DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2024.80176

壳聚糖/阿拉伯胶纳米乳液的制备、 表征及稳定性研究

康钰钊 陶烁同 邓思惠 钟寨意1,2 李 瑞1,2

(1.广东海洋大学食品科技学院,广东 湛江 524088; 2.广东海洋大学深圳研究院,广东 深圳 518108)

摘要:[目的]探究纳米乳液在不同 pH下的稳定性及贮藏稳定性,并将其用于姜黄素的包载。[方法]通过离子络合法制备纳米乳液,以粒径和 Zeta 电位为评价指标对 CS 和 GA 用量进行优化;采用傅里叶变换红外光谱仪分析分子间相互作用,采用扫描电子显微镜观察 CS/GA 纳米乳液微观形态,通过分光光度计测定姜黄包载率。[结果]当 CS 与 GA 质量浓度分别为 2.5,1.5 mg/mL 时,所制备的纳米乳液在酸性条件下(尤其是 pH<6.0 时)具有良好稳定性;当 pH值维持在 6.0 时,在 28 d内纳米乳液多分散性指数均小于 0.15,未出现沉淀;纳米乳液微观形态呈疏松多孔网状结构,两种物质分子间作用力以静电力为主;当 CS 与 GA 质量浓度分别为 2.5,1.5 mg/mL 时,纳米乳液在 pH<6.0 时具有良好的稳定性,且对姜黄素的包封率高达(93.72 \pm 0.04)%。[结论]壳聚糖/阿拉伯胶纳米乳液可用作功能性成分递送系统。

关键词:壳聚糖;阿拉伯胶;微观形态;稳定性

Preparation, characterization and stability of chitosan/gum Arabic nano-emulsion

KANG Yuzhao¹ TAO Shuotong¹ DENG Sihui¹ ZHONG Saiyi^{1,2} LI Rui^{1,2}

- (1. College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang, Guangdong 524088, China;
 - 2. Shenzhen Research Institute, Guangdong Ocean University, Shenzhen, Guangdong 518018, China)

Abstract: [Objective] To investigate the stability of nano-emulsion at different pH levels and its storage stability, and to explore their use in curcumin encapsulation. [Methods] Nano-emulsion was prepared using the ion complexation method. The amounts of chitosan (CS) and gum Arabic (GA) were optimized based on particle size and Zeta potential. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to analyze intermolecular interactions, while scanning electron microscopy (SEM) was employed to observe the micro-morphology of CS/GA nano-emulsion. The encapsulation efficiency of curcumin was determined by spectrophotometry. [Results] When the mass concentrations of CS and GA were 2.5 mg/mL and 1.5 mg/mL, respectively, the prepared nano-emulsion exhibited good stability under acidic conditions, especially when the pH was less than 6.0. When the pH was maintained at 6.0, the polydispersity index (PDI) of the nano-emulsion remained below 0.15 after 28 days, with no precipitation observed. The microstructure of the nano-emulsion exhibited a loose, porous mesh, with the intermolecular forces between the two substances primarily electrostatic. When the mass concentrations of CS and GA were 2.5 mg/mL and 1.5 mg/mL, respectively, the nano-emulsion demonstrated good stability at pH≤6.0, with a curcumin encapsulation efficiency of (93.72±0.04)%. [Conclusion] CS/GA nano-emulsion can be used as delivery systems for functional ingredients.

Keywords: chitosan; gum Arabic; micromorphology; stability

纳米乳液是一种复杂的双相液体系统,其中分散相 以液体的形式分散在连续相中(粒径10~1000 nm)^[1]。典 型的纳米乳液通常由油、水和表面活性剂等成分构成,呈 透明或半透明状。该纳米乳液粒径极小,因而在贮藏期间能够有效克服重力影响,避免产生油水分层现象。相对于传统的水一油(外相一内相)乳液,水一水乳液是以

基金项目:深圳市国际合作项目(编号:GJHZ20240218114715029);广东省高等学校科技创新团队项目(编号:2021KCXTD021);广东 海洋大学大学生创新训练计划项目(编号:S202310566071)

通信作者:李瑞(1981—),女,广东海洋大学副研究员,博士。E-mail:lirui@gdou.edu.cn

收稿日期:2024-02-28 改回日期:2025-01-06

两种生物大分子的热力学不相容性为基础,分散相与连续相之间的界面张力极低,能很好地保护生物活性物质,同时展现出较好的生物相容性与生物可利用性,并能极大地减少有机溶剂的使用^[2]。因此,近年来水包水乳液已被逐步开发并用作递送体系^[3]。

