DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251030003
引用格式: 张艳禹, 武明明, 王田野, 等. 以乳铁蛋白-明胶为壁材的黑枸杞花色苷微胶囊的制备及其特征表征[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(3): 128–136.
ZHANG YY, WU MM, WANG TY, *et al*. Preparation and characterization of *Lycium ruthenicum* Murray anthocyanin microcapsules with lactoferrin-gelatin as wall materials [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(3): 128–136. (in Chinese with English abstract).

以乳铁蛋白-明胶为壁材的黑枸杞花色苷微胶囊的制备及其特征表征

张艳禹, 武明明, 王田野, 王浩男, 贾茹雪, 孟昱含*
(宁夏理工学院理学与化学工程学院, 石嘴山 753000)

摘 要: 目的 探究乳铁蛋白与明胶复合壁材对黑枸杞花色苷的微胶囊化包埋效果及稳定性提升作用, 优化工艺参数以拓展花色苷在食品和健康补充剂中的应用。**方法** 以乳铁蛋白和明胶为复合壁材, 采用喷雾干燥法制备花色苷微胶囊, 通过单因素实验考察壁材体积比、芯壁比、pH、包埋温度、进风温度对微胶囊花色苷含量的影响, 再经正交实验优化工艺参数; 通过扫描电镜、傅里叶变换红外光谱分析、X-射线衍射分析表征微胶囊结构, 并测试其温度和光照储存稳定性。**结果** 影响微胶囊制备的因素主次顺序为 pH>芯壁比>壁材体积比>进风温度>包埋温度, 最优工艺组合为 $A_3B_4C_2D_1E_3$(壁材体积比 8:1、芯壁比 4:1、pH=2、包埋温度 40 ℃、进风温度 180 ℃), 在此条件下微胶囊中花色苷含量达 152.83 mg; 结构表征显示, 微胶囊呈圆形团块状, 复合壁材未破坏花色苷化学结构且形成更稳定的半结晶结构; 稳定性测试表明, 4 ℃和 37 ℃储存条件下, 微囊化花色苷保留率显著高于未包埋组, 光照储存 16 d 后微囊化组剩余量明显更多, 温度和光稳定性均显著提升。**结论** 乳铁蛋白与明胶复合壁材的微胶囊化技术可高效包埋黑枸杞花色苷并增强其稳定性, 优化后的工艺参数为黑枸杞花色苷的工业化应用提供了关键技术支撑。

关键词: 黑枸杞花色苷; 微胶囊; 最佳工艺; 特征表征

Preparation and characterization of *Lycium ruthenicum* Murray anthocyanin microcapsules with lactoferrin-gelatin as wall materials

ZHANG Yan-Yu, WU Ming-Ming, WANG Tian-Ye, WANG Hao-Nan, JIA Ru-Xue, MENG Yu-Han*
(*School of Science and Chemical Engineering*, *Ningxia Institute of Technology*, *Shizuishan* 753000, *China*)

ABSTRACT: Objective To investigate the microencapsulation efficiency and stability enhancement effect of lysozyme

收稿日期: 2025-10-30
基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(202512544010); 宁夏自治区普通本科高校产学合作协同育人项目(Cxy2021024); 宁夏理工学院 2024 年创新引导专项(LGKY2024019)
第一作者: 张艳禹(2002—), 女, 主要研究方向为生物药剂学。E-mail: 2338358625@qq.com
***通信作者:** 孟昱含(1996—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为生物药剂学。E-mail: 870949347@qq.com

and gelatin composite wall materials on anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murray, and optimize the process parameters for expanding the application of anthocyanins in food and health supplements. **Methods** Anthocyanin microcapsules were prepared by spray drying using lactoferrin and gelatin as composite wall materials. The effects of wall material volume ratio, core-wall ratio, pH, embedding temperature and inlet air temperature on the anthocyanin content of the microcapsules were investigated through single-factor experiments, followed by process parameter optimization via orthogonal experiments; the structure of the microcapsules was characterized by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction analysis, and their storage stability under different temperature and light conditions was tested. **Results** The order of factors influencing microencapsulation was identified as pH>core-to-wall ratio>wall material volume ratio>inlet air temperature>embedding temperature, with the optimal process combination being $A_3B_4C_2D_1E_3$ (wall material volume ratio 8:1, core-to-wall ratio 4:1, pH=2, embedding temperature 40 ℃, inlet air temperature 180 ℃). Under these conditions, the anthocyanin content in the microcapsules reached 152.83 mg. Structural characterization revealed that the microcapsules exhibited a spherical aggregated morphology, and the composite wall material did not disrupt the chemical structure of anthocyanins while forming a more stable semi-crystalline structure. Stability tests demonstrated that under storage conditions of 4 ℃ and 37 ℃, the retention rate of microencapsulated anthocyanins was significantly higher than that of the unencapsulated group. After 16 days of light exposure, the remaining amount in the microencapsulated group was markedly greater, indicating significantly improved thermal and light stability. **Conclusion** The microencapsulation technology using lysozyme and gelatin composite wall materials can efficiently encapsulate anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murray and enhance their stability, and the optimized process parameters provide key technical support for the industrial application of anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murray.

KEY WORDS: *Lycium ruthenicum* Murray anthocyanins; microcapsules; optimal process; characterization

0　引　言

枸杞是茄科枸杞属的一种植物, 约有 97 个种和 6 个变种[1]。红果枸杞(*Lycium barbarum* L.)、中华枸杞(*Lycium chinense* Mill)和黑果枸杞(*Lycium ruthenicum* Murray)是中国特有的 3 种药用枸杞, 它们的成分组成不同[2]。红枸杞含有较多类胡萝卜素, 而黑枸杞含有更高的酚、单宁和花色苷(anthocyanins, ACN), 因此具有更强的抗氧化活性[3]。此外, 黑枸杞果实富含类黄酮和多糖等植物化学物质, 具有抗炎[4]、抗衰老[5]、增强免疫[6]和抗肿瘤[7]等特性。其中, ACN 是黑果枸杞中发现的类黄酮亚类, 是其提取和特性分析的重要活性化合物[8]。ACN 是由矮牵牛素、天竺葵素和花青素糖苷与葡萄糖和阿拉伯糖等单糖结合而成的复杂分子, 它们还与对香豆酸和咖啡酸等芳香羧酸相连[9]。黑枸杞 ACN 以矮牵牛素衍生物为主, 最常见的是矮牵牛素-3-O-芸香糖苷(反-对香豆酰)-5-O-葡萄糖苷, 占总含量的 80%以上[10]。然而, ACN 的生物学特性和营养价值极易因其不稳定性而受到损害, 光照、温度、pH、酶促反应、氧化、金属离子、湿度等多种因素的影响, 均可影响其稳定性[11]。但鉴于 ACN 作为自然界中广泛存在的具有多种有益作用的有色分子, 每日适量摄入这些物质可能有助于预防多种神经退行性疾病[12]及心血管疾病[13–14]。目前研究重点聚焦于提升其稳定性, 或将其作为着色剂或添加剂, 以期为食品提供营养价值。因此, 亟需开发不同的递送保护系统提高 ACN 稳定性, 如微胶囊化, 纳米制剂及蛋白质复合物, 并促进其在健康补充剂中的应用。

