

## 淀粉-枸杞复合物的制备及其稳定性研究

李淑敏, 郭晋彪, 于金芝, 周雅频, 张 蕾, 何希宏, 郝利民, 张黎明

### Study on Fabrication and Stability of Starch-*Lycium barbarum* Complex

LI Shumin, GUO Jinbiao, YU Jinzhi, ZHOU Yapin, ZHANG Lei, HE Xihong, HAO Limin, and ZHANG Liming

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023040092>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 枸杞色素微乳液的理化稳定性

Physicochemical Stability of *Lycium barbarum* Pigment-riched Microemulsion

食品工业科技. 2019, 40(23): 72-76 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.23.012>

#### 高速剪切作用对壳聚糖的降解效果研究

Study on Degradation Effect of Chitosan by High-speed Shear

食品工业科技. 2021, 42(11): 38-43 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020070344>

#### 微胶囊化生姜、枸杞、栀子提取物的ACE抑制率、苦味及稳定性研究

ACE Inhibitory Rate, Bitterness and Stability of Microencapsulated Extracts of Ginger, Chinese Wolfberry and *Gardenia jasminoides*

食品工业科技. 2021, 42(22): 47-54 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021020040>

#### 大豆异黄酮-玉米淀粉复合物制备及其性能研究

Preparation and Properties of Soy Isoflavone-Corn Starch Complexs

食品工业科技. 2021, 42(4): 175-180,294 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020040154>

#### 脂肪酸不饱和度对高直链玉米淀粉-脂肪酸复合物结构和热性能的影响

Effect of Unsaturation of Fatty Acid on Structure and Stability of High Amylose Corn Starch-Fatty Acid Complex

食品工业科技. 2020, 41(3): 27-32 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.03.006>

#### 槲皮素-苦荞淀粉复合物制备工艺优化

Optimization of Preparation Process of Quercetin-Tartary Buckwheat Starch Complex

食品工业科技. 2020, 41(9): 150-154 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.09.024>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李淑敏, 郭晋彪, 于金芝, 等. 淀粉-枸杞复合物的制备及其稳定性研究 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(6): 186–192. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023040092

LI Shumin, GUO Jinbiao, YU Jinzhi, et al. Study on Fabrication and Stability of Starch-*Lycium barbarum* Complex[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(6): 186–192. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023040092

· 工艺技术 ·

# 淀粉-枸杞复合物的制备及其稳定性研究

李淑敏<sup>1</sup>, 郭晋彪<sup>1</sup>, 于金芝<sup>1</sup>, 周雅频<sup>1</sup>, 张 蕾<sup>2</sup>, 何希宏<sup>1</sup>, 郝利民<sup>2,\*</sup>, 张黎明<sup>1,\*</sup>

(1. 天津科技大学, 工业发酵微生物教育部重点实验室, 天津 300457;

2. 军事科学院系统工程研究院, 北京 100010)

**摘要:** 为了探讨淀粉 (CS) 与枸杞 (LB) 在高速剪切过程中形成淀粉-枸杞复合物 (CS-LB) 的可能性及客体分子的稳定性, 本文考察了高速剪切时间、转速及 LB/CS 质量比对 CS-LB 中枸杞色素 (LP) 质量分数及稳定性的影响, 通过扫描电子显微镜 (SEM)、X-射线衍射 (XRD)、红外光谱 (FT-IR) 及热重分析 (TGA) 对所形成的复合物进行表征。结果表明, 当高速剪切时间为 1.5 h, 转速为 12000 r/min, LB 与 CS 的质量比为 3:1 时, 每克产物中 LP 的含量为  $0.99 \pm 0.03$  mg。SEM 结果显示产物呈现团聚状; XRD 结果显示高速剪切处理破坏了淀粉颗粒的结晶域, 转为无定形结构, CS 与 LB 各组分间相互作用使得 CS-LP 的晶型转变为 V 型; FT-IR 结果显示  $3421\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰发生变化, 可知 CS 和 LB 中的活性物质通过氢键结合; TGA 结果显示该产物具有较好的热稳定性,  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  时复合物的质量保留率为 36%, 由此说明高速剪切处理能够较好地制备 CS-LB, 通过对复合物的稳定性研究发现该复合物可有效降低温度, 氧气和光照对客体分子稳定性的影响, 延长客体分子的保存期限, 使其更好地发挥相关功能。

**关键词:** 枸杞, 淀粉, 高速剪切法

中图分类号: TS231

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2024)06-0186-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023040092

本文网刊:



## Study on Fabrication and Stability of Starch-*Lycium barbarum* Complex

LI Shumin<sup>1</sup>, GUO Jinbiao<sup>1</sup>, YU Jinzhi<sup>1</sup>, ZHOU Yapin<sup>1</sup>, ZHANG Lei<sup>2</sup>, HE Xihong<sup>1</sup>,  
HAO Limin<sup>2,\*</sup>, ZHANG Liming<sup>1,\*</sup>

(1. Key Laboratory of Industrial Fermentation Microorganisms, Ministry of Education, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

2. Systems Engineering Institute, Academy of Military Sciences (AMS), Beijing 100010, China)

**Abstract:** In this investigation, the starch-*Lycium barbarum* complex (CS-LB) was fabricated using corn starch (CS) and *Lycium barbarum* (LB) through a high-speed shear method. The stability of the guest molecules was also explored. The influence of shear time, rotational speed, and LB to CS mass ratio on *Lycium barbarum* pigment (LP) content and its stability were investigated. The CS-LB was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), and thermogravimetric analysis (TGA). It was found that the content of LP in the product was  $0.99 \pm 0.03$  mg per gram when the shear time was 1.5 hours, the rotational speed was 12000 r/min, and the mass ratio of LB to CS was 3:1. The SEM results illustrated that the products had an agglomerated morphology. The XRD results showed that the crystal domain of starch particles was destroyed and transformed into amorphous structures due to the high-speed shear treatment, but the CS-LP crystalline structure changed into a V-type, which was promoted by the interaction between CS and active components of LB. The FT-IR results showed that the absorption peak at  $3421\text{ cm}^{-1}$

收稿日期: 2023-04-16

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (32172211)。

作者简介: 李淑敏 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品营养与功能食品开发, E-mail: lsm19980@163.com。

\* 通信作者: 郝利民 (1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 军用功能食品与食品生物技术, E-mail: hlm2005@163.com。

张黎明 (1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品营养与功能食品开发, E-mail: zhanglimd@126.com。

shifted, indicating that CS and LB were bound through hydrogen bonds. The TGA results showed that the thermal stability of the product was also enhanced, with a mass retention rate of 36% at 600 °C for the composite. Thus, the CS-LB could be effectively fabricated by high-speed shear treatment. Additionally, it was found that the composite could effectively reduce the effects of temperature, oxygen, and light on the stability of guest molecules in stability experiments. The shelf-life of guest molecules was also extended, enabling them to perform their related functions better.

