

小茴香挥发油 β -环糊精包合物的制备、表征及稳定性研究

Study on preparation, characterization and stability of β -cyclodextrin inclusion compound of *Foeniculum vulgare* volatile oil

张雨萌¹ 徐芳² 姚雨含² 李晨阳² 赵军²

ZHANG Yumeng¹ XU Fang² YAO Yuhan² LI Chenyang² ZHAO Jun²

(1. 新疆大学生命科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐 830046; 2. 新疆维吾尔自治区药物研究所

维吾尔药重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830004)

(1. College of Life Sciences and Technology, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830046, China;

2. Xinjiang Key Laboratory for Uighur Medicine, Institute of Materia Medica of Xinjiang, Urumqi, Xinjiang 830004, China)

摘要:目的: 制备小茴香挥发油 β -环糊精包合物并对其结构表征及稳定性研究。方法: 以小茴香挥发油包合率、包合产率、包合物中反式茴香脑的含量建立综合评分指标, 探究小茴香挥发油与 β -环糊精比例、包合温度、包合时间对其的影响, 设计正交试验优化制备工艺。通过扫描电镜(SEM)法、薄层色谱(TLC)法、傅立叶红外光谱(IR)法、差示扫描量热(DSC)法进行表征。最后采用光照、高温、高湿试验考察包合物稳定性。结果: 由饱和水溶液法得到最佳条件为挥发油与 β -环糊精比例 1 : 8 (mL/g), 包合温度 40 °C, 包合时间 60 min, 该条件下小茴香挥发油包合物的包合率为 96.90%, 包合产率为 93.61%, 反式茴香脑含量为 6.81%, 综合评分为 99.68; 所得包合物为白色粉末, 质地疏松, 包合效果较好。经扫描电镜法、薄层色谱法、傅立叶红外光谱法、差示扫描量热法表征发现, 包合物已经形成。其在光照(4 000 lx)5 d 内稳定性良好, 高温(60 °C)下包合物中挥发性成分容易流失, 在相对湿度大于 75% 时会潮解结块, 在光照时间较长, 高温高湿的条件下, 包合率和反式茴香脑含量明显降低。结论: 最佳包合工艺的包合率、包合产率较高, 工艺稳定。贮藏在常温干燥密封的环境下, 小茴香挥发油 β -环糊精包合物较 小茴香挥发油稳定性良好。

关键词: 小茴香; 挥发油; 包合物; β -环糊精; 反式茴香脑;

制备工艺

Abstract: Objective: To Prepared of β -Cyclodextrin inclusion complex with *Foeniculum vulgare* (fennel) volatile oil and study on its structural characterization and stability. **Methods:** Based on the inclusion rate, the inclusion yield and the content of trans-anethole in the inclusion compound, the comprehensive evaluation index was established, and the effects of the ratio of fennel volatile oil to β -cyclodextrin, inclusion temperature and inclusion time on it were explored. The preparation process was optimized by orthogonal test. It was characterized by scanning electron microscopy, thin layer chromatography, Fourier infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. Finally, the stability of the inclusion compound was investigated by light, high temperature and high humidity tests. **Results:** The optimum conditions obtained by saturated aqueous solution method were as follows: the ratio of volatile oil to β -cyclodextrin was 1 : 8 (mL/g), the inclusion temperature was 40 °C, the inclusion time was 60 min. Under these conditions, the inclusion rate of fennel volatile oil inclusion compound was 96.90%, the inclusion yield was 93.61%, the content of trans-anethole was 6.81%, and the comprehensive score was 99.68. The inclusion compound was white powder with loose texture and good inclusion effect. The inclusion compound was characterized by scanning electron microscopy, thin layer chromatography, Fourier infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. Its stability was good within 5 days of illumination (4 000 lx), volatile components in the inclusion compound were easy to lose at high temperature (60 °C) for a long time, and it would deliquesce and agglomerate when the relative humidity was more than 75%. Under the conditions of long illumination time, high temperature

基金项目: 新疆维吾尔自治区公益性科研院所项目(编号: KY2023093)

作者简介: 张雨萌, 女, 新疆大学在读硕士研究生。

通信作者: 赵军(1973—), 男, 新疆维吾尔自治区药物研究所研究员, 博士。E-mail: zhaojun21cn@163.com

收稿日期: 2023-11-24 **改回日期:** 2024-03-07

and high humidity, the inclusion rate and trans-anethole content were obviously reduced. **Conclusion:** The inclusion rate and inclusion yield of the above-mentioned optimal inclusion process are high, and the process is stable. When stored in a dry and sealed environment at room temperature, the β -cyclodextrin inclusion compound of fennel volatile oil has certain stability compared with the volatile oil.

