

薄荷醇/ $\text{Na-}\beta$ 环糊精金属有机框架包合物的制备、表征及缓释性能研究

刘 茜¹, 王圆博², 黄忠辉¹, 胡逸超¹, 白家峰¹, 邹 琳^{1*}

(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:以薄荷醇为芯材, β -环糊精(β -CD)及其金属有机框架衍生物 $\text{Na-}\beta$ -CD-MOF 为壁材, 分别采用共沉淀法、混合研磨法制备薄荷醇/ β -CD、薄荷醇/ $\text{Na-}\beta$ -CD-MOF 2 种包合物, 并确定最佳工艺条件; 同时结合傅里叶红外光谱鉴定、扫描电子显微镜、X 射线粉末衍射和热重分析进行表征; 并通过紫外分光光度法研究了包合物在不同温度下的缓释性能。结果表明, 薄荷醇/ $\text{Na-}\beta$ -CD-MOF 的包埋率达到 76.63%。通过表征发现, 薄荷醇已经被成功负载且负载后热稳定性提高。同时, 薄荷醇/ $\text{Na-}\beta$ -CD-MOF 的缓释性能较好, 其释放机制更符合 Weibull 模型, 且机制较为复杂, 说明用 $\text{Na-}\beta$ -CD-MOF 负载薄荷醇可提高其稳定性。

关键词: β -环糊精及其衍生物; 缓释; 表征; 薄荷醇; β -CD-MOF; 包合物

中图分类号: O631.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S2-0302-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.049

Preparation, characterization, and sustained-release properties of menthol/sodium β -cyclodextrin metal-organic framework inclusion complex

LIU Qian¹, WANG Yuan-bo², HUANG Zhong-hui¹, HU Yi-chao¹, BAI Jia-feng¹, ZOU Lin^{1*}

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

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

Abstract: In this study, menthol was used as the core material, while β -cyclodextrin (β -CD) and its metal-organic framework derivative sodium β -cyclodextrin metal-organic framework ($\text{Na-}\beta$ -CD-MOF) were employed as wall materials. Two inclusion complexes, menthol/ β -CD and menthol/ $\text{Na-}\beta$ -CD-MOF, were prepared via the coprecipitation method and the mixed grinding method, respectively, with the optimal preparation conditions determined. The complexes were characterized by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Powder Diffraction (XRD), and Thermogravimetric Analysis (TGA). Furthermore, the sustained-release properties of the inclusion complexes at different temperatures were investigated using ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis). The results showed that the encapsulation efficiency of menthol/ $\text{Na-}\beta$ -CD-MOF reached 76.63%. Characterization data confirmed that menthol was successfully loaded, and its thermal stability was significantly enhanced after encapsulation. Notably, menthol/ $\text{Na-}\beta$ -CD-MOF exhibited excellent sustained-release performance, with its release mechanism better fitted by the Weibull model, indicating a complex release process. These findings demonstrate that loading menthol into $\text{Na-}\beta$ -CD-MOF can effectively improve its stability.

Key words: β -cyclodextrin and its derivatives; sustained release; characterization; menthol; β -CD-MOF; inclusion complex

薄荷醇是一种天然存在的环状萜醇, 具有薄荷的特殊香气, 既可以从合成生产中提取也可以从其他薄荷油中分离出来, 由于其多种生物活性(如镇痛、抗菌、抗瘙痒), 已被广泛应用于医药、食品、香料、化妆品等领域^[1-3]。但由于其水溶性较差且挥发性较强, 极易在生产和储存过程中造成大量损失, 这严重制约了其在高附加值产品中的开发与应

用^[4-5]。因此, 寻求一种高效、稳定的缓释技术, 已成为提升薄荷醇应用价值的关键挑战。

金属有机框架(MOFs)是一类由金属簇与有机配体通过配位键连接形成的高度有序的三维网状结构材料, 因其天然的多孔结构、可调节的金属位点和配体, 赋予其高比表面积、可调的尺寸、丰富的活性位点等特性, 已广泛应用于储能、气体分离/储存、医

收稿日期: 2026-02-04; 修回日期: 2026-06-29

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。

疗等领域^[6-8]。较为常见的 MOFs 有 IR-MOF-1 (MOF-5)、ZIF-8、MIL-53、PCN-9、UiO-66 及 HKUST-1,但与重金属离子和不可生物降解的有机配体的潜在毒性相关的环境和健康问题限制了 MOF 在食品相关领域的应用^[9]。而 β -CD-MOF 无毒易降解的特性使其在食品工业、日用化妆品、烟草、医药等方面的应用具备一定的应用前景。