**Key words:** *Lycium barbarum*; corn starch; high-speed shear treatment

枸杞(*Lycium barbarum*, LB),作为一种传统的药食同源类食品,在我国已有 2000 多年的食用历史<sup>[1]</sup>。现有的研究表明,枸杞的生物活性物质主要有枸杞色素(*Lycium barbarum* pigment, LP)、枸杞多糖、氨基酸和微量元素等<sup>[2]</sup>,在调节机体新陈代谢、保护视觉、血糖调节、免疫调节、抗肿瘤活性和细胞保护等方面有着积极的效果<sup>[3]</sup>。

LP 是一种由类胡萝卜素和黄酮组成的活性物质,对枸杞生物活性的发挥起着关键作用<sup>[4]</sup>。然而,相较于枸杞中其它活性成分,LP 存在着稳定性差,不易保藏等问题。氧气、光照和高温是主要的诱导因素,容易使其发生褐变,导致其生物活性减弱,从而降低了 LP 的生物活性和生物利用度<sup>[5]</sup>。目前,提高 LP 稳定性的研究已逐渐受到关注,张春兰等<sup>[6]</sup>制备了 LP 微乳液,通过添加抗氧化剂和 EDTA-2Na 提高了 LP 的稳定性;刘永等<sup>[7]</sup>通过海藻酸钠和壳聚糖作为 LP 的载体,显著降低了高温、光照和氧气等诱导因素对 LP 的破坏,延长其储藏期。但是这些方法存在着生产成本高、加工流程复杂等问题,因此不适用于 LP 包埋复合物的实际生产加工。

近年来,通过以淀粉作为载体制备复合物增加客体分子稳定性的研究已较为广泛。淀粉是一种由直链淀粉和支链淀粉以特定交错排列方式形成的晶体颗粒<sup>[8]</sup>。当存在疏水性客体分子时,直链淀粉可自发形成“内部疏水,外部亲水”的单螺旋空腔体结构<sup>[9]</sup>。疏水性客体分子可通过氢键、疏水相互作用和范德华力等非共价作用进入淀粉单螺旋空腔或镶嵌在两个螺旋空腔之间,从而形成复合物<sup>[10]</sup>。ANDREA 等<sup>[11]</sup>制备了高直链淀粉-脂肪酸复合物,该复合物可显著降低氧气和温度对脂肪酸的影响,提高了脂肪酸的稳定性。WANG 等<sup>[12]</sup>所制备的直链淀粉-儿茶素复合物和 HOYOS 等<sup>[13]</sup>制备的淀粉-杏仁油复合物也有相似的效果,所装载的客体分子的稳定性均显著提升。因此,本研究拟选择淀粉为载体,以 LP 含量为指标,探索一种新型的有效保护枸杞活性物质的 CS-LB 制备方法,通过考察其理化性质来揭示该复合物的形成方式,并进一步对该类复合物的稳定性进行考察,为 LB 的高效利用提供新的技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

玉米淀粉(直链淀粉含量为 27.5%,水分含量为 12.7%) 天津中英保健食品有限公司;枸杞(水分含量为 10.2%) 宁夏宁馨儿生物科技有限公司; $\beta$ -胡

萝卜素标准品(CAS: 7235-40-7, HPLC  $\geq$  98%) 北京索莱宝科技有限公司;其余试剂均为分析纯。

PB12 Power311 型高速破壁机 广东美的电器有限公司;Alpha 2-4 LD plus 型真空冷冻干燥机 德国奇尔斯特公司;TU-1810PC 型紫外-可见分光光度计 北京普析通用仪器有限公司;Philips XL-30 型扫描电子显微镜 荷兰飞利浦公司;Rigaku D/max 2500X 射线衍射仪 日本理学株式会社;Pyris/Diamond 型热重分析仪 美国 Perkin-Elmer 公司;Vector-22 型傅里叶红外光谱仪 德国布鲁克仪器公司。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 CS-LB 制备方法** CS-LB 的制备参照张黎明等<sup>[14]</sup>的方法并稍作修改。将 8% 的淀粉匀浆于 90 °C 加热处理 2 min 使淀粉预糊化,并按照一定质量比加入枸杞进行高速剪切处理,然后对样品进行真空冷冻干燥、研磨过筛处理。再利用无水乙醇洗涤 3 次,于 -80 °C, 0.35 atm 的条件下冷冻干燥 24 h 并过 100 目筛即得 CS-LB。然后对其 LP 的含量和包埋率进行测定。

**1.2.2 制备条件的优化** 利用复合物中 LP 的含量和包埋率筛选复合物的较佳制备条件。首先在剪切速率 8000 r/min、枸杞与淀粉质量比(干重)为 3:1 的条件下,将混合匀浆分别剪切不同时间(0.5~3 h,以 30 min 为间隔)以确定制备复合物的较优剪切时间。在确定较优剪切时间后,固定枸杞与淀粉质量比(干重)为 3:1,设置破壁机不同剪切速率(8000~28000 r/min,以 4000 r/min 为间隔)高速剪切 1.5 h 以确定制备复合物的较优剪切速率。确定较优剪切速率和剪切时间后,在预糊化淀粉冷却过程中加入不同质量的枸杞,使枸杞:淀粉的质量比(干重)分别为 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1, 对枸杞与淀粉的质量比(干重)进行优化,以确定制备复合物的较优质量比。

