

# 香根油 $\beta$ -环糊精微胶囊制备工艺优化

王赛丹, 江振西, 曹秀丽, 李 肖, 廖耀华, 任保增\*

(郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**以 $\beta$ -环糊精为壁材,采用饱和水溶液法制备香根油微胶囊,并进行正交优化。通过显微镜、扫描电镜、红外光谱等方法对微胶囊进行表征,确定了包合物的形成。研究表明香根油微胶囊制备的最佳工艺条件为: $\beta$ -环糊精与香根油的质量比为8:1,包埋时间为2 h,包埋温度为45℃。各因素对包埋率的影响程度从大到小的顺序为:包埋温度、 $\beta$ -环糊精与香根油的质量比、包埋时间。在最佳工艺条件下,香根油微胶囊的包埋率为62.82%,包合物产率为55.92%,综合评分为62.30。

**关键词:**香根油; $\beta$ -环糊精;微胶囊;表征

中图分类号:TS202.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)01-0136-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.01.032

## Optimization of preparation technology of vetiveroil- $\beta$ -cyclodextrin microcapsule

WANG Sai-dan, JIANG Zhen-xi, CAO Xiu-li, LI Xiao, LIAO Yao-hua, REN Bao-zeng\*

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The microcapsule of vetiver oil is prepared by saturated aqueous solution method with  $\beta$ -Cyclodextrin as wall material. The orthogonal design is performed. The microcapsules are characterized by scanning electron microscopy, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. The optimal preparation conditions are shown as follows: 8:1 of the mass ratio of  $\beta$ -cyclodextrin and vetiver oil, 2 hours of embedding time and 45 °C of embedding temperature. The effect sequences of three main factors for embedding rate are: the embedding temperature > the mass ratio of  $\beta$ -cyclodextrin and vetiver oil > embedding time. Under the optimal conditions, the embedding ratio of the microcapsule of vetiver oil is 62.82%. The yield is 55.92% and the comprehensive score is 62.30.

**Key words:** vetiveroil;  $\beta$ -cyclodextrin; microcapsule; characterization

香根油是香根草根部分提取物,主要成分为岩兰醇、岩兰酮、岩兰酸等倍半萜物质,由于能散发出怡人的壤香和木香,味道清新且留香持久而被广泛用于香水化妆品工业,是最主要的天然调香剂和定香剂之一<sup>[1-2]</sup>。同时,香根油还具有一定的抗菌性、消炎性、杀虫性等生物活性,有很高的研究和开发价值<sup>[3-6]</sup>。然而,香根油的有效香气成分具有挥发性,且对光和热比较敏感,容易氧化,这就面临着如何有效保存并使其缓慢释放的难题<sup>[7]</sup>。在精油加工和贮运过程中,常将其制备成微胶囊以增加其稳定性,改变其物相,减缓香气释放速度,提高生物利用率等目的<sup>[8-9]</sup>。微胶囊化是指通过特殊的方法,利用天然或合成的高分子材料将固体、液体甚至是气体物质包覆,制成有囊壁的微型胶囊,从而达到保护、控释等效果,已广泛应用于石油、化工、食品、医药等领域<sup>[10-14]</sup>。笔者以 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)为壁材,采用饱和水溶液法对香根油进行包埋,优化了其制备工艺,并利用显微镜、扫描电镜、红外光谱扫描等对其进行

分析表征,以期对香根油的合理开发利用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与设备

**材料:**香根油、 $\beta$ -环糊精、无水乙醇、石油醚、乙酸乙酯、香草醛、浓硫酸等均为分析纯。

**设备:**HH-4型数显恒温水浴锅,上海恒平科学仪器有限公司生产;DW-3数显电动搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司生产;FA2014N电子分析天平,上海菁海仪器有限公司生产;DZF-6050真空干燥箱,上海菁海仪器有限公司生产;SHZ-D(III)真空泵,河南省予华仪器有限责任公司生产;UV-1750紫外分光光度计,岛津有限公司生产;XSP-8CZ光学显微镜,上海兴行实业有限公司生产;FT-IR 2000傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司生产;KQ-300DE超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;JSM-7500F扫描电镜(SEM),日本 JEOL 公司生产。

收稿日期:2016-06-30

作者简介:王赛丹(1991-),女,硕士研究生,研究方向为绿色化工与技术,934345972@qq.com;任保增(1962-),男,博士,教授,研究方向为绿色化工与技术,通讯联系人,renbz@zzu.edu.cn。

