

# 龙蒿精油纳米胶囊制备工艺优化及结构表征研究

## Optimization of preparation technology and structural characterization of tarragon essential oil nanocapsules

梁 英      张慧芸      康怀彬

LIANG Ying    ZHANG Hui-yun    KANG Huai-bin

(河南科技大学食品与生物工程学院, 河南 洛阳 471003)

(College of Food and Biological Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan 471003, China)

**摘要:**以龙蒿精油为芯材,壳聚糖为壁材,采用离子凝胶法制备龙蒿精油纳米胶囊。通过单因素试验考察芯材与壁材质量比、壳聚糖溶液的 pH、三聚磷酸钠与壳聚糖的质量比对龙蒿精油包埋率的影响。采用 Box-Behnken 试验设计和响应面分析优化纳米胶囊制备工艺,建立影响因素的二次回归模型。采用透射电镜、傅里叶红外光谱仪、差示扫描量热仪对所制备的纳米胶囊进行表征分析。结果表明:响应面优化得出龙蒿精油纳米胶囊的最佳制备工艺为芯壁比 2:1、pH 3.5、三聚磷酸钠与壳聚糖的质量比 0.4:1.0,该条件下龙蒿精油纳米胶囊的包埋率为 43.67%。傅里叶红外光谱分析证实龙蒿精油被成功包埋;透射电镜观察纳米胶囊呈较规则圆形,平均粒径约为 40 nm;差示扫描量热分析表明龙蒿精油纳米胶囊具有良好的热稳定性。

**关键词:**龙蒿精油;纳米胶囊;离子凝胶法;结构表征

**Abstract:** Chitosan-tarragon essential oil nanocapsules were prepared by ion gelation method. The effects of the mass ratios of tarragon essential oil to chitosan, pH of chitosan solution, and the mass ratio of sodium tripolyphosphate to chitosan on the encapsulation rate of tarragon essential oil nanocapsules were investigated. Box-Behnken experiment design and response surface analysis were used to optimize the preparation process of nanocapsules, and the quadratic regression model was established. The results showed that the optimum preparation process of tarragon essential oil nanocapsules was the mass ratio of tarragon essential oil to chitosan 2:1, pH=3.5, and the mass ratio of sodium tripolyphosphate to chitosan 0.4:1.0. The encapsulation rate of ch-

itosan-tarragon essential oil nanocapsules was 43.67%. Fourier infrared spectroscopy analysis confirmed that tarragon essential oil was successfully encapsulated. Transmission electron microscope (TEM) analysis showed that the nanocapsules were relatively regular circles with an average particle size was about 40 nm. Differential scanning calorimetry analysis showed that the tarragon essential oil nanocapsules had good thermal stability.

**Keywords:** tarragon essential oil; nanocapsule; ionic gel method; structure characterization

龙蒿 (*Artemisia dracunculus* L.), 属菊科蒿属多年生草本植物,是一种重要的药用和芳香植物<sup>[1-2]</sup>。龙蒿精油是通过蒸馏方法从龙蒿的花、茎、叶中提取得来,成分复杂,主要由甲基丁香酚、草蒿脑、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、罗勒烯、芳樟醇、柠檬烯等组成<sup>[3-5]</sup>。龙蒿精油具有助消化、利尿、开胃、催吐、驱虫、止泻、抗氧化、调节免疫系统、控制血糖、止痛、抗炎和抗癌等功效<sup>[6-8]</sup>,在医药、护肤和食品等领域中备受关注。但由于具有特殊性气味、挥发性较强、难溶于水且易受温度影响应用受限。

纳米胶囊化技术能保持活性分子的生物活性及稳定性,通过扩散过程来控制活性分子向纳米胶囊周围的释放<sup>[9-10]</sup>。目前,离子凝胶法、喷雾干燥法、层层自组合法和复合凝聚法等广泛应用于纳米胶囊的制备。其中,离子凝胶法具有成本低、操作简便、无有机溶剂的优点且制备的纳米胶囊具有良好的稳定性,因此被广泛应用于食品、药品、护肤品等领域<sup>[11]</sup>。在纳米胶囊制备中,为保证所制备产品具有安全性高、无毒、无污染等特性,倾向于选择天然高分子材料为壁材。壳聚糖(Chitosan, CS)是从甲壳类动物壳中经过脱矿质、脱蛋白和脱乙酰化形成的<sup>[12]</sup>,具有生物相容性、抗菌性和抗氧化活性,并且是活性化合物持续释放和传递的良好载体,是一种低成本材料,抑菌、无毒、安全性高的天然高分子聚合物<sup>[13]</sup>。

基金项目:河南省重大科技专项(编号:161100110800-06)

作者简介:梁英,女,河南科技大学在读硕士研究生。

通信作者:康怀彬(1963—),男,河南科技大学教授,硕士。

E-mail: khbin001@163.com

收稿日期:2020-06-06

Hasani 等<sup>[14]</sup>以壳聚糖和改性淀粉为壁材,采用冷冻干燥法制备柠檬精油纳米胶囊,粒径范围为 553.3 ~ 3 393.0 nm,通过差示扫描量热分析得出该纳米胶囊具有良好的物理化学性能和热稳定性。Sotelo-Boyas 等<sup>[15]</sup>以壳聚糖为壁材,分别采用纳米沉淀法和纳米胶囊法制备柠檬精油纳米粒和柠檬精油纳米胶囊,在透射电子显微镜下发现纳米胶囊的平均粒径高于纳米粒。近年来,关于以植物精油为芯材制备微胶囊的研究越来越多,如丁香精油、肉桂精油和柠檬精油等,然而对龙蒿精油纳米胶囊的研究却未见报道。