**1.2.3 对照样品的制备** 枸杞粉的制备:称取一定质量的枸杞置于 90 °C 的热水中加热处理 2 min,然后在冷却至室温后,以 32000 r/min 高速剪切混合 2 min,之后 12000 r/min 剪切 1.5 h,然后真空冷冻干燥、研磨过 100 目筛处理即得。预糊化淀粉的制备方法采用上述 CS-LP 的制备方法,制备过程中不添加枸杞。物理混合物按照枸杞粉与预糊化淀粉的设定质量比称重,置于 EP 管中并充分混合即得。

**1.2.4 LP 含量和包埋率的测定** LP 中的主要成分



为类胡萝卜素,本实验对 LP 含量的测定以  $\beta$ -胡萝卜素为测定指标,测定方法参考 Yazdani 等<sup>[15]</sup>并稍作修改。简言之,于波长  $\lambda=450\text{ nm}$  处测定不同浓度  $\beta$ -胡萝卜素( $0\sim 100\text{ }\mu\text{g/mL}$ )的吸光值,以  $\beta$ -胡萝卜素浓度为 X 轴,吸光值为 Y 轴绘制的标准曲线为  $y=0.2366x-0.0032$ ,  $R^2=0.9993$ 。LP 含量测定参考李小玉等<sup>[16]</sup>的方法,分别称取  $0.2\text{ g}$  LB 和 CS-LB 溶于  $9\text{ mL}$  蒸馏水中,静置  $15\text{ min}$  后于  $6000\text{ r/min}$  条件下离心  $5\text{ min}$ ,弃上清液,后向沉淀中加入提取溶剂(石油醚:丙酮=1:1),充分振荡后超声提取  $15\text{ min}$ ,反复 3 次,收集上清液并用提取溶剂定容至  $50\text{ mL}$ ,于  $450\text{ nm}$  处测定吸光值,并按式(1)计算 LP 的含量,按式(2)计算 CS-LB 中 LP 的包埋率。

$$X(\text{mg/g}) = \frac{C \times V}{M \times 10^3} \quad \text{式(1)}$$

$$R(\%) = \frac{X_1}{X_2} \times 100 \quad \text{式(2)}$$

式中: X,  $\beta$ -胡萝卜素含量,  $\text{mg/g}$ ; C,  $\beta$ -胡萝卜素浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ; V, 定容体积,  $\text{mL}$ ; M, CS-LB 质量,  $\text{g}$ ; R, LP 的包埋率, %;  $X_1$ , CS-LB 中  $\beta$ -胡萝卜素含量,  $\text{mg/g}$ ;  $X_2$ , 所添加 LB 中的  $\beta$ -胡萝卜素总含量,  $\text{mg/g}$ 。

## 1.2.5 CS-LB 的理化性质表征

1.2.5.1 扫描电子显微镜分析(SEM) 将微量样品用导电胶固定在样品板上镀金膜,加速电压设为  $6\text{ kV}$ <sup>[17]</sup>,放大 1000 倍观察样品的微观形貌。

1.2.5.2 X-射线衍射分析(XRD) 取样品粉末放置铝片孔中,选用波长为  $541\text{ nm}$  的单色  $\text{Cu-K}\alpha$  射线,设置电压为  $40\text{ kV}$ 、电流为  $40\text{ mA}$ 、起始角为  $3^\circ$ 、终止角为  $60^\circ$ 进行扫描<sup>[18]</sup>。

1.2.5.3 红外光谱分析(FT-IR) 精确称取  $1.0\text{ mg}$  样品与  $100.0\text{ mg}$  溴化钾混合,压片后进行光谱采集,空气背景做空白对照。

1.2.5.4 热重分析(TGA) 精确称取  $10.0\text{ mg}$  样品于坩埚中,起始、结束温度分别设置为  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  进行热重分析。

1.2.6 CS-LB 稳定性实验 CS-LB 稳定性实验参照李素云等<sup>[19]</sup>的方法,并稍作修改,LP 保留率按式(3)计算:

$$\text{保留率}(\%) = \frac{X_3}{X_4} \times 100 \quad \text{式(3)}$$

式中:  $X_3$  为测定时 CS-LP 中 LP 的含量,  $\text{mg/g}$ ;  $X_4$  为 CS-LP 中 LP 的初始含量,  $\text{mg/g}$ 。

1.2.6.1 温度对 CS-LB 稳定性的影响 称取  $1.0\text{ g}$  样品,用透明袋真空包装,分别置于冷藏条件( $4\text{ }^\circ\text{C}$ )、常温条件( $25\text{ }^\circ\text{C}$ )、高温条件( $50\text{ }^\circ\text{C}$ )下避光保存,于第 0、2、4、8、12 d 取出部分测定 LP 的含量。

1.2.6.2 氧气对 CS-LB 稳定性的影响 称取  $1.0\text{ g}$  样品,常温条件下分别置于密封和敞口棕色瓶中保存,隔天取样测定 LP 含量,分析两种条件下的 LP 保

留率。

1.2.6.3 光照对 CS-LB 稳定性的影响 称取  $1.0\text{ g}$  样品,常温条件下分别置于黑暗和光照环境中保存,隔天取样测定 LP 含量,分析两种条件下的 LP 保留率。

## 1.3 数据处理

结果以平均值 $\pm$ 标准差( $\bar{X}\pm\text{SD}$ )的形式表示,实验均重复测定 3 次,采用 SPSS 13.0 统计软件对测量结果进行统计学分析,Origin 2022 作图。显著性分析采用邓肯氏多重比较,  $P<0.05$  为差异显著。

## 2 结果与分析

### 2.1 制备条件对 CS-LB 中 LP 含量及其包埋率的影响

2.1.1 高速剪切时间对 CS-LB 中 LP 含量及其包埋率的影响 图 1 为高速剪切时间对 CS-LB 中 LP 含量及包埋率的影响。由图 1 可知,当剪切时间由  $0.5\text{ h}$  延长至  $1.5\text{ h}$  时,CS-LB 中 LP 含量与包埋率均呈现平稳上升的趋势,在  $1.5\text{ h}$  达到峰值,此时 LP 含量和包埋率分别为  $1.060\pm 0.004\text{ mg/g}$ 、 $83.10\%\pm 0.33\%$ ;当剪切时间延长至  $3\text{ h}$  时,LP 含量和包埋率均呈现下降的趋势。这可能是由于在剪切力的作用下,淀粉双螺旋结构被进一步破坏,单螺旋空腔的比例上升。同时,高速剪切处理使得枸杞细胞中的生物活性物质充分释放出来。枸杞中的疏水性物质可通过非共价作用进入直链淀粉的螺旋空腔中形成复合物<sup>[20]</sup>。然而,随着高速剪切的持续进行,可能是由于 CS-LB 的结构发生破坏,导致复合物的包埋率降低,因此选择制备 CS-LB 的较优剪切时间为  $1.5\text{ h}$ 。

