

疏水改性海藻酸钠衍生物包埋丁香油的释放性

游柳青¹, 王利强^{1,2}, 樊世芳¹, 张新昌^{1,2}, 卢立新^{1,2}, 刘迪¹

(1.江南大学, 无锡 214122; 2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 无锡 214122)

摘要: **目的** 通过化学方法将月桂醇与海藻酸钠接枝共聚形成两亲共聚物, 对丁香油进行包埋形成微胶囊, 使其具有一定的缓释性和良好的抗菌效果。**方法** 利用两亲共聚物包埋丁香油形成包合物, 采用单因素实验法, 以包埋率为指标, 评价月桂醇与海藻酸的接枝率对包埋率的影响, 并在此基础上评价接枝率对缓释性以及不同环境下的稳定性和抗菌性能。**结果** 在一定范围内包埋率随着接枝率的增大而升高; 丁香油微胶囊的挥发率为 14.11%, 远低于丁香油的挥发率 61.25%; 释放试验中, 丁香油微胶囊的缓释性明显优于未改性海藻酸钠, 丁香油微胶囊能稳定缓慢地释放抗菌成分, 控制大肠杆菌的生长。**结论** 月桂醇改性海藻酸钠包埋丁香油形成的微胶囊具有一定的缓释和抗菌性能, 突破了丁香油因挥发性强而存在的应用限制。

关键词: 海藻酸钠; 抗菌包装; 缓释; 食品安全

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)17-0064-06

Release of Clove Oil Embedded by Hydrophobically Modified Sodium Alginate Derivative

YOU Liu-qing¹, WANG Li-qiang^{1,2}, FAN Shi-fang¹, ZHANG Xin-chang^{1,2}, LU Li-xin^{1,2}, LIU Di¹

(1.Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The work aims to form amphiphilic copolymer of laurinol and sodium alginate through graft copolymerization by chemical methods, embed clove oil and then form microcapsules of sustained release and stability in different environments. Amphiphilic copolymer was used to embed clove oil and then form microcapsules. The effect of amphiphilic copolymers graft ratio on encapsulation efficiency was evaluated by using single factor experiment method with the embedding rate as the index. Then its effect on release and stability of microcapsules under different conditions was also evaluated on this basis. Results showed, in a certain range, embedding rate rose with the increase of grafting increases; the volatilization rate of clove oil microcapsule was 14.11%, far below its evaporation rate 61.25%; in release assay, sustained release of clove oil microcapsule was significantly better than unmodified sodium alginate. Clove oil microcapsule could release antibiotic constituents stably and slowly and could control the growth of escherichia coli. In conclusion, clove oil microcapsule that is formed by embedding of modified laurinol and sodium alginate has certain sustained release and mold resistance properties, and expands the scope of application of clove oil.

KEY WORDS: sodium alginate; antimicrobial packaging; sustained release; food safety

收稿日期: 2016-03-11

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (JUSRP21115); 江南大学校助研究生实践创新项目 (1075210232141410; 1075210232158110)

作者简介: 游柳青 (1990—), 男, 江西吉安人, 江南大学硕士生, 主攻食品包装技术。

通讯作者: 王利强 (1977—), 男, 甘肃武都人, 博士, 江南大学副教授, 主要研究方向为食品包装技术。

海藻酸衍生物无毒,可降解,有良好的生物相容性,其中海藻酸钠衍生物可与二甲阳离子比如钙离子交联形成凝胶微球^[1],学者利用这些特性包埋抗菌分子制备成的抗菌包装材料具有一定的稳定性和抗菌效果^[2-3],然而这种交联结构容易遭到外界环境的破坏,在几小时内水凝胶的初始机械性能和溶胀性能迅速下降^[4]。为了提高海藻酸衍生物包埋抗菌物的稳定性,对海藻酸衍生物进行改性研究。如熊诚^[5]等通过化学方法使庚胺与海藻酸钠反应制得烷基修饰的疏水性海藻酸钠,海藻酸钠接枝疏水基团后,形成两亲性共聚物,而两亲性共聚物在溶液中可自组装成特定的超分子有序聚集体,即胶束,当水溶液中的质量浓度超过临界胶束质量浓度时,会发生自组装行为,形成亲水性片段为壳、疏水性片段为核的高分子胶束^[6-7]。在加入抗菌成分之前,对海藻酸钠进行疏水改性,使其具有两亲性,形成的结构以亲水性的海藻酸钠为主链(骨架)接枝共聚疏水基团,包埋抗菌分子形成微胶囊结构应用于缓释材料有很大的研究价值^[8-9]。

