

烯丙基异硫氰酸酯- β -环糊精 微胶囊的制备及其稳定性研究

张清峰¹, 姜子涛², 郑国栋¹

(1. 江西农业大学食品科学与工程学院, 江西省高等学校天然产物开发与利用重点实验室, 江西南昌 330045)

(2. 天津商业大学食品科学与工程系, 天津 300134)

摘要: 通过悬浮液法制备烯丙基异硫氰酸酯与 β -环糊精微胶囊, 并通过红外光谱法进行表征。结果表明, 经光度法测定微胶囊中烯丙基异硫氰酸酯浓度为4.38%。被包埋后, 由于 β -环糊精外壳的空间阻碍, 微胶囊中的烯丙基异硫氰酸酯(AITC)在85℃条件下贮藏48h保留率为17.0%, 对照组3h后即挥发完全; 室温条件下贮藏14d微胶囊中AITC的含量几乎无变化。

关键词: 烯丙基异硫氰酸酯; β -环糊精; 微胶囊; 稳定性

文章编号: 1673-9078(2012)8-979-981

Preparation, Characterization and Stability of Allyl Isothiocyanate- β -Cyclodextrin Microcapsules

ZHANG Qing-feng¹, JIANG Zi-tao², ZHEN Guo-dong¹

(1. Key Laboratory of Jiangxi Provincial Department of Education in Natural Product Research and Development, Jiangxi Agriculture University, Nanchang 330045, China)

(2. Department of Food Science and Engineering, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

Abstract: The microcapsules of allyl isothiocyanate- β -cyclodextrin were prepared by suspension method and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. By ultraviolet spectrometry, the content of allyl isothiocyanate (AITC) in the microcapsules was determined as 4.38%. After embedding, because of the space hinder of β -cyclodextrin, the retention rate of AITC was 17.0% when stored 48 h under 85℃. The control sample volatilized within 3 h. The AITC content kept constant when stored at room temperature for 14 d.

Key words: allyl isothiocyanate (AITC); β -cyclodextrin; microcapsules; stability

异硫氰酸酯(ITCs)具有辛辣刺激的风味, 是辣根酱、芥末油、青芥辣酱等常用调味品的主要风味成分。ITCs来源于辣根、山葵(Wasabi)、芥末等十字花科植物中硫代葡萄糖苷的酶解产物, 其中以烯丙基异硫氰酸酯(AITC)含量最为丰富。流行病学研究表明多吃十字花科蔬菜能够降低患肺癌和肠道癌的危险。研究表明ITCs是十字花科蔬菜中最主要的抗癌成分, 能多种致癌物引起的DNA损伤和癌症^[1]。ITCs还具有杀菌、抑制血小板聚集等许多生物活性^[1]。然而, 因为ITCs官能团-N=C=S中碳原子的高度亲电性, 许多亲核试剂包括羟基、硫醇、胺基都能与其发生亲核加成反应生成相应的硫脲^[2], 即便在水溶液中, ITCs也会发生水解反应^[3]。同时, ITCs在水中的溶解度很低, 饱和溶解度仅为0.2wt%^[4]。因此, ITCs在水溶液中的不稳定性及难

溶性, 极大的限制了它在食品中的应用。

β -环糊精(β -CD)是由7个吡喃葡萄糖单元以 α -1,4糖苷键键合的环状物, 整个分子成截顶圆锥状。由于具有疏水的空腔和亲水的外壳, β -CD可与客体分子形成络合物, 从而显著提高客体分子的水溶性、稳定性及生物利用率^[5]。在食品行业中, β -CD可用于提高食品中香味成分、色素的稳定性, 掩盖异味, 提高溶解度等^[6,7]。

本研究将AITC与 β -CD制成分子微胶囊, 并对微胶囊的热稳定性进行了研究, 以期AITC的应用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

烯丙基异硫氰酸酯(AITC, >99%), Fluka公司;
 β -CD(生化试剂, 天津市文达稀贵试剂站化工厂);

