两种凝聚法橙油纳米胶囊的性质比较

彭群,邓琳,王超,段翰英

(暨南大学食品科学与工程系,广东广州 510632)

摘要:探讨复凝聚法(complex coacervation, CC)和单凝聚法(simple coacervation, SC)制备的纳米胶囊(nanocapsule, Nano)的差异, 本文以橙油为芯材,采用 CC 和 SC 两种凝聚法分别以明胶、海藻酸钠和壳聚糖为壁材对其包埋制备纳米胶囊,并通过包埋率、粒径 分布、缓释性能、红外特征、热重稳定性(TGA)及乳液稳定性等对两种纳米胶囊进行了表征和比较。结果表明,两种橙油纳米胶囊的 平均粒径均服从正态分布,大小比较均匀。SC-Nano 粒径分布窄,平均粒径更小(76.51±8.04) nm, CC-Nano 包埋率(82.97±1.49)%和 得率(82.31±0.67)%更高。场发射电镜(FE SEM)显示纳米胶囊形貌独立且均匀,表面光滑。FT-IR 结果证实橙油成功被包埋。缓释 性能、TGA 和乳化性能分析表明两种纳米胶囊均具有良好的缓释性、热稳定性和乳化稳定性,且 SC-Nano 耐热性和乳化活性更强。 因此,两种凝聚法制备的橙油纳米胶囊可依据其特性应用在不同食品。

关键词:纳米胶囊; 橙油; 复凝聚法; 单凝聚法; 粒径; 稳定性; 缓释性 文章篇号: 1673-9078(2019)05-81-86

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.5.012

Comparison on Characterization of Orange Oil Nanocapsules Prepared

by Two Coacervation Methods

PENG Qun, DENG Lin, WANG Chao, DUAN Han-ying

(Food science and technology department, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: To compare the characterization of nanocapsules (Nano) prepared by complex coacervation (CC) and simple coacervation (SC) method, in this study orange oil Nano were prepared by CC and SC method, with gelatin, sodium alginate and chitosan as wall materials respectively. Two Nanos were then characterized by means of encapsulation efficiency (EE), size distribution, sustained release properties, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA) and nanoemulsion stability. The results showed that average particle size of two Nanos obeyed normal distribution, and their sizes were relatively uniform. SC-Nano had the smallest average particle size of 76.51±8.04 nm, wheras CC-Nano had the highest EE (82.97±1.49)% and yield (82.31±0.67)%. FE SEM manifested that the morphology of two Nanos were different, uniform in size, and smooth. FT-IR results confirmed that orange oil was successfully encapsulated. Each Nano had good sustained release properties, high zeta potential, and good nanoemulsion stability. TGA curves showed that SC-Nano had higher heat-resistance ability than CC-Nano. Thus, two Nanos can be applied to different food by their properties.

Key words: nanocapsules; orange oil; complex coacervation; simple coacervation; particle size; stability; sustained release

橙皮精油(橙油)是一种由 D-柠檬烯、癸醛、己醛,辛醇,D-芳樟醇等数百种天然成分组成的复杂混合物^[1];无色透明,具有诱人的橘香味,在食品以及化妆品行业具有广泛的应用价值^[2]。然而,由于橙皮精油中含有大量的易挥发萜烯类物质,很容易在空气中氧化,因此易出现终端产品的香气质量不稳定,留香时间短等问题^[3,4]。

收稿日期: 2019-01-03

基金项目:广东省自然科学基金项目(2018030310364);广州市科技计划项 目(210807010020);中央高校基本科研业务费专项资金(21617425) 作者简介:彭群(1994-),女,硕士生,研究方向:食品科学;共同第一作 者:邓琳(1996-),本科,研究方向:粮油加工

