

食品中纳米颗粒的制备、表征及其应用的研究进展

钱雪丽¹, 陶宁萍^{1,2,*}, 王锡昌^{1,2}

(1.上海海洋大学食品学院, 上海 201306;

2.上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306)

摘要:随着纳米技术的发展,已有多种方法用于食品中纳米颗粒的制备。食品中的各种活性成分经纳米技术加工成纳米食品后,其理化性质、口味、营养价值等发生优向改变,起到增强食品功能性,提高有效成分生物利用率,促进人体消化吸收的作用。制备得到纳米食品可有效降低食品加工过程中多种活性成分的浪费,丰富食品种类,拓展新型食品市场。而人们对营养健康的功能性食品的不断追求,也使纳米食品作为一种潜在的功能性食品具有广阔的发展前景。因此,本文综述了近年来食品中纳米颗粒的制备方法、表征和应用方面的研究进展,为今后食品中纳米颗粒的制备和应用提供一定的参考。

关键词:纳米颗粒,制备,表征,应用

Research Progress on the Preparation, Characterization and Application of Nanoparticles in Food

QIAN Xue-li¹, TAO Ning-ping^{1,2,*}, WANG Xi-chang^{1,2}

(1.College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2.Shanghai Engineering Research Center of Aquatic-Product Processing & Preservation, Shanghai 201306, China)

Abstract: With the development of nanometer methods and techniques, a variety of methods have been used for the preparation of nanoparticles in foods. Active ingredients in food will occur excellent changes on physicochemical properties, taste, nutritional value and so on after processed to nanofood, which have the effects on enhancing food functionality, improving the bioavailability of active ingredients and promoting the body's digestion and absorption. The preparation of nano foods can effectively reduce the waste of various active ingredients in the food processing process, enrich the food types and expand the new food market. And the constant pursuit of human on nutritious and healthy functional foods will also make a broad prospects for the development of nanofoods which as a functional food. Therefore, this article reviewed the preparation, characterization and application of nanoparticles in foods of recent years, which would provide a reference for the preparation and application of nanoparticles in foods.

Key words: nanoparticles; preparation; characterization; application

中图分类号: TS209

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2018)16-0313-06

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2018.16.056

引文格式: 钱雪丽, 陶宁萍, 王锡昌. 食品中纳米颗粒的制备、表征及其应用的研究进展[J]. 食品工业科技, 2018, 39(16): 313-317, 324.

纳米结构是将以纳米尺度(1~100 nm)的物质为基础单元,按一定规则构筑或制成的一种新体系,它包括一维的体系、二维的体系、三维的体系。包括纳米颗粒、稳定的团簇、纳米管、纳米棒以及纳米尺寸的空洞等在多种物质单元,并以此为基础,制备成纳米结构组装体系^[1]。纳米颗粒作为一种微型颗粒,具有重要的科学研究价值。它具有多种

形态如聚合物、乳胶体、陶瓷颗粒、金属颗粒等。纳米颗粒在化工、医学、化妆品、食品等领域应用越来越广。

随着人们对食品质量要求的不断提高,在食品生产加工过程中,利用纳米技术将食品加工成纳米食品,可优化食品的理化性质,改善食品的营养和风味,提高食品中活性成分的生物利用率,促进其在人

收稿日期: 2017-12-14

作者简介: 钱雪丽(1992-),女,硕士研究生,研究方向:食品品质与营养评价, E-mail: 1115281474@qq.com。

* 通讯作者: 陶宁萍(1968-),女,博士,教授,研究方向:食品营养与风味, E-mail: nptao@shou.edu.cn。

基金项目: 国家重点研发计划专项(2016YFD0400202-8)。

体中的消化吸收^[2-4]。微乳液、纳米乳化液、脂质体、纳米微胶囊等多种纳米食品已被成功研发,这些产品都具有较好的稳定性和功能性,对改善食品风味、延长食品货架期,丰富食品种类,拓展食品市场起到重要作用。

因此,对纳米食品进行研究与开发有利于功能性食品的发展,这已逐渐成为食品科学和食品工业研究的热点。本文综述了近年来食品中纳米颗粒的制备方法、表征手段以及应用的研究进展,为今后食品中纳米颗粒的制备和应用提供一定的参考。

1 食品中纳米颗粒的制备方法

从理论上讲,任何制备纳米颗粒的技术和方法都可以用于制备食品中的纳米颗粒,但由于食品的特殊性,用于食品中纳米颗粒的制备方法会受到限制。近年来使用较多的方法有机械粉碎法、高压均质法、超声波法、乳液法、超临界流体技术法、分子自组装法等,各方法因制备过程中使用的原料、设备等的不同,制备得到的纳米颗粒的性状亦有差异。

