

香榧精油/ β -环糊精包合物的制备、表征及特性

徐玉仙¹, 姚勇波², 生俊露², 傅雅琴¹, 陈向玲³, 胡仕德⁴

(1. 浙江理工大学 材料科学与工程学院, 杭州 310000; 2. 嘉兴学院 材料与纺织工程学院, 浙江 嘉兴 314000; 3. 东华大学 环境学院, 上海 201600; 4. 浙江垚森源生物科技有限公司, 浙江 绍兴 311800)

摘要: **目的** 为了解决香榧精油易挥发的问题, 制备以 β -环糊精为壁材、香榧精油为芯材的包合物。**方法** 通过单因素和正交试验研究包合物的最佳制备条件, 表征包合物的形态结构和香榧精油的缓释、抗菌性能。**结果** 使用气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 测试发现, 香榧精油包含以柠檬烯 (质量分数为 27.82%) 和 α -蒎烯 (质量分数为 27.77%) 为主的 43 种化学成分。包合物的最优制备条件为壁芯比值 12、包埋温度 40 °C、包埋时间 2 h。此条件下制备的包合物中香榧精油的包埋率为 58.76%, 粒径范围为 0.4 ~ 1.0 μm 。包合物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有明显的抑菌活性。在 20 °C 条件下, 香榧精油在 4 d 内完全挥发, 而香榧精油/ β -环糊精包合物放置 20 d 后的精油保留率为 73.66%。**结论** 扫描电镜 (SEM)、傅里叶红外光谱 (FTIR) 和热失重 (TG) 测试表明, 通过分子包埋法成功制备了香榧精油/ β -环糊精包合物, 达到了香榧精油缓慢释放的效果。

关键词: 香榧精油; β -环糊精; 包合物; 缓释; 抑菌

中图分类号: TB324; TH145.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)07-0076-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.07.009

Preparation, Characterization and Properties of *Torreya Grandis* Essential Oil/ β -cyclodextrin Inclusion Complex

XU Yu-xian¹, YAO Yong-bo², SHENG Jun-lu², FU Ya-qin¹, CHEN Xiang-ling³, HU Shi-de⁴

(1. College of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-tech University, Hangzhou 310000, China;

2. College of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Zhejiang Jiaxing 314000, China;

3. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201600, China;

4. Zhejiang Yaosenyuan Biotechnology Co., Ltd., Zhejiang Shaoxing 311800, China)

ABSTRACT: The work aims to reduce the volatilization of *Torreya grandis* essential oil, and prepare inclusion complex with *Torreya grandis* essential oil as the core material and β -cyclodextrin as the wall material. The best preparing conditions were analyzed by single factor and orthogonal tests, and the structure of the inclusion complex and the release and the antibacterial property of *Torreya grandis* essential oil were studied. The gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) result showed that the *Torreya grandis* essential oil contained 43 ingredients, and the main components were limonene (27.82 wt.%) and α -pinene (27.77 wt.%). Then, the optimal preparation conditions of the inclusion complex were as follows: the wall-to-core ratio was 12, the embedding temperature was 40 °C, and the embedding time was 2 h. Under these conditions, the entrapment rate of the *Torreya grandis* essential oil was 58.76% and the particle size of the

收稿日期: 2022-11-21

基金项目: 浙江省自然科学基金 (LY20E030010)

作者简介: 徐玉仙 (1996—), 女, 硕士生, 主攻新纤维材料及功能性纤维材料。

通信作者: 姚勇波 (1986—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为可降解高分子纤维成形。

microcapsule was 0.4-1.0 μm . The inclusion complex showed antibacterial activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. At the temperature of 20 $^{\circ}\text{C}$, the *Torreya grandis* essential oil volatilized completely in 4 days, but the retention rate of the *Torreya grandis* essential oil in the complex was 73.66% after 20 days. Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric (TG) result show that the inclusion complex of *Torreya grandis* essential oil/ β -cyclodextrin was successfully prepared by molecular embedding method, achieving the effect of slow release of *Torreya grandis* essential oil.

KEY WORDS: *Torreya grandis* essential oil; β -cyclodextrin; inclusion complex; slow-release; antimicrobial activity

香榧树 (*Torreya grandis* 'Merrillii') 是我国浙江诸暨等地特有的树种, 属于红豆杉科榧属种常绿乔木。从香榧树叶子和果实假种皮中可以提取出 α -蒎烯和柠檬烯为主要成分的香榧精油。香榧精油具有特殊的香味, 已用于香薰、肥皂等制品。香榧精油中所含的 α -蒎烯及其衍生物具有杀菌作用^[1-2], 柠檬烯具有抗氧化、抗炎等作用^[3-4]。香榧叶和香榧果实假种皮中提取精油的成分存在差异。曾琳等^[5]测得香榧叶提取精油中 α -蒎烯质量分数为 15.26%, 柠檬烯质量分数为 24.75%, 李冬梅等^[6]测得香榧假种皮提取精油中 α -蒎烯质量分数为 44.88%, 柠檬烯质量分数为 19.05%。此外, 不同生长年限、产地也会影响香榧精油中化合物的含量。

植物精油往往由易挥发有机物组成, 通过吸附、包埋等方法可以调节植物精油的释放。 β -环糊精是一种由直链淀粉酶促分解产生的寡糖^[7], 分子结构为中空立体圆筒环状, 外部羟基具有亲水作用, 内部受到氢键屏蔽具有疏水作用^[8-10]。 β -环糊精具有无毒、生物相容性良好等特性^[11-13], 常用作植物精油的壁材。Li 等^[14]以 β -环糊精为壁材, 以主要成分是柠檬烯和柠檬醛的甜橙精油为芯材制备包合物。该包合物中甜橙精油的包埋率为 50.32%, 在胰腺体和模拟胃中能够缓释甜橙精油。Shao 等^[15]以 β -环糊精为壁材, 以主要成分是肉桂醛和丁香酚的肉桂精油为芯材制备包合物。涂覆在纸质材料上的包合物, 在室外放置 10 d 后仍具有良好的释放效果。任小玲等^[16]以 β -环糊精为壁材, 以主要成分是 α -蒎烯和 β -蒎烯的桉叶精油为芯材制备包合物。该包合物中桉叶精油的包埋率为 70.33%, 放置 24 d 后, 精油的保留率为 76.61%。从已有研究发现, 植物精油具体成分的对植物精油/ β -环糊精包合物中精油的包埋率和释放性能产生了显著影响。