丁香油主要成分为丁香酚,具有一定的抗菌性能,但是丁香油在外界环境中易挥发,对光、温度比较敏感,而且水溶性极低,这些都阻碍其在抗菌包装材料中的应用^[10-12]。该实验采用 EDC-HCl 和 DMAP 催化体系,月桂醇接枝共聚海藻酸形成两亲接枝共聚物,使用红外光谱表征验证共聚物的形成,以包埋率为评价指标,研究月桂醇与海藻酸的接枝率对包埋效果的影响,并在此基础上研究两亲共聚物包埋丁香油其缓释性和在不同环境下的稳定性。

1 实验

1.1 材料与仪器

十二醇、丁香油、氯化钙、二甲基亚砷(DMSO)、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺盐酸盐(EDC-HCL)、对甲苯磺酸、无水乙醇、三氯甲烷、碳酸氢钠、牛肉浸膏、琼脂粉均采购自江南大学实验物质与设备处,4-二甲基吡啶(DMAP)、海藻酸及海藻酸钠采购自阿拉丁试剂公司。

仪器:高速搅拌机(IKA 公司)、离心机(上海)、真空干燥箱、大龙移液器、FC104 电子分析天平(上海精密科学仪器有限公司)、磁力搅拌器(江苏荣华仪器制造有限公司)、UV-2000 型紫外-可见光光度计(尤尼柯(上海)仪器有限公司)、Nicolet

Nexus 傅立叶变换红外光谱(Thermo Electron Corporation)、手提式压力蒸汽灭菌锅(上海申安医疗器械厂)、智能人工气候箱(常州诺基仪器有限公司)、单人净化工作台(苏净净化设备有限公司)、台式恒温振荡器(常州诺基仪器有限公司)、生化培养箱(上海博迅实业有限公司医疗设备厂)。

1.2 方法

1.2.1 月桂醇改性海藻酸衍生物的制备与表征

根据刘若林^[13]提供的制备方法,取 1 g 海藻酸钠,放入甲酰胺和 N,N-二甲基甲酰胺的体积比为 10:9 的混合溶液,并迅速加入适量的对甲苯磺酸,搅拌酸化 35 min,加入适量 EDC-HCl 和 DMAP 搅拌均匀,再加入适量的月桂醇,在 55℃ 水域下搅拌反应 24 h。将得到的溶液倒入其 5 倍体积的乙醇溶液中,并迅速对其离心(5000 r/min,15 min),对沉淀物进行真空干燥,将得到的干燥物溶解在去离子水中,搅拌溶解完全,加入适量的 NaHCO₃(2%),调节溶液的 pH 值为 7,将最终溶液真空干燥得到的海藻酸钠接枝共聚月桂醇(SA-Da)。用压片法制备样品,在红外光谱上测定 SA-Da 的光谱图,验证共聚物的形成。

1.2.2 丁香油微胶囊的制备

称取一定量的月桂醇改性海藻酸衍生物,完全溶解在 15 mL 去离子水中,制备成空白胶束,随后加入称取 0.6 g 丁香油已经完全溶解在 5 mL 无水乙醇的溶液,将两者充分搅拌混合 2 h,真空冷冻干燥,得到月桂醇改性海藻酸衍生物包埋丁香油的丁香油微胶囊。

