

薄荷酮/羟丙基- β -环糊精包合物的制备及其热缓释性能分析

刘茜¹, 师豪鹏², 黄启华¹, 陆漓¹, 刘远涛¹, 黄忠辉¹, 张晓平², 邹琳^{1*}, 付博^{2*}

(1. 广西中烟工业有限责任公司技术中心, 广西南宁 530001;

2. 河南农业大学烟草学院, 河南省香精香料与调香工程技术研究中心, 河南郑州 450002)

摘要:以薄荷酮为芯材, β -环糊精(β -CD)和羟丙基- β -环糊精(HP- β -CD)为壁材,采用共沉淀法、冷冻干燥法制备薄荷酮/ β -CD和薄荷酮/HP- β -CD包合物。结合粉末X射线衍射、扫描电镜、傅里叶红外光谱对包合物结构、形貌以及组成进行分析,通过热重分析仪对包合物的热稳定性进行分析;采用紫外分光光度法测定包合物的包埋率以及常温和高温下的缓释性能。结果发现,薄荷酮/HP- β -CD包埋率为47.81%,高于薄荷酮/ β -CD的22.21%;两种包合物的热解温度均高于300℃,远高于薄荷酮的114℃;包合物的热稳定性好,薄荷酮/HP- β -CD在25~120℃条件下释放一段时间后,薄荷酮累计释放量仅为4.24%~45.47%,具有良好的缓释性能,优于薄荷酮/ β -CD。

关键词: β -环糊精;羟丙基- β -环糊精;薄荷酮;包合物;缓释

中图分类号:O642

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0324-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.056

Preparation of menthone/hydroxypropyl- β -cyclodextrin inclusion complex and analysis on its thermal sustained-release properties

LIU Qian¹, SHI Hao-peng², HUANG Qi-hua¹, LU Li¹, LIU Yuan-tao¹, HUANG Zhong-hui¹, ZHANG Xiao-ping², ZOU Lin^{1*}, FU Bo^{2*}

(1. Technology Center, China Tobacco Guangxi Industrial Co., Ltd., Nanning 530001, China;

2. Flavor and Fragrance Engineering & Technology Research Center of Henan Province, College of Tobacco Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Using menthone as the core material, β -cyclodextrin (β -CD) and hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP- β -CD) as the wall materials, menthone/ β -CD and menthone/HP- β -CD inclusion complexes are prepared through coprecipitation method and freeze-drying method. The structure, morphology and composition of the inclusion complexes are characterized by means of powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. Thermal stability of the inclusion complexes is analyzed by using thermogravimetric analyzer. The embedding rate of the inclusion complexes and their sustained-release properties at room temperature and high temperature are determined by using ultraviolet spectrophotometry. The results show that the embedding rate of menthone/HP- β -CD is 47.81%, higher than the 22.21% of menthone/ β -CD. Thermal decomposition temperature of both inclusion complexes is higher than 300℃, which is much higher than the 114℃ of menthone. The inclusion complexes have good thermal stability. After being released at 25~120℃ for a certain time, the cumulative release amount of menthone from menthone/HP- β -CD is only 4.24%~45.47%, showing good sustained-release performance, which is better than that of menthone/ β -CD.

Key words: β -cyclodextrin; hydroxypropyl- β -cyclodextrin; menthone; inclusion complex; sustained-release

凉味剂是一类能产生凉感的化学物质^[1],具有优雅的凉香、薄荷香、醚香、辛香或桉叶样香气及独特的清新凉味^[2]。凉味剂广泛应用于食品、日化、医药和烟草等行业^[3]。薄荷酮作为一种常见的凉味剂具有轻柔的薄荷气味,刺激性较弱,且能持久产生清凉效果,在多个行业关注度较高^[4]。目前有关提升薄荷醇凉味剂稳定性的报道较多,薄荷酮相

于薄荷醇水溶性更好、凉感更为温和且凉性持久,然而提升薄荷酮稳定性的研究鲜有报道。

β -CD 具有独特的疏水空腔和亲水外表,较为合适的空腔尺寸、结构,可以包含精油中的挥发性成分,能够有效地减少精油的挥发^[5],并且价格低廉,安全无毒害,具有较好的热稳定性、溶解性和生物相容性^[6],是研究最为广泛的一种超分子药物载体。

收稿日期:2025-05-06;修回日期:2025-07-25

基金项目:广西中烟工业有限责任公司科技项目(GXZYCX2024C011)

作者简介:刘茜(1987-),女,硕士,工程师,研究方向为新型烟草制品,2575195356@qq.com;邹琳(1985-),男,硕士,高级工程师,研究方向为烟草工艺,通讯联系人,franklin90@sina.com;付博(1984-),博士,副教授,研究方向为烟草质量评价与烟草代谢,通讯联系人,fubo@henau.edu.cn。

