维生素 E 复凝聚微胶囊的制备及其稳定性研究

孙欣, 黄国清, 王希彬, 肖军霞

(青岛农业大学食品科学与工程学院,山东青岛 266109)

摘要:本文以大豆分离蛋白(Soybean protein isolate, SPI)和壳聚糖为壁材,通过复凝聚法制备维生素 E (Vitamin E, VE) 微胶囊,研究了 VE/SPI 质量比对 VE 包埋产率和包埋效率的影响,比较了戊二醛、谷氨酰胺转氨酶交联对 VE 复凝聚微胶囊释放效果的影响,并探讨了谷氨酰胺转氨酶交联的 VE 复凝聚微胶囊在不同温度、光照和湿度条件下的稳定性。结果表明,当 VE 与 SPI 的质量比为 1:2 时,微胶囊包埋效果最好,包埋产率和效率分别达到了 91.48%和 86.45%。戊二醛和谷氨酰氨转氨酶交联显著提高了微胶囊中 VE 的缓释能力,在无水乙醇中浸泡 5 h 后,VE 的累计释放率分别为 47%和 42%。稳定性研究表明,与游离 VE 相比,微囊化显著提高了 VE 在不同温度、光照及湿度条件下的稳定性。因此,利用 SPI-壳聚糖复凝聚体系制备的 VE 微胶囊在食品工业具有广阔的应用前景。

关键词: 复凝聚; 微囊化; 维生素 E; 稳定性

文章篇号: 1673-9078(2017)7-118-124

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.7.018

Preparation of Vitamin E Microcapsules by Complex Coacervation and

Stability Evaluation

SUN Xin, HUANG Guo-qing, WANG Xi-bin, XIAO Jun-xia

(College of Food Science and Engineering, Qingdao Agriculture University, Qingdao 266109, China)

Abstract: Vitamin E (VE) microcapsules were prepared through complex coacervation with soybean protein isolate (SPI) and chitosan as wall materials. The effect of VE /SPI mass ratio on the encapsulation yield and efficiency were studied, the influences of crosslinking by glutaraldehyde or transglutaminase on the release of VE from the coacervated microcapsules were compared, and the stability of transglutaminase-crosslinked VE microcapsules under different temperatures, light exposure, and humidity conditions was evaluated. The results revealed that the VE /SPI mass ratio of 1:2 led to the optimum microencapsulation performance, and the encapsulation yield and efficiency reached up to 91.48% and 86.45%, respectively. Crosslinking by glutaraldehyde and glutamine transaminase greatly improved the sustained release capability of the microcapsules, and the cumulative releases of VE were as low as 47 and 42%, respectively, after incubation in anhydrous ethanol for five hours. Comparisons with free VE revealed that the microencapsulation by SPI-chitosan coacervation system enhanced the stability of VE against heating, light, and humidity. Hence, the VE microcapsules prepared by SPI-chitosan coacervation have potential applications in the food industry.

Key words: complex coacervation; microencapsulation; vitamin E; stability

维生素 E (Vitamin E, VE) 又名生育酚,是指含苯并二氢吡喃结构并具有 α-生育酚活性的一类化合物,是人体必需的脂溶性维生素,具有预防衰老、维持机体正常的繁殖机能、增强免疫力等功能^[1]。VE 作为必需的营养物质已广泛应用于医药、食品、化妆品

收稿日期: 2016-11-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(31571890); 山东省自然科学基金项目(ZR2015CM037)

作者简介: 孙欣(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: 肖军霞(1977-),女,博士,教授,研究方向: 食品组分及稳态 化技术 及饲料等产品中。但是 VE 难以均匀的分散到食品基质中,且对氧非常敏感,这极大的限制了其在食品工业中的应用^[2]。目前,增强 VE 稳定性和分散性的方法主要有乳化^[3]、制备纳米颗粒^[4]及微囊化^[5]等。

微囊化是提高油溶性物质稳定性、分散性和扩大使用范围的有效手段,常用的微囊化方法有喷雾干燥 [6]、溶剂蒸发^[7]和界面聚合^[8]等。已有学者对 VE 的微囊化工艺及所得微胶囊的稳定性进行了研究。例如,Chaiyasat 等^[9]以聚乳酸为壁材通过溶剂蒸发法制备 VE,发现聚乳酸的分子量对包埋效果有重要影响;Sharipova 等^[10]采用一种聚电解质-表面活性剂复合物(聚丙烯酸钠-十二烷基三甲基溴化铵)包埋 VE,并

