

精细化工[®]

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

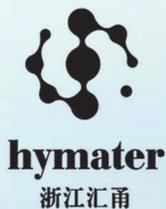
报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



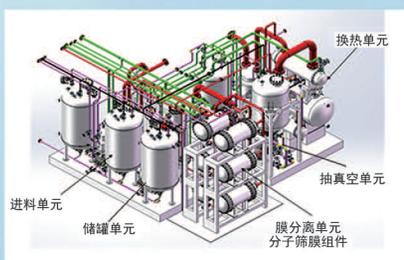
扫描二维码关注我们

《精细化工[®]》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

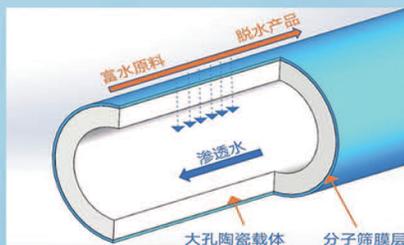


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

静电纺丝紫苏醛/甲基- β -环糊精包合物 纳米纤维的制备与表征

张 杨, 李晓明, 胡 芬, 高 爽*

(东北农业大学 文理学院, 黑龙江 哈尔滨 150030)

摘要: 为提高紫苏醛 (PA) 的热稳定性和水溶性, 扩展其应用, 以甲基- β -环糊精 (M β CD) 为主体分子, PA 为客体分子, 通过静电纺丝技术制备了 PA/M β CD 包合物 (PA/M β CD-IC) 纳米纤维 (PA/M β CD-IC-NF)。采用 SEM、¹HNMR、XRD、TGA、FTIR 和分子模拟对 PA/M β CD-IC-NF 进行了表征和分析, 测试了其相溶解度, 评价了其抗氧化活性和抗菌性能。结果表明, PA 已被成功地包裹在 M β CD 空腔中, 形成 PA/M β CD 包合物; PA/M β CD-IC-NF 为非晶体结构, 直径分布较均匀且表面光滑, 平均直径为(134±60) nm。质量浓度为 12 g/L 的 PA/M β CD-IC-NF (2 cm×2 cm) 在 1 s 内可完全溶解。与 PA 相比, PA/M β CD-IC-NF 中 PA 的热稳定性和水溶性都显著提高。PA/M β CD-IC-NF 的抗氧化活性明显高于 PA, 对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的抑制率分别为 96.2%±0.1%和 94.0%±0.3%。

关键词: 静电纺丝; 紫苏醛; 甲基- β -环糊精; 包合物; 纳米纤维; 功能材料

中图分类号: TQ340.64; TB34

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2024) 04-0820-09

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Electrospun preparation and characterization of perillaldehyde/ methyl- β -cyclodextrin inclusion complex nanofiber

ZHANG Yang, LI Xiaoming, HU Fen, GAO Shuang*

(College of Arts and Sciences, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, Heilongjiang, China)

Abstract: To improve the thermal stability and water solubility of perillaldehyde (PA) and expand its application, PA/methyl- β -cyclodextrin (M β CD) inclusion complex (PA/M β CD-IC) nanofiber (PA/M β CD-IC-NF) was prepared from host molecule M β CD and guest molecule PA by electrospinning technology. The obtained samples was then characterized by SEM, ¹HNMR, XRD, TGA, FTIR and molecular simulation. The PA/M β CD-IC-NF was further analyzed and evaluated for its phase solubility and those antioxidant and antibacterial properties. The results showed that PA/M β CD-IC was successfully formed with PA encapsulated in the M β CD cavity, while PA/M β CD-IC-NF exhibited an amorphous structure with a uniform diameter distribution and smooth surface, with an average diameter of (134±60) nm. PA/M β CD-IC-NF (2 cm×2 cm) with a mass concentration of 12 g/L could be completely dissolved within 1 s. Compared with those of PA, the thermal stability and water solubility of PA were significantly enhanced after the formation of PA/M β CD-IC-NF. The antioxidant activity of PA/M β CD-IC-NF was significantly higher than that of PA, with the inhibition rates against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* of 96.2%±0.1% and 94.0%±0.3%, respectively.

Key words: electrospinning; perillaldehyde; methyl- β -cyclodextrin; inclusion complex; nanofibers; functional materials

收稿日期: 2023-04-12; 定用日期: 2023-08-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230297

基金项目: 黑龙江省 SIPT 大学生创新实践训练计划项目 (S202210224104); 东北农业大学 SIPT 大学生创新实践训练计划项目 (X202210224120); 黑龙江省博士后科研启动项目 (LBH-Q21076)

作者简介: 张 杨 (2001—), 女, E-mail: zyang15704609569@163.com. 联系人: 高 爽 (1978—), 女, 教授, E-mail: gaoshuang@neau.edu.cn.

早在 20 世纪 30 年代, 科研人员就对环糊精展开了基础研究, 发现环糊精有形成包合物的潜力^[1]。环糊精分子结构为上下开口的锥形环状, 其外侧略小的孔径由伯羟基围绕而成, 较大孔径由仲羟基包围而成, 这种结构提供了亲水的外表面。空腔内部由于 C—H 键的屏蔽作用而形成疏水区, 利于环糊精与疏水化合物形成包合物^[2]。甲基- β -环糊精 (M β CD) 是天然环糊精的烷基化衍生物。由于在水中拥有更高溶解度和更强的抗结晶能力, M β CD 在农业、化妆品、制药和食品生物医学等产业中得到了广泛应用^[3]。

静电纺丝技术以其操作简单、实验成本低和产出纤维比表面积大等诸多优点而被广泛应用于食品添加剂、功能食品、医药、食品包装、化妆品、农用药物等领域^[4-6]。AYTAC 等^[7]通过静电纺丝技术制备了环糊精/芳樟醇包合物纳米纤维, 赋予芳樟醇良好的负载能力和抗菌性能, 并延长了其持药期。HEYDARI 等^[8]用静电纺丝的纳米纤维包覆维生素 B₂, 实现维生素 B₂ 的缓释目的。紫苏醛 (PA) 是从植物中提取的具有类似樱桃、香料和肉桂醛等特殊香气的单萜化合物^[9], 可用于调配食品香料和日用化学香料。由于 PA 具有广谱、高效、低毒的抗癌作用和独特的治疗效果, 近年来被应用于食管癌、脑瘤、乳腺癌、卵巢肿瘤等的治疗, 并且国外已进入临床实验阶段^[10-11]。然而, PA 的稳定性较差、挥发性强, 在生产和储存过程中, 会不可避免地产生一定的损失。此外, PA 的水不溶性也严重限制了其应用。研究表明, 将挥发性精油制备成包合物或者微胶囊可以有效提高活性物质的稳定性^[12-14]。方浩标等^[15]采用饱和水溶液法制备了紫苏精油/ β -环糊精包合物, 有效提升了精油的缓释效果。陈琳等^[16]采用喷雾干燥法和冷冻干燥法制备紫苏精油微胶囊以延长其贮藏期。将 PA 包合物包埋在纤维内, 有望实现比包合物粉末更好的 PA 保护效果^[17]。同时, 纳米纤维孔隙率大、比表面积大, 对 PA 水溶解性能的提升也更加有利。