本文首先采用气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 分析提取自香榧假种皮精油的化学成分, 进而以 β -环糊精为壁材、香榧精油为芯材, 制备香榧精油/ β -环糊精包合物。研究壁芯比值、包埋温度、包埋时间等条件对香榧精油包埋率的影响。通过 SEM、FTIR、TG 等手段表征包合物的结构, 测试包合物的抑菌性能和 20 $^{\circ}\text{C}$ 室外放置环境下香榧精油的释放

性能。

1 试验

1.1 材料与仪器

主要材料: 香榧精油 (纯度为 99%), 浙江垚生源科技有限公司; 无水乙醇 (分析纯), 江苏强盛功能化学股份有限公司; β -环糊精, 国药集团化学试剂有限公司; 大肠杆菌 ATCC25922、金黄色葡萄球菌 ATCC29213, 广东环凯微生物科技有限公司。

主要仪器: Lambda 365 紫外光谱仪, 珀金埃尔默股份有限公司; Nano-ZS90 粒度电位仪, 马尔文仪器公司; Vertex 70 傅里叶变换红外光谱仪, 德国布鲁克公司; Q50 热失重仪, 美国 TA 公司; Phenom Pure 台式扫描电镜, 复纳科学仪器有限公司; 6890N/5973 气相色谱-质谱联用仪, 美国安捷伦公司; HVE-5 高温高压蒸汽灭菌锅, 日本 Hirayama 公司; SPARK 10M 多功能酶标仪, 瑞士 TECAN 公司; SW-CJ-2FD 洁净工作台, 苏净安泰空气技术有限公司; Crystal IS-RDV1 恒温振荡器, 美国精骐有限公司; FA2004 分析电子天平, 常州市幸运电子设备有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 香榧精油包合物的制备

称取一定量的 β -环糊精, 加入去离子水, 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌, 形成 β -环糊精溶液。配置香榧精油/无水乙醇混合溶液 (体积比为 1:20), 将其滴加到 β -环糊精溶液中, 在包埋温度下高速搅拌, 搅拌完成后冷却至室温, 放入 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱 24 h。抽滤, 滤渣用去离子水和无水乙醇各洗 1 次, 以除去包合物表面的香榧精油。最后, 将滤渣于 40 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 3 h 至质量不变, 可得到包合物粉末。

1.2.2 香榧精油标准曲线的测定

将香榧精油溶于无水乙醇中, 得到一定浓度的香榧精油溶液, 用紫外分光光度计测定可知, 香榧精油的最大吸收波长为 205 nm。然后精准配置质量浓度分别为 0.43×10^{-5} 、 0.86×10^{-5} 、 1.29×10^{-5} 、 1.72×10^{-5} 、

2.15×10^{-5} g/mL 的香榧精油溶液,以无水乙醇作空白对照,在 205 nm 处测定其吸光度值,每组测 3 次,取平均值,绘制标准曲线。标准曲线回归方程为 $y=0.442\ 6x+0.050\ 1$ ($R^2=0.998\ 7$)。其中, y 为吸光度, x 为香榧精油质量浓度。

1.2.3 香榧精油包埋率的测定

取 0.05 g 香榧精油/ β -环糊精包合物粉末分散在 50 mL 无水乙醇中,使用 50 mL 容量瓶定容。混合溶液超声 50 min,使包合物中的香榧精油溶于无水乙醇中。溶液以 8 500 r/min 的转速离心 10 min,取其上清液的稀释液进行吸光度测定^[17]。将测得的吸光度值代入标准曲线 $y=0.442\ 6x+0.050\ 1$ ($R^2=0.998\ 7$),计算香榧精油浓度,换算成质量,进行 3 次平行试验,取其平均值。香榧精油包埋率的公式如下:

$$Y = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%$$

式中: Y 为包埋率,%,即为香榧精油的利用率; m_1 为包合物中香榧精油的质量; m_2 为加入香榧精油的总量。

1.2.4 包合物制备的单因素试验

考察壁芯比值(质量比)分别为 3、6、9、12、15,包埋温度分别为 30、40、50、60、70 °C,包埋时间分别为 1、2、3、4、5 h 时对包埋率的影响。选取壁芯比值 9、包埋温度 50 °C、包埋时间 3 h 为定量进行单因素控制试验。

1.2.5 包合物制备的正交试验

根据单因素试验结果,以壁芯比值(A)、包埋温度(B)、包埋时间(C)为主要影响因素,以包合物中香榧精油的包埋率为考察指标,按照 $L_9(3^4)$ 设计正交试验,确定香榧精油/ β -环糊精包合物的最佳制备工艺条件。正交试验因素水平如表 1 所示。

表 1 正交试验因素水平
Tab.1 Factors and levels of orthogonal tests

水平	因素		
	A	B/°C	C/h
1	6	40	2
2	9	50	3
3	12	60	4

1.3 香榧精油成分分析

进样量(1.0 μ L)以 1.0 mL/min 流速测定,柱温 100 °C 保持 4 min,再以 5 °C/min 升温至 230 °C,保持 5 min;离子源的温度为 230 °C,扫描范围为 15 ~ 500 u。