## 1.2 方法

### 1.2.1 香根油标准曲线的测定

用无水乙醇配置一定浓度的香根油溶液,置于紫外分光光度计中进行全波长扫描,275 nm 为香根油的最大吸收波长。取 1 g 香根草油,置于 100 mL 容量瓶中,用适量无水乙醇超声溶解后定容至刻度线,作为母液待用(10 g/L)。取配制的母液 1 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入无水乙醇至刻度线,混匀即得 0.2 g/L 的标准品溶液。分别吸取标准品溶液 2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0 mL 置于 10 mL 的容量瓶中,用无水乙醇稀释至刻度线,摇匀(质量浓度分别为 0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10、0.12、0.14 g/L)。在最大吸收峰处测定吸光度,每组测 3 次取平均值,以质量浓度( $C$ )对吸收度( $A$ )作线性回归。

### 1.2.2 香根油微胶囊的制备

精确称量规定质量的 $\beta$ -CD,加入一定量的蒸馏水并不断搅拌,在规定温度下配置成饱和水溶液( $\beta$ -CD 稍过量)。然后精密称取 1 g 香根油,用一定量的无水乙醇稀释,用注射器缓慢滴加到 $\beta$ -CD 饱和水溶液中,加塞,恒温恒速搅拌至规定时间。将溶液自然冷却至室温后置于冰箱中 4℃ 冷藏 24 h,取出减压抽滤(滤纸称重),分别用少量蒸馏水及石油醚洗涤包合物至无挥发油气味。将包合物连同滤纸一同取出,置于培养皿上,40℃ 真空干燥 4 h,称重,得微胶囊包合物<sup>[15]</sup>。

### 1.2.3 香根油微胶囊包埋率的测定

以紫外分光光度法测定包埋率。准确称取适量香根油微胶囊粉末 0.2 g,置于锥形瓶中,加入一定量无水乙醇,摇匀,置于超声波清洗器中超声 10 min,使香根油转移至有机相中,用砂芯漏斗过滤,如此反复数次,直至所得滤液吸光度趋近于零为止。将有机相合并,定容至 100 mL,准确吸取 1 mL,用无水乙醇稀释一定倍数后,置于紫外分光光度计中,于 275 nm 处测定其吸光度值,平行测定 3 次取平均值,根据香根油标准曲线得吸光值对应的香根油浓度  $C$  并计算包埋率<sup>[16]</sup>。

$$\text{包埋率}(\%) =$$

$$\left[ \frac{\text{包合物中提取油质量}}{\text{香根油的投入质量}} \right] \times 100\%$$

$$\text{包合物产率}(\%) =$$

$$\left[ \frac{\text{包合物质量}}{\beta\text{-CD 质量} + \text{香根油质量}} \right] \times 100\%$$

$$\text{综合评分} = 0.8 \times \text{包埋率} + 0.2 \times \text{包合物产率}$$

### 1.2.4 实验设计

以包埋率和综合评分为指标,针对 $\beta$ -CD 与精

油质量比、包埋温度、包埋时间对包埋率的影响进行单因素实验。根据单因素实验结果确定正交实验的各因素水平,选用 $\beta$ -CD 与精油质量比、包埋温度、包埋时间 3 个主要影响因素,以  $L_9(3^4)$  正交表进行实验,其因素水平表如表 1 所示。

表 1 正交试验因素水平表

水平	因素		
	A $\beta$ -CD 与精油质量比	B 包埋温度/℃	C 包埋时间/h
1	7:1	40	2.0
2	8:1	45	2.5
3	9:1	50	3.0

## 2 结果与讨论

### 2.1 香根油的标准曲线

香根油的紫外吸光度标准曲线如图 1 所示,标准曲线方程为:

$$y = 5.5642x + 0.0073 \quad (1)$$

计算得该拟合方程的相关系数  $R^2 = 0.9996$ ,拟合效果良好。

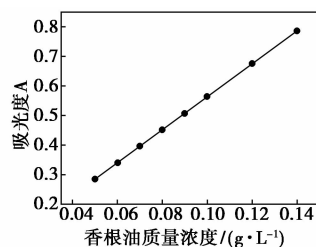
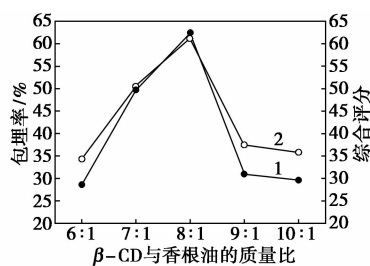


