

基于壁材和抗氧化剂策略的虾青素微胶囊物化特性和稳定性对比

陈佳玲¹, 周乐松¹, 王海芳², 肖杰¹, 朱基美², 曹庸¹, 刘晓娟^{1*}

(1. 华南农业大学食品学院, 广东省功能食品活性物重点实验室, 广东广州 510642)

(2. 广州巨元生化有限公司, 广东广州 510642)

摘要: 针对虾青素稳定性差制约其应用的瓶颈问题, 该研究旨在通过优化壁材和添加抗氧化剂来提高虾青素微胶囊的稳定性。采用喷雾干燥法制备3种壁材包封的微胶囊, 以物化性质、微观形态、差示扫描量热和红外光谱为指标, 通过加热、光照和储存表征其稳定性, 并和抗氧化剂联用提高其稳定性。结果表明, 与明胶和木质素磺酸钙相比, 以辛烯基琥珀酸淀粉钠 (Sodium Starch Octenyl Succinate, SSOS)、麦芽糊精和蔗糖为壁材包封虾青素, 乳液粒径最小 (221.10 nm), 离心稳定性最高; 微胶囊粒径为 12.40 μm , 溶解度达 96.58%, 休止角为 27.25°, 包封效率高达 92.85%; 扫描电镜显示其表面褶皱少且无裂缝; 差示扫描量热和红外光谱分析结果也表明其包封良好。加热和光照后微胶囊比游离虾青素保留率提高了 1.62 倍和 1.11 倍; 在 4 °C 和常温下储存 160 d, 保留率高达 98.45% 和 97.27%; 与茶多酚棕榈酸酯 (Tea Polyphenol Palmitate, TP) 和特丁基对苯二酚 (Tert-Butylhydroquinone, TBHQ) 联用, 预测保质期达 2.84 年。因此, 以 SSOS 为主壁材, 与 TP 和 TBHQ 联用, 实现了虾青素微胶囊的优良性能和高稳定性。研究结果为虾青素微胶囊在食品和水产等领域的应用提供了理论指导。

关键词: 虾青素; 微胶囊; 壁材; 抗氧化剂; 稳定性; 物化特性

文章编号: 1673-9078(2026)1-191-202

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.1.1526

Comparison of Physicochemical Properties and Stability of Astaxanthin Microcapsules Based on Wall Materials and Antioxidant Strategies

CHEN Jialing¹, ZHOU Lesong¹, WANG Haifang², XIAO Jie¹, ZHU Jimei², CAO Yong¹, LIU Xiaojuan^{1*}

(1.College of Food Science, Guangdong Provincial Key Laboratory of Nutraceuticals and Functional Foods, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China) (2.Guangzhou Juyuan Bio-chem Co. Ltd., Guangzhou 510642, China)

Abstract: The improvement in stability of astaxanthin microcapsules was assessed by optimizing wall materials and adding antioxidants to address the bottleneck of poor astaxanthin stability that limits its application. Microcapsules with three different wall materials were prepared by spray drying and characterized in terms of their physicochemical properties, micromorphology, differential scanning calorimetry, and infrared spectroscopy. Their stability was evaluated under heating, light exposure, and storage conditions, and further enhanced by the addition of antioxidants. The results showed that, compared with gelatin and calcium

引文格式:

陈佳玲,周乐松,王海芳,等.基于壁材和抗氧化剂策略的虾青素微胶囊物化特性和稳定性对比[J].现代食品科技,2026, 42(1):191-202.

CHEN Jialing, ZHOU Lesong, WANG Haifang, et al. Comparison of physicochemical properties and stability of astaxanthin microcapsules based on wall materials and antioxidant strategies [J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(1): 191-202.

收稿日期: 2024-10-14; 修回日期: 2024-12-06; 接受日期: 2024-12-10

基金项目: 广州市重点研发计划项目 (SL2022B03J00806); 国家自然科学基金项目 (32172195)

作者简介: 陈佳玲 (2000-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品化学及功能性食品, E-mail: chenjialingdyx@163.com

通讯作者: 刘晓娟 (1980-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品化学及功能性食品, E-mail: liuxj@scau.edu.cn

lignosulfonate, astaxanthin encapsulated with sodium starch octenyl succinate (SSOS), maltodextrin, and sucrose as wall materials had the smallest emulsion particle size (221.10 nm) and the highest centrifugal stability. The microcapsule particle size was 12.40 μm , with a solubility of 96.58%, an angle of repose of 27.25°, and an encapsulation efficiency as high as 92.85%. Scanning electron microscopy showed that the surface had few folds and no cracks. Differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy analyses also showed effective encapsulation. After heating and light exposure, the retention of astaxanthin in the microcapsules increased by 1.62-fold and 1.11-fold compared with those of free astaxanthin. The retention remained as high as 98.45% and 97.27% during storage at 4 °C and room temperature, respectively, for 160 days. When combined with tea polyphenol palmitate (TP) and tert-butylhydroquinone (TBHQ), the predicted shelf life of the microcapsules was extended to 2.84 years. In conclusion, SSOS, as the primary wall material, in combination with TP and TBHQ, resulted in astaxanthin microcapsules with excellent performance and high stability. The results provide theoretical guidance for the application of astaxanthin microcapsules in the fields of food and aquaculture.

Key words: astaxanthin; microcapsules; wall materials; antioxidant; stability; physicochemical characteristics

虾青素 (Astaxanthin, AST) 被誉为“超级抗氧化剂”, 广泛应用于营养、药物和化妆品行业^[1]。然而虾青素对光照、温度等极其敏感, 在加工等过程中大量损失^[2]; 且水溶性差和生物利用度低, 极大地限制了其应用^[3]。因此研究者们设计不同的递送体系提高其稳定性, 如乳液^[4]、微胶囊^[5]、脂质体^[6]。其中, 喷雾干燥微胶囊化技术在食品工业领域应用广泛, 是目前虾青素颗粒生产中最常用的方法, 其过程首先生成稳定的虾青素微胶囊乳液对虾青素进行包封, 然后再通过高温瞬时干燥生成虾青素微胶囊粉末, 获得的微胶囊具有较好的表面形态, 能够明显减少虾青素的氧化降解, 提高虾青素稳定性^[7]。冷冻干燥需要长时干燥、设备要求高, 相比之下, 喷雾干燥微胶囊化技术干燥时间短、操作简便、处理量大、可连续生产, 且所获粉末不易吸潮, 是通过使用不同壁材保护虾青素、延长保质期的有效策略^[8]。因此, 壁材作为保护芯材的屏障, 在生产高稳定微胶囊中发挥重要作用。然而, 外界不利环境和内部油脂氧化仍会在储存过程中降低微胶囊的稳定性, 单靠壁材对芯材提供保护无法获得长保质期的微胶囊产品, 因此, 加入抗氧化剂降低微胶囊氧化也是提高微胶囊稳定性的关键。综上, 优化壁材和抗氧化剂两大关键要素, 提高虾青素微胶囊的稳定性成为研究热点。

优良的壁材需具备良好的乳化稳定性、包封性^[9]。麦芽糊精和蔗糖能通过堆积效应减少渗透进入的氧气^[10]。但两者乳化性差, 单独使用无法起到良好的包封和稳定作用, 常作为二级壁材与主壁材复合使用。明胶 (Gelatin, GEL) 是一种天然大分子物质^[11], 常作为稳定剂和乳化剂制备微胶囊^[12], 已用于包封花色苷^[13]、黄酮^[14]和功能油^[15]等活性物。近些年, 可再生

植物源微胶囊壁材逐渐成为研究热点。辛烯基琥珀酸淀粉钠 (Sodium Starch Octenyl Succinate, SSOS) 与传统壁材阿拉伯胶相比, 具有更加优异的包封效率和储存稳定性^[7], 用于包封番茄红素^[16]、黑胡椒碱^[17]等活性物。木质素磺酸钙 (Calcium Lignosulphonate, CL) 是木质素经过磺化和高度交联后形成, 具有缓释、隔绝紫外线的作用^[18], 可作为乳化剂和壁材用于活性物的包封^[19]。然而, 优化与麦芽糊精和蔗糖复合使用的主壁材、探究高稳定性虾青素微胶囊的研究还鲜有报道。

