

丁香酚/淀粉包合物冻干粉的制备及表征

王娜¹, 肖云峰², 钱新宇¹, 韩运祺¹

(1. 内蒙古医科大学药学院, 内蒙古呼和浩特 010110)

(2. 内蒙古医科大学新药安全评价研究中心, 内蒙古呼和浩特 010110)

摘要: 本文研究了丁香酚/淀粉包合物冻干粉的制备工艺, 以提高它在医药领域应用中的稳定性、准确给药。选用莜麦的淀粉对丁香酚进行包合, 采用超声法研究了丁香酚-淀粉包合物冻干粉的制备工艺。以包合率为考察指标, 高效液相法测定包合物中丁香酚的含量, 通过单因素试验考察了投料比、超声温度、超声时间对包合物制备效果的影响。进一步运用正交试验研究确定了丁香酚-淀粉包合物冻干粉的最佳工艺条件为: 投料比为 10:0.8, 超声温度为 50 °C、超声时间为 50 min, 包合率为 44.54%。影响包合率的顺序为: 超声温度>投料比>超声时间。验证试验表明, 通过扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱法(FT-IR)以及核磁共振(NMR)对制备的丁香酚/淀粉包合物冻干粉进行了鉴定, 证明了丁香酚/糊化淀粉包合物冻干粉的形成。综上, 采用超声法制备丁香酚/淀粉包合物冻干粉, 经验证丁香酚/淀粉包合物冻干粉形成, 通过正交实验优化制备工艺后, 其包合率可达到 44.54%。

关键词: 丁香酚; 淀粉; 包合物; 高效液相色谱法; 结构表征

文章编号: 1673-9078(2020)12-180-187

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.12.0586

Preparation and Characterization of Eugenol/Starch Inclusion Compound Freeze-dried Powder

WANG Na¹, XIAO Yun-feng², QIAN Xin-yu¹, HAN Yun-qi¹

(1. School of medicine, Inner Mongolia Medical University, Hohhot 010110, China)

(2. New Drug Safety Evaluation Research Center, Inner Mongolia Medical University, Hohhot 010110, China)

Abstract: The preparation technology of eugenol / starch inclusion compound freeze-dried powder was studied to improve its stability and accuracy in the application of medicine. The starch of naked oats was selected to encapsulate eugenol, and the preparation technology of the freeze-dried powder of eugenol starch inclusion compound was studied by ultrasonic method. The content of eugenol in the inclusion complex was determined by HPLC with inclusion rate as the index. The influence of the material ratio, ultrasonic temperature and ultrasonic time on the preparation of the inclusion complex was investigated by single factor test. The optimum technological conditions of the freeze-drying powder of eugenol starch inclusion compound were determined by the orthogonal test: the ratio of feeding materials was 10:0.8, the ultrasonic temperature was 50 °C, the ultrasonic time was 50 minutes, and the inclusion rate was 44.54%. The order of influencing factors is: ultrasonic temperature>feeding ratio>ultrasonic time. The validation test for the preparation of eugenol/starch inclusion complex lyophilized powder was carried out by SEM, FT-IR and NMR. The formation of eugenol/gelatinized starch inclusion complex freeze-dried powder was identified. In conclusion, the ultrasonic method was used to prepare eugenol/starch inclusion complex freeze-dried powder. The formation of eugenol/starch inclusion complex freeze-dried powder was verified. After the orthogonal experiment optimization of the preparation process, the inclusion rate reached 44.54%.

Key words: eugenol; starch; inclusion compound; HPLC; structure characterization

引文格式:

王娜,肖云峰,钱新宇,等.丁香酚/淀粉包合物冻干粉的制备及表征[J].现代食品科技,2020,36(12):180-187

WANG Na, XIAO Yun-feng, QIAN Xin-yu, et al. Preparation and characterization of eugenol/starch inclusion compound freeze-dried powder [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(12): 180-187

收稿日期: 2020-06-24

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金面上项目(2020MS08117); 内蒙古自治区蒙医药协同创新中心科研项目(MYYXT201910); 内蒙古医科大学科技成果转化项目(YKD2019CGZH001); 内蒙古医科大学人才发展团队(NYTD-2018014); 内蒙古自治区青年科技英才(NJYT-17-B29)

作者简介: 王娜(1994-), 女, 在读硕士, 研究方向: 药理学; 通讯作者: 肖云峰(1983-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 心血管药理学、毒理学

丁香为桃金娘科植物丁香的干燥花蕾,主产于坦桑尼亚、马来西亚、印度尼西亚等地,我国广东少数产出,是我国进口“南药”之一,在我国的使用已经有很长的历史,被列为重点研究开发药材之一,具有温中降逆、补肾助阳的功效^[1,2]。中医、蒙医在丁香的临床应用上各有特点,同时在配伍及治疗疾病种类方面也具有较大的差异,中医临床方剂中丁香应用较少,且中医强调丁香的温中、暖肾、降逆功效,而蒙医临床方剂中丁香应用比较广泛,除了对胃肠道的调理作用之外,还常用于命脉“赫依”、心“赫依”、癫狂等心脏疾病的治疗。丁香中活性成分且含量最多的是丁香酚,具有麻醉、解热镇痛、抗炎抗氧化、抗血栓形成、改善学习记忆和神经保护等药理学活性^[3-7]。近些年研究表明,丁香酚可通过抑制机体氧化应激水平减轻大鼠脑及肾缺血再灌注损伤^[8,9]。但由于丁香酚为一种易挥发黄色液体,稳定性差,这限制了其在临床上的应用。因此,如何增强丁香酚的稳定性,更好的发挥丁香酚的生理功能,是国内外学者比较关心的问题。

