

山苍子油与 β -环糊精的超分子作用及其理化性质

旷春桃, 李湘洲, 韩艳利, 王玲芝, 张杉林

(中南林业科技大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410004)

摘要: 山苍子油是一种重要的调味品和香料, 在食品和化妆品领域具有良好的应用前景。本研究采用紫外分光光度法研究了柠檬醛与 β -CD 的超分子作用, 优化了山苍子油- β -CD 包合物的制备工艺, 同时采用紫外光谱(UV), 红外光谱(IR), X-射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对山苍子油- β -CD 包合物的理化性质进行了研究。结果表明, 柠檬醛- β -CD 包合物的包合比为 1:1, 包合过程的形成常数随温度的升高而减少。热力学参数 ($\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ < 0$, $\Delta G^\circ < 0$) 表明, 柠檬醛与 β -CD 的包合过程为自发放热过程, 主要驱动力为焓变(ΔH°)。UV、IR、XRD 和 SEM 表明, 山苍子油与 β -D 形成包合物后, 其理化性质发生了明显变化, 两者以范德华力或氢键等作用力结合形成新的物相。山苍子油- β -CD 包合物的热稳定性和光稳定性较好, 能更好地保留山苍子油的原始化学成分。

关键词: 山苍子油; β -环糊精; 超分子作用; 包合物; 理化性质

文章编号: 1673-9078(2014)9-13-19

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.09.003

Supramolecular Interaction of *Litsea cubeba* Essential Oil with β -Cyclodextrin and Physicochemical Properties of the Complex

KUANG Chun-tao, LI Xiang-zhou, HAN Yan-li, WANG Ling-zhi, ZHANG Shan-lin

(College of Material Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: *Litsea cubeba* essential oil is an important condiment and perfume, which is widely used in the food and cosmetics industry. The supramolecular interaction between citral from the plant's essential oil and β -Cyclodextrin (β -CD) was studied by UV spectrophotometry, and the process of preparing *Litsea cubeba* oil- β -CD inclusion complex was optimized. In addition, its physicochemical properties were investigated by ultraviolet-visible (UV) spectrometry, infrared (IR) spectrometry, X-ray diffractometry (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the stoichiometric ratio of *Litsea cubeba* essential oil- β -CD inclusion complex was 1:1, and the formation constant of the complex decreased with increasing temperature. The thermodynamic parameters ($\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$) demonstrated that the formation of *Litsea cubeba* essential oil- β -CD inclusion complex was a spontaneous exothermic process, and the main driving force was a change in enthalpy (ΔH). The physicochemical properties of *Litsea cubeba* essential oil- β -CD complex were visibly changed and that *Litsea cubeba* essential oil and β -CD were combined by Van der Waals force or hydrogen bond to form a new phase. Otherwise, the complex showed good thermal stability and photo stability, and the original components of *Litsea cubeba* essential oil were well preserved in the complex.

Key words: *Litsea cubeba* oil; β -cyclodextrin; supramolecular interaction; complex; physicochemical property

山苍子 (*Litsea cubeba* (Lour.) Pers.) 是樟科木姜子属植物, 为中国特有的香料植物资源之一, 主要分布在长江以南的湖南、广东、贵州和湖北等省份。山苍子油是山苍子的果实挥发油, 具有清新香甜的果香, 有酸柠檬样气息。山苍子油的主要成分为柠檬醛, 含量高达 60~80%, 是一种重要的食品调料和香精香料,

收稿日期: 2014-04-01

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项 (201204811); 湖南省科技计划项目 (2012NK3103)

作者简介: 旷春桃 (1973-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 天然产物化学和有机合成

通讯作者: 李湘洲 (1965-), 女, 教授, 研究方向: 天然产物化学与利用

同时具有抗菌^[1]、抗氧化^[2]等多种生物活性, 在食品、医药和化妆品领域具有广泛的应用前景。然而, 山苍子油易挥发, 刺激性较大以及低水溶性限制了其应用。因此, 增加山苍子油的溶解度和稳定性、降低刺激性, 使其粉末化是提高山苍子油附加值的有效途径之一。

β -环糊精 (β -cyclodextrins, β -CD) 及其衍生物是由 7 个吡喃葡萄糖分子组成的环状低聚糖, 具有亲水的外表面和亲脂的空腔, 通常用作赋形剂、增溶剂和稳定剂。客体分子与 β -CD 衍生物形成包合物后会其水溶性、稳定性和生物活性。因此, β -CD 及其衍生物广泛应用于包合挥发油, 挥发油形成包合物后易于保存和运输, 同时可增加挥发油的水溶性和稳定性

[3-4]。张胜强等采用饱和水溶液法制备了柠檬醛- β -CD 包合物,优化了其制备工艺,并采用相溶解度法测定了包合比和形成常数^[5]。Wang 等研究了 β -CD 及其衍生物对山苍子油的微胶囊化^[6]。