通讯作者:段翰英(1978-),女,博士,讲师,研究方向:农产品深加工

纳米胶囊(Nanocapsule, Nano)是一类粒径尺寸在 纳米级别的微胶囊。由于粒径的变小,纳米胶囊具有 了表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧 道效应等一系列独特的现象,使之在包埋性、稳定性、 靶向性等方面相比于普通微胶囊具有更大的提高^[5]。

凝聚法是纳米胶囊的制备方法之一,因其反应条件温和、稳定高效等优点更适合精油等热不稳定芯材^[6]。根据聚合物数量,凝聚法可分为单凝聚法(simple coacervation, SC)和复凝聚法(complex coacervation, CC),即壁材分别用仅一种聚合物和两种及以上聚合物聚合而成^[7]。单凝聚法制备工艺简单,成本低,粒径小。复凝聚法反应条件温和,包封率也相对较高,是近年来食品领域的研究热点之一。研究表明,复凝

聚法制备的生姜精油、茉莉香精纳米胶囊尺寸稳定, 且提高了芯材的热稳定性和缓释性^[8,9]。

目前国内橙皮精油的应用研究集中在微胶囊这一块^[10-12],鲜见其纳米胶囊的报道^[13]。两种凝聚法由于 在制备原理和工艺的差异,有可能使得橙油纳米胶囊 性质会有较大差异,进而影响其利用。

因此,为探讨 SC 和 CC 两种凝聚法制备的橙油 纳米胶囊的差异,本文以橙油为芯材,采用复凝聚法 和单凝聚法分别以明胶、海藻酸钠和壳聚糖为壁材对 橙油包埋制备 CC-Nano 和 SC-Nano,并采用包埋率、 产率、缓释性能、粒径分布、红外特征、热重稳定性 等来表征和比较两种不同橙油纳米胶囊的形态、微观 结构和稳定性,以期为两种凝聚法纳米胶囊的应用提 供基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

明胶,天津小森化学试剂有限公司;海藻酸钠, 温州辅助制药厂;壳聚糖,上海陶和生物科技发展有 限公司;三聚磷酸钠(TPP)、乙酸、无水乙醇、十二烷 基硫酸钠 (SDS),天津大茂有限公司;甜橙油,广州 百花香料股份有限公司;所用水为蒸馏水。

1.2 仪器与设备

JY92-IIN 超声细胞破碎仪、Scientz-12N 冷冻干燥 机、SB-5200 DTS 超声波清洗机,宁波新芝生物技术 有限公司; Type 90-2 恒温磁力搅拌器,上海沪西分析 仪表有限公司; HH-2-T 电热恒温水浴锅,江苏金坛红 华仪器厂; Starter-3C 精密 pH 计,美国奥毫斯有限公 司; UV-1900 双光束紫外-可见分光光度计,上海佑科 仪器仪表有限公司; ZS90 激光粒度分析仪,英国马尔 文仪; JSM-6330F 场发射扫描电镜,日本捷欧陆有限 公司; Ultra Turrax T-25Basic 高剪切机,德国艾卡仪器 设备有限公司; VERTEX 70 傅里叶变换红外,德国布 鲁克纳公司; TGA/SDTA851 热重分析仪,英国梅特 勒仪器有限公司。

1.3 CC-Nano 和 SC-Nano 制备

参考吴珺的方法^[8]并进行优化,采用复凝聚法制 备 CC-Nano。配制 2.0%的明胶和海藻酸钠(1:1,*W/W*) 溶液作为壁材,抽滤除去不溶性杂质和泡沫。置于 50 ℃恒温水浴在不断搅拌中加入 1.0%橙油,并放入 超声波细胞破碎机中反应 15 min。在磁力搅拌下,逐 滴添加乙酸调整体系 pH 为 3 经复合凝聚反应后制得 橙油纳米乳液,然后冷冻干燥制得 CC-Nano 粉末。按 上述方法但不添加橙油,同时制备 CC-Nano 空胶囊。

