

## $\alpha$ -环糊精戊酸包合物的制备及释放动力学研究

曹胜男, 张 扬, 金姗姗, 张 舒, 杨丽萍, 周裔彬\*

(安徽农业大学茶与食品科技学院, 合肥 230036)

**摘 要:** 采用改进的共沉淀法制备  $\alpha$ -环糊精戊酸包合物。正交试验表明, 制备  $\alpha$ -环糊精戊酸包合物的最佳参数为: 戊酸与  $\alpha$ -环糊精的摩尔比为 3:1, 超声 45 min, 超声温度 50℃, 可获最大包合率为 52.79%; 通过扫描电镜、红外、XRD 和 CP-MAS  $^{13}\text{C}$  NMR 对包合物结构进行表征, 环糊精表现形态改变, C=O 双键吸收峰出现, XRD 衍射峰迁移和核磁共振谱戊酸化学位移出现, 表明戊酸与  $\alpha$ -环糊精包合物的形成; 利用 Avrami 方程对  $\alpha$ -环糊精戊酸包合物在不同条件下的释放情况进行分析, 结果表明湿度越大, 温度越高释放速度越快。

**关键词:**  $\alpha$ -环糊精; 戊酸; 包合物; 表征; 释放特性

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2015)05-0700-06

### Preparation and release characterization of valeric acid- $\alpha$ -cyclodextrin inclusion complex

CAO Shengnan, ZHANG Yang, JIN Shanshan, ZHANG Shu, YANG Liping, ZHOU Yibin

(School of Tea and Food Science, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

**Abstract:** The inclusion complex of valeric acid and  $\alpha$ -cyclodextrin was prepared by a modified co-precipitation method. The results showed that the inclusion ratio of  $\alpha$ -cyclodextrin complex could reach to 52.79% when the conditions were set to: valeric acid / $\alpha$ -cyclodextrin molecular ratio 3:1, ultrasound time 45 min, and ultrasound temperature 50℃. The inclusion complex was analyzed using scanning electron microscope(SEM), infrared spectrometry(IR), X-ray diffraction (XRD) and solid-state nuclear magnetic resonance spectrometry (CP-MAS  $^{13}\text{C}$  NMR). The CD surface morphology change affected by the ligand, the major peak of C=O at approximately 1.735  $\text{cm}^{-1}$ , new peaks in X-ray diffractograms, and CP-MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra suggested the formation of inclusion complex. The relationship between the retention rate of valeric acid and the time during release was described by a mathematical model of Avrami equation and the results showed that high relative humidity or high temperature increased the release of valeric acid.

**Key words:**  $\alpha$ -cyclodextrin; valeric acid; inclusion complexes; characterization; release character

戊酸是一种小分子风味成分, 主要用以配制奶油、干酪、奶油硬糖、草莓和朗姆酒等, 但其强挥发性及低水溶性限制了它在食品工业中的应用。微胶囊技术是用材料包埋固体、液体或气体, 保护芯材免受不利环境因素影响, 以此提高产品的稳定性和货架期, 并控制芯材释放的一种技术<sup>[1]</sup>。环糊精是一种由  $\alpha$ -1, 4 糖苷键链接而成的环状低聚糖, 由于吡喃葡萄糖环  $\text{C}_3, \text{C}_5$  氢原子位于口腔内覆盖了配糖氧原子, 使空腔成为疏水性空间, 它们外亲水、内疏水的特性, 可以作为天然的微胶囊壁材, 选择

性地包合一些非极性客体分子<sup>[2-4]</sup>。环糊精性质稳定, 耐热、耐酸及耐碱, 无毒无害, 且包合过程为物理性变化, 不会对芯材的化学性质产生影响, 近年来越来越多的人选择环糊精作为微胶囊壁材包合药物、脂类及各种挥发性风味物质<sup>[4-5]</sup>。本研究选择  $\alpha$ -环糊精作为壁材, 戊酸为芯材, 探讨  $\alpha$ -环糊精与戊酸包合物制备的最佳参数, 利用扫描电镜、红外光谱、XRD、固体核磁共振对环糊精与戊酸间的包合关系进行解析, 并对  $\alpha$ -环糊精戊酸包合物的释放学特性进行分析, 为  $\alpha$ -环糊精包合戊酸等类似风味