微胶囊化是一种典型的核壳结构技术, 其外层通常称为壁材, 可保护芯材免受外部因素的影响而降解、氧化或过早释放, 从而使封装物质实现靶向递送[15]。常见的微胶囊化方法较为丰富, 物理方法包括喷雾干燥、冷冻干燥、超临界流体沉淀和溶剂蒸发等[16–17], 物理化学方法包括凝聚法和离子凝胶法[18], 化学方法包括界面聚合和包结络合等[19–20]。LI 等[21]以果糖和乳清蛋白为壁材对黑大豆皮花青素进行微囊化, 结果表明, 微囊化后花色苷的抗氧化能力优于游离花色苷, 且微囊在胃和肠道阶段的花色苷保留率更高。此外这种微胶囊还对肠道微生物群落和短链脂肪酸的生成产生了积极的调节作用, 从而具有潜在的健康益处。因此, 选择合适的壁料以提升花色苷稳定性及其在食品中的应用尤为重要。

壁材类型对 ACN 封装的特性至关重要, 如包埋率、颜色、形状、稳定性和消化[22]。碳水化合物、植物胶和蛋白质是包埋的主要壁材。明胶(gelatin, Gel)是一种水解胶原蛋白, 具有出色的成膜能力和生物相容性[23]。乳铁蛋白(lactoferrin, LF)是一种脂溶性牛奶蛋白, 具有优异的乳化

特性, 可用于制备基于纳米乳液的递送系统, 既可作为传统乳化剂, 也可作为多层涂层中的结构成分[24–25]。LF 还可作为复合物、纳米颗粒、水凝胶和乳液中的成分, 包裹、保护和传递其他生物活性化合物, 如精油或益生菌[26]。BASTOS 等[27]对乳铁蛋白和海藻酸钠进行复杂共聚结合, 使用转谷氨酰胺酶作为交联剂, 对黑胡椒精油进行微囊化, 发现当芯壁比为 1:2 时, 其包埋率最高达到 84.48%。此外, 许多研究表明[28], LF 具有碱性性质, 可通过静电与多种蛋白质, 如酪蛋白、大豆蛋白等进行相互作用。然而, LF 与 Gel 作为复合壁材的探索鲜有报道, 以及 LF 与 Gel 用于封装 ACN 的应用也鲜有报道。

鉴于此, 本研究创新性地以 LF 与 Gel 为复合壁材, 通过喷雾干燥对 ACN 进行微囊化。在优化微胶囊制备工艺条件的基础上, 通过 FTIR、SEM 表征微胶囊理化特性, 并检测 ACN 微囊化前后的稳定性, 以期为黑枸杞花色苷在食品中的加工应用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

黑枸杞花色苷提取物[总花色苷含量 36%, 泰芝康(陕西)生物科技有限公司]; 乳铁蛋白(食品级, 河南鑫源食品公司); 明胶(分析纯, 天津聚恒达化工有限公司); 无水乙醇、盐酸(分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司); 香草醛(纯度≥99%, 佛山迈氢化工有限公司); 儿茶酚(纯度≥98%, 上海土蜂生物科技有限公司); 溴化钾(纯度≥99%, 天津市华盛化学试剂有限公司)。

LD-1000 微型高速粉碎机、101-0DB 电热鼓风干燥箱(长沙市宏精机械设备有限公司); YC-8000T 喷雾干燥机(上海郓曹电子科技有限公司); MG-1650 转子离心机(深圳市美瑞克电子科技有限公司); TU-1810PC 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); SB25-12DTD 超声波清洗器(宁波新芝生物科技股份有限公司); Entris® II 电子天平[精度 0.1 mg, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]; HZ-TB28-250 宏振超声波搅拌仪器(宏振电子科技有限公司); SmartLab 9 KW X-射线衍射仪(日本理学公司); IS50 红外光谱仪[赛默飞世尔科技(中国)有限公司]; SU88220 扫描电子显微镜(日本株式会社日立高新技术科学那珂事业所)。

1.2 实验方法

1.2.1 单因素实验

微胶囊制备方法参考文献[29]的方法制作。以微胶囊中花色苷含量为指标进行单因素研究。

(1)壁材体积比对微胶囊产品的影响

将 20 mg/mL 的乳铁蛋白与 20 mg/mL 的明胶按 8:1、4:1、2:1、1:1、1:2、1:4、1:8 (*V*:*V*, 下同)的比例充分混合, 制备壁材混合液, 随后将 1 mg/mL 的枸杞花色苷溶液与壁材混合液以 1:4 (*V*:*V*, 下同)的芯壁比充分混合, 调节溶液 pH=4, 60 ℃水浴包埋静置共计 30 min 后, 将混合液送入喷雾干燥机中进行喷雾干燥, 进风温度为 160 ℃。于 500 nm 处测定吸光度值。

(2)芯壁比对微胶囊产品的影响

将 20 mg/mL 的乳铁蛋白溶液和 20 mg/mL 的明胶溶液按 8:1 的充分混合得到壁材混合液, 随后将 1 mg/mL 的枸杞花色苷溶液与壁材混合液按 4:1、2:1、1:1、1:2、1:4 的比例充分混合, 调节溶液 pH=4, 60 ℃水浴包埋静置共计 30 min 后, 将混合液送入喷雾干燥机中进行喷雾干燥, 进风温度为 160 ℃, 于 500 nm 处测定吸光度值。