对 VE 的释放规律进行了研究; 敖慧君^[11]以 β-环糊精为壁材制备了 VE 微胶囊,解决了 VE 易氧化、遇光不稳定的问题; 潘波等人^[12]则以海藻酸钠为壁材,采用微胶囊造粒仪制备了 VE 微胶囊,为 VE 微胶囊的制备提供了一种新的思路。

复凝聚是一种新兴的微囊化方法,其利用两种带不同电荷的聚电解质之间的静电相互作用达到包埋芯材的目的^[13]。与其它微囊化方法相比,复凝聚法具有安全性高、反应条件温和、包埋效率高、控释性好等特点,因此在食品领域具有极大的应用潜力^[14]。已有学者就复凝聚微囊化技术在 VE 包埋中的应用进行了报导。例如,冯岩^[15]以经典的明胶-阿拉伯胶复凝聚体系包埋 VE,对其最佳工艺条件进行了优化,并对所得微胶囊的稳定性和释放特性进行了研究,发现微囊化显著提高了 VE 对光照、温度和湿度的稳定性;冯琳等^[16]以明胶-羧甲基纤维素纳体系包埋 VE,显著提高了 VE 在各种条件下稳定性。上述研究表明,微囊化是提高 VE 稳定性和控制其释放性能的有效手段。

由于复凝聚反应在微囊化应用中的独特优势,到目前为止已经有大量的复凝聚体系见诸报导^[17]。本实验室已对大豆分离蛋白(Soy protein isolate,SPI)和壳聚糖之间的复凝聚反应进行了系统的研究^[18],并就该体系在辣椒红色素^[19]和大蒜油^[20]微囊化中的应用进行了探讨,发现该体系可有效包埋并提高油溶性物质的稳定性。因此本文在前期研究的基础上,以 SPI和壳聚糖为壁材,采用复凝聚法制备 VE 微胶囊,探究 VE 与 SPI 比例及交联剂种类对 VE 微胶囊性质的影响,并对所得微胶囊的稳定性进行评价。本文对于提高 VE 的稳定性、拓展其应用范围具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

SPI 购于青岛天新食品添加剂有限公司,壳聚糖 (脱乙酰度 92.5%,粘度 80 mPa·s)购于山东金湖甲壳制品有限公司,谷氨酰胺转氨酶 (120 U/g)购于泰兴市东圣食品有限公司,VE油(生物试剂)购于上海瑞永生物科技公司;氢氧化钠、盐酸、无水乙醇、乙醛、冰醋酸、戊二醛,均为分析纯,购于莱阳市康德化工有限公司。

1.2 仪器与设备

UV-2000 紫外可见分光光度计,上海尤尼科仪器有限公司; Delta 320 pH 计,梅特勒-托利多仪器公司; DGX-9243 电热鼓风干燥箱,上海福玛实验设备有限

公司; FJ2000-SH 数显高速分散均质机,上海标本模型厂; KQ-500B 超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司; DL-5-B 低速大容量离心机,上海安亭科技仪器厂; BIO-MEDICAL 超低温冰箱,龙口市先科仪器公司; FDU-1200 真空冷冻干燥机,上海爱朗仪器有限公司; HH-2 数显恒温水浴锅,龙口市先科仪器公司; GZ120 悬臂式恒速强力电动搅拌机,江阴市保利科研器械有限公司; Nikon YS100 双目生物显微镜,上海尼康仪器有限公司; Canon IXUS 115HS 数码相机,佳能(中国)有限公司。

1.3 方法

1.3.1 VE 复凝聚微胶囊的制备

除了反应体系中 VE/SPI 的比例外,SPI 与壳聚糖之间的复凝聚反应根据前期研究^[21]确定的最佳条件进行。将 VE 油与不同体积的 2.4% SPI 溶液混合,使 VE 与 SPI 的质量比分别达到 1:1、1:2 和 1:3,在 25 ℃、12000 r/min 下高速分散乳化 20 min 得到均一的 O/W型 VE 乳状液。向 VE 乳状液中加入 0.6%的壳聚糖溶液(溶于 1%醋酸溶液),使 SPI 与壳聚糖的质量比达到 4:1。混合均匀后,将反应体系的 pH 值调至 6.3,25 ℃、300 r/min 下搅拌 15 min,过滤,即得到未交联的 VE 微胶囊湿囊,于光学显微镜下观察微胶囊的形态,测定包埋产率、包埋效率及 VE 在乙醇溶液中的释放速率,研究 VE/SPI 质量比对 VE 包埋效果及释放性能的影响。