1.4 香榧精油包合物物化指标分析

1.4.1 粒径分布

采用 Nano-ZS90 型粒度电位仪分析包合物乳液的粒径大小和分布,得到包合物乳液粒径正态分布曲线^[18]。

1.4.2 SEM 表征

在导电胶上均匀涂抹少量 β -环糊精和香榧精油/ β -环糊精包合物粉末,轻轻吹去多余粉末,真空喷金,置于扫描电镜(加速电压 5 kV)下观察样品的结构和形貌。

1.4.3 FTIR 表征

粉末样品的制备方法是在 200 mg 溴化钾中加入 2 mg 样品进行压片,液体样品的制备方法是将 2 mg 样品涂抹在制备好的溴化钾(200 mg)表面,扫描范围在 500 ~ 4 000 cm^{-1} 之间,获得香榧精油、 β -环糊精和香榧精油/ β -环糊精包合物的 FTIR 谱图。

1.4.4 TG 表征

使用 Q50 热重分析仪,在气流流速为 60 mL/min 的气氛中,以 20 °C/min 的速率升温,评估 30 ~ 600 °C 内样品的热分解行为。

1.4.5 挥发性试验

精确称取 3 份质量为 73 mg 的香榧精油和 3 份质量为 1 g 的香榧精油/ β -环糊精包合物(1 g 包合物含有 73 mg 香榧精油),敞口放置在实验室内。每隔 2 d 称量样品质量,并测定包合物中香榧精油的含量。

1.4.6 抗菌试验

用溶菌肉汤(LB)液体培养基分别将大肠杆菌、金黄色葡萄球菌菌液稀释至 10^6 CFU/mL,按照分组分别吸取 3 mL 稀释菌液加入细菌培养管,混匀(包合物的质量浓度为 10 mg/mL)。放入 37 °C、200 r/min 的恒温振荡器中振荡培养 6 h。培养完成后,静置 30 min,分别吸取 200 μ L 共培养液的上清液加入 96 孔板中;将 96 孔板放在酶标仪上,于波长 600 nm 处测得各组的光密度(OD)值,用 GraphPad Prism 8.0 使数据可视化。设置对照试验(β -环糊精),同时进行 3 次平行试验,取其平均值,可知香榧精油/ β -环糊精包合物的抗菌结果。

2 结果与分析

2.1 香榧精油吸收峰

配置一定浓度的香榧精油溶液,以无水乙醇作空白对照,在 190 ~ 900 nm 内进行全光谱扫描,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出有 2 个吸收峰,200 nm 附近的波长为水和空气的吸收波长,205 nm 附近的波长为溶液的吸收波长,故香榧精油的最大吸收波长为 205 nm。

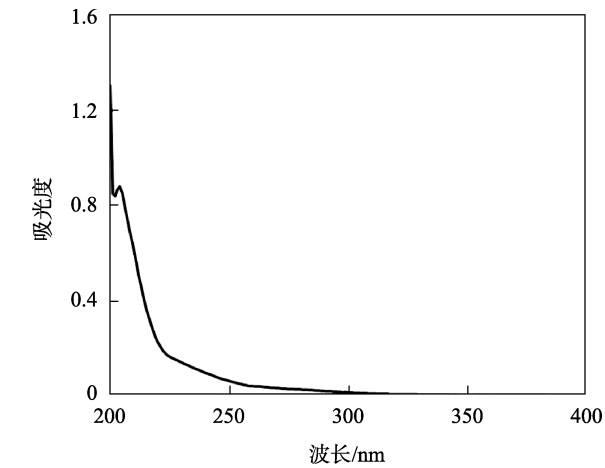


图 1 香榧精油的紫外光谱图
Fig.1 Ultraviolet spectra of
Torreya grandis essential oil

2.2 香榧精油化学成分

香榧精油的化学成分采用 GC-MS 进行测定,由质谱图进行定性分析,并根据各组分的峰面积求得各组分含量,共检测出 43 种成分。香榧精油中含量最高的 2 种化合物分别是柠檬烯(质量分数为 27.82%)和 α -蒎烯(质量分数为 27.77%)。其中, α -蒎烯及其衍生物具有杀菌作用^[1-2],通过不同化学反应可以合成香料、甜味剂和增塑剂等;柠檬烯具有抗氧化、抗炎等特性^[3-4],带有怡人的柠檬味芳香。香榧精油化学成分如表 2 所示。

2.3 单因素试验结果

2.3.1 壁芯比值对包埋率的影响

壁芯比值对包埋率的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出,随着壁芯比值的增加,包埋率呈先递增后减小的趋势。当壁芯比值为 12 时,包埋率达到最大值。当壁芯比值小于 12 时,少量的 β -环糊精承载不了过多的香榧精油,这是因为 β -环糊精的结构单元由 7 个葡萄糖残基构成,这决定了 β -环糊精的内腔直径,因此包埋率较低。当壁芯比值大于 12 时, β -环糊精和香榧精油的比例出现了失衡, β -环糊精相互竞争香榧精油,导致香榧精油进入 β -环糊精的概率减小,未达到 β -环糊精的最大包埋量,因此包埋率减小^[19]。综上,壁芯比值选 12 较合适。

2.3.2 包埋温度对包埋率的影响

包埋温度对包埋率的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出,包埋率随包埋温度的增加呈先上升后大幅度下降的趋势。当温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 时包埋率达到最大值。当温度小于 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,因温度较低,分子状态的 β -环糊精不足以与香榧精油络合^[20],故适当的升温有利于提高包埋效果。当温度大于 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,外力大于 β -环糊精与香榧精油形成包合物的疏水作用力,香榧精油