参考肖作兵等方法^[14]并进行优化,采用单凝聚法制备 SC-Nano。将 0.15%壳聚糖溶解在 0.30%冰醋酸水溶液中,经超声处理后,得到透明均匀的溶液待用; 将 0.075% TPP 和 0.1%甜橙油溶解到水中,并放入 12000 r/min 的高剪切机中均质乳化 3 min。在磁力搅 拌的条件下,将乳化后的甜橙油-TPP 溶液滴加到壳聚 糖醋酸溶液中,两相经离子凝聚反应后制得橙油纳米 乳液,然后冷冻干燥制得 SC-Nano 粉末。按上述方法 但不添加橙油,同时制备 SC-Nano 空胶囊。

1.4 纳米胶囊表征

1.4.1 橙油浓度标准曲线

分别配制浓度为 0.50、1.00、2.50、5.00 和 10.00 mg/L 的橙油乙醇溶液进行全波长扫描,确定橙油的最大吸收波长为 333 nm。并得到橙油浓度(x)与吸光度(y) 关系的标准曲线, y=0.1834x+0.0018(R²=0.9978)。

1.4.2 包埋率和产率

参考张岩,杨君,李志诚等的方法测定橙油纳米 胶囊的包埋率和得率^[15-17],并稍作修改。

包埋率(Encapsulation efficiency)测定:精确称取 50 mg 纳米胶囊粉末,用无水乙醇充分洗涤后过滤,取滤液倒入量筒中,用无水乙醇定容至 20 mL,在 333 nm 处测定吸光度,根据标准曲线计算表面橙油质量 M₁。另取 50 mg 纳米胶囊粉末用少量的水溶解,用一定量无水硫酸钠吸去水分,冷却后用无水乙醇充分萃 取橙油并过滤,滤液倒入量筒中,用无水乙醇定容至 20 mL,在波长 333 nm 处测定其吸光度,根据标准曲 线,得出其总油的含量 M₂。根据式(1)计算包埋率。

得率(Yield): M₃为最初橙油添加量,根据式(2) 求得产率:

包埋率 =
$$(1 - \frac{M_1}{M_2}) \times 100\%$$
 (1)

得率 =
$$\frac{M_2}{M_3} \times 100\%$$
 (2)

1.4.3 纳米乳液稳定性

参照文献^[18]的方法,稍作改进。制备 CC-Nano 和 SC-Nano 纳米乳液,然后分别在 0 min 和 10 min 时 取样,经 1 mg/mL 的 SDS 溶液稀释 100 倍,测量 333 nm 下的吸光值,SDS 溶液为空白液。乳化能力与乳 化稳定性分别以乳化活力(EAI, m²/g)和乳化稳定性 (ESI, min)表示,具体见下式(3)和(4):

$$EAI = \frac{2 \times 2.30 \times A_0 \times N}{c \times d \times a \times 1000}$$
(3)

$$ESI = \frac{A_0}{A_0 - A_{10}} \times 10$$
 (4)

式中: N: 稀释倍数; c: 壁材浓度 (g/mL); d: 比色皿 光程 (m); a: 油相浓度; A₀: 0 min 时 333 nm 处的吸光值; A₁₀: 10 min 时 333 nm 处的吸光值。

1.4.4 缓释性能

参照邹竞^[19]等方法并略加改进。将 500 mg 纳米 胶囊粉溶于 100 mL 0.1 mol/L 乙醇水溶液中,每 30 min 取样,测上清液吸光度(333 nm)。对照标准曲线, 得到纳米胶囊中橙油含量变化情况,由下式(5)求得相 对累积释放率(Cumulativerate, CR)。同时对未被包埋 的甜橙油做相同的释放实验。

$$CR = (1 - \frac{V_t}{V_0}) \times 100\%$$
⁽⁵⁾

式中: V_t 为 t 时刻纳米胶囊中的橙油含量; V_0 为 500 mg 纳米胶囊总油含量。

1.4.5 粒径分布和形态观察

采用激光粒度分析仪测定纳米胶囊的粒径大小、 分布和 zeta 电位值。纳米胶囊形态由场发射扫描电镜 (FESEM)测定。具体测定方法如下:在 FESEM 样品 台上贴上双面胶,撒上少许样品粉末,用洗耳球吹去 多余的粉末,然后喷金,观察纳米胶囊样品的外观形 态并记录显微照片。