收稿日期: 2015-03-03

基金项目: 国家自然科学基金 (31271960) 资助。

作者简介: 曹胜男, 硕士。E-mail: caoshengnan1990@163.com

\* 通信作者: 周裔彬, 博士, 教授。E-mail: zhouyibin@ahau.edu.cn

成分的应用提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料

试剂:  $\alpha$ -环糊精(含量 99%, 成都格雷西亚化学技术有限公司); 戊酸(含量 99%, 西格玛奥德里奇公司); 正己烷(AR, 国药集团化学试剂有限公司); 无水乙醇(AR, 国药集团化学试剂有限公司)。

仪器: BSA224S 型电子天平(北京赛多利斯科学仪器有限公司); QL-901 Vortex 漩涡混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司); KQ-250DE 型数控超声波清洗机(昆山市超声仪器有限公司); JW-3021HR 高速冷冻离心机(安徽嘉文仪器装备有限公司); DK-S26 型电热恒温水浴锅(上海精宏实验设备有限公司); 安徽嘉文仪器装备有限公司; FD-1A-50 型冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司); 7890B 气相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司); S-4800 扫描电镜(日本日立公司); iS50 傅立叶变换红外光谱仪(美国尼高力仪器公司); D8 ADVANCE 多晶 X 射线粉末衍射仪(德国布鲁克仪

器有限公司), 400 MHz 布鲁赫核磁共振波谱仪(德国布鲁仪器有限公司)。

### 1.2 方法

**1.2.1 戊酸包合物的制备** 包合物制备采用经过预实验后改进的共沉淀法<sup>[5-6]</sup>。称取  $\alpha$ -环糊精 0.5 g 于磨口具塞试管中, 加入 5 mL 蒸馏水, 配成 10% 的环糊精溶液, 于 100℃ 中沸水浴 40 min 使其完全溶解。 $\alpha$ -环糊精溶液冷却至 40℃ 后, 将戊酸的乙醇溶液(1:1, V/V) 缓慢逐滴加入  $\alpha$ -环糊精溶液中, 加塞密封后充分震荡混匀, 50~70℃ 温度下超声反应 30~60 min。反应结束后将试管置于 4℃ 条件下过夜, 冷冻干燥后即得到  $\alpha$ -环糊精戊酸包合物的白色粉末, 于 4℃ 环境密封保存。

**1.2.2 戊酸包合物制备正交试验** 根据预实验结果选取主客比(1:2、1:1、2:1、3:1 和 4:1), 包合时间(15、30、45、60 和 75 min), 包合温度(40、50、60、70 及 80℃) 为因素进行单因素实验, 结果显示随着主客比(A), 时间(B), 温度(C) 的增大环糊精包合率均出现先增加后平稳或下降的趋势。采用  $L_9(3^4)$  实验方法进行正交试验。因素水平表详见表 1 所示。

表 1  $L_9(3^4)$  正交试验因素及水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal design

水平 Level	因素 Factor		
	A 戊酸/ $\alpha$ -环糊精分子摩尔比 Molecular ratio of valeric acid / $\alpha$ -cyclodextrin	B 超声时间/min Ultrasound time	C 超声温度/℃ Ultrasound temperature
1	1:1	30	50
2	2:1	45	60
3	3:1	60	70

**1.2.3 戊酸包合率的测定** (1) 标准曲线的绘制。将戊酸分散于正己烷中, 配制成不同体积浓度的戊酸正己烷溶液(体积浓度分别为 0.25、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 和 3.0  $\mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$ ), 使用气相色谱(GC) 分析得出相应峰面积, 以峰面积为横坐标, 戊酸体积浓度为纵坐标绘制出标准曲线。得相应回归方程为  $Y=0.0031 X-0.0435 (R^2=0.9987)$ 。

