

# 玫瑰精油 - 环糊精包合物的制备与表征

文 震<sup>1</sup>, 刘 波<sup>1</sup>, 郑宗坤<sup>1</sup>, 游新奎<sup>1</sup>, 蒲一涛<sup>1</sup>, 李 琼<sup>2</sup>

(1.深圳大学化学与化工学院, 广东 深圳 518060; 2.华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

**摘 要:**目的: 为提高玫瑰精油水溶性与稳定性, 以  $\beta$ -环糊精为包合材料, 制备并表征玫瑰精油的包合物。方法: 采用饱和水溶液法制备玫瑰精油包合物, 薄层色谱(TLC)、气相色谱-质谱(GC-MS)分析包合前后精油的化学成分, 并利用红外(IR)、差示扫描量热法(DSC)对包合物与包合作用进行表征与分析。结果: 以包合率为指标, 确定包合最佳条件为:  $m_{\text{玫瑰精油}}:m_{\beta\text{-环糊精}}=1:10$ , 反应温度  $60^{\circ}\text{C}$ , 反应时间 2h, 在此条件下, 玫瑰精油包合率达到 80% 以上。结论: 玫瑰精油包合物能够保留玫瑰精油的主要特征成分, 提高精油的溶解度和稳定性, 为开发口服玫瑰精油功能食品提供了固体粉末中间体。

**关键词:** 精油; 玫瑰;  $\beta$ -环糊精; 包合

## Preparation and Characterization of $\beta$ -cyclodextrin Inclusion Compound of Essential Oil from *Rosa damascena* Miller

WEN Zhen<sup>1</sup>, LIU Bo<sup>1</sup>, ZHENG Zong-kun<sup>1</sup>, YOU Xin-kui<sup>1</sup>, PU Yi-tao<sup>1</sup>, LI Qiong<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** In order to improve the solubility in water and stability of essential oil from *Rosa damascena* Miller, the essential oil was included with  $\beta$ -cyclodextrin( $\beta$ -CD) by saturated water solution-stirring method. The inclusion conditions were optimized through orthogonal test, and the inclusion compound was characterized by thin-layer chromatography (TLC), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that the optimal inclusion conditions of essential oil from *Rosa damascena* Miller were as following: mass ratio of essential oil to  $\beta$ -CD 1:10, inclusion temperature  $60^{\circ}\text{C}$ , and inclusion time 2 h. The inclusion ratio of essential oil was up to 80% under above conditions. The inclusion compound retained the main characteristic components of the essential oil and obviously improved its solubility in water and stability. This  $\beta$ -CD inclusion compound of essential oil from *Rosa damascena* Miller can be used as a solid immediate for the development of functional foods.

**Key words:** essential oil; *Rosa damascena* Miller;  $\beta$ -cyclodextrin; inclusion

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)10-0029-04

玫瑰精油是一种从蔷薇科玫瑰(*Roas damascena* Miller)花瓣中提炼出的天然名贵香料, 被誉为“液体黄金”<sup>[1]</sup>。玫瑰精油含有香茅醇、芳樟醇、玫瑰醇等挥发性香味物质, 质地纯正、香气浓郁、可减缓疲劳、镇静安神、舒缓压力、开阔心智, 多作为高档天然食品添加剂、名贵化妆品与日化产品, 具有非常广阔的市场前景<sup>[2]</sup>。

近年来, 随着 SPA 的兴起, 口服玫瑰精油由于具

有调节人体内分泌功能平衡、促使肌肤光洁润泽的美容保健作用, 受到消费者尤其是女性消费者的青睐<sup>[3]</sup>。毒理学研究表明, 玫瑰精油安全无毒, 还可作为保健食品。目前口服玫瑰精油多以稀释饮用或以软胶囊形式出现, 玫瑰精油难溶于水、吸收差、对胃肠有刺激, 而软胶囊使用植物油作为基质, 破坏了天然精油的口感<sup>[4]</sup>。因此, 增大玫瑰精油的溶解度, 提高生物利用度, 保持精油纯正香味, 是将其开发成口服剂型的关键问题。

收稿日期: 2008-07-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(20606013); 深圳大学科研启动基金项目(200816);

广东省绿色化学产品技术重点实验室开放基金项目(GC200701)