1.2.3 丁香油微胶囊的释放试验

1) 丁香油微胶囊挥发性试验。量取 250 mg 丁香油和 0.5 g 丁香油微胶囊分别加入 25 mL 烧杯中,置放到 100℃ 烘箱中,每隔 2 h 称量残余物质量,计算挥发率。

2) 丁香油微胶囊在密闭容器中的释放试验。精确称量月桂醇改性海藻酸衍生物包埋丁香油的成品 1.0 g,均匀地平铺在玻璃面板上,将面板置于密闭的干燥器(含有饱和盐溶液,控制干燥器中的相对湿度),并将干燥器分别放置在恒温箱中,间隔 48 h 换气 4 min,并测量残留量,研究其在密闭容器中的释放行为。

3) 丁香油胶囊在无水乙醇中的释放试验。首

先绘制丁香油在无水乙醇中其质量浓度与吸光度的标准曲线。丁香油在无水乙醇溶液中,在紫外 280 nm 处有最大吸收光度,准确量取 100 L 丁香油并用无水乙醇溶液定容至 100 mL,再用移液枪分别量取 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 L 已经稀释的溶液定容至 10 mL,在 280 nm 处测量吸光度(每个点重复测试 5 次,取其均值),用数据处理软件得到丁香油在无水乙醇溶液中其质量浓度与吸光度的回归方程。

准确称量月桂醇改性海藻酸衍生物包埋丁香油的成品,置放到透析袋中,然后放入密闭的玻璃瓶,加入无水乙醇定容至 50 mL,放置于恒温(4 ℃)稳定环境中,定期用移液枪量取 1 mL 溶液定容至 10 mL,并在原来的溶液中补充 1 mL 无水乙醇,保持玻璃瓶溶液相对稳定,在 280 nm 处测量吸光度(每个点重复测试 5 次,取其均值),根据标准回归方程得到此时丁香油在无水乙醇中的质量浓度,绘制丁香油的累积释放曲线。

1.2.4 丁香油微胶囊抗菌性能测定

采用王利强^[11]提供的方法对大肠杆菌培养活化、稀释,选取 10^7 cfu/mL 的菌悬浮液,从菌悬浮液中吸取 0.1 mL,加入含有牛肉膏蛋白胨琼脂培养基,用无菌涂布环在培养基平板上涂布均匀,用无菌处理过的镊子将丁香油微胶囊和对照组(海藻酸钠)放入培养皿中,每组分别平行 3 个样,于 37 ℃ 培养箱中培养,测量抑菌圈直径。

2 结果与讨论

2.1 月桂醇改性海藻酸钠衍生物的特征

海藻酸钠是一种天然的多糖聚合物,含有大量的羟基,经过一定的活化,能够交联疏水基团^[5]。月桂醇基是一种疏水性很强的基团,与酸化后的海藻酸钠在 EDC-HCl/DMAP 反应体系下,能够形成具有一定接枝率的海藻酸钠与月桂醇的聚合物。

海藻酸钠与月桂醇改性海藻酸钠的红外光谱见图 1,可以看出,未改性的海藻酸钠与改性后海藻酸钠相比较,改性后的海藻酸钠在 1735 和 2845 cm^{-1} 处出现微弱的吸收峰,1735 cm^{-1} 处可推断为酯基(C=O)振动伸缩峰,2845 cm^{-1} 处为亚甲基的碳氢伸缩振动吸收峰^[5-7],海藻酸钠分子中并没有亚甲基,因而,海藻酸钠中羧基与月桂醇的羟基发生

