

# 红树莓籽低聚原花青素微胶囊 制备工艺优化及其稳定性分析

纪秀凤<sup>1</sup>, 吕长鑫<sup>1,\*</sup>, 芦宇<sup>1</sup>, 李瑞青<sup>1</sup>, 赵玉梅<sup>2</sup>, 吕日丰<sup>3</sup>, 励建荣<sup>1,\*</sup>

(1.渤海大学食品科学与工程学院, 辽宁省食品安全重点实验室,  
生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心, 辽宁锦州 121013;  
2.朝阳本色有机食品有限公司, 辽宁朝阳 122312;  
3.凤城市汇明农产品有限公司, 辽宁丹东 118000)

**摘要:** 建立制备红树莓籽低聚原花青素微胶囊的方法, 旨在提高低聚原花青素的稳定性。以红树莓籽低聚原花青素为芯材, 明胶和阿拉伯胶为壁材, 通过单因素及响应面试验优化复凝聚法制备红树莓籽低聚原花青素微胶囊工艺, 并对微胶囊化前后低聚原花青素稳定性进行比较。结果表明, 低聚原花青素微胶囊最佳工艺为: 壁材浓度 0.75%、壁材质量比(明胶:阿拉伯胶)1:1、芯壁质量比 1.05:1、固化温度 10 ℃、转谷氨酰胺酶添加量 22.39 g/100 g 明胶, 此条件下包埋率 80.34%, 水分含量 5.64%, 休止角 36.4°, 溶解度 89.64%, 粒径 476 nm。受 V<sub>c</sub>、亚硫酸氢钠、温度、pH 及光照影响, 包埋后的低聚原花青素稳定程度明显高于包埋前。因此, 微胶囊化提高了低聚原花青素稳定性, 拓宽了红树莓果籽低聚原花青素微胶囊使用范围。

**关键词:** 红树莓籽, 低聚原花青素, 微胶囊, 复凝聚, 稳定性

## Optimization of Preparation Technology of Microencapsulation of Oligomeric Proanthocyanidins from Red Raspberry Seeds and Its Stability Analysis

Ji Xiu-feng<sup>1</sup>, LV Chang-xin<sup>1,\*</sup>, LU Yu<sup>1</sup>, LI Rui-qing, ZHAO Yu-mei<sup>2</sup>, LV Ri-feng<sup>3</sup>, LI Jian-rong<sup>1,\*</sup>

(1.Processing and Safety Control Technology for Fresh Agricultural and Aquatic Products, Food Safety Key Lab of Liaoning Province, National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, College of Food Science and Technology, Bohai University, Jinzhou 121013, China;  
2.Chaoyang Bense Organic Food Co., Ltd., Chaoyang 122312, China;  
3.Fengcheng Huiming Agricultural Products Co., Ltd., Dandong 118000, China)

**Abstract:** A new method for preparation of microencapsulated oligomeric proanthocyanidins from red raspberry seeds by complex coacervation was established, aiming to improve the stability of oligomeric proanthocyanidins. The preparation of oligomeric microcapsuls of red raspberry seeds with oligomeric proanthocyanidins as core material and gelatin and gum arabic as wall material was optimized by single factor and response surface test. The stability of the native and microencapsulated oligomeric proanthocyanidins was compared. Results showed that the oligomeric proanthocyanidins microcapsule technology was: wall material concentration 0.75%, arabic quality (gelatin/gum) ratio 1:1, core/wall material quality ratio 1.05:1, curing temperature 10 ℃, transglutaminase dosage 22.39 g/100 g, gelatin and the embedding rate could reach 80.34%. The moisture content, repose angle, solubility and particle size of the microcapsules was 5.64%, 36.4°, 89.64% and 476 nm. Under the influence of V<sub>c</sub>, sodium bisulfite, temperature, pH and light, the stability of oligomeric proanthocyanidin microcapsules after the inclusion was significantly higher than that before the inclusion. Therefore, microencapsulation was high stability of oligomeric proanthocyanidins, which broadened the application of oligomeric proanthocyanidins microcapsuls of red raspberry seeds.

**Key words:** red raspberry seeds; oligomeric proanthocyanidins; microencapsulation; complex coacervation; stability

中图分类号: TS255.1 文献标识码: B 文章编号: 1002-0306(2019)03-0165-08

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2019.03.027

引文格式: 纪秀凤, 吕长鑫, 芦宇, 等. 红树莓籽低聚原花青素微胶囊制备工艺优化及其稳定性分析[J]. 食品工业科技, 2019, 40(3): 165-172.

收稿日期: 2018-05-30

作者简介: 纪秀凤(1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 农产品加工及贮藏研究, E-mail: jixf180236@163.com.

\* 通讯作者: 吕长鑫(1965-), 男, 硕士, 教授, 主要从事果蔬贮藏加工与食品资源开发方面的研究, E-mail: lvchangxin6666@163.com.

励建荣(1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事生鲜食品(水产品 and 果蔬)贮藏加工及质量安全方面的研究, E-mail: lijr6491@163.com.