Keywords: *Foeniculum vulgare*; volatile oil; inclusion compound; β -cyclodextrin; trans-anethole; preparation technology

小茴香(*Foeniculum vulgare*)为伞形科茴香属草本植物茴香的干燥成熟果实,具有散寒止痛、理气和胃的功效,主要含有挥发油、生物碱、黄酮、脂肪酸、甾醇和糖苷等多种类型的化合物^[1]。小茴香挥发油主要含有单萜类化合物和苯丙烷类化合物,具有抗炎镇痛、抗菌、增加胃肠蠕动等作用。小茴香挥发油中主要成分为反式茴香脑、*D*-柠檬烯、 γ -萜品烯、茴香酮、雌蒿脑、茴香醛。反式茴香脑在小茴香挥发油中的含量可达到 65%~80%^[2],此类化合物呈油状具有强烈的茴香香味,存在易挥发、不稳定、对光线和温度敏感等性质,容易氧化分解变质,给挥发油的贮藏、使用以及开发利用带来极大不便^[3]。

目前,挥发油多选 β -环糊精进行包合, β -环糊精利用分子作用力将挥发油包嵌进空腔结构形成包合物,可明显提高其稳定性,克服挥发性,改善水溶性,降低刺激性气味,以便挥发油更好地在生产生活中使用。郑燕菲等^[4]采用饱和水溶液法以包合收率为指标,利用 β -环糊精包合八角茴香油制备包合物。谢媛等^[5]采用细胞破碎法以挥发油包合率和包合收率为指标,利用纯胶包合小茴香挥发油制备包合物。已有文献报道对小茴香包合物中挥发油的控制指标,大多为传统的包合率和包合收率,对其结构性质鉴定不够全面。研究拟通过正交试验优化得到可提高小茴香挥发油包合率和包合产率的包合工艺,并通过扫描电镜法、薄层色谱法、傅立叶红外光谱法、差示扫描量热法 4 种方法对包合物进行鉴定,以期将该工艺方法推广应用于食品、医药等领域。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

小茴香:河北百合健康药业有限公司;
 β -环糊精:北京凤礼精求医药股份有限公司;
反式茴香脑标准品:成都曼斯特生物科技有限公司;
无水乙醇、石油醚:分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;
甲醇:色谱纯,赛默飞世尔科技有限公司。

1.1.2 主要设备仪器

高效液相色谱仪:LC-10ATvp 型,岛津上海实验器材有限公司;

恒温磁力搅拌器:85-2 型,江苏金怡仪器科技有限公司;

场发射扫描电子显微镜:SU8010 型,日立科学仪器北京有限公司;

差示扫描量热仪:DSC 404F3 型,耐驰科学仪器商贸上海有限公司;

傅立叶红外光谱仪:70 RAM II 型,浙江赛德仪器设备有限公司;

澄明度检测仪:YB-2 型,天津大学精密仪器厂;

台式高速冷冻离心机:TGL-16 型,湖南湘仪实验室仪器开发公司。

1.2 方法

1.2.1 小茴香挥发油制备 采用水蒸气蒸馏法提取小茴香挥发油。小茴香粉碎过 10 目筛,称取 500 g 小茴香粉末置于圆底烧瓶中,按料液比 1:12 (g/mL)加蒸馏水浸泡 4 h,加热提取 5 h。收集蒸馏液,加入约 0.1 g/mL 的无水硫酸钠干燥,随后过滤得到挥发油,得率为 1.9 mL/100 g。小茴香挥发油为淡黄色透明油状物,有轻微的辛辣味,将其置于-20℃下贮藏备用。

1.2.2 小茴香挥发油包合物制备工艺研究

(1) 包合物制备:采用饱和水溶液法^[6],其流程如下:
 β -环糊精 8 g→加入 6 倍量的蒸馏水→磁力搅拌 50℃→搅拌溶解→挥发油 1 mL 用无水乙醇 4 mL 溶解缓慢逐滴加入→恒温搅拌 6 min→冷却至室温→4℃冷藏 24 h→抽滤→石油醚冲洗 3 次每次 1 mL→室温放置过夜→自然挥干→小茴香挥发油包合物

(2) 正交试验设计:根据文献^[3]以及预试验结果确定表 1 所示的因素及数值对包合物制备的影响较大。设计 $L_9(3^4)$ 正交试验优化小茴香挥发油包合物制备工艺条件。

(3) 包合物中反式茴香脑含量测定:适量称取小茴香挥发油包合物,置于 10 mL 容量瓶中,用无水乙醇定容,于 60℃下超声处理 10 min 使包合物中的挥发油充分溶解,取出部分溶液加入 2 mL EP 管中,于 16℃、6 000 r/min 条件下离心 15 min,取上清液,用 0.45 μ m 的有机相滤头过