(2) 气相色谱条件。色谱柱为极性毛细管柱 DB-WAX 毛细管柱(30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ); 载气为氮气, 流速为 10  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 分流比为 50:1; 检测器为 FID; 进样口温度和检测器温度分别为 250℃、275℃; 柱箱温度为 60℃ 保持 1 min 后, 以 10℃  $\cdot\text{min}^{-1}$  升至 240℃。在此条件下, 戊酸出峰时间在 12.58 min, 对称性良好。

(3) 包合物中戊酸的提取。称取包合物 0.1 g 分散于 5 mL 正己烷中, 密封后混匀并于 60℃ 超声

处理 30 min, 使得戊酸从  $\alpha$ -环糊精的空腔中转移到正己烷中<sup>[5]</sup>。然后 4200  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心处理 10 min 以获得澄清的上清液, 过滤膜后对上清液进行 GC 分析得出相应的峰面积, 使用回归方程计算出包合物中戊酸的含量。

(4) 包合率的计算。包合率(%) = 包合物中戊酸的含量(mol) / 初始投入的戊酸的量(mol)  $\times$  100%

**1.2.4 包合物的表征** (1) 扫描电镜。对环糊精原样及包合物进行扫描电镜测试。用导电双面胶将样品固定在样品台上, 喷镀铂金后在 3 kV 条件下观察环糊精及其包合物表面形态, 放大倍率为 600 倍。

(2) 红外光谱分析。分别对环糊精、戊酸及包合物进行红外光谱测试。固体样品采用 KBr 压片法处理, 即将 100 mg KBr 与 1 mg 样品在干燥状态下充分研磨、混合均匀, 然后压成约 1 mm 厚的薄片

后进行光谱扫描。戊酸液体采用 KBr 涂膜法处理,即取少量戊酸液体滴加到两片 KBr 窗片中,压成薄膜后进行扫描,扫描波数范围为 500~4000  $\text{cm}^{-1}$ , 每条曲线扫描 32 次。

(3) X-衍射分析。分别对  $\alpha$ -环糊精及包合物进行 X-衍射测试。测定条件为 Cu K $\alpha$  射线、管电压 40 kV、管电流 200 mA、扫描范围 3~60°、扫描速率 8( $^{\circ}$ ) $\cdot\text{min}^{-1}$ 、步长 0.02°。

(4)  $^{13}\text{C}$ -固体核磁共振分析。分别对环糊精原样和戊酸包合物进行  $^{13}\text{C}$ -固体核磁共振分析。将样品置于 7 mm 固体核磁管,上机测试,场 300 MHz,探头温度为 20°C。

**1.2.5 包合物的释放试验** 近年来 Avrami 方程常被用于环糊精包合物的释放模型上,方程如下:

$$R=\exp[-(kt)^n]$$

其中  $R$  表示戊酸在释放之后的保留值, $t$  是时间(s), $n$  代表着释放机理,而  $k$  则是释放的速率常数。理论上来说, $n=0.54$ ,则代表着释放属于扩散控制的过程,而  $n=1$ ,则说明释放属于一级反应过程,即反应速度只与反应物浓度的一次方成正比反应<sup>[1]</sup>。对公式两边取 2 次对数,得到公式:

$$\ln(-\ln R)=n\ln t+n\ln k$$

根据实验保留率数据,以  $\ln t$  为横坐标、 $\ln(-\ln R)$  为纵坐标作图,再根据所得的线性回归方程可以计算出  $n$  和  $k$  的值。

释放实验主要考查  $\alpha$ -环糊精戊酸包合物在 25°C 和 4°C 2 种常用食品贮藏温度,相对湿度为 55%、75%和 90%条件下的释放情况。采用饱和盐溶液法控制湿度,即将配置好的饱和  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,

