

玫瑰香精/壳聚糖芳香微球的制备及其应用研究

叶景鹏^{1a}, Md Yamin Hossain^{1a}, 张国庆^{1b,3}, 刘国金^{1a}, 王成龙^{1a}, 周 岚^{1a,3}, 林 旭²

(1. 浙江理工大学 a. 纺织科学与工程学院; b. 材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 杭州万事利丝绸数码印花有限公司, 杭州 310016; 3. 浙江理工大学上虞工业技术研究院有限公司, 浙江 绍兴 312300)

摘要: 为了提高香精的载料量和包覆率, 文章采用乳化交联法, 以玫瑰香精为油相, 壳聚糖为载体材料, 在戊二醛的固化交联作用下制备芳香微球乳液并应用于真丝织物的芳香整理。应用激光粒度分析仪、扫描电镜、紫外可见分光光度计、傅里叶红外光谱仪、热重分析仪和电子鼻分别研究芳香微球的油水比、粒径分布、表面形貌、包覆率、主要官能团、热稳定性及芳香织物的表面形貌与留香性能。研究结果表明: 该芳香微球制备的油水比能够达到 5:1, 微球粒径分布集中, 平均粒径为 175 nm, 香精包覆率达到 78.8%, 热稳定性良好。经轧-烘-焙工艺整理后, 芳香微球极易成膜附着在织物表面, 存放 120 d 后芳香织物仍有 31.6% 的香味留存, 具有良好的留香缓释性。

关键词: 乳化交联法; 芳香微球; 壳聚糖; 真丝纤维; 留香性能; 芳香织物

中图分类号: O625.3 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2021)09-0014-07

引用页码: 091103 DOI: 10.3969/j.issn.1001-7003.2021.09.003

Preparation of rose flavor/chitosan aromatic microspheres and study of its application

YE Jingpeng^{1a}, Md Yamin Hossain^{1a}, ZHANG Guoqing^{1b,3}, LIU Guojin^{1a}, WANG Chenglong^{1a}, ZHOU Lan^{1a,3}, LIN Xu²
(1a. School of Textile Science and Engineering; 1b. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Hangzhou Wanshili Silk Digital Printing Co., Ltd., Hangzhou 310016, China; 3. Shangyu Industrial Technology Research Institute Co., Ltd., Zhejiang Sci-Tech University, Shaoxing 312300, China)

Abstract: In order to enhance the loading volume and coating rate of the flavor, the aromatic microsphere emulsion was prepared using emulsification cross-linking method under the solidification and cross-linking effect of glutaraldehyde, with rose flavor as the oil phase, chitosan as the carrier material, and then it was applied to aromatic finishing of silk fabrics. The oil-water ratio, particle size distribution, surface morphology, coating rate, main functional group, thermal stability, surface morphology and fragrance retention of aromatic fabrics were studied using laser particle size analyzer, scanning electron microscope, ultraviolet-visible spectrophotometer, Fourier infrared spectrometer, thermogravimetric analyzer and electronic nose. The research results reveal that the oil-water ratio prepared by the aromatic microspheres can reach 5:1, the particle size of the microspheres is concentratedly distributed, with an average particle size of 175 nm. The fragrance coating rate reaches 78.8%, with excellent thermal stability. After the rolling-bake-baking finishing process, the aromatic microspheres can easily form a film and adhere to the surface of the fabric. After storage for 120 days, 31.6% of the fragrance still remains in the aromatic fabric, showing good fragrance retention and slow-release properties.

Key words: emulsification crosslinking method; aromatic microspheres; chitosan; real silk fiber; fragrance retention property; aromatic fabric

香料香精^[1]具有芳香、宁神、缓解压力、改善睡眠、调节内分泌等功效, 广泛用于日化、纺织、医药和食品等行业。但是, 香精分子通常由高挥发性的醛类、萜烯类、酯类、酸类、醇类、酚类、酮类等化学小分子组成, 在生产和储存过程中容易扩散、挥发和分解。为了提高香精的留香性, 通常会选用合适的壁材包覆香精起到缓释作用。

目前, 对香精微胶囊化是最常见的包覆方法^[2-3], 如原位

聚合法^[4]、界面聚合法^[5]、喷雾干燥法^[6]、空气悬浮法^[7]等。宋晓秋等^[8]采用原位聚合法, 以密胺树脂和茉莉香精分别作为壁材和芯材制备芳香微胶囊。在该过程中, 需先在一定条件下制备密胺树脂预聚体, 再将该预聚体与香精原位聚合制备芳香微胶囊, 研究结果表明: 芯壁比为 1:1 时, 香精包覆率仅为 18%。LI Xiang 等^[9]采用界面聚合法, 以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 和乙二胺/二亚乙基三胺 (EDA/DETA) 反应产物为壁材, Ag/木质素皮克林乳液为芯材, 制备 Ag/木质素微胶囊, 研究结果表明: 当木质素质量分数为 0.4%、油水比为 1:9 时, Ag/木质素微胶囊的包覆率为 69.0%。上述微胶囊化工艺不仅需要严格控制聚合条件, 而且香精在微胶囊中的装

收稿日期: 2021-03-31; 修回日期: 2021-08-18

作者简介: 叶景鹏 (1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向为功能性材料。通信作者: 林旭, 工程师, linxu39@126.com。