1.1 机械粉碎法

机械粉碎法是目前食品中用于制备超细微粒最简单的方法,其原理是利用机械研磨破碎散装材料将尺寸减小到纳米级,随后通过加入胶体保护剂稳定所得的纳米尺寸颗粒,包括传统的机械方法、高能球磨法、高速气流粉碎机。该方法具有效率高、成本低、操作简便等特点^[1,5]。

曲源等^[6]研发了多维摆动式及多层次分级式高能球磨新技术,具有较好的粉碎效果,可获得 10 nm 以上的粉体。这种新技术在制备纳米植物粉体过程中,相对的保证了植物成份的天然性与完整性,应用领域特别广泛。Shibata 等^[7]利用球磨机将粗绿茶粉碎,并用筛子筛选出 1 μm 以下的微细粉末。在红外线照射室中,在 40~60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,用红外线将该绿茶微细粉末加热 130~180 min。经研究以这种方式可制备得到具有较高营养物消化吸收比和高活性氧消除效力的微细粉末。

1.2 高压均质法

高压均质法是将油相、水相及表面活性剂组成的混合分散液放在微小的入口孔板处,经过高压均质器或振荡器的作用,发生碰撞,释放能量,使混合液达到纳米破碎,从而形成纳米级粒径的乳液,已被广泛用于乳液的生产^[8]。

采用高压均质法制备纳米颗粒时,要充分考虑温度、均质压力、循环次数三个方面的因素对颗粒粒径和乳液性质的影响。Thiebaud 等^[11]用 200 MPa 的高压均质器均质脂肪球颗粒,循环 2 次后得到的脂肪球颗粒的平均粒径为 200 nm,增加了牛奶乳液的稳定性。Gibis 等^[12]通过高压均质法制备葡萄籽提取物脂质体,分别用壳聚糖和果胶作为第一、二层的表面修饰剂,结果发现壳聚糖修饰的脂质体能与不同电荷量的蛋白质之间发生静电相互作用,进而降低蛋白质的沉淀,因此证明壳聚糖修饰的脂质体能用来开发葡萄籽提取物的功能性食品。胡本涛^[13]以高压均质法制备得到平均粒径为 (164.5 ± 18.7) nm

的 DHA 固体脂质纳米颗粒。将此纳米颗粒应用在婴儿液态配方仿制乳中,4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷藏一周后,该婴儿液态配方仿制乳的色泽、气味、组织形态及其他性质等无不良变化,且 DHA 含量保持原含量的 95%,表明该 DHA 固体脂质纳米颗粒具有较好的感官性和稳定性。侯淑瑶等^[14]以甘薯淀粉为原料,采用高压均质法制备甘薯纳米淀粉。研究结果表明,当均质压力为 80 MPa、循环次数 25 次、淀粉浓度为 3.2 g/100 mL 时制备的甘薯纳米淀粉的得率达到 46.12%,且该甘薯纳米淀粉呈椭圆形,平均粒径为 214.3 nm。

目前,工业生产中已经使用高压均质器来减少脂肪球的大小以增加乳液的稳定性。液体原料因受到非常高的应力,在高压均质化中形成极细乳液液滴,能够得到比传统均质器更精细的乳液。其中,微流化法是一种常用的均质化形式,其辅助室用于尺寸减小和乳液形成,从而增强乳液的质地和口感,它已经被有效地用于制作沙拉酱、奶油、酸奶、糖浆、巧克力和麦芽饮料、风味油乳剂、馅料和糖衣等^[9-10]。

1.3 超声波法

超声波法制备纳米颗粒主要利用超声波与媒质相互作用的空化机制,在超声强度足够大时,超声波产生的超声空化气泡发生爆炸,释放出巨大的能量,产生局部高温高压环境和强烈冲击力的微射流,驱动许多化学反应,从而使物料达到纳米破碎^[15]。

Kentish 等^[10]以 20~24 kHz 的超声波发电,使用亚麻籽油和水的混合物,在表面活性剂吐温 40 存在下,制备得到了平均液滴尺寸低至 (135 ± 5) nm 的乳液。Luo 等^[16]采用超声波法成功制备了壳聚糖-脂质体,经透射电子显微镜观察到该壳聚糖-脂质体的平均粒径为 (77.9 ± 4) nm。Chang 等^[17]利用超声波法制备得到平均粒径在 75 nm 左右的淀粉纳米颗粒。