目前,用于制备水一水乳液的天然多糖主要有壳聚糖、阿拉伯胶、海藻酸钠、淀粉和果胶等^[4]。其中,壳聚糖(chitosan,CS)是自然界目前已知唯一携带正电荷的天然多糖,来源丰富,生物相容性好,在构建乳液体系方面具有极大潜力。当pH<6.5时,壳聚糖分子上的氨基质子化形成氨基阳离子(一NH¹/₃),能与带负电荷的分子产生静电作用,这一特性使其在递送系统中应用广泛^[5-6]。阿拉伯胶(gum Arabic,GA)是一种生物相容性好、可降解、在水中溶解度高达50%的阿拉伯半乳糖型多糖;在中性条件下,由于羟基解离使其负电荷更多,导致分子紧凑的结构极易打开^[7]。因此,与其他生物大分子相比,GA具有较多的反应位点和负电荷,易与CS等其他带正电荷的生物大分子发生反应^[8]。

目前,CS和GA复合物已被用于活性物质的包载和递送。徐天琳等^[9]制备了CS/GA复合颗粒,并用于高内相乳液制备;Han等^[10]利用CS/GA纳米颗粒制备Pickering乳液;Rajabi等^[11]采用离子凝聚法制备CS/GA纳米复合物,并用其对藏红花提取物进行包载和控释。相较于CS和GA单独用于包载活性物质或作为Pickering乳液稳定剂等方面更加有效和稳定。目前有关CS和GA复合物自身稳定性的研究较少,研究拟采用离子络合法制备CS/GA纳米乳液,优化制备条件;利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征CS和GA分子间相互作用,采用扫描电子显微镜(SEM)观察纳米乳液的微观形态,探究该纳米乳液在不同pH下的稳定性及其贮藏稳定性,并将其用于姜黄素的包载,以期为CS/GA纳米乳液在递送体系方面的应用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

壳聚糖:脱乙酰度 85%,上海源叶生物科技有限公司;

阿拉伯树胶、氢氧化钠:分析纯,上海麦克林生物科 技股份有限公司;

乙酸:分析纯,西陇科学股份有限公司;

盐酸、溴化钾:分析纯,国药上海沪试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

扫描电子显微镜: Apreo 2S型, 美国 Thermo Scientific 公司;

纳米粒度电位仪: Zetasizer Nano ZSE型, 英国马尔文 仪器有限公司;

酸度计: PHS-25型,上海仪电科学仪器股份有限公司; 磁力搅拌器: IKA RCT basic型, 艾卡(广州)仪器设备 有限公司;

电子分析天平:ATY124型,日本岛津公司;

Eyela冷冻干燥机:FD8508型,日本东京理化器械株式会社;

傅里叶红外光谱仪:TENSOR 27型,德国BRUKER公司; 压片机:FW-4型,天津天光光学仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 纳米乳液的制备 根据孙燕婷等[12-13]的方法略作修改。称取适量 CS,加入100 mL 体积分数为1%的醋酸溶液中;称取适量 GA,加入100 mL超纯水中。CS和 GA溶液分别用 0.5 mol/L NaOH或体积分数为1%的醋酸溶液调 pH 至 4.0,接着将 GA溶液逐滴加入 CS溶液中,在800 r/min转速下磁力搅拌 30 min,将乳液 pH调至 6.0,继续在 800 r/min转速下磁力搅拌 30 min。

1.3.2 CS质量浓度对CS/GA纳米乳液体系指标的影响

按照1.3.1的方法进行纳米乳液制备。固定GA质量浓度为2mg/mL,考察CS质量浓度(1.0,1.5,2.0,2.5,3.0mg/mL)对纳米乳液平均粒径、多分散性指数(PDI)、Zeta电位和平均粒径分布的影响。