研究拟以龙蒿精油为芯材,以 CS 为壁材,采用离子凝胶法制备龙蒿精油纳米胶囊,研究制备条件对纳米胶囊包埋率的影响,采用响应面法优化纳米胶囊制备工艺,同时对所制备纳米胶囊进行表征分析,为龙蒿精油纳米胶囊的制备及应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

龙蒿精油:食品级,江西环球天然香料有限公司;

壳聚糖:脱乙酰化 $\geq 95.0\%$ ,北京酷尔化学科技有限公司;

吐温-80:分析纯,天津市亚泰联合化工有限公司;

三聚磷酸钠:分析纯,山东唐正生物科技有限公司;

溴化钾:光谱纯,天津市光复精细化工研究所。

### 1.2 仪器与设备

傅里叶变换中远红外光谱仪:VERTEX70 型,德国 Bruker 公司;

高分辨透射电镜:JEM-2100 型,日本电子公司;

差示扫描量热仪:DSC3 型,瑞士 Mettler-Toledo 公司;

紫外可见分光光度计:UV-2600 型,日本岛津公司;

台式高速冷冻离心机:H1850R 型,湖南湘仪离心机仪器有限公司;

真空冷冻干燥机:LGI-10D 型,北京四环科学仪器厂有限公司。

### 1.3 方法

1.3.1 龙蒿精油纳米胶囊的制备 参照文献<sup>[16]</sup>的方法,并进行优化制备龙蒿精油纳米胶囊。将 0.1 g CS 溶解于 50 mL 乙酸溶液(体积分数 1%)中,在 60 °C 条件下磁力搅拌 60 min 后,形成 CS 溶液,并采用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜对其进行真空抽滤。加入约 0.12 g 的吐温-80 作为精油乳化剂,并在 60 °C 下磁力搅拌 10 min,以形成均匀的溶液。将 200 mg 精油滴入 CS/吐温-80 溶液中,并在 500 r/min 下搅拌 60 min。将 0.04 g 三聚磷酸钠(Sodium Tripolyphosphate, TPP)溶解于 10 mL 蒸馏水中制备

TPP 溶液,随后,于 500 r/min 磁力搅拌下,将 TPP 溶液缓慢地加入到油载 CS/吐温-80 溶液中,搅拌 60 min 后得到均匀的龙蒿精油纳米胶囊分散液,添加 0.5 mol/L HCl 溶液调节其 pH 3.5。最后将该分散液在 4 °C, 10 000 r/min 条件下离心 30 min,去除上清液,将得到的龙蒿精油纳米胶囊悬浮于蒸馏水中,在 1 Pa 条件下冻干 24 h,于 4 °C 保存。

#### 1.3.2 单因素试验

(1) CS 溶液 pH 对龙蒿精油纳米胶囊包埋率的影响:采用 1.3.1 的制备方法,TPP 与 CS 质量比为 0.4 : 1.0,龙蒿精油与 CS 质量比为 1.4 : 1.0,将 CS 溶液 pH 调节为 2.5,3.0,3.5,4.0,4.5。

(2) TPP 与 CS 质量比对龙蒿精油纳米胶囊包埋率的影响:采用 1.3.1 的制备方法,CS 溶液的 pH 为 3.5,龙蒿精油与 CS 质量比为 1.4 : 1.0,将 TPP 与 CS 质量比分别设置为 0.1 : 1.0,0.2 : 1.0,0.3 : 1.0,0.4 : 1.0,0.5 : 1.0。

(3) 龙蒿精油与 CS 质量比对龙蒿精油纳米胶囊包埋率的影响:采用 1.3.1 的制备方法,CS 溶液的 pH 为 3.5,TPP 与 CS 质量比为 0.4 : 1.0,将龙蒿精油与 CS 质量比分别设置为 1.4 : 1.0,1.6 : 1.0,1.8 : 1.0,2.0 : 1.0,2.2 : 1.0。

1.3.3 响应面试验 根据 Box-Behnken 试验设计原理,选取 pH 值、芯壁比以及 TPP 与 CS 的质量比为目标变量,以龙蒿精油纳米胶囊包埋率为因变量。

1.3.4 龙蒿精油纳米胶囊包埋率的测定 参照文献<sup>[17]</sup>的方法,并进行优化。在 4 °C, 10 000 r/min 条件下,将龙蒿精油纳米胶囊分散液离心 30 min,收集上清液并用分光光度法于 201 nm 处测定其吸光度,并制备不含龙蒿精油的纳米胶囊分散液作空白对照。计算未包埋的龙蒿精油量  $m_2$ ,再按式(1)计算包埋率。

$$EE = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

EE——包埋率,%;

$m_1$ ——龙蒿精油添加总量,g;