目前 β -CD-MOF 的研究也备受科研学者关注。Nong 等^[10]将 β -CD 与 K 合成玉米醇溶蛋白的 K- β -CD-MOF 与载有抗菌精油香芹酚交织在一起,构建可食用的 β -CD-MOF/carvacrol@zein (BCCZ) 复合薄膜,为安全、环保的保鲜包装膜的设计和商用应用提供了宝贵的见解和前景。Zhao 等^[11]介绍了 CD-MOFs 的形成机理和常用的合成方法,通过 K 或 Na 作为金属离子以及 α -、 β -或 γ -CD 作为有机配体制备包合物,表明 β -CD-MOFs 在药物递送方面具有良好的应用前景。胡梓曼^[12]将薄荷醇封装在 K- β -CD-MOF 中成功合成了薄荷醇/K- β -CD-MOF,并对其控释特性做出了论述,为凉味剂的缓释研究打下了坚实基础。但是相较于 K- β -CD-MOF, Na- β -CD-MOF 因 Na^+ 更小的离子半径,可构筑孔径适配性更佳、比表面积更大的多孔结构,强化主客体间氢键与配位相互作用以提升薄荷醇的包合效率与稳定性,调控骨架降解及孔道传质过程实现薄荷醇长效平稳释放,同时具备制备成本低廉、生物相容性更优的优势,更适用于食品、烟草等领域香气物质的控释应用。本研究以 β -CD 为有机配体,Na 为金属离子,获得 Na- β -CD-MOF,并以 β -CD-MOF 为壁材、薄荷醇为芯材,通过混合研磨法获得包合物薄荷醇/Na- β -CD-MOF,同时探究了包合物对薄荷醇的缓释性能,为 β -CD-MOF 在食品中凉味剂的缓释提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

无水乙醇、异丙醇、二氯甲烷、甲醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;氢氧化钾、氢氧化钠,分析纯,天津市大茂化学试剂厂; β -环糊精,分析纯,罗恩制药;薄荷醇,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;乙酸乙酯,色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司;十六烷基三甲基溴化铵,分析纯,郑州派尼化学试剂厂;去离子水,实验室自制。

1.2 β -CD-MOF 和薄荷醇/ β -CD-MOF 的制备

参照文献^[12]的合成方法并对其进行优化,将

4 mmol NaOH 与 0.5 mmol β -CD 加入 20 mL 去离子水中,经超声处理至完全溶解,然后通过一次性注射器过滤器(0.45 μm 的 PTFE 薄膜)过滤至烧杯中。将该烧杯置于盛有甲醇的大烧杯中,密封后,在 50℃ 下水浴锅加热 12 h 以上。然后取出含有碱糊精混合溶液的烧杯,向其加入含有 160 mg 十六烷基三甲基溴化铵的 20 mL 甲醇溶液,并在室温条件下静置 1~2 d。之后将混合溶液离心并弃去上清液,将剩余的固体用异丙醇洗涤 3 次后加入二氯甲烷并放置 1 d 以置换剩余的水分,并将溶液离心后保留固体放入 100℃ 烘箱干燥后便得到 Na- β -CD-MOF。

薄荷醇/ β -CD 的制备参照文献^[13]并进行修改,采用共沉淀法制备上述包合物:称取一定质量的 β -CD,溶于去离子水中,在 55℃ 加热搅拌一定时间,使 β -CD 形成稳定悬浊液。再将薄荷醇水浴加热至溶解,之后将其缓慢倒入 β -CD 的饱和溶液中,加入适量吐温 20,在一定温度、转速下搅拌数小时后取出;将得到的混合溶液倒入 PET 大口透明瓶中,置于 -20℃ 冰箱冷冻过夜。之后冷冻干燥,即可得到薄荷醇/ β -CD 包合物。薄荷醇/ β -CD-MOF 的制备参照 Zhu 等^[14]的方法,并进一步改进,即将薄荷醇与 β -CD-MOF 按一定质量比(3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3)混合研磨,置入高压反应釜中,在固定温度(45、60、75、90、105℃)下反应一定时间(15、30、60、90、120 min)后取出,将得到的固体用无水乙醇洗涤数次后干燥。

1.3 薄荷醇/ β -CD-MOF 包埋率的计算

采用蒸馏水破坏复合物载体结构以释放薄荷醇,随后以乙酸乙酯进行多次萃取,并利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)对薄荷醇含量进行定量分析。具体步骤为:取 15 mg 复合物样品,加入 1 mL 蒸馏水,连续搅拌 0.5 h 后,加入 1.5 mL 乙酸乙酯萃取 3~4 次,收集全部上清液,并加入内标乙酸苯乙酯(0.525 mg/mL,溶于无水乙醇,100 μL)。通过 GC-MS 测定薄荷醇含量,计算得到 MOF 中薄荷醇的总含量,记为 W_0 。另取 15 mg 复合物样品,加入 1 mL 蒸馏水,搅拌 2 min 后,以 1.5 mL 乙酸乙酯萃取 3 次,合并全部上清液并加入相同内标,再次通过 GC-MS 定量分析,代入公式计算得到 MOF 表面薄荷醇含量,记为 W_1 。