基于此, 将 PA/M β CD 包合物溶液利用静电纺丝技术制备成 PA/M β CD 包合物纳米纤维 (PA/M β CD-IC-NF), 通过 TGA、¹HNMR、SEM、相溶解度和分子模拟等手段对其进行表征, 并对其抗氧化活性和抑菌性进行自由基清除实验和抑菌实验。旨在提高 PA 的热稳定性和水溶性, 拓展其应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PA (质量分数 $\geq 98\%$)、2,2'-联氨-双(3-乙基苯

并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐 (ABTS) (质量分数 $\geq 98\%$), 上海源叶生物科技有限公司; M β CD (质量分数 $\geq 99\%$), 智源生物科技有限公司; 氘代二甲基亚砜 (DMSO-*d*₆)、无水乙醇, 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司; 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH) (质量分数 $\geq 97\%$), 北京博奥拓达科技有限公司; 大肠杆菌 (ATCC6538)、金黄色葡萄球菌 (ATCC25922), 上海保藏生物技术中心; 营养琼脂, 北京奥博兴生物技术有限责任公司; 蒸馏水, 东北农业大学水厂。

UV-2550 紫外-可见分光光度计, 日本 Shimadzu 公司; DT-1005 静电纺丝机, 大连鼎通科技发展有限公司; SU-8010 场发射扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; 209F3 热重分析仪, 德国 Netzsch 公司; AVANCE 300 MHz 核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; SHA-B (A) 水浴恒温振荡器, 绍兴市苏珀仪器有限公司; MJ- I 霉菌培养箱, 上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 包合物溶液的制备

分别称取一定质量的 M β CD, 并向其中加入 1 mL 蒸馏水, 置于磁力搅拌器上搅拌至 M β CD 全部溶解, 得到不同含量 (160%、180%、200%、240%、260%, 以蒸馏水的质量计, 下同) 的 M β CD 溶液。再以 $n(\text{PA}) : n(\text{M}\beta\text{CD}) = 1 : 1, 1 : 2$ 和 $2 : 1$ 分别加入 PA, 室温条件下搅拌 24 h 制得 PA/M β CD 包合物溶液。

1.2.2 PA/M β CD 包合物纳米纤维的制备

将上述 M β CD 溶液与 PA/M β CD 包合物溶液经过静电纺丝技术制成纳米纤维。用装有 27 G 金属针的塑料注射器吸取 1 mL 上述 M β CD 溶液或 PA/M β CD 包合物溶液, 并安装于注射泵上。注射泵以 0.5 mL/h 的速率泵入溶液, 接收器放置于距针尖 15~17 cm 处, 电压范围 15~20 kV。静电纺丝实验需要在温度为 25 °C、相对湿度为 18% 的封闭环境下进行, 将获得的纳米纤维密封保存。用 M β CD 溶液和 PA/M β CD 包合物溶液制得的产物分别命名为 M β CD-NF 和 PA/M β CD-IC-NF。首先固定 $n(\text{PA}) : n(\text{M}\beta\text{CD}) = 1 : 1$, 改变 M β CD 含量 (160%、180%、200%、240%、260%), 得出最佳 M β CD 含量。在最佳 M β CD 含量的前提下, 改变 PA 与 M β CD 物质的量, 得出最佳物质的量比。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 纤维形貌测试

通过 SEM 对纳米纤维进行形貌结构测试。样品在真空中进行离子薄金层溅射镀膜预处理^[18]。

1.3.2 ¹HNMR 测试

采用 ¹HNMR 记录 PA、M β CD-NF 和 PA/M β CD-IC-NF 在 $\delta = 1 \sim 14$ 范围内的 ¹HNMR 谱^[19-20]。DMSO-*d*₆

和四甲基硅烷 (TMS) 分别作为溶剂和内标。使用 MestRe Nova 软件对得到的波谱数据进行分析处理。

1.3.3 热重测试

取 5~8 mg 样品于 80 mm 坩埚中, 利用热重分析仪进行热重分析, 温度范围 20~600 °C, 升温速率 10 °C/min, 流速为 50 mL/min 的恒流氮气作为保护气^[21-22]。

1.3.4 相溶解度测试

参照文献[23], 准确称取一定质量的 M β CD, 分别配制 250 mL 浓度为 0、0.05、0.10、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00 mmol/L 的 M β CD 水溶液^[24]。移取上述不同浓度的 M β CD 溶液 25 mL 于 14 个锥形瓶中, 分别向其中加入 0.625 mL (4×10^{-3} mol) PA。将 14 个锥形瓶置于水浴恒温振荡器 (100 r/min, 37 °C) 中振荡 72 h 后, 再使用 0.45 μ m 的混合纤维素 (MCE) 膜过滤, 然后使用紫外-可见分光光度计测定 PA 在 228 nm 波长的吸光度 (A), 根据标准曲线方程 $A=52403.461c+0.034$ ($R^2=0.998$) 计算 PA 浓度 (c , mmol/L), 即为 PA 在相应条件下的溶解度。重复 3 次实验。对所得数据进行计算处理, 以 M β CD 浓度为横坐标, PA 溶解度为纵坐标绘制出 PA 的相溶解度曲线。通过式 (1) 求出结合平衡常数:

$$K_S = \frac{S}{S_0(1-S)} \quad (1)$$

式中: K_S 为结合平衡常数, L/mol; S 为相溶解度曲线斜率, 10^{-6} mol/L; S_0 为 PA 溶解度, 10^{-3} mol/L。

1.3.5 分子模拟

首先利用 SYBYL-X 2.0 (Tripos, St. Louis, Missouri, USA) 中的 Sketch 模块构建出受体分子 M β CD 和配体分子 PA 的三维分子立体结构, 并分别进行加氢、修改化学键等优化处理, 然后计算出 Gasteiger-Hückel 电荷^[25-26]。在对接进行前, 要确定对接体系中受体分子 M β CD 的活性对接位点, 同时要除去受体结构中的水分子赋予 CHARMM 力场。设置最大命中参数为 100, 其余参数均保持默认设置, 其中 M β CD 分子活性位点集区域距离已知配体中心为 1.30 nm。利用 Discovery Studio 2.5 (Accelrys Inc., San Diego, California, USA, 2005 年) 软件实时评价配体与受体相互作用的程度, 并通过 CDOCKER-ENERGY 找到两个分子间最优化的结合模式, 得到最稳定的结合构象。

1.3.6 FTIR 测试

采用 FTIR 对 PA、M β CD-NF 和 PA/M β CD-IC-NF 进行 FTIR 测试。室温下将待测样品与 KBr (质量比为 1:100) 混合研磨并压片, 检测波数为 4000~400 cm^{-1} ,

分辨率为 4 cm^{-1} , 进行 16 次扫描。

1.3.7 XRD 测试

对 M β CD-NF 和 PA/M β CD-IC-NF 进行 XRD 测试。将样品置于电压 40 kV、电流 30 mA 下, 以 Cu K_α ($\lambda=0.15406$ nm) 为辐射源, 扫描速率为 2 ($^\circ$)/min, 扫描范围为 5 $^\circ$ ~70 $^\circ$ 。