©1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

载量和包覆率均较低,显著降低了芳香微胶囊的留香时间。

乳化交联法^[10-12]是一种在药物、食品等领域常用的包覆方法,通常将药物溶解或分散于天然高分子溶液中,混合均匀后加入到含有表面活性剂的油相中,经搅拌或超声处理形成O/W型乳液,再用化学交联的方式制备微球乳液。与常规的微胶囊化相比,乳化交联法制备条件温和,有利于保持被包覆物的完整结构和稳定性,载料量大、包覆率高,具有良好的缓释性能。

基于此,本文以玫瑰香精作为油相,以具有较好吸附性、相容性、热稳定性及成膜性的天然高聚物壳聚糖^[13]作为载体材料,通过乳化交联法制备了高油水比、高载料量、高包覆率、留香持久的环境友好型芳香微球乳液,并应用于真丝织物的芳香整理,利用激光粒度分析仪、扫描电镜、紫外可见分光光度计、傅里叶红外光谱仪、热重分析仪和电子鼻等研究了芳香微球的油水比、粒径、表面形貌、香精包覆率、热稳定性及芳香织物的表面形貌和留香性能^[14-15],为香精材料的高效包覆及其在纺织品上长效缓释应用提供新方法。

1 实验

1.1 材料与试剂

壳聚糖(分析纯,脱乙酰度 $\geq 95\%$,上海麦克林生化科技有限公司);玫瑰香精(工业级,芬豪香精香料有限公司);丝绸织物(电力纺,平方米质量为 45.7 g/m^2 ,市售);戊二醛(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);吐温-80(分析纯,无锡市亚泰联合化工有限公司);十六烷基三甲基氯化铵(CTAC,分析纯,山东优索华工科技有限公司);十二烷基硫酸钠(SDS,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);冰醋酸(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);去离子水(电导率 $1\text{ }\mu\text{s/cm}$,实验室自备)。

1.2 仪器与设备

Mastersizer 2000 激光粒度仪(英国马尔文仪器有限公司),ULTRA 55 场发射扫描电子显微镜(德国蔡司公司),热重分析仪(美国 PE 公司),T18 型高速乳化机(德国 AKI 公司),Lamda 35 紫外-可见分光光度计(美国 Perkin Elmer 公司),PEN-3 型电子鼻(德国 AIRSENSE 公司),傅里叶红外光谱分析仪(美国热电尼高利公司)。

1.3 芳香微球的制备

将 15 g 玫瑰香精和 1.6 g 吐温加入 100 mL 去离子水中,以 $10\,000\text{ r/min}$ 转速搅拌 15 min 制成香精乳液。将 3 g 壳聚糖溶于 300 mL 2% 冰醋酸水溶液,加入到香精乳液中,并以 $10\,000\text{ r/min}$ 转速搅拌 15 min 制得均匀的细乳液。将该细乳液倒入三颈烧瓶中并置于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中,通入氮气,以 350 r/min 转速搅拌反应 2 h 后,关闭水浴温度,加入 0.3 g 50% 戊二醛溶液,在室温下继续保持 350 r/min 转速搅拌反应 1.5 h 即得

芳香微球乳液。

1.4 芳香整理工艺

称取一定量的芳香微球乳液加入水中配置芳香微球整理液,整理液中芳香乳液质量分数控制在 $0\sim 50.0\%$ 。剪取 $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 真丝织物,采用“二浸二轧(浴比 $1:10$,轧液率 75%) \rightarrow 烘干($80\text{ }^\circ\text{C}\times 3\text{ min}$) \rightarrow 焙烘($120\text{ }^\circ\text{C}\times 1\text{ min}$)”工艺对真丝织物进行芳香整理。

1.5 测试与表征

1.5.1 粒径测试

应用 Mastersizer 2000 激光粒度仪测定样品粒径,仪器自动进样器转速设定为 $2\,500\text{ r/min}$,每个样品测试 3 次取平均值。

1.5.2 表面形貌表征

应用 ULTRA 500 场发射扫描电子显微镜表征芳香微球和芳香织物的表面形貌,测试前样品经过真空喷金处理,设定工作电压为 1.5 kV 。

1.5.3 香精包覆率测试

采用 Lamda 35 紫外-可见分光光度法测试芳香微球中香精包覆率。将一定质量浓度的标准玫瑰香精-乙醇溶液加入石英比色皿中,在 $200\sim 400\text{ nm}$ 波长内扫描,绘制 284 nm 波长下吸光度(y)-质量浓度(x)标准工作曲线。

将适量芳香微球放入装有无水乙醇的圆底烧瓶中,置于 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中冷凝回流,过滤,滤液用无水乙醇标定至 100 mL ,将芳香微球-乙醇萃取液加入石英比色皿中,测其吸光度。对应上述标准工作曲线,用下式计算香精包覆率:

$$\text{香精包覆率}/\% = \frac{\text{香精萃取液吸光度}}{\text{香精微球乳液质量}\times\text{香精投料比}}\times 100 \quad (1)$$

式中:包覆率为芳香微球中的香精占香精投料量的质量百分比。

1.5.4 红外光谱分析

将样品与 KBr 以一定比例研磨压片,应用傅里叶红外光谱分析仪表征,设定波数范围为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.5.5 热稳定性能测试

