

# 薄荷香精微胶囊包埋率不同测定方法比较分析

杨君<sup>1</sup>, 赵生<sup>1</sup>, 陈科兵<sup>1</sup>, 朱丽云<sup>2,\*</sup>, 蒋家新<sup>2</sup>

(1.浙江中烟工业有限责任公司, 浙江 杭州 310012; 2.中国计量学院生命科学学院, 浙江 杭州 310018)

**摘要:** 通过紫外分光光度法、折光率法、近红外漫反射光谱法和气相色谱法等对薄荷香精中主要成分薄荷醇进行测定, 分析4种方法测定的薄荷醇-乙醇溶液标准曲线的线性相关性, 以获得薄荷香精微胶囊包埋率测定的最佳方法。结果表明: 除紫外吸收法线性相关系数为0.9317以外, 其他3种测定方法线性相关系数均在0.99以上, 线性相关性良好, 均可以作为薄荷香精微胶囊包埋率测定的方法。

**关键词:** 薄荷醇; 折光率; 近红外漫反射光谱; 气相色谱; 包埋率

## Comparative Study of Different Methods for Determination of Entrapment Efficiency of Mint Flavour Microcapsules

YANG Jun<sup>1</sup>, ZHAO Sheng<sup>1</sup>, CHEN Ke-bing<sup>1</sup>, ZHU Li-yun<sup>2,\*</sup>, JIANG Jia-xin<sup>2</sup>

(1. China Tobacco Zhejiang Industrial Co. Ltd., Hangzhou 310012, China;

2. College of Life Sciences, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Standard curves for determination of menthol responsible for the characteristic aroma of mint flavour, by different methods such as UV absorption spectroscopy, refractive index, near-infrared diffuse reflectance spectroscopy and gas chromatography were established and their linearity was analyzed to select reliable methods for determination of entrapment efficiency of mint flavour microcapsules. Results showed that UV absorption spectroscopy gave a determination coefficient of 0.9317, whereas determination coefficients of other three methods were all over 0.99, indicating a good linear correlation. Therefore, refractive index, near-infrared diffuse reflectance spectroscopy and gas chromatography can provide a relatively accurate determination for entrapment efficiency of mint flavour microcapsules.

**Key words:** menthol; refractive index; near-infrared diffuse reflectance spectroscopy; gas chromatography; entrapment efficiency

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)06-0239-04

薄荷香精的主要成分为薄荷醇, 是一种常用的凉味添加剂, 具有除臭、去腥、抑菌、防腐等用途, 并具有增加风味的功效, 其特殊风味能使食用者口气清新。因此, 在食品工业中, 薄荷香精被广泛用于糖果、口香糖、清凉饮料、糕点、饼干及冷饮中, 此外, 在牙膏与口腔卫生用品、化妆品、香皂及卷烟生产中亦具有广泛的用途。但薄荷香精的水溶性、挥发性以及稳定性给其应用带来了困难, 因此安全有效地提高薄荷醇的使用效率已成为国内外近年来研究的热点<sup>[1-2]</sup>。微胶囊化薄荷香精是利用成膜材料把固体或液体包覆使形成微小粒子的技术, 可避免香味物质直接受热、光的

影响而引起氧化变质、避免有效成分挥发、有效控制香味物质的释放、提高香精的稳定性。将薄荷香精微胶囊化能较好的解决香精使用不稳定等的使用问题。

薄荷香精微胶囊的包埋率是一个对香精包埋效果评价的重要指标, 由于薄荷香精主要成分为薄荷醇, 薄荷香精中薄荷醇含量的测定是对香精质量控制的主要手段, 所以本实验对薄荷醇测定方法进行研究, 通过对紫外分光光度法<sup>[3]</sup>、折光率法<sup>[4-5]</sup>、近红外漫反射光谱法<sup>[6]</sup>和气相色谱法<sup>[7-8]</sup>4种方法的比较分析, 以期获得测定薄荷醇灵敏度高、稳定性好的方法并为薄荷香精微胶囊包埋率的测定提供有效方法。

收稿日期: 2009-06-17

基金项目: 校企合作开发项目(081074)

作者简介: 杨君(1972—), 男, 工程师, 硕士, 主要从事卷烟天然香料开发、香气成分分析和调配研究。

E-mail: yangjun@zjtobacco.com

\* 通信作者: 朱丽云(1976—), 女, 讲师, 博士, 主要从事天然食品开发及精深加工研究。E-mail: zly@cjlu.edu.cn

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料、试剂与amp;仪器

薄荷香精 杭州杭曼香精有限公司; 薄荷醇标准品 百灵威化学技术有限公司。

壳聚糖、海藻酸钠、10% 醋酸、吐温-80 和甲醛 均为分析纯。

JB-2 型恒温磁力搅拌器 上海新诺仪器设备有限公司; YS100 光学显微镜 日本尼康公司; GC-14C 气相色谱仪 日本岛津公司; Thermo Nicolet NEXUS 670 傅里叶变换近红外光谱仪 美国 Thermo Nicolet 公司; 2WJ 阿贝折射仪 上海浦东物理光学仪器厂; 4802S 型紫外-可见双光路分光光度计 龙尼柯仪器有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 薄荷醇定量方法的建立