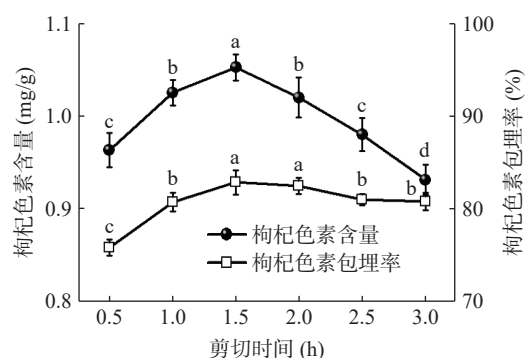


图 1 高速剪切时间对淀粉-枸杞复合物中枸杞色素含量及包埋率的影响

Fig.1 Effect of shear time on pigment content and embedding rate in starch-Lycium barbarum complex

注: 图中同一指标标注不同的字母表示样品存在显著性差异 ( $P<0.05$ ), 图 2~图 3、图 8 同。

2.1.2 高速剪切速率对 CS-LB 中 LP 含量及其包埋率的影响 图 2 为高速剪切速率对 CS-LB 中 LP 含量及其包埋率的影响。由图 2 可知, LP 的含量与包埋率的变化呈现类似的趋势, 均先增后减。当剪切速率开始由  $8000\text{ r/min}$  升高时, CS-LB 中 LP 的含量

及包埋率迅速上升,并在 12000 r/min 时达到峰值,此时 LP 含量和包埋率分别为  $1.02 \pm 0.01$  mg/g,  $80.44\% \pm 0.92\%$ 。当剪切速率继续升高时,LP 含量和包埋率呈显著下降的趋势( $P < 0.05$ )。因此,当剪切速率为 12000 r/min 时,可较好地制备 CS-LB。

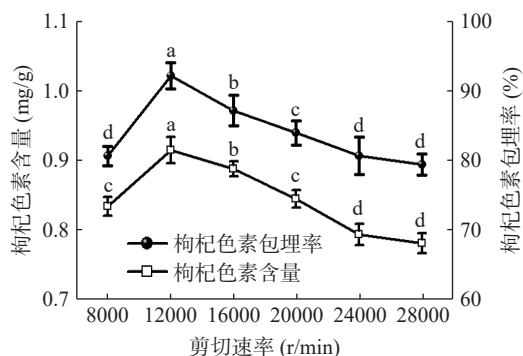


图 2 高速剪切速率对淀粉-枸杞复合物中 LP 含量及包埋率的影响

Fig.2 Effect of rotation rate on pigment content and embedding rate in starch-*Lycium barbarum* complex

### 2.1.3 枸杞/淀粉质量比对 LP 含量及包埋率的影响

图 3 为 LB/CS 质量比(g/g)对 LP 含量及包埋率的影响。由图 3 可知,当 LB 和 CS 质量比在 1:3 到 3:1 范围内,LP 的含量随 CS 和 LB 质量比的增加呈递增趋势,在 LB 与 CS 质量比为 3:1 时,复合物中 LP 含量最高  $0.99 \pm 0.03$  mg/g,因此选择 LB 和 CS 质量比 3:1 作为较优的制备比例。

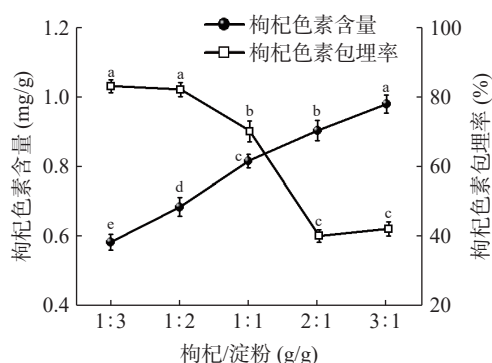


图 3 枸杞和淀粉质量比(g/g)对淀粉-枸杞复合物中 LP 含量及包埋率的影响

Fig.3 Effect of mass proportion (g/g) of *Lycium barbarum* to starch on pigment content and embedding rate in starch-*Lycium barbarum* complex

## 2.2 CS-LB 的理化性质表征

**2.2.1 扫描电镜分析(SEM)** 图 4 为玉米淀粉、预糊化淀粉、枸杞粉、物理混合物和淀粉-枸杞复合物的扫描电镜照片。从图 4 可以观察到,CS 的构型呈多面体结构,大小不一,表面光滑,平均粒径约  $7 \mu\text{m}$  (图 4A)。预糊化淀粉整体呈不规则片状,与王娜等<sup>[21]</sup>制备的预糊化淀粉形态类似,这可能是由于加热糊化破坏了 CS 的结晶区域,直链淀粉扩展并形成了密集的网状结构(图 4B)。枸杞粉呈团聚状,表面凹凸不

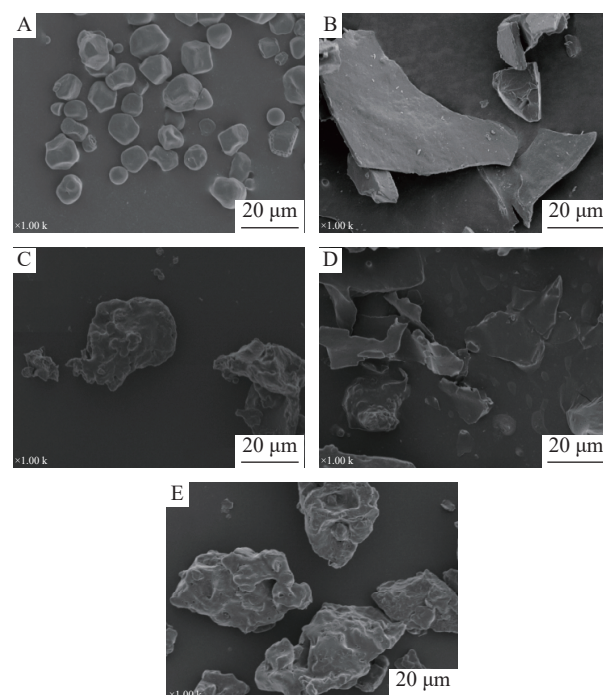


图 4 玉米淀粉、预糊化淀粉、枸杞粉、淀粉和枸杞粉的物理混合物和淀粉-枸杞复合物的 SEM 图(1000 $\times$ )