作者简介: 文震(1977-), 男, 副教授, 博士, 主要从事食品工艺研究。E-mail: wenzhen1977@163.com

$\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)是由淀粉经酶解环合而得的6~8个葡萄糖以 $\alpha$ -1,4糖苷键连接的环状低聚糖化合物,是安全无毒的天然食品包埋辅料<sup>[5]</sup>。将玫瑰精油制成 $\beta$ -CD包合物,使液态精油固态化,提高精油溶解度,并具有一定的缓释功能,减少对胃肠消化道的刺激,进一步可方便制成含片、泡腾片、咀嚼片、冲剂、饮料等多种口服剂型。本研究采用 $\beta$ -CD包合技术,将玫瑰精油制备成包合物,并对包合物的理化性质进行测定与表征,探讨包合特性,为口服玫瑰精油新剂型的功能食品的研发提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

玫瑰精油 深圳市尼亚香料有限公司; $\beta$ -CD(分析纯) 上海伯奥生物科技有限公司。

无水乙醇、石油醚、乙酸乙酯、硫酸(分析纯) 广州化学试剂厂;香草醛(分析纯) 天津市福晨化学试剂厂。

### 1.2 仪器与设备

Agilent 6890/5973型GC-MS分析仪 美国Agilent公司;FTIR光谱仪 美国Perkin Emler公司;DSC-60自动差示扫描量热仪 日本岛津公司;LGJ-10冷冻干燥机 宁波新芝生物有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 包合物的制备

在恒温搅拌下,将玫瑰精油乙醇溶液( $V_{\text{精油}}:V_{\text{乙醇}}=1:1$ )缓慢滴入 $\beta$ -CD饱和水溶液中,待出现浑浊且有白色沉淀出现时,继续搅拌至规定时间,停止加热,再搅拌至室温。冰箱放置12h,待沉淀完全析出,抽滤,用无水乙醇清洗包合物,然后真空冷冻干燥至恒重,得到白色粉末成品。

#### 1.3.2 包合物的制备工艺优化

根据包合物的形成特点与预实验结果,玫瑰精油与 $\beta$ -CD质量比、温度、时间是影响包合的主要因素,设计三因素三水平的正交试验,D为空列。正交试验的因素及水平见表1。

表1  $L_9(3^4)$ 正交试验因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal test on inclusion conditions of essential oil from *Rosa damascena* Miller

水平	因素			
	A 精油: $\beta$ -CD(W/W)	B 温度( $^{\circ}\text{C}$ )	C 时间(h)	D 空列
1	1:5	50	1.5	—
2	1:8	60	2	—
3	1:10	70	2.5	—

#### 1.3.3 包合物中精油的提取

称取适量包合物,加蒸馏水300ml,按文献[6]提取

精油至油量不再增加时停止加热,放置1h,读取精油体积。同时进行精油空白回收实验,取玫瑰精油1.0ml,加蒸馏水300ml,按上述方法进行提取,读取馏出精油体积,取三次结果平均值,计算精油回收率<sup>[6]</sup>。

#### 1.3.4 包合率的计算

根据包合物馏出精油体积与加入精油体积,按下式计算包合率。

$$\text{玫瑰精油包合率}(\%) = \frac{\text{包合物馏出精油体积}}{\text{加入精油体积} \times \text{精油回收率}} \times 100$$

#### 1.3.5 分析方法

TLC法:将精油和包合物馏出的精油加无水乙醇溶液(50%,V/V), $\beta$ -CD及 $\beta$ -CD包合物制成饱和溶液,吸取上述四种溶液各10 $\mu\text{l}$ 分别点于同一硅胶G薄层板上,以石油醚-乙酸乙酯(90:10)为展开剂展开,喷以香草醛浓硫酸溶液,105 $^{\circ}\text{C}$ 烘至斑点显色清晰。

GC-MS法:精密称取精油和包合物馏出的精油,溶解在正己烷中,定容,直接进样测定。色谱柱:HP-5 MS,石英毛细管柱(30m $\times$ 250 $\mu\text{m}$ ,0.25 $\mu\text{m}$ );气化室温度:280 $^{\circ}\text{C}$ ;柱温(程序升温):80 $^{\circ}\text{C}$ (2min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 $^{\circ}\text{C}$ (5min);分流比:1:50;载气:He(99.999%);流量:1.5ml/min;质谱检测器:离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$ ;四极杆温度150 $^{\circ}\text{C}$ ;Nist 98ms Library 谱库检索。

FTIR法:分别取玫瑰精油、 $\beta$ -CD、包合物,经KBr压片,在4000~400 $\text{cm}^{-1}$ 范围内扫描,得红外光谱图。

DSC法:对 $\beta$ -CD、包合物进行扫描。测定条件:以空铝坩锅为参比物,另一铝坩锅放入样品,升温速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,扫描范围30~450 $^{\circ}\text{C}$ ,测定气体为氮气。

