C}_4\text{SeC}_{11}\text{S}$  的结合能力更强, 使得  $\text{C}_4\text{SeC}_{11}\text{S}$  从复合颗粒中解离导致破乳。硒原子的存在为  $\text{C}_4\text{SeC}_{11}\text{S}$  分子提供了氧化还原响应位点, 当体系中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  时,  $\text{C}_4\text{SeC}_{11}\text{S}$  被氧化为  $\text{C}_4\text{SeC}_{11}\text{S-Ox}$ , 此时颗粒具有很强的亲水性从而无法形成稳定乳液。体系 pH 的变化会影响分子之间的静电作用, 在酸性条件下, 复合物会自缔合形成部分疏水的微米级颗粒, 参与乳液的稳定; 在中性条件下, 复合物间的疏水相互作用和壳聚糖分子间的氢键作用同时被破坏, 导致复合颗粒瓦解, 乳液失去稳定; 在



碱性条件下,壳聚糖在氢键作用下自组装形成胶体颗粒并单独作为颗粒乳化剂稳定乳液。研究还表明,该乳液对姜黄素具有较高的包封率,因此,研究人员可以利用壳聚糖独特的 pH 刺激响应性,将一些活性成分通过 Pickering 乳液进行包封,实现在特定条件下的缓释或靶向释放。

此外,壳聚糖的氨基除了具有 pH 响应性,还可作为反应位点对壳聚糖进行疏水改性。ATARIAN 等<sup>[35]</sup>通过酰胺化反应对壳聚糖进行改性,制备的壳聚糖/硬脂酸钠纳米凝胶颗粒(CS-SA)可以用于稳定水包向日葵籽油 Pickering 乳液,结果表明,由 CS-SA 纳米凝胶稳定的 Pickering 乳液比由 Tween 80 稳定的乳液具有更高的氧化稳定性,因此,通过 Pickering 乳化控制液滴界面特性也为解决食品中脂质的氧化问题提供可行的思路。

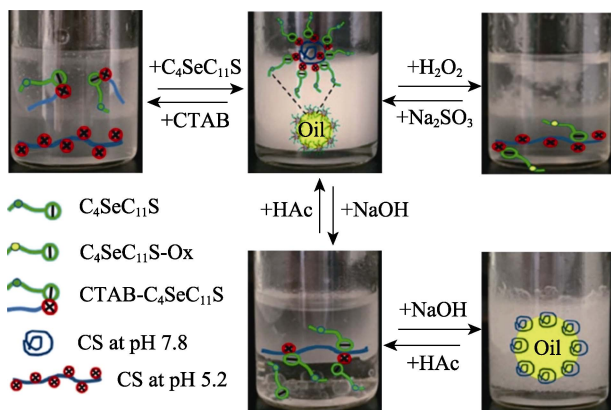


图 3 C<sub>4</sub>SeC<sub>11</sub>S-CS 复合颗粒稳定的 Pickering 乳液的离子/氧化-还原/pH 三重刺激响应机理<sup>[34]</sup>

Fig. 3 Ionic/oxidation-reduction/pH triple stimulus response mechanism of Pickering emulsion stabilized by C<sub>4</sub>SeC<sub>11</sub>S-CS composite particles<sup>[34]</sup>

#### 1.1.4 环糊精

环糊精(CD)是直链淀粉在环糊精葡萄糖基转移酶的作用下生成的一系列环状寡糖,常见的环糊精包括 α-环糊精、β-环糊精、γ-环糊精,其分子呈锥形筒状<sup>[36]</sup>。环糊精具有疏水的内腔和亲水的外表面,使其具有独特的包合作用和良好的乳化性能。

环糊精颗粒的包合作用可以增加一些疏水物质的溶解度和生物利用度并通过内腔包合油相形成包合物颗粒,在油水界面形成界面膜,从而形成稳定的 Pickering 乳液。由于 α-环糊精的分子空腔较小、而 γ-环糊精生产成本较昂贵,目前针对 β-环糊精的相关研究较多。但 β-环糊精的溶解度较差,通常需要通过化学方法或酶促改性的方法对其进行改性,从而提高了其溶解度、乳化能力和其他功能特性<sup>[37]</sup>。XI 等<sup>[38]</sup>通过 β-环糊精和十八烯基琥珀酸酐(ODSA)之间的酯化反应调节环糊精颗粒的两亲性质,获得

了不同取代度的十八烯基琥珀酸环糊精酯(ODS-β-CD)颗粒,β-CD 晶体的笼状结构在引入十八烯基琥珀酰化链后转变为通道结构,进而转变为无定形结构,导致 ODS-β-CD 表面电荷密度、尺寸和接触角均发生了变化。与 β-CD 相比,ODS-β-CD 颗粒表现出更高的乳化能力,由 ODS-β-CD 颗粒稳定的 Pickering 乳液液滴大小在储存 60 d 后基本未发生明显变化(图 4)。安英杰等<sup>[39]</sup>以十二烯基琥珀酸酐(DDSA)和 β-CD 为原料,制备了十二烯基琥珀酸环糊精酯(DDS-β-CD),与 β-CD 相比,DDS-β-CD 的热稳定性有所降低,但其分解温度仍高达 225 °C,依然能够满足在食品和日化等领域中的应用。由 DDS-β-CD 稳定的乳液平均粒径为 4.42 μm,具有良好的稳定性。DDSA 中的疏水长链使 DDS-β-CD 的表面活性得到提高,同时由于羧基的存在,使得液滴表面具有负电性,静电斥力减少了油滴聚集,从而形成了稳定的乳液。