表 1 小茴香挥发油包合物制备工艺正交试验因素水平表

Table 1 Orthogonal test factor level of preparation technology of volatile oil inclusion compound of fennel

水平	A 挥发油与 β -环糊精比例 (mL/g)	B 包合温度/℃	C 包合时间/min
1	1:6	40	30
2	1:8	50	45
3	1:10	60	60

滤,供高效液相色谱(HPLC)测定反式茴香脑含量。

(4) 包合物中含油率测定:称取小茴香挥发油包合物,置于 500 mL 圆底烧瓶中,加入蒸馏水 300 mL,按(2020 版《中国药典》四部通则)测定回收的挥发油含量,至油量不再增加时停止加热,放置 1 h,读取油量即可。

(5) 空白回收试验:精密量取 3 份挥发油 1 mL,分别置于 500 mL 圆底烧瓶中,按 1.2.2(4)中的方法测定回收的挥发油含量,根据式(1)计算空白回收率。

$$c = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

c ——挥发油空白回收率, %;

m_1 ——收集到的挥发油质量, g;

m_2 ——加入挥发油质量, g。

(6) 小茴香挥发油及包合物中反式茴香脑含量测定:采用 HPLC 法,根据文献[7]修改如下:Shim-pack $\times C_{18}$ 色谱柱(4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μ m);流动相:甲醇(A)和水(B)梯度洗脱;梯度洗脱条件:0~19 min 为 70%~80% A, 20~25 min 时为 80%~90% A;流速 1.0 mL/min,柱温 30 $^{\circ}$ C,检测波长 254 nm,进样量 10 μ L。对照品溶液的配制:取适量反式茴香脑对照品,精密称定后,用无水乙醇稀释溶解配制成质量浓度为 9.60 μ g/mL 的对照品溶液。精密吸取对照品溶液 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 mL,分别置于 10 mL 容量瓶中,用无水乙醇定容摇匀,按照上述的色谱条件进样,记录峰面积,以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。回归方程为 $Y = 81\,823\,535.493X + 20\,181.300$, ($R^2 = 0.999$);线性范围为 0.096~9.60 μ g/mL。

(7) 包合率、包合产率及综合评分计算:包合率为衡量包合效果的主要指标,权重系数定为 0.5,反式茴香脑是包合物中挥发油的主要成分,反式茴香脑含量越高,说明包合物中的有效成分含量高,因此权重系数定为 0.3。包合产率在实际生产中可反映包合效率,权重系数定为 0.2^[8]。根据式(2)、式(3)和式(4)分别计算包合率、包合产率和综合评分。

$$E = \frac{m_3}{m_4 \times c} \times 100\%, \quad (2)$$

$$F = \frac{m_5}{m_4 + m_6} \times 100\%, \quad (3)$$

$$H = \frac{E}{E_{\max}} \times 0.5 + \frac{F}{F_{\max}} \times 0.3 + \frac{G}{G_{\max}} \times 0.2, \quad (4)$$

式中:

E ——包合率, %;

m_3 ——包合物中实际含油质量, g;

m_4 ——制备包合物时加入挥发油的质量, g;

F ——包合产率, %;

m_5 ——包合物的质量, g;

m_6 ——制备包合物时加入 β -环糊精的质量, g;

H ——综合评分;

G ——反式茴香脑含量, %;

$E_{\max}$ ——包合率的最大值, %;

$F_{\max}$ ——包合产率的最大值, %;

$G_{\max}$ ——反式茴香脑含量的最大值, %。

1.2.3 小茴香挥发油 β -环糊精包合物表征

(1) 扫描电镜(SEM)观察:根据文献[9]。称取 β -环糊精、物理混合物和最佳工艺下制备的包合物各 1.0 mg,在电镜下观察。

(2) 薄层色谱(TLC)分析:将包合物按 1.2.2(4)中的方法提取包合的挥发油。以茴香醛为对照,量取包合前的挥发油和最佳工艺下制备的包合物中提取出的挥发油各 0.5 mL,分别置于 10 mL 容量瓶中,加无水乙醇稀释至刻度。再取包合物 30 mg 置于 2 mL EP 管用无水乙醇充分溶解,取上清液。参考《中国药典》2020 版一部,小茴香的鉴别方法,分别吸取上述样品 5 μ L 点于同一硅胶 G 薄层板上,以石油醚—乙酸乙酯(17:2.5)为展开剂,展开、取出、晾干,喷以 5% 二硝基苯肼溶液,日光至斑点显现。

(3) 红外光谱(IR)扫描:根据文献[10]。取挥发油、 β -环糊精、物理混合物和最佳工艺下制备的包合物适量,挥发油以溴化钾涂片法制备样品,其余采用溴化钾压片法制备样品,于 500~4 000 cm^{-1} 波数范围进行红外光谱扫描。