(3) pH 对微胶囊产品的影响

将 20 mg/mL 的乳铁蛋白溶液和 20 mg/mL 的明胶溶液按 8:1 的充分混合得到壁材混合液, 随后将 1 mg/mL 的枸杞花色苷溶液与壁材混合液按 2:1 的比例充分混合, 调节溶液 pH 分别=2、3、4、5、6, 60 ℃水浴包埋静置共计 30 min, 将混合液送入喷雾干燥机中进行喷雾干燥, 进风温度为 160 ℃, 于 500 nm 处测定吸光度值。

(4)包埋温度对微胶囊产品的影响

将 20 mg/mL 的乳铁蛋白溶液和 20 mg/mL 的明胶溶液按 8:1 的充分混合得到壁材混合液, 随后将 1 mg/mL 的枸杞花色苷溶液与壁材混合液按 2:1 的比例充分混合, 调节溶液 pH=2, 控制包埋温度分别为 30、40、50、60、70 ℃, 水浴包埋静置共计 30 min, 将混合液送入喷雾干燥机中进行喷雾干燥, 进风温度为 160 ℃。于 500 nm 处测定吸光度值。

(5)进风温度对微胶囊产品的影响

将 20 mg/mL 的乳铁蛋白溶液和 20 mg/mL 的明胶溶液按 8:1 的充分混合得到壁材混合液, 随后将 1 mg/mL 的枸杞花色苷溶液与壁材混合液按 2:1 的比例充分混合, 调节溶液 pH=2, 包埋温度为 60 ℃包埋静置共计 30 min 后, 将混合液送入喷雾干燥机中进行喷雾干燥, 设置进风温度分别为 160、170、180、190、200 ℃。于 500 nm 处测定吸光度值。

1.2.2 正交实验

在单因素实验的基础上进行正交实验优化制备工艺。以微胶囊中花色苷含量为评价指标, 设计 $L_{16}(4^5)$的正交实验, 实验设计如表 1 所示。

1.2.3 标准曲线的制定与含量测定

微胶囊总花色苷与表面花色苷含量测定参考王丽霞等[30]方法, 检测方法根据文献[31]进行调整。

微胶囊总花色苷含量测定: 取 0.1 g 固体粉末状花色苷微胶囊加入蒸馏水 2 mL, 超声破碎 3 min 后离心 3 min, 随后过滤并取 1 mL 滤液加入 3 mL 的 0.04 g/m L 香草醛乙醇溶液, 再加入 1.5 mL 的浓盐酸, 充分振荡后放入 43 ℃水浴锅中反应 10 min, 测定 500 nm 波长下吸光度, 样品平行测定 3 组。

表 1　正交实验设计表
Table 1　Table of orthogonal experimental design

水平	因素				
	A(明胶/乳铁蛋白)	*B*(芯材/壁材)	*C* (pH)	*D*(包埋温度)/℃	*E*(进风温度)/℃
1	4:1	1:2	1	40	160
2	6:1	2:1	2	50	170
3	8:1	1:4	3	60	180
4	10:1	4:1	4	70	190

微胶囊表面花色苷含量测定: 取 0.1 g 固体粉末状花色苷微胶囊, 加入蒸馏水 2 mL, 设置超声温度为 30 ℃, 超声时间 3 min, 进行离心 3 min 后, 取 1 mL 上清液分别加入 3 mL 的 0.04 g/mL 香草醛乙醇溶液, 再加入 1.5 mL 的浓盐酸, 充分振荡后放入 43 ℃水浴锅中反应 10 min, 测定 500 nm 波长下吸光度, 样品平行测定 3 组。

1.2.4　储存稳定性研究

本研究分为两组, 黑枸杞纯花色苷为对照组(下文简称为 P-ACN), 乳铁蛋白-明胶黑枸杞微胶囊为实验组(下文简称为 WP-ACM)。

温度及光照对微胶囊稳定性影响的处理条件参考文献[32]的方法, 并进行调整。

温度对微胶囊稳定性影响处理条件: 称取 1 g 花色苷和 1 g 微胶囊样品置于 37 ℃恒温干燥箱中, 每隔 4 d 取出样品分别检测样品枸杞花色苷含量, 连续取样 28 d, 观察花色苷的降解情况, 计算花色苷含量。样品平行测定 3 组。

光照对微胶囊稳定性影响的处理条件: 称取 1 g 花色苷和 1 g 微胶囊样品, 将试管置于自然光照条件下, 室温环境下密封保存, 每隔 2 d 取出样品分别检测样品枸杞花色苷含量, 连续取样 14 d, 观察花色苷的降解情况, 计算花色苷含量。样品平行测定 3 组。

1.2.5　微胶囊特性表征

X-射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD): 将微胶囊颗粒以表面无裂纹状态平铺于样品板中, 以 Cu-Pd 射线作为激发源, 测定样品的结晶度, 功率为 9 kW, 衍射角范围为 5°~60°, 步长以 0.01°/min 进行扫描。

扫描电镜(scanning electron microscope, SEM): 将微胶囊均匀地铺在导电胶带上, 并进行喷金处理后, 用扫描电子显微镜观察微胶囊的微观形态。测量条件为电压 3 kV, 在一定放大倍数下拍照。

傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR): 取少量花色苷与微胶囊样品分别与溴化钾混合, 研磨均匀后在干燥条件下压片, 再将制备好的压片样品置于红外光谱室中进行扫描, 测试条件为: 扫描范围 4000~650 cm^{-1}, 光谱分辨率 4 cm^{-1}, 扫描次数 32 次。

1.3　数据处理

数据处理和图表绘制使用 Excel 2021 版和 Origin 9.0 软件进行。所有实验均重复至少 3 次, 结果以平均值±标准偏差的形式呈现。

2　结果与分析

2.1　单因素结果

喷雾干燥技术很容易受乳液性质、设备类型和工艺条件等影响, 从而影响微胶囊的形态、粒径、包埋率、吸湿性和溶解度[33]。

由图 1(A)可知, 在 LF:Gel 为 8:1 时花色苷含量最大达到 84.13 mg。不同蛋白质的混合比例对于调控蛋白质侧链中氨基和羧基的质子化和去质子化至关重要, 进而影响蛋白质间的电荷平衡和蛋白复合物的形成[34]。LF 与 Gel 均为蛋白质类生物大分子, Gel 的多肽链中含大量羟基、氨基、羧基与 LF 的氨基酸残基之间存在天然的分子间作用力潜力, 为物理结合提供前提[35]。当 LF:Gel 为 8:1 时, Gel 为 LF 提供稳定的承载基质, 而 LF 既能被 Gel 充分包裹, 又不会因浓度过高聚集沉淀, 因此选择 LF:Gel 为 8:1 时最佳。