抗氧化剂的筛选助力微胶囊的稳定性。研究报道, 2,6-二叔丁基对甲酚和生育酚显著提高姜黄素微胶囊的稳定性^[20], 此外, 抗氧化剂茶多酚和麦芽糊精、阿拉伯胶联用, 可协同增强栀子黄素微胶囊的稳定性^[21], 表明抗氧化剂和壁材具有协同增效作用, 可进一步提高微胶囊保存性。目前食品工业上多使用 2,6-二叔丁基对甲酚、生育酚等抗氧化剂, 新兴抗氧化剂茶多酚棕榈酸酯、迷迭香提取物、植酸钠等的使用较少, 且多使用单一脂溶或水溶抗氧化剂^[21,22], 保护作用有限。因此, 探索天然和合成抗氧化剂联用, 脂溶性和水溶性抗氧化剂搭配, 对微胶囊提供全方位保护, 成为提升虾青素微胶囊稳定性的有效策略。

本研究筛选 SSOS、GEL 和 CL 3 种主壁材制备微胶囊, 以物化性质、微观形态、差示扫描量热和傅里叶变换红外光谱分析为指标, 通过加热、光照和储存多角度表征其稳定性, 并与 8 种复合抗氧化剂联用预测保质期, 最终获得高稳定性长保存期的虾青素微胶囊。研究结果为制备高稳定性虾青素微胶囊提供理论基础, 对其在食品、药品和水产养殖等领域的应用具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

全反式虾青素（纯度>99%），广东巨元生化有限公司；正己烷（分析纯），天津富宇精细化工有限公司；无水乙醇（分析纯），天津富宇精细化工有限公司；福临门大豆油，中粮佳悦（天津）有限公司；二甲基亚砜（分析纯），上海麦克林生化科技股份有限公司；特丁基对苯二酚（纯度 99%，食品级），浙江一诺生物科技有限公司；植酸钠（纯度 70%，食品级），浙江一诺生物科技有限公司；脂溶性迷迭香提取物（纯度 20%，食品级），郑州萱然生物科技有限公司；茶多酚棕榈酸酯（纯度 70%，食品级），陕西本禾生物工程有限公司；抗坏血酸棕榈酸酯（食品级），江西凯泰食品科技有限公司；2,6-二叔丁基对苯酚（食品级），江苏迈达新材料股份有限公司；RJ-T809 辛烯基琥珀酸淀粉钠（食品级），广州艾辉生物科技有限公司；nOrigo500 木质素磺酸钙，上海诺丽格食品有限公司；麦芽糊精（食品级），肇庆焕发生物科技有限公司；蔗糖（食品级），云南中云勐腊糖业有限公司；明胶（食品级），罗赛洛（温州）明胶有限公司。

1.2 仪器与设备

AL104 万分之一天平，梅特勒-托利多仪器上海有限公司；A-M-ML018-02 磁力搅拌器，艾卡（广州）仪器设备有限公司；HSJ-2A 恒温磁力搅拌水浴锅，常州华仪器有限公司；NV-P 涡旋振荡器，九联科技有限公司；Centrifuge5415R 冷冻离心机，Eppendorf；L530 离心机，湖南湘仪离心机仪器有限公司；MCR502 模块化智能型高级流变仪（配有 50 mm 圆盘探头），安东帕（上海）商贸有限公司；90 Plus 动态光散射粒度分析仪，Brookhaven Instruments Corporation；ZS-90 Nano 粒度仪，英国 Malvern 公司；PT2500E 高速分散机，瑞士 Kinematica 公司；AH-BASIC 高压均质机，ATS Engineering Incorporat 公司；EVO MA 15 钨灯丝扫描电镜，德国 ZEISS 公司；Vertex 70 红外光谱仪，德国 Bruker 公司；DSC 214 差示扫描量热仪，德国耐驰仪器制造有限公司；B0182901 不锈钢高压坩埚，美国 Perkinelmer；Versa Max 光栅型酶标仪，美国 Molecular Devices 公司；30W LED 灯，海口市福霖优选百货商行；FD200-2 干式氮吹仪，北京成萌伟业科技有限公司；HSJ-2A 恒温磁力搅拌水浴锅，常州澳华仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 虾青素微胶囊工艺流程

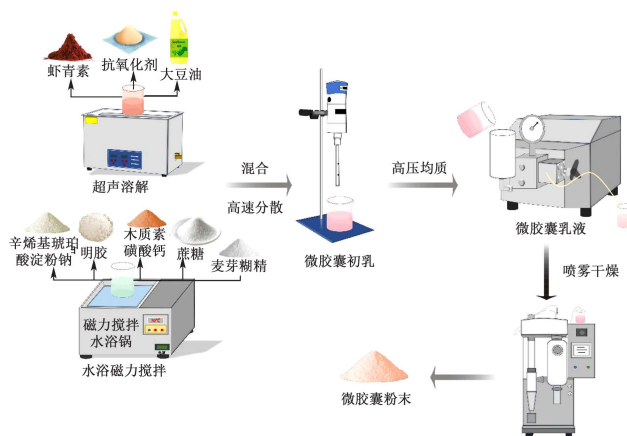


图 1 虾青素微胶囊工艺流程图

Fig.1 Process flow chart of astaxanthin microcapsules

1.3.2 微胶囊乳液的制备

通过前期调研，多糖类辛烯基琥珀酸淀粉钠（Sodium Starch Octenyl Succinate, SSOS）^[7,16]、蛋白类明胶（Gelatin, GEL）^[12,13]和表面活性剂类木质素磺酸钙（Calcium Lignosulphonate, CL）^[18,19]作为微胶囊壁材均具有较好的乳化稳定性、封装性和干燥性能，可用于虾青素的包封。由于 SSOS、GEL 和 CL 具有不同的乳化效果，参考以往研究^[7,23]并通过前期预实验，确定了以 SSOS、GEL、CL 为主壁材，麦芽糊精（Maltodextrin, MD）和蔗糖（Sucrose, SUC）为二级壁材的三种微胶囊乳液配方，本文以此条件比较不同壁材对虾青素微胶囊物化特性和稳定性的影响。

制备：将 SSOS 和 GEL 分别在 70 °C 下水浴使其完全溶解在三级水中，冷却到 50 °C 后再加入 MD 和 SUC 水浴溶解，冷却至室温，制备 F1 和 F2 乳液水相；将 CL 在常温下完全溶解在三级水中，加入 MD 和 SUC 溶解制备 F3 乳液水相。将抗氧化剂和虾青素（Astaxanthin, AST）避光加入大豆油中超声至完全溶解，制备油相。将 3 组水相和油相分别混合，然后使用剪切机（1 100 r/min 剪切 2 min，剪切 4 次）剪切制备粗乳，再经高压均质（100 MPa，循环 5 次）得到乳液 F1、F2 和 F3，具体微胶囊乳液配方见表 1。

1.3.3 微胶囊的制备

将制备好的各虾青素微胶囊乳液通过喷雾干燥机进料。操作条件：进风温度：170 °C，出风温度：90 °C。喷雾干燥后得到的样品 -20 °C 密封避光储存。

表 1 微胶囊乳液配方 (%)

Table 1 Microcapsule emulsion formula (%)										
配方	水	SSOS	GEL	CL	MD	SUC	AST	大豆油	BHT	AP
F1	70	17	—	—	3.54	2	0.01	7	0.225	0.225
F2	70	—	7.25	—	6.3	8.99	0.01	7	0.225	0.225
F3	50	—	—	1	28	13.54	0.01	7	0.225	0.225

注：以上均为质量分数 (m/m)；辛烯基琥珀酸淀粉钠 (Sodium Starch Octenyl Succinate, SSOS)、明胶 (Gelatin, GEL)、木质素磺酸钙 (Calcium Lignosulphonate, CL)、麦芽糊精 (Maltodextrin, MD)、蔗糖 (Saccharose, SUC)、虾青素 (Astaxanthin, AST)、2,6-二叔丁基对甲酚 (Butylated Hydroxytoluene, BHT)、抗坏血酸棕榈酸酯 (Ascorbyl Palmitate, AP)；F1 配方 (SSOS-MD-SUC)、F2 配方 (GEL-MD-SUC)、F3 配方 (CL-MD-SUC)。

1.3.4 微胶囊乳液物化性质分析

1.3.4.1 微胶囊乳液粒径电位

通过纳米粒度分析仪测定微胶囊乳液的平均粒径和 Zeta 电位。为避免测量前多次散射的影响，各取乳液 25 μL 于 10 mL 离心管中，使用三级水稀释 400 倍后进行检测，检测温度 25 ℃。

1.3.4.2 微胶囊乳液粘度

使用流变仪在室温下评估乳液的粘度作为剪切速率 (1~50 s⁻¹) 的函数，该流变仪配备圆盘探头 (50 mm 直径)，乳剂的粘度是使用剪切应力除以剪切速率 (50 s⁻¹) 来确定。