表 2 香榧精油化学成分
Tab.2 Chemical constituents of *Torreya grandis* essential oil

序号	保留 时间/min	化合物	分子式	质量 分数/%
1	2.215	2-丁醇	C ₄ H ₁₀ O	0.15
2	7.104	三环烯	C ₁₀ H ₁₆	1.05
3	7.443	α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	27.77
4	7.573	蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	3.28
5	7.895	β -水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	0.26
6	7.964	β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	12.24
7	8.325	α -水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	0.18
8	8.437	3-萜烯	C ₁₀ H ₁₆	7.84
9	8.82	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	27.82
10	8.894	β -顺-罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	1.08
11	9.062	γ -松油烯	C ₁₀ H ₁₆	0.64
12	9.363	6-十三烷	C ₁₃ H ₂₈	0.15
13	9.443	4-萜烯	C ₁₀ H ₁₆	3.06
14	9.975	反式-薄荷基-2,8- 二烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.13
15	10.107	3-环己烯-1-甲醛	C ₇ H ₁₀ O	0.33
16	10.394	冰片	C ₁₀ H ₁₈ O	0.18
17	10.51	4-萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.11
18	10.656	α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.69
19	10.751	L-紫苏醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.17
20	10.881	马鞭草烯酮	C ₁₀ H ₁₄ O	0.1
21	10.966	香茅醇	C ₁₀ H ₂₀ O	0.4
22	11.358	胡椒酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.09
23	11.422	正癸醇	C ₁₀ H ₂₂ O	0.12
24	11.681	乙酸龙脑酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.13
25	11.973	香叶酸甲酯	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	0.07
26	12.234	榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.13
27	12.296	乙酸松油酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	0.07
28	12.36	α -萜澄茄烯	C ₁₅ H ₂₄	0.46
29	12.617	依兰烯	C ₁₅ H ₂₆ O	0.08
30	12.659	α -古巴烯	C ₁₅ H ₂₄	0.12
31	12.781	榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.2
32	13.128	β -石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	0.5
33	13.205	β -萜澄茄烯	C ₁₅ H ₂₄	0.42
34	13.286	β -金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	1.32
35	13.449	蛇麻烯	C ₁₅ H ₂₄	0.24
36	13.602	γ -依兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	1.03
37	13.695	β -胡椒烯	C ₁₅ H ₂₄	0.66
38	13.81	α -依兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	1.31
39	13.961	γ -杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	0.2
40	14.018	δ -杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	2.03
41	14.567	gleenol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.42
42	14.967	萜澄茄油烯醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.34
43	15.097	β -萜澄茄醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.43
总计				100

就会从 β -环糊精的内腔中释放出来, 因此温度过高时, 香榧精油易挥发, 导致包埋率减小。综上, 包埋温度选 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 较合适。

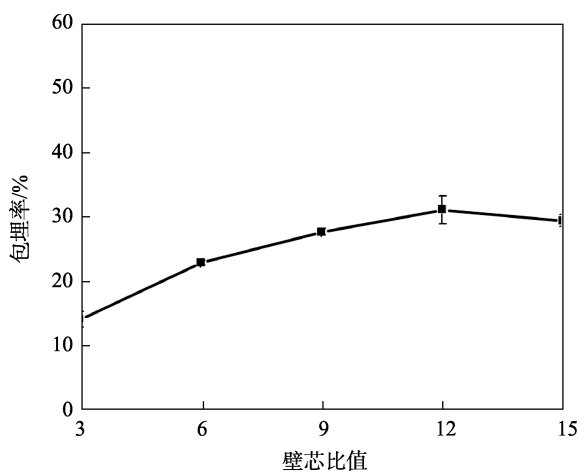


图2 壁芯比值对香榧精油/ β -环糊精包合物包埋率的影响
Fig.2 Effects of wall-core ratio on encapsulation efficiency of *Torreya grandis* essential oil/ β -cyclodextrin inclusion complex

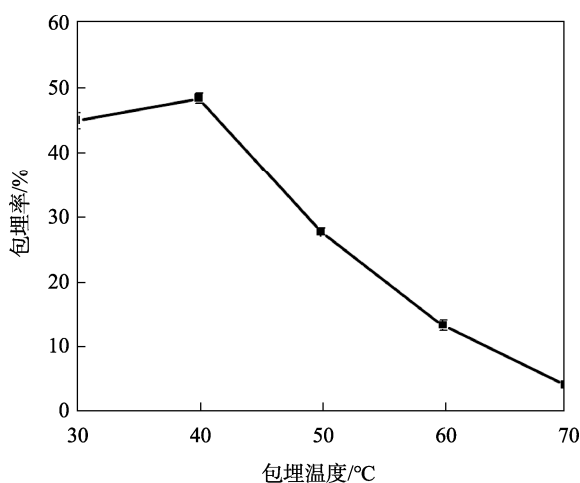


图3 包埋温度对香榧精油/ β -环糊精包合物包埋率的影响
Fig.3 Effects of encapsulation temperature on encapsulation efficiency of *Torreya grandis* essential oil/ β -cyclodextrin inclusion complex

2.3.3 包埋时间对包埋率的影响

包埋时间对包埋率的影响如图4所示。从图4中可以看出, 包埋率随包埋时间的增加呈先上升后下降的趋势, 当包埋时间为2 h时, 包埋率达到最大值。当包埋时间小于2 h时, 因为 β -环糊精和香榧精油反应时间较短, 香榧精油不能充分进入 β -环糊精的内腔, 所以包埋率较低。当包埋时间大于2 h时, 由于 β -环糊精和香榧精油之间的络合状态受到破坏^[21], 而

