芯材结构及组成对天然香料液体纳米胶囊形成能力的影响

刘璇^{1,2}, 冯羽¹, 林名钦², 纪红兵^{1,2*}

1. 中山大学化学学院, 精细化工研究院, 广州 510275

2. 中山大学惠州研究院, 惠州 516081

*通讯作者, E-mail: jihb@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2018-12-14; 接受日期: 2019-02-25; 网络版发表日期: 2019-04-01

国家自然科学基金(编号: 21808249)和国家杰出青年科学基金(编号: 21425627)资助项目

摘要 本文以壳聚糖为壁材、CO-40/Span-80/1,2-丙二醇为乳化体系, 考察不同芯材结构及组成对液体纳米胶囊形成能力的影响. 本文所选用的芯材为乙酸芳樟酯、柠檬香茅醛、芳樟醇、香叶醇、香茅醇和苈烯等芳香小分子, 以及薰衣草香料、柠檬香料及香茅香料3种天然香料. 首先, 以这些芳香小分子作为芯材制备纳米胶囊并绘制相关伪三元相图, 考察芳香小分子结构对液体纳米胶囊形成能力的影响. 其次, 将这些芳香小分子按照不同的比例进行复配用作芯材制备液体纳米胶囊, 并与以天然香料为芯材所制得的液体纳米胶囊性能进行对比, 归纳出制备小粒径、窄分布且透明的天然香料液体纳米胶囊的一般规律. 结果表明, 芯材的亲水部分结构中含有以下官能团时, 它们形成透明液体纳米胶囊的能力依次为: 酯基>羰基>羟基, 且芯材疏水部分体积越大形成透明液体纳米胶囊的能力越小; 复合组分用作芯材时, 其组分比例与天然香料组成比例相近时, 所获得液体纳米胶囊性能相似; 复合组分中含量最高的组分决定了其最终液体纳米胶囊的性质.

关键词 芯材结构, 微乳化技术, 伪三元相图, 液体纳米胶囊, 天然香料

1 引言

天然植物香料具备的防腐^[1,2]、杀菌^[3]、抗氧化^[4-6]及加香^[7,8]等多种特性, 使其在日化行业有着广阔的应用空间^[9]. 天然香料通常以直接添加或制成中间体的形式添加到日化用品中. 但天然植物香料存在着易挥发、易氧化、留香时间短等问题, 使其不能完全发挥功效. 纳微胶囊化可以实现天然香料状态的改

变, 还可以起到保护敏感性成分, 可控释放, 隔离各不同组分等作用. 因此, 天然香料的纳微胶囊化成为克服这些问题的有效手段^[10].

天然香料纳微胶囊具有成本低、稳定性强、留香时间长、易于保存等优点, 可被广泛应用于日化领域的各个方面, 尤其是应用于化妆品和纺织品中. 其中, 纳米胶囊作为一种纳米结构的复合粒子, 结构独特, 其小尺寸效应能够使其渗透至皮肤或者纤维内层中, 更

引用格式: Liu X, Feng Y, Lin M, Ji H. Effects of structures and components of core materials on preparation of natural flavors liquid nanocapsules. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 648–658, doi: [10.1360/N032018-00262](https://doi.org/10.1360/N032018-00262)

好地发挥其所包覆芯材的功效. 例如, 以色列Tagra生物技术有限公司^[11]已开发出一种专门应用到个人护理产品配方中的纳米胶囊TagrolTM, 其主要包覆茶树、薄荷醇、琉璃苣、月见草、洋甘菊、广藿香、柠檬和生姜等天然香料, 并申请了相关专利.

目前, 天然香料纳米胶囊的制备方法主要包括离子凝聚法^[12,13]、纳米沉淀法^[14,15]、乳液聚合^[16,17]、包结组合法^[18,19]及微乳化法^[20,21]. 在化妆品及纺织行业中, 液体纳米胶囊的应用较为广泛, 基于此, 本文将采用微乳化法制备所需的天然香料纳米胶囊. 微乳液^[22]是一种由水、油、表面活性剂和助表面活性剂所构成的具有光学透明性和热力学稳定性的液体, 其粒径通常为1~100 nm. 相较于乳状液, 微乳液能自发形成, 具有能耗低、工业化生产成本低等优点. Wolf等^[23]于1989年就已开发出柑橘类(柑橘类如甜橙油、柠檬油、葡萄柚油)微乳液体系用作饮料调味剂. 其后, Sekikawa等^[24]发明了一种耐醇性、耐酸性以及耐盐性的透明乳化香精体系, 应用于酒精和碳酸饮料. 近年来, 彭姣凤等^[25]也采用微乳化技术开发了一系列平均粒径为12~32 nm且在水中具有良好透明度的纳米微乳化香精.