本研究采用紫外分光光度法研究了柠檬醛与 β -CD 的超分子作用,测定了包合物的包合比和不同温度下的形成常数,计算了包合过程的热力学参数 (ΔH° 、 ΔG° 、 ΔS°),揭示了包合过程的主要推动力。采用饱和水溶液法制备山苍子油- β -CD 包合物,并采用紫外光谱(UV),红外光谱(IR),X-射线衍射(IR)和扫描电镜(SEM)对山苍子油- β -CD 包合物的理化性质进行了研究,另外,对山苍子油- β -CD 包合物的热稳定性和光稳定性进行了考察,以期促进山苍子油高附加值产品的开发和应用。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

柠檬醛,上海晶纯实业有限公司, >97%; 山苍子油,自制,从湖南永顺产山苍子果实中提取; β -环糊精 (β -CD),天津市光复精细化工研究所;其它试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器

UV-2600 分光光度计,上海天美科学仪器有限公司; Nicolet Avatar330 傅里叶转换红外光谱仪,美国 Thermo Electron 公司; XD-2 多晶粉末 X 射线衍射仪,北京普析通用仪器有限责任公司; Quanta 450 环境扫描电子显微镜,美国 FEI 公司; PE-5 气相色谱-质谱联用分析仪,美国 Perkin Elmer 公司; RG-0515 低温恒温槽,常州荣冠实验分析仪器厂。

1.2 试验方法

1.2.1 柠檬醛与 β -CD 溶液体系的紫外吸收光谱

固定柠檬醛溶液的浓度为 6.0×10^{-5} mol/L,分别加入不同体积的 1.0×10^{-2} mol/L β -CD 水溶液,然后用 pH 7.0 的磷酸盐缓冲溶液定容,摇匀,恒温静置 30 min,以对应相同浓度的 β -CD 溶液为空白在 200~350 nm 进行扫描。

1.2.2 包合比的测定

采用等摩尔系列法测包合比^[7]。分别配制 9.0×10^{-5} mol/L 柠檬醛溶液和 β -CD 溶液,保持总摩尔浓度不变的情况下,将上述两种溶液按不同体积比混合,摇匀,恒温静置 30 min,以对应相同浓度的 β -CD 溶液为空白,

于 240 nm 波长处测定混合液的吸收度。同时以无水乙醇为空白,测定对应相同浓度柠檬醛溶液的吸光度,最后以柠檬醛溶液与对应相同浓度混合液的吸光度之差 ΔA 对柠檬醛的摩尔分数(λ)作图。 ΔA 最大处对应的 λ 即包合物的包合比。

1.2.3 柠檬醛- β -CD 包合物形成常数的测定

固定柠檬醛溶液的浓度为 6.0×10^{-5} mol/L,分别加入 1.0×10^{-2} mol/L β -CD 溶液 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 和 6.0 mL,用 pH 7 磷酸盐缓冲溶液定容,摇匀,恒温静置 30 min,以对应相同浓度的 β -CD 溶液为空白测定 240 nm 处的吸光度。根据 $\frac{1}{\Delta A} - \frac{1}{C_{\beta-CD}}$ 的回归方

程计算包合物的形成常数^[7-10]。

1.2.4 山苍子油- β -CD 包合物的制备

分别称取 12.0 g β -CD,在 30 °C 将 β -CD 配成饱和溶液,加入乙醇溶解的 2.0 mL 山苍子油 ($V_{\text{山苍子油}}:V_{\text{无水乙醇}}=1:1$),30 °C 搅拌 1.5 h,0 °C 低温恒温槽中冷却 24.0 h,过滤,用石油醚洗涤,60 °C 真空干燥 2.0 h,得山苍子油- β -CD 包合物。

按《中国药典》^[11]测山苍子油的空白回收率和包合物中山苍子油的量。山苍子油- β -CD 包合物收率、包合率以及综合评分按下式计算:

$$\text{山苍子油-}\beta\text{-CD包合物收率/\%} = \frac{\text{山苍子油包合物质量}}{\text{加入山苍子油质量} + \beta\text{-CD质量}} \times 100\%$$

$$\text{山苍子油的包合率/\%} = \frac{\text{收集到的山苍子油体积}}{\text{加入精油体积} \times \text{空白回收率}} \times 100\%$$

$$\text{综合评分} = \text{包合率} \times 70 + \text{收率} \times 30$$

1.2.5 紫外分析方法

分别取一定量的山苍子油, β -CD, 山苍子油和 β -CD 的混合物,以及山苍子油- β -CD 包合物,乙二醇溶解,定容,适当稀释后,在波长 200~350 nm 范围内进行扫描。

1.2.6 红外分析方法

分别取适量山苍子油, β -CD, 山苍子油和 β -CD 的混合物,以及山苍子油- β -CD 包合物, KBr 压片后进行红外光谱测定。

1.2.7 X-射线分析方法

取适量 β -CD, 山苍子油和 β -CD 的混合物,以及山苍子油- β -CD 包合物进行 X-射线衍射,衍射角扫描范围 5~60°,管电压 36 kV,管电流 20 mA,扫描速率 4°/min,采样间隔 0.01°。