(4) 差示扫描量热(DSC)分析:根据文献[11]。称取 β -环糊精、物理混合物和最佳工艺下制备的包合物各 5.0 mg,置于铝制坩埚中,用差示扫描量热仪进行分析。测定参数设置:氮气体积流量 40 mL/min,升温速度 10 $^{\circ}$ C/min,升温范围 30~480 $^{\circ}$ C。

1.2.4 小茴香挥发油包合物稳定性研究

(1) 光稳定性试验:分别称取小茴香挥发油包合物各 3 份,每份 5.0 g,密封于称量瓶中,均照射 10 d(强度 4 000 lx),每隔 5 d 取样测定包合率和反式茴香脑含量。

(2) 高温试验:分别称取小茴香挥发油包合物各 3 份,每份 5.0 g,用锡纸密封置于 60 $^{\circ}$ C 恒温干燥箱内放置 10 d,每隔 5 d 取样测定包合率和反式茴香脑含量。

(3) 高湿试验:分别称取小茴香挥发油包合物各 3 份,每份 5.0 g,密封于称量瓶中,每 3 份在 25 $^{\circ}$ C 环境下,置于相对湿度分别为 75%(饱和氯化钠)和 90%(饱和硝酸钾)的 2 个密闭容器中放置 10 d,每隔 5 d 取样测定包合率和反式茴香脑含量。

1.3 数据处理

所有试验均平行 3 次,以平均值 $\pm$ 标准差表示,运用

SPSS 20.0 软件对所得数据进行显著性分析,利用 Origin 2023 软件作图。

2 结果与分析

2.1 小茴香挥发油成分分析

如图 1 所示,小茴香挥发油经 β -环糊精包合后,仍有清晰的反式茴香脑图谱。经测定,小茴香挥发油中反式茴香脑含量为 $(79.16 \pm 1.04)\%$,包合物中反式茴香脑含量为 $(6.81 \pm 0.11)\%$ 。

2.2 空白回收率试验

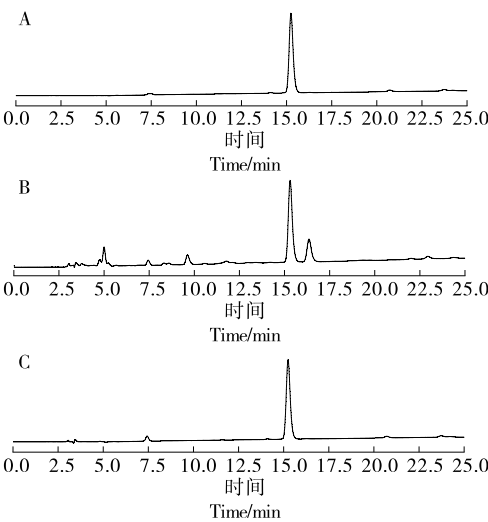
通过 3 次平行试验测定小茴香挥发油的空白回收率,得到小茴香挥发油的空白回收率为 83%。

2.3 包合工艺优化

以综合评分为指标对小茴香挥发油包合物制备工艺进行优化。由表 2 可知,对包合工艺影响程度大小顺序为挥发油与 β -环糊精比例>包合时间>包合温度,最佳工艺条件为挥发油与 β -环糊精比例 1:8 (mL/g),包合温度 40℃,包合时间 60 min。

取小茴香挥发油 1 mL,按最佳的包合工艺条件进行 3 次验证实验,测得小茴香挥发油平均包合率为 $(96.90 \pm 1.76)\%$,相对标准偏差 (RSD) 1.81%;包合产率为 $(93.61 \pm 0.62)\%$,RSD 0.67%;反式茴香脑含量为 $(6.81 \pm 0.11)\%$,RSD 1.62%,综合评分为 99.68,RSD<5%,该包合工艺稳定可行。

由表 3 可知,挥发油与 β -环糊精比例及包合时间对包合率有显著影响 ($P<0.05$),可能是由于 β -环糊精用量对包合产率的影响较大;包合时间长,使得挥发油能够更加充分地进入 β -环糊精内部,有利于包合物的形成。



A. 反式茴香脑标准品 B. 小茴香挥发油 C. 小茴香挥发油包合物

图 1 高效液相色谱图

Figure 1 High performance liquid chromatography

2.4 小茴香挥发油包合物表征

2.4.1 扫描电镜观察 分别取 β -环糊精、物理混合物和包合物适量,经导电胶粘样、喷金镀膜后,观察其形貌特征。如图 2 所示, β -环糊精为大分子的环状低聚糖结构,在 1 000 放大倍数下,其质地松散,表面粗糙, β -环糊精的形态较大^[11],而物理混合物是与挥发油的简单混合物,因此与 β -环糊精的形态差异不大。在 2 万放大倍数下,物理混合物中小茴香挥发油呈小颗粒分散在 β -环糊精的表面及四周,并未进入其内部。在包合物的制备中,由于在磁力搅拌的作用下挥发油小分子被打散进入到 β -环糊精