且香榧精油随着时间的延长, 挥发的也越多, 所以包埋率减小。综上, 包埋时间选2 h较合适。

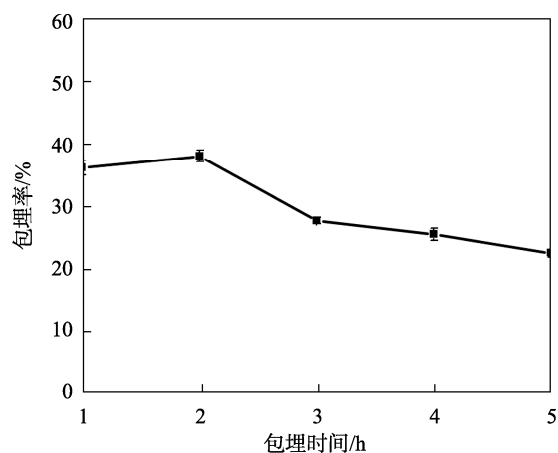


图4 包埋时间对香榧精油/ β -环糊精包合物包埋率的影响
Fig.4 Effects of encapsulation time on encapsulation efficiency of *Torreya grandis* essential oil/ β -cyclodextrin inclusion complex

2.4 正交试验结果

由表1得到香榧精油包合物的正交试验结果, 如表3所示。包埋率方差分析结果如表4所示, 从表4中可以看出各个因素对包埋效果的影响程度。表3中 K_i 是因素 i 在该列中包埋率的平均值, R 是对应列包埋率的极差值。

表3 香榧精油/ β -环糊精包合物的正交试验结果
Tab.3 Orthogonal tests results of *Torreya grandis* essential oil/ β -cyclodextrin inclusion complex

序号	A	B	C	包埋率/%
1	1	1	1	43.90
2	1	2	2	22.89
3	1	3	3	10.28
4	2	1	2	48.15
5	2	2	3	21.73
6	2	3	1	12.62
7	3	1	3	41.19
8	3	2	1	38.76
9	3	3	2	5.45
k_1	25.70	44.41	31.76	
k_2	27.50	27.79	25.50	
k_3	28.47	9.45	24.40	
R	2.78	34.96	7.36	

表 4 包埋率方差分析
Tab.4 ANOVA of encapsulation efficiency

因素	偏差平方和	自由度	方差	F 值	P
A	11.92	2	5.96	0.10	> 0.25
B	1 835.17	2	917.59	14.58	< 0.1
C	94.60	2	47.30	0.75	> 0.25

注: $F_{0.10(2,2)}=9$, $F_{0.25(2,2)}=3$ 。

由正交试验结果的方差分析可知, 香榧精油包合物对包埋率影响从大到小的因素依次为 B、C、A。包埋温度对包埋效果的影响较大, 壁芯比值和包埋时间对包埋效果的影响较小。由正交试验结果可知, 制备香榧精油/ β -环糊精包合物的最优组合为 $A_3B_1C_1$, 即最佳包埋条件为壁芯比值 12、包埋温度 40 ℃、包埋时间 2 h。经过 3 次重复验证试验, 在最佳包埋条件下, 制备得到包合物中香榧精油的包埋率为 58.76%。

2.5 包合物粒度的测定

香榧精油/ β -环糊精包合物的粒径分布如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 包合物的粒径为 0.4~1.0 μm , 且 70% 的包合物分布在 0.6~0.7 μm 内, 说明包合物颗粒分布均匀。

2.6 微观形貌分析

β -环糊精和香榧精油/ β -环糊精包合物在扫描电子显微镜下的微观形貌如图 6 所示。从图 6 中可以看出, β -环糊精表面粗糙、呈不规则形态, 而香榧精油/ β -环糊精包合物表面光滑、呈菱形的颗粒状。香榧精油/ β -环糊精包合物与 β -环糊精相比, 表观形态发生了显著的改变, 则可以说明香榧精油被成功包裹, 形成了包合物。

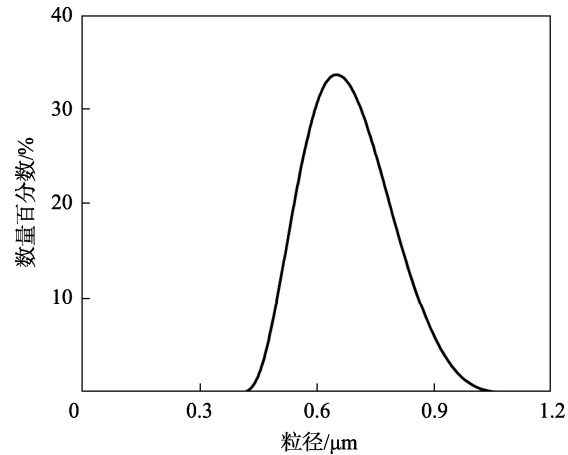


图 5 香榧精油/ β -环糊精包合物粒径分布
Fig.5 Particle size distribution of
Torrey grandis essential
oil/ β -cyclodextrin inclusion complex

2.7 化学结构分析

香榧精油、 β -环糊精和香榧精油/ β -环糊精包合物的红外光谱图如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 香榧精油在 2 920、1 437 cm^{-1} 处有伸缩振动吸收峰。 β -环糊精在 3 384 cm^{-1} 处对应的是 O—H 的伸缩振动吸收峰, 在 2 923 cm^{-1} 处对应的是 C—H 的伸缩振动吸收峰, 在 1 650 cm^{-1} 处对应的 O—H 的弯曲振动吸收峰, 在 1 030 cm^{-1} 处对应的是 C—C 的伸缩振动吸收峰。香榧精油/ β -环糊精包合物从整体上来看显示的是 β -环糊精红外光谱图的特征, 吸收峰的强度和位置基本与 β -环糊精的一致。同时, 与 β -环糊精相比, 香榧精油/ β -环糊精包合物在 1 030 cm^{-1} 处的吸收峰强度增强, 表明香榧精油和 β -环糊精发生了反应^[22], 从而证明了香榧精油/ β -环糊精包合物的存在。