采用微乳化法制备液体纳米胶囊时, 乳化剂及助乳化剂的类型及组成会影响纳米胶囊的形成能力及所获得的纳米胶囊的性能. 此外, 在天然香料液体纳米胶囊的制备过程中, 由于芯材天然香料组成成分的复杂性, 芯材的结构及组成也会对纳米胶囊的形成能力及纳米胶囊的性能造成影响. 因此, 本文基于微乳化技术, 在固定壁材及乳化体系的前提下, 借助伪三元相图(pseudo-ternary phase diagram), 考察芯材结构及组成对天然香料液体纳米胶囊形成能力及性能的影响, 其中, 以伪三元相图中自微乳化区(ME区)面积来衡量液体纳米胶囊的形成能力.

本文首先测定了薰衣草、柠檬及香茅这3种天然香料的主要成分, 以壳聚糖为壁材、CO-40/Span-80/1,2-丙二醇为乳化体系, 通过微乳化法分别对这些芳香小分子进行包覆并绘制相关伪三元相图, 通过比较各液体纳米胶囊的ME区面积, 考察芯材结构对液体纳米胶囊形成能力的影响. 随后, 将这些芳香小分子按照天然香料的组成进行混合作为芯材, 考察芯材组成对液体纳米胶囊形成能力的影响, 并与天然香料纳米胶囊的形成能力进行对比, 归纳出天然香料液体纳

米胶囊制备的一般规律. 最后, 本文还将考察所制得的芳香小分子及天然香料液体纳米胶囊的粒径及其粒径分布、理化性质和稳定性的相关参数.

2 实验部分

2.1 实验试剂

壳聚糖(工业级)购于南通兴成生物制品厂(中国). 薰衣草香料(化妆品级)、香茅香料(化妆品级)及柠檬香料(化妆品级)均购于惠州市绿亚生物科技有限公司(中国). 乙酸芳樟酯(分析纯)、芳樟醇(分析纯)、香茅醛(分析纯)、香叶醇(分析纯)、香茅醇(分析纯)、苎烯(分析纯)、柠檬醛(分析纯)及Span-80 (分析纯)均购于上海麦克林生化科技有限公司(中国). CO-40 (分析纯)购于德国巴斯夫(BASF)公司. 1,2-丙二醇(分析纯)及冰乙酸(分析纯)均购于天津市大茂化学试剂厂(中国). 所有实验均使用去离子水.

2.2 实验方法

2.2.1 天然香料主要成分及其含量的测定

将薰衣草、柠檬和香茅草3种天然香料分别溶于适量的丙酮溶液并置于顶空瓶内, 采用气相质谱(GC-MS)对天然香料的主要成分进行检测. 获得气相色谱图后, 利用数据库检索成分, 并采用面积归一化法得到其主要成分及其相对含量.

2.2.2 液体纳米胶囊伪三元相图的绘制

本文采用常温水滴定法进行液体纳米胶囊伪三元相图的绘制, 以CO-40/Span-80和1,2-丙二醇按表面活性剂/助表面活性剂的质量比 $K_m=3$ 的比例混合作为乳化体系, 与芳香小分子或天然香料按照乳化剂:油相(S/O)=1:9、2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、7:3、8:2和9:1的质量比均匀混合, 于30℃下搅拌20 min, 随后将1%的壳聚糖水溶液逐滴滴入混合溶液中, 搅拌使体系充分混合. 每滴加一滴壳聚糖水溶液, 观察30 s, 当混合溶液由澄清变为浑浊或由浑浊变为澄清, 且搅拌30 min保持该状态不改变时, 此时的壳聚糖水溶液添加量即为透明液体纳米胶囊形成的临界值. 以1%的壳聚糖水溶液作为X轴, 芳香小分子或天然香料为Y轴, 混合乳化体系为Z轴, 分别计算临界值时3个组分的质量百分含量, 用Origin 8.5绘制伪三元相图, 采用Auto