1.3.2 VE 复凝聚微胶囊形态观察

取少量微胶囊湿囊置于载玻片上,盖上盖玻片,在普通光学显微镜下扩大 400 倍,观察 VE 微胶囊的形态并拍照。

1.3.3 包埋效果测定

VE 的包埋效果采用微囊化产率和微囊化效率来表示,其计算公式如下所示:

微囊化产率(%) =
$$\left(\frac{微胶囊中VE总产量}{所加入的VE含量}\right) \times 100$$

 微囊化效率(%) = $\left(1-\frac{微胶囊表面VE产量}{微胶囊中VE总含量}\right) \times 100$

1.3.3.1 VE 标准曲线的绘制

准确称取 123.7 mg VE 标准品,用无水乙醇溶解,定容于 100 mL 容量瓶中,振荡摇匀,分别准确吸取 1、2、3、4、5 mL 用无水乙醇定容于 25 mL 容量瓶中,振荡摇匀,以无水乙醇为空白,在 285 nm 处测定吸光度,绘制 VE 标准曲线^[22]。

1.3.3.2 微胶囊中 VE 总含量的测定

精确称取微胶囊湿囊 1.00 g 置于 100 mL 烧杯中,

加入 50 mL 无水乙醇,室温下以 500 W 超声处理 20 min,加适量无水硫酸钠除去水分。取适量提取液置于 10 mL 具塞离心管中,3000 r/min 离心 10 min,吸取上清液,用无水乙醇稀释到合适的浓度,以无水乙醇为空白,在 285 nm 处测定吸光值,根据标准曲线计算微胶囊中 VE 的总含量^[23]。

1.3.3.3 微胶囊表面 VE 含量的测定

采用紫外分光光度法。精确称取微胶囊湿囊 1.00 g 置于 50 mL 烧杯中,用 30 mL 乙醚分三次洗涤,将三次洗涤的滤液合并到一个烧杯中,加入适量无水硫酸钠除去水分。过滤,滤液经旋转蒸发去除乙醚,用无水乙醇稀释到合适的浓度,以无水乙醇为空白,在285 nm 处测定吸光值,根据标准曲线计算微胶囊表面的 VE 含量^[24]。

1.3.4 VE 复凝聚微胶囊释放率测定

称取 0.5000 g 微胶囊粉末浸没于装有 300 mL 无水乙醇的烧杯中,密封。置于 37 ℃水浴中,缓慢搅拌,分别在 30、45、60、120、180、240 和 300 min时,各取出 5 mL 溶液,并以等量无水乙醇补齐。以无水乙醇为空白,在 285 nm 处测定吸光值,根据标准曲线计算 VE 含量,按下式计算 VE 释放率,绘制释放性曲线。

VE累计释放率 (%) =
$$\frac{c_n \times V + \sum_{i=0} c_{n-1} \times V_i}{W} \times 100$$

式中, c_n : 第 n 次取样时释放介质中 VE 浓度,mg/mL; V: 释放截至体积 mL; Vi: 第 n 次取样前取样的体积,mL; W: 微胶囊中 VE 的总含量,mg。

1.3.5 VE 复凝聚微胶囊固化

根据前期研究确定的最佳条件^[25]采用谷氨酰胺 转氨酶和戊二醛对 VE 微胶囊进行交联。

1.3.5.1 谷氨酰胺转氨酶固化

将 1.3.1 中得到的 VE 复凝聚微胶囊悬浮液的 pH 调至 6.0,按 3.75 U/g SPI 的量加入谷氨酰胺转氨酶, 45 ℃下低速搅拌 3 h,过滤水洗,冷冻干燥得到交联的 VE 微胶囊。