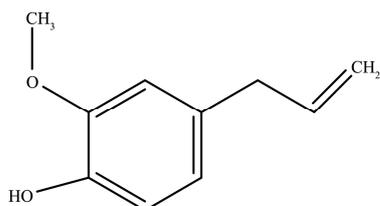


图1 丁香酚的化学结构

Fig.1 Chemical structure of eugenol

目前,国内外关于淀粉的研究主要集中在淀粉包埋特性^[10]、抗性淀粉^[11]、改性淀粉^[12]、淀粉基膜材料^[13]等方面,其中淀粉包合物越来越受到研究者的关注,那么如何提高淀粉与不同有效成分的包埋效果,使淀粉更加广泛的应用于易挥发性有效成分的新剂型、缓释以及改善血糖等方面^[14]。直链淀粉螺旋链形成空腔结构,其中C₃、C₅上的氢与氧原子形成内部疏水结构,外部因为羟基而形成亲水结构,这种“外亲水,内疏水”的特殊结构,使得淀粉可以成为许多风味物质包合物的壁材选择^[15]。且其螺距会根据分子结构的大小而发生改变,每个螺距可以由6、7、8个葡萄糖残基组成,当配体试剂为线性分子(游离脂肪酸或丁醇)时,每个螺旋有6个葡萄糖残基,当配体试剂为分支结构分子(二甲基亚砜或异丙醇),每个螺旋有7个葡萄糖残基,当试剂配体为更大体积分子(萘酚)时,每个螺旋有8个葡萄糖残基^[16]。客体分子可以适应性地位于疏水内穴或在螺旋之间的间隙里^[17]。经过糊化的淀粉,淀粉从颗粒中释放出来,暴露出更多 α -1,4-糖苷键连接而成的直连淀粉和 α -1,6-糖苷键连接而成

的支连淀粉,使其包含率增加。

在制药领域,包合物可用于改善某些药物的特性,例如溶解性、稳定性、挥发性和生物利用度,也可促进药物吸收,减轻药物对机体的刺激等^[18]。本文利用稳定性高的糊化淀粉作为包合材料,采用超声法,通过单因素、正交实验优化制备丁香酚-淀粉包合物冻干粉的工艺,为提高丁香酚的生物利用度、解决其易挥发及给药不准确等问题提供基础。

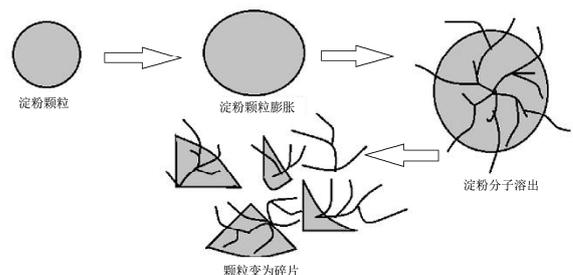


图2 淀粉颗粒糊化过程

Fig.2 Gelatinization process of starch granules

1 材料与方法

1.1 原料

丁香酚(纯度 $\geq 98\%$),上海源叶生物科技有限公司;苡麦淀粉(实验室自己提取);色谱甲醇(色谱级),美国赛默飞世尔科技公司;氘代二甲基亚砜(纯度 $\geq 99.8\%$),北京伊诺凯科技有限公司;甲醇、乙酸等均为分析纯,天津市北联精细化学品开发有限公司。

1.2 仪器

红外分光光度计(IRAffinity-1),日本岛津公司;冷场发射扫描电子显微镜(S-4800),日本日立高新技术公司;固体核磁共振波谱仪(Bruker Avance 600MHz),德国布鲁克科技有限公司;万分之一电子天平(AR224CN),中国上海奥豪斯仪器有限公司;离心机(3K15),德国Sigma公司;恒温水浴锅(HH-S),中国河南巩义市予华仪器有限责任公司;冻干机(LYQUEST-85),西班牙泰式达公司;超声波清洗器(KH-500DV型),中国昆山禾创超声仪器有限公司;双三元液相色谱仪(SRD-3600),美国赛默飞世尔科技公司。

1.3 实验方法

1.3.1 包合物的制备

称取苡麦淀粉10g于1000mL烧杯中,加蒸馏水1000mL,配成1%淀粉乳,涡旋振荡后,沸水浴处理

1 h 使其完全溶解, 成糊化淀粉乳。冷却至 50 °C 后, 将丁香酚按 10:0.8 (g/mL) 缓慢逐滴加入苜蓿糊化淀粉乳中, 封口膜密封后, 震荡混匀, 超声时间 50 min, 超声温度 50 °C, 反应结束后, 冷却至室温, 4 °C 放置 30 min, -80 °C 放置 12 h, 冷冻干燥即得, 用高效液相色谱法计算包合率。

$$\text{包合率}/\% = \frac{\text{包合物中丁香酚含量}(\mu\text{m})}{\text{包合物总质量}(\text{g})} \times 100\%$$

1.3.2 包合物中丁香酚含量的测定

1.3.2.1 色谱条件

高效液相色谱系统 (DAD 检测器), 色谱柱为伊特利 C₁₈ 柱 (200 mm×4.6 mm, 5 μm), 柱温 30 °C, 进样量为 10 μL, 检测波长为 281 nm, 以甲醇-0.5%乙酸钠溶液为流动相, 体积流速为 0.8 mL/min。