CAD (2004)计算天然香料液体纳米胶囊自微乳化区(ME区)面积占比。

2.2.3 芳香小分子含量对液体纳米胶囊形成能力的影响

将芳香小分子按照2:8、4:6、6:4及8:2的质量比两两混合用作芯材,以CO-40/Span-80/1,2-丙二醇为乳化体系,1%壳聚糖溶液为壁材按照2.2.1小节的方法制备液体纳米胶囊,并绘制相关伪三元图,计算伪三元相图中ME区面积。随后以ME区面积为Y轴、芳香小分子组分比例为X轴绘制图表,考察芳香小分子组成成分对液体纳米胶囊形成能力的影响规律。另外,我们还将这些混合芳香小分子液体纳米胶囊的ME区与天然香料液体纳米胶囊的ME区进行了对比。

2.2.4 天然香料液体纳米胶囊的制备及其性能测定

以CO-40/Span-80和1,2-丙二醇按 $K_m=3$ 的比例混合作乳化体系,与天然香料以一定重量比混合搅拌2 h制得自微乳化系统(SMS),随后用1%壳聚糖溶液稀释自微乳化剂制得天然香料液体纳米胶囊。

本文测定了经不同S/O比稀释得到的液体纳米胶囊粒径及粒径分布、透明度,并通过测定透明液体纳米胶囊的黏度及电导率进一步探究了不同含水量液体纳米胶囊的结构类型。

液体纳米胶囊粒径及粒径分布。使用粒度分析仪(Nano-Zs 90, 马尔文, 英国)测定液体纳米胶囊粒径及粒径分布,散射角为 90° ,温度为 25°C ,平衡2 min,重复实验3次。

液体纳米胶囊透光度测定。以去离子水作为空白样品,使用紫外分光光度计(UV-2600, 岛津, 日本)于450 nm波长处测量液体纳米胶囊透光度。

液体纳米胶囊结构类型。(1)黏度法。通过旋转式黏度计(NDJ-5S, 上海地学仪器研究所, 中国)测量液体纳米胶囊的黏度,选择合适的转子,待读数稳定后记录黏度,平行测3次。(2)电导法。使用电导率测试笔(CT-3031, 深圳市科迪达电子有限公司, 中国)测量液体纳米胶囊的电导率。在 25°C 的温度下将电导率测试笔电极头浸入纳米胶囊样品中,待读数稳定后记录电导率。

液体纳米胶囊的稳定性。以天然香料或芳香小分子作为油相,CO-40与Span-80为乳化剂,1,2-丙二醇为

助乳化剂($K_m=3$, S/O=7:3),1%的壳聚糖水溶液为壁材制备相关液体纳米胶囊,并考察其稳定性。(1)热稳定性。采用粒度分析仪(Nano-Zs 90, 马尔文, 英国)测定温度范围为 $25\sim 60^\circ\text{C}$ 时液体纳米胶囊的粒径及粒径分布,设置温度梯度为 $5^\circ\text{C}/\text{次}$,平衡时间为3 min。(2)pH稳定性。分别配制pH为4、5、6、7、8的柠檬酸/柠檬酸钠缓冲溶液作为分散溶液分散3种天然香料的液体纳米胶囊,测定各组样品的平均粒径及粒径分布考察液体纳米胶囊的pH稳定性。(3)离心稳定性。将液体纳米胶囊分别在2000、3000和4000 r/min转速下离心30 min,观察离心后液体纳米胶囊的光学透明性和分层情况。

3 结果与讨论

3.1 天然香料的主要成分及含量

由GC-MS测得的薰衣草、柠檬及香茅天然香料主要成分的结构及其相对含量见表1。天然香料的主要成分多为醇、醛、酯类化合物,它们通常具有相似的分子量、相近的碳链结构,有些区别仅存在于某个官能团上。测定天然香料的主要成分,制备天然香料中芳香小分子液体纳米胶囊并绘制相关伪三元相图,考察天然香料芳香小分子结构及其含量对纳米胶囊形成能力的影响,有助于天然香料液体纳米胶囊的快速制备。

表1 天然香料的主要成分及其含量

Table 1 Main components of natural flavors and their contents

天然香料	芳香小分子	分子式	分子量 (g/mol)	结构式	相对含量 (%)
薰衣草香料主要成分	乙酸芳樟酯	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	196.29		49.55
	芳樟醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154.25		28.64
香茅香料主要成分	香茅醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154.25		55.96
	香叶醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154.25		8.96
	香茅醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	156.27		7.21
柠檬香料主要成分	苎烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136.23		81.51
	柠檬醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	136.23		7.14

3.2 芳香小分子结构对液体纳米胶囊形成能力的影响

基于上述3种天然香料, 以它们所含芳香小分子为芯材分别制得了相应的液体纳米胶囊, 所获得的伪三元相图如图1所示, 其自微乳化区面积见表2. 乙酸芳樟酯的自微乳化区面积略大于芳樟醇, 亦即乙酸芳樟酯形成透明液体纳米胶囊的能力大于芳樟醇, 表明在本文所选定的壁材和乳化体系下, 具有酯基的芯材比具有羟基的芯材更容易形成透明液体纳米胶囊.