图 1 香根油的紫外吸光度标准曲线

### 2.2 单因素实验

#### 2.2.1 $\beta$ -环糊精与香根油的质量比

在包埋时间为 2 h,包埋温度为 45℃,转速为 900 r/min 的条件下, $\beta$ -CD 与香根油的质量比对包埋率和综合评分的影响如图 2 所示。



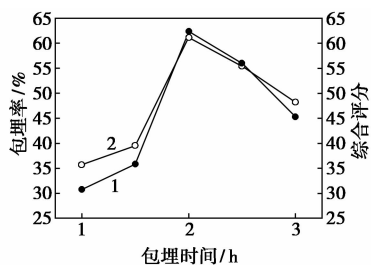
1—包埋率;2—综合评分

图 2  $\beta$ -CD 与香根油的质量比对包埋率和综合评分的影响

由图 2 可知,当  $\beta$ -CD 与香根油的质量比小于 8:1 时,包埋率和综合评分随  $\beta$ -CD 与香根油质量比的增大而增大,在  $\beta$ -CD 与香根油的质量比为 8:1 时达到最大;随着  $\beta$ -CD 与香根油质量比的继续增加,包埋率和综合评分又呈下降趋势。这是由于壁油比太低,芯材不能完全被包埋,而太大时, $\beta$ -CD 的分子空腔中含有大量的疏水基团,过多的  $\beta$ -CD 之间相互竞争香根油,导致包埋率下降<sup>[17]</sup>。因此,选择  $\beta$ -CD 与香根油的质量比为 8:1。

### 2.2.2 包埋时间

在  $\beta$ -CD 与香根油质量比为 8:1,包埋温度为 45℃,转速为 900 r/min 的条件下,考察包埋时间对包埋率的影响,结果如图 3 所示。



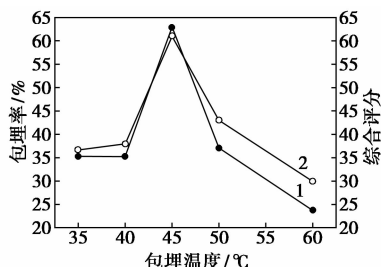
1—包埋率;2—综合评分

图 3 包埋时间对包埋率和综合评分的影响

由图 3 可知,当包埋时间小于 2 h 时,包埋率和综合评分随着包埋时间的延长而增大,在 2 h 时达到最大,之后随着包埋时间的延长反而呈下降趋势。这是由于加热条件下包埋时间过长时,氢键断裂, $\beta$ -CD 与香根油的络合状态被破坏而导致的。因此,选择包埋时间为 2 h。但由于 1.5 h 显微镜观察时分散不均匀,且包埋率较低,所以正交设计选择在 2.0、2.5 h 和 3.0 h 范围内优选。

### 2.2.3 包埋温度

在  $\beta$ -CD 与香根油质量比为 8:1,包埋时间为 2 h,转速为 900 r/min 的条件下,包埋温度对包埋率的影响如图 4 所示。



1—包埋率;2—综合评分

图 4 包埋温度对包埋率和综合评分的影响

由图 4 可知,当包埋温度低于 45℃ 时,包埋率和综合评分随包埋温度的升高而增大,在 45℃ 时达到最大,而当温度继续升高时,又急剧下降。这是由于温度太低时, $\beta$ -CD 在水中溶解度较小,没有足够分子状态的  $\beta$ -CD 与香根油络合,所以前期温度升高有利于包合物的形成,若温度过高,则  $K_a$  值迅速下降,不利于可逆包络反应朝正方向进行<sup>[18]</sup>,从而影响包埋效果,因此包埋温度选择 45℃。

### 2.3 正交实验结果

正交试验数据及方差分析结果如表 2 和表 3 所示。

表 2 正交实验结果

序号	因素				包埋物 产率/%	包埋率/ %	综合 评分
	A	B	C	D			
1	1	1	1	1	53.63	43.45	45.49
2	1	2	2	2	54.89	62.85	61.26
3	1	3	3	3	59.13	27.05	33.47
4	2	1	2	3	51.22	39.82	42.10
5	2	2	3	1	56.90	36.62	40.68
6	2	3	1	2	50.13	25.17	30.16
7	3	1	3	2	54.06	25.54	31.24
8	3	2	1	3	51.00	41.22	43.18
9	3	3	2	1	51.89	38.23	40.96
$K_1$	46.74	39.61	39.61	42.38			
$K_2$	37.65	48.37	48.11	40.89			
$K_3$	38.46	34.86	35.13	39.58			
$R$	9.09	13.51	12.98	2.80			

