

PVA 丁香精油微球的制备及蓝莓保鲜应用

李洋, 张可欣*, 边博雅, 唐蓉蓉, 谢可欣

(东北林业大学 土木与交通学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 通过二倍稀释法测试了丁香精油、冬青精油、柠檬精油和薄荷精油对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和青霉菌的抑制效果, 其中, 丁香精油对 3 种菌株的抑菌效果更好。采用乳化交联法制备了聚乙烯醇 (PVA) 丁香精油微球, 以丁香精油的包埋率为指标, 通过单因素实验和响应面优化确定了最佳制备条件。采用 SEM、FTIR 和 TGA 对 PVA 丁香精油微球进行了表征, 并将其应用于蓝莓保鲜中。结果表明, 在 PVA 质量分数为 4%、Span 80 为 2.0 g、乳化温度 48 °C 的条件下, PVA 丁香精油微球的包埋率最高, 达到 72.69%。微球形态规则, 表面光滑, 平均粒径约 40 μm, 热力学性质稳定, 具有较好的丁香精油缓释性能, pH=3 时, 25 d 内丁香精油的累积释放量可达 81.20%。在蓝莓的贮藏期间 (0~18 d), PVA 丁香精油微球降低了蓝莓的失重率、腐败率及多酚氧化酶活性, 从而降低了蓝莓硬度和可滴定酸的损失。

关键词: 丁香精油; 聚乙烯醇; 缓释微球; 抑菌性; 制备; 功能材料

中图分类号: TS255.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 03-0558-12

Preparation and blueberry preservation application of PVA clove essential oil microspheres

LI Yang, ZHANG Kexin*, BIAN Boya, TANG Rongrong, XIE Kexin

(College of Civil Engineering and Transportation, Northeastern Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: The inhibitory effects of clove essential oil, wintergreen essential oil, lemon essential oil and peppermint essential oil on *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Penicillium chrysogenum* were evaluated by double dilution method, with clove essential oil showing better inhibition on all 3 bacteria strains. The polyvinyl alcohol (PVA) clove essential oil microspheres were then prepared by emulsion crosslinking method, and the optimum preparation conditions were determined by single factor experiments and response surface optimization with encapsulation rate of clove essential oil as index. The microspheres obtained were further characterized by SEM, FTIR and TGA, and applied in the preservation of blueberry. The results showed that under the conditions of PVA mass fraction 4%, Span 80 2.0 g and emulsification temperature 48 °C, the PVA clove essential oil microspheres exhibited the highest embedding rate of 72.69%. The microspheres displayed regular morphology, smooth surface, an average particle size of about 40 μm, stable thermodynamic properties, and good clove essential oil slow-release performance, with a cumulative release of clove essential oil reaching 81.20% in 25 d at pH=3. During the storage period (0~18 d) of blueberries, PVA clove essential oil microspheres reduced the weight loss rate, spoilage rate, and polyphenol oxidase activity of blueberries, which decreased the loss of hardness and titratable acid of blueberries.

Key words: clove essential oil; polyvinyl alcohol; slow-release microspheres; bacteriostatic properties; preparation; functional materials

收稿日期: 2023-11-28; 定用日期: 2024-04-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231017

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目 (LH2021C016)

作者简介: 李洋 (1980—), 女, 副教授, E-mail: 378918917@qq.com. 联系人: 张可欣 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: kexinz5955@163.com.

蓝莓采后易受病原菌侵害导致腐败变质,在流通环节中也可能携带细菌,引发食品安全问题^[1-2]。随着公众环保和健康意识的提升,对食品天然性和安全性需求的增长促进了天然抑菌剂的深入研究与发展^[3-4]。植物精油作为无毒的天然抑菌剂,在蓝莓保鲜领域具有良好应用前景^[5]。但其不稳定性、易挥发性、低水溶性及刺激性气味等因素限制了其在食品工业中的广泛应用^[6-8]。

当前,将植物精油包埋在聚合物基材中,尤其是通过微球化技术,已成为提高精油稳定性和持续释放效果的有效策略。聚乙烯醇(PVA)因其无毒、可生物降解及优异的成膜性、生物相容性和机械性能^[9],被广泛用于食品包装和医学领域,如制备水溶性薄膜用于食品包装^[10],通过乳化交联法制备微球用于药物缓释等。尽管PVA微球在药物缓释方面的研究较为成熟,但在食品保鲜领域的应用,尤其是针对特定食品(如蓝莓)的保鲜,仍有限。

本文拟从丁香、薄荷、冬青和柠檬精油中筛选对蓝莓采后常见青霉菌、大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抑菌效果最佳的植物精油为抑菌剂,采用乳化交联法来制备PVA植物精油微球。通过单因素实验和响应面优化PVA精油微球的制备工艺;并对PVA精油微球结构进行表征,考察微球对植物精油的溶胀率和释放行为的影响。以蓝莓为保鲜对象,探究PVA精油微球对蓝莓的保鲜效果。以期易腐食品的长期储存提供一种有效的生物降解型抑菌保鲜策略。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

丁香叶、冬青枝叶、柠檬果皮、薄荷根茎,安徽康为福药业有限公司;食品级无纺布袋(9 cm×7 cm),保定企翔纺织品加工有限公司;“蓝丰”蓝莓,黑龙江省哈尔滨市红旗乡蓝莓采摘园。

大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、青霉菌,上海保藏生物技术中心总店;LB培养基、马铃薯葡萄糖琼脂培养基,比克曼生物科技有限公司;无水乙醇、吐温80、Span 80、体积分数50%乙醇水溶液、戊二醛、浓盐酸(质量分数36%~38%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;PVA124,分析纯,西陇科学股份有限公司;丙酮,化学纯,上海苏懿化学试剂有限公司;非转基因一级大豆油,食用油,九三粮油工业集团有限公司;NaOH,分析纯,辽宁省泉睿试剂有限公司;无水乙酸钠,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(K30)、邻苯二酚、酚酞指示剂、聚乙二醇6000,分析纯,天津市光富精细化工研究所。

L6/L6S型紫外-可见分光光度计、Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国Thermo Fisher Scientific公司;JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社;S3500型激光粒度分析仪,美国Microtrac公司;Q500型热重分析仪(TGA),美国TA仪器公司;CT3-10K型质构分析仪,美国Bookfield公司。

1.2 方法

1.2.1 精油萃取

采用水蒸气蒸馏法萃取精油^[11-12]。在500 mL三口烧瓶中分别加入已粉碎过100目筛的原料,加入250 mL蒸馏水及适量的沸石加热至沸腾,当观察到出油量不再增加时停止加热,静置至水油分层,收取上层精油,使用无水硫酸钠干燥精油中剩余的水分,即分别得到丁香、冬青、柠檬、薄荷精油。其对应得率分别为1.8%、0.65%、0.89%、0.9%。

1.2.2 精油抑菌活性测定

1.2.2.1 体外抑菌活性

青霉菌是常见的蓝莓致病菌,大肠杆菌和金黄色葡萄球菌是蓝莓采后流通中易感染的细菌。因此,选定上述3种菌株为供试菌株,考察丁香、薄荷、冬青和柠檬精油对3种菌种的抑制效果。

参照文献[13]方法。将大肠杆菌、金黄色葡萄球菌在LB培养基中培养,青霉菌在马铃薯葡萄糖琼脂培养基中培养,3 d后采用直径为5 mm的无菌打孔器分别在3种不同菌株的培养基取菌,将所得5 mm菌饼慢慢移到含不同质量浓度(0.75、1.50、3.00、6.00、12.00 mg/L)丁香、冬青、柠檬、薄荷精油的培养基的中间位置,未添加精油的组别设为对照组,每个处理重复3次。

将含有细菌菌饼、真菌菌饼的培养基分别放入温度设为37、28 °C的生化培养箱中培养,每6 h观察1次,发现对照组的菌株生长延展的直径大约为培养皿2/3时,测量其他组别各菌株生长的直径,根据式(1)计算精油体外抑菌率(%):

$$\text{抑菌率}/\% = \frac{D_1 - D_2}{D_1} \times 100 \quad (1)$$

式中: D_1 为对照组菌落直径,mm; D_2 为精油处理组菌落直径,mm。

1.2.2.2 精油最小抑菌含量测定

采用二倍稀释法进行测定^[14]。将精油用适量吐温80稀释,依次得到质量浓度分别为0.75、0.60、0.45、0.30、0.15 mg/L的精油培养基,采用1.2.2.1节处理方法,取25 μL稀释好的菌悬液加至上述不同质量浓度的精油培养基中,每6 h观察1次,以24 h内无肉眼可见的微生物生长的质量浓度为其最低抑菌浓度(MIC)。