$m_2$ ——纳米胶囊悬浮液中未包埋的龙蒿精油量,g。

1.3.5 纳米胶囊的高分辨透射电镜形态观察 取少量空白胶囊冻干粉和纳米胶囊冻干粉作为样品,加入乙醇超声 30 min 制成悬浮液,滴入磷钨酸(2%)染色 3 min 后,将铜网浸入染色液中,静置 30 min,滤纸吸去多余液体直至干燥,最后用高分辨透射电镜在 120 kV 条件下观察纳米胶囊形态<sup>[18]</sup>。

1.3.6 龙蒿精油纳米胶囊的傅里叶红外光谱分析 参照文献<sup>[19]</sup>的方法,稍加改进,使用纯溴化钾作为空白背景,将纯 CS 粉、龙蒿精油、空白胶囊冻干粉和龙蒿精油纳米胶囊冻干粉分别研磨后压制成透明薄片,放入变换中

远红外光谱仪中,在分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ ,  $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$  的光谱范围内进行扫描。

1.3.7 龙蒿精油纳米胶囊的差示扫描量热仪分析 以纯 CS 粉、龙蒿精油、空白胶囊冻干粉和龙蒿精油纳米胶囊冻干粉为样品,将样品质量控制在  $5\sim 15\text{ mg}$ ,升温速率为  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,测定温度区间为  $30\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  [20]。

#### 1.4 数据处理

所得数据取 3 次平行试验的平均值,用 Microsoft Excel 2010 以及 Design Expert 11 对试验数据进行处理(显著性水平  $P<0.05$ ),用 Origin 8.5 作图。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素试验

2.1.1 壳聚糖溶液 pH 对龙蒿精油纳米胶囊包埋率的影响 由图 1 可知,龙蒿精油纳米胶囊的包埋率随 CS 溶液 pH 的增大呈先上升后下降趋势;CS 是一种弱碱,固有解离常数约为 6.5,因此可通过降低 pH 使其质子化 [16]。CS 主链上增加的质子化胺基团导致纳米胶囊内部电荷密度增加。因此,当  $\text{pH}<3.5$  时,纳米胶囊的粒径由于  $\text{NH}_3^+$  增加而增大,大量的龙蒿精油参与了纳米胶囊的形成,直到 pH 3.5 时,包埋率达到最大。当  $\text{pH}>3.5$  时,  $\text{H}^+$  浓度随 pH 的增大而降低,氨基质子化作用减弱,与 TPP 中带有负电荷的磷酸基团交联作用变弱,且体系黏度增大,导致分子自由运动受阻,包埋率降低 [17]。

2.1.2 三聚磷酸钠与壳聚糖质量比对龙蒿精油纳米胶囊包埋率的影响 由图 2 可知,纳米胶囊包埋率随 TPP 与 CS 质量比的增大呈先上升后平缓下降趋势。这是由于聚阳离子 CS 可以与聚阴离子 TPP 发生静电相互作用,从而产生纳米胶囊 [21]。随着 TPP 与 CS 质量比的增大,磷酸基团数量偏多,促使纳米胶囊体系的形成,从而使纳米胶囊包埋率升高。随着 TPP 与 CS 质量比的不断增大,包埋率反而下降,可能是由于 CS 的量相对不足形成的纳米胶囊壁较薄,不能完全包裹龙蒿精油,或者过量的

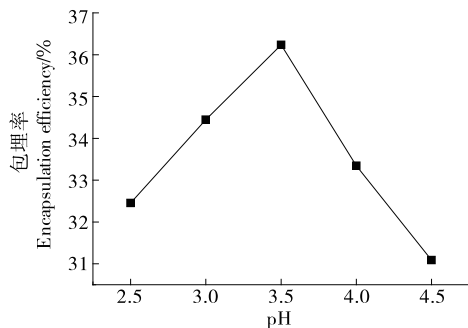


图 1 壳聚糖溶液 pH 对龙蒿精油纳米胶囊包埋率的影响

Figure 1 Effect of chitosan solution pH on encapsulation rate of tarragon essential oil nanocapsules

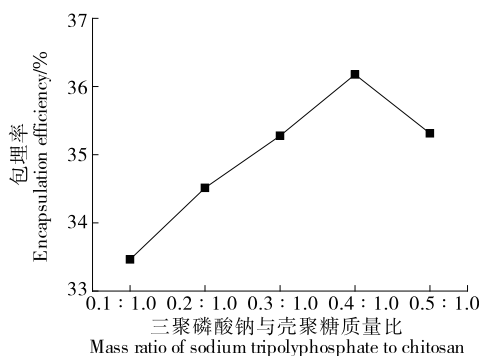


图 2 三聚磷酸钠与壳聚糖质量比对龙蒿精油纳米胶囊包埋率的影响

Figure 2 Effect of quality ratio of sodium tripolyphosphate and chitosan on encapsulation rate of tarragon essential oil nanocapsules

TPP 聚集在一起形成团簇,从而导致包埋率有所下降 [19-20,22]。

2.1.3 龙蒿精油与壳聚糖质量比对龙蒿精油纳米胶囊包埋率的影响 由图 3 可知,龙蒿精油纳米胶囊的包埋率随龙蒿精油与 CS 质量比的增加呈先上升后下降趋势。这是由于芯壁比增加,芯壁材间的接触面积增加,有利于包裹龙蒿精油。当芯壁比过高 ( $>2:1$ ) 时,包埋率反而下降。这可能是由于相对于一定量的 CS,龙蒿精油的量偏多,吐温-80 的量相对不足,导致吐温-80 的乳化效果较差、纳米胶囊包裹不完全或者形成的纳米胶囊的囊壁过薄,容易破裂并释放出龙蒿精油,导致包埋率下降 [20]。