表 3 方差分析表

变异来源	平方和	均方	F	显著性
A	151.87	75.93	12.93	
B	281.84	140.92	24.00	*
C	260.77	130.38	22.21	*
误差	11.74	5.87		

注:  $F_{0.01}(2,2) = 99, F_{0.05}(2,2) = 19$ 。

由直观分析和方差分析结果表明:影响香根油包合物包埋率和综合评分的主次因素为  $B > C > A$ , 即包埋温度  $>$   $\beta$ -CD 与香根油的质量比  $>$  包埋时间。由极差分析得香根油微胶囊制备的最佳工艺组合是  $A_2B_2C_2$ , 方差分析结果表明包埋时间各水平之间差异不显著,对包合效果影响不显著,包埋温度和  $\beta$ -环糊精与香根油的质量比 2 个因素各水平之间

差异较显著,对包合效果具有显著意义,对包埋率影响因素的主次顺序与极差分析结果一致。饱和水溶液法制备香根油 $\beta$ -CD包合物的最佳工艺条件为: $\beta$ -CD与香根油的质量比为8:1,包埋时间为2 h,包埋温度为45℃。在最佳工艺条件下进行3次重复试验,所得香根油微胶囊包合产率为55.92%,包埋率为63.89%,综合评分为62.30。

## 2.4 香根油微胶囊的表征

### 2.4.1 显微镜观察

分别取 $\beta$ -CD空白包合物(不含香根油)及香根油的 $\beta$ -CD包合物适量,用水装片,在光学显微镜下观察(40×10倍),结果表明, $\beta$ -CD空白包合物为不规则块状结晶,而香根油包合物为不规则的细小颗粒,说明微胶囊已包合成功。

### 2.4.2 扫描电镜

样品 $\beta$ -CD和香根油包埋物扫描电镜结果如图5所示。由图5(a)可以看出, $\beta$ -CD为大小不均一的不规则块状结构,且表面多孔凹凸不平,质地较松散。由图5(b)可以看出, $\beta$ -CD与香根油的包埋物大小均一,呈表面光滑的菱形块状或者碎凝状,质地也变得紧密,这是由于晶格结构发生了变化<sup>[19]</sup>,说明 $\beta$ -环糊精与香根油包合物已经形成。

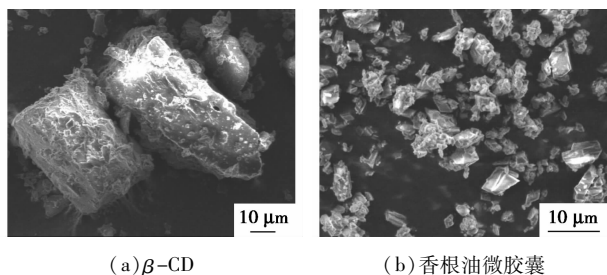
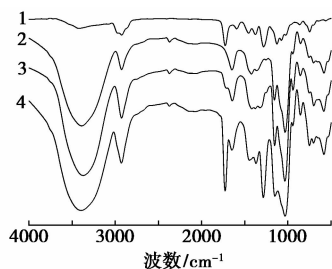


图5  $\beta$ -CD和香根油微胶囊扫描电镜

### 2.4.3 红外光谱扫描

利用傅里叶红外光谱仪,在500~4000  $\text{cm}^{-1}$ 范围分别对香根油、 $\beta$ -CD、香根油和 $\beta$ -CD包合物及香根油和 $\beta$ -CD混合物进行红外光谱扫描,结果如图6所示。



1—香根油;2— $\beta$ -CD;3—包合物;4—混合物

图6 香根油、 $\beta$ -CD、包合物和混合物的红外光谱

由图6可以看出,在香根油 $\beta$ -CD包合物的红外图谱中,由于香根油分子的红外振动峰受到限制,岩兰酸在1726.86  $\text{cm}^{-1}$ 处的—CO振动峰,及香根醇在1281.47  $\text{cm}^{-1}$ 处的—OH特征峰,已明显减弱或消失,整个包合物主要呈现 $\beta$ -环糊精的红外光谱图形,而 $\beta$ -CD与香根油混合物的图谱则基本呈现为两者红外光谱的叠加<sup>[20]</sup>,红外光谱分析表明,香根油微胶囊已包合成功。