1.3.8 溶解效果测定

将装有 PA/M β CD-IC-NF (2 cm \times 2 cm) (约 12 mg) 的培养皿中加入 1 mL 蒸馏水, 观察其溶解状态并记录溶解完全时所需时间。

1.3.9 抗氧化性实验

1.3.9.1 清除 DPPH 自由基活性测定

分别称取 2.0 g PA/M β CD-IC-NF、2.0 g M β CD-NF 和 0.23 g PA。向样品中分别加入 5 mL $V(\text{水}):V(\text{无水乙醇})=1:1$ 的混合溶剂、浓度为 5×10^{-5} mol/L 的 DPPH 乙醇溶液。室温下避光保存 1 h 后, 利用紫外-可见分光光度计测得溶液在 517 nm 下的吸光度。根据式 (2) 计算 DPPH 自由基清除率^[27]:

$$\text{DPPH 自由基清除率}/\% = \frac{(A_b - A_s)}{A_b} \times 100 \quad (2)$$

式中: A_b 为 DPPH 溶液的吸光度; A_s 为反应后样品的吸光度。

1.3.9.2 清除 ABTS 自由基活性测定

配制 7 mmol/L ABTS 溶液, 溶剂为 100 mmol/L pH=7.4 磷酸盐缓冲液 (PBS) 500 mL, 将 ABTS 溶液与 2.445 mmol/L 过硫酸钾溶液按照 $V(\text{ABTS}):V(\text{过硫酸钾})=1:1$ 混合, 室温下反应 12~16 h, 制得 ABTS 自由基阳离子。使用前, 用上述 pH=7.4 PBS 将 ABTS 自由基阳离子溶液在 734 nm 处的吸光度稀释至 0.7 ± 0.02 。分别称取 2.0 g PA/M β CD-IC-NF、2.0 g M β CD-NF 和 0.23 g PA, 将样品与 3 mL 稀释后的 ABTS 自由基阳离子溶液充分混合, 在 734 nm 处测量吸光度。按照式 (3) 计算 ABTS 自由基清除率^[27]:

$$\text{ABTS 自由基清除率}/\% = \frac{(A_0 - A_1)}{A_0} \times 100 \quad (3)$$

式中: A_0 为去离子水代替样品的吸光度; A_1 为反应后样品的吸光度。

1.3.9.3 铁还原能力测定

分别称取 2.0 g PA/M β CD-IC-NF、2.0 g M β CD-NF 和 0.23 g PA, 将样品与 0.4 mL pH=7.0 的 PBS 混合, 加入 0.5 mL 质量分数 1% 的 KFeCN 水溶液, 混合均匀后, 50 °C 水浴反应 20 min, 然后加入 0.5 mL 质量分数 10% 的三氯乙酸水溶液, 室温下 3000 r/min 离心 10 min, 于底部取样 0.5 mL, 加入 0.5 mL 超纯水和 0.1 mL 质量分数 0.1% 的 FeCl₃ 水溶液, 于 700 nm 处测得吸光度, 以超纯水作空白对照。

1.3.9.4 清除羟基自由基活性测定

分别称取 2.0 g PA/M β CD-IC-NF、2.0 g M β CD-NF 和 0.23 g PA, 向样品中加入 2.0 mL 6 mmol/L 的 FeSO₄ 水溶液、2.0 mL 6 mmol/L 的水杨酸水溶液和 2.0 mL 6 mmol/L 的 H₂O₂, 混合物在 37 °C 下反应 30 min, 在 510 nm 处测量吸光度。按照式 (4) 计算羟基自由基清除率^[27]:

$$\text{羟基自由基清除率}/\% = \frac{(A_0 - A_2)}{A_0} \times 100 \quad (4)$$

式中: A_0 为去离子水代替样品的吸光度; A_2 为反应后样品的吸光度。

1.3.9.5 清除超氧自由基活性测定

分别称取 2.0 g PA/M β CD-IC-NF、2.0 g M β CD-NF 和 0.23 g PA, 向样品中分别加入 5.7 mL 10 mmol/L 的 Tris-HCl 缓冲溶液 (pH=8.2), 在 25 °C 下保温 10 min, 然后加入 25 °C 预热后的 6 mmol/L 的邻苯三酚溶液 0.1 mL。迅速摇匀, 反应 1 min 后在波长 320 nm 下测定吸光度。使用每组样品不加邻苯三酚的溶液作为参比进行调零。按照式 (5) 计算超氧自由基清除率^[27]:

$$\text{超氧自由基清除率}/\% = \frac{(A_m - A_n)}{A_m} \times 100 \quad (5)$$

式中: A_m 为去离子水代替样品的吸光度; A_n 为反应后样品的吸光度。

1.3.10 抑菌实验

采用菌落计数法^[28]评估 M β CD-NF 和 PA/M β CD-IC-NF 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌活性。将大肠杆菌和金黄色葡萄球菌分别接种到 Luria-Bertani 培养基中, 在 37 °C 的水浴恒温振荡器中以 100 r/min 的速率振荡培养 12 h, 最终细菌/Luria-Bertani 培养基中细菌密度约达到 1×10^8 个菌落形成单位 (CFU/mL)。然后, 吸取 1 mL 细菌/Luria-Bertani 培养基加到 9 mL PBS (pH=7.4) 中, 得到密度为 1×10^7 CFU/mL 的稀释溶液 (细菌/PBS 溶液)。称取约 50 mg 纳米纤维, 紫外灭菌后浸入上述细菌/PBS 溶液中, 并在 37 °C, 100 r/min 的摇床中培养 24 h。最后, 取 50 μ L 细菌/PBS 溶液滴在固体营养琼脂培养基的中心, 用涂布棒轻轻涂布均匀。在 37 °C 的霉菌培养箱中倒置培养 12 h, 准确记录平板上的菌落数目。此外, 用等量的 M β CD-NF 作为抑菌活性的对照样品。M β CD-NF 和 PA/M β CD-IC-NF 的抑菌活性使用式 (6) 计算:

$$\text{抑菌活性}/\% = \frac{a - b}{a} \times 100 \quad (6)$$

式中: a 为 M β CD-NF 组的细菌数; b 为 PA/M β CD-IC-NF 组的细菌数。

1.4 统计分析

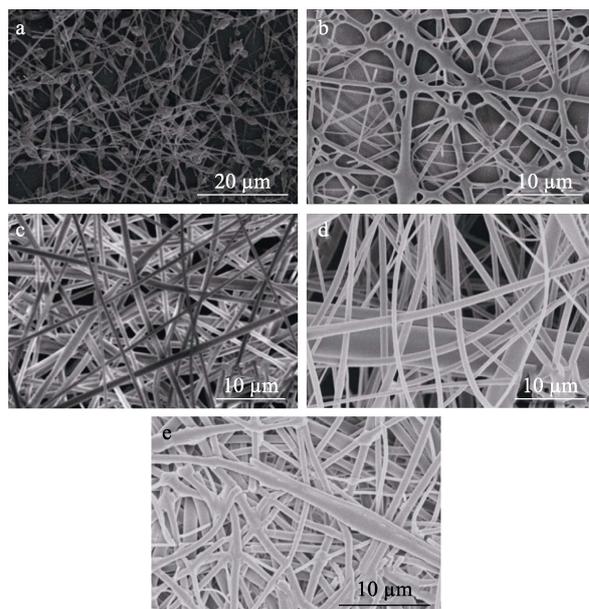
每组实验同时开展 3 次平行实验, 以平均数 \pm 标准差 (SD) 表示得出的所有实验数据。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