### 2.2 响应面试验

2.2.1 响应面法设计与结果分析 根据单因素试验结果,设计响应面试验因素水平表见表 1,试验结果见表 2。

2.2.2 回归方程的建立与显著性分析 采用 Design Expert 11 软件对表 2 中的数据进行分析处理,得到回归方差分析表,并进行多元线性拟合,得到龙蒿精油纳米胶

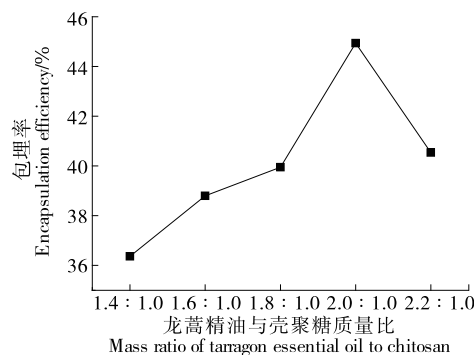


图 3 龙蒿精油与壳聚糖质量比对龙蒿精油纳米胶囊包埋率的影响

Figure 3 Effect of quality ratio between tarragon essential oil and chitosan on encapsulation rate of tarragon essential oil nanocapsules

表 1  响应面试验设计因素及水平

Table 1  Response surface experimental design factors and levels

| 水平 | A pH | B 芯壁比     | C TPP 与 CS 质量比 |
|----|------|-----------|----------------|
| −1 | 3.0  | 1.8 : 1.0 | 0.3 : 1.0      |
| 0  | 3.5  | 2.0 : 1.0 | 0.4 : 1.0      |
| 1  | 4.0  | 2.2 : 1.0 | 0.5 : 1.0      |

表 2  响应面试验设计及结果

Table 2  Central composite design with experimental results for response surface analysis

| 试验号 | A  | B  | C  | Y 包埋率/% |
|-----|----|----|----|---------|
| 1   | −1 | −1 | 0  | 35.69   |
| 2   | 0  | −1 | −1 | 33.75   |
| 3   | −1 | 0  | 1  | 40.02   |
| 4   | 0  | 0  | 0  | 44.26   |
| 5   | 1  | 0  | −1 | 34.14   |
| 6   | 0  | 0  | 0  | 44.25   |
| 7   | 1  | 1  | 0  | 34.35   |
| 8   | 0  | 0  | 0  | 43.82   |
| 9   | 0  | 1  | 1  | 37.46   |
| 10  | 0  | 0  | 0  | 43.43   |
| 11  | 0  | 0  | 0  | 43.93   |
| 12  | 0  | −1 | 1  | 36.29   |
| 13  | −1 | 0  | −1 | 40.18   |
| 14  | 0  | 1  | −1 | 33.35   |
| 15  | −1 | 1  | 0  | 39.28   |
| 16  | 1  | −1 | 0  | 37.84   |
| 17  | 1  | 0  | 1  | 43.28   |

囊包埋率与各因素编码值之间的多元二次回归模型：

$$Y=43.94-0.694\ 9A+0.11B+1.95C-1.77AB+2.33AC+0.394BC-1.48A^2-5.67B^2-3.05C^2。$$
 (2)

由表 3 可知,回归方程的显著性检验  $P<0.01$ ,说明该二次回归模型极显著;回归方程的失拟项  $P=0.246\ 8$ ,表明其拟合充分;模型相关系数  $R^2=0.995\ 5$ ,说明包埋率的变化有 99.55% 源自所选变量。模型的校正相关系数  $R_{adj}^2=0.989\ 8$ ,说明其能解释 98.98% 的响应值变化,因此可以通过该方程分析和预测真实的试验数据。该方程中,除因素 B 和 BC 外,其他因素与模型差异极显著 ( $P<0.01$ ),表明该模型拟合度较好,可用于预测龙蒿精油纳米胶囊的最优制备工艺方案。由 P 值得,TPP 与 CS 的质量比 (C) 对龙蒿精油纳米胶囊包埋率的影响最大,其次为 pH 值 (A),最后是芯壁比 (B)。

