

苦荞芽苗黄酮微胶囊的制备及其性质分析

黄珊, 刘辉, 周罗娜, 卢扬, 李俊, 陈昌恒, 吕都, 潘牧, 曾勇

Preparation and Property Analysis of Flavonoids Microcapsules from Tartary Buckwheat Sprout

HUANG Shan, LIU Hui, ZHOU Luona, LU Yang, LI Jun, CHEN Changheng, L Du, PAN Mu, and ZENG Yong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022080341>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

莲固体废弃物中多酚类物质的喷雾干燥微胶囊化研究

Study on microencapsulation of polyphenols in lotus solid waste by spray drying

食品工业科技. 2018, 39(10): 222-227 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.10.040>

不同壁材对大豆生物解离乳状液微胶囊品质的影响

Effects of Different Coating Materials on Quality of Microencapsulation Enzyme-assisted Aqueous Extraction Processing of Soybean Emulsion

食品工业科技. 2019, 40(22): 56-61 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.22.010>

喷雾干燥法制备微胶囊化大豆胚芽油粉末油脂

Manufacturing microcapsules of soybean germ oil by sparying-drying

食品工业科技. 2017(24): 159-164 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.24.031>

喷雾干燥制备大豆油脂体微胶囊及其品质分析

Preparation and Quality Analysis of Soybean Oleosome Microcapsules by Spray Drying Method

食品工业科技. 2020, 41(7): 146-153,160 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.07.025>

响应面法优化南极磷虾油微胶囊喷雾干燥制备工艺的研究

Optimization of Spray Drying Process of Antarctic Krill Oil Microcapsule by Response Surface Methodology

食品工业科技. 2021, 42(12): 139-144 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020060032>

再生丝素蛋白与明胶为壁材的大蒜油微胶囊的制备研究

Study on the preparation of garlic oil microcapsules with regenerated silk fibroin and gelatin as wall material

食品工业科技. 2017(13): 140-146 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.13.026>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

黄珊, 刘辉, 周罗娜, 等. 苦荞芽苗黄酮微胶囊的制备及其性质分析 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(13): 63–70. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022080341

HUANG Shan, LIU Hui, ZHOU Luona, et al. Preparation and Property Analysis of Flavonoids Microcapsules from Tartary Buckwheat Sprout[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(13): 63–70. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022080341

· 研究与探讨 ·

苦荞芽苗黄酮微胶囊的制备及其性质分析

黄珊^{1,2}, 刘辉^{2,*}, 周罗娜^{2,3}, 卢扬², 李俊^{1,2}, 陈昌恒⁴, 吕都^{1,2}, 潘牧^{1,2}, 曾勇⁵

(1. 贵州省农业科学院食品加工研究所, 贵州贵阳 550006;

2. 贵州省农业科学院生物技术研究所, 贵州贵阳 550006;

3. 贵州省农业生物技术重点实验室, 贵州贵阳 550006;

4. 威宁高原蚕桑开发有限公司, 贵州威宁 553100;

5. 威宁县蒋凤明苦荞系列食品厂, 贵州威宁 553100)

摘要:为提高苦荞芽苗黄酮的稳定性及生物利用率, 以卡拉胶+变性淀粉、阿拉伯胶(gum arabic, GA)+变性淀粉、麦芽糊精(maltodextrin, MD)+变性淀粉+明胶为壁材, 采用喷雾干燥法制备三种苦荞芽苗黄酮微胶囊, 并对微胶囊的水分含量、休止角、吸湿性和抗氧化特性等理化指标及微观形态、粒径等性能进行综合分析。结果表明, 卡拉胶+变性淀粉制备的微胶囊水分含量(6.58%)较低, 堆积密度较大, 休止角较小(13.20°), 流动性较好, 吸湿性变化慢, DPPH 自由基和 ABTS 阳离子自由基的清除能力高, 抗氧化能力更强, 表面形态饱满, 呈球形, 粒径均一度较高。GA+变性淀粉、MD+变性淀粉+明胶制备的微胶囊包埋率较高依次为 82.21%、82.72%, 相较于卡拉胶+变性淀粉, 这两种微胶囊抗氧化能力较低, 吸湿稳定性较差, 颗粒表面有较大孔洞且粒径均一度低。傅里叶变换红外光谱分析表明三种微胶囊都含有黄酮的特征吸收峰。三种微胶囊在模拟肠液中释放性能优于在模拟胃液中, 这有利于芯材在肠道中释放并发挥抗氧化作用。综合分析可知, 卡拉胶+变性淀粉是制备苦荞芽苗提取物微胶囊较为理想的壁材。该研究有助于促进苦荞芽苗提取物的微胶囊化及在功能性食品领域的应用。

关键词:苦荞芽苗黄酮, 微胶囊化, 喷雾干燥, 壁材, 功能食品

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)13-0063-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022080341



本文网刊:

Preparation and Property Analysis of Flavonoids Microcapsules from Tartary Buckwheat Sprout

HUANG Shan^{1,2}, LIU Hui^{2,*}, ZHOU Luona^{2,3}, LU Yang², LI Jun^{1,2}, CHEN Changheng⁴,
LÜ Du^{1,2}, PAN Mu^{1,2}, ZENG Yong⁵

(1. Institute of Food Processing, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China;

2. Institute of Biotechnology, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China;

3. Key Laboratory of Guizhou Biotechnology, Guiyang 550006, China;

4. Weining Plateau Sericulture Development Co., Ltd., Weining 553100, China;

5. Weining County Jiang Fengming Tartary Buckwheat Series Food Factory, Weining 553100, China)

Abstract: To improve the stability and bioavailability of tartary buckwheat sprout flavanoids, microcapsules containing tartary buckwheat sprout flavanoids (TBSF) were prepared according to spray drying process using carrageenan+modified starch, gum arabic (GA)+modified starch, maltodextrin (MD)+modified starch+gelatin as the wall materials. The structure and antioxidant activity of TBSF microcapsules were analyzed by measuring the water content, repose angle, hygroscopicity.