由图 1(B)可知, 芯壁比为 2:1 时, 花色苷含量达到最大为 128.12 mg, 文献[36]表明花色苷浓度过高, 还可能与 LF 竞争明胶的结合位点, 导致 LF 分散不均匀。当芯壁比为 4:1 时, 芯材比例较高, 壁材不能完全包裹芯材, 导致花色苷含量降低。当芯壁比为 2:1 时, 壁材可以有效包裹芯材, 也不会过度产生自我交联, 致使包裹量达到最大值。而伴随着壁材比例的逐渐升高, 壁材之间形成较强交联, 反而降低芯材包埋, 导致花色苷含量降低, 因此选择芯壁比 2:1 时最佳。

由图 1(C)可知, 当 pH=2 时, 微胶囊中花色苷含量最大, 为 125.17 mg。有文献[37]表明, 通过调节 pH, 可以控制蛋白质侧链基团的解离水平, 从而改变蛋白质的电荷, pH 调节可以有效控制复合蛋白之间的静电相互作用。当混合溶液 pH 约 2~3 时, 此时 Gel 和 LF 均带正电, 因同性电荷排斥减少聚集, 利于 LF 均匀分散于 Gel 溶液, 保障 LF 融入 Gel 的稳定性。若改变混合溶液 pH 至接近 Gel 等电点(4.8~5.4), 明胶分子电荷中和、疏水作用增强, 可能导致 Gel 与 LF 发生团聚, 影响复合壁材效率, 反而降低花色苷包埋量; 若 pH 进一步升高, Gel 带负电、LF 仍带正电, 虽可能因异性电荷吸引促进结合, 但明胶在中性/碱性水溶液中易溶胀团聚, 会破坏稳定性, 反而降低结合效果, 因此选择 pH=2 时最佳。

由图 1(D)可知, 60 ℃时包埋花色苷含量为 149.87 mg,

可能是随着温度的上升加快花色苷分子的运动，促进其与壁材相结合，且利于 LF 通过超声分散后均匀融入明胶溶液，从而提升包埋效果。但是当温度升至 70 ℃时，花色苷结构遭受破坏，且复合蛋白壁材可能发生热变性，反而导致包埋量下降，因此选择包埋温度 60 ℃时最佳。

由图 1(E)可知，180 ℃时含量达到最高为 139.14 mg，表明在该温度下，产品得到充分干燥，黏壁情况减少，微胶囊产量变多，包埋量增加。随着温度持续升高，微胶囊可能遭受破坏，导致包埋量降低，因此选择进风温度 180 ℃时最佳。

2.2 正交实验结果

在单因素实验基础上，选取壁材体积比(*A*)、芯壁比(*B*)、pH (*C*)、包埋温度(*D*)、进风温度(*E*) 5 个自变量设计正交实验进行优化，实验结果如表 2 所示。

由表 2 可知，影响花色苷微胶囊制备的各因素主次顺序为 pH>芯壁比>壁材体积比>进风温度>包埋温度，最优组合为 $A_3B_4C_2D_1E_3$，在此条件下进行 3 次重复实验，微胶囊中花色苷含量为 152.83 mg。

2.3 微胶囊特性表征结果

2.3.1 SEM 观察

如图 2(A)所示，未包埋的花色苷无壁材包裹，分子间作用力强，易团聚成大块，分散性差。如图 2(B)所示，最优工艺条件下制备的花色苷微胶囊，呈圆形、坚硬、团块状结构，有效抑制了芯材团聚，使粉体分散性更好。