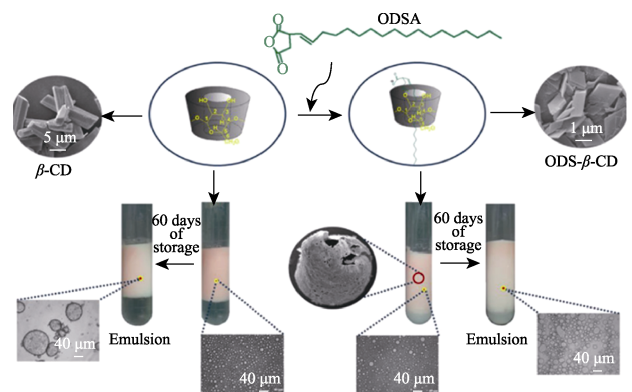


图 4 ODSA 改性 β-CD 的示意图及其制备乳液的显微镜照片<sup>[38]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of ODSA modified β-CD and microscope photos of emulsions<sup>[38]</sup>

#### 1.1.5 其他多糖

透明质酸(HA)是一种直链型线型阴离子黏多糖,广泛分布于软结缔组织细胞的基质中,具有优异的生物相容性和生物降解性。在化妆品中,透明质酸通常作为保湿剂使用;此外,透明质酸仍具有促进组织创伤愈合,保护软骨,调节炎症反应等作用。由于透明质酸结构中含有丰富的羟基和羧基基团,近年来一些研究学者尝试通过酯化反应、酰胺化反应、交联作用等方法对其进行表面改性,赋予透明质酸一定的双亲性以尝试将其作为乳化剂进行使用。TØMMERAAS 等<sup>[40]</sup>利用 OSA 对 HA 进行疏水改性,研究了其在水溶液中的自组装行为以及乳化能力。ZHU 等<sup>[41]</sup>用多巴胺(DA)对透明质酸进行改性,由于疏水作用和苯环的 π 堆积作用,改性后的透明质酸在水溶液中自组装形成双亲性胶束,

这赋予了透明质酸一定的乳化性能, 多巴胺改性的透明质酸对化妆品中常用油脂, 如白油、二甲基硅油和碳酸二辛酯等均有乳化能力 (图 5)。

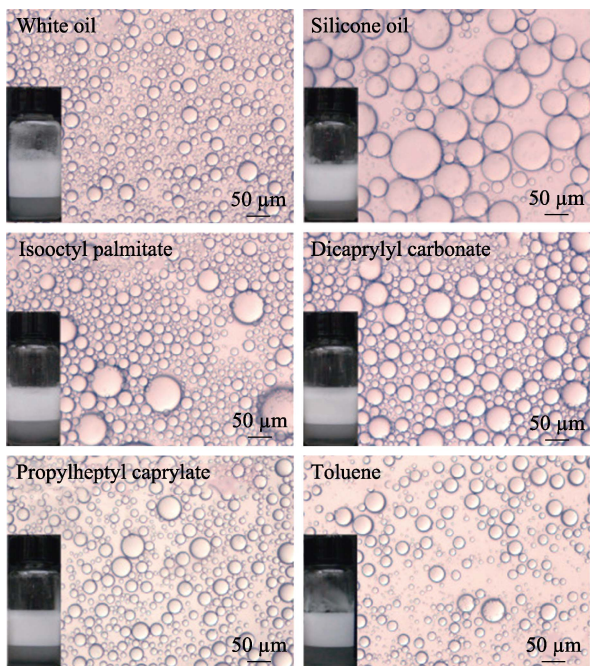


图 5 DA 改性的 HA 稳定不同油相的乳液的外观和显微镜照片<sup>[41]</sup>

Fig. 5 Optical microscope images of the oil-in-water emulsions stabilized by HA-DA nanoparticles using different oils<sup>[41]</sup>

ZHANG 等<sup>[42]</sup>用 L-苯丙氨酸乙酯改性透明质酸, 并负载木瓜蛋白酶, 通过静电和氢键作用形成生物基 Papain/HA-Phe 纳米粒子。结果表明, 复合纳米粒子的形变能力增强, 透明质酸的乳化性能提高且制备的乳液具有一定的美白效果。YANG 等<sup>[43]</sup>通过超声处理从豆渣中提取大豆多糖, 制备的大豆

多糖具有良好的界面吸附能力和优异的乳化性能。当颗粒质量分数超过 0.5%, 随着颗粒质量分数的增加, 乳液的抗聚结能力增强, 乳液在储藏 90 d 后粒径没有发生明显变化。海藻酸钠是存在褐藻类植物中的一种天然多糖, WANG 等<sup>[44]</sup>使用海藻酸盐和蒙脱土 (MMT), 制备了不含表面活性剂的水包油乳液, 乳液在 3 个月内仍具有良好的储存稳定性和抗聚结稳定性, 这是由于海藻酸盐使连续相变稠, 在液滴周围形成凝胶状环境, 由于与 MMT 具有相同的电荷特性, 因此, 还可以修饰 MMT 表面, 协同增强液滴间的静电斥力, 使乳液的稳定性大大提高。

### 1.2 蛋白质基颗粒

蛋白质具有较高的营养价值, 按照来源的不同, 蛋白质基颗粒可分为动物性蛋白和植物性蛋白。相比动物性蛋白, 植物性蛋白的致敏性更低, 来源也更加丰富, 如玉米醇溶白蛋白、大豆分离蛋白、豌豆蛋白、南瓜籽分离蛋白和桃仁分离蛋白等。蛋白质具有两亲性且具有独特的颗粒形状; 此外, 蛋白质还具有快速的界面吸附动力学, 当蛋白质被吸附在界面上时, 它们往往会发生结构展开, 被吸附的蛋白质之间存在相互吸引作用, 为 Pickering 乳液的制备提供了多重优势<sup>[45]</sup>。

#### 1.2.1 乳清分离蛋白

乳清蛋白是从牛奶中提出的一种蛋白质, 将乳清蛋白经过浓缩纯化即可得到乳清分离蛋白 (WPI)。乳清分离蛋白主要包括  $\beta$ -乳球蛋白、 $\alpha$ -乳清蛋白和牛血清蛋白等, 其活性成分丰富, 易于吸收, 营养价值高<sup>[46]</sup>。DAI 等<sup>[47]</sup>用去溶剂法结合京尼平 (GP) 交联制备了食品级  $\beta$ -乳球蛋白纳米粒子 (BLG NPs), BLG NPs 作为乳化剂, 可以制备油相体积分数为 75% 的高内相乳液 (图 6)。