2.1.1 M β CD 含量对 PA/M β CD-IC-NF 形态的影响

按照 1.2 节实验方法, 固定 $n(\text{PA}) : n(\text{M}\beta\text{CD}) = 1 : 1$, 考察 M β CD 含量对 PA/M β CD-IC-NF 形态的影响, 结果见图 1。



M β CD 含量分别为: a—160%; b—180%; c—200%; d—240%; e—260%

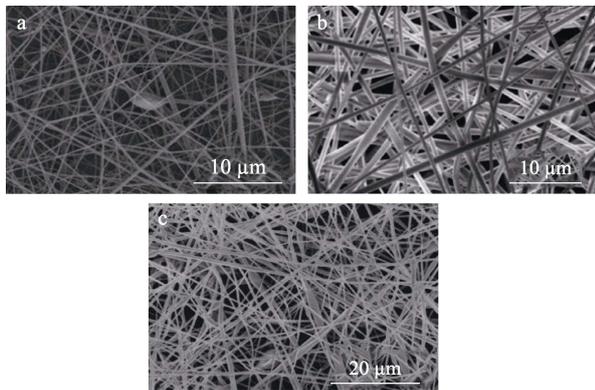
图 1 不同 M β CD 含量制备的 PA/M β CD-IC-NF 的 SEM 图
Fig. 1 SEM images of PA/M β CD-IC-NF prepared under different M β CD content

由图 1 可知, 当 M β CD 含量为 160% 时, 纳米纤维上存在大量液滴状且大小不均匀的珠状物, 纤维形态较差; M β CD 含量增大到 180% 时, 珠状物显著减少, 且珠状物的形貌由液滴状转化为纺锤状, 纤维直径差异非常大。这是因为, 随着 M β CD 含量的增加, 液体的表面张力增大, 包合物的溶液黏度增加, 溶液流动性降低。M β CD 含量为 200% 时, 溶液中分子链间缠结程度增大, 能互相贯穿, 喷射流的劈裂性能增加, 纤维呈现表面光滑且分布独立的状态, 说明溶液具有良好的可纺性; 当 M β CD 含量增大到 220%, 纤维直径进一步增大, 直径分布的离散程度也随之增大。这是由于随着 M β CD 含量的提高, 纺丝液黏度增大, 溶液的表面张力随之提高, 在静电纺丝过程中需要克服的表面张力也变大, 从而较难形成较小细度的纤维。当 M β CD 含量增大到 240% 时, 纤维黏度及表面张力进一步提高, 喷射流

在电场中需克服更大的表面张力而分化困难，导致纤维直径分布不均匀。覃小红等^[29]通过探究聚丙烯腈纳米纤维工艺参数与纤维直径的关系得到了相同的结论，随着溶质含量的增加，溶液的黏度也逐渐增加，从而使液体的表面张力也变大，在静电纺丝过程中需要克服的表面张力也变大，从而较难形成较小细度的纤维。当 MβCD 含量增大到 260% 时，纳米纤维黏度过高，并且溶剂挥发不完全，在喷射口处便形成黏连的团状物，故无法纺丝。为得到较细且形态规整、直径分布均匀的纤维，从实际情况综合考虑，选取 MβCD 最佳含量为 200%。

2.1.2 $n(\text{PA}) : n(\text{M}\beta\text{CD})$ 对 PA/MβCD-IC-NF 形态的影响

按照 1.2 节实验方法，固定 MβCD 含量为 200%，考察 $n(\text{PA}) : n(\text{M}\beta\text{CD})$ 对 PA/MβCD-IC-NF 形态的影响，结果见图 2。



a— $n(\text{PA}) : n(\text{M}\beta\text{CD})=2 : 1$; b— $n(\text{PA}) : n(\text{M}\beta\text{CD})=1 : 1$; c— $n(\text{PA}) : n(\text{M}\beta\text{CD})=1 : 2$

图 2 不同 $n(\text{PA}) : n(\text{M}\beta\text{CD})$ 制备的 PA/MβCD-IC-NF 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of PA/MβCD-IC-NF prepared under different $n(\text{PA}) : n(\text{M}\beta\text{CD})$

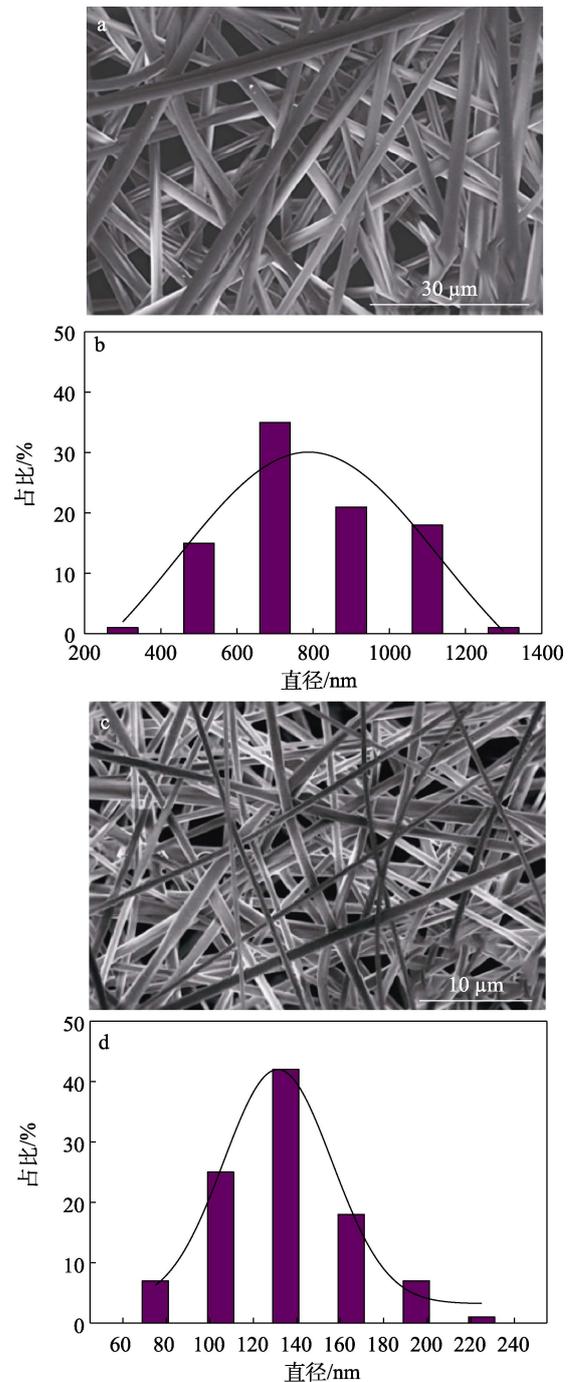
由图 2a 可知，当 $n(\text{PA}) : n(\text{M}\beta\text{CD})=2 : 1$ 时，PA/MβCD-IC-NF 表面有明显的纺锤状珠存在，这是由于静电纺丝液黏度低，导致纤维拉伸性能差，在电场中的延展性能差，连接处出现断头现象。由图 2b 可知，当 $n(\text{PA}) : n(\text{M}\beta\text{CD})=1 : 1$ 时，纤维表面没有明显的棱角或凸起的现象，每根独立纤维的直径前后均匀，单根纤维上未出现由于溶剂挥发不完全而形成的珠状物，纤维交叉处也未发现互相黏结的现象，纤维形貌良好。由图 2c 可知，当 $n(\text{PA}) : n(\text{M}\beta\text{CD})=1 : 2$ 时，纤维出现黏结现象。这是由于 MβCD 含量过高，溶剂无法完全挥发，因此伴随有液滴喷射到纤维上。上述现象说明，当 MβCD 含量过高，静电纺丝溶液难以转变为纤维，继续提高 MβCD 含量无法获得形貌完好的纳米纤维，故选取