- 1.3.3 GA质量浓度对 CS/GA 纳米乳液体系指标的影响 根据 1.3.1 的方法及 1.3.2 部分试验结果,固定 CS质量浓度为 2.5 mg/mL,考察 GA质量浓度(1.0,1.5,2.0,2.5,3.0 mg/mL)对纳米乳液的平均粒径、PDI、Zeta 电位和平均粒径分布的影响。
- 1.3.4 平均粒径、PDI以及Zeta电位 采用纳米粒度电位 仪测定。
- 1.3.5 傅里叶变换红外光谱 参考张鹏等[14]的方法进行适度调整。KBr磨细后,于105℃干燥4h,取出置于干燥器备用,取1~2 mg的干燥的纳米颗粒粉末与100倍质量的KBr干粉混合研磨至粒径约为2μm。将粉末均匀置于压膜器加压(15 MPa)成薄片。傅里叶变换红外光谱仪采集参数设置:分辨率4 cm⁻¹,扫描次数32次,测试波数范围为400~4 000 cm⁻¹。
- 1.3.6 电子扫描显微镜(SEM)观察 将 CS/GA 纳米乳液样品冷冻干燥(−60°C,72 h)后稳固地黏附于不锈钢板表面,采用等离子体沉积法涂覆黄金,再在 20 kV 加速电压下成像以分析其表面形态,同时利用导电黏合剂提高成像质量[15]。

1.3.7 乳液稳定性分析

- (1) pH 稳定性:在 CS 与 GA 质量浓度分别为 2.5, 1.5 mg/mL的条件下制备 CS/GA 纳米乳液在不同 pH 条件下测定其稳定性。参考党子雪[15]的方法进行如下调整:设定 pH 值为 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 将 4 组不同 pH 的试样贮藏于 4 ℃冰箱,每 7 d从各梯度中取样品,检测其平均粒径、PDI以及电位。
- (2) 贮藏稳定性:在CS与GA质量浓度分别为2.5, 1.5 mg/mL的条件下制备CS/GA纳米乳液,并置于4℃冰箱贮藏,每7d取样检测其粒径、PDI和Zeta电位的平均值,同时观察沉淀物是否形成。
- 1.3.8 负载姜黄素的 CS/GA 纳米乳液制备 向 100 mL 2.5 mg/mL 的 CS 醋 酸 溶 液 中 分 别 逐 滴 加 入 1 mL

- (1)游离姜黄素质量浓度测定:根据谢洁红[16]10-11的方法。将5 mL二氯甲烷加入1 mL姜黄素-CS/GA纳米样品乳液中,振荡2 min后静置分层,吸取低层液体,以无水乙醇为溶剂稀释10倍,测定样品在425 nm处的吸光度,并绘制标准曲线,得标准曲线方程:y=0.130 5x-0.001 3, R^2 =0.997 3,其中y为吸光值,x为姜黄素质量浓度(μ g/mL)。根据样品吸光度和标准曲线方程计算游离姜黄素质量浓度。
- (2)姜黄素包载率测定:向0.1 mL样品中添加4.9 mL 无水乙醇,混合均匀后,确保样品均匀一致,在425 nm测 定其吸光度,根据上面标准曲线计算姜黄素浓度,并按文献[16]"的方法计算姜黄素包载率。
- 1.3.10 统计分析 所有测量均重复 3 次。使用 Origin 2022 软件进行图表绘制,结合 SPSS 统计软件对数据进行

分析,采用单因素方差分析(One-way ANOVA)及邓肯检验(Duncan's test)进行数据处理,显著性水平 P<0.05。

2 结果与分析

2.1 CS质量浓度对CS/GA纳米乳液体系指标的影响

2.1.1 CS 质量浓度对纳米乳液粒径的影响 如图 1(a) 所示,随 CS 质量浓度的提高,CS/GA 纳米乳液的平均粒径逐渐减小。当 CS 质量浓度达到 $2.5\,$ mg/mL 时,纳米乳液平均粒径为 $(343.80\pm3.40)\,$ nm。进一步提高至 $3.0\,$ mg/mL 时,平均粒径降至 $(339.50\pm3.60)\,$ nm,此时与样品 (CS 与 GA 质量浓度分别为 $2.5,2.0\,$ mg/mL)相比并未显示出显著差异 (P>0.05),该趋势与 Rajabi 等 [11]的研究结果一致。

2.1.2 CS质量浓度对纳米乳液多分散性指数(PDI)的影响 图 1(b)显示,样品中 CS质量浓度依次为 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 mg/mL 的 PDI介于 0.08 与 0.14 之间,说明该 CS/GA 纳米乳液体系均匀性高,与 Sullivan等 [17]的研究结果一致。当 CS质量浓度增加至 2.5 mg/mL 时,PDI值降至最低水平(仅 0.08 ± 0.01)。