GC 条件:气流速 1 mL/min,分流比 15:1,进样口温度 220℃,检测器温度 150℃,升温程序为 80℃ 恒温 1 min 后,以 30℃/min 的速度上升到 280℃,最

后恒温 2 min。

MS 条件:电离方式 EI,电离能量 70 eV,载气为氮气,灯丝发射电流为 200 μ A。探测器离子源温度设定为 230℃。扫描质量范围为 30~450 m/z 。

通过分析薄荷醇的色谱峰面积,根据公式(1)计算薄荷醇的总浓度。

$$C_a = (A_a \times C_i \times V_i) / (A_i \times V_a) \quad (1)$$

式中, C_a 为薄荷醇的总浓度,mg/mL; A_a 和 A_i 分别为残留在 MOF 中薄荷醇和内标物的峰面积; C_i 为内标物的浓度,mg/mL; V_a 和 V_i 分别为薄荷醇萃取液和内标物的体积,mL。

MOF 包埋率计算公式如式(2)所示。

$$\text{包埋率} = (1 - W_1/W_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中, W_1 为 MOF 表面薄荷醇的含量,mg; W_0 为 MOF 薄荷醇总含量,mg。

1.4 薄荷醇/ β -CD-MOF 的表征

1.4.1 傅里叶变换红外光谱测试

取适量干燥的包合物加溴化钾在玛瑙钵中研磨均匀(质量比为 1:100),使用压片机压成透明薄片,在 4 000~400 cm^{-1} 进行红外光谱(FT-IR)扫描检测。

1.4.2 扫描电子显微镜测试

采用扫描电子显微镜观察所制备的包合物的形貌特征,其中扫描电子显微镜电压为 3 kV,分辨尺度为 10~50 μm 。

1.4.3 X 射线衍射测试

使用 X 射线衍射仪对包合物进行 X 射线衍射分析,其中管电压和电流分别设定为 40 kV 和 40 mA,在 3~40° 间的 2θ 角度范围内进行检测;步长 0.02°,扫描速度 8°/min。

1.4.4 热重测试

通过热重分析仪对包合物进行热重分析,考察其热稳定性。环境气体:氮气;进样量:5~10 mg;测试温度:30~600℃;升温速率:10℃/min。

1.5 薄荷醇/ β -CD-MOF 的缓释性能测定

准备数份装有 15 mg 的薄荷醇/ β -CD-MOF 固体粉末的小瓶,分别在温度为 25、60、90℃ 和 120℃ 的恒温干燥箱中放置不同时间。以固定时间取其中一小瓶中的薄荷醇/ β -CD-MOF 与 1 mL 蒸馏水混合(25℃ 下每隔 5 d 取出一瓶,60℃ 下每隔 20 min 取出一瓶,90℃ 下每隔 10 min 取出一瓶,120℃ 下每隔 2 min 取出一瓶),连续搅拌 0.5 h 后加入 1.5 mL 乙酸乙酯进行 3 次萃取,收集全部上清液,并加入内标乙酸苯乙酯(0.525 mg/mL,无水乙醇,100 μL)利用

GC-MS 和紫外分光光度计对薄荷醇的含量进行定量,计算出 MOF 中薄荷醇的总含量,累计释放量计算公式如式(3)所示。

$$M_t = (1 - M_x/M_0) \times 100\% \quad (3)$$

式中: M_t 为包合物中薄荷醇的累计释放量,mg; M_0 为包合物初始薄荷醇含量,mg; M_x 为在一定温度下释放不同时间后壁材中残留的芯材量,mg。

2 结果与分析

2.1 薄荷醇/ β -CD-MOF 的制备

2.1.1 芯壁质量比对薄荷醇/ β -CD-MOF 包埋率的影响

如图 1(a)所示,在芯壁质量比 3:1~1:3 的范围内,薄荷醇/Na- β -CD-MOF 的包埋率走势为先上升后下降,在芯壁质量比为 1:1 时达到最大值,为 61.04%。当薄荷醇含量过高,MOF 提供的空腔数量无法匹配芯材需求,导致大量薄荷醇无法被包裹,以游离态存在,且壁材的相对减少使其大分子之间的作用减弱。芯壁质量比过低,会使 MOF 分子间的相互作用力(如氢键、范德华力)饱和,反而因分子聚集阻碍薄荷醇由与空腔的接触,从而降低包埋率。因此,最佳芯壁质量比被确定为 1:1,此时芯壁的利用率最高。