## 3 结论

以 $\beta$ -环糊精为壁材,采用饱和水溶液法制备香根油微胶囊的最佳工艺条件为:香根油与微胶囊的质量比为8:1,包埋时间为2 h,包埋温度为45℃,搅拌速度为900 r/min。在最佳工艺条件下可制备得到包埋率为62.82%,包合物产率为55.92%,综合评分为62.30的香根油微胶囊。利用显微镜观察、扫描电镜、红外光谱扫描及薄层色谱对香根油微胶囊的形成进行了表征。而对包合物与 $\beta$ -CD和香根油混合物的热稳定性测定表明,香根油微胶囊具有很好的热稳定性。将香根油制成微胶囊可以很好地保留其有效成分,减缓香气释放速度,也更利于储藏和运输,具有广阔的应用前景,但目前批量化生产香根油微胶囊的实现还存在一定的问题,有待进一步研究。

## 参考文献

- [1] Dos Santos D S, Oberger J V, Niero R, *et al.* Seasonal phytochemical study and antimicrobial potential of *Vetiveria zizanioides* roots [J]. *Acta Pharm*, 2014, 64(4): 495–501.
- [2] Belhassen E, Filippi J J, Brévard H, *et al.* Volatile constituents of vetiver; A review [J]. *Flavour and Fragrance*, 2015, 30(1): 26–82.
- [3] 高广春, 徐红星, 郑许松, 等. 香根草提取物对植物病原真菌的抑制作用[J]. *浙江农业学报*, 2011, 23(3): 568–571.
- [4] Sinha S, Jothiramajayam M, Ghosh M, *et al.* Vetiver oil (Java) attenuates cisplatin-induced oxidative stress, nephrotoxicity and myelosuppression in Swiss albino mice [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2015, 8(1): 120–128.
- [5] 郑许松, 徐红星, 陈桂华, 等. 苏丹草和香根草作为诱虫植物对稻田二化螟种群的抑制作用评估[J]. *中国生物防治*, 2009, 25(4): 299–303.
- [6] Saikia D, Parveena S, Gupta V K, *et al.* Anti-tuberculosis activity of Indian grass KHUS (*Vetiveria zizanioides* L. Nash) [J]. *Complementary Therapies in Medicine*, 2012, 20(1): 434–436.
- [7] 张志军, 刘西亮, 李会珍, 等. 植物挥发油提取方法及应用研究进展[J]. *中国粮油学报*, 2011, 26(4): 118–122.
- [8] 曹胜男, 张扬, 金姗姗, 等.  $\beta$ -环糊精丙酸乙酯包合物的制备及表征[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(20): 124–132.

方法制备膜电极,以 Nafion 212 膜(杜邦公司,美国)作为质子交换膜,碳纸(TGP-H-060,东丽公司,日本)作为阴阳极扩散层。本实验中,分别采用 JM4000 型 Pt/C 催化剂(Johnson Matthey,英国)和 JM9100 型 Pt/C 催化剂(Johnson Matthey,英国)2 种类型的 Pt/C 催化剂。其中 JM4000 型 Pt/C 催化剂 Pt 担载量为 38% ~ 41%,最小的金属比表面积为  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ ; JM9000 型 Pt/C 催化剂 Pt 担载量为 55.5% ~ 55.8%,最小的金属比表面积为  $85 \text{ m}^2/\text{g}$ 。Pt/C 催化剂是电化学反应的核心材料,因此,本实验中将对 2 种催化剂的性能特性进行对比。

在制备过程中,以聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)乳液为疏水剂,采用浸渍法对碳纸进行疏水处理。为了进一步提高碳纸与催化层之间的导电特性,在碳纸一侧涂刷碳粉导电层,其中碳粉采用 XC72 型导电碳粉(Cabot,美国),并经过 PTFE 浸渍后进行疏水处理。碳粉导电层是扩散层和催化层之间的过渡层,碳粉导电层的疏水特性将大大影响催化层内水的平衡,因此,将碳粉导电层的疏水特性作为重点影响因素进行实验研究。

对于催化层的制备,首先将 Nafion 溶液(DE520,杜邦公司,美国)、Pt/C 催化剂以及溶剂异丙醇进行混合,并进行超声搅拌。然后采用涂刷法将催化剂溶剂均匀涂刷到 Nafion 212 膜的两侧,总的 Pt 担载总量为  $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。其中 Nafion 溶液与 Pt/C 催化剂的比例将会影响 Pt/C 催化剂在 Nafion 膜上的粘附特性以及有效的反应界面,为此,将 Nafion 溶液的质量分数作为实验研究的影响因素之一。