了酯化反应,形成新的物质,即海藻酸与月桂醇的聚合物。

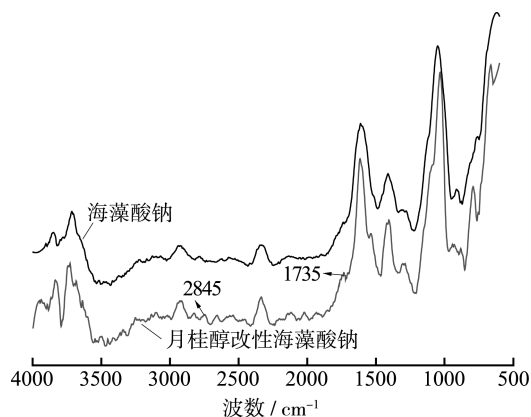


图1 海藻酸钠与月桂醇改性海藻酸钠的红外光谱
Fig.1 IR spectra of SA and SA-Da

2.2 接枝率对包埋率的影响

称取海藻酸的质量 m , 分别与 0.5, 1.0, 1.5 g 月桂醇反应, 并分别编号为 Da-1, Da-2, Da-3, 在得到海藻酸与月桂醇的反应干燥物(Alg-Da), 称取其质量 m_1 , 加入适量的 NaHCO_3 (2%), 调节其溶液 pH 值为 7, 将最终溶液真空干燥, 得到海藻酸钠接枝共聚月桂醇, 称取其质量为 m_2 , 包埋丁香油得到微胶囊的质量为 m_3 , 接枝率 G 的计算公式:

$$G = (m_1 - m) / m_1 \times 100\% \quad (1)$$

包埋率 L 的计算公式:

$$L = (m_3 - m_2) / m_3 \times 100\% \quad (2)$$

海藻酸与月桂醇的质量比为 1:4, 其接枝率达到 12.15%, 在质量比为 1:5, 其接枝率达到 20.30%, 随着月桂醇的增加, 接枝率出现先增加后减少的趋势, 当质量比为 1:5 时达到最大。海藻酸钠对丁香油的包埋率为 10.25%, 改性后的 Da-1, Da-2, Da-3 分别达到 24.86%, 35.28%, 35.10%, 有着明显的提升, 结果见表 1。其中 SA 为海藻酸钠包埋丁香油; Da-1 为月桂醇与海藻酸钠质量比为 4:1 接枝共聚物包埋丁香油; Da-2 为月桂醇与海藻酸钠质量比为 5:1 接枝共聚物包埋丁香油; Da-3 为月桂醇与海藻酸钠质量比为 6:1 接枝共聚物包埋丁香油; $m_a : m_d$ 为海藻酸与月桂醇的质量比; m_c 为丁香油的质量。随着接枝率的提升, 聚合物中的疏水基团月桂醇基不断增加, 其疏水性能得到改善, 包埋率不断的增大, 在丁香油的包埋效果上有明显的提升。

表 1 接枝率与包埋率结果
Tab.1 Results of grafting ratio and embedding rate

物质	$m_a : m_d$	m_1/g	$G/\%$	m_2/g	m_c/g	m_3/g	$L/\%$
SA	纯海藻酸钠	1.0	0	1.0	0.6	1.138	10.05
Da-1	1 : 4	1.1383	12.15	1.0	0.6	1.331	24.86
Da-2	1 : 5	1.2547	20.30	1.0	0.6	1.545	35.28
Da-3	1 : 6	1.2513	20.08	1.0	0.6	1.541	35.10

2.3 丁香油微胶囊的释放研究

2.3.1 挥发性试验

丁香油挥发率 V_m 和丁香油微胶囊的挥发率 V_g 的计算公式：

$$V_m = (m_4 - m_5) / m_4 \times 100\% \tag{3}$$

$$V_g = (m_6 - m_7) / m_6 \cdot L \times 100\% \tag{4}$$

式中： m_4 为初始丁香油质量(mg)； m_5 为某时刻的残余质量(mg)； m_6 为丁香油微胶囊的初始质量(mg)； m_7 为某时刻丁香油微胶囊的残余质量(mg)。

丁香油具有较强的挥发性，制备丁香油微胶囊的目的就是要降低丁香油在外界环境下的挥发率，见图 2，在 100 ℃ 高温环境下，未作任何处理的丁香油快速的挥发，在 20 h 后，挥发率达到 61.25%，而丁香油微胶囊的挥发率为 14.11%，远低于丁香油的挥发率，因而，月桂醇改性海藻酸钠制备的丁香油微胶囊可以显著地改善丁香油的挥发性。