1.4.6 傅立叶变换红外光谱

分别取干燥的明胶和海藻酸钠混合物、壳聚糖和 TPP 混合物、CC-Nano 粉末、SC-Nano 粉末与纯 KBr 粉末以质量比 1:100 混合,分别研磨成细粉末,压成 片状,使用纯 KBr 粉末作为背景。在 400~4000 cm⁻¹ 进行扫描,分辨率为2 cm⁻¹。

1.4.7 热重分析

称取约 5 mg CC-Nano 和 SC-Nano 粉末,采用热 重分析仪测量其热释放曲线^[20]。测量条件如下:初始 温度 38 ℃,以 20 ℃/min 的速率升温至 500 ℃,载气 为氮气,流量 35 mL/min。同时还对芯材甜橙油进行 了同样的实验。

1.4.8 数据统计分析

利用 Excel 2010 及 Origin 8.0 进行数据处理,所 有数据均为三次重复的平均值。

2 结果与分析

2.1 纳米胶囊粒径大小、分布和形态

由图 1 和表 1 可知,两种橙油纳米胶囊的平均粒 径均服从正态分布,大小比较均匀,说明其分散性良 好。两种纳米胶囊的 zeta 电位值都大于 20 mV,即具 有良好的胶体稳定性。SC-Nano 粒径分布窄,平均粒 径更小,能达到 100 nm 以下,但其包埋率和得率都 较低。复凝聚法制得的微囊,由于复凝聚反应完全, 两种包料以正负电荷静电结合牢固而使包埋率和得率 往往大于单凝聚法^[21]。由图2可知,两种橙油纳米胶 囊粉末均呈较规则圆形,尺寸均匀且独立,纳米胶囊 的表面光滑,说明形成了良好的包埋。CC-Nano 的形 貌比 SC-Nano 更规整。



Fig.1 Size Distribution of CC-Nano (a) and SC-Nano (b) 表 1 两种纳米胶囊特征

Table 1	Properties	f CC-Nano	and SC-Nano
---------	-------------------	-----------	-------------

type	Encapsulation efficiency/%	Yield/%
CC-Nano	82.97±1.49	82.31±0.67
SC-Nano	59.42±1.57	21.93±0.67
type	Average particle size/nm	Zeta potential/mV
type CC-Nano	Average particle size/nm 477.17±8.85	Zeta potential/mV -28.03±0.40



图 2 CC-Nano(a)和 SC-Nano(b)的扫描电镜图 Fig.2 FE SEM micrograph of CC-Nano(a) and SC-Nano(b)

2.2 傅里叶变换红外分析

如图 3 所示, (a)与(b)曲线为 CC-Nano 空胶囊和 粉末的红外光谱。在空胶囊的红外光谱中, 3400 cm⁻¹ 处为-OH 和-NH₂ 缔合伸缩振动吸收峰, 1652 cm⁻¹ 处为 酰胺基伸缩振动吸收峰, 1594 cm⁻¹ 处为-NH₂ 的弯曲振 动吸收峰, 1378 cm⁻¹ 对应-CN 的伸缩振动吸收峰^[22]。此外, 2900 cm⁻¹ 左右有甲基的-CH 伸缩振动, 即甜橙 油的特征吸收峰^[2]。因此, (a)与(b)对比说明了复凝聚 法制备纳米胶囊是通过明胶中的-NH²⁺和海藻酸钠中 -COO 之间的静电相互作用,没有新的化学键生成, 且橙油被成功引入 CC-Nano 中。