超声波法的优点在于设备简单、操作方便、且反应时间短,已广泛用于实验室研究。

1.4 微乳液法

微乳液法指在表面活性剂、乳化剂存在的条件下,利用机械搅拌或剧烈振荡等作用将芯材和高聚物单体分散至纳米大小形成乳状液,引发聚合反应生成高聚物对芯材进行包覆,形成纳米尺度的颗粒^[18-19]。利用该方法制备纳米结构需要达到一定的条件方可实现:体系中具有合适的结构参数;结构比较稳定;微乳液的界面强度较大。它的优势在于操作过程简单、能量消耗少。目前,该方法主要用于纳米微胶囊和脂质体的制备。

1.5 超临界流体技术法

超临界流体技术是利用超临界流体独特的理化性质,以及溶质和溶剂在超临界流体中溶解度不同来制备纳米颗粒,是目前用于食品中纳米颗粒制备使用较多的制备方法。在食品工业生产中最常用的方法是超临界二氧化碳流体技术法,超临界二氧化碳是处于临界温度和临界压力以上状态的一种可压缩高密度 CO_2 流体,分子间作用力很小,密度接近于液体,粘度接近于气体,具有低粘度、高密度、高溶解性以及高传质性等多种优点,并且价廉易得、安全无

毒、环保性高^[20-21]。该法制备得到的纳米颗粒的平均粒径小、形态均匀、分布范围窄,适用于处理热敏性物质。随着超临界流体技术的发展,超临界流体快速膨胀法、超临界流体抗溶剂结晶法、超临界反相蒸发法逐渐用于食品中纳米颗粒的制备。

Zhao 等^[22]利用超临界二氧化碳技术通过超临界相减压生产脂质体,并研究了压力、降压速率和温度对脂质体特性的影响。经研究表明,降压速率达到 120 bar/min 时,脂质体具有较高均匀度;压力为 200 bar 时产生具有良好均匀性的球形囊泡,脂质体可以储存长达 4 周,尺寸变化有限(低 5%)。与常规薄膜水合法相比,超临界二氧化碳法制备得到的脂质体具有高稳定性和均匀性的优点。林长春等^[23]研究表明,超临界二氧化碳抗溶剂法可用于制备球形度较好、粒径分布较窄的玉米蛋白微球,所得玉米蛋白微球平均粒径 160~400 nm。Jin 等^[24]采用超临界流体抗溶剂结晶法制备出了羟丙基甲基纤维素邻苯二甲酸酯/叶黄素纳米微胶囊,并对影响纳米微胶囊的产量、叶黄素包埋量和包埋率、粒径大小与分布等因素进行了研究。研究结果表明制备得到的纳米胶囊的平均直径范围为 163~219 nm。当叶黄素的初始浓度达到饱和时,纳米微胶囊的最高产量达到 95.35%。在 11 MPa, 40 °C, 羟丙基甲基纤维素邻苯二甲酸酯/叶黄素浓度比为 5/1 的条件下,叶黄素包埋量最高达 15.80%,包封效率达 88.41%。该技术促进了叶黄素在食品工业的应用。

1.6 分子自组装方法

分子自组装技术是最近几年才发展起来的用于制备纳米颗粒的新技术。它是指体系中各分子之间通过分子间非共价键(氢键、范德华力、静电作用力、疏水作用力等)的作用自发地结合成热力学稳定、性能特殊的分子聚集体的过程^[25-26]。分子自组装法在制备纳米颗粒的过程中,可以从大小、形状、组成等多方面进行精确的控制^[27]。到目前为止,分子自组装方法已能用于制备多种纳米颗粒。胡冰等^[28]也利用分子自组装法的原理,制备得到包封有儿茶素的壳聚糖纳米胶囊。研究结果表明当壳聚糖与三聚磷酸钠质量比为 1.3~3.0 时,可制备得到平均粒径为 10~50 nm、形态规则、分散性好的球形纳米颗粒。经高效液相色谱法分析,儿茶素的包封率为 30.54%~50.46%,较好的保持了儿茶素的稳定性。

1.7 其他制备方法

随着纳米技术的发展以及人们对更高要求的功能性食品的追求,用于食品中纳米颗粒的制备方法,除了以上几种外,还有其他的制备方法,如脂质体制备的薄膜分散法、逆向蒸发法、乙醇注入法^[29];纳米微胶囊制备的界面聚合法、化学交联法^[27];微乳液和纳米乳化液制备的稀释法、相转变温度法、高能乳化法等^[30-31]。针对不同的原材料,选择合适的制备方法,可以得到理想的纳米颗粒。

2 食品中纳米颗粒的表征

2.1 粒径大小及分布、Zeta 电位测定

纳米颗粒粒径评估的方法有许多,包括投射电

镜观察法、X 射线衍射线宽法、拉曼散射法、动态光散射法和激光粒度分析法等。Zeta 电位与纳米颗粒在分散体系中所带电荷有关,是表征胶体分散系稳定性的重要指标。一般来讲分散体系的 Zeta 电位越高,颗粒所携带的电荷越多,体系的稳定性越好;反之,Zeta 电位越小,颗粒越易团聚,体系的稳定性越低^[32]。