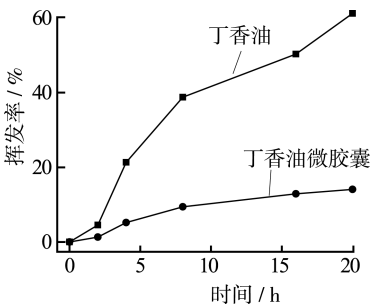


图 2 20 h 内丁香油与丁香油微胶囊的挥发率
Fig.2 Evaporation rate within 20 hours of clove oil and microcapsules

2.3.2 空气中的释放试验

丁香油微胶囊在密闭容器中累积释放率的计算公式：

$$Q_g = (m_8 - m_9) / m_8 \cdot L \times 100\% \tag{5}$$

式中： Q_g 为丁香油微胶囊在密闭容器中的释放率(%)； m_8 为丁香油微胶囊的初始质量(mg)； m_9 为

某时刻丁香油微胶囊的残余质量(mg)。

在相对稳定的环境中，丁香油有强挥发性，能够快速向空气扩散。丁香油微胶囊在常温常压下的累积释放率见图 3，可以看出，未改性海藻酸钠直接包埋丁香油在前 20 d 保持较快的释放速率，25 ~ 28 d 内，其释放速率减缓，包埋的丁香油几乎消耗殆尽，累积释放率达到 88%。经改性海藻酸钠包埋丁香油形成微胶囊，其缓释性能得到提升，在前 4 d，释放速率较快，累积释放率分别为 20.12%，19.37%，20.15%，几乎与未改性海藻酸钠保持一致，这是由于样品的表面有残留的丁香油导致，随着时间的推移，在 4 ~ 28 d，其释放速率减缓，保持相对稳定的释放速率，28 d 后累积释放率分别为 60.02%，51.52%，54.81%，与未改性样品形成明显的差异。不同接枝率的丁香油微胶囊其释放过程趋势保持一致，Da-1 的丁香油的释放速率大于 Da-2，Da-3 与 Da-2 几乎保持相同速率和趋势，随着接枝率的提高，其释放速率也相应减缓。因而，月桂醇改性海藻酸钠包埋丁香油形成的微胶囊，在空气中能够持续缓慢地释放丁香油，具有一定的缓释性能。

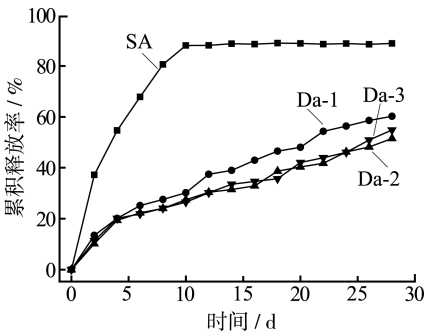


图 3 丁香油微胶囊在常温常压下的累积释放率
Fig 3 Clove oil microcapsule cumulative release rate in a closed container

2.3.3 模拟溶液中的释放试验

丁香油在模拟溶液中质量浓度与吸光度的线性回归方程和纳米胶囊在模拟溶液中累积释放率

的公式计算:

$$y=0.1023x+0.0009, R^2=0.9941 \quad (7)$$

$$Q_m = xV / m_{10}L \times 100\% \quad (8)$$

式中: y 为吸光度; x 为某时刻丁香油在模拟溶液中的质量浓度(mg/mL); V 为模拟溶液的体积(mL); Q_m 为丁香油纳米胶囊在模拟溶液中累积释放率(%); m_{10} 为丁香油纳米胶囊的初始质量(mg)。