1.2.8 扫描电镜分析方法

取适量山苍子油和 β -CD 的混合物以及山苍子油- β -CD 包合物,对其表现形貌进行扫描电镜观测。金/钯合金为镀靶,真空喷金镀膜,电流:18 mA,电压:

5 kV, 运行时间: 120 s, 焦距: 8~15 mm。

1.2.9 热稳定性测定

称取一定量山苍子油-β-CD 包合物和山苍子油分别置于电热干燥箱中, 每隔一段时间分别称量两种样品的质量, 计算山苍子油-β-CD 包合物和山苍子油的剩余率, 剩余率按下式计算:

$$\text{剩余率} / \% = \frac{t \text{时刻样品的质量}}{\text{样品的初始质量}} \times 100\%$$

1.2.10 光稳定性测定

山苍子油-β-CD 包合物和山苍子油分别采用 500 W 氙灯模拟日光照射 1.0 h, 然后按《中国药典》^[11]中的方法回收光照后山苍子油-β-CD 包合物中的山苍子油, 采用 GC-MS 对化学成分进行分析。

2 结果与讨论

2.1 柠檬醛与 β-CD 体系的紫外吸收光谱

客体分子的光学性质因超分子作用而改变, 35 °C 下柠檬醛和 β-CD 体系的紫外吸收光谱见图 1。

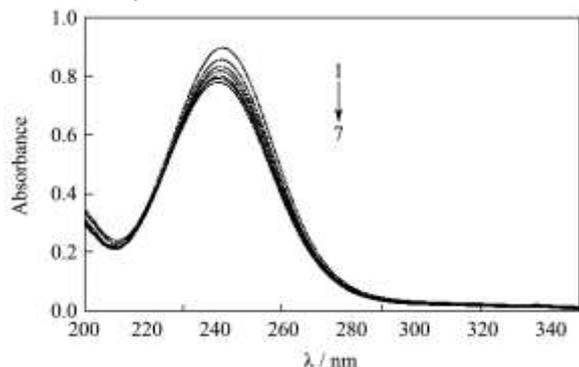


图 1 柠檬醛和 β-CD 体系的紫外吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of citral with various concentration of β-CD

注: β-CD 浓度从上至下依次为: 0、1.0×10⁻³、2.0×10⁻³、3.0×10⁻³、4.0×10⁻³、5.0×10⁻³、6.0×10⁻³ mol/L。

从图 1 可知, 在相同的柠檬醛溶液浓度条件下, 随着 β-CD 浓度的增加, 最大吸收波长处的吸光度有规律地减少, 最大吸收波长由 242 nm 蓝移到 240 nm, 因为 β-CD 衍生物疏水空腔内电子云密度较高, 会对柠檬醛分子发色团的电子云产生干扰, 促进其电子云流动, 从而使柠檬醛分子的最大吸收波长蓝移和吸光度减少^[6-7], 说明柠檬醛与 β-CD 可形成包合物。

2.2 柠檬醛与 β-CD 在溶液中的包合比

采用等摩尔系列法测定柠檬醛与 β-CD 在溶液中的包合比结果见图 2。

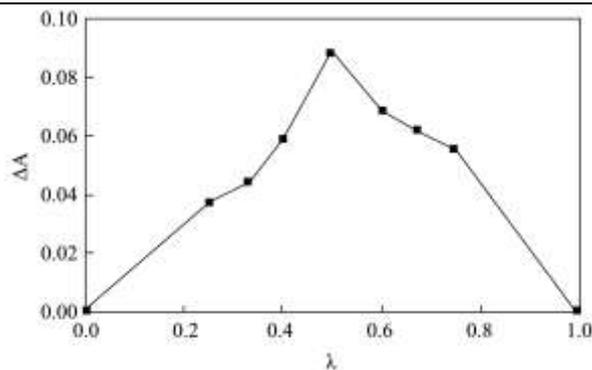


图 2 ΔA 与 λ 的关系图

Fig.2 Profile of ΔA vs λ

由图 2 可知, ΔA 最大值处对应的柠檬醛的摩尔分数为 0.5, 因此, 柠檬醛-β-CD 包合物的包合比为 1:1, β-CD 分子的内部空腔尺寸为 7.8 Å, 与柠檬醛分子尺寸匹配, 所以, 形成 1:1 的包合物^[6, 12]。

2.3 柠檬醛-β-CD 包合物的形成常数

紫外分光光度法常用于包合物形成常数 (K) 的测定, 根据 Benesi-Hildebrand 方程^[7], 如果柠檬醛与 β-CD 的超分子作用形成 1:1 包合物, 则有:

$$\frac{1}{A_0 - A} = \frac{1}{\Delta \epsilon C_G K C_{\beta-CD}} + \frac{1}{\Delta \epsilon C_G}$$

