

DOI: 10.12161/j.issn.1005-6521.2024.10.014

黑豆皮花青素微胶囊制备工艺优化及其特性

张树立¹, 徐荣玲¹, 徐明辉¹, 王治雯¹, 冀晓龙^{1*}, 么杨^{2*}

(1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 中国农业科学院 作物科学研究所, 北京 100000)

摘要: 为获得包埋率高、稳定性好的黑豆皮花青素微胶囊, 以大豆分离蛋白和麦芽糊精复配作为复合壁材, 采用喷雾干燥法制备黑豆皮花青素微胶囊。通过单因素试验和响应面法优化制备工艺, 分析其理化特性与体外消化特性。研究表明黑豆皮花青素微胶囊的最佳制备工艺为壁材质量比 1.8:5、喷雾干燥进风温度 180 °C、芯壁质量比 2.1:5; 在此条件下花青素包埋率为 83.28%, 黑豆皮微胶囊整体完整, 大小分布均匀, 表面光滑细腻连续性好; 黑豆皮花青素微胶囊具有良好的缓释作用, 体外消化模拟胃液中消化 2 h, 其释放率为 74.36%。同时, 微胶囊化提高了花青素的 pH 值稳定性。

关键词: 黑豆皮花青素; 微胶囊; 理化特性; 体外消化; 稳定性

Preparation Process and Characteristic of Anthocyanin Microcapsule from Black Soybean Peel

ZHANG Shuli¹, XU Rongling¹, XU Minghui¹, WANG Zhiwen¹, JI Xiaolong^{1*}, YAO Yang^{2*}

(1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, Henan, China; 2. Institute of Crop Sciences, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100000, China)

Abstract: In order to obtain anthocyanin microcapsules from black soybean peel with a high encapsulation rate and strong stability, anthocyanin microcapsules from black soybean peel were prepared by spray drying method using soybean isolate protein and maltodextrin complex as the composite wall material. The preparation process was optimized by the one-factor and response surface method, and then the physicochemical properties and *in vitro* digestive properties were analyzed. It was shown that the best preparation process for anthocyanin microcapsules from black soybean peel was as follows: wall material mass ratio of 1.8:5, air inlet temperature under spray drying of 180 °C, and core-to-wall mass ratio of 2.1:5. Under the optimal conditions, the anthocyanin encapsulation rate was 83.28%. The anthocyanin microcapsules from black soybean peel were overall intact and evenly distributed in size. They had a smooth and delicate surface with good continuity. In addition, the anthocyanin microcapsules from black soybean peel had a satisfactory effect of delayed release. After being digested in simulated gastric juice *in vitro* for 2 h, the release rate of anthocyanin microcapsules from black soybean peel was 74.36%. Meanwhile, microencapsulation improved the pH stability of anthocyanins.

Key words: anthocyanin from black soybean peel; microcapsules; physicochemical properties; *in vitro* digestion; stability

引文格式:

张树立, 徐荣玲, 徐明辉, 等. 黑豆皮花青素微胶囊制备工艺优化及其特性[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(10): 101-108.

ZHANG Shuli, XU Rongling, XU Minghui, et al. Preparation Process and Characteristic of Anthocyanin Microcapsule from Black Soybean Peel[J]. Food Research and Development, 2024, 45(10): 101-108.

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFD1600102); 郑州轻工业大学博士启动基金(2020BSJJ015)

作者简介: 张树立(1999—), 男(汉), 在读硕士研究生, 研究方向: 植物多糖结构与活性。

*通信作者: 冀晓龙(1989—), 男(汉), 讲师, 博士, 研究方向: 植物多糖结构与活性; 么杨(1982—), 女(汉), 博士, 研究方向: 食用豆制品评价与营养功能。

黑豆[*Glycine max*(L.)merr.]又名冬豆子、乌豆、橐豆等,是大豆的一种,古称“菽”或“荏菽”,其营养丰富且是一种药食两用的食物。我国是黑豆的主要产地之一^[1]。黑豆中蛋白质含量高达40%左右,具有降胆固醇、预防高血脂、改善贫血等作用^[2]。黑豆种皮提取物以花青素和原花青素为主,其中花青素以矢车菊素-3-*O*-葡萄糖苷、飞燕草素-3-*O*-葡萄糖苷、矮牵牛素-3-*O*-葡萄糖苷为主要成分^[3],具有抗氧化^[4]、降血压^[5]、降血糖^[6]、抗炎^[7]、抗肥胖^[8]等功能活性。研究发现,富含花青素的黑豆提取物具有生物学潜力^[7],能够调节与氧化肥胖、高血压、糖尿病、心脏病等疾病相关的标志物,还可以中和自由基,可通过增加能量消耗和抑制炎症来预防肥胖和糖尿病,从而维持健康^[9]。黑豆种皮是天然色素的良好来源,可以取代食品工业中常用的合成色素,提高食用花青素的潜在应用价值。

微胶囊化是将微小的固体、液体或气体颗粒封装在聚合物中的过程^[10]。花青素在加工过程中极易损失,微胶囊化可以保护易分解物质,如多酚类物质,提高其缓释性能,也是保存花青素的最佳方法^[11-12]。喷雾干燥常用于制备微胶囊,具有有效保护微生物、低能耗和连续生产等优点^[13]。喷雾干燥疏水材料的封装效率在很大程度上取决于选择的壁材和进料乳液的性能,如阿拉伯树胶、麦芽糊精和部分蛋白质常被用作封装材料^[14]。无论是单独使用还是作为混合物,均显示出较高的封装效率并有助于提高微胶囊的稳定性。麦芽糊精是一种常用的壁材,具有天然的香气,成本相对较低,在高固体浓度下表现出低黏度和良好的保护作用^[15]。在实际生产中麦芽糊精由于其乳化活性低,通常需要与其他生物聚合物结合使用,而大豆分离蛋白因蛋白质含量高,又具有一定的乳化性和凝胶性,是与麦芽糊精契合的微胶囊壁材^[16]。

