

文章编号 :1009 - 038X( 2001 )03 - 0238 - 05

## 薄荷油的胶束增溶体系

陈玉霞, 麻建国, 许时婴

(无锡轻工大学食品学院, 江苏无锡 214036)

**摘要:**从定性及定量两个方面对薄荷油的胶束增溶体系进行了研究. 定量方面,作了有关温度变化对增溶量的影响,并绘制了不同条件下的三元相图;定性方面,利用紫外吸收光谱法,研究了薄荷油在胶束内的增溶环境.

**关键词:**薄荷油;胶束;增溶量;增溶环境

中图分类号:TQ654.2

文献标识码:A

## The System of Mint Oil Solubilized by Micelles

CHEN Yu-xia, MA Jian-guo, XU Shi-ying

(School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036, China)

**Abstract:** The system of mint oil solubilized by micelles was studied from quantity and quality. Quantitatively, the effect of temperature on the solubilizing capacity was investigated, and three component phase diagrams were drawn with drop weight method in different conditions. Qualitatively, the solubilization sites of mint oil in the micelles were determined with UV absorption method.

**Key words:** mint oil; micelles; solubilizing capacity; solubilization site

薄荷油是香精油的一种,是较为重要的食用香料,每年的消费量很大,约为 5 000 t. 薄荷油是由薄荷(peppermint)全草用水蒸汽蒸馏得到的一种芳香植物油<sup>[1]</sup>. 薄荷原产于中国和欧洲,现在美国、印度、朝鲜、日本及比利时等均有栽培. 据记载,中国使用薄荷的历史最早可追溯到商朝,当时主要作为药剂. 现在,我国薄荷产品的产量位居世界前列,江苏南通是世界上最大的薄荷油生产基地. 薄荷作为食用香料植物具有镇静、通经、健胃等治疗作用<sup>[2]</sup>.

薄荷油在使用时常配制成芳香水剂来用,但由于薄荷油在水中的溶解度很小(约为 0.05%),故其制备和储存都较困难,在放置时往往出现浑浊现象,由于活性剂在水中形成的胶束能增大挥发油的

溶解度,因此加少量的 Tween 类非离子表面活性剂即可克服.

早在 1892 年,Engler 和 Dieckhoff<sup>[3,4]</sup>两药师已开始用阴离子活性剂增溶甲酚,制成 50% 的肥皂溶液. 经过百余年的发展,对胶束增溶液的研究已比较深入,理论体系方面已初具规模,有关增溶机理、增溶热力学及影响增溶作用的因素等方面可详见有关文献<sup>[3-6]</sup>,此处不再赘述. 需要指出的是,因条件所限,在定量方面,仅作了有关温度变化对增溶量的影响方面的探讨,绘制了不同条件下的三元相图,在定性方面,利用紫外吸收光谱,研究了薄荷素油在胶束内的增溶位置.

收稿日期 2000-12-22;修订日期 2001-03-02.

基金项目:教育部留学回国人员科研启动基金项目资助课题.

作者简介:陈玉霞(1976-),女,山东聊城人,食品科学硕士研究生.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

白熊牌薄荷素油(食用级) 上海新华香料厂生产.Tw80(CP) 上海医药工业(集团)公司产品; Tw20(CP) 中国医药(集团)上海化学试剂公司; PEG400(CP) 宜兴市洋溪徐渡化工厂.

### 1.2 实验方法

**1.2.1 三元相图的绘制** 增溶时所用的溶剂(超纯水)、表面活性剂(Tw20及Tw80)和被增溶物(薄荷素油)3者的量比例适当,便可得到澄明的水溶液,加水稀释仍可保持澄明.若三者的比例不恰当,加水稀释即刻出现浑浊.为此通过实验,找到合适的配合比例,绘制相图曲线.具体步骤为:用25 mL的小烧杯若干只,用电子天平称重.分别用3支干燥吸管吸取薄荷素油、Tw80/Tw20、水3种成分.先吸取一定量的薄荷素油于烧杯中,再加入一定量Tw80或Tw20,在磁力搅拌器上搅拌混匀后,再向烧杯中逐滴加入水,直至溶液由澄清变为浑浊,称重后记下所加水量,加水过程一直处于低速搅拌状态中<sup>[3]</sup>.