2.1.3 CS 质量浓度对纳米乳液 Zeta 电位的影响 由图 1(c)可知, CS/GA 纳米乳液的 Zeta 电位为正值, 并随CS 质量浓度增加呈先上升后下降趋势。当CS 质量浓度为2.5 mg/mL时, Zeta 电位升至最高 17.7 mV。

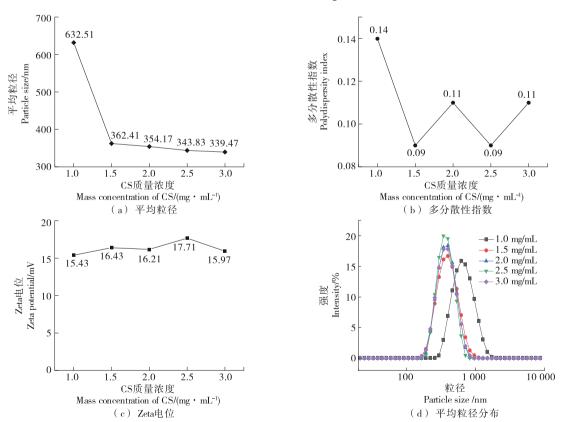


图1 CS质量浓度对纳米乳液的平均粒径、多分散性指数(PDI)、Zeta电位和平均粒径分布的影响

Figure 1 Effects of CS mass concentration on the average particle size, polydispersity index (PDI), Zeta potential, and average particle size distribution of nano-emulsion

2.1.4 CS 质量浓度对纳米乳液粒径分布的影响 如图 1(d)所示,随着 CS 质量浓度的增大,图中单峰的对称轴明显向左偏移,表明平均粒径显著减小,当 CS 质量浓度为 2.5 mg/mL时,形成的纳米乳液其粒径分布更为集中且窄小,从而使乳液更加稳定^[18]。相较于其他样品,CS与 GA 质量浓度分别为 2.5,2.0 mg/mL 样品的 PDI 值明显偏低,说明该配方中粒径更小^[19]。综合以上结果,采用 CS 质量浓度为 2.5 mg/mL 进行后续研究。

2.2 GA质量浓度对CS/GA纳米乳液体系指标的影响

2.2.1 GA质量浓度对纳米乳液粒径的影响 如图 2(a) 所示,当GA质量浓度分别为 1.0,1.5 mg/mL 时,纳米乳液的平均粒径较小,两组间并未显示出显著差异(P>0.05)。随着 GA质量浓度的提高,CS/GA纳米乳液的平均粒径逐步增大。

2.2.2 GA质量浓度对纳米乳液多分散性指数(PDI)的影响 PDI数值范围为 0~1,数值越小,代表乳液粒度越均匀。图 2(b)显示,当 CS 与 GA 质量浓度分别为 2.5, 1.5 mg/mL 时, CS/GA 纳米乳液的 PDI值最低,说明在该质量浓度时,纳米乳液粒度最均匀。

2.2.3 GA 质量浓度对纳米乳液 Zeta 电位的影响 如图 2(c)所示, CS/GA 纳米乳液的 Zeta 电位为正值, 且呈上升的趋势。当 GA 质量浓度分别为 1.0, 1.5 mg/mL 时,

Zeta 电 位 的 绝 对 值 分 别 为 (14.70 ± 0.64) , (18.50 ± 0.05) mV, 二者无显著差异(P>0.05) 。进一步增加 GA 的质量浓度, Zeta 电位变化并不显著。

2.2.4 GA质量浓度对纳米乳液粒径分布的影响 图 2(d)显示,随着 GA质量浓度的提升,纳米乳液的单峰对称轴明显向右移动,与图 2(a)中平均粒径逐渐增大趋势相符,说明粒径增大。CS与 GA质量浓度分别为 2.5,1.5 mg/mL时,PDI值较低,Zeta电位较高,表明乳液体系较为均匀且稳定。因此,采用 CS与 GA质量浓度分别为 2.5,1.5 mg/mL进行后续研究。