最佳 $n(\text{PA}) : n(\text{M}\beta\text{CD})=1 : 1$ 。

如无其他说明，后续用于表征和测试的 PA/MβCD-IC-NF 样品的制备条件都是 MβCD 含量为 200%， $n(\text{PA}) : n(\text{M}\beta\text{CD})=1 : 1$ 。

2.1.3 PA/MβCD-IC-NF 和 MβCD-NF 的形态学分析

PA/MβCD-IC-NF 和 MβCD-NF 的 SEM 图和直径分布如图 3 所示。



a、b—MβCD-NF; c、d—PA/MβCD-IC-NF

图 3 MβCD-NF 和 PA/MβCD-IC-NF 的 SEM 图 (a、c) 及直径分布 (b、d)

Fig. 3 SEM images (a, c) and diameter distribution (b, d) of MβCD-NF and PA/MβCD-IC-NF

由图3可知, 纳米纤维直径分布均匀且呈现表面光滑、独立的状态。这主要是由于 $M\beta CD$ 与 PA 间存在分子间作用力, 促使溶液中两分子的分子链间缠结程度增大, 能彼此贯穿, 喷射流的劈裂性能增强, 因而溶液具有很好的可纺性。 $M\beta CD$ -NF 和 PA/ $M\beta CD$ -IC-NF 的平均直径分别为 (845 ± 156) 和 (134 ± 60) nm; PA/ $M\beta CD$ -IC-NF 的平均直径均小于 $M\beta CD$ -NF, 这种现象可能与 PA 加入环糊精后所得溶液的黏度下降, 电导率上升有关。因此, 在纺丝过程中较易发生射流牵伸。

2.2 1H NMR 分析

图4为 PA、 $M\beta CD$ -NF 以及 PA/ $M\beta CD$ -IC-NF 的 1H NMR 谱图。

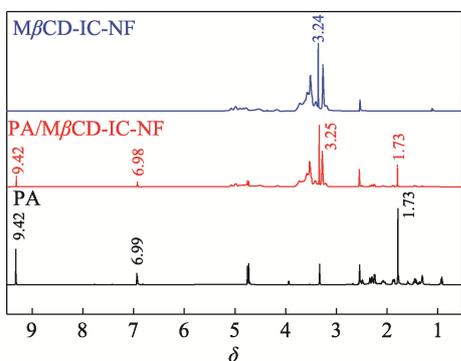


图4 PA、 $M\beta CD$ -NF 和 PA/ $M\beta CD$ -IC-NF 的 1H NMR 谱图
Fig. 4 1H NMR spectra of PA, $M\beta CD$ -NF and PA/ $M\beta CD$ -IC-NF

由图4可以发现, PA 结构中 $\delta=6.99$ 处双键上的氢的信号峰在 PA/ $M\beta CD$ -IC-NF 的 1H NMR 谱图中已经消失, 说明 PA 这部分结构被成功包封在 $M\beta CD$ 空腔内。而 PA/ $M\beta CD$ -IC-NF 仍在 $\delta=1.73$ 处保留着 PA 氢的信号峰, 表明 PA 结构中的这部分可能裸露在 $M\beta CD$ 空腔的外部。上述结果表明, 包合物成功形成。由图4还可以得出, PA/ $M\beta CD$ -IC-NF 中 PA 和 $M\beta CD$ 的实际物质的量比。选取两者没有重叠覆盖的特征峰进行积分计算, 其中采用 PA 位于 $\delta=1.73$ 的特征峰与 $M\beta CD$ 位于 $\delta=4.40\sim 4.60$ 附近的特征峰求面积积分比, 最终算得 $n(\text{PA}) : n(\text{M}\beta\text{CD}) = 0.96 : 1$, 与实验过程中所使用的 $n(\text{PA}) : n(\text{M}\beta\text{CD}) = 1 : 1$ 相符合, 这也进一步表明 $M\beta CD$ 对 PA 具有非常高效的包合作用。

2.3 TGA 分析

图5为 PA、 $M\beta CD$ -NF 和 PA/ $M\beta CD$ -IC-NF 的 TGA 曲线。

由图5可见, 在 86°C 左右, PA 开始失重, 当温度达到 120°C 时出现大幅度的失重, 直到 220°C 附近 PA 余量趋于平缓。 $M\beta CD$ -NF 拥有两个失重阶段: 第一阶段在 100°C 之前, 主要归因于 $M\beta CD$ 中

水分的蒸发; 第二阶段起始于 396°C , 终止于 433°C 附近, 这部分的质量损失是由于 $M\beta CD$ 的降解导致的。而 PA/ $M\beta CD$ -IC-NF 存在4个阶段的质量损失: 100°C 以下是水的蒸发; $160\sim 212$ 和 $285\sim 329^\circ\text{C}$ 主要是 PA 的蒸发; $373\sim 424^\circ\text{C}$ 区间是 $M\beta CD$ 的降解。与 PA 相比, PA/ $M\beta CD$ -IC-NF 产生较强的络合作用, 阻止了 PA 的蒸发, 导致 PA 的热分解转移到更高的温度, 从而使 PA 的热稳定性得到提升。

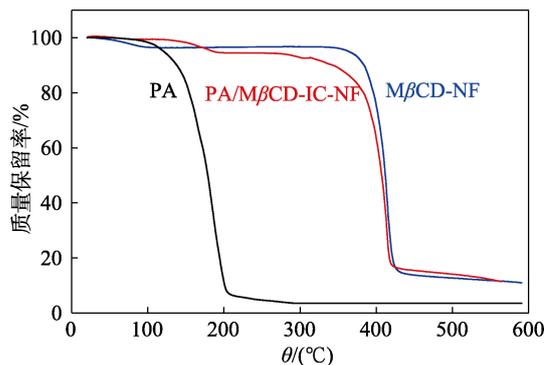


图5 PA、 $M\beta CD$ -NF 和 PA/ $M\beta CD$ -IC-NF 的 TGA 曲线
Fig. 5 TGA curves of PA, $M\beta CD$ -NF and PA/ $M\beta CD$ -IC-NF