1.3.2.2 溶液的制备

对照品溶液的制备: 精密量取丁香酚 4 μL, 置于 25 mL 容量瓶中, 甲醇定容至刻度, 摇匀, 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 即得。

供试品溶液的制备: 取包合物 1.1320 g, 置于 25 mL 容量瓶中, 加甲醇定容至刻度, 超声时间 50 min, 超声温度 50 °C, 分析滤纸过滤, 弃去初滤液, 取续滤液, 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 即得。

1.3.3 单因素试验

对影响包合物形成的投料比、超声温度和超声时间进行单因素试验, 确定这三个因素的合适水平以进行正交试验。

1.3.3.1 不同投料比对包合率的影响

分别按 10:0.6、10:0.7、10:0.8、10:0.9、10:1.0 (g/mL) 进行投料, 超声温度 50 °C、超声时间 50 min、提取温度 50 °C, 得到不同的包合率。

1.3.3.2 超声温度对包合率的影响

运用以上确定的最佳投料比, 分别在超声温度 30 °C、40 °C、50 °C、60 °C、70 °C 条件下进行反应, 超声时间 50 min、提取温度 50 °C, 得到不同的包合率。

1.3.3.3 超声时间对包合率的影响

运用以上确定的最佳投料比、最佳超声温度, 分别在超声时间 30 min、40 min、50 min、60 min、70 min 进行反应, 提取温度 50 °C, 得到不同的包合率。

1.3.4 包合物制备的影响因素正交试验

根据单因素的试验结果, 并考虑到控制生产成本等目的, 设计 3 因素 3 水平正交试验, 3 因素选定为投料比 (A)、超声温度 (B)、超声时间 (C)。为了排除系统误差的影响, 试验对各因素的排列顺序进行了无序重组, 因素与水平设计如表 1 所示。

表 1 正交试验设计表

Table 1 Orthogonal test design

水平	因素		
	A(投料比)	B(超声温度/°C)	C(超声时间/min)
1	10:0.7	40	40
2	10:0.8	50	50
3	10:0.9	60	60

1.3.5 包合物的表征

1.3.5.1 扫描电镜 (SEM)

SEM 样品台上贴导电胶, 将制备得样品粉末撒在导电胶上, 稍微施压使部分样品粉末陷入到导电胶胶基, 刀片轻轻地刮去表面多余的复合物粉末, 立即喷金, 电子显微镜观察, 拍照。

1.3.5.2 傅立叶红外光谱法 (FT-IR)

将包合物样品和溴化钾在 105 °C 干燥至恒重, 除去样品的结晶水或者游离水, 消除样品中水分子的存在对红外吸收峰的干扰。以 1:100 (W/W) 称取包合物样品及溴化钾粉末, 将其研磨均匀, 将研磨后的粉末装入压片模具中抽真空压制成一薄片, 放入红外光谱仪中进行扫描, 以溴化钾薄片进行背景扫描, 扫描波数 400~4000 cm⁻¹, 扫描次数 32 次, 分辨率为 4 cm⁻¹。

1.3.5.3 核磁共振法 (NMR)

精密称取样品约 0.01 g 置于离心管中, 加入氘代二甲亚砜 0.8 mL, 超声 5 min 溶解, 震荡摇匀后, 转入核磁管静置待测, 采用 Bruker Avance 600 MHz 固体核磁共振波谱仪。

1.3.6 数据统计分析

所有试验重复三次, 采用 Excel、Origin 进行数据处理及分析, 正交实验设计及分析采用正交设计助手 3.1, 核磁共振分析软件 MestRe-C 4.8.1.1 进行分析。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验结果与分析

2.1.1 不同投料比对包合率影响的结果分析

由图 3 可知, 包合率随着投料比的增加先呈现上升趋势后呈现下降趋势, 当投料比为 10:0.8 (g/mL) 时, 包合率最高, 这是因为最初投料比, 未能使淀粉空腔全部利用, 故随着丁香酚的量的增加, 更多的淀粉空腔被利用, 从而包合率增加, 但丁香酚的量加入过多, 使得淀粉空腔不能容纳多余的丁香酚, 造成丁香酚的浪费, 包合率降低。金珊珊^[19]报道中提到, 包合物中被包合的客体物质饱和后, 增加客体物质的量会降低包合物的包合率。与本实验结论一致, 故最佳的投料比为 10:0.8 (g/mL)。