HP- β -CD 作为 β -CD 的衍生物,与 β -CD 相比水溶性大大提高,较高的水溶性使其能更好地包合色素、香料等食品添加剂,提高它们在食品体系中的稳定性和水溶性,防止其挥发、氧化等,而且具有更高的安全性^[7],是近年来发展较快的一种稳定、安全、有效的包合物材料^[8]。目前,以 HP- β -CD 为壁材的包合物研究较多,席小辉等^[9]用 HP- β -CD 包合肉豆蔻精油,制备的包合物对冷鲜猪肉起到很好的保鲜效果;黄芹等^[10]制备了咖啡酸苯乙酯/HP- β -CD 包合物,有效地提高了咖啡酸苯乙酯的利用率,并有望用于结肠炎症的膳食营养干预;郭冠华等^[11]制备了二丁基羟甲基苯/HP- β -CD 包合物,提高了二丁基羟甲基苯的水溶性和抗氧化性。

当前,关于利用 β -CD 以及 HP- β -CD 对薄荷酮进行包埋的研究较为少见。本研究聚焦于研制两种包合物,即具有较强缓释性能的薄荷酮/ β -CD 包合物与薄荷酮/HP- β -CD 包合物。同时,深入探究这两种包合物在不同因素影响下的缓释特性,从而为增强凉味剂的稳定性并将其有效应用于工业生产领域,提供坚实的理论依据和数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂和仪器

β -环糊精(β -CD),上海易恩化学技术有限公司生产;HP- β -CD、薄荷酮(CAS:10458-14-7)、吐温 20,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;无水乙醇,天津市富宇精细化工有限公司生产;去离子水,实验室自制。

SENSOR/37 系列傅里叶红外光谱仪,瑞士布鲁克公司生产;Ultima X 射线衍射仪,株式会社理学公司生产;S-3400 扫描式电子显微镜,日本 HITACHI 公司生产;TGA/DSC3+型同步热分析仪,美国梅特勒托利多公司生产;UV-1800PC 紫外分光光度计,上海菁华科学仪器有限公司生产;10N/A 冷冻干燥机,宁波新芝生物科技股份有限公司生产;101-1A 数显鼓风干燥箱,北京中兴伟业有限公司生产;B13-3 型智能恒定时磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司生产;FA2004 分析天平,上海上平仪器有限公司生产;WHTH-80 恒温恒湿箱,宁波江南仪器厂生产;5631101 手套箱,河南爱博科技发展有限公司生产。

1.2 方法

1.2.1 包合物制备

参考文献[12]共沉淀法制备包合物。称取一

定量的 β -CD 于反应管,加入 3 mL 去离子水,在 55℃ 下搅拌以形成稳定的 β -CD 悬浊液。将薄荷酮缓慢加入 β -CD 悬浊液,滴入定量的吐温 20,使薄荷酮和 β -CD 悬浊液均匀混合形成稳定的乳液,将乳液置于 55℃ 环境中,以 1 000 r/min 搅拌一定时间后,冷冻干燥处理,即得到薄荷酮/ β -CD 包合物。薄荷酮/HP- β -CD 包合物制备方法与此相同。

1.2.2 单因素试验

(1) 芯壁比对包埋率的影响

取 3 mL 去离子水,加入其质量 15% 的壁材。乳化剂与薄荷酮质量比为 4:1,反应时间 3 h。分别按芯壁比 1:2、1:3、1:4、1:5、1:6 进行试验。

(2) 壁材添加量对包埋率的影响

取 3 mL 去离子水,在最优芯壁质量比的前提下,乳化剂与薄荷酮的质量比为 4:1,反应时间 3 h。设定壁材添加量为去离子水质量的 1%、5%、10%、15%、20% 进行试验。

(3) 反应时间对包埋率的影响

取 3 mL 去离子水,在先前已确定的最佳芯壁质量比以及最佳壁材投入量的基础上,乳化剂与薄荷酮质量比为 4:1。设定时间为 1、2、3、4、5 h 进行试验。

1.2.3 包合物包埋率的测定

(1) 薄荷酮最大波长的确定及标准曲线的绘制

无水乙醇为溶剂,配制 4 mg/mL 的薄荷酮溶液。采用紫外分光光度计对薄荷酮溶液在 190~600 nm 范围内进行全波段扫描,确定最大吸收波长在 290 nm 处。分别配制浓度为 0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 mg/mL 的薄荷酮标准溶液,在 290 nm 处测定其吸光度,绘制标准曲线方程,为 $y=7.954 0x-0.051 4$, $R^2=0.995 5$ 。