Fig.4 SEM micrographs of native starch, pre-gelatinized starch, *Lycium barbarum* powder, mixture of starch and *Lycium barbarum* powder, starch-*Lycium barbarum* complex (1000 $\times$ )

注: A-玉米淀粉; B-预糊化淀粉; C-枸杞粉; D-淀粉和枸杞粉的物理混合物; E-淀粉-枸杞复合物。

平,大小不均,形态各异(图 4C)。物理混合物可见枸杞粉和预糊化淀粉两种物质形态的存在,说明二者仅通过物理作用聚集(图 4D)。CS-LB(图 4E)表面分布小孔,颗粒大小近似,相较于预糊化淀粉体积变大,并伴有团聚现象的发生。另外,与物理混合物相比,包合物的表面平整度降低,其形态也发生了明显变化,由此可知 LB 中的疏水性活性物质在高速剪切过程中与淀粉发生了包合络结作用<sup>[22]</sup>。

**2.2.2 X 射线衍射(XRD)分析结果** 图 5 为玉米淀粉、预糊化淀粉、枸杞粉、物理混合物和 CS-LB 复合物的 X 射线衍射图。由图 5 可知,CS 在  $2\theta$  为  $15.0^\circ$ ,  $17.0^\circ$ ,  $18.0^\circ$ ,  $23.5^\circ$  处出现尖峰衍射,这是典型的 A 型淀粉结晶的特征(图 5a)。预糊化淀粉(图 5b)相较于 CS 衍射峰减弱或消失。当  $2\theta$  为  $20.1^\circ$  有较弱的衍射峰存在,这是由于 CS 在加热作用下不断吸水溶胀导致其有序分子崩解并溶解,从而破坏了 CS 的晶体结构<sup>[23]</sup>。枸杞粉呈无定型结构(图 5c),物理混合物(图 5d)未出现衍射峰,属于非结晶结构。而 CS-LB(图 5e)在  $2\theta$  为  $18^\circ$ ,  $20^\circ$  处出现 V 型淀粉的特征衍射峰<sup>[24]</sup>,这说明 CS 与枸杞粉高速剪切后促使淀粉晶型发生了由 A 型向 V 型的转变,且相对结晶度有所下降。这可能与直链淀粉的单螺旋空腔与 LB 中的活性物质有关, Lee 等<sup>[25]</sup>报道称  $\beta$ -胡萝卜素可通过范德华力,疏水相互作用与 CS 作用形成复合物; Zhao 等<sup>[26]</sup>通过使用多糖可与淀粉通过氢键,范

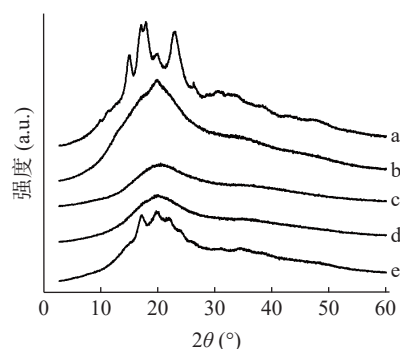


图5 玉米淀粉、预糊化淀粉、枸杞粉、淀粉和枸杞粉的物理混合物和淀粉-枸杞复合物的X射线衍射图

Fig.5 X-ray diffraction images of native starch, pre-gelatinized starch, *Lycium barbarum* powder, mixture of starch and *Lycium barbarum* powder, starch-*Lycium barbarum* complex

注: a-玉米淀粉; b-预糊化淀粉; c-枸杞粉; d-淀粉和枸杞粉的物理混合物; e-淀粉-枸杞复合物, 图6~图7同。

德华力等非共价作用结合并形成V型复合物;同时,多酚也具有类似的效果<sup>[27]</sup>。因此,直链淀粉和LB中的活性物质结合形成CS-LB。

**2.2.3 FT-IR 分析结果** 图6为CS、预糊化淀粉、枸杞粉、物理混合物和CS-LB复合物的FT-IR图谱。由图6可知, LB在包含前后代表各基团的吸收峰并未增加或减少,表明高速剪切处理不会对LP的分子基团造成破坏(图6c和图6e)。CS在 $3421\text{ cm}^{-1}$ 处为羟基O-H伸缩振动吸收峰, $2925\text{ cm}^{-1}$ 处为饱和的C-H伸缩振动吸收峰, $1647\text{ cm}^{-1}$ 处为结合水的伸缩振动吸收峰<sup>[28]</sup>(图6a)。CS与LB粉的物理混合物在 $3421\text{ cm}^{-1}$ 处的O-H吸收峰,以及 $1647\text{ cm}^{-1}$ 处的结合水吸收峰均变宽,且峰强变大,这是由于CS与LB活性物质中O-H吸收峰的缔合叠加造成的<sup>[29]</sup>(图6d)。与物理混合物相比,CS-LB的 $3421\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰变强,且向高频处发生偏移。同时, $1647\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰变强。这可能是由于CS与客体分子包络结合后,主客体通过氢键结合(图6e)。这表明形成的CS-LB是以非共价键偶联结合的形式存在<sup>[30]</sup>。

**2.2.4 热重分析结果(TGA)** 图7为CS、预糊化淀

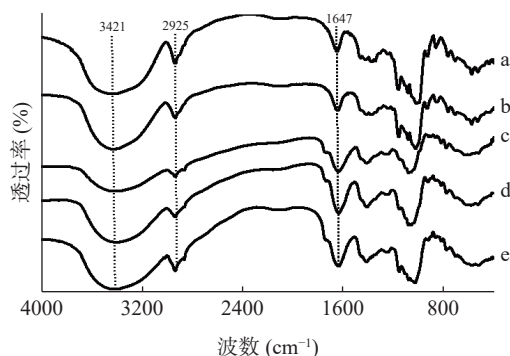


图6 玉米淀粉、预糊化淀粉、枸杞粉、淀粉和枸杞粉的物理混合物和淀粉-枸杞复合物的FTIR图

Fig.6 FTIR diagram of native starch, pre-gelatinized starch, *Lycium barbarum* powder, mixture of starch and *Lycium barbarum* powder, starch-*Lycium barbarum* complex