因此,本研究采用大豆分离蛋白-麦芽糊精作为壁材,黑豆皮花青素为芯材,通过单因素试验和响应面优化黑豆皮花青素微胶囊的制备工艺,并研究微胶囊的理化特性和缓释特性,以期为食品工业领域黑豆皮花青素微胶囊的研究提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

黑豆皮花青素(纯度>90%):陕西正晖生物科技有限公司;大豆分离蛋白、麦芽糊精:上海源叶生物科技有限公司;无水乙醇:天津富宇精细化工有限公司;溴化钾、浓盐酸、氢氧化钠、磷酸二氢钾:洛阳昊华化学试剂有限公司;磷酸盐缓冲溶液:郑州轻工业大学功能性食品实验室;胃蛋白酶(250 U/mg)、胰蛋白酶(8× USP):上海麦克林生化科技有限公司。以上试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

SB-4200DT 超声波清洗机:宁波新芝生物科技股份有限公司;LC-LX-HR185C 高速冷冻离心机:上海力辰仪器科技有限公司;752 紫外分光光度计:上海菁华科技有限公司;DC-1500 喷雾干燥机:上海达程实验设备有限公司;Regulus8100 扫描电子显微镜:日本 Hitachi 公司;YP6102 电子天平:上海光正医疗仪器公司;LS13320/ULM2 激光粒度分析仪:美国 Beckman Coulter 公司;DHG-9240A 电热鼓风干燥箱:上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 花青素含量的测定

参考张宽朝等^[17]的方法测定黑豆皮花青素的含量。黑豆皮花青素含量(h , mg/g)计算公式如下。

$$h = \frac{A_{535\text{nm}} \times V \times N}{98.2 \times m}$$

式中: $A_{535\text{nm}}$ 为样品在 535 nm 下的吸光度; V 为定容体积, mL; N 为稀释倍数;98.2 为花色苷的平均消光系数; m 为黑豆种皮质量, g。

1.3.2 花青素微胶囊的制备

参考刘战霞等^[18]的方法并进行改进。以黑豆皮花青素为芯材,大豆分离蛋白和麦芽糊精为壁材。将大豆分离蛋白与麦芽糊精按一定比例复配后加入去离子水制成壁材溶液,向黑豆皮花青素中加入去离子水制成芯材溶液,并倒入配制好的壁材溶液中,搅拌均匀,用喷雾干燥机进行喷雾干燥,制成黑豆皮花青素微胶囊。

1.3.3 黑豆皮花青素微胶囊包埋率的测定

参考吴晓龄等^[19]的方法并加以修改,将 1 g 黑豆皮花青素微胶囊溶于 30 mL 60% 乙醇溶液(pH2.0)中超声 30 min,取上清液在 4 000 r/min 下离心 10 min,535 nm 处测吸光度,得到总花青素含量;将 1 g 黑豆皮花青素微胶囊溶于 30 mL 60% 乙醇溶液(pH2.0)中涡旋 30 min,取上清液测定吸光度,得到表面花青素含量。包埋率(y , %)计算公式如下。

$$y = \frac{M - m}{M} \times 100$$

式中: M 为总花青素含量, mg/g; m 为表面花青素含量, mg/g。

1.3.4 黑豆皮花青素微胶囊制备工艺优化

1.3.4.1 单因素试验

以包埋率为指标,进行单因素试验。大豆分离蛋白与麦芽糊精按照一定比例进行复配^[18],喷雾干燥温度以进风温度表示,出风温度固定为 75 °C。探究不同壁材质量比(0:5、1:5、2:5、3:5、4:5)、喷雾干燥温度(160、170、180、190、200 °C)、芯壁质量比(1:5、2:5、3:5、4:5)对黑豆皮花青素包埋率的影响。

1.3.4.2 响应面试验

基于单因素试验结果,以壁材质量比、喷雾干燥温

度、芯壁质量比为自变量,使用 Design-Expert 13 软件设计三因素三水平的响应面实验,以黑豆皮微胶囊包埋率为响应值,重复试验 3 次,优化黑豆皮花青素微胶囊制备工艺,因素与水平设计见表 1。

表 1 响应面实验设计因素与水平

Table 1 Factors and levels of response surface experimental design

水平	因素		
	A 壁材质量比	B 喷雾干燥温度/°C	C 芯壁质量比
-1	1:5	170	1:5
0	2:5	180	2:5
1	3:5	190	3:5

1.3.5 黑豆皮花青素微胶囊理化特性测定

1.3.5.1 水分含量测定

水分含量根据 GB 5009.3—2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》中的直接干燥法测定。

