

乳化交联法和蒸发溶剂法制备 柠檬精油微球的比较

Comparison of emulsification cross-linking method and solvent evaporating technique for preparation of microsphere encapsulating lemon essential oil

常香玉¹

李慧卿²

曹叶霞²

张馨蕊²

CHANG Xiang-yu¹ LI Hui-qing² CAO Ye-xia² ZHANG Xin-rui²

(1. 山西大学分子科学研究所, 山西 太原 030000; 2. 忻州师范学院化学系, 山西 忻州 034000)

(1. Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030000, China;

2. Department of Chemistry, Xinzhou Teachers University, Xinzhou, Shanxi 034000, China)

摘要:目的:为了克服精油易挥发、易降解等缺点,用高分子壁材制备微球以包结精油实现其缓释。方法:水蒸气蒸馏法提取柠檬精油,乳化交联法(以海藻酸钠/明胶为壁材)和蒸发溶剂法(以 PLGA 为壁材)制备精油微球;扫描电镜表征微球形貌;通过两种微球的产率、包封率等参数与缓释行为等,比较微球性能;热重分析检测其热稳定性。结果:两种微球粒径都在 10 μm 以下,粒径较小;通过两种微球的产率、包封率比较,发现海藻酸钠/明胶微球对柠檬精油的包结效果较好;随着精油逐渐释放,两种微球清除 DPPH 自由基的能力都逐渐增强;热稳定性分析则证明了 PLGA 精油微球具有更好的热稳定性。结论:两种方法制备的微球都有较小的径粒,易于分散,根据其不同特征可适用于不同食品领域。

关键词:柠檬精油;微球;乳化交联法;蒸发溶剂法;缓释;热稳定性

Abstract: Objective: In order to overcome the disadvantageous volatility and degradability of essential oil, microsphere was prepared with polymer as wall material to encapsulate essential oil for sustaining release. Methods: The Lemon essential oil was extracted from the steam distillation, the essential oil microspheres were prepared by emulsion cross-linking method taking sodium alginate/gelatin used as the wall material, and solvent evaporating technique Polylactic acid-Glycolic Acid copolymer (PLGA) as the wall material. The properties of the microspheres

were compared by yield rate, entrapment efficiency and slow release behavior, and their thermal stability was tested by thermogravimetric analysis. Results: The diameter of the microspheres was less than 10 μm . By comparing the yield rate and encapsulation efficiency of the two kinds of microspheres, it was found that sodium Alginate/gelatin microspheres had better encapsulation effect on lemon essential oil. With the release of essential oil, the ability of scavenging free radical DPPH from the microspheres increased gradually. The thermal stability analysis showed that the PLGA microsphere had better thermal stability. Conclusion: Both kinds of microspheres prepared by different methods have smaller diameter and are easy to disperse. According to their different characteristics, they can be used in different food fields.

Keywords: lemon essential oil; microspheres; emulsification cross-linking method; solvent evaporation technique; sustained release; thermal stability

柠檬又称洋柠檬、宁果、益母果等,为双子叶纲芸香料柑橘属植物^[1-2],在全球被广泛种植^[3]。柠檬精油分布于柠檬皮中,是柠檬香味的主要来源^[4-5],具有抗菌、消炎和感官保护等多种功能^[6]。但由于柠檬精油易挥发、易降解,限制了其应用范围。精油微球化可以克服柠檬精油相关稳定性的限制,延长其保质期^[7-8]。

微球的制备方法很多,有溶剂挥发法、乳化交联法、凝聚法、微孔淀粉吸附、相分离法等多种方法^[9-10]。试验采用两种最普遍的技术,溶剂挥发法和乳化交联法制备微球。海藻酸钠是一类阴离子的水溶性多糖,具有易降解、低毒、生物相容性等特点,在温和条件下可与二价阳离子(如钙离子)发生凝胶化^[11],非常适合于作为微球壁材包裹各种内容物。明胶是一种来源于变性胶原蛋白的

基金项目:山西省“1331 工程”重点学科建设(编号:2017-42);忻州市科技项目(编号:20190101)