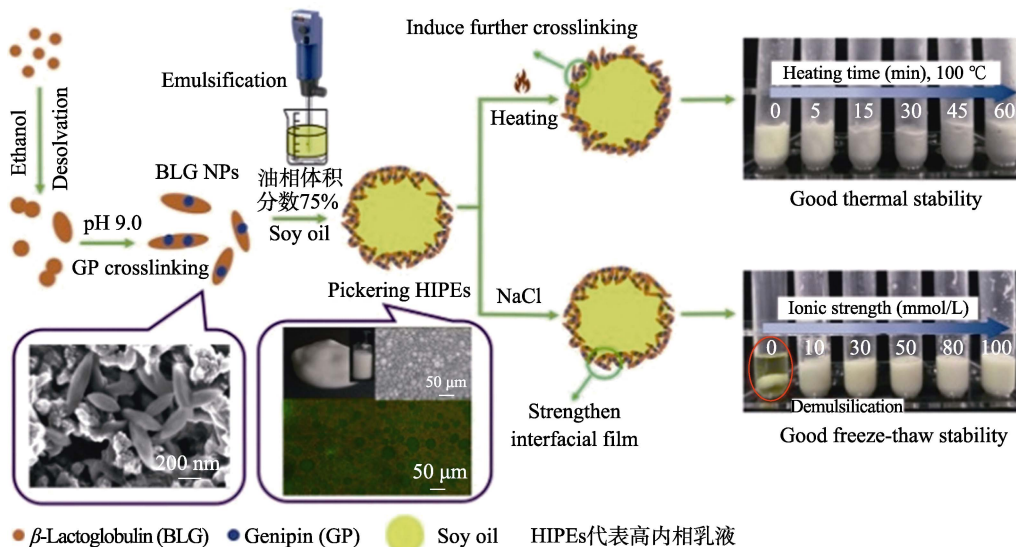


图 6  $\beta$ -乳球蛋白纳米粒子稳定的高内相乳液<sup>[47]</sup>

Fig. 6 High internal phase emulsion stabilized by  $\beta$ -lactoglobulin nanoparticles<sup>[47]</sup>



由于 GP 和  $\beta$ -乳球蛋白之间的进一步交联反应, 热处理可以促进蛋白质互连的形成, 从而赋予乳液良好的热稳定性, 在 100 °C 加热 60 min 后仍保持稳定的乳液状; 乳液还具有优异的离子稳定性, 在高离子强度下, 静电斥力的降低诱导更多 BLG NPs 在界面处积累, 从而产生足够的表面覆盖并加强界面颗粒膜以稳定乳液。WU 等<sup>[48]</sup>用热交联法制备了乳清蛋白纳米粒子, 热处理使球状折叠结构打开伸展, 导致疏水性微结构的暴露, 使乳清蛋白纳米粒子表面部分疏水和部分亲水, 更容易吸附在油水界面, 而乳清蛋白纳米粒子独特的耐热特性可以允许它们在需要热处理的应用中使用。HUANG 等<sup>[49]</sup>用牛血清蛋白 (BSA) 和羧甲基菊糖 (CMI) 制备 BSA/CMI 复合颗粒, 以中链甘油三酯为油相, 制备的 Pickering 乳液可以作为陈皮黄酮的递送载体或负载鼠尾草酸, 既可以促进疏水性功能因子在体内的吸收分布, 还可以提高疏水性抑菌因子在食品体系中的应用效果。

### 1.2.2 玉米醇溶蛋白

玉米醇溶蛋白 (Zein) 是常见的植物性蛋白质, 含有大量非极性氨基酸和较低含量的亲水性氨基酸, 水溶性较差, Zein 具有自组装能力, 当溶液极性增强时, Zein 的溶解度降低, 分子构象发生变化

并自组装形成纳米颗粒, 但单一的 Zein 颗粒制备的乳液不够稳定, 目前许多研究将 Zein 与蛋白质、多糖、多酚或表面活性剂等复合制备纳米颗粒, 从而实现良好的乳化性能<sup>[50]</sup>。一些氨基酸可以通过非共价键与蛋白质结合, 从而改变蛋白质的结构和性质, SONG 等<sup>[51]</sup>用谷氨酸 (Glu) 对 Zein 进行修饰制备了玉米醇溶蛋白-谷氨酸胶体纳米颗粒 (ZCPs), 研究了 Glu 与 Zein 的质量比对胶体纳米粒子的稳定性、粒径、形态和结构的影响, 结果表明, 在交换溶剂过程中, Zein 展开将蛋白质骨架转化为相对静态的展开状态。Glu 与 Zein 的电荷相反, 通过静电相互作用与 Zein 结合, 导致 Zein 骨架变硬, 通过堆积骨架形成球形胶体颗粒, ZCPs 吸附在油滴周围, 溶液中的 Zein 和吸附在油滴表面的 Zein 通过氢键相互作用结合, 形成三维网络结构, 防止油滴聚集 (图 7)。葛思彤等<sup>[52]</sup>通过反溶剂法制备了玉米醇溶蛋白/没食子酸复合纳米颗粒, 以玉米油为油相, 制备了稳定的 Pickering 乳液, Zein 与没食子酸通过非共价键结合, 没食子酸的加入在一定程度上抑制储存过程中脂质的氧化, 并且颗粒吸附在液滴周围, 阻止了促氧化成分进入油相, 从而进一步提升了乳液的氧化稳定性。

