

# 微胶囊壁材及制备技术的研究进展

章智华, 钟舒睿, 彭 飞, 曾英杰, 宗敏华, 娄文勇\*

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东 广州 510641)

**摘要:** 微胶囊技术可有效改善生物活性物质的应用效果, 近年来在食品工业方面的应用愈加广泛, 而且食品工业的发展促使研发者不断对微胶囊技术进行改进。本文主要综述了几种常见的微胶囊壁材及其制备方法, 首先分析总结了天然微胶囊壁材和改性壁材的性质、应用效果以及改性后的优异性能; 其次阐述了层层自组合法、复凝聚法和酵母微胶囊法的应用过程和改进策略, 以及采取改进策略后的应用效果, 以加深对微胶囊技术制备方法的认识; 最后从微胶囊壁材和制备方法领域内关注的问题及微胶囊技术的发展动态两个角度进行论述总结, 以为微胶囊技术的发展提供理论参考, 促进微胶囊技术的进一步发展。

**关键词:** 微胶囊技术; 天然壁材; 改性壁材; 制备方法

## Progress in Microcapsule Wall Materials and Preparation Techniques

ZHANG Zhihua, ZHONG Shurui, PENG Fei, ZENG Yingjie, ZONG Minhua, LOU Wenyong\*

(School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract:** Microencapsulation technology has been widely applied in the food industry to effectively improve the applications of bioactive substances. The development of the food industry has spurred researchers to constantly improve this technology. In this article, the common wall materials and methods used for the preparation of microcapsules are reviewed. Firstly, the properties and applications of natural microcapsule wall materials and modified wall materials are summarized. Then, the application process and improvement strategies of layer-by-layer self-assembling, complex coacervation and yeast-cell-based microencapsulation are elaborated. Besides, the effects of the improvement strategies are also presented, deepening the understanding of the microcapsule preparation techniques. Finally, the concerns about microcapsule wall materials and preparation methods, as well as the development trends of microencapsulation technology are discussed. This review is expected to provide a theoretical basis for promoting further development of microencapsulation technology.

**Keywords:** microencapsulation technology; natural wall material; modified wall material; preparation methods

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190625-320

中图分类号: TS201.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2020) 09-0246-08

引文格式:

章智华, 钟舒睿, 彭飞, 等. 微胶囊壁材及制备技术的研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(9): 246-253. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190625-320. <http://www.spkx.net.cn>

ZHANG Zhihua, ZHONG Shurui, PENG Fei, et al. Progress in microcapsule wall materials and preparation techniques[J]. Food Science, 2020, 41(9): 246-253. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190625-320. <http://www.spkx.net.cn>

食品工业中有关多糖、多酚、叶黄素以及益生菌等生物活性物质的研究日益增多, 但此类物质存在对物理

化学因素较为敏感、易失活以及不稳定等问题, 大量研究和文献表明微胶囊技术是目前可有效解决该类问题的

收稿日期: 2019-06-25

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (21676104; 21878105);

“十三五”国家重点研发计划重点专项 (2018YFC1603400; 2018YFC1602100); 广州市科技计划项目 (201904010360);

广东省重点研发计划项目 (2019B020213001); 中央高校基本科研业务费项目 (2019PY15)

第一作者简介: 章智华 (1995—) (ORCID: 0000-0003-4959-5132), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品生物技术。

E-mail: zjavazhang@126.com

\*通信作者简介: 娄文勇 (1975—) (ORCID: 0000-0003-3474-3446), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品生物技术。

E-mail: wylou@scut.edu.cn

方法<sup>[1-2]</sup>。微胶囊技术是一项用可成膜的壁材将需要保护的芯材包埋形成微小粒子的技术,能够保护芯材免受恶劣环境的影响,有效地发挥其生物活性功能<sup>[3]</sup>。由于微胶囊技术具有改变物质状态与性质、保护食品原料的敏感成分、掩盖不良气味以及控制活性物质释放等功能,在食品、医药、化妆品、农药等行业应用十分广泛<sup>[4-5]</sup>。微胶囊技术起源于20世纪50年代,发展至今已成为一项极具发展前景的技术,在此期间出现了很多有关微胶囊技术的材料、方法与产品。近年来,越来越多的学者关注和研究微胶囊技术,微胶囊技术发展主要在于壁材和制备方法的创新,且壁材的性质在一定程度上影响着制备方法的选择,同时多项研究成果表明微胶囊技术对活性物质的保护和缓释具有重要意义。因此本文主要综述了近期微胶囊技术研究中应用较为普遍的微胶囊壁材和制备方法,为微胶囊技术的研究提供理论参考。

### 1 微胶囊壁材

微胶囊壁材在一定程度上影响着微胶囊粒子的渗透性、溶解性、缓释效果等性能,因此开发和研究出更多具备优异性能的微胶囊壁材对微胶囊技术的发展具有重大意义。选择与设计微胶囊壁材不仅要考虑壁材的稳定性、降解性、传质性能、来源和价格等因素,而且还要着重评估壁材对芯材的保护和释放效果。很多无机材料和有机材料均可作为壁材,其中高分子材料最为常见,主要分为天然高分子材料、半合成高分子材料和全合成高分子材料<sup>[6]</sup>。

#### 1.1 天然壁材

天然高分子材料具有无毒、成膜性好的特点,是制备微胶囊的优选材料。微胶囊壁材主要分为碳水化合物类、蛋白质类和脂质类<sup>[7]</sup>(表1)。其中脂质类壁材应用较少,玉米醇溶蛋白、乳清蛋白、壳聚糖和海藻酸钠是目前使用较为普遍的壁材。

表1 微胶囊壁材分类总结

Table 1 Summary of microcapsule wall material types

壁材类别	具体物质	常用方法	优缺点	参考文献
碳水化合物类	海藻酸钠、壳聚糖、果胶、阿拉伯胶、纤维素类	界面凝胶化、复凝聚法、层层自组装	碳水化合物类壁材溶解性好,黏度低,且来源广泛,价格低廉,但制备的微胶囊具有较低的包埋率和载重量	[8-12]
蛋白质类	玉米醇溶蛋白、明胶、乳清蛋白、酪蛋白酸钠、大豆分离蛋白	喷雾干燥法、复凝聚法、冷冻干燥法	能够促进乳状液的形成,减少界面张力,形成保护膜;但存在动物蛋白产品安全性方面的担忧	[9,13-15]
脂质类	卵磷脂、脂肪酸类	油相分离法、乳化法	制备的微胶囊具有良好的抗氧化性,但制备效率较低	[16-18]