2.2.3 各因素交互作用的响应曲面和等高线图分析 由图 4 可知,等高线呈椭圆形,随着 pH 和芯壁比的增加,包

表 3  回归方程的显著性检验及方差分析<sup>†</sup>

Table 3  Regression equation significance test and analysis of variance

| 方差来源           | 平方和     | 自由度 | 均方      | F 值     | P 值      | 显著性 |
|----------------|---------|-----|---------|---------|----------|-----|
| 模型             | 268.440 | 9   | 29.830  | 172.870 | <0.000 1 | * * |
| A              | 3.860   | 1   | 3.860   | 22.400  | 0.002 2  | * * |
| B              | 0.095   | 1   | 0.095   | 0.548   | 0.483 1  | NS  |
| C              | 30.540  | 1   | 30.540  | 176.980 | <0.000 1 | * * |
| AB             | 12.530  | 1   | 12.530  | 72.630  | <0.000 1 | * * |
| AC             | 21.620  | 1   | 21.620  | 125.320 | <0.000 1 | * * |
| BC             | 0.616   | 1   | 0.616   | 3.570   | 0.100 7  | NS  |
| A <sup>2</sup> | 9.190   | 1   | 9.190   | 53.290  | 0.000 2  | * * |
| B <sup>2</sup> | 135.380 | 1   | 135.380 | 784.590 | <0.000 1 | * * |
| C <sup>2</sup> | 39.300  | 1   | 39.300  | 227.790 | <0.000 1 | * * |
| 残差             | 1.210   | 7   | 0.174   |         |          |     |
| 失拟项            | 0.735   | 3   | 0.245   | 2.070   | 0.246 8  | NS  |
| 纯误差            | 0.473   | 4   | 0.118   |         |          |     |
| 总变异            | 269.650 | 16  |         |         |          |     |

† \* \* 表示差异极显著 ( $P<0.01$ );NS 表示差异不显著。

埋率先增加后减少趋势且响应曲面倾斜度高,说明 pH 和芯壁比的交互作用显著,与表 3 中 AB 交互项的分析结果一致。由图 5 可知,等高线呈椭圆形,随着 pH 和 TPP 与 CS 的质量比的增加,包埋率先增加后减少趋势且响应曲面倾斜度较高,说明 pH 和 TPP 与 CS 的质量比的交互作用显著,与表 3 中 AC 交互项的分析结果一致。由图 6 可知,等高线呈圆形,随着芯壁比和 TPP 与 CS 的质量比的增加,包埋率先增加后减少趋势且响应曲面倾斜度较高,说明芯壁比和 TPP 与 CS 的质量比的交互作用不显著,与表 3 中 BC 交互项的分析结果一致。因此,响应曲面法可以用来优化龙蒿精油纳米胶囊的制备工艺。

2.2.4 响应面试验模型的验证 通过 Design Expert 11 软件得出龙蒿精油纳米胶囊的最佳制备工艺为芯壁比 2 : 1、pH 3.5,TPP 与 CS 的质量比 0.4 : 1.0,预测包埋率为 44.25%。以预测条件进行验证实验,重复 3 次,得出龙蒿精油纳米胶囊的平均包埋率为 43.67%,结果稳定可靠,由此可见通过响应面法优化龙蒿精油纳米胶囊制备工艺可行。

2.3 纳米胶囊的高分辨透射电镜形态观察

高分辨透射电镜在 120 kV 下放大 10<sup>5</sup> 倍的龙蒿精油纳米胶囊如图 7 所示,纳米胶囊均呈较规则圆形,是比较理想的颗粒形态。龙蒿精油纳米胶囊的直径约为 40 nm,空白纳米胶囊的直径约为 29 nm。

2.4 龙蒿精油纳米胶囊的傅里叶红外光谱分析

由图 8 可知,CS 在 3 440 cm<sup>−1</sup> 处出现—OH 伸缩振动吸收峰<sup>[23]</sup>,在 2 877 cm<sup>−1</sup> 处出现 C—H 伸缩振动吸收