## 2 结果与分析

### 2.1 包合物制备工艺正交试验结果

表2 玫瑰精油 $\beta$ -CD包合物制备正交试验结果

Table 2 Results and range analysis of orthogonal test on inclusion condition of essential oil from *Rosa damascena* Miller

试验号	因素				包合率(%)
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	65.88
2	1	2	2	2	74.42
3	1	3	3	3	69.13
4	2	1	2	3	76.66
5	2	2	3	1	84.18
6	2	3	1	2	79.91
7	3	1	3	2	78.79
8	3	2	1	3	85.40
9	3	3	2	1	83.57
$K_1$	69.81	73.78	77.06	77.88	$T=697.9$ $\mu=77.5$
$K_2$	80.25	81.33	78.22	77.71	
$K_3$	82.59	77.54	77.37	77.06	
R	12.78	7.56	1.15	0.81	

表3 玫瑰精油 $\beta$ -CD包合物制备方差分析  
Table 3 Variance analysis of orthogonal test results

方差来源	偏差平方和	自由度	方差	F值	$F_{\alpha}$	p值
A	277.65	2	138.82	171.20		<0.01
B	85.66	2	42.83	52.82	$F_{0.01(2, 2)}=99.0$	<0.01
C	2.14	2	1.07	1.32	$F_{0.05(2, 2)}=19.0$	>0.05
D <sup>b</sup>	1.10	2	0.55	0.68		
误差e	2.14	2	1.07			
误差e <sup>b</sup>	3.24	4	0.55			
总和	366.56	8				

以精油包合率为评价指标, 正交试验结果见表2, 方差分析见表3。

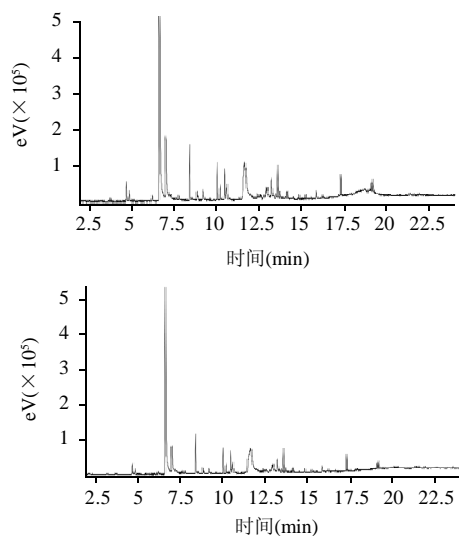
根据极差与方差结果可知, 在饱和水溶液法制备玫瑰精油 $\beta$ -CD包合物的过程中, 玫瑰精油与 $\beta$ -CD质量比、温度是影响包合率的显著因素, 时间影响不显著。对包合率的影响次序为 $A > B > C$ , 即质量比 $>$ 温度 $>$ 时间, 包合的最佳条件为 $A_3B_2C_2$ , 即 $m_{\text{精油}}:m_{\beta\text{-CD}}=1:10$ 、包合温度 $60^{\circ}\text{C}$ 、包合时间2h。由于最佳工艺条件不在正交表内, 需追加三次实验并取平均值加以验证, 结果玫瑰精油的平均包合率为85.22%, 说明该最佳工艺可靠。

## 2.2 玫瑰精油包合物的表征

### 2.2.1 玫瑰精油包合物的理化性质

所制备的玫瑰精油包合物呈白色粉末状, 溶解于水中后, 溶液呈澄清均一水相, 无细小油滴出现, 散发玫瑰精油特征香气。包合物置光学显微镜下观察, 空白包合物为规则的半透明板状结晶, 含油的包合物为不规则的粉末状或内含黑色物质的不透明块状物, 说明精油已包埋于 $\beta$ -CD中。