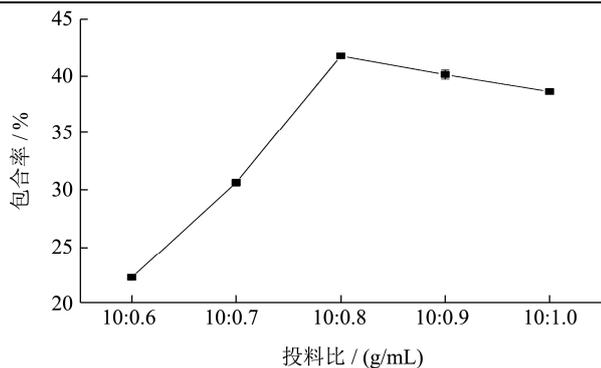


图3 投料比对包合率的影响

Fig.3 Effect of feeding ratio on inclusion rate

2.1.2 超声温度对包合率影响的结果分析

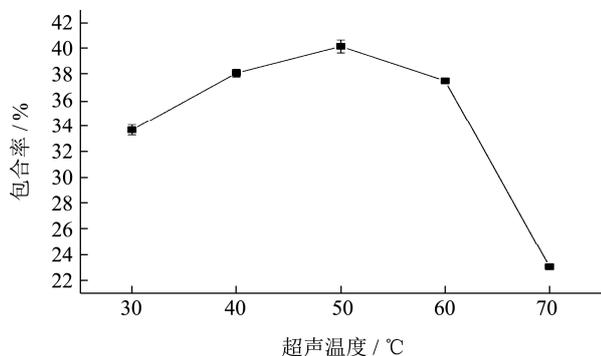


图4 超声温度对包合率的影响

Fig.4 Effect of ultrasonic temperature on inclusion rate

由图4可知,随着温度的升高,包合率先增加后降低,随着温度的升高,分子运动加快,有利于包合物形成;当温度到达50℃时,包合率最高,但之后温度越高,包合率反而降低。这是因为温度过高,丁香酚从淀粉分子中逸出,从而挥发,同时包埋是个放热过程^[20],过高的温度可能使生成的包合物易解离,同时包合逆向进行,包合率下降。孟昕^[21]在文献中提到,合适的温度能够促进客体分子的热运动,在超声波处理的辅助下,更快更均匀寻找主体分子的螺旋空腔及分子链的空隙,完成物理复合过程,但是过高的温度又会引发淀粉基材料的过度糊化,导致材料组织结构的变化,不利于包合过程的稳定进行。与本实验结论一致,故最佳的超声处理温度为50℃。

2.1.3 超声时间对包合率影响的结果分析

由图5可知,丁香酚-糊化淀粉包合物冻干粉的包合率随着时间的变化先升高后降低,在50min时,丁香酚-糊化淀粉包合物冻干粉的包合率达到峰值,之后逐渐降低。这是因为包合过程是一个动态平衡的过程,初始阶段适当延长时间有利于丁香酚进入到淀粉分子的空腔内部,与之形成包合物,当达到动态平衡时,超声时间过长,使得生成的包合物又被破坏,丁香酚在超声波的作用下,又从淀粉空腔中出来,包合物被

破坏,包合率降低。朱艳巧^[22]研究中提到,超声处理可以使高直链玉米淀粉悬浮液黏度降低,有助于其形成均匀、精细的乳状液,从而提高了包合物包埋率;但过长的超声处理时间会使已形成的包合物重新发生解包合,导致包合物包埋率大幅度降低。与本实验结论一致,故最佳的超声处理时间为50min。

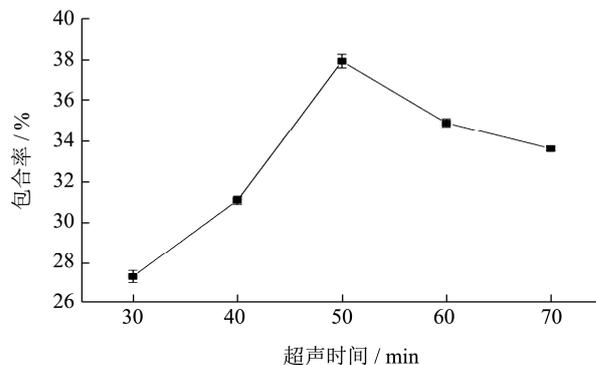


图5 超声时间对包合率的影响

Fig.5 Effect of ultrasound time on inclusion rate

2.2 正交试验结果与分析

称取莜麦淀粉9份,每份1g,精密称定,按表2的顺序依次进行实验,不同条件下包合物的包合率结果如下表。

表2 正交实验结果

Table 2 Orthogonal experiment results

水平	因素			包合率/%
	A	B	C	
1	1	1	1	25.35±0.21
2	1	2	2	34.34±0.32
3	1	3	3	23.82±0.51
4	2	1	2	31.31±0.23
5	2	2	3	33.93±0.33
6	2	3	1	28.62±0.24
7	3	1	3	27.28±0.23
8	3	2	1	26.03±0.25
9	3	3	2	24.91±0.41

表3 正交实验极差分析

Table 3 Range analysis of orthogonal experiment

因素	A	B	C
K1	27.84	27.98	26.67
K2	31.29	31.43	30.19
K3	26.07	25.78	28.34
R	5.21	5.65	3.52

从表3可得各因素对丁香酚包合物的包合率依次为B>A>C,超声温度影响最大,接下来依次为投料比以及超声时间,最佳条件为A₂B₂C₂,即投料比为

10:0.8, 超声温度为 50 °C, 超声时间为 50 min, 测得丁香酚包合物的包合率为 44.54%。

2.3 扫描电镜 (SEM) 的结果分析

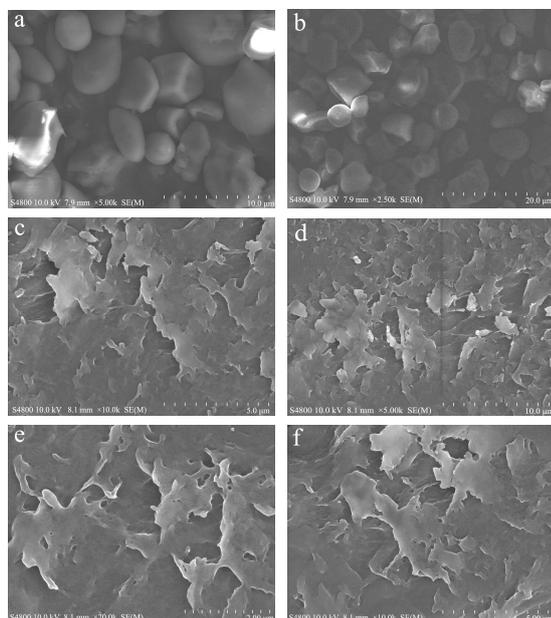


图 6 扫描电镜图

Fig.6 Scanning electron microscope pictures

注: a: 淀粉颗粒 (10.0 μm); b: 淀粉颗粒 (20.0 μm); c: 淀粉糊化 (5.0 μm); d: 淀粉糊化 (10.0 μm); e: 包合物 (2.0 μm); f: 包合物 (5.0 μm)。