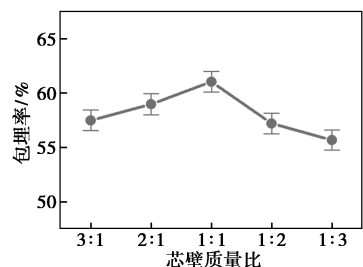
2.1.2 反应温度对薄荷醇/ β -CD-MOF 包埋率的影响

如图 1(b)所示,随着反应温度的增加,薄荷醇/Na- β -CD-MOF 的包埋率经历了先升高后降低。在 75℃ 时,薄荷醇/Na- β -CD-MOF 的包埋率达到峰值,为 59.31%。结果表明,适当地提高反应温度可以提高薄荷醇与 β -CD-MOF 分子的热运动,提高二者的碰撞频率,缩短到达包合的平衡时间。同时,温度升高可使更多薄荷醇分子获得充足能量,显著增强其活性,进而促进薄荷醇与 β -环糊精基金属有机框架之间的界面作用及疏水作用^[15]。然而,随着温度上升, β -CD-MOF 空腔内疏水作用力减弱,难以稳定容纳薄荷醇分子;同时,高温会破坏 β -CD-MOF 的空间构象稳定性,可能导致空腔结构轻微变形,进一步削弱对薄荷醇分子的空间限制和结合作用^[16]。因此,薄荷醇/Na- β -CD-MOF 的最佳反应温度为 75℃。

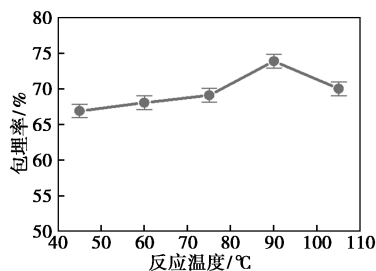
2.1.3 反应时间对薄荷醇/ β -CD-MOF 包埋率的影响

如图 1(c)所示,随着反应时间的增加,薄荷醇/ β -CD-MOF 的包埋率趋向于先增加后减少,且在反

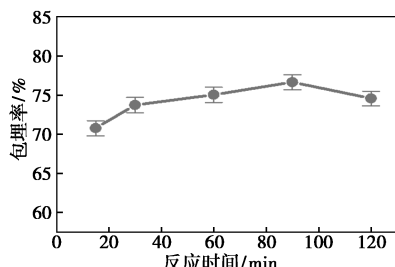
应时间为 90 min 时达到峰值,此时薄荷醇/Na- β -CD-MOF 的包埋率为 76.63%。持续的高温高压环境会使更多薄荷醇分子被激活,不断为包合物的封装提供动力;但随着时间的增加,捕获系统会增加被激活的薄荷醇分子因剧烈运动而逃离基质的概率^[17]。因此最佳的反应时间为 90 min,此时薄荷醇的封装性能最好。



(a) 芯壁质量比



(b) 反应温度



(c) 反应时间

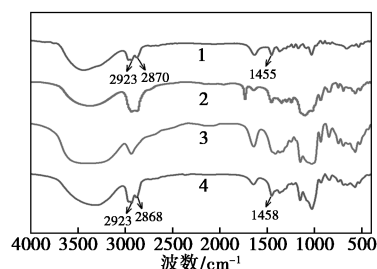
图 1 薄荷醇/ β -CD-MOF 在不同工艺条件下的包埋率

2.2 薄荷醇/ β -CD-MOF 的表征

2.2.1 傅里叶变换红外光谱分析

由图 2 可知,薄荷醇/ β -CD-MOF 的红外光谱图与游离态的薄荷醇的谱图存在明显区别,而与薄荷醇/ β -CD 的分子谱图较为接近,与 Hu 等^[18]所报道的相符。在 1 455 cm^{-1} 处薄荷醇存在 C—H 弯曲振动产生的烷基特征峰,在 2 870、2 923 cm^{-1} 处存在 C—H 伸缩振动产生的特征峰;在薄荷醇/ β -CD-MOF 中也存在以上 3 种特征峰,但峰强度均减弱;位于 2 870 cm^{-1} 处的特征峰向低波数位移,反映出分子间氢键相互作用力加强;位于 1 455 cm^{-1} 处的

C—H 弯曲振动峰受到 β -CD-MOF 中的 C—O—C 单键伸缩振动峰的掩盖,因此强度减弱。以上结果表明,薄荷醇/Na- β -CD-MOF 制备成功。与薄荷醇/ β -CD 和游离态薄荷醇的红外光谱相比,薄荷醇/ β -CD-MOF 的图谱均没有出现新的特征吸收峰,表明复合过程没有为体系引入新的化学键,主客体分子原有的化学结构特征得以保持,即薄荷醇/ β -CD-MOF 的形成对薄荷醇原有的理化功能特性没有影响。



1—薄荷醇;2—薄荷醇/ β -CD;3— β -CD-MOF;
4—薄荷醇/ β -CD-MOF

图 2 红外光谱图

2.2.2 薄荷醇/ β -CD-MOF 的表面结构

Na- β -CD-MOF 为形状较为规则整齐的块状固体,而薄荷醇/ β -CD-MOF 与空的 β -CD-MOF 的形状差异不大,说明 β -CD-MOF 负载薄荷醇后,薄荷醇没有破坏 β -CD-MOF 的结晶度,薄荷醇已被 β -CD-MOF 负载(图 3)。