收稿日期: 2022-08-31

基金项目: 贵州省科技支撑项目 贵州无明矾荞酥的生产及品质提升关键技术研究示范(黔科合支撑[2020]1Y169号); 贵州省特色杂粮现代农业产业技术体系(GZTSZLCYTX2022)。

作者简介: 黄珊(1992-), 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 食品加工, E-mail: 965739935@qq.com。

* 通信作者: 刘辉(1986-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 食品化学, E-mail: 369943663@qq.com。

picity, DPPH and ABTS⁺ free radical scavenging capacity of microcapsules. The results indicated that the microcapsule prepared from carrageenan+modified starch showed best performance, which possessed lowest water content (6.58%), largest bulk density and smallest repose angle (13.20°), best fluidity, slowest hygroscopicity change, highest scavenging capacity of DPPH and ABTS⁺ free radicals, as well as highest uniformity with full and spherical surface. The embedding rate of GA+modified starch and MD+modified starch+gelatin microcapsules were 82.21% and 82.72%, respectively. Compared to carrageenan+modified starch, these two kinds of microcapsules displayed relative low antioxidant capacity, poor moisture absorption stability, large pores on the particle surface and worse uniformity. The fourier transform infrared spectroscopy analysis showed that three kinds of microcapsules contained characteristic absorption peaks of flavonoids. The release performance of three kinds of microcapsules in simulated intestinal fluid were all better than in simulated gastric juice, implied that the core materials (flavonoids) in microcapsules were mainly conducive to be released in the intestine and functioned as antioxidants. Totally, carrageenan+modified starch was an ideal wall material for production of TBSF microcapsules. Results would be helpful to promote the microencapsulation of tartary buckwheat sprout flavonoids and its application in the field of functional food.

Key words: tartary buckwheat sprout flavonoids; microencapsulation; spray drying; wall material; functional foods

苦荞麦(*Fagopyrum tartaricum* Gaertn)作为荞麦广泛栽培的品种之一,在我国西南、华北、中南等省区内均有分布,是重要的小宗杂粮作物和药食同源食品的典型代表,素有“五谷之王”的美誉^[1-2]。苦荞麦营养丰富、比例均衡,有食用、药用、保健等功效,深受广大消费者的喜爱^[3-5]。

种子萌发是一种快速、安全、健康的加工改性方法,被广泛应用于花生、绿豆、大豆等作物^[6]。有研究发现,萌发不仅可以提高苦荞芽苗内对人体有益的活性成分含量,更能使芽苗营养价值更丰富^[7-8],其中黄酮作为苦荞的主要活性成分,具有丰富的药理功效,萌发过程中黄酮含量显著提升^[9],此外萌发还能降低有毒、有害物质含量,如降解籽粒中的蛋白酶抑制剂等抗营养因子、消除过敏蛋白源等^[10-11]。现阶段对苦荞的开发利用主要集中在苦荞籽粒加工方面,产品以苦荞米、苦荞饭、苦荞茶、苦荞饼干等为主,对苦荞芽苗的研究报道比较少。苦荞芽苗中含有高活性的黄酮类化合物,但黄酮类化合物溶解度差、味苦,直接食用会使消费者产生较强不愉感,且存在对光照、温度、pH、氧等外界环境不稳定、敏感,在人体胃肠道渗透性差等缺点,限制了人体内对这类物质的吸收,降低这些活性成分的人体利用率^[12]。

微胶囊化是一种将生物活性成分包裹在成膜性高分子材料内以保护活性理化性能、提高其贮藏稳定性的一种技术^[13],能改变芯材的表面性能,提高芯材稳定性,还可以根据不同壁材对芯材的释放特性,控制包埋活性成分的释放^[14]。近年来,苦荞中黄酮类化合物的研究进展主要集中在籽粒黄酮提纯工艺的优化^[15]、结构鉴定及抗氧化能力等方面,而对苦荞芽苗黄酮的制备、如何通过微胶囊技术提高其贮藏稳定性、开发苦荞芽苗黄酮类功能性产品的实际应用鲜有报道。Ballesteros等^[16]的研究表明,喷雾干燥制备的废咖啡渣酚类化合物微胶囊保留了原始酚类化合物73%~86%的抗氧化活性。Bakowska-barczak等^[17]的研究表明通过喷雾干燥的黑加仑多酚微胶囊的贮藏稳定性较未包埋的多酚提高,且微胶囊

对酚类物质具有保护作用。利用喷雾干燥制备苦荞芽苗黄酮微胶囊以期最大程度保持其抗氧化活性,提高黄酮的有效利用价值,拓展黄酮类化合物在食品工业中的实际应用范围。

本研究以苦荞芽苗黄酮提取物为芯材,以卡拉胶+变性淀粉、GA+变性淀粉、MD+变性淀粉+明胶为壁材,采用喷雾干燥技术制备苦荞芽苗黄酮微胶囊,通过测定微胶囊的水分含量、包埋率、吸湿性、抗氧化稳定性等理化指标,并利用扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)、近红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、粒度分析仪等仪器对微胶囊粉末形貌结构、粒径进行综合评价,旨在探究一种适合苦荞芽苗黄酮微胶囊的制备工艺,以期提高苦荞芽苗的生物利用度,为研制苦荞芽苗黄酮微胶囊产品提供理论依据,并进一步拓展苦荞芽苗黄酮的用途,提高苦荞芽苗黄酮在功能性保健食品领域的开发应用。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

苦荞种子 由贵州省农业科学院苦荞研究团队提供;芦丁标准品(≥98%)、胃蛋白酶(酶活力300000 U/g)、胰酶(酶活力300000 U/g) 北京索莱宝科技有限公司;卡拉胶、阿拉伯胶、麦芽糊精、变性淀粉、明胶 均为食品级,山东文兴生物科技有限公司;氢氧化钠、亚硝酸钠、无水乙醇、磷酸二氢钠、硝酸铝、磷酸氢二钠 上海润捷化学试剂有限公司,溴化钾 天津市致远化学试剂有限公司;1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH) 上海麦克林生化科技公司;ATBS 试剂盒 北京依托华茂生物科技有限公司;以上试剂均为分析纯,实验用水均为超纯水。

IS20 傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪 上海精密科学仪器有限公司;B-290 喷雾干燥机 瑞士BÜCHI公司;UV-6000型紫外可见分光光度计 上海元析仪器有限公司;HHS型数显恒温水浴锅 上海博迅实业有限公司医疗设备厂;MIRA3扫描电子