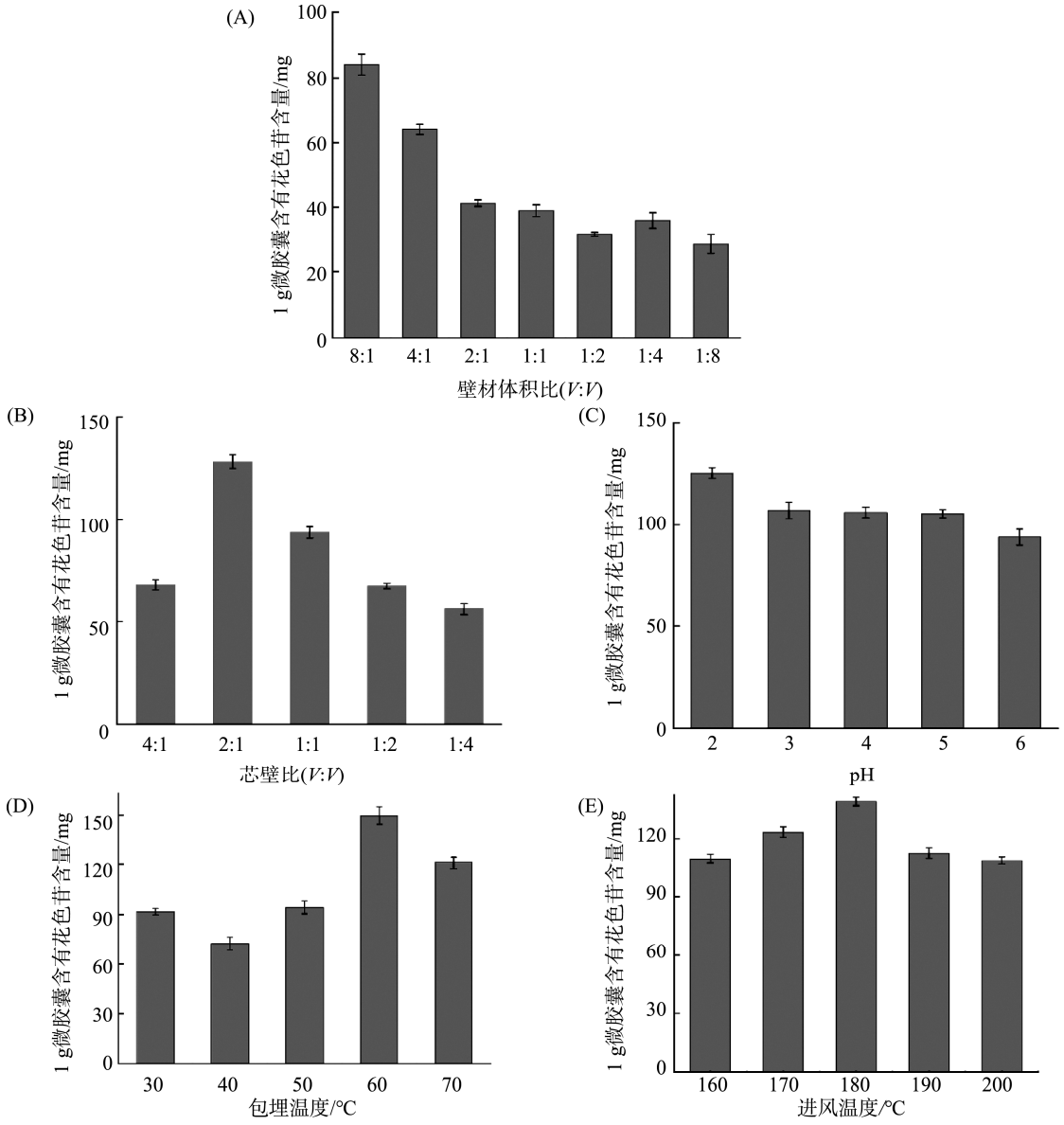


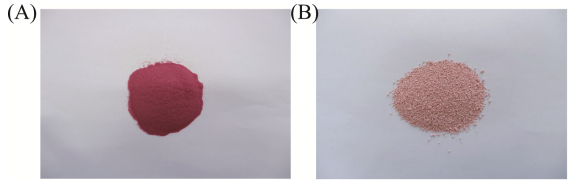
图 1 单因素实验结果图

Fig.1 Results diagram of single-factor experimental

表 2　正交实验设计及结果

Table 2　Design and results of orthogonal experimental

编号	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	*Y*
1	1	1	1	1	1	120.14
2	1	2	2	2	2	135.12
3	1	3	3	3	3	66.40
4	1	4	4	4	4	76.53
5	2	1	2	3	4	123.19
6	2	2	1	4	3	126.27
7	2	3	4	1	2	44.56
8	2	4	3	2	1	92.28
9	3	1	3	4	2	67.08
10	3	2	4	3	1	78.89
11	3	3	1	2	4	103.81
12	3	4	2	1	3	152.83
13	4	1	4	2	3	88.53
14	4	2	3	1	4	137.94
15	4	3	2	4	1	140.87
16	4	4	1	3	2	136.28
*K*1	398.20	398.94	486.50	455.47	432.18	
*K*2	386.31	478.22	552.02	419.75	383.04	
*K*3	402.60	355.64	363.70	404.76	434.03	
*K*4	503.62	457.92	288.51	410.75	441.47	
*k*1	99.55	99.74	121.62	113.87	108.05	
*k*2	96.58	119.56	138.00	104.94	95.76	
*k*3	100.65	88.91	90.93	101.19	108.51	
*k*4	125.91	114.48	72.13	102.69	110.37	
R	29.33	30.64	65.88	12.68	14.61	
主次水平	*C*>*B*>*A*>*E*>*D*					
优水平	A_3	B_4	C_2	D_1	E_3	
优组合	$A_3B_4C_2D_1E_3$					



注: (A)未进行包埋的花色苷; (B)花色苷微胶囊。

图 2　微胶囊形态

Fig.2　Morphology of microcapsule

如图 3 所示，花色苷微胶囊呈不规则形态和皱褶表面，因为喷雾干燥快速蒸腾会对颗粒表面产生压力，从而在颗粒表面形成皱纹和凹陷，与同类微胶囊的形貌特征相似[38]。未发现微胶囊有破裂损伤等形态，这表明 LF 和 Gel 形成的复合物较好地包埋了花色苷，并在干燥过程中起到了保护作用。壁材在制备过程中通过团聚等作用，将花色苷包裹形成球形微胶囊，这种球形结构有利于保护芯材免受外界环境影响，延长其稳定性。

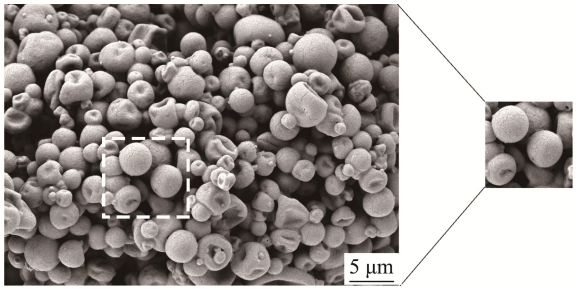


图 3　SEM 形态

Fig.3　Morphology of SEM

2.3.2　FTIR 分析

如图 4 所示，P-ACN 在 3284.99 cm^{-1} 处的宽频带吸收峰对应花色苷 O-H 键伸缩振动产生，WP-ACM 对应吸收波长为 3267.44 cm^{-1}。P-ACN 在 2885.20 cm^{-1} 处的峰来自 C-H 键伸缩振动，WP-ACM 对应吸收波长为 2913.93 cm^{-1}。P-ACN 在 1605.22 cm^{-1} 处的峰表示芳香烃骨架 C=C 伸缩，WP-ACM 对应吸收波长为 1639.53 cm^{-1}。这些关键官能团的保留表明包埋过程不会显著改变花色苷的化学结构，有文献强调包埋可以引入新的振动模式，掩盖或移动原有的花色苷峰[39]。观察到的 O-H 和 C=C 拉伸的现象进一步表明花色苷与壁材之间的相互作用，可能带来更高的稳定性和可控释放。

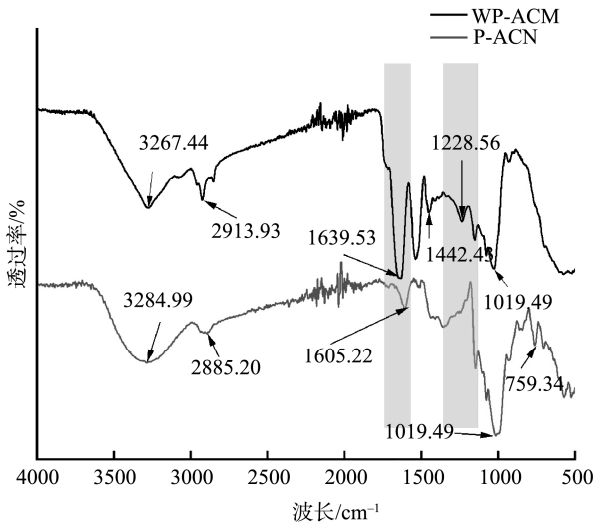


图 4　未包埋的花色苷和最优条件下微胶囊的红外光谱图

Fig.4　Infrared spectra of unembedded anthocyanins and microcapsules under optimal conditions