粉、枸杞粉、物理混合物和CS-LB复合物的热重分析图。由图7可知,CS(图7a)的热损失分为两个阶段,第一阶段( $50\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )主要与CS中水分挥发有关,第二阶段( $254\sim 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ )主要是CS的分解,在此阶段CS分子键发生断裂和碳化<sup>[31]</sup>。LB粉(图7c)热损失也表现为两个阶段,第一阶段( $50\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )是由于自由水的挥发,第二阶段的热损失主要是在高温条件下LB活性物质发生分解( $304\sim 314\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。CS-LB(图7e)热损失分为三个阶段:第一阶段为水分的散失( $50\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),第二阶段为外部CS的部分碳化与所包含的LB活性物质的部分分解( $138\sim 209\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),第三阶段为CS的碳化与LP的完全分解( $221\sim 372\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),CS-LB的质量保留率为36%,高于物理混合物(图7d),这可能是由于CS-LB中螺旋空腔与LB活性物质通过非共价键缔合形成的结构更为稳定,在一定程度上提高了LB活性物质的热稳定性<sup>[32]</sup>。

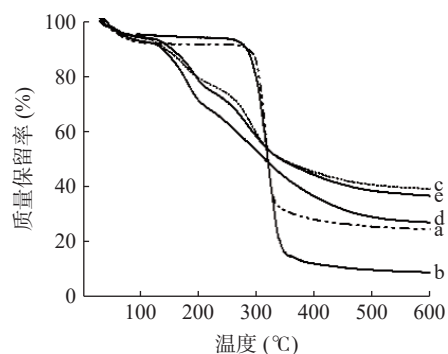


图7 玉米淀粉、预糊化淀粉、枸杞粉、淀粉和枸杞粉的物理混合物和淀粉-枸杞复合物的热重分析图

Fig.7 TGA analysis of native starch, pre-gelatinized starch, *Lycium barbarum* powder, mixture of starch and *Lycium barbarum* powder, and starch-*Lycium barbarum* complex

## 2.3 CS-LB 的稳定性分析

**2.3.1 温度对CS-LB中LP稳定性的影响** 图8A为不同温度下包含前后的LP保留率随保存时间的变化趋势图。由图8A可知,环境温度越高,保存时间越长,LP的保留率越低,而在同一温度下,CS-LB中的LP保留率均高于LB粉。其中,第12 d时 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下LB粉的保留率仅为26.64%,而CS-LB中LP的保留率为85.62%。原因在于高温会对LP造成不可逆损伤,且当温度升高,时间延长,损伤越严重。CS-LB中的LP由于CS的保护作用,降解速率减缓,且受高温影响作用降低,热稳定性明显提高。刘树兴等<sup>[33]</sup>研究的淀粉-姜黄色素复合物也可改善姜黄色素的热稳定性,本实验结果与之相似。

**2.3.2 氧气对CS-LB中LP稳定性的影响** 图8B为氧气对LP稳定性的影响。由图8B可知,在有氧或无氧条件下,CS-LB中LP的保留率均高于LB粉,而在有氧条件下LP保留率均低于无氧条件。第12 d时,有氧条件下枸杞粉的LP保留率为62.38%,



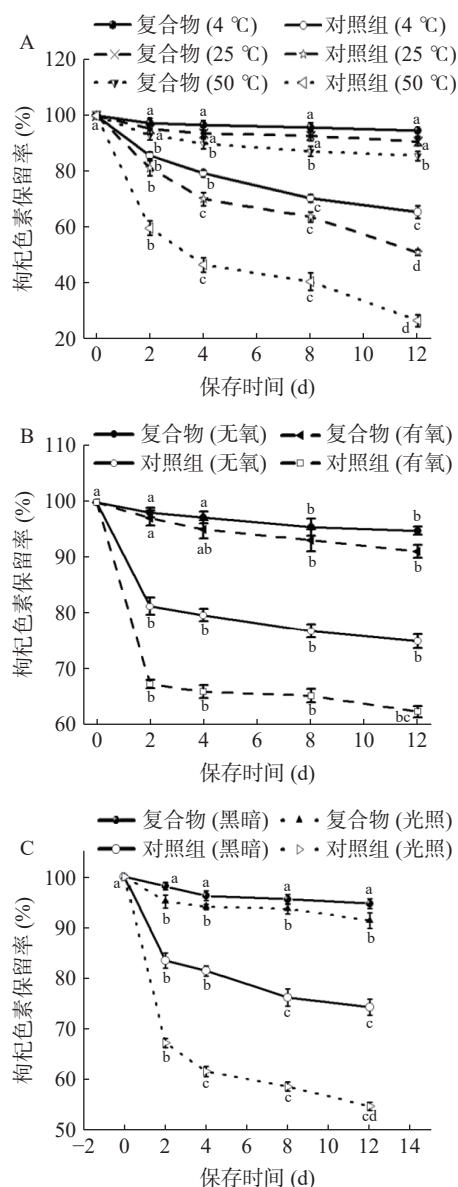


图 8 不同条件对淀粉-枸杞复合物稳定性的影响

Fig.8 Stable property of starch-*Lycium barbarum* complex under different conditions

注: 对照样品为高速剪切 1.5 h 的枸杞粉; 复合物为最佳制备条件下制备的淀粉-枸杞复合物; A: 温度, 指在 4、25 和 50 °C 条件下, 复合物中的枸杞色素在不同保存时间的保留率; B: 氧气, 指在密封和有氧条件下, 复合物中的枸杞色素在不同保存时间的保留率; C: 光照, 指在光照和黑暗的条件下, 复合物中的枸杞色素在不同保存时间的保留率。

而 CS-LB 中 LP 的保留率为 91.22%, 原因在于有氧条件下产生的氧自由基会掠夺化学键中的电子, 使化学键失去稳定, 导致 LP 逐渐氧化分解<sup>[34]</sup>。而 CS-LB 可降低氧自由基对客体分子的破坏, 保护 LP, 并提高其稳定性。鲍杰<sup>[35]</sup> 曾探究氧气对玫瑰花渣复合物稳定性的影响, 其结果也证明复合物化可显著提高色素的稳定性。