动态光散射法是根据光照射颗粒时产生的动态散射光来获取颗粒信息的一种方法,具有测量过程简单、成本低、速度快等优点,是测量纳米颗粒粒径最重要的方法之一^[33]。而激光粒度分析仪可同时测量颗粒的粒径大小及分布、颗粒电位变化,并且具有测量精度高、速度快、重复性好、可测粒径范围广等优点^[34],是目前使用较多的一种方法。何传琦^[35]利用马尔文激光粒度仪检测到板蓝根汤剂中存在纳米胶体颗粒。同时测定了在不同离心力条件下,板蓝根汤剂胶体颗粒的 Zeta 电位在误差范围内变化不大,都在 -9.0 mV 左右。禄彦科^[36]用 Nano-Zs 粒径电位测定仪监测到骨汤熬煮过程各成分呈现阶段性变化,此间胶粒的组成和尺寸逐渐趋于稳定均一,颗粒数量逐步增加,颗粒表面电位绝对值虽逐渐下降(35~28 mV 左右),但就骨汤整体而言仍然维持了较好的稳定性。

2.2 形貌观察

食品中纳米颗粒形貌观察的显微镜方法主要有透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)等。

透射电子显微镜(TEM)进行形貌观察时,具有样品处理复杂,样品薄,放大倍数高的特点。通常用于观察样品内部空间结构,微观组织分析、晶体结构分析等方面^[37]。Luo 等^[16]用 TEM 观察到壳聚糖-脂质体颗粒为表面光滑的球形形态。何传琦^[35]用 TEM 观察板蓝根汤剂胶体颗粒的形态特征,发现板蓝根汤剂中胶体颗粒呈大小不一的球形和椭球形,并且颗粒不稳定会相互聚集形成形状各异的聚集体。

扫描电子显微镜(SEM)主要用于样品表面形貌观察,具有直接观察样品结构、样品制备过程简单,图像放大范围广,分辨率高、样品的损伤及污染小等多种优点^[38]。李冰洁等^[39]利用 SEM 观察到甘草蛋白聚合物具有典型的胶体颗粒的特征。

对比 TEM 和 SEM,原子力显微镜(AFM)可用于样品的成像与表征,纳米加工,力学性能测量等,在常压或液体环境中可良好的工作。在观察过程中,不需要对样品进行特殊处理,可提供样品的三维表面图,还具有成像范围小、速度慢、受探头影响较大等诸多特点^[40-42]。查飞等^[43]利用 AFM 分别观察了加水不加热蛋白样品及加水加热 30 min 蛋白样品的结构变化,结果表明,加水不加热蛋白颗粒较小,且若干蛋白分子靠拢形成类似雪花的形状;而加水加热 30 min 蛋白相互聚集形成颗粒较大的纳米颗粒,颗粒平均直径约为 50 nm 左右。吴丹^[44]利用 AFM 对蛹虫草炮制液样品进行观察,结果表明,蛹虫草炮制是纳米级胶体颗粒形成的过程。

3 食品中纳米颗粒的应用

3.1 微乳液的应用

微乳液通常指由水、油、表面活性剂组成的热力学稳定均相液体,液滴粒径在 1~100 nm 之间^[45]。因体系中各组分比例差异,以及温度、压力、pH 等环境条件的影响,微乳液可形成 W/O 型、O/W 型和双连续型多种结构。微乳液在食品领域被广泛应用。微乳液可使某些难溶于水的物质在乳化剂的作用下,提高在溶剂中的溶解度,形成稳定的溶液。同时,微乳液可用于运输功能性成分包括胡萝卜素、 ω -3 类脂肪酸、蛋白质、番茄红素、虾青素和叶黄素等,提高食品的外观、风味和生物活性^[31]。目前,已有一些成功的应用微乳液的报导。Chen 等^[46]针对 α -亚麻酸因其水溶性和抗氧化能力的差而在食品领域中的应用受到限制这一问题研究了 α -亚麻酸-微乳液的溶解性和抗氧化能力,结果表明,该亚麻酸-微乳液由直径为 20~40 nm 的球状液滴组成,存在 O/W 型和 W/O 型两种结构,且抗氧化能力比亚麻酸在油溶液中提高约 80% 左右。部分研究已成功申请专利,如新疆特色油脂微乳液^[47]、磷脂微乳液^[48]、高含量稳定型青刺果油微乳液^[49]等。