2.4 相溶解度分析

图6为 PA 在 $M\beta CD$ 溶液中的相溶解度图。

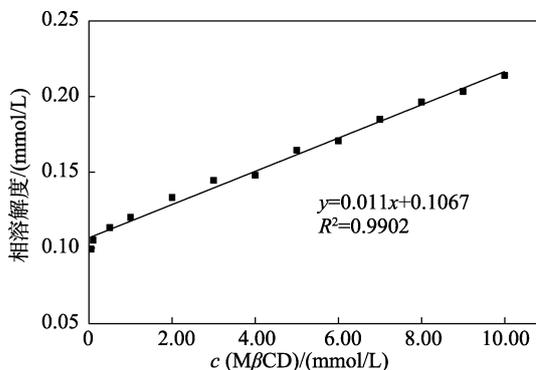


图6 PA 在 $M\beta CD$ 溶液中的相溶解度
Fig. 6 Phase solubility of PA with $M\beta CD$

从图6可见, $M\beta CD$ 浓度的增加对 PA 的相溶解度存在促进作用。基于 Higuchi 和 Connors 的早期研究可知, 图中曲线是 A_L 型相溶解度曲线^[30], 并且此类曲线对应的包合物主客体的物质的量比为 $1 : 1$ 。这说明在制得的包合物纳米纤维中 PA 和 $M\beta CD$ 的包合比为 $1 : 1$, 这与核磁分析结果一致。此外, 通过计算得出 K_S 为 105 L/mol , K_S 可衡量客体分子与环糊精之间的结合强度, 计算结果表明, PA 和 $M\beta CD$ 之间形成了相对稳定的包合物。相溶解度研究表明, 包合物的形成增强了 PA 在水中的溶解度, 这对提高生物利用度至关重要。

2.5 分子模拟结果

图7为配体 PA 在受体 $M\beta CD$ 有效位点与之结

合后所需能量最低的配位结构。受体与配体结合所需能量越低, 结合强度就越强, 所得到的分子模拟模型就越稳定。

由图 7 可知, 配体分子 PA 的部分结构裸露在 M β CD 的外部, 而 PA 其他部分被包封在 M β CD 空腔内与活性位点相互作用, 通过氢键等分子间作用力形成包含状态, 并且这一结果与本实验室早期研究结果相吻合^[31-32]。综上所述, 通过分子建模方法获得了受体分子与配体分子有效结合的最稳定的分子模型, 从计算模拟角度可以为 PA 与 M β CD 形成稳定的包合物提供强有力的证据。

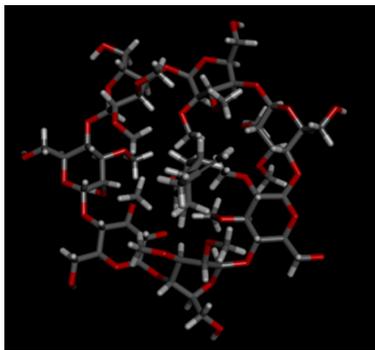


图 7 PA 和 M β CD 的分子模拟图

Fig. 7 Molecular simulation of PA and M β CD

2.6 FTIR 分析

PA、M β CD-NF 和 PA/M β CD-IC-NF 的 FTIR 谱图见图 8。

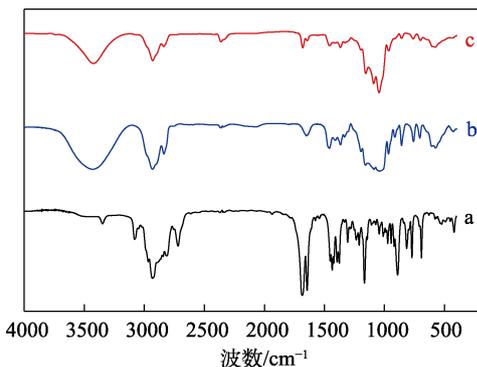


图 8 PA (a)、M β CD-NF (b) 和 PA/M β CD-IC-NF (c) 的 FTIR 谱图

Fig. 8 FTIR spectra of PA (a), M β CD-NF (b) and PA/M β CD-IC-NF (c)

由图 8 可见, PA 在 2932、2803 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的 C—H 的伸缩振动吸收峰, 而位于 1678 cm^{-1} 处的强吸收峰为 $-\text{C}=\text{C}-$ 与 $\text{C}=\text{O}$ 键产生共轭的伸缩振动, 在 1644 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动吸收峰, 位于 1164 和 891 cm^{-1} 处为烯烃中 C—H 的伸缩振动吸收峰。M β CD 的特征峰为

3432 cm^{-1} ($-\text{OH}$), 2929 cm^{-1} (CH 、 CH_2), 1645 cm^{-1} ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$) 和 1015 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$)。结果表明, PA 的特征吸收峰由于环糊精的屏蔽作用而削弱甚至消失。其中, PA 在 2932、1678、1644 及 1432 cm^{-1} 等处的特征峰被环糊精掩盖, 说明 PA 已经成功进入环糊精空腔。由此可知, 包合物的形成会导致与主体环糊精络合的客体分子的峰位置和峰强度发生变化。

2.7 XRD 分析

图 9 为 M β CD-NF 和 PA/M β CD-IC-NF 的 XRD 谱图。

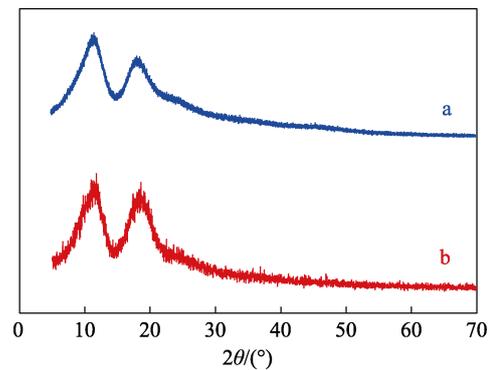


图 9 M β CD-NF (a) 和 PA/M β CD-IC-NF (b) 的 XRD 谱图

Fig. 9 XRD patterns of M β CD-NF (a) and PA/M β CD-IC-NF (b)

由图 9 可知, 二者均表现出类似的无定形峰型和基本相同的走向趋势。此外, 二者都拥有非晶体结构特有的弥散峰, 说明 M β CD-NF 和 PA/M β CD-IC-NF 都属于非晶体结构。由于室温下的 PA 处于液体状态, 因此无法记录其 XRD 数据。XRD 结果可为了解 PA 和 M β CD 的包合机理提供有效信息, 并协助其他表征共同证明静电纺丝包合物的成功形成。

2.8 溶解效果分析

图 10 为 PA/M β CD-IC-NF 的溶解效果照片。

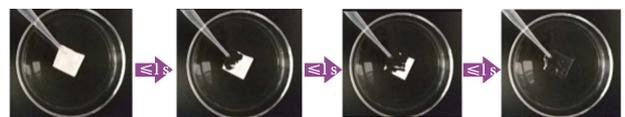


图 10 PA/M β CD-IC-NF 的溶解效果照片

Fig. 10 Dissolution effect photographs of PA/M β CD-IC-NF

如图 10 所示, 质量浓度为 12 g/L 的 PA/M β CD-IC-NF (2 cm \times 2 cm) 在 1 s 内可完全溶解。PA 不溶于水, 然而溶解实验表明, 其形成包合物纳米纤维后, 可以达到快速溶解的效果。这是由于 M β CD 具有内疏水、外亲水的特殊结构。当 PA 进入 M β CD 的空腔后, 形成 PA/M β CD 包合物。包合物的形成显著增强了 PA 在水中的溶解度。另外, 纳米纤维因