收稿日期: 2012-05-02

作者简介: 张清峰(1983-), 男, 博士, 研究方向为功能性食品成分, 天然产物开发与利用

无水乙醇、正己烷（均为分析纯，天津化学试剂厂）。

1.1.2 主要仪器

HZS-H恒温水浴振荡器，哈尔滨市东联电子技术开发有限公司；KQ-250B型超声波清洗器，昆山市超声仪器有限公司；80-1离心沉淀机，上海手术器械厂。

1.2 实验方法

1.2.1 β-CD 与 AITC 微胶囊的制备

采用悬浮液法制备^[1]。准确称取 5.0 g 的 β-CD，加入 45 mL 水。取 0.44g AITC (0.5 mL)溶解于 5 mL 乙醇，逐滴加入到 β-CD 悬浮溶液中，AITC 与 β-CD 摩尔比为 1:1。常温条件下置于恒温水浴振荡器中振荡 6 h，然后将混合物在 4 °C 的冰箱中存放 12 h，使包结物结晶析出。过滤出包结物，并用 30% 乙醇溶液洗 2 次，以便完全洗去吸附在 β-CD 表面的 ITCs，最后在 50 °C 条件下真空干燥，即得 AITC 微胶囊。样品储存在干燥器中备用。

1.2.2 微胶囊的红外吸收光谱

用溴化钾压片法测定纯 β-CD 和 β-CD-AITC 微胶囊的红外吸收光谱。

1.2.3 微胶囊中 AITC 含量的测定

准确称取一定量（30~50 mg）微胶囊放于锥形瓶中，加入 2 mL 水混合均匀后，加入 20 mL 正己烷，置 KQ-250B 型超声波清洗器中用超声波振荡 10 min，取出将上层正己烷用 LD4-2 低速离心机离心，取上清液。往锥形瓶中再加入 20 mL 正己烷，重复上步骤。合并两次上清液，用 50 mL 容量瓶以正己烷定容。采用光度法^[1]，在 249 nm 处测定其吸光度，根据标准工作曲线得到 AITC 浓度。

1.2.4 微胶囊的热稳定性

将制备好的微胶囊放入称量瓶分别置于 85 °C 的烘箱和常温下（~25 °C）的干燥器中，干燥器不避光保存，隔一定时间取样按 1.2.2 方法测定其中 AITC 含量。

对应的混合参照物：准确称取 2.00 g β-CD，用微量进样器加入 10 μL AITC，混匀使 AITC 浓度为 50 mg/g。置于相同条件下，隔一定时间取样测定其中 AITC 含量。

2 结果与讨论

2.1 β-CD-AITC 微胶囊的红外吸收光谱

利用溴化钾压片法测定了 β-CD 和 β-CD-AITC 微胶囊的红外吸收光谱。因为微胶囊已用 30% 乙醇清洗 2 次，可以认为在微胶囊表面已无物理吸附的 AITC。如果微胶囊的红外吸收光谱图多出 AITC 的特征峰，即证明 AITC 被 β-CD 包结。从有关文献查得 AITC 官

能团异硫氰酸基（-N=C=S）在红外光区的吸收峰位置为 2140~1990 cm⁻¹，其振动方式为伸缩振动，谱带强度为强^[1]。通过比较 β-CD 与 β-CD-AITC 微胶囊的红外吸收光谱发现，微胶囊比 β-CD 多出一个 2099 cm⁻¹ 处的吸收峰（图 1），此峰即为异硫氰酸基的吸收峰，证明 AITC 已被 β-CD 所包结。