显微镜 泰思肯贸易(上海)有限公司; ZS90 纳米粒径电位分析仪 英国马尔文仪器有限公司; G-040s 型超声波清洗机 深圳市歌能清洗设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 苦荞芽苗黄酮样液的制备 选择适量均一饱满的苦荞种子放入水中除去浮在表面不饱满的种子后置于 50 ℃ 热水中催芽处理 20 min, 将催芽后的苦荞籽粒均匀分摊于铺有湿润滤纸的育苗盘上, 置于室温下光照培养, 培养 12 d 后进行采收, 采收后的苦荞鲜苗用破壁机打碎, 用 75% 的乙醇提取黄酮(芽苗与 75% 的乙醇的比例为 1:3(质量与体积比)), 设定超声功率为 80 W, 温度 55 ℃, 时间 60 min, 将提取后的溶液 50 ℃ 旋转蒸发浓缩后备用。

1.2.2 黄酮含量测定 参考李俊等^[15]的方法, 采用 NaOH-Al(NO₃)₃ 法测定黄酮含量(mg/mL), 以芦丁标准溶液浓度为横坐标 x, 吸光值为纵坐标 y 绘制标准曲线, 得回归方程: $y=1.0657x-0.00017$, $R^2=0.9989$, 由回归方程计算黄酮含量。

1.2.3 苦荞芽苗黄酮微胶囊的制备 在前期实验基础上, 选取壁材种类分别为卡拉胶+变性淀粉(质量比为 2:1)、GA+变性淀粉(质量比为 2:1)、MD+变性淀粉+明胶(质量比为 2:1:1), 芯材与壁材质量比为 1:5, 以未经壁材包埋的苦荞芽苗黄酮微胶囊作为对照组, 考察壁材种类对苦荞芽苗黄酮微胶囊包埋效果的影响。

准确称取一定量的壁材倒入 60 ℃ 蒸馏水溶解配成悬浮液(w/v, 5%), 加入苦荞芽苗黄酮样液中, 均质 10 min 后进行喷雾干燥, 得到苦荞芽苗黄酮微胶囊, 喷雾干燥条件: 进风温度 180 ℃, 出口温度 110 ℃, 蠕动泵转速 10 r/min、进料速度为 15 mL/min, 制备好的微胶囊放置在干燥器内保存。

1.2.4 微胶囊产品的微胶囊化效果与理化指标的测定

1.2.4.1 微胶囊包埋率的测定 参考黄珊等^[18]的方法分别测定微胶囊总黄酮含量(Ct)及表面黄酮含量(Cs), 按式(1)计算微胶囊的包埋率 R(%):

$$R(\%) = \frac{C_t - C_s}{C_t} \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

1.2.4.2 水分含量的测定 参照 GB/T 5009.9-2016 《食品中水分含量测定》。

1.2.4.3 堆积密度的测定 准确称取 5 g 微胶囊样品, 缓慢倒入带有刻度的量筒内, 倒入过程中将量筒沿水平方向匀速晃动使样品自然沉降, 读取量筒上的刻度值, 重复 3 次。按式(2)计算样品的堆积密度。

$$\rho = \frac{M}{V} \quad \text{式 (2)}$$

式中: M: 微胶囊质量, g; V: 微胶囊体积, cm³; ρ : 堆积密度, g·cm⁻³。

1.2.4.4 流动性的测定 准确称取 5 g 微胶囊样品,

使样品从漏斗中自然下落, 堆积在圆板上, 重复 3 次。测量粉堆积高度 H(cm)和覆盖半径 R(cm), 按式(3)计算样品的休止角 θ 。

$$\theta = \arctan \frac{H}{R} \quad \text{式 (3)}$$

1.2.4.5 吸湿性的测定 准确称取 1 g 微胶囊样品, 在 25 ℃ 下, 置于装有饱和 NaCl 溶液(75%RH)的气密塑料容器中。7 d 后对样品称重, 按式(4)计算样品的吸湿性^[19]。

$$\text{吸湿性}(\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \times 100 \quad \text{式 (4)}$$

式中: M₁: 样品吸湿后质量, g; M₂: 样品初始质量, g。

1.2.5 抗氧化活性测定 DPPH 法: 参照邓姣等^[20]的方法并进行修改。配制 79 mg/L 的 DPPH-乙醇溶液, 将微胶囊溶于乙醇溶液中, 使黄酮质量浓度依次为 200、400、600、800、1000 μg/mL。取 0.5 mL 不同质量浓度样液, 加入 5.0 mL 的 DPPH-乙醇溶液混合均匀, 于 37 ℃ 反应 1 h, 以 DPPH-乙醇溶液为空白组, 在波长为 517 nm 处比色, 按式(5)计算 DPPH 自由基清除率:

$$\text{DPPH 自由基清除率}(\%) = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}\right) \times 100 \quad \text{式 (5)}$$

式中: A₁: 样品和 DPPH-乙醇溶液反应后的吸光值; A₂: 样品溶液自身的吸光值; A₀: 空白组吸光值。

ABTS 法: 参考试剂盒提供的试验方法, 将微胶囊配制成 60、80、100、120、140 μg/mL 的黄酮溶液, 与 ABTS 工作液混匀后室温避光反应 6 min, 用蒸馏水于 405 nm 波长处调零后依次测定吸光值, 空白组: 50 mL 蒸馏水+100 mL 试剂四+850 mL ABTS 工作液, 对照组: 50 mL 黄酮溶液+950 mL 试剂一。按式(6)计算 ABTS 阳离子自由基清除率:

$$\text{ATBS 阳离子自由基清除率}(\%) = \left(1 - \frac{A_{\text{测定}} - A_{\text{对照}}}{A_{\text{空白}}}\right) \times 100 \quad \text{式 (6)}$$

式中: A_{测定}: 样品吸光值; A_{对照}: 对照组吸光值; A_{空白}: 空白组吸光值。

1.2.6 苦荞芽苗黄酮微胶囊结构特性表征

1.2.6.1 扫描电镜分析 取适量微胶囊于导电胶上喷金后, 加速电压 20 kV, 电流 50 mA, 采用扫描电子显微镜观察固体表面观形貌特征, 分析制备前后微观形貌的变化情况。