基金项目: 国家重点研发计划专项(2017YFD0400704); 辽宁省高等学校产业技术研究院重大项目(000041803)。

红树莓 (*Rubus idaeus* L.) 属蔷薇科悬钩子属小浆果, 又称马林、山莓果和覆盆子等, 果实营养丰富, 有着“黄金浆果”美誉<sup>[1-2]</sup>。红树莓皮薄多汁极不易贮藏, 多加工成果酱、果汁和果酒等产品, 红树莓籽多被丢弃, 造成资源浪费。低聚原花青素是红树莓籽中主要活性成分, 具有消炎、降血脂、降血糖及抗癌等功能活性<sup>[3-5]</sup>。低聚原花青素在贮藏过程中具有低稳定性和温度敏感性<sup>[6]</sup>, 易受 pH、温度、光照及添加剂影响而被氧化分解, 成为其产品开发难题。

微胶囊技术可将活性物质包裹于某种基质中形成微小颗粒, 隔绝外界环境因素影响, 提高贮存稳定性, 常用方法有喷雾干燥、复凝聚及分子包埋等<sup>[7]</sup>。其中, 复凝聚法制备微胶囊是将两种带相反电荷胶体混合, 形成聚电解质复合物沉积在芯材周围形成微胶囊<sup>[8]</sup>, 此法制备微胶囊条件温和, 操作简便, 产率高, 且控释特性好<sup>[9]</sup>, 可用于包埋低聚原花青素提高其贮存稳定性。明胶是一种带正电荷的蛋白质, 具有较好的相容性、乳化性及凝胶性<sup>[10]</sup>, 阿拉伯胶是一种带负电荷的多糖, 具有良好的溶解性、附着性和成膜性, 两者复合可形成凝聚物, 广泛用作微胶囊壁材<sup>[11]</sup>, 转谷氨酰胺酶 (Transglutaminase, TG 酶) 是一种安全性高、交联作用强的新型固化剂, 可广泛用于食品行业<sup>[9]</sup>。以明胶和阿拉伯胶为壁材, TG 酶为固化剂, 采用复凝聚法制备低聚原花青素微胶囊, 可提高低聚原花青素贮存稳定性。

近年来, 微胶囊技术主要应用于植物精油的包埋, 解决了植物精油应用难题。但以大分子多糖和蛋白质为壁材, 通过自聚集反应包埋原花青素研究较少, 对红树莓籽低聚原花青素微胶囊化及其稳定性研究甚少。因此, 本试验以红树莓籽低聚原花青素为芯材, 明胶和阿拉伯胶为壁材, 建立响应面优化复凝聚法制备红树莓籽低聚原花青素微胶囊工艺模型, 旨在提高低聚原花青素稳定性, 扩大其应用范围。其次, 将红树莓籽低聚原花青素及其微胶囊进行稳定性比较分析, 探究外界因素对低聚原花青素稳定性影响, 为其在食品领域应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

红树莓籽 大连中超食品有限公司; 儿茶素 HPLC  $\geq 98\%$ , 北京索莱宝科技有限公司; 明胶、阿拉伯胶、亚硫酸氢钠、V<sub>C</sub> 食品级, 广州市涛升化工有限公司; TG 酶 食品级, 上海康达食品工程有限公司。大孔树脂 分析纯, 郑州勤实科技有限公司; 无水乙醇、石油醚、甲醇 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂。

GT-100 高通量组织研磨仪 北京格瑞德曼仪器设备有限公司; UV-2700 紫外-可见分光光度计 日本岛津有限公司; FE20 pH 梅特勒-托利多仪器上海有限公司; KQ-100DB 数控超声波清洗器 江苏昆山市超声仪器有限公司; RE-52 旋转蒸发仪 上海亚荣生化仪器厂; ALPH1-2LDPLUS 真空冷冻干燥机 北京奥创兴业有限公司; Motic BA-300

数码显微镜 日本麦克奥迪公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 红树莓籽低聚原花青素的制备 实验室前期研究结果表明, 红树莓籽低聚原花青素制备条件如下: 将水分含量为 3.8% 的红树莓籽研磨过 60 目筛, 采用石油醚在料液比 1:10 g/mL, 温度 40 °C 条件下脱脂 4 h, 抽滤干燥后得到红树莓籽脱脂粉。红树莓籽脱脂粉在乙醇浓度 80%、料液比 1:15 g/mL、温度 50 °C 下恒温振荡提取 1 h 后, 抽滤得到红树莓籽原花青素提取液, 提取液在 55 °C 下旋蒸至无醇味后, 冷冻干燥得到红树莓籽原花青素粗提物。红树莓籽原花青素粗提物经 HPD100 大孔树脂吸附饱和后, 采用 40% 乙醇洗脱后, 经旋蒸及冷冻干燥即得到红树莓籽低聚原花青素, 纯度为 52.36%。

1.2.2 壁材凝聚工艺参数的选择 一定质量分数的明胶与阿拉伯胶按一定质量比于 60 °C 水浴中混匀, 10% 醋酸溶液调 pH 至 3.4, 300 r/min 搅拌反应 30 min; 15 °C 冰浴下加入 25 g/100 g 明胶的 TG 酶固化 15 min<sup>[12]</sup>。

1.2.2.1 壁材浓度选择 参考盖旭等<sup>[13]</sup>方法并略有改动, 在壁材质量比 (明胶: 阿拉伯胶) 1:1 条件下, 考察壁材浓度分别为 0.25%、0.50%、0.75%、1.00%、1.25% 时成囊效果, 根据电子显微镜成囊效果图选取最佳壁材浓度。

1.2.2.2 壁材质量比选择 参考韩路等<sup>[14]</sup>方法并略有改动, 在壁材浓度 0.75% 条件下, 考察壁材质量比分别为 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3 时对 380 nm 处透光率影响, 根据透光率选取最佳壁材质量比。

1.2.3 红树莓籽低聚原花青素微胶囊制备的单因素实验 分别将质量分数为 0.75% 的明胶和阿拉伯胶于 60 °C 下搅拌溶解; 将明胶溶液与一定量的红树莓籽低聚原花青素混匀, 3000 r/min 条件下搅拌 1 min 后, 置于 45 °C 水浴中, 缓慢加入与明胶等质量的阿拉伯胶溶液混匀, 10% 醋酸溶液调 pH 至 3.4, 300 r/min 搅拌反应 30 min; 一定温度下加入 TG 酶固化 15 min, 静置、沉降、蒸馏水洗涤 2 次、抽滤、真空冷冻干燥得到红树莓籽低聚原花青素微胶囊样品。