表 2 小茴香挥发油包合物正交试验评分结果

Table 2 Scoring results of volatile oil inclusion compound in fennel by orthogonal experiment

试验号	A	B	C	D(空白)	包合率/ %	包合产率/ %	反式茴香脑 含量/%	综合评分
1	1	1	1	1	62.24	82.47	4.48	69.27
2	1	2	2	2	66.96	81.90	4.86	73.24
3	1	3	3	3	72.91	73.99	5.24	76.28
4	2	1	2	3	95.98	84.68	6.68	96.74
5	2	2	3	1	96.60	91.78	6.88	99.45
6	2	3	1	2	81.85	85.91	5.92	86.04
7	3	1	3	2	86.04	86.88	6.06	89.38
8	3	2	1	3	70.56	85.50	5.03	76.61
9	3	3	2	1	82.73	80.84	6.03	86.26
k_1	72.93	85.13	77.31	84.99				
k_2	94.08	83.10	85.41	82.89				
k_3	84.08	82.86	88.37	83.21				
R	21.15	2.27	11.06	2.11				

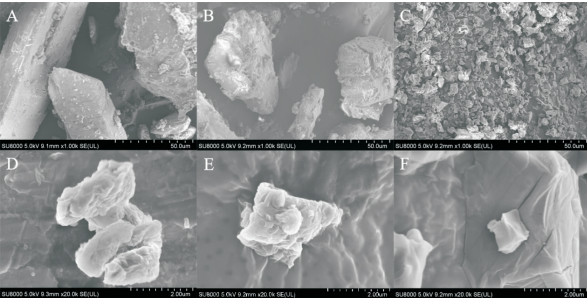
表 3 综合评分方差分析表

Table 3 Comprehensive score analysis of variance table

方差来源	离差平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
A	671.71	2	335.85	87.05	0.01	*
B	9.35	2	4.68	1.21	0.45	
C	196.80	2	98.40	25.51	0.04	*
D	7.72	2	3.86	1.00		

空腔内部使得其发生形态学变化。同时,在搅拌的过程中由大颗粒块状的 β -环糊精细化成了小分子,并且分布均匀,呈棱状。从图 2F 可以明显地看出,挥发油已进入 β -环糊精分子内部,说明包合物的形成。

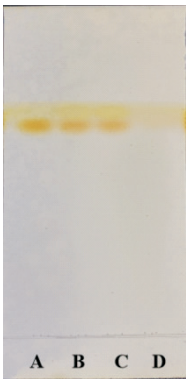
2.4.2 薄层色谱分析 通过查阅文献[12]发现茴香醛为小茴香挥发油中标识性成分,并在薄层中能很好显现,故选择茴香醛作为对照品。如图 3 所示,从药材中提取得到的小茴香挥发油成分,与从包合物中提取得到的挥发



A. β -环糊精(1 000 倍) B. 物理混合物(1 000 倍) C. 包合物(1 000 倍) D. β -环糊精(2 万倍) E. 物理混合物(2 万倍) F. 包合物(2 万倍)

图 2 β -环糊精、物理混合物及包合物在不同放大倍数下的扫描电镜图

Figure 2 Scanning electron microscope images of β -cyclodextrin, physical mixture and inclusion compound at different magnification



A. 茴香醛(对照品) B. 挥发油(包合前) C. 挥发油(包合物中) D. 包合物

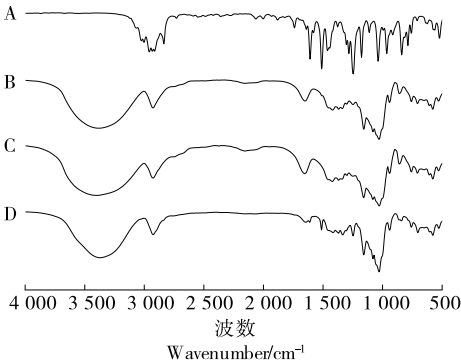
图 3 薄层色谱图

Figure 3 Thin layer chromatogram

油成分一致。包合物在薄层色谱与茴香醛相对应的斑点并未显示,说明挥发油已被包含在 β -环糊精中[13]。

2.4.3 红外光谱分析 图 4 中,小茴香挥发油的红外图谱于 $2\,900\text{ cm}^{-1}$ 处的振动吸收为不饱和碳 C—H 伸缩; $1\,510\text{ cm}^{-1}$ 处为烯烃—C=C—伸缩;在 $1\,247,840\text{ cm}^{-1}$ 处为—CH₃面内弯曲振动和芳香环振动,二者可能来自挥发油中萜类化合物及茴香醛,反式茴香脑等芳香类成分[14]。在包合物中可以看到挥发油的特征峰已经明显消失或减弱,说明挥发油已经被包含在 β -环糊精中[15]。物理混合物和 β -环糊精在 $2\,153\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰,但是在包合物中没有出现该吸收峰,说明挥发油并未进入物理混合物 β -环糊精的空腔内,在包合物中挥发油已进入 β -环糊精内部。说明包合物形成,与扫描电镜观察结果一致。