**1.2.2 增溶位置的研究** 所涉及Tw80或Tw20所形成的非离子表面活性剂胶束,共有两个可能的增溶位置,即非极性的烃核和其周围的聚氧乙烯外罩.对于这两个增溶位置,可选用直接的实验手段,如NMR、UV、X-ray衍射和ESR进行研究,也可利用间接的方法,如测定在典型溶剂体系内的溶解度等.作者利用增溶环境对紫外吸收光谱的敏感性,选用纯PEG400代表聚氧乙烯罩层的内部(靠近烃核的部分),PEG400+H<sub>2</sub>O(体积比为1:1)代表聚氧乙烯罩层的外部(与水接触的部分,处于部分水化的状态),正庚烷代表非极性的胶束内芯(烃核部分).用紫外-可见分光光度计(UV-1100,北京瑞利分析仪器公司)测定薄荷素油在胶束增溶体系及上述所选用溶剂体系中的吸收峰位置,以确定其增溶位置.继而利用Z值法,测定了薄荷素油在80%乙醇、95%甲醇、95%乙醇、无水甲醇、无水乙醇及异丙醇中的最大波长吸收的位置,进一步确定增溶环境.此外,为尽可能减小增溶物间的相互作用,薄荷素油的加入量不超过10 mg/dL.以上所有光谱数据都是在25℃条件下测定的<sup>[7,8]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 三元相图的绘制

采用上述滴定法,分别测定Tw20体系在19℃

及23℃,Tw80体系在16℃及23℃下的增溶相图.先计算每只样品中加水出现浑浊时的各组分的质量分数,得到表1和表2的三元相图数据.

表1 薄荷素油、Tw20、水的3组分质量分数(19℃、23℃)

Tab.1 The component percent ratio of mint oil, Tw20 and water(19℃、23℃)

	杯号	薄荷素油	Tw20	水
19℃	1	81.07	17.48	1.45
	2	51.96	44.69	3.35
	3	42.24	54.66	3.10
	4	36.00	59.50	4.50
	5	29.56	64.04	6.40
	6	13.75	41.78	44.47
	7	8.77	35.31	55.92
	8	3.41	21.84	74.74
23℃	1	80.58	18.45	0.97
	2	60.00	38.52	1.48
	3	49.18	49.18	1.64
	4	38.76	58.14	3.10
	5	33.33	62.00	4.00
	6	13.74	41.76	44.50
	7	10.44	37.58	51.98
	8	8.59	34.54	56.87

表2 薄荷素油、Tw80、水的3组分质量分数(16℃、23℃)

Tab.2 The component percent ratio of mint oil, Tw80 and water(16℃、23℃)

	杯号	薄荷素油	Tw20	水
16℃	1	90.00	9.50	0.50
	2	75.00	24.50	0.50
	3	42.77	54.72	2.51
	4	30.14	65.75	4.11
	5	18.69	75.23	6.07
	6	12.30	70.08	17.62
	7	8.16	73.88	17.96
	8	3.92	75.69	20.39

续表 2

杯号	薄荷素油	T <sub>w</sub> 20	水
1	82.52	16.02	1.46
2	73.53	25.00	1.47
3	58.82	39.70	1.47
4	48.54	49.03	2.43
5	28.82	67.62	3.56
6	19.24	63.41	17.35
7	12.81	67.62	3.56
8	8.06	72.98	18.95