由图 6 可知, 莜麦淀粉颗粒较小, 且粒径大小不一致, 莜麦淀粉颗粒形状不规则, 呈多角型或椭圆形, 属于小颗粒淀粉, 部分淀粉颗粒表面有凹陷, 这与席骏钻等^[23]、张舒等^[24]结论基本一致。这是由于淀粉颗粒紧密与蛋白质结合, 生长过程中受到挤压而形成的, 脱蛋白后而形成的压痕。糊化淀粉为片层网状结构, 这是由于淀粉颗粒受热胀破, 淀粉分子从淀粉颗粒中出来, 暴露出更多的直链淀粉和支链淀粉, 增大了与丁香酚接触的表面积, 有利于提高包合率。包合物为片层网状结构上有许多圆形小颗粒, 部分小颗粒相互靠近, 形成小葡萄状, 这是由于超声功率较小, 使得分散不均匀而导致的, 在以后的实验中可将超声功率加入到单因素考察的实验中。

2.4 傅立叶红外光谱法 (FT-IR) 的结果分析

从图 7 可知, 糊化淀粉在 400~4000 cm^{-1} 范围内有多个吸收峰, 主要在 3387.00 cm^{-1} 处有一个宽阔的吸收峰, 为 O-H 伸缩振动峰; 在 2927 cm^{-1} 处有 C-H 的伸缩振动吸收峰; 在 1647 cm^{-1} 左右有 H-O-H 吸收峰; 在 1415 cm^{-1} 处有 O-H 的伸缩振动吸收峰; 在 1151 cm^{-1} 、1080 cm^{-1} 、1024 cm^{-1} 处有 C-O 伸缩振动吸收峰。

包合物依旧保持着母体结构, 其吸收峰发生了轻微的蓝移或红移^[25]。丁香酚淀粉冻干粉的吸收峰由 3387 cm^{-1} 、2927 cm^{-1} 、1647 cm^{-1} 位移到 3381 cm^{-1} 、2933 cm^{-1} 、1639 cm^{-1} , 发生这种现象的原因是由于氢键的形成, 从而导致吸收光谱发生移动。

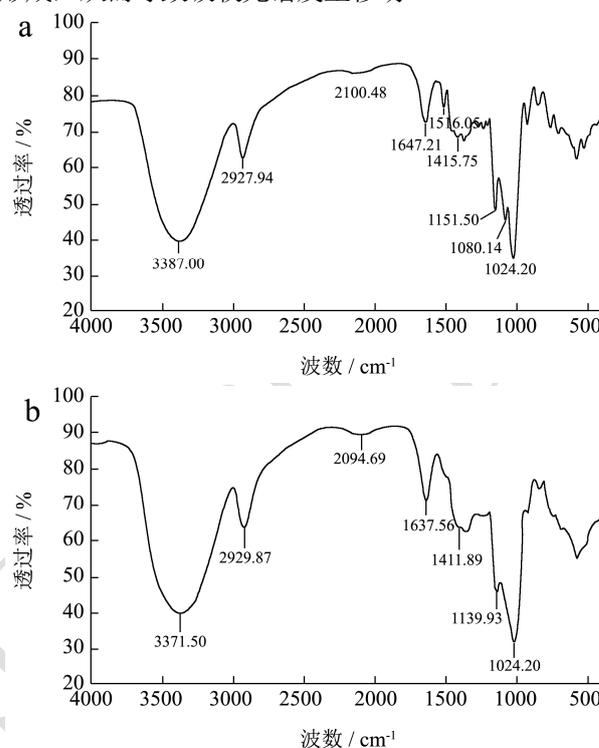


图 7 红外光谱图

Fig.7 Fourier infrared spectrum

注: a: 糊化淀粉; b: 包合物。下图同。

成银锥等^[18]报道指出, 包合物的特征吸收峰由 3387 cm^{-1} 、2928 cm^{-1} 、1646 cm^{-1} 位移到 3398 cm^{-1} 、2928 cm^{-1} 、1652 cm^{-1} , 发生这种现象的原因是由于 AA-2G 进入 β -CD 腔体结构内, 使其空间结构发生改变, 从而导致吸收光谱发生移动。王大伟等^[26]研究表明, 3400 cm^{-1} 处的 O-H 宽峰变窄, C=O 伸缩振动吸收峰移动到 1657 cm^{-1} 处, 这表明 HP- β -CD 与 LNG 形成包合物, 主要是由于包合物中形成了氢键的作用。郑超云^[27]曾指出, 冷水可溶淀粉 (40.5%) O-H 伸缩振动峰在 3410 cm^{-1} 处有很强的特征峰, 而淀粉包合物相应的 3410 cm^{-1} 特征峰逐渐变宽且不对称, 原因是布洛芬与淀粉 OH 通过形成氢键发生缔合, 因此淀粉包合物 (40.5%) 中存在主客体间氢键作用。刘华玲^[28]报道指出, 直链淀粉-正辛醇复合物在 3400 cm^{-1} 处出现吸收峰, 与 B 型马铃薯淀粉相比, 此峰向低波数方向移动, 淀粉的-OH 和正辛醇中的-OH 基发生缔合、叠加造成的。沈新宇等^[29]报道指出 O-H 的伸缩振动特征吸收峰 3401 cm^{-1} , 在薏苡素-2-HP- β -CD 包合物冻干粉图中降到 3387 cm^{-1} , 分析是由于薏苡素的氨基、羰基