通过折光率法、紫外吸收光度法、近红外吸收光谱法和毛细管柱气相色谱法对质量浓度为 0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8g/mL 的薄荷醇-乙醇标准溶液进行测定, 分别做标准曲线, 选择线性相关性最好的标准曲线和相应的方法作为薄荷香精微胶囊包埋率的测定方法。气相色谱分析法灵敏度高, 设置薄荷醇-乙醇标准溶液质量浓度分别为 0、0.5、1、2、4、6、8mg/mL。

##### 1.2.1.1 折光率法

采用阿贝折射仪进行测定。调节循环水量并设定水浴温度为 20℃, 当折射仪的温度指示为设定值时, 使之稳定约 5min, 对仪器进行校正, 校正后对不同质量浓度薄荷醇分别进样读数。

##### 1.2.1.2 紫外吸收光度法

将不同质量浓度标准薄荷醇-乙醇标准溶液 4mL 加入石英比色皿中, 在波长 200~500nm 之间进行紫外扫描, 间隔 0.5nm, 从扫描图谱中观察不同质量浓度间吸光度差异比较大的波长, 并以此波长条件下的紫外吸收对应不同质量浓度做标准曲线。

##### 1.2.1.3 近红外吸收光谱法

取不同质量浓度标准薄荷醇-乙醇标准溶液 1.5mL 分别置玻璃样品瓶(内径 1.0cm)中, 在温度恒定且无背景光干扰的条件下采集近红外漫反射光谱, 扫描范围 4000~10000cm<sup>-1</sup>, 分辨率 4cm<sup>-1</sup>, 扫描 20 次取平均值。从扫描图谱中观察不同质量浓度间吸收值差异比较大的波数, 并以此波数条件下的近红外吸收对应不同质量浓度做标准曲线。

##### 1.2.1.4 毛细管柱气相色谱法

气相色谱条件为 FID 氢火焰检测器, 浙大 N2000 色谱工作站, DB WAX (PEG 20M) 弹性石英毛细管色谱柱 (15m × 0.53mm, 0.25μm); 载气为高纯氮, 载气流速为 2mL/min; 进样口 160℃, 程序升温程序: 100℃ 维

持 3min 后以 10℃/min 升温至 120℃ 并维持 3min, 再以 20℃/min 升温至 140℃ 并维持 2min; 检测器温度 200℃, 进样量为 1μL。

#### 1.2.2 薄荷香精微胶囊包埋率测定

取薄荷香精微胶囊 1g 溶于 50mL 酒精中, 用 0.25μm 滤膜抽滤, 滤液为未包埋香精, 滤渣通过酒精超声辅助浸提得包埋香精溶液, 用 1.2.1 节中 4 种方法分别测定未包埋和包埋香精的质量浓度并计算香精包埋率。

$$\text{包埋率}/\% = \frac{\text{包埋香精质量浓度}}{\text{香精总质量浓度}} \quad (1)$$

## 2 结果与分析

### 2.1 4 种测定方法所得薄荷醇标准曲线分析

#### 2.1.1 紫外分光光度法测定结果分析

将 0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8g/mL 不同质量浓度薄荷醇-乙醇标准溶液分别经过波长 200~400nm 的紫外扫描, 图 1 曲线由下往上分别为薄荷醇-乙醇标准溶液质量浓度从低到高的扫描结果, 从图 1 可以看出, 在波长 205、255.5、261nm 处不同质量浓度薄荷醇-乙醇标准溶液吸收有差异, 但是差异不大, 在 0~0.8g/mL 范围内, 薄荷醇-乙醇标准溶液吸光度差值为 0.259。图 2 为 205nm 波长处紫外吸收薄荷醇-乙醇标准溶液标准曲线, 线性方程为  $y = 0.344x + 2.9046$ ,  $R^2 = 0.9317$ , 线性相对较差。

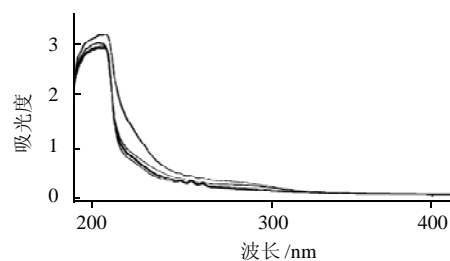


图 1 不同质量浓度薄荷醇-乙醇标准溶液紫外扫描图谱  
Fig.1 UV absorption spectra of different concentrations of menthol in ethanol solutions