丁香油能够快速地在无水乙醇中溶解, 初始状态下微胶囊样品的表面都含有少量的未包埋的丁香油, 丁香油微胶囊在模拟溶液中的累积释放率见图4, 在前4 h, 4个样品都快速地释放丁香油, 未改性的海藻酸钠释放速率远远大于改性后制备的丁香油微胶囊, 未改性的海藻酸钠2 h后累积释放率达到73.1%, 说明海藻酸钠溶液与丁香油混合并不能对丁香油包埋, 大量的丁香油依附在海藻酸钠表面。

不同接枝率形成的微胶囊在模拟溶液中的释放率曲线保持相同的趋势, 初期大量的释放, 等到微胶囊表面的丁香油释放完, 释放过程趋于缓慢平稳, 在200 h, Da-1, Da-2, Da-3的累积释放率分别为72.09%, 57.31%, 59.36, Da-1的累积释放速率大于Da-2, Da-3与Da-2几乎保持相同速率和趋势, 随着接枝率的提升, 疏水基团的增加, 形成的丁香油微胶囊能够更加稳定地在模拟溶液中缓慢释放, 缓释性能得到一定的提升。

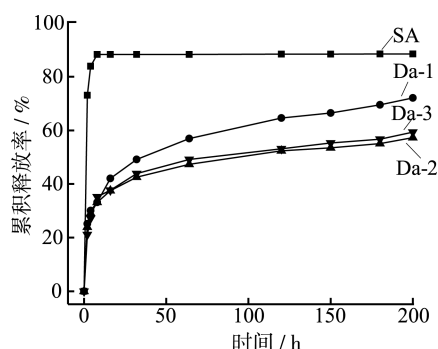


图4 丁香油微胶囊在模拟溶液中的累积释放率

Fig 4 Clove oil microcapsule cumulative release rate in simulated solution

2.2.4 丁香油微胶囊抗菌效果

丁香油的抗菌效果是根据抑菌圈面积大小来评价的, 不同接枝率的丁香油微胶囊大肠杆菌的抑菌圈面积随着时间的变化曲线见图5。由于有少量丁香油依附在微胶囊表面, 刚开始可保持较好的抑菌效果, 但随着丁香油的挥发, 丁香油微胶囊的抑菌效果逐渐下降, 在第6天时, 未改性海藻酸钠包

埋丁香油的抑菌圈面积为33.41 mm², 继续保持下降趋势, 不同接枝率丁香油微胶囊 Da-1, Da-2, Da-3 抑菌圈直径面积为33.39, 20.52, 19.45 mm², 随后保持稳定的抑菌效果。海藻酸钠接枝疏水基团形成的微胶囊能够有效阻碍丁香油的溶出或者扩散, 从而在后期持续缓慢地释放丁香油。

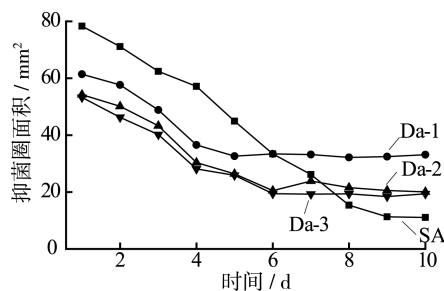


图5 丁香油微胶囊的抑菌圈面积随着时间变化曲线

Fig 5 Inhibition zone diameter of clove oil microcapsule with the change of time

3 结语

通过月桂醇改性海藻酸钠, 海藻酸钠接枝疏水基团月桂醇基, 形成两亲聚合物, 在溶液中, 疏水基团自聚集, 形成亲水基团为外壳, 疏水基团为内核的核壳结构。利用两亲共聚物的自组装形成核壳结构的特性包埋丁香油微胶囊, 无论在空气中还是模拟溶液中, 其释放速率都明显低于未改性海藻酸钠包埋的样品, 并且能够持续稳定地、缓慢地释放丁香油, 保持较好的抗菌效果, 同时微胶囊在不同释放介质中, 其释放过程存在差异, 模拟溶液中释放速率明显大于空气中。因而, 经月桂醇改性海藻酸钠包埋丁香油形成的微胶囊具有一定的缓释性能, 有效地降低丁香油的挥发性, 提高其应用范围。