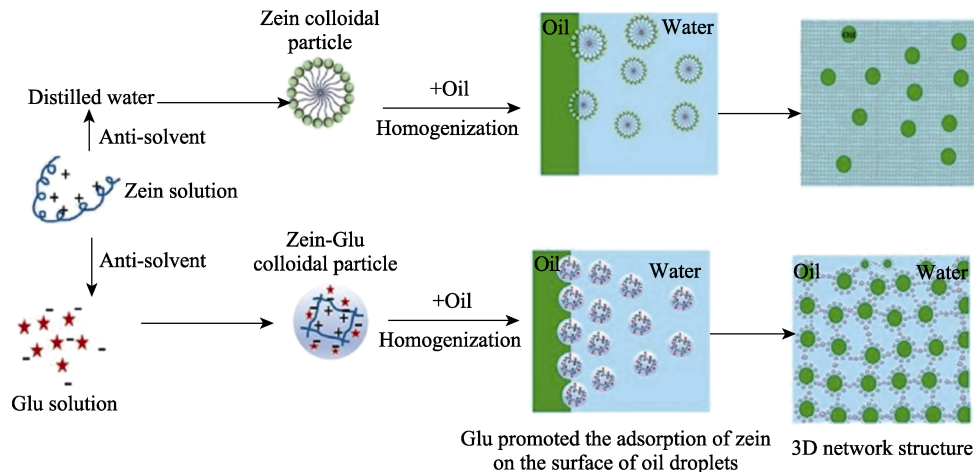


图 7 ZCPs 稳定 Pickering 乳液的机理示意图<sup>[51]</sup>

Fig. 7 Mechanism of Pickering emulsion stabilized with ZCPs<sup>[51]</sup>

### 1.2.3 大豆分离蛋白

大豆种子中的蛋白包括清蛋白和球蛋白, 大豆分离蛋白 (SPI) 是常见的大豆蛋白, 其蛋白含量约为 90%。YI 等<sup>[53]</sup>研究了一种由大豆分离蛋白 (SPI) 和没食子酸共同稳定的具备抗氧化和抗菌性能的 Pickering 乳液, 可作为亲脂性功能食品的递送介质。LIU 等<sup>[54]</sup>通过热诱导和静电筛选使 SPI 聚集成纳米粒子, 用于制备 Pickering 乳液, 随着颗粒浓度的增加, 形成的乳液具有更小液滴尺寸和更高的抗聚结性。

### 1.3 其他类型颗粒

除了常见的多糖基和蛋白质基颗粒, 一些植物的次级代谢产物和天然来源的矿物颗粒也可用于稳定乳液。

大部分的黄酮类化合物, 如芸香苷、柚皮苷均以颗粒形式存在, 它们在水中的溶解度随着 pH 的变化而变化。LUO 等<sup>[55]</sup>研究了 pH 对黄酮类化合物稳定的 Pickering 乳液液滴大小的影响; 此外, 富含芦丁的荞麦茶提取物也被证明可以稳定 Pickering 乳液。ZEMBYLA 等<sup>[56]</sup>使用姜黄素和槲皮素颗粒来稳定

W/O 型 Pickering 乳液, 槲皮素和姜黄素分别在质量分数为 0.14% 和 0.25% 时形成较小的液滴。ZHANG 等<sup>[57]</sup>报道了超细珍珠粉可作为高内相 Pickering 乳液 (HIPPE) 的稳定剂。与珍珠粉 (PP) 相比, 经物理研磨处理的超细珍珠粉 (UPP) 的乳化性能大大提高, 使其能够稳定更高体积分数的油相; 随着超细珍珠粉质量分数的增加, 制备的乳液液滴粒径逐渐减小, 稳定性提高 (图 8)。黄酮类、多酚类化合物和珍珠粉由于自身具有一定的功效性, 因此, 可以对这些类型的颗粒进行合理设计制备 Pickering 乳液, 将其应用在食品、药品和化妆品中。

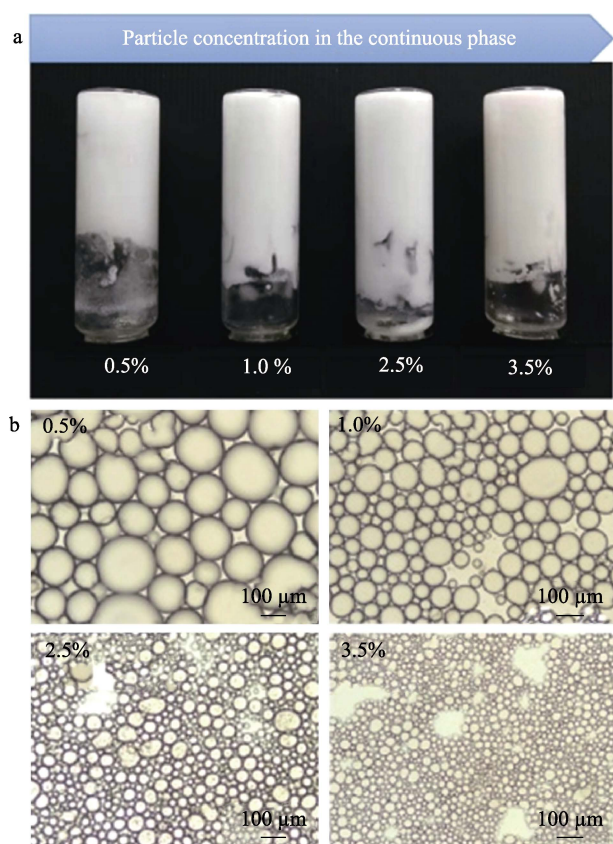


图 8 不同质量分数的超细珍珠粉稳定的 HIPPE 乳液的外观照片 (a) 和显微镜图像 (b)<sup>[57]</sup>

Fig. 8 Appearance photos (a) and microscope images (b) of HIPPE emulsion stabilized by ultrafine pearl powder with different mass fractions<sup>[57]</sup>

#### 1.4 复合型颗粒

天然来源的固体颗粒除了可以单独稳定乳液, 不同类型颗粒之间还通过多种作用力, 如静电作用、氢键、范德华力等形成复合颗粒, 更好地提升乳液的稳定性, 常见的是多糖-多糖复合颗粒和多糖-蛋白质复合颗粒<sup>[58]</sup>。

几丁质的结构具有优越的抗菌性能, 但其在水和大多数有机溶剂中的不溶性限制了其应用。LIU 等<sup>[59]</sup>研究表明, 带正电荷的几丁质纳米晶体 (ChN)