### 2.2.2 包合前后精油化学成分分析



A. 玫瑰精油; B. 包合物中玫瑰精油。

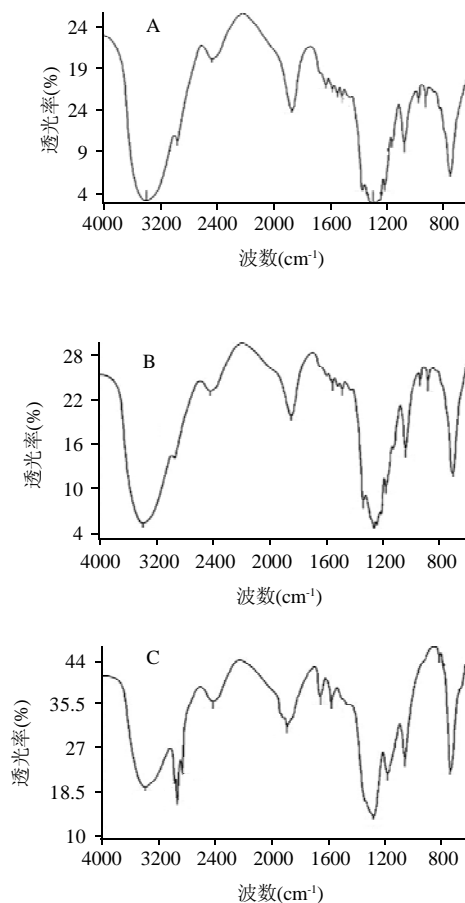
图1 包合前后玫瑰精油GC-MS总离子流图

Fig.1 GC-MS total ion current chromatograms of essential oil before and after inclusion

玫瑰精油和包合物馏出的精油分别显示6个相同颜色的蓝色斑点, 其 $R_f$ 值基本一致, 精油包合物和 $\beta$ -CD都在原点未展开, 说明精油包合后已形成包合物而非混合物。采用GC-MS对精油与包合物馏出精油的化学成分进行分析, 图谱如图1所示。图1显示, 玫瑰精油共鉴定出26种成分, 包合物馏出的精油共鉴定出22个成分, 主要由萜、醇、酯、醛、酮类等几类化合物构成。其中, 玫瑰精油的特征成分 $\beta$ -香茅醇、香叶醇、香叶醇乙酸酯相对含量分别由包合前的49.24%、7.08%、3.66%变为包合后的42.54%、5.22%、3.84%, 含量略有下降, 说明少量成分在包合过程中损失, 这是造成包合率未达到100%的主要原因。由于玫瑰精油成分主要为小分子化合物, 能较容易地被 $\beta$ -CD包合, 包合前后精油的化学成分基本保持一致, 包合过程对玫瑰精油的化学成分基本没有影响。

### 2.2.3 红外光谱鉴定

对玫瑰精油包合物进行红外图谱测定, 结果如图2所示。



A.  $\beta$ -CD; B. 玫瑰精油包合物; C. 玫瑰精油。

图2  $\beta$ -CD、玫瑰精油包合物、玫瑰精油红外光谱图

Fig.2 Infrared absorption spectra of  $\beta$ -CD (A), essential oil inclusion compound (B) and essential oil (C)

玫瑰精油含有香茅醇、香叶醇、香叶醇乙酸酯、苯乙醛二甲缩醛、十三酮等醇、酯、醛、酮化学组分, 含—COOR、CO等基团, 其红外光谱在 $1689\text{cm}^{-1}$ 处存在强拉伸振动吸收<sup>[7]</sup>。而 $\beta$ -CD本身的特征吸收频率覆盖了 $400\sim 3800\text{cm}^{-1}$ 区域, 由于包合物形成后, 玫瑰精油在包合物中的质量百分数(含油量)较少, 玫瑰精油在 $1453$ 、 $1691$ 、 $2854$ 、 $2925\text{cm}^{-1}$ 的特征峰被 $\beta$ -CD的吸收峰掩盖。玫瑰精油羟基缔合峰宽在包合后有所变窄, 同时包合物在 $3367\text{cm}^{-1}$ 的缔合羟基峰与未包合的玫瑰精油相比明显增大, 表明 $\beta$ -CD和玫瑰精油产生了包合作用, 精油与 $\beta$ -CD间形成了氢键, 使羟基和水之间的氢键结合力增大, 从而增加了玫瑰精油的水溶性。

#### 2.2.4 DSC对包合物的验证

DSC是在程序控制温度下, 测量样品与参比物之间温差随温度变化而变化的一种技术。通常样品在发生某些物理或化学变化时, 会放热或吸热, 样品温度会瞬时上升或下降, 在DSC曲线上便会产生放热峰或者吸热峰<sup>[8]</sup>。测定 $\beta$ -CD、玫瑰精油包合物的DSC曲线, 如图3所示。