1.3.5.2 溶解度测定

微胶囊溶解度参考夏慧亭^[20]的测定方法。称取 5 g 黑豆皮花青素微胶囊样品放入烧杯中,加入 38 mL 温度为 25~30 °C 的去离子水,用玻璃棒搅拌溶解后,将溶液转移至 50 mL 离心管中,3 000 r/min 离心 10 min 后倒出上清液,再加入 25~30 °C 的去离子水 38 mL,摇晃振荡离心管使管内浑浊后再次离心 10 min,倒出上清液,再将沉淀转移至提前烘好并称重的称量瓶中,放入 100 °C 水浴锅中蒸干水分后,在 105 °C 烘箱中干燥至恒重。溶解度(r ,%)计算公式如下。

$$r = \left[1 - \frac{W_2 - W_1}{(1 - B) \times W} \right] \times 100$$

式中: W_1 为称量瓶质量,g; W_2 为称量瓶和不溶物质量,g; W 为样品质量,g; B 为样品含水量,%。

1.3.5.3 粒径测定

参考孙小晶等^[21]的方法,用蒸馏水作为分散剂,使用激光粒度分析仪测定黑豆皮花青素微胶囊的粒径。

1.3.5.4 扫描电镜观察微胶囊形貌

在 3.0 kV 能量下,将经过喷雾干燥得到的花青素微胶囊均匀地平铺在样品台上,喷金,采用扫描电子显微镜对黑豆皮花青素微胶囊进行形态观察。

1.3.6 体外消化试验

参考 Strobel 等^[22]的方法并加以改进。模拟胃液:取 2.0 g 氯化钠,7 mL 浓盐酸,加入 3.2 g 胃蛋白酶,用去离子水定容至 900 mL,用 1 mol/L 稀盐酸调 pH 值至 1.2。取 2.0 g 黑豆皮花青素微胶囊和等质量黑豆皮花青素分别加入到 30 mL 模拟胃液中,37 °C 恒温摇床 40 r/min 进行反应,反应至 10、20、30、60、90、120、150、180 min 时取定量的消化液测定黑豆皮花青素含量,同时补充等量模拟胃液。

参考张欢等^[23]的方法并加以修改。模拟肠液:取

磷酸二氢钾 3.4 g,加去离子水 250 mL 使溶解,用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 值至 6.8;另取胰蛋白酶 5 g 加去离子水适量使其溶解,将两种溶液混合后加去离子水稀释至 500 mL 即得。取 2.0 g 黑豆皮花青素微胶囊和等质量黑豆皮花青素分别加入到 30 mL 模拟肠液中,37 °C 恒温摇床 40 r/min 进行反应,反应至 10、20、30、60、90、120、150、180 min 时取定量的消化液测定黑豆皮花青素含量,同时补充等量模拟肠液。释放率(Z ,%)公式如下。

$$Z = \frac{M_t}{M_0} \times 100$$

式中: M_t 为 t 时间释放的黑豆皮花青素的量,mg/g; M_0 为初始时间微胶囊中黑豆皮花青素的量,mg/g。

1.3.7 黑豆皮花青素微胶囊稳定性测定

参考张欢等^[23]的方法,分别将 30 mg 花青素微胶囊与 20 mL 不同 pH 值(2.0、4.0、6.0、8.0、10.0)的 5 mmol/L 磷酸盐缓冲溶液溶解混合 30 min,过滤,取滤液在 5 000 r/min 离心 10 min。收集上清液,测定微胶囊中花青素含量,以黑豆皮花青素作对照。

1.4 数据分析

所有试验数据进行 3 次平行试验,使用 IBM SPSS statistics、Design-Expert 13 和 Origin 2022 软件对所有数据进行绘制和分析。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果分析

2.1.1 壁材质量比对黑豆皮花青素微胶囊包埋率的影响

壁材质量比对黑豆皮花青素微胶囊包埋率的影响见图 1。

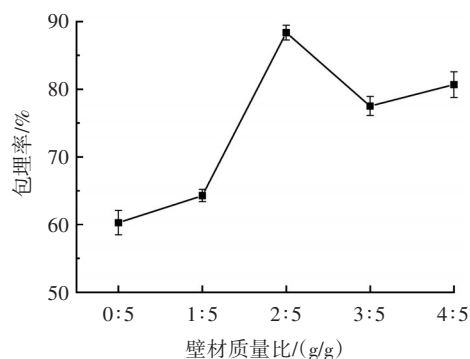


图 1 壁材质量比对黑豆皮花青素微胶囊包埋率的影响

Fig.1 Effect of wall material quality ratio on encapsulation rate of anthocyanin microcapsules from black soybean peel

由图 1 可知,随着壁材质量比的提高,花青素包埋率整体先增大后减小,当壁材质量比增至 3:5 时,壁材混合溶液的黏稠度增加,微胶囊碰撞时壁材无法均匀地分布在芯材表面上,影响了壁材的固化和微胶囊的成型效果^[24],导致花青素包埋率降低。壁材质量比 4:5

时壁材黏稠度更高,导致花青素被粘连包埋率略微上升,但试验过程中出粉率极低。因此,选择壁材质量比为1:5、2:5、3:5进行后续试验。

2.1.2 喷雾干燥温度对黑豆皮花青素微胶囊包埋率的影响

喷雾干燥温度对黑豆皮花青素微胶囊包埋率的影响见图2。

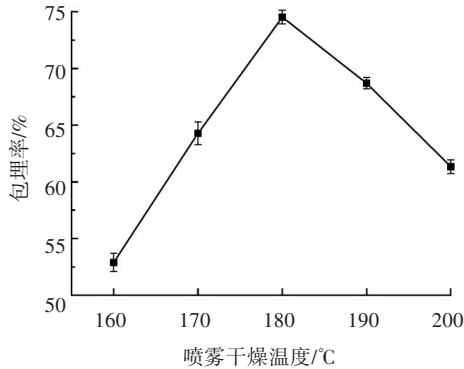


图2 喷雾干燥温度对黑豆皮花青素微胶囊包埋率的影响

Fig.2 Effect of air inlet temperature under spray drying on encapsulation rate of anthocyanin microcapsules from black soybean peel