1.2.6.2 粒径分布测定 通过 ZS90 纳米粒径电位分析仪来测定微胶囊的粒径大小、分布及聚合物分散性指数(PDI), 其中样品分散剂为超纯水。

1.2.6.3 傅里叶变换红外光谱测定 将微胶囊样品以 1:100 的比例与干燥的 KBr 充分混合、研磨、压

片后,放置于红外光谱下进行扫描,扫描频率为 64 Hz,扫描 32 次,扫描波数范围为 400~4000 cm^{-1} 。

1.2.6.4 微胶囊模拟体外释放性能 参考 Wang 等^[21]的方法配制模拟胃肠液。模拟胃液(Simulated gastric fluid, SGF)的配制:取 800 mL 去离子水于 1000 mL 烧杯中,加入 9 mL 浓盐酸与 10 g 胃蛋白酶后充分溶解混匀,使用 1 mol/L 的 HCl 调节 pH 至 1.2,用离子水定容至 1000 mL,将所得模拟胃液于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存备用。模拟肠液(Simulated intestinal juice, SIF)的配制:精确称取 6.8 g 磷酸二氢钾置于烧杯中,加入 500 mL 去离子水充分溶解,用 0.4% 的 NaOH 溶液调节 pH 至 6.8;另取 10 g 胰蛋白酶溶于去离子水中,将两个溶液合并定容至 1000 mL,将所得模拟肠液于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存备用。

精确称取 0.100 g 微胶囊产品置于装有 50 mL 模拟胃液离心管中,37 $^{\circ}\text{C}$ 、100 r/min 在振荡水槽中连续振荡 4 h,每间隔 1 h 取上清液 3 mL 检测溶液中黄酮释放情况,并补充等量的模拟胃液。调节样品 pH 至 6.8 终止胃液消化,加入 50 mL 模拟肠液,于 37 $^{\circ}\text{C}$ 、100 r/min 摇床振荡处理 6 h,每间隔 1 h 取上清液 3 mL 检测溶液中黄酮释放情况,并补充等体积的肠液^[21]。按式(7)计算苦荞芽苗微胶囊的黄酮累计释放率。

$$\text{黄酮累计释放率}(\%) = \frac{\text{模拟胃肠液中释放的黄酮含量}}{\text{微胶囊重量} \times \text{包埋率}} \times 100 \quad \text{式(7)}$$

1.3 数据处理

数据均重复测定 3 次,结果用平均值 \pm 标准差表示。采用 SPSS 20.0 统计软件对测量结果进行统计学分析,Origin 8.0 作图。

2 结果与分析

2.1 苦荞芽苗黄酮微胶囊理化性质分析

不同壁材组合对苦荞芽苗黄酮微胶囊的包埋率、水分含量、堆积密度、休止角、吸湿性的影响如表 1 所示,以未经壁材包埋的苦荞芽苗黄酮微胶囊作为对照组。不同壁材组合的包埋率存在显著性差异($P<0.05$),其中采用 MD+变性淀粉+明胶作为壁材制备产品其包埋效果最好,包埋效率为 82.72%。与对照组相比,经过壁材包埋后微胶囊中的水分含量都有所降低,这表明壁材包埋的微胶囊在喷雾干燥过程

中水分得到充分蒸发,有利于微胶囊的长期储存。卡拉胶+变性淀粉组合堆积密度较大,表明其可储存于更小的容器中,有利于减少粉末空隙中的空气量,防止微胶囊氧化^[22]。实验所得微胶囊休止角均小于 45 $^{\circ}$,表明产品的粘度较小,流动性较好。

吸湿性作为评价产品稳定性的一个重要指标,会对粉末贮藏稳定性和保质期产生影响。由表 1 可知,与 0 d 时相比,贮藏 7 d 后,对照组的吸湿性显著性上升,达到了 62.14%($P<0.05$),而经包埋的微胶囊吸湿性变化不大,均低于 50%,其中卡拉胶+变性淀粉组合的吸湿性变化最慢,为 25.34%,证明包埋有利于产品贮藏稳定性,延长保质期。Poonam 等^[23]的研究结果表明,微胶囊化可以阻止酚类等活性物质与空气中水分的直接接触,从而降低产品的吸湿性。综合比较以卡拉胶+变性淀粉为壁材制备的微胶囊在理化性质中表现更佳。

2.2 苦荞芽苗黄酮微胶囊抗氧化活性分析

如图 1 所示,当黄酮质量浓度在 200~1000 $\mu\text{g/mL}$ 范围内时,清除 DPPH 自由基能力与黄酮质量浓度间呈现正相关性,对照组和不同壁材组合的苦荞芽苗黄酮微胶囊清除 DPPH 自由基能力都随着黄酮质量浓度的增加而增强,表明其抗氧化能力也在增强。同等黄酮质量浓度下,经壁材包埋的微胶囊清除 DPPH 自由基的能力均高于未经壁材包埋的对照组,但均小于 80%,这可能是由于经壁材包埋形成的微胶囊在反应体系中具有较大的表面积,与 DPPH 自由基接触面增大导致^[11]。在黄酮质量浓度为 1000 $\mu\text{g/mL}$ 时,对照组、卡拉胶+变性淀粉、GA+变性淀粉、MD+变性淀粉+明胶的微胶囊 DPPH 自由基清除能力依次为 28.58%、78.53%、50.25%、42.26%,其中以卡拉胶+变性淀粉为壁材制备的微胶囊的 DPPH 自由基清除能力最佳。由图 2 可知,当黄酮质量浓度在 60~140 mg/mL 范围内时,对照组和不同壁材组合的苦荞芽苗黄酮微胶囊清除 ABTS 阳离子自由基能力同样随着黄酮质量浓度的增加而增强。同等黄酮质量浓度下,经壁材包埋的微胶囊清除 ABTS 阳离子自由基能力均高于未经壁材包埋的对照组,但均小于 90%,可能是因为壁材的存在,黄酮进入包埋空腔内后分子稳定性增加,更易与 ABTS 阳离子自由基产生反应^[24]。在黄酮质量浓度在 60~140 mg/mL 范围内时,以卡拉胶+变性淀粉为壁材制备的微胶囊 ABTS

表 1 不同壁材制备的苦荞芽苗黄酮微胶囊理化性质比较

Table 1 Comparison of physiochemical properties of tartary buckwheat sprout flavonoids microcapsules prepared with different wall materials

壁材	包埋率(%)	水分含量(%)	堆积密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	休止角($^{\circ}$)	吸湿性(%)
对照组	/	7.06 \pm 0.17 ^c	0.29 \pm 0.01 ^c	20.55 \pm 1.03 ^b	62.14 \pm 3.37 ^d
卡拉胶+变性淀粉	72.67 \pm 2.53 ^a	6.58 \pm 0.26 ^b	0.33 \pm 0.01 ^d	13.20 \pm 0.88 ^a	25.34 \pm 1.72 ^a
GA+变性淀粉	82.21 \pm 2.52 ^b	6.09 \pm 0.14 ^a	0.24 \pm 0.02 ^b	27.29 \pm 0.35 ^c	31.29 \pm 1.39 ^b
MD+变性淀粉+明胶	82.72 \pm 5.41 ^b	6.96 \pm 0.11 ^c	0.14 \pm 0.01 ^a	38.15 \pm 1.97 ^d	46.01 \pm 4.02 ^c