根据上述表中各组分的质量分数,在等边三角形中描出点,连接各点所形成曲线即为增溶相图曲线,如图1至2所示。

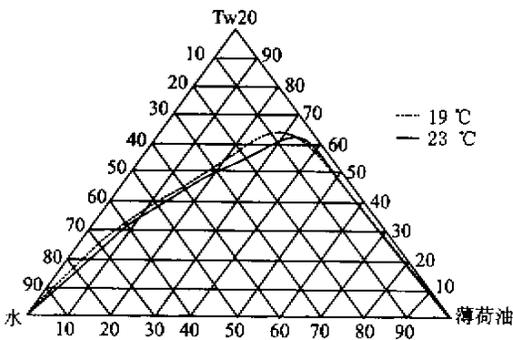


图1 Tw20三元相图

Fig.1 Three component phase diagram of Tw20

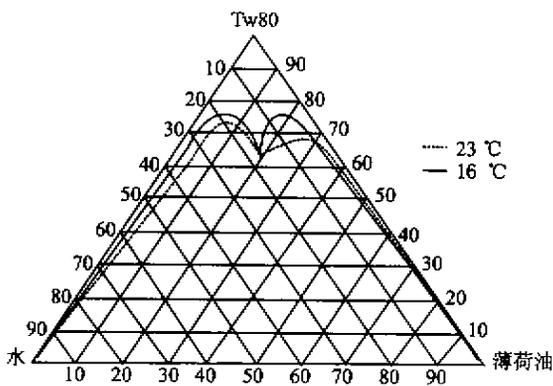


图2 Tw80三元相图

Fig.2 Three component phase diagram of Tw80

从图中可以看出,以增溶曲线为界,整个等边三角形被分成上下两部分,其中上面部分为单相区(溶液澄清),下面部分为多相区(溶液浑浊)。从图1及图2可看出温度变化对增溶曲线的影响,对Tw20体系及Tw80体系来说,高温时的单相区区域要比低温时的要大,这与“凡能促进胶束形成的,均有利于增溶”是相符的<sup>[5]</sup>,因为温度升高有利于

胶束的形成,故也有利于增溶作用的发生。温度影响增溶的因素有二:第一,温度变化能导致胶束性质发生变化;第二,温度变化能可引起被增溶物在胶束中的溶解情况发生变化<sup>[6]</sup>。对于Tw20及Tw80具有聚氧乙烯链的非离子表面活性剂来说,温度升高,聚氧乙烯链的水化作用减小,胶束易于形成,胶束的聚集数也显著增加<sup>[4]</sup>。薄荷素油的增溶位置在聚氧乙烯链内,属“栏栅型”增溶,这可从实验中得到验证。对于这种类型的增溶,温度升高到浊点以前,增容量会出现一最大值。开始时,温度升高增容量增大是由于胶束中活性剂分子热运动,导致胶束增大,增容量有较小的或中等程度的增加<sup>[9]</sup>,这与本文中所得的高温时的单相区仅略大于低温时的是一致的,再继续升高温度则导致聚氧乙烯链的脱水并卷缩得更紧密,从而栏栅层空间减小,增容量也随之降低<sup>[4]</sup>。

另外,对比图1及图2也可看出,在相同温度条件下,Tw20增溶的单相区要大于Tw80的,这表明Tw20的增溶空间要大于Tw80的,其根源可能在于二者疏水基团的不同。

增溶相图可用于指导实践,找到增溶规律,选择适当的增溶剂用量,得到符合要求的澄清透明溶液。如要配置5%的薄荷水,首先找出薄荷油所在边的5%所在点,由该点作薄荷油所在顶点所对边的平行线,该线与增溶曲线交于一点,由该点组成可知应加其它两种成分的量。

## 2.2 增溶环境的确定

### 2.2.1 测定紫外吸收峰位置确定增溶环境

增溶物在胶束中被增溶的位置,对于控制该物质在环境中的最终释放是个重要的因素。显然,物质的增溶位置越靠近胶束内核,因所要经过的扩散路程长,所要克服的扩散阻力大,则其最终释放越困难。增溶位置对于了解分子间相互作用也是一个重要的方面<sup>[7,9-11]</sup>。如前所述,对于Tw20及Tw80这两种非离子表面活性剂所形成的胶束,两个可能的增溶点分别是非极性的烃核及周围的聚氧乙烯罩层。许多物质的紫外吸收光谱对于介质的极性非常敏感,因而在探寻增溶物在胶束内的微环境方面便成为一重要途径。薄荷素油的主要成分之一薄荷酮中含有羰基,该基团除含有一对 $\sigma$ 电子外,还含有一对 $\pi$ 电子和两对非键 $n$ 电子,因此该位置呈现3个吸收谱带: $\pi \rightarrow \pi^*$ (150 nm), $n \rightarrow \sigma^*$ (190 nm), $n \rightarrow \pi^*$ (270~300 nm),其中在近紫外区仅可观察到 $n \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁。薄荷素油在胶束中的增溶位置可通过比较在不同典型溶剂中的吸收峰位置而确定。

图3即为实验结果:

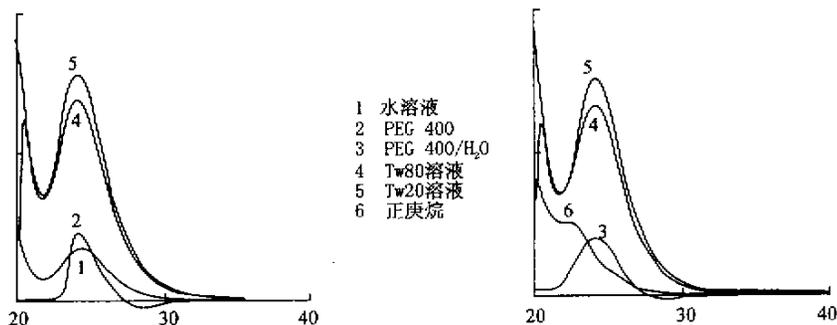


图3 UV吸收曲线

Fig.3 Variant curves of ultraviolet absorption

从图3可以看出,薄荷素油在各介质中的吸收峰位置分别为:1.水溶液 244 nm;2. PEG400 241.8 nm;3. PEG400 + H<sub>2</sub>O 241 nm;4. Tw80溶液 241.8 nm;5. Tw20溶液 242 nm;6. 正庚烷 224 nm.显然,增溶物在 Tw20 及 Tw80 溶液中的吸收峰位置与在 PEG400 的极为相近,这表明其增溶位置在胶束的聚氧乙烯链罩层内部靠近烃核的部分,即呈深伸入状,后面的 Z 值法也验证了这一点.

### 2.2.2 Z 值法确定增溶环境

Z 值法是确定溶剂极性大小的一种经验方法,该值的大小即表明了溶剂的极性强弱. Z 值法是建立在这样一个假设之上的,其认为包围着被溶解的分子或离子的这一层的溶剂的极性与体相中的是不同的. Kosower 已成功地用该方法探讨了一些酮类物质的增溶环境<sup>[8,12-14]</sup>.薄荷素油的主要成分之一即薄荷酮,该物质的紫外吸收光谱会随增溶环境的不同而发生相应的变化.运用该方法首先要测出物质在一系列已知 Z 值的溶剂中的吸收峰位置  $\lambda_{\max}$  值,以建立 Z 值与电子转移所需能量  $E_t$  之间的关系.测出物质在活性剂溶液中的  $\lambda_{\max}$  后,再从上述关系式求出该体系的 Z 值,最后将该 Z 值与已知 Z 值对比,以确定增溶环境的极性.表3为薄荷素油在系列介质中的  $\lambda_{\max}$  值、 $E_t$  值与已知 Z 值.电子转移所需能量  $E_t$  与  $\lambda_{\max}$  之间的关系式参考文献<sup>[21]</sup>.

$$E_t = 11.951 \times 10^3 / \lambda_{\max} \quad (\text{kJ/mol}) \quad (1)$$

将 Z 值与  $E_t$  进行线性回归,其关系式如下:

$$Z = 16.863 E_t - 92.625 \quad (2)$$

该斜率为正值,表明羰基中只有  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁存在,而无  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁.又测得薄荷素油在 Tw20 及 Tw80 溶液中的  $\lambda_{\max}$  值分别为 242 nm、240 nm,则据(1)式,其  $E_t$  值分别为 11.814、11.912 kJ/mol,将

该值代入(2)式,则可得出:  $Z_{Tw20} = 82.91$ ;  $Z_{Tw80} = 84.39$ .

表3 薄荷素油在系列介质中的  $\lambda_{\max}$  值、 $E_t$  值与已知 Z 值  
Tab.3 The  $\lambda_{\max}$ ,  $E_t$  and Z values of mint oil in different-gent

溶剂	Z 值	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$E_t/(\text{kJ/mol})$
水	94.6	243	49.178
乙醇(80%)	84.8	238	50.214
甲醇(95%)	84.5	241	49.587
乙醇(90%)	82.5	242	49.382
甲醇	83.6	244	48.977
乙醇	79.6	246	48.584
异丙醇	76.6	250	47.802

与表3中的 Z 值进行对比,则可看出薄荷素油在 Tw80 内的增溶环境极性与 95% 乙醇的相近,极性是较大的,但相对于水(其 Z 值为 94.6)仍是较小的,这表明薄荷素油在胶束内的位置应是聚氧乙烯链靠近烃核的部分;薄荷素油在 Tw20 内的增溶环境极性介于 90% 乙醇和甲醇之间,极性小于 Tw80 内的,其可能的位置也应在胶束罩层远离水的一端.该结果同时也验证了 2.2.1 中的分析.