3.2 纳米乳化液的应用

纳米乳化液是液滴尺寸范围为 50~1000 nm 的胶体分散体,由两种互不相溶的液体组成,其中一种液体以球状小液滴的形式分散于另一种液体中^[3]。同样可以分为 O/W 型和 W/O 型,是一种热力学不稳定的体系。它广泛用于生产调味油、沙拉酱、蛋黄酱、甜味剂等加工食品中。相比常规乳液,纳米乳液不仅能够将叶黄素、 β -胡萝卜素、 ω -3 脂肪酸以及维生素 A、D、E 等功能性成分包埋其中以提高其生物利用度,而且具有较好的功能性和稳定性,改善产品的外观和风味,延长产品的货架期^[50]。

3.3 脂质体的应用

脂质体主要由磷脂等极性脂肪形成的单层或多层结构,其大小在 0.02 微米至几百微米之间变化^[51]。由于脂质体具有包封功能性成分,改善食物溶解度、稳定性和生物利用度、避免食品沉降分层、利于活性成分控制释放等诸多优点而在食品应用中越来越受关注。关于脂质体用于食品中的报道已有很多,如将脂肪酸、辅酶 Q、维生素 A 等水溶性低、生物利用率低的功能食品,以脂质体为载体包封于水溶性材料中,这不仅提高了其生物利用率而且促进了功能性水溶性食品的开发^[52]。谭晨^[53]制备得到类胡萝卜素脂质体,能显著改善类胡萝卜素清除 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)自由基的能力和还原能力。同时用壳聚糖包封类胡萝卜素脂质体,发现包封后的脂质体具有典型的核-壳结构,其平均粒径 < 150 nm, zeta 电位在 10~20 mV 之间。此外,壳聚糖包覆提高了脂质体对类胡萝卜素的包埋能力,并显著增强了类胡萝卜素对光、热和胃肠道环境的耐受性。Liu 等^[54]采用薄膜分散法和动态高压微射流技术分别制备粗脂质体和纳米脂质体,结果表明脂质体在模拟胃液消化时理化性质受胃蛋白酶的影响较小,而在

模拟小肠的消化中脂质体磷脂壁受到较大破坏。

3.4 纳米微胶囊的应用

纳米微胶囊是指利用纳米复合、纳米乳化和纳米构造等技术在纳米大小范围内对囊核物质进行包覆形成的微型胶囊,是一种由芯材和壁材构成的有特定功能的多相体系。其中,被包覆的物质称为微胶囊的芯材(如 β -胡萝卜素、 ω -3 脂肪酸、维生素等),用来包覆的物质称为微胶囊的壁材(如蛋白、树胶、明胶、阿拉伯胶等)^[21]。由于纳米微胶囊能够保护芯材物质免受环境条件的影响,屏蔽异味,避免颜色和气味变化,降低挥发性和毒性,具有缓释与控释以及良好的靶向性等性能^[55],因而在食品加工中有着广阔的应用前景。目前,纳米微胶囊在固体饮料加工、果蔬汁和食品添加剂、粉末油脂以及包囊功能性组分等方面广泛应用。

王锦成等^[56]以明胶为囊壁、辣椒素为囊芯,采用单凝聚法制备了粒径在 100 nm 左右的纳米胶囊,该胶囊的包覆率在 70% 左右,包覆明胶后的辣椒素的热稳定性得到了较大的提高。Zimet 等^[57]以 β -乳球蛋白和低甲氧基果胶为载体,制备了包埋二十二碳六烯酸(DHA)的纳米微胶囊,经测定该纳米微胶囊的平均粒径为 100 nm,并显示出了良好的胶体稳定性,能够有效地抑制 DHA 的氧化分解,在 40 °C 的环境中将 DHA 产品放置 100 h,经过纳米微胶囊化的 DHA 氧化分解量只有 5%~10%,而未经过处理的 DHA 却损失了 80%。

4 展望

纳米颗粒因其特有的理化性质,其形成和存在对食品营养成分的分布、利用、风味和功能都具有极重要的影响。目前,已有多种方法和技术用于食品中纳米颗粒的制备和表征,两种及以上的方法共同用于纳米颗粒制备和表征也在不断的被发现。同时纳米级的食品,更有利于提高食品中功能性成分的生物利用率,改善食品品质,延长食品货架期。随着纳米技术的发展,纳米食品的研发与推广也将成为食品领域的热点。虽然食品中纳米颗粒的制备和应用取得了一些进展,但是任有很多问题亟需解决。如在制备过程中,其稳定性易受环境因素的影响以及纳米食品对人体健康的影响等问题,都需要进一步的研究。随着人们对食品营养、功能要求的不断提高,微乳液、脂质体、纳米微胶囊等纳米食品的应用也日益普及。这不仅可有效提高生物活性物质的利用率,而且对促进人体的消化吸收也有好处。纳米食品的研发将成为未来功能性食品发展的一个方向。随着人们对纳米颗粒制备和应用的深入研究,相信将会获得更多更好的纳米颗粒产品以丰富功能食品市场。

参考文献

- [1]倪星元,姚兰芳,沈军,等.纳米材料制备技术[M].北京:化学工业出版社,2007:10.
- [2]李小林,邱璐,李健,等.纳米颗粒在食品领域中应用安全性及其风险的研究进展[J].检验检疫学刊,2013(1):73-76.