2.3 CS/GA纳米乳液的傅里叶红外光谱分析

如图 3 所示, CS 在 3 414 cm⁻¹处的吸收峰是由 CS 分子中氨基和羟基伸缩振动形成, 2 999 cm⁻¹处的吸收峰主要源于 CS 分子中碳氢键的伸缩振动现象, 1 638 cm⁻¹处的吸收峰归因于 CS 分子中酰胺基的伸缩振动, 1 560 cm⁻¹处的吸收峰则是由于在酸性环境下, CS 分子中—NH₃+的弯曲振动所致。此外, 1 044, 1 018 cm⁻¹处的吸收峰是由 CS 分子内 C—O的伸缩振动引起^[19]。GA 在 3 421 cm⁻¹处的吸收峰较宽是由分子中不同基团的伸缩振动引起的^[20]。CS/GA 物理混合物所呈现的红外光谱与 CS 和 GA 的红外光谱非常相似。尤其是在 CS 分子中,由氨基和羟基的伸缩振动导致特征峰的显现在 3 413 cm^{-1[20]}。CS/GA 纳米

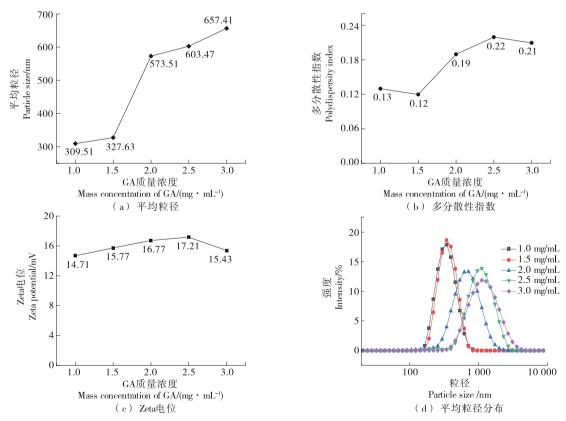
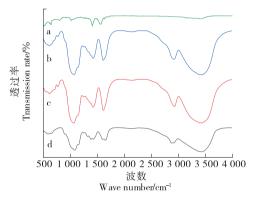


图 2 阿拉伯胶(GA)质量浓度对纳米乳液的平均粒径、PDI、Zeta电位和平均粒径分布的影响

Figure 2 Effects of gum Arabic (GA) mass concentration on the average particle size, polydispersity index (PDI), Zeta potential, and average particle size distribution of nano-emulsion

乳液在3 433 cm⁻¹处出现一个较宽吸收峰,这一特征主要源自缔合的—NH₂和—OH的伸缩振动;而位于1 594 cm⁻¹的—NH₃⁺伸缩振动峰以及1 644 cm⁻¹处的—COO⁻伸缩振动峰则显著消失。当对比单独的 CS 分子与 GA 分子,复合物在羧—氨基区域的红外谱图呈现出显著的变化,且未出现其他特殊的吸收峰,表明 CS/GA 纳米乳液是由 CS中的—NH₃⁺和 GA 中的—COO⁻通过静电作用结合形成的。



a. CS b. GA c. CS/GA物理混合物 d. CS/GA纳米乳液 图 3 CS、GA、CS/GA物理混合物和CS/GA纳米乳液的 FTIR光谱

Figure 3 FTIR spectra of CS, GA, CS/GA physical mixtures, and CS/GA nano-emulsion

2.4 CS/GA 纳米乳液微观形态分析

如图 4 所示,CS/GA 纳米乳液呈现出一种疏松多孔的 网状结构,该结构由 GA⁻通过静电吸引附着在 CS⁺的表面后形成的一种含有均匀孔洞的多孔网状结构,与 GA/CS 复凝聚相的制备及表征中的结果^[21]一致。该特殊结构可用作食品、药品及化妆品等行业中敏感成分的新型递送体系,适合对多种功能活性物质(功能油脂、活性肽、多酚等)进行吸附和负载。纳米乳液除了在清洁洗、霜剂、剂膏剂中有所应用,在化妆品系列产品中也得到广泛应用,可作为肌肤抗老化及美容彩妆功效成分的纳米递送系统^[22]。

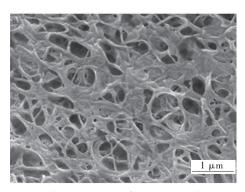


图 4 CS/GA 纳米乳液 SEM 图

Figure 4 SEM image of CS/GA nano-emulsion (20 000×)