由图2可知,随着喷雾干燥温度的升高,微胶囊包埋率先增大后减小。在喷雾干燥的过程中,液滴在进风温度升高的情况下,水分损失速度加快,硬质壳形成速度加快。因此,花青素在微胶囊中的包埋率先增加,随着芯材表面形成的壳越来越厚,壁材可以更好地保护花青素。然而,若温度过高,微胶囊壁材可能会被破坏,从而导致微胶囊裂开,释放花青素,降低花青素微胶囊的包埋率^[25]。因此,需要对喷雾干燥的参数进行控制,以保持较高的花青素包埋率。因此最佳喷雾干燥温度为180℃,选择喷雾干燥温度170、180、190℃进行后续试验。

2.1.3 芯壁质量比对黑豆皮花青素微胶囊包埋率的影响

芯壁质量比对黑豆皮花青素微胶囊包埋率的影响见图3。

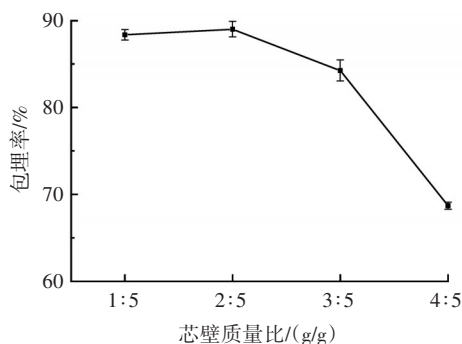


图3 芯壁质量比对黑豆皮花青素微胶囊包埋率的影响

Fig.3 Effect of core-to-wall ratio on encapsulation rate of anthocyanin microcapsules from black soybean peel

由图3可知,芯材与壁材质量比的提高会导致花青素包埋率略微上升,但当芯材与壁材的比例达到3:5时,微胶囊包埋率出现明显下降,这可能是因为芯材载量过高,导致囊壁强度减弱,产品不耐摩擦或挤压,从而降低了壁材对芯材的包覆效果,包埋率降低。说明芯材比例需要控制在合理的范围内。因此最佳的芯壁质量比为2:5,选择芯壁质量比为1:5、2:5、3:5进行后续的试验。

2.2 响应面优化降解条件试验结果分析

2.2.1 模型构建与方差分析

响应面试验设计结果如表2所示。

表2 响应面试验设计与结果

试验号	A 壁材质量比	B 喷雾干燥温度	C 芯壁质量比	包埋率/%
1	0	0	0	83.54
2	0	0	0	83.64
3	0	-1	1	74.39
4	0	0	0	83.88
5	1	0	-1	74.36
6	0	0	0	84.23
7	1	0	1	74.23
8	0	1	1	75.45
9	-1	1	0	75.96
10	0	1	-1	73.09
11	0	0	0	83.77
12	-1	0	1	78.53
13	-1	0	-1	76.46
14	1	1	0	74.27
15	0	-1	-1	75.30
16	1	-1	0	74.08
17	-1	-1	0	77.18

利用 Design Expert 13 软件对表2建立回归拟合,得到回归方程为包埋率=83.81-1.4A-0.2725B+0.4238C+0.3525AB-0.550AC+0.8175BC-3.55A²-4.89B²-4.37C²。

回归模型方差分析如表3所示。

表3 回归模型方差分析

方差来源	总方差	自由度	均方差	F 值	P 值	显著性
模型	282.92	9	31.44	343.56	<0.000 1	**
A	15.65	1	15.65	171.06	<0.000 1	**
B	0.594 0	1	0.594 0	6.49	0.038 2	*
C	1.44	1	1.44	15.70	0.005 4	**
AB	0.497 0	1	0.497 0	5.43	0.052 6	
AC	1.21	1	1.21	13.22	0.008 3	**
BC	2.67	1	2.67	29.22	0.001 0	**
A ²	53.09	1	53.09	580.25	<0.000 1	**
B ²	100.62	1	100.62	1 099.67	<0.000 1	**
C ²	80.26	1	80.26	877.16	<0.000 1	**
残差	0.640 5	7	0.091 5			
失拟项	0.355 8	3	0.118 6	1.67	0.309 9	
纯误差	0.284 7	4	0.071 2			
总离差	283.56	16				

注:*表示影响显著(P<0.05);**表示影响极显著(P<0.01)。

该回归模型的 P 值小于 0.000 1, 说明该模型极显著, 失拟项 $P > 0.05$ 不显著, 决定系数为 $R^2 = 0.9977$, 表明该模型拟合度好; 变异系数为 0.388 9%, 说明试验具有良好的可靠性和准确性; 校正后决定系数 $R_{Adj}^2 = 0.9948$, 与 R^2 接近, 说明模型准确性高, 可以用于响应值的预测。根据 F 值可以看出壁材质量比对花青素包埋率影响最大, 喷雾干燥温度对其影响最小。A、C、AC、

BC 、 A^2 、 B^2 、 C^2 对黑豆皮花青素包埋率影响极显著 ($P < 0.01$), B 对其影响显著 ($P < 0.05$), AB 对其影响不显著。

2.2.2 交互作用

响应面和等高线图能够简洁清晰地反映各因素间交互作用, 当响应面越陡, 等高线越偏离中心圆, 说明交互作用越显著^[26]。各因素交互作用的响应面和等高线图见图 4。