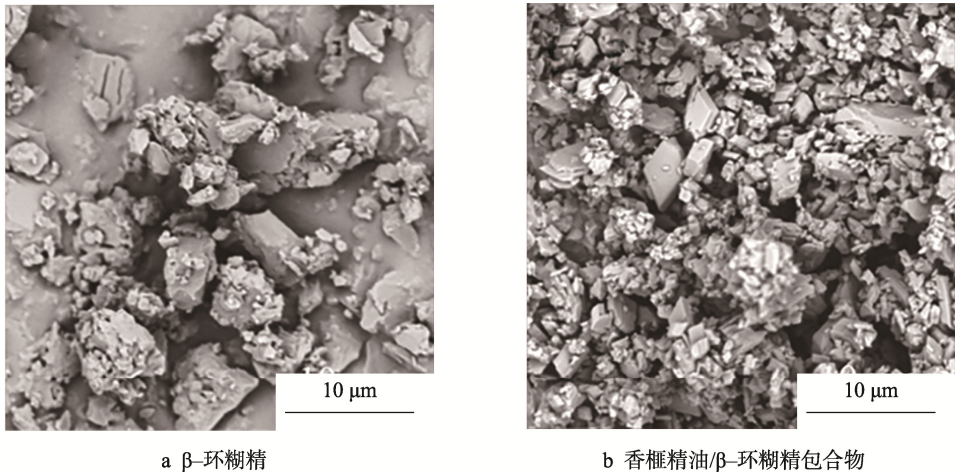


图 6 β -环糊精和香榧精油/ β -环糊精包合物的微观形貌
Fig.6 Micromorphology of β -cyclodextrin and *Torrey grandis* essential
oil/ β -cyclodextrin inclusion complex

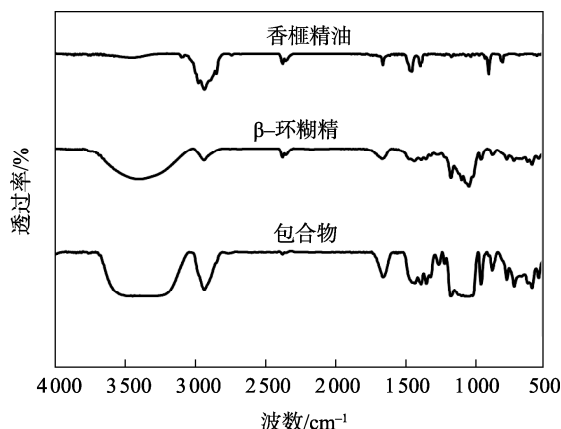


图7 香榧精油、β-环糊精和香榧精油/β-环糊精包合物红外光谱

Fig.7 FTIR spectra of *Torreyia grandis* essential oil, β-cyclodextrin and *Torreyia grandis* essential oil/β-cyclodextrin inclusion complex

2.8 热失重分析

香榧精油、β-环糊精和香榧精油/β-环糊精包合物的热失重曲线如图8所示。从图8中可以看出,从室温到180℃,香榧精油进入了快速分解阶段,在该阶段的质量损失率为97%。β-环糊精和香榧精油/β-环糊精包合物的热分解可分为3个阶段。β-环糊精:第1阶段为从室温到330℃,质量损失率为14%,主要是样品表面小分子水、内部结晶水和小分子物质的分解^[23];第2阶段为330~400℃,质量损失率为77%,主要是β-环糊精的主链和交联键的断裂;第3阶段为400~600℃,质量损失率为6%,主要是残余碳的降解。香榧精油/β-环糊精包合物:第1阶段为从室温到330℃,质量损失率为11%,该阶段与β-环糊精的区别主要在于残留在包合物表面香榧精油的分解;第2阶段为330~400℃,质量损失率为81%,该阶段包合物质量损失高于β-环糊精的,表明该阶段由于β-环糊精主链和交联键的断裂导致香榧精油快速释放,造成了较大的质量损失;第3阶段为400~600℃,质量损失率为2%,主要是残余碳的降解。此外,在600℃时,香榧精油和β-环糊精形成包合物的灰分含量大于β-环糊精的灰分含量。

2.9 缓释性能分析

香榧精油/β-环糊精包合物具有很好的稳定性、释放性和生物利用度^[24]。香榧精油和香榧精油/β-环糊精包合物敞口放置在20℃的室温下,其缓释曲线如图9所示。从图9中可以看出,第0~4天包合物中香榧精油的挥发速率较快,可能是由于包合物表面存在残留的香榧精油,储存20d后,包合物中香榧精油的保留率为73.66%,而单独的香榧精油在第4天已完全挥发,表明香榧精油的挥发速率远大于包合

物中香榧精油的挥发速率。由此可见,包合物中β-环糊精对香榧精油的包覆阻碍了香榧精油的快速挥发,达到了缓慢释放的效果。

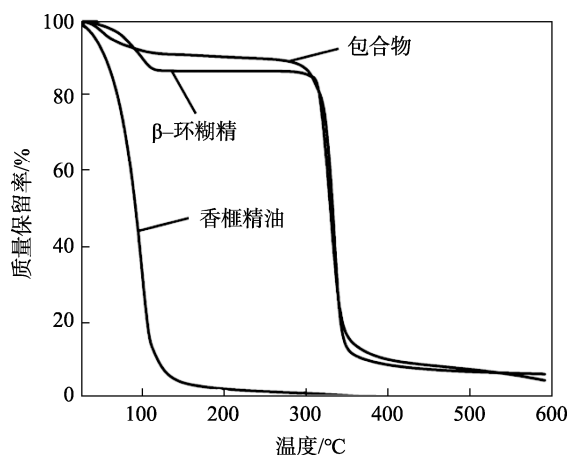


图8 香榧精油、β-环糊精和香榧精油/β-环糊精包合物的热失重曲线

Fig.8 Thermogravimetric curves of *Torreyia grandis* essential oil, β-cyclodextrin and *Torreyia grandis* essential oil/β-cyclodextrin inclusion complex