1.2.3 PVA 丁香精油微球的制备

采用乳化交联法制备 PVA 丁香精油微球^[15]。称取 10.0 g PVA124 搅拌溶解于 90 °C 去离子水中, 得到不同 PVA 质量分数的 PVA 溶液。称取一定量 Span 80 与 1 mg 丁香精油混合, 加入 100 mL 大豆油, 水浴 (40 °C) 搅拌, 然后逐滴滴入 10 mL PVA 溶液, 继续搅拌, 乳化 30 min 后形成油包水乳液。使用一次性注射器向乳液中逐滴滴入 0.5 mL 质量分数为 1% 的戊二醛, 水浴 (45 °C) 搅拌 10 min 后加入 1.5 mL 浓度为 1 mol/L 盐酸催化交联反应, 再持续搅拌 1.5 h 得到乳液。将乳液分装于 4 个离心管离心 5 min 后, 倒掉上层油液, 注入 2 mL 丙酮继续离心 5 min, 得到下层沉淀物, 室温干燥 24 h 后得到 PVA 丁香精油微球。

采用上述 PVA 丁香精油微球制备方法和步骤, 不加入精油制备的微球记为 PVA 微球。

1.2.4 丁香精油包埋率和负载率的测定

1.2.4.1 标准曲线制作

将丁香精油用无水乙醇配制成质量浓度 1 g/L 的母液, 然后分别吸取 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mL 母液, 用无水乙醇定容至 10 mL, 得到质量浓度分别为 0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.12 g/L 的待测液。以无水乙醇为对照组, 采用紫外-可见分光光度计在 295 nm 处测定不同质量浓度待测液的吸光度, 以精油质量浓度 (x) 为横坐标、吸光度 (y) 为纵坐标, 制作标准曲线^[16], 得到标准曲线方程为 $y=19.432x-0.0121$, $R^2=0.9969$ 。

1.2.4.2 包埋率和负载率测定

取 50 mg PVA 丁香精油微球于离心管中, 加入 5 mL 无水乙醇, 清洗并溶解 PVA 精油微球表面的丁香精油, 高速离心 (12000 r/min, 10 min) 后取上清液 1 mL 于 50 mL 容量瓶中, 用无水乙醇定容, 采用紫外-可见分光光度计在 295 nm 处测定其吸光度, 经标准曲线方程计算得到 PVA 丁香精油微球表面丁香精油质量浓度。根据式 (2) 和 (3) 分别计算 PVA 丁香精油微球的丁香精油包埋率 (%) 和负载率 (%):

$$\text{包埋率} / \% = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{负载率} / \% = \frac{m_1 - m_2}{m_4} \times 100 \quad (3)$$

式中: m_1 为微球中投放丁香精油的质量, mg; m_2 为 PVA 丁香精油微球表面丁香精油质量, mg; m_3 为投放的丁香精油质量, mg; m_4 为 PVA 丁香精油微球质量, mg。

1.2.5 PVA 丁香精油微球制备工艺优化

1.2.5.1 单因素实验

采用 1.2.3 节的方法步骤, 在 Span 80 2.0 g、大

豆油 100 mL、乳化温度 50 °C、乳化时间 30 min、戊二醛 0.5 mL、盐酸 (1 mol/L) 1.5 mL、丁香精油 1 mL 的条件下, 考察 PVA 质量分数 (1%、2%、5%、8%、10%) 对丁香精油包埋率的影响; 在 PVA 质量分数 5%、大豆油 100 mL、乳化温度 50 °C、乳化时间 30 min、戊二醛 0.5 mL、盐酸 (1 mol/L) 1.5 mL 的条件下, 考察 Span 80 用量 (1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 g) 对丁香精油包埋率的影响; 在 PVA 质量分数 5%、Span 80 2.0 g、大豆油 100 mL、乳化时间 30 min、戊二醛 0.5 mL、盐酸 (1 mol/L) 1.5 mL 的条件下, 考察乳化温度 (20、30、40、50、60 °C) 对丁香精油包埋率的影响。

1.2.5.2 响应面实验设计

在单因素实验结果基础上, 以 PVA 质量分数 (A)、Span 80 用量 (B) 和乳化温度 (C) 为自变量, 精油包埋率 (Y) 为响应值, 对 3 个因素分别设置 3 个水平, 用 -1、0、+1 表示, PVA 质量分数、Span 80 用量和乳化温度根据单因素研究结果中心点取值。

1.2.6 PVA 丁香精油微球表征与测试

1.2.6.1 SEM 和粒径分布测试

在金属底座上均匀铺开适量 PVA 丁香精油微球并进行喷金处理, 使用 SEM 对微球的形貌及分散情况进行观察, 加速电压 20 kV。使用激光粒度分析仪测定 PVA 丁香精油微球的平均粒径和分布情况。

1.2.6.2 FTIR 测试

参照文献[17]的方法, 采用 KBr 压片法测定 PVA 丁香精油微球的 FTIR 谱图, 波数 4000~500 cm^{-1} , 扫描次数 3 次, 分辨率 2 cm^{-1} 。

1.2.6.3 TGA 测试

分别称取 5 mg PVA 微球和 PVA 丁香精油微球放入小坩埚中, 进行 TGA 测试, 温度范围 30~700 °C, 升温速度 10 °C/min, 氮气载气流量 10 mL/min。

1.2.6.4 溶胀率测定

将 50 mg PVA 丁香精油微球在 60 °C 恒温干燥箱中干燥至恒重, 完全浸没在磷酸盐缓冲溶液 (PBS, 将 pH 调至 7.4) 中, 在 0~36 h 内每隔 2 h 将 PVA 丁香精油微球进行离心处理, 并用滤纸吸干 PVA 丁香精油微球表面的水分后称量^[18], 根据式 (4) 计算 PVA 丁香精油微球溶胀率 (%):

$$\text{溶胀率} / \% = \frac{m_5 - m_6}{m_6} \times 100 \quad (4)$$

式中: m_5 为溶胀后 PVA 丁香精油微球质量, mg; m_6 为干燥后 PVA 丁香精油微球质量, mg。

1.2.6.5 缓释行为模拟测试

分别在中性 (pH=7) 缓释体系 (无水乙醇) 和酸性缓释体系 (pH=3、5) 考察 PVA 丁香精油微球

释放行为。在 25 d 内, 每 24 h 分别测定 PVA 丁香精油微球与称量瓶的总质量, 计算缓释率, 并绘制图表, 探究 pH 对 PVA 丁香精油微球缓释行为的影响。

1.2.7 PVA 丁香精油微球对蓝莓的保鲜效果

1.2.7.1 蓝莓果实预处理

将采摘的蓝莓运回实验室后, 设置对照组和微球处理组, 各组选取表皮完好无破损, 成熟度、大小、形状均匀的果实 20 颗。对照组不进行任何处理, 将 PVA 丁香精油微球放于透气无纺布袋中并悬挂在微球处理组保鲜盒壁。将两组于 4 °C 冷藏保存, 每 2 d 取样 1 次, 测定其生理指标。

1.2.7.2 硬度测定

采用质构分析仪测定蓝莓硬度。选取无损的蓝莓果实, 将其赤道区对准穿刺探头并放置于质构分析仪的样品台上, 采用 P/2N 探头进行穿刺测定。穿刺深度为 6 mm, 测前、测中以及测后速率均为 1 mm/s, 触发力为 5.0 g, 每个处理测定 10 次, 单位为 g^[19]。

1.2.7.3 腐烂率测试

参照文献[20]方法, 对蓝莓的腐烂程度进行分级计算, 根据果实腐烂面积大小将腐烂程度分为 5 级, 0 级: 无任何腐烂; 1 级: 腐烂面积小于果实面积的 1/4; 2 级: 腐烂面积在果实面积的 1/2~1/4 范围内; 3 级: 腐烂面积在果实面积的 1/2~3/4 范围内; 4 级: 腐烂面积大于果实面积的 3/4。根据式 (5) 计算腐烂率 (%) :

$$\text{腐烂率}/\% = \frac{\sum \text{腐烂级别} \times \text{该级别果实数量}}{\text{最高腐烂级别} \times \text{总果实数量}} \times 100 \quad (5)$$

1.2.7.4 失重率测试

参照文献[21]方法, 称量样品的质量, 失重率为贮藏后果实损失质量占新鲜果实质量的百分数。

1.2.7.5 可滴定酸含量测定

可滴定酸 (TA) 含量采用酸碱滴定法测定^[22]。利用邻苯二甲酸氢钾标准溶液对配制的 0.1 mol/L NaOH 溶液浓度进行标定。称取 10.0 g 蓝莓果肉研碎, 转移至 100 mL 容量瓶内, 用蒸馏水定容至 100 mL, 混合液提取 30 min 后进行真空抽滤。吸取 20 mL 滤液于锥形瓶中, 同时加入 2 滴质量浓度为 10 g/L 酚酞指示剂, 用已标定的 NaOH 溶液进行滴定。当滤液颜色出现粉红色, 且 30 s 内不褪色时停止滴定, 记录 NaOH 溶液用量。每组实验样品进行 5 次测定, 结果取算数平均值, 每隔 3 d 测定 1 次。