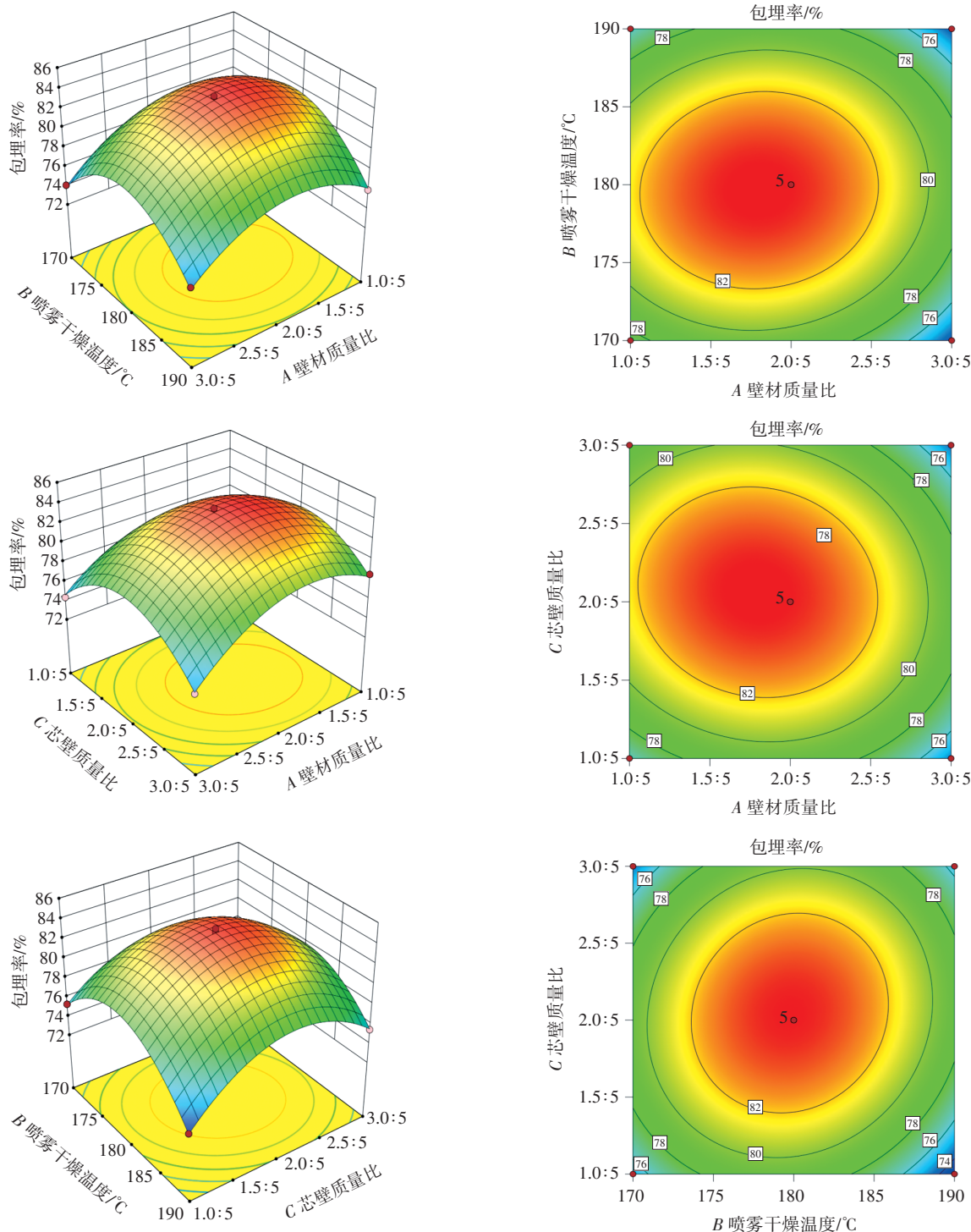


图 4 交互作用的响应面和等高线图
Fig.4 Response surface and contour map of interaction

由图4可知,壁材质量比与芯壁质量比、芯壁质量比与喷雾干燥温度交互作用显著,与方差分析的结果一致。

2.2.3 验证试验

通过 Design Expert13 软件分析得出最佳包埋条件:壁材质量比为 1.798:5、喷雾干燥温度为 179.699 °C、芯壁质量比为 2.059:5,理论上花青素包埋率预测值为 83.97%。考虑到试验的实际可行性,将上述条件进行修正,最终修正的最佳条件:壁材质量比为 1.8:5、喷雾干燥温度为 180 °C、芯壁质量比为 2.1:5,在此条件下花青素包埋率为 83.28%,结果与预测值误差为 0.69%。表明该模型可以很好地预测黑豆皮花青素的包埋情况,具有一定的可靠性。