与 2-HP- β -CD 的羟基形成氢键, -OH 键减弱, 振动峰向低频位移。基于以上讨论与分析, 证明丁香酚被包进糊化淀粉空腔中。

2.5 核磁共振法 (NMR) 的结果分析

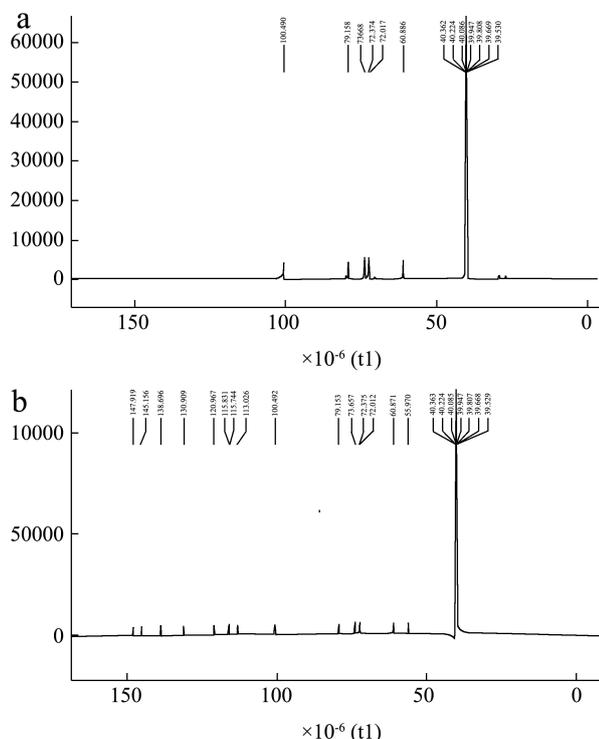


图8 核磁共振 C^{13} 谱

Fig.8 NMR C^{13} spectrum

由图 8 可知, 糊化淀粉 C_1 的化学位移为 100.49×10^{-6} , C_2 的化学位移在 72.38×10^{-6} , C_3 的化学位移在 73.67×10^{-6} , C_4 的化学位移在 72.02×10^{-6} , C_5 的化学位移在 79.16×10^{-6} , C_6 的化学位移为 60.89×10^{-6} 。包合物的糊化淀粉 C 骨架的化学位移有部分移动, 丁香酚中苯酚结构的 C_1 的化学位移为 145.12×10^{-6} , C_2 的化学位移在 147.9×10^{-6} , C_3 的化学位移在 113.0×10^{-6} , C_4 的化学位移在 130.9×10^{-6} , C_5 的化学位移在 121.0×10^{-6} , C_6 的化学位移为 115.83×10^{-6} , 丁香酚甲氧基的化学位移为 56.0×10^{-6} , 丙烯基 C_2 的化学位移为 138.7×10^{-6} 。化学位移为 40×10^{-6} 左右的为溶剂氘代二甲亚砜的特征峰。这是由于糊化淀粉与丁香酚包合物的形成而引起的改变, 包合物中还出现了新的吸收峰与化学位移, C 处于分子骨架上, 受邻近分子影响较小, 比如范德华力、氢键、相互缔合等, 故分子间效应对 C 影响较小, 分子内部相互作用是影响 C 的主要因素, 丁香酚进入糊化淀粉空腔内部, 丁香酚的取代苯环可能产生共轭效应, 进而导致化学位移的改变。张舒^[30]研究表明, 在复合反应之后, 玉米淀粉骨架的 C_6 的化学位移分别迁移至

60.63×10^{-6} 、 60.69×10^{-6} 和 60.42×10^{-6} 。此外, 由于非极性或弱极性风味物质的信号比较弱, 因此在一定程度上限制了它们的移动。非极性或弱极性风味物质进入到玉米淀粉中直链淀粉的空腔中, 与其发生非共价性复合反应, 玉米淀粉非极性或弱极性风味物质复合物中新峰的出现及化学位移表明了玉米淀粉与风味物质之间存在一定的相互作用, 从而说明了复合物的形成。王萍萍等^[31]研究表明, C_1 峰位与 C_4 位的峰位都发生了明显变化, 由于直链淀粉是以 α -1,4 键连接到一起的, C_1 和 C_4 的变化进一步说明直链淀粉的分子构象发生变化和扭曲, 直链淀粉与客体分子发生包结络合作用使客体分子构象发生变化。

3 结论

本研究采用超声法法制得了丁香酚/淀粉包合物冻干粉。以包合率为考察指标, 确定出了最佳包合条件, 即投料比为 10:0.8, 超声温度为 50°C , 超声时间为 50 min。采用扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶红外光谱法 (FI-TR) 以及核磁共振 (NMR) 对包合物进行了验证, 证明了丁香酚被包合。故丁香酚与糊化淀粉所形成的包合物可应用于药物制剂领域, 对于药物的稳定性、生物利用度都有一定的提高。