1.3.4.3 微胶囊乳液离心稳定性

将 8 mL 乳剂倒入 10 mL 离心管中，4 000 r/min 离心 15 min。对每种乳剂进行稳定性测量。基于以下公式计算稳定性：

$$C = \frac{H_2}{H_1} \times 100\%$$

(1)

式中：

C——乳液离心稳定性，%；

H₁——新鲜乳液的初始高度，cm；

H₂——离心后剩余乳液的高度，cm。

1.3.5 微胶囊物化性质分析

1.3.5.1 微胶囊水分含量

将洁净的玻璃培养皿放入 105 ℃ 干燥箱中干燥 30 min 后，将培养皿放在干燥器中冷却至室温，称量其质量 (m₁)。称取 3 g 样品 (m₂) 于玻璃培养皿中，在 105 ℃ 下干燥至恒重，取出培养皿放入干燥器中冷却至室温，称量其质量为 m₃。按下式计算水分含量。

$$W = \frac{m_2 - (m_3 - m_1)}{m_2} \times 100\%$$

(2)

式中：

W——含水量，% (m/m)；

m₁——培养皿的质量，g；

m₂——样品质量，g；

m₃——培养皿和干燥后样品的质量，g。

1.3.5.2 微胶囊溶解度

准确称取 0.2 g 虾青素微胶囊粉末并在 9 mL 蒸馏水中涡旋溶解，然后将混合物 4 000 r/min 离心 10 min，取上清液 8 mL 在 105 ℃ 下干燥 24 h 至恒重，根据下列公式计算溶解度：

$$S = \frac{m_2 \times \frac{9}{8}}{m_1} \times 100\%$$

(3)

式中：

S——溶解度，% (m/m)；

m₁——称取的虾青素微胶囊的质量，g；

m₂——8 mL 上清液干燥后的质量，g。

1.3.5.3 微胶囊流动性

参考符力丹的方法，并加以改进^[23]。准确称取虾青素微胶囊产品 2.0 g，使其通过玻璃漏斗垂直地流到水平玻璃板上，其中漏斗的末端与玻璃板的垂直距离约为 3 cm，微胶囊样品所堆成的圆锥体与水平玻璃板所成的夹角表示为虾青素微胶囊产品的休止角。分别量取粉堆的高度以及底面直径，并利用休止角公式进行计算：

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{2h}{l} \right)$$

(4)

式中：

θ——样品休止角，°；

h——粉堆高度，cm；

l——粉堆底面直径，cm。

1.3.5.4 微胶囊粒径

将微胶囊粉末分散在无水乙醇中，置于激光粒度分析仪中测定微胶囊粉末的粒径。

1.3.5.5 虾青素标准曲线绘制

精确称量 2 mg 虾青素标准品，溶于二甲基亚砜 (Dimethyl Sulfoxide, DMSO) 溶液并定容至 10 mL。将配制好的标准溶液于 400~700 nm 的可见光范围内扫描，通过比较后确定其吸光值在 478 nm 处达到峰值。分别准确移取 0.025、0.05、0.1、0.2、0.3 mL 标准溶液，用 DMSO 溶液稀释并定容至 10 mL，于 478 nm 处读取吸光度并记录吸光值，拟合得到虾青素标准曲线方程为：y=196.14x-0.017 5，R²=0.997 4。

1.3.5.6 微胶囊包封效率

微胶囊中总虾青素含量的测定：准确称取 10 mg 虾青素微胶囊粉体置于离心管中，加入 1 mL 水涡旋震

荡 5 min, 形成均一体系, 6 000 r/min 离心 5 min, 除去上清液。再加入 1.5 mL DMSO 溶液涡旋震荡 5 min, 4 000 r/min 离心 5 min 取上清液, 使用酶标仪测定在 478 nm 处该液体的吸光度。根据虾青素标曲计算微胶囊中虾青素的含量。

微胶囊产品表面虾青素含量的测定: 准确称取 10 mg 的虾青素微胶囊于离心管中, 加入 1 mL 正己烷漩涡振荡 5 min, 室温下以 4 000 r/min 的转速离心 5 min, 取上清液, 洗涤 2 次后将上清液混合, 氮吹除去正己烷, 使用 1.5 mL DMSO 溶解虾青素, 并在 478 nm 处测定其吸光值, 参照标准曲线计算微胶囊产品中的表面虾青素含量。

$$B = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%$$

(5)

式中:
 B ——微胶囊包封效率 (EE), % (m/m);
 m_1 ——微胶囊中总虾青素含量, g;
 m_2 ——微胶囊表面虾青素含量, g。

1.3.5.7 差示扫描量热分析

分别称取 5 mg SSOS、GEL、CL、MD、SUC、AST、各微胶囊样品置于坩埚中以 10 °C / min 的速率从 30 °C 加热至 300 °C, 氮气流量为 100 mL/min 进行测定。

1.3.5.8 傅里叶变换红外光谱分析

分别称取 2 mg SSOS、GEL、CL、MD、SUC、AST、各微胶囊样品以 1:100 的比例与干燥的精细溴化钾粉末混合研磨, 于 20 MPa 压力下将混合物压制成透明均匀的薄片用于测量。扫描范围为 4 000~400 cm^{-1} , 扫描次数为 64 次, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.5.9 扫描电镜观察

称取各微胶囊 5 mg, 将微胶囊固定在双面导电胶带上, 高真空蒸发器中溅射喷金处理, 然后在 5.0 kV 加速电压下放大 3 k $\times$ 和 10 k $\times$ 、15 k $\times$ 进行观察分析。

1.3.6 微胶囊储存稳定性分析

1.3.6.1 加速稳定性实验

热稳定性实验: 将 1 g 微胶囊或虾青素均匀分散在培养皿中, 避光放入 100 °C 恒温烘箱, 加热 10 h, 每隔 2 h 取出 10 mg 样品, 并在冰浴中快速冷却至室温, 按照 1.3.5.6 测定微胶囊中总虾青素含量并分析虾青素的保留率。

光稳定性实验: 将 1 g 微胶囊或虾青素均匀分散在培养皿中, 放入密闭的盒子中, 在光照距离为 20 cm 的光源 (30 W) 下照射 72 h, 每 12 h 取出 10 mg 样品, 按照 1.3.5.6 测定虾青素含量并评估虾青素的保留率。

$$R = \frac{m}{m_0} \times 100\%$$

(6)

式中:
 R ——保留率, % (m/m);
 m_0 ——储存前微胶囊中虾青素含量, g;
 m ——储存后微胶囊中虾青素含量, g。

1.3.6.2 长期储存实验

在 4 °C 常温、无光照、无氧气的情况下储存样品, 每组处理方法下准备虾青素和微胶囊各 5 g 于培养皿或密封袋中, 每隔 14 d 从中取出样品进行保留率测定。

1.3.7 不同抗氧化剂组合对微胶囊储存稳定性影响

1.3.7.1 不同抗氧化剂组合微胶囊的制备

通过文献调研^[24-27], 对比筛选了包括天然和合成、脂溶性和水溶性的抗氧化活性优良的 6 种抗氧化剂, 探讨不同类型抗氧化剂复配使用是否具有更强抗氧化效果, 能够进一步增强虾青素微胶囊的稳定性。微胶囊制备方法同 1.3.2 配方 F1。

表 2 不同抗氧化剂组合配方

Table 2 Formulations of different antioxidant combinations

配方	抗氧化剂组合		比例
F1.1	BHT	AP	1:1
F1.2	TBHQ	AP	1:1
F1.3	TP	AP	1:1
F1.4	TBHQ	ROE	1:1
F1.5	TBHQ	TP	1:1
F1.6	TP	ROE	1:1
F1.7	TBHQ	NA	1:1
F1.8	NA	TP	1:1

注: 特丁基对苯二酚 (Tert-Butylhydroquinone, TBHQ)、抗坏血酸棕榈酸酯 (Ascorbyl Palmitate, AP)、茶多酚棕榈酸酯 (Tea Polyphenol Palmitate, TP)、迷迭香提取物 (Rosemary Extract, ROE)、2,6- 二叔丁基对甲酚 (Butylated Hydroxytoluene, BHT)、植酸钠 (Sodium Phytate, NA)。