1.2.7.6 多酚氧化酶活性测定

参照文献[23]的比色法对多酚氧化酶 (PPO) 活性进行测定。称取 1.0 g 蓝莓果肉, 加入 10 mL 提取缓冲液 (含有 1 mol 聚乙二醇单甲基醚、质量分数 4% 交联聚乙烯吡咯烷酮和质量分数 1% 曲拉通 X-100), 在冰浴中研磨成匀浆, 于 4 °C、12000 r/min

离心 30 min, 收集上清液, 低温保存备用。取 1 只试管, 加入 2.5 mL 50 mol/L 乙酸钠缓冲溶液和 1.0 mL 50 mol/L 邻苯二酚溶液, 最后加入 100 μL 酶液, 于 420 nm 处测定 2 min 内吸光度的变化值, 以蒸馏水为参比调零。以每分钟吸光度的变化值 (0.01) 为 1 个酶活力单位 (U), PPO 活性以 U/(g·min) 表示。

1.3 数据处理

采用 Design-Expert 13 进行响应面分析, 采用 Origin 2019 软件绘图, 采用 SPSS Statistics 20.0 软件对数据进行统计学分析, 所有未特别说明的实验重复测定 3 次, 结果以“算数平均值±标准偏差”表示, 讨论时用平均值表示。

2 结果与讨论

2.1 精油抑菌效果分析

表 1 为 4 种植物精油对供试菌株抑菌率测试结果。

表 1 4 种植物精油对供试菌株抑菌率
Table 1 Bacterial inhibition rate of four plant essential oils against the test strains

精油	质量浓度/ (mg/L)	抑菌率/%		
		金黄色葡萄球菌	大肠杆菌	青霉菌
丁香精油	0.75	11.29	13.65	10.33
	1.50	33.71	35.63	31.51
	3.00	62.86	69.58	65.74
	6.00	84.37	85.59	84.26
	12.00	91.55	91.77	92.88
冬青精油	0.75	13.81	11.90	6.67
	1.50	47.91	33.54	23.60
	3.00	66.55	55.52	61.14
	6.00	87.75	85.87	80.93
	12.00	91.70	90.65	88.76
柠檬精油	0.75	8.92	5.61	0.96
	1.50	35.73	29.34	2.08
	3.00	66.29	48.70	22.98
	6.00	80.84	73.46	57.49
	12.00	86.42	83.25	69.89
薄荷精油	0.75	8.41	7.80	7.29
	1.50	38.21	31.52	34.28
	3.00	57.29	52.19	62.79
	6.00	79.98	74.88	78.55
	12.00	82.33	81.86	84.91

由表 1 可以看出, 4 种植物精油对供试菌株均有一定的抑制作用, 且抑菌率随着植物精油质量浓度的增加而增强。在质量浓度 0.75 mg/L 下, 丁香精油对大肠杆菌的抑菌率 (13.65%) 高于对金黄色葡萄球菌的抑菌率 (11.29%), 与孟一等^[24]的研究结果一致。相同质量浓度下, 丁香精油的抑菌率大

多显著优于其他测试的精油，仅在少数情况下，其抑菌率未超过其他某些精油的最高值，但相差不大。整体上，丁香精油在这两种菌的抑菌效果上表现最为优异。在质量浓度 12.00 mg/L 下，丁香精油对青霉菌的抑菌率 (92.88%) 优于冬青精油对青霉菌的抑菌率 (88.76%)，与董路路等^[25]研究结果相符，此时丁香精油对于大肠杆菌抑菌率 (91.77%) 仍为最高。对金黄色葡萄球菌抑菌率最高的为冬青精油 (91.70%)，其次是丁香精油 (91.55%)。

表 2 为 4 种植物精油对供试菌株的 MIC。

表 2 4 种植物精油对供试菌株的最小抑菌质量浓度
Table 2 Minimum inhibitory concentration of four plant essential oils on the test strains of bacteria

精油	质量浓度/ (mg/L)	最小抑菌浓度		
		金黄色葡萄球菌	大肠杆菌	青霉菌
丁香精油	0.75	+	+	+
	0.60	+	+	+
	0.45	+	+	+
	0.30	+	+	+
	0.15	-	-	-
冬青精油	0.75	+	+	+
	0.60	+	+	+
	0.45	+	+	+
	0.30	+	+	-
	0.15	-	-	-
柠檬精油	0.75	+	+	+
	0.60	+	-	-
	0.45	-	-	-
	0.30	-	-	-
	0.15	-	-	-
薄荷精油	0.75	+	+	+
	0.60	+	+	+
	0.45	-	-	+
	0.30	-	-	-
	0.15	-	-	-

注：-代表无抑菌作用；+代表有抑菌作用。

由表 2 可知，在质量浓度 0.15 mg/L 下，4 种精油对 3 种供试菌株均无明显的抑制效果。当质量浓度升至 0.30 mg/L 时，丁香精油对 3 种菌株生长均有较好的抑制效果，MIC 为 0.30 mg/L，此时冬青精油对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌有明显抑制效果，MIC 为 0.30 mg/L，但对青霉菌的抑制效果不显著，MIC 为 0.45 mg/L；柠檬精油对大肠杆菌与青霉菌的抑制效果较差，MIC 为 0.75 mg/L，对金黄色葡萄球菌的抑制效果稍强，MIC 为 0.60 mg/L；薄荷精油对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 MIC 为 0.60 mg/L，对青霉菌的 MIC 为 0.45 mg/L。综合 MIC 数据，丁

香精油对 3 种菌株的抑菌效果更好。

综上所述，选取丁香精油作为抑菌剂制备 PVA 精油微球。

2.2 PVA 丁香精油微球制备单因素条件优化

2.2.1 PVA 质量分数的影响

图 1 为 PVA 质量分数对 PVA 丁香精油微球制备包埋率和负载率的影响。

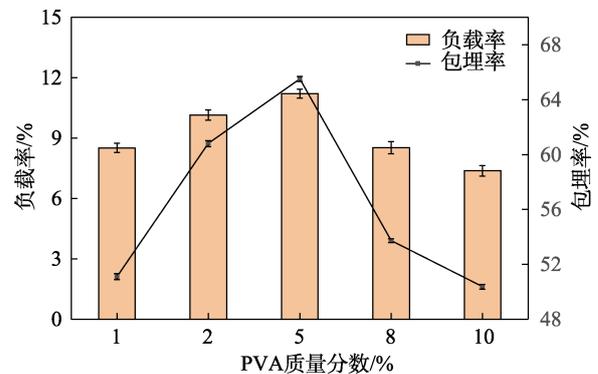
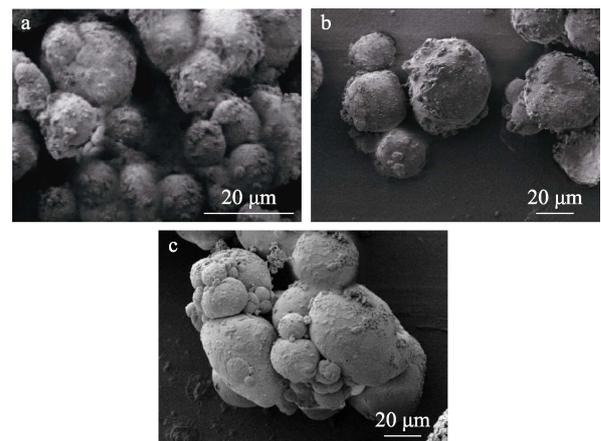


图 1 PVA 质量分数对 PVA 丁香精油微球包埋率和负载率的影响

Fig. 1 Effects of PVA mass fraction on encapsulation rate and loading rate of PVA clove essential oil microspheres

由图 1 可以看出，随着 PVA 质量分数的增加，包埋率和负载率均呈先上升后下降的趋势，当 PVA 质量分数为 5% 时，包埋率和负载率均达到最大，分别为 65.50% 和 11.21%。

图 2 为不同 PVA 质量分数制备的 PVA 丁香精油微球的 SEM 图。



a—质量分数 2%；b—质量分数 5%；c—质量分数 8%

图 2 不同 PVA 质量分数制备的 PVA 丁香精油微球的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of PVA clove essential oil microspheres prepared with different PVA mass fractions