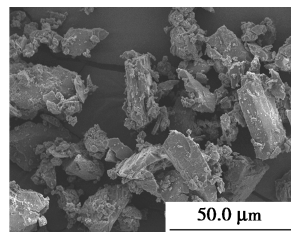
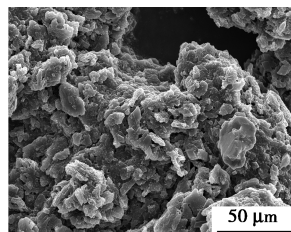
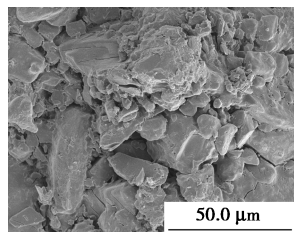
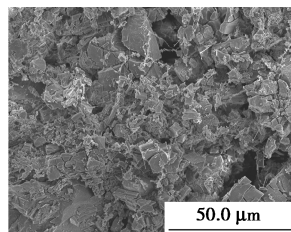
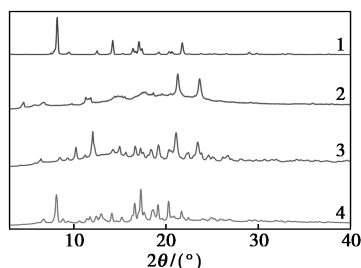
(a) β -CD(b) 薄荷醇/ β -CD(c) Na- β -CD-MOF(d) 薄荷醇/Na- β -CD-MOF

图 3 扫描电镜图

2.2.3 β -CD-MOF 与薄荷醇/ β -CD-MOF 的粉末 X 射线衍射分析

由图 4 可知,薄荷醇在 7.67~8.45°、14.05~14.36°、16.07~17.50°及 21.56~22.07°处存在特征

峰;Hu 等^[18]的报道中,K- β -CD-MOF 在 4.7、6.4、9.1、12.7°和 18.7°处出现特征衍射峰,实验得到的衍射图与文献报道相比其衍射峰的强度存在略微的差异,可能是所制备出的 β -CD-MOF 的样品取向差异以及结晶度不强造成的。薄荷醇/ β -CD-MOF 与 β -CD-MOF 相比,其峰形差异不大,说明薄荷醇分子没有破坏 β -CD-MOF 的结晶度;但薄荷醇/ β -CD-MOF 中存在部分薄荷醇的衍射峰,但峰强减弱且位置发生改变,造成该现象的原因可能为薄荷醇/ β -CD-MOF 表面存在残存的薄荷醇,导致晶型发生改变。

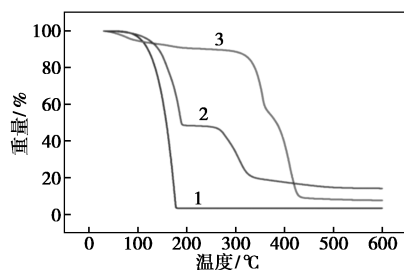


1—薄荷醇;2—薄荷醇/ β -CD;3—Na- β -CD-MOF;
4—薄荷醇/Na- β -CD-MOF

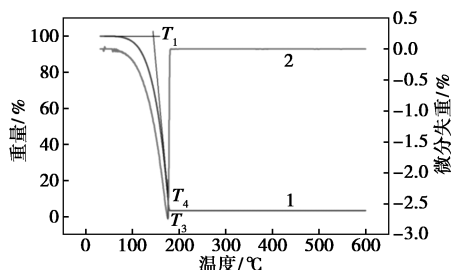
图 4 X 射线衍射图

2.2.4 薄荷醇/ β -CD-MOF 的热重分析

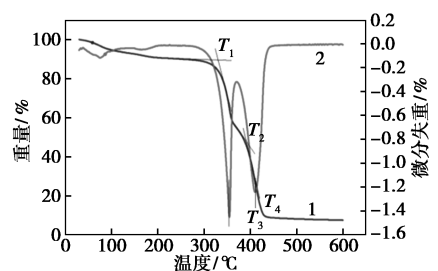
图 5 为薄荷醇、薄荷醇/ β -CD 和薄荷醇/ β -CD-MOF 在升温条件为 10℃/min 时的热重分析图;表 1 为以上薄荷醇及薄荷醇/ β -CD-MOF 的热解温度(T_1 、 T_2)、最大失重温度(T_3)及热解完全温度(T_4)。