#### 1.1.1 玉米醇溶蛋白

玉米醇溶蛋白是一种广泛存在的天然植物蛋白,与疏水分子结合后形成的乳状液具有优异的稳定性和抗

氧化作用;同时,其可在一定体积分数的乙醇溶液中形成无规线团结构,溶剂蒸发后形成一种透明、有光泽的薄膜,具有防潮、保香、阻油、防静电等特性,且不易被胃酸消化,可较好地保护芯材免受胃液的侵蚀,确保其主要在小肠内被消化,从而释放芯材<sup>[19]</sup>,因此,玉米醇溶蛋白在食品、医药和化工行业多用作包埋和传递生物活性化合物的优良膜材料<sup>[20-23]</sup>。Zeng Jie等<sup>[13]</sup>采用玉米醇溶蛋白模拟牛奶结构包埋二十二碳六烯酸(docosahexaenoic acid, DHA),形成DHA纳米胶囊,以此增强母体及胎儿对DHA的吸收,改善胎儿早期大脑发育;结果表明,玉米醇溶蛋白包埋形成的鱼油微胶囊能够实现DHA在胃液中吸收效果增强的目的,强化了母体和胎儿间的DHA传递效率,并减少了脂肪酸在胎儿肝脏中的积累;玉米醇溶蛋白纳米胶囊可经母体胎盘将营养物质递送至胎儿大脑,且不存在毒性问题,具有广阔的应用前景。目前,玉米醇溶蛋白在食品中的应用较为广泛,但由于溶解性问题,其只能用于脂肪酸类等部分活性物质的包埋,无法用于益生菌等高活性物质的包埋与递送。

#### 1.1.2 乳清蛋白

乳清蛋白经聚合作用形成网状结构后具有良好的成膜性;在温度、pH值和盐离子(如Ca<sup>2+</sup>)等外界条件发生变化时,可生成乳清蛋白凝胶<sup>[24]</sup>。良好的成膜性和凝胶性是乳清蛋白作为微胶囊壁材的显著特性。许多科研人员探究了乳清蛋白包埋生物活性物质和食品中敏感成分的效果,结果表明乳清蛋白作为微胶囊壁材可有效保护芯材的生物活性,并显著提高产品稳定性和食品安全性,进一步表明乳清蛋白在微胶囊技术领域的应用前景<sup>[25]</sup>。Duongthingoc等<sup>[26]</sup>研究乳清蛋白对喷雾干燥中布拉氏酵母菌的保护效果,结果表明,通过调节溶液pH值至接近乳清蛋白等电点使其发生聚集,进而在喷雾干燥过程中诱导乳清蛋白形成包埋酵母细胞的空间网络外壳,增强了对布拉氏酵母菌的保护作用。研究发现,单层乳清蛋白对生物活性物质的包埋效果不能满足当前实际生产的需求,因此研究人员将多种壁材和制备方法协同使用,以提高乳清蛋白的应用效果。张瑞<sup>[14]</sup>以乳清蛋白作为壁材,采用内源法包埋鼠李糖乳杆菌,再使用明胶果胶作为壁材,结合复凝聚法进行二次包埋;将包埋后的鼠李糖乳杆菌微胶囊在肠液、胆盐、胃液等模拟条件下处理,结果显示,在pH 2.0酸性条件下和胆盐中分别处理90 min后,活菌数分别为6.98、7.24 (lg (CFU/mL));在模拟肠液中处理60 min内鼠李糖乳杆菌可完全释放,表明该壁材具有良好的肠溶性;在4 °C冷藏条件下贮存24 d,液态微胶囊活菌数由9.16 (lg (CFU/mL))下降到6.78 (lg (CFU/mL)),冷冻干燥后微胶囊活菌数由9.61 (lg (CFU/mL))下降到8.03 (lg (CFU/mL)),说明微胶囊结合冷冻干燥技

术使微胶囊化产品的贮藏稳定性更好。Gunasekaran等<sup>[21]</sup>研究以乳清浓缩蛋白作为生物活性物质的递送载体,探究凝胶前乳清蛋白溶液浓度和pH值、溶胀介质的pH值以及乳清蛋白凝胶外层的海藻酸钠层对应用效果的影响;结果表明,凝胶前乳清蛋白浓度越高,形成的凝胶基质越强,平衡溶胀比(swelling ratio, SR)越低,且在高pH值下形成的凝胶其SR也较高。另外,乳清蛋白微凝胶层的溶胀行为与介质pH值密切相关,pH值接近乳清蛋白等电点时,SR达到最小,而当pH值升高时,SR也随之增大;乳清蛋白凝胶外层涂覆海藻酸钠后,SR明显降低,在介质体系pH值较低条件下,包埋物质的释放速率显著提高。

### 1.1.3 海藻酸钠

海藻酸钠是一种由 $\beta$ -D-甘露糖醛酸和 $\alpha$ -L-古洛糖醛酸按(1 $\rightarrow$ 4)糖苷键连接而成的天然多糖<sup>[27]</sup>,在温和条件下,能与Ca<sup>2+</sup>等交联剂发生离子交换反应,形成水凝胶,可有效保证芯材的活性<sup>[28-29]</sup>。有研究报道,采用海藻酸钠交联制备的水凝胶包埋细胞在生物医学应用中具有重要意义<sup>[29-30]</sup>,但由于其多孔性,无法保证包埋的活性物质能够顺利通过胃液屏障;因此,单一的海藻酸钠凝胶对活性物质在胃液中的保护作用不够理想<sup>[31]</sup>。Huq等<sup>[12]</sup>研究表明,通过在海藻酸钠凝胶外层添加适量的纤维素纳米纤维和卵磷脂,可提高海藻酸钠凝胶的强度和包埋物质的存活率。Vaziri等<sup>[10]</sup>研究以三聚磷酸钠为离子双交联剂,将植物乳杆菌PTCC1058包埋在海藻酸钠-壳聚糖复合微球中,在模拟胃肠道条件下,评价益生菌的存活率和微胶囊的溶胀行为,结果表明,与单交联海藻酸钠(降低(2.26 $\pm$ 0.09)(lg(CFU/mL)))和壳聚糖包覆海藻酸钠(降低(1.78 $\pm$ 0.10)(lg(CFU/mL)))相比,双交联海藻酸钠(仅降低(1.58 $\pm$ 0.03)(lg(CFU/mL)))的效果最好。海藻酸钠优异的生物相容性、易操作性和低成本性使其广泛应用于各类活性物质的包埋,且包埋效果较好。