(2) 包埋率的测定

参考文献[13],对检测方法进行一定修改。取 20 mg 包合物溶于 3×2 mL 无水乙醇中,1 000 r/min 下离心 15 min,上清液用 0.45 μ m 微膜过滤,取 1 mL,在单体香料的 最大吸收峰处测量其吸光度,记为 A_1 ;再取 20 mg 包合物溶于 3×2 mL 无水乙醇中,超声 30 min 提取薄荷酮,接着在 1 000 r/min 离心 15 min,上清液用 0.45 μ m 微膜过滤,取 1 mL,测量吸光度,记为 A 。分别将吸光度 A_1 、 A 代入标准曲线方程 $y=7.954 0x-0.051 4$, $R^2=0.995 5$ 中,计算得出包合物表面薄荷酮含量和包合物薄荷酮总含量。按式(1)计算包埋率。

$$\text{包埋率} = (1 - \text{包合物表面薄荷酮含量} / \text{包合物薄荷酮总含量}) \times 100\% \quad (1)$$

1.2.4 包合物的表征

(1) 傅利叶变换红外光谱检测

将包合物与溴化钾按比例均匀研磨后,压成薄片,在 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 开展红外光谱检测。

(2) 扫描电子显微镜检测

对包合物进行电子显微镜扫描检测,电压为 3 kV,分辨尺度精确在 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ 的范围。

(3) X 衍射分析

借助 X 射线衍射仪分析 2 种包合物的结构。管电压为 40 kV,电流 40 mA,检测步长 0.02° ,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$,在 2θ 角度范围 $3^\circ\sim 40^\circ$ 内进行检测。

(4) 测定包合物热重性能

对芯材、壁材以及所制备的 2 种包合物进行热重分析。环境气体为氮气,样品进样量 $5\sim 10\text{ mg}$,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率从 30°C 升至 600°C 。

1.2.5 测定包合物在不同温度下的缓释性能

分别称取 20 mg 包合物于数个小瓶,置于 25°C 、 60°C 、 90°C 和 120°C 条件下,放置不同时间。每隔一段时间取出一瓶包合物计算包合物中剩余芯材含量。按式(2)芯材累计释放量。

$$\text{芯材累计释放量} = (1 - \text{包合物中剩余芯材含量} / \text{包合物芯材初始含量}) \times 100\% \quad (2)$$

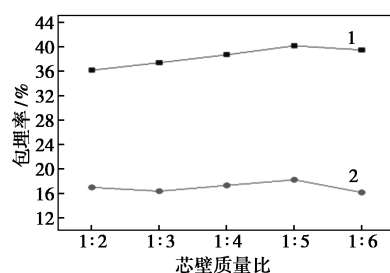
2 结果与分析

2.1 包合物制备工艺及理化性质

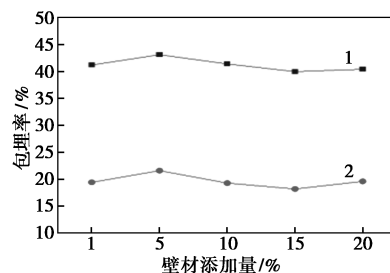
图 1 所示为不同制备工艺条件下 2 种包合物的包埋率。如图 1(a),当芯壁质量比从 1:2 到 1:5 时,薄荷酮/ β -CD 包埋率先下降而后上升,而薄荷酮/HP- β -CD 包埋率则一直处于递增状态。当芯壁质量比为 1:5 时,薄荷酮/ β -CD 和薄荷酮/HP- β -CD 包埋率达到各自峰值,分别为 18.24% 和 40.16%。

如图 1(b)所示,当壁材添加量逐步增多时,两种包合物的包埋率变化趋向保持一致,都经历了先降低后升高的过程。壁材添加量为 5% 时,薄荷酮/ β -CD 和薄荷酮/HP- β -CD 的包埋率分别达到了各自的峰值,为 21.57% 和 43.12%。

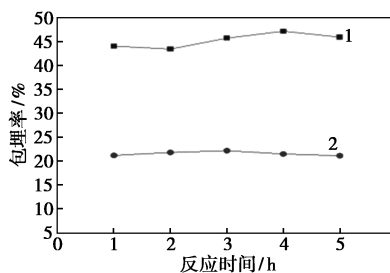
如图 1(c)所示,随反应时间延长,薄荷酮/ β -CD 的包埋率先增长后下降。当反应时长为 3 h 时,其包埋率达到最大,为 22.21%。薄荷酮/HP- β -CD 的包埋率变化更为复杂,依次经历了下降、上升和再下降的过程,在反应时间为 4 h 时,包埋率达到最大值,为 47.81%。