以 $\frac{1}{\Delta A}$ 对 $\frac{1}{C_{\beta-CD}}$ 作图, 根据截距和斜率, 计算包

合物的形成常数 K。 $\frac{1}{\Delta A}$ 与 $\frac{1}{C_{\beta-CD}}$ 关系见图 3。

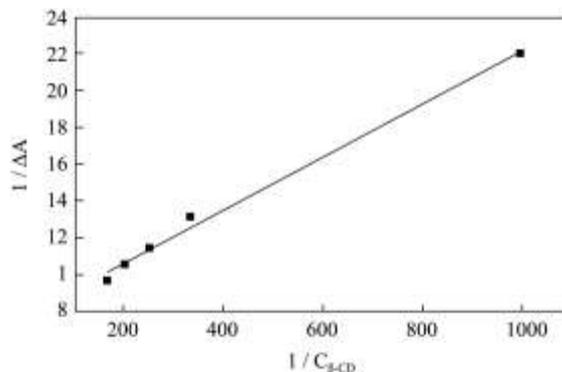


图 3 柠檬醛与 β-CD 体系的双倒数图

Fig.3 Double reciprocal plot of citral and β-CD system

从图 3 可知, 25 °C 时柠檬醛与 β-CD 体系的双倒数图 ($1/C_{\beta-CD} \sim 1/\Delta A$) 的线性回归方程为 $y = 0.0145x + 7.723$, 相关系数 (R^2) 为 0.9941, 说明线性关系良好, 所以柠檬醛-β-CD 包合物的包合比为 1:1, 形成常数为 532.62 L/mol。其它温度下的形成常数见表 1, 柠檬醛-β-CD 包合物的形成常数随温度的升高而逐渐减小, 升高温度不利于包合过程的进行,

包合物趋向于解离^[13]。

2.4 柠檬醛与 β -CD 包合过程的热力学参数计算

根据范霍夫方程 $\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$ ，将 $\ln K$ 对 $1/T$

作图，得到回归方程为 $\ln K = 6330.0T^{-1} - 14.879$ ，由直线的截距计算包合过程的熵变 ΔS° 为 $-123.704 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ，然后按 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 计算包合过程的自由能变化 ΔG° ，最后根据 $\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ$ 计算焓变 ΔH° ，结果见表 1。

表 1 柠檬醛与 β -CD 包合过程的 K 、 ΔG° 、 ΔH° 和 ΔS°

Table 1 K , ΔG° , ΔH° and ΔS° of inclusion process of citral and β -CD

$T/^\circ\text{C}$	$K/(\text{L}/\text{mol})$	$\Delta G^\circ/(\text{kJ}/\text{mol})$	$\Delta H^\circ/(\text{kJ}/\text{mol})$	$\Delta S^\circ/[\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$
25	532.62	-15.55	-52.42	
30	428.78	-15.27	-52.75	
35	306.41	-14.66	-52.76	-123.70
40	231.36	-14.17	-52.89	
45	135.82	-12.99	-52.32	

表 1 的热力学参数表明，柠檬醛与 β -CD 的包合过程为放热过程 ($\Delta H^\circ < 0$)，随温度升高，形成常数减少，包合过程向解离方向进行。 ΔS° 小于零，说明包合过程为熵值减少过程，因为柠檬醛分子进入 β -CD 空腔后，体系中游离的柠檬醛分子减少，导致熵减少，另一方面，部分水分子被释放，导致熵增加，总的结果是熵减少^[13]。根据热力学第二定律，熵值减少不利于包合过程进行，但包合过程有利的焓变 ΔH° 弥补了不利熵变 ΔS° ，结果使得包合过程的 ΔG° 在不同温度下均为负值，这说明包合过程可自发进行，主要驱动力是焓变，适当降低温度有利于包合过程的进行^[7]。

2.5 山苍子油- β -CD 包合物制备工艺的优化

采用正交实验优化了山苍子油- β -CD 包合物的制备工艺，数据略。结果表明，温度和时间对包合率有显著影响 ($F_{\text{温度}}=9.87 > F_{0.05}$, $F_{\text{时间}}=9.13 > F_{0.05}$)，表 1 的热力学参数表明，因为 β -CD 包合山苍子油为放热过程，温度过高对山苍子油的包合不利，同时，包合开始阶段是动力学控制过程，时间过短，包合率低。油料比对收率有显著影响 ($F_{\text{油料比}}=14.72 > F_{0.05}$)。

综合考虑包合率和得率，采用综合评分法选择优化工艺^[3, 14]，包合物的优化制备工艺为：油料比为 1:6 (mL/g)，包合温度为 30 $^\circ\text{C}$ ，包合时间为 1.5 h，该条件下重复三次实验，山苍子油- β -CD 包合物平均收率

为 89.31%，山苍子油平均包合率为 71.15%。

2.6 紫外吸收光谱分析

山苍子油、 β -CD、山苍子油和 β -CD 混合物，以及山苍子油- β -CD 包合物溶液在波长为 200~350 nm 进行紫外扫描，结果见图 4。

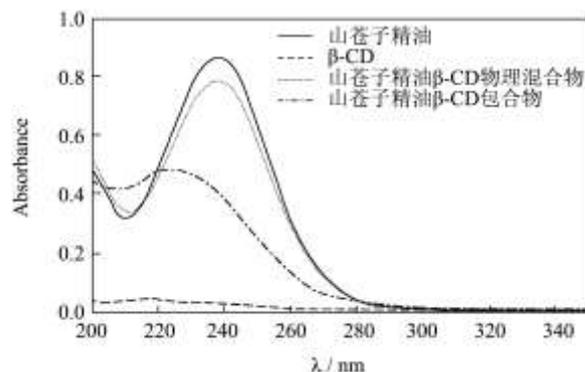


图 4 山苍子油、 β -CD、山苍子油和 β -CD 的混合物以及山苍子油- β -CD 包合物的紫外光谱图

Fig.4 The UV spectra of *Litsea cubeba* essential oil, β -CD, mixture of *Litsea cubeba* essential oil and β -CD, and *Litsea cubeba* essential oil- β -CD complex