参考文献:

- [1] MORCH Y, DONATI I, STRAND B. Effect of Ca²⁺, Ba²⁺ and Sr²⁺ on Alginate Microbeads[J]. Bio Macromolecules, 2006, 7(5): 147—148.
- [2] ZACTITI E M, KIECKBUSCH T G. Release of Potassium Sorbate from Active Films of Sodium Alginate Crosslinked with Calcium Chloride[J]. Packaging Technology & Science, 2009, 22(6): 349—358.
- [3] 吕飞, 丁祎程, 叶兴乾. 肉桂油/海藻酸钠薄膜物理特性和抗菌性能分析[J]. 农业工程学报, 2012(2): 268—272.

LYU Fei, DING Yi-cheng, YE Xing-qian. Physical and

- Antimicrobial Properties of Cinnamon Oil/Alginate Film[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012(2): 268—272.
- [4] BOISSESON R, LEONARD M, HUBERT P, et al. Physical Alginate Hydrogels Based on Hydrophobic or Dual Hydrophobic/Ionic Interactions: Bead Formation, Structure, and Stability[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004(1): 131—139.
- [5] 熊诚. 海藻酸钠的疏水改性及其在药物控释中的应用[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- XIONG Cheng. Hydrophobic Modification of Sodium Alginate and Its Application in Drug-release[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.
- [6] 许冠哲. 海藻酸钠疏水改性研究进展[J]. *材料导报*, 2013(4): 76—80.
- XU Guan-zhe. Research Progress on Hydrophobic Modification of Sodium Alginate[J]. *Materials Review*, 2013(4): 76—80.
- [7] YANG L Q. Amphiphilic Daesteryl Grafted Sodium Alginate Derivative: Synthesis and Self-assembly in Aqueous Solution[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 68(2): 218—225.
- [8] YANG J S. Amphiphaticity and Self-assembly Behavior of Amphiphilic Alginate Esters[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(1): 223—227.
- [9] SIDDHESH N. Alginate Derivatization: A Review of Chemistry, Properties and Applications[J]. *Biomaterials*, 2012, 33(11): 3279—3305.
- [10] 邓靖, 谭兴和, 周晓媛. 丁香油-海藻酸钠可食性抗菌膜的研制[J]. *食品工业科技*, 2009(6): 302—305.
- DENG Jing, TAN Xing-he, ZHOU Xiao-yuan. Research on Edible Antimicrobial Lilac Oleoresin Sodium Alginate Film[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2009(6): 302—305.
- [11] 王利强, 贾超, 卢立新, 等. 添加麝香草酚和丁香油的马铃薯淀粉基抗菌膜的制备及性能研究[J]. *食品与发酵工业*, 2013, 39(1): 86—91.
- WANG Li-qiang, JIA Chao, LU Li-xin, et al. Study on Preparation and Properties of Potato Starch-Based Antimicrobial Films Containing Thymol or Clove Oil[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2013, 39(1): 86—91.
- [12] 郭锦棠, 张瑾, 殷俊威. 抗菌性海藻酸钠膜的制备及性能分析[J]. *天津大学学报*, 2013, 46(7): 653—658.
- GUO Jin-tang, ZHANG Jin, YIN Jun-wei. Preparation and Performance Analysis of Edible Antimicrobial Films Based on Sodium Alginate[J]. *Journal of Tianjin University*, 2013, 46(7): 653—658.
- [13] 刘若林, 李嘉诚. 月桂醇基海藻酸钠与层状双金属纳米颗粒稳定载药 Pickering 乳液及其缓释性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(4): 102—112.
- LIU Ruo-lin, LI Jia-cheng. Drug-Controlled Release Properties of Stable Pickering Emulsion Prepared with Dodecanal Alginate and Layer Double Hydroxide Nanoparticles[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2015, 31(4): 102—112.