(a) 芯壁质量比的影响



(b) 壁材添加量的影响



(c) 反应时间的影响

1—薄荷酮/HP- β -CD; 2—薄荷酮/ β -CD

图 1 薄荷酮/ β -CD 与薄荷酮/HP- β -CD 包埋率

对包合物包埋率进行结果与数值特征分析、方差分析,结果如表 1、表 2,2 种包合物的 P 值均小于 0.05,同时 F 值大于临界值 $F\text{-crit}$ 。

表 1 不同反应条件下 2 种包合物的包埋率结果与数值特征

包合物	条件	个案数	包埋率/%		
			平均值	标准差	标准误差
薄荷酮/ β -CD	芯壁质量比	5	17.03	0.82	0.37
	壁材添加量/%	5	19.06	1.23	0.55
	反应时间/h	5	21.59	0.45	0.20
薄荷酮/HP- β -CD	芯壁质量比	5	38.38	1.61	0.72
	壁材添加量/%	5	41.22	1.21	0.54
	反应时间/h	5	45.27	1.51	0.67

表 2 不同反应条件下 2 种包合物的包埋率方差分析

包合物	组间均方	组内均方	F 值	P 值	F-crit
薄荷酮/ β -CD	52.37	9.59	32.78	1.37×10^{-5}	3.89
薄荷酮/HP- β -CD	120.13	25.27	28.53	2.75×10^{-5}	3.89

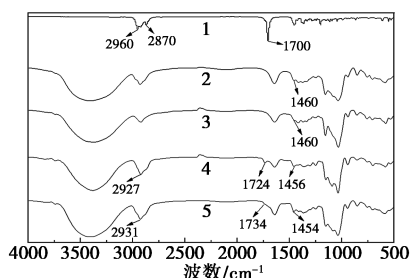
通过单因素实验,在各自最佳工艺条件下展开包埋实验确定包合物的最佳制备工艺,结果如表3,薄荷酮/HP-β-CD的包埋率为47.81%,明显高于薄荷酮与β-CD的22.21%。这可能是羟丙基上的羟基可以与薄荷酮分子中的羰基等官能团形成更多、更强的氢键。氢键的形成能够增加HP-β-CD与薄荷酮之间的相互作用力,使薄荷酮更易被包埋在HP-β-CD的空腔内,并且在形成包合物后更不易解离,从而提高了包埋率。

表3 2种包合物的最佳制备工艺

包合物名称	芯壁	壁材添加量/	反应时间/	包埋率/
	质量比	%	h	%
薄荷酮/β-CD	1:5	5	3	22.21
薄荷酮/HP-β-CD	1:5	5	4	47.81

2.2 包合物的红外光谱鉴定

由图2可以看出,薄荷酮被β-CD包埋后,其原本特征峰出现了位置偏移,并且强度也有所降低。已有研究表明,薄荷酮在 1700 cm^{-1} 存在由C=O伸缩振动所产生的吸收峰^[14],在 2870 cm^{-1} 存在因C—H键弯曲振动而形成的烷基特征峰。对于薄荷酮/β-CD而言,在 1456 、 1734 cm^{-1} 以及 2927 cm^{-1} 均存在烷基特征峰;而薄荷酮/HP-β-CD在 1454 、 1734 cm^{-1} 及 2931 cm^{-1} 处,均能检测到烷基特征峰。对比2种包合物与薄荷酮的特征峰,发现包合物中的烷基特征峰强度显著降低,且峰形变宽。表明在2种包合物中,烷基的化学键振动受到了约束,从而可以推测,薄荷酮分子已被β-CD和HP-β-CD的空腔包裹。



1—薄荷酮;2—HP-β-CD;3—β-CD;4—薄荷酮/β-CD;
5—薄荷酮/HP-β-CD

图2 芯材、壁材及2种包合物的红外光谱图

2.3 包合物的表面结构

图3为β-CD、HP-β-CD、薄荷酮/β-CD、薄荷酮/HP-β-CD放大1000倍后的扫描电镜图像。从图3可以看出,β-CD呈现出块状固体的形态,而

HP-β-CD则是球状的固块。薄荷酮/β-CD和薄荷酮/HP-β-CD均为不规则的块状固体。由此可见,薄荷酮的存在对β-CD和HP-β-CD的微观结构产生了影响。进一步观察发现,薄荷酮/β-CD、薄荷酮/HP-β-CD表面均存在孔洞、粘连以及折叠,这使得它们的空间层次感有所增强,并且还均匀分布着微孔。与β-CD、HP-β-CD的形貌相比,这两种包合物在外观形态上有着较为显著的差异。与冯涛等^[15]之前研究的一致,该现象为形成包合物的有力证据。薄荷酮/β-CD与薄荷酮/HP-β-CD形貌差别较大,可能是因为2种壁材本身分子结构、溶解性、与芯材反应时间的差异。2种壁材与芯材的相互作用方式也不同,β-CD主要通过范德华力、疏水作用等将薄荷酮分子包合在其疏水性空腔内,而HP-β-CD的柔性结构使其能以更灵活的方式与薄荷酮相互作用,可以在不同的位置和角度与薄荷酮结合,形成多种可能的结合模式。