由图 4 可知，山苍子油，山苍子油和 β -CD 混合物在 238 nm 处出现最大吸收峰， β -CD 在紫外区没有吸收峰，因此，山苍子油和 β -CD 混合物的最大吸收峰体现的是山苍子油的吸收峰，两者的紫外光谱图基本没有差异。山苍子油- β -CD 包合物的最大吸收峰与山苍子油，山苍子油和 β -CD 混合物明显不同，最大吸收波长蓝移，峰强度变弱。说明山苍子油进入 β -CD 空腔形成了山苍子油- β -CD 包合物^[9]。

2.7 红外光谱分析

山苍子油、 β -CD、山苍子油和 β -CD 混合物，以及山苍子油- β -CD 包合物的红外光谱见图 5。

从图 5 可知，图 5b 和图 5c 分别是 β -CD 以及山苍子油与 β -CD 混合物的红外光谱图，3385.07 cm^{-1} 特征吸收峰是-OH 的伸缩振动，2924 cm^{-1} 附近的特征吸收峰是-CH₃ 的伸缩振动，两者几乎完全一致，因为在物理混合过程不能形成新的物相。图 5a 是山苍子油的红外光谱图，特征吸收峰 2966.52、2918.30 和 2856.58 cm^{-1} 是-CH₃、-CH₂ 的伸缩振动峰，1674.21 cm^{-1} 是柠檬醛羰基的伸缩振动峰，1633.71 cm^{-1} 是柠檬醛双键的伸缩振动峰。在图 5d 山苍子油- β -CD 包合物的红外光谱图中， β -CD 的-OH (图 5b) 伸缩振动峰红移到 3361.92 cm^{-1} ，峰强度大幅度增加，柠檬醛的-CH₃、-CH₂ 的伸缩振动峰 (2966.52、2918.30 和 2856.58 cm^{-1}) 消失，柠檬醛的羰基伸缩振动峰 (1674.21 cm^{-1}) 和双键的伸缩振动

峰 (1633.71 cm^{-1}) 的峰强度大幅度减少。因为柠檬醛分子进入 β -CD 分子的空腔后, 与 β -CD 分子存在范德华力、氢键等作用力, 这说明山苍子油- β -CD 包合物的形成。