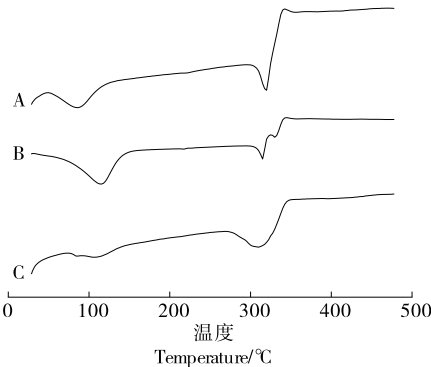
2.4.4 差示扫描量热分析 由图 5 可知, β -环糊精在 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的特征吸收峰是由于样品表面的小分子水、内部结晶水和小分子物质的分解, $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的熔融峰是由于 β -环糊精的主链及交联键的断裂, $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右为 β -环糊精的分解峰[16],主要为碳残余的降解;在物理混合物中同样能够明显地看到在 $140,310,350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右仍存在 β -环糊精空腔中



A. 小茴香挥发油 B. β -环糊精 C. 物理混合物 D. 包合物

图 4 红外光谱图

Figure 4 Thin layer chromatogram



A. 物理混合物 B. β -环糊精 C. 包合物

图 5 差示扫描量热图

Figure 5 Differential scanning calorimetry

结晶水蒸发的吸热峰、 β -环糊精的熔融峰和分解峰,说明物理混合物的结构与 β -环糊精的十分相似。但包合物在 140 ℃左右出现的吸热峰并不明显,可能是由于包合在 β -环糊精空腔中的挥发油将结晶水置换出来^[17],推测形成了包合物。在 310,350 ℃的吸收峰也较为平缓,是由于在形成包合物后 β -环糊精的热稳定性提高。包合物与物理混合物呈现出不同的吸热状态,表明包合物形成^[18],与扫描电镜和红外光谱分析的结果一致。

2.5 小茴香挥发油包合物稳定性

2.5.1 光稳定性试验 由表 4 可知,在连续光照 5 d 后,包合物的外观性状,包合率和反式茴香脑含量基本保持不变,光照 10 d 后包合率和反式茴香脑含量发生较小变化,光照对包合物的影响较小^[19]。

表 4 包合物光照试验结果
Table 4 Light test results of inclusion compound

贮藏时间/d	外观	包合率/%	反式茴香脑含量/%
0	白色粉末	96.90	6.81
5	白色粉末	93.62	6.32
10	白色粉末	89.19	5.08

2.5.2 高温试验 由表 5 可知,包合物经高温试验后,其外观发生明显变化,由原本白色粉末变成微黄色,并且出现质量减少的现象。在高温下,由于挥发油的挥发性会从 β -环糊精的空腔中溢出,使得包合物重量减轻,出现挥发油似的淡黄色,说明包合物中的挥发油在高温烘烤下会从内部释放,也说明挥发油进入到 β -环糊精内部。随着高温时间的延长,包合率及反式茴香脑含量相较于前 5 d 降低速率减慢,表明包合物具有一定的高温耐受力。但是为了保证挥发油包合物的稳定性以及反式茴香脑含量的稳定,应避免将包合物置于高温下^[20]。

表 5 包合物高温试验结果
Table 5 High temperature test results of inclusion compound

贮藏时间/d	外观	包合率/%	反式茴香脑含量/%
0	白色粉末	96.90	6.81
5	黄色粉末	88.76	4.86
10	淡黄色粉末	87.49	4.34

2.5.3 高湿试验 由表 6 可知,相对湿度为 75%时,第 5 天包合物外观性状变化不太明显,第 10 天外缘开始潮解,呈结块状,吸湿性增加,包合率和反式茴香脑含量均有所降低。而相对湿度为 90%时,第 5 天包合物就出现明显的结块和粘壁现象,其包合率和反式茴香脑含量也明显降低;第 10 天包合物出现吸湿溶解现象,呈黏稠状,包合率和反式茴香脑含量显著降低。说明 75%湿度下挥