- [3] Pathakoti K, Manubolu M, Hwang H M. Nanostructures: Current uses and future applications in food science[J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2017, 25(2): 245.
- [4] He X, Hwang H M. Nanotechnology in food science: Functionality, applicability, and safety assessment[J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2016, 24(4): 671-681.
- [5] 祝钧, 王彦斌, 张颂培. 纳米食品的制备与发展动态[J]. 食品科技, 2006(11): 25-28.
- [6] 曲源, 曲莱, 曲少忠. 纳米植物粉体球磨制备技术的应用[J]. 纳米科技, 2005, 2(1): 61-62.
- [7] Shibata T. Method for producing green tea in microfine powder: US, 6416803[P]. 2002.
- [8] Wissing S A, Kayser O, Müller R H. Solid lipid nanoparticles for parenteral drug delivery. [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2004, 56(9): 1257-1272.
- [9] Degant O, Schwechten D. Wheat flour with increased water binding capacity and process and equipment for its manufacture: German Patent DE10107885A1[P]., 2002.
- [10] Kentish S, Wooster T J, Ashokkumar M, et al. The use of ultrasonics for nanoemulsion preparation [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2008, 9(2): 170-175.
- [11] Thiebaud M. High-pressure homogenisation of raw bovine milk. Effects on fat globule size distribution and microbial inactivation [J]. International Dairy Journal, 2003, 13(6): 427-439.
- [12] Gibis M, Thellmann K, Thongkaew C, et al. Interaction of polyphenols and multilayered liposomal-encapsulated grape seed extract with native and heat-treated proteins [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 41(20): 119-131.
- [13] 胡本涛. DHA 固体脂质纳米颗粒 (SLN) 制备、性质及应用[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2013.
- [14] 侯淑瑶, 代养勇, 刘传富, 等. 高压均质法制备甘薯纳米淀粉及其表征[J]. 食品工业科技, 2017, 38(12): 233-238, 242.
- [15] 王小杰, 邵谦. 空心微纳米结构的制备及应用研究进展[J]. 新技术新工艺, 2010(9): 77-80.
- [16] Luo Q, Zhao J, Zhang X, et al. Nanostructured lipid carrier (NLC) coated with Chitosan Oligosaccharides and its potential use in ocular drug delivery system. [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2011, 403(1-2): 185.
- [17] Chang Y, Yan X, Qian W, et al. High efficiency and low cost preparation of size controlled starch nanoparticles through ultrasonic treatment and precipitation[J]. Food Chemistry, 2017, 227: 369-375.
- [18] 张团红, 胡小玲, 乔吉超, 等. 纳米胶囊的制备与应用进展[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(1): 143-146.
- [19] 杨小兰, 袁姪, 谭玉荣, 等. 纳米微胶囊技术在功能食品中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2013, 34(21): 359-368.
- [20] 乔吉超, 胡小玲, 管萍, 等. 药用微胶囊的制备[J]. 化学进展, 2008(1): 171-181.
- [21] 孙勤, 孙丰来, 杨阿三, 等. 超临界二氧化碳制备微胶囊的研究进展[J]. 化工进展, 2004, 23(9): 953-957.
- [22] Zhao L, Temelli F. Preparation of liposomes using supercritical carbon dioxide via depressurization of the supercritical phase [J]. Journal of Food Engineering, 2015, 158: 104-112.
- [23] 林长春, 孙丽君, 赵亚平. 超临界二氧化碳抗溶剂法制备玉米蛋白纳米颗粒[J]. 食品工业科技, 2010(9): 216-219.
- [24] Jin H, Fei X, Jiang C, et al. Nano-encapsulation of lutein with hydroxypropylmethyl cellulose phthalate by supercritical ant-solvent [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17(4): 672-677.
- [25] 曾晓雄. 纳米技术在食品工业中的应用研究进展[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2007, 33(1): 90-95.
- [26] 何光国, 曾繁漆, 熊鹏, 等. 纳米结构的自组装高分子研究进展[J]. 功能材料, 2003, 34(3): 258-261.
- [27] 孙健平, 姜子涛, 李荣. 纳米微胶囊技术及其在食品中的应用[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(5): 184-187.
- [28] 胡冰, 周蓓, 孙怡, 等. 芯-壳复合纳米颗粒及其纳米营养物制备技术的研究 I. 儿茶素纳米胶囊的研制[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2007, 33(3): 353-357.
- [29] 刘玮琳, 魏富强, 韩剑众. 脂质体在食品中的应用及体外消化研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(23): 295-300.
- [30] 童坤. 微乳液、纳米乳液的制备及应用性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2016.
- [31] 许威, 丁鹏, 崔继来, 等. 微乳液的制备及应用[J]. 食品工业, 2017(11): 242-245.
- [32] 周伟, 刘玮琳, 刘伟, 等. 不同因素对中链脂肪酸脂质体 Zeta 电位的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(19): 128-132.
- [33] 陈哲敏, 胡朋兵, 孟庆强. 动态光散射及电子显微镜纳米颗粒测量方法的比较研究[J]. 光散射学报, 2015, 27(1): 54-58.
- [34] 李向召, 谢康, 黄志凡, 等. 激光粒度仪的技术发展与展望[J]. 现代科学仪器, 2009(4): 146-148.
- [35] 何传琦. 板蓝根汤剂纳米颗粒的分离与表征[D]. 福州: 福州大学, 2013.
- [36] 禄彦科. 猪骨汤微纳米胶粒的形成、化学性质及其初步分离[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2016.
- [37] 贾志宏, 丁立鹏, 陈厚文. 高分辨扫描透射电子显微镜原理及其应用[J]. 物理, 2015(7): 446-452.
- [38] 武开业. 扫描电子显微镜原理及特点[J]. 科技信息, 2010(29): 107.
- [39] 李冰洁, 沈勇, 廖日滔, 等. 从蛋白质自组装的角度探析甘草附子配伍减毒机制[J]. 中国中药杂志, 2015(4): 661-666.
- [40] 朱杰, 孙润广. 原子力显微镜的基本原理及其方法学研究[J]. 生命科学仪器, 2005(1): 22-26.
- [41] Yang D Q, Sacher E, Meunier M. The early stages of silicon surface damage induced by pulsed CO₂ laser radiation: an AFM study[J]. Applied Surface Science, 2004, 222(1): 365-373.
- [42] 刘安然, 李宗军. 纳米食品加工技术及安全性评价[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2014, 35(6): 103-108.
- [43] 查飞, 叶海峰, 梁剑, 等. 板蓝根饮片糖基化蛋白纳米颗粒的构建与表征[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(34): 21007-21009.
- [44] 吴丹. 蛹虫草炮制汤剂体系表征及抗肿瘤研究[D]. 福