作者简介:常香玉,女,山西大学在读硕士研究生。

通信作者:李慧卿(1972—),女,忻州师范学院教授,博士。

E-mail: lhqkong@163.com

收稿日期:2021-04-07

蛋白质,乳化性好,增稠性好,具有良好的生物相容性和可降解性,也是制备药物载体或微球壁材的主要原料。但单一壁材的微球,结构相对疏松、内容物容易突释,难以实现良好的缓释。明胶与海藻酸钠混合,两者可以通过形成均匀的溶液,再通过共价交联剂形成不溶性凝胶。这种复合壁材更有利于内容物包埋和缓释,因而试验以海藻酸钠/明胶作壁材。海藻酸钠/明胶制备微球,文献中多采用锐孔悬滴法,其制作的多为胶囊,径粒在 80 μm 以上^[12-13],且容易脱水。采用乳化交联法,可以制备径粒更小,且更易于分散的稳定微球颗粒。聚乳酸-羟基乙酸共聚物(PLGA)为另一种生物相容性的合成聚合物,在生药领域已被广泛作为载体使用,而其作为壁材制备微球,一直以来,主要采用溶剂蒸发法^[14]。但以 PLGA 壁材制备微球,径粒也多在 50 μm 以上^[10,14],而且以其壁材对疏水性精油的包结微球目前尚未见报道,更未发现针对两种微球技术对相同精油的包结行为进行的比较研究,对精油微球的应用作参考性指引。故试验拟通过上述方法制备两种柠檬微球,通过扫描电镜(SEM)对其形貌进行表征,并基于包封率、产率、负载率、抗氧化性、热稳定性等参数对两种微球进行评估,以期利用精油增香、防腐、抗氧化、抗菌等功能开发新产品提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

柠檬皮:市售;

海藻酸钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

明胶:生物试剂级,国药集团化学试剂有限公司;

聚乳酸-羟基乙酸共聚物(PLGA):两种分子数比为 50:50, M_w 38 000~54 000, 国药集团化学试剂有限公司;

聚乙烯醇(PVA): M_w 约 27 000, 国药集团化学试剂有限公司;

吐温 80:生物技术级,国药集团化学试剂有限公司;

司盘 80:化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

紫外可见分光光度计:UV-2450 型,上海精密科学仪器有限公司;

数控超声波清洗机:KQ-400KDZ 型,深圳市昌源科技有限公司;

真空冷冻干燥机:LGI-10 型,深圳市科力易翔仪器设备有限公司;

高压均质机:APV-1000 型,上海顺仪实验设备有限公司;

扫描电镜:TESCAN 型,泰思肯(中国)有限公司;

热分析仪:STA 449 F5 Jupiter 型,德国耐驰公司;

高效液相色谱仪:LC610 型,北京普瑞分析仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 柠檬精油的提取

(1) 水蒸气蒸馏法:取新鲜柠檬手工剥皮,去除皮内白色纤维物,粉碎,过 80 目塞,备用。精密称取 40.0 g 柠檬果皮碎粒置于 250 mL 的圆底烧瓶中,加 50 mL 蒸馏水,超声 30 min,采用精油蒸馏装置提取 2 h,收集馏出液上层,重复两次,计算提取率^[13]。所得精油于冰箱贮存。

(2) 柠檬精油提取率的计算:

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

式中:

Y ——提取率, %;

m_1 ——柠檬精油质量, g;

m_2 ——柠檬皮质量, g。

1.2.2 柠檬精油微球制备

(1) 海藻酸钠/明胶微球:利用乳化法制备微球,然后与氯化钙交联^[14-16]。柠檬精油(对照空白微球不加精油)溶于 1.5 mL 吐温 80 中,明胶加热融溶于 10 mL 水中,混匀,加入 5% 海藻酸钠水溶液(10 mL)中,然后将混合液倾入含有司盘 80 的液体石蜡($V_{\text{司盘}}:V_{\text{石蜡}}=1:10$)中,在 1 500~2 000 r/min 转速下搅拌 60 min。氯化钙溶解于甲醇和异丙醇($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{异丙醇}}=2:3$)的混合溶剂中配成浓度为 0.2 mol/L 溶液,取 10 mL 加入乳化液中,继续搅拌 1 h 以确保有效交联。真空过滤收集微球,异丙醇洗涤 3 次,脱水处理。将脱水后的湿微球铺平在表面皿中,将表面皿放入 50 $^{\circ}\text{C}$ 电热鼓风干燥箱中,干燥 1.5 h 后取出。