(c)与(d)曲线为 SC-Nano 空胶囊和粉末的红外光 谱。3438 cm⁻¹ 是-OH 和-NH 的伸缩振动吸收峰重叠而 成的一个宽峰,在 2870 cm⁻¹出现-CH₃和-CH₂伸缩振 动吸收峰,1599 cm⁻¹出现氨基的弯曲振动吸收峰, 1096 cm⁻¹ 处是 β 糖苷键特征吸收峰^[23]。此外,由于壳 聚糖分子中含有一定量的乙酰氨基,所以在 1641 cm⁻¹ 出现酰胺峰(伸缩振动吸收峰)。在 1423 cm⁻¹和 1383 cm⁻¹分别出现 CH₂和 CH₃弯曲振动吸收峰^[24]。因此, 对比(c)和(d)说明了橙油被成功引进 SC-Nano 中。

2.3 缓释性能分析

如图 4 所示, CC-Nano 和 SC-Nano 都在释放的第一个 60 min 内出现了最初的突释现象,这可能是附在 纳米胶囊表面橙油的释放造成的,与 Koppolu 等制备 的壳聚糖基的纳米/微胶囊的释放规律较一致^[24]。同时, CC-Nano 和 SC-Nano 在 240 min 内的释放曲线都 呈现出一种可持续释放的行为,而 240 min 时 CC-Nano 和 SC-Nano 的累积释放率分别为 39.86%和 34.51%。240 min 后为缓慢释放阶段,此阶段纳米胶囊壁材的溶胀能力减弱^[25],抑制橙油从纳米胶囊的网 状结构释放通道迅速扩散到介质中,实现持续释放,验证了 CC-Nano 和 SC-Nano 具备良好的缓释性能。





乳化活性反映的是油水相均质后立即显现出的乳 化油滴能力,而乳化稳定性则代表的是体系对于阻止 油滴聚集的持久能力^[26]。如图 5 所示, SC-Nano 的乳 化活性更高,而二者的乳化稳定性相差不大。

2.5 热稳定性

如图 6a 所示为橙油、CC-Nano 和 SC-Nano 的热 失重曲线。未被包埋的橙油几乎所有质量都在低于 150 ℃丧失,表明其极易挥发。而 SC-Nano 的整体热

现代食品科技

Modern Food Science and Technology

失重极其平稳,直到 500 ℃时仍具有约 35%的重量。 这意味着它具有极强的耐热性,兼具优良的缓释性。 另外 CC-Nano 的热释放曲线具有相似的形态,可细分 为四个阶段。阶段一升温至 100 ℃,约失重 10%,主 要为结合水的挥发。阶段二升温至 250 ℃,约失重 20%,其代表了芯材的缓慢释放。阶段三从 250 ℃升 温至 300 ℃,包含了约 50%~60%的失重。该阶段的曲 线呈现了迅速的下降趋势。这意味着在该阶段伴随着 壁材的分解,芯材成分也开始了大量的释放。阶段四 约失重 15%,由 350 ℃升至 500 ℃。在该阶段,曲线 代表的都是单纯壁材物质的分解,即芯材已挥发殆尽。

同时两组纳米胶囊热失重百分比图 6b 更能直观 看出,第一与第二阶段的热失重总和排序如下: SC-Nano (22.17%)>CC-Nano (14.78%)。基于上述分析 的一、二阶段为水分挥发及芯材的缓释过程可以发现 SC-Nano 具有相对较好的耐热性。第三阶段的差异可 以从求导曲线中看出。SC-Nano 曲线的失重峰最小, 这说明在芯材释放最快的阶段,SC-Nano 仍表现出最 好的耐热性。