glutamic acid production by alkaline pH stress treatment in *Bacillus licheniformis* WX-02[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2016, 91(9): 2399–2403.

[33] Zeng W, Chen G, Wang Q, et al. Metabolic studies of temperature control strategy on poly(γ -glutamic acid) production in a thermophilic strain *Bacillus subtilis* GX-28[J]. Bioresource Technology, 2014, 155: 104–110.

[34] Tang B, Zhang D, Li S, et al. Enhanced poly(γ -glutamic acid) production by H_2O_2 -induced reactive oxygen species in the fermentation of *Bacillus subtilis* NX-2[J]. Biotechnology and Applied Biochemistry, 2016, 63(5): 625–632.

[35] Wei X, Tian G, Ji Z, et al. A new strategy for enhancement of poly- γ -glutamic acid production by multiple physicochemical stresses in *Bacillus licheniformis* [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2015, 90(4): 709–713.

[36] Kongklom N, Shi Z, Chisti Y, et al. Enhanced production of poly- γ -glutamic acid by *Bacillus licheniformis* TISTR 1010 with environmental controls [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2017, 182(3): 990–999.

[37] 刘婷. 发酵液中 γ -聚谷氨酸的分离纯化及初步鉴定研究[D]. 陕西: 陕西科技大学, 2016.

[38] 贺杨扬, 曾伟, 王青龙, 等. γ -聚谷氨酸发酵液预处理及提取纯化工艺[J]. 食品工业科技, 2014(6): 156–160.

[39] 王浩, 赵祥颖, 田延军, 等. 阴离子交换层析法分离纯化 γ -PGA[J]. 食品工业科技, 2012(11): 253–255, 263.

[40] Xu H, Yao Q, Cai C, et al. Amphiphilic poly(amino acid) based micelles applied to drug delivery: The *in vitro* and *in vivo* challenges and the corresponding potential strategies [J]. Journal of Controlled Release, 2015, 199: 84–97.

[41] 吴晓珊, 倪峰. γ -聚谷氨酸衍生物合成研究进展[J]. 海峡药学, 2015, 27(4): 246–249.