### 1.1.4 壳聚糖

壳聚糖分子中带有游离氨基,是天然多糖中唯一的碱性多糖,在酸性溶液中易成盐,呈阳离子性质,因此在阴离子存在的条件下,会发生聚合反应相互交联成膜<sup>[32]</sup>。壳聚糖优异的成膜性、抗菌性和抗氧化性使得其成为制备微胶囊的理想壁材。已有许多文献报道,壳聚糖可作为药物和生物活性物质的递送载体<sup>[33-35]</sup>。Hu Yaqin等<sup>[36]</sup>以壳聚糖为壁材包埋天然抗菌剂乳酸链球菌素,在优化制备壳聚糖-乳酸链球菌素微胶囊过程中发现,当壳聚糖-乳糖链球菌素质量浓度为1 g/100 mL、pH 5.0~7.4时,微胶囊具有优良的抗菌性能,抗菌活性显著增强。Koppolu等<sup>[11]</sup>运用壳聚糖作为壁材包埋蛋白质,研究沉淀-凝聚配方参数对壳聚糖微胶囊粒径、蛋

白质包埋效率和蛋白质释放速率的影响,结果表明,壳聚糖显著增强了蛋白质的负载效率和释放速率,分别达(96.6 $\pm$ 0.6)%和46.9%。此外,还有一些研究结果表明,壳聚糖以其良好的生物相容性、低毒性、生物降解性以及成膜性等性能在生物医学和食品开发以及药物递送方面具有广阔的应用前景<sup>[34-36]</sup>,但单一的壳聚糖壳层只能负载低分子质量物质,且无法抵抗外界突变的压力。Mettu等<sup>[37]</sup>对十四烷进行超声乳化,将壳聚糖壳层在体积分数0.20%~25%的乙酸-水溶液中交联,使用一锅法制备充油壳聚糖交联微胶囊;采用激光扫描共聚焦显微镜(laser scanning confocal microscopy, LSCM)和原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)观察微胶囊在较大载荷作用下的三维变形,发现微胶囊的硬度和杨氏模量随着微胶囊粒径的增大而减小,LSCM三维图像显示,微胶囊在发生较大变形后移除载荷,仍能保持其原有的结构和形状,表明充油壳聚糖交联微胶囊具备良好的稳定性,是食品和制药行业的理想选择。此外,壳聚糖的阳离子特性使其能与其他阴离子物质结合,组装成多层微胶囊壳层,进而加强对芯材的保护效果。

### 1.2 改性壁材

虽然目前常用的微胶囊壁材多为天然高分子材料,但天然高分子材料存在胃液中不稳定、贮藏性差和缓释效果不佳等问题;此外,部分天然高分子材料如纤维素和淀粉等多糖类因不易溶于水等问题,不具备微胶囊壁材的性能,因此很多研究人员通过对部分天然高分子材料进行改性,从而制备半合成高分子材料,以弥补天然高分子材料的不足。

#### 1.2.1 改性蛋白类

部分植物蛋白类壁材对加工环境十分敏感,限制了微胶囊技术在食品领域中的发展,因此通过糖基化接枝法、酶法以及多种复合方法等化学手段对蛋白质进行改性,以制备出可作为食品配料的微胶囊壁材,其中最常用的是美拉德反应。许多研究表明,相比于天然蛋白质,美拉德反应产物具有更好的乳化能力、热稳定性、发泡性和溶解性<sup>[38-40]</sup>。此外,美拉德反应产物还具有优异的稳定性、抗氧化性和抗菌活性等特性,具有作为微胶囊壁材的性能<sup>[41]</sup>。除采用化学手段对蛋白类微胶囊壁材进行改性外,还可以采用物理和物理化学手段,如孙翠霞<sup>[42]</sup>采用动态高压微射流、热处理和热耦合高压均质复合改性等多种物理改性技术对玉米醇溶蛋白的颗粒粒径、结构特征、热稳定性以及微观结构进行改造。Rusli等<sup>[43]</sup>制备包埋金枪鱼油、棕榈硬脂或金枪鱼油-棕榈硬脂的微胶囊喷雾干燥粉末,发现使用乳清分离蛋白或大豆分离蛋白与葡萄糖的美拉德反应产物作为壁材,可明显提高粉末的封装效率。Choi等<sup>[44]</sup>研究表明,当使用乳清蛋白和麦芽糖糊精的美拉德反应产物作为壁材时,

共轭亚油酸的包埋效率得到显著提高。Laelorspoen等<sup>[45]</sup>通过电喷雾的方式将嗜酸乳杆菌包埋在海藻酸钠微胶囊中,并在外层再包裹一层经柠檬酸处理改性后的玉米醇溶蛋白,将所得益生菌微胶囊颗粒在环境温度下干燥;结果表明,在经胃蛋白酶处理的模拟胃液(pH 1.2)中培养2 h,微胶囊包埋后的嗜酸乳杆菌数量仅减少了1(lg(CFU/mL)),而未经微胶囊包埋的嗜酸乳杆菌数量减少了5(lg(CFU/mL)),由此可见,海藻酸钠和改性玉米醇溶蛋白作为微胶囊壁材对益生菌具有显著的保护效果。此外,生物酶解与美拉德反应相结合的复合改性技术已逐渐应用于微胶囊技术,张亚婷<sup>[15]</sup>研究大豆分离蛋白经酶解-美拉德反应和美拉德反应-酶解复合改性后产物的性能及其包埋鱼油的效果,发现两种产物的乳化能力、热稳定性、起泡性及1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基清除能力等功能性质均得到显著改善;对鱼油的包埋效率均得到提高(酶解-美拉德反应产物的包埋效率为87%,美拉德反应-酶解产物的包埋效率为97%),鱼油微胶囊表面呈现均一、多孔的微观结构。