注: 同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

阳离子自由基清除率最高,表明该微胶囊的 ABTS 阳离子自由基的清除能力强于其他处理组微胶囊。

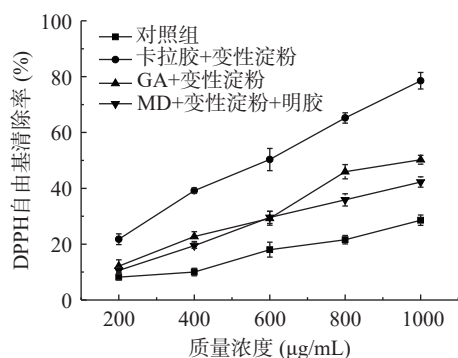


图 1 苦荞芽苗黄酮微胶囊清除 DPPH 自由基的能力

Fig.1 DPPH radical scavenging activities of tartary buckwheat sprout flavonoids microcapsules

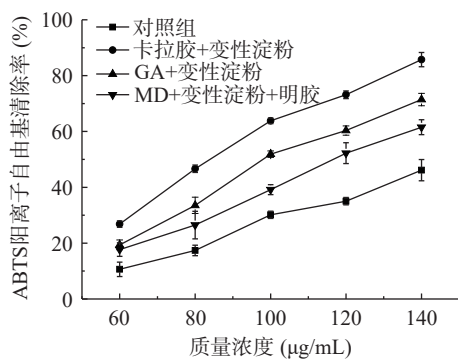


图 2 苦荞芽苗黄酮微胶囊清除 ABTS 阳离子自由基的能力

Fig.2 ABTS cation radical scavenging activities of tartary buckwheat sprout flavonoids microcapsules

抗氧化结果表明利用喷雾干燥制备的苦荞芽苗黄酮微胶囊性能稳定,具有良好的体外抗氧化活性,其中以卡拉胶+变性淀粉的组合为佳,在 DPPH 自由基和 ABTS 阳离子自由基的清除能力中表现优异,其抗氧化能力更强。

2.3 苦荞芽苗黄酮微胶囊的微观形貌

苦荞芽苗黄酮微胶囊的微观结构形貌如图 3 所示。从图中可看出喷雾干燥处理后的苦荞芽苗黄酮微胶囊皆呈现近似球形状态,表面相对光滑,颗粒表面出现的少许凹陷和褶皱,是喷雾干燥粉末产品中一个常见的现象,可能是由于喷雾干燥过程中颗粒水分迅速蒸发以及微胶囊内部晶体结构受损,从而导致颗粒表面产生不规则凹陷现象^[25]。不同包埋壁材处理后的微胶囊表面结构及大小存在一定差异,这与壁材本身的特性有关;而同一微胶囊样品的颗粒间大小也存在一定的差异,这与高速离心雾化器形成的雾状液珠大小及水分蒸发瞬间的速率不同导致颗粒产生不同的收缩力度有直接关系^[26]。与对照组相比,经壁材包埋后的微胶囊表面凹陷较少,粒径增大但大小均一度较高,表观上更加出色,黄酮几乎全部被包裹在壁材内,无皲裂、空洞等现象,在形态结构上也更加稳定,这对于避免黄酮被氧化而失去原有的生物活性,提高微胶囊稳定性至关重要,这与赵梦月等^[12]、Karrar

等^[27]、朱巧玲等^[28]利用阿拉伯胶、麦芽糊精等作为壁材经喷雾干燥制备的微胶囊的形貌结果大致相似。

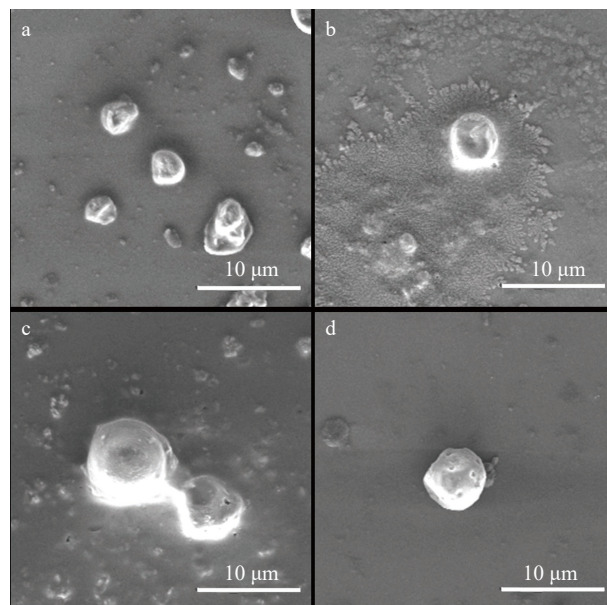


图 3 苦荞芽苗黄酮微胶囊微观形貌分析

Fig.3 Morphology analysis of tartary buckwheat sprout flavonoids microcapsules

注: a: 苦荞芽苗黄酮; b: 卡拉胶+变性淀粉; c: GA+变性淀粉; d: MD+变性淀粉+明胶。

2.4 苦荞芽苗黄酮微胶囊粒径分析

平均粒径可以直接反映微胶囊的大小,对微胶囊性质有很大影响,聚合物分散性指数(PDI)用于表征粒径分布的均一程度,PDI 越小,证明分散性越好,体系越趋于稳定^[29]。由图 4 可知,经壁材包埋后的苦荞芽苗速溶粉微胶囊粒径增加,显著大于对照组 ($P<0.05$),卡拉胶+变性淀粉和 GA+变性淀粉制备的微胶囊粒径无显著性差异 ($P>0.05$),均小于 MD+变性淀粉+明胶制备的微胶囊,这可能与微胶囊壁材本身特性及种类多少有关。与对照组相比,GA+变性淀粉和 MD+变性淀粉+明胶制备的微胶囊 PDI 增