由图 2 可以看出，当 PVA 质量分数 (2%) 较低时，由于无法充分交联形成微球，观察到微球周围有较多的絮状物质 (图 2a)；当 PVA 质量分数 (8%)

略高时, 溶液黏度过大导致微球分散不均 (图 2c); 当 PVA 质量分数为 5% 时, 微球微观形貌最佳 (图 2b), 表明, PVA 质量分数 5% 为制备 PVA 丁香精油微球的最优质量分数, 这也与董佳群^[26]的研究结果相符。

2.2.2 Span 80 用量的影响

乳化交联法制备微球的过程中, 表面活性剂 Span 80 主要作用是将非水溶性物质以微小的液滴分散在水中。图 3 为 Span 80 用量对 PVA 丁香精油微球包埋率和负载率的影响。

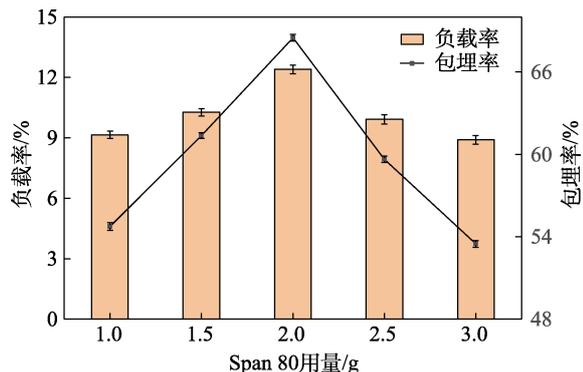


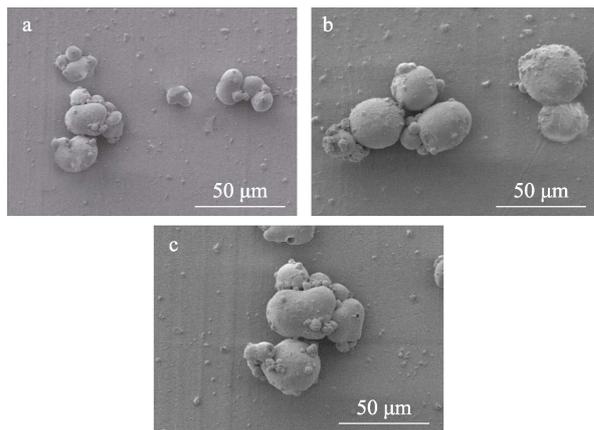
图 3 Span 80 用量对 PVA 丁香精油微球包埋率和负载率的影响

Fig. 3 Effect of Span 80 dosage on embedding rate and loading rate of PVA clove essential oil microspheres

由图 3 可以看出, 随着 Span 80 用量的增加, 包埋率和负载率均先上升后下降, 当 Span 80 用量为 2.0 g 时, 包埋率和负载率均达到最大值, 分别为 68.50% 和 12.41%, 变化趋势与杨小云等^[27]的研究结果一致。Span 80 用量过少导致界面膜强度不足, 易于破坏体系稳定性, 造成微球包埋率、负载率较低。随着 Span 80 用量的增加, 乳滴更加均匀稳定。当 Span 80 用量过大 (2.5 g) 时, 部分 Span 80 会黏附在微球的表面, 不利于微球形成。因此, 选择 Span 80 用量 2.0 g 为制备 PVA 丁香精油微球的最优用量。

图 4 为不同 Span 80 用量制备的 PVA 丁香精油微球的 SEM 图。

由图 4 可以看出, Span 80 用量过少时, 微球的形状可能不够规则, 表面可能存在一些缺陷或不平整, 微球之间的分散性可能较差, 部分微球可能相互粘连或聚集在一起, 这些现象可能是由于 Span 80 用量不足, 导致界面膜强度不足, 易于破坏体系稳定性, 在制备过程中微球形态受到影响, 进而造成微球的包埋率、负载率较低。随着 Span 80 用量的增加, 乳滴更加均匀稳定, 微球呈现出较为规则的球形。当 Span 80 用量过大 (2.5 g) 时, 部分微球表面附着有额外的物质, 不利于微球形成。因此, 选择 Span 80 用量 2.0 g 为制备 PVA 丁香精油微球的最优用量。



a—1.5 g; b—2.0 g; c—2.5 g

图 4 不同 Span 80 用量制备的 PVA 丁香精油微球的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of clove essential oil microspheres prepared with different Span 80 dosage

2.2.3 乳化温度的影响

乳化温度是乳化交联法制备微球过程中的一个影响因素, 对微球的形貌和粒径有显著影响^[27]。图 5 为乳化温度对 PVA 丁香精油微球包埋率和负载率的影响。

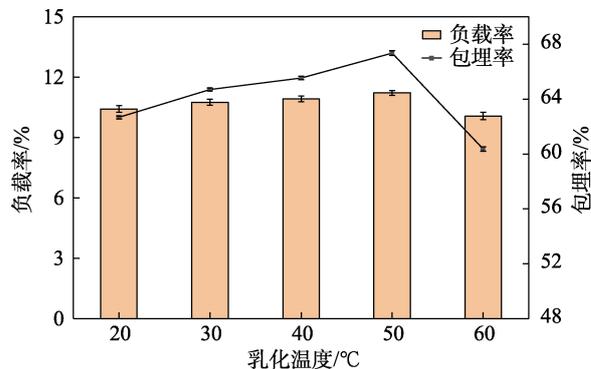


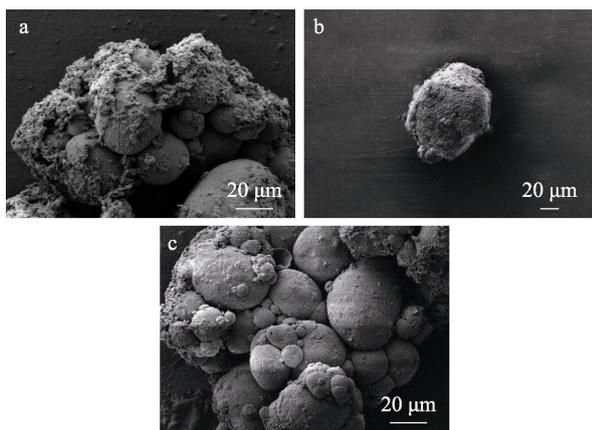
图 5 乳化温度对 PVA 丁香精油微球包埋率和负载率的影响

Fig. 5 Effect of emulsification temperature on embedding rate and loading rate of PVA clove essential oil microspheres

由图 5 可以看出, 随着乳化温度的增加, 包埋率和负载率均呈先上升后下降的趋势, 在 50 °C 时达到最大, 分别为 67.32% 和 11.22%, 整体趋势与柏双艳等^[28]的研究结果一致。

图 6 为不同乳化温度制备的 PVA 丁香精油微球的 SEM 图。

由图 6 可以看出, 温度过高 (60 °C) 会导致微球粘连 (图 6c), 温度较低 (40 °C) 则影响微球形貌的规则度 (图 6a)。当乳化温度为 50 °C 时, 微球形状圆整、规则, 且分散性良好 (图 6b)。因此, 选择乳化温度 50 °C 为制备 PVA 丁香精油微球的最优温度。



a—40 °C; b—50 °C; c—60 °C

图 6 不同乳化温度制备的 PVA 丁香精油微球的 SEM 图
Fig. 6 SEM images of PVA clove essential oil microspheres prepared at different emulsification temperatures

2.3 PVA 丁香精油微球制备响应面优化实验结果

2.3.1 响应面实验结果

采用 Design-Expert 13 软件对表 3 中的数据进行二项式拟合，并对模型进行方差分析，得到二项式拟合方程为： $Y=72.3700-3.6400A-0.8462B-0.7212C-0.7825AB+0.3175AC+0.1200BC-7.4300A^2-4.1800B^2-4.4400C^2$ ($P<0.0001$, $R^2=0.9994$)

表 3 响应面实验编码值与实际值对照

Table 3 Comparison of coding values of response surface experiment with actual values

序号	编码值			实际值			包埋率/%
	A	B	C	PVA 质量分数/%	Span 80 用量/g	乳化温度/°C	
1	-1	-1	0	2	1.5	50	64.32
2	1	-1	0	8	1.5	50	58.76
3	-1	1	0	2	2.5	50	64.32
4	1	1	0	8	2.5	50	55.63
5	-1	0	-1	2	2.0	40	65.32
6	1	0	-1	8	2.0	40	57.25
7	-1	0	0	2	2.0	60	63.11
8	1	0	0	8	2.0	60	56.31
9	0	-1	-1	5	1.5	40	65.44
10	0	1	-1	5	2.5	40	63.38
11	0	-1	0	5	1.5	60	63.89
12	0	1	0	5	2.5	60	62.31
13	0	0	0	5	2.0	50	72.38
14	0	0	0	5	2.0	50	72.21
15	0	0	0	5	2.0	50	72.54
16	0	0	0	5	2.0	50	72.08
17	0	0	0	5	2.0	50	72.63