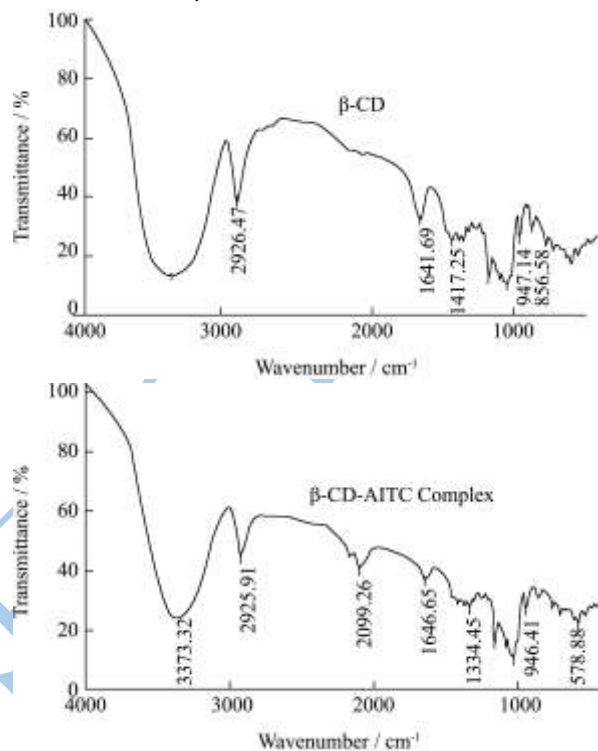


图 1 β-CD 和 β-CD-AITC 微胶囊的红外吸收光谱

Fig.1 IR spectra of β-CD and β-CD-AITC microcapsule

2.2 微胶囊中 AITC 含量的测定

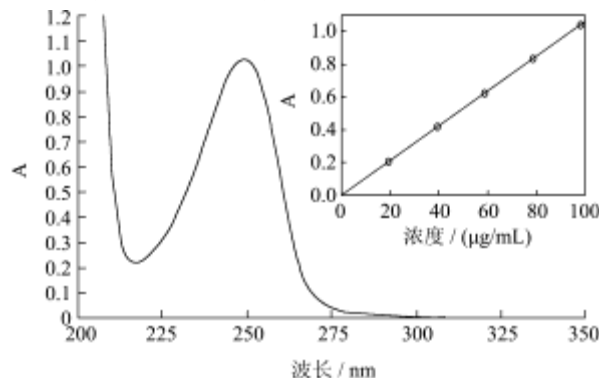


图 2 AITC 在正己烷中的吸收光谱及工作曲线

Fig.2 The UV spectra of AITC in n-hexane and its calibration curve

图 2 为 AITC 在正己烷中的紫外吸收光谱，最大吸收波长为 249 nm^[1]。测定一系列的已知浓度的 AITC 的吸光度，得到了 AITC 在 249 nm 波长下的标准工作曲线，线性方程为 $Y=0.0106X+1.4286E^{-4}$ ，线性相关系数为 0.9999，式中 Y 为吸光度，X 为 AITC 的浓度。

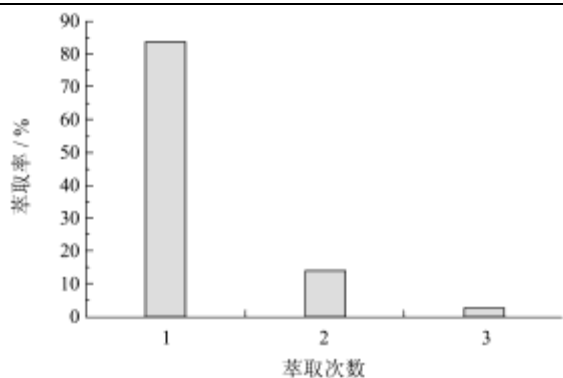


图3 不同萃取次数下的萃取率

Fig.3 The effect of extraction times on extraction yield

图3为不同萃取次数下的萃取得率。由图3可以看到,经两次萃取后,微胶囊中绝大部分AITC已被正己烷萃取出来(>98%)。第三次萃取得到的AITC已极少。为便于用50 mL容量瓶定容,实验中不再进行第三次萃取。

经测定,按1.2.1方法制得的微胶囊中AITC的含量为43.8 mg/g,即AITC在固体相中的浓度为4.38%。从理论上讲,AITC与 β -CD生成1:1的包合物,其包结量为 $99/(1135+99)=80.2$ mg/g。实验所获得的包结量略低,这与AITC分子的分子构象有关。AITC是一种直链状分子,与 β -CD空腔的匹配程度不好,因而范德华力作用小。而范德华力是驱使客体分子进入 β -CD空腔的主要驱动力^[1],因此AITC与 β -CD的结合常数较小。与 β -CD相比, α -CD空腔更小,与AITC空间匹配程度更佳,因而结合常数更大^[1]。然而,市场上 α -CD价格过于昂贵,是 β -CD价格的近百倍,这在经济上是不可取的。因此,实际生产中可选用市售 α 与 β -CD的混合物,成本低并有更好的包结效果。