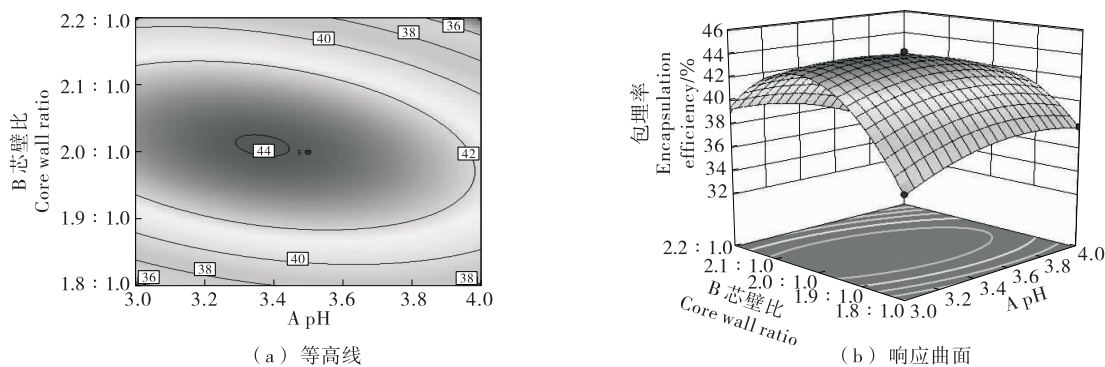


图 4 交互项 AB 的等高线和响应曲面

Figure 4 Contour lines and response surfaces of the interaction term AB

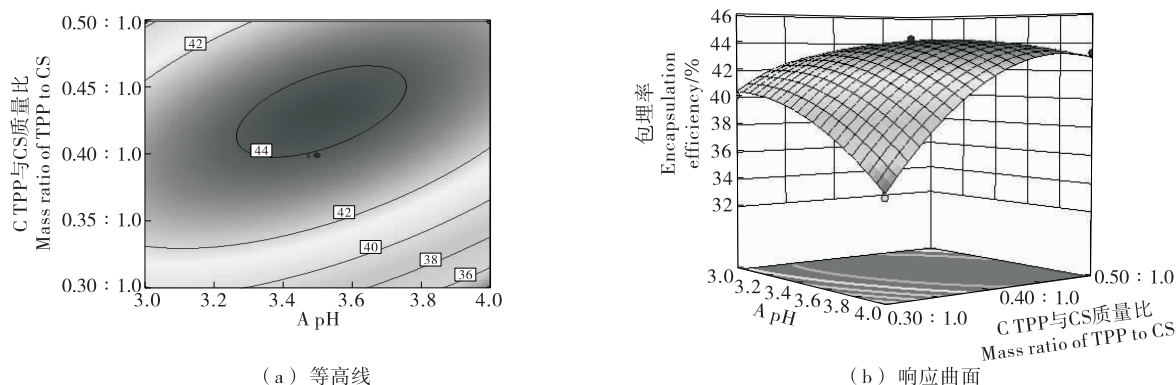


图 5 交互项 AC 的等高线和响应曲面

Figure 5 Contour lines and response surfaces of the interaction term AC

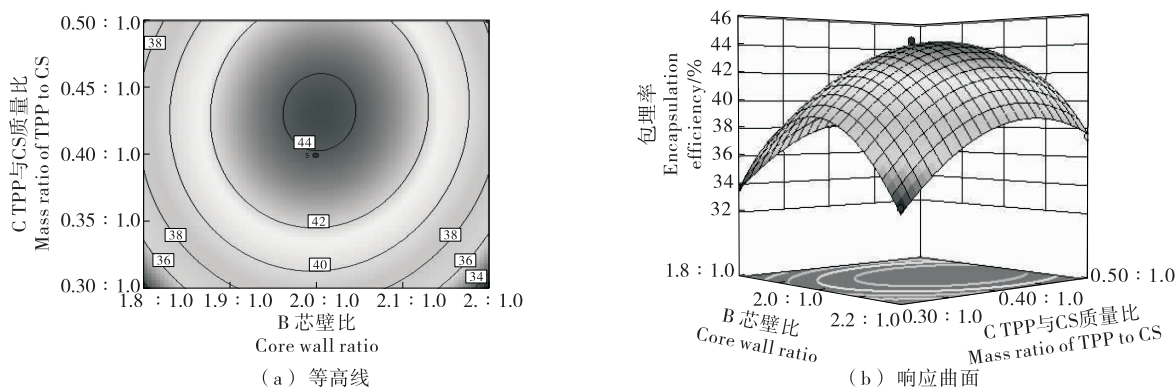


图 6 交互项 BC 的等高线和响应曲面

Figure 6 Contour lines and response surfaces of the interaction term BC

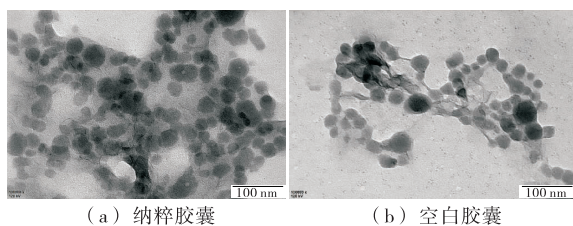


图 7 纳米胶囊透射电镜图

Figure 7 Transmission electron microscopy of the nanocapsules

峰<sup>[11]</sup>,在  $1\,660\text{ cm}^{-1}$  处出现酰胺 I 带的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动吸收峰<sup>[24]</sup>,在  $1\,593\text{ cm}^{-1}$  处出现酰胺 II 带的  $\text{N}-\text{H}$  弯曲振动吸收峰<sup>[22]</sup>。在空白胶囊曲线中,酰胺 I 的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动吸收峰从  $1\,660\text{ cm}^{-1}$  红移至  $1\,643\text{ cm}^{-1}$  并且在  $1\,541\text{ cm}^{-1}$  有酰胺 II 的吸收峰,这是因为 TPP 中的  $\text{PO}_4^{3-}$  与 CS 中  $\text{NH}_3^+$  在静电作用下形成络合物<sup>[20]</sup>。在龙蒿精油曲线中出现了大量的吸收峰,表明龙蒿精油的组成复杂,由大量的化合物构成。龙蒿精油在  $2\,949\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动吸收峰,在  $1\,737\text{ cm}^{-1}$  为酰胺 I 带的