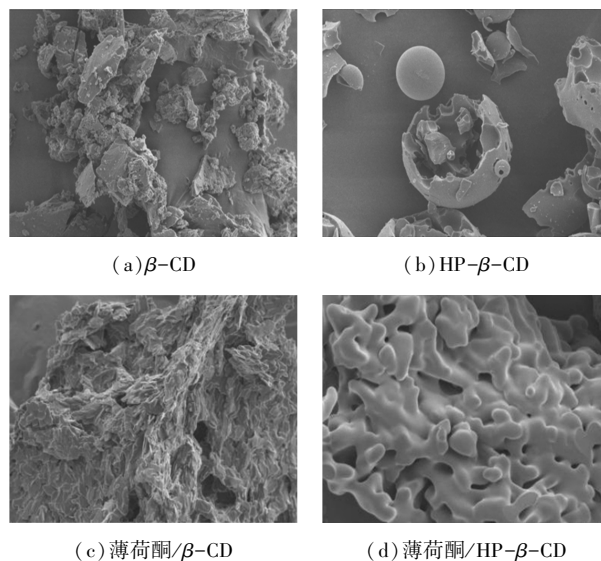
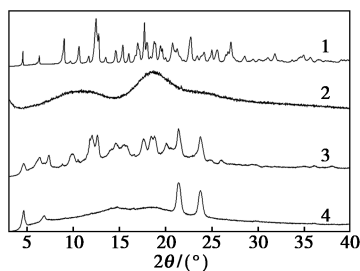


图3 壁材及包合物的扫描电镜图

2.4 包合物的X射线衍射分析

β-CD、HP-β-CD、薄荷酮/β-CD和薄荷酮/HP-β-CD的X射线衍射图如图4所示。薄荷酮为液体,经壁材包埋后,薄荷酮/β-CD在 $3.97^\circ \sim 7.81^\circ$, $9.15^\circ \sim 10.89^\circ$, $11.15^\circ \sim 13.22^\circ$, $13.55^\circ \sim 16.32^\circ$, $16.94^\circ \sim 19.32^\circ$, $19.65^\circ \sim 22.04^\circ$, $23.08^\circ \sim 24.54^\circ$ 处存在特征峰。薄荷酮/HP-β-CD在 $3.97^\circ \sim 4.87^\circ$, $6.21^\circ \sim 7.11^\circ$, $20.75^\circ \sim 21.93^\circ$, $23.14^\circ \sim 24.42^\circ$ 处存在特征峰。这些特征峰反映了2种包合物独特的晶体结构周期性、分子排列有序性、分子间相互作用以及晶体类型等结构信息。造成2种包合物特征峰值差异的原因可能是壁材主体分子结构、

分子间作用力以及溶剂化或结晶水的影响。薄荷酮/ β -CD 和薄荷酮/HP- β -CD 与壁材和芯材相比,其特征峰的位置和强度发生了变化,并且出现了新的特征峰,说明包合物产生了新的物相,与嵇欣雨等^[16]研究的结果相似。所以薄荷酮/ β -CD 与薄荷酮/HP- β -CD 的形成不是简单的物理堆积,而是形成了包合物^[17]。