具有高比表面积的特性,可能有助于 PA/M β CD-IC-NF 在水中的溶解。肉桂醛、桉油精等其他精油化合物也有类似的报道^[33-34]。

2.9 抗氧化活性分析

通过 DPPH 自由基、ABTS 自由基、羟基自由基、超氧阴离子自由基的清除率与铁还原力评价了 PA、M β CD-NF、PA/M β CD-IC-NF 抗氧化活性,结果见表 1。

如表 1 所示,3 种样品的几种抗氧化活性均存在显著差异,抗氧化活性由强到弱顺序为: PA/M β CD-IC-NF>PA>M β CD-NF。M β CD-NF 自身不具备抗氧化

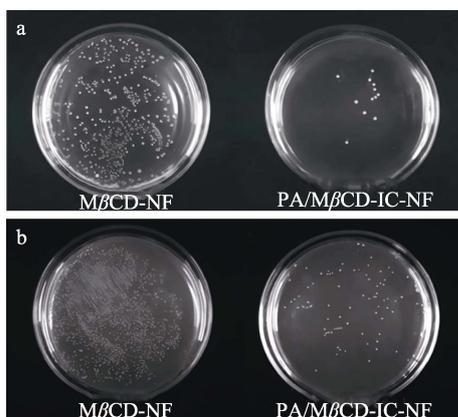
活性,PA/M β CD-IC-NF 的各项抗氧化活性(表 1 从左至右)分别是 PA 的 2.0 倍、3.6 倍、2.4 倍、2.0 倍和 2.9 倍,表现出更强的抗氧化活性,其对 DPPH 自由基清除率达到 68.8% \pm 3.7%。抗氧化活性的增强可能是由于 PA/M β CD-IC-NF 将 PA 包封在环糊精空腔中,改善了 PA 的溶解性,并且增加了 PA 参与自由基清除过程的可能性,使其抗氧化性可以得到完全发挥。另一方面,PA 的抗氧化能力可被另外的羟基群增强。因而,PA 与 M β CD 形成包合物后,PA 中的羰基与 M β CD 中的羟基群相互作用可以使包合物的抗氧化能力大大增强,从而表现出更强的抗氧化活性。

表 1 PA、M β CD-NF、PA/M β CD-IC-NF 抗氧化活性指标
Table 1 Antioxidant activity indexes of PA, M β CD-NF, PA/M β CD-IC-NF

样品	DPPH 自由基清除率/%	ABTS 自由基清除率/%	羟基自由基清除率/%	超氧阴离子自由基清除率/%	铁还原力/a.u.
M β CD-NF	0.3 \pm 0.1	0.5 \pm 0.3	1.7 \pm 0.2	0.8 \pm 0.1	0.186
PA	34.0 \pm 1.2	25.0 \pm 2.8	29.7 \pm 2.3	32.9 \pm 2.7	0.484
PA/M β CD-IC-NF	68.8 \pm 3.7	88.9 \pm 2.9	72.2 \pm 1.4	67.4 \pm 2.2	1.411

2.10 抑菌性能分析

图 11 为 M β CD-NF 和 PA/M β CD-IC-NF 的抑菌图。



a—大肠杆菌; b—金黄色葡萄球菌

图 11 M β CD-NF 和 PA/M β CD-IC-NF 对不同菌的抑菌活性
Fig. 11 Antibacterial activity of M β CD-NF and PA/M β CD-IC-NF against different bacterial strains

由图 11 可知, M β CD-NF 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌没有任何抑菌活性,而 PA/M β CD-IC-NF 存在较强的抑菌活性,对大肠杆菌的抑菌率为 96.2% \pm 0.1%,对金黄色葡萄球菌的抑菌率为 94.0% \pm 0.3%。结果表明, PA/M β CD-IC-NF 中含有一定量的 PA,静电纺丝形成纳米纤维后,PA 的抑菌活性得到有效保持。这可能是由于 PA/M β CD-IC-NF 的形成增强了客体分子 PA 的水溶性,并且 PA/M β CD-IC-NF 的孔隙率和比表面积也较高,有利于客体分子 PA 的释放,从而发挥抑菌作用。

3 结论

本文采用静电纺丝技术制备出具有抗菌性的 PA/M β CD-IC-NF。SEM 结果表明,静电纺丝制得的纳米纤维均匀且形貌规则;相溶解度研究实验证明,包合物的形成显著提高了 PA 的水溶性;TGA 结果表明,PA/M β CD-IC-NF 比 PA 拥有更强的热稳定性。此外,FTIR 和 XRD 结果表明,PA 与 M β CD 之间可能发生了包合作用。相溶解度实验、¹HNMR 和分子模拟共同验证了包合物纳米纤维中 PA 和 M β CD 的包合比为 1:1,并且显示了二者的包合状态。抗氧化活性结果表明,形成 PA/M β CD-IC-NF 后,PA 的抗氧化活性得到提高,DPPH 自由基清除率达到 68.8% \pm 3.7%。另外,抑菌实验表明,PA/M β CD-IC-NF 具有显著的抑菌活性,对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的抑制率分别为 96.2% \pm 0.1%和 94.0% \pm 0.3%。总之,制备的 PA/M β CD-IC-NF 拥有水溶性好、热稳定性高以及功能特性强等优点,可应用于食品活性包装、化妆品及医药等领域,为拓展 PA 在此类应用领域的产品开发提供理论参考。

参考文献:

- [1] XU D (许丹), LIU J Y (刘建英), LIU Y M (刘玉梅). Research progress on increasing the water solubility of guest molecules based on β -cyclodextrin and its derivatives[J]. Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2021, 42(16): 404-411.
- [2] MORIN-CRINI N, FOURMENTIN S, FENYVESI E, *et al.* 130 years of cyclodextrin discovery for health, food, agriculture, and the industry: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19(3): 1-37.