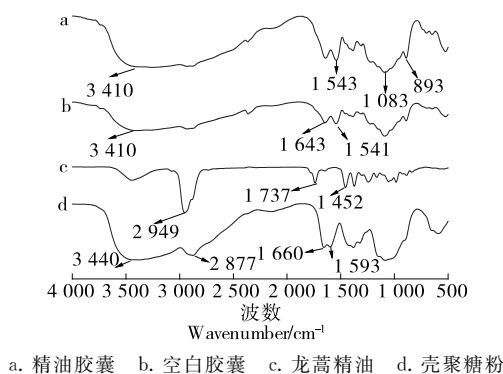


图8 傅里叶红外光谱检测结果

Figure 8 Detection results of Fourier infrared spectrum

C=O 伸缩振动吸收峰,在  $1\,452\text{ cm}^{-1}$  为 C=C 骨架振动吸收峰。与 CS 相比,胶囊在  $3\,410\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$  内出现一个宽峰,存在—OH 伸缩振动,表明 CS 和 TPP 之间发生相互作用<sup>[17]</sup>。空白胶囊和精油胶囊的红外光谱呈现出相似的吸收带,但吸收强度不同。精油胶囊在  $1\,543\text{ cm}^{-1}$  处 C=C 骨架振动增强,在  $1\,083\text{ cm}^{-1}$  处 C—O 伸缩振动增强,在  $893\text{ cm}^{-1}$  处出现 C—H 弯曲,精油胶囊的吸收强度比空白胶囊强,表明纳米胶囊成功包埋龙蒿精油。López-Meneses 等<sup>[25]</sup> 研究胡椒精油壳聚糖纳米粒子的制备,通过对红外光谱图分析发现,胡椒精油纳米粒子和空白纳米粒子具有相似的吸收带,但在  $2\,700$ ,  $1\,740$ ,  $1\,100\text{ cm}^{-1}$  处,胡椒精油纳米粒子的 C—H、C=O 和 C—O—C 拉伸更强,表明胡椒精油纳米粒子的吸收强度比空白纳米粒子大,与试验结果相似。

### 2.5 龙蒿精油纳米胶囊的差示扫描量热仪分析

由图 9 可知,龙蒿精油的挥发速度随温度的升高而加快,在  $181\text{ }^{\circ}\text{C}$  时出现的吸热峰是由龙蒿精油分解汽化引起的<sup>[20]</sup>。CS 曲线中,在  $88\text{ }^{\circ}\text{C}$  出现的吸热峰是由于 CS 中的水蒸发,在  $317\text{ }^{\circ}\text{C}$  出现的放热峰是由于 CS 的分解。空白胶囊在  $246\text{ }^{\circ}\text{C}$  出现放热峰,可能是因为 CS 与 TPP 发生静电相互作用,从而出现了能量变化<sup>[26]</sup>。与空白胶囊相比,精油胶囊在  $367\text{ }^{\circ}\text{C}$  出现的吸热峰,可能是由于中间产物发生热解焦化现象,导致龙蒿精油纳米胶囊破裂释放出龙蒿精油,进而引起龙蒿精油的分解汽化;与龙蒿精油相比,精油胶囊的吸热峰由  $181\text{ }^{\circ}\text{C}$  提高到  $367\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,说明纳米胶囊包埋了龙蒿精油,且对龙蒿精油起到了一定的保护作用,提高了龙蒿精油的热稳定性。精油胶囊曲线中,没有龙蒿精油的特征峰,表明龙蒿精油与壳聚糖之间发生了相互作用,壳聚糖包埋龙蒿精油。Feyzioglu 等<sup>[27]</sup> 研究香薄荷精油纳米粒子的制备,通过差示扫描量热分析发现,香薄荷精油纳米粒子的图中没有香薄荷精油的特征性熔融峰和结晶峰,表明壳聚糖包埋了香薄荷精油,与研究结果相似。

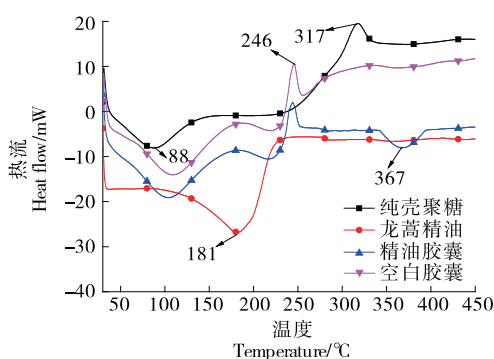


图9 差示扫描量热仪分析图

Figure 9 Analysis diagram of differential scanning calorimeter

## 3 结论

试验通过离子凝胶法制备龙蒿精油纳米胶囊,通过 Box-Behnken 试验设计和响应面分析优化纳米胶囊制备工艺,得到龙蒿精油纳米胶囊的最佳制备工艺条件为芯壁比  $2:1$ 、pH  $3.5$ 、TPP 与 CS 的质量比  $0.4:1.0$ ,此条件下制备的龙蒿精油纳米胶囊的包埋率为  $43.67\%$ 。龙蒿精油纳米胶囊呈较规则圆形,粒径约为  $40\text{ nm}$ ,具有良好的热稳定性。龙蒿精油纳米胶囊对食品贮藏期间的防腐抗菌作用仍需进一步深入研究。

### 参考文献

- [1] AYDIN T, YURTVERMEZ B, SENTURK M, et al. Inhibitory effects of metabolites isolated from *Artemisia dracunculus* L. against the human carbonic anhydrase I (hCA I) and II (hCA II) [J]. Records of Natural Products, 2019, 13(3): 216-225.
- [2] VAZQUEZ-FRESNO R, ROSANA A R R, SAJED T, et al. Herbs and spices-biomarkers of intake based on human intervention studies: A systematic review [J]. Genes and Nutrition, 2019, 14: 18.
- [3] BAHMANI L, ABOONAJMI M, ARABHOSSEINI A, et al. Effects of ultrasound pre-treatment on quantity and quality of essential oil of tarragon (*Artemisia dracunculus* L.) leaves [J]. Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants, 2018, 8: 47-52.
- [4] NURZYNSKA-WIERDAK R, ZAWISLAK G. Herb yield and bioactive compounds of tarragon (*Artemisia dracunculus* L.) as influenced by plant density [J]. Acta Scientiarum Polonorum-Hortorum Cultus, 2014, 13(2): 207-221.
- [5] CHALESHTORI R S, TAGHIZADEH M, ARANI N M, et al. A comparative study on the antibacterial activity of *artemisia dracunculus* and *ocimum basilicum* essential oils on multi-drug resistant bacteria isolated from ready to eat foods [J]. Journal of Essential Oil Bearing Plants, 2018, 21(3):

