

文章编号 :1009-038X(2001)04-0384-04

薄荷油的胶束增溶体系的释放规律

陈玉霞, 麻建国, 肖刚, 许时婴
(无锡轻工大学 食品学院 江苏 无锡 214036)

摘要:对于胶束增溶体系来讲,被增溶物从增溶溶液到空气相中的释放情况即释放规律是该体系的一个重要研究内容.作者采用顶空气相色谱法对薄荷油的胶束增溶体系进行了释放研究.选用了一系列质量浓度梯度的 Tw80 溶液,探讨了薄荷油的释放性与 Tw80 质量浓度之间的关系.

关键词:薄荷油;胶束增溶;释放;顶空气相色谱法

中图分类号:TS201.7

文献标识码:A

The Release Mechanism of Mint Oil Solubilized by Micelles

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

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

Abstract: For the system of micellar solubilizing, the release of the solubilized material from the aqueous solution to the air was one of the most important things. In this paper, HSGC was selected to investigate the release of mint oil. The relation of mint oil's release and Tw80's concentrations was studied for a series of Tw80's aqueous solutions.

Key words: mint oil; micellar solubilizing; release; HSGC

薄荷油是食用香精油中重要的一种,具有较强的挥发性.它在水中的溶解度很小(约为 0.05%),所以其水溶液的制备和储存都较困难,在实际应用时,常利用表面活性剂的胶束增溶作用,配置该挥发物质的胶束增溶体系^[1].作者采用顶空气相色谱法(headspace gas chromatograph,简称 HSGC)对被增溶的挥发物质从增溶溶液到空气相中的释放情况进行了探讨.

HSGC 是用气相色谱法分析密封系统处于热力学平衡状态下的液体或固体样品的气相挥发性组分,并由此间接测定原始样品中该组分含量的一种色谱方法^[2].

1 材料与方法

1.1 实验材料

Tw80:化学纯,上海医药工业(集团)公司生产;薄荷油:食用级,上海新华香料厂生产的白熊牌薄荷素油.

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备 在盛有一系列已知浓度的表面活性剂(Tw80)溶液的 100 mL 的具塞锥形瓶中,加入过量的薄荷油,再加水至 100 mL,尔后放入 25℃ 的恒温水浴中,放置 6 d 后,用孔径 0.45 μm 的微孔滤膜(上海半岛实业有限公司净化器材厂生产)过

收稿日期 2000-12-22; 修订日期 2001-04-20.

作者简介:陈玉霞(1976-),女,山东聊城人,工学硕士.

万方数据

滤, 滤器直径为 25 mm(上海医药工业研究院生产)对滤液进行 HSGC 分析^{3,4,1}。

1.2.2 HSGC 原理及条件

1) HSGC 原理

HSGC 是把样品放入密闭的小玻璃瓶内, 将其气相部分(称作顶空)导入气相色谱的分离柱进行检测和定量分析, 是一个简单准确的分析方法, 而且可以免除样品的前处理步骤, 直接用于水溶液体系的分析⁵⁻⁷。

HSGC 所测得的挥发性组分 i 的峰面积 A_i 与组分 i 在顶空中的蒸气分压 P_i 成正比:

$$A_i \propto P_i \quad (1)$$

写成方程式则为:

$$A_i = S_i P_i \quad (2)$$

式中 S_i 是单位 i 物质在所用检测器上的特定响应值。

组分 i 的蒸气分压通常表达为:

$$P_i = P_{oi} X_i \gamma_i \quad (3)$$

式中 P_{oi} —纯组分 i 在测定温度下的饱和蒸气压;

X_i —溶解于样品中组分 i 的分子分率;

γ_i —组分 i 在溶液中的活度系数。

由式(2)(3)可知, 顶空分析结果为:

$$X_i = A_i / S_i P_{oi} \gamma_i \quad (4)$$

由于 HSGC 多用于分析低浓度物质, 此时 γ_i 是一常数, S_i 也是一常数, 于是 S_i 、 P_{oi} 、 γ_i 三项的乘积也是常数, 则组分含量 X_i 与色谱峰面积 A_i 成正比。对于本研究测定的胶束增溶体系, 其总峰面积与溶液中的薄荷油的量成正比, 这是该方法的定量基础。

将一定量的薄荷油的胶束增溶体系置于顶空瓶中, 经过一段时间后, 则成为一个三相体系(此时用“两态模型”来处理增溶体系), 即气相、胶束相和水相三部分, 其中胶束相可认为均匀分布于水相中, 而气相与水相直接接触。将此装有薄荷油的胶束增溶溶液的顶空瓶置于顶空进样器内, 在一定的条件下, 薄荷油在此三相间进行重新分配, 设 C_g 、 C_w 、 C_m 分别代表物质在气相、水相、胶束相中的浓度, 则有:

$$k_1 = C_g / C_w \quad (5)$$

$$k_2 = C_w / C_m \quad (6)$$

由式(1)(2)可得:

$$k_1 k_2 = C_g / C_m \quad (7)$$

即 万方数据

$$C_g = k_1 k_2 C_m \quad (8)$$

显然, 物质在气相中的浓度与 C_m 及三相间的分配系数 k_1 、 k_2 有关。作者通过 HSGC 得到了一系列溶液的芳香物质从溶液中至空气中的顶空气相总峰面积与时间关系的释放曲线, 由此曲线的平衡释放量及所需的平衡时间来间接分析芳香物质在胶束增溶溶液中的行为。