1.2.3.1 芯壁质量比选择 在 TG 酶添加量 25 g/100 g、明胶及固化温度 15 °C 条件下, 考察芯壁质量比分别为 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3 对微胶囊化影响, 根据包埋率和产率选取最佳芯壁质量比。

1.2.3.2 固化温度选择 在芯壁质量比 1:1 及 TG 酶添加量 25 g/100 g 明胶条件下, 考察固化温度分别为 5、10、15、20、25 °C 对微胶囊化影响, 根据包埋率和产率选取最佳固化温度。

1.2.3.3 TG 酶添加量选择 在芯壁质量比 1:1 及温度 15 °C 条件下, 考察 TG 酶添加量分别为 15、20、25、30、35 g/100 g 明胶对微胶囊化影响, 根据包埋率和产率选取最佳 TG 酶添加量。

1.2.4 响应面优化微胶囊制备试验 在单因素实验基础上, 采用 Design-Expert 8.0.6 软件的 Box-Behnken 设计优化试验, 以芯壁质量比 (A)、固化温度 (B)、TG 酶添加量 (C) 为因素, 包埋率为响应值,

因素及水平见表1。

表1 响应面试验因素水平表

Table 1 Factors and levels table of response surface methodology

水平	因素		
	A 芯壁质量比	B 固化温度 (°C)	C TG 酶添加量 (g/100 g 明胶)
-1	2:1	5	20
0	1:1	10	25
1	1:2	15	30

1.2.5 微胶囊包埋率及产率计算

1.2.5.1 低聚原花青素标准曲线绘制 称取儿茶素标准品 5 mg, 甲醇定容至 25 mL, 分别移取 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL 于试管中, 甲醇分别定容至 1 mL, 各加入 5 mg/mL 香草醛-甲醛溶液 6 mL 和浓盐酸 3 mL, 摇匀, 30 °C 水浴避光 1 h, 以甲醇为空白, 测定 500 nm 处吸光值<sup>[15-16]</sup>, 以儿茶素质量浓度 (μg/mL) 为横坐标, 吸光值为纵坐标, 绘制的标准曲线为  $y = 0.0012x - 0.0028$ ,  $R^2 = 0.9993$ 。

1.2.5.2 红树莓籽低聚原花青素微胶囊包埋率及产率计算 称取 25 mg 微胶囊样品于无水乙醇中, 反复振荡洗涤, 过滤, 滤液定容至 25 mL, 滤液中低聚原花青素含量即为表面原花青素含量; 称取 25 mg 微胶囊样品于蒸馏水中, 反复振荡洗涤, 过滤, 滤液定容至 25 mL, 滤液中低聚原花青素含量即为产品总低聚原花青素含量<sup>[17]</sup>。微胶囊包埋率反映了红树莓籽低聚原花青素被包埋程度, 见公式(1); 微胶囊化产率反映了红树莓低聚原花青素微胶囊制备过程中低聚原花青保留情况<sup>[18]</sup>, 见公式(2), 包埋率和产率变化呈正相关<sup>[19]</sup>。

包埋率 (%) =  $[1 - (\text{微胶囊表面低聚原花青素质量} / \text{微胶囊总低聚原花青素含量})] \times 100$  式(1)

产率 (%) =  $\frac{\text{微胶囊总低聚原花青素质量}}{\text{低聚原花青素起始加入量}} \times 100$  式(2)

1.2.6 低聚原花青素微胶囊理化特性测定 水分含量测定参照 GB 5009.3-2016<sup>[20]</sup>, 休止角测定参照刘安然<sup>[21]</sup>的方法, 溶解度测定参照夏慧亭等<sup>[17]</sup>的方法, 粒径测定参照廖霞等<sup>[22]</sup>的方法。

1.2.7 低聚原花青素及其微胶囊稳定性比较

1.2.7.1  $V_c$  和亚硫酸氢钠对低聚原花青素稳定性影响 取 0.025 g 红树莓籽低聚原花青素及其微胶囊各 12 份, 分别加入 20 mL 0%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%  $V_c$  溶液和亚硫酸氢钠溶液中, 50 °C 水浴 40 min 后, 测定低聚原花青素含量。

1.2.7.2 温度对低聚原花青素稳定性影响 取 0.025 g 红树莓籽低聚原花青素及其微胶囊各 5 份, 分别置于 10、30、50、70、90 °C 恒温干燥箱内加热 60 min, 分别测定低聚原花青素含量。

1.2.7.3 pH 对低聚原花青素稳定性影响 取 0.025 g 红树莓籽低聚原花青素及其微胶囊各 5 份, 分别加入 20 mL 的 pH 为 2、4、6、8、10 磷酸盐缓冲溶液, 30 °C 下水浴 2 h, 分别测定低聚原花青素含量。

1.2.7.4 光照时间对低聚原花青素稳定性影响 分

别取 0.025 g 红树莓籽低聚原花青素及其微胶囊各 5 份, 置于  $1.0 \times 10^5$  Lx 光照培养箱中, 每隔 1.5 h 取出一份, 测定低聚原花青素含量。

1.2.7.5 红树莓籽低聚原花青素保留率测定 参照廖霞等<sup>[23]</sup>的方法, 低聚原花青素保留率计算见公式(3)。

保留率 (%) =  $\frac{\text{贮存后样品中低聚原花青素含量}}{\text{贮存前样品中低聚原花青素含量}} \times 100$  式(3)