- [3] COMMAULT A S, KUZHIUMPARAMBIL U, HERDEAN A, *et al.* Methyl jasmonate and methyl- β -cyclodextrin individually boost triterpenoid biosynthesis in *Chlamydomonas reinhardtii* UVM4[J]. *Pharmaceuticals*, 2021, 14(2): 125.
- [4] WU H L (吴焕岭), YI S Z (裔士钊), XIE Z L (谢周良), *et al.* Preparation and properties of pesticide delivery system based on electrospinning[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(8): 1797-1811.
- [5] GAO S, JIANG J Y, LI X M, *et al.* Electrospun polymer-free nanofibers incorporating hydroxypropyl- β -cyclodextrin/difenoconazole *via* supramolecular assembly for antifungal activity[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(21): 5871-5881.
- [6] OSANLOO M, ARISH J, SERESHTI H. Developed methods for the preparation of electrospun nanofibers containing plant-derived oil or essential oil: A systematic review[J]. *Polymer Bulletin*, 2019, 77(11): 6085-6104.
- [7] AYTAZ Z, YILDIZ Z I, KAYACI-SENIRMAK F, *et al.* Electrospinning of cyclodextrin/linalool-inclusion complex nanofibers: Fast-dissolving nanofibrous web with prolonged release and antibacterial activity[J]. *Food Chemistry*, 2017, 231: 192-201.
- [8] HEYDARI A, MEHRABI F, SHAMSPUR T, *et al.* Encapsulation and controlled release of vitamin B-2 using peracetyl- β -cyclodextrin polymer-based electrospun nanofiber scaffold[J]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2018, 52(1): 19-25.
- [9] FUYUNO Y, UCHI H, YASUMATSU M, *et al.* Perillaldehyde inhibits AHR signaling and activates NRF2 antioxidant pathway in human keratinocytes[J]. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2018, 2018: 9524657.
- [10] TAKUYA U, TAKUYA Y, REI O, *et al.* Intestinal anti-inflammatory activity of perillaldehyde[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(13): 3443-3448.
- [11] SOUTO E B, SOUTO S B, ZIELINSKA A, *et al.* Perillaldehyde 1,2-epoxide loaded SLN-tailored mAb: Production, physicochemical characterization and *in vitro* cytotoxicity profile in MCF-7 cell lines[J]. *Pharmaceutics*, 2020, 12(2): 161.
- [12] MA J J, FAN J X, XIA Y C, *et al.* Preparation of aromatic β -cyclodextrin nano/microcapsules and corresponding aromatic textiles: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 308: 120661.
- [13] HADIAN Z, KAMALABADI M, PHIMOLSIRIPOL Y, *et al.* Preparation, characterization, and antioxidant activity of β -cyclodextrin nanoparticles loaded *Rosa damascena* essential oil for application in beverage[J]. *Food Chemistry*, 2023, 403: 134410.
- [14] MAHMOOD K, KAMILAH H, KARIM A A, *et al.* Enhancing the functional properties of fish gelatin mats by dual encapsulation of essential oils in β -cyclodextrins/fish gelatin matrix *via* coaxial electrospinning[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 137: 108324.
- [15] FANG H B (方浩标), LI C H (李春海), ZHANG Z (张钟), *et al.* Response surface optimization of preparation of perilla oil- β -cyclodextrin inclusion compound using saturated water solution method, and its physico-chemical properties[J]. *Green Packaging (绿色包装)*, 2019, 37(1): 47-54.
- [16] CHEN L (陈琳), LI R (李荣), JIANG Z T (姜子涛), *et al.* Comparative study on properties of the microcapsule of perilla oil entrapped with different microencapsulation methods[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2013, 34(20): 176-180, 234.
- [17] WANG D B, LIU Y N, SUN Y J, *et al.* Fabrication and characterization of gelatin/zein nanofiber films loading perillaldehyde for the preservation of chilled chicken[J]. *Foods*, 2021, 10(6): 1277.
- [18] LI S J (李姝静), ZHOU Z R (周自若), ZHOU W (周威), *et al.* Preparation and properties of inclusion complexes of β -cyclodextrin derivatives with phloretin[J]. *Food Science (食品科学)*, 2017, 38(7): 11-16.
- [19] KANG T, GAO S, ZHAO L X, *et al.* Design, synthesis, and SAR of novel 1,3-disubstituted imidazolidine or hexahydropyrimidine derivatives as herbicide safeners[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 69(1): 45-54.
- [20] VIMALASRUTHI N, MANAWWER A, NAUSHAD A, *et al.* Electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers incorporating caffeic acid/cyclodextrins through the supramolecular assembly for antibacterial activity[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 249: 119308.
- [21] GAO S, JIANG J Y, LI X M, *et al.* An environmentally safe formulation with enhanced solubility and fungicidal activity: Self-assembly and characterization of difenoconazole- β -CD inclusion complex[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 327: 114874.
- [22] CUI H Y, ZHANG C H, LI C Z, *et al.* Preparation and antibacterial activity of *Litsea cubeba* essential oil/dandelion polysaccharide nanofiber[J]. *Industrial Crops & Products*, 2019, 140(C): 111739.
- [23] ZHU W L (朱文龙), LI Y (李勇), LIN H W (林红卫), *et al.* Optimization of preparation process for sinomenine-cyclodextrin inclusion complex and its inclusion constant[J]. *Food Science (食品科学)*, 2012, 33(8): 54-59.
- [24] GAO S, BIE C, JI Q Y, *et al.* Preparation and characterization of cyanazine-hydroxypropyl- β -cyclodextrin inclusion complex[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(45): 26109-26115.
- [25] SUN H S (孙宏晟), WANG J H (王建华). Inclusion complex of SBE7- β -CD with TMP: Preparation, characterization and molecular simulation[J]. *China Pharmaceutical Journal (中国药学杂志)*, 2017, 52(13): 1159-1166.
- [26] AHMED E, KHALED A. Application of experimental design approaches and *in silico* molecular docking on the host-guest complexes with cyclodextrin for the analysis of benazepril hydrochloride in pharmaceutical formulation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(5): 057515.
- [27] VENKATESAN K, NAZEER R A. Antioxidant activity of purified protein hydrolysates from northern whiting fish (*Sillago sihama*) muscle[J]. *International Journal of Peptide Research and Therapeutics*, 2014, 20: 209-219.
- [28] MORADI S, BARATI A, TONELLI A E, *et al.* Chitosan-based hydrogels loading with thyme oil cyclodextrin inclusion compounds: From preparation to characterization[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 122(C): 109303.
- [29] QIN X H (覃小红), WANG X W (王新威), HU Z M (胡祖明), *et al.* Study on diameter and process relationship of electrospun PAN nanofiber[J]. *Journal of Donghua University (东华大学学报)*, 2005, 31(6): 16-22.
- [30] ZEYNEP A, IREM Y Z, FATMA K S, *et al.* Fast-dissolving, prolonged release, and antibacterial cyclodextrin/limonene-inclusion complex nanofibrous webs *via* polymer-free electrospinning[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(39): 7325-7334.
- [31] GAO S, JIANG J Y, LI X M, *et al.* Fabrication and characterization of thiophanate methyl/hydroxypropyl- β -cyclodextrin inclusion complex nanofibers by electrospinning[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 335: 116228.
- [32] GAO S, LI X M, JIANG J Y, *et al.* Antibacterial perillaldehyde/hydroxypropyl- γ -cyclodextrin inclusion complex electrospun polymer-free nanofiber: Improved water solubility, thermostability, and antioxidant activity[J]. *Industrial Crops & Products*, 2022, 176: 114300.
- [33] YILDIZ Z I, KILIC M E, DURGUN E, *et al.* Molecular encapsulation of cinnamaldehyde within cyclodextrin inclusion complex electrospun nanofibers: Fast-dissolution, enhanced water solubility, high temperature stability, and antibacterial activity of cinnamaldehyde[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(40): 11066-11076.
- [34] MISHRA P, GUPTA P, SRIVASTAVA A K, *et al.* Eucalyptol/ β -cyclodextrin inclusion complex loaded gellan/PVA nanofibers as antifungal drug delivery system[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2021, 609: 121163.