$\text{KNO}_3$  盐溶液放置在干燥器内,干燥器内相对湿度分别控制在 55%、75%和 90%左右,准确称取(1.5000  $\pm$  0.002) g 环糊精包合物并平铺于干燥皿中,放入干燥器内,在 25 和 4°C 条件下进行释放试验,每天取出一个干燥皿测量  $\alpha$ -环糊精戊酸包合物中的戊酸含量,并计算回收率,代入 Avrami 方程进行拟合。本实验的  $\ln(-\ln R)$  对  $\ln k$  的回归分析,在 4°C 环境下,相对湿度 55%、75%和 90%条件下环糊精包合物的直线回归分析得到的相关系数  $R^2$  分别为 0.9576、0.9843 和 0.9245,25°C 环境下,分别为 0.9605、0.9852 和 0.9232,这表明戊酸的释放速率规律和 Avrami 方程有较好的拟合精度<sup>[1]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 正交试验结果

$\alpha$ -环糊精与戊酸包合反应后由粉末变为蓬松的白色泡沫状物质,质地均匀,易分散,微带粘性。极差分析(表 2)表明,各因素对戊酸包合率的影响程度依次为  $A>C>B$ ,即戊酸与  $\alpha$ -环糊精的摩尔比>超声温度>超声时间。方差结果(表 3)表明,戊酸与  $\alpha$ -环糊精的摩尔比对包合率在所考察的范围内影响显著,而超声时间和超声温度在所考察的范围内影响不显著。最佳包合条件为  $A_3B_2C_1$ ,即戊酸与  $\alpha$ -环糊精的摩尔比为 3:1、超声时间为 45 min、超声温度为 50°C 时可获得最大包合率,为 52.79%。本实验与传统制备环糊精包合物的方法相比较,加强了环糊精溶解步骤,对环糊精进行了彻底糊化,而不是仅仅溶解,与传统制备环糊精包合物的方法相比较具有包合时间短,得率高等特点<sup>[6-7]</sup>。

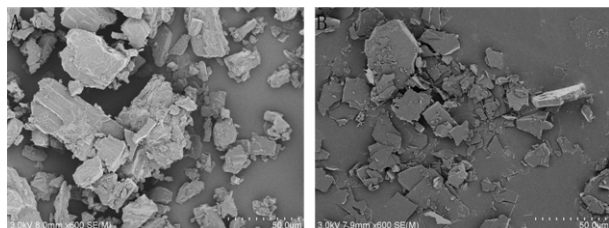
表 2 正交试验结果 ( $\alpha$ -环糊精戊酸包合物)

Table 2 Results of orthogonal test on inclusion condition of  $\alpha$ -cyclodextrin complex

试验号 Test number	A 摩尔比 Molar ratio	B 超声时间 Ultrasound time	C 超声温度 Ultrasound temperature	D 空列 Blank column	包合率/% Inclusion rate
1	1	1	1	1	3.4586
2	1	2	2	2	2.7523
3	1	3	3	3	13.637
4	2	1	2	3	5.7947
5	2	2	3	1	5.6772
6	2	3	1	2	3.852
7	3	1	3	2	21.659
8	3	2	1	3	52.791
9	3	3	2	1	15.633
K1	6.616	10.304	20.034	8.256	
K2	5.108	20.407	8.060	9.421	
K3	30.028	11.041	13.658	24.047	
R	24.920	10.103	11.947	15.818	

表 3 方差分析 ( $\alpha$ -环糊精戊酸包合物)  
Table 3 Results of variance analysis of  $\alpha$ -cyclodextrin complex

方差来源 Variance	离差平方和 SS	自由度 DF	F 比 F ratio	F 临界值 critical value	显著性 Significance
A	1171.37	2	4.030	3.640	$P < 0.1$
B	190.33	2	0.655	3.640	$P > 0.1$
C	215.36	2	0.74	3.640	$P > 0.1$
总和 Total	871.98	6			