### 1.2.2 改性纤维素类

纤维素是极其丰富的天然可再生聚合物,具有良好的生物相容性和生物降解性,研究表明在低温下可用碱/尿素水溶液溶解天然纤维素,结合再生方法制备具有三维网络结构的再生纤维素大分子凝胶,可作为活性物质的载体<sup>[46-47]</sup>。但天然纤维素的高结晶度及难溶性等特点在很大程度上限制了其在更多领域的应用<sup>[48-49]</sup>。采用物理法、化学法和生物法在纤维素分子链内引入新的官能团,改变纤维素的原有特性,产生一系列纤维素衍生物<sup>[50]</sup>。相较于纤维素,纤维素衍生物表面易改性,力学性能、生物相容性等更佳,拓宽了纤维素的应用领域。研究表明,羟丙基纤维素、羧甲基纤维素、纳米纤维素等各种纤维素衍生物已被用作微胶囊壁材,可显著提升包埋效果<sup>[51-53]</sup>。Huq等<sup>[12]</sup>将鼠李糖乳杆菌包埋在纳米微晶纤维素中,制备得到的鼠李糖乳杆菌微胶囊对胃酸耐受性较高,提高了益生菌的存活率。Luan Qian等<sup>[54]</sup>通过2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物氧化改性制备纤维素纳米纤维,再与纤维素结合形成纤维素基复合凝胶,将纤维素纳米纤维C6位伯羟基氧化为羧基,进而通过改变凝胶的多孔性和孔径对益生菌的负载量、分布情况以及释放效果进行有效调控,扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图像显示,再生纤维素基微胶囊在作为益生菌靶向递送载体的应用中具有潜力。

### 1.2.3 改性淀粉类

淀粉是自然界中含量仅次于纤维素的可再生多糖,安全无毒、品种多样且价格低廉,但天然淀粉具有极高的水敏感性、较差的机械性和冻融稳定性,这在一定程度上限制了其在微胶囊技术领域的应用,因此可对天然

淀粉进行改性以改善这些缺陷。化学改性淀粉和酶修饰多孔淀粉是目前常用的改性淀粉类微胶囊壁材<sup>[52,55-56]</sup>,其中多孔淀粉是天然淀粉与酶在低于淀粉糊化温度作用下生成的一种蜂窝状多孔基质,改性后的多孔淀粉相较于天然淀粉具有安全高效、可生物降解以及吸附性强等特点。近年来的研究表明,多孔淀粉可以将易氧化物或生物活性物质包埋在微胶囊球形聚集体的内部空腔中,起到抗氧化、增强物理和化学稳定性以及提高贮藏性能等作用。Hoyos-Leyva等<sup>[57]</sup>研究表明,运用芋头淀粉球形聚集体包埋杏仁油,杏仁油的总包埋率可达56%。Zhang Chunyu等<sup>[58]</sup>研究表明,改性淀粉的最大蠕变柔量、瞬时柔量、延迟柔量随蠕变时间和剪切应力的增加而成比例增加,随温度的升高而降低;牛顿黏度随着蠕变时间的延长和温度的升高而增加,但随着剪切应力的增加而降低,即改性淀粉糊具有随时间、应力和温度变化的蠕变恢复行为;在所有测试条件下,改性淀粉的最大蠕变柔量均较低(小于 $0.20 \text{ Pa}^{-1}$ ),牛顿黏度均较高(大于 $3.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ),从而表明改性淀粉糊具有良好的刚性网络结构,能抵抗变形,但一旦发生变形则难以恢复;由改性淀粉制备的微胶囊具有规则球形,并带有轻微凹痕,这与蠕变恢复实验结果一致。改性淀粉的研究趋势日益明显,已有较多报道研究改性淀粉的性质与微胶囊应用效果,但改性淀粉的生物相容性问题仍是目前的研究热点,在一定程度上限制了改性淀粉的发展。

## 2 微胶囊制备方法

微胶囊技术的关键点在于微胶囊壁材和制备方法的探究,制备方法的选择与微胶囊壁材的性质密切相关。微胶囊技术的发展不仅需对微胶囊壁材进行探究,制备微胶囊的方法一直也是很多学者研究的重点。制备微胶囊的方法众多,这些方法在原理和操作方面均有所差异。微胶囊的制备方法可根据以下3个方面进行分类<sup>[6]</sup>(图1):涂层方法、悬浮介质和壁材原料。本节将对层层自组装、复凝聚法和酵母微胶囊法3种常见的新型制备方法进行分析总结。

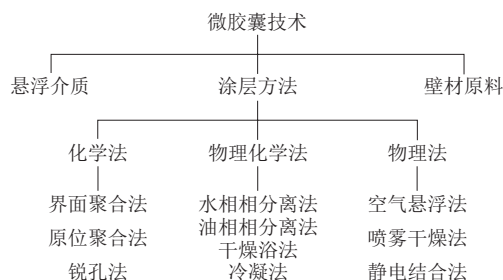


图1 微胶囊技术制备方法的分类

Fig. 1 Classification of microcapsule preparation methods

## 2.1 层层自组装

层层自组装技术是根据微胶囊壁材间的静电作用、氢键、电荷转移、疏水相互作用力等,通过多层复合来制备微胶囊外壳层的一种涂层技术<sup>[59]</sup>。首先带电壁材被吸附到基底上,经过清洗后,另一种带相反电荷的材料被吸附在第一层外部,从而构成厚度通常为纳米级的双层壳层,通过重复沉积过程,直至组装出所需厚度的微胶囊壳层<sup>[60]</sup>(图2)。该技术虽然操作复杂繁琐,但所需设备简单,不仅可调控壳层的厚度,而且可选择性包埋芯材以及控制芯材的释放<sup>[61]</sup>。Hun<sup>[62]</sup>采用壳聚糖和海藻酸钠两种可生物降解的多聚糖,通过层层自组装成功实现了对益生菌菌株凝结芽孢杆菌的包埋。Tian Chunyong等<sup>[63]</sup>采用含多巴胺改性的海藻酸钠和聚乙烯亚胺,通过二者静电作用预组装制备内部有机层,然后通过海藻酸钠-多巴胺中的儿茶酚基团和聚乙烯亚胺的胺基之间的迈克尔加成和希夫碱反应交联,聚乙烯亚胺进一步诱导硅酸水解和缩合,形成外层的二氧化硅壳层,将制备好的胶囊用于固定过氧化氢酶,重复使用7次后,杂化微胶囊中的过氧化氢酶仍能保留78%的初始酶活力。Anselmo等<sup>[64]</sup>研究壳聚糖/L100(肠溶性聚合物)保护益生菌免受人工胃液损伤,利用层层自组装技术对凝结芽孢杆菌分别进行单层和双层壳聚糖/L100(肠溶性聚合物)双分子层包埋时,活菌数分别下降了3.5个和1个对数值;当凝结芽孢杆菌分别被包埋在单层和双层壳聚糖/海藻酸钠双分子层中时,可以抵抗胆盐和人工胃液的作用,活菌数分别下降了4个和不足1个对数值;通过SEM观察普通和被双层壳聚糖/海藻酸钠双分子层包埋的凝结芽孢杆菌,认为层层自组装包埋没有明显改变凝结芽孢杆菌的表面形态。由此推测,在生物活性物质可释放的有限厚度内,可通过增加壁材的层数来增强对芯材的保护效果;壁材的厚度在一定程度上取决于壁材的层数以及壁材间的作用力,因而通过调控壁材间的作用力,将多层壁材的厚度控制在目标厚度范围可能是层层自组装技术新的发展方向。