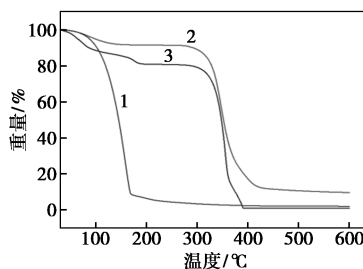


1— β -CD;2—HP- β -CD;3—薄荷酮/ β -CD;4—薄荷酮/HP- β -CD

图 4 2 种壁材和 2 种包合物的 X 射线衍射图

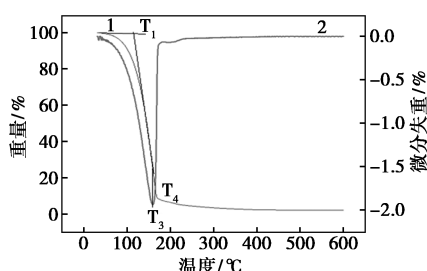
2.5 包合物热重分析

图 5 是在升温速率为 10℃/min 的条件下,薄荷



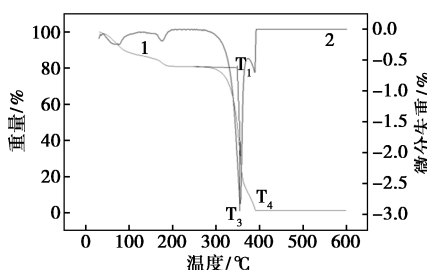
1—薄荷酮;2—薄荷酮/ β -CD;3—薄荷酮/HP- β -CD

(a) 薄荷酮、薄荷酮/ β -CD 和薄荷酮/HP- β -CD 的 TG 曲线



1—TG;2—DTG

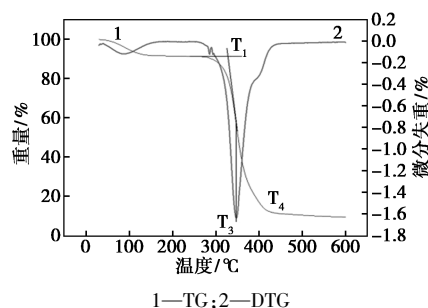
(b) 薄荷酮的 TG 和 DTG 曲线



1—TG;2—DTG

(c) 薄荷酮/ β -CD 的 TG 和 DTG 曲线

酮、薄荷酮/ β -CD、薄荷酮/HP- β -CD 的热解特性曲线。在 DTG 曲线上,参考文献^[18]分别确定热失重过程中的热解温度、最大失重速率温度、热解完全温度以及失重次数。



(d) 薄荷酮/HP- β -CD 的 TG 和 DTG 曲线

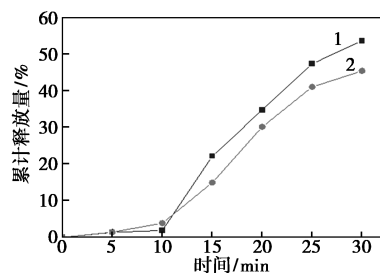
图 5 薄荷酮及 2 种包合物的热重曲线

通过对薄荷酮、薄荷酮/ β -CD、薄荷酮/HP- β -CD 的热解曲线进行分析可知,当升温速率设定为 10℃/min 时,薄荷酮开始热解的温度 T_1 为 114℃,达到最大失重时的温度 T_3 为 158℃,热解过程完全结束时的温度 T_4 则为 170℃。薄荷酮/ β -CD 和薄荷酮/HP- β -CD 的热解温度 T_1 分别为 347℃ 和 329℃,在 30℃ 到 T_1 这一区间包合物失去了其自身重量的 20% 左右,有微小的失重,可能是包合物表面未烘干的水分开始挥发。薄荷酮/ β -CD 与薄荷酮/HP- β -CD 最大失重温度 T_3 分别为 355℃ 和 346℃,在 T_1 到 T_3 这一区间包合物失去了自身重量的 60% 左右,说明 2 种包合物分子骨架大规模裂解,薄荷酮从壁材中大量释放出来。2 种包合物的热解完全温度 T_4 分别为 389℃ 和 434℃,此后热解曲线平稳,说明 2 种包合物达到热解完全温度 T_4 时几乎分解完全,趋于稳定。根据以上结果可知,薄荷酮经 2 种壁材包埋后,热稳定性大幅提升。

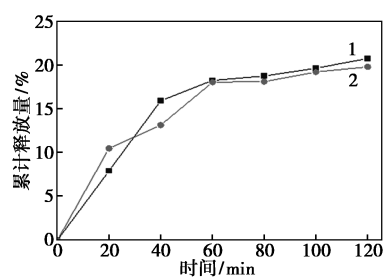
2.6 包合物缓释性能测定

本研究设定 25、60、90℃ 和 120℃ 四个温度条件,对薄荷酮的释放动态进行了研究,结果见图 6。

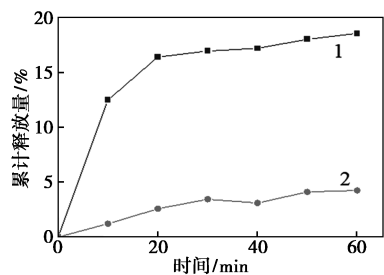
由图 6 可知,薄荷酮/ β -CD 与薄荷酮/HP- β -CD 包合物在 25~120℃、所测试时间内芯材薄荷酮的累计释放量均不超过 60%,并且在 90℃、60 min