发油的包合率和包合物中反式茴香脑含量变化不大,在 90%的湿度下对挥发油包合率和包合物中反式茴香脑含量的影响较大,表明常温干燥环境有利于小茴香挥发油包合物的稳定^[21]。

表 6 包合物高湿试验结果
Table 6 High humidity test results of inclusion compound

相对湿度/%	贮藏时间/d	外观	包合率/%	反式茴香脑含量/%	吸湿性/%
75	0	白色粉末	96.90	6.81	0
	5	白色粉末	94.06	6.06	0.03
	10	结块粘壁	88.89	5.04	0.15
90	0	白色粉末	96.10	6.81	0
	5	结块粘壁	89.07	5.13	0.86
	10	结块黏稠	71.90	3.63	1.53

3 结论

研究采用水蒸气蒸馏法提取小茴香挥发油,通过高效液相色谱法测定小茴香包合物中反式茴香脑含量。以 β -环糊精为包合材料,以包合率、反式茴香脑含量、包合产率为指标,由正交试验优化得到挥发油与 β -环糊精比例 1 : 8 (mL/g),包合温度 40 ℃,包合时间 60 min,在此工艺条件下的包合率为 96.90%,包合产率为 93.61%,反式茴香脑含量为 6.81%,综合评分 99.68。该包合工艺操作简便。扫描电镜观察、红外光谱分析、差示扫描量热分析和薄层色谱分析发现,挥发油已成功包合进 β -环糊精中,并形成了包合物。稳定性试验表明,小茴香挥发油 β -环糊精包合物宜贮藏常温干燥密封的环境下。后续可将小茴香挥发油包合物作为保鲜剂、抗菌剂、制剂原料等应用于食品、药品中,研究小茴香挥发油包合物中有效成分是否发挥功效作用。

参考文献

[1] NOREEN S, TUFAIL T, ULAINH B, et al. Pharmacological, nutraceutical, functional and therapeutic properties of fennel (*Foeniculum vulgare*) [J]. International Journal of Food Properties, 2023, 26: 915-927.

[2] 马延红, 孙侨生, 段志芳, 等. 小茴香挥发油提取工艺优化及抗氧化研究[J]. 中国调味品, 2020, 45(2): 68-71.

MA Y H, SUN Q S, DUAN Z F, et al. Study on extraction process optimization and antioxidation of volatile oils from fennel[J]. China Condiment, 2020, 45(2): 68-71.

[3] 刘宇, 殷中琼, 魏琴, 等. 油樟叶挥发油 β -环糊精包合物的制备工艺研究及稳定性考察[J]. 中国中药杂志, 2013, 38(13): 2 105-2 108.