(2) PLGA 微球:采用溶剂蒸发技术制备微球。柠檬精油(对照空白微球不加精油),PLGA 溶于二氯甲烷,高速搅拌混合均匀。混合溶液慢慢转入 1 g/100 mL 的 PVA 溶液中,均化。再将乳液加入 0.3 g/100 mL PVA 水溶液中,高速搅拌均匀。继续以适当速度搅拌 12 h,蒸发有机溶剂。得到的微球过滤,用水洗涤 3 次,真空干燥(40 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)。

1.2.3 柠檬微球载油率、包封率和产率 准确称量柠檬精油微球溶解在适量的二氯甲烷中,加入一定量体积的含 0.1 g/100 mL 的吐温 80 的双蒸馏水,磁力搅拌器搅拌过夜,以去除有机相。溶液过滤,用分光光度分析测定 253 nm 处吸光度(柠檬烯特征吸收)。用含 0.1 g/100 mL 吐温 80 的双蒸馏水配制不同浓度的柠檬精油,测定 253 nm 处吸光度作标准曲线,根据标准曲线确定包封精油含量^[17]。根据式(2)~式(4)计算载油率、包封率和产率^[18]。

$$E_E = \frac{m_O}{m_{TO}} \times 100\%, \quad (2)$$

$$L_E = \frac{m_O}{m_M} \times 100\%, \quad (3)$$

$$Y = \frac{m_M}{m_{TW} + m_{TO}} \times 100\%, \quad (4)$$

式中:

E_E ——包封率, %;

m_O ——包封入微球的精油的质量, g;

m_{TO} ——投放精油的质量, g;

L_E ——负载率, %;

m_M ——微球的质量, g;

Y ——产率, %;

m_{TW} ——投放壁材的质量, g。

1.2.4 柠檬微球缓释性能测定 将定量的精油微球悬浮在已知体积的含 0.1 g/100 mL Tween 80 的双蒸馏水中, 用磁力搅拌器以 200 r/min 恒转速旋转, 温度设定在 25 °C。每隔一定时间间隔, 提取 5 mL 等量样品, 离心 (4 000 r/min, 3 min), 取上清液测定 253 nm 处柠檬烯特征吸收, 并补充同体积新鲜溶液于母液中。根据标准曲线, 从吸光度值确定释放精油量。根据精油负载率, 计算定量微球中精油总量, 释放精油量与微球负载量的比值为释放百分率。重复以上操作, 平行对照 3 组试验, 取平均值。

1.2.5 柠檬精油抗氧化能力测定

(1) 清除 DPPH 自由基能力: 配制质量浓度为 0.1 mmol/mL 的 DPPH 乙醇溶液, 备用。另取 2 mL 无水乙醇溶液和 DPPH 溶液, 混合均匀, 在 517 nm 处测定其吸光度值 (A_1); 分别取质量浓度为 1, 2, 4, 6, 8 mg/mL 柠檬精油乙醇溶液 2 mL 于 5 支比色管中, 各加入 DPPH 乙醇溶液 2 mL, 混合均匀后放置于暗处反应 20 min, 测定 517 nm 处吸光度值 (A_2); 分别取质量浓度为 1, 2, 4, 6, 8 mg/mL 柠檬精油乙醇溶液 2 mL 于 5 支比色管中, 各加入 2 mL 乙醇溶液, 测定其 517 nm 处吸光度值 (A_3)。根据式 (5) 计算柠檬精油对 DPPH 自由基的清除率。

$$K = \frac{A_1 - A_2 + A_3}{A_1} \times 100\%, \quad (5)$$

式中:

K ——DPPH 自由基清除率, %;

A_1 ——DPPH 自由基 517 nm 处吸光度;

A_2 ——加样后 DPPH 自由基吸光度;

A_3 ——样品 517 nm 处吸光度。

(2) 海藻酸钠/明胶微球和 PLGA 微球清除 DPPH 自由基能力: 烧杯中加入定量柠檬精油微球, 用 10 mL 无水乙醇浸泡, 于 100 °C 超声 1 h, 每隔一定时间取上清液 0.1 mL 并加入 0.1 mmol/L 的 DPPH 乙醇溶液 3.9 mL, 混合均匀后于暗处反应 20 min, 于 517 nm 处测其吸光度