在 N_2 氛围中,应用热重分析仪测试样品的热稳定性,升温范围为 $0\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.5.6 留香性能测试

电子鼻^[16-19]主要由气味传感器、数据处理设备和分析软件三部分构成。其中,内置的 10 个气味传感器的传感器序号分别为 $\text{S1}\sim\text{S10}$,用于感应和响应不同的气味,所得响应值曲线共同代表样品的气味特征信息。测试方法如下:

在 500 mL 烧杯中滴入 0.1 g 芳香微球乳液或者放入 $3\text{ cm}\times 3\text{ cm}$ 芳香织物,用薄膜封存静置 1 h ;采用 PEN-3 型电子鼻系统测定响应值曲线,电子鼻传感器每秒会对样品进行一次测试,得到一个 G/G_0 数值;测试一段时间后,形成 10 条连续变化的响应值(y)-时间(x)曲线。

2 结果与分析

2.1 芳香乳液的制备研究

2.1.1 乳化剂及质量分数的优选

将乳化剂溶于水形成水相,以一定量的香精乳液作为油相,混合水相和油相,经高速剪切形成 O/W 型乳液。在乳化过程中,乳化剂可以降低水油两相间的界面张力,稳定已分散的液滴,减少液滴团聚。分别采用吐温-80、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)和十二烷基硫酸钠(SDS)作为乳化剂(图1),控制其他条件不变,观察 O/W 型芳香乳液的稳定性。

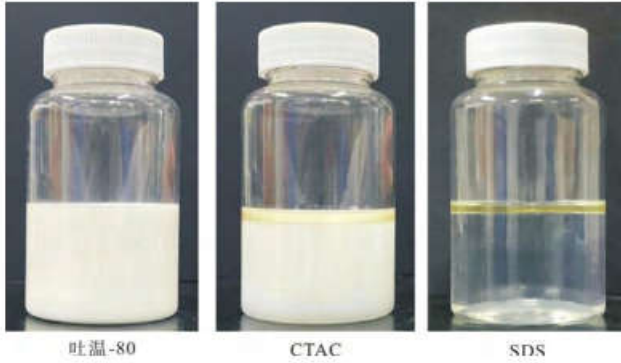


图1 不同乳化剂制备的 O/W 型芳香乳液静置 7 d 后的外观

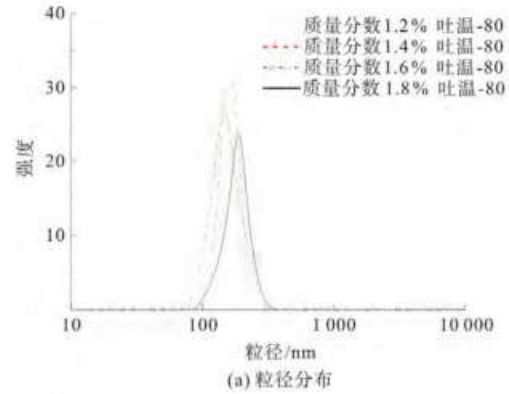
Fig.1 The appearance of O/W aromatic emulsion prepared

with different emulsifiers after standing for 7 days

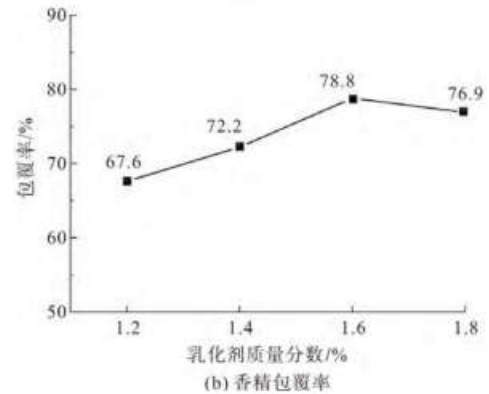
由图1可知,以吐温-80作为乳化剂时,O/W型芳香乳液均一稳定,无分层。作为非离子表面活性剂,吐温-80在水中不发生电离,所形成的胶束、液滴表面不带电荷,主要借助水分子与聚氧乙烯醚上的氧原子结合形成氢键,所得乳液较为稳定;以CTAC作为乳化剂时,O/W型芳香乳液上层有油状物析出,略有分层;以SDS作为乳化剂时,O/W型芳香乳液分层明显。CTAB和SDS在水中能够电离出 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} ,在水中形成胶束时,乳化剂的疏水长链朝向油相,带电亲水端朝向水相,使胶束周围产生较强的电场,在静电斥力作用下,加剧胶束与液滴之间相互碰撞,降低了乳液稳定性。

以吐温-80作为乳化剂,质量分数分别为1.2%、1.4%、1.6%和1.8%(相对于油相总质量)时,控制其他条件不变,研究芳香微球粒径和香精包覆率的变化,如图2所示。

由图2可知,随着吐温-80质量分数的增加,芳香微球粒径分布变化不明显,香精包覆率先增加后略降低,其中当吐温-80质量分数为1.6%时,芳香微球中香精包覆率达到78.8%。当吐温-80质量分数较低时,油相液滴表面吸附的乳化剂分子数量少,乳液稳定性差,无法完全包覆芯材,导致香精包覆率低;随着乳化剂质量分数的增加,油相液滴表面吸附的乳化剂数量逐渐增多,油相在体系中的分散稳定性提高,香精的包覆率变大。但是,过高的乳化剂质量分数也会导致油水界面张力变小,降低香精的包覆率。