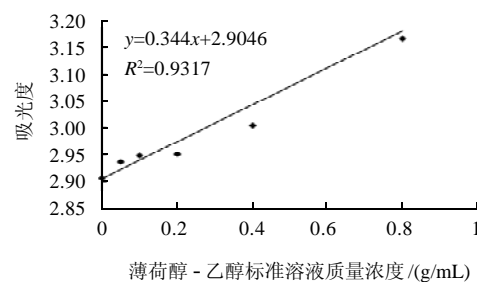


图 2 薄荷醇-乙醇标准溶液在 205nm 波长处的紫外吸收标准曲线  
Fig.2 Standard curve for menthol determination by UV absorption spectroscopy

2.1.2 近红外漫反射光谱测定

不同质量浓度薄荷醇-乙醇标准溶液分别经过波数4000~12500cm<sup>-1</sup>范围内的近红外扫描,薄荷醇-乙醇标准溶液在波数9000~12500cm<sup>-1</sup>范围内几乎无吸收,而在波数4000~7500cm<sup>-1</sup>近红外区域,溶剂乙醇的吸收相对较强,如图3曲线由下往上分别为薄荷醇-乙醇标准溶液质量浓度从高到低的扫描结果,从中可以看出,在波数6333.425、6663.211cm<sup>-1</sup>处不同质量浓度薄荷醇-乙醇标准溶液吸收有较大差异,能很好的在光谱图中鉴别,其扫描结果在波数6333.425cm<sup>-1</sup>建立的薄荷醇标准曲线见图4,线性方程为 $y = -0.7064x + 1.8033$ ,  $R^2 = 0.9989$ ,线性良好。

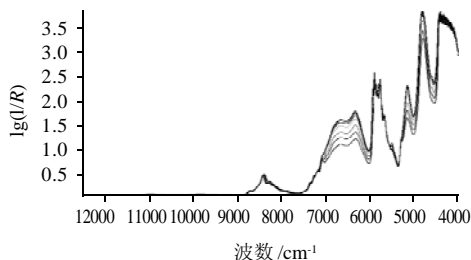


图3 不同质量浓度薄荷醇-乙醇标准溶液近红外扫描谱图  
Fig.3 Near-infrared spectrum of different concentrations of menthol in ethanol solutions

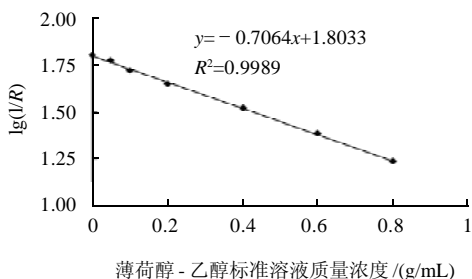


图4 薄荷醇-乙醇标准溶液在波数6333cm<sup>-1</sup>条件下的近红外吸收标准曲线  
Fig.4 Standard curve for menthol determination by near-infrared diffuse reflectance spectroscopy

2.1.3 折光率测定结果分析

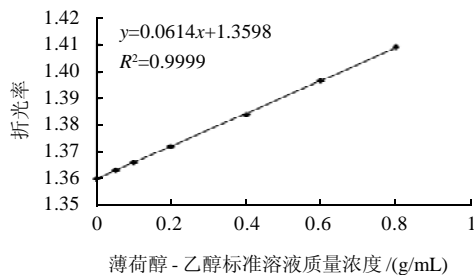


图5 折光率法测定薄荷醇标准曲线  
Fig.5 Standard curve for menthol determination by refractive index method

折光率是透明材料的重要光学参数,薄荷醇-乙醇标准溶液折光率与薄荷醇含量之间具有良好的线性关系,结果如图5所示,由SPSS统计软件进行线性回归分析,得到实验点回归的线性方程的相关系数 $R^2 = 0.9999$ ,以 $x$ 表示薄荷醇-乙醇标准溶液质量浓度,以 $20$ 为薄荷醇-乙醇标准溶液的折光率( $y$ ),二者关系为 $y = 0.0614x + 1.3598$ 。

2.1.4 气相色谱测定结果分析

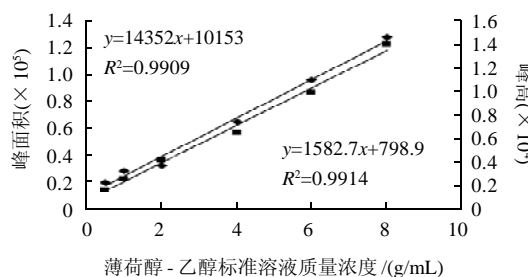


图6 气相色谱法测定薄荷醇-乙醇标准溶液标准曲线  
Fig.6 Standard curve for menthol determination by gas chromatography