值 (A_1)。另取一试管用 0.1 mL 无水乙醇代替试样, 所测吸光度为 A_2 ; 取 0.1 mL 微球乙醇溶液并加入 3.9 mL 无水乙醇溶液, 测定其吸光度值 (A_3)。每隔测定上述的吸光度值。根据式 (5) 分别计算出两种微球对 DPPH 自由基的清除率。

2 结果与讨论

2.1 柠檬精油的提取

提取柠檬精油经济实惠的方法主要是冷榨和水蒸气蒸馏法。传统的冷榨虽然便捷, 但冷榨会使香芹醇、萜等含量下降^[13], 而且容易溶入其他非芳香组分。而水蒸气蒸馏得到的馏分为挥发性芳香组分, 少有其他非香味成分, 因而被采用。精油的挥发性成分由碳氢化合物和倍半萜以及含氧衍生物: 醛、醇、酯和氧化物组成。它也包括醇、醛和脂族酯。柠檬果皮精油主要成分为柠檬烯, 占 72.5%~76.4%, 其次为 β -蒎烯, 占 11.6%~18.7%。其他几种单萜类化合物含量也较高, 分别为松油烯 (2.88%~8.26%)、 α -蒎烯 (1.4%~1.5%) 和月桂烯 (0.95%~1.12%)^[19]。水蒸气蒸馏方法获得柠檬精油与超临界萃取、压榨法相比, 单萜、倍半萜、含氧化合物等主要成分的含量差别不大^[20]。试验所得精油为无色透明的油状物, 密度为 0.857~0.862, 有香浓的柠檬味道, 产率为 6.79%, 柠檬烯为其主要成分。

2.2 柠檬精油微球的电镜分析

从图 1 可以看出, 无论是空白还是载油, 海藻酸钠/明胶微球都是径粒均匀的球体或类球体, 直径约为 2~4 μm , 载油微球无明显增大。PLGA 微球径粒基本在 2~10 μm , 其载油微球比空白微球也无明显增大, 但表面明显比海藻酸钠/明胶光滑 (图 2)。PLGA 与海藻酸钠虽分别为合成材料与天然材料, 但都是易与生物体相容的高分子材料, 其微球产品适宜于食品、药品等相关行业应用。径粒微小的微球由于分散性更好, 更易于投放及保存, 更适宜于上述行业。海藻酸盐液体的黏度很高, 采用锐孔滴定等形成液滴的方法会产生大尺寸的微粒, 试验所用的两种方法制备的微球, 径粒相对较小, 满足其作为精油负载体的需求。

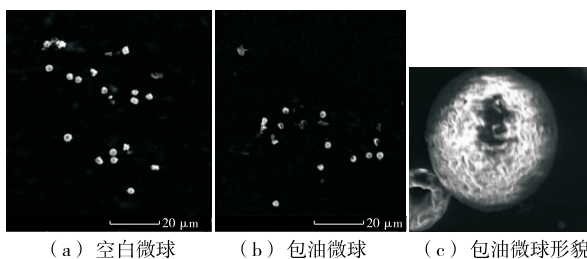


图 1 海藻酸钠/明胶微球

Figure 1 SEM photograph of sodium alginate/gelatin microspheres

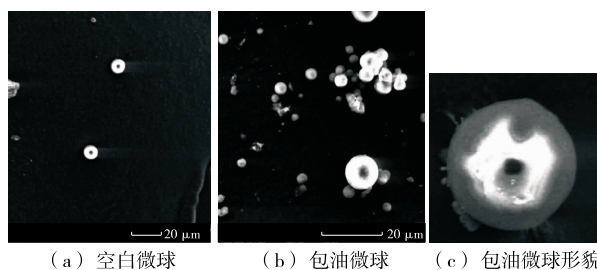


图2 PLGA微球扫描电镜图

Figure 2 SEM photograph of PLGA microspheres

2.3 两种微球的载油率效果比较

海藻酸钠/明胶精油微球的包封率为 $(57.83 \pm 1.35)\%$,微球产品产率 $(62.16 \pm 1.80)\%$ 。PLGA微球包封率和产率都有所下降,分别为 $(13.07 \pm 1.62)\%$ 和 $(40.37 \pm 1.57)\%$ (表1)。说明试验条件下,海藻酸钠/明胶微球较PLGA微球对柠檬精油的承载效果好。在PLGA微球形成过程中,伴随着溶剂蒸发,可能存在精油的挥发,从而引起包封率的变化。除了方法的差异之外,海藻酸钠/明胶复合壁材组合,存在氨基、羟基、羰基等多种官能团,对包结行为较为有利,但微球表面相对而言不是特别光滑,使其更容易附着精油,可能也是其包封率较高的原因。