(a) 粒径分布



(b) 香精包覆率

图2 不同质量分数吐温-80乳化剂制备的芳香微球粒径分布和香精包覆率

Fig.2 The particle size distribution and fragrance coating rates of the aromatic microspheres prepared with different emulsifier dosages

2.1.2 芳香微球油水比优选

在乳化交联法中,油水比对芳香微球的粒径和香精包覆率均有重要影响。由图3可知,在醋酸溶液中壳聚糖溶解会形成游离氨基,与香精乳液充分混合,再与戊二醛发生化学交联,形成了微球乳液。当香精的含量偏低时,未包覆香精的游离壳聚糖大分子间易发生团聚,造成芳香微球粒径偏大。图4(a)为不同油水比下制备的芳香微球的粒径分布曲线。当油水比低于4:1时,芳香微球的粒径相对较大,而当油水比为5:1和6:1时,芳香微球粒径较小且均匀。

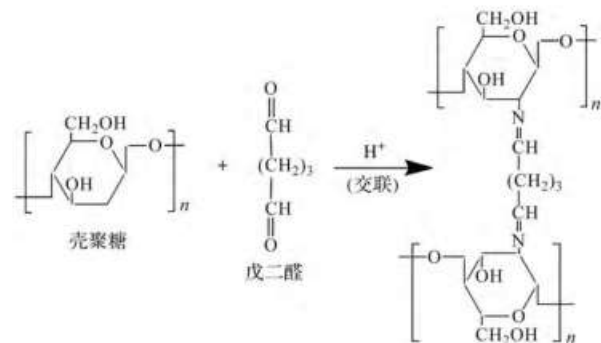


图3 芳香微球壳材的固化交联反应式

Fig.3 Curing crosslinking reaction formula of aromatic microsphere shell material

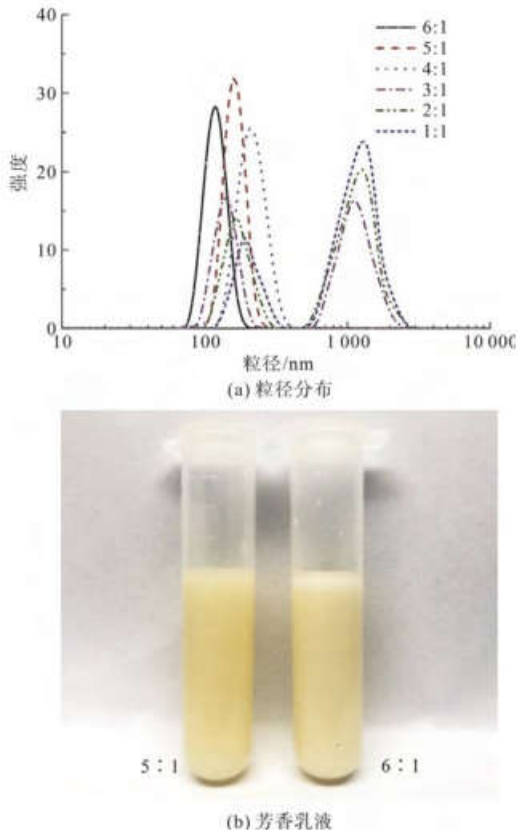


图4 芳香微球乳液不同油水比下的粒径分布曲线及数码照片
Fig.4 The particle size distribution curve and digital photo of aromatic microspheres emulsion with different oil-water ratios