苧烯、柠檬醛和香茅醛这3种芳香小分子都有16个碳. 苧烯的结构中有一个环状烯烃, 而柠檬醛和香茅醛则是具有带有两条甲基支链的醛基, 同时具有疏水的碳链还有亲水的醛基. 与烯烃类物质相比, 其可以与双亲型乳化剂更好地结合, 被包裹或镶嵌于界面膜之中. 因此, 柠檬醛和香茅醛形成透明液体纳米胶囊的能力大于苧烯.

如图2所示, 柠檬醛和香茅醛的化学结构极为相似, 但柠檬醛比香茅醛多了一个不饱和双键, 所以碳链翻折情况有所不同. 从空间体积上来看, 香茅醛支链伸展体积更大, 而柠檬醛因为多一个双键对其结构

表 2 不同芯材所制得液体纳米胶囊的自微乳化区面积

Table 2 Self-microemulsification areas of nanocapsules with different core materials

芯材	结构式	透明液体纳米胶囊区面积 (%)	最小可稀释比
乙酸芳樟酯		47.5	7:3
芳樟醇		45.7	8:2
香叶醇		—	—
香茅醇		—	—
柠檬醛		37.1	8:2
香茅醛		35.8	9:1
苧烯		31.3	9:1

的限制, 形成一个扁平状的空间构型. 利用Materials Studio软件对柠檬醛和香茅醛的结构进行优化, 并计算了各自所占的空间体积: 柠檬醛的大小为 $8.696 \text{ \AA} \times 3.060 \text{ \AA} \times 5.029 \text{ \AA}$, 而香茅醛的大小为 $7.671 \text{ \AA} \times$

图 1 芯材结构对液体纳米胶囊形成能力的影响. (a) 乙酸芳樟酯; (b) 芳樟醇; (c) 苧烯; (d) 柠檬醛; (e) 香茅醛
Figure 1 Effect of core materials on fabrication of nanocapsules. (a) Linalyl acetate; (b) linalool; (c) terpene; (d) citral; (e) citronellal.

图2 柠檬醛(a)和香茅醛(b)的空间结构(网络版彩图)
Figure 2 Spatial structures of core materials. (a) Citral; (b) citronellal (color online).

6.053 Å×4.445 Å. 相比之下, 柠檬醛空间体积较小, 在微液滴形成过程中, 当油相物质具有极性时, 油相会以嵌入的方式吸附在乳化剂形成的水油界面上实现被乳化. 当油相体积过大时, 油相将不易嵌入乳化体系与壁材水溶液相互作用形成界面膜中. 因此, 柠檬醛更容易形成透明液体纳米胶囊.

另外, 使用本文选用的乳化体系时, 香叶醇和香茅醇不存在ME区, 即无法形成透明纳米胶囊. 综上所述, 在本文所用的乳化剂体系下, 芯材的亲水单元中具有不同官能团形成透明液体纳米胶囊的能力大小依次为: 酯基>羰基>羟基; 同时, 芯材疏水部分体积越大,

形成透明液体纳米胶囊的能力越弱.

3.3 芳香小分子含量对液体纳米胶囊形成能力的影响

基于薰衣草香料、柠檬香料和香茅香料的组成成分, 将芳香小分子按照一定的比例进行两两混合作为芯材制备液体纳米胶囊并绘制相关伪三元相图. 图3为乙酸芳樟酯与芳樟醇作为混合芯材的伪三元相图, 图4为混合芯材液体纳米胶囊自微乳化面积随乙酸芳樟酯含量变化的趋势, 图5为苧烯和柠檬醛作为混合芯材的伪三元相图, 图6为混合芯材液体纳米胶囊自微乳化面积随柠檬醛含量变化的趋势.