1.2.8 数据处理 实验均重复 3 次, 采用“平均值 ± 标准差”形式, 采用 Microsoft Word 2003 软件对数据进行整理绘图, SPSS 22.0 软件对数据进行显著性分析, 显著性水平为 0.05。

2 结果与分析

2.1 壁材凝聚工艺参数确定

2.1.1 壁材浓度对微胶囊成囊效果的影响 壁材浓度成囊效果如图 1 所示, 壁材浓度在 0.25%~0.50% 时, 成囊数量较少, 包埋效果不够明显; 当壁材浓度为 0.75% 时, 成囊效果明显, 呈现较多均匀球形囊状物; 当壁材浓度增大至 1.00% 时, 由于壁材浓度过大, 视野较模糊, 出现囊状物黏连现象, 外壳稳定性较差, 不利于包埋; 当壁材浓度增大至 1.25% 时, 壁材大量结块, 聚集形成凝胶状态, 基本不能包埋芯材。故选取最适壁材浓度为 0.75%。

2.1.2 壁材质量比对微胶囊化影响分析 明胶与阿拉伯胶不同质量比对透光率影响如图 2 所示, 壁材溶液透光率越低, 复凝聚效果越好, 即微胶囊化程度越高<sup>[14]</sup>。当壁材质量比在 3:1~1:1 时, 壁材透光率显著下降 ( $p < 0.05$ ); 当壁材质量比为 1:1 时, 溶液透光率最小, 明胶与阿拉伯胶混匀后, 溶液正负电荷数目恰当时, 可完全发生复凝聚反应, 溶液呈乳浊液, 透光率最低<sup>[13]</sup>; 当壁材质量比在 1:1~1:3 时, 壁材透光率显著上升 ( $p < 0.05$ )。因此, 选取最佳壁材质量比为 1:1。

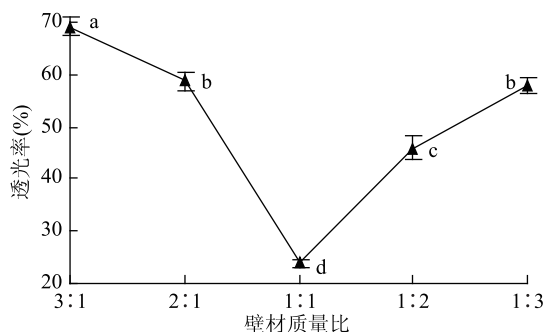


图2 壁材质量比对透光率的影响

Fig.2 Effect of wall material mass ratios on light transmittance  
注: 不同小写字母表示同一指标不同实验组数据差异显著 ( $p < 0.05$ ); 图3~图5、图7~图10 同。

2.2 红树莓籽低聚原花青素微胶囊制备单因素实验结果

2.2.1 芯壁质量比对低聚原花青素微胶囊化的影响 芯壁质量比对低聚原花青素微胶囊包埋效果影响如图 3 所示, 芯壁质量比在 3:1~1:1 时, 微胶囊包埋

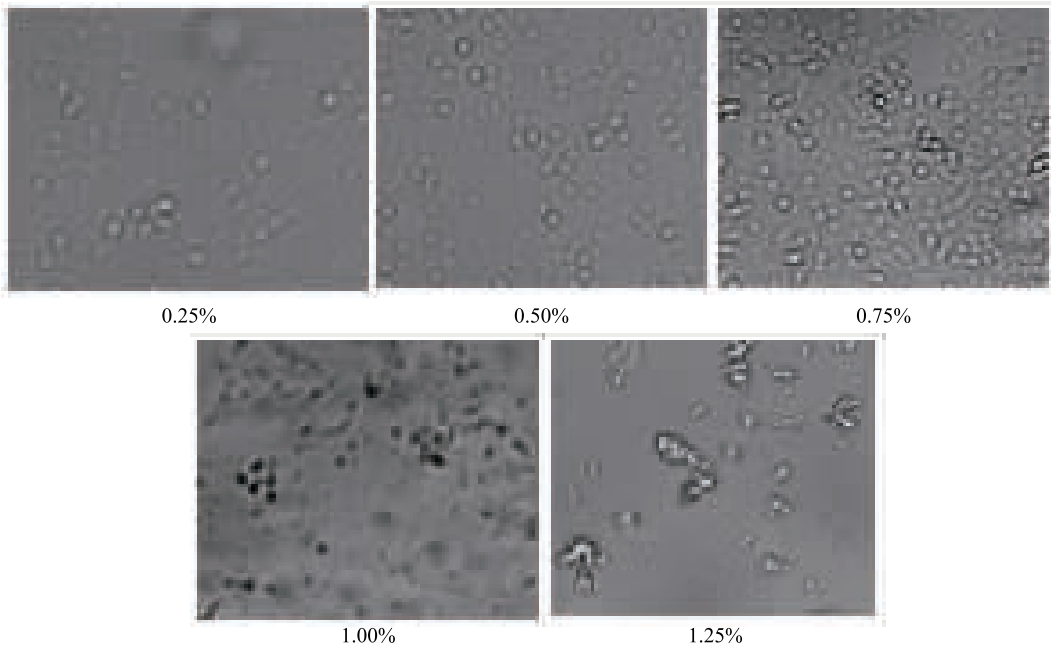


图1 不同壁材浓度微囊电子显微镜形态观察(400 ×)

Fig.1 Morphology of microcapsules in different wall material concentrations by electron microscopy(400 ×)