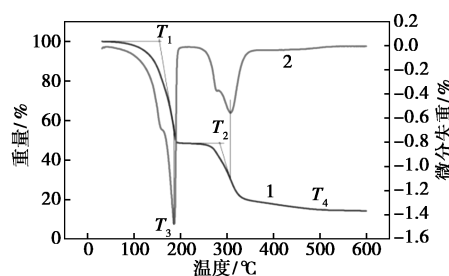
1—薄荷醇;2—薄荷醇/ β -CD-MOF;3—薄荷醇/ β -CD
(a) 热重总曲线



1—热重(TG);2—微商热重(DTG)
(b) 薄荷醇



1—热重(TG);2—微商热重(DTG)
(c) 薄荷醇/ β -CD



1—热重(TG);2—微商热重(DTG)
(d) 薄荷醇/ β -CD-MOF

图 5 热重(TG)与微商热重(DTG)曲线图

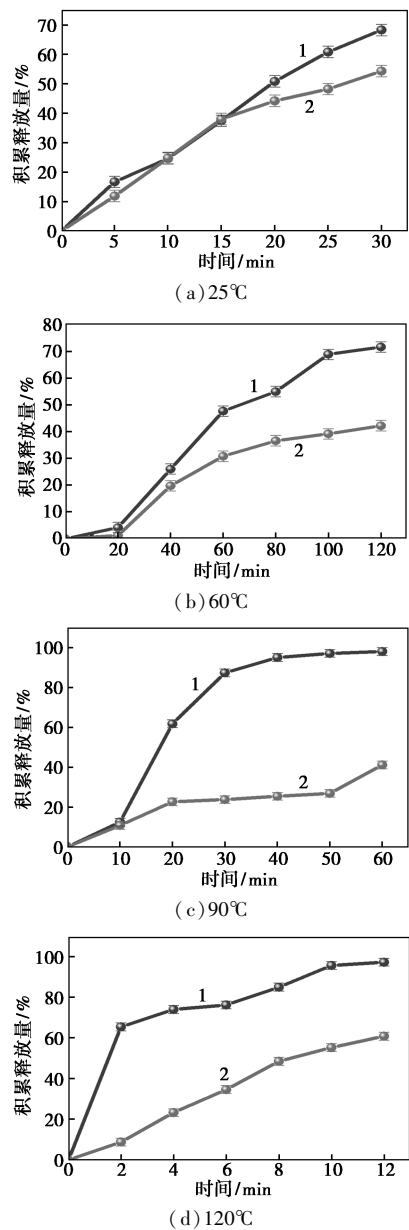
表 1 薄荷醇与薄荷醇/ β -CD-MOF 在 10℃/min 升温条件下的热解温度(T_1 、 T_2)、最大失重温度(T_3)及热解完全温度(T_4)

样品	升温速率			
	10℃/min			
	T_1	T_2	T_3	T_4
薄荷醇	132	—	174	179
薄荷醇/ β -CD	339	394	353	436
薄荷醇/Na- β -CD-MOF	154	285	185	509

由图 5 和表 1 可知,薄荷醇在 179℃时就已热解完全,但薄荷醇经 β -CD 包埋后在 433~436℃时仍有 10%的残余重量尚未分解,说明薄荷醇经包埋后热稳定性提升。同时,薄荷醇被 β -CD-MOF 负载后,其热稳定性也提高:薄荷醇/ β -CD-MOF 有 2 个失重阶段,其中薄荷醇/Na- β -CD-MOF 在第 1 阶段失去了自身重量的 51%左右;薄荷醇/Na- β -CD-MOF 最大失重温度为 185℃;薄荷醇/Na- β -CD-MOF 的热解完全温度超过 500℃,远高于薄荷醇的最大热解温度。综上所述,在热稳定性方面,薄荷醇经 β -CD-MOF 负载后其热稳定性有一定程度上的提高。

2.2.5 薄荷醇/ β -CD-MOF 的缓释性能分析

由图 6 可知,薄荷醇/ β -CD-MOF 在 25~120℃经过一定时间的累计释放量为 41%~62%,均低于薄荷醇/ β -CD 的累计释放量(68%~98%);薄荷醇/ β -CD-MOF 的累计释放速率均为先逐渐增大,后趋