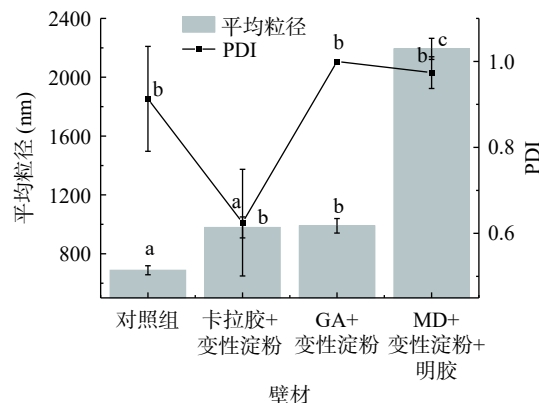


图 4 壁材种类对苦荞芽苗黄酮微胶囊平均粒径、PDI 的影响

Fig.4 Effect of wall material types on mean particle size and PDI of tartary buckwheat sprout flavonoids microcapsules

注: 不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

大,而卡拉胶+变性淀粉制备的微胶囊 PDI 显著减小 ($P<0.05$)。综上可知,卡拉胶+变性淀粉制备的微胶囊平均粒径及 PDI 更小,体系稳定性更优。

2.5 苦荞芽苗黄酮微胶囊傅里叶变换红外光谱分析

红外光谱图为分子振-转光谱,每个化学键和官能团都可产生多种振动形式,在红外光区可找到相应的吸收峰位置,用于分析化合物特性以及物质之间相互作用^[30]。通过红外光谱对分子的化学键和基团进行检测。黄酮类化合物是一类植物多酚类化合物,含有一个普通的二苯丙烷($C_6-C_3-C_6$)骨架,其中两个芳香环通过一个三碳链相连^[31]。由图 5a 可知,由于苦荞黄酮含有许多酚羟基且结合糖上有-OH 的存在,苦荞黄酮在 3381.08 cm^{-1} 处有宽且强的-OH 分子间氢键伸缩振动吸收峰,在 2926.25 cm^{-1} 和 1365.26 cm^{-1} 处有明显-CH₂ 和-CH₃ 伸缩振动,在 2856.34 cm^{-1} 处 C-H 伸缩振动峰,说明饱和碳上存在的氢较多^[32],在 1744.78 cm^{-1} 附近是含氧杂环中酯羰基 C=O 键的伸缩振动吸收峰,在 1654.90 cm^{-1} 处有明显的 C=C 伸缩振动峰,在 1448.95 cm^{-1} 处有苯环(C=C)振动特征吸收峰,在 1051.86 cm^{-1} 处有明显的 C-O-C 反对称伸缩振动峰。由图 5b~d 可知,三种不同壁材包埋得苦荞芽苗微胶囊的红外光谱图中并未出现除壁材与芯材以外的特征吸收峰,说明在用喷雾干燥进行包埋的过程中并未生成新的化学键,未发生化学反应,没有发生本质变化,保证了芯材的天然性与完整性。同图 5a 相比,由图 5b~d 的红外光谱图中可知,经壁材包埋形成的苦荞芽苗微胶囊红外光谱图无根本性的改变,保留了苦荞黄酮的特征峰,图 5b~d 在 2856.34 cm^{-1} 处 C-H 伸缩振动峰和 1744.78 cm^{-1} 处含氧杂环中酯羰基 C=O 键的伸缩振动吸收峰消失,这可能是因为黄酮进入微胶囊内后使一些化学键伸缩振动受限导致的^[14]。

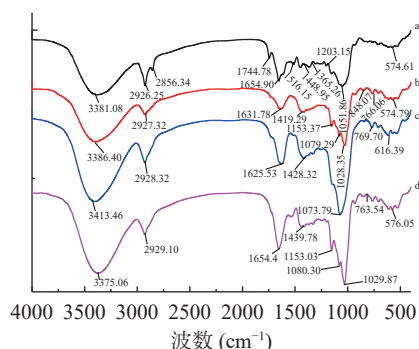


图5 苦荞芽苗黄酮微胶囊傅里叶变换红外光谱分析

Fig.5 FTIR analysis of tartary buckwheat sprout flavonoids microcapsules

注: a: 苦荞芽苗黄酮; b: 卡拉胶+变性淀粉; c: GA+变性淀粉; d: MD+变性淀粉+明胶。

2.6 体外模拟消化缓释实验

黄酮类化合物作为苦荞芽苗中重要的生物活性物质之一,主要由大量肠道菌代谢,在肠道释放后发生生物转化,可提高肠道内的抗氧化水平,通过基因

以及蛋白调控影响结肠上皮细胞的自噬,预防溃疡性结肠炎和结肠癌的发生,减少结肠癌发生率^[33-35]。因此要尽可能避免黄酮类化合物受到胃液破坏,最终被肠道充分吸收利用。苦荞芽苗黄酮微胶囊在体外模拟消化缓释过程中的释放率如图 6 所示。由图 6 可知,在 0~4 h 模拟胃液阶段,三种微胶囊的黄酮释放率均随时间的增加而缓慢增大,卡拉胶+变性淀粉、GA+变性淀粉、MD+变性淀粉+明胶制备的微胶囊最终在胃液中的黄酮释放率依次为 7.82%、12.64%、9.14%。在 4~10 h 肠液消化阶段,三种微胶囊的黄酮释放率随时间的增加而快速增大,在肠消化阶段结束时,三种微胶囊的黄酮释放率均高于 80%,其中 GA+变性淀粉的黄酮释放率最高,达到了 97.32%,可以看出肠消化阶段更有利于微胶囊芯材的释放,可能是因为壁材在酸性环境下产生收缩,微胶囊囊壁逐渐发生降解,芯材的活性物质被保护,但当进入中性及碱性环境时,囊壁会因吸水而溶胀降解,限制芯材释放速率的障碍逐渐消失,芯材迅速释放所致^[32]。

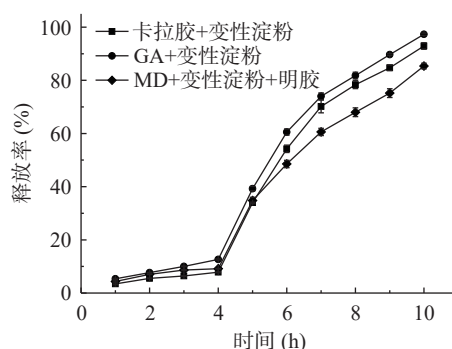


图6 苦荞芽苗黄酮微胶囊模拟胃肠道消化缓释分析

Fig.6 Analysis of sustained release of flavonoids microcapsules from tartary buckwheat sprouts during simulating gastrointestinal digestion