3 结论

3.1 本文通过采用缓释性能、红外、热重分析及乳液 稳定性等对两种纳米胶囊进行了表征。纳米乳液稳定 性测定说明了 SC-Nano 的乳化活性更高,而二者的乳 化稳定性相差不大。红外光谱表明复凝聚法制备纳米 胶囊是通过静电相互作用,且橙油被成功引入纳米胶 囊壁材中;缓释性实验证明两种纳米胶囊都具有良好 的缓慢释放作用。场发射扫描电镜显示纳米胶囊的形 貌独立且均匀,表面光滑,只有少数壁材附着。此外, 热重分析证明两种纳米胶囊均具备良好的热稳定性, 且 SC-Nano 的热稳定性更好。

3.2 根据两种纳米胶囊不同的特性,它们可以添加到 不同的食品以提高风味质量。包埋率和产率最高的 CC-Nano 不仅提高了橙油的稳定性,而且降低了添加 成本,而平均粒径最小和热稳定性最高的 SC-Nano 可 应用于如透明度要求较高的饮料或烘焙食品。

参考文献

- YANG Ying, ZHAO Cheng-ying, TIAN Gui-fang, et al. Characterization of physical properties and electronic sensory analyses of citrus oil-based nanoemulsions [J]. Food Research International, 2018, 109(7): 149-158
- [2] ZHAO Shao-jie, TIAN Gui-fang, ZHAO Cheng-ying, et al. The stability of three different citrus oil-in-water emulsions fabricated by spontaneous emulsification [J]. Food Chemistry, 2018, 269(12): 577-587
- [3] Dosoky N S, Setzer W N. Biological activities and safety of *Citrus* spp. essential oil [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2018: 19(7): 2-25
- [4] XIAO Zuo-bing, HE L, ZHU Guang-yong, et al. The preparation and properties of three types of microcapsules of sweet orange oil using alginate and chitosan as wall material [J]. Flavor and Fragrance Journal, 2014, 29(6): 350-353
- [5] Couvreur P. Nanoparticles in drug delivery: Past, present and future [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2013, 65(1): 21-23
- [6] 陶缘,张文娟,王亚军,等.纳米胶囊的包埋方法与表征[J].食 品与发酵工业,2014,40:174-179
 - TAO Yuan, ZHANG Wen-juan, WANG Ya-jun, et al.Encapsulation methods and characterization of nanocapsules:a review [J]. Food and Fermentation Industries, 2014, 40:174-179
- [7] Santos P P, Flores S H, Oliveira R A, et al. Biodegradable polymers as wall materials to the synthesis of bioactive compound nanocapsules [J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 53(7): 23-33
- [8] 吴珺.复合凝聚法可控制备生姜精油微/纳米胶囊[D].无锡: 江南大学,2014

WU Jun. Controllable preparation of micro/nanocapsule of

ginger essential oil via complex coacervation [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014

[9] 吕怡.复合凝聚反应制备茉莉香精微/纳米胶囊及其机理研究[D].无锡:江南大学,2012

LYU Yi. Preparation of jasmine essence micro/nano-capsule via complex coacervation and its mechanism research. [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012

- [10] 陈琳皓,单杨,李高阳,等.复凝聚法制作甜橙香精微胶囊工 艺研究[J].食品与机械,2016,32(2):198-202
 CHEN Lin-hao, SHAN Yang, LI Gao-yang, et al. Preparation of microcapsules encapsulating orange essential oil by complex coacervation [J]. Food & Machinery, 2016, 32(2): 198-202
- [11] 耿敬章,周芳,金文刚.壳聚糖包裹柑橘精油微胶囊的制备 工艺[J].粮食与油脂,2017,9:43-45
 GENG Jin-zhang, ZHOU Fang, JIN Wen-gang. Preparation technology of citrus oil microcapsule with chitosan [J]. Cereal & Oil, 2017, 9: 43-45
- [12] 肖军霞,杨剑,黄国清,等.SPI-GA 复凝聚法制备甜橙油微胶 囊及表征[J].中国食品学报,2012,11:64-68

XIAO Jun-xia, YANG Jian, HUANG Guo-qing, et al. Preparation of sweet orange oil microcapsule by soybean protein isolate-gum arabic complex coacervation and its characterization [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2012, 11: 64-68