参考文献

- [1] 马强, 吴文宁, 陈荣. 丁香酚对 H_2O_2 诱导 H9C2 心肌细胞损伤的保护作用[J]. 安徽医学, 2017, 38(11): 1369-1373
MA Qiang, WU Wen-ning, CHEN Rong. The protective effect of eugenol on the injury of H9C2 cardiomyocytes induced by H_2O_2 [J]. Anhui Medical Journal, 2017, 38 (11): 1369-1373
- [2] 张新渐, 韦德勇, 王洪云, 等. 丁香酚生物活性研究进展[J]. 中国中医药现代远程教育, 2017, 15(24): 157-160
ZHANG Xin-jian, WEI De-yong, WANG Hong-yun, et al. Research progress of eugenol biological activity [J]. Modern Distance Education of Traditional Chinese Medicine, 2017, 15 (24): 157-160
- [3] Choudhury P, Barua A, Roy A, et al. Eugenol restricts Cancer Stem Cell population by degradation of β -catenin via N-terminal Ser37 phosphorylation-an *in vivo* and *in vitro* experimental evaluation [J]. Chem Biol Interact, 2020, 316: 108938
- [4] Li Z, Veeraraghavan V P, Mohan S K, et al. Apoptotic induction and anti-metastatic activity of eugenol encapsulated chitosan nanopolymer on rat glioma C6 cells *via* alleviating the MMP signaling pathway [J]. Photochem Photobiol B Biol,

- 2020, 203: 111773
- [5] Maurya A, Agarwal K, Gupta A, et al. Synthesis of eugenol derivatives and its anti-inflammatory activity against skin inflammation [J]. Nat Prod Res, 2020, 34: 251-260
- [6] Fathy M, Fawzy M, Atef, H, et al. Eugenol exerts apoptotic effect and modulates the sensitivity of HeLa cells to cisplatin and radiation [J]. Molecules, 2019, 24(21): 3979
- [7] Wang Q, Guo M, Adu-Frimpong M, et al. Self-micro-emulsifying controlled release of eugenol pellets: preparation, *in vitro/in vivo* investigation in beagle dogs [J]. AAPS Pharm Sci Tech, 2019, 20: 284
- [8] 美丽,朱懿敏,罗晶,等.丁香化学成分、药效及临床应用研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2019,25(15):222-227
MEI Li, ZHU Yi-min, LUO Jing, et al. Research progress in chemical composition, efficacy and clinical application of Syringa [J]. Chinese Journal of Experimental Pharmacology, 2019, 25 (15): 222-227
- [9] 王富杨,孙志勇.HPLC测定牙膏中丁香酚的含量[J].口腔护理用品工业,2019,29(3):26-28
WANG Fu-yang, SUN Zhi-yong. Determination of eugenol in toothpaste by HPLC [J]. Oral Care Products Industry, 2019, 29 (3): 26-28
- [10] 李珊珊,梁坪,汤鹏宇,等.星点设计-响应面法探究玉米淀粉壬酸包合的最优工艺及表征[J].中国酿造,2019,38(8): 121-126
LI Shan-shan, LIANG Ping, TANG Peng-yu, et al. Central composite design response surface methodology was used to explore the optimal process and characterization of nonanoic acid inclusion of corn starch [J]. Chinese Brewing, 2019, 38 (8): 121-126
- [11] 胡珍珠,郝宗山,孟妍,等.抗性淀粉的制备、功效及应用的进展[J/OL].中国食物与营养:1-7[2020-07-25].
<http://doi-org-s.lzu.naihes.cn/10.19870/j.cnki.11-3716/20200716.006>
HU Zhen-zhen, HAO Zong-shan, MENG Yan, et al. Research progress on preparation, efficacy and application of resistant starch [J/OL]. Food and Nutrition in China. 1-7[2020-07-25].
<http://doi-org-s.lzu.naihes.cn/10.19870/j.cnki.11-3716/20200716.006>
- [12] 翟一潭,柏玉香,李晓晓,等.酶法改性淀粉颗粒的研究进展[J/OL].食品科学:1-14[2020-07-25].
<http://kns-cnki-net.lzu.naihes.cn/kcms/detail/11.2206.ts.20200601.1241.014.html>
ZHAI Yi-tan, BAI Yu-xiang, LI Xiao-xiao, et al. Research progress in enzymatic modification of starch granules [J/OL]. Food Science:1-14[2020-07-25].
<http://kns-cnki-net.lzu.naihes.cn/kcms/detail/11.2206.ts.20200601.1241.014.html>
- [13] 陈雪华,徐欣东,王清,等.木薯淀粉基膜材料的研究进展[J/OL].食品科学:1-13[2020-07-25].
<http://kns-cnki-net.lzu.naihes.cn/kcms/detail/11.2206.TS.20200720.1644.002.html>
CHEN Xue-hua, XU Xin-dong, WANG Qing, et al. Research progress of cassava starch based membrane materials [J/OL]. Food Science:1-13[2020-07-25].
<http://kns-cnki-net.lzu.naihes.cn/kcms/detail/11.2206.TS.20200720.1644.002.html>
- [14] 石少侠,董瑶瑶,李琪,等.淀粉-脂质复合物功能及营养特性研究进展[J].食品科学,2020,41(9):238-245
SHI Shao-xia, DONG Yao-yao, LI Qi, et al. Research progress on functional and nutritional properties of starch lipid complex [J]. Food Science, 2020, 41 (9): 238-245
- [15] 金姗姗.糯米淀粉包合小分子风味物质物的制备、结构表征及其释放动力学研究[D].合肥:安徽农业大学,2016
JIN Shan-shan. Preparation, structure characterization and release kinetics of small molecule flavor compounds in indica rice starch [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2016
- [16] 冯涛,胡中山,游雪燕,等.直链淀粉分子螺旋对风味化合物包埋的研究进展[J].食品科技,2020,45(2):278-284
FENG Tao, HU Zhong-shan, YOU Xue-yan, et al. Research progress of amylose molecular helix embedding flavor compounds [J]. Food Science and Technology, 2020, 45 (2): 278-284
- [17] 尚佳萃.木薯淀粉脂类包合物的制备及特性研究[D].郑州:河南工业大学,2017
SHANG Jia-cui. Preparation and characterization of cassava starch lipid inclusion complex [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2017
- [18] 成银维,翁婧媛,朱瀛奎,等.抗坏血酸葡萄糖苷/ β -环糊精包合物的制备与表征[J].现代食品科技,2019,35(9):204-209, 257
CHENG yin-zao, WENG Jing-yuan, ZHU Ying-kui, et al. Preparation and characterization of ascorbic acid glucoside/ β -cyclodextrin inclusion complex [J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35 (9): 204-209, 257
- [19] 金姗姗,张舒,李雅琴,等.糯米淀粉-庚醇包合物的制备及其释放动力学研究[J].食品与发酵工业,2016,42(12):132-137.
JIN Shan-shan, ZHANG Shu, LI Ya-qin, et al. Preparation and release kinetics of starch heptanol inclusion complex from indica rice [J]. Food and Fermentation Industry, 2016, 42(12): 132-137
- [20] 潘晓倩,成晓瑜,张顺亮,等.不同发酵剂对北方风干香肠色