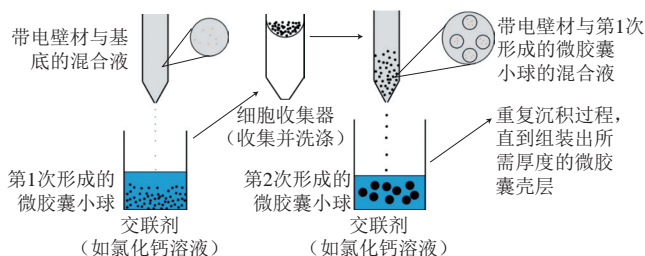


图2 层层自组合法制备微胶囊示意图

Fig. 2 Layer-by-layer self-assembly for preparation of microcapsules

## 2.2 复凝聚法

复凝聚法是指选用两种带相反电荷的聚合电解质作

为微胶囊壁材,在溶液中交联且与芯材凝聚成微凝胶的方法。复凝聚是由两种带相反电荷的聚合电解质在水溶液中发生液-液相分离过程,两相介质的变化促使聚合电解质同时去溶剂化,从而形成了凝聚物<sup>[65-66]</sup>。复合凝聚过程不仅受聚合物的性质、电荷密度、浓度以及聚合物间比例的影响,而且受到微胶囊工艺参数的影响,如体系pH值、温度和离子强度等<sup>[67-68]</sup>。Esfahani等<sup>[69]</sup>使用复凝聚法进行明胶-阿拉伯胶复合物对 $\omega$ -3脂肪酸的纳米封装,改善了脂肪酸的低水溶性和氧化敏感性,且SEM图像显示,制备的纳米微胶囊具有光滑和带有多孔结构的表面。Yang Ziming等<sup>[70]</sup>通过优化壳聚糖的黏度和香草精油/壳聚糖的比例,采用复凝聚法制备一种新型香草精油微胶囊,LSCM观察结果证明微胶囊具有核壳结构,这有利于提高微胶囊中香草精油的热稳定性;此外,释放30d后,微胶囊中香草精油的含量仍可保持在60%左右,说明微胶囊技术对香草精油具有很好的缓释效果。

壁材和芯材通过复凝聚法形成微凝胶,增强了芯材的生物活性,但过大或者过小的微凝胶孔径均会导致芯材的析出,且氧气等敏感物质会透过小孔与芯材接触,因而可将纳米颗粒混掺在微凝胶中,以增强生物活性物质的包埋率和生物活性。Yao Mingfei等<sup>[71]</sup>在添加氧化镁纳米颗粒的情况下,将戊糖片球菌Li05包埋在海藻酸钠-明胶微凝胶中,透射电子显微镜和AFM观察结果显示,戊糖片球菌Li05和纳米颗粒成功地掺入球形微凝胶中;将戊糖片球菌Li05分别进行有氧环境中长期贮存、热处理和模拟胃肠道系统处理,结果表明益生菌的微胶囊化显著提高了其在不同条件下的存活率;包埋在负载氧化镁微凝胶中的戊糖片球菌Li05比游离菌株或仅用微凝胶包埋的戊糖片球菌Li05更稳定,SEM图像显示氧化镁纳米粒子可以通过填充微凝胶内的孔隙阻止氧离子和氢离子与戊糖片球菌Li05接触,从而增强戊糖片球菌Li05的活力。在后续研究中,可将复凝聚法和层层自组装技术结合,运用交联形成的壁材包埋生物活性物质,利用层层自组装技术在微凝胶结构外层包覆壁材,不仅可以克服生物活性物质的析出,还可形成对胃液和胆盐的双重屏障,可能会实现生物活性物质的高效保护和缓释。

## 2.3 酵母微胶囊法

酵母微胶囊法是用酵母菌细胞壁作为微胶囊壁材,需要用酶将酵母菌细胞内部的可溶成分溶出,使酵母菌细胞壁内部形成空腔,从而可作为微胶囊壁材。在包埋过程中,通过芯材与酵母菌细胞壁空腔不断接触,增大芯材进入酵母菌微胶囊壁材内部的几率,得到微胶囊颗粒<sup>[72]</sup>(图3)。酵母微胶囊化体系中只有酵母菌、水和芯材,不需要其他化学试剂的辅助,制备过程简单易行<sup>[73]</sup>。Lima等<sup>[74]</sup>利用酵母细胞壁包埋香芹酚,评价酵母细胞壁微胶囊化香芹酚对敏感小孢子虫的体外驱避效

果, 结果表明未微胶囊化的香芹酚和微胶囊化香芹酚均对小孢子虫具有驱避作用, 微胶囊化香芹酚在最低浓度下仍能够表现出较好的驱虫效果。Kavosi等<sup>[75]</sup>将马齿苋种子油包埋在非等离子体溶解、质壁分离的酿酒酵母细胞中, 红外光谱和差示扫描量热结果证明马齿苋种子油存在于在酵母微囊中, SEM观察结果表明制备的微胶囊具有可接受的球形结构, 且未观察到细胞裂开、畸形或者破裂, 说明质壁分离对酵母细胞的表面形态没有影响; 此外, 研究结果还显示酵母微胶囊法可有效提高马齿苋种子油的氧化稳定性, 并认为该方法可应用到其他食品中。