2.3 黑豆皮花青素微胶囊理化特性测定结果

2.3.1 黑豆皮花青素微胶囊的水分含量、溶解度及粒径

黑豆皮花青素微胶囊与黑豆皮花青素的粒径分布图见图5。

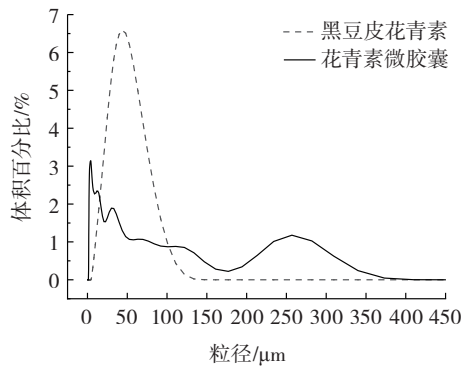


图5 黑豆皮花青素微胶囊与黑豆皮花青素的粒径分布

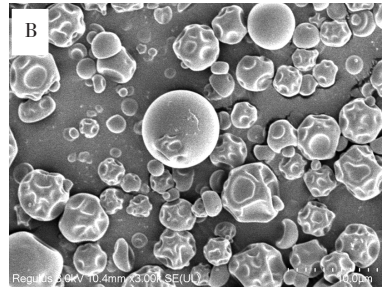
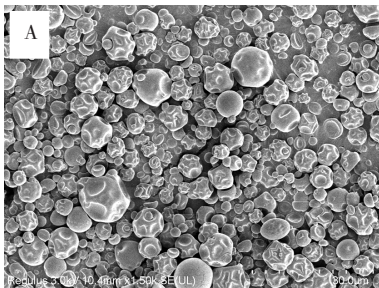
Fig.5 Particle size distribution of anthocyanin microcapsules from black soybean peel and anthocyanin from black soybean peel

黑豆皮花青素微胶囊样品细腻均匀颗粒微小,水分含量为 7.79%,溶解度为 98.8%。由图5可知,经过微胶囊化处理后黑豆皮花青素样品粒径大小分布均匀,平均粒径为 50 μm,黑豆皮花青素微胶囊包埋效果相对较好^[27]。

2.3.2 黑豆皮花青素微胶囊形貌分析

黑豆皮花青素微胶囊的扫描电镜图见图6。

由图6可知,黑豆皮花青素微胶囊的成型状态良好且多呈球形,外观上除部分凹凸不平及塌陷外,微胶



A、B 分别为 1 500×、3 000×观察倍数下样品的表面超微结构。

图6 黑豆皮花青素微胶囊的扫描电镜图

Fig.6 Scanning electron microscopy of anthocyanin microcapsules from black soybean peel

囊表面基本没有破损或裂痕出现,整体完整,表面光滑细腻连续性好,表明大豆分离蛋白与麦芽糊精用于包埋黑豆皮花青素的壁材效果良好,可以起到很好的支撑作用^[28]。

2.4 体外消化试验分析

花青素微胶囊与花青素的胃消化模拟曲线见图7,肠消化曲线见图8。

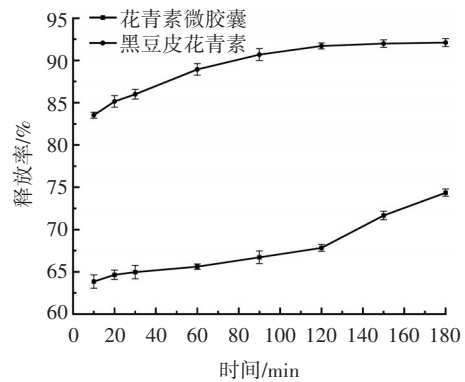


图7 花青素微胶囊与花青素体外胃消化模拟释放曲线

Fig.7 Simulated release curve of anthocyanin microcapsules and anthocyanin during *in vitro* gastric digestion

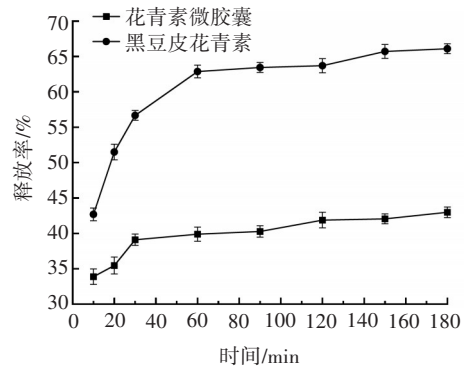


图8 花青素微胶囊与花青素体外肠消化模拟释放曲线

Fig.8 Simulated release curve of microcapsules and anthocyanins during *in vitro* intestinal digestion

由图7、图8可知,模拟胃液消化 180 min 时,花青素微胶囊的释放率为 74.36%,而黑豆皮花青素的释放

率达 92.11%，在模拟肠液中 180 min 时花青素微胶囊与黑豆皮花青素的释放率分别为 42.97%、66.09%，表明微胶囊化的花青素明显比单一黑豆皮花青素在模拟消化液环境下更加稳定。胃消化 10 min 时花青素微胶囊释放率为 63.85%，而黑豆皮花青素释放率达到了 83.52%，大于花青素微胶囊的释放率，肠消化也同样如此。原因是微胶囊的壁材作为屏障保护花青素不受胃液肠液的影响，对花青素起到保护作用^[29]。结果表明，微胶囊化在体外模拟消化过程中对黑豆皮花青素有一定缓释作用。

2.5 黑豆皮花青素微胶囊稳定性分析

pH 值对黑豆皮花青素微胶囊稳定性的影响见图 9。

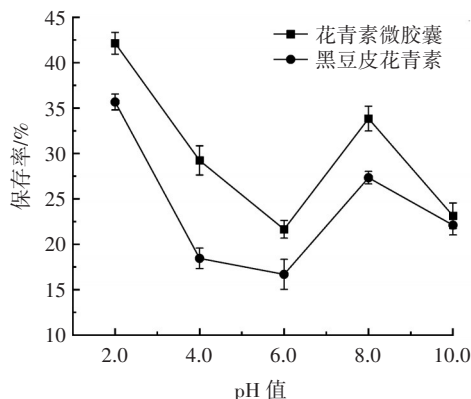


图 9 pH 值对黑豆皮花青素微胶囊稳定性的影响

Fig.9 Effect of pH value on stability of anthocyanin microcapsules from black soybean peel