[13] 李欣,鲁丁丁,肖朝耿,等.甜橙油纳米乳的优化及其流变特 性[J].中国食品学报,2018,3:125-133

LI Xin, LU Ding-ding, XIAO Chao-geng, et al. Optimization of the nanoemulsions for sweet orange oil and its rheology [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 3: 125-133

[14] 肖作兵,黄丽娉,杨斌.纳米甜橙香精的制备研究[J].食品工 业,2007,6:38-40

XIAO Zuo-bin, HUANG Li-ping, YANG Bin. Study on the preparation of nano-orange flavor [J]. Food Industry, 2007, 6: 38-40

- [15] 张岩,王春玉,姜文利,等.单凝聚法芝麻油微胶囊制备工艺研究[J].粮食与油脂,2014,27(12):52-56
 ZHANG Yan, WANG Chun-yu, JIANG Wen-li, et al. Preparation of sesame oil microencapsulation by single coacervation method [J]. Cereal & Oil, 2014, 27(12): 52-56
- [16] 杨君,赵生,陈科兵,等.薄荷香精微胶囊包埋率不同测定方法比较分析[J].食品科学,2010,31(6):239-242
 YANG Jun, ZHAO Sheng, CHEN Ke-bing, et al.

Comparative study of different methods for determination of entrapment efficiency of mint flavour microcapsules [J]. Journal of Food Science, 2010, 31(6): 239-242

- [17] 李志诚,石光,黄杨,等.复凝聚法制备壳聚糖/海藻酸钠纳米 香精胶囊[J].精细化工,2012,29(4):378-382
 LI Zhi-cheng, SHI Guang, HUANG Yang, et al. Preparation of essence-loaded chitosan-alginate nanocapsules by complex coacervation [J]. Fine Chemicals, 2012, 29(4): 378-382
- [18] Qian C, Mcclements D J. Formation of nanoemulsions stabilized by model food-grade emulsifiers using highpressure homogenization: factors affecting particle size [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25: 1000-1008
- [19] 邹竞,周万万,肖惠宁,等.层层组装法制备纳米级海藻酸钠/ 聚乙烯亚胺微胶囊及其载药性能[J].高分子材料科学与工 程,2017,33(12):118-123

ZOU Jing, ZHOU Wan-wan, XIAO Hui-ning, et al. Layer-by-layer assembly of nano-sized sodiumalginate/ polyethleneimine microcapsules for drug loading [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2017, 33(12): 118-123

- [20] SARI A, ALKAN C, BILGIN C. Micro/nano encapsulation of some paraffin eutectic mixtures with poly(methyl methacrylate) shell: preparation, characterization and latent heat thermal energy storage properties [J]. Applied Energy, 2014, 136(12): 217-227
- [21] 张幼珠,雷晓英,王新波,等.再生丝素蛋白-壳聚糖包药微囊 的质量研究[J].东华大学学报(自然科学版),2003,29:117-120

ZHANG You-zhu, LEI Xiao-ying, WANG Xin-bo, et al. Study on the quality of medicine microcapsule wrapped with regenerated fibroin protein-chitosan [J]. Journal of Donghua University, 2003, 29: 117-120

- [22] Sharifi F, Hadizadeh F, Sadeghi F, et al. Process optimization, physical properties, and environmental stability of an a-Tocopherol nanocapsule preparation using complex coacervation method and full factorial design [J]. Chemical Engineering Communications, 2016, 203: 64-74
- [23] Chuang C Y, Don T M, Chiu W Y. Preparation of environmental responsive chitosan-based nanoparticles by self-assembly method [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(2): 765-769
- [24] Koppolu B P, Smith S G, Ravindranthan S, et al. Controlling chitosan-based encapsulation for protein and vaccine delivery[J]. Biomaterials, 2014, 35(12): 4382-4389