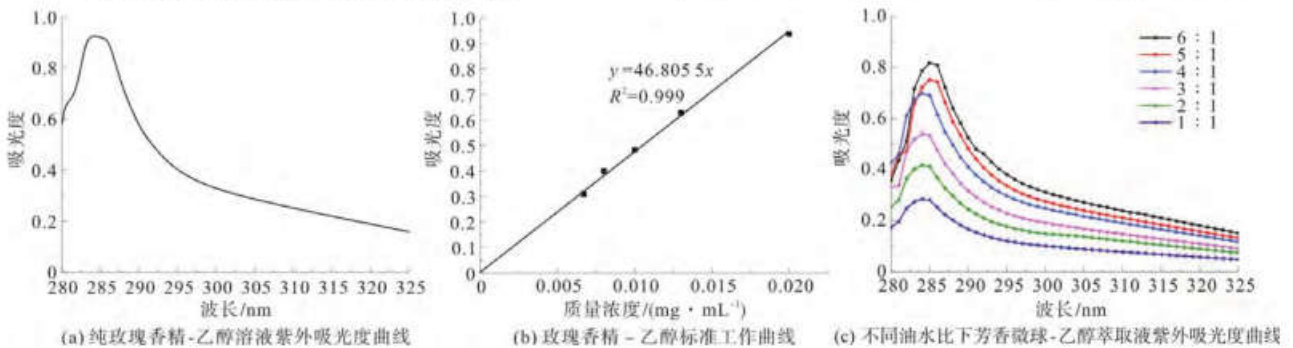


图5 紫外吸光度测试曲线

Fig.5 UV absorbance test curve

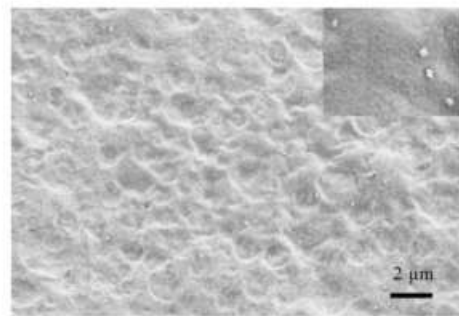
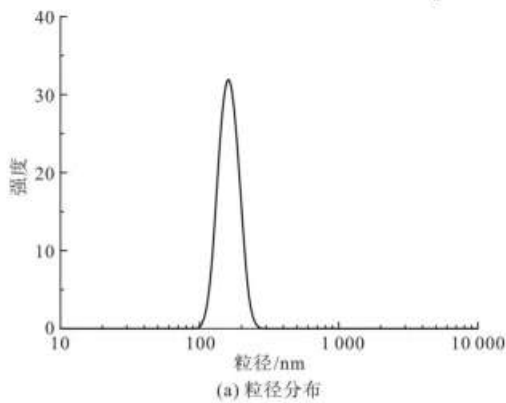


图6 芳香微球粒径分布曲线及扫描电镜图

Fig.6 The particle size distribution curve and SEM image of aromatic microspheres

图5(a)(b)为纯玫瑰香精-乙醇溶液的紫外吸光度曲线及其在284 nm波长下的吸光度-质量浓度标准工作曲线,相应标准工作曲线方程为: $y = 46.8055x, R^2 = 0.999$ 。图5(c)为不同油水比下芳香微球-乙醇萃取液的紫外吸光度曲线。对比图5(a)(c)可知,芳香微球的乙醇萃取液紫外光谱与纯香精-乙醇溶液基本一致,表明壳聚糖对玫瑰香精的微球化不影响其紫外吸收性能。随着油水比的增大,芳香微球在乙醇溶液中的吸光度随之增加。由式(1)计算可知,当油水比分别为1:1、2:1、3:1、4:1、5:1和6:1时,芳香微球中香精包覆率分别为29.2%、42.6%、55.3%、69.4%、78.8%和81.2%,说明随着油水比的提高,香精包覆率呈现上升的趋势。但是,由图4(b)可见,当油水比为5:1时,芳香微球乳液均一稳定;当油水比达到6:1时,芳香微球乳液上层有油状物析出,出现分层。综上所述,芳香微球的最佳油水比5:1为宜。

2.2 芳香微球的性能研究

2.2.1 粒径和形貌测试

在上述乳化剂及油水比优选基础上,应用1.3所述工艺制备玫瑰香精/壳聚糖芳香微球。图6为芳香微球的粒径分布和表面形貌。由图6(a)可见,芳香微球粒径呈尖锐单峰分布,集中在100~250 nm,平均粒径175 nm左右;由图6(b)可见,壳聚糖具有极好的成膜性,使得芳香乳液在电泳制样过程中极易成膜,芳香微球之间多有黏连,呈不规则状附着在壳聚糖薄膜上。

2.2.2 红外光谱测试

图7为玫瑰香精、壳聚糖及芳香微球的红外光谱图。玫瑰香精的芳香气味主要来源于一些挥发性和半挥发性组分,包括芳樟醇、香茅醇、香叶醇、橙花醇、丁香酚、呋喃、对甲酚、乙酸叶醇酯等,分子结构中均含有一O—H和—C=O等基团。因此,在曲线(a)中,3 411 cm^{-1} 处和1 724 cm^{-1} 处的伸缩振动吸收峰分别归属于—OH基团和—C=O基团。在曲线(b)中,3 411 cm^{-1} 处为—OH的伸缩振动吸收峰,1 580 cm^{-1} 处为—NH的伸缩振动吸收峰,1 413 cm^{-1} 处为—C—N的伸缩振动吸收峰,符合壳聚糖的大分子骨架结构。在曲线(c)中,1 621 cm^{-1} 处—C=N伸缩振动吸收峰为壳聚糖与戊二醛化学交联所得,2 913 cm^{-1} 处为—C—H的伸缩振动吸收峰。此外,在1 105 cm^{-1} 的吸收峰与曲线(a)中的相一致,而曲线(b)中不存在该峰,证实芳香微球中存在玫瑰香精。