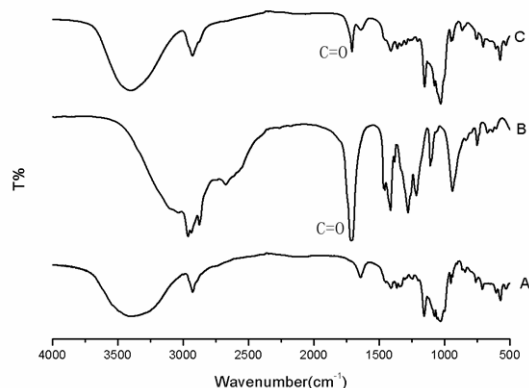


A:  $\alpha$ -环糊精; B:  $\alpha$ -环糊精戊酸包合物

A:  $\alpha$ -cyclodextrin; B: inclusion complexes of  $\alpha$ -cyclodextrin and valeric acid

图 1 环糊精及其包合物扫描电镜图

Figure 1 SEM micrographs of  $\alpha$ -cyclodextrin and its inclusion complex



A:  $\alpha$ -环糊精; B: 戊酸; C:  $\alpha$ -环糊精戊酸包合物

A:  $\alpha$ -cyclodextrin; B: valeric acid; C: inclusion complexes of  $\alpha$ -cyclodextrin and valeric acid

图 2 戊酸、环糊精及其包合物红外光谱图

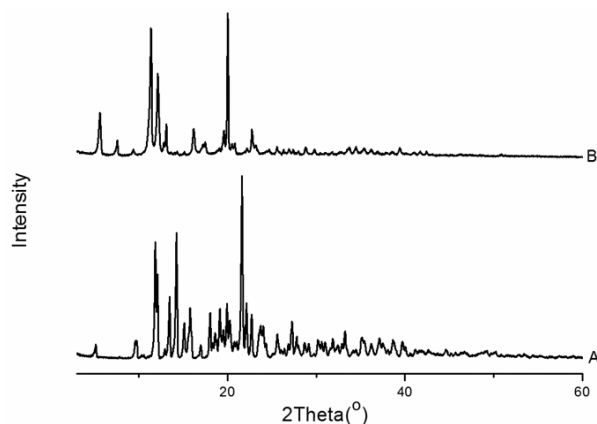
Figure 2 IR spectra of valeric acid,  $\alpha$ -cyclodextrin and their inclusion complex

## 2.2 扫描电镜结果分析

通过扫描电镜观察环糊精与包合物表面形态的差异,判断包合物是否形成新的物相。图 1 为  $\alpha$ -环糊精及其戊酸包合物的扫描电镜结果,放大倍率为 600 倍。图中(图 1A、图 1B)显示  $\alpha$ -环糊精原样为大小不均一的块状结构,且表面凹凸不平,质地较松散,而包合之后的  $\alpha$ -环糊精呈表面光滑的片层结构,质地也变得紧密,这些变化都说明了包合物的形成<sup>[8]</sup>。

## 2.3 红外光谱分析

图 2 为戊酸、 $\alpha$ -环糊精及其包合物的红外光谱

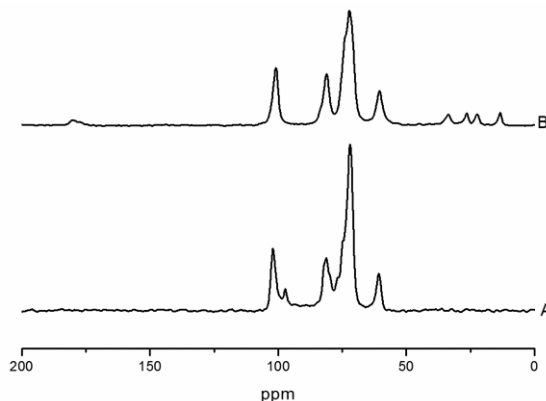


A:  $\alpha$ -环糊精; B:  $\alpha$ -环糊精戊酸包合物

A:  $\alpha$ -cyclodextrin; B: inclusion complexes

图 3 环糊精及戊酸包合物 XRD 谱图

Figure 3 X-ray diffraction patterns of  $\alpha$ -cyclodextrin and its inclusion complex