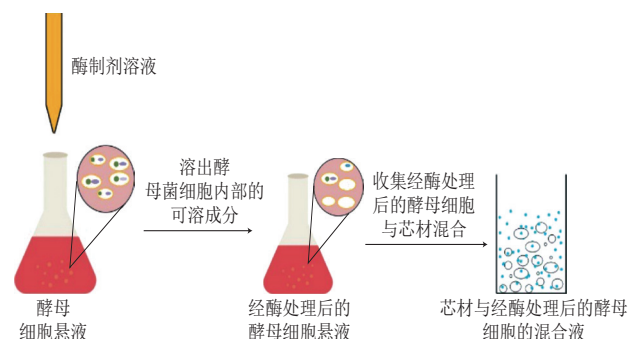


图3 酵母微胶囊法制备微胶囊

Fig. 3 Yeast-cell-based microencapsulation for preparation of microcapsules

### 3 结语

微胶囊技术已广泛应用于药物递送、生物活性物质保护以及益生菌类产品开发等众多领域<sup>[76]</sup>。目前, 微胶囊壁材的研究主要集中在天然微胶囊壁材, 但由于单一的天然微胶囊壁材应用效果不佳, 多种天然壁材的复合应用逐渐成为趋势。此外, 运用物理法、化学法、生物法以及复合方法对天然壁材进行改性, 改变其空间结构, 提高改性后壁材的机械性能和耐胃液、耐胆汁能力<sup>[15]</sup>, 将会是壁材领域的重要研究方向; 同时改性壁材的复合应用亦可能会成为新的研究热点。层层自组装和复凝聚法均具备操作简便、工艺成熟和效果显著等优点, 是微胶囊技术中常用的制备方法。在后续研究中, 可根据不同制备方法的特点, 对其进行有效组合以进一步提高制备效率, 形成新的制备方法; 另外, 如酵母微胶囊法这类制备方法, 制备体系物质单一且效果显著, 反应体系较易控制, 可能会成为未来的热点制备方法。微胶囊技术可有效地解决益生菌和天然产物等生物活性物质的递送及释放等问题, 是未来提高生物活性物质应用效果的有效方式。因此, 新型微胶囊壁材和制备方法的不断开发和研究, 对促进微胶囊技术及食品工业的快速发展具有重要的意义。

### 参考文献:

- [1] DA COSTA NETO J J G, GOMES T L M, JUSTO T F, et al. Microencapsulation of tiger nut milk by lyophilization: morphological characteristics, shelf life and microbiological stability[J]. Food Chemistry, 2019, 284: 133-139. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.01.110.
- [2] LACERDA E C Q, DE ARAUJO CALADO V M D, MONTEIRO M, et al. Starch, inulin and maltodextrin as encapsulating agents affect the quality and stability of jussara pulp microparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 500-510. DOI:10.1016/j.carbpol.2016.05.093.
- [3] ASHRAF M A, KHAN A M, AHMAD M, et al. Effectiveness of silica based sol-gel microencapsulation method for odorants and flavors leading to sustainable environment[J]. Frontiers in Chemistry, 2015, 3: 42. DOI:10.3389/fchem.2015.00042.
- [4] YU Fan. Preparation, characteristics and bioactivity of gypenosides-loaded microcapsules[J]. Advanced Materials Research, 2013, 710: 195-198. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.710.195.
- [5] ROSENBERG M, ROSENBERG Y, FRENKEL L. Microencapsulation of model oil in wall matrices consisting of SPI and maltodextrins[J]. AIMS Agriculture and Food, 2016, 1(1): 33-51. DOI:10.3934/agrfood.2016.1.33.
- [6] 李效军, 宋健, 陈磊. 微胶囊化技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 406.
- [7] 张娟, 陈坚. 益生菌功能开发及其应用性能强化[J]. 科学通报, 2019, 64(3): 246-259. DOI:10.1360/N972018-00589.
- [8] 李玉辉. 甜菜果胶与明胶的复合凝聚及其在微胶囊中的应用[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2013: 28-49.
- [9] 于乐军. 明胶/阿拉伯胶复凝聚微胶囊技术用于乳酸菌保护的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009: 15-30.
- [10] VAZIRI A S, ALEMZADEH I, VOSSOUGH M. Improving survivability of *Lactobacillus plantarum* in alginate-chitosan beads reinforced by Na-tripolyphosphate dual cross-linking[J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 97: 440-447. DOI:10.1016/j.lwt.2018.07.037.
- [11] KOPPULU B P, SMITH S G, RAVINDRANATHAN S, et al. Controlling chitosan-based encapsulation for protein and vaccine delivery[J]. Biomaterials, 2014, 35(14): 4382-4389. DOI:10.1016/j.biomaterials.2014.01.078.
- [12] HUQ T, FRASCHINI C, KHAN A, et al. Alginate based nanocomposite for microencapsulation of probiotic: effect of cellulose nanocrystal (CNC) and lecithin[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 168: 61-69. DOI:10.1016/j.carbpol.2017.03.032.
- [13] ZENG Jie, YU Wenxuan, DONG Xiaoli, et al. A nanoencapsulation suspension biomimetic of milk structure for enhanced maternal and fetal absorptions of DHA to improve early brain development[J]. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2019, 15(1): 119-128. DOI:10.1016/j.nano.2018.09.006.
- [14] 张瑞. 果胶+明胶/乳清蛋白双层微胶囊包埋鼠李糖乳杆菌研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2017: 11-31.
- [15] 张亚婷. 大豆蛋白酶解/糖基化接枝复合改性制备微胶囊壁材的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015: 17-83.
- [16] 周洁, 王立, 周惠明. 微胶囊技术及其在食品工业中应用[J]. 粮食与油脂, 2003(9): 10-12. DOI:10.3969/j.issn.1008-9578.2003.09.003.
- [17] 刘曦. 蚕蛹油 $\alpha$ -亚麻酸的模拟移动床色谱分离及微流控酶法制备单分散结构脂质微胶囊[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2018: 67-76.
- [18] 于才渊, 姚辉, 金希江, 等. 磷脂微胶囊制备方法研究[J]. 高校化学工程学报, 2004(6): 733-738. DOI:10.3321/j.issn:1003-9015.2004.06.012.