2.3.2 模型拟合与方差分析

表 4 为方差分析结果。

表 4 方差分析结果

Table 4 Results of variance analysis

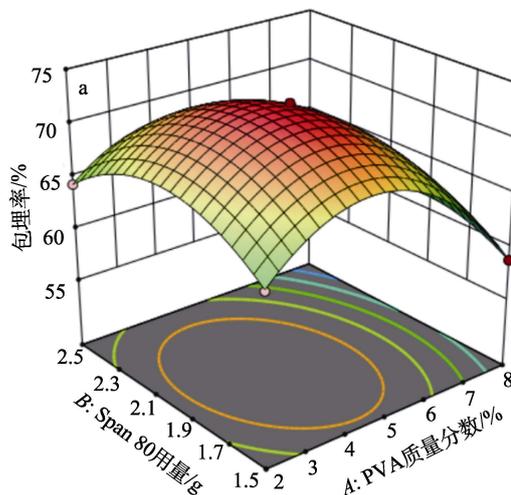
变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	548.94	9	60.99	1326.14	<0.0001	**
A	105.99	1	105.99	2304.60	<0.0001	**
B	5.72	1	5.72	124.56	<0.0001	**
C	4.16	1	4.16	90.48	<0.0001	**
AB	2.44	1	2.44	53.25	0.0002	*
AC	0.40	1	0.40	8.76	0.0211	*
BC	0.05	1	0.05	1.25	0.3000	○
A ²	232.69	1	232.69	5059.22	<0.0001	**
B ²	73.44	1	73.44	1596.85	<0.0001	**
C ²	82.87	1	82.87	1801.86	<0.0001	**
残差	0.32	7	0.04	—	—	—
失拟项	0.11	3	0.03	0.74	0.5777	○
纯误差	0.20	4	0.05	—	—	—
总和	549.26	16	—	—	—	—

注：“**”表示差异极显著 ($P<0.01$)；“*”表示差异显著 ($P<0.05$)；“○”表示差异不显著 ($P>0.05$)。

由表 4 可以看出，模型 P 值 <0.01 ，对响应值极显著，而失拟项对响应值不显著，模型决定系数 $R^2=0.9994$ ，表明包埋率的实际值与预测值间具有较好的拟合度，模型校正决定系数为 0.9987，说明该模型能解释 99.87%包埋率的变化。因此，可以较好分析和预测 PVA 丁香精油微球制备工艺。在各影响因素及其交互项中，一次项 A (PVA 质量分数)、B (Span 80 用量)、C (乳化温度)、交互项 AB 对包埋率影响极显著，交互项 AC 对包埋率影响显著；交互项 BC 对微球包埋率的影响不显著。各制备因素对 PVA 丁香精油微球包埋率的影响大小顺序为： $A>B>C$ ，与文献[29-30]的研究结果相符。

2.3.3 响应面分析

图 7 为 PVA 质量分数、Span 80 用量和乳化温度各因素交互作用对 PVA 丁香精油微球包埋率影响的响应面图。



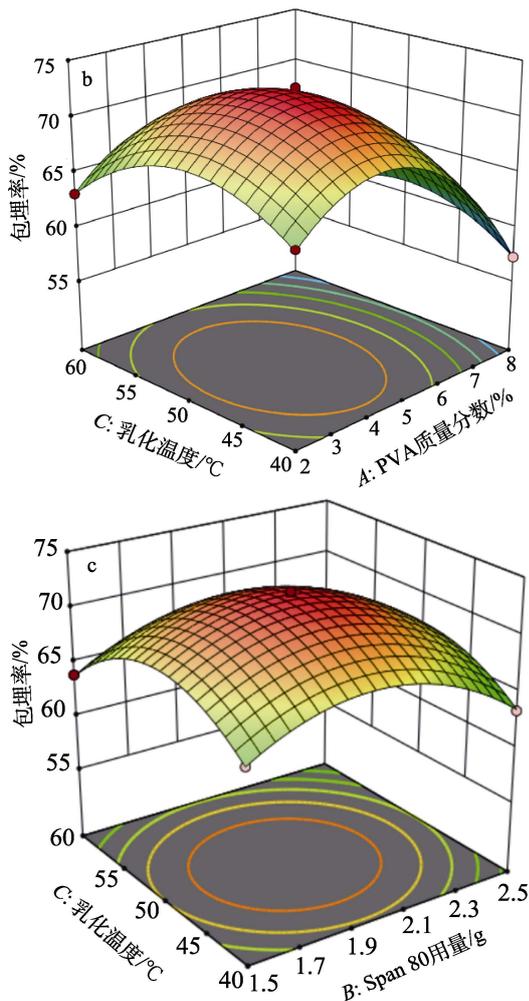


图 7 PVA 质量分数、Span 80 用量、乳化温度交互作用对 PVA 丁香精油微球包埋率影响的响应曲面
Fig. 7 Response surface curves of effects of PVA mass fraction, Span 80 dosage and emulsification temperature on encapsulation rate of PVA clove essential oil microspheres

从图 7 可以看出, PVA 质量分数-Span 80 用量 (图 7a) 以及 PVA 质量分数-乳化温度 (图 7b) 对包埋率影响大, 且两者交互作用显著; Span 80 用量-乳化温度交互作用不显著 (图 7c)。与表 4 分析结果一致。

由响应面图可得到优化条件为: PVA 质量分数为 3.975%、Span 80 用量为 1.980 g、乳化温度为 47.467 °C。

2.3.4 工艺验证结果

根据 Design-Expert 13 软件分析并考虑实际可操作性, 将响应面图得到的优化条件调整为: PVA 质量分数为 4%、Span 80 用量为 2.0 g、乳化温度为 48 °C, 预测包埋率为 72.79%。在上述工艺条件下进行 3 次验证实验, 微球平均包埋率为 72.69%, 相对误差 (RSD) <1.00%, 与理论预测值接近, 说明响应面法能有效地优化乳化交联法制备 PVA 丁香精

油缓微球过程的工艺参数, 还能准确预测微球的包埋率。

2.4 PVA 丁香精油微球的表征

2.4.1 SEM 分析

图 8 为最优条件下得到的 PVA 丁香精油微球的 SEM 图。

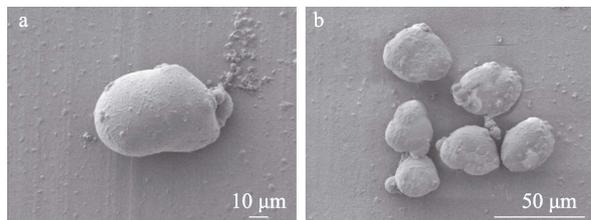


图 8 PVA 丁香精油微球在不同放大倍数下的 SEM 图
Fig. 8 SEM images of PVA clove essential oil microspheres at different magnifications

由图 8 可以看出, PVA 丁香精油微球形貌均匀, 表面光滑且形态规整, 平均粒径约 40 μm, 分散性良好, 微球间无黏连, 具有良好的结构性和稳定性。

2.4.2 FTIR 分析

图 9 为丁香精油、PVA 和 PVA 丁香精油微球的 FTIR 谱图。

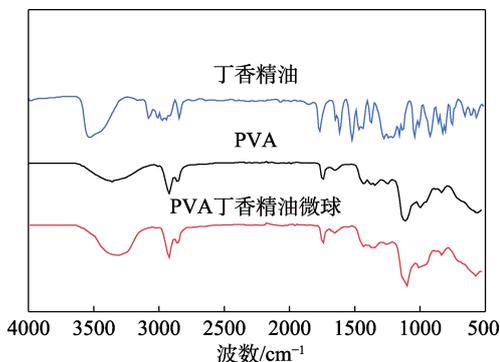


图 9 丁香精油、PVA 和 PVA 丁香精油微球的 FTIR 谱图
Fig. 9 FTIR spectra of clove essential oil, PVA and PVA clove essential oil microspheres

由图 9 可以看出, 丁香精油在 1619 和 1519 cm^{-1} 处出现的强吸收峰归属于芳香族环中 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动, 表明芳香族化合物的存在; 但在 PVA 丁香精油微球的 FTIR 谱图中, 上述伸缩振动明显减弱, 表明丁香精油被 PVA 基质包埋; PVA 含有大量的一 OH, 因此, 3357 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动。PVA 丁香精油微球的 FTIR 谱图中也出现了 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰, 与 PVA 中的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动相关, 表明制备的微球中有 PVA 的存在; 同时, 从 PVA 丁香精油微球的 FTIR 谱图还可以看出, 1747 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰较 PVA 更加尖锐, 可能是由于丁香精油的影响。