1.3.7.2 台阶型恒温法测定微胶囊稳定性

参考朱匀芳等^[28]的方法, 并加以修改。称取 6 份虾青素微胶囊样品于试管中, 每份 10 mg, 除其中一份样品留待检测虾青素质量浓度外, 其余 5 份样品先后按选择温度和取样时间 80 °C (3 h)、85 °C (2.5 h)、90 °C (2 h)、95 °C (1.5 h)、100 °C (1 h) 放入烘箱中。当第一份样品在 80 °C 恒温 3 h 取出, 升温至 85 °C 放入第二份样品 2.5 h, 取出第二份样品, 升温 90 °C 放入第三份样品恒温 2 h, 取出第三份样品, 升温至 95 °C 放入第四份样品恒温 1.5 h, 取出第四份样品,

升温至 100 ℃ 放入第五份样品恒温 1 h 取出冷却, 使用 1.3.5.6 的方法测定微胶囊中虾青素的质量浓度。根据质量浓度计算出 K 值后换算成 $\lg K$, $\lg K$ 对 $1/T$ 作图, 再外推 25 ℃ 下的 K 值, 进而计算出微胶囊在常温下的保质期。

$$K = \frac{2.303}{t} \times \lg \frac{C_0}{C} \quad (7)$$

$$t_{0.9} = \frac{0.106}{K_{25\text{℃}}} \quad (8)$$

式中:

K ——速度常数;

C_0 ——室温下微胶囊中虾青素的质量浓度, mg/mL;

C ——不同处理温度下微胶囊中虾青素的质量浓度, mg/mL;

$t_{0.9}$ ——虾青素降解 10% 所需的时间, h。

1.4 数据处理

每组实验重复平行测定三次, 结果表示为平均值 $\pm$ 标准差。利用软件 SPSS 22.0 对实验数据进行分析, 不同处理组之间的差异用多重比较分析 (LSD), 单因素方差分析 (One-way Analysis of Variance, One-way ANOVA) 进行处理, $P < 0.05$ 为差异显著, 使用 Origin 2024 绘制图像。

2 结果与讨论

2.1 不同壁材对虾青素微胶囊乳液物化特性的影响

乳液的稳定性直接影响微胶囊的产率、包封效率、均匀性和稳定性, 壁材的类型则是影响乳液稳定性的关键因素。表 3 显示三种微胶囊乳液粒径分别为 221.10 nm (F1)、569.30 nm (F2)、379.30 nm (F3), 图 2 则表明各微胶囊乳液粒径分布集中且均匀, 无小峰出现, 其中以辛烯基琥珀酸淀粉钠为主壁材的 F1 微胶囊乳液粒径和分散系数 (Polydispersity Index, PDI) 值最小, 在喷雾干燥过程中, 此类更精细的乳液在雾化和干燥过程中都更稳定, 有利于生产具有高包封效率的微胶囊。乳液的稳定性还取决于液滴之间相互作用的强度, 以往研究认为电位的绝对值越大则乳液越稳定^[29]。F1、F2 和 F3 微胶囊乳液电位分别为 -19.30、9.28 和 -22.60 mV, 因为辛烯基琥珀酸淀粉钠和木质素磺酸钠为阴离子表面活性剂, 带较强的负电荷, 相互作用较强, 因此 F1 和 F3 稳定性较好。明胶为天然乳化剂, 其所带电荷受等电点的影响, 当乳液 pH 低于等电点时, 明胶带正电荷, F2 微胶囊仅带有较少的正电荷, 说明可能处于明胶等电点附近, 此时明胶处于最稳定的状态, 乳液具有较好的稳定性。

因此, 电位大小可以判断乳液稳定性, 但同时也要考虑乳化剂本身的性质和所处的 pH 条件。乳液离心稳定性能够简单快速判断乳液乳化稳定性。结果显示三种微胶囊乳液离心稳定性均 $> 90\%$, 其中 F1 微胶囊乳液在离心后无分层现象产生, 离心稳定性 (100%) 最好。

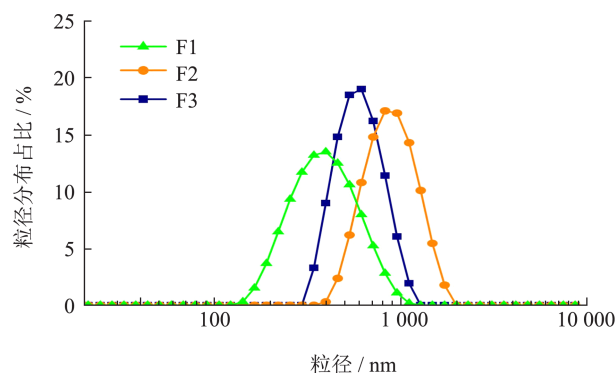


图 2 不同壁材制备微胶囊乳液粒径分布

Fig.2 Particle size distribution of microcapsule emulsion prepared with different wall materials

微胶囊乳液粘度大会导致喷雾干燥雾滴较大、干燥不充分, 从而产生较高的表面油。当微胶囊乳液粘度低于 300 mPa·s 时, 可进行喷雾干燥而不造成堵塞。结果表明, 三种乳液的粘度分别为 46.77 mPa·s (F1)、23.37 mPa·s (F2)、37.83 mPa·s (F3), 乳液粘度均显著小于 300 mPa·s。另有研究表明, 在允许粘度范围内, 高粘度会减少乳液液滴的析出, 阻止液滴聚集, 所以高粘度的乳液具有更好的乳液稳定性^[30], 可以通过减少液滴的内部循环和半透膜的快速形成增大微胶囊的包封效率。因此, 与另外两个配方相比, F1 微胶囊乳液不仅具有最佳粘度和较高的稳定性, 且能够喷出粒径较小的雾滴, 与热空气接触比表面积增大, 利于微胶囊壁快速成膜固化, 获得粒径小、包封高的微胶囊。

F1 微胶囊乳液不仅具有最小的粒径 (221.10 nm) 和 PDI (0.17), 其液滴间的相互作用相对较强 (-19.30 mV), 离心后无分层现象产生, 具有最佳粘度和较好的稳定性, 因此, 推测辛烯基琥珀酸淀粉钠喷雾干燥后获得的微胶囊会具有相对更好的稳定性和物化性质。

2.2 不同壁材对虾青素微胶囊物化特性的影响

2.2.1 不同壁材对虾青素微胶囊基本特征的影响

粒径是影响微胶囊流动性、可压缩性、体积密度和氧化稳定性的重要参数。由表 4 可知, F1 微胶囊的粒径 (12.40 μm) 小于 F2 (13.23 μm) 和 F3 (15.93 μm) 的粒径, 表明 F1 微胶囊具有优良的流动性和包封效率。

同时,含水量也会影响微胶囊的物化性质,较高含水量的微胶囊易结块,氧化速率和微生物活性也会增加^[23]。本研究中,三种微胶囊的含水量均较低,其中F1微胶囊具有最佳水分含量(3.04%),处于货架期内能稳定储存的干粉含水量范围(3%~4%)内^[31],不易吸潮,利于微胶囊长期储存。

良好的溶解度和流动性便于微胶囊的后期应用和加工。研究表明,接近40°的休止角是粉末能够自由流动的阈值^[7]。由表4可知,三种微胶囊的休止角均小于40°,其中以F1微胶囊的休止角最小(27.25°),说明该微胶囊流动性最好。此外,三种微胶囊的溶解度均>90%,溶解度良好,其中F1微胶囊溶解度高达96.58%,说明辛烯基琥珀酸淀粉钠微胶囊能够在水中充分溶解并释放虾青素,利于生产加工或人体吸收。

包封效率的提高意味着芯材较少暴露于微胶囊表面,所使用的壁材能形成致密的外壳包封和保护虾青素。F1和F2微胶囊的包封效率分别为92.85%和97.06%,远高于F3微胶囊(71.51%)。包封效率的差异与壁材的理化性质密切相关^[9]。木质素磺酸钙分子结构缺乏传统表面活性剂中拥有的一维亲水头-疏水尾结构,因此对降低界面张力作用小^[32],在现有的工艺条件下对虾青素的包封作用相对较低。明胶作为广泛使用的壁材,具有较好的乳化能力和成膜能力。但出于对加工成本的考虑和消费者对绿色、安全、健康食品的需求^[33],辛烯基琥珀酸淀粉钠作为绿色友好型壁材,不仅具有良好的乳化性能和成膜能力,与MD