和带负电荷岩藻依聚糖 (F) 在酸性条件下可以通过静电相互作用生成聚电解质络合物, 络合物可以形成致密的网络结构以稳定 Pickering 乳液, 乳液表现出优异的存储稳定性。LI 等<sup>[60]</sup>采用反溶剂沉淀法制备了 10 种大麦醇溶蛋白-壳聚糖复合颗粒 (HCPs), 大麦醇溶蛋白与壳聚糖的质量比为 2:1 时, HCPs 显示出优异的润湿性, 以辛酸/癸酸甘油三酯为油相, 当油相体积分数达到 60% 时, Pickering 乳液中形成了弹性凝胶状网络, 乳液黏度提高, 储存 14 d 内没有出现相分离, 具有长期的储存稳定性。SU 等<sup>[61]</sup>制备了具有优异性能的  $\beta$ -乳球蛋白 ( $\beta$ -lg)-阿拉伯树胶 (GA) 颗粒作为用于递送叶黄素的颗粒稳定剂, GA 分子吸附到  $\beta$ -lg 纳米粒子的表面, 形成具有核壳结构的复合颗粒。以中链甘油三酯为油相制备 Pickering 乳液并对叶黄素进行包封, 在储存 12 周后, 高达 91.1% 的叶黄素仍保留在含有体积分数为 70% 油相的乳液凝胶中。

## 2 天然来源固体颗粒稳定的 Pickering 乳液在化妆品中的应用

乳液作为化妆品中最常见的剂型之一, 在设计化妆品配方时需要考虑许多因素, 如产品的稳定性、安全性、功效性等。与表面活性剂相比, 一方面, 固体颗粒不可逆地吸附在油水界面, 使乳液具有强稳定性; 另一方面, 天然来源的固体颗粒无毒性和刺激性, 可以保证其制备的乳液的安全性; 此外, Pickering 乳液在活性成分的封装与递送过程中具有十分明显的优势, 可以提高化妆品中的活性成分的生物利用度, 因此, 天然来源的固体颗粒稳定的 Pickering 乳液可以兼顾化妆品的产品需求性, 在化妆品行业中具有广阔的应用前景。

### 2.1 增强乳液体系稳定性

由于表面活性剂制备的乳液是热力学和动力学不稳定体系, 乳液的不稳定性通常表现为 Ostwald 熟化、分层、沉降、絮凝、聚结、破乳等一系列过程。因此, 乳液的稳定性是化妆品产品开发过程中所需考察的重要性能, 可以通过乳液的微观结构变化和宏观状态变化来量化<sup>[62]</sup>。固体颗粒作为 Pickering 乳化剂稳定乳液时, 由于其在油水界面的吸附是不可逆的, 且大多数天然来源的颗粒之间由于非共价作用力能够形成液滴网络结构, 因此, 可以增加乳液储存期间的抗聚结性, 提高乳液的稳定性。TIMGREN 等<sup>[63]</sup>对室温储存两年的 OSA 改性淀粉颗粒稳定的乳液进行微观分析, 发现乳液液滴大小与最初的液滴大小相差不到 3%, 且乳状层基本保持不变。SONG 等<sup>[64]</sup>使用 OSA 改性的淀粉颗粒与小分子表面活性剂复



配, 制备了水包向日葵油乳液, 在 50 °C 的加速氧化实验条件下, 研究了乳液的物理和氧化稳定性, 结果表明, 淀粉颗粒可以与阴离子表面活性剂很好地相容, 储存 14 d 后, 乳液液滴大小并未发生明显变化。

多重结构乳液是一种既含有水包油型 (O/W) 又含有油包水型 (W/O) 的复合体系, 其独特的“两膜三相”结构, 使其可以同时包覆亲水性活性成分和亲油性活性成分, 在化妆品中具有潜在的应用价值, 受到研究学者越来越多的关注。多重结构乳状液由于必须同时形成两个性质截然相反的界面, 如 O/W 和 W/O 界面, 一方面, 吸附于指定界面上的乳化剂, 针对另一个界面可能产生破乳作用; 另一方面, 分别吸附于 O/W 界面与 W/O 界面的乳化剂分子处于动态平衡, 在储存过程中可能出现相互迁移的现象, 进而破坏已有界面的稳定性, 因此, 多重结构乳液的稳定性也是限制其广泛应用的重要因素。近年来, 一些研究学者尝试将固体颗粒乳化剂应用于多重结构乳液中, 以期提升其稳定性。MAREFATI 等<sup>[65]</sup>以聚甘油-聚蓖麻油酸酯为内相乳化剂, OSA 改性的藜麦淀粉为外相乳化剂, 分别以液态乳木果油和固态乳木果油为油相, 制备了 W/O/W 多重乳液, 并考察了双乳液的包封率和包封稳定性。结果表明, 淀粉颗粒在油水界面处的吸附和低流动性有助于保持分散在乳化油中的内部水滴的稳定, 亲水性示踪剂的初始封装率超过 98.5%, 并且在储存期 21 d 后封装率仍保持在 90% 以上。当初始封装率约为 95% 并且在储存几周后仍为 70%~80% 时, 即可认为多重乳液具有良好的稳定性。研究还发现, 固体油基乳液的稳定性高于液体油基乳液, 因为水相的结晶 (当油相仍处于液态时) 可能会迫使油滴之间彼此接近, 从而导致乳液的不稳定。