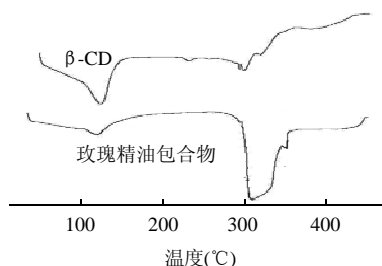


图3  $\beta$ -CD、玫瑰精油包合物差示扫描量热谱图

Fig.3 DSC spectrum of  $\beta$ -CD and essential oil inclusion compound

图3显示,  $\beta$ -CD在 $120$ 、 $220$ 、 $302$ 、 $340\text{°C}$ 共出现四个吸热峰。 $\beta$ -CD呈环形圆筒状, 结构共有11个结晶水,  $120\text{°C}$ 是结晶水蒸发的吸热峰,  $220\text{°C}$ 时 $\beta$ -CD分子重排, 在此温度下有吸收峰。 $302\text{°C}$ 为环糊精自身熔融时的吸收峰, 进而在 $340\text{°C}$ 熔融分解。玫瑰精油包合物在 $120$ 、 $289$ 、 $308$ 和 $349\text{°C}$ 出现四个吸收峰, 在 $220\text{°C}$ 时并没有出现吸收峰, 其原因是,  $\beta$ -CD空腔内的结晶水蒸发出去以后, 环内的空间被玫瑰精油占据,  $\beta$ -CD中的水分子已被玫瑰精油置换出来, 导致在 $220\text{°C}$ 吸收特征峰消失。玫瑰精油包合物DSC图谱的吸收峰比 $\beta$ -

环糊精DSC图谱的吸收峰要平缓, 且吸热峰位置有少许向高温方向移动的趋势, 热焓值明显减小, 据此推断精油与 $\beta$ -CD之间不是简单地吸附, 而是发生了分子间作用, 说明由于包合效应存在, 提高了包合物的热稳定性。

#### 2.3 玫瑰精油包合物的稳定性

在温度 $40\pm 2\text{°C}$ 、RH  $75\%\pm 5\%$ 条件下, 在恒温恒湿箱中存放三批玫瑰精油包合物, 分别于1、2、3、6个月取样, 按1.3方法测定包合物中馏出油体积, 结果表明, 包合物的外观和质量基本无变化, 精油含量在加速条件下6个月后下降到92%, 包合后玫瑰精油的稳定性大大提高, 达到药典关于固体制剂稳定性的要求。

### 3 结论

3.1 采用饱和水溶液法制备玫瑰精油包合物, 确定包合最佳条件为:  $m_{\text{玫瑰精油}}:m_{\beta\text{-环糊精}}=1:10$ , 反应温度 $60\text{°C}$ , 反应时间2h。在此条件下, 玫瑰精油包合率可达80%以上。包合前后精油的化学成分基本保持一致, 包合物保留了玫瑰精油的主要特征化学成分。

3.2 采用GC-MS、TLC、FTIR、DSC等分析手段验证了玫瑰精油包合物的形成, 形成的包合物将液体香精油转化成固体粉末, 大大改善了玫瑰精油的水溶性, 延长了其保香期, 其稳定性符合药典关于固体制剂的要求, 为口服玫瑰精油的功能食品开发创造了条件。

#### 参考文献:

- [1] 李斌, 宣景宏, 孟宪军, 等. 玫瑰的价值及玫瑰花精油的开发前景[J]. 园林花卉, 2005(4): 58-59.
- [2] 程劼, 谢建春, 孙宝国, 等. 国产玫瑰精油的化学成分及香气特征[J]. 中国食品添加剂, 2007(5): 66-70.
- [3] 杨建兰. 美容佳品: 玫瑰去痘精油[J]. 中国保健营养, 2008(6): 55.
- [4] 艾尔肯·塔西铁木尔, 木合布力, 刘晓峰. 玫瑰油软胶囊毒性实验观察[J]. 地方病通报, 2007, 22(6): 22-24.
- [5] 谷福根, 高永良, 崔福德. 环糊精包合物研究进展[J]. 中国新药杂志, 2005, 14(6): 686-693.
- [6] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 附录58.
- [7] SAXENA G, PRAVEEN L R, VERMA C. Field performance of somaclones of rose scented geranium for evaluation of their essential oil yield and composition[J]. Industrial Crops and Product, 2008, 27: 86-90.
- [8] 董英杰, 张乃先, 艾莉. 复方灵芝颗粒中白术挥发油 $\beta$ -环糊精包合物的制备与表征[J]. 中南药学, 2008, 6(2): 190-193.