和SUC联用协同性好,能够形成致密的壁材外壳^[10],有利于喷雾干燥虾青素微胶囊包封效率和稳定性的提升,是作为壁材包封虾青素的最优选择。

2.2.2 不同壁材制备微胶囊的形貌分析

壁材性质对微胶囊的形态具有显著影响,微胶囊形态的表征从侧面反映出微胶囊物化性质的不同。利用扫描电镜分别在扫描倍数为3 k×(3 000倍)、10 k×(10 000倍)和15 k×(15 000倍)下观察各微胶囊的形态,进一步判断不同壁材对微胶囊的流动性和对虾青素的包封效果。由图3可知,各微胶囊呈近球形,是典型的喷雾干燥颗粒。微胶囊表面形态的不规则归因于液滴在高温下的快速蒸发,导致颗粒随着干燥过程中被困在微胶囊内部少量空气的释放而收缩^[34]。F1微胶囊颗粒表面光滑无明显的裂缝和孔隙,具有良好的流动性和包封效果,这是因为SOSS具有较好的成膜能力,能够形成完整的微胶囊壁^[7],对AST的包封更致密。F2和F3微胶囊相较之下凹陷较多,流动性较差,但GEL也具有相对较好的成膜能力^[11],因此,F2微胶囊表面无明显裂缝和孔隙,包封较好。F3微胶囊表面有细小孔隙产生,说明以CL为主壁材的微胶囊可能由于其乳化性质的差异^[32],无法产生较厚且透气性低的保护壳,包封效果较差。结果表明,对不同微胶囊形貌分析获得的信息与上述微胶囊基本性质结果相吻合,进一步说明以辛烯基琥珀酸淀粉钠(SOSS)为主壁材制备的F1微胶囊具有更好的包封效果和流动性。

表 3 不同壁材制备微胶囊乳液的理化特性

Table 3 Physicochemical properties of microcapsule emulsion prepared with different wall materials

配方	粒径/nm	PDI	电位/mV	粘度/(mPa·s)	离心稳定性/%
F1	221.10 ± 2.51 ^c	0.17 ± 0.02 ^b	-19.30 ± 1.42 ^b	46.77 ± 0.45 ^a	100 ^a
F2	569.30 ± 16.23 ^a	0.28 ± 0.02 ^a	9.28 ± 2.06 ^a	23.37 ± 0.51 ^c	98.45 ± 1.54 ^a
F3	379.30 ± 6.04 ^b	0.17 ± 0.04 ^b	-22.60 ± 2.69 ^b	37.83 ± 0.76 ^b	92.06 ± 1.59 ^b

注: 多分散系数 (Polydispersity Index, PDI), 不同字母代表组间有显著差异 (P<0.05)。

表 4 不同壁材制备微胶囊的基本特性

Table 4 Physical and chemical properties of microcapsules prepared from different wall materials

配方	粒径/μm	水分含量/%	溶解度/%	休止角/°	包封效率/%
F1	12.40 ± 0.30 ^b	3.04 ± 0.208 ^a	96.58 ± 0.01 ^a	27.25 ± 1.11 ^b	92.85 ± 0.69 ^b
F2	13.23 ± 0.87 ^b	2.26 ± 0.03 ^b	91.28 ± 0.36 ^b	39.72 ± 3.59 ^a	97.06 ± 0.23 ^a
F3	15.93 ± 0.65 ^a	2.06 ± 0.03 ^c	90.26 ± 0.75 ^b	39.79 ± 2.56 ^a	71.51 ± 3.01 ^c

注: 以上均为质量分数, % (m/m), 不同字母代表组间有显著差异 (P<0.05)。

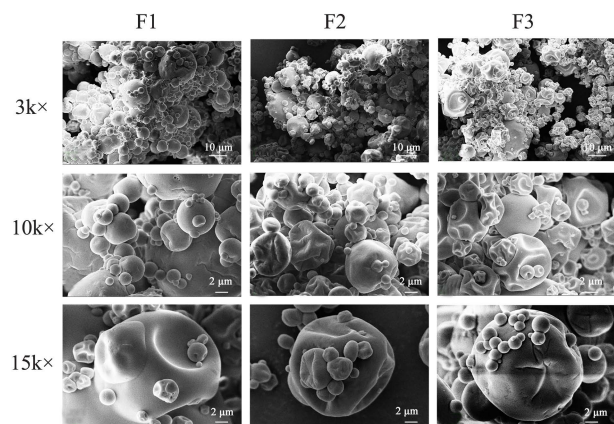


图3 不同壁材制备微胶囊的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of microcapsules prepared with different wall materials

2.2.3 差示扫描量热分析

差示扫描量热分析是获得壁材组分和微胶囊发生干燥、脱水、融化和玻璃化转变等热变化信息的有效措施^[35]。图4显示了微胶囊和各种壁材组分的热谱图。蔗糖(SUC)在90℃左右具有一个小的吸热峰,这与样品中挥发性化合物的水分流失和蒸发有关,195℃处的吸热峰是SUC的熔点。明胶(GEL)、辛烯基琥珀酸淀粉钠(SOSS)和麦芽蔗糖(MD)分别在130、127和132℃处有一个宽吸收峰,这是由于各组分中结合水蒸发吸收能量^[36]。在226、273、231和133℃处的吸收峰分别为GEL、SOSS、MD和木质素磺酸钙(CL)的熔点。虾青素(AST)的吸热峰在230℃处,与晶体结构的熔点相对应。在形成微胶囊后,各壁材对应的吸热峰变小甚至消失,说明壁材之间发生相互作用并处于无定形态^[5]。同时,230℃处的AST吸热峰,在F1微胶囊中基本消失,在F2和F3微胶囊中变小。微胶囊热谱图中,芯材吸热峰的消失意味着其被壁材良好包封^[37],由此可知,F1微胶囊的包封效果优于F2和F3微胶囊,形成了致密的包合物。这些结果表明,以辛烯基琥珀酸淀粉钠为主壁材的微胶囊化技术有利于虾青素的稳定性和包封效率。

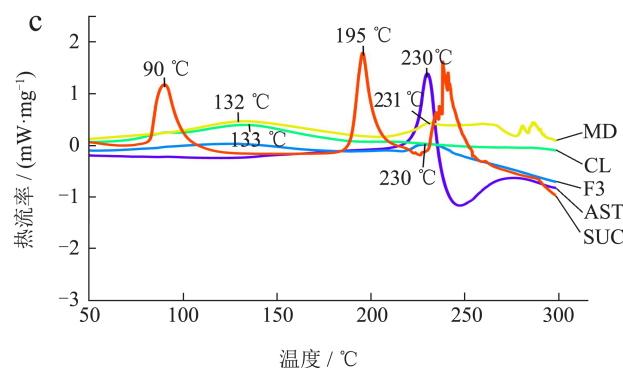
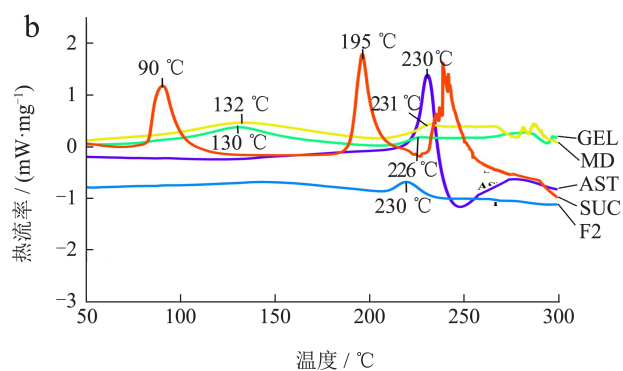
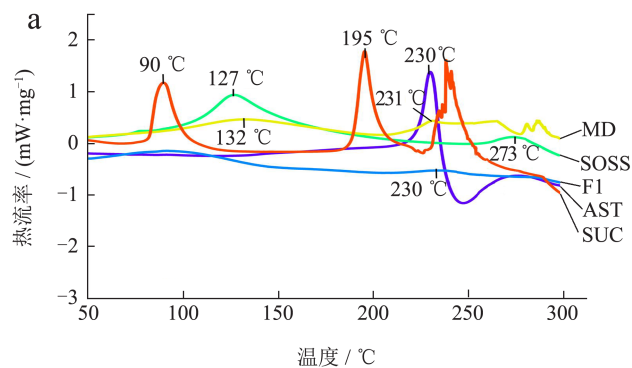


图4 各种壁材和微胶囊的差示扫描量热图谱

Fig.4 Differential scanning calorimetry profiles of various wall materials and microcapsules