2) HSGC 条件

取过滤后的溶液 5 mL 于顶空瓶内, 压盖后放在顶空进样器(型号为 HP7694E)内, 在特定条件下, 经过一定时间后, 样品中的气相部分进入与之相连的 GC 仪(型号为 Agilent6890 series), 顶空及气相条件分别为:

顶空条件是瓶温 80 °C, 进样时间为 0.7 min, 顶空瓶体积大小为 20 mL。

气相条件是始温 80 °C, 保温 4 min, 8.5 °C / min 升温至 200 °C, 保温 5 min; 所用色谱柱为 PEG20M 的毛细管柱。

2 结果与讨论

2.1 Tw80 体系释放规律的分析

对于由 Tw80 所构成的胶束增溶溶液, 选用了 0, 0.1, 0.5, 1.5, 2 g/dL 5 个质量浓度水平, 图 1 为各质量浓度所对应的释放曲线。

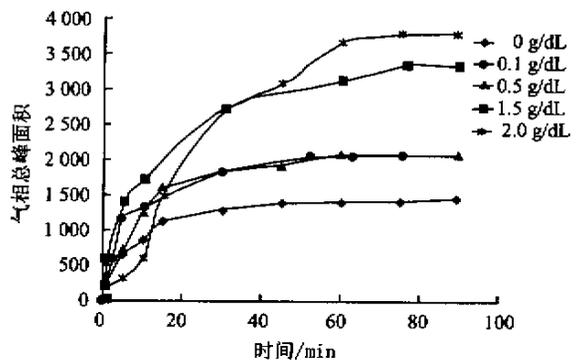


图 1 Tw80 体系的释放曲线

Fig.1 The release curves of Tw80's systems

从图 1 可得出各质量浓度下的平衡释放时间及平衡释放量, 列于表 1。

从图 2, 3 可看出, 随 Tw80 质量浓度的增加, 薄荷油的饱和胶束增溶溶液的平衡时间与平衡释放量总体上呈上升趋势, 但这个趋势并不是太明显, 特别是对于平衡时间, 当 Tw80 的质量浓度从 0.1 g/dL 上升到 0.5 g/dL 时, 这个时间基本不变; 而当浓度从 1.5 g/dL 上升到 2 g/dL 时, 平衡时间也基本上没有变化。对于平衡释放量, 在整个质量浓度

变化范围内,一直呈缓慢上升趋势。

表1 不同质量浓度的 Tw80 体系平衡释放时间与平衡释放量

Tab.1 The release time and quantity in equilibrium of the Tw80 's systems in different concentrations

质量浓度/ (g/dL)	平衡释放 时间/min	平衡释放量 (以 GC 总峰面积计)
0	45	1 381
0.1	63	2 015
0.5	60	2 043
1.5	75	3 311
2.0	75	3 742

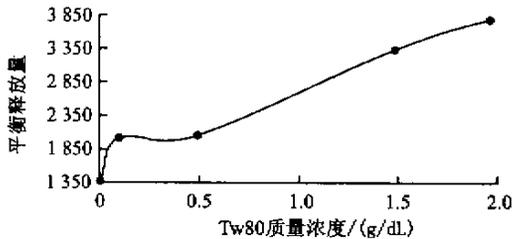


图2 Tw80 的质量浓度对薄荷油的平衡释放时间的影响

Fig.2 The effect of the Tw80 's concentrations on the release time of mint oil 's in equilibrium

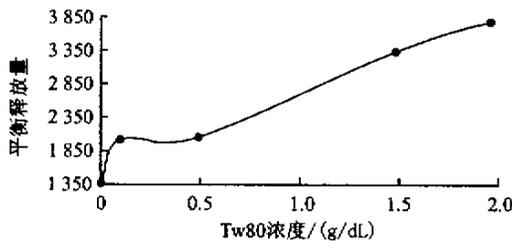


图3 Tw80 的质量浓度对薄荷油的平衡释放量的影响

Fig.3 The effect of the Tw80 's concentrations on the release quantity of mint oil 's in equilibrium

2.2 Tw80 的质量浓度对薄荷油的平衡释放时间的影响

平衡时间的长短反映了物质扩散的快慢.当把薄荷油的胶束增溶溶液置于顶空瓶内时,气相和液相之间因质量浓度的差异,薄荷油便从液相中的水相向气相扩散,这样就打破了溶液中水相和胶束相原有的平衡.为了维持这种平衡,芳香物质便从胶束相向水相扩散,直至三相间重新建立起一种新的平衡^[9-11].在这个过程中,物质扩散所遇到的阻力主要来自胶束相、水相及气-液界面三部分.对于本文所研究的体系,当 Tw80 的质量浓度从 0 增加

到 0.1 g/dL 时,平衡时间从 45 min 增加到 63 min,其主要原因可能在于因 Tw80 的加入,胶束结构的形成所带来的扩散阻力.薄荷油因增溶作用,会进入到胶束的聚氧乙烯层,从而与其发生相互作用^[12].当薄荷油从胶束中扩散到水相中时,便必须克服这种作用,从而增加了扩散阻力,因而达到平衡释放所需时间延长.当然,加入 Tw80 后,水相的性质及气-液界面层的性质均会发生变化,而这些因素均可导致扩散速度发生变化,但相对于前一种效应,其影响还是较小的.