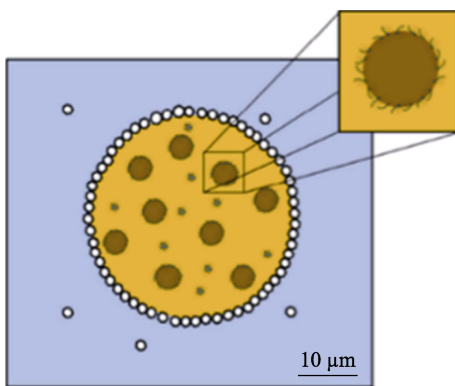


图 9 藜麦淀粉稳定多重乳液机理<sup>[65]</sup>

Fig. 9 Stability mechanism of multiple emulsions of quinoa starch<sup>[65]</sup>

## 2.2 负载生物活性成分

茶多酚、白藜芦醇 (RSV) 等活性成分应用在

化妆品中时, 一般存在不易配伍, 对光、热等敏感, 稳定性较差等问题, 因此, 可采用乳液系统对生物活性物质进行封装和控释。

白藜芦醇是一种天然多酚, 具有显著的抗氧化效果, 但由于水溶性差且对光敏感, 影响了其生物利用度。SHARKAWY 等<sup>[66]</sup>使用壳聚糖/阿拉伯胶复合纳米颗粒稳定的 Pickering 乳液包封白藜芦醇, 并评估了白藜芦醇的皮肤吸收性和渗透性。壳聚糖基于其阳离子性质, 能够打开带有负电荷的角质层细胞之间的连接, 增加细胞间隙并松散角质细胞。这种渗透增强效应允许 RSV 穿过角质层, 使其在表皮和真皮中积聚。光稳定性实验结果也表明, Pickering 乳液可保护白藜芦醇免受紫外线辐射的降解。精油是由芳香植物体内的次级代谢产物形成的具有强烈芳香气味的物质, 可应用于肤用、毛发用、口腔用化妆品中, 但精油也存在水溶性低、挥发性高、稳定性差等问题。天然来源的颗粒无毒、无刺激性, 由其稳定的 Pickering 乳液可以作为模板制备一些功能材料, 应用在化妆品中。MWANGI 等<sup>[67]</sup>使用壳聚糖纳米粒子稳定的 Pickering 乳液作为模板制备含有生育三烯酚的壳聚糖微胶囊 (CMC), 壳聚糖的氨基基团可以与三聚磷酸钠 (TPP) 交联形成微胶囊外壳, 交联过程的 pH 会影响 CMC 的尺寸和结构, 从而导致微胶囊对油脂的包封率不同 (图 10)。

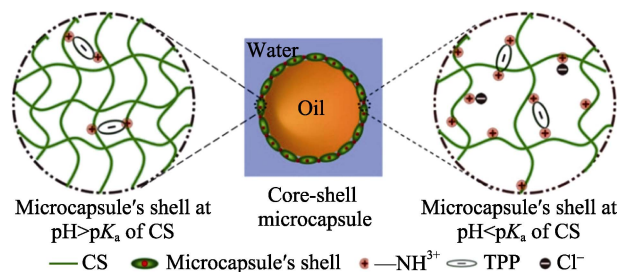


图 10 酸性和碱性环境下壳聚糖微胶囊外壳形成的示意图<sup>[67]</sup>

Fig. 10 Illustration of the shell of the chitosan microcapsules in acidic and basic milieus<sup>[67]</sup>

在酸性条件下, CS 聚合物链上的氨基被质子化, 导致分子内和分子间静电排斥和 CS 的亲水性增加 CMC 壳膨胀, 随后部分壳溶解, 形成多孔结构, 油相成分更容易释放。在碱性条件下, CS 聚合物链上残留的带正电荷的氨基一部分是交联的, 而其余的是去质子化的, 这种效应导致静电排斥减少, 随后, 液-液界面处聚合物链塌缩或聚集, 形成了牢固且连续的屏障, 提高了 CMC 壳的完整性。此外, 排斥力的降低让未吸附的壳聚糖纳米粒子沉积在微胶囊的外壁上, 进一步增加壳的坚固性, 从而促使油脂保留在 CMC 中。因此, 通过调整交联条件, 可



以设计定制能够控制亲脂性化合物释放的微胶囊。ZHANG 等<sup>[68]</sup>以 CNC 稳定的 Pickering 乳液为模板, 通过 Pickering 乳液聚合制备了疏水性和亲水性的中空微胶囊, 可用于封装和缓释化妆品中的活性成分。

### 2.3 功效协同增效作用

防晒剂按照防晒机理可分为化学防晒剂和物理防晒剂, 化学防晒剂主要通过吸收紫外线, 使电子跃迁达到激发态, 减少紫外线对皮肤的伤害, 化学防晒剂的紫外线吸收能力强, 但是存在安全性和刺激性的问题。天然来源的防晒剂由于其安全无毒性 and 功效性, 近年来受到人们较多的关注。研究表明, 咖啡油和改性淀粉对紫外线具有光防护效果, MARTO 等<sup>[69]</sup>基于 Pickering 乳液设计了一种具有高 UVA 和 UVB 防护效果的防晒配方, 通过结合改性淀粉颗粒制备了不含表面活性剂的防晒乳液, 结果表明, 淀粉基 Pickering 乳液配方产品能减少紫外线对皮肤的伤害, 淀粉颗粒和咖啡油起到协同增效作用。此外, 体内和体外的安全性和生物活性实验表明, 淀粉基 Pickering 乳液对皮肤无刺激性。此外, 部分天然来源的颗粒本身具有抗氧化作用, CHEN 等<sup>[70]</sup>通过多酚缩合反应制备了功能性茶多酚纳米颗粒, 这些颗粒可以形成稳定的 Pickering 乳液并且能够有效清除自由基, 起到抗氧化的功效。

## 3 结论

目前, 中国化妆品行业正处于快速增长阶段, 但本土企业格局分散, 集中度较低, 外资品牌仍主导高端市场。与国际化妆品相比, 中国化妆品在原料的许可机制和基础研究方面仍然存在一定的差距。因此, 中国化妆品行业可以关注产业发展的空白点, 增加化妆品的新功能。化妆品行业发展多元化且更新快速, 在化妆品技术的不断发展过程中, 化妆品行业先后经历了化学添加技术、天然成分萃取分离技术、自由基理论和皮肤零负担等理念的更迭。以天然来源的固体颗粒稳定的乳液在化妆品中具有十分广阔的应用前景:

(1) 天然来源的颗粒乳化剂来源丰富, 种类多样, 安全无毒性且易于降解, 既可以满足人们对绿色产品的需求, 还可以发挥 Pickering 乳液独特的优势。

(2) 在化妆品中, 固体颗粒除了提高乳液稳定性外, 通过调节固体颗粒的表面性质, 还可以增强产品应用过程中的感官感觉、产品和质地等。

(3) 通过 Pickering 乳液还可以包埋缓释功效成分, 促进透皮吸收等, 尤其是具有环境刺激响应性的生物来源的颗粒也是目前的研究热点。

尽管天然来源的固体颗粒有许多优点, 但制备

的 Pickering 乳液还存在一些不足之处, 相对于传统的表面活性剂, 固体颗粒稳定乳液的液滴一般尺寸相对较大, 而基于天然来源的颗粒稳定的乳液大多还局限于实验研究阶段, 尚未在市场上被广泛推广, 因此, 制备工艺的放大对乳液性能的影响仍然需要人们去深入研究。此外, 一些天然来源的固体颗粒成分在纯度上不如合成的表面活性剂, 因此, 选择合适的分离纯化方法也仍然是一个挑战。

### 参考文献:

- [1] YU M Y (喻明英), WANG J (王靖), YANG C (杨成), *et al.* Advances in the applications of Pickering emulsion in cosmetics[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*(日用化学工业), 2019, 49(6): 398-402.
- [2] YI C L (易成林), YANG Y Q (杨逸群), JIANG J Q (江金强), *et al.* Research and application of particle emulsifiers[J]. *Progress in Chemistry* (化学进展), 2011, 23(1): 65-79.
- [3] BINKS B P, LUMSDON S O. Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica[J]. *Langmuir*, 2000, 16(6): 2539-2547.
- [4] WANG J, YU M Y, YANG C. Colloidal TiO<sub>2</sub> nanoparticles with near-neutral wettability: An efficient Pickering emulsifier[J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2019, 570: 224-232.
- [5] LI Q, ZHANG Y H, MIAO Q, *et al.* Rheological properties of oil-water Pickering emulsion stabilized by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> solid nanoparticles[J]. *Open Physics*, 2020, 18(1): 1188-1200.
- [6] MO S P, PAN T, WU F, *et al.* Facile one-step microwave-assisted modification of kaolinite and performance evaluation of Pickering emulsion stabilization for oil recovery application[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 238: 257-262.
- [7] WANG J, DENG H Y, SUN Y J, *et al.* Montmorillonite and alginate co-stabilized biocompatible Pickering emulsions with multiple-stimulus tunable rheology[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 562: 529-539.
- [8] CAI X R, WANG Y, DU X F, *et al.* Stability of pH-responsive Pickering emulsion stabilized by carboxymethyl starch/xanthan gum combinations[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 109: 106093.
- [9] SONG T, XIONG Z Y, SHI T, *et al.* Effect of glutamic acid on the preparation and characterization of Pickering emulsions stabilized by zein[J]. *Food Chemistry*, 2021, 366(1/2): 130598.
- [10] MITBUMRUNG W, SUPHANTHARIKA M, MCCLEMENTS D J, *et al.* Encapsulation of vitamin D<sub>3</sub> in Pickering emulsion stabilized by nanofibrillated mangosteen cellulose: Effect of environmental stresses[J]. *Journal of Food Science*, 2019, 84(11): 3213-3221.
- [11] LI W, SUZUKI T, MINAMI H. The interface adsorption behavior in a Pickering emulsion stabilized by cylindrical polystyrene particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 552: 230-235.
- [12] XU J F, SUN Y H, CHEN J, *et al.* Novel application of amphiphilic block copolymers in Pickering emulsions and selective recognition of proteins[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(4): 3028-3034.
- [13] XIE S T, CHEN S, ZHU Q F, *et al.* Janus nanoparticles with tunable amphiphilicity for stabilizing Pickering-emulsion droplets via assembly behavior at oil-water interfaces[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(23): 26374-26383.
- [14] OBERDÖRSTER G, OBERDÖRSTER E, OBERDÖRSTER J. Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2005, 113(7): 823-839.
- [15] 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.
- [16] STYLE R W, ISA L, DUFRESNE E R. Adsorption of soft particles at fluid interfaces[J]. *Soft Matter*, 2015, 11(37): 7412-7419.
- [17] YANG C X (杨传玺), WANG X N (王小宁), YANG C (杨城). Research progress on the stability of Pickering emulsion[J]. *Science & Technology Review (科技导报)*, 2018, 36(5): 70-76.
- [18] ASGHARI A K, NORTON I, MILLS T, *et al.* Interfacial and foaming characterisation of mixed protein-starch particle systems for food-foam applications[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 53: 311-319.
- [19] LI C, SUN P D, YANG C. Emulsion stabilized by starch nanocrystals[J]. *Starch-Stärke*, 2012, 64(6): 497-502.
- [20] LI S N, ZHANG B, TAN C P, *et al.* Octenylsuccinate quinoa starch granule-stabilized Pickering emulsion gels: Preparation, microstructure and gelling mechanism[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 91: 40-47.
- [21] YU Z Y, JIANG S W, ZHENG Z, *et al.* Preparation and properties of OSA-modified taro starches and their application for stabilizing Pickering emulsions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 137: 277-285.
- [22] LU X X, JIE X, HUANG Q R. Pickering emulsions stabilized by media-milled starch particles[J]. *Food Research International*, 2017, 105:140.
- [23] HE G Q, SONG X Y, RUAN H, *et al.* Octenyl succinic anhydride modified early indica rice starches differing in amylose content[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(7): 2775-2779.
- [24] LI C, LI Y X, SUN P D, *et al.* Pickering emulsions stabilized by native starch granules[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 431(33): 142-149.
- [25] KALASHNIKOVA I, BIZOT H, CATHALA B, *et al.* Modulation of cellulose nanocrystals amphiphilic properties to stabilize oil/water interface[J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(1): 267-275.
- [26] TANG M (汤淼), CHEN Z M (陈智敏), ZHOU X Y (周晓燕). Progress in cellulose-based Pickering emulsions[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology (纤维素科学与技术)*, 2021, 29(2): 36-47.
- [27] DAI H J, WU J H, ZHANG H, *et al.* Recent advances on cellulose nanocrystals for Pickering emulsions: Development and challenge[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 102: 16-29.