2.4.3 TGA 分析

图 10 为丁香精油、PVA 微球和 PVA 丁香精油微球的 TGA 曲线。

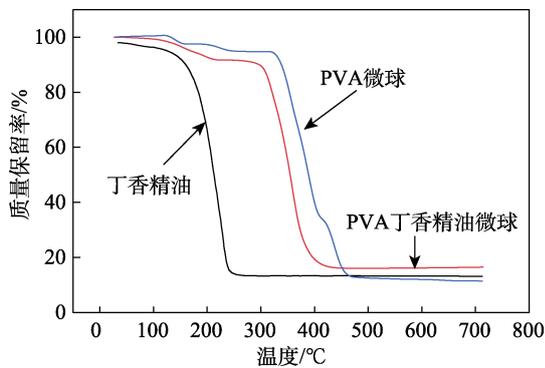


图 10 丁香精油、PVA 微球、PVA 丁香精油微球的 TGA 曲线

Fig. 10 TGA curves of clove essential oil, PVA microspheres, and PVA clove essential oil microspheres

由图 10 可以看出，丁香精油在约 100 °C 开始迅速挥发，到 240 °C 时基本挥发完毕，说明未经包埋的精油具有很强的挥发性；PVA 微球和 PVA 丁香精油微球热分解均分为 3 个阶段，与丁艳然^[31]的研究结果相符。PVA 微球初始阶段（30~290 °C）的质量损失主要归因于残余小分子和微量水分的挥发；在第二阶段（290~500 °C），PVA 经历热分解，高分子链发生断裂和降解，导致其显著的质量损失；最后一个阶段（500~700 °C）为炭化过程，固体残留物进一步热分解^[32]。PVA 丁香精油微球第一阶段（30~250 °C）的质量损失主要与微球表面丁香精油中少量的水分蒸发有关；第二阶段（250~450 °C）微球质量进入迅速失重阶段，此时微球结构因温度升高而破坏，丁香精油迅速挥发，表明丁香精油在 PVA 微球中得到了有效的封装；第三阶段（450~700 °C）质量损失趋于平缓，热反应接近完成。

通过上述分析可以发现，PVA 微球和 PVA 丁香精油微球均在 250 °C 以上的温度才开始显著分解，PVA 丁香精油微球的热失重温度相较于丁香精油有所提高，表明其具有良好的热稳定性，适合常温下使用，适用于实际应用场景。

2.4.4 溶胀率分析

图 11 为 PVA 丁香精油微球溶胀率随时间变化的情况。

由图 11 可以看出，PVA 丁香精油微球溶胀率与时间总体上呈正相关，0~4 h 微球快速膨胀，4 h 后溶胀速率逐渐降低，至 14 h 时，微球达到饱和状态，溶胀率为 104.40%，与廖囡囡等^[33]研究结果一致，

表明 PVA 丁香精油微球具有很好的溶胀能力，也证明该微球有较高包埋精油的能力^[34]。

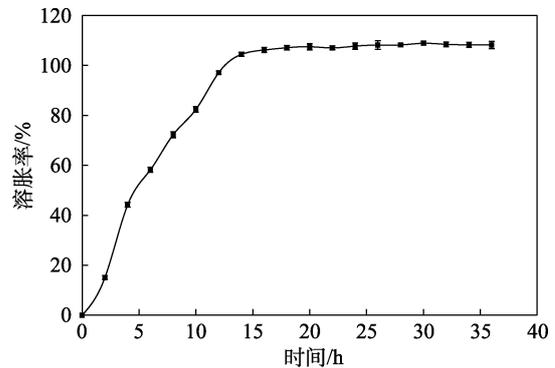


图 11 PVA 丁香精油微球溶胀率

Fig. 11 Swelling rate of PVA clove essential oil microspheres

2.5 PVA 丁香精油微球模拟释放结果分析

图 12 为 PVA 丁香精油微球在不同 pH 条件下的释放情况。

由图 12 可以看出，PVA 丁香精油微球在不同 pH 下的释放趋势大致相同，呈现两个显著的阶段：初期快速释放阶段（0~10 d），主要由于微球表面附着的未包埋精油及包埋在微球表层附近精油的快速扩散^[35]；缓慢释放阶段（11~25 d），此阶段释放速率逐渐降低并趋于稳定，表明微球对丁香精油具有缓释能力。

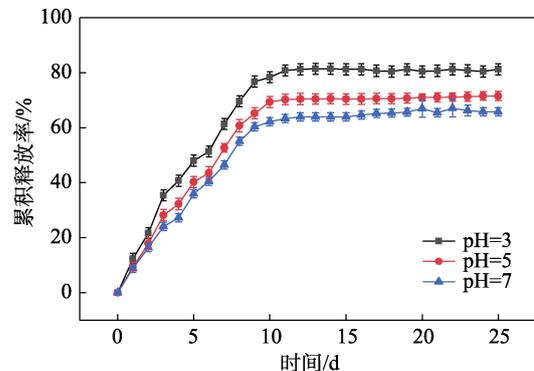


图 12 不同 pH 下 PVA 丁香精油微球累积释放率随时间的变化

Fig. 12 Change of cumulative release rate of PVA clove essential oil microspheres at different pH with time

pH 的影响带来丁香精油的释放。pH=3 时，丁香精油在 25 d 内累积释放量为 81.20%；pH=5 时，累积释放率为 71.53%；pH=7 时累积释放率最低，仅为 65.75%。在不同的环境条件下丁香精油累积释放率均>65%，能有效地发挥缓释作用，且在酸性条件下累积释放率高于中性条件下的累积释放率，这可能是因为，在酸性环境下，PVA 亲水性增强，导致微球内部的丁香精油更易于释放。

2.6 PVA 丁香精油微球对蓝莓的保鲜效果

2.6.1 外观品质分析

图13为不同贮藏阶段的蓝莓果实外观品质实物图。

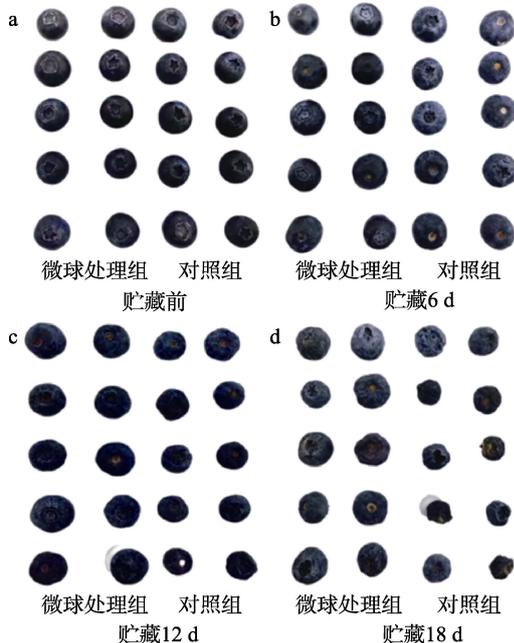


图13 不同贮藏阶段蓝莓外观品质实物图

Fig. 13 Blueberries quality appearance at different storage stages

由图13可以看出,在贮藏6 d时,对照组和微球处理组的蓝莓果实均未出现显著皱缩或腐烂,但微球处理组的蓝莓更加饱满,颜色更为鲜艳。贮藏12 d时,两组蓝莓果实均表现出一定程度的皱缩,对照组果实开始出现微小的白色斑点,颜色加深,微球处理组的果实皱缩程度较轻,过度成熟迹象较少;贮藏18 d时,对照组的蓝莓果实皱缩明显,并出现明显的腐烂现象,部分果实斑点增多,颜色变暗,而微球处理组的蓝莓果实外观保持较好,腐烂程度及皱缩程度均较轻。结果表明,PVA丁香精油微球处理能有效延缓蓝莓果实的外观品质下降。

2.6.2 硬度分析

果实硬度是衡量蓝莓品质和货架寿命的关键指标,其下降主要由于果胶酶降解细胞壁多糖,导致细胞壁结构完整性受损。图14为PVA丁香精油微球对蓝莓贮藏过程中硬度的影响。

由图14可以看出,在贮藏期间,对照组和微球处理组蓝莓果实的硬度均随着贮藏时间的增加而下降,而微球处理组的果实硬度始终高于对照组。贮藏18 d时,微球处理组和对照组的果实硬度分别比初始值下降了12.3%和16.1%。结果表明,丁香精油通过抑制纤维素酶和果胶裂解酶的活性,防止蓝莓细胞壁多糖的降解,从而减缓果实硬度的下降。这与戴瑶等^[8]的研究结果一致。