率及产率均显著升高( $p < 0.05$ ),是因芯材浓度过高,壁材不能完全将芯材包裹,包埋率和产率相对较低;当芯壁质量比在 1:1~1:3时,微胶囊包埋率及产率均无显著性变化( $p > 0.05$ ),但包埋率有缓慢下降趋势,是因壁材浓度过高易聚集黏连,微囊形状不稳定<sup>[22]</sup>。因此,选择最适芯壁质量比为 1:1。

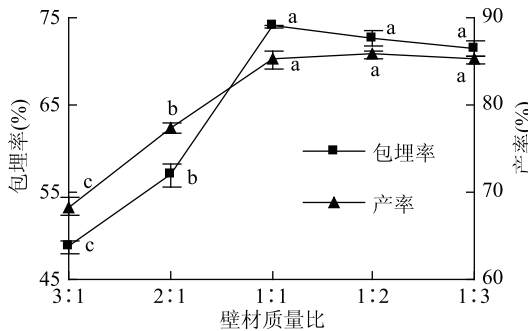


图3 芯壁质量比对微胶囊包埋效果影响

Fig.3 Effect of core/wall material ratio

on the embedding efficiency and yield of microcapsules

**2.2.2 固化温度对低聚原花青素微胶囊化的影响** 固化温度对低聚原花青素微胶囊包埋效果影响如图4所示,当温度在 5~10 °C 时,包埋率及产率显著升高( $p < 0.05$ ),是因为当固化温度过低时,壁材交联作用弱,同时 TG 酶活性受到抑制;固化温度在 10 °C 时,微胶囊包埋率及产率均达到最大值;当温度在 10~25 °C 时,随温度升高微胶囊包埋率下降显著( $p < 0.05$ ),是因固化温度过高,微胶囊质地较软,壁材凝胶性降低<sup>[12]</sup>。产率在 10~15 °C 时下降差异不显著( $p > 0.05$ ),而 15~25 °C 时下降差异显著( $p < 0.05$ ),综上所述,选取最佳固化温度为 10 °C。

**2.2.3 TG 酶添加量对低聚原花青素微胶囊化的影响** TG 酶添加量对微胶囊包埋效果影响如图5所示,当 TG 酶添加量在 15~25 g/100 g 明胶时,包埋率

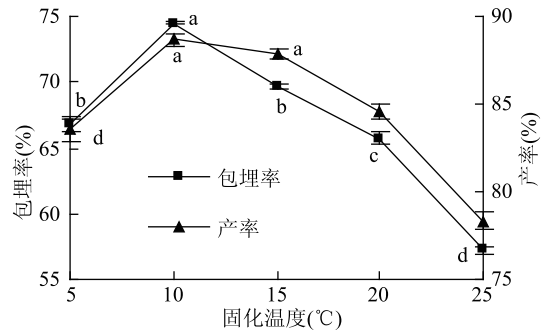


图4 固化温度对微胶囊包埋效果影响

Fig.4 Effect of curing temperature on the embedding efficiency and yield of microcapsules

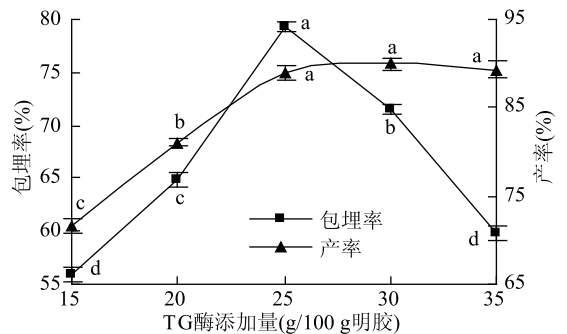


图5 酶添加量对微胶囊包埋效果影响

Fig.5 Effect of enzyme dosage on the embedding efficiency and yield of microcapsules

和产率显著升高( $p < 0.05$ ),是由于酶量过低时,壁材间蛋白质分子共价键形成较少,交联不完全<sup>[24]</sup>;当 TG 酶添加量为 25 g/100 g 明胶时,微胶囊包埋率及产率最高,是因壁材与 TG 酶作用位点充分结合<sup>[12]</sup>;当 TG 酶添加量在 25~35 g/100 g 明胶时,包埋率显著下降( $p < 0.05$ ),但产率无显著性变化( $p > 0.05$ ),是因为壁材发生粘连,不利于芯材包埋。因此,选取

最佳 TG 酶添加量为 25 g/100 g 明胶。

### 2.3 响应面优化试验结果分析

2.3.1 模型建立与显著性分析 根据表 1 响应面因素与水平,通过 Box-Behnken 设计得到 17 组试验,方案及结果见表 2。

表 2 响应面试验设计及结果

Table 2 Design and results for response surface experiment

序号	A	B	C	包埋率(%)
1	-1	-1	0	64.2
2	1	-1	0	60.8
3	-1	1	0	62.5
4	1	1	0	54.6
5	-1	0	-1	64.7
6	1	0	-1	63.7
7	-1	0	1	66.1
8	1	0	1	56.4
9	0	0	-1	76.1
10	0	1	-1	78.4
11	0	0	1	77.6
12	0	1	1	69.6
13	0	1	0	81.2
14	0	0	0	80.8
15	0	0	0	79.2
16	0	0	0	80.4
17	0	0	0	80.3

利用响应面软件对表 2 数据进行分析,得到响应面试验模型回归系数及显著性检验结果见表 3。对试验数据进行多元回归分析,得到以包埋率为响应值的红树莓籽低聚原花青素微胶囊化二次回归方程为:包埋率 = 80.38 - 2.75A - 1.70B - 1.65C - 1.13AB - 2.18AC - 2.58BC - 16.28A<sup>2</sup> - 3.58B<sup>2</sup> - 1.38C<sup>2</sup>。模型方差分析结果见表 3,该试验模型  $p < 0.0001$ ,失拟性  $p = 0.6850 > 0.05$ ,模型极显著,失拟项不显著,说明该