如图 4 中有底纹处的光谱图所示，微胶囊化后，P-ACN 在 1442.43 cm^{-1} 处的吸收峰，以及在 1228.56 cm^{-1} 处的吸收峰在 WP-ACM 对应的位置消失，这可能是因为 LF 和 Gel 都是蛋白质类物质，1442.43 cm^{-1} 是蛋白质肽键

N-H 弯曲振动与 C-N 伸缩振动的耦合峰, 1228.56 cm^{-1} 处是肽键 C-N 伸缩振动与 N-H 弯曲振动的特征峰[40]。说明复合壁材将花色苷包裹在内而自身暴露在外层, 屏蔽了 P-ACN 对应的部分吸收峰, 证明微胶囊化效果较好。

2.3.3 XRD 图谱分析

如图 5 所示, 花色苷包埋前后其 XRD 衍射峰发生了偏移, P-ACN 的衍射峰位于大约 18.47°, 峰宽泛且弥漫, 表明花色苷未包埋状态下以无定形或微晶态存在[41]。WP-ACM 的衍射峰大约位于 19.75°, 表明复合壁材与花色苷的羟基形成氢键或疏水作用, 改变了花色苷的晶体排列, 同时复合壁材自身的半结晶结构主导了包埋后体系的晶体特征, 这与麦芽糊精-阿拉伯胶-大豆蛋白复合壁材包埋花色苷微胶囊 XRD 变化图谱类似[42]。此外, 半结晶结构相较于纯花色苷的无定性状态, 更有利于储存稳定性, 为后续花色苷的稳定性提升及应用拓展提供了结构层面的支撑。

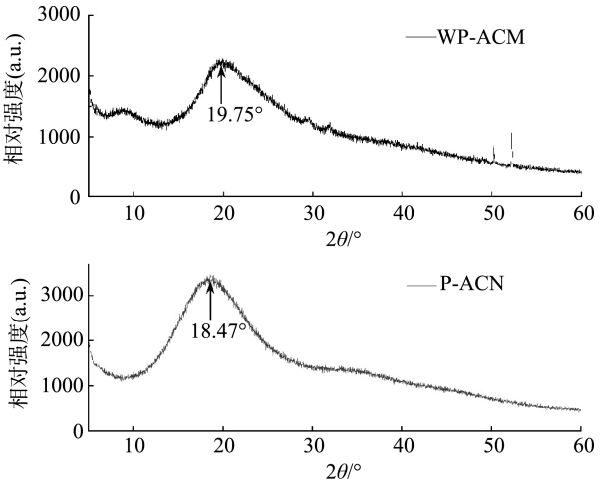


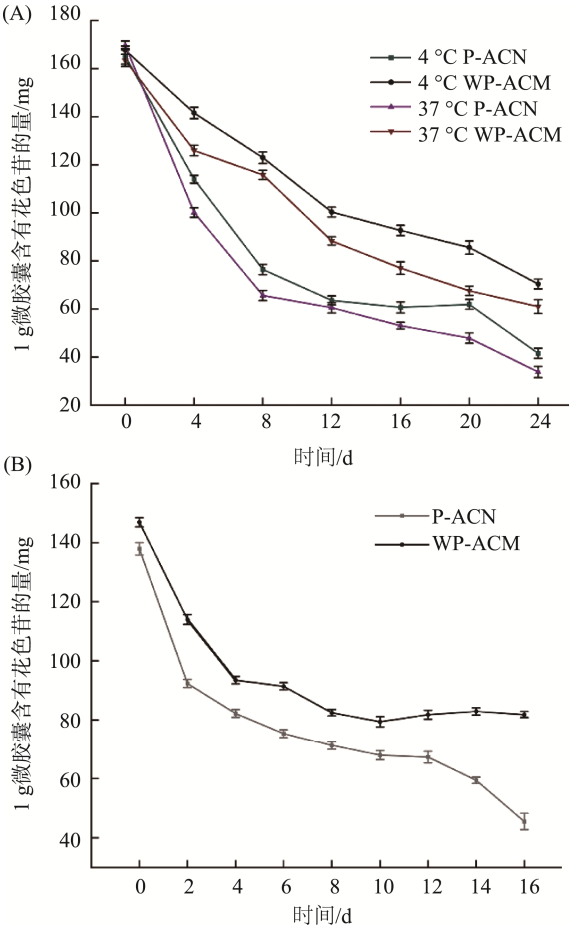
图 5 未包埋的花色苷和最优条件下微胶囊的 X 射线衍射图

Fig.5 X-ray diffraction patterns of unembedded anthocyanins and microcapsules under optimal conditions

2.4 储存稳定性

如图 6 可知, 不同温度下 P-ACN 与 WP-ACM 组花色苷的保留率均随着温度升高而降低, 但在相同温度(4 ℃和 37 ℃)下, 微囊化的花色苷的保留率明显高于未包埋的花色苷。说明微胶囊壁材对花色苷有保护作用, 能减缓其因温度导致的降解[43]。而 37℃条件下, 两组花色苷含量下降速率均比 4 ℃时快。表明温度越高, 花色苷降解越快; 但微胶囊在 37 ℃时仍能发挥保护作用, 不过高温加速了整体降解进程, 4 ℃更利于花色苷保存。

由图 6 可以得到, 不同光照条件下 P-ACN 与 WP-ACM 组花色苷的保留率均随着储存时间的延长而降低。这是由于光照破坏了花色苷结构, 导致其不稳定并分解[44], 但 WP-ACM 组花色苷含量始终高于 P-ACN 组, 表明微囊化处理花色苷可延缓其在光照下的降解。后期 P-ACN 降解更快, 16 d 时 WP-ACM 组花色苷剩余量明显多于 P-ACN 组, 说明花色苷微囊化后光稳定性更强。



注: (A)温度稳定性结果; (B)光照稳定性结果。

图 6 储存稳定性

Fig.6 Stability of storage

3 结 论

本研究采用微胶囊化技术, 以 LF 和 Gel 为复合壁材对黑枸杞花色苷进行包埋, 系统探究了壁材体积比、芯壁比、pH、包埋温度、进风温度对微胶囊花色苷含量的影响, 并通过正交实验优化工艺参数。实验数据表明, 影响花色苷微胶囊制备的因素主次顺序为 pH>芯壁比>壁材体积比>进风温度>包埋温度, 其中 pH 的影响最为显著。单因素实验显示, 当 LF:Gel 为 8:1、芯壁比 2:1、pH=2、包埋温度 60 ℃、进风温度 180 ℃时, 花色苷包埋效果分别达到局部最优, 对应含量依次为 84.13、128.12、125.17、149.87、139.14 mg。通过正交实验确定最佳工艺组合为 $A_3B_4C_2D_1E_3$(壁材体积比 A_3、芯壁比 B_4、pH C_2、包埋温度 D_1、进风温度 E_3), 在此条件下重复实验, 微胶囊中花色苷含量达 152.83 mg。结构表征显示, 微胶囊呈圆形团块状结