1—薄荷醇/β-CD;2—薄荷醇/Na-β-CD-MOF

图 6 不同温度下的累计释放曲线

于平缓,即所负载的薄荷醇释放量呈现出先迅速释放,后趋于平缓的趋势。在薄荷醇/β-CD-MOF 中,

表 2 薄荷醇/β-CD-MOF 在 25~120℃ 下的累计释放曲线拟合方程

包合物名称	温度/℃	$M_t = at + b$ (Zero-order)	$M_t = a \times (1 - e^{-bt})$ (First-order)	$M_t = 1 - \exp(-at^b)$ (Weibull)
薄荷醇/β-CD	25	$a = 2.28, b = 2.75, R^2 = 0.9916$	$a = 181.46, b = 0.016, R^2 = 0.9954$	$a = 0.052, b = 0.91, R^2 = 0.9956$
	60	$a = 0.35, b = 1.33, R^2 = 0.9249$	$a = 64.62, b = 0.0082, R^2 = 0.9559$	$a = 0.16, b = 2.37, R^2 = 0.9995$
	90	$a = 0.50, b = 6.11, R^2 = 0.8818$	$a = 34.57, b = 0.044, R^2 = 0.9975$	$a = 0.034, b = 0.86, R^2 = 0.9980$
	120	$a = 2.58, b = 8.25, R^2 = 0.8256$	$a = 34.99, b = 0.29, R^2 = 0.9991$	$a = 0.28, b = 0.96, R^2 = 0.9992$
薄荷醇/Na-β-CD-MOF	25	$a = 1.82, b = 4.31, R^2 = 0.9576$	$a = 77.24, b = 0.041, R^2 = 0.9932$	$a = 0.048, b = 1.10, R^2 = 0.9950$
	60	$a = 0.39, b = 0.74, R^2 = 0.9142$	$a = -212709.17, b = -1.88, R^2 = 0.9134$	$a = 0.020, b = 2.34, R^2 = 0.9950$
	90	$a = 0.57, b = 4.51, R^2 = 0.8843$	$a = 44.89, b = 0.026, R^2 = 0.9023$	$a = 2.06 \times 10^{-6}, b = 0.62, R^2 = 0.9192$
	120	$a = 5.38, b = 0.81, R^2 = 0.9917$	$a = 175.57, b = 0.037, R^2 = 0.9900$	$a = 0.14, b = 1.62, R^2 = 0.9987$

薄荷醇/Na-β-CD-MOF 在 60~120℃ 下芯材的累计释放量最低,即缓释性能最好。

为进一步研究薄荷醇/β-CD 和薄荷醇/Na-β-CD-MOF 的释放机制,选取了 3 种不同动力学模型(zero-order、first-order 和 Weibull)用 Origin 来拟合薄荷醇/环糊精的缓释性能^[19-20];当相关性系数(R^2)越大,说明该模型更适合描述包合物的释放机制。3 种模型具体方程如式(4)~(6)所示。

$$M_t = at + b \text{ (Zero - order)} \tag{4}$$

$$M_t = a \times (1 - e^{-bt}) \text{ (First - order)} \tag{5}$$

$$M_t = 1 - \exp(-at^b) \text{ (Weibull)} \tag{6}$$

式中: M_t 为包合物中凉味剂的累计释放量,mg; t 为释放时间,min; a 为速率常数, b 为常数。

3 种动力学模型阐述了不同的释放机制,其中零级(Zero-order)模型表示芯材释放的速率与时间无关,即芯材以恒定的速率释放;一级(First-order)模型表示芯材按指数规律随时间衰减,即恒比衰减;而 Weibull 模型常用于溶出与释放研究分析,当 at^b 的值很小时,可与幂率模型($M_t = kt^n$)近似,但幂率模型仅适用于描述释放曲线的前 60%^[21]。根据表 2 可知,不同温度下薄荷醇/β-CD-MOF 芯材的释放曲线符合一级释放模型,且其相关性系数(R^2)均大于 0.90;但进一步拟合发其芯材释放曲线更符合 Weibull 模型,其 R^2_{weibull} 均大于 0.95。在 Weibull 模型中, b 值与芯材分子的释放机制有关;当 $0.39 < b < 0.69$ 时,薄荷醇分子的扩散与渗流簇不同,或在无序基质中的扩散;当 $0.69 < b < 0.75$ 时,释放机制为 Euclidian 扩散机制;当 $0.75 < b < 1$ 时,释放机制为 Fickian 自由扩散与 Case II transport 联合释放机制;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,且到达拐点处后缓慢减小^[22]。在 25~120℃ 下,薄荷醇/β-CD-MOF 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

本研究采用混合研磨加热反应法成功制备了薄荷醇/ $\text{Na-}\beta\text{-CD-MOF}$,同时还针对在最优制备工艺条件下的芯壁质量比、反应温度、反应时间,以及最终的包埋率等关键因素展开了研究。结果显示,薄荷醇/ $\text{Na-}\beta\text{-CD-MOF}$ 的最大包埋率可达 76.63%。薄荷醇/ $\text{Na-}\beta\text{-CD-MOF}$ 通过傅里叶红外光谱鉴定、扫描电子显微镜、X 射线粉末衍射、热重分析等进行了表征,发现薄荷醇分子已被 $\text{Na-}\beta\text{-CD-MOF}$ 负载,通过热重分析可知,薄荷醇经 $\text{Na-}\beta\text{-CD-MOF}$ 负载后热稳定性提高。薄荷醇/ $\beta\text{-CD-MOF}$ 在 25~120℃ 的缓释性能表明薄荷醇/ $\text{Na-}\beta\text{-CD-MOF}$ 的缓释性能较好,其释放机制更符合 Weibull 模型,且机制较为复杂,说明薄荷醇/ $\text{Na-}\beta\text{-CD-MOF}$ 可提高薄荷醇的稳定性。本研究制备方法简便,成功制备出的包合物缓释性能优越,显著提高薄荷醇的热稳定性,具有较大的工业应用前景,为以后薄荷醇以及其他凉味剂在食品中的研究奠定了基础。