以上的分析是以薄荷素油在胶束中的增溶位置只有一个为前提的,但有一些文献<sup>[16,17]</sup>却指出,物质的增溶位置不是固定不变的,增溶物在胶束中的寿命足够长,以至其可在几个不同定位的形态间进行快速交换或分配,虽然在一些情况下,某些定位或位置具有优势.对于此多个增溶位置的说法,因条件所限,作者没有论及.

### 3 结论

1) 利用滴定法绘制了薄荷素油在  $T_{w20}$  及  $T_{w80}$  体系中的三元相图,可利用该图指导生产实

践.

2) 利用紫外吸收光谱法探讨了薄荷素油在  $T_{w20}$  及  $T_{w80}$  体系中的增溶环境,实验结果表明其增溶位置应在胶束外层的聚氧乙烯链罩层靠近烃核的部分.

### 参考文献:

- [ 1 ] 潘长华.实用小化工生产大全[ M ].北京:化学工业出版社,1997.
- [ 2 ] 林进能.天然食用香料生产与应用[ M ].北京:轻工业出版社,1991.
- [ 3 ] 钟静芬.表面活性剂在药学中的应用[ M ].北京:人民卫生出版社,1996.
- [ 4 ] 郑忠.表面活性剂的物理化学原理[ M ].广州:华南理工大学出版社,1995.
- [ 5 ] 夏纪鼎.表面活性剂和洗涤剂化学与工艺学[ M ].北京:化学工业出版社,1997.
- [ 6 ] 刘程.表面活性剂应用手册[ M ].北京:化学工业出版社,1995.
- [ 7 ] GOLDENBERG M S, BRUNO L A, RENNWANTZ E L. Determination of Solubilization Sites and Efficiency of Water-Insoluble Agents in Ethylene Oxide-Containing Nonionic Micelles[ J ]. **J Colloid Interface Sci**, 1993, 158: 351 ~ 353.
- [ 8 ] KOSOWER E M. The Effect of Solvent on Spectra. III. The use of Z-values in connection with kinetic data[ J ]. **J Am Chem Soc**, 1958, 80: 3267 ~ 3270.
- [ 9 ] MUKERJEE P, CARDINAL J R. Derivatives and Naphthalene Solubilized in Micelles. Polarity of Microenvironment, Location and Distribution in Micelles and Correlation with Surface Activity in Hydrocarbon-Water Systems[ J ]. **J Phys Chem**, 1978, 82, 1620 ~ 1627.
- [ 10 ] FENDLER J H, FENDLER E J, INFANTE G A, *et al.* Absorption and Proton Magnetic Resonance Spectroscopic Investigation of the Environment of Acetophenone and Benzophenone in Aqueous Micellar Solutions[ J ]. **J Am Chem Soc**, 1975 ( 1 ): 89 ~ 95.
- [ 11 ] 王彦吉, 宋增福.光谱分析与色谱分析[ M ].北京:北京大学出版社,1995.
- [ 12 ] THAKKAR A L, HALL N A. Micellar Solubilization of Testosterone [ J ]. **J Pharm Sci**, 1967, 56, 1121 ~ 1125.
- [ 13 ] KOSOWER E M. The Effect of Solvent on Spectra. I. A New Empirical Measure of Solvent Polarity: Z-Values[ J ]. **J Am Chem Soc**, 1958, 80: 3253 ~ 3260.
- [ 14 ] KOSOWER E M. The Effect of Solvent on Spectra. II. Correlation of Spectra Absorption Data with Z-Values[ J ]. **J Am Chem Soc**, 1958, 80: 3261 ~ 3267.
- [ 15 ] BAUMAN R P. Absorption Spectroscopy[ M ]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1962.
- [ 16 ] MCBAIN M E L, HUTCHINSON. Solubilization and Related Phenomena[ M ]. New York: Academic Press, 1955.
- [ 17 ] EIWORTH P H, FLORENCE A T, MACFARLANE C B, Solubilization by Surface-Active Agents[ M ]. London: Chapman and Hall, 1968.

(责任编辑 朱明)