构, 未出现破裂损伤, 且包埋过程未显著改变花色苷化学结构, 复合壁材与花色苷通过氢键或疏水作用形成半结晶结构。

稳定性测试结果表明, 4 ℃和 37 ℃储存条件下, 微囊化花色苷的保留率均显著高于未包埋花色苷; 光照储存 16 d 后, WP-ACM 组花色苷剩余量明显多于 P-ACN 组, 证实 LF 与 Gel 复合壁材能有效提升花色苷的温度稳定性和光稳定性。这些实验结果充分说明, 优化后的微胶囊化工艺可高效包埋黑枸杞花色苷并增强其稳定性, 为其在食品和健康补充剂中的应用提供了技术支撑。

参考文献

[1] YAO R, HEINRICH M, WECKERLE CS. The genus lycium as food and medicine: A botanical, ethnobotanical and historical review [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2018, 212: 50–66.

[2] MIGUEL MG. Chemical and biological properties of three poorly studied species of lycium genus-short review [J]. Metabolites, 2022, 12(12): 1265.

[3] LEE HS, CHOI CI. Black goji berry (*Lycium ruthenicum* Murray): A review of its pharmacological activity [J]. Nutrients, 2023, 15(19): 4181.

[4] CHEN S, WANG H, HU N. Long-term dietary *Lycium ruthenicum* Murr. anthocyanins intake alleviated oxidative stress-mediated aging-related liver injury and abnormal amino acid metabolism [J]. Foods (Basel, Switzerland), 2022, 11(21): 3377.

[5] CHEN S, HU N, WANG H, *et al.* Bioactivity-guided isolation of the major anthocyanin from *Lycium ruthenicum* Murr. fruit and its antioxidant activity and neuroprotective effects *in vitro* and *in vivo* [J]. Food & Function, 2022, 13(6): 3247–3257.

[6] XU K, QIN X, ZHANG Y, *et al*. *Lycium ruthenicum* Murr. anthocyanins inhibit hyperproliferation of synovial fibroblasts from rheumatoid patients and the mechanism study powered by network pharmacology [J]. Phytomedicine: International Journal of Phytotherapy and Phytopharmacology, 2023, 118: 154949.

[7] QIN X, WANG X, XU K, *et al*. Synergistic antitumor effects of polysaccharides and anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murr. on human colorectal carcinoma LoVo cells and the molecular mechanism [J]. Food Science & Nutrition, 2022, 10(9): 2956–2968.

[8] JIN H, LIU Y, YANG F, *et al*. Characterization of anthocyanins in wild *Lycium ruthenicum* Murray by HPLC-DAD/QTOF-MS/MS [J]. Analytical Methods, 2015, 7(12): 4947–4956.

[9] JIN H, LIU Y, GUO Z, *et al*. High-performance liquid chromatography separation of cis-trans anthocyanin isomers from wild *Lycium ruthenicum* Murr. employing a mixed-mode reversed-phase/strong anion-exchange stationary phase [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(2): 500–508.

[10] ZHENG J, DING C, WANG L, *et al*. Anthocyanins composition and antioxidant activity of wild *Lycium ruthenicum* Murr. from qinghai-tibet plateau [J]. Food Chemistry, 2011, 126(3): 859–865.

[11] KHOO HE, AZLAN A, TANG ST, *et al*. Anthocyanidins and anthocyanins: Colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits [J]. Food & Nutrition Research, 2017, 61(1): 1361779.

[12] ALI T, KIM T, REHMAN SU, *et al*. Natural dietary supplementation of anthocyanins via PI3K/akt/Nrf2/HO-1 pathways mitigate oxidative stress, neurodegeneration, and memory impairment in a mouse model of alzheimer's disease [J]. Molecular Neurobiology, 2018, 55(7): 6076–6093.

[13] MIYAZAKI K, MAKINO K, IWADATE E, *et al*. Anthocyanins from purple sweet potato ipomoea batatas cultivar ayamurasaki suppress the development of atherosclerotic lesions and both enhancements of oxidative stress and soluble vascular cell adhesion molecule-1 in apolipoprotein E-deficient mice [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(23): 11485–11492.

[14] MILLAR CL, NORRIS GH, JIANG C, *et al*. Long-term supplementation of black elderberries promotes hyperlipidemia, but reduces liver inflammation and improves HDL function and atherosclerotic plaque stability in apolipoprotein E-knockout mice [J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2018, 62(23): e1800404.

[15] MISRA S, PANDEY P, DALBHAGAT CG, *et al*. Emerging technologies and coating materials for improved probiotication in food products: A review [J]. Food and Bioprocess Technology, 2022, 15(5): 998–1039.

[16] RAHIM MA, IMRAN M, AMBREEN S, *et al*. Stabilization of the antioxidant properties in spray-dried microcapsules of fish and chia oil blends [J]. ACS Omega, 2023, 8(38): 35183–35192.

[17] ALVES ES, FERREIRA CSR, SOUZA PR, *et al*. Freeze-dried human milk microcapsules using gum arabic and maltodextrin: An approach to improving solubility [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 238: 124100.

[18] ZHAO Q, GAO YS, JIN F, *et al*. Preparation process optimization and performance characterization of feed plant essential oil microcapsules [J]. Molecules (Basel, Switzerland), 2022, 27(20): 7096.

[19] LIU Y, CAO W, WANG J, *et al*. Preparation and characterization of perilla essential oil composite microcapsule based on the complex coacervation and interface polymerization [J]. Journal of Food Science, 2022, 87(11): 5017–5028.

[20] PANG B, LIU H, ZHANG K. Recent progress on pickering emulsions stabilized by polysaccharides-based micro/nanoparticles [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2021, 296: 102522.

[21] LI X, WANG Y, JIANG Y, *et al*. Microencapsulation with fructooligosaccharides and whey protein enhances the antioxidant activity of anthocyanins and their ability to modulate gut microbiota *in vitro* [J]. Food Research International (Ottawa, Ont.), 2024, 181: 114082.