3 结论

以苦荞芽苗黄酮提取液为芯材,以卡拉胶+变性淀粉、GA+变性淀粉、MD+变性淀粉+明胶为壁材,利用喷雾干燥法,制备三种苦荞芽苗黄酮微胶囊。结果显示,相比于未包埋微胶囊,经壁材包埋后的三种的苦荞芽苗黄酮微胶囊在水分含量、吸湿性能等方面有所降低,抗氧化能力有所提高。经综合比较分析,卡拉胶+变性淀粉表现优于其余两组,堆积密度 ($0.33\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 较大,休止角 (13.20°) 较小,流动性较好,贮藏 7 d 后,吸湿性变化最慢,在抗氧化性能实验中,其 ABTS 阳离子自由基及 DPPH 自由基清除能力强于其他两种微胶囊,且其微胶囊平均粒径 (978.73 nm) 及 PDI 更小,体系稳定性更优,是包埋苦荞芽苗黄酮较理想的壁材。在 SEM 观察结果显示经包埋后的微胶囊呈近似圆球形,表面光滑完整凹陷少;FTIR 谱图表明苦荞芽苗黄酮被成功包封于微胶囊中,且芯材与壁材未产生化学作用,保证了芯材的生物活性和完整性;体外模拟实验结果表明,经壁材包埋的苦荞芽苗黄酮微胶囊具有良好肠溶解和释放性能更有利于

芯材在肠道中释放并发挥抗氧化作用。进一步说明了喷雾干燥法及所选壁材能够成功包埋苦荞芽苗黄酮,可以形成有效的苦荞芽苗黄酮递送载体,切实提高苦荞芽苗黄酮在人体内的生物利用率,有利于促进苦荞芽苗黄酮的产业化应用。

参考文献

- [1] 何伟俊,曾荣,白永亮,等.苦荞麦的营养价值及开发利用研究进展[J].农产品加工,2019(23):69-75. [HE W J, ZENG R, BAI Y L, et al. The nutritive value and progress in development and utilization of tartary buckwheat[J]. Farm Products Processing, 2019(23): 69-75.]
- [2] LU C L, ZHENG Q, SHEN Q, et al. Uncovering the relationship and mechanisms of tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum*) and type II diabetes, hypertension, and hyperlipidemia using a network pharmacology approach[J]. Peer J, 2017, 5: e4042.
- [3] 马麟,彭镡心,赵钢.我国苦荞芽菜生产及其食品开发研究进展[J].农产品加工,2015,11(21):64-67,71. [MA L, PENG L X, ZHAO G. Research progress in tartary buckwheat sprouts production and related food[J]. Farm Products Processing, 2015, 11(21): 64-67, 71.]
- [4] 童晓萌,柴春祥,王永强.萌发对苦荞籽粒品质的影响及工艺优化[J].食品与机械,2021(4):176-183. [TONG X M, CHAI C X, WANG Y Q. Effect of germination on grain quality of tartary buckwheat and optimization of technology[J]. Food & Machinery, 2021(4): 176-183.]
- [5] 药雅俊,柳雪姣,裴妙荣,等.苦荞降血糖降血脂药效机制研究进展[J].山西中医,2020,36(2):59-62. [YAO Y J, LIU X J, PEI M R, et al. Research progress on mechanism of tartary buckwheat in lowering blood glucose and blood lipid[J]. Shanxi Journal of Traditional Chinese Medicine, 2020, 36(2): 59-62.]
- [6] 茹万飞.不同萌发条件及成熟度对花生芽营养成分及白藜芦醇含量的研究[D].沈阳:辽宁大学,2018. [RU W F. Study on different germination conditions and maturity of peanut bud nutrients and resveratrol content[D]. Shenyang: Liaoning University, 2018.]
- [7] 高立城,夏美娟,白文明,等.甜荞和苦荞萌发过程中营养成分分析[J].营养学报,2019,41(6):617-619. [GAO L C, XIA M J, BAI W M, et al. Nutritional analysis of common buckwheat and tartary buckwheat during germination[J]. Journal of Nutrition, 2019, 41(6): 617-619.]
- [8] 高芬,王宇婷,石磊,等.荞麦发芽过程中植酸含量变化的研究[J].农产品加工,2019(13):59-61,66. [GAO F, WANG Y T, SHI L. Study on the change of phytic acid content in buckwheat germination process[J]. Farm Products Processing, 2019(13): 59-61, 66.]
- [9] BAO T, WANG Y, LI Y T, et al. Antioxidant and antidiabetic properties of tartary buckwheat rice flavonoids after *in vitro* digestion[J]. Journal of Zhejiang University-Science B (Biomed & Biotechnol), 2016, 17(12): 941-951.
- [10] 孙坤坤,卢奕霏,侯泽豪,等.苦荞芽菜游离酚、结合酚及抗氧化活性研究[J].西北农业学报,2020,29(7):1035-1044. [SUN K K, LU Y F, HOU Z H, et al. Free and bound phenolic compounds and antioxidant activities in tartary buckwheat sprouts[J]. Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica, 2020, 29(7): 1035-1044.]
- [11] 邓娇,赵佳利,张晓娜,等.荞麦种子过敏蛋白的研究进展[J].现代免疫学,2019,39(3):253-256. [DENG J, ZHAO J L, ZHANG X N, et al. Research progress of buckwheat seed allergen protein[J]. Current Immunology, 2019, 39(3): 253-256.]
- [12] 赵梦月,段续,任广跃,等.山茱萸黄酮微胶囊制备工艺及性质[J].食品与发酵工业,2023,49(7):181-189. [ZHAO M Y, DUAN X, REN G Y, et al. Study on preparation and properties of flavonoid microcapsules from *Cornus officinalis*[J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(7): 181-189.]
- [13] 俞邱豪,程煥,王楠,等.类黄酮微胶囊技术及其在食品工业中的应用进展[J].中国食品学报,2017,17(7):175-183. [YU Q H, CHENG H, WANG N, et al. Advances in flavonoid microcapsule technology and its application in food industry[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017, 17(7): 175-183.]
- [14] SUGANYA V, ANURADHA V, RESEARCH C. Microencapsulation and nanoencapsulation: A review[J]. International Journal of Pharmaceutical & Clinical Research, 2017, 9(3): 233-239.
- [15] 李俊,卢阳,刘永翔,等.乳酸菌发酵对苦荞芽苗饮料品质和营养成分的影响[J].食品与机械,2018,34(12):196-199. [LI J, LU Y, LIU Y X, et al. Effects of lactobacillus fermentation on the quality and nutrient of tartary buckwheat seedling beverage[J]. Food & Machinery, 2018, 34(12): 196-199.]
- [16] BALLESTEROS L F, RARMIREZ M J, ORREGO C E, et al. Encapsulation of antioxidant phenolic compounds extracted from spent coffee grounds by freeze-drying and spray-drying using different coating materials[J]. Food Chemistry, 2017, 237: 623-631.
- [17] BAKOWSKA-BARCZAK A M, KOŁODZIEJCZYK P P. Black currant polyphenols: Their storage stability and microencapsulation[J]. Industrial Crops & Products, 2010, 34(2): 1301-1309.
- [18] 黄珊,刘嘉,李贵华,等.壁材对方竹叶黄酮微胶囊结构及抗氧化性能的影响[J].食品工业科技,2021,42(22):55-61. [HUANG S, LIU J, LI G H, et al. Effects of wall materials on the structure and antioxidant activities of the bamboo leaves flavonoids microcapsules[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(22): 55-61.]
- [19] 黄晓梅,韦翠兰,侯俊杰,等.大豆蛋白酶解产物的微胶囊化及理化性质表征[J].现代食品科技,2020,36(7):202-208. [HUANG X M, WEI C L, HOU J J, et al. Microencapsulation and characterization of soybean protein hydrolysates[J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(7): 202-208.]
- [20] 邓姣,刘鑫,成文豪,等.pH值响应型负载白藜芦醇微胶囊的制备与抗氧化活性分析[J].食品科学,2019,40(20):54-59. [DENG J, LIU X, CHENG W H, et al. Preparation and antioxidant activity of pH responsive microcapsules loaded with resveratrol[J]. Food Science, 2019, 40(20): 54-59.]
- [21] WANG M, GAO F, ZHENG H, et al. Microencapsulation of ginsenosides using polymerised whey protein (PWP) as wall material and its application in probiotic fermented milk[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2017, 52(4): 1009-1017.
- [22] 李斌,许彬,程爽,等.光皮柞木籽油微胶囊化及其制品的理化性质[J].中国粮油学报,2018,33(10):58-62. [LI B, XU B, CHEN S, et al. Physical and chemical properties of *Cornus wilsoniana* seed oil microcapsules and its product[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2018, 33(10): 58-62.]
- [23] POONAM, MISHRA, SANJAY, et al. Effect of maltodextrin concentration and inlet temperature during spray drying on physico-chemical and antioxidant properties of amla (*Embllica officinalis*) juice powder[J]. Food & Bioprocess Processing, 2014, 92(3): 252-258.
- [24] 陈筠.芸香苷的包埋改性及其应用研究[D].长沙:湖南农业大学,2017. [CHEN Y. Study on embedding modification of rutin