- 泽和风味品质的改良作用[J].食品科学,2015,36(14):81-86
- PAN Xiao-qian, CHENG Xiao-yu, ZHANG Shun-liang, et al. Improvement of color and flavor quality of northern air dried sausage by different fermentation agents [J]. Food Science, 2015, 36(14): 81-86
- [21] 孟昕. 酶解籼米淀粉包合小分子风味物质的研究[D]. 安徽农业大学, 2018
- MENG Xin. Study on the inclusion of small molecular flavor compounds in enzymatic hydrolysis of indica rice starch [D]. Anhui Agricultural University, 2018
- [22] 朱艳巧. 淀粉-肉桂醛包合物的超声波法制备及其在聚乳酸膜中的应用[D]. 无锡: 江南大学, 2012
- ZHU Yan-qiao. Ultrasonic preparation of starch cinnamaldehyde inclusion complex and its application in PLA membrane [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012
- [23] 席骏钻, 沈锦华, 毛全高, 等. 香附四物汤挥发油 β -环糊精包合物的制备、表征与成分分析[J]. 中医药学报, 2018, 46(5): 68-73
- XI Jun, SHEN Jin-hua, MAO Quan-gao, et al. Preparation, characterization and component analysis of β -cyclodextrin inclusion compound of essential oil in Xiangfu Siwu decoction [J]. Journal of Traditional Chinese Medicine, 2018, 46 (5): 68-73
- [24] 张舒, 周裔彬, 金姗姗. 玉米淀粉、籼米淀粉薄荷酮复合物的结构和释放性能的比较[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(7): 48-54
- ZHANG Shu, ZHOU Yi-bin, JIN Shan-shan. Comparison of structure and release properties of corn starch and indica rice starch menthol complex [J]. Journal of China Grain and Oil Journal, 2017, 32(7): 48-54
- [25] 曲小妹, 石丹, 张丽, 等. 多酸抗肿瘤药物淀粉微粒的制备与表征[J]. 吉林化工学院学报, 2019, 36(9): 10-13
- QU Xiao-shu, SHI Dan, ZHANG Li, et al. Preparation and characterization of starch microparticles of polyacid antitumor drugs [J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2019, 36 (9): 10-13
- [26] 王大伟, 刘琪, 刘明, 等. LNG-HP- β -CD 包合物制备、表征及其紫外稳定性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(3): 808-811
- WANG Da-wei, LIU Qi, LIU Ming, et al. Preparation, characterization and UV stability of lng-hp- β -CD inclusion complex [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(3): 808-811
- [27] 郑超云. 冷水可溶淀粉的制备及其原位包合布洛芬研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2016
- ZHENG Chao-yun. Preparation of cold water soluble starch and its in situ inclusion study of ibuprofen [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2016
- [28] 刘华玲, 史苗苗, 周亚萍, 等. 茶多酚/直链淀粉复合物的制备及表征[J]. 食品工业科技, 2019, 40(2): 113-118
- LIU Hua-ling, SHI Miao-miao, ZHOU Ya-ping, et al. Preparation and characterization of tea polyphenol/amylose complex [J]. Food Industry Technology, 2019, 40 (2): 113-118
- [29] 沈新宇, 徐蓉蓉, 王星辰, 等. 薏苡素-2-羟丙基- β -环糊精包合物冻干粉的制备和表征[J]. 中国新药杂志, 2019, 28(16): 2040-2048
- SHEN Xin-yu, XU Rong-rong, WANG Xing-chen, et al. Preparation and characterization of coix-2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin inclusion complex freeze-dried powder [J]. Chinese Journal of New Drugs, 2019, 28 (16): 2040-2048
- [30] 张舒. 玉米淀粉包合小分子风味成分复合物制备及释放动力学[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2016
- ZHANG Shu. Preparation and release kinetics of small molecular flavor component complex of corn starch inclusion [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2016
- [31] 王萍萍, 李弘, 谭森, 等. 直链淀粉/大豆卵磷脂包合物的制备及其性质研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(22): 254-258, 263
- WANG Ping-ping, LI Hong, TAN Sen, et al. Preparation and properties of amylose / soybean lecithin inclusion complex [J]. Food Industry Technology, 2016, 37 (22): 254-258, 263