A:  $\alpha$ -环糊精; B:  $\alpha$ -环糊精戊酸包合物

A:  $\alpha$ -cyclodextrin; B: inclusion complexes of  $\alpha$ -cyclodextrin and valeric acid

图 4 环糊精及戊酸包合物 XRD 谱图

Figure 4 The CP-MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of  $\alpha$ -cyclodextrin and its inclusion complex

图。从  $\alpha$ -环糊精的红外光谱图(图 2A)可以看出,  $\alpha$ -环糊精主要在  $3404\text{ cm}^{-1}$  处有缔合 O-H 的伸缩振动吸收峰; C-H 的伸缩振动吸收峰在  $2927\text{ cm}^{-1}$  处; 在  $1641\text{ cm}^{-1}$  左右有 H-O-H 吸收峰; 在  $1156$ 、 $1077\text{ cm}^{-1}$  处有 C-O 的伸缩振动吸收峰; 在  $1031\text{ cm}^{-1}$  处有 C-C 伸缩振动吸收峰<sup>[9]</sup>。戊酸在  $2962$ 、 $2875\text{ cm}^{-1}$  处有 C-H 的伸缩振动吸收峰; 在  $1713\text{ cm}^{-1}$  处有 C=O

的伸缩振动吸收峰；在 1457、1381  $\text{cm}^{-1}$  处有 C-H 的弯曲振动吸收峰；在 1215  $\text{cm}^{-1}$  处有 C-O-C 的伸缩振动吸收峰；在 1109  $\text{cm}^{-1}$  处有 C-C 的伸缩振动吸收峰。由于环糊精包合物中戊酸的含量较低（质量分数为 10.5%）且环糊精的峰几乎覆盖了整个扫描区域，环糊精戊酸包合物的红外光谱与环糊精原样区别不大<sup>[10]</sup>。但是环糊精不含双键，因此戊酸在 1713  $\text{cm}^{-1}$  处的 C=O 伸缩振动吸收峰未被遮蔽，能够明显的说明环糊精与戊酸形成了包合物。且环糊精包合物相对于环糊精原样峰的位置并没有发生迁移，说明在包合过程中没有新的化学键产生， $\alpha$ -环糊精包合戊酸为物理性结合而非化学性结合<sup>[10]</sup>。

#### 2.4 XRD 衍射峰分析

从图 3 中可以看出，环糊精的衍射峰在包合前后发生了改变。 $\alpha$ -环糊精（图 3A）的衍射峰集中在  $2\theta=10.36\sim 40.94^\circ$  左右，最强峰出现在 11.86、12.1 和 14.26 $^\circ$  等处。而  $\alpha$ -环糊精戊酸（图 3B）包合物的 XRD 衍射峰与环糊精原样相比衍射峰明显减少，在  $2\theta$  大于 19.6 $^\circ$  范围内基本无衍射峰，且它的最强峰出现在  $2\theta=20.04$ 、11.38 和 12.16 $^\circ$  等处，说明戊酸与环糊精形成包合物后晶体形态发生了变化，同时衍射峰的减少和变宽也说明了环糊精包合后结晶度降