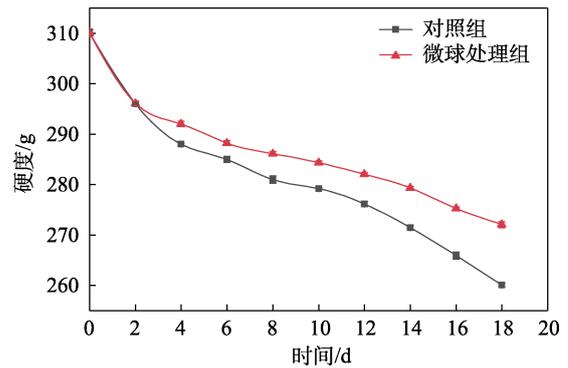


图14 PVA丁香精油微球对蓝莓贮藏过程中硬度的影响

Fig. 14 Effect of PVA clove essential microspheres on hardness of blueberries during storage

2.6.3 腐烂率分析

蓝莓果实在贮藏过程中的腐败现象主要表现为果实软化、果皮塌陷、果实渗漏以及霉斑感染等。图15为PVA丁香精油微球对蓝莓贮藏过程中腐烂率的影响。

由图15可以看出,在贮藏期间,两组蓝莓果实的腐烂率随着贮藏时间的增加大体上均呈上升趋势,在18 d时,对照组和微球处理组的腐烂率分别为16.6%和13.3%,表明PVA丁香精油微球中的丁香精油通过抑制腐败菌的生长,减缓了蓝莓果实的腐败。与黎汉清等^[36]的研究结果一致,证实了丁香精油的抑菌效果和延长果实货架期的潜力。

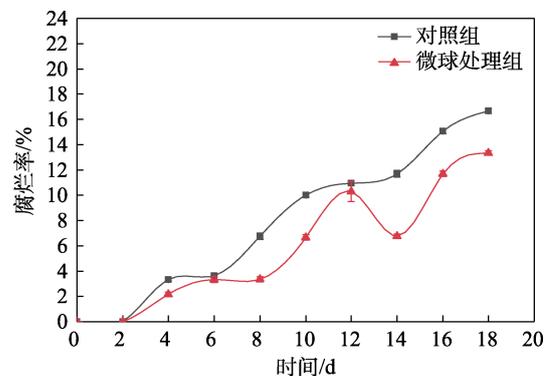


图15 PVA丁香精油微球对蓝莓贮藏过程中腐烂率的影响

Fig. 15 Effect of PVA clove essential oil microspheres on decay rate of blueberries during storage

2.6.4 失重率分析

图16为PVA丁香精油微球对蓝莓贮藏过程中失重率的影响。

由图16可以看出,对照组和微球处理组的蓝莓果实的失重率均随着贮藏时间的增加而上升。0~18 d内,微球处理组蓝莓失重率均低于对照组,18 d时,对照组蓝莓失重率为17.10%,而微球处理组仅为9.82%,表明PVA丁香精油微球处理可以减少蓝莓质量的损失。

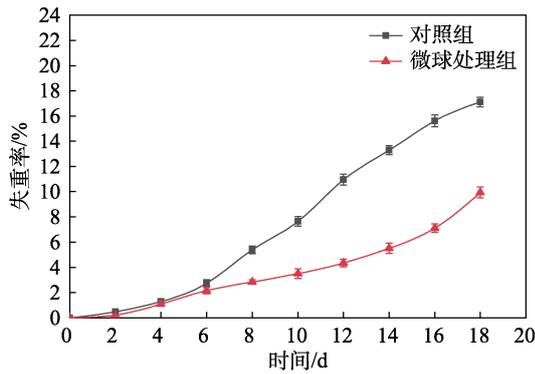


图 16 PVA 丁香精油微球对蓝莓贮藏过程中失重率的影响
Fig. 16 Effect of PVA clove essential oil microspheres on weight loss rate of blueberries during storage

2.6.5 TA 含量分析

TA 含量对蓝莓的口感有很大影响。图 17 为 PVA 丁香精油微球对蓝莓贮藏过程中 TA 含量的影响。

从图 17 可以看出，在贮藏期间，两组蓝莓果实的 TA 含量整体上随着贮藏时间呈先下降后上升再下降的趋势。这是因为，果实成熟过程中，有机酸被逐渐分解为糖类，随着贮藏时间的延长，呼吸作用导致糖类转化为酸类物质，使 TA 含量上升。

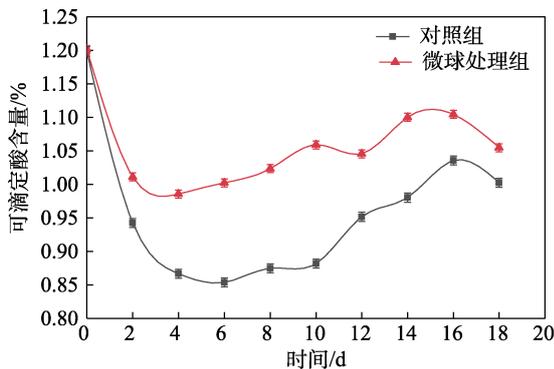


图 17 PVA 丁香精油微球对蓝莓贮藏过程中可滴定酸含量的影响
Fig. 17 Effect of PVA clove essential oil microspheres on titratable acids in blueberry during storage

与对照组相比，微球处理组的 TA 含量下降均远小于对照组，表明 PVA 丁香精油微球处理能减缓蓝莓的新陈代谢，维持果实的品质，延长果实的贮藏保鲜期，与钟秋夏等^[20]的研究结果一致。

2.6.6 PPO 活性分析

PPO 是引起蓝莓酶促褐变的主要物质。图 18 为 PVA 丁香精油微球对蓝莓贮藏过程中 PPO 活性的影响。

由图 18 可以看出，在贮藏 6 d 后，微球处理组蓝莓 PPO 活性低于对照组。因此，PVA 丁香精油微球处理能有效抑制蓝莓 PPO 活性，与石泽栋等^[37]关于牛至精油微胶囊对杏果实 PPO 活性影响的结果一致。

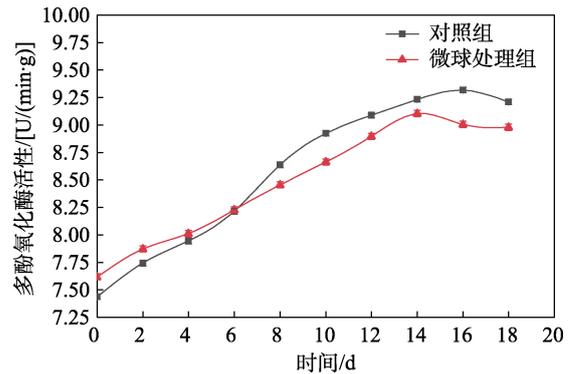


图 18 PVA 丁香精油微球对蓝莓贮藏过程中多酚氧化酶活性的影响
Fig. 18 Effect of PVA clove essential oil microspheres on polyphenol oxidase activity during blueberry storage

3 结论

(1) 丁香精油相较于冬青精油、柠檬精油和薄荷精油，对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和青霉菌抑菌率最高，MIC 最低。

(2) 乳化交联法制备 PVA 丁香精油微球最佳条件为：PVA 质量分数 4%、Span 80 用量 2.0 g、乳化温度 48 °C。在此条件下制备的 PVA 丁香精油微球包埋率为 72.69%。

(3) PVA 丁香精油微球形态规整，较为分散，结构致密，平均粒径为 40 μm 左右，具备较好的溶胀能力（溶胀率 104.40%）；在不同 pH（3、5、7）下，25 d 内丁香精油总释放率 > 65%，缓释效果良好；在酸性环境中释放更为迅速，适用于蓝莓贮藏过程中的酸性环境。

(4) 在蓝莓贮藏期间，微球处理组的硬度、腐烂率、失重率、TA 含量及 PPO 活性指标变化均优于对照组，有效延缓了蓝莓的腐败变质，保持了营养价值 and 品质。

本文制备的 PVA 丁香精油微球以其优异抑菌性能和缓释特性，为食品保鲜领域提供了一种有效的方法，具有一定应用于其他易腐食品（如水果、蔬菜和海鲜等）保鲜的潜力，从而减少食品浪费，保障食品安全，维持食品营养价值和品质。

参考文献：

- [1] MO Z M (莫曾梅). Postharvest problems of fruits and vegetables and development of storage and preservation[J]. *Farm Products Processing (农产品加工)*, 2019(7): 78-80.
- [2] OLMEZ H. Foodborne pathogenic bacteria in fresh-cut vegetables and fruits[M]. Salt Lake City, Academic Press, 2016: 151-166.
- [3] WANG J Y (王佳宇), HU W Z (胡文忠), GUAN Y G (管玉格), et al. Research progress on the bacteriostatic mechanism of limonene and its application in fruit and vegetable preservation[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2021, 42(14):