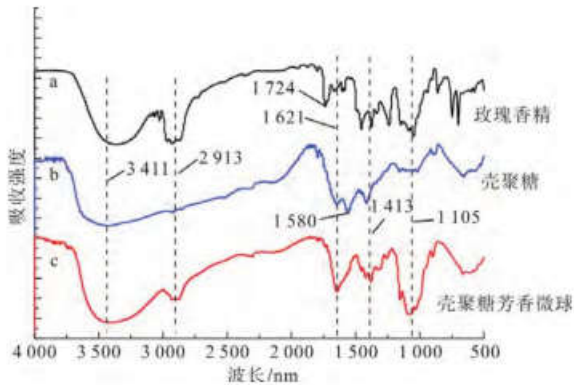


图7 玫瑰香精、壳聚糖和芳香微球的红外光谱

Fig.7 Infrared spectra of rose essence, chitosan and aromatic microspheres

2.2.3 热稳定性能测试

图8和表1为玫瑰香精、壳聚糖及芳香微球的TG曲线和相关数据。玫瑰香精只在115~150℃有一个降解阶段,失重率达100%。壳聚糖和芳香微球均有两个失重区间,其中壳聚糖第一阶段失重在280~350℃,失重率为50%;第二阶段失重在350~600℃,失重率为40%。芳香微球第一阶段失重在120~175℃,归因于部分香精在高温下的快速挥发,失重率约为35%;第二阶段在200℃附近开始缓慢失重,说明壳聚糖与戊二醛的化学交联对香精起到了良好的保护作用,香精挥发速度变慢,失重率约为25%;当温度升高至350℃左右时,芳香微球进入快速失重,壳聚糖降解剧烈,直至450℃附近失重曲线趋于平稳,失重率约32%。综上所述,以壳聚糖为载体材料,在戊二醛的固化交联作用下,该芳香微球具有良好的热稳定性。

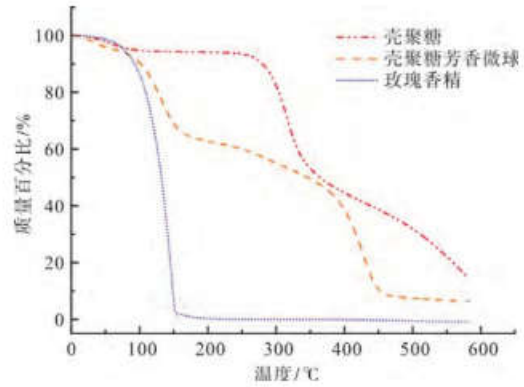


图8 玫瑰香精、壳聚糖和芳香微球的TG曲线

Fig.8 TG curves of rose essence, chitosan and aromatic microspheres

表1 不同样品的热分解数据

Tab.1 Thermal decomposition data of different samples

样品	$T_1/^\circ\text{C}$	$W_1/\%$	$T_2/^\circ\text{C}$	$W_2/\%$	$T_3/^\circ\text{C}$	$W_3/\%$	$W/\%$
玫瑰香精	115.0	100.0	—	—	—	—	100.0
壳聚糖	280.0	50.0	350.0	40.0	—	—	90.0
芳香微球	120.0	35.0	200.0	25.0	350.0	32.0	92.0

注: T_1 、 T_2 、 T_3 为第1、2、3次降解的初始降解温度; W_1 、 W_2 、 W_3 为第1、2、3次降解的失重率; W 为最终失重率。

2.3 芳香织物的性能研究

2.3.1 芳香织物的表面形貌测试

图9为经不同质量分数芳香微球整理液轧-烘-焙整理后真丝织物的表面形貌变化。图9(a)为真丝织物原样,可以看到真丝织物的表面形貌。经过芳香整理后,可以看到在烘-焙过程中壳聚糖成膜覆盖在真丝纤维表面,且随着芳香微球整理液质量分数的增加,成膜愈加明显,真丝织物手感变硬,外观逐渐泛黄,香味愈加浓烈。因此,综合考虑手感、白度和芳香性,20.0%芳香微球整理液更适宜真丝织物的芳香整理。

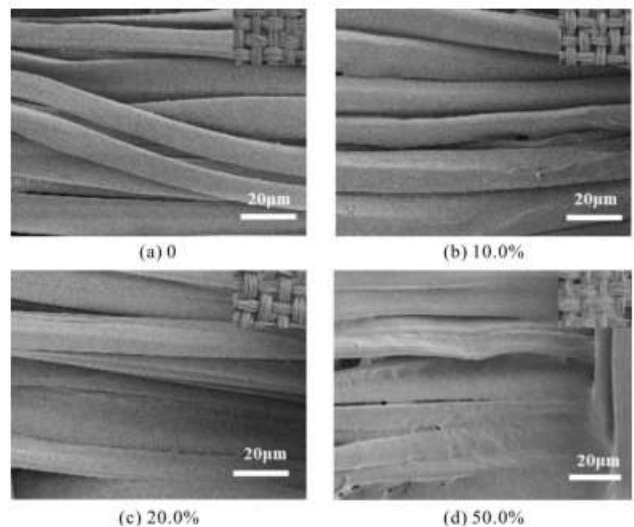


图9 真丝织物经不同质量分数芳香微球整理液整理前后的电镜照片

Fig.9 SEM images of silk fabrics before and after finishing by aromatic microsphere finishing solutions with different concentrations

2.3.2 芳香织物的留香性能测试

图 10 分别是芳香织物存放 1、45、90 d 和 120 d 后电子鼻测得的响应值 (G/G_0) 曲线, 每 1 条曲线分别代表 1 个传感器, 测量得到的响应值代表气味信息, 10 条响应值曲线作为整体共同反映一种香味的特征形态, 表 2 中 S1 ~ S10 代表传感器序号。图 10 中, 强度最高的两条曲线分别是 3 号传感器和 5 号传感器测量的响应值, 芳香微球乳液的香气主