从图3可以看出, 随着混合芯材中乙酸芳樟酯含量的增加, ME区面积也随之增加. 从图4的拟合情况来看, 采用多项式非线性拟合模型可以得到更好的拟合结果, 当乙酸芳樟酯和芳樟醇的混合芯材的ME区面积与乙酸芳樟酯的相对含量呈三阶多项式关系时, 拟合方程为 $y = -0.000003x^3 + 0.0004x^2 + 0.0107x + 45.708$, $R^2 = 0.9782$.

图3 不同乙酸芳樟酯含量的混合芯材的伪三元相图. (a) 20%; (b) 40%; (c) 60%; (d) 80%

Figure 3 Pseudo-ternary phase diagrams of mixed core materials with different content of linalyl acetate. (a) 20%; (b) 40%; (c) 60%; (d) 80%.

图4 混合芯材自微乳化区面积随乙酸芳樟酯含量变化的趋势(网络版彩图)

Figure 4 ME areas of mixed core materials liquid nanocapsules with different contents of linalyl acetate (color online).

图5同样显示, 随着混合芯材中柠檬醛含量的增加, ME区面积随之增加. 从图6的拟合情况来看, 同样也是采用多项式非线性拟合模型可以得到更好的拟合

结果, 当柠檬醛和苧烯混合芯材的ME区面积与柠檬醛的相对含量呈三阶多项式关系时, 拟合方程为 $y = -0.000006x^3 + 0.0006x^2 + 0.0566x + 31.256$, $R^2 = 0.9934$.

然而, 香茅香料的主要成分为: 香茅醛、香叶醇、香茅醇其两两组合得到混合芯材绘制的伪三元相图, 在任何情况下均没有ME区. 这是因为在本文所选定的乳化体系下, 以香叶醇和香茅醇单独作为芯材时不具有自微乳化区域, 因此以二者混合组分作为芯材时也不具有自微乳化区域.

综上所述, 混合芯材液体纳米胶囊伪三元相图的ME区面积与各组分相对含量线性相关: 某一组分含量越高便越接近这一组分的ME区面积.

另外, 为考察天然香料纳米胶囊形成能力与天然香料中各组分的关系, 我们将天然香料液体纳米胶囊伪三元相图中的ME区面积与芳香小分子混合芯材液体纳米胶囊伪三元相图中ME区面积随含量变化趋势图进行了对比, 结果如图7所示.

薰衣草香料中的乙酸芳樟酯的相对含量为62%,

图5 不同柠檬醛含量的混合芯材的伪三元相图. (a) 20%; (b) 40%; (c) 60%; (d) 80%

Figure 5 Pseudo-ternary phase diagrams of mixed core materials with different contents of citral. (a) 20%; (b) 40%; (c) 60%; (d) 80%.

图6 混合芯材自微乳区面积随柠檬醛含量变化的趋势(网络版彩图)

Figure 6 ME areas of mixed core materials liquid nanocapsules with different contents of citral (color online).

薰衣草香料液体纳米胶囊的ME区面积为46.7%，此点与图4所获得的拟合曲线的离散度较大。而柠檬香料中的柠檬醛的相对含量为18%，柠檬香料液体纳米胶囊ME区面积为32.0%，这点与图6所获得的拟合曲线的离散度相对较小。这是由于，虽然乙酸芳樟酯与芳樟醇是薰衣草香料中含量较高的组成成分，但其两者总含量也仅为78%，薰衣草香料液体纳米胶囊的形成还将受到香料中其他组分的影响。而在柠檬香料中，苧烯与柠檬醛的总含量高达90%，柠檬香料纳米胶囊的形成主要受这两种芳香小分子相对含量的影响。因此，以芳香小分子复合组分用作芯材时，其组分比例与天然香料中相同组成比例相近且此组分在天然香料中含量越高，则ME区面积越相似，即纳米胶囊形成能

图7 天然香料与芳香小分子混合组分液体纳米胶囊伪三元相图对比。(a) 薰衣草香料；(b) 柠檬香料(网络版彩图)

Figure 7 Comparison of pseudo-ternary phase diagrams of natural flavors and mixed liquid nanocapsules. (a) Lavender flavor; (b) lemon flavor (color online).

图8 薰衣草香料及主要芳香小分子(a)、柠檬香料及主要芳香小分子(b)液体纳米胶囊的粒径与粒径分布

Figure 8 Particle size and PDI of lavender flavor nanocapsule and the corresponding fragrance molecular nanocapsules (a), and lemon flavor nanocapsule and the corresponding fragrance molecular nanocapsules (b).

力越相近. 另外, 复合组分中含量最高的组分决定了其最终液体纳米胶囊的形成能力.