当 Tw80 的质量浓度从 0.1 g/dL 增加到 0.5 g/dL 时,平衡时间变化不大,其原因可能在于 Tw80 质量浓度的增加主要是增加了胶束的数量,而对胶束本身的性质,如大小、胶束结构等均无明显影响.但当 Tw80 的质量浓度从 0.5 g/dL 上升到 1.5 g/dL 时,平衡时间又有了较大程度的增加,这其中原因可能在于 Tw80 质量浓度的增加,除增加了胶束的数量外,对胶束的大小及结构等均产生了影响,从而导致薄荷油扩散阻力的进一步增加,而这也都将引起平衡时间的延长. Tw80 质量浓度的增加可使胶束的聚集数增大,从而胶束体积增大,胶束的结构排列上更加紧密,而薄荷油的增溶位置在聚氧乙烯链的内层靠近烃核的部分,胶束的结构变得紧密将会明显增加其扩散阻力^[13].至于 Tw80 的质量浓度从 1.5 g/dL 增加到 2 g/dL 时,平衡时间基本上未发生变化,这其中原因与前面质量浓度从 0.1 g/dL 增加到 0.5 g/dL 时的相同.以上分析了平衡时间变化的原因,尽管从局部来看,该时间并不是一直增加的,但从总体趋势来说,平衡时间随 Tw80 质量浓度的增加仍呈上升趋势,这就表明薄荷油的胶束增溶溶液相对于单纯的水溶液具有一定的缓释效果.

2.3 Tw80 的质量浓度对薄荷油的平衡释放量的影响

平衡释放量的多少与物质在胶束内的增溶量及三相间的分配系数有关.当 Tw80 的质量浓度从 0 增加到 0.1 g/dL 时,气相总峰面积从 1 381 增至 2 015,这一方面表明加入 Tw80 后,增溶作用确实存在,另一方面也说明增溶作用的效果还是较显著的.当 Tw80 的浓度从 0.1 g/dL 增加到 2 g/dL 时,平衡释放量仍呈上升趋势,这表明随 Tw80 质量浓度的增加,薄荷油的增溶量也是增加的.这源于胶束数目的增加及胶束体积的增大所带来的较大的增溶空间,但二者之间并不存在明确的线性关系,这可能是因为薄荷油本身是个混合物,这就导致增

溶作用的复杂性,并不象单一成分的增溶物如 Tw80 增溶樟脑¹⁵那样,增溶量与表面活性剂质量浓度间存在线性关系。

3 结 论

用 HSGC 分析了薄荷油的胶束增溶体系在一

系列质量浓度下的释放曲线,结果显示薄荷油的增溶体系要比其单纯的水溶液具有更长的平衡释放时间与更大的平衡释放量,这就表明增溶体系相对于未加活性剂时的水溶液体系具有一定的缓释效果。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 吉化公司研究院物化室色谱组集体编写. 气相色谱实用手册(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [3] 潘长华. 实用小化工生产大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [4] THAKKAR A L, HALL N A. Micellar solubilization of testosterone [J]. **pharm Sci**, 1967 56 :1121~1125.
- [5] STEVEN G B, NATHAN A H. Comparison of the solubilizing capacities of ionic and nonionic surfactants for camphor[J]. **J Pharm Sci**, 1965 54 :1529.
- [6] 金义范, 金玳, 庄永迪. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1998.
- [7] ABE M, MIZUGUCHI K. Solubilization of perfume compounds by pure and mixtures of surfactants[J]. **Colloid Interface Sci**, 1993, 160 :16~23.
- [8] 郑忠. 表面活性剂的物理化学[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1995.
- [9] 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.
- [10] 梁冶齐. 微胶囊技术及其应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1991.
- [11] HARRISON M, HILLS B P. Mathematical models of flavor release from liquid emulsions[J]. **Food Sci**, 1997, 62 :653~664.
- [12] BAKKER J, BOUDAND N, HARRISON M. Dynamic release of diacetyl from liquid gelatin in the headspace[J]. **Agric Food Chem**, 1998, 46 :2714~2720.
- [13] HARRISON M, HILLS B P. Mathematical models of flavor release from liquids containing aroma-binding macromolecules[J]. **Agric Food Chem**, 1997, 45 :1883~1890.
- [14] 陈玉霞. 薄荷油的胶束增溶体系研究[D]. 无锡: 无锡轻工大学, 2000.

(责任编辑:李春丽)