1.3.5.2 戊二醛固化

将 1.3.1 中得到的 VE 复凝聚微胶囊悬浮液的 pH 调至 6.0,加入 10% 的戊二醛溶液,使戊二醛与 SPI 的质量比达到 1:1,45 \mathbb{C} 下低速搅拌 3 h,过滤水洗,冷冻干燥得到交联的 VE 微胶囊。

按 1.3.4 测定交联微胶囊中 VE 在无水乙醇中的释放规律,研究交联剂种类对 VE 复凝聚微胶囊释放性能的影响。

1.3.6 VE 复凝聚微胶囊稳定性能的评价

1.3.6.1 热稳定性

保留率(%) =
$$\frac{A_{30}}{A_0} \times 100$$

式中: A_{30} , 热处理 $30 \min$ 后微胶囊中 VE 的总含量; A_0 , 热处理前微胶囊中 VE 的含量。

1.3.6.2 光照稳定性

取适量交联后的 VE 微胶囊和游离 VE 油(保证 两者含有的 VE 油相等),分别置于室外光、室内光、避光条件下保存 4 d,每天取样一次,参照 1.3.3.2 计算 VE 总含量的变化,参照 1.3.6.1 计算保留率,绘制保留率变化曲线。

1.3.6.3 相对湿度稳定性

取适量交联后的 VE 微胶囊和游离 VE 油(保证两者含有的 VE 油相等),分别在饱和 MgCl₂ 溶液(33%)、饱和NaCl溶液(75%)和饱和 KCl溶液(88%)控制相对湿度的条件下室温避光保存 5 d,每天取样一次,参照 1.3.3.2 计算 VE 总含量的变化,参照 1.3.6.1 计算保留率,绘制保留率变化曲线^[26]。

1.3.7 统计分析

每个实验重复 3 次,结果以平均值±SD 表示,采用 SPSS 19.0 (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,显著水平小于 0.05时认为差异显著。

2 结果分析

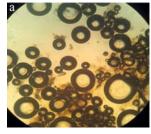
2.1 VE/SPI质量比对 VE 微囊化的影响

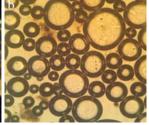
SPI 在复凝聚体系中除了参加静电相互作用外,还具有乳化 VE 的功能,其含量对于包埋效果具有重要的影响,因此本文着重研究了 VE/SPI 比例对包埋效果的影响。

2.1.1 对微胶囊形态的影响

从图 1 可以看出,当 VE/SPI 的质量比为 1:1 时,微胶囊的大小和形状不均匀,微胶囊有聚集和漏油现象,表明 SPI 未能将 VE 充分乳化; VE/SPI 的质量比为 1:2 时,微胶囊的形态较好,形状圆整,内部芯材分布均匀,微胶囊囊壁厚度适中,漏油现象不明显,说明此时 VE 乳化较为充分,未包埋及微胶囊表面附着的油较少;当 VE/SPI 的质量比为 1:3 时,微胶囊形

状规则,大小较均匀,但微胶囊囊壁厚度明显增加, 芯材所占体积比明显降低。





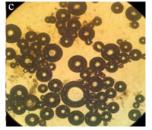


图 1 VE/SPI 质量比对 VE 微胶囊形态的影响

Fig.1 Effect of VE/SPI ratio (m/m) on the morphology of VE microcapsules

注: a, VE/SPI=1:1 (m/m); b, VE/SPI=1:1 (m/m); c, VE/SPI=1:1 (m/m)。

2.1.2 对 VE 包埋效果的影响

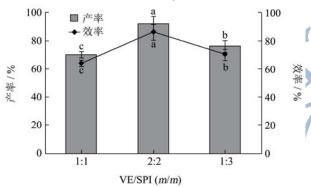


图 2 VE/SPI 质量比对微胶囊包埋效果的影响

Fig.2 Effect of VE/SPI ratio on the encapsulation efficiency and yield of $V_{\rm E}$ microcapsules

注:不带相同字母表示差异显著 (p<0.05),比较在同系列之间的数据进行,下同。

VE/SPI质量比对微胶囊包埋效果的影响如图 2 所示。可以看出,VE/SPI质量比对 VE 微胶囊的产率和效率具有显著影响。当两者比例为 1:1 时,微胶囊的产率和效率最低,分别为 69.73%和 64.37%;两者比例为 1:2 时,产率和效率均达到最大,达到了 91.48%和 86.45%,分别为1:1 时的 1.31 倍和 1.33 倍;当 VE/SPI比例为 1:3 时,微胶囊的产率和效率又显著下降,分别为 75.94%和 70.32%。这表明,SPI 含量过高并不能进一步提高包埋效果,该趋势与在辣椒红色素包埋中观察到的结果一致^[19]。这可能是由于虽然 SPI 含量较