- 701-712.
- [6] GUVENALP Z, OZBEK H, DURSUNOGLU B, et al. alpha-Amylase and alpha-glucosidase inhibitory activities of the herbs of *Artemisia dracunculus* L. and its active constituents[J]. Medicinal Chemistry Research, 2017, 26(12): 3 209-3 215.
- [7] EIDI A, ORYAN S, ZARINGHALAM J, et al. Antinociceptive and anti-inflammatory effects of the aerial parts of *Artemisia dracunculus* in mice[J]. Pharmaceutical Biology, 2016, 54(3): 549-554.
- [8] OMER E A, HENDAWY S F, ABOU HUSSEIN E A, et al. Introduction of artemisia species into the egyptian cultivation[J]. Journal of Essential Oil Bearing Plants, 2016, 19(4): 793-805.
- [9] 韩爱芝, 蒋卉, 贾清华, 等. 响应面试验优化黑果枸杞花色苷微胶囊制备工艺及其稳定性分析[J]. 食品科学, 2016, 37(10): 82-87.
- [10] 葛双双, 李坤, 涂行浩, 等. 余甘子核仁油微胶囊的制备及其稳定性分析[J]. 食品科学, 2018, 39(20): 253-259.
- [11] HASHEMINEJAD N, KHODAIYAN F, SAFARI M. Improving the antifungal activity of clove essential oil encapsulated by chitosan nanoparticles[J]. Food Chemistry, 2019, 275: 113-122.
- [12] GOMEZ-ESTACA J, ALEMAN A, LOPEZ-CABALLERO M E, et al. Bioaccessibility and antimicrobial properties of a shrimp demineralization extract blended with chitosan as wrapping material in ready-to-eat raw salmon[J]. Food Chemistry, 2019, 276: 342-349.
- [13] MUJTABA M, MORSI R E, KERCH G, et al. Current advancements in chitosan-based film production for food technology: A review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 121: 889-904.
- [14] HASANI S, OJAGH S M, GHORBANI M. Nanoencapsulation of lemon essential oil in Chitosan-Hicap system Part 1: Study on its physical and structural characteristics[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 115: 143-151.
- [15] SOTELO-BOYAS M E, CORREA-PACHECO Z N, BAUTISTA-BANOS S, et al. Physicochemical characterization of chitosan nanoparticles and nanocapsules incorporated with lime essential oil and their antibacterial activity against food-borne pathogens[J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 77: 15-20.
- [16] AHMADI Z, SABER M, BAGHERI M, et al. Achillea millefolium essential oil and chitosan nanocapsules with enhanced activity against *Tetranychus urticae*[J]. Journal of Pest Science, 2018, 91(2): 837-848.
- [17] 张力, 张娟, 马凌艳, 等. 自组装法制备丁香酚纳米胶囊及其性能表征[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 198-204.
- [18] 梁佳钰, 杨春莉, 车丹, 等. 响应曲面法橄榄油微胶囊化工工艺优化研究[J]. 包装工程, 2019, 40(7): 11-18.
- [19] HAO Jian-peng, GUO Bing, YU Shao-xuan, et al. Encapsulation of the flavonoid quercetin with chitosan-coated nano-liposomes[J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 85: 37-44.
- [20] 何鹏, 张慧芸, 康怀彬, 等. 丁香精油—壳聚糖纳米胶囊的制备及表征[J]. 食品与机械, 2019, 35(6): 36-42.
- [21] 龙门, 冯超, 李永佳, 等. 缓释型茶树精油—壳聚糖微胶囊的制备、表征及体外释放规律[J]. 食品科学, 2019, 40(16): 242-248.
- [22] 武陶, 丁武. 山梨酸纳米防腐颗粒的制备、表征及其缓释性能[J]. 食品科学, 2014, 35(10): 57-61.
- [23] SHETTA A, KEGERE J, MAMDOUH W. Comparative study of encapsulated peppermint and green tea essential oils in chitosan nanoparticles: Encapsulation, thermal stability, in-vitro release, antioxidant and antibacterial activities[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 126: 731-742.
- [24] FAN Qian-qian, MA Jian-zhong, XU Qun-na, et al. Facile synthesis of chitosan-coated silica nanocapsules via interfacial condensation approach for sustained release of vanillin[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(18): 6 171-6 179.
- [25] LOPEZ-MENESES A K, PLASCENCIA-JATOMEA M, LIZARDI-MENDOZA J, et al. *Schinus molle* L. essential oil-loaded chitosan nanoparticles: Preparation, characterization, antifungal and anti-aflatoxigenic properties[J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 96: 597-603.
- [26] 廖霞, 杨小兰, 李瑶, 等. 响应面试验优化复凝聚法制备槲皮素微胶囊工艺及其理化性质[J]. 食品科学, 2016, 37(22): 20-27.
- [27] FEYZIOGLU G C, TORNUK F. Development of chitosan nanoparticles loaded with summer savory (*Satureja hortensis* L.) essential oil for antimicrobial and antioxidant delivery applications [J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 70: 104-110.