低，环糊精由晶体结构向无序状态转变<sup>[11]</sup>。

#### 2.5 CP-MAS $^{13}\text{C}$ NMR 核磁共振分析

图 4 为  $\alpha$ -环糊精和环糊精戊酸包合物的  $^{13}\text{C}$  固体核磁共振图谱。从  $\alpha$ -环糊精（图 4A）的核磁共振图谱中可以看出，C<sub>1</sub> 的化学位移为 102.01 和 97.23 ppm 的分裂峰，这是因为  $\alpha$ -环糊精只由 5 个葡萄糖残基组成，它的一个吡喃葡萄糖单元处于扭曲状态，C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub> 和 C<sub>6</sub> 的化学位移分别在 71.97、71.97、81.55、71.97 和 60.78 ppm。 $\alpha$ -环糊精戊酸包合物（图 4B）的核磁共振图谱与环糊精原样相比，环糊精骨架有部分化学位移，C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub> 和 C<sub>6</sub> 的化学位移迁移至 100.88、72.24、72.24、81.12、72.24 和 60.48 ppm；与原样相比环糊精戊酸包合物还出现了一些新的化学位移，180 ppm 处的峰为戊酸羧基碳的化学位移，60 ppm 以下为戊酸的 4 个甲基和亚甲基碳，这些峰的位移证明了环糊精与戊酸发生了反应，生成了新的包合物<sup>[12]</sup>。同时与环糊精原样相比，环糊精戊酸包合物的核磁共振图谱曲线平滑，C1 的双头峰消失，这是因为戊酸进入环糊精空腔后，与环糊精形成线性包合物，空腔被扩张，形成空间结构更加对称的包合物<sup>[13]</sup>。

表 4 不同温度下的释放参数

Table 4 Release character under different conditions

RH* /%	4 $^\circ\text{C}$				25 $^\circ\text{C}$			
	Avrami quation	R <sup>2</sup>	n	K(d <sup>n</sup> )	Avrami quation	R <sup>2</sup>	n	K(d <sup>n</sup> )
55 $\pm$ 3	y=0.4395x-0.7697	0.9576	0.4395	2.01 $\times 10^{-6}$	y=0.4759x-0.8631	0.9852	0.4759	1.887 $\times 10^{-6}$
75 $\pm$ 3	y=0.343x-0.4549	0.9843	0.3430	3.07 $\times 10^{-6}$	y=0.6058x-0.5445	0.9605	0.6058	4.711 $\times 10^{-6}$
90 $\pm$ 3	y=0.2596x-0.062	0.9245	0.2596	9.11 $\times 10^{-6}$	y=0.4305x+0.1297	0.9232	0.4305	1.564 $\times 10^{-5}$

#### 2.6 释放实验结果

从表 4 中可以看出戊酸在 4 $^\circ\text{C}$  相对湿度 55%、75% 和 90% 条件下的释放参数分别为 0.4395、0.343 和 0.2596，25 $^\circ\text{C}$  条件下为 0.4759、0.6058 和 0.4305，均与 0.54 接近，说明  $\alpha$ -环糊精包合物中的戊酸的释放为扩散限制动力学反应。通过表 4 还可以看出相对湿度 55%、75% 和 90% 条件下的释放速率常数 k 为 2.009 $\times 10^{-6}$ 、3.073 $\times 10^{-6}$  和 9.115 $\times 10^{-6}$ ，说明在 4 $^\circ\text{C}$  条件下湿度越大，戊酸的释放速率越快，25 $^\circ\text{C}$  相对湿度 55%、75% 和 90% 条件下的释放速率常数 k 分别为 1.887 $\times 10^{-6}$ 、4.711 $\times 10^{-6}$  和 1.564 $\times 10^{-5}$ ，与 4 $^\circ\text{C}$  情况下类似，释放速率随着湿度的增大而增大，且比较相同湿度不同温度下的释放速率常数 k 可知，25 $^\circ\text{C}$  的释放速率大于 4 $^\circ\text{C}$  下的释放速率。同时也能看出，温度对  $\alpha$ -环糊精戊酸包合物释放速度的影响

要大于温度。我们认为出现这种现象的原因可能是戊酸包合物的壁材  $\alpha$ -环糊精吸收水分，水分子的渗透使得环糊精的干燥颗粒缓慢浸润，导致环糊精的活化从而释放出戊酸<sup>[1,14]</sup>。