参考文献

- [1] 姜成君,杨欢,拥宗卓玛,等.液相色谱-质谱法检测防晒类化妆品中薄荷醇邻氨基苯甲酸酯等 8 种紫外吸收剂[J].广州化工,2025,53(24):78-82.
- [2] 梁庆.薄荷醇的促透作用及其机制研究[D].广州:广东药学院,2009.
- [3] 田玉洁,王志,李文珊,等.薄荷中薄荷醇的检测、提取及应用研究进展[J].中国农学通报,2025,41(11):49-54.
- [4] Phunpee S, Saesoo S, Sramala I, et al. A comparison of eugenol and menthol on encapsulation characteristics with water-soluble quaternized β -cyclodextrin grafted chitosan[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 84:472-480.
- [5] Liu L, Zhang Z, Cheng Y, et al. Stabilizing L-menthol by cocrystallization; Supramolecular cavities succeeded in retaining the volatile flavor[J]. Crystal Growth & Design, 2022, 22(12):7285-7297.
- [6] Zhu S, Huang A, Wang Q, et al. MOF derived double-carbon layers boosted the lithium/sodium storage performance of SnO_2 nanoparticles[J]. Nanotechnology, 2021, 32(30):305403.
- [7] Ni K, Luo T, Nash G T, et al. Nanoscale metal-organic frameworks for cancer immunotherapy[J]. Accounts of Chemical Research, 2020, 53(9):1739-1748.
- [8] Trickett C A, Helal A, Al-Maythaly B A, et al. The chemistry of metal-organic frameworks for CO_2 capture, regeneration and conversion[J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(8):1-16.
- [9] Anderson L S, Stylianou C K. Biologically derived metal organic frameworks[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2017, 349:102-128.
- [10] Nong W, Luo H, Wang G, et al. β -CD-MOF-based edible antimicrobial packaging film with humidity-controlled carvacrol release for preserving fresh strawberry[J]. Carbohydrate Polymers, 2025, 351:123133.
- [11] Zhao R N, Zhu B W, Xu Y, et al. Cyclodextrin-based metal-organic framework materials: Classifications, synthesis strategies and applications in variegated delivery systems[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 319(2):121198.
- [12] 胡梓曼. 环糊精基金属有机框架封装薄荷醇及其控释特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
- [13] Yang A H, Liu H J, Li Z D, et al. Green synthesis of β -cyclodextrin metal-organic frameworks and the adsorption of quercetin and emodin[J]. Polyhedron, 2019, 159:116-126.
- [14] Zhu G Y, Xiao Z B, Zhu G X, et al. Encapsulation of l-menthol in hydroxypropyl-beta-cyclodextrin and release characteristics of the inclusion complex[J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2016, 18:110-116.
- [15] Shi L, Hopfer H, Ziegler G R, et al. Starch-menthol inclusion complex: Structure and release kinetics[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 97:105183.
- [16] Fergoug T, Junquera E, Aicart E. Effect of temperature on the encapsulation of the drug tetracaine hydrochloride by β -cyclodextrin and hydroxypropyl- β -cyclodextrin in aqueous medium[J]. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2003, 47(1):65-70.
- [17] Hu Z, Shao M, Zhang B, et al. Enhanced stability and controlled release of menthol using a β -cyclodextrin metal-organic framework[J]. Food Chemistry, 2022, 374:131760.
- [18] Hu Z M, Li S N, Wang S K, et al. Encapsulation of menthol into cyclodextrin metal-organic frameworks: Preparation, structure characterization and evaluation of complexing capacity[J]. Food Chemistry, 2021, 338:127839.
- [19] Yu B, Cheng J, Fang Y, et al. Multi-stimuli-responsive, topology-regulated and lignin-based nano/microcapsules from pickering emulsion templates for bidirectional delivery of pesticides[J]. ACS Nano, 2024, 18(14):10031-10044.
- [20] Mottola S, Marco D I. Supercritical antisolvent precipitation of corticosteroids/ β -cyclodextrin inclusion complexes[J]. Polymers, 2024, 16(1):29.
- [21] Kosmidis K, Argyrakakis P, Macheras P. Fractal kinetics in drug release from finite fractal matrices[J]. Journal of Chemical Physics, 2003, 119:6373-6377.
- [22] Vasiliki P, Kosmas K, Marilena V, 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. ■