- [19] TANG Waiwa, DONG Fangyuan, WONG Kahing, et al. Preparation, characterization and *in vitro* release of zein-pectin capsules for target delivery[J]. *Current Drug Delivery*, 2015, 12(4): 397. DOI:10.2174/1567201812666150331155842.
- [20] WANG Yi, SU Chinpings, SCHULMERICH M, et al. Characterization of core-shell structures formed by zein[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 30(2): 487-494. DOI:10.1016/j.foodhyd.2012.07.019.
- [21] GUNASEKARAN S, XIAO L, ELEVA M. Whey protein concentrate hydrogels as bioactive carriers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(5): 2470-2476. DOI:10.1002/app.22838.
- [22] WANG Yi, PADUA G W. Formation of zein microphases in ethanol-water[J]. *Langmuir*, 2010, 26(15): 12897-12901. DOI:10.1021/la101688v.
- [23] WANG Yi, PADUA G W. Nanoscale characterization of zein self-assembly[J]. *Langmuir*, 2012, 28(5): 2429-2435. DOI:10.1021/la204204j.
- [24] ONWULATA C I, HUTH P J. Whey processing, functionality and health benefits[M]. Oxford: Blackwell Publishing, 2008: 21-96.
- [25] 王睦. 聚合乳清蛋白基微胶囊技术及其在功能性食品中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2017: 6-8.
- [26] DUONGTHINGOC D, GEORGE P, KATOPO L, et al. Effect of whey protein agglomeration on spray dried microcapsules containing *Saccharomyces boulardii*[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 1782-1788. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.04.093.
- [27] LI Zhihao, BEHRENS A M, GINAT N, et al. Biofilm-inspired encapsulation of probiotics for the treatment of complex infections[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(51): 1803925. DOI:10.1002/adma.201803925.
- [28] PAWAR S N, EDGAR K J. Alginate derivatization: a review of chemistry, properties and applications[J]. *Biomaterials*, 2012, 33(11): 3279-3305. DOI:10.1016/j.biomaterials.2012.01.007.
- [29] ZHANG Bobo, WANG Li, CHARLES V, et al. Robust and biocompatible hybrid matrix with controllable permeability for microalgae encapsulation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(14): 8939-8946. DOI:10.1021/acsami.6b00191.
- [30] LEE K Y, MOONEY D J. Alginate: properties and biomedical applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(1): 106-126. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003.
- [31] SULTANA K, GODWARD G, REYNOLDS N, et al. Encapsulation of probiotic bacteria with alginate-starch and evaluation of survival in simulated gastrointestinal conditions and in yoghurt[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2000, 62(1/2): 47-55. DOI:10.1016/S0168-1605(00)00380-9.
- [32] 王艺颖. 壳聚糖微胶囊对淡水鱼油保护作用的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016: 6-7.
- [33] SINHA V R, SINGLA A K, WADHAWAN S, et al. Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2004, 274(1/2): 1-33. DOI:10.1016/j.ijpharm.2003.12.026.
- [34] KO J A, PARK H J, HWANG S J, et al. Preparation and characterization of chitosan microparticles intended for controlled drug delivery[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2002, 249(1): 165-174. DOI:10.1016/S0378-5173(02)00487-8.
- [35] KAMBUROV M, LALOV I. Preparation of chitosan beads for trypsin immobilization[J]. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 2012, 26: 156-163. DOI:10.5504/50YRTIMB.2011.0029.
- [36] HU Yaqin, WU Tiantian, WU Chunhua, et al. Formation and optimization of chitosan-nisin microcapsules and its characterization for antibacterial activity[J]. *Food Control*, 2017, 72: 43-52. DOI:10.1016/j.foodcont.2016.06.013.
- [37] METTU S, YE Qianyu, ZHOU Meifang, et al. Ultrasonically synthesized organic liquid-filled chitosan microcapsules: part 2: characterization using AFM (atomic force microscopy) and combined AFM-confocal laser scanning fluorescence microscopy[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(16): 3192-3201. DOI:10.1039/c8sm00065d.
- [38] KASRAN M, CUI S W, GOFF H D. Covalent attachment of fenugreek gum to soy whey protein isolate through natural Maillard reaction for improved emulsion stability[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 30(2): 552-558. DOI:10.1016/j.foodhyd.2012.08.004.
- [39] AOKI T, HIIDOME Y, KITAHATA K, et al. Improvement of heat stability and emulsifying activity of ovalbumin by conjugation with glucuronic acid through the Maillard reaction[J]. *Food Research International*, 1999, 32(2): 129-133. DOI:10.1016/S0963-9969(99)00039-3.
- [40] ZHANG Yating, TAN Chen, ABBAS S, et al. Modified SPI improves the emulsion properties and oxidative stability of fish oil microcapsules[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 51: 108-117. DOI:10.1016/j.foodhyd.2015.05.001.
- [41] LEE Y Y, TANG T K, PHUAH E T, et al. New functionalities of Maillard reaction products as emulsifiers and encapsulating agents, and the processing parameters: a brief review[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2017, 97(5): 1379-1385. DOI:10.1002/jsfa.8124.
- [42] 孙翠霞. 基于玉米醇溶蛋白的复合胶体颗粒制备、表征及其应用[D]. 北京: 中国农业大学, 2018: 2-10.
- [43] RUSLI J K, SANGUANSRI L, AUGUSTIN M A. Stabilization of oils by microencapsulation with heated protein-glucose syrup mixtures[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2006, 83(11): 965-972. DOI:10.1007/s11746-006-5054-6.
- [44] CHOI K O, RYU J, KWAK H S, et al. Spray-dried conjugated linoleic acid encapsulated with Maillard reaction products of whey proteins and maltodextrin[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2010, 19(4): 957-965. DOI:10.1007/s10068-010-0134-7.
- [45] LAELORSPOEN N, WONGSASULAK S, YOOVIDHYA T, et al. Microencapsulation of *Lactobacillus acidophilus* in zein-alginate core-shell microcapsules via electrospraying[J]. *Journal of Functional Foods*, 2014, 7: 342-349. DOI:10.1016/j.jff.2014.01.026.
- [46] WALLECAN J, MCCRAE C, DEBON S J J, et al. Emulsifying and stabilizing properties of functionalized orange pulp fibers[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 47: 115-123. DOI:10.1016/j.foodhyd.2015.01.009.
- [47] YADAV M P, HICKS K B, JOHNSTON, et al. Production of bio-based fiber gums from the waste streams resulting from the commercial processing of corn bran and oat hulls[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 53: 125-133. DOI:10.1016/j.foodhyd.2015.02.017.
- [48] SIM K, YOUN H J. Preparation of porous sheets with high mechanical strength by the addition of cellulose nanofibrils[J]. *Cellulose*, 2016, 23(2): 1383-1392. DOI:10.1007/s10570-016-0865-6.
- [49] ZHANG Fang, REN Hao, TONG Guolin, et al. Ultra-lightweight poly(sodium acrylate) modified TEMPO-oxidized cellulose nanofibril aerogel spheres and their superabsorbent properties[J]. *Cellulose*, 2016, 23(6): 3665-3676. DOI:10.1007/s10570-016-1041-8.
- [50] BRAGD P L, BESEMER A C, VAN BEKKUM H. Selective oxidation of carbohydrates by 4-AcNH-TEMPO/peracid systems[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 49(4): 397-406. DOI:10.1016/S0144-8617(01)00344-7.
- [51] CHITPRASERT P, SUDSAI P, RODKLONGTAN A. Aluminum carboxymethyl cellulose-rice bran microcapsules: enhancing survival of *Lactobacillus reuteri* KUB-AC5[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(1): 78-86. DOI:10.1016/j.carbpol.2012.04.065.