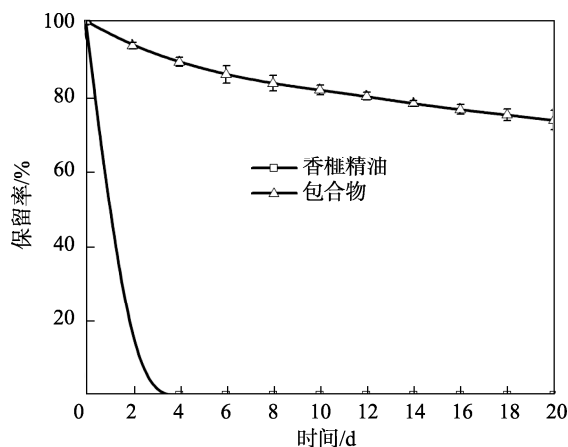


图9 香榧精油和香榧精油/β-环糊精包合物的缓释性

Fig.9 Slow-release feature of *Torreyia grandis* essential oil and *Torreyia grandis* essential oil/β-cyclodextrin inclusion complex

2.10 抑菌性能

香榧精油/β-环糊精包合物对大肠杆菌的抑菌效果如图10所示,对金黄色葡萄球菌的抑菌效果如图11所示。从图10、11中可以看出,香榧精油/β-环糊精包合物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有明显的抑菌效果。抑菌作用主要是由于包合物中香榧精油的挥发,香榧精油中的柠檬烯和α-蒎烯等成分破坏了细胞膜的结构,从而达到了抑菌的效果。金黄色葡萄球菌的抑菌活性比大肠杆菌强一些,这是由于大肠杆

菌和金黄色葡萄球菌细胞壁结构的差异, 大肠杆菌细胞壁结构较为复杂, 具有脂质双层结构, 外膜层含有蛋白质、类脂质和脂多糖, 内膜层含有肽聚糖^[25]; 而金黄色葡萄球菌细胞壁结构简单, 只含有磷壁酸和肽聚糖。

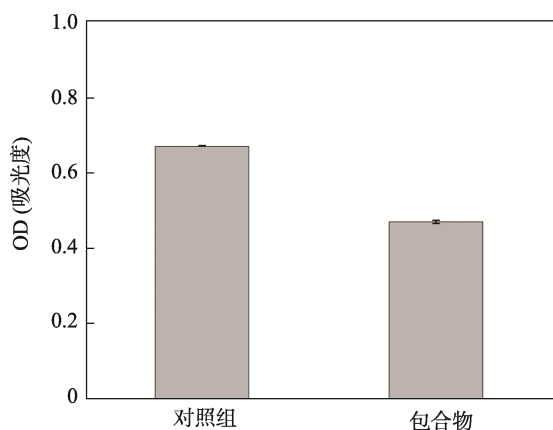


图 10 香榧精油/ β -环糊精包合物对大肠杆菌的抑菌效果

Fig.10 Antibacterial activity of inclusion complex of *Torreya grandis* essential oil/ β -cyclodextrin on *Escherichia coli*

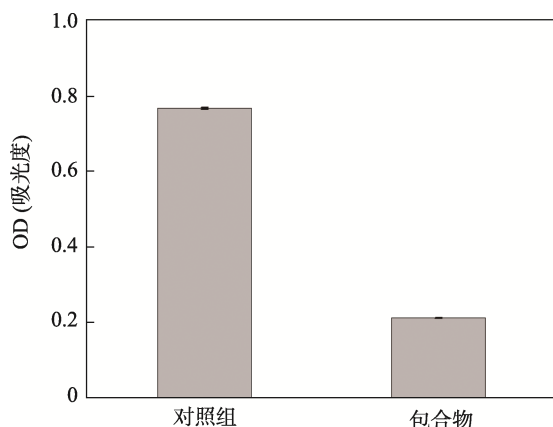


图 11 香榧精油/ β -环糊精包合物对金黄色葡萄球菌的抑菌效果

Fig.11 Antibacterial activity of *Torreya grandis* essential oil/ β -cyclodextrin inclusion complex on *Staphylococcus aureus*

3 结语

通过 GC-MS 分析表明, 香榧精油含有 43 种化学成分, 柠檬烯 (质量分数为 27.82%) 和 α -蒎烯 (质量分数为 27.77%) 是成分中含量相对较高的 2 种化合物。以 β -环糊精为壁材、香榧精油为芯材, 制备了香榧精油/ β -环糊精包合物。通过单因素和正交试验确定最佳制备工艺为壁芯比值 12、包埋温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 、包埋时间 2 h。包合物中香榧精油包埋率为 58.76%, 粒径尺寸为 0.4 ~ 1.0 μm 。SEM、FTIR 和 TG 分析表

明, 香榧精油与 β -环糊精之间形成了较好的包合物结构。通过释放性能分析可知, 包合物在 20 $^{\circ}\text{C}$ 的室温下放置 20 d 后, 包合物中香榧精油的保留率为 73.66%, 说明香榧精油/ β -环糊精包合物有较好的缓释效果。此外, 香榧精油/ β -环糊精包合物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有明显的抑菌活性。

参考文献:

- [1] CRISTINA R D S A, LOPES P M, MARIA B D A M, et al. Biological Activities of α -pinene and β -pinene Enantiomers[J]. *Molecules*, 2012, 17(6): 6305-6316.
- [2] ALLENSPACH M, STEUER C. α -Pinene: A Never-Ending Story[J]. *Phytochemistry*, 2021, 190: 112857.
- [3] VIEIRA A J, BESERRA F P, SOUZA M C, et al. Limonene: Aroma of Innovation in Health and Disease[J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2018, 283(29): 97-106.
- [4] SALEHI O, SAMI M, REZAEI A. Limonene Loaded Cyclodextrin Nanosponge: Preparation, Characterization, Antibacterial Activity and Controlled Release[J]. *Food Bioscience*, 2021, 42(23): 101193-101202.
- [5] 曾琳, 林秋美, 韩成云, 等. 香榧叶精油的化学成分、抗氧化及抑菌活性的研究[J]. *中国粮油学报*, 2020, 35(2): 98-104.
ZENG Lin, LIN Qiu-mei, HAN Cheng-yun, et al. Chemical Constituents, Antioxidant and Antibacterial Activities of Essential Oil from *Torreya grandis* Leaves[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2020, 35(2): 98-104.
- [6] 李冬梅, 古研, 赵振东, 等. 香榧假种皮中主要化学组成的研究[J]. *生物质化学工程*, 2012, 46(4): 22-26.
LI Dong-mei, GU Yan, ZHAO Zhen-dong, et al. Study on the Main Chemical Composition of *Torreya grandis* arils[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2012, 46(4): 22-26.
- [7] LOFTSSON T, SAOKHAM P, COUTO A. Self-Association of Cyclodextrins and Cyclodextrin Complexes in Aqueous Solutions[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2019, 560: 228-234.
- [8] VARAN G, VARAN C, ERDOAR N, et al. Amphiphilic Cyclodextrin Nanoparticles[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2017, 531(2): 457-469.
- [9] JIANG Y, LIU B, XU J, et al. Cross-linked Chitosan/ β -cyclodextrin Composite for Selective Removal of Methyl Orange: Adsorption Performance and Mechanism[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 182: 106-114.
- [10] GUO R, WANG R, YIN J, et al. Fabrication and Highly Efficient Dye Removal Characterization of β -Cyclodextrin-

- Based Composite Polymer Fibers by Electrospinning[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(1): 127.
- [11] JAMBHEKAR S S, BREEN P. Cyclodextrins in Pharmaceutical Formulations II: Solubilization, Binding Constant, and Complexation Efficiency[J]. *Drug Discovery Today*, 2016, 21(2): 363-368.
- [12] NARAYANAN G, SHEN J, MATAI I, et al. Cyclodextrin-based Nanostructures[J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 124(1): 100869-100922.
- [13] OJEDA P G, CARDOSO M H, FRANCO O L. Pharmaceutical Applications of Cyclotides[J]. *Drug Discovery Today*, 2019, 24(11): 2152-2161.
- [14] LI D, WU H, HUANG W, et al. Microcapsule of Sweet Orange Essential Oil Encapsulated in β -cyclodextrin Improves the Release Behaviors in Vitro and in Vivo[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2018, 120(9): 521-546.
- [15] SHAO P, YU J, CHEN H, et al. Development of Microcapsule Bioactive Paper Loaded with Cinnamon Essential Oil to Improve the Quality of Edible Fungi[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2021, 27(10): 100617-100626.
- [16] 任小玲, 岳淑丽, 向红, 等. 桉叶精油微胶囊工艺优化及缓释性能研究[J]. *包装工程*, 2017, 38(9): 107-112.
- REN Xiao-ling, YUE Shu-li, XIANG Hong, et al. Study on the Process Optimization and Sustained Release Performance of Eucalyptus Leaves Essential Oil Microcapsules[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(9): 107-112.
- [17] 张霖云. 肉桂醛微胶囊聚乳酸抗菌薄膜的制备及其对番木瓜的保鲜应用[D]. 南宁: 广西大学, 2020: 12-20.
- ZHANG Lin-yun. Preparation of Cinnamaldehyde Microcapsules Polylactic Acid Antibacterial Film and Its Application to the Preservation of Papaya[D]. Nanning: Guangxi University, 2020: 12-20.
- [18] MASUDA Y, KUGIMIYA S, MURAI K, et al. Enhancement of Activity and Stability of the Formaldehyde Dehydrogenase by Immobilizing onto Phenyl-functionalized Mesoporous Silica[J]. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, 2013, 101: 26-33.
- [19] 李超, 肖佰惠. 超声法制备苘麻籽油微胶囊的工艺优化[J]. *食品科学*, 2011, 32(18): 39-43.
- LI Chao, XIAO Bai-hui. Optimization of Ultrasonic Method for Preparation of Abutilon Theophrasti Seed Oil Microcapsules[J]. *Food Science*, 2011, 32(18): 39-43.
- [20] 李安, 肖小年, 郭烨, 等. 柚子籽油- β -环糊精微胶囊制备工艺的优化[J]. *中国油脂*, 2013, 38(10): 45-47.
- LI An, XIAO Xiao-nian, GUO Ye, et al. Optimization of the Preparation Process of Pomelo Seed Oil- β -cyclodextrin Microcapsules[J]. *China Oils and Fats*, 2013, 38(10): 45-47.
- [21] 王赛丹, 江振西, 曹秀丽, 等. 香根油 β -环糊精微胶囊制备工艺优化[J]. *现代化工*, 2017, 37(1): 136-139.
- WANG Sai-dan, JIANG Zhen-xi, CAO Xiu-li, et al. Optimization of the Preparation Process of Vetiver Oil β -cyclodextrin Microcapsules[J]. *Modern Chemical Industry*, 2017, 37(1): 136-139.
- [22] LIU H, CAI X, WANG Y, et al. Adsorption Mechanism-Based Screening of Cyclodextrin Polymers for Adsorption and Separation of Pesticides from Water[J]. *Water Research*, 2011, 45(11): 3499-3511.
- [23] HADARUGA N G, BANDUR G N, DAVID I, et al. A Review on Thermal Analyses of Cyclodextrins and Cyclodextrin Complexes[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(1): 349-373.
- [24] POPIELC A, LOFTSSON T. Effects of Cyclodextrins on the Chemical Stability of Drugs[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2017, 531(2): 532-542.
- [25] 赵丹, 孙旻, 陈光. 肉桂精油的抑菌作用[J]. *吉林农业大学学报*, 2013, 35(4): 402-405.
- ZHAO Dan, SUN Yang, CHEN Guang. Antimicrobial Activity of Cinnamon Oil[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2013, 35(4): 402-405.

责任编辑: 曾钰婵