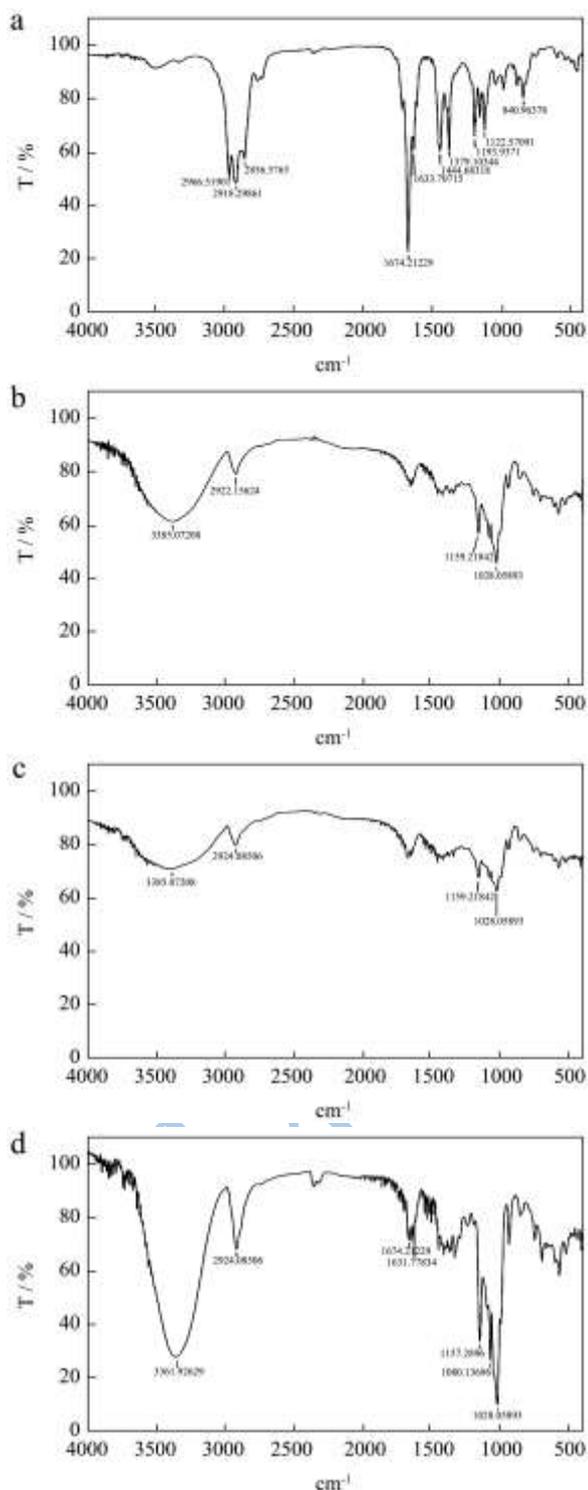


图5 山苍子油 (a), β -CD (b), 山苍子油和 β -CD 的混合物(c) 和山苍子油- β -CD (d) 包合物的红外光谱图

Fig.5 The IR spectra of *Litsea cubeba* essential oil (a), β -CD (b), mixture of *Litsea cubeba* essential oil and β -CD (c) and *Litsea cubeba* essential oil and β -CD complex (d)

2.8 X-射线衍射光谱分析

β -CD、山苍子油与 β -CD 的混合物以及山苍子油- β -CD 包合物的 X-射线衍射光谱见图 6。

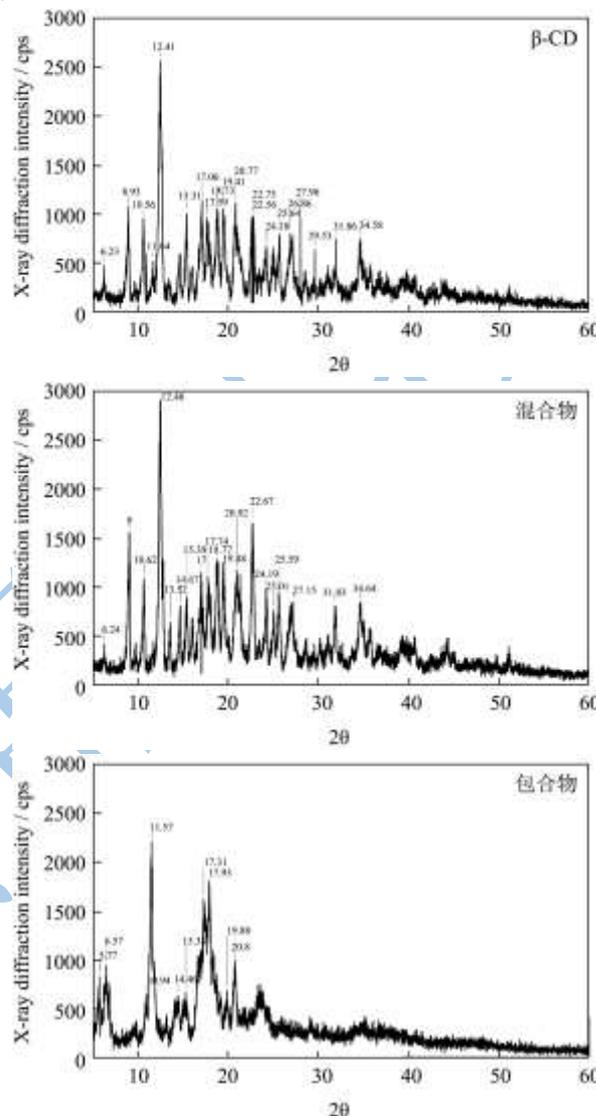


图6 β -CD、山苍子油和 β -CD 混合物以及山苍子油- β -CD 包合物的 X-衍射光谱

Fig.6 X-RD spectra of β -CD, mixture of *Litsea cubeba* essential oil and β -CD, and *Litsea cubeba* essential oil- β -CD complex

从图 6 可知, β -CD 的衍射图谱与山苍子油和 β -CD 混合物的衍射图谱基本一致, 说明没有形成新的物相。山苍子油- β -CD 包合物的主要衍射峰为 5.77、6.57、10.94、11.57、14.46、15.38、17.31、17.93、19.88 和 20.80, 山苍子油- β -CD 包合物的 X-射线衍射图谱与前两者有明显不同, 因为山苍子油与 β -CD 通过超分子作用形成了新的物相^[9]。

2.9 SEM 分析

左图为山苍子油- β -CD 包合物的 SEM 图, 右图为

山苍子油与 β -CD 混合物的 SEM 图, 相同的放大倍数下, 山苍子油- β -CD 包合物呈现出规则的晶体形貌特征, 粒度较小, 排列有序、致密; 而山苍子油与 β -CD 混合物则呈现出大的块状或片状形态, 组成较为疏松, 柔软, 排列没有规律。

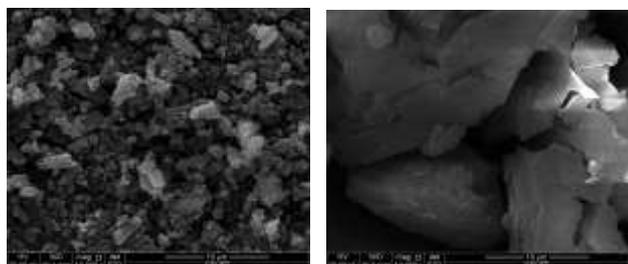


图7 山苍子油- β -CD 包合物与山苍子油与 β -CD 混合物的 SEM 图 ($\times 10000$)