3.4 天然香料液体纳米胶囊的性能研究

3.4.1 天然香料液体纳米胶囊粒径及粒径分布

薰衣草香料与柠檬香料在不同S/O比自微乳化体系下制备的液体纳米胶囊的粒径与粒径分布如图8所示.

液体纳米胶囊的粒径与粒径分布随着S/O比的增大而逐渐增加. 液体纳米胶囊可被看成增溶胶束, 当油相含量越高时, 胶束的疏水核需要更大的空间来容纳更多的油相从而导致其粒径增加, 而粒径越大的胶束也越不稳定, 因此粒径分布也随之增大. 值得注意的是, 当S/O比高于7:3时, 薰衣草香料纳米胶囊粒径可小于20 nm, 同样对于柠檬香料纳米胶囊, 当油含量低于20%时, 其粒径可低于30 nm. 另外, 天然香料液体纳米胶囊的粒径分布情况与其含量最高的芳香小分子液体纳米胶囊最为相似.

3.4.2 天然香料液体纳米胶囊的理化性质

随后, 我们对薰衣草香料和柠檬香料液体纳米胶囊的电导率、透光度及黏度进行了测量, 结果见表3.

由表3可知, 薰衣草香料纳米胶囊和柠檬香料液体纳米胶囊的电导率分别为112.0和89.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 黏度分别为103.58和103.19 cP. 液体纳米胶囊的电导率和黏度表明它们是水包油(O/W)型纳米胶囊. 同时, 在此自微乳化体系下制备得到的纳米胶囊在450 nm处的透光度已超过95%.

3.4.3 天然香料液体纳米胶囊的稳定性

热稳定性. 在液体纳米胶囊的储存和使用中会遇到温度的变化, 甚至是大幅度的温度差异, 这要求液体纳米胶囊需要具有较好的热稳定性. 图9为O/W型纳

图9 天然香料液体纳米胶囊粒径及其粒径分布随温度的变化趋势

Figure 9 Particle sizes and PDIs of natural flavors liquid nanocapsules with different temperatures.

米胶囊粒径及其粒径分布(PDI)随温度变化的规律.

从图中可以看出, 体系的温度从25°C增加到60°C时, 薰衣草香料纳米胶囊粒径的变化并不明显, 表明在此温度区间内微乳体系并未发生相转变, 液体纳米胶囊在25~60°C范围内十分稳定. 相比之下, 柠檬香料纳米胶囊的热稳定性在45°C后开始发生明显的变化, 但是粒径变化范围也在5 nm之间.

pH稳定性. 液体纳米胶囊在日化行业中的使用环境通常为中性或弱酸性, 因此本文选择柠檬酸/柠檬酸钠缓冲溶液作为分散溶液来考察薰衣草香料和柠檬香料液体纳米胶囊对分散溶液pH的稳定性, 结果见表4.

当分散溶液的pH为4和5时, 两种天然香料液体纳米胶囊的粒径和PDI均较小; 当pH为6时, 两种液体纳米胶囊的粒径和PDI均增大, PDI变化尤为明显. 这是由于随着体系pH的增加, 缓冲液中柠檬酸钠含量增加, 体系中水合钠离子的浓度增加引起了纳米胶囊粒径的变化. 而当pH为7和8时, 纳米胶囊不再透明且产生白色絮状沉淀, 这是用作壁材的壳聚糖溶液在碱性环境中析出导致的.

表3 天然香料液体纳米胶囊的理化性质

Table 3 Characterizations of natural flavors liquid nanocapsules

芯材	组分(w/w)	粒径(nm)	粒径分布	电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$)	透光度(%)	黏度(cP)
薰衣草香料	CO-40/Span-80 16%, 1,2-丙二醇5%, 薰衣草香料3%, 壳聚糖溶液76%	11.46	0.165	112.0	99.17	103.58
柠檬天然香料	CO-40/Span-80 16%, 1,2-丙二醇5%, 柠檬天然香料3%, 壳聚糖溶液76%	16.32	0.172	89.4	95.38	103.19

表 4 薰衣草香料和柠檬香料液体纳米胶囊的pH稳定性
Table 4 pH stabilities of lavender flavor liquid nanocapsules and lemon flavor liquid nanocapsules

	pH	粒径	PDI
薰衣草香料	4	10.23	0.125
	5	13.56	0.130
	6	26.67	0.345
	7	—	—
	8	—	—
柠檬香料	4	18.23	0.157
	5	18.56	0.179
	6	35.03	0.409
	7	—	—
	8	—	—

离心稳定性. 自微乳化法制备的液体纳米胶囊具有热力学稳定性, 因此在3种离心条件下, 液体纳米胶囊均保持透明的外观且不发生任何分层现象, 具有很好的离心稳定性.