2.5 CS/GA纳米乳液的pH稳定性

CS的pKa值处于6.2~7.0区间内,在酸性条件及正电 荷的影响下,CS的氨基会发生质子化,从而提高其水溶 性。然而,当pH值超过pKa时,质子化效果减弱,导致CS 发生聚集,形成颗粒状物质[18]。图 5展示了pH值对纳米 乳液平均粒径与电位的影响,结果表明,pH为2.0~6.0时, CS/GA 纳米乳液的平均粒径显著减少(P<0.05)。当 pH 为8.0时,观察到形成沉淀现象。在Zeta电位方面,随着 体系 pH 由 2.0 增加至 4.0, 电位显著上升, 但继续增加 pH 值,电位则明显下降。在较低的pH值下,反应体系内大 量阳离子的积累会导致电子抑制现象,从而减弱了与GA 的交联能力。这一现象使得未反应的CS分子附着在纳 米乳液表面,进而增大了粒径。同时,分子链上的正电荷 相互排斥,也会促使粒径进一步增大,使整个分子链呈现 出一种伸展状态。随着 pH 值由 4逐渐升高至 8, 分子链上 正电荷增加, Zeta 电位下降。当 pH>6.0 时, 乳液的平均 颗粒直径显著增加。这一现象源于壳聚糖的质子化效应 受到抑制,进而导致聚集的发生。此时,仅有少量质子化 的氨基参与离子间相互作用,致使其与GA的静电相互作 用减弱,颗粒直径增大。当pH为8.0时,大量不溶性物质 形成,导致乳液出现分层与沉淀。因此,CS/GA纳米乳液 在碱性条件下不稳定,容易发生絮凝聚集,而在pH<6.0 的酸性条件下较稳定[23]。

2.6 CS/GA 纳米乳液的贮藏稳定性

由图 6(a)和图 6(b)可知,CS/GA 纳米乳液的平均粒径随贮藏时间的延长呈上升趋势,在 4 ℃冰箱存放 28 d后,未出现沉淀,呈均匀半透明状态,且 PDI 值均小于0.15,表明所制 CS/GA 纳米乳液的粒径分布相对均匀,未发生分子聚集;图 6(c)表明,纳米乳液电位先上升后趋于平稳,说明在 pH 6.0 条件下,该纳米乳液具有较好的贮藏稳定性。

2.7 姜黄素在 CS/GA 纳米乳液中的包载率

姜黄素在纳米乳液中添加的最终质量浓度分别为 2.5, 5.0 μg/mL 时,其包载率分别为(93.72±0.04)%, (87.35±0.04)%。可见,包载率随姜黄素质量的提高而稍微下降。总体而言,CS/GA纳米乳液对于姜黄素具有良好的包载效果。

壳聚糖含有丰富的氨基、羟基和羧基等活性基团,这些官能团能够与抑菌成分发生有效的相互作用,进而形成稳定的包埋体系。此外,壳聚糖卓越的成膜性能和优异的生物黏附性,使其成为制备壳聚糖一保鲜剂复合包装材料的理想选择,如郑昌亮等[24]研究表明,CS和三聚磷酸钠在酸性介质下可发生交联作用形成纳米颗粒,并用于鳙鱼肽的包载(包载率为79.6%),并提高了鳙鱼肽的热稳定性和消化保留率;Hassan等[25]利用 CS-明胶复合物负载百里香和番木瓜提取物,复合物表现出优良的抗菌、抗氧化效果,能显著提高肉类及乳酪等易腐败变质食品在4℃冷藏过程中的品质,并延长其保质期;Ahmadi等[26]利用 CS-明胶纳米纤维膜递送肉桂提取物,显著提高了该

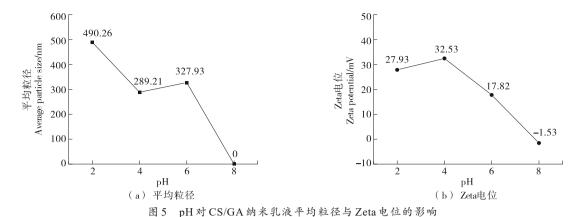


Figure 5 Effect of pH on the average particle size and Zeta potential of CS/GA nano-emulsion

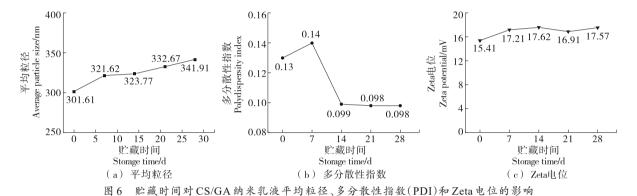


Figure 6 Effects of storage time on the average particle size, polydispersity index (PDI), and Zeta potential of CS/GA nano-emulsion