2.3 微胶囊的热稳定性考察

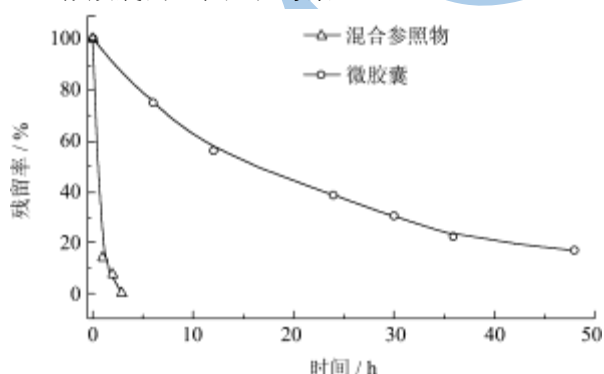


图4 85 °C条件下微胶囊中AITC的残留率

Fig.4 The stability of AITC at 85 °C

图4为85 °C条件下,微胶囊中AITC残留率与时间的关系。可以看到,微胶囊中AITC的含量随着时间的延长而不断下降,但48 h后,仍有17.0%的残留量。AITC是一种极易挥发的风味物质,相应的物理

混合物在3 h后已不能检测到AITC的存在。这说明,AITC进入 β -CD的空腔后,由于分子间的范德华力及 β -CD外壳的空间阻碍,AITC的稳定性得到了极大的提高。图5表明,常温下微胶囊中AITC具有极好的稳定性,随着存储时间的延长AITC的含量几乎不发生改变。两星期后,微胶囊中AITC的含量为93.2%,而物理混合物在3 d后已不能检测到AITC的存在。

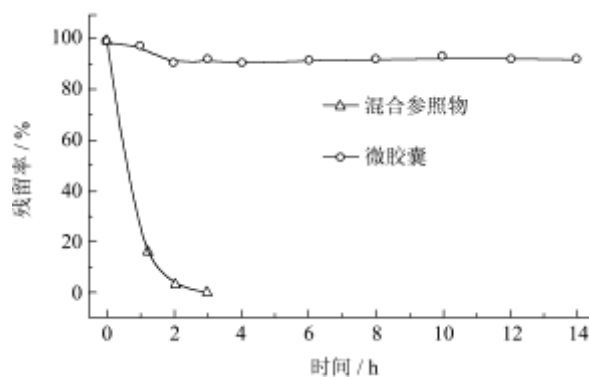


图5 常温条件下微胶囊中AITC的残留率(~25 °C)

Fig.5 The stability of AITC at room temperature (~25 °C)

3 结论

- 3.1 用悬浮液法制备了 β -CD与AITC的分子微胶囊,通过光度法测定微胶囊中AITC含量为43.8 mg/g。
- 3.2 以红外吸收光谱为表征手段,比较了 β -CD和 β -CD-AITC微胶囊的红外吸收光谱。微胶囊中保留了AITC的特征峰,证明 β -CD对AITC的包结。
- 3.3 稳定实验表明,被 β -CD包结后,由于 β -环糊精外壳的空间阻碍,微胶囊中烯丙基异硫氰酸酯的稳定性显著提高,在85 °C条件下贮藏48 h保留率为17.0%,对照组3 h后即挥发完全;室温条件下贮藏14 d微胶囊中AITC的含量几乎无变化。

参考文献

- [1] 张清峰,姜子涛,李荣.辣根等十字花科蔬菜中硫甙水解产物异硫氰酸酯的生物活性[J].食品研究与开发,2005,26(3):83-88
- [2] 姜子涛,张清峰,李荣.异硫氰酸酯的产生、化学性质及测定方法[J].中国调味品,2005,30(4):9-13
- [3] Ohta Y, Takatani K, Kawakishi S. Kinetic and thermodynamic analyses of the cyclodextrin- allyl isothiocyanate inclusion complex in an aqueous solution [J]. Biosci Biotechnol Biochem., 1999, 63(7): 190-193
- [4] Jogdeo D A, Niranjana K, Pangarkar V G. Recovery of allyl isothiocyanate from steam distillation condensate using adsorption [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2000, 75: 673-680

- [5] 童林荟.环糊精化学-基础与应用[M].北京:科学出版社, 2001
- [6] 张元超,黄立新,徐正康.环糊精的改性和应用研究进展[J].现代食品科技,2008,24(9):947-951.
- [7] 汪锋,黄惠华. β -环糊精对豆浆中异黄酮苷原热稳定性的影响[J].现代食品科技,2008,24(2):128-130
- [8] 张清峰,姜子涛,张久春,等.紫外分光光度法测定辣根及芥末制品中异硫氰酸酯含量的研究[J].中国调味品,2005,30(6)
- [9] 孟令芝.有机波谱分析(第二版)[M].武汉:武汉大学出版社,1996

现代食品科技