高时乳化效果更好,但是与壳聚糖之间的静电相互作用会减弱,从而使得对芯材的保护能力降低,导致包埋过程中部分 VE 泄露,进而使得包埋效率和包埋产率呈现出图 2 的趋势。

2.2 VE/SPI 质量比及交联剂种类对 VE 释放率

的影响

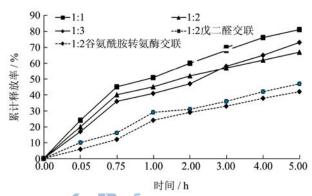


图 3 VE/SPI 质量比及交联剂种类对 VE 微胶囊释放率的影响 Fig.3 Effect of VE/SPI ratio and the type of crosslinking agent on the release of VE from microcapsules

VE/SPI 质量比对所得微胶囊中 VE 在无水乙醇中释放规律的影响如图 3 所示。随着浸泡时间的延长,复凝聚微胶囊中 VE 的累计释放率随之增加,表明所得微胶囊具有较好的缓释性能。未固化的微胶囊芯材释放迅速,在 0~0.75 h 时释放速度最快,之后释放速度有所减缓。这可能是由于有部分 VE 吸附在微胶囊表面,导致起始阶段芯材释放速度较快。浸泡 5 h 后,VE/SPI 质量比为 1:1 时所得微胶囊的 VE 累积释放率最高,达到了 81%,1:2 时累积释放率最低,仅为 67%,这与图 2 中包埋效率的变化规律一致。结合图 1、图 2 和图 3 可知,当 VE/SPI 质量比为 1:2 时微胶囊的包埋产率、包埋效率及缓释性能最好,因此选择该比例进行后续的研究。

由于复凝聚微胶囊中的聚电解质是通过静电相互作用结合在一起,其对环境 pH 值及离子强度的变化非常敏感,因此需要交联以提高其稳定性。戊二醛是最常用的交联剂,其交联效果好、速度快、成本低,但是其有一定的毒性,这影响了其在食品工业中的应用。谷氨酰氨转氨酶可以用于含蛋白质复合物的交联,因此本文以戊二醛为参照,以 VE/SPI 质量比为 1:2 时制备的微胶囊为对象,探讨了谷氨酰氨转氨酶在 VE 微胶囊交联中的应用,结果如图 3 所示。经谷氨酰氨转氨酶和戊二醛交联后,VE 在释放介质中的释放速度明显变缓,当浸泡 5 h 后,VE 的累计释放率分别为仅为 42%和 47%,仅为相应未交联微胶囊释放率的

63%和 70%,表明交联可以显著提高 VE 微胶囊的稳定性和缓释性能。另外,这两种交联剂的交联效果较为接近,这与辣椒红色素微胶囊中观察到的结果一致 [19]。从安全性的角度考虑,在后续的研究中采用谷氨酰氨转氨酶为固化剂进行交联。

2.3 VE 微胶囊的稳定性

选择 VE/SPI 质量比 1:2、谷氨酰氨转氨酶作为交 联剂制备 VE 微胶囊,以游离 VE 为参照,研究包埋 对 VE 热稳定性、光照稳定性及湿度稳定性的影响。

2.3.1 热稳定性

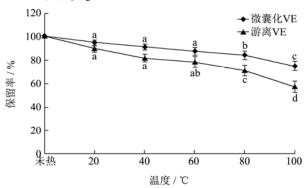


图 4 微囊化对 VE 热稳定性的影响

Fig.4 Effect of microencapsulation on the stability of VE against heating

微囊化对 VE 热稳定性的影响如图 4 所示。由图 4 可知,微囊化 VE 和游离 VE 在 20~60 ℃之间贮藏时,其保留率无显著变化,但微囊化 VE 的稳定性显著高于游离 VE,在 60 ℃下贮藏 30 min 后,微胶囊中 V_E 的保留率为 88%,游离 VE 的保留率稍低,为 78%。当温度升至 80 ℃和 100 ℃时,VE 的稳定性显著,热处理 30 min 后游离 VE 的保留率仅为 71%和 57%,而微胶囊中 VE 的保留率仍达到了 84%和 75%,这表明利用 SPI-壳聚糖复凝聚体系包埋可以显著提高 VE 的热稳定性。