**2.3.3 光照对 CS-LB 中 LP 稳定性的影响** 图 8C 为光照对 LP 稳定性的影响。由图 8C 可知, 光照下 LP 的保留率相比于避光条件均较低, 但无论光照与否, CS-LB 中 LP 保留率均远高于 LB 粉。第 12 d 时,

光照条件下 LB 粉的 LP 保留率为 54.81%, 而 CS-LB 中 LP 的保留率为 91.38%, 原因在于紫外光线会破坏化学键, 降低 LP 稳定性, 使其活性逐渐分解<sup>[36]</sup>。而 CS-LB 使紫外光线无法穿过螺旋空腔, 包埋其中的 LP 无法被分解, 稳定性明显提高。

### 3 结论

本研究采用高速剪切法制备了 CS-LB, 并以 LP 含量和包埋率为指标, 确定了较好的制备条件, 当 LB 和 CS 质量比为 3:1(g/g), 剪切速率为 12000 r/min, 剪切时间为 1.5 h, 在此条件下得到 CS-LB 中 LP 的含量为  $0.99 \pm 0.03$  mg/g。SEM 分析结果表明, 所形成的 CS-LP 与物理混合物相比, 体积增大, 表面粗糙程度增加; X 射线衍射分析表明, 形成了 V 型复合物, 证明 LB 中的疏水性活性物质被成功地结合在直链淀粉包合物的螺旋内腔中; FT-IR 分析结果表明, CS 与 LB 活性成分通过非共价的形式结合形成复合物; 与混合物相比, CS-LP 的热稳定性明显增强, 可知预糊化淀粉与 LB 活性成分发生了缔合作用。通过稳定性实验发现, CS-LP 在不同的温度、氧气以及光照条件下 LP 的保留率均高于 LB 粉。由此说明 CS-LB 对 LP 有较强的保护效果, 能够有效提高 LP 的稳定性, 使其更好的发挥生物活性。

### 参考文献

- [1] GAO Y J, WEI Y F, WANG Y Q, et al. *Lycium barbarum*: A traditional Chinese herb and a promising anti-aging agent[J]. *Aging Dis*, 2017, 8(6): 778–791.
- [2] LIU H, CUI B, ZHANG Z. Mechanism of glycometabolism regulation by bioactive compounds from the fruits of *Lycium barbarum*[J]. *Food Research International*, 2022, 159: 111408.
- [3] DONNO D, BECCARO G L, MELLANO M G, et al. Goji berry fruit (*Lycium* spp.): Antioxidant compound fingerprint and bioactivity evaluation[J]. *Functional Foods*, 2015, 10(18): 1070–1085.
- [4] 刘倩, 余意, 梁琰, 等. 枸杞子活性成分及分析方法研究进展[J]. 辽宁中医药大学学报, 2018, 20(11): 56–59. [LIU Qian, YU Yi, LIANG Yan, et al. Research progress on active components and analytical methods of *Lycium barbarum*[J]. *Journal of Liaoning University of Traditional Chinese Medicine*, 2018, 20(11): 56–59.]
- [5] RUTZ J K, BORGES C D, ZAMBAZI R C, et al. Elaboration of microparticles of carotenoids from natural and synthetic sources for applications in food[J]. *Food Chemistry*, 2016, 202: 324–333.
- [6] 张春兰, 李斌. 枸杞色素微乳液的理化稳定性[J]. 食品工业科技, 2019, 40(23): 72–76. [ZHANG Chunlan, LI Bin. Physico-chemical stability of *Lycium barbarum* pigment microemulsion[J]. *Food Industry Science and Technology*, 2019, 40(23): 72–76.]
- [7] 刘永, 张林. 枸杞色素微胶囊的制备[J]. 食品科技, 2015, 40(9): 101–104. [LIU Yong, ZHANG Lin. Preparation of *Lycium barbarum* pigment microcapsules[J]. *Food Science and Technology*, 2015, 40(9): 101–104.]
- [8] BERTOFT E. Understanding starch structure: Recent progress[J]. *Agronomy*, 2017, 7(3): 56–84.
- [9] LI L, ZHANG W H, PENG J, et al. A novel shell material-highland barley starch for microencapsulation of cinnamon essential oil with different preparation methods[J]. *Materials*, 2020, 13(5):

1192-1208.

[10] ZHANG Y Q, GLADDEN I, GUO G Y, et al. Enzymatic digestion of amylose and high amylose maize starch inclusion complexes with alkyl gallates[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 108(4): 106009-106015.

[11] ANDREA E, VANESA Y, MABEL C. Inclusion complexes of high amylose corn starch with essential fatty acids from chia seed oil as potential delivery systems in food[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 108(1): 106030-106038.

[12] WANG Y Z, ZHANG Y Q, GUAN L, et al. Lipophilization and amylose inclusion complexation enhance the stability and release of catechin[J]. Carbohydrate Polymer, 2021, 269: 118251.

[13] HOYOS-LEYVA J D, BELLO-PÉREZ L A, AGAMA-ACEVEDO J E, et al. Characterization of spray drying microencapsulation of almond oil into taro starch spherical aggregates[J]. LWT, 2019, 101: 526-533.

[14] 张黎明, 彭巧玲, 金雪芹, 等. 3种淀粉与大蒜中大蒜素所形成包合物的特征及其抑菌活性研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(11): 92-97, 124. [ZHANG Liming, PENG Qiaoling, JIN Xueqin, et al. Study on the characteristics and antibacterial activity of the inclusion compound formed by three kinds of starch and allicin in garlic[J]. Food Industry Science and Technology, 2020, 41(11): 92-97, 124.]

[15] YAZDANI M, TAVAKOLI O, KHOABI M. et al. Beta-carotene/cyclodextrin-based inclusion complex; Improved loading, solubility, stability, and cytotoxicity[J]. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2022, 102: 55-64.

[16] 李小玉, 肖丽凤, 杨懋勋. 超声萃取-超高效液相色谱法快速测定烤烟中的类胡萝卜素[J]. 化工时刊, 2019, 33(12): 10-13.