- 414-419.
- [4] LI Y R (李亚茹), ZHOU L Y (周林燕), LI S R (李淑荣), *et al.* Antibacterial activity and mechanism of action of plant essential oils and their main components from fruits and vegetables: A review[J]. Food Science (食品科学), 2014, 35(11): 325-329.
- [5] RONG P X (荣培秀), HE X Q (何晓琴), WANG J Q (王金秋), *et al.* Research progression functional properties of plant essential oils and their applications in fresh keeping of fruits and vegetables[J]. Food & Machinery (食品与机械), 2022, 38(5): 226-233, 240.
- [6] TANG Y J (汤友军), LU X X (鲁晓翔). Research progress on stability improvement of plant essential oil and its application in food[J]. Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2020, 41(7): 353-357.
- [7] YAO Y N (姚依妮), SUN J M (孙建明), LI Z (李昭), *et al.* Research progress of plant essential oils in fruit and vegetable preservation[J]. Light Industry Science and Technology (轻工科技), 2021, 37(5): 17-18, 21. DAI Y (戴瑶), CHEN Y Y (陈玥琰), ZHANG X (张翔), *et al.* Preparation of composite antibacterial microcapsules of nonanal and carvacrol and its application in blueberry preservation[J]. Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业), 2024, 50(9): 238-247.
- [8] LIU Y (刘毅), LI B L (李柏良), GAO B S (高宝善), *et al.* Fabrication and antioxidant properties of carvacrol/gelatin/polyvinyl alcohol fibrous membranes[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(9): 1910-1918.
- [9] CHI W R (迟文锐), WANG Y F (王一妃), MI C H (牟聪慧), *et al.* Study on polyvinyl alcohol/sophora japonica extract composite antioxidant film[J]. Forest Engineering (森林工程), 2022, 38(6): 69-74.
- [10] WANG C P (王超萍), YIN X T (尹向田), DING Y (丁燕), *et al.* Progress in the extraction technology of essential oil from rose[J]. Jiangsu Agricultural Sciences (江苏农业科技), 2020, 48(23): 36-40.
- [11] ZHANG L H (张林会), DENG N (邓楠), KUANG C T (旷春桃). Antimicrobial activity of kinds of plant essential oils and analysis of their antibacterial components[J]. China Condiment (中国调味品), 2023, 48(2): 31-34.
- [12] LU J (卢靖), ZHANG L Z (张丽珠), WANG X P (王秀萍), *et al.* Study on antibacterial and antioxidant activities of essential oil of *Nardostachys chinensis*[J]. The Food Industry (食品工业), 2014, 35(4): 91-94.
- [13] GUO H (郭菡), XU R M (徐溶蔓), YUAN M (原梦), *et al.* Bacteriostatic test of ethanol extract of *Eucommia ulmoides* leaves[J]. Journal of Henan University of Science and Technology (Natural Science) [河南科技大学学报 (自然科学版)], 2023, s 44(4): 91-98, 9-10.
- [14] CHANG X Y (常香玉), LI H Q (李慧卿), CAO Y X (曹叶霞), *et al.* Comparison of emulsification cross-linking method and solvent evaporating technique for preparation of microsphere encapsulating lemon essential oil[J]. Food & Machinery (食品与机械), 2021, 37(9): 60-65.
- [15] LI G L (李国良), LIU X P (刘香萍). Preparation and slow-release properties of *Cinnamomum cassia* leaves essential oil/ β -cyclodextrin microcapsules[J]. Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业), 2021, 41(4): 35-41.
- [16] XIN L L (辛露露), ZHANG Y (张雨), LIU B C (刘宝传), *et al.* Preparation and release behavior of avermectin microspheres[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(4): 652-657.
- [17] CUI Z Y (崔琢玉), LI Y (李洋), FENG X (冯鑫), *et al.* Characterization and pH-response release of chitosan- polyvinylpyrrolidone hydrogelfilms loaded with tea polyphenols[J]. Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报), 2024, 41(1): 240-249.
- [18] XU T H (徐瞳晖). Research on quality changes of blueberry during freezing and thawing process[D]. Harbin: Northeast Forestry University (东北林业大学), 2021.
- [19] ZHONG Q X (钟秋夏), ZHENG H Y (郑海英), ZHU Y L (朱燕丽), *et al.* Preparation of thymol-containing microcapsules and its application in strawberry preservation[J]. Food Science (食品科学), 2023, 44(11): 167-176.
- [20] WANG X (王鑫), LUO Y (罗钰), XIU W Y (修伟业), *et al.* Preparation and fruit preservation performance of sweetcorn cob polysaccharide nano emulsion coating[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(7): 1520-1531.
- [21] HAIDER M, ABDIN S M, KAMAL L, *et al.* Nanostructured lipid carriers for delivery of chemotherapeutics: A review[J]. Pharmaceutics, 2020, 12(3): 288-289.
- [22] CAO J K (曹建康), JIANG W B (姜微波), ZHAO Y M (赵玉梅). Postharvest physiological and biochemical experiment guidance for fruits and vegetables[M]. Beijing: China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 2013.
- [23] MENG Y (孟一), ZHANG Y H (张玉华), CHEN D J (陈东杰), *et al.* Preparation of plant essential oil microcapsule and its antibacterial property[J]. The Food Industry (食品工业), 2023, 44(1): 26-31.
- [24] DONG L L (董路路), REN C T (任春涛), ZHANG X H (张新华), *et al.* Antibacterial effect of six plant essential oil on *Botrytis cinerea* and *Penicillium* of fruits and vegetables[J]. Food Science and Technology (食品科技), 2019, 44(8): 211-216.
- [25] DONG J Q (董佳群). Synthesis and properties of polyvinyl alcohol microspheres[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology (中国矿业大学), 2016.
- [26] YANG X Y (杨小云), LIU F R (刘芙蓉), CHEN C (陈晨), *et al.* Preparation of rape pollen starch microspheres via emulsion-chemical cross-linking method[J]. Cereals & Oils (粮食与油脂), 2019, 32(11): 7-10.
- [27] BAI S Y (柏双艳), YANG Y F (杨雨帆), ZOU H (邹浩), *et al.* Study on the preparation process of tea polyphenol chitosan microcapsules [J]. Cereals & Oils (粮食与油脂), 2023, 36(8): 101-104.
- [28] DONG J Q (董佳群), CHEN F M (陈凤舞), TENG S H (滕淑华). Investigations on preparation parameters of polyvinyl alcohol microspheres by emulsion crosslinking method[J]. Materials Reports (材料导报), 2015, 29(4): 77-81.
- [29] HOU Z Q (侯振奇), ZHAO T Q (赵天勤), CAO X Y (曹献英), *et al.* Study on the preparation of cassava starch microspheres[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2013, 41(12): 60-62.
- [30] DING Y R (丁艳然). Study on preparation and properties of stork-polyvinyl alcohol microcapsule composite fabric[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University (天津工业大学), 2018.
- [31] GAO H F (高红芳). Preparation and study on controlled release property of antibacterial packaging film based on the system of cinnamaldehyde/poly(vinyl alcohol)[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology (陕西科技大学), 2018.
- [32] LIAO N N (廖囡囡), YANG X X (杨旭霞), WU L J (吴丽娟), *et al.* Preparation and characterization of polyvinyl alcohol microspheres [J]. Journal of Materials Science and Engineering (材料科学与工程学报), 2018, 36(5): 764-768, 738.
- [33] YU J Y (于江颖), SONG R D (宋仁德), LIU X C (刘晓畅), *et al.* Process optimization of $MgCl_2$ -glutamine aminotransferase synergistically induced glycosylated soybean isolate protein gels and preparation and performance evaluation of their microencapsulations [J]. Journal of Food Safety & Quality (食品安全质量检测学报), 2022, 13(14): 4575-4581.
- [34] KEAWCHAOON L, YOKSAN R. Preparation, characterization and *in vitro* release study of carvacrol-loaded chitosan nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 84(1): 163-171.
- [35] LI H Q (黎汉清), LUO W H (罗文瀚), XIAO G S (肖更生), *et al.* Preparation of microcapsule of clove essential oil and preservation effect on strawberry[J]. Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业), 2021, 47(21): 191-196.
- [36] SHI Z D (石泽栋), JIANG Y P (蒋雅萍), SUN Y J (孙英杰), *et al.* Preparation and characterization of oregano essential oil microcapsules and its effect on quality preservation of apricot fruit during storage [J]. Food Science (食品科学), 2021, 42(11): 186-194.