表1 两种微球的载油率效果比较

Table 1 Comparison of yield rate, encapsulation efficiency and loading capacity of the microspheres of two kinds of microspheres %

壁材	包封率	载油率	微球率
海藻酸钠/明胶	57.83 ± 1.35	5.03 ± 0.23	62.16 ± 1.80
PLGA	13.07 ± 1.62	2.25 ± 0.45	40.37 ± 1.57

2.4 两种微球的缓释性能分析

如图3所示,海藻酸钠/明胶微球和PLGA微球中精油释放过程,几乎都可以概括为3个阶段:快速释放阶段(前5h)、持续稳定释放阶段(5~16h)和衰减阶段(16h后)。第一阶段虽然释放较快,但两种微球均未出现爆发式的突释,可能是受制备过程中初始水相溶剂的影响^[21]。两种微球在16h时累计释放率分别为39.9%和22.5%。而在16h后两种微球的释放曲线趋势较为平缓,24h内均未超过40%,出现了缓慢释放阶段,实现了持续的释放。

2.5 柠檬精油微球的抗氧化能力

据报道^[19],约34种柑桔类精油及其组分对DPPH自由基都具有清除活性,并且所有成分的清除活性均在17.7%~64.0%。试验所提取的柠檬精油对DPPH自由基有明显的清除作用,清除率随着柠檬精油浓度的增加

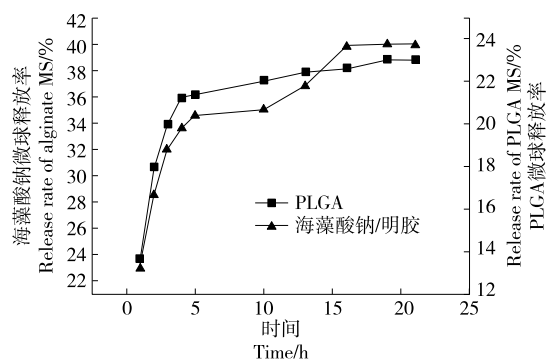


图3 两种微球的缓释曲线

Figure 3 Cumulative release curves from two kinds of microspheres

而增大,最高达到72.36%,具有很强的抗氧化能力。精油之所以能清除自由基,在于其组分中具有共轭双键的次生物质或酚类、多羟基类物质,比如香芹醇、柠檬烯、大茴香醇等,它们通过转移电子或氢给自由基从而实现清除目的。精油微球化使用,无法定量与精油抗氧化性比较,但其自由基清除能力与其缓释行为应存在相关性。图4是两种微球对DPPH自由基的清除率随着浸泡时间的变化曲线,随着时间的延长,两者对DPPH自由基的清除率逐渐增高。0~6h两种微球的DPPH自由基清除率呈迅速增加趋势,但在6h之后两种微球对DPPH自由基的清除率呈缓慢增加趋势。由于包封的精油含量不同,虽然等量的海藻酸钠/明胶微球在同样的时间内释放百分率相同,但释放的净质量不同。海藻酸钠/明胶微球释放的精油多于PLGA微球的,因而清除效果优于PLGA微球。虽然两者清除效果有差别,但两者对DPPH自由基的清除率与其精油缓释行为一致。与未包封的柠檬精油相比,微球中柠檬精油,由于高分子量的壁材在水化后形成了一层厚厚的凝胶层,起到了屏障作用,使精油逐渐缓缓溶出逐步发挥作用。这种释放速率较