要由这两个传感器反映。由图 10 和表 2 可知, 芳香织物存放 1 d 时响应值最高为 18.693 75, 存放 45 d 时响应值最高为 11.693 78, 存放 90 d 时响应值最高为 9.282 64, 存放 120 d 时响应值最高为 5.915 20, 说明随着存放时间的增加芳香织物上的芳香微球逐渐挥发。但是, 存放 120 d 后芳香织物仍然保留了约 31.6% 的香味量, 具有良好的留香缓释性。

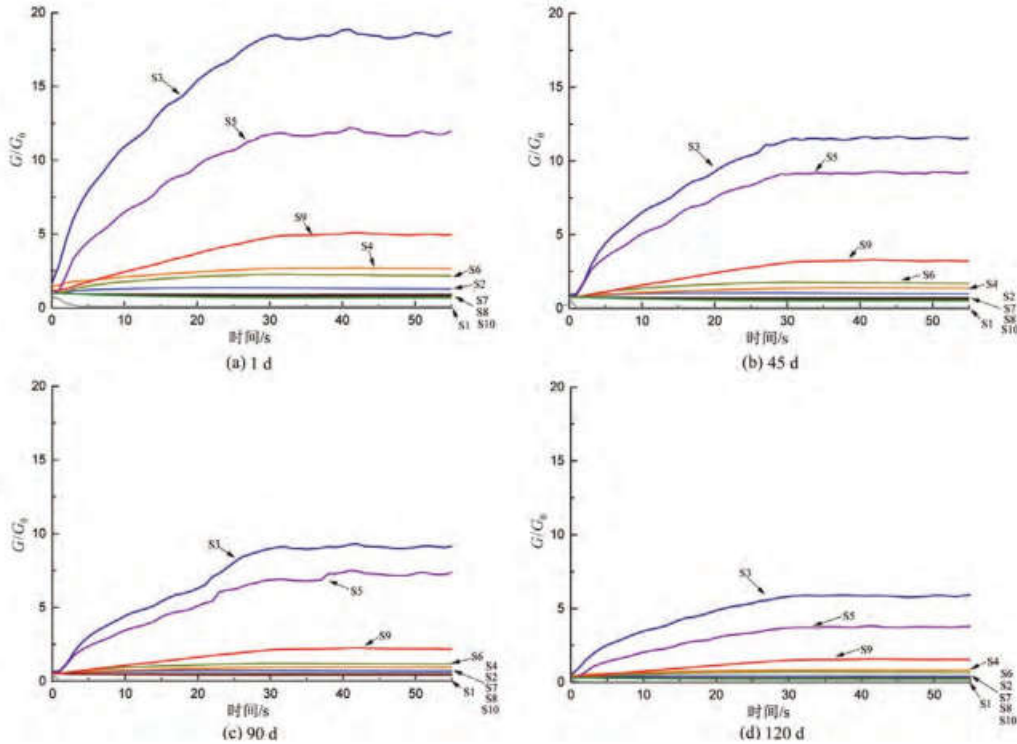


图 10 不同放置时间下芳香织物的 G/G_0 曲线

Fig. 10 G/G_0 curve of aromatic fabric after different standing time

表 2 不同放置时间下芳香微球乳液的最高点响应值

Tab. 2 The highest point response value of the aromatic microsphere emulsion after different standing time

传感器	存放 1 d	存放 45 d	存放 90 d	存放 120 d
S1	0.089 30	0.067 70	0.046 57	0.027 97
S2	1.285 40	0.998 79	0.700 23	0.402 65
S3	18.693 75	11.693 78	9.282 64	5.915 20
S4	2.639 40	1.368 90	0.951 01	0.835 14
S5	11.975 10	9.162 58	7.461 74	3.781 35
S6	2.171 10	1.686 44	1.185 18	0.680 14
S7	0.894 70	0.699 35	0.470 68	0.280 25
S8	0.805 70	0.628 68	0.423 63	0.252 30
S9	4.954 08	3.220 85	2.244 86	1.551 96
S10	0.686 50	0.536 41	0.363 64	0.215 08

注: 响应值 (G/G_0)。

3 结论

本文以壳聚糖作为载体材料, 玫瑰香精作为油相, 戊二醛作为交联剂, 通过乳化交联法制备了玫瑰香精/壳聚糖芳香微

球并应用丝绸织物的芳香整理, 得出如下主要结论。

1) 以吐温-80 作为乳化剂, 当质量分数为 1.6% 时, 芳香微球的油水比能达到 5:1, 微球粒径分布集中, 平均粒径为 175 nm, 香精包覆率达到 78.8%。研究表明, 壳聚糖与戊二醛的固化交联作用赋予芳香微球良好的热稳定性。

2) 经轧-烘焙工艺后, 芳香微球中的壳聚糖极易成膜附着在织物表面。电子鼻检测显示, 芳香织物存放 120 d 后仍有 31.6% 的香味留存, 具有良好的留香性能。



PDF 下载

参考文献:

- [1] MAZZUCOTELLI M, MINTEGUIAGA M A, SCORBINI B, et al. Ionic liquids as water-compatible GC stationary phases for the analysis of fragrances and essential oils: quantitative GC-MS analysis of officially-regulated allergens in perfumes [J]. Journal of Chromatography