注: (a) F1 微胶囊热谱图, (b) F2 微胶囊热谱图, (c) F3 微胶囊热谱图。

2.2.4 傅里叶变换红外光谱分析

红外吸收峰的形状、位移和强度的变化可以为微胶囊的形成以及物质之间相互作用的产生提供更为直观的信息。各壁材和微胶囊样品的红外光谱如图5所示。虾青素(AST)红外光谱显示出一系列特征峰,其中六元环结构中的O-H拉伸振动为 3496.1 cm^{-1} , $-\text{CH}_3$ 拉伸震动为 2916.2 cm^{-1} , C-H拉伸振动为 2860.8 cm^{-1} , C=O拉伸振动为 1652.9 cm^{-1} 和C=C拉伸振动为 1549.4 cm^{-1} ,共轭结构中的C-H疏水性拉伸振动为 969.5 cm^{-1} ^[38]。不同壁材制备的AST微胶囊的红外光谱相似,各微胶囊中,AST在 3496.1 cm^{-1} 处的O-H吸收峰变宽且分别红移至 3382.2 cm^{-1} (F1)、 3354.6 cm^{-1} (F2)和 3375.3 cm^{-1} (F3),表明三组壁材与AST之间发生了相互作用并形成了氢键;此外,AST在 2916.2 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_3$ 峰在三种微胶囊中均变小变弱、 2860.6 cm^{-1} 处C-H拉伸振动引起特征峰发生轻微红移且峰变小、 1652.9 cm^{-1} 处C=O峰蓝移且峰变小,说明这些官能团在被测样品中减少或消失,进一步说明虾青素被壁材包封;同时AST中 1549.4 cm^{-1} 处C=C峰变小或消失和 969.5 cm^{-1} 处C-H峰消失,表明AST的芳香环被

包封在微胶囊中^[39]。当 AST 与羟丙基- β -环糊精形成包合体复合物时,也观察到了类似的变化^[40]。综上所述,微胶囊中这些特征峰的变化都表明 AST 各种基团的伸缩振动受限,AST 成功被各种壁材包封,与差示扫描量热结果一致。

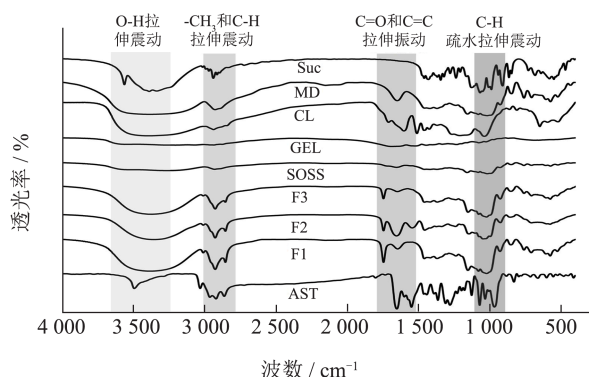


图 5 各种壁材和微胶囊的傅里叶变换红外光谱图

Fig.5 Fourier transform infrared spectra of various wall materials and microcapsules

2.3 不同壁材对虾青素微胶囊稳定性的影响

2.3.1 微胶囊的加速稳定性

加速稳定性实验的目的是通过极端化在加工和储存过程中可能对微胶囊稳定性造成影响的温度和光照等因素,加速微胶囊的化学或物理变化,探讨微胶囊的稳定性,为微胶囊的设计、包装、运输、贮存提供必要资料^[41]。由图 6a 可知,在 100 °C 下处理各微胶囊 10 h,由于木质素磺酸钙 (CL) 具有较高的热稳定性^[42],自身也有一定的抗氧化能力^[43],因此 F3 微胶囊表现出更高的虾青素 (AST) 保留率 (88.83%),是未包封 AST 的 2.21 倍。F1 和 F2 微胶囊也具有高的保留率,分别为 65.35% 和 72.39%,可能因为在长时间极端高温处理条件下,辛烯基琥珀酸淀粉钠 (SSOS) 和明胶 (GEL) 部分发生变性,降低了对 AST 芯材的保护作用,但 F1 和 F2 微胶囊在热处理后的 AST 保留率仍是未包封 AST 的 1.62 倍和 1.80 倍,另有研究也表明微胶囊技术包封类胡萝卜素类热敏性活性物,壁材起到延缓芯材降解的作用^[14],可提高其热稳定性近 1.58 倍^[21],因此,微胶囊技术可以提高芯材的热稳定性,对比未包封虾青素,各壁材均对 AST 表现出更好的热保护作用。

在 30 W 光照 72 h 处理下 (图 6b),AST 粉末和 AST 微胶囊都发生一定程度的降解,其中, F3 微胶囊的 AST 保留率最高 (89.59%),是未包封 AST 的 1.19 倍, F1 和 F2 微胶囊 AST 保留率分别为 83.58% 和 82.31%,是未包封 AST 的 1.11 倍和 1.10 倍。因此

各壁材对 AST 均具有较好的保护作用,且由于木质素磺酸钙具有一定的紫外线吸收作用^[17],其作为壁材的微胶囊具有最高的光稳定性。以往研究中,使用阿拉伯胶和麦芽糊精包类胡萝卜素类活性物,可提高其光稳定性 1.09 倍^[21],本实验使用的壁材对芯材光稳定性的保护作用明显强于阿拉伯胶和麦芽糊精,这不仅说明了微胶囊化能够延缓 AST 的降解,且优良的壁材对 AST 的稳定性也有有益影响。

以上结果表明,与未包封的 AST 相比,不同壁材包封 AST 均对其具有较好的保护作用,在高温和光照条件下 AST 保留率高,且光照对各微胶囊 AST 降解的影响比温度对 AST 降解的影响小,说明微胶囊化技术能够为 AST 提供致密的保护壳使其免受外界不利环境影响,且优良的壁材能够对 AST 起到更佳的保护作用,稳定性更强。

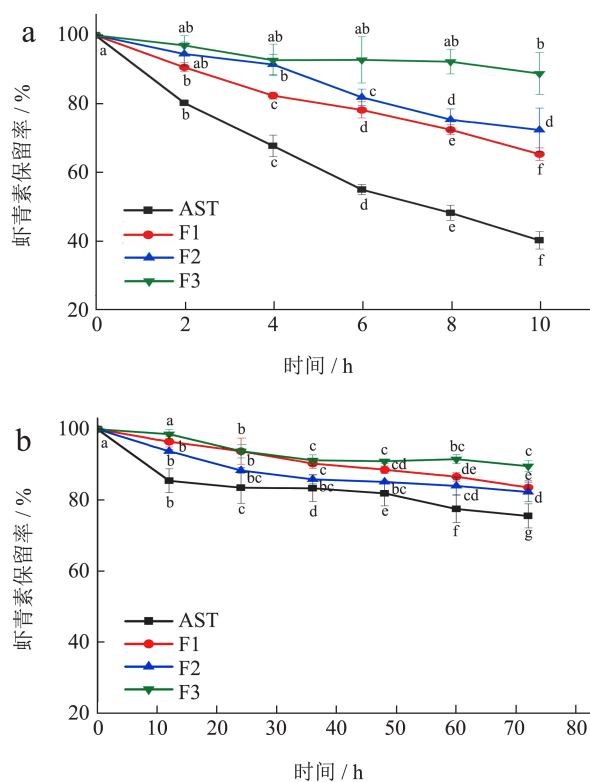


图 6 三种微胶囊和虾青素的加速稳定性

Fig.6 Accelerated stability of the three microcapsules

注: (a) 热稳定性, (b) 光稳定性。

2.3.2 微胶囊的长期稳定性

通过长期稳定性实验,研究微胶囊在 4 °C 和常温下的储存稳定性。在 4 °C / 常温、无光照无氧气的条件下储存三种微胶囊长达 160 d,各微胶囊虾青素 (AST) 保留率曲线趋势平稳,说明在保存期间微胶囊中 AST 基本全部保留。由图 7a 可知,各微胶囊在 4 °C 下保留率分别为 98.45% (F1)、98.50% (F2)、

97.32% (F3), 均比未包封 AST (95.87%) 保留率高。此外, 常温下 (图 7b) AST 保留率分别为 97.27% (F1)、97.48% (F2)、98.92% (F3), 保留率也高于未包封 AST (89.75%)。这说明各种壁材对 AST 的保护作用强, 160 d 并不是 3 种微胶囊储存时间的极限, 微胶囊还能进行更长时间的储存, 稳定性强。在以往的研究中, 类胡萝卜素微胶囊具有长达 413 d 的储存期^[44], 也证明了这一点。因此, 不管是在常温还是在低温条件下避光密封保存, 三种微胶囊均能降低 AST 的降解, 最大程度的保留 AST 的生物活性。与加速稳定性实验结果相结合, 高温和光照会加速微胶囊中 AST 的降解, 因此, 若想进一步延长微胶囊的保存期, 在 4 ℃ 下避光密封保存是更好的选择。