### 3 结论

#### 3.1 包合物的制备

根据正交试验结果，确定制备  $\alpha$ -环糊精包合物的最佳参数为：戊酸与  $\alpha$ -环糊精的摩尔比为 3:1，超声 45 min，超声温度为 50 $^\circ\text{C}$ ，最大包合率为 52.79%，说明本制备  $\alpha$ -环糊精戊酸包合物的方法包合率高。

#### 3.2 包合物的表征

对所制备的包合物进行 SEM、红外、XRD、CP-MAS  $^{13}\text{C}$  NMR 分析环糊精在包合前后表面形态

由块状变为片状; 包合物出现戊酸的特征峰且无新的吸收峰出现, 表明丁酸乙酯与环糊精发生包合但没有发生化学反应; XRD 衍射峰的改变证明环糊精由晶体向无序状态变化; 核磁共振波谱显示  $\alpha$ -环糊精在包合戊酸后空间结构更加对称。

### 3.3 环糊精包合物的释放特性

湿度越大, 戊酸释放越快; 温度越高, 释放速率越快, 说明  $\alpha$ -环糊精戊酸包合物的贮藏应选取低温干燥的条件。

### 参考文献:

- [1] 马云标, 周惠明, 朱科学. VE 微胶囊的制备及性质研究[J]. 食品科学, 2010, 31(2): 1-4.
- [2] Okumura H, Kawaguchi Y and Harada A. Preparation and characterization of the inclusion complexes of poly (dimethylsilane)s with cyclodextrins[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 6422-6429.
- [3] Szejtli J. Selectivity/structure correlation in cyclodextrin chemistry[J]. *Supramolecular Chemistry*, 1995(6): 217-223.
- [4] 周春晖, 黄惠华. 环糊精性质及其在食品工业中应用[J]. 粮食与油脂, 2000(5): 30-32.
- [5] 张扬, 周裔彬, 曹胜男, 等.  $\beta$ -和  $\gamma$ -环糊精与丁酸乙酯包合物的制备及结构表征[J]. 食品与发酵工业, 2014(9): 34-38.
- [6] 邓靖, 谭兴和, 刘婷婷, 等. 肉桂精油- $\beta$ -环糊精微胶囊的制备[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(2): 89-91; 97.
- [7] 冯江涛, 延卫, 徐浩, 等. 1-甲基环丙烯与  $\alpha$ -环糊精包合物的合成[J]. 应用化学, 2010, 27(1): 82-86.
- [8] Kiruba K, Valetie O, Thangavel K. Synthesis and characterization of nano-encapsulated catechin by molecular inclusion with beta-cyclodextrin[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 111: 255-264.
- [9] Wang J, Cao Y, Sun B, et al. Physicochemical and release characterization of garlic oil- $\beta$ -cyclodextrin inclusion complexes[J]. *Food Chemistry*, 2011, 127: 1680-1685.
- [10] 金征宇, 徐学明, 陈寒青, 等. 环糊精化学——制备与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 3-8.
- [11] Onanong N, Somsak S, Issara S, et al. Physicochemical investigation and molecular modeling of cyclodextrin complexation mechanism with eugenol[J]. *Food Research International*, 2009, 42: 1178-1185.
- [12] Jiang H M, Sun H J, Zhang S B. NMR investigations of inclusion complexes between beta-cyclodextrin and naphthalene/anthraquinone derivatives[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2007, 58(1/2): 133-138.
- [13] Ge X, He J, Qi F, et al. Inclusion complexation of chlorophyllin with  $\beta$ -cyclodextrins: Preparation, characterization and molecular modeling[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 81: 397-403.
- [14] Seo E J, Min S G and Choi M J. Release characteristics of freeze-dried eugenol encapsulated with  $\beta$ -cyclodextrin by molecular inclusion method [J]. *Journal of Microencapsulation*, 2010; 27(6): 496-505.