4 结论

在以微乳法制备天然香料液体纳米胶囊的过程中, 除了乳化剂会对纳米胶囊形成能力造成影响之外, 芯材的结构和组成同样会影响液体纳米胶囊的形成. 本文以壳聚糖为壁材, CO-40与Span-80为乳化剂, 1,2-丙二醇为助乳化剂($K_m=3$, $S/O=7:3$), 考察芯材结构及含量对液体纳米胶囊形成能力的影响, 此处纳米胶囊的形成能力由伪三元相图的自微乳化区(ME区)面积来衡量. 首先, 通过GC-MS分析了薰衣草、柠檬、香

茅3种天然香料的主要成分及其含量, 可知这3种天然香料主要包含了以下几种芳香小分子: 乙酸芳樟酯、芳樟醇、香茅醛、香叶醇、香茅醇、苧烯和柠檬醛. 随后, 我们分别以这几种芳香小分子作为芯材制备液体纳米胶囊并绘制相关伪三元相图, 考察不同结构对液体纳米胶囊的影响. 当芯材的亲水部分结构中含有以下官能团时, 它们形成液体纳米胶囊的能力依次为: 酯基>羰基>羟基, 且芯材疏水部分体积越大形成透明液体纳米胶囊的能力越小. 其次, 将这些芳香小分子按照不同的比例进行两两复配用作芯材制备液体纳米胶囊, 考察混合芯材中组分含量与纳米胶囊ME区面积的关系, 可知混合芯材中组分含量与纳米胶囊ME区面积呈三阶多项式变化趋势, 且某一组分相对含量越高, ME区面积越接近其单独作为芯材时所绘制的伪三元相图的ME区面积. 将拟合得到的ME区面积随组分含量的变化趋势曲线与以天然香料为芯材所绘制的液体纳米胶囊伪三元相图ME区面积进行对比发现, 复合组分用作芯材时, 其组分比例与天然香料组成比例相近时, ME区面积相似, 即纳米胶囊形成能力相近; 另外, 复合组分中含量最高的组分决定了其最终液体纳米胶囊的形成能力. 最后, 我们考察了薰衣草和柠檬香料及其主要芳香小分子液体纳米胶囊的性能, 薰衣草香料液体纳米胶囊在粒径、PDI、透光度等方面均优于柠檬纳米胶囊, 同时, 天然香料纳米胶囊的性能与其主要组分中含量最高的组分所制备的纳米胶囊性能接近. 另外, 薰衣草和柠檬香料纳米胶囊的稳定性结果表明, 两者热稳定性以及离心稳定性都较好, 但由于纳米胶囊制备所使用的壁材为壳聚糖, 两种天然香料液体纳米胶囊在pH呈酸性的条件下才较稳定.

参考文献

1 Nakatsu T, Lupo AT, Chinn JW, Kang RKL. Biological activity of essential oils and their constituents, bioactive natural products (Part B). In: Rahman A, Ed. *Studies in Natural Products Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2000. 571–631

2 Bakkali F, Averbeck S, Averbeck D, Idaomar M. *Food Chem Toxicol*, 2008, 46: 446–475

3 Yorgancioglu A, Bayramoglu EE. *Ind Crop Prod*, 2013, 44: 378–382

4 Do TKT, Hadji-Minaglou F, Antoniotti S, Fernandez X. *TrAC Trends Anal Chem*, 2015, 66: 146–157

5 Rieger MM. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: Wiley Blackwell, 2000

6 Mukherjee PK, Maity N, Nema NK, Sarkar BK. *Phytomedicine*, 2011, 19: 64–73

7 Adwan G, Salameh Y, Adwan K, Barakat A. *Asian Pac J Tropical Biomed*, 2012, 2: 375–379

8 Shaaban HAE, El-Ghorab AH, Shibamoto T. *J Essential Oil Res*, 2012, 24: 203–212

9 Zaid MA, Afaq F, Syed DN, Mukhtar H. Chapter 8: botanical antioxidants for protection against damage from sunlight. In: Tabor A, Blair RM,