[LI Xiaoyu, XIAO Lifeng, YANG Maoxun. Rapid determination of carotenoids in flue-cured tobacco by ultrasonic extraction-ultra-high performance liquid chromatography[J]. Journal of Chemical Engineering, 2019, 33(12): 10-13.]

[17] KIM J Y, HUBER K C. Preparation and characterization of corn starch- $\beta$ -carotene composites[J]. Carbohydrate Polymer, 2016, 136: 394-401.

[18] 郭晋彪, 曲迎辉, 何希宏, 等. 淀粉/石榴皮多酚自组装体形成及消化性分析[J]. 食品科学, 2023: 1-12[2024-01-23]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20221229.1911.009.html>. [GUO Jinbiao, QU Yinghui, HE Xihong, et al. Formation and digestibility analysis of starch/pomegranate peel polyphenol self-assembly[J]. Food Science, 2023: 1-12[2024-01-23]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20221229.1911.009.html>.]

[19] 李素云, 李星科, 张华. 大蒜油微胶囊的制备及其储藏稳定性研究[J]. 中国调味品, 2015, 40(2): 40-43. [LI Suyun, LI Xingke, ZHANG Hua. Preparation and storage stability of garlic oil microcapsules[J]. China Condiment, 2015, 40(2): 40-43.]

[20] 张黎明, 彭巧玲, 金雪芹, 等. 玉米淀粉对大蒜中大蒜素的包合及其复合物的抑菌活性[J]. 现代食品科技, 2020, 36(3): 180-188. [ZHANG Liming, PENG Qiaoling, JIN Xueqin, et al. Inclusion effect of corn starch on allicin in garlic and antibacterial activity of its complex[J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(3): 180-188.]

[21] 王娜, 肖云峰, 钱新宇, 等. 丁香酚/淀粉包合物冻干粉的制备及表征[J]. 现代食品科技, 2020, 36(12): 180-187. [WANG Na, XIAO Yunfeng, QIAN Xinyu, et al. Preparation and characterization of eugenol/starch inclusion complex freeze-dried powder[J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(12): 180-187.]

[22] 郑成娟, 李珊珊, 陈青. 金樱子果渣中脂肪酸与玉米淀粉包合物的制备及性能[J]. 精细化工, 2020, 37(12): 2482-2489. [ZHENG Chengjuan, LI Shanshan, CHEN Qing. Preparation and

properties of the inclusion compound of fatty acids and corn starch in the fruit residue of *Rosa laevigata*[J]. Fine Chemical Industry, 2020, 37(12): 2482-2489.]

[23] 徐芬, 刘伟, 刘倩楠, 等. 不同糊化度马铃薯淀粉的黏度及凝胶特性分析[J]. 现代食品科技, 2020, 36(5): 42-50. [XU Fen, LIU Wei, LIU Qiannan, et al. Analysis of viscosity and gel properties of potato starch with different gelatinization degrees[J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(5): 42-50.]

[24] GUTIÉRREZ T J, BELLO-PÉREZ L A. Self-assembled and assembled starch V-type complexes for the development of functional foodstuffs[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 12: 107453.

[25] LEE D H, KWON K S, JEONG D, et al. Structural and physicochemical properties of composites between starch nanoparticles and  $\beta$ -carotene prepared via nanoprecipitation[J]. Int J Biol Macromol, 2022, 214: 100-110.

[26] ZHAO Qizhu, TIAN Hao, CHEN Long, et al. Interactions between soluble soybean polysaccharide and starch during the gelatinization and retrogradation: Effects of selected starch varieties[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 118: 106765.

[27] NAG S, MAJUMDER S. Starch, gallic acid, their inclusion complex and their effects in diabetes and other diseases-A review[J]. Food Sci Nutr, 2022, 11(4): 1612-1621.

[28] 张黎明, 时文佳, 张丽, 等. 球磨法制备淀粉-芹菜素复合物及其消化性分析[J]. 食品科学, 2020, 41(11): 64-70. [ZHANG Liming, SHI Wenjia, ZHANG Li, et al. Preparation of starch-apigenin complex by ball milling and its digestibility analysis[J]. Food Science, 2020, 41(11): 64-70.]

[29] 刘华玲, 史苗苗, 周亚萍, 等. 茶多酚/直链淀粉复合物的制备及表征[J]. 食品工业科技, 2019, 40(2): 113-118. [LIU Hualing, SHI Miaomiao, ZHOU Yaping, et al. Preparation and characterization of tea polyphenols/amylose complex[J]. Food Industry Science and Technology, 2019, 40(2): 113-118.]

[30] 肖遥, 曹悦, 任顺成, 等. 多酚与玉米淀粉相互作用研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2020, 41(1): 45-51. [XIAO Yao, CAO Yue, REN Shuncheng, et al. Study on the Interaction between polyphenols and corn starch[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2020, 41(1): 45-51.]

[31] KANG Xueming, JIA Siqing, GUO Wei, et al. The formation of starch-lipid complexes by microwave heating[J]. Food Chemistry, 2022, 382: 132319.

[32] 赵德厚, 郝帅, 朱智杰, 等. 大豆蛋白肽-玉米淀粉复合物的制备及其性质研究[J]. 安徽农业大学学报, 2021, 48(6): 989-996.

[ZHAO Dehou, HAO Shuai, ZHU Zhijie, et al. Preparation and properties of soybean protein peptide-corn starch complex[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2021, 48(6): 989-996.]

[33] 刘树兴, 胡小军, 杨大庆, 等. 微胶囊化姜黄色素的制备与性质研究[J]. 食品科学, 2004(11): 164-167. [LIU Shuxing, HU Xiaojun, YANG Daqing, et al. Preparation and properties of microencapsulated curcumin[J]. Food Science, 2004(11): 164-167.]

[34] LAVELLI V, SEREIKAITÉ J. Kinetic study of encapsulated  $\beta$ -carotene degradation in dried systems a review[J]. Foods, 2022, 11(3): 437.

[35] 鲍杰. 微胶囊化对玫瑰花渣色素理化性质及稳定性的影响研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2019. [BAO Jie. Study on the effect of microencapsulation on the physicochemical properties and stability of rose pomace pigment[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2019.]

[36] JAFARI S M, ASSADPOOR E, HE Y, et al. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying[J]. Drying Technology, 2008, 26(7): 816-835.