2.3.2 光照稳定性

微囊化对 VE 在不同光照条件下稳定性的影响如图 5 所示。由图 5 可知,室内光照时,微囊化 VE 和游离 VE 在第 1~2 d 保留率变化均不显著(p>0.05),保留率均较高;当保藏时间达到 4 h 时,VE 的保留率开始显著降低,但微胶囊中 VE 的保留率仍高于游离 VE,保留率为 78%,是后者的 1.1 倍。暗光保藏时,微胶囊中的 VE 含量在整个实验过程中均无显著变化,4 d 后的保留率仍在 85%左右,而游离 VE 的保留率则发生了显著降低,4 d 后其保留率仅为 74%。当在室外强光下保存时,游离 VE 损失严重,贮存 4 d 后保留率仅为 32%,表明 VE 对光的稳定性很差,而

微囊化 VE 在贮藏 4 d 后,保留率仍在 60% 以上,二 者差异显著 (p<0.05)。

因此,利用 SPI-壳聚糖复凝聚体系包埋可以显著 提高 VE 在光照,尤其是强光照条件下的稳定性。

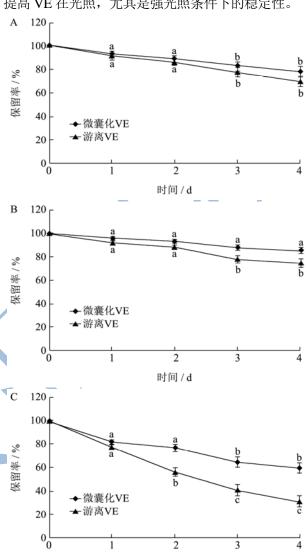


图 5 微囊化对 VE 光稳定性的影响

时间/d

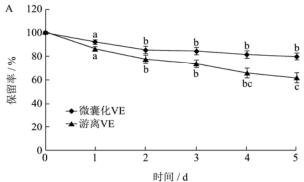
Fig.5 Effect of microencapsulation on the stability of VE against light

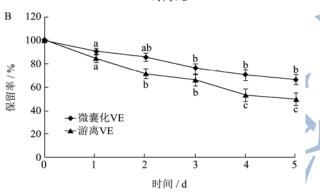
注: A, 室内光; B, 暗光; C, 室外光。

2.3.3 湿度稳定性

微囊化对 VE 在不同湿度环境下稳定性的影响如图 6 所示。由图 6 可知,在相对湿度为 33%的条件下微囊化 VE 和游离 VE 都较稳定,但微囊化 VE 更稳定。贮藏 2 d 后,微囊化 VE 有 14%流失,这可能是由于部分吸附在微胶囊表面的 VE 被破坏所致;随着贮藏时间的延长,VE 的保留率不再显著变化,在实验 5 d 后,微胶囊中的 VE 保留率仍为 80%;而游离 VE 在贮藏 5 d 后,已经有 38%流失,二者差异显著(p<0.05)。随着相对湿度的增加,游离 VE 的稳定性

随之降低。当在相对湿度为 75%条件下贮藏 5 d 后游 离 VE 的保留率降至 50%,而微囊化 VE 的保留率为 67%。当在相对湿度为 88%环境下贮藏 5 d 后,游离 VE 的保留率仅为 40%,而微囊化 V_E 的保留率在 55% 左右,仍显著高于游离 V_E (p<0.05)。可以看出,SPI- 壳聚糖复凝聚微胶囊体系对 VE 的保护随着相对湿度 的增加而有所降低。这可能是因为 SPI 和壳聚糖都是 吸湿性材料,受水分活度的影响较大,在相对湿度较大的环境中,更容易吸湿,从而使得对所包埋的 VE 芯材的保护作用降低。