由图 9 可知，在 pH 值为 2.0~6.0 的缓冲液中花青素很容易降解、褪色。花青素的降解受溶液组成和环境条件的影响。在 pH 值为 2.0 时，花青素主要结构对应于黄酮类阳离子，赋予红色和紫色，而 pH 值升高时，花青素中蓝色醌基占主导地位。因此当 pH 值高于 3.0 时，花青素及其合成类似物由于 C-环的 2-位被水的侵蚀导致形成接近无色的半缩酮，从而开始失去颜色，同时半缩酮可以形成开环互变异构体，形成同样接近无色水合查尔酮。该水合作用与 A-环的 7-基的酸碱反应(pK_{as} 在 4~5 范围内)竞争，因此共轭碱通常是花青素衍生的平衡混合物的次要组分。在 pH8.0 时，花青素积累的植物液泡中，存在各种辅色素，辅色素会选择性地与花青素阳离子复合，可以使颜色在稍高的 pH 值处也保持稳定，这种机制称为分子间辅色作用，使保存率升高^[30]。微胶囊化处理的黑豆皮花青素保存率要始终高于未处理过的花青素。由此可知，微胶囊化有提升花青素稳定性的作用。

3 结论

本试验以包埋率为指标，使用大豆分离蛋白和麦芽糊精作为壁材，黑豆皮花青素作为芯材。通过单因

素试验确定各参数对微胶囊制备的影响规律及最佳参数值，然后建立响应面试验设计模型，以确定各参数之间的最佳配比和相互作用规律。通过响应面试验确定黑豆皮花青素微胶囊制备的最佳工艺条件：壁材质量比 1.8:5、喷雾干燥温度 180 °C、芯壁质量比 2.1:5，在此条件下微胶囊的包埋率为 83.28%。通过扫描电子显微镜观察到微胶囊的成型状态良好，整体完整，表面光滑细腻连续性好。体外消化模拟试验结果显示，微胶囊化对黑豆皮花青素有一定的保护和缓释作用。稳定性分析表明微胶囊化的黑豆皮花青素比单一的黑豆皮花青素拥有更高的稳定性。

参考文献:

- 林王敏, 翁倩倩, 邓爱平, 等. 黑豆的本草考证[J]. 中国中药杂志, 2020, 45(18): 4519-4527.
LIN Wangmin, WENG Qianqian, DENG Aiping, et al. Textual research on sojæ *Semen nigrum*[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2020, 45(18): 4519-4527.
- 王舒璇, 王若琼, 张裕, 等. 4 种不同产地黑豆营养成分及花青素含量的分析与评价[J]. 现代食品科技, 2023, 39(3): 156-163.
WANG Shuxuan, WANG Ruojiong, ZHANG Yu, et al. Nutritional components and anthocyanidin content of black soybeans from different producing areas in China[J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(3): 156-163.
- 江甜, 何毅, 祝振洲, 等. 黑豆蛋白的分级提取及黑豆花色苷的成分鉴定[J]. 食品科学, 2017, 38(4): 217-222.
JIANG Tian, HE Yi, ZHU Zhenzhou, et al. Fractional extraction of protein and characterization of anthocyanins from black soybean seeds[J]. Food Science, 2017, 38(4): 217-222.
- DEVI L M, DAS A B, BADWAIK L S. Effect of gelatin and acacia gum on anthocyanin coacervated microcapsules using double emulsion and its characterization[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 235: 123896.
- 顿倩, 彭瀚, 麦琦莹, 等. 基于液相色谱-质谱联用技术定性定量分析黑豆种皮中可溶型和结合型花青素[J]. 食品科学, 2019, 40(10): 178-186.
DUN Qian, PENG Han, MAI Qiyang, et al. Qualitative and quantitative analysis of soluble and bound anthocyanins in black soybean seed coat by high performance liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2019, 40(10): 178-186.
- 魏心源, 陈虹印, 程道梅. 黑豆种皮花青素生理功能、分离纯化及应用研究进展[J]. 食品与机械, 2021, 37(3): 221-227.
WEI Xinyuan, CHEN Hongyin, CHENG Daomei. Research progress in physiological function, extraction and application of anthocyanidin from black soybean coat[J]. Food & Machinery, 2021, 37(3): 221-227.
- CONTRERAS J, ALCÁZAR-VALLE M, LUGO-CERVANTES E, et al. Mexican native black bean anthocyanin-rich extracts modulate biological markers associated with inflammation[J]. Pharmaceuticals, 2023, 16(6): 874.
- 李娟. 黑豆提取物花青素对大鼠晶状体上皮细胞抑制作用的实验研究[D]. 延吉: 延边大学, 2018.
LI Juan. Inhibitory effect of black soybean extract anthocyanin on rat lens epithelial cells[D]. Yanji: Yanbian University, 2018.
- MOJICA L, BERHOW M, GONZALEZ DE MEJIA E. Black bean anthocyanin-rich extracts as food colorants: Physicochemical stabil-