- [52] LI Wei, LI Xueyong, WANG Qun, et al. Antibacterial activity of nanofibrous mats coated with lysozyme-layered silicate composites via electrospraying[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 99: 218-225. DOI:10.1016/j.carbpol.2013.07.055.
- [53] LI Wei, ZHU Ya, YE Feng, et al. Probiotics in cellulose houses: enhanced viability and targeted delivery of *Lactobacillus plantarum*[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 62: 66-72. DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.07.019.
- [54] LUAN Qian, ZHOU Weijie, ZHANG Hao, et al. Cellulose-based composite macrogels from cellulose fiber and cellulose nanofiber as intestine delivery vehicles for probiotics[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 66(1): 339-345. DOI:10.1021/acs.jafc.7b04754.
- [55] LEI Miao, JIANG Fangcheng, CAI Jie, et al. Facile microencapsulation of olive oil in porous starch granules: fabrication, characterization, and oxidative stability[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 111: 755-761. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2018.01.051.
- [56] SHARIF H R, WILLIAMS P A, SHARIF M K, et al. Influence of OSA-starch on the physico chemical characteristics of flax seed oil-eugenol nanoemulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 66: 365-377. DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.12.002.
- [57] HOYOS-LEYVA J D, BELLO-PEREZ L A, AGAMA-ACEVEDO J E, et al. Characterization of spray drying microencapsulation of almond oil into taro starch spherical aggregates[J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 101: 526-533. DOI:10.1016/j.lwt.2018.11.079.
- [58] ZHANG Chunyu, XIE Yanli, ZOU Junjun. Effect of the viscoelastic properties of modified starch as a wall material on the surface morphology of microcapsules[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(10): 4725-4730. DOI:10.1002/jsfa.9713.
- [59] RICHARDSON J J, BJOERNMARM M, CARUSO F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms[J]. Science, 2015, 348: 2491. DOI:10.1126/science.aaa2491.
- [60] DECHER G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites[J]. Science, 1997, 277: 1232-1237. DOI:10.1126/science.277.5330.1232.
- [61] LEE P S, YIM S G, CHOI Y, et al. Physicochemical properties and prolonged release behaviours of chitosan-denatured  $\beta$ -lactoglobulin microcapsules for potential food applications[J]. Food Chemistry, 2012, 134(2): 992-998. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.03.006.
- [62] HUN L. Original research: *Bacillus coagulans* significantly improved abdominal pain and bloating in patients with IBS[J]. Postgraduate Medicine, 2009, 121(2): 119-124. DOI:10.3810/pgm.2009.03.1984.
- [63] TIAN Chunyong, ZHANG Chunhong, WU Hong, et al. Merging of covalent cross-linking and biomimetic mineralization into an LBL self-assembly process for the construction of robust organic-inorganic hybrid microcapsules[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 2(27): 4346-4355. DOI:10.1039/c4tb00243a.
- [64] ANSELMO A C, MCHUGH K J, WEBSTER J, et al. Layer-by-layer encapsulation of probiotics for delivery to the microbiome[J]. Advanced Materials, 2016, 28(43): 9486-9490. DOI:10.1002/adma.201603270.
- [65] FU Jingcheng, SCHLENOFF J B. Driving forces for oppositely charged polyanion association in aqueous solutions: enthalpic, entropic, but not electrostatic[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(3): 980-990. DOI:10.1021/jacs.5b11878.
- [66] SPRUIJT E, WESTPHAL A H, BORST J W, et al. Binodal compositions of polyelectrolyte complexes[J]. Macromolecules, 2010, 43(15): 6476-6484. DOI:10.1021/ma101031t.
- [67] LÜ Yi, ZHANG Xiaoming, ZHANG Haiyang, et al. The study of pH-dependent complexation between gelatin and gum arabic by morphology evolution and conformational transition[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 30(1): 323-332. DOI:10.1016/j.foodhyd.2012.06.007.
- [68] WANG Bo, ADHIKARI B, BARROW C J. Optimisation of the microencapsulation of tuna oil in gelatin-sodium hexametaphosphate using complex coacervation[J]. Food Chemistry, 2014, 158: 358-365. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.02.135.
- [69] ESFAHANI R, JAFARI S M, JAFARPOUR A, et al. Loading of fish oil into nanocarriers prepared through gelatin-gum Arabic complexation[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 90: 291-298. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.12.044.
- [70] YANG Ziming, PENG Zheng, LI Jihua, et al. Development and evaluation of novel flavour microcapsules containing vanilla oil using complex coacervation approach[J]. Food Chemistry, 2014, 145: 272-277. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.08.074.
- [71] YAO Mingfei, LI Bo, YE Haowei, et al. Enhanced viability of probiotics (*Pediococcus pentosaceus* Li05) by encapsulation in microgels doped with inorganic nanoparticles[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 83: 246-252. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.05.024.
- [72] 韩路路, 毕良武, 赵振东, 等. 微胶囊的制备方法研究进展[J]. 生物质化学工程, 2011, 45(3): 41-46. DOI:10.3969/j.issn.1673-5854.2011.03.009.
- [73] SHI Guorong, RAO Liqun, YU Huazhong, et al. Yeast-cell-based microencapsulation of chlorogenic acid as a water-soluble antioxidant[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80(4): 1060-1067. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2006.06.038.
- [74] LIMA A D S, LANDULFO G A, COSTA-JUNIOR L M. Repellent effects of encapsulated carvacrol on the rhipicephalus (*Boophilus*) microplus (Acari: Ixodidae)[J]. Journal of Medical Entomology, 2019, 56(3): 881-885. DOI:10.1093/jme/tjy240.
- [75] KAVOSI M, MOHAMMADI A, SHOJAEE-ALIABADI S, et al. Characterization and oxidative stability of purslane seed oil microencapsulated in yeast cells biocapsules[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, 98(7): 2490-2497. DOI:10.1002/jsfa.8696.
- [76] DE PRISCO A, MAURIELLO G. Probiotication of foods: a focus on microencapsulation tool[J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 48: 27-39. DOI:10.1016/j.tifs.2015.11.009.