表 3 模型回归系数显著性检验结果

Table 3 Analysis of variance for the fitted regression model

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	p 值	显著性
模型	1380.59	9	153.40	341.65	<0.0001	**
A	60.50	1	60.50	134.74	<0.0001	**
B	23.12	1	23.12	51.49	0.0002	**
C	21.78	1	21.78	48.51	0.0002	**
AB	5.06	1	5.06	11.28	0.0121	*
AC	18.92	1	18.92	42.14	0.0003	**
BC	26.52	1	26.52	59.07	0.0001	**
A <sup>2</sup>	1.30	1	1.30	8.92	0.0098	**
B <sup>2</sup>	40.29	1	40.29	276.53	<0.0001	**
C <sup>2</sup>	28.74	1	28.74	197.23	<0.0001	**
残差	3.14	7	0.45			
失拟	0.89	3	0.30	0.53	0.6850	
误差	2.25	4	0.56			
总和	1383.74	16				

注:\*\*表示极显著( $p < 0.01$ );\*表示显著( $p < 0.05$ )。

试验选择的条件范围内各因素间存在较强交互作用。本试验  $R^2 = 0.9977$ ,  $R^2_{Adj} = 0.9948$ ,  $CV = 0.95\%$ ,  $R_{SN} = 49.482$ ,说明各因素与包埋率相关性较好,置信度较高,可较好的反应各因素与红树莓籽低聚原花青素微胶囊包埋率关系。各因素对包埋率影响大小依次为  $A > B > C$ 。因素 A、B、C、A<sup>2</sup>、B<sup>2</sup>、C<sup>2</sup> 和交互项 AC、BC 对微胶囊包埋率影响极显著( $p < 0.01$ ), AB 对微胶囊包埋率影响显著( $p < 0.05$ )。

2.3.2 响应面交互作用分析 各因素交互作用对红树莓籽低聚原花青素包埋率影响的等高线和响应面图见图 6,响应面坡度越陡峭,等高线越扁,且排列越密集,均说明微胶囊包埋率对各因素变化较敏感,影响显著。由图 6a、c 和 e 等高线图可知,AC 和 BC 等高线图形相对 AB 较扁,且 BC 等高线较密集,故交互项对微胶囊包埋率影响大小依次为  $BC > AC > AB$ , BC 和 AC 对微胶囊包埋效果影响极显著,AB 影响显著,与模型系数显著性检验结果一致。由图 6b、d 和 f 可知,当其它因素取零水平时,随芯壁质量比、固化温度及酶添加量单一变量的增大,微胶囊包埋率均呈先升高后降低趋势,故在且所选因素参数范围内均存在极值,可对红树莓籽低聚原花青素微胶囊化最佳工艺进行预测。

2.3.3 验证试验结果分析 由模型预测出红树莓籽低聚原花青素微胶囊化最优工艺条件为:芯壁质量比 1.048:1,固化温度 9.79 °C, TG 酶添加量 22.39 g/100 g 明胶,理论包埋率 80.91%。考虑实际条件,参数调整为:芯壁质量比 1.05:1,温度 10 °C, TG 酶添加量 22.39 g/100 g 明胶。进行 3 组平行验证试验,微胶囊包埋率分别为 81.23%、79.02%、80.78%,平均值 80.34%,与理论值相对误差 1.04% < 5%,说明结果可靠。