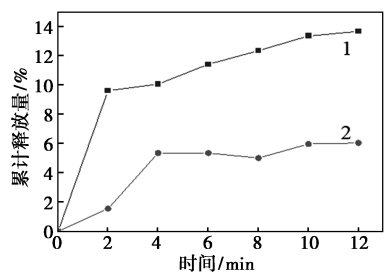
(a) 25℃



(b) 60°C



(c) 90°C



(d) 120°C

1—薄荷酮/β-CD;2—薄荷酮/HP-β-CD

图6 不同温度下2种包合物的累计释放量曲线

和120°C、12 min下薄荷酮累计释放量均不超过20%,由此可以说明两种包合物的热缓释性能较好。由图可知,在25°C下,经30 d缓释后,薄荷酮/β-CD和薄荷酮/HP-β-CD的累计释放量分别为53.73%与45.47%,说明薄荷酮/HP-β-CD的缓释性能更好。在60°C下,2种包合物的薄荷酮释放量均呈现先快速增长后减缓的趋势,即释放率先高后低。在90°C下释放60 min后,2种包合物的释放量分别为18.58%与4.24%。120°C下,在0~2 min的时间段2种包合物薄荷酮累计释放量均迅速上升;2 min后,二者的释放速率缓慢下降;12 min时,薄荷酮/β-CD与薄荷酮/HP-β-CD的累计释放量分别为13.71%与6.07%。因此,在25~120°C范围内,由HP-β-CD作为壁材来包合薄荷酮,包合物稳定性更好,在温度升高时薄荷酮释放较少^[19]。HP-β-CD是β-CD的羟丙基化衍生物,其引入的羟丙基改变了分子空间结构。羟丙基增加了分子的亲水性和空间位阻,使HP-β-CD的空腔结构更灵活,能

更好地适配薄荷酮分子,形成更紧密、稳定的包合结构,因此薄荷酮/HP-β-CD包合物具备更强的稳定性。

为了进一步研究薄荷酮/β-CD与薄荷酮/HP-β-CD的释放机制,参考文献[20],选取了3种不同动力学模型(Zero-order、First-order和Weibull)用Origin来拟合包合物的缓释性能^[21];当相关系数(R^2)越大时,说明该模型更适合描述包合物的释放机制。3种模型方程如下:

$$M_t = at + b \quad (\text{Zero-order}) \quad (3)$$

$$M_t = a \times (1 - e^{-bt}) \quad (\text{First-order}) \quad (4)$$

$$M_t = 1 - \exp(-at^b) \quad (\text{Weibull}) \quad (5)$$

式中: M_t 为薄荷酮的累计释放量,mg; t 为释放时间,min; a 为速率常数, b 为包合物芯材的释放速率常数。

在不同温度下,无论是薄荷酮/β-CD,还是薄荷酮/HP-β-CD,芯材的释放曲线均能较好地契合一级释放模型,且对应的相关系数(R^2)均大于0.95。然而,通过进一步深入拟合分析后发现,相较于一级释放模型,这些芯材的释放曲线实际上与Weibull模型更匹配, $R_{\text{weibull}}^2 > R_{\text{first}}^2$ 。一级模型中, b 值代表包合物芯材的释放速率常数,两种包合物在不同温度下的 b 值均不大于0.54。在Weibull模型中, b 值与芯材的释放机制有关;当 $b < 0.35$ 时,薄荷酮分子的释放可能发生在与渗流簇截然不同的高度无序空间中;当 $0.39 < b < 0.69$ 时,薄荷酮分子扩散与渗流簇不同,薄荷酮分子可能在无序基质中扩散;当 $0.75 < b < 1$ 时,释放机制为Fickian自由扩散与Case II transport联合;当 $b > 1$ 时,一种复杂的机制控制着芯材的释放,且释放速率不是单调变化的,为非线性增加,到达拐点处后缓慢减小^[22]。25~120°C下,薄荷酮/β-CD与薄荷酮/HP-β-CD的累计释放量曲线在Weibull模型中的 b 值大部分大于1,说明芯材的释放机制比较复杂。

3 结论

为有效增强凉味剂薄荷酮的稳定性,同时提升其在高温环境下的缓释性能,本研究成功制备了薄荷酮与β-CD形成的包合物以及薄荷酮与HP-β-CD形成的包合物。本研究还针对在最优制备工艺条件下的芯壁质量比、壁材添加量、反应时长,以及最终的包埋率等关键因素展开了研究。制备的薄荷酮/β-CD缓释效果良好,能够应用到食品香料和日化产品香料缓释中。与薄荷酮/β-CD相比,薄荷

酮/HP- β -CD 在常温和高温环境下具备更出色的缓释性能,具有更强的包埋效果,能够应用到一些快速起效且具有一定持久作用的药品以及短期快速释放香气的食品中。2 种包合物的释放速率、释放模型符合 Weibull 模型,释放机制较为复杂多样。本制备方法简便,成功制备出的包合物缓释性能优越,显著提高了薄荷酮的热稳定性,具有较好的工业应用前景。