Fig.7 The SEM images of *Litsea cubeba* essential oil- β -CD complex, and mixture of *Litsea cubeba* essential oil and β -CD ($\times 10000$)

2.10 山苍子- β -CD 包合物的热稳定性

山苍子油, 山苍子油- β -CD 包合物分别置于 40 $^{\circ}\text{C}$, 60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥箱中, 结果见图 8。

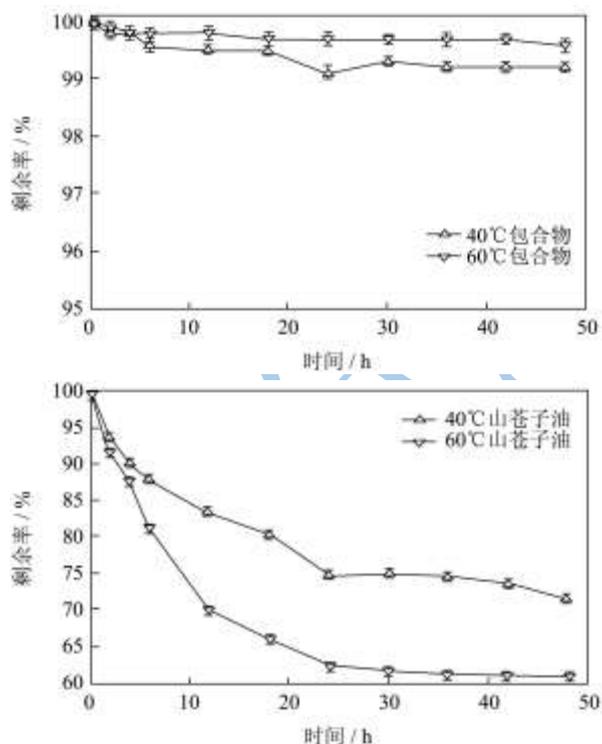


图 8 热稳定性实验

Fig.8 The thermal stability test

由图 8 可知, 山苍子油的剩余率随时间下降趋势, 40 $^{\circ}\text{C}$ 和 60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 48 h 后, 山苍子油剩余率分别为 71.73%, 61.10%。山苍子油- β -CD 包合物剩余率变化较小, 说明山苍子油- β -CD 包合物的热稳定性较好。

2.11 山苍子- β -CD 包合物的光稳定性

山苍子油- β -CD 包合物光照 1.0 h 后, 从包合物中提取的山苍子油的总离子流图见图 9, 山苍子油光照 1.0 h 后的总离子流图见图 10。山苍子油- β -CD 包合物提取的山苍子油的主要化学成分与未包合前基本一致。而山苍子油光照后, 停留时间小于 13.07 min 的组分基本消失, 在停留时间 15.08 min 和 15.78 min 处出现了两个新峰, GC-MS 分析结果为 2-(1-甲基-1-羟乙基)环己醇和 3, 7-二甲基-6-壬烯醛, 这说明山苍子油- β -CD 包合物可以有效地保护包合物中山苍子油的化学成分, 光稳定性好。

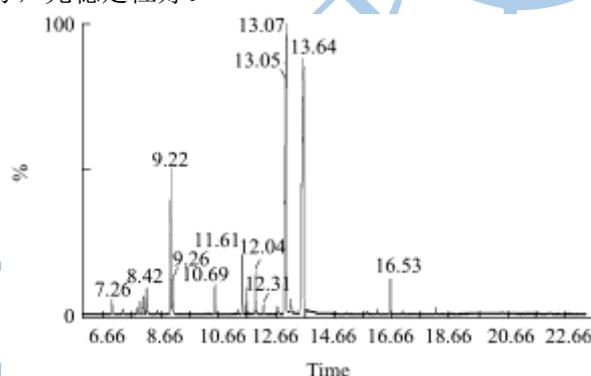


图 9 山苍子油- β -CD 包合物光照后山苍子油的总离子流图

Fig.9 The total ion flow diagram of *Litsea cubeba* essential oil in complex after the light irradiation

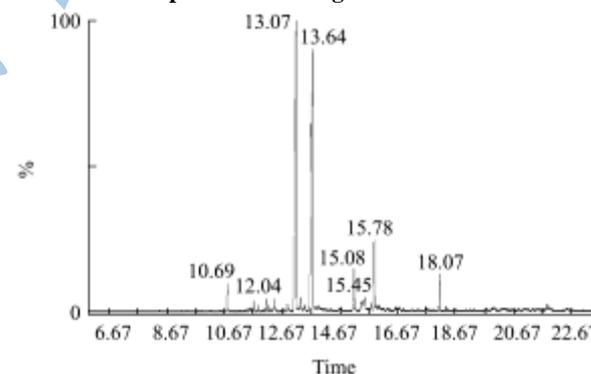


图 10 山苍子油光照后的总离子流图

Fig.10 The total ion flow diagram of *Litsea cubeba* essential oil after the light irradiation