LIU Y, YIN Z Q, WEI Q, et al. Study on preparation process and

- stability of β -cyclodextrin inclusion compound in volatile oil of *Cinnamomum longepaniculatum* leaves[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2013, 38(13): 2 105-2 108.
- [4] 郑燕菲, 蓝亮美, 罗雅梅. 八角茴香挥发油的化学成分及其包合物制备工艺研究[J]. *中国调味品*, 2020, 45(11): 38-41.
- ZHENG Y F, LAN L M, LUO Y M. Study on chemical components of volatile oils from Star anise and preparation technology of its inclusion compound[J]. *China Condiment*, 2020, 45(11): 38-41.
- [5] 谢媛, 王洛临, 施之琪, 等. 小茴香挥发油纯胶包合物的制备工艺[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2015, 21(6): 20-24.
- XIE Y, WANG L L, SHI Z Q, et al. Preparation technology of starch sodium octenyl succinate inclusion compound of volatile oil from *foeniculi fructus*[J]. *Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae*, 2015, 21(6): 20-24.
- [6] 王炳琪, 李国文, 周振华, 等. 茺朮颗粒挥发油 β -环糊精包合物的制备及表征[J]. *中国新药杂志*, 2023, 32(16): 1 690-1 696.
- WANG B Q, LI G W, ZHOU Z H, et al. Preparation of β -cyclodextrin inclusion complexes of volatile oil in Qizhu granules and its characterization[J]. *Chinese Journal of New Drugs*, 2023, 32(16): 1 690-1 696.
- [7] 谢滢, 邓家刚, 黄丽贞, 等. 高效液相色谱法测定广西不同产地八角茴香中反式茴香脑的含量[J]. *广西中医药大学学报*, 2014, 17(4): 67-68.
- XIE Y, DENG J G, HUANG L Z, et al. Determination of trans-anethole in *Illicium verum* from different habitats in Guangxi by HPLC[J]. *Journal of Guangxi University of Chinese Medicine*, 2014, 17(4): 67-68.
- [8] 郑洋, 毛月东, 金青. 小茴香籽油包合物对泡菜发酵过程的影响[J]. *中国食品添加剂*, 2020, 31(5): 31-36.
- ZHENG Y, MAO Y D, JIN Q. Effects of inclusion complex of cumin seed oil on kimchi fermentation[J]. *China Food Additives*, 2020, 31(5): 31-36.
- [9] JIANG L, ZONG J, MA C, et al. Characterization of sustained-release chitosan film loaded with rutin- β -cyclodextrin complex and glucoamylase[J]. *J Food Sci Technol*, 2020, 57(2): 734-744.
- [10] HADARUGA N G, POPESCU G, GLIGOR P D, et al. Discrimination of β -cyclodextrin/hazelnut (*Corylus avellana* L.) oil/flavonoid glycoside and flavonolignan ternary complexes by Fourier-transform infrared spectroscopy coupled with principal component analysis[J]. *Beilstein J Org Chem*, 2023, 19: 380-398.
- [11] NAZIRIS N, CHOUNTOULESI M, NTOUNTANIOTIS D, et al. Differential scanning calorimetry (DSC) on sartin/cyclodextrin delivery formulations[J]. *Methods Mol Biol*, 2021, 2 207: 163-174.
- [12] IBRAHIM N, MOUSSA A Y. A comparative volatilomic characterization of florence fennel from different locations: Antiviral prospects[J]. *Food & Function*, 2021, 12(4): 1 498-1 515.
- [13] 赵秀玲. 小茴香生理活性成分的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(4): 382-386, 389.
- ZHAO X L. Research progress in physiologically active compounds of *Foeniculum vulgare* Mill [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 34(4): 382-386, 389.
- [14] 刘密新, 汪伟. GC-FTIR 法分析天然小茴挥发油[J]. *光谱学与光谱分析*, 1996(5): 35-37.
- LIU M X, WANG W. Analysis of volatile oil from natural fennel by GC-FTIR[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1996(5): 35-37.
- [15] 赵春梅, 全照岭, 王保玉, 等. 槲皮素/ β -环糊精包合物的制备及水溶性研究[J]. *中州大学学报*, 2023, 40(4): 120-124.
- ZHAO C M, TONG Z L, WANG B Y, et al. Study on the preparation and solubility of quercetin/ β -cyclodextrin inclusion complex[J]. *Journal of Zhongzhou University*, 2023, 40(4): 120-124.
- [16] 韦小翠, 杨书婷, 张焱, 等. 都梁方中挥发油 β -环糊精包合物的制备[J]. *中成药*, 2019, 41(4): 721-726.
- WEI X C, YANG S T, ZHANG Y, et al. Preparation of β -cyclodextrin inclusion compounds of volatile oil in Duliang Decoction[J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2019, 41(4): 721-726.
- [17] 郭嘉亮, 汪锦才, 邓秋莹, 等. 自由基引发剂对环糊精整体柱手性分离能力的影响研究[J]. *中国药业*, 2018, 27(2): 11-15.
- GUO J L, WANG J C, DENG Q Y, et al. Effect of radical initiator on enantioseparation ability of cyclodextrin functionalized polymethacrylate monoliths[J]. *China Pharmaceuticals*, 2018, 27(2): 11-15.
- [18] 徐玉仙, 姚勇波, 生俊露, 等. 香榧精油/ β -环糊精包合物的制备、表征及特性[J]. *包装工程*, 2023, 44(7): 76-84.
- XU Y X, YAO Y B, SHENG J L, et al. Preparation, characterization and properties of *Torreya grandis* essential oil/ β -cyclodextrin Inclusion complex[J]. *Packaging Engineering*, 2023, 44(7): 76-84.
- [19] 张壮丽, 王亚飞, 荣晓哲, 等. 鱼腥草挥发油羟丙基- β -环糊精包合物的制备[J]. *中成药*, 2017, 39(5): 926-933.
- ZHANG Z L, WANG Y F, RONG X Z, et al. Preparation of hydroxypropyl- β -cyclodextrin inclusion compound of volatile oil from *Houttuyniae Herba*[J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2017, 39(5): 926-933.
- [20] ZHANG G J, YUAN C, SUN Y H. Effect of selective encapsulation of hydroxypropyl- β -cyclodextrin on components and antibacterial properties of star anise essential oil[J]. *Molecules*, 2018, 23(5): 1 126-1 126.
- [21] 陆鸿奎, 李洪文, 张丽华, 等. 野坝子挥发油 β -环糊精包合物制备工艺研究[J]. *食品与发酵科技*, 2023, 59(2): 98-102, 130.
- LU H K, LI H W, ZHANG L H, et al. The research of production process of β -cyclodextrin compound of *Eisholtzia rugulosa* volatile oil[J]. *Food and Fermentation Sciences & Technology*, 2023, 59(2): 98-102, 130.