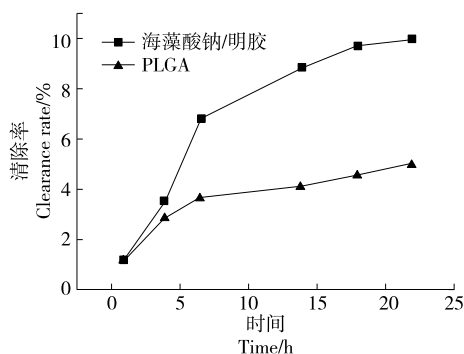


图4 包被海藻酸钠/明胶与PLGA的精油微球的DPPH清除率

Figure 4 DPPH scavenging rate of essential oil microspheres coating sodium alginate/gelatin or PLGA

慢,需要延续时间逐渐累积清除效果,但可以控制释放行为。

2.6 精油微球的热稳定性分析

由图 5 可知,海藻酸钠/明胶微球分解为 4 个阶段,而 PLGA 微球分解近似分为 3 个阶段。海藻酸钠/明胶微球升温到 180 °C 时失重可分为两个阶段,初始在达到 50 °C 前,失重和缓,失重较少,为表面携带少量精油或部分水分子挥发^[22];从 50~180 °C 失重曲线变陡,失重量明显增大,到拐点超过 20%,主要对应于精油及结合水损失^[23]。阶段三对应 180~210 °C 的升温过程中,失重约为 30%~80%,应为主要壁材分解阶段。最后阶段,海藻酸钠/明胶微球在 210~500 °C 时恒重,表明还有些许材料残余,这应该与无机钙通过配位与材料交联有关。

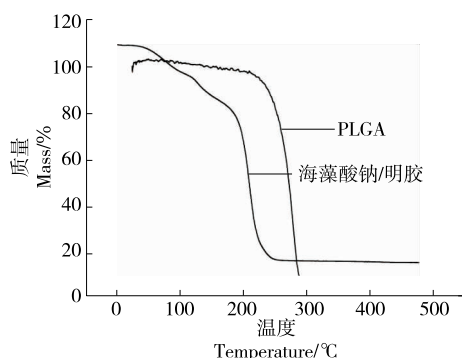


图 5 两种微球的热稳定性曲线

Figure 5 Thermal stability curves of two kinds of microspheres

而 PLGA 微球在第一阶段升温至 200 °C 时,PLGA 微球的整体热失重趋势比较平稳,失重不足 10%,应为芯材挥发过程。在阶段二,对应 200~270 °C 的升温过程中,包含了 20%~90% 的失重,这意味着壁材的分解^[24]。最后,由 250 °C 升温至 500 °C 的过程中,PLGA 微球的壁材和芯材已经完全分解挥发殆尽。

微球不同的失重曲线主要来自壁材材质结构的差异,PLGA 聚合分子本身比海藻酸钠有较高的分解温度,从而也表现在微球特点上。钙离子交联海藻酸钠/明胶,并未给微球主体分解带来额外明显的稳定作用。虽然两种微球在 180 °C 以下,几乎可以稳定存在,但 PLGA 微球表现出了更好的对热稳定性。

3 结论

水蒸气蒸馏方法提取得到柠檬精油,产率为 6.79%;然后以海藻酸钠/明胶和 PLGA 壁材,分别采用乳化交联法和溶剂蒸发方法制备微球。两者均得到了粒径在 10 μm 以内的微球,海藻酸钠/明胶微球包封率和产量均高于 PLGA 微球的;比较缓释行为,海藻酸钠/明胶微球,24 h 内累积释放率微高于 PLGA 微球,但 PLGA 微球的

热稳定性强于前者,可以在 200 °C 下稳定存在。如应用于冷饮类食品,海藻酸钠/明胶微球具有优势,但 PLGA 微球可能更适用于需要高温烘培的食品。相比文献^[13-14,22,24]记录的同壁材微球,试验制备的两类微球粒径更小,使之能很好地分散在食品基质中,而不影响食品本身的特性。