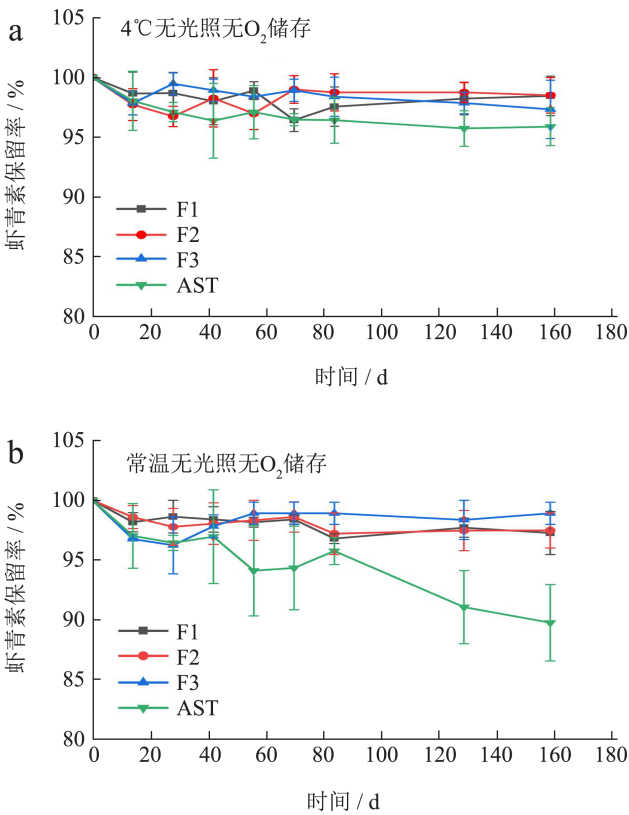


图 7 三种微胶囊和虾青素的长期稳定性
Fig.7 Long-term stability of the three microcapsules and astaxanthin

注: (a) 4 ℃ 下无光照无氧气储存, (b) 常温下无光照无氧气储存。由显著性分析可知, 各微胶囊和未包封 AST 在 4 ℃ / 常温无光照无氧气下储存 14 d 后保留率与储存第 0 天具有显著性差异 ($P<0.05$), 此后的储存时间下, 除未包封 AST 在常温无光照无氧气下储存, 各时间间隔下保留率有显著差异 ($P<0.05$) 外, 其它微胶囊在 4 ℃ / 常温无光照无氧气下储存, 各时间间隔下保留率均无显著性差异 ($P>0.05$)。

2.4 不同抗氧化剂对虾青素微胶囊稳定性的影响

对上述各配方乳液、微胶囊物化性质以及微胶囊加速稳定性实验结果进行分析, 发现使用辛烯基琥珀酸淀粉钠作为主壁材包封虾青素, 不仅制备的微胶囊乳液相比另外两个配方具有最小的粒径和最高的离心稳定性, 喷雾干燥后获得的微胶囊粉末也相对较小, 具有优良的溶解度和流动性, 包封效率高达 92.85%, 差示扫描量热和傅立叶红外分析, 也能进一步说明虾青素被封装在壁材内, 起到较好的包封效果。此外, F1 微胶囊还具有较好的热稳定性和光稳定性, 长期储存下对虾青素的保护作用强。因此, 综合考虑微胶囊在实际应用中的各种因素, 选择以辛烯基琥珀酸淀粉钠为主壁材的 F1 配方进行后续复合抗氧化剂的筛选实验。

台阶型恒温法的原理是以药物制剂在各种升温条件下分解速度函数的重现性及 Arrhenius 关系式外推的真实性的基础, 由高温加速反应的试验数据外推可得室温分解速度数值, 进而预测得出药物室温贮存期^[28]。台阶型恒温法选择若干个温度和取样时间进行实验, 测点的取样时间随所选温度的升高而减少, 故呈台阶型。通过在不同时间和温度下处理含有不同复合抗氧化剂的微胶囊, 进而推测其在 25 ℃ 下的贮存期 (图 8 和表 5)。结果表明, 以特丁基对苯二酚 (TBHQ)- 茶多酚棕榈酸酯 (TP) 作为复合抗氧化剂的微胶囊具有最长的贮存期, 为 2.84 年。其次, 以 TP-抗坏血酸棕榈酸酯 (AP) 和 TP-迷迭香提取物 (ROE) 为复合抗氧化剂的微胶囊也具有较长的贮存期, 分别为 2.67 年和 2.66 年, 这是因为 TBHQ-TP、TP-AP、TP-ROE 这三种复合抗氧化剂间均具有协同作用^[25], TBHQ 和 ROE 的抗氧化效果分别是常用抗氧化剂 BHT 的 14 倍和 7 倍^[45], 且 TP 的抗氧化效果优于 AP 和 ROE^[24], 因此, 上述三种复合抗氧化剂制备的微胶囊的保质期均超过目前市面上 2 年保质期的微胶囊。

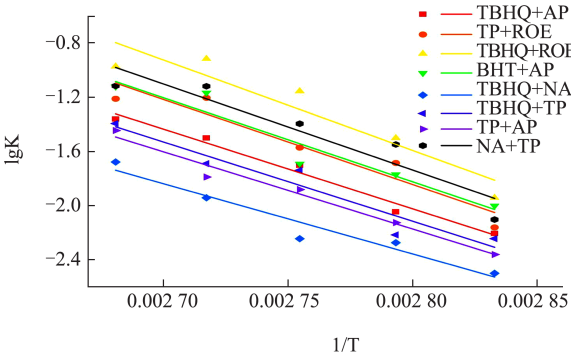


图 8 台阶型恒温法测试微胶囊贮存期直线图 (lgK 对 1/T 作图)
Fig.8 Linear diagram of the storage period of microcapsules tested by step-type constant temperature method (lgK versus 1/T)

表 5 台阶型恒温法测试微胶囊贮存方程

Table 5 The storage equation of microcapsules tested by step-type constant temperature method

组别	方程	K	R ²	25 °C t _{0.9} (年)
TBHQ+AP	y=-5 889.5x+14.467	5 889.5	0.980 7	2.39
TP+ROE	y=-6 292.8x+15.775	6 292.8	0.914	2.66
TBHQ+ROE	y=-6 687.6x+17.132	6 687.6	0.885 5	2.47
BHT+AP	y=-6 216.1x+15.58	6 216.1	0.925 3	2.30
TBHQ+NA	y=-5 189.4x+12.173	5 189.4	0.946 6	2.11
TBHQ+TP	y=-5 858x+14.287	5 858	0.924 8	2.84
TP+AP	y=-5 707.1x+13.807	5 707.1	0.976 8	2.67
NA+TP	y=-6 366.3x+16.088	6 366.3	0.884 9	2.28

注：K 为速度常数；R² 为相关系数；t_{0.9} 为药物降解 10% 所需的时间。

因此，综合前述物化性质、稳定性研究和台阶型恒温法研究结果，选择以辛烯基琥珀酸淀粉钠为主壁材的 F1 配方，并加入 TBHQ-TP 作为复合抗氧化剂，能够获得包封率好，稳定性高，保存期长，更适合高稳定性需求的微胶囊产品。

3 结论

本研究通过对 3 种不同壁材制备的微胶囊的物化特性和稳定性进行对比，筛选出最优壁材组合，再通过对比 8 种不同复合抗氧化剂对微胶囊稳定性的影响，筛选出效果最佳的复合抗氧化剂，从而获得高包封率和高稳定性的虾青素微胶囊。结果表明，以辛烯基琥珀酸淀粉钠为主壁材制备 F1 微胶囊，不仅微胶囊乳液具有良好的物化性质，利于后续喷雾干燥；获得的微胶囊也具有最小粒径（12.40 μm），含水量最佳（3.04%），不易霉变；其流动性和溶解度优良，包封效率高达 92.85%。在加热和光照后，F1 微胶囊比游离虾青素保留率提高了 1.62 倍和 1.11 倍，具有较高的热稳定性和光稳定性。在 4 °C 和常温下储存微胶囊 160 d，虾青素保留率高达 98.45% 和 97.27%。以 TP 和 TBHQ 为复合抗氧化剂，预测微胶囊保质期长达 2.84 年。以上结果表明，以 SSOS 为主壁材，与复合抗氧化剂 TP 和 TBHQ 联用包封虾青素具有显著优势，但其在生物利用率方面还有待进一步研究。该研究将有效解决虾青素微胶囊稳定性差，包封率低等关键问题，对降低虾青素在加工过程的损失，促进虾青素在食品、药品和水产行业的应用具有重要意义。

参考文献

[1] DANG Y, LI Z, YU F. Recent advances in astaxanthin as an antioxidant in food applications [J]. *Antioxidants*, 2024, 13(7): 879.