### 2.4 红树莓籽低聚原花青微胶囊理化特性分析

微胶囊水分含量越低越利于贮存,溶解度越高,平均粒径越小,微胶囊越易溶于水且分布均匀,休止

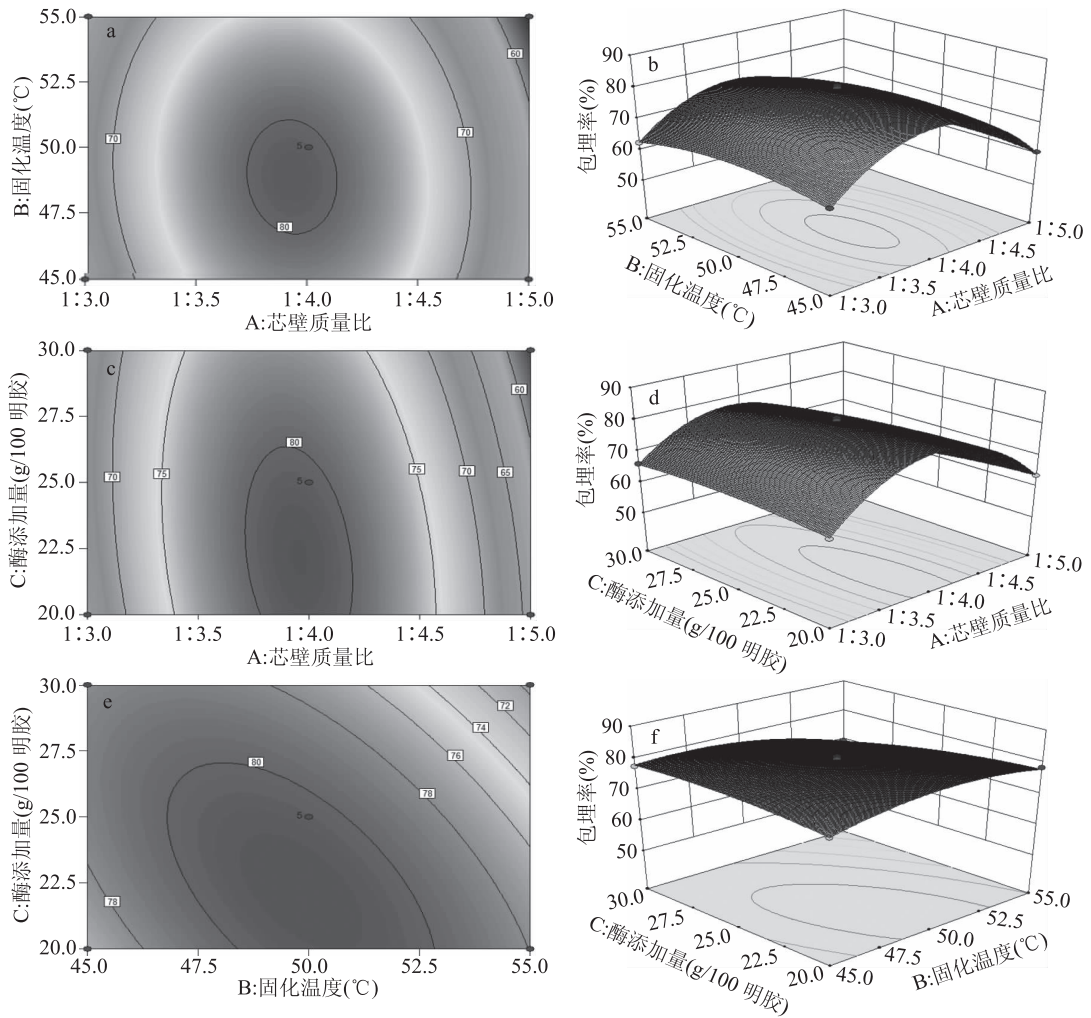


图6 各因素间交互作用对红树莓籽低聚原花青素得率的等高线和响应面图

Fig.6 Response surface and contour plots for the effect of red raspberry seed on dissolution quantity of flavonoids

角高于 $30^\circ$ 则微胶囊流动性较好<sup>[22]</sup>。红树莓籽低聚原花青素微胶囊水分含量、溶解度、平均粒径和休止角分别为5.64%、89.64%、476 nm和 $36.4^\circ$ ，说明微胶囊产品具有较好的贮存性、溶解性和流动性。

## 2.5 红树莓籽低聚原花青及其微胶囊稳定性比较分析

### 2.5.1 $V_c$ 、亚硫酸氢钠对低聚原花青及其微胶囊稳定性的影响

$V_c$ 和亚硫酸氢钠对红树莓籽低聚原花青素保留率影响如图7所示，随 $V_c$ 和亚硫酸氢钠浓度升高，红树莓籽低聚原花青素微胶囊及未包埋低聚原花青素稳定性均提高，这可能是由于引入氢离子或钠离子，对低聚原花青素结构产生影响，使低聚原花青素结构更加稳定，不易受外界因素影响<sup>[25]</sup>。说明 $V_c$ 和亚硫酸氢钠对低聚原花青素稳定性有一定促进作用，但低聚原花青素微胶囊可较大程度提高其保留率。

### 2.5.2 温度对低聚原花青素及其微胶囊稳定性的影响

温度对红树莓籽低聚原花青素保留率影响如图8所示，在 $10\sim 90^\circ\text{C}$ 内，低聚原花青素微胶囊及未包埋低聚原花青素保留率均显著下降( $p < 0.05$ )，说明温度对低聚原花青素影响较大。其次，微胶囊中低聚原花青素保留率较高，是因氧气需通过囊壁微孔

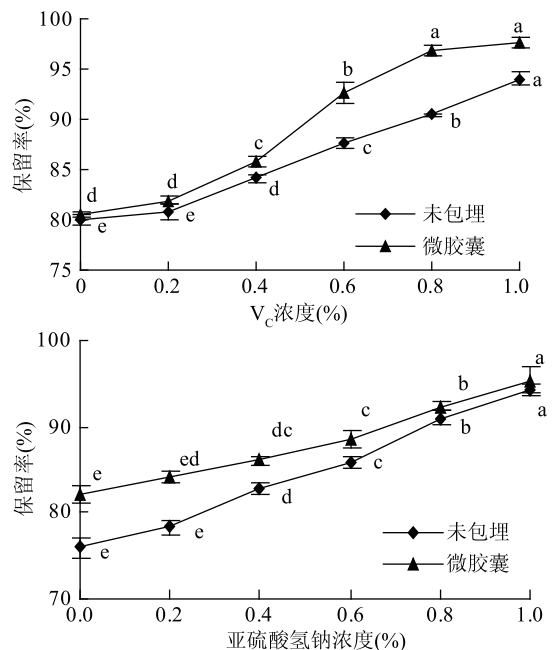


图7  $V_c$ 和亚硫酸氢钠对微胶囊保留率的影响

Fig.7 Effect of  $V_c$  and sodium bisulfite on the stability of native and microencapsulated oligomeric proanthocyanidins

才能与低聚原花青素接触,避免低聚原花青素直接暴露于高温下,提高了低聚原花青素稳定性<sup>[26]</sup>。因此,微胶囊化能够在一定程度上提高低聚原花青素的耐热性。

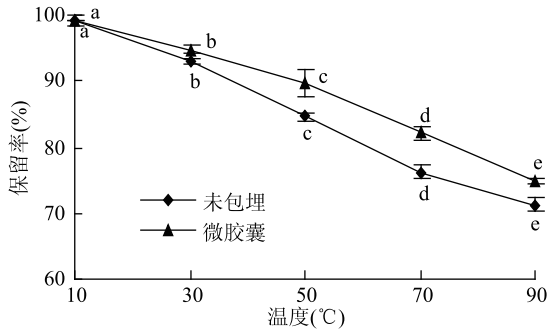


图8 温度对微胶囊保留率的影响

Fig.8 Effect of temperature on the stability of native and microencapsulated oligomeric proanthocyanidins