3 结论

3.1 采用紫外分光光度法研究了柠檬醛与 β -CD 的超分子作用。柠檬醛与 β -CD 形成包合比为 1:1 的包合物, 形成常数随温度的升高而减少, 随温度升高, 包合物趋向于解离。包合过程的热力学参数 $\Delta H^{\circ} < 0$ 、 $\Delta G^{\circ} < 0$ 、 $\Delta S^{\circ} < 0$, 包合过程为自发放热过程, 主要驱动力为焓变。
3.2 采用饱和水溶液法制备了山苍子油- β -CD 包合物,

优化了其制备工艺。UV、IR、XRD 和 SEM 确证了山苍子油- β -CD 包合物的形成,山苍子油进入 β -CD 空腔后,两者以范德华力或氢键等作用力结合形成新的物相。山苍子油- β -CD 包合物的热稳定性和光稳定性较好,能更好地保留山苍子油的原始化学成分。

参考文献

- [1] Tiwari B K, Valdramidis V P, Donnell C P O, et al. Application of natural antimicrobials for food preservation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(14): 5987-6000
- [2] Hwang J K, Choi E M, Lee J H. Antioxidant activity of *Litsea cubeba* [J]. Fitoterapia, 2005, 76(7-8): 684-686
- [3] 郭艳云,蔡莹,曹国轩,等.梅片树叶挥发油/ β -环糊精包合物的制备研究[J].现代食品科技,2013,29(1):138-140,161
GUO Yan-yun, CAI Ying, CAO Guo-xuan, et al. Preparation of volatile oil from leaves of mei pian tree/ β -cyclodextrin inclusion complex [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(1): 138-140, 161
- [4] 樊振江,纵伟.超声法制备花椒精油微胶囊的研究[J].现代食品科技,2008,24(5):469-471
FAN Zheng-jiang, ZONG Wei. Microencapsulation of zanthoxylum essential oil by ultrasonic wave [J]. Modern Food Science and Technology, 2008, 24(5): 469-471
- [5] 张胜强,张琦,王苏玲,等.柠檬醛 β -环糊精包合物的研究[J].中国药科大学学报,1999,30(6):435-437
ZHANG Sheng-qiang, ZHANG Qi, WANG Su-ling, et al. Study on inclusion complex of β -cd with citrial [J]. Journal of China Pharmaceutical University, 1999, 30(6): 435-437
- [6] Wang Y, Jiang Z T, Li R. Complexation and molecular microcapsules of *Litsea cubeba* essential oil with β -cyclodextrin and its derivatives [J]. European Food Research and Technology, 2009, 228(6): 865-873
- [7] 何仲贵.环糊精包合物技术[M].北京:人民卫生出版社,2008
HE Zhong-gui. Cyclodextrin complex techniques [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2008
- [8] 闫金红,张翠萍,杨频.羟丙基- β -环糊精与丹参酮 IIA 包合作用的研究[J].化学学报,2006,64(7):652-656
YAN Jin-hong, ZHANG Cui-ping, YANG Pin. A study on inclusion complexes of hydroxypropyl- β -cyclodextrin with tanshinone IIA [J]. Acta Chimica Sinica, 2006, 64(7): 652-656
- [9] 刘本国,张瑞婷,吴晓楠,等.橙皮苷/羟丙基- β -环糊精包合物的理化性质研究[J].现代食品科技,2013,29(10):2349-2352, 2394
LIU Ben-guo, ZHANG Rui-ting, WU Xiao-nan, et al. Physicochemical properties of the complex of hesperidin and hydroxypropyl- β -cyclodextrin [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(10): 2349-2352, 2394
- [10] Tomren M A, Másson M, Lofsson T, et al. Studies on curcumin and curcuminoids XXXI. symmetric and asymmetric curcuminoids: stability, activity and complexation with cyclodextrin [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2007, 338(1-2): 27-34
- [11] 国家药典委员会.中华人民共和国药典(2010 版)[S].北京:中国医药科技出版社,2010
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (2010 Edition) [S]. Beijing: Chinese Medical Science and Technology Press, 2010
- [12] Jiang S, Li J N, Jiang Z T. Inclusion reactions of β -cyclodextrin and its derivatives with cinnamaldehyde in loureirii essential oil [J]. European Food Research and Technology, 2010, 230(4): 543-550
- [13] Tang B, Ma L, Wang H Y, et al. Study on the supramolecular interaction of curcumin and β -cyclodextrin by spectrophotometry and its analytical application [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(6): 1355-1361
- [14] 旷春桃,李湘洲,张胜,等.多指标综合评分法研究姜黄色素的提取工艺[J].林产化学与工业,2010,30(4):65-68
KUANG Chun-tao, LI Xiang-zhou, ZHANG Sheng, et al. Study on extraction of curcuminoids by multi-indexes comprehensive evaluation method [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2010, 30(4): 65-68