- and its application[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2017.]
- [25] JIA C S, CAO D D, JI S P, et al. Whey protein isolate conjugated with xylo-oligosaccharides via maillard reaction: Characterization, antioxidant capacity, and application for lycopene microencapsulation[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 118: 108–115.
- [26] ALVARENGA D B, FERNANDES D B, BORGES S V, et al. Influence of wall matrix systems on the properties of spray-dried-microparticles containing fish oil[J]. *Food Research International*, 2014, 62: 344–352.
- [27] KARRAR E, MAHDI A A, SHETH S, et al. Effect of maltodextrin combination with gum arabic and whey protein isolate on the microencapsulation of gurun seed oil using a spray-drying method[J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 171: 208–216.
- [28] 朱巧玲, 邹宇晓, 廖森泰, 等. 抑菌性桑枝低聚糖微胶囊的制备及结构表征[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(20): 244–251. [ZHU Q L, ZOU Y X, LIAO S T, et al. Preparation and structure characterization of *Ramulus mori* oligosaccharides microcapsules with antibacterial activity[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(20): 244–251.]
- [29] 江连洲, 蔡玉曼, 马春芳, 等. 鱼油纳米乳液运载体系构建与稳定性研究[J]. *农业机械学报*, 2018, 49(10): 387–395. [JIANG L Z, QI Y M, MA C F, et al. Formation and stability of fish oil enriched biocompatible nano-emulsion[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2018, 49(10): 387–395.]
- [30] 陈程莉, 李丰泉, 刁倩, 等. 黑枸杞花青素微胶囊优化及理化特性分析[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(5): 208–214. [CHEN C L, LI F Q, DIAO Q, et al. Optimization and analysis of physical and chemical properties of black *Lycium ruthenicum* murranthocyanin microcapsules[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(5): 208–214.]
- [31] TOHGE T, WATANABE M, HOEFGEN R, et al. The evolution of phenylpropanoid metabolism in the green lineage[J]. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 2013, 48(2): 123–152.
- [32] 孙亚利, 周文美, 黄永光, 等. 以聚合乳清蛋白为壁材的苦荞黄酮微胶囊化及其品质分析[J]. *食品科学*, 2020, 41(12): 259–266. [SUN Y L, ZHOU W M, HUANG Y G, et al. Microencapsulation and quality analysis of tartary buckwheat flavonoids using polymerized whey protein as wall material[J]. *Food Science*, 2020, 41(12): 259–266.]
- [33] MIAO Y, LV Q, QIAO S, et al. Alpinetin improves intestinal barrier homeostasis via regulating AhR/suv39h1/TSC2/mTORC1/autophagy pathway[J]. *Toxicol Appl Pharm*, 2019, 12(1): 11–17.
- [34] 谢冬冰, 郭玉婷. 白花蛇舌草提取物多糖和总黄酮对于结肠癌 HT-29 细胞的抑制作用[J]. *中国药物与临床*, 2021, 21(19): 3217–3220. [XIE D B, GUO Y T. Polysaccharides and total flavonoids from *Oldenlandia diffusa* extracts inhibit colorectal cancer HT-29 cells *in vitro*[J]. *Chin Reme Clin*, 2021, 21(19): 3217–3220.]
- [35] 李红领, 李海涛. 金雀异黄酮通过抑制黄嘌呤氧化酶延缓结肠肿瘤发展[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(2): 150–155. [LI H L, LI H T. Genistein retard the progression of colitis-associated colorectal cancer by inhibiting xanthine oxidase[J]. *Food Ferment Ind*, 2022, 48(2): 150–155.]