参考文献

- [1] 倪和朋,冯衍闯,郭丁荣,等.烟用接装纸中凉味剂的检测及释放行为分析[J].包装工程,2022,43(15):226-233.
- [2] 林晨,王李平,吴凌涛,等.气相色谱-质谱联用法测定日用品及食品中 9 种凉味剂的含量[J].分析测试学报,2016,35(8):1010-1014.
- [3] 刘显军,孙海峰,吕乔,等.卷烟制品中凉味剂转移状态与稳定性研究[J].轻工科技,2023,39(4):12-14,58.
- [4] 李世叶,张剑,王杰,等.Au NPs/Cu-TCPP 材料的构筑及其催化薄荷醇氧化的研究[J].日用化学工业(中英文),2024,54(11):1330-1338.
- [5] 袁思珩,姜雪峰.迷迭香精油与 β -环糊精包合物缓释性能研究[J].化学试剂,2024,46(11):36-41.
- [6] 马水仙,古捷,夏沙,等.东莨菪素与 β -环糊精及其衍生物分子识别研究[J].云南大学学报(自然科学版),2025,47(1):138-147.
- [7] 万广闻. β -环糊精衍生物包合薄荷醇、薄荷酮行为研究[D].南京:南京中医药大学,2017.
- [8] 廖宗浪,黄百祺,陈海彬.前沿科研成果融入药物制剂技术实验教学——以肉桂醛-羟丙基- β -环糊精包合物的制备和检验为例[J].广东化工,2024,51(22):188-189.
- [9] 席小辉,胡瑜文,张升阳,等.肉豆蔻精油/羟丙基- β -环糊精包合物对冷鲜猪肉的保鲜效果[J].食品与发酵工业,2024,50(10):187-196.
- [10] 黄芹,罗琴,方小微,等.咖啡酸苯乙酯/羟丙基- β -环糊精包合物干预结肠炎症的增效机制研究:中国食品科学技术学会第二十一届年会论文摘要集[C].中国食品科学技术学会,2024.
- [11] 郭冠华,徐美茹,黄鸿昊,等.二丁基羟甲基苯/羟丙基- β -环糊精包合物纳米纤维的制备与性能研究[J].食品科技,2024,49(7):253-260.
- [12] 才燕,杨琳燕,杨升.烯丙孕素- β -环糊精和羟丙基- β -环糊精包合物制备工艺优选[J].动物医学进展,2020,41(9):46-50.
- [13] 王颖,张亮,孙海峰,等.薄荷醇与 β -环糊精包合物的制备及热分解动力学研究[J].中国食品添加剂,2019,30(7):98-103.
- [14] 窦晓凤,邓波,熊华,等.中链甘油三酯微胶囊的理化性质表征[J].中国油脂,2012,37(4):25-28.
- [15] 冯涛,荣志伟.直链淀粉薄荷酮微胶囊的制备、表征及应用[J].上海应用技术学院学报(自然科学版),2012,12(4):261-265,269.
- [16] 嵇欣雨,魏霞丽,练婷婷,等.氟苯尼考- β -环糊精包合物的制备、表征与大鼠药代动力学研究[J].延边大学农学学报,2024,46(2):45-52.
- [17] 周瑜芳,李青云,刘洪博,等. β -环糊精与聚乳酸包合物的制备与表征[J].广东化工,2022,49(3):69-71.
- [18] 杜少芳,刘金龙,薛小连,等.梨小食心虫性诱剂和 β -环糊精包合物的同步热分析[J].化学与生物工程,2016,33(3):19-21.
- [19] 曹川,解鹏. β -环糊精和 α -生育酚包合物的合成表征和评价[J].吉林农业科技学院学报,2022,31(3):6-11.
- [20] 熊丹,尹天竹,谢橙,等.薄荷醇精苷- β -环糊精包合物的制备及其热释放研究[J].化学研究与应用,2022,34(7):1501-1508.
- [21] 周郁斌,袁中文,李海刚,等.用 Origin 软件计算药物溶出度 Weibull 分布参数[J].医药导报,2011,30(6):721-723.
- [22] Papadopoulou V, Kosmidis K, Vlachou M, et al. On the use of the Weibull function for the discernment of drug release mechanisms[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2006, 309(1/2): 44-50. ■

圣奥一体化运营管控平台入选行业数字化转型优秀案例

近日,圣奥化学“一体化运营管控平台(AOP系统)”成功入选“十四五”石油和化工行业数字化转型优秀案例。

目前,圣奥化学的AOP系统已实现企业营销中心与运营中心动态联动,整合销售合同、订单等信息与生产数据,能够生成“需求供给动态平衡表”“可视化交付看板”等模型。销售可实时追踪生产进度与物流动态,工厂可同

步掌握客户需求,保障“产销协同”落地见效。此外,该系统的移动端功能可用于危化品监装环节,彻底告别“跑腿填表”的低效模式;无代码知识社区的全文检索与表单自动归档功能,可满足产品质量管理体系的合规要求。

未来,圣奥化学将持续深化数字化应用,以AOP系统为基础,持续提升运营效率,助力事前算赢目标达成,为企业数字化进程注入强劲动力。

(圣奥化学)