2.5.3 pH对低聚原花青素及其微胶囊稳定性的影响 pH对红树莓籽低聚原花青素保留率影响如图9所示,pH在2~6内,低聚原花青素保留率均显著升高( $p < 0.05$ );pH在6~10内,低聚原花青素保留率均逐渐下降,是因低聚原花青素在强酸或强碱环境下结构易被破坏,弱酸性下较稳定<sup>[27]</sup>。微胶囊中低聚原花青素保留率较高,是因低聚原花青素被壁材包裹,避免其与环境直接接触,说明将红树莓籽低聚原花青素微胶囊化可提高其酸碱稳定性。

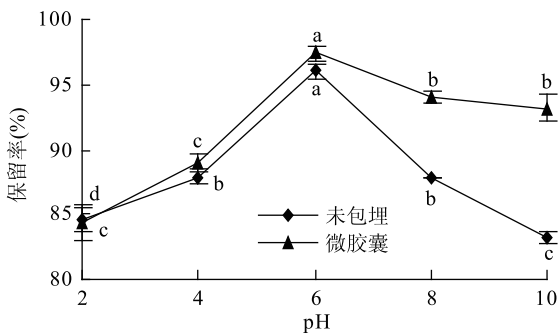


图9 pH对微胶囊保留率的影响

Fig.9 Effect of pH on the stability of native and microencapsulated oligomeric proanthocyanidins

2.5.4 光照对低聚原花青素及其微胶囊稳定性的影响 光照时间对红树莓籽低聚原花青素保留率影响如图10所示,随光照时间增加,低聚原花青素保留率均显著下降( $p < 0.05$ ),说明低聚原花青素在光照下易分解。微胶囊中低聚原花青素保留率较高,是因为微胶囊避免了低聚原花青素与光照直接接触,故微胶囊化可以提高低聚原花青素的光照稳定性。

### 3 结论

通过单因素及响应面试验得到复凝聚法制备红树莓籽低聚原花青素微胶囊工艺,最优工艺参数为壁材浓度0.75%、壁材质量比(明胶:阿拉伯胶为1:1)、芯壁质量比1.05:1、固化温度10℃、TG酶添加量22.39 g/100 g明胶,此条件下包埋率80.34%;微胶囊水分含量为5.64%,休止角36.4°,溶解度为89.64%,平均粒径为476 nm,具有较好的贮藏性、流

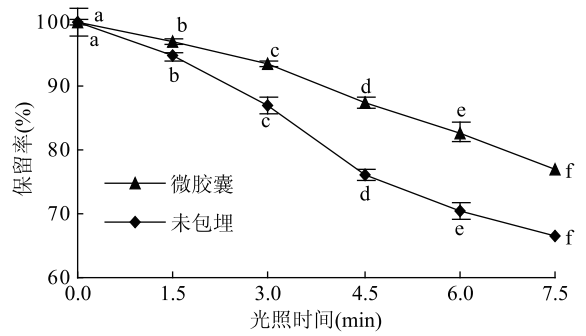


图10 光照时间对微胶囊保留率的影响

Fig.10 Effect of light time on the stability of native and microencapsulated oligomeric proanthocyanidins

动性和溶解性;红树莓籽低聚原花青素及其微胶囊稳定性分析表明,在V<sub>c</sub>、亚硫酸氢钠、温度、pH及光照等因素作用下,包埋后的低聚原花青素保留率较高。因此,将红树莓籽低聚原花青素微胶囊化,有效地增强了其耐热性、耐酸碱性及耐光性,扩大了低聚原花青素应用范围,并为其广泛应用提供理论依据。

### 参考文献

- [1] God J, Tate P L, Laram L L. Red raspberries have antioxidant effects that play a minor role in the killing of stomach and colon cancer cells[J]. Nutrition Research, 2010, 30(11): 777-782.
- [2] Aleksandra V Pavlović, Papetti A, Dragana Č Dabić Zagorac, et al. Phenolics composition of leaf extracts of raspberry and blackberry cultivars grown in serbia [J]. Industrial Crops & Products, 2016, 87: 304-314.
- [3] 迟超, 杨宪东, 孙琪, 等. 不同品种红树莓果籽营养成分分析[J]. 食品发酵与工业, 2017, 43(12): 218-223.
- [4] 张慧文, 张玉, 马超美, 等. 原花青素的研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(5): 296-304.
- [5] Hasna E G. Polyphenols: Food sources, properties and applications—a review[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2010, 44(12): 2512-2518.
- [6] Dorota Wyspiańska, Kucharska A Z, Anna Sokół-Łętowska, et al. Physicochemical, antioxidant, and anti-inflammatory properties and stability of hawthorn (*Crataegus monogyna* Jacq.) procyanidins microcapsules with inulin and maltodextrin [J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2016, 97(2): 669.
- [7] Madene A, Jacquot M, Scher J, et al. Flavour encapsulation and controlled release—a review[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2006, 41(1): 1-21.
- [8] 韩路路, 毕良武, 赵振东, 等. 微胶囊的制备方法研究进展[J]. 生物质化学工程, 2011, 45(3): 41-46.
- [9] Jain A, Thakur D, Ghoshal G, et al. Characterization of microencapsulated β-carotene formed by complex coacervation using casein and gum tragacanth [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 87: 101-113.
- [10] Piacentini E, Giorno L, Dragosavac M M, et al. Microencapsulation of oil droplets using cold water fish gelatine/gum arabic complex coacervation by membrane emulsification