参考文献

- [1] SCHANEBERG B T, KHAN I A. Comparison of extraction methods for marker compounds in the essential oil of lemon grass by GC[J]. *Journal Agriculture Food Chemistry*, 2002, 50: 1 345-1 349.
- [2] 涂勋良, 吕秀兰, 李亚波, 等. 不同产地尤力克柠檬果皮精油成分对比分析[J]. *食品与机械*, 2016, 32(4): 52-56.
TU Xun-liang, LU Xiu-lan, LI Ya-bo, et al. Comparative analysis of essential oil components in Eureka Lemon peel from different producing areas[J]. *Food & Machinery*, 2016, 32(4): 52-56.
- [3] 肖娟, 周康, 胡滨, 等. 超声波辅助水蒸气提取柠檬精油工艺优化及成分分析[J]. *食品与机械*, 2018, 34(9): 172-178, 190.
XIAO Juan, ZHOU Kang, HU Bin, et al. Optimization of ultrasonic-assisted steam extraction of essential oil from Lemon and analysis of its components[J]. *Food & Machinery*, 2018, 34(9): 172-178, 190.
- [4] JOHNSON C E. Effect of inhaled lemon essential oil on cognitive test anxiety among nursing students[J]. *Holistic Nursing Practice*, 2019, 33(2): 101-104.
- [5] ABDOLLAH G P, MAHDIEH N, MEHDI R, et al. Chemical composition and yield of essential oil from lemon balm under foliar applications of jasmonic and salicylic acids[J]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2019, 19(15): 109-112.
- [6] BILIA A, GIOMI M, INNOCENTI M, et al. HPLC-DAD-ESI-MS analysis of the constituents of aqueous preparations of verbena and lemon verbena and evaluation of the antioxidant activity[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2008, 46: 463-470.
- [7] 王卉, 杨波, 白燕, 等. 海藻酸钠纳米复合物为壁材的柠檬精油微胶囊的制备研究[J]. *海南热带海洋学院学报*, 2019, 26(2): 104-109.
WANG Hui, YANG Bo, BAI Yan, et al. Study on preparation of Lemon essential oil microcapsule with sodium alginate and Nano-composite as wall material [J]. *Journal of Hainan Institute of Tropical Oceanography*, 2019, 26(2): 104-109.
- [8] ASENSIO C M, PAREDES A J, MARTIN M P, et al. Antioxidant stability study of oregano essential oil microcapsules prepared by spray-drying[J]. *Journal of Food Science*, 2017, 82(12): 2 864-2 872.
- [9] 王楠, 王建清, 王玉峰, 等. 海藻酸钠/多孔淀粉牛至精油微胶囊的制备[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(9): 224-227, 234.
WANG Nan, WANG Jian-qing, WANG Yu-feng, et al. Preparation of Sodium alginate/porous starch Oregano essential oil microcapsule[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(9): 224-227, 234.