- Eds. *Nutritional Cosmetics. Beauty from Within Personal Care & Cosmetic Technology*. New York: Elsevier, 2009. 161–183
- 10 Murugesan SN. *Int J Res Pharm Biomed Sci*, 2011, 2: 474–481
- 11 Tagra Biotechnologies. Tagrol. <http://www.ashland.com/products>, 2014
- 12 Ma SS, Xiao ZB, Hu J, Dai SP, Hui L. *Food Ind*, 2010, 5: 37–40 (in Chinese) [马双双, 肖作兵, 胡静, 戴水平, 惠琳. 食品工业, 2010, 5: 37–40]
- 13 Li ZC, Shi G, Huang Y, Lin Li. *Fine Chem*, 2012, 29: 378–382 (in Chinese) [李志诚, 石光, 黄杨, 林立. 精细化工, 2012, 29: 378–382]
- 14 Soteloboyás M, Correapacheco Z, Bautistabaños S, Gómez YGY. *Int J Biol Macromol*, 2017, 103: 409–414
- 15 Sotelo-Boyás ME, Correa-Pacheco ZN, Bautista-Baños S, Corona-Rangel ML. *LWT-Food Sci Technol*, 2017, 77: 15–20
- 16 Jing H, Deng W, Liu L, Xiao Z. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131: 631–644
- 17 Liu C, Liang B, Shi G, Li Z, Zheng X, Huang Y, Lin L. *Flavour Fragr J*, 2015, 30: 295–301
- 18 Lv CC, Xiao ZB, Feng T. *J Food Sci Biotechnol*, 2011, 30: 843–851 (in Chinese) [吕翠翠, 肖作兵, 冯涛. 食品与生物技术学报, 2011, 30: 843–851]
- 19 Zhu G, Xiao Z, Zhou R, Feng N. *J Food Sci Technol*, 2015, 52: 4607–4612
- 20 Josquin NM, Linssen, JPH, Houben JH. *Meat Sci*, 2012, 90: 81–86
- 21 Umesha SS, Manohar RS, Indiramma AR, Akshitha S, Naidu KA. *LWT-Food Sci Technol*, 2015, 62: 654–661
- 22 Danielsson I, Lindman B. *Colloids Surfs*, 1981, 3: 391–392
- 23 Wolf PA, Havekotte MJ. Microemulsions of oil in water and alcohol. US Patent. US, 4835002, 1989-05-30
- 24 Seikikawa K, Watanabe M. Transparent emulsified composition for use in beverages. Japan Patent. WO2007CH00549, 2008-05-15
- 25 Peng JF, Li JC, Li QT. *Flavour Frag Cosmet*, 2008, 6: 22–25 (in Chinese) [彭姣凤, 李建成, 李庆廷. 香精香料化妆品, 2008, 6: 22–25]

Effects of structures and components of core materials on preparation of natural flavors liquid nanocapsules

Xuan Liu^{1,2}, Yu Feng¹, Mingqin Lin², Hongbing Ji^{1,2*}

¹ Fine Chemical Industry Research Institute, School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

² Huizhou Research Institute, Sun Yat-sen University, Huizhou 516081, China

*Corresponding author (email: jihb@mail.sysu.edu.cn)

Abstract: Herein, the effects of natural flavor components on the performances of liquid nanocapsules are studied by using chitosan as wall material and CO-40/Span-80/1,2-propanediol as emulsifying system. The core materials used here are linalyl acetate, linalool, citronellal, geraniol, citronellol, terpenes, and citral, and also three natural flavors: lavender, citronella and lemon. Firstly, nanocapsules are prepared by using flavor components as core materials and the related pseudo-ternary phase diagrams are drawn to determine the effects of structures on performances of liquid nanocapsules. After that, these flavor components are mixed in different proportions and then used as core materials to prepare different liquid nanocapsules, which are then used to compare with those that have been prepared using the three natural flavors only. The results show that when the structure of the hydrophilic part of the core material contains the following functional groups, and their abilities to form transparent liquid nanocapsules are as follows: ester group>carbonyl group>hydroxyl group, and the greater the volume of the hydrophobic part of the core material, the smaller the ability to form transparent liquid nanocapsules. When the composite component is used as a core material, its component ratio is similar to that of a natural flavor, and the obtained liquid nanocapsules have the similar performance. Besides, the highest content of the components in the composite determines the nature of the final liquid nanocapsules.

Keywords: structure of core materials, microemulsion technology, pseudo-ternary phase diagram, liquid nanocapsules, natural flavors

doi: [10.1360/N032018-00262](https://doi.org/10.1360/N032018-00262)