[22] RIGHIDA RJ, CEZIMBRA-WEIS GC, BOLSON-MORO KI, *et al.* Effect of wall materials and storage temperature on anthocyanin stability of microencapsulated blueberry extract [J]. LWT, 2021, 142: 111027.

[23] GUO H, ZHOU Y, XIE Q, *et al*. Microencapsulation of lactobacillus plantarum with improved survivability using pufferfish skin gelatin-based wall materials [J]. Marine Drugs, 2024, 22(3): 124.

[24] ZHAO C, WEI L, YIN B, *et al*. Encapsulation of lycopene within oil-in-water nanoemulsions using lactoferrin: Impact of carrier oils on physicochemical stability and bioaccessibility [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 153: 912–920.

[25] ABAD I, CONESA C, SANCHEZ L. Development of encapsulation strategies and composite edible films to maintain lactoferrin bioactivity: A review [J]. Materials, 2021, 14(23): 7358.

[26] LIU W, LU J, YE A, *et al*. Comparative performances of lactoferrin-loaded liposomes under *in vitro* adult and infant digestion

models [J]. Food Chemistry, 2018, 258: 366–373.

[27] BASTOS LPH, DOS-SANTOS CHC, De-CARVALHO MG, *et al*. Encapsulation of the black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil by lactoferrin-sodium alginate complex coacervates: Structural characterization and simulated gastrointestinal conditions [J]. Food Chemistry, 2020, 316: 126345.

[28] MOHAMMADIAN M, WALY MI, MOGHADAM M, *et al*. Nanostructured food proteins as efficient systems for the encapsulation of bioactive compounds [J]. Food Science and Human Wellness, 2020, 9(3): 199–213.

[29] 赵婷婷, 史璇. 黑枸杞花青素微胶囊的制备及其体外消化特性研究[J]. 食品工业, 2025, 46(5): 80–85.
ZHAO TT, SHI X. Preparation of anthocyanin microcapsules from Black goji berries and study on their *in vitro* digestion characteristics [J]. The Food Industry, 2025, 46(5): 80–85.

[30] 王丽霞, 肖辉民, 吴浈浈, 等. 喷雾干燥玫瑰茄花色苷微胶囊化效果及其性质[J]. 食品工业, 2021, 42(6): 6–10.
WANG LX, XIAO HM, WU ZZ, *et al*. Microencapsulation effect and properties of spray dried Roselle anthocyanins [J]. The Food Industry, 2025, 46(5): 80–85.

[31] 朱学伸, 赵文, 林淑鑫, 等. 黑豆种皮中原花青素的提取和纯化研究[J]. 现代食品科技, 2018, 34(1): 154–160.
ZHU XS, ZHAO W, LIN SX, *et al*. Study on extraction and purification of proanthocyanidins from black bean seed coat [J]. Modern Food Science and Technology, 2018, 34(1): 154–160.

[32] 张淑淑, 张菊华, 罗艺璇, 等. 单宁辅色刺葡萄花色苷微胶囊的制备、表征及贮藏稳定性[J]. 食品科学, 2024, 45(19): 15–25.
ZHANG SS, ZHANG JH, LUO YX, *et al*. Preparation, characterization and storage stability of tannin-assisted Rolandic anthocyanin microcapsules [J]. Food Science, 2024, 45(19): 15–25.

[33] DIANAWATI D, LIM SF, OOI YBH, *et al*. Effect of type of protein-based microcapsules and storage at various ambient temperatures on the survival and heat tolerance of spray dried lactobacillus acidophilus [J]. Journal of Food Science, 2017, 82(9): 2134–2141.

[34] ARSHADY R. Microspheres and microcapsules, a survey of manufacturing techniques Part II: coacervation [EB/OL]. Polymer Engineering and Science, 1990, 30: 905–914.

[35] PADRÃO J, MACHADO R, CASAL M, *et al*. Antibacterial performance of bovine lactoferrin-fish gelatine electrospun membranes [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 81: 608–614.

[36] TARONE AG, CAZARIN CBB, MAROSTICAJUNIOR MR. Anthocyanins: New techniques and challenges in microencapsulation [J]. Food Research International (Ottawa, Ont.), 2020, 133: 109092.

[37] YAN Y, KIZILAY E, SEEMAN D, *et al*. Heteroprotein complex coacervation: Bovine *β*-lactoglobulin and lactoferrin [J]. Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2013, 29(50): 15614–15623.

[38] BARBA-OSTRIA C, GONZALEZ-PASTOR R, CASTILLO-SOLÍS F, *et al*. Bioactive properties of microencapsulated anthocyanins from vaccinium floribundum and rubus glaucus [J]. Molecules, 2024, 29(23): 5504.

[39] PAULA-DA-SILVA-DOS-PASSOS A, MADRONA GS, MARCOLINO VA, *et al*. The use of thermal analysis and photoacoustic spectroscopy in the evaluation of maltodextrin microencapsulation of anthocyanins from juçara palm fruit (*Euterpe edulis* mart.) and their application in food [J]. Food Technology and Biotechnology, 2015, 53(4): 385–396.

[40] ATTRI K, CHUDASAMA B, MAHAJAN RL, *et al.* Therapeutic potential of lactoferrin-coated iron oxide nanospheres for targeted hyperthermia in gastric cancer [J]. Scientific Reports, 2023, 13(1): 17875.

[41] NAMBIAR RB, SELLAMUTHU PS, PERUMAL AB. Microencapsulation of tender coconut water by spray drying: Effect of moringa oleifera gum, maltodextrin concentrations, and inlet temperature on powder qualities [J]. Food and Bioprocess Technology, 2017, 10(9): 1668–1684.

[42] BUSTAMANTE-BERNEDO MS, FÉLIX LL, HUAMÁN-CASTILLA NL, *et al*. Microencapsulation of natural antioxidant-rich and pH-sensitive extracts from peruvian purple corn (*Zea mays* L.) cob using spray-drying [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 318: 144937.

[43] WANG Y, FU J, YANG D. In situ stability of anthocyanins in Lycium ruthenicum Murray [J]. Molecules (Basel, Switzerland), 2021, 26(23): 7073.

[44] 李圆缘, 刘亮, 陆迅, 等. 植物花青素积累量影响因素研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(22): 55–66.
LI YY, LIU L, LU X, *et al*. Research progress on factors affecting anthocyanin accumulation in plants [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(22): 55–66.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)