[2] CAI L, GAN M, REGENSTEIN J M, et al. Improving the biological activities of astaxanthin using targeted delivery systems [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2024, 64(20): 6902-6923.

[3] 相欢,刘宇航,李来好,等.虾青素运载体系的研究进展[J].现代食品科技,2023,39(9):364-370.

[4] XU Y, SUN L, ZHUANG Y, et al. Influence of gelatinized octenyl succinic anhydride-modified waxy adlay seed starch on the properties of astaxanthin-loaded emulsions: emulsion properties, stability and *in vitro* digestion properties [J]. *Food Chemistry*, 2024, 457: 140105.

[5] LIU Y, LI X, SUN H, et al. Whey protein concentrate/pullulan gel as a novel microencapsulated wall material for astaxanthin with improving stability and bioaccessibility [J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 138: 108467.

[6] YANG C, YAN H, JIANG X, et al. Preparation of 9Z-β-carotene and 9Z-β-carotene high-loaded nanostructured lipid carriers: characterization and storage stability [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(47): 13844-13853.

[7] 黄文哲.以纯胶为主要壁材微胶囊化虾青素的研究[D].无锡:江南大学,2011.

[8] 刘朗,张珍,李蔚,等.喷雾与真空冷冻干燥方法对肉苁蓉红枣复合固体饮料品质的影响[J].食品与发酵工业,2025,51(1):259-265.

[9] YANG L, LI F, CAO X, et al. Stability and bioavailability of protein matrix - encapsulated astaxanthin ester microcapsules [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2022, 102(5): 2144-2152.

[10] CHEN X, LIANG R, ZHONG F, et al. Effect of high concentrated sucrose on the stability of OSA-starch-based beta-carotene microcapsules [J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 113: 105472.

[11] 詹丽,陈雪岚.鱼明胶特性及改性对其品质影响的研究进展[J].食品工业科技,2021,42(23):385-393.

[12] LIN L, REGENSTEIN J M, LV S, et al. An overview of gelatin derived from aquatic animals: properties and modification [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 68: 102-112.

[13] 孙雪,张蕊,范方宇,等.复凝聚法制备西番莲果皮花色苷微胶囊及其性质分析[J].食品工业科技,2021,42(17):187-193.

[14] 马嘉怡,裴宇芳,杨超,等.枸杞叶黄酮微胶囊的制备及消化稳定性与生物活性评价[J].食品工业科技,2024,45(18):49-62.

[15] 苗钧魁,魏书磊,刘小芳,等.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[J].食品工业科技,2021,42(12):139-144.

[16] ROCHA G A, FÁVARO-TRINDADE C S, GROSSO C R F. Microencapsulation of lycopene by spray drying: characterization, stability and application of microcapsules [J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2012, 90(1): 37-42.

[17] YU Y, WEI R, JIA X, et al. Preparation of *Piper nigrum* microcapsules by spray drying and optimization with response surface methodology [J]. *Journal of Oleo Science*, 2022, 71(12): 1789-1797.

[18] DUTTA S, KUMAR S P J, BANERJEE R. A comprehensive review on astaxanthin sources, structure, biochemistry and applications in the

- cosmetic industry [J]. *Algal Research*, 2023, 74: 103168.
- [19] RALLA T, SCHEX R, PORTA F, et al. From sugar to nutritional products—product form development [J]. *Chimia*, 2021, 75(9): 766.
- [20] 章鹏飞,刘爱琴,赵洪山,等.姜黄素微胶囊的制备及性质研究[J]. *中国食品添加剂*,2020,31(7):99-104.
- [21] WU J, PU C, ZHANG Y, et al. Stability evaluation of gardenia yellow pigment in the presence of different antioxidants or microencapsulating agents [J]. *Journal of Food Science*, 2022, 87(7): 3036-3047.
- [22] 高雅馨,侯占群,任迪峰,等.沙棘籽油微胶囊的制备及氧化稳定性评价[J]. *食品工业科技*,2020,41(20):169-176.
- [23] 符力丹.雨生红球藻中虾青素的微胶囊化及其稳定性研究[D]. 济南:济南大学,2016.
- [24] 张龙振,臧鹏,董海胜,等.3种抗氧化剂对菜籽油氧化稳定性的影响[J]. *中国油脂*,2021,46(12):39-43.
- [25] 王凯.迷迭香提取物与茶多酚棕榈酸酯协同抗油脂氧化及机理解析[D].无锡:江南大学,2020.
- [26] 沙如意,崔艳丽,王少林,等.植酸/植酸钠在食品工业上的应用研究进展[J]. *现代食品科技*,2018,34(6):293-309.
- [27] 熊峰,李云云,国海东,等.复配抗氧化剂在石榴籽油中的抗氧化活性[J]. *安徽农业科学*,2019,47(23):190-192.
- [28] 朱匀芳,刘荣华.应用恒温加速试验法预测药物稳定性的探讨[J]. *广东药学*,1998,2:1-4.
- [29] SHEN Q, QUEK S Y. Microencapsulation of astaxanthin with blends of milk protein and fiber by spray drying [J]. *Journal of Food Engineering*, 2014, 123: 165-171.
- [30] OZDEMIR N, BAYRAK A, TAT T, et al. Microencapsulation of basil essential oil: utilization of gum arabic/whey protein isolate/ maltodextrin combinations for encapsulation efficiency and *in vitro* release [J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2021, 15(2): 1865-1876.
- [31] CHANG C, VARANKOVICH N, NICKERSON M T. Microencapsulation of canola oil by lentil protein isolate-based wall materials [J]. *Food Chemistry*, 2016, 212: 264-273.
- [32] MIKKONEN K S. Strategies for structuring diverse emulsion systems by using wood lignocellulose-derived stabilizers [J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(4): 1019-1037.
- [33] 娄文勇,钟舒睿,章智华,等.蛋白质基微胶囊壁材研究进展[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*,2019,47(12):116-125.
- [34] BU Y, HE W, ZHU L, et al. Effects of different wall materials on stability and umami release of microcapsules of maillard reaction products derived from *Aloididae aloid* [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2021, 56(12): 6484-6496.
- [35] OTÁLORA M C, CARRIAZO J G, ITURRIAGA L, et al. Microencapsulation of betalains obtained from cactus fruit (*Opuntia ficus-indica*) by spray drying using cactus cladode mucilage and maltodextrin as encapsulating agents [J]. *Food Chemistry*, 2015, 187: 174-181.
- [36] OSORIO C, ACEVEDO B, HILLEBRAND S, et al. Microencapsulation by spray-drying of anthocyanin pigments from corozo (*Bactris guineensis*) fruit [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(11): 6977-6985.
- [37] KANG Y R, LEE Y K, KIM Y J, et al. Characterization and storage stability of chlorophylls microencapsulated in different combination of gum arabic and maltodextrin [J]. *Food Chemistry*, 2019, 272: 337-346.
- [38] YUAN C, JIN Z, XU X. Inclusion complex of astaxanthin with hydroxypropyl- β -cyclodextrin: UV, FT-IR, ^1H NMR and molecular modeling studies [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(2): 492-496.
- [39] ZHAO Y, LIU J, GUAN L, et al. Fabrication of aqueous nanodispersion from natural DNA and chitosan as eminent carriers for water-insoluble bioactives [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 118: 263-270.
- [40] YUAN C, JIN Z, XU X, et al. Preparation and stability of the inclusion complex of astaxanthin with hydroxypropyl- β -cyclodextrin [J]. *Food Chemistry*, 2008, 109(2): 264-268.
- [41] 国家药典委员会.中国药典,2020版.四部[M].北京:中国医药科技出版社,2020.
- [42] KHAN M A, ASHRAF S M. Studies on thermal characterization of lignin: substituted phenol formaldehyde resin as wood adhesives [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 89(3): 993-1000.
- [43] PAN X, KADLA J F, EHARA K, et al. Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(16): 5806-5813.
- [44] ŠEREGELJ V, ESTIVI L, BRANDOLINI A, et al. Kinetics of carotenoids degradation during the storage of encapsulated carrot waste extracts [J]. *Molecules*, 2022, 27(24): 8759.
- [45] 刘杰.纯天然高效速溶迷迭香及其复合抗氧化剂的开发[D].广州:广州中医药大学,2012.