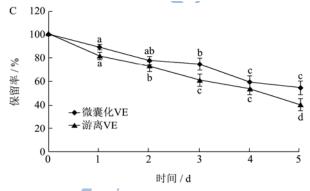


图 6 微胶囊化对 VE 在不同相对湿度下稳定性的影响 Fig.6 Effect of microencapsulation on the stability of VE against relative humidity values of 33, 75, and 88%

注: A, 33%; B, 75%; C, 88%。

综上所示,在不同相对湿度下,微囊化 VE 均比 游离 VE 稳定,这说明微胶囊化可以增强 VE 在不同 湿度条件下的稳定性,且在低湿度条件下的稳定性更 好。

3 结论

本文就 SPI-壳聚糖复凝聚体系在 VE 微囊化中的应用进行了研究。当 VE/SPI 质量比为 1:2 时,微胶囊的包埋产率和效率最高,分别为 91.48%和 86.45%;戊二醛和谷氨酰氨转氨酶交联均能显著提高 VE 微胶囊的稳定性,且两者效果相当。经谷氨酰氨转氨酶交联后的微胶囊的热稳定性、光照稳定性及在不同湿度条件下的稳定性均比游离 VE 提高。因此,利用 SPI-壳聚糖复凝聚体系制备的 VE 微胶囊在食品工业中具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 王传蓉,王加启,周振峰,等.维生素 E 的免疫研究进展[J].中国畜牧兽医,2008,35(8):24-28
 - WANG Chuan-rong, WANG Jia-qi, ZHOU Zhen-feng, et al. Progress on immunity of Vitamin E [J]. China Animal Husbandry & Veterinary Medicine, 2008, 35(8): 24-28
- [2] 吴琼英,马海乐.维生素 E 微胶囊化技术的研究[J].食品工业科技,2002,23(8):50-52
 - WU Qiong-ying, MA Hai-le. Study on the technology of VE oil microcapsulation [J]. Science and Technology of Food Industry, 2002, 23(8): 50-52
- [3] 李云雁,张晶晶,龚新波.天然维生素 E 水乳状液的制备[J]. 粮油加工,2006.9:87-89
 - LI Yun-yan, ZHANG Jing-jing, GONG Xin-bo. Production of oil-in-water emulsion of Vitamin E [J]. Cereals and Oils Processing, 2006, 9: 87-89
- [4] Liu B Y, Wu C, He X Y, et al. Multi-drug loaded vitamin E-TPGS nanoparticles for synergistic drug delivery to overcome drug resistance in tumor treatment [J]. Science Bulletin, 2016, 61(7): 552-560
- [5] 温青,刘晓锋,杨卓鸿.壳聚糖季铵盐/维生素 E 微胶囊的制备工艺研究[J].广东化工,2013,40(4):158-160
 - WEN Qing, LIU Xiao-feng, YANG Zhuo-hong. Preparation process study of quaternized chitosan/Vitamin E microcapsule [J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(4): 158-160
- [6] Petrovic L B, Sovilj V J, Katona, Katona J M, et al. Influence of polymer-surfactant interactions on O/W emulsion properties and microcapsule formation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 342(2): 333-339
- [7] 陈红苗,罗艳,钟毅,等.溶剂蒸发法制备磁性微胶囊及其相 关性能[J].精细化工,2012,29(9):844-849
 - CHEN Hong-miao, LUO Yan, ZHONG Yi, et al. Preparation

- of magnetic microcapsules by solvent evaporation method and their corresponding [J]. Properties Fine Chemicals, 2012, 29(9): 844-849
- [8] 尚建丽,王争军,李乔明,等.界面聚合法制备微胶囊相变材料的试验研究[J].材料导报,2010,24(3):92-94 SHANG Jian-li, WANG Zheng-jun, LI Qiao-ming, et al. Study on microencapsulation phase change materials synthesized by interfacial [J]. Polymerization Materials Review, 2010, 24(3): 92-94
- [9] Chaiyasat P, Chaiyasat A, Teeka P, et al. Preparation of poly (I-lactic acid) microencapsulated Vitamin E [J]. Energy Procedia, 2013, 34: 656-663
- [10] Sharipova A A, Aidarova S B, Grigoriev D, et al. Polymer-surfactant complexes for microencapsulation of Vitamin E and its release [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2016, 137(1): 152-157
- [11] 敖慧君,黄清松.维生素 E 微胶囊的制备工艺研究[J].赣南 医学院学报,2015,35(1):33-35 AO Hui-jun, HUANG Qing-song. Study on preparation technology of Vitamin E microcapsules by ultrasound [J]. Journal of Gannan Medical University, 2015, 35(1): 33-35
- [12] 潘波,朱曙光,徐庆,等.维生素 E 微胶囊的制备及其干燥后释放性研究[J].干燥技术与设备,2014,12(4):16-21