[42] 宋小锋, 原增艳, 许平辉. γ -聚谷氨酸在生物制品中应用的研究进展[J]. 中国生物制品学杂志, 2016(2): 221–224.

[43] Shi L, Yang N, Zhang H, et al. A novel poly(γ -glutamic

acid)/silk-sericin hydrogel for wound dressing: Synthesis, characterization and biological evaluation [J]. Materials Science and Engineering: C, 2015, 48: 533–540.

[44] Pereira C L, Antunes J C, Goncalves R M, et al. Biosynthesis of highly pure poly- γ -glutamic acid for biomedical applications [J]. Journal of Materials Science – Materials in Medicine, 2012, 23(7): 1583–1591.

[45] 陆树云. γ -聚谷氨酸的生物合成及提取工艺研究[D]. 江苏: 南京工业大学, 2006.

[46] Mitsui M, M A, Tanimoto H. Relationship between the antifreeze activities and the chemical structures of oligo- and poly(γ -glutamic acid)s [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46(3): 891–895.

[47] Tsujimoto T, Kimura J, Takeuchi Y, et al. Chelation of calcium ions by poly(γ -glutamic acid) from *Bacillus subtilis* (chungkookjang) [J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2010, 20(10): 1436–1439.

[48] 张静, 程圆, 李静, 等. γ -聚谷氨酸对土壤环境的影响研究进展[J]. 农技服务, 2014(12): 4–6.

[49] Ge F, Li M, Ye H, et al. Effective removal of heavy metal ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 211: 366–372.

[50] 张文, 张树清, 王学江. γ -聚谷氨酸的微生物合成及其在农业生产中的应用[J]. 中国农学通报, 2014, 30(6): 40–45.

[51] 王萌, 许孝瑞. γ -聚谷氨酸在农业应用中的研究进展[J]. 黑龙江农业科学, 2014(10): 161–163.

[52] 何观辉. 聚谷氨酸与聚谷氨酸水凝胶-化妆品原料家族中的新“明星”[J]. 中国化妆品, 2006(11): 16–17.

[53] 刘洁. 枯草芽孢杆菌发酵制备 γ -聚谷氨酸的研究[D]. 山东: 中国海洋大学, 2015.

[54] Wang J, Chang S, Wu Y, et al. PGA distributions and seismic hazard evaluations in three cities in Taiwan [J]. Natural Hazards, 2012, 64(2): 1373–1390.

(上接第317页)

州: 福建师范大学, 2013.

[45] Anton N, Vandamme T F, Pharm R. Nanoemulsions and microemulsions: clarifications of the critical differences [J]. Pharmaceutical Research, 2011, 28(5): 978–985.

[46] Chen B, Hou M, Zhang B, et al. Enhancement of the solubility and antioxidant capacity of $\hat{I} \pm$ -linolenic acid using an oil in water microemulsion [J]. Food and Function, 2017, 8(8): 2792.

[47] 闫圣坤, 孙丽娜, 李忠新, 等. 新疆特色油脂及其微乳液的制备方法: 中国, CN105853258A [P]. 2016–08–17.

[48] 冯练享, 王安, 白清泉. 一种磷脂微乳液的制备方法: 中国, CN106591507A [P]. 2017–04–26.

[49] 刘宁, 李骋, 李超. 一种高含量稳定型青刺果油微乳液及其制备方法: 中国, CN106031705A [P]. 2016–10–19.

[50] Wooster T J, Golding M, Sanguansri P. Impact of oil type on nanoemulsion formation and Ostwald ripening stability [J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2008, 24(22): 12758–12765.

[51] 张宏康. 纳米技术在功能性食品中的应用研究[J]. 粮油加工, 2009(7): 137–140.

[52] Hentschel A, Gramdorf S, Müller RH, et al. Beta-carotene-loaded nanostructured lipid carriers [J]. Journal of Food Science, 2008, 73(2): 1–6.

[53] 谭晨. 类胡萝卜素脂质体的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.

[54] Liu W, Ye A, Liu W, et al. Stability during *in vitro* digestion of lactoferrin-loaded liposomes prepared from milk fat globule membrane-derived phospholipids [J]. Journal of Dairy Science, 2013, 96(4): 2061.

[55] 郭慧林, 赵晓鹏. 纳米胶囊的制备及其应用[J]. 功能材料, 2003, 34(6): 609–611.

[56] 王锦成, 陈思浩, 徐子成, 等. 辣椒素的纳米胶囊的合成及性能研究[J]. 化工新型材料, 2007, 35(2): 55–57.

[57] Zimet P, Liveny Y D. Beta-lactoglobulin and its nanocomplexes with pectin as vehicles for ω -3 polyunsaturated fatty acids [J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(4): 1120–1126.