- [10] 何晋浙, 姚丽娜, 孙培龙. 响应面法优化猴头菌素-PLGA 微球制备工艺及其体外释药性能[J]. 食品科学, 2017, 38(6): 242-247.
- HE Jin-zhe, YAO Li-na, SUN Pei-long. Optimization of preparation and in vitro release of Hericium Erinaceus-plga microspheres by response surface methodology[J]. Food Science, 2017, 38(6): 242-247.
- [11] RAMESH B V, SAIRAM M, HOSAMANI K M, et al. Preparation of sodium alginate-methylcellulose blend microspheres for controlled release of nifedipine[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69: 241-250.
- [12] ASLI G, ISMAIL K S, GÜLAY K F. Comparison of lemon oil composition after using different extraction methods[J]. Journal of Essential Oil Research, 2015, 27(1): 17-22.
- [13] PONCELET D, BABAK V, DULIEU C, et al. A physico-chemical approach to production of alginate beads by emulsification-internal ionotropic gelation[J]. Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects, 1999, 155: 171-176.
- [14] BOUISSOU C, ROUSE J J, PRICE R, et al. The influence of surfactant on PLGA Microsphere glass transition and water sorption: Remodeling the surface morphology to attenuate the burst release[J]. Pharmaceutical Research, 2006, 23(6): 1 295-1 305.
- [15] PARK J S, PARK K, WOO D G, et al. PLGA microsphere construct coated with TGF- β 3 loaded nanoparticles for neocartilage formation[J]. Biomacromolecules, 2008, 9: 2 162-2 169.
- [16] RASTOGI R, SULTANA Y, AQIL M, et al. Alginate microspheres of isoniazid for oral sustained drug delivery [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2007, 334 (10): 71-77.
- [17] BANERJEE S, CHATTOPADHYAYA P, GHOSH B A, et al. Influence of process variables on essential oil microcapsule properties by carbohydrate polymer-protein blends [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 93(1): 691-697.
- [18] SANNA V, ROGGIO A M, PALA N, et al. Effect of chitosan concentration on PLGA microcapsules for controlled release and stability of resveratrol[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 72 (8): 531-536.
- [19] DI VAIO C, GRAZIANI G, GASPARI A, et al. Essential oils content and antioxidant properties of peel ethanol extract in 18 lemon cultivars[J]. Scientia Horticulturae, 2010, 126: 50-55.
- [20] GÖK A, ISMAIL K S, GÜLAY K F. Comparison of lemon oil composition after using different extraction methods[J]. Journal of Essential Oil Research, 2014, 27(1): 17-22.
- [21] YAMAGUCHI Y, TAKENAGA M, KITAGAWA A, et al. Insulin-loaded biodegradable PLGA microcapsules: initial burst release controlled by hydrophilic additives[J]. Journal of Controlled Release, 2002, 81: 235-249.
- [22] ZHANG Jian-Jun, JI Quan, SHEN Xiu-hong, et al. Pyrolysis products and thermal degradation mechanism of intrinsically flame-retardant calcium alginate fibre[J]. Polymer Degradation Stability, 2011, 96: 936-942.
- [23] SOARES J P, SANTOS J E, CHIERICE G O, et al. Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt[J]. Ecletica Quimica, 2004, 29(2): 57-63.
- [24] SAEZ V, CERRUTI R, RAMON J A, et al. Quantification of oxaliplatin encapsulated into PLGA microspheres by TGA[J]. Macromolecular Symposia, 2016, 368: 116-121.
- (上接第 43 页)
- [22] WU Chong-de, DING Xiao-fei, HUANG Jun, et al. Characterization of interphase volatile compounds in Chinese Luzhou-flavor liquor fermentation cellar analyzed by head space-solid phase micro extraction coupled with gas chromatography mass spectrometry [J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 66: 124-133.
- [23] 严颖, 赵慧, 邹立思, 等. 杜仲化学成分 LC-Triple TOF MS/MS 分析[J]. 质谱学报, 2017, 38(1): 146-156.
- YAN Ying, ZHAO Hui, ZOU Li-si, et al. Chemical constituents of eucommiae cortex by LC-Triple TOF MS/MS [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2017, 38(1): 146-156.
- [24] 赵文华, 王桂瑛, 苟文, 等. 基于代谢组学筛选表征茶花鸡肌肉中特征风味的水溶性化合物[J]. 中国农业科学, 2020, 53(8): 1 627-1 642.
- ZHAO Wen-hua, WANG Gui-ying, XUN Wen, et al. Selection of water-soluble compounds by characteristic flavor in chahua chicken muscles based on metabolomics[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2020, 53(8): 1 627-1 642.
- [25] ZHANG Jiu-kai, WANG Ping, WEI Xun, et al. A metabolomics approach for authentication of *Ophiocordyceps sinensis* by liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Research International, 2015, 76: 487-497.
- [26] 刘秀明, 王家俊, 李源栋, 等. GC/MS 指纹图谱结合 Hotelling T^2 检验用于香精品质控制[J]. 烟草科技, 2015, 48(7): 36-40.
- LIU Xiu-ming, WANG Jia-jun, LI Yuan-dong, et al. Flavor quality control by combining GC/MS fingerprint with Hotelling T^2 test[J]. Tobacco Science & Technology, 2015, 48(7): 36-40.
- [27] 席辉, 柴国璧, 张启东, 等. 卷烟爆珠溶剂中链甘油三酯的分离与鉴定[J]. 烟草科技, 2018, 51(7): 61-66.
- XI Hui, CHAI Guo-bi, ZHANG Qi-dong, et al. Isolation and characterization of medium-chain triglyceride (MCT) solvents in breakable capsules for cigarette filter[J]. Tobacco Science & Technology, 2018, 51(7): 61-66.
- [28] 穆晓静, 方冠宇, 蒋予箭. 基于多元统计方法分析陈酿条件对浙江玫瑰醋香气成分的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(14): 262-270.
- MU Xiao-jing, FANG Guan-yu, JIANG Yu-jian. Effect of aging conditions on volatile flavor compounds of Zhejiang rosy vinegar evaluated by multivariate statistical analysis [J]. Food Science, 2020, 41(14): 262-270.