- [28] KALASHNIKOVA I, BIZOT H, BERTONCINI P, *et al.* Cellulosic nanorods of various aspect ratios for oil in water Pickering emulsions[J]. *Soft Matter*, 2012, 9(3): 952-959.
- [29] MICHAEL ESKIN N A, NI Y, DUAN H, *et al.* The application of cellulose nanocrystals in Pickering emulsion as the particle stabilizer [J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2021, 29(3): 39-46.
- [30] LI X, LI J, GONG J, *et al.* Cellulose nanocrystals (CNCs) with different crystalline allomorph for oil in water Pickering emulsions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 183: 303-310.
- [31] ANGKURATIPAKORN T, SRIPRAI A, TANTRAWONG S, *et al.* Fabrication and characterization of rice bran oil-in-water Pickering emulsion stabilized by cellulose nanocrystals[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 522: 310-319.
- [32] 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.
- [33] SHARKAWY A, BARREIRO M F, RODRIGUES A E. Chitosan-based Pickering emulsions and their applications: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 250(10): 116885.
- [34] REN X F, HE S, LIU D Q, *et al.* Multistimuli-responsive Pickering emulsion stabilized by se-containing surfactant-modified chitosan[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(13): 3986-3994.
- [35] ATARIAN M, RAJAEI A, TABATABAEI M, *et al.* Formulation of Pickering sunflower oil-in-water emulsion stabilized by chitosan-stearic acid nanogel and studying its oxidative stability[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 210:47-55.
- [36] PITHA J, RAO C T, LINDBERG B, *et al.* Distribution of substituents in 2-hydroxypropyl ethers of cyclomaltoheptaose[J]. *Carbohydrate Research*, 1994, 200:429-435.
- [37] YUAN C, CHENG C Y, CUI B. Pickering emulsions stabilized by cyclodextrin nanoparticles: A review[J]. *Starch-Stärke*, 2021, 73(11/12): 2100077.
- [38] XI Y K, LUO Z G, LU X X, *et al.* Modulation of cyclodextrin particle amphiphilic properties to stabilize Pickering emulsion[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(1): 228-237.
- [39] AN Y J (安英杰), LI T T (李田田), WANG R L (王若琳), *et al.* Preparation of dodecyl succinate cyclodextrin ester and its emulsifying properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(1): 97-102.
- [40] TØMMERAAS K, MELLERGAARD M, MALLE B M, *et al.* New amphiphilic hyaluronan derivatives based on modification with alkenyl and aryl succinic anhydrides[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 85(1): 173-179.
- [41] ZHU Y, WANG J Q, LI X J, *et al.* Self-assembly and emulsification of dopamine-modified hyaluronan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 123: 72-79.
- [42] ZHANG C G, YE Z, JING L, *et al.* Self-assembled Papain/HA-Phe composite nanoparticles and emulsification properties[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2016, (7): 963-970.
- [43] YANG T, LIU T X, LI X T, *et al.* Novel nanoparticles from insoluble soybean polysaccharides of Okara as unique Pickering stabilizers for oil-in-water emulsions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 94: 255-267.
- [44] WANG J, DENG H Y, SUN Y J, *et al.* Montmorillonite and alginate co-stabilized biocompatible Pickering emulsions with multiple-stimulus tunable rheology[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 562: 529-539.
- [45] YAN X J, MA C C, CUI F Z, *et al.* Protein-stabilized Pickering emulsions: formation, stability, properties, and applications in foods[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 103: 293-303.
- [46] HU M, MCCLEMENTS D J, DECKER E A. Lipid oxidation in corn oil-in-water emulsions stabilized by casein, whey protein isolate, and soy protein isolate[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(6): 1696-1700.
- [47] DAI H J, LI Y, MA L, *et al.* Fabrication of cross-linked  $\beta$ -lactoglobulin nanoparticles as effective stabilizers for Pickering high internal phase emulsions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 109: 106151.
- [48] WU J D, SHI M X, LI W, *et al.* Pickering emulsions stabilized by whey protein nanoparticles prepared by thermal cross-linking[J]. *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, 2015, 127: 96-104.
- [49] HUANG G Y, LIU J, JIN W P, *et al.* Formation of nanocomplexes between carboxymethyl inulin and bovine serum albumin via pH-induced electrostatic interaction[J]. *Molecules*, 2019, 24(17): 3056.
- [50] GE S T (葛思彤), JIA R (贾睿), LIU H M (刘回民), *et al.* Progress in preparation and application of zein-based nanoparticles[J]. *Food Science (食品科学)*, 2021, 42(15): 285-292.
- [51] SONG T, XIONG Z Y, SHI T, *et al.* Effect of glutamic acid on the preparation and characterization of Pickering emulsions stabilized by zein[J]. *Food Chemistry*, 2022, 366: 130598.
- [52] GE S T (葛思彤), LI Q (李琦), JIA R (贾睿), *et al.* Based on zein/gallic acid composite nanoparticles improves the oxidation stability of corn oil Pickering emulsion[J]. *Food Science (食品科学)*, 2022, 43(20): 78-85.
- [53] YI F P, WU K W, YU G F, *et al.* Preparation of Pickering emulsion based on soy protein isolate-gallic acid with outstanding antioxidation and antimicrobial[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2021, 206: 111954.
- [54] LIU F, TANG C H. Soy protein nanoparticle aggregates as Pickering stabilizers for oil-in-water emulsions[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(37): 8888-8898.
- [55] LUO Z, MURRAY B S, ROSS A L, *et al.* Effects of pH on the ability of flavonoids to act as Pickering emulsion stabilizers[J]. *Colloids & Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, 92: 84-90.