体系的抗菌活性、生物相容性及可降解性,可使肉桂提取物长效控释。

3 结论

通过一NH3 与一COO 之间的静电吸引相互作用,壳 聚糖与阿拉伯胶形成微观形态呈疏松多孔网状结构的纳 米乳液。在壳聚糖与阿拉伯胶质量浓度分别为2.5, 1.5 mg/mL下制备的乳液粒径均匀,且在 pH≤6.0 的酸性 环境中展现出良好的稳定性。壳聚糖/阿拉伯胶纳米乳液 对姜黄素的包载率高达(93.72±0.04)%。研究表明,壳聚 糖/阿拉伯胶纳米乳液能够作为功能活性成分的递送系统 应用于食品、药品以及化妆品等多个领域。此外,在制备 纳米乳液的过程中,物料添加时混合速度越快,所形成的 纳米乳液粒径越大。因此,对于降低乳液状粒径和提高 制造效率来说,合适的物料混合速度十分重要。不同于 其他水囊状乳液液滴呈现出的微观形态(如椭圆状、棒 状、纤维状等),该研究中发现纳米乳液微观形态为疏松 多孔网状结构。纳米乳液的微观形态可在制备过程中通 过剪切或相分离等手段实现,因此在后续研究中可探究 搅拌速率及乳化手段对乳液粒径及微观形态等的影响, 并对包载活性物质的纳米乳液的稳定性、生物相容性及 生物利用率等进行深入探索。

参考文献

- [1] WILSON R J, LI Y, YANG G Z, et al. Nanoemulsions for drug delivery[J]. Particuology, 2022, 64: 85-97.
- [2] BELDENGRÜN Y, ARAGON J, PRAZERES S F, et al. Gelatin/maltodextrin water-in-water (W/W) emulsions for the preparation of cross-linked enzyme-loaded microgels[J]. Langmuir, 2018, 34(33): 9 731-9 743.
- [3] YAN S Z, REGENSTEIN J M, ZHANG S, et al. Edible particlestabilized water-in-water emulsions: stabilization mechanisms, particle types, interfacial design, and practical applications[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 140: 108665.
- [4] ZHANG Y, LI K X, CHEN M B, et al. A novel polysaccharide prepared from *Chrysanthemum morifolium* cv. Fubaiju tea and its emulsifying properties[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2022, 57(6): 3 385-3 399.
- [5] 刘小芳. 壳聚糖/果胶/阿拉伯胶静电复合过程及离子对 PEC 膜性质和机械性能的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2017: 27-32.
 - LIU X F. Chitosan/pectin/gum Arabic electrostatic lamination process and the effect of ions on the nature and mechanical properties of PEC membranes[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017: 27-32.
- [6] 唐鑫宇, 孙彤, 高慧, 等. 壳聚糖/阿拉伯胶聚电解质颗粒稳定

- Pickering 乳液及乳液凝胶研究[J]. 现代食品, 2022, 28(16): 100-104
- TANG X Y, SUN T, GAO H, et al. Chitosan/gum Arabic polyelectrolyte particles stabilized Pickering emulsion and emulsion gel exploration[J]. Modern Food, 2022, 28(16): 100-104.
- [7] HOSSEINI A, JAFARI S M, MIRZAEI H, et al. Application of image processing to assess emulsion stability and emulsification properties of Arabic gum[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 126: 1-8
- [8] AVADI M R, SADEGHI A M M, MOHAMMADPOUR N, et al. Preparation and characterization of insulin nanoparticles using chitosan and Arabic gum with ionic gelation method[J]. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2010, 6 (1): 58-63.
- [9] 徐天琳, 韩静, 陈凤莲, 等. 不同处理方式对壳聚糖一阿拉伯 胶复合颗粒稳定的高内相乳液结构和性能的影响[J]. 食品科学, 2023, 44(20): 35-42.
 - XU T L, HAN J, CHEN F L, et al. Effects of different 'treatment methods on the structure and properties of high internal phase emulsion stabilized by chitosan/arabic gum composite particles [J]. Food Science, 2023, 44(20): 35-42.
- [10] HAN J, CHEN F L, GAO C C, et al. Environmental stability and curcumin release properties of Pickering emulsion stabilized by chitosan/gum Arabic nanoparticles[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 157: 202-211.
- [11] RAJABI H, JAFARI S M, RAJABZADEH G, et al. Chitosangum Arabic complex nanocarriers for encapsulation of saffron bioactive components[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 578: 123644.
- [12] 孙燕婷, 黄国清, 肖军霞, 等. 阿拉伯胶/壳聚糖复凝聚相的制备及表征[J]. 中国食品学报, 2013, 13(2): 43-49.
 SUN Y T, HUANG G Q, XIAO J X, et al. Preparation and
 - characterization of gum Arabic/chitosan complex coacervate [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(2): 43-49.
- [13] YANG L, CAO X Y, GAI A R, et al. Chitosan/guar gum nanoparticles to stabilize Pickering emulsion for astaxanthin encapsulation[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 165: 113727.
- [14] 张鹏, 董珊珊, 王雨露, 等. 磁性黄原酸化壳聚糖合成及表征 [J]. 无机盐工业, 2023, 55(7): 89-96.
 - ZHANG P, DONG S S, WANG Y L, et al. Synthesis and characterization of magnetic xanthogenated chitosan[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023, 55(7): 89-96.
- [15] 党子雪. 负载维生素 D₃改性壳聚糖纳米粒的制备与性质研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2020: 18.
 - DANG Z X. Preparation and properties of modified chitosan nanpparticles loaded with vitamin $D_3[D]$. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2020: 18.
- [16] 谢洁红. 负载姜黄素的多糖纳米粒的制备与性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014.
 - XIE J H. Preparation and properties of curcumin loaded