 PAN Bo, ZHU Shu-guang, XU Qing, et al. Preparation of Vitamin E microencapsulation and the study of V_E release property after drying [J]. Drying Technology & Equipment, 2014, 12(4): 16-21
- [13] Kruif D, Cornelus G. Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides [J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2004, 9(5): 340-349
- [14] Wang Z, Luo D, Cai E. Optimization of polysaccharides extraction from *Gynostemma pentaphyllum Makino* using uniform design [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69(2): 311 -317
- [15] 冯岩.复合凝聚法制备维生素 E 微胶囊的研究[D].无锡:江南大学,2008 FENG Yan. Microencapsulation of Vitamin E by complex coacervation [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008
- [16] 冯琳,张红梅,王景祥.维生素 E 微囊的制备及其稳定性研究[J].中国医院药学杂志,1997,1:3-4
 FENG Lin, ZHANG Hong-mei, WANG Jing-xiang.
 Preparation of Vitamin E microcapsules and stability evaluation [J]. Chinese Journal of Hospital Pharmacy, 1997, 1: 3-4
- [17] Schmitt C, Turgeon S L. Protein/polysaccharide complexes

- and coacervates in food systems [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 167(1-2): 63-70
- [18] Huang G Q, Sun Y T, Xiao J X, et al. Complex coacervation of soybean protein isolate and chitosan [J]. Food Chemistry, 2012, 135(2): 534-539
- [19] Xiao J X, Huang G Q, Wang S Q, et al. Microencapsulation of capsanthin by soybean protein isolate-chitosan coacervation and microcapsule stability evaluation [J].

 Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(1): 257-265
- [20] 黄国清,肖军霞,仇宏伟.大豆分离蛋白-壳聚糖复凝聚法制备 大蒜油微胶囊的工艺研究[J].中国调味品,2014,39(8):46-50 HUANG Guo-qing, XIAO Jun-xia, QIU Hong-wei. Preparation of garlic oil microcapsules by soybean protein isolate-chitosan coacervation [J]. China Condiment, 2014, 39(8): 46-50
- [21] Huang G Q, Sun Y T, Xiao J X, et al. Complex coacervation of soybean protein isolate and chitosan [J]. Food Chemistry, 2012, 135(2): 534-539
- [22] 马云标.维生素 E 微胶囊的制备及其性质的研究[D].无锡: 江南大学,2009 MA Yun-biao. The study on the preparation and characteristics of microencapsulated Vitamin E [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009
- 23] 黄晓丹,张晓鸣,董志俭,等.复凝聚法制备肉桂醛微胶囊的研究[J].食品工业科技,2008,29(3):63-65

 HUANG Xiao-dan, ZHANG Xiao-ming, DONG Zhi-jian, et al. Study on microencapsulation of cinnamaldehyde by complex coacervation [J]. Science and Technology of Food Industry, 2008, 29(3): 63-65
- [24] 冯岩,张晓鸣,路宏波,等.复合凝聚法制备 VE 微胶囊工艺的 研究[J].食品与机械,2008,24(3):39-43 FENG Yan, ZHANG Xiao-ming, LU Hong-bo, et al. Study of processing parameters on spherical multinuclear microcapsules of Vitamin E by complex coacervation [J]. Food & Machinery, 2008, 24(3): 39-43
- [25] Huang G Q, Xiao J X, Qiu H W, Yang J. Cross-linking of soybean protein isolate-chitosan coacervate with transglutaminase utilizing capsanthin as the model core [J]. J. of Microencapsulation, 2014, 31(7): 708-715
- [26] 孙兴丽.大豆分离蛋白/壳聚糖复凝聚辣椒红色素微胶囊的制备和表征[D].青岛:青岛农业大学,2013

 SUN Xing-li. Preparation of capsanthin microcapsules by soybean protein isolate-chitosan coacervation and their characterization [D]. Qingdao: Qingdao Agricultural University, 2013