- A, 2020, 1610: 460567.
- [2] TZAVIDI S, ZOTIADIS C, PORFYRIS A, et al. Epoxy loaded poly (urea-formaldehyde) microcapsules via in situ polymerization designated for self-healing coatings [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137 (43): e49323.
- [3] WANG Zhiqiang, MA Wenshi, HU Dechao, et al. Synthesis and characterization of microencapsulated methyl laurate with polyurethane shell materials via interfacial polymerization in Pickering emulsions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 600: 124958.
- [4] 毛赫南, 王晓工. 原位聚合在石墨烯/聚合物纳米复合材料中的应用 [J]. *新型炭材料*, 2020, 35 (4): 336-343.
MAO He'nan, WANG Xiaogong. Application of in-situ polymerization in graphene/polymer nanocomposites [J]. *New Carbon Materials*, 2020, 35 (4): 336-343.
- [5] SHINTANI T, AKAMATSU K, HAMADA S, et al. Preparation of monoamine-incorporated polyamide nanofiltration membranes by interfacial polymerization for efficient separation of divalent anions from divalent cations [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 239: 116530.
- [6] MEHRAN M, MASOUM S, MEMARZADEH M. Microencapsulation of mentha spicata essential oil by spray drying: optimization, characterization, release kinetics of essential oil from microcapsules in food models [J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 154: 112694.
- [7] 吕晓玲, 徐蕾然, 陈正函, 等. 空气悬浮包衣法制备藻蓝蛋白微胶囊 [J]. *食品科技*, 2013, 38 (2): 260-263.
LÜ Xiaoling, XU Leiran, CHEN Zhenghan, et al. Preparation of phycocyanin microspheres by air suspension coating method [J]. *Food Science and Technology*, 2013, 38 (2): 260-263.
- [8] 宋晓秋, 段玉萍. 全封闭型茉莉香精微胶囊的制备和表征 [J]. *材料研究学报*, 2017, 31 (1): 27-31.
SONG Xiaoliu, DUAN Yuping. Preparation and characterization of fully enclosed jasmine flavor microcapsules [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2017, 31 (1): 27-31.
- [9] LI Xiang, WANG Yanbin, WANG Bijin, et al. Antibacterial phase change microcapsules obtained with lignin as the Pickering stabilizer and the reducing agent for silver [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 144: 624-631.
- [10] SETHI A, AHMAD M, KHAN W S. High molecular weight cross linked chitosan nanoparticles for controlled release of 5-Fluorouracil; enhances its bioavailability [J]. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2019, 32 (3S): 1137-1143.
- [11] 邓阳全, 邵丽, 杨银, 等. 乳化交联法在载药微球制备中的应用及研究进展 [J]. *世界科技研究与发展*, 2009, 31 (1): 36-39.
DENG Yangquan, SHAO Li, YANG Yin, et al. Application and research progress of emulsion cross-linking method in the preparation of drug-loaded microspheres [J]. *World Sci-Tech R & D*, 2009, 31 (1): 36-39.
- [12] 王振旺. 乳化交联法制备壳聚糖微球及其包载药物的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2007.
WANG Zhenwang. Study on the Preparation of Chitosan Microspheres by Emulsification and Cross-Linking Method and Their Encapsulated Drugs [D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [13] 赵晓燕, 黄晨, 张帅, 等. 壳聚糖/聚乙烯醇过滤膜的制备及其性能表征 [J]. *材料工程*, 2020, 48 (7): 176-183.
ZHAO Xiaoyan, HUANG Chen, ZHANG Shuai, et al. Preparation and performance characterization of chitosan/polyvinyl alcohol filter membrane [J]. *Materials Engineering*, 2020, 48 (7): 176-183.
- [14] ZHANG Yu, SONG Jia, CHEN Hongling. Preparation of polyacrylate/paraffin microcapsules and its application in prolonged release of fragrance [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(42): 44136.
- [15] 何磊, 胡静, 肖作兵. 食用香料香精纳微胶囊的研究现状及发展趋势 [J]. *食品工业*, 2017, 38 (10): 260-264.
HE Lei, HU Jing, XIAO Zuobing. Status and development trend of edible spices and fragrances nano/microencapsulation in food industry [J]. *Food Industry*, 2017, 38 (10): 260-264.
- [16] 李迎楠, 刘文营, 成晓瑜. GC-MS 结合电子鼻分析温度对肉味香精风味品质的影响 [J]. *食品科学*, 2016, 37 (14): 104-109.
LI Yingnan, LIU Wenyong, CHENG Xiaoyu. Effect of temperature on sensory and flavor characteristics of maillard reaction products derived from bovine bone hydrolsate as analyzed by GC-MS and electronic sensor [J]. *Food Science*, 2016, 37 (14): 104-109.
- [17] TAN Juzhong, XU Jie. Applications of electronic nose (e-nose) and electronic tongue (e-tongue) in food quality-related properties determination: a review [J]. *Artificial Intelligence in Agriculture*, 2020, 4: 104-115.
- [18] HAN Lu, ZHU Jingyi, FAN Xia, et al. Rapid non-destructive quantification of eugenol in curdian biofilms by electronic nose combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Sensors*, 2020, 20 (16): 4441.
- [19] 庄柳静. 在体生物电子鼻气味检测及嗅觉感知机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
ZHUANG Liuqing. In Vivo Biological Electronic Nose Odor Detection and Olfactory Perception Mechanism [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.