- ity and antidiabetes potential[J]. Food Chemistry, 2017, 229: 628-639.
- [10] ITO C, OKI T, YOSHIDA T, et al. Characterisation of proanthocyanidins from black soybeans: Isolation and characterisation of proanthocyanidin oligomers from black soybean seed Coats[J]. Food Chemistry, 2013, 141(3): 2507-2512.
- [11] LI B, ZHAO Y Q, WANG M Y, et al. Microencapsulation of Roselle anthocyanins with β -cyclodextrin and proteins enhances the thermal stability of anthocyanins[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2022, 46(5): 16612.
- [12] NORKAEW O, THITISUT P, MAHATHEERANONT S, et al. Effect of wall materials on some physicochemical properties and release characteristics of encapsulated black rice anthocyanin microcapsules[J]. Food Chemistry, 2019, 294: 493-502.
- [13] TARONE A G, CAZARIN C B B, MAROSTICA M R Jr. Anthocyanins: New techniques and challenges in microencapsulation[J]. Food Research International, 2020, 133: 109092.
- [14] BAJAC J, NIKOLOVSKI B, LONČAREVIĆ I, et al. Microencapsulation of juniper berry essential oil (*Juniperus communis* L.) by spray drying: Microcapsule characterization and release kinetics of the oil[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 125: 107430.
- [15] MAHDAVI S A, JAFARI S M, GHORBANI M, et al. Spray-drying microencapsulation of anthocyanins by natural biopolymers: A review[J]. Drying Technology, 2014, 32(5): 509-518.
- [16] ZHANG L Q, ZENG X H, FU N, et al. Maltodextrin: A consummate carrier for spray-drying of xylooligosaccharides[J]. Food Research International, 2018, 106: 383-393.
- [17] 张宽朝, 汪炜姿, 余平, 等. 黑豆种皮花色苷酶法辅助提取工艺优化及其抗氧化活性分析[J]. 天然产物研究与开发, 2022, 34(1): 83-92.
ZHANG Kuanchao, WANG Weizi, YU Ping, et al. Optimization of enzyme assisted extraction and antioxidant activity of anthocyanins from black bean seed coat[J]. Natural Product Research and Development, 2022, 34(1): 83-92.
- [18] 刘战霞, 程卫东, 王斌, 等. 紫胡萝卜花青素微胶囊工艺优化[J]. 中国调味品, 2018, 43(11): 162-169.
LIU Zhanxia, CHENG Weidong, WANG Bin, et al. Optimization of the preparation technology of purple carrot anthocyanin microcapsule[J]. China Condiment, 2018, 43(11): 162-169.
- [19] 吴晓龄, 王建飞, 潘利华, 等. 蓝莓花青素微胶囊的制备工艺优化[J]. 农产品加工, 2020(16): 38-42.
WU Xiaoling, WANG Jianfei, PAN Lihua, et al. Optimization of microcapsule preparation technology for blueberry anthocyanin[J]. Farm Products Processing, 2020(16): 38-42.
- [20] 夏慧亭. 复凝聚法制备橄榄油微胶囊及其性质研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2016.
XIA Huiting. Preparation and characterization of olive oil microcapsule by complex coacervation[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2016.
- [21] 孙小晶, 李丹丹, 李莹, 等. 山楂黄酮纳米微胶囊的制备及特性[J]. 食品研究与开发, 2023, 44(10): 170-176.
SUN Xiaojing, LI Dandan, LI Ying, et al. Preparation and properties of hawthorn flavonoid nano microcapsules[J]. Food Research and Development, 2023, 44(10): 170-176.
- [22] STROBEL S A, SCHER H B, JEOH T. Surfactant-free d-limonene encapsulation in spray-dried alginate microcapsules cross-linked by *in situ* internal gelation[J]. ACS Food Science & Technology, 2023, 3(5): 909-918.
- [23] 张欢, 赵妍. 原花青素微胶囊制备工艺优化及性质分析[J]. 食品科技, 2022, 47(11): 220-227.
ZHANG Huan, ZHAO Yan. Preparation process optimization and property analysis of proanthocyanidin microcapsules[J]. Food Science and Technology, 2022, 47(11): 220-227.
- [24] BARANAUSKAITE J, IVANAUSKAS L, MASTEIKOVA R, et al. Formulation and characterization of Turkish oregano microcapsules prepared by spray-drying technology[J]. Pharmaceutical Development and Technology, 2017, 22(6): 792-803.
- [25] 赵彦巧, 王月, 孟翔宇, 等. 喷雾干燥法制备玫瑰茄花色苷微胶囊条件优化[J]. 福建农业学报, 2021, 36(1): 104-114.
ZHAO Yanqiao, WANG Yue, MENG Xiangyu, et al. Optimized preparation of spray-dried anthocyanins microcapsules[J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2021, 36(1): 104-114.
- [26] CHEN S J, LIU H, YANG X Q, et al. Degradation of sulphated polysaccharides from *Grateloupia livida* and antioxidant activity of the degraded components[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 156: 660-668.
- [27] ISLEROGLU H, TURKER I, KOC B, et al. Microencapsulation of microbial transglutaminase by ultrasonic spray-freeze drying[J]. Food and Bioprocess Technology, 2019, 12(12): 2004-2017.
- [28] 陈程莉, 李丰泉, 刁倩, 等. 不同壁材对黑枸杞花青素微胶囊稳定性和缓释特性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(16): 78-85.
CHEN Chengli, LI Fengquan, DIAO Qian, et al. Effects of different wall materials on the stability and sustained-release characteristics of anthocyanin microcapsules of *Lycium ruthenicum* Murr[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(16): 78-85.
- [29] 李雪. 通过分子间和分子内辅色作用稳定花青素颜色的研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.
LI Xue. Color stabilization of anthocyanins by intermolecular and intramolecular copigmentation[D]. Tianjin: Tianjin University, 2019.
- [30] CHUNG C, ROJANASASITHARA T, MUTILANGI W, et al. Stability improvement of natural food colors: Impact of amino acid and peptide addition on anthocyanin stability in model beverages[J]. Food Chemistry, 2017, 218: 277-284.