- polysaccharide nanoparticles[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014
- [17] SULLIVAN D J, CRUZ-ROMERO M, COLLINS T, et al. Synthesis of monodisperse chitosan nanoparticles[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 83: 355-364.
- [18] LIU Q Y, QIN Y, CHEN J J, et al. Fabrication, characterization, physicochemical stability and simulated gastrointestinal digestion of pterostilbene loaded zein-sodium caseinate-fucoidan nanoparticles using pH-driven method[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 119: 106851.
- [19] 武欢. 功能型壳聚糖的制备及其吸附性能研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2023: 24.
 - WU H. Study on preparation and adsorption properties of functional chitosan[D]. Shenyang: Shenyang University of Science and Technology, 2023: 24.
- [20] ZHANG N, HAN J, CHEN F L, et al. Chitosan/gum arabic complexes to stabilize Pickering emulsions: Relationship between the preparation, structure and oil-water interfacial activity[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 129: 107532.
- [21] 王国志. 壳聚糖与阿拉伯胶的复凝聚及其微囊的制备[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2013: 78.
 - WANG G Z. Complex coagulation of chitosan with gum Arabic and preparation of its microcapsules[D]. Harbin: Heilongjiang University, 2013: 78.
- [22] 丁克祥, 董萍, 朱晓亮, 等. 纳米乳透皮传递系统在未来医学 美容和抗衰老系列化妆品中的应用前景(上) [J]. 中国化妆 品, 2010(1): 86-93.
 - DING K X, DONG P, ZHU X L, et al. Prospects for the application of nano-emulsion transdermal delivery system in future medical cosmetic and anti-aging series of cosmetics (above) [J]. China Cosmetics Review, 2010(1): 86-93.
- [23] 黎耀元, 许俊聪, 杨婧雯, 等. 等离子体改性壳聚糖材料的分子结构变化及其对致泻大肠杆菌 O78 的抗菌性能研究[J]. 食品科技, 2022, 47(1): 254-261.
 - LI Y Y, XU J C, YANG J W, et al. Study on the molecular structure change and antibacterial properties to *Escherichia coli* O78 of plasma modified chitosan materials[J]. Food Science and Technology, 2022, 47(1): 254-261.
- [24] 郑昌亮, 孙洁, 陈梦婷, 等. 鳙鱼肽壳聚糖纳米颗粒的制备及体外性质研究[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(12): 17-22. ZHENG C L, SUN J, CHEN M T, et al. Preparation and *in vitro* properties of bighead carp peptide chitosan nanoparticles [J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(12): 17-22.
- [25] HASSAN A H A, KORANY A M, ZEINHOM M M A, et al. Effect of chitosan-gelatin coating fortified with papaya leaves and thyme extract on quality and shelf life of chicken breast fillet and Kareish cheese during chilled storage[J]. International Journal of Food Microbiology, 2022, 371: 109667.
- [26] AHMADI S, HIVECHI A, BAHRAMI S H, et al. Cinnamon extract loaded electrospun chitosan/gelatin membrane with antibacterial activity[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 173: 580-590.