通过热压法制备膜电极,按照碳纸、Nafion 膜、碳纸的顺序自上而下进行组装,在  $160 \sim 170^\circ\text{C}$  下,在热压机上进行热压制得膜电极。其中热压温度将影响碳粉导电层与催化剂层的结合特性从而影响力

能,因此,将膜电极热压温度作为关键参数进行研究。

最后,采用聚酰亚胺膜作为密封框,通过刀切模进行冲压,再通过胶膜粘结,制得密封框。将密封框与膜电极进行粘结制备得到燃料电池片。燃料电池片制备工艺流程如图 1 所示。

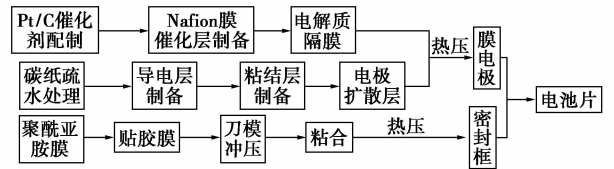


图 1 膜电极制备工艺流程

## 1.2 电池组装及测试

为了保障燃料电池片的运行工况相同,在实验中将多片电池串联起来组成燃料电池堆进行测试。搭建了燃料电池测试平台,此测试平台能够实现以下功能:

- (1) 氢气和空气的流量、湿度以及进口温度的控制。
- (2) 电池堆组装压力在  $0 \sim 1.0 \text{ MPa}$  内调节。
- (3) 电池堆工作温度精确控制在  $50 \sim 70^\circ\text{C}$ , 冷却方式为水冷。

燃料电池测试系统如图 2 所示。

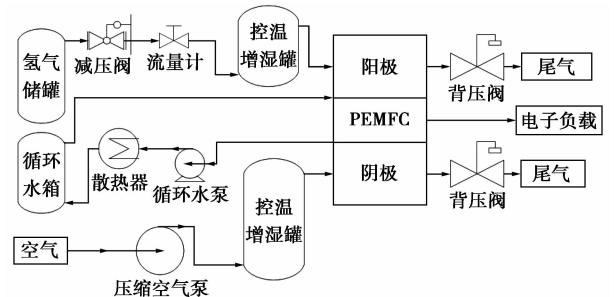


图 2 燃料电池堆测试系统

(上接第 139 页)

- [9] 刘文妮,沈科萍,张忠,等.响应面法优化孜然精油微胶囊工艺[J].食品科学,2014,35(18):17-21.
- [10] Francisco J, Rossie R M. Microcapsule production by an hybrid colloidosome-layer-by-layer technique[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 27(2):119-125.
- [11] Miao F, Lu D, Li Y, et al. Characterization of astaxanthin esters in haematococcuspluvialis by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. Analytical Biochemistry, 2006, 352(2):176-181.
- [12] 单红武. 油松节挥发油提取及松节油-β-环糊精包合物制备工艺的研究[D]. 甘肃:甘肃农业大学,2012.
- [13] Szejtli J. Past, present, and future of cyclodextrin research[J]. Pure and Applied Chemistry, 2004, 76(10):1825-1845.
- [14] Yuan C, Jin Z Y, Xu X M, et al. Preparation and stability of the in-

clusion complex of astaxanthin with hydroxypropyl-β-cyclodextrin [J]. Food Chemistry, 2008, 109(2):264-268.

- [15] 卢燕霞,田永强,刘惠琴,等.牛至精油β-环糊精微胶囊的制备及其抑菌效果研究[J].包装工程,2015,37(5):84-88.
- [16] 石淑先,渠艳,衣丽娇,等.啞虫脒/脲醛树脂微胶囊的制备及表征[J].现代化工,2011,31(6):48-52.
- [17] Ho B T, Joyce D C, Bhandari B R, et al. Release kinetics of ethylene gas from ethylene-α-cyclodextrin inclusion complexes[J]. Food Chemistry, 2011, 129(2):259-266.
- [18] 童林芸. 环糊精化学——基础与应用[M]. 北京:科技出版社,2001.
- [19] 罗娟,陈彪,郑珊,等.氟苯尼考β-环糊精包合物的制备[J]. 中兽医医药杂志,2015,(1):58-62.
- [20] 韩光涛. 广藿香油缓释微胶囊的制备及其性能研究[D]. 武汉:华中农业大学,2013. ■