由于气相色谱分析法灵敏度高,设置标准薄荷醇-乙醇溶液质量浓度分别为0、0.5、1、2、4、6、8mg/mL,分别进样进行测定,出峰时间为9.408min,根据峰高、峰面积分别与薄荷醇-乙醇标准溶液进样量的对应关系作图,结果见图6,得回归方程和相关系数分别为 $y = 1582.7x + 798.9$  ( $R^2 = 0.9914$ )和 $y = 14352x + 10153$  ( $R^2 = 0.9909$ )。以峰高或峰面积进行不同质量浓度薄荷醇-乙醇标准溶液曲线绘制,结果相关性均很好,以峰高线性相关性优于峰面积。

2.2 4种方法对薄荷香精包埋率的测定结果分析

表1 4种方法测定薄荷香精包埋率的结果

Table 1 Results of determination of entrapment efficiency of mint flavour microcapsules by four different methods

方法	回归方程	线性相关系数 $R^2$	未包埋香精质量浓度以薄荷醇计/(mg/mL)	包埋香精质量浓度以薄荷醇计/(mg/mL)	包埋率/%
紫外吸收法	$y = 0.344x + 2.9046$	0.9317	2.121	8.422	79.88
近红外漫反射光谱法	$y = -0.7064x + 1.8033$	0.9989	1.989	8.932	81.79
折光率法	$y = 0.0614x + 1.3598$	0.9999	1.996	8.944	81.75
气相色谱法	$y = 1582.7x + 798.9$	0.9914	1.752	8.005	82.04

将薄荷香精微胶囊经乙醇处理,分别得到未包埋香精和包埋香精溶液,用紫外吸收、近红外检测、折光率和气相色谱法分别检测结果代入建立的回归方程,换算得到包埋和未包埋薄荷香精质量浓度,按式(1)计算包埋率,结果见表1。

根据测定结果薄荷香精微胶囊中每毫升酒精溶液中

薄荷香精质量均在毫克范围,含量较低,理论分析以气相色谱法测定更具灵敏性和精确性,结果可靠性强,另近红外漫反射光谱法测定薄荷醇质量浓度时,从图3、4可知,薄荷醇质量浓度越低,吸收值越高,对质量浓度较低的薄荷醇测定反映灵敏度较高,而紫外吸收和折光率法在质量浓度较低的薄荷醇检测时灵敏度相对较差,容易存在误差。从表1可知,折光率法、红外漫反射光谱法和气相色谱法测定薄荷香精包埋率结果无显著差异,紫外吸收法测定结果偏低。

### 3 结 论

3.1 通过实验比较,折光率法、近红外漫反射光谱法和气相色谱法测定不同质量浓度薄荷醇-乙醇标准溶液,绘制标准曲线, $R^2$ 均在0.99以上,均具有良好的线性关系,可作为薄荷香精微胶囊包埋率测定的方法。

3.2 在操作处理上,气相色谱法测定需要相对较熟练的操作技术,否则样品前处理、进样等操作的不稳定会影响结果造成误差,而另外3种方法操作比较简单,尤其是近红外漫反射光谱法测定时可以不对包埋香精进

行乙醇浸提,直接进行近红外扫描,操作简单方便,对薄荷醇的定量测定稳定性也较高,是较为理想的测定方法。

### 参考文献:

- [1] 冯岩,张晓鸣,路宏波,等.复合凝聚法制备VE微胶囊工艺的研究[J].食品与机械,2008,24(3):49-54.
- [2] DONG Z J, TOURE A, JIA C S, et al. Effect of processing parameters on the formation of spherical multinuclear microcapsules encapsulating peppermint oil by coacervation[J]. Microencapsulation, 2007, 24(7): 634-646.
- [3] 宋瑜冰,谢剑平,宗永立,等.薄荷醇在卷烟中转移行为的控制及检测研究综述[J].香料香精化妆品,2005(3):25-28.
- [4] 陈桐,陈冷竹,林佳仁.黑骨藤伸筋透骨喷雾剂中薄荷醇的测定[J].贵州工业大学学报,2007,36(6):1-4.
- [5] 王贤书,王勤,施建南.折光率法测定薄荷醇溶液的组成[J].中国实用医药,2008,24(3):85-86.
- [6] 陈华才,王志岚,刘福莉,等.二组分食用调和油组成的近红外光谱检测定量分析[J].中国粮油学报,2008,23(5):180-182.
- [7] 蔡卫兵,朱鲜艳,曹传华.气相色谱法测定滤棒用薄荷香精中薄荷醇[J].理化检验:化学分册,2008,40(3):287-289.
- [8] 胡伟,唐世平,黄荣斌,等.薄荷醇和乙酸薄荷醇酯的气相色谱分离测定[J].中国食品添加剂,2002(4):78-80.